

黄单胞胶漂白及提取的研究

梁凤来 胡玲*

(南开大学生物系, 天津)

摘要 本文介绍用次氯酸钠溶液处理黄单胞胶(*xanthan gum*) 发酵液以制得白色泽黄单胞胶粉剂的方法。在碱性条件下 ($\text{pH} = 10$), 次氯酸钠添加量范围在 0.8—1.0%, 漂白时间以 60 分钟为宜。在酸性条件下 ($\text{pH} = 2-4$), 次氯酸钠加量以 0.4% 为宜, 漂白时间在 15—30 分钟为佳。研究结果表明, 次氯酸钠作为漂白剂对黄单胞胶的分子结构及其粘度特性不会产生有害的影响。

关键词 黄单胞胶; 漂白; 提取

黄单胞胶亦称黄单胞菌多糖, 是由野油菜黄单胞菌 (*Xanthomonas campestris*) 以碳水化合物为主要原料发酵产生的一种高粘度水溶性胞外多糖, 由于该多糖具有许多优异的理化性能, 因而被广泛应用于多种行业^[1]。黄单胞胶发酵液本身具有色素, 在后提取过程中很难将色素全部除去, 因此干燥后的黄单胞胶产品多为暗黄色。产品的外观色泽往往会影响到它在某些行业的使用效果, 也会直接影响用户的使用心理, 在食品、医药及化妆品应用中这一问题的反应尤为突出。

在国内外已有采用酶法降解黄单胞胶中细胞残骸以使黄单胞胶溶液得到澄清的报道^[2-4], 但该方法对黄单胞胶粉剂产品的外观色泽没有明显的改善。美国已有用氧化剂氧化法对黄单胞胶进行漂白的研究报道^[5], 国内还未见有关报道。本文介绍采用次氯酸钠作为漂白剂对黄单胞胶漂白的研究结果。

材料与方 法

1. 菌种: (*Xanthomonas campestris* NK-01)

2. 漂白用黄单胞胶发酵液: 由 NK-01 菌株以玉米淀粉为主要基质, 经 72 小时发酵所得到的黄单胞胶发酵液^[6]。

3. 漂白及提取工艺: 黄单胞胶发酵液 →

加漂白剂 → 调整 pH 值 → 搅拌反应 →
↓
过滤挤干 ← 洗涤 ← 有机溶剂沉淀 ← 调 pH
5.5—6.0
↓
烘干 → 磨碎 → 粉剂产品

4. 黄单胞胶的漂白处理: 100 克黄单胞胶发酵液, 加入不同浓度的次氯酸钠溶液 ($\text{Cl}_2\%$ 不少于 10%), 调整反应的 pH 值, 充分搅拌。

5. 漂白后黄单胞胶的提取: 漂白处理后的发酵液调 pH5.5—6.0, 加入相当于发酵液 0.9 倍体积的异丙醇, 边加边搅拌, 使之形成纤维状沉淀。滤网过滤, 将沉淀物挤干, 然后再用约 0.4 倍体积的异丙醇浸泡洗涤一次, 再过滤, 挤干。得到的沉淀物于 60—70℃ 烘干, 磨成粉剂。

6. 发酵液中黄单胞胶含量的测定^[7]: 100 克发酵液经提取烘干后得到多糖的干重。

7. 黄单胞胶产品的水溶性、增粘性、假塑性的测定, 按文献所述的方法进行^[8]。

8. 黄单胞胶样品的色素提取及分析方法^[9]: 按 Ster 等人所述程序进行。

9. 红外吸收光谱分析: 采用 UR-10 红外光谱仪, KBr 压片。

10. 黄单胞胶样品中氯残留量的测定^[10]: 采

* 现国家医药管理局天津药物研究院工作。

用碘量法测定,按下列公式计算样品中氯的残留量。

$$\text{Cl}_2\% = \frac{V \times N \times 35.5}{G}$$

式中: V = 硫代硫酸钠标准液用量(ml)

N = 硫代硫酸钠标准液的当量浓度

G = 黄单胞胶样品重量(克)

11. 黄单胞胶粉剂样品色泽的比较: 采用标准色谱比色板法进行比色。本实验将样品的色泽分为 A、B、C、D 四级, A 级: 白色, B 级: 白色微带黄, C 级: 淡黄, D 级: 暗黄。

12. 漂白处理条件的选择

(1) 次氯酸钠浓度的选择: 100 克黄单胞胶发酵液七份, 六份分别加入次氯酸钠溶液 2 ml, 4 ml, 5 ml, 8 ml, 10 ml, 15 ml, 另一份不加漂白剂作为对照。将七份样品分别用 NaOH 调至 pH10, 在室温下连续搅拌 60 分钟, 按方法 5 制成分剂。

(2) pH 值的选择: 100 克发酵液七份, 分别加入次氯酸钠 8 ml, 分别用 HCl 和 NaOH 调 pH 为 2、4、6、7、9、10、11, 在室温下搅拌 60 分钟, 按方法 5 制成分剂。

(3) 漂白时间的选择: 100 克发酵液六份, 分别加入次氯酸钠 8 ml, 其中四份用 NaOH 调至 pH10, 然后分别搅拌 30、60、90 和 120 分钟; 另外二份用 HCl 调至 pH2, 分别搅拌 15 和 30 分钟; 全部样品按方法 5 制成分剂。

(4) 用于提取黄单胞胶有机溶剂的选择: 漂白处理后的发酵液分别用 1.3 倍体积的异丙醇和 1.9 倍体积的工业乙醇提取黄单胞胶, 按方法 5 制成分剂。

13. 氮含量测定: 采用微量凯氏定氮法。

结果与讨论

1. 漂白剂浓度对黄单胞胶色泽、收率及粘度的影响: 漂白剂浓度适宜时, 可使色素被氧化, 使得产品色泽变白而对性能没有影响。表 1 的结果表明, 漂白剂浓度在 0.4—1.0% (按次氯酸钠有效氯计) 范围内对黄单胞胶的漂白作

用都有一定的效果, 而且随着漂白剂浓度的增高, 漂白作用随之增强。在本实验条件下, 漂白剂的最适浓度为 0.8—1.0%。

表 1 漂白剂浓度对黄单胞胶色泽、收率及粘度的影响

样品	次氯酸钠用量 (ml)	提取收率 (g)	色泽	1% 溶液粘度 (Pa·s)
1	2	2.51	D	8.39
2	4	2.53	C	10.26
3	5	2.55	B	10.20
4	8	2.52	A	10.28
5	10	2.56	A	10.02
6*	15	2.30	A	—
7(对照)	—	2.52	D	8.58

* 样品 6 与其它样品在相同的时间内溶解, 没有显示出粘度。

2. pH 对黄单胞胶色泽、收率及粘度的影响: 表 2 结果表明, 以次氯酸钠作为漂白剂处理黄单胞胶发酵液的最适 pH, 在碱性条件下 pH = 9—10 为适宜, 在酸性条件下 pH 在 2—4 为最佳。实验中发现, 在酸性条件下, 漂白处理 10 分钟时发酵液就由淡黄色明显变为白色, 而在碱性条件下发酵液的这种颜色变化至少需要 30 分钟。该现象表明, 在酸性条件下可明显缩短黄单胞胶漂白所需的时间。

表 2 pH 对黄单胞胶色泽、收率及粘度的影响

样品	反应 pH	提取收率 (g)	色泽	1% 溶液粘度 (Pa·s)
1(对照)	10	2.50	D	8.58
2	10	2.50	A	10.28
3	11	2.54	B	10.10
4	9	2.55	A	10.44
5	7	2.54	B	10.40
6(对照)	2	2.51	C	10.40
7	2	2.55	A	10.22
8	4	2.55	A	10.44
9	6	2.51	B	10.20

3. 漂白时间对黄单胞胶色泽、收率及粘度的影响: 表 3 结果表明, 在碱性条件下 (pH = 10) 60—90 分钟, 酸性条件下 (pH = 2) 15—30 分钟, 都能达到对黄单胞胶漂白的良好效果。在使用等量漂白剂的条件下, 在酸性条件下比在碱性条件下所需的漂白反应时间要短的多。其原因可能是由于在酸性条件下, 产生大

量的新生态氧,使氧化作用增强所致。

在漂白处理过程中应始终保持反应所需的 pH 值,在反应开始的前十几分钟 pH 值的变化较大,应注意随时调整,否则将影响漂白效果。

表 3 漂白时间对黄单胞胶色泽、收率及粘度的影响

样品	反应 pH	漂白时间 (min)	提取收率 (g)	色泽	1% 溶液粘度 (Pa·s)
1	10	30	2.55	C	10.64
2	10	60	2.54	A	10.20
3	10	90	2.55	A	10.30
4	10	120	2.55	A	10.32
5	2	15	2.52	A	10.52
6	2	30	2.54	A	10.90

4. 有机溶剂对黄单胞胶色泽的影响: 提取黄单胞胶使用的有机溶剂对黄单胞胶的色泽有一定影响。在使用漂白剂相同的处理条件下,分别使用 1.3 倍体积的异丙醇和 1.9 倍体积的乙醇对黄单胞胶进行提取,得到的产品色泽以异丙醇提取的更为理想。

5. 漂白处理对黄单胞胶分子结构的影响: 经对漂白处理的黄单胞胶样品及试验对照样品进行红外光谱分析,结果表明其红外吸收光谱相同(图 1),这说明以次氯酸钠作为漂白剂,在适宜的条件下对黄单胞胶进行漂白处理不会引起黄单胞胶分子结构的变化,因而也不会影响黄单胞胶的优异性能。

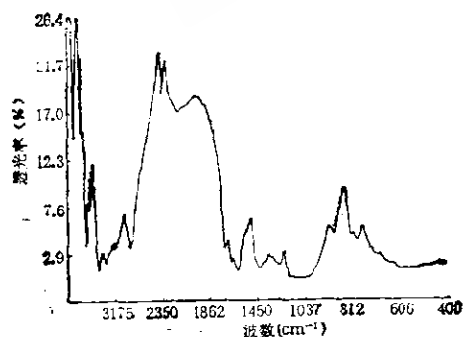


图 1 黄单胞胶红外光谱分析图谱

但如果漂白过度,即次氯酸钠加量超过 1.5% (按有效氯计),在提取过程中黄单胞胶会呈现面团状,而不出现絮状沉淀,再洗涤时形成泡状物。该样品经红外光谱分析其分子结构发

生了变化,在波数 2523.4 和 871.09 处多出两个吸收峰。其结果表明,过度的漂白作用会改变黄单胞胶的分子结构,虽然能使样品的色泽变的很白,但其水溶性明显下降。因此,在黄单胞胶的漂白过程中应严格掌握漂白剂的加入量。

6. 漂白处理对黄单胞胶的提取收率及粘度的影响: 表 1—3 的结果表明,在适宜的条件下,黄单胞胶的漂白处理过程对其产品的提取收率及所具有的高粘度特性不产生有害的影响。相反,经漂白处理后的黄单胞胶其粘度却显示出不同程度的增高。粘度增高的原因有待于进一步探讨。

7. 黄单胞胶中残留色素的分析: 经对美国食品级样品(美国 Kelco 公司生产,商品名 Keltrl F)、美国工业级样品(美国 Kelco 公司生产,商品名 XanFlood)、国产黄单胞胶样品(江苏金湖黄单胞胶厂生产)、漂白处理后的样品及实验对照样品的色素分析结果表明,经漂白后的黄单胞胶样品其色素含量的相对值均低于国产黄单胞胶产品、对照样品及美国工业级

表 4 260nm 波长下几种典型黄单胞胶样品的吸光值比较

黄单胞胶样品	吸光值
美国食品级产品	0.025
美国工业级产品	0.043
漂白处理样品	0.036
对照样品	0.045
国产黄单胞胶产品	0.059

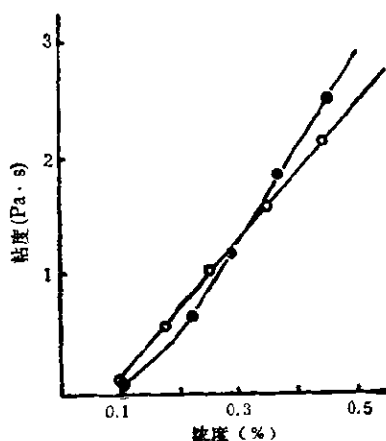


图 2 黄单胞胶的粘度与浓度的关系

●——●漂白处理样品(国产), ○——○美国样品

产品(表4)。

8. 黄单胞胶中次氯酸钠残留量及氮含量的分析: 经对漂白处理的黄单胞胶样品进行次氯酸钠残留量的分析测定(按氯含量计), 其结果表明, 氯的残留量均在 0.3% 以下。该产品作为食品添加剂使用, 氯的残留量低于我国轻工部所规定的标准^[10]。

对黄单胞胶氮含量的分析结果表明, 经漂白处理的黄单胞胶氮含量在 1.1—1.5% 之间,

稍低于原工艺国产黄单胞胶的氮含量(1.3—1.6%)的水平; 不大于 1986 年 FAO/WHO 所公布的黄单胞胶氮含量不高于 1.5% 的指标^[11]。

9. 漂白处理后的黄单胞胶的增粘性与假塑性

(1) 增粘性能: 如图 2 所示, 黄单胞胶的溶液粘度随浓度的增大而显著增高, 这表明黄单胞胶的漂白处理不会影响黄单胞胶的增粘性能。

(2) 假塑性能: 由图 3 可以看到, 黄单胞胶的溶液粘度随剪切速率的增加而明显降低, 这表明经漂白处理后的黄单胞胶仍具有优良的假塑性能, 该性能随黄单胞胶浓度的增加而显著增强。

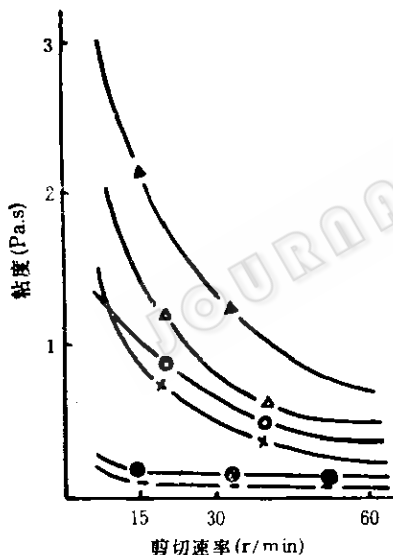


图3 黄单胞胶的粘度与剪切速率的关系

- : 美国样品(0.1% 溶液浓度) —: 国产漂白样品(0.1% 溶液浓度) ×: 美国样品(0.3% 溶液浓度)
○: 国产漂白样品(0.3% 溶液浓度) △: 美国样品(0.5% 溶液浓度) ▲: 国产漂白样品(0.5% 溶液浓度)

参 考 文 献

1. Jeanes A: *J. Polymer Sci Symposium*, **45**: 209—227, 1974.
2. U. S. Patent: 3966618, 1976.
3. G. B. Patent: 2065689A, 1981.
4. 梁凤来等: 精细石油化工, **5**: 33—37, 1989.
5. U. S. Patent: 3516983, 1970.
6. 赵大键等: 工业微生物, **16**(3): 11—20, 1986.
7. 梁凤来等: 南开大学学报(自然科学版), **2**: 10—16, 1990.
8. 梁凤来等: 工业微生物, **17**(4): 17—21, 1987.
9. Ster M Pet al: *J. Bacteriology*, **87**(2): 239—302, 1964.
10. 杜方主编: 中外饮料配方三百例及生产工艺管理, 学苑出版社, 1989.
11. FAO: Specification for Identity and Purity of Certain Food Additives, 30th Session of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Rome, 1986.