

文章编号: 1673-1689(2006)05-0055-06

二元取代壳聚糖季铵盐的抗菌活性

赵希荣^{1,2}, 夏文水^{*1}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036 2. 淮阴工学院 食品工程系, 江苏 淮安 223001)

摘要:对合成的系列单取代和双取代壳聚糖季铵盐进行了抗菌试验。实验结果表明,单取代壳聚糖季铵盐抗菌活性弱于双取代壳聚糖季铵盐。在双取代壳聚糖季铵盐中,O-季铵化-N-壳聚糖肉桂醛席夫碱的最低抑菌浓度(MIC)最小,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的MIC分别达到了为0.01%和0.02%。试验结果表明,壳聚糖衍生物抗菌活性与结构之间有一定的构效关系。

关键词:二元取代壳聚糖季铵盐 抗菌活性 构效关系

中图分类号: O 636.1

文献标识码: A

Antibacterial Activity of Binary Substituted Quaternary Ammonium Salts of Chitosan

ZHAO Xi-rong^{1,2}, XIA Wen-shui^{*1}

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China 2. Department of Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223001, China)

Abstract: The antibacterial activities of a series of single and binary-substituted quaternary ammonium salts of chitosan were evaluated. The results showed that the antimicrobial activity of single-substitute quaternary ammonium salts of chitosan were less than that of the binary-substitute derivatives. Among of the binary-substitute derivatives, the MIC of O-quaternized N-chitosan-cinnamaldehyde schiff's bases was the best. The MIC value of the series derivatives to *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* were respectively 0.01% and 0.025%. Based on these results, it is concluded that there is some relationship between antibacterial activity and structure of chitosan derivatives.

Key words: binary-substituted quaternized chitosan; antibacterial activity; structure-activity relationship

利用壳聚糖的天然性、生物相容性、防腐抗菌性开发商品化防腐抗菌剂是人们所期待的,前期实验结果表明,利用壳聚糖氨基和羟基的活泼性开发得到的单取代或多取代壳聚糖季铵盐具有良好的水溶性^[1]。

壳聚糖季铵盐具有有机高分子季铵盐的通性,由于其呈现聚阳离子性,故应具有很强的抗菌抑菌

活性,作者通过抗菌抑菌活性强弱的比较,以期发现壳聚糖季铵盐抗菌活性与结构之间的构效关系。

1 实验方法

1.1 原料与试剂

壳聚糖季铵盐系列产物:自制;琼脂粉、蛋白胨、牛肉浸膏均为生化试剂。

收稿日期: 2005-05-10; 修回日期: 2005-11-25.

基金项目: 江苏省高技术研究科技发展计划项目(BE2003316).

作者简介: 赵希荣(1961-),男,江苏沐阳人,副教授,食品科学与工程博士研究生;*为责任作者。

1.2 仪器

GZX-GF-40X 电热恒温鼓风干燥箱 ;FA2004N 电子天平 ;SP-DJ 系列垂直净化工作台 ;WF2 UV-2000 型紫外可见分光光度计 ;SPX-260A 智能生化培养箱 ;SHY-2A 型水浴恒温振荡器 ;LD2X-40A 型立式自控电热压力蒸汽灭菌锅。

1.3 试验菌种

金黄色葡萄球菌和大肠杆菌,由淮安市进出口商品检验局提供。

1.4 培养基及缓冲液配制

营养琼脂培养基 ;肉汤培养液 ;磷酸盐缓冲液 (PBS pH 7.2) ;生理盐水^[2-4]。

1.5 抗菌活性测定

1.5.1 菌种的活化 实验前一天将所选菌种传代培养 18 ~ 24 h,用 4 mm 取菌环将菌种以划线法接种到营养琼脂培养皿上,在 37 °C 培养箱中培养 24 h。

1.5.2 菌悬液的准备 将斜面培养基上的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌接种到 250 mL 三角烧瓶的肉汤培养基中,在 37 °C 下于振荡培养箱中活化培养 24 h 后,用肉汤培养基进行一系列稀释,使菌液含 1×10^7 CFU/mL 细菌,备用。

1.5.3 抗菌效率的测定 配制 6 个不同质量分数 (分别为 2.5%、1.0%、0.5%、0.25%、0.1% 和 0.05%) 壳聚糖季铵盐稀释液。取 1.8 mL 稀释液于相应的平皿内,再加入相应的测试菌悬液 0.2 mL。然后加 18 mL 已冷至 46 °C 左右的营养琼脂培养基于平皿内,轻轻摇匀,待凝固后翻转平皿,使壳聚糖季铵盐的终质量分数分别为 0.25%、0.1%、0.05%、0.025%、0.01% 和 0.005%。同时以水所得培养基作为空白对照,37 °C 连续培养 (48 ± 2) h,观察供试菌的生长情况并计数,计算平均菌落数,并按下式计算抗菌效率^[3]。

抗菌效率 (%) = (1 - (试验组菌数/对照组菌数)) × 100%

1.5.4 最低抑菌浓度 (MIC) 测定 配制质量浓度分别为 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10 mg/mL 的壳聚糖季铵盐溶液。取无菌的装有 8 mL 营养培养基试管 (pH 值 6.8),分别加入 1 mL 为 10^7 CFU/mL 的菌悬液及 1 mL 壳聚糖季铵盐溶液,使壳聚糖的最终质量浓度为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 mg/mL。每一质量浓度的壳聚糖溶液平行做 2 次。将试管置于恒温培养箱中 37 °C 培养 24 h,另将一支不加壳聚糖季铵盐的试管置于冰箱保存作空白,然后在 600 nm 处

测定 A 值,其中 A 为 0 的营养培养基中所加的最小壳聚糖季铵盐质量浓度即是最小抑菌浓度 (MIC)^[4]。

2 结果与讨论

2.1 N-烷基-N,N-二甲基壳聚糖氯化铵系列产物抗菌活性比较

本系列为 N-烷基化壳聚糖完全甲基化的产物,属于单取代壳聚糖季铵盐衍生物,除了三甲基壳聚糖氯化铵季铵化度超过 50% 之外,其余 3 种都在 35% 左右,该系列产物水溶性比较理想。

表 1 和表 2 反映了 N-烷基-N,N-二甲基壳聚糖氯化铵系列的抗菌活性变化特点。单一从季铵化度大小来,三甲基壳聚糖氯化铵的季铵化度最大,也就是说单位所带正电荷数最多,抗菌活性理应最强。然而,事实上三甲基壳聚糖氯化铵比系列中其它衍生物的抗菌活性均弱,这是因为壳聚糖游离氨基连接着长链的烷基基团,研究表明烷基基团越长,抗菌活性越强,且苄基基团又强于烷基基团^[5]。在本系列产物中,三甲基壳聚糖氯化铵取代基团均为甲基,而其它三种产物取代基团均含有苄基或长链基团,因此抗菌活性有一定的差异;N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵结构中不存在苄基,但是丙苯基比甲基有较大的疏水活性,所以抗菌活性仍比三甲基壳聚糖氯化铵强,但是弱于 N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵和 N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵;N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵和 N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵的取代基团均为苄基,但苯环上有不同的取代,而苯环上取代基团的位置对抗菌活性也有影响,且符合对位 > 邻位 > 间位的规律,所以 N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵抗菌活性要大于 N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵。

上述结果表明阳离子电荷数和取代基烷基链长均强烈地影响着壳聚糖衍生物的抗菌活性,Kim 等^[6]认为这是由于细菌表面是由疏水性的磷脂和膜蛋白组成的缘故,可以看出具有较长烷基链的壳聚糖衍生物具有较强的疏水亲和性。

此外,实验还发现大肠杆菌对壳聚糖季铵盐的敏感性明显增强,这是由于细菌细胞壁结构的不同造成的,革兰氏阳性菌由一肽聚糖厚层和细胞质膜组成,肽聚糖层在三维空间中交联,形成比较坚固的网状结构。尽管它比较厚,但是革兰氏阳性菌的肽聚糖层不能阻止小分子量化合物的扩散。革兰氏阴性菌是由外膜、薄的肽聚糖层和细胞质膜组成,外膜是由脂多糖层组成,不允许疏水分子

透过 ,而对亲水化合物有不同寻常的渗透性 ,所以 强的抗菌活性。

反映在阳离子性壳聚糖季铵盐对大肠杆菌具有较

表 1 N-烷基-N,N-二甲基壳聚糖氯化铵系列产物对金黄色葡萄球菌的抗菌活性

Tab. 1 Antibacterial activity of N-alkyl-N-bimethyl ammonium chitosans chloride to *S. aureus*

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
三甲基壳聚糖氯化铵	22.2	45.5	76.3	93.0	100	100
N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵	33.0	65.5	87.5	100	100	100
N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵	44.6	74.2	100	100	100	100
N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵	35.0	63.4	83.2	100	100	100

表 2 N-烷基-N,N-二甲基壳聚糖氯化铵系列产物对大肠杆菌的抗菌活性

Tab. 2 Antibacterial activity of N-alkyl-N-bimethyl ammonium chitosans chloride to *E. coli*

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
三甲基壳聚糖氯化铵	28.5	56.4	83.9	93.0	100	100
N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵	45.2	70.6	92.4	100	100	100
N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵	61.7	86.9	100	100	100	100
N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵	38.4	63.1	86.2	100	100	100

2.2 不同类型单取代壳聚糖季铵盐抗菌活性的比较

三甲基化壳聚糖氯化铵与阳离子化壳聚糖(壳聚糖羟丙基三甲基氯化铵)在结构上是不同的,前者为壳聚糖氨基 N 上发生了三甲基化,该反应条件比较苛刻,产物得率也较低,但是产物的溶解性比较理想,一般当季铵化度达到 20% 以上时产物就能溶解于水。值得注意的是在三甲基化反应过程中,反应物分子量同时大大地降低了;后者则是壳聚糖与阳离子化试剂反应,在壳聚糖氨基上接上了季铵化阳离子,制备条件比较简单。

从表 3 和表 4 的抗菌活性结果看,尽管阳离子化壳聚糖的季铵化度(100% ~ 150%)远大于三甲基壳聚糖氯化铵(50% ~ 60%),但是两者对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效率比较接近,所以季铵化度,即阳离子数量并不是决定壳聚糖衍生物抗菌活性的唯一因素,不能简单地认为季铵化度越高,该产物的抗菌活性就越大,必须综合考虑其结构(如取代基和空间位阻等因素)和季铵化度诸多因素,因此只有为同一类化合物,才能由季铵化度大小来比较抗菌活性。

表 3 N-三甲基壳聚糖氯化铵和阳离子壳聚糖对金黄色葡萄球菌的抗菌活性

Tab. 3 Antibacterial activities of N-trimethyl ammonium chitosan chloride and cationic chitosan to *S. aureus*

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
三甲基壳聚糖氯化铵	22.2	45.5	76.3	93.0	100	100
阳离子化壳聚糖	42.2	67.3	89.5	100	100	100

表 4 N-三甲基壳聚糖氯化铵和阳离子化壳聚糖对大肠杆菌的抗菌活性

Tab. 4 Antibacterial activities of N-trimethyl ammonium chitosan chloride and cationic chitosan to *E. coli*

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
三甲基壳聚糖氯化铵	28.5	56.4	83.9	100	100	100
阳离子化壳聚糖	52.2	78.2	95.4	100	100	100

从壳聚糖化学改性的难易程度来看,由于阳离子化壳聚糖制备条件简单、成本低,应具有实用价值。

2.3 O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物的抗菌活性

O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物为双取代壳聚糖季铵盐,即在壳聚糖 C-6 位羟基上连接上了阳离子化试剂,其破坏或减弱了壳聚糖分子中 C-6 位羟基形成的氢键,增大了壳聚糖及其衍生物的溶

表5 O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物对金黄色葡萄球菌的抗菌活性

Tab. 5 Antibacterial activity of O-quaternized - N-chitosan schiff bases s to *S. aureusi*

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
O-季铵化-N-甲醛壳聚糖席夫碱	47.9	73.6	91.2	100	100	100
O-季铵化-N-苯甲醛壳聚糖席夫碱	74.6	100	100	100	100	100
O-季铵化-N-水杨醛壳聚糖席夫碱	87.5	100	100	100	100	100
O-季铵化-N-肉桂醛壳聚糖席夫碱	93.2	100	100	100	100	100

表6 O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物对大肠杆菌的抗菌活性

Tab. 6 Antibacterial activity of O-quaternized - N-chitosan schiff bases to *E. coli*

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
O-季铵化-N-甲醛壳聚糖席夫碱	45.2	66.7	83.5	100	100	100
O-季铵化-N-苯甲醛壳聚糖席夫碱	47.2	74.6	100	100	100	100
O-季铵化-N-水杨醛壳聚糖席夫碱	70.8	81.1	100	100	100	100
O-季铵化-N-肉桂醛壳聚糖席夫碱	56.3	86.8	100	100	100	100

苯甲醛、水杨醛和肉桂醛都含有 α β -不饱和羰基结构,与壳聚糖生成席夫碱后仍保留了上述结构,即 N 上 p 电子与相邻 π 电子间形成的共扼效应具有强的电子缓冲能力,满足宁正祥等^[7]提出的有关体现强抗菌活性的防腐剂反应活性中心的必备分子结构条件是由电子容纳(接受)中心和电子供给中心组成的电子中继系统,且负电重心原子醇基氧或醛基氧原子在亲核反应中供给电子的能力与其相连的正电重心原子醇基氧或醛基氧原子在亲电反应中容纳电子的能力越高,则抗菌剂的抗菌活性越强。

由表5可以看出,O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物对金黄色葡萄球菌的抗菌活性大小依次为肉桂醛 > 水杨醛 > 苯甲醛 > 甲醛,肉桂醛为共扼双键结构,空间位阻要小于带有苯环的水杨醛和苯甲醛,同时共扼双键中 α -碳上连接的是 C=C 双键,共扼作用强于水杨醛和苯甲醛中 C=C 双键。与苯甲醛相比,水杨醛的苯环邻位接有一个拉电子的羟基,更有利于苯环的纳电子能力,所以表现为水杨

醛。而 C-2 位氨基上生成的席夫碱呈水不溶性,因此 O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物的水溶性并不理想,须加热才能完全溶解,同时溶解度也较低。表5和表6分别为 O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性。

从表5和表6结果发现,尽管 O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列产物的水溶性并不理想,但是该系列产物的抗菌活性出乎意料地高。

醛抗菌活性强于苯甲醛的顺序,而甲醛生成的席夫碱没有共扼体系相连,所以无法形成上述共扼结构,抗菌活性远小于其它3种衍生物。

与壳聚糖席夫碱相比,C-6位上羟基连接上阳离子化试剂后显著地提高壳聚糖衍生物的抗菌活性,这是由于 C-6 位氧连接上是强烈亲水的季铵化试剂,不仅部分破坏了壳聚糖分子间的氢键作用,而且赋予了壳聚糖衍生物一定的水溶性,从而满足了防腐剂发挥防腐抗菌作用的前提条件。

由此可见,通过化学改性同时提高溶解性和抗菌活性,才能取得比较满意的效果,本系列较好地达到了上述双重目的。

2.4 O-季铵化-N-烷基化壳聚糖系列产物的抗菌活性

O-季铵化-N-烷基化壳聚糖系列产物属于双取代壳聚糖季铵盐,由于还原作用破坏了 C-2 位上原有的共扼体系(席夫碱),即破坏了原有的电子供给中心组成的电子中继系统,使这一系列产物的抗菌活性下降。表7和表8分别为 O-季铵化-N-烷基

化壳聚糖系列产物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性。

由于 N-烷基化后破坏了原有的共扼结构 ,抗菌活性下降 ,此时主要是由 C-6 位羟基上连接的阳离子化基团发挥抗菌活性 ,且氨基上烷基化基团疏水性越差 ,溶解性越低。所以呈现出表 9 和表 10 的结果。

2.5 O-季铵化-N-烷基二甲基壳聚糖氯化铵系列产物的抗菌活性

O-季铵化-N-烷基二甲基壳聚糖氯化铵系列产

物具有非常优异的水溶性 ,这是因为在壳聚糖分子中 C-2 位氨基和 C-6 位羟基上均发生了季铵化反应 ,不仅破坏了原有的氢键 ,而且 C-6 位上连接的阳离子化试剂和 C-2 位氨基发生三甲基形成的季铵盐都是强烈亲水性的 ,因此该系列产物的水溶性大幅度地提高。表 9 和表 10 分别为 O-季铵化-N-烷基二甲基壳聚糖氯化铵系列产物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性。

表 7 O-季铵化-N-烷基化壳聚糖系列产物对金黄色葡萄球菌的抗菌活性

Tab. 7 Antibacterial activity of O-quaternized-N-alkyl-chitosans to *S. aureus*

%

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
O-季铵化-N-甲醛壳聚糖	31.4	56.1	95.3	100	100	100
O-季铵化-N-苄基壳聚糖	12.6	24.4	58.5	85.6	100	100
O-季铵化-N-水杨醛壳聚糖	23.7	44.2	77.5	89.9	100	100
O-季铵化-N-苯丙基壳聚糖	21.1	36.2	65.8	87.3	100	100

表 8 O-季铵化-N-烷基化壳聚糖系列产物对大肠杆菌的抗菌活性

Tab. 8 Antibacterial activity of O-quaternized-N-alkyl-chitosans to *E. coli*

%

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
O-季铵化-N-甲醛壳聚糖	49.9	77.1	100	100	100	100
O-季铵化-N-苄基壳聚糖	18.7	32.7	68.4	84.1	100	100
O-季铵化-N-水杨醛壳聚糖	33.5	64.2	75.5	91.9	100	100
O-季铵化-N-苯丙基壳聚糖	19.3	48.4	70.5	86.2	100	100

表 9 O-季铵化-N-烷基二甲基壳聚糖氯化铵系列产物对金黄色葡萄球菌的抗菌活性

Tab. 9 Antibacterial activity of O-quaternized-N-alkyl-bimethyl ammonium chitosans chloride to *S. aureus*

%

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
O-季铵化-N-三甲醛壳聚糖氯化铵	45.4	74.3	95.2	100	100	100
O-季铵化-N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵	58.2	84.7	100	100	100	100
O-季铵化-N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵	69.2	91.2	100	100	100	100
O-季铵化-N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵	50.8	77.1	100	100	100	100

表 10 O-季铵化-N-烷基二甲基壳聚糖氯化铵系列产物对金黄色葡萄球菌的抗菌活性

Tab. 10 Antibacterial activity of O-quaternized-N-alkyl-bimethyl ammonium chitosans chloride to *E. coli*

%

名称	壳聚糖季铵盐质量分数/%					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.25
O-季铵化-N-三甲醛壳聚糖氯化铵	35.5	59.3	79.2	100	100	100
O-季铵化-N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵	51.2	74.8	89.1	100	100	100
O-季铵化-N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵	66.5	81.9	96.3	100	100	100
O-季铵化-N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵	42.9	66.2	81.6	100	100	100

尽管本系列产物具有优异的水溶性,同时季铵化度相当高(均大于100%),但是由于分子结构中不能形成由电子供-纳中心组成的电子中继系统,因此抗菌活性没有O-季铵化-N-壳聚糖席夫碱系列强。

与N-烷基-N-二甲基壳聚糖氯化铵系列产物抗菌活性顺序(见表9和表10)相似,产物的季铵化度越大,也就是说单位正电荷数越多,抗菌效率也越大。与N-烷基-N-二甲基壳聚糖氯化铵系列产物相比,该系列产物分子链上连接的季铵化基团更多,抗菌活性应更强。同样,由于壳聚糖游离氨基上除了带有正离子外,还连接有苄基基团,在一定的空间距离内形成了带正电荷的铵基和接受电子的苯环结构,且两者电荷差越大,抗菌效果越显著。因此,尽管苯甲醛(苄基)和水杨醛(邻羟基苄基)衍生物的空间位阻远大于甲醛(甲基),但是抗菌活性反而强于甲醛衍生物;邻羟基苄基与苄基相比,在邻

位上多了一个拉电子的羟基,更拉大了正负电荷差,尽管O-季铵化-N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵空间位阻还大于O-季铵化-N-苄基二甲基壳聚糖氯化铵,但是前者抗菌活性反而强于后者;O-季铵化-N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵结构中不存在苄基,且可提供电子的苯环与容纳电子的季铵盐离子相距过远,所以无法形成上述结构,但是该分子中丙苯基疏水性强于O-季铵化-N-三甲基壳聚糖氯化铵分子中的甲基,所以O-季铵化-N-丙苯基二甲基壳聚糖氯化铵的抗菌活性要大于O-季铵化-N-三甲基壳聚糖氯化铵。

2.6 壳聚糖季铵盐与目前常见季铵盐抗菌活性比较
将研究制备和筛选出来的壳聚糖季铵盐与目前市场上常用的几种季铵盐^[8]进行了抗菌活性比较,结果见表11。

表11 壳聚糖季铵盐对细菌的最低抑菌浓度

Tab. 11 MIC of quaternary ammonium salts of chitosan to bacteria

壳聚糖季铵盐	MIC/(mg/kg)	
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
十二烷基三甲基氯化铵	5	500
十四烷基三甲基氯化铵	5	150
十六烷基三甲基氯化铵	5	4 500
双十烷基二甲基氯化铵	1	50
双十四烷基二甲基氯化铵	700	200
N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵	200	200
三甲基壳聚糖氯化铵	800	500
阳离子化壳聚糖	400	500
O-季铵化-N-水杨基壳聚糖席夫碱	100	200
O-季铵化-N-水杨基二甲基壳聚糖氯化铵	200	400

由表11比较结果可以看出,作者研究制备的壳聚糖季铵盐对食品中常见的致病菌,尤其是对大肠杆菌具有较强的防腐抗菌性。

3 结论

抗菌试验结果表明O-季铵化-N-壳聚糖肉桂醛席夫碱抗菌活性最强,对金黄色葡萄球菌的MIC值达到0.01%,对大肠杆菌的MIC值达到0.02%,分

别是其母体壳聚糖的10倍和5倍。探讨了影响季铵化壳聚糖抗菌活性的影响因素,发现具有电子容纳(接受)中心和电子供给中心组成的电子中继系统可显著提高壳聚糖衍生物的抗菌活性,提出苯甲醛、水杨醛和肉桂醛都含有 α, β -不饱和羰基结构,与氨基生成的席夫碱保留了电子容纳(接受)中心和电子供给中心组成的电子中继系统,N上p电子与相邻 π 电子间形成的共扼效应具有强的电子缓冲能力,具有较强的抗菌活性。

(下转第65页)

参考文献:

- [1] 魏述众. 生物化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1996:208.
- [2] 王根华,钱和,肖刚. 发酵菌体中辅酶 Q₁₀的提取及其测定方法[J]. 无锡轻工大学学报,2003,22(2):59-62.
- [3] 柴瑞震,姜仕华. 中国药品检验标准规范与药品质控工作法规全书[M]. 成都:成都科技大学出版社,1995:620.
- [4] Dandedar S, Modi VV, Jani UK. Chemical regulators of carotenogenesis by *Blakeslea trispora*[J]. **Phytochemistry**,1980,19:795-798.
- [5] 吴祖芳,翁佩芳. 辅酶 Q₁₀发酵生产的育种思路及发酵条件优化策略[J]. 食品与发酵工业,2001,27(7):49-53.
- [6] 杨宁. 发酵法生产β-胡萝卜素的研究进展[J]. 食品研究与开发,2004,25(3):19-21.
- [7] Goodwin T W. The biochemistry of the carotenoids[M]. London:Chapman and Hall,1980.
- [8] 张克旭,陈宁. 代谢控制发酵[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:320.

(责任编辑 杨萌)

(上接第60页)

参考文献:

- [1] 赵希荣,夏文水. 二元取代壳聚糖季铵盐的制备和表征[J]. 食品与生物技术学报,2005,24(1):36-42.
- [2] 沈萍,范秀容,李广武. 微生物学实验[M]. 北京:高等教育出版社,1999.
- [3] 杨革. 微生物学实验教程[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [4] 祖若夫,胡宝龙,周德庆. 微生物学实验教程[M]. 上海:复旦大学出版社,1993.
- [5] 张桂芝. 食品防腐剂的分子结构和抗菌活性的关系[J]. 新疆农业科学,2004(41):42-44.
- [6] Kim Y H, Choi H M, Yoon J H. Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chitosan and its application to a cotton antimicrobial finish[J]. **Text Res J**,1998,68(6):428-434.
- [7] 宁正祥,谭龙飞,张德聪,等. α,β-不饱和羰基化合物量子化学结构特征与抗菌活性关系研究[J]. 应用化学,1996,13(1):38-42.
- [8] 郭志强. 烷基氯化铵季铵盐的抗菌活性研究[J]. 日用化学品科学,2004,27(2):20-22.

(责任编辑 朱明)