

资源化技术丛书

壳聚糖

蒋挺大
编著

ZIYUANHUA JISHU CONGSHU

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



资源化技术丛书

壳聚糖

蒋挺大 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

壳聚糖/蒋挺大编著. 北京: 化学工业出版社, 2001. 3
(资源化技术丛书)
ISBN 7-5025-3143-2

I. 壳… II. 蒋… III. 甲壳质-研究 IV. S986

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 86165 号

资源化技术丛书

壳 聚 糖

蒋挺大 编著

责任编辑: 侯玉周

责任校对: 马燕珠

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7½ 字数 205 千字

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3143-2/X · 70

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

在社会的生产、流通、消费等一系列过程中产生的对本过程失去原有使用价值而以各种形态进入环境的物质，目前称之为废弃物，如废气、废水和废液、废渣及垃圾等，这些废弃物既具有物质功能的有用性，又具有在一定技术经济条件下的无用性，在一定程度上造成了对环境的污染和生态的恶化。

早在 12 世纪，我国南宋时期的著名学者朱熹就已指出“天无弃物”，但人类开发利用物质资源的广度、深度和有效程度始终受到科学技术进步和经济条件的制约。我国对废弃物的政策是减量化、资源化和无害化。减量化即是在生产和生活过程中减少废弃物的产生，最大限度地实行清洁工艺生产；无害化即是对有毒有害的废弃物进行无害化处理；资源化即是分离、回收废弃物中的有用物质进行新的加工，开发新的产品，即综合利用。

废弃物的资源化，是当代经济与社会发展的重大课题，也是对当代科学技术提出的一个新课题。探索废弃物资源化的新方法、新途径和新技术，将会有力地推动技术创新和技术进步，推动生产力的发展。

这一套《资源化技术丛书》，就是为了推动我国的资源化技术、促进新型环保产业发展而编写的，既有理论阐述，更有国内外的新经验和新技术，对废弃物的资源化和新产品的开发，将会有所启发和借鉴。第一批推出的有 4 本：《壳聚糖》、《胶原蛋白》、《木质素》和《粉煤灰利用技术》，以后将进一步组织有关专家撰写各种选题，以飨读者。

编 者

2001. 1

本书前言

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大,堆放二三天,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、高级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,这是惟一的碱性天然多糖。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3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和科研、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》的姐妹篇。

本书共分5章,第1章是基础篇,第2、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、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，恐难免避免差错，敬请读者赐教。

编 者

2001. 1

目 录

1 概述	1
1.1 甲壳素和壳聚糖	1
1.1.1 国内外甲壳素和壳聚糖的研究与生产发展史	1
1.1.2 甲壳素和壳聚糖的命名	7
1.1.3 甲壳素和壳聚糖的存在	9
1.2 壳聚糖的物理性质	12
1.2.1 一般物理性质	12
1.2.2 结构特征	13
1.2.3 红外光谱	18
1.2.4 溶液性质	21
1.3 壳聚糖的化学性质	33
1.3.1 <i>O</i> -酰化和 <i>N</i> -酰化	33
1.3.2 含氧无机酸酯化	35
1.3.3 醚化	38
1.3.4 <i>N</i> -烷基化	43
1.3.5 氧化	49
1.3.6 螯合	51
1.3.7 对酸的吸附	57
1.3.8 接枝共聚	59
1.3.9 交联	63
参考文献	64
2 壳聚糖的生产技术	68
2.1 脱乙酰化原理	68
2.2 资源化法	74
2.2.1 综合生产法	74
2.2.2 蝇蛆壳	79
2.2.3 蚕蛹壳	80

2.2.4	柠檬酸发酵渣	80
2.2.5	蝉蜕	81
2.2.6	宽跗陇马陆	82
2.3	微生物法	82
2.3.1	黑曲霉	83
2.3.2	丝状真菌	84
2.3.3	米根霉	86
2.4	微波法	87
2.5	壳聚糖的质量控制	91
2.5.1	脱乙酰度的测定	91
2.5.2	粘度的测定	103
2.5.3	灰分的测定	108
2.5.4	砷的测定	109
2.5.5	汞的测定	110
2.5.6	铅的测定	112
2.5.7	含氮量的测定	113
2.5.8	水分的测定	115
2.5.9	微生物的检测	115
2.5.10	壳聚糖的技术指标	116
参考文献		117
3	特种壳聚糖的制备	119
3.1	高粘度壳聚糖	119
3.2	高脱乙酰度壳聚糖	122
3.3	水溶性壳聚糖	124
3.4	羧甲基壳聚糖	127
3.5	低聚糖	131
3.5.1	酸水解法	131
3.5.2	氧化法	138
3.5.3	酶解法	144
3.6	单糖及其衍生物	147
3.6.1	氨基葡萄糖盐酸盐	147
3.6.2	氯脲霉素	149
3.6.3	N-乙酰氨基葡萄糖	151

3.6.4	肝、肾功能检测试剂	152
3.7	微晶壳聚糖	152
3.8	珠状凝胶树脂的制备	154
3.9	壳聚糖的微粉碎	157
	参考文献	157
4	功能材料	160
4.1	液晶	160
4.1.1	概述	160
4.1.2	甲壳素和壳聚糖的溶致液晶性	161
4.1.3	甲壳素和壳聚糖的热致液晶性	164
4.2	纤维	164
4.3	膜	170
4.3.1	反渗透膜	171
4.3.2	超滤膜	174
4.3.3	渗透汽化膜和蒸发渗透膜	176
4.4	催化剂	179
4.4.1	烯类单体的聚合引发剂	180
4.4.2	开环聚合催化剂	185
4.4.3	氢化催化剂	186
4.4.4	氧化偶合催化剂	189
4.4.5	酯化和醚化催化剂	191
4.5	吸附剂	192
4.5.1	直接用壳聚糖作吸附剂	192
4.5.2	复合吸附剂	193
4.5.3	交联壳聚糖吸附剂	195
4.5.4	亲和层析介质	195
4.6	固定化酶和活细胞	197
4.6.1	固定化的方法	197
4.6.2	D-葡萄糖异构酶	198
4.6.3	葡萄糖淀粉酶	198
4.6.4	胰蛋白酶	199
4.6.5	转化酶	199
4.6.6	青霉素酰化酶	200

4.6.7 L-天门冬酰胺酶	201
4.7 智能材料	202
参考文献	203
5 在医药卫生方面的应用	207
5.1 毒理学	207
5.1.1 急性毒性试验	207
5.1.2 长期毒性试验	208
5.1.3 Ames 试验	208
5.1.4 染色体畸变试验	208
5.1.5 胚胎毒性和致畸胎试验	210
5.1.6 骨髓细胞微核试验	210
5.2 药理学	210
5.2.1 对小鼠神经系统的作用	210
5.2.2 对大鼠心血管和呼吸系统的作用	210
5.2.3 抗心律失常	211
5.2.4 防治动脉粥样硬化	212
5.2.5 凝血作用和抗凝血作用	214
5.2.6 抗肿瘤作用	215
5.2.7 抗感染作用	218
5.3 药剂辅料	219
5.3.1 粉剂	219
5.3.2 颗粒剂	219
5.3.3 片剂	220
5.3.4 微囊剂	220
5.3.5 膜剂	221
5.4 制剂	222
5.4.1 创伤愈合剂	222
5.4.2 甲壳素-双氯灭痛缓释片	223
5.4.3 洛美沙星壳聚糖口腔溃疡膜	223
5.4.4 氟罗沙星壳聚糖阴道栓	224
5.4.5 滴眼液	224
5.4.6 人工泪液	224
参考文献	225

1 概 述

1.1 甲壳素和壳聚糖

1.1.1 国内外甲壳素和壳聚糖的研究与生产发展史

生物（包括动物、植物、微生物）的基本组成物质，可分为有机物和无机物两大类。有机物主要是碳水化合物、蛋白质和核酸三大组分，它们是生命存在的主要表达形式，也是当今生物科学和技术研究的基础。

现在一般把碳水化合物叫做糖类，这样更为确切一些。糖类分单糖、寡糖（也叫低聚糖）和多糖三类（也包括它们的衍生物）。自然界存在的和每年产生最多的有机物，就是多糖。多糖中数量最大的是纤维素，其次是甲壳素，再次是淀粉。

千百年来，纤维素和淀粉早已为人们所熟知，前者为人们解决穿衣，后者为人们解决吃饭。

甲壳素在自然界的存在量虽然仅次于纤维素，而且一直在默默地为人类作出贡献，然而直到 1811 年，才被法国一位研究自然科学史的 H. Braconnot 发现，当时他用水、乙醇和稀碱反复处理蘑菇，最后得到一些呈纤维状的白色残渣，就把它当作为一种纤维素，并命名为 Fungine，意即真菌纤维素。1823 年，又一位法国科学家 A. Odier 从甲壳昆虫的翅鞘中分离出同样的物质，他没有进一步化验此物质中是否含有氮，他认为此物质是一种新型纤维素，命名为 Chitin（甲壳素），这个词由希腊文衍变而来，意即被膜、铠甲。1843 年，法国的 A. Payen 发现 Chitin 与纤维素不同，同年，法国人 J. L. Lassaigne 发现 Chitin 中含有氮，从而证明 Chitin 不是纤维素。1878 年，G. Ledderhose 用盐酸水解 Chitin 得到氨基葡萄糖和醋酸。1859 年，法国人 C. Rouget 将 Chitin 放在浓 KOH 溶液中煮沸，洗净后可溶于有机酸中，1894 年，

F. Hoppe-Seiler 把这种化学修饰过的 Chitin 叫做 Chitosan (壳聚糖)。

从 1811 年发现 Chitin 到 1859 年发现 Chitosan, 直到 1910 年的 100 年间, 全世界仅有 20 篇论文发表, 开创性的工作大多是法国人做的。而这个时期, 纤维素和淀粉的研究工作及生产技术比较受重视, 发展也较快。当然, 在 19 世纪上半叶, 有机化学尚未形成, 到 19 世纪下半叶才逐步产生了有机化学, 并在 19 世纪末才出现高分子化学, 所以 Chitin 和 Chitosan 的研究状况也就如此而已。

从 1926 年开始到 1949 年, 每年都有 3~7 篇文章发表。有意思的是, 从 19 世纪后期到 20 世纪 40 年代, 这一段时间的糖化学和糖生物学研究很活跃, 可是甲壳素和壳聚糖的研究局面却是冷冷清清, 看来那时的科学家, 特别是糖化学家, 并没有将甲壳素和壳聚糖列入糖化学研究范畴。尽管如此, 甲壳素和壳聚糖的研究还是取得了长足的进展, 出现了多种制备方法, 提出了一些化学分析方法, 它们的物理性质和化学性质已大都研究清楚, 对它们的结构也已有所了解, 美国等已开始少量生产甲壳素和壳聚糖, 1934 年在美国首次出现了关于制备壳聚糖的专利和制备壳聚糖膜、壳聚糖纤维的专利, 并在 1941 年制备出了壳聚糖人造皮肤和手术缝合线。

1936 年和 1943 年, 苏联人和日本人分别投入了甲壳素和壳聚糖的研究。如果说, 20 世纪 70 年代以前, 主要是欧、美国家的科学家在研究甲壳素和壳聚糖的话, 从 70 年代开始, 其重心便移到了日本, 日本的大多数大学和科研单位, 都有一批人在从事甲壳素和壳聚糖的研究及开发新产品的工作, 从 80 年代中期到 90 年代后期的十几年中, 几乎每 3 天就申请 1 项专利。日本的许多食品和保健品中都添加有壳聚糖或其衍生物的制品。日本每年生产 200 吨壳聚糖, 但每年要从中国进口上千吨的甲壳素和壳聚糖, 其原因是: 第一, 生产甲壳素需要大量的虾、蟹壳, 日本没有那么多; 第二, 生产甲壳素会产生大量的难处理的废水, 造成严重的环境污染; 第三, 中国的甲壳素和壳聚糖产量大, 价格低, 从中国进口比他们自己生产合算得多。过去日本从中国进口甲壳素较多, 他们根据自己产品的要求再生产壳聚糖, 近年来, 他们直接从中国进口各种规格的壳聚糖, 然后以此为原料生产各种产

品。据估计,现在日本每年由甲壳素和壳聚糖生产的产品在 70 亿美元以上。日本的甲壳素和壳聚糖有 70% 用于生产食品和食品添加剂, 20% 用于生产各种药物和药品, 5% 用于生产絮凝剂, 剩下的主要是生产化妆品及其他一些化学品。日本的科学家和工程师对甲壳素和壳聚糖的研究、新产品的开发及产业化, 作出了很大的贡献。

美国虽然从 19 世纪就开始研究甲壳素和壳聚糖, 最早从事甲壳素的生产, 但直到 20 世纪 90 年代才出现应用甲壳素和壳聚糖的蓬勃发展局面, 近年来, 美国每年也从中国进口近千吨甲壳素和壳聚糖, 他们主要从事药物的开发和生产, 这几年出现了几十种壳聚糖减肥药, 而且生产数量较大。近来欧美国对低聚甲壳素和低聚壳聚糖表现出了极大的兴趣, 这应该说是一个新动向。

几十年来, 科学家们对甲壳素和壳聚糖的医疗保健作用及在农业上的应用投入了很大的力量, 搞清楚了许多作用机理, 取得了很多成果, 因此许多人认为壳聚糖具有极大的研究价值和应用价值, 甚至有人说壳聚糖是人类生命的第六要素。我们从事甲壳素和壳聚糖研究几十年, 就我们的认识来说, 把甲壳素和壳聚糖的医疗保健作用强调到不适当的地步是无益的, 是一种浮躁现象, 也是对甲壳素和壳聚糖研究不深入造成的, 我们与欧美的科学家有同感, 认为低聚甲壳素和低聚壳聚糖将会在医疗保健作用方面和药物研究方面为人们打开一扇大门, 会让人看到一片广阔的天地。

说到欧美科学家, 不得不指出现在在英国工作的意大利科学家 R. A. A. Muzzarelli 对甲壳素和壳聚糖的研究作出的巨大贡献。他的研究涉及到了甲壳素和壳聚糖的各个方面, 他发表的有关论文超过百篇, 是任何一个甲壳素研究者无法比及的。他出版了 3 本甲壳素和壳聚糖专著, 发起并主持了 1977 年在美国召开的第一届甲壳素和壳聚糖国际会议, 以后每 2 年召开一次的国际会议也几乎由他与别人共同主持。可以说, 没有他的倡导, 没有他的广泛的研究, 可能不会有今天世界许多国家对甲壳素和壳聚糖的重视。他在 80 年代初就对我们中国的甲壳素研究予以关注。

我们中国是 1952 年开展甲壳素研究的, 1954 年有第一篇研究报

告发表,拙著《甲壳素》^[1]一书中说是1954年,指的就是第一篇文章发表的时间,1952年是开始研究,当时主要是在上海和青岛。到1958年“大跃进”时,已在沿海地区有几十个生产厂家,大多是水产加工厂附设的一个车间。在那个年代,大搞新产品和新技术到了狂热的地步,谓之技术革命,甲壳素和壳聚糖也被予以重视,在大范围推广使用。由于当时几乎没有科研单位和大专院校参与,研究工作没有跟上,生产和使用中许多技术问题不能解决,于是到1962年,随着三年困难时期经济大调整,大多数甲壳素厂纷纷下马,渐渐销声匿迹,仅剩下个别厂家惨淡经营。在此需要指出的是,原上海纺织工业局的工程师包光迪先生是我国研究甲壳素和壳聚糖的先驱,他做了大量的工作,并于1958年出版了我国第一本关于甲壳素和壳聚糖的《甲壳质的利用》一书^[2],他和他的同事们发明了甲壳素702和750印染助剂,代替进口的阿克拉明,直到现在还有一些工厂在生产,将近半个世纪来,依然是我国使用甲壳素为原料的主要产品,或者说,我国使用甲壳素和壳聚糖为原料的产品少得可怜,至今主要还是用来生产这两种印染助剂。当然,近年来情况略有改善,已在造纸和卷烟厂的烟片生产上较多使用。许多档次较高一些的化妆品也已使用壳聚糖的衍生物产品。

20世纪70年代初,为了把当时的“革命样板戏”拍成彩色电影,且一定要用国产的胶片,而当时国产彩色电影胶片质量较差,为了拍好这几部电影,专门组织了彩色电影胶片的科技攻关,当时的北京化工学院、北京化工厂、江苏启东甲壳素厂、保定胶片厂等紧密合作,用壳聚糖作固色成膜剂,很好地解决了彩色胶片的质量,用国产彩色胶片拍出了进口彩色胶片水平的电影,为我国彩色胶片和彩色胶卷的生产立了一功。

20世纪80年代上半期,国内逐渐开始宣传甲壳素和壳聚糖,影响较大的有1983年《化学世界》发表的谢雅明的文章^[3]和1984年《化学通报》发表的严俊的文章^[4]。谢雅明先生从60年代后期起,一直在浙江省玉环县化工厂坚持甲壳素和壳聚糖的生产与技术开发,他的这篇文章就是他几十年经验的总结。这一个时期,很多报纸上也发表了不少介绍文章,都对我国从80年代后期开始的甲壳素热起到了推动作

用。这个时候，正是我国乡镇企业蓬勃发展时期，都需要“短、平、快”项目，而甲壳素的生产正好具有这些特点。我们于1985年下半年和1986年上半年在山东某县建一个壳聚糖厂时，不时有人来联系，也要建一个壳聚糖厂，我们都予以规劝，指出一个县不宜建多个厂，一来是争夺原料，二来是没有销路。然而，就在1986年下半年的半年时间里，该县一下子就建起了46个甲壳素厂，有的仅生产甲壳素，有的还生产壳聚糖。可怜这些厂子，1斤也没有卖出去。他们纷纷求我们帮助销售，我们只能说，谁转让你们技术就找谁去。在这一个时期，在山东其他地方，在江苏、浙江等沿海省区，共出现100多个甲壳素、壳聚糖厂，但很快就大部分下马了，这是我国甲壳素发展史上第二个浪潮。

我们从20世纪80年代初就在国内推广由国家科委立项的壳聚糖(CTS)无毒絮凝剂，直到“八五”期间被列入轻工部全国推广食品新添加剂，几乎用了10年的时间，正可谓十年磨一剑。在中国，当时知道壳聚糖的人不多，企业接受新产品和新技术的能力较差，还没有引入市场竞争机制。如果说过去我们是在孤军奋战的话，那么从80年代中期开始，国内逐渐有大专院校和科研单位开展甲壳素和壳聚糖的研究，并渐成气候，科技刊物发表甲壳素和壳聚糖方面的综述文章和研究报告也越来越多，天津纺织工学院在80年代中期就培养从事壳聚糖膜研究的研究生，这可能是我国最早培养的甲壳素、壳聚糖方面的硕士。

20世纪90年代是我国甲壳素、壳聚糖研究和开发的全盛时期，到90年代中期，全国有上百家大专院校和科研单位投入到甲壳素和壳聚糖研究、开发中来，每年有数十篇文章发表，新产品也开始出现，1991年海洋出版社出版了李兆龙和陶薇薇根据国内外文献资料编写的《甲壳和贝壳的综合利用》，1996年中国环境科学出版社出版了拙著《甲壳素》，几年来虽然一再加印，仍不能满足需要，流传到日本、美国、台湾、香港去的也不少。

20世纪90年代也正是日本和美国大搞甲壳素和壳聚糖产品开发的时期，由于甲壳素和壳聚糖生产会产生严重的环境污染，他们不愿意生产，就到中国来采购，这样就促进了我国甲壳素和壳聚糖的生产发展，生产厂家不断增加，于是中国有了一个新兴产业，这就是甲壳

素和壳聚糖的生产。中国成了甲壳素和壳聚糖的生产大国和出口大国，世界上使用的甲壳素和壳聚糖，有一半以上产自中国。

1997 年是中国甲壳素发展史上类似于 1958 年的又一个不可思议的年代，我们将其称作为第三个浪潮。在 1997 年之前，有两件事推动了这次浪潮，一件是 1996 年中国化学会在大连举办了第一届甲壳素研讨会，既是对我国甲壳素研究和开发成果及队伍的一次检阅，也是一次重要的舆论宣传，使更多人对甲壳素和壳聚糖发生兴趣；另一件是 1996 年国内大搞产品传销，日本由壳聚糖加工的一种保健品“救多善”通过台湾和香港进入大陆的传销渠道，大造声势，使许多想发财和想健康的人对壳聚糖发生了浓厚的兴趣。因此，到了 1997 年，又出现了两个特殊现象，一个是全国一下子冒出了 200 多个甲壳素、壳聚糖生产厂，另一个是全国一下子冒出了许多甲壳素、壳聚糖专家及权威，他们到处作报告，纷纷成立甲壳素研究会，一年之中在北京、青岛等地开了 3 个研讨会。一瓶“救多善”，即 50g 粉碎好的壳聚糖，要卖 1045 元人民币。看到在中国大陆市场的热卖，在利益驱使下，日本又推出了“甲壳王”，台湾也推出了自己的产品，大陆也涌现出了 20 家生产类似于“救多善”的公司，本书作者曾苦口婆心地劝说过，希望不要一窝蜂上同样的产品，全国只要有一家生产，就可满足市场的需要，但可惜的是，无人愿意接受忠告，结果大都血本无归。当时，虾壳一天一个价，甲壳素卖到 6 万甚至 8 万元一吨，食品级的壳聚糖卖到 20 多万元一吨。到了 1998 年，迅速降温，大多数小厂自生自灭，一个与我们有多年联系的、已有一定规模的甲壳素厂，也因被混乱的市场搅得晕头转向、决策失误而倒闭。这时，总算大家想到一处了，即为什么中国生产的甲壳素和壳聚糖只能出口，不能自用？这时才知道研究和开发甲壳素和壳聚糖新产品的重要。我们高兴地看到，1999 年在武汉召开的中国化学会第二届甲壳素研讨会的论文，数量已较第一届多，有些论文的水平也较高，特别是开发出了一批新产品，我们预计，到 2005 年，中国的甲壳素、壳聚糖研究会达到一个新水平，内销的甲壳素和壳聚糖会超过出口，中国会出现一个以甲壳素和壳聚糖为原料生产新产品和改造老产品的新兴产业。

对于我国甲壳素和壳聚糖研究、生产的一段历史，现在已很少有人知道了。20 世纪 80 年代以前，很少有甲壳素和壳聚糖方面的文章公开发表，50、60 年代，那时主要是内部交流的油印材料，经过文革，现在大都遗失殆尽，最早的那些壳聚糖生产厂，也基本不复存在，技术资料也就不知去向，所以很难依据公开发表的文章来阐述那一段的发展史。20 多年前本书作者曾在青岛见到过一份总结 50、60 年代我国甲壳素生产和使用情况的油印材料，现在恐怕也不会被保存下来了。中国农业科学院图书馆保存了许多 50、60 年代的油印科技资料，不知现在是否还有，其中有一部分是水产方面的，可以找到一些当时关于甲壳素生产的科技交流资料。50 年代从事甲壳素研究、开发的人，大多已经故去，即使是 60 年代末参与筹建浙江省玉环县化工厂生产甲壳素的谢雅明先生，也已是 70 多岁的老人了。正因为如此，才将记忆所及，把这一段真实历史记录下来，一方面是从这一段历史轨迹中可以总结经验教训，另一方面是以正视听，以免有些不知道这一段发展历史的后来者在报纸上说中国是 1972 年从日本引进技术才开始生产甲壳素的，而且以讹传讹。

1.1.2 甲壳素和壳聚糖的命名

英文的 chitin，《英汉化学化工词汇》翻译成“几丁质”、“壳多糖”、“聚乙酰氨基葡糖”、“甲壳质”。《辞海》称作“甲壳质”、“甲壳素”、“壳糖”。在许多中文科技期刊中，除以上几种名称外，还有叫“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”等等，非常混乱。我们多年来一直在倡导、并希望能统一称之为“甲壳素”，这样较为符合于天然高分子化合物的命名习惯和大多数人的使用习惯。本书与前一本书《甲壳素》一样，一律使用“甲壳素”的叫法。

甲壳素是一种天然高分子化合物，属于碳水化合物中的多糖，其学名是 β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖，是由 N-乙酰氨基葡萄糖以 β -1,4 糖苷键缩合而成的，其结构式见图 1-1。

如果把此结构式中每个糖基上的乙酰氨基 ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-$) 换成羟基 ($\text{HO}-$)，就成了纤维素，见图 1-2。