

一种用途广泛的食品添加剂——褐藻胶

甘纯玑、甘景镐

(福建师范大学高分子研究所,福州)

海带是我国海藻养殖的主要品种。褐藻胶以海带为主要生产原料,通常可作为食品的增稠剂、赋形剂、凝胶剂和品质改良剂。一般情况下,其增稠能力是果胶的十倍以上,其价格则只及果胶的 $1/2$ — $1/3$ 。褐藻胶不但是一种安全的天然食品添加剂,同时对人体还具有整肠作用,并有助于排除人体内积蓄的放射性元素。

食品工业应用的褐藻胶主要品种为:褐藻酸钠和褐藻酸丙二酯。这些水溶性褐藻胶产品可以按不同的分子量、含钙量、颗粒状(粒状或纤维状)、筛分度,以及不同的酯化度,制成供不同用途的品种。

商品褐藻酸钠的 1% 水溶液粘度一般在 10~2000CPS,其粘度随浓度增大而升高。在 pH5~10 范围内,褐藻酸钠水溶液的粘度变化不大;在 pH4.5 以下,粘度会明显增大;在 pH3 以下,即形成不溶性的褐藻酸;当 pH 值大于 11.5 时,褐藻酸钠则形成凝胶。在低 pH 值体系中,褐藻酸丙二酯的溶解性优于褐藻酸钠,但 pH 值超过 6.5 时,褐藻酸丙二酯即迅速降解。室温下,褐藻酸盐类在中性条件下比较稳定,褐藻酸丙二酯在 pH3~4 范围内也能长期稳定。

褐藻胶可以与多种食品原料配合使用,因而其用途甚为广泛。褐藻酸钠与部份食品辅料的配伍性能如下:

可以配伍的:多糖类(如:淀粉、糊精、葡萄糖、转化糖、羧甲基纤维素及水溶性纤维素酯类);水溶性胶类(如:阿拉伯胶、卡拉胶、黄蓍胶、豆胶与果胶);多元醇类(如:甘油、甘露醇、山梨醇);蛋白质类(如:干酪素(酸沉淀法)、动物胶、大豆蛋白)。

可以部份配伍的:水溶性溶剂(如:乙醇(容量比 25% 以下));盐类(如:硫酸铜(按重量比 10~12%)、氯化钠(约 4%))。

不能配伍的:酸类,在 pH3.5 以下即起破坏作用。

褐藻胶在食品加工中最主要的作用是凝胶化,这些凝胶酷似固体,可以保持已形成的形状。通常凝胶的组成是 99.0~99.5% 的水分与 1.0~0.5% 的褐藻胶。

从溶解性褐藻胶制备凝胶时,可以通过逐渐释放多价阳离子或氢离子的方式,或者两者同时释放来实现。通过调节褐藻酸盐类与酸的比例,可以使凝胶的刚性得到调节。这时,除使用无机酸类外,还可以使用 D-葡萄糖-1,5-内酯、己二酸、柠檬酸等。制备食用褐藻胶凝胶时,主要使用复合的钙盐,如:碳酸钙、硫酸钙、氯化钙、磷酸钙及酒石酸钙。通过控制钙成分的溶解度与有效性,可以调节凝胶的品质与刚性。例如,使用易溶性的氯化钙时,可以迅速地制成凝胶;当使用磷酸氢钙的二水物时,非把温度升高到 93~107°C,就不能释出钙,因此可以得到延缓凝胶化与稠厚胶的效果。制造罐头类产品时,采用后一种方法更为有利。

使用多价螯合剂也可以控制褐藻胶胶态体系的形成,还可以移除原来存在的钙与生产过程用水中的多价金属离子的影响,这些离子都可能扰乱褐藻胶体系中钙的平衡。最常用的螯合剂是多磷酸盐,如:六偏磷酸钠或三聚磷酸钠。当褐藻酸盐中钙含量很低时,螯合剂的作用并不明显;当含钙量很高时,就可明显地降低其粘度。当钙含量达到 2.3% 时,就可以冻结

成稠厚体；如果低于 1%，则呈流动状态。

褐藻酸盐还具有成膜性能，成膜过程可以使薄膜干燥成型，或是加入酸或者多价盐类使其成型。

总之，在食品中使用褐藻胶可以按照其胶体化学性质加以控制。

一、冰淇淋稳定剂

冰淇淋通常必须添加 0.1~0.5% 的稳定剂。一般用于制造冰淇淋的是由多磷酸钠稳定化的褐藻胶，辅以一些分散性助剂，如葡萄糖或蔗糖，再加少量保护胶体，如卡拉胶等。较高级的冰淇淋则用褐藻酸丙二酯，它可以在不添加磷酸盐的情况下溶入牛乳中。

使用适量的褐藻胶代替明胶作稳定剂，它的效果按重量计，比高级明胶更佳。使用褐藻胶的特点是，配成的混合料粘度比较均匀，易于调节混合料冻结时的流度，易于搅拌，产品细腻平滑，贮存时不形成冰晶。此外，还能稳定其中的气泡，使产品松软，富有弹性。加入褐藻胶还可以缩短陈化时间，简化工艺过程。北京、大连等地在这方面已经取得较成功的经验。

为了方便，用 70 份含水 90% 的褐藻酸凝胶与 2.1 份碳酸钠混合，再加入 1 份磷酸三钠与 2 份干酪素，混合均匀，将得到的糊状物于真空中干燥，即成为粉状复合冰淇淋稳定剂。

二、奶制品及饮料稳定剂

用褐藻胶稳定的冰冻牛奶，口感良好，无粘感及僵硬感。

制酸奶有时加入果汁以增加营养和调整风味，褐藻酸丙二酯可以作为这类产品的稳定剂^{[1][2]}。褐藻胶还可以防止酸奶在消毒过程中粘度下降，加入 0.25~2.0% 褐藻胶，制成品于 75~90℃ 下存放 30 天，其风味不变。将褐藻胶、葡萄糖、碳酸钙与新鲜奶品混合后，可制得凝乳产品。

其它饮料也可使用褐藻胶，褐藻胶与甜味剂及配料混合，可以作成爽口的果味糖浆，并且稳定不易分层，还可用于药用糖浆。

三、在糕点生产中的应用

褐藻胶粘性强，粘结力好，用于制作糕点夹

馅，用量可以比淀粉少，质地均匀，口感好，规格一致，有利于实现制作机械化。

褐藻胶吸湿能力强，在连续生产法制造面包时，添加褐藻胶，其水分吸收率可达 5%，可以防止保存过程中变脆。通常可以在面粉捏和之前，预先添加 0.02—0.5% 褐藻胶。

此外，褐藻胶还可用于制作各种果碎甜食和冷乳布丁^[3,4]

四、制作人造果冻与鱼子酱

将甜味剂和色、香料调入褐藻酸钠溶液中，加入钙离子，8~14 分钟即成人造果冻。如果将配料置于水果形状的范型中，可制成水果形食品。原料中添加其它营养成分，还可以制成强化食品。调节配方，将配制的溶液逐滴滴入乳酸钙溶液中成形，再经丁醛或鞣酸处理，可以制成人造鱼子酱。也可以将配有干酪素的褐藻酸钠溶液于玉米油中成形^[5,6]。

五、用作人造奶油增稠剂或乳化剂

通常使用褐藻酸丙二酯，有时也使用褐藻酸钠，其用量按水分含量计算在 0.25~3%。

六、用作保健食品

褐藻胶具有抑制血清中的胆固醇，肝脏中的胆固醇，总脂肪和总脂肪酸浓度上升的作用，可抑制放射性锶和镉在体内吸收，并具有抑制病毒和整肠作用。由于它属于多糖类物质，人体不吸收，因此可以用作低热值保健食品和疗效食品。

将褐藻胶与植物蛋白配合，可以作成具有纤维纹理的感观与结构性质近似瘦肉的仿肉食品。将褐藻胶与乳酸钙、蔗糖、柠檬酸、抗坏血酸和核黄素配合，可作成减食疗法的减飮料。

七、用于食品的冷藏保鲜

食品冷藏前除了作消毒处理，往往先包装。这不但可以避免酶作用与氧化作用，还能防止水分蒸发。褐藻胶易溶于水，稍经处理即可成膜，可作为冷藏包复材料。

有人试验，将牛肉块顺次浸入 15% 褐藻酸钠水溶液，3.5% 氯化钙及 10% 甘油，按照这
(下转第 53 页)

表 2 成人病组 β/α 和正常组 γ/α 值

病 组		正 常 组	
例号	β/α	例号	γ/α
1	0.44	1	0.77
2	0.53	2	0.90
3	0.46	3	0.82
4	0.62	4	1.26
5	0.44	5	0.53
6	0.41	6	0.56
7	0.84	7	0.67
8	0.62	8	0.60
9	0.41	9	0.61
10	0.48	10	0.93
11	0.53	11	1.17
12	0.33	12	0.84
13	0.53	13	0.56
均值 ± SD:		均值 ± SD:	
0.51 ± 0.13		0.79 ± 0.26	
$P < 0.01$			

(O_2^-) 不能达到正常的生理水平, 从而引起一系列的生物化学变化而导致血癌^[1-3]。这与八十年代初 Lohmann 等人用直接法 ESR 测定的结果可互为佐证^[2,3]。

2. 本间接法测定的是血样, 适用于临床研究, 且不必用价值昂贵的 ESR, 合乎国情, 较为实用。

3. 因被测物为血样, 可避免因采用冰冻干

(上接第 41 页) 种方法涂膜的肉放在盐水中, 于 -20°C 下冷冻, 在 1~2 小时内即可达到 $-9\sim -20^{\circ}\text{C}$ 。经褐藻胶处理的肉类, 水分损失可减少 40~48%^[7]。

褐藻胶用于水产品冷藏, 可以防止鱼类在长期贮存中氧化, 并且在取食时很容易分离或切开。经这种处理的鱼类于 -20°C 到 -25°C 下冷藏 5 个月, 仍能保持其原来的外观、风味和新鲜度^[8]。

褐藻胶和苹果酸钠、少量表面活性剂配成的防护剂用于水果和蔬菜, 可延长贮存期^[9]。

除了以上用途, 褐藻胶在食品中还可以用于油乳化剂、粘结剂和增稠剂, 以及凉菜调味品等。

燥样品法^[1]和直接冷冻样品法^[9]而带来的测定误差。

4. 作者曾同时测定一批症状已缓解者, 他们的 O_2^- 相对含量比正常人的还低, 从动力学角度看, 此结果与 Emanuel 和 Kuzin 等人所做的工作是符合的^[1,10]。这可能是因为癌细胞能释放一种因子使巨噬细胞释放 O_2^- 和 H_2O_2 受到抑制^[11]。

参 考 文 献

- [1] Emanuel, N. M.: *Quarterly Reviews of Biophysics*, 9, 283, 1976.
- [2] Lohmann, W. et al.: *Blut.*, 39, 317—327, 1979.
- [3] Lohmann, W. et al.: *Free Radical Lipid Peroxidation and Cancer* (ed. D. C. H. Mcbrin and T. F. Slater.), 1982.
- [4] 翁其亮等: 《医学化学教研交流》, 4, 15, 1985.
- [5] 冈昌进·他: 《临床免疫》, 14(9), 775, 1982.
- [6] Isao, Ishiguro, et al.: *Chem. Pharm. Bull.*, 22, 2935, 1974.
- [7] M. Minami and H. Yoshikawa: *Clin Chim. Acta*, 92, 337, 1979.
- [8] S. Marklund and G. Marklund: *Eur. J. Biochem.*, 49, 469, 1974.
- [9] Swartz, H. M. et al.: *Science*, 118, 936, 1977.
- [10] Kuzin, M. I. et al.: *Symposium: Free Radical States and their Role in Radiation Damage and Malignant Growth*, Moscow, 52, 1971.
- [11] Anna, Szhro-Sudol et al.: *J. Exp. Med.*, 156, 945, 1982.

[本文于 1985 年 6 月 25 日收到]

长期经过急性与亚急性药理与毒性试验, 人们已证明褐藻胶在卫生上是安全的。长期食用未见有何生理上影响, 所以是安全的食品添加剂。

参 考 文 献

- [1] 三島海云: 日本特许 56, 6, 084, 1956。
- [2] 大木豊三: 日本农芸化学会誌, 33, 885-889, 1959。
- [3] Wood, F. W., and R., Young: *Brit. Pat.*, No. 1, 139, 199, 1974.
- [4] Sehuppner, H. R.,: U. S. Pat., No. 3, 770, 462, 1973.
- [5] 小谷秋治: 日本公开 80, 50, 868, 1980
- [6] 伊东佐文: 日本公开 80, 39, 710, 1980
- [7] Farle, R. D.,: *Brit. Pat.*, No. 1, 539, 783, 1979.
- [8] Karl, B.: *Fr Pat.*, No. 1, 395, 312, 1965.
- [9] 佐藤治郎, 加藤民次郎: 日本公开 77, 60, 653, 1977.

[本文于 1985 年 11 月 22 日收到]