

超声波在多糖降解及提取中的应用*

林勤保 高大维 闵亚光

(华南理工大学轻工食品学院 广州 510641)

1996年4月22日收到

摘要 本文综合介绍了超声波在多糖降解和提取中应用的研究进展.着重对超声波在淀粉,壳多糖,细菌多糖的降解和真菌多糖的提取中的应用作了较详细的阐述.

关键词 超声波, 多糖, 降解, 提取

Ultrasonic depolymerization and extraction of polysacchrides

Lin Qinbao, Gao Dawei, Min Yaguang

(Light Industry and Food College, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract Ultrasonic depolymerization and extraction of polysacchrides is reviewed, with emphasis on depolymerization of starch, chitosan, bacterial polysacchrides and extraction of fungal polysacchrides.

Key words Ultrasound, Polysacchrides, Depolymerization, Extration

1 引言

多糖为单糖组成的天然高分子化合物,广泛存在于各种植物、动物和微生物组织中,具有许多重要的功能.随着多糖多方面的生物活性和机能的不断开发,多糖的研究已引起生物学家、化学家、药理学家、药物学家的极大的兴趣.

近年来,超声波在高分子的降解和聚合,有机合成,提取和分离,雾化,结晶,干燥等许多方面得到广泛研究和应用.本文将介绍超声波在多糖降解和提取中应用的研究进展.

2 超声波降解淀粉

日本秋原滋子等(1984)^[1]用频率 200-2000kHz,声强 5W/cm²的超声波发生装置处

理淀粉,研究表明:经过超声处理后,淀粉的小颗粒(直径小于 25 μ m)表面有许多锥形深坑,在大颗粒则没有.

美国 D.S.Jackson 等(1988)^[2]研究了超声处理对淀粉水溶性的影响.研究指出:用一定功率和频率的超声波处理玉米淀粉,经 10s、20s、40s、80s 后,玉米淀粉在水中的溶解度分别是 23%、43%、80%和 92%.结果表明,超声处理能增加淀粉在水中的溶解度,同时保留了明显的淀粉分子的特征.

俄罗斯 Pert G Dumitrash 等(1992)^[3]在其发明专利中介绍:把淀粉与 25-30 $^{\circ}$ C 的水混合,以 10-12 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 80-85 $^{\circ}$ C,在此温度下以一定频率的超声处理 10-15min,

* 华南理工大学基金资助课题.

再加 0.5%(对淀粉重) 的植物油, 3-5min 后结束反应。如果把淀粉、水、0.01-0.02%(对淀粉重) 的一氯化胺混合 3-5min 再开始加热, 则可提高反应效率。(在美国化学文摘中, 该发明的应用方面说得详.)

德国 Ernst Nitsch(1993)^[4] 在其发明专利“具有窄的分子量分布范围的淀粉降解产品的制造”中指出: 用 1g 蜡性玉米淀粉和 19g 水混合, 用频率 20kHz, 功率 250W 的超声波, 在冰冻冷却条件下, 处理 2 小时, 得到重量平均分子量和数量平均分子量分别为 54400 和 231800 的降解产品, 这种产品中分子重小于 50000 的只占 6.2%, 分子量分布很集中。与此相对, 酸水解和酶水解得到的水解产品中, 分子重小于 50000 的成分所占的百分比分别是 51.5% 和 45%。这种专利产品能由淀粉、淀粉衍生物或淀粉部分降解产物经超声波处理制得, 可用作代血浆产品。

日本 Masaharu Seguchi 等 (1994)^[5] 研究了小麦淀粉的超声波处理。文中指出, 淀粉的超声波处理引起淀粉颗粒的物理降解, 导致淀粉糊表观粘度的下降, 使淀粉分子尺寸变小。温和的超声处理条件使淀粉水溶性增加, 而较强的超声处理条件使支链淀粉降解, 同时淀粉的超声降解是一个非随机性的降解过程, 产生特定的分子大小。该文作者用凝胶过滤色谱和透射电镜研究了小麦淀粉经过短时间超声波处理后得到的水溶性淀粉组分的分子量、分子尺寸及分子结构组成。

华南理工大学轻工食品学院高大维等 (1994)^[6] 研究超声波对固定化糖化酶水解淀粉的作用。结果表明, 用超声波晶核生成仪 (功率 10-100W, 频率 20-40kHz, 华南理工大学化机厂出品), 以一定功率和频率的超声波与固定化糖化酶共同水解淀粉, 水解效率可以提高两倍多, 而酶的最适作用 pH 值和温度不变。但固定化酶在此条件下重复使用 8 次后, 发现酶活力有下降趋势。

南朝鲜 Choi Joo Hong 等 (1994)^[7] 用超声波催化淀粉的酸水解。反应温度越高, 催化效果越好。酸水解麦芽糖的例子说明, 酸水解糖

苷键与底物浓度和氢离子浓度有关, 在控制条件下和在超声波催化条件下, 酸水解麦芽糖的活化能分别是 30.2 和 23.4kcal/mol。超声波的催化作用表现为活化能的降低。

日本 Isono Yoshinobu 等 (1994)^[8] 研究了蜡性玉米淀粉经超声波处理后的平均分子量和分子量分布范围。观察到平均分子量减小, 这意味着超声波对蜡性玉米淀粉的降解作用。在淀粉糊化开始温度或该温度以上, 对降解速率有加快作用, 高的声功率也加快降解速率。经过长时间超声处理后, 数量分子量的值趋于一个极限恒定值, 同时分子量分布范围趋向很窄。文中指出, 与化学、物理、热降解相比, 超声降解是一个非随机性的过程, 在这个过程中, 最大分子中心附近优先发生链的剪切作用。

3 超声波降解壳多糖

甲壳素, 又名几丁质, 是昆虫或甲壳类动物硬壳中的有机物质, 是数量仅次于纤维素的天然高聚物, 自然界中每年生成约 100 亿吨。甲壳素经脱乙酰处理, 得到用途广泛的物质——脱乙酰基甲壳素, 又叫壳多糖, 或壳聚糖。近年来对甲壳素、壳多糖的应用研究十分活跃, 利用超声波降解已有一些文献报道。

中国科学院王伟等 (1989)^[9] 将壳多糖用 CSF-1A 超声波发生器 (上海超声仪器厂生产), 于 60°C 在乙酸溶液中进行超声波降解, 结果表明, 溶液超声波降解壳多糖, 速度快、成本低, 方法简单且氨基含量不变, 是一种理想的有效降解方法。

日本 Yauko Takahashi 等 (1994)^[10] 用超声波与盐酸协同作用降解几丁质, 得到以下结论: (1) 用超声波协同降解时, 聚合度 1-7 的低聚糖与处理时间成正比增加, 直到反应 120 分钟。(2) 用超声波协同降解的低聚糖产率, 是单用酸降解时的 2-4 倍。

4 超声波提取真菌多糖

华南理工大学轻工食品学院于淑娟等 (1995)^[11] 对真菌多糖的超声波催化酶法提取进行了研究。对超声波催化酶法提取灵芝多糖

的机理、最优化方案及降解产品的组分和结构进行了系统的研究,并对虫草多糖、香菇多糖、猴头多糖的提取进行了研究. 结论指出: 与传统工艺相比, 超声波催化酶法操作简单、提取率高, 反应过程无物料损失和无副反应发生, 是一种可望实用推广的新工艺.

5 超声波降解其它多糖

日本 Toshio Yanaki 等 (1983)^[12] 对一种水溶性的 β -1, 3- 葡聚糖 - 裂痂菌素 (Schizophyllan) 进行超声波降解. 其结论是: (1) 裂痂菌素经超声波降解后有一个极限分子长度, 低于此值则不再发生进一步降解. (2) 裂痂菌素多糖链的断裂发生在分子中部的可能几率比靠近尾端处为大.

超声波已用来降解 DNA、右旋糖酐和 VI 荚膜多糖等生物聚合物. 美国 Shousun Chen Szu 等 (1985)^[13] 对几种细菌多糖的超声波降解进行了研究. 延长超声波处理时间, 所有多糖都降解到一个确定的而且相近的分子量范围 (50000 道尔顿左右). 超声波降解的速率与溶剂粘度和多糖在溶剂中的浓度有关. 天然的 HIB 多糖及其降解产物的碳 13 核磁共振谱图表明, 超声波降解不改变重复单元的化学结构.

斯洛伐克 E Machova 等 (1995)^[14] 对羧甲基化 β -1, 3-D- 葡聚糖的超声波降解进行了研究. 结果说明: 在生产羧甲基化葡聚糖的低分子量降解产物时, 超声处理法比酶水解法更为有效. 两种方法得到产物的分子量相似, 但酶水解法须要从产品中把酶分离出去而手续复杂, 而超声处理无需如此. 因此, 该文作者推荐超声波处理作为一种快速而效果好的方法用在多的降解上.

6 小结

综上所述, 超声波对多糖有降解作用, 这种降解作用是非随机性的, 降解产物有一极限平均分子量约 50000 左右, 分子量分布范围窄. 在适当的条件下, 超声波对酸或酶法水解多糖有促进作用. 这些方面有很大的研究价值和良好的应用前景.

- [1] 秋原滋子, 西山浩二, 藤野春美, 等. 淀粉科学 (日), 1984, 31(3):127-133.
- [2] D S Jackson, C Choto-Owen, R D Waniska, et al. Characterization of starch cooked in alkali by aqueous high-performance Size-exclusion Chromatography. Cereal chemistry.1988,5(6):493-496.
- [3] Pert G Dumitrash, Yuriy N Paukov, Mircha K Bologa, et al. Starch sizing compositions and its manufacture. USSR.SU1,758,126. 30 Aug. 1992 (CA120:220327y).
- [4] Ernst Nitsch. Preparation of starch degradation products with a narrow molecular-weight distribution. Ger Offen.DE4,132,701. 08 Apr 1993(CA119:141513g).
- [5] Masaharu Seguchi,Takahiko Higasa, Tomohiko Mori. Study of wheat starch structures by sonication treatment. Cereal chemistry. 1994, 71(6): 636-639.
- [6] 高大维, 陈满香, 梁宏等. 华南理工大学学报, 1994,22(1): 70-74.
- [7] Choi Joo Hong, Kim Sung Bae. Effect of ultrasound on sulfuric acid-catalyzed hydrolysis of starch. Korea J Chem Eng,1994, 11(3)178-184(CA122:217054t).
- [8] Isono Yoshinobu, Kumagai Takehisa, Watanabe Toshiyuki. Ultrasonic degradation of waxy rice starch. Biosci Biotechnol Biochem, 1994, 58(10):1799-1802.
- [9] 王伟, 秦汶. 化学通报, 1989, (9):44,41
- [10] Yasuko Takahashi,Fumie Miki and Kazako Nagose. Effect of sonolysis on acid degradation of chitin to form oligosaccharides. Bull Chem Soc Jpn,1995, 68:1851-1857.
- [11] 于淑娟. 超声波催化酶法提取灵芝多糖. 华南理工大学学位论文. 广州. 1996,1.
- [12] Toshio Yanaki, Keiko Nishi, Kengo Tabata, et al. Ultrasonic degradation of schizophyllan communitary polysaccharide in dilute aqueous solution. Journal of applied polymer science, 1983, 28:873-878.
- [13] Shousun Chen Szu, Gerald Zon, Rachel Schnererson, et al. Ultrasonic irradiation of bacterial polysaccharides. Carbohydrate research, 1986, 152:7-20.
- [14] E Machova, G Kogan, J Alfoldi, et al.Enzymatic and ultrasonic depolymerization of carboxymethylated β -1,3-D-glucans derived from saccharomyces cerevisiae. Journal of applied polymer science, 1995, 55:699-704