

脱氧剂——食品保鲜的新材料

王 建 中

一、脱氧剂的概念

1. 脱氧剂的定义: 所谓脱氧剂 (Free-Oxygen Absorber I (FOA), Free-Oxygen Reraover (FOR) 或 Free-Oxygen Se Venget (FOS), 是指在食品密封包装时, 同时封入能除去氧气的物质, 即除去密封容器里的游离氧和溶存氧, 防止食品由于氧化而变质、发霉等。

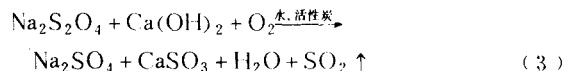
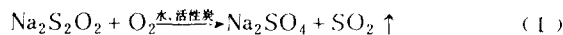
2. 脱氧剂的作用: 把脱氧剂用适当的方法应用在食品工业上, 其目的是为了保持食品原有的色、香、味。

除嫌厌氧生物外, 氧在生态界是不可缺少的物质。但在加工中, 却要受到严格的限制。因为只要包装材料密封不严或是容器里有少量的游离氧存在, 就会使食品直接氧化或受微生物的影响而变质。脱氧剂具有能同时防止氧化和抑制微生物生长的特点, 所以是一种新的保持食品质量的好方法。

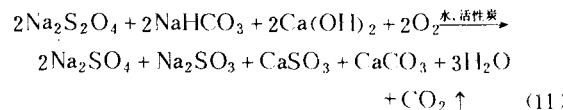
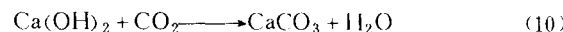
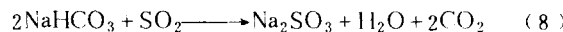
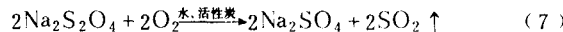
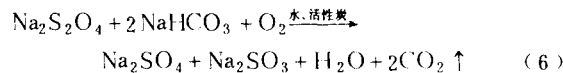
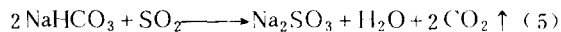
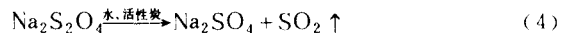
3. 脱氧剂的开拓和发展: 在1925年~1958年之间各国都研制了各种脱氧剂并付诸应用。如1943年英国低温研究所 I shet Wood 研究了干燥食品用铁系化合物脱氧剂保存的技术。1953年西德 Brinkmann 介绍了用锌、铝、铁等金属和活性碳组成的脱氧剂。在美国, 1958年 Loo 发明了以硫酸盐和亚硫酸盐作主剂的脱氧剂。日本在1969年发明了以连二亚硫酸盐作主剂的脱氧剂。近年来, 国外脱氧剂的研究发展很快。应用的领域也很广, 主要是食品、医药。其他如纤维和皮毛制品, 文物及各种精密产品的保藏也有应用。脱氧剂分有机系和无机系两大类。

二、主要脱氧剂的化学成分及作用机理

1. 以连二亚硫酸盐作主剂, 氢氧化钙及植物活性炭为辅剂配合制得的脱氧剂仅能除去氧气。如果需要除去氧气同时产生二氧化碳气体来保持生鲜食品的鲜度, 可以加入碳酸氢钠作辅剂。在仅仅脱氧的情况下, 连二亚硫酸盐和氧的反应受活性炭和水的相互影响及水的绝对量的影响, 反应的速度和除去游离氧所需要的时间不同。并且发生的二氧化硫气体由于和碳酸氢钠的作用还能控制二氧化碳气体的发生量。其反应如下:



在以除氧及发生二氧化碳为目的的情况下:



在连二亚硫酸盐中加入水不会发生激烈的反应, 如以活性炭作为触媒在连二亚硫酸盐中加入水就发生激烈的氧化反应, 伴以发热 (温度可达60~70℃) 同时产生二氧化硫气体, 脱氧剂和氧的反应机理如式(1)和(2)同时分别进行, 最终如式(3)所示脱去氧。这个反应由于活性炭和水的催化而快速进行, 1~2小时内除去容器内80~90%的氧, 通常3个小时终止反应。在容器内由于温度、湿度及压力的变化, 式(1)的反应可能激烈地进行, 这可能会发生二氧化硫在食品内残留的问题。除非调整反应速度, 使反应缓慢地进行。作为辅剂的氢氧化钙存在时, 活性炭才有可能吸附二氧化硫并使之反应生成硫酸盐、亚硫酸盐。

在除去氧气及产生二氧化碳气体的反应过程中, 有添加水的量和方法及由于反应产生水的问题。在脱氧剂中添加的水分均匀地分散是很重要的, 这是因为植物性组织粉末 (乾物) 含有30%的水, 在混合药剂时可视为一种间接的加水方法。如上述方程式(3)(6)(11)所表明的那样, 由于作为辅剂的氢氧化钙和碳酸氢钠产生的水分和添加的水分同时存在。因此, 适量的添加水 (连二亚硫酸盐重量的10~30%) 及脱氧剂最适当的使用量的选择是重要的。

脱 氧 剂 的 成 分、作 用 原 理 及 用 途

表 1

内 容 编 号	脱 氧 剂			原 理	目 的	适 用 范 围	备 注
	主 原 料	辅 助 原 料	状 态				
1	过氧化氢、碳酸氢钠	HCl	脱脂棉吸附	氧和CO ₂ 组成量的变化	延缓老化和后熟	新鲜果品	
2	丙烷、丁烷	燃料气体	气 体	低氧环境	延长贮藏寿命 保持质量	生、鲜食品	瑞 士
3	连二亚硫酸盐、氢氧化钙、碳酸氢钠	活性炭、水	粉 末	还原反应	保持鲜度	生、鲜食品	
4	钯	氧化铝粉末、混合气体 (N ₂ 92%, H ₂ 8%)	以分散的塑料薄膜作载体	氧化反应	防止氧化	加工食品	美 国
5	沸 石		粉 末	吸附游离氧	气调贮藏法	新鲜果品	
6	纤维素 (吸湿纸浆)	安息香酸及其盐类、脂类、	纸浆片	吸湿、气体组成的变化、防腐	抑制霉菌、细菌的繁殖,保持鲜度	新鲜果品	
7	葡萄糖、葡萄糖氧化酶	亚硫酸盐、纸浆脱脂棉、轻石	纸浆片	酶作用	防止氧化、腐败、生锈	包装容器	
8	亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、草酸	活性炭	粉末、片剂	还原反应	防止氧化、劣变	石油制品、食品、油脂、金属	
9	连二亚硫酸盐、碱性物质	活性炭、糊精、水	粉末、颗粒	还原反应	防止氧化、劣变	有机、无机物	
10	氧化还原染料	次亚硫酸钠、氢氧化钠、活性炭	溶 液	氧化还原反应	除去溶解的氧	水、有机溶剂里溶解的氧	
11	亚硫酸氢钠、碱性物质	醇、活性炭、水	块 状	还原反应	停止氧化作用	生鲜食品、加工食品	
12	连二亚硫酸盐、碱性物质、碱金属的氢氧化物及碳酸盐	活性炭、二氧化硅、多孔性填充剂、水	粉末、固体形	还原反应	防止硬化、变质、变色、及防霉、防虫、防锈	皮革、纤维、新鲜食品、油脂、金属有机药物	见附注1)
13	连二亚硫酸盐、弱纤维物质	硅胶、沸石、活性硅藻土	粉 末	还原反应	长期保持质量	生鲜食品、加工食品	
14	次硫酸盐、氢氧化钙	活性炭、水	粉 末	还原反应	防止鲜度降低	生鲜食品、加工食品	
15	维生素C、维生素C的钠盐、氢氧化钙	活性炭、水	粉 末	还原反应	保藏食品	生鲜食品、加工食品	见附注2)
16	焦性○食子酸、○食子酸、对苯二酚、碱性物质	活性炭、水、甲醇	粒状、片状	氧化发应	保 鲜	生鲜食品、加工食品	
17	亚硫酸盐、亚铁盐、铝盐	硫酸钙、硫酸钡、纤维素、硅藻土、活性炭、活性白土、水	粉末、固体	还原反应	保存食品	各种食品	见附注3)
18	连二亚硫酸盐、碱性物质	活性炭、水	粉 末	还原反应	防止氧化、酸败、生锈	生鲜食品、油脂、金属	见附注4)
19	亚硫酸盐、铝的盐类、碱金属、碱土、金属、含氮的碱性化合物	硫酸钙、硫酸钡、硅藻土、珠光铸铁沸石、活性白土、硅胶、活性炭、纤维素、水	粉末、固体	还原反应	长期、保存食品	各种食品	

续表

内容 编号	脱 氧 剂			原 理	目 的	适用范围	备 注
	主 原 料	辅 助 原 料	状 态				
20	连二亚硫酸盐、具有结晶性的碱性物质	活 性 炭	粉末、固体	还原反应	防止氧化	生鲜食品、油脂金属有机化学用品	
21	亚硫酸盐、亚铁盐化合物、氨盐	硫酸钙、硫酸钡、硅藻土、纤维素、沸石、活性白土、硅胶	固体、粉末	还原反应	保藏食品	各种食品	
22	葡萄糖、木质素、丹宁、维生素C的异物体及其盐、碱性物质	天然纤维、硅藻土、活性炭、硅胶、水、纸浆板	粉末、片状纸浆	还原反应	保存物品	食品、饲料、毛皮、衣料	
23	铁、铜、锡、锌、镍、硫酸钠、亚硫酸钠	金属卤化物、水难溶性充填剂	粉末、固体	酸化反应	防止食品的腐败、生霉和劣变	生鲜食品、加工食品	
24	锡~锑、过渡金属	金属卤化物、水难溶性充填剂	粉 末	酸化反应	防止食品的腐败、生霉和劣变	各种食品	
25	连二亚硫酸盐、碱性物质	醇类、活性炭	粉 末	还原反应	保持质量	各种物质	
26	连二亚硫酸盐、亚硫酸钙	钒的氧化物、氧化铁锰的氧化物、活性炭、水	粉 末	还原反应	保 鲜	各种生、鲜食品	

附注1) 连二亚硫酸盐1克分子、碱土、金属、氢氧化物或碳酸盐4~30克分子，水0.08~160克分子。

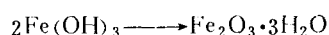
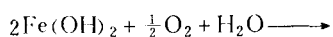
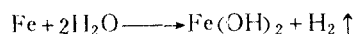
2) 维生素C及其钠盐1分，氢氧化钙1~4分，水0.1~1.0分。

3) 亚硫酸盐、亚铁盐或其它过渡金属的盐类100分，水分2~200分。

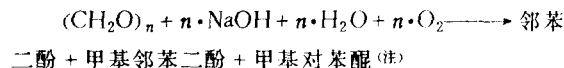
4) 连二亚硫酸盐1分、活性炭0.2~20分，水0.1~40分。

1克氧气在标准状态(0℃, 1个大气压)下占有700毫升的容积。1克连二亚硫酸盐作为还原剂，消耗0.184克氧，有可能除去130毫升的氧。

2. 铁系脱氧剂由于铁粉的最终氧化物的形式不定，氧的消耗量也不恒定。1克铁在成为氢氧化铁的情况下，要消耗300毫升(0.43克)的氧，此反应在标准状况下反应进行到底时，1克铁的氧化需空气1500毫升，效果极为显著，因而是经济的。在铁的氧化条件下，通常被认为伴有氢产生，在铁系脱氧剂里应首先考虑到这一点，加有抑制氢的产生及处理已经产生的氢的物质，经过特殊处理的铁系脱氧剂的反应如下：



3. 有机系脱氧剂主要是糖的生成碱性衍生物，在反应系统内，由于不同的条件能产生多种分解物。使有机系脱氧剂的除氧能力存在差异，其具体的成分尚不清楚，糖的碱性衍生物脱氧机理推测如下：



经由连二亚硫酸盐、特殊处理的铁粉及糖的碱性衍生物作为脱氧剂的反应机理即使从化学反应式也可以很明白地看出这些都是还原反应。另外作为脱氧剂必须具有速效、长效和标准性。由于脱氧剂的除氧机理是化学反应，反应速度受温度、湿度、压力的变化及所用的催化剂的不同等条件的影响，因而各种不同的脱氧剂脱氧所需的时间是各不相同的，脱氧剂除去游离氧的绝对能力也不相同。

脱氧剂在通常的温度下，有很强的除氧活性，但处于-5℃低温时的情况下，除氧能力便大为降低，以后即使恢复到常温，活性也已失去，不能恢复。而在冷冻食品的保藏标准条件下，例如-15℃，脱氧剂就失去了应用的可能性。

一些脱氧剂的成分，作用原理及用途见表1。

三、脱氧剂的脱氧能力及保持加工食品质量的效果

1. 脱氧剂的形态很多，有粉末状、颗粒状、板状

等。根据其脱氧的快慢可分为速效型和缓效型二种。速效型脱氧剂在密封容器内适量存在时,大约在1小时内能使游离氧降到1/100以下,最终降到0.2%以下。至于缓效型,脱氧所需的时间为12~24小时,不过二者脱氧的绝对能力并没有差异。测定脱氧剂的脱氧能力是用粉末状的脱氧剂,取粉末状的连二亚硫酸盐的量以1克~10克分为1号~10号10个组。在实验中,脱氧剂1号到10号和400ml的空气分别封入密封的容器里,保温在20℃,每天测定密封容器中残存氧的浓度,结果如表2。

脱氧剂的除氧能力(氧浓度:%) 表2

编号	第0天	第2天	第4天	第6天	第8天
对照	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
1号	8.0	0.2	0.2	0.2	0.2
2号	0.9	0.9	0.2	0.2	0.2
3号	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2
4号	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
5号	0.7	0.3	0.2	0.2	0.2
6号	0.6	0.3	0.2	0.2	0.2
7号	0.7	0.3	0.2	0.2	0.2
8号	0.7	0.2	0.2	0.2	0.2
9号	0.7	0.2	0.2	0.2	0.2
10号	0.5	0.4	0.2	0.2	0.2

注1: 对照组对加入脱氧剂。

注2: 在包装容器内含有400ml空气。

由表2、可以看出: 1)除去400ml空气中含有的80ml氧,1克脱氧剂是足够的。2)脱氧剂1克密封在包装容器里大约30分钟后,密封系统内的氧的浓度为8%,2天后为0.2%。能在短时间内除去氧。3)要除去400ml空气中的氧,脱氧剂10克密封入包装容器大约30分钟即能全部除去。

2.使用脱氧剂和使用气体置换法防止植物油脂氧化的效果的比较见表3(脱氧剂为连二亚硫酸盐,例3、4、5同)

结果: 1)使用脱氧剂的密封包装容器里的油脂在40℃保藏35天后,酸价在0.3以下;2)使用脱氧剂、氮气置换、二氧化碳气置换防止氧化的油脂,在40℃保持到21天,酸价的变化是相同的。到第28天及第35天,使用脱氧剂的油脂氧化进展很慢,比使用氮气和二氧化碳气置换的油脂的酸价低0.1;3)使用脱氧剂,油脂的过氧化值增加缓慢,在40℃保存35天后才65mg/kg。和用置换气体的油脂的过氧化值比较,40℃28天仅为后者的1/4左右;4)从酸价、过氧化值的变化可说明脱氧剂防止油脂氧化的作用远较气体置换法为优。也即是脱氧剂能充分除去和油脂的氧化有直接关系的游离氧。

3.使用脱氧剂保持方便面条质量的试验如下:

油处理过的方便面条90克,放入不透气的薄膜容器,同时封入3克脱氧剂和200ml的空气,保存在40℃,观察方便面条的香味和色泽的变化。结果如表4。

植物油脂的酸价及过氧化价在不同情况下的变化(40℃,恒温保存) 表3

测定项目	第0天		第7天		第14天		第21天		第28天		第35天	
	AV	POV	AV	POV	AV	POV	AV	POV	AV	POV	AV	POV
脱氧剂组	0.06	1.34	0.18	21.8	0.20	20.7	0.21	35.2	0.29	47.3	0.27	65.0
氮气置换组			0.20	25.0	0.20	47.0	0.21	85.8	0.39	170	0.39	181
二氧化碳置换组			0.20	13.0	0.20	37.8	0.21	128	0.37	165	0.39	187
对照组			0.20	5.62	0.20	52.2	0.21	186	0.92	199	0.94	211

注: AV: 酸价, POV: 过氧化价, mg/kg

方便面条香味、色泽的变化(40℃保存、5点评价法) 表4

分析内容	0天		1星期		2星期		3星期		4星期		5星期		6星期	
	香味	色泽	香味	色泽	香味	色泽	香味	色泽	香味	色泽	香味	色泽	香味	色泽
脱氧剂组	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
对照组			5	5	5	5	强油腻	5	强油腻	4	强油腻	3.5	强油腻	3.5

注: 5……非常好, 4……好, 3……一般, 2……差, 1……非常差

供试验油处理过的方便面条的基本成分如下：
水分4.00%；蛋白质3.95%；脂肪19.61%；纤维0.30%；灰分1.85%；碳水化合物64.29%。

表4提示了在加入了脱氧剂后，油处理过的方便面条在40℃的恒温下保存了6周后，没有产生任何油腌味，而且色泽也保持良好，显然用脱氧剂保持油处理过的方便面条这类食品的质量是有效的。

4. 使用脱氧剂保持蛋糕质量的试验

蛋糕57克放入不透气的薄膜容器，同时封入3克脱氧剂，200ml空气。密封保存在温度30℃，湿度80%的条件下，在三周里观察容器里氧、水分的变化及生霉的程度。

蛋糕的基本成分如下：

水分30.84%；蛋白质7.95%；脂肪6.65%；纤维素0.01%；灰分0.60%；碳水化合物53.95%。

经观察，加入脱氧剂后，密封容器内的氧被迅速除去，4小时内，氧的浓度降到1.1%以下，3天后在0.15%以下。而未加脱氧剂的对照组，氧的浓度在3天后开始降低，14天后在10%以下，21天时在1.4%以下，这和霉菌发生的状况有关。也就是说伴随霉菌的增殖，霉菌本身消耗的氧也不断增加。（见表5）加入脱氧剂后蛋糕所含水分有减少的倾向，保存21天后，为25.77%。但这点水分的变化不被看作蛋糕质量的降低（见表6），并且由于加入了脱氧剂，霉菌就不能发生。不加入脱氧剂，一周后就能用肉眼观察到霉菌的群落，及闻到霉味（见表7）。脱氧剂作为容易发霉食品的防霉剂是有效的。

5. 脱氧剂对米蛀虫的杀虫效果

加工食品常常由于微生物的侵入而发生霉变，米则毁于虫蛀。脱氧剂的使用不仅可以防止食品的霉变，同时也能消灭米蛀虫。如在米的保藏中以容易发生的米蛀虫作实验对象，曾研究使用脱氧剂对杀死米蛀虫的效果。实验方法是把十条米蛀虫和100克米一起放入不透气的薄膜容器里，同时封入了3克脱氧剂和100ml的空气，保存在30℃、观察包装容器内氧气含量的变化和米蛀虫的生存数，结果如表8、表9。

由表8、9可见，加入脱氧剂后，密封容器内的氧被迅速除去，米蛀虫因窒息而死亡。未加脱氧剂的对照组，密封容器内的氧本来就有限，由于米虫本身的呼吸使之逐步减少，这使得米蛀虫在一周后才开始窒息死亡，实验结果肯定了脱氧剂在密封容器内能迅速除去氧气窒息害虫的作用。

四、脱氧剂今后研究的内容

脱氧剂的大量应用，必然会提到一系列的问题。

包装容器内氧浓度的变化 表5
(30℃恒温，80%恒温保藏，残留氧浓度%)

时间 试验组	0天	3天	7天	10天	14天	21天
脱氧剂组	1.1	0.12	0.15	0.1	0.17	0.13
对照组(含有空气)	19.8	19.8	18.7	12.7	9.5	1.4

蛋糕所含水分的变化 表6
(30℃恒温、80%恒温保藏，单位%)

时间 试验组	0天	3天	7天	10天	14天	21天
脱氧剂组	29.16	28.50	27.93	27.44	26.27	25.77
对照组(含有空气)	29.16	28.88	28.88	28.42	27.90	28.22

蛋糕发霉状况的变化 表7
(30℃恒温、80%恒温保藏)

时间 试验组	0天	3天	7天	10天	14天	21天
脱氧剂组	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)
对照组(含有空气)	(—)	(—)	(+)	(++)	(+++)	(+++)

注：(—)：没有霉菌；(+)：有一个霉菌群落，(++)：有数个霉菌群落，(+++)：长满霉菌。

包装容器内氧的变化 表8
(30℃恒温保存，残留气体浓度%)

时间 试验组	1天	1周	2周	3周	4周	5周
脱氧剂组	0.1	0.3	0.3	0.12	0.10	0.10
对照组(含有空气)	19.8	10.5	13.1	3.65	6.1	6.3

米蛀虫的生存数 表9
(30℃恒温保藏)

时间 试验组	1天	1周	2周	3周	4周	5周
脱氧剂组	0	0	0	0	0	0
对照组(含有空气)	10	9	2	0	0	0

首先，是卫生安全性，制定有关这些制品的使用准则。另外有机脱氧剂和无机脱氧剂在使用上的区别，脱氧剂的外观、形态、除氧的能力、除氧的机理、反应后的生成物，有无气体发生及阻碍，指示剂及其在反应前后的安全性等，均尚待进一步研究。

脱氧剂，作为食品保鲜的新材料，有它独特的优点。可以期待，随着我国食品工业的发展和包装材料的改进，脱氧剂将会得到食品界的重视和广泛应用。