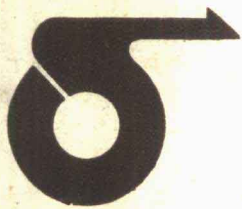


840646



食品译丛

5

● 轻工业部食品发酵工业科学研究所《食品译丛》编辑委员会 编译

● 轻工业出版社

55

51308, 1

T.5

(食品译丛) 第五期简介

本期刊出译文 16 篇共约 11 万字, 其中内容包括食品新工艺、新产品、食品加工中生化、理化变化、食品标准及有关成分的检测方法, 以及食品添加剂的进展和环境保护等, 内容比较丰富, 亦较新颖, 可供食品工业及有关人员参考。

食

轻工业部食品发酵工业科学

委员会编译

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

北京地质出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092 毫米^{1/16} 印张: 5 字数: 110千字

1987年 6 月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,000册 定价: 1.20 元

统一书号: 15042·2225

目 录

培根肉中 <i>N</i> -亚硝基噻唑烷的形成与抑制	(1)
食品中溴酸盐的气相色谱分析法	(6)
甜味剂概况	(12)
电子束杀菌	(15)
减少涂漆和印铁车间内空气污染的方法	(17)
猕猴桃在加工和贮藏过程中叶绿素和脱镁叶绿素浓度的变化	(20)
某些加工过的半成品肉食品中流行的产肠毒大肠杆菌 (<i>E. Coli</i>)	(24)
食品低温粉碎	(26)
猕猴桃成分及其加工特性	(32)
低酸性饮料加热杀菌条件的探讨	(39)
中国的番茄果实和加工制品中番茄红素定量方法	(54)
方罐传导加热食品热杀菌过程中营养保留量的手工计算方法	(58)
乳与各种干乳制品中的硝酸盐及亚硝酸盐成分	(64)
未来主要蛋白源——大豆加工食品	(67)
啤酒酵母食品的开发	(70)
巴氏灭菌袋装蚝的保藏期的延长	(73)

培根肉中N-亚硝基噻唑烷的形成与抑制

约翰·W·彭萨本尼

沃尔特·菲德勒

据彭萨本尼和菲德勒1983年报道,在检测各种烟熏腌肉制品的过程中,证实了N-亚硝基噻唑烷(NTHZ)的存在,尽管这种化合物的形成与培根肉加工的热熏手段有关,但是确切的形成机理还未明确。培根肉中的NTHZ在烹调之前就形成,这种情况在以前就有过报道,其理由是未烹调的生肉中NTHZ的含量比油煎培根肉或熬出的脂肪中NTHZ的含量要高,而在培根肉表面的NTHZ含量比内部高。格雷等1982年指出,在将盐水注入肉块进行腌制之前,可以在腌制液里加入 α -维生素E,这样就能够抑制NTHZ的形成。

本文的目的是确定促进NTHZ形成的因素,从而确定出加工中抑制培根肉中NTHZ形成的必要条件。

一、样品的制备和分析

(1) 试剂: NTHZ和N-亚硝基硫代吗啉(NTMOR)是在酸性条件下由NTHZ和NTMOR的相应的胺与亚硝酸钠作用生成的,并且用真空分馏法提纯。测定培根肉中NTHZ所用的一整套试剂都是彭萨本尼和菲德勒1982年报道过的,其他化学试剂也是从本地市场买的,并且在使用前分析试剂中是否有亚硝胺污染。

(2) 培根肉的加工:从本地屠宰场买来屠宰后24h内去皮的、适合于试验的猪腹肉,在 -18°C 的温度下贮藏备用。加工前冻肉在 1°C 的冰箱内经一星期的解冻,解冻后的肉沿纵向切成3块或6块,然后注入肉重量的110%的商品腌制液,使成品中达到盐1.5%,糖0.75%,三聚磷酸钠0.3%。此外,单独或混合加入的成分还有120ppm亚硝酸钠,500ppm抗坏血酸钠,500ppm α -维生素E,1000ppm熏液。把注射过腌制液的肉装在聚乙烯袋里在 1°C 贮存18h。为了研究表面处理的抑制作用,加工前后的2,4,6h在肉的表面喷洒 α -维生素E和熏液。然后,把所有的肉都放入熏房处理,只用厚块硬木作为热烟源。密闭烟熏7h,使肉在处理完时内部均温达 60°C ,分析之前把培根肉样品绞碎。

(3) 模拟系统的加工:把140ml水,60ml玉米油,4.0g盐,3.0g树胶混合制成乳胶,再分别加入100ml能形成NTHZ的先导物(噻唑烷、半胱胺、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、甲醛),然后把乳胶装入纤维素肠衣,在熏房内用培根肉同样的条件进行处理。

(4) 培根肉的NTHZ分析:1982年彭萨本尼和菲德勒就介绍了分析生培根肉中NTHZ先导物的方法。所有测定的培根肉中的NTHZ值都是经各样品中NTMOR内标的回收率校正了的。“nd”表示“没有检出”或小于1ppb,这是根据气相色谱热能分析系统的灵敏度而定的最低检出极限。

(5) 无肉乳胶的NTHZ分析:在一只250ml的烧杯内放入10g乳胶,加入50ml水和50ml二氯甲烷(DCM),混和后均质3min,然后把乳胶转入离心瓶,在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下,用6000r/min的转速离心15min,通过玻璃棉把样液滤入250ml分液漏斗中,分离DCM并收

集入另一250ml分液漏斗中,另用50ml DCM再一次浸提分离,最后用 25ml 5N氢氧化钠溶液清洗混合的DCM浸提物。样品经干燥浓缩后,剩下的油状物加入氧化铝柱。样品在分析 NTHZ时,都作平行试验。

(6) 亚硝酸钠的分析:取10g捣碎的样品,用改良的格里斯-萨尔兹曼方法测定试样中残留的亚硝酸含量。

(7) 统计分析:按照斯尼德科尔和科克兰1970年提出的方法进行统计分析。

(8) 安全注意事项:在处理亚硝胺时要有防范措施,因为亚硝胺是潜在致癌物。

二、结 果

1. 无肉乳胶模拟系统的 NTHZ

表 1 是在熏房处理前加入无肉乳胶的几种先导物生成的NTHZ值。对样品中没有测出NTHZ,只有噻唑烷和半胱胺在成品中会形成显著量的NTHZ。厚块硬木是仅有的热烟源,所以燃烧木块产生的氮氧化物是这次试验中亚硝化作用形成NTHZ的主要原因。此外,试验结果表明, NTHZ不是在烟内预先形成而沉积在产品上,而是某种烟成分,可能是醛与半胱胺或半胱氨酸反应,形成噻唑烷和噻唑烷-4-羧酸衍生物,但是由于加工条件与培根肉的条件是一样的,结果表明,噻唑烷-4-羧酸 (THZC) 的亚硝化作用不是形成 NTHZ的主要途径,因为加入半胱氨酸时也没有测出NTHZ。值得感兴趣的是,在无肉乳胶中,即使10ppm这样少的噻唑烷或半胱胺也会产生显著量的NTHZ,这就表明,形成NTHZ只需要肉内存在少量的先导物,而且亚硝化作用很容易进行。

表 1 先导物对无肉乳胶中NTHZ形成的影响

先 导 物*	NTHZ含量(ppb)			
	1	2	3	4 **
对 照	nd***	nd	nd	nd
噻 唑 烷	564	1149	1458	343
半 胱 胺	69	112	574	105
半胱氨酸	nd	nd	nd	—
胱 氨 酸	nd	nd	nd	—
蛋 氨 酸	nd	nd	nd	—
甲 醛	nd	nd	nd	—
亚硝酸钠	nd	nd	3	—

* 加入100ppm先导物。 ** 加入10ppm先导物。*** 没检出。

2. 亚硝酸盐的作用

前已报道,残留的亚硝酸钠与生培根肉或另一些腌肉制品中的NTHZ含量之间没有显著的相关性。为了测定加入亚硝酸钠后对NTHZ值的影响,我们把八头猪的腹肉各切成三份,一份注入有亚硝酸盐的腌制液(120ppm,没有抗坏血酸),一份注入无亚硝酸盐的腌制液,另一份不注射作对照,然后进行加工处理,并分析NTHZ,所得数据见表2,表3是方差分析摘录。腹肉之间的NTHZ含量有显著的区别($p<0.01$),三种处理之间,腹肉与处理之间的交互作用都有显著的区别。进一步用单个对比研究表明,亚硝酸处理的腹肉与无亚硝酸处理的腹肉之间也有显著的区别。对照与无亚硝酸处理之间没有显著区别($p<0.05$)。这些结果表明,进入熏房之前的腌制液中如果有亚硝酸盐存在,则成品中的NTHZ就会显

著提高（大约6倍）。烟中的氮氧化物也是在培根肉中引起NTHZ形成的亚硝化剂，但它们与亚硝酸盐相比只是一个次要因素。

表 2 加亚硝酸钠对培根肉中NTHZ形成的影响

试验号	含 量*					
	对 照（没腌制）		无 亚 硝 酸 盐 腌 制		有 亚 硝 酸 盐 腌 制	
	NaNO ₂ (ppm)	NTHZ (ppb)	NaNO ₂ (ppm)	NTHZ (ppb)	NaNO ₂ (ppm)	NTHZ (ppb)
1	1	nd	7	2.38	70	7.13
2	1	2.05	3	2.24	56	18.32
3	1	1.37	2	1.73	71	15.43
4	nd	1.11	2	nd	50	5.09
5	nd	nd	1	nd	46	8.46
6	nd	nd	nd	nd	39	3.68
7	nd	2.46	nd	1.06	42	5.29
8	nd	1.11	4	nd	63	13.19

* 二次测定的平均值。

3. 抑制物的作用

本试验还研究了影响培根肉中NTHZ形成的潜在抑制物，所得数据见表4，方差分析见表5。肉与肉之间，处理方法之间都有显著的区别($p < 0.01$)，在处理与肉之间有显著的交互作用。单个对比的统计分析表明，掺有抗坏血酸合用，喷熏液处理之间的NTHZ值没有显著区别。对照，掺有 α -维生素E的腌制剂，喷 α -维生素E的处理之间也没有显著区别。还发现了注入或喷洒 α -维生素E处理的样品中NTHZ含量比对照高的情况，这与格雷1982年报道的结果相矛盾。

表 3 加亚硝酸影响NTHZ形成的方差分析

变 异 原 因	平 方 和	自 由 度	均 方	F ₀
总 变 异	1232.86	47	—	—
腹 肉	193.40	7	27.68	103.96*
处 理	789.48	2	394.74	22.69*
腹 肉 × 处 理	243.61	14	17.40	65.47*
误 差	6.378	24	0.266	—

* 显著性 $p < 0.01$

抗坏血酸比 α -维生素E更能降低NTHZ在生培根肉中的形成，这个发现也是与过去用这两种化合物处理并油煎后的培根肉中分析N-亚硝基吡咯烷(NPYR)的结果相矛盾的(菲德勒等, 1978)。 α -维生素E虽能抑制NPYR的形成，但它们对油煎前残留亚硝酸盐的影响都很小。抗坏血酸钠降低NTHZ的作用可能是由于NTHZ先导物的亲水性，也可能是降低了亚硝酸盐的残留量，由此降低了形成NTHZ所需的亚硝酸盐。 α -维生素E的处理与对照相比不会显著($p < 0.05$)降低残留的亚硝酸盐，而抗坏血酸处理（单独或与 α -维生素

E结合) 却能显著地降低残留的亚硝酸盐。所以 α -维生素E对NPYR的抑制只在油煎时才起作用, 因为在分析生的, 未油煎的培根肉的研究中没有观察到 α -维生素E抑制NTHZ的作用。然而, 抗坏血酸的抑制机理则比较清楚, 因为这个作用是发生在生培根肉里, 并且与观察到的残留亚硝酸钠的降低是一致的。

表 4 抑制物对培根肉中NTHZ形成的影响

抑制物	含 量									
	1		2		3		4		5	
	NaNO ₂	NTHZ	NaNO ₂	NTHZ	NaNO ₂	NTHZ	NaNO ₂	NTHZ	NaNO ₂	NTHZ
	(ppm)	(ppb)	(ppm)	(ppb)	(ppm)	(ppb)	(ppm)	(ppb)	(ppm)	(ppb)
对照*	91	4.6	79	5.8	75	13.1	58	5.5	74	9.1
抗坏血酸钠	69	2.9	71	3.9	39	3.6	25	2.5	31	1.7
α -维生素E	97	5.6	72	5.1	76	9.4	85	5.6	81	7.5
Vc/ α -V _E **	44	2.2	69	1.8	41	3.5	43	1.9	31	3.1
熏液(喷)	46	2.5	44	1.9	20	2.2	34	3.3	21	3.0
α -维生素E(喷)	88	6.9	93	4.5	65	9.6	82	6.8	101	10.7

* 对照只含120ppm NaNO₂。

** 抗坏血酸钠/ α -维生素E。

表 5 抑制物影响腌腊中NTHZ形成的方差分析

变异原因	平方和	自由度	均方	F ₀
总变异	521.26	59	—	—
腹肉	85.30	4	21.33	177.04*
处理	330.46	5	66.09	12.97*
腹肉×处理	101.89	20	5.09	42.309*
误差	3.614	30	0.120	—

* 显著性 $p < 0.01$ 。

4. 熏液的作用

彭萨本尼和菲德勒1983年测定了一些商品熏液中微量的NTHZ, 并且认为它对培根肉中发现的NTHZ的量影响不大。现在的研究表明, 在加工处理前和加工处理期间把熏液喷洒在腌肉表面也能够显著地抑制NTHZ的形成。这种抑制作用可能是由于熏液具有的酸性破坏了产品中的亚硝酸盐和引起NTHZ的分解。彭萨本尼和菲德勒1983年指出, 熏液的酸性(pH<3)和乳酸发酵引起的产品的低pH值(4.4~4.9)有助于解释黎巴嫩香肠的NTHZ含量低的原因。此外, 熏液中的酚化合物也要与NTHZ的先导物竞争亚硝化底物形成C-硝基酚和C-亚硝基酚。C-亚硝基酚的形成已有了一些证据, 因为在熏液亚硝酸盐模拟系统和烟熏培根肉里已经鉴定出了几种C-亚硝基酚。烟酚的亚硝化作用的最终结果是降低NTHZ的浓度, 但是亚硝胺形成中的酚的作用过程还不明确, 据报道, p-亚硝基酚对二乙胺的亚硝化过程有催化作用, 而且其他酚对一些胺的亚硝化过程也有抑制或催化作用, 抑制或催化作用取决于这些化合物的构造以及采用的试验条件。

既然喷在腹肉表面的熏液能显著地抑制NTHZ的形成，我们就进行了两项试验，以测定用于肉表面喷洒的腌制剂或含抗坏血酸钠的熏液是否也可以抑制NTHZ的形成。从这两个试验的统计分析数据看出，处理后并不能显著地降低NTHZ的形成。抗坏血酸喷洒处理在抑制NTHZ在腹肉表面形成过程中无效的原因是由于空气的氧化作用使抗坏血酸迅速破坏，少数留下的没有能力破坏亚硝酸盐或直接抑制亚硝化作用，腌制剂中熏液之所以无效可能是由于肉中的抑制化合物分布太稀，而不是集中在表面的结果。

三、结 论

本文结果表明，用通常允许量的抗坏血酸钠(550ppm)或用熏液在加工前或加工中喷洒肉表面能够显著地降低培根肉中NTHZ的形成。试验结果还指出，由于半胱胺最有可能是培根肉中NTHZ的先导物，所以形成致变物经由半胱胺—甲醛—亚硝酸盐途径是极有可能的。进一步研究将确定此致变物是否确是亚硝胺，是否可以用抑制NTHZ的方式进行抑制。

钱永忠摘译自《Food Technology》,1985,Vol.39,

No. 1, 91~94 陈葆薪 校

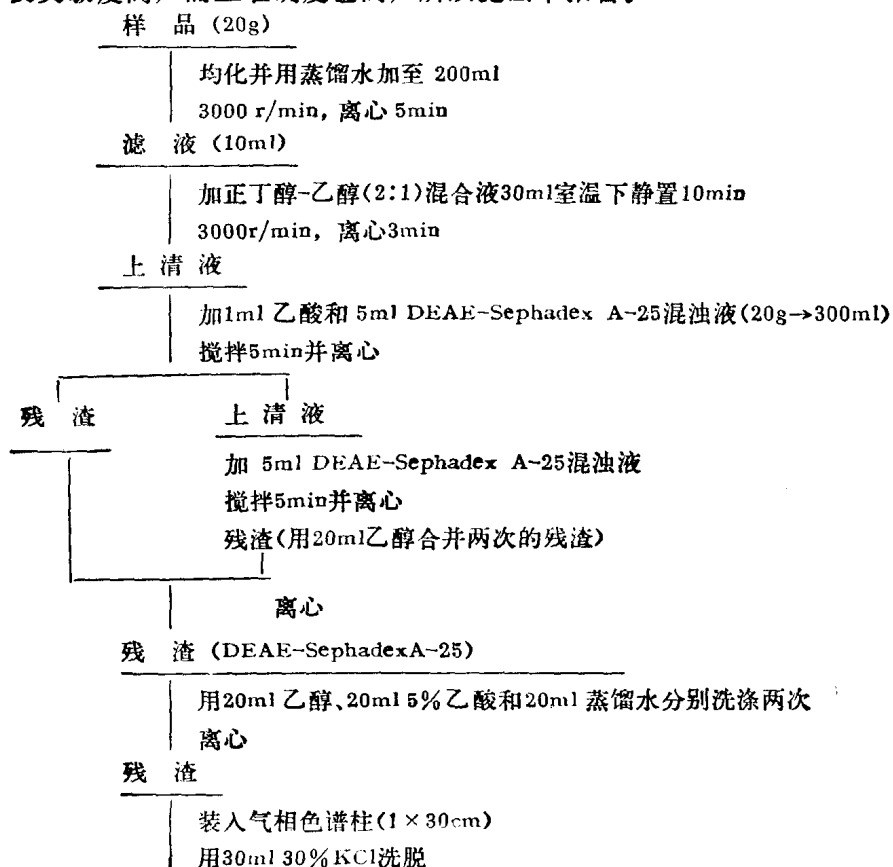
食品中溴酸盐的气相色谱分析法

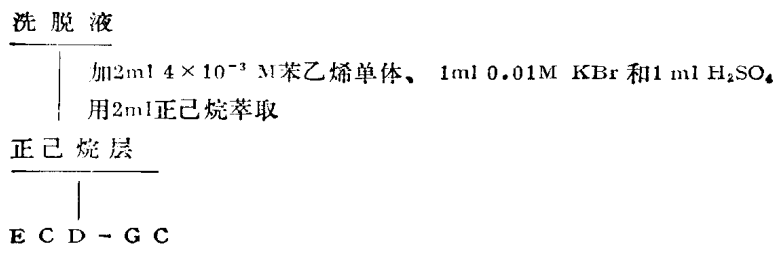
小山田则孝等

绪 言

用作面粉品质改良剂和鱼糕产品弹力增强剂的溴酸钾 (KBrO_3) ,给大白鼠经口投药时有致癌性,所以对其使用标准作了修改。据报道,食品中添加的 KBrO_3 在食品的加工过程中分解为溴离子,几乎不以 BrO_3^- 的形式在食品中残留。为了解 KBrO_3 在食品中的使用情况,以往一般用硫代硫酸盐滴定法进行测定,而这种方法有受共存物质的干扰和灵敏度不够等缺点。因此,又有人提出几种更准确、灵敏度更高的测定法。但是这些方法存在着操作复杂,而且需要高价的专用仪器等问题。

当溴化钾和苯乙烯单体共存时,在硫酸介质中用正己烷萃取 BrO_3^- ,定量地生成苯乙烯溴衍生物。这种衍生物可以用气相色谱-电子检测捕获器 (ECD-GC) 进行测定。以气-质联用测定正己烷萃取液时,判定这种苯乙烯溴衍生物不仅是溴在苯乙烯上加成,而且形成低聚物。另外,利用上述反应用ECD-GC测定 BrO_3^- ,对于这一分析法我们作了研究,认为该法不仅灵敏度高,而且准确度也高,所以提出本报告。





食品中溴酸盐的分析程序图

实验方法

1. 试样

市售的各种面包，作面包用的面粉、鱼糕以及其他鱼肉产品（略有删节——译者）。

2. 试剂

溴酸盐离子标准液：准确称取溴酸钾（特级品）130.5mg，加水至100ml溶解（ BrO_3^- 含量为1000ppm），用时适当稀释。

4×10^{-3} M 苯乙烯单体溶液：取42mg 用1%氢氧化钠洗涤，再用水洗涤两次，然后用无水硫酸钠脱水的苯乙烯单体〔和光纯药工业（株）制特级品〕，溶于5ml 乙醇中，加水至100ml。

sephadex悬浊液：在20gDEAE-sephadexA-25(Pharmacia Fine Chemicals 社制)中加1%氢氧化钠溶液200ml，静置一夜后，水洗直到不呈碱性，然后加水至300ml。

30%氯化钾溶液：用和光纯药工业（株）制特级品配制。

正己烷：关东化学工业（株）制用于分析农药残留量的试剂。

其他试剂都是市售的特级品。

3. 仪器设备

气相色谱仪：（株）日立制作所制073型（配有ECD-检测器）。

GC用填料：0.5%Fluoxylate-K〔Uniport HP80~100目，ガスクロ工业（株）制〕。

均化器：（株）日本精械工业制AM-7型。

离心机：（株）久保田制作所制KR-702型。

4. 试样溶液的配制以及 BrO_3^- 的分离、提纯

试样溶液的配制以及 BrO_3^- 的分离、提纯，用永山等的方法。

（1）试样溶液的配制：在20g切细的试样中加水40ml，鱼糕产品中再加一滴硅有机树脂消泡剂后，均化5 min。加水至200 ml，以3000r/min的转速离心分离5 min，把得到的上层清液用滤纸过滤。取10ml 滤液放入50ml 离心管中，加正丁醇-乙醇（2:1）混合液 30ml，静置10min后，以3000r/min的转速离心分离 3min，将上层清液作为试样溶液。

（2） BrO_3^- 的分离、提纯：在上述试样溶液中加入5ml Sephadex悬浊液（以下称离子交换剂）和1 ml 乙酸，振荡并静置10min后，以3000r/min的转速离心分离 3min，在得到的上层清液中再加离子交换剂进行同样的操作。把离子交换剂用20ml 乙醇合并后，再用乙醇和5%乙酸以及水各20ml，分别洗涤两次。用水把离子交换剂充填在内径1cm、长30cm的玻璃柱中，并用30%氯化钾溶液30ml洗脱 BrO_3^- 。在洗脱液中加 4×10^{-3} M 苯乙烯单体溶液2ml，0.01M溴化钾溶液1 ml 以及硫酸1ml，立即激烈振荡2~3s。再加2ml正己烷振荡

5min后, 分离正己烷层, 并加无水硫酸钠脱水作为试验溶液。另外, 用10ml水代替试样的滤液, 进行同样的操作, 把得到的液体作为空白试验溶液。

5. 定量操作

把试验溶液和空白试验溶液各1 μ l分别供给ECD-GC, 在表1的条件下测定BrO₃⁻。根据峰高用预先作成的标准曲线进行定量分析。标准曲线是在BrO₃⁻标准溶液(0.01~0.5ppm)中加溴化钾溶液、苯乙烯单体溶液以及硫酸反应后, 用正己烷萃取物作成的。

表 1 气相色谱法的操作条件

仪器	日立 073 型 配有 F C D-检测器
色谱柱	2m $\times$ 3mm 玻璃柱
液相	Fluoxylate-K , 0.5% (Unipore H P , 80~100目)
检测器温度	300 $^{\circ}$ C
柱温	130 $^{\circ}$ C
载气	N ₂ , 60ml/min

结果及其讨论

1. 试样溶液中BrO₃⁻的分离取相当于1 μ g BrO₃⁻的BrO₃⁻标准液, 按照实验方法的第4及第5项进行操作时, 得到在气相色谱图上既没有干扰峰, 回收率又为98%的良好结果。由此可见, 用DEAE-Sephadex A-25从试样溶液中分离BrO₃⁻是用ECD-GC定量BrO₃⁻的有效的前处理法。

2. 用DEAE-Sephadex A-25提纯BrO₃⁻的条件

在鱼糕中添加BrO₃⁻10 μ g/g和5 μ g/g, 把按照实验方法第4项进行操作的离子交换剂用乙醇和水洗涤后, 用30%氯化钾溶液洗脱BrO₃⁻。在加有溴化钾的硫酸介质中, 使BrO₃⁻和苯乙烯单体反应, 求得添加的BrO₃⁻的回收率结果在40%以下。把离子交换剂用乙醇洗涤后, 用把浓度调整在1~40%的乙酸各20ml, 分别洗涤两次, 再用水进行洗涤。结果是, BrO₃⁻的添加量为10 μ g/g和50 μ g/g时, 其回收率与乙酸洗净液的浓度无关, 分别为93%和98%。由此可见, 把离子交换剂用乙醇洗涤后, 如果再用乙酸溶液洗涤, 就能除去在离子交换剂上吸附的杂质。所以, 用5%乙酸作为DEAE-Sephadex A-25的洗净液。

3. BrO₃⁻的洗脱条件

为了从离子交换剂中洗脱用DEAE-Sephadex A-25吸附的BrO₃⁻, 用30%的氯化钾溶液和氯化钠溶液作为洗脱液, 按照实验方法的第4和第5项进行操作, 对在各个洗脱液中和BrO₃⁻显示同样行为的杂质进行了研究。其结果, 在30%氯化钾溶液30ml中, 检出上述杂质0.01 μ g, 这个值是氯化钠溶液中同一杂质的二分之一以下。由于不影响用ECD-GC测定BrO₃⁻, 所以用氯化钾溶液作为洗脱液。

4. 食盐浓度对分离BrO₃⁻的影响

由于在面包和鱼糕中约含食盐1.3~3%, 所以, 10ml试样溶液中的食盐含量为0.013~0.03g。这对于用DEAE-Sephadex A-25分离BrO₃⁻有干扰的可能性。因此, 在把氯化钠浓度调整在0~0.6%的溶液各10ml中, 分别加BrO₃⁻1 μ g, 按实验方法第4和第5项进行操作时, 氯化钠含量在0~0.05g范围内, BrO₃⁻的回收率为95%以上, 所以认为用本法分离

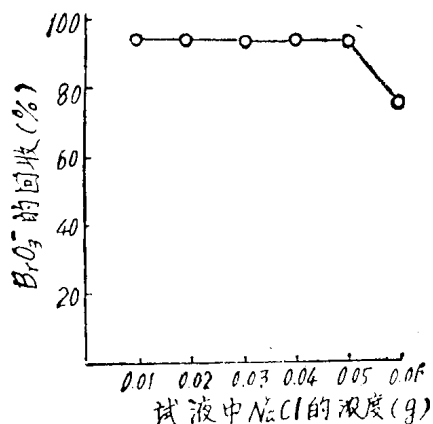


图 1 用DEAE-Sephadex A-25的分批法，从共存物质中分离 BrO_3^- ，受试验溶液中 NaCl 浓度的影响

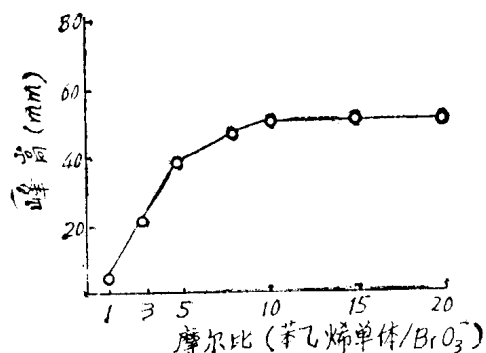


图 2 苯乙烯单体与溴酸盐的摩尔比和在反应中生成的苯乙烯溴衍生物两者间的关系

BrO_3^- 不受食盐的影响。

5. 反应试剂浓度

在含 BrO_3^- $1\mu\text{g}$ 的30%氯化钾溶液30ml中，加入与 BrO_3^- 的摩尔比为1:1~20的苯乙烯单体，使其反应。其结果如图2所示，反应摩尔比在1:10以上时呈现一定的最高值。因此，假定 BrO_3^- 的存在量约为现行使用标准(30 $\mu\text{g/g}$)的3倍，即100 μg ，所以用与此相应的苯乙烯单体溶液(4 $\times 10^{-3}\text{M}$ 苯乙烯单体溶液2ml)作为反应试剂。

6. 最佳硫酸浓度

为了求出 BrO_3^- 与苯乙烯单体反应时的最佳硫酸浓度，在含有 BrO_3^- $1\mu\text{g}$ 的30%氯化钾溶液中加入溴化钾溶液和苯乙烯单体溶液，在硫酸浓度为0.01~2.0N的条件下进行反应的情况，如图3所示，硫酸浓度在0.08N以上时，呈现一定的最高值。所以用浓度在0.5N以上的硫酸作为反应介质(对于反应液加1 ml硫酸约为0.8N)。

7. 溶剂萃取时的盐浓度

关于用正己烷萃取苯乙烯溴衍生物时的盐浓度，以 BrO_3^- 含量为 $1\mu\text{g}$ 、浓度为17~30%

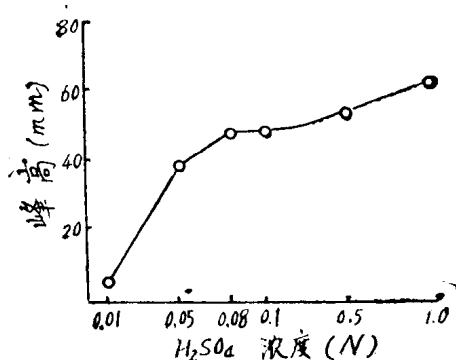


图 3 为合成苯乙烯溴衍生物，在反应介质中最佳硫酸浓度的检验

取 BrO_3^- $1\mu\text{g}$ ($7.82 \times 10^{-9}\text{M}$)。

取苯乙烯单体815 μg ($7.82 \times 10^{-9}\text{M}$)。

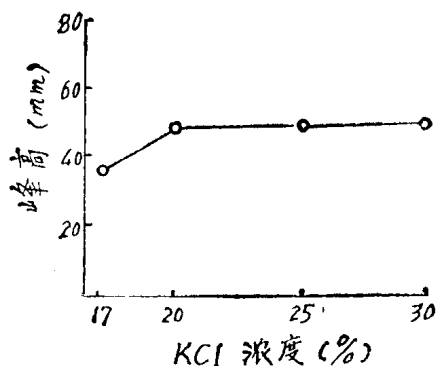


图 4 KCl浓度对于用正己烷从反应介质中萃取苯乙烯溴衍生物的影响

的氯化钾溶液30ml进行了研究。其结果如图 4 所示, 氯化钾浓度在 20%以上时, 呈现一定的最高值。因此, 虽然如BrO₃⁻的洗脱条件项所述, 从柱中洗脱 BrO₃⁻时用30%氯化钾溶液, 但是即使在柱洗脱液中加入反应试剂等, 反应液的氯化钾浓度为25%左右, 萃取时的盐析效应也符合我们的实验要求, 能够照原样进行萃取操作。

8. 标准曲线的制作

用浓度变化范围在0.01μg/ml到0.5μg/ml的各个标准溶液制作标准曲线时, 在0.005 ng到0.25ng的范围呈现直线性。

9. 添加回收实验

用1μg BrO₃⁻根据本法进行回收实验, 得到回收率为 101%, 变动系数为2.8%的良好效果 (表 2)。再用面包、鱼糕和油炸鱼丸子进行添加回收实验。即称取20g 面包放入均化器杯中, 加水40ml, 分别添加BrO₃⁻标准溶液1μg/g、5μg/g、10μg/g, 按照实验方法的第 4 和第 5 项进行回收实验。鱼糕和油炸鱼丸子是每克试样添加 5μg 和10μg BrO₃⁻标准液作添加回收实验。其结果如表 3 所示, 回收率为80.0~92.3%, 变动系数为6.0~2.6%, 结果良好。此外, 用本法的检测极限为0.01ppm。用图 5 表示BrO₃⁻标准溶液的反应萃取液、面包以及鱼糕反应萃取液的气相色谱图。

表 2 用 本 法 做 的 回 收 实 验

加BrO ₃ ⁻ (μg)	检出 (μg) n = 5	平均 (ng)	回收率 (%)	C. V. (%)
1.00	0.976~1.049	1.010	101.0	2.8

表 3 从面包和鱼糕产品中溴酸盐的回收

样品(1.0g)	加BrO ₃ ⁻ (μg)	检出 (μg)	平均(μg)	回收率(%)	C.V. (%)
面 包	0	0*			
	1	0.87, 0.80, 0.75, 0.79, 0.78	0.80	80.0	5.5
	5	4.20, 4.25, 4.45, 3.95, 3.95	4.16	83.2	5.1
	10	9.00, 8.70, 9.00, 9.60, 8.84	9.03	90.3	3.8
鱼 糕	0	0*			
	5	4.20, 4.25, 4.55, 3.90, 4.00	4.18	83.6	6.0
	10	9.25, 9.00, 9.25, 9.05, 9.60	9.23	92.3	2.6
油炸鱼丸子	0	0*			
	5	4.00, 4.27, 4.00, 4.06, 3.90	4.05	81.0	3.4
	10	8.90, 9.25, 9.00, 9.40, 9.50	9.21	92.1	2.8

* < 0.01ppm. C.V. 变动系数。

10. 苯乙烯溴衍生物

为了探讨苯乙烯单体和 BrO₃⁻反应定量地生成的苯乙烯溴衍生物的结构, 取BrO₃⁻标准液, 按实验方法的第 4 项进行操作, 用GC-Mass测定正己烷萃取液。得到的质谱图和苯乙烯单体的 2 位上加上溴的2-溴苯乙烷一致。尽管如此, 但是由于苯乙烯溴衍生物的气相色谱图的保留时间比2-溴苯乙烷标准品的保留时间长, 因此推定这一溴衍生物是在苯乙烯单体侧链上加成溴的化合物。

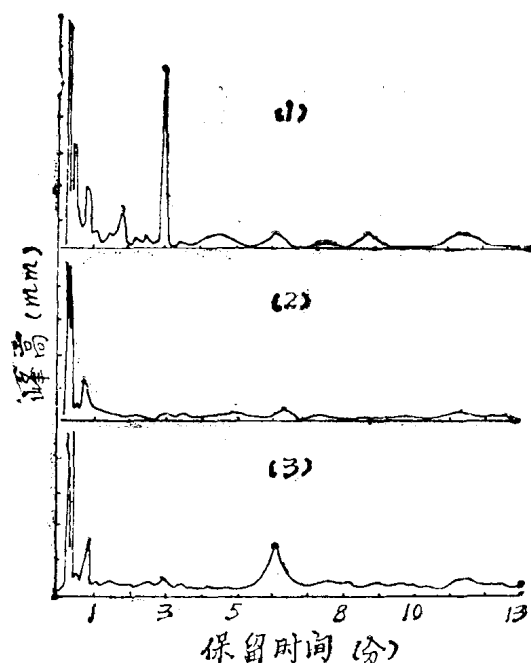


图 5 BrO_2^- 标准品的苯乙烯溴衍生物和从面包及鱼糕产品中萃取的 BrO_2^- 的苯乙烯溴衍生物的气相色谱图
(1) BrO_2^- 标准品 (2) 面包 (3) 鱼糕产品

结 论

(1) 溴化钾和苯乙烯单体共存时,在硫酸介质中用正己烷萃取 BrO_2^- , 生成能用ECD-GC测定的苯乙烯溴衍生物。

(2) 食品中的 BrO_2^- 可以用DEAE-Sephadex A-25的分批法定量地分离,干扰 BrO_2^- 和苯乙烯单体反应的杂质,能用5%乙酸洗涤分离 BrO_2^- 的离子交换剂的办法除去。

(3) 在本法的添加回收实验中,得到回收率 80.0~92.3%、变动系数 6.0~2.6%的良好结果。另外,本法对 BrO_2^- 的检测极限为0.01ppm,甚至能进行极其微量的测定,而且操作简单,所以本法是非常实用的分析法。

范建成、商昌盛译自《食品卫生学杂志》,
1983, Vol. 24, No. 6, 563~568 云文安校

甜味剂概况

Cal Andres

1984年初美国原糖价格开始上涨,在二月中旬达到高峰,三月份保持稳定。据美国农业部的看法,供应和价格形势是受三个主要因素影响,即:(1)12月份的严寒导致了甘蔗大量的损失;(2)高果糖玉米糖浆代替糖的趋势进一步发展;(3)糖浆和糖混合物进口猛增。

3月初价格为22美分/1b,超过1984财政年度市场上稳定价格21.17美分/1b的4%。

12月末的严寒降低了佛罗里达和得克萨斯的产量和潜在产量。1983/84年美国糖总产量估计5,600,000t,约略估计产量比上一年下降4%。蔗糖产量从1982~83年下跌约3%,甜菜糖下跌约5%。

2月,可口可乐公司宣告,在其瓶装和罐装可乐的甜味剂混合料中将允许有加75%的高果糖玉米糖浆。超过以前允许量的50%。如果其他充碳酸气饮料制造商仿效,那么在糖的消耗上,高果糖玉米糖浆的消费将明显增加。根据美国农业部资料,1983年饮料中使用的蔗糖减少约335,000t,并预计将继续下降。

焙烤食品和糖果使用精制蔗糖的用量改变了1983年下降的趋势,有所回升。在加工食品中用量稳定,在乳制品中供应比1982年低得多。美国农业部报道蔗糖的消费,包括进口糖混合物,为估计的8,900,000t,低于1982年的9,150,000t。据美国农业部报道,1984年的消费可能下跌到8,500,000~8,600,000t。

糖的精制者和其他使用者困于糖的输入限额的增加。此限额由美国农业部制订,旨在保护美国糖用甘蔗和甜菜种植者。因此,当一些糖的精制者和其他使用者限期在夏季美国出现糖的短缺时,如果政府不改变限额,糖的世界供应将为1984/85年生产预期增加的记录水平。世界价格(加勒比离岸价格)与1983年平均为8.5美分相比,在2月份平均为6.6美分/1b。因此,当限额用来保持美国糖价上涨的同时,各种来源的代用甜味剂可用于食品和饮料加工操作。

代用的甜味剂类:

天冬甜精

天冬甜精在1982年被批准用于某些种类的食品,并获得广大消费者的认可。天冬甜精为两种氨基酸的结合物,而每克的热含量与其他蛋白质相等——4cal/g,因为它比蔗糖甜得多,使用量将明显减少,因而热量也显著减少。1983年天冬甜精被批准用于充碳酸气饮料,因此,天冬甜精的需要已显著增加。天冬甜精的优点是具有良好的味,不象加糖精的食品或饮料,经常会使消费者感到有金属味。

即使对天冬甜精的试验研究大大超过对任何其他配料,并已被FDA批准用于广大类别的食品和充碳酸气饮料中,但它仍未被推荐用于热加工的食品,因为还有人对它的作用持贬低态度。最近一次试图限制天冬甜精的活动是在美国亚利桑那州进行的。亚利桑那州曾顾虑充碳酸气饮料在保藏时,其中的天冬甜精可以变质,形成甲醇。这是他们特别关心的

情况,因为在亚利桑那州保藏条件过程中经常会遇到高温。为此,FDA已宣布,他们的研究表明,仅相当小量的产品分解成甲醇,所以拒绝天冬甜精的抗议已被否定。

关于天冬甜精的资料可从G. D. Sear/e公司获得。

分离砂糖

加利福尼亚和夏威夷(C&H)糖公司销售一种夏威夷洗涤原糖(分离砂糖)。本产品为淡金黄色,具有比规则砂糖更大的晶粒大小。本产品由夏威夷糖甘蔗制得,是一种为除去杂质在严格控制条件下洗涤的天然蔗糖。天然糖蜜的薄膜赋予洗涤原糖与众不同的风味。本产品作为精制糖的替换物可用于面包、蛋糕、饼干、糖果和其他食品。

本产品的制取是将原糖煮沸以获得比精制糖要求的更大颗粒,然后将其洗涤,并缓慢地干燥以保持质量和晶粒大小。再将糖过筛以除去很细的晶粒,制得晶粒大小和外观均一的产品。使用此产品的食品加工者可在其商标上使用例如天然糖、洗涤原糖或分离砂糖的用语。

关于原糖的其他资料可从(C&H)糖公司获得。

Hoffmann-La Roche 有限公司资助了对纯结晶果糖——其在人体内的代谢作用和对人类,包括糖尿病患者的效果的具体研究。果糖,有时称之为左旋糖或水果糖,天然存在于蜂蜜或包括水果和浆果的各种植物中。蜂蜜含约40%果糖,而浆果、梨、香蕉、葡萄和苹果具有5~7.7%的果糖(湿重)。草莓、黑莓、乌饭树的紫黑浆果、柑桔和葡萄柚含约2~3%果糖。研究指出,果糖为肠胃道吸收比绝大多数其他糖更慢。因此,果糖不会引起血糖或胰岛素的迅速上升。例如,葡萄糖可使能量快速激增,而且也可大大促进血糖含量,引起胰岛素的释放。果糖能维持血糖的稳定供给,并有助于能量在肌肉中经久贮藏。这在持久训练时可为更大的耐力提供潜能。

研究也已表明,果糖有助于以较少的食物摄入产生充满和愉快的感觉,因此,可有助于配制规定饮食。还有果糖比蔗糖甜高70%,因此,在保持食物的相同感觉甜度的同时,可以减少热量摄入。果糖在许多食品配方中可取代蔗糖,是一种烹调的理想物料。

果糖给人一种纯净、凉爽和使人愉快的味感,并有助于用来增加香味,特别是水果香味。果糖由于能保持水分和鲜度,促使食品延长货架寿命。

除纯结晶果糖外,Roche还具有粉状形式的纯果糖。它可用于以细密和光滑的组织感为重要特征的那些食品上。粉状产品的制取是将纯结晶果糖磨细,并添加少于2%二氧化硅以防结块和保证自由流动性。

典型的使用应包括蛋糕糖衣、棒糖糖衣和质地细腻的花生酱。

关于纯结晶和粉状果糖的其他资料可从Hoffmann-La Roche公司Roche化学分部获得。

麦 芽

Malt Products 公司拥有为焙烤工业设计的适用于多型号和多品种的麦芽生产线,使人们对满足特殊需要的不同产品有一个较广的选择。产品有液态或干提出物或糖浆,糖化或非糖化,颜色以暗褐色至浅褐色为主要特征。提出物仅含大麦,可适用于天然糖化活性的各种等级(0~200°Lintner)。具有不同褐色程度的产品。糖浆由大麦和其他谷物,通常是玉米制成,玉米在磨粉阶段以玉米粗粉的形式加入。玉米粗粉作为外加的可发酵性的糖类,与小麦淀粉一起受麦芽酶的作用。糖浆通常是较甜的,并具有比100%麦芽提出物更

柔和的香味。还有，糖浆比较便宜。也有干糖浆型产品。干式的糖化麦芽和专用麦芽也可买到。

尽管麦芽产品用于各种食品，但其最大的使用领域还是焙烤食品。在发酵的焙烤食品中，麦芽提供了甜味、无机盐类、可溶性蛋白、面团调理酶、味、色，以及促进酵母活力，加速面团调理和给成品添加滋味和香气的天然物质。除焙烤食品外，麦芽可用于婴儿食品、辛辣调味品、淀粉稀释剂、小麦面粉添加物、饮料、糖果、麦乳精和冰淇淋。

关于麦芽整个生产线的其他资料可从麦芽产品公司获得。

Premier Malt Products 公司已经宣布，它将在北美威斯康辛建造最大、最现代化的麦芽提出物工厂。工厂预计在加工操作中每年使用 4,000,000 美元的当地产品。公司已限定了生产设备以给食品加工工业供应完整产品的生产线。

关于公司的产品生产线资料可从Premier Malt Products 公司获得。

香味增强剂

Ottens Flavors 是已经开发出的香味增强剂。增强剂为天然和合成香味物质的混合物，当在适当的用量下单独使用时，无特殊味道，但与糖一起使用时，却显示令人愉快的甜味，并有协同作用。增强剂的热稳定是十分良好的，然而，它受食品中高酸含量的影响。因此，必须分别考虑每一食品系统以使增强剂的使用获得最大利益。

研究工作已经指出，增强剂用于以天冬甜精为甜味剂的系统时，食品中天冬甜精的用量可缩减30%而不引起甜味的变化。这能使甜味剂配料节省20~30%成本，并可能来补偿在加工或保藏过程中所引起的天冬甜精的分解。因此，该增强剂最初研究的目的是与糖一起使用，而后来则引导到它和天冬甜精一起使用研究上来了。效率已显现于明胶、色拉调味料、软饮料、早餐谷物和即食糖浆。增强剂本身不是甜味剂，但当用于某些食品系统时，它是一种带甜味的人造风味剂。此产品可用喷雾干燥来获得，或是液状。

关于增强剂的其他资料可从Ottens Flavors 获得。

槭 糖

佛蒙特地区槭糖公司已制出脱水的槭糖晶体和糖粉用于食品加工。还有一种颗粒产品与普通槭糖不同。在生产中将槭糖脱水，减缩至其原重量的 2/3。脱水分 3 个阶段：在真空容器内从糖浆除水；通过快速搅拌形成晶体；再将晶体干燥。干的微结晶糖主要由90~95%蔗糖，1~3%转化糖和1~2%灰分组成。色为浅棕色。产品具有特有的槭树香味。

关于槭糖的其他资料可从佛蒙特地区槭糖公司获得。

玉米糖浆HFCS 和其他玉米为基料的甜味剂在早先的手册参考文件中已进行了讨论。完整产品/供应厂商资料见1984年食品加工操作和指南。

孙华吉译自《Food Processing》，1984, Vol.

45, No. 5, 77~78 石煌 校