

食用胶的生产、性能与应用

詹晓北 主编
王卫平 朱莉 副主编



中国轻工业出版社



食用胶的生产、性能 与应用

詹晓北 主编

王卫平 朱 莉 副主编



中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

食用胶的生产、性能与应用/詹晓北主编. —北京:
中国轻工业出版社, 2003.3
ISBN 7-5019-3911-X

I. 食… II. 詹… III. 食品添加剂
IV. TS202.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 008075 号

责任编辑: 李亦兵 责任终审: 劳国强 封面设计: 孙 巍
版式设计: 郭文慧 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 吴京一

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

发行电话: 010—65121390

印 刷: 北京公大印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 10.75

字 数: 292 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-3911-X/TS·2326

定 价: 25.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

30024K1X101ZBW

中国轻工业出版社读者服务部电话: 010—65241695 传真: 010—85111730

序 言

近年来,食用胶体以其安全、无毒、理化性质独特等优良特性,越来越受到人们,特别是食品学家的关注,产量和年增长量均逐年增加。它用途广泛,可应用于冷食品、饮料、乳制品、调味品、糕点、淀粉、糖果、酿酒、食品保鲜与冷藏等食品行业,还可用于化妆品、涂料、光敏树脂、肥料、铸造、烟草以及制药等行业。

本书共分为四章,分别介绍了16种天然的、发酵法生产的和复配的食用胶体的化学结构、基本功能、生产工艺、理化性质、作用机理、使用效果和发展前景。力求做到分类科学、条目精细、详略得当。

本书主编为江南大学詹晓北,副主编为福州大学王卫平,江南大学朱莉。

本书编写分工如下:

詹晓北(江南大学):第一章 第一节至第三节

詹晓北、朱一晖(江南大学):第一章 第四节

莱昂内尔·弗卢托(Lionel Flutto)、谢梓湘[丹尼斯克(中国)有限公司]:第二章 第一节

王卫平(福州大学):第二章 第二节、第三节

孙远明(华南农业大学):第二章 第四节

邓瑞君(华南农业大学):第二章 第五节

许加超(青岛海洋大学):第三章

朱莉(江南大学):第四章

全书由江南大学高福成教授主审。编写过程中承蒙有关专家

对本书提出了宝贵意见，特此致谢。

在编写过程中难免有不妥之处，希望读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 微生物多糖食用胶	1
第一节 黄原胶	3
第二节 结冷胶	20
第三节 热凝胶	35
第四节 短梗霉多糖	46
第二章 植物食用胶	57
第一节 果胶	58
第二节 阿拉伯胶、黄蓍胶、刺梧桐胶	114
第三节 瓜尔胶、刺槐豆胶、刺云实胶	148
第四节 魔芋胶	173
第五节 罗望子胶	199
第三章 海洋生物食用胶	228
第一节 褐藻胶	228
第二节 琼胶	245
第三节 卡拉胶	256
第四章 复配胶	271
第一节 黄原胶-魔芋胶复配胶	272
第二节 卡拉胶-魔芋胶复配胶	282
第三节 黄原胶-半乳甘露聚糖	293
第四节 卡拉胶-半乳甘露聚糖	316

第一章 微生物多糖食用胶

近年来，利用生物技术开发的新产品——微生物多糖，以其安全、无毒、理化性质独特等优良特性，越来越受到人们，特别是食品科学家的关注。近几年，世界上微生物多糖的年增长率均在10%以上。

到目前为止，已大量投产的微生物多糖主要有黄原胶(Xanthan gum)、结冷胶(Gellan Gum)、右旋糖酐(Dextran)、小核菌葡聚糖(Scleroglucan)、短梗霉多糖(Pollulan)和热凝多糖(Curdlan)。在过去的二十多年里，细菌多糖获得了极大的发展，黄原胶就是一个很好的例子。这些微生物多糖已作为乳化剂、悬浮剂、增稠剂、稳定剂、胶凝剂、成膜剂和润滑剂等广泛应用于石油、化工、食品、制药等多个领域。与植物胶等天然胶相比，它们生产周期短，不受季节、地域和病虫害等条件限制，可以进行大量工业化生产。

生物技术既是当今高新技术之一，又是高新技术范畴最具发展潜力的产业之一。如果传统发酵工业产品如抗菌素、酶制剂、维生素、有机酸等的生产新技术是传统发酵走向生物技术的过渡，那么，黄原胶是生物技术产业化的杰出代表。

由于微生物胶类的生产全过程多半伴随着处理高黏度、非牛顿流体的物料，因而生产过程中的新工艺、新设备、新措施都是针对黄原胶生产的特殊要求而设计的，从而表现出设计上的一定难度。

以黄原胶为代表的微生物多糖是生物工程高新技术产品，它们在工业、医药等方面的用途早已引起广泛的兴趣，美国某公司代表曾声称21世纪微生物多糖将取代酶的地位，而居发酵产品

的首位，可见其发展潜力之大。

目前，各种微生物多糖新产品的开发研究正在全世界范围内兴起，而且少数几种大规模工业化产品已取得显著的经济效益。由于它们的高分子和流变学特性决定了它们的广泛适应性，因而适用于各种用途。作为新型添加剂，其用途覆盖食品、石油、制药等几十个行业。不同行业的对口产品要求不同的规格品种，例如世界最大最早的黄原胶公司，一家就生产 30 种产品。

我国农产品丰富，淀粉作为生产这类胶的主要原料之一，它取之不尽，用之不竭。利用这类资源，规划生产这类微生物多糖，完全符合农产品深加工、提高农产品附加值的方针。

食品多糖从流变学角度看多属于黏弹性体，它具备黏性和弹性的综合特性。弹性源于体系内形成的网络结构。与此同时黏性源于体系内质点相互间因流动而发生的摩擦。食品多糖同时兼具此两特性，但所具两性相对孰强孰弱，则各种多糖各异。因此食品多糖可简单地分为增稠剂和胶凝剂两大类，前者以黏性占支配地位，后者以弹性占支配地位。商业上可以获得的多糖增稠剂很多，而多糖胶凝剂则较少。最重要的一种是动物来源的蛋白质——明胶。此外，重要的胶凝性多糖有琼脂、高甲氧基果胶、低甲氧基果胶、卡拉胶、海藻胶、淀粉和混合凝胶体系等。在微生物多糖胶中，黄原胶虽然在商业上也常常作为胶凝剂而被用于凝胶产品的制作，但它的凝胶特性还不十分理想。

结冷胶 (Gellan Gum) 是美国 Kelco 公司 20 世纪 80 年代继黄原胶之后开发的最有市场潜力的食品微生物多糖之一，它的某些特性特别是胶凝特性明显优于黄原胶。美国 FDA 和欧洲等国家都批准了在食品中应用结冷胶。中国 1996 年也批准了结冷胶作为食品添加剂应用在食品中。结冷胶的生产基本上可利用黄原胶生产设备，特别是发酵设备基本可以采用，后提取设备略加改进后也可采用。由于结冷胶可以在极低的使用量下产生凝胶，0.25% 的使用量就可达到琼脂 1.5% 使用量和卡拉胶 1% 使用量

所能达到的凝胶强度，所以现在已逐步代替琼脂和卡拉胶而用于食品工业。结冷胶生产成本仅比黄原胶略高，而售价是黄原胶的两倍，具有极高的商业利润和广阔的市场前景。

第一节 黄 原 胶

黄原胶 (Xanthan gum) 是以甘蓝黑腐病黄单胞菌 (*Xanthomonas campestris*) 的菌株 B-1459 为生产菌制得的食用微生物胶体，最早由美国农业部于 1959 年开发成功，第一个商业化成功的生产者是美国加利福尼亚州圣地亚哥的一家公司 (Kelco Division of Merck and Company, Inc.) 于 1961 年实现的，1969 年美国 FDA 批准在食品中应用黄原胶。

黄原胶的工业化生产无论从技术变革和进步，还是从生产规模 and 产品质量来看，美国均首屈一指。以食品级产品为例，全世界年产量不足 3 万 t，美国 Kelco 公司独家产量超过 2 万 t。其质量合格率也远远超过欧洲其它各国。在东方，日本、中国台湾、韩国均在起步阶段，尚未形成规模。因此，东方市场一向为美国、法国公司所占领。

据最新估计，世界黄原胶产量包括老厂和新厂，目前接近 40000t，迄今 Kelco 公司仍然是最大的生产者，约占世界产量的 70%，法国罗纳-普郎克公司及其他公司合计提供 30%。近年来 Kelco 公司已投资 8000 万美元扩大其生产能力，罗纳-普郎克公司也在法国扩建黄原胶厂，尽管黄原胶世界产量不断扩大，国际市场仍供不应求，黄原胶价格从五年前 1.2 万美元/t 涨到 1.4~1.5 万美元/t，目前在美国，六个月至九个月的期货也不易订购。

黄原胶在国内 20 世纪 80 年代以来，其应用价值逐渐被认知，特别是近年来大量合资食品厂的建立，使得黄原胶及其复配胶用量大增。国内现在使用的高质量黄原胶全部依赖进口。每年黄原胶工厂和复配胶生产公司都在香港、新加坡和中国等地举办

展览, 开设应用技术讲座, 以推销黄原胶。最近两年估计中国进口黄原胶超过 2000t (包括用于复配胶的配料), 有关资料显示, 2000 年国内食品级黄原胶的年需求量将在 5000~10000t 的范围内。

目前, 国内黄原胶生产能力大约仅有 500t/年, 虽然产品质量不合国际标准, 产品仍供不应求, 价格从 6~7 万元/t 涨到 8~9 万元/t。国内黄原胶生产厂不仅生产规模小而且技术力量较薄弱, 设备较落后, 其产品质量尚待提高。

一、黄原胶的化学结构

黄原胶是由三种不同单糖 (D-甘露糖、D-葡萄糖和 D-葡萄糖醛酸) 构成的高分子杂多糖 (以钾、钠和钙盐混合形式存在)。黄原胶的重复结构单元如图 1-1 所示。

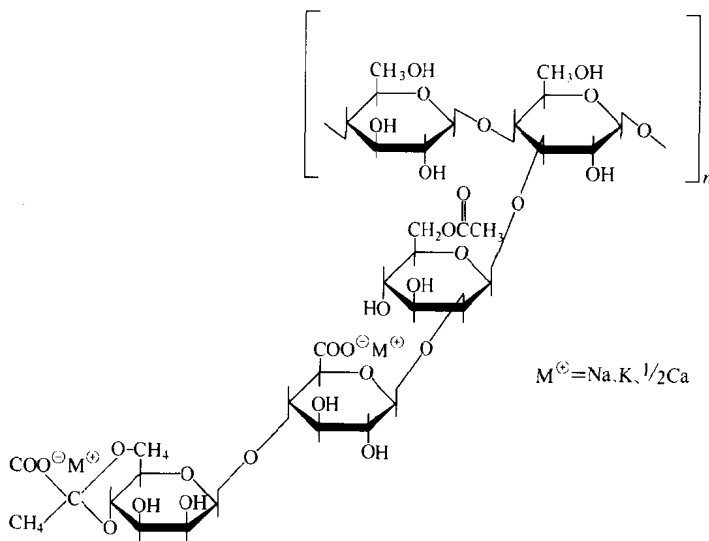


图 1-1 黄原胶的重复结构单元

黄原胶主链骨架是 D-葡萄糖以 β -D-1, 4-葡萄糖苷键连接的

类似于纤维素的结构。黄原胶与纤维素不同之处在于黄原胶有由三糖构成的侧链。每个侧链由一个葡萄糖醛酸残基夹在两个甘露糖单位中间构成。两个甘露糖分别与主链相连和处在侧链末端。与主链相连的甘露糖残基，其 C-6 位上有一个乙酰基；侧链末端的甘露糖残基，其 C-6 位上连有一个丙酮酸残基，从而构成了黄原胶的五糖重复结构单元。

黄原胶的丙酮酸含量是可变的，取决于所选用的菌株、发酵条件及回收条件。丙酮酸含量的多少影响到黄原胶盐溶液的黏度。生产高丙酮酸含量和低丙酮酸含量的菌株已经筛选出来，并已通过发酵试验获得成功。但是，若使用特定的菌株，优化控制发酵条件和回收条件，商业黄原胶产品中的丙酮酸含量不会有明显变化。

关于黄原胶的 O-乙酰基含量到目前未见有研究报道，但有报道认为用弱碱处理黄原胶，去除一些乙酰基后所得到的脱乙酰黄原胶，它与半乳甘露糖间的协同效应得到增强。

大量研究显示，黄原胶相对分子质量约为 2×10^6 ，相对分子质量高达 $13 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 的黄原胶也有过报道，这些差异可能反映了多糖链聚合程度的悬殊。

通过 X 射线衍射研究有序纤维，提出了黄原胶分子的有序构象。据推测，黄原胶的分子构象为右手五重螺旋，每上升两个主链二糖残基为 0.94nm，即一个五重螺旋的螺距为 0.47nm（图 1-2）。在这种构象中，黄原胶的三糖侧链被认为与主链呈水平直线排列，形成具有一定稳定度的硬棒结构。据推测，各种共价键稳定了分子的整体构象。

黄原胶在溶液中构象的研究认为黄原胶分子为有一定弹性的棒状体。

早期研究认为，黄原胶分子为双股或多股聚集在一起，而最近的研究则提出在溶液中黄原胶以一个单螺旋整体存在。其他基于其特性黏度和相对分子质量测定的研究对单螺旋和双螺旋结构

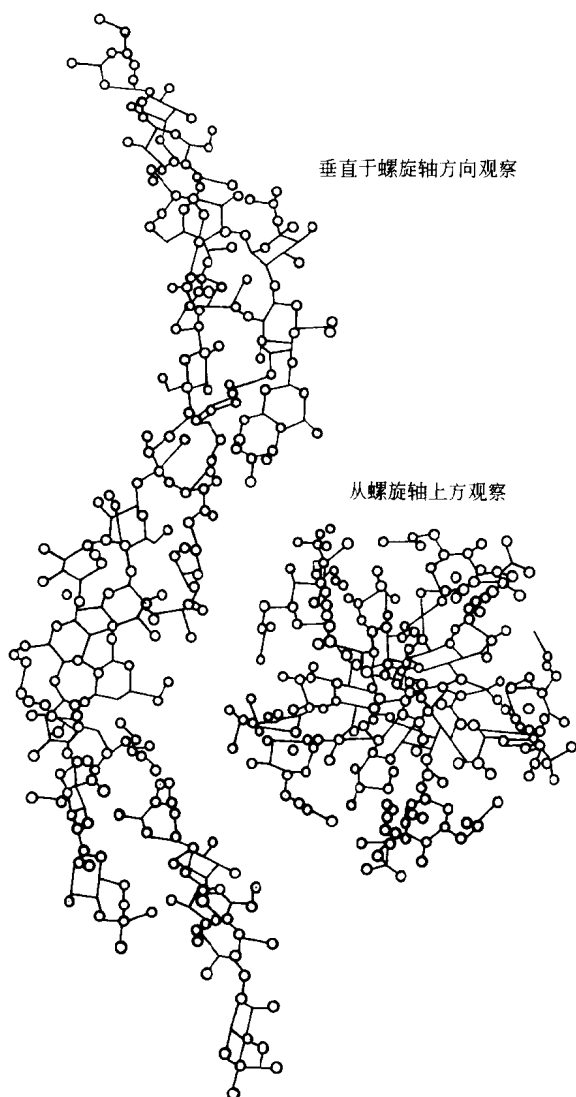


图 1-2 黄原胶的分子构型

都提供了证据。对于高、低离子强度黄原胶溶液的真空干燥样品，电子显微照相分别显示出它们的双螺旋和单螺旋结构。

低离子强度黄原胶溶液经多种物理方法测试证明存在一个温度临界点。首次测试是针对 1% 胶浓度的无盐溶液进行的，以测定其黏度随温度的变化，测试结果显示黏度变化曲线呈 S 形，转折点处的温度 T_m 为 55°C 。后来的工作进一步证明：旋光性和圆振二向色性与黏度改变的临界点相一致，证实了分子构象的转变。这些数据与有序构象如螺旋松解成无规线圈，并伴随有效流体力学值降低而导致黏度降低的情况相一致。多糖链的相互交联产生一个缠绕的棒样的复杂网状构象，这些弱交联的聚集体在剪切下极易打断。在临界点温度下加热，规则结构的黄原胶有一个分级的熔点，其规则结构在冷却时部分或完全可逆，这取决于盐溶液状态。这些特性总结如图 1-3 所示。

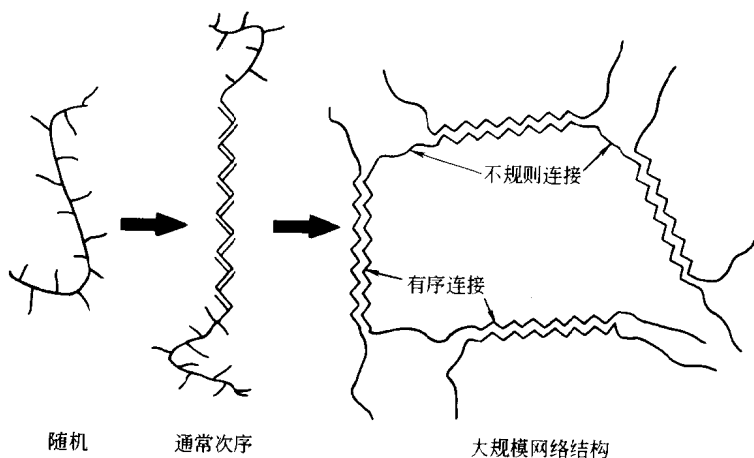


图 1-3 黄原胶的构型序列

黄原胶的规则构象靠氢键来稳定。低浓度的电解质可降低三糖侧链上羧基阴离子间的静电排斥作用，从而稳定了黄原胶的规则构象，且这种稳定的螺旋构象随温度升高而保持不变，这解释了黄原胶在临界温度以下时黏度变化对温度变化不敏感的现象。黄原胶螺旋构象的刚性也解释了黄原胶溶液黏度对离子强度、

pH 变化的不敏感性。

二、黄原胶的性质

(一) 黄原胶的流变学性质

黄原胶在低浓度时表现出高的表观黏度和非牛顿型的假塑性。高剪切速率（也称切变速率）下的低表观黏度使加工中的混匀、泵送和倾注更为容易；低剪切速率下的高表观黏度则可使泡沫、乳化悬浮更稳定。

黄原胶溶液在不同浓度下黏度对剪切速率的变化曲线如图 1-4 所示。在低剪切速率时 ($< 10\text{s}^{-1}$)，黄原胶溶液的黏度明显高于瓜尔胶、CMC 和海藻酸钠，这可以部分解释黄原胶在稳

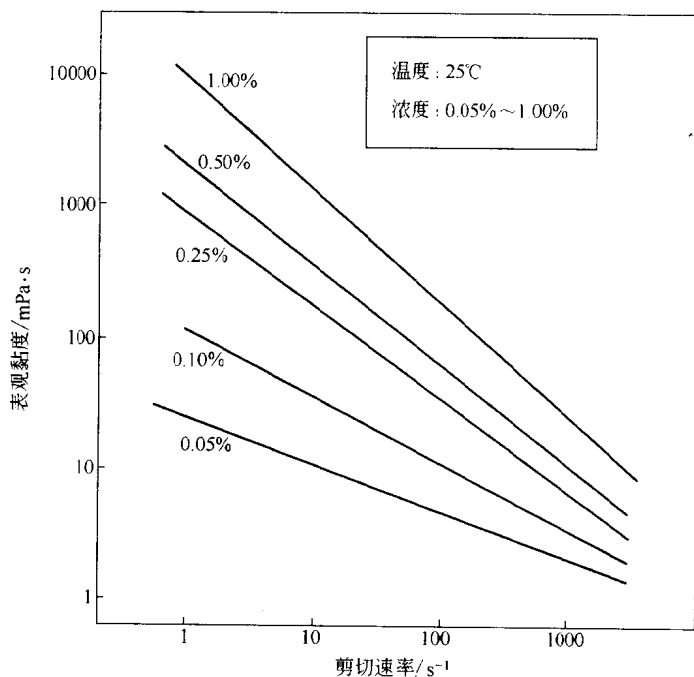


图 1-4 剪切速率对黄原胶分散系表观黏度的影响

定悬浮方面的优良性能。在高剪切速率时 ($>100\text{s}^{-1}$), 黄原胶溶液的黏度下降, 使含黄原胶的配料易于泵送和喷雾。

以 0.01mol/L NaCl 溶液制备的 0.5% 黄原胶溶液, 在 10% 应力水平时, 黄原胶的黏弹性特性曲线如图 1-5 所示。在所有角频率下, G' (弹性模数) 高于 G'' 值 (黏性模量), 所以流体主要呈弹性特性。但这种黄原胶溶液只能被认为具有凝胶样特征, 因为相对于频率和 G' 高于 G'' 来说, 模量曲线的斜率相对较平坦。参数值 Eta^* 是复数黏度, 该值由 G' 与 G'' 矢量之和除以角频率 (rad/s) 而得, 故其单位为黏度单位 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, Eta^* 曲线的对应纵坐标上的读数应读作 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。对大多数物质来说, 此值与稳定剪切黏度有关, 但是对高弹性流体如黄原胶而言, 值要高出百分之几, 尤其在外加应力处于低水平时更是如此。此值升高再次被认为是由于黄原胶溶液中分子间存在的大量交联引起的。

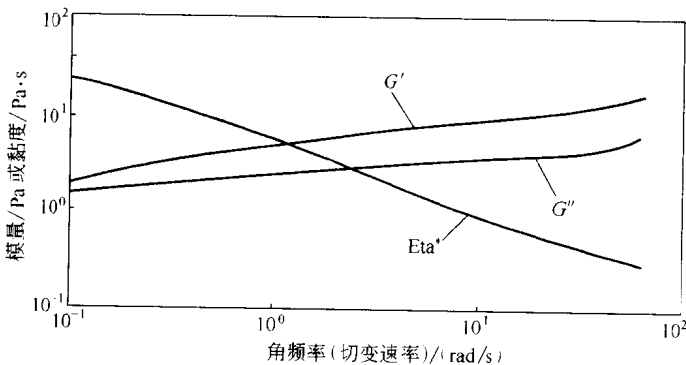


图 1-5 0.01mol/L NaCl 中 0.5% 黄原胶的流变学特性

弹性模量重要性的说明如图 1-6 所示。图中显示弹性模量是如何随角频率变化而变化的。在低变形率时, 黄原胶的弹性模量明显高于瓜尔胶、CMC 和海藻酸钠。黄原胶的高效悬浮性质就来自于其高弹性模量。黄原胶的流变性质总结如表 1-1 所示。

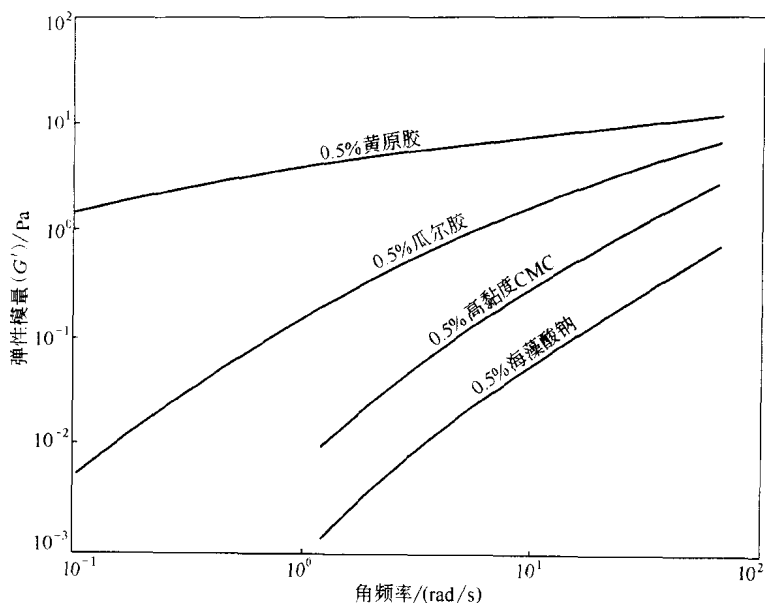


图 1-6 各种胶体的弹性模量与角频率的关系 (在标准自来水中测得)

表 1-1

黄原胶的流变性和稳定性

流变性性质	稳定性/因素兼容性
低浓度时高黏度	离子强度变化
低剪切速率时高黏度	加热
高度假塑性	pH
高弹性模数	酶
	化学品 (盐、酸、碱)

在评价多糖作为稳定剂起悬浮和乳化作用时，重要的是在相关条件（低浓度、低剪切速率、有盐存在或高温）下测定黏度，即在這些条件下黄原胶的优越性能与其它增稠剂相比很明显。

盐对黏度的影响取决于溶液中的黄原胶浓度，在低胶浓度时（约低于 0.3%），单价盐如 NaCl 可使黏度轻微降低；在较高胶

浓度时，黏度增加。单价盐浓度为 0.1% 时，黄原胶溶液黏度达到顶峰，此时继续加盐对溶液黏度不再有影响。

大多数二价盐具有同样的作用，如钙和镁。发生在配方体系中的黏度变化取决于体系 pH 和其它配料。为了产生最均一的溶液流变学性质，体系中应该有某种类型的盐存在，通常自来水中天然存在的盐是足够的。

虽然 pH 在低剪切速率和低浓度时对溶液的黏度有明显影响，但一般情况下影响不大。pH 在 2~12 范围内，黄原胶溶液黏度保持不变，只在 pH 很高或很低时才有所降低。对于时间变化，胶液黏度也具有优越的稳定性，实际上，溶液稳定性由温度决定。

随温度上升的黏度变化取决于黄原胶浓度、pH 和剪切速率，但是，有盐存在时，即使很小的黏度变化也只能发生在 80℃ 以上。在较高温度时，黏度要降低，但即便在高温情况下，黄原胶溶液仍具有优良的稳定性，并且随着冷却，黏度基本上可完全恢复。换句话说，有盐存在时，黄原胶溶液具有优良的热稳定性，高温造成的黏度降低冷却后仍会发生可逆性恢复。

(二) 黄原胶的相容性和稳定性

在其它化学品存在的情况下，黄原胶具有优良的相容性和稳定性。

(1) 酸 黄原胶可以溶于许多酸溶液中，在大多数有机酸存在的条件下有良好的稳定性。与无机酸的相容性由酸的类型和酸在溶液中的浓度来决定。高温时，酸对多糖的酸水解作用加速，导致黏度降低。

(2) 碱 黄原胶与许多碱性化合物相容，包括浓氢氧化铵。氢氧化钠浓度大于 12% 将造成黄原胶和碱性盐的胶凝化或沉淀。如果溶液中碳酸钠、磷酸盐或硅酸盐浓度大于 5%，长时间储存的黄原胶溶液也会产生凝胶化。

(3) 盐 在多种盐存在时，黄原胶具有不同寻常的良好相容