DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250914001
引用格式: 陈逸然, 韩银双, 曹荣, 等. 南极磷虾甲壳素的结构表征及其抗氧化活性评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(15): 162–169.
Chen Yiran, Han Yinshuang, Cao Rong, et al. Structural characterization and antioxidant activity evaluation of chitin from *Antarctic krill* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(15): 162–169. (in Chinese with English abstract).

南极磷虾甲壳素的结构表征及其抗氧化活性评价

陈逸然[1,2], 韩银双[3], 曹　荣[4], 刘宝林[3], 秦　博[2], 吴艳庆[2], 张俊杰[1], 张忭忭[2], 刘志东[2*]

(1. 江苏海洋大学海洋食品与生物工程学院, 连云港　222005; 2. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海　200090; 3. 上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海　200093; 4. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛　266071)

摘　要: 目的　探究分级方法对南极磷虾甲壳素结构特征及抗氧化活性的影响。**方法**　以南极磷虾甲壳素为研究对象, 采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、热重分析、X 射线衍射分析等对南极磷虾甲壳素进行结构表征并评价了其抗氧化活性。**结果**　南极磷虾粉的来源和分级影响甲壳素的得率。发现南极磷虾粉 B、C、E 中提取甲壳素的红外光谱酰胺 I 带分裂为 2 个分离峰, 而酰胺 II 带显示在 1558 cm^{-1} 处。热稳定性分析结果表明, 提取的甲壳素结构的降解分为 3 个阶段。在第 1 阶段, 发现在低于 100 ℃都会失重; 在第 2 阶段, 降解从 239 ℃开始, 在 400 ℃之前损失最大; 在第 3 阶段, 在 550 ℃观察到甲壳素几乎完全变性。X 射线衍射分析结果表明, 甲壳素样品的 X 射线衍射谱有 2 个锐峰和 4 个弱峰, 主要尖峰(2θ)在 9°和 19°附近, 弱峰约在 12°、23°、39°的附近。**结论**　南极磷虾甲壳素的抗氧化活性因来源和粒径而不同, 且其抗氧化活性呈量效关系。本研究表明南极磷虾甲壳素及其衍生物具有良好的功效特性, 预期其具有更广阔的应用领域和广泛的应用前景。

关键词: 南极磷虾粉; 甲壳素; 结构表征; 抗氧化活性
中图分类号: TS24.9　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)15–0162–08

Structural characterization and antioxidant activity evaluation of chitin from *Antarctic krill*

CHEN Yi-Ran[1,2], HAN Yin-Shuang[3], CAO Rong[4], LIU Bao-Lin[3], QIN Bo[2], WU Yan-Qing[2], ZHANG Jun-Jie[1], ZHANG Bian-Bian[2], LIU Zhi-Dong[2*]

(1. *School of Ocean Food Science and Biological Engineering*, *Jiangsu Ocean University*, *Lianyungang* 222005, *China*; 2. *East China Sea Fisheries Research Institute*, *Chinese Academy of Fishery Sciences*, *Shanghai* 200090, *China*; 3. *School of Medical Instrument and Food Engineering*, *University of Shanghai for Science and Technology*, *Shanghai* 200093, *China*; 4. *Yellow Sea Fisheries Research Institute*, *Chinese Academy of Fishery Sciences*, *Qingdao* 266071, *China*)

ABSTRACT: Objective　To explore the effects of classification methods on the structural characteristics and antioxidant activity of *Antarctic krill* chitin. **Methods**　Taking *Antarctic krill* chitin as the research object, the structure of *Antarctic krill* chitin was characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectrum,

收稿日期: 2025-09-14
基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFD2402102); 中国水产科学研究院基本科研业务费项目(2020XT1201); 江苏省沿海开发集团自主立项项目(24210080).
第一作者: 陈逸然(2001—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。E-mail: yiranchen2023@163.com
***通信作者:** 刘志东(1976—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为水产品深加工、品质评价及副产物利用。E-mail: zd-liu@hotmail.com

thermogravimetric analysis and X-ray diffraction analysis, and its antioxidant activity was evaluated. **Results** The source and classification of *Antarctic krill* meal affected the yield of chitin. It was found that in the infrared spectrum of chitin extracted from *Antarctic krill* meal B, C and E, the amide I band split into 2 separation peaks, while the amide II band appeared at 1558 cm^{-1}. The results of thermal stability analysis showed that the degradation of the extracted chitin structure could be divided into 3 stages. In the first stage, it was found that all of them would lose weight at a temperature below 100 ℃; in the second stage, the degradation started at 239 ℃, and the maximum loss occurred above 400 ℃; in the third stage, almost complete denaturation of chitin was observed at 550 ℃. The results of X-ray diffraction analysis showed that the X-ray diffraction spectrum of *Antarctic krill* chitin had 2 sharp peaks and 4 weak peaks, the main peaks (2θ) were around 9° and 19°, and the weak peaks were around 12°, 23° and 39°. **Conclusion** The results demonstrates that the antioxidant activity of *Antarctic krill* chitin with different sources and particle sizes is different, and the antioxidant activity shows a dose-dependent relationship. The research shows that *Antarctic krill* chitin and its derivatives have good functional characteristics, and it is expected that it will have a wider application fields and application prospect.

KEY WORDS: *Antarctic krill* meal; chitin; structural characterization; antioxidant activity

0　引　言

南极磷虾(*Euphausia superba*)是一种生活在南极海域的小型浮游类甲壳动物, 现有生物资源量约为 3.79 亿 t[1]。甲壳素的化学名称为 *β*-(1→4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-*D*-葡萄糖, 分子式为$(C_8H_{13}NO_5)_n$。Knidri 等[2]报告生产 5 t 南极磷虾肉可获得约 150 kg 甲壳素, 约等于加工 25~30 t 南极磷虾; 根据现有的南极磷虾捕获量, 南极磷虾甲壳素的产量约为 2000 t。因此, 南极磷虾已经成为天然甲壳素的稳定来源[3]。然而, 由于南极磷虾甲壳素来源于新物种, 其功能特性亟需开展深入探究。

研究表明, 甲壳素及其衍生物壳聚糖, 具有良好的吸附性、生物相容性、可降解性、抗菌性、成膜性和止血等功能特性[4–6]。但是, 甲壳素由于分子质量大, 易在分子内及分子间形成较强氢键, 难溶于水和有机溶剂等, 限制了其应用。研究发现, 当甲壳素分子骨架上引入亲水性基团, 通过化学修饰可以提高甲壳素的水溶性和功能活性[7]。季铵化甲壳素作为甲壳素的典型衍生物, 季铵盐基团的引入可削弱甲壳素分子链之间的氢键, 提高甲壳素的水溶性和抗菌活性。季铵化甲壳素主要是通过使用季铵化试剂将甲壳素羟基与氨基上的氢原子取代为季铵基团而获得。相比于天然甲壳素, 季铵化甲壳素具有更好的抗菌、抗氧化、抗癌等特性[8]。季铵化甲壳素在食品领域可作为食品保鲜剂, 通过抑制细菌、真菌等微生物的生长延长食品的保质期[9]; 在医药领域, 能够提高药物的稳定性和生物利用度, 可用于制备缓控释制剂、靶向制剂等新型药物制剂以及制备抗菌止血敷料、有效抑制伤口感染、促进伤口愈合等功效[10–11]。徐龙等[12]以南极磷虾甲壳素为原料, 采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基氧化法改性制备甲壳素纳米晶须, 将甲壳素纳米晶须与鱼胶混合制成壳聚糖/鱼胶/甲壳素纳米晶须复合膜材料, 解析了其结构特征并通过动物实验评价了其性能。目前相关领域主要集中于甲壳素复合材料或药物制剂, 缺乏甲壳素高效提取技术以及季铵化甲壳素的特性分析研究。

本研究通过系统比较不同来源和粒径的南极磷虾粉, 探究其对甲壳素得率、结构特性和抗氧化活性的影响, 旨在为南极磷虾甲壳素的规模化生产优选原料来源与预处理技术, 为其高值化利用提供实践依据。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵[(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride, CTA](分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司); 柠檬酸、铁氰化钾(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 三氯乙酸、1,1-二苯基-2-苦基肼[2,2-diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl) hydrazinyl, DPPH](分析纯, 上海阿拉丁试剂公司); 三氯化铁(分析纯, 中国医药集团化学试剂公司); 异丙醇(色谱纯)、磷酸盐缓冲液(pH 7.4, 中国医药集团化学试剂公司); 过氧化氢、羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖、氢氧化钠、乙醇、溴化钾(分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司)。

1.2　仪器与设备

RE-3000 旋转蒸发器、SHZ-III 型循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂); Phenom ProX 扫描电子显微镜(捷克 TESCAN 公司); Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); TGA/DSC 1 热重分析仪(梅特勒-托利多仪器公司); PL2002 电子天平(精度 0.01 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); 布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪(美国布鲁克 Bruker 公司); IKA C-MAG HS 7 数显加热磁力搅拌器(德国艾卡 IKA 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 南极磷虾甲壳素的制备

(1)南极磷虾粉中甲壳素的制备

甲壳素的制备主要参照卢海能等[13]的方法: 准确称取 5.00 g 南极磷虾粉, 置于 250.00 mL 容量瓶中, 再加 1 mol/L 氢氧化钠溶液 50.00 mL, 采用数显型磁力加热搅拌器调节温度和转速, 设置温度为 60 ℃, 转速为 300 r/min。3 h 后, 离心(300 r/min)、过滤洗涤至中性, 在 103 ℃下干燥。将以上脱蛋白后的产物置于250.00 mL 锥形瓶中, 加入0.50 mol/L 柠檬酸溶液 50.00 mL, 采用数显型磁力加热搅拌器调节温度和转速, 设置温度为 60 ℃, 转速为 300 r/min。3 h 后, 离心 300 r/min、过滤洗涤至中性, 在 103 ℃干燥。将以上脱蛋白和脱矿后的产物置于 250.00 mL 锥形瓶中, 加入 1 mol/L 过氧化氢溶液 50.00 mL, 采用数显型磁力加热搅拌器调节温度和转速, 设置温度为 60 ℃, 转速为 300 r/min。2 h 后, 离心 300 r/min、过滤洗涤至中性, 在 103 ℃干燥, 即可得到粗甲壳素产品。

(2)季铵化甲壳素的制备

室温下将甲壳素(2.00 g)和异丙醇(20.00 mL)混合搅拌 0.5 h, 待溶解后, 加入氢氧化钠溶液(5.00 g, 40%), 在室温下搅拌 2 h, 加入 CTA (10.74 g), 升温至 40 ℃, 反应 6 h。待冷却到室温后, 边搅拌边加 95%乙醇, 至固体不析出。过滤, 将滤饼溶解于 100.00 mL 去离子水中, 再过滤除去不溶性的凝胶体状颗粒。在搅拌的过程中, 将滤液加入无水乙醚, 使其析出白色黏稠固体, 在 80 ℃进行真空干燥[14]。

1.3.2 南极磷虾甲壳素的抗氧化活性评价

(1)二苯基苦酰肼基自由基清除能力测定

将 1.3.1 (2)中制备的 1.00 mL 季铵化甲壳素水溶液(质量浓度为 5.00 mg/mL), 4.00 mL 乙醇和 5.00 mL DPPH 乙醇溶液(200.00 μmol/L)置于 25.00 mL 容量瓶中, 将混合液的最终浓度设定在 100.00 μmol/L。25 ℃水浴培养 30 min, 采用 200~600 nm 的吸光度进行了测定[15]。DPPH 自由基清除能力测定见公式(1), 结果以百分数表示。

$$抑制率/\%=1-\frac{A_x}{A_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0对照的吸光度; A_x被测样品在不同质量浓度下的吸光度。

(2)还原能力测定

取 1.00 mL 不同浓度的样品液, 加入 0.20 mL 磷酸盐缓冲液(0.2 mol/L, pH 6.6), 再加 1.00 mL 1%铁氰化钾溶液, 混匀。50 ℃静置 20 min, 加入 10%三氯乙酸 1.00 mL, 6000 r/min 离心 10 min, 取 2.00 mL 上清液加入 0.35 mL 3%三氯化铁溶液和 1.00 mL 水, 15 min 后, 在 700 nm 波长处测定吸光度[16]。

1.3.3 南极磷虾甲壳素的结构表征

(1)扫描电子显微镜分析

采用镀金溅射法, 通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析甲壳素的表面形态。样品在装有硅胶的干燥器中保存 2 d, 然后放置在碳带上的铝制样品架中, 涂上金(涂层厚度约为 20 nm)。在扫描电子显微镜 LEO-440 数字模型中分析甲壳素。使用的束流为 500 pA, 加速电压为 20 kV。

(2)傅里叶变换红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)在 4000~400 cm^{-1} 内测定了吸收光谱, 扫描次数 48 次, 分辨率为 4 cm^{-1}。将试样制成 0.25 mm 厚的溴化钾颗粒, 并在测定光谱前在受控湿度下稳定, 真空干燥 24 h[17]。

(3)热重分析

使用热重分析仪通过热重测量研究甲壳素的热稳定性, 在动态(30 mL/min)合成空气环境中将样品以 10 ℃/min 的加热速率从 100 ℃(在 100 ℃下保持 20 min 以去除水分)至 800 ℃(800 ℃保持 20 min)。每次分析中使用的样品量约为 10.00 mg。样品预先储存在含有硅胶的干燥器中 2 d。

(4) X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪研究了提取的甲壳素的结晶度和结构表征, 铜管(λ=1.5406Å)在 3~50°范围内, 采用 1°/min 的连续扫描速度。使用的电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA 连续扫描, 步长为 0.015°, 步长时间为 2 s。

1.4 数据处理

数据采用 SPSS 24.0 软件分析, 并用 Duncan 进行多重比较, P<0.05 为差异显著; 结果以平均值±标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 南极磷虾粉甲壳素的制备

南极磷虾蛋白质、矿物质、甲壳素含量大约是虾壳干重的 90%。脱壳后, 甲壳素含量为 20.00~30.00 mg/g。南极磷虾粉经过脱矿、脱蛋白、脱色后得到白色甲壳素[18]。以脱脂磷虾壳为原料, 可提取(27.80±1.48)%的甲壳素。先前的研究已经表明, 从各种海洋资源中可以提取甲壳素, 如从螃蟹壳(*Portunus pelagicus*)、虾壳(*Parapenaeopsis stylifera*)、鱿鱼笔(*Illex argentinus*)中提取的产率分别为 20.00%、20.00%、31.00%, 因甲壳素主要存在于虾蟹壳中, 所以虾蟹壳的得率较高。

不同目数南极磷虾粉中甲壳素的得率见于表 1。由表 1 可知, 小于 60 目虾粉甲壳素的得率最高, 大于 30 目虾粉甲壳素的得率最低, 且不同目数南极磷虾粉中甲壳素的得率均具有显著性差异(P<0.05)[19]。此外, 高含量的甲壳素也会妨碍蛋白质等的消化和吸收, 从而导致养殖对象生长受到抑制。小于 60 目虾粉的甲壳素得率较高, 说明其含有的甲壳素含量较高, 在后续作为饲料使用时可能会抑制水产养殖对象的生长等。

表 1　不同粒径范围南极磷虾粉中甲壳素的得率

Table 1　Chitin extraction yield from *Antarctic krill* meal with different particle size

指标	24~60 目	大于 24 目	小于 60 目	30~80 目	大于 30 目	小于 80 目
得率/%	4.16±0.01^{b}	6.09±0.05^{d}	7.86±0.12^{f}	4.85±0.03^{c}	3.52±0.02^{a}	7.41±0.11^{e}

注：不同字母表示具有显著性差异(P<0.05)，下同。

不同来源南极磷虾粉中甲壳素的得率见于表 2。由表 2 可知，磷虾粉 C 中甲壳素的得率最高，磷虾粉 D 中甲壳素的得率最低，且不同来源(厂家)南极磷虾粉中甲壳素的得率具有显著性差异(P<0.05)。反映了不同厂家，不同的南极磷虾粉加工工艺对甲壳素的含量也存在显著的影响。因甲壳素主要存在于虾蟹壳中，因此，从南极磷虾壳中提取甲壳素的得率较高。

基于南极磷虾甲壳素得率结果，为全面评估原料特性，本研究对 5 种不同来源的南极磷虾粉所提取的甲壳素进行了结构表征，以探究原料来源对甲壳素结构的影响。同时，为深入探究粒度效应对其抗氧化活性的影响，选取了不同粒度区间的代表性样品，将其制备成季铵化甲壳素后评价其抗氧化活性。

2.2　南极磷虾甲壳素的抗氧化活性评价结果

2.2.1　DPPH 自由基清除能力

DPPH 在有机溶剂中为稳定的自由基，醇溶液呈紫色，在 517 nm 处吸收值最大。DPPH 自由基的电子被捕捉，颜色变淡，在 517 nm 处的吸收值降低。吸光度降低，抗氧化能力增强，由此对测试样品的抗氧化性能进行评估。该抗氧化能力以抑制率表示，且两者成正比关系。抗氧化剂对 DPPH 自由基的清除作用是通过测量 517 nm 波长处吸光度的变化而得到的。但是，在 517 nm 波长，被认为是 DPPH 自由基的吸收峰，且该吸收峰的吸光度与抗氧化剂量有很大关系，以此确定其自由基清除率是极其不合理的。

图 1 显示了不同季铵化甲壳素质量浓度在 517 nm 处清除 DPPH 自由基的作用。从图 1 可以看出，随着质量浓度的增加，不同目数南极磷虾中提取的甲壳素的抑制率是逐渐增加的。当质量浓度超过 2.00 mg/mL 时，24~60 目和小于 80 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率增长快，且当质量浓度为 3.50 mg/mL 时，24~60 目和小于 80 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率最大。当质量浓度为 5.00 mg/mL 时，24~60 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率最大，小于 80 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率次之，小于 60 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率最小。本研究的结果与张晓等[20]报道的甲壳素的抗氧化活性的研究结果一致。

表 2　不同来源南极磷虾粉中甲壳素的得率

Table 2　Chitin extraction yield from *Antarctic krill* meal with different sources

指标	磷虾粉 A	磷虾粉 B	磷虾粉 C	磷虾粉 D	磷虾粉 E
得率/%	4.35±0.03^{b}	4.60±0.06^{c}	5.62±0.04^{e}	3.41±0.08^{a}	5.08±0.02^{d}

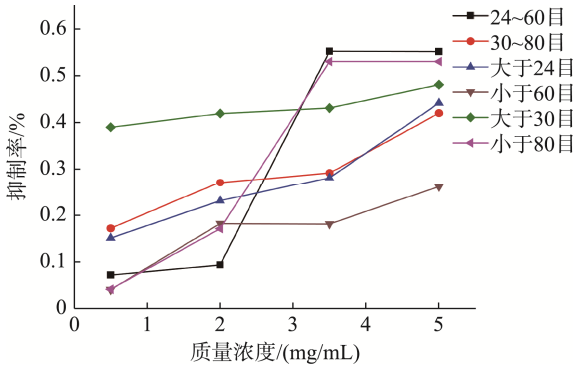


图 1　南极磷虾甲壳素的 DPPH 自由基清除能力

Fig.1　DPPH scavenging activity of quaternized chitin from *Antarctic krill*

从图 2 可以看出，随着质量浓度的增加，不同级数南极磷虾提取的甲壳素的抑制率是逐渐增加的。其中当质量浓度超过 2.00 mg/mL 时，大于 24 目提取的甲壳素的抑制率增长较快，并且在质量浓度为 3.50 mg/mL 的情况下大于 24 目、小于 80 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率最大。当质量浓度为 5.00 mg/mL，大于 24 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率最大，小于 60 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率次之，大于 30 目虾粉中提取的甲壳素的抑制率最小。

2.2.2　还原能力

还原力一般与还原糖链中的氢的供给能力相关。铁氰化钾被还原为亚铁氰化钾，与三氯化铁反应，形成普鲁士蓝，在 700 nm 处吸光度最大。所以，用 700 nm 处吸光度代表还原能力，还原能力与吸光度成正相关。图 3 显示：还原力与季铵化甲壳素质量浓度呈正相关。当质量浓度小于 3.50 mg/mL 时，小于 80 目虾粉提取的甲壳素的还原力增长较快，当质量浓度大于 3.50 mg/mL 时，随着质量浓度的增加，还原力增长速率降低。当质量浓度为 5.00 mg/mL 时，季铵化甲壳素的还原力大小依次为小于 60 目、小于 80 目、大于 24 目、30~80 目、24~60 目、大于 30 目。季铵盐甲壳素的还原能力很强是由于其结构所致。当 6-OH 引入 CTA 基团后，CTA 基团中的活性羟基与 Fe^{3+}相结合，使其还原成 Fe^{2+}。还原能力是评价甲壳素在还原过程中潜在活性的一个重要指标，它可以评估甲壳素是否具有提供氢或者电子的能力[21−22]。

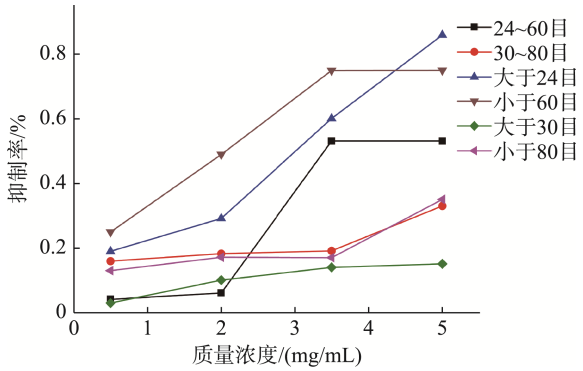


图 2 季铵化甲壳素的 DPPH 自由基清除能力

Fig.2 DPPH scavenging activity of the O-(2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl-chitin

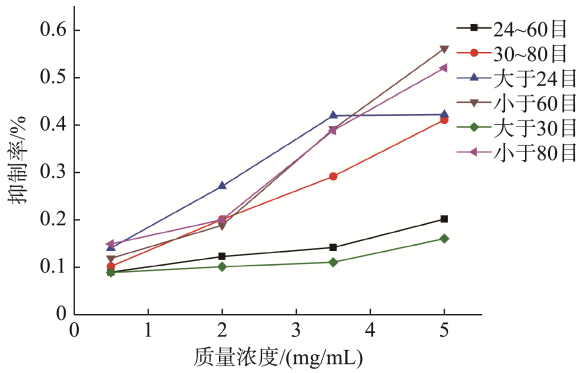


图 3 季铵化甲壳素的还原能力

Fig.3 Reduction ability of the O-(2-hydroxy-3-trimethylammonium) propyl-chitin

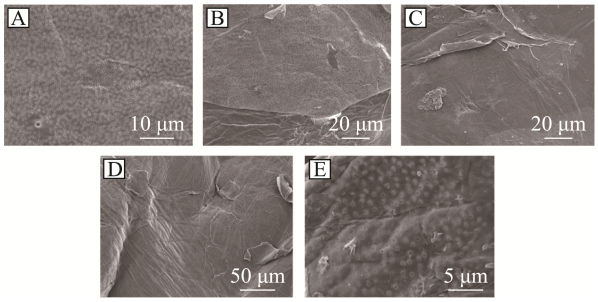
2.3 南极磷虾甲壳素的结构表征结果

2.3.1 SEM 表征

为了评估甲壳素的形态变化，通过 SEM 对不同分级和不同来源的南极磷虾粉中提取的甲壳素进行了形貌分析。从南极磷虾粉 A、B、C、D、E 中提取的甲壳素的 SEM 图像分别如图 4 所示。从图 4 中可以看出，经脱蛋白、脱矿后，微小的孔均匀地分布在甲壳素的光滑表面上，间断出现微孔。甲壳素是壳网骨架的主要组成部分，不规则插入的柔性蛋白大分子附着在甲壳素骨架上，无机成分强烈嵌入在甲壳素缝隙中。南极磷虾甲壳素具有紧密排列结构，与从龙虾、雪蟹中提取的 α-甲壳素结构一致。在大黄蜂(蜜蜂)的蛹和蟑螂(*Blaberus giganteus*)的背前胸背板中报道了类似的表面形态[23–25]。与 Wang 等[4]报道的南极磷虾甲壳素的研究结果一致。

2.3.2 FTIR 表征

物质的红外光谱与其结构之间存在显著的相关性。通过光谱的位置、强度和数量，可以反映出物质的原子质量、化学键以及分子结构。红外光谱法被视作一种高效的聚合物鉴别手段，因此为了验证纯度，采用红外光谱评价了南极磷虾甲壳素。5 组南极磷虾粉(A~E)提取甲壳素的 FTIR 光谱共同揭示了 α-甲壳素的高度保守分子构型，其谱带特征与氢键网络、矿物残留及多糖骨架的关联性可整合阐释为甲壳素特征官能团与氢键网络的协同表达。如图 5，所有样品在 3441~3447 cm^{-1} 宽峰处均呈现强 O-H/N-H 伸缩振动，其峰位偏移与氢键强度呈负相关，表明不同来源甲壳素的分子间作用力存在微调。这一现象与 3265~3114 cm^{-1} 区间的 N-H 伸缩振动(伯酰胺)共同构成三重氢键系统。用于验证识别甲壳素的谱带为-OH、-NH 和-CH 基团[26]，它们分别在 3443~3447、3265~3266 和 2927~2933 cm^{-1} 左右的红外光谱中占主导地位。C-H 键的变形通过 1156 cm^{-1} 和 895 cm^{-1} 展示了多糖的 β-1, 4 糖苷键[27–28]。对于-CH_3 和-CH_2 组的对称和非对称振动，峰值约为 2922 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 在光谱中是明显的。其他基团如酰胺 III、-CH_2 摆动、-CH_3 对称变形、-CH_3 与侧链摆动、-CO 基团拉伸等也出现在甲壳素的红外光谱中。甲壳素光谱中大于 2000 cm^{-1} 的区域被用于定性分析。片间和片内氢键是甲壳素的特征，导致甲壳素具有高度不溶性。在其他节肢动物中也发现了甲壳素，如虾壳、龙虾壳和蟹壳[29]。然而，X 射线衍射可以更准确地测定甲壳素的多晶相。实验与 Soog 等[30]报道的桑蚕幼虫甲壳素的研究结果一致。



注: A: 磷虾粉 A; B: 磷虾粉 B; C: 磷虾粉 C; D: 磷虾粉 D; E: 磷虾粉 E。图 6 同。

图 4 南极磷虾甲壳素的 SEM 图

Fig.4 SEM image of *Antarctic krill* chitin

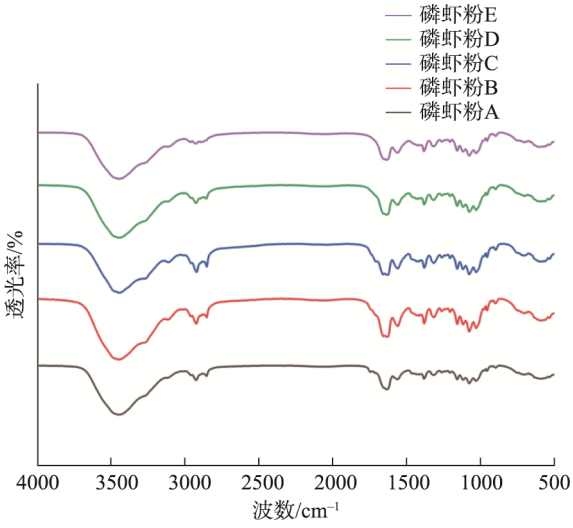


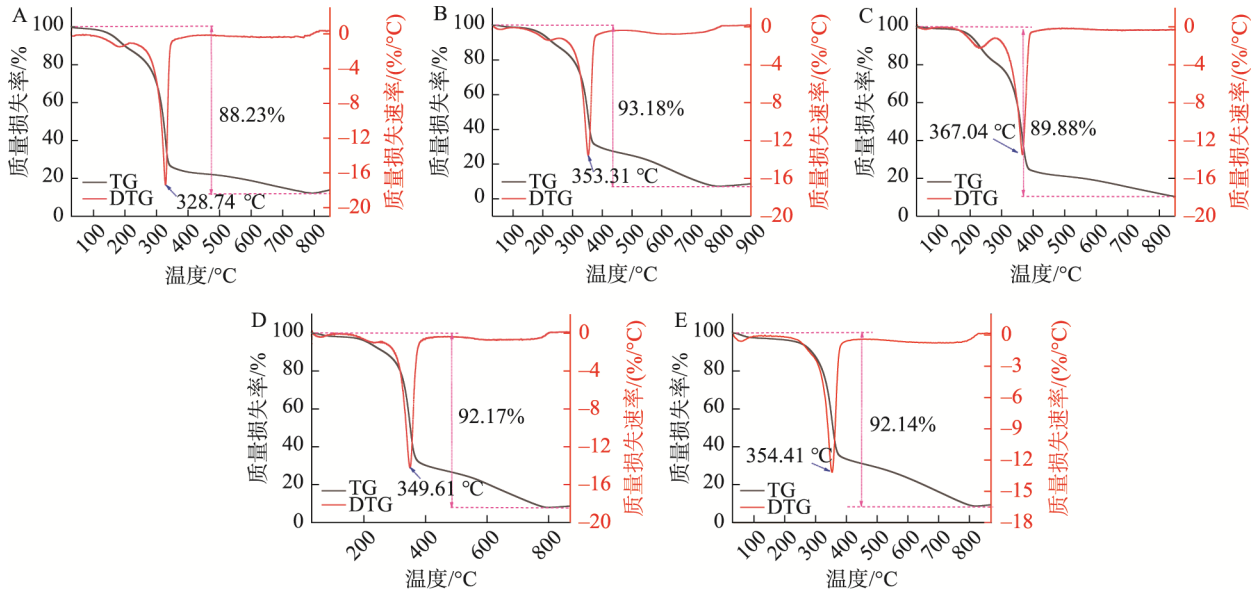
图 5 南极磷虾甲壳素的 FTIR 图

Fig.5 FTIR spectrum of *Antarctic krill* chitin

5 组 FTIR 数据共同证实：南极磷虾甲壳素具有高纯度 α 晶型构象、低矿物残留及强化氢键网络 3 大特征。其光谱一致性(主峰变异系数小于 0.8%)表明不同地理种群甲壳素分子结构高度保守，而局部差异(如 E 组磷酸盐峰、D 组 2960 cm^{-1} 峰)为工艺优化提供目标。

2.3.3　TG 表征

为明确不同来源磷虾粉的热学特性及其与甲壳素含量的潜在关系，本研究首先对 5 种南极磷虾粉原料进行了热重分析(thermogravimetric analysis，TG)，其结果可为后续提取工艺中温度参数的设定提供参考。甲壳素为结晶多糖，需要较高热能分解其晶体结构。热降解在很大程度上受到结晶度、形态和分子量的影响。固态的多糖通常具有无定形结构，易水合。甲壳素的水化行为对其热功能有一定的影响，因此采用 TG 技术对其进行了表征。如图 6 所示分别为 5 个不同来源南极磷虾粉在氮气气氛下得到的 TG 和 DTG 曲线。从图 6 中可以看出各个样品的热失重过程相近，最大失重速率温度也相差不大，可见内部物质区别较小。分析表明，提取的甲壳素结构的降解分为 3 个阶段。在第 1 阶段，发现甲壳素在低于 100 ℃的温度下都会失重，这可能是由于水分或水分蒸发[28]；在第 2 阶段，降解从 239 ℃开始，在 400 ℃之前损失最大。降解可能从 C-O-C 键的弱侧开始，逐渐从甲壳素的吡喃葡萄糖环上脱水脂肪族化合物(CH_2，CH_3)，然后通过 N-乙酰化单元和酰胺基(C=O，N-H)的分解和解聚[31−34]；在第 3 阶段，在 550 ℃下观察到甲壳素几乎完全变性，这可能是由于物质中存在的一些有机盐的降解[35]。前 4 个样品的最大失重速率温度以 C 最高，表明其热稳定性最高。而 E 样品因脱壳处理后甲壳素含量较低，在 300 ℃附近才开始剧烈分解，其甲壳素的分解对样品的质量损失贡献较其他样品较小。随后温度继续增加，样品内部剩余的有机物成分继续缓慢挥发，最后样品的残余量较原始样品都在 10%附近。甲壳素是一种含氮多糖类生物高分子，是南极磷虾粉的重要组成部分。其在 200 ℃以上才会发生分解，而各个样品之间失重情况的不同可能是由于水域之间生长环境的差异、南极磷虾粉的制作工艺等引起，但整体来说相差并不明显。这些结果表明，提取的南极磷虾甲壳素具有较高的热稳定性，这可能是由于化学提取过程对甲壳素结构没有不利影响。实验结果与 Rakshit 等[35]报道的凡纳滨虾壳中提取的甲壳素研究结果一致。



注：微商热重分析(derivative thermogravimetric analysis，DTG)。

图 6　南极磷虾甲壳素的 TG 图

Fig.6　TG images of *Antarctic krill* chitin

2.3.4　XRD 表征

5 组南极磷虾粉(A~E)提取甲壳素的 X 射线衍射图谱结果见图 7。均呈现典型的 α-甲壳素正交晶体结构特征，其衍射模式高度一致。5 组样品 XRD 图谱均有 2 个锐锋和 4 个弱峰。在(020)和(110)晶面分别检测到位于 9.02°~9.14°与 18.96°~19.20°的强锐衍射峰(FWHM<0.5°)，同时在 12.45°~12.82°、22.55°~23.04°、26.08°~26.68°及 39.16°~39.43°附近出现弱峰。其中主峰位置 9°峰的特异性归属于甲壳素链中 N-乙酰-*D*-葡萄糖胺序列，以及 19°峰特异性归属于 N-葡萄糖胺单元的周期性排列，这印证了甲壳素大分子的一维有序性。该双峰结构确证了甲壳素分子链以反平行排列方式形成刚性晶体骨架，这种构象赋予南极磷虾外骨骼

高机械强度，是其适应南极高压低温环境的关键进化特征。次峰中，12°和 23°峰与甲壳素氢键网络形成的(021)和(013)晶面相关，而 26°和 39°附近的信号则源于矿物共沉淀物(如碳酸钙与磷酸盐)的(104)、(116)晶面衍射。值得注意的是，所有样品均未出现 30°~35°区间的显著峰，表明本研究提取工艺有效降低了灰分残留(<3%)。5 组数据衍射角差异小于 0.3°(相对标准偏差=1.7%)，表明不同来源南极磷虾粉的甲壳素晶体学参数高度保守。

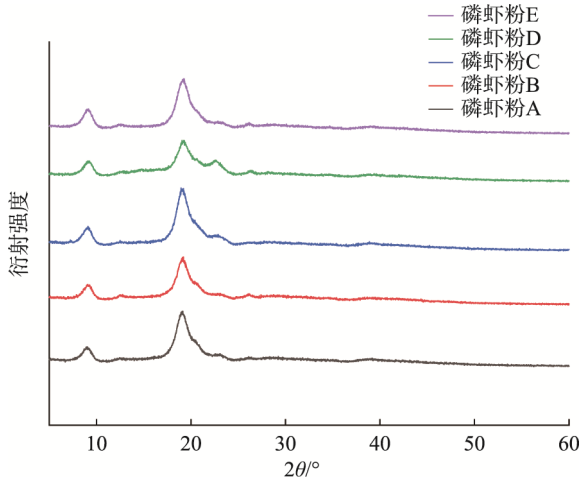


图 7 南极磷虾甲壳素的 XRD 图

Fig.7 XRD images of *Antarctic krill* chitin

3 结 论

本研究比较分析了南极磷虾粉来源(厂家)与粒度对其甲壳素含量及其抗氧化活性的影响。研究发现：小于 60 目磷虾粉得率最高，不同来源中磷虾粉 C 得率最高(5.62±0.04)%。为探究南极磷虾甲壳素利用的新途径，通过在甲壳素 6-OH 位点引入三甲基氯化铵基团制备水溶性季铵化甲壳素。结构表征表明：FTIR 光谱证实季铵化反应发生；XRD 揭示了其溶解性提升的原因；TG 分析表明季铵化甲壳素保持高热稳定性，符合 3 阶段降解模型(脱水→主链解聚→残炭氧化)；SEM 结果表明季铵化能够为功能化提供活性位点。基于上述结果，季铵化甲壳素归因于 CTA 基团的三重协同作用：大体积基团破坏分子链堆积(立体效应)、季铵阳离子产生静电斥力[-$N^+(CH_3)_3$]以及羟丙基增强水合能力。抗氧化评价结果表明随着季铵化甲壳素含量的增加，其抗氧化能力和还原能力随之增强，证实了从南极磷虾粉中开发高值化产品的可行性，期望本文的研究结果能够促进南极磷虾甲壳素的深度利用。

参考文献

[1] 韩银双, 张忭忭, 刘志东, 等. 南极磷虾甲壳素研究进展[J]. 食品质量安全与检测学报, 2021, 12(3): 866–872.
Han Yinshuang, Zhang Bianbian, Liu Zhidong, et al. Research progress of chitin from *Antarctic krill* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(3): 866–872. .

[2] Knidri H, Belaabed R, Addaou A, et al. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 1181–1189.

[3] Yu Yuan, Liu Xiaofang, Miao Junkui, et al. Chitin from Antarctic krill shell: Eco-preparation, detection, and characterization [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 4125–4137.

[4] Wang Yanchao, Chang Yaoguang, Yu Long, et al. Crystalline structure and thermal property characterization of chitin from Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 90–97.

[5] 栾芳. 氨基甲壳素/壳聚糖及其衍生物的制备与生物活性研究[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2018: 1–128.
Luan Fang. Preparation and biological activity of aminochitin/chitosan and its derivatives [D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences (Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences), 2018: 1–128.

[6] Wu Shuai, Huang Zhouyao, Yue Jianhui, et al. The efficient hemostatic effect of Antarctic krill chitosan is related to its hydration property [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 132: 295–303.

[7] Qin Yukun, Li Pengcheng, Guo Zhanyong. Cationic chitosan derivatives as potential antifungals: a review of structural optimization and applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 116002.

[8] López-Maldonado E A, Mavaei M, Dans M, et al. Diverse applications of versatile quaternized chitosan salts: a review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136276.

[9] Andreica B I, Anisiei A, Rosca I, et al. Quaternized chitosan-based nanofibers with strong antibacterial and antioxidant activity designed as ecological active food packaging [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 39: 101157.

[10] Pathak K, Misra S K, Sehgal A, et al. Biomedical applications of quaternized chitosan [J]. Polymers, 2021, 13(15): 2514.

[11] Piras A M, Esin S, Benedetti A, et al. Antibacterial, antibiofilm, and antiadhesive properties of different quaternized chitosan derivatives[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 20(24): 6297.

[12] 徐龙, 刘云, 吴志强, 等. 南极磷虾甲壳素纳米晶须的制备与应用[J]. 食品工业科技, 2023, 54(6): 6021–6027.
Xu Long, Liu Yun, Wu Zhiqiang, et al. Preparation and application of chitin nanofibrils from *Antarctic krill* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 54(6): 6021–6027.

[13] 卢海能, 龚奇菡, 周文利, 等. 虾壳中甲壳素的提取工艺优化[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 22–25.
Lu Haineng, Gong Qihan, Zhou Wenli, et al. Optimization of extraction process of chitin from shrimp shell [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(13): 22–25.

[14] Xie Qinyue, Yang Jianhong, Cai Jun, et al. Homogeneous preparation of water-soluble products from chitin under alkaline conditions and their cell proliferation *in vitro* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 231: 123321.

[15] Yang Lichen, Li Rong, Tan Jin. Polyphenolics composition of the leaves of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. grown in Hebei, China, and their radical scavenging activities [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(8): 1772–1778.

[16] Ye Zipeng, Wang Wei, Yuan Qingxia, et al. Box-Behnken design for extraction optimization, characterization and *in vitro* antioxidant activity of *Cicer arietinum* L. hull polysaccharides [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 354–364.

[17] 毛肇洁, 林冰洁, 余远, 等. 小磨香油芝麻渣中类黑精的提取及抗氧化活性分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 221–227.
Mao Zhaojie, Lin Bingjie, Yu Yuan, et al. Extraction and antioxidant activity analysis of melanoidins from sesame residue of small grind sesame oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 221–227.

[18] 邹伟华, 郝青, 陈晓瑛, 等. 南极磷虾粉的饲用价值及其在水产饲料中的研究进展[J]. 饲料工业, 2025, 46(14): 31–38.
Zou Weihua, Hao Qing, Chen Xiaoying, et al. Feed value of Antarctic krill meal and its research progress in aquatic feed [J]. Feed Industry, 2025, 46(14): 31–38.

[19] 王裕玉, 赵璐, 郭晓华, 等. 南极磷虾粉营养特性及其在水产饲料中的应用[J]. 动物营养学报, 2021, 33(12): 6601–6611.
Wang Yuyu, Zhao Lu, Guo Xiaohua, et al. Nutritional characteristics of Antarctic krill meal and its application in aquatic feed [J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2021, 33(12): 6601–6611.

[20] 张晓, 周雁, 徐维元, 等. 甲壳素的提取、分子修饰及其抗氧化活性研究[J]. 中国食品学报, 2013, 13(10): 19–24.
Zhang Xiao, Zhou Yan, Xu Weiyuan, et al. Study on extraction, molecular modification and antioxidant activity of chitin [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(10): 19–24.

[21] Li Zhongrui, Wang Bin, Chi Changfeng, et al. Influence of average molecular weight on antioxidant and functional properties of collagen hydrolysates from *Sphyrna lewini*, *Dasyatis akjei* and *Raja porosa* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 105: 1–8.

[22] 曹娜. 双孢蘑菇壳聚糖的制备及应用研究[D]. 漳州: 闽南师范大学, 2016: 1–65.
Cao Na. Study on preparation and application of *Agaricus bisporus* chitosan [D]. Zhangzhou: Minnan Normal University, 2016: 1–65.

[23] Kaya M, Sofi K, Sargin M, et al. Changes in physicochemical properties of chitin at developmental stages (larvae, pupa and adult) of *Vespa crabro* (wasp) [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 145: 64–70.

[24] Kaya M, Mulercikas P, Sargin I, et al. Three-dimensional chitin rings from body segments of a pet diplopod species: characterization and protein interaction studies [J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 68: 716–722.

[25] Kaya M, Sargin I, Sabeckis I, et al. Biological, mechanical, optical and physicochemical properties of natural chitin films obtained from the dorsal pronotum and the wing of cockroach [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 163: 162–169.

[26] Hajji S, Younes I, Ghorbel-Bellaaj O, et al. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65: 298–306.

[27] Mhamdi S, Ktari N, Hajji S, et al. Alkaline proteases from a newly isolated *Micromonospora chaiyaphumensis* S103: characterization and application as a detergent additive and for chitin extraction from shrimp shell waste [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 94: 415–422.

[28] Moussout H, Ahalafi H, Aazza M, et al. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130: 1–9.

[29] Robles E, Salaberria A M, Herrera R, et al. Self-bonded composite films based on cellulose nanofibers and chitin nanocrystals as antifungal materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 144: 41–49.

[30] Soog C Y, Tee Y B, Tan C H, et al. Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from *Zophobas morio* larvae in varying sodium hydroxide concentration [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 135–142.

[31] Juárez-dela R B, May-Crespo J, Quintana-Owen P, et al. Thermal analysis and structural characterization of chitinous exoskeleton from two marine invertebrates [J]. Thermochimica Acta, 2015, 610: 16–22.

[32] Hou Furong, Ma Xiaobin, Fan Lihua, et al. Enhancement of chitin suspension hydrolysis by a combination of ultrasound and chitinase [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 231: 115669.

[33] Purkayastha D, Sarkar S. Physicochemical structure analysis of chitin extracted from pupa exuviae and dead imago of wild black soldier fly (*Hermetia illucens*) [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(11): 1–3.

[34] Bernabé P, Becherán L, Cabrera-Barías G, et al. Chilean crab (*Aegla cholchol*) as a new source of chitin and chitosan with antifungal properties against *Candida* spp. [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 962–975.

[35] Rakshit S, Mondal S, Pal K, et al. Extraction of chitin from Litopenaeus vannamei shell and its subsequent characterization: an approach of waste valorization through microbial bioprocessing [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2021, 44(9): 1943–1956.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)