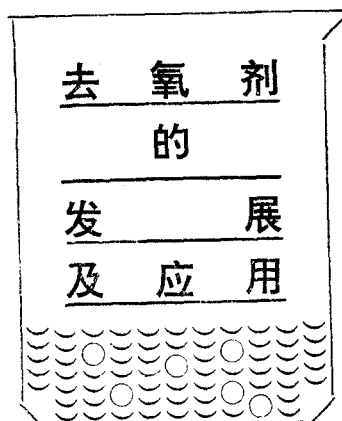
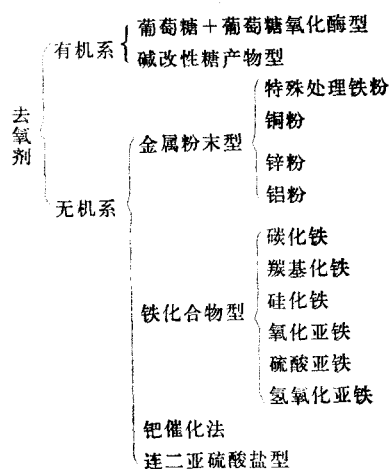




去氧剂又叫脱氧剂、除氧剂、吸氧剂。去氧剂是一组易与游离氧（或溶解氧）起反应的化学物质之混合物。去氧剂有一定的除氧能力。在相应的密封系统中，它能与游离氧或溶解氧起化学反应，生成一种稳定的氧化物，从而除去系统中的分子氧。因此，在使用适量去氧剂之密封系统中，能大大降低或完全消除氧的分压，使内容物免受氧的作用。同时，由于氧气的清除，能抑制系统中好气性微生物的增殖，有效地控制生物因素对内容物的影响，起到保持内容物原来品质之作用。目前，去氧剂不但广泛用来保持加工食品品质，而且用于诸如五谷类、饲料、药品、衣料、精密仪器之类物品的防霉、防虫、防氧化上。去氧剂的应用有着广阔的前途。

到目前为止，已经开发的去氧剂基本分为有机系和无机系两大系列，每个系列中又有不同类型。去氧剂的基本分类如下表所示。



论 述

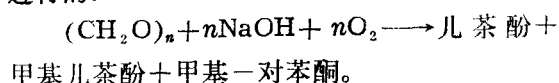
1976年以后，去氧剂的应用技术问题已经得到解决，使用范围日益扩大。去氧剂的品质（包括除氧能力和使用的安全性）已得到稳定，生产成本也在下降。在日本，去氧剂已经商品化。1978年，日本大约生产560吨去氧剂。随着去氧剂使用领域的不断扩大，应用技术的迅速提高，去氧剂的发展很快。

一、去氧剂的除氧机制

最初开发的去氧剂是在电器设备上作为防火花、防爆炸用。随着科学技术的不断发展，人们对去氧剂的除氧机制、吸氧能力有了进一步的认识。

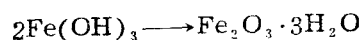
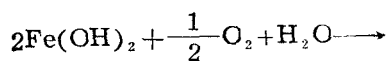
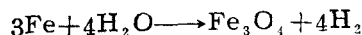
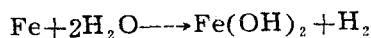
在各种类型的去氧剂中，有的因受使用条件的限制或者去氧剂本身性质不够稳定，因而逐渐被淘汰了。例如葡萄糖+葡萄糖氧化酶法，由于葡萄糖氧化酶容易失活，而影响除氧能力。目前，引人注目的去氧剂主要为有机系的碱改性糖产物以及无机系的特殊处理金属粉末（尤其是特殊处理铁粉）和连二亚硫酸盐型。

碱改性糖产物的除氧机制是基于下列变化进行的：

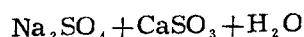
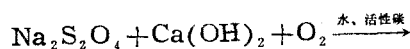
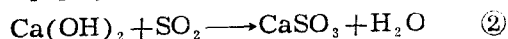
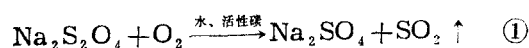


金属粉末型去氧剂之所以能够除氧，是因为这些金属粉末在水和电解质的催化下，容易被空气中的游离氧所氧化，生成高价金属氧化物。以特殊处理铁粉为例，其化学反应如下：

金属卤化物



连二亚硫酸盐型的去氧机制：



从上面例举的去氧剂除氧机制的化学反应方程式看，无论哪一类去氧剂，其除氧机理都是基于化学还原反应。

二、去氧剂的除氧能力

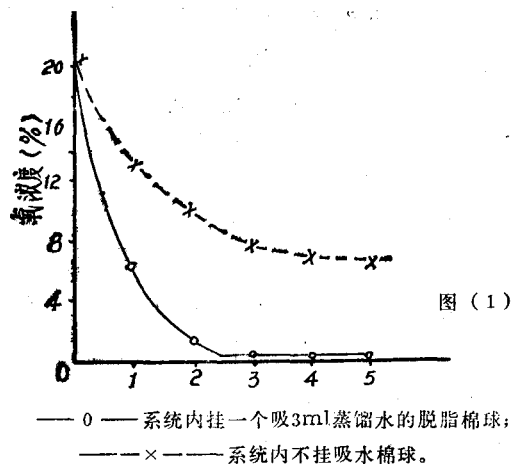
去氧剂的除氧能力随去氧剂组成物的不同而异；同一去氧剂，因其所处的环境条件不同，去氧速度也不一样。因为去氧剂的除氧机理是以化学还原反应为基础的，所以其除氧能力可根据化学反应方程式计算。但是，影响化学反应的因素很多。例如系统中的温度、压力、湿度都直接影响化学反应的速度。葡萄糖及葡萄糖氧化酶组成的去氧剂，其除氧能力取决于葡萄糖氧化酶的催化活性。碱改性糖产物在反应过程中生成各种分解产物，这些产物仍未完全明了，除氧能力也各有差异。这类去氧剂的反应速度不同。有些产品在一天内可完全除去相应的密封系统中之游离氧，而有些产品则需二天才能完全除氧。此外，该去氧剂只在常温下才显出其活性；在 -5°C 下，其除氧能力便减弱，而且恢复到常温后也不能恢复到原来的吸氧能力。在 -15°C 下，这类去氧剂便失去除氧效果。

根据化学反应，1克连二亚硫酸钠可以跟0.184克氧反应。在常温常压下，0.184克氧约为130毫升，相当于650毫升空气中的含氧量。故1克连二亚硫酸钠可除去650毫升空气中的氧。在活性碳催化下，水份对这个系统的反应速度影响较大。一般在三小时内可达完全除氧。

特殊处理铁粉型去氧剂的除氧能力要根据反应后生成的氧化物而定。在一般条件下，1克铁完全转化为氢氧化铁需氧0.43克，等于300毫升氧气，大约相当于1500毫升空气中的含氧量。水分对去氧剂的吸氧能力影响较大。系统中水分增加，反应速度加快，反之则慢。图（一）标示出来系统内水分对特殊处理铁粉型去氧剂反应速度的影响。

图一系统内水分对特殊处理铁粉型去氧剂除氧速度的影响。

密封系统容积2800 ml 去氧剂5克。



三、去氧剂在食品品质保持方面的应用

1. 食品变质的原因

食品加工后，在贮存、运输和销售过程中，都有发生腐败变质的可能。食品变质的主要原因有三种：生物因素、化学因素和物理因素。生物因素主要因为霉菌、细菌、酵母和其它微生物作用于食品，致使食品变质。化学因素多由于氧气的作用而使食品中的油脂氧化酸败；发生色变；维生素、蛋白质、氨基酸、还原糖等的氧化分解，造成食品品质恶化，失去原有风味。物理因素系由于水份流失，压力和冲力造成的破损，吸潮、干燥、食品的结晶化，香味散失或因温度影响而软化。

2. 防止食品变质的方法

针对影响食品品质的因素，为防止食品品质的恶化，已经采用了许多相应的措施。在防止生物因素的影响方面，曾用杀菌剂、防腐剂等化学方法。而物理方法则有用紫外线、X射线、 β 或 γ -射线辐射处理食品；或用红外线、高频和微波进行加热杀菌；或用 O_3 （臭氧）、环氧乙烷、氧化丙烯进行气体杀菌；或用高压蒸气灭菌；或用冷藏、盐渍、蜜饯等方法抑制微生物的生长、繁殖。在防止化学因素对食品的影响方面，曾用过抗氧化剂（抗坏血酸及其盐、异抗坏血酸及其盐、维生素E等），也用过充气包装（用氮气或二氧化碳气体置换包装内的空气）、真空包装等。这些方面在保持食品品质方面都相应地收到良好的效果，但

它们都不能使包装食品摆脱氧气的影响,因为食品包装容器上部空隙的气体中含有氧气(空气中氧占21%)。即使是充气包装和真空包装也不可能完全置换或除去包装容器内的空气。这些残留在包装内的氧对食品也会产生氧化作用,尤其是油脂的氧化酸败更为明显。为了使包装食品从氧的影响中解脱出来,人们采用去氧剂来保存食品。去氧剂不仅能除去包装系统中的游离氧和溶解氧,而且能继续清除在贮存期间由于渗漏现象进入容器中的氧,这是充气包装和真空包装所不可比拟的。去氧剂具有阻止氧化,抑制好气性微生物增殖之作用,利用去氧剂保存食品、药物、衣料等物品是一种简便而有效的保存法。

3. 用去氧剂作食品保存的试验

用去氧剂保持食品油脂、加工食品品质的试验做了不少,试验结果都显示出使用去氧剂保存食品的优越性。兹选择几个有代表性的试验介绍如下:

① 用去氧剂保存食品的植物油

把食品用植物油10ml浸润在3个厚滤纸筒上(50×100mm,厚1.6mm),和3克连二亚硫酸钠型去氧剂一起密封于不透气塑料袋内,使袋内空气量为200ml。对照试验不加去氧剂。在40°C下保存,定期测定酸价和过氧化物值。图2和图3分别标出用去氧剂保存食品植物油的酸价和过氧化物值随时间之变化。

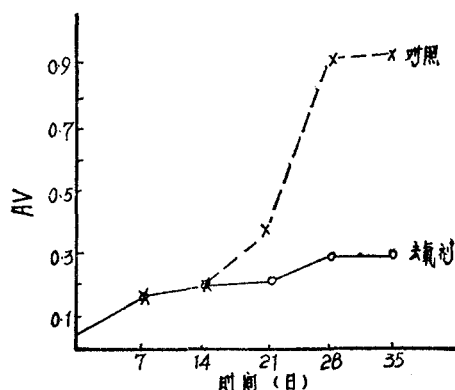


图2 去氧剂保存食用植物油的酸价随时间之变化

从图2和图3指出的结果可以知道,用去

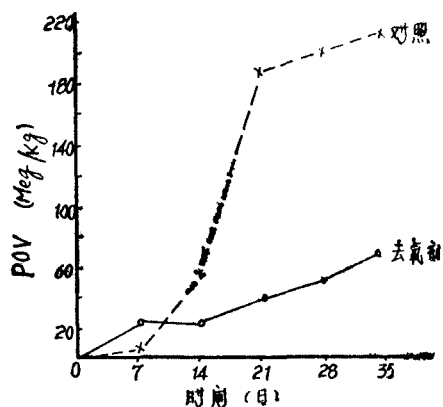


图3 去氧剂保存食用植物油的过氧化物值随时间之变化

氧剂保存植物油脂能有效地降低油脂的氧化速度,对防止酸败、延长贮存期限有良好的效果。

② 用去氧剂保存油炸兰花豆

把60克油炸兰花豆和去氧剂一起密封于遮气性高的塑料袋内,使袋中空气量在40°C下保存。每星期各取一袋样品分析油炸兰花豆中油脂的酸价(AV)和过氧化物(POV)。分析结果表示于图4。

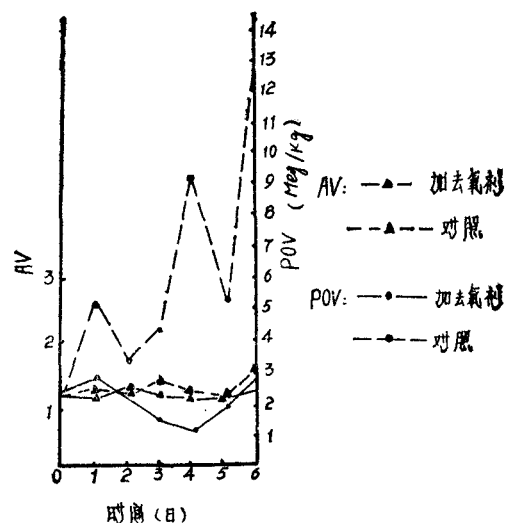


图4 油炸兰花豆中油脂的酸价和过氧化物值随时间之变化

用去氧剂(Fo—OoRo)保存油炸兰花豆的扩大试验是采用不透气复合塑料箔膜袋,每袋装油炸兰花豆10公斤,加去氧剂25克,热后密封。密封后每袋容积27立升。在32°C下贮存。以同样条件用日本三菱瓦斯化学(株)会

社制造的 Ageless-F 型脱氧剂一袋 (28.5克) 做对照试验。经两个半月贮存后, 两种去氧剂保存的产品都能维持原来的风味、色泽和其它感官特性。

③用去氧剂保存蜜饯苹果圈和深色青梅的试验

蜜饯苹果圈质地柔软, 透明, 含糖量68%。用聚偏氯乙烯箔膜袋包装, 每袋200克, 加去氧剂 (Fo—OoRo) 5 克, 热合密封。容积400ml, 在30°C下保存二个半月, 能保持原来的柔软质地, 颜色鲜亮透明, 品味正常, 只稍有些失水现象。予期用去氧剂做低糖度的果脯保存, 在风味、感官特性及防霉等方面会有良好的效果。

果脯深色青梅容易受空气中氧的作用而褪色。用去氧剂 (Fo—OoRo) 保存深色青梅取得令人满意的效果。

采用不透气塑料袋和聚偏氯乙烯袋二种包装。把150克深色青梅和5克去氧剂同封用袋内, 容积500ml。做同样条件而不加去氧剂的对照试验。其颜色随时间的变化如表1所示。

去氧剂保存深色青梅的颜色随时间之变化情况

表 1

包装材料	编号	去氧剂量 (g)	时 间 (天)			
			0	7	12	18
不透气 塑料袋	1	5	0	0	0	0
	2	0	0	0	—	—
聚偏氯 乙烯袋	3	5	0	0	0	0
	4	0	0	0	—	—

结果示意: 0, 原来的深绿色; 一, 褪为草绿色;
——, 褪为黄绿色。

④用去氧剂保存糕点品质的试验

盒装蛋糕与去氧剂一同密封于不透气塑料袋内, 以不加去氧剂者为对照试验, 在湿度为80%、温度30°C下保存。观察霉菌繁殖情况和测定包系统内残留氧气的浓度。实验结果表示于表2和图5。

四、用去氧剂进行谷物的防虫, 杀虫试验

系统内霉菌繁殖的情况 表 2

试 验	时 间 (星期)				
	0	1	2	3	4
加去氧剂	—	—	—	—	—
对 照	—	+	++	+++	+++

—、未发现霉菌;
+、发现一个霉菌菌落;
++、发现几个;
+++、布满霉菌菌落。

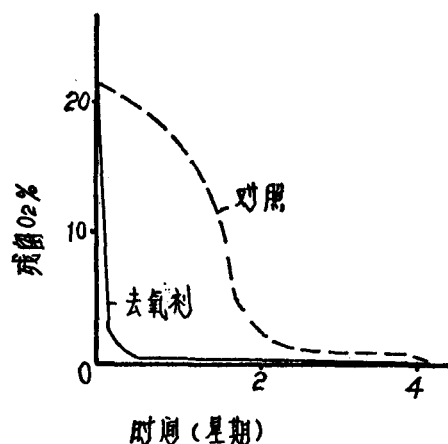


图 5 包装系统内残留O₂浓度随时间之变化

在谷类粮食, 糖果点心, 干果等物品中, 易受昆虫之害即影响食物的质量, 又不符合食品卫生要求。用去氧剂对绿豆和大米进行防虫、杀虫试验、效果显著。

1. 用去氧剂对绿豆进行防虫试验

把市购绿豆500克和去氧剂(Fo—OoRo)5克一同封于不透气塑料袋(300×180mm²)中, 容积1000ml。做不加去氧剂的对照试验。在30~32°C室温下存放。两星期后发现对照组有活的谷蛾, 加去氧剂未发现活谷蛾。三星期后, 对照组有活谷蛾, 袋内虫粪量增加; 加去氧剂组仍未见谷蛾, 也没有虫粪出现。

2. 用去氧剂对大米进行杀虫试验

把大米50克、活的象鼻虫10只、去氧剂5克一起密封于包装袋内。不加去氧剂的为对照试验。30°C室温存放。加去氧剂组只经过3个小时, 10只象鼻虫便全部僵直。试验结果记录于表3。

去氧剂对大米杀虫试验的效果 表 3

袋 号	去 氧 剂 量 (g)	时 间 (小时)							
		0	3	7	24	168	216	288	
		活 虫 数							
1	5	10	0	0	0	0000	0	0	
2	0	10	10	10	10	10	4	0	
3	5	10	0	0	0	0	0	0	
4	0	10	10	10	10	10	10	10	
5	0	10	10	10	10	10	10	10	

1、2号为不透气复合塑料袋；3、4号为聚偏氯乙烯袋；5号为聚乙烯食品袋。

五、去氧剂应用于抑制微生物增殖和菌种保藏的试验

微生物的新陈代谢和增殖取决于其所处之环境。影响微生物繁殖及代谢的因素有化学因素，物理因素和生物因素。化学因素包括水分、无机离子、氮源和炭源等。物理因素包括温度、pH、氧分压和氧化还原电位差等。生物因素主要是指微生物间的竞争性和拮抗作用。根据微生物增殖对氧的需求，通常把它们分为三大类。则只有在游离氧（包括溶解氧）存在的条件下，才能增殖的微生物群称为好气性菌；在氧气存在的条件下，不能增殖的微生物群称为厌气性菌；不管有没有游离氧存在都能增殖的微生物群叫做通性厌气性菌。

好气性菌在没有氧的环境中不能生长。霉菌对氧气的需求量高，但在含氧0.01%的食品包装内，霉菌（*Fusarium* SP., *Aetemaria* SP.）仍能生长。好气性细菌*Pseudomonas*和*Achromobacter*在含氧0.1%的条件下也能生长。表4给出霉菌生育的浓度（水中）。图

霉菌生育的氧浓度（水中） 表 4

菌 名	最小氧浓度 (%)	最适氧浓度 (%)
<i>OosporaBactis</i>	0 附近	0.03
<i>Asp. flayus</i>	0.002	0.038
<i>Asp. niger</i>	0.006	0.056
<i>Pen. expansum</i>	0.003	0.056
<i>Pen. roqueforti</i>	0.008	0.078

6和图7表示好气性细菌的增殖与氧分压的关系。

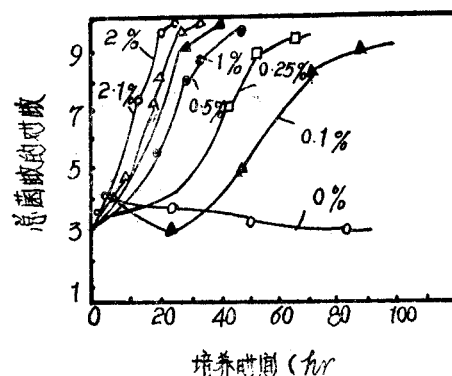


图 6 好气性细菌*Pseudomonas*的增殖与氧分压的关系

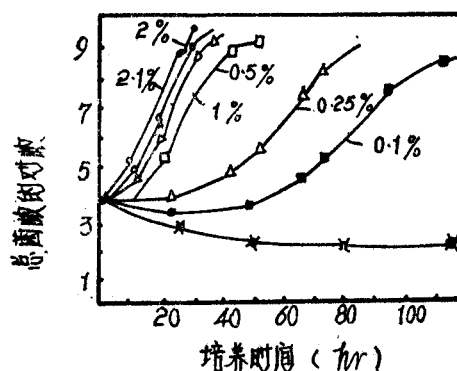


图 7 好气性细菌*Achromobacter*的增殖与氧分压之关系

去氧剂不仅能清除密封系统内的游离氧和溶解氧，而且能继续维持系统处于无氧状态。因此，去氧剂既能有效地抑制好气性微生物的生长，也为厌气性菌的培育创造条件。用去氧剂（Fo—OoRo）对柠檬酸产生菌黑曲霉 r-144-131；木霉 3，3032、34261、261、5[#]；谷氨酸产生菌 T6-13 做过抑制生长和菌种保藏试验，对厌气性已酸菌进行培养试验。

1. 去氧剂（Fo—OoRo）对黑曲霉、木霉、细菌生长的抑制试验

把已接种柠檬酸产生菌黑曲霉 r-144-131 的麦芽汁琼脂斜面 and 5 克去氧剂（Fo—OoRo）一起密封于不透气塑料袋中，三小时后，放于 30°C 保温箱中培养。对照试验不加去氧剂。生长情况如表 5 所示。

去氧剂对r-144-131生长的抑制作用 表 5

袋号	去氧剂量 (g)	时 间 (天)				
		1 天	2 天	3 天	4 天	5 天
		生 长 情 况				
1	5	不长菌丝	不长菌丝	不长菌丝	不长菌丝	不长菌丝
2*	5	未加去氧剂,长出白色菌丝	已加去氧剂菌丝稍增厚,无孢子	菌丝量同第二天,无孢子	菌丝停止生长,无孢子	菌丝停止生长,无孢子
3	0	长出白色菌丝	菌丝增厚产生少量孢子	菌丝增厚孢子密度增大	孢子密度增大,变厚	孢子密度而厚

* 第二袋是接种后在30°C下培养24小时才加去氧剂密封。

去氧剂 (Fo—OoRo) 对木霉生长的抑制作用如表 6 所示:

2. 用去氧剂保藏r-144-131菌种

将培养成熟的r-144-131斜面 和去氧剂 (Fo—OoRo) 5 克一起密封于不透气的塑料袋内, 室温保藏。

菌种保藏试验才进行 3 个月, 未能检验保藏效果。从表现现象看, 去氧剂保藏微生物菌种能降低菌种的呼吸作用, 抑制其生长。由于处在密封状态下, 斜面失水现象不显著, 未见培养基出现干缩现象。关于菌种的特殊变化有待进一步试验。

3. 去氧剂对厌气性己酶菌6~2号的培养试验

采用下述液体培养基对厌气性己酸产生菌 6~2号进行液体培养: HaAc 0.6% K₂HPO₄ 0.05% (NH₄)₂SO₄ 0.05% MgSO₄·7H₂O 0.02% 酵母膏 0.1% 0. CO₂ 1% 95% 乙醇 2% PH6.5, 灭菌1kg/cm² 30分钟。其中乙醇于接种前经无菌过滤后加入。培养基置于 2 立升三角瓶中, 接种后在橡皮塞上挂一袋去氧剂, 密封, 33°C培养同时做对照试验。培养 4 天后镜检结果, 加去氧剂的菌数比对照多, 菌体比对照健壮。七天后用气相色谱测定丁酸、己酸产生量如表 7 所示:

从这次试验结果看, 加去氧剂控制厌气发

去氧剂对木霉生长的抑制作用 表 6

木 霉	去氧剂量	时 间 (天)				
		0	1	2	3	4
		生 长 情 况				
3.3032	5 (克)	0	0	0	0	0
	0	0	+	++	+++	+++
34261	5	0	0	0	0	0
	0	0	+	++	+++	+++
261	5	0	0	0	0	0
	0	0	+	++	++	+
5*	5	0	0	0	0	0
	0	0	+	++	+++	++

1. 培养基为麦芽琼脂;

2. 培养温度30°C;

3. 生产情况: 0 未生长; + 菌丝长出;
++ 菌丝增厚;
+++ 长孢子。

去氧剂对己酸菌6~2号培养产酸的影响

表 7

试 验	产 物	
	丁 酸 (%)	己 酸 (%)
加去氧剂	0.175	0.775
对 照	0.239	0.785

酵己酸似无效果。但此次试验有其不周之处, 培养四天检查后, 还是用该培养液继续培养到七天而分析结果, 中途破坏了无氧系统。从对菌体的镜检和硫酸铜检查看, 培养 4 天时, 加去氧剂的试验占优势, 故该试验有待进一步深入研究。

我国对去氧剂的研制和使用正在开发之中。试验去氧剂的类型还很单调, 今后应发展新型式新品种, 以适应保存各种不同物品的需要。即要有适应保持加工食品风味、品质的去氧剂, 也要有较长时间贮藏食品的去氧剂; 要有适于含水量高的食品使用之去氧剂。也要有适于含水量低的食品使用去氧剂。

庞志瑞