

珊瑚姜油的抗氧化性

余德顺¹, 叶菲菲², 杨秀群¹

(1.中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2.贵州大学化学化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要:采用超临界 CO₂ 萃取珊瑚姜得到珊瑚姜油, 添加到在烘箱强化保存条件下(60 ~ 65 °C)的浓缩鱼油中, 测定鱼油的过氧化值(POV), 考察珊瑚姜油对浓缩鱼油的抗氧化能力; 并用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对珊瑚姜油进行分析, 从化学组成探讨珊瑚姜油与 BHT 和 VE 对鱼油的抗氧化机理差异。结果表明: 珊瑚姜油抗氧化效果优于 BHT 及 VE, 是一种良好的天然抗氧化剂, 珊瑚姜油添加量为 0.03% 时对鱼油很好的保护作用; GC-MS 方法鉴定出珊瑚姜油有 44 种成分: 单萜类化合物 13 种, 占 25.12%; 含氧单萜类化合物 16 种, 占 26.43%; 倍半萜类化合物 9 种, 占 8.82%; 含氧倍半萜、苯系衍生物及其他 6 种, 占 39.63%。

关键词:珊瑚姜油; 超临界 CO₂ 萃取; 浓缩鱼油; 生育酚; 二丁基羟基甲苯; 抗氧化

Antioxidant Activity of Essential Oil from *Zingiber corallinum* Hance

YU De-shun¹, YE Fei-fei², YANG Xiu-qun¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: A natural plant essential oil was extracted from *Zingiber corallinum* Hance as a common herb for Miao ethnic minority in Guizhou by supercritical carbon dioxide extraction. The antioxidant activity of the essential oil was evaluated by comparing changes in the peroxide value (POV) of concentrated fish oil during storage at 60 - 65 °C in the respective presence of the essential oil, vitamin E (VE) and butylated hydroxytoluene (BHT). Forty-four compounds were identified in the essential oil by GC-MS, including 13 monoterpenoids (25.12%), 16 oxygen-containing monoterpenoids (26.43%), 9 sesquiterpenes (8.82%) and 6 oxygen-containing sesquiterpenes, benzene derivatives or others (39.63%). The essential oil as a natural antioxidant was superior to VE and BHT. The fish oil can be protected effectively by adding 0.3% essential oil.

Key words: essential oil from *Zingiber corallinum* Hance; supercritical carbon dioxide extraction; concentrated fish oil; VE; butylated hydroxytoluene (BHT); antioxidant

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)17-0164-04

油脂是人体健康的必需物质, 各种油脂类物质不但为人类带来美味、能量和营养, 还能提供一定的预防医疗保健作用。浓缩鱼油是富含高度不饱和脂肪酸 EPA 和 DHA 的高附加值油脂, 具有很好的生物活性, 被广泛开发为医药及保健食品, 以及作为食品添加剂添加到包括婴幼儿食品在内的多种食品中。除 DHA、EPA 生物活性成分外, 浓缩鱼油中还含有天然助氧化成分, 如血红素、铁离子等。而鱼油在贮藏或加热过程中, 受空气中氧、光照及酶作用, 在助氧化剂催化下, 不饱和脂肪酸极易氧化成氢过氧化物, 再分解成醛、酮和

低级脂肪酸, 使得原油的品质下降, 在一定程度上影响了高纯度鱼油的声誉和医疗保健作用^[1], 油脂类产品氧化后除产生不愉快的味道外, 生成的有机过氧化物自由基等小分子会对人体健康产生不良影响^[2]。加入抗氧化剂是延缓油脂氧化的有效方法, 传统的抗氧化剂主要包括生育酚(VE)、人工抗氧化剂二丁基羟基甲苯(BHT)和丁基羟基茴香醚(BHA)等, 但合成抗氧化剂如 BHA 和 BHT 的安全问题越来越受到怀疑, 现已逐渐限制使用, VE 的毒性较弱, 被认为是较为安全的抗氧化剂, 但抗氧化性没有 BHA 和 BHT 好, 在一定程度上也限制了它

收稿日期: 2011-02-28

基金项目: 中国科学院“科技支黔”项目(2009); 科技部科技人员服务企业项目(2009GJF20039); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金资助项目(黔省专合字(2009)78号); 贵州省院地合作科技计划项目(黔科合院地合(2009)700105)

作者简介: 余德顺(1963—), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为天然产物提取分离及环境科学。

E-mail: yudeshun@mail.gyig.ac.cn

的使用范围,因此寻找天然抗氧化剂以替代合成抗氧化剂是目前研究的热点^[3],特别是在高附加值医药产品及食品中,更趋向于添加既具抗氧化作用又兼具其他有效生物活性作用的天然提取物,随着人们对食品安全性的日益关注,从辛香料与中草药中开发天然抗氧化剂已成为必然趋势^[4-5]。

珊瑚姜(*Zingiber corallinum* Hance)别名阴姜,为姜科姜属植物,多年生草本,主要分布于云南、广西、广东和贵州等地^[6],系苗族习用药材。少数民族常以珊瑚姜块茎入药,具有消肿、解毒、抗菌的功能,用于治疗感冒、咳嗽、腰痛、腹泻^[7],药用价值高,近年来有不少研究。对其生物活性的研究主要集中在珊瑚姜油的杀菌、消炎、止痛、杀虫等作用^[8]。对具有抗菌活性的植物精油进行抗氧化性的研究报道较少^[9]。超临界CO₂萃取技术是一种集提取分离过程为一体的高新技术,特别对于油脂、精油、热敏及易氧化类物质的提取分离有很大优势,可加快分离提取速度,提高分离提取效率,更大程度地保留提取物的生物活性^[10]。本实验以人工合成VE和BHT作为对比,通过测定添加及不添加珊瑚姜精油和人工抗氧化剂的鱼油的过氧化值(POV),对超临界CO₂萃取的珊瑚姜油对富含高度不饱和脂肪酸的浓缩鱼油的抗氧化生物活性作用效果进行研究,结合珊瑚姜油的GC-MS分析结果,初步探讨珊瑚姜油与VE、BHT的抗氧化机理差异。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

浓缩鱼油(EPA + DHA含量 > 70%)购于江苏武进海洋生物制品厂,未加任何添加剂,4℃冰箱保存,实验前取出;珊瑚姜产自贵州镇宁,经中国科学院地球化学研究所超临界流体技术研究开发中心(贵州省重点中试基地)超临界CO₂萃取设备提取得到珊瑚姜油。

VE 哈尔滨东北制药总厂;二丁基羟甲基苯(BHT)成都凯华食品有限责任公司;水为蒸馏水;其余试剂均为分析纯试剂。

1.2 仪器与设备

101A-1型干燥箱 中国上海市实验仪器总厂;PL303型电子分析天平 梅特勒-托利多仪器科学有限公司;气相色谱-质谱联用仪(GC-MS) 英国Micromass公司。

1.3 方法

1.3.1 抗氧化实验

采取油脂抗氧化实验中常用的Schaal烘箱强化保存法^[11-12],Schaal烘箱法是测定某油脂在烘箱中60~65℃条件下贮存达到一定POV值或出现酸败气味所需时间,是考察油脂抗氧化稳定性的常用标准实验。

按不同配比称取一定量珊瑚姜油、VE和BHT加入40g鱼油中,置于具塞锥瓶中,离心搅拌机搅拌均匀。

放入(60 ± 1)℃恒温烘箱中,每天定时定量摇匀油样,交换锥瓶的位置。每隔相同时间取样,测定POV值。

1.3.2 POV值的测定

按照GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》,平行测定3次,取平均值。

1.3.3 GC-MS分析

色谱柱:DB-5ms(30m × 0.25mm, 0.25 μm)。载气:高纯He 0.8mL/min。柱箱温度:50℃保持1min,50~150℃,5℃/min;150~230℃,2℃/min;230~280℃,5℃/min,保持10min。进样方式:进样口260℃,分流比20:1。进样量:1 μL。

质谱:源温:200℃;扫描范围:10~800u;软件:Masslynx SP1;谱库:NIST02。

1.3.4 数据分析

采用Excel数据处理平台,以LSD法进行多重比较,作显著性分析^[13-15]。

2 结果与分析

2.1 珊瑚姜油与VE、BHT对浓缩鱼油抗氧化性的抗氧化值比较

实验将珊瑚姜油与VE、BHT均按质量分数0.01%、0.03%、0.05%添加到鱼油中,每隔2d测定POV值,结果见表1。

表1 不同抗氧化剂对浓缩鱼油抗氧化性的抗氧化值
Table 1 POV values of concentrated fish oil containing different antioxidants meq/kg

时间/d	空白鱼油	抗氧化剂								
		珊瑚姜油			VE			BHT		
		0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%
0	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18
2	31.89	13.09	11.04	9.31	28.35	23.50	17.02	17.78	12.12	10.01
4	56.36	21.34	17.05	12.26	45.47	40.61	26.85	22.73	19.67	17.35
6	85.36	28.63	22.35	19.45	58.03	48.34	36.23	34.89	28.56	25.78
8	97.47	42.25	33.26	33.58	69.81	65.69	54.35	45.35	41.53	32.45
10	115.02	68.36	49.75	46.07	88.87	75.22	71.41	72.54	60.01	51.71

由表1可知,空白鱼油(未加抗氧化剂)在强化保存期内,自动氧化速度很快,第2天的POV值就超过GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》规定的19.70meq/kg,且几乎呈直线上升,之后趋缓。添加珊瑚姜油、VE和BHT后,随着添加量的增加,鱼油氧化速度变慢,说明珊瑚姜油与VE和BHT对浓缩鱼油都有抗氧化效果。由于各种添加比例的珊瑚姜油在每个时间点上所测的POV值几乎都低于相应添加量的BHT和VE,说明在对浓缩鱼油抗氧化作用上珊瑚姜油效果较好。

2.2 珊瑚姜油与VE、BHT对浓缩鱼油抗氧化性的影响

对表1相同添加量的珊瑚姜油与VE、BHT的POV值用LSD法进行多重比较分析,结果见表2。

由表 2 可知,在抗氧化剂添加量较低时(0.01%),在第 2 天 VE 的抗氧化效果显著,而珊瑚姜油和 BHT 的抗氧化性均极显著,之后 3 种抗氧化剂的抗氧化作用都表现为极显著,抗氧化显著性差异依次为珊瑚姜油 > BHT > VE;在实验阶段的前期(第 2 天)(添加量 > 0.03% 时)和后期(第 8 天后),珊瑚姜油和 BHT 之间的抗氧化性差异不大,但与 VE 相比,珊瑚姜油和 BHT 均表现出显著或极显著差异,这说明在对抗浓缩鱼油的抗氧化性上,珊瑚姜油和 BHT 均优于 VE。

随着珊瑚姜油添加量的增加,鱼油的氧化速度随时间延长逐步变慢。添加 0.03% 珊瑚姜油的鱼油后期氧化速度已趋平缓。考虑到成本,因此选择添加 0.03% 的珊瑚姜油,此添加量已取得较为理想的抗氧化效果。

表 2 不同抗氧化剂对浓缩鱼油抗氧化性的影响

抗氧化剂	时间/d				
	2	4	6	8	10
空白鱼油	31.89 ^{aA}	56.36 ^{aA}	85.36 ^{aA}	97.47 ^{aA}	115.02 ^{aA}
VE	28.35 ^{bA}	45.47 ^{bB}	58.03 ^{bB}	69.81 ^{bB}	88.87 ^{bB}
0.01% BHT	17.78 ^{cB}	22.73 ^{cC}	34.89 ^{cC}	45.35 ^{cC}	72.54 ^{cC}
珊瑚姜油	13.09 ^{dC}	21.34 ^{dD}	28.63 ^{dD}	42.25 ^{dC}	68.36 ^{cC}
VE	23.50 ^{bB}	40.61 ^{bB}	48.34 ^{bB}	65.69 ^{bB}	75.22 ^{bB}
0.03% BHT	12.12 ^{cC}	19.67 ^{cC}	28.56 ^{cC}	41.53 ^{cC}	60.01 ^{cC}
珊瑚姜油	11.04 ^{cC}	17.05 ^{dD}	22.35 ^{dD}	33.26 ^{dD}	49.75 ^{cC}
VE	17.02 ^{bB}	26.85 ^{bB}	36.23 ^{bB}	54.35 ^{bB}	71.41 ^{bB}
0.05% BHT	10.0 ^{cC}	17.35 ^{cC}	25.78 ^{cC}	32.45 ^{cC}	51.71 ^{cC}
珊瑚姜油	9.31 ^{cC}	12.26 ^{dD}	19.45 ^{dD}	33.58 ^{cC}	46.07 ^{cC}

注:同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$);大写字母不同表示差异极显著($P < 0.01$)。

2.3 珊瑚姜油的化学组成及抗氧化机理

表 3 珊瑚姜油化学组成及相对含量

Table 3 Chemical components and relative contents in essential oil from *Zingiber corallinum* Hance

序号	保留时间/min	化合物	分子式	相对含量/%
1	6.07	-侧柏烯(-thujene)	C ₁₀ H ₁₆	0.49
2	6.23	-蒎烯(-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.24
3	7.25	桉烯(sabinene)	C ₁₀ H ₁₆	11.22
4	7.37	-蒎烯(-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.97
5	7.68	月桂烯(myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	0.34
6	8.15	间-伞花烃(<i>m</i> -cymene)	C ₁₀ H ₁₄	0.03
7	8.43	对-伞花烃(<i>p</i> -cymene)	C ₁₀ H ₁₄	1.29
8	8.67	邻-伞花烃(<i>o</i> -cymene)	C ₁₀ H ₁₄	3.26
9	8.77	柠檬烯(dipentene)	C ₁₀ H ₁₆	0.23
10	8.82	-水芹烯(-phellandrene)	C ₁₀ H ₁₆	0.25
11	8.88	桉叶油素(cineole)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.14
12	9.58	-松油烯(-terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	3.33
13	9.98	-松油烯(-terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	3.02
14	10.35	异松油烯(terpinolene)	C ₁₀ H ₁₆	0.45
15	10.65	里那醇(linalool)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.50
16	10.87	水合桉烯(4-thujanol)	C ₁₀ H ₁₈ O	3.88
17	11.32	新异侧柏醇(neoisothujyl alcohol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.32
18	11.53	顺-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己烯醇(2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, <i>cis</i> -)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.44
19	12.07	反-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己烯醇(2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, <i>trans</i> -)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42
20	13.14	松油烯-4-醇(terpinen-4-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	19.13
21	13.59	-松油醇(-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.31
22	13.98	乙酸芳樟酯(linalyl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.19
23	14.10	反式-薄荷醇(<i>trans</i> -piperitol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.06
24	15.05	二氢香芹醇(dihydrocarveol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.12
25	15.90	<i>L</i> -香芹醇(<i>L</i> -carveol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.04
26	16.30	4-乙酸松油酯(4-terpinenyl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.20
27	16.40	反-香芹醇(<i>trans</i> -carveol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.08
28	16.69	环氧驱蛔素(ascaridole epoxide)	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	0.09
29	17.67	乙酸松油酯(terpinyl dihydroacetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.51
30	18.75	-榄香烯(-elemene)	C ₁₅ H ₂₄	0.04
31	19.54	异长叶烯(isolongifolene)	C ₁₅ H ₂₄	0.03
32	19.77	甘香烯(elixene)	C ₁₅ H ₂₄	0.07
33	20.39	-石竹烯(-caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	0.10
34	21.10	花侧柏烯((+)-cuparene)	C ₁₅ H ₂₂	0.20
35	21.44	-姜黄烯(-curcumene)	C ₁₅ H ₂₂	0.37
36	21.77	-红没药烯(-bisabolene)	C ₁₅ H ₂₄	0.26
37	22.20	-倍半水芸烯(-sesquiphellandrene)	C ₁₅ H ₂₄	7.64
38	23.15	-古芸烯(-gurjunene)	C ₁₅ H ₂₄	0.10
39	24.17	2-丙烯基-1,4-二甲氧基-3-甲基苯(2-allyl-1,4-dimethoxy-3-methyl-benzene)	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	2.23
40	25.35	5-(4-甲氧基苯基)-2,4-戊二烯酸(5-(4-methoxyphenyl)-2,4-pentadienoic acid)	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	14.49
41	29.85	1-乙酰基-2-(2,3,4-三甲氧基苯基)-乙烯(1-acetyl-2-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-ethylene)	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	0.40
42	31.74	2-丙烯基-1,4-二甲氧基-3-乙烯基苯(2-allyl-1,4-dimethoxy-3-vinylbenzene)	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	1.67
43	33.99	5,7,8-三甲氧基-香豆素-6-乙酸酯(5,7,8-trimethyl-6-coumarinyl ester-acetic acid)	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	12.02
44	38.95	2-(1,2,3,4-四氢-3-羟基-8-甲氧基)-萘甲酰乙酯(2-naphthalenecarboxylic acid, 1,2,3,4-tetrahydro-3-hydroxy-8-methoxy-, ethyl ester)	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	8.83
总含量				100

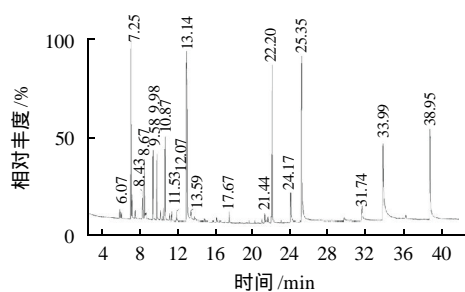


图1 珊瑚姜油总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of essential oil from *Zingiber corallinum* Hance

对所用超临界 CO₂ 提取的珊瑚姜油进行了 GC-MS 分析, 总离子流图如图 1 所示, 经 NIST02 标准质谱检索库检索, 确认 44 种成分, 占总量的 100%, 见表 3。

由表 3 可知, 珊瑚姜油的主要成分中单萜类化合物 13 种, 占 25.12%; 含氧单萜类化合物 16 种, 占 26.43%; 倍半萜类化合物 9 种, 占 8.82%; 苯系衍生物等 6 种, 占 39.63%。在单萜类化合物中, 含量较高的有桉烯(11.22%)、对及邻-伞花烃(1.29% 和 3.26%)、及 - 松油烯(3.33% 和 3.02%); 在含氧单萜类化合物中水合桉烯(3.88%)、松油烯-4-醇(19.13%)含量较高。根据 Ruberto 等^[16]的研究, 常见植物精油的化学组成中, 单萜类化合物以桉烯、伞花烃类、松油烯类的抗氧化性较强, 而含氧单萜中水合桉烯、松油烯-4-醇也具有一定抗氧化性, 在珊瑚姜油苯系衍生物中, 抗氧化性强的酚类化合物未检出。因而可以认为珊瑚姜油的抗氧化活性主要来自其中的单萜及含氧单萜类化学组分的协同作用, 这与 VE 和 BHT 主要是酚类物质的这类抗氧化剂不同, VE 和 BHT 对于不饱和程度很大, 含铁较多的浓缩鱼油的抗氧化作用要逊色一些^[17-18]。化学组成中抗氧化成分的不同, 抗氧化机理不同, 是导致超临界 CO₂ 提取珊瑚姜油与 VE 和 BHT 抗氧化性能差异的主要原因。

3 结 论

3.1 经过对浓缩鱼油的抗氧化性能实验, 发现珊瑚姜油具有良好的抗氧化生物活性, 其对鱼油的抗氧化性能优于 VE 和 BHT。

3.2 超临界 CO₂ 提取的珊瑚姜油, 含有更多种协同作用的抗氧化成分, 是一种良好天然抗氧化剂, 这对于珊瑚

姜油及珊瑚姜的深加工与利用, 提高产品附加值, 具有积极意义。

3.3 添加 0.03% 的珊瑚姜油, 可对浓缩鱼油有显著的抗氧化作用, 由于珊瑚姜油特有的芳香味道和抗菌作用, 还有可能改善鱼油的腥味和口感, 增加鱼油的抗菌效果, 更有利于增加鱼油的货架寿命。

参 考 文 献 :

- [1] 万素英, 赵亚军, 李琳, 等. 食品抗氧化剂[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1998: 33-38.
- [2] 韩飞, 周孟良, 钱健亚, 等. 抗氧化剂抗氧化活性测定方法及其评价[J]. 粮油食品科技, 2009, 17(6): 54-57.
- [3] TONU P, REGINA P, PIRET R, et al. Inhibition of lipid oxidation and dynamics of polyphenol content in mechanically deboned meat supplement with sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) berry residues[J]. Food Chemistry, 2008, 107: 714-721.
- [4] 汪秋安. 天然抗氧化剂及其在食品中的应用[J]. 粮油食品科技, 2000, 18(1): 33-35.
- [5] 蔡弈文, 赵谋明, 彭志英. 天然抗氧化剂发展状况[J]. 中国油脂, 1999, 24(4): 45-48.
- [6] 中国植物志编委会. 中国植物志(16卷2分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1981: 143.
- [7] 包骏, 冉懋雄. 贵州苗族医药研究与开发[M]. 贵阳: 贵州科学技术出版社, 1999: 164.
- [8] 张润宇, 余德顺. 民间传统药用植物珊瑚姜的研究与开发进展[J]. 四川中医, 2004, 22(10): 26-28.
- [9] 刘玉民, 刘亚敏, 李鹏霞. 枫香叶精油抑菌活性及抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2009, 30(11): 134-137.
- [10] 李金华, 万固存, 刘毅, 等. 珊瑚姜挥发组分的超临界 CO₂ 萃取工艺[J]. 中草药, 1997, 28(2): 78-81.
- [11] 严奉伟, 郭晔华, 程武. 菜籽多酚与 BHA 在菜籽油中的协同抗氧化作用[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 10-13.
- [12] 崔永明, 余龙江, 敖明章, 等. 甘草总黄酮对油脂抗氧化作用研究[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 119-121.
- [13] 杜英秋. 田间试验数据的统计处理方法[J]. 中国西部科技, 2009, 8(4): 23-25.
- [14] 李芳, 葛慈斌, 刘波, 等. 淡紫拟青霉次生代谢物质的抑菌效应[J]. 植物保护学报, 2006, 33(1): 94-98.
- [15] 邱翔, 张磊, 文勇立, 等. 四川牦牛、黄牛主要品种肉的营养成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(15): 112-116.
- [16] RUBERTO G, BARATTA M T. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems[J]. Food Chemistry, 2000, 69: 167-174.
- [17] 何文珊, 李琳, 郭祀远, 等. 姜油的提取及其对油脂抗氧化活性的研究[J]. 中国油脂, 1999, 24(1): 42-44.
- [18] 凌关庭. 天然食品添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 383-84.