

中国 植物胶资源

开发研究与利用

张卫明 肖正春 史劲松◎编著



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

中国植物胶资源开发与利用

张卫明 肖正春 史劲松 编著

国家“十一五”科技支撑计划重点课题 2006BAD06B05

东南大学出版社
· 南京 ·

内 容 提 要

植物胶在工业上有着十分广泛的用途,特别是在石油开采、食品工业、日化工业等领域用途广泛。我国植物胶的研究起步较晚,但发展很快,目前已开发出多种工业用和食品用植物胶产品,市场需要量猛增,应用前景十分广阔。

南京野生植物综合利用研究院自20世纪80年代初就开展了田菁胶的研究,以后又相继开展了瓜尔胶、胡卢巴胶、胡里豆胶、塔拉胶等的研究。植物胶的研究也相继列入国家“十五”科技攻关计划重点课题和国家“十一五”科技支撑计划重点课题(2006BAD06B05),南京野生植物综合利用研究院是该项目的牵头单位,因此在植物胶方面积累了大量资料。在此基础上,我们从植物资源开发角度编撰了《中国植物胶资源开发研究与利用》一书,供有关方面参考。

本书共分七章,涵盖从藻类到高等植物的主要产胶植物,对于每一类型的植物胶的植物种类、性质和加工利用等方面的资料作了比较系统的介绍。它是目前比较系统、完整的植物胶方面的专著,适合从事植物胶种植、加工、营销的科技人员、管理人员和爱好者阅读,对有关高等院校师生和科研人员也是很好的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

中国植物胶资源开发研究与利用 / 张卫明等编著. —南京: 东南大学出版社, 2008. 11

ISBN 978-7-5641-1293-6

I. 中… II. 张… III. ①植物—胶—资源开发—研究—中国②植物—胶—资源利用—研究—中国 IV. Q949.97

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 183460 号

中国植物胶资源开发研究与利用

出版发行 东南大学出版社
出 版 人 江 汉
地 址 南京市四牌楼2号(210096)
电 话 (025) 83795801(营销部) / 83362442(传真)
网 址 <http://press.seu.edu.cn>
电子邮箱 press@seu.edu.cn

经 销 江苏省新华书店
印 刷 江苏省地质测绘院印刷厂
开 本 889mm×1194mm 1/16
字 数 397千字
印 张 15.5
版 次 2008年12月第1版 2008年12月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5641-1293-6/S·19
印 数 1—2000册
定 价 90.00元

* 东大版图书若有印装质量问题,请直接与读者服务部调换,电话:025-83792328。

前言

植物胶为多糖类物质,在工业上有着十分广泛的用途。由于在植物胶的化学上的深入研究和应用,引起了化学家、药物学家及企业家的广泛兴趣,也进一步推动了植物胶研究的深入和发展,使之成为当前应用研究中的一个重要领域。

我国植物胶的研究起步较晚,始于20世纪60年代后期。但发展很快,目前已开发出多种工业用和食品用植物胶产品,市场需要量猛增,因此,植物胶在我国的开发和应用前景十分广阔。

南京野生植物综合利用研究院自20世纪80年代初就开展了田菁胶的研究,以后又相继开展了瓜尔胶、胡卢巴胶、胡里豆胶、塔拉胶等的研究。植物胶的研究也相继列入国家“十五”科技攻关计划重点课题和国家“十一五”科技支撑计划重点课题,南京野生植物综合利用研究院是该项目的牵头单位,因此在植物胶方面积累了大量资料。在此基础上,我们力图从植物资源开发角度编撰了《中国植物胶资源开发与利用》一书。

我们在编撰过程中发现植物胶的成分、性质和用途各异,每一种类型的植物胶又可以来自多种不同的植物,有些植物原料,由于加工方法的不同,所生产的植物胶在成分、性质和用途方面则有所不同。因此,植物胶资源不像纤维植物、油脂植物、芳香油植物资源等在性质、加工方法等方面的描述那样一致,也就不能按通常区分为总论和各论那样进行编写。同时,考虑到传统习惯的提法和应用方便,我们根据植物类别、产胶的植物器官和植物胶类型等,将植物胶资源区分为:植物种子胶、树胶及其植物资源、果胶及其植物资源、根和块茎类植物胶、海藻多糖类植物胶和其他胶类植物等。现将各章节有关问题作些说明。

第二章植物种子胶。目前,在工业上用途最广、用量最大的是来自豆科植物的种子胶,对于它们的研究资料也比较多,也是南京野生植物综合利用研究院在植物胶方面的重点研究课题。豆科植物种子胶都来自其种子的内胚乳,主要成分是半乳甘露聚糖,只是各种植物的半乳甘露聚糖分子结构有所不同,因此,它们有共性也有个性,编写方法基本按总论和各论进行的,其中许多资料是我院的研究成果。亚麻种子胶也是现在生产和应用较多的一种植物胶,因为该胶的成分和加工方法与豆科植物种子胶不同,因而另外进行叙述。车前子、木瓜籽、牵牛籽、鼠尾草籽,均属于不同的植物科,而且目前生产和应用量都不大,只作简要的介绍。沙蒿胶来自菊科植物的瘦果,俗称“沙蒿籽”(其中也包含一粒种子),是我国近年来研究开发的新成果,其胶的成分、性质与豆科植物种子胶不同,用途也就不同,因此,也单独进行介绍。

第三章树胶及其植物资源。树胶是开发利用历史较长的一类植物胶,其来源是各种木本植物树干受创伤后分泌的水溶性胶质。虽然其采收和加工方法大同小异,但不同树种的树胶,其化学成分、性质和应用都有所不同,因此,对应用历史长久,生产量、使用量较大的几种传统树胶分别进行介绍。对于一些生产和使用较少的树胶只作简要介绍。

第四章果胶及其植物资源。植物的果皮、叶片及其他一些组织通常都含有果胶,虽然不同植物(组织)中的果胶在成分和性质方面有些不同,但果胶的共性较强,除了果胶分子



的酯化度不同对其性质和应用有影响外,用各种植物(组织)提取的果胶,其分子结构及应用范围基本相同。但要进行工业化果胶生产,就会受到多种因素的制约,不是所有含果胶的植物(组织)都可以生产果胶,主要有经济和技术两个方面的限制。对于作为生产果胶的植物资源来说,一是其组织中果胶含量要高;二是要便于提取(提取技术的可行);三是原料和加工费用要低。因此,尽管果胶含量较高植物(组织)很多,而适合于生产果胶的则不多。目前用于果胶生产植物原料主要是加工其他产品的下脚料,如苹果渣、柑橘渣、甜橙皮等。所以,我们在果胶植物资源部分只介绍了有代表性的几种植物。

第五章根和根茎类植物胶。植物的根和块茎一般含有淀粉和糖,含植物胶的植物种类较少,有些胶的热稳定性也差。目前生产应用的主要有魔芋胶、白芨胶、菊糖等。魔芋胶属葡甘聚糖,以甘露糖为主。魔芋的植物种类很多,各种魔芋的聚糖分子虽有一些差异,但其主要性质和应用是相同的,因此,只以分布广、实际产量多的魔芋为代表进行介绍。白芨胶的成分、性质以前虽有一些报道,但远不如魔芋胶那样详细。近几年,南京野生植物综合利用研究院对白芨胶的化学成分、性质和应用作了一些研究,尽管还不全面,我们将其编入本书,为进一步研究开发利用白芨胶提供便利。菊糖是果聚糖,分子质量很低,其溶液黏度很低,只能在一定的条件下使用。其他过去使用过的一些根和根茎类植物胶,我们择其主要的,简要作些介绍。许多薯蓣类植物的根含有淀粉和胶质,如毛茛薯蓣(*Dioscorea subcalva*)含胶10%~25%,但热稳定性较差,目前尚无成熟的产品问世,值得进一步开发利用。

第六章海藻多糖类植物胶。海洋是巨大的资源宝库,许多海藻都含有植物胶(也称海藻胶),主要来自红藻门和褐藻门植物。根据海藻胶的化学性质和用途,目前实际使用量大的海藻胶有琼胶(琼脂)、卡拉胶、褐藻胶3类。不同的植物种类生产出不同的海藻胶,琼胶和卡拉胶都来自红藻类,褐藻胶来自褐藻类植物。它们都是海洋大型藻类,原料充足,产品价格也相对低廉,在许多工业、食品行业广泛应用。因此,海藻胶植物资源应当引起大家的重视。

第七章其他胶类植物。在上述几章中没有涉及的一些植物胶,均在本章中作些简要介绍。蒺藜籽(瘦果)胶,有些文献认为它是果胶,从其化学性质看,与果胶有差别,因此,我们把它放在第七章中介绍。其他一些叶类、树皮胶也都在本章中介绍。

植物胶是纯天然产物,用途广泛,特别是在食品、医药工业上有很好的应用前景。我国植物胶生产,除了海藻胶的生产在全世界占有一定份额外,其他方面还很薄弱,许多产品仍依赖进口,有关方面应对此充分重视,加大投入力度,建立我国自己的植物胶工业。本书的目的旨在为推动植物胶工业的发展,提供一些参考资料。由于我们水平有限,书中难免存在错误之处,请批评指正。

南京野生植物综合利用研究院

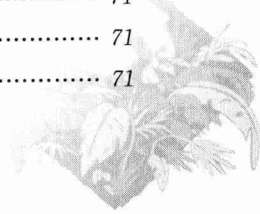
张卫明 肖正春 史劲松

2008年11月



目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 植物胶的分类	2
第三节 植物胶的性能	3
第四节 植物胶的应用	4
第二章 植物种子胶	9
第一节 豆科植物种子胶的来源、化学成分与工业生产	9
1. 豆科植物种子胶的来源和性质	9
2. 豆科植物种子胶的化学结构及其流变性质	11
3. 豆科植物种子胶的生产技术	17
4. 豆科植物种子胶粉的化学组成与性质	24
5. 植物种子胶的改性产品	25
第二节 豆科植物种子胶的主要植物种类及其开发利用	26
1. 刺云实 <i>Caesalpinia spinosa</i>	26
2. 田菁 <i>Sesbania cannabina</i>	30
3. 皂荚 <i>Gleditsia sinensis</i>	36
4. 酸豆(罗望子) <i>Tamarindus indica</i>	39
5. 胡里豆(野皂荚) <i>Gleditsia microphylla</i> (野皂荚)	46
6. 葫芦巴 <i>Trigonella foenum-graecum</i>	50
7. 瓜尔豆 <i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	55
8. 长角豆 <i>Ceratonia siliqua</i>	61
9. 槐(槐树) <i>Sophora japonica</i>	66
第三节 其他豆科植物种子胶的种类及其开发利用	68
1. 其他豆科植物种子胶的开发利用研究	68
2. 其他重要的豆科植物简介	70
(1) 肥皂荚 <i>Gymnocladus chinensis</i>	70
(2) 银合欢 <i>Leucaena glauca</i>	70
(3) 格木 <i>Erythrophloeum fordii</i>	71
(4) 雄黄豆(神黄豆) <i>Cassia agnes</i>	71
(5) 望江南 <i>Cassia occidentalis</i>	71
(6) 决明 <i>Cassia tora</i>	71



(7) 菽麻 <i>Crotalaria juncea</i>	71
(8) 大托叶猪屎豆 <i>Crotalaria spectabilis</i>	71
(9) 猪屎豆 <i>Crotalaria mucronata</i>	71
(10) 紫云英 <i>Astragalus sinicus</i>	72
(11) 番泻豆胶(肉桂胶): 狭叶番泻 <i>Cassia angustifolia</i>	72
尖叶番泻 <i>C. acutifolia</i>	72

第四节 其他植物种子(或瘦果)胶的开发利用研究	72
1. 圆头蒿 <i>Artemisia sphaerocephala</i>	73
2. 车前 <i>Plantago asiatica</i>	77
3. 榲桲 <i>Cydonia oblonga</i>	79
4. 亚麻 <i>Linum usitatissimum</i>	80

第三章 树胶及其植物资源

86

第一节 树胶概述	86
第二节 阿拉伯树胶植物	87
阿拉伯胶树 <i>Acacia senegal</i>	87
第三节 黄芪胶植物	95
西黄芪 <i>Astragalus gummifer</i>	95
第四节 刺楸桐胶植物	101
绒毛苹婆 <i>Sterculia villosa</i>	102
第五节 桃胶植物	107
桃树 <i>Prunus persica</i>	107
第六节 盖提胶植物	111
阔叶榆绿木 <i>Anogeissus latifolia</i>	111
第七节 其他树胶植物	113
1. 沙枣 <i>Elaeagnus anhustifolia</i>	113
2. 鸭皂树 <i>Acacia farnesiana</i>	114
3. 木棉 <i>Bombar malabaricum</i>	114
4. 牧豆树 <i>Prosopis juliflora</i>	115
5. 银合欢 <i>Leucaena leucocephala</i>	115
6. 黑荆 <i>Acacia mearnsii</i>	116



第四章 果胶及其植物资源

117

第一节 概述	117
第二节 果胶的理化性质	118
第三节 果胶的功能机理	120
第四节 果胶的制取技术	127
第五节 果胶在食品工业中的应用	131
第六节 果胶的保健作用及其应用	139
第七节 果胶生产中的主要原料植物	141
1. 苹果 <i>Malus pumila</i>	141
2. 橙 <i>Citrus sinensis</i>	142
3. 柠檬 <i>Citrus limon</i>	142
4. 向日葵 <i>Helianthus annuus</i>	142
5. 西番莲 <i>Passiflora coerulea</i>	143
6. 豆腐柴 <i>Premna microphylla</i>	143

第五章 根和块茎类植物胶

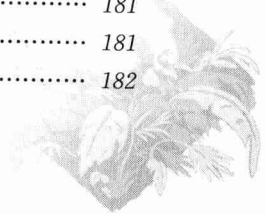
145

第一节 魔芋胶(Konjac gum, Konjac flour)及其植物资源	145
魔芋 <i>Amorphophallus rivieri</i> (A. konjac)	145
第二节 白芨胶(Bletilla gum, Bletilla mannan)及其植物资源	161
白芨 <i>Bletilla striata</i>	161
第三节 其他根和块茎类植物胶资源	176
1. 黄蜀葵 <i>Abelmoschus manihot</i> (<i>Hibiscus manihot</i>)	176
2. 菊苣 <i>Cichorium intybus</i>	177
3. 石蒜 <i>Lycoris radiata</i>	178
4. 乌菰莓 <i>Cayratia japonica</i>	179

第六章 海藻多糖类植物胶

180

第一节 概述	180
第二节 琼胶	181
1. 琼胶的化学结构	181
2. 琼胶的理化性质	182



3. 琼胶的生产.....	184
4. 琼胶的应用.....	185
5. 琼脂糖的分离制备.....	186
第三节 琼胶植物资源	187
1. 石花菜 <i>Gelidium amansii</i>	187
2. 江蓠 <i>Gracilaria verrucosa</i> (<i>G. confervoides</i>)	188
3. 鸡毛菜 <i>Pterocladia tenuis</i>	188
4. 海蓠 <i>Gracilariopsis chorda</i> (<i>Gracilaria chorda</i>)	188
第四节 卡拉胶	189
1. 卡拉胶的组成与结构.....	189
2. 卡拉胶的理化性质.....	191
3. 卡拉胶的生产.....	194
4. 卡拉胶的应用.....	195
第五节 卡拉胶植物资源	197
1. 麒麟菜 <i>Eucheuma muricatum</i>	198
2. 嫩杉藻 <i>Gigartina tenella</i>	198
3. 角叉菜 <i>Chondrus elatus</i> ;	199
4. 沙菜 <i>Hypnea japonica</i>	199
第六节 褐藻胶	199
1. 褐藻胶的组成与结构.....	200
2. 褐藻胶的性质.....	202
3. 褐藻胶的生产.....	206
4. 褐藻胶产品及产品质量.....	209
5. 褐藻胶的应用.....	211
6. 褐藻酸丙二醇酯及其在食品工业中的应用.....	212
第七节 褐藻胶植物资源	214
1. 海带(真海带、昆布) <i>Laminaria japonica</i>	214
2. 昆布海带 <i>Laminaria angustata</i>	214
3. 黑藻 <i>Ecklonia stolonifera</i>	215
4. 岩藻 <i>Fucus evanescens</i>	215
第八节 其他海藻胶	215
1. 褐藻岩藻聚糖.....	215
2. 红藻胶	217

第七章 其他胶类植物

218

1. 猕猴桃 <i>Actinidia chinensis</i>	218
2. 落叶松 <i>Larix gmelinii</i>	218



3. 腰果 <i>Anacardium occidentale</i>	220
4. 薜荔 <i>Ficus pumila</i>	221
5. 芦荟 <i>Aloe vera</i> L. var. <i>chinensis</i>	223
6. 凉粉草 <i>Mesona chinensis</i>	224
7. 滇润楠 <i>Machilus yunnanensis</i>	224
 参考文献	227
 植物名称中文索引	229
 植物名称拉丁名索引	231



第一章 绪 论

第一节 概 述

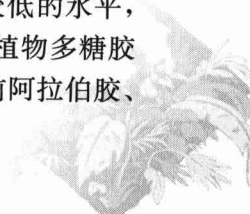
植物胶的概念是近代科学技术的产物,最早使用的名称是树胶。树胶与树脂的概念是相应的,和树脂一样,是从植物体中提炼出来的重要工业原料。树脂主要存在于树脂植物特殊的管道、乳管及其他储藏器官中,是植物新陈代谢的次生产物。当树脂植物被人为或自然机械损伤后,即可分泌出树脂。刚分泌出来的树脂为流体,一般颜色较淡,但接触日光、空气后便逐渐固化,形成透明或半透明的不规则块状物,颜色逐渐变深。它不溶于水,而溶于有机溶剂。

树胶最初也是指从树干中分泌流出物(如桃胶、阿拉伯胶等),但随着对树胶成分、性质的了解,发现它可以从植物体的各个部位获得。有的像树脂一样,从树干中流出或提取;有的则从植物的果实、种子中分离提取出来;有些则从海藻中提取获得。它们都是由多糖类组成的胶质类物质,是复杂的高分子化合物或是多种成分的混合物,可溶于水并形成黏性溶液,在成分上,它是与树脂完全不同的。因此,称作为“植物胶”比“树胶”更为确切些。有些著作将海藻胶独立于植物胶之外,当然这有其历史原因(海藻胶与树胶几乎是同时出现的),但它应属于植物胶的范畴。

植物胶种类很多,用途很广。它们属于水溶性高分子多糖类物质。目前,水溶性高分子化合物是指能在水中溶解或溶胀而形成溶液的物质。这是一个更为广泛的概念,它可以包括无机高分子物质(如聚合氯化铝、聚合硅酸盐等)和有机高分子物质。有机高分子物质可以分为3类,即:天然高分子产物、微生物合成高分子产物(如黄原胶、茁酶多糖等),以及化学合成高分子产物(如聚丙烯酰胺类、聚乙烯醇类等)。其中,天然高分子产物包括动物胶类及其改性产品。动物胶类,如明胶、骨胶、酪素、壳聚糖等;植物高分子化合物,如淀粉类、改性纤维素类、植物多糖胶类等。就植物胶的化学性质而言,它主要是指水溶性植物多糖胶及其衍生物产品,属于水溶性高分子化合物。

由于植物胶是天然高分子化合物,具生物降解性,在人们对环境和资源重视的今天,它的广泛应用更具有重要的生态和资源方面的现实意义。在石油资源越来越少的情况下,植物胶的使用,既能代替部分石油产品,同时,又能快速自然降解,避免对环境造成危害。因此,植物胶产品的开发应用有其巨大的潜在市场与正在发展的市场。

当然,植物胶产品的开发也有许多制约因素。传统的阿拉伯胶等树胶产品,都是从灌木状植物中割取蠕虫状、泪状分泌物的,形成厚的多糖层加工而成的。这些多糖胶的采集通常依靠人工一点一滴收集,其成本大多是工人的工资,如果产胶国的劳动力费用保持在较低的水平,植物胶的价格就可以维持。但是,随着产胶国经济的发展,劳动力价格上升,各种植物多糖胶的生产成本也会越来越高,使得一些传统生产的植物胶逐渐失去了竞争能力。目前阿拉伯胶、



西黄芪胶、桃胶、刺梧桐胶等的世界产量已逐渐降低,有些几乎已停止生产。

种子多糖胶的发现和利用,虽然较上述树胶晚些,但发展迅速。长角豆胶是利用较早的、从种子内胚乳中获得的半乳甘露聚糖胶。由于它的性能较好,而又相对廉价,因此得到了广泛应用,至今美国每年进口的长角豆胶约 6 300 t 以上,进口亚麻籽胶在 1 400 t 以上。然而种子胶和植物分泌胶一样,劳动力费用会影响其在国际市场的占有率。只有那些通过现代化、机械化正常农业生产方式可以获得的多糖胶,其价格最低,如瓜尔胶等的生产。瓜尔胶是当前性能最好的半乳甘露聚糖胶,在全世界的生产和消费量也是最大的一种,年产原胶已有数 10 万 t 的水平。

植物胶当中的果胶、海藻胶,在现代工业应用中仍占有重要的地位。它们的来源比较广泛,不是从某一种植物,而是从某一类植物中提取出来的。因此,在产品成本主要体现在加工技术和原料的综合利用水平方面。

总之,植物胶在水溶性高分子产品中属于全天然产品,具有应用范围广、最易生物降解、不污染环境等特点。因此,深入研究和开发利用植物胶资源不仅有巨大的潜在市场,而且在改变能源结构、防止环境污染方面均具有重要的社会意义。

第二节 植物胶的分类

由于对植物胶研究的深入,目前,已知的植物胶多是由甘露糖、葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖、木糖等单糖和其相应的糖醛酸按一定比例组成的多糖。它们属于复杂的天然高分子化合物,能溶于水,能与水结合成具黏性的胶体溶液。各个学者从不同的角度对植物胶进行分类。根据植物胶存在于不同组织中而将其区分为细胞内多糖、细胞壁多糖和细胞外多糖 3 种。细胞内多糖主要是果聚糖和甘露聚糖;细胞壁多糖主要指半纤维素和果胶;细胞外多糖主要为树胶和黏液质。根据植物胶的胶液性能可分为低浓度高黏度胶、高浓度低黏度胶和凝胶多糖胶 3 种。根据植物胶来源于不同的植物和植物不同的器官而分为树胶、海藻胶、植物种子胶、根和块茎胶、茎叶提取胶等多种。如树胶是树木在创伤部位渗出的黏性物质,阿拉伯胶、黄芪胶、刺梧桐胶、桃胶等属于此类;海藻胶是从某些海藻藻体中提取的亲水性胶体,琼脂、海藻酸钠等属于此类;植物种子胶是指从植物种子的内胚乳等组织中提取的多糖类物质,瓜尔胶、长角豆胶、亚麻籽胶等属于此类;根和块茎类胶,如魔芋胶、菊糖胶等属于此类。此外,落叶松树胶是从落叶松木材中提取得到的;芦荟多糖胶是从芦荟叶片中提取的。近年来也有提出以化学成分来分类的,如从豆科植物种子中提取的半乳甘露聚糖,从植物果实中提取的果胶,从一些植物的块茎中提取的葡甘聚糖等。

虽然植物胶的分类方法很多,并且各有一定的长处,许多研究者是从植物胶的应用角度出发进行分类的。本书主要从植物资源角度出发,以目前常用的植物胶为基础,从植物胶的来源进行分类。不过植物胶的来源与其化学成分也常常是有联系的,因此,我们采用植物资源分类与其化学成分分类也有相吻合之处。关于植物资源,一般是以高等植物为基础进行研究的,由于目前常用一些植物胶来源于海藻,因此,我们把来源于海藻的植物胶作为一类来介绍。有些水溶性天然胶是由微生物发酵产物中提取出来的,有人将它称为微生物合成胶,因此,本书不作介绍。



根据上述原则,可分为植物种子胶、树胶、果胶、根和块茎类胶、海藻类胶等 5 大类及其他类胶。

第三节 植物胶的性能

从植物胶的应用特性来看,可分为:低浓度高黏度胶、高浓度低黏度胶和凝胶 3 类。

(1) 低浓度高黏度多糖胶

低浓度高黏度多糖胶的共同特点是在低浓度下($\leq 1\%$)形成高黏度的水溶液,其分子主链是葡甘聚糖或甘露聚糖,溶液呈假塑性流体特性。具有代表性的低浓度高黏度胶有魔芋葡甘聚糖胶、白芨葡甘聚糖胶和瓜尔胶等半乳甘露聚糖胶。近年来,世界商品植物多糖胶中低浓度高黏度胶用量最大,用途最广。从瓜尔豆、长角豆中提取的半乳甘露聚糖胶就是由于在低浓度水溶液中具有高黏度的特性而被广泛用作增稠剂、稳定剂、黏合剂、胶凝剂、浮选剂、絮凝剂、分散剂等应用于石油钻采、食品、医药、纺织印染、采矿选矿、军工炸药、日化陶瓷、建筑涂料、木材加工、造纸、农药等行业。20 世纪初美国就开始开发利用长角豆胶,到 20 世纪 40 年代已应用于许多领域。第二次世界大战期间,美国的长角豆来源减少,因而,美国寻找开发了瓜尔豆,不仅是长角豆的代替品,而且发展成为比长角豆更大的产业。目前瓜尔豆原料主要来源于印度的 Gujarat、Rajasthan、Punjab、Haryana 及巴基斯坦的 Sind 等半干旱地区,美国的得克萨斯州、俄克拉马州及一些非洲国家也有种植。在印度、巴基斯坦、美国等地都有规模化的瓜尔豆种植和加工基地,瓜尔豆胶全世界年产量达 500 000 t,被誉为“王牌胶”。我国年进口瓜尔胶约 50 000 t。从魔芋块茎中提取的葡甘聚糖胶是很好的食用胶,目前已经在许多国家的食品行业使用。我国和东南亚地区均出产魔芋,每年产量较大。我国的干魔芋片及魔芋精粉均有大量出口。白芨胶是新开发出来的产品,在医药、保健品、化妆品行业有潜在的市场。

(2) 高浓度低黏度多糖胶

高浓度低黏度多糖胶是由 D-半乳糖、L-阿拉伯糖、D-葡萄糖醛酸、L-鼠李糖、D-木糖等分子组成的复杂多糖酸(盐),易溶于水,能形成浓度超过 50% 的高分子水溶液;溶液浓度在 40% 以下呈现牛顿流体。阿拉伯胶、桃胶、黑荆胶、落叶松胶等均属于此类胶。但目前作为商品胶广泛使用的,主要是阿拉伯胶。此类胶的水溶液黏度较低,可以作为胶黏剂使用,黏接力较强,亦可作为胶体溶液的保护剂和乳化剂。如阿拉伯胶在焦糖酱色中作为脂肪的乳化剂,在面包、点心中作为柠檬或柑橘香油的乳化剂,在啤酒及其他饮料工业中作为泡沫稳定剂,在乙烯类树脂的乳液聚合过程中和液体肥皂制品中阿拉伯胶作为胶体保护剂,在微胶囊化技术中阿拉伯胶常用作包壁材料。

(3) 凝胶多糖胶

多糖胶的凝胶化是高分子多糖胶的重要性能之一。如琼脂聚糖、果胶多糖具有较强的凝胶化功能,因此,在食品、化妆品、造纸、医药等工业中具有特殊的用途。它们也是目前广泛使用的植物多糖胶,全世界的生产和消费量都是在数十万吨以上。

各种植物胶具有不同的性能,为了改善产品性能,在产品中常常可以使用两种以上的植物多糖胶进行复配,以提高产品质量。



第四节 植物胶的应用

植物胶是目前很重要的精细化工产品,在水处理、造纸、食品、纺织、化妆品、石油开采、选矿、建筑材料、医药材料、聚合工艺等方面均有广泛用途。从植物胶材料看,一般分为工业用胶和食品用胶两个档次。食品级植物胶比工业用胶的质量要求更高,除了纯度、黏度等一般必须具备的指标外,还要求符合卫生指标和重金属指标。

1. 工业用胶

从植物胶的性质区分,低浓度高黏度多糖胶的用途更为广泛些,其中用量比较大的有如下几方面。

(1) 石油和天然气

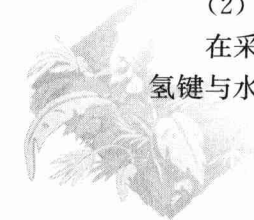
① 水基压裂液 水基压裂液是国内外广泛使用于油井、气井的一种压裂液。植物胶在其中的作用是利用其低浓度、高黏度特性,在一定条件下形成凝胶而能携带大量支撑物(如砂粒),填入井下用强压压开的油层宽裂缝中,然后使凝胶破胶排除,形成人工渗透层,让原油顺畅流出,从而提高原油产量。水基压裂液的使用最早是在 1948 年,所使用的凝胶为铝皂汽油凝胶,以砂粒为支撑物,以盐水或石油磷酸的油溶液为破胶剂。1954 年美国有专利提出用预凝胶化的淀粉、阿拉伯胶、明胶或果胶等为凝胶,但使用者很少。1962 年美国大西洋炼油公司登记的专利,改用瓜尔胶或长角豆胶作为凝胶,其优点是滤失量小,悬砂能力强,成本低等。因此,各地油田纷纷改用此类半乳甘露聚糖胶。虽然美国 1966 年提出用羧甲基纤维素和羟乙基纤维素、1968 年提出用合成树脂聚丙烯酰胺作为凝胶材料。据 1970 年的统计,全世界消耗凝胶材料:半乳甘露聚糖胶 575 万袋,聚丙烯酰胺 50 万袋,纤维素衍生物 15 万袋,可见半乳甘露聚糖胶的使用占绝大多数。

② 钻孔液 最早打水井时,其钻孔液体是水。由于钻孔深度的需求,逐渐使用添加剂,自 20 世纪 30 年代以来,已有数千有关钻孔液体的专利。优质的钻孔液体可以保证几千米深度的钻探顺利进行。在旋转法钻井中,钻孔液体多使用泥浆,即在水中悬浮固体,在钻探时,泥浆是在钻探线和孔壁之间上下循环。它的重要作用是清除钻孔的切屑和碎片,并将其带至地面;同时,润滑钻头和钻杆,保持钻孔壁完整。泥浆的配制与钻探的地质和深度有关,因此,根据不同情况而泥浆中添加一些黏度控制剂、表面活性剂、润滑剂等添加剂。目前,半乳甘露聚糖胶常用作钻孔液的液体损失控制剂,用量为每桶(1 桶约合 164 L)50~600 g。它可以吸附较大的粒子,在吸附黏土和页岩粒子中起到较大作用。

③ 井下临时封闭和堵塞剂 在钻孔中时常需要临时封闭或堵塞某一渗透层,过去使用过许多物质(如干草、海绵等纤维性材料)进行此种施工,但在有细裂缝和小洞的地层中,却很难成功。后来改用凝胶材料(包括半乳甘露聚糖胶等)得到了很好的效果。

(2) 采矿选矿

在采矿工业中,植物胶及其衍生物广泛用作液-固分离的絮凝剂。植物胶在水溶液中通过氢键与水合矿物的微粒结合,发生交联而凝聚,用于矿浆的过滤、沉降、澄清等过程中。同时,



也用于金属矿的浮选,提高回收率。目前,在钾盐矿、镍矿、铜矿、铀矿、金矿等的选矿中应用,取得很好的效果。现举两例如下。

① 用于镍矿 中国科学院北京植物研究所用田菁胶在贫镍矿石的选矿上进行的试验,田菁胶作为脉石的抑制剂,提高了选矿的回收率。试验中,每 1 t 矿石加田菁胶 250 g 和水玻璃 300 g,其中田菁胶是抑制剂,水玻璃是分散剂。

② 用于金矿 加拿大姆克因泰珀矿有相当大的一处金矿含有黑石墨状物质的脉石。一般金矿的选矿采用氰化法,在正常情况下,选矿时形成的氰亚金酸钠仍存在于溶液中,然后加入锌粉以沉淀金,再用火精炼沉淀物即得金块。但有黑石墨状物质的脉石存在时,含金的氰化物常常沉淀而进入尾矿中使选矿失败。20 世纪 70 年代以后,他们使用了两种新药剂,一是“JCM”,即糊精、瓜尔胶和木醇的混合物,是石墨状物质的抑制剂;二是“白雀树皮提取物”,主要为单宁成分,是石墨状物质的分散剂。在氰化作用前,先以此两种药剂处理,解决了石墨状物质沉淀含金氰化物的问题,使金的回收率达到 86.4%。

(3) 浆状炸药

使用硝酸盐、各种有机或无机的敏化组分、水溶性可交联的增稠剂和胶凝剂配制的浆状炸药或水凝胶炸药具有密度大、比容威力大、使用安全等优点的有效抗水炸药,并且可以调整配方,以满足各种需要,成为配制炸药最经济的方法。

植物胶及其衍生物在浆状炸药中的作用是在各种条件下经过交联形成凝胶,不再吸水渗水,因而可以抗水。炸药抗水性能的好坏,主要取决于胶凝剂的质量、数量和交联技术,其他性能也在不同程度上受胶凝剂的影响,如炸药的储存性能与胶凝剂的质量也有关系。不过浆状炸药的组分比较复杂,影响炸药性能的因素还很多。一般浆状炸药的配制应由技术熟练的人员在可控制的条件下操作,随配随用,存放不超过 10 天。

(4) 造纸工业

植物胶在造纸工业上的应用较早,其中仅半乳甘露聚糖胶在 20 世纪 70 年代用于造纸工业的数量占当时生产总量的 30%。植物胶在造纸工业中,常作为打浆机中的胶料、槽法上胶的胶黏剂、增强剂等;在现代造纸工业中的主要用途是作为铜网部的添加剂。低浓度高黏度的半乳甘露聚糖胶是目前造纸工业上最常用的植物胶,而且效果最好。这主要是由于半乳甘露聚糖胶分子为一个带伯、仲羟基的刚性长链结构,它能够交联和键合相毗邻的纤维素,有着在纸张黏结中取代和补充半纤维素的作用,其主要好处如下。

- ① 使纸浆纤维分布更加均匀(纤维管束少),改善纸张的成形。
- ② 使纸张的 Mullen 脆裂强度增加。
- ③ 纸张的耐折度增加。
- ④ 能使纸张的抗张强度增加。
- ⑤ 加入植物胶可使纸张的皮克(Pick)值增加。皮克值是从纸张表面拉出一根纤维所需的力(度量),应用于对印刷纸的分级。
- ⑥ 纸浆一般通过锥形磨浆机或湿法研磨机增加纤维表面积,从而使纤维能键合更多的水,加入半乳甘露聚糖胶有助于键合水,可减少精磨,降低能量消耗。
- ⑦ 可使纸张紧密,透气度下降。
- ⑧ 纸张平面压强增加,即压出一个皱纹槽所需的压力增加。
- ⑨ 在不损失纸张所要求的优良性能的情况下,可使纸机速度增加。
- ⑩ 一种新的植物胶阳离子衍生物加入到纸浆中,能突出增加排水和细粒留着率。



目前,一般纸张生产时植物胶的用量:新闻纸为 1~2 kg/t;牛皮纸 3~5 kg/t;再生纸 4~6 kg/t。

(5) 纺织印染

植物胶在纺织工业中也广泛应用,特别是半乳甘露聚糖胶用量较大,主要用于纺织品印染的染料溶液增稠剂。以前,半乳甘露聚糖胶直接用做印染浆的增稠剂,以 20:80 或 40:60 的重量比和藻朊酸钠的混合物加入到酸性或碱性染料溶液中,都有增稠作用。现在半乳甘露聚糖胶的衍生物应用较多,主要是其羧甲基和羟烷基醚。在一定条件下;它们常可被氧化,使其增稠能力与浓度的关系可以预测,同时,衍生物还可促进溶解,能够防止植物胶及其衍生物在印花网版上沉积,有利于印花之后对胶质的清洗。

植物胶在地毯工业中的应用包括染色和印花两个方面。染色时,使用植物胶的浓度应在 0.3% 以内,以便控制染料的泳移,使染料在纱束中更均匀地上色。印花时,根据纤维品质、印制方法和图案的不同,选择不同的溶液浓度和黏度。如空间印花法用胶浓度在 0.4%~0.55%,黏度在 2 500~5 000 mPa·s。

(6) 其他工业

① 乳胶涂料 在乳胶涂料中加入植物胶可使其耐老化、耐洗刷和储存稳定等性能均得到改善,并可节约成本。如适量添加植物胶,可减少羟乙基纤维素、丙二醇、十二醇酯的用量;在不增加流平剂的情况下,可使乳胶涂料的流平性能也能达到优等品质;在未加丙二醇作的外墙涂料能经久不变;在存储 4 个月后,涂料无水分、絮凝、结底等现象。

② 烟草工业 植物胶用于烟草末的加工中作为胶黏剂,并可减少烟草的刺激性、增加柔韧性和伸展力。还可通过制作时的温度、压力和处理时间长短等来调节烟草的刺激性与柔韧性。

此外,植物胶及其衍生物在灭火剂、农药、铸造砂模等方面均有广泛用途。

2. 食品、化妆品用胶

植物胶是天然产品,以其安全无毒和独特的理化性质越来越受到人们的欢迎,已经在食品、化妆品工业中广泛使用。由于食品、化妆品工业的产品与人体的接触最直接,因此,对植物胶的加工要求较高,除了有高的纯度外,在致病菌和重金属方面也有很高的要求。

(1) 食用植物胶

植物胶具有与大量水相结合的能力,使它在食品行业中有广泛的用途。食用植物胶在食品加工业中,主要用作增稠剂和凝胶剂(也有少量用于餐饮业),如饮料、乳制品、冷冻食品、糕点、面条、糖果、食品保鲜等方面广泛使用。为了提高产品质量,有时还以多种植物胶或与其他食品胶配合使用。现举例如下。

① 冰淇淋 使用少量的瓜尔胶不会明显地影响冰淇淋的黏度,但能赋予产品滑溜和糯性的口感。同时可使冰淇淋缓慢融化,提高产品的抗骤热性能,并可避免由于冰晶引起的冰粒存在。

② 罐头食品 这类产品要求尽可能的不含流动态的水,多种植物胶都可在罐头食品中作为稠化剂,稠化产品中的水分,使肉菜固体表面包裹一层稠厚的肉汁。植物胶有时还用于控制装罐时的黏度。

③ 奶酪 在软奶酪加工中,植物胶能控制产品的稠度和扩散性质,同时,植物胶能结合大量的水,使涂敷奶酪更滑腻、更均匀。

④ 方便食品 制作方便面时,在面粉中添加 0.15%~4.0% 的食用植物胶(如瓜尔胶等),



可使面团柔软,切割时面条不易断裂,油炸时可避免吸入过多的油,并使加工的面条增加韧性,水煮不浑汤,口感爽滑、不油腻。植物胶还可以用于炸薯条、虾条等膨化食品。

⑤ 面包、饼干 植物胶用于面包,可使其膨胀性好,增加弹性,蜂窝状组织均匀细密,断面不掉渣,保鲜性和口感均有提高。添加量为 0.1%~0.5%。制作饼干时,添加植物胶可使饼干光滑,防止渗油,降低破碎率,令口感细腻。

⑥ 果冻食品 果冻食品使用的是凝胶剂,如果胶、卡拉胶等。果胶与其他溶解于热水而冷却后凝固成胶冻的胶类不同,它形成胶冻的方法是调节其溶液的酸碱度。当 pH 值在 2.0~3.5 时,溶液中蔗糖含量为 60%~65%,果胶含量为 0.3%~0.7%(视果胶性能而异)时,在室温下,甚至在接近沸腾的温度下,其溶液也能形成胶冻。糖在胶冻形成过程中主要起着脱水剂的作用;而酸在胶冻形成过程中是消除果胶分子负电荷相斥以利于胶冻形成的作用。在烹饪中制作水晶桃、枇杷冻等常用果胶作为凝胶剂,制作出来的甜食不破裂,形态完美,酸甜可口。

(2) 化妆品用植物胶

化妆品是以涂抹、喷洒等方法施于人体表面某些部位,以达到清洁、消除不良气味、护肤、美容、修饰等目的的产品。由于化妆品多是各种原料的混合物,因此,在化妆品的生产、存储和使用过程中,必须保证其有效的稳定性。化妆品的稳定性除与其油、脂、蜡、表面活性剂等有关外,少量的胶黏剂、增稠剂、悬浮剂、乳化助剂等水溶性高分子化合物也有重要关系,有时甚至起着关键的作用。化妆品中所用的水溶性高分子化合物助剂,早期多是天然胶质原料,如树胶、淀粉、明胶等。由于这些天然原料不能完全满足化妆品工业发展的需要,后来逐渐使用合成的水溶性高分子化合物。但由于某些合成胶安全性得不到保证,新的植物胶及其衍生物的出现正弥补了早期天然胶质原料的不足。目前化妆品中常用的天然胶及其衍生物有明胶、海藻酸钠、果胶、瓜尔胶、阳离子瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、阿拉伯胶、黄原胶、卡拉胶等。有关水溶性高分子化合物在化妆品中应用情况见表 1.4-1。

表 1.4-1 水溶性高分子在化妆品中的应用概况

类 别	种 类	应 用 产 品
天然高分子	明胶 阿拉伯胶 果胶 海藻酸钠 淀粉 水解胶原蛋白 水解丝蛋白 鹿角菜胶 黄原胶	乳状液、发乳等 指甲油、发乳、含漱水等 牙膏等 乳状液、面膜等 香粉、胭脂等 发乳、护肤用品等 香波、摩丝等护发类化妆品及抗皱霜等 雪花膏、牙膏等 乳液、染发剂、牙膏等
改性天然高分子	羧甲基纤维素 羧丙基纤维素 羧乙基纤维素 甲、乙基纤维素 瓜尔胶及其衍生物 壳聚糖、羧甲基壳聚糖	牙膏、面膜、乳液等 乳液、香波、发胶等 香波、护发素、睫毛膏、剃须膏等 面膜、乳液等 香波、护发素、护手霜乳液等 香波、浴液、摩丝、发胶、洗面奶、护发素等
合成高分子	聚乙二醇、聚氧化乙烯 聚乙炔吡咯烷酮 聚乙烯醇 聚甲基乙烯醚及其共聚物 聚丙烯酸钠	膏霜、乳液等 摩丝、发胶、膏霜、乳液等 面膜、发胶、乳液等 喷发胶、摩丝、唇膏、面膜、膏霜等 面膜、膏霜、乳液等