

几种防腐剂在肉制品中的应用

■ 林春来 (棒棰岛食品集团大连春和食品有限公司 大连 116011)

摘要: 本文对《食品添加剂使用卫生标准》中批准用于肉制品的五种防腐剂做了简要介绍,同时对最新型的肉制品防腐剂——乳酸钠的性质和应用进行了论述。

关键词: 肉制品; 防腐剂

前言

肉制品营养丰富,具有较高的蛋白质含量,同时其水分含量也较大,适宜微生物的生长繁殖,因此极易造成产品腐败变质,这给肉食品加工企业造成了巨大的损失,也浪费了大量的人力、物力和财力,对此肉食加工企业多采用添加防腐剂来抑制产品的腐败变质。到目前为止,我国《食品添加剂使用卫生标准》中批准使用的防腐剂有29种,其中允许在肉制品中使用的只有山梨酸及其钾盐、双乙酸钠、乳酸链球菌素、纳他霉素和单辛酸甘油酯五种,下面本文将对这五种肉制品防腐剂的性质、使用安全性、灭菌机理等几方面做一简要介绍。

1 山梨酸及其盐

1.1 山梨酸及其盐的性质和安全性

在食品领域中最现代化的防腐剂之一是山梨

酸,在化学成分上与食物接近,山梨酸除了使用方便及经济效益合算之外,对抵抗很多微生物极为有效。而且,对所防腐的制品不会影响其香味及口味。山梨酸及其钾盐和钙盐(分别是E200, E202和E203)已被批准在全世界大量的食品中使用。

山梨酸为不饱和六碳酸,结构式 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ - $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$, 反式-反式-2,4-乙二烯酸,无色针状结晶或白色结晶粉末,无味无臭,其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, 分子量为112.1。

山梨酸钾是山梨酸的钾盐,白色,几乎无气味的粉末,或是颗粒状,因此粉尘极低,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$, 分子量为150.2。

山梨酸钙是山梨酸的钙盐,几乎无气味的白色粉末,分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$, 分子量为262.3。

1. 加强对原料的检验。
2. 对发酵剂产生生物胺的能力进行培养基监测。
3. 对产品中的生物胺含量进行检测,确保不会对人体产生毒害后,再投入大规模生产。
4. 产品在贮存时应保持较低的温度,防止生物胺在贮存过程中大量生成。

参 考 文 献

- [1] 徐岩等,啤酒酿造中腐败细菌的研究[J],酿酒,2000,(6),68~72.
- [2] 何煜波,乳杆菌属发酵过程中变化的研究,肉类工业,2002,(5).
- [3] Soufleros E, Barrios ML and Bertrand A. Correlation between the content of biogenic amines and other wine

compounds. Am. J. Enol. Vitic. 1998, (49): 266~278.

[4] 吴延东,啤酒中生物胺的产生与控制[J],淮阴工学院学报,2003,(10):86~88.

[5] Eerola. H. S. Roig-Sagues, A. X. -Hivrvvi, T. K, Biogenic amines in finish dry sausages, Journal of Food Safety, 1998, (18):127~138.

[6] 王华,张春晖,李华,乳酸菌在葡萄酒酿造中的应用[J],西北农业大学学报,1996,(6):92~98.

[7] Lonvand-Funel A. Biogenic amines in wines: role of lactic acid bacteria. FEMS Microbiol. Lett. 2001, 199: 1~13.

[8] 卢智,朱俊玲,马俪珍,发酵香肠中生物胺含量的影响因素[J],肉类工业,2003,(8):29~32.

山梨酸是一种不饱和脂肪酸,类似于那些天然存在于食物中,在人体内被分解和利用的物质。日允许量值ADI为25mg/kg。山梨酸因此被认为与食物有关,在国际权威机构的监督下,对山梨酸开展了大量的科学研究,证明了山梨酸及其盐类是生理惰性,不危害健康。

山梨酸及其盐类不与食品的其它配料发生反应,也不具有形成复合物的性能。因此,使用山梨酸不会影响诸如矿物质的生物有效性。

山梨酸所引起的过敏反应几乎没有。科技文献显示,山梨酸是目前为止所有防腐剂中具有最低敏感性能的。

山梨酸(E200)和山梨酸钾(E202)在全世界批准作为防腐剂用于大量的食品中,山梨酸钙(E203)在一些国家已批准使用。在美国,山梨酸、山梨酸钾和山梨酸钙被归类为“通常认可为安全”(GRAS)。这项定义强调了山梨酸和山梨酸盐类都是生理惰性的事实。

美国的CTFA(化妆用品和香料协会)将山梨酸和山梨酸盐类归类于化妆品中可安全使用的产品。EC化妆品指令和许多国家的法规批准山梨酸和山梨酸盐类在化妆品中作为防腐剂使用。在很多国家,山梨酸和山梨酸盐类批准在药品和动物饲料中使用。

1.2 山梨酸及其盐的抗菌作用

山梨酸为酸性防腐剂,对细菌、霉菌、酵母菌均有抑制作用。与其他有机酸的防腐剂相同,山梨酸的功效随着产品的pH值不同而变化,产品的pH值越低,即酸性越大,则防腐的功效越大,因此所需的防腐剂的用量越少。山梨酸盐类也是如此,它只是山梨酸的应用形式。此种酸是由山梨酸盐类在酸性pH范围内而形成的。其防霉效果随pH值升高而减弱。在pH3时抑菌效果好,pH6时仍有抑菌效果,但所需浓度大,一般在pH6时完全抑菌的最低浓度(MIC)超过0.2%。山梨酸通过抑制微生物内的脱氢酶系统,从而达到抑制生物生长和防腐作用。山梨酸对pH值低的果酱、饮料、面制品等有很好的防腐效果,但对于pH值较高的食品,常需添加酸来降低pH值,再使用山梨酸,才能达到防腐效果。这就对食品的风味、保水性、弹性及其天然品质带来不良影响,山梨酸抑菌谱见表1。

表1 山梨酸抑菌谱完全抑菌最低浓度 10^{-6}

被检测菌	pH3.0	pH4.0	pH5.0	pH6.0
枯草芽孢杆菌 (<i>Bac. Subtilis</i>)	100	200	500	1000
普通变形杆菌 (<i>Pr. Vulgaris</i>)	100	100	500	1000
巨大芽孢杆菌 (<i>Bac. megatherium</i>)	100	100	500	1000
荧光假单胞菌 (<i>Ps. plurescent</i>)	100	100	500	1000
金黄色葡萄球菌 (<i>Staph. aureus</i>)	100	100	500	>2000
大肠杆菌 (<i>E. coliz</i>)	100	100	500	1000
黑曲菌 (<i>Asp. roqueforti</i>)	100	500	1000	1000
萎地青霉 (<i>pen. roqueforti</i>)	100	200	2000	>2000
黑根霉 (<i>Rhiz. nigricans</i>)	100	200	2000	>2000
啤酒酵母 (<i>Sae. Cerevisiae</i>)	100	500	2000	>2000
克洛德巴利酵母 (<i>Deb. Kluckeri</i>)	100	500	≥2000	>2000
异形汉逊酵母 (<i>Hun. anomala</i>)	100	100	2000	>2000
毕赤皮膜酵母 (<i>Pichia membranace</i>)	100	100	>2000	>2000

1.3 山梨酸及其盐在肉制品中的应用

1.3.1 鱼制品

咸鱼类,可将山梨酸钾放入盐水中或与干燥食盐混合添加入鱼制品。短期保存的食品(如鱼肉卷,西鲱和鲑鱼片)通过加入山梨酸钾或山梨酸能有效持久的防止细菌的污染,即使在贮存期和开口的包装形式中。

山梨酸和山梨酸钾能有效的防止霉菌和酵母结于风干和烟熏的鱼类的腐蚀。例如,腌鳕鱼干用2~4%含量的山梨酸和盐对鱼进行处理加工。干鳕鱼可以用5~10%的山梨酸钾溶液浸渍或喷洒以防随后霉菌的腐蚀。在烟熏鱼干之前或之后,都可喷洒5~10%的山梨酸钾溶液以抑制霉菌的生长。最终产品的浓度应为0.05~0.15%。通过添加0.4~0.8%的粉状山梨酸,可以延长小虾的保质期。

1.3.2 肉类和肠类制品

山梨酸钾较苯甲酸钠有明显的防腐抗菌效果,尤其具有很强的防霉作用。用山梨酸钾浸泡过的鲜猪肉和鲜鸡肉,可延长有效期,而且对其煮熟后的感官特征无不良影响。在腌熏肉制品中加入山梨酸钾,可减少亚硝酸钠含量,这样可以降低形成致癌的亚硝胺的潜在危险性。同时对制品的色泽

和香味都无不利影响。

干硬的香肠,烟熏的火腿和肉干以及类似的产品可用5~20%的山梨酸钾溶液浸泡,以防霉菌的腐蚀。在肠衣上生长的霉菌,可以通过加入0.2~0.4%的山梨酸或山梨酸钾防止。对某些法兰克福煮肠(有肠衣或无肠衣),可在切片过程中添加0.05~0.08%山梨酸,或对制成的肠类用5%的山梨酸钾溶液进行表面处理,以防止长霉。

1.3.3 协同作用

由于山梨酸钾是酸性类防腐剂,在使用的同时,建议配合使用有机酸类,如柠檬酸,乳酸的盐类等,这些有机酸不但自身具有防腐作用,同时能调节pH值,从而有利于山梨酸钾防腐作用持久的发挥。

山梨酸钾防腐主要是山梨酸能抑制霉菌等微生物内脱氢酶系的作用,得以抑制霉菌等的生长。但是当霉菌污染严重或已开始腐败时,霉菌却能以山梨酸钾为培养基,致使山梨酸不起任何作用。因此添加山梨酸钾只是延长保质期的途径之一,肉制品的保鲜还与原料的温度、水分活性等有关,与控制外界和内在的因素都紧密相关。

2 双乙酸钠

2.1 双乙酸钠的性质和安全性

双乙酸钠(Sodium Diacetate,简称SDA),又名二乙酸草钠盐,或二醋酸一钠,国外商品名称为维他可乐波YI-TA-ROP,在美国则称为CROP-URE或GRAINCURE,日本则称为固体醋酸。

双乙酸钠的分子式为 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 或 $\text{NaH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,无水物分子量为142.09,是乙酸和乙酸钠的分子化合物。由短氢键相结合,外观为白色吸湿性晶状粉末,晶体由24个双乙酸钠分子组成一个单晶胞的六面透明体,边长为15.98埃,含有40%的游离乙酸,具有乙酸的挥发性气味。熔点为96℃~97℃,加热至150℃以上分解。在水中的溶解度为1千克溶解于1升水,对光和空气的稳定性为存放一年,游离乙酸含量降低0.34%。双乙酸钠是一种广谱、高效、无毒、不致癌的防腐剂,又可作为食品的调味料、营养剂(可提高食品的生物效价)。

1877年由美国最早合成出双乙酸钠,并于

1938年首先将双乙酸钠用于面包防腐并申请了专利(1942年发布)。

1979年,美国食品及医药管理局(FDA)对双乙酸钠作了严格彻底检查,其结论是:双乙酸钠是完全安全的,没有毒性物质,也没有致癌物质。

1981年,美国环境总署(EPA)根据联邦食品、药物、化妆品管理办法,批准当SDA用作玉米、大麦、小麦、高粱等谷物及苜蓿草、丁香、早熟禾等草类的防腐剂,可免于作有毒残留检查。

1982年,美国食品及医药管理局(FDA)首先承认,SDA作食品添加剂给予登记注册。通过《GRAS》资格。

1987年,联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO),批准SDA在食品中作防腐剂使用。并制定了SDA的质量标准(FAO/WHO1987)现为94版。

1989年,我国政府正式批准SDA作为食品防腐剂使用,国家标准(GB2760-89)补充版食品添加剂分类代码为(17-13),现为96版。

1994年,美国食品及医药管理局(FDA)制定的美国食品用化学品标准(FCC-1994),编入SDA的质量标准和使用标准,并规定可用作抗菌剂、调味剂、及辅佐料。

我国于九十年代开发研制,于1994年投放市场,工业级产品达到美国“VITA-CROP”标准,食品添加剂达到“FCC”标准。

双乙酸钠自然状态下会缓慢放出乙酸,可降低产品的pH值。乙酸分子与类酯化合物溶性较好,而分子乙酸比离子化乙酸更能有效地渗透微生物的细胞壁,干扰细胞间酶的相互作用,使细胞内蛋白质变性,从而起到有效的抗菌作用。乙酸是参与动物能量代谢的重要物质。乙酸在消化道被吸收,由血液输送到代谢组织的细胞浆中,在乙酰辅酶A合成酶的催化下转化成能量的“枢纽”物质“活性乙酸”氨基酸分解进入呼吸链的活性形式。上述物质之间还可以通过它相互转化,因此SDA有促进动物机体物质代谢的作用。乙酸是反刍动物合成脂肪的重要前提物质,它有利于牛奶脂肪中短链脂肪酸的形成,提高牛奶的乳脂率。因此开发和应用双乙酸钠具有十分广泛的前景。

2.2 双乙酸钠的生产情况

目前,世界上双乙酸钠的生产方法主要有四种。一是将碳酸钠与醋酸在水系介质中液相反应法。这是一种全新的一步合成双乙酸钠的新工艺,该工艺原料易得,投资省,工艺简单,母液循环是使用无废水、废气、废渣污染环境。产品质量稳定,收率高,质量达到美国食品级指标要求,是目前最先进的双乙酸钠合成新工艺。二是醋酸钠与醋酸在乙醇中液相反应法,我国近几年实现工业化生产的厂家便采用此法。此法工艺复杂,设备投资大,生产成本低;三是碳酸钠与醋酸在醋酐作用下合成法,此法反应条件苛刻,不易控制,产品质量不稳定,且由于醋酐原料价高难得,所以较少采用;四是碳酸钠与醋酸反应法,此法生产成本虽低,原料易得,但反应物料流动性差,影响操作,产品质量不稳定。

2.3 双乙酸钠在食品生产中的应用

双乙酸钠从化学分子结构上讲,是有短氢键结合的双分子盐($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{XH}_2\text{O}$)是完美的分子化合物,并含有可释放的40%的游离乙酸分子。在10%水溶液中它显示为一种pH值为4.7的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,双乙酸钠能增强乙酸的抗菌活性,使之对pH值的依赖性降低,不离解的乙酸比离子化的乙酸更能有效地渗透入酶菌组织的细胞壁,并借以干扰细胞间酶的相互作用,达到抑制霉菌(孢子)和细菌的发生、滋长和蔓延,因此双乙酸钠是一种广谱、高效、无毒的防腐剂。根据国外大量实验证明,双乙酸钠对黄曲霉菌、烟曲霉菌、黑曲霉菌、绿曲霉菌、白曲霉菌、微小根毛霉菌、伞枝梨头霉菌、足样根毛霉菌、假丝酵母菌等10多种霉菌有较强的抑制效果,对大肠杆菌、利斯特菌、革兰氏阴性菌有一定的抑制作用,但它对食品中所需要的乳酸菌、面包酵母几乎不起什么作用,能保护食品的营养成分,这种特性使得双乙酸钠被列为一种相当不寻常的食品添加剂。

2.4 双乙酸钠在肉类保鲜中的应用

鲜肉中含有丰富的营养成分,且水分活性很高,极易受微生物污染和其他因素的影响,即使是肉类加工过程中GMP、HACCP等现代化管理模式,也很难完全防止细菌污染和控制肉品腐败变质。因此,对未包装鲜肉进行抑菌预处理,对

延长其保质期是一项重要措施,在肉中加入有机酸及其盐是改善鲜肉品质、延长保质期的一个有效途径。如用有机酸盐双乙酸钠单独用于牛肉保鲜,双乙酸钠保鲜浓度为0.6%,喷淋30s,有效地抑制了牛肉中细菌等微生物的生长繁殖,延长了货架期。

3 乳酸链球菌素

3.1 乳酸链球菌素的安全性

乳酸链球菌素是从乳酸链球菌发酵液中制备的一种多肽物质,它们是血清学N群中的一些乳酸菌产生的抑菌物质,被命名为Nisin(取自Inhibitory substance)。1951年有人将Nisin用于食品防腐,成功抑制了肉毒梭菌引起的埃氏奶酪的膨胀腐败。从此,人们对Nisin的食品防腐作用日益重视,它被广泛应用于食品工业中。到1990年为止,已有包括中国、美国、英国在内的50多个国家和地区将其作为一种天然食品防腐剂使用。

Nisin是一种无毒副作用,热稳定的小分子多肽,具有NisinA和NisinZ两种形式。Nisin食用后在消化道内很快被蛋白酶水解为氨基酸,不影响肠道内的正常菌群以及引起常用其他抗生素所出现的抗菌性,更不会与其他抗菌素出现交叉抗性,对Nisin的微生物毒性研究表明,无微生物毒性或致病作用,其安全性很高,是唯一一种可作为防腐剂应用于食品的细菌素。

联合国粮食及农业组织/世界卫生组织(FAO/WHO)确认Nisin为安全、高效、可靠的食物防腐剂,中国卫生部签发的证明指出:可以科学地认定Nisin作为食品防腐剂是安全的,并允许使用,美国食品药品监督管理局(FDA)确定Nisin为公认安全食品(GRAS)并批准使用,欧盟也认定其为天然及安全的(E-234)。

3.2 乳酸链球菌素的性质

Nisin分子的一级结构由34个氨基酸组成,分子式是 $\text{C}_{143}\text{H}_{228}\text{N}_{42}\text{O}_{37}\text{S}_7$,平均分子量315Da,其活性体为二聚体或四聚体,分子量分别为7000和14000。Nisin单体含有5种稀有氨基酸,分别是ABA(氨基丁酸)、DHA(脱氢丙氨酸)、DHB(β -甲基脱氢丙氨酸),ALA-S-ALA(羊毛硫氨酸),ALA-S-ABA(β -甲基羊毛硫氨酸),通过硫

醚键形成5个环。

Nisin为灰白色或略带淡黄色粉末。Nisin的水溶性取决于溶液的pH值,在中性和碱性条件下几乎不溶解,食品加工中应用时要先用0.02N的盐酸溶解,也可以用蒸馏水溶解后使用。Nisin的热稳定性与其溶解性有关,在pH2或低于2的稀盐酸中可经受115.6℃灭菌而不失活,但在pH5.0时灭菌失活40%,pH6.8时将丧失90%的活力,在高pH值时其分子内部的脱氢残基易发生反应形成多分子共聚物,所以在使用时尽量保持较低pH值并避免高温加热。Nisin加入食品后,其热稳定性会大大提高。在pH6.5,85℃经15min加热,其活性损失15%,而当Nisin溶于pH3的盐酸中经121℃,15min加热仍能保持100%的活性。

3.3 乳酸链球菌素的抑菌作用机理

关于Nisin的作用机理,目前有以下几种观点:

1) Nisin对敏感菌有强烈吸附作用,并受pH的影响很大。在pH6.5时吸附率达100%,在pH4.5时仅为43%,研究表明,Nisin可以引起敏感菌细胞质的释放,从而造成细胞裂解;2) Nisin消耗敏感细胞的质子驱动力。Nisin对营养细胞的作用主要是在细胞膜上,它可以抑制细胞壁中肽聚糖等的生物合成,使细胞膜和磷脂化合物的合成受阻,导致细胞内物质外泄,引起细胞裂解;3) Nisin是一个疏水的带正电荷的小肽,在一定的膜电位存在下,吸附于敏感菌的细胞膜上,并可通过其C末端的作用侵入膜内而形成通透孔道。因此有人认为Nisin也属于孔道形成蛋白,由于其分子的特殊结构可允许分子量小于0.5Kda的亲水分子通过,而导致K⁺从胞浆中流出,细胞膜去极化及ATP的泄露,细胞外水分子流入,造成细胞膜内外差消失,细胞自溶而死亡。

3.4 Nisin的抑菌谱

Nisin对革兰氏阳性菌有广谱抑制作用,尤其是可形成芽孢的细菌。Nisin的抗菌效果很强,浓度为100ppm时可以杀死大多数革兰氏阳性菌。Nisin不能抑制革兰氏阴性菌、酵母和霉菌,抑制葡萄球菌属、链球菌属、小球菌属和乳杆菌属的某些菌属;抑制大部分的梭菌属和芽孢杆菌属的芽孢。譬如,能有效控制肉毒梭菌、李斯特菌、溶血链球菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌等引起的食品腐败。Nisin与

其他防腐剂联合使用能增强其抑菌作用,获得较宽的抑菌谱。Nisin和乳酸合用能抑制肉中的金黄色葡萄球菌和沙门氏菌。Nisin与螯合剂合用时能有效地减少革兰氏阴性菌的数量。Nisin与柠檬酸盐、磷酸盐合用也能提高其对革兰氏阴性菌的抑制效果。

3.5 乳酸链球菌素在肉制品中的应用

Nisin很早就已在海外应用于肉制品中。美国联邦肉类检验法规建议Nisin作为干香肠和半干香肠的防腐剂。研究表明在巴氏杀菌食品中添加500~1000读数单位/g的Nisin可有效地抑制A、B型肉毒杆菌菌株的生长及毒素的产生。同亚硝酸盐结合使用能有效防止梭状芽孢杆菌在肉馅中生长,在不影响火腿色泽和防腐效果的情况下,加入一定的Nisin可使亚硝酸盐含量由原来的150ppm降到40ppm。

Nisin在我国肉制品的应用较晚。将Nisin添加于红肠中可显著降低细菌总数,并延长产品保存期;在香肠中Nisin添加量为0.3g/kg,绝大数的革兰氏阳性菌受到抑制,而且产品色、香、味不受影响;在猪肉丝中添加0.48g/kg可取代山梨酸钾作防腐剂,并能提高产品质量;在牛肉冷却肉的保鲜中添加Nisin起到明显的抑菌作用,且保鲜效果随浓度的增加而增强;将Nisin添加于扒鸡生产中,可降低杀菌温度,保质期达半年以上,并且使扒鸡的口感得到改善;在烤肉中加入Nisin,产品保质期从28℃的4~5d延长到了20d;在即食腊肉中加入Nisin,并与加热灭菌相结合,当Nisin浓度为1g/L,加热温度80℃,加热时间8min时,效果最好;将Nisin和乳酸钠联合加于西式火腿中,保质期则更长,并且降低了亚硝酸盐的含量。

由于Nisin是窄谱抗菌素,它只能杀死或抑制G⁺菌,对于G⁻菌、酵母和霉菌均无作用,所以单独使用Nisin未必起到好的效果。通常将Nisin和其它几种灭菌或抑菌方法联合使用。1) Nisin与热处理结合,加入少量Nisin,就可大幅度降低杀菌温度和时间,并提高腐败微生物的热敏感性,延长肉品货架期。2) Nisin与山梨酸等化学防腐剂联合使用。山梨酸主要抑制霉菌、酵母,与需氧细菌配合使用可以克服Nisin作为窄谱抗菌剂的缺点。3) Nisin与辐射、紫外线、微波等灭菌方式结合,可以增强抑菌效果。

4 纳他霉素

4.1 纳他霉素的安全性

纳他霉素也称游链霉素(Pimaricin),是一种重要的多烯类抗菌素,可以由Streptomyces natalensis和 Strepto-myceschatanoogensis等链霉菌发酵生成的。该抗菌素是一种很强的抗真菌试剂,能有效地抑制酵母菌和霉菌的生长,阻止丝状真菌中黄曲霉毒素的形成。与其它抗菌成分相比,纳他霉素对哺乳动物细胞的毒性极低,可以广泛应用于由真菌引起的疾病。除此之外,由于纳他霉素的溶解度低,可用其对食品表面进行处理以增加食品的保质期,却不影响食品的风味和口感。目前,纳他霉素作为一种天然的食品防腐剂已被批准应用于某些乳制品、肉类、水果、饮料等许多食品工业中。

美国FDA建议纳他霉素作为食品添加剂使用的抗生素,还被归类为GRAS产品之列。我国1996年中食品添加剂委员会对纳他霉素进行评价并建议批准使用,现已列入食品添加剂使用标准,其商品名称为霉克(Natamaxin™)。美国CFR编码:21CFR172.155,其中对纳他霉素的DAI值是0.3mg/kg,根据我国《食品添加剂使用卫生标准》(GB2760)规定,食品中最大残留量是10mg/kg,而纳他霉素在实际应用中的使用量为10⁻⁶次方数量级。

纳他霉素对所有的霉菌和酵母菌几乎都具有极强的抵制力,但对细菌、病毒等其他的微生物则无效。据报道,人体口服500mg纳他霉素后,在血液中的含量少于1mg/ml,即说明纳他霉素很难从动物或人体的肠胃吸收。经卫生学调查和皮肤斑点试验,表明纳他霉素无过敏反应,经降解处理后的纳他霉素在急性毒理、短期毒性试验中均无对动物的损害。耐药性的研究表明,未见有霉菌和酵母菌对纳他霉素有异常的耐药性;使用MIC的纳他霉素量,人为诱导也没有真菌形成抗性的证据。

因此,纳他霉素是一种高效、安全的新型生物防腐剂。

4.2 纳他霉素的性质

纳他霉素是一种多烯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,其外观白色(或奶油色),为无味的结晶粉末,分子式 $C_{33}H_{47}NO_{13}$,分子量为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。在pH值高于9或低于3时,其溶解度会有所提高,在大多数食品的pH范围内非常稳定。纳他霉素具有一定的抗热处理能力,在干燥状态下相对稳定,能耐受短暂高温(100℃);但由于它具有环状化学结构、对紫外线较为敏感,故不宜与阳光接触。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。

纳他霉素对真菌极为敏感,微量使用即可起作用,作为防腐剂的用量仅为山梨酸钾的1/50~1/100。而且其适用的pH范围更广,在pH3~9具有活性。由于纳他霉素是白色、无气味、无味道的粉状物,故对产品的口感物性无任何影响,更适合作为食品的防腐剂,可以直接添加到酸奶等发酵制品中,只抑制其中的霉菌和酵母菌,却不作用于酸奶中的细菌(双歧杆菌),而其他防腐剂则不具备这一功能。

4.3 抑菌机理

纳他霉素是一种高效、广谱的真菌抑制剂,它是26种多烯大环内酯类抗真菌剂的一种,多烯是一平面大环内酯环状结构,能与甾醇化合物相互作用且具有高度亲和性,对真菌有抑制活性,其抗菌机理在于它能与细胞膜上的甾醇化合物反应,由此引发细胞膜结构改变而破裂,导致细胞内容的渗漏,使细胞死亡。但有些微生物如细菌的细胞壁及细胞质膜不存在这些类甾醇化合物,所以纳他霉素对细菌没有作用。

4.4 纳他霉素的应用

目前商品化生产的霉克是由乳糖与纳他霉素按1:1混合制得纳他霉素制剂(Natamax),将其配置成300~600ppm的悬浮液,可以用于肉制品表面浸泡或喷洒、糕点、月饼表面喷洒、蚝油表面、浓缩果汁的液面、水果表面浸泡(如将苹果浸在含500ppm本品的悬浮液中1~2min后包装,可保存8个月)。在富含酵母的酒中加入10ppm即可清除酵母;在苹果汁中加入本品30ppm,6周之内可防止果汁发酵,并保持果汁的原有风味不变;可以直接将其加入沙拉酱中,延长保质期不会改变其原味。

5 单辛酸甘油酯

单辛酸甘油酯是一种新型无毒高效广谱防腐剂,对细菌、霉菌、酵母菌都有较好抑制作用,其效果优于苯甲酸钠和山梨酸钾。它的防腐效果不受pH值影响,在体内和脂肪一样能分解代谢,并且其代谢产物均为人体内脂肪代谢的中间产物,分解产生的辛酸可经 β -氧化途径彻底分解为二氧化碳和水,甘油可经三羧酸循环分解,无任何积蓄和不良反应,是一种安全无毒的防腐剂。急性毒性试验大白鼠口服 LD_{50} 为 15 g/kg 。大鼠分别用 150 mg/kg 、 750 mg/kg 、 3750 mg/kg 喂养90天,对动物无有害反应。上世纪80年代首先由日本开发成功并投放市场,规定为不需限量的食品防腐剂。FAO/WHO/JECFA亦对辛酸甘油酯不作限量。我国于1995年试验成功,经多种食品防腐试验,效果明显。它是由八个碳的直链饱和脂肪酸辛酸和甘油各一克分子酯化合成,分子式为 $C_{11}H_{22}O_4$,分子量为218,熔点 40°C ,易溶于乙醇等有机溶剂。在生切面中使用0.04%时,保质期比对照组从2天增至4天。在内酯豆腐中使用有同样效果。在肉制品中添加浓度0.05%~0.06%时,对细菌、霉菌、酵母菌完全抑制。我国GB2760—1996规定可用于肉肠,最大使用量为 0.5 g/kg 。

6 乳酸钠的应用

乳酸钠作为保湿剂、抗氧化增效剂和风味增强剂,已被广泛应用于肉制品中,但越来越多的证据显示乳酸钠具有抑菌作用,并被越来越多的人所认可。专家认为:它通过降低水分活性以及影响细胞膜的质子通透性来酸化细胞内的结构,抑制微生物的生长,为加工肉制品提供防腐作用。

通过实验观察:乳酸钠能非常有效地抑制李斯特单核增生菌的生长,对肉毒梭状芽孢杆菌、沙门氏菌和大肠杆菌等的生长都有抑制作用,对产品色泽和风味还有改进作用。

乳酸钠是一种最新型的肉制品防腐、保鲜剂,在国外已有二十多年使用历史,是由乳酸制备得到的衍生物,由粮食为基料,由乳酸菌发酵后经先进的化工工艺加工而成,分子式为 $\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$,分子量为112.06,为无色或微黄色透明糖浆状液体,能与水、油及各种食品添加

剂充分混合,被美国食品与药品管理局FDA批准为“安全无毒物质”,可直接应用于食品中。

乳酸钠是一种有机弱酸盐,在低温肉制品中却能起到防腐、保鲜、延长货架期和增加食品安全性的作用。据大量国内外研究结果显示:在西式香肠中单独使用乳酸钠,防腐效果与亚硝酸钠相当,用2.5%乳酸钠和150ppm乳酸链球菌素配合使用,比用亚硝酸钠保存期延长一倍。乳酸钠略有温和的咸味,生产过程中应适当减少用盐量,约减少乳酸钠用量的10%左右。

7 结束语

肉制品的防腐问题一直是食品工程及食品科学领域的一个热点和难点问题,它是一项系统工程,不能单靠添加防腐剂这一种方法来解决所有的问题。要想生产出符合保质期要求的产品,就必须从原辅材料采购、生产加工过程、产品出厂检验、市场流通销售等各个环节抓起,满足产品的加工卫生质量要求,同时合理地使用肉制品防腐剂,进行综合运用才能达到防腐保鲜效果。

参考文献

- [1] 幸治梅等.微生物防腐剂及其在食品中的应用,肉类工业,2003,(9):26~29.
- [2] 杨万根等.三种抗菌剂在肉制品中的应用,肉类工业,2002,(8):20~27.
- [3] 张春江等.Nisin的特性及在肉制品中的应用,肉类工业,2002,(3):31~33.
- [4] 李明春等.乳球肽(Nisin)的研究进展,食品科学,1999,(12):10~12.
- [5] Trials. Food Technology, 1990,144(11):100.
- [6] 袁秋萍等.乳酸链球菌素在肉制品中的应用,食品科技,1998,(4):27~28.
- [7] 还连栋.乳酸链球菌素在扒鸡生产中的应用,肉类工业,2000,(12) 27~28.
- [8] 焦晓霞.乳酸链球菌素在烤肉中的应用研究,肉类工业,2000,(8) 23~24.
- [9] 孙京新等.Nisin,乳酸钠添加于西式火腿延长货架寿命的研究,中国畜产与食品,1999,(2):56~56.
- [10] 牟光庆.生物防腐剂在肉制品中的应用,肉类研究,2000,(20):37~38.