

资源化技术丛书

壳聚糖

第二版

蒋挺大
编著

ZIYUANHUA JISHU CONGSHU



化学工业出版社

Q539
4454-2
2

资源化技术丛书

壳 聚 糖

第二版

蒋挺大 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

由水产加工工业产生的废弃物——虾蟹壳中提取的甲壳素并由甲壳素生产出来的壳聚糖,已成为近40年来国内外研究和开发的热门。本书详尽地总结了壳聚糖的研究成果和各种生产技术,对新开发的壳聚糖的下游产品从性能特点到制备技术做了具体的介绍,既有理论基础又有实践经验。

本书可供生物化学、高分子化学、医学卫生等专业的大专院校师生作为教学和科研的参考书,也可供生物技术、医药保健、轻纺工业、日用化工等行业的科技人员开发新产品作为工具书使用。

图书在版编目(CIP)数据

壳聚糖/蒋挺大编著. —2版. —北京:化学工业出版社, 2006.12

(资源化技术丛书)

ISBN 978-7-5025-9740-5

I. 壳… II. 蒋… III. 甲壳质 IV. Q539

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第144481号

责任编辑:侯玉周

文字编辑:张春娥

责任校对:宋 夏

装帧设计:郑小红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张11 $\frac{1}{4}$ 字数307千字 2007年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

100 多年来,特别是近 40 年来,甲壳素和壳聚糖已成为中国、日本、美国等国家的热门研究领域,据统计,从 20 世纪 80 年代中期到 90 年代后期的十几年中,日本平均每三天就申请 1 项有关甲壳素或壳聚糖的专利,我国从 1952 年起就开展了有关甲壳素和壳聚糖的产品开发,现在,我国大部分的大专院校和科研单位都投入有关于这方面的研究和技术开发,自 2000 年以来,我国每年发表的有关甲壳素、壳聚糖的论文超过 1000 篇,远远超过了日本;在 1997 年,全国已有 200 多个甲壳素、壳聚糖生产厂,成为壳聚糖的生产大国和出口大国,加上甲壳素和壳聚糖的下游产品的生产,实际上已在我国形成了一个甲壳素和壳聚糖生产的新兴产业群。

为了推动我国甲壳素和壳聚糖的科研、开发和生产,为了让虾蟹壳不再污染环境,成为宝贵的生物资源,作者在 1996 年 2 月由中国环境科学出版社出版了《甲壳素》一书,2001 年又由化学工业出版社出版了《壳聚糖》一书,重点介绍了《甲壳素》出版之后在这一领域的新发展,2003 年由化学工业出版社出版了新版的《甲壳素》。近年来,我国甲壳素、壳聚糖的研究和开发又有新进展,原拟出版《甲壳素》的第二版,考虑到《甲壳素》的篇幅较大,再增加新内容,篇幅就更大,于是决定将新内容补充到《壳聚糖》中,出版《壳聚糖》的第二版,大约增加 10 万字,增加的内容包括壳聚糖在食品工业、轻纺工业和农业中的应用 3 章,并对原有的内容做一些修正。

书中若有差错和不足之处,敬请读者赐教。

蒋挺大

2006 年 12 月于北京

前 言

虾壳和蟹壳是水产工业产生的固体废弃物，随着我国人工养殖虾蟹业的发展，这些固体废弃物数量越来越多，堆放两三天，就会腐臭，造成环境污染。

其实，虾壳和蟹壳是一类宝贵的生物资源，其中含有甲壳素、蛋白质、碳酸钙和从其他地方很难得到的红色素。

1811年，法国人发现了甲壳素，它的结构与纤维素非常相似，只是在其链节结构中相差一个基团；它在自然界存在的数量，也仅次于纤维素。1859年，又发现了甲壳素的脱乙酰基产物壳聚糖，这是唯一的碱性天然多糖。100多年来，特别是近30年来，甲壳素和壳聚糖已成为日本、美国等国家的热门研究领域，据统计，近10年来日本平均每三天就申请1项有关甲壳素或壳聚糖的专利，我国在20世纪50年代初就开展了有关的研究和产品开发，而且很快就成为壳聚糖生产的主要国家。现在，我国已有越来越多的大专院校和科研单位投入这方面的研究和产品开发，到1997年，全国已有200多个壳聚糖生产厂，成为壳聚糖的生产大国和出口大国，加上甲壳素和壳聚糖的下游产品的生产，实际上已在我国形成了一个甲壳素和壳聚糖生产的新兴产业群。我们预计到2010年，由甲壳素和壳聚糖研制出来的产品将在高科技领域和人们日常生活中发挥重要作用。

为了让虾蟹壳不再污染环境，为了让虾蟹壳成为宝贵的生物资源，为了帮助更多的人以甲壳素为原料开发出更多的新产品，我们在1996年2月由中国环境科学出版社出版了《甲壳素》一书，对推动我国甲壳素和壳聚糖的生产、科研和开发出了微薄之力，应广大读者的要求，今又将《壳聚糖》一书奉献给大家。《壳聚糖》是

《甲壳素》的姊妹篇。

全书共分5章，第1章是基础篇，第2章、第3章专门介绍了壳聚糖及其下游产品的生产新技术，以及壳聚糖产品的质量分析技术，第4章、第5章重点介绍了壳聚糖作为新型功能材料的制备和应用，以及在医药卫生方面的应用和新产品的开发。

本书重点介绍了近10年来国内外在壳聚糖研究和应用方面的最新进展。关于我国甲壳素和壳聚糖50年的发展史，现在清楚的人已极少了，本书予以概述，以正视听。

本书的特点是具有深入的理论阐述和大量的具有可操作性的实例，既可作为大专院校师生和科研单位研究人员的参考书，又可作为应用和开发新产品、新技术的工具书。

由于壳聚糖的研究涉及了许多的学科专业，所以本书的写作难度很大，恐难免差错，敬请读者赐教。

蒋挺大

2000年11月

目 录

1 概述	1
1.1 甲壳素的发现和命名	1
1.2 甲壳素的存在	4
1.2.1 在自然界的存在	4
1.2.2 存在状态	6
1.3 国内外研究和生产概况	8
1.4 甲壳素的生物合成	14
1.5 壳聚糖的物理性质	14
1.5.1 一般物理性质	14
1.5.2 结构特征	15
1.5.3 红外光谱	21
1.5.4 溶液性质	30
1.6 壳聚糖的化学性质	38
1.6.1 O-酰化和 N-酰化	38
1.6.2 含氧无机酸酯化	40
1.6.3 醚化	43
1.6.4 N-烷基化	48
1.6.5 氧化	53
1.6.6 螯合	55
1.6.7 对酸的吸附	60
1.6.8 接枝共聚	62
1.6.9 交联	66
参考文献	67
2 壳聚糖的生产技术	72

2.1	脱乙酰化原理	72
2.2	资源化法	74
2.2.1	综合生产法	74
2.2.2	蝇蛆壳	77
2.2.3	蚕蛹壳	79
2.2.4	柠檬酸发酵渣	79
2.2.5	蝉蜕	80
2.2.6	宽跗陇马陆	81
2.3	微生物法	81
2.3.1	黑曲霉	82
2.3.2	丝状真菌	83
2.3.3	米根霉	85
2.4	微波法	86
2.5	壳聚糖的质量控制	87
2.5.1	脱乙酰度的测定	87
2.5.2	黏度的测定	99
2.5.3	灰分的测定	102
2.5.4	砷的测定	103
2.5.5	汞的测定	104
2.5.6	铅的测定	106
2.5.7	含氮量的测定	107
2.5.8	水分的测定	109
2.5.9	微生物的检测	109
2.5.10	壳聚糖的技术指标	111
	参考文献	111
3	特种壳聚糖的制备	114
3.1	高黏度壳聚糖	114
3.2	高脱乙酰度壳聚糖	117
3.3	水溶性壳聚糖	119
3.4	羧甲基壳聚糖	121
3.5	低聚糖	125

3.5.1	酸水解法	126
3.5.2	氧化法	132
3.5.3	酶解法	138
3.6	单糖及其衍生物	141
3.6.1	氨基葡萄糖盐酸盐	142
3.6.2	氯脲霉素	143
3.6.3	N-乙酰氨基葡萄糖	145
3.6.4	肝、肾功能检测试剂	145
3.7	微晶壳聚糖	146
3.8	珠状凝胶树脂	147
3.9	壳聚糖的微粉碎	150
3.10	磁性壳聚糖	151
	参考文献	152
4	功能材料	155
4.1	液晶	155
4.1.1	概述	155
4.1.2	溶致液晶性	155
4.1.3	热致液晶性	158
4.2	膜	158
4.2.1	反渗透膜	159
4.2.2	超滤膜	162
4.2.3	渗透汽化膜和蒸发渗透膜	164
4.3	催化剂	168
4.3.1	烯类单体的聚合引发剂	169
4.3.2	开环聚合催化剂	172
4.3.3	氢化催化剂	173
4.3.4	氧化偶合催化剂	177
4.3.5	酯化和醚化催化剂	179
4.3.6	烷化催化剂	180
4.4	吸附剂	181
4.4.1	直接用壳聚糖作吸附剂	181

4.4.2	复合吸附剂	182
4.4.3	交联壳聚糖吸附剂	183
4.4.4	亲和色谱分离介质	183
4.5	固定化酶和活细胞	186
4.5.1	固定化的方法	186
4.5.2	D-葡萄糖异构酶	187
4.5.3	葡萄糖淀粉酶	187
4.5.4	β -半乳糖苷酶	187
4.5.5	β -葡萄糖苷酶	189
4.5.6	D-葡萄糖氧化酶	189
4.5.7	AMP脱氨基酶	189
4.5.8	尿素酶	190
4.5.9	胰蛋白酶	190
4.5.10	转化酶	190
4.5.11	淀粉葡萄糖苷酶、 α -淀粉酶、淀粉糖化酶	191
4.5.12	碱性磷酸酶和胃蛋白酶	192
4.5.13	嗜热菌蛋白酶	192
4.5.14	青霉素酰化酶	193
4.5.15	L-天冬酰胺酶	194
4.5.16	纤维素酶	194
4.5.17	壳聚糖酶	195
4.5.18	单宁酸酶	196
4.5.19	德氏根霉脂肪酶	197
4.5.20	谷胱甘肽硫转移酶	197
4.5.21	金黄色葡萄球菌	197
4.6	智能材料	198
	参考文献	199
5	医药卫生方面的应用	205
5.1	生物活性	205
5.1.1	抗心肌缺血和心律失常	205
5.1.2	降血脂和防治动脉粥样硬化	207

5.1.3	凝血作用和抗凝血作用	215
5.1.4	免疫增强、免疫调节和佐剂效应	219
5.1.5	抗肿瘤作用	221
5.1.6	杀虫、抑菌作用	232
5.1.7	副作用及其缓解	235
5.2	医用纤维和膜	237
5.2.1	手术缝合线	237
5.2.2	医用纤维纸和膜	238
5.2.3	人工肾膜	239
5.3	组织工程材料	239
5.3.1	人工皮肤	240
5.3.2	骨骼修护	242
5.3.3	人工肝脏	244
5.3.4	受伤神经的修补	244
5.4	药物载体	245
5.4.1	运送药物的特殊作用	246
5.4.2	载体药物的制备方法	246
5.4.3	影响药物释放速率的因素	247
5.4.4	颗粒剂	248
5.4.5	片剂	248
5.4.6	缓释膜	249
5.4.7	缓释凝胶	250
5.4.8	微胶囊和缓释胶囊	252
5.4.9	纳米粒	255
5.4.10	载体药物	257
5.4.11	助溶作用	258
5.5	眼科材料	258
5.5.1	接触镜片	259
5.5.2	人工泪液	261
5.5.3	眼科药物载体	262
5.5.4	抗眼组织纤维化	262

5.6	口腔疾病防治	263
5.6.1	牙周病	263
5.6.2	口腔黏膜	263
5.6.3	龋齿	264
5.6.4	牙周组织再生	265
5.7	解酸和抗溃疡	265
5.8	中药浸提	268
	参考文献	270
6	食品工业中的应用	278
6.1	澄清和絮凝作用	278
6.1.1	澄清糖汁和净化糖蜜	278
6.1.2	酒类和果汁的澄清	280
6.1.3	果汁脱酸	282
6.1.4	饮料	283
6.1.5	防止醋沉淀	283
6.2	添加剂	284
6.2.1	组织形成剂	284
6.2.2	增稠剂	286
6.2.3	调味剂	287
6.2.4	豆制品凝固剂	288
6.3	制作功能食品	289
6.3.1	减肥食品	289
6.3.2	肠内微生物菌群调节剂	290
6.3.3	补充微量元素	291
6.4	可食薄膜	291
6.5	抑菌和保鲜作用	293
6.5.1	抑菌作用	293
6.5.2	保鲜作用	294
6.6	提取剂	303
6.6.1	蛋白质和多肽	303
6.6.2	提取酵母	303

6.6.3 富集色素	304
6.7 口香片	304
6.8 壳聚糖软糖	305
参考文献	305
7 轻纺工业中的应用	309
7.1 织物的整理剂	309
7.1.1 抗菌整理	309
7.1.2 防皱和防毡缩整理	311
7.1.3 舒适性整理	312
7.2 上浆剂	312
7.3 印染助剂	313
7.3.1 匀染剂	313
7.3.2 固色剂	314
7.3.3 黏合剂	314
7.4 纤维	315
7.4.1 甲壳素纤维	316
7.4.2 乙酰甲壳素纤维	317
7.4.3 壳聚糖纤维	317
7.5 造纸助剂	319
7.5.1 施胶剂	319
7.5.2 抗菌纸	321
7.5.3 绝缘纸	322
7.6 日用化学品	323
7.6.1 固发剂	324
7.6.2 头发调理剂	325
7.6.3 洗发香波	325
7.6.4 护肤剂	326
7.6.5 口腔卫生制剂	328
7.7 卷烟材料	331
参考文献	331
8 农业中的应用	334

8.1 生物农药	334
8.1.1 广谱杀菌剂	335
8.1.2 抗细菌剂	337
8.1.3 抗病毒剂	337
8.1.4 杀虫剂	337
8.2 种子处理剂	338
8.2.1 棉花	339
8.2.2 玉米	340
8.2.3 小麦	341
8.2.4 水稻	342
8.2.5 花生	342
8.2.6 大豆	342
8.2.7 油菜	343
8.2.8 蔬菜	344
8.3 草原恢复	346
8.4 农药载体	347
8.5 液体土壤改良剂	348
8.6 饲料添加剂	349
8.6.1 鸡饲料添加剂	349
8.6.2 鱼饵料添加剂	349
8.6.3 提高育肥猪的瘦肉率	350
参考文献	351

1 概 述

1.1 甲壳素的发现和命名

1811年,法国一位研究自然科学史的 H. Braconnot 教授,用温热的稀碱溶液反复处理蘑菇,最后得到一些纤维状的白色残渣,他以为从蘑菇中得到了纤维素,并把这种来自于蘑菇的纤维素称之为 Fungine,意即真菌纤维素。

1823年,又一位法国科学家 A. Odier 从甲壳类昆虫的翅鞘中分离出同样的物质,他认为此物质是一种新型的纤维素,便命名为 Chitin。1843年,法国的 A. Payen 发现 Chitin 与纤维素的性质不大相同。同年,法国人 J. L. Lassaigne 发现 Chitin 中含有氮元素,从而证明 Chitin 不是纤维素,而是一种新的具有纤维性质的化合物。1878年, G. Ledderhose 从 Chitin 的水解反应液中检出了氨基葡萄糖和乙酸;1894年, E. Gilson 进一步证明了 Chitin 中含有氨基葡萄糖,后来的研究表明, Chitin 是由 N-乙酰氨基葡萄糖缩聚而成的,或者说组成 Chitin 的单体是 N-乙酰氨基葡萄糖。从 1811 年发现 Chitin 到研究清楚其结构,前后几乎用了将近 100 年的时间。

Chitin 这个词是由希腊文衍变而来,意即“被膜、铠甲”。Chitin 译为中文,叫甲壳素。《英汉化学化工词汇》(第三版)中译为“几丁质”、“壳多糖”、“聚乙酰氨基葡糖”、“甲壳质”;《辞海》中称其为“甲壳质”、“甲壳素”、“壳糖”;中文期刊和报纸上除了以上几种名称外还有“几丁”、“蟹壳素”、“蟹壳多糖”、“甲壳胺”、“几丁聚糖”、“几丁糖”、“明角壳蛋白”、“明角质”、“壳蛋白”等,十分混乱。根据近年来我国学术界对生物化学物质的命名意见和天然高分子化合物命名的规律,我们主张将“Chitin”译为“甲壳

素”，并且多年来一直在倡导并希望能统一称之为“甲壳素”，本书中称为“甲壳素”。

甲壳素是由 *N*-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键形式连接而成的多糖，也就是 *N*-乙酰-D-葡萄糖胺的聚糖，其结构式如图 1-1 所示。

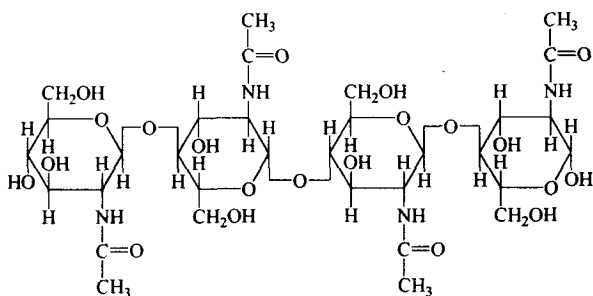


图 1-1 甲壳素的结构式

从以上结构式可以看出，如果将糖残基上的乙酰氨基 ($\text{CH}_3\text{CONH}-$) 换成羟基 ($\text{HO}-$)，则是纤维素 (图 1-2)。

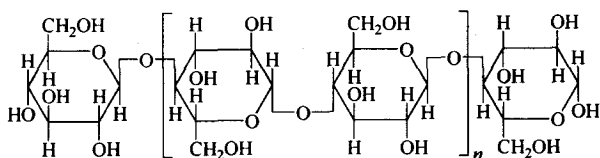


图 1-2 纤维素的结构式

因此，甲壳素与纤维素有着许多类似之处。

1859 年，法国人 C. Rouget 将甲壳素浸泡在浓 KOH 溶液中煮沸一段时间，取出洗净后发现其可溶于有机酸中；1894 年，F. Hoppe-Seiler 确认这种产物是脱掉了部分乙酰基的甲壳素，并把它命名为 Chitosan。甲壳素糖残基上的乙酰基除了可用强碱水解脱去外，后来发现特定的酶解也可脱去一部分或 90% 以上的乙酰基。Chitosan 译成中文为壳聚糖，其结构式如图 1-3 所示。

与甲壳素一样，壳聚糖的名字也是混乱不堪，如“壳多糖”、“脱乙酰甲壳素”、“脱乙酰甲壳质”、“可溶性甲壳素”、“可溶性甲壳

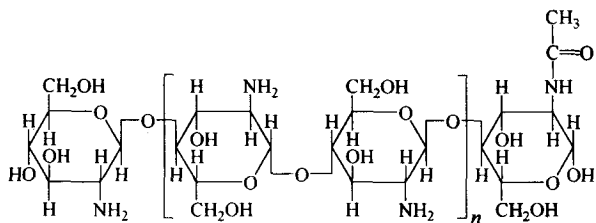


图 1-3 壳聚糖的结构式

质”、“壳糖胺”、“甲壳胺”、“甲壳糖”、“氨基多糖”、“甲壳多聚糖”、“几丁糖”、“几丁聚糖”等，我们希望能将其统一为“壳聚糖”。

壳聚糖是甲壳素的 *N*-脱乙酰基的产物，一般而言，*N*-乙酰基脱去 55% 以上的就可称之为壳聚糖，这种脱乙酰度的壳聚糖能溶于 1% 乙酸或 1% 盐酸，因此，凡是能溶于 1% 乙酸或 1% 盐酸的甲壳素都可称之为壳聚糖。作为有实用价值的工业品壳聚糖，*N*-脱乙酰度必须在 70% 以上。

我们把 *N*-脱乙酰度在 55%~70% 范围内的壳聚糖定义为低脱乙酰度壳聚糖，70%~85% 的定义为中脱乙酰度壳聚糖，85%~95% 的定义为高脱乙酰度壳聚糖，95%~100% 的定义为超高脱乙酰度壳聚糖。*N*-脱乙酰度为 100% 的壳聚糖是极难制备的。

有一点必须指出，天然存在的甲壳素或人工制备的甲壳素，其每个糖残基上可能都有 *N*-乙酰基，即有 100% 的 *N*-乙酰基，也或许不一定都有 *N*-乙酰基，凡是 *N*-乙酰度在 50% 以下的，都可被称之为甲壳素，因为它肯定不溶于上述浓度的稀酸。由此可见，甲壳素与壳聚糖的差别，仅仅是 *N*-脱乙酰度不同而已。可以这样说，甲壳素结构中，也有氨基葡萄糖的糖残基，壳聚糖结构中，也有 *N*-乙酰氨基葡萄糖的糖残基。

过去被称作碳水化合物的一大类物质，早已被正式命名为糖类，“碳水化合物”一词已被淘汰。糖类分为单糖、寡糖（也叫低聚糖）和多糖三类以及它们的衍生物。

多糖是由单糖脱水缩合而成的，其基本结构叫糖基（或残糖基），多糖的糖基数，就是该多糖的聚合度，也叫链节数。必须指出，基本