

4.3 多糖

4.3.1 多糖的结构与效应

4.3.1.1 多糖的结构

多糖(polysaccharide)又称为多聚糖,是指单糖聚合度大于10的糖类。在自然界中多糖的聚合度多在100以上,大多数多糖的聚合度为200~3 000,纤维素的聚合度最大,为7 000~15 000。多糖具有2种结构:一种是直链,另一种是支链,都是由单糖分子通过1,4-和1,6-糖苷键结合而形成的高分子化合物。多糖大分子结构与蛋白质一样,也可以分为一级、二级、三级和四级结构层次。多糖的一级结构是指多糖线性链中糖苷键连接单糖残基的顺序。多糖的二级结构是指多糖骨架链间以氢键结合所形成的各种聚集体,只关系多糖分子主链的构象,不涉及侧链的空间排布。在多糖一级结构和二级结构的基础上形成的有规则而粗大的空间构象,就是多糖的三级结构。但应注意到,在多糖一级和二级结构中,不规则的以及较大的分支结构,都会阻碍三级结构的形成,而外在的干扰,如溶液温度和离子强度改变也影响三级结构的式样。多糖的四级结构是指多糖链间以非共价键结合而形成的聚集体。这种聚集作用能在相同的多糖链之间进行,如纤维素链间的氢键相互作用;也可以在不同的多糖链间进行,如黄杆菌聚糖的多糖链与半乳甘露聚糖骨架中未取代区域之间的相互作用。

4.3.1.2 多糖的结构与生物活性

多糖是广泛存在于高等植物、动物细胞膜、微生物细胞壁中的一类天然大分子物质,是所有生命有机体的重要组成部分,它是有机体能量的主要来源。现代研究表明,多种多糖与维持生命所需的多种生理功能有关,广泛参与细胞识别、细胞生长、分化、代谢、胚胎发育、细胞癌变、病毒感染、免疫应答等各项生命活动,因此其被称为活性多糖,是食品功能化学研究的热点领域。

多糖生物活性的发挥与其结构有关,目前对多糖构效关系的研究主要包括多糖一级结构、物理性质和空间结构与多糖活性的关系。多糖的一级结构与其活性的关系,包括糖单元和主链的糖苷键、支链的类型、分支度、取代基的种类、聚合度及链的灵活性和空间构象等。单糖的组成对多糖活性的影响远远小于糖苷键型和单糖连接方式。通常,具有不同化学结构的单糖组成的多糖具有免疫调节活性,这表明免疫应答对单糖的化学结构是非特异性的,它主要由分子大小决定而不取决于单糖的化学结构。例如,从菌体中获得的活性多糖一般是由葡萄糖构成的,而且葡萄糖主链上的 β -(1,3)-D-糖苷键是抗肿瘤所必需的。此外,多糖的抗肿瘤活性还与硫酸基、金属离子络合这两个结构因素密切相关。目前,硫酸根对抗HIV病毒普遍被认为是必需的,并且其抑制HIV的作用同分子中硫酸基含量有关,含量越高,其抗HIV的作用越强。多糖的高级结构尤其是空间构象与活性的关系由于受到多糖空间结构测试手段的限制,至今尚不明确,但高级结构比一级结构在活性方面有更大的决定作用。一级结构相同,但高级结构存在差异,也会造成多糖活性大不相同。

二维码 4-1 阅读材料——
多糖、多糖的结构修饰
与生物活性



4.3.2 多糖的性质

4.3.2.1 多糖的溶解性

多糖具有大量的游离羟基,因而多糖具有较强亲水性,易于水合和溶解。在食品体系中,多糖具有控制水分移动的能力,同时水分也是影响多糖物理与功能性质的重要因素。因此,食品的许多功能性质和质构都同多糖和水分有关。

多糖是分子量大的物质,它不会显著降低水的冰点,它是一种冷冻稳定剂(不是冷冻保护剂)。例如,淀粉溶液冷冻时,形成两相体系,一相是结晶水相(即冰),另一相是由70%淀粉分子与30%非冷冻水组成的玻璃态物质。非冷冻水是高度浓缩的多糖溶液的组成部分,由于黏度很高,所以水分子的运动受到限制;当大多数多糖处于冷冻浓缩状态时,水分子的运动受到了极大的限制,水分子不能移动到冰晶晶核或晶核长大的活性位置,因而抑制了冰晶的长大,提供了冷冻稳定性,能有效地保护食品产品的结构与质构不受破坏,从而提高产品的质量与储藏稳定性。

除了高度有序具有结晶的多糖不溶于水外,大部分多糖不能结晶,因而易于水合和溶解。在食品工业和其他工业中,使用的水溶性多糖与改性多糖被称为胶或亲水胶体。

4.3.2.2 多糖溶液的黏度与稳定性

多糖(胶或亲水胶体)主要具有增稠和胶凝的功能,此外还能控制流体食品与饮料的流动性质与质构以及改变半固体食品的变形性等。在食品产品中,一般使用0.25%~0.5%浓度的胶,即能产生极大的黏度甚至形成凝胶。

高聚物溶液的黏度与分子的大小、形态及其在溶剂中的构象有关。一般多糖分子在溶液中呈无序的无规线团状态(图4-24),但是大多数多糖的实际状态与严格的无规线团存在偏差,是形成紧密的线团,而线团的性质同单糖的组成与连接有关,有些是紧密的,有些是松散的。

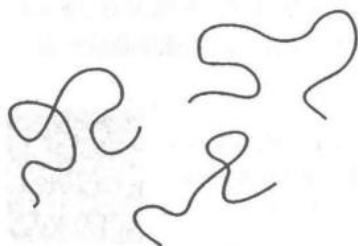


图4-24 无规则线团状多糖分子

溶液中线性高聚物分子旋转时占有很大空间,分子间彼此碰撞频率高,产生摩擦,因而具有很高的黏度。线性高聚物溶液黏度很高,甚至当浓度很低时,其溶液的黏度仍很高。而高度支链的多糖分子比具有相同分子质量的直链多糖分子占有的体积小得多,因而相互碰撞频率也低,溶液的黏度也比较低。

对于带一种电荷的直链多糖,由于同种电荷产生静电斥力,引起链伸展,使链长增加,高聚物占有体积增大,因而溶液的黏度大大提高。而一般情况下,不带电的直

链均匀多糖分子倾向于缔合和形成部分结晶,这是因为不带电的多糖分子链段相互碰撞易形成分子间作用力,因而产生缔合或形成部分结晶。例如,直链淀粉在加热条件下溶于水,当溶液冷却时,分子立即聚集,产生沉淀,此过程称为老化。

多糖溶液一般具有两类流动性质,一类是假塑性,另一类是触变性。线性高聚物分子溶液一般是假塑性的。一般来说,分子质量越大的胶,假塑性越大。假塑性大的称为“短流”,其口感是不黏的,假塑性小的称为“长流”,其口感是黏稠的。

大多数亲水胶体溶液随温度升高黏度下降,因而利用此性质,可在高温下溶解较高含量的亲水胶体,溶液冷下来后就起到增稠的作用。但是黄原胶溶液除外,黄原胶溶液在0~100℃

内,黏度基本保持不变。

4.3.2.3 凝胶

在许多食品产品中,一些高聚物分子(如多糖或蛋白质)能形成海绵状的三维网状凝胶结构(图4-25)。连续的三维网状凝胶结构是由高聚物分子通过氢键、疏水相互作用、范德华力作用、离子桥联、缠结或共价键形成联结区,网孔中充满了液相,液相是由低分子量溶质和部分高聚物组成的水溶液。

凝胶(gel)既具有固体性质,又具有液体性质,故可成为具有黏弹性的半固体,显示部分弹性与部分黏性。虽然多糖凝胶只含有1%高聚物,含有99%水分,但能形成很强的凝胶,如甜食凝胶、果冻、仿水果块等。

不同的胶具有不同的用途,其选择标准,取决于所期望的黏度、凝胶强度、流变性质、体系的pH、加工温度、与其他配料的相互作用、质构以及价格等。此外,也必须考虑所期望的功能特性。亲水胶体具有多功能用途,它可以作为增稠剂、结晶抑制剂、澄清剂、成膜剂、脂肪代用品、絮凝剂、泡沫稳定剂、缓释剂、悬浮稳定剂、吸水膨胀剂、乳状液稳定剂以及胶囊剂等,这些性质常作为用途的选择依据。

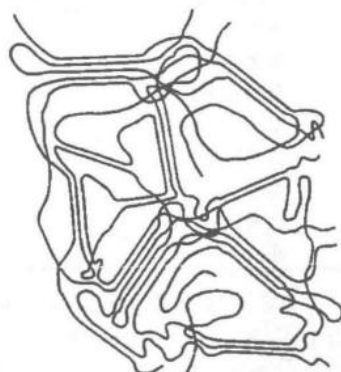


图4-25 典型的三维网状凝胶结构示意图

4.3.2.4 多糖的水解

在食品加工和储藏过程中,多糖比蛋白质更容易水解。因此,往往添加相对高浓度的食用胶,以免多糖水解导致体系黏度降低。

在酸或酶的催化下,低聚糖或多糖的水解,伴随着黏度的下降。水解程度取决于酸的强度或酶的活力、时间、温度以及多糖的结构。

4.3.2.5 多糖的风味结合功能

大分子糖类化合物,是一类很好的风味固定剂,应用最普遍的是阿拉伯胶。阿拉伯胶能在风味物质颗粒的周围形成一层膜,从而可以防止水分的吸收、蒸发和化学氧化造成的损失。阿拉伯胶和明胶的混合物用于微胶囊的壁材,这是食品风味成分固定方法的一大进展。