

改性壳聚糖及其对贝类提取液 重金属脱除的研究进展

李佰磊,任丹丹*,汪秋宽,何云海,王 丽,王添娇

(大连海洋大学食品科学与工程学院,辽宁省水产品加工及综合利用重点实验室,辽宁大连 116023)

摘要:壳聚糖是天然生物高分子化合物甲壳素的脱乙酰基产物,具有来源广泛、无毒无害、易生物降解的特点,分子中含有大量的氨基和羟基等功能基团,对重金属离子具有很好的吸附能力。通过对壳聚糖进行适当的改性,可以提高壳聚糖的稳定性和选择吸附性。本文介绍了壳聚糖的改性方法,综述了壳聚糖及其衍生物在食品行业中应用,并归纳了其在脱除贝类提取液中重金属方面的研究进展。

关键词:壳聚糖,改性,贝类,重金属,脱除

Research progress in modified chitosan and its application to remove heavy metal of shellfish extraction

LI Bai-lei, REN Dan-dan*, WANG Qiu-kuan, HE Yun-hai, WANG Li, WANG Tian-jiao

(Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Utilization of Liaoning Province,
College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China)

Abstract: Chitosan is obtained by N-deacetylation of chitin, which is extensive, nontoxic and readily biodegradable. It has good adsorption capacity for heavy metal ions because there are a lot of functional groups such as amino and hydroxyl in its structure. It is available to enhance the stability and selective adsorption of chitosan by appropriate modification. In this article, chitosan modification methods were reported. The application of chitosan and its derivatives in food industry was summarized and its use in heavy metal removal from shellfish extraction was reviewed.

Key words: chitosan; modified; shellfish; heavy metal; remove

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)14-0370-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.14.073

壳聚糖是甲壳素在碱性条件下水解并脱去部分乙酰基后生成的衍生物,化学名为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,它是目前发现的唯一一种天然碱性多糖,已被广泛应用于食品、医药、化工、环保等行业中^[1-4]。壳聚糖分子链中含有大量的羟基和氨基,可通过氢键、离子键与重金属离子进行螯合,Muzzarelli研究了壳聚糖与重金属离子的作用机理,认为除螯合外,还包括离子交换和物理吸附两种方式^[5],同时壳聚糖来源丰富,吸附效率高,无毒,可生物降解,因而是一种十分理想的应用于食品工业中的重金属离子脱除剂。我国贝类资源丰富,其营养充足,味道鲜美,国内外消费者对其青睐有加。然而,近年来我国近海水体环境受到严重污染,贝类移动能力弱,且具有滤食性特点,极易受到重金属的污染。并且受到产品的浓缩效应,常导致贝类产品重金属超标现象的

出现,影响了我国贝类产品的销售和出口,对我国经济造成一定程度的损失,因此,有效脱除贝类产品中重金属,对确保贝类产品的食用安全性,促进我国经济发展具有重要现实意义。近年来,国内外对壳聚糖及其衍生物的应用研究取得了一系列进展,尤其是在回收重金属和处理含重金属离子的工业废水方面,在脱除贝类产品中重金属方面也已有报道。本文总结了壳聚糖的改性方法以及壳聚糖及其衍生物脱除重金属的研究进展,并对其在脱除贝类提取液中重金属方面的研究进展作进一步的分析。

1 壳聚糖的改性

虽然壳聚糖本身具有较好的吸附性能,但其存在pH适应范围窄、吸附选择性差、吸附平衡时间较长等缺点,这在一定程度上限制了其应用。壳聚糖分子链中存在大量的氨基和羟基,可对其进行改性,提高壳聚糖的吸附容量和吸附选择性,拓宽壳聚糖的pH适用范围,进行回收再生利用。壳聚糖的改性方法分为物理改性和化学改性。

1.1 物理改性

将壳聚糖及其衍生物制成微粒或经过物理方法

收稿日期:2013-11-05 * 通讯联系人

作者简介:李佰磊(1988-),男,在读硕士研究生,研究方向:食品营养与安全。

基金项目:辽宁省海洋与渔业厅科研计划项目(201004)。

的处理与一些本身具有较好吸附性能的无机物质如羟基磷灰石、纳米二氧化硅、黏土等进行结合,通过改变其粒径大小、比表面积和孔隙度等物理性质,以提高其吸附性能。

天然壳聚糖对重金属离子的结合只能发生在其外部结构中^[6],增大其比表面积,则吸附活性位点亦增多,吸附效果得以提高。超临界CO₂技术可显著提高壳聚糖的比表面积,通过干燥制备可得到数十倍于天然壳聚糖比表面积的壳聚糖微粒及比表面积与活性炭相当的气凝胶^[7]。增加壳聚糖材料内部结构的孔隙度,以提高重金属离子在液相中向其内部的转移速度,则可显著提高其吸附效率。

Rafael^[8]采用凝胶注模挤压法制备多孔圆柱形氧化铝改性壳聚糖(40×40mm²),研究表明,该材料的孔隙率、比表面积、机械强度和微观结构属性在不同热处理温度下可以进行改变。殷竞洲等^[9]通过将壳聚糖负载到凹凸棒土上使其对Cd²⁺的吸附率由55%增加到了91%,对Pb²⁺的最大吸附率也达到了71%。刘维俊^[10]通过将壳聚糖负载到经过不同温度活化的高岭土上,以高岭土中骨架铝与壳聚糖产生化学键合形成伯胺盐,制备了一系列高岭土负载壳聚糖微粒。研究结果显示,高岭土在活化温度800℃时负载率最佳,对Cu²⁺的饱和吸附量达到158.3mg/g,是高岭土对Cu²⁺饱和吸附量(68.2mg/g)的2倍多,吸附pH范围4~6,比高岭土宽,最佳吸附pH为5.2。

需要指出的是,通过减小壳聚糖材料粒径,增大比表面积,其吸附容量也会增大。但对于多孔壳聚糖材料,吸附过程发生在孔隙内和外表面上,粒径大小对其最大吸附容量影响较小,而孔隙度较低的壳聚糖材料,粒径不可太小,否则其在溶液中会聚集形成团簇,反而阻碍吸附过程。

1.2 化学改性

壳聚糖的吸附性能受到其自身理化性质及体系pH的影响,在酸性条件下,易流失,稳定性差,吸附效果降低,但壳聚糖分子中含有丰富的具有较高反应活性的氨基和羟基官能团,对壳聚糖分子采用交联、接枝、引入功能性基团、分子印记等方法对壳聚糖进行化学改性,可提高或保持其吸附性能,增强其稳定性,拓宽其应用范围。

壳聚糖通过得到的交联产物化学性质稳定,不溶解,吸附容量和吸附选择性更高,能够再生,大大提高了吸附性能,Nuriye^[11]以希夫碱交联壳聚糖为基质,以双水杨醛邻苯二胺为预交联剂,环氧氯丙烷做交联剂合成新型吸附剂材料,实验表明,在pH2.09~3.08范围得到对废水中Cr³⁺最大吸附量为65.1mg/g,该材料吸附性能得到提高,适于应用在酸性环境中,可以回收利用。壳聚糖分子链上含有大量的活性基团,C2氨基、C3和C6羟基都可以成为接枝点,通过接枝反应,可拓宽壳聚糖pH适用范围,提高其吸附效能,Samaneh Saber-Samandari^[12]利用紫外线辐射法,用N,N-亚甲基双丙烯酰胺接枝壳聚糖,制得吸附性能较高的网状聚合物,其对Hg²⁺的吸附量达到2001.8mg/g,动力学数据符合伪二阶方程,利用辐射

法使得壳聚糖接枝反应速度快,接枝率高,该材料对Hg²⁺的选择吸附性较好,吸附容量很大,且具有很好的再生性能。分子印记技术是近年来壳聚糖改性的创新技术,即壳聚糖在交联改性前用模板离子保护吸附活性基团,交联反应完成后,用酸或碱脱除模板离子,恢复吸附活性基团的活性。将功能性基团引入壳聚糖分子链中,能够提高其对重金属离子的螯合能力,Britto^[13]在壳聚糖中分别引入丁基、辛基和十二烷基进行烷基化反应,然后进一步进行季铵化修饰,得到的壳聚糖衍生物的机械性能及溶解性得到显著改善。通过分子印记反应,可提高壳聚糖对重金属的吸附选择性,唐雪娇将球形Ni²⁺模板交联壳聚糖通过多胺化反应合成一种新型多胺化合成球形Ni²⁺模板交联壳聚糖吸附剂,其对Ni²⁺及与Ni²⁺结构相似的离子具有较好的选择性,且对Ni²⁺的饱和吸附容量显著增加。

需要指出的是交联改性虽然能有效提高壳聚糖的稳定性和吸附选择性,但交联改性后的壳聚糖分子中的氨基数量减少,可能降低其吸附容量,因此吸附能力不一定高于壳聚糖本身,要实现较好的吸附效果需要选择合适的交联剂。

壳聚糖经化学改性虽然优点较多,但也存在工艺复杂、费用高、造粒难、从溶液中沉降速度慢等缺点,而物理改性的壳聚糖pH适用范围窄。为克服以上缺点,目前已有学者选择合适的具有较好吸附性能的无机材料或经过改性的无机材料与经过化学改性的壳聚糖或其衍生物进行负载的物理化学联合改性,这不仅可提高壳聚糖的吸附性能,拓宽其pH适用范围,控制其流失,且能够再生使用。张军丽^[14]在纳米SiO₂颗粒表面引入羟丙基氯活性基团,将SiO₂颗粒进行功能化,再将功能化的SiO₂颗粒交联在壳聚糖上,制备成壳聚糖/纳米SiO₂杂化材料。杂化材料的沉降时间仅为68.5s,沉降速率比壳聚糖快了将近一倍,且对Ca²⁺和Mg²⁺具有较好的吸附性。Muniyappan^[15]先将壳聚糖与硅胶进行交联,再把镧固载到硅胶交联的壳聚糖上,制得新型复合吸附剂。研究显示,该材料可以有效脱除废水中的有毒重金属离子,脱除铬(VI)的最佳pH为4,通过静电吸附,螯合和离子交换三种形式将铬(VI)进行脱除。Salehi^[16]利用壳聚糖聚乙烯醇薄膜(CS/PVA)和多壁碳纳米管(CNT)合成氨基功能化多壁碳纳米管,并研究了该材料对Cu²⁺的吸附效果。结果表明,CNT最佳添加量为1%,氨基功能化多壁碳纳米管膜具有较高的吸附效率,经过四次再生后,吸附量仅降低3%,可以有效脱除水溶液中Cu²⁺。

2 壳聚糖及其衍生物在食品方面的应用

壳聚糖是具有良好的生物活性、生物相容性和生物可降解性,可以进行回收利用,故已被广泛应用于食品、医药、化工、环保等行业中,其在食品行业中的主要应用包括处理食品工业废水、食品的保鲜以及保健食品的开发等方面。

2.1 食品加工废水的处理

应用壳聚糖的絮凝、螯合等功能对食品加工废

液进行处理,可使食品加工废水中的固形物含量减少70%~98%,能够澄清果蔬汁、营养液等,有利于果蔬清汁的加工贮藏。另外,利用壳聚糖与蛋白质、氨基酸等以氢键结合的性质,可以分离和回收蛋白质。黄慧^[17]研究了壳聚糖为絮凝剂絮凝沉降粉丝废水的条件及效果。结果表明,絮凝沉降速度快,COD去除率为86%,蛋白质回收率为81%。在一定pH条件下,高浓度和较低浓度的壳聚糖絮凝效果好,而煮沸废水更有利于沉降。利用壳聚糖分子中大量活性基团,可以吸附许多重金属离子,目前从食品工业废水中分离重金属离子的技术已进入工业化实施阶段。

2.2 食品保鲜及保健食品的开发

壳聚糖材料溶于弱酸,易于成膜,具有很好的抗菌活性,将其喷涂在果蔬或鲜肉制品的表面后成膜,能够达到较好的保湿、保鲜作用,尤其适合酸性或低酸性的食品。研究表明其抗菌机理与其结构中的氨基有关,其保湿性则主要是由于含有大量对水有很高亲和力和持水性的极性基团。吉伟之^[18]用壳聚糖对猪肉进行涂膜处理,在20℃和40℃贮藏条件下,猪肉的一级鲜度货架期分别延长2d和5d。

研究还发现壳聚糖材料具有良好的保健作用。它具有极强的吸附能力,能够将体内的垃圾、农药、重金属离子等有毒物质排出体外。因其能有效清除血管壁表面的脂肪沉积物,与胆汁酸有效结合,在肠道阻碍胆固醇的吸收,故对高血压、冠心病、心脑血管有较好的治疗效果。此外,还具有减肥作用,促进蛋白多糖的合成,对骨关节病有较好的疗效^[19]。

3 壳聚糖及其衍生物脱除海洋贝类中重金属的研究进展

近年来,我国近海水体环境受到严重污染,由于海洋贝类对重金属具有很强的富集能力^[20],人食用重金属含量超标的贝类易发生不同程度的中毒现

象^[21]。调查显示,我国贝类中重金属镉和铅的超标现象严重^[22]。海洋贝类蛋白经酶解后形成富含氨基酸、多肽等小分子可溶性成分的液体,能有效提高其利用率,且便于脱除其中的重金属^[23]。实验表明,壳聚糖材料对重金属具有较好的吸附选择性,同时无毒、无污染、可以生物降解,并且具有很好的澄清效果^[24],因此其为脱除海洋贝类提取液中重金属的理想材料。目前,国内已有一些利用壳聚糖及其衍生物脱除海洋贝类提取液中重金属的研究,见表1。

3.1 壳聚糖脱除海洋贝类提取液中重金属的研究

壳聚糖及其改性物分子中含有大量的羟基和氨基,对Ag⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Cr²⁺、Ni²⁺、Hg²⁺、Cr⁶⁺等重金属离子具有很强的螯合作用。戴志远用壳聚糖对贻贝蒸煮液中的重金属离子Cd²⁺和Cr²⁺进行了脱除研究,结果表明,在pH6.5~8.0、温度60~80℃的最佳条件下,对Cd²⁺和Cr²⁺的脱除率分别为89%和24%^[25],脱除后的贻贝蒸煮液中Cd²⁺和Cr²⁺的含量均符合国家标准规定,且较好地保持了贻贝蒸煮液中的主要营养成分。梁鹏^[26]应用壳聚糖对牡蛎肉匀浆液中重金属镉离子进行脱除研究,通过优化壳聚糖对模拟含镉水溶液中重金属镉离子的吸附条件,研究壳聚糖对牡蛎肉匀浆液中重金属镉的脱除效果,研究表明,最佳吸附条件为投加量5g/kg、pH8、吸附时间6h,在此条件下壳聚糖对牡蛎肉匀浆液中的重金属镉离子的脱除率超过98%,表现出极强的吸附性能。刘炳杰^[28]利用壳聚糖对扇贝裙边酶解液中重金属Cd²⁺进行了脱除实验,并且分析了其对扇贝裙边酶解液中蛋白质、氨基酸及铁、钙、锌、镁等有益成分的影响,经过过柱洗脱后,Cd²⁺的脱除率达到了70%,对蛋白质和氨基酸造成的损失率都在10%以内,对钙和镁的影响较小,但铁的损失率达到了50%,锌的损失率则超过了90%。

上述研究表明壳聚糖不仅能有效脱除海洋贝类

表1 壳聚糖材料对海洋贝类中重金属和营养物质的作用

Table 1 The effect of heavy metals and nutrients in shellfish by chitosan adsorbent materials

重金属	吸附剂	最佳脱除率(%)	营养物质保存率	脱除对象	参考文献
	壳聚糖	98	未测定	牡蛎肉匀浆液	[25]
	壳聚糖	89	蛋白质61.2%~87.6% 总糖63.7%~88.5%	贻贝蒸煮液	[26]
	壳聚糖	30	金属硫蛋白约180%	活体牡蛎	[27]
	壳聚糖	70	蛋白质90%、氨基酸89%	扇贝裙边酶解液	[28]
	N,O-羧甲基壳聚糖	43.8	金属硫蛋白约200%	活体牡蛎	[27]
Cd ²⁺	壳聚糖铈	71	蛋白质70%、氨基酸75%	扇贝裙边酶解液	[28]
	壳聚糖茶多糖	40	蛋白质71%、氨基酸87%	扇贝裙边酶解液	[28]
	壳聚糖茶多糖铈	65	蛋白质70%、氨基酸95%	扇贝裙边酶解液	[28]
	壳聚糖锌	80	蛋白质83%、氨基酸103%	扇贝裙边酶解液	[28]
	L-半胱氨酸改性壳聚糖	56.7	糖胺聚糖42.8%	马氏珠母贝全脏器酶解液	[29]
	凹土负载壳聚糖	75.4	糖胺聚糖43%	马氏珠母贝全脏器酶解液	[30]
	凹土负载壳聚糖	73.5	糖胺聚糖44.1%	牡蛎全脏器酶解液	[30]
Cr ²⁺	壳聚糖	24	蛋白质61.2%~87.6% 总糖63.7%~88.5%	贻贝蒸煮液	[26]
	壳聚糖	64.8	金属硫蛋白约200%	活体牡蛎	[27]
Pb ²⁺	壳聚糖	64.8	金属硫蛋白约200%	活体牡蛎	[27]
	N,O-羧甲基壳聚糖	95.3	金属硫蛋白约220%	活体牡蛎	[27]

酶解液中重金属,而且对其中的主要营养物质影响较小。静态脱除比动态过柱脱除方法的脱除率高,但动态过柱脱除显著缩短了脱除时间,提高了脱除效率。实验结果为进一步探讨脱除海洋贝类产品中重金属的方法提供了初步的理论依据。

3.2 壳聚糖衍生物脱除海洋贝类提取液中重金属的研究

壳聚糖改性后,能够提高其稳定性和吸附容量,增强其吸附选择性,拓宽其pH适用范围,更利于回收再利用。

衣美艳^[29]将壳聚糖负载到天然凹凸土上进行物理改性,制备成内比表面积更大的多孔型凹凸土负载壳聚糖复合物,利用该材料分别对马氏珠母贝全脏器的酶解液和牡蛎全脏器的酶解液进行脱镉处理,结果表明,在最佳条件下,镉脱除率分别为75.4%和73.5%,糖胺聚糖保存率分别为43%和44.1%。另外,还将L-半胱氨酸基团引入壳聚糖分子链中对壳聚糖进行改性,制得带有羧基的多官能团不溶性的L-半胱氨酸改性壳聚糖,并采用其对马氏珠母贝酶解液中镉离子进行脱除研究,在最佳条件下,镉离子脱除率为56.7%,糖胺聚糖保存率42.8%^[30]。凹凸土负载壳聚糖能有效脱除糖胺聚糖中镉,效果优于L-半胱氨酸改性壳聚糖,但两种材料对糖胺聚糖造成的损失都较大。

刘炳杰^[28]向壳聚糖中分别添加茶多糖、硝酸铈铵及氯化锌对其进行改性,制备成壳聚糖铈、壳聚糖茶多糖、壳聚糖茶多糖铈和壳聚糖锌等树脂,采用过柱脱除方法分别研究它们对扇贝裙边酶解液中镉的脱除效果。研究表明,含茶多糖的壳聚糖树脂对镉的脱除效果较差,对蛋白质的吸附率超过了30%,对锌的吸附率最高超过了90%,对镁也有较大的影响,对铁和钙的影响则较小,而壳聚糖锌树脂的脱除效果较好,对镉脱除率超过80%,对蛋白质和钙、铁、镁的影响都较小,由于壳聚糖锌树脂具有水解性质,能将蛋白质水解成氨基酸,且本身所含锌元素在脱除重金属过程中相应的补充到溶液中,因此脱除后的扇贝裙边酶解液中氨基酸和锌的含量有所增加。

改性后的壳聚糖能够有效脱除海洋贝类提取液中的重金属,拓宽了酸碱环境适用范围,但是壳聚糖的改性方法及所选用的改性材料对其吸附效果影响较大,如选用不当,对重金属离子的脱除就达不到理想的效果,甚至对主要营养物质造成较大程度的损失。

4 展望

我国贝类资源丰富,但是目前贝类中重金属污染问题较为严重,严重威胁到人们身体健康,影响了我国海洋经济的发展。壳聚糖资源丰富,可生物降解和重复利用,易于改性,改性后的壳聚糖用于吸附重金属,具有吸附容量大、吸附速度快、易洗脱、应用范围广等优点,在食品工业中具有广阔的应用前景。但是由于国内壳聚糖及其衍生物产业化程度较低,导致壳聚糖价格较高,且其衍生物种类有限,严重制约了其作为重金属处理剂的实际应用。目前对利用壳聚糖及其衍生物脱除海洋贝类中重金属研究的报道

还较少,且多处在应用基础研究阶段,对其脱除机理研究较少,今后还应在以下方面进行研究:

探索新的壳聚糖改性方法及工艺,开发具有高效吸附性能的对特定金属离子和对多种金属离子同时进行脱除的改性壳聚糖,加大物理化学同时改性的壳聚糖材料的研究,注重动态吸附及多种方法协同脱除方面的研究,提高脱除效率。

应深入研究改性壳聚糖与配合物的作用机理,不断完善吸附理论,为壳聚糖的实际应用提供理论依据。

进一步研究能够多次重复使用的改性壳聚糖材料及高效的洗脱方法,降低壳聚糖及其衍生物的制造成本。

开发营养物质损失较低或专一性脱除液态食品中残留重金属元素脱除方法,在有效脱除重金属的前提下,尽量减少对营养物质的影响。

参考文献

- [1] Wang Z K, Hu Q L, Wang Y X. Preparation of chitosan rods with excellent mechanical properties: One candidate for bone fracture internal fixation[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(2): 380-384.
- [2] Ravi Kumar M N V, Muzzarelli R A A, Muzzarelli C, *et al.* Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives[J]. *Chem Rev*, 2004, 104: 6017-6084.
- [3] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 67-68.
- [4] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(7): 603-632.
- [5] Muzzarelli R A A. Carboxymethylated chitins and chitosans[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1988, 8(1): 1-21.
- [6] Guibal E, Janssoncharrier M, Saucedo I, *et al.* Enhancement of metal-ion sorption performances of chitosan-effect of the structure on the diffusion properties[J]. *Langmuir*, 1995, 11(2): 591-598.
- [7] Chang X H, Chen D R, Jiao X L. Chitosan-based aerogels with high adsorption performance[J]. *Phys Chem B*, 2008, 112(26): 7721-7725.
- [8] Rafael S, Brandi J. Filamentous alumina-chitosan porous structures produced by gelcasting[EB/OL]. *Ceramics International*, 2013, 39: 7751-7757.
- [9] 殷竞洲, 杨文澜, 夏士朋. 壳聚糖改性凹凸棒土对重金属离子的吸附[J]. *化工环保*, 2007, 27(3): 276-279.
- [10] 刘维俊. 负载壳聚糖吸附剂的研制及吸附性能[J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(3): 327-330.
- [11] Nuriye K, Mustafa S, Gulsin A. Synthesis of crosslinked chitosan possessing schiff base and its use in metal removal[J]. *J Inorg Organomet Polym*, 2012, 22: 166-177.
- [12] Samaneh S, Mustafa G. Removal of mercury(ii) from aqueous solution using chitosan-graft-polyacrylamide semi-ipn hydrogels[J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48: 1382-1390.
- [13] Britto D. Synthesis and mechanical properties of quaternary salts of chitosan-based films for food application[J]. *International*

(下转第380页)

- [45] Moraes J E F, Quina F H, Nascimento C A O, *et al.* Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-fenton process[J]. *Environ Science Technology*, 2004, 38(4):1183-1187.
- [46] Liu Z T, Zhang H Y, Liu Y H. Effect of electron irradiation on nitrofurans and their metabolites[J]. *Radiation Physics Chemistry*, 2007, 76(11-12):1903-1905.
- [47] 张娟琴, 邢增涛. 电子束辐照对双孢菇中农药残留的影响[J]. *上海农业学报*, 2011, 27(1):49-51.
- [48] 崔登来, 施惠栋, 谢宗传. 电子束降解氯霉素调控因子实验[J]. *核农学报*, 2003, 17(5):373-374.
- [49] Giroux M, Lacroix M. Nutritional adequacy of irradiated meat a review[J]. *Food Research International*, 1998, 31(4):257-264.
- [50] Delincee H. Detection of food treated with ionizing radiation[J]. *Trends Food Science and Technology*, 1998, 9(11):1164-1166.
- [51] Siddhuraju P, Makkar H P S, Becker K. The effect of ionising radiation on antinutritional factors and the nutritional value of plant materials with reference to human and animal food[J]. *Food Chemistry*, 2002, 78(2):187-205.
- [52] Castell-Perez E, Moreno M, Rodriguez O, *et al.* Electron beam irradiation treatment of cantaloupes: effect on product quality[J]. *Food Science and Technology International*, 2004, 10(6):383-390.
- [53] Huang S, Herald T J, Mueller D D. Effect of electron beam irradiation on physical, physicochemical, and functional properties of liquid egg yolk during frozen storage[J]. *Poultry Science*, 1997, 76(11):1607-1615.
- [54] 张振山, 刘玉兰, 王娟娟, 等. 辐照对大豆中蛋白质品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(2):104-107.
- [55] 刘冰冰, 杨文鸽, 徐大伦, 等. 电子束冷杀菌对美国红鱼贮藏品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2010, 36(8):161-164.
- [56] Paloma S B, Isabel E, Felix R, *et al.* Sensorial and chemical quality of electron beam irradiated almonds (*Prunus amygdalus*) [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(3):442-449.
- [57] Park J G, Yoon Y, Park J N. Effect on gamma irradiation and electron beam irradiation on quality, sensory and bacterial populations in beef sausage patties[J]. *Meat Science*, 2010, 85:368-372.
- [58] Song H P, Kim B, Jung S. Effect of gamma and electron beam irradiation on the survival of pathogens inoculated into salted, seasoned, and fermented oyster[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2009, 42(8):1320-1324.
- [59] 刘福莉, 陈华才, 杨菁怡. γ 辐照和电子束辐照对猪肉火腿肠质量的影响研究[J]. *中国计量学院学报*, 2010, 21(4):314-318.
- [60] 汪昌保, 赵永富, 王志东, 等. γ 射线与电子束辐照肉制品的初步研究[J]. *江苏农业科学*, 2011, 39(6):425-427.
- [61] 逯连静. 草菇采后生理生化及保鲜方法的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- [62] Vanesa G C, Noelia R C, Maria L G, *et al.* Principal component analysis (PCA) and multiple linear regression (MLR) statistical tools to evaluate the effect of E-beam irradiation on ready-to-eat food[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011, 24(3):456-464.
- [63] Teets A S, Minardi C S, Sundararaman M, *et al.* Extraction identification and quantification of flavonoids and phenolic acids in electron beam-irradiated almond skin powder[J]. *Food Chemistry*, 2009, 74(3):298-305.

(上接第373页)

- Journal of Biological Macromolecules*, 2007, 41(2):198-203.
- [14] 张军丽, 王汉雄, 叶文玉. 新型壳聚糖/纳米二氧化硅杂化材料的制备与性能[J]. *石油化工*, 2006, 35(1):74-78.
- [15] Muniyappan R G, Meenakshi S. Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel chitosan composite and its metal uptake studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203:29-37.
- [16] Salehi E, Madaeni S S, Rajabi L, *et al.* Novel chitosan/poly(vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu(II) removal from water: Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 89:309-319.
- [17] 黄慧. 壳聚糖絮凝剂对粉丝废水的絮凝效果研究[J]. *广西轻工业*, 2003(3):13-15.
- [18] 吉伟之. 壳聚糖对猪肉保鲜效果的研究[J]. *食品工业科技*, 2000, 21(3):13-16.
- [19] 刘晓非. 壳聚糖作为减肥药品的研究进展[J]. *高分子通报*, 2005, (2):97-103.
- [20] Li X, Li J. Kinetic study of the bioaccumulation of heavy metals (Cu, Pb and Cd) in Chinese domestic oyster *Ostrea plicatula*[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2010, 45(7):836-845.
- [21] Shuai J S, Wang L. Discussion about health impact of heavy metal and the countermeasure[J]. *Environment and Exploitation*, 2001, 16(4):62-73.
- [22] 李学鹏, 段青源, 励建荣. 我国贝类产品中重金属镉的危害及污染分析[J]. *食品科学*, 2010, 31(17):457-461.
- [23] 杨小满, 戴文津, 孙恢礼. 海洋贝类酶解液重金属控制与脱除技术研究[J]. *海洋科学*, 2012, 36(3):115-120.
- [24] 冉艳红, 于淑娟, 杨春哲. 壳聚糖在苹果酒澄清中的应用[J]. *食品科学*, 2010, 22(9):38-40.
- [25] 梁鹏, 吴晓萍. 壳聚糖脱除牡蛎匀浆液中重金属镉的初步研究[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(7):107-109.
- [26] 用壳聚糖降低贻贝蒸煮液中重金属的方法[P]. 中国: 200710066984.3, 2007.
- [27] 程珊珊. 牡蛎中重金属镉、铅的富集及脱除方法的研究[D]. 广州: 广东海洋大学, 2011.
- [28] 刘炳杰, 汪东风, 孙继鹏. 交联壳聚糖树脂对扇贝裙边酶解液中镉的脱除研究[J]. *安徽农业大学学报*, 2010, 37(1):11-14.
- [29] 衣美艳, 范秀萍, 吴红棉. 马氏珠母贝糖胺聚糖中镉的初步研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(7):105-111.
- [30] 衣美艳. 凹土负载壳聚糖对两种贝类糖胺聚糖中镉的吸附作用研究[D]. 广州: 广东海洋大学, 2012.