

## 葡糖酸 $\delta$ 内酯在食品中的应用

### 一、前言

葡糖酸 $\delta$ 内酯(GDL)是通过葡萄糖的氧化,而且大多数又是通过发酵而取得葡糖酶的无水物的。当然从分子内的酯结合的位置虽也可形成 $\gamma$ 内酯,不过在葡糖酸的场合一般得到的是 $\delta$ 内酯。

葡糖酸和GDL的关系如图1。葡糖酸的脱水可生成内酯,内酯因加水分解又可成为葡糖酸。GDL在用于食品时,有利用GDL葡糖酶的反应过程和利用已成为葡糖酸的两种方法。

1962年,日本已承认GDL为食品添加剂。除酒类外,GDL可用于任何食品中,而且使用法和使用量都没有限制。

### 二、GDL的性质

GDL是一种白色结晶或是结晶性粉末。在舔尝时,开始有甜味,继之呈微酸味。GDL易溶于水,是59克/100毫升,对乙醇是1克/100毫升。GDL虽也可溶于二甲替甲酰胺、吡啶、二甲亚砷,但难溶于丙酮、乙醚等有机溶剂中。

GDL的 $[\alpha]_{20D}$ 是 $+66.2^\circ$ ,但在日本食品添加剂公定书中规定了在溶于水后的

GDL应保持 $+60\sim+67^\circ$ 之间。GDL在水溶液中逐渐被加水分解,产生了葡糖酸、GDL葡糖酸 $\gamma$ 内酯的平衡。这从旋光度的变化来看(表1),GDL的平衡是一旦变为葡糖酸后,又形成内酯化而趋于平衡的。

GDL的加水分解速度可因温度或溶液的pH而有不同。越是高温或pH越高,则加水分解得快。在低温时,它的加水分解的速度就慢,即GDL可因加热而促进葡糖酸的生成——溶液的酸化,pH的降低。在和含有碱性物质的共存条件下,其分解也会被提前。

利用内酯加水分解反应的性质,GDL既

### 饮食的相互影响

判断饮食的影响,必须考虑饮食成分之间的相互影响。例如,卡洛尔和汉密尔顿发现饲以酪朊和右旋葡糖的家兔血清胆固醇水平为200毫克/公升,而饲以大豆蛋白和右旋葡糖的家兔则为70毫克/公升。在两组中都用土豆淀粉取代右旋葡糖产生相同的胆固醇水平 $50\pm 4$ 毫克/公升。并发现酪朊和大豆蛋白的作用可为饮食中纤维的类型所调节,即当纤维为纤维素时,酪朊比大豆蛋白更具提升胆固醇的能力和致粥样性,可是用紫花苜蓿取代纤维素则使

两种蛋白作用相同。

总结起来,不容怀疑,动脉粥样硬化型心脏病中高血清胆固醇水平是一种危险因素,即使这只是一种统计上的而不是医学上的诊断。总之,饮食中的所有成分都影响血清中胆固醇的水平。不仅饮食中油脂、碳水化合物、蛋白质和纤维影响血内胆固醇过多,而且它们之间的相互影响也对血内胆固醇过多起作用。

翁清辉 译自英文《Food Technology》  
1979, 33(12)

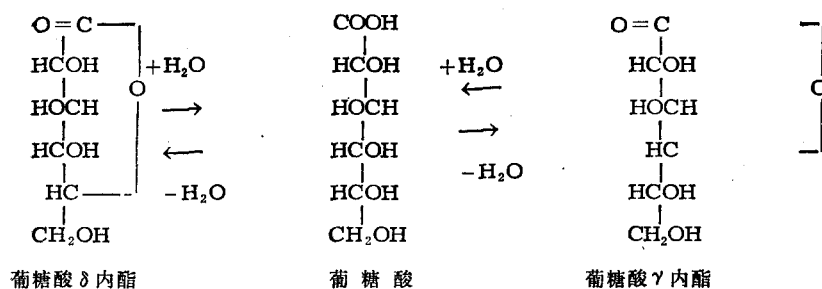


图 1

可作为发酵粉的酸源,也可作为“练制品”畜肉、鱼肉加工品的酸化剂,牛乳、豆乳加工品的酸性凝固剂以及用于其它,例如果子脲等的凝胶化食品。

表 1 GDL水溶液旋光度的变化

| 放置时间                 | 2 分钟  | 5 分钟  | 10 分钟 | 1 日  | 3 日 | 25 日  |
|----------------------|-------|-------|-------|------|-----|-------|
| 2.0<br>$\alpha$<br>D | +66.2 | +65.6 | +63.9 | +8.8 | +10 | +15.8 |

### 三、食品中的应用

#### 1. 小麦粉加工品

过去发酵剂是通过碳酸氢铵,碳酸氢钠(重碳酸钠)的氧化而发生碳酸气的。这些酸化剂有明矾、磷酸钙、酒石酸和氯化钾等。但现在也可使用GDL作为酸化剂。

GDL对重碳酸钠的中和量是重碳酸钠: $GDL=1:2.12$ 。如果打破这个比例,则气体发生的速度、量、成品的pH就有不同。其反应是 $NaHCO_3 + GDL + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + \text{葡萄糖酸} \rightarrow CO_2 + \text{葡萄糖酸 Na} + H_2O$ 。现从 $GDL \xrightarrow{\text{水}} \text{葡萄糖酸}$ 的反应性质来看,可知GDL在低温时发生的碳酸气少,但随温度的上升就逐渐增加。即GDL和重碳酸钠的反应并不剧烈。因此GDL比其它酸化剂有以下的优点:

- (1) 碳酸气的利用度高;
- (2) 在糕点中形成的气泡均匀,结构细致;
- (3) 和重碳酸钠的反应生成物是葡萄糖酸钠,因此对成品不会造成异味。

GDL的应用范围较广,可用于各种糕点中,能代替酵母用于主食面包中,也可作为速制粉的处方,又可作为干制面粉的缩短蒸煮时间用剂。

此外GDL又可和丙酸盐的并用而用于其它多种小麦粉加工品中,也不会降低小麦谷朊的保水性,能使成品的pH下降和提高丙酸的效果。

#### 2. 水产糜制品

目前广泛地用于水产糜制品和其它制品的防腐剂,有山梨酸等的酸性型防腐剂。在pH低时,其效果最好。至于象已被禁止使用的 $AF_2$ (硝基呋喃防腐剂),同样也在pH低时为稳定。

一般来说,蛋白质在酸性强并接近于等电点时才具有易于凝聚的性质。这样为了提高上述防腐剂的效果,就应使成品的pH下降。不过使用普通酸时,则因成品中的肉糜(和食盐相混合的肌肉蛋白质),常发生部分的凝固而失去了糜制品的特有食感。

从这也可说明加热凝固后的pH下降才不会影响成品质量,即在糜制过程中如不引起它的pH下降,而只在加热中才使其下降,则既不会影响成品的质量又会具有防腐效果,这种理想剂就是内酯。

鱼肉类的鱼糕的pH变化可见表2。这在添加GDL时,糜糊的pH无何变化,加热后才下降。至于鱼肉肠的保藏试验的效果可见表3。表中指出了加热后pH下降的效果。不过这应知GDL是在糜糊中逐渐发生水分解而呈酸性。因此在实际使用当中,要控制加水分解

在最小限度内。其作法是：(a)添加 GDL 的操作中和添加后应尽量保持低温。(b)添加后应尽量在短时间中进行加热。

表 2 糜制品和加工肉制品的 pH

| 名 称  | 添 加 量 (%) |       | pH    |       |
|------|-----------|-------|-------|-------|
|      | GDL       | 山 梨 酸 | 加 热 前 | 加 热 后 |
| “鱼糕” | 0         | —     | 6.8   | 7.0   |
|      | 0.2       | —     | 6.7   | 6.5   |
|      | 0.5       | —     | 6.6   | 5.9   |
|      | 0.8       | —     | 6.5   | 5.4   |
|      | 1.0       | —     | 6.4   | 5.1   |
| 鱼肉肠  | 0.2       | 0     | 6.19  | 6.01  |
|      | 0.2       | 0.1   | 6.07  | 5.86  |
|      | 0         | 0.1   | 6.06  | 6.07  |

表 3 鱼肉肠的保存试验 (37°C)

| 添 加 量 (%)       |     |     | 加 热 后 的 pH | 防腐剂的有效期          |                                 |
|-----------------|-----|-----|------------|------------------|---------------------------------|
| AF <sub>2</sub> | 山梨酸 | GDL |            | 外观检查<br>(次品为20%) | 细菌检查<br>(最少到10 <sup>3</sup> /g) |
| 0.001           | —   | —   | 6.24       | 30               | <13                             |
| 0.001           | 0.1 | —   | 6.10       | 30               | 30                              |
| 0.001           | 0.1 | 0.2 | 5.86       | 50               | 50                              |
| 0.0005          | 0.1 | 0.2 | 5.88       | 50               | 30                              |

### 3. 畜肉加工品

GDL用于畜肉加工品已如前述，能增强其防腐效果，使肉色（亚硝肌红蛋白）得到稳定效果，尤其GDL对防止肉制品切断面的褪色上有很明显的效果。这可见表4。至于其注意事项可参考水产糜制品。

表 4 法兰克福肠切断面的色泽变化

| GDL<br>添加量 | 加热后的<br>pH | 测 定<br>项 目 | 放置时间(小时) |       |       |
|------------|------------|------------|----------|-------|-------|
|            |            |            | 0        | 2     | 5     |
| 0          | 6.5        | L          | 58.9     | 57.4  | 53.6  |
|            |            | a          | +9.0     | +8.5  | +8.3  |
|            |            | b          | +10.5    | +11.1 | +11.6 |
| 0.5        | 6.0        | L          | 59.1     | 58.4  | 57.7  |
|            |            | a          | +10.2    | +9.9  | +9.6  |
|            |            | b          | +10.3    | +10.6 | +10.5 |

表5是使用硫酸钙和GDL的比较。在使用当中，虽先是用少量的水溶解，然后再和豆乳相混合，但在溶解时要按照加工水产糜制品原则的注意事项执行。GDL可作为水溶液用于豆腐的制作机械化。

### 4. 其它食品

GDL  $\xrightarrow{\text{水}}$  葡糖酸的性质也可利用到藻酸的凝胶化。这是利用了藻酸的因酸而形成凝胶或使藻酸钙的凝胶化的作用。在这时 GDL 是促进了酸化和徐徐地使钙得以游离。此外钙源如果是奶酪酐或碳酸钙时，那么在添加适当的甜味和酸味料后，不加热也能简单地制出满意的凝胶体。

表 5 凝固剂的特性比较

| 项 目     | 凝 固 剂                 |                         |
|---------|-----------------------|-------------------------|
|         | 硫 酸 钙                 | GDL                     |
| 水 溶 性   | 小(0.2g/100ml)         | 大(59g/100ml)            |
| 低温凝固性   | 有                     | 无                       |
| 高温凝固性   | 70°C适量, 65~75°C时硬度变动少 | 在温度越高, 凝固力越大。硬度因温度的变化而大 |
| 豆乳浓度的影响 | 豆乳浓度影响硬度的范围大          | 豆乳浓度影响硬度的范围小            |
| 添加量的影响  | 有较大的添加量               | 应有所控制                   |
| 凝固物的性状  | 有保水性, 有光滑感、舌感好        | 有保水性, 有弹性有光滑的断面舌感好      |

### 四、GDL使用时的注意事项

如只为了取得葡糖酸的酸味而并无其它的目的时当作别论，但在利用 GDL  $\xrightarrow{\text{水}}$  葡糖酸的加水分解反应时，则应在操作前使其保持内酯状态。因此在混合时的温度应尽量地保持低温，而且混合后的操作（到加热止的操作）也应尽量地在短时间里完了。此外GDL不得受潮，受潮后会生成葡糖酸，要保持干燥。

根据GDL制法不同，有的产品的葡糖酸含量较多，因此在使用时应正确了解其游离酸的含量，选用合格的产品。

肖 桂 编译