

臭氧在肉品工业中的研究应用现状

杜 艳 李兴民 梁 锋 (中国农业大学食品科学与营养工程学院 100083)

摘 要 讲了臭氧的一些基本知识, 并对它在肉制品加工贮藏中的应用进行了综述。

关键词 臭氧 杀菌 除臭 强氧化 食品安全

The application of ozone in meat industry

Du yan Li Xingmin Liang feng

(College of Food Science and Nutrition engineering Beijing 100083)

Abstract: Some basic knowledge of ozone has been introduced, the overview of application of ozone in meat industry also been talked .

Key word: ozone antimicrobial deodorization high oxidize food safety

臭氧自被人们认识近百年来, 它的作用被逐步延伸到了各个领域 其中最受人们重视的是它的消毒作用。饮用水消毒、游泳池消毒、清洗瓜果、洗涤内衣、洁净手术室直至“非典”过后扩大到洁净注射室、候诊室、病房、会议室等。之所以消毒用途如此广泛 是由于臭氧能够在很短的时间内降解毒素, 消除异味, 臭氧发生器不需任何附件和介质, 重量很轻, 使用方便。另一方面, 臭氧机不需任何特殊包装, 可随身携带, 随时使用, 因此, 人们在对臭氧的认识和使用上目前还大致停留在消毒的概念上。

但实际上, 臭氧的作用绝不仅仅限制在消毒杀菌方面 它在食品的防腐保鲜方面还有着非常特殊的作用。用臭氧对肉类、鸡蛋、水产品以及果蔬等食品进行防腐保鲜, 既经济又有效。早在20世纪30年代, 美国就利用臭氧技术贮藏鸡蛋 前苏联利用臭氧技术处理菜花的贮藏保鲜曾取得良好的效果。近年来, 我国也有30多家冷库采用臭氧技术对水果、蔬菜、肉蛋类、乳品类冷藏保鲜。据记载, 利用臭氧技术对苹果进行贮藏, 最长能达到5个月, 出库后半个月仍保持饱满光鲜。国外在冷库中采用臭氧技术贮藏鸡蛋, 在臭氧浓度为0.6ppm、湿度为90%的条件下, 贮藏时间可达8个月之久。利用臭氧水制成的冰块来贮藏鲜鱼, 保鲜期比无臭氧法延长50%。据介绍, 臭氧之

所以有如此独特的保鲜作用, 是因为臭氧在0 时相当稳定, 不易自行分解。含臭氧的冰对融化时冰水混合物中微生物的生长有很强的抑制作用, 从而延长了鲜鱼的保鲜期。

臭氧的另一个重要性质: 强氧化作用, 随着臭氧研究的深入, 也逐渐被开发出来, 并应用于食品工艺研究 臭氧的强氧化性质在促进肉的脂肪氧化方面起了很大作用 有利于改善新工艺腊肉和火腿的挥发性风味物质成分, 提高感官品质, 对我国传统肉制品的新工艺研究提供了思路。

臭氧简介

一、臭氧的物理性质和产生方法

臭氧, 分子式为 O_3 , 分子量为48.00。在室温下, 臭氧是一种淡蓝色的气体, 有爆炸性, 有特殊臭味, 其气体密度为1.658。经冷压处理后可变为液体, 其液体密度为1.71, 沸点为-112.3。可以溶于水, 但溶解度低(3%), 在水中的半衰期约为21min, 在低硬度地下水中约为20min; 当水温降到0 时, 臭氧变得相当稳定; 臭氧在空气中的半衰期一般为20~50min, 温度越高、湿度越大, 分解越快; 在干燥低温的空气中, 其半衰期可达数小时。一般条件下, 臭氧稳定性极差, 可自行分解为氧。

产生臭氧的方法按原理可分为光化学法、电

化学法、原子辐射法和电晕放电法等几种。原子辐射法用的极少,工业应用臭氧源大多采用气体电晕放电型的臭氧发生器。

1、光化学法(紫外线法)产生臭氧 此方法是利用光波中波长短于200nm的紫外线,使空气中的氧气(O_2)分解并聚合生成臭氧(O_3),大气上空的臭氧层即是由此方法产生的。科学家发现波长 $\lambda=185\text{nm}$ 的紫外光效率最高,此时光子被氧气吸收率最大,产生臭氧的光效率为 $130\text{g/kw}\cdot\text{h}$ 是比较高的。但目前低压汞紫外灯的电—光转换效率很低,只有 $0.6\%\sim 1.5\%$,其光效率为 $15\text{g/kw}\cdot\text{h}$,所以,若用此种方法产生臭氧,则产量低,耗电大,应用价值不大。紫外线法产生臭氧时,对湿度、温度不敏感,具有很好的重复性,同时,可以通过灯功率,线性控制臭氧浓度、产量,根据其特性,适应于人体治疗与作为仪器的臭氧标准源。

2、电化学法(电解法)产生臭氧 此方法是利用直流电源电解含氧电解质产生臭氧气体。多年来,人们在电极材料、电解液与电解机理、过程方面做了大量的研究工作,特别是近期发展的SPE(固态聚合物电解质)电极与金属氧化催化技术,使用纯水电解得到14%以上的高浓度臭氧,使电解法臭氧发生器技术向前迈进了一大步。我国上海唐锋电器公司研究开发了电解法臭氧发生器系列产品,臭氧浓度可达20%,最大臭氧产量为 100g/h 。该产品使用纯水电解产生臭氧后在机内直接与水混合形成 $4\sim 20\text{mg/L}$ 高浓度臭氧水,其规格为高浓度臭氧水供水量从 60L/h 到 5000L/h 。电解法臭氧发生器具有浓度高、成份纯净,在水中溶解度高的优势,具有广泛的应用前景。

3、电晕放电法产生臭氧 电晕放电法是利用交变高压电场,使含氧气体产生电晕放电,电晕中的自由高能电子离解 O_2 分子经三体碰撞反应又聚合成 O_3 分子,这种方法只能得到含有臭氧的混合气体,而不能得到纯的臭氧。电晕放电型臭氧发生器是目前应用最广泛,相对能耗较低,单机臭氧产量最大,市场占有率最高的臭氧装置。其放电器件基本构成有:高压电极、地电极、介电体与放电气隙四部分。按放电器件形状分为管式和板式;按冷却方式分为液冷与气冷;按电源分为工频与高频;其分类方法很多。

二、臭氧对微生物的杀灭作用

臭氧是一种高效消毒剂,具有强大的杀菌作用,可以杀灭各种微生物。(1)臭氧可以杀灭各种细菌繁殖体,但不同的细菌的敏感性不同。比较敏感的细菌有:枯草杆菌、肠系膜杆菌、金黄色葡萄球菌等;抵抗力中等的细菌有:普通变形杆菌、大肠杆菌等;抵抗力较强的细菌有:无色杆菌、假单胞菌等。根据测试:敏感菌和抵抗力强的菌之间杀灭浓度相差约两倍。所以,根据不同的菌种,不同的场合,选择不同的浓度与杀灭时间,才能取得预期的效果。(2)臭氧对空气、表面和水中的芽胞均有杀灭作用。(3)臭氧对许多病毒都有杀灭作用。当前比较重视的是臭氧能否灭活肝炎病毒。根据测试: O_3 对物体表面上的HBsAg和HAAg有破坏作用。(4)真菌对臭氧的抵抗力和细菌差不多,另外,臭氧对寄生包裹的杀灭作用也很好。

三、臭氧的杀菌机理目前认为:臭氧是一种强氧化剂,灭菌过程属生物化学氧化反应,臭氧杀菌主要是靠其分解后产生的新生氧的氧化能力。(1)臭氧能氧化分解细菌内部葡萄糖所需的酶,使细菌灭活死亡;(2)直接与细菌、病毒作用,破坏它们的细胞器和DNA、RNA,使细菌的新陈代谢受到破坏,导致细菌死亡;(3)臭氧与细胞壁的脂类的双键起反应,穿破胞壁,进入细胞壁内,作用于外壳脂蛋白和内面的脂多糖,使细胞的通透性发生改变,最后导致细胞溶解、死亡。

四、臭氧的杀菌作用受臭氧浓度、外界温度、相对温度、有机物质、pH值、水的浑浊度、水的色度等因素影响。(1)臭氧的浓度:臭氧的浓度越高,杀菌作用加强。(2)温度和湿度的影响:随温度的增加,臭氧的杀菌作用加强,但和其它消毒剂相比,臭氧的消毒效果受温度的影响较小;湿度越大,臭氧的杀菌效果越好;(3)有机物的影响:杀灭被有机物保护的细菌,需要延长作用时间或加大臭氧量。(4)pH值的影响:当水的pH值高时,消毒效果不好,应增加臭氧量。(5)水的浑浊度的影响:水的浑浊度对臭氧消毒有一定的影响,浑浊度在 5mg/L 以下,则影响不大。

五、毒性及对物品的影响 空气中臭氧浓度达到 $0.02\sim 0.04\text{ppm}$ 时,便可嗅知,浓度达到 2ppm 时,可引起呼吸加快,胸闷等症状,在 $5\sim 10\text{ppm}$ 时,可引起脉搏加快、疲倦、头疼,停留1小时,可发生肺气肿,甚至死亡。在有人的情况下,空气中臭氧的

容许浓度为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。臭氧对多种物质有腐蚀性,尤其是橡胶类制品,在 O_3 作用下易变硬变脆,甚至裂开。对织物,可使其轻微褪色。

臭氧在肉类工业的应用

一、冷库消毒

冷库一般每年清库一次。空库消毒是保证储藏质量的一项重要工作,特别是旧库,更要重视。冷库湿度大,储藏的食品丰富,是各种微生物生长繁殖的理想场所,空库消毒不好,库内各种菌将直接污染储藏食品,造成严重霉烂变质。空库消毒在新商品入库前进行,对库内进行清扫,垫板冲洗晾晒后,移入库内,即可消毒。臭氧发生器按 $1000\text{m}^3/10\text{G}/\text{H}$ 选择。一般开机 $24\sim 48\text{h}$,即可达到冷库 $6\sim 10\text{ppm}$ 的消毒浓度要求。库内湿度、污染程度不同,开机时间差别很大。达到要求的浓度后停机封库 48h 。注意开机和封库期间一定不要开风机。按此标准消毒细菌杀灭率可达 90% 以上,霉菌杀灭率 80% 左右。效果与过氧乙酸相当,强于甲醛和其他消毒剂。

二、对水的消毒处理

肉品厂清洗原料、工具杀菌、冷却等过程中需要大量消毒水,使用臭氧进行水处理是很有效的。其中包括良好的除臭能力、低浓度下高效的杀菌和杀病毒作用,且无残留,清洁、安全。应用表明,对人工污染的大肠杆菌,用环堡型臭氧水机中流出的臭氧水处理 $5\sim 15\text{min}$,平均灭菌率达 $99.98\%\sim 99.99\%$ 。用臭氧水反复冲洗、擦洗消毒对象,有利于增强消毒效果,脱落于 O_3 水中的大肠杆菌 0.5min 后已检测不出。随着卫生安全制度的完善和人们健康意识的增强,臭氧技术在食品工业中的应用将越来越广泛。

三、加工车间消毒

熟制品加工车间、分割车间都有比较高的卫生要求。特别是熟制品车间、成品包装间要求更高。目前我国一般采用班前班后紫外线灯消毒加定期甲醛消毒。臭氧气体杀菌力强,扩散均匀无死角。克服了紫外线灯近距离照射有效和有死角的缺点。避免了药物消毒剂的残留毒性。同时,臭氧具有除味除臭的作用。非常适合食品加工车间消毒使用。食品加工车间使用臭氧杀菌消毒按 $1000\text{m}^3/5\text{G}/\text{H}$ 选择,臭氧浓度 1ppm 。一个重要问题

是选择发生器的开机时间,目的是使上班时细菌数处于最低水平。如臭氧发生器开机 2h 可达到要求的浓度,封闭分解 2h ,则上班前 4h 开机最合适。这可以通过自控功能来实现。这样可使车间内的霉菌、细菌下降 70% 以上,同时车间内的空气变得异常清新。

四、除味除臭

食品储藏库由于长时间封闭储物,会产生严重的霉污味。食品加工车间,如下水间、皮毛加工间等都会产生刺鼻的臭味,有损工作人员的健康并污染环境。臭氧去除异味性能极强,它可快速氧化分解产生臭味及其他气味的化学物质。如臭气的主要成分 H_2S 、 CH_3SH 等都可快速分解。

五、原料肉及成品杀菌

使用臭氧对分割肉、熟制品的原料肉和成品进行杀菌,可大大减少原料肉和成品的带菌量,分解肉类食品中的荷尔蒙,从而保证产品的品质,延长货架期。臭氧对于解决分割肉的沙门氏菌的污染问题有着极佳的效果。Rusch-A-von 等国外研究者已研究出了臭氧对冷却肉表面菌(包括细菌、霉菌、酵母菌、寄生虫和病毒等)较好的抑制效果,Pohlman、Stivarius 等人把臭氧通入醋酸溶液和十六烷基氯化物溶液,对牛肉进行处理后,使得牛肉的除菌、护色及香味得到保证。国内也有研究者尝试用臭氧来控制传统火腿表面的霉菌生长,生产无霉火腿。

六、海洋水产制品加工中的应用

在冷冻水产品的冻前处理中,通过臭氧水喷淋杀菌对水产制品的卫生指标起到了很好的控制作用。在出口冻虾仁加工生产中,其改造后的新工艺流程如下:原料虾 冰水清洗 去壳、分级 低温漂洗 消毒浸泡 臭氧水喷淋杀菌 单体速冻 包冰衣 包装 冻藏。翁佩芳等人研究得出,臭氧水对虾制品的杀菌效果是明显的[3]。另外,用浓度为 $0.7\text{mg}/\text{kg}$ 臭氧水喷淋对虾及其它鱼类制品 5min ,经感官评定对色泽、风味等品质均无影响。上海水产大学王艳等对臭氧—紫外组合净化法净化贝类进行了研究,发现 UV 、 O_3 、 $\text{O}_3 - \text{UV}_3$ 种净化法中, $\text{O}_3 - \text{UV}_3$ 组合法(AOPs)灭菌效力最高,其灭菌效率分别是 UV 法及 O_3 法的 4 倍。 $\text{O}_3 - \text{UV}_3$ 的臭氧组合法净化毛蚶 8h 后使粪大肠杆菌数由 4×10^5 降低至 7×10^3 个/ 100g 贝肉, 30h 后则降低至 2.5×10^2 个/ 100g 贝肉,杀菌率达到 99.93% [11]。

酱牛肉生产的卫生管理及菌相分析

陈淑敏 刘爱萍 王 宇 (中国肉类食品综合研究中心 100068)

摘 要 通过对酱牛肉的生产加工过程进行细菌学调查,找出产品细菌污染及增殖变化规律,以有效手段加强卫生管理,延长产品货架期。进一步的菌相分析表明,在加工过程中,肉的菌相在不断发生变化:牛肉解冻后主要优势菌为微球菌属,节杆菌属和不动杆菌属;加热冷却后的优势菌群为葡萄球菌属、微球菌属和莫拉氏菌属;低温保存后乳杆菌属占绝对优势。

关键词 酱牛肉 卫生管理 菌相分析

酱牛肉是我国的传统肉制品,营养丰富,色泽诱人,口味纯正,是酱卤类肉制品中的佼佼者,作为佳肴美味,在百姓餐桌上占有非常重要的位置。

传统中式肉制品的制作过程机械化、自动化程度较低,细菌污染的几率较大,加之酱牛肉水分较高,营养丰富,又给微生物的生长繁殖提供了极好的机会,若不加以控制,不仅缩短了产品的保质期,同时很可能因致病微生物的污染和增殖,导致食物中毒,严重危害消费者的身体健康。因此在酱牛肉的生产、流通过程中,有必要对整个生产过程进行严格的卫生管理,减少微生物(主要是细菌)对酱牛肉制品的污染,并运用科学方法控制其增殖,推动产品的工业化生产进程,确保消费者的身体健康。

产品的安全性和质量在一定程度上取决于微生物的数量和种类以及它们的生长速度。了解酱牛肉生产过程中各阶段的菌相构成,及其变化、发展规律,探讨有的放矢的控制酱牛肉制品细菌性危害的可行性,是我们此次研究的又一重要内容。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 酱牛肉:生产车间中试产品

1.1.2 培养基和生化管:市售合成

1.1.3 染色液:快速革兰氏染色液

1.1.4 取样用棉签及纱布块:实验室自制

1.2 主要仪器和设备

干热灭菌器、湿热灭菌器、生化培养箱、冰箱、恒温培养箱、超净工作台、显微镜、真空包装机等。

1.3 取样方法

七、在促进肉的脂肪氧化方面的研究

臭氧的强氧化性质在促进肉的脂肪氧化方面起了很大作用,中国农大食品学院冯彩萍等研究用臭氧对新工艺腊肉进行处理,促进脂肪氧化,改善了新工艺腊肉的香味,通过色谱图分析,得到了与传统工艺腊肉近乎相同的挥发性风味物质。

八、臭氧也可用于工作服的消毒和肉类的后熟,包装等方面,日本已研究出食品臭氧无菌充填包装技术,该技术可在常温下进行,不但可保存食品原有风味,且能延长食品寿命,更对于贮藏、运输、贩卖节约了不少能源。

结束语

臭氧灭菌在我国还仅仅处于初级阶段,臭氧技术还不很完善,很多领域还有待于去发现和开发。有些食品生产企业误认为只要将臭氧气体吹入水中,即可用于灭菌消毒,这使臭氧的应用得不到应有的效果,它的杀菌效果受到很多因素的影响,如何使臭氧杀菌的效果更好的实现,还有待更深研究;同时,由于臭氧的本身不稳定性、技术还不成熟,实用化也还存在一些问题,其中最大的问题还是臭氧的制备和保存。但随着食品工业的发展,人们越来越注重食品安全,选择安全无残留的能源加工食品,是大势所趋,并且随着食品机械等配套技术的发展和完善,相信臭氧在食品工业中的应用将更加广泛。