壳聚糖的敏化辐射降解

李兆龙[1] 汪瑛琦[2] 谢裕颖[1] 陆 鹏[2] 章月红[1]
王校常[2] 刘亚建[1]
[1]（浙江省能源与核技术应用研究院 杭州 310012）
[2]（浙江大学 杭州 310058）

摘要 采用电子束辐照与敏化剂协同降解粉体壳聚糖，以制备具有良好生物活性的低分子量粉体壳聚糖。使用凝胶渗透色谱仪对壳聚糖的分子量进行测定；通过傅里叶变换红外光谱和 X-射线衍射仪分别对降解后壳聚糖的化学性能包括主链结构和结晶度进行表征。实验结果表明，降解后的壳聚糖主链结构无明显变化，结晶度随分子量的减小而增大；在敏化剂存在的条件下，较低的吸收剂量(20 kGy)即可有效地降解粉体壳聚糖，得到数均分子量(M_n)为 1 170 的低分子量产物，且降解速率增大至 1.51×10^{-5}。

关键词 壳聚糖，辐射降解，敏化剂，分子量
中图分类号 TL13
DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rrj.35.010302

Irradiation and sensitizing effects on chitosan degradation

LI Zhaolong[1] WANG Yingqi[2] XIE Yuying[1] LU Peng[2] ZHANG Yuehong[1]
WANG Xiaochang[2] LIU Yajian[1]
[1](*Zhejiang Institute of Application Energy and Nuclear Technology, Hangzhou 310012, China*)
[2](*Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

ABSTRACT Interaction systems of electron beam irradiation and sensitizers were used to degrade wet chitosan powder for preparing chitosan with low molecular weight and well biological activity. The degraded molecular weight of the sample was characterized by gel permeation chromatography (GPC), and chemical characteristics including main chain structure and crystallization were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X ray diffraction (XRD), respectively. The experimental results showed that no obvious change generates in the main chain structure of the degraded chitosan, and the crystallization increased with the decreasing molecular weight. With the presence of sensitizers, the degraded molecular chitosan can be decreased from 1.1×10^5 to 1 170 at low absorbed dose of 20 kGy with higher rates of 1.51×10^{-5}.

KEYWORDS Chitosan, Irradiation degradation, Sensitizer, Molecular weight
CLC TL13

基金资助：浙江省科技计划与高校、企业合作研发开发项目(2014F60003)资助
第一作者：李兆龙，男，1982 年 6 月出生，2008 年于中国科学院近代物理研究所获理学硕士学位，现从事高分子材料的辐射改性工作，助理研究员，E-mail: lzhaolong@163.com
通讯作者：章月红，工程师，E-mail: hzzhangyuehong@126.com
收稿日期：初稿 2016-11-28；修回 2017-01-10
Supported by the Science and Technology Planning Project of Zhejiang Province, China (2014F60003)
First author: LI Zhaolong (male) was born in June 1982, and received his master's degree from Institute of Modern Physics, CAS, in 2008. Now he is an assistant researcher engaging in the irradiation modification of polymer materials
Corresponding author: ZHANG Yuehong, engineer, E-mail: hzzhangyuehong@126.com
Received 28 November 2016; accepted 10 January 2017

壳聚糖是甲壳素部分脱去分子中的乙酰基而得到的一种生物高分子，是地球上数量最大的也是唯一的含氮天然碱性多糖，为一种取之不尽、用之不竭的再生资源，被欧美各国称为除蛋白质、脂肪、糖类、纤维素和矿物质之外的第六大生命要素。它主要由氨基葡萄糖和少数乙酰氨基葡萄糖残基通过β-1，4-糖苷键连接而成的天然线性高聚物，在其大分子链结构中含有大量的−NH_2、−OH 基团，结构式见图 1。

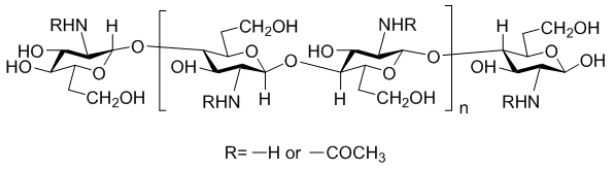


图 1 壳聚糖结构式
Fig.1 Chitosan structure

壳聚糖具有独特的物理化学性质和生理功能，如增粘性、成膜性、保湿性、抗菌性、生物降解和相溶性、金属螯合性、增强机体免疫力、促进动植物生长等[1-5]。近年来，随着研究深入和技术开发，壳聚糖及其衍生物在工业、农业、食品、医药保健、环保、养殖等领域得到广泛的应用[6-9]。但是，由于甲壳素脱乙酰制备的壳聚糖分子量一般都很大，结构紧密，分子间存在很强的氢键作用，不溶于普通溶剂，只能在某些酸性介质中溶解，极大地限制了它的应用；只有将壳聚糖降解，使其分子量降低，壳聚糖分子内的氢键作用随之减弱，使壳聚糖分子在溶液中具有更大的伸展和分散趋势，从而引起壳聚糖分子构象发生一定的变化。链长度的缩短和分子构象的变化使得壳聚糖在水溶液中的无序程度增加，从而使其水溶性大为改善和提高。分子量对壳聚糖的性质和生物功能影响很大，它的许多独特的功能只有在分子量降低到一定程度时才能表现出来。壳聚糖主要以分子量和脱乙酰度来表征，因原料不同和制备方法不同，相对分子质量从数十万至数百万不等[10]。一般而言，乙酰基脱去 55%以上就可称之为壳聚糖，而有实用价值的壳聚糖脱乙酰度必须在 70%以上[11]，通常市场上的该类产品脱乙酰度在 85%~95%。

目前，主要采用降解法制备低分子量壳聚糖，包括酶降解法、酸降解法和氧化降解法，这些方法存在工艺繁琐、产品分离复杂、收率低、成本较高、生产周期长、产生三废污染等问题[12-13]。

国内外学者采用γ射线辐照方法，对降解壳聚糖进行了广泛研究，其降解工艺相比常规降解工艺具有操作便捷，容易控制，可在常态下进行，对环境没有污染等优点。但是，辐射降解工艺也存在所需吸收剂量过大，使得综合成本过高的缺陷。

赵军旗等[14]研究了辐照与化学相结合协同降解壳聚糖的方法，采用浓度 15%的 H_2O_2 和 15%的乙酸加入到壳聚糖中，吸收剂量为 110 kGy 时，可以使壳聚糖的粘均分子量由 8.7×10^5 降到 10^4 以下；李治等[15]用γ射线辐照壳聚糖，在真空条件下剂量达到 250 kGy 时，粘均分子量从 2.74×10^5 下降到 2.0×10^4；Choi 等[16]将分子量(M_w)为 1.1×10^5 的壳聚糖溶解在 2%的乙酸溶液中，^{60}Co-γ射线辐照，吸收剂量 100 kGy，得到了壳寡糖的二聚体、三聚体和四聚体，分别占产物的 3.8%、3.9%和 2.5%。

本研究采用电子束辐照和敏化剂协同降解壳聚糖的方法，研究了辐照工艺条件、敏化剂配方对壳聚糖降解效果的影响。对壳聚糖辐照降解机理及辐照配方，降解条件对壳聚糖分子量和分子结构的影响进行探讨，为辐照法制备低分子量壳聚糖提供一定的理论依据和技术基础。

1 材料与方法

1.1 原料与设备

壳聚糖($M_n=1.1\times10^5$)为食品级，杭州几丁生物技术有限公司；三水合乙酸钠($CH_3COONa\cdot3H_2O$)、亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)均为分析纯，温州市化学用料厂；乙酸(CH_3COOH)分析纯，杭州双林化工试剂厂；过硫酸铵$(NH_4)_2S_2O_8$、抗坏血酸$(C_6H_8O_6)$均为分析纯，上海展云化工有限公司；去离子水为浙江省能源与核技术应用研究院自制；GJ-1.5 型电子加速器（上海先锋电机厂生产）。

1.2 辐照工艺条件

电子束能量为 1.4 MeV；电子束流 0.08 mA；平板移动速度为 6.6 m/min；扫描窗口宽度 60 cm。

1.3 低分子量壳聚糖的制备

将高分子量壳聚糖粉体在一定浓度的敏化剂水溶液体系中浸渍 30 min，抽滤后置样品于塑料袋中封口，常态下使用加速器电子束以一定剂量对其进行辐照，样品辐照后用去离子水洗涤 3 遍，去除残

留小分子化合物，在真空烘箱中 50 ℃烘 2 h，得到低分子量粉体壳聚糖。

1.4 测试与表征

1.4.1 凝胶渗透色谱仪测试

采用美国 Waters 公司的 Alliance e2695 凝胶渗透色谱仪(Gel permeation chromatograph, GPC)对壳聚糖的分子量(M_n)进行测定；2414 示差检测器，色谱柱（3 根串联）分子量范围 200~7 000 000；流动相：0.12 mol CH_3COOH/0.06 mol CH_3COONa 的水溶液，柱温 38 ℃，流速 0.5 mL/min。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱测试

使用德国 Bruker 公司的 Vector22 红外光谱仪对辐射降解后的壳聚糖进行化学结构的分析。采用 KBr 压片的方法进行，分辨率为 4 cm^{-1}，波长扫描范围为 4 000~400 cm^{-1}。

1.4.3 粉体 X-射线衍射测试

使用荷兰帕纳科公司(PANalytical)的 X'Pert3 PRO X-射线衍射仪测试壳聚糖粉体的结晶度。

2 结果与讨论

2.1 单纯辐照体系中吸收剂量对壳聚糖降解的影响

使用电子束直接辐照粉体壳聚糖，GPC 测定其分子量。高分子降解一般均符合无规降解动力学，常以方程 $1/M_n=A+KD$[15]简单表示，将降解数据结果进行动力学处理后得图 2。从图 2 可见，随着吸收剂量的增加，分子量呈规律性下降趋势，电子束作用可有效降解壳聚糖。其降解效应主要是射线可直接断开壳聚糖的糖苷键，其次是在射线作用下潮湿辐照样品含有相当水分，在射线作用下会产生羟基自由基和水合电子，羟基自由基会进攻糖苷键，造成壳聚糖分子链断裂。所以湿法辐照壳聚糖大大提高了电子束辐照降解的效率，是本研究的一个亮点。由图谱可见，在 0~120 kGy 范围内壳聚糖降解的分子量倒数和吸收剂量呈线性关系，相关系数 R^2=0.97，降解速率常数 K=1.51×10^{-6}，说明壳聚糖在电子束辐照条件下，符合无规降解动力学规律，没有明显的交联反应产生，吸收剂量在 120 kGy 时分子量为 5 648。

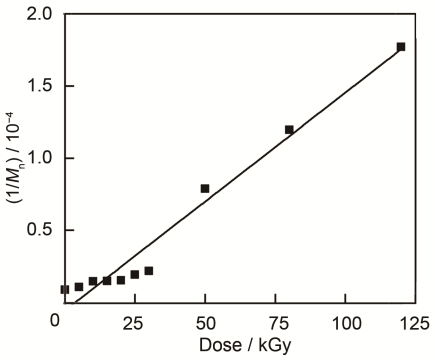


图 2 单纯辐照体系中吸收剂量对壳聚糖降解的影响
Fig.2 Effects of absorbed dose on molecular weight of chitosan degraded at irradiation condition

2.2 单纯敏化体系中敏化剂浓度对壳聚糖降解的影响

将壳聚糖粉体在不同浓度的敏化剂水溶液中浸渍，常态下放置 8 h 不辐照，考察其对分子量降解的影响（图 3）。从图 3 可见，随着敏化剂浓度的增加，分子量逐渐降低，分子量倒数与敏化剂浓度呈现较好的线性关系，相关系数 R^2>0.90。过硫酸铵/亚硫酸氢钠氧化还原体系对壳聚糖的降解效果总体比过硫酸铵好，前者降解速率常数为 K=3.70×10^{-7}，后者为 K=3.03×10^{-7}；表明壳聚糖浸渍二种体系的敏化剂溶液在常态下放置一定时间，溶液中的敏化剂会与壳聚糖发生氧化反应，不同程度切断壳聚糖的分子链。

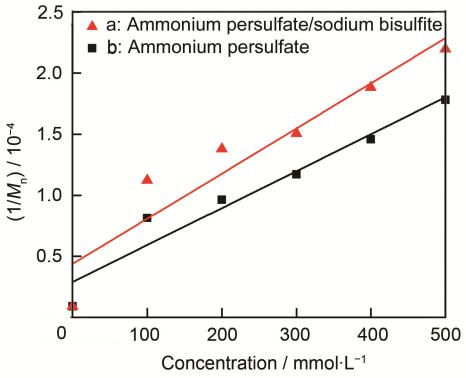


图 **3** 单纯敏化体系中敏化剂浓度对壳聚糖降解的影响
Fig.3 Effects of sensitizer concentration on molecular weight of chitosan degraded at sensitizers condition

2.3 敏化辐照体系中敏化剂浓度对壳聚糖降解的影响

壳聚糖在不同敏化剂浓度的水溶液体系中，利

用电子束射线辐照均为 20 kGy，高分子量壳聚糖在辐照过程中会被射线直接打断β-1，4-糖苷键进行降解，同时敏化剂水溶液体系在射线作用下会发生如下反应：

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\beta\ ray} 2SO_4^{\cdot-} \quad (1)$$

$$S_2O_8^{2-} + SO_3^{2-} \xrightarrow{\beta\ ray} SO_4^{\cdot-} + SO_3^{\cdot-} + SO_4^{2-} \quad (2)$$

$$nH_2O \xrightarrow{\beta\ ray} H\cdot, OH\cdot, e_{aq}^-, H_2O^+, H_2, H_2O_2, HO_2, H_2O^* \quad (3)$$

通常，含水体系在电子束辐照下，产生羟基自由基、水合电子、氢自由基，假如没有过硫酸和亚硫酸盐，则生成的水合电子会与羟基自由基复合，使得能造成糖苷键断裂的羟基自由基的效率有所降低。但敏化辐照体系会产生大量的 $SO_4^{\cdot-}$、$SO_3^{\cdot-}$，这样在 OH·、H·进攻糖苷键的同时，生成的 $SO_4^{\cdot-}$、$SO_3^{\cdot-}$因具有很高的氧化性，也可有效造成糖苷键的断裂。因而在具有敏化剂的体系中，射线产生的氧化性自由基的产额最高，这些自由基会进攻壳聚糖的糖苷键，造成其断裂的效率也最高。因此在物理和化学反应协同作用下，高分子量壳聚糖在吸收剂量较低条件下，便能降解为低分子量壳聚糖，M_n 可低至 1 170。图 4 为壳聚糖在不同浓度敏化剂体系中辐照所产生的降解效果。由图 4 可知，在 0~80 mmol/L 浓度范围，分子量的降解速率呈缓慢上升趋势，过硫酸铵/亚硫酸氢钠、过硫酸铵/抗坏血酸、过硫酸铵的降解速率常数(K)分别为 4.53×10^{-7}、6.39×10^{-7}、3.32×10^{-7}；而在 80~150 mmol/L 范围，降解速率呈快速上升趋势，依次增大到 1.51×10^{-5}、5.10×10^{-6}、1.02×10^{-6}；这是由于敏化剂浓度增加到一定程度时，在一定剂量辐照条件下，壳聚糖的降解速率陡然增大，大量分解形成自由基，分子量降低效果显著增加。从图 4 还可知，氧化还原体系中敏化剂的降解效果明显好于单纯的敏化剂，这是由于在氧化还原体系中过硫酸盐分解成自由基的活化能降低，自由基的数量大大增加。

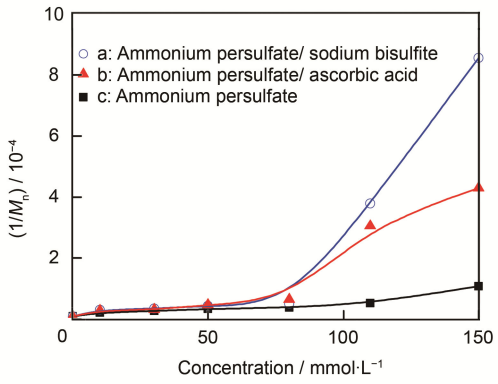


图 4 敏化辐照体系中敏化剂浓度对壳聚糖降解的影响
Fig.4 Effects of sensitizer concentration on molecular weight of chitosan degraded in interaction system of irradiation and sensitizers

2.4 敏化辐照体系中吸收剂量对壳聚糖降解的影响

壳聚糖在不同敏化剂溶液中浸渍，浓度均为 200 mmol/L；吸收剂量为 0、10、20、30、40、50 kGy，从图 5 可见，随着吸收剂量的增加，壳聚糖的降解效果增加，在 15 kGy 处出现拐点，之后降解程度处于缓慢增加，推测可能是壳聚糖大分子在射线和敏化剂作用下断裂，所形成的小分子自由基链段端基活性没有全部终止，部分自由基链段复合造成的。吸收剂量小于 15 kGy 时，3 种敏化剂体系的降解速率常数 $K_a=4.09\times10^{-5}$，$K_b=1.59\times10^{-5}$，$K_c=1.41\times10^{-5}$；当吸收剂量大于 15 kGy 时，降解速率常数 $K_a=4.23\times10^{-6}$，$K_b=1.10\times10^{-6}$，$K_c=1.15\times10^{-6}$。

2.5 敏化辐照体系中吸收剂量率对壳聚糖降解的影响

3 份壳聚糖样品分别浸渍于 3 种相同浓度的敏化剂溶液，每份样品平均分成 4 小份，每小份样品对应某一种剂量率辐照，剂量均为 30 kGy，电子束能量 1.4 MeV，束流分别为 0.02、0.04、0.08、0.14 mA，考察不同剂量率对壳聚糖辐射降解的影响，结果见图 6。

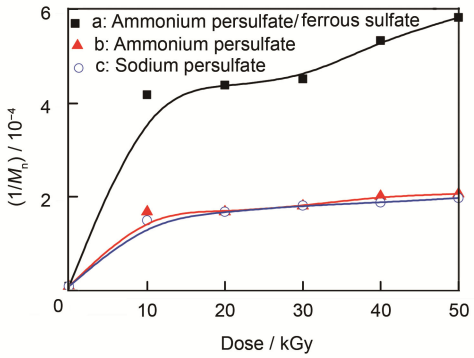


图 5 敏化辐照体系中吸收剂量对壳聚糖降解的影响
Fig.5 Effects of absorbed dose on molecular weight of chitosan degraded in interaction system of irradiation and sensitizers

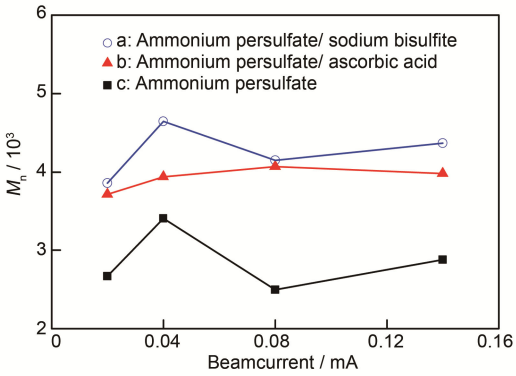
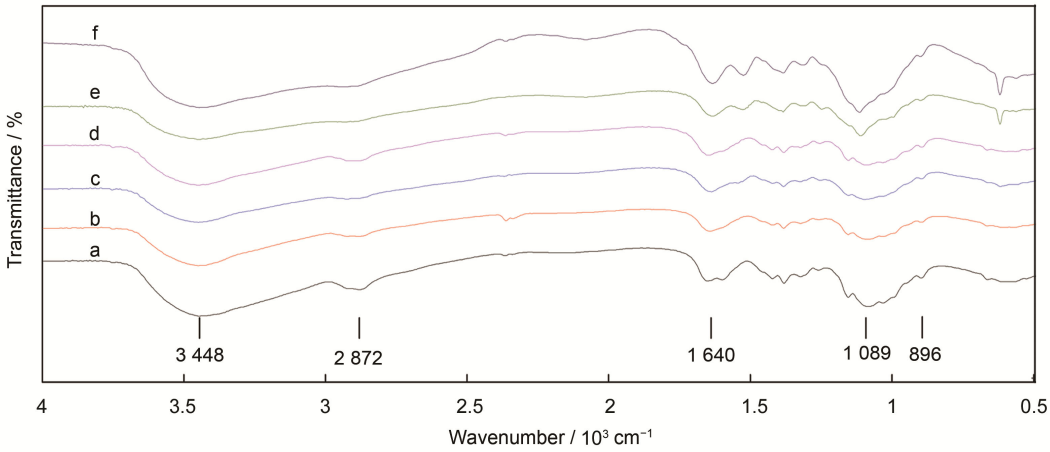


图 6 敏化辐照体系中吸收剂量率对壳聚糖降解的影响
Fig.6 Effects of absorbed dose rate on molecular weight of chitosan degraded in interaction system of irradiation and sensitizers

从图 6 可知，在设定的剂量率范围内，束流为 0.04 mA 时，敏化剂体系 a 和 c 对降解效果有一定影响，而对体系 b 的降解效果基本没有影响， 总体而言，不同剂量率对不同敏化剂体系辐照降解影响不大。

2.6 壳聚糖降解后的结构分析

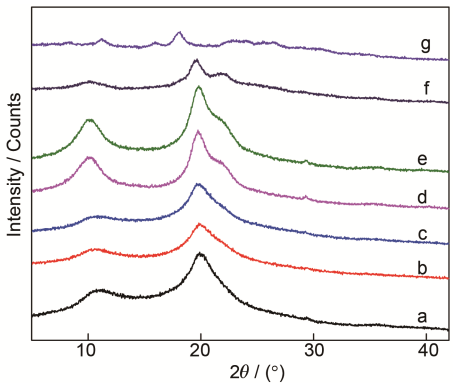
利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)对降解后的低分子量壳聚糖(2 000~5 000)进行结构表征。不同吸收剂量和敏化剂条件下的 FTIR 图谱见图 7。图中[17]约 3 448 cm^{-1} 处吸收峰为 O−H 键和−NH_2 重叠；2 872 cm^{-1} 处为 C−H 键；1 640 cm^{-1} 处为 HNC＝O 基团；1 089 cm^{-1} 处为 C−O−C 基团；897 cm^{-1} 处为β-吡喃型糖苷键特征峰。由图 7 可见，在 3 448 cm^{-1} 处氨基、羟基吸收峰强度和位置变化不大，说明壳聚糖辐照前后和在敏化剂体系中，这二个基团在结构上基本稳定；1 640 cm^{-1} 处是酰胺吸收峰，强度和位置在几种降解条件下基本不变，只是在 e、f 过硫酸盐氧化还原体系中对吸收峰产生一定干扰；1 089 cm^{-1} 处是糖苷键类吸收峰，辐照后 5 种体系条件的 4 种吸收峰强度均有明显下降，应该是糖苷键断裂降解所致，与我们的试验结果一致；但 f 条件吸收峰的强度非但没有下降，反而比未辐照的 a 条件有所增强，推测可能是由于 f 条件中抗坏血酸的五元含氧杂环增加了光强信号；897 cm^{-1} 处是壳聚糖环状结构的红外振动吸收，辐照前后没有明显变化。通过上述综合分析可知，壳聚糖在本实验设定的敏化剂体系中经辐照降解，结构基本稳定，没有产生明显破坏。



(a) Ck, 0 kGy; (b) 50 kGy; (c) Ammonium persulfate, 30 kGy; (d) Hydrogen peroxide, 30 kGy; (e) Ammonium persulfate/sodium bisulfite, 30 kGy; (f) Ammonium persulfate/ascorbic acid, 30 kGy
图 7 壳聚糖辐照和在不同敏化剂体系中的 FTIR 图谱
Fig.7 FTIR spectrograms of chitosan degraded by using irradiation and different types of sensitizers

2.7 敏化辐照降解壳聚糖对结晶度的影响

考察敏化辐照体系中，经电子束辐照后，壳聚糖分子量的大幅度降低和分子结构上的微小变化对结晶度产生的影响。使用 X 射线衍射仪(X ray diffraction, XRD)测定不同辐照条件的壳聚糖产品 XRD 图谱和结晶度，结果见图 8。



(a) Ck, 0 kGy; (b) 50 kGy; (c) 80 kGy; (d) potassium persulfate, 30 kGy; (e) sodium persulfate, 30 kGy; (f) ammonium persulfate, 30 kGy; (g) ammonium persulfate/sodium bisulfite, 30 kGy

图 8 敏化辐照降解对壳聚糖结晶度的影响

Fig.8 Effects of irradiation and sensitizer on the crystallinity of degraded chitosan

由图 8 可见，在 2θ 角约 20°，出现不同降解条件的壳聚糖结晶峰，结晶峰的面积大小与结晶度的高低相关，通过图谱数据处理得到结晶度如表 1 所示。由表 1 可知，未经敏化剂体系浸渍的壳聚糖在吸收剂量 50 kGy 时，其结晶度和未辐照的壳聚糖相差不大；当吸收剂量 80 kGy 时，结晶度大幅增高，同时随着剂量的增加壳聚糖分子量降低，推测是由于高分子的壳聚糖降解后生成小分子链段，相比大分子它可以更好的伸展，分子间排列更紧密，氢键作用更加凸显，使得结晶度增加。在不同敏化剂体系中的壳聚糖均辐照 30 kGy，随着分子量大小的变化，相应的结晶度高低没有明显的规律，可能是由于敏化剂对结晶度的影响各有不同所致。

表 1 不同敏化辐照条件降解壳聚糖的结晶度

Table 1 Crystallinity of chitosan degraded under different conditions of irradiation and sensitizers

样品 Sample	吸收剂量 / kGy Dose	敏化剂 Sensitizers	分子量 M_n	结晶度 / % Crystallinity
a	0	无 None	112300	1.43
b	50	无 None	12661	0.97
c	80	无 None	8347	37.06
d	30	过硫酸钾 Potassium persulfate	9850	51.71
e	30	过硫酸钠 Sodium persulfate	6891	55.17
f	30	过硫酸铵 Ammonium persulfate	3851	18.31
g	30	过硫酸铵/亚硫酸氢钠 Ammonium persulfate/Sodium bisulfite	712	30.31

3 结论

使用电子束射线辐照降解壳聚糖或其在敏化剂体系中进行辐照，随着剂量的增加分子量降低；壳聚糖在敏化剂体系中进行辐照，在相同或较低剂量条件下比未加入敏化剂的辐照体系更能有效降解壳聚糖；氧化还原敏化剂体系比使用单纯的敏化剂降解效果更好；壳聚糖用敏化剂溶液浸渍后放置 8 h 仍会产生较大程度降解；不同剂量率对不同敏化剂体系辐照降解影响不大。实验结果表明，辐照和敏化互作降解粉体壳聚糖的方法可将 M_n=1.1×10^5 的壳聚糖在吸收剂量为 20 kGy 条件下降解为 1 170，制备出具有良好生物活性的粉体低分子量壳聚糖；不使用敏化剂单独电子束辐照时，即使剂量高达 120 kGy 其分子量也只能降低为 5 648。通过 FTIR 分析，壳聚糖经过本工作设定的吸收剂量和敏化剂体系中进行辐照基本不会产生结构的变化；在较大吸收剂量和在敏化剂体系中辐照结晶度有较大程度增高。

参考文献

1 杜予民. 甲壳素化学与应用的新进展[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, **46**(2): 181-186. DOI: 10.3321/j.issn.1671-8836.2000.02.031.
DU Yumin. Recent development of chemistry and application on chitin and chitosan[J]. Journal of Wuhan University (Nature Science Edition), 2000, **46**(2): 181-186. DOI: 10.3321/j.issn.1671-8836.2000.02.031.

2 Devlieghere F, Vermeulen A, Debevere J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables[J]. Food Microbiology, 2004, **21**(6): 703-714. DOI: 10.1016/j.fm.2004.02.008.

3 LUO Lin, CAI Xuefeng, HE Chuan, *et al*. Immune response, stress resistance and bacterial challenge in

juvenile rainbow trouts Oncorhynchus mykiss fed diets containing chitosan-oligosaccharides[J]. Current Zoology (in China), 2009, **55**(6): 416-422.

4 王丽莉, 李晓玉, 朱苏文. ^{60}Co-γ射线辐照降解的壳聚糖对玉米萌发及生长的影响[J]. 激光生物学报, 2008, **17**(5): 641-646. DOI: 10.3969/j.issn.1007-7146.2008.05.013.
WANG Lili, LI Xiaoyu, ZHU Suwen. The effect of the degradation gradients of chitosan irradiated by ^{60}Co-γ ray on the maize germination and seedling growth[J]. Acta Laser Biology Sinica, 2008, **17**(5): 641-646. DOI: 10.3969/j.issn.1007-7146.2008.05.013.

5 李慧英, 闫素梅, 史彬林, 等. 壳聚糖对肉仔鸡血清中免疫细胞因子水平的影响[J]. 饲料工业, 2009, **30**(22): 1-3. DOI: 10.3969/j.issn.1001-991X.2009.22.001.
LI Huiying, YAN Sumei, SHI Binlin, *et al*. Effects of chitosan on concentrations of immunocyte factors in serum for broiler chickens[J]. Feed Industry Magazine, 2009, **30**(22): 1-3. DOI: 10.3969/j.issn.1001-991X.2009.22.001.

6 Shahidi F, Arachchi J K V, Jeon Y J. Food applications of chitin and chitosans[J]. Trends in Food Science & Technology, 1999, **10**(2): 37-51. DOI: 10.1016/S0924-2244(99)00017-5.

7 陶希芹, 王明力. 壳聚糖的改性及其在农业上的应用研究[J]. 贵州农业科学, 2007, **35**(5): 157-159. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3601.2007.05.057.
TAO Xiqin, WANG Mingli. Modification of chitosan and its application in agriculture[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2007, **35**(5): 157-159. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3601.2007.05.057.

8 施学文. 壳聚糖在大黄鱼幼鱼配合饲料中的应用研究[J]. 渔业信息与战略, 2013, **28**(3): 224-227.
SHI Xuewen. Application of chitosan in compound feed to juvenile Pseudosciaena crocea[J]. Fishery Information & Strategy, 2013, **28**(3): 224-227.

9 雷志丹, 雷琳, 李龙, 等. 壳聚糖对重金属 Cr 离子的吸附研究[J]. 科技创新导报, 2012(23): 9-12. DOI: 10.3969/j.issn.1674-098X.2012.23.005.
LEI Zhidan, LEI Lin, LI Long, *et al*. Research of adsorption properties of chitosan for heavy metal ions of Cr[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2012(23): 9-12. DOI: 10.3969/j.issn.1674-098X.2012.23. 005.

10 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 12-13.
JIANG Tingda. Chitosan[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 12-13.

11 杜昱光, 王克夷, 白雪芳. 壳寡糖的功能研究及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 39-40.
DU Yuguang, WANG Keyi, BAI Xuefang. Function research and application of chitosan[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 39-40.

12 杨波, 赵榆林, 杨万明, 等. γ射线辐照降解壳聚糖的工艺和机理研究[J]. 化学世界, 2006, **47**(11): 660-662. DOI: 10.3969/j.issn.0367-6358.2006.11.007.
YANG Bo, ZHAO Yulin, YANG Wanming, *et al*. Study on technology and mechanism of irradiation degradation of chitosan with γ-ray[J]. Chemical World, 2006, **47**(11): 660-662. DOI: 10.3969/j.issn.0367-6358.2006.11.007.

13 李忠彦, 陈巍, 何小维, 等. 辐射在壳聚糖降解中应用[J]. 粮食与油脂, 2007, **20**(6): 44-46. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9578.2007.06.015.
LI Zhongyan, CHEN Wei, HE Xaowei, *et al*. Application of radiation on degradation of chitosan[J]. Cereals & Oils, 2007, **20**(6): 44-46. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9578.2007.06.015.

14 赵军旗, 邓钢桥, 邵赛, 等. 辐照与化学相结合协同降解壳聚糖研究[J]. 核农学报, 2008, **22**(3): 310-313.
ZHAO Junqi, DENG Gangqiao, SHAO Sai, *et al*. Degradation of chitosan by synergetic treatment of irradiation and chemical[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2008, **22**(3): 310-313.

15 李治, 刘晓非, 徐怀玉, 等. 壳聚糖的γ射线辐射降解研究[J]. 应用化学, 2001, **18**(2): 104-107. DOI: 10.3969/j.issn.1000-0518.2001.02.005.
LI Zhi, LIU Xiaofei, XU Huaiyu, *et al*. Study on γ-ray irradiation degradation of chitosan[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, **18**(2): 104-107. DOI: 10.3969/j.issn.1000-0518.2001.02.005.

16 Choi W S, Ahn K J, Lee D W, *et al*. Preparation of chitosan oligomers by irradiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, **78**(3): 533-538. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00226-4.

17 张志亮, 彭静, 黄凌, 等. 壳聚糖在水溶液中的辐射降解反应[J]. 高分子学报, 2006(7): 841-846. DOI: 10.3321/j.issn.1000-3304.2006.07.001.
ZHANG Zhiliang, PENG Jing, HUANG Ling, *et al*. Studies on radiation degradation of chitosan in aqueous solutions[J]. Acta Polimerica Sinica, 2006(7): 841-846. DOI: 10.3321/j.issn.1000-3304.2006.07.001.