

食品添加剂最新进展

黄毓礼 林 华 杨 州 翻译

化学工业部科学技术情报研究所

食品添加剂最新进展

化学工业部科学技术情报研究所

食品添加剂最新进展

编 者 J.C. 约翰逊
译 者 林 华 杨 州 黄毓礼
校 对 王 清 黄毓礼 李秀琳
编 辑 周应求 李金林
封面设计 刘兰芳

化学工业部科学技术情报研究所

1986年8月 北京

前 言

食品是人类生活中的必需品，自有人类以来就有食品。食品工业在我国国民经济中占有愈来愈重要的地位。随着食品工业生产和科学技术的蓬勃发展，全国人民物质生活水平的提高与生活节奏的加快，迫切要求食品方便化、营养化、风味化和多样化，讲求经济卫生并能久存远运。出现了许多新型食品，如即席快餐、软罐头、速冻食品、疗效食品、儿童营养强化食品和老年人食品。但是，食品结构的这一巨大变化，是与食品添加剂密切相关的。因此，加速食品添加剂的研究、开发与发展已受到极大重视。

近年来，国外食品添加剂的发展，有一日千里之势。所使用的添加剂总数已达14,000种以上，常用的有600种左右。在我国，食品添加剂的研制工作还刚创建不久，在品种方面差距较大，有不少尚属空白。因此，在积累和总结经验的同时，学习外国的先进技术也是刻不容缓的重要任务。

本书译自美国Noyes Data公司出版的《食品技术回顾》中的第58卷《Food additives, recent developments》(1983年版)。该书是在1979年1月至1982年7月期间公布的有关加工和贮藏用食品添加剂的美国专利文献基础上，经筛选和分类，加工编辑而成。该书有两重目的，一是提供详尽的最新技术信息，二是作为检索食品添加剂领域专利文献的指南。该书以时间为线索，全面反映了世界食品添加剂的发展动态，共收录发表在258篇专利上的247种添加剂。所应用的专业范围包括：粮食、油脂、乳品、肉类制品、蛋类制品、水产、水果、

方便食品、冷饮、罐藏食品、糖果、饼干、面包、糕点、调味品、盐与酸、食用菌类、代用食品以及西式风味食品,简述了与食品添加剂结构特性、原料加工、使用方法和分析检验等有关的食物化学、生物学、营养卫生学、化工及烹饪技术等内容,具有一定的理论性与实践性。可供化工、轻工及从事食品添加剂科研、生产和教学工作的有关人员参考。

本书第一、二、三、四、八和九部分由林华译,第五和七部分由杨州译,第六部分由黄毓礼译,第一、二和三部分由王清审校,第五、六和七部分由黄毓礼审校,第四、八和九部分由李秀琳审校。

不妥之处,敬请读者指正。

译者

1986年5月

目 录

前 言

稳 定 剂	(1)
抗氧化剂	(1)
1. 在煎炸用油料和脂肪中使用的磷化物	(1)
2. 三芳基膦化物	(2)
3. 亚糠基双二叔丁基苯酚	(3)
4. 蛋白质金属盐在烹调用油中的应用	(4)
5. 酵母-抗氧化剂组成物的热稳定性	(5)
6. 用于稳定咖啡油的咖啡萃取物	(7)
7. 由肉豆蔻制取2', 6'-二羟基-9-(2, 5-二羟苯基)庚苯甲酮	(8)
8. 由霉大豆制取抗氧化剂	(10)
9. 异黄酮及相关化合物的制备	(12)
保鲜剂	(13)
10. 用乳糖代替糖料和脂肪	(13)
11. 制焙烤甜食用糖类防腐剂	(16)
12. 稳定 α -淀粉酶	(17)
13. 糖与 α -淀粉酶的稳定组成物	(19)
14. 乳化剂-酶组成物	(20)
光稳定剂	(21)
15. 啤酒花的稳定处理	(21)
16. 防止人造奶油表面变色的方法	(23)
17. 采用五羟黄酮-5'-磺酸酯稳定色素 rubrolone的方法	(24)
18. 花色素类色素的保护剂	(25)
防腐 剂	(27)
控制食品的水-糖-脂肪含量	(27)
19. 可搅成泡沫的食品和糕点面层配料	(28)
20. 搅合面粉糊	(30)
21. 稳定性调味汁和浓缩汤料	(31)
22. 冷冻布丁和食品馅料	(33)
23. 软质冰淇淋	(34)
24. 奎宁盐的添加方法	(34)
二羧酸及其衍生物	(36)
25. 易溶性山梨酸制剂的配方	(36)

26. 山梨酸对干酪的稳定作用	(38)
27. 防止肉毒梭菌中毒的山梨酸配方	(39)
28. 山梨酸钾和亚硝酸盐在培根肉中的应用	(40)
29. 含山梨酸的熔化涂复制剂	(42)
30. $C_{13} \sim 18$ 二羧酸	(43)
肉制品中使用的其它酸	(44)
31. 熏鱼或肉制品使用次磷酸及其盐	(44)
32. 香肠用乳酸	(45)
33. 加工干香肠用各种酸	(46)
34. 酸性蛋白质分解酶处理法	(47)
35. 食用肉类的二氧化氯处理法	(49)
36. 控制螨侵染用的脂肪酸及其衍生物	(51)
37. 采用戊聚糖小球菌选择性培养物产生乳酸	(52)
38. 由丙二醇和/或1,3-丁二醇及酸组成的稳定剂	(54)
在非肉类食品中使用的其它酸	(55)
39. 一元羧酸的络盐	(55)
40. 在新酿葡萄酒中添加二氧化硫	(57)
41. 椰肉的二氧化硫处理与干燥	(57)
42. 在面包中加入米醋	(58)
43. 在酱油中加入醋酸和盐	(60)
44. 吸附于粒状载体上的丙酸	(61)
45. 保藏樱桃用的糖酸溶液	(62)
46. 用于谷粒防腐的双乙酸钠	(63)
其它类型的防腐添加剂	(64)
47. 在肉类制品中加入抗坏血酸的缩醛和缩酮衍生物	(64)
48. 无菌酪蛋白在精制干酪中的应用	(65)
49. 麦芽酚在肉制品中的应用	(67)
50. 以脂肪为主体的防腐涂复制剂	(68)
51. 含二乙酰乳酸链球菌的农家干酪	(69)
52. 在糖溶液中烹煮全蟹	(70)
植物胶	(73)
果胶	(73)
53. 低酯化度果胶	(73)
54. 缓冲果胶的制备	(74)
55. 复合水果胶冻	(76)
咕吨胶	(77)
56. 咕吨胶的分离	(77)
57. 在餐用糖浆花生酱中的应用	(78)

58.在低热量淀粉代用品中的应用.....	(79)
59.在改良面筋制品中的应用.....	(80)
60.在搅拌牛奶制品中的应用.....	(82)
其它植物胶	(82)
61.凝胶状甜点心中的胍尔豆胶.....	(82)
62.乳制饮料中的角豆荚胶.....	(84)
63.甜胶冻中的K-卡拉胶	(85)
64. β -1, 4-葡聚糖与聚合物的组成物	(87)
65.柑桔食品中的环化糊精.....	(88)
角豆荚胶-咕吨胶混合剂	(89)
66.生产酸牛奶的直接酸化法.....	(89)
67.用于生产稳定的糖衣.....	(90)
✓ 68.在胶质糖食中的应用.....	(91)
69.在干酪制品中的应用.....	(92)
其它植物胶混合物	(93)
70.可冷冻的胶冻糖食.....	(93)
71.软质酸牛奶与冻硬酸牛奶.....	(95)
72.制酸牛奶用胶凝剂.....	(96)
73.三种组分 β -1, 4-葡聚糖稳定剂	(97)
74.牛奶饮料中的海苔和阿拉伯树胶.....	(99)
75.冰冻牛奶的稳定剂.....	(100)
76.饮料混配料中的混浊剂.....	(101)
77.可用匙舀取的深度冻结冰淇淋.....	(102)
78.在脂肪物料中的应用.....	(104)
79.用芋头制增稠剂.....	(105)
乳化剂	(107)
在乳类制品中的应用	(107)
80.低热量代用乳品	(107)
81.低脂肪的液体涂抹食品	(108)
82.干酪生产用胶囊酶乳胶液.....	(110)
83.干酪生产用卵磷脂.....	(111)
84.奶粉产品中的卵磷脂.....	(112)
85.人造奶油用精制磷脂.....	(114)
86.抗溅人造奶油用磷脂和金属氧化物.....	(115)
87.不含蛋白质的调咖啡用白油.....	(116)
关于肉和鱼制品	(118)
88.制人造肉用低热量乳化剂.....	(118)
89.鱼和肉制品用胶体制剂.....	(119)

90.发泡油炸食品用卵磷脂.....	(122)
在焙烤食品中的应用	(123)
✓ 91.发面制品用藻酸钙钠.....	(123)
92.面包用起酥油的液态乳化剂.....	(124)
93.面条用混合甘油酯.....	(128)
94.焙烤食品用混合甘油酯.....	(129)
95.蛋糕用混合乳化剂.....	(130)
96.蛋糕混配料用掺合乳化剂.....	(132)
97.面包和松蛋糕用胶质固体物.....	(134)
98.粉状水合乳化剂.....	(134)
99.可自由流动的细粉状甘油一酸酯.....	(136)
100.回火的粉状乳化剂	(137)
在其它食品中的应用	(138)
101.食品原料清洗剂	(138)
102.赤藓红增溶剂	(140)
103.食品着色剂的消泡剂	(141)
104.乳清胶质沉淀物	(143)
105.夹心橡皮糖用天然乳化剂	(144)
106.夹心橡皮糖用糖酯	(145)
107.低胆固醇蛋黄	(146)
108.人造蛋黄酱用离析大豆蛋白	(147)
改性淀粉及纤维素	(150)
淀粉概论	(150)
109.布丁用两步法淀粉	(150)
110.馅饼皮面团用淀粉添加剂	(152)
111.氨基酸用淀粉包复层	(153)
112.棉花糖制品用预凝胶化淀粉	(154)
113.高脂肪食料的研磨助剂	(156)
114.布丁中使用的硬脂-2-乳酸钠盐或钙盐改性的淀粉.....	(157)
115.木薯布丁用增稠淀粉	(158)
116.稳定化的预凝胶淀粉	(160)
117.搅打起泡食品的结构稳定剂	(161)
玉米淀粉添加剂	(162)
118.用于蛋清食品的淀粉水解物	(162)
119.土豆产品中的高直链淀粉	(163)
120.可可粉代用品	(164)
121.低热量酯化淀粉	(165)
122.冷水水化的淀粉	(167)

木薯淀粉	(168)
123. 食品用交联木薯淀粉	(168)
124. 速成布丁用预凝胶化淀粉	(170)
125. 可分散的巧克力溶体	(171)
126. 用于冷冻搅打起泡的食品表面装饰材料	(173)
其他淀粉	(174)
127. 牛翼麦淀粉作为混浊剂	(174)
128. 从燕麦中分离面粉	(176)
129. 用于食物面糊中的凝胶化小麦面粉	(178)
130. 调味汁中的土豆浆料	(179)
131. 冷水可分散的改性土豆淀粉	(180)
纤维素类添加剂	(182)
132. 淀粉和纤维素醚类	(182)
133. 豌豆荚纤维用于白面包	(183)
134. 用胶包复的纤状纤维素	(184)
✓ 135. 甲壳素胺作为脂类络合剂	(185)
136. 布丁中的微纤化纤维素	(186)
137. 牛奶蛋糊中的微晶纤维素	(187)
蛋白质添加剂	(190)
蛋白质添加剂的制备	(190)
138. 胶囊包装的小球藻蛋白质	(190)
139. 大豆蛋白质的分级分离	(191)
140. 与乳清共干燥的酵母	(192)
141. 小麦类脂蛋白复合物	(193)
142. 从有腺棉籽制备添加剂	(194)
143. 酪蛋白酸盐与大豆蛋白质的速溶混合物	(195)
144. 味道柔和的中性酪蛋白	(196)
145. 用葵花籽制备添加剂	(197)
146. 低胆固醇酪蛋白	(199)
147. 用离子交换制备的蛋白质组分	(200)
148. 蚕豆制品	(201)
149. 从啤酒厂废料制残渣粉	(202)
蛋白质添加剂的应用	(203)
150. 饮料中的乙酰蛋白质	(203)
151. 用于焙烤食品的经大豆处理的谷蛋白	(205)
152. 用于焙烤食品的螯合谷蛋白	(206)
153. 焙烤食品中的蛋白质胶束体	(207)
154. 冰淇淋和冻胶用的淡味乳清的葡糖酸金属盐	(210)

155.通心粉用乳清蛋白质.....	(212)
156.低热量人造奶油用脱脂奶蛋白质.....	(212)
157.面包屑涂复料.....	(213)
158.用于制备搅打起泡沫冷冻果汁的大豆蛋白质.....	(214)
159.食品原料清洗剂.....	(215)
代用蛋白质.....	(218)
用于肉及类肉制品.....	(218)
160.用于胶冻鱼酱的蛋清.....	(218)
161.腌制火腿中的大豆分离蛋白.....	(219)
162.热凝固的粘性蛋白质.....	(220)
163.乳清-酪蛋白酸盐肉类粘料	(222)
164.用于碎肉的酪蛋白酸钠.....	(223)
165.纤状牛奶蛋白产品.....	(225)
166.谷蛋白作为类肉制品的粘料.....	(226)
167.谷蛋白-浆液蛋白-白蛋白混合物作为粘料.....	(227)
蛋清及(或)蛋黄的代用品.....	(229)
168.血清蛋白作为全蛋代用品	(229)
169.改性大豆蛋白用于蛋黄酱.....	(230)
170.乳清蛋白-CMC代替白蛋白.....	(231)
171.乳清-CMC起酥油作为全蛋代用品.....	(232)
172.脱脂大豆粉用于蛋黄代用品.....	(234)
173.半胱氨酸强化类蛋白改性的蛋白质.....	(235)
174.用作泡沫稳定剂的牛奶清液蛋白质.....	(236)
175.用作鸡蛋白代用品的蛋白质胶束体.....	(237)
176.乳清产品作为蛋白补充剂.....	(238)
177.浆液蛋白作为凝胶剂.....	(239)
178.改进的蛋白补充剂干燥方法.....	(240)
牛奶蛋白质.....	(242)
179.酵母蛋白质用于烤制食品.....	(242)
180.奶酪中的乳清蛋白-乳清-SHMP产品	(243)
181.水溶性植物蛋白聚集体.....	(244)
182.大豆蛋白提取物用作“奶油调味液”的填充剂.....	(245)
183.改性酶凝干酪素用于布丁和冰淇淋.....	(247)
184.乳清-酪蛋白酸钠用于乳脂糖	(248)
185.膨松烤制品中的植物蛋白.....	(249)
酸和盐.....	(251)
食用肉类的食盐添加剂.....	(251)
186.肉类嫩化加工用食盐合剂.....	(251)

187.减少脱水收缩用电解盐溶液.....	(252)
无粘性添加剂.....	(253)
188.抗结块生面团调理剂.....	(253)
189.用锌盐包覆的调味品.....	(254)
190.用二氧化硅包覆的柠檬酸.....	(256)
191.二氧化硅改性酵母制品.....	(257)
膨松剂.....	(258)
192.减少着火与爆炸危险的溴酸钾.....	(258)
193.硫酸钙改性磷酸铝钠.....	(259)
194.混合膨松剂.....	(260)
195.二酮-过氧化氢组合剂	(261)
其它面包添加剂.....	(262)
196.酸味面包用胶囊包裹的醋酸.....	(262)
197.用于面包用面团的L-抗坏血酸与二元酸混合剂.....	(263)
198.硬脂酰乳酸盐.....	(265)
在凝胶食品和布丁中的应用.....	(266)
199.熟巧克力布丁用的酸化剂.....	(266)
200.充碳酸气凝胶食品的制作方法.....	(268)
201.稳定的液态凝胶的配方.....	(269)
202.冷冻凝胶甜食.....	(270)
在其它食品中的使用.....	(271)
✓ 203.糖果中的缓冲乳酸混合剂.....	(271)
204.色拉调味料用增稠酸混合料.....	(272)
205.酵母培养用酸化剂.....	(273)
206.乳制品用二酮-过氧化氢酸化合剂	(275)
其它食品添加剂.....	(277)
脂肪代用品或替换品.....	(277)
207.用于可涂抹糖浆中的高固体份脂肪.....	(277)
208.隔离油用合成蜡酯.....	(278)
209.用于食品表面挂浆的流体起酥油.....	(280)
✓ 210.制糖果用硬质脂肪的代用品	(281)
211.用于杏仁糖酱代用品的脂肪.....	(282)
212.硬化脂代用品.....	(283)
213.制花生酱用稳定脂肪.....	(286)
用柑桔废弃物制成的添加剂.....	(288)
214.用酶法生产橙子汁.....	(288)
215.柑桔纤维添加剂.....	(289)
216.用于蛋糕配料的果汁泡囊粉.....	(290)

217.用于小吃食品的果汁泡囊粉.....	(291)
218.含柑桔泡囊的食用基料.....	(293)
219.糖霜中的食用基料.....	(294)
220.冷冻甜食用的食用基料.....	(296)
酵母及其制品	(297)
221.作调味料的酵母自溶物.....	(297)
222.用多孔菌菌丝作肉类添加剂.....	(298)
223.用焙烤酵母作可可代用品.....	(299)
224.代替肉膏增香剂的酵母提出物.....	(301)
225.用圆酵母作米制食品的抗粘剂.....	(302)
其它各种添加剂	(303)
226.橡皮糖的防粘涂料.....	(303)
227.有机酸的抗结块包复料.....	(304)
228.用于淀粉的渗透调节剂.....	(306)
229.保健食品用低热椰子肉.....	(307)
✓ 230.用山梨糖醇作橡皮糖的保湿剂.....	(308)
231.用蜂蜜和单宁澄清果汁.....	(309)
232.用弹性体生产耐冷橡皮糖.....	(311)
233.硬质弹性体用于橡皮糖.....	(312)
234.气雾植物油用乙醇.....	(313)
235.气溶胶植物油用乙醇.....	(315)
236.用尿素控制液体凝胶混合物的胶凝.....	(316)
附 录	
公司索引.....	(318)
发明人索引.....	(320)
美国专利号索引.....	(326)

稳 定 剂

抗氧化剂

1. 在煎炸用油料和脂肪中使用的磷化物

家禽，尤其是鸡，在其肌肉层表面特别是表皮内含有大量的脂肪酸和酯。在用油炸制的过程中，由于加热和空气中氧的存在，这些脂肪酸被氧化成氢过氧化物。这类氢过氧化物随后发生分解，形成各种聚合物、不定形胶状物、醛、酸和酮等，它们使食品的风味变坏并产生异味。另外还发现，烹饪用油料或脂肪中的脂肪酸在加热和有氧存在的情况下，也能被氧化成类似的氢过氧化物，这类氢过氧化物同样会发生分解并对熟食制品（如鸡块）的风味产生不良影响。

本专利叙述采用低聚磷化物或高聚磷化物防止食品在炸制过程中产生氢过氧化物的方法。发明人：B. L. Madison和J. I. Shulman，美国专利号：4,164,592；1979. 8.14；受让人：The Procter & Gamble公司。

单体磷化物，特别是三苯磷，有很大的毒性，因此不适合在食用脂肪和油料中使用。而聚磷化合物经口腔摄入动物体内后，既不能被消化也不能被吸收。适宜使用的聚磷化合物，是分子量在600~3000之间的聚三芳基磷化物或取代三芳基磷化物。分子量远高于上述范围的聚磷化合物，不能有效地防止氢过氧化物的生成。分子量低于600的这类聚磷化合物，则容易被动物的消化系统吸收并通过代谢作用产生有毒化合物。

在适合做抗氧化剂的低聚三芳基磷化物、高聚三芳基磷化物和取代三芳基磷化物中，最好选用由多羟基化合物得到的衍生物。之所以推荐使用以多羟基化合物为基础的三芳基磷高聚物（聚醚），是因为合成它们的起始原料容易得到。适用的多羟基化合物有：二元醇，丙三醇，糖醇，糖类（包括单糖、二糖、三糖和四糖等），以及其它一些多羟基化合物（如季戊四醇等）。

前述一类聚醚中的氧被氮或硫取代后所生成的化合物，也适于用做抗氧化剂。此外，烃基聚磷化物亦是一种合宜的抗氧化剂，这种化合物可由苯乙烯基磷或亚烃基磷的衍生物合成而得到。

在用含有能防止生成过氧化物的这些聚磷化物的油料烹炸食品时，成品的风味胜过用含有传统抗氧化剂（例如维生素E、丁基羟基茴香醚（BHA）和丁化羟基甲苯（BHT）等）油料炸制的食品。本法食品由于抑制了脂肪酸过氧化物的形成，故具有在无氧气氛（即在氮或二氧化碳气氛）中炸制食品的风味。

这些抑制过氧化物的化合物，特别适用于含不饱和脂肪酸的油类和脂肪。含高级不饱和脂肪酸的油料，尤其是红花油、向日葵子油、豆油和玉米油，最容易产生氢过氧化物。当食品在这些油或者它们的混合物或其相应的氢化油中进行炸制时，极其需要这些磷化物的保护。

实例 将含有500ppm 1,2,3-三(对二苯磷基)苯甲酰基丙烷〔1,2,3-tris (p-diphenylphosphino) benzoxypropane〕的脱臭红花油, 倒入长柄矮脚小电锅内加热至325°F左右。把按部位剥成小块的鸡肉放入油中烹炸, 直到完全炸透后捞出。在炸制过程中, 小电锅和鸡块都暴露在空气中。这种鸡块吃在嘴里一般都认为味道香滑可口。

按本例所述方法制作的鸡块, 与在不含1,2,3-三(对二苯磷基)苯甲酰基丙烷的脱臭红花油中炸制的鸡块相比较, 品尝结果认为, 前者的风味甚佳。

采用聚合度为8的聚对二苯磷基苯乙烯[poly(p-diphenylphosphino)styrene]代替本例所用抑制氢过氧化物的磷化物, 也可收到类似的效果。

2. 三芳基磷化物

本专利叙述制备不能被动物消化和吸收的低聚或高聚三芳基磷化物和取代三芳基磷化物的方法。发明人: J. I. Shulman; 美国专利号: 4,209,468; 1980.6.24; 受让人: The Procter & Gamble 公司。用这类化合物做抗氧化剂, 能够抑制食品等物质中的不饱和脂肪酸形成氢过氧化物。

在使用这类抗氧化剂时, 最好选择分子量在600~3000的聚芳基磷化物或取代芳基磷化物, 因为分子量在这个范围的磷化物不会被动物消化和吸收。

当作为食品添加剂在脂肪和油料中使用, 其用量在10~1000ppm范围是有效的, 并且, 在被人类和低等动物摄入后也是安全的。用量的选定取决于若干因素, 包括脂肪酸脂肪或油料的不饱和度, 以及在脂肪或油料中其它抗氧化物质的有无。

适宜作为抗氧化剂的低聚和高聚三芳基磷化物以及取代三芳基磷化物, 是那些由多羟基化合物得到的衍生物。之所以推荐使用以多羟基化合物为基础的三芳基磷高聚物, 是因为合成它们的原料较为易得。

适用的二元醇有: 乙二醇, 1,2-丙二醇, 1,3-丙二醇, 丁二醇和戊二醇等。在本法中最好使用乙二醇和丙三醇。

下面举例说明这类磷化物的制备与试验方法。

例1 制备1,2,3-三(对二苯磷基)苯甲酰基丙烷。

步骤A: 将114克丙三醇和148.5克多聚甲醛的混合物, 放在三颈烧瓶中进行机械搅拌直至成稠糊状为止。在搅拌和用冰浴冷却的同时, 将过量的氯化氢以气泡状通入反应物料中, 直到混合物变得很易流动并且不能再吸收氯化氢时为止。分离两相, 将下层混浊液用无水CaCl₂干燥过夜。用玻璃棉过滤后, 蒸发得到130.5克1,2,3-三氯甲氧基丙烷, 熔点168~170℃(18毫米汞柱)。

步骤B: 在-78℃和惰性气氛中, 并且在有效的搅拌下, 向溶于己烷的1.0摩尔正丁基锂内, 逐滴加入236克溶于无水四氢呋喃的对二溴苯(总体积为500毫升)。所得溶液在-78℃下搅拌1小时, 然后在此温度下逐滴加入220.5克氯代二苯基磷。添加操作完毕后, 使混合物温度回升到室温, 在真空中除去溶剂。将残余物用两份甲醇(每份400毫升)进行粉碎(triturated), 后通入维格罗分馏柱分馏。将沸点在165~170℃(0.15毫米汞柱)的馏分用乙醇重结晶, 得到100.5克对二苯磷基溴苯, 其熔点为78~80℃。

步骤C: 将110毫升溶于己烷的大约1摩尔叔丁基锂与180毫升无水四氢呋喃混合, 混

合物在惰性气氛中冷却至 -70°C 。将28克由步骤B得到的产物溶于200毫升四氢呋喃制成的溶液，滴加到该混合物中，并维持反应温度低于 -60°C 。将另外的步骤B产物以小等份（1克）投入反应物，直到薄层色谱分析表明此化合物已经过量（在本例情况下，另外添加了3克）为止。然后，投加已溶于5毫升四氢呋喃的6.5份步骤A产物，使溶液升至室温并搅拌16小时。把反应混合物倒进1升水中，分出有机层，然后将水层用3份（每份100毫升）无过氧化物的乙醚萃取三次。合并有机层并用水洗涤，接着再用盐水洗涤，用无水 MgSO_4 干燥，抽真空浓缩，最后剩下28.7克浆状粗产物。采用硅胶制备色层或色谱柱得到高纯1,2,3-三（对二苯磷基）苯甲酸基丙烷。

将例1步骤C产物以500ppm的浓度加进脱臭红花油中，将油加热至 60°C 并以泡状通入空气，油中产生过氧化物的开始时间得到延迟。至少在51个小时内观察不到有可滴定的过氧化物出现。在此期间，脱臭红花油的过氧化值仅5.9毫克当量/公斤。

将例1步骤C产物以199ppm的浓度加进脱臭豆油中，把豆油倒入一不严密的带盖容器里，加热至 60°C 并连续保持8天，豆油的过氧化值为3.8毫克当量/公斤。在此期间，未添加步骤C产物的脱臭豆油，其过氧化值最后高达16.2毫克当量/公斤。

在按本例方法制备的抗氧化剂产品中，加进放射性碳14示踪物，然后喂给小鼠，全部放射性物质都通过小鼠粪便被排泄出来。在淋巴液和呼出的二氧化碳中，其含量低于所喂入放射性物质的0.1%，从而证明这种抗氧化剂不会被动物的胃肠道吸收。

例2 制备聚对二苯磷基苯乙烯。在盛放于双颈圆底烧瓶的2.42克（8.4毫摩尔）对二苯磷基苯乙烯中，倒入6.0毫升无水苯。将溶液用高真空系统排气，同时冷冻，然后把混合物置于氮气中。使混合物部分熔化。在搅拌下，通过注射管快速添加0.88毫升（1.4毫摩尔）1.6M溶于己烷的正丁基锂。在45秒钟内，向该黄色溶液中加入0.30毫升蒸馏脱气四氢呋喃，其功用是激活阴离子引发剂。溶液迅速变成暗色。连续搅拌30分钟，通过混入0.12毫升甲醇使反应终止。将此溶液用3份（每份12毫升）水洗涤三次，最后得到的苯溶液经冻干后剩下2.47克（100%）无色粉末。

将例2产物以500ppm的浓度加于脱臭红花油，加热至 60°C 并以泡状通入空气，过氧化物形成的开始时间得到延缓。在红花油中至少46个小时内观察不到有可滴定的过氧化物。70小时后，红花油的过氧化值仅为1.2毫克当量/公斤。在以上条件下，未添加例2产物的脱臭红花油，70小时后的过氧化值高达29.8毫克当量/公斤。

3. 亚糠基双二叔丁基苯酚

发明人：E. Clinton；美国专利号：4,222,883；1980.9.16；受让人：Ethyl公司。发明人发现一种化合物，在品种范围宽广的有机物质中是一种极有效的抗氧化剂。这种新化合物的名称是4,4'-亚糠基双（2,6-二叔丁基苯酚）[4,4'-furfurylidene bis (2,6-di-tert-butylphenol)]。

这种化合物可按如下方法制备：在回流温度和有碱性催化剂（例如KOH）存在下，在低级脂肪醇溶剂（如异丙醇）中，使大约2摩尔2,6-二叔丁基苯酚和大约1~2摩尔糠醛反应。下面举例说明这种化合物的制备过程。

例1 在一反应容器内倒入400毫升乙醇，6.6克KOH和206克2,6-二叔丁基苯酚，在 30°C 下进行搅拌，同时，在15分钟内加完48克糠醛，将混合物加热（ $82\sim 83^{\circ}\text{C}$ ）回流

3小时。混合物冷却并静置65小时后，有固体物沉淀出来。将固体物滤出并用冷乙醇洗涤，得到164克粗产物。通过蒸发过滤，又额外得到57克固体物。将一部分粗产物先用乙醇再用异辛烷两次重结晶，即得到4,4'-亚糠基双(2,6-二叔丁基苯酚)(固体，熔点158~159℃，成分分析表明含80.1%的C和9.25%的H)。

在范围宽广的有机物质中，包括经常较长时期的在有氧存在下使用从而导致氧化变质的一类食物，4,4'-亚糠基双(2,6-二叔丁基苯酚)均是一种非常有效的稳定剂。

该抗氧化剂可防止脂肪和动植物油品逐级腐败变质，例如猪油，炼制牛油，椰子油，红花油，蓖麻油，巴西棕榈油，棉籽油，玉米油和菜籽油等。

在动物饲料中(如谷粉，碾碎的小麦粒，燕麦，小麦胚芽和苜蓿等)掺入少量而有效的这种添加剂，可起到保护这些产品免于腐烂的作用。可使维生素提取物，特别是脂溶性维生素，对氧化降解具有充分的稳定性。

就一般抗氧化剂用量而言，亚糠基双苯酚的添加量是比较少的。其一般用量范围在0.01~5%(重量)，最好在0.1~3%(重量)。

本法抗氧化剂可作为唯一的抗氧化剂单独使用，也可与其它抗氧化剂或能协同增强抗氧化剂效应的化合物配合使用。

将该添加剂混入物料中的方法很容易掌握。例如，如果物料是液体，只要将该添加剂掺入物料即可。有机物料常常制成溶液，将该添加剂倒入溶液，然后除去溶剂。对固体有机物料来说，只要用溶于挥发性溶剂制成的添加剂溶液喷涂即可。例如，稳定的粒状产品，就是用该添加剂的甲苯溶液喷涂颗粒而得到的。

下面介绍含本法添加剂的有机组成物的配制方法。在这两例中，“添加剂”一词是指4,4'-亚糠基双(2,6-二叔丁基苯酚)。

例2 在10000份玉米油中加入15份添加剂。搅拌混合物，可使玉米油具有很高的抵抗氧化变质能力。

例3 在10000份熔化的猪油内加入10份添加剂，搅拌混合物直至彻底混均为止，可使猪油对一般情况下的氧化变质具有高度的稳定性。

4. 蛋白质金属盐在烹饪用油中的应用

本专利论及在添加有稳定性蛋白质金属盐的热油槽内烹炸食品的方法。发明人：H.H.Ashmead；美国专利号：4,201,793；1980.5.6。

用适量蛋白质金属盐强化烹饪用油，可使油料对氧化作用趋于稳定，并且，这些蛋白质金属盐将被受到烹炸的食品所吸收，因此延长了油料及食物制品的使用和贮存寿命。

蛋白质金属盐主要是由二价金属，如铁、锌、铜、钴、锰、镁和钙，与氨基酸、肽或多肽(全部为水解产物或蛋白质)形成至少是二配位体的螯合物。配位体的碳链长度愈短，螯合键的结合力就愈强。在本专利中，蛋白质盐与螯合物这两个术语可交换使用。

蛋白质水解物是通过酸性、碱性或酶催化水解反应制备的。首先将蛋白质原料进行水解比较有利，这样可在其后蛋白质金属盐或螯合物的形成阶段，生成能够有效地通过小肠壁输入人体的产物。大的蛋白质实体，如明胶、酪蛋白或清蛋白的金属盐，必须经