

[苏] Г·И·容吉耶图著

食品防腐剂 的应用



中国食品出版社

75202
03

08263

食品防腐剂的应用

[苏] Г. И. 容吉耶图 著

王启尧 译

张守纲 校

中国食品出版社

食品防腐剂的应用

[苏] Г·И·容吉耶图 著

王启尧 译

张守纲 校

•
中国食品出版社出版

(北京市广安门外湾子)

北京市世界知识印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

•
开本787×1092毫米1/32 7.5印张 163千字

1987年3月第1版

1987年3月第1次印刷

印数：1—11000册

ISBN 7—80044—003—6/TS·04

书号：15392·054 定价：1.50元

内 容 简 介

本书介绍了保存食品的各种防腐剂，包括酸、碱、盐，抗菌素，抗氧化剂及其增效剂。以各种食品原料及产品为序，对如何选用防腐剂及所用防腐剂的生产工艺、使用范围、用量及效果，毒性试验结果，理化性质及规格逐一作了详尽的介绍。本书涉及到了人民生活中绝大多数的食品：果蔬类，面包、饮料类，啤酒和酒类，肉、蛋、禽，水产品类，最后一章以很大篇幅介绍了饲料贮藏中使用的防腐剂。

本书内容丰富，实用性强。适于从事食品工业、饲料加工业、微生物、化学及农、林、牧、副、渔各行业的生产技术人员，研究人员及有关大专院校师生阅读。

绪 言

食品工业是农业和消费者之间的主要媒介。食品工业赋予以植物或动物为来源的食品原料以新的风味品质及较长的贮存性能。为此目的，现在已采用各种各样的化学添加剂，如色素、维生素、氨基酸、酶、稠度调节剂和防腐剂等。防腐剂可以提高产品的质量，有利于改善原料和半成品的贮存，延长加工期限，简化和缩短工艺过程。成品或原料完善的保存，对食品工业在合作社经济和今后农业生产向工业基础过渡的条件下具有特殊的迫切性。

在选择食品贮存方法时，最好是用物理的加工方法（这种方法以采用低温和冷却为基础；或者相反，采用提高温度的办法，例如巴氏灭菌法）。化学防腐剂与物理方法的区别在于使用简便、经济和多方面作用于微生物。应用化学防腐剂，可以急剧地扩大原料基地和真正地改革工艺。

化学添加剂，如食盐、糖和食用酸（醋酸、柠檬酸等），是许多肉类、鱼类、蔬菜和其他产品生产中公认的防腐剂，已广泛应用了许多世纪，并没有什么官方的规定。此外，也应该看到，数量不多的合成化学防腐剂——抗菌素和抗氧化剂，加到食品中去应加以严格的限制，实际上，人们每当谈到食品的化学防腐剂时，所指的正是这类物质。抗菌素能防止微生物的繁殖及其对食品的分解作用（微生物损坏）；抗氧化剂则能防止空气中的氧气对与氧敏感程度不同的一些食品中所含的各种不饱和化合物（例如脂肪和油脂变

哈喇)的不良影响。

每种拟作食品添加剂的物质，都要预先经过认真的毒理学研究，包括判明对人体脏器急剧过敏和慢性中毒的可能性，搞清其代谢的状况，器官机能的宏观和组织病理学研究（特别是肝脏和肾脏），并搞清致癌作用的可能性。剧毒性的研究可以确定实验动物的致死剂量（半致死剂量）。稳定食品，必须尽可能延长其贮存期，其中包括防止有害的微生物的生长繁殖。为了使加工结果稳定，不应影响产品感官分析的特性和超出产品生产法定的界限。加工的经济性应该是可以接受的，即不会引起稳定产品而急剧涨价。除此而外，必须进行经常性的工作，去消除任何可能有损于消费者健康的危险性。

苏联文献中，有许多刊物介绍了很多化学防腐剂在食品工业中的应用〔1~5〕。其中引人注目的主要是纯工艺特性的问题（原料准备等），以及分析检测的方法。然而，它都不能充分反映当前的状况，因为它不能把最近几年来允许使用的防腐剂都包括在内。

这本手册，帮助食品工作者、卫生工作者、微生物工作者和化学工作者了解最近几年来在应用防腐剂方面所取得的成果，并将它应用于自己的实际工作中。这本书，可以充分地反映1981年初之前，在专门文献中所提供的情报，普查结果、许多专家个人的和集体的提案。这些可供参考的情报，无疑将导致进行延长产品贮存期限方面的新的研究。至于涉及到防腐剂的直接实际应用，任何规定都应该严格坚持在绝对遵守卫生要求的范围内，其摘录引于附录上。在著作中的〔1,2〕，引用了各种防腐剂的特性（除了已经注明的来源之外）。

目 录

绪言	(1)
第一章 水果和浆果	(1)
可调节的气体介质	(2)
硫化物质剂	(7)
氯化钙	(10)
消毒剂	(12)
羧酸	(13)
联二苯和2-羟基二苯基(邻一苯基酚)	(16)
氮杂环衍生物	(17)
保护涂层	(20)
文献	(23)
第二章 蔬菜	(27)
山梨酸及其它有机酸	(28)
抗菌素	(31)
硫化物制剂	(32)
消毒剂	(32)
各种制剂	(34)
文献	(37)
第三章 甜菜糖生产	(41)
块根的化学加工	(42)
脱水糖浆的加工	(46)
浸出汁的处理	(47)

文献.....	(48)
第四章 果汁及无酒精饮料.....	(52)
羧酸.....	(53)
1,4-萘醌的衍生物.....	(57)
各种化合物.....	(59)
文献.....	(61)
第五章 酿酒业.....	(65)
二氧化硫 (亚硫酸)	(66)
丙烯基芥子油.....	(70)
5-硝基糠基〔氧(杂)茂-(2)-甲基〕丙烯酸	(71)
山梨酸.....	(73)
芳香族化合物.....	(76)
单溴乙酸及其酯.....	(77)
其它羧酸.....	(78)
焦碳酸酯.....	(79)
抗菌素.....	(81)
脱氢醋酸.....	(82)
其它试剂.....	(84)
文献.....	(85)
第六章 啤酒及其它含酒精饮料.....	(92)
对-羟基苯甲酸酯 (烷基-对-羟基苯甲酸酯)	(92)
其它羟基芳香族化合物.....	(97)
各种化合物.....	(97)
文献.....	(99)
第七章 面包及面包类制品	(101)
醋酸及其盐类	(102)
丙酸及其盐类	(103)

山梨酸	(104)
其它羧酸	(105)
多元醇及其酯类	(106)
其它化合物	(108)
面包在惰性气体及无菌包装中保存	(109)
文献	(109)
第八章 用抗氧化剂保存脂肪和油脂	(112)
五倍子酸 (3,4,5-三羟基苯甲酸) 及其酯	(113)
特丁基对苯二酚	(114)
丁基羟基苯甲醚	(114)
丁基羟基甲苯	(117)
正二羟基愈创木酸	(119)
其它酚的抗氧化剂	(119)
α -维生素E	(120)
植物来源的抗氧化剂	(121)
氨基酸	(124)
其它抗氧化剂	(126)
增效剂	(127)
文献	(128)
第九章 乳及乳品的生产	(132)
乳酸链球菌素	(132)
多马霉素	(133)
制真菌素 (制霉菌素)	(135)
过氧化氢	(136)
抗氧化剂	(137)
其它化合物	(138)
文献	(140)

第十章 肉类及肉制品生产	(143)
磷酸盐	(144)
亚硝酸盐和硝酸盐	(146)
消毒剂	(150)
羧酸	(150)
各种制剂	(152)
文献	(154)
第十一章 渔产工业	(158)
羧酸	(159)
抗菌素	(161)
硼(素)的试剂	(162)
甲醛和乌洛托品	(162)
其它防腐剂	(165)
抗氧化剂	(167)
文献	(168)
第十二章 饲料生产中的化学防腐剂	(171)
饲料的青贮法	(171)
硫化物试剂	(177)
亚硝酸钠	(179)
磷酸及其盐类	(179)
蚁酸	(180)
丙酸	(182)
苯甲酸	(183)
邻氨基苯甲酸	(183)
甲醛	(184)
乌洛托品〔六甲叉(甲撑)、四胺、六胺〕	(184)
仲甲醛〔多聚甲醛(CH_2O) _x 〕	(185)

各种化合物	(187)
抗氧化剂的应用	(188)
乙氧基奎宁	(190)
纪卢金〔2,6-二甲基-3,5-二乙基酯-1,4- 二氢吡啶〕	(192)
谷物的贮存	(193)
醋酸及其盐类	(195)
丙酸及其盐类	(196)
硫化物试剂	(198)
各种试剂	(198)
文献	(200)
附录 1	(207)
附录 2	(216)

第一章 水果和浆果

果实的天然防护层，以特殊的保护组织系统和有害于微生物的物质来保证免受微生物的损害；但熟了的水果失去了其坚固性，并易遭受损害。这种损害，有的是发酵破坏过程引起的，有的是多种微生物引起的。微生物损害水果最普遍的形式是腐烂，这是由酵母和霉菌引起的（细菌很少参加，因为水果的酸果汁不适于细菌生长）。发生植物病腐的微生物的腐烂过程，开始是破坏自然保护系统的寄生虫，接着是非致病的、称为腐烂病菌体（腐生菌）——潮湿的腐烂病原菌，干的、果心的、苦的、透明的、绿色的和褐色的水果的病原菌。

在未成熟的水果里，果胶物质处于微溶形态（原果胶），并起着果肉细胞之间的粘连介质的作用。随着水果的成熟，这些物质变成比较溶解的物质，果实的组织变软，使之易受微生物病原体的果胶分解酶的损害。

水果在贮存期间防止损失的手段和方法可归纳为：认真注意果实的收获和运输、包装容器（在重复利用时）和场地必要的杀菌、保持低温、降低空气的相对湿度等。水果和蔬菜的贮存性能，在很大程度上受其品种、形态特性（如形状和大小）以及化学特性（苹果的双糖和单糖的比例，果胶成份等）的影响。因此，解决水果贮存问题，必须注意水果的化学成份；当然，水果的贮存期在很大程度上取决于水果生长的地区、土壤类型、气候条件、收获时间、品种特点以及

收割前的化学加工。现已发现，施用氮肥，苹果腐烂得比较快；相反，施用磷肥，苹果则比较稳定。施用合成的生长调节剂，也能影响苹果的贮存性能。在苹果生长期，系统地分析其叶和果实，可以有益于确定其贮存期。

幼龄苹果树结的果实，积蓄着很多的水份和少量的干物质。这些干物质很快地被消耗掉。这就降低了苹果的贮存能力，很容易受植物病害的危害，因此也就不适合长期贮存。比较老龄的苹果树结的果实，则含有大量的干物质（糖、酸、果胶物质）。这些物质消耗得比较缓慢。因此，这就可以长期贮存。

但是，实际上这是很复杂的措施的综合，没有经常地给予应有的注意。除此而外，在机械收获时，采用振动设备，果实由于振动而有很大的损伤。为了预防损失，在贮存时采用一些高效强制措施，例如调节贮仓内大气的化学成份以及用物理和化学方法进行处理。

可调节的气体介质

呼吸过程越强，水果损失得越快，越容易失去糖和其他营养物质。这可用降低温度以及调节贮仓内二氧化碳和氧气含量的办法来使呼吸变慢。在可调节的气体介质中，限制了水果、蔬菜成熟过程或过度成熟，并使果胶淀粉等发生水解变化，改变了呼吸状况。与空气介质相比，在可调节的气体介质中，氧的含量降低至3~5%，而二氧化碳的含量则提高了近100倍（达3~11%）。

由于水果呼吸的结果，封闭室内的大气逐渐富集了二氧化碳，氧气相应地减少了。室内气体介质中所需的氧气和二氧化碳的浓度之间的比例可用下列方法之一来达到：使介质

通过带有吸收剂的专门洗涤设备，以排除过剩的二氧化碳，用外部空气或专门制备的空气介质来取代室内一部分气体；室内外的气体经过气体交换器来进行气体交换，这种交换器是由可选择性通过的材料制成。

采用碳酸钾 (K_2CO_3)、二乙醇胺 (二羟乙胺) 作为吸附剂。

利用硅树脂 (硅黄) 薄膜的选择通透性，可以自动保持所需要的气体成份。最简单的利用方案是大的、软的聚乙烯集装箱，在箱上安装有硅树脂-橡胶弹性体制的窗。

最合适的效果，是在用可调气体介质与冷却方法相结合的情况下获得的。带有可调气体介质的冷贮，要求不仅能严格保持室内大气确定的气体成份，而且能严格保持规定的温度、湿度条件。目前，许多国家用可调气体介质贮存水果的容量，已达到全部水果冷藏设备容积的25~30%。

在可调气体介质的条件下，苹果和梨的损失可降低3.1~55.7% (取决于品种)。用这种方法贮存遭受低温病害的苹果，晒黑、过早成熟、老化以及被霉菌感染的苹果和梨是最有效的〔1〕，

在含有6%二氧化碳的无氧介质中，梨的贮存期可以达到7~8个月。利用有机酸的含量作为梨的贮存性能的指标：在贮存时，提高二氧化碳含量和降低氧的含量会抑制苹果酸、柠檬酸和酒石酸的消耗，有助于保持良好的果味，降低病害，因而也就延长了贮存期；在这种条件下，果实中琥珀酸的含量增加了〔13〕。

樱桃和李子在含有10%二氧化碳的气体介质中，于0°C下贮存，获得了良好的效果。贮存葡萄时，需要在5%二氧化碳的气体介质中，还必须补加二氧化硫，其量为每千克

100至500毫克，而且温度要保持在 0°C 。在成熟度最适合的时候收获的食用葡萄，在控制的大气条件下，在聚乙烯包装里，特别是结合杀菌剂的应用，以及应用一氧化二氮（氧化亚氮）时，可以贮存较长时间，能达两个月至两个半月。

根据商业部专门的规定，在设计新的和改建旧的水果、蔬菜基地以及贮存水果的冷藏库时，要预先考虑带有可调气体介质的室，其容积不小于总容积的20%〔3〕。

鉴于专门的“设计和使用贮存水果、蔬菜的带有可调气体介质的冷藏室的建议”，在实际贮存水果、蔬菜时，可调气体介质利用两种气体混合物：（1）标准的气体混合物（二氧化碳5—10%，氧11—16%，氧和二氧化碳的总浓度为21%）；（2）次标准气体混合物（氧2~3%和二氧化碳1~5%，其气体混合物总浓度低于21%）。在世界各国，实际上最广泛应用的是次标准气体介质，它已被推荐用于所研究的水果、蔬菜品种的75%的贮存〔3〕。

可调气体介质贮存室，应该具有可靠的密封性能，一般都安装有水阀门（用于平衡压力）及普通的冷却设备。大气成份的监督是由实验室的气体分析仪来进行的。

在带有可调气体介质的冷藏室内，冷却是借助于象普通的水果贮存库用的那样的联合机来保证的，空气不需更新，因为提高绝缘及冷耗量不大，水果的呼吸变慢，热能在这时释放也较少。结果，在可调气体介质的水果贮藏库中，必须排除的热量大约为普通冷藏库的四分之一弱，因此，也就可能减少冷冻联合机的功率25%〔17〕。

利用降低压力（也称低气压贮藏），应认为是在低温条件下贮存水果、蔬菜方法的继续完善。水果、蔬菜处于稳定的低压状态下，在具有人工制冷的室内贮存，用新鲜潮湿的空气

通风，并经常更换空气，不仅可以降低其呼吸强度，而且能制止乙烯形成，还可以将乙烯及其他挥发性化合物排除。用可调气体介质在降低压力和低温条件下贮存水果能得到很好的结果：如果在普通冷藏情况下，苹果能保存60~90天的话，那么在低气压条件下就可以多达300天（梨可达300天，樱桃可达60~90天）。

水果在贮存过程中，向周围的空气中释放出各种低分子物质，这些物质会加速水果的分解和损坏。因此，必须尽可能地将这些物质从贮存仓库中完全排除。为此，可以利用活性炭吸收因过热引起水果枯萎的乙醚、乙醛、酸类和乙烯。在含有活性炭的包装里，可以在20℃水果和蔬菜呈新鲜状态而保存很长时期。水果和蔬菜在其他特殊化合物（含有沸石、膨润土、活性炭、消石灰等并吸附贮存中形成的挥发物质）的存在时，也可以很好地保存。

研制了应用吸收剂（如用氧化锰和硅酸铝锰），用特殊的方法加工的棉花纤维来贮存水果、蔬菜的方法。为了调节湿度，保护水果、蔬菜免受微生物的损害，推荐用颗粒状吸附剂（氧化硅、板状硅藻土、白垩、高岭土、活性炭或粘土），包在用透气材料制成的小包里，然后放在包装箱内。

在贮藏时，利用氧气吸收剂最合适。通常是用酚的化合物（对苯二酚，五倍子酸，邻苯二酚，间苯二酚）和碳水化合物与苛性碱的混合物以及硫化物制剂（连二亚硫酸盐，亚硫酸钙）等。

可调气体介质可以在贮存过程中形成。例如，为了形成二氧化碳大气，可利用试剂（柠檬酸和碳酸氢钠）混合物，随着湿度的增长，上述的混合物产生二氧化碳，从而制止了

微生物菌群的生长以及水果、蔬菜的腐坏。

在摩尔达维亚基什尼奥夫市伏龙芝农学院农产品加工技术教研室，从1960年开始进行了在变化的气体介质中贮藏水果的研究。1989年这个教研室进行了可调气体介质贮存水果的研究。如果说为了一年四季不断地保障居民供应而进行长期贮存水果的话，看来这种方法是最有前途的。

如果苹果在一、二月份销售，那么在普通的冷藏室的标准箱里贮存是比较经济的。在可调气体介质条件下适用于贮藏5~10个月，在五、六月份销售苹果。因此，为了全年供应居民的苹果，只需用可调气体介质保证25~30%的水果的贮藏就足够了。

工业规模贮存葡萄，最好采用可调气体介质。在凉爽状态下，葡萄可以一直贮存到新葡萄收获的时候。场地要预先经过认真的消毒，可利用1%的福尔马林溶液，这种溶液是由1份40%福尔马林和40份的水混合配制的。用量按每平方米250~300克；或者用二氧化硫烟熏法，这要燃烧粉碎过的硫磺，每立方米空间需用50克硫磺〔10〕。

莫斯科使用了容量为27,500吨的冷藏库，用于冷加工以及水果和蔬菜的贮存。内有144个房间，总面积为35,056平方米，其中有24个房间的总容量为6,000吨，用于在可调气体介质条件下贮存水果。缺氧（2~3%）和富含二氧化碳（3~5%）的大气能延长水果的贮存期限，保证良好的质量、香味和商品形态，也降低了水果的重量的损失，并可以把冷藏室装得紧紧的。采用可调气体介质贮藏水果的经济效益约为每吨120卢布，而花在可调气体介质设备的附加费，不到一年即可得到弥补〔14〕。