

中圖分類號：TU991；文獻標識碼：A；文章編號：1 007—2764(2005)02—0072—025

臭氧水對水產品中微生物的殺菌效果研究

郝淑賢，李來好，楊賢慶，刁石強，陳培基，石紅，周婉君

(中國水產科學研究院南海水產研究所，廣東廣州510300)

摘要本文主要就新型殺菌技術—臭氧殺菌在產品加工過程中的應用進行初步探討。結果表明臭氧水的半衰期隨其濃度的降低而延長；殺菌效果只有在高濃度且在流動狀態時水產品的才比較顯著，當濃度約為11 mg/L時，作用10min殺菌能力達85%~Xt，而濃度提高到30mg/L以上時，作用5min後殺菌能力可達95%~Xt，殺菌效力明顯強于傳統的次氯酸鈉殺菌方式。

關鍵字：臭氧水；水產品；微生物；殺菌

Study of Ozone Water on Killing Microbial in Fishery Products

Hao Shu-Xian, Li Lai-Hao, Yang Xian-Qing, Diao Shi-Qiang, Chen Pei-Ji, Shi Hong, Zhou Wan-Jun

(South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Science, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The application of ozone water on fishery product was studied in this article. As the result shown, the half life of ozone (ozone concentration decreases by 50%) is prolonged with decreases of ozone concentration; satisfied sterilizing result can be gotten with high ozone concentrate in flowing condition. Result indicated that ozone water concentration around 11 mg/L with 10min contact time killed 85% of microbial, water containing ozone above 30mg/L with 5min contact time killed 95% of microbial, which have obvious superiority to sodium hypochlorite.

Keywords: Ozone water; Fishery product; Microbial; Sterilizing

隨著漁業養殖及捕撈技術的不斷發展和我國對外貿易的進一步擴大，水產品加工行業迅猛發展，現已成為我國出口創匯的主要方式。但由於傳統的生產業中常採用次氯酸鈉殺菌、消毒，其結果是造成氯殘留污染問題，而這些殘留物對人體危害很大。與之相比，臭氧水作為一種廣譜、高效、快速的消毒劑，具有其他消毒劑所不具備的最大優點，即在短時間內還原成氧氣，不會殘留任何有害的二次污染物。目前，我國水產品加工業對此項技術的瞭解不多，本文主要針對臭氧對水產品中細菌的殺滅狀況作了一系列的實驗，以期為該項技術在水產品行業中的推廣提供一定的理論依據。

1 材料與方法

1.1 設備及原理

採用上海紫光三氧科技開發公司的臭氧發生器。型號為CF·98·30，臭氧產生量為30g/h。該設備的工作原理是通過紫外線使氧分子分解並聚合成臭氧，並通過高效氣水混合裝置，產生高濃度純淨臭氧水。

1.2 臭氧水濃度測定

量取200g/L的碘化鉀溶液20mL，加入碘量瓶中，加臭氧水100mL

DHA硫酸(1:5)5mL，混勻，靜止5min後，用硫代硫酸鈉標準溶液滴定，待溶液呈淺黃色時加入澱粉溶液幾滴，繼續滴定至顏色消失為止，計算臭氧濃度。

1.3 樣品製備

羅非魚、對蝦購于廣州大江苑菜市場。羅非魚經前處理後製成羅非魚片；蝦去頭、去殼製成蝦仁。

1.4 樣品處理方法

處理時，臭氧水的溫度低於為10℃，將羅非魚片或蝦仁浸漬于臭氧水中，一段時間後取出樣品，測定其細菌總數。實驗重複三次，取平均值。

2 結果與討論

2.1 臭氧水穩定性的測定

打開臭氧發生器一段時間後，關閉機器，測定臭氧濃度的降解情況，時間間隔為10min，結果見表1。臭氧是一種具有強氧化作用的物質，但不穩定，在水中的濃度受多種因素影響，隨著時間的推移，臭氧濃度下降。在純水中臭氧水濃度越高，其降解除速度

收稿日期：2005-02—22

廣東省重大科技興海專案(A200099H01)，農業結構調整重大技術研究專項(2003_08—03A)

作者簡介：郝淑賢，助理研究員，碩士，主要從事水產品加工與綜合利用

越快。由表1可知，試範圍內，具氧濃度為9.95mg/L時，經過20min，降解程度超過一半；而具氧濃度為3.58 mg/L時，降解一半所需的時間超過40 min；此外有報導。表明溫度也會影響臭氧的溶解性，通常情況下溫度越低，其溶解臭氧的能力越強。因此加工操作時應盡可能保持低溫，且臭氧麻現制現用，才可以更好的發揮其殺菌作用。

表1 臭氧濃度的降解規律

Table · 1 Decrease regulation for ozone concentration

時間(min)	臭氧濃度(mg/L)	降解率(%)
0	9.95	-
10	5.81	41.61
20	4.70	52.76
30	3.58	64.02
40	2.73	72.56
50	2.39	75.98
60	2.05	79.40
70	1.71	82.81
80	1.44	85.53

2 · 2 臭氧對水產品中細菌殺滅效果的研究

將魚片或蝦仁與臭氧水以1:6的比例置於不同濃度的臭氧水中，其中臭氧濃度的位為mg門L，作用時間為5min，測定其對上述兩種產品的殺菌效果，實驗重複三次，取平均值。結果如表2所示：

表2 水產品/JnT過程中臭氧殺菌效果
table.2 Effect of ozone on-Ifing microbial in fishery products

臭氧水濃度	0	0.55	1.14	1.78	3.87	6.13
(魚)細菌總數(10 ³)	29.5	34.4	15.8	13.2	11.9	9.25
殺菌率(%)	-	-	46.44	55.25	59.66	68.64
(蝦)細菌總數(10 ³)	59.1	55.3	27.1	24.8	20.8	17.7
殺菌率(%)	-	6.43	54.15	58.04	64.81	70.05

表2可知隨臭氧濃度增加，其殺菌能力增強，但與臭氧單獨作用於菌體溶液的殺菌效果存在較大差異[2]，分析其原因與臭氧的滅菌機制有關。在殺滅細菌、黴菌類微生物時，臭氧首先作用於細胞膜，使細胞膜的構成受到損傷，導致新陳代謝障礙並抑制其生長，臭氧繼續滲透破壞膜內組織，直至菌體死亡[1]。也就是說臭氧必須和菌體細胞充分接觸，使菌體細胞的有機質分解進而死亡。而在水產品加工過程中，對於外來污染菌，且依附於產品表層的，臭氧可以充分發揮其殺菌優勢。但水產品本身也是由有機質構成，可避免成為臭氧的分解物件，因此臭氧殺菌技術對水產品本身或內部潛藏的菌體的殺菌效果未必同樣有效。

2 · 3 臭氧作用時間對細菌滅效果的研究

為確定臭氧水作用時間對魚片殺菌效果的影響，將魚片與臭氧水以1:6的比例在臭氧水中浸漬不同時間，實驗結果如表3。

表3 臭氧作用時間對細菌殺滅效果的影響

Table3 compare of ozone on killing microbial in diferent time

臭氧濃度(mg/L)	1.41	1.41	4.96	4.96
原始菌數(10 ³)	10.5	10.5	11.6	11.6
作用時間(min)	5	10	5	10
殺菌後菌數(10 ³)	4.55	4.40	4.05	65.08
殺菌率%	56.67	58.09	4.10	64.65

由表3可知用一定濃度的臭氧浸泡魚片，隨浸泡時間的延長，並不能使臭氧的滅菌效果明顯增加經過進一步驗證發現，如果採用靜水浸泡，臭氧的消耗極快，濃度約為5me/L的臭氧浸泡魚片，數分鐘後其臭氧就已基本耗盡。秦誠[4]等人通過流體浸泡實驗也發現浸泡槽的臭氧水入口和出口的臭氧濃度差約為度3~4mg/L，說明隨著水溶液的濁度的增加，消耗在有機物分解方面的臭氧明顯增加，這就出現兩個值得注意的問題：其一，臭氧水濃度必須達到一定值，否則難以保證殺菌效果；其二，臭氧水必須是流動的，或採用噴淋方式，或使用機械化專用浸泡槽，既使產品從低濃度向高濃度移動，又有足夠的處理時間，以保證產品的殺菌效果。

2 · 4 高濃度臭氧流體對細菌殺滅效果的影響

將羅非魚片及蝦仁置於流動的高濃度臭氧水中，臭氧水流量為100ml/min，觀察其殺菌效果，實驗重複三次，取平均值。結果見表4。

表4 高濃度流體臭氧水殺菌效果

Table · 4 Effect of high concentrate ozone on killing microbial in flowing condition

魚片	臭氧濃度(mg/L)	11.46		35.4	
	原始菌數(10 ³)	10.6		14.0	
	作用時間(min)	5	10	2	5
	殺菌後菌數(10 ³)	3.05	1.51	3.30	0.44
殺菌率%		71.22	85.75	76.42	96.85
蝦仁	臭氧濃度(mg/L)	11.85		30.23	
	原始菌數(10 ³)	1.17		1.56	
	作用時間(min)	5	10	2	5
	殺菌後菌數(10 ⁴)	2.91	1.22	2.36	0.54
殺菌率%		75.13	89.57	84.87	96.34

由表4可知，樣品經上述臭氧水作用下，隨作用時間延長，殺菌能力明顯提高。這是由於臭氧水處於流動狀態或採取噴淋方式時，與樣品作用的臭氧水始終處於較高的濃度，同時臭氧水還起到沖洗的作用，因此形成良好的殺菌效果。

2 · 5 與傳統的殺菌方式比較

比較濃度為18.8mg/L的臭氧水與100ppm的次氯酸鈉對水產品中細菌的殺滅效果，作用時間為15min，結果見表5。

(下轉第68頁)

表2 魚腥草黃酮洗脫正交實驗結果

实验号	乙醇浓度	乙醇用量	洗脱温度	洗脱率
1	1	1	1	83.2
2	1	2	2	86.2
3	1	3	3	85.8
4	2	1	2	91.4
5	2	2	3	96.7
6	2	3	1	95.1
7	3	1	3	94.4
8	3	2	1	92.7
9	3	3	2	96.9
K ₁	85.07	89.67	90.33	
K ₂	94.40	91.87	91.50	
K ₃	94.67	92.60	92.30	
R	9.6	2.93	1.97	

由表2知乙醇濃度是影響魚腥草黃酮解吸的主要因素，水準2與水準3差別不大；其次乙醇用量，隨著用量增加，洗脫率緩慢增加；溫度這一因素在實驗的水準範圍影響較小。解吸操作的條件選為：乙醇濃度75；用量為樹脂體積的8倍；解吸溫度20℃左右(室溫條件)。

4 結論

4.1 魚腥草中的黃酮類化合物可用沸水進行浸提，用大孔樹脂分離純化。該方法比較簡單、實用、成本低、提取率高。

4.2 用水作溶劑，煮沸浸提魚腥草黃酮類化合物的工藝條件是：用10倍蒸餾水煮沸浸提15min，過濾，重複三次，提取率可達92.54%。

4.3 用乙醇洗脫樹脂上吸附的黃酮化合物的參數為：8倍於樹脂體積的乙醇，濃度為75；解吸溫度20℃左右。在這種條件下，洗脫率為94%左右。

4.4 洗脫液經沉澱去雜、減壓濃縮、真空乾燥，最後得到黃色粉末，其黃酮含量為45.8%。

參考文獻

- [1] 華東師範大學等·植物學，下冊，高等教育出版社，1982,309-310
- [2] 黃曉冬，劉劍秋，陳炳華等·赤楠莖葉果總黃酮提取與含量測定，泉州師範學院學報，2003,21(4)：72-76
- [3] 張傳部，桑葉及其保健飲料中總黃酮含量測定的研究，食品科技，2000,(2)：51~53

- [4] 北京師範大學生物系生物化學教研室·基礎生物化學實驗，高等教育出版社，1982，187
- [5] 姚汝華·微生物[程工藝原理·華南理工大學出版社，1996,271
- [6] 海市科學技術交流站·正交試驗設計法·上海人民出版社，1975,210

(上接第73頁)

表5 臭氧水與次氯酸鈉殺菌效果比較

Table5 Comparison of ozone water on killing microbial to that of sodium hypochlorit

杀菌剂	原菌数(10 ⁴ 个/g)	残留量(10 ³ 个/g)	灭菌率(%)
臭氧(虾仁)	4.82	1.06	97.8
臭氧(鱼片)	4.88	2.10	95.7
氯法(虾仁)	4.90	14.2	71.0
氯法(鱼片)	5.05	16.4	67.5

由表5可見，臭氧消毒方式在效果上明顯好於傳統的氯法消毒，周向陽[5]等人也通過實驗證實了這一點。此外，在傳統氯消毒過程中，多採用浸泡的方式，有效氯作用消失快，只在短時間內維持殺菌作用力，要想維持一定的殺菌力，必須提高消毒劑的濃度，而這樣會使產品產生濃重的氯臭味道。如果按照臭氧水一樣以流動水的方式進行消毒，大量的排放水必然造成嚴重的環境污染。而用噴淋或流動的臭氧水消毒，排放的臭氧水一方面會以很快的速度降解，另一方面排放的臭氧水在一定程度上也能對周圍的環境起到淨化作用[6]。

3 小結

上述研究結果表明臭氧水消毒方式較傳統氯法消毒具有明顯的優勢，但必須達到一定的濃度且採用噴淋或流水式消毒才可能達到良好的效果，該方法對於存在水產品表面的污染菌具有良好的殺滅效果。

參考文獻

- [1] 王芳，劉育京，張義橋·臭氧水穩定性及殺菌性能的試驗觀察·中國水消毒學雜誌(J)，1999，16(2)：69-73·
- [2] 陳貴春，趙越平，廖春·臭氧水殺菌效果的實驗觀察·醫學動物防制(J)，2002，18(2)：96-97
- [3] 楊華明，易濱·現代醫院消毒學[M]·北京：人民軍醫出版社2002
- [4] 秦誠，吳斌，齊震玉等·高濃度臭氧水在水產品加工過程中的應用·中國微生物學雜誌(J)，2001，13(2)：81-82
- [5] 周向陽，迪紅，沈瀾等·臭氧對凍蝦仁微生物的控制及其在生產應用的研究·海洋漁業(J)，2003(2)：25-28
- [6] 於瑞海，王如才·臭氧處理水技術原理及其在水產品養殖中的應用綜述·海洋湖沼通報(J)，1997(3)-67-70維普資訊 <http://www.cqvip>