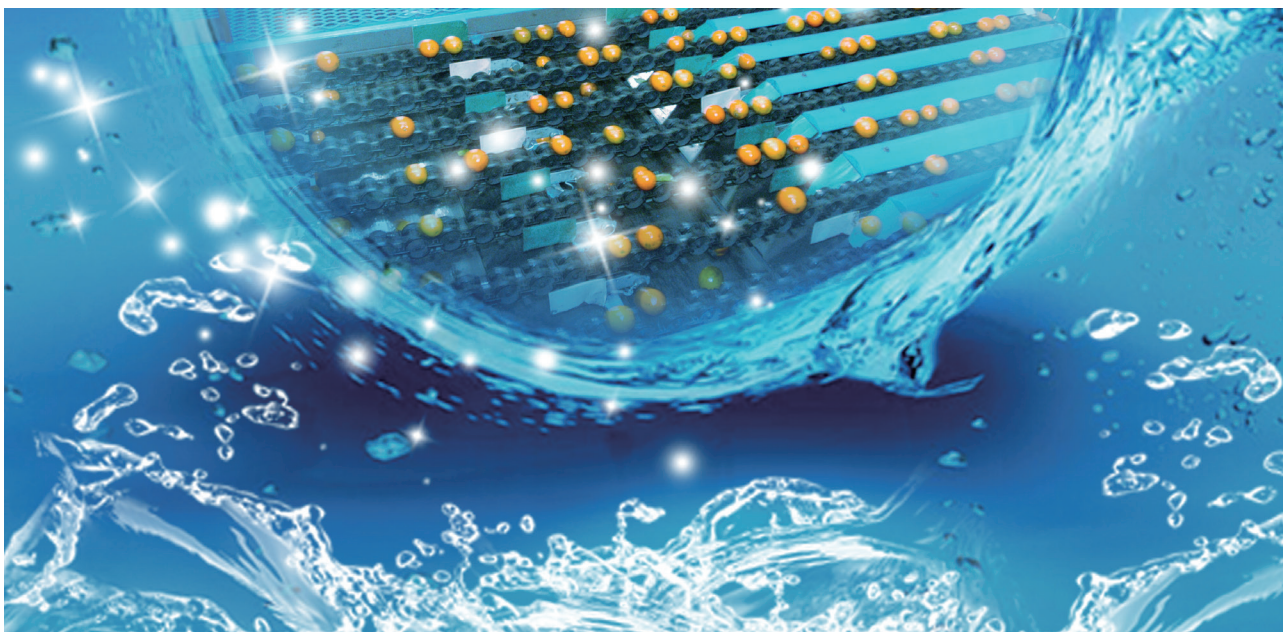




臭氧水在食品工厂清洁·除菌的案例分析

Yamabe Choubei

(日本Ohnit株式会社, 日本, 999001)

摘要: 本文论述了臭氧水在食品工厂清洁、杀菌方面的应用, 重点介绍了臭氧发生机的特性及在食品工厂的有用性, 最后展望了臭氧水的应用前景。

关键词: 清洁; 臭氧水; 杀菌; 臭氧发生机; 食品工厂

中图分类号: TQ649 **文献标识码:** C **文章编号:** 1672—2701 (2018) 07—52—06

DOI:10.16054/j.cnki.cci.2018.07.008

在2001~2005年, USDA (美国农业部) 和FDA (美国食品药品监督管理局) 一致认定: 臭氧对包括牛肉和家禽在内的制品是一种安全的食品添加剂 (Generally Recognized as Safe: GRAS)。食品工业对贮藏的牛肉使用臭氧, 是1957年获得USDA许可的。FDA认为, 在饮用水工业用臭氧处理的容器, 符合医药品等的制造品质管理标准, 在5min内, 溶解臭氧的浓度少于0.1mg/L (1975)。

由食品科学、臭氧技术和其他相关领域的专业人员构成的专家委员会, 针对臭氧在食品处理方

面的应用, 宣布臭氧属于“一般的食品安全添加物 (GRAS)” (1997年)。该专家委员会的活动是应美国中央电力研究所的要求, 开展针对臭氧在食品领域的研究。在臭氧被认定为“一般的食品安全添加物 (GRAS)”这件事上, 美国中央电力研究所做出了很大的贡献。

在1999~2000年, 为了使臭氧作为食品抗菌剂的许可申请获得通过, EPRI (美国电力研究协会) 的有关人员与原国际臭氧协会会长R.G.Rice博士向FDA提出申请, 最终获得批准并刊登在美国联邦政

府的官报上。

R.G.Rice博士是国际臭氧协会（IOA）的创办人之一，作为IOA的协会杂志《Ozone: Science & Engineering》（OSE）于1979年创刊发行，对臭氧技术的进步发挥了积极作用。研究者不仅对臭氧在食品、农业领域，还对臭氧在土壤杀菌和蔬菜病害的防治效果方面也做了深入的研究。

2006年，S.Naito等人在《OSE》杂志上报道了“臭氧在日本食品工业的利用”；K.Wei等人在“草莓和切割蔬菜的保鲜效果”一文中，比较了作为食品工业杀菌剂的臭氧和氯气的效果；C.Sopher等人“臭氧在鱼加工中的应用”的报道，推进了臭氧在减轻微生物方面的商业利用；W.Stickland等人在“臭氧处理新鲜沙拉蔬菜的6年”的报道中指出：臭氧处理不仅增加了沙拉蔬菜的贮藏寿命，而且在工厂节水、维护费用的减少、排水处理的费用减少和减少作业现场的氯臭方面作用显著。A.C.Guillen等人则报道了臭氧在其他食品工业领域的应用，他们在制酒厂的CIP（clean-in-place：原位清洗）中，比较了臭氧水清洁法与过醋酸和过醋酸·苛性钠并用法的优劣，确认臭氧水清洁法的清洁效果更加优良。

1 食品工厂内的清洁·杀菌

引起食品腐败、变质的微生物是浮游生物，其中尤其是从食品工厂的地面挥散出的二次污染菌占了相当大的一部分。这些空气中的浮游生物附着在微细尘埃和从人的口鼻飞散的小水滴上，污染了生鲜食品、食品原料和包装容器等，造成食品的腐败、变色。因此，微生物污染成为食品保存的问题，寻找制造环境下微生物污染物的对策成为食品工厂的重要课题。

对作业场所进行干燥，同时又使用紫外线等杀菌方法的场合，空气中的浮游生物和有耐受力的微生物（霉菌、酵母、细菌芽孢等）所占比例较多。另一方面，在湿度高的作业环境下和从业人员密集的场所，还能检出大肠杆菌、大肠菌群（不耐干燥的革兰氏阴性菌）。空气中浮游菌的菌数受作业人员的密度、温度、湿度和空气循环状态的影响，例如，夏天空气中的浮游菌数（20~30）/m³会在降雨后急剧减少为（5.0~6.0）/m³，但在梅雨季节，降雨反而会增加浮游菌数。

食品工厂的地面在食品的加工、制造过程中极易发生物理的、化学的变化，因而，也极易成为微生物污染的中心。因此，保持地面的清洁是食品工厂重要的卫生对策，而且排水系统要好。从这个观点来看，食品工厂在选定地面和墙面适宜材料的同时，臭氧的使用也在近年来备受瞩目。

关于臭氧杀菌，在臭氧连续注入的场合（保持臭氧浓度一定），臭氧的杀菌效率（ $\log N_0/N$ ）可以表示为： $\log N_0/N = C \times T$ ，其中 N_0 表示初期菌数， N 表示残留菌数， C 表示臭氧浓度， T 表示处理时间。以下将介绍食品工厂应用臭氧水处理的一个例子（包括制造食品名，臭氧水浓度和使用效果）。

内藤茂三给出的例子是：（生鲜蔬菜·水果；0.5~5.0mg/mL；地面清洁；能够保持生鲜度并减少大肠菌群）；（海鲜；1.0~5.0mg/mL；地面清洁；能够保持生鲜度并减少大肠菌群）；（生面条；0.5~5.0mg/mL；地面、沟渠清洁；能够保持生鲜度并减少大肠菌群）；（火腿；0.5~3.0mg/mL；沟渠清洁；减少乳酸菌，除去异臭）；（肉；0.5~1.0mg/mL；地面、沟渠清洁；能够减少大肠菌群、乳酸菌）。

在用比较高浓度臭氧水（电解式装置）进行

的试验中,使用大肠杆菌(E coli IFO 135000)考察了臭氧水的杀菌特性。当 $\log_{10}$ (CFU/mL)约为8时,在臭氧水浓度2,5,10mg/L的场合,在很短的时间(处理时间约30s)内均能有效杀菌。由于生成了芽孢,臭氧水对耐热和耐消毒药的枯草杆菌(Bacillus subtilis IFO 13719)的D值的阈值约为3.5mg/L,在此阈值以上,臭氧浓度与杀菌效果具有相关性。5mg/L(1min以内的处理时间)的臭氧浓度可使菌数下降至初期菌数的1/10以下。

在食品工厂,霉菌的除去是一个大问题。以前,黑曲霉(Aspergillus niger IFO 6341)属于臭氧难以杀灭的微生物,但西村喜之等人、内藤茂三发现,臭氧浓度达到10mg/L具有显著的杀菌效果。

2 日本Ohnit株式会社的臭氧发生器“Foam clean: FC-100”

日本Ohnit株式会社开发的臭氧泡沫发生器“Foam clean: FC-100”,是针对手洗、器具除菌等卫生管理的新提案。下面将介绍“Foam clean: FC-100”的各种特性及杀菌效果。

2.1 臭氧泡的特性

此前的臭氧水是把臭氧发生器中生成的臭氧溶解于水中生成的,水面上空气中的臭氧分压P(atm)

与水中溶解臭氧的摩尔分率x遵循以下关系:

$$P=H \times x \quad (1)$$

H是亨利常数。含表面活性剂的水溶液和臭氧发生器(日本Ohnit株式会社,SRG-100)生成的臭氧(1000~1600ppm或2.1~3.4g/m³),在“Foam clean”中的分配器中接触,能够更高效地生成泡沫。从前,气液混合的方式,采用的是喷雾塔、充填塔、板式塔和文丘里塔等方式,在这种场合下,液气比(Liquid-to-gas: L/G)对相互作用效率来说是非常重要的参数。

在本臭氧生成方式中,液气比(容积比)=0.1(30/300),或者100L/m³。生成的泡沫由多数的小气泡(直径约0.1~0.6mm)构成,臭氧溶解于微小的气泡薄膜(厚度约10~30μm)。从实验得到的臭氧浓度值高于上述关系式的推定值。通过控制泡沫的直径,在水、臭氧接触时,臭氧能够在泡沫内贮藏比较长的时间(数分钟~数十分钟),这是它的优点。图1(a)、图1(b)分别是臭氧泡沫生成流程图和生成的臭氧泡沫。

大气压是 $P_t=1\text{atm}$,液面上的臭氧浓度 $C(\text{g/N m}^3)$,水温 $T(\text{K})$,以及(1)式给出的亨利常数,水中的平衡臭氧浓度EOC(ppm)按下式算出:

$$\text{EOC}=48 \times P_t \times C / 48 \times 22.4 \times (T/273.15) \times 1/1000$$

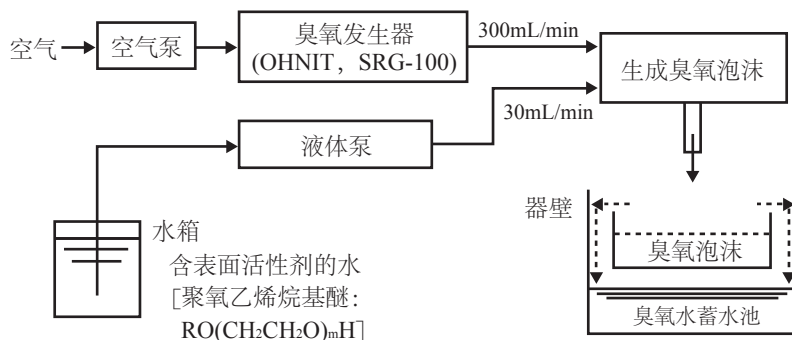


图1(a) 臭氧泡沫生成流程图

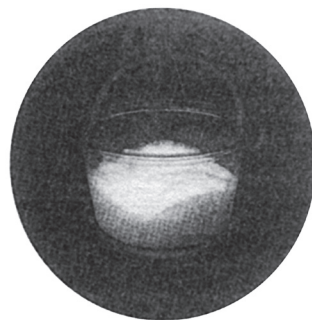


图1(b) 生成的臭氧泡沫
(可贮藏运输)

$$\times 1/H \times 1/18 \times 10^6 \quad (2)$$

其他研究者的试验结果是亨利常数H按照下式算出:

$$H = 3.84 \times 10^7 \times [\text{OH}^-] 0.035 \times e^{(-2428/T)} \quad (3)$$

上式中, 假定 $\text{pH}=7$ (即 $[\text{OH}^-]=10^{-7}\text{g}\cdot\text{mol/L}$), $T=288.15[\text{K}]$, 得到的 $H \approx 4787$ (atm/摩尔分数), 将该H值和 $P_t=1[\text{atm}]$, $T=288.15[\text{K}]$, $C=3.5\text{g}/\text{Nm}^3$ ($\approx 1600\text{ppm}$) 代入(2)式, 计算得到水中的臭氧平衡浓度EOC约为0.9ppm。另一方面, 生成的臭氧泡沫溶解后, 加入KI溶液并用硫代硫酸滴定, 测定溶液中的臭氧浓度。

试验发现: 气泡直径约0.3mm和约0.6mm的臭氧溶液, 所对应的臭氧浓度分别为3.2mg/L和3.0mg/L (该场合的亨利常数 $H=1424, 1495[\text{atm}/\text{摩尔分数}]$), 约相当于从(2)式和(3)式计算出的EOC ($\approx 0.9\text{ppm}$) 的3.4倍, 这就是臭氧泡沫的典型特征之一。

图2(a)是臭氧泡沫生成机“Foam clean: FC-100”的外形, 图2(b)是“Foam clean: FC-100”的使用图片。

2.2 用臭氧泡杀菌

臭氧泡沫的杀菌评价是由日本冈山县工业技术中心研究开发部实施的。杀菌试验是把革兰氏阴性菌 (*Pseudomonas fluorescens*) 在PET板 ($8\text{mm} \phi \times 1\text{mm}$) 上添附 10^8 以上, 然后实施试验, 测定结果见图3。试验内容: (1)不含臭氧的泡沫; (2)臭氧泡沫 (6min的连续处理); (3)臭氧泡沫 (2min处理 $\times$ 3次的反复处理, 共计6min); (4)臭氧泡沫生成后人工破坏泡沫, 使其成为臭氧水, 这样的操作总共进行4次。

试验结果显示: (1)无杀菌效果; (2) $\log(N/N_0) \approx -1.2$, 即为初期细菌数 N_0 的1/16; (3) $\log(N/N_0) \approx -2.6$, 即为初期细菌数 N_0 的1/400; (4) $\log(N/N_0)$

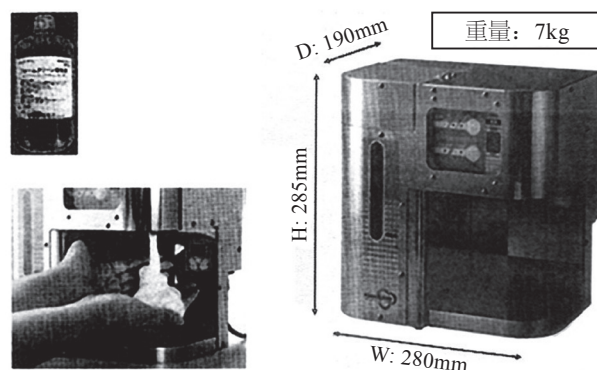


图2(a) 臭氧泡沫生成机 “Foam clean: FC-100”



图2(b) 手部消毒用 “Foam clean: FC-100”

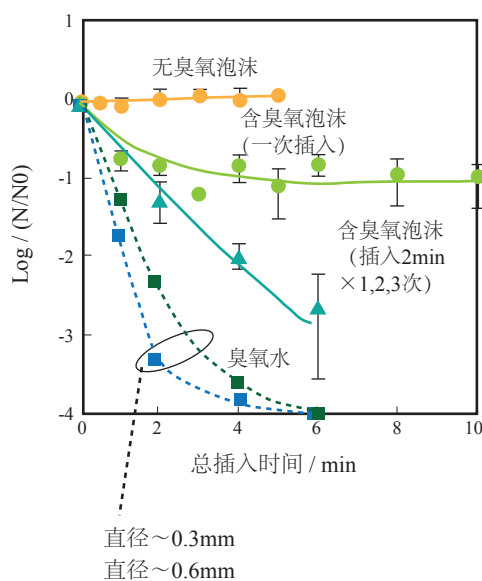


图3 臭氧泡沫的杀菌实验结果

≈-4, 即为初期细菌数 N_0 的1/10000, 杀菌效果良好。

从上述结果的(2)和(3)来看, 臭氧和细菌的相互作用, 必须积极创造与细菌直接接触的部分。因此, 洗手时的手部运动(通过手指间的交互运动, 人为地破坏气泡), 对提高消毒效果是有益的。

为了验证本装置的使用性能, 本研究将“Foam clean: FC-100”放置在从前使用乙醇消毒器的旁边, 让进店的顾客选择自己喜爱的消毒器具, 结果发现: 使用本装置消毒的顾客更多。根据对原先使用乙醇消毒过敏的孩子父母的调查, 使用“Foam clean: FC-100”后, 孩子的手部再没有出现斑疹的现象。

3 日本Ohnit株式会社的臭氧发生器sunia clean的特性及应用

最近, 日本Ohnit株式会社又开始了实现了高性能、高安全性的第二代臭氧水生成机“sunia clean”的制造、销售。该装置包含了以下3项新技术: (1)即使是高湿度的原料气体也能稳定地生成臭氧(1000h的连续运转试验); (2)使用新开发的排出器(ejector)实现最适气液混合比; (3)未溶解的臭氧气体再循环至新的溶解装置(circulation mixer)。臭氧的发生方式采用了无性放电方式, 臭氧原料利用了水中溶解的氧, 原料水的水压为0.1~0.4MPa, 臭氧水的生产量为3~12L/min, 臭氧生成量约420mg/h(水温20℃, 水流量7L/min,

装置耗电约65W)(AC100V)。图4是新系统SC-0410的模式图。表1是臭氧水的除菌效果。

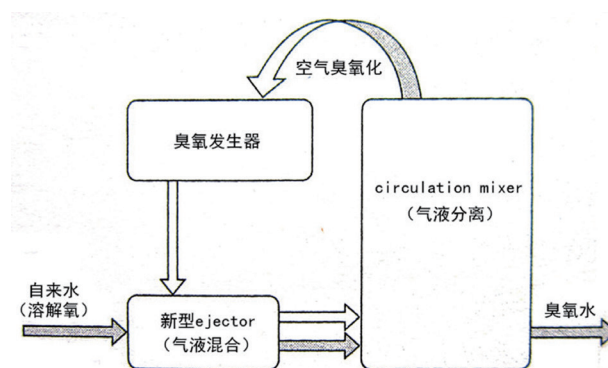


图4 sunia clean的新系统SC-0410模式图

本系统的优点是安全、无残留(能用于食材和器具等的清洁、杀菌), 而且原料只有自来水和电, 成本极低。图5~8是新系统SC-0410的使用事例。

4 臭氧安全性评价的研究

藤井等人对浓度为1.2mg/L臭氧水的安全性作了评价, 评价项目包括: (1)用鼠进行反复经口投与毒性试验; (2)用仓鼠进行口腔粘膜刺激性试验; (3)用培养细胞进行菌落形成阻碍试验。试验结果是: 7天的连续经口投与毒性试验无异常; 肉眼可见的刺激性增强顺序是臭氧水<自来水<次氯酸钠。但是, 从病理组织来看, 臭氧水与自来水没有显著差异。在用培养组织细胞进行的菌落形成阻碍试验中, 低浓度臭氧水只有轻微的细胞毒性。

表1 sunia clean 生成臭氧水的除菌效果

菌名	试验前 (*)	除菌后	
		30s	1min
大肠杆菌: Escherichia coli (NCTC9001)	5.0×10^5	0	0
沙门氏菌: Salmonella abony (ACM5080)	4.6×10^5	1	0
绿脓杆菌: Pseudomonas aeruginosa (NCTC12924)	3.3×10^5	0	0
黄色葡萄球菌: Staphylococcus aureus (NCTC10788)	2.3×10^5	0	0

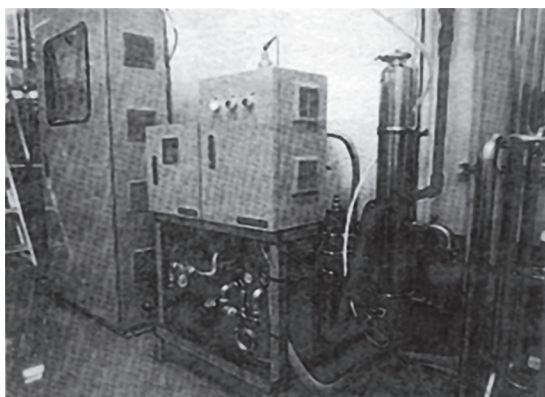
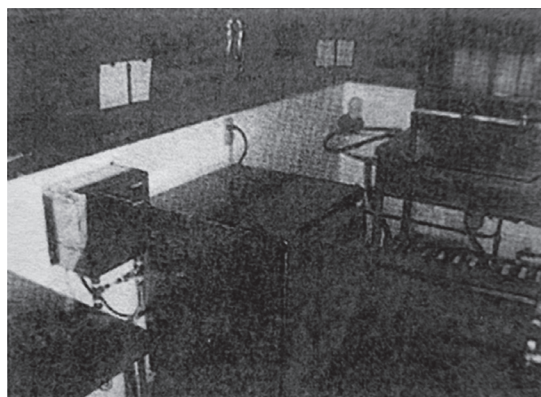


图5 某矿泉水制造厂使用臭氧水清洗塑料瓶

图6 某超市中各店铺后院内用臭氧水进行卫生管理
(食材、烹饪器具、地板的清洗、除菌) 和
消臭 (沟渠消臭)图7 某豆腐制造厂使用1ppm臭氧水对豆腐包装水进行
无残留杀菌处理图8 某精肉加工厂的肉食加车间、冷藏室及办事处安
装了臭氧制品, 在工厂入口安装用于手指消毒的foam
clean: FC-100装置

5 总结

尽管美国把臭氧认定为“一般的食品安全添加剂 (GRAS)”仅仅只有10多年的时间, 但日本已经在食品工业积极导入臭氧。臭氧水的导入已经给

日本食品工厂带来了显著的成果, 今后, 臭氧水在食品工业的应用还将继续扩大。

本文译自2015.1《食品机械装置》

The Actual Example of the Cleaning of ozone water in the Food Factory

Yamabe Choubei
(Japan Ohnit Co., Ltd., Japan 999001)

Abstract: This paper discusses the application of ozone water in food factory cleaning and sterilization. The characteristics of ozone generator and its usefulness in food factories are highlighted. Finally, the application prospect of ozone water is forecasted.

Keywords: cleaning; Ozone water; sterilizing; ozone generator; food factory