



肉制品加工中使用的辅料——防腐剂

王盼盼

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘要: 食品防腐剂是一类具有抑制微生物增殖或杀死微生物的化合物。防腐剂抑制与杀死微生物的机理十分复杂, 在食品的生产过程中, 要正确选用防腐剂, 注意其种类、性质、使用范围、价格、毒性、防腐剂的并用及其他因素。目前我国常用的化学防腐剂有苯甲酸及其钠盐、山梨酸及其钾盐、丙酸盐、对羟基苯甲酸酯类、脱氢醋酸及其盐类等; 常用的天然防腐剂有植物来源的食品防腐剂、动物来源的食品防腐剂、微生物来源的食品防腐剂及一些新型海洋生物型食品防腐剂等。

关键词: 肉制品; 辅料; 防腐剂; 化学防腐剂; 生物防腐剂

Ingredients in Meat Processing: Preservatives

WANG Pan-pan

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Preservatives is a kind of compounds which can inhibit the growth of microorganism or kill microorganism. The mechanism of inhibition is very complex. Preservatives should be used correctly during food production process. The type, nature, scope, price, toxicity and other factors should also be paid attention. The common chemical preservatives include benzoic acid and benzoate, sorbic acid and sorbate, propionate, para-hydroxybenzoate, dehydroacetic acid and sodium dehydroacetate and others. The common biological preservatives include plant, animal and microorganism origin of biological preservatives and some new type of food preservatives.

Key words: meat; ingredients; preservatives; chemical preservatives; biological preservatives

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8123(2011)04-0033-08

食品中含有丰富的蛋白质、碳水化合物和脂肪类营养物质, 在物理、化学和生物等因素的作用下, 可以失去原有的色、香、味、形而发生腐烂变质, 其中有害微生物的作用是导致食品腐烂变质的主要原因。工业化以前, 人们采用晒干、盐渍、糖渍、发酵等传统的方法来保藏食品; 现代食品工业的发展, 人们采用很多新技术来保藏食品, 如采用罐藏、真空包装、充气调理、包装等多种包装方法来保藏食品, 同时也采用多种杀菌技术, 如高压灭菌、辐照杀菌、电子束杀菌等, 储藏一般采用冷藏、冻藏等方式。但不管采用哪一种技术, 都不能确保万无一失, 因而对大多数食品而言, 使用防腐剂作为第二道防线来确保食品的货架期显得尤为重要。

1 食品防腐剂的防腐机理

食品防腐剂是一类具有抑制微生物增殖或杀死微生物的化合物。

防腐剂可以防止食品在储存、流通过程中受到微生物繁殖而引起的变质, 提高食品的保存性, 保持食品的优良品质和营养成分, 延长食品的食用价值。

开发和选用食品防腐剂的标准是“高效低毒”, 高效是指对微生物的抑制效果好, 而低毒是指对人体不产生可观察到的毒害。尽管生物的基本代谢过程有很多相同和相似之处, 但每一类生物的代谢是有很大差异的, 一般各种物质都是直接通过微生物的细胞膜进入细胞内反应, 任何对其生理代谢产生干扰的物质都可以干扰微生物的生长。因此很多物质对人体无任何不良影响, 但对微生物的生长影响很大, 由于不同类微生物的结构特点、代谢方式是有差异的, 因而同一种防腐剂对不同的微生物效果不一样^[1]。

防腐剂抑制与杀死微生物的机理十分复杂, 目前使用的防腐剂对微生物主要有以下几方面的作用: 1)防腐

收稿日期: 2010-06-11

作者简介: 王盼盼(1984—), 女, 硕士, 研究方向为畜产品加工。E-mail: wangpanpan1998@163.com



剂破坏微生物细胞膜结构,或干扰细胞壁的合成,或改变细胞膜的渗透性,使得微生物体内的物质逸出细胞外,或影响与膜有关的呼吸链电子传递系统,导致微生物正常的生理平衡被破坏而失活;2)防腐剂作用于微生物体内的酶系,抑制酶的活性,干扰其正常代谢。如防腐剂与酶的巯基作用,破坏多种含硫蛋白酶的活性,干扰微生物体的正常代谢,从而影响其生存和繁殖。通常防腐剂作用于微生物的呼吸酶系,如乙酰辅酶A缩合酶、脱氢酶、电子传递酶系等;3)防腐剂作用于遗传物质或遗传微粒结构,进而影响到遗传物质的复制、转录、蛋白质的翻译等;4)其他作用:包括防腐剂作用于蛋白质,导致蛋白质部分变性、蛋白质交联而导致其他的生理作用不能进行等。

2 防腐剂使用条件及注意事项

2.1 防腐剂应具备的条件

目前世界各国用于食品防腐的药剂种类很多,食品防腐剂应该符合卫生标准,食品防腐剂本身应该性质较稳定,与食品不发生化学反应;加入到食品中后在一定的时期内有效,在食品中有很好的稳定性;防腐剂应在低浓度下具有较强的抑菌作用;防腐剂本身不应具有刺激气味和异味;防腐剂不应阻碍消化酶的作用,不影响肠道内有益菌的作用,对人体正常功能无影响;防腐剂应价格合理、使用方便等。

2.2 防腐剂使用的注意事项

与各类食品添加剂一样,防腐剂必须严格按中国《食品添加剂使用卫生标准》规定添加,不能超标使用。在食品的生产加工过程中,由于防腐剂在种类、性质、使用范围、价格和毒性等不同的情况下,应按规定使用^[1-2]。

2.2.1 正确选用防腐剂

不同的防腐剂理化特性不一样,防腐剂的风味和理化特性与食品相容,则可用于这些食品,相反则不能。另外,每种防腐剂往往只对一类或某几种微生物有抑制作用,由于不同食品中污染菌的情况不一样,需要的防腐剂也不一样。应了解各类防腐剂所能抑制的微生物种类,有些防腐剂对霉菌有效果,有的对酵母有效果,只有掌握防腐剂的这一特性,才能对症下药,一般以复配形式来进行综合防腐保鲜的较多。

2.2.2 注意防腐剂的使用量和使用范围

应了解各类防腐剂的毒性和使用范围,按照安全使用量和使用范围进行添加。随着食品添加剂的不断开发与相应独立实验的研究进展,添加剂的种类与使用范围也在不断地进行调整和变化,有些传统的防腐剂已不再被列入食品添加剂的名单中,并被禁止在食品加工中使

用。因此,对防腐剂的使用种类、范围及限量的分析检测是对食品添加剂管理的主要内容之一。如苯甲酸钠,因其毒性较强,在有些国家已被禁用,中国也严格规定了其只能在酱类、果酱类、酱菜类、罐头类和一些酒类中使用。

2.2.3 注意防腐剂有效的pH值范围

由于未电离分子比较容易渗透微生物的细胞膜,所以pH值是决定防腐剂效果的重要因素。应了解各类防腐剂的有效使用环境,酸性防腐剂只能在酸性环境中使用,其在酸性环境中强有效的防腐作用,用于中性或偏碱性的环境中没有多少作用。食品pH值对酸性防腐剂的防腐效果有很大的影响,一般来说,苯甲酸及苯甲酸钠适用于pH4.5~5.0以下,山梨酸及山梨酸钾在pH5.0~6.0以下,对羟基苯甲酸酯类使用范围为pH4.0~8.0,而酯型防腐剂中的尼泊金酯类也能在pH4.0~8.0之间使用,且效果较好。

酸性防腐剂的防腐作用主要是依靠溶液内的未电离分子。如果溶液中氢离子浓度增加,电离被抑制,未电离分子比例就增大,所以低pH值的防腐作用较强。

2.2.4 防腐剂的溶解与分散

防腐剂必须在食品中均匀分散,如果分散不均匀就达不到较好的防腐效果。所以防腐剂要充分溶解而分散于整个食品中。溶解时溶剂的选择要注意,有的食品不能有酒味,就不能用乙醇作溶剂;有的食品不能过酸,就不能用太多的酸溶解。

溶解后的防腐剂溶液,有时存在不好分散的情况,由于加入到食品中化学环境改变,局部防腐剂过浓,会有防腐剂析出。如醇溶解的对羟基苯甲酸酯类,加入到水相后,如未及时均质,则会很快析出,浮出水相表面,会降低防腐剂的有效浓度,影响食品的外观。苯甲酸盐、山梨酸盐加到酸性食品中,如某一局部太多,也会析出苯甲酸或山梨酸盐的块状物。

2.2.5 食品的热处理

一般情况下加热可增强防腐剂的防腐效果,在加热杀菌时加入防腐剂,杀菌时间可以缩短。

2.2.6 减少食品的污染菌

防腐剂一般杀菌作用很小,只有抑菌的作用,在添加防腐剂之前,应保证食品灭菌完全,不应有大量的微生物存在,否则防腐剂的加入将不会起到理想的效果。因为在食品中的微生物基数大,尽管其生长受到一定程度的抑制,微生物增殖的绝对量仍然很大,最终通过其代谢分解产物使防腐剂失效。如山梨酸钾,不但不会起到防腐的作用,反而会成为微生物繁殖的营养源。因此不管是否使用防腐剂,加工过程中严格的卫生管理都是十分重要的。



2.2.7 防腐剂的并用及其他因素

各种防腐剂都有各自的作用范围,在某些情况下两种以上防腐剂的并用,往往具有协同作用,而比单独作用更为有效。例如饮料中并用苯甲酸钠与二氧化硫,有的果汁中并用苯甲酸钠与山梨酸,可达到扩大抑菌范围的效果。

防腐剂的使用往往结合一定的杀菌处理和密封或隔绝等措施,来达到防腐或保鲜的目的,为了充分发挥防腐剂的作用和达到较好的防腐或保鲜效果,应在使用防腐剂之前考虑别的影响因素,如选择的防腐剂种类是否适宜加工的食品;食品的形态是否对防腐剂的形式和防腐效果有影响;体系酸碱度是否利于防腐剂的溶解和分散等因素。

3 常用的食品防腐剂

目前各国使用的食品防腐剂种类很多,根据防腐剂的来源和组成可分为化学合成防腐剂和天然防腐剂等。

3.1 化学防腐剂

我国常用的化学防腐剂有苯甲酸及其钠盐、山梨酸及其钾盐、丙酸盐、对羟基苯甲酸酯类、脱氢醋酸及其盐类、富马酸及富马酸二甲酯等。

3.1.1 苯甲酸及其盐类

苯甲酸亦称安息香酸、苯酸、苯蚁酸,分子式 $C_7H_6O_2$, 相对分子质量 122.12; 苯甲酸钠又称安息香酸钠, 分子式 $C_7H_5NaO_2$, 相对分子质量 144。

3.1.1.1 苯甲酸及其盐类的性状

苯甲酸为白色有荧光的鳞片状结晶或针状结晶,或单斜棱晶,质轻,无味或微有安息香或苯甲醛的气味。在热空气中或在酸性条件下容易随水蒸气挥发。苯甲酸的化学性质稳定,有吸湿性,在常温下难溶于水,微溶于热水,溶于乙醇、氯仿、乙醚、丙酮和挥发性及非挥发性油中,微溶于乙烷。苯甲酸的相对密度为 1.2659,熔点 $122.4^{\circ}C$,沸点 $249.2^{\circ}C$ 。

苯甲酸钠为白色颗粒或晶体粉末,无臭或微带有安息香味,味微甜,有收敛性,在空气中稳定,极易溶于水,其水溶液的 pH 值为 8.0,溶于乙醇。

3.1.1.2 苯甲酸及其盐类的性能

苯甲酸为一元芳香酸,酸性较弱,25% 水溶液的 pH 值为 2.8,杀菌、抑菌效力随介质的酸度增高而增强,在碱性介质中则失去杀菌、抑菌作用,防腐最适 pH2.5~4.0。苯甲酸对酵母菌、部分细菌效果很好,对霉菌的效果差,但在允许使用的最大范围内(2g/kg),在 pH4.5 以下,对各种菌都有效。

苯甲酸亲油性大,易透过细胞膜,进入细胞内,从而干扰了微生物细胞膜的通透性,抑制细胞膜对氨基

酸的吸收。进入细胞体内的苯甲酸分子,电离酸化细胞内的碱储,并能抑制细胞呼吸酶系的活性,对乙酰辅酶 A 缩合反应有很强的抑制作用,进而起到食品防腐作用。苯甲酸钠在酸性食品中能部分转为有活性的苯甲酸,防腐机理同苯甲酸。由于苯甲酸钠比苯甲酸更易溶于水,而且在空气中稳定,抑制酵母菌和细菌的作用强,因此比苯甲酸更常用。

3.1.1.3 苯甲酸及其盐类的毒性

苯甲酸的大鼠经口 LD_{50} 为 $2.7\sim 4.44g/kg$,最大无作用量(maximum no effect level, MNL)为 $0.5g/kg$ 。在人体代谢中,苯甲酸被人体吸收后,大部分在 9~15h 内与甘氨酸化合成马尿酸,剩余部分与葡萄糖醛酸化合成葡萄糖苷酸而解毒,并全部进入肝脏,最后从尿液中排出。

苯甲酸是比较安全的防腐剂,按添加剂使用卫生标准使用,目前还未发现任何毒副作用。

3.1.1.4 苯甲酸及其盐类在食品中的应用

苯甲酸及其盐类可以作为防腐剂用于以下食品:低糖的蜜饯等,最大使用量为 $0.5g/kg$,一般在最后的工艺步骤中加入,由于有糖渍与干燥工艺,应注意添加量不够或添加过量;低盐的泡菜、酸黄瓜等,最大使用量为 $0.5g/kg$,可在包装与装坛时按照标准溶液分散到泡菜或酸黄瓜水中;酱油、醋等酸性液态食品的防腐,可以配制 50g/100mL 的苯甲酸钠水溶液,按防腐剂与食品质量 1:500 的比例均匀添加到食品中。

苯甲酸应储存在干燥库房中,包装必须严密,勿使受潮变质,防止有害物质的污染。在某些情况下,单独使用苯甲酸有损食品风味,可以与对羟基苯甲酸酯类、山梨酸及其盐类合用。此外,苯甲酸的毒性比山梨酸大,许多国家更多的使用山梨酸及其盐类作为食品防腐剂^[3]。

3.1.2 山梨酸及其盐类

山梨酸为 2,4-己二烯酸,又名花椒酸,分子式为 $C_6H_8O_2$, 相对分子质量为 112.13; 山梨酸钾分子式为 $C_6H_7KO_2$, 相对分子质量为 150.22。

3.1.2.1 山梨酸及其盐类的性状

山梨酸为无色针状结晶或白色晶体粉末,无臭或微带刺激性臭味,熔点 $132\sim 135^{\circ}C$,沸点 $228^{\circ}C$ 。耐热、耐光性好,长期暴露在空气中会被氧化变色而失效。山梨酸难溶于水,溶于乙醇、乙醚、丙二醇、乙醇、植物油、冰醋酸、丙酮等。

山梨酸钾为白色至浅黄色鳞片状结晶、颗粒或粉末状,无臭或微有臭味。山梨酸钾相对密度为 1.363,熔点 $270^{\circ}C$,长期暴露在空气中易吸潮、易氧化分解。山梨酸钾易溶于水,溶于丙二醇、乙醇等。



3.1.2.2 山梨酸及其盐类的性能

山梨酸及其盐类是使用最多的防腐剂,对霉菌、酵母菌和好气性细菌的生长发育起抑制作用,对嫌气性细菌无效。山梨酸在酸性介质中对微生物有良好的抑制作用,随pH值增大而防腐效果减小,适用于pH5.5以下的食品防腐。

山梨酸的抑菌作用机理是与微生物有关酶的巯基结合,从而破坏许多重要酶的作用,此外它还能干扰传递机能,抑制微生物增殖,达到防腐的目的。

3.1.2.3 山梨酸及其盐类的毒性

山梨酸的大鼠经口LD₅₀为10.5g/kg, MNL为2.5g/kg;山梨酸钾的大鼠经口LD₅₀为4.27~6.17g/kg。山梨酸及其盐的每日可摄入量(acceptable daily intake, ADI)为0~25mg/kg。

山梨酸参与人体内新陈代谢所发生的变化和产生的热效应与同碳数的饱和及不饱和脂肪酸无差异,其分子中存在共轭双键,但无特异的代谢效果。

3.1.2.4 山梨酸及其盐类在食品中的应用

山梨酸难溶于水,使用时先将其溶于乙醇或碳酸氢钠、碳酸氢钾的溶液中。山梨酸钾较山梨酸易溶于水,且溶解状态稳定,使用方便;溶解山梨酸时不得使用铜、铁容器;为防止山梨酸挥发,在食品生产中应先加热食品,然后加山梨酸;使用山梨酸作食品防腐剂时,要特别注意食品卫生,若食品被微生物严重污染,山梨酸便成为微生物的营养物质,不仅不能抑制微生物的繁殖,反而会加速食品腐败;山梨酸与其他防腐剂复配使用,可产生协同作用,提高防腐效果^[4]。

山梨酸类防腐剂在加工鱼糜制品、鲸肉制品、肉制品、海胆、墨鱼熏制品、鲱鱼熏制品、鱼贝干制品等产品时,因产品酸性不能太强,可选用山梨酸作为防腐剂。在调料或腌制过程中以新鲜原料质量为基础计算加入量,该量值应适当低于标准中规定的最大用量,因为这类产品在后续干燥过程中,在制品中的浓度会相应增加。对于泡菜等含酸、水较多的食品,则按水与菜的总量,按标准加入山梨酸或山梨酸盐,要及时充分地把山梨酸类防腐剂分散,因山梨酸局部过浓,会在水中析出。

3.1.3 丙酸盐

3.1.3.1 丙酸钙

丙酸钙分子式为(CH₃CH₂COO)₂Ca,相对分子质量为186.22。丙酸钙为白色结晶体粉末或颗粒,无臭或微带有丙酸气味。用作食品添加剂的丙酸钙,对水和热稳定,有吸湿性,易溶于水,不溶于乙醇、醚类。丙酸钙呈碱性,其10g/100mL水溶液的pH值为8.0~10.0。

丙酸钙的大鼠经口LD₅₀为3.34g/kg, ADI不作限制性规定。

丙酸钙在酸性介质中游离出丙酸而发挥抑菌作用。丙酸钙抑制霉菌的有效剂量较丙酸钠小,其优点在于补充糕点、面包和乳酪等食品中的钙质,但是它会降低化学膨松剂作用^[5]。

丙酸钙可用于加工干酪,最大用量为3g/kg;用于面包生产时,可用丙酸钙粉末或其浓溶液与面粉、酵母混合,在面包中加入0.3g/100mL丙酸钙可延长货架期2~4d不长霉;在月饼中加入0.25g/100mL丙酸钙可延长月饼30~40d不长霉;在番茄罐头中加入0.2g/100mL丙酸钙,可延长保存期;在牛肉中添加丙酸钙可以延长牛肉的保藏期,增加牛肉的含钙量,提高牛肉的营养价值^[6]。

3.1.3.2 丙酸钠

丙酸钠分子式为C₃H₅NaO₂,相对分子质量为96.06,丙酸钠为白色结晶或白色晶体粉末或颗粒,无臭或微带有特殊臭味,易溶于水,溶于乙醇,微溶于丙酮。丙酸钠在空气中易吸潮,对霉菌有较好的效能,对细菌抑制作用较小,对酵母菌无作用。丙酸钠是酸性防腐剂,起防腐作用的主要是未解离的丙酸,所以应在酸性食品中使用。

丙酸钠的小鼠经口LD₅₀为5.1g/kg,丙酸是人体正常代谢的中间产物,可被代谢和利用,安全无毒,其ADI不作限制性规定。

丙酸钠用于加工干酪,最大使用量为3g/kg,在面包和西式糕点制造中,丙酸钠的最大使用量低于2.5g/kg,面包发泡稍差些。

3.1.4 对羟基苯甲酸酯类

对羟基苯甲酸酯类又称尼泊金酯类。对羟基苯甲酸酯类对霉菌、酵母菌、细菌有广泛的抗菌作用,对霉菌、酵母的作用较强,但对细菌特别是革兰氏阴性杆菌及乳酸菌的作用较差。对羟基苯甲酸酯类的总体抗菌作用较苯甲酸和山梨酸要强,而且抗菌效果不像酸性防腐剂那样易受pH值变化的影响,在pH4.0~8.0范围内都有较好的抗菌效果。用于食品防腐剂的的对羟基苯甲酸酯类有:对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯等^[7]。

3.1.5 脱氢醋酸及脱氢醋酸钠

脱氢醋酸分子式为C₈H₈O₄,相对分子质量168.15;脱氢醋酸钠分子式为C₈H₇NaO₄·H₂O,相对分子质量208.15。脱氢醋酸为无色至白色针状或片状结晶,无臭,几乎无味,无刺激性,无吸湿性,对热稳定,但加热随水蒸气蒸发;脱氢醋酸钠为白色或接近白色的晶体粉末,几乎无臭,微有特殊味,其水溶液呈中性或微碱性^[8]。



脱氢醋酸的大鼠经口 LD_{50} 为 1.0g/kg, 脱氢醋酸用于干酪、奶油和人造奶油, 用量为 0.5g/kg 以下; 在腐乳、什锦酱菜、原汁橘浆中, 最大使用量为 0.3g/kg; 脱氢醋酸钠的大鼠经口 LD_{50} 为 0.57g/kg。

脱氢醋酸及其盐类主要用以防霉, 能迅速而完全地被人体组织吸收, 进入人体后即分散于血浆和许多器官内, 有抑制体内多种氧化酶的作用。欧洲共同体已禁止使用, 在日本也被限制使用, 有逐步被取代的趋势, 在我国主要用于饲料。

3.1.6 其他化学防腐剂

富马酸: 亦称延胡索酸、反丁烯二酸, 分子式为 $C_4H_4O_4$, 相对分子质量为 116.07。富马酸为白色晶体粉末, 无臭, 有特殊的酸味和弱涩味, 富马酸微溶于冷水, 易溶于热水、乙醇。富马酸的小鼠经口 LD_{50} 为 21.5g/kg, ADI 为 0~6mg/kg。

富马酸二甲酯: 又叫反丁烯二酸二甲酯, 为白色无臭、有酸辣味的片状或粉末状结晶, 不溶于水, 溶于乙酸乙酯、氯仿、丙酮、醇类、微溶于乙醚, 常温下升华。该试剂是一种新型防霉保鲜剂, 能抑制 30 多种霉菌和酵母菌, 且抗菌性能不受 pH 值的影响, 具有高效光谱、安全性高、价格低廉等优点。其综合抗菌防腐性能优于苯甲酸、山梨酸、丙酸、丙酸盐、脱氢醋酸等防腐剂^[9]。

3.2 天然防腐剂

天然食品防腐剂是指从动物中直接分离出来的, 或从它们的代谢物质中分离出具有防腐作用的一类物质。这些物质一般安全性较好, 能满足人们对食品越来越高的要求, 开发天然防腐剂将成为今后食品添加剂开发研究的热点。天然防腐剂按来源可分为植物来源的生物防腐剂、动物来源的生物防腐剂及微生物来源的生物防腐剂, 此外还有一些新型海洋生物型食品防腐剂。

3.2.1 微生物来源的食品防腐剂

3.2.1.1 乳球菌肽

乳球菌肽是一种由乳酸链球菌合成的多肽抗菌素类物质, 对大多数革兰氏阳性菌有强大杀灭作用的细菌素, 常被称为乳球菌素。Nisin 的溶解度随 pH 值的上升而下降, pH2.5 时为 12%, pH5.0 时为 4%, 在中性、碱性条件下几乎不溶解。Nisin 在酸性介质中具有较好的热稳定性, 但随 pH 值的上升而下降。Nisin 的抑菌 pH6.5~6.8, 可抑制革兰氏阳性菌、芽孢菌和乳杆菌、金黄色葡萄球菌、肉毒梭菌、芽孢杆菌等。Nisin 可被肠道消化酶分解, 具有高的安全性, 可被用于干酪、奶油制品、罐头、高蛋白质制品等。Nisin 在食品中最大使用量为 0.2~0.5g/kg^[10-12]。

3.2.1.2 纳他霉素

纳他霉素是一种多烯烃大环内酯类抗真菌剂, 其分子是一种具有活性的环状四烯化合物, 含 3 个以上的结晶水, 其外观为无色、无味的结晶粉末, 分子式 $C_{33}H_{47}NO_{13}$, 相对分子质量为 665.73, 微溶于水、甲醇, 溶于稀酸、冰醋酸及二甲苯甲酰胺, 难溶于大部分有机溶剂。纳他霉素活性的稳定性受 pH 值、温度、光照强度和氧化剂及重金属的影响, 所以产品应该避免与氧化物及硫化化合物等接触^[13]。

纳他霉素是一种天然、广谱、高效安全的酵母菌及霉菌等丝状真菌抑制剂, 不仅能够抑制真菌, 还能防止真菌毒素的产生。纳他霉素对人体无害, 很难被人体消化道吸收, 而且微生物很难对其产生抗性, 同时因为其溶解度很低等特点, 通常用于食品的表面防腐^[14]。目前该产品已经在 50 多个国家得到广泛使用。主要应用于乳制品、肉制品、发酵酒、饮料等的生产和保藏。

3.2.1.3 曲酸

曲酸是由米曲霉、黄曲霉、白色曲霉等多种霉菌在生长过程中经糖代谢产生的一种弱酸性化合物。曲酸易溶于水, 不为细菌所利用, 热稳定性好, 不易挥发, pH 值对曲酸抗菌影响力小, 对人体无刺激。

曲酸具有抗菌、抗氧化、护色作用以及安全无毒性的优点。实验证明曲酸能抑制熏肉中亚硝酸钠转化为致癌的亚硝胺, 而且食品中添加曲酸不会影响食品的口味、香味及质感; 曲酸同时也是生产麦芽酚和乙基麦芽酚的原料, 在食品加工中, 曲酸的应用范围十分广泛^[15]。

3.2.1.4 枯草杆菌素

枯草杆菌素是枯草杆菌的代谢产物, 对革兰氏阳性菌有明显抗菌作用, 能抑制厌氧芽孢菌生长, 还能降低耐热性芽孢菌的耐热性。它是一种多肽类物质, 食用后能被消化道中的蛋白酶分解, 对人体无害。

3.2.1.5 双歧杆菌素

双歧杆菌是一种重要的生理性细菌, 能抑制有害的微生物从而促进人体健康。双歧杆菌素是双歧杆菌产生的一种物质, 该物质对某些革兰氏细菌, 如乳酸菌、链球菌(与双歧杆菌共存)、乳杆菌、梭菌嗜温乳酸链球菌有抑制活性的作用。对其他革兰氏阳性菌(G^+)和革兰氏阴性菌(G^-)则没有抑制作用, 包括某些链球菌(不与双歧杆菌共存)、大肠杆菌和外源菌, 如假单胞菌、克雷伯氏菌和沙雷氏菌。

3.2.1.6 其他

一些其他微生物来源的防腐剂也有报道。聚赖氨酸具有光谱抑菌性, 热稳定性好, 抑菌 pH 值范围为 5.0~8.0, 可与酒精、甘氨酸、硫酸烷基硫酸盐等其他抗菌



性物质有良好的协同效应, 现已被广泛应用于食品工业中的各个领域^[16-17]; 球孢链霉菌产生的溶菌酶可特异性地溶解金黄色葡萄球菌和其他食品污染菌^[18], 链霉菌产生的几丁质酶对真菌具有一定的抑制作用, 由链霉菌产生的泰乐菌素对革兰氏阳性菌具有广谱的抑制作用, 对一些孢子也有杀灭作用; 此外, 一些食用菌的子实体、菌丝体和发酵液也对食品腐败菌有抑制作用。

3.2.2 新型海洋生物型食品防腐剂

3.2.2.1 壳聚糖

壳聚糖也叫壳多糖、几丁质, 壳聚糖及其衍生物是从甲壳动物等的外壳和低等植物的细胞壁中提取或经过人工降解得到的一种多糖类天然高分子生物聚合物。壳聚糖的分子式为 $C_{30}H_{50}N_4O_{19}$, 相对分子质量 770.73, 为白色无定形粉末, 不溶于水、有机溶剂和碱, 溶于盐酸、硝酸、硫酸等强酸。壳聚糖对荧光假单胞菌、大肠杆菌、普通变形杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌等有很好的抑制作用, 并且还有抑制鲜活食品生理变化的作用^[19-20]。因此, 壳聚糖可用作食品, 尤其是水果的防腐保鲜剂。

壳聚糖不溶于水, 使用时通常是将其溶于醋中, 壳聚糖适用于不含蛋白质的酸性食品, 壳聚糖在果实表面能形成一层无色透明的半透膜, 能有效地减少氧气进入果实内部, 抑制果实的呼吸作用, 再加上其抗菌作用, 可达到推迟生理衰老, 防止果实腐败的效果。

3.2.2.2 海藻糖

海藻糖是一种无毒热值低的二糖, 存在于蘑菇、蜂蜜、海虾、玉米等中, 其甜度低, 对食品的风味影响很小。海藻糖的抗干燥特性决定了其具有良好的防腐作用, 它是一种特异性保护剂, 几乎对所有的生物分子都具有一定的保护功能。此外, 一些低聚的褐藻胶也有抑菌作用^[21]。

3.2.3 植物来源的食品防腐剂

3.2.3.1 甜菜碱

甜菜碱是从甜菜废糖蜜中提取的一种氨基酸衍生物, 质量浓度 4g/100mL 的甜菜碱溶液对枯草杆菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、黑曲霉等有良好的杀菌抗菌能力, 质量浓度高于 2g/100mL 时有涩味, 故不单独使用, 通常将甜菜碱与其他天然防腐剂复配使用。

3.2.3.2 香料提取物

近年来, 人们开始使用从香料中的提取物作食品防腐添加剂, 并取得良好的防腐效果。许多香料含有杀菌、抑菌成分, 将它们提取出来用作天然防腐剂, 既安全又有效。

大蒜是百合科植物, 其有很强的杀菌、抗菌能

力, 大蒜的杀菌、抗菌成分为蒜辣素和蒜氨酸, 蒜辣素有令人不愉快的臭气, 故大蒜中适合用作食品防腐剂的主要是蒜氨酸^[22-23]。

此外, 肉豆蔻中所含的肉豆蔻挥发油, 肉桂中所含的挥发油及丁香中所含的丁香油等均有良好的杀菌、抗菌作用^[24]。

3.2.3.3 果胶分解产物

果胶存在于苹果、葡萄、柑橘等水果和蔬菜中。未分解的果胶无抗菌作用, 而它被酶分解后才表现出良好的抗菌效果, 在 pH 值大于 6.0 时抗菌能力明显下降, 可与其他天然防腐剂复配, 用于酸菜液、汉堡牛肉饼、咸墨鱼等的防腐。

3.2.3.4 甘露聚糖

甘露聚糖是一种无色、无毒、无臭的多糖, 广泛存在于自然界中, 既经济又高效的天然食品防腐剂, 可用于水果、蔬菜、豆制品、蛋类和豆类等多种食品的贮存保鲜^[25]。

3.2.4 动物来源的食品防腐剂

3.2.4.1 鱼精蛋白

鱼精蛋白是一种相对分子质量小、结构简单的球形蛋白质, 含有大量氨基酸, 存在于鱼的精子细胞中。它对枯草杆菌、巨大芽孢杆菌、地衣形芽孢杆菌、凝固芽孢杆菌、胚芽乳杆菌、干酪乳杆菌等均有良好的抗菌作用, 最小抑菌质量浓度为 70~400mg/mL。

鱼精蛋白在碱性介质中有较高的抗菌能力, 在酸性介质中的抗菌能力较低。其热稳定性高, 即使在 210℃ 条件下维持 90min 仍有一定的抗菌能力。鱼精蛋白与其他添加剂如甘氨酸等复配, 其抗菌效果更好, 适用的食品防腐范围也更广泛。

3.2.4.2 溶菌酶

溶菌酶又称胞壁质酶或 N-乙酰胞壁质聚糖水解酶, 是一种能水解致病菌中黏多糖的碱性酶。主要通过破坏细胞壁中的 N-乙酰胞壁酸和 N-乙酰氨基葡萄糖之间的 β -1,4 糖苷键, 使细胞壁不溶性黏多糖分解成可溶性糖肽, 导致细胞壁破裂内容物逸出而使细菌溶解。

溶菌酶对革兰氏阳性菌、好气性孢子形成菌、枯草杆菌、地衣型芽孢杆菌等均有良好的抗菌能力。溶菌酶作用的最适 pH6.0~7.0, 温度 50℃。由于食品中的羧基和硫酸能影响溶菌酶的活性, 因此将溶菌酶与其他抗菌物质如乙醇、植酸、甘氨酸等复配使用, 效果会更好, 溶菌酶可用于面类、水产熟制品、冰激凌、色拉、鱼子酱等食品的防腐。

3.2.4.3 蜂胶

蜂胶是蜜蜂从植物芽孢或树干上采集的树脂(树胶), 混入其上腭腺、蜡腺的分泌物加工而成的一种具有芳香



气味的胶状固体物。蜂胶为不透明固体,表面光滑或粗糙,折断面呈砂粒状,切面与大理石外形相似,呈黄褐色、棕褐色、灰褐色、灰绿色、暗绿色,极少数深似黑色,具有令人喜爱的特殊芳香味,味微味,略带辛辣味,嚼之黏牙,用手搓捏能软化,温度低于15℃时变硬、变脆、易粉碎;36℃时质软、有黏性和可塑性;温度达60~70℃时融化成为黏稠流体,并分离出蜂蜡。由于蜂胶具有极强的抗细菌、真菌、病毒等微生物的作用,现已编入中国药典,广泛用于治疗多种疾病^[26-27]。

动物来源的食品防腐剂除了上述几种之外,还有昆虫抗菌肽类^[28]等。

4 食品防腐剂的发展趋势

防腐是一个古老的话题。在人类还没有化学合成食品防腐剂之前,人们已经寻找到了大量使食品保质期延长的办法,如高盐腌制、高糖蜜制、酸、酒、烟熏以及在水中、地下存放等。随着食品工业的发展,传统防腐方法已不能满足其防腐需要,人们对食品防腐方法提出了更高的要求:操作更简单、保质期更长、防腐成本更低。因此,化学产品用于食品防腐的做法开始流行,早期的化学防腐主要有甲醛、硝酸盐类等高毒产品,以后又研究出苯甲酸、苯甲酸钠、脱氢醋酸钠、双乙酸钠等数10种各类化学合成食品防腐剂,现在人们又研究出更安全、更有效的天然防腐剂。

防腐剂能有效防止食品由微生物所引起的腐败变质现象,从而延长食品的保存期。可以说,没有食品防腐剂就没有现代食品工业,食品防腐剂对现代食品工业的发展作出了很大贡献。但是,随着科学技术的进步,人们生活和消费水平的提高,人们逐步发现化学合成食品防腐剂对人体健康存在巨大威胁,所以对食品的安全水平也提出了更高的要求,食品防腐剂的发展也将呈现出新的趋势。

4.1 由毒性较高向毒性更低、更安全方向发展

随着人们对健康要求的提高,食品的安全标准也越来越严。各国政府在快速修订食品安全标准,提高食品安全水平和国民健康水平的同时,也通过“绿色壁垒”来保护本国食品工业,减少国外食品对本国食品业的冲击。

4.2 由化学合成食品防腐剂向天然食品防腐剂方向发展

鉴于化学合成食品防腐剂的安全性和其他缺陷,人类正在探索更安全、更方便使用的天然食品防腐剂。如微生物源的乳酸链球菌素、纳他霉素、曲酸、枯草杆菌素、双歧杆菌素等;动物源的溶菌酶、鱼精蛋白、蜂胶等;植物源的琼脂低聚糖、杜仲素、辛香料、丁香、乌梅提取物等;新型海洋生物防腐剂的壳聚糖、

海藻糖等;此外还有微生物、动物和植物复合源的R-多糖等。

4.3 由单项防腐向广谱防腐方向发展

目前广泛使用的食品防腐剂无论是化学合成的,还是天然的,它们的抑菌范围相对都比较狭小,有的仅对真菌有抑制作用,有的仅对少数微生物有抑制作用,所以,大多数食品生产企业添加多种防腐剂以达到防腐目的。人们渴望单一使用既能杀菌又能抑菌的广泛意义上的食品防腐剂,所以,广谱防腐剂将成为业界的研究方向。

4.4 由苛刻的使用环境向方便使用方向发展

目前广泛使用的食品防腐剂,对食品生产环境有较苛刻的要求,如有的对食品的pH值、加热温度等敏感,有的水溶性差,有的异味太重,有的导致食品褪色等。现在食品防腐剂的发展趋势应该是对食品生产环境没有苛刻要求的食品防腐剂^[29]。

4.5 高价格的天然食品防腐剂向低价格方向发展

天然食品防腐剂无毒无害,但目前天然食品防腐剂的价格高昂,每公斤高达上千元,甚至更高,大多数食品生产企业难以承受,如溶菌酶、乳酸链球菌素、纳他霉素、鱼精蛋白等,降低天然食品防腐剂的成本是大范围推广应用天然食品防腐剂的先决条件^[30]。

5 结 语

随着生活水平的不断提高和消费者对健康的日益关注,人们对防腐剂在安全性能提出了更高的要求,由于化学合成的防腐剂在使用过程中或多或少会对食品的风味产生一定的不良影响,同时,化学防腐剂在食品加工中的添加量比较大,容易造成超标而对人体不利,难以满足现代食品加工的需要,天然防腐剂由于其安全无毒,甚至对人体有保健作用而受到人们的广泛关注,寻求安全、高效的天然食品防腐剂将成为食品工业的研究热点,而且具有广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 郝利平,夏彦斌,陈永泉,等.食品添加剂[M].北京:中国农业大学出版社,2002:37-61.
- [2] 凌关庭,唐述潮,陶民强.食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,2002:645-681.
- [3] 张卉,吕潇,王文博.食品中苯甲酸(苯甲酸钠)分析方法的改进[J].食品科学,1996,17(6):65-67.
- [4] 马美湖,娄爱华,葛长荣,等.冷却肉生产中保鲜技术的研究:溶菌酶、Nisin、山梨酸钾保鲜正交试验[J].食品科学,2005,26(3):235-243.
- [5] 张思群,王志元,许毅.自动进样顶空气相色谱法连续测定食品中丙酸盐[J].食品科学,2002,23(11):104-106.
- [6] 严成.丙酸钙对牛肉保鲜效果的研究[J].食品科学,2009,30(14):300-303.
- [7] 林日高,林捷,周爱梅,等.对羟基苯甲酸之类钠盐的抑菌及稳定性



- 研究[J]. 中国食品添加剂, 2002, 4(3): 19-21.
- [8] 卢长润, 闫亚梅, 汪一桐. 食品防腐剂脱氢醋酸合成的研究[J]. 食品科学, 1996, 17(6): 46-50.
- [9] 夏邦旗. 新型防腐剂富马酸二甲酯(DMF)及其在食品工业中应用[J]. 食品科学, 1995, 16(5): 38-40.
- [10] 罗欣, 朱燕. Nisin在牛肉冷却肉保鲜中的应用研[J]. 食品科学, 2000, 21(3): 53-57.
- [11] ECONMOU T, POURNIS N, NTZIM A, et al. Nisin-EDTA treatments and modified atmosphere packaging to increase fresh chicken meat shelf-life[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1470-1476.
- [12] CHUNG W, HANCOCK R. Action of lysozyme and Nisin mixtures against lactic acid bacteria[J]. International Journal of Food Microbiology, 2000, 60(1): 25-32.
- [13] 姜爱丽, 胡文忠, 田密霞, 等. 纳他霉素在草莓保鲜中应用的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 515-520.
- [14] PINTADO C, FERREIRA M, SOUSA I. Control of pathogenic and spoilage microorganisms from cheese surface by whey protein films containing malic, Nisin and natamycin[J]. Food Control, 2010, 21(3): 240-246.
- [15] 陈永红, 邹志飞, 王岚, 等. 曲酸对动物的毒性研究及安全性评价[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 536-540.
- [16] 倪清艳, 李燕, 张海涛. ϵ -聚赖氨酸的抑菌作用及在保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 102-105.
- [17] HIRAKI J. ϵ -Polysine its development and utilization[J]. Food Chemistry, 2000, 29(1): 18-25.
- [18] 张宗岩. 溶菌酶及其应用[J]. 食品科学, 1995, 16(9): 59-61.
- [19] DUTTA P K, TRIPATHI S, MEHROTRA G K, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1173-1182.
- [20] 王秀娟, 张坤生, 任云霞. 壳聚糖涂膜保鲜虾的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 519-522.
- [21] 蒙健宗, 赵文报. 海藻糖的性质及其在新型食品开发中的应用[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 281-283.
- [22] 杨转琴, 魏红, 曹雯, 等. 大蒜提取液及食醋抑菌作用的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 69-73.
- [23] 闫淼淼, 许真, 徐蝉, 等. 大蒜功能成分研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 312-318.
- [24] 李京晶, 籍保平, 周峰, 等. 丁香和肉桂挥发油的提取、主要成分测定及其抗菌活性研究[J]. 食品科学, 2006, 27(8): 64-68.
- [25] 刘红芝, 王强, 周素梅. 酵母甘露聚糖分离提取及功能活性研究进展[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 465-468.
- [26] 乞永艳, 骆尚骅, 刘富海. 蜂胶乙醇提取液对猪肉防腐作用的初步研究[J]. 食品科技, 2002, 27(1): 42-45.
- [27] 徐响, 董捷, 丁小宇, 等. 不同方法萃取蜂胶挥发油组成及抑菌作用的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(3): 42-45.
- [28] 王军, 庞广昌. 抗菌肽抗菌机理的研究现状及趋势[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 526-529.
- [29] 周建新. 植物源天然食品防腐剂的研究现状、存在问题及前景[J]. 食品科学, 2006, 27(1): 263-268.
- [30] 谢俊杰, 余世望, 许杨, 等. 食品防腐新领域: 微生物天然防腐剂[J]. 食品科学, 1999, 20(1): 13-14.