

揭阳职业技术学院  
生物工程系

# 授 课 教 案

2025 -- 2026 学年度第二学期

课程名称 食品添加剂

班 级 食检 241 (3+)

教 研 室 食品教研室

授课教师 李涛

# 第一章 绪论

授课章节	第一章 绪论				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
教学主要内容： 1、食品添加剂的定义、分类 2、食品添加剂与食品工业的关系 3、食品添加剂的毒理学评价 4、食品添加剂选用的原则、法规、标准。					
教学方法： 问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学					
教学目的、要求： 1、掌握食品添加剂的定义、分类 2、理解食品添加剂与食品工业的关系 3、基本了解食品添加剂的发展历史及国内外的发展趋势					
<b>课程思政目标</b> 职业道德观，敬业精神，正确的职业价值观，将个人职业发展与社会需求相结合。					
教学重点、难点： 食品添加剂的毒理学评价；食品添加剂选用的原则、法规、标准。					
教学过程： <h2 style="text-align: center;">第一章 绪论</h2> <h3 style="text-align: center;">第一节 食品添加剂的定义、分类和作用</h3> <p>(1) 定义为改善食品品质和色、香、味以及为防腐和加工工艺的需要而加入食品中的化学合成或者天然物质。</p> <p>(2) 解释</p> <ul style="list-style-type: none"><li>① 辅料，食品添加剂—特殊食品原料</li><li>② 非食品成分、非主料成分</li><li>③ 使用目的针对性 改善品质； 利于加工</li><li>④ 来源范围：化学合成和天然物质</li></ul> <p>食品添加剂的作用</p> <p>1、增加食品的保藏性，防止腐败变质。 我国生鲜食品丰收后，无防腐损失达 20%-30%，每年有 30 多万吨水果白白烂掉。许多加工食品必须添加防腐剂才能延长货架期。</p> <p>2、改善食品的感官性状</p>					

食品加工后,会变色、褪色、风味、质地也会改变,适当使用着色剂、香料、乳化剂、增稠剂,可改善食品的色、香、味、形。

### 3、改善提高食品的品质、质量

由于添加剂的合理使用,才促进食品企业不断开发出许多高档次的食品,如没有添加剂就不会有果冻、软糖之类的食品。

### 4、有利于食品加工操作

如食品加工中,使用澄清剂、消泡剂,有利于加工操作。乳化剂能使方便面水分均匀散发,提高面团的持水性和吸水性。

### 5、保持或提高食品的营养价值

防腐剂、抗氧剂在防止食品腐败变质的同时,也保持了食品的营养价值。

### 6、满足其他特殊需要

如无营养的甜味剂可以满足糖尿病患者的特殊需要。当前,食品添加剂已经进入粮、油、肉禽、果蔬加工各领域,包括:饮料、冷食、调料、酿造、甜食、面食、乳品、营养保健品各食品工业部门。

### 7、提高经济效益和社会效益

因此食品添加剂的作用越来越大。进入人体的食品添加剂的种类和数量也随之增多。因此食品添加剂的安全使用也引起人们的严重关注,加上多数食品添加剂是化学合成的,其往往有一定的毒性,因此选用时,要格外小心。

## 第二节 食品添加剂的毒理学评价

### 1、毒理试验

#### (1)试验参数

##### ①最大无作用量 ( MNL 值)

Maximum No-effect Level

##### a. 急性毒性指标

b. 单位: mg/kg (b w)

c. 对象: 动物

##### ②每日允许摄入量 ( ADI 值)

Acceptable Daily Intake for man

评价食品添加剂毒性的首要指标。

a 单位: mg/kg (b w)

b 对象: 人

c 非试验结果

根据动物试验的 MNL 值推算得到

##### ③半数致死量 ( LD50 值 )

50% Lethal Dose

评价添加剂安全性的第二指标。

- a. 急性毒性指标
- b. 单位: mg/kg (b w)
- c. 对象: 动物(一般为小鼠或大鼠)
- d. 动物试验结果

### 添加剂最大用量的确定

#### 食品添加剂的使用原则

##### 1、基本原则

- ①不对人体产生任何健康危害;
- ②不应掩盖食品腐败变质
- ③不应掩盖食品本身或加工过程中的质量缺陷, 或以掺假为目的
- ④不应降低食品本身的营养价值;
- ⑤尽可能降低在食品中的用量
- ⑥加工助剂应在制成最后成品之前除去

##### 2、使用条件

- ①保持或提高添加食品本身的营养价值;
- ②作为某些特殊食品的必要配料;
- ③提高食品的质量和稳定性, 改进其感官特性;
- ④便于食品的生产、加工、包装、运输或者储藏

#### 标准

##### 3、标准

###### (1)四级标准:

- ①国家标准 ( GB )
- ②行业标准
  - NY 农业部标准 (农业)
  - QB 轻工行业标准
- ③地方标准
  - 省、自治区、直辖市范围
- ④企业标准

###### (2)标准等级

###### ①强制性标准

GB 中华人民共和国强制性国家标准

###### ②推荐性标准

GB/T 推荐性国家标准;

###### ③指导性技术文件

GB/Z 国家标准化指导性技术文件

#### 食品添加剂的发展

按商品种类区分, 1998 年产量:

味精 65 万吨, 柠檬酸及其盐类 20 万吨, 食用色素 1.2 万吨, 食用香精 3 万吨, 高甜度甜味剂 5.2 万吨, 糖醇 10.5 万吨, 防腐抗氧化剂 3 万吨, 营养强化剂 3 万吨, 乳化增稠剂 2 万吨, 品质改良剂 3 万吨, 酶制剂 21 万吨, 酵母 10 万吨。

1998 年总产量达到 140 万吨以上 (含发酵制品), 年产值人民币 130 亿元。每年食品添加剂的出口量达 20 多万吨, 创汇 4.7 亿美元。

目前在中国，食品添加剂的应用已渗透到粮油、肉类、果蔬等各加工领域，包括饮料、调料、酿造、甜食、面食、肉食、水产、乳品、营养保健品等各工业部门，同时也是烹饪行业所必须的配料，并进入了家庭的一日三餐。从某种意义上说，没有现代化的食品添加剂，就没有近代的食品工业。

#### 发展趋势

- (1) 低毒或无毒产品
- (2) 直接利用天然产物
- (3) 天然与合成并存互补
- (4) 高效与功能型突出
- (5) 复合型          复合鲜味剂、复配型甜味料

#### 作业布置：

- 1、食品添加剂是否属于食物的正常成分？
- 2、什么叫食品添加剂？举例说出生活中常用的食品添加剂。

#### 参考资料：

##### 主要参考书：

1. 《食品添加剂应用技术》（第二版），顾立众主编，化学工业出版社，2021
2. 《食品添加剂应用技术》，张甦主编，人民卫生出版社，2018
3. 《食品添加剂》（第四版），彭珊珊主编，中国轻工业出版社，2019
4. 《食品添加剂基础》，（第二版），高彦祥主编，中国轻工业出版社，2017

## 第二章 食品防腐剂

授课章节	第二章 食品防腐剂				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
教学主要内容： 1、食品防腐剂的定义、分类、来源 2、食品防腐剂的作用机机制 3、食品防腐剂的化学性质 4、食品防腐剂的添加剂量和作用方法 教学方法： 问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学					
教学目的、要求： 1、掌握熟悉食品防腐剂的定义； 2、掌握食品防腐剂的作用机机制； 3、掌握食品防腐剂的化学性质； 4、掌握食品防腐剂的添加剂量和作用方法。 <b>课程思政目标</b> 严谨细致的科学作风，社会责任感，让他们意识到自己肩负着维护公众健康和社会稳定的重要使命。					
教学重点、难点： 食品防腐剂的作用机制、使用条件，常用防腐剂化学性质和使用方法。					
教学过程： <h3>第二章 食品防腐剂</h3> <h4>第一节 食品防腐剂概述</h4> <p>2.1 食品防腐剂的定义 防腐剂(Preservatives)是指具有杀死微生物或抑制微生物增殖作用的物质。如果从抗 微生物的角度出发，称抗菌剂(Antimicrobial Agents)。 为了防止各种加工食品、水果和蔬菜等腐败变质，我们可以根据具体情况采用物理方法或 化学方法来防腐。化学方法即使用化学制品来抑制或杀死微生物，这种化学物质即为防腐剂。 防腐剂的的概念有广义和狭义之分。狭义的防腐剂主要指山梨酸、苯甲酸等直</p>					

接加入食品中的化学物质；广义的防腐剂除包括狭义防腐剂所指的化学物质外，还通常包括认为是调味料而具有防腐作用的物质，如食盐、醋，以及那些通常不加入食品，而在食品储藏过程中使用的清毒剂和防腐剂等。作为食品添加剂的防腐剂是指为防止食品腐败、变质，延长食品保存期，抑制食品中微生物繁殖的物质。有的文献将防腐剂分为杀菌剂和保藏剂。

**杀菌剂**是指具有杀菌作用的化学物质；

**保藏剂**是指具有抑菌作用的物质。

但杀菌剂和保藏剂没有严格的区分界限，同一物质，浓度低时能抑菌，而浓度高时则能杀菌；作用时间长可杀菌，作用时间短则只能抑菌。同时，由于微生物种类繁多，性质各异，同一物质对一种微生物有杀菌作用，而对另一种物质只有抑菌作用，所以笼统地将其称为防腐剂较好。

从防腐剂的组成和来源来看，可分为有机化学防腐剂和无机化学防腐剂。有机化学防腐剂主要包括苯甲酸及其盐类、山梨酸及其盐类、对羟基苯甲酸酯类、乳酸等；无机化学防腐剂主要包括亚硫酸及其盐类、二氧化碳、硝酸盐及亚硝酸盐、游离氯及次氯酸盐。

## 2.2 食品变质的基本条件

食品腐败变质是指食品受微生物污染，在一定条件下，微生物繁殖导致食品品质劣变，从而失去商品价值。食品发生腐败变质是有一定条件的，食品本身的性质、微生物的种类、当时所处环境，三者之间的作用结果则决定着食品是否发生变质及变质的程度。

### 2.2.1 食品特性

#### 1) 营养组成

食品所含的主要成分是碳水化合物、蛋白质和脂肪。富含碳水化合物的食品变质一般称为发酵；富含蛋白质的食品变质一般称为腐败；而富含脂肪的食品变质称为酸败或哈败。

#### 2) 基本条件

##### (1) 氢离子浓度

pH 值是制约微生物生长，影响食品腐败变质的重要因素之一。不同食品的 pH 值范围不一，动物性食品 pH 值范围为 5~7，蔬菜 pH 值范围为 5~6，水果 pH 值范围为 2~5。一般酸性食品 pH<4.5，非酸性食品 pH>4.5；微生物作为一个总体来说，其生长的 pH 值范围极广，为 2~8，绝大多数种类生长 pH 5~9。在一般食品中，细菌最适 pH 值下限为 4.5，因而非酸性食品是适合多数细菌生长的，而在酸性食品体系中，则主要是适合霉菌和酵母菌的生长。

##### (2) 水分

水分是微生物赖以生存的条件，不同微生物生长所需的水分活度( $a_w$ )是不一样的。 $a_w$ 以 0.6 为界，一般情况下， $a_w < 0.6$ ，微生物不能生存， $a_w > 0.6$ ，微生物易生长从而使食品变质。新鲜食物，如鱼、水果、蔬菜的  $a_w$  值一般为 0.98—0.99，所以非常适合微生物的生长。为此， $a_w$  与食品的货架寿命关系很大，如： $a_w$  为 0.8~0.85、0.72、<0.65 的食品其货架寿命分别为几天、2~3 个月、1~3 年。在实际应用中，用水分含量的高低来表示食品的含水量，以此控制微生物的生长，如奶粉水分含量控制在小于 8%，大米水分含量控制在小于 13%。

##### (3) 渗透压

一般来说,微生物在低渗透压的食品中较易生长,而在高渗透压中易脱水死亡。就微生物种类来说,各种微生物对渗透压的忍耐能力大小不同。酵母和霉菌一般能忍耐较高的渗透压。

#### (4)存在状态

食品完好无损则不易腐败。

#### 2. 2. 2 微生物

能引起食品变质的微生物种类很多,细菌、霉菌、酵母菌可引起食品的腐败变质。有的微生物是病原的,有的是非病原的;有的是有芽孢的,有的是非芽孢的;有嗜热、嗜温、嗜冷的;有好气或厌气;有的分解蛋白质能力强,而有的分解碳水化合物能力强。有的微生物还能导致食物变质从而使人类中毒。食物中毒可分为感染型食物中毒和毒素型食物中毒,感染型食物中毒是指食用的食物中含有大量的病原,进入人体后大量繁殖。霉菌生长的 $\mu$ 较低,0.93~0.73就能生长,能生长在含水量较少的食品上。霉菌分解利用物质的能力很强,无论是蛋白质、脂肪还是糖类,都有很多种能将其分解利用。其中有些属种分解物质还不少,如根霉、毛霉、曲霉、青霉等。

#### 2. 2. 3 环境因素

温度、气体、湿度等外界环境均能影响微生物的生长。

#### 2. 3 防腐剂的作用机制

食品加入抗菌剂的结果,可能杀死食品中的微生物,也可能是其中的微生物仍然存活,这取决于抗菌剂的用量,因为抗菌剂只有达到一定的浓度后才能有抑菌和杀菌的作用,这种作用应是物理、化学、生物学等几个方面效应累积的结果。不同微生物的结构特点、代谢方式是有差异的,因而同一种防腐剂对不同的微生物的效果不一样。防腐剂抑制与杀死微生物的机理是十分复杂的,作用机制归纳如下:

(1)用于细胞膜,导致细胞膜的通透性增加,细胞内的物质外流,从而使细胞失去活力。如苯甲酸和酚类物质。

(2)使细胞活动必需的酶失活。很多抗菌剂的作用就是通过抑制细胞中酶的活性或酶的合成来实现的。这些酶可以是基础代谢的酶,也可以是合成细胞重要成分的酶,如蛋白质或核酸合成的酶类。

(3)破坏细胞内的遗传物质或使其失去功能。

#### 防腐剂的作用机理:

①能使微生物的蛋白质凝固或变性,从而干扰其生长和繁殖。

②防腐剂对微生物细胞壁、细胞膜产生作用。由于能破坏或损伤细胞壁,或能干扰细胞壁合成的机理,致使胞内物质外泄,或影响与膜有关的呼吸链电子传递系统,从而具有抗微生物的作用。

③作用于遗传物质或遗传微粒结构,进而影响到遗传物质的复制、转录、蛋白质的翻译等。

④作用于微生物体内的酶系,抑制酶的活性,干扰其正常代谢。

## 第二节 常用食品防腐剂

### 一、几种常用食品防腐剂的使用

#### (一)苯甲酸及其盐类(Benzoic Acid and Benzoate)

分子式:  $C_7H_6O_2$  GB17. 001 GB17. 002, 结构式为

苯甲酸是最早的一种食品防腐剂，1985年就有人描述其杀菌作用，1900年大规模生产利用，又名安息香酸，许多天然果胶中就存在。例如，安息树胶中含20%苯甲酸，红莓、杏子、苹果、桂皮中均含有苯甲酸。

纯苯甲酸为白色，具有光泽的鳞片或针状结晶，无臭或略带安息香味或苯甲酸气味，微溶于水，易溶于乙醇，m.p. 为122.4℃，b. p. 为249.2℃，密度为1.2659。25℃时，100g水中能溶解0.364g苯甲酸，100g乙醇中能溶解33.3g苯甲酸。苯甲酸毒理学依据：ADI：0—5mg/kg(FAO/WHO, 1994)；LD50：大鼠经口2530mg/kg；GRAS：

FDA—21CFR 184.1021。

苯甲酸钠为白色结晶，在水中溶解度比苯甲酸大，在0℃、20℃、和100℃水中溶解度分别为62.8g/100mL, 66.0g/100mL和74.2g/100mL.，因此在实际中苯甲酸钠比苯甲酸更为常用。

苯甲酸钠毒理学依据：ADI：0—5mg/kg(bw)(苯甲酸及其盐的总量，以苯甲酸计)(FAO/WHO, 1994，大鼠口服4070mg/kg；GRAS：

FDA—21CFR 184.1021。

### 苯甲酸作用方法

葡萄酒、果酒、软糖为0.8g/kg，酱油、食醋、果酱、果汁饮料为1.0g/kg。

苯甲酸在使用时要注意以下事项：

(1) 由于苯甲酸在水中溶解度低，故实际应用时要加适量的碳酸钠和碳酸氢钠，用90℃。

以上的水溶解，使其转化为苯甲酸钠后再添加到食品中去。若必须使用苯甲酸，可先用适

量乙醇溶解后再应用。

(2) 由于苯甲酸对水的溶解度比苯甲酸钠低，因此在酸性食品中使用苯甲酸钠时要注

意防止由于苯甲酸钠转变成苯甲酸而造成沉淀和降低使用效果。

(3) 1g苯甲酸相当于1.18g苯甲酸钠，1g苯甲酸钠相当于0.847g苯甲酸。

(4) 苯甲酸钠一般在汽水、果汁中使用，应在配制糖浆时添加，苯甲酸钠、柠檬酸、悬

浊剂必须先后依次加入，若苯甲酸钠、柠檬酸同时加入则会出现絮状物。

(5) 用于酱油时，苯甲酸钠要在杀菌工序中添加。

### (二) 山梨酸及其钾盐(Sorbic Acid and Potassium Sorbate)

分子式：C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> GBI7.003 GBI7.004，结构式

1859年，山梨酸由德国化学家A. W. VonHoffmann分离得到，1900年第一次人工合成，1940年发现了山梨酸有杀菌作用，1945年第一次申请专利作为防腐剂，1953年WHO/FAO同意其作为食品防腐剂。

山梨酸为无色、单斜晶体或结晶体粉末，具有特殊气味和酸味，对光热均稳定，但在氧气中长期被放置易氧化着色。m.p. 为134.5℃，b. p. 为228℃，微溶于水。

山梨酸钾也是白色粉末，其抑菌效果为同质量山梨酸的74%。山梨酸和山梨酸钾的溶解度不同(20℃分别为0.16和58.2)。

## 2)山梨酸和山梨酸钾的毒理学依据

山梨酸是一种毒性较低的食品防腐剂，其毒性仅为苯甲酸的 1 / 4，食盐的 1 / 10。山梨酸的生理代谢作用和其他脂肪酸一样，通过水合、脱氢、氧化等作用最后生成二氧化碳和水，并释放出能量，因而山梨酸及其盐类是对人体无害的食品防腐剂。ADI: 0~25mg / kg(bw) (山梨酸及其盐总量，以山梨酸计)(FAO / WHO, 1994); LD50: 大鼠经口 7 360mg / kg(bw), 小鼠静脉注射 1 300mg / kg(bw); GRAS: FDA—21CFR181. 23, 182. 308 9。

山梨酸钾毒理学依据, ADI: 0—25 mg / kg(bw)(山梨酸及其盐总量，以山梨酸计) (FAO / WHO, 1994); LD50: 大鼠经口 4 920mg / kg(bw); GRAS: FDA—21CFR182. 364 0。

有关山梨酸类抗菌剂的抑菌机理, 现仍无定论, 概括起来是对酶系统的作用、对细胞膜的作用及对芽孢萌发的抑制作用。在不同条件下可能有不同的机制在起作用。

对酶系统的抑制作用是由于进入细胞内的山梨酸分子和细胞中各种巯基酶的结合而使这些酶失活。山梨酸类抗菌剂主要是抑制霉菌、酵母菌及一些好氧性细菌(如沙门氏菌、大肠杆菌、假单胞菌、副溶血性弧菌等), 而对乳酸菌则几乎没有什么抑制作用。因此在产酸型发酵食品的生产中, 山梨酸(0. 1%)可抑制表面酵母及其有害微生物的生长, 而不影响正常发酵过程。

山梨酸抑菌作用与 pH 值有关, 随 pH 值下降而抑菌作用加强, 因为 pH 值未解离分子增多。尽管在低 pH 值范围其抑菌作用最强, 但山梨酸类抗菌剂在 pH 值为 6. 0 左右仍有效, 与其他抗菌剂最高作用 pH 值相比, 算是较高。如丙酸 pH 值最多为 5. 0~5. 5, 苯甲酸 pH 值最高为 4. 0~4. 5。

山梨酸的 I. D<sub>50</sub> 为 7 360mg / kg 体重(大鼠口服), ADI 值为 0—25mg / kg(山梨酸及其钾、钠、钙盐, 1994), 山梨酸与其他脂肪酸一样, 参加氧化降解, 以 CO<sub>2</sub> 形式排出, 而有一部分用于合成新的脂肪酸而留在动物的器官、肌肉中, 一般认为很安全。

山梨酸无毒害作用且抗菌很广, 几乎在所有 pH 值低于 6. 0 的食品中都可使用。现主要用于乳制品(0. 05%~0. 30%)、焙烤食品、蔬菜、水果制品、饮料等抑真菌剂。各类蔬菜类制品(包括腌菜、泡菜)都广泛的应用水溶性山梨酸盐类作防腐剂。由于山梨的口感温和且基本无味, 因而比其他抗菌剂更适合于水果产品的保鲜。目前果汁、果酱、果浆、果子罐头都用山梨酸作保鲜剂。在焙烤食品中山梨酸虽然没有丙酸用途广泛, 但因其抑真菌作用较丙酸强, 且在较高 pH 值仍有效, 因此仍有作用。为了不干扰酵母的发酵过程, 应在面团发好后加入。在不同酵母发酵的焙烤食品中, 则应尽早加入, 以便均匀分布。肉中添加山梨酸盐, 不仅可抑制真菌, 而且可抑制肉毒梭菌、冷杀菌及一些病原菌(沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、产气荚膜核菌), 从而降低亚硝酸盐的用量。

### (三) 对羟基苯甲酸酯类(P-Hydroxybenzoate Esters)

对羟基苯甲酸酯类化学结构式骨架为

对羟基苯甲酸乙酯毒理学依据: ADI: 0~10 mg / kg(bw)(FAO / WHO, 1994); LD50: 小鼠经口 5 000mg / kg(bw)。

对羟基苯甲酸丙酯毒理学依据: ADI: 0~10 mg / kg(bw)(FAO / WHO, 1994); LD50: 小鼠经口 6 700mg / kg(bw)。

对羟基苯甲酸酯类又称尼泊金酯类,用于食品防腐的主要有对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯,其结构式中 R 基可分别为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

对羟基苯甲酸酯类为无白或无色结晶或粉末,无味,无臭,难溶于水,与苯甲酸相似,其溶解度比苯甲酸高,但随着酯基 R 中 C 链的增长溶解度下降,而在油、乙醇、甘油中随 C 链:的增长溶解度增大。

对羟基苯甲酸酯类的抑菌机理类似苯酚,可破坏细胞膜,使细胞内蛋白质变性,并可抑制微生物细胞的呼吸酶系与电子传递酶系的活性,对真菌的抑菌效果最好,对细菌的抑制作用也较苯甲酸和山梨酸强,对革兰氏阳性菌有致死作用。

其抑菌活性主要是分子态分子起作用,分子内羟基已经酯化,不再电离,所以抗菌作用在 pH 值为 4~8 范围内均有良好效果,对细菌最适 pH 值为 7.0。

对羟基苯甲酸酯类的抑菌效果随 C 原子数的增多而增强,其毒性随 C 原子数的增多而减弱,其溶解度随 C 原子数的增多而减小。

许多国家都允许对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸正丙酯、对羟基苯甲酸丁酯作为食品防腐剂,美国允许甲酯、丙酯、庚酯庚在啤酒中使用,日本多用丁酯。

对羟基苯甲酸酯类在人肠中很快被吸收,与苯甲素类抗菌剂一样,在肝、肾中酯键水解,产生对羟基苯甲酸直接由尿排出或再转变成羟基马尿酸、葡萄糖醛酸酯后排出,在体内不累积,安全,ADI 为 0~5mg/kg。

对羟基苯甲酸酯类的使用标准,按 GB 2760—1996,果蔬保鲜:0.012g/kg;食醋:0.01g/kg;碳酸饮料:0.20g/kg;果汁(果味)型饮料、果酱、酱油、酱料:0.25g/kg;糕点馅:0.5g/kg;蛋黄:0.20g/kg;台湾省的标准:酱油:0.25g/kg;醋碳酸饮料:0.1g/kg;水果及蔬菜的外皮:0.012g/kg。

以上三种食品防腐剂从安全性角度来说,山梨酸>对羟基苯甲酸酯类>苯甲酸,对羟基苯甲酸酯类 pH 使用范围最广,而苯甲酸成本最低。

#### (四) 丙酸及其盐类(Propionic Acid and Propionate)

丙酸与丙酸钠的结构式为

丙酸的毒理学依据,ADI:无须规定(FAO/WHO,1994);LD<sub>50</sub>:大鼠经口 5600mg/kg

(bw);GRAS:FDA—21CFR184.1081。丙酸钙毒理学依据,ADI:无须规定(FAO/WHO,1994);LD<sub>50</sub>:大鼠经口 3340mg/kg(bw);GRAS:FDA—21CFR 181.23,184.122l。

丙酸为无色液体,易溶于水和乙醇,其盐类白色,结晶状,有奶酪味,丙酸钠溶解度大于丙酸钙,丙酸天然存在于瑞士奶酪中约含 1%,它在奶酪的防霉中运用较多,在焙烤食品中运用主要是抑制霉菌和防止面包发生“粘丝病”,因为丙酸及其盐类对酵母菌的发酵作用几乎没有什么影响。

丙酸钙通常用于面包,如用钠盐会使 pH 值升高,影响生面的发酵(pH 值最佳为 4.5),而且钙元素能增加产品的营养。

丙酸钠主要用于糕点,糕点中有膨松剂(化学发酵剂),如用钙盐会生成碳酸钙,减少 CO<sub>2</sub> 生成。丙酸为食品的正常成分,也是人体代谢的正常中间体。丙酸易被消化系统吸收,无积累性,不随尿排出,它可与 CoA 结合形成琥珀酸盐(或

酯)而参加三羧酸循环代谢,生成二氧化碳和水。

丙酸及其盐类的使用标准,按 GB2760—1996,丙酸钙用于生面制品,最大值为 0.25g/kg,用于面包、酱油、糕点、豆制品为 2.5g/kg,台湾用于面包最大值为 2.5g/kg。

丙酸盐一般在和面的时候添加,浓度根据产品的种类和各种烧烤食品的储存时间确定,使用丙酸盐,不仅防腐,而且有抵抗霉菌生成霉菌毒素的作用。面包中添加 0.3%,可延长 2~4 天不长霉,蛋糕中添加 0.25%,可延长 30~40 天不长霉。

## 二、防腐剂使用效果

由于化学保藏的方法并不是全能的,它只能在一定时期内防止食品变质,而且化学防腐剂添加的时机需要掌握,添加时机不当则起不到预期效果,因此除了防腐剂用量外,防腐剂本身的理化性质、保藏条件、食品的性质、微生物种类、数量等多种因素对保藏效果都有影响,实际的保藏效果是上述各种因素共同作用的结果。了解各种因素的影响将有助于在实际中灵活使用各种防腐剂。

### 2.1 防腐剂的理化性质

一种抗菌剂的抗菌谱、作用机制及抗菌效果主要取决于理化性质。

#### 1)极性

极性是抗菌剂最重要的物理性质。水溶性表明其在微生物生长的水相中的溶解性,抗菌剂只有具有一定的水溶性才能与微生物细胞同处一相而进入一相并发生作用;同时,抗菌剂要作用于疏水性的膜,则需一定的亲脂性。因此一种抗菌剂要最有效的发挥作用,必须既有亲水性又有一定的亲脂性。

#### 2)挥发性

抗菌剂沸点高低直接影响抗菌效果。尤其是抗菌剂在食品中的保持性,沸点低(易挥发)则在加热中损失大,且常常有气味。

#### 3)解离性

由于不带电荷的分子易进入细胞并发挥作用,因此抗菌剂的解离状态对其抗菌作用影响很大。同一抗菌剂在不同的 pH 值的食品中有截然不同的效果,易解离基团的脂化往往既减少了解离基团又改变了分子的极性,因此能增强抗菌作用,如苯甲酸脂类的抗菌作用就较苯甲酸及其盐类强。

#### 4)与其他化合物的反应活性

抗菌剂与食品中脂类、蛋白质、碳水化合物及其他添加剂的作用,不仅使其抗菌作用减弱,而且会导致变色变味,如山梨酸发生自动氧化而变味。

### 2.2 食品的性质

食品本身的性质(pH 值、脂类含量等)对抗菌效果也有明显影响。

#### 1)pH 值

在含水食品中抗菌剂是处于解离平衡状态的,起主要抗菌作用的可能是其解离部分(H<sup>+</sup>或其他离子),也可能是未解离部分。山梨酸是以其未解离状态通过细胞膜进入细胞内起作用的,解离部分则因带电荷不能进入细胞而无抑菌作用。这种抗菌剂要在 pH 值偏低的条件下效果好,且较低剂量就有效(<1%)。一般在不影响风味的前提下,降低 pH 值,提高保质效果。

pH 值降低, H<sup>+</sup>增多,弱酸的电离平衡向生成分子态的方向移动,即未解离分子态增多。

#### 2)分配系数

分配系数是指抗菌剂在食品的脂相和水相中溶解度之比。这也是对抗菌效果

起很大作用的因素。因为微生物一般在水相中生长，溶解在脂相中的抗菌剂基本不起作用，因此活性很强的疏水性抗菌剂可能会因为分配系数大而保质效果差。

### 3)食品组分

食品中蛋白质、纤维素能与一些抗菌剂结合而使其失效，这是抗菌效力损失最大的一项。另外食品中的盐、糖等组分可降低水分活度，影响酶的结构，因而可增进抗菌效果；但它同时又使抗菌剂分配系数增大，从而又削弱了抗菌效果。此外，糖还是微生物生长的良好营养物，实际上增强了抗菌难度。若食品中有能与抗菌剂发生化学反应的组分，则只有加大抗菌剂的使用量来补偿。

## 2.3 其他影响因素

### 1)食品中已有菌的影响

食品中污染微生物的数量越多，种类越杂，发生变质的可能性就越大。因为每种抗菌剂

都有特定的抗菌谱，对其他菌的抗菌作用很弱或没有，因此食品污染菌越杂，因对某些菌的

抑制作用弱而导致防腐失败的可能性就越大。表 2—2 为某些抗菌剂的抗菌谱。

表 2·2 某些抗菌剂的抗菌谱

	细 菌	酵 母	霉 菌
亚硝酸盐	++	—	—
亚硫酸盐	++	+	+
丙 酸	+	—	++
山梨酸	+	+++	+++
苯甲酸	++	+++	+++
对羟基苯甲酸酯类	++	+++	+++
乳酸链球菌素	++	—	—

注：“—”无作用；“+”微弱作用；“++”中等作用；“+++”强烈作用。

不同生长期的微生物对抗菌剂的敏感性差异也很大，延滞期、对数期的细胞往往很敏感，而衰老期细胞的抵抗力较强。

### 2)其他防腐措施的影响

其他防腐措施可决定食品中已有菌的种类和数量，从而决定添加抗菌剂的种类和用量。对经热加工的食品，主要应添加能抑制耐热产芽孢的抗菌剂；低水食品中主要是些干生性霉菌，酵母菌还可以生长；冷藏食品中主要是一些冷育的革兰氏阴性细菌；包装食品中因 Q 少，好氧菌不生长，所以主要是一些厌氧菌和兼性厌氧菌。以上各种情况下，由于生长的优势菌不同，因此具体使用的抗菌剂也不同。

### 3)保藏温度、时间

在有效抑菌浓度下，温度越高则抑菌和杀菌作用愈快，随着保藏期延长，菌数会逐渐减少。若抗菌浓度低而其中的微生物还可生长，或某些微生物可以降解抗菌剂，则温度越高，腐败变质越快，保存时间越长，变质越严重。

### 4)协同效应

几种抗菌剂合用，既可以扩大抑菌范围，又能增强抑菌效果。与加热、冷却、辐射及干燥法结合使用，也可以增加抗菌剂的抗菌效果。例如，山梨酸与氧化氢溶液混合使用时，抗菌活性会显著增加；山梨酸与山梨酸钾并用；山梨酸(主要抑制霉菌、酵母菌及需氧细菌)与辐照配合使用，则可使抗菌谱扩大。

目前,世界各国都在致力于广谱、安全、高效的食品防腐剂的研发。近年来,随着人们生活和消费水平的提高,食品加工的需求也越来越向“绿色”和“天然”等方向转变,因此,天然、安全的功能性食品防腐剂的开发就成为必要。目前主要是从动植物或微生物及其代谢产物中分离制得,如从蒜、生姜、花椒、丁香、黑胡椒等许多香辛料和传统中草药等植物中可提取有效抑菌成分。天然动物型食品防腐剂如蜂胶,具有极强的抗细菌、真菌、病毒等各种微生物的作用,日本已将蜂胶用于果冻、糖果和口香糖等食品的防腐保鲜。另外,鱼料蛋白是鱼类成熟精细胞中的一种碱性蛋白,对部分微生物有明显的抑制作用,可用于水产品、肉及肉制品、乳及乳制品、面食和蔬菜等食品的防腐保鲜。微生物型防腐剂是近年来开发的一个热点。例如:日本的传统食品纳豆中含有的纳豆菌,可产生抗菌蛋白,纳豆菌抗菌蛋白具有广谱抗菌作用,对很多微生物具有一定的作用,特别是对志贺氏菌、金黄色葡萄球菌和异常汉逊酵母具有较强的抗菌作用。另外,可从海洋生物中制备食品防腐剂,如海藻中存在许多具有抗菌活性的物质,如琼脂低聚糖、海藻糖等。值得一提的是,我国目前一些天然香料辛料或中草药型防腐剂以及一些生物型防腐剂等尚处于实验室研究或中试研究阶段,很多产品还没有工业化生产,这给食品工业生产中的批量应用带来不便,如果依靠从国外进口,价格相当昂贵,必将导致生产成本的升高。可见,新型、天然、高效的功能性食品防腐剂的研发具有很大的潜力和市场。

作业布置:

- 1、苯甲酸、山梨酸、对羟基苯甲酸酯类的毒性与作用特点有何区别?
- 2、防腐剂(抗菌剂)使用效果的讨论。
- 3、为什么 pH 值能影响防腐剂的使用效果?
- 4、乳酸链球菌肽的抑菌机理是什么?使用时需注意哪些方面?

参考资料:

主要参考书:

- 1.《食品添加剂应用技术》(第二版),顾立众主编,化学工业出版社,2021
- 2.《食品添加剂应用技术》,张甦主编,人民卫生出版社,2018
- 3.《食品添加剂》(第四版),彭珊珊主编,中国轻工业出版社,2019
- 4.《食品添加剂基础》,(第二版),高彦祥主编,中国轻工业出版社,2017

## 第三章 抗氧化剂

授课章节	第三章 抗氧化剂				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
<p>教学主要内容：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、食品抗氧化剂的作用机理</li> <li>2、油溶性抗氧化剂、水溶性抗氧化剂的种类以及特性差异</li> <li>3、天然抗氧化剂与人工合成抗氧化剂的特性差异</li> <li>4、抗氧化剂使用的注意事项</li> </ol> <p>教学方法：</p> <p style="padding-left: 20px;">问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学</p>					
<p>教学目的、要求：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、掌握食品抗氧化剂的作用机理</li> <li>2、了解油溶性抗氧化剂、水溶性抗氧化剂的种类以及特性差异</li> <li>3、了解天然抗氧化剂与人工合成抗氧化剂的特性差异以及常见天然抗氧化剂名称</li> <li>4、掌握抗氧化剂使用的注意事项、了解抗氧化剂的研究进展</li> </ol> <p><b>课程思政目标</b></p> <p style="padding-left: 20px;">职业道德观，敬业精神，正确的职业价值观，将个人职业发展与社会需求相结合。</p>					
<p>教学重点、难点：</p> <p style="padding-left: 20px;">各种食品抗氧化剂的作用机理。</p>					
<p>教学过程：</p> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;"><b>第三章 抗氧化剂</b></p> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>第一节 抗氧化剂概述（1学时）</b></p> <p style="padding-left: 20px;">在食品生产和加工中，保鲜技术越来越受到重视。为达到食品防腐、保鲜、延长保质期和货架期的目的，常采用冷藏、辐射等技术，但最为经济有效的方法</p>					

是使用抗氧化剂、脱氧剂、保鲜剂等。近年来，尤其以天然食品抗氧化剂的发展最为迅速，开发前景十分广阔。

抗氧化剂是指防止或延缓食品成分氧化变质的一类食品添加剂。食品在生产，加工和贮藏的过程中，与氧作用出现的褪色，变色，产生异味异臭的现象就是食品的氧化变质。如肉类食品的变色，蔬菜，水果的褐变，啤酒的异臭味和变色等。

### 抗氧化剂的作用机理

#### 1.食品变质

油脂和含油脂的食品，在加工及贮运过程中会自然氧化变质，产生哈喇味，造成食品品质下降，营养价值降低。

#### 2.抗氧化剂

添加于食品后阻止或延迟食品氧化，提高食品质量的稳定性和延长贮藏期的物质。

#### 3.抗氧化剂分类

1) 按溶解性能分：油溶性抗氧化剂， 水溶性抗氧化剂；

2) 按来源分： 天然抗氧化剂， 合成抗氧化剂；

### 一、抗氧化机理类型

#### 1.抗氧化剂是还原剂

借助还原反应，降低食品体系及周围的氧含量。如： $\beta$ -胡萝卜素

#### 2.抗氧化剂是过氧化物分解剂

放出氢离子将氧化过程中产生的过氧化物分解。如：使油脂不能产生醛或酮酸等产物。

#### 3.抗氧化剂是自由基吸收剂

阻断自由基连锁反应。如：丁基羟基茴香醚的抗氧化作用是由它放出氢原子阻断油脂自动氧化而实现的。

#### 4.抗氧化剂是金属离子螯合剂

对金属离子螯合，减少金属离子的促氧化作用。如：EDTA。

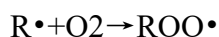
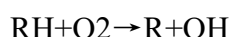
#### 5.酶抗氧化剂

阻止或减弱氧化酶类的活动。如：超氧化物歧化酶（SOD）。

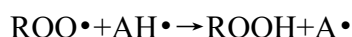
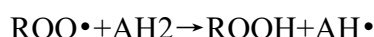
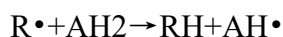
### 二、食品抗氧化剂的作用机理

以油脂自动氧化为例：

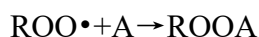
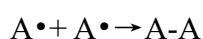
食用油脂中有不饱和键，在氧气、水、金属离子、光照及受热的情况下，油脂中不饱和键变成酮、醛及醛酮酸。反应如下：



若以 AH 或 AH<sub>2</sub> 表示抗氧化剂，则其可以以下方式切断油脂自动氧化的连锁反应，从而防止油脂继续被氧化。



产生的基团可以以下方式再结合成二聚体和其它产物。



(AH、AH<sub>2</sub>：抗氧化剂； RH：油脂中不饱和脂肪酸； RO·：脂质游离基； ROO·：脂质过氧基)

## 第二节 常用抗氧化剂 (2 学时)

### 油溶性抗氧化剂

油溶性抗氧化剂是指能溶于油脂，对油脂和含油脂的食品起到良好的抗氧化作用的物质。常用的有 BHA、BHT、PG。天然的有茶多酚、生育酚、迷迭香提取物。

#### 一、合成抗氧化剂

##### 1. 丁基羟基茴香醚

简称 BHA。或称：叔丁基-4 羟基茴香醚，丁基大茴香醚

(1) 性状 微黄、白色晶粉，有酚臭气、刺激味，不溶于水，溶于猪脂、植物油、乙醇；对热、弱碱稳定，具挥发性，光照色变深。分子式 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>。

(2) 抗氧化性能 机理：放出氢原子阻断油脂自动氧化。

与其他抗氧化剂或增效剂等并用，抗氧化作用更显著。

对动物脂肪的抗氧化性较强，对不饱和的植物油的抗氧化性较弱。

(3) 毒性 安全。

(4) 使用 按《食品添加剂使用标准》(GB 2760—2011) 规定。使用范围和最大使用量(以油脂中的含量计, g/kg) 如膨化食品 0.2 。

## 2. 二丁基羟基甲苯

简称 BHT。 或称 2,6-二叔丁基对甲酚。

(1) 性状 无色或白色结晶性粉末, 无臭、无味, 不溶于水, 溶于乙醇或油脂, 对热稳定, 抗氧化效果好, 与金属离子反应不着色, 具升华性。

分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O。

(2) 抗氧化性能 机理: 自身发生自动氧化;

抗氧化效果好, 但抗氧化能力不如 BHA。BHT 遇热抗氧化效果不受影响。

(3) 毒性 BHT 急性毒性比 BHA 大。

(4) 使用 与 BHA 同。使用范围和最大使用量(以油脂中的含量计, g/kg) 如油炸面制品 0.2 g/kg。

## 3. 没食子酸丙酯

简称 PG。

(1) 性状 白至淡褐色晶粉, 无臭, 水液无味。易着色, 光促分解, 对热稳定; 难溶于水, 易溶于乙醇, 在油脂中溶解度小。

(2) 毒性 在机体内多被水解、内聚为葡萄糖醛酸, 随尿排出。

(3) 抗氧化性能 对猪油的抗氧化效果较 BHA 和 BHT 强, 对含油面制品的抗氧化, 不及 BHA 和 BHT。

(4) 使用 按《食品添加剂使用标准》(GB 2760—2014) 规定。使用范围和最大使用量(以油脂中的含量计, g/kg) 如饼干 0.1。与 BHA、BHT 混用效果更好。

## 二、天然抗氧化剂

天然抗氧化剂: 成本高、效果差、选择性小、安全性好

### 1. 维生素 E

8 种同系异构体, 分  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$  等构形。其中  $\alpha$  型的生物活性最高; 而  $\delta$  型的抗氧能力最强。

(1) 性质 简称生育酚, 溶于脂肪和乙醇等, 不溶于水, 对热、酸稳定,

对碱不稳定，对氧敏感。

(2) 分类 有天然和合成产品两种。

(3) 抗氧化性 维生素 E 可使自由基淬灭。

(4) 应用 按《食品添加剂使用标准》(GB 2760—2014) 规定。使用范围和最大使用量(以油脂中的含量计, g/kg) 如蛋白饮料类 0.2

## 2. 茶多酚

(1) 性质 白、浅黄晶粉, 易溶于水及乙醇, 味苦涩。在 pH4-8 稳定。遇强碱、强酸、光照、高热及铁等易变质。

茶多酚含量: 绿茶 > 乌龙茶 > 红茶

(2) 抗氧化性 清除有害自由基, 阻断脂质过氧化过程。

(3) 应用 按《食品添加剂使用卫生标准》(GB 2760—2014) 规定。使用范围和最大使用量(以油脂中的含量计, g/kg) 如水产品罐头 0.3。

## 第三节 抗氧化剂应用技术 (1 学时)

正确使用抗氧化剂的方法

### 1、要完全混合均匀

抗氧化剂的用量很小, 必须与食品充分混匀才能很好地发挥作用。

### 2、应掌握使用时机

抗氧化剂作用原理在于防止或延缓食品氧化反应的进行, 但不能在氧化反应发生后复原, 因此, 抗氧化剂必须在氧化变质前添加。

### 3、控制影响抗氧化剂效果的因素

油脂或食品中脂肪的氧化酸败, 除与脂肪本身性质有关外, 也与温度, 湿度, 空气及具催化氧化作用的光, 酶及铜, 铁等金属离子, 以消除其催化活性。

### 4、与增效剂复配使用

有些物质, 其本身虽没有抗氧化作用, 但与抗氧化剂混合使用, 却能增强抗氧化剂的效果, 如柠檬酸, 磷酸, 苹果酸, 酒石酸及其衍生物, 被称为增效剂。这些物质具有增强抗氧化的效果, 一些是由于与油脂中存在的金属离子形成金属盐, 使金属不再具有催化作用。另一些是由于与抗氧化剂的自由基作用, 而使抗氧化剂再生。

抗氧化剂的使用不仅可延长食品的贮存期, 货架期, 给生产者, 经销者带来良好的经济效益, 也给消费者提供可靠的商品。由于近年来发现了一些人工合成的毒性, 以及“绿色”食品的潮流, 人们倾向于选择天然抗氧化剂。因而对天然抗氧化剂的研究和开发成一个热点。

茶多酚的抗氧化性能

70 年代以来, 研究人员对茶多酚的生物活性作了大量的研究工作。研究发现, 茶多酚对于不饱和油脂和不完全氧化的油脂均有良好的抗氧化作用, 与合成抗氧化剂 BHA、BHT、PG 等相比, 在延长花生油, 亚麻油及氢化油脂的有效期方面效

果更佳。另外,茶多酚对玉米油、棕榈油、猪油、大豆油以及茶油均有明显的抗氧化作用。在抗氧化能力方面,茶多酚对亚油酸的抗氧化效果为B H A的2倍。添加相同量时,茶多酚对茶油的抗氧化作用是B H A的2.6倍,是维生素E的3.2倍。茶多酚对猪油的抗氧化作用是B H A的2.4倍,是维生素E的9.6倍。对亚油酸的抗氧化作用是维生素E的3.9倍。若茶多酚与抗坏血酸、柠檬酸、苹果酸、维生素E并用时,具有协同效应,其抗氧化能力明显增强。

茶多酚在食品中的应用

#### 1、油脂

油脂在常温下保存极易因自动氧化而发生酸败变质,据调查,食用生油过氧化值往往超标,给消费者健康造成危害。茶多酚抗氧化性能很强,低浓度下(20~100 p p m)即有效,在猪油,大豆油,菜油,花生油以及色拉油中添加0.02%~0.08%的茶叶天然抗氧化剂时,其过氧化值和酸价抑制率均在90%以上,效果明显好于添加维生素E。研究表明,在豆油中添加0.08%的茶多酚,保质期比对照组延长1倍以上,添加相同量时,茶多酚对菜油的抗氧化能力为B H A的2.6倍,维生素E的3.2倍。茶多酚对猪油的抗氧化能力为B H A的2.4倍,维生素E的9.6倍。另据报道,茶多酚对精练苏子油,玉米油,鱼油等均有明显抗氧化作用。

#### 2、油炸食品

油基食品在贮藏,炸制过程中因氧化而使颜色变深,发黑,品质逐渐下降,加入茶多酚后,能减缓酸败现象,延长货架期。在方便面加工过程中添加50 p p m的茶多酚就能起到良好的抗氧化作用;将茶多酚应用于油炸土豆片中,结果表明:在室温暴露贮藏条件下,实验组3个月无异味,而对照组在43天就开始出现酸败味。

#### 3、烘焙食品

以茶多酚和B H T作为抗氧化剂,柠檬酸为增效剂,按不同比例加到桃酥中,置于65℃恒温箱中保存,定期进行感官评价和油脂过氧化值测定。结果表明:茶多酚具有很强的抗氧化保鲜作用,与B H T复合使用有明显增效作用。中国农科院茶叶研究所的研究人员将茶多酚应用于饼干,发现其抗氧化效果不错,对过氧化物生成抑制率达75%以上。

将浓度为0.20%,0.25%的茶多酚用于月饼和桃酥,其保鲜期分别延长了0.48和0.75倍。在面团调制醒发(饼干、蛋糕)或压片(饼干)过程中添加0.04%的茶多酚,除可防止哈败和起到防腐作用外,而且能起到营养保健和增进食品香味的作用。

#### 4、肉制品

由于茶多酚具有极高的抗氧化和防腐性能,而且成本低,所以广泛应用于灌肠类,肉脯类,火腿和肉类罐头等肉制品加工中。实验表明,在加工过程中添加0.02%~0.05%的茶多酚,香肠贮藏30天后仍呈新鲜的红色,能保质2个多月,而对照组香肠约15天即颜色发暗,外观上不新鲜,20天后就已哈败。

#### 5、糖果类

茶多酚在糖果类食品中的应用是因为其独特的抗菌作用和抗氧化性能。可用于巧克力、果仁口香糖等产品,在加工中添加量为产品总量的0.02%~0.05%,于原料混合工序前调料时加入搅匀即可。实验证明,茶多酚可有效防止糖果类食品的哈败,效果为B H A, B H T的3~4倍,且对糖果胶姆糖果起到保鲜,抗氧化作用,使产品具有防龋齿、健牙、消除高糖食品“酸尾”及保健作用。

#### 6、饮料类

茶多酚对食品中的色素和维生素具有保护作用,既可防止食品褪色,又可起到天然色素的作用。目前国内外许多厂家在生产中使用了茶多酚,大大提高了产品

稳定性。茶多酚可配制成多种饮料,如茶汽水、茶可乐、茶冰淇淋、冰茶、脱咖啡因茶、茶黄酒等,添加量一般为 0.02%~0.04%。

茶多酚还可应用于果汁类饮料的加工保鲜,添加为 0.02%茶多酚能抑制蜜柑汁液浓缩异臭的产生;添加 0.005%~0.01%的茶多酚于果汁饮料中,能抑制维生素 A、维生素 B1 和  $\beta$ -胡萝卜素的降解破坏,保证果汁饮料的有效成分和产品品质。

#### 7、酱制品

花生酱含油 45%,水分 3%及丰富的蛋白质,贮藏时容易变质。若在第一次研磨前加调味剂的同时加入 0.03%的茶多酚,60 天后其抗氧化抑制率达 60%以上,对延长花生酱贮藏期和保鲜期均起到了良好作用。

#### 8、果蔬类

在新鲜水果,蔬菜表面喷洒低浓度的茶多酚溶液,可抑制细菌繁殖,保持蔬菜、水果原来的色泽,达到保鲜防腐的目的。同时,由于茶多酚分子中含有多个酚羟基,具有供氢活性,可将分子中的氢直接提供给果实中的维生素 C,使之保持还原态,减少维生素 C 的损失。用 0.03%茶多酚处理草莓后放置 60 分钟,维生素 C 保存率为 54.8%,明显高于对照组。采用茶多酚复合保鲜剂处理的草莓,在 4℃下贮藏 15 天,好果率达 90.9%,外观和内部品质均得到良好保持。猕猴桃用茶多酚复合膜处理,能有效地降低淀粉酶活性及果胶酶活性,从而使猕猴桃的硬度得以保证。

但从应用的角度来说,不论是合成的或天然的抗氧化剂都不会是十全十美的,各种食品的性质,加工方法千差万别,单个的抗氧化剂不可能合适所有的这些要求,因此发展复配型的抗氧化剂是一个很好的方法。此外,抗氧化剂也可与其他功能的食品添加剂复配,制成多功能的复配制剂。

#### 作业布置:

- 1、简述抗氧化剂的作用机理。
- 2、抗氧化剂选用的一般原则是什么?

#### 参考资料:

##### 主要参考书:

- 1.《食品添加剂应用技术》(第二版),顾立众主编,化学工业出版社,2021
- 2.《食品添加剂应用技术》,张甦主编,人民卫生出版社,2018
- 3.《食品添加剂》(第四版),彭珊珊主编,中国轻工业出版社,2019
- 4.《食品添加剂基础》,(第二版),高彦祥主编,中国轻工业出版社,2017

## 第四章 呈味剂

授课章节	第四章 呈味剂				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
<p>教学主要内容：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、食品酸味剂的特性及在食品中的作用</li> <li>2、食品甜味剂的特性及在食品中的作用</li> <li>3、食品鲜味剂的特性及在食品中的作用</li> </ol> <p>教学方法：</p> <p style="padding-left: 20px;">问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学</p>					
<p>教学目的、要求：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、掌握食品酸味剂的特性及在食品中的作用</li> <li>2、掌握食品甜味剂的特性及在食品中的作用</li> <li>3、掌握食品鲜味剂的特性及在食品中的作用</li> </ol> <p><b>课程思政目标</b></p> <p style="padding-left: 20px;">坚韧不拔、精益求精的职业精神，勇于创新、敢于突破传统思维的科学精神</p>					
<p>教学重点、难点：</p> <p style="padding-left: 20px;">酸度调节剂、甜味剂、增味剂的作用机理。</p>					
<p>教学过程：</p> <div style="text-align: center; padding: 10px;"> <h3 style="margin: 0;">第四章 呈味剂</h3> <h4 style="margin: 0;">第一节 食品酸味剂（1学时）</h4> <p style="margin: 10px 0;">酸味是由于舌黏膜受到氢离子刺激而引起的，因此凡是在溶液中能电离出 H<sup>+</sup> 的化合物都具有酸味。酸味的强弱不仅与 H<sup>+</sup> 浓度或 pH 有关。在相同的 pH 时，有机酸的酸感比无机酸要强，因为舌黏膜对有机酸阴离子比对无机酸的阴离子容易吸附。</p> <p style="margin: 0;">酸味物质的阴离子还能对食品的风味有影响，多数有机酸具有爽快的酸味，而无</p> </div>					

机酸却具有苦涩味，因此调味酸常用有机酸，如醋酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸，葡萄糖酸及苹果酸等。

#### 1. 酸味物质的阴离子对酸味强度有影响

有机酸根A-结构上增加羟基或羧基，则亲脂性减弱，酸味减弱；增加疏水性基团，有利于A-在脂膜上的吸附，酸味增强。

### 柠檬酸

又名枸橼酸，即3-羟基-3-羧基戊二酸，因它多存在于柠檬、枸橼、柑橘等果实中而得名，是食品工业中使用最广的酸味物质。

易与金属络合，尤对钙、镁亲合性强

柠檬酸是无色晶体，有强酸味，常含一分子结晶水，熔点100~133℃，可溶于水、酒精及醚中。柠檬酸的酸味爽快可口，广泛用于清凉饮料、水果罐头、糖果、果酱、合成酒等。

工业上所使用的柠檬酸都是用葡萄糖、麦芽糖或糊精经黑曲霉作用，发酵后从发酵液中分离而得。

### 乳酸

乳酸又名 $\alpha$ -羟基丙酸，因最先在酸奶中发现而得名。乳酸因吸湿性很强，所以一般为无色或淡黄色的透明糖浆状液，低温也不凝结，其酸味较醋酸温和。

能溶于水、酒精、丙酮、乙醚中，有发酵和防止腐蚀的功能。乳酸可用作清凉饮料、酸乳饮料、合成酒、合成醋、辣椒油、酱菜等的酸味料，又可用于酵母发酵过程中防止杂菌的繁殖。

### 磷酸

磷酸是三元中强酸，分三步电离，不易挥发，不易分解，几乎没有氧化性。具有酸的通性。

纯净的磷酸是无色晶体，熔点42.3摄氏度，高沸点酸，易溶于水。

市售磷酸试剂是粘稠的、不挥发的浓溶液，磷酸含量83-98%。

干酪、蔬菜罐头、八宝粥罐头、饮料等。

用作食品饮料中的澄清剂，酸味剂，酵母的营养剂、水分保持剂。

### 醋酸

又名乙酸，无色有刺激性的液体，普通醋酸含量为29%~31%，含量98%以上的能冻结成冰状固体，称为冰醋酸，沸点118.2℃，熔点16.7℃，它可与水、乙醇、甘油、醚任意混和，能腐蚀皮肤，有杀菌能力。

醋酸可用以调配合成醋，用于食品的防腐和调味。

## 第二节 食品甜味剂（2学时）

食品的甜味不但可以满足人们的爱好，同时也能改进食品的可口性和某些食用性质，并且可供给人体热能。甜味的高低称为甜度，蔗糖为测量比甜度的基准物质，规定以5%或10%的蔗糖溶液的在20℃时甜度为1（或100），其它各种糖与之相比较而得。

糖的甜度受很多因素影响，其中重要的因素是浓度。一般随着糖溶液的浓度增大，其甜度也增高，但增高的幅度对不同的糖来说也不一样，如低浓度下葡萄糖的甜度低于蔗糖，但其甜度随浓度增高的程度比蔗糖大，当质量分数达到40%以上时，两者的甜度就很难区别了。

不同种类的糖混在一起，有互相提高甜度的作用，如蔗糖与葡萄糖的甜度有

相互提高的作用。温度、介质对甜度有影响，例如常温下果糖的甜度约为蔗糖的1.4倍，但在50℃左右两者的甜度约相当。添加到食品中的调味料或添加剂，对糖的甜度有一定的影响。

#### 合成甜味剂

##### 1、糖精钠

化学式  $C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$  分子式量 241.20

LD50: 17.5g/kg (小鼠口服);

ADI: 0~2.5mg/kg (糖精计)

甜度200~700

苦味明显，饮料等0.15g/kg

##### 2、环己基氨基磺酸钠

甜蜜素

化学式  $C_6H_{12}NNaO_3S$ ，分子式量 201.23

白色结晶粉末，溶解度 20g/100mL

LD50: 18g/kg (小鼠口服);

ADI: 0~11mg/kg (酸)

甜度30，略苦；限量：饮料等0.65g/kg;

##### 3、天门冬酰苯丙氨酸甲酯

甜味素、阿斯巴甜

化学式  $C_{14}H_{18}N_2O_5$ ，分子式量 294.31

白色结晶粉末

LD50: 2.2g/kg (小鼠口服) 低毒；ADI: 0-40mg/kg

甜度100~200，近蔗糖；限量：饮料等0.3g/kg

天然甜味剂

##### 1、甜菊糖苷

分子式  $C_{38}H_{60}O_{18}$

白色或微黄色粉末

味极甜，甜度约为蔗糖的300倍。对其他甜味剂有改善和增强的作用，在一般食品加工条件下，对热、酸、碱、盐稳定。

具有非发酵性，仅有少数几种酶能使其水解。

##### 山梨糖醇

属六元醇，广泛存在于苹果、梨、葡萄等植物中，有清凉的甜味，其甜度为蔗糖的50%~70%，易溶于水，不易与氨基酸、蛋白质等发生美拉德反应，耐酸、热性能好。

食用山梨醇后在血液中不能转化为葡萄糖，不受胰岛素影响，适宜作糖尿病、肝病、胆囊炎患者的甜味剂。它还有保湿性，可维持一定的水分，防止食品干燥。

LD50: 23.2~25.7g/kg

冷冻饮品、糖果、面包、饮料等

还可作膨松剂、乳化剂、水分保持剂、稳定剂、增稠剂。

## 木糖醇

存在于许多植物中，如香蕉、胡萝卜、杨梅等。木糖醇和蔗糖一样甜，甜度是山梨醇的2倍，有防龋齿的性能。人体对木糖醇不吸收，不受胰岛素的影响，从而避免了人体血糖的升高，所以适宜作糖尿病患者的甜味剂。

木糖醇的许多性质与山梨醇相同，在应用方面与山梨醇相似。

主要应用于口香糖、硬糖

预防、抑制龋齿

复合甜味剂

理想的甜味剂要求是：安全无毒、甜味纯正与蔗糖相似、高甜度、低热值或无热值；稳定性高、不致龋和价格合理(至少等甜度条件下不能超过蔗糖的价格)。完全能达到这些要求的甜味剂目前还不存在。但因为各种甜味剂之间可能存在协同增效作用，复合甜味剂具有使用方便、甜度高、甜味纯正、生产成本降低的特点，从而成为甜味剂开发、应用的一个重要发展方向。

目前国内开发的一些具有独立知识产权的新型复合高倍甜味剂一般都是按照我国食品添加剂标准GB2760-86规定允许使用的多种甜味剂和部分天然配料复合而成的新型高倍甜味剂。这类产品要求性能稳定，耐热、耐酸、稳定性强，一般不含糖精钠、甜蜜素，具有类似蔗糖的甘甜味，口感清凉，接近蔗糖口味，这类复合甜味剂产品不但可以提升食品的品质，而且能大幅度降低用糖成本，可以全部或部分替代蔗糖使用。

这类产品应用后热值低一般不会导致人体变胖、不被口腔微生物分解因而不会产生龋齿，且甜度高，是无糖、低糖产品的首选甜味剂，可广泛应用于食品饮料、雪糕、冰淇淋、乳制品、果冻、蜜饯果脯、糖果糕点、焙烤食品等食品。

这类产品也显示了优越的加工性能，表现出纯正绵长的甜味，极大地丰富了食品内涵。

甜味剂对食品、饮料风格的调整起关键作用。

复合使用时应严格遵守卫生法规中的使用范围和使用量的规定，如《食品添加剂使用卫生标准》对人工合成甜味剂含量的规定为：在碳酸饮料生产中糖精钠的最大使用量为150mg/kg；甜蜜素为650 mg/kg；安赛蜜为300 mg/kg；甜味素或阿斯巴甜（含苯丙氨酸）可按生产需要适量使用。

## 第三节 食品鲜味剂（1学时）

在食品中添加鲜味剂，可增强食品的一些风味特征，如持续性、口感性、气爽性、温和感、浓厚感等。根据GB2760—1996，我国已批准了鲜味剂6种。即谷氨酸钠、5'-鸟苷酸二钠、5'-肌苷酸二钠、5'-呈味核苷酸二钠、琥珀酸二钠、L-丙氨酸。

增味剂 flavor 风味调节剂、鲜味剂

-----补充或增强食品原有风味而加入的物质，口味调节剂。

所谓阈值是指能够感受到该物质的最低浓度（以mol/m<sup>3</sup>，%或mg/kg单位表示），一种物质的阈值越小，表明该物质的敏感性越强。

食品增味剂的三个特征

- 1、本身具有风味，且阈值较低
- 2、对食品原有的味道没有影响

### 3、能够补充或增强食品原有风味

#### 常用增味剂

(1)谷氨酸钠sodium glutamate, 味精、味素

营养补充剂, 传统鲜味剂

谷氨酸 pH 3.2 鲜味最低; 谷氨酸二钠无鲜味 pH>7;

呈味酸度3.2—7

鲜味阈值0.012-0.014%, 食盐可增强鲜味

长时间加热成焦谷氨酸(吡咯烷酮化)失去鲜味

(2) 5'-鸟苷酸二钠

简称: GMP

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P • 分子式量 407.19(无水)

结晶粉末, 易溶于水, 微溶乙醇

LD<sub>50</sub>: 10g/kg (大鼠口服)

鲜味阈值0.008%, 肌苷酸钠3倍

I+G+0.8%谷氨酸钠, 呈鲜味阈值达0.00003%

复合增味剂成分

(3) 5'-肌苷酸二钠

简称: IMP 或I

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P; 分子式量 392.17(无水)

理化性质, 结晶粉末, 易溶于水, 微溶乙醇

适宜酸度: pH 3.0 ;

加热110℃ 或遇磷酸酶分解失去鲜味

在紫外区250nm处强吸收

LD<sub>50</sub>: 15.9g/kg (大鼠口服)

鲜味阈值0.025%; 不宜在发酵食品中

呈味核苷酸的特性

#### 1. 生理功能

呈味核苷酸本身是一种营养品, 对人体健康有重要功能。适当补充核苷酸, 有提高肝功能、抗肿瘤、抗疲劳、提高免疫功能、保护胃肠黏膜、调节肠道菌群、维持正常代谢等功能, 可作食品添加剂为提高身体素质提供“核心物质基础”。

#### 2. 呈味性

(1) 增加食物滋味、改善食物基本味与抑制食物不良味

在家禽、鱼、蔬菜、肉、酱油、酱料或大多数制成的食物中, 使用5'-IMP、5' I+G中的任何一种, 就可改善其原有天然鲜味和增加香味。5' IMP与5' -GMP味质相近, 而5' -GMP更具备均匀的浓度与稠度。呈味核苷酸还能使一般食品成熟期提前, 进而改善基本味觉, 可抑制食物中的不良气味, 如淀粉味、硫味、水解蛋白味等, 可除去罐头蔬菜及罐头肉所留下的铁腥味等不良气味。

(2) 强化肉类香味

一般肉类中添加少许IMP、I+G或GMP, 口感充满肉香滋味, 有强化肉类香味效能, 特别在牛肉、鸡汤、肉类及蒸笼食品更为有效。

(3) 与味精的协同效

应用少量呈味核苷酸与味精混合添加到食物中, 有显著的协同增鲜与佳味加强效果, 胜过单独使用任何一种调味品。有些鲜味剂与味精合用, 有显著的协同作用, 可大大提高味精的鲜味强度(一般增加10倍之多), 故目前市场上有多种强

力味精和新型味精出现，深受人们欢迎。

在食品调味料中的应用

1. 制强力味精，又称超鲜、特鲜味精，味之王。中日美等国大量生产，配方不一。日本有味之王公司出品5'-GMP 1.5%味精98.5%；协和发酵公司出品5'-IMP、5'-GMP各1%，味精98%

2. 应用于酱油

酱油呈味物主要是各种氨基酸、有机酸，不含核苷酸5'-GMP、5'-IMP。5'-IMP、5'-GMP，5'-IMP+5'-GMP均溶于酱油中，加入后能与酱油中的MSG产生协同增鲜效应，提高酱油的美味，还使柔和适口，增强协调浑厚圆润感，大幅提高酱油内在感官质量。

3. 应用于醋

在食醋中添加5'-I、G，不会影响食醋原有呈味，可使醋味圆润浓郁鲜香。对合成醋更有消除强烈刺激和酸味的效果，每公升醋加2~10g的5'-IMP（或GMP）为宜，添加后比较稳定，室温内放置保存6个月，能保留核苷酸96.5%，无明显变化。

有机酸类增味剂

琥珀酸二钠

化学式  $C_4H_4Na_2O_4 \cdot nH_2O$ ，MW: 270.14（六水）；162.05（无水）

结晶颗粒或粉末，易溶于水，不溶乙醇

鉴定试验：与三氯化铁反应生成褐色沉淀

LD50: 10g/kg（大鼠口服）

最大用量：调味品，20g/kg；一般在5g/kg以下

鲜味阈值0.03%，有贝类或海鲜的味道

酵母提取物

酵母提取物(又称酵母抽提物或酵母浸出物)是一种国际流行的营养型多功能鲜味剂和风味增强剂，在欧洲占有鲜味剂市场1/3的份额，以面包酵母、啤酒酵母、原酵母等原料，通过自溶法包括改进的自溶法、酶解法、酸热加工法等来制备。

酵母提取物作为增鲜剂和风味增强剂，保留了酵母所含的各种营养，包括蛋白质、氨基酸、肽类、葡聚糖、各种矿物质和丰富的维生素B等。添加到食品中，不仅可使鲜味增加，还可以掩盖苦味、异味，获得更加温和丰满的口感。

但采用自溶法获得的酵母提取物，因鸟苷酸和肌苷酸含量一般在2%以下，鲜味还不够。在发现了核苷酸呈味物质和谷氨酸共存时有增效作用后，已为国际上很多商家采用。将鸟苷酸和肌苷酸作为添加剂加入到酵母提取物中，以提高酵母提取物的风味和鲜味。

发展前景

在自然界食物中的鲜味均有一定的独特风格，如海带的味道主要是由其所含的谷氨酸钠而来，香菇的味道主要是鸟苷酸的味道，贝类的特殊味道主要是由琥珀酸盐带来的。但这些滋味均不是单一的物质，而是与氨基酸、肽等结合在一起，所以很难作为纯的成分一一分离。利用新的萃取技术，用一定的溶剂(一般用水)提取这些食物中呈味物质，然后浓缩、喷粉制成复合调味料，既具有天然鲜味，同时具有该食品的香气。

利用特定的酶，作为风味物质生产中的生物催化剂，可增强食品风味或将风味前体转变风味物质。可以激活食品中内源酶以诱导合成风味物质的，或钝化食

品中的内源酶以避免异味的产生。利用生物技术，包括植物组织培养法、微生物发酵法、微生物酶转化法等，生产风味物质是人们获得天然风味物质的有效途径，将正确新世纪的研究热点。

随着生物技术相关学科的飞速发展，生物技术生产天然风味物质将由实验室研究逐步走向大规模的工业化生产，满足人们的回归自然的需求。在调味料中添加多种氨基酸、维生素或矿物质，开发营养强化和保健型调味料，发挥其营养与调味双重功能，可生产具有保健功能的特种调味料。

作业布置：

- 1、酸味剂在使用中应注意哪些问题？
- 2、鲜味剂常分为哪几种？

参考资料：

主要参考书：

- 1.《食品添加剂应用技术》（第二版），顾立众主编，化学工业出版社，2021
- 2.《食品添加剂应用技术》，张甦主编，人民卫生出版社，2018
- 3.《食品添加剂》（第四版），彭珊珊主编，中国轻工业出版社，2019
- 4.《食品添加剂基础》，（第二版），高彦祥主编，中国轻工业出版社，2017

# 第五章 护色剂与漂白剂

授课章节	第五章 护色剂与漂白剂				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
<p>教学主要内容：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、护色剂与漂白剂在食品加工中的意义</li> <li>2、护色剂与漂白剂的定义、分类和作用机理</li> <li>3、护色剂与漂白剂的使用方法及其在各类食品中添加的计量要求</li> </ol> <p>教学方法：</p> <p>问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学</p>					
<p>教学目的、要求：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、了解护色剂与漂白剂在食品加工中的意义</li> <li>2、掌握护色剂与漂白剂的定义、分类和作用机理</li> <li>3、掌握护色剂与漂白剂的使用方法及其在各类食品中添加的计量要求</li> </ol> <p><b>课程思政目标</b></p> <p>坚韧不拔、精益求精的职业精神，勇于创新、敢于突破传统思维的科学精神。</p>					
<p>教学重点、难点：</p> <p>食品护色剂、漂白剂的作用机理。</p>					
<p>教学过程：</p> <p style="text-align: center;"><b>第五章 护色剂与漂白剂</b></p> <p style="text-align: center;"><b>第一节 护色剂（2学时）</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、护色剂和护色助剂的概念 <ul style="list-style-type: none"> <li>护色剂：是在加工过程中，添加适量的化学物质，与食品中某些成分作用，使制品呈现良好的色泽，这类物质称为护色剂或呈色剂。</li> <li>护色助剂：在使用护色剂同时，通常加入一些促进发色的物质，这些物质称为护色助剂。</li> </ul> </li> <li>2、护色剂和护色助剂的组成 <ul style="list-style-type: none"> <li>护色剂：硝酸盐、亚硝酸盐</li> <li>护色助剂：L-抗坏血酸、L-抗坏血酸钠、烟酰胺</li> </ul> </li> </ol> <p>一、护色剂的护色机理</p> <p>肌红蛋白（Mb）</p> <p>血红蛋白（Hb）</p>					

$\text{NO}_3^-$  细菌还原作用  $\text{NO}_2^-$  pH 5.4~6,  $\text{H}^+$   $2\text{HN}_2$   
 $3\text{HN}_2$  歧化  $\text{HN}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

肉类护色剂

亚硝酸与硝酸盐

①使用限量

—硝酸钠 $\text{NaNO}_3$  最大用量0.5 g/kg (添加)

—亚硝酸钠 $\text{NaNO}_2$  最大用量0.15 g/kg (添加)

—罐头0.05 g/kg; 肉制品0.03 g/kg (检测)

—残留物计算形式:  $\text{NaNO}_2$

②毒性:

—亚硝酸钠, LD50 85mg/kg(大鼠口服); ADI 0—0.06mg/kg, 中等

—硝酸钠, LD50 3236mg/kg(大鼠口服); ADI 0—3.7mg/kg

③作用

—具有一定防腐性.

—可抑制肉毒梭状芽孢杆菌, 防止肉毒素中毒

亚硝胺的致癌性

亚硝胺是强致癌物, 并能通过胎盘和乳汁引发后代肿瘤。同时, 亚硝胺还有致畸和致突变作用。人群中流行病学调查表明, 人类某些癌症, 如胃癌、食道癌、肝癌、结肠癌和膀胱癌等可能与亚硝胺有关。

亚硝酸盐广泛存在于自然界环境中, 尤其是在食物中。因此, 亚硝酸盐每天都会随着粮食、蔬菜、鱼肉、蛋奶进入人体。

例如蔬菜中亚硝酸盐的平均含量大约为4毫克/千克, 肉类约为3毫克/千克, 蛋类约为5毫克/千克。某些食品中含量更高, 如豆粉的平均含量可达10毫克/千克, 咸菜中的平均含量也在7毫克/千克以上。亚硝酸盐是亚硝胺类化合物的前体物质。在自然界中, 亚硝酸盐极易与胺化合, 生成亚硝胺。在人体胃的酸性环境中, 亚硝酸盐也可以转化为亚硝胺。

在人们日常膳食中, 绝大部分亚硝酸盐在人体内像“过客”一样随尿排出体外, 只是在特定条件下才转化成亚硝胺。

所谓特定条件, 包括酸碱度、微生物和温度。所以, 通常条件下膳食中的亚硝酸盐不会对人体健康造成危害, 只有过量摄入亚硝酸盐, 体内又缺乏维生素C的情况下, 才会对人体引起危害。此外, 长期食用亚硝酸盐含量高的食品, 或直接摄入含有亚硝胺的食品, 有可能诱发癌症。

护色助剂

1、L-抗坏血酸

具有很强的还原作用, 肉制品中最大使用量为0.1%, 一般为0.02%~0.05%。在腌制或斩拌时添加, 也可以把原料肉浸渍在该物质的0.02%~0.1%的水溶液中。腌制剂中加谷氨酸会增加抗坏血酸的稳定性。

烟酰胺

烟酰胺也能形成稳定的烟酰胺肌红蛋白, 使肉呈红色, 且烟酰胺对pH的变化不敏感。据研究, 同时使用维生素C和烟酰胺助色效果好, 且成品的颜色对光的稳定性要好得多。

果蔬护色剂

主要是 $\text{FeSO}_4$

护色机理：能与蔬菜中的色素形成稳定的络合盐。  
能凝固蛋白质，具有防腐和收敛作用。

## 第二节 漂白剂（2学时）

### 1. 漂白机理

能破坏或抑制食品的发色因素，使食品褪色或使食品免于褐变的添加剂。

漂白剂：还原型、氧化型

(1)氧化型漂白剂 包括漂白粉、过氧化氢、高锰酸钾、次氯酸钠、过氧化丙酮、二氧化氯、过氧化苯甲酰。漂白作用比较强，会破坏食品中的营养成分，残留量也较大；它们对微生物有显著的抑制作用。多用于食品加工设备和食品原料的洗涤。

(2)还原型漂白剂 列入我国GB 2760—1996中的漂白剂全部是以亚硫酸制剂为主的还原型漂白剂。主要有：硫磺(S)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、亚硫酸氢钠(NaHSO<sub>3</sub>)、亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)、偏重亚硫酸盐又称焦亚硫酸盐(包括K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、低亚硫酸盐又称连二亚硫酸钠、次硫酸钠、保险粉(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。其漂白作用的有效成分为SO<sub>2</sub>。

### 2. 常用的几种漂白剂

#### 1)亚硫酸及其钠盐

(1)性状 亚硫酸钠有无水物和七水物两种。无水物(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)为无色至白色六角形棱柱结晶或白色粉末，七水物(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O)为无色单斜晶体。易溶于水，1%水溶液的pH为8.3~9.3，有强还原性。

加入食品半成品中的亚硫酸盐类在进一步的加工、加热过程中，大部分变为二氧化硫挥发，所以一般食品经过加热处理后，含亚硫酸极少。这些残留的少量亚硫酸盐随食物进入人体后，将被氧化成为硫酸盐，通过正常的解毒后排出体外，对人体安全无害。

(2)用途 亚硫酸钠的使用方法有浸渍法和直接加入法，浸渍法是将果蔬浸在0.2%~0.6%的亚硫酸钠溶液中，再干制，可防止褐变；直接加入法是在果汁中添加0.05%的亚硫酸钠，可防止果汁颜色的变化。对食糖、冰糖、糖果、蜜饯类、葡萄糖、饴糖、饼干、罐头最大使用量为0.6g/kg(以亚硫酸盐计)。漂白后产品二氧化硫残留量为：饼干、食糖，粉丝不超过0.05g/kg，罐头不超过0.02g/kg，其它产品不超过0.1g/kg。

亚硫酸适合于植物性食物的防腐、漂白、保色和防止抗坏血酸破坏，但对于鱼、肉等动物性食品不适用。因为即使加工时，将亚硫酸驱除，食品中仍然留有愉快滋味，此种滋味可以掩盖鱼、肉腐败的真正滋味。此外它对硫胺素(维生素B<sub>1</sub>)有破坏作用，故鱼、肉类、谷物类、乳制品及坚果类食品不可用亚硫酸及其盐类。

亚硫酸盐在食品中的作用

#### 1.抗氧化作用：

亚硫酸盐具有还原性，可以与食品中的O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应：它有效地防止食品中Vc氧化，故此有利于Vc的保留。

#### 2、防腐作用：

亚硫酸盐对微生物有一定的抑制作用，它可以消耗组织中的氧抑制好气性微生物，或抑制一些微生物的酶的活性，其效果与PH、浓度、温度及微生物的种类有关，一般来讲它们对细菌的抑制作用较强，对酵母的抑制作用很小，只有

在高浓度下才对霉菌起抑制作用。

### 3、抑制褐变

(1) 对于非酶褐变：亚硫酸盐可以与羰基化合物发生加成反应，从而阻断了缩合反应。

(2) 对于酶促褐变：亚硫酸盐对多酚氧化酶有很强的抑制作用，因而可以防止食品褐变。

### 4.漂白作用

(1) 使食品中一些色素还原而漂白（加成反应）

(2) 与花青苷色素加成使之色泽褪去但对胡萝卜素素作用很小，对叶绿素无作用

#### 2)低亚硫酸钠和焦亚硫酸盐钠

(1)性状 低亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )又名保险粉，焦亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )又名偏重亚硫酸钠，它们在人体内的代谢途径与亚硫酸盐基本相似。但比一般亚硫酸盐类有更强烈的还原性，故漂白力更强。但用量过多，可破坏食品中硫胺素。

(2)用途 根据国家食品卫生标准规定，对亚硫酸钠的使用为：对食糖、冰糖、糖果、蜜饯类，葡萄糖、饴糖、饼干、罐头最大使用量为 $0.6\text{g} / \text{kg}$ ，漂白后的产品二氧化硫残留量为：饼干、食糖、粉丝不超过 $0.05\text{g} / \text{kg}$ ，罐头不超过 $0.02\text{g} / \text{kg}$ ，其他品种二氧化硫残留量不超过 $0.1\text{g} / \text{kg}$ 。

#### 3. 漂白剂使用时应注意的问题

(1)食品中如存在金属离子时，则可将残留的亚硫酸氧化。

(2)亚硫酸盐类容易分解失效，最好是现用现配制。

(3)用亚硫酸漂白的物质，由于二氧化硫的消失容易变色，所以通常在食品中残留过量的二氧化硫，根据食品卫生要求残留量必须符合规定，残留量高时会造成食品有二氧化硫的臭气，同时对添加的香料、色素及其他添加剂也有影响，若用二氧化硫残留量较高的原料制罐时，易发生腐蚀罐壁。并由此而产生较多硫化氢。

(4)亚硫酸对维生素B1(硫胺素)有破坏作用，所以一般不适用于肉类、谷物、乳制品及坚果类食品中。

(5)柠檬酸等可作为漂白粉的增效剂

(6)某些漂白粉对人体有害

### 作业布置：

1、食品加工中常用的护色剂和护色助剂有哪几种？

2、为什么在肉制品中添加硝酸盐或者亚硝酸盐可以使肉保持鲜艳的红色？

### 参考资料：

#### 主要参考书：

1. 《食品添加剂应用技术》（第二版），顾立众主编，化学工业出版社，2021

2. 《食品添加剂应用技术》，张甦主编，人民卫生出版社，2018

3. 《食品添加剂》（第四版），彭珊珊主编，中国轻工业出版社，2019

4. 《食品添加剂基础》，（第二版），高彦祥主编，中国轻工业出版社，2017

## 第六章 食品用香料

授课章节	第六章 食品用香料				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
<p>教学主要内容：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、常用的食用香料应用范围</li> <li>2、食用香精的分类及调配</li> <li>3、香料和香精在食品工业中的应用</li> <li>4、香料和香精使用注意事项</li> </ol> <p>教学方法：</p> <p style="padding-left: 20px;">问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学</p>					
<p>教学目的、要求：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、了解常用的食用香料应用范围</li> <li>2、掌握食用香精的分类及调配</li> <li>3、了解香料和香精在食品工业中的应用</li> <li>4、掌握香料和香精使用注意事项</li> </ol> <p><b>课程思政目标</b></p> <p style="padding-left: 20px;">通过了解天然色素的历史及中国工程院院士孙宝国的科研之路，培养民族自豪感、工匠精神、科学精神和创新理念。</p>					
<p>教学重点、难点：</p> <p style="padding-left: 20px;">食品用香料、香精的呈香原因。</p>					
<p>教学过程：</p> <p style="text-align: center;"><b>第六章 食品用香料</b></p> <p style="text-align: center;"><b>第一节 概述（1学时）</b></p> <p>食品的滋味与香味之间有密切的联系，食品的香气除了用鼻腔可以直接闻到外，在咀嚼食品中，香气进入鼻咽部与呼出的气体一起通过鼻小孔进入鼻腔。人们把鼻腔直接闻到的称香气；食物进入口腔后，进入鼻腔感觉到的称香味。</p> <p>香味是构成食品风味的一个重要方面，它是由挥发性香味物质刺激人的嗅觉感受器，由嗅觉细胞产生刺激后传递到大脑中枢神经而产生的反应。</p> <p><b>气味的阈值</b></p> <p>人的嗅觉器官能感受到某种气味的最低浓度。</p> <p>发香值（香气值）是呈香物质浓度和它的域值之比，它是判断一种呈香物质在食品香气中起作用大小的指标。一般当发香值小于 1，人们的嗅觉器官对这种呈香</p>					

物质不会产生感觉。

香气值：判断一种呈香物质在食品香气中起作用的数值，也叫发香值，香气值是呈香物质的浓度与它的阈值之比，即：

香气值=

若比值小于 1，感觉不到香味

若比值大于 1，感觉到香味

香料的分类

按来源不同，可分为：

天然香料和人造香料

天然香料分为植物性香料、动物性香料

人造香料分为单离香料、合成香料

定义：

单离香料：从天然香料中分离出来的单体香料化合物

合成香料：以石油化工产品、煤焦油产品等为原料经合成反应而得到的单体香料化合物。

香料、香精在食品中的应用

主要有以下三种情况：

1、产品本身没有香味，依靠添加香料和香精使食品产生香味

2、食品本身的香味部分丧失，为了增强或改善产品香味，需添加香料和香精

香料、香精在食品中的应用

3、使用香料和香精来掩盖产品本身具有的不良风味。

香料根据其用途可以分为食用香料和日用香料两大类,但大多数香料既是食用香料又是日用香料,只有少数香料只有一种用途。除个别场合外，香料不能直接用于消费品，只有配成香精后才能用于食品、化妆品等。

香精是由多种香料和附加物（如溶剂、载体、抗氧剂、乳化剂等）构成的混合物。根据其用途一般也分为食用香精和日用香精。食品香精用于种类食品、药品、饲料及部分可能接触口腔的日用品（如牙膏、唇膏等）。

烟草用香精通常列入食用香精范畴。日用香精用于化妆品、个人和家族卫生护理用品。纺织品、纸张、塑料、涂料等用的香精一般也为日用香精。

由于食用和日用香精是一种混合物，应用场合不同，流行趋势不同，香精的配方千变万化。香精的安全性决定于所用原料的安全性。只有构成香精的各种原料符合法规要求，它的安全性是有保证的。

一般不要求也不可能对每种香精的安全性一一进行评价。香精是科学和艺术结合的产物，每种香精的创新要化费大量的人力物力，故香精配方属知识范畴，具有保密性。各国的法规都不要求在产品标签上标示香精的各种组分。

食用香料的特点

1、食用香料品种繁多，大多天然存在于供人类消费的食品中。

目前人们已从各类食品中发现有在的风味物质达 1 万余种，且随着食品工业的发展和分析技术的进步，新的食用香料还会大量涌现。由于使用量和经济的原因，目前世界上允许使用的食品香料约 2600 余种，其允许使用的数目每年还以相当快的速度在增长。

食用香料的特点

2、食品香料同系物众多。

所谓同系物是指结构上完全类似的系列产物。如果一个食品中含有乙醇、丙

醇和丁醇，同时含有乙酸、丙酸和丁酸，那么它很可能同时含有 9 种酯类，这 9 种酯类在结构上只有微细差别，香味上也有微细差别，但是它们那一个都不能缺少，缺少其中任何一个就构不成某一食品和谐的特征的内味。由于它们是同系物，往往从一个或几个化合物的毒理学资料，可推断其他同系物的毒理学性质，不必要对每个同系物都一一进行试验。

食用香料的特点

### 3、食用香料用量极度低。

尽管目前使用的食用香料已达 2600 余种，但除个别用量较大的外，极大多数 (>80%) 用量在 ppm 级，甚至于 ppb 级。众所周知，评价一个化合物安全不安全，一个重要的因素是暴露量。

对于用量很小的化合物，即使其急性口服毒性 (LD50) 很大，也不一定是

不安全的。

食用香料的特点

### 4、食用香料是一种自我限量的食品添加剂。

食品的风味浓淡要适度才能为消费者接受，过量使用食品香精的食品是绝对无人消费的，尽管它的营养价值可能很高。因此人们不必象关心防腐剂、色素等那样来担心食用香精的超量使用问题。

#### 一、香料、香精的呈香原因

食品中的气味成分大都是有机物。硫化物、胺类、一不饱和醛类化合物都具有强烈的臭气，醇、酮、酯及芳香族化合物多具有香味。

#### 一、香料、香精的呈香原因

##### 1、发香物质中必须有一定种类的发香基团。

发香团 (原子): 是指分子结构中对形成气味有贡献的基团 (原子)。

发香团:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ ,  
 $-\text{COOR}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,

#### 一、香料、香精的呈香原因

##### 2、碳链结构

碳原子数、双键数目、支链、碳链结构等均对香味产生影响。

##### 3、取代基相对位置不同对香气的影响

同类化合物取代基不同，气味不同。

##### 4、分子中原子的空间排布不同对香味所产生的影响

##### 顺式与反式

有些化合物的旋光异构体的气味不同。

##### 5、杂环化合物中的杂原子对香味的影响

噻唑类化合物具有米糠香气或糯米香气，有些杂环化合物有臭气。如：吲哚及  $\beta$ -甲基吲哚。

#### 二、香料的使用

##### 1、选择合适的添加时机

在食品的加工后期或加热后冷却时添加。

##### 2、添加顺序应正确

先加香味交淡的，后加香味较浓的

##### 3、注意香味剂与食品环境的协调

要注意香精、香料的氧化、聚合、水解作用。

##### 4、掌握合适的添加量

另外，还需注意使用香精、香料的安全性。在配制食用香精时，往往使用稀释剂、色素、抗氧化剂等。

## 第二节 天然香料（1学时）

天然香料是指以动植物的芳香部位为原料，经过简单加工制成的原态香材，其形态大多保留了植物固有的一些外观特征，如香木块、香木片等；或者是利用物理方法（水蒸气蒸馏、浸提、压榨等）从天然原料中分离出来的芳香物质，其形态常为精油、浸膏、净油、香膏、酊剂等，如玫瑰油、茉莉浸膏、香荚兰酊、白兰香脂、吐鲁香树脂、水仙净油等。

自然界中现已发现的香料植物有 3600 余种，得到有效利用的约 400 余种。植物的根、干、茎、枝、皮、叶、花、果实或树脂等皆可成香，例如，茉莉、熏衣草取自植物的花；豆蔻、小茴香、鸡舌香取自果实部；甘松、木香取自根部，檀香、降真香取自木材；龙脑、乳香取自树脂。

动物香料多为动物体内的分泌物或排泄物。约有十几种，常用的有麝香、灵猫香、海狸香和龙涎香 4 种。

**精油：**通常将“精油”的精字省去。例如玫瑰精油，可以简称为“玫瑰油”。从广义上讲，精油是指从香料植物或泌香动物中加工提取所得到的挥发性含香物质制品的总称。但通常是指用蒸汽蒸馏、压榨、冷磨或干馏从香料植物中提取得到的含香物质的制品。这些制品，在常温下呈液态，有少数品种呈固态。

**浸膏：**从广义上说，是指用有机溶剂浸提香料植物器官(有时包括香料植物的浸出物树胶或树脂)所得到的香料制品。所得到的香料制品中应不含原有的溶剂和水分。在大多数情况下，浸膏中含有相当数量的植物蜡、色素等。在室温时，它呈蜡状固态，有时有结晶物质析出，也不会溶于乙醇中。

### 咖啡酊

自咖啡种子经烘烤处理浸提而制得咖啡酊。尚有浓缩萃取物等产品。产品会有多种生物碱和其它杂环化合物，还含有糠醇、硫衍生物和少量挥发酸。

**感官特性：**典型的芳香，苦的香味

主要应用于酒类、软饮料、糕点等。

### 甘草酊

甘草分欧洲甘草和中国甘草，中国甘草又分东甘草和西甘草，利用匍匐茎及根用水或 20%乙醇热法浸提后制成的酊剂，再经浓缩制成膏或粉。甘草的主要成分是甘草甜（甘草酸的钾-钙-镁盐）。市售的甘草甜是甘草酸的铵盐。甘草根还含有三萜、类黄酮和维生素 B。

**感官特性：**膏香与药草香，味极甜，比蔗糖甜 50 倍。

### 甜橙油

甜橙原产我国，早已引至国外，包括意大利、美国、西班牙、阿尔及利亚、巴西，以色列等国。利用甜橙叶、花、成熟果实、小青果压榨法提油。随原料不同，产品颜色由黄色至橙黄色。精油主要化学成分是柠檬烯、月桂烯、异松油烯和癸、辛、柠檬醛、酸类及酯类等。其中  $\alpha$ ， $\beta$  甜橙醛对精油香气贡献较大。

**感官特性：**清甜果香，带些脂腊醛香，有新鲜甜美之感。香气飘逸，而留香不长。主要用于调配橘子等香精，用于清凉饮料、啤酒、糖果等。

### 柠檬油

自未成熟的香柠檬果经压榨而得油。精油随果实成熟度不同而呈现绿至黄绿

的颜色。精油中萜烯类占 25%，乙酸苜酯占 30-45%，尚有柠檬醛、芳樟醇、橙花醇、香叶酸等少量成分。

感官特性：清甜果香。头香似柠檬，还有橙花及橙叶、豆蔻、香紫苏气息，后有油脂、药草和一些膏香及体香。香气透发，但留香一般。

赋予糖果、饮料等浓郁的柠檬鲜果皮的气味，也常用于化妆品、香烟中。可用于糖果、面包制品、软饮料。

#### 薄荷油

有亚洲薄荷、欧洲薄荷及留兰香薄荷之分。

亚洲薄荷：地面以上部分提取精油。粗油由于含有较多的薄荷脑，故冷却后析出结晶，因此，更多见的是经分离出大部分薄荷脑的脱脑油。脱脑油呈无色至黄色液体。

欧洲薄荷油：自欧洲及美国等地产薄荷地面以上部分提油，产品为无色至深绿黄色液体。

留兰香油：也称绿薄荷油。自全草提油。产品为无色至黄绿色液体。

三者化学成分差异，亚洲薄荷含量最多的为薄荷脑，还有少量薄荷酮和乙酸薄荷酯。和亚洲薄荷相比，欧洲薄荷油含有较低的薄荷脑，较高的薄荷酮，其中含有薄荷呋喃是其特有成分。绿薄荷化学成分则不同于前二种，它主要成分是 d-香芹酮，尚含有柠檬烯、二氢香芹酮和薄荷酮。

感官特性：亚洲和欧洲薄荷油基本香气一致，均为薄荷样特征香，很凉的香气效果，两者相比，前者口感稍苦。留兰香薄荷油则与前两者香气不同，它具有蒿草样的香气，带有薄荷香气，但清凉效果远不如前两者。

#### 八角茴香油

调香常用形态为精油。该精油具有典型的八角茴香气息，辛甜香气很强，能使人联想到大茴香脑的气味。

主要成分为大茴香脑，含量高达 95%，常用该品替代茴香脑。

在烟气中作用：增加辛甜香气，调香用量较小。在食品中，主要应用于酒、饮料等。在化妆品中，主要用于牙膏、香皂等。在医药中，起兴奋、祛风、镇咳等作用。

### 第三节 合成香料（1 学时）

针对一种天然香料，通过化学技术来分析、确定出其芳香成分的化学结构，再用相应的化学方法生产出具有相同结构的化合物，即为人工合成香料。合成香料多借用所模拟的天然香料的名称来命名，如麝香酮。人工合成香料可以大致理解为化学合成香料。

1868 年，化学家帕金在英国利用煤焦油制造出了第一种人工合成香料——香豆素（即香豆内脂）。迄今为止，对于绝大多数的天然香料，都造出了相应的合成香料。而且还有一些合成香料尚未在自然界中发现对应的物种，可称得上是真正的“人造香料”。

合成香料的生产，其目的是获得特定分子结构的化合物，所以其原料不必取自天然动植物，而是多为煤化工产品或石油化工产品等。由于原料容易获得，所以合成香料的产量和生产速度都不受气候、地域等自然因素的限制，而且成本也大为降低，从而极大的拓展了香料的应用范围，使人们日常生活中能享受到的芳香物品显著增加，而且许多没有明显的香味的材料和物品里其实也都添加了合成香料。合成香料工业已成为现代精细化工领域的一个重要组成部分。

虽然合成香料一经问世就很快风靡了整个香料工业，但它并没有象当初人们期待的那样真正替代天然香料。即使是以现在最先进的化学技术生产出来的合成香料也难脱人工的斧凿之迹，其香味感觉与天然香料的差异仍然十分明显。不仅是香味上的差异，在心理感受方面，两者的差距更为明显：天然香料常能使人产生“愉悦”、“感动”等很微妙的心理体验，而合成香料却几乎完全没有这种效果。这种差距在麝香的研究过程中表现得就非常明显。

其实，就天然香料的價值而言，芳香的感觉反在其次，真正可贵的是它具有影响人体身心系统的潜力。通过恰当的配伍，就可成为对身心的滋养和调整，可有安神、益智、养生的功效。所以，从《神农本草》到《本草纲目》，绝大多数的香料都被收为了中药材，“熏烟”疗法也广为医家所采纳。而在这些方面，合成香料就更是望尘莫及了。

合成香料不能产生与天然香料同等的功效，其原因众多。一方面，天然香料是一种复杂的混合物，往往包含多种化合物，香气的成份极其复杂，有人甚至将之比喻为一个混沌系统，以现在的化学和生物技术水平，很难对其香气成份达到完全准确的分析和把握。即使对于茉莉花香和玫瑰花香，直到现在，每年还都有新的成份被识别出来。

另一方面，天然香料的功效，不仅涉及到香气自身的结构，而且与人嗅觉的机制密切相关，涉及到嗅觉与心理以及心理系统与生理系统等一系列心理学与神经科学领域的问题。而心理学和神经科学正是自然科学中发展最晚的门类，还远远不能较好的回答这些问题。

近年来，人们已经越来越多的发现了化学制品的弊端，意识到了许多化学产品在为人们提供一种便利的时候往往也会带来许多潜在的麻烦，所以西方发达国家在 20 世纪前半期就已经开始了一场“回归大自然”的运动，对于“绿色”、“生态”、“自然”的呼声越来越高，近年来更是深得人心。这也应当成为当代制香、用香的发展方向。

### 柠檬醛

开链单萜中最重要的代表之一。存在于枫茅油和山苍子油中。天然柠檬醛是两种几何异构体组成的混合物。柠檬醛 a（又称香叶醛）为无色油状液体，有柠檬香气；在空气中易氧化变黄。柠檬醛 b（又称橙花醛）为无色或淡黄色液体；两种异构体都溶于乙醇和乙醚。柠檬醛 a 用氨性氧化银氧化得香叶酸。

柠檬醛可从精油中分出；也可从工业香叶醇（及橙花醇）用铜催化剂减压气相脱氢得到；也可从脱氢芳樟醇在钒催化剂作用下合成。柠檬醛可用于制造柑橘香味食品香料，因易氧化并聚合变色，只用于中性介质中；还用于合成异胡薄荷醇、羟基香茅醛和紫罗兰酮，紫罗兰酮是合成维生素 A 的原料。

### 应用：

配制柠檬、柑橘等香精

软饮料、冷饮、糖果、焙烤食品、胶姆糖等。

### 香兰素

人类所合成的第一种香精是香兰素，它是由德国的 M·哈尔曼博士与 G·泰曼博士于 1874 年合成成功的。

香兰素一般可分为甲基香兰素和乙基香兰素。通常所说的香兰素为甲基香兰素，化学名 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛，白色或微黄色针状结晶。

其用途十分广泛，如在食品、日化、烟草工业中作为香原料、矫味剂或定香剂，其中饮料、糖果、糕点、饼干、面包和炒货等食品用量居多。目前还没有相

关报道说香兰素对人体有害。它是食用调香剂，形成浓烈奶香气息；广泛运用在各种需要增加奶香气息的调香食品中，如蛋糕、冷饮、巧克力、糖果、饼干、方便面、面包以及烟草、调香酒类、牙膏、肥皂、香水化妆品等行业，还可用于香皂、牙膏、香水、橡胶、塑料、医药品。

#### 糠醛

呋喃 2 位上的氢原子被醛基取代的衍生物。分子式  $C_5H_4O_2$ 。又称 2-呋喃甲醛。糠醛是呋喃环系最重要的衍生物，是一个重要的由农副产品中制得的产品。无色液体，具有与苯甲醛类似的气味。熔点  $-38.7^{\circ}C$ ，沸点  $161.7^{\circ}C$ ，相对密度 1.1594。在空气中容易变黑。

糠醛制得的呋喃经电解还原，还可制成丁二醛，后者为生产药物阿托品的原料。许多糠醛的衍生物具有很强的杀菌能力。糠醛主要用作溶剂，它可有选择性地从石油、植物油中萃取其中的不饱和组分，也可从润滑油和柴油中萃取其中的芳香组分。糠醛可代替甲醛与苯酚缩合，制造酚醛树脂。

应用：配制面包、奶油硬糖、咖啡等香精。

#### 苯甲醛

醛基直接与苯基相连接而生成的化合物。分子式  $C_6H_5CHO$ 。广泛存在于植物界，特别是在蔷薇科植物中，主要以苷的形式存在于植物的茎皮、叶或种子中，例如苦杏仁中的苦杏仁苷。在多种植物的精油中含有少量游离的苯甲醛。能与乙醇、乙醚、氯仿等混溶，微溶于水。能进行水蒸气蒸馏。苯甲醛的化学性质与脂肪醛类似，但也有不同。

有低毒，对神经有麻痹作用，对皮肤有刺激作用。

应用：

规定苯甲醛为暂时允许使用的食品合成香料。

配制杏仁、樱桃、桃等香精。

罐头食品中

#### 丁香酚

无色或淡黄色液体，沸点  $255^{\circ}$ ，熔点  $-9.2^{\circ}$ ，至  $-9.1^{\circ}$ 。几乎不溶于水，与乙醇、氯、乙醚及油可混溶。1ml 溶于 2ml 70% 乙醇，溶于冰醋酸。

应用：配制火腿、坚果、香辛料等香精。

## 第四节 香精（1 学时）

香精：由香料和附加物调和而成，可使食品增香的食品添加剂。

我国使用的食用香精主要分为水溶性香精、油溶性香精、乳化香精、粉末香精。

香精能在加香产品中发挥良好作用的关键是挥发度的调控，如何做到头香、体香和底香之间的平衡与协调。

头香--挥发度大，是决定香精“形象”和“新鲜感”的重要因素。

体香--赋予香精特征香气，挥发度适中，亦是香精的主体香型。

底香--挥发度小，相应地分子结构比较大而复杂、使香精留香悠久。

香精的原料组成

香精中的每种香料对香精的整体香气都起到挥发作用，但起的作用并不同，有的是主体原料（主香剂）；有的起到协调主体的香气作用（调和剂），有的却起到修饰主体香气作用（修饰剂）；有的为减缓易挥发香精组分的挥发速度（定香剂）。

主香剂是形成某一香型香精的关键性香料。

协调剂也称合香料，它是用来调和主体香料的香气，使香精中的单一香料的气味不至于太突出，从而产生协调一致的香气。某些化合物和某些香料混合物特别有效，这类化合物称为合香剂。

修饰剂，是某种香料的香气去修饰另一香料的香气，使之具有某种特殊效果的香气。修饰剂用量很少，其香气常与主体香气无关。

定香剂（fixative）也称保香剂，其作用是调和成分的挥发度，使香精的留香时间加长，香气稳定，即尽量长久地保持原来香型和香所特征。定香剂是通过与香精中易挥发组分的物理化学作用（包膜、分子间静电吸引和氢键等）使其蒸汽压降低，从而减慢其蒸发的速度。

这些定香剂对香精的香气贡献不大，定香剂还起着修饰作用。它是相对分子质量较大，沸点高的物质，如大环化合物、固体物质、有香味的树脂、胶等都可作为定香剂。定香剂品种多，动物性定香剂如天然麝香是最好的定香剂，植物性的定香剂与化学合成定香剂一起使用更为普遍。

某种定香剂在不同的香型香精中有不同的效果，也就是说某种香精具有选择性的使用定香剂。

#### 一、水溶性香精

水溶性香精是用蒸馏水或乙醇等作稀释剂与食用香料调合而成，主要用于软饮料、乳制品、糖果等的加香。

耐热性较差，不适用于高温加热的食品。

应用：在加热冷却后或在加工后期加入。

贮存：

一般采用深褐色的玻璃瓶盛装。

温度为 10~30℃。

避免与空气接触，避免与其他气味混杂。

防火、防日晒雨淋。

启封后应尽快用完。

#### 二、油溶性香精

油溶性香精则是用植物油脂、丙二醇等与食用香料调合所得，主要用于糖果、饼干等的加香。

香味的浓度高，在水中难以分散，耐热性高，留香性能好，适用于高温操作的食品。

应用：

主要用于焙烤食品、糖果等。

在焙烤食品中，必须使用油溶性香精。

#### 三、乳化香精

乳化香精是由食用香料、食用油、比重调节剂、抗氧化剂、防腐剂等组成的油相和由乳化剂、着色剂、防腐剂、增稠剂、酸味剂和蒸馏水等组成的水相，经乳化、高压均质制成，主要用于软饮料和冷饮品等的加香、增味、着色或使之混浊。

性状：

稳定的乳状液体系，不分层。

特点：

不耐热、冷。

不易久存。

#### 四、粉末香精

使用赋性剂，通过乳化、喷雾干燥等工序制成的粉末状的香精。

特点：

可防止空气氧化或挥发损失

贮运方便

微胶囊香精是将香料包裹在微胶囊内而形成的粉末香精，有防止氧化和挥发损失的特点，主要用于固体饮料、调味料等的加香。

特点：

保存时间长久

使用方便，放香缓慢持久。

#### 五、肉味香精

具有肉类风味某些菜肴风味的调味料。

类型：

合成肉香精

反应调理型香精

拌和型香精

作业布置：

- 1、香精和香料的区别及联系是什么？
- 2、举例说明一种天然香料的性状及应用。

参考资料：

主要参考书：

1. 《食品添加剂应用技术》（第二版），顾立众主编，化学工业出版社，2021
2. 《食品添加剂应用技术》，张甦主编，人民卫生出版社，2018
3. 《食品添加剂》（第四版），彭珊珊主编，中国轻工业出版社，2019
4. 《食品添加剂基础》，（第二版），高彦祥主编，中国轻工业出版社，2017

## 第七章 乳化剂和增稠剂

授课章节	第七章 乳化剂和增稠剂				
课时安排	4	授课方式	讲授+自学	授课类型	理论课
<p>教学主要内容：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、食品增稠剂的分类和在食品工业中的应用</li> <li>2、增稠剂种类</li> <li>3、常用食品增稠剂的特性</li> </ol> <p>教学方法：</p> <p style="padding-left: 20px;">问题导入式；讨论式；职业岗位嵌入式教学</p>					
<p>教学目的、要求：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、熟悉食品增稠剂的分类和在食品工业中的应用</li> <li>2、了解动物来源、植物来源、微生物来源的增稠剂种类</li> <li>3、了解几种常用食品增稠剂的特性</li> </ol> <p><b>课程思政目标</b></p> <p style="padding-left: 20px;">在乳化剂和增稠剂的选用及效果评价过程中，树立勤于动手的劳动精神，并积极弘扬安全规范使用乳化剂和增稠剂的职业精神，助力健康中国建设。</p>					
<p>教学重点、难点：</p> <p style="padding-left: 20px;">乳化和乳化剂的基本理论，乳化剂的表面活性及其与食品成分的特殊作用。</p>					
<p>教学过程：</p> <div style="text-align: center; padding: 10px;"> <p><b>第七章 乳化剂和增稠剂</b></p> <p><b>第一节 概述（1学时）</b></p> </div> <ol style="list-style-type: none"> <li>1、定义           <p style="padding-left: 20px;">乳化剂是一种分之中具有亲水基和亲油基的物质，显著降低界面张力，使油、水形成的乳浊液具有相对稳定性，又称为表面活性剂。20世纪60年代以来，人们开始重视表面活性剂使用的安全性，加强了对无毒、生物降解性好的非离子乳化剂的研究。在食品、化妆品、医药等行业限制某些乳化剂的使用，开发出山梨醇脂肪酸酯类、磷脂类、糖脂类乳化剂等新型乳化剂。20世纪80年代以来，人们对乳化剂提出多功能、高纯度、低刺激、高效率的更高要求，开发出更多的</p> </li> </ol>					

新型乳化剂。

## 2、乳化剂功能

食用乳化剂除具有乳化作用外尚有以下功能：

1. 与淀粉结合 防止老化，改善产品质构。
2. 与蛋白质相互作用 增进面团的网络结构，强化面筋网，增强韧性和抗力，使蛋白质具有弹性，增加体积。
3. 防粘及防融化 在糖的晶体外形成一层保护膜，防止空气及水分侵入，提高制品的防潮性，防止制品变形，同时降低体系的粘度，防止糖果融化。
4. 增加淀粉与蛋白质的润滑作用，增加挤压淀粉产品流动性而方便操作。
5. 促进液体在液体中的分散，制备 W/O 乳化体系，改善产品稳定性。
6. 降低液体和固体表面张力，使液体迅速扩散到全部表面，是有效的润滑剂。
7. 改良脂肪晶体 脂肪晶体有多种晶形，其中以  $\beta$ -晶形较为常见与稳定，由于晶体粒子大，熔点高，不适于焙烤产品，容易产生“砂粒”乳化剂可控制晶体性状大小和生长速度，稳定  $\beta$ -晶形，使之转变成为  $\beta$ -晶形，改善以固体脂肪为基质的产品组织结构，对装饰用人造奶油、冰淇淋、巧克力等效果尤为显著。
8. 稳定气泡和充气作用 内含饱和脂肪酸的乳化剂，对水溶液中的泡沫有稳定作用，可做泡沫稳定剂，使产品形成坚固的气溶胶体，从而提高产品的多孔性，改善品质。
9. 反乳化-消泡作用 在某些加工过程中需要破乳和消泡，而加入相反作用的乳化剂，以破坏乳液的平衡，含有不饱和脂肪酸的乳化剂，具有抑制泡沫的作用，可做消泡剂用于乳制品加工。
10. 抗腐败保鲜作用 乳化剂可有一定的抑菌作用，常以表面涂层的方法用于水果保鲜。

在食品加工中的应用

1. 焙烤及淀粉制品 高速面团，增加面筋网、促进充气、提高发泡性，使焙烤食品的结构细密；增大体积，使产品膨松柔软；保持湿度，防止老化，便于加工，延长货架寿命。

在糕点中使脂肪均匀分散，防止油脂渗出，改善口感，提高脆性，并能减少蛋的用（用量一般为 0.3%~1%）

2. 冰淇淋 增强乳化、缩短搅拌时间。有利于充气和稳定泡沫，使制品产生微小冰晶和分布均匀的微小气泡，提高比体积，改善热稳定性，从而得到质地干燥、疏松、保形性好，表面光滑的冰淇淋产品。用量为 0.2%~0.5%。
3. 人造奶油 改善油水相容，将水充分乳化分散，提高乳液的稳定性，用量为 0.1%~0.5%。
4. 巧克力 增加巧克力颗粒间的摩擦力和流动性，降低粘度，增进脂肪分散，防止起霜。提高热稳定性，提高产品表面光滑度。
5. 糖果 使脂肪均匀分散，增加糖膏的流动性，易于切开和分离，提高生产效率，增进产品质地，降低粘度，改善口感。
6. 口香糖 提高基料混溶性、均匀性、改善可塑性、脆性、防止生产时的粘着，从而提高生产效率，改香料的乳化和分散，增进风味，一般油包水型乳化剂效果更佳。用量为 0.5%~1%。
7. 植物蛋白饮料 稳定油脂不分层，制备稳定的乳液。
8. 乳化香精 稳定天然香料油的乳化，防止制品中香料的损失。
9. 其他 在调味品中作为水不溶物的增溶与分散剂。方便食品中能提高速溶性，

延长保存期等。

乳化剂种类很多，世界各国许可使用的品种不完全相同。中国许可使用 12 种，日本 15 种，美国 30 种。生产和销售最大的是甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯和卵磷脂 5 种。尤以前两种更为突出，主要是因为它们毒性低，效果好，价格合理。

全世界允许使用的乳化剂约 65 种，每年大约消耗乳化剂 25 万吨。

乳化剂将成为近代食品工业中极有发展前途的食品添加剂之一。

## 一、乳化和乳化剂的基本原理

### 1. 乳化液

两种或多种不相溶的液体中,其中一种以微粒形式分散到另一种液体中形成均匀分散体。

液珠称分散相(也称内相或不连续相), 另一种连成一片的液体称分散介质(也称外相或连续相)。

乳化现象

乳汁

消化脂肪

乳状液一般由水和与水不互溶的有机液体 ( 统称为油 ) 所组成。根据分散相和连续相的不同, 将乳状液分为水包油和油包水两种类型。前者油是分散相而水是连续相, 表示为油 / 水 ( 或 O / W ); 后者水是分散相而油是连续相, 表示为水 / 油 ( 或 W / O )。例如牛奶和石油原油就分别是油 / 水型和水 / 油型乳状液。

乳状液是多相分散系统, 具有很大的液 - 液界面, 因而有高的界面能, 是热力学不稳定系统, 其中的液珠有自发合并的倾向。如果液珠相互合并的速率很慢, 则认为乳状液具有一定的相对稳定性。

另外, 由于分散相和连续相的密度一般不等, 因而在重力作用下液珠将上浮或下沉, 结果使乳状液分层。为了制备较稳定的乳状液, 除了两种不互溶液体外还必须加入乳化剂。常用的乳化剂是表面活性剂、高分子物质或固体粉末, 其主要作用是通过在油 - 水界面上吸附, 从而降低界面能同时在液珠表面形成一层具有一定强度的保护膜。

### 2. 乳化剂结构特征:

同有亲水基端与疏水基端

#### (1) 亲水基:

-OH (非离子型);

-NH<sub>2</sub> (阳离子型) ; -COOH (阴离子型) ; 两性

#### (2) 疏水基:

-R(脂肪链); -OR(酯); -X(卤素)

### HLB 值-亲水亲油平衡值

为了表示乳化剂分子的亲水、亲油性质, 通常用亲水亲油平衡值(HLB)来反映一个乳化剂的性质及用途, HLB 值越大, 则表示其亲水性越强, 如 HLB 越小 则表示其亲油性越强。

一般以石蜡等化合物为标准物质: 石蜡 HLB=0, 油酸 HLB=1, 油酸钾 HLB=20, 十二烷基磺酸钠=40; 其它的表面活性剂的 HLB 值可以通过乳化实验, 对比其乳化效果以后确定, 非离子型表面活性剂一般 HLB 在 1~20 之间。

不同 HLB 值的乳化剂试验现象及功能:

### HLB 值计算

(1)HLB 值=20× (1+S/A)

式中:

S--皂化值; A--酸价。

通常混合乳化剂比具有相同 HLB 值的单一乳化剂的乳化效果好。

表 HLB 值与适用性

乳化剂在水中的溶解度取决于其 HLB 值的大小。通常, HLB 值范围在 3~6 之间的乳化剂形成 W/O 型乳状液,数值在 8~18 之间则有利于形成 O/W 型乳状液。

一些规律:

HLB 在很大程度上决定着乳化剂的使用性能。

亲油基种类不同, 其亲油性强弱不同:

脂肪基>带脂烃链的芳香基>芳香基>带弱亲水基的亲油基

与所亲合的基团结构越相似, 亲合性越好

分子结构与亲水性关系: 亲水基位置在亲油基链一端的乳化剂>亲水基靠近亲油基链中间的乳化剂

分子量: 分子量大的乳化剂乳化分散能力更好; 直链结构的乳化剂 8 个以上 C 数才表现出显著乳化性, 10-14 个 C 数的较好。

乳化剂的分类

①按其来源可以分为天然乳化剂和合成乳化剂;

②按溶解性可分为水溶性和油溶性;

③按其是否离解可分为离子型和非离子型;

④按其作用可分为水包型(O / W)和油包型(W / O)。

可可脂、可可粉、糖均匀分散, 防止起霜: 常用卵磷脂、山梨醇三硬脂酸甘油酯

改善巧克力的塑性和黏度: 磷脂和蓖麻醇聚甘油酯配合使用

泡泡糖: 提高胶基特性, 防止黏着

奶糖: 防止原料之间的分离和糖浆黏着

3 方便食品

速溶饮料、方便面、方便饭: 促进水的润湿和渗透, 更易于分散, 提高食用性能和延长贮存期。

常用单甘酯。

4 焙烤食品和其他淀粉制品

和面工序中, 乳化剂亲水基与麦胶蛋白结合, 亲油基与麦谷蛋白结合, 形成络合物, 改善了面团的内部结构。(硬脂酰乳酸钠)

提高面团的气孔率, 面团充气均匀, 质构好, 降低蛋糕用蛋量

增加糕点的柔软性

促进糕点中水分、奶油的乳化, 缩短搅拌时间

防止奶油类糕点“反油”

## 第二节 常用食品乳化剂 (1 学时)

一、脂肪酸甘油酯及其衍生物

食品乳化剂需求量最大的为脂肪酸单甘油酯, 其次是蔗糖酯、山梨糖醇脂、大豆磷脂、月桂酸单甘油酯、丙二醇脂肪酸酯等。

单硬脂酸甘油酯

简称单甘酯, 分子量 358, 工业产品通常为微黄色蜡样固体或片状, 除含有单酯外, 尚含有少量的二酯及三酯, 无味、无臭、无毒。易与水起乳化作用, HLB=2.8~

3. 5, 为油包水型乳化剂。但因其本身有很强的乳化性能, 故亦可作为水包油型乳化剂。

单甘酯 (GMS) 是油溶性非离子表面活性剂, HLB 值 3.6-4.0, 广泛应用于香精香料和食品中的乳化剂、分散剂、乳化稳定剂、增稠剂; 也是豆制品加工的有效消泡剂。

单甘酯在食品行业中主要用作食品添加剂。单甘酯在日用化妆品行业, 在化妆品中, 是生产膏霜类产品不可或缺的。用于润肤脂、雪花膏、发乳、洗发香波等配方中, 作乳化剂及增稠剂。也可用作医药品乳化剂、软膏的增稠剂。有乳化、分散、消泡、起泡、淀粉抗老化和控制脂肪凝聚等作用; 广泛用于食品、化妆品、医药及塑料加工行业, 是食品生产中使用最广、用量最大的乳化剂。

乙酸脂肪酸甘油酯

是脂肪酸甘油酯的衍生物。

性状: 不溶于水, 溶于乙醇、丙醇等有机溶剂

HLB 值为 2~3, 具有良好的亲油性, 属于 W/O 型乳化剂

LD<sub>50</sub>=4g/kg 体重

应用

可用于焙烤制品、蛋糕起酥油、冷饮、冰淇淋、人造奶油等

用于水果涂膜保鲜

蔗糖脂肪酸酯

一般为白色或黄色粉末, 也可能为无色或淡黄色液体, 单酯易溶于水, 多酯易溶于有机溶剂; SE 一般是利用 C12~C18 的脂肪酸甲酯同蔗糖进行酯交换反应而制得, 它在酸性、碱性条件下可被皂化, 加热至 145℃ 时开始分解。

是以蔗糖部分为亲水基, 长碳链脂肪酸部分为亲油基。

蔗糖酯单酯 HLB=10~16, 二酯 HLB=7~10, 三酯 HLB=3~7, 多酯 HLB ≈ 1, 所以蔗糖酯中各种酯的比例不同使得 HLB 不同, 市售产品为其混合物, HLB=3~16, 基本上可满足不同的食品加工需要。

蔗糖酯除可以用于面制品、人造奶油、巧克力、冰淇淋、速溶食品、乳化香精等以外, 蔗糖酯广泛应用在饮料 (如豆奶、椰奶、花生奶、杏仁奶等), 它还具有抑菌作用和成膜作用, 可用于禽蛋、水果等的涂膜保鲜, 防止水分蒸发; 用于制糖工业中还可抑制蔗糖分解, 提高砂糖的收率; 由于它在体内可分解为蔗糖和脂肪酸, 因此可被正常代谢, 对人体是安全的。

蔗糖脂肪酸酯是一种性能优良高效而安全的乳化剂, 全世界每年用作食品添加剂的大约两千吨左右。例如它可给予冰淇淋良好的组织与质地, 使冰晶细小, 口感细腻、提高膨胀率、增加抗溶性, 在温度剧变情况下, 能确保冰淇淋长时间保持细腻、润滑的结构。

大豆磷脂

大豆磷脂是一种混合磷脂, 它是由磷脂酰胆碱 (卵磷脂)、磷脂酰乙醇胺 (脑磷脂)、磷脂酰肌醇 (肌醇磷脂)、磷脂酰丝胺酸 (丝胺酸磷脂) 等成分组成, 其中最典型的是前三种。

在甘油的 1 位上通常为饱和脂肪酸, 而 2 位上通常是不饱和脂肪酸。它可从大豆油脂精炼过程中得到的副产物油脚经加工提取而得到三种不同的商业大豆磷脂:

①浓缩大豆磷脂②粉末大豆磷脂③分级磷脂。

卵磷脂的亲水性较强, 而肌醇磷脂的亲油性较强。大豆磷脂的 HLB 值约为 9, 它不耐高温, 在 80℃ 开始变色, 到 120℃ 开始分解; 它不仅可以作为乳化剂、润

湿剂，乳化稳定剂等用于食品中，它还有重要的药疗价值。

应用：

最初被用于巧克力中以降低粘度，以及人造黄油的乳化；

它还可以用于制作许多粉末状食品，以便使产品迅速溶解和润湿。含有卵磷脂的速溶蛋白粉能与肉类迅速彻底地混合。某些水解胶体也能较容易地被迅速掺入食品中。

主要有以下几方面作用：

### 1、乳化剂

卵磷脂以多种形式应用于食品乳状液中。通常是与其它乳化剂和稳定剂相结合而起乳化作用的。卵磷脂可用于水/油（W/O）型乳状液中，但是由于其本身的特性，决定了对其所处的离子环境较敏感，实验结果表明，当盐度超过 5%，pH 小于 4 时，卵磷脂的功能特性有所降低。在人造奶油、糖果、巧克力、速冻食品以及面包等烘烤食品中，其用量一般为小于 1%

### 2、抗氧化剂

卵磷脂的抗油脂氧化性目前已在油脂生产中得到应用。卵磷脂在 Cu、Fe、Mn 等离子存在的条件下，其抗氧化作用很高，原因在于它们可以提高油脂中的过氧化物及过氧化氢的分解活性。而且，这种活性在有氮的参与下也有显著提高。卵磷脂对鱼油的抗氧化性作用实验表明，含丙酮不溶物达 65% 的卵磷脂具有最大的抗氧化作用。聚合物实验表明，卵磷脂含量达到 10% 时，鱼油的聚合反应要 10 小时以上发生。只是，油的颜色随储存时间的延长而加深，温度越高，颜色变化越快。

### 3、发泡剂

在油炸制品中，最佳的乳化剂是卵磷脂，其优点是能在较长的时间内保持需要的发泡能力，同时又能防止食物粘连和焦化，以及它只使油脂介质发泡而不明显的喷溅。同时，由于发泡作用人为地增加热传导介质的体积，从而明显地减少了烹炸食物所用油脂的用量。适用炸制的食物有肉类、鱼类、家禽和蔬菜，如鸡块、鸡片、猪排、鱼片等等。

### 失水山梨醇脂肪酸酯

失水山梨醇脂肪酸酯通常是脂肪酸的山梨醇酐或脱水山梨醇的混合酯，山梨醇首先脱水生成己糖醇酐或己糖二酐，然后和脂肪酸进行酯化反应，所生成的产物在商业上叫做司盘（span）。

乳白色至棕黄色蜡状固体物，不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

为亲油性乳化剂，可促进 W/O 型乳状液的形成

它们可以单独使用，也可以混合使用；在不同 PH 值下稳定，不受高浓度电解质影响。

### 聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯

聚氧乙烯链通过醚键与羟基加成，生成聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，商品名称为吐温（Tween）。

易溶于水，为亲水性乳化剂，易形成 O/W 型乳状液。

LD50=37g/kg，ADI 值为 0~25mg/kg

无毒

Tween 在用量过多时有口感不适现象，可通过加入多羟基醇等加以改善。

当前世界食用乳化剂消费量已超过 40 万 t，主要品种有单甘酯和双甘酯、卵磷脂及山梨醇酯。我国人口占世界人口的 1/4，但乳化剂消费量不足世界的 1/10。

今后首先要加快单甘酯的发展，美国一年要耗用单甘酯 12 万多 t，而我国目前产量仅为 1.8~2t，且以混合单甘油酯为主。其次，卵磷脂的发展也必须加强，美国现每年的用量已超过 5 万 t，我国有比较丰富的卵磷脂生产原料，但卵磷脂用量还在千吨级今后几年要加快蒸馏单甘酯的发展，还要开发蔗糖酯系列产品和复配型添加剂。

### 第三节 增稠剂概述（1 学时）

#### 一、定义：

能提高食品黏度或形成凝胶的食品添加剂。

用于食品时又称糊料或食用胶。

它可以提高物系粘度，使体系保持均匀的稳定的悬浮状态或乳浊状态，或形成凝胶。广泛用于食品、涂料、胶黏剂、化妆品、洗涤剂、印染、橡胶、医药等领域。

在食品中添加千分之几的食品增稠剂，具有胶凝、成膜、持水、悬浮、乳化、泡沫稳定及润滑等功效。对液态食品或冻胶食品的色、香、味、结构和食品的相对稳定性起着十分重要的作用。

增稠剂大多属于亲水性高分子化合物，按来源分为动物类、植物类、矿物类、合成类或半合成类。简单分可分为天然和合成两大类。天然品大多数是从含多糖类粘性物质的植物及海藻类制取，如淀粉、果胶、琼脂、明胶、海藻脂、角叉胶、糊精、黄耆胶、多糖素衍生物等；合成品有甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚阴离子纤维素等纤维素衍生物、淀粉衍生物、干酪素、聚丙烯酸钠、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、低分子聚乙烯蜡、聚丙烯酰胺等。

#### 食品增稠剂的分类

迄今世界上用于食品工业的食品增稠剂已有 60 余种，根据其来源，可分为以下几大类。

（1）由海藻制取的增稠剂海藻胶是从海藻中提取的一类食品胶，地球上各海域水温变化及盐含量不同。海洋中藻品种多达 15000 多种，分为红藻、褐藻、蓝藻和绿藻四大类。重要的商品海藻胶主要来自褐藻。不同的海藻品种所含的亲水胶体其结构，成分各不相同，功能、性质及用途也不尽相同。

（2）由植物种子、植物溶出液制取的增稠剂由植物及其种子制取的增稠剂，在许多情况下，其中的水溶性多糖类似于植物受到刺激后的渗出液。它们是经过精细的专门技术而制得的，包括选择、种植和布局。种子收集和处理都具有一套科学方法。正如动植物渗出液一样，这样增稠剂都是多糖酸的盐。其分子结构复杂，常用的这类增稠剂有瓜尔胶、卡拉胶、海藻胶等。

（3）由微生物代谢生成的增稠剂真菌或细菌与淀粉类物质作用产生的另一类用途广泛的食品增稠剂，如黄原胶等，这是将淀粉全部分解成单糖，紧接着这些单糖又发生缩聚反应再缩合成新的分子。

由不同植物表皮损伤的渗出液制得的增稠剂的功能是人工合成产品所达不到的，其成分是一种由葡萄糖和其他单糖缩合的多糖衍生物，在它们的多羟基分子中，穿插一定数量对其性质有一定影响的氧化基团，这些氧化基团，在许多情况下，羟基占很大的比例。这些羟基常以钙、镁或钾盐的形式存在，而不以自由羟基的形式存在。阿拉伯胶、黄原胶均属于此类增稠剂。

（4）由动物性原料制取的增稠剂这类增稠剂是从动物的皮、骨、筋、乳等提取的。其主要成分是蛋白质。品种有明胶、酪蛋白等。

(5) 以纤维素、淀粉等天然物质制成的糖类衍生物这类增稠剂按其加工工艺可以分为两类：以纤维素、淀粉等为原料，在酸、碱、盐等化学原料作用下经过水解、缩合、化学修饰等工艺制得。其代表的品种有羧甲基纤维素钠、变性淀粉、藻酸丙二醇酯等。

## 第四节 天然增稠剂 (1 学时)

### 一、琼脂

琼脂，又名琼胶、洋菜、冻粉、洋粉等，琼脂在食品工业的应用中具有一种极其有用的独特性质。琼脂是由海藻中提取的多糖体，是目前世界上用途最广泛的海藻胶之一。它在食品工业、医药工业、日用化工、生物工程等许多方面有着广泛的应用，琼脂用于食品中能明显改变食品的品质，提高食品的档次。价格很高。特点：

具有凝固性、稳定性，能与一些物质形成络合物等物理化学性质，可用作增稠剂、凝固剂、悬浮剂、乳化剂、保鲜剂和稳定剂。广泛用于制造粒粒橙及各种饮料、果冻、冰淇淋、糕点、软糖、罐头、肉制品、八宝粥、银耳燕窝、羹类食品、凉拌食品等等。琼脂在化学工业、医学科研、可作培养基、药膏基及其他用途。

琼脂早已被美国食品药物管理条例列为公认安全的产品，获准作为食品添加剂作为专题载入食品化学药品典之中。琼脂为亲水性胶体，分有条状和粉末状，不溶于冷水，易溶于热水。琼脂在工业上具有独特的重要性，琼脂的浓度即使低至1%仍能形成相当稳定的凝胶（冻胶），是食品工业、化学工业、医学研究所必需之原料。

琼脂能在肠道中吸收水分，使肠内容物膨胀，增加大便量，刺激肠壁，引起便意。所以经常便秘的人可以适当食用一些石花菜。琼脂富含矿物质和多种维生素，其中的褐藻酸盐类物质有降压作用，淀粉类硫酸脂有降脂功能，对高血压、高血脂有一定的防治作用。可清肺化痰，清热祛湿，滋阴降火，凉血止血。

### 食品应用

果粒橙饮料--以琼脂作悬浮剂，其使用浓度0.01-0.05%，可使颗粒悬浮均匀。琼脂用在饮料类产品中，其作用是悬浮力，让饮料中固型物悬浮均匀，不下沉。其特点是悬浮时间及保质期长，也是其它悬浮剂无法代替之所在。透明度好，流动性好，口感爽滑无异味。

果汁软糖--琼脂的使用量为2.5%左右，与葡萄糖液、白砂糖等制得的软糖，其透明度及口感远胜于其他软糖。

琼脂用在固体类食品中，其作用是凝固形成胶体，作为主原料而络合其它辅料，如糖液、砂糖、香料等。

肉类罐头、肉制品--用0.2-0.5%的琼脂能形成为有效粘合碎肉的凝胶。

八宝粥、银耳燕窝、羹类食品--用0.3-0.5%琼脂作为增稠剂、稳定剂。

凉拌食品--先将琼脂洗净，用开水冲泡让其膨胀，捞起加入调味料即可食用。

冻胶布丁--以0.1-0.3%的琼脂和精炼的半乳甘露聚糖，可制得透明的强弹性凝胶。果冻--以琼脂作悬浮剂，参考用量为0.15—0.3%，可使颗粒悬浮均匀，不沉淀，不分层。

### 二、卡拉胶

卡拉胶又称角叉胶、爱尔兰浸膏和鹿角菜胶，这是由D-吡喃半乳糖及3, 6-脱水半乳糖组成的高分子量多糖类硫酸酯的钙、镁、钾、钠、铵盐。根据分子中硫酸酯结合型态，卡拉胶分为7种类型：k-型、λ-型、L-型等。

## 性状

卡拉胶为白色至淡黄褐色、表面皱缩、微有光泽、半透明片状体或粉末状物，无臭或有微臭，无味，口感粘滑，溶于60℃以上的热水中，形成粘性透明或轻微乳白色的易流动溶液。如先用乙醇、甘油或饱和蔗糖水溶液浸湿后，则较易溶于水。加入30倍的水，煮沸10分钟的卡拉胶溶液，冷却后形成胶体。与水结合黏液度增高。蛋白质反应起乳化作用，能使已乳化液稳定。它溶于热牛奶，不溶于有机溶剂。

## 性能

卡拉胶水溶液相当黏稠，其黏度比琼脂还大，盐能降低酯或酸根之间的静电引力的缘故。温度升高，黏度降低。若加热是在pH为最佳稳定状态下进行，且忽使其发生热降解，则温度降低，粘度又上升。这种变化是可逆的。

k-卡拉胶的水凝胶受到切变力作用发生的破坏是不可逆的，无触变性，而在牛奶中加入低浓度k-卡拉胶时，卡拉胶与牛奶蛋白络合形成弱凝胶，当受到切变力作用时则发生断裂，切变力除去后，又重新形成凝胶，显示出触变特性。

卡拉胶仅在钾离子(k-型、L-型)或钙离子(L-型)存在时才能形成具有热可逆性的凝胶。卡拉胶的凝胶强度不及琼脂，但透明度较高。卡拉胶的凝固性受某些阳离子(如钾、铷、铯、铵、钙等阳离子)影响。

加入一种或几种该类阳离子，能显著提高凝固性，且在一定范围内，凝固性随阳离子浓度增加而升高。对k-卡拉胶，钾的作用比钙的作用大，称之为钾敏卡拉胶。而对L-卡拉胶，则钙的作用较钾的大，故称其为钙过敏卡拉胶。

纯钾敏卡拉胶具有良好的弹性、粘性和透明度，而混入钙离子后会使其变脆。卡拉胶中钾的存在能干扰卡拉胶的胶凝作用，且使形成的凝胶加入钠离子，能使凝胶变脆而易碎。大量钠离子的强度降低。L-卡拉胶与钙离子能形成完全不脱水收缩的、富有弹性的和非常粘的凝胶，它是唯一的冷冻-融化稳定型卡拉胶。

K-卡拉胶与L-卡拉胶混用时，可提高凝胶的弹性又能防止脱水收缩。槐豆胶与卡拉胶混用可使凝胶变得更富有弹性而不脆，这两种胶有协同效应。K-卡拉胶与黄原胶共用也能克服卡拉胶凝胶的脱水收缩缺陷，还能使其疏松、增粘且富有弹性，缺点是凝胶中含有气泡，有损于外观。

溶于热牛奶的卡拉胶，冷却时都能形成凝胶。K-型中奶凝胶性脆，极易脱液收缩，加入磷酸盐、碳酸盐或柠檬酸盐来螯合或沉淀钙离子，可改善其物理性质。L-型牛奶凝胶也发生脱液收缩，加入焦磷酸四钠可使脱液收缩现象明显减弱，但凝胶变得柔软。

## 毒性

大鼠经口LD50约5.1~6.2g/kg。

## 来源和制法

卡拉胶是从角叉菜、麒麟菜等海藻原料中提取的。将海藻原料以稀碱液加热萃取或热水萃取，用醇类沉淀，经滚筒干燥或冷冻干燥而得：所用的醇为甲醇、乙醇或异丙醇。以滚筒干燥法回收卡拉胶时。需添加单甘油酯、双甘油酯或5%以下斯潘80作为滚筒剥离剂。

## 应用

在食品生产，卡拉胶用作增稠剂、凝胶剂、稳定剂、乳化剂和成膜剂，以改善食品的品质外观。

卡拉胶的凝固点、熔点、亲水性的高低或大小与海藻的种类、制造方法和测定时的条件有关。测定黏度时，温度必须控制在其凝固点以上。用乙醇、甘油、砂

糖糖浆湿润，或与3倍以上的砂糖混合，可提高溶解性。

卡拉胶可与多种胶复配。有些多糖对卡拉胶的凝固性也有影响。如添加黄原胶可使卡拉胶凝胶更柔软、更粘稠和更具弹性；黄原胶与 $\iota$ -型卡拉胶复配可降低食品脱水收缩； $\kappa$ -型卡拉胶与魔芋胶相互作用形成一种具弹性的热可逆凝胶；加入槐豆胶可显著提高 $\kappa$ -型卡拉胶的凝胶强度和弹性；玉米和小麦淀粉对它的凝胶强度也有所提高；羟甲基纤维素降低其凝胶强度；土豆淀粉和木薯淀粉对它无作用。

在冰淇淋中加入少量的卡拉胶可改善糕体，使之细腻，滑润，可口，放置时不易溶化。添加量为0.01%~0.03%，如选用 $\gamma$ -卡拉胶与羧甲基纤维复配使用效果更好。

在可可乳糕、可可牛奶和可可糖中使用，可使可可粉均匀分散在牛奶和糖浆中起稳定作用。可可牛奶中添加为0.025%~0.025%，如采用巴氏灭菌工艺，应选用卡拉胶。如采用浓糖浆配制，在包袋前将糖浆掺于牛奶中，应选用 $\lambda$ -卡拉胶，用量在0.04%~0.05%之间(以成品计)。

在面包中加卡拉胶能增加其保水能力，从而延缓变硬，保持新鲜防老化，添加量为0.03%~0.5%。

### 三、海藻酸钠

#### 性状

白色至浅黄色纤维状或颗粒状粉末，几乎无臭，无味，溶于水形成粘稠状胶体溶液。不溶于乙醚、乙醇或氯仿等。其溶液呈中性。与金属盐结合凝固。

用途 乳化剂、成膜剂、增稠剂。

#### 应用

1. 在酸性溶液中作用弱，一般不宜在酸性较大的水果汁和食品中应用。
2. 美国FDA(1989)规定：用途及限量为，调味品和佐料（除用于填充油橄榄的香料之外），1%；糖果、蜜饯和糕点糖霜，6.0%；明胶和布丁，4.0%；罐头，10.0%；加工水果和水果汁，2.0%；其它食品，根据实际工艺需要不超过1.0%。
3. 日本规定：用于冰淇淋以改善保形性及使组织细腻，其用量为0.1%~0.4%；制造馅类可赋予黏结性，使吸附于稳定剂的水分难以形成冰晶，其用量为0.1%~0.7%。
4. 此外可制成薄膜用于糖果防粘包装。

用量 可按生产需要适量用于各类食品。

### 四、海藻酸钾

#### 性状

白色至微黄色纤维状或颗粒状粉末，几乎无臭、无味，溶于水，不溶于乙醇、氯仿和乙醚。水溶液呈中性。

#### 用途

增稠剂、稳定剂、乳化剂。

#### 应用

1. 在酸味较大的水果汁和酸性食品中应用效果差，不宜使用。
2. FAO/WHO(1984)规定：用途及限量为，用于酸黄瓜，500mg/kg(单用或与其它助溶剂合用)；胡萝卜罐头，10g/kg(单用或与其它增稠剂合用)；即食汤、羹，3000mg/kg(单用或与海藻酸钠合用)；鲭鱼及鱼、沙丁鱼及其制品等罐头，20g/kg(仅以罐头汤汁计，单用或与其它增稠剂或胶凝剂合用)；青刀豆和黄荚刀

豆、甜玉米、蘑菇、竹笋、青豌豆等罐头，10g/kg(单用或与其它增稠剂合用，产品中含奶油或其它油脂)；酪农干酪(与稀奶油混合物)，5g/kg(单用或与其它稳定剂和载体合用)；火腿、猪脊肉按GMP；稀奶油，5g/kg(单用或与其它增稠剂或改性剂合用，仅用于巴氏杀菌搅奶油或用于超高温杀菌搅打稀奶油及消毒稀奶油)；发酵后经加热处理的增香酸奶及其制品，5000mg/kg(单用或与其它稳定剂合用)；冷饮，10g/kg(按最终产品计，单用或与其它乳化剂、稳定剂及增稠剂合用)。

3. 美国FDA(1989)规定：用途及用量为，用于糖果和糕点糖霜，1%；布丁，0.7%；加工的水果和水果汁，0.25%；其它食品按工艺要求使用不超过0.01%。用量可按生产需要适量用于各类食品。

## 五、果胶

1. 果胶必须完全溶解以避免形成不均匀的凝胶，为此需要一个高效率的混合器，并缓慢添加果胶粉，以避免果胶结块，否则极难溶解。

2. 用乙醇、甘油或砂糖糖浆湿润，或与3倍以上的砂糖混合，可提高果胶的溶解性。

3. 果胶在酸性溶液中比在碱性溶液中稳定。

4. FAO/WHO(1984)规定：用途及限量为，用于加工干酪，8g/kg(单用或与其它增稠剂合用)；罐装(含油脂)蘑菇、芦笋、青豆、罐装的水果基质婴儿食品、胡萝卜、冷饮，10g/kg(单用或合用，仅用未酰胺化果胶)；罐装的沙丁鱼、鲭鱼，20g/kg；稀奶油、乳脂干酪，5g/kg；汤、羹类，按GMP。罐装鲑鱼和竹荚鱼，2.5g/kg(仅用于辅料中，所有增稠剂和凝胶剂的总量为20g/kg)；速冻鱼片或块、鱼肉糜、鱼片和鱼肉糜的混合物，(用面包粉或面拖料包裹)，5g/kg(单用或与其它增稠剂合用)；补充代乳品，10g/kg；乳精酪，5g/kg(单用或与其它增稠剂合用)；发酵后经加热处理的调味酸奶及其制品、罐装栗子或栗子酱，10g/kg。

5. 用于果酱、果冻的制作；作为蛋黄酱、精油的稳定剂(1g/kg)，防止糕点硬化，改进干酪质量，制作果汁粉等。

6. 高酯果胶主要用作带酸味的果酱、果冻、果胶软糖、糖果馅心以及乳酸菌饮料等的稳定剂。低酯果胶主要用作一般的或低酸味的果酱、果冻、凝胶软糖，以及用作冷冻甜食、色拉调味酱、冰淇淋、酸奶等的稳定剂。

## 六、黄原胶

别名 汉生胶、黄杆菌胶

性状 类似白色或淡黄色粉末，可溶于水，不溶大多数有机溶剂。水溶液对温度、pH、电解质浓度的变化不敏感，故对冷、热、氧化剂、酸、碱及各种酶都很稳定。在低剪切速度下，即使浓度很低也具有高黏度。如1%黄原胶水溶液的黏度相当于同样浓度明胶的100倍。本品水溶液具高假塑性，即静置时呈现高黏度，随剪切速率增加黏度降低；剪切停止，立即恢复原有黏度。

### 应用

黄原胶是一种阴离子多糖，能与其它阴离子型或非离子型物质共同使用，但与阳离子型物质不能配伍。其溶液对大多数盐类具有极佳的配伍性和稳定性。添加氯化钠和氯化钾等电解质，可提高其黏度和稳定性。钙、镁等二价盐类，对其黏度显示相似效应。盐浓度高于0.1%时，达最佳黏度，盐浓度过高，并不提高黄原胶溶液的稳定性，也不影响其流变性，只有pH大于10时(食品产品中很少出现)，二价金属盐类才显示形成凝胶倾向。在酸性或中性条件下，与铝或铁等三价金属盐类形成凝胶。高含量的一价金属盐类可防止凝胶作用。

黄原胶可与大多数商品增稠剂配伍，诸如纤维素衍生物、淀粉、果胶、糊精、藻酸盐、卡拉胶等。与半乳甘露聚糖合用，对提高黏度起增效作用。

制备黄原胶溶液时，如分散不充分，将出现结块。除充分搅拌外，可将其预先与其它材料混合，再边搅拌边加入水中。如仍分散困难，可加入与水混溶性溶剂，如少量乙醇。

焙烤食品：可提高焙烤食品在焙烤和贮存期的持水性和口味的柔滑性。能与淀粉结合，抑制淀粉老化，从而延长焙烤食品和冷面团的保质期。在软质烘焙食品中，黄原胶尚能代替鸡蛋，降低蛋白的用量，而不影响产品的外观和口味。另外，黄原胶还可防止葡萄干、干果或干菜等固体颗粒在烘焙期间的沉降，使面包的烘焙体积增大。凡含有黄原胶或并用槐豆胶的烘焙食品，都具有结构细腻、储存期长、对冷、热稳定的特点。

饮料：黄原胶可提高水果和巧克力饮料的口味，使其口感丰满、浓郁，香味释出良好。低浓度的黄原胶溶液在低pH下可起稳定作用，并可与多种其它饮料（包括乙醇）配伍。

罐头食品：黄原胶具有热稳定性的优点，其假塑性可使物料便于泵送与灌装。用黄原胶取代部分淀粉，可改善渗透性，并可缩短杀菌时间。黄原胶与槐豆胶、瓜尔豆胶的混合物具有形成凝胶的性质。

乳制品：在乳品生产中，黄原胶能使高速搅拌的牛奶、冰淇淋、饮料的稳定，提高奶油保形力，并可防止西餐甜点因多料混合物所形成的分层现象。其假塑性有助于干酪涂抹品的生产，在干酪奶品调料中与半乳聚糖合用，可避免脱水现象，改善液体和泡沫型浇料的乳化稳定性及控制流动性能。

调味料和调味汁：黄原胶在可倾注的色拉调味料中稳定性好。由于黄原胶对酸、碱的稳定性极佳，故用于水包油乳浊液中，能延长其保质期。其高度假塑性可赋予产品良好的口感，提高感官质量，并能控制其可泵性、倾注性和改善对色拉的附着性。

冷冻食品：黄原胶可使产品在反复冻一融的过程中具有极佳的稳定性和持水性，减少冰晶的形成。黄原胶与其它亲水胶体合用于冷冻食品，不仅对热冲击具有很强的耐受性，而且富有柔滑感，并可延长保质期。

保健食品：保健食品中添加黄原胶，可明显减少淀粉和糖的用量而不影响口感和其它感官质量，其热值仅为2.4Jkcal/g。用黄原胶烘制无面筋面包，可保持组织气孔细小，表面有弹性。

肉制品：黄原胶可用于制备馅饼和沙司的混合稳定剂，如香肠、火腿等。

作业布置：

- 1、什么是食品乳化剂？怎样达到乳化效果？
- 2、什么乳化剂的 HLB 值？
- 3、什么是食品增稠剂？

参考资料：

主要参考书：

- 1.《食品添加剂应用技术》（第二版），顾立众主编，化学工业出版社，2021
- 2.《食品添加剂应用技术》，张甦主编，人民卫生出版社，2018

3. 《食品添加剂》（第四版），彭珊珊主编，中国轻工业出版社，2019
4. 《食品添加剂基础》，（第二版），高彦祥主编，中国轻工业出版社，2017