中性氧化电位水的制备和高效杀菌作用

朱玉婵[1],任占冬[1],陈红梅[1],刘 晔[1],张 奇[2]
(1.武汉工业学院化学与环境工程学院系,湖北 武汉 430023;
2.武汉丽辉新技术有限公司,湖北 武汉 430023)

摘要:利用离子膜电解槽制备了一种新型消毒剂——中性氧化电位水(NEOW),研究了阴、阳极体积比、电解时间和电流密度对NEOW性能的影响,确定最佳工艺条件为阴、阳极体积为0.33~0.50,电解时间为5~25 min和电流密度为20~50 mA/cm²。在此基础上,设计连续式中性氧化电位水生成机新工艺,可以高效制备出NEOW。此外,还研究了NEOW对枯草杆菌黑色变种芽孢(ATCC9372)和大肠杆菌(8099)的杀菌效果。结果表明,当杀菌时间为1 min时,对大肠杆菌的杀灭对数值大于8.34 lgCFU/mL;杀菌时间为25 min时,对枯草杆菌黑色变种芽孢的杀灭对数值为4.10 lgCFU/mL。所以,NEOW是一种高效、快速、环保的新型消毒剂,其pH接近中性,可以减少对金属的腐蚀,能更广泛应用在医药和食品等行业中。

关键词:中性氧化电位水;制备;大肠杆菌;枯草杆菌黑色变种芽孢
中图分类号:R187 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-4320(2010)12-0054-03

Preparation and sterilizing effect of neutral electrolyzed oxidizing water

ZHU Yu-chan[1], *REN Zhan-dong*[1], *CHEN Hong-mei*[1], *LIU Ye*[1], *ZHANG Qi*[2]
(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Wuhan Lihui New Tech Co., Ltd., Wuhan 430023, China)

Abstract: The new disinfector—neutral electrolyzed oxidizing water (NEOW) is prepared using new anion exchange membrane cell. The effects of the volume ratio of the cathode and anode cell, electrolytic time and current density on the preparation technology of NEOW are investigated. The results show that the best technology is 0.33-0.50 of the volume ratio, the electrolytic time is 5-25 min and the current density is 20-50 mA·cm^{-2}. A new continuous preparing process of NEOW is designed, which can effectively produce NEOW. Sterilizing effect of NEOW for Bacillus subtilis var. niger (ATCC 9372) and Escherichia coli (8099) are studied in this paper. The killing logarithm value of NEOW for Escherichia coli is 8.34 lgCFU/mL in 1 min and for Bacillus subtilis var. niger is 4.10 lgCFU/mL in 25 min. It indicates that the sterilizing effect of NEOW is efficient and quick. It will decrease the corrosion of metal and be applied widely in medicine and food industry because of its neutral pH.

Key words: neutral electrolyzed-oxidizing water; preparation; Escherichia coli; Bacillus subtilis var. niger

氧化电位水(Electrolyzed Oxidizing Water, EOW)诞生于20世纪80年代后半期,是一种含有一定量氧化性物质特殊功能的水(50~80 mg/L,以Cl_2计,简称ACC),它是在离子膜电解槽中通过电解稀食盐水(质量分数0.05%)获得,其pH较低(2.7以下),氧化还原电位值较高(ORP>1 100 mV)。EOW具有杀菌广谱、迅速、强力、持续等特点,可杀灭多种细菌[1]。氧化电位水是一种安全的消毒剂,可以应用到医疗、食品、农业、器械消毒等多个领域,其在日本已经被指定为食品杀菌剂。但目前由于氧化电位水的pH较低,会造成金属腐蚀。低pH还会使人在接触和使用过程中容易产生恐惧和不适的心理,这些都给其在食品中应用带来不利因素。笔者在前期对酸性氧化电位水制备工艺研究的基础上[2-8],研制出一种新型消毒剂——中性氧化电位水(NEOW),其pH接近中性(7~8),具有较高的氧化电位(500~900 mV)和一定含量氧化性物质(20~80 mg/L),并验证了其高效的杀菌性能,提出新的连续式NEOW制备工艺,此研究在国内外还未见相关报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

氯化钠、硫代硫酸钠、碘化钾、硫酸、淀粉,均为分析纯;均相阳离子膜,北京环宇利达环保设备有限公司;阴、阳级,自制钛基氧化物涂层电极。杭州东星仪器设备厂ORP电位仪。

1.2 中性氧化电位水的制备

在离子膜电解槽中,阴、阳极采用自制的钛基铱氧化物电极,有效面积1 cm²。电解过程中,添加

收稿日期:2010-07-25
基金项目:湖北省教育厅科学研究项目(Q20101704);武汉市青年晨光计划项目资助
作者简介:朱玉婵(1980-),女,博士,讲师,主要研究方向为材料物理与化学;任占冬(1978-),男,博士,讲师,主要研究方向为应用化学,通讯联系人,renzhandong@163.com。

质量分数为 0.5% 的 NaCl 溶液作为电解质,阴、阳极体积比为 0.33 ~ 0.90,电解时间为 2 ~ 40 min,电流密度为 20 ~ 60 mA/cm^2,电极间距为 2 cm,电解一定时间后在阳极区得到酸性氧化电位水,在阴极区得到碱性还原电位水。然后将二者混合反应得到中性氧化电位水。

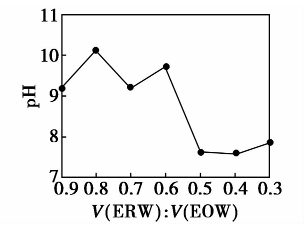
1.3　杀菌实验

按照卫生部 2002 年版《消毒技术规范》分别配制枯草杆菌黑色变种(ATCC9372)芽孢悬液和大肠杆菌(8099)悬液。中和剂采用质量分数为 0.5% $Na_2S_2SO_3$ 的 0.03 mol/L 磷酸缓冲溶液。取上述菌悬液 0.1 mL,加入中性氧化电位水 0.9 mL 进行杀菌,作用设定时间后,取 0.5 mL 该菌药混合液加入到 4.5 mL 中和剂中,作用 10 min,然后取 0.5 mL 接种培养,采用平板计数法分别测定对照组和杀菌组样品的活菌浓度,所有活菌浓度数据以 3 次平行测定($P < 0.05$)的平均值为准。

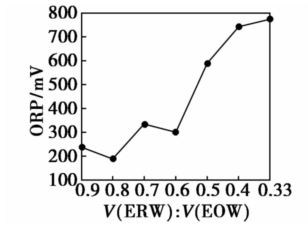
2　结果与讨论

2.1　阴、阳极体积比对 NEOW 性能的影响

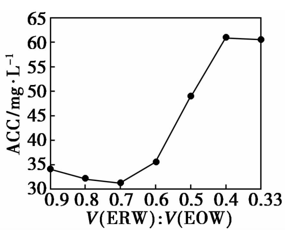
首先考察不同阴、阳极体积比对得到 NEOW 性能的影响,结果如图 1。从图 1 中可以看出,当阴、阳极体积比较高时(> 0.6),得到的 NEOW 的 pH 较大,大于 9;ORP 值较低,小于 400 mV;ACC 值也较低。但当增加阳极电解质体积时,使阴、阳极体积比达到 0.5 时,得到 NEOW 的 pH 降低,接近中性,达到 7.5 左右,满足 NEOW 对 pH 的要求。此时,ORP 值也逐渐增加,提高到 770 mV,达到了其高氧化还原电位的要求。ACC 值也随着阳极电解质体积的增大而不断增加,这就更有利于提高 NEOW 的杀菌效率。这是因为电解时,在阳极区得到 EOW 的 pH 呈酸性,ORP 值大于 1 100 mV,含有一定量的有效氯,所以当阳极体积增加时,即电解得到 EOW 体积增加,从而提高了反应后得到 NEOW 的 pH、ORP 值和 ACC 值。所以,最佳阴、阳极体积应在 0.33 ~ 0.50。



(a)pH



(b)ORP 值



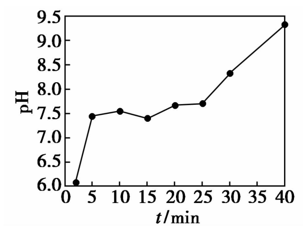
(c)ACC 值

$I = 50$ mA/cm^2, $d = 2$ cm, $t = 20$ min, $c = 0.05\%$

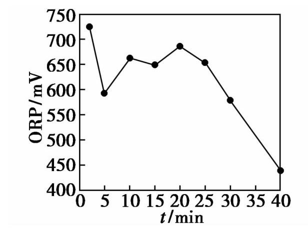
图 1　阴、阳极体积比对 NEOW 性能的影响

2.2　电解时间对 NEOW 性能的影响

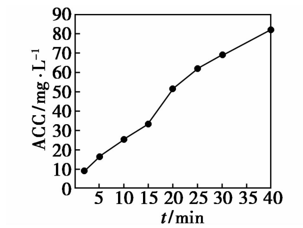
由上面的讨论可知,当阴、阳极体积比为 0.33 ~ 0.50 时,得到的 NEOW 满足要求。所以下面的考察就固定阴、阳极体积比为 0.33,考察电解时间的影响,结果如图 2。在考察的时间范围内,pH 随着电解时间的延长不断升高,ORP 值不断下降,这是因为随着电解时间延长,得到 NEOW 中碱性、还原性物质含量增加所造成的。此外,ACC 值基本呈线性增加的趋势,这时因为随着电解时间的增加,阳极电解得到含氯、含氧的氧化性物质含量的越多,所以得到 NEOW 中的 ACC 值逐渐增加。由于要得到 NEOW 的 pH 要接近中性,又要有较高的氧化还原电位和一定的有效氯含量,所以认为电解时间控制在 5 ~ 25 min 较为合适,此时 pH 基本在 7.5 左右,ORP 值为 600 ~ 750 mV,ACC 值为 20 ~ 60 mg/L。



(a)pH



(b)ORP 值



(c)ACC 值

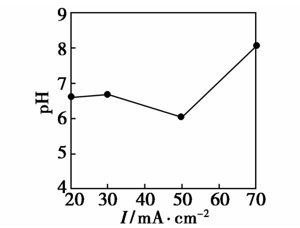
$I = 50$ mA/cm^2, $d = 2$ cm, $c = 0.05\%$

图 2　电解时间对 NEOW 性能的影响

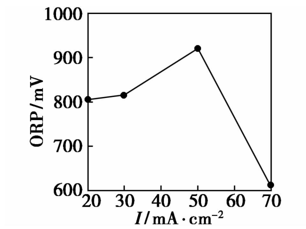
2.3　电流密度对 NEOW 性能的影响

下面考察电流密度对 NEOW 性能的影响。从图 3 中可以看出,电流密度与 ACC 值基本成正比关系。这是因为电流密度增大,电解越充分,阳极区产生的氧化性物质越多。pH 则呈先下降后升高的

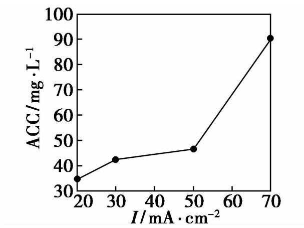
趋势,ORP 值则先升高后下降,这是因为随着电流密度的增加,NEOW 中碱性、还原性物质含量增加。根据中性氧化电位水的要求,电流控制在 20 ~ 50 mA/cm^2 比较合理。



(a)pH



(b)ORP 值



(c)ACC 值

$d = 2$ cm,$t = 20$ min,$c = 0.05\%$

图 3　电流密度对 NEOW 性能的影响

2.4　杀菌作用

通过上面工艺条件的考察,成功制备了中性氧化电位水,下面以大肠杆菌和枯草杆菌黑色变种芽孢为代表考察其杀菌能力。研究表明,1 min 内对大肠杆菌杀灭率达到 99.99%,杀灭对数值达到 4.34 lgCFU/mL,充分体现了其快速、高效杀菌的特点。当杀菌时间延长到 5 min 时,杀灭对数值达到 5.70 lgCFU/mL;10 min 后,杀菌效率达到 100%,检测不到大肠杆菌。对于枯草杆菌黑色变种芽孢,由于其菌活力很强,一般杀菌剂很难对其进行有效地杀灭。但当 NEOW 中有效氯质量浓度为 41.80 mg/L、杀菌时间为 25 min 时,杀菌效率达到 99.99%,杀灭对数值达到 4.10 lgCFU/mL,表现出很好的杀菌效力。

2.5　NEOW 生成机工艺流程设计

通过上面讨论,可以得到该中性氧化电位制备方法可以很好地制备 NEOW,并且研究了其杀菌效果,笔者进一步设计了连续式中性氧化电位水生成机的工艺。该工艺采用阴、阳极体积比为 1∶3的方式来设计组装电解槽单元槽。电解槽由多个单元槽组成,每个单元槽均由极板、阳离子交换膜、隔板组成,相间单元槽中的极板相连,相邻隔板中的极板在工作时极板极性不同。其整机工艺为在盐箱中装有质量分数 20% NaCl 溶液,由计量泵定量加入混合器中;水箱中的水是通过净化器净化后进入水箱的,然后由水泵加入混合器中与质量分数 20% NaCl 溶液混合,得到 0.5 g/L 稀 NaCl 溶液,流量为 4 L/min。然后通过在电解槽电解,在阳极侧得到 EOW,流量 3 L/min;在阴极侧得到 ERW,流量 1 L/min。将两者同时引入反应器中,进行反应得到 NEOW,流量均为 4 L/min,NEOW 经过在线监测,合格后作为产品水进入产品水储存箱。

3　结语

制备了一种新型消毒剂——中性氧化电位水,并对 NEOW 的制备工艺进行了考察,优化了其制备条件。通过考察得出,最佳阴、阳极体积为 0.33 ~ 0.50,电解时间为 5 ~ 25 min 和电流密度为 20 ~ 50 mA/cm^2。在该条件下得到 NEOW 的 pH 为 6 ~ 8,接近中性,易于接受,减少了对金属的腐蚀;ORP 值在 600 ~ 900 mV 之间,具有一定的氧化电位,起到杀菌作用;ACC 值为 30 ~ 70 mg/L 时,具有高效的杀菌作用。在此基础上设计了连续式中性氧化电位水制备新工艺,该工艺首次采用阴、阳极非等体积电解技术得到性能优异的中性氧化电位水。此外,还研究了 NEOW 对枯草杆菌黑色变种芽孢和大肠杆菌的杀菌效果,结果表明 NEOW 是一种高效、快速、环保的新型消毒剂,能更广泛在医药和食品等行业中应用。

参考文献

[1] Huang Y R, Hung Y C, Hsu S Y, *et al*. Application of electrolyzed water in the food industry[J]. Food Control, 2008, 19: 329 - 345.

[2] 任占冬,朱玉婵,张智勇,等. 氧化电位水的稳定性和杀菌机理[J]. 化工学报,2008(6):1515 - 1521.

[3] 朱玉婵,任占冬,张奇. 酸性氧化电位水制备新工艺[J]. 现代化工,2008(8):46 - 48.

[4] 任占冬,朱玉婵,刘晔,等. 电位水杀菌作用的研究[J]. 中华预防医学杂志,2008(8):578 - 581.

[5] 朱玉婵,任占冬,刘晔,等. 氧化电解水杀菌特性及其对肉品杀菌作用[J]. 化工学报,2009,60(10):2583 - 2589.

[6] 任占冬,朱玉婵,刘晔,等. 肉糜电位水杀菌工艺与机理[J]. 农业机械学报,2009,40(12):139 - 143.

[7] 任占冬,易嘉玲,张奇,等. 酸性氧化电位水的制备[J]. 水处理技术,2006,23(6):423.

[8] 任占冬,朱玉婵,张奇,等. 氧化电位水制备工艺的考察[J]. 中国医院药学杂志,2007,27(9):1241. ■