

壳聚糖及其在金属纳米材料制备中的应用

魏东伟¹, 贾翠英¹, 贾雪平², 叶永忠¹, 钱卫平³

1 河南农业大学生命科学学院, 郑州 450002

2 南通大学化学化工学院, 南通 226007

3 东南大学生物科学与医学工程学院, 南京 210096

摘 要: 基于来源丰富、独特的理化性质及生物学特性的壳聚糖与金属复合成为纳米材料的研究, 引起了研究者广泛的关注。人们利用生物分子或生物有机体合成的金属纳米材料反应条件温和、产物形貌可控、重复性高等特点, 结合金属纳米材料的“尺寸效应”与生物分子的自身特性来提高两者的协同功能, 进一步拓展研究与应用领域的发展。以下针对近年来壳聚糖、壳聚糖体系金属纳米材料的研制及应用等领域进行简要的总结、评述和展望。

关键词: 壳聚糖, 纳米金属, 合成

Chitosan and its applications in synthesis of metal nanomaterials

Dongwei Wei¹, Cuiying Jia¹, Xueping Jia², Yongzhong Ye¹, and Weiping Qian³

1 College of Life Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007, China

3 School of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China

Abstract: Chitosan has natural abundance, unique bioactivity and attractive physicochemical properties. Recent years, the synthesis of chitosan-based metal nanomaterials has attracted increasing attention. The synthesis of metal nanoparticles utilizing biomelocular or organism offers a mild medium, and thus a greater degree of control over the nanoparticles produced, along with higher reproducibility. In particular, preparation of metal nanoparticles based on biomelocular or organism has its unique facility in integrating “minimum feature sizes” into labile biological components to an excellent synergy and bifunctional effect and consequently a more broad application. Herein, we review the new development of chitosan, chitosan-based synthesis of metal nanomaterials, and their application.

Keywords: chitosan, metal nanoparticles, synthesis

近年来, 利用生物分子或生物有机体合成金属纳米材料和器件引起了研究者的关注。利用生物分子或有机体合成纳米材料因其反应条件温和, 制备产物可控性好、反应完成后易于降解已成为纳米科技一个重要分支^[1-3]。壳聚糖就是以甲壳素部分脱乙

酰化后得到的产物。甲壳素来源非常广泛(主要来自虾壳、蟹壳等), 储量丰富、成本很低, 是一种生物高分子材料。壳聚糖具有生物相容性、可降解、无毒; 还具有抗菌、抗凝血等特性。壳聚糖的分子结构中含有大量自由的氨基和羟基, 因此壳聚糖具有

Received: April 3, 2009; Accepted: September 9, 2009

Corresponding author: Dongwei Wei. Tel: +86-371-63579656; Fax: +86-371-63579656; E-mail: weidongwei@henau.edu.cn

聚阳离子、螯合、易成膜、pH 敏感、湿度敏感等性质和较高的化学活性^[4]。

壳聚糖可以利用金属纳米材料的特性,如光、热、电、磁以及化学等方面的性能,尤其是其与金属结合后在催化、生物医学等研究的协同作用将开发出高科技的产品^[4-5]。壳聚糖可以通过离子交换、吸附和螯合等多种模式与金属离子结合。特别是,对过渡金属离子具有较强的富集能力,在工业上常作为吸附材料应用于工业排出物中重金属离子的回收^[6]。另外,利用壳聚糖合成的不同形貌的金属纳米材料所得到的特性,是金属纳米材料和壳聚糖都不能自身体现的性质而拓展的应用领域,两种材料的有效结合是一条好的发展思路,值得研究与推广。目前,研究者也对壳聚糖有更深入的研究与了解。壳聚糖属于还原性多糖,分子结构中含有丰富的氨基和羟基等基团可还原金属离子为金属单质,而自身被氧化。同时,壳聚糖的多羟基结构,使其通过分子间和分子内氢键的作用可形成分子水平上的独立空间,为纳米粒子的生长提供好的模板。所以,壳聚糖在纳米粒子的制备中可同时用作稳定剂和还原剂。

在本综述中,作者结合自己的研究成果,基于对壳聚糖与金属纳米材料体系的综合分析,尤其是壳聚糖结构及性质上特点的总结,探讨壳聚糖在金属纳米材料制备中的应用。

1 壳聚糖

1.1 壳聚糖的结构与性质

壳聚糖化学名称为 β -(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,是自然资源丰富的甲壳素部分脱乙酰化的产物。甲壳素和壳聚糖的结构如图 1 所示。壳聚糖和甲壳素没有本质区别,一般来说,脱乙酰度达到 55% 以上的甲壳素称为壳聚糖。壳聚糖是白色无定型、半透明、略有珍珠光泽的固体,因原料和制备方法不同,壳聚糖的脱乙酰度有很大不同,相对分子质量也从数十万至数百万不等。壳聚糖不溶于水和碱溶液,研究中常用的是壳聚糖的稀乙酸溶液。由于 β -1,4-糖苷键属于半缩醛结构,壳聚糖对酸不稳定,其酸性溶液在放置过程中,会发生酸催化

水解,主链降解,粘度降低,最后水解成寡糖和单糖。壳聚糖溶于稀酸中,实际上是壳聚糖分子链上众多的氨基同溶液中的氢离子结合,使壳聚糖成为带正电荷的聚电介质,类似于高分子内盐,破坏了壳聚糖分子间和分子内的氢键,使之溶于水溶液。脱乙酰度越高,分子链上的游离氨基越多,离子化强度越高,也就越容易溶于稀酸,分子量越高,溶解就越慢^[7]。

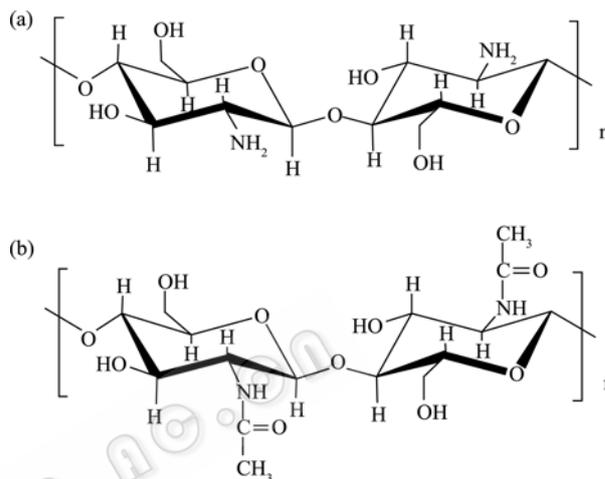


图 1 壳聚糖(a)和甲壳素(b)的分子式^[1]

Fig. 1 Structures of chitosan (a) and chitin (b)^[1].

因此,壳聚糖的特性可概括如下: 1) 储量丰富性: 作为甲壳素的衍生物,壳聚糖是一种原料来源广泛、储量丰富的生物高分子。2) 化学活泼性: 分子链上丰富的羟基和氨基使其易于进行化学修饰(改性),可通过化学修饰的方法获得性能优良的壳聚糖衍生物,改善其溶解和稳定性。3) 独特的理化性质,包括: 聚阳离子、螯合、易成膜、pH 敏感和湿度敏感等。壳聚糖分子结构中存在大量自由氨基,是天然多糖中少见的带正电荷的高分子化合物,因结构中丰富的氨基和羟基而具有上述独特的理化性质。可作为阳离子絮凝剂,高效沉淀溶液中的有机物,抑制细菌生长发育,其净水效果优于活性炭。在一定 pH 值对具有一定离子半径的一些金属离子具有螯合作用,作为一种新型的配位体或螯合剂,主要用于有毒重金属离子的捕集,工业污水的处理等方面。利用其易成膜、pH 敏感和湿度敏感等特性,可以通过电沉积或表面修饰的方法制备纳米颗粒-壳聚糖复合膜,用于生物和湿度传感器的制造,检测

环境湿度的变化和生物分子间的相互作用^[8-9]。4) 形式的多样性:壳聚糖独特的理化性质可以通过改变条件,使其呈现不同的形式如珠体(Beads)、凝胶、膜或者敷料薄膜。可通过交联反应改善不同形式壳聚糖的稳定性及其对酶或者金属离子的吸附性能从而拓展壳聚糖的应用^[4]。5) 生物学特性包括:生物可降解、生物相容和生物无毒性。壳聚糖是具有一定生物活性的高分子材料,在医药领域的应用一直是研究的热点,主要因为其以下特征:有优良的生物相容性;自身有一定的药理活性,如抗菌、抗肿瘤、抗胆固醇升高、抗凝血、抗感染等;作为多糖,是所有生命有机体的重要组分,在控制细胞分裂和分化、调节细胞生长和衰老以及维持生命有机体的正常代谢等方面有重要作用;良好的保湿性能,使其应用于化妆品和促进伤口愈合等方面具有良好的效果;作为天然聚阳离子多糖衍生物,其阳离子性质使其对DNA或细胞表面具有较强的静电作用,从而有作为基因载体的潜在优势。壳聚糖作为生物医学材料已经逐渐用于人工皮肤、骨骼与血管,手术缝合线、肿瘤治疗、药物缓释和基因转导等领域^[10]。

综上,由于化学结构不同,壳聚糖的水溶性较甲壳素有改善,具有良好特性,易于进行修饰。壳聚糖的这些特点大大拓展它的应用领域,图2示意图说明了壳聚糖的多功能性。

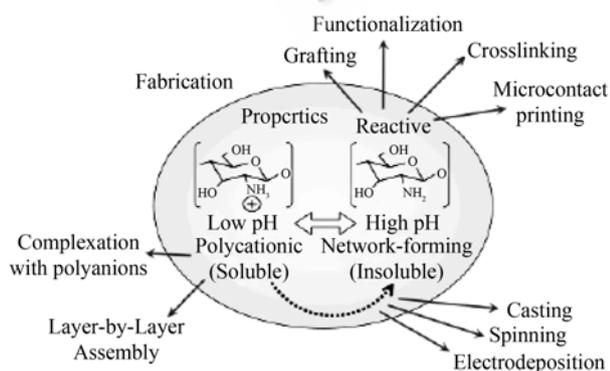


图2 壳聚糖的多功能性^[4]

Fig. 2 Schematic illustrating chitosan's versatility for fabrication^[4].

1.2 壳聚糖的应用

1.2.1 壳聚糖在催化中的应用

催化反应可以在均相体系中进行,然而,考虑

到催化剂尤其是金属催化剂的昂贵性,工业生产中催化剂的回收是必要的。因此,一直以来载体催化即异相催化备受重视。尽管活性炭、氧化铝及硅胶是催化反应常用的载体,聚合物因其特殊的高分子结构而具有的高活性和高选择性吸引了研究者的关注。生物高分子壳聚糖因其分子中丰富的羟基和氨基,在一定的pH值条件下对具有一定离子半径的金属离子具有螯合作用,催化反应中可以有效阻止负载在其上的催化剂损失。特别地,壳聚糖分子链有特殊的螺旋构象及不对称碳原子,可通过对其羟基和氨基的化学修饰,使螺旋结构形成内外有别的亲酯疏水区或疏酯亲水区,在适当的条件下使之与金属离子螯合,有可能得到具有特殊光学活性的生物高分子金属配合物,以期获得高活性、高选择性,并在常温常压下有专一催化性能。壳聚糖具有很好的稳定性即惰性满足了作为异相催化剂载体的条件,另外,其独特的高分子结构及多功能性即改变条件可以有不同的形式,如珠体、纤维、膜或者敷料薄膜,从而便于新催化剂体系的设计。上述特点使壳聚糖负载金属体系在催化反应中广泛应用^[11-12]。

大量研究表明,壳聚糖对金属离子的配合作用与壳聚糖的比表面积、脱乙酰度、溶液温度与pH值以及金属离子的种类有关。壳聚糖基本上不与碱金属、碱土金属离子发生配合作用,而对过渡金属离子具有较强的富集能力。壳聚糖与金属离子通过离子交换、吸附和螯合等方式发生配合作用。目前,壳聚糖与金属离子的配位机理主要认为是“桥式模型”和“侧式模型”^[13]。桥式模型中只有氨基参与配位;侧式模型中,配位体同时含有氨基和羟基,但这两种配位方式还有待于进一步佐证。因壳聚糖对金属离子具有配位作用,被广泛应用于重金属离子的回收、富集及壳聚糖金属配合物的新型功能,如模拟酶催化,已显示出诱人的应用前景。由于许多加氢反应条件苛刻(如高压及高反应温度),从而促使人们寻求常温常压下的加氢反应催化剂。研究表明,贵金属壳聚糖配合物对这类反应表现出良好的催化活性。硅胶壳聚糖铂镍配合物催化剂在常温常压下能有效地催化乙腈、丙腈、丁腈和苯腈生成相应的胺类。这种催化剂可以反复使用而催化活性基本保

持不变^[14]。壳聚糖与 Pt(IV)的配合物对共扼双键、叁键、芳香族硝基化合物以及丙烯酸具有较高的氢化催化活性^[15]。利用硫酸-金属锌体系制备的氢气原位还原得到的 Pd-壳聚糖,对硝基酚类化合物的降解表现出优良的催化活性^[11]。

1.2.2 壳聚糖的抗菌活性

壳聚糖的抗菌活性可能来源于以下 2 个方面: 1) 细菌表面通常带有负电荷,在酸性条件下,壳聚糖带正电荷,它能与细菌细胞表面带有负电荷的大分子基团结合,从而附着于细菌表面,阻止了营养物质向细胞内运输,从而起到抑菌、杀菌作用; 2) 低聚壳聚糖能穿透细胞壁,进入细胞内部,抑制细胞中 RNA 和蛋白质的合成,从而抑制细胞的生长。研究表明壳聚糖的抗菌活性与其正电性、链长、取代基、溶剂和溶液的 pH 值有关。壳聚糖的抗菌抑菌活性明显强于壳聚糖低聚物,壳聚糖对大部分细菌具有抑制作用,并且壳聚糖和壳聚糖低聚物的分子量和细菌的种类将影响到其对细菌的抑制活性。溶液 pH 值在 4.5~5.9 间可观察到壳聚糖的抗菌抑菌活性较明显, pH 越低,其抗菌抑菌活性则越高^[16]。另外,一些改性壳聚糖也具有抗菌抑菌活性。壳聚糖季铵化后抗菌活性明显强于未进行改性的,而且随着壳聚糖烷基链长度的增加,其抗菌活性也增加,这表明烷基链的长度和正电荷取代基强烈影响着壳聚糖衍生物的抗菌活性^[17]。再者,掺杂金属银离子或者纳米银颗粒的壳聚糖抗菌活性高于纯壳聚糖,可能是具有高渗透杀菌活性银的出现提高复合材料的抗菌活性^[18]。

1.2.3 壳聚糖在其他方面的应用

最近,壳聚糖在生物纳米器件制备方面的应用引起了研究者的兴趣。利用壳聚糖的易成膜性,使纳米粒子(例如量子点或碳纳米管)或者生物活性成份(如酶)结合在壳聚糖的薄膜网络结构中,可拓展两者的应用。例如,通过戊二醛的活化,将酶固定在碳纳米管和壳聚糖混合溶液浇铸的电极上可制备生物传感器^[19]。利用壳聚糖的聚阳离子性能在具有特定图案的阴极电沉积纳米粒子和壳聚糖的混合溶液,用于生物信号的传导和检测^[8-9]。壳聚糖和阴离子多聚糖层层组装制成的薄膜能够耐壳聚糖水解酶的水

解^[20]。另外,壳聚糖可以把其独特的性质传递给其膜材料。利用壳聚糖对金属离子螯合的性能,其膜材料可用于环境中重金属离子的检测^[6]。壳聚糖与右旋糖苷硫酸盐层层组装能够制备具有可选择促凝血(以壳聚糖为基础)-抗凝血(以右旋糖苷为基础)作用的薄膜材料^[21]。总之,壳聚糖 pH 响应的溶解性、聚阳离子、易成膜和水凝胶的性能,使其在环境、生物医学等领域吸引越来越多的注意力,同时,也预示着这种生物高聚物在纳米和生物学交叉领域有着广阔的应用前景。

2 生物材料在金属纳米材料制备中的应用

2.1 金属纳米材料的生物合成

起初,一些生物分子如 DNA、小肽、糖类、蛋白质只是在金属纳米材料的制备中作为稳定剂使用。逐渐地,研究者认识到利用这些生物分子如 DNA、肽链、蛋白质、多糖等合成纳米材料的重要性和应用潜力。Shao 等分别以赖氨酸和精氨酸为还原剂,制备出尺寸分布为(6±2) nm 和(10±5) nm 的球形金纳米颗粒,而且通过天冬氨酸室温下还原氯金酸制得了金纳米片^[22]。利用糖类如淀粉、葡萄糖、果糖、聚多糖制备纳米材料也有报道。Raveendran 等^[23]以淀粉溶液为稳定剂,葡萄糖为还原剂,在氩气保护下反应得到了直径为 4 nm 左右的银颗粒。随后在水溶液中成功制备单分散的金、银、金-银合成纳米颗粒。Qi 等^[24]利用蔗糖水解产物——葡萄糖和果糖还原氯金酸,得到粒径从几纳米到 20 纳米的金纳米颗粒。Huang 等^[25]利用肝素作为还原剂和稳定剂合成了带负电荷的银纳米颗粒。Liu 等^[26]利用葡萄糖作为稳定剂和还原剂合成了平均直径为 8.2 nm 的金纳米颗粒,证实该体系制备的纳米颗粒在 NaBH₄ 还原 4-硝基苯酚的反应中表现优良的催化活性。利用生物有机体合成金属纳米材料也有文献报道。Klaus-Joerger 等^[27]把从银矿中分离出来的假单胞菌(*Pseudomonas stutzeri* AG259)置于硝酸银浓溶液中,在细菌的细胞周质间隙还原得到银纳米颗粒。将这种由细菌和银纳米颗粒形成的生物复合体进行热处理获得一种含碳复合膜,该材料在功能性包覆薄膜方面具有应用前景。Lengke 组^[28-29]分别将

线状藻青菌(鲍氏织线藻, *Plectonema boryanum* UTEX 485)置于氯金酸和硝酸银溶液,获得了金和银纳米材料。

利用生物方法合成金属纳米材料, Sastry 小组在这方面作了大量的工作。Sastry 等^[30]分别将白蜡窄吉丁轮枝菌(*Verticillium* sp.)置于含硝酸银和氯金酸的溶液中,金属离子在细胞内部被还原,得到尺寸为 20 nm 左右的金、银纳米颗粒。将丝状真菌尖镰孢(*Fusarium oxysporum*)置于氯金酸溶液以及硝酸银和氯金酸的混合液中, Sastry 等^[31]分别在细胞外合成了金纳米颗粒以及金-银合金纳米颗粒,认为该过程中纳米颗粒的形成是由于真菌向溶液中分泌了还原性辅酶(NADH)。同时,可以改变氯金酸和硝酸银的浓度比例调节形成的金-银合金纳米颗粒产物中的金银比,从而调节产物的光谱吸收和颜色。另外,还利用高温单孢菌(*Thermomonospora* sp.)在细胞外合成了平均粒径为 8 nm 单分散的金纳米颗粒^[32]。他们还分别利用柠檬草(*Cymbopogon flexuosus*)、天竺葵(*Pelargonium graveolens*)和芦荟(*aloe wera*)叶的浸提物作为还原剂和吸附剂合成了纳米金片^[33-36]。利用柠檬草提取物为还原剂和稳定剂合成了在近红外区域有强烈吸收的三角金纳米片,通过改变反应参数,可以调节金纳米片的尺寸从而调节其在近红外区吸收位置和强度。将产物浇铸于玻璃基底形成近红外吸收薄膜,作为建筑用红外吸收膜材料有广阔的应用前景^[33]。将天竺葵叶子提取物分别与硝酸银溶液以及氯金酸溶液混合可以制备高稳定的银纳米颗粒和金纳米颗粒,反应中起还原作用的是天竺葵叶浸提物中的萜类化合物^[34-35]。利用芦荟提取物成功合成了三角金纳米片以及银纳米颗粒^[36]。除了 Sastry 组,其他研究组也开展了大量工作。Jose-Yacaman 等报道将紫花苜蓿(*alfalfa*)及燕麦(*avena sativa*)等植物生长于富含氯金酸根离子的培养基中,在植物的根部形成了金纳米颗粒^[37-38]。Kunitake 小组以纤维素为模板,NaBH₄为还原剂通过原位还原在纤维素中制备了金、银、铂、钯纳米颗粒,通过选择合适的金属前驱体浓度,可以得到尺寸分布均一的纳米颗粒,图 3 是用纤维素为模板制备银纳米粒子的透射电镜照片^[39]。Brayner 等利用 3 种不同来源的褐藻酸盐,制备 Co、Ni 和 CoNi 合

金纳米粒子并证实褐藻酸盐的来源影响产物纳米材料的形貌^[40]。此外 Liu 等^[41]利用马尾藻类海草(*Sargassum* sp.)提取物做还原剂及形状导向剂,合成了三角和六边形金纳米片,金纳米片的尺寸在 200~800 nm 间可调节,纳米片在产物中的比例可达 80%~90%。

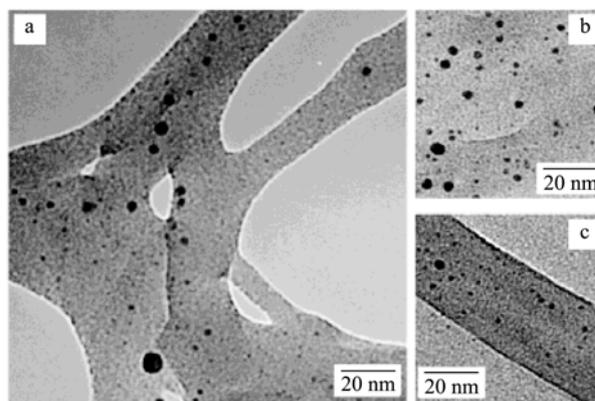


图 3 利用纤维素为模板合成银纳米粒子的透射电镜照片^[39]

Fig. 3 TEM images of silver nanoparticles in fractured cellulose fibers of filter paper prepared from aqueous AgNO₃^[39].

2.2 基于生物合成的金属纳米材料应用

利用生物分子或者生物有机体制备纳米材料,反应条件温和,制备产物可控性好、反应完成后易于降解、无环境污染,且调节环境的 pH 值及反应条件可调控纳米粒子的形貌。另外,还可结合纳米材料独特的“尺寸效应”与生物分子或者生物有机体自身的特性,制备生物纳米复合材料,研究体系可能的新性质并拓展两者的应用领域。例如,壳聚糖存在的体系中,Esumi 等^[42]通过硼氢化钠还原氯金酸制备了金-壳聚糖纳米复合材料,该复合材料对 H₂O₂/FeSO₄ 体系产生的氢氧自由基的消除具有优良催化活性,并可通过调节壳聚糖含量调节复合物的催化性能。Zeng 等^[43]利用通草的还原性原位制备银纳米粒子,证实这种银-生物复合材料具有与胶体银可比的抗菌活性(图 4)。最近, Sastry 等^[44]将蜘蛛丝置于氯金酸溶液中制备得到金纳米粒子-蜘蛛丝复合材料,这种复合材料在不同极性的溶剂蒸汽中具有不同的电导率,利用这一特性制备气体传感器,如图 5 所示。Aroca 等^[45]将氯金酸与壳聚糖的乙酸溶液混合制备得到金纳米颗粒与壳聚糖的复合膜,

该复合膜作表面增强拉曼的检测基底用于罗丹明6G的痕量分析,表现很好的增强效果。自然界中生物高分子或者生物有机体存在的丰富和多样性,使利用生物方法合成金属纳米材料具有广泛应用的基础和前景。

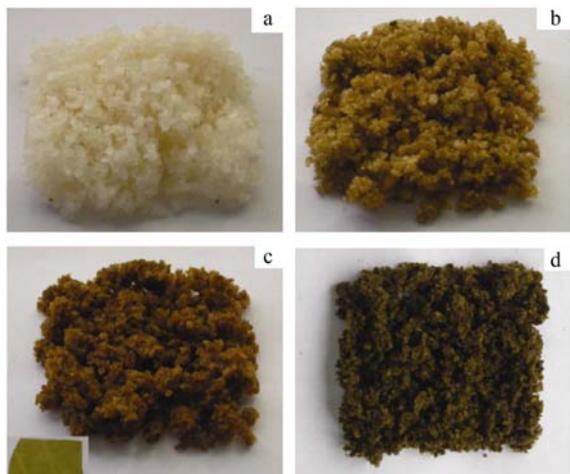


图4 利用经过酸碱处理的通草制备银纳米粒子并检测其抗菌活性^[43]

Fig. 4 Photographs for pure matrix (rice-paper plant stem) granules with various amounts of silver^[43].

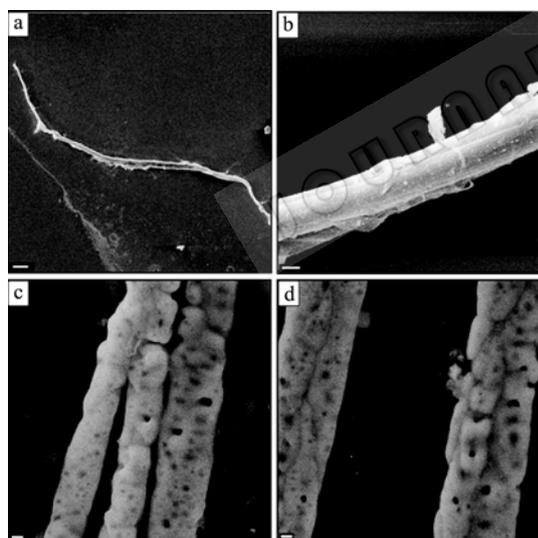


图5 以蜘蛛丝为活性模板原位还原和组装金纳米粒子的扫描电镜照片^[44]

Fig. 5 Representative SEM images recorded from a spider-silk fiber after exposure to aqueous solution of chloroauric acid^[44].

2.3 基于壳聚糖的金属纳米材料

随着纳米科技的发展,近年来,研究者逐渐发现壳聚糖在金属纳米材料合成领域的应用潜力。壳聚糖在金属纳米粒子制备过程中常被用作保护剂,

因为它的水溶性及与亲水聚合物相似的性质,在纳米粒子的形成过程中可以吸附在金属离子表面形成配合物,从而起到稳定纳米粒子的作用^[46]。Esumi等^[42]以壳聚糖为稳定剂,硼氢化钠为还原剂制备了具有优异催化性能的金纳米粒子。随后, Yang等^[47]利用壳聚糖既可作还原剂又可作保护剂的性质合成了金纳米颗粒,如图6所示。他们将一定浓度的 HAuCl_4 和壳聚糖稀乙酸溶液混合,磁力搅拌下水浴加热至 55°C ,反应2 h后得到红色溶胶,该产物的紫外-可见吸收光谱在522 nm呈现了金纳米颗粒的特征等离子体吸收峰,证明确有金纳米颗粒形成。金纳米颗粒的形状和尺寸分布与多糖和金盐的浓度有关。Yang等^[47]认为作为一种聚多糖,壳聚糖的水解产物及其分子结构的多羟基,在金纳米粒子的形成中起到还原的作用。利用壳聚糖良好的成膜性能, Gao等^[48]将壳聚糖体系还原制备的金纳米颗粒固定于玻璃表面并形成一定的图案。最近, Zhu等^[49]在壳聚糖还原氯金酸体系得到了金纳米颗粒组成的链状结构,如图7所示。他们把一定浓度下氯金酸和壳聚糖的稀乙酸溶液混合后于 125°C 油浴加热反应,待混合溶液的颜色由淡黄色转化为无色,另反应0.5 h得到金纳米颗粒组成的链状结构产物,链的长度可以通过改变反应试剂比率来调节。该研究组认为金纳米颗粒链状结构的形成是由于壳聚糖在金纳米颗粒表面分布不一致导致的。在一定壳聚糖浓度下,壳聚糖还原氯金酸可以得到金纳米链状结构。减小壳聚糖的含量,因没有足够壳聚糖分子作为稳定剂吸附在纳米颗粒表面而使产物出现了沉淀。继续增加壳聚糖的浓度,壳聚糖的大量吸附导致

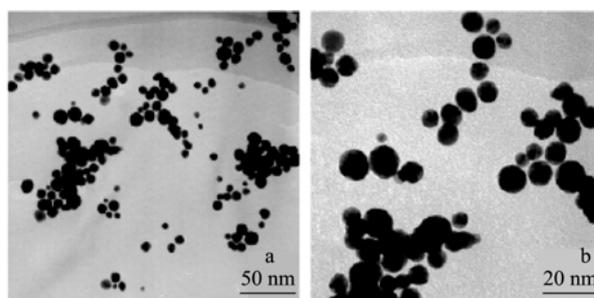


图6 壳聚糖与氯金酸反应体系制备金纳米粒子的透射电镜照片^[47]

Fig. 6 TEM images of gold nanoparticles prepared by medium molecular weight chitosan^[47].

原来互相接触的金纳米颗粒解体而导致链的长度减小。因此, 可通过调节壳聚糖的浓度调控金纳米链状结构的长度。

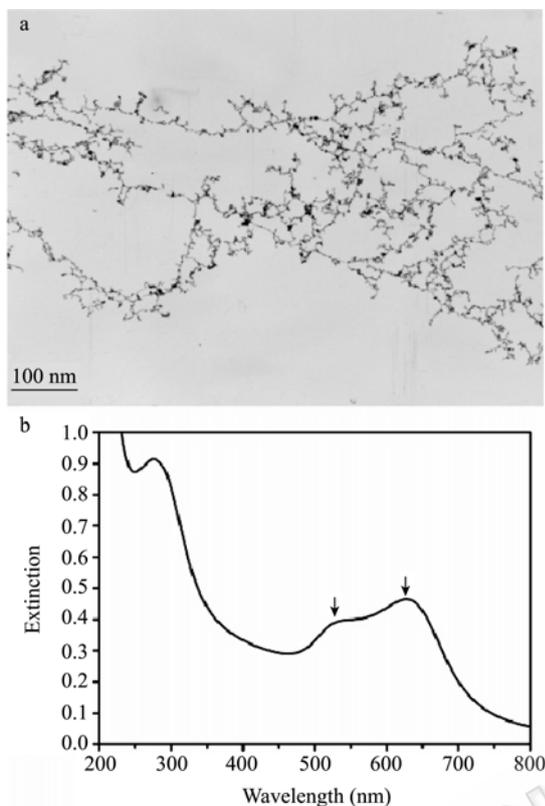


图 7 利用壳聚糖与氯金酸反应体系制备金纳米链的透射电镜照片和紫外-可见-近红外吸收光谱^[49]
Fig. 7 TEM micrograph and (b) UV-vis-NIR spectrum of gold Nanoparticle Chains prepared with chitosan^[49].

本研究室在基于壳聚糖合成纳米材料方面作了大量工作。在壳聚糖溶液体系以其为稳定剂和还原剂, 通过紫外光照和加热辅助, 一步反应制备了金纳米粒子, 证实时效处理可作为纳米粒子生长过程的重要调控手段^[50-51]。加热氯金酸与壳聚糖的稀乙酸混合溶液制备了金纳米片(图 8), 详细研究了前驱体的浓度、反应温度、冷却处理、戊二醛的加入与否等调控手段对纳米材料形貌的影响。探讨壳聚糖体系金纳米材料的形成机理, 认为一定反应条件下, 壳聚糖分子结构中的极性基团如羟基和氨基, 与形成的金核不同晶面间吸附作用不同, 这种不同的吸附作用使金核各晶面生长速度不同最终导致各向异性金纳米片的形成。另外, 本课题组通过硝酸银与壳聚糖的稀乙酸混合溶液反应, 制备得到银纳米颗粒^[52]。发现同样条件下, 壳聚糖对硝酸银的还原较之对氯金酸还原持续的时间长的多, 一般需要 12 h 左右才能完成。对比研究壳聚糖体系氯金酸和硝酸银的还原, 认为标准氧化还原电位的不同是壳聚糖对两种金属前驱体还原速度有较大差异的主要原因; 壳聚糖分子上带正电荷的胺基与阳离子银之间的静电斥力作用(氯金酸和壳聚糖稀乙酸混合溶液中, AuCl_4^- 带负电荷)使银离子更难到达壳聚糖分子的还原位点, 可能也是壳聚糖体系还原硝酸银形成银纳米粒子速度较慢的一个原因^[53]。基于壳聚糖优良的特性和纳米金属独特的性质, 对壳聚糖体系制备

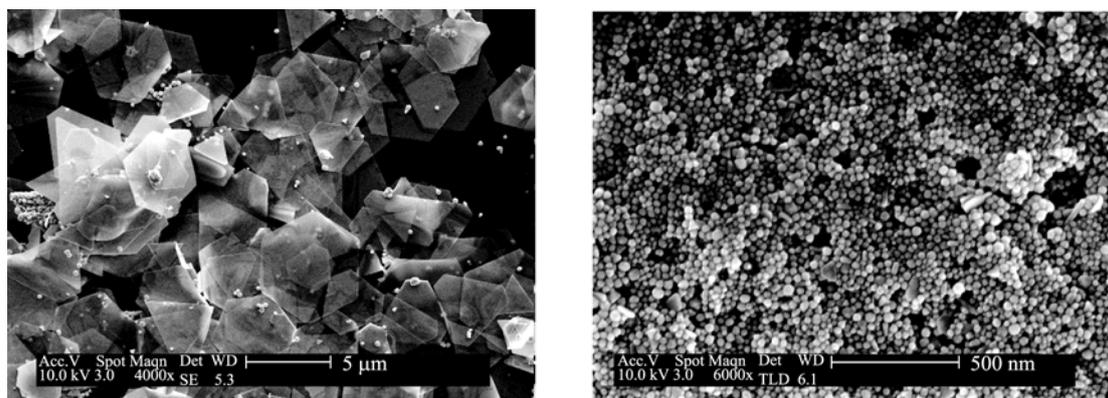


图 8 壳聚糖与氯金酸反应体系制备不同形貌金纳米材料的场发射扫描电镜照片^[52]
Fig. 8 FESEM images of the sample synthesized by reduction of of hydrochloroauric acid with chitosan^[52].

的金属纳米材料开展了一些初步应用研究。把壳聚糖和氯金酸或者硝酸银的混合溶液浇铸于玻璃基底,在一定温度下热处理制备得到金属-壳聚糖纳米复合膜,将该复合膜作为表面增强拉曼基底用于罗丹明 6G 的痕量检测(图 9)^[54]。研究了壳聚糖体系制备的银纳米颗粒对革兰氏阳性菌葡萄球菌、革兰氏阴性菌大肠杆菌和枯草杆菌的抗菌活性。以壳聚糖为还原剂和纳米粒子的载体,制备金属纳米颗粒-壳聚糖复合材料,并将该复合材料作为催化剂用于硼氢化钠还原 4-硝基苯酚的体系^[55]。

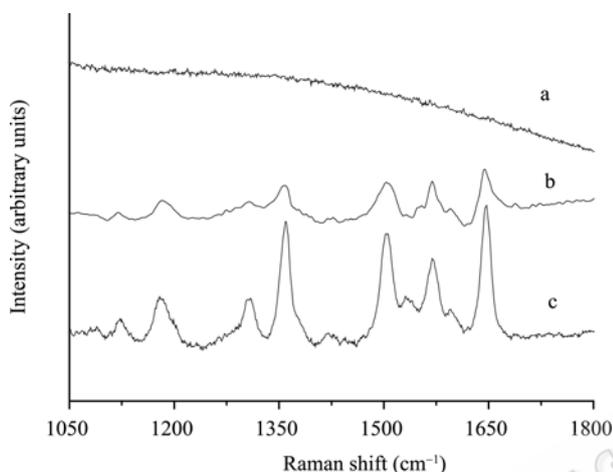


图 9 R6G 在不同基底(a)纯壳聚糖,(b)金-壳聚糖和(c)银-壳聚糖膜的表面增强拉曼光谱^[54]

Fig. 9 SERS spectra of R6G on different substrates (a) pure chitosan film, (b) gold-chitosan film, and (c) silver-chitosan film^[54].

本课题组的工作进一步证实壳聚糖可以作为还原剂和稳定剂制备不同形貌的金属纳米材料,调节反应参数可调控获得纳米材料的结构和光学性质。尤其有意义的是,壳聚糖体系制备的金属纳米材料可同时结合壳聚糖和纳米材料的优良特性,拓展两者的应用领域。可以预测,这种纳米-生物高分子复合材料会有更为广阔的发展和空间。

3 展望

综上所述,随着纳米科技和经济可持续发展的需要,来源丰富、具有独特理化性质和生物学特性的壳聚糖将会越来越多地被国内外研究者所关注,对它的研究也日益深入。其中,基于壳聚糖的独特性质,在壳聚糖体系原位制备或者结合金属纳米颗

粒构建纳米-壳聚糖生物复合材料或者器件,结合纳米材料及壳聚糖各自的特性探索复合材料或者器件特有的性能和应用,将会是壳聚糖科学今后的主要研究方向之一。根据以上分析讨论,开展以下工作将很有意义: 1) 利用不同来源、不同分子量或者脱乙酰度的壳聚糖制备金属纳米材料,找出壳聚糖体系制备纳米材料的普遍规律性。2) 推广壳聚糖体系制备金属纳米材料的方法,制备其他种类金属纳米材料如铂、钯等,研究其性质,寻找相关的应用。3) 利用壳聚糖的聚阳离子性质在具有一定特性的基底如金电极或者 ITO 玻璃沉积壳聚糖和金属纳米颗粒、囊泡、蛋白质、或者病毒等的混合溶液,构建功能化器件,进行生物、化学和光学信号的检测与传导如抗体与抗原间的相互作用、酶与对应基底之间的相互作用等。4) 在其他形式的壳聚糖中,比如珠体、薄膜、凝胶、纤维或者敷料薄膜体系原位制备或者结合纳米材料,寻找特定形式金属纳米颗粒-壳聚糖复合材料的性质和应用空间。5) 对壳聚糖进行改性,探索纳米材料与改性的壳聚糖衍生物形成的复合材料在生物医学相关领域的进一步应用。

REFERENCES

- [1] Wei DW, Qian WP, Shi Y, *et al.* Mass synthesis of single-crystal Au nanosheets based on polysaccharide. *Carbohydr Res*, 2007, **342**(16): 2494–2499.
- [2] Shankar SS, Rai A, Ankamwar B, *et al.* Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. *Nature Mater*, 2004, **3**: 482–488.
- [3] Eby DM, Schaeublin NM, Farrington KE, *et al.* Lysozyme catalyzes the formation of antimicrobial silver nanoparticles. *ACS Nano*, 2009, **3**(4): 984–994.
- [4] Yi H, Wu LQ, Bentley WE, *et al.* Biofabrication with chitosan. *Biomacromolecules*, 2005, **6**: 2881–2894.
- [5] Burda C, Chen XB, El-Sayed MA, *et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev*, 2005, **105**: 1025–1102.
- [6] Liu XW, Hu QY, Fang Z, *et al.* Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*, 2009, **25** (1): 3–8.
- [7] Jiang TD. Chitosan. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 1–18.
蒋挺大. 壳聚糖. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1–18.
- [8] Wu LQ, Lee K, Wang X, *et al.* Chitosan-mediated and spatially selective electrodeposition of nanoscale particles. *Langmuir*, 2005, **21**: 3641–3646.

- [9] Zhu C, Wu LQ, Wang X, *et al.* Reversible vesicle restraint in response to spatiotemporally controlled electrical signals: a bridge between electrical and chemical signaling modes. *Langmuir*, 2007, **23**: 286–291.
- [10] Bergera J, Reista M, Mayera JM, *et al.* Structure and interactions in covalently and ironically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur J Pharm Biopharms*, 2004, **57**: 19–52.
- [11] Vincent T, Guibal E. Chitosan-supported palladium catalyst. 3. influence of experimental parameters on nitrophenol degradation. *Langmuir*, 2003, **19**: 8475–8483.
- [12] Guibal, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Prog Polym Sci*, 2005, **30**: 71–109.
- [13] Ogawa K, Oka K, Yui T. X-ray study of chitosan-transition metal complexes, *Chem Mater*, 1993, **5**: 726–728.
- [14] Yang XT, Tin JX. Hydrogenation of nitrites catalyzed by silica-supported chitosan-platinum-nickel complex, *Macromol Chem Rapid Commun*, 1993, **14**: 485–488.
- [15] Wang XX, Huang MY, Jiang YY. Hydrogen catalytic behaviours of palladium complexes of chitin and chitosan. *Macromol Chem Macromol Symp*, 1992, **59**: 113–121.
- [16] No HK, Park NY, Lee SH, *et al.* Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *Intern J Food Microbiol*, 2002, **74**: 65–72.
- [17] Jia ZS, Shen DF, Xu WL. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydr Res*, 2001, **333**: 1–6.
- [18] Whan RJ, Hong SI, Park HM, *et al.* Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J Agric Food Chem*, 2006, **54**: 5814–5822.
- [19] Zhang MG, Smith A, Gorski W. Carbon nanotube-chitosan system for electrochemical sensing based on dehydrogenase enzymes. *Anal Chem*, 2004, **76**: 5045–5050.
- [20] Etienne O, Schneider A, Taddei C, *et al.* Degradability of polysaccharides multilayer films in the oral environment: an *in vitro* and *in vivo* study. *Biomacromolecules*, 2005, **6**: 726–733.
- [21] Serizawa T, Yamaguchi M, Akashi M. Alternating bioactivity of polymeric layer-by-layer assemblies: anticoagulation vs procoagulation of human blood. *Biomacromolecules*, 2002, **3**: 724–731.
- [22] Shao Y, Jin Y, Dong SJ. Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride. *Chem Commun*, 2004, **9**: 1104–1105.
- [23] Raveendran P, Fu J, Wallen SL. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 13940–13941.
- [24] Qi Z, Zhou H, Matsuda N, *et al.* Characterization of gold nanoparticles synthesized using sucrose by seeding formation in the solid phase and seeding growth in aqueous solution. *J Phy Chem B*, 2004, **108**: 7006–7011.
- [25] Huang HZ, Yang XR. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydr Res*, 2004, **339**: 2627–2631.
- [26] Liu JC, Qin GW, Raveendran P, *et al.* Facile “green” synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals. *Chem Eur J*, 2006, **12**: 2131–2138.
- [27] Klaus-Joerger T, Joerger R, Olsson E, *et al.* Bacteria as workers in the living factory: metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. *Trends Biotechnol*, 2001, **19**: 15–20.
- [28] Lengke MF, Fleet ME, Southam G. Morphology of gold nanoparticles synthesized by filamentous cyanobacteria from gold (I)-thiosulfate and gold (III)-chloride complexes. *Langmuir*, 2006, **22**: 2780–2787.
- [29] Lengke MF, Fleet ME, Southam G. Biosynthesis of silver nanoparticles by filamentous cyanobacteria from a silver (I) nitrate complex. *Langmuir*, 2007, **23**: 2694–2699.
- [30] Mukherjee P, Ahmad A, Mandal D, *et al.* Bioreduction of AuCl_4^- ions by the fungus, *Verticillium* sp. and surface trapping of the gold nanoparticles formed. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**: 3585–3588.
- [31] Mukherjee P, Senapati S, Mandal D, *et al.* Extracellular synthesis of gold nanoparticles by the fungus fusarium oxysporum. *ChemBiochem*, 2002, **5**: 461–463.
- [32] Ahmad A, Senapati S, Khan MI, *et al.* Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, *Thermomonospora* sp.. *Langmuir*, 2003, **19**: 3550–3553.
- [33] Shankar SS, Rai A, Ahmad A, *et al.* Controlling the optical properties of lemongrass extract synthesized gold nanotriangles and potential application in infrared-absorbing optical coatings *Chem Mater*, 2005, **17**: 566–572.
- [34] Shankar SS, Ahmad A, Sastry M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol Prog*, 2003b, **19**: 1627–1631.
- [35] Shankar SS, Ahmad A, Pasricha R, *et al.* Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *J Mater Chem*, 2003a, **13**: 1822–1826.
- [36] Chandran SP, Chaudhary M, Pasricha R, *et al.* Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using aloe vera plant extract. *Biotechnol Prog*, 2006, **22**: 577–583.
- [37] Gardea-Torresdey JL, Parsons JG, Gomez E, *et al.* Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants. *Nano Lett*, 2002, **2**: 397–401.
- [38] Armendariz V, Herrera I, Peralta-Videa JR, *et al.* Size controlled gold nanoparticle formation by avena sativa biomass: use of plants in nanobiotechnology. *J Nanopart Res*, 2004, **6**: 3770–382.
- [39] He JH, Kunitake T, Nakao A. facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chem Mater*, 2003, **15**: 4401–4406.
- [40] Brayner R, Vaulay MJ, Fievet F, *et al.* Alginate-mediated growth of Co, Ni, and CoNi nanoparticles: influence of the

- biopolymer structure. *Chem Mater*, 2007, **19**: 1190–1198.
- [41] Liu B, Xie J, Lee JY, *et al.* Optimization of high-yield biological synthesis of single-crystalline gold nanoplates. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 15256–15263.
- [42] Esumi K, Takei N, Yoshimura T. Antioxidant-potentiality of gold-chitosan nanocomposites. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2003, **32**: 117–123.
- [43] Zeng F, Hou C, Wu SZ, *et al.* Silver nanoparticles directly formed on natural macroporous matrix and their anti-microbial activities. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 055605 (8pp).
- [44] Singh A, Hede S, Sastry M. Spider silk as an active scaffold in the assembly of gold nanoparticles and application of the gold-silk bioconjugate in vapor sensing. *Small*, 2007, **3**: 466–473.
- [45] Dos Santos DS, Goulet PJG, Pieczonka NPW, *et al.* Gold nanoparticle embedded, self-sustained chitosan films as substrates for surface-enhanced raman scattering. *Langmuir*, 2004, **20**: 10273–10277.
- [46] Ishizuki N, Torigoe K, Esumi K, *et al.* Characterization of precious metal particles prepared using chitosan as a protective agent. *Colloids Surf*, 1991, **55**: 15–21.
- [47] Huang HZ, Yang XR. Synthesis of chitosan-stabilized gold nanoparticles in the absence/presence of tripolyphosphate. *Biomacromolecules*, 2004, **5**: 2340–2346.
- [48] Wang B, Chen K, Jiang S, *et al.* Chitosan-mediated synthesis of gold nanoparticles on patterned poly (dimethylsiloxane) surfaces. *Biomacromolecules*, 2006, **7**: 1203–1209.
- [49] Wu LL, Shi CS, Tian LF, *et al.* A one-pot method to prepare gold nanoparticle chains with chitosan. *J Phys Chem C*, 2008, **112** (2): 319–323.
- [50] Wei DW, Qian WP. Polysaccharide-induced synthesis of gold nanoparticles and their characterization. *Acta Chim Sin*, 2007 **65**(5): 379–384.
魏东伟, 钱卫平. 生物多聚糖诱导的金纳米粒子的合成与表征. *化学学报*, 2007, **65**(5): 379–384.
- [51] Wei DW, Qian WP. Chitosan-mediated synthesis of gold nanoparticles by UV photoactivation and their characterization. *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, **6**: 2508–2514.
- [52] Wei DW, Qian WP, Shi Y, *et al.* Effects of cooling treatment and glutaraldehyde on the morphology of chitosan synthesized Au nanostructures. *Carbohydr Res*, 2008, **343**(3): 512–520.
- [53] Wei DW, Qian WP. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. *Colloids Surf B Biointerf*, 2008, **62**(1): 136–142.
- [54] Wei DW, Qian WP, Wu DJ, *et al.* Synthesis, properties, and surface enhanced raman scattering of gold and silver nanoparticles in chitosan matrix. *J Nanosci Nanotechnol*, 2009, **9**: 2566–2573.
- [55] Wei DW. Synthesis and Properties of Metal Nanoparticles Based on Chitosan. Nanjing: Southeast University, 2008: 68–86.
魏东伟. 基于壳聚糖的金属纳米材料的制备与性能研究. 南京: 东南大学, 2008: 68–86.

《生物工程学报》对摘要的写作要求

1. 研究报告摘要：基本要素包括研究目的、方法、结果和结论（不用单列标题书写）。目的(Purpose)：主要说明作者写此文章的目的，或说明本文主要要解决的问题；方法(Methods)：重点说明作者的主要工作过程及使用的方法。应用性文章如需要，可注明条件、使用的主要设备和仪器。结果(Results)：本文最后得出的结果（实验数据部分）。结论(Conclusions)：如系基础研究，应写明本文的创新之处，及文章在讨论部分表述的观点；如系应用性研究，应尽可能提及本文结果和结论的应用范围和应用情况或应用前景。

2. 综述摘要：包括论述内容的发展水平、自己的评论及展望，尤其要注意结合自己的研究工作。

3. 英文摘要的撰写要点：英文摘要的内容应与中文摘要一致，但比中文摘要更详尽。英文摘要完成后，务必请英文较好、且专业知识强的专家审阅定稿后再返回编辑部。

凡不符合要求的，即使学术上可以达到刊出的水平，本刊也将推迟发表。

(1) 建议使用第一人称，尽量不使用第三人称和被动语态。

(2) 建议用主动语态，被动语态表达拖拉模糊尽量不用，这样可以免好多长句，以求简单清晰。

(3) 尽量使用清晰简练的短句，避免很长的句子。注意正确使用英文写作习惯和语法。

(4) 摘要应当使用过去时态，语法正确，句子通顺。

(5) 摘要中避免使用缩写语，除非是那些人人皆知的（如DNA、ATP等），或者确实是非常长，而且出现多次的短语才允许用缩写语，并且在第一次出现时要写出全称。

(6) 在英语摘要中，不要使用任何汉字字符，包括标点、括号、温度、希腊字母等。

(7) 句子的开头处最好不要使用数字。