

大豆碳水化合物结构功能的研究进展

王立红,刘家亨,马 力,朱宏吉

(天津大学 化工学院,天津 300072)

**摘 要:**碳水化合物是大豆中除蛋白质外的第二大主要成分,主要分为结构性碳水化合物和非结构性碳水化合物,前者种类较多,分子量大,结构复杂。绝大部分大豆碳水化合物不能直接被动物机体消化吸收,产生营养价值,但研究表明不能被消化的大豆碳水化合物有促进肠道蠕动,保持肠道通畅等生理保健作用,在食品、保健品和药品领域具有很高的应用价值。本文对国内外关于大豆碳水化合物的化学结构、理化性质、营养价值及其应用的研究报道进行了分析和整理,并对其发展前景进行了探讨和展望。

**关键词:**碳水化合物;大豆低聚糖;大豆膳食纤维;大豆可溶性多糖(SSPS)

**中图分类号:**S565. 1      **文献标识码:**A      **DOI:**10. 11861/j. issn. 1000-9841. 2015. 04. 0703

Research Progress of Carbohydrates in Soybean

WANG Li-hong, LIU Jia-heng, MA Li, ZHU Hong-ji

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Soybean carbohydrate, including structural and non-structural carbohydrates, is the second largest component after protein in soybean. The variety of structural carbohydrates is very great and they always have complex structure and large molecular weight. The majority of soybean carbohydrates could not be directly digested and absorbed by animals, but many studies have shown that these soybean carbohydrates can promote intestinal peristalsis and maintain intestinal patency, which made soybean carbohydrates have great significance practical application in food, health products and drug industry. This article reviewed and analyzed the chemical structure, physical and chemical properties, nutritional value and application of soybean carbohydrate and its development prospects were also discussed.

**Keywords:** Carbohydrates; Soybean oligosaccharides; Soybean dietary fiber; Soybean soluble polysaccharide (SSPS)

豆类是人类三大食用作物(禾谷类、豆类、薯类)之一,大豆是豆类中富有营养而又易于消化的类型,是我国居民膳食中的优质植物油和蛋白质的重要来源。历年来全球大豆产量呈不断上升趋势,据估计2014年国内大豆产量约为1 150万 t,进口大豆数量预计将突破7 000万 t<sup>[1]</sup>。大豆中约含20%油脂、40%蛋白质、35%碳水化合物和5%的矿物质(干基)<sup>[2]</sup>,目前,关于大豆及其相关产品的研究和应用主要集中于大豆油脂提取工艺和蛋白质利用方面,关于大豆碳水化合物的研究信息相对较少,本文主要综述了大豆碳水化合物的化学结构、理化性质、营养价值及其在食品等领域中的应用情况。

1 大豆碳水化合物的化学结构和理化性质

碳水化合物作为大豆中的第二大组成成分,可分为非结构性碳水化合物和结构性碳水化合物,二者的化学成分和结构差别很大,前者主要包括大豆中的单糖、寡糖和淀粉等<sup>[3]</sup>,结构相对简单;后者主要包括细胞壁多糖和植物纤维,其主要成分为纤维

素、半纤维素、果胶和果胶类多糖等,分子量大,结构复杂。大豆籽粒按结构分为种皮、子叶和胚(根、轴、茎)三部分,其含量分别占籽粒总重的8%、90%和2%(干基),碳水化合物在三者中的分布差别较大,其含量分别为86%、29%、44%<sup>[4]</sup>。其中,大豆种皮由外向内依次为栅状组织、圆柱状组织、海绵组织和糊粉层4层不同形状的细胞组织,除糊粉层内含一定量的脂肪和蛋白质外,其它部分几乎都是由纤维素、半纤维素、果胶质等结构性碳水化合物组成。子叶和胚的成分主要以蛋白质和脂肪为主,碳水化合物含量较少,且以非结构性碳水化合物为主<sup>[5]</sup>。

1.1 非结构性碳水化合物

大豆中非结构性碳水化合物(TNC)主要包括单糖、低聚糖和贮藏性多糖,含量范围约为12.3%~16.0%(干基)<sup>[3]</sup>。Grieshop等<sup>[6]</sup>通过研究发现,成熟大豆中的总糖(指单糖和寡糖,主要存在于大豆种子的子叶和胚轴中,基本都可溶于水)含量约为14%,占大豆碳水化合物总量的40%~45%。TNC

收稿日期:2014-10-15  
基金项目:国家“十二五”科技支撑计划(2014BAD02B00);天津市科技支撑计划(14ZCZDNC00008)。  
第一作者简介:王立红(1990-),女,硕士,主要从事生物物质的综合利用和微生物发酵技术研究。E-mail:wanglihong0618@126.com。  
通讯作者:朱宏吉(1968-),女,副教授,主要从事天然产物提取分离和生物物质的综合利用。E-mail:zhj@tju.edu.cn。

的含量会随着大豆籽粒的生长而发生变化,Saldivar等<sup>[7]</sup>通过研究7种不同基因型的大豆种子在成熟过程中的各种化学成分含量变化,发现TNC总量在大豆种子形成初期会下降,在开花后的第5~8周内基本不变,之后上升直至大豆种子完全成熟。

1.1.1 单糖和二糖 大豆中的小分子糖含量大约为17%,主要包含单糖和二糖,都易溶于水,且含量随着大豆的生长而逐渐降低<sup>[7-8]</sup>。

大豆中的单糖主要包括葡萄糖、果糖、半乳糖等,在成熟的大豆中单糖的含量很少,几乎可忽略<sup>[8-10]</sup>。大豆中的二糖主要有蔗糖、麦芽糖等,其中蔗糖是大豆TNC的主要成分,含量约为6%~8%,是大豆储藏、积累和运输糖分的主要形式<sup>[11-13]</sup>。经研究发现,大豆中的蔗糖的含量与其中油脂的含量呈正相关,与蛋白质的含量呈负相关<sup>[14-15]</sup>。故高油脂品种的大豆中的蔗糖含量通常高于高蛋白品种

大豆中的蔗糖含量。

1.1.2 大豆低聚糖 大豆寡糖是指大豆中分子结构由2~10个单糖分子以糖苷键相连接而成的糖,是介于单糖(葡萄糖、果糖、半乳糖)和多糖(纤维素、淀粉)之间的碳水化合物。大豆低聚糖是大豆中可溶性寡糖的总称,含量(除蔗糖外)占大豆种子总重的5%左右,主要分布在大豆胚轴中,属于 $\alpha$ -半乳糖苷类寡糖,是在蔗糖单位上经 $\alpha$ -D-1,6-糖苷键连接一个或多个 $\alpha$ -D-半乳糖形成的(图1)。大豆中的半乳寡糖主要包括棉子糖(raffinose,三糖)、水苏糖(stachyose,四糖)、毛蕊花糖(verbascose,五糖)等<sup>[13,16]</sup>,其中,水苏糖的晶体属于斜方晶系,存在分子内和分子间氢键<sup>[17]</sup>,棉籽糖的晶体含5个结晶水,氢键通过与水分子连接形成三维网状结构<sup>[18]</sup>。其各自含量如表1所示。

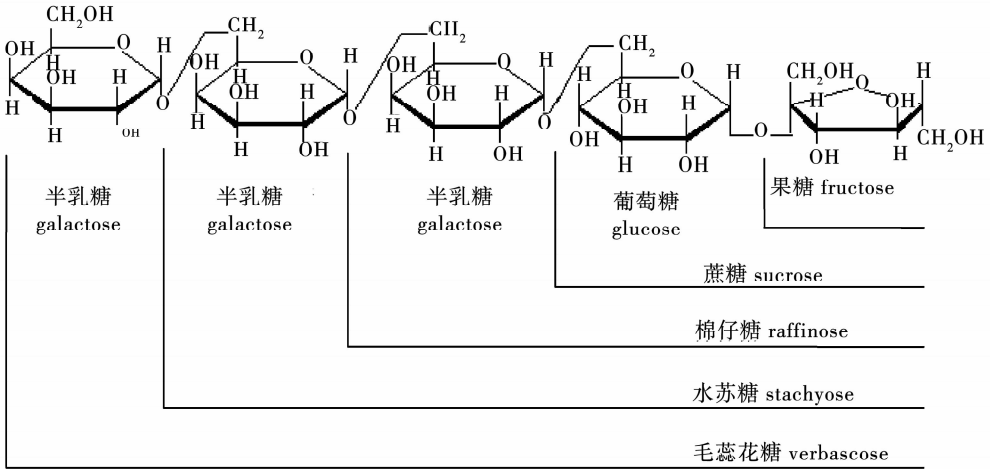


图1 半乳糖苷类寡糖结构示意图

Fig.1 Structural relationship of galactosidase type oligosaccharide

表1 大豆中的碳水化合物和膳食纤维的含量		
Table 1 Carbohydrate and dietary fiber content of soybeans		
碳水化合物的种类 Types of carbohydrates	含量(干基) Content / % (dry basis)	参考文献 Reference
葡萄糖 Glucose	0.03 ~ 2.5	[13,15]
果糖 Fructose	0.03 ~ 2.4	[13,15]
蔗糖 Sucrose	1.1 ~ 7.4	[11,14-15,23]
棉籽糖 Raffinose	0.1 ~ 1.4	[13-15,20]
水苏糖 Stachyose	1.2 ~ 6.9	[13-15,20]
毛蕊花糖 Verbascose	痕量	[15,20]
淀粉 Starch	0.2 ~ 1	[23-24,26]
粗纤维 Crude fiber, CF	4 ~ 8	[48]
总膳食纤维 Total dietary fiber	24.4	[49]

大豆低聚糖在液态下为淡黄色透明粘稠液体,固态下的性状为淡黄色粉末,易溶于水,能溶于低分子的稀醇中,不溶于非极性有机溶剂,在大豆加工过程中常需将原材料浸入溶剂中,大豆低聚糖易损失,因此通常大豆制品中低聚糖含量较低。大豆寡糖甜度为蔗糖的70%~75%,具有良好的热、酸和贮藏稳定性<sup>[19]</sup>。

目前,一般认为大豆低聚糖的主要生理作用是作为贮藏性碳水化合物。在未成熟的大豆中几乎检测不到大豆低聚糖,大豆籽粒生长后期随其逐渐成熟,低聚糖不断积累,含量逐渐升高,至大豆完全成熟后,达到最大值<sup>[7,20-21]</sup>。大豆中低聚糖含量与其中油脂和蛋白质含量的关系与蔗糖的类似<sup>[14-15]</sup>。

在大豆等棉子族植物中,半乳寡糖是在肌醇半乳糖苷合成酶的催化作用下生成的,肌醇半乳糖苷

是该酶促反应的半乳糖供体。研究发现,随着低聚糖的生成和积累,大豆中的肌醇半乳糖苷合成酶活性升高,肌醇半乳糖苷含量增大,肌醇作为酶促反应的底物含量下降<sup>[20,22]</sup>。

**1.1.3 贮藏性多糖** 大豆中的贮藏性多糖主要是淀粉,以淀粉颗粒的形态存在于大豆子叶中<sup>[23]</sup>,粒径约为0.5~4.5  $\mu\text{m}$ ,主要为CB型结晶<sup>[24]</sup>。大豆中的淀粉颗粒分为直链淀粉和支链淀粉两种结构形式,直链淀粉是葡萄糖基单位通过 $\alpha$ -1,4-糖苷键连接形成的线性葡聚糖,可溶于热水;支链淀粉是葡萄糖基单位通过 $\alpha$ -1,4-糖苷键和 $\alpha$ -1,6-糖苷键连接的高支化的大分子聚合物,不溶于热水,二者相比,支链淀粉更易于被酶切降解<sup>[25]</sup>。大豆的淀粉是一个短暂性的贮藏性多糖,在大豆开花后30~40 d内淀粉含量达到最大值,在大豆成熟的后期阶段迅速水解为可溶性糖(主要是寡糖),为种子发育提供主要能量,在成熟的大豆种子中淀粉一般少于1%(干基)<sup>[7,23,26]</sup>。Stevenson等<sup>[26]</sup>检测分析成熟前20 d的大豆种子中的淀粉,发现此时的大豆中含有10.9%~11.7%淀粉,直链淀粉含量较低,约占淀粉总量的19%~22%,支链淀粉的平均摩尔质量范围为 $5.1 \times 10^8 \sim 11.3 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,该淀粉结构利于被快速酶解。Stevenson等<sup>[26]</sup>还发现低亚麻酸的大豆品种中直链淀粉含量高于高蛋白大豆品种中的直链淀粉含量。

## 1.2 结构性碳水化合物

大豆的结构性碳水化合物主要为细胞壁多糖,包括纤维素、半纤维素、果胶和大豆可溶性多糖(SSPS)等,分子量较大,结构复杂。

**1.2.1 纤维素** 纤维素是构成大豆细胞壁的主要成分,是由D-吡喃型葡萄糖基通过 $\beta$ -1,4-糖苷键连接而成的线性多糖,聚合度可达数千,在水中有高度的不溶性。葡萄糖基上的羟基使得葡聚糖链内部和链间形成氢键,氢键作用力使纤维素分子呈规律性排列,形成结晶区,使得纤维素分子结构稳定,刚性较强,不易被降解,当结晶度被破坏后,纤维素衍生物可溶于水<sup>[27]</sup>,纤维素分子中除结晶区外的区域成为无定形区或非晶区,两个区域之间没有明显的界限,结晶区对整个纤维素结构和性质的影响比较大,对结晶度的研究也比较多。Tu等<sup>[28]</sup>分别通过乳酸菌发酵和动态高压微射流(DHPM)技术处理大豆加工业副产品中的膳食纤维,结果发现发酵处理会使膳食纤维结构改性,整体有所膨化,但表面变化不大;DHPM处理会使纤维结构变得粗糙,且随着压力的升高纤维结构会更加膨化,当压力达到200 MPa时,纤维完全膨化为蜂窝状。通过X-射线

衍射检测纤维素的结晶度,结果发现,经过乳酸菌发酵处理后的样品显示出非晶结构,结晶度很低,说明发酵改变了纤维素的结晶区域。而DHPM处理的样品结晶度显示其结晶区域几乎没有改变,说明DHPM处理优先损伤的是纤维素的无定形区域。

**1.2.2 半纤维素** 半纤维素是细胞壁多糖的重要组成部分,是由几种不同类型的单糖如木糖、阿拉伯糖、半乳糖等构成的异质多聚体,种类很多,大部分不溶于水,通过氢键与纤维素结合,用碱液水解可断裂氢键。豆类的半纤维素主要有木葡聚糖、阿拉伯木聚糖、半乳甘露聚糖和 $\beta$ -葡聚糖等<sup>[29]</sup>,其中木葡聚糖(XG)是大豆中主要的半纤维素,XG的主链由吡喃葡萄糖通过 $\beta$ -1,4糖苷键连接构成,侧链为 $\alpha$ -D-木糖残基构成,连接在主链的葡萄糖残基的C-6位<sup>[30]</sup>。XG的侧链可被半乳糖和岩藻糖取代,Hayashi等<sup>[31]</sup>悬浮培养大豆细胞,在大豆细胞壁中提取到两种木聚糖,一种只含葡萄糖和木糖,且二者的比例为4:3,另一种含有葡萄糖、木糖、半乳糖和岩藻糖,比例为4:3:1:1,而且研究发现随着大豆细胞生长,XG的含量随之上升,但XG占总半纤维素的比例几乎不变,约为50%。Huisman等<sup>[32]</sup>提取豆粕中的半纤维素进行分析,发现豆粕中的XG被岩藻糖基化,并含有XXXG-形式的组成单位。阿拉伯木聚糖(AX)中的阿拉伯糖残基通常作为端基连接在木聚糖主链上的C-2位。半乳甘露聚糖(GMs)常作为大豆中的贮藏性多糖<sup>[30]</sup>,而木聚糖在大豆中含量较低<sup>[33]</sup>。

**1.2.3 果胶** 大豆中的果胶存在于所有初生壁,形成凝胶状介质散布于细胞壁的纤维素-半纤维素网络中<sup>[34]</sup>。果胶以聚半乳糖醛酸(GalA)为骨架链的多聚糖,还含有阿拉伯糖、鼠李糖和半乳糖等中性糖组分,结构中部分半乳糖醛酸残基常被甲酯化。按化学结构分,果胶可分为3类,分别为半乳糖醛酸聚糖(HG)、鼠李半乳糖醛酸聚糖-I(RG-I)和鼠李半乳糖醛酸聚糖-II(RG-II)<sup>[35]</sup>,3种果胶的分子结构如图2所示。

HG是由D-半乳糖醛酸(GalA)通过 $\alpha$ -1,4糖苷键连接而成的光滑的长链聚合物,聚合度在200以上,GalA残基C-6位的羧基常被甲酯化,O-2或O-3位被乙酰化<sup>[30]</sup>。未甲酯化的HG的GalA残基的C-6位的羧基带负电荷,含多于10个连续连接的GalA残基的果胶可与 $\text{Ca}^{2+}$ 结合形成一种稳定的胶体<sup>[30]</sup>。RG-I的主链是由鼠李半乳糖醛酸二糖单位 $[\alpha$ -(1,4)-半乳糖醛酸- $\alpha$ -(1,2)-鼠李糖]为重复单元构成的,聚合度约为100,其中鼠李糖残基约有一半在C-4位连有阿拉伯聚糖、半乳聚糖或阿拉伯

半乳糖侧链<sup>[36]</sup>。RG-Ⅱ的主链被认为是 HG 主链的延伸,4 个侧链残基明确,如图 2 所示。RG-Ⅱ 分子结构复杂,含有 12 中不同类型的糖基单位,其中包括一些较少见的糖,如 2-O-甲基木糖、2-O-甲基果糖、槭汁酸等<sup>[30]</sup>。HG 的主链可通过共价键与 RG-

I、RG-Ⅱ 主链连接<sup>[37]</sup>,果胶分子的结构复杂,3 种果胶多糖主链通过糖苷键连接形成果胶分子是目前学术界比较倾向的一种交联方式,这 3 种区域的体内排列和连接顺序尚未研究透彻。果胶多糖也可通过共价键与半纤维素连接。

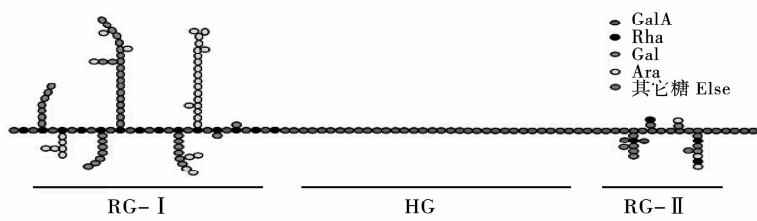


图 2 果胶的分子结构  
Fig. 2 Molecular structure of pectin

果胶可溶于水,具有良好的凝胶性、乳化稳定性,高度甲酯化(GalA 甲酯化超过 50%)的果胶(HMP)在酸性条件下对蛋白质的稳定效果好,原理是果胶利用其庞大的网状分子吸附包裹在蛋白质胶粒表面,胶粒之间的电排斥力、体系的黏性<sup>[38]</sup>、空间位阻效应及甲酯化果胶的二级吸附作用<sup>[39]</sup>防止蛋白质胶粒聚集、沉淀,起到稳定的作用。甲酯化的果胶在大豆作物抗病菌感染中起到重要的作用<sup>[40]</sup>。

1.2.4 大豆可溶性多糖 大豆可溶性多糖(SSPS)也是大豆中一类重要的碳水化合物,国外对 SSPS 的化学结构及稳定蛋白质的机理等方面做了研究,国内对于 SSPS 的研究主要集中于提取方法、理化性质和应用等方面。SSPS 是一种酸性多糖,取自大豆子叶,其单糖包括 49.8% 半乳糖、20.7% 阿拉伯糖、18.5% 半乳糖醛酸、5.7% 鼠李糖、2.9% 木糖、1.3% 岩藻糖和 1.1% 葡萄糖<sup>[41-42]</sup>,SSPS 分子结构与果胶类似,以半乳糖醛酸聚糖(GN)和鼠李半乳糖醛酸聚糖(RG)为主链,其中 GN 以 4)- $\alpha$ -GalA-(1-为重复单位,聚合度一般为 4~10, RG 以二糖 4)- $\alpha$ -D-GalA-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-Rha-(1-为重复单位, GalA-Rha 重复单位的数量分别为 15,28 和 100,侧链比较复杂,主要有  $\beta$ -1,4-半乳糖,聚合度为 43~47,并连有岩藻糖、阿拉伯糖、木糖、葡萄糖等中性糖支链;连接在 RG 区域的鼠李糖残基 C-4 位上的  $\alpha$ -1,3-和  $\alpha$ -1,5-阿拉伯聚糖;连接在 GN 的半乳糖醛酸的 C-3 位的低聚木糖,由  $\beta$ -1,4-和  $\beta$ -1,2-木糖残基构成,聚合度为 4 或 7;整个 SSPS 分子结构近乎球状,相对分子质量在 60 万左右<sup>[39,42-44]</sup>。

SSPS 的水溶液粘度较低,pH 稳定,具有乳化作用<sup>[45]</sup>,可作为蛋白质稳定剂,应用效果良好,其稳定

原理是蛋白质是两性电解质,在 pH 低于等电点以下时带正电荷较多,SSPS 作为酸性多糖在酸性条件下表面带负电荷,可与带正电荷的蛋白质结合,SSPS 的庞大的中性糖侧链会覆盖在蛋白胶粒表面形成厚层,产生空间位阻作用稳定蛋白质胶粒<sup>[39]</sup>。Nakamura 等<sup>[46]</sup>将 SSPS 与磷酸交联得到一种高分子的 SSPS;SSPS-HC,其水溶液粘度较低,与原始的 SSPS 相比,SSPS-HC 的蛋白质稳定性能更佳,稳定 pH 范围更大。

果胶和 SSPS 都有蛋白质稳定性能,但二者有一定的差距。Nakamura 等<sup>[47]</sup>通过研究发现 SSPS 添加量为 2% (w/w) 在 pH4.6 以上与蛋白无反应,在 pH 4.2 以下显示出比果胶更佳的稳定性能。与果胶稳定体系易受 pH 大小影响不同,在 pH3.2~4.2 条件下,SSPS 稳定体系不受 pH 影响。

1.3 大豆膳食纤维

大豆中的结构性碳水化合物与木质素(非多糖)、抗性淀粉和寡糖等都是大豆中不易被哺乳动物的胃酸和小肠中的酶消化的部分,共同构成大豆膳食纤维<sup>[48]</sup>,大豆总膳食纤维(TDF)含量约为 24.37%<sup>[49]</sup>。膳食纤维按其可溶性可分为水溶性膳食纤维(SDF)和不溶性膳食纤维(IDF),大豆中的 IDF 占其膳食纤维总量的 74%~78%<sup>[50]</sup>。

大豆皮是大豆种子外层包被的物质,质量和体积分别占大豆干重和大豆体积的 8% 和 10%,主要成分是细胞壁和植物纤维<sup>[51]</sup>,膳食纤维含量丰富。大豆皮是大豆加工业的重要副产品,大豆的品种、种植条件和加工工艺等参数都会影响其成分,在文献报道中大豆皮中结构性碳水化合物的含量产别较大,表 2 中是近几年关于大豆皮的报道中的主要结构性碳水化合物的成分及含量<sup>[52-55]</sup>。

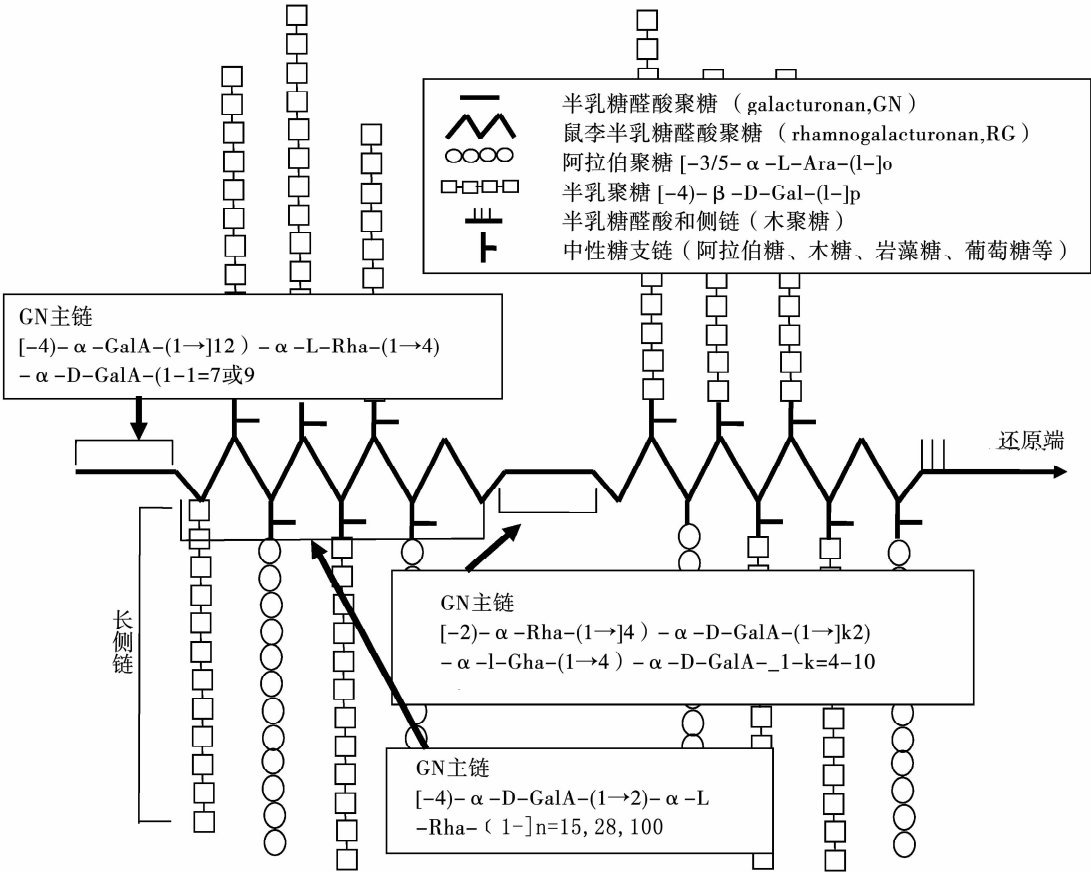


图3 大豆可溶性多糖的结构模型  
Fig.3 Structural model of SSPS

表2 大豆皮中主要的结构性碳水化合物的含量

参考文献 Reference	纤维素 Cellulose/%	半纤维素 Hemicellulose/%	果胶 Pectin/%
Mielenz 等 <sup>[52]</sup>	29.0 ~ 51.0	10.0 ~ 20.0	6.0 ~ 15.0
Cassales 等 <sup>[53]</sup>	31.0	26.0	-
Rojas 等 <sup>[54]</sup>	35.8	23.1	4.2
Coffman 等 <sup>[55]</sup>	38.0	10.0	6.0 ~ 15.0

- 未检测。- Undetected.

大豆膳食纤维的结构上有亲水性基团,具有很强的吸水性,又因其侧链基团上连有较多的羧基和羟基等带负电荷基团,使其具有较强的阳离子交换能力。纤维素、半纤维素等分子较大,与果胶等结合形成巨大的网状分子结构,具有较强的吸附能力<sup>[56-57]</sup>。刘昊飞<sup>[57]</sup>通过研究发现豆渣中的SDF呈现假塑性流体特点,其粘度可受剪切速率、温度、浓度、pH等多种因素的影响。

2 大豆碳水化合物的营养价值和应用

早期研究发现,大豆碳水化合物在家禽和老鼠的体外和体内的生物利用度都较低,曾被认为是大豆类食品中无营养价值的部分。随着不断的研究,大豆中的碳水化合物的理化性质和对动物机体的

营养价值不断被发现,使其在食品、保健品等领域有很大的开发空间。

2.1 非结构性碳水化合物

2.1.1 单糖和二糖 成熟大豆种子中的单糖含量较少,基本可全部被动物消化利用,为动物提供易于利用的能量,其它方面的营养价值研究较少。蔗糖在人体消化系统内被分解成为果糖和葡萄糖,经过小肠吸收。

2.1.2 抗性淀粉(RS) 抗性淀粉是不能被动物小肠消化而进入到大肠的一部分淀粉,在大肠中RS可作为微生物的底物被发酵,产生一些短链脂肪酸(SCFA)<sup>[58]</sup>。Han等<sup>[59]</sup>通过研究发现食用含有高水平RS的大豆,可增加肝对胆固醇的吸收,将胆固醇降解成胆汁酸并排出体外等,显著降低高脂血症

患者的血浆胆固醇浓度。

**2.1.3 大豆低聚糖** 大豆中低聚糖不能被人体消化吸收,因为人体小肠中缺乏可分解半乳寡糖的 $\alpha$ -D-半乳糖苷酶。棉籽糖和水苏糖等大豆中低聚糖被摄入体内后在小肠中不能被消化吸收,直接到达消化道后段,在大肠内经厌氧微生物发酵产生 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2$ 等气体,从而使食用动物产生腹胀、消化不良等症状,因此大豆中的半乳寡糖一度作为胀气因子而被认为没有营养价值<sup>[60]</sup>。

与胀气因子一说有所相悖,大量的研究表明,适宜剂量的大豆低聚糖可用作益生元,选择性促进动物肠道后段双歧杆菌和乳酸杆菌等益生菌的增殖,提高这些益生菌的活力,双歧杆菌可与其它肠道厌氧菌占据肠道黏膜表面,形成生物膜屏障,抑制外源致病菌和肠内有害细菌的生长繁殖,提高结肠中的肠道菌群的平衡和调节其代谢<sup>[61-62]</sup>,在体外试验中大豆低聚糖也可对益生菌产生增殖作用。增殖机理应与益生菌的糖代谢途径有关,双歧杆菌等益生菌可发酵大豆低聚糖,通过糖代谢途径产生某些短链脂肪酸(醋酸、乳酸等)和抗菌素等物质<sup>[62-63]</sup>,可降低肠道内pH,促进肠道蠕动,达到保持肠道通畅和防止便秘的功效<sup>[64]</sup>。双歧杆菌等益生菌被认为是长寿因子,大豆低聚糖可通过对肠道益生菌的增殖作用间接对人体产生提高免疫力、抗衰老、抗癌等重要保健作用。Zhang等<sup>[65]</sup>通过小鼠灌注试验,以氧化应激、心肌酶和梗塞规模为评价指标,发现大豆低聚糖可有力地保护心脏,减小心肌缺血引起的心肌损伤。

作为一种对人体有生理保健作用的功能性低聚糖,大豆低聚糖还具有稳定性好、热量低、不会引起肥胖,具有水溶性膳食纤维功能特性和可抑制淀粉老化等特点,可作为甜味剂、保鲜剂等用于饮料、糕点、糖果、冰激凌等食品中。据统计国内大豆低聚糖(包括蔗糖)产能约为10 550 t,山东信莱大豆生物科技有限公司的在建大豆低聚糖项目,于2014年7月一期投产形成5 000 t产能,2016年全部建成将能达到 $3.0 \times 10^4$  t产能<sup>[66]</sup>。

在微生物发酵工业中,大豆低聚糖可作为碳源和增殖因子用于微生物的培养,生产高价值生物产品,降低生产成本的同时还可通过提高生产菌浓度来提高目标产物的产量。Ewe等<sup>[67]</sup>和Devi等<sup>[68]</sup>利用大豆工业副产物中的低聚糖培养乳酸菌,发酵效果良好。一些研究发现大豆低聚糖在乳杆菌冷冻干燥和空气干燥保存过程中可起到保护作用<sup>[69]</sup>,可

用于保藏益生菌。房晓等<sup>[70]</sup>将水苏糖、棉籽糖用于乳杆菌的干燥保藏和冻干保藏,发现冻干菌粉在室温下保藏2周仍有较高的乳酸菌活菌数。

## 2.2 结构性碳水化合物

大豆中的结构性碳水化合物,不能被哺乳动物的胃酸和小肠内的酶降解,对哺乳动物的直接营养价值非常有限。结构性碳水化合物以及大豆低聚糖、抗性淀粉可被肠道中的微生物选择性的发酵降解,产生SCFA<sup>[71]</sup>,对肠道的益生作用与低聚糖和抗性淀粉类似。大豆膳食纤维的网状分子结构,可吸附机体内的一些金属离子和吸附包被胆汁酸及其盐类物质并及时排出体外,破坏肝脏的胆酸循环,促进血液中的胆固醇被肝脏吸收,起到降低胆固醇的效果<sup>[72]</sup>,大豆膳食纤维具有阳离子交换能力,可促进肠道内的Na/K交换,促进Na/K跟随机体排泄物中排出体外,降低血液中的Na/K比值,从而可达到降低血压的效果。由于上述营养价值,大豆膳食纤维已用于哺乳动物的药品、保健品中。如南宁弗莱新生物科技公司生产的芦荟大豆纤维胶囊(国食健字G20120390)等。

由于大豆结构性多糖具有较好的亲水性能,可作为食品配料添加到一些烘焙食品如饼干糕点等中保持水分来延长产品的货架日期,如吕远等<sup>[73]</sup>将改性大豆纤维以10%的比例加入面粉中,用该面粉制作的戚风蛋糕在第8天含水量仍保持在20%以上。基于膳食纤维吸水膨胀的原理,大豆膳食纤维被食用后在消化道内形成黏性液体,可延迟胃的排空,使食用者产生饱腹感;在小肠内这种黏性液体可阻碍消化酶与其内容物混合,影响机体葡萄糖的吸收、转运,减缓消化吸收食物的过程,可达到降低血糖的效果,适用于糖尿病患者<sup>[74]</sup>。研究发现摄入膳食纤维可预防肥胖<sup>[75]</sup>。大豆膳食纤维可作为食品填充剂,达到使食用者饱腹同时有预防肥胖和肠道保健的效果。

另外,大豆结构性多糖中的SSPS与果胶的结构和性质相似,具有良好的水溶性、凝胶性、蛋白质稳定作用和成膜性能,使其在果冻、酱料<sup>[76]</sup>、酸性乳制品<sup>[77]</sup>和可食用膜<sup>[78]</sup>等领域有广泛的应用。此外,张秀娟等<sup>[79]</sup>研究发现SSPS可通过提高荷瘤小鼠的免疫功能来拮抗广谱抗肿瘤药环磷酰胺对小鼠机体免疫器官生长的抑制,与环磷酰胺联合用药可起到增效减毒的效果,SSPS有望用于抗肿瘤药物领域。

3 结论与展望

2014 年全球大豆获得丰产,预计 2015 年全球大豆产量有望进一步提高<sup>[1]</sup>,大部分大豆将用于榨油工业,榨油副产物豆粕、豆皮等主要用作饲料和肥料,大部分大豆乳清作为废弃物处理,其中的碳水化合物资源面临着极大的浪费,通过对大豆碳水化合物的结构功能的不断研究和发现,发现其对人体有着非常高的间接的生理保健功能,同时成本低,具有良好的理化性能及生理活性,社会效益好,在药品、保健品和食品等领域有非常高的应用价值。进行大豆碳水化合物的应用研究既可提高大豆种植业及加工业的附加值,还可发掘新型药品、保健品、食品原料,提高人民健康水平。

参考文献

[1] 王龙. 全球大豆丰产供应宽松价格区间承压震荡下移-2014 年大豆市场回顾及 2015 年行情展望[J]. 饲料广角, 2015 (1):13-17. (Wang L. Global soybean harvest brings ample supply and drop of the price range -The review of soybean market in 2014 and outlook in 2015[J]. Feed China, 2015(1):13-17. )

[2] Karr-Lilienthal L K, Grieshop C M, Spears J K, et al. Amino acid, carbohydrate, and fat composition of soybean meals prepared at 55 commercial US soybean processing plants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(6):2146-2150.

[3] Karr-Lilienthal L K, Kadzere C T, Grieshop C M, et al. Chemical and nutritional properties of soybean carbohydrates as related to nonruminants: A review [J]. Livestock Production Science, 2005, 97(1):1-12.

[4] Kawamura S. Quantitative paper chromatography of sugars of the cotyledon, hull, and hypocotyl of soybeans of selected varieties [J]. Kagawa University Faculty of Agriculture Academic Report, 1967, 18(2):117-131.

[5] 石彦国. 大豆制品工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005: 19-21. (Shi Y G. Soybean technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005:19-21. )

[6] Grieshop C M, Kadzere C T, Clapper G M, et al. Chemical and nutritional characteristics of United States soybeans and soybean meals[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51 (26):7684-7691.

[7] Saldivar X, Wang Y J, Chen P, et al. Changes in chemical composition during soybean seed development[J]. Food Chemistry, 2011, 124(4):1369-1375.

[8] Yazdi-Samadi B, Rinne R W, Seif R D. Components of developing soybean seeds: Oil, protein, sugars, starch, organic acids, and amino acids[J]. Agronomy Journal, 1977, 69(3):481-486.

[9] Konno S. Changes in chemical composition of soybean seeds during ripening[J]. Japan Agricultural Research Quarterly, 1979, 13: 186-194.

[10] Saravitz D M, Pharr D M, Carter T E. Galactinol synthase activity and soluble sugars in developing seeds of four soybean genotypes [J]. Plant Physiology, 1987, 83(1):185-189.

[11] Honig D H, Rackis J J. Determination of the total pepsin-pancreatin indigestible content (dietary fiber) of soybean products, wheat bran, and corn bran[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1979, 27(6):1262-1266.

[12] Maughan P J, Maroof M A S, Buss G R. Identification of quantitative trait loci controlling sucrose content in soybean (*Glycine max*) [J]. Molecular Breeding, 2000, 6(1):105-111.

[13] Kumar V, Rani A, Goyal L, et al. Sucrose and raffinose family oligosaccharides (RFOs) in soybean seeds as influenced by genotype and growing location [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2010, 58(8):5081-5085.

[14] Hymowitz T, Collins F I, Panczner J, et al. Relationship between the content of oil, protein, and sugar in soybean seed[J]. Agronomy Journal, 1972, 64(5):613-616.

[15] Hartwig E E, Kuo T M, Kenty M M. Seed protein and its relationship to soluble sugars in soybean[J]. Crop Science, 1997, 37 (3):770-773.

[16] Obendorf R L, Gorecki R J. Soluble carbohydrates in legume seeds[J]. Seed Science Research, 2012, 22(4):219-242.

[17] Wu X Y, Chao Z M, Wang C, et al. Extraction and absolute crystal structure of stachyose[J]. Chinese Journal of Structure Chemistry, 2014, 33(1):65-70.

[18] Jeffrey G A, Huang D. The hydrogen bonding in the crystal structure of raffinose pentahydrate[J]. Carbohydrate research, 1990, 206(2):173-182.

[19] 吴素萍. 大豆低聚糖功能特性在发酵食品中的应用[J]. 中国酿造, 2013, 32(7):11-15. (Wu S P. Progress on application of soybean oligosaccharide functional properties in fermented food [J]. China Brewing, 2013, 32(7):11-15. )

[20] Lowell C A, Kuo T M. Oligosaccharide metabolism and accumulation in developing soybean seeds[J]. Crop Science, 1989, 29 (2):459-465.

[21] Obendorf R L, Zimmerman A D, Zhang Q, et al. Accumulation of soluble carbohydrates during seed development and maturation of low-raffinose, low-stachyose soybean[J]. Crop Science, 2009, 49 (1):329-341.

[22] Shibuya N, Minami E. Oligosaccharide signalling for defence responses in plant [J]. Physiological and Molecular Plant Pathology, 2001, 59(5):223-233.

[23] Wilson L A, Birmingham V A, Moon D P, et al. Isolation and characterization of starch from mature soybeans [J]. Cereal chemistry, 1978, 55: 661-670.

[24] Stevenson D G, Jane J, Inglett G E. Structures and physicochemical properties of starch from immature seeds of soybean varieties (*Glycine max* (L.) Merr.) exhibiting normal, low-linolenic or low-saturated fatty acid oil profiles at maturity[J]. Carbohydrate polymers, 2007, 70(2):149-159.

[25] 程建军. 淀粉工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 1-9. (Cheng J J. Starch technology [M]. Beijing: Science Press,

- 2011; 1-9. )
- [26] Stevenson D G, Doorenbos R K, Jane J, et al. Structures and functional properties of starch from seeds of three soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) varieties [J]. *Starch - Stärke*, 2006, 58 (10):509-519.
- [27] Lindman B, Karlström G, Stigsson L. On the mechanism of dissolution of cellulose [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2010, 156 (1):76-81.
- [28] Tu Z C, Chen L L, Wang H, et al. Effect of fermentation and dynamic high pressure microfluidization on dietary fibre of soybean residue [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 51 (11):3285-3292.
- [29] 任梅君. 大豆膳食纤维的结构化及其应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2012: 1-2. (Ren M J. Research and application of structurized soybean dietary fiber [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012: 1-2. )
- [30] Caffall K H, Mohnen D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides [J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344 (14):1879-1900.
- [31] Hayashi T, Kato Y, Matsuda K. Xyloglucan from suspension-cultured soybean cells [J]. *Plant and Cell Physiology*, 1980, 21 (8):1405-1418.
- [32] Huisman M M H, Weel K G C, Schols H A, et al. Xyloglucan from soybean (*Glycine max*) meal is composed of XXXG-type building units [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 42 (2):185-191.
- [33] Shiga T M, Lajolo F M. Cell wall polysaccharides of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.)—Composition and structure [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63 (1):1-12.
- [34] 李兴军. 植物细胞壁多聚糖类型与营养作用 [J]. *粮食科技与经济*, 2012, 37 (1):52-54. (Li X J. The classification and nutritional roles of plant cellwall polysaccharides [J]. *Grain Science and Technology and Economy*, 2012, 37 (1):52-54. )
- [35] Ridley B L, O'Neill M A, Mohnen D. Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57 (6):929-967.
- [36] Lau J M, McNeil M, Darvill A G, et al. Structure of the backbone of rhamnogalacturonan I, A pectic polysaccharide in the primary cell walls of plants [J]. *Carbohydrate Research*, 1985, 137: 111-125.
- [37] Vincken J P, Schols H A, Oomen R J F J, et al. If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture [J]. *Plant Physiology*, 2003, 132 (4):1781-1789.
- [38] Nakamura A, Furuta H, Kato M, et al. Effect of soybean soluble polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions [J]. *Food Hydrocolloids*. 2003, 17 (3):333-343.
- [39] Nobuhara T, Matsumiya K, Nambu Y, et al. Stabilization of milk protein dispersion by soybean soluble polysaccharide under acidic pH conditions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 34: 39-45.
- [40] Lionetti V, Cervone F, Bellincampi D. Methyl esterification of pectin plays a role during plant-pathogen interactions and affects plant resistance to diseases [J]. *Journal of Plant Physiology*, 2012, 169 (16):1623-1630.
- [41] 章文琴, 刘成梅, 刘伟, 等. 动态高压微射流技术对可溶性大豆多糖结构的影响 [J]. *食品科学*, 2010 (9):30-34. (Zhang W Q, Liu C M, Liu W, et al. Effect of dynamic high-pressure microfluidization on morphology of soluble soybean polysaccharides [J]. *Food Science*, 2010 (9):30-34. )
- [42] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, et al. Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2001, 65 (10):2249-2258.
- [43] 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]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2002, 66 (6):1301-1313.
- [44] Nakamura A, Furuta H, Maeda H, et al. Analysis of the molecular construction of xylogalacturonan isolated from soluble soybean polysaccharides [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2002, 66 (5):1155-1158.
- [45] Bo L I U. Progress of *Ganoderma lucidum* polysaccharides in pharmacology [J]. *Journal of Qiqihar University of Medicine*, 2013, 11: 72.
- [46] Nakamura A, Fujii N, Tobe J, et al. Characterization and functional properties of soybean high-molecular-mass polysaccharide complex [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 29 (1):75-84.
- [47] Nakamura A, Yoshida R, Maeda H, et al. The stabilizing behaviour of soybean soluble polysaccharide and pectin in acidified milk beverages [J]. *International Dairy Journal*, 2006, 16 (4):361-369.
- [48] Medic J, Atkinson C, Hurburgh Jr C R. Current knowledge in soybean composition [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2014, 91 (3):363-384.
- [49] Redondo-Cuenca A, Villanueva-Suárez M J, Mateos-Aparicio I. Soybean seeds and its by-product okara as sources of dietary fibre. Measurement by AOAC and Englyst methods [J]. *Food Chemistry*, 2008, 108 (3):1099-1105.
- [50] Redondo-Cuenca A, Villanueva-Suárez M J, Rodríguez-Sevilla M D, et al. Chemical composition and dietary fibre of yellow and green commercial soybeans (*Glycine max*) [J]. *Food Chemistry*, 2007, 101 (3):1216-1222.
- [51] Yang J, Xiao A, Wang C. Novel development and characterisation of dietary fibre from yellow soybean hulls [J]. *Food Chemistry*, 2014, 161: 367-375.
- [52] Mielenz J R, Bardsley J S, Wyman C E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (14):3532-3539.
- [53] Cassales A, de Souza-Cruz P B, Rech R, et al. Optimization of soybean hull acid hydrolysis and its characterization as a potential substrate for bioprocessing [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35 (11):4675-4683.
- [54] Rojas M J, Siqueira P F, Miranda L C, et al. Sequential proteoly-



sis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 61: 202-210.

[55] Coffman A M, Li Q, Ju L K. Effect of natural and pretreated soybean hulls on enzyme production by *Trichoderma reesei*[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2014, 91 ( 8 ): 1331-1338.

[56] Eastwood M, Mowbray L. The binding of the components of mixed micelle to dietary fiber[J]. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1976, 29(12):1461-1467.

[57] 刘吴飞. 豆渣水溶性膳食纤维特性研究[J]. *大豆科学*, 2015, 34(1):122-127. (Liu H F. Characteristics of soybean soluble dietary fiber[J]. *Soybean Science*, 2015, 34(1):122-127.

[58] Subaric, D., Aćkar D, BabićJ, et al. Starch for health [J]. *Medicinski glasnik*, 2012,9(1):17-22.

[59] Han S H, Chung M J, Lee S J, et al. Digestion-resistant fraction from soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] induces hepatic LDL receptor and CYP7A1 expression in apolipoprotein E-deficient mice [J]. *The Journal of nutritional biochemistry*, 2006, 17(10):682-688.

[60] Liying Z, Li D, Qiao S, et al. Effects of stachyose on performance, diarrhoea incidence and intestinal bacteria in weanling pigs [J]. *Archives of Animal Nutrition*, 2003, 57(1):1-10.

[61] 张学峰,瞿明仁,王立阁,等. 大豆寡糖对瘤胃微生物区系的影响[J]. *动物营养学报*, 2008, 20(3):355-359. (Zhang X F, Zhai M R, Wang L G, et al. Effects of soybean-oligosaccharids on ruminal microflora [J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2008, 20(3):355-359. )

[62] Zhou X L, Kong X F, Yang X J, et al. Soybean oligosaccharides alter colon short-chain fatty acid production and microbial population in vitro[J]. *Journal of Animal Science*, 2012, 90: 37-39.

[63] 周笑犁,印遇龙,阮征. 大豆寡糖体外发酵特性研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(3):98-103. (Zhou X L, Yin Y L, Yuan Z. Fermentation characteristics of soybean oligosaccharides in vitro [J]. *Food Science*, 2011, 32(3):98-103. )

[64] Roediger W, Moore A. Effect of short-chain fatty acid on sodium absorption in isolated human colon perfused through the vascular bed [J]. *Digestive Diseases and Sciences*, 1981, 26 ( 2 ): 100-106.

[65] Zhang M, Cai S L, Ma J W. Evaluation of cardio-protective effect of soybean oligosaccharides[J]. *Gene*, 2015, 555(2):329-334.

[66] 丁长河,马康,张洪宾,等. 国内几种主要功能性低聚糖生产分析[J]. *农产品加工*, 2014 ( 6 ):48-52. (Ding C H, Ma K, Zhang H B, et al. The domestic present production situation of functional oligosaccharides [J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2014 ( 6 ):48-52. )

[67] Ewe J A, Wan-Abdullah W N, Liong M T. Viability and growth characteristics of *Lactobacillus* in soymilk supplemented with B-vitamins[J]. *International journal of food sciences and nutrition*, 2010, 61(1):87-107.

[68] Devi S M, Ramaswamy A M, Halami P M. In situ production of pediocin PA-1 like bacteriocin by different genera of lactic acid bacteria in soymilk fermentation and evaluation of sensory properties of the fermented soy curd [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 51(11):3325-3332.

[69] Tymczyszyn E E, Gerbino E, Illanes A, et al. Galacto-oligosaccharides as protective molecules in the preservation of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* [J]. *Cryobiology*, 2011, 62 ( 2 ): 123-129.

[70] 房晓,段荣帅,王凤山. 低聚糖对乳杆菌生物活性的作用 [J]. *药物生物技术*, 2014, 21(4):338-442. (Fang X, Duan R S, Wang F S. Effects of oligosaccharides on the bioactivity of *Lactobacillus* [J]. *Pharmaceutical Biotechnology*, 2014, 21(4):338-442. )

[71] Choct M, Dersjant-Li Y, McLeish J, et al. Soy oligosaccharides and soluble non-starch polysaccharides: A review of digestion, nutritive and anti-nutritive effects in pigs and poultry [J]. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2010, 23 ( 10 ): 1386-1398.

[72] Babio N, Balanza R, Basulto J, et al. Dietary fibre: influence on body weight, glycemic control and plasma cholesterol profile [J]. *Nutrition Hospitalaria*, 2010, 25 ( 3 ):327-340. [73] 吕远,刘倩,高红亮,等. 改性大豆纤维在戚风蛋糕中的应用 [J]. *大豆科学*, 2012, 31(6):988-992. (Lv Y, Liu Q, Gao H L, et al. Application of modified soybean fiber in chiffon cake [J]. *Soybean Science*, 2012, 31(6):988-992. )

[74] Ou S, Kwok K, Li Y, et al. In vitro study of possible role of dietary fiber in lowering postprandial serum glucose [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(2):1026-1029.

[75] Du H, Boshuizen H C, Forouhi N G, et al. Dietary fiber and subsequent changes in body weight and waist circumference in European men and women [J]. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2010, 91(2):329-336.

[76] 富军,楚炎沛. 大豆多糖在酱料品质体系中的应用研究 [J]. *中国调味品*, 2012, 36 ( 12 ): 34-37. (Huang F J, Chu Y P. Applied research of soybean polysaccharide in seasoning jam [J]. *China Condiment*, 2012, 36(12):34-37. )

[77] 刘吴飞. 豆渣水溶性膳食纤维在酸性乳饮料中的应用 [J]. *大豆科学*, 2014, 33(4):613-615. (Liu H F. Application of soluble dietary fiber from soybean dregs in the acidity milk beverage [J]. *Soybean Science*, 2014, 33(4):613-615. )

[78] Salarbashi D, Tajik S, Ghasemlou M, et al. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging [J]. *Carbohydrate polymers*, 2013, 98 ( 1 ):1127-1136.

[79] 张秀娟,李其成,白雪莹,等. 大豆多糖联合环磷酰胺对 S<sub>180</sub> 荷瘤小鼠抗肿瘤增效作用研究 [J]. *中国微生物学杂志*, 2013, 25(5):521-523. (Zhang X J, Li Q C, Bai X Y, et al. Synergistic antitumor effect of soybean polysaccharides combined with cyclophosphamide in S<sub>180</sub> tumor-bearing mice [J]. *Chinese Journal of Microecology*, 2013, 25(5):521-523. )