

· 特约综述 ·

甲壳素基新材料研究进展*

施晓文 李晓霞 杜予民**

(武汉大学资源与环境科学学院 武汉 430072)

摘 要 甲壳素/壳聚糖良好的生物相容性、生物可降解性及独特的生理活性使其成为非常有应用价值的天然高分子材料,当前已成为新材料领域的研究热点. 甲壳素/壳聚糖具有良好的可加工性能,可固定贵金属、半导体纳米材料等活性催化物质,同时其本身也具有催化作用,是一类绿色环境友好的高分子催化材料. 良好的生物相容性和生物可降解性使甲壳素/壳聚糖在生物医用材料上用途广泛,基于甲壳素/壳聚糖的纳米粒子、纳米纤维材料在药物控释载体、免疫诊断以及基因传递上有重要应用. 甲壳素/壳聚糖的成膜性、pH 敏感性及多氨基性使其成为修饰电极、微型传感器、芯片实验室的生物活性分析材料. 甲壳素/壳聚糖还可作为绿色包装材料和高效环保材料. 本文依据甲壳素/壳聚糖的结构和功能特性,对其在催化材料、医用纳米材料、生物分析材料、保鲜和包装材料及环境保护等领域国内外的研究现状进行了概述.

关键词 甲壳素, 壳聚糖, 催化材料, 纳米材料, 生物分析, 保鲜, 环保材料

甲壳素是自然界生物合成量仅次于纤维素的天然高分子,其主要来源是甲壳纲动物如虾、蟹的外壳和某些菌类、藻类的细胞壁,分子结构是由 2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖和 2-氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖以 β -1,4 糖苷键连接而成的二元线型聚合物,是自然界唯一大量存在的碱性阳离子聚多糖. 甲壳素具有良好的生理适应性和生物可降解性,是一类重要的生物医用材料. 壳聚糖是甲壳素最重要的衍生物,由甲壳素脱去乙酰基获得. 与甲壳素不同,壳聚糖的溶解性有较大改善,稀酸能溶解壳聚糖并使壳聚糖分子链带正电荷,低分子量的壳聚糖具有水溶性^[1]. 由于含有大量氨基、羟基、乙酰氨基等活性基团,使壳聚糖具有良好的反应功能性和显著的生理活性,已在生物医药、化工、食品、环境、农业等领域得到广泛应用.

对甲壳素/壳聚糖的研究自 20 世纪 80 年代以来一直是高分子领域的研究热点,文献上关于此类聚合物的综述也非常多^[2-5]. 近年来,对甲壳素/壳聚糖新材料的研究向着绿色、健康、环保的方向发展,并与纳米技术、生物技术、分析技术等结合得越来越紧密. 本文结合作者的实践,对其在环境友好催化、纳米生物材料、生物分析、食品保

鲜和包装和环境保护材料等领域的最新研究进展进一步加以综述,并对今后发展方向进行展望,以期促进我国甲壳素新材料研究的深入和应用开发.

1 环境友好催化材料

甲壳素/壳聚糖基催化材料是一类绿色的高分子催化剂,它来源广、无毒害且可生物降解. 利用壳聚糖自身的溶解性、成膜性和 pH 敏感性,将其制成粉末、膜、凝胶和纤维等多种形态的催化剂,以适合不同应用的需求. 用 CO_2 超临界流体法制备具有超大比表面积的多孔壳聚糖微球气溶胶,与醛发生西佛碱反应固定 $\text{Cu}(\text{I})$ 催化 $[\beta + 2]$ 环加成“点击”反应,转化产率可达 95% 以上^[6]. 图 1 所示为壳聚糖气溶胶微球的形态和孔微观结构,与 11 种醛反应固定 $\text{Cu}(\text{I})$ 后均有催化活性. 另外,壳聚糖分子链上具有丰富的氨基,能通过静电作用或配位作用与金属离子形成复合物,可作为很多氧化反应和还原加氢反应的催化剂. 如壳聚糖与铜离子复合催化多巴(DOPA)和酚类的氧化;利用壳聚糖及其衍生物固定 Pd、Pt 等贵金属^[7,8]催化硝基芳香族化合物的加氢反应. 壳聚糖还能与半导体光催化剂如 TiO_2 ^[9],

* 2010-08-04 收稿,2010-10-29 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2010CB7322004)、国家自然科学基金(基金号 21007049)、教育部新世纪优秀人才计划(项目号 NECT-10-0618)和武汉市创新人才计划资助; ** 通讯联系人, E-mail: duyumin@whu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10239

$\text{CdS}^{[6]}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5^{[1]}$ 形成复合材料,壳聚糖通过物理和化学吸附作用与半导体氧化物紧密结合,分子

链作为半导体氧化物形成的模板和稳定剂,复合材料能光催化降解染料分子.

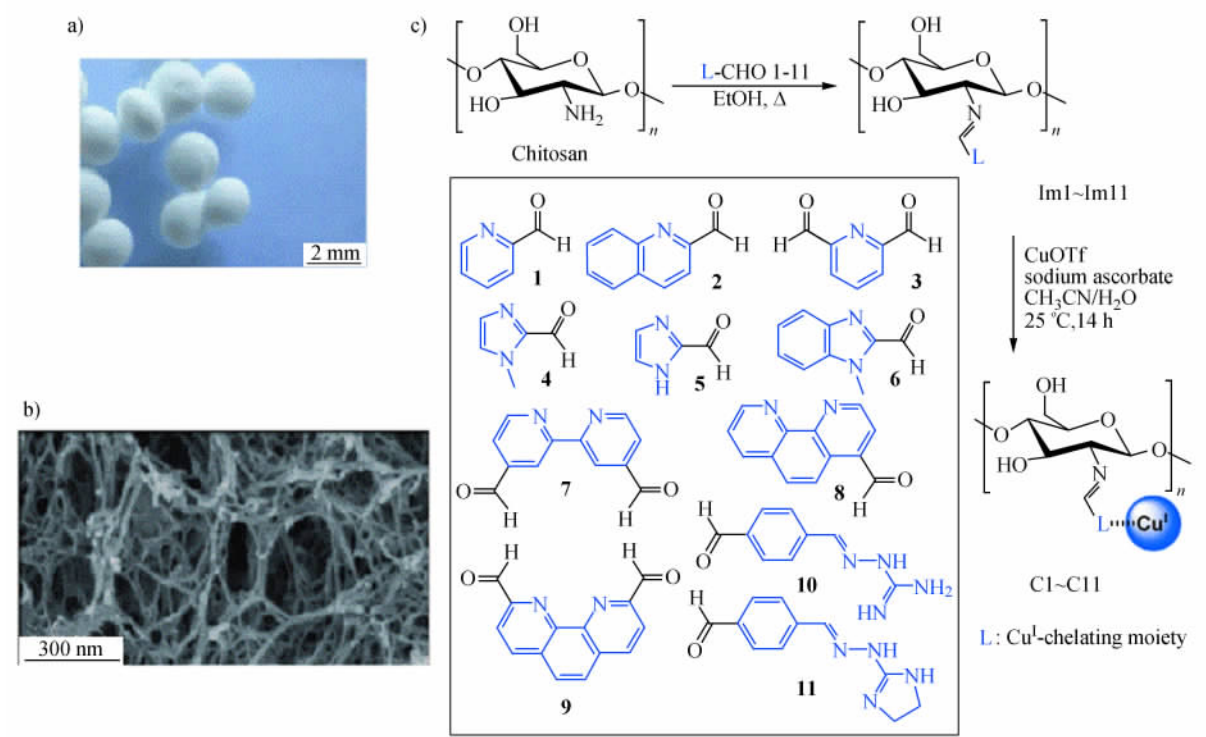


Fig. 1 (a) Photograph of chitosan aerogel beads; (b) Scanning electron microscopy image of the chitosan aerogel; (c) Preparation of the hybrid catalysts with 11 kinds of aldehyde respectively^[6]. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

近年来研究发现,壳聚糖上的羟基能作为金属离子的还原剂原位生成金属纳米粒子,壳聚糖溶液还能使金属纳米粒子保持较好的稳定性^[2]. Murugadoss 等研究了银纳米粒子-壳聚糖复合物对 4-硝基酚的还原,10 个循环后银纳米粒子仍然保持活性^[3]. 将壳聚糖衍生化带上与金有强相互作用的巯基,利用此壳聚糖衍生物合成有催化作用的金纳米粒子,催化还原甲基蓝^[4].

不仅如此,甲壳素和壳聚糖自身也具催化活性,如利用壳聚糖水凝胶催化正庚醛和安息香醛

的缩合,反应不需要溶剂,最大转化率高达 99%^[5]. Zheng 等利用部分碳化的动物甲壳素(鳖甲)作为生物柴油的催化剂^[6],如图 2 所示,甲壳素经部分碳化后,渗透进氟化钾就得到活化的催化剂,部分碳化甲壳素具有大的比表面积与氟化钾作用后产生活性位点催化酯交换反应的进行,相对传统的固相催化剂,甲壳素催化剂表现出更高的活性,其制备过程简单环保,为清洁能源的制备提供了新的绿色途径.

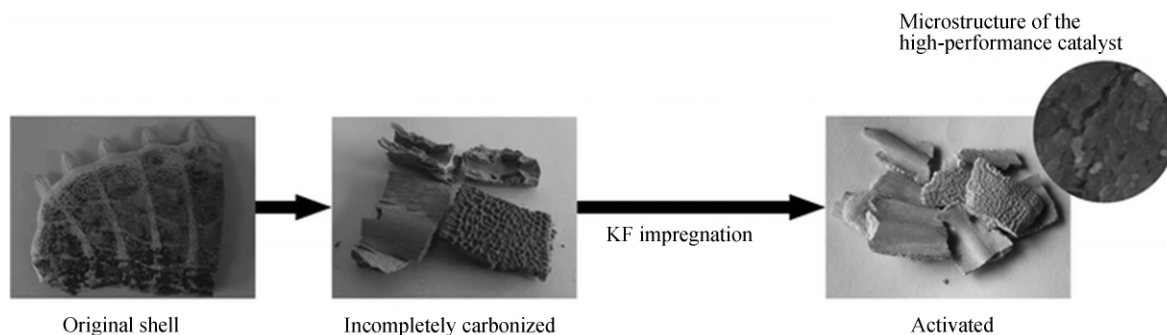


Fig. 2 The tri-step synthesis procedure for obtaining the biont biodiesel catalyst^[6]
Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

2 医用纳米材料

由甲壳素/壳聚糖制备的纳米纤维在生物医学领域的应用备受关注^[7]. Fan 等通过超声的方法以鱿鱼软骨为原料制备了直径 3 ~ 4 nm, 长度为数微米的 β -甲壳素纳米纤维, 超声过程中没有发生脱乙酰反应, 纤维保持原来的结构^[8]. 蟹壳去除蛋白和钙质后, 在酸性溶液中通过机械碾磨的方法可得到 10 ~ 20 nm 的甲壳素纤维^[9]. 制备甲壳素/壳聚糖纳米纤维还可采用静电纺丝技术: 聚合物液滴在高压电场作用下克服表面张力形成喷射细流, 加速至接收装置上溶剂挥发形成纳米纤维. Min 采用六氟异丙醇 (HFIP) 为溶剂, 通过静电纺丝法可制备甲壳素纳米纤维, 平均直径在 110 nm 左右, 纤维能用于伤口敷料^[20]. 这种纳米纤维植入老鼠皮下组织后, 28 天能完全降解, 并且没有炎症反应. 在纤维表面接种人角质化细胞和成纤维细胞, 细胞生长良好. 壳聚糖则溶解在三氟乙酸^[21] 或高浓度乙酸^[22] 中通过静电纺丝形成直径 70 ~ 130 nm 的纤维. 壳聚糖还成功地与其他天然高分子共混进行静电纺丝, 壳聚糖和明胶共混后通过静电纺丝得到 120 ~ 200 nm 的纤维, 纳米纤维的力学强度相对单纯的壳聚糖和明胶纤维有较大提高, 和正常的人体皮肤相近, 有望用于皮肤组织工程支架^[23]. 以甲酸为溶剂通过静电纺丝得到壳聚糖/丝素共混纳米纤维, 壳聚糖含量的高低对纤维形貌有影响, 壳聚糖含量在 30% 以下时, 纤维具有连续结构, 当壳聚糖含量大于 40% 时, 壳聚糖在纤维中为颗粒状^[24]. 近来, 壳聚糖及其衍生物和合成聚合物如聚乙烯醇、聚乳酸和聚酯等共混, 纤维的力学性能、生物相容性和抗菌性等较纯壳聚糖有较大提高. 壳聚糖/聚乙烯醇共混比例影响纳米纤维的直径, 壳聚糖含量从 10% 提高到 30%, 纤维的平均直径降低, 壳聚糖含量高于 30%, 无法通过电纺得到纳米纤维^[25]. 在壳聚糖/聚乙烯醇共混液中加入可光交联的单体二缩三乙二醇双甲基丙烯酸酯 (TEGDMA)、引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮, 电纺纤维经紫外光交联后可提高耐水性, 降低了纤维的溶胀变形, 能在医用材料应用中保持纤维的微纳米结构和孔隙率^[26]. 季铵盐壳聚糖与聚乙二醇共混静电纺得到 200 ~ 600 nm 的纤维, 经 UV 交联后对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有较好的抑制能力, 可望用作伤口敷料^[27]. 利用静电纺丝技术一步法制得含抗癌

药物阿霉素 (DOX) 的季铵盐壳聚糖/聚乳酸纳米纤维, DOX 从纤维中的释放受扩散控制, 纳米纤维对 HeLa 癌细胞的抑制能力比单独的 DOX 高^[28]. 此外, 核壳结构的壳聚糖纤维也是近年研究的热点, 图 3 是由壳聚糖/聚环氧乙烷共混溶液电纺制备了具有皮芯结构的纳米壳聚糖纤维. 纤维内部是聚环氧乙烷, 外部主要由壳聚糖构成. 通过控制聚环氧乙烷和壳聚糖的比例、壳聚糖的分子量和纺丝的温度能调控壳聚糖外壳的厚度, 这种皮芯结构的纤维可用于伤口敷料和组织工程^[29].

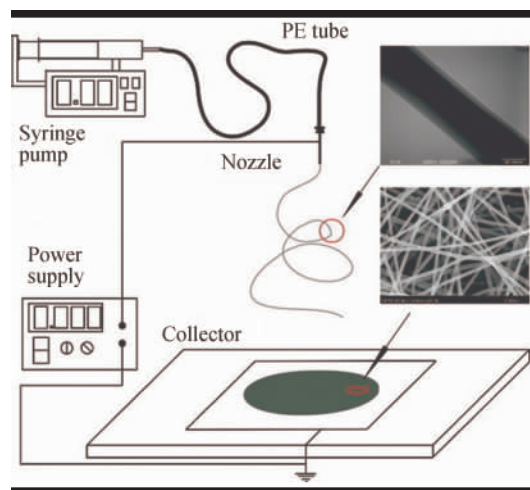


Fig. 3 Schematic representation of the electrospinning setup

The inset images are the SEM picture of single CS/PEO core-shell fiber and multiple fibers^[29]. Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.

壳聚糖及其衍生物制备的纳米粒子具有较好的生物相容性和优异的吸附性能, 用于药物控释载体和免疫诊断^[30] 以及基因传递等方面. 壳聚糖可以通过多种方式在溶液中形成纳米粒子, 如壳聚糖与戊二醛共价交联形成纳米颗粒, 能显著提高对药物的吸附能力, 提高载药量^[31]. 利用二羧酸或多羧酸经碳二亚胺缩合羧基和氨基也能共价交联壳聚糖形成纳米颗粒^[32]. 共价交联制备的纳米颗粒比较稳定, 但残余交联剂有毒性且难去除. 相比共价交联法, 离子交联的环境更温和. 离子交联中常用的是三聚磷酸钠 (TPP), TPP 安全无毒, 与壳聚糖氨基以静电作用发生交联. 不仅壳聚糖, 一些水溶性壳聚糖如壳聚糖季铵盐^[33] 和羧甲基壳聚糖^[34] 也与 TPP 交联形成纳米粒子作为敏感蛋白的载体. 壳聚糖与带负电荷的多糖、多肽、多酸等复合生成聚电解质纳米或经疏水修饰后在溶液中发生胶束

化,自组装得到核壳型纳米粒子。*N*-邻苯二甲酰-羧甲基壳聚糖(CMPCh)在DMF水溶液中能形成不同形貌的纳米胶束,当CMPCh和DMF浓度较高时形成洋葱结构的胶束,直径为80~240 nm^[5]。

壳聚糖基载药纳米粒子能提高颗粒的黏附性,促进跨膜转运^[6]。利用巯基壳聚糖良好的生物黏附性,制得的纳米粒子可用于胃肠道黏膜药物输送^[7]。载地丹诺辛的壳聚糖纳米粒子经鼻腔给药后,药物在老鼠脑部和血浆中的浓度比与静脉注射相比有较大提高^[8]。经壳聚糖季铵盐修饰的聚乳酸-羟基乙酸纳米粒子也能透过血脑屏障,达到脑部定位给药的目的^[9]。壳聚糖及其衍生物还可修饰含抗原的电负性粒子,促进黏膜免疫反应。Nagaoto制备了不同粒径的壳聚糖纳米粒子和外层包覆壳聚糖的乳滴,以白蛋白为模型抗原,大鼠经鼻腔和腹腔给药后均表现出较高的血清IgG和黏膜IgA表达^[10]。壳聚糖包裹的脂质体能有效降低初期抗原暴释,老鼠皮下接种后显现Th-1和Th-2反应,表明壳聚糖提高了脂质体的黏附性和疫苗的免疫原性,还提高了抗原的包封率并调控抗原释放^[11]。在药物释放中,除了扩散控制,可通过调控pH达到控制释放的目的。通过乙二醇壳聚糖与2,3-二甲基马来酸酐接枝,与模型蛋白溶菌酶形成壳/核结构的纳米复合物,当pH由7.4改变至弱酸性6.8,壳聚糖和蛋白质之间的静电

排斥作用增强,从而引发蛋白质的释放^[12]。

壳聚糖基纳米体系的定位给药中,一类备受关注的是磁性壳聚糖纳米体系。磁性纳米能在磁场的作用下定向移动,特别适用于靶向治疗。超顺磁性壳聚糖-硫酸葡聚糖纳米水凝胶能通过胃肠道到达结肠定位给药^[13]。水热法合成Fe₃O₄磁性纳米粒子,表面经壳聚糖修饰以提高生物相容性,所得的磁性纳米粒子有望用于磁共振成像的造影剂^[14]。

壳聚糖能与DNA通过静电作用形成纳米粒子,是极具潜力的非病毒运输载体^[5]。自1995年壳聚糖用于DNA载体以来,其无毒、生物安全性好的特点备受关注。对壳聚糖进行改性可有效提高DNA转染效率。季铵化改性的壳聚糖对COS-1细胞的转染能力比裸DNA提高了数十倍,含DNA的壳聚糖纳米粒子易被细胞吞噬,在细胞内部pH变化条件下释放出基因,最后DNA进入细胞核内^[6]。在动物体内实验中,季铵化壳聚糖纳米粒子作为DNA载体对胃肠道黏膜细胞表现出较高的转染效率,为口服基因治疗开创了新途径^[7]。季铵化壳聚糖经累托石插层后与DNA复合,体外细胞转染效率达到32.1%,体内实验证实其在胃部和十二指肠转染效果较好^[8]。图4示出DNA在癌细胞HCCLM7中体外转染的荧光照片,可见DNA以季铵化壳聚糖/累托石为载体能进入癌细胞中并能表达荧光蛋白。裸鼠口服含

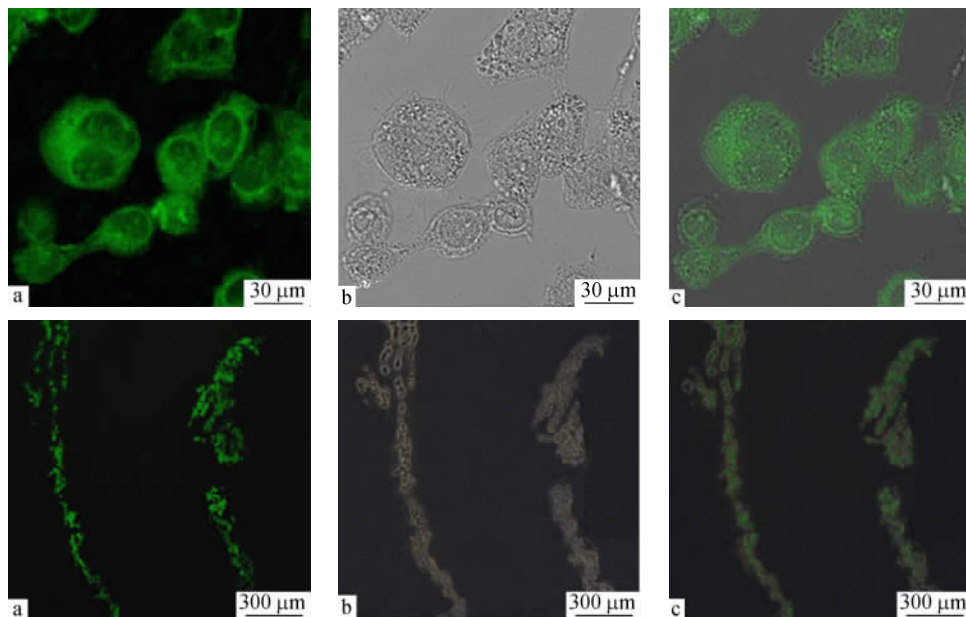


Fig. 4 Top: Confocal laser scanning microscopy (CLSM) visualization of green fluorescent protein (GFP) expression in human hepatocellular carcinoma cell line (HCCLM7) after 120 h transfection; Bottom: GFP expression graphs in the alimentary mucosa (a) Microphotograph in the fluorescent field; (b) Microphotograph in the light field; (c) Overlapping (a) and (b)^[8]. Reproduced with permission, Copyright IOP Publishing Ltd.

DNA 的纳米载体后,十二指肠黏膜有强烈的绿色荧光蛋白(GFP)荧光表达。

3 生物分析材料

在痕量分析中,壳聚糖及其衍生物可作为富集剂来分析样品中的痕量元素,结合高灵敏的分析方法,钒、钨、银、铬、砷、铂、铋、汞、铜等元素可实现低检出限检出^[49~52]。近年来,壳聚糖良好的吸附性能和成膜性能,使其成为优良的修饰电极高分子材料。分子结构中的氨基对酶等活性蛋白质可通过物理作用或化学键合的方式固定,酶经壳聚糖固定后,能长时间保持较高的活性,应用于化学传感器和生物传感器^[53, 54]。

壳聚糖具有 pH 敏感特性(pK_a 约 6.3),在酸性 pH 下溶解,而在碱性条件下形成凝胶析出。根据壳聚糖的这一特性,采用电化学沉积的方法使阴极表面 H^+ 氧化而形成 pH 升高梯度,电极附近的壳聚糖自溶液中析出,在电极表面生成壳聚糖薄膜,通过控制电极的形状可电沉积具有相应形状的壳聚糖膜^[55]。利用透明的微通道系统和 pH 指示剂,可直观的观测电极附近 pH 的变化和壳聚糖膜在电极上的生长^[56],如图 5 所示。壳聚糖分子链在电场作用下向阴极移动并且生成膜的厚度和电场强度有关。壳聚糖溶液中加入纳米粒子,通过壳聚糖电沉积作用,纳米粒子能均匀的分散于壳聚糖膜中并固定在电极表面^[57]。

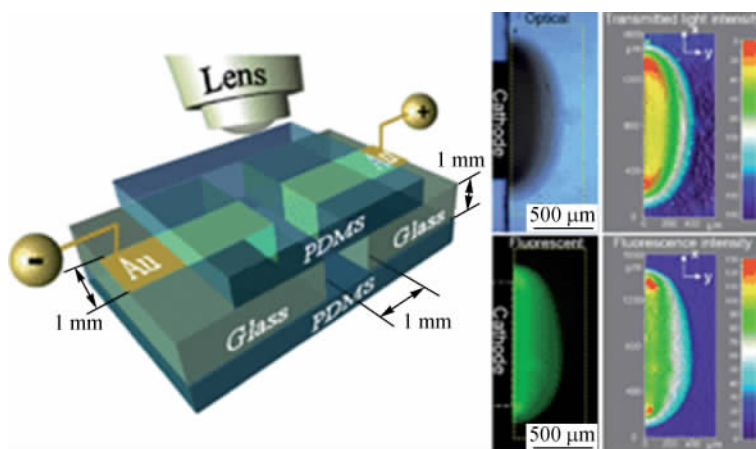


Fig. 5 Schematic diagram of an all-transparent fluidic channel structure and deposited chitosan film on sidewall electrodes^[57]

Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

壳聚糖电沉积为壳聚糖薄膜修饰电极提供了新的研究方法,相对于涂布法,电沉积能形成均一且厚度可控的膜,DNA、蛋白质、酶等大分子可后续固定于电沉积的壳聚糖表面^[58~60]。如图 6 所示,在多电极的芯片上,可选择性的固定目标蛋白,通过选择合适的电化学条件,还能实现蛋白质的定量固定。Chen 等率先将壳聚糖电沉积修饰电极用于电化学分析中^[61]。金纳米粒子和葡萄糖氧化酶通过壳聚糖电沉积一步法同时固定在电极表面,制成多糖及纳米修饰酶电极,这种电极对 H_2O_2 的检测速度快,检出限低,并且稳定性好。近来,多种纳米材料和壳聚糖共同进行电沉积用于修饰电极。碳纳米管^[62]、纳米金刚石^[63]、纳米铜^[64]、纳米金属氧化物^[65]、钛纳米管^[66]等纳米材料的加入提高了分析的灵敏度和选择性,纳米材料修饰的壳聚糖电沉积膜已成为葡萄糖检测的理想材料^[67~69]。

壳聚糖电沉积可方便的在微电极上进行,并越来越多的应用到微通道流体分析中^[70]。在微通道中通入壳聚糖溶液,施加电压后在指定的微电极表面发生壳聚糖电沉积,采用物理包裹或利用壳聚糖氨基的反应性结合目标分子,进行分子识别或免疫分析。通过戊二醛交联法,绿色荧光蛋白(GFP)与壳聚糖分子链上的氨基发生交联反应,高效的固定于微通道中指定电极表面^[71]。通过酪氨酸酶的催化,带酪氨酸标签的蛋白也可共价固定于电极表面^[68],酶催化的方法提高了固定蛋白质的稳定性和选择性。Luo 等采用程序控制电沉积的方法,在封闭的微通道内固定 Pfs 酶,可体外模拟细菌群体感应信号因子 AI-2 的产生过程,对研究细菌群体感应机理和进行抗菌的药物筛选具有重要意义^[72]。另外,根据壳聚糖和酚类反应后壳聚糖膜透光率的变化,将壳聚糖电沉积在透明的电极表面,用光纤测定酚类的浓度,方法的

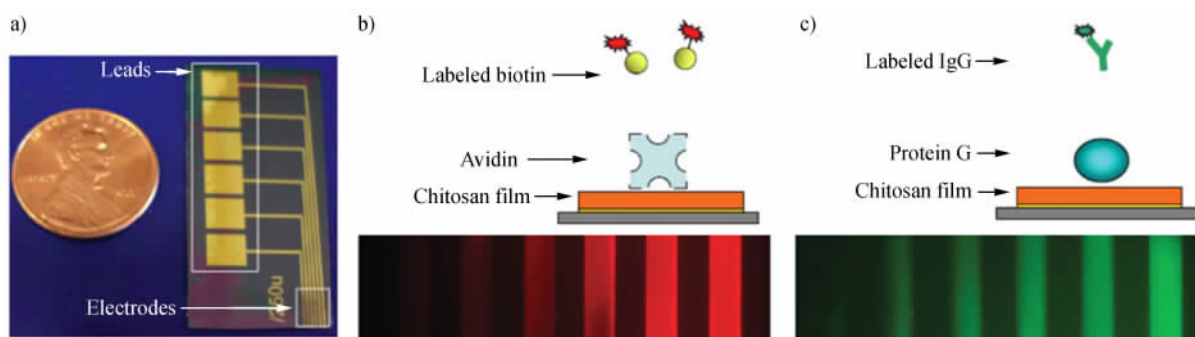


Fig. 6 Assembly of target proteins at individual electrode addresses

a) Chip with six electrically independent electrode addresses (250 μm wide gold lines spaced 250 μm apart); b) Fluorescence photomicroscopy image showing binding of labeled biotin; c) Photomicroscopy image showing binding of labeled human IgG [60].

Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

灵敏度高,样品用量少 [73]。结合微通道中的微悬臂和壳聚糖电沉积,还能对目标 DNA 进行实时检测 [74]。

4 绿色环保材料

一直以来,壳聚糖及其衍生物是一类备受关注的水处理剂。壳聚糖可通过絮凝 [75]、吸附作用去除污染物,在金属离子回收富集,染料废水脱色和饮用水净化方面发挥了作用 [76]。壳聚糖对众多

重金属离子有较好的吸附性能,如能和 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} 等金属发生吸附,但对碱金属的作用较弱 [77]。用甲壳素碱溶液与纤维素 6 wt% NaOH/5 wt% 硫脲水溶液(经冷冻溶解)共混制备出甲壳素/纤维素离子吸附材料。这种材料对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 金属离子有较高吸附性能,并明显高于纯甲壳素 [78]。图 7 显示了这种共混材料具有多孔的表面和截面形貌,对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 有较快的吸附速率。

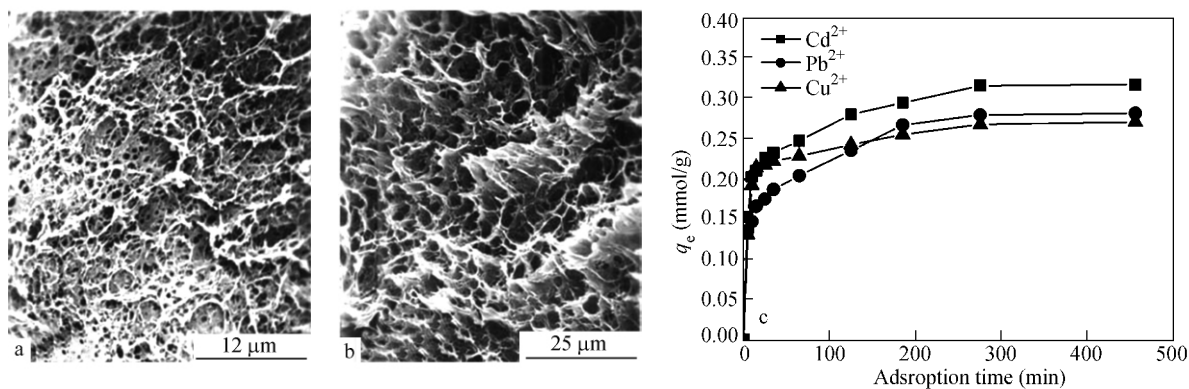


Fig. 7 SEM of surface (a) and cross-section (b) for the cellulose/chitin beads and adsorption curves (c) for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} [78].

Reproduced with permission from Elsevier.

甲壳素基材料作为环境材料的另一个重要应用是对饮用水的净化。早期人们利用壳聚糖去除水中的微量金属元素和颗粒物。近年来,对饮用水中氟的去除引起关注。含氟量高的饮用水会对人体和环境带来危害。甲壳素颗粒 [79]、钕修饰壳聚糖 [80]、铜修饰壳聚糖 [81]、钛修饰壳聚糖 [82]、羧甲基交联壳聚糖 [83]、质子化壳聚糖 [84] 等甲壳素基材料被用来发展高效的饮用水氟处理剂。

近来,人们将壳聚糖用于含油废水的处理。通

过对棕榈油厂的废水处理发现,壳聚糖比活性炭和膨润土更有效的去除废水中的油脂,去除率达到 99% 以上,并能降低悬浮固定物含量到 25 mg/L [85]。在含油废水中,相当一部分油和水形成乳液,如何破乳使油水分离是除油需要解决的问题。壳聚糖经疏水改性后,能提高对油脂的去除能力。壳聚糖经十二烷基修饰后,相对壳聚糖和聚丙烯酰胺有更优良的絮凝性能 [86]。Chen 等利用两性壳聚糖衍生物处理采油过程中产生的废水。通

过油酰氯和羧甲基壳聚糖反应制备两性油酰羧甲基壳聚糖,吸附剂用量为 0.2 g/L,搅拌 3 min,能在较宽的 pH 范围内使乳化油滴的稳定性下降,提高了对油脂的吸附效果^[87]。

5 食品保鲜和包装材料

甲壳素能制得机械性能良好的包装材料,但甲壳素分子间强烈的氢键使其较难溶解,常用的溶剂是酰胺/氯化锂、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)水溶液和浓盐酸、硫酸。最近,一类新的溶剂体系 NaOH/尿素^[88, 89]在低温下成功溶解了纤维素和甲壳素。溶解机理是低温下氢键驱动的小分子和大分子自组装形成包合物,破坏高分子内和分子间的原有氢键导致溶解^[90]。用此新溶剂制备了机械性能良好的甲壳素/纤维素薄膜^[91],可作为发光材料和绿色包装材料^[92]。

壳聚糖及其衍生物具有抗细菌、真菌和病毒的能力,对许多食品腐败和治病微生物也有较强的抑制性^[93]。壳聚糖分子中氨基对抗菌起重要作用,壳聚糖带正电荷的氨基与带负电的细胞膜作用,导致膜的通透性改变并使细胞膜破裂,细胞内容物流失^[94]。抗菌效果和壳聚糖分子量的大小,脱乙酰度和溶液的 pH 值有关^[95]。在鲜切面中加入壳聚糖的醋酸溶液,在 4°C 的保存时间能延长 6 天^[96]。在奶酪的制备过程中,加入 1% 的高分子量壳聚糖乳酸溶液,表面再涂覆一层海藻酸盐后,可使保存时间延长至 5 天,而普通保鲜剂仅能保存 1 天^[97]。壳聚糖还能延长鸡蛋的保存时间达 3 星期,并能显著降低鸡蛋失重同时使其具有更高的蛋黄指数^[98]。壳聚糖与有机酸和精油复合的抗菌膜被用于肉制品保鲜。虹鳟鱼浸涂壳聚糖和肉桂油复合物后,保存 16 天鱼肉气味、颜色和品质没有显著变化^[99]。壳聚糖和薄荷提取物在猪肉腊肠的保鲜中既能抗菌又有抗氧化作用,大大延长了腊肠的保鲜期^[100]。壳聚糖用于高经济价值的水果如荔枝、芒果^[101]和鲜花的保鲜均取得不错的效果。壳聚糖在果蔬表面形成一层对 O₂、CO₂、C₂H₄ 具有选择渗透作用的膜,此膜还具有保水性,能延长果蔬的保鲜时间。壳聚糖保鲜材料能减缓采后荔枝的呼吸作用,降低热量的产生,用于荔枝的常温保鲜比空白组延长保鲜期 5 天^[102]。壳聚糖能降低草莓和木莓的腐烂率,保持浆果硬度、花青素和维生素 C 含量^[103]。壳聚糖-乳酸-乳酸钠对草莓上的致病和致腐败微生物有抑制作

用^[104]。

相对传统的包装材料,可食抗菌包装材料能有效抑制导致食品腐败和致病性微生物的生长,延长食品保鲜期及提高食品质量。壳聚糖基材料的抗菌性、生物相容性和可降解性使其成为优异的可食性包装材料^[105]。单纯壳聚糖膜有脆性大、断裂伸长率低等缺陷,通过与其他组分共混、能改善膜的力学和其他理化特性。壳聚糖可与木薯淀粉,羟丙基乙基纤维素^[106],果胶^[107],乳清蛋白^[108],明胶^[109],聚乙烯醇^[110]等共混制备抗菌可食的食品包装膜,如在淀粉膜中加入壳聚糖后能显著提高膜的抗菌性和抗水性^[111]。近来,结合超临界 CO₂ 和微波法,在不需要任何交联剂和增塑剂的条件下可制备壳聚糖基食品抗菌包装膜^[112]。壳聚糖与有机蒙脱土制备纳米复合膜,膜具有一定的阻水、抗紫外线和抗菌性能,膜的性能和蒙脱土的量及层间距有比例关系,有望作为新型抗菌食品包装材料^[113]。

6 其他材料应用

壳聚糖与无机功能材料尤其是纳米材料复合构建新型的复合材料是制备先进功能材料和生物材料的有效方法。壳聚糖与量子点复合材料具有特殊的荧光和非线性光学性质,是新型的光学器件材料。由壳聚糖-聚衣康酸单甲酯-SiO₂ 组成的聚电解质膜可原位生成 CdS 量子点,改变聚电解质膜的组成能调控量子点的粒径(3~6 nm),杂化膜的光学吸收可相应改变^[114]。选用 CdSe-ZnS 核/壳结构量子点与壳聚糖构成自组装多层膜,壳聚糖在稀溶液中呈伸展的分子构型,可以紧密地吸附在荷负电的表面上形成一层稳定的阳离子聚合物膜,极利于离子化量子点的层层自组装。壳聚糖与 CdSe-ZnS 量子点之间较强的相互作用也使得纳米复合膜具有较高的物理化学稳定性。这种纳米复合膜材料具有十分优异的三阶非线性光学性质,可控的结构、较高的光学稳定性和量子点掺杂率^[115]。图 8 显示了壳聚糖/CdSe-ZnS 量子点多层自组装膜的制备方法。

含壳聚糖的形状记忆材料在医疗器械、智能纺织品和药物控制释放等方面有独特优势^[116]。壳聚糖经环氧交联后制得生物可降解血管支架,如图 9 所示。壳聚糖-甘油-PEG 混物流延成膜,膜固定于模芯上置于 10% 的环氧中交联,晾干的支架在 PBS 溶液中浸泡 150S 恢复至原始形

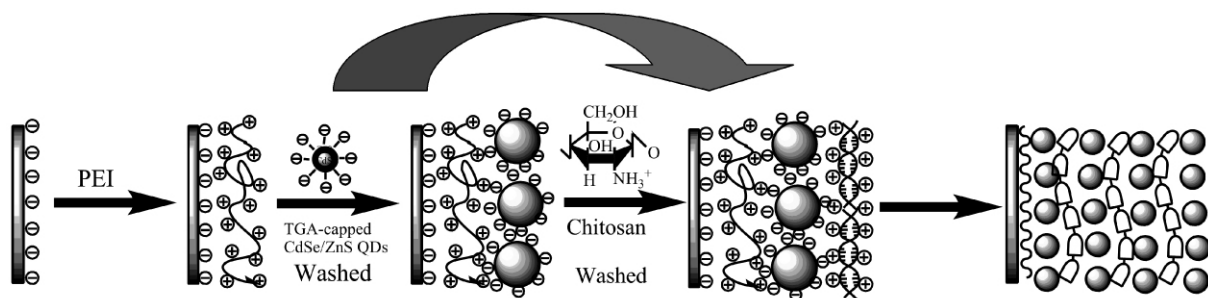


Fig. 8 Schematic representation of the fabrication of multilayer assembly of chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots (QDs) [15]. Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.

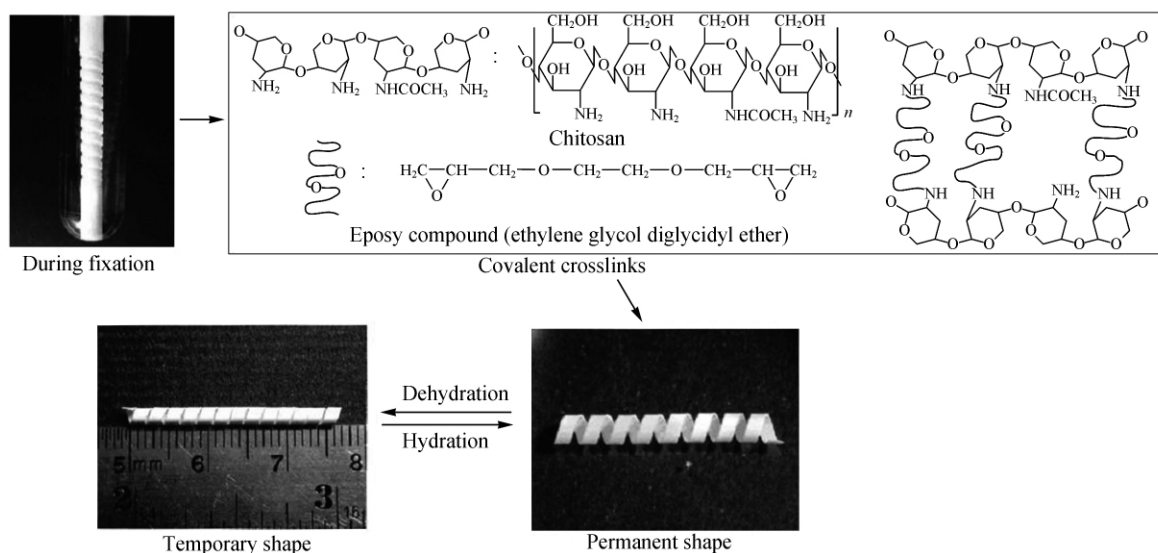


Fig. 9 Cross-linking structures and photographs of the permanent and temporary shapes of the polymeric (CS/glycerol/PEO400) stent. The shape-switching process is reversible and controlled by hydration or dehydration of the cross-linked stent [17]. Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.

状 [17]。动物实验表明支架在血管内保持完整,也没有血栓形成。壳聚糖与环状分子结构的 genipin 交联后,细胞相容性比环氧交联的支架更好。支架内装载药物后,植入动物体内药物能缓慢释放。这种形状记忆支架可用于治疗术后血管变窄 [18]。

甲壳素/壳聚糖制备的膜、凝胶、微球、纤维等材料与金属、染料、蛋白质等有显著的亲和性,作为分离材料应用在环境、食品、生物医用等领域 [19]。近来利用分子印迹技术制备的壳聚糖分离膜对特定组分具有高度选择性,分子印迹膜的制备包括模板分子的固定和去除两个步骤。溴酸根印迹的交联壳聚糖微球能有效去除饮用水中的微量溴酸根,相对无机吸附剂,分子印迹的壳聚糖微球有更高的选择性,循环使用 5 次还能维持原来的吸附能力 [20]。Guo 等将丙烯酸胺单体和模板蛋白质渗透进大孔交联的壳聚糖微球中,丙烯酸

胺聚合生成凝胶后洗脱血红蛋白,与非印迹壳聚糖-丙烯酸胺微球和纯丙烯酸胺微球相比,印迹壳聚糖球对模板分子具有更好的吸附容量和选择性 [21]。填入色谱柱后,对血红蛋白和牛血清蛋白的混合样品能选择性的进行分离 [22]。

7 结语

可以预见,甲壳素基材料以其来源广泛、环境友好、无毒无害等优点将在材料应用领域占有重要地位。今后的研究将会在高经济附加值的生物医用材料,智能材料等方面取得突破性进展。据估计,到 2020 年壳聚糖基医用生物材料的市场份额将达到 1000 亿美元。生物活性分子的构效关系和分子设计为发现与寻找结构新颖和具有一定分子多样性的全新材料提供了新机会,当代甲壳素研究开发将促使越来越多的甲壳素/壳聚糖基功能

材料为人类服务,也必将使这类宝贵的生物资源
得到更深层次的利用.

REFERENCES

- 1 Li Jin(李瑾),Du Yumin(杜予民),Yao Pingjia(姚评佳),Wei Yuanan(魏远安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(5):401 ~ 406
- 2 Kumar M,Muzzarelli R A A,Muzzarelli C,Sashiwa H,Domb A J. Chem Rev,2004,104:6017 ~ 6084
- 3 Kean T,Thanou M. Adv Drug Deliv Rev,2009,62:3 ~ 11
- 4 Prabakaran M,Mano J F. Drug Deliv,2005,12:41 ~ 57
- 5 Pillai C K S,Paul W,Sharma C P. Progr Polym Sci,2009,34:641 ~ 678
- 6 Chhtchigrovsky M,Primo A,Gonzalez P,Molting K,Robitzer M,Quignard F,Taran F. Angew Chem Int Edit,2009,48:5916 ~ 5920
- 7 Zhang Lei(张磊),Zhao Xiaowei(赵晓伟),Liu Xinming(刘新明),Li Ying(李英),Cui Yuanchen(崔元臣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(9):1033 ~ 1037
- 8 Zhao J B,Xie B,Wang G Q,Song S Q,Sun Y. React Kinet Catal Lett,2009,96:101 ~ 108
- 9 Mohamed M M,Othman I,Mohamed R M. J Photochem Photobiol A-Chem,2007,191:153 ~ 161
- 10 Zhu H Y,Jiang R,Xiao L,Chang Y H,Guan Y J,Li X D,Zeng G M. J Hazard Mater,2009,169:933 ~ 940
- 11 Torres J D,Faria E A,SouzaDe J R,Prado A G S. J Photochem Photobiol A-Chem,2006,182:202 ~ 206
- 12 Huang H Z,Yang X R. Biomacromolecules,2004,5:2340 ~ 2346
- 13 Murugadoss A,Chattopadhyay A. Nanotechnology,2008,19:1 ~ 9
- 14 Rezende T S,Andrade G R S,Barreto L S,Costa N B,Gimenez I F,Almeida L E. Mater Lett,2010,64:882 ~ 884
- 15 Sudheesh N,Sharma S K,Shukla R S. J Mol Catal A-Chem,2010,321:77 ~ 82
- 16 Xie J,Zheng X S,Dong A Q,Xiao Z D,Zhang J H. Green Chem,2009,11:355 ~ 364
- 17 Jayakumar R,Prabakaran M,Nair S V,Tamura H. Biotechnol Adv,2010,28:142 ~ 150
- 18 Fan Y M,Saito T,Isogai A. Biomacromolecules,2008,9:1919 ~ 1923
- 19 Ifuku S,Nogi M,Abe K,Yoshioka M,Morimoto M,Saimoto H,Yano H. Biomacromolecules,2009,10:1584 ~ 1588
- 20 Noh H K,Lee S W,Kim J M,Oh J E,Kim K H,Chung C P,Choi S C,Park W H,Min B M. Biomaterials,2006,27:3934 ~ 3944
- 21 Ohkawa K,Cha D I,Kim H,Nishida A,Yamamoto H. Macromol Rapid Comm,2004,25:1600 ~ 1605
- 22 Geng X Y,Kwon O H,Jang J H. Biomaterials,2005,26:5427 ~ 5432
- 23 Dhandayuthapani B,Krishnan U M,Sethuraman S. J Biomed Mater Res B,2010,94B:264 ~ 272
- 24 Park W H,Jeong L,Yoo D I,Hudson S. Polymer,2004,45:7151 ~ 7157
- 25 Jia Y T,Gong J,Gu X H,Kim H Y,Shen X Y. Carbohydr Polym,2007,67:403-409
- 26 Zhen Hongpeng(甄洪鹏),Nie Jun(聂俊),Sun Junfeng(孙俊峰),Guo Shuang(郭爽),Yang Dongzhi(杨冬芝). Acta Polym Sinica(高分子学报),2007,(3):230 ~ 234
- 27 Alipour S M,Nouri M,Mokhtari J,Bahrami S H. Carbohydr Res,2009,344:2496 ~ 2501
- 28 Ignatova M G,Manolova N E,Toshkova R A,Rashkov I B,Gardeva E G,Yossifova L S,Alexandrov M T. Biomacromolecules,2010,11:1633 ~ 1645
- 29 Zhang J F,Yang D Z,Xu F,Zhang Z P,Yin R X,Nie J. Macromolecules,2009,42:5278 ~ 5284
- 30 Agrawal P,Strijkers G J,Nicolay K. Adv Drug Deliv Rev,2010,62:42 ~ 58
- 31 Zhi J,Wang Y J,Luo G S. React Funct Polym,2005,65:249 ~ 257
- 32 Bodnar M,Hartmann J F,Borbely J. Biomacromolecules,2005,6:2521 ~ 2527
- 33 Xu Y M,Du Y M,Huang R H,Gao L P. Biomaterials,2003,24:5015 ~ 5022
- 34 Lin C C,Lin C W. Drug Deliv,2009,16:458 ~ 464
- 35 Peng X H,Zhang L N. Langmuir,2007,23:10493 ~ 10498
- 36 Amidi M,Mastrobattista E,Jiskoot W,Hennink W E. Adv Drug Deliv Rev,2010,62:59 ~ 82
- 37 Atyabi F,Talaie F,Dinarvand R. J Nanosci Nanotechno,2009,9:4593 ~ 4603
- 38 Al-Ghananeem A M,Saeed H,Florence R,Yokel R A,Malkawi A H. J Drug Targ,2010,18:381 ~ 388
- 39 Wang Z H,Wang Z Y,Sun C S,Wang C Y,Jiang T Y,Wang S L. Biomaterials,2010,31:908 ~ 915
- 40 Nagamoto T,Hattori Y,Takayama K,Maitani Y. Pharm Res,2004,21:671 ~ 674
- 41 Maron L B,Covas C P,Da Silveira N P,Pohlmann A,Mertins O,Tatsuo L N,Sant' Anna O A B,Moro A M,Takata C S,De Araujo P S, Da Costa M H B. J Lipos Res,2007,17:155 ~ 163
- 42 Lee B R,Oh K T,Baik H J,Youn Y S,Lee E S. Int J Pharm,2010,392:78 ~ 82

- 43 Saboktakin M R,Tabatabaie R,Maharramov A,Ramazanov M A. Carbohydr Polym,2010,81:372 ~ 376
- 44 Haw C Y,Mohamed F,Chia C H,Radiman S,Zakaria S,Huang N M,Lim H N. Ceram Inter,2010,36:1417 ~ 1422
- 45 Csaba N,Koping-Hoggard M,Alonso M J. Inter J Pharm,2009,382:205 ~ 214
- 46 Thanou M,Florea B I,Geldof M,Junginger H E,Borchard G. Biomaterials,2002,23:153 ~ 159
- 47 Zheng F,Shi X W,Yang G F,Gong L L,Yuan H Y,Cui Y J,Wang Y,Du Y M,Li Y. Life Sci,2007,80:388 ~ 396
- 48 Wang X Y,Pei X F,Du Y M,Li Y. Nanotechnology,2008,19(37):375102
- 49 Qian S H,Huang G Q,Jiang J S,He F,Wang Y T. J Appl Polym Sci,2000,77:3216 ~ 3219
- 50 Qian S H,Wang H Y,Huang G Q,Mo S B,Wei W. J Appl Polym Sci,2004,92:1584 ~ 1588
- 51 Qian S H,Xiang L J,Deng H B,Xiao M,Lin H,Li X Q. Spectr Spectr Anal,2007,27:592 ~ 594
- 52 Qian S H,Xue A F,Xiao M,Chen H. J Appl Polym Sci,2006,101:432 ~ 435
- 53 Yi H M,Wu L Q,Bentley W E,Ghodssi R,Rubloff G W,Culver J N. Payne G F. Biomacromolecules,2005,6:2881 ~ 2894
- 54 Liu Y,Kim E,Ghodssi R,Rubloff G W,Culver J N,Bentley W E,Payne G F. Biofabrication,2010,2:1 ~ 21
- 55 Yi H M,Wu L Q,Ghodssi R,Rubloff G W,Payne G F,Bentley W E. Langmuir,2005,21:2104 ~ 2107
- 56 Cheng Y,Luo X L,Betz J,Buckhout-White S,Bekdash O,Payne G F,Bentley W E,Rubloff G W. Soft Matter,2010,6:3177 ~ 3183
- 57 Wu L Q,Lee K,Wang X,English D S,Losert W,Payne G F. Langmuir,2005,21:3641 ~ 3646
- 58 Shi X W,Liu Y,Lewandowski A T,Wu L Q,Wu H C,Ghodssi R,Rubloff G W,Bentley W E. Payne G F. Macromol Biosci,2008,8:451 ~ 457
- 59 Meyer W L,Liu Y,Shi X W,Yang X H,Bentley W E,Payne G F. Biomacromolecules,2009,10:858 ~ 864
- 60 Shi X W,Yang X H,Gaskell K J,Liu Y,Kobatake E,Bentley W E,Payne G F. Adv Mater,2009,21:984 ~ 988
- 61 Luo X L,Xu J J,Du Y,Chen H Y. Anal Biochem,2004,334:284 ~ 289
- 62 Luo X L,Xu J J,Wang J L,Chen H Y. Chem Comm,2005,2169 ~ 2171
- 63 Shahrokhian S,Ghalkhani M. Electrochim Acta,2010,55:3621 ~ 3627
- 64 Yang S L,Liu X Y,Zeng X D,Xia B Y,Gu J P,Luo S L,Mai N N,Wei W Z. Sensor Actuat B-Chem,2010,145:762 ~ 768
- 65 Kaushik A,Solanki P R,Ansari A A,Malhotra B D,Ahmad S. Biochem Eng J,2009,46:132 ~ 140
- 66 Dai H,Chi Y W,Wu X P,Wang Y M,Wei M D,Chen G N. Biosen Bioelectron,2010,25:1414 ~ 1419
- 67 Liang R P,Fan L X,Wang R,Qiu J D. Electroanalysis,2009,21:1685 ~ 1691
- 68 Zeng X D,Li X F,Xing L,Liu X Y,Luo S L,Wei W Z,Kong B,Li Y H. Biosen Bioelectron,2009,24:2898 ~ 2903
- 69 Qiu J D,Wang R,Liang R P,Xia X H. Biosen Bioelectron,2009,24:2920 ~ 2925
- 70 Domachuk P,Tsioris K,Omenetto F G,Kaplan D L. Adv Mater,2010,22:249 ~ 260
- 71 Park J J,Luo X L,Yi H M,Valentine T M,Payne G F,Bentley W E,Ghodssi R,Rubloff G W. Lab Chip,2006,6:1315 ~ 1321
- 72 Luo X L,Lewandowski A T,Yi H M,Payne G F,Ghodssi R,Bentley W E,Rubloff G W. Lab Chip,2008,8:420 ~ 430
- 73 Dykstra P,Hao J J,Koev S T,Payne G F,Yu L L,Ghodssi R. Sens Actuator B-Chem,2009,138:64 ~ 70
- 74 Koev S T,Powers M A,Yi H,Wu L Q,Bentley W E,Rubloff G W,Payne G F. Ghodssi R,Lab Chip,2007,7:103 ~ 111
- 75 Renault F,Sancey B,Badot P M,Crini G. Eur Polym J,2009,45:1337 ~ 1348
- 76 Li C B,Hein S,Wang K. Mater Sci Tech,2008,24:1088 ~ 1099
- 77 Guibal E. Separ Purif Tech,2004,38:43 ~ 74
- 78 Zhou D,Zhang L N,Zhou J P,Guo S L. Water Res,2004,38:2643 ~ 2650
- 79 Davila-Rodriguez J L,Escobar-Barrios V A,Shirai K,Rangel-Mendez J R. J Fluorine Chem,2009,130:718 ~ 726
- 80 Yao R H,Meng F P,Zhang L J,Ma D D,Wang M L. J Hazard Mater,2009,165:454 ~ 460
- 81 Bansiwala A,Thakre D,Labshetwar N,Meshram S,Rayalu S. Colloid Surface B,2009,74:216 ~ 224
- 82 Jagtap S,Thakre D,Wanjari S,Kamble S,Labshetwar N,Rayalu S. J Colloid Interf Sci,2009,332:280 ~ 290
- 83 Viswanathan N,Sundaram C S,Meenakshi S. Colloid Surface B,2009,68:48 ~ 54
- 84 Viswanathan N,Sundaram C S,Meenakshi S. J Hazard Mater,2009,161:423 ~ 430
- 85 Ahmad A L,Sumathi S,Hameed B H. Chem Eng J,2005,108:179 ~ 185
- 86 Bratskaya S,Avramenko V,Schwarz S,Philippova I. Colloid Surface A,2006,275:168 ~ 176
- 87 Sun G Z,Chen X G,Zhang J,Feng C,Cheng X J. Water Sci Technol,2010,61:2363 ~ 2374
- 88 Cai J,Zhang L N,Zhou J P,Qi H S,Chen H,Kondo T,Chen X M,Chu B. Adv Mater,2007,19:821 ~ 825
- 89 Hu X W,Du Y M,Tang Y F,Wang Q,Feng T,Yang J H,Kennedy J F. Carbohydr Polym,2007,70:451 ~ 458
- 90 Cai J,Zhang L N,Liu S L,Liu Y T,Xu X J,Chen X M,Chu B,Guo X L,Xu J,Cheng H,Han C C,Kuga S. Macromolecules,2008,41:9345 ~ 9351
- 91 Zhang Lina(张俐娜),Tang Hu(汤虎),Chang Chunyu(常春雨). Chinese patent(中国专利),ZL 201010201892. 3. 2010-10-20
- 92 Qi H S,Chang C Y,Zhang L. Green Chem,2009,11:177 ~ 184
- 93 No H K,Meyers S P,Prinyawiwatkul W,Xu Z. J Food Sci,2007,72:R87 ~ R100

- 94 Liu H, Du Y M, Wang X H, Sun L P. *Inter J Food Microbiol*, 2004, 95:147 ~ 155
- 95 Qi L F, Xu Z R, Jiang X, Hu C H, Zou X F. *Carbohydr Res*, 2004, 339:2693 ~ 2700
- 96 Huang J R, Huang C Y, Huang Y W, Chen R H. *Lwt-Food Sci Tech*, 2007, 40:1287 ~ 1291
- 97 Del Nobile M A, Gammariello D, Conte A, Attanasio M. *Carbohydr Polym*, 2009, 78:151 ~ 156
- 98 Kim S H, Youn D K, No H K, Choi S W, Prinyawiwatkul W. *Inter J Food Sci Tech*, 2009, 44:1351 ~ 1359
- 99 Ojagh S M, Rezaei M, Razavi S H, Hosseini S M H. *Food Chem*, 2010, 120:193 ~ 198
- 100 Kanatt S R, Chander R, Sharma A. *Food Chem*, 2008, 107:845 ~ 852
- 101 Abbasi N A, Iqbal Z, Maqbool M, Hafiz I A. *Pakistan J Bot*, 2009, 41:343 ~ 357
- 102 Lin B F, Du Y M, Liang X Q, Wang X Y, Wang X H, Yang J H. *J Food Eng*, 2011, 102:94 ~ 99
- 103 Zhang D L, Quantick P C. *J Hort Sci Biotech*, 1998, 73:763 ~ 767
- 104 Devlieghere F, Vermeulen A, Debevere J. *Food Microbiol*, 2004, 21:703 ~ 714
- 105 Aider M. *Lwt-Food Sci Tech*, 2010, 43:837 ~ 842
- 106 de Abreu D A P, Losada P P, Angulo I, Cruz J M. *Eur Polym J*, 2007, 43:2229 ~ 2243
- 107 Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta P K. *Carbohydr Polym*, 2010, 79:711 ~ 716
- 108 Di Pierro P, Chico B, Villalonga R, Mariniello L, Damiao A E, Masi P, Porta R. *Biomacromolecules*, 2006, 7:744 ~ 749
- 109 Kolodziejaska I, Piotrowska B. *Food Chem*, 2007, 103:295 ~ 300
- 110 Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta P K. *Inter J Biol Macromol*, 2009, 45:372 ~ 376
- 111 Vasconez M B, Flores S K, Campos C A, Alvarado J, Gerschenson L N. *Food Res Inter*, 2009, 42:762 ~ 769
- 112 Dutta P K, Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta J. *Food Chem*, 2009, 114:1173 ~ 1182
- 113 Wang X Y, Du Y M, Luo J W, Lin B F, Kennedy J F. *Carbohydr Polym*, 2007, 69:41 ~ 49
- 114 Martinez Y, Retuert J, Yazdani-Pedram M, Colfen H. *J Mater Chem*, 2007, 17:1094 ~ 1101
- 115 Wang X H, Du Y M, Ding S, Wang Q Q, Xiong G G, Xie M, Shen X C, Pang D W. *J Phys Chem B*, 2006, 110:1566 ~ 1570
- 116 Meng Q H, Hu J L. *Comp A-Appl Sci Manufact*, 2009, 40:1661 ~ 1672
- 117 Chen M C, Tsai H W, Chang Y, Lai W Y, Mi F L, Liu C T, Wong H S, Sung H W. *Biomacromolecules*, 2007, 8:2774 ~ 2780
- 118 Chen M C, Liu C T, Tsai H W, Lai W Y, Chang Y, Sung H W. *Biomaterials*, 2009, 30:5560 ~ 5571
- 119 Xu D, Hein S, Wang K. *Mater Sci Tech*, 2008, 24:1076 ~ 1087
- 120 Hajizadeh S, Kirsebom H, Galaev I Y, Mattiasson B. *J Sep Sci*, 2010, 33:1752 ~ 1759
- 121 Guo T Y, Xia Y Q, Hao G J, Song M D, Zhang B H. *Biomaterials*, 2004, 25:5905 ~ 5912
- 122 Guo T Y, Xia Y Q, Wang J, Song M D, Zhang B H. *Biomaterials*, 2005, 26:5737 ~ 5745

RECENT PROGRESS OF CHITIN-BASED MATERIALS

SHI Xiaowen, LI Xiaoxia, DU Yumin

(College of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Chitin is the most abundant nature resources next to cellulose. Regardless its poor solubility, functional materials developed from chitin are showing great potential in biomedical and biology applications due to its appealing biocompatible and biodegradable properties. Chitosan is the most important derivative of chitin. It is hydrophilic, pH responsive, gel-forming and easy to functionization without losing its biological activity. Films, Fibers, gels and powders are found their applications in various occasions. In this review, chitin and chitosan based functional materials are highlighted. Special interests are focused on recent developments in the filed of catalytic materials, medical nanomaterials, analytic materials, antibacterial and edible packaging materials and environmental materials. It is anticipated that more uses of chitin and chitosan as high value-added biomedical materials will be forthcoming in the near future.

Keywords Chitin, Chitosan, Catalytic materials, Medical nanomaterials, Analytic materials, Edible packaging materials, Environmental materials