

多糖在食品工业中的应用现状

王恒禹¹, 刘 玥¹, 姜 猛^{1,*}, 丁 侃²

(1. 赛珂睿德生物医药科技(上海)有限公司, 上海 201203;

2. 中国科学院上海药物研究所 糖化学与糖生物学实验室, 上海 201203)

摘 要: 多糖是一类天然高分子化合物, 它是由醛糖或酮糖通过苷键连接在一起的多聚物, 在高等植物、藻类、菌类及动物体内均有存在, 是自然界含量最丰富的生物聚合物。多糖具有广泛的药理作用, 如增强机体免疫力、抗肿瘤、抗病毒、降血糖、保护胃肠功能等, 在医药及保健品研发领域有较多的研究与应用。另外, 由于多糖具有特殊的理化特性, 在食品工业作为食品包装材料以及其他功能添加剂也得到了广泛的应用。本文就动植物多糖及微生物来源多糖在食品工业的应用进行综述概括, 以期多糖的开发应用提供一定的参考。

关键词: 多糖; 食品; 添加剂

Application of Polysaccharide in Food Industry

WANG Heng-yu¹, LIU Yue¹, JIANG Meng^{1,*}, DING Kan²

(1. Shanghai Saccharidia Bio-medical Technologies Co. Ltd., Shanghai 201203, China; 2. Glycochemistry and Glycobiology Laboratory, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract: Polysaccharide, one kind of natural macromolecular compounds, is composed of aldose or ketose units by glycosidic bonds. It has been detected in higher plants, algae, fungi and animal body. As the most abundant polymer in nature, polysaccharide has a variety of pharmaceutical activities such as immunity enhancement, antitumor, antiviral, blood sugar reduction, gastrointestinal functional protection and so on. Meanwhile, it has been widely applied in the field of drugs and health products. For the special physicochemical property, polysaccharide has been widely used in food industry as packaging material and functional additives. The application of polysaccharides from microorganisms, animals and plants in food industry is summarized in this article.

Key words: polysaccharide; food; additives

中图分类号: TS202.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)21-0431-08

doi:10.7506/spkx1002-6630-201321084

多糖是一类天然高分子化合物, 它是由醛糖或酮糖通过苷键连接在一起的多聚物, 在高等植物、藻类、菌类及动物体内均有存在, 是自然界含量最丰富的生物聚合物。按其来源, 多糖可分为动物多糖、植物多糖、微生物多糖以及人工生物合成多糖等, 具有多种生物功能, 是构成动植物和微生物的细胞外结构物质(如纤维素和几丁质)、能量物质(如淀粉和糖原); 同时, 作为生命过程中起核心作用的分子如遗传物质、酶、抗体、激素、膜蛋白和脂类, 多糖是其不可缺少的组成部分, 多糖还可与蛋白质、脂类形成的糖蛋白、脂多糖, 在细胞的识别、分泌以及在蛋白质的加工和转移等方面起着不可忽视的作用^[1]; 多糖还具有广泛的药理作用, 如增强机体免疫力、抗肿瘤、抗病毒、降血糖、保护胃肠功能等

活性^[2], 是保健品和药品研发的热点领域之一, 同时由于多糖具有特殊的理化性质, 在食品工业也应用广泛。

1 动物多糖

动物多糖几乎存在于所有动物组织器官中, 主要分布于细胞基质中, 除了作为能量资源和构成材料, 还参与生命现象中细胞的各种活动, 如甲壳素主要分布于甲壳动物虾、蟹、昆虫的外壳中, 是节肢动物的外骨骼里的主要组成部分; 硫酸软骨素和硫酸角质素主要存在于软骨和骨架组织中, 对角膜胶原纤维具有保护作用, 能促进基质中纤维的增长、增强通透性、改善血液循环、加速新陈代谢、促进渗透液的吸收及炎症的消除; 透明

收稿日期: 2012-10-02

作者简介: 王恒禹(1986—), 男, 硕士, 研究方向为多糖的结构与功能。E-mail: heroismboy@163.com

*通信作者: 姜猛(1971—), 男, 讲师, 硕士研究生, 研究方向为生物医药及遗传育种的开发。E-mail: jm_123@163.com

质酸在关节液、玻璃体、脐带中含量较高,是构成人体细胞间质、眼玻璃体、关节滑液等结缔组织的主要成分,在体内发挥保水、维持细胞外空间、调节渗透压、润滑、促进细胞修复的重要生理功能。

1.1 甲壳素与壳聚糖

甲壳素是地球生物界仅次于纤维素的第二大天然聚糖,主要提取自甲壳类动物、昆虫和其他无脊椎动物的外壳。甲壳素的基本单位是乙酰葡萄糖胺,它是由1000~3000个乙酰葡萄糖胺残基通过 β -(1,4)-糖苷键相互连接而成聚合物,壳聚糖是甲壳素经脱钙、脱蛋白质和脱乙酰基后的产品^[3]。壳聚糖有很强的抗菌作用,能作用于微生物的细胞表层而抑制其生长,可用作液体调味品、饮料、肉制品、水产品、新鲜果蔬等的保鲜剂^[4]。

甲壳素与壳聚糖还具有很好的成膜性和生物降解性,由其开发的食用包装膜用于水果、蔬菜的包装,可调节包装内的空气、阻止果蔬水分蒸发、减少果蔬对环境中的氧的吸收、延缓水果成熟和延长果蔬贮藏时间^[5]。美国农业研究所利用甲壳素与壳聚糖,结合月桂酸生成一种可食性薄膜,用于去皮水果的保鲜^[6];任邦来等^[7]将变色期番茄果实浸入壳聚糖溶液中30s,可推迟果实腐烂时间,降低腐烂率,从而较好地保持番茄果实的贮藏品质。

1.2 硫酸软骨素

硫酸软骨素(CS)是由动物喉骨、鼻中骨、气管等软骨组织中提取制备的黏多糖类药物,是由长短不一的D-葡萄糖醛酸和N-乙酰-D-氨基半乳糖构成的双糖结构单元组成,在酸性条件下能水解产生葡萄糖醛酸和氨基己糖。根据化学结构的不同,硫酸软骨素可分为硫酸软骨素A、硫酸软骨素B、硫酸软骨素C、硫酸软骨素D和硫酸软骨素E等。不同动物体内,硫酸软骨素类型不同,猪、牛、羊的喉骨、鼻骨和关节骨中主要含有硫酸软骨素A,鲨鱼、乌贼等海洋动物的软骨中主要含有硫酸软骨素C^[8]。

硫酸软骨素具有多种生物功能,在药品及保健品领域具有广泛的应用,主要用于关节炎和冠心病的治疗。在食品工业中,硫酸软骨素可作为食品添加剂,用于食品的乳化、保湿和祛除异味^[9]。

1.3 透明质酸

透明质酸(HA)是一种酸性黏多糖,其基本结构是由两个双糖单位D-葡萄糖醛酸及N-乙酰葡萄糖胺组成,HA具有多种重要的生理功能,如润滑关节、调节血管壁的通透性、调节蛋白质、水电解质扩散及运转、促进创伤愈合等。另外,HA具有特殊的保水作用,是目前发现的自然界中保湿性最好的物质,被称为理想的天然保湿因子,广泛应用于保养品与化妆品中。

HA在食品中的应用多见于美容类的保健食品,外用HA仅作用于涂抹部位的皮肤表层,起到润滑、保水作用,但该作用不持久,而口服HA通过消化、吸收,能够

增加内源性HA的含量,对皮肤的滋润作用更持久,使皮肤滋润亮泽、富有弹性,日本和美国等都推出了含透明质酸的保健食品和口服液^[10]。

2 植物多糖

植物多糖是植物在生命活动中形成的高分子聚合物或复合体,如细胞内储存的淀粉及果聚糖和甘露聚糖等非淀粉储存多糖,构成细胞的果胶类物质,纤维素和半纤维素,高等植物的根、皮、叶片、种子和花朵所含的树胶和黏胶也都是多糖蛋白复合物。植物多糖具有多种生物活性,如免疫调节、抗肿瘤、降血糖、降血脂、抗辐射、抗菌抗病毒、保护肝脏等保健作用,是研究最多的一类多糖,目前人们已成功地从近百种植物中提取出了多糖并广泛地用于医药和保健食品的研究和开发中。由于植物多糖具有可再生、投入少、成本低、污染小、利用率高等优点,已成为食品工业研究的热点,被广泛应用于食品的加工生产中。

2.1 纤维素

纤维素是植物细胞壁的主要成分,是由葡萄糖分子通过 β -(1,4)-糖苷键连接而成的葡聚糖。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,常作为食品包装材料应用于食品工业中,具有可降解、可吸收、可食用、安全性、抗氧化,以及较好的CO₂和O₂的透过性等,可作为水果、蔬菜、豆类和肉类食品的活性包装材料,用来保湿、抗湿和抗氧化^[11]。

以植物纤维素为材料开发的包装材料有水果纸和海藻纸等,日本酒井理化学研究所已成功从豆渣中提取食物纤维并加工成可食用纸^[12]。近年来国内外对改性纤维素可食性包装膜也有广泛深入的研究,肖茜等^[13]以普鲁兰多糖、海藻酸钠和羧甲基纤维素钠制成可薄膜性能良好的食用包装膜。羟丙甲基纤维素(HPMC)是木浆中所含纤维素的衍生物,在食品工业,HPMC通常是用作冰淇淋、面包、色拉调汁等的增稠剂、乳化剂、稳定剂和保水剂^[14]。美国普遍应用微晶纤维素制造冷冻食品和冷饮甜食以及烹调用调味汁;东德1975年即开始生产微晶纤维素,并利用微晶纤维素及其羧化产品作为添加剂制造沙拉油、乳脂、糊精调味品^[15]。

2.2 淀粉

淀粉是植物体中贮存的养分,存在于各种植物的种子和块茎中。淀粉可分为直链淀粉和支链淀粉,前者为无分支的螺旋结构;后者以24~30个葡萄糖残基以 α -(1,4)-糖苷键首尾相连而成,在支链处为 α -(1,6)-糖苷键。淀粉在食品包装材料中的应用有着悠久的历史,具有成膜性好、可再生、可降解、可食用、耐水、耐油和透气等优点^[16-17]。

用淀粉生产的生物可降解塑料可以在周围环境中得到分解,化为肥料^[18]。我国开发的玉米淀粉包装膜,多用于油脂较重、浸透性强的食品,如快餐、油炸薯条、月饼等。在国外,淀粉基的食品包装材料也是食品包装业研究开发的热点之一,美国南卡罗来纳州克雷母逊大学 Gennadios A以玉米、大豆、小麦为原料研制的谷类薄膜,用于香肠等食品的包装,并可供食用^[19]。

2.3 膳食纤维

膳食纤维是一类不易被消化的食物营养素,主要来自于植物的细胞壁,由半纤维素、纤维素、木质素及果胶、树胶、黏质等组成,是食物中有一定生理功能的化学成分^[20]。膳食纤维在过去被认为是“废物”,现在,人们已经认识到它在保障人类健康、延长生命方面有着重要作用。已知蛋白质、脂肪、碳水化合物、矿物质、维生素和水是人体必需的六大营养素,而膳食纤维被称为第七种营养素。适量食用膳食纤维,可改善空腔及牙齿功能、促进肠道有益菌群生长、防治便秘、利于减肥^[21],还可以改善糖尿病症状^[22-24]。

根据溶解性不同,膳食纤维可分为可溶性纤维(SDF)和不溶性纤维(IDF)两大类^[25-26]。SDF主要有抗性寡糖、抗性糊精、改性纤维素、合成多糖以及植物胶体等。SDF可吸水膨胀,使原有的体积和质量增大,形成凝胶状物质,在食品中主要起胶凝、增稠和乳化的作用。IDF主要包括纤维素、半纤维素和木质素等,在食品中主要起填充作用。IDF能吸收水分、软化粪便、增加粪便体积、能刺激肠的蠕动、加速排便,以减少粪便中有害物质与肠道接触的时间,降低患肠癌的概率^[27]。

玉米膳食纤维主要有纤维素和半纤维素组成,组成玉米半纤维素的主要有木糖葡聚糖、阿拉伯木聚糖、半乳糖甘露聚糖和木葡聚糖4种^[28]。在制作面包、饼干等焙烤食品的面粉中添加玉米膳食纤维后,可增加食品的疏松性和柔软性,防止食品在贮藏时变硬;且添加膳食纤维的食品口感、味道均较好^[29]。玉米膳食纤维还可用作汤料、肉汁的增稠剂,改善制品的外观质量,膳食纤维与植物油、水溶性维生素、无机盐等营养物质混合作为馅料,可用于汉堡包、牛肉馅饼等面食。在馒头中添加膳食纤维,可强化面团筋力,无发干和粗糙的口感,颜色味道与全麦粉制作的相似,并有特殊香味。

2.4 果胶

果胶是植物中的一种酸性多糖物质,其主要成分是部分甲酯化的 α -(1,4)-D-聚半乳糖醛酸,残留的羧基单元以游离酸的形式存在或形成铵、钾钠和钙等盐。果胶主要存在于植物的细胞壁和细胞内层,为内部细胞的支撑物质,通常为白色至淡黄色粉末,稍带酸味,具有水溶性。根据果胶分子中酯化的半乳糖醛酸单体占全部半乳糖醛酸单体的百分比,可将果胶分为高酯果胶(酯化

度大于50%)和低酯果胶(酯化度低于50%),高酯果胶在pH2.5~4.5之间是稳定的,而低酯果胶在较高的pH值条件下要稳定些。按果胶的组成可有同质多糖和杂多糖两种类型:同质多糖型果胶如D-半乳聚糖、L-阿拉伯聚糖和D-半乳糖醛酸聚糖等;杂多糖果胶最常见,是由半乳糖醛酸聚糖、半乳聚糖和阿拉伯聚糖以不同比例组成,通常称为果胶酸。果胶在食品中常作为胶凝剂、增稠剂、稳定剂、悬浮剂、乳化剂和增香增效剂使用。

利用果胶的胶凝作用,用于果酱、果子冻、果冻的生产中,得到的产品富有弹性和韧性,口感润滑爽口^[30];在棒冰、冰淇淋中添加果胶可起到乳化稳定作用,成品口感细腻、爽滑;酸奶、乳酸菌、果汁生产过程添加果胶起稳定、增稠作用,同时延长制品的保存期;李学红等^[31]以苹果渣为原料提取的果胶还具有良好的抑菌性能,可以作为天然的食品防腐剂。

2.5 大豆多糖

大豆多糖主要是以大豆蛋白加工或豆腐、腐竹等豆制品加工副产物豆渣纤维为主要原料,经预处理、酶解、分离、脱色、灭菌、干燥等工艺精制而成。大豆多糖是由半乳糖、阿拉伯糖、半乳糖醛酸、鼠李糖、岩藻糖、木糖和葡萄糖等组成,其成分的构造是在聚鼠李半乳糖醛酸和聚半乳糖醛酸的主链上结合着半乳聚糖和阿拉伯糖聚糖侧链近似球状的结构。大豆多糖除具有一般膳食纤维的特性外,还具有乳化及乳化稳定性、酸性条件下对蛋白颗粒的稳定作用、抗黏结性、成膜性及泡沫稳定性等特性,在食品工业有较多的应用。

大豆多糖是一种糖蛋白,其蛋白部分能快速吸附到油滴表面,糖链部分伸到水相在油滴周围形成一层厚厚的水化膜,通过空间位阻作用使油滴稳定,乳液的稳定性不受体系pH值、盐离子浓度的影响,且具有一定的热稳定性。大豆多糖作为乳化剂已经广泛地应用在了咖啡奶油、乳化型调味料、咖啡伴侣以及牛奶蛋黄奶油中,传统配方中常添加羧甲基纤维素钠、卡拉胶、黄原胶、海藻酸钠、瓜尔豆胶等作为增稠稳定剂,形成的产品浓稠、口感黏糊,用大豆多糖作稳定剂的乳饮料类则口感更为清爽;在人造奶油、色拉调味油、奶油调味汁等食品中,大豆多糖可部分代替脂肪,保持水分,增加产品的稠感和黏附感。

大豆多糖应用于米饭、油炸及非油炸方便面、挂面、湿面、米粉、通心粉、馒头、广式年糕、广式河粉、云南米线等中,可在米饭和粉面类表面形成水合层保持水分,防止米饭和粉面类相互黏着,使食物更为清爽可口,如日本寿司、非油炸方便面、日式米粉、日式方便米饭、保鲜湿面等使用大豆多糖作为防黏剂^[32]。

大豆多糖添加到饼干、面包、馒头等食品中可使食品变得更为柔软可口,应用于固体冲剂、果冻、碳酸饮

料、运动饮料、植物蛋白饮料等功能性饮料中起到稳定微量营养成分、增加稠感、改善产品的口感的功效；在鱼圆加工中添加大豆多糖，可改善鱼圆的保水性，提高冷冻、解冻稳定性，降低表皮的冻裂率，防止混汤；应用于火腿肠、香肠、午餐肉、三明治、肉松等，可以抑制蛋白凝胶化，避免油水分离。大豆多糖还具有多种生理保健功能，常作为治疗便秘、糖尿病、肥胖等各种疾病的健康食品的原辅料和载体。另外，大豆多糖能在食品表面形成一层无色透明的可食性薄膜，可用于食品表面涂膜。

2.6 魔芋葡甘聚糖

魔芋的主要成分是葡甘聚糖，其化学结构是由分子比为1:(1.6~1.7)的葡萄糖和甘露糖残基通过 β -(1,4)-和 β -(1,3)-糖苷键聚合而成的杂多糖。魔芋葡甘聚糖是优质水溶性膳食纤维，具有良好的增稠性、黏结性、悬浮性和乳化性，和大多数阳离子型和阴离子型食用胶都有互溶性和增效性。

魔芋葡甘聚糖做成的薄膜是一种新型、无毒、无公害的食品包装材料^[33]。郭巧玲等^[34]发现冷激结合魔芋多糖涂膜处理能有效地抑制蜜橘果脱水，较好地保持蜜橘果实原有的营养成分，为其贮藏保鲜提供了新方法。魔芋葡甘聚糖具有良好的增稠性，作为增稠添加剂已广泛应用于果汁、果珍、果茶、果酱、八宝粥、调味品和所有糊类食品中；魔芋胶和卡拉胶共溶时，有凝胶增效作用而被应用于果冻以及软糖的生产中。

2.7 瓜尔豆胶

瓜尔豆胶来源于南亚干旱和半干旱地区广泛栽培的一年生草本抗旱农作物*Cyamopsis tetragonolobus*，是目前国际上较为廉价而又广泛应用的亲水胶体之一。瓜尔豆胶中有功能作用的多糖是瓜尔糖(guaran)，其主键为 β -(1,4)-D-甘露糖单位，侧键则由单个的 α -D-半乳糖以1,6键与主键相连接，在主键上平均每两个甘露糖单位中有一个半乳糖单位在C-6位与之相联。瓜尔豆胶能分散在热水或冷水中形成黏稠液，此外瓜尔豆胶具有良好的无机盐类兼容性能，能耐受一价金属盐，但高价金属离子的存在可使溶解度下降；在控制溶液pH值的条件下，瓜尔豆胶能形成一定强度的水溶性薄膜，但在pH 3或以下的酸性溶液中会被水解，导致黏度急速丧失。

在食品工业中，瓜尔豆胶主要用作增稠剂、持水剂使用，如在冰淇淋中添加少量瓜尔豆胶，能提高产品抗融热的性能、延长融化时间，并赋予产品滑溜和糯性的口感；在罐头食品中添加瓜尔豆胶可稠化产品中的水分，并使肉菜固体部分表面包裹一层稠厚的肉汁；在软奶酪加工中，瓜尔豆胶能控制产品的稠度和扩散性质；在调味汁和色拉调味品中，瓜尔豆胶能起到增稠作用，使得这些产品的感官品质更好^[35]。

2.8 半乳葡聚糖

半乳葡聚糖是一类由葡萄糖、半乳糖组成的杂多糖，主要存在于植物种子的胚乳中。半乳葡聚糖具有很多独特的性能，如耐酸碱、耐高盐，低浓度时具有高黏度，并在较高的温度范围内稳定等，可以作为增稠剂、凝胶剂、成膜剂、保水剂等应用于食品工业。

半乳葡聚糖用于在色拉、肉汁调味料的生产中可作为乳化剂使用，在布丁、糕点、糖果、口香糖等食品中作为胶凝剂应用；另外，大多数半乳葡聚糖具有成膜性，可用于水果、蔬菜的涂膜保鲜。

2.9 阿拉伯胶

阿拉伯胶取自一种名为*Acacia*的树，由树的汁液凝结而成，其主要成分是高分子多糖类及其钙、镁和钾盐，一般由D-半乳糖、L-阿拉伯糖、L-鼠李糖、D-葡萄糖醛酸组成。阿拉伯胶曾经是食品工业中用途最广及用量最大的水溶胶，广泛用于食品工业中。

阿拉伯胶能够强烈地吸附到油水界面上，产生特殊的乳化稳定效果^[36]，作为乳化稳定剂广泛用于乳化香精中；在软饮料浓缩汁的生产中添加阿拉伯胶可以稳定风味和精油；在可乐等碳酸饮料中阿拉伯胶用于乳化、分散精油和油溶性色素，避免其在贮存期间精油及色素上浮而出现瓶颈处的色素圈；阿拉伯胶能阻碍糖晶体的形成，用于糖果中作为抗结晶剂，防止晶体析出，也能有效地乳化奶糖中的奶脂，避免溢出；阿拉伯胶还与植物油及树脂等一起用作饮料的雾浊剂以增加饮料外观的多样性。

2.10 其他

麦芽糊精是以各类淀粉经酶法工艺低程度控制水解转化、提纯、干燥而成的以D-葡萄糖为结构单位，以 α -(1,4)-键相聚合而成的多糖物质，具有良好的流动性、溶解性、黏性、耐热、耐酸耐盐性和成膜性等特点，在食品工业作为填充料和增稠剂广泛应用于糖果、奶粉、冰淇淋、饮料、罐头及其他食品中^[37]，如麦芽糊精在麦乳精、咖啡饮料、奶粉、奶茶等产品中能突出产品天然风味，提高溶解性、增强稠度、改善口感^[38]。

亚麻籽胶系采用亚麻籽为原料，经科学加工精制而成的一种植物胶，其主要成分为60%的多糖物质和26%的蛋白质，其中多糖主要由D-木糖和L-鼠李糖等组成，亚麻籽胶可作为增稠剂、黏合剂、稳定剂、乳化剂和发泡剂应用于肉制品、乳制品、饮料、果冻、面制品、各类糕点的生产加工^[39]；胡芦巴胶的主要成分为半乳甘露聚糖，为白色或稍带黄褐色的无定形粉状物，在食品工业用作增稠剂可以部分替代进口的瓜尔胶，用于冷食、饮料、馅料、糕点等食品中；沙蒿籽胶是由D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖、L-阿拉伯糖及木糖组成的一种具有交联结构的多糖物质，具有较高的吸水性，可在水溶

液中极限溶胀近千倍,形成强韧的结缔状凝体,在食品工业中可以作为面团调节剂、保水剂、增稠剂、稳定剂、成膜剂和胶凝剂等添加剂使用,如作为应用于挂面和方便面生产中,可提高面条弹性和韧性,口感滑腻,有咬劲,不断条;田菁胶是由D-半乳糖和D-甘露糖两种单糖构成的多糖,可以替代瓜尔胶在食品工业中应用;黄蜀葵胶以阿拉伯多聚糖、半乳多聚糖为主要成分,在食品工业中可用做增稠剂、稳定剂和乳化剂,可用于冰淇淋、雪糕、冰棍和面包、饼干、糕点、果酱等食品中;桃树胶的成分是多糖和少量的蛋白质等,其中多糖是由半乳糖、鼠李糖、葡萄糖醛酸等组成,在食品工业中的应用类似于阿拉伯胶。

卡拉胶是从红藻中提取的天然植物胶,分Kappa型(由鹿角藻中提取)和Iota型(由麒麟菜中提取),其化学本质为硫酸酯多糖。硫酸酯多糖又称硫酸化卡拉胶(KSC),是人工制备的卡拉胶的硫酸化产物。卡拉胶是D-吡喃半乳糖与3,6-内醚-2-D-吡喃半乳糖以C-1,3键和C-1,4键交替连接构成的无分支链型硫酸酯多糖。其结构中的硫部分地被硫酸取代,即形成硫酸酯多糖,其制备方法已于1992年2月获中国发明专利,并于同年经全国食品添加剂标准化技术委员会终审通过,用作食品添加剂,已广泛应用于生物医药、保健食品、医学美容化妆品、食品、饲料添加剂、生态农业等领域。作为理想的补硫产品,硫酸酯多糖充分发挥了硫和多糖的生理活性,使两者的作用相互协调^[40]。硫酸酯多糖可作为硫源营养补充剂,用于贫硫地区食品企业生产富硫饮料,满足该地区消费者健康补硫的需要;硫与金属有很强的亲和力,它在人体内同金属结合形成金属-硫-蛋白质复合物,通过这种方式使有毒金属元素如铅、镉、铝、砷、汞、银等排出体外,可作为生产排铅保健食品的原料。在冰淇淋生产中,硫酸酯多糖可与牛奶中的阳离子发生反应,产生独特的胶凝作用,增加冰淇淋的成形性和抗融性;在肉制品中添加硫酸酯多糖除了可以作为硫源营养补充剂外,还可以起到凝胶、保水、乳化、增强弹性等作用,改善制品弹性及切片性能;另外硫酸酯多糖在巧克力、牛奶布丁、天然和人造稀奶油、酸牛奶、软糖生产中也有广泛使用^[41]。

3 微生物多糖

微生物在生长代谢过程中能产生一定量的各种多糖,通常可分为三大类:胞壁多糖、胞内多糖及胞外多糖。微生物多糖在食品工业中的应用比较广泛,可以用作食品添加剂、抗凝剂、保鲜剂等,目前已商业开发应用的主要有结冷胶、黄原胶、短梗霉多糖、热凝胶、乳酸菌胞外多糖、细菌纤维素等。

微生物多糖生产周期短,不受季节、地域和病虫

害等条件限制,可以大量工业化生产,具有良好的市场前景。

3.1 结冷胶

结冷胶(gellan gum)是由假单胞杆菌伊乐藻属(*Pseudomonas elodea*)在中性条件下,在以葡萄糖为碳源,硝酸钠为氮源及一些无机盐所组成的培养基中,进行有氧发酵而产生的细胞外多糖胶质^[42],是由4个糖分子依次为D-葡萄糖、D-葡萄糖醛酸、D-葡萄糖、L-鼠李糖通过糖苷键连接而成的高分子糖类化合物。天然或称高酰基结冷胶可形成高弹性低硬度凝胶。乙酰化结冷胶通过碱处理除去O-酰基后生成低酰基结冷胶,再经过滤可得到纯化低酰基结冷胶,即商品结冷胶,其相对分子质量约为50万。1992年美国FDA许可其可用于食品,我国于1996年批准其作为食品增稠剂、稳定剂可在各类食品中适量使用^[43]。

结冷胶具有良好的假塑性和流变性、风味释放性、热稳定性、耐酸碱酶性等特点,并且在极低浓度条件下不需加热或稍加热即可形成凝胶,且凝胶的硬度、弹性和脆性易调节,在食品工业中,主要作为增稠剂、稳定剂、被膜剂、膨松剂使用,主要用于饮料、面包、乳制品、肉制品、面条、糕点、饼干、起酥油、速溶咖啡、鱼制品、雪糕、冰淇淋等食品中,也可用做果酱及果冻的胶凝剂。

结冷胶应用于中华面、荞麦面、切面时,可以增强面制品的硬度、弹性和黏度,改善口感、抑制热水溶胀、减少断条,减轻汤汁混浊;应用于冰淇淋可作为稳定剂提高其保型性;在糕点如蛋糕、奶酪饼中添加结冷胶,具有保湿、保鲜和保型效果,即使进行冷藏也不会产生老化发沙现象;将热的结冷胶溶液加到制饼干的面团中,可起到改良饼干层次、使饼干具有良好疏松度的作用^[44]。

3.2 黄原胶

黄原胶(xanthan gum),又名汉生胶,是由甘蓝黑腐病野油菜黄单胞菌(*Xanthomonas campestris*)以碳水化合物为主要原料,经好氧发酵生物工程技术,切断1,6-糖苷键,打开支链后,在按1,4-键合成直链组成的一种酸性胞外杂多糖^[45]。黄原胶在冷水、热水中分散性稳定,在低浓度条件下能产生很高的黏度,增稠性良好,水溶液具有较高的假塑性、良好的稳定性,也具有较好的分散和乳化作用,1959年美国农业部开始开发利用黄原胶,并于1969年批准用于食品,是食品工业中广泛使用的第一种细菌多糖,1988年8月我国卫生部批准了食品级黄原胶的卫生标准,并被列入食品添加剂的名单中^[46]。

黄原胶用作稳定剂、乳化剂、悬浮剂、增稠剂、泡沫增强剂和加工辅助剂在食品工业中得到了广泛的应用^[47],它能使果酱、豆酱等酱体统一、涂拌性好、不结块、易于灌装,且提高口感;作为乳化剂用于乳饮料

中,可防止油水分层和提高蛋白质的稳定性;作为保鲜剂处理新鲜果蔬,可防止果蔬失水、褐变;将其用于各类点心、面包、饼干、糖果等食品的加工,可使食品具有更优越的保型性,更长的保质期和更良好的口感,黄原胶还广泛应用于各种肉制品的加工,可明显提高制品嫩度、色泽、风味和持水性。

3.3 短梗霉多糖

短梗霉多糖(pullulan)是出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*)分泌的一种黏性多糖,又称普鲁兰多糖、普聚多糖或茁霉多糖,是无色、无臭的白色粉末状物质,其化学组成主要是由 α -(1,6)-葡萄糖苷键连接的聚麦芽三糖^[48],分子结构中含1/3的 α -(1,6)-葡萄糖苷键和2/3的 α -(1,4)-葡萄糖苷键。短梗霉多糖具有良好耐热和耐酸碱性、稳定的黏度、优良的可塑性,作为多种食品品质改良剂和增塑剂有广泛的应用。

短梗霉多糖与适当比例的面粉、直链淀粉混合可制成风味不同的人造米、鸡蛋面、通心面或馅料,热量比一般产品低一半^[49];在肉制品中添加0.1%的短梗霉多糖,可明显提高肉制品的黏弹性、口感和持水性;短梗霉多糖应用于糕点、面包及米面制品,可防止食品中的淀粉老化,延长保质期;在口香糖类加工中,添加短梗霉多糖,可改善产品的口感,延长咀嚼时间和香味,美国辉瑞公司将茁霉多糖用于生产一种新型健齿口香糖(如 Listerine pocketpaks),已在欧美等地成为热销产品^[50]。

在冰激淋生产中,短梗霉多糖能够增强产品的滑润性,使产品具有更好的风味和口感;在巧克力加工中,使用短梗霉多糖,产品成型性好,表面光泽、平滑;在果汁饮料中,使用短梗霉多糖可适度增加浓郁感、滑润、分散性好、稳定性增强;由于短梗霉多糖在高盐环境条件下能保持良好的黏性,可作为高盐调味料的稳定剂^[51]。

短梗霉多糖还具有良好的成膜性,在食品工业中可用作包装材料和被膜剂等,用其制成薄膜和涂层能够有效防止高脂肪食品氧化酸败和酸价升高,也可用于水果蔬菜的保鲜,任俊等^[52]以茁霉多糖处理伏令夏橙后果实腐烂率下降、能较好地保持原有风味、保持原有色泽的时间比对照延长14d。

3.4 热凝胶

热凝胶(curdlan),又称凝胶多糖、凝结多糖,是一种 β -(1,3)-葡聚糖,是由葡萄糖组合而成的高分子聚合物。1964年,Tokuya Harada等从土壤中分离出一株变异的产气杆菌,它能产生一种不溶于水的胞外多糖,这种多糖在加热条件下能够形成凝胶,故命名其为热凝胶,1996年美国FDA批准其可用于食品中^[53]。

热凝胶可作为食品添加剂用于多种食品如果冻、面条、香肠、汉堡包、冰淇淋等食品^[51],可以改善产品的持水性、黏弹性、稳定性,并有增稠作用。热凝胶应

用于肉制品中可提高其含水率,使产品更加柔嫩、口感更好;由于热凝胶在高温下仍可保持极好的形状和性质,将其加入面条中,可使面条具有更好的柔韧性;热凝胶可作为增稠剂、稳定剂应用于无脂食品,增加食品黏度;用于奶酪制品中可防止其脱水;用于冰淇淋中提高其保型性^[54];在汉堡包中加入热凝胶,烹调后形成松软、多汁和高产量的汉堡包。

3.5 乳酸菌胞外多糖

乳酸菌胞外多糖是乳酸菌在生长代谢过程中分泌到细胞壁外,常渗于培养基的一类多糖,有的依附于微生物细胞壁形成荚膜,称为荚膜多糖,有的则进入培养基形成黏液,称为黏液多糖。乳酸菌胞外多糖在低浓度条件下能增大黏滞性而不形成凝胶,微小的切变力即可增大其流动性,切变力消除,黏度又很快恢复,在酸性条件下稳定性好。

乳酸菌胞外多糖在食品工业中可作为增稠剂、稳定剂、乳化剂、起泡剂和凝胶剂使用。含有胞外多糖的发酵剂可以使乳制品具有更好的口感、质地和风味^[55]。Hassan等^[56]发现嗜酸链球菌中只要含有荚膜多糖就可以增加酸奶的黏性,但是产黏多糖的菌株比不产黏、只有荚膜多糖的菌株发酵的酸奶拉伸性能好;只产荚膜多糖的菌株的抗压力性能比不产胞外多糖的菌株的抗压能力弱;乳酸菌胞外多糖发酵剂可以提高干酪的产量和提高干酪的保水性^[57]。

3.6 细菌纤维素

少数微生物也能合成纤维素,如醋酸杆菌属、土壤杆菌属、假单孢杆菌属、产碱杆菌属、固氮菌属、根瘤菌属等属中的某些种,它们合成的纤维素统称为细菌纤维素,细菌纤维素可作为食品成型剂、增稠剂、分散剂、抗溶化剂应用于食品工业中,如利用细菌纤维素良好的成胶性和高持水性,可用于人造肉、人造鱼的生产^[58]。

3.7 环状糊精

环状糊精是一种具有新功能的细菌多糖,可防止挥发性物质的挥发,并可保护香料、脂溶性维生素等不为酸和光所分解,还可以改变香料、色素等物质的物化性质,如溶解度、色、味等,由聚合环状糊精制成的树脂还可用作萃取剂,用于去除果汁中的苦味^[59]。

3.8 食用菌多糖

食用菌多糖具有良好的排毒养颜、润肺益气、健脾和胃、补肾利尿、强精护扶、健脑、增寿等保健功效,在保健品、功能性食品等方面都可以得到广泛应用^[60];于妮娉^[61]在啤酒杀菌前添加不同1%的银耳多糖提取液,研制出一种具有保健性能的银耳多糖啤酒。在面粉中添加1%~3%金耳粗多糖,可改善面团的胶体性能,增加面团的吸水性,减缓淀粉的老化,增加面包体积和持水性,使面包口感柔软,内部组织细腻均匀,同时还赋予了面包保健功能。

4 结 语

多糖由于其独特的物理化学性质及其广泛的生物活性,在食品工业已获得了广泛的应用,利用其抗菌性用于食品保鲜、利用其良好的成膜性及生物降解性作为食品包装材料、利用其乳化性和流动性用作食品乳化剂增稠剂、利用其特殊的生物学功能添加于食品中增加食品的保健功能、利用非淀粉多糖在胃肠道难以降解的特性开发出具有改善肠道微环境排毒通便的膳食纤维食品等,多糖已成为食品工业中的重要原料和添加剂。2011年,美国功能性糖组学国际联合会向美国国立卫生院提出动植物及微生物多糖将是科学研究下一阶段的方向和重要前沿,为多糖的科学研究指明了方向。随着科学技术的进步,研究水平的提高,科学家对于多糖功效关系的研究将更加深入,人们将发现其更多功能。糖芯片技术的发展,多糖靶向性功能的研究以及多糖知识的普及,生物活性多糖将更加得到食品工业界的青睐,多糖在食品、药品及保健品领域也将有更多的应用。

参考文献:

- [1] 辛晓明,王大伟,赵娟,等. 多糖化合物抗肿瘤机制研究进展[J]. 医药综述, 2008, 14(16): 2436-2437.
- [2] CAO W, LI X Q, LIU L, et al. Structure of an antitumor polysaccharide from *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(2): 149-159.
- [3] 姜俊艳. 壳聚糖的制备及应用[J]. 化学工程师, 2003, 17(5): 57-58.
- [4] 陈彰旭,姜伟,陈志彬,等. 壳聚糖复合物在水果保鲜中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2724-2727.
- [5] AHMED E G, JOSEPH A, PATHY P, et al. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6): 1618-1620.
- [6] 陈志周,牟建楼,臧蕊,等. 壳聚糖的成膜性及其在食品保鲜包装上的应用[J]. 纤维素科学与技术, 2004, 12(3): 43-47.
- [7] 任邦来,胡玉琴. 壳聚糖处理番茄的保鲜效果研究[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(5): 29-32.
- [8] SUNWOO H H, NAKANO T, HUDSON R J, et al. Isolation, characterization and localization of glycosaminoglycans in growing antlers of wapiti (*Cervus elaphus*) [J]. Comparative Biochemistry and Physiology: Part B: Biochemistry, 1998, 120(2): 273-283.
- [9] 王立杰,刘宪锋,刘靛. 含软骨鲜骨的综合利用新技术[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(4): 106-108.
- [10] 郭学平,刘爱华,凌沛学. 透明质酸在化妆品、健康食品和软组织填充剂中的应用[J]. 食品与药品, 2005, 7(1): 20-21.
- [11] 梁世强,穆筱梅,杨燕. 动植物多糖在食品包装中的应用[J]. 江苏农业科学, 2006, 34(4): 148-151.
- [12] 张振山,叶素萍,李泉,等. 豆渣的处理与加工利用[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 400-406.
- [13] 肖茜,童群义. 普鲁兰多糖/海藻酸钠/羧甲基纤维素钠复合可食用包装膜性能的研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(5): 286-288.
- [14] COLLAR C, ANDREU P, MARINEZ J C, et al. Optimization of hydrocolloid addition to improve wheat bread dough functionality: a response surface methodology study[J]. Food Hydrocolloids, 1999, 13(6): 467-475.
- [15] PLONKA A M. Characteristics of microcrystalline and microfine cellulose[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 1982, 16(3/4): 473-483.
- [16] 王新伟,刘欢,马中苏. 壳聚糖/玉米淀粉/明胶/胡萝卜可食性膜的性能[J]. 吉林大学学报:工学版, 2011, 41(3): 887-892.
- [17] 李德富,李宏利,林炜,等. 改性淀粉的制备与应用研究进展[J]. 中国皮革, 2007, 36(1): 32-37.
- [18] LORCKS J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1): 245-249.
- [19] 胡青平,徐建国. 食品包装膜研究的现状与展望[J]. 农牧产品开发, 2001, 8(1): 4-6.
- [20] DEVIES J W, PROSKY L, LI B, et al. A historical perspective on defining dietary fiber[J]. Cereal Food World, 1999, 44(5): 367-369.
- [21] ANDERSON J W, BAIRD P. Health benefits of dietary fiber[J]. Nutrition Reviews, 2009, 67(4): 188-205.
- [22] LIESE A D, SCHULZ M, FANG F, et al. Dietary glycemic index and glycemic load, carbohydrate and fiber intake and measures of insulin sensitivity, secretion, and adiposity in the insulin resistance atherosclerosis study[J]. Diabetes Care, 2005, 28(12): 2832-2838.
- [23] CHAU C F, CHEN C H, LEE M H, et al. Comparison of the characteristics, functional properties, and *in vitro* hypoglycemic effects of various carrot insoluble fiber-rich fractions[J]. LWT-Food Science and Technology, 2004, 37(2): 155-160.
- [24] ARTISS J D, BROGAN K, BRUCAL M, et al. The effects of a new soluble dietary fiber on weight gain and selected blood parameters in rats[J]. Metabolism: Clinical and Experimental, 2006, 55(2): 195-202.
- [25] HASKELL W L, SPILLER G A, JENSEN C D, et al. Role of water-soluble dietary fiber in the management of elevated plasma cholesterol in healthy subjects[J]. The American Journal of Cardiology, 1992, 69(5): 433-439.
- [26] HARRINGTON M E, FLYNN A, CASHMAN K D. Effect of dietary fiber extracts on calcium absorption in the rat[J]. Food Chemistry, 2001, 73(3): 263-269.
- [27] BARTOLOME B, JIMENEZ-RAMSEY L M, BUTLER L G. Nature of the condensed tannins present in the dietary fiber fractions in foods[J]. Food Chemistry, 1995, 53(4): 357-362.
- [28] 石桂春,胡铁军. 玉米膳食纤维的组成、特性、功能及在食品加工中的应用[J]. 食品研究与开发, 2001, 22(6): 53-54.
- [29] 石长波,马永强,韩春然,等. 可溶性玉米膳食纤维在面包中的应用[J]. 食品科学, 2007, 28(5): 181-183.
- [30] HAYASHI Y, HOSHINO T. Structure and physical properties of polysaccharides for the food industry (2) use of pectin for fruit containing processed food products[J]. Foods & Food Ingredients Journal of Japan, 2003, 208(11): 903-913.
- [31] 李学红,张鑫. 以苹果渣为原料制备天然食品防腐剂:果胶酶解物的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(2): 33-36.
- [32] 王思远,齐军茹,杨晓泉. 大豆多糖对大米淀粉糊化及凝胶特性的影响[J]. 中国酿造, 2011, 30(7): 155-158.
- [33] 罗学刚. 高强度可食性魔芋葡甘聚糖薄膜应用研究初报[J]. 天然产品研究与发展, 2000, 12(4): 12-16.
- [34] 郭巧玲,谢建华,庞杰. 涂膜与冷激处理对瑯溪蜜柚品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2007, 7(2): 17-19.
- [35] 黄洁,安秋凤. 瓜尔豆胶研究进展[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(1): 144-147.
- [36] 孙哲浩,赵谋明,彭志英. 蛋白质与多糖类交互作用对食品乳状液稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(2): 61-64.
- [37] ALEXANDER R J. Fat replacers based on starch[J]. Cereal Foods World, 1995, 40(5): 366-370.

- [38] 王雪璐, 郑艳菊. 麦芽糊精在食品中的应用[J]. 化学工程师, 2004, 18(4): 22-23.
- [39] FEDENIUK R W, BILLIADERIS C G. Composition and physico-chemical properties of linseed (*Linum usitatissimum* L.) mucilage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(2): 240-247.
- [40] 胡桂萍, 刘波, 朱育菁, 等. 微生物食用胶: 结冷胶的研究新进展[J]. 福建农业学报, 2011, 26(6): 1123-1128.
- [41] 高义霞, 袁毅君, 周向军, 等. 罗望子多糖硒酸酯的制备及表征[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(7): 1222-1226.
- [42] 刘建林, 何新乡, 陈宏. 硒酸酯多糖的特性及其在食品工业中的应用[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2003, 9(3): 27-29.
- [43] 刘志皋. 食品添加剂手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 285.
- [44] VALLI R, CHINN B, HEIDOLPH B. Sweet doughs laminated with hydrocolloid solutions[J]. Research Disclosure, 1997, 398: 47.
- [45] PSOMAS S K, LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES M, KYRIAKIDIS D A. Optimization study of xanthan gum production using response surface methodology[J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 35(3): 273-280.
- [46] 杜风光, 陈伟红, 闫德冉, 等. 我国黄原胶生产的现状、存在问题及对策[J]. 食品科学, 2001, 22(10): 97-99.
- [47] 刘秀敏, 陈利梅, 李德茂. 黄原胶流变学特性的研究[J]. 中国酿造, 2011, 30(3): 115-118.
- [48] 安超, 常帆, 马赛箭. 出芽短梗霉发酵生产普鲁兰多糖研究进展[J]. 陕西农业科学, 2012, 58(3): 121-124.
- [49] 相茂功, 邓长江, 郭学平, 等. 普鲁兰糖在食品工业中的应用进展[J]. 食品与药品, 2008, 10(1): 67-69.
- [50] 王烈喜, 王尔茂. 茁霉多糖生物合成及在食品工业中的应用[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(23): 10184-10185; 10273.
- [51] 焦莎莎, 付湘晋, 童群义. 短梗霉多糖发酵液后处理工艺研究[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(4): 93-96.
- [52] 任俊, 曹飞, 陈福生. 新型被膜剂茁霉多糖对柑橘的保鲜作用研究[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(10): 72-75.
- [53] 蒋菁, 詹晓北, 吴剑荣. 微生物多糖: 热凝胶干燥工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(2): 193-195.
- [54] 贾洪锋. 凝结多糖的性质及其应用[J]. 食品科技, 2009, 34(1): 222-225.
- [55] 马世敏, 吴迪宗, 旭日花, 等. 产胞外多糖副干酪乳杆菌HCT对酸乳品质的影响[J]. 中国农业大学学报, 2011, 16(6): 144-149.
- [56] HASSAN A N, FRANK J F, SCHMIDT K A, et al. Rheological properties of yogurt made with encapsulated nonropy lactic cultures[J]. Journal of Dairy Science, 1996, 79(12): 2091-2097.
- [57] PERRY D B, MCMAHON D J, OBERG C J. Effect of exopolysaccharide-producing cultures on moisture retention in low-fat mozzarella cheese[J]. Journal of Dairy Science, 1997, 80(5): 799-805.
- [58] 邱竣, 周绍龙, 柳大烈. 细菌纤维素的研究和应用新进展[J]. 中国美容医学, 2011, 20(5): 870-873.
- [59] 赖崇德, 涂晓赞, 张智平, 等. 柑橘类果汁苦味物质去除方法的研究进[J]. 江西科学, 2007, 25(6): 720-725.
- [60] 刘浪浪, 刘伦, 刘军海. 食用菌多糖研究热点及发展趋势[J]. 化工科技市场, 2009, 32(7): 37-40.
- [61] 于妮嫔. 银耳多糖啤酒的研制[J]. 酿酒, 2011, 38(3): 67-68.