



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109734.7

[51]Int.Cl⁵

A23L 3 / 3463

[43]公开日 1994 年 4 月 6 日

[22]申请日 93.9.2

[30]优先权

[32]92.9.2 [33]JP[31]257565 / 92

[71]申请人 境功

地址 日本东京

[72]发明人 境功

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 张元忠

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 食品防腐剂及其生产方法

[57]摘要

这里公开一种由蒜要素制备的食品防腐剂, 这种食品防腐剂除掉了大蒜的特异气味, 当加入或喷到食品上时表现出显著的抗菌作用。这里也公开了一种生产这种食品防腐剂的方法, 方法是将大蒜浸泡在含乙醇的水溶液中, 把占大蒜重 0.4—0.6% 的肌醇六磷酸加到蒜要素中。肌醇六磷酸清除大蒜的特异气味。蒜要素单独应用或者与 1—100 μ g / ml 的 ϵ -聚赖氨酸混合应用, 作为这种食品防腐剂。

权 利 要 求 书

1. 一种食品防腐剂,其包括水,1—100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 ϵ -聚赖氨酸和用乙醇提取的植物生物碱。

2. 权利要求1限定的食品防腐剂,其中的植物生物碱是蒜素。

3. 生产食品防腐剂的方法,其包括把蒜的球茎浸泡在含乙醇和肌醇六磷酸的水溶液中,由此从蒜球茎中取蒜素,纯化溶液,加入1—100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 ϵ -聚赖氨酸。

4. 生产食品防腐剂的方法,其包括把蒜的球茎浸泡在含乙醇的水溶液中,由此提取蒜素,溶液中加入肌醇六磷酸以除去大蒜的特异气味,调整溶液的 pH 值为5.5—7.5。

说 明 书

食品防腐剂及其生产方法

本发明涉及食品防腐剂及其生产方法,更详细地说,是涉及借助植物生物碱来抑制细菌繁殖的食品防腐剂及其生产方法。

众所周知,用于寿司的辣根之所以能起防腐剂作用是由于辣根含有黑芥子硫苷酸钾(一种植物生物碱),当其受葡萄糖硫苷酶分解时,黑芥子硫苷酸钾变成能显示抗菌作用的芥子油(异硫氰酸烯丙酯);大蒜含有蒜素($C_6H_{10}S_2$),蒜素具有抗菌作用; ϵ -聚赖氨酸是 *L*-赖氨酸通过 α -羧基与氨基间的肽键在 ϵ 位形成的氨基化合物,它对乳酸菌、大肠杆菌及金葡萄球菌的繁殖的抑制作用是有效的。因此,它被用于食品添加剂。通常 ϵ -聚赖氨酸呈高效且易于应用,然而, ϵ -聚赖氨酸对有一些食物未必有效,可食用肉类就是其中一例。

有多种植物生物碱,其中一些是有毒的,而其它的是可食用的。出产可食用生物碱的植物包括红辣椒(辣椒红),生姜根(姜油酮和生姜酚),辣椒(黑椒素),辣根(黑芥子硫苷酸钾),芥菜(白芥子硫苷和黑芥子硫苷酸钾)和大蒜(蒜素)。它们通称为调味品。除大蒜外,从调味品中提取植物生物碱并经济。大蒜可产生出大量易加工的大

球茎，然而，它有发出特异气味的严重缺点，并且生产蒜素的过程中伴随着这种气味。大蒜的气味和辛辣的味道是大蒜油产生的，大蒜油含有烯丙基硫化物，烯丙基二硫化物，烯丙基丙基二硫化物和烯丙基三硫化物。当这些硫化物被大蒜中的碱分解成二硫化物和二氧化硫时它们便发出特异气味。此分解过程同时形成蒜氨酸($C_6H_{11}NO_3S$)，蒜氨酸随后由蒜氨酸酶分解成蒜素($C_6H_{10}OS_2$)。换句话说，蒜氨酸支配大蒜中的蒜素，因此难于单独提取蒜素。它们不能被完全分离出去，特异气味就不可避免。

本发明是针对上述问题完成的。因此，本发明的目的是提供一种基于除味植物生物碱的食品防腐剂和生产(提取)这种植物生物碱的方法。

本发明体现在：

(1)食品防腐剂，其包括水， $1-100\mu g/ml$ ϵ -聚赖氨酸和一种用乙醇提取的植物生物碱。

(2)生产食品防腐剂的方法，其包括把蒜的球茎浸在含乙醇和肌醇六磷酸的水溶液中，由此从蒜茎中提取蒜素，纯化溶液和调节其浓度， ϵ -聚赖氨酸混合到纯化的溶液中，浓度在 $1-100\mu g/ml$ 。

(3)生产食品防腐剂的方法，其包括把蒜球茎浸在乙醇的水溶液中，由此提取蒜的要素，往其中加入肌醇六磷酸以除去大蒜的异味，调节溶液的 pH 值在 $5.5-7.5$ 。

按照本发明，食品防腐剂中的单个组分作用如下：

ϵ —聚赖氨酸在水中浓度低至 $1-100\mu\text{g/ml}$ 时即可抑制细菌的繁殖。对大肠杆菌和芽胞杆菌有效浓度 $1\mu\text{g/ml}$, 对乳酸菌的有效浓度为 $100\mu\text{g/ml}$ 。然而, 当它作为脱色抑制剂被用于含磷酸盐的食用肉类时, 就不能适用了, 因为它的阳离子特性受碱性磷酸盐影响而使 ϵ —聚赖氨酸失活。幸运的是, 食品防腐剂的水溶液由于植物生物碱含在里面而呈正电荷, 这样, 它单独地静电作用在细菌细胞表面层的羧基上 (COOH), 由此抑制细菌的细胞分裂。因此, 当食品添加剂被加到食品中或应用到食品中时, ϵ —聚赖氨酸和水溶液对抑制细菌繁殖产生协同作用。

本发明的方法要求要素中含有肌醇六磷酸。肌醇六磷酸酸化溶液并作用于含在蒜中的蒜氨酸酶以除去它的烷基磺酸阳离子并使酶作用失活来防止分解蒜氨酸。另外, 乙醇溶液提取蒜中的蒜氨酸。因此, 把大蒜浸在含乙醇、肌醇六磷酸的水溶液中可使水溶液中的肌醇六磷酸、乙醇和蒜要素进行混合。当以 $1-100\mu\text{g/ml}$ 浓度掺入 ϵ —聚赖氨酸时, 所得溶液由于 ϵ —聚赖氨酸、乙醇和蒜要素(植物生产碱)的协同作用而抑制细菌的繁殖。本发明的食品防腐剂是相当安全的, 因为肌醇六磷酸是植物中常见的物质且是一种食品添加剂, 乙醇和大蒜是食物, ϵ —聚赖氨酸由氨基酸得来。另外, 本发明的食品防腐剂不受含在食用肉类中磷酸盐的作用。

本发明的方法涉及把大蒜浸在乙醇的水溶液中(5—10%)。(大蒜的量是溶液重量的 50%, 浸泡时间对成片的大蒜大约是 24 小时,

对大蒜的球茎约 14—30 天)。浸包产生蒜要素。蒜要素与其重量约 1% 的肌醇六磷酸混合, 搅拌后稳定约 1 小时, 蒜要素便被去掉了大蒜的特异气味。

本发明产生如下显著效果:

(a) 由于大蒜提取时加入肌醇六磷酸, 这种食品防腐剂在大蒜的成份没有任何损失的情况下排除了大蒜的特异气味, 因此, 它有效地抑制食品中的细菌繁殖。

(b) 蒜要素由肌醇六磷酸脱味, 除非它被热处理到 50℃ 以上, 否则它仍保持它的作用。当它加入或喷到食物上时, 它可防止食品的腐败与毒变。

(c) 既然抗菌作用是由蒜要素与 ϵ -聚赖氨酸结合产生的协同作用而得, 那么与 ϵ -聚赖氨酸结合的蒜要素可以被有效地用于经过热处理的食品。

(d) 食品防腐剂由作为食品的大蒜组成, 它对人体无毒且价格低廉。

下面举例说明本发明的实施. 沥取液由水 (10.000g), 乙醇 (500g) 和肌醇六磷酸 (20g) 组成, 大蒜球茎 (5,000g) 于室温 (23℃) 浸泡在这种沥取液中 14 天, 除去大蒜球茎, 沥取物用滤纸过滤, 此时沥取物无味且 pH 为 4.3。(检测限为 0.5ppm 时, 甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇都没有检测到) 换句话说, 此气味浓度低于人能感觉到的浓度 (约 1ppm) 的一半。对于成片的大蒜, 浸泡时间只需 10—24

小时,直到气味消失为止。另外,浸泡时间最好少于 30 天,以便沥取液不致于因不必要的物质从大蒜中萃取而变混浊。

由前述方法获得的蒜要素用通常的方法采用革兰氏阳性菌(15 个种和 10 个属的 17 株)和革兰氏阴性菌(8 个种和 6 个属的 8 株)被测试其抗菌作用。结果由下表表示。

生物	最小抑制浓度 % (v/w)
大肠杆菌	1.27
肠毒性大肠杆菌	1.27
肺炎克雷伯氏菌	1.27
阴沟肠杆菌	1.27
<i>P. morganii</i>	1.27
<i>P. vulgaris</i>	1.27
肠炎沙门氏菌	1.27
鼠伤寒沙门氏菌	0.61
小肠结肠炎耶尔森氏菌	0.61
<i>S. marcescens</i>	1.28
<i>V. mimicus</i>	0.63
副溶血弧菌	0.33
副溶血弧菌 TNK11	0.61
<i>C. jejuni</i>	0.61

绿脓杆菌	5.3
洋葱假单胞菌	0.33
荧光假单胞菌	2.7
<i>S. epidermidis</i>	1.26
金色链球菌	0.63
<i>S. agalactiae</i>	1.27
<i>E. faecalis</i>	2.7
枯草芽孢杆菌	0.63
蜡状芽孢杆菌	1.26
产气荚膜梭菌	0.63
单核细胞增生利斯特氏菌	1.27

结果表明大蒜提取液对绿脓杆菌, 荧光假单胞菌和 *E. faecalis* 的最小有效抑制浓度(MIC)分别为 5%, 2.7% 和 2.7%。而大蒜提取液对其他菌株 MIC 在 1.26% 或 0.63% 附近。这说明蒜要素对多种毒菌和腐败原是有效的, 且对各种菌株没有明显区别。

用柠檬酸调节溶液的 pH 值, 在不同 pH 值条件下测定蒜要素的抗菌作用。实验发现在 pH6.0 和 7.0 时有效性不变, 但随着 pH 下降到 6.0 以下或上升到 8.0 以上时有效性下降。也测试了蒜要素的不同热处理的效果。实验发现热处理低于 55℃ 对抗菌作用无影响。

这个结果表明在考虑某食品的 pH 值时最好选择适当的 pH 值。

为了测定防腐效果,把蒜要素以 5% 的重量比加到蛋黄酱中。于 23°C 放置 13 天后,蛋黄酱仍然完好。作为对比例子,没有加入蒜要素的蛋黄酱第五天开始腐化,伴有白霉菌生长在瓶的上部。

蒜要素混合 $50\mu\text{g/ml}$ 的 ϵ -聚赖氨酸后喷到食用肉上,让这种处理过的食用肉于 23°C 放置两周,一点也没有发现大肠杆菌,芽胞杆菌和腐败原的增殖。

前面举例说明了蒜要素具有抗菌作用并能抑制细菌的繁殖,即使是它单独应用的时候。蒜要素由 100 份重的水中浸入 30—100 份重的大蒜获得,它应该用水稀释成 0.5—5% 的溶液(加到食品里面)或 30% 的溶液(喷到鱼肉上)。当蒜要素与 ϵ -聚赖氨酸混合应用时, ϵ -聚赖氨酸的量应该按照涉及的微生物按如下适当调整。黑曲霉($256\mu\text{g/ml}$),热带假丝酵母($128\mu\text{g/ml}$),酿酒酵母($100\mu\text{g/ml}$),乳链球菌($100\mu\text{g/ml}$)。蒜要素与 ϵ -聚赖氨酸结合产生协同效应是因为前者对热敏感而后者热稳定性好(120°C 下 20 分钟)。

在浸泡过程中,100 份重的水中应该对应 5—200 份重的乙醇。1000g 乙醇中浸 300—1000g 大蒜只保持 1—30 天也可以,满意的蒜要素即可获得。向蒜要素中加入蒜重 0.4—0.6% 的肌醇六磷酸可除去大蒜的气味。