

乳制品设备原位清洗低泡清洗剂的制备

付东,李鹏,吴琼,张晓臣,谢洋,隋新

(黑龙江省科学院高技术研究院,黑龙江 哈尔滨 150020)

摘要:以烷基糖苷(C_{08-10} APG)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、碳酸钠(Na_2CO_3)、硅酸钠(Na_2SiO_3)、柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7$)及戊二醛为主要成分配制乳制品设备原位清洗低泡清洗剂。通过摇瓶泡沫体积法筛选表面活性剂组分的配方量,通过正交试验确定助剂配方量。结果表明:当 C_{08-10} APG/AES的质量比为3:1,总活性物含量为4%,质量分数为0.4%的二甲基硅油为消泡剂时发泡力较低,当 $Na_2CO_3/Na_2SiO_3/Na_3C_6H_5O_7$ 质量比为6:5:9,助剂总质量分数为20%时,所配制的清洗剂去污率达到95.3%,且具有很好的稳定性。杀菌试验结果表明:含戊二醛0.001%的样品对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的杀灭率分别为92.33%和93.14%,放置7 d后对二者的杀灭率分别为91.08%和92.93%。

关键词:低泡清洗剂;乳制品设备;戊二醛

中图分类号:TQ649.6⁺³

文献标识码:A

文章编号:1001-1803(2017)12-0694-04

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2017.12.008

Preparation of the low foam cleaning agent for in situ cleaning of dairy equipment

FU Dong, LI Peng, WU Qiong, ZHANG Xiao - chen, XIE Yang, SUI Xin

(Institute of Advanced Technology, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin, Heilongjiang 150020, China)

Abstract: The low foam cleaning agent for in situ cleaning of dairy equipment was formulated with alkyl polyglycoside (C_{08-10} APG), sodium polyethoxy fatty alcohol sulfate (AES), sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium silicate (Na_2SiO_3), sodium citrate ($Na_3C_6H_5O_7$) and glutaraldehyde as main constituents. The composition and dosage of the surfactants were screened and determined in accordance with the standard of low foam volume requirement through the Shaking - flask method. The formulation of additives was decided by using orthogonal experimental design results. The laboratory test results show that with the mass ratio of C_{08-10} APG to AES as 3:1 and the total surfactant content as 4%, foaming power of the detergent product achieves rather lower level with a mass fraction of 0.4% dimethicone as the defoaming agent. With the mass ratio of $Na_2CO_3/Na_2SiO_3/Na_3C_6H_5O_7$ as 6:5:9 as well as the total additives mass fraction of 20%, the detergent product offers a high cleaning rate of 95.3% with high stability. The antibacterial test results show that the sterilization rate for *Escherichia Coli* and *Staphylococcus aureus* of the sample with 0.001% glutaraldehyde achieves 92.33% and 93.14% respectively, as well as 91.08% and 92.93% respectively after 7 d.

Key words: low foam cleaning agent; dairy equipment; glutaraldehyde

随着人们生活水平的日益提高,食品的卫生安全问题也备受关注。食品加工设备的清洗,是有效防止微生物通过生长繁殖污染食品的重要手段之一。食品加工企业在生产环境及卫生状况达标下,更需要一种能够快速清洗、使用方便、消毒杀菌且节能环保的设备清洗剂,以洗去蛋白质和碳水化合物为主的微生物营养源,达到有效防止微生物繁殖的目的^[1,2]。理想的

食品杀菌剂应具备杀菌范围广、杀菌效率高、对加工机器及食品质量无影响等特点;目前洗涤剂常用杀菌剂有:卤系、氧系、酚系、季铵盐、中草药提取物、三氯卡班、胍类及醛系^[3-9]。醛系杀菌剂是应用最早的一种化学杀菌剂,其杀菌力强、杀菌迅速,对真菌及病毒均有杀灭作用,其中戊二醛以对皮肤、黏膜刺激性较小、杀菌力强并且对碳钢、玻璃等多种材料几乎没有腐蚀

收稿日期:2017-08-21;修回日期:2017-12-02

基金项目:黑龙江省科学院预研项目(YY2017GJS03)

作者简介:付东(1986-),男,黑龙江人,助理研究员,硕士,电话:(0451)87195843, E-mail:sato2004@163.com。

性等优点备受关注^[10]。戊二醛在 2014 年已被国家食品药品监督管理局列入《已使用化妆品原料名称目录》,但暂未列入《食品用消毒剂原料(成份)名单(2009 版)》,目前已有报道将其用于洗涤剂配方^[11]。因此本文以牙膏中戊二醛使用最高含量作为参考,通过试验对清洗剂配方与戊二醛进行融合,再进行杀菌试验。针对乳制品生产企业研制一种适合 CIP(原位清洗)系统的安全、高效、低泡的杀菌清洗剂,对乳制品企业生产效率的提高有着重要作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

烷基糖苷(C_{08-10} APG,碳链长度为 8~10,质量分数为 50%的水溶液),试剂级,上海发凯化工有限公司;直链烷基苯磺酸钠(LAS),食品级,郑州鸿祥化工有限公司;柠檬酸钠,食品级,潍坊英轩实业有限公司;碳酸钠,食品级,南京甲乙信维化工有限公司;硅酸钠,食品级,深圳汇丰洋科技有限公司;二甲基硅油,食品级,宜昌科林硅材料有限公司;戊二醛(质量分数为 2%的水溶液),食品级,河南宣源化工有限公司;阿拉伯胶,食品级,河南冠盈生物科技有限公司;吐温 20,食品级,济南昌诺生物技术有限公司;柠檬酸,食品级,郑州众信化工产品有限公司;氯化钠,食品级,泉州万众化工有限公司; α -烯烴磺酸钠(AOS,活性物含量 92%),试剂级,山东优索化工科技有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES,活性物含量 70%),试剂级,山东临沂绿森化工有限公司;乙二胺四乙酸(EDTA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

DF-II 集热式磁力搅拌器,江苏省金坛市医疗仪器厂;GFL-45 电热恒温鼓风干燥箱,天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司;FA25 高剪切分散乳化机,德国 FLUKO 公司;RE-201D 恒温水浴锅,上海一凯仪器设备有限公司;YXQ-LS-50A 立式压力蒸汽灭菌器,上海博讯实业有限公司。

1.2 实验过程

向 1 L 烧杯中加入一定量去离子水,在 60~70 ℃ 水浴中恒温 20 min,依次加入碳酸钠、硅酸钠、柠檬酸钠、EDTA、 C_{08-10} APG、AES、二甲基硅油和吐温 20,搅拌均匀,补足工艺所需的去离子水,持续搅拌,待体系温度降至室温,用柠檬酸调节 pH=8.0~8.8,加入阿拉伯胶、氯化钠调节至适宜黏度,最后加入戊二醛即得低泡杀菌型液体清洗剂,其外观为无色澄清透明黏稠液体。

1.3 表面活性剂的选择方法

采用摇瓶泡沫体积法测定,配制质量分数为 2% 的表面活性剂溶液 100 mL,加入到 500 mL 具塞量筒中,上下均匀摇动 20 次,分别测量 0.5 和 10 min 时的泡沫体积,平行测量 3 次取平均值。2 种表面活性剂复配体系,采用不同质量比(即 1:0,4:1,3:1,2:1,1:1 和 0:1)的质量分数为 2% 的溶液测定泡沫性能。

1.4 配方助剂的选择

助剂组分选择碳酸钠、硅酸钠和柠檬酸钠进行复配。设计正交试验,选用对牛奶残渍的去污率进行评价,根据去污率的高低确定助剂组分配方的用量。

1.5 去污率的测定

用无水乙醇将玻璃培养皿擦洗干净,晾干称重计 m_1 ,取定量牛奶倒入培养皿中,置于通风橱中 6 h 晾干,用滤纸吸取未干的牛奶,再次称重计 m_2 。取适量制备的清洗剂,配制质量分数为 2% 的稀溶液 500 mL 于 1 L 烧杯中,水浴加热至 60 ℃,将玻璃培养皿倒扣在烧杯中,以 50 r/min 速率在磁力搅拌器上搅拌 10 min,然后将玻璃培养皿放在 60 ℃ 的烘箱中干燥 6 h,取出自然冷却至室温,再次称重计 m_3 。去污率(D)按公式(1)计算。

$$D = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.6 杀菌试验及效果对比

1) 将试验所需的移液枪头、试管、涂布棒等用品在 120 ℃ 灭菌 2 h。

2) 配制营养琼脂 1 L,分别加入 250 mL 锥形瓶中,每瓶 100 mL。

3) 取牛奶 1 L,分别加入 250 mL 锥形瓶中,每瓶 100 mL。

4) 将配制好的琼脂和牛奶放入杀菌锅中,在 0.1 MPa 下灭菌 0.5 h。

5) 接种大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,置于 37 ℃ 下培养 24 h。

6) 用移液枪移取接种好的大肠杆菌和金色葡萄球菌各 1 mL 加入牛奶中,置于 37 ℃ 下培养 24 h。

7) 用移液枪移取 1 μ L 已接种细菌的牛奶,放于琼脂培养基中,用涂布棒分散涂匀。

8) 将杀菌清洗剂稀释 10, 50 和 100 倍,移取 20 mL 加入已接种细菌的牛奶中,同样移取 1 μ L 放于琼脂培养基中,用涂布棒分散涂匀。

9) 数菌落数并计算杀灭率。

1.7 稳定性试验

热储稳定性:将试样置于(40 ± 1) °C 烘箱中放置 24 h, 恢复至室温, 观察有无分层现象, 与原样对比, 观察有无明显差异。

冷藏稳定性:将试样置于(5 ± 2) °C 的冰箱中 7 d, 观察有无絮凝现象。

冻融稳定性:将试样置于(-10 ± 2) °C 的冰箱冷冻室 24 h, 取出, 自然解冻, 恢复至室温, 观察有无分层现象, 与原样对比, 观察有无明显差异。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的选择

2.1.1 单一表面活性剂的泡沫性能

采用摇瓶泡沫体积法测得各单一表面活性剂的泡沫性能, 实验数据如表 1 所示。

向其中加入质量分数为 0.4% 的二甲基硅油, 各表面活性剂的泡沫性能如表 2 所示。

表 3 各复配体系加消泡剂后的泡沫性能

Tab. 3 Foaming performance of blend systems with defoaming agent

质量比	V/mL								
	C ₀₈₋₁₀ APG/AOS			C ₀₈₋₁₀ APG/LAS			C ₀₈₋₁₀ APG/AES		
	0 min	5 min	10 min	0 min	5 min	10 min	0 min	5 min	10 min
1:0	365	11	6	365	11	6	365	11	6
4:1	449	93	59	513	59	38	332	29	12
3:1	463	88	40	423	83	46	226	9	3
2:1	521	129	83	398	100	42	243	13	9
1:1	463	103	73	371	43	21	313	10	6
0:1	502	213	175	401	17	10	361	19	10

由表 3 数据可知, C₀₈₋₁₀APG/AES 复配体系的发泡性能低于其他复配体系, 在 0.4% 二甲基硅油存在下, 就能达到机械洗涤所需的低泡、无泡的清洗要求。另从表 3 中可以看出, C₀₈₋₁₀APG/AES 复配体系的较佳比例为 $m(C_{08-10}APG):m(AES) = 3:1$ 。

2.2 正交试验确定最佳助剂配方

固定表面活性剂成分的质量分数为 4% (其中 $m(C_{08-10}APG):m(AES) = 3:1$), 二甲基硅油质量分数为 0.4%, 选取碳酸钠、硅酸钠和柠檬酸钠的质量分数三因素, 每个因素取三水平, 采用 L₉(3⁴) 正交表考察各因素对去污率的影响, 结果如表 4 (见下页) 所示。

由表 4 可以看出, 碳酸钠、硅酸钠和柠檬酸钠的质量分数三因素的极差分别为 6.8, 1.4 和 0.7, 碳酸钠

表 1 表面活性剂的泡沫性能

Tab. 1 Foaming performance of surfactants

t/min	V/mL			
	C ₀₈₋₁₀ APG	LAS	AES	AOS
0	525	537	496	552
5	373	423	263	446
10	253	302	132	413

表 2 加消泡剂后各表面活性剂的泡沫性能

Tab. 2 Foaming performance of surfactants with defoaming agent

t/min	V/mL			
	C ₀₈₋₁₀ APG	LAS	AES	AOS
0	365	401	361	502
5	11	17	19	213
10	6	10	10	175

由于乳制品设备清洗剂有低(无)泡的要求, 配方中选用二甲基硅油作为消泡剂, 对比加入消泡剂前后的发泡性能, 二甲基硅油起到了明显的消泡作用。

2.1.2 复配体系的泡沫性能

测试溶液按照 1.3 进行配制, 其中加入质量分数为 0.4% 的二甲基硅油, 分别测量 0, 5 和 10 min 时的泡沫体积, 平行测量 3 次取平均值, 结果如表 3 所示。

的质量分数对清洗剂去污率影响显著, 硅酸钠的质量分数次之, 柠檬酸钠的质量分数影响较小。取最佳条件碳酸钠、硅酸钠和柠檬酸钠的质量分数分别为 6%, 5% 和 9%, 此时配制的清洗剂去污率为 95.3%。对照试验采用纯水作为清洗介质, 在相同的试验条件下平均去污率为 33.6%。所配制的清洗剂在搅拌清洗过程中所产生的泡沫量很少, 近似于无泡, 完全符合 CIP 系统无泡清洗要求。

2.3 杀菌试验

2.3.1 杀菌清洗剂的杀菌效率

按照 1.6 所述过程, 将杀菌清洗剂稀释 10, 50 和 100 倍, 加入已接种细菌的牛奶中, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行杀菌试验, 结果如表 5 所示。

表4 去污率正交试验表

Tab. 4 Orthogonal design of stain removal

实验序号	w(碳酸钠)/%	w(硅酸钠)/%	w(柠檬酸钠)/%		D/%
1	2	3	7	1	84.3
2	2	5	9	2	86.9
3	2	7	11	3	85.6
4	4	3	9	3	86.7
5	4	5	11	1	87.1
6	4	7	7	2	85.6
7	6	3	11	2	92.6
8	6	5	7	3	93.1
9	6	7	9	1	91.6
k_1	85.6	87.9	87.7	87.7	
k_2	86.5	89.0	88.4	88.4	
k_3	92.4	87.6	88.4	88.5	
r	6.8	1.4	0.7	0.8	

表5 杀菌试验结果

Tab. 5 Results of antibacterial test

清洗剂 稀释倍数	w(戊二醛)/ %	作用5 min 杀灭率/%	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
10	0.01	98.36	97.69
50	0.002	95.25	96.52
100	0.001	92.33	93.14

表5中数据为3次测试的平均值,试验温度为室温,其中大肠杆菌对照菌落数为6 750 000 CFU/mL,金黄色葡萄球菌对照菌落数为4 930 000 CFU/mL。从表5中数据可以看出,以戊二醛为有效成分的杀菌清洗剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有良好的杀菌作用,即使戊二醛的质量分数降低到0.001%时,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭率也可达到92.33%和93.14%,满足轻工行业标准QB/T 2850-2007中杀灭率 $\geq 90\%$ 的要求。

2.3.2 清洗剂的杀菌持续性

将杀菌清洗剂在室温下存放7 d后,再测定其杀菌效果,结果如表6所示。

表6 持续杀菌试验结果

Tab. 6 Results of continuous antibacterial test

清洗剂 稀释倍数	w(戊二醛)/ %	作用5 min 杀灭率/%	
		大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
10	0.01	96.57	96.63
50	0.002	95.12	95.72
100	0.001	91.08	92.93

表6中数据为3次测试的平均值,试验温度为室温,其中大肠杆菌对照菌落数为5 450 000 CFU/mL,金黄色葡萄球菌对照菌落数为9 330 000 CFU/mL。

从表6中数据可以看出,将杀菌清洗剂存放7 d后,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭率仍可以达到90%以上,具有良好的持续性。

2.4 稳定性试验结果

产品的稳定性是评价产品性能的一项重要指标,所配制的样品在 (40 ± 1) 和 (-10 ± 2) ℃下放置24 h,恢复至室温后均呈均匀透明状,未出现分层现象;样品在 (5 ± 2) ℃下放置7 d,未出现絮凝现象,证明所配制的液体清洗剂具有良好的稳定性。

3 结论

1)当C₀₈₋₁₀ APG/AES的质量比为3:1,总活性物含量为4%,以质量分数为0.4%的二甲基硅油为消泡剂时溶液的发泡力最低,当Na₂CO₃/Na₂SiO₃/Na₃C₆H₅O₇质量比为6:5:9,助剂总质量分数为20%时,清洗剂去污率达到95.3%。

2)清洗剂稀释不同倍数均对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好的杀灭作用。当清洗剂稀释100倍时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭率分别为92.33%和93.14%,放置7 d后对二者的杀灭率分别为91.08%和92.93%。

3)所配制的杀菌清洗剂具有较好的耐热、耐寒和冻融稳定性,所得到产品为无色透明状黏稠液体。

参考文献:

- [1] 郭俊华. 食品加工设备消毒清洗剂的研究与制备[J]. 中国洗涤用品工业, 2013(3):60-63.
- [2] 黄德萍, 郑利强. 食品工艺设备清洗技术的现状和发展[J]. 中国洗涤用品工业, 2012(7):52-55.
- [3] 郭俊华. 浓缩低泡食品加工设备清洗剂的研制[J]. 清洗世界, 2017, 33(2):16-21.
- [4] 郁培云. 抗抑菌洗涤剂的研究与制备[D]. 天津:天津大学化工学院, 2015.
- [5] 张瑾. 植物源杀菌剂的复配及其微乳液的制备[D]. 天津:天津大学化工学院, 2013.
- [6] 宋锡高, 陆兴忠, 王晗. 含碘抗菌洗涤剂的研制[J]. 广州化工, 2014, 42(1):74-76.
- [7] 刘心建. 国内洗涤剂用杀菌剂的应用现状和前景展望[J]. 日用化学品科学, 2017, 40(5):35-39.
- [8] 李临生, 张京东, 张昌辉. 戊二醛消毒剂的特点与应用[J]. 日用化学工业, 2004, 34(6):385-389.
- [9] 李丽芬. 环境友好型洗涤剂配方的研制[D]. 广州:华南理工大学, 2011.
- [10] 杨德红, 严莲荷, 赵晓蕾, 等. 戊二醛杀菌性能研究[J]. 南京理工大学学报, 2000, 24(1):72-75.
- [11] 谢星辉, 林南松, 胡文幼. 一种新的消毒清洁剂及制备方法: CN1242418A [P]. 2000-01-26.

(编辑:李保林)