

抗菌素在食品 工业中的应用

戴家焜 陈宝兴 編

輕工业出版社

內 容 提 要

抗菌素对保藏食品有良好的作用,我国对于这种方法的应用和有关介绍这种知识的图书还极少。为了广泛介绍这方面的知识和技术起见,特出版此书。

本书主要有三部分。第一部分介绍基本知识,阐明抗菌素是怎样的一种物质,抗菌素用来作为食品防腐剂有那些好处和特点,以及它对微生物作用的机理;第二部分介绍抗菌素在鱼类、家禽、肉类、乳品、水果、蔬菜、罐头等保藏和酿造中应用的情况;第三部分指出应用抗菌素保藏食品的研究方向。

本书可供食品和其他有关研究单位、工厂和商业部门的工作人员参考。

抗菌素在食品工业中的应用

戴家焜 陈宝兴 编

*

轻工业出版社出版

(北京市广安门内白广路)

北京市书刊出版业营业许可出字第099号

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

*

787×1092毫米1/32·1¹⁶/₃₂ 印张·1张·28,000字

1960年10月第1版

1960年10月北京第1次印刷

印数:1—5,800 定价:(10)0.25元

统一书号:15042·1188

抗菌素在食品工業中的应用

戴家焜 陈宝兴 編

輕工业出版社

， 1960年·北 京

前 言

抗菌素在食品工业中应用的問題，是近年来才开始研究的課題。由於它在实际生产应用中已取得非常令人滿意的效果，如效力大、費用低、操作簡易……等，并且展示出极其广闊的前途，因而把抗菌素作为特殊的防腐劑，目前已成为世界上許多科学家所热心研究的对象。

解放以来，我国生产建設事业在党的英明正确领导下，得到了飞跃的发展，我国抗菌素工业也同样已取得了輝煌的成就，一些重要的抗菌素已进行了工业性大規模生产，这样就为其他需要应用抗菌素的工业創造了条件。

关于抗菌素在食品工业中应用問題的研究工作，国内过去进行得不多。輕工业部食品研究所曾研究过植物杀菌素保藏水果，和应用金霉素保藏鮮魚，其他单位也有些試驗工作。总的看来还不够系統和深入。但是在生产中早已反映出食品保藏問題是食品工业中的一个重要問題。易腐食品常因保藏不善而敗坏，而遭受損失，这样也就說明，研究食品的新的有效的保藏劑——抗菌素，是件非常迫切需要的工作。

1958年全国人民在总路綫光輝照耀下，出現了工农业生产全面大跃进，同时人人树雄心、立大志，要求在最短時間內把我国科学提高到世界水平，在各个专业中都要攀登尖端科学的高峰。抗菌素在食品工业中的应用这一課題也得到广泛的重視，有关的研究单位、大专院校和工厂企业已迅速地开展了这项研究工作。可以肯定的說，在不久将来，我国这项科学研究，即可赶上并超过国际水平。

为了广泛介绍抗菌素在食品工业中的应用的知識，特根据国外抗菌素报导資料，和苏联出版的“应用抗菌素保藏食品”一书，以及我国研究、应用的情况，编写成这本小冊子，希望对这方面工作能有所裨益。

由於作者水平的限制，所选材料还不够全面和深入，甚至还可能有錯誤的地方，希各位讀者予以批評指正。

編 者

1960年8月

目 录

第一章 概述	5
第二章 抗菌素在食品工业中应用的机理	9
第一节 抗菌素的产生	9
第二节 与食品工业有关的一些重要抗菌素的性质	11
第三节 抗菌素作为保藏剂的特性和对微生物作用的机理	15
第三章 应用抗菌素保藏鲜鱼	19
第一节 鱼的腐败原因	19
第二节 用抗菌素保藏鲜鱼的意义	20
第三节 用抗菌素保藏鲜鱼的方法	22
第四节 抗菌素冰制造法	25
第五节 几种抗菌素合併使用与化学保藏剂的联合应用	27
第四章 应用抗菌素保藏家禽、肉类、乳品、果蔬、罐头 和其他食品	29
第一节 应用抗菌素保藏家禽	29
第二节 应用抗菌素保藏肉类	32
第三节 应用抗菌素保藏乳品	36
第四节 应用抗菌素保藏果蔬	38
第五节 应用抗菌素保藏罐头和其他食品	39
第六节 应用抗菌素于酿造工业	42
第五章 食品工业中今后应用抗菌素的方向	42
附 录：食品中金霉素残留量的测定法	43

第一章 概 述

人們日常所消費的食物，例如水果、蔬菜、肉類、魚類、家禽等等都是含有大量的水分和丰富的营养物质，所以也是微生物繁殖的良好环境。因此，如果不及时的进行保藏或加工处理，則很快就会变质，失去营养价值而不能食用，甚至产生有害于人体的产物。特别是肉類、魚類、家禽等等动物性的食品更是如此。所以食品原料的保藏問題是食品工业中极其重要的問題。

保藏食品的方法很多，但从它对微生物作用而言，不外乎下面三种类型：

1. 造成微生物生长的不良环境，借以抑制微生物繁殖。如冷却、冻结、干制、醃漬等等。
2. 造成“有益的”微生物的生长条件，并抑制其他微生物生长，来促使食品向人們所希望的方向变化。例如发酵和干酪制造等等。
3. 部分地或完全地杀灭微生物，例如加热杀菌、加防腐剂、熏制等等方法。

应用抗菌素作为保藏剂具有抑制和杀菌的效能，可以单独使用来短期的保藏食品，亦可与其他保藏方法联合应用，来提高保藏效能和食品的质量。

在古代，人們就有了利用抗菌素的經驗。例如用在医疗上，中国在二千五百年前就知道利用霉菌产物来医治疾病，用豆腐上的霉来治疗疮、癰等。欧洲有些地方在数世紀以前，也曾用发霉面包治疗潰瘍等疾病。

过去人們仅仅从生活經驗中知道有这样作用，但是还不明白其中的原因和道理。到十九世紀七十年代，許多科学家发现了某些微生物間的对抗作用，两种微生物共同生活时，其中一种能抑制另一种生长。例如1889年Bouchard氏发现綠脓杆菌有对抗其他細菌生长的能力。之后，人們又逐渐了解到产生对抗的原因之一，是由於微生物排出能杀灭或抑制其他微生物生长的抗菌素所引起的。1929年Fleming发现了青霉素，至1940年由Chain和Florey等人制成了干燥制品。而在青霉素取得卓越的医疗效果后，更鼓舞人們进行这方面的研究，形成了抗菌素科学的飞跃发展。

就在这短短十几年的時間內，人們相继发现了数百种新的抗菌素。其中象青霉素、氯霉素、鏈霉素、金霉素等等应用在医疗上取得了輝煌的成就，已經进行了大規模的工业性的生产。

当抗菌素在医疗上取得卓越的效果后，人們就想到用它来抑制食品中的腐敗菌，借以保藏食品。例如苏联科学家З.В. Ермольева和И.С. Буяновская等人在1934年就进行了用抗菌素保藏食品的研究，为了防止魚卵的敗坏，在装罐前用从鸡蛋白和鱈魚卵中分离出的溶菌酶洗滌。在冲稀500倍溶菌酶溶液中洗滌一次后，便可大大地提高保藏期限。后来，用金霉素、土霉素、四圈素等广譜抗菌素^①来保藏食品更得到了非常良好的效果。目前許多国家，已都在热心地研究这方面的問題，因此应用抗菌素保藏食品，已成为一种新的、有效的、非常有前途的保藏方法了。

在1955年以前，可說是抗菌素保藏食品的試驗室研究阶段，如从各种食物分离出腐敗菌种，再以各种抗菌素进行抑菌

① 即能杀灭或抑制好多种革兰氏阳性和阴性的抗菌素。

(或杀灭)的效果試驗,在这些工作的基础上可以找出某种抗菌素能抑制(或杀灭)某种食品中分离出来的腐敗菌种数量最多,效用最高(即在抗菌素低浓度时亦能起作用),从而找出保藏該种食品最有效的抗菌素,再进行食物保藏試驗。

欲延长食品的保藏期,可从两方面考虑:其一,就是减少开始保藏时食品中微生物的数量;其二为抑制微生物的繁殖,或者使其繁殖速度降低。这两种情况都可延长食品到达腐敗的时间,抗菌素在这两方面均可以起到作用。

抗菌素在食品保藏中作为一种保藏剂有其特殊的效能和优点:

1. 抗菌素对微生物的抑制面广 金霉素、土霉素等广譜抗菌素对革兰氏阳性和阴性細菌均有强烈的抑制作用。故鱼类、肉类、家禽、蔬菜等等用金霉素或土霉素保藏均有显著效果。例如把冷却后的家禽浸在10p.p.m.^①浓度的金霉素溶液中,則能抑制其中99%以上的腐敗菌的发育。从肉类中分离出的92种微生物,用各种抗菌素作抑菌試驗,已知道金霉素可抑制其中81种,土霉素可抑制其中77种,氯霉素可抑制其中74种。

这里应该提一下,这些广譜抗菌素虽則对細菌抑制面很广,但对霉菌和酵母沒有抑制作用,故最好应将金霉素和其他抑制真菌的保藏剂联合使用,例如与山梨酸、丙稀芥子油、Риноцидин等联合应用,則抑制面更为全面。

2. 抗菌素对微生物抑制力强 抗菌素作为食品保藏剂的另一特点和优点是对微生物的抑制力很强,因此用量很少,較其他一般化学保藏剂的用量要少得很多。例如用安息香酸钠作为果汁、香腸、冰藏鮮魚的保藏剂,其用量需在千分之

^① p.p.m.为百万分之几,10p.p.m.即百万分之十,后面均用这个簡写法表示。

一才能显出效果。又如加入亚硝酸钠制成的杀菌冰，亚硝酸钠需在万分之二以上的浓度时才能显出阻止微生物生长的作用。但抗菌素的用量一般都只是百万分之几。例如以含有 5 p.p.m. 金霉素的抗菌冰保藏鲜鱼，便可延长保藏期一倍。剖腹家禽在 10 p.p.m. 浓度的金霉素溶液处理后，其贮藏期便可增加两倍以上。

3. 用抗菌素保藏食品方法简便 用抗菌素保藏，不需要什么设备，甚至可以不加道工序。冷藏虽能保藏食品，但需相当设备，由此种条件限制致不能普遍应用。用抗菌素保藏鱼、肉、蔬菜等，只要经过抗菌素溶液喷洒，或者浸在其中很短时间，就会产生一定的保藏效果。

抗菌素种类虽多，但并不是全都可以用来保藏食品的。用来保藏食品的具体要求应为：

(1) 抗菌素本身与其分解后的产物对人体无毒性。同时应用后要不致改变食品的商品外观和食用价值。这点和一般保藏剂的要求相同。

(2) 需要广谱的抗菌素，这样可抑制（或杀灭）各种细菌。因为食品污染的细菌往往同时有很多种，窄谱抗菌素作用面不广，不可能有显著的效用。此外还要求抑菌力强的，这样用量可较少。

(3) 价格低廉，能够在生产中很经济的利用。

(4) 能溶解于水中，使用时配成水溶液，则既经济而又方便。

(5) 经常使用这类抗菌素后，不会使细菌产生“耐药性”，并且经过烹调或消化后能破坏或变性。抗菌素和微生物多次接触，在有些情况下，能使微生物成为“耐药性”的。耐药性可能是逐渐与抗菌素接触中呈阶梯式的一步步提高（如青霉素就如此）。也可能是一步就获得很大的耐药性（如链霉

素就如此)。如果这些耐药性的微生物使人体致病后,再用这种抗菌素医疗时效用就不大了(并且某些还产生“交叉耐药性”,就是细菌对这种抗菌素有了耐药性后,能够对另一些抗菌素亦产生耐药性)。所以应选不会或不易使细菌产生耐药性的抗菌素。

同时应选在烹调、消化时能破坏或失去抗菌素的活性,使避免人体受抗菌素作用而产生其他不良的反应。抗菌素遭破坏或失去活性后,其产物对人体不应发生任何影响。

现在应用中的某些抗菌素,其性质已经可以认为大部分能达到上述的要求;其中特别值得提出的,就是金霉素和土霉素,这两种抗菌素在前四点上都表现具备良好的性质。在第五点要求上,土霉素性质较差,金霉素比较好。

第二章 抗菌素在食品工业中应用的机理

第一节 抗菌素的产生

不同种类微生物生活在一起能产生对抗现象,这点早就为微生物学家所观察到。例如在1876年物理学家 Tyndall 氏就发现青霉菌属中一个菌株对其他细菌生长有抑制作用。伟大的俄罗斯学者梅契尼科夫曾提出利用微生物相互间的对抗作用来抑制致病性微生物,例如用生长在酸牛乳中的乳酸杆菌来抑制寄生于人体肠道内有害的腐败菌生长。

对抗作用有抑制、杀灭、溶菌等不同形式,而微生物间产生对抗的方式则更是多种多样的。例如有的是因营养物质消耗而产生对抗现象;有的因一些微生物生长,改变了培养基的性

质，如pH改变等等，而对另一些微生物产生对抗现象；亦可能是由于产生毒物和抗菌素而引起对抗的。总之，原因很多，从这里我们可以了解到，微生物排出一些物质引起对抗，只是对抗方式中的一种，而抗菌素就是排出物中之一种。

过去人们认为抗菌素只由微生物所产生，因而在所下的抗菌素的定义中就限制在由微生物而来，例如 Waksman 氏的定义：“抗菌素是微生物新陈代谢中的产物，具有抑制或杀灭他种微生物生长的物质”。

其他学者，也有类似的提法，这样在人们思想中就造成一种印象，即一提到抗菌素就想到它是由微生物而来。事实上，现在知道的除微生物外，其他如高等植物产生的叶绿素，高等动物产生的溶菌酶，鱼类所产生的鱼素，这些物质从其作用性质看来，也应属于抗菌素的一类。

上述对抗菌素定义的问题，仅提出略加说明，因为在这方面很易使人有错误的概念，并且在有些问题上，还是悬而未定的，例如有的抗菌素，象青霉素，已能人工合成，这种合成的算不算是抗菌素，如果算的话，则在抗菌素的定义中就更不能只说是新陈代谢的产物了。

从细菌制取抗菌素，进行得最早。对这些抗菌素的化学性质、抗菌作用及医疗性能等问题近几年来都作了详尽的研究。由细菌产生的抗菌素，大多属于多胜类，较为简单。其中对食品工业比较有关的有枯草菌素、乳酸链球菌素。其他如短杆菌素、多粘菌素B、杆菌素、短杆菌素、圈杆菌素等等，曾进行过肉类等食品保藏试验，结果效用很小，甚至无效。

由真菌形成的各种抗菌素，对食品保藏来说，现在还未发现有价值的抗菌素，其中青霉素、棒曲霉素略有些效果，但意义也不大。

由放綫菌产生的抗菌素則 关系最大。其中金 霉素、土霉素、氯霉素都是抑制面較广，特别是前两种效果最好，已为保藏各类食品所广泛采用。

来自植物的抗菌素是一种揮发性物质，一般称之为植物杀菌素。芥子油、大蒜油、番茄素、桂皮油、丁香油等等植物杀菌素都具有抑菌或杀菌的能力。其中对保藏食品效用最好的为丙稀芥子油。植物杀菌素一般都用来抑制食品中的真菌。

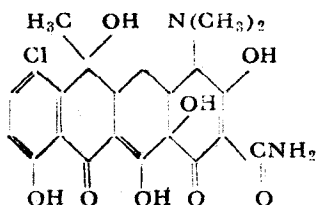
得自动物組織的抗菌素有溶菌酶，它广泛存在于动植物組織以及分泌物中，对平常由空气传播的各种腐敗菌能抑制其中的75%。其他尚有从魚体分离出来的魚素、紅血球素、魚精蛋白中的抗菌素等等。这些对用作食品防腐而言，意义不大。

第二节 与食品工业有关的一些 重要抗菌素的性質

一、金 霉 素

金霉素是从一种金色放綫菌 *Actinomyces aureofaciens* 的培养液中經分离和提純而取得的，为金黄色結晶性物质。金霉素这个名称就是因为产生这种抗菌素的菌絲体和抗菌素結晶体均为黃色而得名。

金霉素为两性化合物，因此可以与酸、也可以与碱結合成盐。一般使用的即为金霉素的盐酸盐。金霉素的分子量为478.7，实验式为 $C_{22}H_{23}N_2O_8Cl$ ，分子中含有不电离氯。金霉素盐酸盐則含有6.69%可电离氯。熔点 $210^{\circ}C$ （同时发生分解）。金霉素的結構式为：



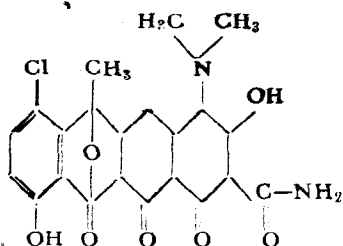
金霉素能微溶在水中(在25°C时为0.5毫克/毫升),易溶于pH8.5以上的碱性水溶液中,在稀酸液中也能溶解,此外尚可稍溶于甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、醋酸乙酯和苯,但不溶于醚及石油醚。

金霉素的干燥结晶甚为安定。已知其全部效力保存期限至少在七个月以上。若处于低温,则保存时间更长。金霉素在pH 2~5之间水溶液中较为稳定,可维持全效在23天以上。在中性、碱性水溶液中都非常不稳定,即使保存在0°C下亦易失效。但若在零下20°C以下,则也可保存很久。

金霉素盐酸盐较游离金霉素易溶于水,可得到每升含14毫克的溶液(在25°C时)。亦易溶于甲醇,稍溶于乙醇及丙酮(在25°C时为0.13毫克/毫升)。金霉素盐酸盐水溶液在0.14%的浓度时pH在2.8~2.9。盐酸金霉素在室温下尚稳定。但在高于37°C时,亦不稳定,5小时内能失去15%的药效,24小时内能失去50%的药效。

盐酸金霉素具有下面的呈色反应:如在0.5%盐酸金霉素水溶液中加入二滴10%的氯化高钒酒精溶液,即发生略带绿色的棕色反应。又如在盐酸金霉素中加入硫酸,即呈蓝色,随后又迅速变为绿色,最后呈橄榄绿色。在盐酸金霉素溶液中加入苦味酸或钼酸铵则发生沉淀。

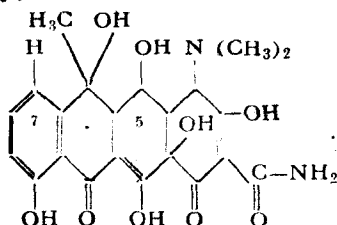
金霉素经加热后变为异金霉素,异金霉素对微生物无作用。异金霉素的构造式为:



金霉素在0.1N的盐酸溶液中，其最大光谱为230、262.5、367.5 $\text{m}\mu$ ^①。在0.1N NaOH溶液中其最大光谱在255、285、345 $\text{m}\mu$ 。

二、土霉素

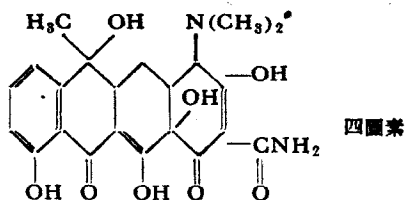
土霉素是从放线菌 *Actinomyces rimosus* 的培养液中分离出来的抗菌素。因为该菌是由泥土中分离出来的，故有土霉素和地霉素之称。土霉素和金霉素在性能上和化学结构上很相似。其结构式为：



比较金霉素和土霉素的结构式可知两者不同之处，仅为金霉素第七碳原子上是氯原子而土霉素是氢原子，在第五碳原子上金霉素为氢原子而土霉素为羟基。其他均相同。有人就建议把这两种抗菌素共同结构称为四圆素。

因为土霉素分子结构中多一个羟基，故名为羟四圆素，或氧四圆素。金霉素分子结构中多一个氯原子，故名为氯四圆素。

①即毫微米。



但后来知道金霉素和土霉素共同分子结构部分，称为四圈素的，本身亦为一种抗菌素，可以独立存在。

土霉素分子量为460.2，含有两个分子水的土霉素实验式为 $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot 2H_2O$ 。土霉素为黄色结晶物质。亦具两性反应，与无机酸或碱类生成盐类。在pH 2以下时便形成盐酸盐（含氮7.16%），在pH 8以上便形成钠盐（含两个钠原子），亦都为黄色结晶，一般应用的就是这两种盐类。土霉素的熔点为181~182°C（同时发生分解），在水中溶解度很小，于20°C时约为0.25毫克/毫升，能溶解于甲醇、乙醇、丙酮及丙二醇，不溶于醚和石油醚。盐酸土霉素在水中的溶解度也不大，但易溶于pH 2的酸性水溶液中。

土霉素的性质比金霉素稳定。盐酸土霉素在100°C下经四天效价不变。在酸性溶液中（pH 2左右），和0°C的情况下经30天而不改变其效价。盐酸土霉素酸性溶液加热至100°C，经10分钟后，则有90%破坏，碱性时则为75%被破坏。如加热到80°C，则经10分钟仍无变化。

三、枯草菌素

系由枯草菌所产生的抗菌素。枯草菌除产生此种抗菌素外，尚产生崔西杆菌素（Bacitracin），但前者能为胰蛋白酶所破坏，而后者则不然。

枯草菌素是一种多肽类物质，构成其分子的氨基酸有丙氨

酸、谷氨酸、甘氨酸、天门冬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、己氨酸、羊毛硫氨酸（Лантионин）、苯丙氨酸、脯氨酸、色氨酸、缬氨酸和一种过去在蛋白质成分中尚未发现过的含硫氨基酸。

枯草菌素在酸性条件下比较稳定，而在中性或弱碱性条件下则迅速破坏。枯草菌素可以形成能溶解于水的盐类。在无水丁醇和食盐溶液中几乎不溶解。

这种抗菌素不宜作为医疗用，在肌肉或皮下注射于体内后，因它在血液和其他组织液中极难溶解，就在血管壁上沉淀下来而形成慢性脓瘍。但在食品保藏上则可利用它作为防腐剂，吃进少量后不致有毒性反应，这正如上述，它能为蛋白质水解酶所消化，在肠胃道中可破坏。但亦有报导说：接触这种抗菌素会发生过敏反应。

枯草菌素能抑制腐败性微生物的生长，对于产孢子的耐热性细菌能大大地降低其耐热性。对于腐败性产孢子的嫌气性细菌能抑制其生长，这两类细菌在罐头杀菌中是不易杀灭的，因此正可应用这种抗菌素作罐头食品的防腐剂。

第三节 抗菌素作为保藏剂的特性和对微生物作用的机理

抗菌素用作食品保藏剂，它和用一般化学药品作为保藏剂的，对于微生物作用的方式不同。一般化学药品对微生物的作用是通过物理、化学性质的作用，例如食盐的保藏作用，是由于它产生很大的渗透压，使细菌细胞内脱水，借此抑制微生物的生长。抗菌素则不然，各种抗菌素对微生物的作用是通过生