

You Ji Shi Pin
Ying Yang Qiang Hua Ji

有机食品

汪多仁 编著

营养强化剂



科学技术文献出版社

有机食品营养强化剂

编著 汪多仁

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

有机食品营养强化剂/汪多仁编著. -北京:科学技术文献出版社,2008.8

ISBN 978-7-5023-6013-9

I. 有… II. 汪… III. 绿色食品-食品添加剂-基本知识
IV. TS202.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 055990 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话 (010)51501739

图书发行部电话 (010)51501720,(010)51501722(传真)

邮 购 部 电 话 (010)51501729

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail: stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 孙江莉

责 任 编 辑 孙江莉

责 任 校 对 唐 炜

责 任 出 版 王杰馨

发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者 利森达印务有限公司

版 (印) 次 2008 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 大 32 开

字 数 342 千

印 张 14

印 数 1~5000 册

定 价 25.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

近年来,我国食品工业加速发展,其重点是大力发展营养强化剂等食品添加剂。

本书详细介绍了多种有机食品营养强化剂的理化性质、生产工艺、质量标准、实际应用、市场展望等内容。本书与生产实践紧密结合,普及与提高并重,国内外技术兼收并蓄,对开发和发展高新产品具有重要意义。

本书可供相关行业的管理人员、研发人员及技术人员阅读参考。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统唯一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。

前 言

现代健康食用化学品主要包括两大部分：一是直接添加到加工食品中的物质，如营养强化剂等食品添加剂；二是间接转移到加工食品中的物质，如食品包装容器的包装材料、橡胶制品和罐头内壁涂料及加工助剂等。后者虽然不直接添加在食品中，但接触食品，其残留物可能影响食品的安全性。美国 FDA 规定，食品添加剂及食品加工、包装用化学品都应视为“食品添加剂”，并且必须符合有关法规要求。总之，食用化学品比食品添加剂内容更广泛，但大部分是食品添加剂，都要符合国家的有关法规要求。食品工业的发展重点是：大力发展食品添加剂中的营养强化剂。

有机食品营养强化剂主要包括氨基酸及含氮化合物、维生素和微量元素三大类。世界营养强化剂总数很多，约 130 多种。美国 1982 年已经允许添加的营养素 22 种，日本 1988 年允许添加的氨基酸 21 种、维生素 29 种、微量元素 24 种。我国批准允许使用的营养强化剂有：氨基酸 3 种，即赖氨酸、甘氨酸与牛磺酸。牛磺酸在我国产量约 0.06 万 t/年，若达到发达国家的消费水平，需要 2 万 t/年。

维生素类主要是维生素 C、维生素 E 和叶酸。天然提取的维生素 E，其生物活性优于合成品，国际上天然提取的维生素 E 价格约为合成维生素 E 价格的 3 倍。我国大豆资源丰富，在精制过程中可从“脱臭馏分”中提取维生素 E，发展前景很好。

世界卫生组织(WHO)公布, 锌、铁、铜、锰、硒、碘、氟、钴、铬、硅、锡、钼、镍、钒为人体必需的 14 种微量元素, 在体内含量虽少, 但与生长发育、生老病死息息相关。近年来某些人群或地区缺碘、钙、铁、硒、锌的情况较严重, 应发展这些元素的营养强化剂。

近年来国内已开发出不少新品种, 并逐渐推广, 如单甘酯、鱼精蛋白、果胶分解物及一些天然植物提取物等。

水溶性异抗坏血酸钠我国近年来发展很快, 其价格便宜, 特别是应用在肉食制品中有明显的抗氧化和护色作用, 前景看好。

目前天然提取物抗氧化剂发展很快, 引起各国重视, 如茶多酚、维生素 E、维生素 C、棕榈酸酯等。

近年来, 我国食品工业总产值每年以高于 10% 的速度增长, 食品深加工品发展速度更快。食品配料、食品添加剂工业是食品业必不可少的重要组成部分。据预测, 到 2020 年我国食品工业产值将突破 3 万亿元, 将成为名符其实的第一大产业, 食品工业的发展必然拉动食用化学品的发展。

21 世纪是一个“绿色”世纪, 有机食品及营养强化剂在这种大背景下, 将呈现出广阔的发展空间, 国内外都看好这一产业。

目 录

第一单元 氨基酸	(1)
一、L-半胱氨酸-水化合物	(1)
二、L-丙氨酸	(10)
三、己氨酸	(21)
四、L-胱氨酸	(30)
五、牛磺酸	(38)
六、L-谷氨酸	(49)
七、 β -羟基丙氨酸	(61)
八、L-异亮氨酸	(63)
九、复合氨基酸	(68)
第二单元 生物发酵产品	(77)
一、生物微胶囊	(77)
二、生物活性肽	(84)
第三单元 酶	(94)
一、脂肪酶	(94)
二、淀粉酶	(99)
三、蛋白酶	(106)
第四单元 油脂化学品	(112)
一、脂质体	(112)
二、AA 油脂	(125)

三、二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸	(135)
第五单元 有机酸	(151)
一、烟酸与烟酰胺	(151)
二、丙酮酸	(163)
三、丙酸	(171)
四、L-苹果酸	(180)
五、核酸	(195)
六、L-乳酸	(199)
第六单元 类胡萝卜素	(220)
一、番茄红素	(220)
二、 β -胡萝卜素	(243)
三、辣椒素	(255)
第七单元 微量元素添加剂	(263)
一、D-泛酸钙	(263)
二、血红素(铁)	(271)
三、柠檬酸铬	(278)
第八单元 水性产品	(283)
一、螺旋藻	(283)
二、水性甲壳胺衍生物	(292)
第九单元 黄酮	(307)
一、类黄酮	(307)
二、异黄酮	(321)
第十单元 蜂产品	(335)
一、蜂花粉	(335)
二、王浆酸	(343)
三、蜂胶	(347)
第十一单元 甜味剂	(355)
一、果糖	(355)

二、低聚壳聚糖	(362)
三、大豆低聚糖	(375)
第十二单元 其他	(388)
一、单宁	(388)
二、维生素 E	(409)
三、果胶	(422)

第一单元 氨基酸

一、L-半胱氨酸-水化合物

1 理化性能

L-半胱氨酸-水化合物(简称 L-半胱氨酸)是一种具有生理功能的氨基酸,在组成蛋白质的 20 多种氨基酸中惟一具有还原性基团巯基($-SH$)。巯基性质独特、活泼。其还有 3 个官能团的化合物,并有 L 型与 D 型两种构象。自然界存在的主要是有生理活性的游离 L-半胱氨酸,很容易被空气中的氧氧化。其盐酸盐性能比较稳定,在酸性条件下可以长期储存。

L-半胱氨酸的熔点 $176\sim 178\text{ }^{\circ}\text{C}$,在密封状态下性能稳定。

2 生产工艺

国外生产 L-半胱氨酸方法有发酵法、化学合成法和蛋白质水解提取后再电解的方法。化学合成法,因易于产生环境污染而不具开发前途。

2.1 电解合成法

L-半胱氨酸来自人和动物毛发,20 世纪 80 年代中期以来,随着国家对环境工程的日益重视,有机电化学在我国已逐渐引起各

方面注意,最早开发的有机电合成产品是 L-半胱氨酸。

发展 L-半胱氨酸生产可以促进毛发的综合利用。目前毛发水解提取胱氨酸后,电解合成 L-半胱氨酸仍是重要的生产方法。我国拥有先进的电解合成技术,制取 L-半胱氨酸成本低,有强大的竞争力。

历来的方法是毛发水解制得胱氨酸后,再用化学还原法制取 L-半胱氨酸。发达国家 20 世纪 80 年代初成功地实现了用电解还原法代替化学还原法制备 L-半胱氨酸,大大缩短了工艺流程,降低了成本。目前国内外都使用电解法进行合成,国内电解合成的收率在 91% 以上。

离子透过半透膜现象称为电渗析。日本早在 20 世纪 60 年代前后,就已开始用电渗析法分离氨基酸并取得成效。因此,电渗析法是有发展前途的方法之一。

电解阳离子交换膜,阳极为镀铂钛极,阴极为金属板,电极液为 1%~2% 的硫酸水溶液,浓度为 1~2 mol/L 盐酸或硫酸水溶液,淡化室采用 L-半胱氨酸加氢氧化钠和无水乙酸反应;生成 N-乙酰-L-半胱氨酸钠盐溶液,在电压为 10 V 时进行中和-脱金属离子反应。当反应液的 pH 值为 2.0~2.5 时,反应结束,加入高品级活性炭脱色过滤后,减压浓缩,冷却、过滤,析出的晶体干燥,得到 N-乙酰-半胱氨酸,收率为 79.7%。阳极板除用镀铂钛板外,还可用碳板、铅板、白金等;阴极板除用金属板外,还可用银、铅、铁合金板等。该方法操作简便,除盐效率高,适用于大规模生产,可在工业上推广。

如反应在阴极使用 L-半胱氨酸盐酸液,配制 1 kg L-胱氨酸用适量蒸馏水调成糊状,加入 0.9 L 35% 浓盐酸,搅拌,然后加蒸馏水稀释至 4~10 L,得到质量浓度为 250~100 g/L 的 L-胱氨酸溶液,作阴极液。阳极液为一定浓度的硫酸溶液。

将配制好的阴、阳极液同时加入电解循环器中,阴、阳极液分

别用耐酸泵循环,通过流量控制阀调整循环线速度,控制电流密度 $5\sim7\text{ A/dm}^2$,进行电解还原。阳极产生氯气由碱吸收。搅拌速度为中等。恒定电流电解密度,电流最高效率可达 100%,在阴极室得到 L-半胱氨酸,经吡啶检测无白色浑浊即为终点。取出电解好的阴极液加入质量分数为 1%的高品级活性炭,80℃搅拌脱色 0.5~1 h,滤出活性炭,滤液减压浓缩至波美度 33,冷水浴结晶 24 h,滤出结晶,用适量 3:2 盐酸洗涤,60℃以下干燥即得产品。

在制备分离提纯整个过程中,与其他方法相比,电渗析法所具有的优点是很显然的,不仅可以提高产品的产量和质量,降低成本,而且可以避免对环境造成二次污染,具有经济、现实的意义。

电解合成与传统有机合成法相比,应该说是一种无公害过程,具有经济性;优点在于可在常温常压下进行反应,由此已能将多步合成大幅度地缩减。由于在很多场合反应具有选择性和特异性,容易从外部控制反应路径或阶段,容易控制反应的开始、中断和停止,并能根据原料和生成物氧化还原电位的测定,定量评价相对的反应性能。用毛发电解还原为 L-半胱氨酸电化合成中间体所用工艺设备简单,生产投资小,产品通用性强,转产灵活。

合成化学是关系到环境、资源和能源持续发展的一个战略学科,电解及合成物质的合成制备和污染物质的转化利用,将发展成为重要产业。

用生物化工技术与用电解法合成的绿色产品已日益获得广泛应用。发展使用廉价原料电合成有用的中间产品,由此也将极具开发前途。

有机电化学是重要的绿色化学,有机电化学从本质上说是要从根本上消除污染。它是研究以电子的得失,即把电子作为世界上最清洁的试剂来代替现在使用的致癌重金属盐氧化剂和严重污染环境的硫化碱等化学还原剂,在常压、常温或较低温度、低电压下来实现有机合成反应的化学,即从工艺本身消除污染的化学,它

是名符其实的重要的“绿色化学”。

2.2 生物酶法

目前,工业上主要通过毛发酸水解成 L-胱氨酸,再经电解而生成 L-半胱氨酸。该工艺生产率低,且酸水解过程产生大量刺激性气体和废酸,造成环境污染。有鉴于此,利用微生物法生产胱氨酸和半胱氨酸已成为人们研究和关注的方向。1977 年,从土壤中分离出一株嗜硫氮杂环戊烯的假单胞菌(*Pseudomonas thiazolinophilum*),它可以合成 L-半胱氨酸,并实现了工业化生产。该法具有生产耗能低,产率高等优点,具有广泛的应用前景。

菌种:假单胞菌菌株。

富集培养基:葡萄糖 10 g, DL-ATC 5 g, NaCl 3 g, K_2HPO_4 3 g, $MnSO_4$ 0.007 g, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g, 定容至 1 L, pH 值为 7。

筛选和斜面培养基:成分同上,固体加 20 g 琼脂,定容至 1 L, pH 值 7.5。

产酶培养基:葡萄糖 20 g, DL-ATC 5 g, 玉米浆 4 g, 尿素 3 g, NaCl 3 g, K_2HPO_4 3 g, $MnSO_4$ 0.007 g, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g, 定容至 1 L, pH 值 7。

以上培养基中葡萄糖和尿素单独灭菌,其他灭菌。

产物纯化:取底物溶液 400 mL 加入酶源细胞悬液 200 mL, 于 42 °C 反应 4 h 后,离心 10 min,取上清加入液 1/2 体积 10% 的三氯乙酸溶液,混匀后于室温下放置 2~3 h。待蛋白沉淀之后离心 10 min,弃去沉淀,上清液注入 732 型阳离子交换树脂柱(柱长 15 cm,直径 3 cm),流速 1 mL/min,待完全吸附后,以 0.5 mol/L 氨水进行洗脱,洗脱速度 1 mL/min。以部分收集器收集洗脱液,每管收集 5 mL,随时监测 L-半胱氨酸含量。洗脱完毕后收集峰值附近洗脱液,混合后抽真空浓缩至原体积的 1/2,室温下加入少

量氧化剂,振荡 24 h,使半胱氨酸全部氧化为胱氨酸,用高品级活性炭脱色后用盐酸调 pH 值至 L-胱氨酸的等电点 5.03,析出的结晶在常温下离心 10 min,弃上清液。沉淀用少量 90%乙醇迅速洗涤两次,烘干,收集产物。

菌株筛选:

取土样 1 g 左右接入液体富集培养基,于 28 °C,120 r/min 振荡培养 24 h 后稀释、涂平板,置 28 °C 培养 48 h,平板上长出淡黄色菌落,挑取直径 2 mm 以上的菌落共 38 个,接入斜面培养基,于 28 °C 培养 48 h 后,分别挑取一环菌接种产酶培养基,振荡培养 16 h,取菌液检测酶活力。

从中筛选出一株酶活力较高菌株,作为目的菌株。此菌株仅在葡萄糖、果糖、淀粉水解糖和甘油等 4 种碳源的培养基中生长较好、细胞酶活力较高,其中以葡萄糖为碳源时,酶活力达到最高。

使用发酵工艺生产氨基酸 L-半胱氨酸。该工艺是基于用从葡萄糖合成 L-半胱氨酸的细菌。发酵制得的 L-半胱氨酸比从人类头发、禽类羽毛或猪鬃提制的 L-半胱氨酸质量好,这种产品将占领世界半胱氨酸市场主要部分。利用酶可使左旋半胱氨酸转化为右旋或消旋半胱氨酸,经济效益十分显著。

氨基酸发酵属于典型的代谢控制发酵,代谢控制发酵的成败,取决于微生物细胞自我调控机制是否能够被解除及效果如何。获得积累目的产物突变株最有效的方法是通过基因突变解除微生物的正常代谢控制。获得突变株常用的几种方法如下:选育营养缺陷型菌株,切断或改变平行代谢途径;选育抗结构类似物突变株解除反馈抑制和阻遏;选育细胞膜通透性突变株,使目的产物分泌到细胞外,使细胞内终产物的浓度达不到引起反馈调节的浓度。应用基因工程、代谢工程的手段有目的改造微生物菌株,使之高浓度合成目的产物。

德国瓦克化学(Waeker Chemie)公司已开始应用其公司开发

的发酵法生产 L-半胱氨酸。发酵法系利用一种用代谢工程修饰的菌种,用葡萄糖合成 L-半胱氨酸。该公司称此法是“真正的生物技术难题”。此法是由瓦克公司的中央研究所,德国慕尼黑的电化学工业联合体开发的。

采用生物法合成氨基酸,是一种对环境无害的环保工艺。后处理采用的是膜分离的方法,其操作简单和投资省。可在常温常压下一步完成,较液-液萃取过程更有利于发挥单元操作的优势,用膜分离器可同时完成分离与浓缩两个过程,用于氨基酸的分离具有巨大的应用潜力,且易于工业化生产。

生化原料药属于天然物质,结构是天然存在的,不受专利保护或限制。中国地域广阔,生物资源种类繁多,生物物种的多样性决定了生化原料药品种的多样性,为生化原料药的研究和生产提供了很大的自由度和发展空间。

生物技术是我国政府倡导的 21 世纪四大高新技术产业之一,以生物提取和纯化为主的生产方法可以充分利用我国的生物资源优势,用先进的提取纯化技术和设备提高传统生物药物的生产技术水平,扩大资源的利用范围。

3 质量标准

含量	~102%(干基计)
重金属含量	2 mg/kg 以下
铵盐	0.03%以下
干燥减量度	8.5%~12%以下
灼烧残渣	0.2%以下

4 实际应用

氨基酸是含有氨基和羟基的有机酸,它是组成蛋白质的基本单位。众所周知,组成人体的最小部分是细胞,组成细胞的主要成

分是蛋白质,组成蛋白质的物质就是氨基酸。细胞最核心部分是细胞核。细胞核里有决定人类生老病死的基因。当代科学研究发现,编码氨基酸的密码出现多份重复的拷贝,当氨基酸拷贝的重复数量超过一定限度时,正常基因就变成异常基因,人体将受到疾病的困扰。人体内每天每时都有新的细胞产生,老的细胞坏死,当代谢失调,即坏死细胞占上风,人就开始老化。当代谢停止,人就死亡。人的大脑、神经、血液、内脏、肌肉、筋骨、皮肤以及头发、指甲等,都是由蛋白质组成的。在人体的总量中,蛋白质占 45%。

蛋白质之所以具有众多而又重复的功能(如催化、代谢、调节、控制、免疫等功能),完全取决于组成蛋白质单体的氨基酸种类、数量及其空间构型合理;没有氨基酸,就没有蛋白质,没有蛋白质,也就没有生命。

人体必需氨基酸,有天然氨基酸、游离氨基酸。氨基酸还有天然合成和化学合成之分。纯天然的为 L-型氨基酸,化学合成的为 D-型氨基酸。蛋白质经水解后,非游离型氨基酸才能转化为游离型氨基酸。对人体来说,游离氨基酸无需再消化分解,最易被人体吸收,且能充分利用,故兼有营养保健和医药治疗的双重作用。

营养丰富的美味食品都含蛋白质和游离氨基酸,它们是食品风味的主要调料。在食品工业方面,L-半胱氨酸与六碳糖或五碳糖共同加热可产生肉香味,与植物蛋白分解混合可以制成人造肉精。把 L-半胱氨酸加入玉米加工品中,可使玉米香味增加 10~40 倍。L-半胱氨酸可促进幼儿发育,婴幼儿长期食用 L-半胱氨酸食品,可使头发乌黑光亮。

由于 L-半胱氨酸分子中含有一 SH 基,因此有着特殊的物理化学性质,将它用于肉制品、乳制品、面包、面糖制品中,有可能增强食品稳定性、减慢发酵变黑反应、对抗坏血酸有稳定作用,可能减慢脂肪自动氧化,增强食品保藏剂作用以及增强食品芳香作用。

将 L-半胱氨酸用于天然果汁中,可以防止维生素 C 氧化和防

止果汁变成褐色,能延长天然果汁的保存期。日本较多地用于奶粉中,以防奶粉变质。将 L-半胱氨酸添加到天然水果汁中,作为抗氧化剂,对阻止食品变质有效。因为它抑制了染色物的生成、变黑。一般稳定的食品抗氧化剂含抗坏血酸和 L-半胱氨酸的分子比为1:1,还原剂 L-半胱氨酸可用来改善面包质量。当 L-半胱氨酸与抗坏血酸一起作还原剂时,可得到在更短时间内结构、味道、香味均能改善的面包。L-半胱氨酸在体内残留时间很长,只能靠体内自身的 L-半胱氨酸与之结合而逐渐排出体外。

美国、加拿大、日本等国把 L-半胱氨酸用作面包添加剂,并得到立法部门的认可,正式列入食品法。

制取面包时添加 L-半胱氨酸可促进发酵,出模,防止老化(保鲜),增加营养。面包速成剂半胱氨酸用于面包制造,与其他氨基酸(如赖氨酸)等加入不同,主要是利用半胱氨酸的巯基($-SH$)作用。一般面团的熟成必须要经过长达3~5 h的发酵,L-半胱氨酸与面粉中的面筋蛋白质发生化学反应,以使面筋的 $S-S$ 基产生交换反应形成网状结构。还原剂与氧化剂都能促进面筋 $S-S$ 基的交换反应。半胱氨酸本身含有巯基,因此是最有效的面包速成剂。以半胱氨酸盐酸盐作还原剂、溴酸钾作氧化剂、短时间制造面包的方法,可使制造面包的时间缩短,劳动条件也大幅度地得到改善。

以 L-半胱氨酸为主配制的营养面包强化剂,还可以补充人体所需要的磷、钙等营养素,减少白糖用量,生产成本并不增加,可使销售价不变。在被消费者所认识和接受后,添加这种添加剂的面包销量会大大增加,促进面包业的发展,提高我国人民的健康水平,并取得一定的经济效益和社会效益。

把 L-半胱氨酸加到奶粉中,可以防止奶粉氧化变质,延长奶粉保存期,并增加营养。日本在奶粉中使用 L-半胱氨酸最多。

在肉食品加工中,当加入 L-半胱氨酸后,不仅发色效果优于传