

# 活性多糖构效关系研究评述

王兆梅 李琳 郭祀远 蔡妙颜  
(华南理工大学食品与生物工程学院, 广州 510640)

**摘要:**从结构与活性、理化性质与活性两个角度分别对活性多糖的构效关系进行论述。影响多糖生物学活性的结构因素包括多糖的主链性质、支链性质和多糖分子的高级结构,其中多糖主链的糖单元组成、糖苷键类型均直接决定多糖的活性,多糖支链的类型、聚合度、支链在多糖链上的分布及其取代度决定了多糖活性大小,多糖分子的高级结构如链的柔韧性和空间构像与多糖的活性紧密相关。多糖的理化性质如分子量、溶解度和黏度等在一定程度上影响多糖活性的发挥。

**关键词:**活性多糖;构效关系;结构;理化性质

中图分类号:Q538

文献标识码:A

## Review on structure-activity relationship of active polysaccharides

WANG Zhao-mei, LI Lin, GUO Si-yuan, CAI Miao-yan

(College of Food and Biology Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Latest advances in the structure-activity relationship of active polysaccharides are summarized. Structural and physic-chemical properties are major factors affecting the biological activity of polysaccharides. Structural factors such as backbone characters, branch properties and superstructure of polysaccharides influence the activities. Such backbone characters as sugar unit composition and types of glycosidic chains play a decisive role in activities of polysaccharides. Branch properties that are deciding degree of activity include types, polymerization degree of branch, distribution of branch along the chains and the degree of branching, etc. Superstructure comprising flexibility and conformation of chain is closely connected with activities. Molecular weight, solubility and viscosity are three of the physic-chemical properties affecting the exertion of polysaccharide activities.

**Key words:** active polysaccharides; structure-activity relationship; structure; physic-chemical properties

糖类不仅作为能量资源或结构材料,更重要的是一些具有较高分子质量的多糖还参与细胞的各种生命现象及生理过程的调节,产生多种生物学功能,因此,具有生物学功能的多糖又被称为“生物应答效应物”(biological response modifier, BRM)或活性多糖。多糖的结构是影响其生物学活性的重要因素,此外,其理化性质如黏度、溶解度等也在一定程度上决定着多糖活性。笔者主要从结构和理化性质两方面对活性多糖构效关系的研究进展进行论述。

## 1 多糖的结构与活性

多糖的结构分为 4 级,其中一级结构包括主链性质(糖单元的组成、连接顺序及连接方式)和支链性质(有无分支及分支类型、位置、长短);二级结构

指多糖主链间以氢键为主要次级键而形成的有规则的构像;以二级结构为基础,由于糖单位间的非共价键相互作用而导致有序且粗大的构像,即为多糖的三、四级结构。多糖的一级结构又称为初级结构,二、三、四级结构则称为高级结构,两者均直接决定多糖的生物学活性。

### 1.1 初级结构

#### 1.1.1 主链性质

主链糖单元的组成决定了多糖的种类,不同种类的多糖,其生物学活性存在较大差异。根据主链糖单元的组成可将多糖分为两类:同多糖和杂多糖。同多糖是指主链的重复糖单元相同的多糖;杂多糖则是由两种或两种以上的单糖连接而成的多糖。目前已应用于临床的抗肿瘤多糖药物,如香菇多糖、裂

褶多糖、灰树花多糖等均具有葡聚糖主链结构的真菌多糖。葡聚糖是自然界许多动植物和微生物多糖的基本结构单元,据推测,它可能是生物产生宿主防御机制的基本诱发基因<sup>[1]</sup>。除葡聚糖以外,其他同多糖也具有一定的生物学活性,如从酵母细胞壁中得到的甘露多糖能抑制人体细胞突变和氧化的活性<sup>[2]</sup>。具有生物学活性的杂多糖也有报道,如以半乳糖葡萄糖为主链的杂多糖 Thamnolan 具有突出的免疫调节功能和抗肿瘤活性<sup>[3]</sup>。关于多糖的类型与活性的一般规律还有待进一步深入研究。

多糖主链上相邻糖基的连接方式(即糖苷键的类型)也是决定多糖活性的重要因素。同是以葡聚糖为主链的多糖,香菇多糖具有较强的抗肿瘤活性,而淀粉则无任何生物学活性,这在一定程度上源于两者主链糖苷键的类型不同,前者为(1,3)键型,后者为(1,4)键型。研究表明,多数具有突出生物学活性的葡聚多糖都以(1,3)糖苷键连接;凝结多糖是一种(1,3)-葡聚糖,地衣多糖是由33%(质量分数,下同)(1,3)-葡聚糖和66%(1,4)-葡聚糖组成的混合多糖,Demleitner 等比较了两者糖基衍生物的抗肿瘤活性,在相同取代条件下,凝结多糖衍生物的抑瘤率远大于地衣多糖衍生物,说明(1,3)键型比(1,4)键型在葡聚多糖及其衍生物的抗肿瘤活性中作用更大<sup>[4]</sup>。除了葡聚糖外,其他多糖的活性也受到糖苷键类型的影响,如具有抗肿瘤活性的甘露多糖为(1,6)键型;活性半乳多糖则以(1,3)键型连接。

多糖主链的构型有 $\alpha$ -构型和 $\beta$ -构型两种,它们也在多糖活性中起重要作用。香菇多糖与淀粉的主链构型不同,前者为 $\beta$ -构型,而后者为 $\alpha$ -构型。这也是导致两者活性上差异的重要原因,对于葡聚多糖而言, $\alpha$ -葡聚糖一般没有活性,主要是因为人体内存在 $\alpha$ -葡萄糖苷酶,能使 $\alpha$ -糖苷键发生水解。尽管也有 $\alpha$ -葡聚糖增强人体免疫能力和产生抗肿瘤活性的报道<sup>[5]</sup>,但这些研究还停留在实验阶段,未进入临床实验,只有那些在人体内不被 $\alpha$ -葡萄糖苷酶降解的 $\alpha$ -葡聚多糖才有可能成为多糖药物。对于其他类型的多糖,具有生物学活性者也多是 $\beta$ -构型, $\beta$ -构型与多糖生物学活性的具体作用机制仍不详。

#### 1.1.2 支链性质

支链的类型对分支多糖的活性有一定的影响。可作为多糖支链的基团包括某些阴离子基团、各种糖基和一些烷基等。Groth 等人比较了相同取代条件下硫酸化纤维素和磷酸化纤维素的抗凝血活性,后者的最低抗凝血质量浓度为2.5 mg/ml,是硫酸化

纤维素的100倍,若以四元胺基取代硫酸化纤维素中的硫酸基,则其原有的抗凝血活性全部消失<sup>[6]</sup>,说明虽然同为带负电荷的取代基,其产生生物学活性的机理不同。即使同为糖基作支链,糖基的类型不同,对多糖活性的影响也不同,Yoshida 等人比较了6种硫酸化凝结多糖衍生物的抗 HIV 活性,结果显示,以阿拉伯低聚糖和半乳糖为支链的硫酸化凝结多糖衍生物的抗 HIV 活性显著,其余衍生物的抗 HIV 活性不明显<sup>[7]</sup>。

以低聚糖为支链时,低聚糖的聚合度也在一定程度上影响多糖衍生物活性大小。Matsuzaki 等人比较了以阿拉伯单糖和阿拉伯低聚糖为支链的凝结多糖衍生物抗 S180 肿瘤活性,发现后者抑瘤率更高,在剂量为1 mg/kg 时,抑瘤率达100%<sup>[8]</sup>;从真菌 *Phytophthora parasitica* 中分离的具有 $\beta$ -(1,3)-D-葡聚糖结构的多糖,通常具有葡聚二糖作为支链,但最近从中提纯出另一种具有三糖支链的组分,其抗肿瘤活性大大高于前者<sup>[9]</sup>,由此可见,支链的长度也会影响多糖的活性。但也并不是支链越长,多糖活性越高,因为支链过长会造成多糖水溶性降低,黏度升高,这些都不利于多糖活性的发挥,如茯苓多糖由于支链过长而不具有抗肿瘤活性,需经过控制性氧化水解,降低支链长度,才具有活性<sup>[10]</sup>。

支链的分支度(degree of branch, DB)是指平均每个糖单位所具有的分支数目,也称取代度(degree of substitute, DS)。要使分支多糖产生生物学活性,必需达到一定的取代度要求,Gao 等人报道,硫酸化凝结多糖不论硫酸取代基的分布如何,当  $DB < 1.3$  时,  $EC_{50}$  ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) 明显增大,抗 HIV 活性明显降低<sup>[11]</sup>;Groth 等人报道硫酸化纤维素产生抗凝血活性的最低 DB 为1.0<sup>[6]</sup>。也并不是 DB 越高,活性越强,真菌多糖 Pestalotan 是一种高度分支化的葡聚糖,DB 高达2.8,活性低,经过氧化还原处理将部分葡萄糖分支还原成羟基后,DB 降至1.0,在大鼠体内的抑瘤率从57%提高到92.3%<sup>[12]</sup>。可见,DB 大小与多糖活性紧密相关,DB 过大或过小都无法使多糖活性达到理想状态,因此,每种多糖都存在最佳 DB,如以葡萄糖为分支的各种分子质量的葡聚糖在  $DB = 0.20 \sim 0.33$  内抗肿瘤活性最强,而以硫酸基取代葡萄糖基后的硫酸葡聚糖,其产生抗病毒活性的最佳 DB 为1.5左右。

支链的位置也影响分支多糖的活性。硫酸化多糖 Dermatan sulfate 的抗凝血活性受硫酸取代基位置的影响,在保持硫酸基取代度不变的情况下,将  $C_4$

位上的硫酸基变为 C<sub>6</sub> 位硫酸基,则其抗凝血活性完全丧失<sup>[13]</sup>;Gohdes 等人指出,纤维素只有主链葡萄糖单元的 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 位发生硫酸基取代才能产生生物学活性,而 C<sub>6</sub> 位的取代无助于其活性<sup>[14]</sup>;Groth 也指出,纤维素的 C<sub>6</sub> 位即使发生完全硫酸化取代,也只能产生微弱的抗凝血活性<sup>[6]</sup>。但 Gao 等人的研究结果不同,以具有  $\beta$ -(1,3)-D-葡聚糖主链的凝结多糖为对象,通过硫酸化定向修饰分别合成了以 C<sub>6</sub>、C<sub>2</sub> 位取代为主,C<sub>4</sub>、C<sub>2</sub> 位取代为主和 C<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub> 均匀取代的 3 种衍生物,分别研究其活性,结果发现,在该实验条件下,硫酸取代基的位置对产物的抗 HIV 和抗凝血活性都影响不大<sup>[11]</sup>,造成这种差异的原因可能在于取代基的位置与多糖活性的关系在一定程度上受到主链结构的影响。关于取代基的位置对分支多糖活性的影响,目前研究还不多,这主要有赖于多糖定向修饰方法和分离技术的进一步完善。

## 1.2 高级结构

多糖主链的柔韧性在一定程度上决定其活性大小。多糖主链的柔韧性由多糖分子内氢键和取代基的静电排斥作用共同形成。对硫酸化高山红景天多糖的结构分析显示,经硫酸化修饰后,多糖的主链变得高度伸展,链的韧性增强,抗肿瘤活性提高<sup>[15]</sup>,可见,多糖主链的柔韧性在增强多糖生物学活性中的作用不容忽视。硫酸化多糖主链的柔韧性在其抗病毒活性方面同样起着重要作用,链的柔性降低与抗病毒活性增强有关, $\lambda$ -卡拉胶主链的柔性低于 $\kappa$ -卡拉胶,其抗病毒活性也远高于后者<sup>[16]</sup>。

一般认为,空间构像比初级结构对多糖活性的影响更大,多糖的特定空间构像是其产生生物学活性所必需的,如具有抗肿瘤活性的香菇多糖呈三股螺旋结构,多糖药物裂褶多糖也能形成类似三股螺旋的对称螺旋结构。但 Kraus 等人从多种植物中分离出一种  $\beta$ -(1,3)/ $\beta$ -(1,6)-D-葡聚糖结构的多糖,没有规则的空间构像,却也显示出较强的抗肿瘤活性<sup>[17]</sup>;这似乎一定程度上否定了空间构像对多糖活性上的决定地位。尽管如此,多数研究认为,生物学活性较强的多糖(尤其是葡聚糖),一般都具有规则的空间构像,向香菇多糖中添加尿素或二甲亚砜可导致失去其三股螺旋构像,其活性也随之消失<sup>[18]</sup>;向水不溶的裂褶多糖中添加尿素或氢氧化钠,则可诱导产生规则的空间构像,从而表现出抗肿瘤活性<sup>[19]</sup>,这些都表明,规则的空间构像与多糖的生物学活性密切相关。关于多糖具备何种空间构像时活性最强这一问题也有不同的报道,一般认为,三股螺

旋构型是多糖最具活性的空间构像,但 Saito 等人分离出具有单股螺旋构像的多糖,并证实其活性比具有三股螺旋结构的多糖活性更强<sup>[20]</sup>。

多糖的高级结构(尤其是空间构像)与活性的关系由于受到多糖空间结构测试手段的限制,目前研究较少,也尚无定论,还有待进一步研究。

## 2 多糖的理化性质与活性

### 2.1 溶解度

多糖溶于水是其发挥生物学活性的首要条件,如从茯苓中提取的多糖组分中,不溶于水的组分不具有生物学活性,水溶性组分则具有突出的抗肿瘤活性。降低分子质量是提高多糖水溶性,从而增加其活性的重要手段,一种真菌多糖,不溶于水,在大鼠体内仅有微弱的抑瘤活性,5 mg/kg 剂量时抑瘤率为 57%,降低分子质量后,完全溶于水,1 mg/kg 剂量可使抑瘤率达到 100%<sup>[12]</sup>。向多糖引入分支可在一定程度上削弱分子间氢键的相互作用,从而增加其水溶性,如具有  $\alpha$ -葡聚糖构型的灵芝多糖,不溶于水,羧甲基化后溶解性提高,在体外也表现出一定的抗肿瘤活性,经红外色谱分析,经羧甲基化后, $\alpha$ -葡聚糖在 3 400 cm<sup>-1</sup> 处的羟基伸缩振动峰变窄,且向高波长方向振动,说明分子间的氢键在引入羧甲基分支后被破坏<sup>[21]</sup>。有些含有疏水分支的多糖不溶于水,经过氧化还原成羟基多糖后才溶于水,从而产生生物学活性<sup>[10]</sup>。由此可见,降低分子质量、引入支链或对支链进行适当修饰,均可提高多糖溶解度,从而增强其活性。

### 2.2 分子质量

多糖分子质量越大,分子体积越大,不利于多糖跨越多重细胞膜障碍进入生物体内发挥生物学活性。肝素经过降解后的低分子质量组分能克服肝素原有的出血和诱导血小板减少等不足,还具有抗血栓活性强、生物利用率高、体内半衰期长和口服易吸收等优点;裂褶多糖起初由于分子质量太大,影响临床应用效果,经过超声降解后,分子质量有所降低,临床应用效果大为改善<sup>[22]</sup>。但也并不是多糖分子质量越低越好,因为分子质量过低,无法形成产生活性的聚合结构,Alban 等人研究了分子质量与硫酸化凝结多糖抗凝血活性的关系,认为抗凝血活性与相对分子质量呈哑铃型曲线关系<sup>[23]</sup>;Gao 等人报道,硫酸化凝结多糖在相对分子质量为 (7~11) × 10<sup>3</sup> 内,随着相对分子质量升高,其抗凝血活性有增强的趋势<sup>[11]</sup>,这说明存在满足多糖活性的最佳相对分子质

量范围,从细菌中分离的某种果聚多糖 Levans,相对分子质量达到  $2.1 \times 10^5$  时抑制肿瘤生长的活性最强<sup>[24]</sup>;相对分子质量为 9 000 左右的右旋糖酐具有一定的活性,其活性随着大于或小于此相对分子质量值而迅速降低,由此可见,不同的多糖产生生物学活性的最佳相对分子质量的范围不同。

### 2.3 黏度与活性

多糖的黏度主要是由于多糖分子间的氢键相互作用产生,还受多糖分子质量大小的影响,它不仅在一定程度上与其溶解度呈正相关,还是临床上药效发挥的关键控制因素之一,如果黏度过高,则不利于多糖药物的扩散与吸收。通过引入支链破坏氢键和对主链进行降解的方法可降低多糖黏度,提高其活性。如向纤维素引入羧甲基后,分子间的氢键发生断裂,产物黏度从  $0.15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  降至  $0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ <sup>[25]</sup>;裂褶多糖起初由于黏度大而无法在临床上使用,后来采用超声技术在不破坏其结构的前提下使其发生降解,从而降低其黏度,而抗肿瘤活性保持不变,生物利用率大大提高<sup>[22]</sup>。

多糖的结构和理化性质都与其活性紧密相关,然而两因素并不是孤立地影响多糖的活性,结构决定理化性质,从而影响活性,因此,在多糖构效关系的研究中,除了单独考察各级结构和理化性质分别对多糖活性的影响外,还应研究由于结构与理化性质之间、各级结构之间以及各种理化性质之间的相互制约对多糖活性产生的综合效应。

### 3 结语

活性多糖作为一类有前途的天然药物,在预防和治疗肿瘤、爱滋病等顽症上已显示出诱人的前景,但目前能够用于临床的多糖药物尚不多。多糖的活性受众多因素的影响,深入研究这些因素对多糖活性的作用规律,以确定活性多糖的活性中心,这还有待进一步从分子生物学的水平上探讨活性多糖的构效关系。

#### 参考文献

- [1] Czop J K, Austen K F. Properties of glycans that activate the human alternative complement pathway and interact with human monocyte  $\beta$ -glucan receptor[J]. J Immunol, 1985, 135(1): 3388 ~ 3393
- [2] Rizkova L, Durackova Z, Sandula J, et al. Anti-oxidative and anti-mutagenic activity of yeast cell wall mannans in vitro[J]. Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2001, 497(1/2): 213 ~ 222
- [3] Olafsdottir E S, Ingolfsdottir K. Polysaccharides from lichens: Structural characteristics and biological activity[J]. Planta Medica, 2001, 67(3): 199 ~ 208
- [4] Demleitner S, Kraus J, Franz G. Synthesis and anti-tumor activity of derivatives of curdlan and lichenan branched at  $C_6$ [J]. Carbohydrate Research, 1992, 226(2): 239 ~ 246
- [5] Liao H F, Chou C J, Wu S H, et al. Isolation and characterization of an active compound from black soybean [Glycine max(L.) Merr.] and its effect on proliferation and differentiation of human leukemic U937 cells[J]. Anti-cancer Drugs, 2001, 12(10): 841 ~ 846
- [6] Groth T, Wagenknecht W. Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose[J]. Biomaterials, 2001, 22(8): 2719 ~ 2729
- [7] Yoshida O, Nakashima H, Yoshida T, et al. Sulfation of the immunomodulation polysaccharide lentinan, a novel strategy for antivirals to human immunodeficiency[J]. Biochem Pharm, 1988, 37(7): 2887 ~ 2891
- [8] Matsuzaki K, Yamamoto I, Sato T, et al.  $^{13}\text{C}$ -NMR investigation of synthetic branched polysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 1986, 6(2): 155 ~ 163
- [9] Perret J, Bruneteau M, Michel G, et al. Effect of growth conditions on the structure of  $\beta$ -D-glucans from *Phytophthora parasitica* Dastur, a phytopathogenic fungus[J]. Carbohydrate Polymer, 1991, 17(2): 231 ~ 236
- [10] 胡文祥, 王来曦, 恽榴红, 等. 多糖及其衍生物的医药学研究[J]. 科学(中文版), 1994, 187(3): 4 ~ 8
- [11] Gao Y, Fukuda A, Katsuraya K, et al. Synthesis of regioselective substituted curdlan sulfates with medium molecular weights and their specific anti-HIV-1 activities[J]. Macromol, 1997, 30(11): 3224 ~ 3228
- [12] Misaki A, Kawaguchi K. Structure of pestalotan, a highly branched (1,3)- $\beta$ -D-glucan elaborated by pestlotia sp. 815, and the enhancement of its antitumor activity by polyol modification of the side chains[J]. Carbohydr Res, 1984, 129(1): 209 ~ 227
- [13] Mulloy B, Mourao P A S, Gray E. Structure: function studies of anticoagulant sulphated polysaccharides using NMR[J]. J of Biotech, 2000, 77(1): 123 ~ 135
- [14] Gohdes M, Mischnick P. Determination of the substitution pattern in the polymer chain of cellulose sulfates[J]. Carbohydr Res, 1998, 309(1): 109 ~ 115
- [15] 张丽萍, 汉丽萍, 王月秋, 等. 硫酸化高山红景天多糖(RSASL)的制备及鉴定[J]. 分子科学学报, 1999, 15(4): 205 ~ 210
- [16] Carlucci M J, Pujol C A, Ciancia M, et al. Antiherpetic activity and mode of action of natural carrageenans of diverse structural types[J]. Antiviral Res, 1999, 43(2): 93 ~ 102
- [17] Kraus J, Blaschek W, Schutz M, et al. Antitumor activity of cell wall  $\beta$ -1,3/1,6-glucans from *Phytophthora spp*[J]. Planta Med, 1992, 58(1): 39 ~ 42
- [18] Zhang P, Zhang L, Cheng S. Effect of urea and sodium hydroxide on the molecular weight and conformation of  $\beta$ -(1,3)-D-glucan from *Letinus edodes* in aqueous solution[J]. Carbohydr Res, 2000, 327(2): 431 ~ 438
- [19] Young S H, Jacobs R R. Sodium hydroxide-induced conformational change in schizophyllan detected by the fluorescence dye, aniline blue[J]. Carbohydr Res, 1998, 310(1): 91 ~ 99

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面预碱化为特征的改进的沉积沉淀法所制的 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂比化学气相沉积法所制的催化剂催化活性更高。

载体种类对 Au 催化剂的活性和稳定性均有较大的影响。用共沉淀法制备了 Au/MeO<sub>x</sub> 催化剂 (Me = Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn)<sup>[7]</sup>, 其中 Cu、Mn、Cr 等氧化物负载的 Au 基催化剂的活性较差, 而 Zn、Fe、Co、Ni、Al 等金属氧化物负载的 Au 基催化剂可将 CO 完全氧化且具有一定的稳定性。在相同反应条件下, CO 完全转化时的稳定性顺序为: Au/ZnO > Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ Au/NiO。Y. Yuan 等人<sup>[1]</sup>用膦的络合物 Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>) 或 [Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 附着在新沉淀的金属氢氧化物 M(OH)<sub>x</sub> 上, (M = Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Ce<sup>4+</sup> 或 La<sup>3+</sup>), 在流动的干燥空气中程序升温焙烧, 所得的 Au 催化剂在低温 CO 催化氧化中显示很高的催化活性。Au(III)/Y-型沸石催化剂对 CO 氧化也有高的活性, 但在氧化反应期间, 它逐渐地变为不可逆失活, 这是由于 Au 离子转变为金属 Au 之故。Au 合金催化剂对 CO 低温氧化也显示了高的催化活性, 其 CO 转化率接近完全氧化。

催化剂的制备条件、沉淀剂的选择、Au 的负载量、催化剂的预处理温度、处理时间及催化剂前体的选择等对 Au 催化剂催化活性均有显著的影响。对于 n(Au)/n(ZnO) = 1.3/100 的 Au/ZnO 催化剂<sup>[8]</sup>, 发现焙烧温度对其化学组成、活性和稳定性均有较大影响。其中 240℃ 焙烧制得的 Au/ZnO 催化剂稳定性最好, 在 25℃ 和进料中含有水分的条件下, 可连续 600 h 使 CO 完全转化。负载于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Au 催化剂的活性随焙烧温度的升高而降低<sup>[9]</sup>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性比 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/TiO<sub>2</sub> 的低, 随着焙烧温度升高, Au 由 Au(OH)<sub>3</sub> 转变成 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 再转成 Au。反应气的湿度对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 CO 氧化活性有一定的影响<sup>[10]</sup>, 活性主要受吸附在催化剂上的水汽影响, 但湿度不影响表观活化能。最佳湿

度为 2 × 10<sup>-4</sup>, 与湿度 1 × 10<sup>-7</sup> 相比, 湿度为 2 × 10<sup>-4</sup> 可以使反应速率提高 10 倍以上, 但湿度为 6 × 10<sup>-3</sup> 时, 因为阻碍了活性中心, 催化活性反而降低。

Au 催化剂机理研究较多, 在 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上低温 CO 催化氧化反应以氧化还原机理进行, 包括晶格氧的迁移与弥补<sup>[11]</sup>。CO 在 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的吸附为化学吸附, 形成的 Au-CO 物种在 102℃ 以下稳定存在。Au 颗粒变大使 Au-CO 减少, 从而降低了 CO<sub>2</sub> 的形成, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体有助于纳米晶态 Au 的形成。在焙烧与未焙烧的 Au 催化剂上<sup>[12,13]</sup>, 与 ZrO<sub>2</sub> 载体相比, TiO<sub>2</sub> 载体上低配位 Au 活性中心要高得多, 而 ZrO<sub>2</sub> 载体上有更多的正极化 Au 原子 (positively polarized gold atoms)。O<sub>2</sub> 以 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子形式吸附在 Au/ZnO 催化剂表面上<sup>[14]</sup>, 当 CO 引入催化剂表面时则 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 消失, 说明 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子是活性氧物种或是活性氧物种前驱体。发现负载于活性材料 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、NiO<sub>x</sub>、CoO<sub>x</sub>) 上的 Au 催化剂<sup>[15]</sup>, 有大量的氧能吸附在载体上。负载于活性材料上的 Au 催化剂, 主反应步骤包括载体上分子氧的吸附, 界面上氧离解在 Au 颗粒或界面上与吸附的 CO 反应。而负载于惰性材料上的 Au 催化剂, 氧离解吸附于 Au 颗粒上, Au 颗粒的尺寸起决定性作用。对低温 CO 催化氧化<sup>[10]</sup>, Au 的氧化状态很重要, 他们认为氧化态 Au 比金属 Au 更活泼。H. Liu 等人<sup>[16]</sup>认为, 在催化剂上氧不会离解成原子氧, 氧吸附在氧空穴中形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO 可逆地吸附在 Au/Ti(OH)<sub>4</sub> 表面的 Au 粒与 Ti<sup>4+</sup> 活性中心。Au 的存在对 TiO<sub>2</sub> 表面状态有深刻影响, 导致吸附的 CO 与 TiO<sub>2</sub> 之间没有键合作用, O<sub>2</sub> 不直接与吸附了 CO 的 Au 粒键合。吸附于 Au 粒上的 CO 与吸附于 Au 粒附近的氧化物表面氧空穴上的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 有助于低温 CO 催化氧化。

## 1.2 Pd 催化剂

研究发现<sup>[17]</sup>, 高度分散在 CeO<sub>2</sub> 载体表面的 PdO 及与 CeO<sub>2</sub> 相互作用较强的 PdO 晶粒对 CO 低温催化活性的贡献较大。载体的不同造成催化剂表面活

(上接第 21 页)

- [20] Saito H, Yoshioka Y, Uehara N, et al. Relationship between conformation and biological response for (1,3)-β-D-glucans in the activation of coagulation Factor G from limulus amoebocyte lysate and host mediated antitumor activity[J]. Carbohydr Res, 1991, 217(1): 181 ~ 190
- [21] Zhang L, Zhang M, Chen J, et al. Solution properties of antitumor carboxy-methylated derivatives of β-(1,3)-D-glucan from *Ganoderma lucidum*[J]. Chinese J of Polym Sci, 2001, 19(3): 283 ~ 289
- [22] Tabata K, Ito W, Kojima T. Ultrasonic degradation of schizophyllan, an

antitumor polysaccharide produced by schizophyllan commune fries[J]. Carbohydr Res, 1981, 89(1): 121 ~ 135

- [23] Alban S, Franz G. Characterization of the anticoagulant actions of a semi-synthetic curdlan sulfate[J]. Thromb Res, 2000, 99(4): 377 ~ 388
- [24] Calazans G M T, Lima RC, Franca F P, et al. Molecular weight and antitumor activity of *Zymonaonas mobilis levans* [J]. Intern J of Bio Macrom, 2000, 27(1): 245 ~ 247
- [25] Zhang L M. Cellulosic associative thickeners [J]. Carbohydr Polym, 2001, 45(1): 1 ~ 10