

食品工业和其他工业必备参考书

食品胶和工业胶手册

SHIPINJIAO
HE GONGYEJIAO
SHOUCE

福建人民出版社

食品胶和工业胶手册

·食品工业和其他工业必备参考书·

华侨大学化工系
天津商学院食品工程系
南开大学化学系
天津染料工业研究所

联合编译

福建人民出版社

一九八七年·福州

食品胶和工业胶手册

华侨大学化工系 天津商学院食品工程系
南开大学化学系 天津染料工业研究所

联合编译

福建人民出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

三明市印刷厂印刷

开本787×1092毫米 1/32 16.75印张 654千字

1987年4月第1版

1987年4月第1次印刷

印数：1—6,830

书号：15173·6 定价：3.50元

内 容 提 要

本手册分天然胶、半合成胶和合成胶三大部分，分别介绍了琼脂、海藻酸盐、鹿角藻胶、瓜儿豆胶、刺槐豆胶、罗望子胶、阿拉伯胶、刺梧桐胶、黄耆胶、果胶、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉及其改性衍生物、聚丙烯酰胺和聚乙烯醇等十五种食品胶和工业胶的基本功能、生产工艺、化学结构、物理性能、应用实例、专利配方、使用效果、作用机理、测试方法和发展远景。

本手册在编译体系上力求做到分类科学、条目精细、层次明晰、详略得当，读者使用至为方便。

序 言

为配合食品工业及其他工业在“七五”期间的大发展,特编译这本《食品胶和工业胶手册》。它适用范围很广,既适用于冷食品、饮料、蜜饯、乳制品、调味品、糕点、淀粉、糖果、仿生食品、快餐食品、酿酒、食品保鲜与冷藏、可食性包装材料等食品工业,又适用于制药、纺织、印染、颜料、化妆品、造纸、印刷、照相、水泥、涂料、皮革、橡胶、火柴、陶瓷、采矿、电镀、金属磨料、金属加工、胶粘剂、乳化剂、去污剂、包装材料、农业、渔业和国防等工业。

本手册内容丰富,全书分三篇十五章分别介绍了十五种天然的、半合成的和合成的食品胶和工业胶的基本功能、生产工艺、化学结构、物理性能、应用实例、专利配方、使用效果、作用机理、测试方法和发展远景。本手册在编译体系上力求做到分类科学、条目精细、层次明晰、详略得当,读者使用至为方便。其特点是:既有理论综述,又有生产实例;既有功能介绍、机理阐述、又有专利配方、工艺流程;既有分类说明,又有数据图表;既有物理、化学性质介绍,又有生化、毒理学描述。总之,它比一般手册的内容更为详尽、更为全面、更有实用价值,无疑是食品工业及其他工业必备的工具书。

参加本手册编译工作的人员有:天津商学院食品工程系副教授 杨湘庆,天津染料工业研究所高级工程师王轩孙、方如馨,南开大学化学系副教授赵维君、廖代正,以及华侨大学化工系、南开大学化学系和天津商学院食品工程系副教授、讲师和工程师。编译工作人员的具体分工如下:

主编及总校核: 杨湘庆

校核: 王轩孙、方如馨、赵维君、廖代正、李逢智、黄健裕、郭秋

蔚

序言: 杨湘庆

绪论: 杨湘庆、方如馨

琼脂、鹿角藻胶、阿拉伯胶、羧甲基纤维素: 杨湘庆

海藻酸盐: 朱康生、赵维君、方延松

瓜儿豆胶: 廖代正、陈敬堂、李运波、韩延寿

刺槐豆胶：庄世杰、金式容

罗望子胶：游锦鲜

刺梧桐胶：黄健榕

黄耆胶：杨湘庆、韩延寿

果胶、聚丙烯酰胺：林一雄

羟乙基纤维素：沈悦玉

淀粉及其改性衍生物、聚乙烯醇：方如馨

补遗：林一雄、黄健榕

参加本书编译工作的还有郑士圻、龚双莹、刘荣衍和连秀珍等同志。

据了解,国内至今还没有出版过这样系统介绍食品胶和工业胶的书籍和手册。因此,本手册的出版必将大大促进食品胶和工业胶的理论研究和实际应用。就理论研究方面,本书提供大量数据、图表;就实际应用方面,本书提供不下三十个行业的工业生产方法和商业应用事项。这些资料,可作为读者推广应用水溶性的食品胶和工业胶的参考资料,还可作为科研和教学的参考资料。

当读者使用本手册时,应该注重试验,不要照方抓药,这是由于手册中罗列的生产工艺和专利配方,取材于美国著名食品胶和工业胶专家R. L. 戴维逊主编的《水溶性胶和树脂手册》,原作者有意或无意地、或多或少地保留了一些关键点的缘故。因此,必须加以试验,才能收到预期的效果,特别是食品胶,它关系到人们的身体健康问题,更要认真试验。如果读者利用手册提供的配方和工艺,一旦通过小试、中试、试产和鉴定,并在生产上获得应用时,就有可能创造几千、上万、十万、百万甚至千万元的利润。以果胶为例,本书编译者就是根据本手册的资料,成功地利用桔子皮生产与进口果胶品质相近的果胶,其成果刊登在1985年11月14日的《中国食品报》上。国产果胶代替进口果胶,既能获得巨大的经济效益(进口试剂级果胶每公斤660元),又将产生强有力的政治影响,不仅说明“外国人有的,中国人也会有”,而且在不远的将来,“外国人没有的,中国人也会有”。

由于水平所限,本手册的不足之处,希读者见谅。

编译者

1986年5月

目 录

序言

绪论	(1)
第一节 引论	(1)
第二节 分类	(1)
第一篇 天然食品胶和工业胶	(9)
第一章 琼脂	(6)
第一节 通论	(6)
第二节 工业应用	(15)
第三节 配方	(19)
第四节 实验室技术	(25)
附 录 日本的琼脂	(28)
第二章 海藻酸盐	(34)
第一节 通论	(34)
第二节 工业应用	(64)
第三节 配方	(67)
第四节 实验室技术	(85)
附 录 产品商标指南	(87)
第三章 鹿角藻胶	(92)
第一节 通论	(92)
第二节 工业应用	(114)
第三节 配方	(122)
第四节 实验室技术	(126)
第四章 瓜儿豆胶	(129)
第一节 通论	(129)
第二节 工业应用	(144)
第三节 配方	(151)
第五章 刺槐豆胶	(154)
第一节 通论	(154)
第二节 工业应用	(163)
第三节 配方	(171)

第六章	罗望子胶	(175)
第一节	通论	(175)
第二节	工业应用	(183)
第三节	配方	(184)
第四节	实验室技术	(186)
第七章	阿拉伯胶	(188)
第一节	通论	(188)
第二节	工业应用	(201)
第三节	配方	(212)
第四节	实验室技术	(218)
第八章	刺梧桐胶	(221)
第一节	通论	(221)
第二节	工业应用	(232)
第三节	配方	(235)
附录	商品名汇编	(237)
第九章	黄蓍胶	(238)
第一节	通论	(238)
第二节	工业应用	(257)
第三节	配方	(268)
第四节	实验室技术	(281)
附录	产品/商标名/术语汇编	(282)
第十章	果胶	(285)
第一节	通论	(285)
第二节	工业应用	(295)
第三节	配方	(300)
第四节	实验室技术	(309)
第二篇	半合成食品胶和工业胶	(310)
第一章	羧甲基纤维素	(310)
第二章	羟乙基纤维素	(342)
第一节	通论	(342)
第二节	工业应用	(360)
第三节	配方	(367)
第四节	实验室技术	(373)
第三章	淀粉及其改性衍生物	(374)
第三篇	合成食品胶和工业胶	(458)
第一章	聚丙烯酰胺	(458)

第一节	通论	(458)
第二节	工业应用	(469)
第三节	配方	(478)
第四节	实验室技术	(480)
第二章	聚乙烯醇	(488)
第一节	通论	(488)
第二节	工业应用	(513)
第三节	配方	(518)
第四节	实验室技术	(525)

绪 论

第一节 引 论

不久以前,关于食品胶和工业胶的综合性报导多数论及天然产品,少数论及半合成的纤维素衍生物。后来,由于有机高聚物的出现,大大增加有机化合物的种类和扩展物理性能的利用,使人工合成食品胶和工业胶成为可能。

尽管如此,人们几乎经历一个世纪的努力,所能找到的代用品——一些古老的食品胶和工业胶至今仍具有成功的竞争力。

然而,由于近年来食品工业和其他工业的发展,原来那些天然的或半合成的食品胶和工业胶远不能满足需要,人们不仅希望获得新的天然胶和树脂原材料,而且希望能合成出更多的具有一定分子结构和特殊功能的可溶性的食品胶和工业胶,以满足他们的需要。

“水凝胶”是所有水溶性的食品胶和工业胶的最合适的描述术语。这些水凝胶能与水分子结合以至于使水的物理性能发生某些变化而使我们获得在正常情况下所不能实现的性能改变。水的物理性能的这种变化只要在水中加少量水凝胶就能完成,通常其重量百分比浓度低于10%。

水溶性的食品胶和工业胶,用水作溶剂代替有机溶剂,不仅成本低、使用方便,而且可大大减少污染。因此,在我国推广应用可溶性的食品胶和工业胶,必将引起食品工业和其他工业的一场技术革命。为此,我们特编译了这本《食品胶和工业胶手册》。

第二节 分 类

1. 由植物渗出液获得的胶

不同植物的渗出液均可命名为“胶”,这些粘稠而又可变形的物质总是随植物表皮的损伤而产生。几百年以前,人们才知道这些胶可溶于水,并具有特殊的用途。也许,润滑和胶粘兼备可体现它们有益的物

理性能。至于胶和树脂的生产方法，追溯其源虽不很清楚，然而，刺激植物以生产胶、粗胶的提纯精制、产品便于包装船运以及产品的方便使用等均已得到发展。

尽管本手册介绍了食品胶和工业胶的新发展，但还应注意甚至在古代已为人们熟知的一些胶，今日仍然大量地被作为商品，其中很多胶的收集和生产方法仍然沿用几百年以前的老方法。这是植物具有特殊合成能力的见证。因为在许多情况下，从实用的角度看，天然的植物渗出液所提供的功能是人工合成产品所达不到的。

在本章之后，读者将能更详细地看到，植物渗出液是一种由葡萄糖和其他单糖缩合的多糖衍生物，在它们的多羟基的分子链中，穿插一定数量对其性质有一定影响的氧化基团，这些氧化基团，在许多情况下，羧基占很大比例，这些羧基常以钙、镁或钾盐的形式存在，而不以自由羧基的形式存在。

2. 由种子、海藻、树木获得的精炼胶

在很多情况下，水溶性多糖相似于植物受刺激后的渗出液；它们都是陆地、海洋植物及其种子的组成成分。这些由正常的新陈代谢过程以及生命过程产生的物质，常常可以代表体系中储存的碳水化合物。近年来精炼胶已具有大批生产的价值，因为胶源植物已明显地作为胶的来源而进行培植。这种提炼优质胶的生产系统，不同于生产和处理植物渗出液的初步生产系统，是经过精细的专门技术处理而生产的，包括选种、种植布局、种子收集和处理都有一套科学方法。在很多情况下，种子处理要求分级分离，以取得优质商品胶。

由海藻和树木所得到的胶源植物加工成粉，以增加处理时的接触面积，通过水浸方法获得所需要的胶。由于天然物质的独特性质决定了所有的生产费用包括种植费用均可以从产品胶中得到经济补偿。

正象植物渗出液一样，这些物质都是多糖酸的盐，但这些高聚物的分子结构比原来的更复杂。

3. 以天然物质为基础的半合成胶

有机化学家已经懂得在许多应用领域内，采用经提纯的天然纤维素作为原料合成类似于天然植物胶的半合成胶。纤维素醚是重要的大量生产的一种代用植物胶，其中，纤维素分子链中羟基上的氢原子常被简单或复杂的基团所取代。

第一个并且到现在为止仍然大量生产的纤维素醚就是羧甲基纤维素(CMC)它是氯乙酸钠和碱性纤维素反应的产物。在天然植物胶生产萧条、供应紧张的情况下,这种物质在多数情况下可以代替天然植物胶使用。第一个合成的纤维素醚(CMC)已经受了时间的考验,使其生产工艺及应用范围得到了发展,很早就有人设想要寻找那些久经考验的天然植物胶的代用品。自从CMC作为商品投入市场以来,其生产量持续地增加,和其他天然植物胶一样,也闯出了自己的商品地位而不能用其他类似的胶来代替。

纤维素醚不同于天然植物胶,人们不必局限于仅仅使用胶的羧酸盐基团以达到处理水的目的,具有中性(非离子型)和碱性基团的纤维素醚也可以应用。在某些情况下,物料可以先通过水溶处理的步骤,然后转化为有机溶剂可溶性;在另一些情况下,衍生物基团将提供对水和其他溶剂的互相混溶性。把不溶于水的纤维素转化为其他新的状态,不仅受到化学家的科学设想的限制,而且还取决于(设想的方案中)所选择的处理物所能表现的本领。

在当前大批生产的物料之中,中性纤维素醚如甲基、乙基、羟乙基、羟丙基纤维素醚居重要地位,本手册在后面的章节里将详细述及它们的制法和应用。

尽管淀粉可以转化为几乎和纤维素衍生物一样的衍生物,但在商品中,淀粉的重要醚类没有出现。在许多的情况下,淀粉本身经过充分的处理以断裂淀粉颗粒中淀粉的分子链之后,就成为一种水凝胶。每年都要加工巨大数量的玉米和马铃薯,以提取淀粉来满足工业和技术应用上的需要,别的胶是不能与之相提并论的。的确,正如今日我们熟悉的工业,由于纤维素本身的物理属性(在水中不溶解性),使纤维素只能以固态的形式付诸使用。如果没有相当规模的能供应各种规格的淀粉工业与之相匹配,其他工业的存在和发展就很成问题。

除了上述的天然淀粉的应用之外,离子型含氮盐基淀粉(如氨基丙基淀粉)在许多方面也获得应用。这种场合,淀粉分子链上羟基的氢被取代基取代。不同取代基的淀粉衍生物具有不同的胶性能。

在很多年以前,人们已经熟知,纤维素和淀粉的衍生物可以通过接枝反应来制备。在这些反应中,采用合适的催化剂体系在反应物之间产生游离基,通常羟基的氢被消除,氧原子就被作为与游离基相结合的基团。在合适的乙烯型活性单体存在下,会发生紧密结合的聚合分子链,不管产物的新分子是以共价键相结合还是以弱键相结合,其结果都是明

显地改善了天然物质的水溶性,最终产品还可以通过所谓交链反应来进一步处理。这种反应可以和内酯形成的酯化反应一样地简单或者和乙烯类化合物的聚合反应一样地复杂。

显然,通过这些有益的手段,现在可以制备大批的可与水发生相互作用的胶和树脂。1976年,实验室和商业系统把大批的纤维素和淀粉制成在水中只有最小溶解度的水凝胶产品。当其效能和实用价值尚待进一步证实时,厂商的要价竟高于过去纤维素和淀粉的所有衍生物。奇怪的是,所有时髦的产品竟然都是纤维素或淀粉的羧酸酯。

有一类比较新的含有磺酸基的纤维素胶,在海藻胶缺货,只保证基本需要定量供应时才被推广使用。

近年来,用真菌或细菌(特别是由它们产生的酶)与淀粉类物质作用时可产生另一类用途广泛的胶。这些通过生化反应产生的高聚物是通过以下反应过程形成的:首先,淀粉几乎全部分解为单糖,紧接着这些单糖又发生缩聚反应再缩合成新的分子。

上述的新分子的大分子链又具有以下的特点:每一个葡萄糖残基除了第四碳原子仍保留原有的结构之外,部分或全部地发生羟基部分的部分氧化、大分子链间的交联、羟基上的氢原子被新的化学基团所取代等反应。

4. 合成胶

此类胶可由单体聚合制得。单体一般来自乙烯型的烯烃及其含有羧基、羧酸酯基、酰胺基或氨基的衍生物。合成胶产品的工业化、商品化经过以下几个步骤:

- (1)从理论上研究并初步合成所需要的胶。
- (2)通过实践的检验以证实它能否代替天然胶。
- (3)根据胶的特性和实用价值使之生产工业化,产品商品化。

特别应该注意到有机化学家正努力于合成类似于天然胶和树脂一样的聚合物。

这些合成的产品用在要求抗生物降解的领域中。它们特殊的分子结构,使之不受以单糖高聚物为培养基的微生物和由它们产生的能分解单糖高聚物的天然酶的影响。此外,还可以合成适用于高温场合应用的产品,而其他天然胶在此温度下会分解或失去它们和水分子相互作用的能力。

根据上述胶和树脂的来源,可以把它们分为四类。从化学角度来考

察,它们是在大分子链上,支链上或交联链上分布有酸性、中性或碱性基团的高聚物。它们之所能获得广泛的应用都有一个简单的道理,只要在水中加入少量的这种物质,它就会明显地改变水的物理性质,使之在营养学、医学、印刷工艺学、纸盒板制造的工艺学……等行业中产生有实用价值的功能。

由于多方面的需要,每年要生产大量具有实用价值的可溶性的食品胶和工业胶。如果用户需要,既可以向他们提供研究的以特殊配方出现的应用技术,也可以向他们提供配胶的操作规程。

第一篇 天然食品胶和工业胶

第一章 琼 脂

第一节 通 论

琼脂是一种复杂的水溶性多糖化合物,是由红海藻纲的某些海藻提取的亲水性胶体。通常生产两类琼脂,一类来自石花菜藻,一类来自江篱藻。琼脂已被美国食品、药物管理条例列为公认安全的产品。已获准作为食品添加剂并作为专题载入美国药典和美国食品化学药品药典之中(参看表1.1的美国标准)。

琼脂在工业上具有独特的重要性。琼脂的浓度即使低至1%仍能形成相当稳定的凝胶(冻胶)。琼脂的浓度在1—2%范围内变化将直接影响凝胶的强度。琼脂的低胶凝温度使琼脂具有另一种极其有用的独特性质。

表1.1 USP 和 FCC 对琼脂的质量规范

质 量 项 目	USP	FCC
微生物限制(沙门氏杆菌)	负	(一)
水分 %(最高值)	20	20
总灰分 %(最高值)	6.5	6.5
不溶于酸的灰分 %(最高值)	0.5	0.5
有机物杂质 %(最高值)	1	(一)
不溶性杂质 %(最高值)	1	1(沸水不溶)
砷As含量 Ppm	3	3
铅Pb含量 Ppm	10	10
重金属含量 Ppm	40	40
淀粉类杂质	负	负
明胶	负	负
吸水量(最高毫升数)	75	75

USP = United States Pharmacopoeia (美国药典)

FCC = Food Chemicals Codex (美国食品化学药品药典)

1. 化学性质

琼脂是一种至少含有两种多糖的混合物。作为胶凝剂的琼脂糖，其大分子链链节在1,3-甙键交替地相连的 β -D-吡喃半乳糖残基和3,6-脱水- α -L-吡喃半乳糖残基。虽然某些琼脂可在水中溶胀，但琼脂较难溶于冷水，却易溶于沸水。在琼脂中，糖醛酸的含量一般低于1%，有些琼脂甚至不含糖醛酸。

Izumi 应用阴离子交换层析法曾把琼脂分离为四个级分，从而揭示琼脂化学组成的不均一性。这种特点被 Duckworth 及其合作者证实，他们还发现某些由江蓠藻提取的类琼脂含五个级分。着色多糖的醋酸纤维素电泳法可以方便地鉴定琼脂。在这个领域内，仍需要做更多的工作。

琼脂糖凝胶中含有规整排列的一系列直径为微米数量级的、球形高分子聚集区，估计它们是在无聚集核心的相分离过程中形成的。琼脂糖水溶液的旋光性滞后现象暗示溶液中存在一系列分子相互缠结的区域。

2. 物理性质

市场上可买到成捆的纤细、薄膜、相互粘结的长条状或分割成片状、粒状、粉状的琼脂商品，色泽由白到微黄，具有胶质感、无气味或有轻微的特征性气味。琼脂不溶于冷水、易溶于沸水、慢溶于热水。（琼脂为亲水性胶体，其溶液称为溶胶）

重量百分比浓度为1.5%的琼脂溶胶在32—39℃之间可以凝结成坚实而有弹性的凝胶，生成的凝胶在85℃以下不熔化为溶胶。琼脂的这种特性可用以区别于其他海藻提炼出来的胶。琼脂之所以具有特殊的应用，就是因为同一浓度的琼脂溶胶的胶凝温度和凝胶的熔化温度不同。另外，琼脂还具有在水中发生溶胀的能力，5—10%的琼脂溶胶具有高粘度。琼脂的特性在很大程度上取决于琼脂的制造方法和所使用的原料。

琼脂水凝胶的纯品是相当稳定的，那些经过消毒储存于密封容器中的高强度琼脂凝胶具有和干琼脂同样的稳定性。但是，低强度琼脂凝胶比其干琼脂容易霉坏。只有少数细菌在新陈代谢过程中以琼脂为营养。某些精心培养的酵母菌能使琼脂降解，这就可以作为琼脂比其他天然胶具有更大的稳定性的依据。琼脂中金属和非金属元素的含量很重要，对于研究细菌所用的琼脂，金属和非金属元素的含量尤其重要（参看表1.2和1.3）。

表1·2 细菌培养基级的琼脂中必要的金属和非金属含量

元 素 名 称	含 量
硫 (S, 无机)	1.0—1.5%
钠 (Na)	0.6—1.2%
钙 (Ca)	0.15—0.25%
镁 (Mg)	400—1200 ppm
钾 (K)	100—300 ppm
磷 (P)	10—80 ppm
铁 (Fe)	5—20 ppm
锰 (Mn)	1—5 ppm
锌 (Zn)	5—20 ppm
锶 (Sr)	10—50 ppm

表1·3 琼脂、类琼脂、琼脂糖的成分一览表

成 分	国产琼脂	进口琼脂	类 琼 脂	琼脂糖
铝Al ppm	0—5	50—1200	200—8000	0—230
砷As ppm	0	0—2	0—9	—
钡Ba ppm	0—3	3—50	3—70	0—13
铋Bi ppm	0	0—5	0	—
硼B ppm	20—110	10—300	20—240	—
镉Cd ppm	0—0.8	0—2.1	0—1.5	0.2—1.3
钙Ca %	0.15—0.3	0.02—0.9	0.7—3.0	0.2
铬Cr ppm	0—2	0—10	0—5	0—2
钴Co ppm	0—2	0—10	0—15	0—2
铜Cu ppm	0—2	2—66	0—140	0—10
铁Fe ppm	5—25	24—800	40—9000	25—140
铅Pb ppm	0—0.8	0.3—100	0—60	2—8
镁Mg %	0.04	0.02—0.62	0.1—2.1	0—0.02
锰Mn ppm	0.1—1	2—150	3—200	1—2
镍Ni ppm	0.1—4	0—10	0—1	0—1
铷Rb ppm	0	0	0—40	—
钠Na ppm	1.5	0.01—4.2	0.1—0.8	—