实用生物技术丛书

非热杀菌技术与应用

李汴生摇阮摇征摇编

化学工业出版社

·北 京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

（京）新登字 园猿怨号

摇图书在版编目（悦陨孕）数据

摇非热杀菌技术与应用 辕李汴生，阮征编 郾—北京：化学工业
出版社，圆园园源郾苑
摇（实用生物技术丛书）
摇陨杂月晕 苑鄄缘园圆缘鄄缘源源愿鄄源

摇Ⅰ郾非…摇Ⅱ郾①李…②阮…摇Ⅲ郾灭菌鄄技术摇Ⅳ郾栽杂圆园缘郾源

摇中国版本图书馆 悦陨孕数据核字（圆园园源）第 园苑远园缘猿号

实用生物技术丛书
非热杀菌技术与应用
李汴生摇阮摇征摇编
责任编辑：梁摇虹摇摇摇摇
文字编辑：周摇倜摇摇摇摇
责任校对：顾淑云摇边摇涛
封面设计：郑小红摇摇摇摇
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 猿号摇邮政编码 员园园园圆怨）
发行电话：（园员园）远源怨员愿园员猿
澡贼贼责：辕辕憎憎憎郾糟蚤责援糟燥皂援糟灶
*
新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印装
开本 苑愿苑皂皂×员园怨圆皂皂摇员辕员远摇印张 员缘¼摇字数 猿怨源千字
圆园园源年 怨月第 员版摇圆园园源年 怨月北京第 员次印刷
陨杂月晕 苑鄄缘园圆缘鄄缘源源愿鄄源辕匝·员苑园
定摇价：猿圆郾园园元

版权所有摇违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

前摇摇摇言

杀菌技术是人类发明的一项重要应用技术，它广泛应用于医药卫生、工业和农业等行业，在减少人类遭受病菌折磨、防止食品腐败、延长物品使用和保存期限等方面起着巨大的作用。

传统的加热杀菌是一种有效的杀菌方法，它能够杀死各种微生物，而且杀菌程度可以准确控制。但加热杀菌所需的高温（尤其是干热杀菌）对杀菌的对象造成一定影响，也限制了它的应用范围，此外加热杀菌的能耗也比较高，非热杀菌技术作为热杀菌技术的补充，一直受到人们的重视。化学与生物杀菌剂杀菌技术、辐照杀菌技术目前已经被广泛应用，近年来出现的一些新型非热杀菌技术，如超高静压杀菌技术、脉冲电场杀菌技术、脉冲光杀菌技术、超声波杀菌技术等也引起了人们很大的兴趣。世界各国都看好其发展和应用的前景，争相研究和发展这些新型非热杀菌技术，目前已有一些新型非热杀菌技术投入商业应用。

非热杀菌技术是指采用非加热的方法杀灭杀菌对象（物料、制品或环境）中有害和致病的微生物，使杀菌对象达到特定杀菌程度要求的杀菌技术。非热杀菌一般在常温条件下完成，处理过程中一般不产生热效应或热效应很低，因此，它克服了一般加热杀菌的传热相对较慢和对杀菌对象产生热损伤等弱点，特别适合于对热敏感的物料、制品和环境的杀菌。为了与（加）热杀菌比较，也有人将非热杀菌称之为“冷杀菌”，但作者认为这一概念不够准确，容易产生歧义。事实上除了部分非热杀菌技术确实可以在低温下进行外，大多数的非热杀菌技术是在常温（室温）下进行的，而且目前看来，由于受设备和工艺等条件的限制，一些新型杀菌技术往往需要结合一定的加热才能达到理想的杀菌程度。因此国际上一些权威机构（如美国的 [illegible] 大都将这些以非加热的方法达到杀菌目的的新技术称为非热杀菌（[illegible]）技术。

我国对新型非热杀菌技术也比较重视，不少科研单位对新型非热杀菌技术进行了研究，取得了一定的研究成果，但在整体研究和应用水平上与世界先进水平有一定的差距，而且目前国内也缺乏专门介绍这些新型非热杀菌技术的书籍。作者及作者所在的研究队伍近年来对一些新型非热杀菌技术进行了广泛的研究，对非热杀菌技术的研究和发展有较深入的了解，因此作者希望能编著这样一本有关非热杀菌技术的专著，对其研究和应用作一系统的介绍。

本书共分十章，按顺序分别介绍了化学与生物杀菌剂杀菌技术、辐照杀菌技术、超高静压杀菌技术、脉冲电场杀菌技术、振荡磁场杀菌技术、超声波杀菌技术、紫外线杀菌技术、脉冲光杀菌技术、脉冲 载射线杀菌技术和高压电弧放电杀菌技术。化学与生物杀菌剂杀菌技术、（电离）辐照杀菌技术和紫外线杀菌技术为大家较为熟悉，目前国内已有一些专业书籍介绍。其他的杀菌技术中，脉冲 载射线杀菌技术和脉冲光杀菌技术也属于辐照杀菌技术，与（电离）辐照杀菌技术和紫外线杀菌技术密切相关。新型非热杀菌技术中，脉冲电场杀菌技术、振荡磁场杀菌技术、脉冲光杀菌技术、脉冲 载射线杀菌技术和高压电弧放电杀菌技术均属于脉冲能量杀菌技术，在脉冲能量的形成和特性方面有共同或相近之处。

本书着重介绍非热杀菌技术的基本原理、工艺控制影响因素、最近的研究和应用发展情况等。适合于食品工程、生物工程和制药工程以及其他相关行业的从业人员阅读，也可作为

大专院校相关专业师生的教学参考书。

本书的第三章、第六章由阮征编写，其余各章由李汴生编写。叶富根、黄旷和吴晶参加了本书的部分编写和资料整理工作。在本书的编写过程中，曾庆孝教授给予了指导和帮助，丛书主编郭勇教授也提出了一些宝贵意见，作者在此表示衷心的感谢！

由于作者的研究领域和知识水平限制，书中难免会出现一些错漏，敬请各位读者批评指正。作者的通讯地址为：（编写组）广州天河五山华南理工大学食品与生物工程学院；电子信箱：

作摇者

源月

目摇摇摇录

第一章摇化学与生物杀菌剂杀菌技术…… 员
摇第一节摇概述…… 员
摇摇一、化学与生物杀菌剂的定义和分类…… 员
摇摇二、杀菌剂应用的发展历史…… 圆
摇摇三、对杀菌剂的要求…… 源
摇摇四、杀菌剂的安全性与毒理学评价…… 缘
摇第二节摇化学与生物杀菌剂的杀菌原理及影响因素…… 苑
摇摇一、化学与生物杀菌剂的杀菌原理…… 苑
摇摇二、影响杀菌剂杀菌效果的因素 …… 员园
摇第三节摇常用的杀菌剂及其应用 …… 员源
摇摇一、杀菌剂的使用原则 …… 员源
摇摇二、杀菌剂的使用方法 …… 员缘
摇摇三、不同应用领域常用的杀菌剂 …… 员远
摇摇四、常用杀菌剂的性能及应用 …… 圆园
摇参考文献 …… 猿愿
第二章摇辐照杀菌技术 …… 猿怨
摇第一节摇概述 …… 猿怨
摇摇一、辐照杀菌技术的概念、范畴与特点 …… 猿怨
摇摇二、辐照杀菌技术的发展概况 …… 愿园
摇第二节摇辐照杀菌的基本原理 …… 愿园
摇摇一、辐照的基本原理和能量单位 …… 愿园
摇摇二、辐照的效应及辐照的杀菌作用 …… 怨园
摇摇三、影响微生物对辐照敏感性的环境因素…… 员园员
摇摇四、辐照处理的安全性…… 员园圆
摇第三节摇辐照杀菌技术的应用…… 员园猿
摇摇一、辐照过程的控制…… 员园猿
摇摇二、食品的辐照杀菌…… 员园缘
摇摇三、医疗用品和医药制品的辐照灭菌…… 员员苑
摇参考文献…… 员员园
第三章摇超高静压杀菌技术…… 员员员
摇第一节摇概述…… 员员员
摇摇一、超高静压杀菌技术的概念和特点…… 员员员
摇摇二、超高静压杀菌技术的发展概况…… 员员员
摇摇三、超高静压的产生和超高静压处理系统…… 员员猿
摇摇四、压力和压强的单位…… 员员猿

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第二节超高静压杀菌的基本原理和杀菌动力学……
一、超高静压杀菌的基本原理……
二、超高静压杀菌的动力学……
三、微生物的耐压性……
四、影响超高静压杀菌效果的因素……
第三节超高静压处理设备和装置……
一、超高静压处理设备的特点和要求……
二、超高静压处理设备的种类……
三、超高静压处理装置……
第四节超高静压处理技术的应用……
一、超高静压处理技术的应用领域……
二、超高静压处理技术用于食品的杀菌……
三、超高静压处理技术存在的问题和前景展望……
参考文献……
第四章脉冲电场杀菌技术……
第一节概述……
一、脉冲电场杀菌技术的概念和特点……
二、脉冲电场杀菌技术的发展……
三、脉冲电场处理系统……
第二节脉冲电场杀菌的机理和杀菌动力学……
一、脉冲电场杀菌作用的基本机理……
二、脉冲电场杀菌的动力学……
三、影响脉冲电场杀菌效果的因素……
第三节脉冲电场杀菌的设备和装置……
一、高压脉冲发生器……
二、高压放电开关……
三、处理室……
四、冷却系统……
第四节脉冲电场处理技术的应用……
一、高强脉冲电场处理技术在食品杀菌中的应用……
二、脉冲电场处理技术在其他方面的应用……
三、脉冲电场处理技术应用中存在的问题和前景展望……
参考文献……
第五章振荡磁场杀菌技术……
第一节概述……
一、振荡磁场杀菌技术的概念和特点……
二、振荡磁场杀菌技术的发展概况……
三、振荡磁场的产生……
第二节振荡磁场杀菌的基本原理……
一、振荡磁场杀菌作用的机理……

摇摇二、影响振荡磁场杀菌效果的因素…… 灵藏
摇第三节摇振荡磁场杀菌技术的应用…… 灵藏
摇摇一、振荡磁场技术的应用与工艺控制…… 灵藏
摇摇二、今后需研究解决的问题…… 灵缘
摇参考文献…… 灵缘
第六章摇超声波杀菌技术…… 灵元
摇第一节摇概述…… 灵元
摇摇一、超声波的概念和特点…… 灵元
摇摇二、食品超声波处理技术的发展与应用…… 灵元
摇摇三、超声波的基本作用…… 灵范
摇第二节摇超声波杀菌的基本原理…… 灵怨
摇摇一、超声波的杀菌机理…… 灵怨
摇摇二、影响超声波杀菌效果的因素…… 灵员
摇第三节摇超声波杀菌技术的应用…… 灵圆
摇摇一、超声波发生器…… 灵圆
摇摇二、超声波杀菌技术的研究和应用…… 灵藏
摇摇三、存在问题和研究展望…… 灵元
摇参考文献…… 灵元
第七章摇紫外线杀菌技术…… 灵愿
摇第一节摇概述…… 灵愿
摇摇一、紫外线杀菌技术的概念和特点…… 灵愿
摇摇二、紫外线杀菌技术的发展…… 灵愿
摇摇三、有关光学和紫外线辐射的概念和规律…… 灵怨
摇第二节摇紫外线的杀菌机理…… 圆员
摇摇一、紫外线的生物作用机理…… 圆员
摇摇二、影响紫外线杀菌效果的因素…… 圆圆
摇第三节摇紫外线杀菌技术的应用…… 圆缘
摇摇一、紫外线杀菌设备…… 圆缘
摇摇二、紫外线杀菌技术的研究和应用…… 圆元
摇摇三、紫外线灯使用过程中的安全问题…… 圆范
摇参考文献…… 圆愿
第八章摇脉冲光杀菌技术…… 圆怨
摇第一节摇概述…… 圆怨
摇摇一、脉冲光杀菌技术的概念和特点…… 圆怨
摇摇二、脉冲光的产生…… 圆怨
摇摇三、有关光能量的概念和脉冲光处理过程中的能量计算…… 圆园
摇第二节摇脉冲光杀菌的基本原理…… 猿员
摇摇一、脉冲光杀菌作用的机理…… 猿员
摇摇二、影响脉冲光杀菌效果的因素…… 猿圆
摇第三节摇脉冲光杀菌技术的应用…… 猿源

摇摇一、脉冲光杀菌装置…… 圆源
摇摇二、脉冲光技术在食品杀菌方面的研究和应用…… 圆缘
摇摇三、脉冲光技术在医疗方面的研究和应用…… 圆远
摇摇四、今后需研究解决的问题…… 圆苑
摇参考文献…… 圆苑
第九章摇脉冲 载射线杀菌技术 …… 圆怨
摇第一节摇概述…… 圆怨
摇摇一、脉冲 载射线杀菌技术的概念和特点 …… 圆怨
摇摇二、脉冲 载射线的产生 …… 猿园
摇第二节摇脉冲 载射线杀菌的基本原理 …… 猿源
摇摇一、脉冲 载射线杀菌作用的机理 …… 猿源
摇摇二、影响脉冲 载射线杀菌效果的因素 …… 猿源
摇第三节摇脉冲 载射线杀菌技术的应用 …… 猿猿
摇摇一、脉冲 载射线技术在食品杀菌中的应用 …… 猿猿
摇摇二、今后需研究解决的问题…… 猿猿
摇参考文献…… 猿猿
第十章摇高压电弧放电杀菌技术…… 猿缘
摇第一节摇概述…… 猿缘
摇摇一、高压电弧放电杀菌技术的概念和特点…… 猿缘
摇摇二、高压电弧放电的产生…… 猿缘
摇第二节摇高压电弧放电杀菌的基本原理…… 猿源
摇摇一、高压电弧放电杀菌作用的机理…… 猿源
摇摇二、影响高压电弧放电杀菌效果的因素…… 猿缘
摇第三节摇高压电弧放电技术的应用…… 猿远
摇摇一、高压电弧放电技术在液态物料杀菌中的应用…… 猿远
摇摇二、高压电弧放电技术的其他应用…… 猿苑
摇摇三、今后需研究解决的问题…… 猿愿
摇参考文献…… 猿愿

第一章　化学与生物杀菌剂杀菌技术

第一节　概　　述

一、化学与生物杀菌剂的定义和分类

化学与生物杀菌剂杀菌技术是指利用化学与生物药剂达到杀死或抑制微生物生长繁殖的一种杀菌技术，而这些具有杀菌或抑菌作用的化学与生物药剂被称为杀菌剂（sterilizing agents），它们是天然存在或人工合成的化学物质，有些则是通过某些生物体制取的。

一般而言，杀菌的概念是指将杀菌对象上的特定或所有微生物全部杀死或杀死到一定的程度。但是杀菌剂的“杀菌”并不意味着一定要把微生物杀死，虽然部分杀菌剂具有杀死微生物的作用，但多数杀菌剂对微生物只起到抑制其生长和繁殖的效果。而且杀菌剂对微生物起到的“杀死”或“抑制”作用与杀菌剂的用量及作用时间等密切相关，在剂量低或作用时间短时是“抑制”作用；在剂量高或作用时间长时则往往具有“杀死”作用。

除了主要用于医疗、农业、食品和化工等领域中对物体、环境和水进行消毒、杀菌的消毒剂（antiseptics，disinfectants）之外，农业、食品、化妆品、涂料、皮革、纺织、造纸、塑料和橡胶等领域中使用的防腐剂（preserving agents）、防霉剂（antimold agents）、防真菌剂（antifungal agents）和抑（抗）菌剂（antimicrbial agents）等一般也属于杀菌剂的范畴。广义的杀菌剂往往还包括食盐、乙酸等通过改变贮藏对象的水分活性、渗透压及pH值等因素而间接起到杀菌或抑菌作用的物质。这类物质的使用量（浓度）通常较一般（狭义）杀菌剂的量要大。

杀菌剂作用的目标微生物主要为细菌、酵母菌、霉菌和放线菌几大类群中的致病菌和腐败菌，但医用杀菌剂和农用杀菌剂的攻击靶物则可以涉及包括病毒、类病毒及立克次体等在内的所有微生物类群。应用于不同领域的杀菌剂其作用的物质对象可能不同，要杀死或抑制的主要目标微生物和所要达到的杀菌或抑菌的要求可能也有一定的差异。医用消毒剂主要用于空气、皮肤、器械和用品的杀菌，要求杀死所有的病原微生物；用于食品工业中生产环境、设备和工具杀菌的消毒剂主要是要杀死致病菌和腐败菌，达到相应的卫生要求；而用于食品、饲料的防腐剂则主要是造成一个抑制腐败微生物生长繁殖的环境；用于农业的杀菌剂主要是为了杀死导致植物出现病害的细菌、病毒和真菌，农用杀菌剂又被称为植物治疗剂或保护剂；用于皮革、纺织、造纸、塑料和橡胶等领域的杀菌剂主要是为了杀死或抑制霉菌，防止产品的霉变；用于石油工业用水和工业循环水杀菌的杀菌剂其主要的对象微生物是异养菌、硫酸盐还原菌和铁细菌，防止它们对金属材料的腐蚀和造成管道堵塞。

对于某一种杀菌剂而言，其应用的领域可能并不是惟一的。一些杀菌剂起初时仅在某一个领域中使用，但以后即拓展到其他领域中使用。例如，某些用于医院手术室和病房的空气消毒剂，也常常用于食品厂、制药厂或化妆品厂的环境消毒上。许多抗生素最早是在医学上发现和使用的，现在则可用于农业上某些作物病害和禽畜病害的防治，也可用于发酵工业中控制有害杂菌的污染。

由于杀菌剂数量大、品种多，且其结构、来源、性质、效能和用途等方面都有很大的差

异，因此其分类方法也很多。人们根据其化学结构、来源、使用目的、毒性以及应用对象、理化性质和剂型等对其进行分类。例如根据使用目的和应用对象来看，主要用于杀灭物体表面和环境中致病菌和病原微生物的化学与生物制剂一般被称为消毒剂；用于杀灭或抑制食品、化妆品等化工制品中腐败微生物的被称为防腐剂；而对霉菌有杀灭或抑制作用的则被称为防霉剂；此外加入到纺织物、塑料或陶瓷等材料中制备抗菌材料的又被称为抗菌剂。即使对于用于同一目的的杀菌剂，由于其应用对象的不同也有较大的差异。

1. 根据化学结构分类

（1）无机杀菌剂　如臭氧、漂白粉、硫酸铜。

（2）有机杀菌剂　①有机酸类杀菌剂，如丙酸、脱氢醋酸、山梨酸等；②酚类杀菌剂，如苯酚、邻苯酚、对氯间甲酚、对硝基酚等；③季铵盐类杀菌剂，如新洁尔灭、烷基二甲基乙酸铵等；④苯并咪唑类杀菌剂，如多菌灵、苯菌灵、噻苯咪唑（TBZ）等。

2. 根据来源分类

（1）天然杀菌剂　如鱼精蛋白、脱乙酰甲壳素、日扁柏醇、桂皮油等。

（2）合成杀菌剂　如五氯酚钠、甲醛、托布津等。

3. 根据使用目的分类

（1）消毒剂　能杀死所有的致病菌和大部分其他微生物，残效期一般很短。

（2）防腐剂　以抑制和杀灭腐败细菌为主，防止应用对象的腐败变质。

（3）防霉剂　以抑制和杀灭霉菌为主，防止应用对象的霉变。

（4）抗菌剂　能和应用对象稳定结合，可杀死大多数微生物，残效期特别长。

4. 根据毒性大小分类

（1）剧毒　经口服大白鼠半致死剂量 LD_{50} 范围为 1～49mg/kg。

（2）高毒　经口服大白鼠半致死剂量 LD_{50} 范围为 50～99mg/kg。

（3）中毒　经口服大白鼠半致死剂量 LD_{50} 范围为 100～499mg/kg。

（4）低毒　经口服大白鼠半致死剂量 LD_{50} 范围为 500～4 999mg/kg。

（5）微毒　经口服大白鼠半致死剂量 LD_{50} 范围为 5 000～14 999mg/kg。

（6）无毒　经口服大白鼠半致死剂量 LD_{50} 范围为＞15 000mg/kg。

此外，根据作用机制可分为氧化型杀菌剂和非氧化型杀菌剂；根据应用对象可分为环境消毒剂、食品防腐剂、皮革防腐剂、涂料防霉剂和纺织品抗菌剂等；根据杀菌剂的理化性质可分为水溶性和非水溶性，酸性、中性和碱性，耐热和非耐热等；根据杀菌剂的剂型可分为固体、液体和气体杀菌剂等。这些分类方法各有其合理性，但都不很全面，本章将以杀菌剂的化学结构为主介绍常用的杀菌剂及其应用性能。

二、杀菌剂应用的发展历史

人类使用化学与生物药剂进行杀菌历史悠久，其应用最早起源于保藏食品的需要，这些化学药剂属于现在所称的防腐剂。早在几千年前，人类已经学会了用盐腌和烟熏的方法来保藏食品，食盐就是人类最早使用的食品防腐剂。后来，酒（精）、有机酸（乙酸、乳酸等）、二氧化硫和硼砂等也被用于食品的保藏。除了食品外，早期人类也将防腐技术应用于其他方面，如建筑、造船等用的木材的防腐处理、帝王尸体的防腐处理等。

杀菌剂的规模应用最早起源于饮用水的消毒。其历史可追溯到 19 世纪，当时美国许多自来水工厂就已经使用氯对水进行消毒。1911 年，约有 3 000 万吨的水经过氯的消毒。广泛地应用氯作为消毒剂，则始于第一次世界大战，直到现在，氯及含氯消毒剂（包括次氯酸

钠、漂白粉、优氯净和三合二等）还广泛用于饮用水、工业用水和环境等方面的消毒。然而，用氯及含氯消毒剂处理水常产生三氯甲烷（THM）和氯代有机物（TOX）等致癌性物质，危害人体健康。二氧化氯是一种消毒效果好、作用迅速、持续时间长、剂量小、无毒或低毒的广谱消毒剂。它已在欧美国家广泛应用于饮用水及其他工业的消毒；而在德国其已完全取代液氯用于消毒饮用水，是一种很有发展前景的消毒剂。氯代异氰尿酸及其盐类产品也是一种高效含氯消毒剂，已广泛应用于饮食、医疗卫生、游泳池、养蚕、农业和纺织造纸等行业的消毒杀菌。在含氯消毒剂中，由于漂白粉生产方便、价格低廉，至今仍被沿用。

从 20 世纪 20 年代采用甲醛灭菌和 30 年代应用环氧乙烷消毒到 60 年代戊二醛的应用，被誉为消毒史上的三个里程碑。甲醛虽然是一种古老的、有不少缺点的消毒剂，但因其具有效果良好、价格便宜及使用方便等优点，故至今仍得到广泛使用。而戊二醛具有高效、广谱、快速、刺激性和腐蚀性小、低毒安全和水溶液稳定性好等优点，国外对其评价很高，使用范围亦比较广泛。我国于 1977 年研制生产出戊二醛溶液，但由于价格较贵，所以国内对它的使用尚不普遍。烷基化气体消毒剂包括环氧乙烷、异型丙内酯、环氧丙烷和溴化甲烷等，其主要特点是杀菌谱广、杀菌力强，对各种微生物均有强大的杀灭作用，但有一定的毒性。其中，环氧乙烷因穿透性强，已广泛应用于工业消毒。季铵盐消毒剂自 20 世纪 50 年代投产至今，品种已达数千种，由于其低浓度有效、副作用小、无色、无气味、低毒安全，故初期曾被誉为理想消毒剂的一个突破。后来逐渐发现其抗菌谱窄、对小型病毒无效、消毒应用范围有限，虽经不断合成新品种，但迄今未有突破性成效。我国自 20 世纪 60 年代起先后合成了新洁尔灭、度米芬和消毒净等季铵盐消毒剂。四烷基铵盐是 20 世纪 70～80 年代发展起来的新型季铵盐消毒剂（如氯化二甲基二癸基铵），该类消毒剂除对各种细菌的灭菌效果均良好外，还对常见的传染性病毒如马立克病毒（MDV）和新城疫病毒（NDV）有较佳的杀灭能力，但对芽孢、非膜病毒如法氏囊病毒（IBD）则效力较差。我国研制的四烷基季铵盐消毒剂也已获得成功。

碘是医药中一种高效广谱的消毒剂，但水溶性差使其应用受到限制。碘酒等含碘制剂利用碘在该类介质中溶解度大的特点而得到利用，但是此类碘制剂刺激性强，稳定性差。20 世纪 50 年代开始，国外用各种助溶剂和载体与碘形成络合物，俗称“碘伏”（iodophors）。由于碘伏优异的物理化学特性和生化性能，具有广谱杀菌作用，性能稳定、温和，已广泛应用在卫生、日常生活、农牧养殖和饮用水等方面。碘伏中常用的载体有聚乙烯吡咯酮（polyvinyl pyrolidone）、聚乙氧基乙醇（polyethoxy ethanol）的衍生物和各种季铵盐类化合物。我国从 20 世纪 80 年代开始开发碘伏产品，如南京大学研制的 PVP-I 已经商品化生产。

两性表面活性剂能适应更广泛的酸碱环境，具有低腐蚀性、低刺激性和低毒的优良性能，灭菌谱与季铵盐类相似，只是灭菌浓度稍高。如欧洲市场上的 Tego 消毒剂即是此类，其分子结构的名称为十二烷基二（氨基乙基）-甘氨酸。我国市场上的澳克西因（Octicine）是 Tego 的类似物，由日本进口原药配制而成。

酚类消毒剂是最古老的消毒剂之一，如从煤焦油中分离出来的来苏尔（lysol）在 19 世纪末即已出现。目前国内禽用酚类消毒剂的代表品种是 20 世纪 80 年代从英国进口的家福（farmol），后来我国有很多仿制品。其有效成分是烷基酚，从煤焦油中高温分离出来的又称焦油酸（tar acid）。实际上焦油酸中含的酚是混合酚类，所以又称复合酚。这类消毒剂适用于环境消毒，对各种细菌的杀灭力强，对带膜病毒亦具有灭活能力，但对芽孢、非膜病毒不敏感。酚类消毒剂在环境中不受有机物的影响，碱性物质会影响其效力，由于气味大，因此

需要全本请访问 www.ertongbook.com

使用范围有限。另外酚类消毒剂中还有氯酚类。

过氧化物消毒剂主要指具有强氧化能力的消毒剂，包括过氧乙酸、过氧化氢和臭氧等。早在20世纪40年代，人们就开始研究过氧化物消毒剂。70年代以来，由于生产工艺的突破，且当前又从无公害、无毒性的角度来挑选消毒药物，因此，这类消毒剂重新在消毒领域中获得了很高的评价，是消毒剂应用的一个新动向。近年来，由于国外频繁报道氯消毒饮用水致畸形、致突变及致癌等问题，美国、法国、加拿大等许多国家提出以臭氧代替氯消毒水，法国于20世纪80年代已有1/3的自来水厂采用臭氧消毒，欧洲已建成千家臭氧消毒水厂，我国瓶装纯净水和矿泉水大都采用臭氧消毒。臭氧消毒水质好且安全，是代替氯消毒的制剂。此外，还有银制剂、双胍类、酸碱及其他消毒剂。

20世纪50年代是化学消毒剂的黄金时代，出现和推广了许多种消毒剂。60年代后新型消毒剂出现得很少。目前国内外有成千上万种消毒剂出售，但其主要成分仍旧是14种药剂。80年代以来，消毒剂研究的特点是研究复合杀菌作用的较多，研究范围较广。一是与物理因子协同作用，有的增效很明显；二是化学复方增效。这方面的研究最多，但归纳起来不外乎两个目的：一是提高杀菌效果，如协同消毒剂、表面活性剂、激发剂、增效剂和酸碱调节剂等；二是改进消毒剂其他性能，如添加稳定剂、黏附剂、雾化剂或香料等。因此，消毒剂的发展方向主要有以下几个方面：①开发应用广谱、高效、低毒、适用范围广且对环境安全的多功能制剂；②加强开发复合配方制剂，使消毒剂中的不同成分在复方中发挥协同增效和互补灭菌的作用，以克服单一组分的杀菌弱点，并能降低成本；③加强老药剂新用及杀菌机制的研究，如二氧化氯的应用。自发现了二氧化氯优异的杀菌性能以来，二氧化氯已开始取代氯，广泛应用于工业消毒。

早期用于防腐处理的化学试剂大多属于无机物，主要是金属及其盐类。19世纪下半叶起，一些有机化学试剂逐步出现，如甲醛、苯酚、水杨酸和苯甲酸等。大批重要的防腐剂是在20世纪发明的，对羟基苯甲酸酯类和二硫代氨基甲酸盐化合物的出现标志着近代有机杀菌剂研究和应用的开始，环氧乙烷、戊二醛和山梨酸等的应用在化学药剂与生物制剂杀菌技术的发展历史上都具有里程碑式的意义。20世纪50年代开始大规模生产和使用的山梨酸及其盐类至今仍被认为是安全性最高、使用量最大的食品防腐剂之一。

人们在对杀菌用化学药剂的研究和应用中发现，有机化合物中含有金属和氯的物质比无机的含汞、铜、锡和氯等的化合物在生物体内更容易渗透和吸收，所以杀菌效果也更明显。但这类物质也更容易被农作物和畜禽吸收，从而进入人类食物链，对人类的健康造成损害，所以这类化学药剂先后在许多国家被禁用或严格限制使用。近年来人们一直在研发新的低毒、高效的化学与生物杀菌剂。

三、对杀菌剂的要求

对杀菌剂的要求可以分为以下几个方面。

(1) 抗菌性　抗菌谱广，抗菌效率高。

抗菌谱广是指对细菌、酵母菌、霉菌、放线菌乃至藻类都有效，而且对每一类微生物中的多个属、种的菌也都有效。不过，实际上杀菌剂对不同微生物的杀菌力是有差别的，对所有微生物都能表现出相同效力的杀菌剂是很少的。在具体应用中，对杀菌剂广谱性的要求是不一样的。比如纸张的防霉，就不要求防霉剂对细菌、酵母菌必须有效，但需要这种防霉剂对霉菌的多个属、种的目标菌有良好的抑制作用。而酱油防腐使用的防腐剂，就必须对细菌、酵母菌和霉菌都同时有效。

抗菌效率高意味着使用量少、抗菌效果好，这就要求杀菌剂在低浓度使用时必须有足够的杀菌力。对于一般的杀菌剂，在使用浓度低于0.5%时仍应对目标菌显示出杀灭效果或阻止其发育。对杀菌速率的快慢和有效期的长短的要求往往因杀菌剂的种类和使用目的的不同而有所不同。对用于物体表面、环境空间以及水的杀菌的消毒剂，一般要求其作用效果快，应在一定的时间内即可达到所需的杀菌效果，但其有效期并不要求很长。而对于防腐剂、防霉剂和抑菌剂等，则要求效能保持的时间越长越好，以保证使用这些杀菌剂的产品在贮存和使用期内得到有效的保护。但是，从环境保护的角度考虑，理想的杀菌剂应能在希望的保护期限达到以后尽快降解成无毒的物质，以减少对自然环境的污染。

（2）安全性　毒性低。

要求杀菌剂的毒性低，对人、畜禽等动物无危害或危害性尽可能小。杀菌剂的毒性由其本身的性质决定，通常以对动物的半致死剂量（LD_{50}）来表示。低毒的杀菌剂急性口服的LD_{50}应大于500mg/kg；对在某些产品如化妆品、卫生用品上使用的杀菌剂，还有对皮肤、黏膜、眼睛的刺激性和致敏性的安全要求，用于食品的杀菌剂，其致畸性、致突变性、致癌性、亚慢性毒性及慢性毒性等的试验结果也必须符合国家的卫生标准。然而，在实际使用时，只凭上述指标就判断杀菌剂的毒性是不够的，还必须考虑使用量的多少、施药方式和接触时间长短等诸多因素，才能确定一种杀菌剂毒性的有无或高低。杀菌剂使用后应无残留物和有毒副产物，或残留物和副产物在环境中能分解或被分解、不蓄积、对环境的污染小。

（3）使用性　稳定性好，没有副作用，容易使用。

稳定性包括加工条件下的稳定性和贮存时间内的稳定性。一般要求杀菌剂不易受光、热、氧、水、酸或碱等物理化学因素的破坏而损失，也不与其他物质成分发生反应而降低效能或增加毒性。杀菌剂与产品的材料、助剂和其他添加剂如稳定剂、润滑剂、抗氧化剂、紫外光吸收剂、增稠剂、消泡剂及乳化剂等不能相互干扰而减低杀菌剂的药效和其他原料自身的功能。

没有副作用是指使用杀菌剂后不降低产品质量，对产品性能无影响或影响小，对生产设备和器械不造成腐蚀。

容易使用包括使用条件范围宽、受其他物质和因素影响小、与产品组分的相容性好，其中分散性能良好是对杀菌剂便于使用的一个十分重要的要求。熏蒸剂要求能迅速、均匀地散布于整个空间；用于水相的杀菌剂，要求水溶性好；用于油相的杀菌剂，要求油溶性好；有的还要求醇溶性和其他有机溶剂溶解性。需要分散于金属、塑料或陶瓷中的抗菌剂则要求有很高的细度。

（4）经济性　使用成本低。

一般要求杀菌剂的价格便宜，以利于降低使用杀菌剂的产品的成本。但并不一味要求杀菌剂的价格低，而要综合考虑产品的价值、使用效果和使用成本的关系，以求以较低的成本产生较高的效益。

由此可见，对杀菌剂的要求是综合性的、多方面的。针对不同的应用对象和使用目的，研发和选择合适的杀菌剂一直是化学和生物杀菌技术中关键的问题。

四、杀菌剂的安全性与毒理学评价

杀菌剂的毒性是指其对机体造成损害的能力。毒性除与物质本身的化学结构和理化性质有关外，还与使用浓度、作用时间、接触途径和部位、物质的相互作用及机体的机能状态等条件有关。因此，不论杀菌剂的毒性强弱、剂量大小，对人和其他生物体均有一个剂量与效

应的关系的问题，才显现毒害作用。

为了安全使用杀菌剂，尤其是用于食品、化妆品及儿童用品方面的杀菌剂，一般都需要对其进行毒理学评价，为制定相应的使用标准提供依据。毒理学评价除了需做必要的分析检验外，通常还通过动物毒性试验取得数据。现已公认的重要标准有：急性毒性试验、亚慢性毒性试验、慢性毒性试验、致癌性试验、致突变性试验、致畸性试验、胚胎毒性试验、皮肤刺激性试验、眼刺激性试验和皮肤过敏性试验等。

实际上，在多数情况下，对杀菌剂的安全性进行毒理学评价，并不需要通过上述所有试验，要视杀菌剂的性质、用途和剂量等而定，有时甚至需要增加一些特殊的试验如生化特性试验、药理性试验等。

（1）急性毒性试验　急性毒性常被称为半致死剂量（median lethal dose，或 50% lethal dose），常记作“LD_{50}”，它是指一次性投放较大剂量后，受试动物死亡数目在 50%时测试物的剂量，用测试物质量（mg）与受试动物体重（kg）之比，即 mg/kg 表示半致死剂量，通常用其衡量急性毒性的高低。对于气体物质，可采用 LC_{50}（median lethal concentration）。同一种试验物对各种动物的 LD_{50} 并不相同，有时差异甚至很大。投药方式不同，LD_{50} 也会不同，应用时一般要标明试验动物摄取的途径。LD_{50} 还与受试动物的种类、年龄、性别、体重以及动物所处的环境等因素有关，一般均应标准化。急性毒性试验（或经口服，或经皮肤渗透）一般分为急性口服毒性试验和急性皮肤毒性试验。

（2）亚慢性毒性试验　亚慢性毒性试验是进一步检验受试物质的毒性对机体的重要器官或生理功能的影响，并估计发生影响的剂量。亚慢性毒性试验的内容与慢性毒性试验的内容基本相同，仅为试验周期长短不同（一般为 3 个月左右），由亚慢性毒性试验还可以得出需要做哪些特殊试验的信息。

（3）慢性毒性试验　慢性毒性试验是考察少量受试物质长期作用于机体所呈现的毒性，以确定最大作用量和最低中毒量（中毒的剂量），这对于受试物质能否作为食品添加剂具有决定性意义。

（4）致癌性试验　通过一定途径给予动物不同剂量的试验物质，观察其大部分生命周期间肿瘤疾患的产生情况，确定该物质的致癌性。

（5）致畸性试验　当胚胎在发育过程中接触到某种有害物质后，会影响其器官的分化和发育，导致形态和机能的缺陷，出现胎儿畸形。致畸试验可鉴别试验物质是否具有致畸性，同时也能确定其对胚胎的毒作用。

（6）皮肤刺激性试验（急性贴皮肤试验）　取一定量的液态测试物（或用适当的溶剂配成溶液）滴加在纱布上，再敷在皮肤上，或直接将试验物质涂在皮肤上，并覆盖固定，经一定时间后观察皮肤的反应并进行皮肤受刺激程度的评价。皮肤刺激性试验，既可采用急性刺激试验（一次皮肤涂抹试验），亦可采用多次皮肤刺激试验（连续保持 14 天）。由动物试验结果推算测试物对人皮肤的危害情况。

（7）皮肤过敏性试验（皮肤变态反应试验）　以诱发过敏为目的进行诱发性投药，以确认药物的诱发性效果和过敏性。试验物质一般配成 0.1%的溶液，试验多数用豚鼠。

（8）眼刺激性试验　试验观察眼表面接触受试物质后产生的可逆性变化。动物试验结果按规定的评级标准评定，如一次或分次接触受试物质后，不引起角膜、虹膜和结膜的炎症变化或虽引起轻度反应，但这种变化是可逆的，则认为该受试物质可以安全使用。在许多情况下，其他哺乳动物的眼的反应较人敏感，从动物试验结果外推到人，可以提供有价值的

依据。

（9）蓄积毒性试验　蓄积作用是指某些物质少量多次进入机体后，使本来不会引起毒害的小剂量也发生作用的现象。蓄积性试验是测定受试动物蓄积性大小的试验，可通过测定其蓄积率、蓄积系数或生物半衰期等确定蓄积性。

关于杀菌剂的安全性，必须有一个清醒的、全面的和正确的认识。一方面，必须承认绝大多数杀菌剂不可避免地对人类和其他生物存在着直接的或潜在的较大或较小的毒性作用，因此，对杀菌剂的使用种类、使用范围、使用方法、使用剂量和使用时间都必须严格加以限制，以防杀菌剂的滥用；另一方面，由于杀菌剂对消除微生物灾害造成的经济损失和微生物及其毒素对人类健康的威胁起着难以替代的作用，所以目前完全放弃其使用也是不现实的。当然，从安全性角度讲，杀菌剂的使用原则依然是：尽量不用或少用杀菌剂，尽量使用低毒和低剂量的杀菌剂。

第二节　化学与生物杀菌剂的杀菌原理及影响因素

一、化学与生物杀菌剂的杀菌原理

具有抗微生物作用的物质，只有在以足够的浓度与微生物细胞直接接触的情况下，才能产生作用。杀菌剂对微生物的作用主要表现为影响菌体的生长、孢子的萌发、各种子实体的形成、细胞膜的通透性、有丝分裂、呼吸作用、细胞膨胀、细胞原生质体的解体和细胞壁的受损等，实质上与微生物细胞相关的生理、生化反应和代谢活动均受到了干扰和破坏，最终导致微生物的生长繁殖被抑制，甚至死亡。

杀菌剂对微生物的作用，有的是真正把微生物杀死，有的只是微生物生命活动的某一过程因受阻而被抑制，所以作用程度有杀菌和抑菌之分。不过，杀菌和抑菌仅仅是相对而言，它与杀菌剂的性质、使用浓度及作用时间的长短有着密切的关系。例如，含铜、汞等重金属元素或有强氧化作用的药剂主要是杀菌的，而其他很多有机化合物的药剂则主要是抑菌的；同一种杀菌剂在低浓度时是抑菌的，在高浓度时是杀菌的；10mg/kg 的 TBZ 可以抑制黑曲霉（*Aspergillus niger*）的生长，但对孢子萌发没有影响，而延长作用时间至 12h 后则会杀死孢子，使其不能萌发。

大量试验证明，杀菌剂可以作用于菌体的各个部分，从细胞膜直至核糖体。一种杀菌剂常常不仅只作用于一个部位，而且还可以同时作用于几个部位，不同的杀菌剂对腐败菌的作用机理可能不同（见表 1-1）。杀菌剂的作用机理可以分为以下两个大的方面。

表 1-1　不同的杀菌剂对腐败菌的作用机理

杀　菌　剂	作　用　机　理
乙醇	溶菌、蛋白质变性
酚	破坏细胞膜、与酶蛋白反应
卤素	使蛋白质的 SH 基氧化、破坏蛋白质的结构
甲醛	与其他酶蛋白的活性基团起反应、对细胞膜起作用
戊二醛	使核酸和蛋白质的合成受阻、损伤细胞膜
环氧化物	与核酸成分反应
G-丙醇酸内酯	细胞膜受破坏、与核酸成分反应
季铵盐	细胞膜受损、酶蛋白变性
双氧苯双胍己烷	使酶失活、细胞膜受损、蛋白和核酸沉淀
聚环己烷甲苯胺盐酸	细胞质沉淀、细胞膜受损
二元酚	细胞膜损伤
银	阻碍电子传送系统、细胞膜损伤、与 DNA 相结合

（一）破坏菌体的结构

微生物菌体细胞由细胞壁、细胞（质）膜和被细胞膜包围着的原生质体组成。菌体细胞内的渗透压相当高，菌体的形态结构主要由细胞壁维持；细胞膜的强度很低，它主要控制菌体细胞新陈代谢过程中细胞内外物质的交换，具有半透性；原生质体中有细胞核、线粒体和核糖体等细胞器，这些组分都承担着维持微生物生命活动的重要功能。因此，只要其中任何一个组分受到破坏，整个细胞的生命活动就可能受到损伤。

1. 对细胞壁的作用

细胞壁受杀菌剂的影响一般有三种情况：细胞壁上的物质被溶解破坏；紧接于壁附近的一些酶类如糖酶受到抑制；细胞壁的生物合成过程受到影响。

细胞壁是细胞的外围保护层，它的破坏将使细胞结构受损、发生溶菌作用及原生质体漏出。如季铵盐因革兰阳性菌表面多含磷壁酸（酸性基团带负电荷）而极易吸附在其上面，引起该菌结构性损伤，导致细胞内含物漏出。

2. 对细胞膜的作用

细胞膜是一层具有高度选择性的半透性膜，其主要功能是控制细胞内外一些物质的交换渗透作用。细胞膜由单位膜组成，主要含蛋白质和类脂质，还有甾醇和一些盐类，膜内部由疏水键和离子键维持稳定。杀菌剂破坏细胞膜的方式主要有三种。

① 破坏细胞膜中脂质分子与蛋白质的定向排列，损害细胞膜的脂质-蛋白质的基本结构骨架，导致菌形变化，直至死亡。苯甲酸、水杨酸、硝基苯酚、高锰酸钾和氨基甲酸乙酯等杀菌剂都是以这种方式抑杀微生物的。

② 通过改变细胞膜的表面电荷，破坏其通透性，致使各种代谢物质渗出细胞外。有毒的重金属离子可以这种方式损害菌体细胞。

③ 抑制细胞膜的合成。典型的例子是具有嘧啶、咪唑或吡啶等结构的杀菌剂能阻碍对细胞膜的组成和机能起着重要作用的麦角甾醇的合成，进而可抑制菌体细胞膜的合成。

3. 对细胞内容物的作用

（1）对细胞器的作用　以线粒体为例，线粒体是细胞中贮存能量的细胞器，内有许多种生物氧化反应所需的酶类。杀菌剂对线粒体的作用主要是影响细胞内的各种生物氧化反应，包括对需氧氧化的影响（如酚类、二氯萘醌重金属类杀菌剂的作用）；对不需氧氧化的影响（如克菌丹的作用）；对三羧酸循环某些过程的影响（如代森锰的作用）；对末端氧化的影响（如醌类杀菌剂的作用）；对氧化磷酸化偶联反应的影响（如酚类、砷类杀菌剂的作用）。

（2）对蛋白质和核酸等结构物质的作用　蛋白质在微生物体内具有多种多样的功能，没有蛋白质，就没有任何生命活动，蛋白质的结构受到破坏，微生物的生命活动就会受到抑制甚至停止。蛋白质分子通过一些弱的化学键形成一定的空间构象，这对维持蛋白质的生理活性十分重要，当蛋白质的空间构象受到破坏时，就会失去原有的生理活性。含有重金属的杀菌剂能破坏酶蛋白的结构，使酶失活；甲醛、苯酚和异硫氰酯类杀菌剂能与巯基和氨基相互作用破坏酶蛋白的立体构象；α-不饱和酮、β-不饱和酮也能与蛋白质的巯基和氨基结合，使蛋白质变性；十二烷基磺酸钠可以分解蛋白质，使蛋白质链间的亲脂键被破坏。

核酸，包括 DNA 和 RNA，是传递遗传信息的物质基础。以杀菌剂对 DNA 合成的影响为例，至少有如下几种形式。

① 掺假作用。苯菌灵、多菌灵和 TBZ 等苯并咪唑类杀菌剂的化学结构与嘌呤很相似，容易冒充腺嘌呤或鸟嘌呤，参与 DNA 的生物合成。

② 有些杀菌剂抑制核酸合成是通过阻止核苷结合到核酸中去。如地茂散（有效成分为二氯-2,5-二甲氧基苯）可以阻止85%～90%的胸腺嘧啶加入到立枯丝核菌（*Rhizoctonia solani*）菌丝体中去，也可以阻止85%～90%的尿苷加入到RNA中去。

③ 酮类、酚类和氨基类杀菌剂，如四氯对醌、氢醌及α-萘胺等可与和DNA分子的羟基或氨基反应，使DNA分子的双螺旋交联起来，不能分开作为模板使用。

④ 有的杀菌剂可与DNA上的核苷酸残基连接起来形成复合物，从而影响DNA的转录及复制。

（二）影响代谢作用和生理活动

1. 杀菌剂对酶体系的作用

杀菌剂对酶的作用可以分为对酶形成和对酶活性两个方面的影响。

（1）对酶形成的影响　一些杀菌剂能通过刺激或阻抑酶的合成，使菌体内的物质代谢失去平衡，从而达到抑制微生物生长的目的。例如，铜对辅酶Ⅱ的氧化酶和己糖酸激酶，邻苯基苯酚对细胞色素c氧化酶均有刺激生成作用。

一些杀菌剂能携带某些组分，使之嵌入到菌体细胞的蛋白质或核酸分子中去。如果这个部位是在酶系的活性中心，酶就会丧失活性。如8-羟基喹啉铜、二甲基二硫代氨基甲酸铜等螯合剂携带的铜可渗入卟啉环，取代铁，使细胞色素失去酶的活性。

（2）对酶活性的抑制　杀菌剂可以多种方式影响酶的活性。

① 破坏酶的立体结构。酶的活性中心具有一定的空间结构，当酶蛋白的空间构型遭到破坏时，势必会拆散其活性中心，使酶丧失活力。含有重金属离子或甲醇、酚、乙醇等的杀菌剂都可破坏酶蛋白的立体构型，使酶变性失活。

② 竞争性抑制。一种类型是杀菌剂与辅酶或底物在分子结构上相似，能与它们相互竞争酶的活性中心。如2,4-D可抑制马铃薯早疫病链格孢（*Alternaria solani*）中羟基乙酸氧化酶的活性。另一种类型是杀菌剂和酶的功能基或非活性中心结合，可阻碍作用物与酶体的接触或阻止酶与底物的分开。能与$—NH_2$起反应的杀菌剂就会抑制含$—NH_2$的酶，含螯环基的杀菌剂则可抑制含金属的酶。

③ 假反馈性抑制。生物体内某些代谢终产物的积累可以反馈抑制代谢途径中的第一步反应，起到调节整个代谢反应速度的作用，此即反馈性抑制。某些杀菌剂具有与代谢终产物相似的结构，可产生假的反馈抑制信号，从而抑制代谢活动。杀菌剂α-噻唑丙氨酸阻碍组氨酸合成的机理即类似这种方式。

④ 辅酶的抑制。焦磷酸硫胺素是丙酮脱羧酶的辅酶，克菌丹能将此种辅酶氧化为二硫化硫胺素，使其失去作用。

⑤ 作用物（基质）的改变。杀菌剂通过与菌体内某些重要的底物反应，使酶不能与其作用而引起菌体中毒。如孢子形成过程中需要把乙酸氧化成乙醛酸作为孢子形成的代谢作用物，而苯肼可与乙醛酸反应，使菌体不能再加以利用。

2. 抑制呼吸作用

微生物通过呼吸作用获得其生命活动所需要的能量。其中，糖酵解中的三羧酸循环、电子传递系统和氧化磷酸化是3个十分重要的能量代谢活动，如果杀菌剂能抑制能量代谢中的任一环节即可抑制微生物的生长繁殖。

因二氯萘醌能阻碍乙酸辅酶A的生成，所以脂肪酸的β氧化作用也会受阻；四氢对醌可以抑制酵母菌琥珀酸脱氢和乙醇脱氢的作用；克菌丹可干扰辅羧酶的活性而使丙酮酸的脱

需要全本请访问 www.ertongbook.com