

臭氧及其在水產品保鮮中的應用

方敏，沈月新(上海水產大學食品學院，上海200090)

關鍵字：臭氧；水產品；保鮮

中圖分類號：S985

文獻標識碼：C

文章編號：1003·1111(2003)03·0035·03

臭氧，1840年首次被發現，最初它應用於汙水處理，隨後陸續應用於醫藥衛生、食品、飼養業、養殖業、貯存保鮮、化工生產、自來水消毒等領域。近年來，在食品工業中應用臭氧的傾向不斷高漲，其應用範圍日益擴大[2]。特別是有關臭氧在水產品貯藏保鮮以及加工中的應用研究呈不斷增加的趨勢。本文闡述了臭氧的性質、產生、殺菌機理以及食品臭氧滅菌的優點，對國內外臭氧在水產品保鮮中的應用研究作了綜述，以求為我國水產品保鮮工作提供理論上的參考。

1 臭氧的性質

臭氧的分子式為 O_3 ，是氧氣(O_2)的同素異形體。純淨的臭氧，沸點為 $-119.7 \pm 0.3^\circ C$ ，熔點為 $-192.7 \pm 0.2^\circ C$ ，常溫下是一種淡藍色氣體，但通常看起來似乎無色，有刺激性腥味，微量時具有一種“清新”的氣味。臭氧不穩定，容易分解為氧氣，它在水中分解的半衰期主要取決於水質和溫度。20°C時，臭氧在蒸餾水中的半衰期約為25 min，在低硬度地下水中的半衰期約為20 min；當水溫降到0°C時，臭氧變得相當穩定；臭氧在空氣中的半衰期一般為20~50 min，溫度越高、濕度越大，分解越快；在乾燥低溫的空氣中，其半衰期可達數小時。

臭氧的氧化還原電位僅次於氟(表1)，具有很強的氧化能力，利用這一性質可以進行殺菌、消毒、除臭、保鮮等。

表1 氧化還原電位的比較

名稱	分子式	標準電極電位(V)
氟	F_2	2.87
臭氧	O_3	2.07
過氧化氫	H_2O_2	1.78
高錳酸根離子	MnO_4^-	1.67
二氧化氯	ClO_2	1.5
氯	Cl_2	1.36
氧	O_2	1.23

2 臭氧的產生

臭氧的產生可採用電暈放電法、電解法與紫外線法。目前應用較多的是電暈放電法和電解法，紫外線法應用較少。

2.1 電暈放電法

原理是用高壓高頻電流通離空氣或氧氣以產生臭氧。其方法是先將氧氣或空氣經乾燥等預處理，再使之進入放電室電離。該法只能得到含有臭氧的混合氣體，不能得到純的臭氧，設備費用高，且可產生有毒的氮氧化物[3]。

目前應用的此類臭氧發生器有板式和管式兩種。板式臭氧發生器在高壓電極板和低壓電極板之間形成放電空間，將空氣中的氧分子電離成離子，氧離子再和氧分子結合成臭氧，其臭氧產量較高。而管式臭氧發生器，空氣通過管周圍的電暈放電空間，可產生臭氧，但產量較低[4]。

2.2 電解法

近年國外多採用電解法產生臭氧，該法創始於1840年。其原理是用低壓直流電電解水，使其在特製的陽極界面氧化產生臭氧。電解法在陽極析出臭氧，陰極析出氫氣。該發生器可產生濃度較高的臭氧，產物無有害的氮氧化物，因而具有廣闊的應用前景，國內已有研製和生產[3]。

2.3 紫外線法

波長短於200 nm的紫外線能使空氣中的氧分子電離，產生臭氧。高臭氧紫外線燈就是利用紫外線產生臭氧，通過紫外線和臭氧的協同作用以殺菌。該方式所產生的臭氧量較低[4]。

3 臭氧殺菌機理

臭氧滅菌或抑菌作用，通常是物理的、化學的及生物學等方面的綜合結果。其作用機制可歸納為：(1)作用於細胞膜、導致細胞膜的通透性增加、細胞內物質外流，使細胞失去活力；(2)使細胞活動必需的酶失去活性。這些酶既包括基礎代謝的酶，也有合成細胞重要成份的酶；(3)破壞細胞質內的遺傳物質或使其失去功能。臭氧殺滅病毒

4 食品臭氧殺菌的優點

利用臭氧進行食品滅菌具有以下幾個方面的優點[5]：

(1) 臭氧的氧化消毒能力比最常用的殺菌劑氯更強，可以使許多微生物包括最頑固的芽孢、病毒等失活；(2) 臭氧與化學合成品不同，其處理食品後分解為氧氣，不殘留任何有害物質，也不會影響人體健康，即使在安全性要求很高的美國也被批准“GRAS”（一般認為安全）；(3) 臭氧避免了熱滅菌，這樣既保存了食品原來的營養成分（維生素、礦物質等），同時又有效地避免了熱處理給食品帶來的質地、風味以及口感的破壞；(4) 臭氧容易製備，只需臭氧發生器即可，成本低。

5 臭氧在水產品保鮮中的應用研究進展

國外方面，早在20世紀初期，就開始了臭氧在水產品保鮮中的應用和研究工作。1936年，Salmon等發現新鮮的魚類置於臭氧處理的冰中，其貯藏時間幾乎可以延長兩倍，而用臭氧化水洗滌魚類可以使貯藏時間延長5 d，並且可以加快被污染牡蠣、貽貝和其他貝類消毒淨化速度[6]。但在其後約三十年間，幾乎未見用臭氧來保藏水產品以延長其貨架期的研究報導。直到1969年，日本學者Haraguchi等報導，用含0.6 mg/m³的30% NaCl溶液每2 d浸漬鯖魚，可以延長其貯藏時間1.2~1.6 d；而僅原料處理時用臭氧水沖洗，在貯藏期間不進行任何處理，則不能明顯延長鯖魚的貯藏期[7]。1982年，Bogoslawski等發現用臭氧水消毒扇貝，可以使細菌總數減少90%~94%；用臭氧化冰保存鮭魚。可以延長貯藏期2~3 d[8]。Nelson用臭氧化冰延長阿拉斯加鮭魚的貯藏期，並以未臭氧化冰作對照，結果發現臭氧化冰中的鮭魚細菌總數(94x10⁶)僅為對照樣品(2.7x10⁶)的3%，而臭氧化冰可以使太平洋鮭魚的鮮度保持至6 d以上，而對照組僅維持了4 d[9]。1984年，Dewitt等報導臭氧化冰可延長墨西哥灣小蝦的貯藏期1~2 d[10]。1986年，Sassen等曾用臭氧水，臭氧冰處理來延長蝦(sand shrimp)的貯藏期[11]。1988年，Kayama等報導用臭氧保藏黑鯛(*Acanthopagrus schlegelii*)、小蝦(*Trachypenaeus curvirostris*)、鯖魚(*Scomber aponicus*)、沙丁魚(*Sardinops melanossticata*)、牡蠣(*Crassostrea gigas*)，可以有效抑制K值的增長和IMP含量的降低，其效果比氨基酸保藏劑(called Pichi·Pichi, PP)，稍差，但優於氯化物[12]。1990年，Brooks等報導，將臭氧代替氯用於鱈魚(*Ictalurus pu talus*)的商業加工，認為臭氧有潛力延長鱈魚的貨架期。1992年，Chen等將臭氧用於蝦的保藏，並發現鹽溶液臭氧化比含有有機物的水更有效，肌肉臭氧化後，未發現變質[1]。同年，Dondo等報導臭氧可減少魚體表微生物數量，降低三甲胺含量，同時感官品質也大大改善[15]。1996年，Sakamoto等用臭氧水沖洗醬油浸漬過的鮭魚，然後於5℃冷藏，結果表明鮭魚籽的壽命期延長了3 d[16]。1998年，Silva等用臭氧氣體改善竹筴魚(*Trachurus trachurus*)的感官品質和減少微生物

數量方面，取得了良好的效果[17]。2000年，Fishing News International報導，美國西雅圖北極星制冰設備公司開發的一種臭氧冰製造設備，已安裝在挪威的漁船上使用。該設備生產的臭氧片冰或漿狀冰(用泵可以使之流動)，具有良好的殺菌效果，可以明顯延長底棲魚、鮭魚及其它魚類的保鮮期[18]。

然而，也有學者報導臭氧處理對於延長水產品的保鮮產品期沒有明顯的效果。例如，Ravesi等報導，聯合使用臭氧化冰包裝、臭氧水或海水沖洗來貯藏大西洋鮭魚，貨架期並未延長，即臭氧處理沒有明顯效果[19]。Kötter等(1997)報導，儘管在鮭魚運輸過程中間歇將水臭氧化，可以減少細菌數，延長貨架期近36 h，但實驗室的模擬實驗卻得出不同的結果[20]。

國內方面，臭氧在水產品加工中的應用已經是一項相對較成熟的技術。它主要用於水產品冷庫消毒、加工車間的空氣、設備、用品等殺菌淨化、加工用水殺菌、除味脫臭、加工及包裝前原料的消毒等，用途非常廣泛。目前，國內許多水產品加工廠都已經開始相繼採用臭氧殺菌技術。而近年來，臭氧在水產品保鮮中的應用研究也在不斷的開展。例如，國內一些企業開始將臭氧用於鮮活水產品的保鮮及冷凍包裝前消毒殺菌[21]。王國立等報導，山東長島地區一些企業扇貝等水產品加工過程中，採用臭氧消毒，延長了原料的保存時間[22]。周向陽等利用臭氧水控制凍蝦仁的微生物，結果表明凍蝦仁中細菌總數大大減少，其他常見致病菌的發生率也受到了有效的抑制，且感官特性無顯著的變化[23]。也有報導，用臭氧水噴淋蝦仁等水產品，可以有效地控制微生物的數量[24]。秦誠等觀察了高濃度臭氧水對水產品脂肪的氧化情況及保鮮效果，發現臭氧水的保鮮效果明顯優於次氯酸鈉，且在表面氧化方面與後者無明顯區別[25]。

6 展望

臭氧用於水產品保鮮大致有三種方式：臭氧水、臭氧冰以及臭氧氣體。臭氧水具有極強的氧化能力，用它處理可以減少水產品的原始細菌數，但對於能否延長其貯藏期，研究者的結論不盡一致的[6-8+14, 16, 19, 20, 22-25]，所以這方面的研究工作還有待於進一步深入。臭氧冰中的活性臭氧可以隨冰融化緩慢釋放出來，對魚體體表粘液裏的細菌有很大的抑制作用，因此用它來保藏水產品，可以取得良好的保鮮效果，這已為前人的研究所證實[6, 9, 10, 18]。另外，定期通臭氧氣體來保藏水產品，也取得了較好的保鮮效果[12, 13, 15, 17]。

我國是世界上的漁業大國。隨著生活水準的提高，消費者對水產品質量的要求也越來越高，水產品保鮮工作受到了前所未有的重視。“鮮度”就是價值的觀念已被越來越多的水產工作者所接受，因此開發新型、安全的水產品保鮮方法已成為人們十分關注的

課題。水產品在貯藏前用臭氧水殺菌處理，可減少其原始微生物數量，在貯藏期間用高濃度的臭氧冰覆蓋或通以一定量的臭氧氣體，有望取得較理想的保鮮效果。可以預料，隨著該領域研究的深入開展，臭氧保鮮將成為我國水產品保鮮的一條重要途徑。

參考文獻：

- [1] 白希堯, 張宏. 臭氧的發生及其應用研究[J]. 自然雜誌, 1991, (11): 813-817.
- [2] 王明智, 何于江, 張忠義. 臭氧在食品工業中的應用研究[J]. 靜電, 1994(4): 22-25.
- [3] 周員全, 周運鴻, 吳志遠, 等. 電解法臭氧發生器的研究[J], 中國消毒學雜誌, 1990, (2): 65.
- [4] 薛廣波. 滅菌. 消毒-防腐. 保藏[M]. 北京: 人民衛生出版社, 1993. 159 - 163.
- [5] Felix W., Ozone food Treatment Proces, Patent number[S]. 5403602 U SA Patent April4, 1995.
- [6] Salmon J, Gall J. Application of ozone for the maintenance of freshness and for the prolongation of conservation time of fish[J]. Ann. Hyg. Publ. Ind. Sociable. 1936:84 - 93.
- [7] Haraguchi, T., Simidu, U., and Aiso, K. Preserving effect of ozone to fish[J]. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish, 1969, 9:915
- [8] Blogoslawshi, W, Ozone as a disinfectant in mariculture [A]. Proc. Third Meeting I. C. E, S. Work. Group Maricult [C]. Brest: May 10- 13. Actes de Colloques du C. N. E. X. O., 1982 (4):371.
- [9] Nelson, W. The use of ozonized ice on extending the shelf life of Fiesh Alaskan fish [A]. Rep. Subm. Alaska Dep. Cornmer. Econ [C]. Dev., Off. Cornmer. Fish. Dev.. Anchorage 1982. [10] DeWitt, B. The potential use of ozonated ice for onboard storage of Gulf of Mexico Shrimp[A]. In Ninth Annu. Trop. Subtrop Fish. Technol. Gonf [C]. Am. Tex. A&M Univ, Sea Grant Rep. 1984.
- [11] Sassen, K., Tieraeztliche, H. Examination of preservation of the quality of sand shrimp after treatment with ozoned water and ozoned ice [J]. Untersuchungen zur Qualitaet-seerhaltung von Nordseegarnelen Bibliogr, 1989(4): 119-133. (ASFA part 1 vol. 21, no. 10).
- [12] Kayama, M., Akutsu, S., Susuki, H., et al Studies on keeping quality and freshnes of the marine products [J]. J. Fac. Appl. Biol. Sci., Hiroshima, Univ., 1988(2): 67-68.
- [13] Brooks, G., Pierce, S. Ozone applications for commercial catfish processing [A], Presented at 15. Annu. Conf. : Tropical and Subtropical Fisheries Technology Conf, of the Americas [C], in 2, Joint Meet. With Atlantic Fisheries Technology Conf., Orlando, FL. (USA), 1990(10): 2-5(19898-1Q23 ASFA part 1 vol. 23, no. 10). [14] Chen, H., Huang, S., Moody, M., et al. Bacteriocidal and mutagenic effect of ozone on shrimp (*Penaeus monodon*) meat [J]. Journal of food science, 1992(54): 923-927.
- [15] Dondo, A., Nachtm an. C., Doglione, L., et al. Foods: their preservation by combined use of refrigeration and ozone [J]. In. gegneria Alimentare Ie Conserve Animali, 1992(3): 15-18, (FSTA).
- [16] Sakamoto, M., Kawano, Y., Tkahashi, H. Effect of ozone treatment on preservation of "Shoyu. zuke Ikura" [J]. Scientific Re. ports of Hokkaido Fisheries Experimental Station, 1996, (9): 31- 33.
- [17] Silva, M., Gibbs, P., Kirby, R. Sensorial and microbial effects of gaseous ozone on fresh scad (*Trachurus trachurus*) [J]. Journal of Applied Microbiology, 1998, 84: 802-810
- [18] 'Longer shelf life' with ozone ice. Fishing News International, 1991(2),
- [19] Ravesi E., Joseph J., and Linda D. Ozone treatments of fresh Atlantic Cod, Gadus Morhua [J]. Marine Fisheries Review, 1987, (4): 37-42.
- [20] Kotter. J., Probst, A., Skura, B., et al. Observations and experiments on extending shelf-life of "rockfish" (*Sebastes* spp.) products with ozone [J]. J. Appl. Ichthyol. A. Angew. Ichthyol, 1997(1): 1-8.
- [21] 周員全, 潘棟樑, 王安國. PEM 臭氧生成技術及其在食品工業中的應用[J]. 食品與機械, 2001 (4): 39-41.
- [22] 周向陽, 裘迪紅. 臭氧對凍蝦仁微生物的控制及在生產應用的研究[J]. 海洋漁業, 2002, (3): 25-28.
- [23] 王國立, 沈志剛. 氯化物和臭氧(水)在出口水產品加工過程中的應用[J]. 山東食品發酵, 1998, (2): 19-23.
- [24] 翁佩芳, 吳祖芳, 陳濟東. 臭氧水在食品工業中的應用研究[J]. 食品與機械, 2000, (6): 19-36.
- [25] 秦誠, 吳斌, 齊震玉, 等. 高濃度臭氧在水產品加工過程中的應用[J]. 中國微生物學雜誌, 2001, (2): 81-82.

Ozone and Its Application in the Freshness Keeping of Aquatic products

FAN G M in · SH EN Yue-xin

(Food College of Shanghai Fisheries University · Shanghai 200090 · China)

Key words: ozone; aquatic products; freshness keeping

(責任編輯：小舟)