

食品添加剂丛书

食品抗氧化剂

万素英 赵亚军 李琳 王慧君 编著



中国轻工业出版社

食品添加剂丛书

食品抗氧化剂

万素英 赵亚军 编著
李琳 王慧君

中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

食品抗氧化剂/万素英等编著. -北京:中国轻工业出版社,1998.9

(食品添加剂丛书)

ISBN 7-5019-2238-1

I. 食… II. 万… III. 食品-抗氧化剂 IV. TS202

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 12247 号

责任编辑:朱玲、熊慧珊

策划编辑:熊慧珊 责任终审:滕炎福 封面设计:赵小云

版式设计:丁 夕 责任校对:郎静瀛 责任监印:胡 兵

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印 刷:北京市卫顺印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:1998年9月第1版 1998年9月第1次印刷

开 本:787×1092 1/32 印张:9.125

字 数:202千字 印数:1 3000

书 号:ISBN 7-5019-2238-1/TS·1394 定价:18.00元

京工商广临字:98176

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

.

前 言

生物体总是处于不断的氧化之中,因而在生物体内脂类的自身氧化,含氧自由基的产生是必然的。相应的,生物体内又具有对氧化反应和含氧自由基能够起到调控作用和防御损伤的化合物,这就是天然抗氧化剂。将生物原料变成食品,在加工过程中其中的天然抗氧化物损失很大,因此在食品中就需要添加抗氧化剂来防止脂类的氧化腐败,保持食品的营养成分和感官特性,以延长食品的贮藏期。所以说,抗氧化剂是一种不可缺少的食品添加剂。

一些合成的和天然的抗氧化剂被用作食品抗氧化剂。本书介绍合成的食品抗氧化剂的理化性质、合成方法、分析方法及应用,并设专章讲述天然抗氧化剂和有待开发的天然抗氧化剂。在内容方面,理论与实际并重,既注重从油脂氧化的化学过程、含氧自由基的理论出发,讲述各种抗氧化剂的作用机理、构效关系,又尽量翔实地介绍各种抗氧化剂的应用方法,达到以理论指导应用。

脂类的氧化所引起的健康问题一直受到食品科学家、生物化学家和营养卫生学家的关注,因为生物体内和食品中脂类的氧化产物可能是许多疾病的诱因。从另一方面讲,一些抗氧化剂如维生素C、维生素E、胡萝卜素、黄酮类化合物等又被称为疗效性抗氧化剂,它们除可抑制脂类物质的氧化外,对一些疾病还有预防和治疗作用。对于这些食品抗氧化剂与人

体的营养和健康问题,本书综合最新的研究材料,以新的视角设专章讨论。

一种食品抗氧化剂被批准应用,需要经过广泛的毒理学研究,因为毒性问题是食品抗氧化剂应用中的焦点问题之一。毒理学的研究表明,应用的剂量是这个焦点问题的核心,合适的应用剂量有益而无害,一些品种的超大剂量使用不但不能起到抗氧化作用,反而会起促氧化的作用。因此,在准确地估计人对食品抗氧化剂的摄入量的基础上,对每一种食品抗氧化剂的日摄入量规定一个标准,是毒理学研究的至关重要的内容。本书第八章专门讲述食品抗氧化剂毒理学研究的情况。

全书由王振文教授审阅,特此表示感谢。

本书可供食品研究、开发、制造、销售及质量控制人员和有关大专院校师生参考。

编者

目 录

第一章 概述	1
一、食品抗氧化剂的一般概念	1
二、目前应用的食物抗氧化剂	2
三、食品抗氧化剂使用的基本原则	3
四、食品抗氧化剂的分类	4
五、食品抗氧化剂的增效问题	5
六、抗氧化与促氧化的问题	7
第二章 食品抗氧化剂的作用机理	10
一、油脂被氧化的历程	10
(一)氧化反应的引发	11
(二)自动氧化反应的传递和终止	12
二、各类抗氧化剂的作用机理	13
(一)自由基吸收剂	13
(二)金属离子螯合剂	17
(三)氧清除剂	20
(四)单线态氧淬灭剂	20
(五)甲基硅酮和甾醇抗氧化剂	21
(六)多功能抗氧化剂	23
(七)酶抗氧化剂的作用机理	24
第三章 食品抗氧化剂的性质和应用	25
一、自由基吸收剂	26
(一)没食子酸酯	26

(二) 3-羟基苯丁酮(THBP).....	31
(三) 丁基羟基茴香醚(BHA)	33
(四) 2-丁基羟基甲苯(BHT)	38
(五) 特丁基对苯二酚(TBHQ)	42
(六) 维生素 E	47
(七) Ionox 化合物	58
二、兼具其它功能的自由基吸收剂	61
(一) 乙氧基喹(EQ)	61
(二) Anoxomer	64
(三) Trolox-C	65
三、氧清除剂.....	69
(一) 亚硫酸盐	69
(二) L-抗坏血酸(维生素 C)	72
(三) 抗坏血酸棕榈酸酯(抗坏血酸软脂酸酯)	81
(四) D-抗坏血酸	85
四、螯合剂	88
(一) 磷酸和磷酸盐	88
(二) 乙二胺四乙酸(EDTA)	94
(三) 酒石酸	99
(四) 柠檬酸	101
(五) 柠檬酸酯	109
(六) 植酸	110
(七) 卵磷脂	114
五、硫代二丙酸和硫代二丙酸酯	118
六、其他抗氧化剂	119
(一) 硝酸钠和亚硝酸钠	119
(二) 氨基酸	123
(三) 维生素 A	127
(四) β -胡萝卜素(维生素 A 原)	128

(五) 锌	130
(六) 硒	132
第四章 天然抗氧化剂在食品中的应用	135
一、油脂和胆固醇	135
二、维生素	137
三、类胡萝卜素	139
四、肉及其制品	140
五、鱼及其制品	143
六、奶粉	143
七、水果和蔬菜	144
八、坚果	145
九、土豆粉和土豆片	145
十、饮料	146
(一) 软饮料	146
(二) 啤酒	147
十一、风味物质	147
十二、糖果制品	148
第五章 有待开发的天然食品抗氧化剂	152
一、黄酮类化合物	153
(一) 黄酮类化合物的结构、性质及抗氧化活性	155
(二) 黄酮类化合物的抗氧化机理	160
(三) 黄酮类化合物结构和活性的关系	160
二、与黄酮类化合物有关的化合物	162
(一) 酚酸	163
(二) 异黄酮和查耳酮	165
(三) 茶叶提取物— 苯多酚类化合物	167
三、氨基酸和肽	169
四、香辛料和草本植物	170

五、黄酮类化合物与其它食品成分的相互增效作用	172
六、有待解决的问题	172
第六章 食品抗氧化剂的分析方法	171
一、生育酚(维生素 E)的分析方法	176
(一)比色法	176
(二)电化学法	177
(三)色谱法	178
二、合成抗氧化剂的分析方法	187
(一)抗氧化剂的萃取	187
(二)比色法和紫外可见分光光度法	187
(三)色谱法	189
三、抗坏血酸和氧清除剂的分析方法	193
四、增效剂、螯合剂及其它抗氧化剂的分析方法	195
五、抗氧化剂有效性的测定方法	197
第七章 食品抗氧化剂与人体的营养和健康	201
一、自由基化学	203
二、自由基生成的机理	205
(一)氧自由基的生成	205
(二)羟基自由基的生成	206
(三)单线态氧	207
(四)含 d 轨道的金属	207
(五)巯基自由基和碳自由基	207
三、细胞中产生自由基的位置	208
(一)质膜	208
(二)胞液中可溶性组分	208
(三)线粒体	208
(四)内质网和核膜	209

(五) 过氧化物体	209
四、自由基的生物学作用	210
五、抗氧化剂对人体健康的作用	212
(一) 癌症及防治	212
(二) 循环系统疾病及防治	216
(三) 老龄化及延缓衰老	217
(四) 免疫系统的功能及其增强	219
(五) 光损伤及防护	220
(六) 白内障及防治	221
(七) 毒物的损害及防治	222
(八) 代谢失调及治疗	222
(九) 高氧症及治疗	222
(十) 体能消耗、外界刺激与抗氧化剂	223
第八章 食品抗氧化剂的毒理学研究	224
一、抗坏血酸及其衍生物	226
(一) 吸收、代谢和排泄	227
(二) 短期实验	228
(三) 生殖毒性	228
(四) 致突变作用	229
(五) 长期实验及致癌性研究	229
(六) 人体研究	231
(七) 结论	231
二、生育酚	231
(一) 吸收、代谢和排泄	231
(二) 短期及长期实验	232
(三) 生殖毒性	235
(四) 致突变作用	235
(五) 长期实验和致癌性研究	236
(六) 结论	237

三、没食子酸酯	237
(一)吸收、代谢和排泄	238
(二)短期实验	238
(三)生殖毒性	238
(四)致突变作用	239
(五)长期实验和致癌性研究	241
(六)结论	212
四、特丁基对苯二酚(TBHQ)	242
(一)吸收、代谢和排泄	243
(二)短期实验	243
(三)生殖毒性	244
(四)致突变作用	244
(五)长期实验和致癌性研究	245
(六)结论	246
五、丁基羟基茴香醚(BHA)	246
(一)吸收、代谢和排泄	247
(二)短期实验	248
(三)生殖毒性	249
(四)致突变作用	250
(五)致癌作用	250
(六)BHA 与已知的致癌物、致突变物和其他抗氧化剂的 相互作用	256
(七)结论	257
六、二丁基羟基甲苯(BHT)	257
(一)吸收、代谢和排泄	258
(二)短期实验	259
(三)生殖毒性	262
(四)致突变作用	263
(五)长期实验和致癌性研究	264

(六)BHT 与已知致癌物和致突变物的相互作用	268
(七)结论	269
编后话	270
附录 本书所用英文缩写词	277
主要参考文献	280

第一章 概 述

一、食品抗氧化剂的一般概念

抗氧化剂能够阻遏食物由空气的氧化作用引起的氧化腐败，对油、脂肪、脂溶性成分（如维生素、类胡萝卜素）及其他天然组分起保护作用。另外，它们还能延缓由于食品的氧化而产生的各种不利的变化，如肉及肉制品的退色、水果和蔬菜的褐变或产生“虎皮”等。因此，在食品加工和包装材料中加入适量的抗氧化剂是必需的。但是抗氧化剂对于已经腐败的脂肪或变质的食物是不起作用的，也不能抑制由脂肪中的酶催化引起的水解腐败。此外，要想达到最佳抗氧化效果，除了使用抗氧化剂外，也还必须采用适当的加工工艺和贮藏条件。

抗氧化剂可以直接加入到食品中，也可以溶解在食品的油相中制成缓释剂或乳化后喷洒在食品上。各种类型的食品，包括烘干食品（如谷物食品）、方便食品和快餐（如速溶豆粉或油炸土豆片）、饼干、坚果仁、蛋黄酱、果汁饮料、口香糖和肉制品等均可使用抗氧化剂。值得注意的是，抗氧化剂加入的量要严格按照标准，这不单是遵守法规的问题，也因为抗氧化剂超量以后，不仅不抗氧化，反而会产生促氧化效应。因为脂类物质的氧化是不可逆反应，所以抗氧化剂不能使已经发生的氧化作用逆转，因而对于新鲜食品来说，尽早加入抗氧化剂是最有效的。氧化是食品贮藏中的一个重要问题，尤

其是当氧化产物发出一些令人不愉快的气味时更是如此。尽管产生令人不愉快的气味的物质很少，也许远低于 1mg/kg （见表 1-1），但是这些极少量的物质所造成的经济损失却是很可观的。

表 1-1 大豆油中有气味的氧化产物

混 合 物	气 味 类 型	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1-辛烯-3-酮	金属味	0.001
2-戊基呋喃	甘草味	2
1-辛烯-3-醇	蘑菇味	0.007
1-戊烯-3-酮	金属味	0.0001

几乎在所有的食品中都存在易于发生氧化的油脂和脂溶性物质，包括食用油脂、单酸甘油酯、甘油二酯（乳化剂）、甾醇、脂溶性维生素、磷脂、风味物质、胡萝卜素等。因此，抗氧化剂的应用是食品工业中的一个重要问题。

二、目前应用的食物抗氧化剂

现在大约有 150 个化合物可作为工业抗氧化剂，但可用于食品的抗氧化剂要少得多，因为食品抗氧化剂需要通过严格毒理学研究，并需要国家立法准许才能使用。作为食品抗氧化剂应具备以下基本条件：

- (1) 低浓度有效；
- (2) 与食品可以共存；
- (3) 对食品的感官性质（包括嗅、味、颜色等）没有影响；
- (4) 对消费者无毒、无害。

当前世界上常用的食品抗氧化剂如表 1-2 所示。

表 1 2

常用的食品抗氧化剂

抗坏血酸（维生素 C）及其衍生物
抗坏血酸钙盐
抗坏血酸钠盐
抗坏血酸棕榈酸酯
抗坏血酸硬脂酸酯
丁基羟基茴香醚（BHA）
二丁基羟基甲苯（BHT）
特丁基对苯二酚（TBHQ）
没食子酸衍生物
没食子酸丙酯
没食子酸辛酯
没食子酸十三酯
对羟基苯甲酸衍生物
对羟基苯甲酸甲酯
对羟基苯甲酸乙酯
对羟基苯甲酸丙酯
生育酚
二硫化硫及几种亚硫酸盐

三、食品抗氧化剂使用的基本原则

在食品中使用抗氧化剂可抑制或延缓氧化，保护食品质量。脂类发生氧化反应，氧的存在是必需的，但有氧存在，脂的氧化反应并不一定进行，这是因为脂的氧化反应必须有能量的激发才能启动。因此在应用抗氧化剂的同时还必须注意以下几点：

（1）减少外源的氧化促进剂进入食品，食品应冷藏保存；防止不必要的光照，尤其是紫外线辐射。

（2）除掉食品中内源氧化促进剂，避免或减少痕量的金属（Cu、Fe）、植物色素（叶绿素、血色素）或过氧化物。进行食品加工和制作时尽量选用优质原料。

（3）尽可能地除掉氧，在加工与贮藏中减少氧的引入。

(4) 使用合适的容器或包装材料。

最后必须明确的是，通常的三线态氧是不能与有机物直接反应产生过氧化物的。如图 1-1 所示，它只有在光敏剂存在下（如植物色素）被激发为活性比其高 1 000 倍的单线态氧，才能直接与适当的有机物反应产生过氧化物。

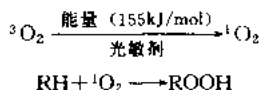


图 1-1 氧的激发

图中 ${}^3\text{O}_2$ 为三线态氧； ${}^1\text{O}_2$ 为单线态氧；RH为底物；ROOH为过氧化物。

四、食品抗氧化剂的分类

目前，对于食品抗氧化剂的分类尚没有一个统一的标准，由于分类的依据不同，可有不同的分类方法。按照抗氧化剂的作用方式可将其分为自由基吸收剂、金属离子螯合剂、氧清除剂、氢过氧化物分解剂、酶抗氧化剂、紫外线吸收剂或单线态氧淬灭剂等几类。也有人将自由基吸收剂称为第一类抗氧化剂，将除酶抗氧化剂以外的其它抗氧化剂称为第二类抗氧化剂。

自由基吸收剂主要是指在类脂氧化中能够阻断游离基连锁反应的酚类物质，如天然或合成的生育酚、香辛料提取物（鼠尾草酚酸等）、黄酮类物质、BHA、BHT、TBHQ等均属于此类。它们具有电子给予体的作用。

酶抗氧化剂，例如葡萄糖氧化酶、超氧化物歧化酶、过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶等等，这些生物抗氧化剂的作用也是除去溶解的氧（如葡萄糖氧化酶），或消除来自于食物体系的高氧化物（如超氧化物歧化酶）。

五、食品抗氧化剂的增效问题

有一些物质,它们可以辅助食品抗氧化剂发挥作用或使抗氧化剂发挥更强烈的作用,这些物质称为增效剂。它们主要是金属离子螯合剂、过氧化物分解剂等,如柠檬酸、磷酸、酒石酸、卵磷脂、氨基酸、抗坏血酸等。

增效剂的使用可明显降低抗氧化剂的应用量,这样既降低了成本,又减少了抗氧化剂带来的不利影响。一般用户都希望直接使用完整的配方。目前市场上已经有一些配伍好的成品出售,例如生育酚-抗坏血酸或抗坏血酸酯是一组相互增效的混合抗氧化剂。在活的组织中维生素E是一种抗氧化剂,发生作用后新生成的生育酚自由基由抗坏血酸还原,抗坏血酸变成自由基,而抗坏血酸自由基再由还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)体系还原。这一作用机理在体外实验中得到了证实。另外,二者在食品中也相互作用,例如它们在鸡油里, α -生育酚自由基被抗坏血酸棕榈酸酯淬灭,后者形成自由基。

表 1-3 抗坏血酸棕榈酸酯和 *dl*- α -生育酚在猪油氧化中的作用情况

持续时间/h	抗氧化剂存留率/%		过氧化物值/ mol · kg ⁻¹
	抗坏血酸棕榈酸酯	<i>dl</i> - α -生育酚	
0	100	100	0.5
2	24	98	0.8
4	7	95	1.0
8	0	88	3.2
12	0	70	6.0
16	0	52	8.0
20	0	26	13.0
24	0	0	740.0

对二者浓度的测定表明抗坏血酸棕榈酸酯是先被消耗的,这