

臭氧冰制备技术及其在食品保鲜中的应用研究进展

Ozone ice preparation technology and its research advances in food preservation

袁成豪 刘永乐 黄轶群 王建辉

YUAN Cheng-hao LIU Yong-le HUANG Yi-qun WANG Jian-hui

黄寿恩 李向红 王发祥 俞健

HUANG Shou-en LI Xiang-hong WANG Fa-xiang YU Jian

(长沙理工大学化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410114)

(School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

摘要: 臭氧冰相较于臭氧气体和臭氧水具有易存储、半衰期长的优点, 存储在冰中的臭氧可随冰的融化缓慢释放, 应用于食品中可以达到较长时间持续杀菌保鲜的效果。文章从臭氧制备技术进展出发, 介绍了臭氧的产生、臭氧水的制备, 阐述了臭氧冰在食品保鲜中的应用, 并展望了臭氧冰在食品中的应用前景。

关键词: 臭氧; 臭氧冰; 稳定性; 食品保鲜; 应用

Abstract: Compared with the ozone gas and water, the ozone ice is easy to store and has a long half-life. Furthermore, ozone stored in the ice will be slowly released with the melting process of ice. Due to these precise characters, ozone ice can be used for long-term sterilization for food preservation. Starting from the progress of ozone production technology, the authors introduce the production of ozone, and the preparation of ozone water, and the application of ozone ice in food preservation.

Keywords: ozone; ozone ice; stability; food preservation; application

早在 100 多年前, 臭氧就已经开始用于食品的消毒杀菌。迄今为止, 臭氧已被广泛应用于空气灭菌、原料清洗、饮用水消毒等领域, 臭氧的应用已先后被多个国家认

可^[1]。1995 年, 日本将臭氧归类于“已存在添加剂名单”, 法国公开臭氧规则特别核准, 臭氧在水溶液中可漂白鱼类肉髓质部分; 1996 年澳大利亚食品标准法案包括使用臭氧为“食品加工适当辅助”; 1997 年, 美国食品与药物管理局(FDA)仅批准臭氧应用于瓶装水及其生产线消毒, 电力研究院(FPRI)组织食品界的科学和技术专家委员会发布公告, 明确臭氧储藏食品属于“GRAS”状况, 即“一般认为安全”; FDA 于 2001 年将臭氧列入可直接与食品接触的添加剂范围。

目前, 全球食品安全面临的最大问题是微生物污染, 臭氧因其对包括细菌芽孢在内的各类微生物有极佳的杀灭效果, 且灭菌过程无温变、无残留, 因而受到学术界和企业界的关注。

但是, 由于臭氧在常温下极不稳定, 其半衰期在洁净空气中仅有 25~30 min, 在 5℃水中半衰期为 150.7 min, 所以必须即制即用^[2-3]。而且, 现有的高频高压电晕法生产臭氧的条件比较苛刻(干燥、低温、纯氧等), 产生的臭氧气体纯度通常仅有 3%~6%, 即使在纯氧、低温的制备条件下, 其纯度也仅有 10%, 且耗电量极大, 生产成本高昂; 加之臭氧在水中的溶解度不高, 气-液混合效率大多在 30%左右, 所制出的臭氧水浓度极低, 往往达不到食品保鲜或生产过程所需要的浓度^[4-5]。更为致命的是, 以干燥空气作为介质的臭氧生产过程中往往会伴随着氮氧化合物的产生, 氮氧化物是 B 类致癌物, 并会长期蓄积在人体内引发癌症^[6]。食品生产过程中, 车间的空气往往湿度较大, 更是严重影响臭氧的生产效率, 增大氮氧

基金项目: 湖湘青年英才支持计划项目(编号: 2015RS4051)

作者简介: 袁成豪, 男, 长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者: 王建辉(1980—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。

E-mail: wangjh0909@163.com

黄寿恩(1967—), 男, 长沙理工大学, 博士。

E-mail: 285134426@qq.com

收稿日期: 2019-02-08

化合物的含量。这是基于传统高频高压电晕法的臭氧技术作为绿色冷杀菌技术在食品保鲜和食品生产中的推广应用的技术瓶颈。

20 世纪 30 年代,科学家发现臭氧在冰中能以稳定的形式存在,能延长臭氧的半衰期^[7-8]。但由于臭氧水制成臭氧冰后其浓度仅能保留 10%~20%,所以要生产出实际生产中需要的高浓度臭氧冰的前提是需要超高浓度臭氧水^[9]。但囿于臭氧生产技术,有关臭氧冰应用始终未能实现,仅有少数实验室进行相关研究。20 世纪 80 年代,拥有自主知识产权的国产低压电解式臭氧发生技术的诞生,为臭氧的应用打开了一扇大门^[10]。低压电解式臭氧机原理如图 1 所示(由武汉威蒙环保技术有限公司提供),电极反应式如式(1)~(3)所示。

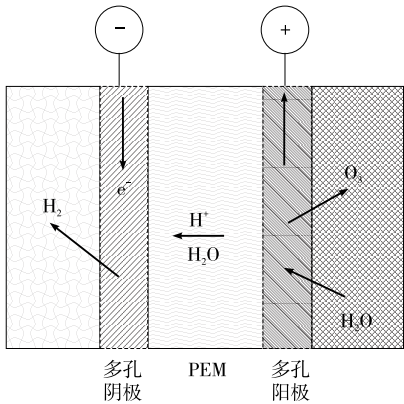
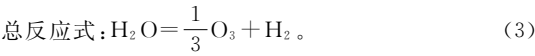
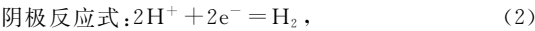
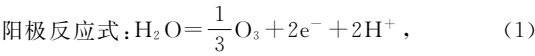


图 1 电解式臭氧机原理图
Figure 1 Schematic diagram of electrolytic ozone machine

该技术是通过阴、阳电极电解纯水连续制取臭氧,所产生臭氧纯度可达 25%以上,且不含氮氧化合物,设备简单可控,能耗低,并有成熟的配套技术(高效气—液混合技术、臭氧回收分解、氢气分解等),使得高浓度臭氧水的制备成为现实^[11]。由高浓度臭氧水冷冻制成的臭氧冰可用于水果、海鲜、肉类等生鲜食品的保鲜储运,在储运过程中臭氧冰缓慢释放臭氧,在杀灭或抑制微生物的同时,可钝化多酚氧化酶,分解果蔬呼吸产生的乙烯,从而达到绿色保鲜的目的^[12-13]。

本文拟结合近年来国内外有关研究报道,阐述臭氧生产技术、臭氧水制作过程的影响因素、臭氧冰制备工艺等研究成果,以及臭氧冰在食品保鲜中的应用研究成果,为臭氧冰在食品保鲜中的开发利用提供归纳性参考,旨在吸引更多的科研工作者和企业技术研发人员关注并参

与这一课题,将臭氧冰冷杀菌技术打造成食品生产及保鲜储运的利器。

1 臭氧的特性及其灭菌机理

1.1 臭氧的性质及其应用历史

在空气中,臭氧稳定性极差,可分解为氧气,温度越高,湿度越大,分解越快。臭氧的熔点为-192.5℃,沸点为-111.9℃,高浓度的臭氧呈微蓝色。臭氧的氧化电势为 2.7 V,是自然界中存在的仅次于氟(3.03 V)的强氧化剂,相同浓度下臭氧杀菌能力为氯化物的 600 倍^[14]。臭氧可微溶于水形成强氧化剂,其溶解度是氧气的 13 倍,空气的 25 倍^[15]。臭氧具有青草的味道,吸入少量对人体有益,吸入过量会刺激呼吸道,国际臭氧协会安全标准为在 0.01 mg/kg 浓度可接触 10 h。臭氧的应用简史见表 1。

表 1 臭氧在水处理和食品领域应用简史^[1]

Table 1 Brief history of ozone use for water and food products

年份	国家及地区	使用领域
1906	法国	臭氧被使用于饮用水的消毒
1910	德国	臭氧首次在肉类包装车间中使用
1918	美国	臭氧被用于游泳池消毒
1936	法国	臭氧被用于贝类等有水壳的水生动物处理
1942	美国	臭氧被使用于鸡蛋和奶酪储藏室设备消毒
1972	德国	臭氧被使用于水净化过程
1982	美国	申报臭氧作为瓶装水的“GRAS”认证
1995	美国	重申臭氧的“GRAS”认证
1997	美国	美国电力研究协会专家公开宣布臭氧在食品加工领域通过“GRAS”认证
2000	美国	向 FDA 提交食品添加剂申请书
2001	美国	FDA 正式批准臭氧可用于食品工业领域,可以与鱼、肉和禽类等食品直接接触使用
2001	美国	食品安全检验局也宣布臭氧可用作肉类和禽类产品中的杀菌剂

如今,臭氧的使用正在稳步取代传统的杀菌技术,如氯、蒸汽或热水等。在食品加工领域,臭氧具有安全、经济环保和无化学残留等优势,必将在食品安全管理方面得到长足的高速发展。

1.2 臭氧的灭菌机理

臭氧分子的杀菌机理通常是通过生物、化学、物理多方面的综合作用,利用生物氧化作用破坏微生物的膜结构来实现的^[12]。杀菌机理如下:

(1) 臭氧分子与细菌细胞壁的脂类双键发生氧化反应,穿入菌体内部,与脂多糖和脂蛋白相作用,改变细胞通透性,胞内物质外流,以致细菌溶解死亡。

(2) 臭氧分子作用于胞内的核物质,尤其是核酸中的

胸腺嘧啶、鸟嘌呤和尿嘧啶,从而破坏 DNA 和 RNA,导致新陈代谢紊乱,直至死亡。

(3) 臭氧分子氧化分解胞浆内的 GPDH,影响糖酵解途径,破坏细菌的物质代谢及生长繁殖过程;同时由于微生物的酶系统中富含巯基,臭氧进入细胞内部后极易与

巯基发生氧化反应,生成醛类,从而使微生物快速失活。

所以,臭氧杀菌的过程中具有广谱特性,能够杀灭包括革兰氏阳性(如金黄色葡萄球菌)和革兰氏阴性细菌(如小肠结肠炎耶尔森菌),甚至可以轻松地杀灭耐高温的芽孢杆菌,见表 2 所示。

表 2 臭氧水处理不同时间的灭菌效果比较[†]

Table 2 Effect of ozone water treatment time on sterilization effect (ln)

处理时间/ min	大肠杆菌(8099)		金葡菌(ATCC6538)		白念菌(ATCC10231)	
	钢片(TSP)	玻片	钢片(TSP)	玻片	钢片(TSP)	玻片
原始菌数	1.06×10^7	1.84×10^7	7.18×10^6	6.40×10^6	7.00×10^5	1.21×10^6
	CFU/Piece	CFU/Piece	CFU/Piece	CFU/Piece	CFU/Piece	CFU/Piece
0.5	NT	NT	NT	NT	1.83	NT
1.0	NT	NT	NT	NT	2.42	NT
2.0	2.94	3.54	3.17	3.68	2.68	3.11
3.0	4.73	>5.00	4.24	>5.00	4.27	>5.00
4.0	>5.00	>5.00	>5.00	>5.00	>5.00	>5.00
5.0	>5.00	>5.00	>5.00	>5.00	>5.00	>5.00

[†] 采用武汉威蒙环保技术有限公司臭氧水机制备,臭氧水浓度为 (18.0 ± 0.5) mg/kg,流动载体清洗;该检验数据由湖北省疾控中心出具。

2 臭氧水的制备及其影响因素

臭氧在水中的溶解度与水温、pH、气体压力、水的纯度及与水的接触时间等因素有关。理论上,纯臭氧在0℃水中的溶解度可达1 372 mg/kg^[16];但在实际应用中,由于臭氧发生器输出的臭氧气体中混合着氧气或空气,导致臭氧在水中的溶解度大幅降低。Katzenelso 等^[17]发现水中臭氧气泡越小,与水的接触面越大,越有利于臭氧的溶解稳定性,当气泡直径 $\leq 2 \mu\text{m}$ 时,臭氧在水中能达到最优的溶解效果。

水温是影响臭氧溶解度的主要因素。Nagarkatti 等^[18]发现臭氧溶解速率随着混配水温的上升而下降,当水温在0.5~43.0℃时,溶解速率和水温呈负相关关系。王华然等^[19]考察水温对臭氧溶解能力的影响,表明低温有利于臭氧的溶解,且水温是影响臭氧在水中溶解能力和半衰期的主要因素;进而利用4℃的去离子水(pH=6.5)调节水温,发现随着水温的升高,水中臭氧浓度快速降低,0℃水中的臭氧半衰期为40 min,40℃时降低为3 min。

水质也是影响臭氧溶解度的重要因素。Staehelin 等^[20]发现水的纯度越高,臭氧的溶解度越高,因为在水溶液中臭氧会以游离态与有机化合物反应,从而加速臭氧的降解。Tomiyasu 等^[21]发现臭氧在水中会不断降解,在20℃蒸馏水中臭氧半衰期为20~30 min,水质越纯净,水中的臭氧的稳定性越好。

水的pH值对臭氧溶解度的影响非常微妙。方敏

等^[22]发现臭氧在酸性溶液中更稳定,当pH=3时,稳定性最佳,但当pH<3时,由于酸的催化作用臭氧的分解反而加快,而碱性环境下,由于OH⁻的催化作用,臭氧极易分解。此外,本课题组在试验过程中发现将臭氧水—臭氧气体进行循环混合可以显著提高臭氧水中臭氧浓度,第一次循环可使臭氧浓度提升30%左右;通过对臭氧水制备条件(水流量、水温、水质以及添加物等)优化,可制成浓度达50 mg/kg以上的臭氧水,将其置于-78℃超低温冰箱制取的臭氧冰中臭氧浓度高达12 mg/kg。

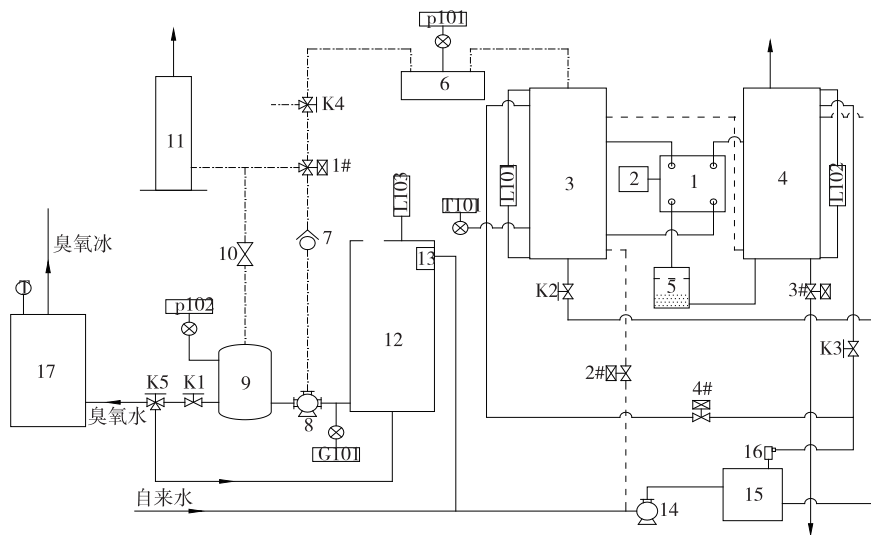
3 臭氧冰的制备技术研究进展

早期,鲑鱼和鲈鱼是美国及海外地区主要的渔业资源,人们为了提高鱼类的货架期,开始设想臭氧冰对新鲜鱼的保鲜,初期试验是采用塑料瓶盛装臭氧水置于-80℃下冷冻成臭氧冰,其在热碘化钾溶液中融化散发出臭氧的特殊气味,如此发现臭氧在冰中能够稳定存在,并随着冰块融化缓慢释放^[23]。刁石强等^[24]发现当水的pH=4.0,水温接近0℃,臭氧气体流量2.5 L/min,混合泵出水压力0.2 MPa的条件下进行循环混合,能制出含臭氧115.3 mg/kg的高浓度臭氧水,然后用快速制冰机可制出含臭氧量高达16.7 mg/kg的臭氧冰。臭氧冰在-18℃的贮藏过程中,初始时冰中臭氧浓度会有明显的降低,而贮藏5~30 d时,冰的臭氧浓度基本能维持稳定不变。贾凝等^[25]发现水温越低,臭氧水冻结速率越快,臭氧的损失越小,用液氮(-196℃)制备的臭氧冰浓度最高;并且臭氧含量越高的臭氧冰,常温下释放的臭氧浓度

也越高。郭淮铨^[26]向装有超纯水的5 L密闭容器通入流量为0.5 L/min臭氧气体5 min,可制得臭氧水浓度最大为20.8 mg/kg,用制冰模具迅速置于-50 ℃低温速冻30 s,制得臭氧冰中臭氧浓度最大可达18.0 mg/kg,可用于治疗口腔疾病、感染类皮肤病等。张旭^[27]将流速为2 t/h的低温水(3 ℃)与流速为40 g/h的臭氧在0.45 MPa的压力下充分混合制成臭氧水,使用臭氧浓度在线监测传感器调整臭氧发生器的驱动电流和驱动频率,使臭氧水中臭氧浓度保持在149~150 mg/kg,预先制成的臭氧水输入冷冻模具中,在-10 ℃温度的冷冻设备中进行初步成型,使其表面在120 s内快速形成臭氧冰膜,膜的体积占臭氧水总体积的3%,再将初级臭氧冰输

送至另一冷冻设备中,在低于-20 ℃下冷冻2 h,然后在-25 ℃下冷冻1 h进行包装,最后在-30 ℃下冷冻5 h形成成品臭氧冰,该臭氧冰中臭氧浓度为13~14 mg/kg。

目前,较为成熟的臭氧冰制备技术是用低压电解水产生高浓度、高纯度臭氧气体,再将臭氧与水混合成臭氧水,利用低温设备冷冻成臭氧冰,工艺流程如图2所示。这其中臭氧水冷冻成臭氧冰的方法比较单一,一种是将臭氧水连接快速制冰机,直接产出臭氧冰,这种快速制冰机选材需要对臭氧具有良好的抗性(如氟材料、SS304不锈钢、钛钢等);另一种是把预制的臭氧水装入容器内密封,然后置于低温环境下速冻(如液氮、低温乙醇、超低温冰箱或冷库等)。



1. 臭氧发生堆 2. 直流恒流电源 3. 阳极罐 4. 阴极罐 5. 阳离子树脂罐 6. 分配器 7. 四氟单向阀 8. 气液混合泵 9. 混合罐 10. 气液分离阀 11. 臭氧催化分解塔 12. 水箱 13. 全自动水位控制阀 14. 隔膜增压泵 15. 纯水机 16. 电导率仪 17. 制冷设备 18. 流量调节阀(K1) 19. 手阀(K2、K3) 20. 四氟三通阀(K4、K5) 21. 水罐液位(L101、L102) 22. 水箱低位浮球(L103) 23. 流量变送器(G101)

图2 臭氧冰制备工艺流程图

Figure 2 Flow chart of ozone ice preparation process

除了将预先制成的臭氧水利用低温设备冻结成臭氧冰外,奥山纯一等^[28]提供了臭氧冰制备工艺的另一种思路,该团队先制作包含氧气气泡且密度为550~910 kg/m³的冰,再利用波长为180~242 nm的紫外线对所制作的冰块照射,使冰中的氧气臭氧化制成臭氧冰。除此之外,还可以考虑臭氧与其他技术结合,拓展臭氧冰的应用范围。例如,流化冰具有快速降温的效果,但使用期间易受到水产品表面微生物的交叉污染,而将流化冰与臭氧结合,可以充分利用流化冰的降温功能和臭氧的杀菌效果。

4 臭氧冰在食品保鲜中的应用

4.1 臭氧冰在水产品保鲜中的应用

臭氧冰在其融化过程中缓慢释放臭氧,对鱼、虾等体

表细菌的生长产生抑制作用,从而在水产品保鲜中得到应用。Gelman等^[29]使用臭氧预处理活罗非鱼,使其货架期延长了12 d,并且在0 ℃下储存30 d能明显改善罗非鱼的质量特性。Blogoslawski等^[23]研究发现通过2 mg/kg的臭氧冰处理的墨鱼和鲑鱼6 d后,样品细菌总数比普通冰降低了4 lg CFU/g。徐泽智等^[30]用5 mg/kg臭氧冰对南美白对虾和罗非鱼进行保鲜研究,发现其菌落总数比普通冰处理减少91%,且能减缓TVB-N的升高,保鲜期延长3~5 d。郑明锋等^[31]在2 ℃条件下,用3.53 mg/kg的臭氧冰保鲜鲑鱼,发现能有效减缓pH的回升,抑制细菌菌落总数的增加,感官品质明显提升,延长货架期4~5 d;同时发现,浓度为0.51 mg/kg的臭氧冰对鲑鱼的保鲜效果较普通冰差异不明显。但是,黎柳

等^[32]比较 0.89 mg/kg 臭氧冰冰埋和普通冰冰埋,发现在这个浓度下的臭氧冰能延长东海白鲳货架期 1~2 d。臭氧冰的使用不仅解决了臭氧的保存与运输等问题,也为水产品保鲜提供了新的途径^[33]。

臭氧与流化冰的结合,可以充分发挥出这两种技术各自的优点。Chen 等^[34]将臭氧注入流化冰(水 60%、冰 40%)中,制成臭氧浓度为 0.1 mg/kg 的臭氧流化冰保鲜大头鱼,通过凝胶电泳和电镜扫描结果,发现臭氧流化冰能够有效地延迟大头鱼肌原纤维蛋白的降解和减少微结构的劣化,臭氧流化冰保鲜大头鱼的货架期为 18 d,比普通片状冰和流化冰分别延长 9.3 d。黄玉婷^[35]比较了不同浓度的臭氧流化冰对梅鱼的影响,发现用(0.82±0.04) mg/kg 的臭氧流化冰处理的梅鱼 pH 值、TVB-N 值、TBA 值和 POV 值都处于较低水平,且能减缓梅鱼的肌原纤维蛋白的盐溶性、巯基含量和活性下降速率,臭氧流化冰处理的梅鱼比碎冰处理延长货架期 9 d。Campos 等^[36-37]用臭氧流化冰(0.17 mg 臭氧/kg,水 60%、冰 40%)分别对沙丁鱼和比目鱼(鱼和冰的质量比为 1:1)进行冷藏保鲜(2℃),与流化冰和普通冰相比,臭氧流化冰可以减缓冷藏沙丁鱼肉 TVB-N 值与 TMA-N 值的上升,其货架期为 19 d,分别比传统冰和流化冰延长了 11, 4 d;臭氧流化冰处理还能明显降低比目鱼冷藏期间的菌落总数和 TMA-N 值,使其货架期从 7 d 延长至 14 d。Santiago 等^[38]采用同样的方法保鲜帆鳞鲆,臭氧流化冰对样品的菌落总数、pH、TVB-N、TMA-N 等指标有显著性影响($P<0.05$),产品的冷藏货架期从 14 d 延长至 20 d。可见,将臭氧与流化冰结合用于水产品的保鲜不仅可以有效降低水产品的菌落总数,而且能够延缓水产品贮藏过程中 pH 和 TVB-N 的上升,减缓其蛋白质的变性降解,抑制肌肉组织的劣变和质地软化,保护蛋白质的空间结构不受破坏,有效保持感官品质,能显著延长水产品的货架期。

4.2 臭氧冰在果蔬产品保鲜中的应用

臭氧冰在果蔬保鲜中的应用主要采用臭氧冰膜包裹的方式,而臭氧冰膜的形成是通过将产品放入已制成的臭氧水中浸泡后取出,在其表面形成一层臭氧水水膜,再将其置于湿冷环境中又会迅速形成一层臭氧冰膜。

在水果类产品保鲜领域,王侠轶等^[39]以冬枣为对象,发现 2.0~3.0 mg/kg 的臭氧冰膜包裹处理可抑制 PPO 活性的升高,推迟 PPO 活性高峰的出现,有效保持果实硬度和 V_c 含量,显著抑制总糖含量、乙醇含量的升高和果实的转红,从而延缓果实的采后衰老和酒化变软,同时还延缓营养成分的散失。张明等^[40]以新鲜无花果为材料,在(-1.5±0.5)℃条件下 2.5 mg/kg 臭氧冰膜处理能够显著提高 POD、CAT 和 SOD 的活性,抑制 $O_2^- \cdot$ 产生速率,延缓 H_2O_2 和 MDA 含量的积累,从而降低无花果

贮藏过程中活性氧的产生,延缓无花果的成熟和衰老。

在蔬菜保鲜领域,林道^[41]以芹菜为试材,发现未处理前芹菜的大肠菌为 23 000 CFU/g,用浓度为 9.7 mg/kg 的臭氧冰融化后的臭氧水浸泡 30 min 后,大肠菌仅剩 140 CFU/g,降低了 2 个数量级。高元惠^[42]以香菇为试材,使用(1.81±0.08) mg/kg 的臭氧冰分别进行(26.0±1.0),(10.0±0.5),(0.0±0.5)℃采后贮藏试验,结果表明,3 种贮藏温度下,臭氧冰处理均能有效地抑制香菇的呼吸强度,延缓 V_c 和 TSS 的下降及 MDA、PPO 活性和细胞膜透性的升高,很好地保持了香菇的鲜度,延缓菇体衰老。

可见,臭氧冰既可以起到为果蔬提供冷源的作用,又能缓慢释放臭氧并利用其强氧化性,分解乙烯,抑制酶活性,杀灭微生物,从而延长果蔬贮藏期,具有双重保鲜作用。

4.3 臭氧冰在禽类产品保鲜中的应用

寇文丽等^[43]以大骨鸡为试材,发现臭氧会氧化鸡肉脂肪,使得鸡肉颜色变白,弹性变差,组织变粗,而 R-多糖有利于鸡肉颜色的保持,于是采用 0.12% R-多糖(复合防腐剂)溶液浸泡鸡肉 120 s 后,再用 5 mg/kg 的臭氧冰层鸡肉层冰保鲜,样品菌落总数可减少 92.4%,降低了鸡肉 pH 值,产品的货架期延长 2 d。杨灵玲等^[44]将鲜切鸡肉浸泡在含有 30 g 臭氧冰的复合保鲜剂(山梨酸钾 0.007 5%、丙酸钙 0.015%、R-多糖 0.12%、尼森 0.03%)中 120 s,在(3.0±0.5)℃下贮藏货架期可达 12 d。

臭氧冰在禽类产品保鲜中应用都结合了复合保鲜剂使用,但相关的研究和应用较少,这与臭氧对禽肉类的漂白作用和过度氧化有关。此外,臭氧处理禽肉类,不仅可以去除禽肉中的腥味血污杂质,还会降低肌肉中的血红素,使得肌肉变白。但是在猪肉或牛肉中,在臭氧存在时肌肉中的亚铁血红素可被氧化为 MetMb 形成棕褐色;当肌肉中的还原性物质耗尽时,高铁肌红蛋白的褐色就成为主要色泽,所以减缓肉中氧合肌红蛋白向高铁肌红蛋白的转变,是保护色泽的关键所在^[45]。

5 展望

臭氧因其广谱的杀菌性质,在食品保鲜中具有显著优势。臭氧冰以冰为载体,可使臭氧的半衰期有效延长,有望为臭氧冷杀菌技术应用提供新的思路。臭氧冰的制造成本低廉,且需求量极大,仅以浙江舟山渔港为例,远洋捕捞每天制冰需求量就达到 3 000 t,制取臭氧冰所需的成本仅比普通冰块的生产成本增加 70~80 元/t。随着中国速递行业的发展,生鲜食品的物流已经比较成熟,其市场容量也在迅猛扩张,以臭氧冰替代冰袋,成本增加极少,但可以大幅度提高生鲜食品的保鲜质量,延长保质期;传统海鲜餐饮门店也可以用臭氧冰替代普通碎冰,以

延长海鲜的货架期。但还需要更多的基础研究和保鲜储运工艺参数支撑,也需要相应的耐强氧化包装材料以及低廉实用的保温箱支撑。这方面的基础研究尚处于起始阶段,需要加大研究力度。

拥有自主知识产权的国产第三代低压电解式高浓度臭氧生成技术及系列装置的问世,使得臭氧冰技术从实验室走向市场成为可能,但工业化生产臭氧冰的技术瓶颈在于缺乏专用、快速、连续的制冰机械,需要多学科联合才能促使臭氧冰技术的应用得以推广。

微生物污染是全球食品安全面临的首要问题,臭氧以其强氧化性质可以轻易改变病毒及包括耐高温的芽孢杆菌在内的微生物,而有望成为解决微生物污染的利器。但与所有的消毒技术一样,臭氧也不是万能的,需要与多种消毒技术联合使用,建立以减菌化为目的的栅栏技术,确保食品安全。例如,臭氧冰与复合保鲜剂、流化冰、等离子、电解水等技术结合使用,可以拓宽臭氧冰应用领域途径,进一步提升臭氧冰对食品应用保鲜的效果。

参考文献

- [1] AGNIESZKA J B, AGNIESZKA N, KRZYSZTOF S. Ozone in the food industry: principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58 (13): 2 176-2 201.
- [2] 徐亚军, 刘衡川, 谷素英, 等. 高浓度臭氧水稳定性及杀菌效果的试验观察[J]. *中国消毒学杂志*, 2007, 24(1): 29-32.
- [3] 连友玲, 邓雪芹, 鲍艳. 臭氧自体血回输在治疗脑血管病中的临床观察[J]. *医药与保健*, 2014, 22(1): 32-32.
- [4] 岳朝松, 陈万金, 储金字. 电晕放电法臭氧发生器电极的研究[J]. *高电压技术*, 2002, 28(6): 42-43.
- [5] 李楠. 高浓度臭氧水制取方法的研究探讨[J]. *中国科技纵横*, 2010(21): 45-46.
- [6] 袁宝珊, 曹晋军. 氮氧化物遗传毒性和致癌性研究进展[J]. *环境研究与监测*, 1998(1): 47-50.
- [7] GUZEL-SEYDIM Z B, GREENE A K, SEYDIM A C. Use of ozone in the food industry[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2004, 37(4): 453-460.
- [8] DLUGOKENCKY E J, RAVISHANKARA A R. Laboratory measurements of direct ozone loss on ice and doped-ice surfaces[J]. *Geophysical Research Letters*, 1992, 19 (1): 41-44.
- [9] 方荣楠. 臭氧冰的臭氧保存与杀菌特性[EB/OL]. (2010-12-04)[2018-08-15]. http://tech.newmaker.com/art_39888.html.
- [10] 周元全, 潘栋梁, 王安国. PEM 臭氧生成技术及其在食品工业中的应用[J]. *食品与机械*, 2001(4): 39-41.
- [11] 周元全. 一种质子交换膜型水电解制氧装置: 中国, 204874763U[P]. 2015-12-16.
- [12] 乔彩云, 李建科, 惠伟, 等. 臭氧技术及其在消毒杀菌和果蔬保鲜方面的应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2012, 33 (10): 432-435.
- [13] 高鑫, 梅俊, 李博. 臭氧在食品工业中的应用研究进展[J]. *粮食与饲料工业*, 2017, 12(2): 35-39.
- [14] LEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A M. Photochemical processes for water treatment[J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(2): 671-698.
- [15] MEHLMAN M A, BOREK C. Toxicity and biochemical mechanisms of ozone[J]. *Environmental Research*, 1987, 42(1): 36-53.
- [16] KHADRE M A, YOUSEF A E, KIM J G. Microbiological aspects of ozone applications in food: A review[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 66(9): 1 242-1 252.
- [17] KATZENELSON E, KLETTER B, SHUVAL H I. Inactivation kinetics of viruses and bacteria in water by use of ozone[J]. *Journal*, 1974, 66(12): 725-729.
- [18] NAGARKATTI M G. Ozone in water treatment: Application and engineering[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20(4): 881-883.
- [19] 王华然, 王福玉, 李迎凯, 等. 臭氧在水中的溶解特性及其影响因素探讨[J]. *中国消毒学杂志*, 2009, 26 (5), 481-483.
- [20] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(12): 1 206-1 213.
- [21] TOMIYASU H, FUKUTOMI H, GORDON G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1985, 24(19): 2 962-2 966.
- [22] 方敏, 沈月新, 方竞, 等. 臭氧水稳定性的研究[J]. *食品科学*, 2002, 23(9): 39-43.
- [23] BLOGOSLAWSKI W J, STEWART M E. Some ozone applications in seafood[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2011, 33(5): 368-373.
- [24] 刁石强, 石红, 郝淑贤, 等. 高浓度臭氧冰制取技术的研究[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(8): 242-245.
- [25] 贾凝, 高元惠, 陈存坤, 等. 臭氧化冰的制备与保存初探[J]. *保鲜与加工*, 2010, 10(5): 33-36.
- [26] 郭淮铨. 医用臭氧冰的制备方法: 中国, 104784202A[P]. 2015-04-28.
- [27] 张旭. 一种工业化生产臭氧冰的方法: 中国, 205151769U[P]. 2016-07-27.
- [28] 奥山纯一, 滨野靖德, 松尾贵宽, 等. 臭氧冰制造方法及臭氧冰制造装置: 中国, 102197270A[P]. 2009-10-23.
- [29] S GELMAN A, SACHS O, KHANIN Y, et al. Effect of ozone pretreatment on fish storage life at low temperatures[J]. *Journal of Food Protection*, 2005, 68(4): 778-784.
- [30] 徐泽智, 刁石强, 郝淑贤, 等. 用臭氧冰延长水产品保鲜期

- 的试验[J]. 制冷学报, 2008, 29(5): 58-62.
- [31] 郑明锋, 杜文静. 臭氧冰对鲑鱼保鲜效果研究[C]//2013 年第五届全冷冻冷藏产业(科技、管理、营销)创新发展年会论文集. 北京: 冷冻冷藏委员会, 2013: 44-50.
- [32] 黎柳, 谢晶, 苏辉, 等. 臭氧冰与电解水冰处理延长鲳鱼的冷藏货架期[J]. 食品工业科技, 2014, 35(23): 323-328.
- [33] 刁石强, 吴燕燕, 王剑河, 等. 臭氧冰在罗非鱼片保鲜中的应用研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 501-504.
- [34] CHEN Jing, HUANG Ju, DENG Shang-gui, et al. Combining ozone and slurry ice to maximize shelf-life and quality of bighead croaker (*Collichthys niveatus*) [J]. Journal of Food Science & Technology, 2016, 53(10): 3 651-3 660.
- [35] 黄玉婷. 臭氧一流化冰对梅鱼保鲜效果的研究[D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2014: 16-23.
- [36] CAMPOS C A, LOSADA V. Evaluation of an ozone-slurry ice combined refrigeration system for the storage of farmed turbot (*Psetta maxima*) [J]. Food Chemistry, 2006, 97(2): 223-230.
- [37] CAMPOS C A, OSCAR R, VANESA L, et al. Effects of storage in ozonised slurry ice on the sensory and microbial quality of sardine (*Sardina pilchardus*) [J]. International Journal of Food Microbiology, 2005, 103(2): 121-130.
- [38] SANTIAGO P A, LOSADA V. On-board quality preservation of megri (*Lepidorhombus whiffiagonis*) by a novel ozonised-slurry ice system [J]. European Food Research and Technology, 2006, 233: 232-237.
- [39] 王侠铁, 张子德, 刘晓军, 等. 臭氧冰膜处理对冬枣生理品质的影响[J]. 食品工业, 2011(8): 84-86.
- [40] 张明, 张子德, 寇天舒, 等. 臭氧冰膜处理对无花果采后活性氧代谢的影响[J]. 食品工业, 2013, 34(4): 6-9.
- [41] 林道. 用臭氧冰块对蔬菜进行消毒[J]. 现代食品科技, 1992(4): 60.
- [42] 高元惠. 臭氧化冰及其在香菇保鲜中的应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2009: 34-50.
- [43] 寇文丽, 农绍庄, 潘肇仪, 等. 臭氧冰在大骨鸡保鲜中的应用研究[J]. 食品科技, 2011, 36(4): 117-119.
- [44] 杨灵玲, 农绍庄, 韩筱. 鲜切鸡肉的保鲜工艺研究[J]. 食品工业, 2010, 31(3): 67-70.
- [45] 葛长荣, 马美湖. 肉与肉制品工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 84-88.

(上接第 223 页)

- [36] HU Guan-lan, ZHENG Yuan-rong, LIU Zhen-min, et al. Structure and IgE-binding properties of α -casein treated by high hydrostatic pressure, UV-C, and far-IR radiations[J]. Food Chemistry, 2016, 204: 46-55.
- [37] GOMAA A, BOYE J. Impact of irradiation and thermal processing on the immunochemical detection of milk and egg allergens in foods[J]. Food Research International, 2015, 74: 275-283.
- [38] XU Lei, GONG Yuan-sheng, GERN James E, et al. Glycation of whey protein with dextrans of different molar mass: Effect on immunoglobulin E-binding capacity with blood sera obtained from patients with cow milk protein allergy [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(8): 6 823-6 834.
- [39] YANG Huang, MIN Juan, HAN Xin-yu, et al. Reduction of the histamine content and immunoreactivity of parvalbumin in *Decapterus maruadsi* by a Maillard reaction combined with pressure treatment [J]. Food & Function, 2018, 9(9): 4 897-4 905.
- [40] 田明, 涂宗财, 王辉, 等. 高压脉冲电场结合糖基化对 β -乳球蛋白过敏原性与功能性质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 90-95.
- [41] 高永艳, 陈钦再, 郭桂萍, 等. 南美白对虾主要过敏原肌球蛋白的低过敏性处理方法研究[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(4): 413-419.
- [42] 江连洲, 寻崇荣, 基玉曼, 等. 超高压一限制性酶解法降低豆乳粉致敏性工艺优化[J]. 食品科学, 2018, 39(24): 268-275.

信息窗

韩国发布《健康功能食品功能性原料及标准、规格认证相关规定》部分修改征求意见稿

4 月 30 日, 韩国食品安全处 (MFDS) 发布了第 2019-224 号公告, 拟修改《健康功能食品功能性原料及标准、规格认证相关规定》的部分内容, 其主要内容如下:

(1) 放宽功能性原料的提交材料范围: 通过韩国国内外认证、使用现况和原料特征等相关提交材料, 可以确认产品与医药品不同或不相似时, 不必提交功能性原料的提交材料。

(2) 明确规定了以儿童等特定人群为对象的功能

性原料及健康功能食品需提交材料的内容、要求和评估内容。

(3) 扩大摄入量评估资料条件: 最近 5 年在韩国国外被作为食品流通、销售的资料与该国家的认证资料一起提交时, 可作为摄入量评估资料。

(4) 使用不符合其他原料条件的原料生产的功能性原料, 不可以申请功能性原料认证。

以上意见征集时间至 2019 年 6 月 30 日。

(来源: <http://news.foodmate.net>)