

## 低热值甜味剂——赤藓糖醇

刘建军<sup>1,2</sup>, 赵祥颖<sup>1</sup>, 田延军<sup>1</sup>, 韩延雷<sup>1</sup>, 张家祥<sup>1</sup>

1(山东省食品发酵工程重点实验室, 山东济南, 250013) 2(山东轻工业学院, 山东济南, 250353)

**摘 要** 赤藓糖醇是一种多元醇类甜味剂, 具有类似于蔗糖的口味, 具有热量低、稳定性高、甜味协调、无吸湿性、无龋齿性、不发酵及不会引起肠胃不适等优点。文中简述了赤藓糖醇的物理化学特征、生理代谢特性、生产及应用情况。

**关键词** 赤藓糖醇, 甜味剂, 发酵, 应用

赤藓糖醇是一种新型的多元醇类甜味剂, 具有热值低、结晶性好、口感佳、吸湿性低、无致龋齿性、对糖尿病人安全、对热和酸十分稳定, 不发酵及不会引起肠胃不适, 在常规食品加工条件, 不会出现褐变和分解现象等优点, 号称“零”热值配料。广泛存在于真菌类(如海藻、蘑菇等)、水果(甜瓜、葡萄等)以及各类发酵食品中(如葡萄酒、口香糖、清酒、酱油等), 在人或动物的组织及体液, 如血液、精液、尿液中也存在赤藓糖醇成分, 它在自然界中的分布如表 1 所示。

表 1 赤藓糖醇在自然界的分布<sup>[1]</sup>

分布类别	种 类	赤藓糖醇含量
生物类	地衣类	3~50mg/g
	蘑菇类	20~40mg/g
	甜 瓜	0.022~0.047mg/g
果实类	梨	0~0.04mg/g
	葡 萄	0~0.042mg/g
	葡萄酒	170~300mg/L
	日本酒	150~180mg/L
发酵食品类	酱 油	910mg/L
	酱	1.31mg/L
	牛精液	69mg/g
	鸡精液	50mg/g
体 液	人精液	定性
	人血液	0.45mg/g
	人尿液	1.6~3.3mg/g

随着发酵法生产赤藓糖醇技术的日趋成熟, 生产成本将进一步降低, 赤藓糖醇由于具有特殊的生理代谢特性和应用功能, 其应用领域将不断扩大。

## 1 赤藓糖醇的物化性质及生理代谢特征

1.1 赤藓糖醇的物理化学性质<sup>[2,3]</sup>

赤藓糖醇是一种四碳多元醇, 化学名为 1, 2, 3, 4-丁四醇, 分子式为  $C_4H_{10}O_4$ , 分子对称, 以内消旋型

形式出现。分子质量为 122.12, 熔点 119℃, 沸点 329~331℃, 溶解热为 -96.86 kJ/kg。

赤藓糖醇为白色、光亮粉末或结晶, 能溶于水, 水溶液为无色不粘稠的液体。其化学性质类似于其他多元醇, 不含有还原性醛基, 对热和酸稳定(适用 pH 2~12), 与山梨醇、甘露醇、木糖醇等糖醇相比较, 分子质量较低, 溶液渗透压高。

## 1.1.1 甜味特性

赤藓糖醇甜度是蔗糖甜度的 70%~80%, 在口中有清凉感, 甜味纯正, 与蔗糖的甜味相似, 无后苦味, 与糖精、阿斯巴甜等其他甜味剂混合使用, 甜味特性良好, 能掩盖不良味感。

## 1.1.2 溶解热高

赤藓糖醇溶解热为 -96.86 kJ/kg, 是葡萄糖的 3 倍, 溶于水会吸收较多的能量, 食用时有一种凉爽的口感特性。

## 1.1.3 吸湿性低

赤藓糖醇结晶性好, 不吸潮, 在 20℃ 相对湿度为 90% 时仍不吸潮, 适用于加工巧克力糖果等。

## 1.1.4 溶解性小

在 20℃ 时溶解度仅为 37%, 大约是山梨醇溶解度的 50%, 在制作高甜度食品时, 为防止结晶析出, 保持食品的质构稳定, 应和其他糖醇混合使用。

## 1.1.5 耐热耐酸性强, 对热和酸稳定

赤藓糖醇耐热性很强, 在高温条件下(160℃)也不分解, 适用 pH 值范围较宽, 对酸和热稳定, 不分解、不变色、不发生美拉德反应, 特别适用于对色泽要求严格的食品加工。

## 1.1.6 水分活度低与渗透压高

由于赤藓糖醇分子小, 分子质量仅约为蔗糖的 1/3, 能大大地降低水分活度。25℃、36% 的水溶液, 水分活度为 0.91; 而赤藓糖醇渗透压高, 20℃、15% 的水溶液渗透压为 461.5 KPa, 是蔗糖的 3.2 倍, 山

第一作者: 博士, 教授。

收稿日期: 2007-04-27, 改回日期: 2007-08-08

梨醇的1.8倍,赤藓糖醇的这一特性有利于提高食品的防腐能力,延长食品的货价期。

#### 1.1.7 冰点降低与粘度特征

赤藓糖醇分子小,有较明显的冰点下降效果,25℃、质量分数30%的赤藓糖醇水溶液,冰点为-4.1℃,而与其他糖醇相比,赤藓糖醇冰点降低幅度较大,而此时的粘度仅为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

### 1.2 生理功能及代谢特征

#### 1.2.1 代谢独特,产能低

赤藓糖醇小肠易于吸收,大部分能进入血液中循环,仅有少量直接进入大肠中作为碳源发酵。由于人体缺乏代谢赤藓糖醇的酶系,进入血液中的赤藓糖醇不能被消化降解,只能透过肾从尿液中排出体外,这

一独特的代谢特征,决定了赤藓糖醇低热值的特性。据文献报道<sup>[2]</sup>,进入机体内的赤藓糖醇有80%从尿液中排出,20%左右进入大肠,进入大肠中的50%被细菌利用,由此得知,摄入的赤藓糖醇最多只有5%~10%代谢产能,为人体提供能量,而赤藓糖醇的能量值为836~1 672 J/g,仅为蔗糖能量的5%~10%,是所多元糖醇甜味剂中能量最低的一种,根据日本厚生省的糖类热量评价法(平成3年卫新第71号)测定的结果,赤藓糖醇的热量值为0。另外,据1995年10月日本厚生省发表的“食品的营养表示基准(素案)”,赤藓糖醇的热量换算系数(J/g)为0<sup>[4]</sup>。各类糖醇化合物的热量(J/g)如表2所示<sup>[5]</sup>。

表2 各类糖醇化合物的热量 J/g

国家或地区	山梨醇	甘露醇	麦芽糖醇	异麦芽糖醇	木糖醇	赤藓糖醇
日本	12 540	8 360	8 360	8 360	12 540	0
美国	10 868	6 688	12 540	8 360	10 032	836
加拿大	10 868	6 688	12 540	8 360	12 540	
澳大利亚和新西兰	13 794	8 778	15 884	12 122	13 794	836
欧洲	10 032	10 032	10 032	10 032	10 032	

#### 1.2.2 高耐受量,副作用小

大量的动物和临床实验已经证明赤藓糖醇安全无毒,无致畸毒性,不引起染色体变异,不影响生殖和发育,不致癌变,也不刺激肿瘤生长,消化道对其有较好的耐受性,对糖尿病患者的代谢没有明显的影响,对血糖控制无副作用<sup>[6,7]</sup>。由于进入机体的赤藓糖醇80%可迅速被小肠吸收,避免了不吸收物质可能带来的腹泻及肠胃胀气等副作用,所以赤藓糖醇具有很高的耐受性,是糖醇中耐受性最高的一种,由于进入大肠的量很少,且有50%被排泄,滞留在肠内的数量很少,产生的副作用也很小<sup>[8]</sup>。

#### 1.2.3 对糖尿病人的适应性

由于人体缺乏代谢赤藓糖醇的酶系,进入机体的赤藓糖醇大部分由尿液排出,其代谢途径与胰岛素无关或很少依赖胰岛素,所以对糖代谢没有影响,食用含赤藓糖醇的食品对糖尿病人等糖限量的特殊消费群体是安全的。

#### 1.2.4 非致龋齿特性

由于口腔中的细菌,特别是金黄链球菌(*Streptococcus mutans*)不能利用和发酵赤藓糖醇,所以不会引起口腔牙表面pH值下降产生牙斑,导致龋齿。

#### 1.2.5 促进双歧杆菌增殖

研究肠内细菌对赤藓糖醇的利用情况结果表明,

赤藓糖醇对肠道中双歧杆菌有明显的增殖作用<sup>[9]</sup>。

## 2 赤藓糖醇的生产工艺方法

赤藓糖醇的生产方法主要有化学合成法和发酵法2种工艺路线。

### 2.1 化学合成法生产赤藓糖醇

化学合成法可以由丁烯二醇与过氧化氢反应,其中丁烯二醇是由乙炔和甲醛先制成2-丁烯-1,4-二醇,然后将其水溶液与活性镍催化剂混合并加入阻化剂氨水,在0.5MPa压力下通入H<sub>2</sub>氢化,得到赤藓糖醇产品。以淀粉为原料的化学合成法是将淀粉用高碘酸法生成双醛淀粉,再经氧化裂解生成赤藓糖醇和其他衍生物<sup>[10]</sup>。化学合成生产赤藓糖醇的工艺方法存在流程长、成本高、污染严重、条件要求高、产品安全性差等不足,无法与发酵法比拟,因此目前研究和应用最多的是以淀粉为原料的发酵法生产赤藓糖醇的工艺方法。

### 2.2 微生物发酵法生产赤藓糖醇

发酵法是以淀粉水解葡萄糖为原料,经耐高渗酵母菌株发酵产生赤藓糖醇及少量的核糖醇、丙三醇等副产物,经分离、提取、精制,获得高纯度的赤藓糖醇产品,产品得率大约50%。与化学合成法相比,具有条件温和、易于控制、环境友好、污染少、产品安全、原

料来源丰富、成本低等优点,更易于实现规模生产。

酵母可以产生赤藓糖醇是由 Binkey 和 Wolfom 在 1950 年首次提出的<sup>[11]</sup>。1956 年,加拿大 Spencer 等人研究高渗酵母产生甘油时,也发现了高渗酵母可以发酵糖类产生赤藓糖醇<sup>[12]</sup>。后来日本、韩国、比利时等国均开展了发酵法生产赤藓糖醇技术的研究。日本学者从土壤、发酵食品、果实、花粉等样品中分离、筛选、诱变育种得到了 1 支产赤藓糖醇的耐高渗酵母菌株 *Aureobasidium* sp. SN-115,以葡萄糖为原料,赤藓糖醇得率达 50%<sup>[13]</sup>。韩国 Jinb 等人筛选到 1 株耐高渗假丝酵母 *Trichosporon* sp. 以葡萄糖为原料,35℃ 发酵可产生 141g/L 的赤藓糖醇,赤藓糖醇得率为 47%<sup>[14]</sup>。我国台湾学者 Shie 等人筛选到 28 株赤藓糖醇产生菌,其中 166-2 菌株可以发酵 30% 的葡萄糖产生赤藓糖醇 111.0g/L<sup>[15]</sup>。到目前为止,研究的产赤藓糖醇的微生物主要是从蜂房,蜂蜜,花粉中分离到的一些耐高渗酵母<sup>[3]</sup>,如 *Aureobasidium*、*Moniliella*、*Torala*、*Trichosporon*、*Trichosporon - oides*、*Candida*、*Pichia*、*Torulopsis* 和 *Trigonopsis* 等。目前用于工业生产赤藓糖醇的主要菌株有日本的 *Aureobasidium* sp. 的变异株;韩国的 *Candida magnoliae*; 美国专利有 *Trigonopsis variabilis*、*Trichosporonoides megachiliensis*、*Trichosporonoides* 和 *Pichia* sp. 等。我国的江南大学<sup>[16]</sup>、江苏省微生物所<sup>[17]</sup>等单位也开展了发酵法生产赤藓糖醇的研究工作,但还没有应用于生产的研究报道。目前,山东环宇等国内少数企业进行了赤藓糖醇的批量生产,并且少量产品上市。

山东省食品发酵工业研究设计院自 1992 年开始致力于发酵法生产赤藓糖醇技术的研究工作,经过十几年的努力,从花粉、蜂蜜等样品中筛选获得一株耐高渗酵母菌株,经过自然分离、多次复合诱变处理、驯化等手段,菌株耐高糖能力达 50% 以上,以淀粉水解糖为原料,赤藓糖醇产率达 180g/L 以上,转化率达 50% 以上,目前已完成了赤藓糖醇发酵工艺技术以及提取技术的中试及生产性实验,产品纯度达 99% 以上。前期研究结果表明,选育获得的赤藓糖醇生产菌性能稳定、发酵条件粗放、易于控制、发酵速度快、发酵残糖低,发酵副产物少,是一支优良的赤藓糖醇生产菌,研究确定的整套生产工艺技术路线简单易行,易于实现工业化生产。目前已具备了大规模工业化生产赤藓糖醇的技术条件。

### 3 赤藓糖醇的应用

#### 3.1 赤藓糖醇在食品工业中的应用

1990 年,日本食品法规批准赤藓糖醇可直接作为食品配料;1997 年,通过美国食品与药品管理局(FDA)批准,获美国 FDA 安全食品配料(GRAS)认证和允许在标签上标注“有益于牙齿健康”;1999 年,世界粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)联合组成的食品添加剂专家委员会(JECFA)批准赤藓糖醇作为食用甜味剂,无需规定 ADI 值;1999 年,澳大利亚和新西兰食品监督局(AN、A)批准赤藓糖醇作为食用配料<sup>[6]</sup>,我国在 GB 2760 标准中也允许其在食品中应用。

赤藓糖醇作为一种国际上刚起步的新型功能食品甜味剂,由于其具有吸湿性低、低热值、结晶性良好、无致龋齿性、可适用于糖尿病人等特性以及独特的生理代谢特性,在食品行业具有广泛的用途。由于赤藓糖醇的热、酸稳定性好,在一般食品加工条件下,几乎不会引起褐变或分解现象,在硬糖生产时高温熬煮也不会引起褐变。这一点对巧克力的品质影响很大,赤藓糖醇的热稳定性高使精炼可以在更高的温度下进行,可进一步促进巧克力风味的形成,改善产品的品质。赤藓糖醇的吸湿性差,在高湿度条件下,即使湿度达到 90% 以上的环境也不易吸潮,这一特性在巧克力、口香糖等食品加工中特别重要。实验表明,10 g 赤藓糖醇溶解于 90g 水中时,温度可下降 4.8℃。在 100 mL、22℃ 的水中溶解 17g 赤藓糖醇时,约有 6℃ 的降温效果,赤藓糖醇的高吸热性使得产品食用后具有持久的爽口清凉感觉,对改善口香糖、清凉性固体饮料和糖果的品质十分重要。赤藓糖醇甜味爽净,在与蛋白糖、甜菊糖等高甜度甜味剂复配时可有效地掩盖这些甜味剂的后苦味;赤藓糖醇还可以降低乙醇的异味,改善蒸馏酒和葡萄酒的口感与风味,在蔬菜汁饮料中使用,可有效地抑制蔬菜饮料特有的不良口味;在饮用咖啡时添加,可有效地抑制咖啡的涩味。赤藓糖醇的耐热、耐酸等特性,巴氏、高温或超高温等杀菌工艺对以赤藓糖醇为甜味剂的饮料外观品质均不会产生影响。

#### 3.2 赤藓糖醇在医药、保健品生产中的应用

赤藓糖醇的热量很低,有“零”热值甜味剂之称,因而可用于生产各种低热量保健食品、减肥食品和饮料;由于赤藓糖醇特殊的生理代谢机理,不影响血糖水平的特点,可用于开发糖尿病等葡萄糖不适症病人

人群的功能食品或饮料。赤藓糖醇的抗龋齿性,不能被变形链球菌等病原菌利用,故由赤藓糖醇制成的糖果和专用洁齿用品对保护儿童的口腔健康有积极的作用。在医药行业,赤藓糖醇可作为药品的矫味剂和片剂的赋形剂,可有效改善药品的口感。最近的研究还表明,赤藓糖醇的衍生物——二脱氧赤藓糖具有抗HIV活性<sup>[10]</sup>。赤藓糖醇硝化后生成的硝基赤藓糖醇,可用于治疗心脑血管疾病和哮喘病人的药物<sup>[2]</sup>。

### 3.3 赤藓糖醇在其他行业的应用

在化工行业,赤藓糖醇作为有机合成的中间体,在醇酸树脂、聚酯、聚醚的合成以及油漆、炸药制造等方面具有广阔的应用前景。在化妆品方面,赤藓糖醇可部分代替甘油,由于多数微生物不能够利用赤藓糖醇,可以防止化妆品变质。另外可以以赤藓糖醇为原料合成一些稀有产物,如以赤藓糖醇作为底物生产稀有的L-赤藓糖。日本的Rahman等人<sup>[18]</sup>介绍了利用赤藓糖醇由微生物氧化和L-核糖异构化酶的异构化生产L-赤藓糖的技术,得率为18%,然后通过离子交换色谱柱纯化,10g的赤藓糖醇可以得到1.7g纯品L-赤藓糖。随着科学技术的飞速发展,赤藓糖醇新的用途将不断被开发出来。

以淀粉为原料发酵法生产赤藓糖醇技术日趋成熟,由于该工艺原料来源丰富,生产工艺环境友好,产品安全性高、可视为纯天然等特点,必将成为赤藓糖醇生产的主要工艺技术路线。随着生产技术的不断完善,产品质量不断提高,生产成本不断降低,产品将具有更强的市场竞争力。

### 参 考 文 献

- 1 金其荣,金丰秋. 赤藓糖醇的开发及应用[J]. 淀粉与淀粉糖,2002,(3):13~15
- 2 尤 新. 尤新食品发酵论文选[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005. 272~274
- 3 徐 莹,李景军. 赤藓糖醇的研究进展及在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂,2005,(3):92~95
- 4 康维民. 赤藓糖醇在食品工业中的应用前景[J]. 中国食品添加剂,1997,(3):17~18
- 5 刘建军,赵祥颖. 新型甜味剂赤藓糖醇的应用及研究进展[J]. 水解工业,2007,(2):33~37
- 6 复 勇,徐彩菊,毛光明. 赤藓糖醇急性毒性和遗传毒性实验研究[J]. 检测研究. 癌变·畸变·突变,2003,15(1):54~55
- 7 Mmro, I C. Beret W O, Borzeleca J F, et al. Erythritol; An interpretive summary of biochemical, metabolic, toxicological and clinical data[J]. Food Chem Toxicology, 1998, 36: 1 139~1 174
- 8 郑建仙. 低能量食品[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001
- 9 蒋世琼,马 丽. 淀粉糖新产品的开发与研究[J]. 食品工业科技,2002,22(3):83~85
- 10 朱 明. 赤藓糖醇生产技术与在食品工业中的应用[J]. 淀粉与淀粉糖,2005,(2):5~6
- 11 Binkley W W, Wolform M L Biosynthesis of erythritol in a new yeast[J]. J Am Chem Soc. 1950,72:4778~4782
- 12 Spencer J F T, Roxburgh J M, Sdlans H R. Factors influencing the production polyhydric alcohols by Osmophilic Yeast. [J] Agricultural and Food Chemistry, 1957(5): 64~67
- 13 杨晓伟,吴 燕,吕惠敏,等. 赤藓糖醇发酵工艺研究[J]. 生物技术,2005(4):63~65
- 14 Jin B Park, Cheol Yook, Yong K Park. Production of erythritol by newly isolated Osmophilic Trichosporon SP. [J]. Starch/Stärke, 1998, (2~3), S:120~123
- 15 Lin S J, Wen C Y, Liao J C. Screening and production of erythritol by newly isolated Osmophilic yeast-like fungi [J]. Process Biochemistry, 2001, 36: 1 249~1 258
- 16 范光先,张海平,诸葛健. 耐高渗酵母产赤藓糖醇的影响因素[J]. 无锡轻工大学学报,2001(2):133~136
- 17 吴 燕,陆茂林,杨晓伟. 耐高渗酵母 B845 产赤藓糖醇的研究[J]. 江苏食品发酵,2001(4):7~9
- 18 Rahman M D. Production of L-erythrose via L-erythrose from erythritol using microbial and enzymatic reactions[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, 92(3):237~241

## A Lower Energy Sweetener—Erythritol

Liu Jianjun<sup>1,2</sup>, Zhao Xiangying<sup>1</sup>, Tian Yanjun<sup>1</sup>, Han Yanlei<sup>1</sup>, Zhang Jiexiang<sup>1</sup>

1( Food & Fermentation Engineering Key Lab of Shandong Province ,Jinan 250013,China)

2(Shandong Institute of Lingt Industry,Jinan 250353,China)

**ABSTRACT** Erythritol is a kind of sweeteners with clean sweet taste and good flavor profile close to sucrose. It has many advantages, such as lower energy, high stability, better taste and no hygroscopicity etc. Because it is not fermented, it won't damage teeth and does not affect bowel and stomach. The character, production methods and the application of Erythritol were introduced.

**Key words** erythritol, sweetener, fermentation, application