

超声降解多糖研究进展

李坚斌^{1,2}, 李琳¹, 李冰¹, 陈玲¹, 黄国兴¹

(1.华南理工大学轻工与食品工程学院, 广东广州 510640 2.广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

摘 要 对超声降解多糖进行了综述,详细介绍了超声在纤维素、淀粉、壳聚糖、真菌多糖等方面的应用研究,提出超声降解多糖领域目前的研究仅仅局限于各因素对多糖降解效果影响的宏观层面问题上,指出今后应着重微观机理的研究,探明超声降解多糖生物大分子键断裂机制和自由基反应机理,建立相应的物理数学模型。

关键词 超声,降解,多糖,分子量

Abstract: A review was made on the latest research advances of polysaccharides degraded by ultrasonic. Researches in ultrasonic treated cellulose, starch, chitosan and polysaccharides of fungi were introduced. Promising application fields and expected development were predicted.

Key words: ultrasonic; degradation; polysaccharide; molecular weight

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2006)09-0181-04

多糖降解有物理降解、化学降解和酶降解法。其中,化学法所需的试剂便宜,但降解产物的均一性差,需进一步分离纯化,而且降解过程容易破坏多糖分子中的活性基团和对环境造成污染。酶降解法利用专一性或非专一性酶降解多糖,降解过程和降解产物的分子量易于控制,对环境污染少,但所使用的酶价格昂贵,专一性酶不易得到,总成本高。物理降解法是一种绿色高效的降解方法,操作简单,可控性好,常用的方法如微波法、辐射法和超声波法。目前,对超声波降解法的研究比较多^[1-3]。与其他方法相比较,超声降解法表现出节省能源和时间、简化操作程序、减少有机溶剂使用、提高反应速率和显著降低化

学反应产生的废弃物对环境造成的危害等优点^[4],因而,展现良好的工业应用前景。

1 超声波降解大分子物质的机理

超声波与声波一样,是物质介质中的一种弹性机械波,其频率范围为 $2 \times 10^4 \sim 10^9 \text{ Hz}$ ^[5]。目前研究认为,超声波降解大分子物质的主要机理是机械性断键作用以及自由基的氧化还原反应。超声波的机械性断键作用是由于物质的质点在超声波中具有极高的运动加速度,产生激烈而快速变化的机械运动,分子在介质中随着波动的高速振动及剪切力的作用而降解。这种快速变化的机械运动足以引起高分子物质中共价键的断裂,而导致高分子物质的降解。自由基的氧化还原反应主要是由于液体在超声波作用下产生空化效应而导致的。当声波在媒介中传播时,若声强足够大,液体所受到的负压也足够大,媒质分子间的平均距离就会增大,超过极限距离后,破坏液体结构的完整性,造成空穴。这些空穴破碎时会产生局部性的高压和剧烈的温度变化,为自由基的产生提供能量。溶剂类型不同,形成的自由基也不相同,所造成的超声波的反应结果也不相同。自由基和热效应对低分子量物质较有效,机械效应对高分子物质的效应更为显著,而且机械效应随物质分子量的增加而增加。部分学者认为机械效应所作用的位点靠近最大分子的中心^[6]。

2 超声波降解多糖研究现状

2.1 纤维素的降解

纤维素(Cellulose)是再生量最大的一种天然高分子,其化学结构是由(1-4)-葡萄糖苷键相互连结的-D-吡喃葡萄糖(1-5)单元组成的均聚多糖。与其它聚合物大分子相比,纤维素分子的重复单元是简单而均一的,分子表面较平整,使其易于向上生长,

收稿日期: 2006-01-10

作者简介: 李坚斌(1970-),女,副教授,博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20436020);广东省自然科学基金重点项目(04105934)资助。

加上吡喃葡萄糖环上有反应性强的侧基,十分有利于形成分子内和分子间氢键。

唐爱民等^[7]研究了超声波处理对纤维素分子量及其分布的影响,对超声波作用下声致自由基产生的可能及其对纤维素分子量和分布可能造成的影响机理进行了讨论。研究表明,超声波作用下声致降解的作用是存在的,超声波作用下冲击波力的作用使纤维素分子链断裂,形成大分子自由基,是导致纤维素降解的原因。GPC 结果显示,超声波处理后桉木预水解硫酸盐溶解级浆(GCEP)纤维素分子量减小,分子量分布变窄。认为声致自由基引发纤维素大分子自由基发生反应,此反应可能是纤维素分子量减小和分布变窄的原因。

Cunko R 等^[8]研究了 30kHz 的超声波处理对纤维素物理性质的影响。在水溶液体系中,室温条件下超声处理 30min,对处理前后棉花、纤维胶和水合纤维的空间结构、形态结构和机械性能的变化进行研究。结果表明,超声处理能改变纤维素的性质,所有样品都有缩水现象,而且单位长度的质量已确定有所增加。棉花纤维只有少量的卷曲,而人造纤维卷曲量很大,水合纤维也有适度的卷曲,超声处理后纤维胶卷曲紧缩表明卷曲能够增强强度。采用单独测定法确定纤维的强度,超声处理后的所有样品具有更高的断裂强度和伸度,但成束纤维的断裂强度和伸度与单独测定的结果相反,其数值有所减少。

Tang AM 等^[9]采用超声处理来改善纤维素的可食性和氧化性。研究了超声处理对纤维素形态结构、食用性和氧化活性的变化。结果表明,随着超声处理时间的增加,纤维素的食用性增强;处理时间为 0、90、180、360 和 720h 相应水分保持值分别为 73.0%、75.6%、80.8%、98.7%和 119.0%,而且超声处理还可促进纤维素与高碘酸钠的氧化反应;但是,超声处理后的纤维素的结晶性没有显著的变化。利用 FTIR、X-衍射和 SEM 可以进一步确定其氧化产物为二醛基纤维素。

2.2 淀粉的降解

淀粉是由单体为环式结构的葡萄糖组成的多糖高分子化合物,有直链状和支链状两种分子。为了配合加工设备连续化、产品品质均一化、耐低温化、抗回凝性及其它种种特殊加工条件的要求,需通过物理、化学或生物修饰技术来改变淀粉性质以加强其加工适应性。用超声波处理淀粉,在淀粉改性过程改变淀粉颗粒结构、结晶区超分子结构以及减少淀粉结晶区,提高淀粉化学反应性能,增加产物产量,优化产物性能,提高原料利用率,减少反应时间。有关超声波对淀粉性质影响的报道可追溯至上世纪 30 年代,研究的内容主要集中在三个方面。

2.2.1 超声波对淀粉分子量的影响 1933 年 Szalay

就应用 720kHz 超声波对淀粉溶液进行处理,应用淀粉与碘作用的颜色来推断超声波对淀粉分子量的降解能力^[10]。Isono 等^[11]人对糯米淀粉进行超声波处理,在温度处于淀粉糊化温度或高于糊化温度时,平均分子量降解速率最大。随着时间的延长,数均分子量与重均分子量的比值减小,体系的均匀度增大。他们还对比糯米淀粉、极限糊精及葡聚糖三者的超声场作用进行比较,在处理时间大于 50h 后,具有分枝的极限糊精 $M_n(7.6 \times 10^3)$ 小于高度分枝的糯米淀粉 $M_n(1.1 \times 10^4)$ 而大于具有线性结构的葡聚糖 $M_n(6.4 \times 10^3)$ 。Seguchi 等^[12]人将悬浮于 90%二甲亚砷溶液中的小麦淀粉进行超声波处理 7.5h 后,其平均相对分子量由最初的约为 25×10^4 降至 $1 \sim 2 \times 10^4$,透射式电子显微镜观察其包括 5~6 个支链,淀粉厚度为 $110 \pm 10 \text{ \AA}$,长度为 $910 \pm 220 \text{ \AA}$,凝胶过滤色谱分析呈单一的陡的色谱峰,反映出降解后淀粉链长度集中。

2.2.2 超声波对淀粉糊粘度的影响 超声波处理能迅速使淀粉液粘度降低,马铃薯淀粉在 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 进行超声波处理,不同浓度淀粉液的相对粘度均显著降低,尤其在反应前 5min。反应速率随着时间的延长趋于缓慢并最终达到最小极限值,不再发生降解反应^[13]。Azhar 解释其可能原因是超声场所提供的振动动能和空穴作用能导致淀粉链的化学键断裂,但当链长达到极限时,超声无法继续作用,因此,淀粉糊粘度下降到一定程度即终止。在不同温度下进行超声波处理糯米淀粉,淀粉的布拉班德连续粘度显著降低,且作用温度愈接近糊化温度时,连续粘度则接近于零。

2.3 壳聚糖的降解

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物,在自然界中的储量非常丰富,广泛存在于虾、蟹和昆虫的外壳及藻类、菌类的细胞壁之中,是年产量仅次于纤维素的第二大天然高分子,也是迄今为止发现的唯一天然碱性多糖。超声降解是一种理想的有效降解方法。超声波降解壳聚糖的研究归纳为以下三个方面。

2.3.1 超声波有助于壳聚糖的酸降解 景世宾等^[14]用 28kHz 的超声波对溶解于稀盐酸的壳聚糖作用 30h,得到分子量很低的水解产物(聚合度 3~12)。升高温度和延长照射时间有利于降低产物的分子量。另有研究表明,延长超声波的照射时间可以使降解产物的分子量分布明显变窄,从而得到较为均一的低分子量的壳聚糖,同时降解过程中氨基的含量不变^[15]。王伟等^[16]利用超声波将非水溶性的大分子壳聚糖降解为水溶性低分子量壳聚糖,在稀醋酸溶液中,超声波的辐射作用使壳聚糖发生降解。采用粘度测定法,探讨了超声波辐射时间与壳聚糖粘度的关系以及壳聚糖的浓度、醋酸的浓度对降解速度的影响。结果发现,当壳聚糖浓度为 1%左右、醋酸浓度为 5%~10%时,降解速度最快,辐射 7h 后粘度下降了 73%。产物经高效

液相色谱分析得知,随着超声波作用时间的延长,低聚糖的含量逐渐增大、分子量也随之降低。韩松涛等^[17]研究发现,超声作用能显著地促进壳聚糖在乙酸中的降解,超声作用强度、频率、温度和时间四因素中,影响最大的是超声作用强度,其次为作用频率、温度和时间,壳聚糖降解程度随超声作用强度、声波频率以及作用时间的增加而增加;随着温度的提高先降低后增加,存在一个对壳聚糖的降解不利的温度区,具体数值由实验条件决定。

2.3.2 壳聚糖在高强度超声作用下的物理化学改性
大部分氨基被质子化后的壳聚糖是一种生物适合的、可生物降解的、无毒的聚合物,并且 pH 小于 6.5 时才能在水中溶解。部分解聚或转变成水溶性衍生物使它的应用范围变得更为广泛^[18]。Trzcinski 等^[19]采用低功率超声发生器降解壳聚糖时发现,动力学降解速率参数 k 随着乙酰化程度的增强而增加。这是因为带有更高的乙酰化程度相对较强的高分子聚合导致单个大分子变大,因此,对超声作用更加的敏感。 k 随着乙酸浓度的增加而增加,表明超声能够加速壳聚糖酸性水解。研究还发现 k 与壳聚糖浓度和温度成反比,聚合产物的限制程度受到壳聚糖链的结构参数影响,声化学降解的壳聚糖的 P 曲线的形状与在聚合物声化学降解中公认的降解中心破损概念有很好的相关性。Baxter 等^[20]研究了高强度超声对壳聚糖分子量和乙酰化程度的影响。功率和超声处理时间都不会改变壳聚糖分子脱乙酰效果。随着超声降解处理时间的增加,样品的特征粘度呈指数级减小。特征粘度减小的比率随着超声强度呈线性增加。

2.3.3 超声波对壳聚糖降解的机理研究 超声波对壳聚糖降解是 OH⁻和机械化学的共同作用的结果^[19,21]。刘石生等^[22]研究发现,超声波对壳聚糖降解作用的主要机制是空化作用,降解反应类型属于高斯降解类型。FTIR 和 X-射线衍射结果表明,降解时 1-4 糖苷键发生断裂,降解前后晶态没有变化。Baxter 等^[20]使用施密特聚合物降解模型分析了分子量随着超声处理时间而减少的原因,其解析为 OH⁻和机械化学的共同作用的结果。

2.4 真菌多糖的降解

真菌多糖具有多方面的生物活性,它是由 10 个以上的单糖以糖苷键连接而成的多糖或蛋白结合多糖体,且大多数细菌的抗肿瘤活性物质均具有特定结构。Tabata 等^[23]研究了超声降解裂褶多糖(Schizophyllan),结果发现,超声降解反应主要通过随机剪切裂褶多糖主链的糖苷键而实现,而且超声降解不会引起多糖空间构象的变化。Stahmann 等^[24]报道了一种具有葡聚糖结构的真菌多糖(Cinerean)经过长时间的超声处理后,多糖的分子量从 25 万降至 5 万。Rong 等^[25]也研究表明,超声波处理真菌多糖,可以降低分

子量,使其分子量分布明显的变窄。

3 展望

多糖的降解及其产物相关产品在医药、保健食品、食品添加剂、纺织等领域的开发和应用已经十分广泛,国外已经形成了一个巨大的寡聚糖产品市场,产业前景十分广阔。我国由于研发技术落后,目前这一产业还刚刚起步,需要进一步深入研究。超声是一种有效的降解多糖方法,超声波技术多年来一直应用在降解多糖领域,国内外的科技人员都一直热心于超声降解多糖新技术的探索,并进行了许多实验研究。但是,就现状来看,主要的研究焦点仍然集中在特征超声场施加对纤维素、淀粉、壳聚糖、真菌多糖的降解等宏观效应的数据采集和积累上,而且,更加关注从宏观角度来改变过程因素而考察其降解效果的宏观表象,还没有系统地从各种超声场作用机理的角度深入其微观本质来揭示其内部本征的自然属性,致使其进一步产业化的许多关键科技问题(如超声场施加的类型、方式和强度、与其他过程的耦合匹配等)未能从根本上给予解决。因此,超声的作用时间、强度、频率等物理因子对多糖介质各物化性质作用的具体机制还需做更多的基础研究,探明超声对多糖生物大分子键断裂的作用机理和自由基反应机理,并建立物理因子和化学因子对多糖生物大分子微观结构与宏观性能影响机理的物理与数学模型,从根本上解决该技术产业化的科技问题。

参考文献:

- [1] Chen R H et al. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan[J]. Carbohydr Res, 1997, 299: 287~294.
- [2] Kath FA, Lange S, Kulicke WM. Influence of the glycosidic linkage on the solution conformation of glucans [J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 271: 28~36.
- [3] Lii CY, Chen CH, Yeh AI, Lai VMF. Preliminary study on the degradation kinetics of agarose and carrageenans by ultrasound[J]. Food Hydrocolloids, 1999, 13 (6): 477~481.
- [4] Kuijpers M W A, M F Kemmere, J T F Keurentjes. Calorimetric study of the energy efficiency for ultrasound-induced radical formation[J]. Ultrasonics, 2002, 40: 675~678.
- [5] Price G J. Ultrasonically enhanced polymer synthesis [J]. Ultrasonics sonochemistry, 1996(3):S229~S238.
- [6] Martijn W A Kuijpers, Piet D Iedema, Maartje F Kemmere, et al. The mechanism of cavitation-induced polymer scission experimental and computational verification [J]. Polymer, 2004, 45: 6461~6467.
- [7] 唐爱民, 梁文芷. 超声预处理对速生材木浆纤维结构的

- 影响[J]. 声学技术, 2002, 19(2):78~85.
- [8] Cunko R, Tomljenovic A. Changes of physical properties of cellulose fibers by the impact of ultrasound [J]. Tekstil, 2003, 52(2):47~54.
- [9] Tang AM, Zhang HW, Chen G, et al. Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose[J]. Ultrasonics sonochemistry, 2005, 12(6):467~472.
- [10] H Jacobs, A Delcour. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure a review[J]. Agri Food chem, 1998, 46(8):2895~2905.
- [11] Isona Y, Kumagai T, et al. Ultrasonic degradation of waxy rice starch[J]. Bioscience biotechnology biochem ,1994, 58(10): 1799~1802.
- [12] Seguchi M, Hignsa T, et al. Study of wheat starch structures by sonication treatment[J]. Cereal chem, 1994,71 (6): 639~641.
- [13] Azhar A, Hamdy M K. Study of wheat starch structures by sonication treatment[J]. J Food Sci, 1999, 44 (3): 801~804.
- [14] 公开特许公报. 特开平 931105, 1997.
- [15] Chen R H, Chang J R, Shyur J S, et al. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan[J]. Starch , 2002, 24:116~123.
- [16] 王伟, 秦汶. 脱乙酰基甲壳素的超声波降解[J].化学通报 ,1999(9): 41~44.
- [17] 韩松涛,丘泰球,蔡纯. 超声波强化壳聚糖在乙酸溶液中降解作用的研究[J]. 声学技术, 1999,18(3):139~141.
- [18] Rokita B, Czechowska-Biskup R, Ulanski P, et al. Modification of polymers by ultrasound treatment in aqueous solution[J]. E-polymer Art, 2005, 24:46~50.
- [19] Trzcinski S, staszewska DU. Kinetics of ultrasonic degradation and polymerization degree distribution of sonochemically degraded chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(4): 489~498.
- [20] Baxter S, Zivanovic S, Weiss J. Molecular weight and degree of acetylation of high-intensity ultrasonicated chitosan [J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(5): 821~830.
- [21] Renata Czecowska-Biskup, Bozena Rokita, Salah Lotfy et al. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(2): 175~184.
- [22] 刘石生,丘泰球,蔡纯,等. 超声波对壳聚糖降解作用的研究[J]. 广东工业大学学报, 2000,9(3):83~86.
- [23] Tabata K, Ito W, Kojima T. Ultrasonic degradation of schizophyllan, an antitumor polysaccharide produced by schizophyllum commune fries[J]. Carbohydr Res, 2001, 89(1): 121~135.
- [24] Stamann K P, Monschau N, Sahm H, et al. Structural properties of native and sonicated cinerean, a (1→3) (1→6)-D-glucan produced by Botrytis cinerea [J]. Carbohydr Res, 1995, 266(1) :115~128.
- [25] Rong Huei Chen , Jaan Rong Chang , Ju Shii Shyur. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan[J] . Carbohydr Res ,1997, 299: 287~294.

(上接第 180 页)

- healing process [J]. J Profess Assoc Cactus Develop 2003(5) : 1~16.
- [13] Park E-H, Kahng J-H, Paek E-A. Studies on the pharmacological actions of cactus: Identification of its anti-inflammatory effect. Arch [J]. Pharmacol Res ,1998, 21 30~34.
- [14] Lee E B, Hyun J E, Li D W, et al. Effects of Opuntia ficus-indica var saboten stem on gastric damage in rats [J]. Arch Pharmacol Res , 2002, 25 67~70.
- [15] Galati E M, Pergolizzi S, Miceli N, et al. Study on the increment of the production of gastric mucus in rats treated with Opuntia ficus indica (L) Mill cladodes [J]. J Ethno pharmacol 2002, 83 : 229~233.
- [16] Wolfram R. M, Kritz H, Efthimiou Y, et al. Effect of prickly pear (Opuntia robusta) on glucose- and lipid-metabolism in non-diabetics with hyperlipidemia a pilot study [J]. Wiener Klin Wochenschr 2002, 114 840~846.
- [17] Frati A C, Gordillo B E, Altamirano P, et al. Acute hypoglycemic effect of Opuntia streptacantha Lemaire in NIDDM [J]. Diabet Care ,1990, 13 455~456.
- [18] Roman-Rams R, Flores-Saenz J L, Alarcon-Aguilar F J. Anti-hyperlycemic effect of some edible plants [J]. J Ethnopharmacol ,1995, 48 25~32.
- [19] Alarcon-Aguilar F J, Valdes-Arzate A, Xolalpa-Molina S, et al. Hypoglycemic activity of two polysaccharides from Opuntia ficus-indica and O. streptacantha [J]. Proc Western Pharmacol Soc 2003, 46 :139~142.
- [20] Galati E M, Tripodo M M, Trovato A, et al. Biological effects of Opuntia ficus indica (L) Mill (Cactaceae) waste matter. Note I: diuretic activity [J]. J Ethnopharmacol 2002, 79 :17~21.
- [21] Gupta R S, Sharma R, Sharma A, et al. Antispermatic effect and chemical investigation of Opuntia dillenii [J]. Pharmaceut Biol 2002, 40 411~415.