

# 二氧化氯在食品保鲜中的应用

傅茂润 杜金华

(山东农业大学食品学院,泰安,271018)

**摘 要** 对近几年来国内外将二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )应用于食品保鲜的研究概况进行了综述,其中包括在果蔬、畜禽制品、奶制品、水产品和饮料保鲜中的最新研究进展。 $\text{ClO}_2$ 是一种高效安全的杀菌剂、食品保鲜剂,能够有效杀死微生物、无气味残留,可以阻止蛋氨酸生成乙烯,破坏已生成的乙烯,并对动植物机体不产生毒效,在食品保鲜中具有独特的性能优势。文中还对其应用前景进行了展望。

**关键词** 二氧化氯,食品保鲜,应用展望

人类食品的绝大多数都来自农产品。农产品采收后,病原微生物如腐败细菌、酵母、霉菌等会通过各种途径侵袭,这样不仅会使食品加工业遭受重大损失,而且会导致人类食源性疾病的爆发。现在,人们已经意识到在农产品中存在着大量的腐败细菌、酵母、霉菌及一些罕见的病原菌。新鲜食品中存在病原菌,人们对这一问题的担心逐渐增加,这主要是由于越来越多的食物性疾病的爆发引起的,然而遗憾的是,随着可利用食品的进一步增加,由病原微生物引起的人类疾病的发生率也随之增加了<sup>[1]</sup>。因此,食品在保鲜时必须进行杀菌,使用杀菌剂是一个较好的方法。

稳定性二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )是目前国际上公认的性能优良、效果最好的杀菌剂、食品保鲜剂,能有效减少食源性疾病,被联合国卫生组织(WHO)列为A1级安全消毒剂。由于 $\text{ClO}_2$ 较氯系列消毒剂有许多优点,具有高度的安全性,从20世纪80年代开始,已被众多国家批准用于食品领域。1996年,我国GB-2760将稳定性 $\text{ClO}_2$ 列入食品添加剂中作防腐剂,使用范围为果蔬保鲜、鱼类加工。该标准同时将 $\text{ClO}_2$ 列为食品加工助剂。

## 1 $\text{ClO}_2$ 的杀菌机理和效果

$\text{ClO}_2$ 分子结构特点是氯原子以2个配位

键与2个氧原子结合,其外层还存在一未成对电子,具有很强的氧化作用。它能迅速氧化、破坏病毒蛋白质衣壳中的酪氨酸,抑制病毒的特异性吸附,阻止其对宿主细胞的感染。 $\text{ClO}_2$ 与细菌及其他微生物蛋白质中的部分氨基酸发生氧化还原反应,使氨基酸分解破坏,进而控制微生物蛋白质的合成,最后导致细菌死亡。同时, $\text{ClO}_2$ 对细胞壁有较好的吸附和透过性能,可有效地氧化细胞内含巯基的酶,除对一般细菌有杀死作用外,对芽孢、病毒、藻类、真菌等均有较好的杀灭作用。

用浓度为100 mg/kg的 $\text{ClO}_2$ 处理大肠杆菌和单核细胞增多性李斯特氏菌30 s,灭菌率可达99.999%<sup>[2]</sup>。Noss等人<sup>[3]</sup>在pH值为7.2、水温为5℃时,用0.6 mg/L  $\text{ClO}_2$ 杀灭肠道病毒指标-f<sub>2</sub>噬菌体,30 s杀灭率即可达99%。傅月华等人利用1.4 mg/L的 $\text{ClO}_2$ 杀灭沙门氏菌,10 min后杀灭率达99%以上。杜金华等人<sup>[4]</sup>利用7.2 mg/L的 $\text{ClO}_2$ 气体杀灭苹果表面的O157:H7混合株,10 min后即可使之减少最少5 lg。Han等人<sup>[5]</sup>在20℃下,用3 mg/L的 $\text{ClO}_2$ 喷雾处理青椒,10 min后即可使青椒中的李斯特菌数减少3.7 lg。

## 2 $\text{ClO}_2$ 在食品保鲜中的应用

### 2.1 $\text{ClO}_2$ 应用于食品保鲜的依据

ClO<sub>2</sub> 的应用受到人们的高度重视是因为它具有的独特性能优势:

(1)有效杀死微生物,无气味残留,被处理果蔬原有风味不变。ClO<sub>2</sub> 有很强的杀菌作用,在 pH 值为 7.0 的水中,不到 0.1 mg/L 的剂量,5 min 内能杀灭一般肠道细菌。在 pH 值为 8.5 的水中 ClO<sub>2</sub> 的杀菌速度是氯的 20 多倍。

(2)杀菌过程不产生有害物质,对无公害食品的保鲜具有重要意义。ClO<sub>2</sub> 不与富马酸、马来酸等不饱和脂肪酸、脂肪族胺类及多糖类物质反应,因而不造成对食品、果蔬的损害。作用不受环境 pH 值的影响,适用范围广,杀菌性能不受影响<sup>[6]</sup>。

(3)阻止蛋氨酸生成乙烯,破坏已生成的乙烯,延缓果蔬衰老与腐烂。果蔬储运中,由于蛋氨酸等代谢作用而氧化分解为乙烯、CO<sub>2</sub> 等造成果蔬衰老成熟的物质,ClO<sub>2</sub> 可以迅速有效地阻止蛋氨酸的分解、消除乙烯等物质并杀灭腐败菌,起到长期保鲜的作用。

(4)对动植物机体不产生毒效。ClO<sub>2</sub> 对病毒、细菌具有较强的杀灭作用,但它对动植物机体却不产生毒效。原因在于细菌的细胞结构与高等动植物截然不同,细菌是原核细胞生物,而动物及人类是真核细胞生物。原核生物细胞中绝大多数酶系统分布于细胞膜近表面,易受到攻击,而真核细胞生物的酶系统深入到细胞里面,不易受到 ClO<sub>2</sub> 的攻击,不会对其造成伤害<sup>[7]</sup>。

## 2.2 ClO<sub>2</sub> 在果蔬保鲜中的应用

ClO<sub>2</sub> 可以显著减少采后水果病原菌<sup>[8]</sup>。稳定态 ClO<sub>2</sub> 对 MP(微处理)芒果具有较显著的杀菌效果,可延长其保存时间,并可减轻其褐变的程度<sup>[9]</sup>。采用 50 mg/L ClO<sub>2</sub> 结合 0.1% 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液对采后的蘑菇浸泡清洗 1 min,能有效的提高双孢菇的商品外观品质,在 14℃ 下能保藏 4 d,2℃ 下能保藏 6 d 以上<sup>[10]</sup>。用 ClO<sub>2</sub> 作为板栗保鲜剂进行保鲜试验,在 23℃ 的条件下保鲜 56 d,保鲜率达 95%,而且保鲜前后板栗的营养成分含量和口味无明显变化<sup>[11]</sup>。将

ClO<sub>2</sub> 用分子筛吸附,连同果蔬置于密封袋中,可达到良好的保鲜贮藏效果。Tsai 等人<sup>[12]</sup> 利用 7.8 mg/L 的 ClO<sub>2</sub> 保鲜番茄,处理 10 min 可以显著减少番茄的腐败,而且没有任何化学物质残留,不破坏番茄的表皮颜色。Hodges<sup>[13]</sup> 使用 5 mg/L 的 ClO<sub>2</sub> 保鲜菠菜,可使之在 10℃ 下保存 16 d 以上,叶绿素的损失较小。Nora 利用 ClO<sub>2</sub> 保存马铃薯,可以有效杀灭镰刀霉,防止马铃薯软腐病、干腐病和晚期枯萎病,延长贮藏期。

## 2.3 ClO<sub>2</sub> 在畜禽制品保鲜中的应用

经 ClO<sub>2</sub> 溶液浸泡的禽类,可有效控制微生物生长,延长贮藏期,并能保持鲜美的口味。经过 100~200 mg/L ClO<sub>2</sub> 处理 2 min 后的酱鸭,其保存时间在常温下可达 26~30 d,品质仍能保持较好<sup>[14]</sup>。经稳定性 ClO<sub>2</sub> 处理的鸡肉在 5℃ 下,可有效的延长贮存期。用 ClO<sub>2</sub> 处理禽蛋,保鲜效果亦良好,且不影响蛋的孵化。Pohlman、Jimenez-Villarreal 等人<sup>[15~19]</sup> 使用 ClO<sub>2</sub> 处理绞碎牛肉,可以减少李斯特大肠杆菌和沙门氏菌,对于牛肉的颜色和风味没有影响,而且可以保持或延长牛肉馅饼的货架期。

## 2.4 ClO<sub>2</sub> 在奶制品保鲜中的应用

采用 50~100 mg/L ClO<sub>2</sub> 对鲜牛乳处理,在 30℃ 条件下保存时间可达 24h,显著延长了鲜牛乳的保鲜时间,而且 ClO<sub>2</sub> 在 3~4 h 内衰减完毕,不会影响鲜牛乳的各种理化指标<sup>[18]</sup>。在初乳中添加 0.5% ClO<sub>2</sub> 溶液,可保鲜 3 个月不发生霉变<sup>[19]</sup>。Boddie<sup>[20]</sup> 利用 ClO<sub>2</sub> 处理牛乳,可以减少其中 80%~90% 的奥里斯葡萄状球菌和链球菌,延长贮藏期。

## 2.5 ClO<sub>2</sub> 在水产品保鲜中的应用

稳定性 ClO<sub>2</sub> 可以减少海产品的细菌数<sup>[21]</sup>。对鱼、贝类具有较好的防腐效果,不同的品种,保鲜效果不一样,在低温下对鱼、贝肉的保鲜时间可大大延长。对虾捕获 48 h 后头尾和肢体变黑、变质、发臭,用 ClO<sub>2</sub> 处理后,可防止虾体变黑、腐败,在 0℃ 时保鲜时间可长达 8~10 d<sup>[22]</sup>。Kim 等<sup>[23]</sup> 利用 ClO<sub>2</sub> 代替氯对大

西洋鲑鱼和红鲱鱼进行处理,20~200 mg/L 的剂量处理 5 min,可以显著减少大肠杆菌和沙门氏菌的数目。Andrews<sup>[24]</sup>利用 ClO<sub>2</sub> 浸泡代替液氯保存小虾和小龙虾,可以显著减少需氧菌的数目。

## 2.6 ClO<sub>2</sub> 在饮料保鲜中的应用

在啤酒中添加 ClO<sub>2</sub> (一般不超过 3.5 mg/L),不仅可延长啤酒的保鲜期,而且不影响啤酒的口味<sup>[25]</sup>。在果汁饮料中保鲜加入量按产品最终浓度 5~10 mg/kg 为宜。矿泉水的保鲜按 0.2~0.5 mg/kg 加入,可延长保存期<sup>[26]</sup>。Pao<sup>[27]</sup>使用 ClO<sub>2</sub> 代替热杀菌对鲜橙汁进行保鲜,可以显著减少大肠杆菌的数目,而且不会影响橙汁原有的感官品质。Winniczuk 等<sup>[28]</sup>利用几种杀菌剂对柑橘汁进行保鲜,以 ClO<sub>2</sub> 的使用浓度最低,效果最好。

## 3 ClO<sub>2</sub> 在食品保鲜中的应用前景

近年来,随着人民生活水平的提高和对自身健康的关注,人们对于食品的安全性要求越来越高,而且食品安全性问题已成为制约我国食品走向国际的重要因素,因此,提高食品的安全性已成为食品行业急需解决的技术型问题。ClO<sub>2</sub> 是 A1 级安全消毒剂,具有很强的杀菌能力;同时杀菌过程不产生有害物质,不影响食品的风味和外观品质,是目前国际上公认的性能优良、效果好的食品保鲜剂。世界上许多国家将其广泛用于食品的保鲜,但在我国这方面的研究和应用还比较少。随着技术的发展和研究的深入,稳定性 ClO<sub>2</sub> 在食品保鲜中必将得到越来越广泛的应用。

## 参 考 文 献

- 1 Beuchat J R. Surface decontamination of fruit and vegetables eaten raw[J]. J Food Safety, 1998 (18): 101~112
- 2 陈仪本,欧阳友生,黄小莱等. 工业杀菌剂[M]. 北京:化学工业出版社精细化工出版中心,2001
- 3 Noss C I. Chlorine dioxide reactivity with polteins [J]. Water Research, 1986,20(3):351~353
- 4 Du J, Han Y, Linton R H. Efficacy of chlorine dioxide gas in reducing escherichia coli O157:H7 on apple surfaces[J]. Food Microbiology, 2003, 20: 583~591
- 5 Han Y, Linton R H, Nielsen S S et al. Reduction of listeria monocytogenes on Green peppers (*Capsicum annuum* L.) by gaseous and aqueous chlorine dioxide and water washing and its growth at 7℃ [J]. Journal of Food Protection, 2001,64(11):1 730~1 738
- 6 马小燕,刘秀英. 二氧化氯的应用研究与进展[J]. 环境与健康杂志,1998,15(2):94~96
- 7 张 鑫. 二氧化氯的应用与研究[J]. 安徽农业大学学报,1996,23(4):610~612
- 8 Roberts R G, Reymond S T. Chlorine dioxide for reduction of postharvest pathogen inoculum during handling of tree fruits[J]. Applied & Environmental Microbiology, 1994, 60 (8): 2 864~2 868
- 9 潘永贵,植丽华,黄德凯. 稳定性二氧化氯在 MP 芒果上的应用研究[J]. 食品科学,2003,24(2):142~144
- 10 郭 倩,凌霞芬. 利用稳定态二氧化氯进行双孢菇保鲜研究[J]. 食用菌,1999,3:36~37
- 11 袁道强,舒友琴,赵立魁. 二氧化氯板栗保鲜剂的应用研究[J]. 山西果树,2001,3:4~5
- 12 Tsai L S, Huxsoll C C, Robertson G. Prevention of potato spoilage during storage by chlorine dioxide [J]. Journal of Food Science, 2001, 66(3): 472~477
- 13 Hodges D M, Forney C F, Wismer W. Processing line effects on storage attributes of fresh-cut spinach leaves[J]. Hortscience: a Publication of the American Society for Horticultural Science, 2000, 35 (7): 1 308~1 311
- 14 陈巧林,孙晓春. 二氧化氯对肉制品保鲜的研究 [J]. 食品与发酵工业,2003,29(4):67~69
- 15 Pohlman F W, Stivarius M R, McElyea K S et al. The effects of ozone, chlorine dioxide, cetylpyridinium chloride and trisodium phosphate as multiple antimicrobial interventions on microbiological, instrumental color, and sensory color and odor characteristics of ground beef[J]. Meat Science, 2002, 61 (3): 307~313
- 16 Jimenez-Villarreal J R, Pohlman F W, Johnson Z B. Effects of chlorine dioxide, cetylpyridinium chloride,

- lactic acid and trisodium phosphate on physical, chemical and sensory properties of ground beef[J]. Meat Science, 2003, 65 (3): 1 055~1 062
- 17 Pohlman F W, Stivarius M R, McElyea K S et al. Reduction of microorganisms in ground beef using multiple intervention technology[J]. Meat Science, 2002, 61 (3): 315~322
  - 18 王 丹,覃 雯. 二氧化氯对原料奶保鲜作用的研究[J]. 中国乳品工业, 2002, 30(5): 47~48
  - 19 王 丹,林劲松. 二氧化氯消毒剂在乳品加工中的应用[J]. 中国乳业, 2002, 5: 23~25
  - 20 Boddie R L, Nickerson S C, Adkinson R W. Efficacies of chlorine dioxide and Iodophor teat dips during experimental challenge with *Staphylococcus aureus* and *Streptococcus agalactiae* [J]. Journal of Dairy Science, 2000, 83 (12): 2 975~2 979
  - 21 Kim J M, Huang T S, Marshall M R et al. Chlorine dioxide treatment of seafoods to reduce bacterial loads [J]. Journal of Food Science, 1999, 64 (6): 1 089~1 093
  - 22 艾晓辉,杨先乐,毛爱民等. 二氧化氯对水产动物致病菌的杀菌效果及安全性评价[J]. 华中农业大学学报, 2002, 21(4): 367~370
  - 23 Kim J, Marshall M R, Du W X et al. Determination of chlorate and chlorite and mutagenicity of seafood treated with aqueous chlorine dioxide[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1999, 47 (9): 3 586~3 591
  - 24 Andrews L S, Key A M, Martin R L et al. Chlorine dioxide wash of shrimp and crawfish an alternative to aqueous chlorine[J]. Food Microbiology, 2002, 19 (4): 261~267
  - 24 水华章,吴锦超,袁 涛. 稳定性二氧化氯在制麦和啤酒生产中的应用[J]. 酿酒, 1999, 2: 80~81
  - 26 彭晋航. 稳定性二氧化氯在软饮料生产中的应用[J]. 山西食品工业, 1996, 2: 26~27
  - 27 Pao S, Davis C L. Citrus research and education center, lake alfred, FL. enhancing microbiological safety of fresh orange juice by fruit immersion in hot water and chemical sanitizers[J]. Journal of Food Protection, 1999, 62 (7): 756~760
  - 28 Winniczuk P P, Parish M E. Minimum inhibitory concentrations of antimicrobials against micro-organisms related to citrus juice[J]. Food Microbiology, 1997, 14 (4): 373~381

## The Application of Chlorine Dioxide in Food Fresh-keeping

Fu Maorun Du Jinhua

(Department of Food Science, Shandong Agricultural University, Taian, 271018)

**ABSTRACT** This paper summarized the application of chlorine dioxide in food fresh-keeping in China and abroad in recent years, which included the newest development of its application in fruit and vegetables, livestock products, milk products, aquatic products and beverage. Chlorine dioxide is a highly efficient, safe antiseptic and food fresh-keeper. It can kill microorganisms efficiently and with no odor remnant. It features preventing the formation of ethylene from methionine and destroying the formed ethylene, thereby providing advantage in the food fresh-keeping. This paper also discussed its future application prospect.

**Key words** chlorine dioxide, food fresh-keeping, application prospect

### 甘薯抑制胆固醇功效最佳

信息窗

日本东京大学等 3 个科研单位的科学家日前对 130 种蔬菜、水果和花卉等植物进行分析研究发现,甘薯、毛豆、姜芽、芹菜、菊花和当归等 6 种植物都有抑制胆固醇生成的作用,其中甘薯的功效最为显著。

研究实验证实,甘薯抑制胆固醇生成的功效是其他植物的 10 倍。科学家们还发现,抑制胆固醇生成的是甘薯中一种脂质和糖类相结合的物质,它具有抑制胆固醇生成后期的一种合成酶的作用。这一科研成果的价值在于发现了甘薯具有药效,今后可望用甘薯开发出降胆固醇药物。