

新型食品添加剂——苦杏胶

上海无机化工研究所 张晋衡

苦蕃胶，又叫甘兰黑腐病黄单胞菌胶，英文名Xanthan Gum，最初系得自白兰类植物如卷心菜和大头菜。

苦杏胶是一种淡黄色粉末状的高分子物质，在水中分散可呈胶体状态，是一种优秀的食品稳定剂和增稠剂，因此近年来在世界许多国家获得广泛的应用。

硅橡胶的分子结构

苦杏胶是通过微生物发酵产生的天然高分子化合物，胶的分子由葡萄糖、甘露糖和葡萄糖醛酸的钾、钠、钙盐混合物所组成。苦杏胶分子的结构单元有五个糖单位，其中二个为葡萄糖，二个为甘露糖，一个为葡萄糖醛酸。主链是 $1,4-\beta-D$ -葡萄糖单位组成的，也就是说胶的主链和一般的纤维素不同。支链刚由二个甘露糖单位和葡萄糖醛酸所组成。苦杏胶的分子结构参看图1。

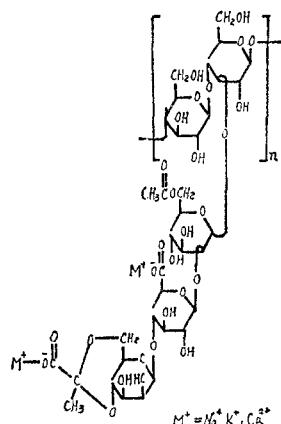


图 1 苦杏胶的分子结构图

苦杏胶的性质

一、强亲水性

苦杏胶的分子量大约为200万，甚至更高。

如此巨大的分子量，是控制水分子的流动的因素之一。

苦杏胶的支链结构，每隔二个葡萄糖，就有三个单糖构成的支链，这也是其控制水溶液流动性的主要原因。

支链葡萄糖醛酸的正负电荷，钾、钠、钙离子的微弱电离作用，使其比一般非离子型多糖更具亲水性。因此，苦杏胶可溶于热水或冷水中，产生低浓度，高粘度的溶液。

苦杏胶采用微生物发酵方法产生，随着培养条件的不同，不同品级的苦杏胶的粘性也不一样，如Kelco公司的“Keltrol”在剪切率为零时，1% (W/V) 浓度溶液的粘度为5500CPS (厘泊)。同样浓度，品级不同也有高达11000 CPS，甚至更高的。

1%浓度的苦杏溶液的承托力约为20~50达因/厘米²,故对一般果汁,汽水及汤料等均有理想的稳定性。

二、假塑性

苦堇胶的水溶液与大多数呈牛顿性的树胶水溶液不同，而是呈假塑性，其粘度与剪切率成反比。

苦苦胶的这种假塑性特性，对食品的加工和食用具有不可忽视的作用。

例如：

①制作成品时，溶液流动形成剪切率，粘度下降，这样就能增加制作效率，减少机械故障，并节省能源。

②存放液体食品如瓶装饮料，存放时需一定粘度，但从瓶中倾倒或吸出时，所产生的剪切率使粘度下降，容易倒出和吸出。饮料倒出后，当置于其它固体食品或容器中时，粘度又能立即恢复。

③食品在口中，因咀嚼及舌头转动所形成

的剪切率，使粘度下降，食之便有滑柔之感。苦杏胶溶液的粘度和剪切率之间的关系如图 2。

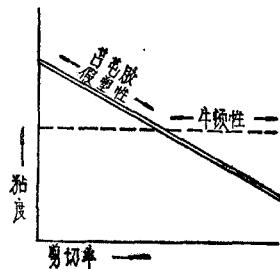


图 2 苦杏胶溶液粘度和剪切率的关系

三、稳定性

与大多数胶液不同，苦杏胶溶液的粘度在一个相当广的温域（-18~80°C）内不受温度波动的影响，参看图 3。

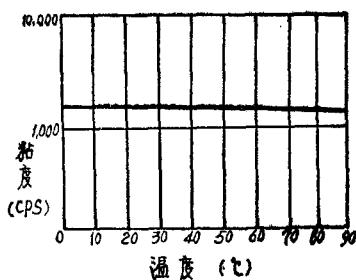


图 3 苦杏胶溶液粘度和温度的关系

同时，苦杏胶溶液在一个相当广的 pH (1~13) 的范围内呈现出惊人的化学稳定性，参看图 4。而这种稳定性有时可以保持数月。

此外，苦杏胶可与多种物质如酸、盐、碱、氧化物、还原剂、增稠剂、溶剂、酵母，防腐剂等常见食品添加剂配伍，如与高达15%的氯化钾和高达25%的氯化钙，均具有配伍稳定性。

四、食用安全性

毒性试验：

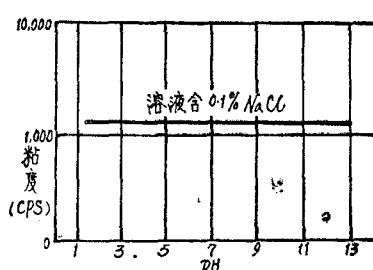


图 4 苦杏胶溶液粘度和pH的关系

①急性鼠和狗口服毒性试验表明，其服用量高至45克/公斤(鼠)，20克/公斤(狗)，均未呈现中毒现象。

②对鼠和狗所作长期临床口服观察，也未出现中毒现象。其中鼠经三代繁殖，未出现任何副作用。

③苦杏胶对肌肉、皮肤和眼睛等组织无刺激作用。

由于苦杏胶作为食品添加剂使用安全可靠率先在食品管制很严的美国，获FDA批准使用。尔后又在加拿大、墨西哥和欧洲共同体大多数国家批准使用。联合国粮农组织和世界卫生组织的食品添加剂联席会议也批准推广使用。

五、食用苦杏胶的主要物理性能

苦杏胶可供一般工业用，也可用于食品加工工业。典型的食用级苦杏胶的物理性能如表 1。

表 1

物理状态	干燥的乳白色粉末
湿含量	<11%
灰份	< 9%
色度	70
比重	1.5
密度	0.837g/cm ³
褐变温度(℃)	165
焦变温度(℃)	240
灰化温度(℃)	470
燃点	空气中不会自然
在蒸馏水中制备 1% 溶液	
溶解热(卡/克溶液)	0.080
折射指数(20°C)	1.3338
pH	7.0
表面张力(达因/厘米)	75
冰点	0 °C
粘度(60转/分情况下)	1400cps

苦杏胶在食品工业中的应用

一、苦杏胶和半乳甘露聚糖的协同作用

苦杏胶在和半乳甘露聚糖（如瓜尔胶、角豆胶、田菁胶、皂荚胶、槐仁胶等豆科植物的树胶）配伍时，具有明显的协同作用，或叫相乘作用。例如在水溶液中，将苦杏胶和瓜尔胶配合使用，所得水溶液的粘度是这两种胶单位使用（总用量相同）时的几倍，参看图 5。

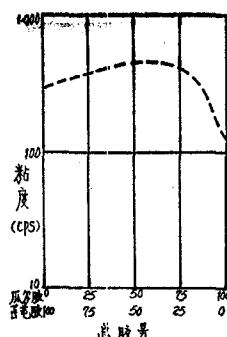


图 5 苦豆胶和半乳甘露聚糖的协同作用在粘度上的反映

此外，苦豆胶和某些半乳甘露聚糖如角豆胶结合，除产生粘度方面的相乘作用外，还产生新的特殊功能，如生成可还原的凝胶体，其凝固点是54°C。而且，所产生的凝胶强度相当高，比各自单独使用时的强度高得多，参看图6。

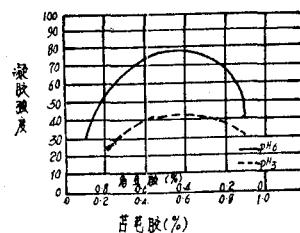


图 6 苦豆胶和角豆胶混合凝胶的强度

产生这种特殊现象的原因系因苦豆胶在水溶液中组织形态为双螺旋线，恰好与角豆胶类

半乳甘露聚糖相互弥合(参看图7)。



图 7 苦豆胶和角豆胶配制生成凝胶的机理

苦豆胶的这种特殊性能可广泛用于具有不同要求的食品生产之中，既可节省胶的用量，又可改善食品性能。

二、苦豆胶的应用

苦豆胶及其和其它胶的混合物，可广泛地应用于多种食品的生产(见表2)

苦豆胶的生产

苦豆胶的工业化生产采用微生物发酵法，通过Xanthomonas Campestris的纯化培养。培养是在含有工业葡萄糖的培养液和氧情况下进行的，加上适当氮源、磷酸二氢钾这些基本元素。发酵完成时，采用异丙醇沉淀，可以发酵液中得到苦豆胶，经干燥、磨粉、化验、包装，获得成品。

经过以上并不复杂的，普通工业发酵方法制得的苦豆胶和在天然条件下，在活甘兰组织中产生的多糖几乎是一样的。这种胶用于食品比合成胶更受人们欢迎，因为它是天然的。但和许多天然胶相比，它可快速培养，不受资源、

表 2

食品名称	用 量	备 注
汽 水	0.5 ~1%(相当于浓浆量)	80目
果 汁	0.2 ~1%	80目
复 制 牛 乳	0.02~0.08%	与半乳甘露聚糖或角豆胶配伍，并与乳化剂同用
豆 浆	0.05~0.1%	与半乳甘露聚糖或角豆胶配伍
淇 淋 浆	0.3%	与半乳甘露聚糖及乳化剂同用
棒 冰	0.2 ~0.5%	与半乳甘露聚糖配伍
蛋 糕	0.5 ~1%	200目
软 糖	0.25%	另加等量角豆胶
中 式 酱 料	用 1 份苦豆胶取代 5 ~20 份减去的淀粉	淀粉用量减少(注：中式酱料包括蚝油、辣酱、果酱、及海鲜酱)
西 式 酱 料	用 1 份苦胶取代 3 ~ 5 份减去的淀粉	西式酱料包括番茄酱及肉汁等
肉 类 罐 头	0.25%	另加等量角豆胶
香 肠	0.25%	另加等量角豆胶
即 食 饮 料	0.2 ~1%	按饮料的数量计算

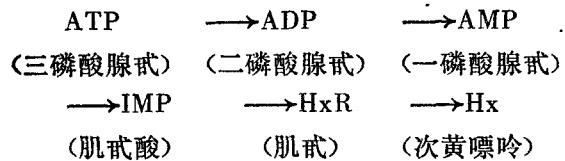
气候的限制，可以根据人们的需要大量生产，而且成本低廉。所以，尽管这种胶在六十年代才进行实验室开发，可是到1980年全世界的产量就达到了15000吨，成为主要的树胶产品。

预计到1990年将突破5万吨，它的优越性能将使它继续取代许多合成胶和天然胶在食品生产中的位置。

关于鱼的新鲜度指标K值测定法

鱼的质量和新鲜度有着非常密切的关系。以前，人们都以鱼肉里含有三甲胺量的多少，来确定鱼的新鲜度。三甲胺是一种挥发性碱性氨，是胺的类似物。它是由细菌分解作用产生的。三甲胺量积聚就表明鱼的新鲜度下降，鱼体开始变质而腐败。

现在有些科学家提出新的观点。认为鱼的新鲜度首先取决于它本身的生物化学反应。活鱼死后就开始了一系列的生化反应。这是鱼体鲜度变化的本质，并与细菌分解作用毫无关系。即使有关的话也只能发生鱼体变质作用后期。研究证明新鲜的鱼核苷酸多核甙、碱性少。鱼类死亡后，其体内三磷酸腺甙是有规律按下列次序变化。



随着ATP向着Hx的转化，HxR和Hx所占的比例越多，则鱼的新鲜度就越差。因此，使用Dowex 1×4 Cl⁻型离子交换树脂，吸附鱼肉的提取液。然后把HxR和Hx解吸下来作溶液A，接着把ATP、ADP、AMP和IMP解吸下来作溶液B。在分光光度计上，250nm处，分别测定A液和B液的吸光度。按下列式子计算K值。

$$K\% = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP} \times 100$$

由此可见，K值是HxR和Hx，在ATP全部分解产物中所占的百分率，此值越低鲜度越好。刚杀死的鱼K值在10%以下，新鲜的

鱼K值20%以下一般K在35%左右。如K值超过60%则鱼体开始腐败失去鲜鱼的价值。试验证明K值的变化和经验规律完全一致。

〔试剂及仪器〕

1. Dowex 1×4 Cl⁻型离子交换树脂。
2. 丙酮。
3. 1N盐酸溶液。
4. 1N氢氧化钠溶液。
5. 0.001N盐酸溶液(A液)。
6. 0.6M氯化钠，0.001N盐酸溶液(B液)；
把35.0640克氯化钠溶于0.001N盐酸溶液并定容到1升。

7. 10%，5%高氯酸溶液：冰冷后使用。

8. 10N、1N氢氧化钾溶液。

9. 0.5M氢氧化铵溶液。
10. 麝香草酚兰(TB)和溴百里香酚兰(BTB)指示剂。

11. 滴管。

12. 布氏漏斗。

14. 离心机。

15. 10毫升离心管。

16. 0.6×15cm玻璃柱。

17. 分光光度计。

〔操作〕

1. 树脂的制备：取Dowex 1×4 Cl⁻型离子交换树脂200~400目约50克放入1升的烧杯中。加入丙酮200~300毫升、搅拌。放置20分钟后，用布氏漏斗减压过滤除去丙酮，再用水200~300毫升洗涤树脂。加1N氢氧化钠500~600毫升搅拌，放置30~40分钟。用同样的方法除去氢氧化钠。用水把漏斗上树脂