

# Research Progress on Chitosan Antimicrobial

Maotao Wu

SunRui Marine Environment Engineering Co., Ltd, Qingdao Shandong

Email: wumt@sunrui.net

Received: Nov. 20<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 1<sup>st</sup>, 2017; published: Dec. 7<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Chitosan is a nature macromolecule. With the investigation, its applications are broad. The article summarizes the research and application of chitosan as an antimicrobial, the mechanism and the infective factors, and the development foreground of the chitosan antimicrobial is prospected.

## Keywords

Chitosan, Antimicrobial, Mechanism, Prospect

---

# 壳聚糖抗菌剂研究进展

吴茂涛

青岛双瑞海洋环境工程股份有限公司, 山东 青岛

Email: wumt@sunrui.net

收稿日期: 2017年11月20日; 录用日期: 2017年12月1日; 发布日期: 2017年12月7日

---

## 摘 要

壳聚糖是一种天然的高分子, 随着研究的深入发展, 应用范围越来越广泛。本文概述了壳聚糖在抗菌剂领域的研究应用情况, 归纳总结了其抗菌机理及其影响因素, 同时展望了壳聚糖抗菌剂的发展前景。

## 关键词

壳聚糖, 抗菌剂, 机理, 展望

---



## 1. 引言

甲壳素又名甲壳质、几丁质、蟹壳质等,广泛存在于甲壳纲动物虾、蟹的甲壳,昆虫的甲壳,真菌(酵母、霉菌)的细胞壁和植物(如蘑菇)的细胞壁中,它是由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以  $\beta$ -1,4 糖苷键形式连接而成的多糖[1],它在自然界中的产量是仅次于纤维素,也是迄今为止发现的唯一天然碱性多糖。壳聚糖学名为:(1,4)-2-氨基-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖,为白色无定型、半透明,略有珍珠光泽的固体[2],是甲壳素的脱乙酰化产物[3][4],其结构式如图 1 所示。壳聚糖不溶于水和碱,可溶于稀的盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机酸。壳聚糖分子结构中含有游离的氨基,易进行化学改性,赋予其多种新的优异功能,满足各方面的需要。

抗菌剂的研究、开发始于 20 世纪 80 年代初[5]。目前,我国抗菌剂的研究还处于发展的初期,具有很广阔的研究前景,在经济发展的趋势下,抗菌剂及抗菌材料必将展现出蓬勃的市场生机[6]。近年来,抗菌剂及抗菌材料的研究向着无毒无公害环保型的方向发展,通过从绿色的天然产物提取出高效环保的抗菌剂。壳聚糖具有抗菌的性能,属于天然型的抗菌剂,由于壳聚糖无毒,生物相容性良好,无抗原性并且产量丰富,故有广阔市场前景。

## 2. 壳聚糖抗菌机理研究

抗菌剂能够抑制微生物生长的作用方式主要有以下几种:损伤细胞壁、改变细胞膜的通透性、使生物活性物质失活,如酶、蛋白质和核酸分子等、干扰微生物的分解和合成代谢途径等。壳聚糖的结构有两个特点,一是由氨基葡萄糖单体聚合而成(含部分乙酰氨基葡萄糖),相互之间以氢键等结合;二是氨基葡萄糖带有正电荷氨基,能吸附带负电荷物质。因而壳聚糖的抗菌机制较复杂[7]。

对于壳聚糖的抗菌机理,学术界尚无定论,目前认为有以下 2 种机理:一种是壳聚糖分子中的  $-\text{NH}_3^+$  带正电性,吸附在细胞表面,一方面可能形成一层高分子膜,阻止营养物质向细胞内运输,另一方面使细胞壁和细胞膜上的负电荷分布不均,破坏细胞壁的合成与溶解平衡,溶解细胞壁,从而起到抑菌杀菌作用;另一种是通过渗透进入细胞内,吸附细胞体内带有阴离子的物质,扰乱细胞正常的生理活动,从而杀灭细菌[8]。

对于以上两种推理,有人认为是由于疏水性的长烷基链与细菌细胞质膜上的磷脂之间发生疏水亲和作用,破坏了细菌细胞质膜,从而产生了抗菌性[9]。Young 等人[10]认为壳聚糖在微生物细胞的作用靶位

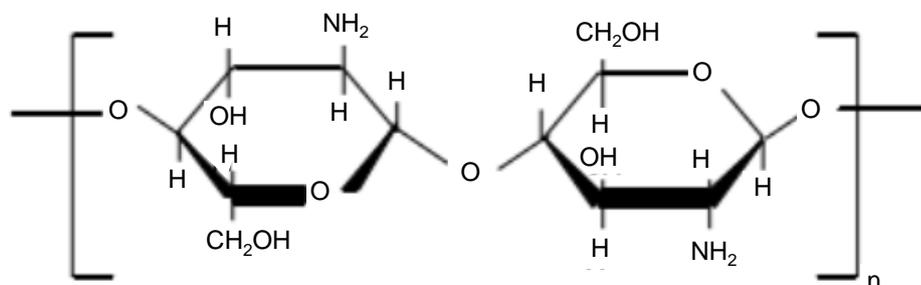


Figure 1. Structure of chitosan

图 1. 壳聚糖的结构式

是细胞膜，带正电核的壳聚糖分子链和带负电荷的细胞壁接触时，会通过库仑作用吸附细菌，阻碍了细菌的活动，从而影响细菌的繁殖能力；Hadwiger 等人[11]认为壳聚糖对微生物细胞抑制的靶位是细胞中的 DNA，壳聚糖分子通过一定途径进入细菌内，和微生物内的核糖亚单元分子片段相互作用，破坏了细菌体内从 DNA 到 RNA 的转录，阻碍信使 RNA (mRNA)的密码分子和转移 RNA (tRNA)的反密码分子的相互作用，导致细菌繁殖终止，达到抗菌的目的。叶磊等[12]认为壳聚糖的抗菌作用是由于有效基团  $-NH_3^+$  可以与细菌细胞膜上的类脂 - 蛋白质复合物反应，使蛋白质变性，改变细胞膜的通透性，或者与细菌细胞壁，尤其是革兰氏阳性菌，细胞壁较厚，结构紧密，含有丰富的磷壁酸，形成一个负电荷环境，壳聚糖损坏细胞壁的完整性，或使细胞壁趋于溶解，直至细胞死亡。

### 3. 壳聚糖抗菌性能的影响因素

由于壳聚糖分子内存在游离羟基和氨基，因而具有很好的抗菌性能。壳聚糖及其衍生物的抑菌作用随着其自身和环境条件的改变而呈现出不同的结果，其抗菌性能主要受到分子量、脱乙酰度、分子结构改性、菌类、浓度、温度、pH 值、离子强度等的影响。

#### 3.1. 壳聚糖本身的影响

##### 3.1.1. 分子量与脱乙酰度

壳聚糖的分子量与脱乙酰度是与抗菌效果密切相关的两个因素，而分子量又是争论最多的因素。宋献周等[13]认为低分子量壳聚糖的抑菌效果优于高分子量壳聚糖。夏文水等也报道了分子量为 1500 的甲壳低聚糖对大肠埃希菌的抑菌效果最强，随分子量上升，抑菌效果逐渐下降。陈凌云等[14]证明了分子量大于 10 万时不具有抑菌功能，而分子量小于 5000 时对金黄色葡萄球菌等细菌才具有抑制杀灭作用。郑连英等[15]认为分子量 30 万以下的壳聚糖对革兰阳性菌的抑制作用随分子量增大而增强，而对革兰阴性菌的抑制作用随分子量减小而增强。Jeon 等[16]发现高分子量的壳聚糖抗菌性最好，随分子量增加抗菌能力增强。壳聚糖经辐射处理后，分子量小于 10 万时对金黄色葡萄球菌无明显作用。郑铁生等也发现壳聚糖的分子质量对其抑菌性能有很重要的影响，壳聚糖分子质量小，对 5 种被试菌的抑制效果最好。在一定范围内(50~200 KD)，随着分子质量的提高，壳聚糖的抑菌效果相应降低。之所以在壳聚糖的抑菌作用与其分子量的关系上的说法比较混乱，可能是因为壳聚糖是一种混合物，是由大分子量和小分子量的壳聚糖组合而成的，其分子量只是平均分子量。不同分子量的壳聚糖取决与其组成中大分子量和小分子量壳聚糖在混合物中所占的比例。

对于壳聚糖分子量对抗菌性能的影响主要有以下几点结论：1) 高分子量的壳聚糖溶于酸后，成为一种阳离子型生物絮凝剂，在絮凝过程中使菌体细胞聚沉，高分子链密集于细菌菌体表面，形成一层高分子膜，影响细菌对营养物质的吸收，阻止代谢废物的排泄，导致菌体的新陈代谢紊乱，从而起到杀菌和抑菌的作用[17]；2) 随着分子量的增大，壳聚糖分子链的卷曲和缠结程度增大，使得有效基团  $-NH_3^+$  被包埋在其中，降低了对菌体的吸附及杀菌能力；3) 壳聚糖分子量降低，则可以通过渗透作用穿过多孔细胞壁，尤其是革兰氏阴性菌，细胞壁较薄，交联松散，低分子量壳聚糖进入细菌内部，破坏细胞质中内含物的胶体状态，使其絮凝、变性，细菌无法进行正常的生理活动，或者直接干扰其带负电荷的遗传物质 DNA 和 RNA [18] [19]，抑制细菌的繁殖，导致微生物的死亡；4) 如果分子量进一步减少，则有效基团减少，壳聚糖的絮凝能力降低，甚至没有抗菌能力。通过渗透作用进入细菌细胞后，可能被几丁质酶或壳聚糖酶所降解[20]，从而作为营养物质而被利用，反而促进了菌体的生长；

另外，付强[21]研究了壳聚糖抗菌性与脱乙酰度的关系。认为在 22%~92%的脱乙酰度范围内，壳聚糖抗菌性随脱乙酰度的增加呈先升后降趋势，以脱乙酰度 70%左右抗菌性最强。

### 3.1.2. 壳聚糖分子改性的影响

由于壳聚糖的难溶于一般的有机溶剂和水中，人们对壳聚糖进行了改性得到了一些衍生物，并对于改性产物的抗菌性能进行了研究。李治等[22]对 O-羧甲基壳聚糖的抗菌性进行了研究发现，O-羧甲基壳聚糖表现出了一定的抗菌性，其抗菌性随着羧甲基化度的升高呈现出先升后降的规律。同壳聚糖相比，O-羧甲基壳聚糖在比较宽的羧甲基化度范围内表现出了更强的抗菌性。Kim 等[23]在壳聚糖的氨基上接上了不同长度的烷基，制备了一系列的壳聚糖季铵盐衍生物。由于壳聚糖的衍生物在酸性和碱性条件下都可溶，因此有着更广泛的应用。对抗菌性能的研究表明经过改性的壳聚糖抗菌活性有所提高，而且抗菌活性随着烷基链的增长而增加。樊李红，杜予民等在 2005 年也对于壳聚糖季铵盐的抗菌性能进行了研究，发现壳聚糖季铵盐与壳聚糖相比有更高的正电荷密度和阳离子性，更易于与细菌带负电荷的表面发生相互作用，从而抑制细菌生长，使壳聚糖季铵盐具有比壳聚糖更强的抗菌性。

另外，Song 等[24]将壳聚糖接枝到海藻酸上，以赋予化合物抗菌性能。Hu 等用等离子照射的方法将壳聚糖接枝到对聚苯二甲酸乙二酯上。高分子抗菌剂比小分子抗菌剂有更好的抗菌活性，而且使用安全，易加工，稳定性好。壳聚糖衍生物具有很好的抗菌性，部分品种的抗菌效果明显高于壳聚糖，是目前最理想的抗菌剂。

## 3.2. 外界因素的影响

### 3.2.1. 菌类

壳聚糖的抗菌作用与细菌的种类有关。实验发现壳聚糖对曲霉的抗菌效果不是很明显，原因是黑曲霉属于真菌类，真菌的细胞壁含有壳聚糖，用黑曲霉制备壳聚糖的产率较高，可以达到 12% 以上，由于黑曲霉有较高的壳聚糖含量，决定了壳聚糖对黑曲霉没有较高的抑制能力。吴远根等通过抗菌检测表明壳聚糖膜对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌、酵母和霉菌等典型菌种的抑制效果是明显的，尤其是壳聚糖酸处理膜对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌的抗菌效果最好。郑铁生等研究了壳聚糖对 5 种被试菌的生长均有明显的抑制作用，天然抗菌活性强，但对不同的被试菌，同一壳聚糖的抑菌效果又有一定的差异。

### 3.2.2. 浓度

Sudarshan 等[25]对壳聚糖的抗菌性能进行了研究，他们认为适当的低浓度壳聚糖的抑菌能力最强。因为适当的低浓度壳聚糖可以中和细菌细胞壁表面所带的负电荷，使细菌细胞胶合在一起，而高浓度的壳聚糖可能使细菌细胞表面带上一定数量的正电荷，从而使细菌细胞处于悬浮状态，而不是胶合在一起。张伟等对水溶性壳聚糖的抗菌性进行了实验，发现水溶性壳聚糖的抗菌活性随其浓度的增加而增强，且它的抗真菌性要强于其抗菌性。黎军英等发现当壳聚糖浓度足够高时，能够激活部分微生物本身的几丁质酶活性，或使几丁质酶被过分表达，导致其对自身细胞壁几丁质的降解，从而损伤细胞壁。

### 3.2.3. 温度

壳聚糖具有良好的热稳定性。郑铁生等将壳聚糖分子质量为 50 KD，浓度为 0.5 g/L 溶液，分别在 60℃、100℃、121℃ 等不同温度条件下处理 30 min 后，立即置于水浴中冷却，然后进行杀菌试验，以室温不经热处理的壳聚糖为阴性对照，同时设空白对照，发现对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性无明显降低，说明温度对壳聚糖抑菌活性影响微小。但 Tsai 等[26]对大肠埃希菌抗菌性研究发现，在 4℃~37℃ 范围内壳聚糖的杀菌性随温度升高而增强。

### 3.2.4. pH 值

壳聚糖是一种聚电解质，其抗菌性对环境 pH 有很大的依赖性。张燕婉等报道了壳聚糖在 pH = 5.5 时对 5 种主要食物中毒菌：大肠埃希菌、金黄色葡萄球菌、鼠沙门菌、李斯特单核细胞增生菌和小肠结

肠耶尔森菌的抑制作用较 pH = 6.5 时强。付强等[21]认为壳聚糖在 pH = 5.8 时抗菌性最强, 而羧甲基壳聚糖的有效抗菌 pH 为 5.0~7.0, 壳聚糖季铵衍生物却随 pH 增加抗菌性增强。Tsai [26]等研究了 pH 值对壳聚糖抗菌性的影响发现在酸性 pH 值中杀菌活性最强。

由于壳聚糖的 pKa = 6.2, 当溶液 pH 值高于此值时, 一方面溶液中 H<sup>+</sup>浓度下降, 壳聚糖的质子化程度降低, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 逐渐转化为 -NH<sub>2</sub>, 作为抑菌有效因子的 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 减少; 另一方面, 壳聚糖的溶解性也下降, 从而导致抗菌效果减弱。这可能是因为壳聚糖分子中引入改性基团使 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 阳离子的 pKa 值增大, 因而使得其具有抗菌性的 pH 值的适用范围向碱性移动。

### 3.2.5. 金属离子、离子强度及其他因素

壳聚糖抗菌性受离子强度和金属离子影响。Chung 等用壳聚糖处理农业污水, 水中的细菌主要是大肠杆菌和葡萄球菌, 结果发现壳聚糖的抗菌活性随着金属离子浓度增加而减弱。高浓度的 Zn<sup>2+</sup>对壳聚糖的抗菌活性抑制性最强, 而 Mg<sup>2+</sup>最弱; Tsai 等[26]也同样认为金属离子对壳聚糖抗菌活性有抑制作用, 并且 Ba<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>, 因为壳聚糖对金属离子的螯合能力的不同, 壳聚糖表面的自由氨基基团螯合金属离子, 降低有效氨基的含量, 从而降低其杀菌能力, 但是壳聚糖又可以作为阳离子聚合物吸附在细胞表面, 与类脂多糖发生作用, 使得脂多糖与 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>脂结合的可能性减小。叶磊等[9]发现壳聚糖的杀菌作用可以通过提高离子强度得到增强, 主要是环境中的离子干扰壳聚糖形成分子内刚硬的晶体结构, 增加溶解度实现的, 但金属离子除外, 因为壳聚糖表面的自由氨基基团可以有选择性地螯合对微生物生长起关键作用的金属离子, 尤其是酶的辅助因子, 从而抑制微生物的生长和繁殖, 同时也降低有效氨基的含量, 从而降低其杀菌能力。

环境中某些表面活性剂的存在可能会影响到壳聚糖抑菌性能的发挥。郑铁生等研究发现随着表面活性剂浓度的增大, 壳聚糖的抗菌活性下降, 这可能是壳聚糖分子中的阳离子(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)与表面活性剂中的阴离子结合, 减少了抑菌功能团的数量, 从而使其抗菌活性下降的原因, 在应用中值得注意。

## 4. 壳聚糖抗菌剂的研究进展

早在 1979 年, Allan 等[27]人报道了壳聚糖具有抗菌效果, 提出壳聚糖具有广谱抗菌性, 他们发现壳聚糖对于各种细菌和真菌都具有抗菌活性。针对壳聚糖的这一重要特性, 人们进行了广泛的研究, 其研究结果也被广泛地应用到食品和纺织等许多领域。但是, 由于壳聚糖分子中的一些氢键作用(-O-H...O-型及N-H...O型)使其很难溶于一般的有机溶剂和水中, 只能溶解于酸性溶剂中显示其抗菌活性, 在一定程度上限制了它的应用范围。

我国一些学者也对壳聚糖的抗菌功效进行了研究[28] [29] [30] [31], 发现壳聚糖对常见植物病原菌具有良好的抑菌活性, 且随着浓度升高抑菌作用增强。同时研究也揭示了壳聚糖的聚合度(DD)或平均相对分子质量都与壳聚糖的抑菌性能有关, 随着聚合度的增加或分子质量的降低, 其抑菌作用增强。

随着研究的深入, 人们扩大了壳聚糖抗菌剂的应用范围, 制得了一些抗菌材料, 目前应用较广泛的是壳聚糖抗菌薄膜, 主要是通过壳聚糖和其他成分共混或者合成。Tang 等以二醛淀粉(DAS)作为交联剂制备交联壳聚糖薄膜。这种薄膜具有很好的力学性能和水胀性能。薄膜的抗菌效果随着 DAS 含量的增加而有所降低, 但是其抗菌效果还是很明显。Zhai 等在室温下, 在电子束的辐射下而制得淀粉/壳聚糖共混薄膜。经 X-射线衍射和扫描电子显微镜分析淀粉/壳聚糖共混薄膜, 指出在淀粉和壳聚糖的分子之间, 出现互相作用和微相分离。辐射之后, 淀粉/壳聚糖共混薄膜的结构没有明显的改变, 但是抗菌性得到激活, 甚至, 当在共混薄膜中的壳聚糖因辐射作用而降解, 淀粉含量只有 5%的时候, 也有抗菌性。Richert 等[32]以壳聚糖和透明质酸盐制得多层复合薄膜, 可以作为抗菌涂层。Hu 等[33]先将丙烯酸接枝到经臭氧处理的聚 3-羟丁酸(PHB)和聚 3-羟丁酸-3-羟基戊酸共聚物(PHBV)薄膜上, 再将壳聚糖(CS)和低聚壳聚糖(COS)

接枝到薄膜上, 研究发现对微生物有很好的抗菌性, 而且对大肠杆菌效果最好。并且, CS-接枝 PHBV 薄膜具有比 COS-PHBV 接枝薄膜较高的抗菌性和低的生物降解性。Yang 等[34]制备出经甲醛处理的壳聚糖和聚乙烯醇共混水凝胶薄膜, 由于经过甲醇处理使得壳聚糖中的  $-\text{NH}_2$  基团转变为  $-\text{N}=\text{C}$  基团, 其抗菌性要比纯的壳聚糖薄膜的抗菌性要低。Wu 等[35]通过在三氟乙酸(TFA)溶剂, 制得壳聚糖和纤维素的共混薄膜, 发现薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄杆菌有很好的抗菌性。

壳聚糖由于其溶解性能不是很好, 所以一般将它进行化学改性。经研究发现, 将壳聚糖羧甲基化和季铵化以后, 其衍生物不但水溶性增强, 而且依然有抗菌性, 而季铵化衍生物其抗菌性比壳聚糖要强。Kim 等[36]对壳聚糖羧甲基化的三种产物: N-羧甲基壳聚糖, O-羧甲基壳聚糖, N,O-羧甲基壳聚糖的抗菌性能进行了研究, 发现这三种衍生物都有抗菌活性: N-羧甲基壳聚糖可使黄曲霉素减少 90% 以上, 真菌生长降低一半以上, 其存在还抑制了孢子发芽和真菌体孢子的形成, 而且对口腔细菌尤其是蛀齿细菌特别敏感; O-羧甲基壳聚糖可以抑制甲壳素酶和壳聚糖酶的活性; N,O-羧甲基壳聚糖在水溶液中易形成牢固膜, 不利于细菌和大部分真菌的生长。另外壳聚糖在乙酰丙酸作用下得到的 N-羧丁基壳聚糖, 据报道也有很强的抑菌作用。

壳聚糖季铵化是指在壳聚糖游离的羟基或氨基上接上季铵基团。研究发现壳聚糖季铵化以后, 不但具有很好的水溶性, 吸湿保湿性, 其抗菌性能也增强。壳聚糖与缩水甘油和三甲基氯化铵反应制得壳聚糖羟丙基三甲基氯化铵可用于聚丙烯腈纤维的改性[37], 能提高其抗菌性和流变性。有人[38]还提出利用壳聚糖的季铵盐衍生物作为纤维素纤维的抗菌剂, 不仅用量少, 且抗菌效果比单独用壳寡聚糖整理织物的效果明显得多。Tsurugai, K.等发现 N,N,N-三甲基壳聚糖季铵盐有抗大肠杆菌和葡萄球菌的活性。含有 N-长链烷基壳聚糖的季铵盐对月孢子菌、大肠杆菌有抗菌作用。壳聚糖与碘代甲烷在三乙胺中反应所得到的季铵盐对  $\text{Cr}^+$  有很强的抑制作用。张艳艳等人[39]采用异相法合成了壳聚糖季铵盐-羟丙基三甲基氯化铵, 经实验分析, 其具有较好的水溶性和较高的稳定性。吴迪等[40]使用缩水甘油三甲基氯化铵对壳聚糖进行了增强正电性的改性, 制备了高取代度的壳聚糖季铵盐, 其在酸性、中性、碱性条件下都易溶, 水溶性良好, 其相对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 0.039 和 0.078 mg/mL, 较壳聚糖有很大提高。

Kim 等[36]将二乙氨基基团接入到甲壳素的  $\text{C}_6\text{-OH}$  上形成二乙氨基甲壳素, 然后用乙基卤化物将其季铵化得到产物三乙氨基甲壳素, 并对两者进行抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性比较, 发现两者均能抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 可见抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌季铵化的甲壳素比非季铵化的甲壳素抗菌活性强。Kim 等对壳聚糖进行了另外一种季铵化, 即通过席夫碱中间物, 将烷基接到壳聚糖的氨基上, 所得到的 N-烷基壳聚糖衍生物再用甲基碘季铵化得到壳聚糖季铵盐, 然后对其进行抗菌性能测定并予以比较, 发现  $500 \times 10^{-6}$  的壳聚糖在 2 h 内能将金黄色葡萄球菌 100% 地杀死, 而同样在 2 h 内,  $100 \times 10^{-6}$  的 N,N-二丁基-N-甲基壳聚糖就能杀死所有细菌细胞。可见季铵化壳聚糖的抗菌活性比壳聚糖强, 而且, 随着烷基链长度的增加, 其抗菌活性也增加, 表明烷基链的长度和正电荷取代基强烈地影响着壳聚糖衍生物的抗菌活性。

李世迁等[41]对羧甲基壳聚糖进行了改性得到了水溶性的性 O-羧甲基-N-三甲基壳聚糖季铵盐, 并研究了其抗菌性能, 发现它是一种两亲性的聚阳离子和聚阴离子的高聚物, 能够在细胞表面形成膜阻止营养成分向细胞内的运输, 使细胞质壁分离, 从而起到抑菌杀菌作用。

徐旭凡[42]采用聚氨酯(PU)树脂溶液添加到适量的壳聚糖溶液中, 同时调整粘度至所需涂布的粘度, 经转移涂层工艺加工成 PU 涂层织物。通过对 PU 涂层织物抗菌性能进行测试与分析发现壳聚糖能较好赋予 PU 涂层织物抗菌性能, 从而实现防水、透湿和抗菌三效合一的多功能产品。

周箭等人[43]结合无机抗菌剂和天然抗菌剂的特点, 通过以  $\text{TiO}_2$  为核载体, 将  $\text{AgNO}_3$  和壳聚糖吸附

于其表面, 组装成复合抗菌剂, 可有效抑制大肠杆菌等 7 种菌种的繁殖。

壳聚糖的交联化及其性能研究目前也是众多研究者关注的方向。曾涵等[44]人对 3,4-二羟基噻吩交联壳聚糖对白桃的抑菌保鲜性能进行了研究, 发现其对革兰氏阴性、阳性菌的杀菌能力强, 保鲜效果也好于壳聚糖, 说明壳聚糖改性的衍生物在很大程度上的性能有了改进。

## 5. 壳聚糖抗菌剂应用前景展望

壳聚糖抗菌剂以其独特的优越性在生产生活中起着日益重要的作用。由于壳聚糖分子内存在游离羟基和氨基, 可进一步化学改性, 如将其羧甲基化、季铵盐化、磺酸化后可得壳聚糖衍生物, 不仅水溶性大幅度增加, 而且具有更高的抗菌活性[45]。

海洋生物资源的研究利用是 21 世纪海洋资源开发的重点。壳聚糖无毒, 生物相容性良好, 无抗原性并且产量丰富, 故有广阔市场前景。壳聚糖及其衍生物的改性研究将是未来一段时间内研究人员的热门课题。壳聚糖被誉为“21 世纪最有希望的多糖”, 说明壳聚糖的多种优良特性及其丰富的资源必将使其有着更加广泛的应用前景, 在我们的生活中也将扮演着更加重要的角色。我国具有丰富的壳聚糖生产原料, 发展壳聚糖产业具有得天独厚的优势条件, 市场潜力大, 前景看好。因此, 对于作为自然界中数量最多的天然含氮有机化合物和第二大有机自然资源的壳聚糖及其衍生物的性能进行研究, 为开发绿色天然环保型抗菌剂及作为复合型抗菌剂的有效抗菌组分将具有重要的理论意义和实用价值。

## 参考文献 (References)

- [1] Sandford, P.A. (1988) Chitosan: Commercial Uses and Potential Applications, in Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry Physical Properties and Applications, Elsevier Applied Science, London.
- [2] 汪玉庭, 刘玉红, 张淑琴. 甲壳素/壳聚糖的化学改性及其衍生物应用的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 107.
- [3] Rinaudo, M. and Domard, A. (1988) Solution Properties of Chitosan, in Chitin and Chitosan. Elsevier Applied Science Publishers, London.
- [4] Domard, A. and Rinaudo, M. (1983) Preparation and Characterization of Fully Deacetylated Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, **5**, 49-52. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(83\)90078-8](https://doi.org/10.1016/0141-8130(83)90078-8)
- [5] 季君晖. 国外塑料用抗菌剂及抗菌塑料[J]. 国外塑料, 2004, 22(3): 38-42.
- [6] 孙洪, 夏英, 陈莉. 国内外抗菌剂的研究现状及发展趋势[J]. 塑料工业. 2009, 34(9): 1-4.
- [7] 刘碧源, 高仕英. 中国生化药物杂志[J]. 2004, 24(5): 268-270.
- [8] 夏金兰, 王春, 刘新星. 抗菌剂及其抗菌机理[J]. 中南大学学报, 2004, 35(1): 36.
- [9] 江霞, 徐铭, 张丽. 壳聚糖衍生物在饲料工业中的应用前景[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2008(1): 69-71.
- [10] Young, D.H. Knole, H.E. and Kauss, H.E. (1983) Release of Calcium from Suspension-Cultured Glycine Max Cells by Chitosan. *Plant Physiology*, **3**, 698-702.
- [11] Hadwiger, L.A., Kendra, D.F. and Fristensky, B.W. (1985) Chitin in Nature and Technology. Plenum Press, New York, 120.
- [12] 叶磊, 何立千, 高天洲, 等. 壳聚糖的抑菌作用及其稳定性研究[J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2004, 18(1): 79-82.
- [13] 宋献周, 沈月新. 不同平均分子量的壳聚糖的抑菌作用[J]. 上海水产大学学报, 2000, 9(2): 138-141.
- [14] 陈凌云, 杜予民, 刘义. 羧甲基壳聚糖的结构与抗菌性能研究[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(2): 191-194.
- [15] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 壳聚糖的抗菌性能研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(2): 22-24.
- [16] Jeon, Y.J., Park, P.J. and Kim, S.K. (2001) Antimicrobial Effect of Chitoooligosac-Chardes Produced by Bioreactor. *Carbohydrate Polymers*, **44**, 71-76. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00200-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00200-9)
- [17] Helander, I.M., Nurmiaho-Lassila, E.L., Ahvenainen, R., et al. (2001) Chitosan Disrupts the Barrier Properties of the Outer Membrane of Gram-Negative Bacteria. *International Journal of Microbiology*, **71**, 235-244. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(01\)00609-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(01)00609-2)

- [18] Issam, S.T., Adele, M.G., Adele, C.P., *et al.* (2005) Chitosan Polymer as Bioactive Coating and Film against *Aspergillus niger* Contamination. *Journal of Food Science*, **70**, 100-104. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb07098.x>
- [19] Coma, V., Deschamps, A. and MartialGros, A. (2003) Bioactive Packaging Materials from Edible Chitosan Polymer-Antimicrobial Activity Assessment on Dairy-Related Contaminants. *Journal of Food Science*, **68**, 2788-2792. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb05806.x>
- [20] Ohtakara, A., Izume, M. and Mitsutomi, M. (1998) Action of Microbial Chitinase on Chitosan with Different Degree of Deacetylation. *Agricultural and Biological Chemistry*, **52**, 3181-3182.
- [21] 付强. 甲壳素/壳聚糖及其衍生物抗菌性的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 1998.
- [22] 李治, 刘晓非, 管云林. O-羧甲基壳聚糖抗菌性的研究[J]. 日用化学工业, 2006, 6(3): 10-11.
- [23] Kim, C.H., Choi, J.W., Heung, *et al.* (1997) Synthesis of Chitosan Derivatives with Quaternary Ammonium Salt and Their Antibacterial Activity. *Polymer Bulletin*, **38**, 387. <https://doi.org/10.1007/s002890050064>
- [24] Song, J.W., Ghim, H.D., Choi, J.H., *et al.* (2001) Preparation of Antimicrobial Sodium Alginate with Chito-Oligosaccharide Side Chains. *Journal of Applied Polymer Science*, **39**, 1810-1816. <https://doi.org/10.1002/pola.1158>
- [25] Sudharshan, N.R., Hoover, D.G. and Knorr, D. (1992) Antibacterial Action of Chitosan. *Food Biotechnology*, No. 6, 257-272. <https://doi.org/10.1080/08905439209549838>
- [26] Tsai, G.J. and Su, W.H. (1999) Antibacterial Activity of Shrimp Chitosan against *Escherichia coli*. *Journal of Food Protection*, **62**, 239-243. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-62.3.239>
- [27] Allan, C. and Adniger, L.A. (1979) The Fungicidal Effect of Chitosan on Fungi of Varying Cell Wall Composition. *Experimental Mycology*, **3**, 285-287. [https://doi.org/10.1016/S0147-5975\(79\)80054-7](https://doi.org/10.1016/S0147-5975(79)80054-7)
- [28] 张宓, 谭天伟, 袁会珠. 壳聚糖杀虫与壳低聚糖抑菌活性研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(4): 13-16.
- [29] 胡健, 姜涌明, 殷士学. 壳寡糖抑制植物病原菌生长的研究[J]. 扬州大学学报, 2000, 3(2): 42-44.
- [30] Wei, X.K. and Lei, C.L. (2004) Studies on the Antimicrobial Activity of Chitooligosaccharides from Housefly Larvae, *Musca domestica vicina* Macquart (Diptera: Muscidae). *Agricultural Sciences in China*, **3**, 299-304.
- [31] 刘碧源, 高仕瑛, 李邦良, 等. 壳寡糖抗菌活性的实验研究[J]. 中国生化药物杂志, 2003, 24(2): 73-75.
- [32] Ludovic, R., Philippe, L., Elisabeth, P., *et al.* (2004) Layer by Layer Buildup of Polysaccharide Films: Physical Chemistry and Cellular Adhesion Aspects. *Langmuir*, **20**, 448-458. <https://doi.org/10.1021/la035415n>
- [33] Hu, S.-G., Jou, C.-H. and Yang, M.-C. (2003) Antibacterial and Biodegradable Properties of Polyhydroxyalkanoates Grafted with Chitosan and Chitooligosaccharides via Ozone Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 2797-2803. <https://doi.org/10.1002/app.12055>
- [34] Ming, Y.J., Yu, S.W., Lang, L.T., *et al.* (2004) Evaluation of Chitosan/PVA Blended Hydrogel Membranes. *Journal of Membrane Science*, **236**, 39-51.
- [35] Wu, Y.-B., Yu, S.-H., Mi, F.-L., *et al.* (2004) Preparation and Characterization on Mechanical and Antibacterial Properties of Chitosan/Cellulose Blends. *Carbohydrate Polymers*, **57**, 435-440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.05.013>
- [36] Kim, C.H., Kim, S.-Y., *et al.* (1997) Synthesis and Antibacterial Activity of Water-Soluble Chitin Derivatives. *Polymers for Advanced Technologies*, **8**, 319-325. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199705\)8:5<319::AID-PAT645>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199705)8:5<319::AID-PAT645>3.0.CO;2-G)
- [37] Nam, C.-W., Kim, Y.-H. and Ko, S.-W. (1999) Modification of Polyacrylonitrile (PAN) Fiber by Blending with N-(2-hydroxy)propyl-3-trimethyl-ammonium Chitosan Chloride. *Journal of Applied Polymer Science*, **74**, 2258-2265.
- [38] Seong, H.-S., Whang, H.S. and Ko, S.-W. (2000) Synthesis of a Quaternary Ammonium Derivative of Chitooligosaccharide as Antimicrobial Agent for Cellulosic Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 2009-2015.
- [39] 张艳艳, 马启敏, 江志华. 壳聚糖季铵盐的合成及性质研究[J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(3): 459-462.
- [40] 吴迪, 蔡伟民. 壳聚糖季铵盐的抑菌机理研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(7): 1014-1018.
- [41] 李世迁, 姚评佳, 魏远安, 等. 羧甲基壳聚糖季铵盐的制备及其抑菌性能研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 11(23): 22-24.
- [42] 徐旭凡. 多功能聚氨酯涂层织物的制备及性能[J]. 纺织学报, 2006, 3(23): 71-73.
- [43] 周箭, 杨辉. 组装型复合抗菌聚氨酯的抗菌性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2004(12): 262-264.
- [44] 朱亚伟, 任学宏, 胡韵. 纺织品抗菌后整理加工现状[J]. 印染助剂, 2005, 21(1): 10-14.
- [45] 曾涵, 赵淑贤, 王永疆, 等. 3,4-二羟基噻吩交联壳聚糖的合成及其对白桃的抑菌保鲜性能[J]. 应用化学, 2010, 27(11): 1265-1271.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5566，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[bp@hanspub.org](mailto:bp@hanspub.org)