

# 微生物胞外多糖研究进展

魏培莲

(浙江科技学院 生物与化学工程系,浙江 杭州 310012)

**摘 要:** 微生物胞外多糖主要是指微生物产生的一些水溶性胶,近20年来其研究和开发迅速,引起了广泛的重视.本文主要从生产、应用等方面对微生物胞外多糖的研究现状作一综述.

**关键词:** 微生物胞外多糖; 生产; 应用

**中图分类号:** Q936

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-7680(2002)02-0008-05

微生物多糖包括某些细菌、真菌和蓝藻类产生的多糖,主要以三种形式存在:粘附在细胞表面上;分泌到培养基中;构成细胞的成分.微生物多糖,因其安全无毒、理化性质独特等优良性质而倍受关注.微生物多糖包括胞内多糖、胞壁多糖和胞外多糖.胞外多糖是由微生物大量产生的多糖,易与菌体分离,可通过深层发酵实现工业化生产.一般微生物多糖是以淀粉水解为碳源发酵生产,也可直接利用可溶性淀粉经微生物酶作用制得.据 D.E. Eveleigh 统计,已经发现 49 属 76 种微生物产生胞外多糖,但真正有应用价值并已进行或接近工业化生产的仅十几种.近几年,随着对微生物多糖研究的深入,世界上微生物多糖的产量和年增长量均在 10% 以上,而一些新型多糖年增长量在 30% 以上.到目前为止,已大量投产的微生物胞外多糖主要有黄原胶(Xanthan gum)、结冷胶(Gellan gum)、小核菌葡聚糖(Scleeroglucan)、短梗霉多糖(Pullulan)、热凝多糖(Curdlan)等.微生物多糖具有植物多糖不具备的优良性质,它们生产周期短,不受季节、地域和病虫害条件限制,具有较强的市场竞争力 and 广阔的发展前景.目前,许多微生物多糖已作为胶凝剂、成膜剂、保鲜剂、乳化剂等,广泛应用于食品、制药、石油、化工等多个领域.据估计,全世界微生物多糖年加工业产值可达 50~100 亿美元<sup>[1]</sup>.

## 1 微生物胞外多糖的提取和回收<sup>[2,3]</sup>

在微生物胞外多糖的生产过程中,除采用特殊工艺控制发酵过程以外,下游技术即产品的提取和回收,同样是保证产品质量、降低生产成本的关键,成为多糖生产的制约因素.下面以黄原胶(图 1)和小核菌多糖(图 2)为例,对微生物胞外多糖的提取回收工艺进行论述.

提取回收的目的是获得便于应用的产品形式(固体或液体).终产物应具有最小的降解度,并基

收稿日期: 2002-03-12

作者简介: 魏培莲(1976-),女,山东邹城人,浙江科技学院生物与化学工程系助教,硕士,主要从事生物工程方面的教学和研究工作.

本上不含其他发酵产物和培养基等杂质,食品级产品还应符合无毒和卫生的各项要求.黄原胶、小核菌葡聚糖等发酵液粘度很高的品种,应视其应用目的来规定产品形式和纯度级别,然后选择合适的工艺路线.

目前工业中应用的提取回收方法主要有沉淀法(有机溶剂、盐、季铵盐、酸)和直接干燥法(转筒烘烤、喷雾干燥、瞬时快干).工业生产中最方便的产物分离方法是醇沉淀法.常用的醇有甲醇、乙醇和异丙醇.盐沉淀法适用于多数聚阴离子多糖.在碱性条件下,高价金属阳离子及有机阳离子(如季铵盐)可与聚阴离子多糖形成沉淀;经酸化处理后,可使离子解离下来而转为醇沉淀.常用的盐有  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ;季铵盐有十六烷基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基溴化铵.盐沉淀法的优点是用醇量比

醇沉淀法少 2-3 倍,但产品质量略差.直接干燥法是将发酵液蒸发水分而直接干燥成固体产品.在实验室中,冷冻干燥是达到这一目的的最好方法.工业上常用转筒烘烤、鼓风干燥、喷雾干燥和瞬时快干等方法,得到的都是低档的粗制品,其中含有大量菌体、无机盐、有机残余物等杂质.因此产品的水溶性差、色泽深、流变性也不好,应用范围受到限制.综上所述,醇沉淀法现在还是工业中比较常用的提取回收方法,但是醇用量过大这一问题迫切需要解决.

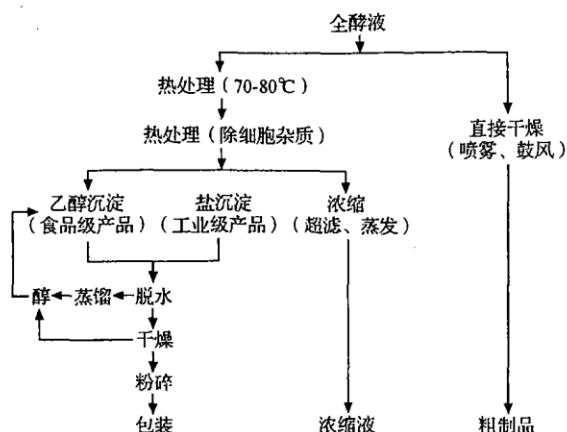


图1 黄原胶(Xanthan)的提取回收工艺流程



图2 小核菌葡聚糖(Scleroglucan)的回收工艺流程

## 2 几种主要的微生物胞外多糖及其应用

微生物胞外多糖是近 20 年来陆续开发的发酵新产品.因其具有独特的物化性质,已作为乳化剂、增稠剂、稳定剂、胶凝剂、成膜剂、悬浮剂和润滑剂等应用于石油、化工、食品和制药等多个领域.微生物胞外多糖的应用见表 1.

### 2.1 黄原胶(Xanthan gum)

黄原胶又名黄单胞菌多糖、汉生胶、苦顿胶等,是黄单孢杆菌产生的胞外杂多糖的统称.该产品属于水溶性胶,是目前国内外正在开发的几种微生物多糖中最具特色的一种,也是世界上生产规模最大、用途最广的微生物多糖.由于黄原胶具有良好的增稠性、假塑流变性、水溶性、悬浮性、乳化稳定性、耐酸耐碱、抗盐、抗温、优良的兼容性等性能,其应用覆盖面多达 20 多个行业,用于 30-40 种产品,尤其是在食品行业,而用作增稠剂、成型剂已相当普遍.另外,黄原胶在采油、轻工业、印染、造纸、纺织、陶瓷、涂料、医药等行业用途也相当大.美国 Kelco 公司早在 60 年代初即开始了大量商业化生产黄原胶;1969 年,美国食品和药品管理局批准黄原胶作为食品添加剂;1983 年,世界卫生组织、粮农组织批准在世界范围使用.其作为新型优良的天然食品添加剂用途越来越广.世界上生产黄原胶的国家和地区有 10 余个,美、英、法、日、德等均生产黄原胶,年总产量近 3 万吨,且每年以 7% 的速度增长,我国自 70 年代以来黄原胶工业也从无到有,迅速发展起来.目前我国每年约有上万吨的市场,而国内生产能力仅能满足三分之一,可见国内、国际市场潜力巨大.黄原胶的生产主要

以淀粉、淀粉水解糖浆为底物,由黄单胞杆菌发酵制得。

表 1 微生物胞外多糖的应用<sup>[4]</sup>

类 别	应 用	聚 合 物
生物学性质	抗癌剂 眼睛和关节手术 肝素类似物 伤口绷带	$\beta$ -D-葡聚糖 透明质酸(链球菌胞外多糖) 大肠杆菌 K5 胞外多糖 细菌纤维素
化学性质	酶的底物 低聚糖的制备	大肠杆菌 K4 和 K5 胞外多糖 凝结多糖,普鲁兰多糖,几丁质多糖
物理性质		
乳液稳定性	食品,触变漆	黄原胶
纤维强度	听觉膜	细菌纤维素
成膜性	食品涂层	普鲁蓝
絮凝剂	水的净化,矿石开采	各种多糖
泡沫稳定性	啤酒,灭火液	黄原胶
凝胶剂	细胞和酶技术	结冷胶
	食品	凝结多糖,结冷胶
	石油回收	凝结多糖,黄原胶
水化剂	化妆品,医药	透明质酸
晶体形成抑制剂	冷冻食品,锭剂,糖浆	黄原胶
剪切变稀和粘度控制	石油开采泥浆	黄原胶
悬浮剂	食品,	各种多糖
	纸涂层	黄原胶
粘度控制	农用化学杀虫剂、喷剂	黄原胶
	喷墨打印	

## 2.2 凝结多糖(热凝多糖, Curdlan)<sup>[5,6]</sup>

凝结多糖是由微生物产生的,以  $\beta$ -1,3-葡萄糖苷键构成的水不溶性葡聚糖,是一类将其悬浊液加热后既能形成硬而有弹性的热不可逆性凝胶又能形成热可逆性凝胶的多糖类的总称。它是 1964 年由原田等从土壤中分离出的一种名为 *Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes* 10C3 的细菌产生的(后来发现 *Agrobacterium* 属的许多保存菌株都可以产生该多糖)。凝结多糖是继黄原胶、结冷胶之后又一种新的微生物发酵生产的多糖。这种食品添加剂由美国 Takeda 股份有限公司 Orangeburg NY 生产,并以 Pureglucan<sup>TM</sup> 为商品名,从 1989 年起在日本、韩国、台湾广泛使用。美国 FDA 于 1996 年准许将其作为食品的稳定剂、增稠剂用于食品配料中,日本、加拿大等国已有生产。目前,我国江苏省食品发酵研究所采用微生物发酵法生产热凝多糖的工艺已基本完成工业性的试验,正致力于实际工业化生产的前期准备工作。

## 2.3 短梗霉多糖(普鲁蓝, Pullulan)

短梗霉多糖是出芽短梗霉产生的一种胞外多糖,又称普鲁蓝。出芽短梗霉是一种多形态真菌,其酵母状细胞可分泌短梗霉多糖。短梗霉多糖分子以  $\beta$ -1,6-糖苷键连接而成,由于其具有极佳的成膜性、可塑性、阻氧性和粘结性,并且具有无毒无害和无任何副作用等独特的物理化学和生物学特性,在食品、医药、化妆品、印刷及农业等众多领域具有广泛的应用前景。目前国内主要在水果保鲜上做了试验<sup>[7]</sup>。短梗霉多糖具有极佳的成膜性,其水溶液可以在水果表面形成一层透明有光泽的薄膜。该薄膜对氧气、氮气、CO<sub>2</sub>、水分和有关香气有很好的阻隔作用,而且有较强硬度及对温度变化的稳定性。因此,在水果表面挂上短梗霉多糖薄膜后,能有效地阻止水分、氧、氮和 CO<sub>2</sub> 等气体在果品内外的交换,从而抑制了水果的呼吸作用,减少了营养的储藏性损耗,进而达到了良好的保鲜目的。

## 2.4 结冷胶(Gellan gum)

结冷胶是由沼假单胞菌 ATCC31461 生产的一种线性阴离子杂多糖。结冷胶于 1978 年发现,由 Kelco 有限公司生产制造,在 1981 年已投入商业化生产,其商品名为 Gelrit。在日本,于 1988 年将其应用于食品中,但是在其他国家得到认可的时间较晚。1990 年 FDA 对其给予了认可,到 1992 年终于得到了权威性认可。目前已广泛应用于食品工业中。结冷胶有藻酸盐胶(Kelcogel)和 Gelrite 两种类型,藻酸盐胶是唯一的食品级结冷胶。通过增加离子浓度和提高温度,结冷胶能得到热可逆性胶。一般的胞外多糖胶不均匀且不透明,不适合应用于食品工业中。结冷胶的优点是在金属离子存在时也可形成透明胶体,所以它可应用于食品工业。结冷胶的主要作用是作为凝胶剂、增稠剂、悬浮剂和成膜剂。它可以与其他胶体联合使用,如黄原胶、明胶和槐豆胶。结冷胶可以使食品稳定、增强食品结构和增加风味等。结冷胶除了在食品中广泛应用外,还应用于其他许多工业。它可以作为琼脂的替代品制备生物培养基,特别是可以用于澄清度要求高的培养基,如嗜温微生物的培养基<sup>[8]</sup>。结冷胶在园艺和农业中的使用前景也很广阔<sup>[9]</sup>,它被认为是植物组织培养的良好培养基。还有其他的应用如:可用于胶囊、胶片、胶卷、纤维、牙科制品以及个人护理用品等。

## 2.5 小核菌葡聚糖或硬葡聚糖(Scleroglucan)

硬葡聚糖是真菌—小核菌生产的一种中性葡聚糖。多糖呈线性结构,由 D-吡喃葡萄糖通过  $\beta$ -D-(1,3)键相连形成主链,再与单个 D-吡喃葡萄糖单位以  $\beta$ -D-(1,6)键相连。硬葡聚糖在冷热水中均可溶解,溶液具有很高的假塑性,不受温度、pH 和电解质变化的影响,稳定性也强。在发酵时多糖的分子量受条件的影响较小。硬葡聚糖与黄原胶有许多相似点,在食品工业中应用广泛。此聚合物与水的结合性、稳定性、黏稠性和悬浮性很好。但是,由于其生产费用高于黄原胶,故不经常采用。发酵条件的优化可以提高硬葡聚糖的产量,但同时也会使单位生产消耗增加。

## 2.6 来自乳酸菌的胞外多糖

近几年来,人们发现用于发酵牛奶中的微生物也可生产胞外多糖。这些多糖和黄原胶不同,不是添加到食品中去的,而是微生物发酵牛奶的过程中产生的。这些微生物为乳酸菌,主要是乳杆菌、四联球菌和明串珠菌。由德氏乳杆菌、乳酸乳球菌、瑞士乳杆菌和米酒乳杆菌生产的胞外多糖的结构已得到确认,这种生物聚合物是由 D-半乳糖通过(1,3)和(1,4)糖苷键连接而成的。这种聚合物没有离子特性,这是它能在复杂蛋白质原料(牛奶)中存在的重要原因。这些生物聚合物在牛奶发酵食品中的作用是赋予产品结构和流变特性,这一点在酸奶食品中十分重要。尽管具有天然产物的优点,但在其他领域里这些多糖的应用不能与黄原胶和结冷胶相比。而且,微生物有时会失去产生这些多糖的能力,分泌出的多糖的浓度也较低。这些原因使得这些聚合物的经济前景并不十分好。

# 3 微生物胞外多糖未来展望

未来的微生物胞外多糖新产品开发和微生物胞外多糖市场的扩大取决于微生物多糖独特的生物学性质或新的应用领域的开拓。对于新型的微生物多糖,也许性质各异,但必须要求满足以下三个条件才有价值:能分散溶解于水中;具有优于或等价于传统胶的稳定的功能特性;具有特殊的流变特性。尽管人们还发现了许多其它的微生物胞外多糖,但它们在食品工业中的开发和应用很少。在今后的研究中,可能会发现更新更好的微生物胞外多糖,但是将其投入生产的可能性不大,除非它们比黄原胶和结冷胶具有更好的特性或高的生产效率。未来新的微生物胞外多糖可能在化妆品上有较大的潜力。

微生物多糖的另一个发展方向是增强乳酸菌的胞外多糖的合成能力,从而使食品中不需要再添加增稠剂和稳定剂。通过基因工程技术,我们可以了解大量微生物多糖的合成基因,但我们对于

微生物如何控制聚合物的分子量和如何将聚合物运送到胞外还了解甚少。

**参考文献:**

- [1] 陈 光,张真妮. 淀粉发酵生产微生物多糖的研究现状[J]. 吉林农业大学学报,2001,(1):42-46.
- [2] 邵德益. 微生物胞外多糖的提取[J]. 化工时刊,1995,8:25-26,40.
- [3] 刘如林,赵大健. 微生物多糖的产品回收[J]. 食品与发酵工业,1990,(6):58-63.
- [4] Ian W. Sutherland. Novel and established applications of microbial polysaccharides[J]. TIBTECH. 1998,16(1):41-46.
- [5] 邱慧霞,赵谋明. 一种新型微生物胶凝剂——凝结多糖[C]. 食品与发酵工业,1998,24(6):66-69.
- [6] 艾志录. 凝结多糖及其在食品工业中的应用[J]. 食品科技,1998,4:25-27.
- [7] 王长海,臧丽华,鞠宝. 短梗霉多糖在水果保鲜方面的应用研究[J]. 生物技术,1999,9(1):46.
- [8] Harris J E. Gelrite as an agar substitute for the cultivation of methanobacterium and methanobrevibacter species[J]. Applied and Environmental Microbiology,1985,50:1107-1109.
- [9] Shigeta J-I, Sato K, Tanaka S., et al. Efficient plant regeneration of asparagus from in vitro multiplied shoot explants using gellan gum and glucos[J]. Plant Science,1996,58:1224-1230.

## A summary of microbial extra polysaccharides

WEI Pei-lian

(Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** Microbial extra polysaccharides are mainly referred to some water-soluble gums produced by microorganisms. In recent twenty years great attentions were paid to their research and application. This article gave a brief summary of the production and applications of several microbial extra polysaccharides.

**Key words:** microbial extra polysaccharides; production; application