

黄原胶 (Xanthan Gum) 的特性、生产及应用*

黄成栋 白雪芳 杜昱光**

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要: 黄原胶是野油菜黄单孢菌分泌于胞外的中性水溶性多糖。由于其独特的流变性质而有着极其广泛的工业应用。介绍了黄原胶的生产、特性、降解以及应用, 并对其应用潜力作了预测。

关键词: 黄原胶, 生产, 特性, 应用

中图分类号: Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2005) 02-0091-08

Xanthan Gum: Production, Properties and Application*

HUANG Cheng-Dong BAI Xue-Fang DU Yu-Guang**

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract: Xanthan gum is a microbial, natural high molecular weight polysaccharide produced by a the bacterium *Xanthomonas campestris*. Due to its exceptional rheological properties, its numerous areas of application cover a broad range. This review focuses on various aspects of xanthan production, properties, degradation, and application.

Key words: Xanthan gum, Production, Properties, Application

许多微生物都分泌胞外多糖, 它们或附着在细胞表面, 或以不定型粘质的形式存在于胞外介质中, 这些胞外多糖对于生物体间信号传递、分子识别、保护己体免受攻击、构造舒适的体外环境等方面都发挥着重要的作用。这些分泌的多糖结构各异, 其中一些有着优良的理化性质, 已为人类广泛应用。对于仍不为人类所知的绝大多数多糖, 人们试图通过相关的多糖结构间的相互比较, 推断出构效关系, 从而人为地主动修饰、构造多糖, 以满足应用的需要。其中, 黄原胶是人类研究最为透彻、商业化应用程度最高的一种。

1 黄原胶的结构

黄原胶 (xanthan gum) 是 20 世纪 50 年代美国农业部的北方研究室 (Northern Regional Research Laboratories, NRRL) 从野油菜黄单孢菌 (*Xanthomonas campestris*) NRRL B-1459 发现了分泌的中性水溶性多糖, 又称为汉生胶。

* 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (No. 2001AA625010、2002AA245131)

Project of Chinese National Programs for High Technology Research and Development (No. 2001AA625010、2002AA245131)

** 通讯作者 Tel: 0411-4379061, Fax: 0411-4379061, E-mail: duyg@dicp.ac.cn;

收稿日期: 2004-03-22, 修回日期: 2004-06-24

由于黄原胶在其水溶液中存在两种构象：螺旋型和不定型。随溶解时的温度 (T_D) 升高从螺旋型向不定型转变，改变了其聚合物的胶连方式和程度，从而使溶液粘度发生改变。粘度随 T_D 改变的曲线如图 2-b 所示。此变化曲线折为三段，低于 40°C 时随 T_D 增加粘度减小，在 $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 时，粘度随 T_D 升高而增大，当 T_D 大于 60°C 时，粘度随 T_D 的变化趋势又变为随温度升高而减小^[1]。

2.2 盐浓度的影响 盐浓度对黄原胶溶液的粘度有一定影响。在浓度较低时，少量盐的加入可使粘度略微下降，这主要是由分子间电荷力的降低造成的；在黄原胶浓度较高时，加入大量的盐可使溶液粘度增加，这可能是由于增加了分子间的胶连程度；而当盐浓度超过 0.1% (W/V) 时，盐浓度对溶液粘度没有影响^[2]。

多价金属盐在不同 pH 值范围内可与黄原胶形成凝胶，如钙、镁盐形成凝胶的 pH 值为 $11 \sim 13$ ，三价金属盐在较低 pH 值时即可形成凝胶或沉淀。

2.3 pH 值影响 相比较而言，黄原胶溶液的粘度受 pH 值影响很小。pH > 9 时，侧链上的乙酰基脱掉，在 pH < 3 时，丙酮酸和乙酰基开始脱掉。据研究者指出，脱除丙酮酸和乙酰基后的黄原胶与野生型的黄原胶对溶液的粘度影响几乎相同^[3]。

2.4 剪切力的影响 黄原胶溶液有着突出的假塑性，溶液粘度随剪切力的改变而变化，且该变化在很大的程度上可逆。许多研究者都对黄原胶溶液的粘度随剪切力的变化模型提出了方程。

用 Ostwald de Wale 方程解释模型，得到： $\mu_a = K\gamma^{n-1}$ 。其中 μ_a 是表观粘度， γ 是剪切率， K 是恒定系数（即在剪切率为 1S^{-1} 时的粘度数值）， n 是流体系数，对假塑性流体而言， $n < 1$ ^[9]。

另外，还有人提出用 Casson 模型来描述这一特性： $\tau^{0.5} = \tau_0 + K_c \mu_a^{0.5}$ 。与前一个方程相比，这一方程考虑了最初的剪切力 τ_0 ，另外的一个参数 K_c 是 Casson 常数， τ 是剪切力， μ_a 是表观粘度^[5]。

在剪切速率在 $0.39 \sim 79.2\text{S}^{-1}$ 间时，这两个方程与实验数据都可很好的吻合，在超出此范围时则需查相关文献来重新确定方程。

2.5 黄原胶浓度的影响 随着黄原胶在溶液中浓度的增大，其分子间作用及胶联程度增加，从而使粘度增加，但不完全成比例^[5]（图 3）。

2.6 同促作用 黄原胶的另外一个显著的特征是其与半乳甘露聚糖的同促作用，如槐豆胶 (Locust bean gum)、瓜尔胶 (Guar gum) 等。即当黄原胶与半乳甘露聚糖混合时，其混合物粘度较之其中任何一种单独存在时，粘度都明显增加^[6]，如图 4 所示。

混合溶液的粘度与这两种溶质的构象相关，前已述及，黄原胶在溶液中的构象依溶解温度而定。当黄原胶在较低温度 ($< 40^\circ\text{C}$) 溶解时，呈规则的螺旋构象，与不规则构象相比，与半乳甘露聚糖间的胶连作用更强。而半乳甘露聚糖溶液的性质同样也受

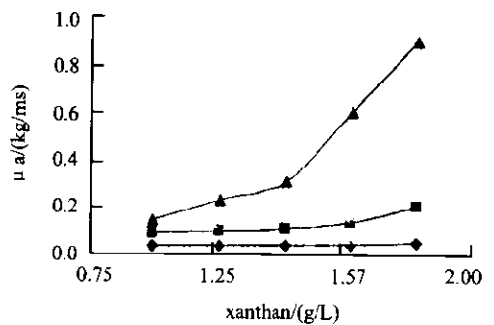


图 3 浓度对溶液粘度的影响

◆ $\gamma = (1/\text{S}) = 0.396$, ■ $\gamma = (1/\text{S}) = 3.96$,
▲ $\gamma = (1/\text{S}) = 39.6$

溶解温度的影响, 该聚糖主链由甘露糖连接而成, 上面连有单糖分子的半乳糖构成侧链, 侧链在主链上的分布并不均匀, 没有侧链区域称为光滑区 (smooth regions), 侧链分布均匀的区域称为毛发区 (hairy regions), 毛发区与黄原胶的作用很小。但光滑区部分仅在 80℃ 左右溶解^[15], 因此, 欲得到较强同促作用的黄原胶与半乳糖甘聚糖的混合物, 应使黄原胶在较低温度下 (<40℃) 溶解, 使半乳糖在较高温度下 (80℃ 左右) 溶解, 然后将两者混和。

黄原胶与各种酸碱都有很好的相溶性, 且性质稳定, 还可与甲醇、乙醇、异丙醇以及丙酮互溶, 但溶剂超过 50% ~ 60% 时则可引发沉淀。黄原胶不溶于多数有机溶剂, 但在 25℃ 下可溶于甲醛, 在 65℃ 下可溶于甘油和乙二醇。

近年来又相继报道了由野油菜黄单孢菌的突变菌株分泌由重复的四糖单位 (侧链由二糖构成, 图 5a) 和三糖单位 (侧链为单糖, 图 5b) 组成的黄原胶, 见如 5, 与野生型黄原胶相比, 由重复的四糖单位组成的聚糖 (图 5a) 使溶液粘度增加的作用很弱, 因而不宜用于增稠剂; 而由重复的三糖单位 (图 5b) 组成的聚糖在相同质量下使溶液粘度增大的能力要大于野生型黄原胶^[16]。

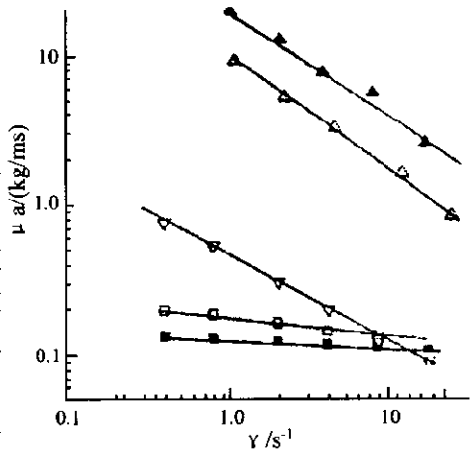


图 4 黄原胶与其他多糖的同促作用
■ 槐豆胶, □ 瓜尔胶, ▴ 黄原胶/槐豆胶,
▴ 黄原胶/瓜尔胶

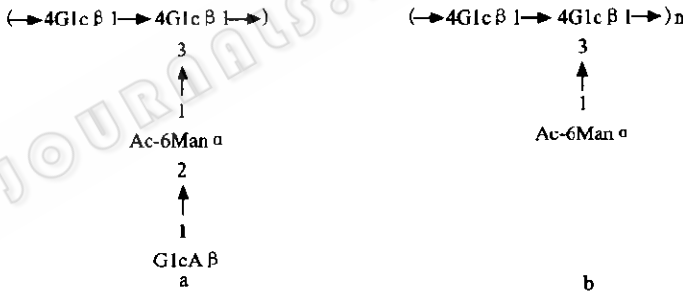


图 5 由突变菌株分泌的黄原胶
a 由重复四糖组成, b 由重复三糖组成

3 黄原胶的生产

黄原胶的生产工艺经过半个世纪的发展精琢, 现已较为成熟。底物转化率达 60% ~ 70%, 以至国外的一些杂志称其为“基准产品”, 将其他发酵产品的产率与之对比定位。

分泌黄原胶的菌株——野油菜黄单孢菌是甘蓝、紫花苜蓿等一大批植物的致病菌株, 直杆状, 宽 0.4 μm ~ 0.7 μm, 有单个鞭毛, 可移动, 革兰氏阴性, 好氧。

图 6 是黄原胶生产工艺简图, 黄原胶的生产受到培养基组成、培养有条件 (温度, pH 值, 溶氧量等)、反应器类型、操作方式 (连续式或间歇式) 等多方面因素的影响。常用的培养基是 YM 培养基以及 YM-T 培养基, 两种培养基得到的产量相似, 但应用

YM-T 培养基的生长曲线有明显的二次生长现象。菌株可在 25℃ ~ 30℃ 下生长，最适的发酵温度为 28℃，已有研究者提出具体的温度与生长速率关系的方程^[9]。

由于分泌出的黄原胶包裹在细胞的周围，妨碍了营养物质的运输，影响了菌种的生长，因此，接种阶段时除应增加细胞的浓度外，还应尽量降低黄原胶的产量，这样就需多步接种（每步接种时间必须控制在 7 h 以下，以免黄原胶生成），接种体积一般为反应器中料液体积的 5% ~ 10%，接种的次数应随发酵液体积增大而增多^[10]。

发酵液中的成分配比也是影响产量的重要因素。碳源（一般为葡萄糖或蔗糖）的最佳浓度为 2% ~ 4%，过大或过小都会降低黄原胶的产量；氮源的形式既可以是有机化合物，也可以为无机化合物。根据经验，较为理想的成分配比为：蔗糖（40 g/L），柠檬酸（2.1 g/L），NH₄NO₃（1.144 g/L），KH₂PO₄（2.866 g/L），MgCl₂（0.507 g/L），Na₂SO₄（89 mg/L），H₃BO₃（6 mg/L），ZnO（6 mg/L），FeCl₃ · 6H₂O（20 mg/L），CaCO₃（20 mg/L），浓 HCl（0.13 ml/L），通过添加氢氧化钠而将 pH 值调为 7.0。

发酵温度不仅影响黄原胶的产率，还能改变产品的结构组成。研究指出，较高的温度可提高黄原胶的产量，但降低了产品中丙酮酸的含量，因此，如需提高黄原胶产量，应选择温度在 31℃ ~ 33℃，而要增加丙酮酸含量就应选择温度范围在 27℃ ~ 31℃。

pH 范围在中性时最适于黄原胶的生产，随着产品的产出，酸性基团增多，pH 值降至 5 左右。研究表明控制反应中的 pH 值对菌体生长有利，但对黄原胶的生产没有显著影响^[11]。

反应器的类型及通氧速率、搅拌速率等都有相应的经验数据，须根据具体条件而定。可参考如下数据：搅拌速率在 200 ~ 300 r/min，空气流速为 1 L/L · min。

除上述传统发酵的生产方法外，还有研究者已发现了合成、装配黄原胶所需的数种酶，并克隆出相关基因，（12 个基因的联合作用）^[8]，选择出适当的载体，虽然目前此法的成本较高，但相信经过工艺的改进，可为进一步降低成本及控制产品的结构提

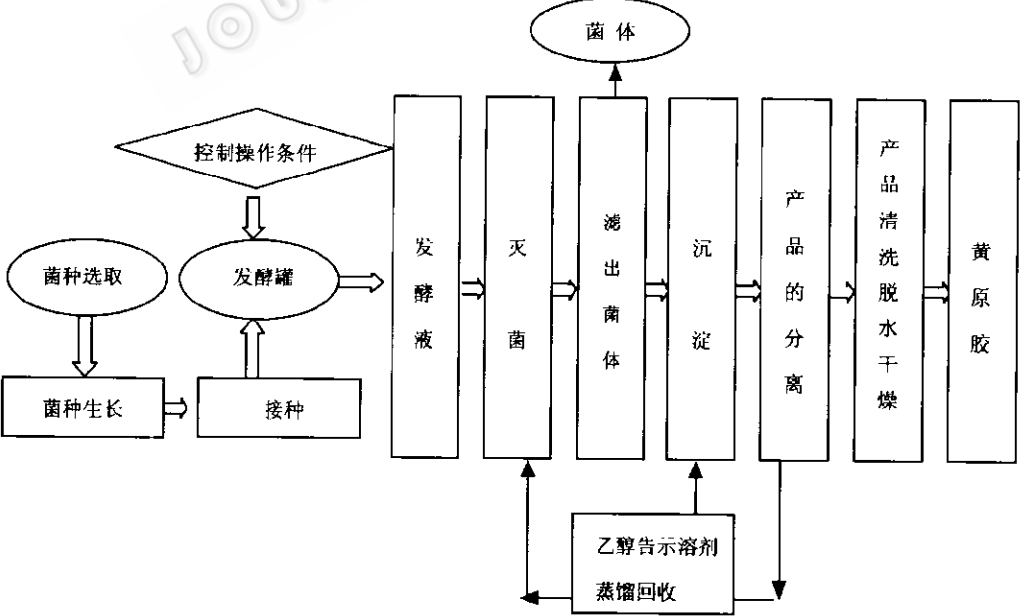


图 6 黄原胶生产流程概图

供可能。

4 黄原胶的提取

相比较而言,从发酵液中回收产品的成本较高。一般的;最终发酵液中的组分为:黄原胶:10~30 g/L,细胞:1~10 g/L,残余营养物质3~10 g/L,以及其他代谢物。由于高浓度的黄原胶的存在,溶液浓度很大,从而增加了提取操作的困难,因此,宜先做稀释处理。

提取的主要步骤:细胞的沉淀,黄原胶的沉淀、脱水、干燥、研磨。

目前有多种方法可灭活发酵液中的菌体。酶法成本较高;化学试剂容易改变 pH 值,而降低产品中的丙酮酸含量;因此一般采取巴氏灭菌法,此法由于温度较高还可提高黄原胶的溶解度,并在一定程度上降低了溶液的粘度,利于随后的离心或过滤。但要注意温度不能过高,使其发生降解,一般维持在 80℃~130℃,加热 10~20 min, pH 值控制在 6.3~6.9。过滤前需要稀释,稀释剂一般为水、酒精或含低浓度盐的酒精,下面将可以看到由酒精作为稀释剂会对后面的工艺有所帮助。沉淀黄原胶的方法有加盐、加入可溶于水的有机溶剂(如乙醇、异丙基乙醇 <IPG> 等),或将这两种方法综合运用。

加入有机溶剂不仅可降低溶液粘度和增加黄原胶的溶解度,还可洗脱杂质(如盐、细胞、有色组分等),但单独加有机试剂所需量太大,成本过高。如要全部沉淀每体积发酵液中的黄原胶,需三倍体积的丙酮或 IPG,六倍体积的乙醇。加入盐离子可降低黄原胶的极性从而降低其水溶性,且加入盐的离子强度越高效果越明显,如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等,加入 Na^+ 则不会引起沉淀。因而,加入含低盐浓度的有机试剂是目前较为通用的方法^[12],如加入 1 g/L 的 NaCl 可使乙醇的使用量减半;加入二价离子虽可使有机试剂的使用量更小,但使得产物——黄原胶盐——的溶解度降低,因此一般不采用。

图 7a 及图 7b 分别为黄原胶溶液加入无盐的有机溶剂以及含不同量的 NaCl 的 IPG 的沉淀曲线。

1997 年曾有人报道用超滤法来提取黄原胶,但未得到广泛应用^[13]。

5 黄原胶的降解

驱使人们研究黄原胶降解途径动力主要有 3 个:

(1) 工业应用上的方便。黄原胶超乎寻常的稳定性本身也是一把双刃剑:一方面,它大大地增加了其应用普及度;另一方面,它也产生了一些问题。比如在采油业中,由于使用黄原胶而增加了溶液的粘度,从而大大增加了后续工艺如油料运输及产品纯化的成本。唯有可方便地将其降解才可使得对黄原胶的应用做到“进可攻,退可守”。

(2) 关于其构效关系的信息。将侧链上的单糖逐个剥离,研究其性质,并与野生型相比较,从而可得到关于功能的关键组成位点的信息。

(3) 可能拥有特殊生物活性的寡糖产品。由于寡糖在无毒害、抗病毒、抑菌、利于肠道双歧杆菌增殖、植物诱抗、提高免疫力^[14]等方面有着神奇的功效,因而造就了目前寡糖工程在国际上竞相研究、炙手可热的局面。由植物致病菌分泌的黄原胶所降解的寡糖是否也拥有某种生物活性的疑问也激起了人们强烈的兴趣。

尽管黄原胶的主链与纤维素相同,但由于规则的螺旋结构的保护,以及侧链所产

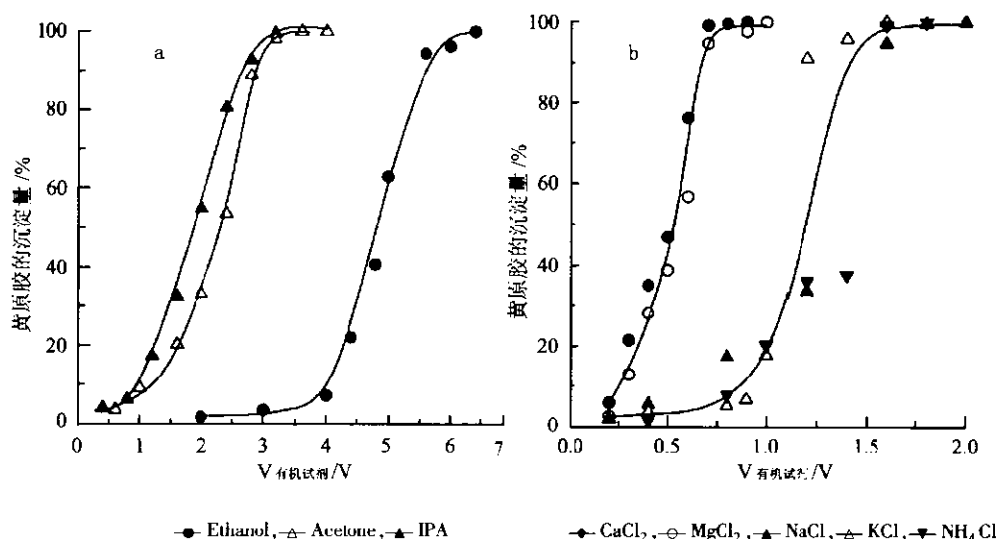


图7 黄原胶的沉淀曲线

a 单独使用有机溶剂时, b 无机盐和有机溶剂共同作用时 (无机盐含量: 1g/L)

生的位阻,使得一般的蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶、半纤维素酶等都很难以将其降解。多糖的降解,通常可用酸(如盐酸、次氯酸)或强氧化剂(如过硼酸钠、过硫酸铵),尽管这在实验室效果不错,但在实际应用中,存在环境问题的同时,效果也不理想。

1980年, M. Rinaudo 等人第一次报道用一种纤维素酶对处于不规则构象的黄原胶主链进行随机降解,然而,对于一般规则的螺旋构象的黄原胶而言,该酶几乎没有降解作用。随后,1981年, Cripps 等人的研究小组发现了一种能以黄原胶为唯一碳源生长的土壤棒状杆菌,命名为 NCIB11535。用薄层层析分析其降解产品,降解产物有9种,而对于脱乙酰的黄原胶而言,降解产物只有四种,分别是甘露糖,甘露糖与丙酮酸的缩酮产物,以及两种寡糖产品(专利 WO0030393)。

很多情况下,黄原胶降解酶工作的环境非常恶劣,如高温、高盐等,因此对酶的要求也相当苛刻。1982年, M. C. Cadmus 发现了一种耐盐的黄原胶降解酶(专利 US4410625),此酶可在 NaCl 浓度在 4~10%, 48℃ 时仍保持一定的活性。此后陆续发现了数种降解酶,如专利: US4690891, US4996153, US6110875, WO9839379 等。

6 黄原胶的应用

黄原胶由于其独特的性质,因而在食品、石油、医药、日用化工等十几个领域有着极其广泛的应用,其商品化程度之高,应用范围之广,令其他任何一种微生物多糖都望尘莫及。

(1) 食品方面:许多食品中都添加黄原胶作为稳定剂、乳化剂、悬浮剂、增稠剂和加工辅助剂。黄原胶可控制产品的流变性、结构、风味及外观形态,其假塑性又可保证良好的口感,因此被广泛应用于色拉调料、面包、奶制品、冷冻食品、饮料、调味品、酿造、糖果、糕点、汤料和罐头食品中。近年来,较发达国家的人们往往担心食品中的热值过高而使自己发胖,黄原胶由于其不可被人体直接降解而打消了人们的这一顾虑。此外,据1985年日本的报道,对十一种食品添加剂进行对比测试,黄原胶是其中最为有效的抗癌剂。

(2) 日用化工方面: 黄原胶分子中含有大量的亲水基团, 是一种良好的表面活性物质, 并具有抗氧化、防止皮肤衰老等功效, 因此, 几乎绝大多数高档化妆品中都将黄原胶作为其主要功能成分。此外, 黄原胶还可作为牙膏的成分实质增稠定型, 降低牙齿表面磨损。

(3) 医学方面: 黄原胶是目前国际上炙手可热的微胶囊药物囊材中的功能组分, 在控制药物缓释方面发挥重要作用; 由于其自身的强亲水性和保水性, 还有许多具体医疗操作方面的应用, 如可形成致密水膜, 从而避免皮肤感染; 减轻病人放射治疗后的口渴等。此外, 李信、许雷曾撰文指出, 黄原胶本身对小鼠的体液免疫功能具有明显的增强作用^[15]。

(4) 工农业方面的应用: 在石油工业中, 由于其强假塑性, 低浓度的黄原胶 (0.5%) 水溶液就可保持钻井液的粘度并控制其流变性能, 因而在高速转动的钻头部位粘度极小, 节省了动力; 而在相对静止的钻孔部位却保持高粘度, 从而防止井壁坍塌。并且由于其优良的抗盐性和耐热性, 因而广泛应用于海洋、高盐层区等特殊环境下的钻井, 并可用作采油驱油剂, 减少死油区, 提高采油率。

人们对黄原胶的发现以及随后对其结构功能进行的大量研究, 触发了人类对微生物多糖优良的性质的强烈好奇, 引发了发酵史上不小的轰动。迄今半个世纪已过, 人们依然没有降低对黄原胶的研究热情 (据估计, 全世界对黄原胶的需求量每年以 7% ~ 8% 的速度增长, 仅从世界石油组织分析结果显示, 近期世界石油行业钻井和 3 次采油方面需要黄原胶将达 90 万吨/年 ~ 100 万吨/年), 相信随着研究的进一步深入以及生产工艺的进一步改进, 黄原胶应用潜力仍然很大。

参 考 文 献

- [1] Morris E R. Molecular microbial properties ACA Symp, Ser. 45 (Washington, DC) 1997. 81 ~ 89.
- [2] Kang K S, Pettit D J. Industrial gums, New York: Academic Press, 1993. 341 ~ 398.
- [3] Bradshaw I J, Nisbet B A, Kerr M H, *et al.* Carbohydr, Polym. 1983, 3: 23 ~ 38.
- [4] Whitcomb P T, Ek B J, Macosko C W. ACS Symp Ser, 45 (Washington, DC) 1997. 160 ~ 173.
- [5] Hannote M, Flores F, Torres L, *et al.* Chem Eng J, 1991, 45: B49 ~ 56.
- [6] Casas J A, Garcia-Ochoa F. J Sci Food Agric, 1999, 79: 25 ~ 31.
- [7] Harald J R, Jan A M, Sybe H. Appl Environ Microbiol, 1999, 5: 2446 ~ 2452.
- [8] Becker A, Katzen F, Pu Ehler A, *et al.* Appl Microbiol Biotechnol, 1998, 50: 145 ~ 152.
- [9] Garcia-Ochoa F, Santos V E, Alcon A. Enzyme Microbiol Technol, 1998, 23: 75 ~ 82.
- [10] Garcia-Ochoa F. Biotechnol Advances, 2000, 18: 549 ~ 579.
- [11] Garcia-Ochoa F, Santos V E, Alcon A. Math Comput Simul, 1996, 42: 187 ~ 195.
- [12] Garcia-Ochoa F, Casas J A, Mohamedano A F, Sci Technol, 1993, 28: 1303 ~ 1313.
- [13] Lo Y M, Yang S T, Mid D B Food Eng, 1997, 31: 219 ~ 236.
- [14] Ganguly A K, Ziracin J. Antibiot, 2000, 53 (10): 1038 ~ 1044.
- [15] 李 信, 许 雷, 刘四朝. 微生物学杂志, 1999, 19 (1): 16 ~ 17.