

第八章 维生素和矿物质

第一节 概 述

食品中维生素和矿物质的含量是评价食品营养价质的重要指标之一。人类在长期进化过程中,不断地发展和完善对营养的需要,在摄取的食物中,不但需要蛋白质、糖类化合物和脂肪,而且需要维生素和矿物质,如果维生素或矿物质供给量不足,就会出现营养缺乏的症状或某些疾病,摄入过多也会产生中毒。维生素是多种不同类型的低分子量有机化合物,它们有着不同的化学结构和生理功能,是动植物食品的组成成分。人体每日需要量很小,但却是机体维持生命所必需的要素。目前已发现有几十种维生素和类维生素物质,但对人体营养和健康有直接关系的约为 20 种。其主要的维生素的分类、功能及来源见表 8-1。

食品加工(例如烹调)虽然有悠久的历史,但工业化的食品加工仅有几十年历史。随着科学的进步,加工技术的改进,交通运输的发达及冷冻技术的发展,人们可以在任何一个地区或一年中的任何季节获得有营养价值的各种食品。因此,由于营养不均衡所造成的疾病已逐渐减少。本章主要讨论各种维生素的化学性质以及在食品加工、贮藏过程中导致维生素和矿物质损失的基本原因。

表 8-1 主要维生素的分类、功能及来源

分类	名称	俗名	生理功能	主要来源
水溶性维生素	V _{B1}	硫胺素, 抗神经类维生素	抗神经类、预防脚气病	酵母、谷类、肝、胚芽
	V _{B2}	核黄素	预防唇、舌发炎	酵母、肝
	V _{PP}	烟酸、尼克酸、抗癞皮病维生素	预防癞皮病、形成辅酶 I II 的成分	酵母、米糠、谷类、肝
	V _{B6}	吡咯醇、抗皮炎维生素	与氨基酸代谢有关	酵母、米糠、谷类、肝
	V _{B11}	叶酸	预防恶性贫血	肝、植物的叶
	V _{B12}	氰钴素	预防恶性贫血	肝
	V _H	生物素	预防皮肤病,促进脂类代谢	肝、酵母
	V _{H1}	对-氨基苯甲酸	有利于毛发的生长	肝、酵母

素	C 族 维 生 素	V _C	抗坏血酸、抗干眼病维生素	预防及治疗坏血病、促进细胞间质生长	蔬菜、水果
		V _P	芦丁、渗透性维生素、柠檬素	增加毛细血管抵抗力, 维持血管正常透过性	柠檬、芸香
脂 溶 性 维 生 素		V _A (A ₁ , A ₂)	抗干眼病醇、抗干眼病维生素、视黄醇	替代视觉细胞内感光物质、预防表皮细胞角化、促进生长, 防治干眼病	鱼肝油、绿色蔬菜
		V _D (D ₁ , D ₃)	骨化醇、抗佝偻病维生素	调节钙、磷代谢、预防佝偻病和软骨病	鱼肝油、奶油
		V _E	生育酚、生育维生素	预防不育症	谷类的胚芽及其中的油
		V _K (K ₁ , K ₂ , K ₃)	止血维生素	促进血液凝固	菠菜、肝

第二节 维生素的稳定性

维生素是有机体中极其重要的微量营养素, 它的生物活性功能表现在许多方面, 例如辅酶或它们的前体物质 (包括烟酸、硫氨酸、核黄素、生物素、泛酸、维生素B₆、维生素B₁₂和叶酸)。维生素还是很好的抗氧化物质, 如抗坏血酸、某些类胡萝卜素和维生素E等。有的维生素如维生素A和维生素D等是遗传调节因子。而有的维生素具有某些特殊功能, 例如维生素A与视觉有关, 血凝过程中许多凝血因子的生物合成依赖于维生素K。然而, 维生素在食品中的含量非常少, 食品经过收获、贮藏、运输和加工处理后, 维生素都会有不同程度的损失。因此食品在加工过程中除必须保持营养素最小损失和食品安全外, 还须考虑加工前的各种条件对食品中营养素含量的影响, 如成熟度、生长环境, 土壤情况、肥料的使用、水的供给、气候变化、光照时间和强度, 以及采后或宰杀后的处理等因素。关于维生素的性质虽然已经知道了很多, 但是对于它们在复杂食品体系中的特性却了解很少。研究维生素的稳定性大多数采用的是模拟体系, 这与复杂的食品体系有很大的差别。但这对于了解食品的性质仍然是有帮助的。表 8-2 总结了维生素在不同条件下的稳定性。每一种维生素有各种不同的形式, 因此, 稳定性也各不相同。

表 8-2 维生素的稳定性

营养素	一般条件	酸	碱	空气	光	热	烹饪时损失率(%)
维生素 A	S	U	S	U	U	U	40
抗坏血酸	U	S	U	U	U	U	100
生物素	S	S	S	S	S	U	60
胡萝卜素	S	U	S	U	U	U	30
维生素 B 类	S	S	S	U	S	S	5
维生素 B ₁₂	S	S	S	U	S	10	10
维生素 D	S	S	U	U	U	U	40
叶酸	U	U	U	U	U	U	100
维生素 K	S	U	U	S	U	S	5
尼克酸	S	S	S	S	S	S	75
泛酸	S	U	U	S	S	U	50
维生素 B ₆	S	S	S	S	U	U	40
核黄素	S	S	U	S	U	U	75
硫胺素	U	S	U	U	S	U	80
维生素 E	S	S	S	U	U	U	55

S: 稳定 U: 不稳定

一、成熟度的影响

关于成熟度对食品中营养素含量影响的资料不多，目前仅对西红柿有较多的研究。抗坏血酸含量随成熟期的不同而变化，西红柿中维生素 C 的含量在其未成熟的某一个时期最高(表 8-3)。

表 8-3 不同成熟时期西红柿中抗坏血酸含量的变化

花开后的周数	单个平均重量 (g)	颜色	抗坏血酸 (mg%)
2	33.4	绿	10.7
3	57.2	绿	7.6
4	102.5	绿-黄	10.9
5	145.7	红-黄	20.7
6	159.9	红	14.6
7	167.6	红	10.1

二、采后及贮藏过程中的影响

食品从采收或屠宰到加工这段时间，营养价值会发生明显的变化。因为许多维生素的衍生物是酶的辅助因子(cofactor)，它易受酶，尤其是动、植物死后释放出的内源酶所降解。细胞受损后，原来分隔开的氧化酶和水解酶会从完整的细胞中释放出来，从而改变维生素的化学形式和活性。例如维生素 B₆、硫胺素或核黄

素辅酶的脱磷酸化反应维生素B₆葡萄糖苷的脱葡萄糖基反应和聚谷氨酰叶酸酯的去共轭作用都会导致植物或动物采收或屠宰后的维生素的分布和天然存在的状态发生变化，其变化程度与贮藏加工过程中的温度高低和时间长短有关。一般而言，维生素的净浓度变化较小，主要是引起生物利用率的变化。相对来说，脂肪氧合酶的氧化作用可以降低许多维生素的浓度，而抗坏血酸氧化酶则专一性的引起抗坏血酸含量损失。对豌豆的研究表明，从采收到运往加工厂贮水槽的一小时内，所含维生素会发生明显的还原反应。新鲜蔬菜如果处理不当，在常温或较高温度下存放 24 小时或更长时间，维生素也会造成严重的损失。

植物组织经过修整或细分(如水果去皮)均会导致营养素的部分丢失。据报道，苹果皮中抗坏血酸的含量比果肉高，凤梨心比食用部分含有更多的维生素 C，胡萝卜表皮层的烟酸含量比其他部位高，土豆、洋葱和甜菜等植物的不同部位也存在营养素含量的差别。因而在修整这些蔬菜和水果以及摘去菠菜、花椰菜、绿豆、芦笋等蔬菜的部分茎、梗和梗肉时，会造成部分营养素的损失。在一些食品去皮过程中由于使用强烈的化学物质，如碱液处理，将使外层果皮的营养素破坏。

食品在加工、贮藏过程中，许多反应不仅会损害食品的感官性状，而且也会引起营养素的损失。除了前面已提及的酶反应，还要考虑食品在配料时，由于其他原料的加入而带来酶的污染，例如加入植物性配料会将抗坏血酸氧化酶带入成品，用海产品作为配料可带入硫胺素酶。当食品中的脂质成分发生氧化时，产生的过氧化氢、氢过氧化物和环氧化物，能够氧化类胡萝卜素、生育酚、抗坏血酸等物质，导致维生素活性的损失。对其他易被氧化的维生素，如叶酸、维生素 B、维生素 H 和维生素 D 等的反应虽然研究不多，但是导致的损失是可以预见的。氢过氧化物分解产生的含羰基化合物，能造成其他一些维生素如硫胺素、维生素 B 和泛酸等的损失。此外糖类化合物中的非酶褐变反应生成的高活性羰基化合物，它们也能以同样的方式破坏某些维生素。

三、谷类食物在研磨过程中维生素的损失

谷类在研磨过程中，营养素不同程度会受到损失，其损失程度依种子内的胚乳与胚芽同种子外皮分离的难易程度而异，难分离的研磨时间长，损失率高，反之则损失率低。因此研磨对每种种子的影响是不同的，即使同一种子，各种营养素的损失率亦不尽相同（图 8-1）。

人们对谷类在研磨过程中所造成的维生素和矿物质的损失十分重视，早在二十世纪 40 年代就提出了在食品加工的最后阶段增补或添加营养素的设想。经过长期的讨论，许多国家的食品药物管理局规定了富强面包添加营养素的标准，规定了硫胺素、烟酸、核黄素和铁的需要量，但钙和维生素 D 的添加量却视情况而

定。

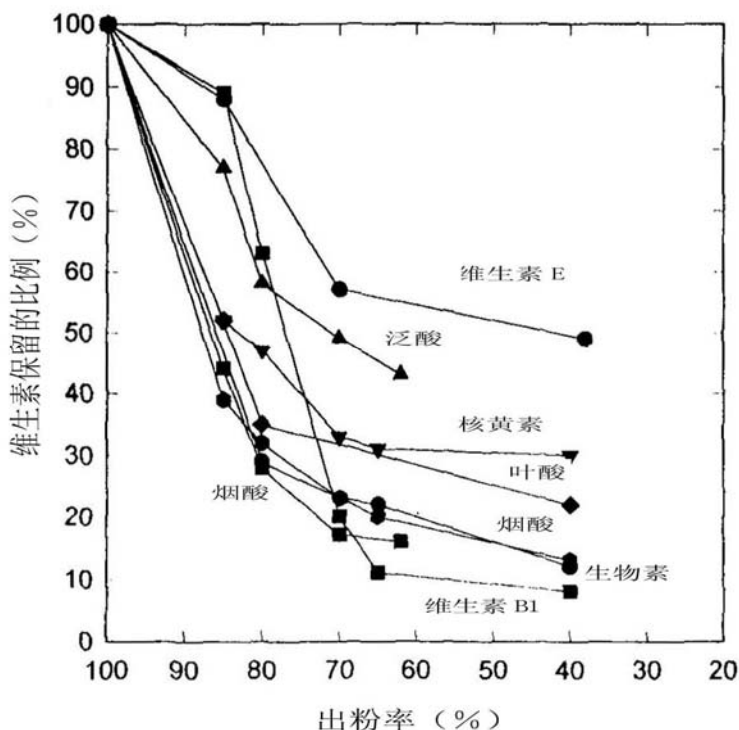


图 8-1 小麦出粉率与面粉中维生素保留比例之间的关系

四、浸提和热烫

食品中水溶性维生素损失的一个主要途径是经由切口或易受破损的表面而流失。此外在加工过程中洗涤、水槽传送、漂烫、冷却和烹调等亦会造成营养素的损失，其损失特性和程度与 pH、温度、水分含量、切口表面积、成熟度以及其他因素有关。

在食品加工过程中，如食物暴露在空气中，易受空气的氧化或微量元素的污染，有时在浸渍过程中，亦可增加食品的矿物质含量，如浸渍在硬水中，会增加食品中钙的含量。在上述加工过程中，漂烫可导致许多重要的营养素损失。热烫通常采用蒸汽或热水两种方法，其方法的选择则依食品种类和以后的加工操作而定。一般来说，蒸汽处理引起的营养素损失最小。食品在工厂加工，如果是在良好的操作条件下进行，其浸提、热烫、烹调造成的营养素损失，一般不会大于家庭操作的平均损失。罐装食品中维生素含量的有关数据（表 8-4）已经证实了这一点。

表 8-4 维生素在罐装中的损失^a

产品	生物素	叶酸	B ₆	泛酸	A	硫胺素	核黄素	烟酸	C
芦笋	0	75	64	—	43	67	55	47	54
利马豆	—	62	47	72	55	83	67	64	76
青豆	—	57	50	60	52	62	64	40	79
甜菜	—	80	9	33	50	67	60	75	70
胡萝卜	40	59	80	54	9	67	60	33	75
玉米	63	72	0	59	32	80	58	47	58
蘑菇	54	84	—	54	—	80	46	52	33
豌豆	78	59	69	80	30	74	64	69	67
菠菜	67	35	75	78	32	80	50	50	72
西红柿	55	54	—	30	0	17	25	0	26

a, 包括漂白

五、化学药剂处理的影响

由于贮藏和加工的需要，常常向食品中添加一些化学物质，其中有的能引起维生素损失。例如，漂白剂或改良剂在面粉加工中常使用，它会降低面粉中维生素A, C, E等的含量，即使传统的面粉加工方法，由于天然氧化作用也会造成同样的损失。二氧化硫(SO₂)及其亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和偏亚硫酸盐常用来防止水果和蔬菜中的酶或非酶褐变，作为还原剂它可防止抗坏血酸氧化，但作为亲核试剂，在葡萄酒加工中它又会破坏硫胺素和维生素B₆。

在腌肉制品中，亚硝酸盐常作为护色剂和防腐剂。它既可以是人工添加于食品中，又可由微生物还原硝酸盐而产生。例如菠菜、甜菜等一些蔬菜本身就含有高浓度的硝酸盐，常通过微生物作用而产生亚硝酸盐。亚硝酸盐不但能与抗坏血酸迅速反应，而且还能破坏类胡萝卜素、硫胺素及叶酸。

此外亚硝酸盐还可作为氧化剂：



亦可在N或S原子上发生亲核取代反应，或者参与双键加成反应。由于反应产物为N₂O₃，所以反应对pH相当敏感，反应式如下：



因此，当 pH 高于 6 时，同抗坏血酸几乎不发生反应，而在 pH 接近或低于 3.4 时，反应相当迅速。通常在肉制品中添加抗坏血酸以防止 N-亚硝酸盐的形成。

抗坏血酸 + HNO₂ → 2-亚硝酸抗坏血酸酯 → 半脱氢抗坏血酸自由基 + NO 生成的 NO 与肌红蛋白结合生成腌肉的红色，半脱氢抗坏血酸残基也仍有部分维生素C活性，可防止亚硝酞的生成。环氧乙烷(ethylene oxide)和环氧丙烯(propylene

oxide)主要用作消毒剂,使蛋白质和核酸烷基化,并以类似的反应机理同硫胺素类维生素反应导致它们失去活性。蛋白质常在碱性条件下提取,当用碱性发酵粉时,pH增高,食物在烹调过程中,常见到这种情况。例如蛋类,由于CO₂的溢出,使pH近于9,在这种碱性条件下,硫胺素、抗坏血酸和泛酸这类维生素的破坏大大增加。食品呈强酸性的情况甚为少见,而且维生素对此种条件反应不敏感。

第三节 维生素的每日参考摄入量

如何正确评估维生素每日的摄入量应该根据不同人群个体的差异来决定。综合考虑国际上对每日膳食中营养素供给量(RAD)的局限性和膳食营养素参考摄入量(Dietary Reference Intakes 简称DRIs),中国营养学会和中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所制定出了中国居民的DRIs值(表8-5)。DRIs是在RDAs的基础上发展起来的一组每日平均膳食营养素摄入量的参考值,包括四项内容:平均需要量(EAR, Estimated Average Requirement)、推荐摄入量(RNI, Recommended Nutrient Intake)、适当摄入量(AI, adequate Intake)和可耐受最高摄入量(UL, Tolerable upper Intake Lever)。

在研究维生素的摄入量时,必须考虑维生素的生物利用率和影响生物利用率的因索。因此,在食品加工和贮藏过程中必须注意上述问题。维生素的生物利用率与机体的吸收代谢等有关,这个概念不是指维生素的损失,而主要是指可能存在的消耗利用作用。对于一种食品的营养充足性描述必须注意以下三点。

- ① 食品在消费时维生素的含量;
- ② 食品在消费时维生素的存在状态和特性;
- ③ 食品在食用时维生素的生物利用率;

影响维生素利用率的因索包括:

- ① 膳食的组成会影响其在肠道停留的时间、黏度、乳化特性和pH值等;
- ② 维生素的存在形式和状态不同,使之在体内的吸收速率、吸收程度与转变为代谢活性形式(例如辅酶)的难易程度,或者代谢功能作用的大小等都会有所差别;
- ③ 维生素和其他食物成分(例如蛋白质、淀粉、膳食纤维、脂类物质)之间的反应会影响维生素在肠内的吸收。

表 8-5 (I) 常量和微量元素的 RNIs 或 AIs
RNIs or AIs of some elements

年龄 Age /岁 Year	钙 Ca AI /mg	磷 P AI /mg	钾 K AI /mg	钠 Na AI /mg	镁 Mg AI /mg	铁 Fe AI /mg	碘 I RNI /μg	锌 Zn RNI /mg	硒 Se RNI /μg	铜 Cu AI /mg	氟 F AI μg	铬 Cr AI /μg	锰 Mn AI /mg	钼 Mo AI /μg
0~	300	150	500	200	30	0.3	50	1.5	15(AI)	0.4	0.1	10		
0.5~	400	300	700	500	70	10	50	8.0	20(AI)	0.6	0.4	15		
1~	600	450	1000	650	100	12	50	9.0	20	0.8	0.6	20		15
4~	800	500	1500	900	150	12	90	12.0	25	1.0	0.8	30		20
7~	800	700	1500	1000	250	12	90	13.5	35	1.2	1.0	30		30
						男 M 女 F		男 M 女 F						
11~	1000	1000	1500	1200	350	16 18	120	18.0 15.0	45	1.8	1.2	40		50
14~	1000	1000	2000	1800	350	20 25	150	19.0 15.5	50	2.0	1.4	40		50
18~	800	700	2000	2200	350	15 20	150	15.0 11.5	50	2.0	1.5	50	3.5	60
50~	1000	700	2000	2200	350	15	150	11.5	50	2.0	1.5	50	3.5	60
孕妇 Pregnant women														
早期 1st trimester	800	700	2500	2200	400	15	200	11.5	50					
中期 2nd trimester	1000	700	2500	2200	400	25	200	16.5	50					
晚期 3rd trimester	1200	700	2500	2200	400	35	200	16.5	50					
乳母 Lactating mothers	1200	700	2500	2200	400	25	200	21.5	65					

(凡表中数字缺如之处表示未制定该参考值)

表 8-5(II) 脂溶性和水溶性维生素的 RNI 或 AI
RNI or AIs of some vitamins

年龄 Age /岁 Year	维生素 A		维生素 D	维生素 E	维生素 B ₁		维生素 B ₂		维生素 B ₆	维生素 B ₁₂	维生素 C	泛酸	叶酸	烟酸	胆碱	生物素	
	V _A		V _D	V _E	V _{B₁}		V _{B₂}		V _{B₆}	V _{B₁₂}	V _C	Pantothenic acid	Folic acid	Niacin	Choline	Biotin	
	RNI		RNI	AI	RNI		RNI		AI	AI	RNI	AI	RNI	RNI	AI	AI	
	/μgRE		/μg	/mgα-TE*	/mg		/mg		/mg	/μg	/mg	/mg	/μgDFE	/mgNE	/mg	/μg	
0~	400 (AI)		10	3	0.2(AI)		0.4(AI)		0.1	0.4	40	1.7	65(AI)	2(AI)	100	5	
0.5~	400 (AI)		10	3	0.3(AI)		0.5(AI)		0.3	0.5	50	1.8	80(AI)	3(AI)	150	6	
1~	500		10	4	0.6		0.6		0.5	0.9	60	2.0	150	6	200	8	
4~	600		10	5	0.7		0.7		0.6	1.2	70	3.0	200	7	250	12	
7~	700		10	7	0.9		1.0		0.7	1.2	80	4.0	200	9	300	16	
11~	700		5	10	1.2		1.2		0.9	1.8	90	5.0	300	12	350	20	
	男 M	女 F			男 M	女 F	男 M	女 F						男 M	女 F		
14~	800	700	5	14	1.5	1.2	1.5	1.2	1.1	2.4	100	5.0	400	15	12	450	25
18~	800	700	5	14	1.4	1.3	1.4	1.2	1.2	2.4	100	5.0	400	14	13	450	30
50~	800	700	10	14	1.3		1.4		1.5	2.4	100	5.0	400	13		450	30
孕妇 Pregnant women							1.7										
早期 1st trimester	800		5	14	1.5		1.7		1.9	2.6	100	6.0	600	15	500	30	
中期 2nd trimester	900		10	14	1.5		1.7		1.9	2.6	130	6.0	600	15	500	30	
晚期 3rd trimester	900		10	14	1.5		1.7		1.9	2.6	130	6.0	600	15	500	30	
乳母 Lactating mothers	1200		10	14	1.8		1.7		1.9	2.8	130	7.0	500	18	500	35	

α-TE=α-生育酚当量。α-TE is tocopherol equivalent.

凡表中数字缺如之处表示未制定该参考值)

表 8-5(III) 微量营养素的 ULs
ULs of some micronutrients

年龄 age /岁 year	钙 Ca /mg	磷 P /mg	镁 Mg /mg	铁 Fe /mg	碘 I /μg	锌 Zn /mg	硒 Se /μg	铜 Cu /mg	氟 F /mg	铬 Cr /μg	锰 Mn /mg	钼 Mo /μg	维生素 A V _A /μgRE	维生素 D V _D /μg	维生素 B ₁ V _{B1} /mg	维生素 C V _C /mg	叶酸 Folic acid /μgDFE	
0~				10			55		0.4							400		
0.5~				30		13	80		0.8							500		
1~	2000	3000	200	30		23	120	1.5	1.2	200		80			50	600	300	
4~	2000	3000	300	30		23	180	2.0	1.6	300		110	2000	20	50	700	400	
7~	2000	3000	500	30	800	28	240	3.5	2.0	300		160	2000	20	50	800	400	
						男 M	女 F											
11~	2000	3500	700	50	800	37	34	300	5.0	2.4	400		280	2000	20	50	900	600
14~	2000	3500	700	50	800	42	35	360	7.0	2.8	400		280	2000	20	50	1000	800
18~	2000	3500	700	50	1000	45	37	400	8.0	3.0	500	10	350	3000	20	50	1000	1000
50~	2000	3500 [▲]	700	50	1000	37	37	400	8.0	3.0	500	10	350	3000	20	50	1000	1000
孕妇 Pregnant women	2000	3000	700	60	1000		35	400					2400	20			1000	1000
乳母 Lactating mothers	2000	3500	700	50	1000		35	400						20			1000	1000

注: * NE=烟酸当量。NE is niacin equivalent

DFE=膳食叶酸当量。DFE is dietary foalte equivalent

▲ 60 岁以上磷的 UL 为 3000mg。UL of phosphorus is 300mg for people 60 years over.

(凡表中数字缺如之处表示未制定该参考值)

表 8-5(IV) 蛋白质及某些微量营养素的 EARs
EARs of protein and some micronutrients

年龄	/岁 Year	蛋白质 Protein	/(g/kg)	锌	硒	维生素 A	维生素 D	维生素 B1	维生素 B2	维生素 C	叶酸		
				Zn	Se	VA	VD	VB1	VB2	VC	Folic acid		
				/mg	/μg	/μgRE*	/μg	/mg	/mg	/mg	/μgDFE		
	0-	2.25~1.25		1.5		375	8.88*						
	0.5-	1.25~1.15		6.7		400	13.8*						
	1-			7.4	17	300		0.4	0.5	13	320		
	4-			8.7	20			0.5	0.6	22	320		
	7-			9.7	26	700		0.5	0.8	39	320		
				男 M 女 F				男 M 女 F 男 M 女 F					
	11-			13.1	10.8	36	700	0.7	1		320		
	14-			13.9	11.2	40		1	0.9	1.3	1	13	320
	18-	0.92	120	13.2	8.3	41		1.4	1.3	1.2	1	75	320
孕妇 Pregnant women								1.3	1.45	66	520		
	早期 1st trimester		120	8.3	50								
	中期 2nd trimester		120	+5	50								
	晚期 3rd trimester		120	+5	50								
	乳母 lactating mothers	0.18	120	+10	65			1.3	1.4	96	450		
50-		0.92								75	320		

注: * 0~2.9岁南方 8.88μg, 北方地区为 13.8μg。0~2.9years,8.88μg for north,13.8μg for south china.

RE为视黄醇当量。RE is retinol equivalent

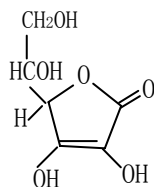
(凡表中数字缺如之处表示未制定该参考值)

第四节 水溶性维生素

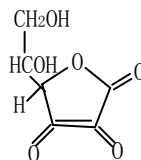
一、抗坏血酸

1. 结构和化学性质

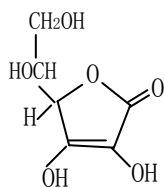
维生素C, 又名抗坏血酸 (Ascorbic Acid), 是一种十分重要的生物活性物质。L-抗坏血酸是高度水溶性化合物, 极性很强, 具有酸性和强还原性, 这些性质是由于其结构中的 2, 3-烯二醇与内酯环羰基共轭所决定的。抗坏血酸主要以还原型的L-抗坏血酸存在于水果和蔬菜中, 在动物组织和动物加工产品中含量较少。抗坏血酸的双电子氧化和氢离子的解离反应, 使之转变为L-脱氢抗坏血酸 (DHAA), DHAA在体内可以完全还原为抗坏血酸, 因此, 具有与抗坏血酸相同的生物活性。L-异抗坏血酸和L-抗坏血酸的差别在于C₅位上羟基所处的位置, 它们是C₅位的光学异构体, L-异抗坏血酸具有与L-抗坏血酸相似的化学性质, 但不具有维生素C的活性。L-异抗坏血酸和L-抗坏血酸在食品中广泛作为抗氧化剂使用, 抑制水果和蔬菜的酶促褐变。自然界存在的抗坏血酸主要是L-异构体, 而D-异构体的含量很少。在食品中使用时, D-异构体不是作为维生素的用途而是作为抗氧化剂添加到食品中的。L-异构体又有氧化型和还原型两种, L-抗坏血酸和L-脱氢抗坏血酸的异构体, 如下所示:



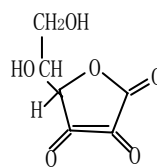
L-抗坏血酸(还原型)



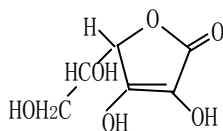
L-脱氢抗坏血酸(氧化型)



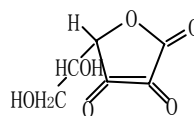
L-异抗坏血酸



L-抗坏血酸



D-抗坏血酸



D-脱氢抗坏血酸

抗坏血酸在水溶液中，C₃位置上的羟基易电离(pK_{a1}=4.04, 25℃)，其游离酸水溶液pH为 2.5，C₂位置上的羟基较难电离(pK_{a2}=11.4)。在不同的pH条件下抗坏血酸能吸收不同波长的紫外光(见表 8-6)。

表 8-6 抗坏血酸紫外光吸收特征

pH	最大吸收光波长 (λ _{max}) nm
2	244
6~10	266
>10	296

2. 稳定性

抗坏血酸极易受温度、盐和糖的浓度、pH、氧、酶、金属催化剂特别是Cu²⁺和Fe³⁺、水分活度、抗坏血酸的初始浓度以及抗坏血酸与脱氢抗坏血酸的比例等因素的影响而发生降解。由于多种因素影响抗坏血酸的降解，因此，除了反应历程中的最初产物外，要想确切弄清前体物与产物的关系很是困难的。现在提出的反应机理和历程都是基于动力学和物理化学测定，以及对游离产物的结构鉴定所得出的。这些研究大多是在pH低于 2 的模拟体系或高浓度有机酸中进行的，因此，它们与发生在含有抗坏血酸的特定食品中准确的降解模式不可能完全相同。

图 8-2 表明了氧和重金属对降解反应途径和产物的影响。在有氧存在下，抗坏血酸首先降解形成单阴离子(HA⁻)，可与金属离子和氧形成三元复合物，按照Buettner的观点，单阴离子HA⁻的氧化有多种途径，取决于金属催化剂(Mⁿ⁺)的浓度和氧分压的大小。一旦[HA⁻]生成后，很快通过单电子氧化途径转变为脱氢抗坏血酸(A)，A的生成速率近似与(HA⁻)、[O₂]和[Mⁿ⁺]的一次方成正比。当金属催化剂为Cu²⁺或Fe³⁺时，速率常数要比自动氧化大几个数量级，其中Cu²⁺催化反应速率比Fe³⁺大 80 倍。即使这些金属离子含量为几个mg/kg，也会引起食品中维生素C的严重损失。在真实的食品体系中，当金属离子与其它组分(例如氨基酸)结合或催化其他反应时，可能生成活泼的自由基或活性氧，从而加速抗坏血酸的氧化。在氧分压低时，非催化氧化反应与氧浓度不成正比(表 8-7)，当氧分压低于 0.4atm时，反应速率几乎趋向稳定，这表明它是一种不同的氧化途径，可能是由于氢过氧自由基(HO₂·)或氢过氧化物直接氧化的结果。与此相反，在催化反应历程中，当氧分压在 1.0~0.4atm时，反应速率与氧分压成正比，而在氧分压低于 0.20atm时，氧化速率与溶解氧分压无关。这一反应历程是这样假定的，即在催化氧化反应中，金属与阴离子形成复合物MHA⁽ⁿ⁻¹⁾⁺，此复合物与氧结合成为金属-氧-配位体三元复合物MHAO₂⁽ⁿ⁻¹⁾⁺，后一种复合物含有一个双

自由基共振结构 (图 8-2), 能迅速分解为抗坏血酸自由基负离子(AH·)及原来的金属离子(Mⁿ⁺)和(HO₂·)。抗坏血酸自由基负离子(AH·)迅速与O₂反应生成脱氢抗坏血酸(A)。可见在催化反应中, 氧与催化剂的依赖关系是确定反应历程的关键, 而MHAO₂⁽ⁿ⁻¹⁾⁺的形成是该氧化反应机理中的限速步骤。在解释糖和其它溶质对抗坏血酸稳定性的影响时, 氧是相当重要的, 高浓度的溶质对溶解氧有盐析效应。

表 8-7 抗坏血酸非催化反应的速度常数(S⁻¹)随氧分压的变化

氧分压 (atm)	抗坏血酸负离子的比速度常数×10 ⁻⁴	氧分压 (atm)	抗坏血酸负离子的比速度常数×10 ⁻⁴
1.00	5.87	0.19	2.01
0.81	4.68	0.10	1.93
0.62	3.52	0.05	1.91
0.40	2.75		

在非催化氧化反应历程中, 抗坏血酸负离子(HA⁻)在限速步骤中是直接与分子氧起化学反应, 首先生成自由基负离子(AH·)和氢过氧自由基(HO₂·), 随后又迅速生成(A)和H₂O。

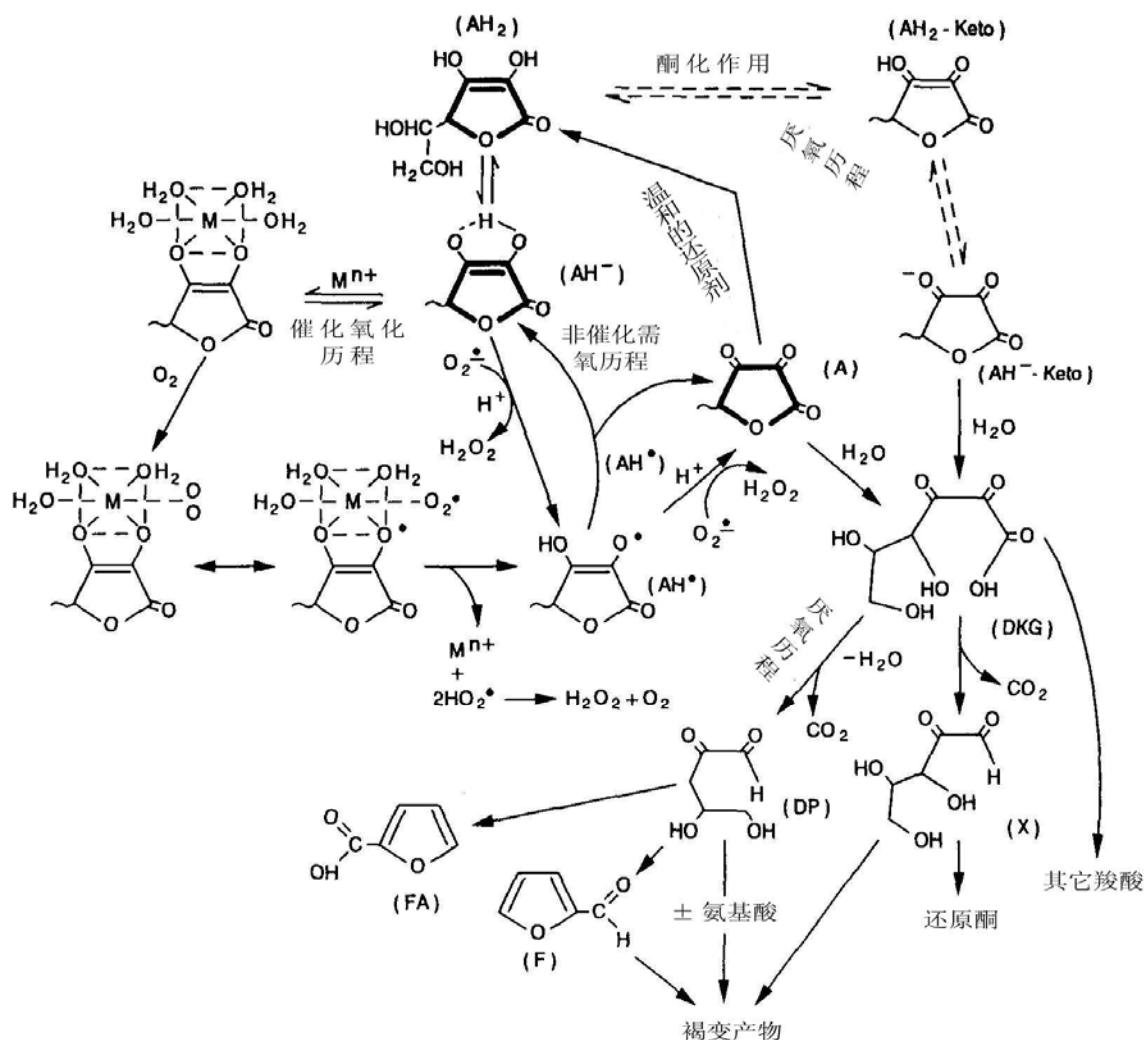
从上述反应机理可以看出, 催化反应和非催化反应历程都有共同的中间体, 用分析产物的方法是很难区分的。由于抗坏血酸易氧化成脱氢抗坏血酸, 脱氢抗坏血酸又易经温和的还原反应再还原成抗坏血酸。而脱氢抗坏血酸的氧化是不可逆的, 尤其在碱性介质中, 它可以使内酯水解形成 2, 3-二酮基古罗糖酸(DKG), 只是在这时才引起维生素活性的损失。

非催化氧化降解反应速率与pH之间是非线性关系, 其两者的相关性曲线呈S形, 抗坏血酸pK₁值随着pH值增大而相应的不断增加, 当pH大于 6 时, 曲线趋向平坦, 速率常数为 6×10⁻⁷s⁻¹, 说明在中性pH值时, 抗坏血酸的氧化降解可以忽略不计。但是当有痕量的金属离子存在时, 将加快抗坏血酸的降解。同时也表明首先是单阴离子(monoanion)发生氧化。在催化氧化反应中, 反应速率与[H⁺]浓度成反比, 这表明H₂A和HA⁻要争夺O₂, HA⁻的比速率常数比H₂A大 1.5~3.0 数量级。不同离子状态的抗坏血酸对H⁺的亲合力大小依次为: H₂A<HA⁻<A²⁻。

在厌氧反应条件下, 抗坏血酸的氧化速率在pH为 4 时达到最大, 这是因为 25℃时抗坏血酸的pK₁=4.04, pH为 2 时降到最小, 然后随着酸度的增加而增加, pH低于 2 时的特征反应在食品中毫无意义。但是, pH为 4 时的反应速率最大具有相当重要的意义。当pH≥8 时由于体系中存在足够的A²⁻(pK₂=11.4, 25℃), 因此氧化速率提高。

图 8-2 为推测的厌氧降解路线。Kurata、Sakurai认为, 抗坏血酸是经过酮基互变异构体(H₂A-Keto)进行反应的, 该互变异构体与其负离子(HA⁻-Keto)达到平衡时, HA⁻-Keto经去内酯化作用生成DKG。尽管在有氧存在下厌氧途径仍能使

抗坏血酸降解，然而在常温下非催化氧化反应速率比厌氧反应速率大2~3个数量级。因此，在有氧存在下，两个反应都起作用，而其中以氧化途径占优势。在无氧条件下，金属催化剂不会对反应产生影响，可是一些 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的螯合物仍会产生催化作用，催化反应速率在某种程度上是不依赖于氧的浓度，其催化



效力是金属螯合物稳定性的函数。

图 8—2 抗坏血酸的降解

粗线结构为有维生素活性的物质； H_2A ，还原性抗坏血酸； AH^- 单阴离子抗坏血酸；A 脱氧抗坏血酸； $\text{AH}\cdot$ 抗坏血酸自由基负离子；DKG 2, 3-二酮基古罗糖酸； M^{n+} 金属催化剂； $\text{HO}_2\cdot$ 氢过氧自由基

图 8-2 也显示了 DKG 的进一步降解。由于营养价值已经损失，所以这些反应就显得不重要了。但是这些降解产物会参与非酶褐变，最终形成风味化合物的前体物质。不过在一些食品中，抗坏血酸的分解与非酶褐变有着密切的关系。

已有证据表明, 抗坏血酸降解形成的产物取决于分解作用是否发生了氧化反应。而在 DKG 形成以后, 发生不同途径的分解, 其反应本身又不需要分子氧, 这两者似乎相互矛盾。然而, 在氧化降解过程中, 抗坏血酸有相当多的部分迅速转化为 A, 而 A 通过相互作用又影响反应。

木糖酮(X)可由DKG脱羧形成, 而 3-脱氧戊糖酮(DP)是DKG的C₄发生β-消去反应后, 再脱羧后形成的。影响分解反应的方式可能是DKG的累加速率, 或者是与A更特殊的相互作用。无论是哪一种情况, 在这个阶段从反应开始都显示出其它糖类化合物非酶褐变反应的特性。木糖酮继续降解生成还原酮和乙基乙二醛, 而DP降解则得到糠醛(F)和2-呋喃甲酸(FA), 所有这些生成物又都可以与氨基结合而引起食品褐变。某些糖和糖醇能防止抗坏血酸氧化降解, 这可能是因为它们能够结合金属离子, 从而降低了金属离子的催化活性, 有利于食品中维生素C的保护, 其机理尚需进一步研究。

Sparyar、Kevei完成了当时争议最大的研究课题, 即影响抗坏血酸降解的因素: 如Cu²⁺催化反应与氧浓度的关系; Fe³⁺的催化; pH和温度; 脱氢抗坏血酸和异抗坏血酸的浓度; 半胱氨酸与谷氨酸以及多酚类物质等。如果半胱氨酸浓度相当高, 抗坏血酸离子可以完全得到保护, 即使半胱氨酸摩尔浓度过量亦是如此, 这种保护作用与半胱氨酸和铜相互作用有关。此外, 某些糖和糖醇也能保护抗坏血酸免遭氧化降解, 可能是由于它们结合金属离子而降低其催化活性的原因。

研究表明, 将L-脱氢抗坏血酸在pH2, 4, 6和8的磷酸缓冲液中加热回流3小时, 或在25℃保温200小时, 可分离出挥发性降解产物。在已鉴定的15个产物中, 有5个主要产物, 即3-羟基-2-吡喃酮、2-呋喃甲酸、2-呋喃甲醛、乙酸和2-乙酰呋喃。这些化合物的生成取决于pH和温度, 与氧的存在没有明显的影响。抗坏血酸易被亚硝酸迅速氧化, 因此在食品中添加抗坏血酸可防止含有亚硝酸钠的产品形成亚硝胺, 所添加的抗坏血酸量则取决于pH和氧的浓度。

3. 分析方法

测定食品中抗坏血酸的方法有很多, 但缺乏专一性, 兼之许多食物中有多种干扰物质, 因此选择适合的方法在测定中很重要。抗坏血酸最大吸光值在245nm波长处, 但直接用分光光度法测定抗坏血酸并不常用。

现在常使用的分光光度法是用还原染料对抗坏血酸进行氧化测定, 如2,6-二氯靛酚(2,6-dichlorophenolindophenol), 但该方法没有将脱氢抗坏血酸考虑在内, 故测定值中仅有80%抗坏血酸的维生素活性。因此, 在氧化还原过程中, 常将样品加入还原剂后再进行测定, 如通入H₂S等。另一常用的方法是利用

A的羟基与苯肼反应生成二苯腙来测定抗坏血酸含量，其缺点是食品中含有无维生素活性的羰基物质亦可发生同样反应，从而引起测定误差。

HPLC 法现常被用来测定抗坏血酸的总量，而且也可同时测定 L-抗坏血酸和还原型的抗坏血酸的含量。

4. 加工的影响

抗坏血酸具有强的还原性，因而在食品中是一种常用的抗氧化剂，被广泛作为食品添加剂使用，例如利用抗坏血酸的还原性使邻醌类化合物还原，从而有效抑制酶促褐变而作为面包中的改良剂。由于抗坏血酸具有较强的抗氧化活性，常用于保护叶酸等易被氧化的物质。此外抗坏血酸还可以清除单重态氧、还原氧和以碳为中心的自由基，以及使其它抗氧化剂（如生育酚自由基）再生。但因抗坏血酸对热、pH 和氧敏感而且易溶于水，很易通过扩散或渗透过程从食品的切口或破损表面浸析出来，在热加工过程中造成损失。增大表面积、水流速和升高水温均可使食品中的抗坏血酸的损失大为增加，然而在加工食品中，造成抗坏血酸最严重损失的还是来自化学降解。

富含抗坏血酸的食品，例如水果制品，通常由于非酶褐变引起维生素的损失和颜色变化，所以在食品加工过程中，用含量来估计抗坏血酸的浓度来作为食品加工的指标是不可靠的。在罐装果汁食品中，抗坏血酸的损失是通过连续的一级反应进行的，初始反应速率依赖于氧，反应直到有效氧消耗完，然后接着进行厌氧降解。在脱水橙汁中，抗坏血酸降解是温度和水分含量的函数。关于水分活度对各种食品中的抗坏血酸稳定性的影响，可参见图 8-3。

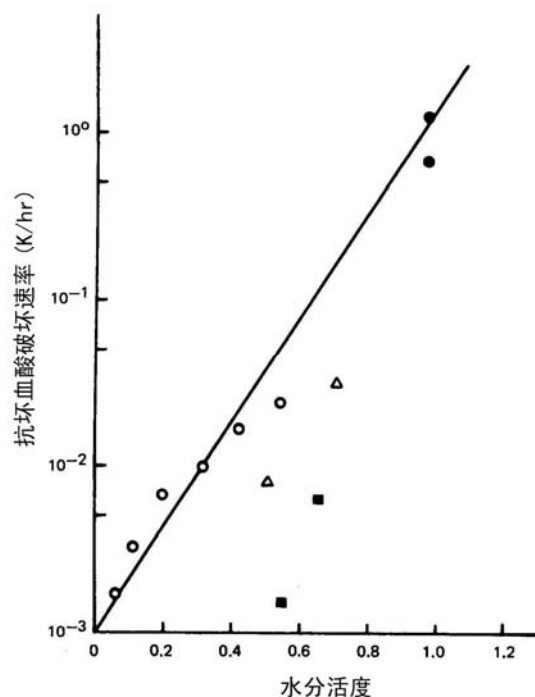


图 8—3 水分活度与抗坏血酸破坏速率的关系

○ 橙汁晶体；● 蔗糖溶液；△ 玉米，大豆乳混合物；□ 面粉

水分活度非常低时，食品中的抗坏血酸仍可发生降解，只是反应速率非常缓慢，以致在长期贮藏过程中，也不会导致抗坏血酸过多损失。各种食品和饮料中的维生素 C 的稳定性数据见表 8-8。

抗坏血酸的稳定性随温度降低而大大提高，但是少数研究表明，在制冷或冷冻贮藏过程中，会加速其损失。当冷冻贮藏温度高于-18℃时，最终亦会导致严重损失。

食品在加热时浸提，其抗坏血酸损失远比其他加工步骤带来的损失大，这一观察结果，亦可类推于大多数水溶性营养素。通常非柑桔类产品在加热时抗坏血酸大量损失。图 8-4 为豌豆经各种技术加工后抗坏血酸的损失情况。

表 8-8 在 23℃ 贮藏 12 个月^a后强化食品和饮料中抗坏血酸稳定性

产品	样本数	保留 (%)	
		平均	范围
方便米饭	4	71	60~87
干果汁饮料混合物	3	94	91~97
可可粉	3	97	80~100
全脂奶粉 (空气包装)	2	75	65~84
全脂奶粉 (充气包装)	1	93	
干豆粉	1	81	
土豆片	3	85	73~92
冻桃	1	80	
冻杏	1	80	
苹果汁	5	68	58~76
红莓汁	2	81	78~83
葡萄汁	5	81	73~86
菠萝汁	2	78	74~82
番茄汁	4	80	64~93
葡萄饮料	3	76	65~94
橙饮料	5	80	75~83
碳酸饮料	3	60	54~64
浓炼乳	4	75	70~82

- a. 在 23℃ 贮藏 6 个月
- b. 冷藏 5 个月^b后解冷

另外一种可减少抗坏血酸损失的加工方法是用二氧化硫 (SO₂) 进行处理, 例如果品蔬菜产品经 SO₂ 处理后, 可减少在加工贮藏过程中抗坏血酸的损失。此外, 糖和糖醇也能保护抗坏血酸免受氧化降解, 这可能是它们结合金属离子从而降低了后者的催化活性, 其详细的反应机理有待进一步研究。

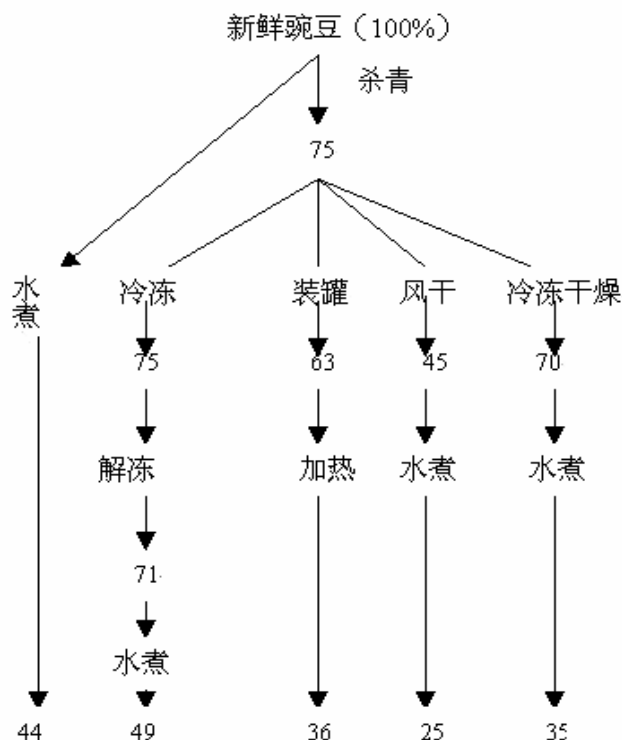


图 8—4 豌豆加工中抗坏血酸的保存率

5. 维生素 C 的生理功能

维生素 C 是一种必需维生素, 具有以下较强的生理功能:

(1) 促进胶原的生物合成, 有利于组织创伤的愈合, 这是维生素 C 最被公认的生理活性。

(2) 促进骨骼和牙齿生长, 增强毛细血管壁的力度, 避免骨骼和牙齿周围出现渗血现象。一旦维生素 C 不足或缺乏会导致骨胶原合成受阻, 使得骨基质出现缺陷, 骨骼钙化时钙和磷的保持能力下降, 结果出现全身性骨骼结构的脆弱松散。因此, 维生素 C 对于骨骼的钙化和健全是非常重要的。

- (3) 促进酪氨酸和色氨酸的代谢, 加速蛋白质或肽类的脱氨基代谢作用。
- (4) 影响脂肪和类脂的代谢。
- (5) 改善对铁、钙和叶酸的利用。
- (6) 作为一种自由基清除剂。
- (7) 增加机体对外界环境的应激能力。

二、硫 胺 素

1. 硫胺素的化学结构

硫胺素(Thiamin)又称维生素B₁, 它由一个嘧啶分子和一个噻唑分子通

过一个亚甲基连接而成。它广泛分布于植物和动物体中，在 α -酮基酸和糖类化合物的中间代谢中起着十分重要的作用。硫胺素的主要功能形式是焦磷酸硫胺素，即硫胺素焦磷酸酯，然而各种结构式的硫胺素都具有维生素B₁活性。

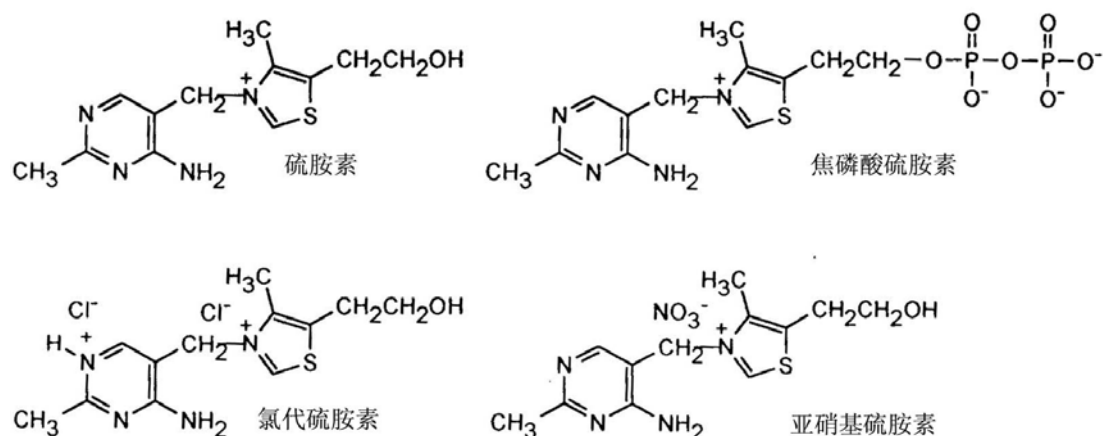


图 8-5 硫胺素的几种存在形式

硫胺素因为含有一个季氮原子，故具有强碱性，在食品的整个正常pH范围内，都是完全离子化的。此外，嘧啶环上的氨基亦可因pH不同而有不同程度离解，当嘧啶环N¹位上质子电离 ($pK_{a1}=4.8$) 生成硫胺素游离碱。硫胺素的辅酶作用是通过噻唑环上第二位上的氢解离成强的亲核基，其原因是 3 位上N⁺的正电荷有助于C₂失去质子而具负电性的缘故，通过研究氘在该位置的交换表明，在室温和pH5 时，硫胺素的半衰期为 2min，在pH7 时，交换反应进行极快，以至用常规技术亦无法跟踪。在碱性范围内，硫胺素游离碱再失去一个质子（表观 $pK_a=9.2$ ）生成硫胺素假碱。

2. 分析方法

虽然利用微生物培养法可测定食品中硫胺素的含量，但这种方法并不常用。最常用的方法是荧光法和高效液相色谱法。硫胺素在稀酸条件下从加热的食物匀浆中提取出来，用磷酸酯酶水解成磷酸化的硫胺素，然后用层析法去掉非硫胺素的荧光成分，再用氧化剂把它转化成高荧光的脱氢硫胺素，这种形式的硫胺素测定就非常容易了。另外，用磷酸酯酶处理后，用 HPLC 法测定总硫胺素的含量也是可行的。硫胺素变成脱氢硫胺素后用荧光分光光度计来检测。

3. 稳定性

硫胺素是所有维生素中最不稳定的一种。其稳定性易受pH、温度、离子强度、缓冲液以及其他反应物的影响，其降解反应遵循一级反应动力学机制。由于几种降解机制同时存在，因此，许多食品中硫胺素的热降解损失随温度的变化关系不遵从Arrhenius方程。典型的降解反应是在两环之间的亚甲基碳上发生

亲核取代反应，因此强亲核试剂如 HSO_3^- 易导致硫胺素的破坏。硫胺素在碱性条件下发生的降解和与亚硫酸盐作用发生的降解反应是类似的(见图 8-6)，两者均生成降解产物 5-(β -羟乙基)-4-甲基噻唑以及相应的嘧啶取代物(前者生成羟甲基嘧啶，后者为 2-甲基-5-磺酰甲基嘧啶)。

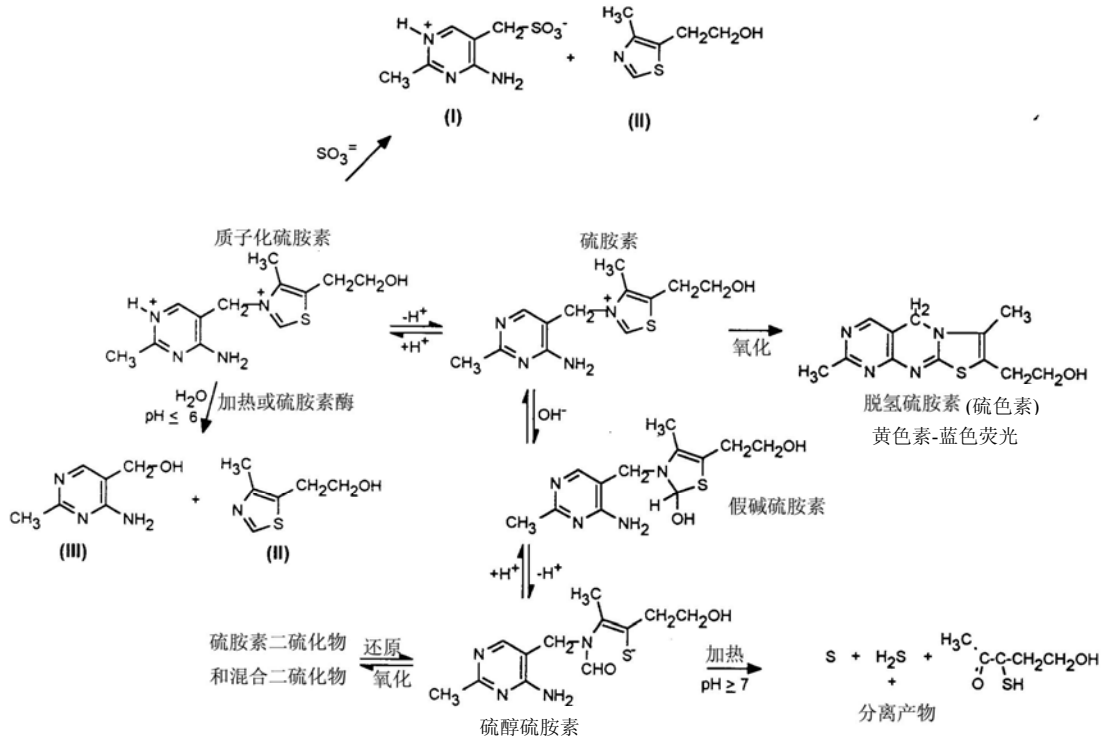


图 8-6 硫胺素降解

在低水分活度和室温时，硫胺素相当稳定。例如早餐谷物制品在水分活度为 0.1~0.65 和 37℃ 以下贮存时，硫胺素的损失几乎为零。在 45℃ 时反应加速。当 $a_w \geq 0.4$ 时，硫胺素的降解更快，在 a_w 为 0.5~0.6 时，其降解达到最大值(图 8-6)，然后水分活度继续增加至 0.85 时，硫胺素降解速率下降。亚硝酸盐也能使硫胺素失活，其原因可能是 NO_2^- 与嘧啶环上的胺基发生反应。此外人们很早就注意到，在肉制品中添加 NO_2 后，硫胺素的失活比在缓冲液中微弱，其原因可能与蛋白质的保护作用有关。酪蛋白和可溶性淀粉也可抑制亚硫酸盐对硫胺素的破坏作用。虽然对保护效应的机理还不清楚，但其中必有其它降解机理存在。硫胺素以多种不同形式(如游离型、结合型、蛋白质磷酸复合型等)存在于食物中，其稳定性取决于各种形式的相对浓度，在一定的动物种类中各种形式之间的比例则又取决于动物死亡前的营养状态，且各种肌肉亦不同。植物采后和动物立即宰杀后的生理应力不同，也会造成含量比的差异。一些研究表明，硫胺素与硫胺素酶结合后产物的稳定性比游离态差。Farter指出，谷物中的硫胺素可因烹调和焙烤造成严重损失，肉类、蔬菜和水果中的硫胺素损失是由于加工和贮藏等操作引起的。硫胺素的稳定性受系统性质和状态的影响很大。温度是

影响硫胺素稳定性的一个重要因素(参见表 8-9)。

表 8-9 贮存食品中硫胺素的保留率

品种	贮藏 12 个月后的保留率(%)		品种	贮藏 12 个月后的保留率(%)	
	35℃	1.5℃		35℃	1.5℃
杏子	35	72	番茄汁	60	100
绿豆	8	76	豌豆	68	100
利马豆	48	92	橙汁	78	100

正如前述, 硫胺素降解的速率对 pH 极为敏感。图 8-7 是高温下 pH 值对游离硫胺素和脱羧辅酶速率的关系。图还显示出, 谷物制品中的淀粉及蛋白质在被检测的 pH 范围以外时的保护效应, 脱羧辅酶比硫胺素更敏感, 其敏感程度的差异是 pH 的函数, 但在 pH7.5 以上则不存在差异。在酸性 pH 范围内 (pH<6), 硫胺素降解较为缓慢, 而在 pH6~7 时, 硫胺素降解加快, 噻唑环破坏增加, 当 pH 为 8 时, 体系中已不存在噻唑环, 硫胺素经分解或重排生成具有肉香味的含硫化合物。这是因为硫胺素嘧啶环上的氨基和噻唑环第 2 位上易受到 pH 的强烈影响, 在这两个位置上都有发生降解反应的可能。根据次级产物的性质, 嘧啶环更易发生降解反应。一般在中等水分活度及中性和碱性 pH 时, 硫胺素降解速率最快。

硫胺素像其他水溶性维生素一样, 在烹调过程中会因浸出而带来损失(表 8-10); 在脱水玉米、豆乳、淀粉中, 硫胺素降解受水含量影响极大。例如体系中含水量低于 10% 时, 在 38℃ 贮藏 182d, 产品中的硫胺素几乎不受损失, 而在水分含量增至 13% 时, 则有大量损失。由于硫胺素的物理流失和化学降解的方式多, 因此在食品加工贮藏过程中必须极为小心, 否则会造成硫胺素的大量损失。

已发现在各种鱼和甲壳动物的提取物中硫胺素遭到破坏, 过去认为是具有酶活性的抗硫胺素作用所致, 然而最近从鲤鱼内脏得到的抗硫胺素因子是对热稳定的, 并证实它不是酶, 而是一种氯化血红素或类似的化合物。同样证明在鲑鱼、猪肉以及牛肉中的各种血红素蛋白亦都具有抗硫胺素的活性。

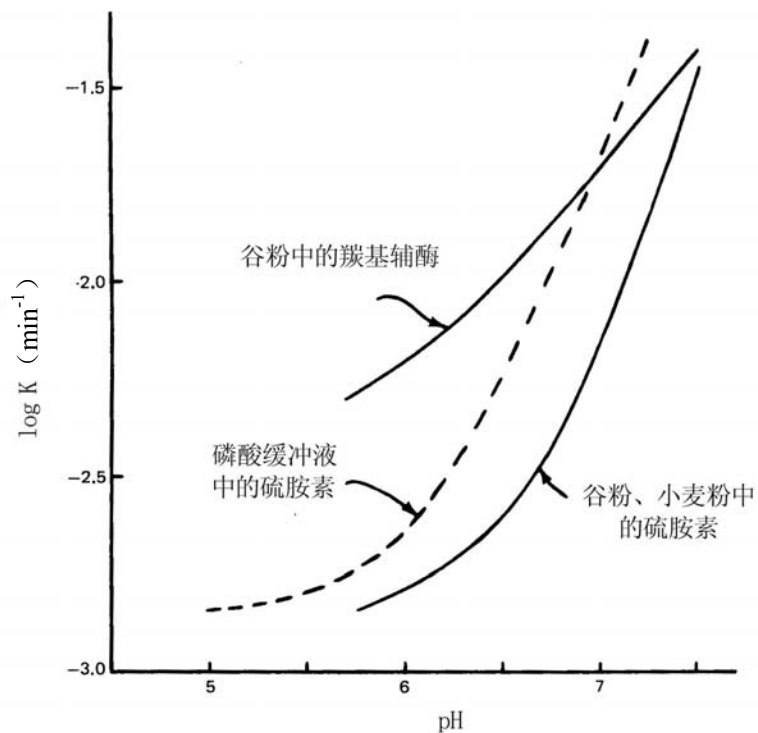


图 8-7 硫胺素和脱羧辅酶降解速率与 pH 的关系

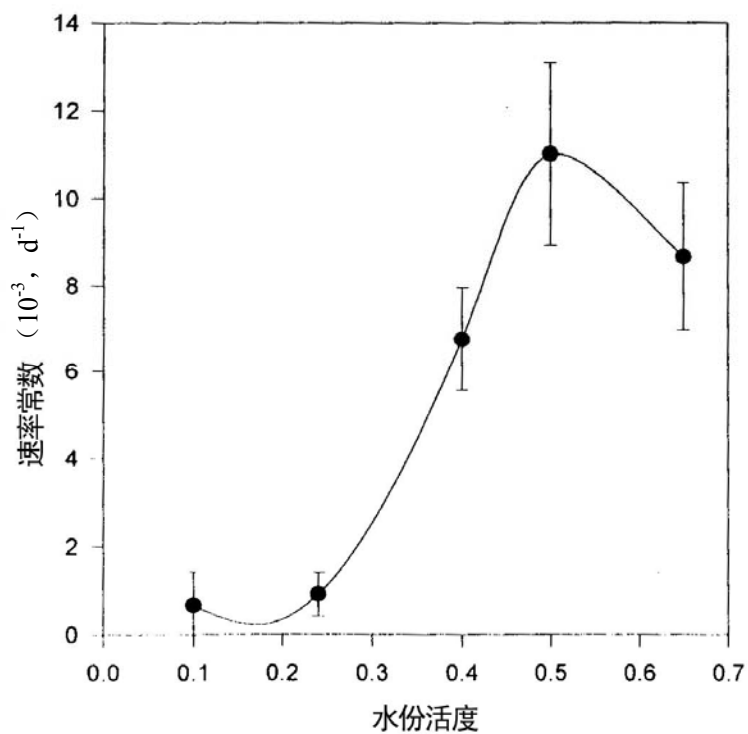


图 8-8 早餐谷物食品在 45°C 贮藏条件下硫胺素的降解速率与体系中水分活度的关系

4. 加工的影响

表 8-10 各类食品经加工处理后硫胺素的保留率

产品	加工处理	保留率 (%)
谷物	挤压烹调	48~90
土豆	水中浸泡 16h 后油炸, 在亚硫酸溶液浸泡 16h 后油炸	55~60
大豆	用水浸泡后在水中或碳酸盐中煮沸	19~24
粉碎的土豆	各种热处理	23~52
蔬菜	各种热处理	82~97
冷冻、油炸鱼	各种热处理	80~95
		77~100

硫胺素热分解可形成具有特殊气味的物质, 它可在烹调的食物中产生“肉”的香味。在图 8-5 中总结了可能发生的某些反应, 并说明在释放噻唑环后, 再进一步降解产生元素硫、硫化氢、呋喃、噻吩和二氢硫酚等产物, 虽然对反应生成这些物质的机理不清楚, 但在反应中必然会有噻唑环的严重降解和重排。

5. 硫胺素的生理功能:

食品中的硫胺素几乎能被人体完全吸收和利用, 可参与糖代谢, 能量代谢, 并具有维持神经系统和消化系统正常功能, 以及促进发育的作用。

三 核 黄 素

1. 结构

核黄素(Riboflavin)即维生素B₂, 其结构式为:

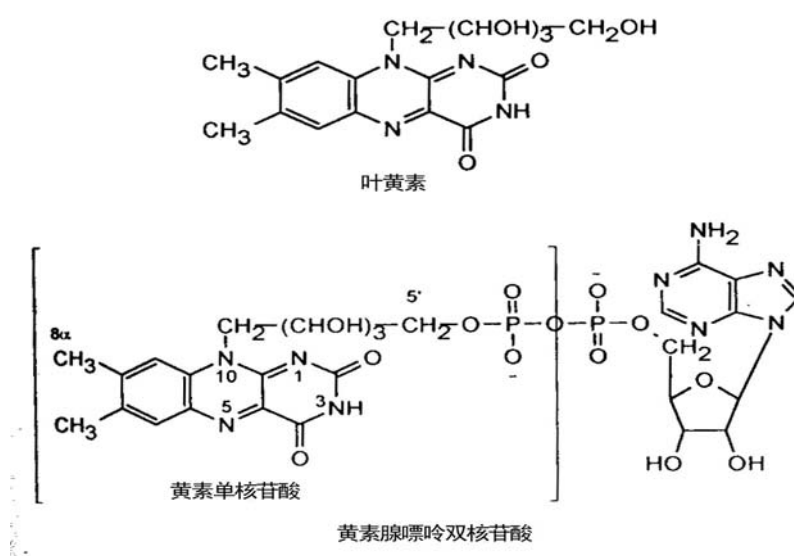


图 8-9 核黄素的化学结构式

核黄素是一大类具有生物活性的化合物，其母体化合物是 7, 8-二甲基-10 (1'-核糖醇) 异咯嗪，所有衍生物均含有黄素，5' 位上的核糖醇磷酸化后生成黄素单核苷酸 (Flavin Mononucleotide, FMN) 再加上 5'-腺苷单磷酸即使黄素腺嘌呤二核苷酸 (Flavin Adenine Dinucleotide, FAD)，在许多与黄素有关的酶中，FMN和FAD作为辅酶催化各种氧化还原反应。FMN和FAD在食品或消化系统中，由于磷酸酶的作用很容易转变成核黄素。生物材料中存在少量的通过共价键与酶结合的FAD，它能在 8 α 位上与氨基酸残基结合。核黄素与其它黄素的化学性质相当复杂，每种黄素能以多种离子状态存在于氧化体系中，核黄素在氧化还原体系中常以游离维生素、辅酶等三种状态存在并发生氧化还原循环。它们包括了其母体即全氧化型的黄色的醌，在不同pH下的红色的或兰色的黄素半醌以及无色的氢醌。这些型式的变化都包含了一个电子的得失或获得一个H⁺。黄素半醌N⁵的pK_a=8.4 而黄素氢醌N¹的pK_a=6.2。

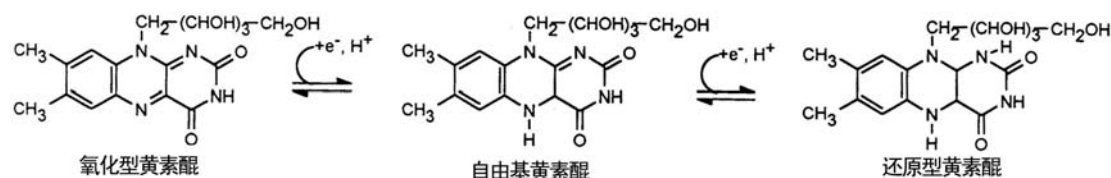


图 8-10 核黄素的氧化还原

牛乳和人乳中的 FAD 和游离的核黄素含量占总核黄素的 80%以上 (表 8-11)。核黄素中的 10-羟乙基黄素是哺乳类黄素激酶的抑制剂，能抑制组织吸收核黄素。光黄素是核黄素的拮抗剂，这几种黄素衍生物含量很少。在食品中 FAD、FMN 等活性物质是和拮抗物共存，所以只有能准确测定核黄素的各种形式才能判断食品的营养价值。一些形式的核黄素存在于食品中，但它们在营养学上的重要性还没有被人们充分认识。

表 8-11 核黄素类化合物在新鲜人乳和牛乳中的分布

化合物	人乳 (%)	牛乳 (%)
FAD	38-62	23-44
核黄素	31-51	35-59
10-羟乙基黄素	2-10	11-19
10-甲酰基黄素	痕量	痕量
7 α -羟基核黄素	痕量-0.4	0.1-0.7
8 α -羟基核黄素	痕量	痕量-0.4

2. 稳定性

核黄素具有热稳定性，不受空气中氧的影响，在酸性溶液中稳定，但在碱性溶液中不稳定，光照射容易分解。若在碱性溶液中辐射，可导致核糖醇部分

的光化学裂解生成非活性的光黄素及一系列自由基(图 8-11)，在酸性或中性溶液中辐射，可形成具有蓝色荧光的光色素和不等量的光黄素。光黄素是一种比核黄素更强的氧化剂，它能加速其它维生素的破坏，特别是抗坏血酸的破坏。在出售的瓶装牛乳中，由于上述反应，会造成营养价的严重损失，并产生不适宜的味道，称为“日光臭味”。如果用不透明的容器装牛乳，就可避免这种反应的出现。

在大多数加工或烹调过程中，食品中的核黄素是稳定的。一些报道研究了各种加热方法对六种新鲜或冷冻食品中核黄素稳定性的影响，结果表明核黄素的保留率常大于 90%，其中豌豆或利马豆无论是经过热烫或其他加工，核黄素保留率仍在 70% 以上。从检测通心粉中的核黄素的光化学降解可知，它是温度、光和水活性的函数。核黄素分解反应分为两个阶段：第一阶段是在光辐照表面的迅速破坏阶段，第二阶段为一级反应，系慢速阶段。光的强度是决定整个反应速率的因素。

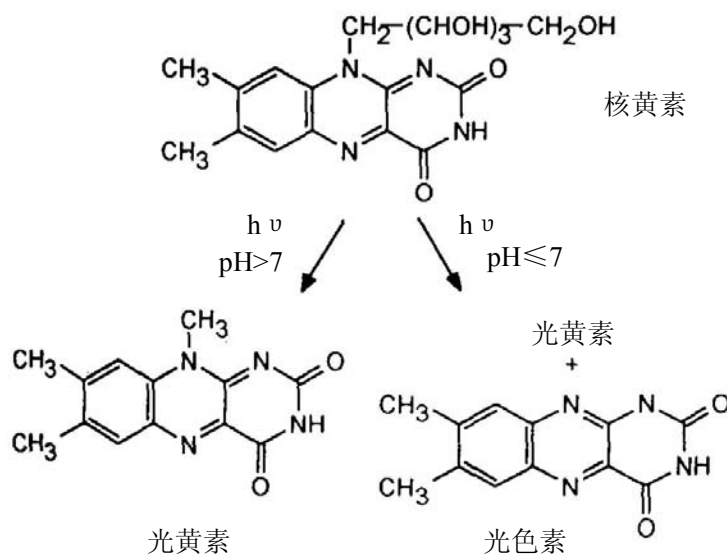


图 8-11 核黄素的光化学变化

3. 分析方法

核黄素在 440~500nm 波长下产生黄绿色荧光，在稀溶液中荧光强度与核黄素浓度成正比，故可采用荧光法进行检测。也可用于酪乳酸杆菌 (*Lactobacillus casei*) 微生物法或 HPLC 法进行测定。

四、烟 酸

1. 结构

烟酸 (Niacin) 为 B 族维生素成员之一，包括尼克酸(即吡啶 β -羧酸)和尼克酰胺，或称为烟酸和烟酰胺，通称为烟酸，结构式如下：

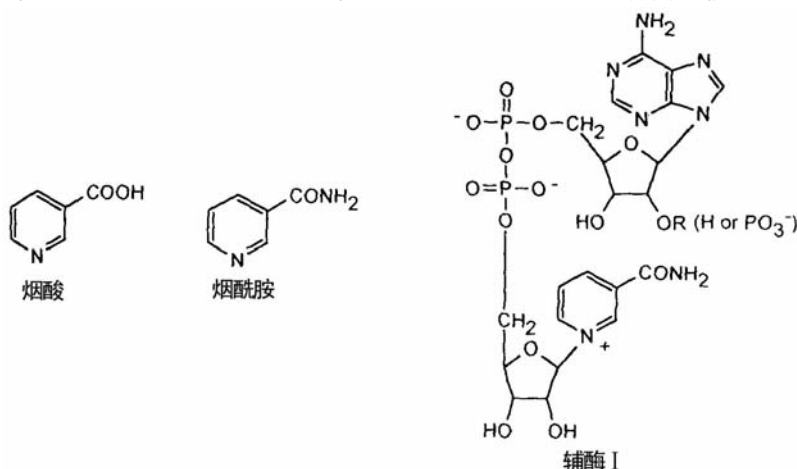


图 8-12 烟酸、烟酰胺和辅酶的结构

它们的天然形式均有同样的烟酸活性。在生物体内，烟酰胺是带氢的辅酶烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD)及烟酰胺腺嘌呤二核苷酯磷酸(NADP)的组分。烟酸是一种最稳定的维生素，对热、光、空气和碱都不敏感，在食品加工中也无热损失。烟酸广泛存在于蔬菜和动物来源的食品中，高蛋白膳食者对烟酸的需求量减少，这是由于色氨酸可代谢为烟酰胺。在咖啡中存在相当多的葫芦巴碱(Trigonelline)或 N-甲基烟酸，而在绿叶蔬菜和豆类中含量较少。当咖啡在温和的碱性条件下焙炒，葫芦巴碱脱甲基生成烟酸，结果使咖啡中的烟酸含量和活性提高 30 倍。烟酸在食品烹调的过程中，通过转化反应，也可改变食品中烟酸的含量。例如玉米在沸水中加热，可从 NAD 和 NADP 中释放出游离的烟酰胺。NADP 和 NADPH 的还原态，在胃液中不稳定，所以生物利用率很低。食品中键合态的烟酸含量直接影响烟酸的生物利用率。

2. 分析方法

测定烟酸需首先用硫酸水解食品，使烟酸从结合状态(作为辅酶)中释放出来，烟酸的吡啶环在溴化氰的作用下开环，形成的裂解产物与磺胺酸结合生成黄色染料，其最大吸收波长为 470nm，其吸光度与浓度成正比，可用来测定含量。如果采用碱萃取，由于释放出游离烟酸而使测定结果远高于生物测定法。此外亦可采用 HPLC 法测定食品中游离的或结合的烟酸或烟酰胺。

3. 稳定性

烟酸在食品中是最稳定的维生素。但蔬菜经非化学处理，例如修整和淋洗，也会产生与其他水溶性维生素同样的损失。猪肉和牛肉在贮藏过程中产生的损失是由生物化学反应引起的，而烤肉则不会带来损失，不过烤出的液滴中含有

肉中烟酸总量的 26%，乳类加工中似乎没有损失。

五、维生素B₆

1. 结构

维生素B₆指的是在性质上紧密相关，具有潜在维生素B₆活性的三种天然存在的化合物，吡哆醛 (pyridoxal) [I]，吡哆素或称吡哆醇 (pyridoxine 或 pyridoxol) [II] 以及吡哆胺 (pyridoxamine) [II]，其结构式为：

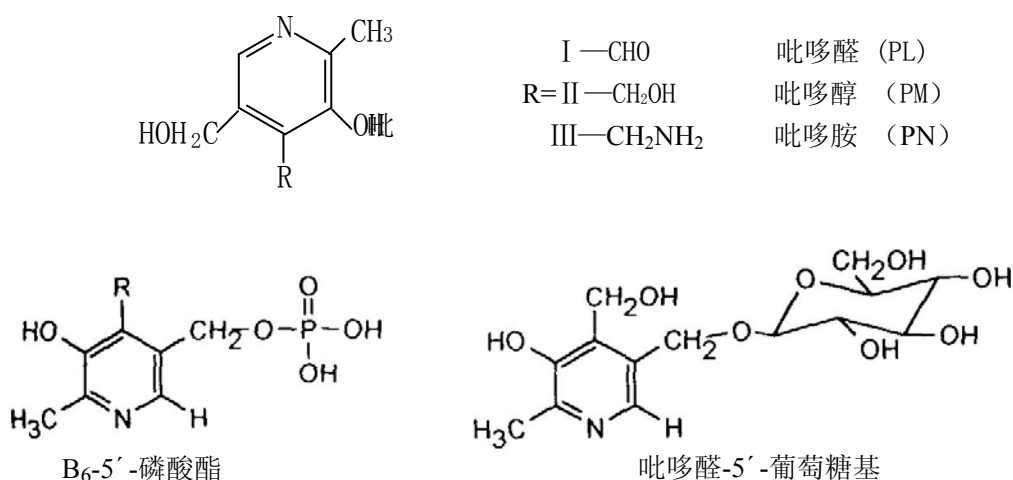
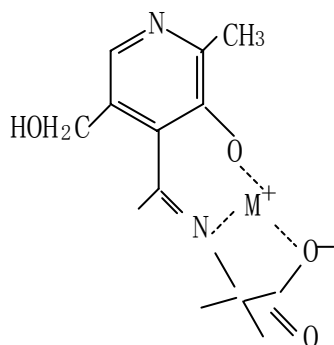


图 8-13 维生素B₆及其复合物的结构

这些化合物以磷酸盐形式广泛分布于动植物中。磷酸吡哆醛是许多氨基酸转移酶中的一种辅酶(例如转胺基，消旋和脱羧反应中酶的辅酶)。它作为辅酶的作用是通过与氨基酸发生羰-氮缩合反应，生成席夫氏碱，再与金属离子螯合形成一个稳定的物质，结构如下：



大多数情况下，水果、蔬菜和谷类中的维生素B₆是以吡哆醇-5'-β-D-葡萄糖苷的形式存在，约占维生素B₆的 5%~75%，只有被 β-葡萄糖苷酶水解后才具有营养活性。维生素B₆显示复杂的离子化作用，存在几种离子状态(表 8-12)。由于吡啶鎓 (C₅H₅NH⁺) N 的碱性 (pK_a≈8) 和 3-OH 的酸性 (pK_a≈3.5~5.0)，因此

在pH中性时，维生素B₆的吡啶体系主要以两性离子的形式存在。维生素B₆的净电荷明显依赖于pH。此外吡哆胺和 5'-磷酸-吡哆胺的氨基 (pKa≈10.5)，以及 5'-磷酸-吡哆醛及 5'-磷酸-吡哆胺 (pKa<2.5, ~6 和~12) 的 5'-磷酸酯也同样分别对维生素B₆的这些形式的电荷有贡献。

表 8-12 维生素B₆化合物的pKa

	pKa				
	PN	PL	PM	PLP	PMP
3-OH	5.00	4.20~4.23	3.31~3.54	4.14	3.25~3.69
吡啶鎓 N	8.96~8.97	8.66~8.70	7.90~8.21	8.69	8.61
4'-氨基			10.4~10.63		ND
5'-磷酸酯					
pKa1				<2.5	<2.5
pKa2				6.20	5.76
pKa3				ND	ND

注:PN,吡啶醇;PL,吡啶醛;PM,吡啶胺;PLP, 5'-磷酸-吡哆醛;PMP, 5'-磷酸-吡哆胺;ND,未检测

2. 稳定性

维生素B₆的三种形式都具有热稳定性，遇碱则分解。其中吡哆醛最为稳定，通常用来强化食品，维生素B₆在氧存在下，经紫外光照射后即转变为无生物活性的 4-吡哆酸。

吡哆醛溶液与谷氨酸一起加热生成吡哆胺和 α-酮戊二酸的混合物。氨基酸、吡哆醛和多价金属离子，经 100℃加热得到同样的产物。半胱氨酸和吡哆醛在与灭菌相同的条件下反应，其反应产物对鼠不显示维生素B₆活性，但对卡尔斯酵母菌 (*Sacharomyces carlsbergensis*) 尚有近 20%活性，其反应产物为双-4-吡哆二硫化物，它可能是通过噻唑环形成的。

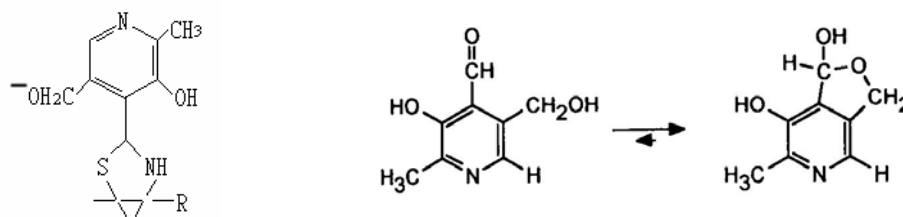


图 8-14 吡哆醛及与蛋白质反应产物

吡哆醛与 5'-磷酸-吡哆醛同蛋白质的巯基直接反应的历程，见图 8-14 与上述的反应相似。维生素B₆与氨基酸、肽或蛋白质的氨基相互作用生成席夫碱可认为是吡哆醛和吡哆胺之间的相互转换的结果。由于 5'-磷酸-吡哆醛由于磷酸根能够阻止分子内半缩醛的生成，使之羰基仍保持反应的形式，因此，5'-磷酸-吡哆醛生成的席夫碱比吡哆醛相对较多，当在酸性条件下维生素B₆席夫碱会进一步解离，例如在胃液环境中维生素B₆将完全解离。此外，这些席夫碱还可以进一步重排生成多种环状化合物。B₆与半胱氨酸的这种反应对于食品在热加工

时维生素B₆的稳定性是重要的。

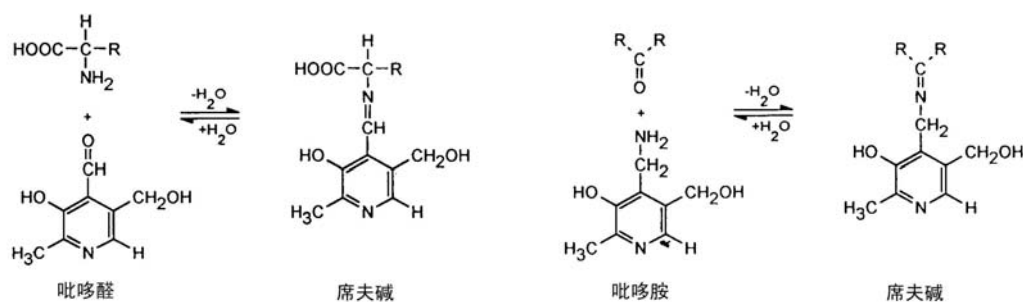


图 8-15 吡哆醛、吡哆胺的席夫碱结构的形成

3. 分析方法

食品中维生素B₆含量的测定通常是采用酸水解样品提取维生素B₆，然后用卡尔斯伯酵母作试验进行微生物学检测。亦可用HPLC法进行测定。

4. 加工的影响

虽然可以从食品中得到维生素B₆三种形式的纯化合物，但是尚未对食品在加工过程中维生素B₆的破坏进行过系统的研究，但可以肯定，食品在加热、浓缩、脱水等加工过程中，维生素B₆的三种形式的化合物及其含量必然会发生变化。

从上面提到的化学反应，便不难发现维生素B₆的各种形式在新鲜和加工的食品中的分布是完全不同的。通过对Polansky和Toepfer的某些数据的换算，就能清楚地知道蛋在脱水过程中，吡哆醛含量增加而吡哆胺减少。牛乳中的天然维生素B₆主要是吡哆醛，在乳粉中也同样如此。不过鲜乳中有较多的吡哆胺，淡炼乳中，则吡哆胺是主要形式，说明牛乳在加工过程中三种形式的维生素B₆的稳定性是有差别的。乳制品在热加工中，维生素B₆的稳定性已引起人们极大的关注。据研究，液体牛乳和配制牛乳在灭菌后，维生素B₆活性比加工前减少一半，且在贮藏的7~10d内仍继续下降。但添加吡哆醇的牛乳，在灭菌过程中则是稳定的。此外用鼠做动物饲养实验，其维生素B₆活性降低，甚至比用卡尔斯的酵母实验更显著。用高温短时巴氏消毒 (HTST, 92℃, 2~3s) 和煮沸 2~3min消毒，维生素B₆仅损失 30%，但瓶装牛乳在 119~120℃消毒 13~15min，则维生素B₆减少 84%，当用 143℃蒸汽通过预热牛乳 3~4s进行超高温短时灭菌，维生素B₆的损失几乎可以忽略。牛乳加热使维生素B₆失去活性，其原因可能是维生素B₆以牛乳蛋白中释放出来的半胱氨酸反应所致。维生素B₆能发生光降解，光的波长和反应速率之间的关系尚不清楚，可能是自由基诱发氧化使PL和PM转变为无营养的 4-吡哆酸。由于起始反应无须氧参与，因此维生素B₆的光降解速率与有无氧存在无关，但强烈的依赖于温度，而水活性影响较少 (表 8-13)。

表 8-13 温度、水活性及光强度对脱水模拟体系食品中的吡哆醛降解的影响

光强 (流明/m ²)	水活性 a _w	温度/°C	K/d ⁻¹	t _{1/2} /d
4300	0.32	5	0.092	7.4
		28	0.1085	6.4
		37	0.2144	3.2
		55	0.3284	2.1
	0.44	5	0.0880	7.9
		28	0.1044	6.6
		55	0.3453	2.0
		2150	27	0.0675

对许多加工食品中的维生素B₆的损失情况进行分析表明，罐装蔬菜维生素B₆的损失约 60%~80%，冷藏损失约 40%~60%，海产品和肉制品在罐装过程中，约有 45%的维生素B₆损失，水果和水果汁冷藏时，损失约 15%，罐装时损失 38%，谷物加工成各类谷物产品时，维生素B₆损失为 50%~95%，碎肉损失为 50%~75%。

在食品加工过程中，一般食品中的维生素B₆都较易损失。1952 年曾对一些小儿麻痹症患者进行调查，发现有 50%~60%是由于液态或固态的加工食品中维生素B₆成分的损失所引起的。液体食品中乳蛋白的存在易导致吡哆醛的不稳定，当用维生素B₆的稳定形式—吡哆醇进行强化后，这一问题就迎刃而解了。

不同形式的维生素B₆在模拟体系和食品中，热破坏时的动力学和活化能是不同的，在非光化学降解中，维生素B₆的形式、温度、溶液pH和其他反应物（例如蛋白质、氨基酸和还原糖）的存在均影响维生素B₆的降解速率，在低pH条件下（如 0.01mol/LHCl）所有形式的维生素B₆都是稳定的。当在pH>7 时，PM损失较大；而pH为 5 时PL损失较大（表 8-14）。在 110~145°C温度范围内测定了吡哆醛[I]、吡哆醇[II]和吡哆胺[III]在 0.1mol/L磷酸缓冲液(pH7.2)中的降解速率，表明III、II、I降解反应动力学反应分别为假 1 级、1.5 级和 2 级，活化能也随维生素B₆的不同形式而在 167.2~355.3kJ/mol 范围内变化。用花菜菜汤进行类似试验，结果明显低于模拟体系的活化能(122.86kJ/mol)，动力学为假 1 级的非线性反应。

表 8-14 pH 和温度对水溶液中吡哆醛和吡哆胺降解的影响

化合物	温度/°C	PH	K/d ⁻¹	t _{1/2} /d
吡哆醛	40	4	0.0002	3466
		5	0.0017	407
		6	0.0011	630
		7	0.0009	770

吡哆胺	60	4	0.0011	630
		5	0.0225	31
		6	0.0047	147
		7	0.0044	157
	40	4	0.0017	467
		5	0.0024	289
		6	0.0063	110
		7	0.0042	165
	60	4	0.0021	330
		5	0.0044	157
		6	0.0110	63
		7	0.0108	64

注:在pH4~7 和 40℃或 60℃,140d内吡哆醇无明显损失; K,一级反应常数;t_{1/2}/d,降解 50%所需时间;

膳食中所有维生素B₆的形式都能被有效吸收和发挥维生素B₆的功能,即便是转变为席夫碱的维生素B₆在胃酸条件下仍能降解和显示高生物利用率。

六、叶 酸 酯

1. 结构

叶酸酯(folate)类似于蝶酰-L-谷氨酸的结构和营养活性,其结构式见图8-16。叶酸酯的结构中³N和⁴C原子之间处于共振稳定结构。

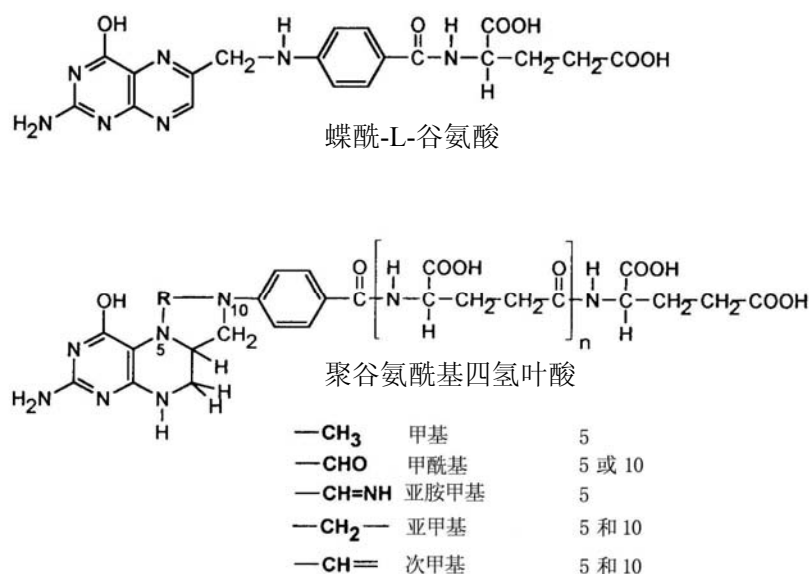


图 8—16 叶酸酯的结构

叶酸是由 α -氨基-4-羟基喋啶与对氨基苯甲酸相连接,再以-NH-CO-键与谷氨酸连接组成。在生物体系中,叶酸酯以各种不同的形式存在,只有谷氨酸部分为L-构型和C⁶为6S构型的叶酸酯和四氢叶酸酯才具有维生素活性。喋啶环可被还原生成二氢或四氢叶酸酯,在N⁵和N¹⁰位上有五种不同的一碳取代物,谷氨酸残基能伸展为不同长度的多- γ -谷氨酰侧链。假如多谷氨酰侧链不超过6个残基,那么叶酸化合物的理论数可能超过140种,但目前还只分离和鉴定出30种。

叶酸是一种暗黄色物质,不易溶解于水,其钠盐溶解度较大。天然存在的量很少,从人体对叶酸的需要量看,叶酸是维生素中需求量最大的维生素。从肝脏和酵母分离出的叶酸主要是含有三个谷氨酸或七个谷氨酸的衍生物,食品中80%的叶酸以聚谷氨酰叶酸的形式存在,具有维生素活性的只有叶酸及其叶酸的多谷氨酸酯衍生物。叶酸的活性形式是四氢叶酸(THFA),叶酸还原酶将叶酸还原为四氢叶酸时需在喋啶核的5,6,7,8位加上4个氢原子。四氢叶酸的主要作用是进行单碳残基的转移,这些单碳残基可能是甲酰基、亚胺甲基、亚甲基或甲基等。单碳残基参入到四氢叶酸的N⁵或N¹⁰位置。叶酸以这种方式在嘌呤与嘧啶的合成、氨基酸的相互转换作用以及某些甲基化的反应中起着重要作用。如四氢叶酸携带的甲酰基团可用于下列各种反应:嘌呤2,5和8位碳的合成;甘氨酸转变为丝氨酸;高半胱氨酸甲基化形成蛋氨酸;由尿嘧啶合成胸腺嘧啶;由乙醇胺合成胆碱,尼克酰胺甲基化形成N¹-甲基尼克酰胺昔。

2. 稳定性

叶酸在厌氧条件下对碱稳定。但在有氧条件下,遇碱会发生水解,水解后的侧链生成氨基苯甲酸-谷氨酸(PABG)和喋啶-6-羧酸,而在酸性条件下水解则得到6-甲基喋啶。叶酸酯在碱性条件下隔绝空气水解,可生成叶酸和谷氨酸。叶酸溶液暴露在日光下亦会发生水解形成PABG和喋啶-6-羧醛,此6-羧醛经辐射后转变为6-羧酸,然后脱羧生成喋啶,核黄素和黄素单核苷酸(FMN)可催化这些反应。

食品加工中使用的亚硝酸盐和亚硫酸能与食品中的叶酸发生相互作用,现已引起人们的重视。因亚硫酸能导致叶酸侧链解离,生成还原型喋啶-6-羧醛和PABG。在低温条件下亚硝酸与盐酸反应生成N¹⁰亚硝基衍生物,在高温条件下,2-氨基亦可参与反应,生成2-羧基-10-硝基衍生物。近来还证明,N¹⁰-亚硝基叶酸对鼠类有弱的致癌作用,可见对于人体是有害的。

二氢叶酸(FH₂)和四氢叶酸(FH₄)在空气中容易氧化,对pH也很敏感,在pH 8~12和pH 1~2最稳定。在中性溶液中,FH₄与FH₂同叶酸一样迅速氧化为PABG、喋啶、黄嘌呤、6-甲基喋啶和其他与喋啶有关的化合物。在酸性条件下,能够

观察到PABG的定量解离。当FH₄的N⁵位被取代后，由于空间位阻稳定性提高，在硫醇、半胱氨酸或抗坏血酸盐存在时，将明显降低空气对FH₄的氧化作用。FH₂比FH₄稍稳定，但仍能发生氧化降解，FH₄在酸性溶液中比在碱性溶液中氧化更快，其氧化产物为PABG和 7, 8 上二氢喋呤-6-羧醛。硫醇和抗坏血酸盐这类还原剂能使FH₂和FH₄的氧化减缓。

四氢叶酸的几种衍生物稳定性顺序为：5-甲酰基四氢叶酸>5-甲基-四氢叶酸>10-甲基-四氢叶酸>四氢叶酸。叶酸的稳定性仅取决于喋啶环，而与聚合酰胺的链长无关。食品中叶酸酯主要以 5-甲基-四氢叶酸形式存在，经氧化降解转变为如图 8-17 的两种产物，其中 5-甲基-二氢叶酸易被巯基和抗坏血酸还原为 5-甲酰基四氢叶酸，因此仍具有维生素活性。

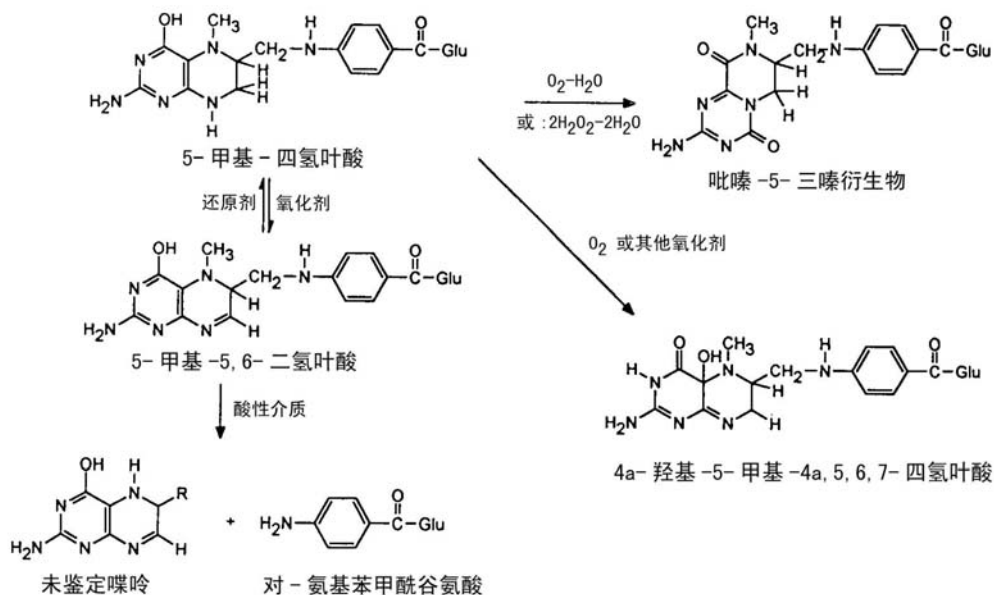


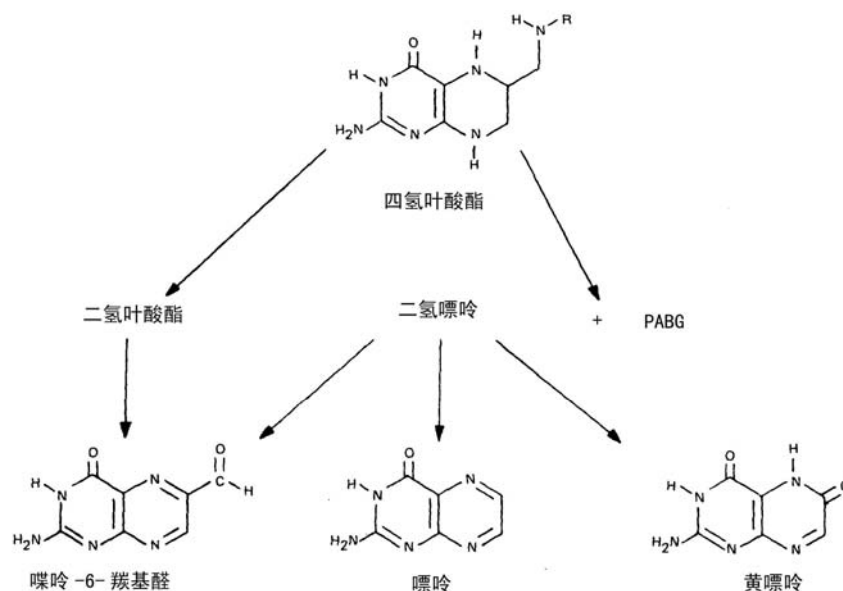
图 8-17 5-甲基-四氢叶酸酯的氧化降解

曾应用许多分析方法都未能完全分离叶酸酯降解所形成的复杂产物，Reed 和Archer则成功地采用HPLC法研究了FH₄复杂的化学氧化反应，证明在pH4.7 和 10 的水溶液中FH₄被空气氧化的主要产物是对-氨基苯基谷氨酸酯，由此可见，氧化主要导致四氢叶酸酯的裂解，在pH4 时含喋呤环的产物主要为喋呤，pH 7 和 10 时为 6-甲酰喋呤。仅测定了FH₂在pH10 时的反应。FH₂和喋呤的形成历程见图 8-18。

5, 10-亚甲基-FH₄不如-FH₄易被氧化，然而在高pH和有胺或氨盐存在时，稳定性降低。10-甲酰-FH₄同FH₄一样对氧和氧化剂都不稳定。此外，5-甲酰-FH₄在中性或弱碱性溶液中时对氧稳定，而在弱酸性溶液中，与碘或二铬酸盐缓慢反应；5-甲酰-FH₄在碱性溶液中非常稳定，不易水解，而 10-甲酰-FH₄，遇碱则迅速失去甲酰基，在酸性条件下，5-甲酰和 10-甲酰FH₄都脱去一分子水形成 5,

10-亚甲基-FH₄。在有空气或氧化剂存在时，5-甲基FH₄在碱性范围内容易氧化，磷酸盐缓冲液和Cu²⁺可加速氧化降解，其中后者可使氧化速率提高 20 倍。氧化生成产物可能为 5, 6-二氢 5-甲基叶酸酯，这种产物只有还原型方具有维生素活性。

图 8-18 由四氢叶酸酯形成喋呤和 7, 8-二氢叶酸酯



3. 分布及分析方法

只是在最近完成了多谷氨酸酯衍生物的合成后，测定自然界叶酸衍生物的分布才成为可能。Stockstad和他的研究小组证明，卷心菜中 90%以上叶酸酯是以含有 5 个氨基酸残基的多谷氨酸酯的形式存在的，主要为 5-甲基衍生物。他们还指出大豆中的叶酸酯主要含 52%单谷氨酸酯和 16%的双谷氨酸酯，其次是戊谷氨酸酯。大豆中叶酸酯的总活性有 65%~70%来自 5-甲酰-FH₄；牛乳中的叶酸酯含有大约 60%的单谷氨酸酯，其余部分为 2~7 谷氨酸酯，在这种情况下，叶酸酯总活性的 90%~95%来自 5-甲基-FH₄。某些动物性食品如肝脏中的叶酸有 35%左右 10-甲酰基-四氢叶酸。

研究还表明，叶酸酯在肠道中的吸收率与 r-谷酰基侧链的长度成反比。因此，在确定一种食品能否作为这类维生素的来源之前，必须估测链的长度。可惜现在对大多数食品还不能提供这方面的资料。

食品中叶酸的含量测定，通常采用微生物学方法进行。测定前，先将食品中的多谷氨酸酯衍生物在结合酶的作用下裂解生成游离叶酸。此外，也可用 HPLC 法测定叶酸酯。

4. 营养稳定性

最近研究了某些食品的一谷酰基型四氢叶酸酯衍生物在溶液中的营养稳定性，并同叶酸进行比较。可通过叶酸溶液促进干酪乳酸杆菌生长的能力来测

定它的营养稳定性。当四氢叶酸中含有 1% 抗坏血酸时, 在 121℃ 保温 15min, 仍能保持 67% 的活性; 若抗坏血酸浓度降低到 0.05% 进行上述同样处理, 活性全部损失; 抗坏血酸浓度为 0.20% 时, 在相同条件下, 5-甲基FH₄能完全得到保护; 若不存在抗坏血酸时, 5-甲基FH₄在碱性条件下, 也具有最大的营养稳定性; 室温下, 在pH9 的 0.1mol / L 三羟甲基氨基甲烷(TRIS)缓冲溶液中, 其半衰期为 330h, 而在pH1.0 的 0.1mol / L HCl 溶液中则为 25h。已证明最稳定的还原型叶酸是 5-甲酰基-FH₄, 在室温下pH4~10 范围内, 半衰期约为 30d; 10-甲酰基-FH₄, 在pH7.0 时, 半衰期为 100h 左右, 比预期的更稳定。这可能是由于转变为更稳定的氧化产物 10-甲酰叶酸所致。通过对体系进行含量测定, 证明 10-甲酰叶酸具有营养活性。叶酸本身是相当稳定的, 在室温下, pH7.0 的 0.05mol / L 柠檬酸盐-磷酸盐缓冲溶液中, 叶酸的半衰期超过 700h。然而, 叶酸在没有柠檬酸盐存在时, 很不稳定, 在上述同样条件下, 半衰期仅有 48h。另外还有研究表明, 固体状态的纯叶酸在正常条件下贮存, 每年分解率为 1% (25℃, 相对湿度 75%)。

叶酸酯经蝶酰聚谷氨酸酶水解除去聚谷氨酰后, 在肠内可被吸收。食品中天然叶酸酯的生物利用率平均约为 50% 左右或更低。而聚谷氨酰基叶酸酯的生物利用率更低, 只有单谷氨酰基叶酸酯的 70%。其生物利用率低的原因是: ① 叶酸酯是通过非共价键与食品基质结合。② 四氢叶酸酯在胃液中易降解。③ 肠内缺乏专一转化酶, 使叶酸酯中的聚谷氨酰基转化为容易吸收的单谷氨酰基叶酸酯, 或许该酶活性被食品中其他组分抑制。如果水果、蔬菜和肉类经过均质、冷冻(解冻)或其他处理, 由于细胞破损, 水解酶被释放从而提高了聚谷氨酰基叶酸酯的生物利用率。

5. 加工的影响

食品在加工过程中叶酸衍生物损失的程度和机理仍不清楚。通过研究加工和贮藏的牛乳表明, 初期的失活过程是氧化作用, 叶酸的破坏量与抗坏血酸平行进行的, 添加抗坏血酸能增加叶酸的稳定性。牛乳在经过脱氧作用后能增加这两种维生素的稳定性, 但是在 15~19℃ 贮藏 14d, 二者皆明显降低。

牛乳经高温短时巴氏消毒(92℃, 2~3s)总叶酸酯大约有 12% 损失; 经煮沸 2~3min 消毒其损失为 17%; 瓶装牛乳消毒(在 119~120℃, 13~15min)产生的损失很大, 约 39%, 牛乳经预热后再通入 143℃ 蒸汽 3~4s 进行高温短时消毒, 总叶酸酯量只有 7% 损失。

小鸡豆(garbanzo)在加工过程中, 叶酸会受到不同程度的损失。如冲洗、浸泡, 叶酸损失约 5%, 经水煮热烫的豆中, 叶酸会随杀青时间的增加而保留值下降, 在热烫时间由 5min 增至 20min 时, 总叶酸含量则从 75% 下降到 54%。

如采用蒸汽热烫则在某种程度上可提高叶酸的保留值。小鸡豆中所含的叶酸对热加工相当稳定，在 118℃加热灭菌 30min，游离叶酸和总叶酸酯其保留值分别为干豆中原始量的 60%和 70%，即使在 118℃将加工时间从 30min 增加到 53min，其中叶酸含量减少亦不明显。

以鸡肝为例，测定其在贮藏和加工过程中叶酸多谷氨酸酯的损失，发现在未受损伤的组织中，叶酸多谷氨酸酯在 4℃受内源结合酶作用 48h，仅发生轻微降解。若完全降解则需要 120h，而均质组织则在保存 48h 后，几乎完全降解成叶酸单谷氨酸酯和少量的二谷氨酸酯。如果肝脏在贮藏或者其它操作前加热到 100℃以上，则由于氧合酶的失活，使多谷氨酸酯变得稳定。

对鸡肉采用生物学、微生物学和 HPLC 等分析方法测定液相模拟体系经热加工时对叶酸生物利用率的影响，发现这些方法测得的结果基本上是一致的。熟牛肝中，叶酸得到完全利用，而在熟卷心菜中，则仅有 60%得到利用。

各种食品在加工过程中，叶酸损失情况可参见表 8-15。

表 8—15 各种加工引起食品中叶酸的损失情况

食品	加工方法	叶酸活性的损失 (%)
蛋类	油炸、煮炒	18-24
肝	烹调	无
大西洋庸鲽	烹调	46
花菜	煮	69
胡萝卜	煮	79
肉类	γ 辐射	无
葡萄柚汁	罐装或贮藏	可忽略
番茄汁	罐装	50
	暗处贮藏 (1 年)	7
	光照贮藏 (1 年)	30
玉米	精制	66
面粉	碾磨	20-80
肉类或菜类	罐装和贮藏 (3 年)	可忽略
	罐装和贮藏 (5 年)	可忽略

七、维生素B₁₂

1. 结构

维生素B₁₂由几种密切相关的具有相似活性的化合物组成，这些化合物都含有钴，故又称为钴胺素，维生素B₁₂为红色结晶状物质，是化学结构最复杂的维生素。它有两个特征组分，一是类似核苷酸的部分，它是 5, 6-二甲苯并咪唑通过 α-糖苷键与D-核糖连接，核糖 3' 位置上有一个磷酸酯基；二是中心环的部分，它是一个类似卟啉的咕啉环系统，由一个钴原子与咕啉环中四个内氮原子配位。在通常离析出的形式中，二价钴原子的第 6 个配位位置被氰化物取

代，生成氰钴胺素。与钴相连的氰基，被一个羟基取代，产生羟钴胺素，它是自然界中一种普遍存在的维生素B₁₂形式，这个氰基也可被一个亚硝基取代，从而产生亚硝钴胺素，它存在于某些细菌中。在活性辅酶中，第六个配位位置通过亚甲基与5-脱氧腺苷连接。结构式见图 8-19。

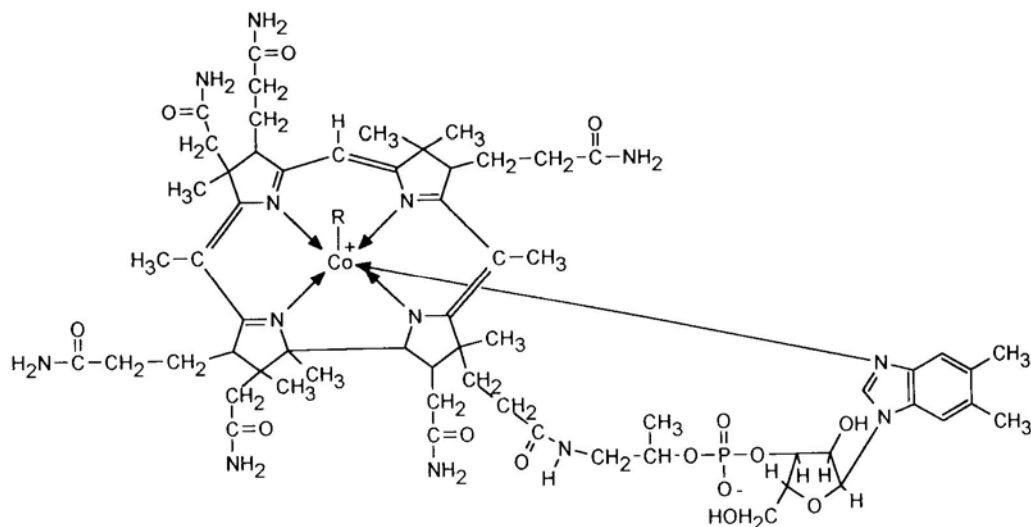


图 8-19 维生素B₁₂结构

维生素B₁₂主要存在于动物组织中，它是维生素中唯一只能由微生物合成的维生素。许多酶的作用需要维生素B₁₂辅酶。如甲基丙二酰变位酶和二醇脱水酶，以及同叶酸一起参与由高半胱氨酸形成甲硫氨酸。维生素B₁₂的合成产品是氰钴胺素，为红色结晶，非常稳定，可用与食品氧化和营养补充。

图 8-16 食品中维生素B₁₂的分布

含量	食品	维生素 B12 含量(μg/100g 湿重)
丰富	器官(肝、肾、心脏)、贝类(蛤、蜆)	>10
中等以上	脱脂浓缩乳、某些鱼、蟹、蛋黄	3~10
中等	肌肉、鱼、乳酪	1~3
其他	液体乳、赛达乳酪、农家乳酪	<1

2. 稳定性

氰钴胺素水溶液在室温并且不暴露在可见光或紫外光下是稳定的，最适宜 pH 范围是 4~6，在此范围内，即使高压加热，也仅有少量损失。在碱性溶液中加热，能定量地破坏维生素B₁₂。还原剂如低浓度的巯基化合物，能防止维生素B₁₂破坏，但用量较多以后，则又起破坏作用。抗坏血酸或亚硫酸盐也能破坏维生素B₁₂。在溶液中，硫胺素与尼克酸的结合可缓慢地破坏维生素B₁₂；铁与来自硫胺素中具有破坏作用的硫化氢接合，可以保护维生素B₁₂，三价铁盐对维生素B₁₂有稳定作用，而低价铁盐则导致维生素B₁₂的迅速破坏。

3. 分析方法

维生素B₁₂的含量，通常是通过赖氏乳杆菌 (*Lactobacillus leichmannii*) 用微生物学的方法进行检测。各种形态的维生素B₁₂均可用色谱法分离得到，HPLC法分析食物中的维生素B₁₂并不是很好，因为浓度太低。一般来说测定维生素B₁₂首先将食物样品在缓冲液中匀浆，然后在 60℃ 的条件下，用木瓜蛋白酶和氰化物的盐类使之反应，这样使维生素B₁₂去掉蛋白质而转变成氰钴胺素从而得到更多的稳定的兰色氰钴胺素，这样就可以测定其含量。

4. 加工的影响

除在碱性溶液中蒸煮外，维生素B₁₂在其他情况下，几乎都不会遭到破坏，肝脏在 100℃ 煮沸 5min 维生素B₁₂损失 8%，肉在 170℃ 焙烤 45min 则损失 30%。用普通炉加热冷冻方便食品，如鱼、油炸鸡、火鸡和牛肉，其维生素B₁₂可保留 79%~100%。牛乳在加工的各种热处理过程中，维生素B₁₂的稳定性见表 8-17。

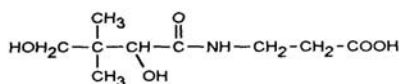
表 8-17 牛乳在热处理过程中维生素B₁₂的损失

处理	损失 (%)	处理	损失 (%)
巴氏消毒 2~3s	7	在 143℃ 灭菌 3~4s (通入蒸汽)	10
煮沸 2~5min	30	蒸发	70-90
在 120℃ 灭菌 13min	77	喷雾干燥	20-30

八、泛 酸

1. 结构、稳定性和分布

泛酸 (Pantothenic Acid) 又称维生素B₅是人和动物所必需的，是辅酶A (CoA) 的重要组成部分，在人体代谢中起重要作用。泛酸是泛解酸和 β 丙氨酸组成的，学名称为 D(+)-N-(2, 4-二羟基-3, 3-二甲基-丁酰)-β 丙氨酸，其结构式如下：



泛酸

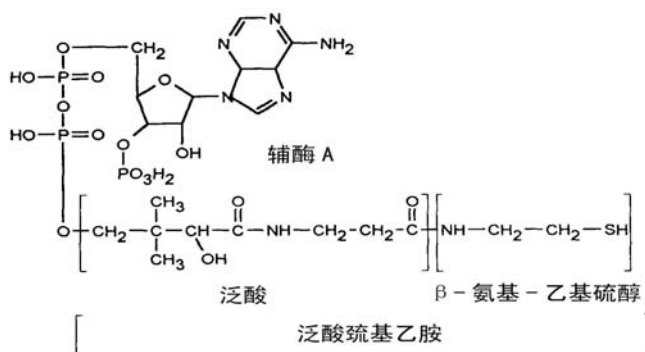


图 8-20 泛酸不同形式结构图

泛酸在 pH4~7 的范围内稳定，在酸和碱的溶液中水解，在碱性溶液中水解生成 β -丙氨酸和泛解酸，在酸性溶液中水解成泛解酸的 γ -内酯。泛酸广泛分布于生物体中，主要作为辅酶 A 的组成部分，参与许多代谢反应，因此是所有生物体的必需营养素。食品中泛酸的分布见表 8-18。

表 8-18 一些食品中的泛酸含量

食品	泛酸含量(mg/g)
干啤酒酵母	200
牛肝	76
蛋黄	63
肾	35
小麦麸皮	30
荞麦	26
菠菜	26
烤花生	25
全乳	24
白面包	5

2. 分析方法

泛酸在天然物质中含量很低，通常用微生物学的方法进行检测。常用 *Saccharomyces carlsbergensis*(检测 10ng) 和植物乳杆菌 (*Lactobacillus plantarum*) (检测 1ng) 作为实验生物体。

3. 加工的影响

曾对 507 种食品中泛酸的含量进行分析，在肉罐头中泛酸损失 20%~35%；蔬菜食品中损失 46%~78%；冷冻食品中也有较大的损失，其中肉制品损失 21%~70%；蔬菜食品损失 37%~57%；水果和水果汁经冷冻和罐装，泛酸损失分别为 7%和 50%，稻谷在加工成各种食品时，泛酸损失 37%~74%，而肉加工成碎肉产品时，则损失 50%~70%。牛乳经巴氏消毒和灭菌，泛酸损失一般低于 10%，干乳酪比鲜牛乳中泛酸损失要低。泛酸热降解遵循一级动力学机制，在 pH6~4 范围，速率常数随 pH 降低而增加。膳食中泛酸在人体内的生物利用率约为 51%，然而还没有证据显示这会导致严重的营养问题。

九、生物素

1. 结构和分布

生物素 (Biotin) 和硫胺素一样，是一种含硫维生素。是由脲和噻吩两个五元环组成。它的结构中含有三个不对称中心，另外两个环可以为顺式或反式稠

环，在 8 个可能的立体结构中，只有顺式稠环 D-生物素具有维生素活性。生物素和生物胞素 (Biocytin)。是两种天然维生素 (图 8-21)，其结构式如下：

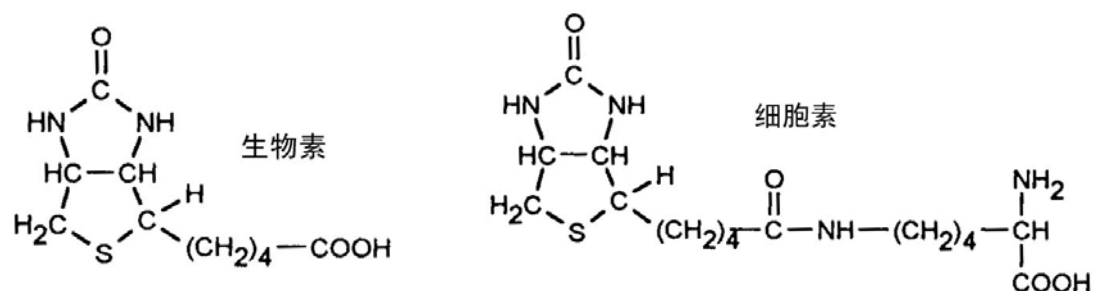


图 8-21 生物素和生物胞素结构

生物素广泛分布于植物和动物体中(表 8-19)，很多动物包括人体在内都需要生物素维持健康。在糖类化合物、脂肪和蛋白质代谢中具有重要的作用。主要功能是作为羧基化反应和羧基转移反应中的辅酶，以及在脱氨作用中起辅酶的作用。以生物素为辅酶的酶是用赖氨酸残基的 ϵ -氨基与生物素的羧基通过酰胺键连接的。

图 8-19 一些食品中生物素的含量

食品	生物素含量($\mu\text{g/g}$)	食品	生物素含量($\mu\text{g/g}$)
苹果	0.9	蘑菇	16.0
豆	3.0	柑橘	2.0
牛肉	2.6	花生	30.0
牛肝	96.0	马铃薯	0.6
乳酪	1.8~8.0	菠菜	7.0
莴苣	3.0	番茄	1.0
牛乳	1.0~4.0	小麦	5.0

2. 分析方法

通常采用波依法霉样真菌 (*Allescheria boydii*) (检测 0.5ng) 或阿拉伯糖乳酸杆菌 (*Lactobacillus arabinosus*) (检测 0.05ng) 以微生物学的方法对生物素进行定量分析。HPLC 法测定生物素的研究也正在进行，但方法都不是很成熟。微生物法和配基测定法适用于游离的生物素，但操作时须十分小心，因为在酸解时生物素容易降解。

3. 稳定性

纯生物素对热、光、空气非常稳定。在微碱性或微酸性 (pH5~8) 溶液中也相当稳定，即使在 pH9 左右的碱性溶液中，生物素也是稳定的，极端 pH 条件下生物素环上的酰氨键可能发生水解。在醋酸溶液中用高锰酸盐或过氧化氢氧化生物素生成砒，遇硝酸则破坏其生物活性，形成亚硝基脲衍生物，遇甲醛也

能使其失活。

在谷粒的碾磨过程中生物素有较多的损失，因此完整的谷粒是这种维生素的良好来源，而精制的谷粒产品则损失多。生物素对热稳定，在食品的制备过程中损失不大。

在生蛋清中发现一种蛋白质，即抗生物素蛋白，它能与生物素牢固结合形成抗生物素的复合物，它使生物素无法被生物体利用。但抗生物素蛋白遇热易变性，失去与生物素结合的能力，因此，鸡蛋烹调时，抗生物素蛋白活性受到破坏。人体肠道内的细菌可合成相当量的生物素，故人体一般不缺乏生物素。

第六节 脂溶性维生素

一、维生素 A

1. 结构及化学性质

具有维生素 A 活性的物质包括一系列 20 个碳和 40 个碳的不饱和碳氢化合物。它们广泛分布于动植物体中，其结构如下：

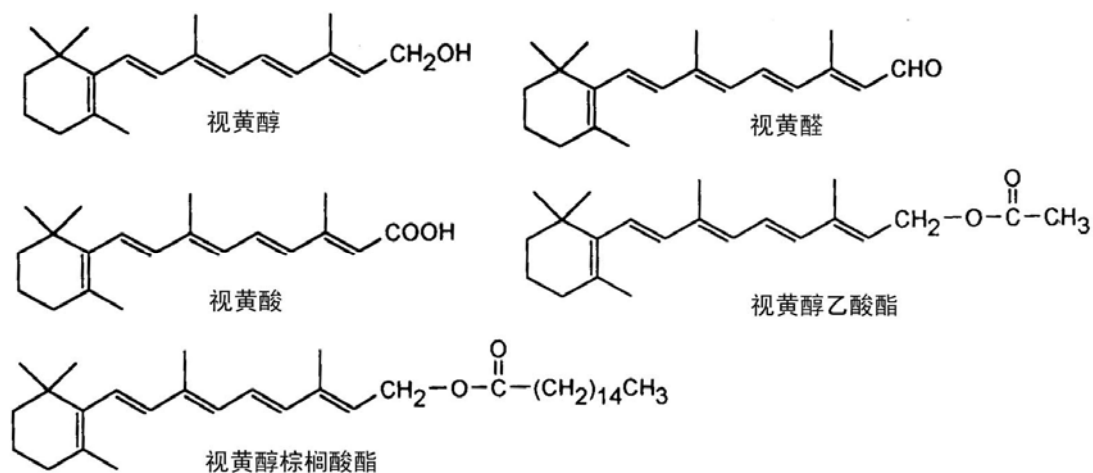


图 8-22 常见类视黄素结构

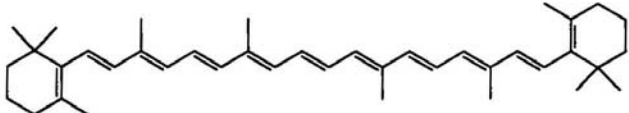
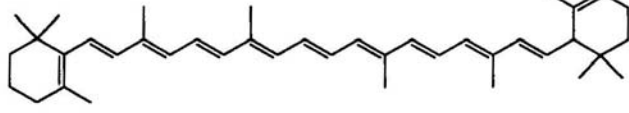
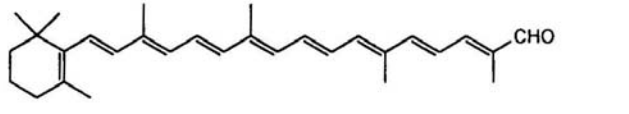
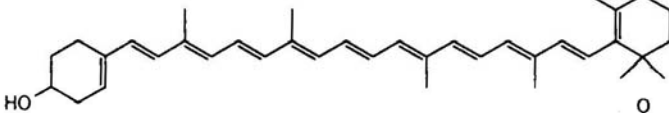
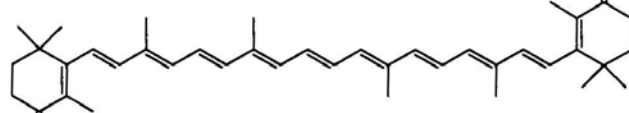
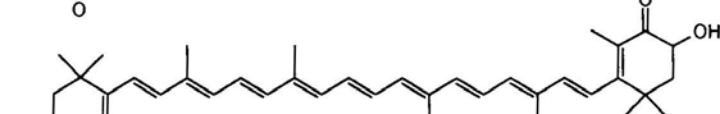
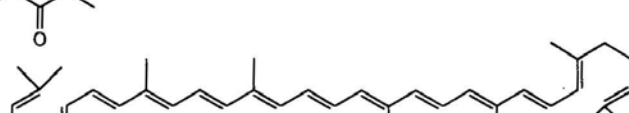
维生素 A 醇的羟基可与脂肪酸结合成酯，亦可氧化成醛和酸。动物肝脏含维生素 A 最高，以醇或酯的状态存在。植物和真菌中，以具有维生素 A 活性的类胡萝卜素形式存在，经动物摄取吸收后，类胡萝卜素经过代谢转变为维生素 A。在近 600 种已知的类胡萝卜素中有 50 种可作为维生素 A 源，其中一些常见的类胡萝卜素结构和维生素 A 前体的活性见表 8-18。最有效的维生素 A 前体是 β -胡萝卜素，经水解可生成两个分子的维生素 A。

具有维生素 A 或维生素 A 原活性的类胡萝卜素，必须具有类似于视黄醇（图 8-22）的全反式结构，即在分子中至少有一个无氧合的 β -紫罗酮环。同时在异

戊二烯侧链的末端应有一个羟基或醛基或羧基，β-胡萝卜素是类胡萝卜素中最具有维生素A原活性，在肠黏液中受到酶的氧化作用后，在C^{15-15'}链处断裂，生成两个分子的视黄醇。若类胡萝卜素的一个环上带有羟基或羧基，其维生素A原的活性低于β-胡萝卜素，若两个环上都被取代则无活性。

由于类胡萝卜素主要是由碳氢组成的化合物，类似脂类结构，故不溶于水，而是脂溶性的。只有胡萝卜素与蛋白质结合后才能溶于水。高浓度不饱和的类胡萝卜素体系能产生一系列复杂的紫外和可见光光谱(300~500nm)，从而可以解释它的淡橙—黄色素的原因。

表 8-20: 类胡萝卜素结构及维生素 A 前体活性

化合物	结 构	相对活性
β-胡萝卜素		50
α-胡萝卜素		25
β-阿朴-8'-胡萝卜素醛		25~30
玉米黄素		0
角黄素		0
虾红素		0
番茄红素		0

2. 分析方法

目前测定食品中维生素 A 活性的最理想方法是先将类胡萝卜素进行色谱分离，然后将各种不同立体异构体的活性进行累加。早期的含量测定方法是利用维生素与三氯化锑反应(Carr-Price 反应)进行检测，但得到的结果偏高，而且对加工过程中引起的顺-反异构化作用不敏感,现在多采用 HPLC 法分析。

3. 稳定性

天然存在的类胡萝卜素都是以全反式构象为主，当食品在热加工时转变为顺式构象，也就失去了维生素 A 活性。类胡萝卜素的这种异构化在不适当的贮藏条件下也常发生。HPLC 分析表明，在许多食品中类视黄醇和类胡萝卜素含有全反式和顺式异构体（表 8—19），水果和蔬菜的罐装将会显著引起异构化和维生素 A 活性损失。此外，光照、酸化、次氯酸或稀碘溶液都可能引起热异构化，使类视黄醇和类胡萝卜素全反式转变为顺式结构。

图 8—21 某些新鲜加工果蔬中的 β -胡萝卜素异构体分布

产品	状态	占总 β -胡萝卜素的百分数(%)		
		13-顺	反式	9-顺
红薯	新鲜	0.0	100.0	0.0
	罐装	15.7	75.4	8.9
胡萝卜	新鲜	0.0	100.0	0.0
	罐装	19.1	72.8	8.1
南瓜	新鲜	15.3	75.0	9.7
	罐装	22.0	66.6	11.4
菠菜	新鲜	8.8	80.4	10.8
	罐装	15.3	58.4	26.3
羽衣甘蓝	新鲜	16.3	71.8	11.7
	罐装	26.6	46.0	27.4
黄瓜	新鲜	10.5	74.9	14.5
腌黄瓜	巴氏灭菌	7.3	72.9	19.8
番茄	新鲜	0.0	100.0	0.0
	罐装	38.8	53.0	8.2
桃	新鲜	9.4	83.7	6.9
	罐装	6.8	79.9	13.3
杏	脱水	9.9	75.9	14.2
	罐装	17.7	65.1	17.2
油桃	新鲜	13.5	76.6	10.0
李	新鲜	15.4	76.7	8.0

食品在加工过程中，维生素 A 前体的破坏随反应条件不同而有不同的途径（图 8-23）。缺氧时，有许多可能的热转换，特别是 β -胡萝卜素的顺-反异构作用，这已从蔬菜在烹调和罐装中得到说明。厌氧灭菌造成的维生素活性的总损失为 5%~6%，损失的程序取决于温度、时间和类胡萝卜素的性质。在高温时， β -胡萝卜素分解成一系列的芳香族碳氢化合物，其中最主要的分解产物是紫多烯(lonene)。

若有氧存在，类胡萝卜素受光、酶和脂质过氧化氢的共氧化或间接氧化作用而导致严重损失。 β -胡萝卜素发生氧化作用，首先生成 5, 6-环氧化物，然后异构化为 β -胡萝卜素氧化物，即 5, 8-环氧化物(mutachrome)。高温处理时， β -胡萝卜素可能分解成许多小分子的挥发性化合物。而影响食品的风味。维生

素 A 的光化学异构化作用，可以通过直接的或间接的光敏化剂产生，所生成的顺式异构体的比例和数量与光学异构化的途径有关。在异构化过程中还伴随一系列的可逆反应和光化学降解。光催化氧化主要生成 β -胡萝卜素氧化物。例如橙汁中的 5, 6-环氧化物经异构化作用转变为 β -胡萝卜素氧化物，此产物进一步裂解生成与脂肪酸氧化产物相似的一系列复杂化合物。维生素 A 的氧化可导致维生素活性的完全丧失。

从以上可见，食品中维生素A和类胡萝卜素发生的氧化降解，存在着两种途径，一种是直接过氧化作用，另一种是脂肪酸氧化产生的自由基导致的间接氧化。 β -胡萝卜素和其他类胡萝卜素在低氧分压 ($<0.197\text{atm O}_2$) 时显示抗氧化作用，但在氧分压较高时可起到助氧化剂的作用。 β -胡萝卜素能抑制单重态氧、羟基自由基和超氧阴离子自由基，以及与 $\text{ROO}\cdot$ 作用生成 $\text{ROO}-\beta$ -胡萝卜素，从而起到抗氧化剂的作用。

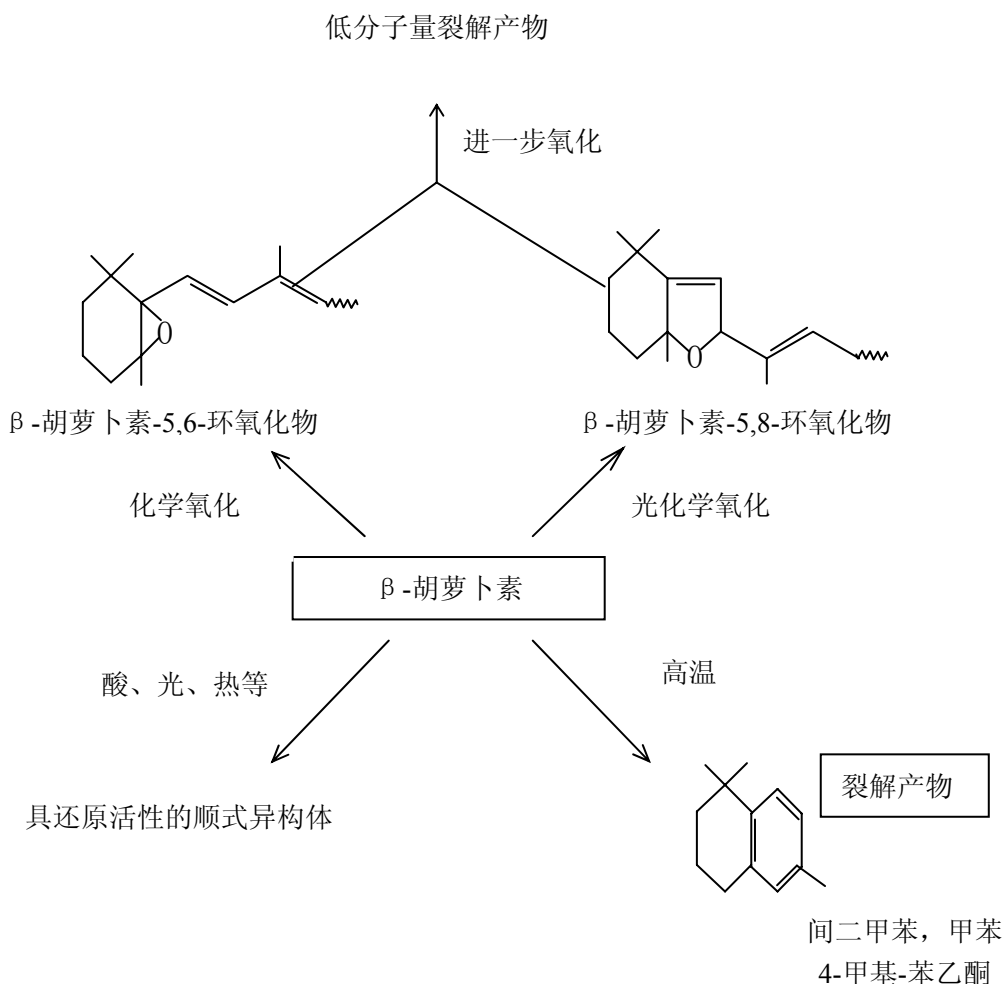


图 8-23 β -胡萝卜素的裂解

脱水食品在贮藏过程中，易被氧化而失去维生素 A 和维生素 A 前体的活性。

表 8-22 列举了胡萝卜素经不同方法脱水后其 β -胡萝卜素的含量，从中可以看出它的损失情况。

像脂肪氧化一样，维生素 A 的损失速率是酶、水活性、贮藏气压和温度的函数。因此，在贮藏过程中维生素 A 的损失主要取决于干燥脱水的方法和避光情况，水分和氧浓度对类胡萝卜素活性的影响参见表 8-23。即使在氧气浓度极低的条件下，损失量仍可测出。虽然小虾贮藏时的损失速率随含水量增加而下降，但是其他食品(如玉米)并不如此，显得很复杂。一般说来，在同一食品中的类胡萝卜素的稳定程度与不饱和脂肪酸相似。

表 8-22 新鲜胡萝卜与经不同方法脱水后胡萝卜中的 β -胡萝卜素含量

胡萝卜	浓度范围 (mg/kg)
新鲜胡萝卜	980-186
真空冷冻干燥萝卜	870-1125
常规空气风干萝卜	636-987

表 8-23 类胡萝卜素破坏速率

产品	水分含量	气体状态	破坏速率常数 k (h^{-1})
胡萝卜片 20°C	5	空气	6.1×10^{-1}
		2%氧气	1.0×10^{-3}
虾制品 37°C	<0.5	空气	1.1×10^{-3}
		空气	0.9×10^{-3}
		空气	0.6×10^{-3}
		空气	0.1×10^{-3}

$E_a=79.4\text{kJ/mol}$

4. 维生素 A 的生理功能

维生素 A 是复杂机体必需的一种营养素，它以不同方式几乎影响机体内的一切组织细胞。维生素 A（包括胡萝卜素）最主要的生理功能是：维持视觉，促进生长；增强生殖力和清除自由基。

β -胡萝卜素有很好的抗氧化作用，能通过提供电子抑制活性氧的生成达到清除自由基的目的。但必须指出，在高氧分压时显示助氧化作用。将它与亚油酸过氧化物共同温育的实验表明， β -胡萝卜素能有效地保护小鼠对抗血卟啉的致死性光敏作用，而血卟啉的光敏作用就在于自由基攻击了表皮溶酶体膜。另有研究表明， β -胡萝卜素不仅能清除游离态氧以减少光敏氧化作用，而且还是单线态氧的淬灭剂。美国波士顿大学的 Palozza 等人在一项用肝微体膜进行的实验中发现， β -胡萝卜素与维生素 E 两者在抑制脂质过氧化反应过程中有协同增效作用。由于 β -胡萝卜素的自由基清除作用，使得它在延缓衰老、防止心血管

疾病和肿瘤方面发挥作用，这已被部分研究和临床实验所证实。

二、维生素 K

维生素K是脂溶性萘醌类的衍生物。天然的维生素K有两种形式，维生素K₁(叶绿醌或叶绿基甲基萘醌)，仅存在于绿色植物中，如菠菜、甘蓝、花椰菜和卷心菜等叶菜中含量较多，维生素K₂(甲基萘醌或聚异戊烯甲基萘醌)，由许多微生物包括人和其他动物肠道中的细菌合成。此外还有几种人工合成的化合物具有维生素K活性，其中最重要的是 2-甲基萘醌，4-二甲基萘醌，又称为维生素K₃-甲基萘醌，在人体内变为维生素K₂，其活性是K₁和K₂的 2~3 倍。下图是它们的结构式，统称为维生素K。

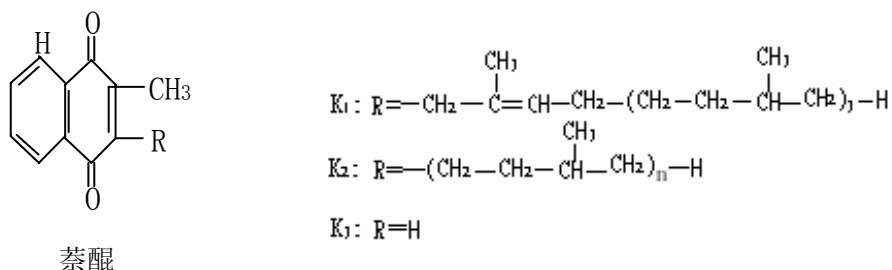


图 8-24 维生素 K 的结构式

天然存在的维生素 K 是黄色油状物，人工合成的是黄色结晶。所有 K 类维生素都抗热和水，但易受酸、碱、氧化剂和光(特别是紫外线)的破坏。由于天然维生素 K 相对稳定，又不溶于水，在正常的烹调过程中损失很少。然而人工合成的维生素 K 溶于水。关于维生素 K 在食品中的作用机理尚不太清楚，仅知道它具有光反应活性。维生素 K 存在于绿色蔬菜中，并能由肠道中的细菌合成，所以人体很少有缺乏的。它的生理功能主要是有助于某些凝血因子的产生，即参与凝血过程，故又称为凝血因子。

三、维生素 D

维生素D是甾醇类衍生物，虽然已鉴定出许多具有有维生素D活性的甾醇类化合物，但是在食物中出现的只有两种即麦角钙化甾醇（维生素D₂）和胆钙化甾醇（维生素D₃），具有实用性。结构式如下：

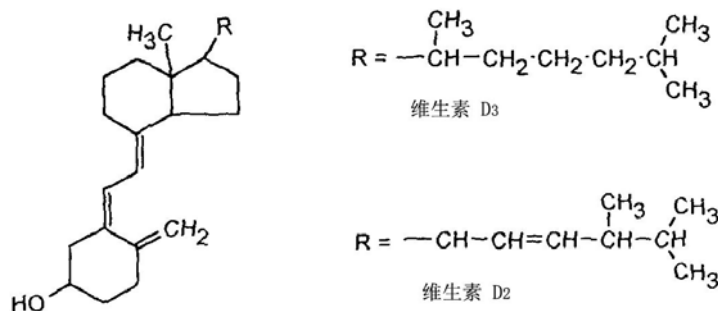


图 8-25 维生素 D 的结构式

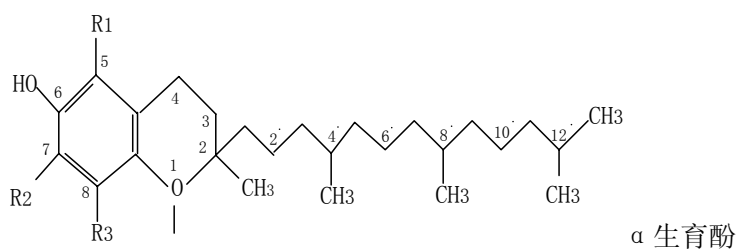
维生素前体(麦角固醇和 7-脱氢胆固醇)经紫外辐射可产生维生素D₂和D₃。酵母和真菌含麦角固醇，而 7-脱氢胆固醇则是在鱼肝油及人体和其他动物的皮肤里发现的。人的皮肤在日光下暴露可生成维生素D₃，这是一个多步骤形成过程，它包括脱氢胆固醇的光化学修饰和非酶异构化。由于是在体内合成，因此，膳食中维生素D的需求量与受光照的程度有关。生命体中维生素D₂和D₃有几种羟基取代保护物，胆钙化甾醇的 1, 25-二羟基衍生物是D₃具有生理活性的主要形式。肉类与乳制品富含维生素D₃及其 25-羟基衍生物在食品中通常与维生素A共存，7-脱氢胆固醇在鱼、蛋黄、奶油中含量丰富。尤其是海产鱼肝油中含量特别丰富。维生素D是脂溶性的，对氧和光敏感。但一般在加工中不会引起维生素D的损失。但油脂氧化酸败可用起维生素D破坏。

维生素 D 的生理功能是促进钙、磷的吸收，维持正常血钙水平和磷酸盐水平；促进骨骼和牙齿的生长发育；维持血液中正常的氨基酸浓度；调节柠檬酸的代谢。

四、维生素 E

1. 结构与化学性质

在自然界中发现的许多生育酚和生育三烯醇，统称为维生素E，都具有维生素E活性。它们之间的区别在于分子环上甲基(-CH₃)的数量和位置，分别为α，β，γ，δ生育酚(图 8-25)，α、β、γ和δ生育三烯醇。α-生育酚具有最高维生素E活性，其它生育酚具有α-生育酚的1%~50%的生物活性。通常食物中非α生育酚提供的维生素E活性相当于各种食品中标明的α-生育酚总量的20%。α-生育酚为多异戊间二烯衍生物(苯并二氢吡喃醇核)，其分子中都含有饱和C₁₆侧链(叶绿基)，不对称中心在2, 4'和8'位置上，甲基可能被不同的R₁, R₂, R₃取代(结构式如下)。



	R ₁	R ₂	R ₃
α	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β	CH ₃	H	CH ₃
γ	H	CH ₃	CH ₃
δ	H	H	CH ₃
生育酚母核	H	H	H

图 8-26 维生素 E 的结构式

自然界中的立体异构体 D-α-生育酚，具有 2D、4'D 和 8'D 三种构型，许多对映立体异构体(diastereoisomers)可由化学合成得到。维生素 E，特别是 α-生育酚在食品中研究最为深入，因为它们优良的天然抗氧化剂。能够提供氢质子和电子以淬灭自由基，而且它们是所有生物膜的天然成分，通过其抗氧化活性使生物膜保持稳定，同时也能阻止高不饱和脂肪酸氧化，与过氧自由基反应，生成相对稳定的 α-生育酚自由基，然后通过自身聚合生成二聚体或三聚体，使自由基链反应终止。相对而言，生育酚乙酯因其酚羟基被酯化而不再具有抗氧化活性，但是在体内其酯链被酶切断后，又恢复了抗氧化活性。

2. 分析方法和分布

维生素 E 在人体和动物体中具有多种功能，但对它的生化功能尚不清楚，可以利用各种生物学性质进行生物测定。Ames 按生物学测定中使用的生理学过程进行了如下归类。

(1) 涉及生物学功能的生物测定。例如预防鼠类胎儿死亡和吸收作用，以及鸡脑软化症。

(2) 用生物学参数的测定。例如防止红细胞溶血作用。

(3) 体内维生素 E 水平的测定。例如肝脏和血浆中的含量。

在自然界中已发现 8 种生育酚，因此仅用简单的比色分析方法测定食品中维生素 E 的含量是不可靠的。其分析步骤包括萃取、皂化及非皂化部分的薄层 (TLC) 和气液 (GLC) 色谱分析。高效液相色谱 (HPLC) 法是目前采用最多的分析方法。

表 8-24 植物油和某些食品中各种生育酚的含量

食品	α -T	α -T3	β -T	β -T3	Γ T	γ -T3	δ -T
植物油(mg/100g)							
向日葵籽油	56.4	0.013	2.45	0.207	0.43	0.023	0.087
花生油	0.013	0.007	0.039	0.394	13.1	0.03	0.922
豆油	17.9	0.021	2.80	0.437	60.4	0.078	37.1
棉籽油	40.3	0.002	0.196	0.87	38.3	0.089	0.457
玉米胚芽油	27.2	5.37	0.214	1.1	56.6	6.17	2.52
橄榄油	9.0	0.008	0.16	0.417	0.471	0.026	0.043
棕榈油	9.1	5.19	0.153	0.4	0.84	13.2	0.002
其他食品(μ g/ml 或 g)							
婴儿配方食品(皂化)	12.4		0.24		14.6		7.41
菠菜	26.05	9.14					
牛肉	2.24						
面粉	8.2	1.7	4.0	16.4			
大麦	0.02	7.0		6.9		2.8	

注: T, 生育酚; T3, 生育三酚.

维生素 E 广泛分布于种子和种子油(菜油)、谷物、水果、蔬菜以及动物产品等各类食品中, 在大多数动物性食品中, α -生育酚是维生素 E 的主要形式, 而在植物性食品中却存在多种形式, 随品种不同有很大差异。食品中天然存在的 α -生育酚的生物活性是最重要的。但是其他天然存在的异构体也具有重要的维生素活性和抗氧化活性。某些谷物中各种生育酚的含量参见表 8-24。

3. 稳定性

维生素 E 在无氧和无氧化脂质存在时显示良好的稳定性, 罐装加工对维生素 E 活性影响很小, 分子氧使维生素 E 降解加速, 当有过氧自由基和氢过氧化物存在时维生素 E 失活更快, 其反应历程如图 8-27。食品在加工、贮藏和包装过程中, 一般都会造成维生素 E 的大量损失, 在谷物加工过程中, 机械加工和氧化作用能导致维生素 E 活性的损失。如将小麦磨成面粉及加工玉米、燕麦和大米时, 维生素 E 损失约 80%。在分离、除脂或脱水等加工步骤中, 以及油脂精炼和氧化过程中也能造成维生素 E 损失。如脱水可使鸡肉和牛肉中 α -生育酚损失 36%~45%, 但猪肉却损失很少或不损失。制作罐头导致肉和蔬菜中生育酚量损失 41%~65%, 炒坚果破坏 50%。食物经油炸损失 32%~70%

的维生素 E。然而通常家庭烘炒或水煮不会大量损失。生育酚不溶于水，不会随水流失，然而水分活度影响维生素 E 的降解，影响规律与不饱和脂肪酸相似，在单分子水层值时降解速率最小，高于或低于此水分活度，维生素 E 的降解速率均增大。马铃薯片在贮存过程中，生育酚大量损失。有研究表明，在 23℃ 下贮存一个月的马铃薯片加工后生育酚损失 71%，贮存两个月损失 77%。当把马铃薯片冷冻于 -12℃ 下一个月损失 63%，两个月损失 68%。氧化损失通常伴随着脂肪氧化，其原因可能是由于食品在加工过程中使用了化学药剂，如加入苯甲酰基过氧化物或过氧化氢所造成的维生素 E 的损失；脱水食品是极易对维生素 E 造成破坏的，其机理同维生素 A 所述。生育酚被氧化后其产物有二聚物、三聚物和二羟基化合物及醌类，例如 α -生育酚与亚硝酸发生氧化反应生成的产物（图 8-28）。

α -生育酚在 pH5 以下经空气氧化生成的产物同生育酚与亚硝酸反应生成物是相似的。生育酚被亚油酸甲酯氢过氧化物氧化时，pH、水分含量和温度亦对其产生影响。无氧条件下，生育酚与亚油酸甲酯氢过氧化物反应形成加成化合物。初始氧化产物很明显是半醌，随后半醌进一步氧化生成生育酚醌，或与烷氧游离基进行厌氧性反应形成加成化合物。此外，单重态氧还能攻击生育酚分子的环氧体系，使之形成氢过氧化物衍生物，再经过重排，生育酚醌和生育酚醌-2-3-环氧化物（图 8-28）因此维生素 E 是一种单重态氧抑制剂。用抗坏血酸和 α -生育酚可作为保护剂防止亚硝胺的形成，在这个实验中， α 生育酚在 pH5 以下与亚硝酸盐反应生成的产物与它经空气氧化生成的产物是相同的。

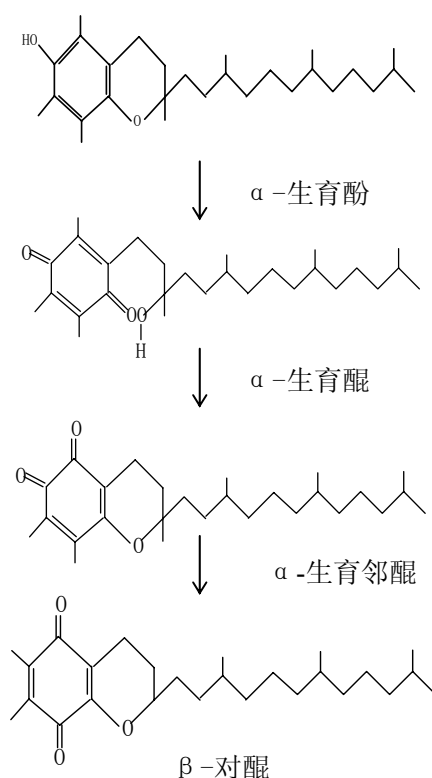


图 8-27 硝酸氧化 α -生育酚产物

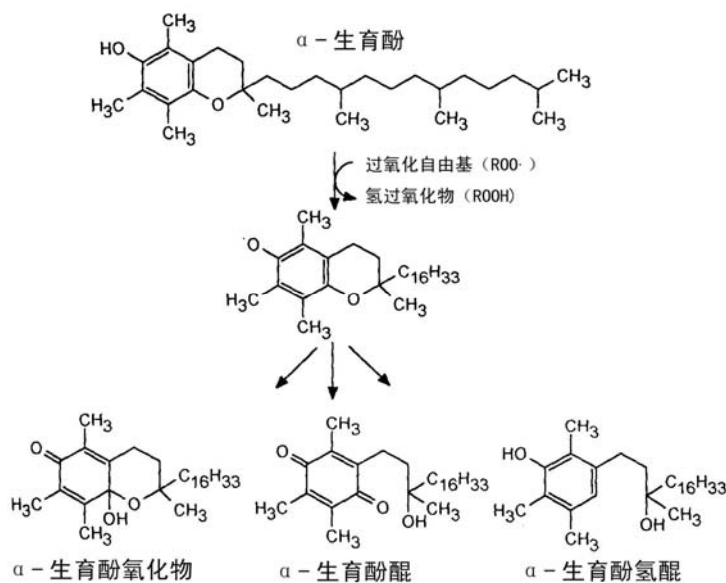


图 8-28 维生素 E 降解途径

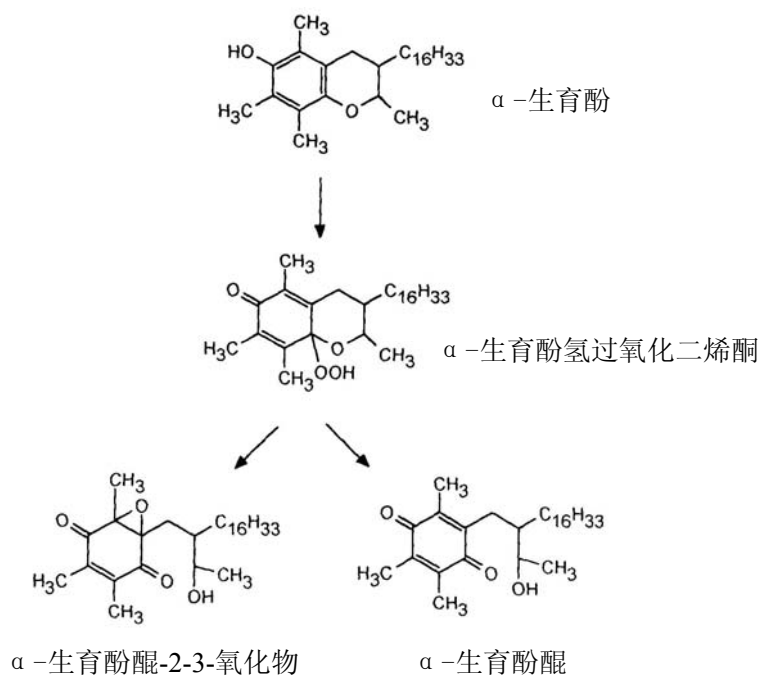


图 8-29 α -生育酚与单重态氧反应途径

4. 维生素 E 的生理功能

维生素 E 是生命有机体的一种重要的自由基清除剂，具有较强的抗氧化活性，能有效地阻止食物和消化道内脂肪酸酸败，保护细胞免受不饱和脂肪酸氧化产生毒性物质的伤害，同硒能产生协同效应，并可部分代替硒的功能。同样硒也能够治疗维生素 E 的某些缺乏症。此外，还能提高机体的免疫能力，保持血红细胞的完整性，调节体内化合物的合成，促进细胞呼吸，保护肺组织免遭

空气污染。

第七节 矿物质

一、概 述

食品中的矿物质是由不同种类的元素和离子组成的，其中有许多是人类营养必不可少的，特别是一些微量元素，但是当摄入过量时则又成为有害的因素。其 DRIs 列于表 8-4。矿物质中参与人体生命代谢的约有 25 种，其中氮、氢、氧、碳占人体矿物质原子总量的 99%，微量元素(例如铁、碘、锌、硒、铜、铬、氟、铅、锡等)对人体健康起着重要作用，一旦缺乏将会造成多种疾病。然而，人体对矿物质的需求其个体差异较大，不同的人群、种族和工作性质等也都影响对矿物质的需求量，因此很难设定一个固定的界限。但是实际上是可以提供一个最佳健康需求浓度或安全浓度范围。

食品中矿物质含量的变化主要取决于环境因素，如植物赖以生长的土壤成分或动物饲料的性质。化学反应导致食品中矿物质的损失不如物理去除或形成生物不可利用的形式所导致的损失那样严重。矿物质最初是通过水溶性物质的浸出以及植物非食用部分的剔除而损失掉的。矿物质主要在谷物碾磨过程中损失。许多研究指出，膳食中食品高度精加工步骤越多，导致矿物质的损失就越严重。因此，在饮食中必须补充微量矿物质。但是，微量矿物质固有的营养毒性，使这种补充复杂化。矿物质与食品中其他成分之间的相互影响是同样重要的。多价负离子，如草酸根和植酸根能与二价金属离子形成盐，这些盐极难溶解，不能被肠道所吸收，因此，测定矿物质的生物利用率就显得非常必要。

二、物理和化学性质

为了充分合理地利用矿物质，首先必须了解矿物质的性质、存在状态及在食品加工或贮藏过程中的变化。下面就其相关的物理和化学性质作简单介绍。

1.溶解性

在所有的生物体系中都含有水，大多数营养元素的传递和代谢都是在水溶液中的进行的。因此，矿物质的生物利用率和活性在很大程度上依赖于它们在水中的溶解性。镁、钙、钡是同族元素，仅以+2 价氧化态存在。虽然这一族的卤化物都是可溶性的，但是其重要的盐，包括氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐、草酸盐和植酸盐都极难溶解。食品在受到某些细菌分解后，其中的镁能形成极难溶的络合物 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，俗称鸟粪石。铜以+1 或+2 价氧化态存在并形成络离子，它的卤化物和硫酸盐是可溶性的。各种价态的矿物质在水中有可

能与生命体中的有机质，例如蛋白质、氨基酸、有机酸、核酸、核苷酸、肽和糖等形成不同类型的化合物，这有利于矿物质的稳定和在器官间的输送。

2. 酸碱性

任何矿物质都有正离子和负离子。但从营养学的角度看，只有氟化物、碘化物和磷酸盐的负离子才是重要的。水中氟化物成分比食品中更常见，其摄入量极大地依赖于地理位置，碘以碘化物(I⁻)或碘酸盐(IO₃⁻)的形式存在，磷酸盐以多种不同形式存在，其中包括磷酸盐(PO₄³⁻)、磷酸氢盐(HPO₄²⁻)、磷酸二氢盐(H₂PO₄⁻)或者是磷酸(H₃PO₄)，它们的电离常数分别为： $k_1=7.5 \times 10^{-3}$ ， $k_2=6.2 \times 10^{-8}$ ， $k_3=1.0 \times 10^{-12}$ 。各种微量元素参与的复杂生物过程，可以利用Lewis的酸碱理论解释，由于不同价态的同一元素，可以通过形成多种复杂物参与不同的生化过程，因而显示不同的营养价值。

3. 氧化还原性

碘化物和碘酸盐与食品中其他重要的无机负离子(磷酸盐，硫酸盐和碘酸盐)相比是比较强的氧化剂。正离子比负离子种类多，结构也更复杂，它们的一般化学性质可以通过它们所在的元素周期表中的族来考虑。有些金属离子从营养学的观点来说是重要的，而有些则是非常有害的毒性污染物，甚至产生致癌作用。而碳酸盐和磷酸盐则比较难溶解。其他一些金属具有多种氧化态，如锡和铝(+2 和+4)、汞(+1 和+2)、铁(+2 和+3)、铬(+3 和+6)，锰(+2, +3, +4, +6 和+7)。这些金属中有许多能形成两性离子，既可作为氧化剂，又可作为还原剂。钼和铁最为重要的性质是能催化抗坏血酸和不饱和脂质的氧化。微量元素的这些价态变化和相互转换的平衡反应，都将影响组织和器官中的环境特性，例如 pH、配位体组成、电效应等。从而影响其生理功能。

4. 微量元素的浓度

研究表明，微量元素的浓度和存在状态，影响各种生化反应，许多原因不明的疾病（例如癌症和地方病）都与微量元素相关，但实际上对必需微量元素的确认并非一件易事，因为矿物元素的价态和浓度，乃至排列的有序性和状态，对生命活动都会产生不同的作用。

5. 螯合效应

许多金属离子也可作为有机分子的配位体或螯合剂，如血红素中的铁，细胞色素中的铜，叶绿素中的镁，以及维生素B₁₂中的钴。具有生物活性结构的铬称为葡萄糖耐量因子(GTF)，它是三价铬的一种有机络合物形式。在葡萄糖耐量

生物检测中，它比无机 Cr^{3+} 离子的效能高 50 倍。葡萄糖耐量因子除含有约 65% 的铬外，还含有烟酸、半胱氨酸、甘氨酸和谷氨酸。精确的结构还不清楚， Cr^{6+} 无生物活性。金属离子的螯合效应与螯合物的稳定性受其本身结构和环境因素的影响。一般五元环和六元环螯合物比其他更大或更小的环稳定。金属离子的Lewis碱性也会影响其稳定性，一般碱性越强越稳定。带电荷的配位体有利于形成稳定的螯合物。不同的电子供给体所形成的配位键强度不同，对氧来说 $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{R}_2\text{H}$ ；氮 $\text{H}_3\text{N} > \text{RNH}_2 > \text{R}_3\text{N}$ ；而硫是 $\text{R}_2\text{S} > \text{RSH} > \text{H}_2\text{S}$ 。此外，分子中的共轭结构和立体位阻有利于螯合物的稳定。

三、功能特性及存在状态

钙在成人体内总含量约为 1200g，近 99% 存在于骨骼内。骨矿物质含有两个物理及化学特性不同的磷酸钙池，即无定形相和疏松结晶相。骨钙不断被吸收和沉积，骨组织不断处于更新过程。在儿童和青少年期，骨钙沉积速率大于吸收速率。在晚年，则吸收速率高于沉积速率。所以，随着年龄增加，钙将逐渐流失。在钙摄入不足或吸收不良时，机体动用骨骼钙，而软组织钙维持恒定。在这种情况下年轻人不仅骨骼钙化不充分，而且由于脱钙可造成骨强度降低。

磷是骨组织的一种必须成分，其与钙的比值为 1:2。成人体内近 85% (700g) 的磷分布于骨骼。磷在软组织中以可溶性磷酸盐离子形式存在，在脂肪、蛋白质和碳水化合物及核酸中以酯类或苷类化合物键合形式存在。在酶内则以酶活性调节因子形式存在。磷也在机体许多不同的生化反应中发挥重要作用。代谢过程中所需要的能量大部分来源于三磷酸腺苷、磷酸肌酸盐及类似化合物的磷酸键。

镁在成人体内含量约为 20~28g，其中 40% 分布于肌肉及软组织中，约 1% 分布于细胞间液，其余则分布于骨骼中。血浆镁的平均浓度为 0.85mmol/L。健康人体内镁水平由激素调节而维持恒定，但其平衡机制尚不清楚。许多疾病伴有体内镁水平降低，但只有部分病例表现有镁缺乏症状。

铁是血红蛋白、肌红蛋白以及多种酶的组成成分，因此，它是一种人体必须的营养素。除了这些功能形式外，体内约 30% 的铁以储存形式存在，如铁蛋白和含铁血黄素，还有一小部分在血液转铁蛋白中。

锌是许多重要代谢途径的酶的成分之一，是植物、动物和人类共同必需的元素。相当大的一部分锌储存在骨骼和肌肉中，但这些储备不易达到其他部位以满足生理需要。动物实验表明，体内可供利用的锌储备较少，而且很快发生代谢转化，因此，一旦发生锌缺乏，机体很快出现生理和生化变化。

碘是人类必需的微量元素之一，它是甲状腺激素-甲状腺素和三碘甲腺酪原氨酸的主要组成成分。碘在食物和水分子中主要以碘分子形式存在，少量以有

机形式与氨基酸结合。碘能完全、迅速地被机体吸收，并被运输到甲状腺用于合成甲状腺激素。碘缺乏可以引起一系列疾病，如伴有智力低下的严重呆小症，以及甲状腺肿大等。

硒是人体必须的元素，其生化基础是它存在于谷胱甘肽过氧化物酶的活性部位。

食品中的矿物质的含量受各种因素的影响。以铜为例，土壤中铜含量、地区、季节、水源、化肥、杀虫剂、农药和杀菌剂的使用，以及膳食的性质等因素都影响人体对铜的吸收。此外，矿物质在加工过程中作为直接或随接添加剂进入食品，这是一种十分易变的因素。因此，食品和水中的矿物质含量可以变化很大(参见表 8-19 、表 8-20)。

表 8-25 饮用水和食品中微量元素的浓度

元 素	浓 度
砷	0-100 u g/L, 每日食品中 137-330 u g
钡	<1mg/L
铍	<1 u g/L
镉	<10 u g/L
铬	<100 u g/L
钴	在每 kg 绿叶菠菜中可高达 0.5mg
铜	存在于动物和植物食品中, 1-280 u g /L
铅	20-600 u g/L
锰	0.5-1.5mg/L
镁	6-120mg/L
汞	<1 u g/L, 每天由食物中摄入 10 u g
钼	<100 u g/L, 每 kg 食物中含有 100-1000 u g
镍	1-100 u g/L, 每日食品中含有 300-600 u g
硒	<10 u g/L, 在 kg 克粮食, 肉和海产品中含量 100-300 u g
银	痕量
锡	1-2 u g/L, 每日食品中含有 1-30mg
钒	2-300 u g/L
锌	3-2000 u g/L

表 8-26 部分食品中矿物质组成^a

食品	供给量 /g	热量 /kcal	矿物质								
			Ca	Mg	P	Na	K	Fe	Zn	Cu	Se
炒鸡蛋	100	157	57	13	269	290	138	2.1	2.0	0.06	8
白面包	28	75	35	6	30	144	31	0.8	0.2	0.04	8
全麦面包	28	70	20	26	74	180	50	1.5	1.0	0.10	16
无盐通心粉	70	99	5	13	38	1	22	1.0	0.4	0.07	19.0
米饭	98	108	10	42	81	5	42	0.4	0.6	0.01	13.0
速食米饭	88	108	10	42	81	5	42	0.4	0.6	0.01	13.0
熟黑豆	86	113	24	61	120	1	305	2.0	1.0	0.18	6.9
红腰果	89	112	25	40	126	2	356	3.0	0.9	0.21	1.9
全脂乳	244	150	291	33	228	120	370	0.1	0.9	0.05	3.0
脱脂乳/无脂乳	245	86	302	28	247	126	406	0.1	0.9	0.05	6.6
美国乳酪	43	159	261	10	316	608	69	0.2	1.3	0.01	3.8
赛达乳酪	43	171	305	12	219	264	42	0.3	1.3	0.01	6.0
农家乳酪	105	108	63	6	139	425	89	0.1	0.4	0.03	6.3
低脂酸乳	227	144	415	10	326	150	531	0.2	2.0	0.10	5.5
香草冰淇淋	67	134	88	9	67	58	128	0.1	0.7	0.01	4.7
带皮烤马铃薯	202	220	20	55	115	16	844	2.8	0.7	0.62	1.8
去皮煮马铃薯	135	116	10	26	54	7	443	0.4	0.4	0.23	1.2
椰菜,生的茎	453	126	216	114	297	123	1470	4.0	2.0	0.40	0.9
椰菜,熟的新茎	540	151	249	130	318	141	1575	4.5	2.1	0.23	1.1
生碎胡萝卜	55	24	15	8	24	19	178	0.3	0.1	0.03	0.8
熟的冻胡萝卜	73	26	21	7	19	43	115	0.4	0.2	0.05	0.9
鲜整只番茄	123	26	6	14	30	11	273	0.6	0.1	0.09	0.6
罐装番茄汁	183	31	17	20	35	661	403	1.0	0.3	0.18	0.4
橘汁(解冻)	187	83	17	18	30	2	356	0.2	0.1	0.08	0.4
橘汁	131	60	52	13	18	0	237	0.1	0.1	0.06	1.2
带皮苹果	138	80	10	6	10	1	159	0.3	0.1	0.06	0.6
香蕉(去皮)	114	85	7	32	22	1	451	0.4	0.2	0.12	1.1
烤牛肉(圆听)	85	205	5	21	176	50	305	1.6	3.7	0.08	—
烤小牛肉(圆听)	85	160	6	28	234	68	389	0.9	3.0	0.13	—
烤鸡脯	85	140	13	25	194	62	218	0.9	0.8	0.04	—
烤鸡腿	85	162	10	20	156	77	206	1.1	2.4	0.07	—
煮熟鲑鱼	85	183	6	26	234	56	319	0.5	0.4	0.06	—
罐装带骨鲑鱼	85	130	203	25	277	458	231	0.9	0.9	0.07	—

碘可作为一个易变性的特殊例子来讨论。第一，食品中碘的含量依赖于地理位置。住在沿海地区的人，通过食用海产品、乳制品和蔬菜，容易从饮食中摄入较大的碘。此外，碘还可大量通过大气转移到土壤中，动物在食用含碘量高的饲料可导致乳品中的碘含量高。第二，食品中碘的一个重要来源是碘盐，以碘化钾或碘酸盐的形式存在的碘稳定性高。第三，食品中各种形式碘的损失

还没有广泛进行研究，但是，浸滤造成的损失是普遍的。例如，煮沸加工时，鱼中碘损失多达 80%，若不使用水来进行加工，则损失量较小。

四、加工过程中的损失与获取

在烹调或热烫过程中由于水的作用而引起的矿物质损失是不可忽视的(表 8-23)。矿物质的损失是其溶解度的函数，在某些情况下，有的矿物质含量在加工过程中可以增加(表 8-23 中的钙)。从人体健康以及减少金属罐的腐蚀观点出发，硝酸盐的损失可以认为是有益的。

各种食品的制作方法对土豆中铜含量的影响见表 8-30。从表 8-30 中还能够发现水煮豆类中的一些矿物质损失稍有不同，与菠菜不同的是豆中钙的损失与其他主要矿物质的损失程度大约相当。

食品中的微量元素和矿物质还能够通过对加工设备，加工使用的水及包装材料的接触而得到。表 8-26 中列举于罐装食品中液体和固体部分中矿物质的分布以及不同包装引起微量元素和矿物质的差异。

表 8-27 铬在小麦和小麦产品中的分布

产 品	相对生物价	产 品	相对生物价
麦粒	3	面包	3.6
麦胚	4	白面包	3

表 8-28 蛋和乳品中的矿物质分布

食品	每 100 mg/100g								
	Ca	P	Mg	Na	K	Fe	Cu	Mo	Zn
全蛋	26	103	5.3	79	54	1.1	29	<20	1
蛋白	1	3	3.1	56	43	0.03	1.6	<10	0.003
蛋黄	12	43	0.7	3	15	0.36	1.7	<20	0.25
全奶	252	197	22	120	348	0.07	12	<10	1.0
脱脂奶	259	197	22	134	408	0.07	12	<10	1.1
干酪	74	159	6	444	89	<0.1	<20	<40	0.4

表 8-29 热烫对菠菜中矿物质损失的影响

	g/100g		损失 (%)
	未热烫	热烫	
钾	6.9	3.0	56
钠	0.5	0.3	43
钙	2.2	2.3	0
镁	0.3	0.2	36

磷	0.6	0.4	36
亚硝酸盐	2.5	0.8	70

表 8-30 加工的土豆中的铜含量

类型	铜 (mg/100g 新鲜重量)	类型	铜 (mg/100g 新鲜重量)
原料	0.21±0.10	土豆泥	0.10
水煮	0.10	法式炸土豆片	0.27
焙烤	0.18	快餐土豆	0.17
油炸土豆片	0.29	去皮土豆	0.34

表 8-31 生海军豆和煮过的海军豆中矿物质的含量

矿物质	mg/100g		损失 (%)
	生	煮	
钙	135	69	49
铜	0.80	0.33	59
铁	5.3	2.6	51
镁	163	57	65
锰	1.0	0.4	60
磷	453	156	65
钾	821	298	64
锌	2.2	1.1	50

表 8-32 蔬菜罐头中微量金属元素的分布

蔬菜	罐 ^a	组分 ^b	g/Kg		
			铝	锡	铁
绿豆	La	L	0.10	5	2.8
		S	0.7	10	4.8
菜豆	La	L	0.07	5	9.8
		S	0.15	10	26
小粒青豌豆	La	L	0.04	10	10
		S	0.55	20	12
旱芹菜心	La	L	0.13	10	4.0
		S	1.50	20	3.4
甜玉米	La	L	0.04	10	1.0
		S	0.30	20	6.4
蘑菇	P	L	0.01	15	5.1
		S	0.04	55	16

a. La=涂漆罐头 P=素铁罐头

b. L=液体 S=固体

五、食品中矿物质的利用率和安全性

1、矿物质的利用率

测定特定食品或膳食中一种元素的总量，仅能提供有限的营养价值，而测定为人体所利用的食品中这种元素的含量却具有更大的实用意义。食品中铁和铁盐的利用率不仅取决于矿物质的存在形式，而且还取决于影响它们吸收或利用的各种实验条件，测定矿物质生物利用率的方法有化学平衡法，生物测定法，体外试验和同位素示踪法。这些方法已广泛用于测定家畜饲料中矿物质的消化率。

在检测人体对矿物质利用的研究中，放射性同位素示踪法是一种理想的方法。这种方法是在生长植物的介质中加入放射性铁，或在动物屠宰以前注射放射性示踪物质(^{55}Fe 和 ^{59}Fe)，通过生物合成制成标记食品，标记食品食用后，测定示踪物质的吸收，这称为内标法，也可用外标法研究食品中铁和锌的吸收，即将放射性元素加入到食品中。用外标法测定铁和锌的生物利用率也是行之有效的。铁的价态影响吸收，二价铁盐比三价铁盐易于利用。元素铁微粒的大小以及食品的类型也影响铁的吸收。人体对动物食品利用率最高，而谷物食品则最低(图 8-11)。另外，维生素能增强铁的吸收，磷酸盐在钙含量很低的情况下，降低铁吸收，糖也降低铁的吸收，这可能是由于含植酸盐的原因。蛋白质、氨基酸和碳水化合物均都影响铁的利用率。

饮食铁的吸收与个体或生理因素有关。在缺铁者或缺铁性贫血病人中，对铁的吸收率提高。妇女对铁的吸收比男人高，儿童随着年龄的增大铁的吸收减少。锌的利用率同样受到各种饮食和个体因素的影响。钙、锌、铁的利用率与某些食品中植酸盐(肌醇六磷酸酯)的存在紧密相关的。对动物中锌的平衡研究表明，植酸盐能降低饮食中锌的吸收和内分泌锌的重吸收，同时也发现铁、铜和锰的含量减少。另一方面，植酸单铁与硫酸亚铁胺具有相同的利用率，由于植酸酶在肠中分解植酸复合物使吸收情况变得更为复杂。

制定合理的、有效的食品强化计划，需要有关食物来源和膳食中矿物质利用率的完整资料，这些资料在评价替代食品和类似食品的营养性质时也是重要的。关于测定人体营养必需的各种微量元素的生物利用率，以及弄清在现代膳食中影响矿物质利用率的各种因素，都有待进一步研究。

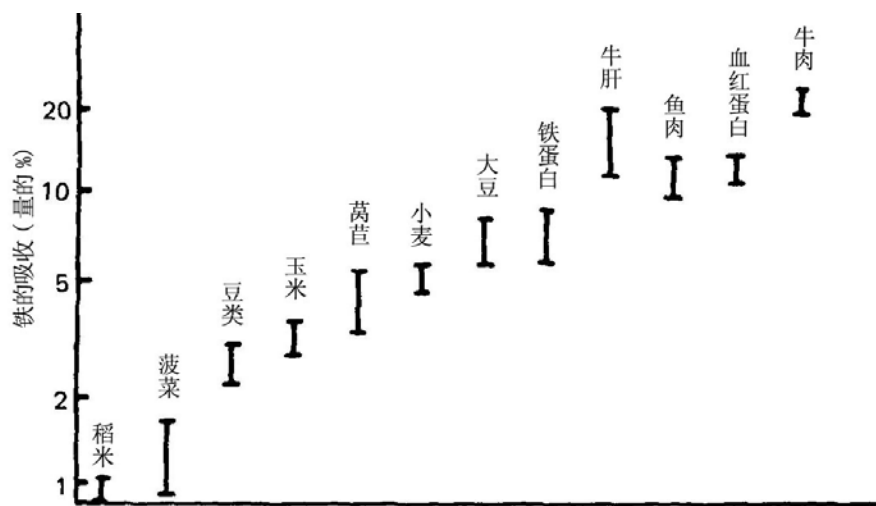


图 8—30 成人对各种食品中铁的吸收。结果以平均数±标准偏差表示

2、矿物质的安全性

从营养的角度来看,有些矿物质不但没有营养价值,而且对人体健康有危害,汞和镉就属于这样的矿物质,同时,所有矿物质在超过一定量以后,对人体具有毒性。