

结冷胶及其在食品工业中的应用

李小勇 李洪军 贺志非 董全

(西南农业大学食品科学学院, 重庆, 400716)

摘要 结冷胶是一种微生物胞外多糖。文中主要介绍了结冷胶的组成、基本特性、制备及其在食品工业中的应用。

关键词 微生物多糖, 结冷胶, 食品添加剂

结冷胶是一种微生物代谢胶, 又称生物合成胶, 过去称为杂多糖 PS.60, 于 1970 年代末发现, 但直到 1982 年才出现有关结冷胶实验室规模发酵生产成功的报道^[2], 后来美国 Kelco Division of Merck and Company Tnc. 公司利用伊东藻假单胞菌 (*Pseudomonas elodea*) 正式生产结冷胶。结冷胶是美国 Kelco 公司在 1980 年代继黄原胶之后首先开发的最有市场前景的另一微生物多糖专利产品之一, 由此在 1993 年获得由食品科技人员学会 (IFT) 颁发的食品科技工业成就奖。

由于结冷胶用量少, 凝固点、熔点和弹性强度都可以调节, 形成的凝胶透明度、含水量高, 有优势的呈味性能, 入口即化, 而且有良好的稳定性, 耐酸, 耐高温, 热可逆, 还能抵抗微生物和酶的作用, 因此在 1988 年日本就批准在食品中使用^[10], 1992 年获得 FDA 权威论证, 欧共体 1994 年正式列入食品安全代码 (E-418); 我国 1996 年也批准其作为食品添加剂使用, 可以按正常生产需要适量使用^[5]。

1 结冷胶的结构组成及影响因素

1.1 结冷胶的结构组成

结冷胶最初是从水百合上分离所得的一种格兰氏阴性菌——伊东藻假单胞菌 (*Pseudomonas elodea*) 所产生的胞外多糖^[6], 现已利用伊东藻假单胞菌进行工业化生产; 有高酰基结冷胶 (也称天然结冷胶) 和低酰基结冷胶 2 种存在形式。结冷胶的单糖分子组成是葡萄糖、鼠李糖和葡萄糖酸。高酰基结冷胶和低酰基结冷胶其主体结构都是相同的, 通过甲基化分析和核磁共振 (NMR) 分析测得的结冷胶多糖主链结构是一个线性四糖重复单位^[9], 由 β -D-葡萄糖、 β -D-葡萄糖醛酸和 α -L-鼠李糖作为重复单元以 2:1:1 的摩尔比聚合成链分子; 由光散射和固有粘度测定测得

脱酰基结冷胶的相对分子质量约为 0.5×10^6 ; 在水溶液中, 结冷胶可形成分支或发生环化, 形成多种分子质量的聚合物。

1.2 影响结冷胶结构的因素

高酰基结冷胶和低酰基结冷胶的区别在于: 高酰基结冷胶在第 1 个葡萄糖基的 C-3 位置上有 1 个甘油酯基, 而在同一葡萄糖基的 C-6 位置上有 1 个乙酰基^[6], 其中葡萄糖醛酸可被 K、Ca、Na、Mg 中和形成混合盐, 用 pH 10 的碱液处理高酰基结冷胶再经过滤可得到低酰基结冷胶, 低酰基结冷胶形成的凝胶结实有脆性, 类似于琼脂胶。温度是影响结冷胶结构的另一重要因素——在低温下, 聚合物以双螺旋结构存在, 当温度升高时以单链形式存在。

2 结冷胶的特性

结冷胶干粉呈朱黄色, 无特殊的滋味和气味, 约 150℃ 时不经熔化而分解。结冷胶的某些特性优于黄原胶, 在 0.01%~0.04% 的范围内呈假塑性流体特性, 当使用量 > 0.05%, 即可形成澄清透明的凝胶^[10], 0.25% 的使用量就可以达到琼脂 1.5% 的使用量和卡拉胶 1% 的使用量所产生的凝胶强度^[4]。通常用量为 0.1%~0.3%, 只有卡拉胶用量和琼脂用量的 1/5~1/2。结冷胶不溶于非极性有机溶剂, 也不溶于冷水, 但略加搅拌即以线团形式分散于水中, 加热即溶解成透明溶液, 冷却后以氢键作用, 分子以螺旋片段形成透明结实的凝胶。

结冷胶类多糖的理化性质差异较大, 一般来说结冷胶多糖的水溶液具有高的粘性和热稳定性, 它们在水溶液中形成凝胶的效率、强度、稳定性与聚合物的乙酰化程度及溶液中阳离子类型和浓度有关。在有阳离子存在的条件下, 结冷胶加热后再冷却便生成坚硬脆性凝胶, 其硬度与结冷胶浓度成正比, 并且在较低的二价阳离子浓度情况下就产生最大凝胶硬度。据报道结冷胶对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 特别敏感, 且形成的凝

第一作者: 硕士研究生 (李洪军教授为通讯作者)。

收稿日期: 2005-03-02, 改回日期: 2005-04-29

胶要比 K^+ 、 Na^+ 等一价离子有效, K^+ 、 Na^+ 也能促使结冷胶形成凝胶,但它们所需的浓度比 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价离子大 25 倍^[1],且这类凝胶是可逆的,这是由于这些离子形成的凝胶的双螺旋结构不同。

低浓度的蔗糖溶液对结冷胶凝胶性质也有影响。西班牙的 Bayarri 等人^[11]研究发现,100~250 g/L 的低浓度的蔗糖溶液加入高浓度的结冷胶凝胶中(7.5 和 12 g/L),凝胶的断裂应力和变形指数都增加,结果形成坚硬脆性凝胶。

结冷胶形成的凝胶是热可逆凝胶。结冷胶还具有显著的温度滞后性^[7,9],一般胶凝温度在 20~50℃ 之间,而胶熔温度介于 65~120℃ 之间,具体温度取决于凝胶生成时的条件。结冷胶一般在 pH 4~10 之间较稳定,但以 pH 在 4.0~7.5 条件下性能最好。与其他胶体,如黄原胶/刺槐豆胶混合物、淀粉等复配使用可实现从弹性到脆性的自由转变^[10]。

日本冈山地方大学的 Michiko Fuchigami 和 Ai Teramoto 研究发现^[12]:在 0.1~686 MPa 及 -20℃ 条件下,随着加压,结冷胶就冻结,然而在 200~500 MPa 压力范围内,结冷胶却不冻结,而当压力释放后在同样的温度条件下却发生冻结,称之为变压冻结现象,因为这是一个放热过程。同时变压冻结产生的凝胶其结构优于常压下直接在冻结室(20、30 或 80℃)里产生的低温凝胶的结构。然而在加压的条件下产生的凝胶其断裂应力却显著地降低,由此产生的组织破碎现象就显著地增加。

3 结冷胶的生产制备

结冷胶的发酵生产是在含有碳水化合物为碳源,磷酸盐、有机和无机氮源的微量元素的介质中,在通风、搅拌条件下进行的,菌株用好氧的格兰氏阴性菌—伊东藻假单胞菌 *Pseudomonas elodea* (ATCC31461)。

目前也有用其他菌株发酵生产结冷胶的,韩国釜山 Pukyong 国立大学的 Hyuck Jin 等人^[20]在 1 个 7 L 的生物反应器里实验发现:用 *Sphingomonas paucimobilis* NK2000 发酵生产结冷胶,硝酸铵为氮源可提高细胞的生长速度,产量可达到 3.27 g/L。而用 2.0% 的大豆渣 + 2.0% 的蔗糖代替硝酸铵,结冷胶的产量可达到 7.50 g/L。

种子培育^[4]最适初始 pH 为 7.0,最佳培养温度为 30~31℃,若温度下降到 28℃ 以下或升高到 33℃ 以上时,结冷胶的产量比最适温度下的产量大约降低 50%,实验室培育发现,制备结冷胶菌种的最佳种龄

为 16 h,接种量为 10%。

工艺流程图如下^[9,10]:

试管菌种→茄瓶菌种→三角振荡(28℃、18 h)→300L 种子罐(28~30℃、18~20 h)→3 000 L 发酵罐(28~30℃、72 h)→50 t 发酵罐(28~30℃、72 h)→脱乙酰→过滤→混合→乙醇絮凝沉淀→分离洗涤

稀乙醇→乙醇回收塔→回收乙醇贮藏

半成品→真空干燥→粉碎→成品

现在可以买到实验室用的商标名为 KELCO-CET™ 的食品级结冷胶。FAO 食品级结冷胶的国际标准如下^[9,10]:

组成成分:由伊东藻假单胞菌(*Pseudomonas elodea*)纯种发酵后提取的多糖:形状,黄白色粉末;粒度,80 目;干燥失重,≤15%;总灰分,4%~15%;异丙醇,≤750 mg/kg;重金属,≤30 mg/kg;砷,≤3 mg/kg;细菌总数,≤10 000 个/g;大肠杆菌,阴性;沙门氏菌,阴性。

4 结冷胶在食品工业中的应用

4.1 糖果

在制备糖含量较高的糖果时使用结冷胶,比较科学与经济的手段是先将其水合在低浓度糖中,然后通过浓缩手段达到需求糖浓度。因为结冷胶虽然也能在高糖浓度溶液中生成凝胶,但高糖浓度能阻止结冷胶水合^[4]。结冷胶在糖果中应用,主要作用是给产品提供优越的质地和结构,并缩短淀粉类软糖的胶凝时间^[7]。

4.2 肉制品

台湾普罗维登斯大学的 Kuo-Wei Lin 和 Hsien-Yi Huang^[13]研究发现:0.5% 的结冷胶 + 1% 的魔芋胶(konjac)应用于低脂法兰克福香肠中(18% 的脂含量),其感官接受性与高脂法兰克福香肠(28% 的脂含量)基本一致,同时具有理想的货架期,这样就可以达到降低产品脂含量的目的。

4.3 糕点、乳制品

结冷胶在乳制品中主要用于提供优质的凝胶和稠度,如酸乳制品中加入结冷胶可消除絮凝及改进品感的作用,但必须加入另一种水溶胶充当胶体保护剂^[9];冰淇淋中添加 0.1%~0.2% 的结冷胶可提高其保型性;在软性蛋糕中具有保湿、保鲜和保型效果,还可防止冷藏时发生老化现象,添加量为 0.1%~0.2%^[5]。

4.4 果冻酱

通常果冻、果酱制造是用果胶为胶凝剂,但如果改用结冷胶则可提供更佳的质地与口感,而且使用量也降低,是果胶有用的替代品。

4.5 焙烤食品

由于结冷胶使用量低,能形成可逆凝胶,已逐步代替琼脂和卡拉胶在食品工业中广泛应用,在焙烤食品中,可以代替琼脂来霜饰焙烤制品,其使用量为0.3%,而琼脂使用量在2%以上。

4.6 饮料

李玉梅研究表明:在碳酸饮料中加入0.05%~0.07%的结冷胶制得的胶化碳酸饮料含有大小适度的结冷胶块,该胶块入口即化,是口感极佳的新一代碳酸饮料。

5 前景展望

结冷胶作为微生物代谢胶,生产周期短,不受气候和地理环境条件的限制,可以在人工控制条件下利用各种废渣、废液进行生产,再加上其安全无毒,理化性质独特等优良特性,在食品工业中有着广泛的应用前景。

琼脂和卡拉胶在食品工业中全世界用量约5~8万t,中国约1.5~2.5万t,如20%用结冷胶代替,则全世界结冷胶用量约为1万t,预测中国近年需求量能达到2000t以上^[15]。其进口价1999年是34美元/kg^[3],2004年高达580元/kg^[21],目前我国自产的结冷胶,其零售价也在350~400元/kg左右^[22],由此可看出其高额的利润空间及发展前景。结冷胶生产基本上可利用黄原胶的生产设备,只需将后处理设备经过改进即可。目前浙江天伟生化公司的微生物多糖结冷胶生产线在浙江枫北工业区投产,年产量可达300t^[16],还有山东淄博、上海等省市的许多化工企业都纷纷将结冷胶列为重点的发展项目。

虽然结冷胶生产取得了许多成果,但还存在一些问题,如产量低,用于通气搅拌的能源高;提纯用的有机溶剂耗量大,有机溶剂的回收较困难等。因而如果能利用基因工程手段将产胶基因转移到嫌气性微生物中正常表达,从而在无氧或微氧条件下生产则可降低成本。总之,通过基因工程手段筛选优质多糖产生菌,并利用现代生物技术构建具有多种优异性能的基

因工程菌与细胞工程菌来提高结冷胶产率与质量,将是未来结冷胶生产与研究的发展方向。因此,国内的黄原胶生产厂家必须要看清问题,只有克服了技术上的困难,才能在国际、国内市场竞争中占优势,推动我国结冷胶产业发展。

参考文献

- 1 Juming Tang. Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono-and divalent cations[J]. Carbohydrate Polymers, 1996,29(1):11~16
- 2 Kenneth S Kang. Agar like polysaccharide produced by a *Pseudomonas species*: production and basic properties[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1982(5):1 086~1 091
- 3 詹晓北. 结冷胶[J]. 中国食品添加剂,1999(2):66~69
- 4 陈合,许牡丹. 新型食品原料制备技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- 5 卓训兰. 新型微生物多糖—结冷胶[J]. 粮食与油脂, 2001(9):34~35
- 6 胡国平. 结冷胶的特性及其在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂,2001,6:64~67
- 7 文一,赵国华. 一种新型微生物胞外多糖—结冷胶[J]. 中国食品添加剂,2003,3:49~52
- 8 张俊. 结冷胶水溶液的流变特性及其影响因素研究[J]. 食品工业科技,2002,23(11):28~29
- 9 詹晓北. 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003
- 10 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- 11 Bayarri S E, Costell L. Durán influence of low sucrose concentrations on the compression resistance of gellan gum gels[J]. Food Hydrocolloids,2002,16(6):593~597
- 12 Michiko Fuchigami, Ai Teramoto. Texture and structure of high-pressure-frozen gellan gum gel [J]. Food Hydrocolloids,2003,17(6):895~899
- 13 Lin Kuowei. Huang Hsienyi. Konjac/gellan gum mixed gels improve the quality of reduced-fat frankfurters[J]. Meat Science,2003,65(2):749~755
- 14 Hyuck Jin. Production of gellan gum by *Sphingomonas paucimobilis* NK2000 with soybean pomace[J]. Biochemical Engineering Journal,2003,16(3):357~360
- 15 www.app.gov.cn/data/40/4004090608.shtml
- 16 www.tech-way-cn.com

Gellan Gum and Its Application in Food Industry

Li Xiaoyong Li Hongjun He Zhifei Dong Quan

(Institute of Food Science, Southwest Agricultural University, Chongqing, 400716, China)

ABSTRACT Gellan gum is a kind of fermentation-produced polysaccharides. This article introduced the composition, preparation, property of gellan gum and its applications in food industry.

Key words microbial extra-cellular polysaccharide, gellan gum, food additive