

# 磺酸苯幾丁聚醣之不同分子量及含硫率對水溶性及抗菌性之影響

王祖善、陳齊聖

E-mail: 9015659@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

利用源自蝦殼之幾丁質開發具抑菌作用及水溶性佳之幾丁聚醣衍生物 磺酸苯幾丁聚醣 (SBC)。去乙醯度 (DD%)、分子量及含硫率等均影響 SBC 對食品病原菌之抑菌能力及水溶性。針對去乙醯度而言, SBC-DD80、SBC-DD90 對 ESCHERICHIA COLI 具有較高之抑菌能力, 而對 STAPHYLOCOCCUS AUREUS 而言, SBC-DD73 具有較佳之抑菌能力。而 SBC 在水中溶解度則以 SBC-DD73 之溶解度最佳。利用兩種不同酵素 (黴菌蛋白分解酵素、鳳梨酵素) 與氧化劑 (過氧化氫、次氯酸鈉) 進行幾丁聚醣分子量之降解。相對而言, 氧化劑降解分子量速率普遍較利用酵素降解為快。當幾丁聚醣以 0.05 M 鹽酸為溶劑量測分子量時, 所使用 MARK-HOUWINK 方程式之 K 值為 0.00105; A 值為 0.614, 若將使用溶劑改為 0.05M 醋酸, 可計算出其 K 值為 0.0061; A 值為 0.419。若比較三種 (大、中、小) 分子量幾丁聚醣及 SBC 之抑菌能力, 中分子量 (50 萬) 之幾丁聚醣及 SBC 擁有較高的抑菌能力, 尤其對 STAPHYLOCOCCUS AUREUS, 其抑菌效果更為突出, 而大分子量 (100 萬) 和小分子量 (2 萬) 之幾丁聚醣的抑菌能力並無顯著差異。

關鍵詞: 幾丁質、幾丁聚醣、磺酸苯幾丁聚醣、去乙醯度、分子量、抑菌活性、溶解度

## 目錄

1.前言--P1 2.文獻回顧--P3 2.1幾丁質與幾丁聚醣之發現及命名--P3 2.2幾丁質與幾丁聚醣之理化特性--P4 2.3幾丁質與幾丁聚醣之物化特性--P5 2.4幾丁與幾丁聚醣結構間之相關性--P7 2.5幾丁質與幾丁聚醣之製備--P7 2.5.1 幾丁質的萃取--P7 2.5.2 幾丁聚醣之製備--P8 2.6幾丁聚醣分子量之測定--P9 2.7幾丁質與幾丁聚醣去乙醯度的測定--P10 2.8幾丁質與幾丁聚醣之化學修飾--P10 2.9幾丁質、幾丁聚醣及其衍生物之抑菌作用--P11 2.10幾丁聚醣的抑菌機制--P13 2.11幾丁質、幾丁聚醣及其衍生物之應用--P15 2.11.1 在食品上的應用--P16 2.11.2 在農業上的應用--P17 2.11.3 在醫藥品上的應用--P18 2.11.4 生物技術產品上的應用--P18 2.11.5 在環保上的應用--P19 3.材料與方法--P43 3.1實驗材料--P43 3.1.1 蝦殼--P43 3.1.2 化學藥品--P43 3.1.3 菌株--P43 3.1.4 器材--P44 3.2實驗方法--P44 3.2.1 幾丁質之製備--P44 3.2.2 不同去乙醯度幾丁聚醣之製備--P45 3.2.3 幾丁聚醣去乙醯度測定--P45 3.2.4 幾丁聚醣分子量之降解--P46 3.2.5 幾丁聚醣分子量之測定--P46 3.2.6 磺酸苯幾丁聚醣 (SBC) 之製備--P47 3.2.7 磺酸苯幾丁聚醣溶解度之測定--P47 3.2.8 磺酸苯幾丁聚醣抑菌測試--P48 4.結果與討論--P50 4.1幾丁聚醣之去乙醯度--P50 4.2磺酸苯幾丁聚醣 (SBC) 之溶解度--P51 4.2.1 SBC 含硫率對溶解度之影響--P51 4.2.2 SBC 去乙醯度對溶解度之影響--P51 4.3去乙醯度對磺酸苯幾丁聚醣之抑菌能力之影響--P52 4.4幾丁聚醣分子量探討--P53 4.4.1 幾丁聚醣分子量之降解及測定--P53 4.4.2 幾丁聚醣溶於鹽酸與醋酸系統之比較--P54 4.5幾丁聚醣及磺酸苯幾丁聚醣之分子量與抑菌能力--P55 4.5.1 不同分子量之幾丁聚醣抑菌效果--P56 4.5.2 不同分子量之磺酸苯幾丁聚醣抑菌效果--P57 5.結論--P89 6.參考文獻--P91

## 參考文獻

1.王三郎。1999。海洋未利用生物資源之回收再利用-幾丁質及幾丁聚醣。生物資源生物技術, 1 (1) :1-11。 2.王綺芬。1989。蟹殼幾丁質產品理化性質測定及製備方法之研究。國立臺灣大學食品科技研究所碩士論文。 3.李勳宜。1988。草蝦幾丁聚醣製備及其應用研究。國立臺灣大學食品科技研究所碩士論文。 4.阮進惠、林翰良、羅淑珍。1997。幾丁聚醣水解物之連續式生產及其抑用。中國農業化學會誌, 35 (6) :596-611 5.周婉萍。1993。BACILLUS COAGULANS NTU-FC-I 幾丁質酶之研究。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。 6.林文源。1995。幾丁聚醣抗菌作用的研究。台灣大學食品科技研究所博士論文。 7.林欣榜。1999。幾丁類物質在食品加工上之應用。食品工業, 31 (10) : 26-37。 8.林俊煌。1992。不同去醯程度幾丁聚醣的流便性質與鏈柔軟度、膜之物理特性的關係。國立台灣海洋大學食品科學研究所碩士論文。 9.林孫基、劉仁煥。1994。以生物性高分子-幾丁質 (CHITIN) 衍生物處理危害性有機污染廢液之研究。樹德學報, 15 : 147-193。 10.柯清水。1993。正文當代化學化工大辭典, P. 186。正文書局。 11.袁國芳。1999。幾丁與幾丁聚醣在食品業上之應用。食品工業, 31 (10) : 19-25。 12.張敏雲、曾如玲、吳豐智。1998。幾丁聚醣-反應條件與吸附活性指標之研究。中國農業化學會誌, 36 (3) : 293-299。 13.張鈺驪。1987。草蝦頭中幾丁質類產品的製備方法、理化性質與應用。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。 14.郭建良。1995。低分子量幾丁聚醣對雙叉桿菌及其他細菌之影響。國立臺灣大學食品科技研究所碩士論文。 15.陳美惠、莊淑惠、吳志律。1999。幾丁聚醣的物化特性。食品工業, 31 (10) :1-6。 16.陳詠文、李錦楓。1998。以幾丁聚醣處理水產養殖池水的效益。食品科學, 25 (5) : 626-637。 17.曾如玲、林孫基、吳豐智。1995。幾丁聚醣吸附反應性染料之研究。第二十屆廢水處理技術研討會論文集, 7 : 23-30。 18.黃建嘉、李錦楓。1998。幾丁聚醣對豬肉鹽溶性蛋白質熱膠凝的影響。食品科學, 25 (2) :150-162。 19.廖平喜。1993。聚合物化學。高立圖書股份有限公司, 臺北。 20.廖萬裕。1997。幾丁聚醣及其衍生物之抑菌研究

、私立大葉工學院食品工程研究所碩士論文。21.劉明仁。1994。生物高分子吸附重金屬之研究。國立交通大學環境工程研究所碩士論文。22.劉瓊淑。1994。幾丁質、幾丁聚醣及其相關酵素之物產與應用。食品工業, 26(1):26-36。23.蔡政芳。1992。不同去乙酰度的幾丁聚醣對微生物的作用及澀味的影響。國立臺灣大學食品科技研究所碩士論文。24.蔡敏郎。1993。不同分子量、不同去乙酰程度的幾丁聚醣溶液流變性質與膠囊物性的關係。國立臺灣海洋大學水產食品科學研究所碩士論文。25.錢明賚。1977。水產廢棄物蝦、蟹外殼利用之研究。食品工業發展研究報告 118 號。26.蘇文慧。1998。幾丁聚醣之抑菌作用及其在食品存上的應用。國立臺灣海洋大學水產食品科學系碩士論文。27.井爪正人。1989。????利用。BIO INDUSTRY, 6:75。28.宮尾茂雄, 1995。????基礎?應用。防菌防黴, 23(7):421。29.阪本廣司、次田隆志。1994。????生理機能???利用。食品?開發, 29(3):22-30。橋本俊郎。1998。淺漬??變敗乳酸菌?對??????抗菌作用。日本食品科學工學會誌, 45(6):368。31.ALLAN, C. R. AND HARDWIGER, L. A. 1979. THE FUNGICIDAL EFFECT OF CHITOSAN ON FUNGI OF VARYING CELL WALL COMPOSITION., EXP. MYCOL. 3:285-287。32.AUSTIN, P. R., BRINE, C. J., CASTLE, J. E. AND ZIKAKIS, J. P. 1981. CHININ: NEW FACET OF RESERCH. SCI. 212:749-753。33.BARKLEY, R. C. W., 1979 .CHITIN, CHITOSAN AND THEIR DEGRADATIVE ENZYMES, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, P.205。34.BENHAMOCE, N. AND THERIAULT, G. 1992. TREATMENT WITH CHITOSAN ENHANCES RESISTANCE OF OMATO PLANTS TO CROWN AND ROOT ROT PATHOGEN FUSARIUM OXYSPORUM F. SP. RANDICIS-LYCOPER -SICI. PHYSOL. MOL. PLANT PATHOL. 41:33-52。35.BOUGH, W. A. 1975. REDUCTION OF SUSPENDEDED SOLIDS IN VEGETABLE CANNING WASTE EFFLUENTS BY COAGULATION WITH CHITOSAN. J. FOOD SCI. 40:297。36.CHEN, C. S., LIAU, W. Y. AND TSAI, G. U. 1998. ANTIBACTERIAL EFFECT OF N-SULFONATED AND N-SULFOBENZOYL CHITOSAN AND APPLICATION TO OYSTER PRESSERVATION., J. FOOD PROTECTION 61(9):1124-1128。37.ERRINGTON N., HAEDING S. E., VARUM K. M. AND LLLUM L.1993. HYDRODYNAMIC CHARACTERIZATI -ON OF CHITOSANS VARYING IN DEGREE OF ACETYLTATION. INT. BIOL. J. MACROMOL., 15:113-117。38.GHAOUTH, A. E., ARUL, J., GRENIER, J., BEMHAMOU, N., ASSELIN, A. AND BELANGER, R. 1994 A. EFFECT OF CHITOSAN ON CUCUMBER PLANTS: SUPPRESSION OF PYTHIUM APHANIDERMATUM AND IN -SUCTION OF DEFENSE REACTIONS. PHYTOPATHOLOGY. 84(3):313-319。39.GIRAUD-GUILLE, M. M. 1984. TISSUE AND CELL., 16:75。40.GOLDBERG, S., DOYLE, R. J. AND ROSENBERG, M.. 1990 MECHANISM OF ENHANCEMENT OF MICROBIA -L CELL HYDROPHOBICITY BY CATIONIC POLYMERS. J. BACTEROL. 172:5650-5654。41.HIRANO, S. 1988. PRODUCTION AND APPLICATION OF CHITIN AND CHITOSAN IN JAPAN. IN PROCEE -DING OF THE FORTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHITIN AND CHITOSAN, PP. 37-43, SKJAK- BREAK, G. ANTHOSEN, T. AND SANDFORD, P.(ED.), ELSEVER APPLIED SCI. PUBLISHERS, LONDON。42.HIRANO, S., 1989. PRODUCTION AND APPLICATION OF CHITIN AND CHITOSAN IN JAPAN. I "CHITIN AND CHITOSAN. SKJAK-BREAK, G., ANTHONSEN, T., SANDFORD, P. ( EDS ) .ELSEVIER APPLIED SCIE -NCE, LONDON, UK 43.HIRANO, S., AND AKIUAMA, Y. 1995. ABSENCE OF HYPOCHOLESTEROLAEMIC ACTION OF CHITOSAN IN HIGH SERUMCHOLESTEROL RABBITS. J. SCI. FOOD AGRIC. 69:91-94。44.HIRANO, S., OHE, Y. AND ONO, H. 1976. SELECTIVE N-ACETYIATION OF CHITOSAN. CARBOHYDR. RES. 47:315-320。45.HOAGLAND, P. D., AND PARRIS, N. 1996. CHITOSAN/PECTIN LAMINATED FILMS. J. AGRIC. FOOD CHEM. 44:1915-1919。46.JUANG, R. S., TSENG, R. L., WU, F. C., AND LIN, S. J. 1996. USE OF CHITIN AND CHITOSAN IN LOBSTER SHELL WASTES FOR COLOR REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION. J. ENVIRON. SCI. HEAL -TH. A31:338-523。47.KITTUR, F. S., KUMAR, K. R., AND THARANATHAN, R. N. 1998. FUNCTIONAL PACKAGING PROPERTI -ES OF CHITOSAN FILMS. Z LESBENSM. UNTERS FORSCH. A. 206:44-47。48.KNORR, D. 1984. USE OF CHITIOUS POLYMERS IN FOOD-A CHALLENGE FOR FOOD RESEARCH AND DEVE -LOPMENT., FOOD TECHNOL. JAN.:85-97。49.KNORR, D. 1991. RECOVERY AND UTILIZATION OF CHITIN AND CHITOSAN IN FOOD PROCESSING WAST -E MANAGEMENT. FOOD TECHNOL. JAN.:114-122。50.KUMAR, G., BRISTOW, J. F., SMITH, P. J., PAYNE, G. F. 2000. ENZYMATIC GELATION OF THE NATURAL POLYMER CHITOSAN. POLYMER 41:2157-2168。51.KURITA, K., ISHI, S., TOMITA, K., NISHIMURA, S. AND SHIMODA, K. 1994. J. POLYM. SCI., 32:1027。52.KURITA, K. M., KAMIYA, M. AND NISHIMURA, S. 1991. CARBOHYDR. POLYM., 16:83。53.KURITA, K., SANNAN, T., AND IWAKURA, Y. 1977. MARKROMOL. CHEM., 178:3197。54.LEUBA, J. L. AND STOSSEL, P. 1986. CHITOSAN AND OTHER POLYAMINES ANTIFUNGAL ACTIVITY AND INTERACTION WITH BIOLOGY MEMBRANES. CHITIN AND NATURE TECHNOLOGY ( MUZZARELLI C., JEUNIAUX C.AND GOODAY G.W. EDS. ) PLINUM PRESS, NEW YORD.:215-222。55.LOWER, S. E. 1994. POLYMERS FORM THE SEA CHITIN AND CHITOSAN. MANUFACTURING CHEMIST. 57, 73-75。56.MAGDASSI, S. AND NEIROUKH, Z. 1990. CHITIN PARTICLES AS O/W EMULSION STABILIZERS. J. DISPER. SCI. TECHNOL. 11:69。57.MINKE, R. AND BLACKWELL, J. 1978. THE STRUCTURE OF -CHITIN., J. MOL. BIOL. 120:167-181。58.MASATOSHI, S., MINORU, M., HITOSHI, S., YOSHIHIRO, S. AND HIROYUKI, S. 1998. PREPARATIO -N AND CHARACTERIZATION OF WATER-SOLUBLE CHITIN AND CHITOSAN DERIVATIVE. CARBOHYDRATE POLYMERS. 36:49-59。59.MUZZARELI, R. A. A. 1977. CHITIN. PREGAMON PREASS, OXFORD。60.MUZZARELI, R. A. A., TANFANI, F. AND EMANUELLI, M. 1982. CARBOHYDR. RES., 107:199。61.MOORE, G. K. AND ROBERTS, G. A. F. 1982. INT. J. BIOL. MACROMOL., 4:246。62.NISHI, N., NOGUCHI, J., TOCURA, S. AND SHIOTA, H. 1979. STUDIES ON CHITIN I. ACETYLTATI -ON OF CHITIN. POLYMER J. 11(1):27-32。63.NISHIMURA, S., IKEUCHI, Y. AND TOKURA, S. 1984. CARBOHYDR. RES., 7:483。64.PAPINEAU, A. M., HOOVER, D. G., KNORR, D. AND FARKAS, D. F. 1991. ANTIMICROBIAL EFFECT OF WATER-SOLUBLE CHHITOSANS WITH HIGH HYDROSTATIC PRESSURE. FOOD BIOTECH. 5(1):45-57。65.POOLE, S. 1989. THE FOAM-ENHANCING PROPERTIES OF BASIC

BIOPOLYMERS. INT. J. FOOD SCI. TECHNOL. 24:121. 66. POULICEK, M., VOSS-FOUCART, M. F. AND JEUNIAUX, C. 1986. CHITINOPROTEIC COMPLEXES AND MINERALIZATION IN MOLLUSK SKELTAL STRUCTURES. IN PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHITIN AND CHITOSAN, PP. 7-12. PLENUM PRESS, N. Y. 67. RICO-MUNOZ, E. AND DAVIDSON, P. M. 1983. EFFECT OF CORN OIL CASEIN ON THE ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF PHENOLIC ANTIOXIDANTS. J. FOOD SCI., 48:1284-1288. 68. ROBERT, G. A. F. 1992. CHITIN CHEMISTRY. THE MACMILLAN PRESS LTD, LONDON. 69. ROBERT, G. A. F. AND DOMSZY, J. G. 1982. EVALUATION OF INFRARED SPECTROSCOPIC TECHNIQUE -S FOR ANALYSING CHITOSAN. MAKROMOL. CHEM. 186:1571. 70. SHAHIDI, F., VIDANA ARACHCHI, J. K., AND JEON, Y. J. 1999. FOOD APPLICATIONS OF CHITIN AND CHITOSAN., TRENDS IN FOOD SCI. & TECHNOL. 10:37-51. 71. SHIMAHARA, K., TAKIGUCHI, Y., OHKOUCHI, K., KITAMURA, K., AND OKADA, O. 1984. CHITIN, CHITOSAN AND RELATED ENZYMES, ED. P. J. ZIKAKIS., ACADEMIC PRESS, ORLANDO. :239-255. 72. SOTO-PERALTA, N. V., MULLER, H. AND KONNER, D. 1989. EFFECT OF CHITOSAN TREATMENTS ON THE CLARITY AND COLOR OF APPLE JUICE., J. FOOD SCI. 54:495. 73. SUDARSHAN, N. R., HOOVER, D. G. AND KNORR, D. 1992. ANTIBACTERIAL ACTION OF CHITOSAN. FOOD BIOTECH. 6(3):257-272. 74. SUZUKI, S. 1996. STUDIES ON BIOLOGICAL EFFECTS OF WATER SOLUBLE LOWER HOMOLOGOUS OLIGO -SACCHARIDES OF CHITIN AND CHITOSAN. FRAGRANCE J. 15, 61-68. 75. SUZUKI, K., MIKAMI, T., OKAWA, Y. O., TOKORO, A., SUZUKI, M. 1986. ANTITUMOR EFFECT OF HEXA-N-ACETYLCHITOHEXAOSE AND CHITOHEXANOS. CARBOHYDR. RES. 151:403. 76. TOEI, K. AND KOHORA, T. 1976. A CONDUCTOMETRIC METHOD FOR COLLOID TITRATIONS. ANALYTICA CHEM. ACTA. 83:59-65. 77. TSAIH, M. L. AND CHEN, R. H. 1997. EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT AND UREA ON THE CONFORMAT -ION OF CHITOSAN MOLECULES IN DILUTE SOLUTIONS. INT. J. BIOL. MACROMOL. 20:233-240. 78. WANG, G. 1992. INHIBITION AND INACTIVATION OF FIVE SPECIES OF FOOD BORNE PATHOGENS BY CHITOSAN. J. FOOD PROTECTION 55:916-919. 79. WOLFROM, M. L., AND HAN, T. M. S. 1959. J. AM. CHEM. SOC., 81:1764. 80. YAMADA, H. AND IMOTO, T. 1981. CARBOHYDR. RES., 92:160.