

葡聚糖的研究进展^{*}

宋少云, 廖 威

(中山大学生物防治国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 对葡聚糖的结构、特性、测定方法、制备以及生产应用的进展进行了论述, 并对葡聚糖的开发利用进行了探讨。

关键词: 葡聚糖; 研究进展

中图分类号: TS201.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2005)S2-0229-04

葡聚糖是一种完全由 α -D-吡喃葡萄糖单体组成的多糖。Pasteur (1861) 证明了在葡萄酒的制造过程中产生的粘稠东西就是这种物质。Scheibler (1869) 认为它类似于淀粉和糊精类的物质, 故命名为多缩葡萄糖即右旋糖酐。详细研究右旋糖酐的结构是从 1930 年开始, 作为代血浆而确立了它的应用地位。20 世纪 60 年代后期, 对链球菌所合成的不溶性多糖类的分解进行了研究以防治蛀牙。特别值得一提的是 β -(1, 3) 葡聚糖不仅具有免疫功能, 而且具有抗肿瘤的活性。早在 1957 年, Bencerruf 和 Sebes 就发现了静脉注射来自酵母细胞壁的酵母聚糖对吞噬细胞活性有影响。1961 年 Riggi 确定了酵母聚糖中这种活性成分是葡聚糖。酵母葡聚糖是第一个被发现具有免疫活性的葡聚糖, 该发现开创了葡聚糖作为免疫活性物质研究的新纪元。1969 年 Chihard 等人又从香菇中分离得到了香菇多糖, 并证明了它的抑瘤作用。从单细胞和多细胞真菌以及植物中制备了各种葡聚糖, 并评价它们的免疫活性和抗肿瘤能力。但因葡聚糖种类繁多, 结构复杂, 已经认识并利用较好的为数不多。1980 年以后, 由于它的天然性, 性能的优越性, 用途的广泛性以及资源的丰富易得等使得其应用更为广泛。因此, 世界各国特别是欧、美、日等国都开展了从筛选菌种到生产应用的多门类、多学科的研究。

1 葡聚糖的特性

1.1 多样性

葡聚糖的结构具有多样性。糖苷键的类型有: (1, 6)、(1, 4)、(1, 3) 三种。葡聚糖都是由葡萄糖单体构成的。如果形成的葡聚糖是 α 葡聚糖,

则它属于淀粉; 如果形成的是 β 葡聚糖, 则为本文所讨论之物。例如, 美国某研究所的菌种 NRRLB-512 发酵产生的葡聚糖有 95% 的 β -(1, 6) 糖苷键, 其余可分为 β -(1, 3) 和 β -(1, 4) 糖苷键^[1,2]。同样, 不同来源的葡聚糖其结构也不同, 如从植物鬼臼根的沸水提取液中分离出来的一个水溶性葡聚糖, 其化学结构为 (1, 4) 葡聚糖, 残基为主链, 并在 6-O 位有侧链^[3]; 又如: 从徐长卿中获得的葡聚糖主链由 α -D 葡聚糖残基组成, 其侧链由 (1, 4) 和 (1, 6) 连接的葡聚糖残基构成, 每 5 个葡聚糖残基组成的重复单元有一个分支, 位于主链葡聚糖残基的 6-O 位上^[4]。表 1 为一些抗肿瘤活性的 β -1, 3 葡聚糖的不同结构^[5]。

葡聚糖的相对分子质量相差很大, 但大多在 100 万以上, 属于大分子物质, 也有相对分子质量较小的, 各种葡聚糖的相对分子质量随不同来源和结构而异, 物化性质也有所不同, 如水溶性、持水力、粘稠度、口感等^[6,7]。在制糖工业上感兴趣的是相对分子质量在 40 000 以下的, 因为这些葡聚糖能够通过制糖的过滤网膜而进入煮糖结晶工段中, 所以在制糖分析中 ICUMAS 指定以相对分子质量 40 000 者为标准葡聚糖。又如, 用于做人造血浆的葡聚糖, 其相对分子质量为 24 000, 相对分子质量小溶解度增大。

葡聚糖的来源也具有多样性, 有的从植物中提取。如从中草药中提取的徐长卿葡聚糖、鬼臼葡聚糖; 从大麦中提取的 β 葡聚糖^[8]、从谷类和薯类中提取的食用纤维葡聚糖; 由玉米和马铃薯淀粉制备的低热葡聚糖^[9]。有的从废啤酒酵母自溶残渣制碱不溶性葡聚糖^[10]。有的来自于单细胞和多细胞

^{*} 收稿日期: 2005-07-14

作者简介: 宋少云 (1966 年生), 女, 工程师; E-mail: ls57@zsu.edu.cn

表 1 一些具有抗肿瘤活性的β-1, 3 葡聚糖
Tab. 1 some β-1, 3 glucans for anti-tumour

葡聚糖	来源	分支度	结构
茯苓聚糖	Poriacocos	0.015—0.02	
酵母聚糖的葡聚糖组分	Sacharomvces cerevisae	0.03—0.2	
猪苓多糖	Grifola umbellate	0.2	
香菇多糖	Lentinus edbdes	0.23—0.33	螺旋
裂殖多糖			β-1, 3;β-1, 6 螺旋(三股)
云灵芝多糖			β-1, 3;β-(1, 4);β-1, 6 蛋白质复合物
可溶性葡聚糖			β-1, 3-螺旋(三股)
Pestalotan	Pestalotia sp. 815	0.67	
Grifolan	Grifola frondosa	0.31—0.36	
Scleroglucan	Sclerotium glucanicum	0.3	
Glomereuan	Glomerella cingulate	0.25	
黑木耳葡聚糖	Auriclaria auricula—judae	0.75	
PGG	Saccharomyces cerevisiae	0.5	

的真菌，如临床应用的云芝多糖、香菇多糖、裂殖多糖等等。还有的利用明串珠菌属、链球菌属的菌株发酵的葡聚糖以及利用酶合成或水解的葡聚糖。

2 葡聚糖的应用

2.1 在食品中的应用

低热葡聚糖又称难消化糊精，是水溶性食物纤维的一种。在日本，低热葡聚糖的产量在各类食物纤维产量中位居第二^[10]。利用其持水性、粘稠性，作为低热量食品添加剂，已使用于清凉饮料、果汁饮料、调味料、果子酱等的生产。原材料为淀粉，如玉米、马铃薯等来源广泛，成本较低，生产安全可靠，开发运用前景很好。

2.2 在医药上的运用

2.2.1 用作代血浆 作为药品所用的多糖类为数不多，在临床上因其与血浆的粘稠性相当而以葡聚糖（75000±2500，即右旋糖苷）代血浆，医药上应用右旋糖苷的最初例子是作为血浆增量剂^[12]。

2.2.2 研究蛀牙成因 20 世纪 60 年代后期，以蛀牙成因的研究为转机，开始了新的研制阶段，取得了一定的成果，查明了蛀牙是由链球菌诱发的细菌感染性疾病而来，并对链球菌所合成的不溶性多糖类的分解产物进行了研究以期防治蛀牙。

2.2.3 免疫抗癌作用 来自于植物、微生物的许多多糖具有增强免疫功能的生物活性，可作为免疫调节剂。在药物学上，它们属于生物应答效应物（Biological response modifiers, 简称 BRMS）。活性最强的多糖都具有一个共同的结构：主链由β-(1, 3)连接的葡聚糖基组成，并随机分布着由β连接的葡聚糖基，呈梳状结构。生物活性的强弱随多糖的精细结构和构象不同而异。这些多糖的抗肿瘤活

性是因为活化了属主的免疫系统的。活性较强的多糖来自于真菌的菌丝，子实体和发酵液^[13]。

2.3 生物防治方面的应用

燕麦β-葡聚糖具有良好的乳化性和乳化稳定性。利用其持水性、粘稠性在微生物杀虫剂悬乳剂中加入少量的低热葡聚糖可以使得剂型更加稳定，持效时间增长。另外，葡聚糖具有一定的甜度，可以增加昆虫的口服食量，提高了杀虫剂的毒力。葡聚糖是一种新型的绿色添加剂，且在贮藏过程中的不存在失活问题。

虾类通过非特异性免疫来预防或抵御各种疾病。而β-葡聚糖不仅可以激活虾类的酚氧化酶原激活系统，还可与虾类体液免疫因子β-1, 3 葡聚糖结合蛋白，从而发挥其免疫激活作用。在饲料中添加β-葡聚糖具有抗生素等同类产品无法比拟的优点。

2.4 其他应用

以葡聚糖为原料的凝胶过滤剂是优良的应用例子之一，如：将右旋糖苷在α, ω-二氧桥化合物等在碱溶液中反应，可得到有交链结构的不溶性和亲水性的葡聚糖凝胶。另外试探了使粘质土壤变为有孔性的土壤，在水土保持上作土质改良剂及种子发芽促进剂等，在石油工业领域使用右旋糖苷的衍生物，比用淀粉、羧甲基等纤维素更为优良。

此外，还可以应用于化妆品等行业。

3 葡聚糖产生对某些行业造成的不利影响

3.1 在饲料业中

可溶性非淀粉多糖（主要是β-葡聚糖和阿拉伯木聚糖）的抗营养特性是由其高粘稠性和持水性引

起的，这种特性能显著改变消化物的物理特性和肠道的生理活性，从而影响禽畜的消化能力。Launay 等（1986）研究表明，可溶性非淀粉多糖在低浓度时与水分子直接相互作用，缠绕成网状结构，这种网状结构能吸收水分子，从而形成凝胶，使粘度大大增加。粘度与多糖的大小、结构、浓度等因素密切相关，Bedford 和 Classen（1992）研究发现，雏鸡消化物粘度的 80%是由少量多糖引起的。肠内容物的粘稠性会阻碍消化酶与养分的充分混合，干扰食糜微粒在肠腔的流动^[14]。

3.2 在啤酒业中

（1）发酵阶段：过量的β葡聚糖与蛋白质结合，可以使酵母早期沉积，影响发酵，使啤酒双乙酰还原期延长，发酵度降低，严重的会形成β葡聚糖—蛋白质胶体层，沉积于发酵罐底部，影响啤酒过滤，酒损失幅度上升，啤酒理化指标极难达到要求。（2）过滤阶段：与麦汁过滤相比，啤酒的过滤温度要低的多，而啤酒粘度对其影响更大。影响原因是水溶性β葡聚糖增加了啤酒粘度（1993年赵云龙）。

3.3 在制糖业中

在甘蔗糖厂生产过程中，一些肠膜明串珠菌感染产生的成为葡聚糖的胶粘状物质，其相对分子质量为 15 000~200 0000 或更高，常常存在于压榨车间的输蔗带、蔗汁槽、榨汁底部和曲筛等地方，并产生酸馊味。葡聚糖的产生会造成蔗糖严重损失，蔗汁的纯度下降和粘度增大，蔗糖晶体改变，回收率低等恶果。严重时还会堵塞管路，影响到压榨、澄清、煮炼等工段^[15]。

4 葡聚糖的测定方法

葡聚糖的测定方法基本上可分为两类：一类是根据化学结构的方法，如李查德和斯托基（Richard 和 Storkee）的酶解法；另一类是根据物理性质的方法，如薄雾法和粘度法等。酶解法，是专用的葡聚糖测定法，但只能对直链起作用，对支链不起作用，即利用葡聚糖（Dextranase）只能切断（1，6）键，不能切断（1，3）和（1，4）键（对后两者只能切到某一程度，不能切断到某一单糖），而且这个方法是先利用渗析法将蔗糖除去后用葡聚糖酶法进行酶解，再用酚—硫酸法显色后才进行比色测定，所需时间较长，同时酶解后的短链分子很难通过渗析膜。改进薄雾法又称薄雾酶解法，是将薄雾法和酶解法结合起来的方法，是先为原料汁中加酒精使生成薄雾后测定其消光度，并于另一相同的样本中加入葡聚糖酶，将样本中的葡聚糖酶解后再加

酒精使生成薄雾，测定其消光度，上述两测定的消光度之差，即为该蔗汁的葡聚糖所形成的薄雾消光度，再根据这消光度标准曲线求得葡聚糖含量，但酒精薄雾法，不能用于测定色值深的物料，只能用于糖的测定，不能测定低相对分子质量的葡聚糖，所得的结果随标准样本的相对分子质量而变化，并受其他多糖干扰太大，操作麻烦。

5 葡聚糖的生产

5.1 从微生物中发酵生产

葡聚糖的生产菌株大部分是明串珠菌、链球菌（表 2）。

表 2 产生葡聚糖的主要微生物

Tah 2 Main microbe producing glucan	
名称	栖息处
肠系膜状白捻珠菌（ <i>leuconostoc mesenteroides</i> ）	变质蔗汁、腌菜、腌鱼
聚糊精白念珠菌（ <i>leuconostoc dextruiniicum</i> ）	变质蔗汁、乳汁品
嗜柠檬酸白念珠菌（ <i>Leuconostoc citrovorum</i> ）	乳汁品
变异链球菌（ <i>Streptococcus mutans</i> ）	人的牙齿和骨溃疡中
乳杆菌属（ <i>Lactobacillus</i> ）中的某些乳杆菌及某些酵母	

工业上主要使用肠膜状明串珠菌生产葡聚糖。代表性菌株是美国 NRRL 研究所的 NRRLB——512F 株。明串珠菌属有 6 个种：肠膜状明串珠菌、葡聚糖明串珠菌、乳明串珠菌、乳脂明串珠菌和酒明串珠菌，其中只有前二者产生葡聚糖。

另外，还有少数的链球菌，如粪链球菌属 QLI09 等 25 个菌株产生各类葡聚糖。

5.2 利用酶的催化合成和分解

5.2.1 酶合成 酶合成法需要三个阶段。生产菌体外葡聚糖合成酶，如葡聚糖蔗糖酶，然后去除菌体再进行葡聚糖的合成。酶法与直接发酵法比较，其优点是可以在最适条件下，更稳定地进行合成，砂糖浓度也能更高，可得到品质均一的制品^[16]。

5.2.2 酸分解 是利用葡聚糖酶水解将葡聚糖合成结束的培养基加热，使合成酶失活，冷却到常温，添加一定的酶活力的葡聚糖酶进行水解，以相对粘度的降低为指标，在酸性下加热，停止反应，然后，将酸碱度调到中性，用乙醇分级沉淀法得到不同的葡聚糖。

此外，也有用酸水解高分子葡聚糖制备低相对分子质量葡聚糖的。

5.3 从植物或真菌中提取

5.3.1 从植物中提取 有很多淀粉类的食品如玉

米、大豆、马铃薯等可以提取出一种低热葡聚糖,其制备的主要步骤包括:淀粉——加酸热解——酶水解——脱色及离子交换——喷雾干燥——低热量葡聚糖产品^[17]。

5.3.2 从真菌子实体中浸提 目前从单细胞和多细胞真菌中(大多为中草药)的多糖进行分离纯化,得到某些药用葡聚糖,并对它们的化学组成、生物活性以及临床应用进行研究。

5.4 从酵母(自溶残渣)中制备

废弃酵母经处理后在一定条件下自溶,去上清液,残渣用来制备葡聚糖,后者经 NaOH 溶液处理后再洗涤和干燥即可。

6 展 望

由于葡聚糖具有重要的应用价值,有不少研究者致力于葡聚糖的开发研究:免疫抗癌、药物活性、临床使用、高产菌株的选育、工程菌的构建、药用葡聚糖的结构、培养优化条件、优质凝胶、食用低热葡聚糖添加剂、化工、石油助剂等。但是在某些行业葡聚糖的产生是会带来不利影响的,比如在饲料、啤酒、制糖等行业,所以也有许多学者致力于研究去除葡聚糖的办法。这些研究若获得成功,必将加大葡聚糖的应用前景。我国葡聚糖资源十分丰富,具有巨大的开发潜力。然而,葡聚糖分离提取困难;质量标准不易控制;结构测定及其合成都有一定的难度等,从而制约了葡聚糖的开发利用,这些问题急待解决。

参考文献:

- [1] 赵国华,陈宗道,李志孝,等.活性多糖的研究进展[J].食品与发酵工业,2001(7):45—48.
- [2] 于宪潮,王德润,刘毅,等.核盘菌多糖的构象及其构象变化的研究[J].高分子学报,1996(3):296—303.
- [3] 刘方明,李志孝,孟延发,等.红芪多糖 RHG 的分离纯

化及化学结构[J].药学学报,1997(8):603—606.

- [4] 王顺春,何巍,方积年,等.徐长卿中一种新葡聚糖化学结构的研究[J].生物化学与生物物理学报,2000(4):369—372.
- [5] 王森,丁霄霖.葡聚糖生物活性与结构关系[J].无锡轻工大学食品学院,1997,16(2):90—94.
- [6] 王钊,宋国强,王忱,等.悬浮聚合交联烯丙基葡聚糖微球的粒径及其分布[J].高校化学工程学报,1997(3):327—330.
- [7] 张俐娜,张平义,李翔,等.香菇多糖的成分及其分子量研究[J].高等学校化学学报,1998,19(9):1513—1517.
- [8] 李孝辉,何海玲,钱玉英,等.大麦中提取 β -葡聚糖的研究[J].粮食与饲料工业,1998(4):42.
- [9] 林勤保,杨连生等.马铃薯淀粉制备的低热葡聚糖及其特性[J].食品科学,1995,16(6):49—50.
- [10] 赵光远,殷蔚申,吴小荣,等.用废啤酒酵母制备碱不溶性葡聚糖的研究[J].微生物学通报,1997(3):148—152.
- [11] 贾晓航,门云云,李涛,等.用高新技术推动马铃薯加工业的发展[J].马铃薯杂志,1996,10(4):245—247.
- [12] DOMAN K, DONAL F. A new process for the production of clinical dextran by mixde——culture fermentation of *Lipomyces Starkeyi* and *Leuconostoc mesenteroides* [J]. *Enzyme Microb Technol*, 1994, 16.
- [13] 刘卫军,顾振纶.植物多糖抗肿瘤活性研究进展[J].中国野生植物资源,1997(1):1—4.
- [14] 朱冬祥.可溶性非淀粉多糖的研究综述[J].饲料工业,1999,20(1):17—18.
- [15] 陈骏佳,黄玉南,温木盛,等.甘蔗糖厂的“蔗饭”问题及杀菌剂[J].甘蔗糖业,1996(6):35—40.
- [16] MARGUERITE DOIS. Groth and Engegetics of *Leuconostoc mesenteroides* NRRLB——1299 during Metabolis of various Sugars and Their Consequences for Dextranucrase production[J]. *Enzymimental microbiology*, 1997, 6(6): 2159—2165.
- [17] 林勤保.由淀粉制备的食品添加剂——低热量葡聚糖[J].食品与发酵工业,1995(3):48—51.

A Review on Glucan

SONG Shao yun, LIAO Wei

(State Key Laboratory for Biocontrol, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: This paper reviewed the development of glucan. It especially introduced its structures, properties, detemining methods, preparation of glucan and effects on some industries; and discussed the future employment of it.

Key words: glucan; review