

微生物多聚糖
黄原胶生产与应用

里景伟 主编

MICROBIAL POLYSACCHARIDES
XANTHAN GUM
PRODUCTION AND APPLICATION

中国农业科技出版社

微生物多聚糖
Microbial Polysaccharides

黄原胶生产与应用

Xanthan Gum Production and Application

里景伟 主编

参编人员 里景伟 李信 许雷 里佐才

中国农业科技出版社

图书在版编目(CIP)数据

微生物多聚糖——黄原胶生产与应用 = MICROBIAL
POLYSACCHARIDES XANTHAN GUM PRODUCTION
AND APPLICATION / 里景伟主编

北京:中国农业科技出版社,1995.9

ISBN 7-80026-864-0

I. 微… II. 里… III. 微生物学—多糖—聚糖—生物化学
IV. Q936

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 00301 号

责任编辑

出版发行

经 销

印 刷

开 本

印 数

版 次

定 价

张 荣 菊

中国农业科技出版社

(北京海淀区白石桥路 30 号)

新华书店北京发行所发行

北京海淀农科区划印刷厂印刷

850×1168 毫米 1/32 印张:7.5 字数:195 千字

1-1500 册

1995 年 9 月第一版 1995 年 9 月第一次印刷

11.00 元

前 言

黄原胶(Xanthan gum)是由甘蓝黑腐病野油菜黄单胞菌 *Xanthomonas campestris* 产生的一种胞外粘多糖。黄原胶的理化性质优异,可作为增稠剂、悬浮剂、乳化剂、稳定剂,在食品、饮料、化妆品、洗涤剂等行业中已广泛应用。另外在石油开采、化工、涂料、森林灭火等 20 余个行业中还具有较大的应用前景。在这些行业中黄原胶可开发出新产品,也可提高原有产品质量并能降低成本。

因此在过去 30 年中,黄原胶已成为世界上重要的工业发酵产品。它的高粘度发酵工艺及相应的设备已发展成为较为完善的体系。它的提取工艺及相应的设备已达到工业规模化的水平,从而促进了发酵工业、生化及化工工业的发展。

首次记载有关黄原胶及其产生菌是在 1883 年,Wakker 描述该细菌菌体呈现黄色粘稠状,细胞杆状,这就是有关黄单胞菌属的早期报道。这个属是全球性的多种重要农作物病害(约 200 余种)。除在病斑中可以分离到之外,还可以在植物废弃物中找到它们。它们绝大多数可分泌胞外多糖。在 1930 年,Elliott 著书《植物病原菌手册》将这个属归为植病单胞菌属(phytomonas)。在 1939 年,Dowson 著文将这类微生物定为黄单胞菌属 *Xanthomonas*,这个名称沿用至今。

在 50 年代中期,美国农业部北部研究中心(Northern Utilization Research and Development Division of the United States Department of Agricultural)制定了一项广泛调查研究微生物的计划,目的是为了寻找有用的多聚物。由 Jeanes 等人发现了黄原胶,它的生产菌株是野油菜黄单胞杆菌 *X. campestris* NRRLB-1459。当时就已确定了黄原胶具有很大的商业潜力。1961 年美国 Kelco 公司首批生产出黄原胶产品。商品名为卡尔金(Kelzen)。

1963 年是黄原胶发展史上重要的一年。这一年美国农业部北部地区研究中心的 Albreche 等人研究并确定了黄原胶的发酵工艺和提取工艺,并进行了成本核算,按当时的市场情况,定出市售价每磅 1.14 美元。在这一年美国农业部西部地区研究中心的药理实验室用田鼠和狗完成了长期饲喂实验(三代),结果表明生长率、存活率、血液性质、各脏器均无影响。在这一年,即

1963年3月9日美国食品与药品管理局(FDA)发布文件 21CFR121.1224, 批准黄原胶用于食品,如乳酪及其制品,牛奶和奶油制品,糕点外壳,糖汁,调味品等。

美国农业部规定黄原胶可加入到调味汁、肉汁、肉类和禽类制品及面包制品(联邦注册 1971b)。加拿大国务院于1971年批准黄原胶用于食品(Canadian Governor Council 1971)。欧共体也批准黄原胶作为稳定剂和乳化剂加入到食品中(EEC 1974)。联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)也批准黄原胶可食用。在1975年,黄原胶载入美国药典(U.S. Pharmacopeia National Formulary. 1980, 1985, 1990),并公布了它的质量标准。在1977年许多国家也相继批准了黄原胶在食品中的应用。

中华人民共和国卫生部于1988年8月15日发布GB 2760-86文件,食品添加剂使用卫生标准(1988年10月1日实施),批准黄原胶作为食品添加剂。中华人民共和国卫生部于1992年12月发布GB13886-92文件,食品添加剂黄原胶的卫生标准及测定方法、包装、运输、贮存的各项规定(1993年8月1日实施)。

Pettitt 关于黄原胶在大自然中的存在意义作了论述:“一些产生胞外多糖或者粘稠荚膜的微生物广泛分布于大地和海洋,这些多糖通常是复杂的,不同成分和不同结构的,而且有它们各自的特性,在生物作用上也不尽相同。但它们的作用大体可分为如下几个方面:

- (1)起粘合剂作用,将菌体与土壤颗粒或其它物质粘合在一起。
- (2)起保护性包被作用,保持水分,防止菌体脱水。
- (3)起保护性屏障作用,对抗噬菌体的侵染和化学物质的伤害。
- (4)起到病原菌识别寄主的作用,譬如黄原胶与寄主植物的胶形成凝胶,使病原菌粘附于寄主表面上,是一个侵染的方式。

黄原胶是其菌体生存的保障。它的发生和发展经历了几百万年的进化过程,才发展到今日黄原胶大分子结构和它的种种的独特理化性质。尤其在流变学上更是非同一般,这些性质使得菌体具有对抗热、化学和其它生物侵害的能力”。

Pettitt 又论述:“大自然恩赐一个幅员广阔、种类繁多的物质世界,来滋养和保护生命体体系,近代史上,人类用他们的智慧在一些天然物固有基础上开发出更为广泛的用途。其中黄原胶的发现和发展就是一例。”这段话颇令人寻味。

作者们奉献本书的目的之一是为了引起国内同行的注意,共同研究高粘

度发酵的动力学,和高粘度发酵的工业设备,使我国微生物多糖工业走上现代化。

编者奉献本书的目的之二是为了促进国内各行业研究国外专利技术,并与国外专利技术充分交流,使我国专利技术及专利观念走向国际化和现代化,不要滞留在几千年的祖传秘方的思想水平上。

编者奉献本书的目的之三是为了引起国内分子生物学家的注意。我们期望将产胶基因簇($\approx 16\text{Kb}$)转移到嫌气性微生物中正常表达,可节约大量用于通气搅拌的电能(占流动资金的 30%—40%)。

编者奉献本书的目的之四是向大家介绍一种毒物叫黄单胞菌黄色色素(Xanthomonadin),它是一种溴化芳香-多烯酯(brommaled oryl-polyme-es-lers),这种色素可作为植病分类的依据,从植病的角度进行了大量的研究,我们期望用人工诱变方法,去掉这种色素。无色素的菌种在工业生产上意义重大,在后提取工艺上可废除有机溶剂萃取法,可节约大量乙醇(占年流动资金 40%—50%,年产 150 吨黄原胶,消耗乙醇近 600 吨)。对乙醇的贮运耗资巨大。而且还可节省固定资产的投资,省去乙醇回收塔等系列设施。如果没有这种菌种是不能废除有机溶剂萃取法的,因为这会使毒物残留在产品中,不合国家标准“类白色或浅米黄色粉末”,我们要做到有法必依。

编者奉献本书的最后一个目的是期望国内同行在开发一项产品时,做好科技情报的收集工作,做好基本理论的研究工作,在图书馆和实验室多下些功夫,不要忙于制造新闻效应,否则会产生不良的后果。

北京市西海科技产业公司总经理赵玉成先生尊重科学,尊重知识,尊重人才。克服一些艰难险阻,多年来,一个资产有限的集体企业,投入巨额资金,支持黄原胶的研究。因此西海公司已建立建成黄原胶高水平的生产工艺,并对其应用进行了广泛的研究,涉及到医药、食品及保健品、石油开采等重要方面。现在又制定了高水平的研究计划,决心做出重要贡献,以谢天下。本书在赵玉成总经理赞助下出版,在此谨表谢意。另外,本书若有不当之处,敬请同行批评指正。

里景伟

1995 年 3 月 5 日

目 录

第一章 黄原胶理化性质及分子结构	(1)
第二章 黄原胶产生菌的生物学及分子生物学	(16)
第一节 黄原胶产生菌的分布与生物学研究	(16)
第二节 黄原胶生物合成途径及分子生物学研究	(25)
第三节 产胶基因簇在嫌氧菌中的表达—— 节能工程菌	(39)
第四节 遗传突变所控制的各种黄原胶产品	(42)
第五节 提高黄原胶产量及利用乳品工业副产品—— 乳清的分子生物学	(48)
第三章 黄原胶的生产	(53)
第一节 黄原胶的发酵	(54)
第二节 发酵罐设计及其操作	(76)
第三节 黄原胶产品回收	(84)
第四节 黄原胶生产厂的筹建和生产 过程的经济分析	(94)
第五节 黄原胶产品质量标准	(99)
第四章 黄原胶的应用	(105)
第一节 黄原胶在食品工业上的应用	(105)
第二节 黄原胶在农业生产中的应用	(156)
第三节 黄原胶在日化工业品生产上的应用	(159)
第四节 黄原胶在其它工业领域的应用	(183)
第五节 黄原胶在石油工业中的应用	(199)
第六节 黄原胶的生物学功能及其在 医学、医药中的研究与应用	(219)

第一章 黄原胶理化性质及分子结构

黄原胶(Xanthan gum)是由植物的细菌性病害甘蓝黑腐病(*Xanthomonas campestris*)产生的。黄原胶大分子经历了几百万年的进化过程。黄原胶是细菌的防护性物质,是一种生存手段,它具有一种非同寻常的理化性质,对于热解、化学的、物理的和生物的降解均具有强的对抗作用,而且黄原胶对多种植物胶具有特异性的凝集反应,是病原菌识别寄主植物的方式。这就是黄原胶高分子化合物的起源。

黄原胶与植物胶的凝聚反应研究是从半乳甘露聚糖(galactomannans)当中的洋槐豆胶(locust bean gum)和瓜尔胶(guar gum)开始^[1],以后对洋槐豆胶^[2-4]和瓜尔胶^[5-7]的反应进行了大量工作,其中黄原胶对洋槐豆胶的特异性凝聚反应已成为鉴定黄原胶的方法。对黄原胶与其它植物产生的半乳甘露聚糖(galactomannans)^[8-16]和葡萄甘露聚糖(glucomannans)^[17,18]的凝聚反应进行了研究。关于黄原胶对种植物胶的凝聚反应也进行了研究。这些植物胶有蒲公英豆胶(tara bean gum)^[19]、芦荟树胶(aloe vera gel)^[20]、角豆树胶(carob)^[21]。

Cairns 等^[22]用 X-射线衍射技术对黄原胶与角豆树胶(carob)链之间的凝聚作用进行了研究并指出,这是一种寄主与它的病原菌之间的识别模式,且是黄单胞菌(*Xanthomonas*)在植物维管束内的粘连作用。在 1992 年 Toko Masskuni^[23]进一步指出黄原胶侧链末端上 D-甘露糖半缩醛基的氧原子与植物多糖半乳甘露聚糖上的 D-甘露糖 C-2 位羟基相结合,这是病原菌识别寄主的作用机制。因此说黄原胶与众多植物胶之间在空间构型上精细地钳合,以及在功能基团上的结合反应说明了这是病原菌与寄主植物之间在分子水平乃至在原子水平的关系,这就是高分子化合物黄原胶分子结构的起源和种种奇特的理化性状的原因。

近年来人们对黄原胶的研究十分感兴趣,是由于它具有奇特的流变学行为和这些行为具有广泛的用途^[24]。黄原胶在多孔介质中的流变学^[25-27]和在岩石中渗透分布^[28]与采油工艺有关。黄原胶与纤维素的衍生物混合液体具有优良的流变学性质,与食品、医药、化妆品均有密切关系^[29]。近年来对于黄原胶的流变学研究占有相当突出的地位^[30-46]。

黄原胶与三价金属铬离子的交联作用(crosslink)形成凝胶,在采油工艺上起到了重要作用,因此也研究了这种凝胶在多孔介质中的流变学行为^[47-55];研究黄原胶在毛细管中的运动规律也与采油工艺有关^[56,57]。研究黄原胶在固体平面上剖面模式及物理学性质,应当与涂料这一传统工业有关^[58,59];在实际应用中往往要研究黄原胶与其它的天然的或者合成的多聚物的相互作用。黄原胶与玉米淀粉相互作用增加了粘度系数和粘弹性^[60,61]。黄原胶与洋菜的相互作用,形成了具明胶风味的制备物,增加了热稳定性和贮存稳定性,改善观感^[62]。黄原胶与聚丙烯酰胺相互作用,增加了聚合物的热稳定性和剪切稳定性^[63,64]。黄原胶与高岭土的相互作用,研究多聚糖对高岭土的结构与水分的影响^[65]。

在1972年Rees提出了黄原胶在水溶液中的双螺旋结构^[66]。以后人们用不同的测定方法来进一步证实它的双螺旋结构:用沉降系数确定了黄原胶双螺旋结构^[67],这说明了每一螺旋葡萄糖残基之间距离是 $0.47 \pm 0.2\text{nm}$,螺旋直径为 $2.4 \pm 0.02\text{nm}$,螺旋长度为 $120 \pm 20\text{nm}$ 。用胶渗透层析法^[68],研究了黄原胶分子双螺旋与单螺旋之间的相互转化的现象;用各相同型液态晶体的相平衡^[69]证明黄原胶是一种双螺旋的刚性分子;用旋光分析方法^[70]研究了黄原胶中乙酰和丙酮酰基团对自身双螺旋结构变化的作用;用SEM和TDM的方法^[71]确定了黄原胶的分子量为 $6 \times 10^6 - 25 \times 10^6$ 、具有40个亚单位符合右手法则的双螺旋,还有研究了黄原胶双螺旋分子的热稳定性^[72];研究黄原胶双螺旋分子在盐溶液中的结构变化^[73,74];用扫描电镜研究了黄原胶分子的双螺旋结构并与X-射线的研究结果加以比较说明了两种研究结果的一致性^[75]。

在 80℃, pH1—4 条件下水解黄原胶时, 易感受的部位在侧链末端的 β -甘露糖上, 此时用粘度测定和旋光测定表明黄原胶双螺旋分子没有发生变化^[76]。突变体产生的多糖即使无侧链末端, 其双螺旋分子结构仍无变化^[77]。研究了黄原胶单股链、双股链、三股链之间的变化, 有的实验证明黄原胶在它吸热的最高点上也能保持双股链的稳定性^[79]。

黄原胶在水溶液中是类杆状形态, 有些论文将之描述成丝状和蚯蚓状非自由卷曲^[80-84]; Sasski 和 Shigeo^[85]建立了分子量(M)和它的粘度(Cp)之间的关系 $\delta \propto Cp^{0.75} \times M^{3.35}$; 与分子的摩擦因子的关系 $1/\sqrt{f} = 4.0 \times \log(R_e \sqrt{f}) - 0.4 + \delta$, 式中 δ 为常数, f 是摩擦因子, R_e 为 Reynolds 值。

近年来, 人们对黄原胶上的乙酰基和丙酮酸基对其性质的影响也进行了研究^[86-92], 黄原胶侧链末端甘露糖的缺失对黄原胶的基本性质没有重大的影响^[90,91]。还有些论文专门研究黄原胶与水的相互作用^[93-95]。

黄原胶的水溶液热稳定性引人注目, 黄原胶稀释溶液在 90℃ 也具有热稳定性, 而且表明这种稳定性取决于多聚物浓度和介质的盐浓度, 所谓老化是指主链的瓦解, 丙酮酸和乙酰基团的丧失^[96]; 测定了黄原胶的可逆性变化(有序和无序之间的变化)时的温度与热焓^[97,98], 与实用性密切相关的是用黄原胶来调配一些热稳定性溶液, 这些溶液均有各自的成分配方和各自的性质^[99-103]。还有的技术是改造黄原胶分子使之羟基烷基化(Hydroxyalkylated)可抗生物和化学的降解, 并具有优质的粘性和热稳定性^[104], 并研究了这种黄原胶的制造方法^[105]。

黄原胶溶液的粘度取决于它的浓度、分子量和剪切率^[106]。在玉米浆和水中确定了黄原胶(600ppm)稳态剪切粘度, 研究了第一正应力差(first normal stress difference)及贮存与损失模式^[107], 低粘度液体的粘度测定^[108], 还有关于粘弹性及表面张力的研究^[109-116]。

南开大学生物系用超速离心和小角度激光散射来进一步确定

黄原胶的分子量有如下三种： 2.5×10^6 , $2.5 \times 10^6 - 6 \times 10^6$, $2.36 \times 10^6 \text{KD}^{[117]}$ 。用超声破裂技术将黄原胶分成四个标准分子量,可在 0.8MNaCl 为洗脱液的凝胶层析柱上来测定分子量^[118]。人们就黄原胶在水溶液中的构象及有序性进行了研究^[119-125]还对黄原胶的凝集动力学和解絮凝作用进行了研究^[126,127]。此外还对静态动力学和 Rayleigh 值的研究^[128]、黄原胶非牛顿性悬浮液的研究^[129]、溴化氰活化黄原胶的研究^[130]和黄原胶和蔗糖的协同络合的研究^[131]。

应当说人们对于黄原胶的理化的分析研究是广泛的和深刻的,这些研究对黄原胶的更广泛的应用无疑地将起到指导作用并成为应用的理论基础^[132]。同时人们还不断地对黄原胶的理化性质进行综述,其中有黄原胶理化性质在食品工业中的应用综述^[132,133];黄原胶的理化性质在采油工业上的应用^[134];还有综述了黄原胶的分子结构与理化性质的关系^[135];综述了黄原胶的功能及其应用^[136];南开大学中心实验室综述了 40 多篇论文^[137],均表述了有关黄原胶的电解质性质、分子量及分子量的分布、分子的形态和流变性、液晶离子、溶液行为和热稳定性等。还有日本制药株式会社食品化学成品部的近藤和雄关于黄原胶理化性质的综述^[138],其中最新的综述是 Lan W. Sutherland 的“微生物胞外多糖结构与功能之间的关系”^[139]

黄原胶是一种多功能的生物高分子多聚物。通过研究表明,它是由葡萄糖,甘露糖,葡萄糖醛酸,鼠李糖醋酸纤维素和丙酮酸组成的阴离子杂多糖,分子量大约是 $5 \times 10^6 \text{KD}$,基本骨架是由 β -1,4 葡萄糖连接而成的直链纤维分子,并每隔一个葡萄糖单体都在葡萄糖的 3 位上连接一个三糖的侧链。这侧链是由一个葡萄糖醛酸、甘露糖、鼠李糖组成的,而且甘露糖、鼠李糖分别带有酰基和丙酮酸基(后来大多数文献认为侧链是由两个甘露糖和一个葡萄糖酸组成)。电子显微镜观察表明黄原胶的物理结构是由许多亚单位侧链组成的,每一个侧链的直径是 2nm ,它们以右手双螺旋或三螺旋排列,直径大约是 4nm 。

D. J. Pettitt 的综述^[132]已成为黄原胶在食品工业上应用的理论基础,这里我们将做较详细的介绍。

1. 粘度与流变曲线

图 1-1 表示粘度是浓度的函数。黄原胶在低浓度时都具有高粘度的特异性征。对于应用来说更为重要的是黄原胶的流变学行为,图 1-2 所示,粘度对剪切力的作图清楚地表明它有高水平的假塑性,它不取决于浓度和剪切率,明显地无磁滞现象,剪切变稀与恢复同时发生。

工作效益值(working yield value)以剪切率 0.01 秒^{-1} 所需要剪切强度来确定。当黄原胶在无离子水中,浓度为 0.75% 时,工作效益值是 1.5 Nm^{-2} ,而在电解质中时是 5.2 Nm^{-2} 。工作效益值关系到多聚物在稳定的乳化液和悬浮液中对抗离析作用的能力。假塑性对于食品的好处主要在于感觉上(例如,口感和风味),黄原胶的稳定系统给人以不粘口的感觉,令人感受到舒服的口味。

黄原胶流变学性质对食品的好处是:

- (1)在低浓度时有高的粘度;
- (2)高的工作效益;
- (3)高的假塑性。

2. 与电解质和谐共存

电解质对于黄原胶的影响取决于胶的浓度,在低于 0.15% 时加入一种电解质,例如氯化钠则轻微地降低粘度;然而在高浓度下,电解质起到了相反的作用,在氯化钠浓度为 $0.02-0.07\%$ 时达到高峰,在这个水平上加入盐只对粘度有很小地或者无影响。二价的盐如钙和镁对于粘度的影响同于钠,为保持黄原胶溶液有着最适宜的流变性和稳定性,需要 0.07% 的电解质,而几乎所有食品系统中都含有这个浓度的盐,因此说对于种种实用目的来讲,一般不会因电解质的变化而造成影响。在溶液中有 $0.1-0.5\%$ 氯化钠时就可增加黄原胶的热稳定性,例如,在 1% 浓度的黄原胶中含 0.1% 氯化钠时,加热到 115°F 保持 30 分钟,粘度减少 10% ,同样地条件,若在蒸馏水中则粘度损失达 25% 。

黄原胶在 80℃ 时表现出优良的稳定性,这一特点可应用于加热的食品中,如肉汁和调味汁。这些食品以水溶液的形式加热 10 个小时,其粘度不变。

如在图 1-3 中所示,含有少量电解质的黄原胶溶液从冰冻到近于煮沸的温度范围内粘度不变化,也就是说从冰箱贮存到加热烹调的广泛温度范围内黄原胶对食品体系的作用始终保持不变。在温度为 120℃ 时粘度下降了 98%,但冷却后粘度又可恢复 80%。在食品的加热过程中黄原胶促进热传递,因此可适当缩短加工时间。

3. pH 值的稳定性

在食品工业中,往往要求一个广泛的 pH 值范围,就一个理想的稳定剂来说,在这一广泛的 pH 值范围内它的粘度和它的稳定性均不应当产生变化。黄原胶溶液的粘度对于超过了 pH1.5—13 的范围也不敏感。如图 1-4 所示 pH 值对黄原胶粘度的影响。这种 pH 值稳定性是罕见的也是可贵的,这种 pH 值的稳定性也是黄原胶产品的重要指标,如果一个产品在酸性范围内发生沉淀,这是不合格产品。黄原胶很容易溶解在 5% 的醋酸、硫酸、硝酸或氢氧化钠中,25% 的磷酸中。这些增厚的溶液在环境温度下可保持几个月的稳定性,若在食品体系中则有更长的稳定性。

4. 酶的作用

酶如常见的蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、果胶酶和淀粉酶,在溶液状态下均不能水解黄原胶。近年来从曲霉中分离出的纤维素酶可在 1,2 或 3 位的糖基上水解黄原胶^[140]。又从热稳定耐盐的细菌中分离出一种丙酮酸-甘露糖特异性的黄原胶裂解酶^[141],这两种酶尤其是后一种是罕见的,黄原胶与其它多聚物一样,在溶液状态下均可被强的氧化剂降解,这些氧化剂是过氧化物、过硫化物和次氯酸盐。

5. 盐的作用

图 1-5 描述了黄原胶与各种盐的配伍性和各种盐对黄原胶的作用,这个作用是在胶浓度为 1%,盐浓度为 0.5% 时,盐对胶的影

响。凝胶作用的 pH 值范围用双箭头指示。多价螯合作用和高水平的单价盐均可抑制凝胶作用。可预测三价金属离子比二价金属离子作用更大,超过了一般食品 pH 值范围钙盐与镁盐均不反应。

6. 溶剂的作用

黄原胶水溶液在 50% 以上的亲水性有机溶剂(乙醇和丙二醇)中可沉淀,热甘油(65℃)可溶解黄原胶,黄原胶可与糊精配伍,在 pH5 时可与阿拉伯胶配伍,与牛奶蛋白有反应。黄原胶与大多数常见的植物胶有亲和性,其中与半乳甘露聚糖的反应要更强些。

7. 结构与性质的关系

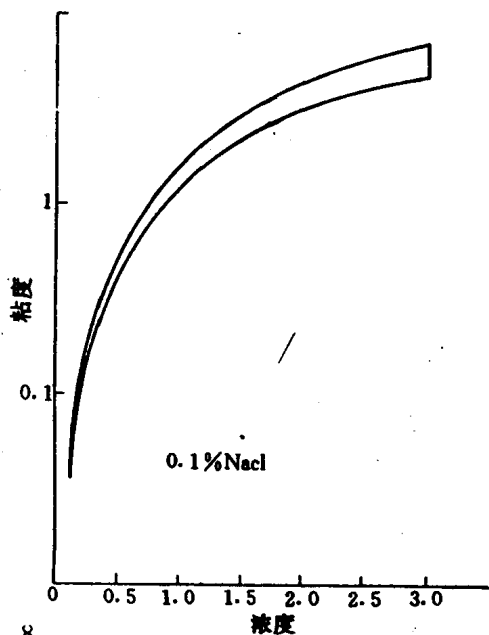
综合上述黄原胶有如下性质:

- (1)在 0—100℃ 范围内粘度不变;
- (2)低浓度黄原胶可产生高的粘度;
- (3)在极宽的剪切率和浓度范围内保持高的假塑性;
- (4)极佳的热稳定性;
- (5)在酸性和碱性两方面都具有可溶性和稳定性;
- (6)抗常见的酶;
- (7)与大多数金属的盐都具配伍性和稳定性。

用 X—射线, NMR、chiroptical. 流变学和电子显微镜的研究可知,能在分子基础上解释黄原胶溶液的大多数反常行为。

如前所述,黄原胶多聚物是由纤维素主链带有三糖侧链所组成的。这侧链每隔一个脱水葡萄糖而有规则地连接,这种连接以直线的形式连接在主链上,形成一个僵直的杆状,而在溶液中具有弹性,在天然的结构中黄原胶以单股或者以复合股的形式存在着,这个结构被分子内部的非共价键之间的反应所稳定,这个非共价键中包含有主链和侧链之间的氢键。若用无离子水去稀释黄原胶的溶液,在高温下引起天然多聚物分离成单独的链,若加入电解质则立即恢复到天然状态,多聚物链之间内部相结合,其结果是:这些杆状分子纠结成复杂的网络,这些弱键的结合在剪切作用下即可瓦解,这可以说明黄原胶的假塑性。这些僵直杆状分子纠集的高秩序的网络是黄原胶高派生值(high yield value)的原因,这个高派

生值可将之翻译成通俗的字眼——高效能的悬浮性。低浓度电解质稳定了黄原胶的螺旋结构,降低了三糖侧链上羟基阴离子之间的静电排斥力,这一稳定的螺旋结构对抗了一般的温度作用,从而说明了为什么黄原胶的粘温曲线是水平的。螺旋结构的刚性也可成功地说明黄原胶对离子强度和 pH 值不敏感的原因;与之相对照的是其它多聚糖可被假定作为一种随机的卷曲结构,其结果就复杂了,它可以增加也可以减少电解质水平对粘度的作用。三糖的侧链与主链之间形成的稳定的络合结果可对抗对纤维素上弱键—糖苷键的水解作用。多聚物的结聚成簇也起到了一些作用,这盾牌现象对于黄原胶在强酸(或强碱)条件下提供了令人惊奇的稳定性。这些侧链也保护了酶解作用。按照现在关于黄原胶的结构和构象的知识就可以理解它的水溶液种种不寻常的性质。侧链片断对主链的保护作用包括有抗热的、酸的、碱的破坏。复合物在水溶液状态下的结构还可以解释其它的异常性质,譬如派生点(yield point)、高假塑性流体以及黄原胶对电解质、pH 值、热的不敏感,而保持其自身的高度稳定性。



注: 引自 D. J. PETTITT
XANTHAN GUM in
《polysaccharides in food》
p262—282

图 1-1 黄原胶浓度对
溶液粘度的影响

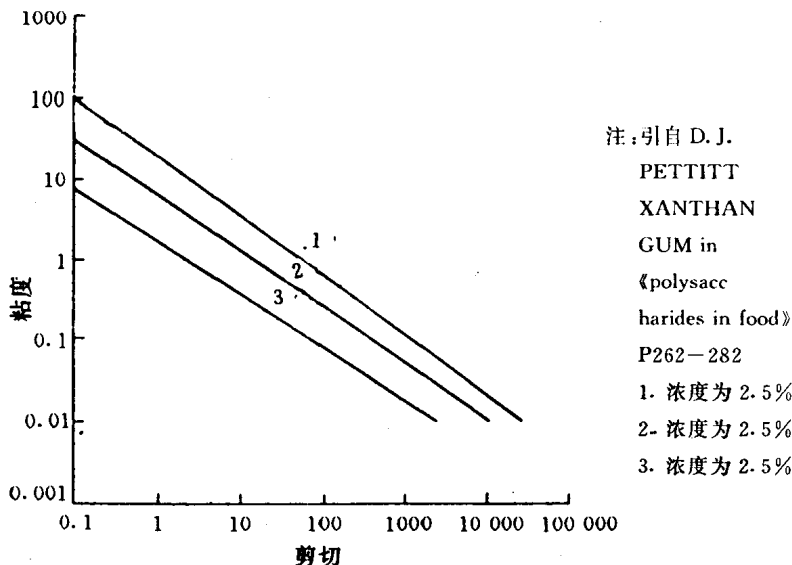


图 1-2 溶液粘度与剪切率的关系

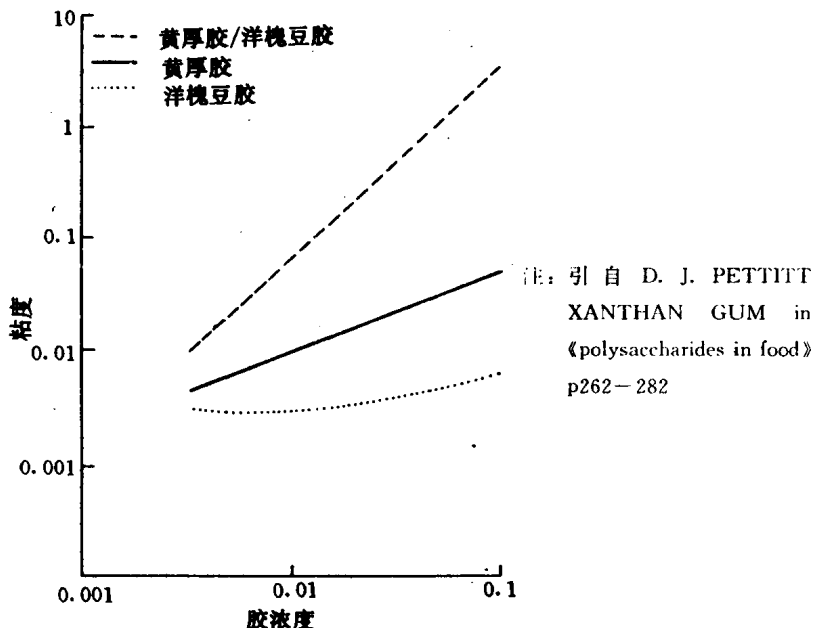
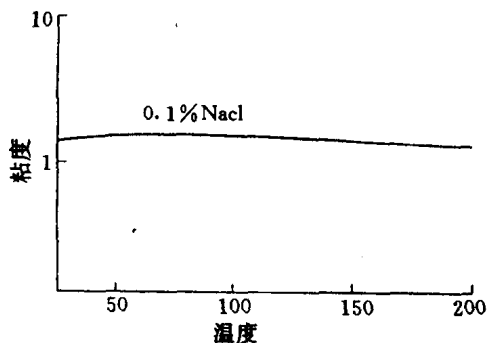
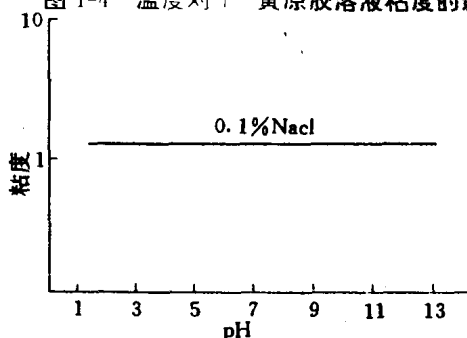


图 1-3 黄原胶及洋槐豆胶浓度对
溶液粘度的影响



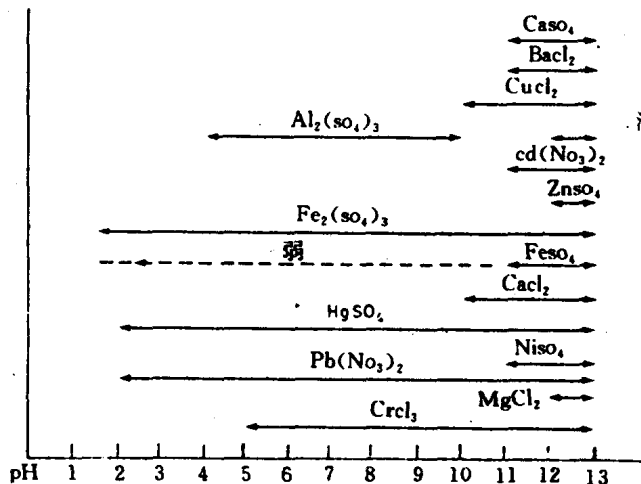
注：引自 D. J. PETTITT
XANTHAN GUM in
《polysaccharides in food》
p262—282

图 1-4 温度对 1% 黄原胶溶液粘度的影响



注：引自 D. J. PETTITT
XANTHAN GUM in
《polysaccharides in food》
p262—282

图 1-5 pH 值对 1% 黄原胶溶液粘度的影响



注：在箭头范围
之内的 pH
值，各种金属
离子可保持
黄原胶的稳
定性（不沉
淀）

图 1-6 金属离子与黄原胶的反应

引自 D. J. PETTITT XANTHAN GUM in《polysaccharides in food》p262—282