

多糖类生物医用材料—甲壳素和壳聚糖的研究及应用

黄光佛, 卿胜波, 李盛彪, 黄世强^{*}
(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要: 对甲壳素和壳聚糖的制备工艺, 结构与性质以及其在固定化酶、药物控释载体、絮凝剂、吸附剂、医用敷料等方面的应用进行了综述。

关键词: 多糖; 生物医用材料; 甲壳素; 壳聚糖

生物材料(Biomaterials)是一种植入生体活系统内或与活系统相结合, 但又不与生体起药理反应的材料。由于生物材料主要以医疗为目的, 它又被称为生物医用材料(Biomedical Materials)。作为生物医用材料之一的生物医用高分子材料是在活体这个特殊环境中使用的材料, 因此要求它有优良的生物相容性(即血液相容性、组织相容性和免疫性)、医疗功能等特性。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。同时, 多糖也具备上述作为生物医用材料的基本要求, 能够在生物体中酶解成易被活体吸收、无毒副作用的小分子物质, 不会残留在活体内, 是一类生物降解吸收型高分子材料(Bio-absorbable Polymers)。作为一类重要的生物高分子化合物, 多糖却长期未受到重视, 发展较蛋白质、核酸晚得多。自 80 年代以来, 国外形成了甲壳素(Chitin)、壳聚糖(Chitosan, CS)等多糖类生物医用材料的开发研究热潮。进入 90 年代, 我国对甲壳素和壳聚糖资源的开发研究也越来越重视。甲壳素、壳聚糖等天然高分子在固定化酶、药物控释载体、絮凝剂、人工透析膜、吸收缝合线、伤口涂敷料、人造皮肤等生物医药方面已有广泛应用, 本文拟对此方面的工作进行扼要介绍。

1 制备工艺

1.1 甲壳素的制备

甲壳素广泛存在于虾、蟹和昆虫等节肢动物的外壳和菌、藻类等低等植物的细胞壁中, 是自然界中最为丰富的生物高分子之一。蟹、虾、昆虫等甲壳中的无机组分主要为碳酸钙, 有机组分主要为蛋白质和甲壳素。因此, 由它们制取甲壳素实质上为这三者的分离。采用先碱浸、后酸浸的循环浸泡方法, 可以减少酸碱用量, 加快反应速度^[1]。彭立凤^[2]对制备进展进行了较为详细的介绍。

1.2 壳聚糖及其膜和微球的制备

1.2.1 壳聚糖的制备 壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰化转变而来的。将甲壳素浸入一定温度, 浓度为 40%~50% 的氢氧化钠溶液中, 在氮气中, 浸泡若干小时进行非均相脱乙酰基反应, 然后过滤, 热水冲洗至中性, 干燥后得到白色片状壳聚糖^[3]。壳聚糖粗品还可制成精制壳聚糖^[4,5]。按反应程度的不同, 得到不同脱乙酰度(D·D)的壳聚糖, 脱乙酰度越高, 则分子量越低^[6]。研究发现, 脱乙酰度随反应时间的增加, 开始增加很快, 随后趋于缓慢。在相同条件下, 小碎片的脱乙酰速率较快, 大

作者简介: 黄光佛(1947 年—), 副教授, 长期从事有机化学、生物化学等教学科研工作, 发表论文多篇;

^{*} 通信联系人。

碎片的则较慢^[7]。

非均相下脱乙酰化得到的壳聚糖的脱乙酰化度一般在 80%左右,产品既不溶于水也不溶于稀酸。如果进行均相脱乙酰化反应,则可得到脱乙酰化度 50%左右且能溶于水的壳聚糖^[8]。Kurita 等^[9]用均一法和非均一法两种水解法制得同一脱乙酰度的甲壳素产品,其结构和性质都不尽相同。研究发现,用螯虾壳、河虾壳、对虾壳、海蟹壳和蚕蛹壳制备壳聚糖的收率和粘均分子量差异较大(见表 1)。螯虾壳收率最高,而且螯虾壳中甲壳素的分子量最大,是制备高分子量壳聚糖的理想材料^[10]。

表 1 不同来源壳聚糖性质比较

样品	收率/%	脱乙酰化度/%		[η]/(mL·g ⁻¹)	M _n ×10 ⁻⁵
		1*	2*		
螯虾壳	13.6	79.4	77.2	965	12.8
河虾壳	8.7	77.1	78.4	801	11.5
海蟹壳	12.3	80.0	78.3	817	10.6
对虾壳	10.5	78.6	80.4	709	9.6
蚕蛹壳	1.8	76.0	76.1	601	9.1

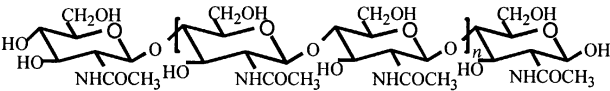
1* 采用电位滴定法测试,2* 采用 IR 法测试。

1.2.2 壳聚糖微球的制备 张所信等^[11,12]制备了毫米级实心及中空壳聚糖球粒,将其用于 α-淀粉酶和糖化酶的固定化。李湛勇^[13]采用反相悬浮法聚合制备了壳聚糖微球,并将它用于乙型肝炎表面抗原的吸附。丁明等^[14]利用液体石蜡作有机分散介质,甲醛、戊二醛作交联剂,通过反相悬浮交联法制备了窄分布微球,其将在生物医用等领域得到更大的应用。

1.2.3 壳聚糖膜的制备 甲壳素和壳聚糖容易制成膜。从蟹壳、蚕蛹壳和乌龟骨中提取出甲壳素,经纯甲酸溶解后成膜。随着制膜温度的升高,其结晶度降低。不同来源的甲壳素在相同的条件下溶解成膜后,得到的 X 射线衍射峰基本相同,表明其晶体结构相同,只是晶体畸变程度略有不同。由壳聚糖浇注成的有柔性的无色透明膜具有良好的粘附性、通透性及一定的抗拉强度。湿膜的抗拉强度随脱乙酰度的增加而明显增强(干膜则无明显增加),若与聚乙烯醇混合制膜,并进行热处理时,膜的抗拉强度大大提高,甚至超过纤维素膜。含有添加剂(如甘油、聚乙二醇等)的膜,有较低的耐湿性和较高的通透性。壳聚糖和丝心蛋白之间存在着较强的氢键相互作用,合金膜基本相容,在丝心蛋白中共混一定量的壳聚糖可以改善其吸水性和机械性能^[15]。

2 结构与性质

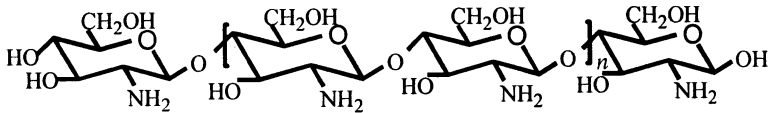
甲壳素是 N-乙酰基-D-葡萄糖胺通过 β-1,4-甙键相连的直链状氨基多糖,其化学名为(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖,也称为聚(N-乙酰基-D-葡萄糖胺)。结构式为:



甲壳素为白色半透明的片状固体,由于分子间存在—O…H—O—型和—O…H—N—型强氢键作用,大分子之间存在有序结构,因晶态结构不同,有 α、β、γ 三种多晶物。它于 270℃左右分解,几

乎不溶于水、稀酸、稀碱和其它有机溶剂,可溶于浓盐酸、硫酸、78%~97%的磷酸以及无水甲酸。

甲壳素在碱性条件下水解,脱去部分乙酰基后就转变成壳聚糖,其化学名为:聚(1,4)-2-氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖,结构式为:



壳聚糖为半透明、略有珍珠光泽的片状固体,约185℃分解,不溶于水和碱。因分子中有一NH₂基,呈碱性,可溶于矿酸、有机酸以及弱稀酸中,形成粘性溶液。根据产品粘度不同,可将其分为高粘度(粘度大于1Pa·s的1%壳聚糖醋酸溶液)、中粘度(粘度在0.1~0.2Pa·s之间的1%壳聚糖醋酸溶液)、低粘度(粘度在0.025~0.05Pa·s之间的1%壳聚糖醋酸溶液)三大类。

甲壳素经脱乙酰化处理得到的壳聚糖的分子量通常在几十万左右,因其不溶于水,限制了它在许多方面的应用。壳聚糖在适当条件下经酶降解^[16]、无机酸降解和氧化降解^[17]等方法解聚,可获得分子量较低的水溶性产物。此外,利用壳聚糖分子结构中的氨基或羟基的反应活性,在其大分子链上引进亲水基团,可以改善壳聚糖的水溶性。最近发现,通过引入C₂、C₄、C₈烷基取代基,削弱壳聚糖分子间的氢键作用,也能够改善其溶解性能,并且能够降低正电性,抗凝血性能随烷基取代基的增长而得以改善^[18]。通过控制甲壳素脱乙酰化反应的条件和脱乙酰度,也可制备水溶性壳聚糖。随脱乙酰基程度的提高,壳聚糖膜亲水性增加后,血液相容性也有所改善,当D·D值达90%时,表现出较好的血液相容性^[19]。D·D值增加,由于氨基质子化而使壳聚糖在稀酸溶液中带电基团增多,聚电解质电荷密度增加,其结果必将导致壳聚糖结构、性质和性能上的变化。Mark-Houwink方程常数K和α有规律地依壳聚糖的脱乙酰度而变化(如表2)。当分子量相同时,随D·D值的增加,壳聚糖在稀溶液中的分子尺寸、特性粘数([η])和扩张因子(α_n)等增加,而特性比(C_∞)和空间位阻因子(σ)随脱乙酰度的增加而减少^[20]。

表2 不同D·D值的壳聚糖的k-α值

D·D%(wt)	$K \times 10^{-3} (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	α
69	0.104	1.12
84	1.424	0.96
91	6.589	0.88
100	16.80	0.81

Van Duin等人^[21]研究了不同离子强度对壳聚糖在稀溶液中的分子尺寸和粘度的影响,发现离子强度不同会改变无规线团的膨胀度,进而改变分子尺寸和特性粘数。蒋文华等^[22]通过研究壳聚糖在强电解质中的稀溶液粘度发现,壳聚糖的特性粘度与外加盐的离子强度的平方根的倒数成正比,壳聚糖分子链的僵硬性参数B值为0.074,即壳聚糖具有较大的分子链刚性和抗盐性能。

3 应用

3.1 固定化酶

60年代后期酶的固定化迅速发展起来。酶的固定化技术就是通过物理或化学的方法将酶束缚在一定的区间内,制成仍具有催化活性的酶的衍生物,固定化酶比游离酶具有诸多方面的优

点^[23]。甲壳素和壳聚糖及其衍生物在酶的固定化方面的应用日益受到人们的重视,在日本,以甲壳素和壳聚糖及其衍生物作为固定化酶载体的技术已进入实际应用阶段^[24],国内在这方面也开展了广泛而深入的研究。

L-天门冬酰胺酶(EC3.5.1.1)能专一地催化水解 *L*-天门冬酰胺,形成天门氨酸和氨,而 *L*-天门冬酰胺是某些敏感肿瘤细胞代谢链上的一个环节,一旦破坏,将影响肿瘤细胞的氨基酸、蛋白质合成,从而抑制肿瘤的生长。但直接使用该酶会产生严重的副作用。为了克服天然酶针剂出现的抗原-抗体反应,它被制成用各种载体固定的固定化酶。壳聚糖是一种天然氨基多糖,可在室温下凝胶化,在磷酸盐缓冲液 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 离子存在下稳定,对热亦稳定,可得高密度、高活性固定化酶,是较理想的载体材料之一。它作为固定化酶载体,具有原料易得、价格低廉、机械性能良好、化学性能稳定、固定化酶效率高等优点^[25]。

壳聚糖固定化酶采用简单吸附法^[26]、凝胶包埋法^[27]、戊二醛交联法^[28]等方法制备。Hirano^[29]研究了壳聚糖及其 *N*-乙烯基、*N*-羟基、*N*-巯基酰基衍生物形成凝胶的机理,并用于固定化酶。采用戊二醛为交联剂,酶能够通过化学键与载体结合,并且其操作稳定性也较前面两者有所提高,因而在研究中受到广泛重视。近年来发现以甲醛活化的壳聚糖为载体进行固定化酶,其活力回收可达 113%,比用戊二醛作交联剂进行固定化的活力回收高出 5 倍多。但其稳定性并不理想,经过 5 次连续反应后,其活力仅为原来的 10%^[30]。而先交联制备可溶胀的壳聚糖载体微球,然后将模型高分子药物以被动吸附方式提载在溶胀的微球内,制备缓释高分子药物微球,可以避免高分子药物接触有机试剂引起的活性损失^[31]。将壳聚糖微球应用于固定化 *L*-天门冬酰胺酶,可以较好地吸附它,其固定化酶的活力回收率也较高,且稳定性得到提高^[32,33]。

3.2 药物控释载体

药物控释系统自 70 年代以来引起了人们的广泛兴趣。一般来说药物载体是由高分子材料充当的,其中包括天然高分子材料。Yoshiaki 等^[34]用直接压片法制备了阿斯匹林/壳聚糖缓释片剂。曹宗顺^[35]制备了尼莫地平/甲壳素片剂,研究表明甲壳素也具有一定的缓释作用,是一种很好的片剂辅料。

壳聚糖具有独特的聚阳离子特性,可以与海藻酸钠(聚阴离子)通过静电相互作用,在海藻酸钠微囊表面复合一层聚电解质半透膜,从而提高微囊的稳定性和载药量,并可调节药物释放速度。微囊中壳聚糖含量越多,其对海藻酸钠的缓释作用越强,而且在 pH 1.4 的缓冲液中缓释作用明显大于 pH 7.2 的缓冲液,此研究结果可用于对胃刺激性大的药物的剂型设计^[36]。舒晓正等^[27]用乳化法制备了粒径小于 200 μm 可注射用壳聚糖-海藻酸钠微囊,在壳聚糖/海藻酸钠微囊表面复合的牛血清蛋白持续释放时间从几小时延长到半个月以上。此外,以壳聚糖和羧甲基纤维素钠为主要辅料,采用复凝法和乳液相分离法相结合的工艺,可以制备水溶性药物头孢氨苄的缓释微囊^[38]。

以壳聚糖和合成高分子为原料,可以制成敏感性水凝胶。它是一种亲水性但不溶于水的高分子交联网络(Semi-IPN),具有感知环境(如 pH、离子强度、温度、光场、电场等)细微变化的能力,并通过体积的溶胀和收缩来响应这些来自外界刺激的功能,同时水凝胶吸水后还具有生物材料“软而湿”的形态。Semi-IPN 内的次价键(如静电相互作用、氢键等)可以随环境可逆地生成和断裂,从而导致 Semi-IPN 的溶胀体积发生不连续变化。李文俊等人^[39]以壳聚糖及聚丙烯酸(PAA)为原料,制成了一种以聚电解质 CS/PAA 为基础的 Semi-IPN 水凝胶膜。实验证明,该水凝胶膜不仅对 pH 值变化非常敏感,而且对离子也显示出特殊的刺激响应性,这些功能为其在药物释放体系等方面的应用提供了可能。

3.3 絮凝剂^[40]

中药药液中的主要杂质是蛋白质、鞣酸、果胶等大分子物质,它们在中药药液中大多以胶体形式存在。甲壳素尤其是壳聚糖能通过分子中的胺基和羟基与许多重金属离子形成稳定的螯合物,除去蛋白质、核酸、鞣酸、果胶等大分子物质对酚、卤素等小分子的吸附。鞣酸为没食子酸中羟基与糖分子中羟基缩合而成的酯类化合物,它在中药药液中有免疫作用。壳聚糖作为絮凝剂,它可以与鞣酸发生静电架桥作用,而使鞣酸沉淀除去。

3.4 吸附剂

高脂蛋白血症是指血浆中某种或某几种脂蛋白的浓度明显升高,其中低密度脂蛋白(LDL)的升高及高密度脂蛋白(HDL)的降低是冠状动脉粥样硬化的重要因素,降低血浆中LDL的浓度可以预防和治疗冠状动脉粥样硬化。余艺华等^[41]利用天然碱性多糖-壳聚糖交联成球后,再磺化羟乙基化得到肝素类似物。以此制成的LDL吸附剂具有优良的吸附选择性。它可使血浆中的LDL降低79.7%。磺酸基数目的增加有利于LDL的选择性吸附,而对HDL的吸附率影响不太大。此吸附剂对总蛋白(Total Protein, TP)的吸附率在10%以内,达到了临床要求。孙多先等^[42]用壳聚糖作为胆固醇吸附剂,开辟了血液灌流法治疗高血脂症的新方法。罗盛旭等^[43]研制了对乙醇有吸附作用的壳聚糖固体吸附剂,可望用于制备解酒药物。尿毒症患者因肾功能衰竭在血液中积累了远高于正常浓度的尿素、尿酸、肌酐等化学物质,采用通用的非极性或极性吸附树脂,均可通过疏水吸附作用除去尿酸和肌酐,而对尿素的吸附清除比较困难。景世兵等^[44]用壳聚糖包覆乙醛基纤维素作为尿素吸附剂,虽然具有良好的生物相容性和血液相容性,但吸附容量很小,仅为8.6mg/g。周永国等^[45]将壳聚糖与过渡金属离子形成配合物(CS-M),由于尿素分子上的-CO-和-NH₂可在过渡金属离子的d轨道上配位,大大增加了CS吸附尿素的容量,CS-M将是良好的人工肾和口服尿素吸附剂材料。

3.5 人工透析膜

溶解在稀酸中的壳聚糖在碱溶液中挤出成型,同时在纤维中空部分通入氨气或氨气与空气的混合气使其内侧凝固,制成的中空纤维膜机械强度好,可用作人工肾的透析膜。陈天等^[46]对一系列N-酰化壳聚糖膜(N-乙酰, N-丙酰, N-丁酰, N-己酰)进行研究,发现N-己酰化壳聚糖膜具有良好的血液相容性。当膜中含分子量为1500的聚乙烯醇致孔剂时,N-己酰化壳聚糖膜的渗透性有较大提高,同时保持较好的血液相容性和强度,为人工透析膜或其他生物医用膜提供了开发性的材料。

3.6 医用敷料

甲壳素和壳聚糖都带有一定的正电荷,能从血液中分离出血小板因子-4,增加血清中H₆水平,或促进血小板聚集。它们能促进止血和细胞基质再生,促进痂愈合、皮肤再生和骨的形成。将甲壳素细粉直接撒布在伤口上或喷雾于创面,可使伤口愈合速度提高22%~55%。将甲壳素溶于二甲基乙酰胺/氯化锂溶液中,用此纺丝液制成的甲壳素纤维能做成可被人体吸收的伤口缝合线,它具有抑制炎症细胞向痂周围组织浸润的效果,从而加快伤口的愈合。

以甲壳素的壳聚糖为原材料,可以制成不同临床目的的医用敷料。方月娥等^[47]以甘油作增塑剂,制备了壳聚糖/淀粉/聚乙烯醇为基材的含有原儿茶酸(对烧伤、痂有特效的中药)和环丙沙星(杀菌性能最强的抗菌剂)等的复合性生物敷料,发现混合药膜中各药物的释放速率均较其单一药膜的要小。吴清基等^[48]已成功地将壳聚糖无纺布、壳聚糖流延膜、壳聚糖涂层纱布等多种医用敷料用于临床。其中用壳聚糖醋酸溶液制成的壳聚糖无纺布透气性极佳,用于大面积的烧、烫伤治疗

效果好。日本已用壳聚糖无纺布成功开发出人体皮肤代用品。楼宝城研制出新型敷料-人工皮肤,适用于Ⅱ°和深Ⅱ°大面积烧伤创面、切削创面、皮肤溃疡创面的治疗,在治疗过程中对创伤无刺激性、无过敏性、无毒性反应,使伤口愈合速度比常规疗法的愈合速度快得多,是一种很好的治创伤敷料^[49]。

3.7 其它应用

壳聚糖在适当条件下降解可制得低聚壳聚糖,当分子量降低至 1000 时,其可直接溶于水,并且具有降低胆固醇、抗肿瘤、增进人体免疫力和抵抗疾病的能力等诸多功能。另外,壳聚糖膜具有透明、透气的特性,可以用作隐形眼镜的材料。甲壳素和食物中脂肪类物质络合,能阻止脂肪在肠胃中消化吸收,因此它可以作为食用纤维和降低胆固醇药剂使用。此外,甲壳素也是一种免疫促进剂,具有促进体液免疫和细胞免疫的功能。甲壳素海绵作牙槽填充物,具有良好的止血和防感染作用,有利于受伤组织的恢复。

4 结束语

生物材料或生物医用高分子材料是由生命科学、材料科学与高分子化学交叉的而形成的新的研究方向,它是功能高分子中最重要和发展最快的一个领域,也是高分子科学的前沿。作为生物医用高分子材料的原料之一,甲壳素和壳聚糖发展前景诱人,其产品的市场潜力巨大。由于我国幅员辽阔,海岸线颇长,此资源十分丰富。因此,应对它们进行更深入、更全面、更系统的研究,即对甲壳素和壳聚糖的物化、生物性能等方面进行系统的研究,并由此在生物医用材料方面开拓更多的应用领域。

参考文献:

- [1] 邵建华,马晓鑫.再生资源研究,2000,(2):37~39.
- [2] 彭立凤.化学世界,1999,40(4):176.
- [3] Mima S, Miya M, Moto R. J Appl Sci, 1983, 28:1909.
- [4] 周纪宁,江体乾,等.功能高分子学报,1998,11(1):76~82.
- [5] 王土奎,杜声亮,张友忠,等.化学世界,1992,33(2):362~365.
- [6] 郭振楚.日用化学工业,1997,(2):29.
- [7] 莫秀梅,王鹏,周贵恩,等.高等学校化学学报,1998,19(6):989~993.
- [8] 严俊.化学通报,1984,(11):26.
- [9] Kurita K, Sannan T, Iwakura Y. J Appl Polym Sci, 1979, 23:511.
- [10] 赵国骏,姜涌明,孙龙生,等.功能高分子学报,1998,11(3):403~407.
- [11] 张所信,王为国,江龙生,等.现代化工,1997,(4):29.
- [12] 江龙法,张所信,刘浩.化学世界,1999,40(12):638~640.
- [13] 李湛勇,史林启,陈友安.全国高分子学术报告论文摘要集.合肥.1997,28.
- [14] 丁明,施建军,等.化学世界,1998,39(12):636~639.
- [15] 莫秀梅,王鹏,周贵恩,等.高等学校化学学报,1998,19(6):989~993.
- [16] Hutadilok N, Mochimasu T, Hisamori H. et al. Carbohydr Res, 1995, 268:143~149.
- [17] Masaki A, Fukamizo T, Otakara A. et al. J Biochem, 1981, 90:527.
- [18] 王爱勤,俞贤达.功能高分子学报,1998,11(1):83.
- [19] 张守松,邹翰.高分子材料,1997,4(3):21~23.
- [20] 王伟,薄淑琴,秦汶.高分子学报,1992,(2):202~208.

- [21] Van Duin P J, Hermans J J. *J Polym Sci*, 1959, 36, 295.
- [22] 蒋文华, 韩世均. *高分子学报*, 1998, (5), 567~572.
- [23] 周纪宁, 江体乾. *化工新型材料*, 1998, (5), 19~22.
- [24] Shigehiro H. *中国海洋药物杂志*, 1992, (4), 29.
- [25] Hayashi T. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42, 85.
- [26] Yamaguchi S. et al. *Agric Biol Chem*, 1982, 46, 1639.
- [27] Yamaguchi S, Arai Y. et al. *Biotechnol Bioeng*, 1982, 24, 1081.
- [28] Synowiechi J, Sikorski Z E. *Biotechnol Bioeng*, 1982, 24, 1871.
- [29] Hirano S. *Progr Biotechnol*, 1987, (3), 163.
- [30] 周纪宁, 江体乾, 等. *功能高分子学报*, 1998, 11(4), 534~538.
- [31] 辛嘉英, 张复生, 李冬. *天然产物研究与开发*, 1996, 8(3), 92~95.
- [32] 王筱平, 叶晓霞. *化工新型材料*, 1996, (12), 36~38.
- [33] 钱国强, 周菊岩, 马建标, 等. *高等学校化学学报*, 1996, 17(7), 1147~1150.
- [34] Yashiaki Y. et al. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33, 247.
- [35] 曹宗顺, 卢凤琦. *中国医药工业杂志*, 1994, 25(6), 265.
- [36] 卢凤琦, 曹宗顺, 赵焰. *中国医药工业杂志*, 1996, 27(6), 247.
- [37] 舒晓正, 朱康杰. *功能高分子学报*, 1999, 12(4), 424~426.
- [38] 丁盈红. *中国医药工业杂志*, 1996, 27(11), 494.
- [39] 李文俊, 王汉夫, 卢云华, 等. *高分子学报*, 1997, (1), 106~110.
- [40] 张文清, 凌宏军, 等. *功能高分子学报*, 1998, 11(3), 375~378.
- [41] 余艺华, 顾汉卿, 何炳林, 等. *高分子学报*, 1997, (5), 606~610.
- [42] 孙多先, 田丰, 李强. *中国第一届甲壳素化学学术会文集*. 大连. 1996, 10.
- [43] 罗盛旭, 钱倚剑, 等. *化学世界*, 1999, 40(9), 477.
- [44] 景世兵. Yamaguchi Tatsuaki *Nippon Kagaku Kaishi*, 1990, (1), 104~108.
- [45] 周永国, 齐印阁, 王秀娟, 等. *中国生物化学与分子生物学报*, 1999, 15(4), 677~679.
- [46] 陈天, 严俊, 除荣南, 等. *功能高分子学报*, 1989, 2(2), 45~52.
- [47] 方月娥, 吕小斌, 王永明, 等. *应用化学*, 1997, 14(5), 67.
- [48] 吴清基, 徐笑非, 陈仲林, 等. *中国纺织大学学报*, 1996, 22(1), 56~59.
- [49] 楼宝城, 等. *中国专利*, 1032294, 1989-04-12.

The Advance of Polysaccharide Biomedical Materials-Chitin and Chitosan

HUANG Guangfo, QING Sheng-bo, LI Sheng-biao, HUANG Shi-qiang

(*Faculty of Chemistry & Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

Abstract: The preparations and the structures and the properties of chitin and chitosan are introduced, and the applications in immobilization and flocculant and drug delivery system and so on are discussed.

Key words: Polysaccharide, Biomedical materials, Chitin, Chitosan