

生物高分子黄原胶的性能、应用与功能化

崔孟忠¹, 李竹云², 徐世艾¹

(1. 烟台大学高分子科学与工程重点实验室, 烟台 264005;

2. 烟台大学应用化学系, 烟台 264005)

摘要: 讨论了黄原胶生物大分子的结构与性能关系, 从有关黄原胶的性能、开发应用以及在抗菌素药物负载与控释、分散稳定与防腐作用, 及其与有机硅化合物配伍制备消泡表面活性材料等, 进行功能化改性方面, 综述了近 20 年来国内外研究状况, 并探讨了开展生物高分子黄原胶应用与开发研究的思路。

关键词: 黄原胶; 结构与性能; 功能化改性

自 1985 年南开大学生物系在国内率先开展了食品级黄原胶的研究工作以来, 我国食品级黄原胶的生产、应用开发及理论研究工作均取得了一定的成果, 但是我国工业级黄原胶的应用开发研究不足, 采用化学方法对其功能化改性研究工作尚处于空白, 因而国内黄原胶的主要应用领域仍局限于食品行业和石油开采行业。目前国内黄原胶产业效益滑坡, 许多黄原胶生产厂家濒临停产、半停产状态。本文从剖析黄原胶生物大分子结构的角度, 综述了近 20 年来国内外黄原胶的性能、应用开发以及功能化改性研究状况, 并探讨了开展生物高分子黄原胶应用与开发研究的思路。

1 黄原胶生物高分子的结构与性能

黄原胶是一种水溶性生物高分子聚合物, 具有类似纤维素的聚 β -1,4-吡喃型葡萄糖的主链以及含糖的侧链(如丙酮酸和乙酸基团), 其平均分子量在 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ 道尔顿之间^[1]。

黄原胶大分子的一级结构中, 主链 β -D 葡萄糖经由 1,4-甙键连接, 每两个葡萄糖残基环中的一个连接着一条侧链, 侧链则是由两个甘露糖和一个葡萄糖醛酸交替连接而成的三糖基团。与主链直接相连的甘露糖的 C₆ 上有一个乙酸基团, 末端甘露糖的 C₄~C₆ 上则连有一个丙酮酸(成缩酮)^[2]。整个分子结构中则含有大量的伯、仲醇羟基。其分子结构如图 1。

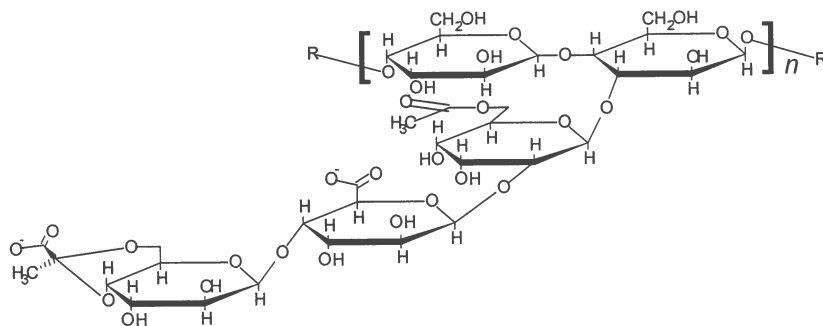


图 1 黄原胶的分子结构

基金项目: 国家教育部高等学校骨干教师计划项目资助;

作者简介: 崔孟忠, 男, 38 岁, 副教授, 在读博士。

黄原胶生物大分子的聚集态结构:侧链与主链间通过氢键结合形成双螺旋结构,并以多重螺旋聚合体状态存在(见图2),正是由于这些多螺旋体形成的网络结构,使黄原胶具有良好的控制水的流动性质,因而具有很好的增稠性能。黄原胶分子中带电荷的三糖侧链围绕主链骨架结构反向缠绕,形成类似棒状的刚性结构^[3,4]。这种有趣的结构一方面使主链免遭酸、碱、生物酶等其它分子的破坏作用,保持黄原胶溶液的粘度不易受酸、碱影响,抗生物降解;另一方面,该结构状态又使其一定浓度的水溶液呈现溶致液晶的现象^[4~6]。

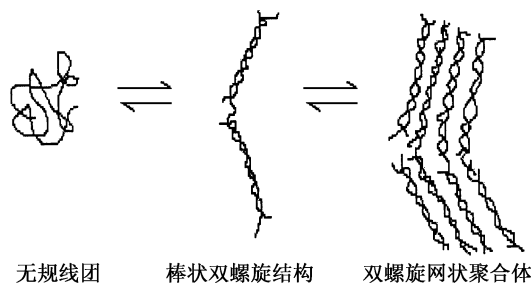


图2 黄原胶的聚集态结构

由于侧链葡萄糖醛基带负电荷,阳离子一般可先于其作用而不再作用于主链,故其粘稠水溶液具有良好的抗盐性能。研究表明,黄原胶水溶液对 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等盐具有良好的耐受性,随盐的浓度的增高,金属离子对黄原胶侧链结构的屏蔽作用会使其分子构象更加稳定,由于一定盐度的溶液具有耐温性,因而又提高了黄原胶水溶液的耐温性能。并且在适宜的 pH 值下,黄原胶分子能与高价金属离子 M^{n+} 发生凝胶化作用^[7]。

2 国内黄原胶的性能与应用研究

随着黄原胶毒理学及安全性研究工作的开展,1983 年世界卫生组织(WHO)和联合国粮农组织(FAO)提出将黄原胶作为食品添加剂在世界范围内使用^[8],至此黄原胶在食品行业得到了广泛的应用。我国南开大学于 1987 年研究通过了食品级黄原胶和生产菌株的毒理学安全试验,1988 年 8 月由国家卫生部批准,黄原胶列入了食品添加剂的使用名单^[9]。

国内自 1986 年以来,在有关黄原胶的物理性质、应用性能等方面开展了一系列研究工作^[10~13]。通过上述研究工作,对黄原胶的假塑流变性、增粘性、溶解性、稳定性、悬浮与乳化性、与其它增稠剂的协效性以及安全性能等,有了较为深刻的认识,对于推广黄原胶在国内食品、饮料行业的应用,起到了十分积极的作用,并进一步促进了黄原胶在食品、饮料行业中的应用研究工作的开展^[14~20]。业已开展的应用研究表明,黄原胶是食品、饮料行业中理想的增稠剂、乳化剂和成型剂,特别在某些苛刻的条件下,黄原胶的性能比明胶、CMC、海藻等现有的食品添加剂更具优越性。因而可广泛应用于烘烤食品、冷冻食品、乳品饮料、浓缩果汁、调味剂、火腿制品、糖饴蜜饯等食品饮料,作为稳定剂、增稠与乳化剂等添加剂使用。

黄原胶在假塑流变性、增粘性、溶解性、稳定性等方面所表现出的优异性能,是由于其独特的分子结构和其在水溶液中的构象所决定的。国内在有关黄原胶的分子结构、分子形貌及其在水溶液中的构象、溶致液晶行为、水凝胶行为等方面性质,也开展了一定的、较为深入的研究工作^[6,7,21~23]。

3 国外有关黄原胶的性能与应用研究

国外关于黄原胶的性能与应用研究工作开展较多,除前述早在 70 年代开展的有关黄原胶结构、性质的研究工作外,90 年代以来,对黄原胶及其参混物等性能与应用进行了更为深入的研究。如黄原胶缔合物的粘性剪切行为及其在油中的恢复性质的研究^[24],结果表明,黄原胶有着良好的触变性,特别在油性溶液中受剪切力作用后,其触变性的恢复时间短。Cristina 等研究了黄原胶作

为淀粉-蔗糖-水胶团体系稳定剂应用时,体系稳定性受冷冻速率、冷冻时间的影响不大,在低温冷冻过程中具有很好的稳定性^[25]。Declean 等研究了用黄原胶作为脂肪替代物添加到低脂肪牛肉汉堡包中,对低脂肪牛肉汉堡包的食用质量、保健功能都有较大的提高^[26]。另外对于瓜尔豆胶、刺槐豆胶与黄原胶混合物溶液粘度的协效性以及鼠李聚多糖和黄原胶溶液的流变性等也进行详细的研究^[27~29],研究表明,黄原胶与刺槐豆胶有着显著的粘度增效性,而与瓜尔豆胶的相互作用及增效性微弱;鼠李聚多糖与黄原胶的相互作用进一步改善了黄原胶的流变性质,流变性能显著提高。

Garcia Ochoa 等采用一种化学动力学模型模拟黄原胶的生产^[30],研究了在带有搅拌的生物发酵反应器中,不同的线性增加搅拌速度、溶氧浓度以及起始氮气浓度对黄原胶发酵影响的模拟。Oliver 等对黄原胶系列均相发酵产物的粘弹性进行了测定研究^[31],Simoneau 等则采用磁共振成像法(MRI)及 DSC 研究了甘油三酸酯组成物对黄原胶油/水乳液结晶动力学的影响^[32],Ferrero 等采用了 DSC 方法研究了黄原胶作为水胶质对淀粉热转变性能的影响^[33],结果表明黄原胶作为水凝胶介质,不能阻止淀粉颗粒中含有支链淀粉的凝沉。

显然上述研究工作体现了研究人员的活跃思维,研究问题的角度已跳出生物工艺学的范畴,而是将黄原胶作为生物活性高分子材料,从化学、材料学的研究角度对其进行了创新性的研究工作。

4 国外对黄原胶进行功能化接枝改性研究

黄原胶属于生物高分子化合物,经毒理学和生物学等实验,已证明了黄原胶进入人体内,难于参与代谢过程,对各脏器均不产生任何损害性效应,是一种公认的安全食用胶。由于黄原胶主、侧链上含有大量的羟基、羧基、成缩酮等活性基团,可发生醚化脱水、酯化脱水等化学反应,进行接枝功能化基因,从而赋予黄原胶新的性能,因而 80 年代以来,国外在对黄原胶进行功能化接枝改性方面,开展了大量的研究工作。

4.1 抗菌素药物负载、控释方面的研究

早在 1984 年 Simionescu 和 Dumitriu 等就对链脲左菌霉素、卡那霉素、新霉素、四环素以及 6-氨基青霉素等抗菌素,在诸如羧甲基纤维素氯化物,4-氨基苯甲酸纤维素以及黄原胶等天然产物上进行了固载化反应的研究工作^[34]。之后又系统地研究了以二环己基碳酰亚胺(DCI)活化剂,通过与黄原胶的酯化偶联反应,将氯霉素、阿莫西林等药物固载在黄原胶分子链上,得到了大分子药物^[35~38],并详细研究了合成大分子药物的工艺条件,大分子药物的抑菌活性、水解缓释的影响因素等^[38,39]。结果表明,大分子药物制成的氯霉素药膏等药效显著,且无过敏现象^[35]。另外,他们也研究了交联态黄原胶水凝胶作为缓释药物的支撑载体材料,实验表明,通过黄原胶与氯乙醇的交联反应,可得到适度交联的水凝胶,其膨胀度在 420%~1000%,在此材料中负载 1,3-二甲基黄嘌呤(茶叶碱)、硝酸异山梨醇酯(消心痛)、6 α -甲基-17 α -羟孕酮(甲羟孕酮)等药物的最大含量分别为 80mg/g, 150mg/g, 及 28mg/g^[40]。Mohammad, 等对有关控释药物的传递过程中,黄原胶和羟丙基甲基纤维素的流变性质进行了深入的研究^[41];Kim 等对多聚糖类黄原胶的药物分解性质也进行了深入的研究^[42]。Perrier 等则利用十一碳烯酸与黄原胶等亲水性的大分子反应产物应用于化妆品或药物等进行了研究^[43]。

综上所述,可见自 80 年代至今,利用黄原胶分子链结构中的活性基因,开展有关抗菌素类药物在水溶性天然大分子黄原胶等物质上的固载化研究工作十分活跃,并申请了相应的专利^[43,44]。

4.2 黄原胶改性作为分散稳定剂及防腐剂的研究

由于黄原胶为水溶性多聚糖,利用其主链或侧链上的活性羟基等基因,接枝烷基、羟烷基等

基团,进行功能化改性,将具有表面活性剂类材料的性质,从而赋予产物具有良好的分散稳定、增稠,以及防腐、抗菌、杀菌性能,并可直接作为食品添加剂或医用外科材料。

Sasaoka 等在碱催化下,溶于适量甲醇的黄原胶与环氧丙烷反应,制备得到了醚化取代度为 0.1~4.0 的黄原胶羟烷基化醚,该产物具有良好的增稠、乳化稳定、防腐作用,可作为食品添加剂使用^[44,45]。Melson 等则研究了具有很好防腐性能的含羧基交联聚多糖黄原胶的两步法制备工艺^[46]。Clark 等研究了聚多糖黄原胶与全氟代烷烃基的复合物以及多氟酰基衍生物,研究表明前者可用于防止泡沫覆盖层的消泡,作为亲水性或极性水溶液灭火泡沫材料的添加剂^[47,48],而后者则是一种性能良好的水溶胀聚合物材料^[49]。Szonyi 等通过 Bu_4NCl 与黄原胶反应得到阳离子化的黄原胶,并进一步制备了含阴离子表面活性剂的黄原胶组成物,应用于染料或香波复配物中,具有良好的分散稳定性^[50]。Shatzman 等开展了可分散黄原胶半缩乙醛制备方法的研究,得到了具有良好防腐抗菌添加剂^[51],他们还对利用黄原胶制备增强防腐抗菌活性凝胶材料的生产工艺的研究,制备的产物可用于皮肤等外科消毒剂^[52]。

在 80 至 90 年代中期,国外在该领域的研究工作较为活跃,取得了大批专利成果。

4.3 黄原胶与有机硅化合物配伍制备消泡剂的研究

美国 Dow Corning Corp. 研究人员 Miura Takahiro 发明了一种高效消泡剂,该消泡剂是通过将三甲硅基封端的二甲基硅氧烷、羟基封端的二甲基硅氧烷及多硅酸乙酯的混合物,超细 SiO_2 为填料,以及含有烷撑基化合物、乙二醇、多元醇、羧酸(或羧酸盐或酯)中的一种或一种以上的组分,含聚氧乙烯基团的非离子表面活性剂,聚氧化亚烷基硅氧烷阴离子表面活性剂,含氟表面活性剂,以及含羟基水溶性的聚合物如黄原胶等物料混合复配,在催化剂 KOH 的催化作用下,通过加热反应制备得到的。该合成产物显示了持久的消泡活性,特别适用于一般消泡剂难以发挥效用的含有阴离子表面活性物质的水溶液体系的消泡^[53,54]。该项研究成果是在专利 JP 86/167840 的基础上,进一步申请的欧洲专利和美国专利^[53,54]。

5 结束语

由于生物高分子黄原胶,在很多方面具有许多高分子合成材料、天然生物高分子材料所不具备的优良性能,因而引起了国际上生物学界、化学界以及材料学界的众多研究者的广泛兴趣。业已开展的研究工作表明,黄原胶在食品饮料行业具有其它天然生物材料所不具备的优越性能;而将其作为抗菌素等药物载体的研究也显示出了新型负载型高分子药物的优越性,在高效、低毒、控制缓释药物研究领域将具有重大的意义;而将其作为载体,与具有一定疏水性的功能化合物进行接枝反应,在防腐抗菌、分散稳定、泡沫稳定乃至消泡等领域的应用研究,也已取得了大量专利成果。

预期有关黄原胶在高效、低毒、控制缓释药物领域的研究工作,将会得到进一步的开展,并具有潜在的应用前景;而将黄原胶进一步功能化改性,制备诸如高分子色素、高分子防腐剂等新型功能化食品添加剂,也将有着广泛的发展空间;由于黄原胶具有的特殊的耐盐性,将在制备高分子吸水材料^[55]领域有着很好的应用;而黄原胶特殊的聚集态刚性结构,对其进行适当的功能化改性研究,可望能够得到高分子液晶材料;另外,作为具有亲水性的高分子弹性、塑性材料的研究,也将具有一定的理论和应用价值。

我国有关黄原胶的研究尚处于初步阶段,具有自主知识产权的技术不多,业已开展的研究工作大多局限于生物学界、生物工程学界和食品饮料行业,因而目前我国的黄原胶生产、研究中确实存

在着以下问题^[56]:(1)市场需求量大,但其性能价格比没有优势;(2)没有成熟可靠的技术支持;(3)市场开发力度不够;(4)不具备与国外产品竞争的能力。目前亟需完善黄原胶的生产工艺、提高黄原胶的品质、降低黄原胶的生产能耗,加大应用开发研究力度,因而尚须国内生物学界、生物工程学界、化学界、材料学界以及医药学界的大力合作,开展深入的研究工作,使我国的黄原胶产业走出低谷。

参考文献:

- [1] Dintzis R, et al. Carbohydr Res. 1970, 13; 257.
- [2] Janson P E, Keme L, Lindberg B. Carbohydr Res. 1984, 45; 275.
- [3] Moorhouse R, Walkinsham M D, Arnott S. ACS Symp Ser. 1977, 45; 90.
- [4] Maret G, Miles M, Riando M. Polym Bulletin. 1981, (4); 291~297.
- [5] Salamone J G, Clough S B, Salamone A B, et al. SPEJ Soc, Pet Eng J. 1982, 22(4); 555.
- [6] 王润德,左渠,赵大键,等.高分子学报,1988,(1); 23~28.
- [7] 韩明,施良和,叶美玲.高分子学报,1995,(5); 590~595.
- [8] FAO/WHO "Food Additives" Codes Alimentarus, Vol. XIV, 1983.
- [9] 中华人民共和国《食品添加剂使用卫生标准》,1988.
- [10] 习虎欣,赵大键.食品与发酵工业,1987,12(1); 63~71.
- [11] 梁凤来,张鹏.工业微生物,1987,17(4); 17~21.
- [12] 梁凤来.食品科学,1990,11(9); 34~39.
- [13] 习虎欣,郑双诚.食品与发酵工业,1992,17(11); 69~72.
- [14] 赵大键,王锐.食品与发酵工业,1986,11(3); 48~54.
- [15] 许时婴,李飒爽.食品与发酵工业,1989,14(4); 31~36.
- [16] 郭卫强.食品科学,1989,10(9); 9~11.
- [17] 谢良,许时婴,张琼.食品与发酵工业,1991,16(4); 66~68.
- [18] 费镛,车伟,冯晋.食品科学,1995,16(1); 42~44.
- [19] 张忠义.食品科技,1999,(2); 31~33.
- [20] 梁英红.食品科技,2000,(2); 34~35.
- [21] 徐臻,许元泽.高分子学报,1990,(6); 717~723.
- [22] 王润德,于宪潮,赵大键.高分子学报,1990,(3); 322~326.
- [23] 王润德,于宪潮,赵大键,等.高分子学报,1990,(1); 60~66.
- [24] Borchardt J K. Polym Prepr, Sep 10~15, 1989, Vol. 30, No. 2 Sep 1989, Miami Beach, FL, USA.
- [25] Cristina Ferrero, Noemi E Z. J of the Sci of Food and Agr, 2000, 80(14); 2149~2158.
- [26] Declan J T, Eoin M D, Buckley D J. J of the Sci of Food and Agr, 1999, 79(4); 507~516.
- [27] Anthony K P, Carlos T, Takashi S, et al. Polym Internat, 1996, 40(3); 155~167.
- [28] Casas J A, Mohamedano A F, Ochoa F G. J of the Sci of Food and Agr, 2000, 80(12); 1722~1727.
- [29] Casas J A, Ochoa F G. J of the Sci of Food and Agr, 1999, 79(1); 25~31.
- [30] Garcia-Ochoa F, Santos V E, Alcon A. Mathematics and Computers in Simulation, 1996, 42(2~3), Elsevier Science B.V. Amsterdam Netherlands, 187~195.
- [31] Oliver A, Werner-Michael K. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1998, 259(1); 61~67.
- [32] Simoneau C, McCarthy M J, Reid D S, et al. J of Food Eng, 1993, 19(4); 365~387.
- [33] Ferrero C, Martino M N, Zaritzky N E. J of Therm Anal, 1996, 47(5); 1247~1266.
- [34] Simionescu C I, Dumitriu S. Cellul Chem Technol, 1984, 18(5); 479~488.
- [35] Simionescu C I, Popa M I, Dumitriu S. Biomaterials, 1986, 7(2); 118~120.
- [36] Dumitriu S, Popa M I. Makromol Chem, 1988, 189(1); 103~110.
- [37] Dumitriu S, Popa M I, Haulica I, et al. Colloid Polym Sci, 1989, 267(7); 595~599.

- [38] Simionescu C I, Dumitriu S, Popa M I, et al. Makromol Chem, Suppl., 1985, 9; 179~187.
- [39] Simionescu C I, Popa M I, Dumitriu S. Adv Biomater., 1987, 7(Biomater. Clin. Appl.); 649~653.
- [40] Dumitriu S, Dumitriu M, Teaca G. Clin Mater., 1990, 6(3); 265~276.
- [41] Mohammad M T, Inge V, Paula M, et al. J of Pharmaceutical Sciences, 1996, 85(5); 537~540.
- [42] Kim C A, Choi H J, Kim C B, et al. Macromol Rapid Commun., 1998, 19(8); 419~422.
- [43] Perrier E J L, Antoni D, Hull A R. WO, 93 22 370, 1993, 11.
- [44] Sasaoka K, Tanaka N. JP, 61 157 504, 1986, 7.
- [45] Shimohiro S, Ogawa M. JP, 62 258 902, 1987, 12.
- [46] Melson T. SE, 452 469, 1987, 11.
- [47] Clark K P, Falk R A. EP, 311 570, 1989, 4.
- [48] Szonyi S, Szonyi F, Szonyi I, et al. Progress in Colloid & Polymer Science Trends in Colloid and Interface Science IV 1990, 81; 136~139.
- [49] Szonyi I, Szonyi S, Szonyi F. FR, 2 636 334, 1990, 3.
- [50] Shimohiro Y, Oyawa M, Aoki S. WO, 90 06 174, 1990, 6.
- [51] Shatzman H M, Scaua T G, Davies M A. US, 5 270 459, 1993, 12.
- [52] Placy J, Raca I H. HU, 70 436, 1995, 10.
- [53] Miura T. EP, 254 499, 1988, 1.
- [54] Miura T. US, 5 283 004, 1994, 2.
- [55] 伊藤哲雄など. 特許公报, 昭 58-44018, 1983.
- [56] 南华. 中国化工报(China Chem. Daily), 2001 年 6 月 14 日(日化周刊版).

Progress of Properties, Appliances & Functionalize of Biopolymer Xanthan Gum

CUI Meng-zhong¹, LI Zhu-yun², XU Shi-ai¹

(1. Key Laboratory of Polymer Science & Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China;

2. Department of Applied Chemistry, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The relationships of structure and properties of the bioactive polymer xanthan gum had been Discussed in this paper. Form the properties to the development and applied of xanthan gum, from the antibiotic pharmaceuticals immobilized on xanthan gum to its sustained release and its delayed action, from the stabilization to the antiseptic effect of compositions, and preparation of siloxane-containing defoamer composition, we reviewed the research on xanthan gum all over the world in recent twenty years. And we also give some advices about how to develop and applied research on xanthan gum.

Key words: Xanthan gum; Structure and properties; Functional modification