

## 强酸化水的制备及其灭菌效果

关东胜<sup>①</sup> 李里特

(中国农业大学食品学院)

**摘要** 以纯水和低浓度的电解质水溶液制备强酸化水,并探讨其生成机制;对水电解过程中隔膜的作用,电极、电解质浓度和电压等影响因素以及强酸化水的灭菌效果进行了试验。结果表明,用电解法制取强酸化水是可行的,强酸化水具有较强的灭菌作用。

**关键词** 电解;强酸化水;灭菌

**中图分类号** TS201.6; O646.51

## Studies on Production of Strongly Oxidized Water by Electrolysis

Guan Dongsheng Li Lite

(College of Food Science and Engineering, CAU)

**Abstract** Based on distilled water and NaCl electrolyte of low concentration, the strongly oxidized water is produced by altering the kinds of diaphragm, the distance of electrode pairs, the concentration of electrolytic solution, voltage and the other factors. Further studies were made on the sterilizing efficiency of strongly oxidized water. Results indicated that it was practicable to prepare strongly oxidized water by electrolysis; strongly oxidized water had a high sterilizing effectiveness.

**Key words** electrolysis; strongly oxidized water; sterilization

在日本等国家已开展利用电场作用对与食品密切相关的水进行研究。笔者1993年进行食品电渗透脱水研究时发现在直流电压作用下的阳极上可得到pH2.3以下的强酸化水<sup>[1]</sup>,开始对这种水的发生机制产生兴趣,并着手这方面的工作。当时,日本的野口骏,久保田昌治等学者也进行了强酸化水的研究,发现了它的灭菌等功能<sup>[2,3]</sup>。要使强酸化水作为功能性水进一步得到应用,目前尚需解决一些问题,其中主要是水质因地而异,强酸化水的生产工艺尚缺乏系统数据。为此,进一步研究强酸化水的发生机制及其应用效果是有必要的。

### 1 实验材料、设备和方法

实验材料包括蒸馏水、食盐、盐酸、高锰酸钾和氢氧化钠等。

实验设备有:JWY-30B型直流稳压电源、自制电解槽(165 mm×110 mm×60 mm)、JO411型数字式万用电表、pHs-25型酸度计、TN-100型托盘式扭力天平、JJT-1300型无菌操作间、303-4型电热培养箱,以及铁电极和钛电极等。

收稿日期:1996-07-16

①关东胜,北京清华东路17号中国农业大学(东校区)113信箱,100083

用酸度计测定 pH 值和氧化还原电势  $V_{or}$ 。采用平板菌落计数法<sup>[4]</sup>作残余微生物计数。

## 2 实验内容

1) 单因素实验。分别改变电极、隔膜、电极距离、电压和 NaCl 的质量分数等因素,研究它们对电解作用的影响。

2) 强酸化水贮藏实验。贮藏条件分别为遮光密闭贮藏、遮光开放贮藏和开放贮藏。贮藏温度为室温(17~20℃)。

3) 灭菌效果实验。电解质量分数  $w=0.05\%$  的 NaCl 水溶液,得到新制取的强酸化水(pH=2.0~2.1,  $V_{or}=1.58$  V)。分别采用新制取的强酸化水和经遮光密闭贮藏的强酸化水处理所选微生物。实验中配置浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液,到达处理时间后迅速中和强酸化水并稀释至一定体积,得到不同浓度的菌液。将菌液接种至培养基上观察记数;观察微生物生长情况并计算残菌率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电极的选择

实验结果表明当以石墨、炭精棒或铁片为电解槽的阳极时,它们都显著损耗;以金属钛片为阳极时,基本上无腐蚀现象;故以后实验中均采用金属钛片作为电解槽中的阳极。

与阳极相比,阴极材料选择的自由度大,选取铁片作为阴极即可以维持电解反应的进行。

### 3.2 隔膜

实验用蒸馏水,其 pH=7.0,  $V_{or}=860\sim 900 \text{ mV}$ ;电极距离 9 cm。图 1 表明:在没有隔膜的电解水实验中,阴极和阳极附近未形成明显的酸碱区域;以脱脂棉为隔膜时,相同电压下对应的电解电流降低。图 2 表明:分别以平板膜 A、B 和 C 作隔膜时,相同电压下对应的电解电流增大,不同电压下阳极室中强酸化水的 pH 值均可达到 2.1~2.3,对应的  $V_{or}$  值超过 1.5 V。

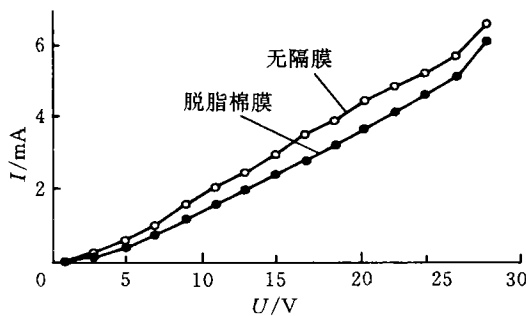


图 1 无隔膜和有脱脂棉膜时的  $I-U$  曲线

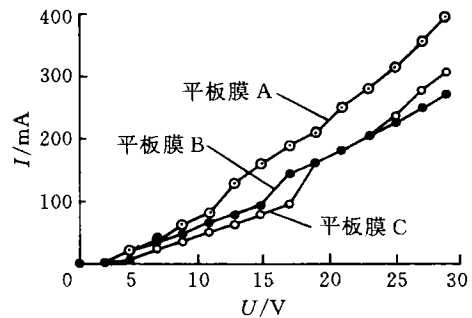


图 2 有平板膜隔膜时的  $I-U$  曲线

以平板膜为隔膜时,阴、阳两极附近的酸、碱离子浓度上升较快,电解反应速度增加;未设置平板膜时,在靠近电极附近的局部区域内,离子水的指标亦能达到上述值,但电解槽中的离子性功能水不易分离。阳极室中离子水的 pH 值和  $V_{or}$  值均有极限值,这可能是当外加直流电压大于水的理论分解电压时,NaCl 溶液发生分解。在阳极,  $\text{OH}^-$  发生放电现象,产生氧气,  $\text{H}^+$  浓度不断增大;阴极附近则发生  $\text{H}^+$  放电现象,产生氢气,  $\text{OH}^-$  离子浓度也不断增大。同时,膜

两侧  $H^+$  和  $OH^-$  离子浓度差别较大,  $H^+$  和  $OH^-$  分别向阴极和阳极移动, 并与上述电解作用达到平衡, 因此形成了 pH 值和  $V_{or}$  值相对稳定的阴极区域和阳极区域。

### 3.3 电极距离

实验结果如图 3 所示。可以看出, 电压相同时, 电流随电极距离的增加而降低。由法拉第定律  $A = nFv$  可知, 单位电极面积上的电解反应速度  $v$  随电流密度  $A$  的增大而加快。实验也表明: 当阴极和阳极不断靠近时, 电解反应加剧; 反之, 电极距离增大时, 电解反应趋于平静。电解反应速度  $v$  决定了电解产物指标变化的快慢, 所以电极距离是设计电解装置的一个重要参数。

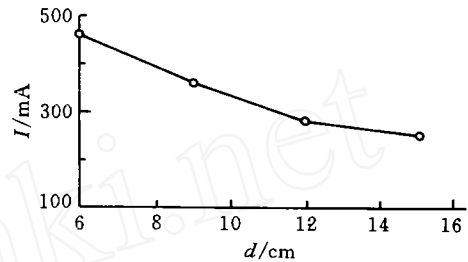


图 3 电极距离  $d$  与电流  $I$  的关系

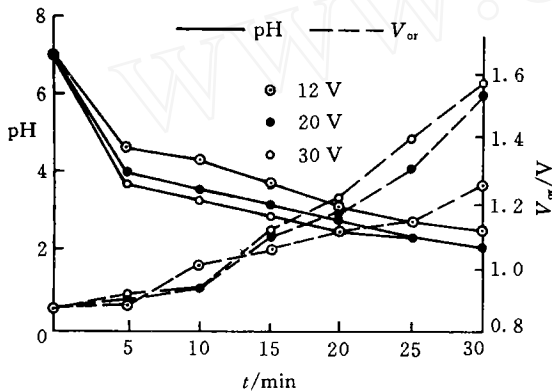


图 4 电压不同时强酸化水的 pH 和  $V_{or}$  随时间  $t$  的变化

### 3.4 电压

图 4 表明: 当电压为 12 V, 作用时间为 5 min 时, 阳极室中强酸化水的 pH 值由 7.0 下降至 4.5 左右, 但对应的  $V_{or}$  升高不大。电压为 20, 30 V, 作用时间相同时, 强酸化水对应的 pH 值比 12 V 的情况下低, 30 V 电压作用下强酸化水的  $V_{or}$  值比 20 V 电压下的高。在 20, 30 V 电压下继续电解, 30 min 后各电压下对应强酸化水的 2 项指标未发生变化, 都维持在 2.0~2.3 和 1.56~1.60 V 之间。

电解反应至一定程度时, 电解电流降低, 此时观察到电解液表面悬浮有较多气泡, 且阴极附近居多。电极为气泡所覆盖, 电极的有效面积减小, 但也促进了电解液的均匀性。实验中还将阳极和阴极设置为铁丝网状, 悬浮的气泡减少, 但以铁丝网为阳极时, 电极腐蚀现象严重。实验中观察到: 外加电压  $U_{外} = 1 V$  时, 电流计指针瞬时向反方向摆动;  $U_{外} = 2 V$  时, 指针稍稍摆动, 随即降至零点附近, 形成残余电流。其原因在于当  $U_{外} < U_{理}$  (理论分解电压) 时, 最初电解产物氢气和氧气分别吸附在阴极和阳极上, 变为氢电极和氧电极, 组成了氢氧原电池。此原电池的电动势略大于或等于外加电压, 因而产生反向电流或残余电流。外加电压继续增大时, 氢、氧才开始以气体形式从电极表面析放出来, 此后再增大电压, 电流即开始增大。这与实验过程中不施加外加电压时电压值为反向电压 2 V 左右的情况相一致。

### 3.5 氯化钠的质量分数 $w(NaCl)$

图 5 表明: 电解作用时间  $t$  相同时,  $NaCl$  的质量分数  $w$  不同, 电解产物指标有差异。当  $w(NaCl)$  分别为 0.5% 和 1.0%,  $t = 2 min$  时, 离子水的 pH 值已从 7.0 降至 2.3 附近, 对应的  $V_{or}$  已上升至 1.56~1.60 V。继续作用 6 min, pH 值下降不大, 最低时为 1.9~2.0,  $V_{or}$  基本无变化。其中,  $w = 1.0%$  时, 因电解电流过高, 在 4 min 时终止实验。当  $w(NaCl)$  分别为 0.05% 和 0.10%,  $t = 2 min$  时, 阳极室中水的 pH 值已从 7.0 降至 3.0, 继续作用 6 min, pH 值下降至 2.3

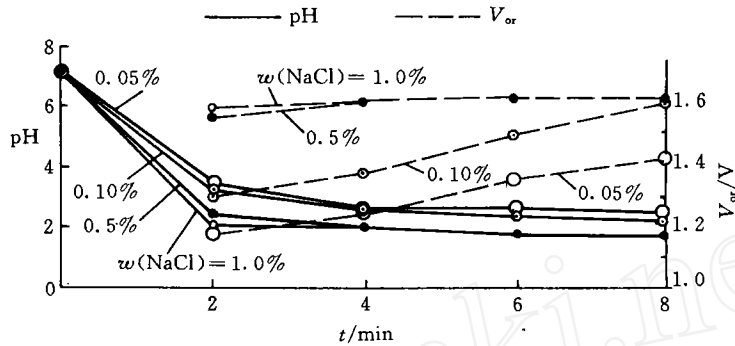


图5 NaCl的质量分数不同时电解水的pH和 $V_{ox}$ 随时间 $t$ 的变化

~2.5, 对应的 $V_{ox}$ 分别为1.2 V和1.3 V。电解作用时间延长至8 min时,在 $w(\text{NaCl})=0.05\%$ 的电解槽中,离子水的 $V_{ox}$ 升至1.45 V左右; $w(\text{NaCl})=0.10\%$ 时对应的 $V_{ox}=1.6$  V。

电解NaCl溶液时,阳极反应是氧电极反应还是氯电极反应取决于电解液的质量分数。Stove和Phillips<sup>[5]</sup>曾给出质量分数范围:当 $w(\text{NaCl})>12\%$ 时,阳极产物只有氯; $w<6\%$ 时,只有氧; $w$ 处于中间值时,产物则为氯和氧的混合物。实验也证明, $w(\text{NaCl})<6\%$ 时,电解产物中有氯气。按照标准电极电位值,当 $\theta=25^\circ\text{C}$ , $[\text{NaCl}]=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氯电极反应和氧电极反应的 $\varphi^\ominus$ 值分别为1.358 V和0.401 V,即在阳极, $\text{OH}^-$ 比 $\text{Cl}^-$ 还原能力强;但 $[\text{Cl}^-]>1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时必须考虑过电势的影响,因为过电势(实际放电电势与理论放电电势之差)的存在, $\text{Cl}^-$ 的电极电势反而比 $\text{OH}^-$ 高,氯电极反应就成为主要反应。为抑制这种情况发生,添加NaCl的量应以 $w(\text{NaCl})=6\%$ 为上限。

### 3.6 贮藏实验

图6和图7表明:在3种贮藏条件下强酸化水的pH值大多在2.0~2.3之间。遮光密闭和遮光开放贮藏时, $V_{ox}\geq 1$  V即可维持20 d;而在开放贮藏条件下,强酸化水的 $V_{ox}$ 值则下降幅度较大。

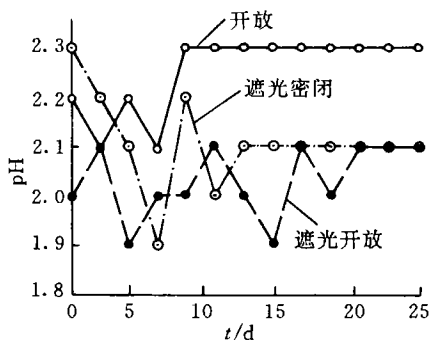


图6 贮藏条件不同时强酸化水的pH值随贮藏时间 $t$ 的变化

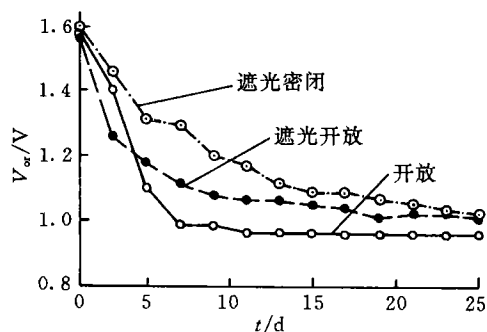


图7 贮藏条件不同时强酸化水的 $V_{ox}$ 随贮藏时间 $t$ 的变化

### 3.7 灭菌效果

强酸化水的灭菌试验结果之一例如如图8所示。可以看出,用新制取的强酸化水( $\text{pH}=2.1$ ,  $V_{ox}=1.56$  V)处理大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,0~1 min内灭菌速度最快,二者残菌率分别降

至 40% 和 30% 左右。1 min 后速率降低, 处理 7 min 时残菌率分别降至 0.04% 和 1.7%。用强酸化水处理青霉菌和酵母菌时, 0~1 min 内青霉菌残菌率迅速降低到 0%, 这可能与初始培养菌数量较少有关; 而啤酒酵母残菌率仍高居 60%, 4 min 后降至 10% 以下。笔者还将强酸化水的灭菌效果与盐酸溶液 ( $\text{pH}=2$ ),  $w=4.0\%$  的高锰酸钾溶液作了比较, 结果表明强酸化水具有更强、更迅速的灭菌效果。这些试验的详细结果将另文发表。

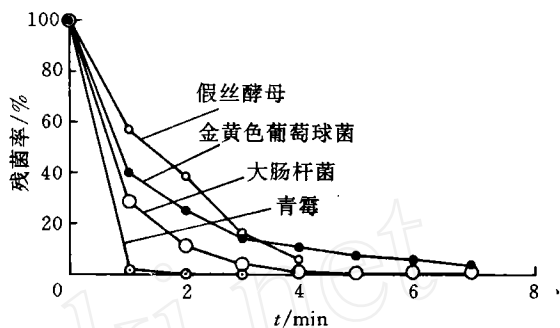


图 8 强酸化水的灭菌效果

## 4 结 论

1) 采用电解法制取强酸化水在实践上是可行的, 其生产工艺简单, 灭菌效果明显, 具有实用价值。

2) 遮光密闭贮藏时, 强酸化水的 pH 值和氧化还原电势值能够稳定保持一段时间。随着氧化还原电势值的降低, 强酸化水的灭菌效果降低。

## 参 考 文 献

- 1 李里特. 食品蛋白电渗透脱水机理的研究. 农业工程学报, 1995, 11(3): 155~161
- 2 野口骏, 佐藤之纪. 食品における新しいの科学. 食品と开发, 1994, 29(7): 6~9
- 3 久保田昌治. 强酸化水の开发と利用. 食品と开发, 1995, 30(4): 9~13
- 4 小佩扎尔 M J, 里德 R D. 微生物学. 武汉大学生物系生物教研室译. 北京: 科学出版社, 1987. 710~718
- 5 塞勒 N J. 电化学的试验方法. 曾 实译. 北京: 科学出版社, 1985. 255