

天然食品添加剂—植酸 在食品工业中的应用

葛文光 杨志奇

(食品科学与工程系)

摘要 以几种食用油脂为测试对象,通过分别添加不同浓度的植酸溶液、合成抗氧化剂BHA、PG等,经贮藏试验后分别测定其过氧化值和酸价,并对天然抗氧化剂与合成抗氧化剂的效果进行了比较。为了了解植酸的加入是否对合成抗氧化剂有增效作用,作了复合试验。同时应用植酸络合金属离子的性质,进行了水质处理试验、维生素C保存试验,发现植酸对上述试验都有明显的效果。

关键词 植酸; 抗氧化剂; 过氧化值; 酸价; 水质处理; 维生素C

0 前言

植酸(Phytic acid)又名肌醇六磷酸酯,系淡黄色粘稠状液体,溶于水,甲醇、乙醇及丙酮等极性溶剂,几乎不溶于乙醚、苯、己烷、氯仿等非极性溶剂,分子式为 $C_6H_{18}O_{24}P_6$, 分子量为 660.04, 其化学结构式如图 1。由于植酸的分子结构为对称的肌醇六磷酸酯,具有 12 个可解离的酸性氢离子,因此具有极强的络合能力。在低 pH 值时能定量沉淀 Fe^{3+} , 在中性和高 pH 值时,它能与所有不同多价阳离子形成难溶复合物。利用该性质可以作为食品的抗氧化剂,使许多可促进氧化作用的金属离子被络合而失去活性,从而抑制了食品的氧化变性。此外,植酸在络合金属离子时可释放出 H^+ 使油脂在自动氧化过程中所产生的过氧化物破坏分解,使之不能形成醛或酮酸等产物^[1]。

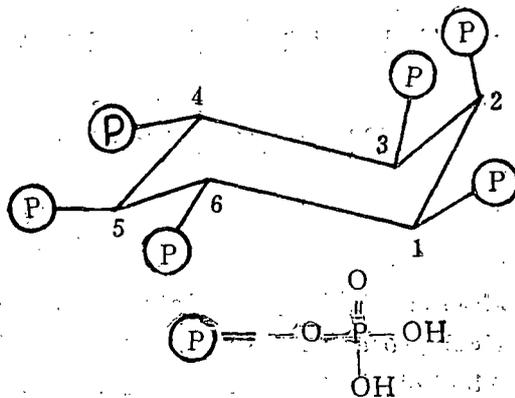


图 1 植酸的化学结构式

本文主要研究植酸的这种性质,并应用于油脂的抗酸败,水质的处理,维生素C的保存试验,试验结果表明,效果是较为理想的。

1 植物油的抗氧化试验

1.1 材料及方法

1.1.1 材料 本实验选用的植物油有菜籽油、豆油、棉籽油、棉清油和色拉油。抗氧化剂有人工合成抗氧化剂BHA(丁基羟基茴香醚)和PG(没食子酸丙酯)以及天然抗氧化剂——植酸。

1.1.2 试验方法 在上述5种植物油中分别添加0.1%、0.05%、0.01%的植酸,目的在于观察不同浓度的植酸对油脂的抗氧化效果。为了便于与人工合成抗氧化剂的效果作比较,同时在5种植物油中添加0.05%PG和0.05%BHA进行试验。此外为观察植酸与合成抗氧化剂同时使用时是否有增效作用,又作了两组试验,在5种植物油中分别添加0.025%植酸和0.025%PG,以及分别添加0.025%植酸和0.025%BHA。然后将上述已加抗氧化剂的试样分二种条件贮藏;菜籽油试样于43℃恒温培养箱保温4d,其余4种油的试验于75℃恒温箱保温4d,最后分别测定酸价和过氧化值,与空白对照,观察其抗氧化效果。

1.1.3 酸价 过氧化值测定方法按部颁标准(QB747—80)

1.2 结果

添加不同量的抗氧化剂的油样经贮藏后酸价及过氧值的变化情况见表1、图2、表2、图3。

表1 经贮藏后油样的酸价及酸价增值率*

贮藏条件	43℃ 4d		75℃ 4d									
	样油		菜籽油		豆油		色拉油		棉清油		棉籽油	
酸价及酸价增值率	酸价	增值率(%)	酸价	增值率(%)	酸价	增值率(%)	酸价	增值率(%)	酸价	增值率(%)	酸价	增值率(%)
0.01%植酸	1.942	216.29	1.01	80.40	0.42	66.7	0.25	19.0	0.35	25.0		
0.05%植酸	1.894	208.47	0.92	64.30	0.38	40.7	0.24	26.3	0.29	3.6		
0.10%植酸	1.825	198.86	0.86	53.60	0.35	29.6	0.20	5.3	0.30	7.1		
0.05%PG	2.096	241.37	1.00	78.70	0.31	18.5	0.20	5.3	0.50	78.6		
0.05%BHA	1.958	218.89	1.13	101.80	0.31	14.8	0.21	10.5	0.39	39.3		
0.025%植酸												
0.025%PG	1.945	217.26	1.06	89.30	0.25	-7.4	0.20	5.3	0.47	67.9		
0.025%植酸												
0.025%BHA	1.864	203.58	0.89	58.90	0.27	0	0.21	10.5	0.73	160.7		
空白	3.423	457.49	3.99	612.50	0.61	125.9	0.91	378.9	2.26	707.1		
原始酸价	0.6139		0.56		0.27		0.19		0.28			

$$* \text{增值率} \% = \frac{\text{贮藏后酸价} - \text{原始酸价}}{\text{原始酸价}} \times 100$$

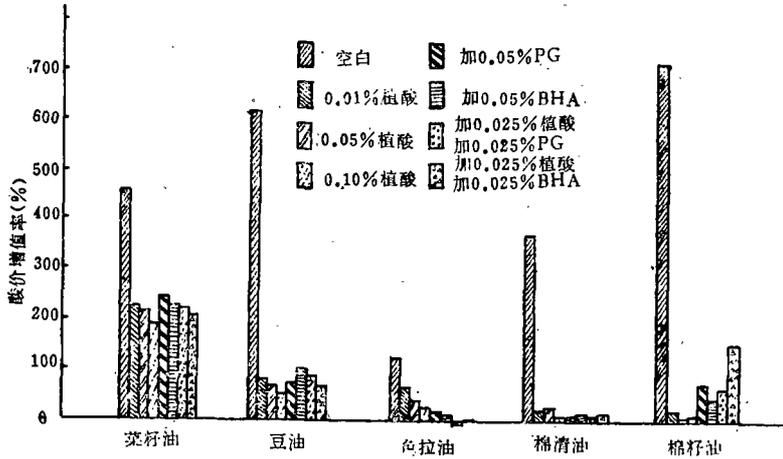


图2 贮藏试验后油脂酸价增值率(%)

表2 贮藏后油脂的过氧化值及过氧化值增值率*

贮藏条件		43℃ 4d				75℃ 4d					
过氧化值及 过氧化值 增值率	油样	菜籽油		豆油		色拉油		棉清油		棉籽油	
		过氧化值	增值率(%)	过氧化值	增值率(%)	过氧化值	增值率(%)	过氧化值	增值率(%)	过氧化值	增值率(%)
0.01%植酸		25.41	115.7	11.34	68.5	13.04	44.1	22.02	62.6	8.80	55.2
0.05%植酸		20.03	70.03	9.03	34.2	12.34	21.0	18.49	53.9	9.18	61.5
0.10%植酸		16.65	41.3	7.56	12.3	10.59	1.6	15.52	32.0	5.58	-1.6
0.05%PG		17.51	43.6	8.48	26.0	10.78	44.2	22.03	34.4	8.13	52.2
0.05%BHA		16.99	44.2	11.3	68.1	11.05	20.8	18.46	37.8	10.50	85.2
0.025%植酸		18.32	55.5	7.05	4.8	10.43	36.2	20.81	30.0	11.24	98.29
0.025%PG		18.58	57.7	9.14	35.8	11.34	24.6	19.04	41.4	11.16	96.8
0.025%植酸											
0.025%BHA											
空白		36.52	210	28.81	328.1	30.77	505.4	92.51	283.	37.69	564.7
原始过氧化值		11.78		6.73		8.02		15.28		5.67	

$$*增值率\% = \frac{\text{贮藏后过氧化值} - \text{原始过氧化值}}{\text{原始过氧化值}} \times 100$$

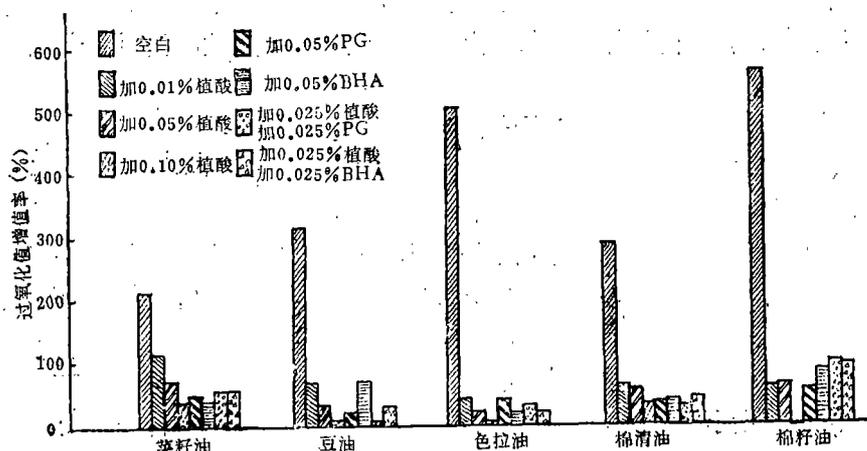


图3 贮藏后油脂的过氧化值增值率

讨论

通过上述实验数据可见，植酸在抑制油脂酸价和抗过氧化物方面有较明显的效果。植酸能吸收油脂内游离酸或与油脂中的过氧化物相结合，从而中断或破坏油脂的氧化反应，为此能有效地抑制酸价增值，防止食品氧化酸败。

(1) 添加不同量的植酸于各组食用油脂中，从分析结果可以看出，其中添加0.1%植酸的试样抗氧化作用效果最佳。从试验添加的植酸范围内，酸价的增值率一般在5—70%之间，而对照空白组的酸价增值率却高达100—700%；过氧化值的增值率一般在10—70%，而对照空白组的增值率却高达250—550%，这点充分说明植酸具有极强的抗氧化作用。能够改善食油的贮藏稳定性，是一种安全可靠的新型天然抗氧化剂。采用添加植酸保存食油的方法操作简单，经济效果佳，值得推广。

(2) 从实验数据可以看出，添加0.05—0.10%植酸对贮存食油的抗氧化效果与添加0.05% PG或0.05%BHA等合成抗氧化剂效果相类似。但比较而言，植酸安全无毒，价格更为低廉，而且是天然产物，我们认为，作为油脂的抗氧化剂更推崇植酸。

(3) 从植酸与合成抗氧化剂混合使用添加于油脂中，其抗氧化效果并无明显的增效作用，该组食用油经贮藏试验后，油脂的酸价、过氧化值与添加同量的PG或BHA并未减少多少，这点说明植酸对合成抗氧化剂无增效作用。

(4) 油脂的自动氧化是一种自动催化的游离基连锁反应，其最终产物主要是各种短链的羰基化合物，如生成 C_8 — C_{11} 的醛，导致油脂酸味的形成。而这种反应除了温度，光线和射线、氧气、水分等给予自动氧化有很大的促进作用外，重金属离子是油脂氧化强有力的催化剂，催化作用所需的浓度仅在ppm级甚至更低。而我们生产的油基食品，油脂甚至在精炼油中所含的金属离子也常超过催化作用的最低临界量，所以这些金属离子的存在，将严重影响油脂的贮存。添加植酸，由于其分子结构的特殊性，它具有极强的络合性能，使油脂中存在的微量金属离子被络合，从而使油脂失去了氧化酸败强有力的催化剂——金属离子。由于金属离子与植酸络合，即使在阳光照射下，也不能活化氧分子，使氧较难实现对双键的加成或形成氢过氧化物；同时由于金属离子的减少，减缓了氢过氧化物的分解，降低了游离基产生

的速度。这样相对延长了脂肪氧化酶败的诱导期，使油脂酸败所产生的过氧化物的积累速度减缓，在相当长的时间内从外观和气味上觉察不到油脂的酸败，从而达到植酸抗氧化的目的。

(5)植酸作为油脂的抗氧化剂有以下优点：

只须在0.01—0.10%较低浓度下即能达到较理想的抗氧化效果；

植酸作为一种天然抗氧化剂，使用是非常安全的。

其毒性用50%植酸水溶液试验，其半死剂量LD₅₀为4192mg/kg，比食盐4000mg/kg还高；

对热较稳定，0.10%浓度的植酸经100—110℃加热1h，只有2.8%的植酸被水解；

在低浓度下，不致使油脂产生异味，异嗅及增加色泽；

植酸比合成抗氧化剂BHA，PG成本更低廉；

在油脂中的含量便于测定。

2 水质处理试验

2.1 材料及方法

2.1.1 材料 本试验采用天然泉水(无锡惠山二泉水)作试样，其中含有较多的金属离子，电导率较小；

2.1.2 试验方法 在泉水中添加不同含量的植酸，经几小时放置后，待植酸作用达到平衡，测其电导率大小。

2.1.3 实验仪器 电导仪、分析天平、容量瓶、烧瓶等。

2.2 结果

添加不同含量植酸后水的电导率变化情况见表3和图4所示。

表3 添加0.01—0.13%植酸后水质的电导率

植酸添加量 (%)	电导率 ($\mu\text{n}/\text{cm}$)
0.00	0.124×10^3
0.01	0.300×10^3
0.02	0.500×10^3
0.03	0.640×10^3
0.04	0.800×10^3
0.05	0.930×10^3
0.06	1.150×10^3
0.07	1.170×10^3
0.08	1.380×10^3
0.09	1.460×10^3
0.10	1.670×10^3
0.13	2.080×10^3

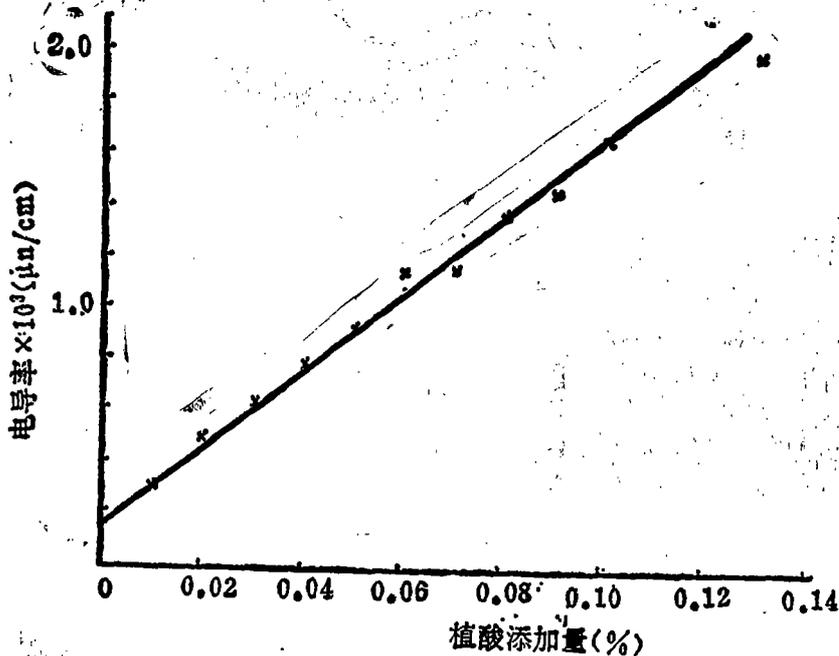


图4 添加植酸后的电导率(%)

添加低浓度植酸后对水质的影响见表4和图5所示。

表4 添加植酸10~250ppm时水的电导率

植酸添加量 (ppm)	电导率 ($\mu\text{n}/\text{cm}$)
10	0.137×10^3
50	0.139×10^3
100	0.150×10^3
150	0.155×10^3
200	0.162×10^3
250	0.170×10^3

2.3 讨论

未经处理的天然泉水中有相当数量的金属离子,如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 等,所以其电导率较小,仅为 $1.24 \times 10^2 \mu\text{n}/\text{cm}$ 。添加一定量的植酸后,由于植酸的特殊分子结构,使其具有强大的络合能力,能在广泛的pH范围内与金属离子形成不溶性的络合物,达到水质处理的目的。

从试验数据可以看出,添加较大含量的植酸之后,泉水中的金属离子被植酸络合以后,水的电导率明显上升。

3 植酸对山楂糕生产过程中维生素C的保护试验

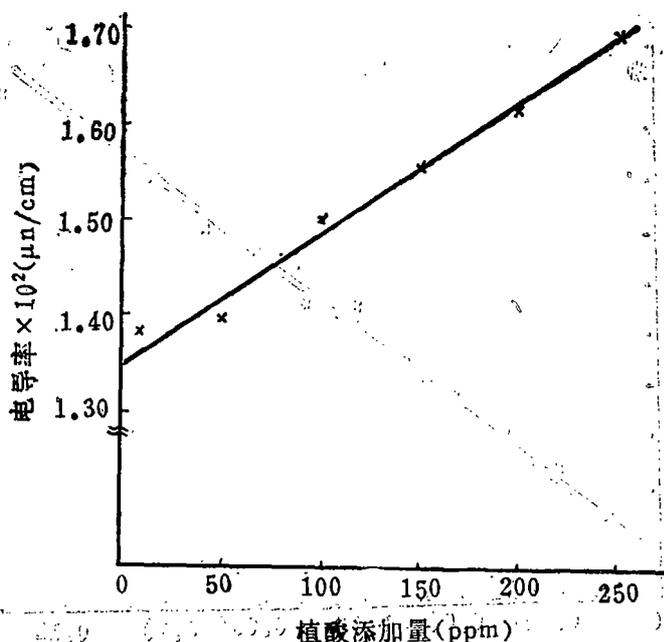


图5 低浓度植酸溶液的电导率

维生素C是山楂中的主要营养成分,可是在加工过程中极易破坏而受损失,为此,维生素C的保护问题成为山楂生产工艺中很值得重视的问题。除了高温和氧气能促进维生素C的氧化破坏外,微量金属离子尤其是铁和铜的存在,会显著促进维生素C的氧化而失效。由于植酸具有极强的络合金属离子的作用,因此添加植酸后可以显著地降低成品中铁和铜等金属离子,山楂糕的pH值约为3左右,而将植酸控制提取液的pH在3时,植酸与 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 所形成的络合稳定常数分别为16.84、10.14、9.56、9.73,说明其络合作用是很显著的,因此在生产山楂糕的过程中,添加一定量的植酸可以明显抑制维生素C的损失。

其方法是在山楂制作的沸水煮制工序中添加原料量的0.15%的植酸,并且采用最佳生产工艺制作山楂糕,然后对成品中维生素C的含量进行测定。

经分析结果,采用最佳工艺流程和工艺条件生产的山楂糕,其中维生素C的含量达29.15mg/100g山楂泥,而同样条件下,添加0.15%(原料量)的植酸之后,成品中的维生素C的含量高达32.89mg/100g山楂泥,这充分说明了添加植酸后,由于将原料中存在的相当数量的金属离子络合,减少了维生素C氧化的催化因素,达到了保护维生素C的效果。

参 考 文 献

- 1 褚兴棣.米糠中植酸及其应用.上海粮油科技, 1982; 4: 17-24
- 2 Graf E. J Am Oil Chemist's Soc, 1983; 60(11): 1861
- 3 葛文光.天然食品添加剂——植酸的研制.无锡轻工业学院学报, 1988; 7(4): 18-23
- 4 New Food Industry (日) 1973; 115(4): 33-36
- 5 彭佩霞.植酸——脱脂米糠的综合利用.粮油食品科技, 1983
- 6 褚兴棣.植酸在食品工业中的应用.食品科学, 1982; 12: 47-50

- 7 Jpn Patent 8229265, 1982, CA 96: 198185n
- 8 US. Patent 4070422, 1978, CA88: 126348C
- 6 日本米糠综合利用概况.天津粮油科技, 1981, 1: 37~41

The Applications of Natural Food Additive

Phytic Acid in Food Industry

Ge Wenguang

(Dept.of Food Sci.and Eng.)

Abstract The present paper deals mainly with the antioxdation ability of phytic acid. The acid value and peroxide value of several edible oils containing different concentrations of phytic acid, synthetic antioxidant BHA and PG were determined at the end of their storage. The results from the natural and Snythetic antioxidants were compared. In order to see if there was any synergism of phytic acid to the snythetic antioxidants, combination tests were carried out and the results were tentatively discussed. As phytic acid has the property of forming complex with metal ions, it was applied to water treatment test and ascorbic acid protection test. The results show that phytic acid has significiently positive effect on the above three kinds of tests.

Subjectwords phytic acid; Antioxdants; Peroxide velue; Acid velue; Water treatment; Ascorbic acid