

豆类水溶性多糖研究进展

阚丽娇, 胡捷伦, 聂少平*

(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047)

摘要: 豆类作为蛋白和食用油脂的优良来源, 已经被广泛研究报道。豆类中的多糖近年来也有较多报道, 现有研究中报道较多的是大豆多糖。随着人们对健康的日益重视, 杂豆也越来越多地被人们所关注。本文综述了豆类水溶性多糖的结构、生物活性、以及在食品工业中应用的研究概况。大豆水溶性多糖是一种酸性多糖, 结构与果胶相似, 具有抗肿瘤、抑菌、抗氧化等活性, 在食品工业中应用广泛。黑豆多糖、菜豆多糖和豇豆多糖等杂豆多糖的部分结构信息已被一些研究者解析, 其中黑豆多糖和菜豆多糖分别具有促进骨髓组织中骨髓细胞的生成和预防结肠癌等生物活性, 而关于其他杂豆类多糖的报道不多。

关键词: 豆类; 水溶性多糖; 分子结构; 生物活性

Advances in soluble polysaccharides from legumes

KAN Li-Jiao, HU Jie-Lun, NIE Shao-Ping*

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

ABSTRACT: Legumes, as sources of protein and oil with better quality, have been widely investigated, and also legume polysaccharides have been reported recently, especially from the soybean. Legumes are becoming more and more popular with consumers' increasing attention to health. The legume soluble polysaccharides' structures, bioactivities, and applications in food industry have been summarized in this paper. The soybean soluble polysaccharides are acidic polysaccharides and have a pectin-like structure. Soybean soluble polysaccharides possess antitumor, antibacterial and antioxidant activities, and have been widely used in food industry. The partial structures of the polysaccharides from the black soybean (*Glycine max*), the common bean (*Phaseolus vulgaris*) and the mung bean (*Vigna unguiculata*) have been reported. The first two polysaccharides have good bioactivities such as promoting myelopoiesis activity in the bone marrow and preventing the colon cancer, respectively, however, the reports on polysaccharides of other pulses are limited.

KEY WORDS: legume; water soluble polysaccharide; molecular structure; bioactivity

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(31422042)、江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD13004)、江西省对外科技合作计划重点项目(20141BDH80009)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China for Excellent Young Scholars (31422042), the Project of Science and Technology of Jiangxi Provincial Education Department (KJLD13004), and the Key Project of International Cooperation of Jiangxi Provincial Department of Science and Technology (20141BDH80009)

*通讯作者: 聂少平, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品化学与分析、食品营养与安全、食品复杂碳水化合物。E-mail: spnie@ncu.edu.cn

*Corresponding author: NIE Shao-Ping, Ph.D, Professor, Nanchang University, No.235, East Nanjing Road, Nanchang 330047, China. E-mail: spnie@ncu.edu.cn

1 引 言

随着食品科学技术及医学水平的不断提高以及人们饮食观念的改变, 豆类食品越来越受到人们的欢迎。豆类包括大豆和杂豆。大豆(*Glycine max*), 又名黄豆, 是双子叶植物, 在中国栽培利用已有三千多年的历史。杂豆种类众多, 包括红豆(*Vigna angularis*)、绿豆(*Vigna radiata*)、黑豆(*Glycine max*)、扁豆 (*Lablab purpureus*)、豇豆 (*Vigna unguiculata*)、菜豆(*Phaseolus vulgaris*)等。杂豆具有高蛋白、高纤维、低脂肪等特点, 符合目前人类对健康的需求, 逐渐为消费者所喜爱。多糖是一类天然高分子化合物, 与核酸、蛋白质等一起决定物种的功能性^[1]。近年来, 植物多糖由于其来源广泛及具有重要的生理功能等特点成为研究热点。豆类水溶性多糖属于植物多糖的范畴。它作为豆类的活性成分之一, 逐渐引起人们的广泛关注。本文就豆类水溶性多糖的研究近况, 从结构、生物活性及在食品工业中的应用方面进行总结, 为研究者研究豆类多糖提供一个整

体的概况。

2 豆类水溶性多糖的结构分析

2.1 豆类水溶性多糖的分离纯化

多糖的分离纯化是结构分析之前的重要步骤。样品经脱色脱脂处理后, 以水、盐溶液、稀酸或稀碱提取获得粗多糖, 再经脱蛋白、透析等处理除去杂质。提取、除杂后的多糖为混合多糖, 进一步分离纯化可获得均一多糖。分离纯化的方法很多, 如柱层析法、分步沉淀法、季铵盐法等^[2]。

从 20 世纪 60 年代至 21 世纪初, 关于大豆水溶性多糖结构方面的报道较多。很多研究者采用不同的提取溶剂从大豆的子叶、豆皮、豆粕以及酱油中分离纯化得到大豆水溶性多糖(soluble soybean polysaccharides, SSPS), 并对其结构进行表征。SSPS 的提取纯化结果如表 1 所示。继 SSPS 之后, 杂豆水溶性多糖也逐渐引起人们的关注, 其分离纯化情况如表 2 所示。

表 1 大豆水溶性多糖的分离纯化
Table 1 The separation and purification of water soluble soybean polysaccharides

研究者	提取材料	提取溶剂	提取(纯化)的多糖组分
Kawamura, <i>et al</i> ^[3]	大豆(脱皮, 脱脂)	水, 草酸铵, 0.2%、5%、15% 的氢氧化钠溶液	半纤维素
Morita, <i>et al</i> ^[4]	大豆(脱脂)	热水	阿拉伯半乳聚糖
Aspinal, <i>et al</i> ^[5]	大豆(豆皮)	水	半乳甘露聚糖
		草酸铵, 乙二醇四乙酸二钠, 氢氧化钾	木聚糖, 甘露聚糖
	大豆(豆粕)	乙二醇四乙酸二钠	阿拉伯半乳聚糖, 酸性多糖复合体
Kikuchi, <i>et al</i> ^[6]	大豆产品(酱油)	—	两种酸性多糖(分别命名为 APS-1 和 APS-2)
Huisman, <i>et al</i> ^[7]	大豆(豆粕中的水不溶性固体)	水、螯合试剂、碱	富含 92%多糖的组分
Nakamura, <i>et al</i> ^[8]	大豆(脱皮脱脂)	水(pH4~5)	大豆水溶性多糖组分

注: —表示没有提取溶剂, 酱油本身为液体状态, 直接醇沉得到多糖提取物。

表 2 杂豆水溶性多糖的分离纯化
Table 2 The separation and purification of pulses water-soluble polysaccharides

研究者	研究对象	提取溶剂	提取(纯化)的多糖组分
Campos-Vega, <i>et al</i> ^[9]	菜豆(煮熟的和未煮熟的)	磷酸盐缓冲液	总膳食纤维(多糖提取物)
Lai, <i>et al</i> ^[10]	豇豆(豆皮)	80%乙醇	两个酸性多糖组分(分别命名为 MP1 和 MP2)
Patra, <i>et al</i> ^[11]	菜豆	水	水溶性果胶多糖 PS-1
史娟 ^[12] 、弓建红等 ^[13]	白扁豆	水	白扁豆粗多糖
Liu, <i>et al</i> ^[14,15]	黑豆(脱皮脱脂)	水	3 个纯化组分, 分别命名为: BSP-1、BSP-2、BSP-3

2.2 大豆水溶性多糖的结构分析

SSPS 的结构从上世纪 60 年代开始就有学者研究, 1961 年, Kawamara 等^[3]对大豆中的碳水化合物进行了研究, 这是对 SSPS 最早的报道。此后, Morita 等^[4,16,18]从大豆水提物中得到了阿拉伯半乳糖, 其主链为 β -1,4-多聚吡喃半乳糖, 侧链是 1,5-呋喃阿拉伯糖, 以 1,3-方式与主链相连。Aspinall 等^[21]用乙二醇四乙酸二钠从豆粕中提取得到了同样的阿拉伯半乳糖结构。

大豆豆皮中也含有特定的多糖组分。Aspinall 等^[23]从豆皮中提取得到半乳糖甘露聚糖以及一系列类似于果胶酸的酸性多糖组分, 如木聚糖和甘露聚糖。两种半乳糖甘露聚糖具有相似的结构, 主链由 1,4- β -D-吡喃甘露糖组成, α -D-吡喃半乳糖作为侧链, 以 1,6-连接的方式与主链相连。木聚糖的主链是 1,4- β -D-吡喃木糖, 侧链含有 3%-4%的 D-吡喃葡萄糖醛酸, 以 1,2-连接的方式与主链相连^[5]。大豆皮中提取的酸性多糖组分通过部分酸水解或者部分乙酰化, 表征了一部分低聚糖的结构, 包括: 2-O- α -L-吡喃岩藻糖-D-木糖, 2-O- β -D-吡喃半乳糖-D-木糖, 4-O- β -D-吡喃半乳糖-D-半乳糖和它的同系列多聚物等^[17]。

酱油作为大豆的发酵产品, 也成为了众多研究者的研究对象。Kikuchi 等^[6]从酱油中分离纯化出了两种酸性多糖, 命名为 APS-1 和 APS-2, 分子量分别为 320 kDa 和 16 kDa。两者均含有大量的(>50%)半乳糖醛酸。从大豆细胞壁中也分离得到了两种酸性多糖, 且单糖组成结果与此酱油中提取的多糖一致, 由此推测酱油中的多糖来源于大豆细胞壁。弱酸水解结果显示, APS-1 包含一种富含 83%的 D-半乳糖醛酸的部分降解多糖 DPS(degraded polysaccharide)和一些低分子量组分, 包括中性组分和酸性组分。中性组分主要包括 L-鼠李糖、D-木糖、D-半乳糖和 L-阿拉伯糖以及 2 种少量的低聚糖, β -1,4 半乳二糖和半乳三糖(D-半乳糖: L-阿拉伯糖=2:1)。酸性组分包括: D-半乳糖醛酸, α -1,4-半乳糖醛酸二聚体和三聚体, 2-O-(D-吡喃半乳糖醛酸)-L-鼠李糖和四糖 Gal 1-2 Rha 1-4 Gal A1-2 Rha 等结构。进一步采用聚半乳糖醛酸内切酶和纯化的果胶酶得到了 APS-1 的详细结构。主要框架为: α -1,4 D-半乳糖醛酸, 鼠李糖在 2-O 位置处取代, 形成了 Gal A 1-2 Rha 单元, D-木糖连接在 D-半乳糖醛酸中作为侧链, D-半乳糖形成 β -1,4 多聚物连接到主链上^[19-20]。

豆粕、豆粕水不溶性固体(water unextractable solids, WUS)和由此产生的提取液都包含特定的细胞壁多糖。Huisman 等^[7,22]从 WUS 中分离得到了一种富含 92%多糖的组分, 主要构成的单糖为: 阿拉伯糖、半乳糖醛酸和葡萄糖。应用细胞壁降解酶处理后发现, 豆粕和 WUS 中完整的细胞壁多糖很难被降解, 提取液中的多糖却能够很好地降解。从 WUS 中用整合试剂分离出的多糖组分, 可以被降解

并且被鉴定为高取代的果胶结构, 该提取物中也包含木聚糖和木糖聚半乳糖醛酸, 用碱提取可溶性半纤维素, 可产生木葡聚糖。

Nakamura 等^[8,24,25]在前人研究的基础上采用分步酶水解法得到了 SSPS 的详细结构。结果显示: SSPS 是酸性多糖, 结构与果胶相似。包含 18%的半乳糖醛酸, 主链由鼠李半乳糖醛酸聚糖(RG)和聚半乳糖醛酸(GN)组成。GN 的主链由(4)- α -D-GalA-(1- 结构组成, RG 的主链由二糖重复单元(4)- α -D-GalpA-(1-2)- α -L-Rhap-(1- 结构组成。GN 由 15、28 或 100 个 GalA-Rha 的重复单元组成, 聚合度为 4~10 个 GalA 残基。RG 区域中 R 残基的 C4 位置上连接有 β -1,4-半乳糖侧链, 该侧链的聚合度为 43~47, 分支处连接有岩藻糖、阿拉伯糖和 α -1,3-或 α -1,5-阿拉伯聚糖。GN 区域的部分半乳糖醛酸在 C3 位置被木糖低聚糖改性, 且该木糖低聚糖由 β -1,4-和 β -1,2-木糖组成, 聚合度是 4 或 7。采用聚半乳糖醛酸酶消化结构中的聚半乳糖醛酸, 产生两个新的聚半乳糖醛酸片段, 这两个片段直接与木糖低聚糖相连接, 一条链由(β -D-Xyl)₇组成, 在 C3 位置处有 α -1,4-连接的(α -D-GalA)₄的分支结构; 另一条链是由(β -D-Xyl)₄组成的, 在 C3 位置处有(α -D-GalA)₃的分支结构。静态光散射结果显示^[26], SSPS 的平均分子量为(645±11)×10³ g/mol, 旋转半径 R_g为(23.5±2.8)nm, 由动态光散射得到的流体力学半径 R_h为(21.1±0.5)nm, 结构参数 R_g/R_h为 1:1, 表明 SSPS 是一个高度分支化的球状结构。

2.3 杂豆水溶性多糖的结构分析

杂豆多糖在结构方面的报道不多。近年来, 黑豆、豇豆、菜豆等少部分杂豆中的多糖组分逐渐引起研究者的关注。

2.3.1 黑豆水溶性多糖

黑豆, 又名黑大豆, 与大豆同类。Liu 等^[14,15]从黑豆中提取纯化得到了三个多糖组分: BSP-1、BSP-2、BSP-3。其单糖组成分别为: 阿拉伯糖: 鼠李糖: 半乳糖: 葡萄糖: 甘露糖=1.79 : 1.00 : 2.59 : 26.54 : 1.01; 阿拉伯糖: 鼠李糖: 木糖: 半乳糖: 甘露糖=8.10 : 4.80 : 9.15 : 13.38 : 1.00; 阿拉伯糖: 鼠李糖: 半乳糖: 甘露糖 = 16.80 : 3.60 : 33.66 : 1.00。结构分析结果显示, BSP-1 由 1,6- α -D 吡喃葡萄糖残基组成是一个线型(1-6)- α -D 葡聚糖; BSP-3 主链由 1,3- β -D 吡喃半乳糖组成, 侧链在 O-6 位置处发生取代。是一个 II 型阿拉伯半乳糖。

2.3.2 菜豆水溶性多糖

菜豆, 包括芸豆、刀豆、架豆等, 菜豆多糖作为菜豆中的活性成分之一, 也引起了研究者的关注。Patra 等^[11]从菜豆种子中分离纯化得到了水溶性多糖组分 PS-1。该多糖由 D-半乳糖醛酸的甲基酯, D-半乳糖醛酸和 L-阿拉伯糖组成, 摩尔比为 2:2:1。PS-1 的结构如图 1 所示。

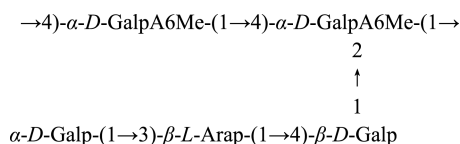


图 1 菜豆水溶性多糖 PS-1 的结构^[11]

Fig. 1 The structure of the polysaccharide PS-1 from *Phaseolus vulgaris*^[11]

2.3.3 豇豆水溶性多糖

豇豆, 俗称豆角, Lai 等^[10]从豇豆豆皮中分离纯化得到了两种酸性多糖组分, MP1 和 MP2。两者均为杂多糖, 分别含有 9.9% 和 36.4% 的醛酸。MP1 由甘露糖组成, 分子量为 83 kDa, MP2 由鼠李糖和半乳糖组成, 分子量为 45 kDa。

3 豆类水溶性多糖的生物活性

近年来,植物多糖由于其重要的生理功能引起了人们广泛的兴趣。植物多糖具有多种生物活性,如免疫调节、抗肿瘤、降血糖调血脂、抗病毒、抗氧化、抗衰老等^[27]。豆类水溶性多糖的生物活性也引起了研究者的广泛关注。

3.1 大豆水溶性多糖

目前已报道的 SSPS 的活性包括抗氧化、抑菌、抗肿瘤、促进肠道乳杆菌和双歧杆菌的生长等。田龙^[28]对 SSPS 的抑菌活性进行了研究, 试验表明 SSPS 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、产黄青霉和黑曲霉都有一定的抑制作用。此外, 研究表明^[29], SSPS 对双歧杆菌具有体外促进作用, 并且可以调节肠道菌群, 具有益生元的作用。张秀娟^[30]等发现, SSPS 可以通过提高 T 淋巴细胞的增殖活性, 并促进 IL-2 等细胞因子的分泌, 从而发挥抗肿瘤作用。此外, 研究发现^[31], SSPS 对羟基自由基具有很强的清除能力。

3.2 杂豆水溶性多糖

3.2.1 黑豆水溶性多糖

黑豆多糖可以促进骨组织中骨髓细胞的生成,刺激脾细胞造血生长因子的产生,还可以促进中性粒细胞集落刺激因子的基因表达。Liao 等^[32]探究了黑豆多糖对骨髓细胞生成的刺激作用。结果显示,经黑豆多糖处理过的条件培养基中,IL-6, IL-7, GM-CSF 的数量有明显提高;口服黑豆多糖的小鼠,不仅可以修复白血球,还可以促进骨组织的粒细胞集落因子的形成。Wu 等^[33]研究了黑豆水溶性多糖对人体血液单核细胞中粒细胞集落刺激因子表达的影响,结果表明,黑豆多糖对粒细胞集落刺激因子的表达有诱导作用。

3.2.2 扁豆水溶性多糖

扁豆多糖,在抗氧化及免疫和对神经细胞的凋亡保护方面具有重要作用。胡国柱等^[34]探讨了白扁豆多糖(WHBP)抗神经细胞缺氧性凋亡作用机制。其中,细胞活力测定实验—MTT 比色法证明缺氧条件下 WHBP 2.5~3.5

g/L 刺激神经细胞的活性与正常对照组比较无差异,而与凋亡诱导组比较 WHBP 在 0.5~0.6 g/L 时刺激神经细胞活力均显著增高; DNA 琼脂凝胶电泳发现 WHBP 的 3.5 g/L 组与正常组相似未见有明显凋亡梯状条带。姚于飞等^[35]也探讨了白扁豆多糖对神经细胞缺氧性坏死与凋亡的保护作用。弓建红等^[13]通过测定小鼠血清中超氧化物歧化酶(SOD)和谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的活力,来评价其抗氧化能力,其结果表明:白扁豆多糖可使 SOD、GSH-Px 活力升高,可显著提高正常小鼠腹腔巨噬细胞的吞噬百分率和吞噬指数,促进溶血素形成。

3.2.3 菜豆水溶性多糖

有研究表明,菜豆水溶性多糖对结肠癌有一定的预防作用。此外, Campos-Vega 等^[9]研究了菜豆水溶性多糖对 HT-29 细胞的 p53 通路中的分子改变情况,证明了菜豆水溶性多糖对结肠癌细胞(HT-29)的基因表达具有调控作用。

4 大豆水溶性多糖在食品工业中的应用

目前,大豆水溶性多糖在食品工业中的应用较为广泛,主要包括稳定水包油型乳剂系统、酸性牛奶饮料的稳定剂、膳食纤维补充剂等,而杂豆多糖在食品工业中的应用鲜见报道。下面主要讨论一下大豆水溶性多糖在食品工业中的应用情况。

4.1 稳定水包油型乳剂系统

在食品工业中,蛋白质和多糖常用作乳化剂来稳定水包油型的乳剂系统。蛋白质可以通过静电或空间排阻作用稳定油水系统,但是在等电点的时候会发生液滴的聚集^[36]。近年来,越来越多的人把蛋白质和多糖结合成静电复合体来稳定乳剂系统。该方法中,蛋白质常常吸附到液滴表面发挥主要的乳化作用,当 pH 在等电点以下时,蛋白质带正电,这时将带负电的多糖加入到系统中,进行次级乳化作用。SSPS 由于其具有高水溶性、低粘性和热稳定性以及它能形成界面膜等特点,可用于乳剂系统中发挥稳定作用^[37,38]。

大豆水溶性多糖的乳化作用与其结构有关。Nakamura 等^[39]采用纯化的聚半乳糖醛酸酶(PGase)、鼠李半乳糖醛酸酶(RGase)、阿拉伯糖苷酶(AFase)、和半乳糖苷酶(GPase)消化 SSPS, 结果发现, 当用 RGase 处理的 SSPS 作乳化剂时, 包含 20% 的大豆油乳剂系统在 pH 4.0 时可以稳定保存 30 d, 酶的处理提高了 SSPS 的乳化性能, 而当用 PGase、GPase、或 AFase 处理后, SSPS 的乳化特性降低了。说明 SSPS 结构中的 β -半乳糖和 α -阿拉伯聚糖组成的中性糖链, 在油水界面处发挥稳定作用。同时, SSPS 中的蛋白质组分也会影响功能特性^[40]。

4.2 抑制亚油酸氧化

SSPS 可以被分成两个组分, 低分子量组分

(low-molecular-weight component, LMW)和高分子量组分(high-molecular-weight component, HMW)。亚油酸与 SSPS 的不同组分混合,当亚油酸选用 LMW 与麦芽糊精的混合物或 HMW 时对氧化是稳定的,且稳定性随 LMW 在混合物中的比例增大而增大^[41]。另外也有研究表明,LMW 在预防乳氧化方面比 HMW 具有更高的能力^[42]。

4.3 在酸性牛奶饮料中的稳定作用

牛奶是一个脂肪、水、乳糖和蛋白质(酪蛋白和乳清蛋白)以及重要的矿物质的混合物^[43]。这些组分在中性 pH 下都具有稳定性。而酸性牛奶饮料,通常是由发酵产生的酸奶或者鲜奶加酸性媒介组成的,酸性牛奶饮料的通常的 pH 范围是 3.0~4.6^[44,45]。酪蛋白微粒在鲜奶(pH 6.7)中是稳定的^[46]。但是当 pH 酸化到低于等电点时,酪蛋白就会失去它本来的稳定性而产生聚集^[47,48]。带有负电荷的多糖,如高甲氧基果胶(high-methoxyl pectin, HMP)、SSPS、和羧甲基纤维素钠(sodium carboxymethyl cellulose, CMCC)被用作稳定剂来预防酪蛋白的聚集和沉降,并且可以控制产品的特性如质构、粘性和口感。也有研究中将 SSPS 与 CMCC 联合应用到脱脂牛奶饮料中,结果表明,SSPS-CMCC 的联合使用比单独使用作用效果更好^[49]。

SSPS 在酸性牛奶饮料中的稳定作用与它的结构有关。在酸性牛奶饮料中,SSPS 吸附到蛋白质表面,带负电荷的 GN 主链和高度分支化的半乳糖链和阿拉伯聚糖链伸入到水相通过空间排阻作用来防止颗粒聚集^[50]。大豆水溶性多糖的结构与果胶类似。但是两者在酸性牛奶饮料中发挥稳定作用的机制及作用效果不同。研究表明^[51],当酸性牛奶的 pH 在 3.4~4.4 非脂乳固体含量为 8%,SSPS 在浓度低于 0.2%时就可以稳定酸性饮料。达到相同的效果时,果胶则需要 0.4%的浓度。当用酶水解掉 SSPS 的中性侧链阿拉伯聚糖或半乳糖链时,SSPS 的稳定能力降低了,但是当用聚半乳糖醛酸酶或鼠李半乳糖醛酸酶消化掉它的聚半乳糖醛酸主链时,稳定能力仅仅有稍微的改变。这表明,有阿拉伯糖、半乳糖组成的中性糖侧链在 SSPS 的稳定酸性饮料能力上有重要作用。果胶与之相反,它在消化掉主链时,稳定能力降低了,而消化掉中性侧链时则没有变化。这表明,在稳定酸性条件下牛奶蛋白质的方面,SSPS 和果胶的作用机制是不同的。

也有另外的研究表明^[52],在 pH>4.6 时,即便 SSPS 的浓度达到 2%,也不能防止酪蛋白聚集。在 pH<4.2 时,SSPS 有比高甲氧基果胶更好的稳定性。当 pH 在 4.2~3.2 之间变化时,SSPS 稳定后的酸性饮料的稳定性不受 pH 的影响,而果胶与分散体系均质后,体系的稳定性是受 pH 影响的。

4.4 作为膳食纤维补充剂

将膳食纤维作为食物成分加入到日常生活中,是目前食品领域的一个发展趋势。将膳食纤维加入到食品中的

技术未发展成熟。膳食纤维的加入会影响食品本身的质构等。因此需要寻找一种低粘度、富含膳食纤维又不影响产品质构的资源,来作为膳食纤维补充剂。而大豆水溶性多糖在热水和冷水中均具有高度可溶性,和其他胶体相比,大豆水溶性低聚糖具有低粘度的特点,而且在酸、热、盐不同水平时都具有稳定性。因此将大豆水溶性多糖作为膳食纤维的补充剂很有发展前景^[53]。Chen 等^[54]将 SSPS 添加到增稠奶昔饮料、布丁和低脂肪冰淇淋三类奶制品中,在不改变产品质构的情况下使膳食纤维的含量达到最大。并且通过流变实验和感官评价来开发受欢迎的膳食纤维强化奶制品。流变学结果显示:添加 4% SSPS 强化奶制品饮料和添加 4%SSPS 的布丁在消费群体中较受欢迎。感官评价结果显示:添加 4%SSPS 和 0.015%卡拉胶的奶制品饮料、添加 4%SSPS 和 0.1%卡拉胶的布丁和添加 2%SSPS 的低脂肪冰淇淋获得了最高分数。因此,SSPS 作为膳食纤维的补充剂将具有较大的发展前景。

4.5 改善米饭和面条的质构

将大豆子叶中提取的 SSPS 用于米饭烹饪中,可以使得米饭粘性降低,防止米粒之间相互粘连^[55]。同时 SSPS 可以延迟大米淀粉的凝胶化,降低粘性层的弹性特征。此外,同样的作用也可用于面条中,SSPS 还可以降低面条的粘性,防止面条之间相互粘连^[56]。因此,可以将 SSPS 添加到米饭或者面条等食物中,使得其更加松软可口。

4.6 提高乳糖结晶化

结晶化是乳品行业从干酪乳清中复原乳糖常用的方法,而乳糖结晶化的速率是其重要的经济因素。有研究表明^[57],SSPS 可以提高乳糖的结晶化。将 0.1% 的 SSPS 加入到乳糖溶液中时,提高乳糖结晶化的作用最强。SSPS 加入量为 0.5%~1.0% 时,结晶的生长和产量会降低。但是 SSPS 的加入并不会影响乳糖结晶化的纯度和结构。

4.7 作为生物可降解膜用于食品包装与保鲜

目前,保鲜膜越来越多地应用于食品,特别是水果蔬菜的保鲜,但是常规的保鲜塑料造成的污染问题较为严重,发展一种生物可降解膜作为食品保鲜膜成为绿色包装的一个发展趋势。近年来,多糖作为一种很具前景的成膜材料逐渐引起研究人员的关注。但多糖为基础的材料比较坚硬且具有脆性,成膜时需加入多元醇(常用甘油)作为增塑剂,来提高膜的弹性^[58,59]。SSPS 由于其独特的球形结构和功能属性,使其成为生物可降解膜的研究对象。Tima 等^[60]研究了 SSPS 为基础的生物可降解膜,并且添加三种水平(20%, 30%, 40%, m:m)的甘油作为塑化剂。研究发现,当添加 20% 的甘油时,SSPS 为基础的膜具有较低的水蒸气透过率。甘油的浓度会影响膜的玻璃化转变温度,但不会影响熔点。此外,研究发现^[61],SSPS 可以作为保鲜材料,涂抹到鸡蛋表面,对鸡蛋有良好的保鲜作用。因此,SSPS 作为生物可

降解膜在食品包装与保鲜中具有较大的开发前景。

4.8 提高铁-乳铁蛋白在溶液中的热稳定性

铁缺乏症是现代社会的较典型的营养问题之一,普遍发病人群为婴儿、学龄期儿童和生殖期妇女。补铁产品逐渐引起人们的关注。但铁作为一种过渡金属,若直接添加会与食物中的其他组分反应,从而引起油脂氧化和沉降等,影响产品的质构和感官特性^[62]。乳铁蛋白是一个能固定铁的糖蛋白,可与铁形成复合体。但相应的消毒技术还未建立起来。有研究表明,SSPS可提高铁-乳铁蛋白复合体的热稳定性,将0.01%~0.4%的SSPS加入到0.1%的铁-乳铁蛋白复合物中,pH 6.5条件下加热到120 min,该复合物依然可以保持它的水溶性和铁离子容纳能力^[63]。

5 总结与展望

从大豆中提取的SSPS是酸性多糖,结构与果胶类似。现已得到SSPS的整体分子结构信息,但其空间构象以及与蛋白质、核酸等缀合物的连接情况还有待于进一步研究。已报道的SSPS的生物活性包括抗氧化、抑菌、抗肿瘤等,但是关于SSPS的活性作用机制方面的研究不多。SSPS由于具有高水溶性、较稳定的粘性、热稳定性以及能形成界面膜等特点,在食品工业中得到了广泛的应用。

近年来,黑豆多糖、菜豆多糖、豇豆多糖等部分杂豆多糖引起了研究者的关注。现已得到其部分结构信息,包括单糖组成、分子量、糖苷键类型和连接方式等,而其更详细的结构信息还需进一步探讨。有较多研究报道了杂豆多糖的生物活性,但杂豆多糖在食品工业中的应用情况报道不多。

多糖来源广泛且无毒,已有研究表明其在抗氧化、抗肿瘤、免疫调节、降血糖及降血脂方面都具有良好的开发前景。近年来,豆类多糖得到了越来越多的关注,特别是大豆类多糖,在食品中应用非常广泛,未来大豆多糖将具有良好的开发前景。与此同时,杂豆类多糖的生物活性也被越来越多的研究者关注和报道。黑豆多糖、菜豆多糖、扁豆多糖和豇豆多糖等杂豆多糖都具有独特的生物活性。杂豆多糖结构、活性及应用方面的研究,可以为其进一步的开发及应用提供理论性的指导。

参考文献

- [1] Dumitriu S. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility [M]. 2005.
- [2] 谢明勇, 聂少平. 天然产物活性多糖结构与功能研究进展[J]. 中国食品学报, 2010, 2: 1-11.
Xie MY, Nie SP. A review about the research of structure and function of polysaccharides from natural products [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2010, 2: 1-11.
- [3] Kawamura Si, Narasaki T. Studies on the carbohydrates of soybeans: Part VI. component sugars of fractionated polysaccharides, especially identification of fucose in some hemicelluloses [J]. Agric Biol Chem, 1961, 25(7): 527-531.
- [4] Makio M. Polysaccharides of soybean seeds: Part I. polysaccharide constituents of "hot-water-extract" fraction of soybean seeds and an arabinogalactan as its major component [J]. Agric Biol Chem, 1965, 29(6): 564-573.
- [5] Aspinall G, Hunt K, Morrison I. Polysaccharides of soy-beans. Part II. fractionation of hull cell-wall polysaccharides and the structure of a xylan [J]. J Chem Soc, 1966: 1945-1949.
- [6] Kikuchi T, Yokotsuka T. Studies on the polysaccharides from soy sauce: Part I. purification and properties of two acidic polysaccharides [J]. Agric Biol Chem, 1972, 36(4): 544-550.
- [7] Huisman M, Schols H, Voragen A. Cell wall polysaccharides from soybean (*Glycine max.*) meal. isolation and characterization [J]. Carbohydr Polym, 1998, 37(1): 87-95.
- [8] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, et al. Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation [J]. Bios Biotechnol Biochem, 2001, 65(10): 2249-2258.
- [9] Campos-Vega R, Guevara-Gonzalez R, Guevara-Olvera B, et al. Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) polysaccharides modulate gene expression in human colon cancer cells (HT-29) [J]. Food Res Int, 2010, 43(4): 1057-1064.
- [10] Lai F, Wen Q, Li L, et al. Antioxidant activities of water-soluble polysaccharide extracted from mung bean (*Vigna radiata* L.) hull with ultrasonic assisted treatment [J]. Carbohydr Polym, 2010, 81(2): 323-329.
- [11] Patra P, Das D, Behera B, et al. Structure elucidation of an immunoenhancing pectic polysaccharide isolated from aqueous extract of pods of green bean (*Phaseolus vulgaris* L.) [J]. Carbohydr Polym, 2012, 87(3): 2169-2175.
- [12] 史娟. 白扁豆多糖的超声波辅助提取及其稳定性研究[J]. 中国食品添加剂, 2012, 6: 155-160.
Shi J. Ultrasonic extraction and stability research of polysaccharide from *Dolichos lablab* L. [J]. China Food Addit, 2012, 6: 155-160.
- [13] 弓建红, 许小华, 王俊敏, 等. 白扁豆多糖对正常小鼠体内抗氧化和免疫实验研究[J]. 食品工业科技, 2010, 9: 337-338.
Gong JH, Xu XH, Wang JM, et al. Experiment study on polysaccharide in *Dolichos lablab* L on antioxidant and immune of polysaccharide in normal mice [J]. Sci Technol Food Ind, 2010, 9: 337-338.
- [14] Liu J, Wen X, Zhang X, et al. Extraction, characterization and *in vitro* antioxidant activity of polysaccharides from black soybean [J]. Int J Biol Macromol, 2015, 72: 1182-1190.
- [15] Liu J, Wen X, Kan J, et al. Structural characterization of two water-soluble polysaccharides from black soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) [J]. J Agric Food Chem, 2014, 63(1): 225-234.
- [16] Morita M. Polysaccharides of soybean seeds: Part II. a methylated arabinogalactan isolated from methylated product of "hot-water-extract" fraction of soybean seed polysaccharides [J]. Agric Biol Chem, 1965, 29(7): 626-630.
- [17] Aspinall G, Hunt K, Morrison I. Polysaccharides of soy-beans. Part V. acidic polysaccharides from the hulls [J]. J Chem Soc, 1967: 1080-1086.
- [18] Morita M, Okuhara M, Kikuchi T, et al. Polysaccharides of soybean seeds: Part III. 1, 4-linked galacto-di- and trisaccharides from partial acid

- hydrolysate of the "hot-water-extract" fraction of soybean seed polysaccharides [J]. *Agric Biol Chem*, 1967, 31(3): 314–318.
- [19] Kikuchi T, Yokotsuka T. Acid and enzymatic hydrolysis of an acidic polysaccharide from soy sauce [J]. *Agric Biol Chem*, 1976, 37(5): 973–979.
- [20] Kikuchi T, Sugimoto H. Detailed structure of an acidic polysaccharide in soy sauce, confirmed by use of two kinds of purified pectinases [J]. *Agric Biol Chem*, 1976, 40(1): 87–92.
- [21] Aspinall G, Begbie R, Hamilton A, *et al.* Polysaccharides of soy-beans. Part III. extraction and fractionation of polysaccharides from cotyledon meal [J]. *J Chem Soc*, 1967: 1066–1070.
- [22] Huisman M, Schols H, Voragen A. Enzymatic degradation of cell wall polysaccharides from soybean meal [J]. *Carbohydr Polym*, 1999, 38(4): 299–307.
- [23] Aspinall G, Whyte J. Polysaccharides of soy-beans. Part I. galactomannans from the hulls [J]. *J Chem Soc*, 1964: 5058–5063.
- [24] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, *et al.* Analysis of the molecular construction of xylogalacturonan isolated from soluble soybean polysaccharides [J]. *Bios Biotechnol Biochem*, 2002, 66(5): 1155–1158.
- [25] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, *et al.* Structural studies by stepwise enzymatic degradation of the main backbone of soybean soluble polysaccharides consisting of galacturonan and rhamnogalacturonan [J]. *Bios Biotechnol Biochem*, 2002, 66(6): 1301–1313.
- [26] Wang Q, Huang X, Nakamura A, *et al.* Molecular characterisation of soybean polysaccharides: an approach by size exclusion chromatography, dynamic and static light scattering methods [J]. *Carbohydr Res*, 2005, 340(17): 2637–2644.
- [27] 周静华, 左绍远. 植物多糖生物学活性研究进展[J]. *大理学院学报*, 2012, 6: 35–37.
- Zhou JH, Zuo SY. Research progress on the biological activity of plant polysaccharides [J]. *J DaLi Univ*, 2012, 6: 35–37.
- [28] 田龙. 水溶性大豆多糖的抑菌活性研究[J]. *中国油脂*, 2008, 12: 64–66.
- Tian L. Antibacterial activity of soluble soybean polysaccharide [J]. *Chin Oils Fats*, 2008, 12: 64–66.
- [29] 张树和, 韩羿斌, 金双喜, 等. 大豆多糖对双歧杆菌及人肠道菌群生长的影响[J]. *中国微生态学杂志*, 2008, 2: 135–136.
- Zhang SH, Han YB, Jin SX, *et al.* Impact of soybean polysaccharides on the growth of bifidobacterium and human intestinal flora [J]. *Chin J Microcol*, 2008, 02: 135–136.
- [30] 张秀娟, 刘斌, 孙宇婷, 等. 大豆多糖对 S₁₈₀ 荷瘤小鼠抗肿瘤作用的免疫机制研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 2: 389–392.
- Zhang XJ, Liu B, Sun YT, *et al.* Effects of soybean polysaccharide on antitumor and immunological mechanism of mice bearing S₁₈₀ [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 2: 389–392.
- [31] 尹艳, 高文宏, 于淑娟, 等. 水溶性大豆多糖对羟基自由基抑制作用的研究[J]. *食品工业科技*, 2009, 08: 83–84.
- Yin Y, Gao WH, Yu SJ, *et al.* Study on scavenging hydroxyl radicals of soluble soybean polysaccharide [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2009, 08: 83–84.
- [32] Liao HF, Chen, Y, Yang Y. A novel polysaccharide of black soybean promotes myelopoiesis and reconstitutes bone marrow after 5-fluorouracil- and irradiation-induced myelosuppression [J]. *Life Sci*, 2005, 77(4): 400–413.
- [33] Wu, MH, Lee YC, Tsai WJ, *et al.* Characterized polysaccharides from black soybean induce granulocyte colony-stimulated factor gene expression in a phosphoinositide 3-kinase-dependent manner [J]. *Immunol invest*, 2011, 40(1): 39–61.
- [34] 姚于飞, 胡国柱, 高幼奇, 等. 白扁豆多糖抗神经细胞缺氧性坏死与凋亡[J]. *中药药理与临床*, 2012, 03: 58–62.
- Yao YF, Hu GZ, Gao YQ, *et al.* The effect of white hyacinth bean polysaccharide on the anti-apoptosis and necrosis of fetal rat cerebral cortical neurons induced by hypoxia [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Medi*, 2012, 03: 58–62.
- [35] 姚于飞. 白扁豆多糖对体外培养的胎鼠大脑皮层神经细胞缺氧性凋亡的保护性研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- Yao YF. Study on the role of anti-apoptosis of white beans polysaccharide on hypoxia-induced primary cultured fetal rat cerebral [D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [36] Evans M, Ratcliffe I, Williams P. Emulsion stabilisation using polysaccharide-protein complexes [J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2013, 18(4): 272–282.
- [37] Aoki T, Decker EA, McClements DJ. Influence of environmental stresses on stability of O/W emulsions containing droplets stabilized by multilayered membranes produced by a layer-by-layer electrostatic deposition technique [J]. *Food Hydrocolloid*, 2005, 19(2): 209–220.
- [38] Guzey D, McClements DJ. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 128: 227–248.
- [39] Nakamura A, Maeda H, Corredig M. Emulsifying properties of enzyme-digested soybean soluble polysaccharide [J]. *Food Hydrocolloid*, 2006, 20(7): 1029–1038.
- [40] Nakamura A, Maeda H, Corredig M. Influence of heating on oil-in-water emulsions prepared with soybean soluble polysaccharide [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(2): 502–509.
- [41] Fang X, Watanabe Y, Adachi S, *et al.* Microencapsulation of linoleic acid with low-and high-molecular-weight components of soluble soybean polysaccharide and its oxidation process [J]. *Bios Biotechnol Biochem*, 2003, 67(9): 1864–1869.
- [42] Li J, Matsumoto S, Nakamura A, *et al.* Characterization and functional properties of sub-fractions of soluble soybean polysaccharides [J]. *Bios Biotechnol Biochem*, 2009, 73(12): 2568–2575.
- [43] Le TT, Saveyn P, Hoa HD, *et al.* Determination of heat-induced effects on the particle size distribution of casein micelles by dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis [J]. *Int Dairy J*, 2008, 18(12): 1090–1096.
- [44] Nakamura A, Yoshida R, Maeda H, *et al.* The stabilizing behaviour of soybean soluble polysaccharide and pectin in acidified milk beverages [J]. *Int Dairy J*, 2006, 16(4): 361–369.
- [45] Du B, Li J, Zhang H, *et al.* Influence of molecular weight and degree of substitution of carboxymethylcellulose on the stability of acidified milk drinks [J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23(5): 1420–1426.
- [46] Wu J, Liu J, Dai Q, *et al.* The stabilisation of acidified whole milk drinks by carboxymethylcellulose [J]. *Int Dairy J*, 2013, 28(1): 40–42.
- [47] De KC. Supra-aggregates of casein micelles as a prelude to coagulation [J]. *J Dairy Sci*, 1998, 81(11): 3019–3028.
- [48] Tuinier R, Rolin C, De KC. Electrosorption of pectin onto casein micelles

- [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(3): 632–638.
- [49] Ntazinda A, Cheserek M J, Sheng L, *et.al.* Combination effect of sodium carboxymethyl cellulose and soybean soluble polysaccharides on stability of acidified skimmed milk drinks [J]. *Dairy Sci Technol*, 2014, 94(3): 283–295.
- [50] Nakamura A, Yoshida R, Maeda H, *et.al.* The stabilizing behaviour of soybean soluble polysaccharide and pectin in acidified milk beverages [J]. *Int Dairy J*, 2006, 16(4): 361–369.
- [51] Nakamura A, Furuta H, Kato M, *et.al.* Effect of soybean soluble polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions [J]. *Food Hydrocolloid*, 2003, 17(3): 333–343.
- [52] Nakamura A, Yoshida R, Maeda H, *et.al.* The stabilizing behaviour of soybean soluble polysaccharide and pectin in acidified milk beverages [J]. *Int Dairy J*, 2006, 16(4): 361–369.
- [53] Maeda H, Phillips G, Williams P. *Handbook of hydrocolloids: soluble soybean polysaccharide* [M]. New York: CRC Press, 2000: 309–320.
- [54] Chen W, Duizer L, Corredig M, *et.al.* Addition of soluble soybean polysaccharides to dairy products as a source of dietary fiber [J]. *Int Dairy J*, 2010, 75(6): C478–C484.
- [55] Furuta H, Nakamura A, Ashida H, *et.al.* Properties of rice cooked with commercial water-soluble soybean polysaccharides extracted under weakly acidic conditions from soybean cotyledons [J]. *Bios Biotechnol Biochem*, 2003, 67(4): 677–683.
- [56] Ishihara S, Nakauma M, Funami T, *et.al.* Functions of gum arabic and soybean soluble polysaccharide in cooked rice as a texture modifier [J]. *Bios Biotechnol Biochem*, 2010, 74(1): 101–107.
- [57] Shi X, Zhong Q. Enhancing lactose crystallization in aqueous solutions by soluble soybean polysaccharide [J]. *Food Res Int*, 2014, 66: 432–437.
- [58] Sobral P, Menegalli F, Hubinger M, *et.al.* Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2001, 15(4): 423–432.
- [59] Sothornvit R, Krochta JM. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films [J]. *J Food Eng*, 2001, 50(3): 149–155.
- [60] Tajik S, Maghsoudlou Y, Khodaiyan F, *et.al.* Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 97(2): 817–824.
- [61] 王伏超. 改性水溶性大豆多糖对鸡蛋涂膜保鲜效果的比较研究 [D]. 北京:中国农业科学院, 2012.
- Wang FC. Comparison study on the fresh-keeping effect of modified soluble soybean polysaccharides coating on eggs [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012.
- [62] Waraho T, McClements DJ, Decker EA. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions [J]. *Trends Food Sci*, 2011, 22(1): 3–13.
- [63] Ueno HM, Ueda N, Morita M, *et.al.* Thermal stability of the iron-lactoferrin complex in aqueous solution is improved by soluble soybean polysaccharide [J]. *Food Biophys*, 2012, 7(3): 183–189.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



阚丽娇, 硕士研究生, 主要研究方向为食品化学与分析。
E-mail: ncuskanlijiao@163.com



聂少平, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品化学与分析、食品营养与安全、食品复杂碳水化合物。
E-mail: spnie@ncu.edu.cn