

2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的制备及抗菌活性研究

Preparation, characterization and antibacterial activity of O-2,4-dichlorophenoxyacetic-oligochitosan

袁晓娴^{1,2} 乐琳^{1,2} 姜启兴^{1,2} 刘晓丽^{1,2}

YUAN Xiao-xian^{1,2} YUE Lin^{1,2} JIANG Qi-xing^{1,2} LIU Xiao-li^{1,2}

陈琬雯^{1,2} 夏文水^{1,2} 平原³

CHEN Wan-wen^{1,2} XIA Wen-shui^{1,2} PING Yuan³

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏 无锡 214122;

3. 苏州丰倍生物科技有限公司, 江苏 苏州 215000)

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Quality Control, Jiangsu Province, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

3. Suzhou Fengbei Biotech Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China)

摘要:以壳寡糖、2,4-二氯苯氧乙酸为原料,经壳寡糖氨基保护、2,4-二氯苯氧乙酸的羧基酰氯化、酰氯化后的 2,4-二氯苯氧乙酸与壳寡糖羟基反应、脱除壳寡糖氨基保护最终得到 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯(Dcpo-O-COS)。通过傅里叶红外、紫外可见吸收、¹H 核磁共振对 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯进行了结构表征,证明成功合成终产物。经 X 射线衍射仪、热分析仪、抗菌性研究测定,终产物的热稳定性、对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抗菌性较原料壳寡糖有所提高。

关键词:2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯;壳寡糖;2,4-二氯苯氧乙酸;合成;抗菌性;

Abstract: The O-2,4-dichlorophenoxyacetic-oligochitosan (Dcpo-O-COS) was synthesized by chitosan oligosaccharide (COS) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. The steps were as followed: amino protecting of chitosan oligosaccharide, carboxyl acyl chlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, hydroxyl of COS reacted with acyl chlorination 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, amino deprotection. Fourier transform infrared (FTIR), UV-Vis absorption and ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) were used to characterize the structure of the final product. The results exhibited that Dcpo-O-COS was successfully synthesized.

作者简介:袁晓娴,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:乐琳(1973—),男,江南大学副教授,博士。

E-mail: yuelin@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2018-11-14

Moreover, both stability, tested by X-ray diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA), and antibacterial activity, toresistance to Escherichia coli and Staphylococcus aureus, of Dcpo-O-COS were higher than COS.

Keywords: O-2,4-dichlorophenoxyacetic-oligochitosan; chitosan; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; synthesis; antibacterial activity

壳寡糖(COS)是一种来源广泛、无毒、溶解性好、具有抗菌性的多糖^[1-2],将壳寡糖应用于食品行业中,不仅可以抑制微生物的生长,延长食品保质期,还能够改善食品的质量^[3-4],但是壳寡糖的抗菌性较弱^[5],通过化学改性,将具有强抗菌性的物质接入壳寡糖中,可以进一步提高其抗菌性。有研究表明,将香叶醇^[6]、曲酸^[7-8]、富马酸^[4]、富马酸单甲酯^[9-10]等具有抗菌性的物质接入壳寡糖(壳聚糖)中,均能有效提高抗菌性。

壳寡糖上有 3 个改性位点,分别为 C-2 位氨基^[11-13]、C-3 位羟基^[14]、C-6 羟基^[15]。有研究^[16]表明,因为氨基具有一对强亲核性的孤对电子,其反应活性较羟基的高;壳寡糖的抗菌性有可能是由于 C-2 氨基的存在^[15],在酸性条件下,质子化的氨基带有正电荷,会与微生物细胞壁上的负电荷相互作用,从而影响微生物的生长代谢^[2];另由于 C-3 羟基存在空间位阻,C-6 羟基的反应活性较 C-3 羟基高,因此本试验选定 C-6 位羟基为改性位点,保留其具有抗菌作用的氨基。2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)是 GB

2760—2014 允许的一种食品用香料,在水果保鲜中应用广泛,同时也可作为防腐剂延长食品保质期^[17]。但 2,4-D 的毒性残留问题限制了其应用范围,对 2,4-D 衍生物、类似物进行研究和筛选得到具有 2,4-D 生物活性的物质,必将提高其在果蔬保鲜和农业生产中的应用范围^[18]。黄丽^[19]以 2,4-D 为囊芯,以明胶/壳寡糖/葡甘聚糖为壁材制备的复合微球具有良好的缓释性能,该复合微球可望在农业、医药、食品等行业得到应用。至今并未有研究涉及将 2,4-D 接入壳寡糖中并测定该种新物质的理化性质。本研究拟将 2,4-二氯苯氧乙酸与壳寡糖反应,通过傅里叶红外、紫外可见吸收、¹H 核磁共振对终产物进行结构表征,所制备的新型食品添加剂 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯(Dcpo-O-COS),以期提高壳寡糖的抗菌性,扩大壳寡糖在食品中的应用范围。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

壳寡糖:相对分子质量 1.5 kDa,脱乙酰度 90%,浙江金科药业有限公司;

2,4-二氯苯氧乙酸:97%,阿拉丁试剂有限公司;

甲烷磺酸、氯化亚砷、氨水、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙醇等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌:江南大学食品学院生物技术中心微生物实验室。

1.1.2 主要仪器设备

水浴锅:DK-8AXX 型,上海一恒科技有限公司;

旋转蒸发仪:RE-52AA 型,上海亚荣生化仪器厂;

酸度计:FE20K 型,梅特勒—托利多仪器有限公司;

高速冷冻离心机:3K15 型,德国 Sigma 公司;

傅里叶变换红外光谱仪: Nicolet NexuS470 型,美国 Nicolet Instrument Thermo 公司;

紫外—可见分光光度计:UV-1000 型,上海天美科学仪器有限公司;

全数字化核磁共振波谱仪:Brucker AV400 MHz 型,德国布鲁克 AXS 有限公司;

X-射线衍射仪:D8Advanca 型,德国布鲁克 AXS 有限公司;

热重分析仪:TGA2 型,梅特勒—托利多仪器有限公司;

恒温振荡器:THZ-D 型,太仓市豪诚实验仪器制造有限公司;

立式压力蒸汽灭菌器:LDZX-50KBS 型,上海申安医疗器械厂;

隔水式培养箱:GHP-9080N 型,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯(Dcpo-O-COS)的合成路线 如图 1 所示。具体操作:

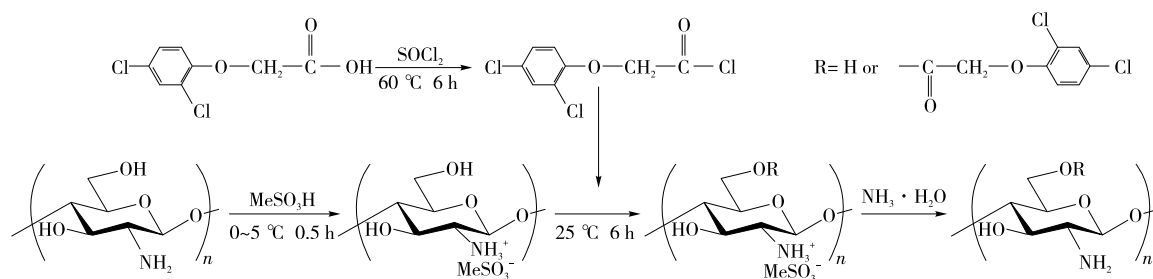


图 1 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯(Dcpo-O-COS)的合成路线图

Figure 1 Reaction Scheme for the synthesis of Dcpo-O-COS

(1) 壳寡糖氨基的保护。保护壳寡糖上反应活性较高的氨基,以避免其参与反应。常见的壳寡糖氨基的保护方法有:Schiff 碱法^[8]、邻苯二甲酸酐保护法^[20]、对甲基苯磺酸成盐法、甲磺酸保护法^[21]等。本试验采用甲磺酸保护氨基,优点是在脱保护过程中不会对酯键造成影响。取 0.02 mol 的壳寡糖,在冰浴条件下溶解在 30 mL 甲烷磺酸中,反应 30~60 min,使甲烷磺酸与壳寡糖的氨基形成甲烷磺酸盐,从而防止氨基参与后续反应。

(2) 2,4-二氯苯氧乙酸的羧基活化,以提高反应活性。采用酰氯化的方法来活化羧基^[21]。取 0.02 mol 的 2,4-二氯苯氧乙酸于圆底烧瓶中,再加入 17 mL 的

SOCl₂, 60 °C 反应 6 h,反应过程应注意严格控制干燥条件,防止水分进入发生水解,冷却至室温后,旋蒸除去未反应的 SOCl₂,得到的透明液体为 2,4-二氯苯氧乙酰氯。

(3) 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯磺酸盐的制备。将壳寡糖甲烷磺酸盐逐滴加入 2,4-二氯苯氧乙酰氯中,室温下反应 4 h, -18 °C 贮藏过夜,加入过量丙酮,沉淀,11 000 r/min 离心 5 min 使固液分离,用丙酮洗涤上清液至无色,乙醇洗涤 2 次,得到产物 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯磺酸盐。

(4) 氨基脱保护。将 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯磺酸盐溶于一定量的去离子水中,用氨水调节溶液的 pH 至

7.0, 析出褐色沉淀, 11 000 r/min 离心 5 min 使固液分离, 将沉淀用丙酮洗涤至上清液无色, 乙醇抽提 48 h 以去除醇溶性杂质, 真空干燥后得最终产品 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯(Dcpo-O-COS)。

1.2.2 结构表征及性质测定

(1) 傅里叶红外光谱: 壳寡糖及 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的红外光谱通过傅里叶变换红外光谱仪测定, 采用溴化钾压片法测定, 以溴化钾为背景, 扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) 紫外可见吸收光谱: 壳寡糖及 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的紫外吸收光谱通过紫外—可见分光光度计测定, 紫外分光光度计的狭缝宽度为 2 nm。以去离子水为空白, 测定壳寡糖及 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的紫外全波长光谱。

(3) ^1H 核磁共振图谱: 样品的 ^1H 核磁共振图谱是由全数字化核磁共振波谱仪测定, 壳寡糖的测定条件为: 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂为重水; 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的测定条件为: 温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂为氘代 DMSO。

(4) X 射线衍射: 样品的 X 射线衍射图谱的测定采用 X 射线衍射仪, 扫描条件: X 光管为陶瓷型, Cu 靶, 射线波长为 0.154 nm, 光管功率为 2.2 kW, X 射线发生器输出功率 300 W, 管压 40 kV, 电流 50 mA, 扫描温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 扫描速度 2 $^{\circ}$ /min, 扫描范围 5 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$ 。

(5) 热稳定性: 由热分析仪器测定。检测条件为: N_2 流速 20 mL/min, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}$ /min, 加热温度范围为 30~450 $^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 抑菌性: 菌种活化: 挑取单一菌落于 LB 液体培养基中, 30 $^{\circ}\text{C}$, 180 r/min 振荡培养 12 h, 吸取 200 μL 一代菌液于新的 10 mL LB 液体培养基中传代培养至 $\text{OD}_{600}=0.5$ 。菌液制备: 将二代菌液进行梯度稀释, 进行预试验选定稀释倍数。抑菌样品: 以去离子水为溶剂, 配置浓度为 2.0 mg/mL 的样品(壳寡糖、2,4-二氯苯氧乙酸及 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯)溶液。抑菌性测定: 以灭菌后的去离子水为空白, 测定壳寡糖、2,4-二氯苯氧乙酸及 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的抗菌性。吸取 1.0 mL 的抑菌样品及 100 μL 菌液至平板中, 倒入 40 $^{\circ}\text{C}$ 左右的琼脂培养基, 混合均匀, 冷却至凝固后, 于隔水式培养箱中, 37 $^{\circ}\text{C}$ 倒置培养 24~48 h, 观察平板中细菌的生长状况。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外光谱分析

如图 2 所示, 壳寡糖的红外光谱中, 3 400 cm^{-1} 附近的宽峰属于氨基及羟基; 1 618, 1 515, 1 379 cm^{-1} 分别为壳寡糖的酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III 吸收峰; 1 069 cm^{-1} 为壳寡糖糖环骨架氧桥的伸缩振动^[22-23]。2,4-二氯苯氧乙酸

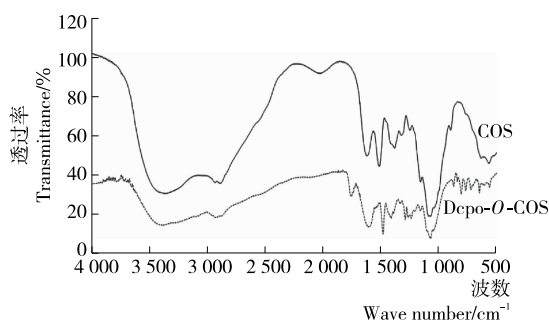


图 2 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯及壳寡糖的红外光谱图

Figure 2 The FT-IR spectra of Dcpo-O-COS and COS

壳寡糖酯的红外光谱中, 出现了 1 752, 1 287, 869, 803 cm^{-1} 等新峰, 其中 1 752, 1 287 cm^{-1} 为酯键的 C=O 吸收峰及 C—O 吸收峰; 869, 803 cm^{-1} 为苯环在 1,2,4 位有取代时的吸收峰; 从红外可以初步判断目标产物的合成。

2.2 紫外可见吸收光谱分析

如图 3 所示, 紫外光谱主要用于提供分子的芳香结构和共轭体系信息。壳寡糖本身并没有生色团, 但残留乙酰氨基中的 C=O 会显示出吸收峰^[24]。在壳寡糖的紫外光谱中, 于 190, 280 nm 左右有吸收峰。其中, 190 nm 左右的吸收峰为壳寡糖氨基上的电子 $n \rightarrow \delta^*$ 跃迁的紫外吸收峰, 而 280 nm 左右的吸收峰为 C=O 的 R 带吸收峰^[25]。在终产物 Dcpo-O-COS 的紫外吸收中, 229 nm 处属于芳香族化合物的 B 吸收带的吸收峰, 200, 283 nm 处的吸收峰可归属为羰基结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \delta^*$ 跃迁, 此结果与红外结果一致, 说明 2,4-二氯苯氧乙酸成功接入壳寡糖。

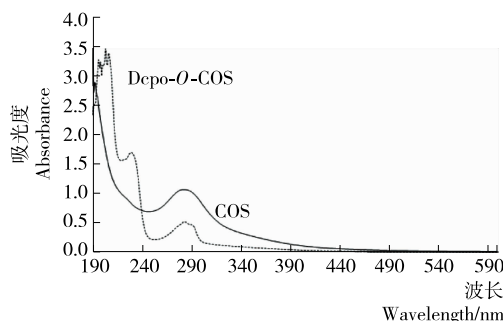


图 3 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯及壳寡糖的紫外—可见吸收光谱

Figure 3 The UV-Vis spectra of Dcpo-O-COS and COS

2.3 ^1H 核磁共振图谱分析

由图 4 可知 $\delta=2.07$ 处的吸收峰属于壳寡糖中未脱尽的乙酰基上—CH₃ 的化学位移; $\delta=3.11$ 处的吸收峰属于氨基葡萄糖残基上 H 的化学位移^[26]; $\delta=3.37 \sim 4.05$ 为壳寡糖的特征组峰, 属于壳寡糖糖环上的氨基葡萄糖

H 和 N-乙酰氨基葡萄糖残基上 H 的化学位移^[27]; $\delta = 4.70$ 处的吸收峰为溶剂峰。在 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的 ^1H 核磁图谱中, $\delta = 2.49$ 处的吸收峰属于溶剂峰; $\delta = 4.95$ 处的吸收峰属于与羰基相连的 $-\text{CH}_2$ 上氢的吸收峰; $\delta = 6.88 \sim 7.62$ 处属于苯环上未被取代 H 的化学位移; 核磁结果与红外结果一致, 表明 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的成功合成。

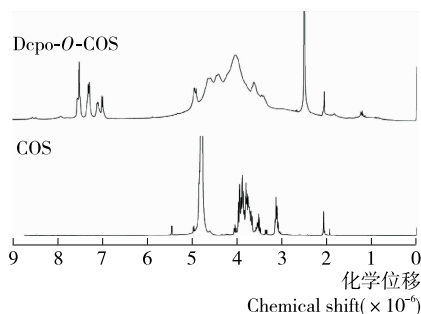


图 4 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯及壳寡糖的 ^1H 核磁共振图谱

Figure 4 ^1H NMR spectrum of Dcpo-O-COS and COS

2.4 X 射线衍射图谱分析

由图 5 可知, 壳寡糖有 2 个主要的衍射吸收峰, 在 $2\theta = 13^\circ$ 和 $2\theta = 22^\circ$ 处, 分别归属于壳寡糖分子的 I 型和 II 型晶型的特征吸收峰, X-射线衍射强度不大, 说明结晶性能不强^[25]21-22。经改性后的 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯出峰位置稍向左偏移, 且峰强度明显增强, 说明将 2,4-二氯苯氧乙酸引入壳寡糖之后, 改变了壳寡糖内部的结构, 使其结构更加规整有序, 结晶性能变强^[28]。

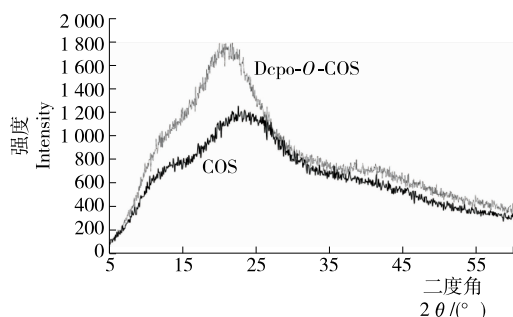


图 5 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯及壳寡糖的 X-射线衍射图

Figure 5 XRD patterns of Dcpo-O-COS and COS

2.5 热稳定性

图 6(a) 为热失重率曲线图(TG), 图 6(b) 为热失重率曲线图的一阶导数曲线图(DTG)。由图 6 可知, 壳寡糖在 $30 \sim 450^\circ\text{C}$ 时存在 2 个失重阶段。一阶失重发生于 $70 \sim 150^\circ\text{C}$, 失重率为 7.5%, 这一阶段的失重主要是由于分子中自由水和结晶水的蒸发导致; 二阶失重发生于

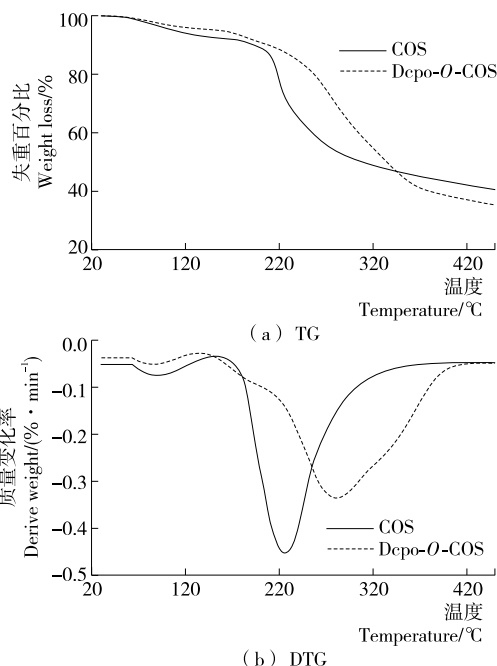


图 6 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯及壳寡糖的热重分析图

Figure 6 Thermogravimetric curves of Dcpo-O-COS and COS

$170 \sim 350^\circ\text{C}$, 失重率为 53.5%, 最快降解速率的温度 $T_{\max} = 224^\circ\text{C}$, 这一阶段的热失重相对比较复杂, 包含糖环类的脱水、解聚和烷基化单元的聚合物的分解等^[25]22-23。

改性后的 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯在 $30 \sim 450^\circ\text{C}$ 时也存在 2 个失重阶段。其中一阶失重在 $60 \sim 132^\circ\text{C}$, 失重率为 4.4%; 二阶失重在 $134 \sim 408^\circ\text{C}$, 失重率为 62.1%, 最快降解速率的温度 $T_{\max} = 279^\circ\text{C}$ 。由此可见, 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的热稳定性较壳寡糖有所提高, 可能是引入 2,4-二氯苯氧乙酸后, 使衍生物较壳寡糖的结构和构象更为规整有序, 从而使得 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的热稳定性提高。此结果与上述 X 射线衍射分析结果一致。

2.6 抑菌性

由表 1 可知, 壳寡糖、2,4-二氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌均表现出抗菌性, 其中 2,4-二氯苯氧乙酸 $>$ 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯 $>$ 壳寡糖。2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性较壳寡糖均有所提高, 可能是保留了壳寡糖具有抗菌作用的氨基, 同时引入具有强抗菌作用的 2,4-二氯苯氧乙酸。通过计算平均菌落总数可以得出, 相对于壳寡糖, 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯对大肠杆菌的抗菌性提高了 54.72%, 对金黄色葡萄球菌的抗菌性提高了 60.98%。

表 1 样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用

Table 1 The antibacterial activity of COS, Dcpo, Dcpo-O-COS CFU

样品	大肠杆菌 菌落总数	金黄色葡萄球菌 菌落总数
无菌水	372	111
壳寡糖	265	82
2,4-二氯苯氧乙酸	16	8
2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯	120	32

3 结论

本试验提供了一种潜在的新型食品抗菌剂——2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯的合成路线,经过红外、紫外以及¹H NMR 对产物的结构进行鉴定,证明 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯合成成功,其结晶性、热稳定性及抗菌性较壳寡糖均有所提高,与对大肠杆菌抗菌作用相比,对金黄色葡萄球的抗菌作用提高得更为显著,2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯有望成为一种新型抗菌剂应用于食品行业中。

本研究中主要就新型物质的合成和表征进行了研究,但 2,4-二氯苯氧乙酸壳寡糖酯针对细菌的抑制机理还未知,新型物质是否能够应用于食品中还需要进行相关的毒理性试验研究。

参考文献

- [1] ZOU Pan, YANG Xin, WANG Jing, et al. Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides [J]. Food Chemistry, 2016, 190: 1 174-1 181.
- [2] KONG M, CHEN X G, XING K, et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review[J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 144(1): 51-63.
- [3] BADAWY M E I, RABEA E I, TAKTAK N E M, et al. The antibacterial activity of chitosan products blended with monoterpenes and their biofilms against plant pathogenic bacteria[J]. Scientifica, 2016, 2 016: 1-10.
- [4] FENG Yong-wei, XIA Wen-shui. Preparation, characterization and antibacterial activity of water-soluble-fumaryl-chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1 169-1 173.
- [5] VERLEE A, MINCKE S, STEVENS C V. Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives[J]. Carbohydr Polym, 2017, 164: 268-283.
- [6] YUE Lin, LI Jing-ru, CHEN Wan-wen, et al. Geraniol grafted chitosan oligosaccharide as a potential antibacterial agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 176: 356-364.
- [7] LIU Xiao-li, JIANG Qi-xing, XIA Wen-shui. One-step procedure for enhancing the antibacterial and antioxidant proper-

ties of a polysaccharide polymer: Kojic acid grafted onto chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 1 125-1 133.

- [8] LIU Xiao-li, XIA Wen-shui, JIANG Qi-xing, et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of kojic acid grafted chitosan oligosaccharide[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(1): 297-303.
- [9] KHAN I, ULLAH S, OH D H. Chitosan grafted monomethyl fumaric acid as a potential food preservative[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 152: 87-96.
- [10] WANG Zhao-dong, ZHENG Liu-chun, LI Chun-cheng, et al. Modification of chitosan with monomethyl fumaric acid in an ionic liquid solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 973-979.
- [11] LIU Jun, WEN Xiao-yuan, LU Jian-feng, et al. Free radical mediated grafting of chitosan with caffeic and ferulic acids: structures and antioxidant activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65 (5): 97-106.
- [12] XIE Min-hao, HU Bing, WANG Yan, et al. Grafting of gallic acid onto chitosan enhances antioxidant activities and alters rheological properties of the copolymer[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(37): 9 128-9 136.
- [13] RUIZ-CARO R, VEIGA M D, MEO C D, et al. Mechanical and drug delivery properties of a chitosan-tartaric acid hydrogel suitable for biomedical applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 123 (2): 842-849.
- [14] REN Jian-ming, LI Qing, DONG Fang, et al. Phenolic antioxidants-functionalized quaternized chitosan: Synthesis and antioxidant properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 53(2): 77-81.
- [15] 冯永巍, 夏文水, 申丽丽, 等. O-苯甲酰壳聚糖的合成及其抑真菌活性[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(3): 367-370.
- [16] 王爱勤, 俞贤达. 烷基化壳聚糖衍生物的制备与性能研究[J]. 功能高分子学报, 1998(1): 83-86.
- [17] 李莹, 周晓晶, 王尉, 等. 防腐剂 2, 4-二氯苯氧乙酸标准物质研制[J]. 分析试验室, 2015, 34(11): 1 306-1 310.
- [18] 刘蕊, 李德红, 李玲. 2, 4-二氯苯氧乙酸的研究进展[J]. 生命科学研究, 2004(S2): 71-75.
- [19] 黄丽. 2, 4-D-明胶/壳聚糖/葡甘聚糖复合微球的制备及其性能[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(6): 27-31.
- [20] KURITA K, AKAO H, YANG J, et al. Nonnatural branched polysaccharides: Synthesis and properties of chitin and chitosan having α -mannoside branches[J]. Macromolecules, 1998, 31(15): 4 764-4 769.
- [21] 冯永巍. 壳聚糖的化学改性及其衍生物的抑菌活性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011: 24.

(下转第 99 页)

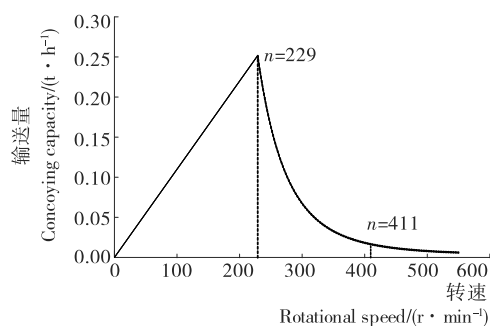


图6 输送量与转速关系曲线

Figure 6 Relationship between delivery volume and speed

通过以上设计计算过程,完善、总结得到水平式螺旋输送机设计过程:

- (1) 确定输送条件:输送量,物料参数,螺旋机倾斜程度。
- (2) 根据输送量确定螺旋输送直径最小值和极限转速。
- (3) 得到转速和螺旋直径关系曲线。
- (4) 综合最小输送量选取目标螺旋直径值。
- (5) 确定最小开口值。
- (6) 根据以上设计尺寸得到输送量与转速的关系曲线。

4 结论

(1) 基于重力作用下的输送特性,建立了螺旋输送机工作时的简化模型,推理计算得到输送速度与输送物料在料箱内的横截面积或输送量的关系。

(2) 提出了“全填充状态”这一概念,并推理得到这一状态时的设计转速。

(3) 通过理论计算,得到螺旋输送机在输送方向上下料槽的最小长度尺寸,在实际设计过程中,可以适量增加该长度,以保证最大输送量达到要求。

(4) 基于设计的螺旋输送机,得到输送量随转速的变化曲线关系,并在图中确定了设计转速,极限转速。该曲线可用于指导水平式螺旋输送机的变量输送研究,研究成果为螺旋输送机的设计研究提供一定的参考。

参考文献

- [1] 胡建平, 郑昌华. 螺旋输送机、斗式提升机和振动输送机[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991: 1-30.
- [2] 杨健, 李新闻, 柳伟兵. 挤出式奶油输送机特性分析及优化设计[J]. 食品与机械, 2018, 34(7): 78-82.
- [3] 朱斌昕. 粮食装卸输送机机械[M]. 北京: 中国财政经济出版社, 1984: 342.
- [4] 张东海. 螺旋输送机的优化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 1-25.
- [5] 向冬枝, 徐余伟. 螺旋输送机设计参数的选择和确定[J]. 水泥技术, 2010(1): 29-33.
- [6] 梅潇, 王伟, 刘海洋, 等. 大倾角螺旋输送机中物料颗粒的运动特性研究[J]. 机械设计与制造, 2018(2): 14-17.
- [7] ALTIERI G, RENZO G C D, GENOVESE F. Horizontal centrifuge with screw conveyor (decanter): Optimization of oil/water levels and differential speed during olive oil extraction[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119(3): 561-572.
- [8] OWEN P J, CLEARY P W. Prediction of screw conveyor performance using the Discrete Element Method (DEM)[J]. Powder Technology, 2009, 193(3): 274-288.
- [9] PEZO L, JOVANOVIĆ A, PEZO M, et al. Modified screw conveyor-mixers-Discrete element modeling approach [J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(5): 1 391-1 399.
- [10] 程韦武, 庞莲香, 蓝同平. 螺旋输送机的设计[J]. 现代制造技术与装备, 2018(4): 1-3.
- [11] 贾朝斌, 程珩. 螺旋输送机参数化设计方法研究[J]. 机械设计与制造, 2015(4): 206-208, 213.
- [12] 戚江涛, 李亚萍, 蒙贺伟, 等. 螺旋给料装置研究现状分析及建议[J]. 新疆农垦科技, 2017, 40(10): 30.
- [22] LI Cong-xin, GUO Tian-ying, ZHOU De-zhong, et al. A novel glutathione modified chitosan conjugate for efficient gene delivery[J]. Journal of Controlled Release, 2011, 154(2): 177-188.
- [23] VERHEUL R J, AMIDI M, VAN D W S, et al. Synthesis, characterization and in vitro biological properties of-methyl free, -trimethylated chitosan[J]. Biomaterials, 2008, 29(27): 3 642-3 649.
- [24] 董炎明, 毕丹霞, 赵雅青, 等. 十一一种壳聚糖衍生物的紫外吸收特性[J]. 应用化学, 2005, 22(10): 1 050-1 054.
- [25] 刘晓丽. 壳寡糖—曲酸衍生物的制备及其抗菌活性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 18-23.
- [26] BOZIC M, GORGIEVA S, KOKOL V. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2 388-2 398.
- [27] NIU Xu-feng, LIU Zhong-ning, HU Jiang, et al. Microspheres Assembled from Chitosan-Graft-Poly (lactic acid) Micelle-Like Core-Shell Nanospheres for Distinctly Controlled Release of Hydrophobic and Hydrophilic Biomolecules[J]. Macromolecular Bioscience, 2016, 16(7): 1 039-1 047.
- [28] WORANUCH S, YOKSAN R, AKASHI M. Ferulic acid-coupled chitosan: Thermal stability and utilization as an antioxidant for biodegradable active packaging film[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 744-751.

(上接第78页)