

# 不同辐照剂量壳聚糖酰化改性产物的 结构和性质比较

崔文慧, 郭芹, 李庆鹏, 李咏富, 靳婧, 哈益明

(中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工与质量控制重点开放实验室, 农产品贮藏保鲜与物流研究室, 北京 100193)

**摘要:** 将不同辐照剂量的壳聚糖进行酰化改性, 然后分别测定改性前后壳聚糖水溶性和粘度, 并通过傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、热重-差热综合分析仪 (TG/DTA)、粉末 X-衍射仪 (XRD) 和电子扫描电镜仪 (SEM) 对其结构进行表征。结果表明: 辐照剂量越大, 壳聚糖酰化改性产物产率越低; 与壳聚糖相比, 未辐照的酰化改性后壳聚糖水溶性和分子量大大增加, 粘度明显下降; 而随着辐照剂量的增加, 经过辐照的酰化改性后壳聚糖水溶性和分子量没有明显的变化, 粘度明显降低。FT-IR 和 TG/DTA 图表明酰化改性后壳聚糖分子中成功引入了亲水基团 (羧基), XRD 和 SEM 图分别显示酰化改性后壳聚糖晶体结构被破坏, 呈现疏松多孔结构, 改性后壳聚糖的结构更有利于水分子的进入。结构决定性质, 结构变化必然引起性质的变化。进行壳聚糖酰化改性产物结构和性质的比较, 对壳聚糖的进一步应用具有理论参考价值。

**关键词:** 壳聚糖; 辐照剂量; 酰化改性; 壳聚糖-柠檬酸; 性质; 结构表征

文章编号: 1673-9078(2016)6-77-84

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.013

## Structures and Properties of Chitosan Acylation Products after Irradiation with Different Doses

CUI Wen-hui, GUO Qin, LI Qing-peng, LI Yong-fu, JIN Jing, HA Yi-ming

(Agro-products Processing and Quality Control Key Laboratory of Ministry of Agriculture/Institute Agro-products Processing Science and Technology Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100193, China)

**Abstract:** Chitosan samples irradiated with different doses were modified by acylation, and then their water solubility and viscosity were determined. In addition, the structures of acylated products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that the yield of chitosan acylation products decreased with increasing irradiation dose. Compared with chitosan, the water solubility and weight-average molecular mass of non-irradiated chitosan acylation products increased significantly and the corresponding viscosity declined dramatically. However, with increasing irradiation dose, the water solubility and weight-average molecular mass of irradiated chitosan acylation products showed no obvious changes, but the corresponding viscosity reduced significantly. FT-IR spectra and TG/DTA curves indicated that the hydrophilic group (carboxyl) was successfully introduced into chitosan via acylation. Meanwhile, XRD patterns and SEM images showed that the crystal structure of modified chitosan was damaged and porous structures were observed, which promotes the entrance of water molecules. Structure and properties are closely related; therefore, structural changes inevitably lead to changes in properties. Comparing the properties and structures of chitosan and its acylation products can provide a certain theoretical reference value for further applications of chitosan.

**Key words:** chitosan; irradiation dose; acylation modified; chitosan-citric acid; properties; structural characterization

收稿日期: 2015-07-14

基金项目: 农业部公益性行业专项“大宗水果加工副产物与残次果综合利用技术与示范”(201303076); 农业部公益性行业专项“园艺作物产品加工副产物综合利用”(201503142-01)

作者简介: 崔文慧 (1989-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事农产品加工与贮藏研究; 郭芹, 为并列第一作者

通讯作者: 哈益明 (1957-), 男, 教授, 博导, 主要从事农产品贮藏保鲜与质量安全研究

壳聚糖是由自然界蕴含量十分丰富的有机再生资源甲壳素在碱性条件下脱乙酰基的产物，它是一种天然高分子聚合物，并且是目前自然界存在并发现的唯一碱性多糖<sup>[1]</sup>。从壳聚糖结构式可以看出，壳聚糖是单体 2-氨基-2-脱氧-β-D 葡萄糖通过 β-1,4 糖苷键连接而成的一种直链高分子物质<sup>[2]</sup>，分子中含有大量的氨基和

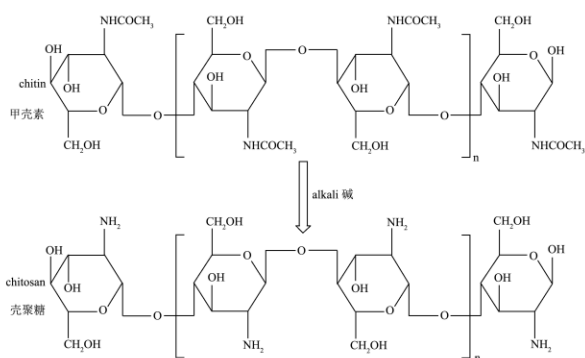


图 1 壳聚糖的来源

Fig.1 Source of chitosan

羟基（如图 1）。壳聚糖因其良好的成膜性、保湿性、生物可降解性、生物相容性、免疫特性、抑菌性和可螯合金属离子等<sup>[3-5]</sup>，广泛应用在食品、化妆品、医药及环境保护等领域<sup>[6-10]</sup>。尽管壳聚糖的应用领域广泛，但因其分子中大量氨基和羟基的存在，易形成分子间和分子内氢键，且壳聚糖具有一定的结晶度，导致它的水溶性差，不溶于水 and 一般有机溶剂，仅溶于部分稀酸<sup>[11]</sup>。实际应用只能将其溶于部分酸中，应用范围受到一定程度的限制。因此，改善壳聚糖的水溶性十分重要。

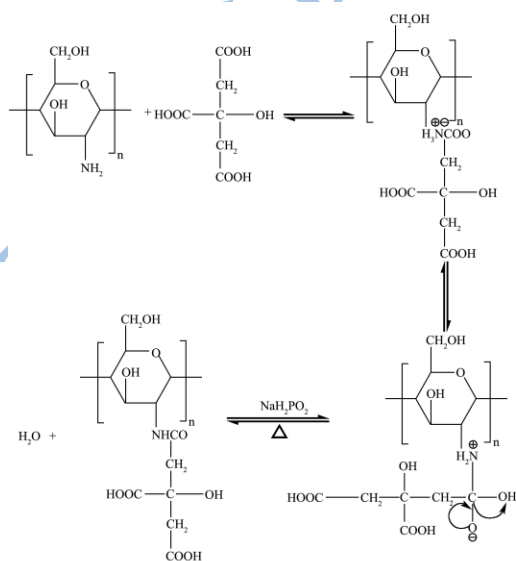


图 2 壳聚糖与柠檬酸酰化反应机理

Fig.2 Mechanism of the acylation reaction between chitosan and citric acid

壳聚糖分子中氨基和羟基具有一定活性，因此我们可以通过改性的方法向其中引入亲水基团，引入亲水基团发生化学反应的同时破坏它原有的分子结构，从而改善壳聚糖的水溶性。目前，国内外关于壳聚糖改性的方法主要包括季铵化改性、羧甲基化改性、酯化改性及其它改性方法，它们均能在一定程度上改善壳聚糖的水溶性<sup>[12-15]</sup>。季铵化改性操作相对简单，但反应时间较长且使用大量有机溶剂；羧甲基化改性反应条件较温和，但反应产物的取代度较低；酯化改性反应时间较短，但反应中使用并产生有毒有害物质<sup>[12-15]</sup>。因此，找出一种简单、安全又能有效改善壳聚糖水溶性的方法十分重要。

柠檬酸是一种三元羧酸（含有三个羧基），具有很好的亲水性和很强的反应活性<sup>[11]</sup>，是国标中规定使用的食品添加剂，在规定的限量内（按生产需要适量使用）使用都是安全的<sup>[16]</sup>。壳聚糖与柠檬酸发生酰化反应（可能的反应机理如图 2），反应过程中不产生有毒有害物质，既简单又安全。目前，国内外有关壳聚糖与柠檬酸酰化改性的研究鲜有报道，本研究对不同辐照剂量壳聚糖酰化改性前后性质和结构进行比较，探讨其改性后结构对性质的影响，为壳聚糖改性产物的应用提供一定的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器设备

#### 1.1.1 试剂

壳聚糖（0 kGy、20 kGy、60 kGy、120 kGy、200 kGy 和 300 kGy）；冰乙酸、无水乙酸钠、葡聚糖和叠氮化钠均为优级纯；柠檬酸、次亚磷酸钠和无水乙醇均为分析纯。

#### 1.1.2 仪器与设备

DGG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱（武汉利辉环境检测设备有限公司）；YP1407033 电子天平（上海佑科仪器仪表有限公司）；CP 213 电子天平（奥豪斯仪器上海有限公司）；AB265-S 十万分之一电子天平（瑞士梅特勒托利多公司）；SHB-III 循环水式真空泵（郑州长城科工贸有限公司）；SHZ-D (III) 循环水式真空泵（河南省巩义市予华仪器有限责任公司）；FD-1A-50 冷冻干燥机（北京博医康实验仪器有限公司）；769YP-15A 粉末压片机（天津市科器高新技术公司）；DAWN HELEOS II 激光光散色仪（Wyatt）；MCR301 流变仪（Anton Paar）；Tensor 37 傅里叶红外光谱仪（Bruker Optics）；Pyris-115 热重分析仪（Perkin Elmer）；DSC-Q200 差示扫描量热仪（TA instrumeng

company); Rigaku Dmax/2400 粉末 X-衍射仪 (Neo-Confucianism Instrument); Quanta 200-FEG 场发射环境扫描电子显微镜 (FEI)。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 壳聚糖-柠檬酸酰化产物的制备

称取一定量的柠檬酸和次亚磷酸钠 (柠檬酸和次亚磷酸钠的摩尔比为 10:1) 置于耐压瓶中, 加入 30 g 蒸馏水, 待完全溶解后, 向其中 (少量多次) 加入 1.5 g 壳聚糖, 完全溶解混匀; 置于 110 °C 条件下反应 3 h 后, 冷却至室温; 85% 乙醇沉淀洗涤、抽滤, 收集滤饼; 滤饼于 60 °C 真空冷冻干燥 36 h, 研磨后备用。

### 1.2.2 壳聚糖-柠檬酸产率的计算

壳聚糖-柠檬酸产率 (The yield of product, YP) 按公式 (1) 计算。

$$YP / \% = \frac{W_3}{W_1 + W_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $W_3$  为产物的质量 (g),  $W_1$  为壳聚糖质量 (g),  $W_2$  为柠檬酸质量 (g)。

### 1.2.3 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸分子量的测定

分子量的测定使用十八角度-体积排阻色谱 (MALLS-SEC) 进行测定。十八角度激光-体积排阻色谱仪 (MALLS-SEC) 含一个激光信号检测器 (DAWN HELEOS II, Wyatt, USA)、紫外检测器 (L-2400, HITACHI, Japan)、一个示差检测器 (WREX-14, Wyatt, USA) 和一个单活塞高效液相色谱泵 (L-2130, HITACHI, Japan)。壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸用流动相 (pH=4.5 的 0.1 mol/L 的  $CH_3COOH$  和  $CH_3COONa$  缓冲液, 其中含 0.2% 的  $NaN_3$ ) 溶解, 配制成浓度为 1 mg/mL 的溶液。MALLS-SEC 实验进样量为 200  $\mu$ L, 进样前, 样品溶液用 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤。葡聚糖 (Dextran, leuconostoc spp., Sigma) 为分子量测定的标准品, 其相对分子量为 40,000。壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸分子量以葡聚糖的分子量为基准计算得出。

### 1.2.4 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸水溶性的研究

分别称取 0.1 g 不同辐照剂量的壳聚糖及壳聚糖-柠檬酸置于试管中, 向其中加入 10 mL 蒸馏水, 振荡混匀, 肉眼观察它们的水溶性。

### 1.2.5 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸粘度的测定

按照 1:0.5:100 的比例将壳聚糖 (壳聚糖-柠檬酸)、冰乙酸和蒸馏水混合, 搅拌 1 h 后采用流变仪 (MCR301, Anton Paar, Austria) 进行测定。测定温度为  $25.00 \pm 0.01$  °C, 剪切速率为 50 1/S, 溶液用量为 850  $\mu$ L。

### 1.2.6 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸红外光谱

不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸红外谱图, 利用傅里叶红外光谱仪 (Tensor 37, BRUKER OPTICS, Germany) 进行测定。少量实验样品与一定质量 (约 300 mg) 的 KBr (使用前于 160 °C 烘干 4 h) 混匀置于研钵内, 研磨至均匀粉末后压片, 将制成的均匀透明薄片置于红外光路系统中, 在 400-4000  $cm^{-1}$  波数内扫描。

### 1.2.7 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸热重分析

分别称取一定质量 (1.5-2.0 mg) 的样品于铝制坩埚内, 以空铝制坩埚作参比。将坩埚置于热重分析仪 (Pyris-115, Perkin Elmer, USA) 的测量室内。实验测定条件: 氮气氛围 ( $N_2$  流速为 50 mL/min), 升温速率 10 °C/min, 扫描温度范围 40 °C-550 °C。

### 1.2.8 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸 X-衍射分析

样品采用粉末 X 射线衍射仪 (Rigaku Dmax/2400, Neo-Confucianism Instrument, Japan) 测定。测定条件:  $Cu K\alpha$  辐射源, 滤波物质 Ni, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速度 6 °/min, 扫描范围 2 $\theta$  范围 5~60°。

### 1.2.9 壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸电子扫描电镜分析

分别将样品均匀分散于导电胶上, 喷金处理后, 置于场发射电子显微镜 (Quanta 200-FEG, FEI, USA) 低真空 6 kV 工作电压下观察, 获取 200 $\times$  和 10000 $\times$  显微照片。

所有数据均采用 Excel 建立数据库, 用 Origin 8.0 软件对数据进行作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同辐照剂量壳聚糖酰化改性产物产率

#### 结果分析

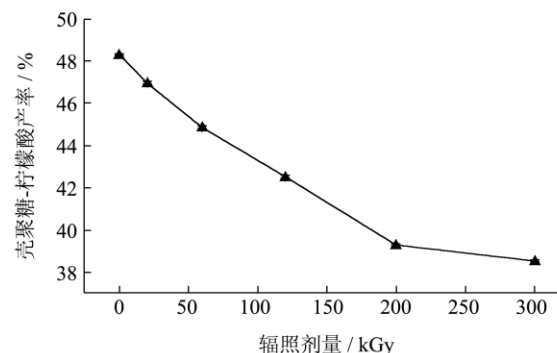


图 3 不同辐照剂量的壳聚糖酰化改性产物的得率

Fig.3 Yield of acylation products from irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses

产率在一定程度上反映发生化学反应的程度及合成(接枝)的能力<sup>[11]</sup>。由图3可知,不同辐照剂量的壳聚糖在相同的实验条件下酰化改性产物(壳聚糖-柠檬酸)产率不同,辐照剂量越大的壳聚糖,酰化改性后产物的产率越低。未辐照壳聚糖(0 kGy)酰化改性后产率最高,为48.33%;而最大辐照剂量(300 kGy)壳聚糖酰化改性后产物产率最低,为38.55%。由此说明,壳聚糖辐照后可能发生了变化,影响酰化反应的发生,从而酰化产物产率下降。

## 2.2 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸重均分子量结果分析

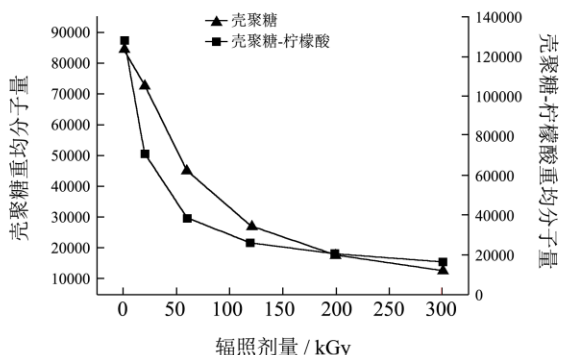


图4 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸分子量图

Fig.4 Weight-average molecular mass plot of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

化学反应中合成反应的产物分子量一般比反应物的分子量大,因此分子量大小在一定程度上能够反映产物是否生成<sup>[11]</sup>。从图4我们可以看出,随着辐照剂量的增加,壳聚糖的重均分子量逐渐减小;而与壳聚糖( $M_w=84,500$ )相比,未辐照壳聚糖酰化改性后重均分子量明显增加( $M_w=127,900$ ),而辐照后的壳聚糖酰化改性后重均分子量几乎没有差别。可能因为壳聚糖辐照后结构发生了细微变化,从而导致其酰化反应后重均分子量大小有所不同。

## 2.3 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸粘度结果分析

液体在流动时,在其分子间产生内摩擦的性质,称为液体的黏性,黏性的大小用粘度表示,是用来表征液体性质相关的阻力因子。物质的粘度与化学结构、分子量、分子量分布、支链、温度、压力、剪切力和剪切速率等因素有关<sup>[17]</sup>。随着辐照剂量的增大,壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸的粘度均呈现迅速减小,然后保持

一定数值呈缓慢下降的趋势;而与壳聚糖相比,酰化改性后得到的壳聚糖-柠檬酸的粘度相对较小(见图5),这可能是由于壳聚糖与柠檬酸发生酰化反应后结构增加柠檬酸短支链造成的。

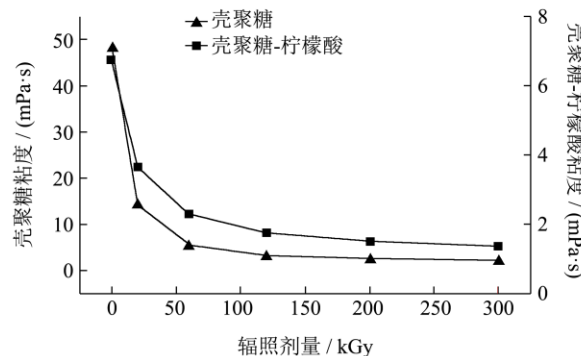
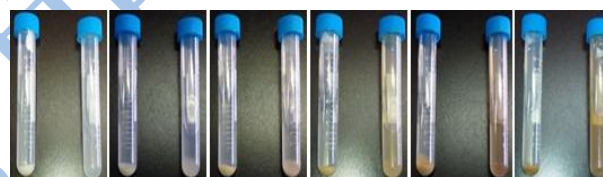


图5 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸粘度

Fig.5 Viscosity plot of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

## 2.4 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸的水溶性结果分析



0 kGy 20 kGy 60 kGy 120 kGy 200 kGy 300 kGy  
图6 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸水溶性

Fig.6 Water solubility of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

注:左-壳聚糖的水溶性;右-壳聚糖-柠檬酸的水溶性。

表1 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸的水溶性

Table 1 Water solubility of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

辐照剂量 / kGy	壳聚糖的水溶性	壳聚糖-柠檬酸的水溶性
0	不溶	全溶
20	不溶	微溶
60	不溶	微溶
120	不溶	微溶
200	不溶	微溶
300	不溶	微溶

图6和表1结果显示,壳聚糖都不溶于水,而壳

聚糖-柠檬酸均能溶于水,且未经过辐照的壳聚糖酰化改性后,其水溶性大大增加,而辐照后壳聚糖酰化改性后水溶性变化不明显。这一方面说明壳聚糖与柠檬酸发生了化学反应,破坏了原有分子间及分子内氢键,引入了亲水基团(羧基);另一方面也说明未辐照壳聚糖酰化改性后引入的亲水基团较多(与产物产率结论一致),所以水溶性更好。

## 2.5 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸红

### 外光谱分析

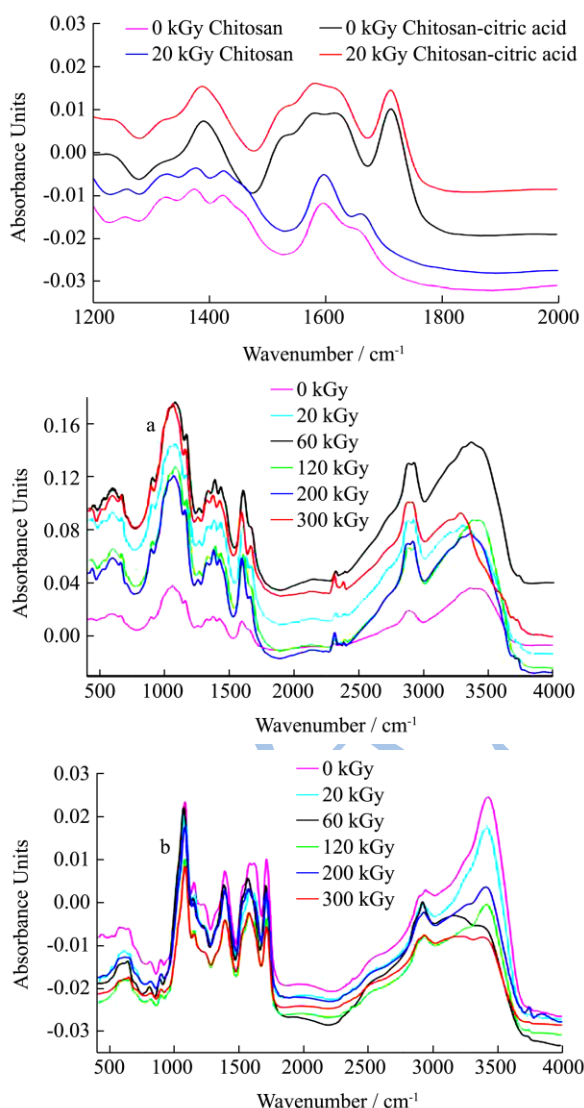


图 7 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸红外光谱

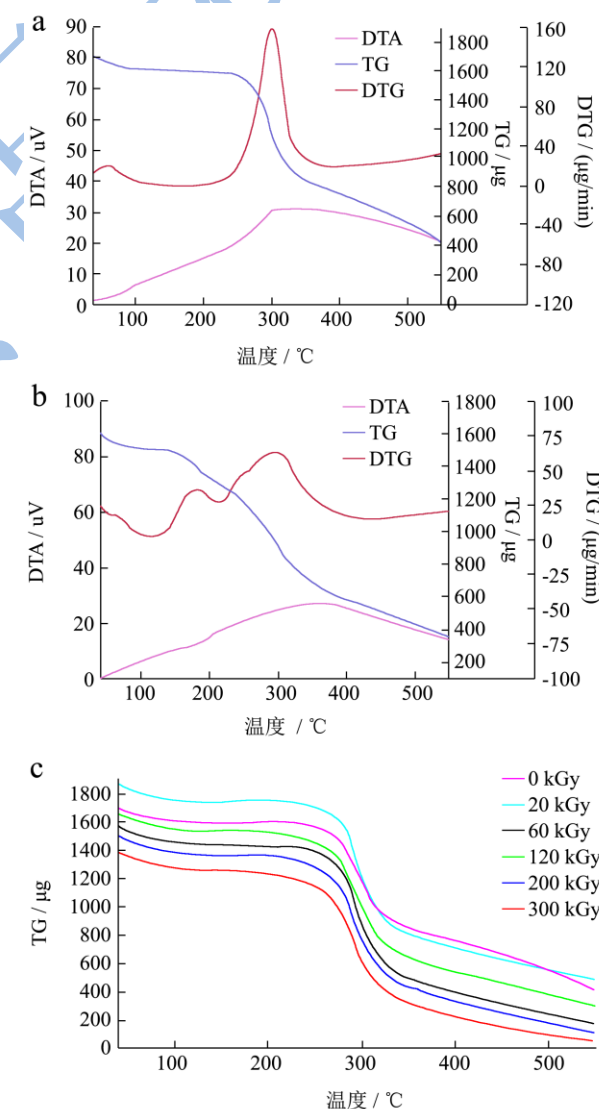
**Fig.7 Infrared spectra of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products**

注: a-不同辐照剂量条件下壳聚糖红外光谱图; b-不同辐照剂量条件下壳聚糖-柠檬酸红外光谱图。

通过红外光谱谱图(图 7)我们可以得知, 1658  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{NH}_2$  变角振动, 1600  $\text{cm}^{-1}$  为氨基中 N-H 弯曲振动, 1425  $\text{cm}^{-1}$  为 C-N 伸缩振动, 1381  $\text{cm}^{-1}$  为 N-H 面内弯曲振动, 1323  $\text{cm}^{-1}$  为 N-H 对称伸缩振动(图 7a); 1717  $\text{cm}^{-1}$  为羧酸中 C=O 的吸收峰, 1473~1673  $\text{cm}^{-1}$  (1650~1635  $\text{cm}^{-1}$  仲酰胺 C=O 伸缩振动, 1535~1560  $\text{cm}^{-1}$  为仲酰胺 N-H 面内弯曲振动), 1396  $\text{cm}^{-1}$  为羧酸中 C-OH 面内弯曲振动<sup>[9]</sup>(图 7b), 进一步判定壳聚糖与柠檬酸发生了酰化反应, 壳聚糖分子中引入了亲水基团(羧基), 氨基转化为酰胺键, 分子间和分子内氢键破坏, 所以水溶性好, 粘度降低。此外, 红外光谱图还表明, 辐照剂量大小对壳聚糖的结构几乎没有影响。

## 2.6 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸热

### 重结果分析



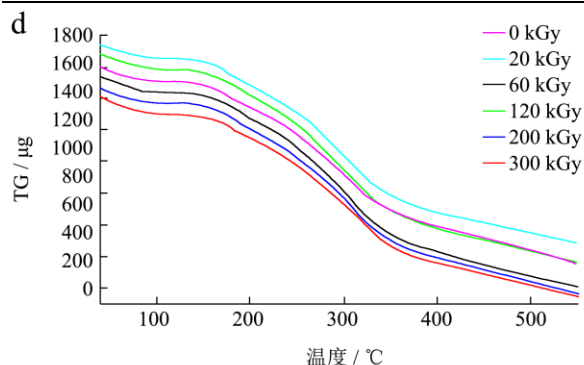


图 8 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸热重图

Fig.8 TG/DTA curves of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

注: a-壳聚糖(0 kGy)的热重谱图; b-壳聚糖-柠檬酸(0 kGy)的热重谱图; c-不同辐照剂量条件下壳聚糖的失重率图; d-不同辐照剂量条件下壳聚糖-柠檬酸的失重率图。

由图 8a, b 中 TG 曲线可知,壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸的分解反应是一个放热的过程;从图 8a, b 中 TG 和 DTA 曲线可知,壳聚糖在 226.8 °C 开始迅速分解,且只有一个分解阶段(226.8~359.1 °C),在 300.8 °C 时分解最快,分解速率为 156.7 μg/min;而壳聚糖-柠檬酸在 136.7 °C 就开始分解,有 3 个分解阶段:第一阶段为 136.7~193.9 °C,且在 177.6 °C 分解速率最大,为 39.1 μg/min,可能是酰化改性产物侧链柠檬酸中羧基分解,因为柠檬酸的沸点为 175 °C<sup>[11]</sup>;第二阶段为 224.0~265.2 °C,且在 250.1 °C 分解速率最大,为 48.1 μg/min,可能是仲酰胺键中 C-N 键断裂;第三阶段为 270.9~365.0 °C,且在 297.4 °C 分解速率最大,为 61.6 μg/min,可能是壳聚糖分子中单体之间键的裂解。通过分析我们可以得出,壳聚糖与柠檬酸发生了酰化反应形成壳聚糖-柠檬酸,亲水性增强,所以水溶性好;壳聚糖-柠檬酸的热稳定性不如壳聚糖。辐照剂量不同的壳聚糖及酰化改性后得到的壳聚糖-柠檬酸热重结果(图 8c 和 d)都与以上结论一致。

### 2.7 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸 X-衍射结果分析

图 9a 和 b 分别表示不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸的粉末 X-衍射结果。天然的壳聚糖都存在结晶区和无定型区,壳聚糖分别在 2θ=11.84 和 19.98 处有两个典型的特征吸收峰,这与 Krishnapriya 等<sup>[9]</sup>结论一致,且辐照剂量大小对其结构没有影响(图 9a);与壳聚糖相比,壳聚糖-柠檬酸在 2θ=11.84 处吸收峰

消失,而在 20.02 处出现了一个较宽的吸收峰,且不同辐照剂量的壳聚糖酰化改性后 X-衍射结果都一样(图 9b)。表明壳聚糖-柠檬酸非晶区明显多于壳聚糖,这可能是因为壳聚糖酰化改性后破坏了原有壳聚糖分子间及分子内氢键,破坏了壳聚糖分子原有晶区结构。另外,也解释了壳聚糖-柠檬酸水溶性优于壳聚糖,因为物质的结晶度越高,溶解度越差<sup>[11]</sup>。

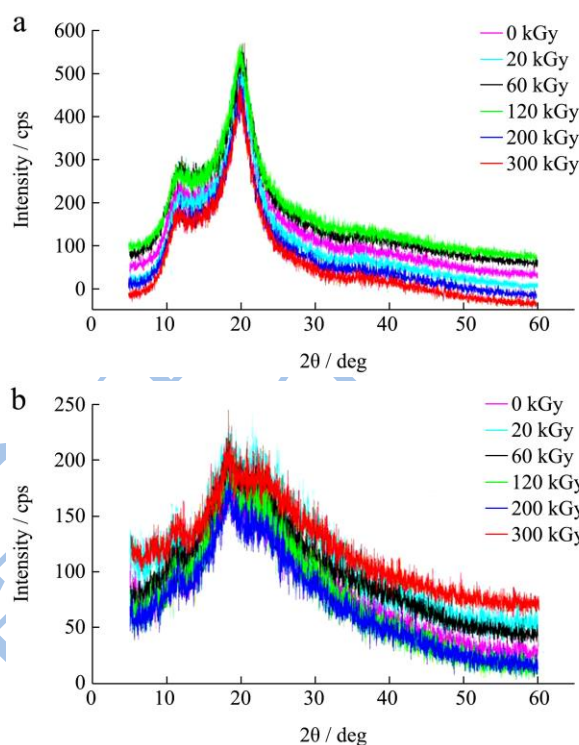


图 9 不同辐照剂量的壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸 X-衍射图

Fig.9 XRD patterns of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

注: a-不同辐照剂量条件下壳聚糖的XRD图; b-不同辐照剂量条件下壳聚糖-柠檬酸的XRD图。

### 2.8 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸扫描电镜结果分析

由图 10 可知,壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸的结构形态不同。壳聚糖分子粒径较大,结构平滑紧密,且辐照剂量大小对壳聚糖的表观结构没有明显影响(图 10a 和 c);而壳聚糖-柠檬酸分子粒径较小,结构疏松多孔,且辐照剂量不同的壳聚糖酰化改性后结构也无明显差别(图 10b 和 d)。XRD 图解释了壳聚糖-柠檬酸水溶性比壳聚糖水溶性好,是因为壳聚糖-柠檬酸疏松多孔的结构有利于水分子的进入。

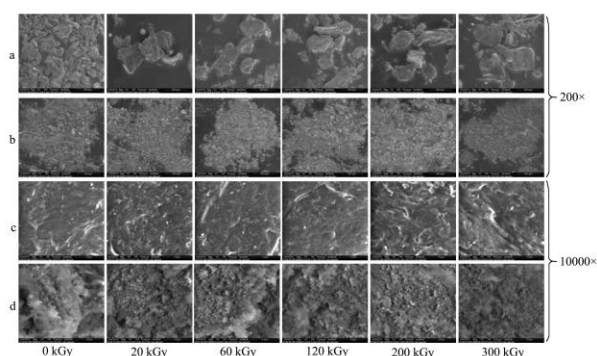


图 10 不同辐照剂量壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸扫描电镜图

Fig.10 SEM photographs of irradiated chitosan products prepared with different irradiation doses and the corresponding chitosan-citric acid products

注: a-不同辐照剂量(从左至右)条件下壳聚糖的SEM图(200 $\times$ ); b-不同辐照剂量(从左至右)条件下壳聚糖-柠檬酸的SEM图(200 $\times$ ); c-不同辐照剂量(从左至右)条件下壳聚糖的SEM图(10000 $\times$ ); d-不同辐照剂量(从左至右)条件下壳聚糖-柠檬酸的SEM图(10000 $\times$ )。

### 3 结论

3.1 辐照剂量越大的壳聚糖,其酰化改性产物产率越低;随着辐照剂量的增大,壳聚糖的重均分子量和粘度都逐渐减小;与壳聚糖相比,不同辐照剂量壳聚糖酰化改性后,未辐照的壳聚糖酰化改性产物水溶性和重均分子量大大增加,粘度明显降低,而经过辐照的壳聚糖酰化改性后产物的重均分子量和粘度随辐照剂量的增加也都逐渐减小,但水溶性没有明显差别。

3.2 红外光谱图初步证明壳聚糖与柠檬酸发生酰化反应形成仲酰胺产物,并成功向壳聚糖分子中引入亲水基团(羧基);热重分析图进一步证明了红外光谱的结论;X-衍射图证明酰化反应破坏壳聚糖晶区结构,使得结晶区减少,从而导致水溶性增加,粘度降低;电子扫描电镜图表明壳聚糖-柠檬酸疏松多孔结构比壳聚糖平滑紧密结构有利于水分子的进入,水溶性较好。

3.3 综上所述,壳聚糖和壳聚糖-柠檬酸性质和结构存在差异,且结构差异导致了性质不同。研究表明改性后的结构差异能够改变壳聚糖的水溶性和粘度等性质。因此,可以通过改性的方法改善壳聚糖的性质,从而扩大其应用的领域和范围。

### 参考文献

[1] Chakraborty S P, Sahu S K, Pramanik P, et al. Biocompatibility of folate-modified chitosan nanoparticles [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(3):

215-219

- [2] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(7): 603-632
- [3] 马菲,邹朝辉,李淑荣,等.电子束辐照对壳聚糖分子量和结构的影响[J].核农学报,2013,27(7):0946-0951
- MA Fei, ZHOU Zhao-hui, LI Shu-rong, et al. Effect of electron beam irradiation on molecular weight and structure of chitosan [J]. Journal of Nuclear Agricultural Science, 2013, 27(7): 0496-0951
- [4] Satoh T, Kano H, Nakatani M, et al. 6-Amino-6-deoxy-chitosan sequential chemical modifications at the C-6 positions of N-phthaloyl-chitosan and evaluation as a gene carrier [J]. Carbohydrate Research, 2006, 341(14): 2406-2413
- [5] XIE W M, XU P X, WANG W, et al. Preparation and antibacterial activity of a water-soluble chitosan derivative [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 50(1): 35-40
- [6] 王富花,刘中阳,张占军.壳聚糖的研究进展及其在食品医药工业中的应用[J].广州化工,2010,38(10):46-48
- WANG Fu-hua, LIU Zhong-yang, ZHANG Zhan-jun. Research advance on chitosan and their application in medicine and food [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(10): 46-48
- [7] 周研,谢晶,周然,等.Harpin 处理结合羧甲基壳聚糖/海藻酸钠复合涂膜对哈密瓜保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2015,31(4):248-252
- ZHOU Yan, XIE Jing, ZHOU Ran, et al. Effect of harpin treatment combined with carboxymethyl chitosan-alginate composite coating on hami melon preservation [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(4): 248-252
- [8] 张立彦,包丽坤.离子对壳聚糖/果胶聚电解质复合物溶胀性及微观结构的影响研究[J].现代食品科技, 2013, 29(10): 2353-2357
- ZHANG Li-yan, BAO Li-kun. Effects of ions on swelling properties and microstructure of chitosan and pectin polyelectrolyte complexes [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2353-2357
- [9] Krishnapriya K R, Kandaswamy M. A New chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization, and metal(II) ion adsorption studies [J]. Carbohydrate Research, 2013, 345(14): 2013-2022
- [10] 林静雯,高丹,王小军.壳聚糖及其衍生物在废水处理中的研究进展[J].环境保护科学,2004,30(3):17-19
- LIN Jing-wen, GAO Dan, WANG Xiao-jun. Study development on chitosan and its ramifications in wastewater

- treatment [J]. Environmental Protection Science, 2004, 30(3): 17-19
- [11] 尹冬冬.有机化学(第二版 上册)[M].北京:高等教育出版社,2010  
YIN Dong-dong. Organic Chemistry (second edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2010
- [12] 易喻,江威,王鸿,等.羧甲基壳聚糖的制备及性能研究[J].浙江工业大学学报,2011,39(1):16-20  
YI Yu, JIANG Wei, WANG Hong, et al. Study on preparation and the performance of the carboxymethyl chitosan [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2011, 39(1): 16-20
- [13] 庄金娟,王香梅.改性壳聚糖的研究进展及其应用前景[J].天津化工,2011,25(2):7-9  
ZHUANG Jin-juan, WANG Xiang-mei. The research progress of modified chitosan and its application prospect [J]. Tianjin Chemical Industry, 2011, 25(2): 7-9
- [14] Duan W G, Shen C M, Fang H X, et al. Synthesis of dehydroabietic-modified chitosan and its drug release behavior [J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(1): 9-13
- [15] Aytekin A O, Morimura S, Kida K. Synthesis of chitosan-caffeic acid derivatives and evaluation of their antioxidant activities [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2011, 111(2): 212-216
- [16] 中华人民共和国卫生部.GB2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].北京:中国标准出版社,2011  
The ministry of health of the Peoples Republic of China. GB2760-2011 Food safety national standards using standards of food additives [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011
- [17] 李云飞,葛克山,徐文达.食品工程原理(第二版)[M].北京:中国农业大学出版社,2009  
LI Yun-fei, GE Ke-shan, XU Wen-da. Food engineering principle(second edition) [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2009