

食品级磷酸盐的应用研究进展及趋势

李维, 范佳利, 张亚娟, 屈云 (湖北兴发化工集团股份有限公司, 功能性磷酸盐宜昌市重点实验室, 湖北宜昌 443000)

摘要 综合分析当前食品级磷酸盐的主要功能、作用机理和应用现状, 提出后续食品磷酸盐的应用研究不仅要在单体磷酸盐的应用机理和安全性研究上更加深入, 还应加快复配磷酸盐、磷酸盐与其他种类食品添加剂协同作用机理的研究, 以促进食品行业更好地发展。

关键词 磷酸盐; 应用研究; 机理

中图分类号 TS202 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)34-095-02

The Status Quo and Development Trend of Applied Research on Food-grade Phosphates

LI Wei, FAN Jia-li, ZHANG Ya-juan et al (Yichang Key Laboratory of Functional Phosphates, Hubei Xingfa Chemicals Group Co. Ltd, Yichang, Hubei 443000)

Abstract The main function, mechanism and application of food-grade phosphates were analyzed comprehensively. In order to guide the better development of food industry, the following application research of food phosphates is not only for the application mechanism and safety of a single phosphate, but also to speed up the synergistic action mechanism of compound phosphates, phosphate and other kinds of food additives.

Key words Phosphates; Applied research; Mechanism

磷是遗传物质核酸的重要组分, 也是能量转换物质三磷酸腺苷的重要成分, 是构成人体骨骼、牙齿的重要成分, 磷还是多种酶的组分, 在人体生命活动中起着不可替代的作用。因此, 在食品中适量添加磷酸盐能提升食品的营养价值^[1]。食品级磷酸盐按化学结构可分为正磷酸盐和缩聚磷酸盐(焦磷酸盐、聚磷酸盐、偏磷酸盐、超磷酸盐和环状或网状磷酸盐等), 后者是由前者受热聚合而成。缩聚磷酸盐在食品工业领域应用较广的为焦磷酸盐、聚磷酸盐和偏磷酸盐。随着社会的发展, 人们对食品的要求越来越高, 不仅关注食品安全, 而且对食品的色、香、味、形、营养等各个方面都有着更高的期待, 这些往往需要借助食品添加剂来实现。磷酸盐是世界各国使用最广泛的食物添加剂之一, 其越来越多地被应用于食品加工的各个领域, 对食品品质的提升与改良起着极为重要的作用。因此, 对食品级磷酸盐的功能与应用进行全面细致的研究具有重要意义。

1 食品级磷酸盐的主要功能与作用机理

作为一种应用十分广泛的食物添加剂, 食品级磷酸盐在食品行业中主要扮演的角色为 2 种, 即品质改良剂和营养强化剂。品质改良功能表现为食品级磷酸盐在食品加工应用中所起到的提升产品各方面品质的作用, 如保鲜、护色、持水、酸度调节、稳定凝固等; 而营养强化剂不仅体现在食品级磷酸盐富含人体所必需的营养元素——磷, 更因其含有钾、钙等其他营养物质。

在食品加工过程中, 需在严格遵守国家食品添加剂使用标准(GB2760-2014)和食品营养强化剂使用标准(GB14880-2012)的前提下, 根据不同磷酸盐的化学特性及应用效果, 按照食品加工需求添加。添加时可单独使用一种磷酸盐, 也可几种磷酸盐混合使用, 以达到最佳使用效果为准。食品级磷酸盐在食品中的作用机理由其化学性质决定, 主要可归纳为以下 4 点: ①对金属离子的螯合作用。磷酸盐能与铜、铁、

钙、镁等金属阳离子形成可溶的络合物, 抑制金属阳离子活性, 大幅度降低或延缓由其引起的氧化、催化等作用, 达到护色保鲜的目的。②pH 调节、控制作用。各个磷酸盐具有不同的 pH, 单独或者按照一定的比例进行混配均可得到不同功能的缓冲剂。磷酸盐缓冲剂可以用来控制和保持稳定的 pH 变化范围, 从而达到各类食品加工酸度调节的目的。③乳化分散作用。一方面, 磷酸盐能使蛋白质的水溶胶在脂肪球上形成一种胶膜, 增进乳化性能和乳化稳定性, 从而使脂肪更有效地分散在水中。另一方面, 作为亲水性胶体, 聚磷酸盐可吸附不溶物质或附在不溶物表面, 使离子呈带电荷状态, 以提高悬浮物分散性, 防止出现沉淀。④抗菌作用。磷酸盐中的碱金属聚磷酸盐含有 16~34 个磷酸根, 具有一定的灭菌作用^[2]。磷酸盐的杀菌作用在国内外均有报道, 曾就使用过磷酸盐去除肉制品中的杀门氏菌, 达到了一定的效果。也有将磷酸盐应用于果蔬制品, 其能抑制苹果、梨、橘子等果汁中霉菌、酵母的生长。

2 食品级磷酸盐的应用现状

2.1 正磷酸盐 目前, 正磷酸盐中主要应用于食品的有正磷酸钠盐、正磷酸钾盐和正磷酸钙盐, 其中以正磷酸钠盐的应用最为广泛。正磷酸钠盐包括磷酸二氢钠(MSP)、磷酸氢二钠(DSP)和磷酸三钠(TSP)。其中 MSP 可用作酸度调节剂、酸味剂、水分保持剂、稳定剂、凝固剂等, 其在可乐饮料、等渗饮料、干粉饮料、即食布丁等食品饮料中应用比较普遍。因 MSP 的 pH 最低, 可在发酵粉里作酸化剂。DSP 也可用作水分保持剂、酸度调节剂、稳定剂、凝固剂等。无水 DSP 在即食食品、奶酪奶粉奶油等奶制品、谷类食品中应用较多, 其也常作为复合磷酸盐的组分, 添加到肉制品中, 固化盐水, 减少烹调损失。二水 DSP 在奶制品、布丁粉、等渗饮料等食品中的应用较为常见。TSP 的 pH 很高, 当需要快速烹煮谷类早餐时, 高碱性能起到正面效果, 且 pH 的提升更可使谷类食物呈现乳脂色。TSP 还能使奶酪产品变成一种在 75~80℃容易熔化并流动的软混合干酪; 能螯合酪蛋白中的 Ca^{2+} , 使蛋白溶解, 乳化奶酪。因此 TSP 在谷类食品、奶酪中

应用较多。

正磷酸钾盐与正磷酸钠盐的功能较为接近,但正磷酸钾盐的生产原料成本更高、生产难度更大,造成其价格更贵,所以一般情况下行业内都尽量选用正磷酸钠盐。但若特别提到需要补钾或要求低钠的配方中,会使用正磷酸钾盐,另外,钾盐的溶解性一般比钠盐要好,所以在某些特定食品中其应用更多,例如磷酸氢二钾就广泛用于咖啡伴侣和低钠含量饮料中。同样地,正磷酸钙盐富含钙、磷两大营养元素,且易被吸收,作为营养强化剂的功效更为明显。另外,与前两种正磷酸盐相比,正磷酸钙盐还有抗结块、使食物蓬松的不同功能,如磷酸三钙就是一种优良的抗结块剂,其作用机理是通过吸附导致结块的多余水分和液体油脂或依附在食物颗粒或粉料表面使食物具有憎水性,从而促使食物呈松散状态。

2.2 焦、聚磷酸盐 焦磷酸盐和聚磷酸盐在化学结构上均属于缩聚磷酸盐的范畴,且在应用机理上,二者也有很多相似之处。由于焦、聚磷酸钠盐具有螯合多价金属阳离子、增溶乳化、氢键桥合等作用,其在食品行业的使用十分普遍。在乳制品领域^[3],焦、聚磷酸钠盐可通过其 Na^+ 从副酪蛋白中替换 Ca^{2+} ,并螯合由此游离出的 Ca^{2+} 以消除其对副酪蛋白的交联作用;同样地,在果蔬制品领域,焦、聚磷酸钠盐通过螯合多价阳离子以阻止水果、蔬菜发生非期望的酶促褐变反应,延长其保质期;在饮料制品中,其通过抑制多价阳离子的作用达到防止饮料变色和变质的目的。而在肉制品领域,焦、聚磷酸钠盐能使蛋白质分散良好并形成网状结构,使烹饪后的蛋白质能凝结成适度紧密的网络,从而提高持水性^[4];在面制品领域^[5],焦、聚磷酸钠盐与淀粉的羟基、蛋白质的氨基或羟基形成氢键,从而在面筋蛋白与淀粉之间以及淀粉分子彼此之间起到架桥作用。

焦、聚磷酸钠盐中用作食品发酵酸的只有酸式焦磷酸钠(SAPP),其与发酵盐 NaHCO_3 、淀粉等配成膨松剂,用于烘焙食品的加工。膨松剂的作用机理为:在水分和温度适当时,其能在生面团中通过中和反应释放出 CO_2 ,连同带入的空气和水汽共同产生疏松作用,使得烘焙食品产生多孔蜂窝状结构。在所有适用于食品发酵酸的磷酸盐产品中,由于SAPP的制备工艺可调性强,能生产出具有不同发气速度的SAPP产品,满足不同烘焙食品的加工需要,因此其目前在国内外用量最大。然而,随着“高钙、低钠、无铝”健康饮食观念越来越受到大众的认可,酸式焦磷酸钙在发酵粉中的应用会逐步增多。

2.3 偏磷酸盐 目前,偏磷酸盐中应用于食品行业的种类较少,常见的有六偏磷酸钠和聚偏磷酸钾。六偏磷酸钠(SHMP)为吸湿性很强的物质,在复配生产中应引起注意。SHMP主要用作水分保持剂和品质改良剂。SHMP用于肉制品、鱼肉肠、火腿等,可提高食物持水性,增加粘性,防止脂肪氧化;SHMP用在肉类罐头中,能使脂肪乳化,保持食品质地均匀;SHMP水溶液喷涂于腌制肉,能提高防腐性能;SHMP加入啤酒中,能澄清酒液,防止浑浊等。

聚偏磷酸钾是由国家卫生计生委于2013年审核批准的

食品添加剂新品种,是以食品级磷酸二氢钾为原料,经高温脱水缩合而成,其极难溶于水,但溶于钠盐溶液。在食品行业中,一般与其他磷酸盐配合使用,主要用于鱼糜、肉丸制品等,以提升产品的黏度和口感。

3 食品级磷酸盐的应用研究趋势

3.1 食品级磷酸盐安全性研究 在不断研发食品级磷酸盐新品种和复配磷酸盐新配方的同时,不能放松对食品级磷酸盐的安全性研究。虽然国外许多学者对磷酸盐毒理学进行过大量的研究工作,确定食品磷酸盐为无毒、安全性高的添加剂,例如在美国,食品级磷酸盐就被认为是一种安全的食品添加剂,但其使用范围和使用量必须遵守相关法律规定^[6]。

目前,人们的研究还缺乏大量的临床数据来证明食品中磷酸盐添加量对人体有益或有害程度^[7],更缺乏安全性研究数据的及时更新换代。若不能系统、全面和深入地弄清磷酸盐用量对人体的影响,就很有可能会导致2种情况发生,即要么忽视食品磷酸盐功效盲目抵制,要么无视其过量使用的危害违规添加,无论哪一种情况都不利于食品行业的健康发展。

3.2 复配磷酸盐应用机理的研究 目前,世界各国对单体磷酸盐应用机理的研究已取得一定的进展,也有大量文献和成果涌现。然而,在绝大多数食品行业的加工应用中,单一磷酸盐的功能已很难达到理想的应用效果。国内外大量学者的研究表明^[8-10],复配磷酸盐或含磷酸盐的复配食品添加剂的功效已完全超过了单一磷酸盐,甚至有些应用效果是单一磷酸盐无法实现的。

复配磷酸盐或含磷酸盐的复配食品添加剂通过几种物质的协同增效作用能够有效提升食品添加剂的性能,简化添加剂使用流程,减少添加剂使用量,这样既提升了食品加工效果,又降低了食品加工企业的生产成本,因此复配或复合是食品磷酸盐行业发展的必然趋势。

4 结语

食品磷酸盐行业发展至今,已逐渐趋于成熟。通过国内外同行不断地摸索和积累,磷酸盐单体应用机理已取得了很大的进展和一定的成果,为食品行业的发展作出了较大贡献。后续在人们继续深入研究和不断总结磷酸盐单体应用机理的基础上,也切记不可忽视食品磷酸盐安全性研究,同时更加快复配复合磷酸盐应用机理的研究,力争摸清2种及以上磷酸盐、磷酸盐与其他种类食品添加剂协同作用机理,以期促进食品行业更好地向前发展。

参考文献

- [1] 胡先.一种提高食品质量的添加剂:聚磷酸盐[J].杭州师范学院学报(社会科学版),1993(6):67.
- [2] 寇德运.聚磷酸盐在食品工业中的应用[J].中国新技术新产品,2009(19):144.
- [3] 张建强,马锦延,张丽萍.乳化盐对再制干酪品质的影响概述[J].包装与食品机械,2011,29(4):48-52.
- [4] FENNEMA O R.食品化学[M].王璋,许时婴,等译.3版.北京:中国轻工业出版社,2003:647-675.



注:a.蔗糖;b.葡萄糖;c. CK。

图1 不同碳源培养基静置培养7 d后菌丝生长情况

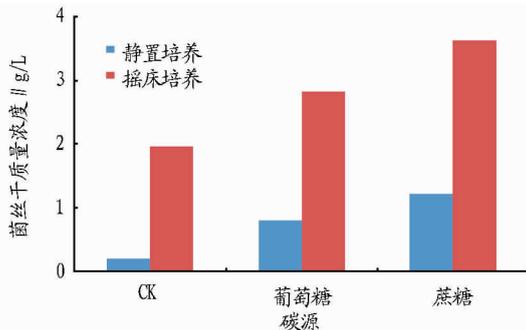
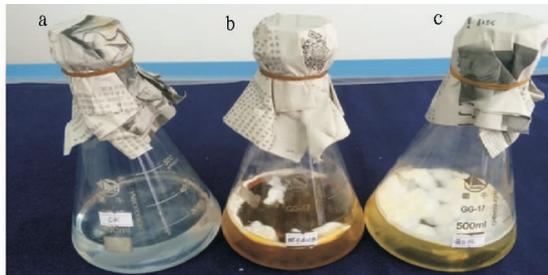


图2 不同碳源对菌丝干质量浓度影响



注:a. CK;b. 酵母浸出粉;c. 蛋白胨。

图3 不同氮源培养基静置培养7 d后菌丝生长情况

以蛋白胨作为氮源的培养基三角瓶中菌丝生长最密,其次是酵母浸出粉,不加氮源的CK菌丝生长量最少,几乎没有,同时也说明氮源是作为液体培养基中的一个非常重要的营养因子。从图3可以看出最佳氮源是蛋白胨,通过图4也可以明显看出最利于菌丝培养的氮源是蛋白胨。

从图2和图4也可以看出,同样温度条件下摇床培养的菌丝明显高于静置培养的菌丝生长量。

2.2 不同碳氮比(C/N)对菌株菌丝体干质量浓度的影响 将筛选到的最佳碳源蔗糖、有机氮源蛋白胨按1:2、2:1、1:1 3种配比进行试验,测得的菌丝干质量浓度分别为4.28、6.00、5.90 g/L,经方差分析得出,当碳氮比为2:1和1:1时菌丝干质量浓度无显著差异,均得到了较高的生物量,碳氮

肥比为1:2时,菌丝干质量浓度与其他2种碳氮比下的菌丝生长量存在显著差异,且明显低于后两者,所以对于辽宁某企业提供的蛹虫草菌株液体培养基的碳氮比为2:1或1:1情况下均利于其菌丝生长,对其他蛹虫草的液体发酵培养也有一定的指导意义。

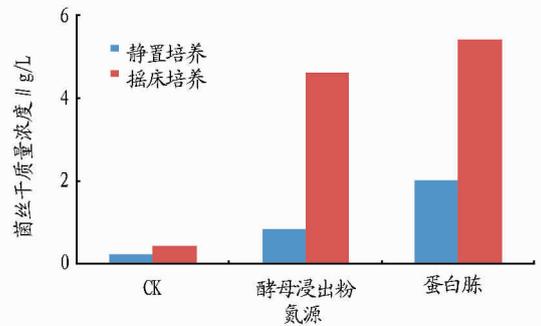


图4 不同氮源对菌丝干质量浓度影响

3 讨论

最佳碳、氮源的筛选试验结果表明,蔗糖最有利于蛹虫草菌丝的生长,这与周广麒等^[5]的研究结果一致,而蔡友华等^[6]和刘苗苗等^[7]筛选出的蛹虫草菌丝生长的最佳碳源是葡萄糖,这可能与蛹虫草菌株的性状不同有关系;在氮源筛选试验中,当液体培养基中未加氮源时菌丝生长量几乎为零,而在碳源筛选试验中未加碳源的情况下菌丝生长量也很少但明显高于未加氮源的培养基中的菌丝量,说明氮源对蛹虫草液体发酵的影响较明显,这与孙佳岩^[8]的研究结果一致。

由不同碳氮比(C/N)对菌丝体生长影响的试验结果可见,当碳源所加的量相同时,氮源加量的多少对菌丝的生长影响不显著;而当加入同样量的氮源时,菌丝体干质量浓度在加入不同碳源的情况下存在显著性差异,同样说明了碳源的重要性。

参考文献

- [1] 张绪璋. 北冬虫夏草的人工培植及其营养成分分析[J]. 中国食用菌, 2003, 22(2): 19-21.
- [2] 侯友松, 周广麒, 于玲, 等. 麦芽汁培养基中蛹虫草液体发酵的研究[J]. 大连轻工业学院学报, 2000, 19(4): 271-273.
- [3] 王国栋. 冬虫夏草类生态培植应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995: 168-171.
- [4] 梁宗琦. 我国虫草属真菌的研究开发的现状与思考[J]. 食用菌学报, 2001, 8(2): 53-62.
- [5] 周广麒, 戴娜. 响应面法优化虫草培养的研究[J]. 中国酿造, 2011(1): 112-115.
- [6] 蔡友华, 范文霞, 刘学铭, 等. 响应面法优化巴西虫草发酵培养基的研究[J]. 食用菌学报, 2007, 14(2): 55-59.
- [7] 刘苗苗, 宁尚勇, 崔西勇, 等. 响应面法优化蛹虫草液体培养条件[J]. 中国农学通报, 2008, 24(5): 127-131.
- [8] 孙佳岩. 蛹虫草液体深层发酵的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012: 7-10.

(上接第96页)

- [5] 吴雪辉, 李琳. 复合磷酸盐对面条改良作用的研究[J]. 粮食与饲料工业, 1998(12): 43-44.
- [6] LAMPILA L E. Applications and functions of food-grade phosphates[J]. Ann N Y Acad Sci, 2013, 1301: 37-44.
- [7] 刘锐萍, 裴庆润, 张铁军, 等. 食品中磷酸盐的应用现状及存在问题分析[J]. 饮料工业, 2007(10): 9-11.

- [8] 汪学荣, 周维禄. 复合磷酸盐对鱼糜制品的保水效果研究[J]. 食品科技, 2002(9): 50-51.
- [9] 马利华. 复合磷酸盐在果汁饮料中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 62.
- [10] 郝娟, 丁武. 复合磷酸盐对鸡肉制品质构特性的影响研究[J]. 肉类工业, 2010(2): 21-24.