

以電解法電解幾丁聚醣之產物特性探討

張以慈、涂耀國

E-mail: 9223458@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究是取市售食品級 幾丁聚醣以超音波震盪降解方式製備成三種不同分子量之幾丁聚醣，並分別溶解於酸液中配製成電解液進行電解，探討電解前後幾丁聚醣性質之改變情形。結果顯示當電解進行時負極會有明顯之氫氣產生及幾丁聚醣析出，由外觀看來產物為一多孔性物質，經由掃描式電子顯微鏡觀察產物表面除了氣體孔洞外為一緻密情形，產物剖面則可明顯看見層層堆積之紋路。電解產物之去乙醯度分析發現產物之去乙醯度有提高趨勢；在分子量方面，電解所得到之產物分子量有下降之情形；隨著幾丁聚醣析出，電解液之pH值會逐漸下降，產物析出越多pH值變化越明顯，X光繞射分析發現電解產物之結晶度均下降。

關鍵詞：幾丁聚醣；超音波震盪降解；電解；多孔性；去乙醯度；掃描式電子顯微鏡；X光繞射

目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	v	誌謝	vi	目錄	vii	圖目錄	x	表目錄	xii	第一章 緒論	1	第二章 文獻回顧	3	2.1 前言	3	2.2 幾丁質與幾丁聚醣之發現	3	2.3 幾丁質與幾丁聚醣之構造	5	2.4 幾丁聚醣之特性	8	2.5 幾丁聚醣之製備	9	2.6 幾丁聚醣之應用	10	2.7 去乙醯度之測定	14	2.8 分子量之測定	20	2.9 幾丁聚醣純度之測定	22	2.10 電化學原理	22	2.11 超音波之基本特性及降解機制	24	2.12 X光繞射	27	2.13 掃描式電子顯微鏡	29	第三章 材料與設備	31	3.1 材料與藥品	32	3.2 使用設備	33	第四章 研究方法	34	4.1 前言	34	4.2 不同分子量之幾丁聚醣原料製備	34	4.3 電解實驗	34	4.4 分析實驗	35	4.4.1 去乙醯度測定	35	4.4.2 分子量之測定	36	4.4.3 產率分析及pH值之測量	37	4.4.4 結晶度之測定	37	4.4.5 產物表面觀察	38	4.4.6 密度分析	38	第五章 結果與討論	46	5.1 不同分子量之幾丁聚醣原料製備	46	5.1.1 幾丁聚醣之選擇	46	5.1.2 降解分子量之方法	46	5.1.3 幾丁聚醣超音波降解	47	5.2 電解實驗	49	5.2.1 酸液種類及濃度之選擇	49	5.2.2 電解實驗過程之觀察	50	5.2.3 產物之處理	51	5.3 去乙醯度之分析	51	5.4 分子量之分析	55	5.5 電解過程中pH值之變化與觀察	58	5.6 不同配方對產率之影響	58	5.7 產物表面觀察情形	62	5.8 密度分析	70	5.9 結晶度之分析	70	第六章 結論與未來展望	69	6.1 結論	73	6.2 未來展望	74	參考文獻	75	圖目錄		第二章 文獻回顧		圖2.1 纖維素、幾丁質及幾丁聚醣之結構	6	圖2.2 幾丁質在生體內之排列方式	7	圖2.3 型幾丁質之立體結構	7	圖2.4 晶體繞射X光時，布拉格方程式之幾何關係	29	第四章 研究方法		圖4.1 不同分子量幾丁聚醣製備流程圖	40	圖4.2 電解裝置	42	圖4.3 冷凍乾燥機	43	圖4.4 奧氏瓦黏度計	44	第五章 結果與討論		圖5.1 元素分析法與膠體滴定法之去乙醯度比較	54	圖5.2 不同酸濃度對分子量影響之比較	57	圖5.3 幾丁聚醣甲酸系統之電解產率	60	圖5.4 幾丁聚醣醋酸系統之電解產率	60	圖5.5 電解時間不同之產物量	64	圖5.6 不同酸濃度之電解產物	65	圖5.7 不同酸濃度之產物比較(SEM)	66	圖5.8 不同分子量之產物(SEM)	67	圖5.9 不同酸系統之產物(SEM)	68	圖5.10 電解產物剖面情形(SEM)	69	圖5.11 X光繞射圖	72	表目錄		第二章 文獻回顧		表2.1 幾丁質在生物中之含量	4	表2.2 幾丁聚醣之應用	12	表2.3 不同去乙醯度之幾丁聚醣之處理條件	18	表2.4 酸類與鹼類水溶液在25 之真實解離常數	25	第四章 研究方法		表4.1 電解液之配方表	41	表4.2 不同離子強度下黏度常數之a、k值	45	第五章 結果與討論		表5.1 超音波震盪降解分子量之結果	48	表5.2 膠體滴定法之去乙醯度數據	53	表5.3 元素分析法之去乙醯度數據	53	表5.4 電解產物之分子量數據	56	表5.5 電解前電解液之pH值	61	表5.6 電解後電解液之pH值	61
------	-----	-----	-----	------	----	------	---	----	----	----	-----	-----	---	-----	-----	--------	---	----------	---	--------	---	-----------------	---	-----------------	---	-------------	---	-------------	---	-------------	----	-------------	----	------------	----	---------------	----	------------	----	--------------------	----	-----------	----	---------------	----	-----------	----	-----------	----	----------	----	----------	----	--------	----	--------------------	----	----------	----	----------	----	--------------	----	--------------	----	-------------------	----	--------------	----	--------------	----	------------	----	-----------	----	--------------------	----	---------------	----	----------------	----	-----------------	----	----------	----	------------------	----	-----------------	----	-------------	----	-------------	----	------------	----	--------------------	----	----------------	----	--------------	----	----------	----	------------	----	-------------	----	--------	----	----------	----	------	----	-----	--	----------	--	----------------------	---	-------------------	---	----------------	---	--------------------------	----	----------	--	---------------------	----	-----------	----	------------	----	-------------	----	-----------	--	-------------------------	----	---------------------	----	--------------------	----	--------------------	----	-----------------	----	-----------------	----	----------------------	----	--------------------	----	--------------------	----	---------------------	----	-------------	----	-----	--	----------	--	-----------------	---	--------------	----	-----------------------	----	--------------------------	----	----------	--	--------------	----	-----------------------	----	-----------	--	--------------------	----	-------------------	----	-------------------	----	-----------------	----	-----------------	----	-----------------	----

參考文獻

王三郎(2000), 生物技術, 高立圖書有限公司, 台北。江晃榮、林玉媛(1998), 生物科技的奇蹟甲殼質的強效, 世茂出版社, 台北。李勳宜(1988), 草蝦幾丁聚醣之製備及其應用研究, 國立台灣大學農業化學研究所, 台北。余樹楨(1996), 晶體之結構與性質, 渤海堂文化公司, 台北。吳家成(1995), 幾丁質與幾丁聚醣之理化性質, 幾丁質與幾丁聚醣專輯, 1-7。林欣榜(1999), 幾丁類物質在食品加工上之應用, 食品工業月刊, 31(10), 26-37。林佳玟, 張曉婷, 吳柏昇, 林睿哲(2001), 幾丁聚醣於生醫材料應用與特性, 生醫材料專刊, 48(2), 84-91。邱少華(2000), 幾丁聚醣在藥物控制釋放上的應用以及其微膠囊製備的技術, 生物資源 生物技術, 2(3), 19-23。郁仁貽(1991), 實用理論電化學, 徐氏基金會, 台北。袁國芳(2000), 幾丁質 幾丁聚醣在膳食與醫療之助益及潛在問題, 食品工業月刊, 32(4), 1-7。徐世昌(2001), 生物性高分子-幾丁質與幾丁聚醣之介紹與應用, 化工資訊, 36-45。陳美惠、莊淑惠、吳志律(1999), 幾丁聚醣的物化特性, 食品工業月刊, 31(10), 1-6。陳美惠(2000a), 幾丁聚醣之抑菌作用, 食品工業月刊, 32(4), 30-39。陳健祺(2000b), 幾丁質在生醫材料上的應用, 食品工業月刊, 32(4), 9-17。張文智(1996), 蝦蟹加工廢棄物回收與再利用, 大葉大學食品工程研究所碩士論文, 彰化。張六文、陳福左(1998), X光繞射分析的原理與應用, 技術與訓練, 23(1), 59-86。張思瑩(2001a), 幾丁聚醣於脫臭之

應用, 大葉大學食品工程研究所碩士論文, 彰化。張永和(2001b), 超音波降解作用對澱粉性值之影響, 食品工業月刊, 33(6), 19-31。

幾丁質幾丁聚醣研究會編(1994), 幾丁質幾丁聚醣實驗操作, 技報堂出版株式會社, 東京。曾嵐蘭(2000), 不同種類與能量之機械力作用後對幾丁聚醣分子量變化與極限分子量之影響, 國立海洋大學食品科學研究所碩士論文, 基隆。蔡敏郎(1993), 稀薄溶液中幾丁聚醣構形轉變之因子及其機制, 國立海洋大學食品科學研究所碩士論文, 基隆。蔡國珍、吳冠政、詹淑玲(2002), 幾丁聚醣之抗菌與免疫活性, 幾丁質幾丁聚醣研討會, 43-45。劉曉君(2001), 幾丁質類產品純度分析方法之建立, 國立海洋大學食品科學研究所碩士論文, 基隆。

Ageev, Y. P., Me. A. Golub and G. A. Vikhoreva. (1999) Stochastic autooscillations of electrical conductivity of chitosan films swelled in water, *Materials Science and Engineering*, C 8(9), 373-376. Alonso, I. G., C. Peniche-Covas and J. M. Nieto. (1983) Determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan by thermal analysis, *J. Thermal Anal.*, 28, 189-193. Beri, R. G., J. Walker, E. T. Reese and J. E. Rollings. (1993) Characterization of chitosans via coupled size-exclusion chromatography and multiple-angle laser light-scattering technique, *Carbohydrate Res*, 238:11. Domard, A. (1987) Determination of N-acetyl content in chitosan samples by c. d. measurements, *Int. J. Bio. Macromol.*, 9, December, 333-336. Ghaouth, A., J. Arul, A. Asselin and N. Benhamou. (1992) Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological alterations in *Rhizopus stolonifer*, *Mycol. Res*, 96(9), 769-779. Hoover, R. (2000) Acid-treated starches, *Food Rev, Intl*, 16(3), 369-392. Maslova, G. (2000) Theory and practice of producing chitin by electrochemical method, 8th ICC-4th APCCS, 177. McClements, D. J. (1997) Ultrasonic characterization of foods and drinks: methods, and applications, *CRC Food Sei. Nutri*, 37(1), 1-46. Mima, S., M. Miya, R. Iwamoto and S. Yoshikawa. (1983) Highly deacetylated chitosan and its properties, *J. Applied polymer Sci*, 28:1907. Moore, G. K. and G. A. F. Roberts. (1980) Determination of the degree of N-acetylation of chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2, April, 115-116. Muzzarelli, R. A. A. and R. Rocchetti. (1985) Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry. *Carbohydrate Polymers*, 5, 461-472. Muzzarelli, R. A. A., F. Tanfani, G. Scarpini and G. Laterza. (1980) The degree of acetylation of chitins by gas chromatography and infrared spectroscopy, *J. Biochemistry and Biophysic. Methods*, 2, 299-306. Nanjo, F., R. Katsumi and K. Sakai. (1991) Enzymatic method for determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Analytical Biochemistry*, 193, 164-167. Neugebauer, W. A., E. Neugebarer and R. Brzezinski. (1989) Determination of the degree of N-acetylation of chitin-chitosan with picric acid, *Carbohydrate Research*, 189, 363-367. Niloa, F., N. Basora, E. Chornet and P. F. Vidal. (1993) A rapid method for the determination of the degree of N-acetylation of chitin-chitosan samples by acid hydrolysis and HPLC, *Carbohydrate Research*, 238, 1-9. Kenji, S., H. Saimoto, and Y. Shigemasa. (1999) Electric resistance of chitosan derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 39, 145-150. Papineau, A. M., D. G. Hoover, D. Knorr and D. F. Farkas. (1991) Antimicrobial effect of water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure, *Food Biotechnol*, 5(1), 45-57. Ravindra, R., R. Kameswara and A. A. Khan. (1998) Solubility parameter of chitin and chitosan derivatives, *Carbohydrate polymers*, 36, 49-59. Saito, H., R. Tabeta and K. Ogawa. (1987) High-resolution solid-salt ¹³C NMR study of chitosan and its salts with acids: conformation characterization of polymorph and helical structures as viewed from the conformation-dependent ¹³C chemical shifts, *Macrol*, 20:2424. Stevens, M. P. (1999) *Polymer Chemistry An Introduction*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York. Tsaih, M. L., R. H. Chen. (1997) Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 20, 233-240. Wang, G. H. (1992) Inhibition and inactivation of five species of foodborne pathogens by chitosan, *Food Prot*, 55(11), 916-919. Zhang, M., A. Haga, H. Sekiguchi, S. Hirano. (2000) Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm(*Bombyx mori*)pupa exuvia, *International Journal of Biological Macromolecules*, 27, 99-105.