

【论 著】

电解式臭氧水杀菌效果及其 ORP 值影响因素研究

陈 天,姚 欢,刘东亚

(上海浩泽净水科技发展有限公司,上海 201206)

摘要 目的 研究电解式臭氧水杀菌效果及其氧化还原电位(ORP)值的影响因素。**方法** 采用载体定量杀菌试验和仪器测定法,对一种电解式臭氧水杀菌效果及其 ORP 值的影响因素进行观察。**结果** 本研究电解臭氧水浓度为 0.08 mg/L ~ 1.47 mg/L,水的流量 190 ~ 3 000 ml/min 范围内电解式臭氧水的 ORP 值变化不明显;进水水温在 14 ℃ ~ 30 ℃ 范围,随着水温升高 ORP 值的衰减时间递减。该臭氧水的 ORP 值在 500 mV 和 600 mV 作用 1 min,对载体上大肠杆菌杀灭率分别为 18.98% 和 99.72%;ORP 值 ≥ 700 mV 对载体上大肠杆菌作用 1 min,杀菌率达到 100%。**结论** 电解臭氧水 ORP 值受水温影响明显,保持 ORP 值 ≥ 700 mV 时即可保证臭氧水稳定的杀菌效果。

关键词 电解式臭氧水;氧化还原电位;杀菌效果

中图分类号:R187.2

文献标识码:A

文章编号:1001-7658(2019)10-0721-04

DOI:10.11726/j.issn.1001-7658.2019.10.001

Study on the bactericidal effect of electrolytic ozone water and its influencing factors of ORP value

CHEN Tian, YAO Huan, LIU Dong - ya

(Shanghai Haoze Water Purification Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201206, China)

Abstract Objective To study the bactericidal effect of electrolytic ozone water and the influencing factors of oxidation reduction potential (ORP) value. **Methods** The bactericidal effect of an electrolytic ozone water and its ORP value were observed by carrier quantitative germicidal experiment and instrumental determination method. **Results** The concentration of electrolytic ozone water in this study was 0.08 - 1.47 mg/L, and the ORP value of electrolytic ozone water was stable when the inlet flow rate was in the range of 190 - 3 000 ml/min; when the inlet flow temperature was between 14 ℃ and 30 ℃, the decay time of ORP value decreased with the increase of water temperature. When the ORP value of the ozone water was applied at 500 mV and 600 mV for 1 min, the killing rate of *E. coli* on the carrier was 18.98% and 99.72%, respectively; when the ORP value was ≥ 700 mV and was applied for 1 min, the killing rate of *E. coli* on the carrier could reach 100%. **Conclusion** The ORP value of electrolytic ozone water is obviously affected by water temperature, and the stable sterilization effect of ozone water can be guaranteed when the ORP value is ≥ 700 mV.

Key words electrolytic ozone water; oxidation - reduction potential; bactericidal effect

臭氧作为优良的饮用水消毒剂得到国内外公认,臭氧具有杀菌迅速、快速分解、不影响水质、无有害残留等优点。目前臭氧的产生主要是通过电化学方法使空气中的氧分子获得能量而结合生成臭氧^[1]。固体聚合物电解质膜(PEM)生产的臭氧水具有浓度高、无副产物等特点^[2]。氧化还原电位(ORP)是水溶液氧化还原能力的测量指标,ORP 测量具有简单、快捷的优点,可以在线实时显示电位值,因此,可以通过 ORP 的变化监测臭氧水的氧化

杀菌能力^[3]。本研究利用 PEM 低压电解技术制备不同 ORP 值的臭氧水,探讨臭氧水中 ORP 值稳定性的影响因素及对应的杀菌效果,为拓宽臭氧饮水消毒技术的应用提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 测试设备

本试验所用自主研发电解式臭氧水设备,电解式臭氧水设备的工作流程如图 1 所示。该设备主要由前置滤芯、增压泵、反渗透膜、流量计、电解式臭氧模块(采用固体聚合物电解质膜^[4]、ORP 测试仪和

〔作者简介〕 陈天(1988 -),男,浙江杭州人,硕士,工程师,从事净水技术研发工作。

水槽主体构成,臭氧水的 ORP 值采用多参数分析仪测定(进口产品),电解式臭氧模块的额定臭氧产量达 700 mg/h,功率为 60 W。

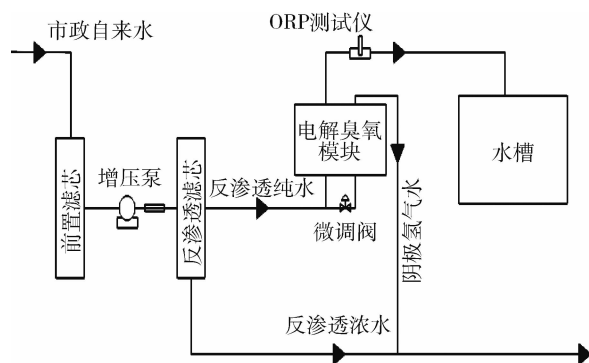


图1 电解式臭氧水产生设备工作流程

1.2 臭氧 ORP 值及其含量测定

1.2.1 ORP 值测定 在反渗透 RO 水流速为 130 ml/min,进水温度为 22 ℃ 的试验条件下,对臭氧水的 ORP 值进行测定。采用 ORP 测试仪置于水槽中,直接读数检测 ORP 值。

1.2.2 臭氧浓度测定 采用碘量法直接测定水中臭氧含量。通过调节电解式臭氧模块的工作状态生产不同 ORP 值的臭氧水倒入各个体积为 1 L 蒸馏水杯中,取适量水样置于容量为 50 ml 具塞锥形瓶中,加入 200 g/L 碘化钾溶液 20 ml,混匀;再加 3 mol/L 硫酸 5 ml,瓶口加塞。静置 5 min,用 0.05 mol/L 或 0.01 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴至溶液呈淡黄色时加 5 g/L 淀粉溶液 1 ml,继续滴定至无色。同时作空白对照。

1.3 ORP 值影响因素的测定

1.3.1 进水流速的影响 将电解式臭氧水产生设备工作流程中的反渗透膜、前置滤芯去除,进水更改为已经制得的反渗透净水,水温为 16 ℃ 调节球阀开关,控制进水流速分别为 190 ~ 3 000 ml/min 范围设定不同流速,利用不同进水流速经过电解式臭氧工作模块制取臭氧水,采用 ORP 测试仪测定水中 ORP 值。

1.3.2 进水水温的影响 将电解式臭氧水产生设备工作流程中的反渗透膜、前置滤芯去除,进水更改为已经制得的反渗透净水,通过加热调节水箱内水温分别为 14、22、30 ℃ 时,利用不同进水温度经过电解式臭氧工作模块制取臭氧水,流速为 200 ml/min,过水 10 min 后停止 PEM,即制得 2 L 的臭氧水于水槽中,并采用水浴方式让其分别在 14 ℃、22 ℃、30 ℃ 下保温,在环境温度为 22 ℃ 下静置,水槽中采用 ORP 测试仪测定水中 ORP 值,并且在制得的臭氧水箱内连续测试 60 min 以上。

1.3.3 过水量的影响 将电解式臭氧水产生设备工作流程,设定进水流速为 800 ml/min、进水水温为 20 ℃ 时持续通水运行 14 000 L,期间间隔测试电解式臭氧模块所产生臭氧水的 ORP 值。

1.4 杀菌试验

1.4.1 菌悬液与染菌载体制备 试验指标菌为大肠杆菌(8099),将试验菌 24 h 新鲜培养物,用含胰蛋白胨稀释液(TPS)配制浓度菌悬液。菌片制备是分别将浓度范围为 1.08×10^8 cfu/ml 左右的菌悬液 0.02 ml 滴染于 10 mm × 10 mm 无菌脱脂棉布片上,干燥后备用^[6]。

1.4.2 载体浸泡杀菌试验 试验以臭氧水的制备所得 ORP 值为依据,选择 ORP 值分别为 500、600、700、800、900 mV。试验时,将装有菌片的不锈钢网放入臭氧水中(阳性对照为灭菌蒸馏水),浸泡作用至预定时间,将菌片移入含 5 mL 灭菌后生理盐水试管内。经充分振荡洗脱,取洗脱液进行大肠杆菌快速菌落试纸测试(国产),每管接种两个测试片,培养后计数菌落数,计算杀灭率^[6]。

1.4.3 测试片接种与结果判定 将测试片平放在台面上,揭开上盖膜,将样液均匀的滴加到测试片上,待溶液吸收后,轻轻放下盖膜。将测试片面朝上置于封口袋中,于 36 ℃ ± 1 ℃ 培养 24 h 后观察结果。凡测试片上出现蓝色菌斑者,判为阳性,进行计数^[7]。

2 结果

2.1 ORP 值及臭氧含量测定结果

结果表明,设定臭氧水的 ORP 值分别为 500、600、700、800、900 mV 时,测定出对应臭氧水的浓度分别为 0.08、0.15、0.82、1.14、1.47 mg/L。臭氧水的 ORP 值增加,对应臭氧水的臭氧含量逐渐升高。

2.2 影响因素测定结果

2.2.1 进水流速对 ORP 值的影响 以进水流速 190 ~ 3 000 ml/min 范围经过电解式臭氧工作模块制取臭氧水,观察对 ORP 值的影响如图 2 所示。结果显示,在相同条件下增加进水流速对电解式臭氧模块所产生臭氧水的 ORP 值影响不明显,进水流速为 190 ml/min 和 3 000 ml/min 时,制取的电解式臭氧水稳定后的 ORP 值在 834 mV ~ 1 006 mV 间波动,说明试验范围内,进水流速的变化对电解式臭氧水的 ORP 值的影响不大。

2.2.2 水温对 ORP 值稳定性的影响 设定进水水温分别为 14、22、30 ℃ 时,臭氧水 ORP 值随时间的稳定性的变化如图 3 所示。在起始 5 min 内 3 种水温对臭氧水的 ORP 值的影响无显著性差异,随后臭

氧水的 ORP 值的衰减速率随水温的升高而加快, 14 ℃ 下臭氧水的 ORP 在调节至 900 mV 后 1 h 内稳定于 700 mV 以上, 且臭氧水的 ORP 在 10 h 左右才衰减至 300 mV。22 ℃ 下臭氧水的 ORP 在 8 h 左右衰减至 300 mV。30 ℃ 下臭氧水的 ORP 在 1 h 左右衰减至 300 mV。说明臭氧水浓度均随着放置时间延长不断下降, 水温越低, 臭氧分解越缓慢, 即对应 ORP 值稳定性越好^[5]。

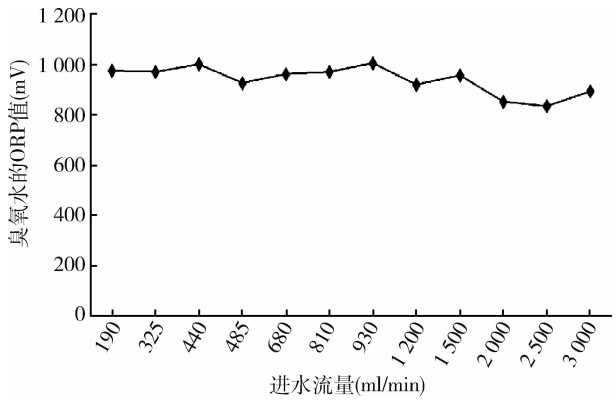


图2 进水流速对电解式臭氧水的 ORP 值的影响

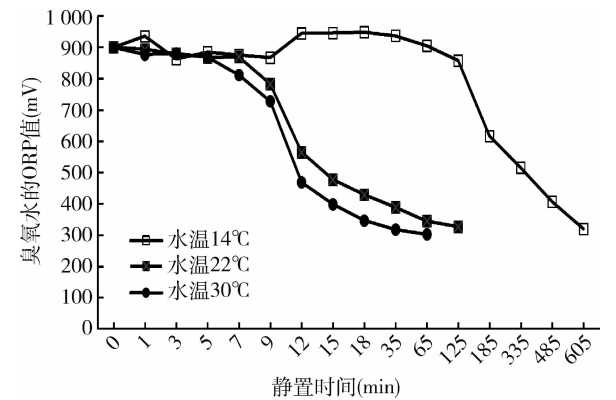


图3 水温对电解式臭氧水的 ORP 值的影响

2.2.3 过水量对 ORP 值的影响 对电解式臭氧水系统持续通水运行, 间隔测试电解式臭氧模块所产生臭氧水的 ORP 值如图 4 所示。起始时臭氧水的 ORP 值为 950 mV, 持续过水至 6 800 L 时达到臭氧水的最大 ORP 值为 1 087 mV, 继续通水超过 14 000 L 后所得臭氧水的 ORP 值下降至 827 mV, 相比起始时臭氧水的 ORP 值的衰减率为 0.96%。结果提示, 电解式臭氧水的 ORP 值随过水量的增加存在微弱衰减, 也证实了此模块持续运行中臭氧水产率维持相对稳定。

2.3 杀菌试验结果

结果表明, 该臭氧水的 ORP 值在 500 mV 和 600 mV 作用 1 min, 对载体上大肠杆菌杀灭率分别为 18.98% 和 99.72%; ORP 值 ≥ 700 mV 对载体上

大肠杆菌作用 1 min, 杀菌率达到 100% (表 1)。当臭氧水的 ORP 值上升至 700 mV 以上时, 水槽内大肠杆菌在 10 s 内完全消灭, 获得最佳的杀菌效果。因此调控 ORP 值在 700 mV 以上的臭氧水能起到最佳杀菌作用。

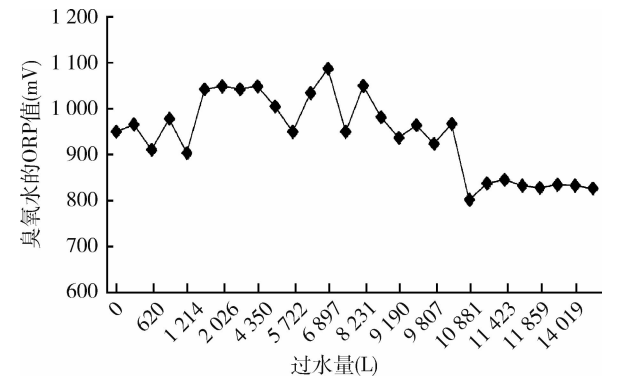


图4 过水量对电解式臭氧水的 ORP 值的影响

表1 不同 ORP 值的臭氧水的杀菌效果

臭氧水的 ORP 值(mV)	作用 10 s 的 杀菌率(%)	作用 60 s 的 杀菌率(%)
500.00	10.50	18.98
600.00	99.09	99.72
700.00	100.00	100.00
800.00	100.00	100.00
900.00	100.00	100.00

注: 阳性对照组平均菌数, 大肠杆菌 2.95×10^4 cfu/片。

3 讨论

本试验采用电解式臭氧水技术制备了不同 ORP 值的臭氧水, 对于进水流速、进水水温、过水量及杀菌效果与臭氧水 ORP 之间的关系进行研究, 同时探索了电解式产生臭氧水的 ORP 稳定性。试验结果表明, 进水流速为 190 ml/min 和 3 000 ml/min 时, 制取的电解式臭氧水稳定后的 ORP 值在 834 mV ~ 1 006 mV 间波动, 说明试验范围内, 进水流速的变化对电解式臭氧水的 ORP 值的影响不大。进水水温影响臭氧在水中的稳定性, 随着进水水温升高, 臭氧浓度呈迅速衰变的趋势。试验结果证实了臭氧水的 ORP 值越高, 其杀菌能力越强, 当臭氧水的 ORP 值 ≥ 700 mV 时杀灭大肠杆菌效果明显, 能在 10 s 内完全杀死水中的大肠杆菌, 取得满意的杀菌效果。电解式臭氧模块产生臭氧水的 ORP 稳定, 在过水 14 000 L 后依然保持在 800 mV 以上。

本试验由于大肠杆菌采用快速测试片法进行计数, 得到阳性对照组大肠杆菌为 2.95×10^4 cfu/片, 低于消毒试验要求的 5×10^5 cfu/片 ~ 5×10^6 cfu/片的范畴, 杀菌效果存在偏差, 这可能是由于本文最终计数采用的是快速测试片法。 (下转第 727 页)

械等表面污染菌也有较好的杀灭效果。

由于次氯酸分子为强氧化性的中性小分子,所以极其容易接触并进入细菌或病毒的内部,破坏细菌或病毒的内部遗传基因和生存需要的生物酶,使其失去活性,能杀灭各种细菌微生物,有强力的抗病毒作用^[3];该弱酸水由于 pH 值与人体皮肤的 pH 值接近,浓度低,安全性高,可以直接使用在皮肤上,且对皮肤无刺激。

次氯酸生产设备通过电解盐酸和水混合液,生成高稳定性,可降解,无残留,无腐蚀,无色,无味,无刺激的消毒液^[4]。

次氯酸使用非常广泛,可有效消除各种环境介质表面的微生物,被广泛应用于家庭、各种公共场所、托幼机构等的环境物体表面的消毒,使用方便,即开即用,杀菌作用快速,无毒无害,易分解,不会造成环境危害。公共场所环境表面微生物污染严重,织物表面致病菌定植高,近些年托幼机构多发生肠道病毒聚集感染,如手足口病,诺如病毒引起呕吐,传播速度快,危害大,急需寻求高效环保的消毒产品对环境物体表面进行消毒。次氯酸水可预防肠道传染病等常见传染病,杀灭多种微生物,为公共场所幼托机构理想化的消毒设备^[5],口腔治疗机构的水路系统条件致病菌负载高,水发生器产生的消毒水能够直接运用于口腔科当医用漱口水用。对于幼儿来说安全性相当重要,保育老师可使用其擦桌椅、清洗玩具,预防可能产生的安全隐患^[6]。在传染病高发的季节,比起医治,疾病还是靠预防为主,特别是低龄儿童对疾病的抵抗力较低,控制传染病播散。

次氯酸水无毒无残留,适用于餐饮具的清洗,可将清洗过的餐饮具沥尽剩余水分,完全浸泡于次氯

酸水中至 30 min,适当延长作用时间,方可消除肠道病毒,达到安全的要求^[7]。

据文献报道,市面上多以次氯酸钠消毒液为主的含氯消毒液,广泛应用于家庭、医疗机构、食品业、制药业等多个领域^[8],但其受稳定性差的局限,不便于长期保存,使用浓度较高,对金属表面腐蚀严重。而本研究的次氯酸水发生器的消毒液临用现发生,使用方便,作用浓度较低,杀菌效果可靠,对金属表面腐蚀作用小,对材料有很好的兼容性。

参 考 文 献

[1] 杨丽萍,周胜,徐倩,等. 微酸性次氯酸水对新生儿病房物体表面消毒效果的研究[J]. 中华医院感染学杂志,2018,28(8):1270-1272.

[2] 蔡合旺事业股份有限公司. 次氯酸水发生器(水神 HD-240L 型):中国,CN201730255617.2[P]. 2017-12-12.

[3] 沈瑾. 酸性氧化电位水发展现状与存在的问题[J]. 中国消毒学杂志,2017,34(3):264-267.

[4] 任小兵,查梅,刘焱银,等. 楼宇酸性氧化电位水的理化特性及手卫生中应用研究[J]. 中国消毒学杂志,2018,35(10):741-743.

[5] 魏秋华,蒋莉,帖金凤,等. 酸性氧化电位水的理化性能及其杀灭微生物效果研究[J]. 中国消毒学杂志,2010,27(6):647-649.

[6] 西安青叶生物科技有限公司. 一种利用弱酸性次氯酸水型消毒液的配制及其使用方法:中国,CN201810808968.5[P]. 2018-11-23.

[7] 苏冠民,赵克义,陈璐,等. 一种弱酸性次氯酸水溶液消毒相关性能研究[J]. 中国消毒学杂志,2017,34(11):1017-1019.

[8] 李杰,张文福. 次氯酸钠消毒液稳定性研究进展[J]. 中国消毒学杂志,2015,32(12):1233-1237.

(收稿日期:2019-07-31)

(上接第 723 页)

该方法操作简单、快捷,跟传统平皿检测法在统计结果上存在偏差^[8],此外,由于洗脱时采用的是生理盐水,对于杀菌结果存在偏好的影响。但也能反应出随着臭氧水 ORP 的升高,其对于大肠杆菌的灭菌率呈增大趋势。

结果表明,电解产生臭氧技术是理想的饮水终端杀菌技术。ORP 值能准确反映臭氧在水中的稳定性,可通过快速测定水中 ORP 值来实现臭氧终端饮水杀菌效果在线监测,为实际臭氧终端饮水杀菌提供了一个新的评价方法和研究思路,对臭氧水在消毒领域中的应用有着积极的作用与意义。

参 考 文 献

[1] 敖卫,陈天,梅荣,等. 臭氧消毒技术在反渗透净水器中的研究

与应用[J]. 家电科技,2018(8):31-35.

[2] 毛艳萍,蔡兰坤,韩菲菲,等. PEM 式臭氧消毒在地上游泳池水处理中的应用[J]. 环境工程学报,2010,4(7):1561-1565.

[3] 李尤,刘钟阳,都健. 用 ORP 监控鲜切果蔬臭氧水消毒的实验研究[J]. 食品工业科技,2011,32(5):159-161.

[4] 朱世斌,方根满. PEM 低压电解臭氧技术的优势及在制药工艺用水中的应用[J]. 机电信息,2012,36,(5):8-14.

[5] 王华然,王尚,李昀桥,等. 臭氧在水中的溶解特性及其影响因素研究[J]. 中国消毒学杂志,2009,26(5):481-483.

[6] 徐亚军,刘恒川,古素英,等. 高浓度臭氧水稳定性及杀菌效果的试验观察[J]. 中国消毒学杂志,2007,24(1):29-32.

[7] 许如苏,林彩华,亢为民,等. 应用测试片快速检测食品中的大肠杆菌 O157:H7[J] 中国动物检疫,2009,26(5):54-56.

[8] 王佳男,肖茜文,王艳蕊,等. 食品微生物测试片的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2016,7(2):701-705.

(收稿日期:2019-07-24)