

# 酶解香蕉茎干中纤维素的研究进展

王兴华, 宋维春, 徐云升\*

(琼州学院食品研究中心, 三亚 572020)

**摘要:** 本文简单介绍了酶解香蕉茎干中纤维素的研究背景, 对酶解纤维素的研究状况作了综述, 对用纤维素酶把香蕉茎干降解成纤维低聚糖的可能性作了分析, 并对纤维低聚糖的分离方法进行了说明, 对纤维低聚糖的应用前景进行了展望。

**关键词:** 香蕉茎干; 酶; 纤维素; 降解

## The development in enzymatic degradation of banana stem cellulose

WANG Xing-Hua, SONG Wei-Chun, XU Yun-Sheng\*

(Food Research Center of Qiongzhou University, Sanya 572020, China)

**ABSTRACT:** This article introduced the study background and research status of enzymatic degradation of cellulose, analysed the possibility of degrading banana stem into cello-oligosaccharide with cellulose, illustrated the method of cello-oligosaccharide separation and forecasted the application of products from enzymatic degradation of banana stem cellulose.

**KEY WORDS:** banana stem; enzyme; cellulose; degradation

## 1 引言

香蕉作为热带草本作物, 具有速生与生物产量高的特点, 每年香蕉收获季节, 大量的香蕉茎干被砍掉, 当作废物四处堆放, 香蕉茎干数量较多且含水量大、纤维含量高, 腐烂的速度很慢。日晒雨淋、坏死的香蕉茎干发酵后容易滋养病菌<sup>[1]</sup>。2011年海南省种植面积75万亩<sup>[2]</sup>, 以每亩地种植140株香蕉树, 每株产250~470g香蕉茎纤维估算, 仅海南每年丢弃的香蕉茎干纤维就达几万吨。香蕉茎干的废弃或焚烧, 既影响了耕地的利用、浪费资源, 又严重污染着香蕉园内外的生态环境, 成为影响农业生产发展和生态环境的一大瓶颈和障碍<sup>[1]</sup>。

我们在完成海南省自然科学基金项目(80407)“香蕉酒、香蕉饮料生产及废弃物回用工艺研究”、海南省自然科学基金项目“香蕉茎干制备膳食纤维的研究(20607)”、海南省自然科学基金项目(808169)“青香蕉抗性淀粉制备、特性研究及食品中应用”的过程中, 受香蕉皮可作为多功能膳食纤维添加剂启发, 并对香蕉茎进行了较深入的研究, 对海南香蕉茎干的性质及相关组成, 膳食纤维的提取方法和指标的测定, 研究取得了阶段性成果。香蕉茎干中干物质的化学成分主要是纤维素、半纤维素和木质素, 其中纤维素58.5%~76.1%, 半纤维素28.5%~29.9%(在1%NaOH溶液中测得), 木质素4.8%~6.13%<sup>[3]</sup>。从成分上看, 除水分外, 香蕉的茎干中的主要成分基本满足作为膳

基金项目: 国家自然科学基金项目(21262026)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21262026)

\*通讯作者: 徐云升, 教授, 主要从事食品加工工艺及营养研究。E-mail: lyxys@163.com

\*Corresponding author: XU Yun-Sheng, Professor, Food Research Center of Qiongzhou University, No.1, Yucai Road, Sanya 572020, China. E-mail: lyxys@163.com.

食纤维原料的要求<sup>[4-6]</sup>。

## 2 酶解纤维素研究现状

### 2.1 纤维低聚糖

纤维素是由 *D*-葡萄糖基通过  $\beta$ -1,4-糖苷键联结而成的线状高分子化合物, 聚合度为 100~20000 DP<sup>[7]</sup>。纤维二糖苷是纤维素的重复单元。相邻纤维素分子间通过分子内、分子间氢键和范德化力相互联结, 形成定向排列及晶体结构, 进而组成复杂的基元纤维、微纤维等纤维素聚合物的超分子结构<sup>[8]</sup>。纤维低聚糖又称纤维寡糖(cello-oligosaccharides), 通常指由 2~10个葡萄糖依靠  $\beta$ -1,4 糖苷键相连而成的线性低聚糖。

### 2.2 纤维素降解机制

纤维低聚糖是一种同源性的功能性低聚糖, 有关其生产和应用的报道较少<sup>[9]</sup>。目前, 普遍接受的纤维素酶的降解机制是协同作用模型。协同作用一般认为是内切型纤维素酶、外切型纤维素酶和葡萄糖苷酶三者之间的协作。一方面, 内切葡聚糖酶先进攻纤维素的非结晶区, 形成可被外切纤维素酶作用的游离末端, 然后外切纤维素酶从多糖链的非还原端切下纤维二糖单位, 进一步被  $\beta$ -葡糖糖苷酶水解形成葡萄糖; 另一方面, 纤维素结晶区被外切纤维素酶吸附并作用, 使该结构的纤维素长链分子断开、解聚, 形成游离可被纤维素水解酶类作用的末端, 随后在内切酶作用下, 活化的纤维素的  $\beta$ -1,4 糖苷键断裂, 产生纤维二糖、三糖等短链低聚糖, 纤维素的  $\beta$ -1,4 糖苷键继续被水解, 最后形成纤维寡糖和葡萄糖<sup>[10,11]</sup>。

### 2.3 纤维素酶

纤维素酶成分复杂, 已有多人得到纯化的内切酶、外切酶。如用阴离子交换法从白蚁中分离纯化出一种分子量为 80 kDa 的内切酶<sup>[12]</sup>; 通过离子交换和凝胶过滤从筛选出的一株真菌的发酵产物中分离纯化出一种分子量为 27 kDa 的内切酶<sup>[13]</sup>; 利用快速蛋白液相色谱系统从一种木霉产的纤维素酶中分离纯化出两种纤维二糖水解酶和一种内切酶<sup>[14]</sup>。将褐色高温单胞菌属 Ce15A、Ce16B 和 Ce19A 重组, 得到了具有高协同性和底物结合性的复合酶<sup>[15]</sup>。分离纯化得到 CBHI(Ce17A)酶后, 用蛋白表达制得 Ce17B、Ce15A 和 Ce16A 酶, 之后组合这四种里氏木霉衍生

酶用于水解麦秆底物, 得到了最佳酶复配比例<sup>[16]</sup>。

### 2.4 纤维素降解成纤维低聚糖的方法

纤维低聚糖可采用物理法、化学法和生物法制备。

(1) 物理方法主要有超微粉碎技术和挤压蒸煮技术。超微粉碎所得的产品具有良好的溶解性、分散性、吸附性、化学活性, 但对于不溶性膳食纤维含量较高的物料, 由于其结构是棒条状, 主要依赖亲水基团结合水分, 将超微粉碎后, 其持水力反而有下降的趋势。挤压蒸煮技术对膳食纤维阳离子交换能力影响较小。此外, 还有瞬时高压技术、冷冻粉碎技术、纳米技术和膜分离技术等<sup>[17]</sup>。

(2) 化学法主要为酸水解法, 包括最早采用的乙酸水解法及改进的盐酸水解法、硫酸水解法、三氟乙酸水解法和混酸水解法等<sup>[18]</sup>。由于酸水解无专一性, 产品中的糖类较复杂, 既有多糖又有单糖, 不易得到特定聚合度的纤维低聚糖。而化学合成法需要严谨的设计, 包括保护基团, 选择催化剂和反应条件, 确定供体离去基团以及受体等, 反应复杂, 步骤繁琐, 不适于工业化规模生产。

(3) 生物技术方法有酶法和发酵法, 酶法制得的膳食纤维色泽浅, 易漂白, 无异味, 纯度较高。酶法反应通常是在温和的条件进行的, 不需要某些复杂的步骤, 还有可能得到高立体选择性和区域选择性的糖类。

### 2.5 纤维低聚糖的分离

由纤维素水解制得的纤维低聚糖通常是不同聚合度的低聚糖的混合物, 需要将其分离纯化, 以便进行结构特征、生化特性和生理功能的研究。目前, 将低聚糖从糖混合物中分离的方法较多, 可用于寡糖分离的色谱技术包括反相色谱、石墨化碳液相色谱、阴离子交换色谱、亲水作用色谱、毛细管电泳以及凝胶亲和色谱等<sup>[19]</sup>。

采用阳离子树脂、阴离子树脂, 纸层析和纤维柱层析配合使用, 利用不同聚合度的葡萄糖低聚糖, 半乳糖低聚糖等的迁移率与聚合度呈线性关系, 得到分离组分<sup>[20]</sup>。

## 3 纤维低聚糖的制备实例

### 3.1 生物法

(1) 以玉米芯纤维素为底物, 采用来自里氏木霉

(*Trichoderma reesei*)的纤维素酶制剂, 在 50 °C、pH 4.8 条件下酶水解 6~12 h, 可获得平均聚合度为 2~9 的纤维低聚糖, 得率大于 60% (g/g)<sup>[21]</sup>。

(2) 利用来自黑曲霉(*Aspergillus niger*)的  $\beta$ -葡萄糖苷酶( $\beta$ -glucosidase II)的转糖基作用, 以纤维二糖为底物合成纤维低聚糖, 在 50°C、pH 5.0 的条件下反应 24 h, 可先后获得纤维三糖和龙胆二糖(gentiobiose), 最大得率为 30%(mol/mol)<sup>[22, 23]</sup>。

### 3.2 物理法

利用辐射法<sup>[24]</sup>、超声波法<sup>[25]</sup>、微波法<sup>[26]</sup>、高温高压法<sup>[27]</sup>等物理技术可以使得多糖长链结构变短, 且可以降低多糖溶液的黏度, 从而提高它们的生物活性。

(1) Puls 等<sup>[28]</sup>认为, 物料从反应器中释放的瞬间, 压力骤减引起的强大气流会使糖分子进一步降解, 可得到含低聚糖水溶液

(2) 曲音波等<sup>[29]</sup>对戊聚糖进行降解研究, 认为随着温度的提高和时间的延长, 半纤维素和木质素的分解加剧, 进而可以提高他们的吸水性。

(3) 陈劫<sup>[30]</sup>采用分级沉淀的方法从洋根中分离提取低聚糖, 经 HPLC 测定, 洋根提取物中低聚果糖含量为 53.70%, 接近以蔗糖为底物果糖转移酶催化反应得到的商品低聚糖浓度。

(4) 段穗芳<sup>[31]</sup>、崔玉海<sup>[32]</sup>、闫巧娟<sup>[33]</sup>等利用超滤技术对香菇多糖、猴头菌多糖以及羊栖菜多糖进行浓缩纯化研究。董艳等<sup>[34]</sup>采用超滤和纳滤相结合的分选技术, 从地黄中分离提取了低聚糖。

### 3.3 综合法

宋维春等<sup>[35-37]</sup>以香蕉茎干为原料, 分别用水提醇沉法、微波法、超声波法、化学试剂-酶结合法制备膳食纤维, 产率分别为 43.53%、44.26%、44.67%、43.82%, 产品的物理特性指标 WHC 和 SW 接近西方国家麸皮纤维的标准。

## 4 研究意义及应用前景

### 4.1 研究意义

目前对纤维素降解成纤维二糖的研究比较多, 对于降解成三到五糖的研究较少, 对降解机制和对降解产物的控制研究则更少, 因此对酶法降解香蕉茎干中纤维素的机制有必要进行深入研究。目前国内

这一资源还没有得到充分的利用, 既造成了环境问题, 又影响了香蕉的持续种植、开发和利用。本项课题所涉及的降解机制研究将为香蕉茎干的综合利用提供理论支撑, 进而实现有效利用香蕉茎干这一可再生资源, 对走循环经济, 拓宽农村经济增长点、推动地方经济和社会发展具有极大地促进作用, 也对改善农业生态环境和生态效益有着重大现实意义, 并为海南国际旅游岛生态环境的建设和经济增长做出贡献。

### 4.2 应用前景

香蕉茎干水解产品分子质量小、稳定性好, 可应用到医药、纺织、日用化工、食品、废水处理及饲料等多个领域。纤维低聚糖作为一种新型的食品添加剂, 可用于牛奶、果汁、酒类等, 还可作为糖尿病患者和婴童食品的甜味剂; 据悉 Neose 药物公司已着手开发多种低聚糖类药物治疗呼吸道、泌尿系统、肠胃系统的传染病, 但技术细节尚处于保密阶段; 纤维低聚糖是一种很有发展潜力的新型药物控释载体材料等<sup>[9]</sup>, 其应用前景十分广阔。

### 参考文献

- [1] 邓怡国, 孙伟生, 王金丽. 热带农业废弃物资源利用现状与分析[J]. 广东农业科学, 2011, 1:19-20.  
Deng YG, Shun WS, Wang JL. Present situation and analysis on utilization of tropical agricultural wastes resources [J]. Agr Sci Guangdong, 2011, 1: 19-20.
- [2] 柯佑鹏, 过建春, 夏勇开. 2011 年中国香蕉产销形势分析与预测[J]. 中国热带农业, 2011, 5:8-10.  
He ZP, Guo JC, Xia YK. Forecast based on the analysis of China's situation of banana's production and marketing in 2011 [J]. China Trop Agr, 2011, 5: 8-10.
- [3] 史倩青. 香蕉纤维的开发及应用研究进展[J]. 上海纺织科技, 2006, 34(9):18-19.  
Shi QQ. Development of banana fiber and its application study progress [J]. Shanghai Text Sci Technol, 2006, 34(9):18-19.
- [4] 郑琪, 张文清. 从香蕉皮中提取果胶的研究[J]. 广西轻工业, 1998, (4):21-25.  
Zheng Q, Zhang WQ. Study on extraction of pectin from banana peel [J]. Guangxi J Light Ind, 1998, (4): 21-25.
- [5] 李仁茂, 陈蓉, 萧志成. 粤西地区四种香蕉皮的成份分析[J]. 湛江师范学院学报, 2001, 22(6):42-44.  
Li RM, Chen R, Shu ZC. The analysis of the nutritional components of banana peel [J]. J Zhanjiang Teachers Coll, 2001, 22(6): 42-44.

- [6] 祝曙华, 李远志. 香蕉膳食纤维的制备研究[J]. 食品研究与开发, 2001, 22(5):16-17  
Zhu SH, Li YZ. The study on the extraction of vietary fiber of Banana [J]. Food Res Dev, 2001, 22(5): 16-17.
- [7] 柳新燕, 郁崇文. 香蕉纤维的性能与开发应用分析[J]. 上海纺织科技, 1997, (5):11-13.  
Liu XY, Yu CW. Analysis of the function, development and application of banana fiber [J]. Shanghai Text Sci Technol, 1997, (5): 11-13.
- [8] 杨淑慧. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2006: 20-30.  
Yang SH. Chemistry of vegetable fiber [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006: 20-30.
- [9] 沈雪亮. 功能性纤维低聚糖的研究现状及发展前景[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(8): 99-102.  
Shen XL. Current research and advance prospect of functional cello-oligosaccharide [J]. Food Ferment Ind, 2009, 35(8):99-102.
- [10] Ward OP, Moo-Young M. Enzymatic degradation of cell wall and related plant polysaccharides [J]. Crit Rev Biotechnol, 1989, 8: 237-274.
- [11] 张传富, 顾文杰, 彭科峰, 等. 微生物纤维素酶的研究现状[J]. 生物信息学, 2007, 5(1): 34-36.  
Zhang CF, GU WJ, Peng KF, *et al.* Present situation of research on microbial cellulose [J]. China J Bioinformatics, 2007, 5(1): 34-36.
- [12] Yang TC, Mo JC, Cheng JA. Purification and some properties of cellulase from *odontotermes formosanus* [J]. Entomol Sinica, 2004, 11(1): 1-10.
- [13] Saha BC. Production, purification and properties of endoglucanase from a newly isolated strain of *Mucor circinelloides* [J]. Process Biochem, 2004, 39: 1871-1876.
- [14] Medve J, Lee D. Ion-exchange chromatographic purification and quantitative analysis of *Trichoderma reesei* cellulases cellobiohydrolase I, II and endoglucanase II by fast protein liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 1998, 808: 153-165.
- [15] Jeoh T, Wilson DB, Walker LP. Cooperative and competitive binding in synergistic mixtures of *Thermobifida fusca* cellulases Ce15A, Ce16B and Ce19A [J]. Biotechnol Progr, 2002, 18: 760-769.
- [16] Rosgaard L, Andric P, Dam-Johansen K. Effects of substrate loading on enzymatic hydrolysis and viscosity of pretreated barley straw [J]. Appl Biochem Biotechnol, 2007, 143: 27-40.
- [17] 李丽, 王白鸥, 罗仓学, 等. 膳食纤维的改性研究[J]. 中国果菜, 2007, (3): 47-48.  
Li L, Wang BO, Luo CX, *et al.* Research on modification of dietary fiber [J]. China Fruit Vegetable, 2007, (3): 47-48.
- [18] Zhang IP, Lee PAL. Cellodextrin preparation by mixed-acid hydrolysis and chromatographic separation [J]. Anall Biochem, 2003, 322(2): 225-232.
- [19] 傅青, 张秀莉, 郭志谋, 等. 寡糖色谱分离研究进展[J]. 生命科学, 2011, 23(7):703-705.  
Fu Q, Zhang XL, Guo ZM, *et al.* Recent progress in oligosaccharide separation by high-performance liquid chromatography[J]. Chin Bull Life Sci, 2011, 23(7):703-705.
- [20] 李雪骞, 邱华. 寡糖的种类及其生物活性功能[J]. 中国商办工业, 1998, 19(7): 22-24.  
Li XT, Qiu H. Types of oligosaccharides and their biological activities [J]. Mod Bus Trade Ind, 1998, 19(7): 22-24.
- [21] 夏黎明, 岑沛霖. 酶法制备活性纤维寡糖的研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 1999, 33 (4): 381-385.  
Xia LM, Chen PL. Cellooligosaccharide production from corn cob cellulose by cellulase hydrolysis [J]. J Zhejiang Univ(Eng Sci), 1999, 33 (4): 381-385.
- [22] Yan TR, Liao JC. Synthesis of cello-oligosaccharides from cellobiose with  $\beta$ -glucosidase II from *Aspergillus niger* [J]. Biotechnol Lett, 1998, 20 (6): 591-594.
- [23] 沈雪亮. 功能性纤维低聚糖的研究现状及发展前景[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(8): 101-103.  
Shen XL. Current research and advance prospect of functional cello-oligosaccharide[J]. Food Ferment Ind, 2009, 35(8): 101-103.
- [24] 李治, 刘晓非, 徐怀玉, 等. 壳聚糖的 $\gamma$ 射线辐射降解研究[J]. 应用化学, 2001, 18(2): 104-107.  
Li Z, Liu XF, Xu HY, *et al.* Study on  $\gamma$ -ray irradiation degradation of chitosan [J]. Chin J Appl Chem, 2001, 18(2): 104-107.
- [25] 张峰, 殷佳敏, 丁丽娟. 超声波辅助降解壳聚糖的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2004(1): 221-223.  
Zhang F, Yin GM, Ding LJ. Study on the degradation of chitosan with  $H_2O_2$  under the ultrasonic [J]. Polymer Mater Sci Eng, 2004(1):221-223.
- [26] 丁盈红, 李若琦, 伍馄贤, 等. 微波辐射快速制备水溶性壳聚糖[J]. 中国生化药物杂志, 2002, 23(3): 132-133.  
Ding YH, Li RQ, Wu KX, *et al.* The rapid preparation of water-soluble chitosan under microwave radiation [J]. Chin J Biochem Pharm, 2002, 23(3): 132-133.
- [27] 赵建, 李雪芝, 石淑兰. 桉木 RDH 蒸煮过程中木质素与碳水化合物溶出规律研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 64-68.  
Zhao J, Li XZ, Shi SL. Dissolution rules of lignin and carbohydrates during RDH kraft pulping of eucalyptus wood [J]. Chem Ind Forest Prod, 2004, 24(1): 64-68.
- [28] Pins J, Poutanen K, Korner H-U. Biotechnical utilization of wood carbohydrates after steaming pretreatment[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1985, (22): 416-423.

- [29] 曲音波, 高培基. 造纸厂废物发酵生产纤维素酶、酒精和酵母综合工艺的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 1993, (3): 62-68.  
Qu YB, Gao PJ. The progress of researches on producing cellulase, ethyl alcohol and yeast with fermented waste from paper mill [J]. Food Ferment Ind, 1993, (3): 62-68.
- [30] 陈劼. 洋根中低聚糖的提取[J]. 安徽农业科学, 2007, 16(27): 60-62.  
Chen J. Extraction of oligosaccharides from samallanthus sonchifolius [J]. J Anhui Agr Sci, 2007, 16(27): 60-62.
- [31] 段穗芳, 郑宗坤. 超滤提纯香菇子实体中的香菇多糖[J]. 深圳大学学报, 1999, 14(4): 591-592.  
Duan SF, Zheng ZK. Ultrafiltration purifying lentinan [J]. J Shenzhen Univ Sci Eng, 1999, 14(4): 591-592.
- [32] 崔玉海. 猴头菌多糖的分离纯化及活性探讨[J]. 黑龙江医药科学, 2004, 10(4): 118-120.  
Chui YH. Isolation, purification and activity of polysaccharide from hericium erinaceus [J]. Heilongjiang Med Pharm, 2004, 10(4): 118-120.
- [33] 闫巧娟, 韩鲁佳, 江正强. 黄芪多糖的分子量分布[J]. 食品科学, 2004, (8): 161-163.  
Yan QJ, Han LJ, Jiang ZQ. Molecular mass distribution of astragalus polysaccharides [J]. Food Sci, 2004, (8): 161-163.
- [34] 董艳, 高瑞昶, 潘勤. 超滤和纳滤分离技术提取纯化地黄低聚糖的研究[J]. 中草药, 2008, 39(3): 359-363.  
Dong Y, Gao RC, Pan Q. Ultrafiltration and nanofiltration membrane separation technology in extracting and purifying oligosaccharides of Rehmannia glutinosa [J]. Chin Tradit Herbal Drugs, 2008, 39(3): 359-363.
- [35] 宋维春, 徐云升, 曹阳. 微波提取香蕉茎干中水溶性膳食纤维的工艺研究[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 63-69.  
Song WC, Xu YS, Cao Y. Study on microwave extraction technology of water soluble dietary fiber from banana pseudo stem [J]. Food Sci, 2009, 30(6): 63-69.
- [36] 宋维春, 徐云升, 卢凌彬, 等. 超声波提取香蕉茎干中水溶性膳食纤维的研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(3): 220-222.  
Song WC, Xu YS, Lu LB, et al. Study on technology of extracting soluble dietary fiber from the banana pseudo stem by ultrasonic wave [J]. Sci Technol Food Ind, 2009, 30(3): 220-222.
- [37] 宋维春, 陈运腾. 加压碱法提取香蕉茎干中膳食纤维的研究[J]. 琼州学院学报, 2008, 15(2): 22-25.  
Song WC, Chen YT. Study on Extraction Techniques of Dietary Fiber from Banana Pseudo Stem by Pressured Alkali-method [J]. J Qiongzhou Univ, 2008, 15(2): 22-25.

(责任编辑: 赵静)

### 作者简介



王兴华, 工程师, 主要研究方向为药用植物。  
E-mail: 3030515@qq.com



徐云升, 教授, 主要研究方向为食品加工工艺和营养。  
E-mail: lyxys@163.com