

Biopreservatives
Biopreservatives

生物防腐剂

贾士儒 主编



中国轻工业出版社

Biopreservatives
Biopreservatives

食品添加剂丛书

生物防腐剂

Biopreservatives

贾士儒 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

生物防腐剂/贾士儒主编. —北京: 中国轻工业出版社,
2009. 9

(食品添加剂丛书)

ISBN 978-7-5019-7031-5

I. 生… II. 贾… III. 食品 - 防腐剂 IV. TS202. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 101056 号

责任编辑: 江 娟 策划编辑: 江 娟 责任终审: 唐是雯
版式设计: 王超男 封面设计: 灵思舞意·刘微 责任监印: 马金路

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2009 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720 × 1000 1/16 印张: 17. 75

字 数: 357 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7031-5 定价: 36. 00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

80943K1X101ZBW

序 言

食品安全是当今社会关注的重要问题。要保证食物从农田到餐桌的安全，是一项系统工程，其中少不了食物的防腐保鲜。卫生部门历年公布的食物中毒事故，其中有不少是食物防腐不善变质引起的。所以，加工食品为了防止微生物的侵袭，必须进行防腐处理。各种防腐处理只不过是除菌、灭菌、防菌、抑菌方法不同而已。世界上大量加工食品，均按规定添加适量防腐剂，以延长货架期，确保食品安全，这正是为了对消费者负责。

目前，国际上防腐剂的销售额在4亿美元。2006年，仅防腐剂中的苯甲酸钠一个品种，在食品饮料业中的消费量就超过8万t。美国是国际上消费防腐剂最多的国家，年消费苯甲酸钠1.59万t、山梨酸钾1.63万t、丙酸钙2.27万t。我国已列入国家使用卫生标准的防腐保鲜剂品种有苯甲酸钠、山梨酸钾、丙酸钙、乳酸链球菌素等30多种。

虽然，世界上批准使用的防腐剂，均经过严格的毒理学评价，按规定使用是保证安全的。但也应指出，化学防腐剂不是食品的天然组成，按规定使用，虽对人体无害，但毕竟无益。特别是市场机制不规范，超标使用经常发生，这将会对人体产生慢性危害。所以化学防腐剂不能无控制地使用，必须加强管理，防止其不利影响。为此开发既能对食品防腐，又对人体健康有益的防腐剂，是防腐保鲜工作的努力方向。

20世纪80年代开始，世界各国陆续推出了各种生物合成的防腐剂，并推荐进入中国市场。如丹尼斯克推出了乳酸链球菌素，日本推荐的聚赖氨酸。这些生物合成的防腐剂的特点是，原料取之于食品，生物合成产品，基础组成是氨基酸，作为防腐剂添加到食品中，吃了不仅无毒无害，而且还有营养功能，即使超标使用，也不会对人体健康造成损害，这无疑为食品防腐安全开拓了全新的途径。可以说，生物防腐剂，是一种绿色安全，且具有健康促进作用的新型功能性添加剂。

至今在中国经政府批准列入食品添加剂使用卫生标准的生物防腐剂，只有乳酸链球菌素和纳他霉素两种。

对于什么是生物防腐剂，其机理和功效、前景如何，国内缺少比较全面的资料。这不仅是在广大食品行业，就是专门从事食品防腐剂生产的有些企业，也知之不多。至今国内找不到一册生物防腐剂的专著，在某些专业杂志上的论文，也只是局部性的论述。这一状况，使我国的生物防腐剂，只能跟着国际的步伐，进行研发和上市，影响了我国根据自有资源，进行具有自主知识产权生物防腐剂品种的开发。

天津科技大学近十几年来，一直从事生物防腐剂生产与应用方面的科学研

究, 承担了包括 863 在内的科研课题, 并与企业合作, 开展了一定的技术交流、中试、生产工作。为了让食品生产者以及全社会广大消费者, 有更多机会了解生物合成的防腐剂, 包括从实验室研发, 到工业化大生产, 以及实际应用技术。以贾士儒教授为首的一批生物防腐剂专家, 经过多年积累, 编写了《生物防腐剂》一书。现将本书主要内容简介如下。

目前市场上有规模生产的生物防腐剂, 如乳酸链球菌素、 ϵ -聚赖氨酸、纳他霉素等, 国内外相关企业, 在此领域技术互相封锁, 报道甚少。作者对它们的化学结构、理化性能、抑菌机理、菌株培养、生物合成、来源、制备方法、分离和纯化、检测技术、应用途径做了详细介绍。此外考虑到这些老品种的市场竞争, 给读者提供了很多新的应用领域。如 ϵ -聚赖氨酸可用作乳化剂、食疗剂、水凝胶和吸水材料、生物芯片和生物电子的镀膜材料、干扰素诱导剂、药物转运载体等。

另外, 红曲在我国的生产有上千年的历史, 民间传统应用于食品防腐。本书探讨了红曲中的抑菌物质, 包括红曲色素、莫纳可林-K、桔霉素、几丁质酶、糖肽类物质等的防腐机理。

最重要的是, 本书向读者提出了具有开发前景生物防腐剂的新思路和新途径。并具体介绍了几个产品, 如噬菌体、纳豆。

噬菌体是地球上数量和种类最多的生物。人类食物、生存环境中到处存在噬菌体。噬菌体不具备穿透人体组织引起疾病的能力, 故噬菌体是安全的。2006 年 10 月, 美国食品和药物管理局 FDA 批准了第一个噬菌体制剂 Listex™ P100 作为“公认安全食品”(Generally Regarded as Safe, GRAS), 可以用于清除干酪产品加工过程中可能存在的李斯特菌(*Listeria*)污染。随后不久, 又批准将该噬菌体应用于所有食品。文中还介绍了国内外噬菌体研发、生产及其相关法规。

纳豆是人们熟知的具有抗癌活性的大豆发酵制品, 但纳豆菌抗菌物质的研究是一项新课题。纳豆菌抗菌物质抗菌谱较广, 具有较强的抗菌作用, 应用于牛乳和猪肉的防腐试验证明, 0.06% 抗菌蛋白的防腐效果与 0.02% 乳酸链球菌素的效果相近。文中专门介绍了纳豆菌产生抗菌物质的生理活性和抗菌机理、纳豆菌的培养和抗菌液制备、抗菌实验、国内外的研究现状、生产抑菌物质的前景。

此外本书还对其它生物防腐剂如抗菌肽、抗菌酶、竹荪提取物、乳铁蛋白等的物理化学性质、抑菌作用、开发前景做了介绍。

总之, 感谢本书作者, 用他们的辛勤工作, 比较全面地介绍了生物防腐剂的定义、来源、品种、抑菌机理、菌株选择、生物合成原理及方法、提取与精制、质量控制、研发现状与前景, 以及存在问题和发展趋势等, 总结出了一本非常实用和及时的好书。正值全社会关注食品安全的今天, 相信这一专著的出版, 将会大大开拓食品防腐途径的视野, 推动我国生物防腐剂的开发, 从而为食品生产安全提供更有有效的保障, 做出新的贡献。

尤 新
2009 年 3 月

前 言

2008 年，自三聚氰胺乳粉事件发生以后，人们对食品添加剂的关注逐渐增加。许多人对食品添加剂产生了恐惧，同时食品添加剂也遭到强烈的质疑。

实际上，三聚氰胺并不是食品添加剂，而是被违法者违法添加的非食用物质。事实上，从事食品工业的人都知道，大规模的现代化食品工业是建立在食品添加剂的基础之上的。为确保食品添加剂的安全，卫生部组织专家历时四年对我国《食品添加剂使用卫生标准》进行了修订，GB 2760—2007《食品添加剂使用卫生标准》于 2008 年 6 月 1 日开始实施，新标准的科学性进一步提高。最近，十一届全国人大常委会第七次会议审议通过了《食品安全法》，同时，国务院拟设立食品安全委员会，这都表明了中央政府对食品安全的重视进一步加强。

防腐剂是食品添加剂中的重要一类，其在确保工业食品不被微生物污染，确保食品安全方面具有不可替代的作用。一般来讲，将采用生物技术方法生产的防腐剂称为“生物防腐剂”。从生产方法来分，可以分为生物法与提取法两大类，生物法可分为单步反应的酶催化的方法和多步催化的微生物发酵的方法。由于生物法生产生物防腐剂的技术门槛高，国内外相关产业在此领域技术封锁严密，报道甚少。

近十几年来，天津科技大学一直从事生物防腐剂生产与应用方面的科学研究，与企业开展了一定的交流工作。近年来承担了包括“863”国家高科技计划项目在内的多项科研课题，工作中体会到已有的食品添加剂的专业书籍很少从研发、生产和应用的角度介绍生物防腐剂。如果能够从制备的源头介绍生物防腐剂，包括从实验室的研发到工业化生产以及应用技术的介绍，将有利于人们对生物防腐剂的深刻了解。基于此，在总结已有研究工作的基础上编写了本书，希望本书的出版也能够为食品安全做出一点贡献。

本书的编写人员分别来自天津科技大学、天津市工业微生物研究所、浙江银象生物有限公司、上海斯贝生物科技有限公司和美国 Smith Business Services LLC。具体编写分工如下：

第一章，贾士儒、王敏；第二章，谭之磊、魏晓琨；第三章，谭之磊、周斌、贾士儒、魏晓琨；第四章，王敏、贾士儒、董新峰；第五章，贾士儒、谭之磊、周斌；第六章，杨洪江；第七章，陈野；第八章，赵树欣；第九章，高玉荣；第十章，第一节和第二节乔长晟；第十章第三节张刚、郝景雯、韩慧、王东博；第四节史晓伟。

贾士儒负责全书统稿；史晓伟协助审阅了第一章；董新峰审阅了第四章；杨洪江校对了所有英文资料；研究生李宾协助整理了参考文献和附录等，曾露燕、李琳、秦韶燕、李宾、张杰等研究生协助翻译了大部分英文资料。另外，编写过程中参考了部分同行、专家、学者的研究成果和著作，在此一并表示感谢。

本书有幸邀请到中国发酵工业协会、中国食品添加剂生产应用工业协会名誉理事长尤新教授作序。尤老是中国食品发酵行业资深专家，曾给予我校食品发酵的教学与科研极大的关心与支持，在此深表感谢！

由于编者水平有限，加上涉及的内容广泛，知识比较前沿，书中难免出现错误和不足，敬请广大读者批评指正。

贾士儒

2009年3月10日于天津科技大学
(泰达校区)

目 录

第一章 绪论	1
第一节 食品防腐剂的定义与分类.....	2
第二节 食品防腐剂的应用历史	7
第三节 食品防腐剂的现状与发展趋势	8
第四节 食品防腐剂的防腐原理	11
第五节 食品防腐剂的安全使用	12
第二章 微生物生产生物防腐剂的技术原理	14
第一节 微生物菌株的选育与产物的生物合成	14
第二节 培养基及其制备	20
第三节 发酵过程参数及工艺条件控制	23
第四节 生物防腐剂产品的提取、精制与质量控制	29
第三章 乳酸链球菌素	34
第一节 概述	34
第二节 乳酸链球菌素生产工艺与检测	41
第三节 乳酸链球菌素在食品工业中的应用技术	53
第四节 乳酸链球菌素的发展前景及存在的问题	60
第五节 与乳酸链球菌素相关的技术资料	62
第四章 纳他霉素	71
第一节 概述	71
第二节 纳他霉素生产工艺与检测	76
第三节 纳他霉素应用技术	92
第四节 与纳他霉素相关的技术资料	95
第五章 ϵ-聚赖氨酸	99
第一节 概述	99
第二节 ϵ -聚赖氨酸生产工艺与检测	108
第三节 ϵ -聚赖氨酸在食品工业中的应用技术	119
第四节 ϵ -聚赖氨酸及其衍生物的发展前景及存在的问题	126
第五节 与 ϵ -聚赖氨酸相关的技术资料	132

第六章 噬菌体	136
第一节 概述	136
第二节 噬菌体生产工艺与检测	140
第三节 噬菌体应用技术	142
第四节 噬菌体发展前景及存在的问题	143
第五节 国外噬菌体研发、生产概况及其相关法规	148
第七章 纳豆	153
第一节 概述	153
第二节 纳豆的保健功能与产品开发	153
第三节 纳豆菌的培养和抗菌性试验	159
第四节 纳豆菌抗菌作用的研究现状	164
第八章 红曲	166
第一节 概述	166
第二节 红曲的生产工艺	174
第三节 红曲中的抑菌物质	175
第九章 抗菌肽	181
第一节 概述	181
第二节 抗菌肽生产工艺与检测	186
第三节 抗菌肽的应用技术	195
第四节 抗菌肽的发展前景及存在的问题	201
第十章 其它生物防腐剂	203
第一节 抗菌酶生物防腐剂	203
第二节 多糖类生物防腐剂	206
第三节 竹荪生物防腐剂	212
第四节 乳铁蛋白生物防腐剂	217
附录	224
附录一 食品添加剂 乳酸链球菌素 (QB 2394—2007)	224
附录二 食品添加剂 纳他霉素 (征求意见稿)	228
附录三 中华人民共和国食品安全法	233
附录四 食品卫生标准 (防腐剂)	249
参考文献	262

第一章 绪 论

食品添加剂产业是食品产业的重要组成部分，是伴随着食品产业的发展而发展的。食品添加剂在改善食品的色、香、味，调整营养构成，改进加工条件，提高产品质量，增加花色品种，防止腐败变质，延长食品的货架期，发挥着日益重要的作用。因此，从一定角度讲，没有食品添加剂，不可能实现食品加工的现代化。

世界各国对食品添加剂的定义不尽相同，根据 2008 年 6 月 1 日起施行的中华人民共和国《食品添加剂使用卫生标准》（GB 2760—2007）的规定：食品添加剂（Food Additive）是指“为改善食品品质、色、香、味以及为防腐和加工工艺的需要加入食品中的化学合成物质或者天然物质”。日本规定：食品添加剂系指“在食品制造过程，即食品加工中为了保存的目的加入食品，使之混合、浸润及其它目的所使用的物质。”美国食品与药物管理局（Food and Drug Administration，简称 FDA）规定：食品添加剂是指特意添加到食品中、用来直接或间接地形成或预期形成食品的某种组分或能够影响食品特征的任何物质（包括在生产、制造、包装处理、加工、制备、处理、包装和运输或存储过程中所使用的任何物质；以及在上述过程中所使用的放射源）。还规定上述添加物质不包括公认安全物质（GRAS）以及残留农药等。1983 年，联合国粮农组织（Food and Agriculture Organization of the United Nation，简称 FAO）和世界卫生组织（World Health Organization，简称 WHO）联合组成的（联合国）食品法规委员会（Codex Alimentarius Commission，简称 CAC）对食品添加剂定义为：“食品添加剂是指本身不作为食品消费，也不是食品特有成分的任何物质，而不管其有无营养价值。它们在食品的生产、加工、调制、处理、充填、包装、运输、贮存等过程中，由于技术（包括感官）的目的，有意加入食品中或者预期这些物质或其副产物会（直接或间接）成为食品的一部分，或者改善食品的性质。它不包括污染物或者为保持、提高食品营养价值而加入食品中的物质。”从这一定义看，以增强食品营养成分为目的的食品强化剂是不应该包括在食品添加剂范围内的。但在中国和日本等国，食品营养强化剂也属于食品添加剂。而在美国，食品营养强化剂归类于膳食补充剂，不属于食品添加剂。根据中华人民共和国食品卫生法的规定：食品营养强化剂是指“为增强营养成分而加入食品中的天然的或者人工合成的属于天然营养素范围的食品添加剂”。

另外，在食品加工和原料处理过程中，为使之能够顺利进行，有可能应用某些辅助物质。这些物质本身与食品无关，如助滤、澄清、润滑、脱膜、脱色、脱

皮、提取溶剂和发酵用营养物等，它们一般应在食品成品中除去而不应成为最终食品的成分，或仅有残留。对于这类物质特称之为食品加工助剂。

食品添加剂中不包括污染物。污染物指不是有意加入食品中，而是在生产（包括谷物栽培、动物饲养和兽药使用）、制造、加工、调制、处理、充填、包装、运输和保藏等过程中，或是由于环境污染带入食品中的任何物质，但不包括昆虫碎体、动物毛发和其它外来物质。残留农药和残留兽药均是污染物。

根据《食品添加剂卫生标准》（GB 2760—2007）的规定，按其技术作用，食品添加剂分为：酸度调节剂、拮抗剂、消泡剂、抗氧化剂、漂白剂、膨松剂、胶基糖果中基础物质、着色剂、护色剂、乳化剂、酶制剂、增味剂、面粉处理剂、被膜剂、水分保持剂、营养强化剂、防腐剂、稳定剂和凝固剂、甜味剂、增稠剂、食品用香料、食品工业用加工助剂和其它共 23 类，共 1962 种，其中添加剂 334 种，香料 1424 种，加工助剂 149 种，胶姆糖基础剂 55 种。不同国家或地区，在食品添加剂的分类上有所不同。

食品添加剂在食品工业中具有：有利于食品的保藏，防止食品腐败变质；改善食品的感官性状；保持或提高食品的营养价值；增加食品的品种和方便性；有利食品加工操作，适应生产的机械化和自动化以及满足其它特殊需要等重要作用。但是，为了确保食品添加剂使用得更安全，联合国粮农组织及世界卫生组织所属的食品添加剂专家委员会规定了“食品添加剂的警戒标准”，也就是规定了每日允许摄入量（Acceptable Daily Intake，简称 ADI），其是指人类每天摄入某物质直至终生而不产生可检测到的、对健康产生危害的量。以每千克体重可摄入的量来表示，即 mg/kg (bw) 。这是评价食品添加剂最重要、也是最终的标准。它可由对小动物的长期毒性试验所得无作用量（No - Observable - Effect Level，简称 NOEL）除以适当的安全系数（一般为 100）求得。由于动物试验等的不同，所得 ADI 值亦可有不同。目前，国际上多采用 FAO/WHO 联合食品添加剂专家委员会（Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives，简称 JECFA）所定的 ADI 值。当然，这是成人的规定摄入量，儿童的摄入量相对于成人而言应该更小。

第一节 食品防腐剂的定义与分类

食品防腐剂是防止因微生物的作用，引起食品腐败变质，延长食品保存期的一种食品添加剂，主要有预防食物中毒的好处。

为防止各种加工食品、水果、蔬菜和海鲜产品等腐败变质，可采用物理或化学的方法来防腐。化学方法中使用化学物质来抑制微生物生长或杀灭这些微生物，这些化学物质就是食品防腐剂。一般，食品防腐剂按其来源分为合成与天然两类，人工合成食品防腐剂是通过化学合成的方法而制成的，一般这些化学品在

自然界不产出；天然食品防腐剂，也就是常说的生物防腐剂主要来自动植物组织，或微生物和海洋生物的代谢产物，它们都是由生物制造的，有的天然原料已经应用了上千年。但是，有些化学合成的食品防腐剂，例如山梨酸（Sorbic Acid）本身也是一种天然产物，但由于大规模化学合成技术的成熟，降低了其生产成本，使其使用成本得到极大的降低。由于其是采用化学合成方法制备的，因此也将其归入人工合成食品防腐剂。

一、化学防腐剂

化学防腐剂可以进一步分为无机和有机两大类。无机防腐剂有亚硫酸盐、硝酸盐、焦亚硫酸盐及二氧化硫等，一般而言，无机防腐剂毒性较强，如硝酸盐、甲醛为致癌物质；二氧化硫和亚硫酸盐会引起严重的过敏反应（主要是呼吸道过敏），故一些国家都禁止在天然食物中如新鲜蔬果中使用无机防腐剂。目前较为广泛使用的是毒性低的有机防腐剂，如常用的化学合成防腐剂有苯甲酸（Benzoic Acid）及其盐和山梨酸及其盐等。

苯甲酸又称为安息香酸，故苯甲酸钠又称安息香酸钠。苯甲酸在常温下难溶于水，在空气（特别是热空气）中微挥发，有吸湿性，25℃，275mL水可溶解1g苯甲酸，但易溶于热水，也溶于乙醇、氯仿和非挥发性油。苯甲酸钠大多为白色颗粒，无臭或微带安息香气味，味微甜，有收敛性；易溶于水（常温）；苯甲酸钠是酸性防腐剂，在碱性介质中无杀菌和抑菌作用；其防腐最佳pH是2.5~4.0。苯甲酸和苯甲酸钠的性状和防腐性能相差不多。以苯甲酸钠为例，其亲油性较大，易穿透细胞膜进入细胞体内，干扰细胞膜的通透性，抑制细胞膜对氨基酸的吸收；进入细胞体内抑制细胞的呼吸酶系活性，阻止乙酰辅酶A缩合反应，从而起到食品防腐的目的。目前，苯甲酸类在我国可以使用在面酱类、果酱类、酱菜类、罐头类和一些酒类等食品中。现在，国家明确规定苯甲酸类不能使用在果冻类食品中。苯甲酸类毒性较大，国家限制了苯甲酸及其盐的使用范围，许多国家已用山梨酸钾取代。

山梨酸类包括山梨酸、山梨酸钾（Potassium Sorbate）和山梨酸钙三类品种。山梨酸不溶于水，使用时须先将其溶于乙醇或硫酸氢钾中，使用时不方便且有刺激性，故不常用。依据FAO/WHO规定，山梨酸钙使用范围小，所以也不常使用。山梨酸钾没有山梨酸和山梨酸钙的缺点，因此，经常可以在一些饮料、果脯、罐头等食品中看到它的身影。山梨酸钾为不饱和六碳酸。市场上出售的山梨酸钾为白色或浅黄色，含量在98%~102%，无臭味或微有臭味，易吸潮、易氧化而变褐色，对光、热稳定，相对密度1.363，熔点270℃。山梨酸钾为酸性防腐剂，具有较高的抗菌性能；其主要是通过抑制微生物体内的脱氢酶系统，从而达到抑制微生物的生长和起防腐作用。山梨酸钾对细菌、霉菌、酵母菌均有抑制作用，其效果随pH的升高而减弱，pH达到3.0时抑菌达到顶峰，pH达到6.0

时仍有抑菌能力，最低抑制浓度（Minimum Inhibition Concentration，简称 MIC）不能低于 0.2%。

除了苯甲酸及其盐和山梨酸及其盐以外，化学防腐剂还包括：十二烷基二甲基溴化铵（Bromo - Geranium），别名：新洁尔灭、溴化苄烷铵、苯扎溴铵和溴化苯甲烃铵等。

二、天然食品防腐剂

天然食品防腐剂主要来自动植物组织，或微生物以及海洋生物的代谢产物。

天然动物型食品防腐剂主要有：

（1）蜂胶（Propolis）是蜜蜂从植物幼芽及树干上采集的树脂，经蜜蜂加入其上鄂腮分泌物及蜂蜡等加工而成的一种具有芳香气味的天然物质，呈不透明胶状。蜂胶内含有多种具有生物活性和药理作用的有机化合物，有极强的抗细菌、真菌、病毒等的作用。用蜂胶保鲜剂处理的蔬菜、果品、蛋类不但可以减少病原微生物的侵染，还可阻止果蔬与外界的气体交换，从而减少水分的蒸发，起到保鲜与防腐的作用。蜂胶的抗氧化性，使其应用于油脂及肉类的储藏保鲜具有良好的效果。由于蜂胶有广谱抗菌作用，现已编入中国药典，广泛用于治疗多种疾病。目前，日本已将蜂胶用于果冻、糖果和口香糖等食品的防腐保鲜。

（2）鱼精蛋白（Protamine）是以鱼类精巢为原料分离得到的具有广谱杀菌作用的蛋白质。白色至淡黄色粉末，有特殊味道。耐热，适宜加热食品。按其氨基酸组成，鱼精蛋白可以大致分为以下三类：① 单鱼精蛋白：碱性氨基酸只含有精氨酸；② 双鱼精蛋白：碱性氨基酸含有精氨酸、组氨酸与赖氨酸中的一种；③ 三鱼精蛋白：含有全部碱性蛋白。鱼精蛋白能抑制多种食品腐败菌，对芽孢杆菌、干酪乳杆菌、胚芽乳杆菌、乳酸菌和霉菌等有较强抑制作用，对酵母也具有明显抑制效果。鱼精蛋白具有杀菌作用主要是因为精氨酸是一种含有带正电荷胍基的碱性氨基酸。鱼精蛋白的作用机制则是抑制线粒体电子传递系统的一些特定成分，抑制一些与细胞膜有关的新陈代谢过程。它可能是定位在膜表面，与膜中那些涉及营养运输或生物合成系统的蛋白质作用，使这些蛋白质功能受损，从而抑制细胞的新陈代谢而使细胞死亡。pH7.0 ~ 9.0 时最强，对热稳定（120℃，30min）。与甘氨酸、醋酸盐、酿造醋等合用，再配合碱性盐类，可使抑菌作用增强。鱼精蛋白主要用于水产品、肉及肉制品、乳及乳制品、面食和蔬菜等食品的防腐保鲜。

（3）壳聚糖（Chitosan）是由大部分氨基葡萄糖和少量 *N*-乙酰基葡萄糖通过 β -1, 4-糖苷键连接起来的直链多糖，是由甲壳素（Chitin）部分或全部脱除乙酰基后得到的。甲壳素是一种天然直链状酰胺类多糖，广泛存在于昆虫和甲壳类动物（如虾、蟹等）的硬壳及真菌的细胞壁中，是地球上蕴藏量最丰富的有机物之一。目前认为其抑制一些细菌、真菌和病毒生长繁殖的可能机制有三

种解释：一是改变病原菌细胞膜的流动性和通透性，如经壳聚糖处理过的尖镰孢菌，其菌丝出现肿胀、细胞液泡化和质膜收缩变形等，这可能是由于壳聚糖的多聚阳离子，易于影响真菌细胞表面带负电荷的基团，从而改变了真菌细胞膜的流动性和通透性。二是干扰 DNA 的复制与转录。壳聚糖对 DNA 有高度的亲和力，可以进入到病原菌的细胞核中，与带负电荷的 DNA 相互作用，影响真菌 DNA 的复制和 RNA 的转录，从而抑制其生长。三是阻断病原菌代谢。目前，壳聚糖主要用于果蔬的保鲜，在肉类、饮料等方面也有一定的应用研究。

天然植物型食品防腐剂主要有：

(1) 辣椒 (Chilli) 除具有一定营养价值外，在食品工业中主要起调味、调色作用。辣椒果皮中所含的辣椒素对食品有一定的抑菌防腐作用。辣椒素对蜡样芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、汉逊酵母菌 (*Hansenula polymorpha*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 等均有显著的抑制作用，是一种具有广谱抑菌作用的材料。辣椒素抑菌浓度很低，比化学合成防腐剂更安全。

(2) 樟木 (Camphorwood) 提取物是以樟木的叶子为原料，用乙醇提取，然后经加热回流提取、旋转蒸发浓缩得到的提取原液。其起防腐作用的主要成分是挥发油，主要由 1, 8-桉叶素、 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、丁香油酚等组成。樟叶的乙醇提取物对食品常见污染菌的金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、汉逊酵母菌、青霉 (*Penicillium* sp.)、毛霉 (*Mucor*) 等均有一定抑制作用，抑菌谱较宽，使用安全性较高。

(3) 竹叶 (Bamboo Leaf) 提取物是以竹叶为原料，用乙醇、冰醋酸在 80℃ 下回流获得的提取液。一般认为竹叶防腐成分可能是对苯二醌及其衍生物、多糖类、黄酮及其酚类。对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌及苏云金芽孢杆菌 (*Bacillus thuringiensis*) 抑制作用较强，但对根霉 (*Rhizopus*) 及黑曲霉无抑制作用。它的抑菌效果与提取液的浓度成正相关，即提取液的浓度越高，抑菌效果越好，抑菌率也越高，相同浓度下，作用时间越长，抑菌率越高。

(4) 大蒜 (Garlic) 提取物起抑菌作用的主要成分为大蒜素，主要存在于大蒜油中，天然大蒜油中大约有 16 种含硫化合物，正是由于这些硫醚化合物，大蒜才具有极强的杀菌力。大蒜素对引起食品腐败的几十种细菌均有较强的抑制和杀灭作用，还具有较宽的抗菌谱。大蒜对金黄色葡萄球菌、伤寒沙门菌 (*Salmonella typhi*)、变性杆菌 (*Proteus*)、大肠杆菌、肉毒梭菌 (*Clostridium botulinum*)、黄曲霉 (*Aspergillus flavus*)、黑曲霉、产朊假丝酵母 (*Candida*)、啤酒酵母 (*Saccharomyces*) 具有抑制或杀菌作用，并且对许多污染食品的真菌最低抑菌浓度 MIC 大都在 0.16% ~ 0.32%，最低杀菌浓度 (Minimum Fungicide Concentration, 简称 MFC) 大都在 0.32% ~ 0.625%，其作用强度甚至强于某些化学防腐剂，是目前发现的天然植物中抗菌作用最强的一种。另外，大蒜素还具有挥发

性，能散发出特殊的气味，驱赶蝇、蚊虫的叮咬，而防止食品变质。

(5) 茶叶 (Tea) 提取物起防腐作用的主要成分为茶多酚 (Tea Polyphenols)，茶多酚具有很好的防腐保鲜作用，对枯草杆菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、尖镰孢菌、变异链球菌 (*Streptococcus mutans*) 以及毛霉菌 (*Mucor* sp.)、青霉菌、赤霉菌 (*Gibberella*)、炭疽病菌 (*Colletotrichum* sp.)、啤酒酵母菌等均有抑制作用。并且茶多酚对人体也有很好的生理效应，它能清除人体内多余的自由基，改进血管的渗透性能，增强血管壁弹性，降低血压，防止血糖升高，促进维生素的吸收与同化。还有抗癌、防龋、抗机体脂质氧化和抗辐射等作用。

另外，从其它香辛料，例如，生姜 (Ginger)、花椒 (*Zanthoxylum*)、丁香 (Clove)、黑胡椒 (Black Pepper) 等中获得的提取物也都有一定的防腐抑菌作用。丁香油树脂对食品常见污染菌：金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、汉逊酵母、黑曲霉、青霉等有很强的抑制作用。这些植物中起抗菌作用的有效成分主要有生物碱、萜类、黄酮、酚醇和酯等，并且在一种植物中可能存在不同的抗菌成分，发挥不同的抗菌作用。

我国的中医药历史悠久，中草药资源丰富，一些药食同源的中草药及其提取物除具有药用价值外，还具有一定的防腐抑菌功能。例如，乌梅 (Smoked Plum) 对细菌、酵母和青霉有较强的抑制作用；黄连 (Golden Thread)、防风 (*Radix Saposhnikovia*) 可作为广谱的抗菌剂使用，对芽孢菌和铜绿假单胞菌的抑制作用明显；以丁香、桂皮 (*Cassia Bark*)、花椒、百部 (*Radix Stemonae*)、良姜 (*Lesser galangal*)、虎杖 (*Polygonum Cuspidate*) 等中草药粉末为主要成分的复合水果保鲜纸具有良好的保鲜效果。这些天然植物型防腐剂的食用的安全性也已得到充分证实。

目前，世界上公认的、安全的、采用微生物发酵法生产的、并在发达国家使用的主要生物防腐剂有：乳酸链球菌素 (Nisin)、纳他霉素 (Natamycin) 和 ϵ -聚赖氨酸 (ϵ -poly-lysine) 等。这三类防腐剂各有特色，除一般安全性高、水溶性好和热稳定性高等优点外， ϵ -聚赖氨酸的突出特点是在酸性和微酸性环境中对革兰阳性菌、革兰阴性菌、酵母菌、霉菌均有一定抑菌效果，而且对耐热性芽孢杆菌和一些病毒也有抑制作用，也就是说相比之下抑菌谱广。另外，由于乳酸链球菌素和 ϵ -聚赖氨酸是由氨基酸组成的，因此，是安全、营养型食品生物防腐剂。另外，一些传统食品，例如中国传统食品红曲，有明显的防腐作用；日本的纳豆中含有抗菌蛋白，纳豆抗菌蛋白具有广谱抗菌作用，对很多微生物都有一定的作用，特别是对志贺菌 (*Shigella*)、金黄色葡萄球菌和异常汉逊酵母具有较强的抗菌作用。另外，为克服因微生物抗药性的增强，导致防腐剂抑菌能力的下降，人们开发了具有特异性的生物抑菌体——噬菌体食品防腐剂。

海洋生物防腐剂主要是指海藻中存在的具有抗菌活性的物质，如琼脂低聚糖、海藻糖等。有关海藻低聚糖的抗菌作用正在进一步的研究中。

三、生物防腐剂的定义

基于上述论述,生物防腐剂的定义是自然界已经存在的天然产物,且可以通过发酵工程或酶工程等生物技术获得、使用安全的工业化制品。目前,人们公认的生物防腐剂有:乳酸链球菌素、纳他霉素、聚赖氨酸、噬菌体制品、竹叶黄酮、植酸、茶多酚、迷迭香提取物以及辣椒、大蒜等动植物提取物等。本书里所说的生物防腐剂是指利用微生物发酵方法生产的食品生物防腐剂。

第二节 食品防腐剂的应用历史

食品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、水中、地下存放等。

食品防腐剂的使用历史可能主要是伴随人类加工食品而得到使用。从《周礼》和《礼记》中记载的史实看,我国酱腌菜的起源最晚应始于周朝,距今有3100多年的历史。酱腌菜与鲜活原料比较,主要特点是具有抗腐败性,储存周期长。分析其原因,食盐所起的防腐作用功不可没。国外在十四世纪也出现了腌鱼的工艺,这也从一个侧面说明了食盐在食品中的多重作用。

用烟熏的肉不仅味道鲜美,还能长时间地保存,这种方法一直沿用至今。虽然当时人们还没有认识到在使用防腐剂,但是他们确实已经在巧妙地使用防腐剂了。实际上,熏烟的成分很复杂,有200多种成分,主要是一些酸类、醛类和酚类物质,这些物质具有抑菌防腐和防止肉品氧化的作用,因此,经过烟熏的肉类制品均有较好的耐保藏性。相比之下,一些发酵食品有一定的保存时间,也可能与其有一定防腐保鲜成分有关。

我国现在人们食用的鱼露,可能要追述到李时珍的《本草纲目》中记载的“鱼脍”;《周礼·天官》和《礼记》中记载的“鱼醢”;东汉崔寔的《四民月令》和北魏贾思勰的《齐民要术》中记载的“鱼酱”,这几类制品中除了食盐起到防腐作用以外,发酵代谢产物的防腐作用功不可没。

另外,糟鱼是我国南方一些地方的传统食品,记载有“糟鱼”的《释名》(汉末刘熙)一书可能是最早的史料。糟鱼可以长期储存同样是由于食盐和发酵代谢产物所起的作用。

我们知道酒类产品能得以长期保存是由于酒精的作用。如果换一种思维方式来考虑的话,酒精可能是最早使用的食品防腐剂产品之一,因为追溯中国酿酒及其相关产品的历史已有5000多年。

从传统食品的保藏来看,除了食盐和酒精作为防腐剂的主角外,也可利用自然界存在的物质,例如,端午节人们一定要品尝的传统食品——粽子,为什么可

以保存一定时间？已有研究结果表明是其包装材料，竹叶或芦苇叶中含有的防腐成分起到了一定作用。或通过天然发酵技术，一方面抑制有害菌的出现，另一方面通过发酵代谢获得一些起到食品防腐作用的代谢产物，例如，发现红曲中具有防腐作用成分，纳豆中同样含有具有食品防腐作用的物质。这是否表明，一些传统的发酵食品更符合当前人们对食品追求回归天然的要求，是需要我们认真思考的问题。

第三节 食品防腐剂的现状与发展趋势

一、食品防腐剂的使用现状

在我们的日常生活中，食品防腐剂已应用到各类食品当中，从酱油醋等调味品、果酱，到各类糕点、饮料，及各种加工食物都少不了添加食品防腐剂。我国对食品防腐剂的使用有着严格的规定，明确食品防腐剂应该符合以下标准：① 合理使用，对人体健康无害；② 不影响消化道菌群；③ 在消化道内可降解为食物的正常成分；④ 不影响药物抗菌素的使用；⑤ 对食品热处理时不产生有害成分。

虽然食品防腐剂可以防止食物腐败变质，有时还可以防止食物中毒之类问题的产生。但是，食品防腐剂是各类食品添加剂中争议最大的一个品种，这是不争的事实。究其原因，是人们对食品防腐剂的概念了解不清楚。首先我们必须清楚地知道，国内外影响食品安全诸因素中，微生物污染仍高居首位。《2007 年中国食品安全绿皮书》中指出影响我国食品安全有两大因素：微生物污染和化学性食物中毒，而其中微生物污染又高于化学性食物中毒，在影响我国食品安全因素中排名第一。微生物污染包括细菌性污染、病毒和真菌及其毒素的污染。在微生物污染中，细菌性污染是涉及面最广、影响最大、问题最多的一种污染。在食品的加工、储存、运输和销售过程中，原料受到环境污染、杀菌不彻底、贮运方法不当以及不注意卫生操作等，是造成细菌和致病菌超标的主要原因。另外，据世界卫生组织估计，全世界每年数以亿计的食源性疾病的患者中，70% 是由于各种致病性微生物污染的食品和饮用水引起的。这从一个侧面说明，只要有食品加工，必然会有微生物污染存在，因此，防止微生物污染成为食品工业面临的头号任务，这也是食品安全的首要任务。我们必须明确，食品加工过程中为防止微生物污染，有必要使用食品防腐剂。关键是正确使用安全的食品防腐剂。

现实生活中，一方面，人们对“严格按照国家食品规定添加食品防腐剂是安全的”了解不够，另一方面，一些不负责任的企业超标使用廉价且毒副作用也较大的防腐剂，或添加了防腐剂后，却在包装上宣传“本品不含有任何防腐剂或不含任何食品添加剂”，误导和欺骗消费者，这样加剧了人们对防腐剂的恐