

甲壳胺的辐射降解

方月娥 曾坤伟 王衡东

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

周日生 黄晓明

(上海电缆厂 上海 200093)

摘要 研究了甲壳胺的辐射降解效应,发现 γ 射线辐照使甲壳胺(固态)分子量降低,其裂解 $G(S)$ 值为0.57(in N_2)和0.75(in air),当吸收剂量为184.1kGy时,分子量从 1.07×10^6 分别降为 1.72×10^5 和 1.16×10^5 ,使用高能电子束辐照,吸收剂量为200kGy时,甲壳胺的分子量由 1.14×10^6 降为 7.67×10^4 ,其裂解 $G(S)$ 值为1.02(in air)。

关键词 甲壳胺,辐射降解,分子量, $G(S)$ 值

中图分类号 O631.3⁺4

甲壳素是在动植物体内经过生物合成的一种多糖类天然高分子,其衍生物甲壳胺降解的研究已有大量的报道,其中研究最多的是甲壳胺的生物降解^[1],如溶菌酶降解甲壳胺等;对甲壳胺超声波降解的报道^[2],认为甲壳胺在超声波的作用下,起初降解非常迅速,其后逐渐减慢;在有关甲壳胺辐射降解方面的报道中,赵文伟等^[3]对壳聚糖的辐射效应进行了研究,认为壳聚糖在受到 γ 射线照射时以裂解反应为主,氧气的存在会加速裂解反应的进行。

近年来,发现低分子量的甲壳胺的生物活性较强,所以寻找降低甲壳胺分子量的方法具有重要意义。本工作对 γ 射线及电子束辐射降解甲壳胺的方法进行了探索并测定了 $G(S)$ 值。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

甲壳胺 江苏省大丰县利功甲壳质厂;醋酸 分析纯,上海市试剂一厂;氢氧化钠 分析纯,上海山海工学团实验二厂;异丙醇 分析纯,无锡医药采购供应站。

中国科学技术大学 3.7×10^{15} Bq ^{60}Co 源及2.5MeV,34mA地那米(美国RDI)加速器。

1.2 壳聚糖的净化处理

取粗产品甲壳胺若干,用1%醋酸溶液溶解,过滤,滤液加NaOH溶液中和至 $\text{pH} = 7-8$,沉淀完全后,弃去上清液,用蒸馏水洗涤沉淀,然后用异丙醇洗涤2—3次,将凝胶状甲壳胺置于表面皿上,在烘箱内80℃烘干。用食品粉碎机粉碎,即可得到灰白色颗粒状甲壳胺。

1.3 辐照及分子量的测定

两组样品置于辐照瓶中,其中一组充 N_2 15min,密封好后在 ^{60}Co 源中辐照。另取一组样品用聚氯乙烯塑料袋封装,在电子束加速器中辐照,一定时间后取出样品,配成0.1%的甲壳胺溶液,按文献[4]测定分子量。

2 结果与讨论

2.1 甲壳胺(固体)辐射降解及 $G(S)$ 值

图 1、图 2 分别为分子量及分子量的倒数同吸收剂量的关系。由图 1 可知, γ 射线辐照甲壳胺无论是在氮气中还是在空气中辐照, 其粘均分子量都随吸收剂量的增加而明显降低, 这表明甲壳胺在辐照过程中因分子链的断裂而降解。由图 2 可知, $1/M_v$ 与吸收剂量 D 有较好的线性关系, 其线性相关系数分别为 0.9989 和 0.9974, 说明原始甲壳胺的分子量分布接近于无规分布^[5], 并可以求出甲壳胺在不同辐照条件下 $1/M_v$ 与吸收剂量 D 关系的直线方程

$$10^5/M_v = 0.10 + 0.029D \quad (\text{in } N_2) \tag{1}$$

$$10^5/M_v = 0.10 + 0.039D \quad (\text{in air}) \tag{2}$$

式中, 剂量 D 的单位为 10^4Gy 。可见 不同辐照条件下粘均分子量与吸收剂量的依赖关系有所不同。这反映了气氛(主要是空气中的氧气)对甲壳胺辐射裂解过程的影响, 氧气的存在加快了甲壳胺的裂解反应。剂量率也影响甲壳胺的裂解反应, 进一步研究正在进行中。

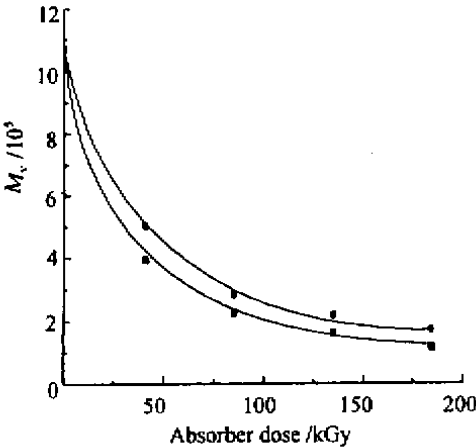


图 1 分子量(M_v)同吸收剂量的关系

■ 空气中, ● 氮气中

Fig.1 Relationship between molecular weight and absorber dose

■ in air, ● in N_2

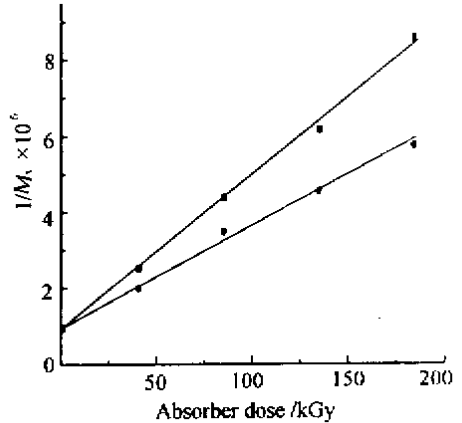


图 2 分子量(M_v)的倒数同吸收剂量的关系

■ 空气中, ● 氮气中

Fig.2 Relationship between $1/M_v$ and absorber dose

■ in air, ● in N_2

聚合物辐射裂解的难易通常用裂解 $G(S)$ 值(聚合物每吸收 100eV 的能量所引起的分子链断裂数)来表征。根据文献[3]所述公式 $N_A/M_n = N_A/M_n' + G(S)R \times 6.25 \times 10^{17}$ (N_A 为 Avogadro 常数), $M_v/M_n = 1.96$, 并结合式(1)、式(2)可得甲壳胺在氮气中及在空气中辐射裂解的 $G(S)$ 值分别为 0.57 和 0.75。这一结果表明 甲壳胺对 γ 射线辐照是比较敏感的。

2.2 电子束辐照降解及 $G(S)$ 值

电子束辐照甲壳胺, 分子量同吸收剂量的关系如图 3 所示, 由图 4 可以求出甲壳胺在电子束辐照条件下 $1/M_v$ 与 D 关系的直线方程

$$10^5/M_v = 0.08 + 0.054D \quad (\text{in air}) \tag{3}$$

其线性相关系数为 0.9973,按文献[3]可得甲壳胺在空气中电子束裂解 $G(S)$ 值为 1.02。这表明 甲壳胺对电子束辐照是很敏感的。

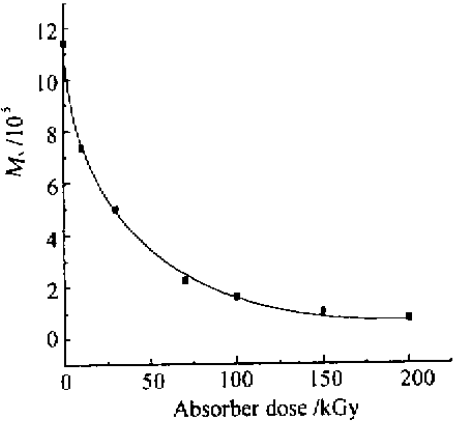


图 3 分子量(M_v)同吸收剂量的关系

Fig.3 Relationship between molecular weight and absorber dose

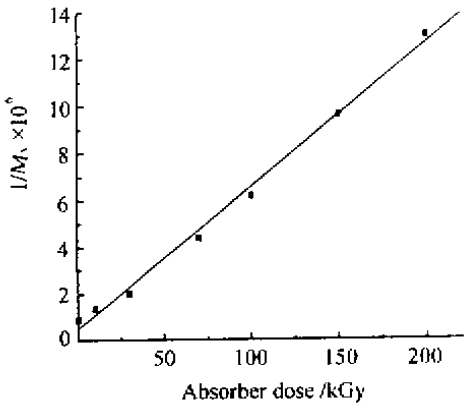


图 4 分子量(M_v)的倒数同吸收剂量的关系

Fig.4 Relationship between $1/M_v$ and absorber dose

3 结论

(1)甲壳胺在受到 γ 射线辐照时以裂解反应为主,氧气的存在会加快甲壳胺固体的裂解,当甲壳胺固体吸收 184.1kGy 时,分子量从 1.07×10^6 分别降为 1.72×10^5 (in N_2) 和 1.16×10^5 (in air),粘均分子量的倒数与吸收剂量有较好的线性关系,其裂解 $G(S)$ 值分别为 0.57 和 0.75。

(2)甲壳胺在受到电子束辐照时也以裂解反应为主,当吸收剂量为 200kGy 时,粘均分子量从 1.14×10^6 降为 7.67×10^4 ,其裂解 $G(S)$ 值为 1.02(in air)。

参 考 文 献

1 Hiroyuki Y, Masato A, Hideki S. Biomimetics, 1995, 3(3) :123—139
2 王伟,秦文. 化学通报,1989, 9 :41—44
WANG Wei, QIN Wen. Bull Chem, 1989, 9 :41—44
3 赵文伟,等. 功能高分子学报,1994, 7(1) :41—46
ZHAO Wenwei, et al. Funct Polym, 1994, 7(1) :41—46
4 Maghami G G, Roberts G A F. Macromol Chem, 1988, 19(5) :189
5 Dole M. The radiation chemistry of macromolecules. New York : Academic Press, 1972. 225

Radiation degradation of chitosan

FANG Yue 'e ZENG Kunwei WANG Hengdong

(*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

ZHOU Risheng HUANG Xiaoming

(*Shanghai Electric Cable Plant, Shanghai 200093*)

Abstract

The degradation of solid - state chitosan was studied by γ - ray irradiation . The experimental results demonstrated that if the absorber dose was 1.84×10^4 kGy the molecular weight decreased from 1.07×10^6 to 1.16×10^5 (in air) and 1.72×10^5 (in N_2) , and the values of $G(S)$ were 0.75 and 0.57 respectively. Another degradation process by the electron beam irradiation was also investigated. If the absorber dose was 200 kGy the molecular weight decreased from 1.14×10^6 to 7.67×10^4 , and the value of $G(S)$ was determined to be 1.02 (in air) .

Key words Chitosan, Radiation degradation, Molecular weight, $G(S)$ value

CLC O631.3⁺4