

包装材料

氨基葡萄糖分子上羧基含量对壳聚糖性能影响

彭超, 陈广学, 徐军飞
(华南理工大学, 广州 510640)

摘要: **目的** 利用漆酶-TEMPO (TEMPO 为 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基的简称) 体系氧化低聚壳聚糖, 探究氨基葡萄糖分子上引入的羧基含量对壳聚糖性能的影响, 以期壳聚糖在包装方面的应用能够更为广泛。 **方法** 通过高效离子色谱 (HPIC) 检测样品的钠离子含量表征样品的羧基含量, 通过检测样品的吸湿保湿性、抗氧化性能表征壳聚糖物理化学性能的改善程度。 **结果** 壳聚糖分子上引入羧基有利于改善其吸湿、保湿性能, 氧化产物在饱和碳酸钾与饱和硫酸铵溶液中 60 h 后吸湿率最高达 63.0%, 18.4%, 保湿率为 5.7%, 而当氧化程度超过 45.31% 时, 氧化产物的吸湿、保湿性能保持不变。 **结论** TEMPO 添加量越多, 氧化产物的羧基含量越高。引入的羧基基团能够改善壳聚糖氧化产物的吸湿、保湿性能, 而增加氨基葡萄糖分子上的羧基含量, 会提高壳聚糖的抗氧化性能。这些性能的提高对壳聚糖在包装材料的应用具有长远意义。

关键词: 漆酶-TEMPO; 壳聚糖; 羧基含量; 抗氧化性; 包装材料

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0078-06

Effect of Carboxyl Content of Glucosamine Molecules on the Properties of Chitosan

PENG Chao, CHEN Guang-xue, XU Jun-fei
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the effects of introduced carboxyl content of glucosamine molecules on the properties of chitosan with low molecular weight oxidized by laccase-TEMPO (TEMPO is short for 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) system, for the purpose of broadening the application of chitosan in packaging area. The content of sodium ions in the samples to be detected with high-performance ion chromatography (HPIC) was used to characterize the carboxyl group content of the sample. The improvement degree of physical and chemical properties of chitosan was characterized by detecting the moisture absorbability and retentivity and oxidation resistance of the samples. The introduced carboxyl of chitosan molecules could help to improve the moisture absorbability and retentivity. The rate of moisture absorption of oxidation products in saturated potassium carbonate and saturated ammonium sulfate solutions for 60 h could respectively reach up to 63.0% and 18.4%, and the rate of moisture retention was 5.7%. However, when the oxidation degree exceeded 45.31%, the moisture absorbability and retentivity remained unchanged. The more addition of TEMPO is, the more carboxyl content of oxidation products is. The introduced carboxyl groups can improve the moisture absorbability and retentivity of chitosan's oxidation products. The increase in the carboxyl content of glucosamine molecules will improve the oxidation resistance of chitosan. Such improvement is of far-reaching importance for the chitosan to be applied in the packaging materials.

KEY WORDS: laccase-TEMPO; chitosan; carboxyl content; anti-oxidant activity; packaging materials

壳聚糖是经过甲壳素脱乙酰制得的线性多糖, 化学名称为聚 β -(1 $\rightarrow$ 4)-氨基葡萄糖, 是自然界中发现的唯一碱性多糖^[1]。以壳聚糖为单一原料或者与其他材

料共混, 可以制成通过不同分子间相互作用而形成的具有多孔网络结构的包装薄膜^[2-5]。与传统的化学合成包装材料相比较, 用壳聚糖制成的膜具有可食性、

收稿日期: 2017-01-19

基金项目: 国家自然科学基金 (201404042); 广州市科技计划 (201607020045)

作者简介: 彭超 (1993—), 女, 华南理工大学硕士生, 主攻印刷包装材料与印前图文处理。

通讯作者: 陈广学 (1963—), 男, 博士, 华南理工大学教授、博导, 主要研究方向为数字印刷及印刷包装材料等。

生物相容性、无毒无污染等优点^[6]。现广泛研究的可食性壳聚糖膜仍存在抗氧化性较差、机械强度不高等问题, 目前对它的研究也比较局限, 主要方向是对其本身性质的研究以及对其进行化学改性^[7]。裴继诚等^[8]研究发现一种新型的催化氧化(漆酶-TEMPO)体系, 并通过核磁共振、红外光谱等检测实验证实漆酶-TEMPO 氧化体系可以选择性地将壳聚糖 C6 位上的羟基氧化成羧基, 并不改变其他基团。实验中发现壳聚糖分子中引入羧基会改善其吸湿、保湿、抗氧化等性能, 但未对分子中引入羧基的量以及引入不同羧基含量会对壳聚糖氧化产物的性能影响作出分析。

实验采用绿色环保的漆酶-TEMPO 体系氧化低聚壳聚糖, 控制氧化过程中 TEMPO 的添加量, 使得氨基葡萄糖分子引入不同含量的羧基基团。将氧化所得产物与商用低聚透明质酸钠的吸湿、保湿、抗氧化等物理化学性质进行比较, 为优化制备新型包装薄膜提供理论依据, 激活其潜在的使用价值。

1 实验

1.1 材料及设备

材料: 壳聚糖、TEMPO、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)购于 Sigma-Aldrich 公司; 脱乙酰度 $\geq 95\%$, 分子质量为 1790 kU; 寡聚透明质酸钠(HA-Oligo)购于华熙福瑞达生物医药有限公司; 漆酶由诺维信公司提供, 商品号 NOVOZYME 51003, 酶活力度为 1072 U/mL。

设备: 离子色谱仪, 型号 ICS1100, 美国戴安公司; 紫外分光光度计, 型号 UV-2550, 日本岛津公司; 热重分析仪, Q500-V20.6, 美国 TA 仪器公司; X 射线衍射仪, 型号 LabX XRD-6000, 日本岛津公司; 扫描电镜, JSM-IT300, JEOL, 日本。

1.2 样品制备方法

1) 低聚壳聚糖的制备。取 4 g 壳聚糖置于 250 mL 锥形瓶中, 加入质量分数为 6% 的过氧化氢 200 mL, 60 °C 条件下在恒温摇床中降解 4 h。反应将不溶物滤出, 并用旋转蒸发器浓缩滤液, 然后用体积比 4:1 的无水乙醇沉淀, 并用 6 mol/L 的氢氧化钠调节 pH 至 7.0 得到壳聚糖降解产物, 经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后, 常温真空干燥 12 h, 样品密封保存。

2) 壳聚糖的氧化^[8]。称取 5 份壳寡糖(4 g), 分别置于 1000 mL 烧杯中, 加入 400 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.5~4.8), 催化剂 TEMPO 质量分数 1%, 2%, 4%, 8% 并使其完全溶解在缓冲溶液中。在加 TEMPO 的烧杯中分别添加 320 U (约 400 μL) 漆酶, 在水浴锅中氧气反应 18 h (温度为 30 °C)。反应结束后, 先后用滤纸、微孔滤膜滤去不溶物得到滤液, 同样使用 6 mol/L 的氢氧化钠调节将 pH 调至 7.0。利

用旋转蒸发器浓缩滤液, 待浓缩液冷却后, 加入一定体积比的无水乙醇析出氧化产物, 使用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤。过滤得到的固体溶于少量去离子水中, 使用 0.45 μm 孔径滤膜过滤, 所得滤液加入一定体积比的无水乙醇沉淀出产物, 该过程重复 2~3 次, 最后一次过滤所得滤液转移至培养皿中, 冷冻 12 h 后使用冷冻干燥机进行干燥 8 h, 将干燥好的样品磨成粉装在密封袋中并放在干燥器内保存。不同分子质量壳寡糖(4 g) 分别溶于 400 mL 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.8) 中, 分离提纯后得到的样品作为空白样品。将所有 TEMPO 按用量不同进行标记: Control, Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%)。

1.3 检测方法

1.3.1 羧基含量的检测

羧基基团含量可以用其携带的钠离子含量来表征^[8], 采用高效离子色谱检测仪来测定样品的钠离子含量, 流速为 1.0 mL/min。

1.3.2 吸湿保湿性能检测

在 20 °C 温度下, 将样品置于 P_2O_5 环境中 24 h 后置于饱和硫酸铵溶液(相对湿度为 81%) 和饱和碳酸钾溶液(相对湿度为 43%) 中。通过样品增加的质量占绝干质量的百分比计算吸水能力(R_a):

$$R_a = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为样品置于饱和溶液 60 h 后样品质量(g); m_2 为样品绝干质量(g)。

在 20 °C 温度下, 将置于饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液(相对湿度为 81%) 中 60 h 的样品转至于硅胶干燥器中, 通过水分减少百分比计算保湿能力:

$$R_h = m_3 / m_4 \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_3 为放入硅胶干燥器 24 h 后样品水分质量(g); m_4 为放入硅胶干燥器前样品水分质量(g)。

1.3.3 抗氧化性能

测定抗氧化活性较为简便的方法有 ABTS 法和 DPPH 法, 只需要记录紫外分光光度测定值, 计算自由基清除率就可以表征待测物的抗氧化活性。该实验采用 ABTS 法表征氧化后壳聚糖的抗氧化性能。

ABTS 溶液配制要求: 混合 2 mL 浓度为 2.6 mmol/L 的过硫酸钾溶液与 2 mL 浓度为 7.4 mmol/L 的 ABTS 溶液, 在避光处储存 12 h, 制得 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 自由基溶液。

然后用无水乙醇稀释 50~60 倍至 734 nm 处吸光度为 0.700 ± 0.025 。取 2 mg 试样溶于 2 mL 去离子水中, 再与 8 mL 稀释后的自由基溶液发生反应, 共进行 40 min。反应每进行 5 min 对溶液在 734 nm 处的吸光度进行测定。另取 2 mL 去离子水与 8 mL 稀释后的自由基溶液混合, 作为空白样。利用式(3)计算其自由基清除率, 清除率越高, 抗氧化性能越强。

$$\text{ABTS 自由基清除率} = (A_0 - A_1) / A_0 \quad (3)$$

式中： A_0 指空白样吸光度； A_1 指反应后吸光度。

1.3.4 热重分析检测

使用 Q500-V20.6 热重分析仪，样品质量为 2~5 mg，升温速率为 10 °C/min，记录在 50~600 °C 得到热失重曲线。

1.3.5 X 射线衍射检测

实验主要是通过对物质进行 X 衍射线，并观察不同氧化程度壳聚糖的晶型结构。使用 Cu 靶， $K\alpha$ 射线在 20 °C 温度下检测（40 kV, 20 mA）。

1.3.6 扫描电镜检测

利用扫描电镜观察表面结构，通过观察到的空间结构定性的去解释壳聚糖表现的物理化学性质。样品粉末经过表面喷金处理后，在 JSM-IT300 型扫描电子显微镜下进行观察并照相，选择加速电压 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 离子色谱检测

催化氧化反应是在乙酸-乙酸钠的缓冲体系下进行的，所以氧化产物中的钠离子只能是来自反应体系和反应产物中羧基携带的 Na^+ ，然后，经过纯化的氧化产物，反应体系中残留的钠离子含量非常少，可以认为所测得钠离子均为氧化产物中与羧基相结合的钠离子。Control, Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%) 的钠离子色谱见图 1。

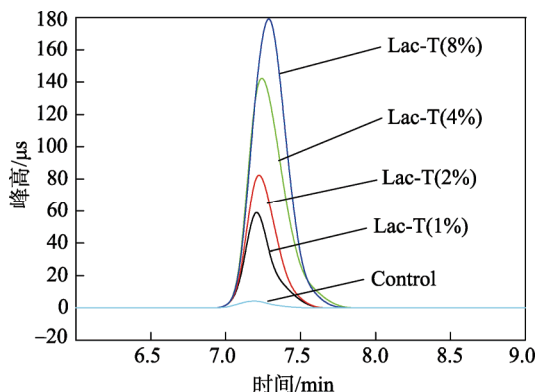


图 1 不同 TEMPO 用量的样品钠离子色谱

Fig.1 Sodium ion spectra of Control and chitosan with different dosage of TEMPO

由于 TEMPO 用量的差异，壳聚糖氧化产物呈现出不同的色谱，见图 1。其中 Lac-T(8%) 样品的峰面积最大，空白样的离子峰面积可以忽略不计。根据钠离子标准曲线，分别计算出各个氧化产物对应的钠离子含量，以及根据峰面积得到的钠离子含量、羧酸根离子含量和氧化率（见表 1）。随着 TEMPO 用量的增加，壳聚糖氧化产物中钠离子含量增加，即氧化产物中引入的羧基含量也会增加。检测得到空白样

表 1 Control 样及不同氧化程度的壳聚糖样品的羧基含量和氧化率

Tab.1 Carboxylate ions content and degree of oxidation of Control and chitosan with different degrees of oxidation

样品	Na^+ 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	羧酸根离子浓度/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	氧化率/%
Control	5.9	—	—
Lac-T(1%)	44.6	1.68	33.1
Lac-T(2%)	58.9	2.3	45.31
Lac-T(4%)	100.1	4.1	80.77
Lac-T(8%)	118.6	4.9	96.53

Control 以及不同氧化程度的其他样品的钠离子质量浓度分别为 5.9, 44.6, 58.9, 100.1, 118.6 mg/L。Lac-T(8%) 样品的钠离子最高，计算出所含羧酸根离子浓度为 4.90 mmol/L。计算得到 Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%) 的氧化率分别为 33.10%, 45.31%, 80.77%, 96.53%。表明了随着催化剂 TEMPO 质量分数的增加，漆酶-TEMPO 氧化系统能够将壳聚糖上 C6 羟基更多的氧化成羧基。

2.2 吸湿保湿性能

在恒温培养箱中分别在相对湿度为 81% 的饱和硫酸铵溶液和 43% 的饱和碳酸钾溶液中测定吸湿率，在硅胶干燥器内测定在饱和硫酸铵吸收水分样品的保湿率，记录样品 60 h 后的吸湿率和 24 h 的保湿率，分子量为 Control 样，Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%) 壳聚糖样品的吸湿、保湿率及商用寡聚透明质酸钠（HA-Oligo）在 60 h 测得的吸湿率和 20 h 测得的保湿率见表 2。

壳聚糖氧化产物在硫酸铵和碳酸钾的饱和溶液中的吸湿率规律相似，由上述例子色谱分子可知，当经过氧化之后，壳聚糖分子上引入了羧基，吸湿保湿性能得到了改善，这是因为当有羧基基团的引入，大量的 COOH 基团能够和水分子之间形成氢键以及在壳聚糖分子上形成分子内氢键，有助于吸附大量留在空间网络内的水^[8-9]。透明质酸是一种含 N-乙酰氨基葡萄糖和葡萄糖醛酸双糖单位形成的线性多糖^[10]，分子间羧基是间隔排列的，由于其独特的空间螺旋结构和分子内存在羟基、羧基和氨基等基团，分子间和分子内的氢键使透明质酸具有一定的吸湿、保湿能力^[11]。

由表 2 可知，通过比较 Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%) 样品和 HA-Oligo 的吸湿率，不管是在硫酸铵饱和溶液还是碳酸钾饱和溶液中，随着 TEMPO 质量分数增加至 2% 的时候，对应的低聚壳聚糖氧化产物的吸湿率呈现出递增的趋势；继续增加 TEMPO 用量，使氧化产物的氧化度超过 45.31% 的时候，氧化产物的吸湿率没有继续增加。羧基大约为 45.31% 的时候，其吸湿保湿性能达到最高值。与 HA-Oligo

表 2 Control 样及不同氧化程度的壳聚糖样品的吸湿率和保湿率
Tab.2 Moisture absorption and moisture retention of Control and chitosan with different degrees of oxidation

样品	吸湿率（干样品）/%		保湿率（湿样品）/%
	相对湿度 81%	相对湿度 43%	硅胶干燥器
Control	5.6±1.5	3.1±0.8	0.2±0.1
Lac-T(1%)	38.4±1.1	10.2±2.0	3.0±0.7
Lac-T(2%)	63.0±3.5	18.4±3.2	5.7±1.0
Lac-T(4%)	53.2±4.7	14.9±1.9	3.9±0.6
Lac-T(8%)	60.5±4.2	14.3±1.1	4.5±0.6
HA-Oligo	38.2±2.2	4.8±1.7	4.0±0.8

的吸湿保湿性能进行对比发现，氧化后的壳聚糖的吸湿性能优于 HA-Oligo 的吸湿性能，保湿性能与 HA-Oligo 相近。结合 HA 的螺旋结构以及壳聚糖推测的分子结构以及上述性能分子，壳聚糖可能与 HA 的结构相似。HA 中的羧基基团是间隔排列，每 2 个结构单元中含有一个羧基基团，HA 分子空间内羧基含量为 50%。与壳聚糖引入羧基质量分数约 45.31% 时具有最高的吸湿保湿性能这一特性相比，推测壳聚糖样品的分子结构与透明质酸结构相似，其分子在空间上呈刚性的双螺旋柱型^[12]，在水溶液中和透明质酸一样，分子链上相邻氨基和羧基残余基之间的“水桥”作用，能进一步加强其刚性。

2.3 抗氧化性能

该实验用 ABTS 自由基清除率法来表征样品的抗氧化性能，即 ABTS 自由基清除率越高，被测样品的总抗氧化性能越高。Control, Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%)壳聚糖样品与 ABTS 自由基反应 6 min 测得的自由基清除率见图 2。

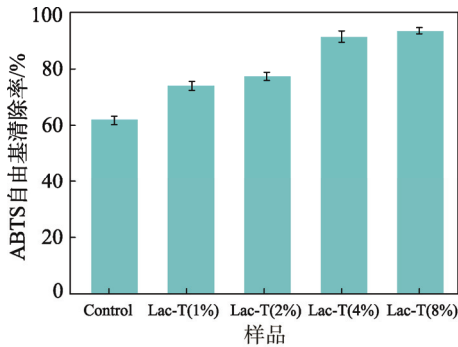


图 2 不同氧化程度的壳聚糖样品的抗氧化性能
Fig.2 Oxidation resistance of chitosan with different degrees of oxidation

壳聚糖的氮原子上含有一对共用电子对，能够提供电子。水溶液的酸离解常数约为 6.3，壳聚糖的氨基在水溶液中，由于被大部分质子化，所以只有一少部分提供电子^[13]。提高溶液的 pH 值时，会使容易被氧化的基团提供电子能力增强^[14]。水溶性壳聚糖的伯氨基提供电子，ABTS 自由基本身具有潜在的

氧化性，可将—C—NH₂ 型式氧化成—C=NH。由于羧基基团的存在，氨基的质子化作用受到抑制，提高了供电子能力，从而使得引入羧基的壳聚糖样品的抗氧化能力得到改善。由图 2 可知，当 TEMPO 质量分数继续增加至超过 4% 时，氧化产物的 ABTS 自由基清除率增加得很少，氧化产物的抗氧化能力趋近饱和。

ABTS 自由基清除最高的是 A 样品，Control, Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%)壳聚糖样品的 ABTS 自由基清除率分别为 62.7%, 74.9%, 78.3%, 92.4%, 94.5%。随着在壳聚糖分子上引入羧基含量的增加，壳聚糖的抗氧化的性能得到显著加强。

2.4 热重分析

壳聚糖样品的热降解和热氧解见图 3，温度范围为 50~600 ℃，可以分为以下 3 个阶段。第 1 阶段发生在温度约为 140 ℃ 附近，在 140 ℃ 之前，在此过程壳聚糖样品均发生质量损失。由于多糖具有比较强的水亲和力和水化特性^[15]，壳聚糖内部的结合水和结晶水蒸发从而导致质量损失。由图 3 可知，Control 和氧化后的壳聚糖样品相比，其质量损失速率更快，表明了随着羧基基团的引入，壳聚糖对水分子的保留能力增强，具有一定的热稳定性。第 2 阶段发生在温度为 160~400 ℃，这一阶段主要发生壳聚糖的降解，壳聚糖主链发生脱乙酰和糖苷键的断裂反应^[16]。第 3 阶段发生在温度为 400~600 ℃，在这过程中，主要是吡喃环的裂解、碳化残渣的分解^[17]。由图 3 可知，该过程发生的分解缓慢。温度达到 600 ℃ 的时候，样品 Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%)和 Control 质量损失率分别约为 12.33%, 12.53%, 13.34%, 9.35%和 14.84%。Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%)和 Control 壳聚糖样品剩余的质量分数分别为 31.27%, 34.54%, 31.18%, 41.63%和 25.44%。

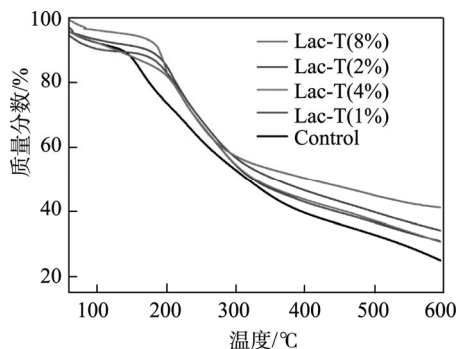


图3 不同氧化程度壳聚糖的样品的TGA曲线
Fig.3 TGA curve of chitosan with different degrees of oxidation

综合以上3个阶段分析得到,壳聚糖经过漆酶-TEMPO体系氧化后,分子上引入羧基,对其热稳定性有一个提高。随着引入羧基基团的增多,热稳定呈现的规律不是很明显。

2.5 X衍射分析

样品 HA-Oligo, Control, Lac-T(1%), Lac-T(2%), Lac-T(4%), Lac-T(8%)的X射线衍射图谱见图4。由图4可知,样品 HA-Oligo 和 Control 中并没有出现微晶型结构,而样品 Lac-T(1%)和 Lac-T(2%)由于受到一定程度的氧化,壳聚糖分子上含有羧基基团相对于前2种样品较多,开始出现晶体结构。XRD 图谱上 Lac-T(4%)和 Lac-T(8%)样品呈现出较前几类壳聚糖更为明显的晶型结构,Lac-T(4%)和 Lac-T(8%)的氧化率分别为80.87%和96.53%,羧基含量均高于其他壳聚糖氧化产物,并且仔细观察可以发现 Lac-T(4%)样品的晶型结构比 Lac-T(8%)更加明显。

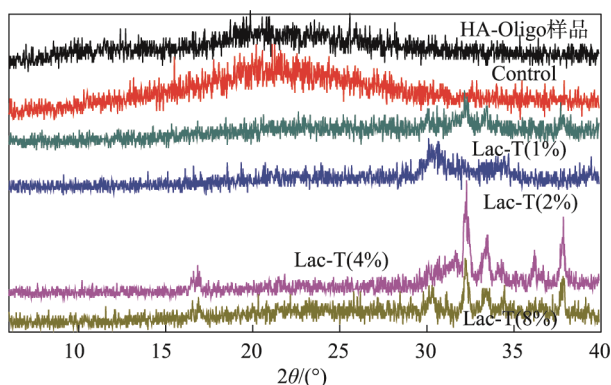


图4 HA-Oligo, Control 及不同氧化程度壳聚糖样品的X射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of HA-Oligo, Control and chitosan with different degrees of oxidation

以上说明了相对分子质量较高的透明质酸无法形成晶型结构,相对分子质量较低的低聚壳聚糖氧化后也会随着氧化程度的不同呈现出不一样的图谱,壳聚糖分子上引入羧基基团越多,晶型结构越明显,羧基的共轭效应和氢键有助于形成微晶结构,从而提高壳

聚糖的稳定性。壳聚糖分子中引入过多的羧基基团,却对分子的晶型结构的形成不利。

2.6 扫描电镜分析

通过扫描电子显微镜观察不同氧化程度的壳聚糖的形貌见图5,可知不同氧化程度的壳聚糖均为大小不一的椭圆形或球形颗粒,氧化后其颗粒的基本特征并未改变。经过氧化后的壳聚糖颗粒变小,且更均匀,这导致不同氧化程度的壳聚糖性能存在差异。Control 壳聚糖样品(图5a)观察到表面颗粒状物质出现交联现象,物质相互紧密搭接。在这种情况下,壳聚糖分子所具有的吸湿保湿能力是很差的。观察其余电镜图可知,氧化后的壳聚糖颗粒状物质更细密,更均一,空间上的卷曲程度更大,因而具备更优的性能。由此分析得,在一定程度内,壳聚糖分子上引入羧基越多,分子内相互作用力越强,越有利于壳聚糖分子的空间卷曲。网状结构使分子间空间增大,增强水分子的吸收和保留能力。

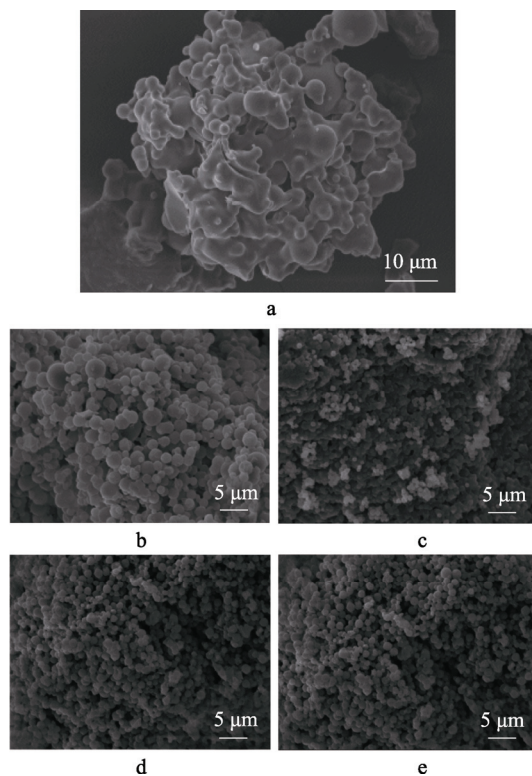


图5 Control 及不同氧化程度的壳聚糖样品的扫描电镜
Fig.5 SEM images of Control and chitosan with different degrees of oxidation

3 结语

壳聚糖的漆酶-TEMPO 体系中,TEMPO 添加量越高,氨基葡萄糖分子上引入羧基基团越多。使用质量分数为8%的TEMPO以及漆酶进行催化氧化,计算得到氧化产物的羧基含量达到最高值为4.90 mmol/g,氧化率为96.53%。使用TEMPO 质量分数

为2%时,分子上引入羧基质量分数约为50%,测得吸湿率分别达到最大值,硅胶干燥器中24 h后测得的保湿率达5.7%。改性后的壳聚糖所具有的抗氧化性与分子上引入羧基基团的含量有直接关系,引入羧基的含量越高,使壳聚糖抗氧化性能改善越显著。采用漆酶-TEMPO体系将壳聚糖分子上的羟基氧化成羧基并研究了羧基含量对壳聚糖性能的影响,为壳聚糖在包装材料方面的应用提供了新思路。

参考文献:

- [1] 姜山,史源,朱启忠.壳聚糖文献分析[J].大学化学,2011,26(4):45—48.
JIANG Shan, SHI Yuan, ZHU Qi-zhong. Chitosan Literature Analysis[J]. College Chemistry, 2011, 26(4): 45—48.
- [2] 聂柳慧,韩永生.壳聚糖-淀粉共混薄膜的制备与研究[J].包装工程,2005,26(6):73—75.
NIE Liu-hui, HAN Yong-sheng. Preparation & Study of Chiton-Starch Blend Film[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(6): 73—75.
- [3] 林宝凤,杜予民,陈亮,等.壳聚糖涂布纸的保鲜包装特性研究[J].包装工程,2008,29(1):1—3.
LIN Bao-feng, DU Yu-min, CHEN Liang, et al. Study of the Characteristic of Fresh-keeping Wrapper Coated with Chitosan[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(1): 1—3.
- [4] YOUSSEF A M, ABDEL-AZIZ M S, EL-SAYED S M. Chitosan Nanocomposite Films Based on Ag-NP and Au-NP Biosynthesis by Bacillus Subtilis as Packaging Materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69: 185—191.
- [5] BROEK L A M, KNOOP R J I, KAPPEN F H J, et al. Chitosan Films and Blends for Packaging Material[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 116: 237—242.
- [6] BRODY L A. Edible Packaging[J]. Food Technology, 2005, 59(2): 65.
- [7] 王园.涂膜保鲜包装的简述[J].山东食品发酵,2014(2):45—47.
WANG Yuan. Introduction of the Coating Packaging[J]. Shandong Food Ferment, 2014(2): 45—47.
- [8] PEI J, YIN Y, SHEN Z, et al. Oxidation of Primary Hydroxyl Groups in Chitoooligomer by a Lacase-TEMPO System and Physico-Chemical Characterization of Oxidation Products[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 135: 234—238.
- [9] 陈凌云,杜予民,肖玲,等.羧甲基壳聚糖的取代度及保湿性[J].应用化学,2001,18(1):5—8.
CHEN Ling-yun, DU Yu-min, XIAO Ling, et al. Study on the Substitution and Moisture-Retention Capacity of Carboxymethyl Chitosan[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(1): 5—8.
- [10] WEISSMANN B, MEYER K. The Structure of Hyalobiuronic Acid and of Hyaluronic Acid from Umbilical Cord1, 2[J]. Journal of the American Chemical Society, 1954, 76(7): 1753—1757.
- [11] KOGAN G, ŠOLTÉS L, STERN R, et al. Hyaluronic Acid: a Natural Biopolymer with a Broad Range of Biomedical and Industrial Applications[J]. Biotechnology Letters, 2007, 29(1): 17—25.
- [12] 张世娜,王祥洪.透明质酸的分析方法研究进展[J].医学研究杂志,2010,39(12):142—143.
ZHANG Shi-na, WANG Xiang-hong. Advances in Analysis Method of Hyaluronic Acid[J]. Journal of Medical Research, 2010, 39(12): 142—143.
- [13] SCHREIBER S B, BOZELL J J, HAYES D G, et al. Introduction of Primary Antioxidant Activity to Chitosan for Application as a Multifunctional Food Packaging Material[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 33(2): 207—214.
- [14] LEMAŃSKA K, SZYMUSIAK H, TYRAKOWSKA B, et al. The Influence of pH on Anti-oxidant Properties and the Mechanism of Antioxidant Action of Hydroxyflavones[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2001, 31(7): 869—881.
- [15] KITTUR F S, PRASHANTH K V H, SANKAR K U, et al. Characterization of Chitin, Chitosan and Their Carboxymethyl Derivatives by Differential Scanning Calorimetry[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(2): 185—193.
- [16] BRITTO D D, CAMPANA-FILHO S P. A Kinetic Study on the Thermal Degradation of N,N,N-trimethylchitosan[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(2): 353—361.
- [17] HOLME H K, FOROS H, PETTERSEN H, et al. Thermal Depolymerization of Chitosan Chloride[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46(3): 287—294.