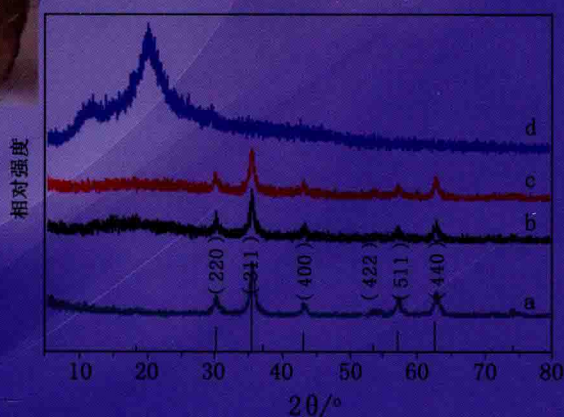


CIXING KEJUTANG NAMI CAILIAO DE
ZHIBEI YU YINGYONG

磁性壳聚糖纳米材料的 制备与应用

• 匡少平 吴占超 著



化学工业出版社

CIXING KEJUTANG NAMI CAILIAO DE
ZHIBEI YU YINGYONG

磁性壳聚糖纳米材料的 制备与应用

• 匡少平 吴占超 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

《磁性壳聚糖纳米材料的制备与应用》系统阐述、论证了著者近年来设计并合成的磁性壳聚糖纳米吸附剂和金属离子印迹磁性壳聚糖纳米吸附剂在重金属废水处理中的应用,详细论述了重金属离子的初始浓度、pH 值、吸附时间、温度等因素对其吸附性能的影响规律,探讨金属离子印迹磁性壳聚糖纳米球处理含重金属废水的整合机理、吸附机理、再生机理等。对以壳聚糖及其衍生物为基础的重金属废水处理工艺的可持续发展将起到重要推动作用。

本书既具有一定的理论深度,又有实用技术,适合于从事废水处理,特别是从事磁性壳聚糖纳米材料的制备、改性及在重金属废水处理领域应用等人员阅读参考,也可作为大、中专院校化学、材料、环境等专业学生专题阅读和硕士研究生参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

磁性壳聚糖纳米材料的制备与应用/匡少平,吴占超著.

北京:化学工业出版社,2017.1

ISBN 978-7-122-28612-3

I. ①磁… II. ①匡…②吴… III. ①甲壳质-应用-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 282085 号

责任编辑:闫敏 杨菁

文字编辑:焦欣渝

责任校对:宋玮

装帧设计:韩飞

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)

印装:北京京华虎彩印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张11 字数150千字 2017年3月北京第1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:49.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

随着近代工业的发展,产生了各种各样的污染物。水体的污染也越来越严重。这给人类的健康造成了很大的威胁。化工、电子、电镀、制革、采矿和冶炼等行业的发展造成的重金属污染尤为严重。重金属污染物主要包括汞、铬、铅、锌、铜、镍等。重金属进入环境后,不能被生物降解,并会在生物体内积累,破坏正常代谢活动,从而产生一系列的毒理反应,如肾衰竭、龋齿、肝功损坏、佝偻病、神经紊乱、肿瘤等,对人体造成不可逆转的健康危害。近年来出现的“血铅事件”“毒大米”“痛痛病”以及“癌症村”,包括前几年多地出现的镉污染事件,这些都是重金属污染的结果。因此,对水体的重金属污染治理迫在眉睫。

目前,世界各国采用的重金属废水处理方法很多,主要有沉淀法、电化学法、膜分离法、吸附法等。但是,由于成本高、耗能大、易产生二次污染以及对重金属离子有选择性等缺点,大部分都不能用于实际的废水处理。壳聚糖及其衍生物吸附法由于具有吸附效果好、无二次污染、易解吸等优点,逐渐成为重金属废水处理的研究热点。

壳聚糖(chitosan)是甲壳素(chitin)脱去乙酰基后的产物,是天然多糖类化合物中唯一的碱性多糖。壳聚糖表面含有大量的 $-OH$ 、 $-NH_2$,使得它能和很多重金属离子发生螯合作用,形成具有网状结构的螯合物,且还具有无毒、可降解等优点,是一种非常理想的重金属吸附剂。甲壳素是一种重要的天然可再生资源,广泛存在于虾、蟹、蚕蛹的外壳以及真菌、藻类的细胞壁中,此外还来源于生产有机酸类、抗生素和酶的副产物,每年生物合成量超过100亿吨,年再生量仅次于纤维素。因此,以壳聚糖及其衍生物为原料来开发重金属废水吸附材料,具有原料丰富、再生迅速、环境和生物相容性好等优点,这对缓解日益加重的化石资源危机有重要现实意义。

除结构因素外,吸附剂的粒径越小,比表面积越大,性能越好,因此,将吸附剂制成纳米材料是提高其吸附性能的重要途径之一。但吸附剂粒径

越小越难沉降分离,进而导致运行成本增高,造成资源浪费。磁分离技术是一种高效、快速、经济的分离磁性材料的方法,将磁分离技术引入到重金属吸附材料的制备过程中,采用壳聚糖包裹纳米磁性粒子来制备磁性壳聚糖纳米颗粒,可实现磁性壳聚糖纳米吸附剂从水体中快速分离。同时,对壳聚糖表面的活性基团进行适当修饰,可大大增强磁性壳聚糖吸附剂对重金属离子的吸附效果。

本书全面系统地分析了重金属废水的现状及其处理方法、壳聚糖的改性及其在重金属废水处理领域中的应用,重点阐述、论证了著者课题组近年来设计并合成的8种类型的磁性壳聚糖纳米吸附剂(α -酮戊二酸改性磁性壳聚糖微球、乙二胺改性磁性壳聚糖微球、硫脲基与羧基双官能团修饰磁性壳聚糖纳米微球、EDTA修饰磁性壳聚糖纳米微球、三乙烯四胺修饰的磁性壳聚糖、三聚氰胺修饰磁性壳聚糖、L-精氨酸修饰磁性壳聚糖、磁性羧甲基壳聚糖)和3种金属离子印迹磁性壳聚糖纳米吸附剂(Pb^{2+} 印迹 α -酮戊二酸改性磁性壳聚糖微球、 Pb^{2+} 印迹硫脲基与羧基双官能团修饰磁性壳聚糖纳米微球、 Pb^{2+} 印迹EDTA修饰磁性壳聚糖纳米微球)在重金属废水处理中的应用,详细论述了重金属离子的初始浓度、pH值、吸附时间、温度等因素对其吸附性能的影响规律,探讨了金属离子印迹磁性壳聚糖纳米微球处理含重金属废水的螯合机理、吸附机理、再生机理等。全书既具有一定的理论深度,又有实用技术,将进一步推动以壳聚糖及其衍生物为基础的重金属废水处理工艺的可持续发展。

本书主要由匡少平、吴占超撰写,刘杰、王召占、张全丽、李超也参与了写作工作。具体分工如下:第1章由匡少平、吴占超、刘杰、王召占、张全丽、李超撰写;第2章由吴占超、张全丽、王召占、刘杰、匡少平撰写;第3章由吴占超、李超、王召占、匡少平、刘杰撰写;第4~5章由匡少平、王召占、吴占超、刘杰撰写;第6~7章由匡少平、王召占、刘杰、吴占超撰写。全书由匡少平、吴占超、王召占统稿。

本书的撰写受到国家自然科学基金“金属离子印迹磁性壳聚糖纳米球的制备及其废水处理机理研究”(21007029)、国家自然科学基金“石油开采区土壤多环芳烃-重金属复合污染联合作用及迁移转化机制研究”(41541025)、青岛市科技计划重点项目“分子印迹磁性壳聚糖纳米材料的制备及其对重金属废水处理研究”(11-2-4-(16)-jch)、青岛市联合基金“基

于碱土磷酸盐的 LED 用单一基质白光发光材料的研制与应用”(13-1-4-114-jch) 等项目的资助, 同时得到了青岛科技大学环境与安全工程学院、化学与分子工程学院、科技处、研究生处等大力支持。在本书的编写过程中, 耿延玲、于文娟等老师给予了大力帮助、支持和指导, 谨致谢忱。

由于水平有限, 书中不足之处在所难免, 敬请读者批评指正。

著者

第 1 章 概述

1

- 1.1 重金属污染废水的现状及其处理方法 1
- 1.2 壳聚糖简介 6
- 1.3 壳聚糖的改性 12
- 1.4 磁性壳聚糖的制备 21
- 1.5 壳聚糖及其衍生物对重金属离子吸附方面的研究 24
- 1.6 壳聚糖及其衍生物对金属离子吸附作用机理研究 26

第 2 章 羧基、氨基修饰的磁性壳聚糖纳米吸附材料

29

- 2.1 磁性交联壳聚糖微球的制备及表征 30
- 2.2 磁性交联壳聚糖的吸附性能研究 40
- 2.3 羧基、氨基修饰的印迹磁性交联壳聚糖的制备及吸附研究 47
- 本章小结 50

第 3 章 硫脲基、羧基与 EDTA 改性的磁性壳聚糖纳米吸附材料

53

- 3.1 硫脲基与羧基双官能团改性壳聚糖的制备、表征及吸附研究 54
- 3.2 EDTA 修饰磁性壳聚糖纳米微球的制备及其对 Pb^{2+} 吸附性能研究 62
- 3.3 硫脲基、羧基与 EDTA 改性的印迹磁性交联壳聚糖的制备及吸附研究 69

本章小结	73
第 4 章 三乙烯四胺修饰的磁性壳聚糖	75
4.1 三乙烯四胺修饰的磁性壳聚糖的制备及表征	76
4.2 三乙烯四胺修饰的磁性壳聚糖的吸附性能研究 ...	85
本章小结	99
第 5 章 三聚氰胺修饰磁性壳聚糖	101
5.1 三聚氰胺修饰磁性壳聚糖的制备及其表征	102
5.2 三聚氰胺修饰磁性壳聚糖的吸附性能研究	107
本章小结	119
第 6 章 L-精氨酸修饰磁性壳聚糖	121
6.1 L-精氨酸修饰磁性壳聚糖的制备及其表征	121
6.2 L-精氨酸修饰磁性壳聚糖的吸附性能研究	127
本章小结	138
第 7 章 磁性羧甲基壳聚糖	140
7.1 磁性羧甲基壳聚糖的制备及其表征	140
7.2 磁性羧甲基壳聚糖的吸附性能研究	146
本章小结	157
参考文献	159

第1章

概 述

1.1 重金属污染废水的现状及其处理方法

水对生命体起着至关重要的作用，它是生命的源泉，是人类赖以生存和发展的最重要的资源之一。随着近代工业的发展，产生了各种各样的污染物，水体的污染也越来越严重，这给人类的健康造成了很大的威胁。尤其是化工、电子、电镀、制革、采矿和冶炼等行业的发展造成的重金属污染，它对人类的危害逐渐呈现出来。重金属具有很高的毒性、非生物降解性、生物富集性以及不能参与人体代谢等特性，如果长期饮用含有重金属离子的水（即使极微量），也会导致重金属在人体中的富集，从而产生一系列的毒理反应，如肾衰竭、龋齿、肝功损坏、佝偻病、神经紊乱、肿瘤等，对人体造成不可逆转的健康危害^[1]。近年来出现的“血铅事件”“毒大米”“痛痛病”以及一些“癌症村”的出现，包括前几年南方广东北江韶关段、湘江湖南株洲段以及湖南省浏阳市出现的镉污染事件，这些都是重金属污染的实例。

1.1.1 重金属污染废水的现状

工业生产向环境中排放的重金属导致的重金属污染问题越来越严重，株洲冶炼厂污染区表层土壤已经受到重金属的严重污染。土壤中

Pb、Zn、Cu、Cd、As 和 Hg 六种重金属的含量分别高达 1923.2mg/kg、1507.8mg/kg、739.9mg/kg、72.7mg/kg、75.5mg/kg 和 2.14mg/kg^[2]。目前全国 500 多条主要河流中, 80% 以上受到不同程度的污染。对 44 个湖泊水质的检测结果显示, 44.2% 符合Ⅲ类水的标准, 32.5% 符合Ⅳ类和Ⅴ类水的标准, 23.3% 劣于Ⅴ类水质标准^[3]。江河湖库底质的污染率高达 80.1%^[4]。太湖各湖区采样点沉积物的重金属 Zn、Cu、Mn、Cr、Pb 及营养盐 Fe-P、TP 含量均高于地壳中的背景值, Cr 和 Pb 富集程度高于其他金属。几乎所有采样点的沉积剖面的 Pb 含量自底部向表层迅速增加, 表明 1950 年以来太湖流域含 Pb 等污染物的工业废水大量排放^[5]; 大冶湖流域内水体中砷、镉、汞在个别河段(湖体)处有超标。罗桥东港(砷浓度 1.26mg/L, 镉浓度 1.19mg/L)、罗桥西港(砷浓度 0.48mg/L)、三里七湖(砷浓度 0.41mg/L)等处污染最为严重, 且砷、镉等重金属含量近年来有升高趋势。底泥中, 铜、砷、镉存在超标现象, 最严重的为罗桥东港入湖口(铜超标 63.8%, 砷超标 1301%, 镉超标 930%)、罗桥东港左支流(铜超标 183%, 砷超标 1077%, 镉超标 585%)和罗桥东港右支流(砷超标 49%, 镉超标 925%)^[6]。目前国家对水体重金属污染非常重视, 已经逐步采取了措施来治理重金属污染问题。首先减少了工业废水的排放; 其次加大了对工业废水排放标准的管控, 目前已经收到了良好的效果。虽然如此, 但是水体的重金属污染问题仍然不容小觑。

1.1.2 重金属污染废水的处理方法

目前已报道的重金属污染废水的处理方法归纳起来有三大类: 物理法、化学法和生物法。

1.1.2.1 物理法

物理法是使废水中的重金属离子在不改变其化学形态的条件下进行吸附、浓缩、分离而除去^[7], 主要包括离子交换法、溶剂萃取法、

吸附法、蒸发法、液膜法、电渗析法和反渗透法等方法^[8~13]。

(1) 蒸发法 蒸发法的原理是通过使水蒸发而浓缩电镀废水，工艺成熟简单，可实现水的回用和有用重金属的回收，但耗能大，杂质含量高，会严重干扰重金属资源回收。

(2) 换水法 换水法是将被重金属污染的水体移去，换上新鲜水，水量一般要求较小，应用局限性明显。

(3) 稀释法 稀释法就是把被重金属污染的水混入未污染的水体中，从而降低重金属污染物浓度。此法适于轻度污染水体的治理。当重金属污染物在这些水体中的浓度达到一定程度时，生活在其中的生物就会受到重金属的影响，发生病变和死亡等现象。所以这种处理方法渐渐被否定。

(4) 吸附法 吸附法是一种常用来处理重金属废水的方法，一些天然物质或工农业废弃物具有吸附重金属的性能，可减少重金属废水的处理费用。但由于存在后处理问题，限制了它们的工业化应用。

(5) 离子交换法 离子交换法是利用重金属离子交换剂与污染水体中的重金属物质发生交换作用，从水体中把重金属交换出来，达到治理目的。这类方法处理费用较低，操作人员不直接接触重金属污染物，但适用范围有限，容易造成二次污染。

1.1.2.2 化学法

化学法是指通过发生化学变化而使那些溶解在废水中的重金属离子变换形式，从而经上浮或沉淀的方式从废水中去除。主要方法有化学沉淀法、上浮分离法、隔膜电解法、氧化还原法、铁粉法等^[13~20]。

(1) 化学沉淀法 化学沉淀法的原理是通过化学反应使废水中呈溶解状态的重金属转变为不溶于水的重金属化合物，通过过滤和分离使沉淀物从水溶液中去除，包括中和沉淀法、中和凝聚沉淀法、硫化物沉淀法、钡盐沉淀法、铁氧体共沉淀法等^[21,22]。产生的沉淀物必须很好地处理与处置，否则会造成二次污染。

(2) 电解法 电解法是利用金属离子在电解时能够从相对高浓度

的溶液中分离出来的性质，主要用于电镀废水的处理。缺点是耗能大，废水处理量小，不适于处理较低浓度的含重金属离子的废水。

(3) 离子还原法 离子还原法是利用化学还原剂将水体中的重金属还原，将其形成难以污染的化合物，从而降低重金属在水体中的迁移性和生物可利用性，减轻危害。

1.1.2.3 生物法

生物法是借助一些植物、动物或微生物的吸收、絮凝、富集、积累等作用去除废水中重金属的方法^[23]，包括生物吸附法、生物化学法、生物絮凝法、植物修复等方法^[13,24~27]。

(1) 植物 重金属污染水体的植物修复是指通过植物系统及其根系移去、挥发或稳定水体环境中的重金属污染物，或降低污染物中的重金属毒性，以达到清除污染、修复或治理水体目的的一种技术。按其机理可分为植物挥发、植物吸收和植物吸附。

目前已发现 400 多种重金属超量积累植物^[28] (hyper accumulator)。这些超量积累植物具有较高的重金属临界浓度，在重金属污染环境中能够良好生长。但是，由于生长缓慢，生物量小，又极大地限制了其在环境治理中的应用价值。对于用作修复的植物，其生物量的增加、生长周期的缩短、积累的机理等方面还有待进一步研究。

(2) 动物 水体底栖动物中的贝类、甲壳类、环节动物以及一些经过优选的鱼类等对重金属具有一定富集作用。如三角帆蚌、河蚌对重金属 (Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cu^{2+}) 具有明显自然净化能力^[29]。此法的应用局限性在于需要驯化出特定的水生动物，处理周期较长，费用高，且后续处理费用较大，推广较困难。目前水生动物主要用作环境重金属污染的指示生物，用于污染治理的不多。

(3) 微生物 目前，重金属废水处理中应用较为广泛的微生物治理方法主要有微生物絮凝法和生物吸附法。

微生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的代谢物进行絮凝沉淀的一种除污方法。至今发现的对重金属有絮凝作用的微生物有 12 种。研究表明^[30]，在 H_2 或乳酸盐等电子供体存在的条件下，硫酸盐还

原菌可通过酶促作用直接还原/沉淀 $U(VI)$ 。当 $U(VI)$ 浓度为 15mg/L 、微球投加量为 6.0g/L 及 $\text{pH}6.0$ 的条件下, $U(VI)$ 去除率高达 94.67% 。近年来,多菌株共同培养的生物絮凝剂,因其可促进微生物絮凝剂的产生且絮凝效果好,成为研究热点。用微生物絮凝法处理废水安全、方便、无毒,不产生二次污染,絮凝效果好,絮凝物易于分离,且微生物生长快,易于实现工业化。此外,微生物可以通过遗传工程、驯化或构造出具有特殊功能的菌株。因此,微生物絮凝法具有广阔的发展前景。

近年来,国内外广泛利用微生物制成生物吸附剂来处理重金属污染的水体。生物吸附剂是利用一些微生物对重金属的吸附作用,并以这些微生物为主要原料,通过明胶、纤维素、金属氢氧化物沉淀等材料固定化颗粒制得。与直接用游离微生物处理相比,用固定化细胞作为生物吸附剂可以提高生物量的浓度,提高废水处理的深度和效率,大大减少吸附解吸循环中的损耗,固液相分离容易,吸附剂机械强度和化学稳定性增强,使用周期明显延长,降低成本。若将多种对不同金属具有不同亲缘性的微生物固定化后,分别填装组成复合式的生物反应器,则可用于处理含多种污染成分的废水^[31]。

目前用于处理含重金属废水的方法很多,由于成本高、耗能大、易产生二次污染以及对重金属离子有选择性等缺点,因此大部分都不能用于实际的废水处理。综合来看,吸附法有其独到之处,由于其自身特殊的化学结构能和重金属离子发生螯合作用,从而可以吸附痕量的重金属离子。目前研究较多的高效的重金属吸附剂主要有活性炭、壳聚糖以及合成树脂^[32~34]。廉价吸附剂主要有:工业副产物,如沸石、高岭土、黏土、泥煤、粉煤灰等^[35~37];生物吸附剂,如甲壳素、淀粉和环糊精等^[38];此外还有活性污泥和氧化物等^[39,40]。

在众多的吸附剂中,壳聚糖及其衍生物作为来源广泛、质优价廉、后处理方便的吸附剂,在重金属处理方面发展迅速。壳聚糖因无毒、无味、可生物降解,而且壳聚糖分子中存在的大量羟基和氨基可与大多数重金属离子配位,从而可以吸附回收重金属离子,因此,在废水处理方面的应用越来越广泛^[41]。

1.2 壳聚糖简介

1.2.1 壳聚糖的结构

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基后得到的产物，又叫壳多糖、壳蛋白、几丁质，广泛存在于甲壳类动物如虾、蟹及昆虫等的外壳以及低等植物如菌、藻类的细胞壁中，年产量达 100 多亿吨^[42]，是自然界生物合成量仅次于纤维素的第二大天然高分子化合物，同时也是少有的天然线性阳离子聚合物^[43]。其化学名为：聚（1,4）-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖。其结构式见图 1-1。

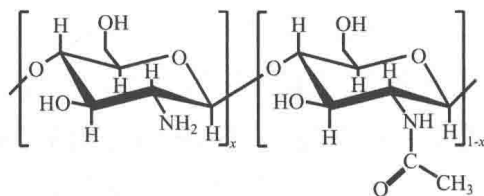


图 1-1 壳聚糖的结构

x 为脱乙酰度，通常在 50%~100% 之间。脱乙酰度在 55%~70% 之间的称为低脱乙酰度壳聚糖；70%~85% 的称为中脱乙酰度壳聚糖；85%~95% 的称为高脱乙酰度壳聚糖；95%~100% 的称为超高脱乙酰度壳聚糖。脱乙酰度为 100% 的壳聚糖极难制得。由于壳聚糖分子中存在游离的氨基，因此，能溶于稀酸溶液中，所以也称为可溶性甲壳素，是自然界中唯一的碱性多糖^[44]。

1.2.2 壳聚糖的制备

从 1859 年发现壳聚糖到现在，文献已经报道了很多制备壳聚糖的方法，概括起来可分为化学法和酶解法。

1.2.2.1 化学法

化学法也是传统的壳聚糖制备的方法，首先通过盐酸浸泡虾蟹壳

除掉碳酸盐,然后用氢氧化钠溶液碱煮脱去蛋白质和脂类物质,之后用水洗至中性可得到甲壳素,最后用浓碱脱去乙酰基,即可得到壳聚糖。工艺流程如图 1-2。

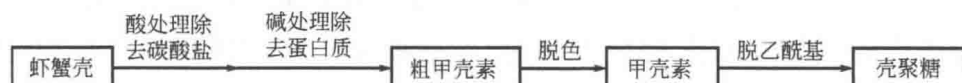


图 1-2 壳聚糖的工艺流程

脱乙酰基的化学方法主要有^[45]：碱熔法、浓碱液法、溶剂碱液法、碱液微波法以及碱液催化法。其中，碱熔法会对主链造成严重降解，现已淘汰；浓碱液法难以产业化；碱液微波法在节能降耗、降低生产成本方面有实际意义。

1.2.2.2 酶解法

酶解法与化学法的区别是脱乙酰基的方法不同，酶解法是利用甲壳素脱乙酰化酶脱去甲壳素结构单元中的乙酰基，从而制得壳聚糖。甲壳素脱乙酰化酶与甲壳素底物结合后，从底物结合位置的非还原端开始，依次脱掉乙酰基，最后酶与底物解离，并与新底物结合进入下一个脱乙酰基过程^[46]。酶解法制备壳聚糖在解决环境污染、降低能耗方面具有积极意义。

1.2.3 壳聚糖的理化性质

壳聚糖是一种白色、无定型、半透明、略有珍珠光泽的固体，相对分子质量因制备方法和原料的不同也从数十万至数百万不等。壳聚糖不溶于水、碱溶液、稀的硫酸和磷酸以及大多数有机溶剂，可溶于稀盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机酸。壳聚糖在酸液中会缓慢水解，导致黏度降低，所以壳聚糖溶液一般现用现配。

壳聚糖分子上存在大量的氨基和羟基，因此，壳聚糖有很高的反应活性，可以发生碱化、酸化、羧甲基化、酰化、醚化、Schiff 碱化、酯化、N-烷基化、水解、季铵化、接枝交联化等反应。通过某

种改性可以显著改善壳聚糖的一些性质,例如吴友吉等^[47]用氯乙酸对壳聚糖进行了改性,制备出了取代度为 1.93 的羧甲基化壳聚糖,从而使壳聚糖能在常温下溶于水,大大提高了壳聚糖的溶解性。Kuang 等^[10]用三乙烯四胺对壳聚糖进行了修饰,得到了氮元素含量高的修饰壳聚糖,很大程度上增加了壳聚糖对 Pb^{2+} 的吸附量。周利民等^[48]首先将壳聚糖羧甲基化,然后通过碳二亚胺催化将四氧化三铁连接到了壳聚糖分子上,使壳聚糖拥有了磁性。这使壳聚糖在废水处理方面的应用得到了进一步的提高。壳聚糖与醛、酮发生的 Schiff 碱反应既可用于保护氨基,也可经硼氢化钠还原,得到的壳聚糖衍生物由于具有一些特殊的性质,因此,在许多方面都有广泛的应用。

1.2.4 壳聚糖的应用

壳聚糖无毒、无味,具有生物可降解性、生物相容性、聚电解质性和可再生性,其来源广泛、价格低廉,并且属可再生资源。因此,广泛应用于许多领域。

1.2.4.1 在医药和保健行业的应用

壳聚糖是一种天然、无毒、可生物降解的高分子聚合物,且具有良好的生物相容性。其在药物缓释、控制胆固醇、抑制细菌活性、预防和控制高血压、吸附和排泄重金属、保湿以及免疫方面有重要的应用。

文献报道壳聚糖有明显的降血糖、降血脂和增强免疫功能^[49]。夏雪飞^[50]、王浩^[51]、张程亮等^[52]研究发现壳聚糖还能抑制肿瘤细胞活性或抑制肿瘤细胞的转移以及增强肺吞噬细胞的活性,并进一步阐述了抗肿瘤的机制。蒋烜等^[53]研究表明,壳聚糖分子量越低、脱乙酰度越高,对亚油酸酯类自由基和超氧阴离子自由基抑制作用越明显,这从分子水平上说明了壳聚糖在医用保健品中是如何起作用的。滕翠华^[54]、Anvikul 等^[55]研究表明,壳聚糖分子所带的正电荷能够与细胞表面含负电荷的神经氨酸残基的受体发生相互作用,从而起到止血的作用;壳聚糖分子上的氨基还能够增加纤维蛋白原的吸附量,

加速血小板凝固和血栓形成,同样可以起到止血的效果。陈威等^[56]研究发现壳聚糖可以渗入细胞内,与其中的阴离子大分子物质结合或与微生物细胞壁结合,从而达到抑制细菌生长的作用。Mathew等^[57]研究表明,壳聚糖可以用作医疗支架,骨肉瘤细胞可以很好地上面附着和增殖。Marinac等^[58]研究表明,对壳聚糖进行加工之后,其可以对药物起缓释作用。

1.2.4.2 在食品行业的应用

壳聚糖无味、无毒、可生物降解,而且成膜性好,还具有抑菌作用,在食品行业有广泛的应用。壳聚糖作为许多液体产品的处理剂实际上是发挥了它的絮凝作用,可用于苹果汁、猕猴桃汁的澄清处理,甘蔗汁的净化,葡萄酒、啤酒的除浊等^[59]。壳聚糖分子中的氨基对细菌有一定的抑制作用,研究表明^[60,61]:壳聚糖对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、小肠结肠炎耶尔森氏菌、鼠伤寒沙门氏菌、革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均有抑制作用。由于壳聚糖有很好的成膜性和抑菌作用,因此,对蔬菜有很好的保鲜、防腐作用。长期以来人们对黄瓜、草莓、番茄、青椒、苹果、猕猴桃、柑橘、桃、梨、芒果和鸡蛋等^[62~66]进行了壳聚糖法保鲜、防腐研究,而且大量技术都得到了实际应用。壳聚糖还有保健的功能,如减肥、降胆固醇、降甘油三酯、强化肝功能、补充微量元素、排出体内毒素等,在保健食品中有广泛的应用^[67]。壳聚糖作为组织形成剂、增稠剂、调味剂、豆制品凝固剂、可食薄膜和提取剂等方面也有广泛的应用。

1.2.4.3 在化妆品行业的应用

壳聚糖无毒、无味,具有生物相容性、生物可降解性和聚电解质性,而且其还具有很好的成膜性、透气性、保湿性以及对人体无毒副作用等特点,因此,在化妆品行业中有广泛的应用。低分子量的壳聚糖有更好的保湿增湿效果,在化妆品中添加一定量的壳聚糖,不仅能够起到保湿的作用,而且还有利于皮肤对有毒物质的排泄。加之,壳聚糖还具有抗菌性能,因此其为很好的化妆品用添加剂。孙爱兰