

ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ РАСТВОРЫ В САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКЕ: ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Борис Владиленич Маневич, канд. техн. наук, заведующий лабораторией санитарной обработки оборудования
E-mail: b_manevich@vniimi.org

Евгений Николаевич Титов, младший научный сотрудник
Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, г. Москва

Получение новых знаний о существовании и развитии микроорганизмов в виде сообществ – биопленок и экспрессивность их резистентности диктует разработку новых подходов к проведению дезинфекционных мероприятий. В статье показана история открытия, развития процессов электролиза, получения неорганических хлорактивных и кислородоактивных растворов, обладающих выраженными антимикробными свойствами. Рассмотрена принципиальная схема электролиза водно-солевых растворов и получения электрохимически активированных субстанций, проведен краткий анализ их свойств, определяющих целевую эффективность. Электрохимические процессы, происходящие в анодной и катодной камерах при электролизе связаны с окислительно-восстановительными реакциями сильно адсорбированных электроактивных промежуточных молекулярных форм, полученных из воды, зависящих от концентрации электролита в растворе, силы тока, времени электролиза, температуры и других факторов. Показана перспективность более широкого промышленного внедрения электролитического способа одновременного получения хлорактивных растворов анолитов и щелочных растворов католитов с возможностью их комплексного использования в процессах санитарной обработки оборудования.

Ключевые слова: электролиз, электрохимически активированные растворы, анолит, католит, дезинфекция, санитарная обработка

Для цитирования: Электролизные растворы в санитарной обработке: прошлое и настоящее / Б. В. Маневич, Е. Н. Титов // Молочная промышленность. 2024. № 1. С. 60–63. <https://www.doi.org/10.21603/1019-8946-2024-1-3>

Выявление новых микроорганизмов и получение актуальных знаний об их развитии, в том числе в составах биопленок, и регистрируемые данные о всё большей резистентности и толерантности бактерий обосновывают разработки и поиски альтернативных средств и методов уничтожения различной микрофлоры – возбудителей инфекционных и паразитарных болезней с целью прерывания путей передачи эпидемического процесса [1–3].

В последние годы среди исследователей-дезинфекционистов наметилась устойчивая тенденция к поиску не столько альтернативных действующих веществ дезинфицирующих средств, сколько исследование сочетаний различных химических веществ в составах дезинфектантов, вызывающих гибель микроорганизмов с потенциальным синергизмом. При этом усилия разработчиков подобных дезсредств направлены на получение препаратов, сочетающих высокую эффективность с безопасностью по воздействию на организм человека и окружающую среду [4].

Несмотря на возрастающую тенденцию использования кислородоактивных дезинфектантов молокоперерабатывающими предприятиями, применение различных неорганических и органических хлорактивных соединений по-прежнему востребовано. Это объясняется их экономичностью, эффективностью, широким спектром антимикробного действия и необходимостью ротации дезинфицирующих средств.

Достаточно хорошо изученные на сегодняшний день неорганические хлорактивные субстанции, такие как хлорноватистая кислота (HClO) и гипохлорит натрия (NaClO), были получены во второй половине XVIII века с соответствующими названиями «хлорная вода» и «лабараккова вода». В первой половине XIX века эти препараты стали применять для обеззараживания в качестве дезинфицирующих средств. Практически в одно и то же время Н. И. Пирогов и И. Ф. Земмельвейс, используя хлорную воду для уничтожения патогенных микроорганизмов, заложили основы асептики и антисептики [5, 6]. С тех пор хлорированная известь, газообразный хлор, гипохлорит натрия, хлорноватистая кислота и другие хлорактивные субстанции используют для обычной дезинфекции систем городской питьевой воды с целью предотвращения эпидемических заболеваний, в том числе таких, как холера и брюшной тиф [7–9].

В 1823 г. английским физиком М. Фарадеем была выделена и произведена путем электролиза соляного раствора хлорноватистая кислота, а в 1834 г. были сформулированы основные законы электролиза, в соответствии с одним из которых, количество вещества, выделившееся при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит [10].

Однако, за 30 лет до М. Фарадея, в 1802 г. российский учёный В. В. Петров, по праву считающийся основоположником отечественной электротехники,

с помощью созданной им высоковольтной гальванической батареи обнаружил, что выделение электролизных газов у электродов сопровождается подщелачиванием воды у катода и подкислением воды у анода. Разделив пространство между катодом и анодом пористой диафрагмой, В. В. Петров получил различные фракции воды, обогащенные продуктами анодных электрохимических реакций (анолит) и катодных электрохимических реакций (католит) [11]. Академик Л. А. Кульский, развивая идеи В. В. Петрова, описал электролитический способ одновременного получения хлора, каустической соды и водорода, что имело огромное народнохозяйственное значение.

В контексте практического использования хлорактивных соединений очевидно преимущество электролизного метода получения этих субстанций, так как не требуется транспортировка и хранение потенциально опасных химических веществ [13].

Физико-химические свойства электрохимически активированных растворов (ЭХАР) были широко исследованы в лаборатории электротехнологии Среднеазиатского НИИ природного газа [14] в СССР в 1970-х годах В. М. Бахиром. С тех пор для ЭХАР нашли множество биоцидных применений, например, для обеззараживания питьевой воды [15, 16], для целей дезинфекции, предстерилизационной очистки и стерилизации в лечебно-профилактических учреждениях различного профиля [17, 18] и во многих отраслях пищевой промышленности [19, 20]. Это связано с высокой активностью ЭХАР, низкой стоимостью используемого сырья и простотой производства.

ЭХАР получают путем электролиза раствора с низким содержанием минеральных солей (электролита) в электрохимической ячейке или реакторе с катодной и анодной камерами (см. рис.). В современных установках применяются параллельно расположенные проточные электрохимические модульные элементы. При подаче постоянного тока (А) электрохимические процессы на поверхности электродного материала переводят электролит (раствор NaCl) в активированное «метастабильное» состояние, проявляющее повышенную химическую реактивность и приводящее к модификации молекулярно-ионных структур [14, 19].

Титановые (Ti) электроды, покрытые пористыми слоями металлоксидного катализатора (например, RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 , IrO_2), используются из-за их улучшенных характеристик стабильности, селективности, электрохимической реакционной способности, коррозионной стойкости и срока службы электродов [21–23]. В анодной

камере (см. рис.) непрерывно распыляемый раствор хлорида натрия (NaCl) вступает в реакцию на поверхности анода, образуя в основном хлор и кислород, но также и другие активные окислители, которые выделяются в анолит. Рядом исследователей [24–26] отмечается, что активно-действующими веществами в анолите является смесь пероксидных и хлоркислородных соединений, включающих озон (O_3), синглетный молекулярный кислород ($^1\text{O}_2$), анион пероксида (HO_2^-), атомарный кислород (O), хлорноватистую кислоту (HOCl), диоксид хлора (ClO_2), гипохлорит-ион (ClO^-) и др. Образование промежуточных соединений и свободных радикалов с различной степенью устойчивости связано, в первую очередь, с показателем активности водородных ионов (pH) получаемого ЭХАР – анолита [26].

Электрохимические процессы, происходящие в анодной и катодной камерах, связаны с окислительно-восстановительными реакциями сильно адсорбированных электроактивных промежуточных молекулярных форм, полученных из воды, зависящих от концентрации электролита в растворе, силы тока, времени электролиза, температуры и других факторов [27].

В ряде литературных источников, преимущественно зарубежных, по отношению к ЭХАР используется следующая терминология: кислая (или окисляющая) электролизованная вода (АЕВ) и основная электролизованная вода (ВЕВ). Кислотная электролизованная вода имеет низкий уровень pH и высокий потенциал окислительно-восстановительного процесса, в то время как ВЕВ имеет высокое значение pH и низкий потенциал окислительно-восстановительного процесса.

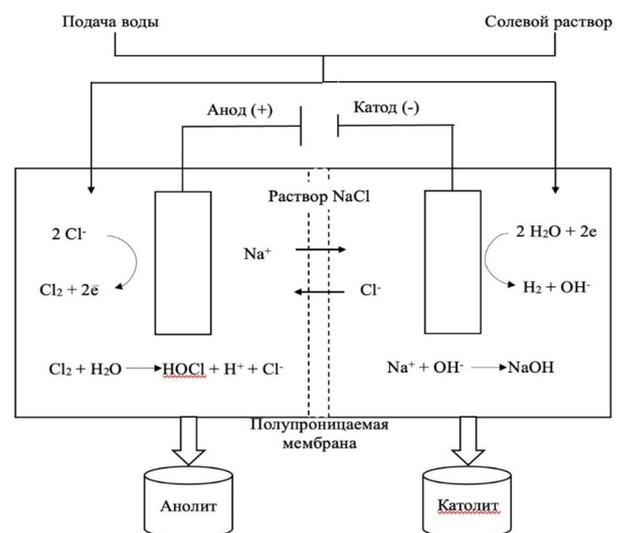


Рисунок. Схема электрохимической ячейки, используемой для получения электрохимически активированных растворов

Окислительно-восстановительная реакция зависит от pH и, согласно уравнению Нернста, можно определить, какая свободная форма хлора наиболее распространена в полученном растворе: молекулярный хлор (Cl_2), хлорноватистая кислота (HClO) или гипохлорит-ион (ClO^-) [24, 28, 29]. Физико-химические свойства получаемого анолита зависят как от характеристик электрохимической ячейки, так и от ее рабочих параметров, но обычно требуются условия, способствующие низкому pH ($\approx 2-3$ ед.) или ближе к нейтральному значению pH и высокому окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП) – от +800 до +1000 мВ, что оказывает влияние на его антимикробные характеристики.

При погружении в растворы анолитов, микроорганизмы подвергаются воздействию мощных окислителей, которые с высокой эффективностью поглощают электроны из структурных соединений микроорганизмов, вызывая разрыв биохимических связей и разрушение (лизис) мембранных структур с последующей потерей функциональности. В процессе контакта раствора анолита происходит увеличение пористости мембран микробных клеток, позволяя окисляющим частицам, присутствующим в избытке в анолите, проникать путем диффузии в цитоплазму клеток, что, в конечном итоге, приводит к инактивации внутриклеточных белков, липидов и нуклеиновой кислоты, вызывая гибель (уничтожение) микроорганизмов [30, 31].

В катодной камере (см. рис.) образуется газообразный водород и гидроксид натрия наряду с другими химически активированными веществами (в основном антиоксидантами), что приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала (до -900 мВ) и повышению значения pH. Катодные растворы или католизаты используются реже, чем анолиты, что, по всей вероятности, связано с их ограниченной антимикробной активностью. Известно об использовании католизатов при эффективной очистке промышленных сточных вод [32, 33]. В литературе встречаются сведения о применении католизатов в качестве моющих средств в процессах санитарной обработки при удалении органических белково-жировых загрязнений на пищевых предприятиях [34–37].

В 2023 г. в лаборатории санитарной обработки оборудования ВНИМИ был проведен анализ физико-химических свойств раствора католизата, произведенного на установке «СТЭЛ-Аквахлор». Раствор католизата при температуре 21 ± 1 °С, общей щелочности $0,13 \pm 0,02$ % (в пересчете на гидроксид натрия), значении pH $13,5 \pm 0,4$ ед. и электропроводности (σ) 246 ± 3 мСм/см содержал 250 ± 10 мг/л активного хлора, что сопоставимо

с показателями аналогичных щелочных хлорсодержащих рабочих растворов, используемых в процессах санитарной обработки многих видов оборудования на предприятиях молочной промышленности.

Рядом исследователей была выдвинута теория, что окислительно-восстановительный потенциал важнее содержания свободного хлора с точки зрения прогнозирования дезинфицирующей активности анолита [38, 39]. Было обнаружено, что окислительно-восстановительный потенциал анолита обратно пропорционален значению pH и что его снижение увеличивает противомикробный потенциал анолита, даже если уровни остаточного хлора поддерживаются постоянными. При низких уровнях pH (2–4 ед.) в анолите будет преобладать Cl_2 и HOCl , нарушающие структуру микроорганизмов и общую клеточную активность гидролиза белки [7, 9, 40].

В контексте получения дешёвых анолитов и католизатов наибольший интерес представляет электролиз водно-солевых растворов, в частности растворов хлорида натрия. Однако, заслуживает внимания изучение свойств ЭХАР – результата электролиза растворов цитрата, ацетата или лактата натрия.

Ранее в лаборатории ВНИМИ были проведены исследования бактерицидности и дезинфицирующей способности различных растворов анолитов, в том числе средств «Нейтральный анолит АНК», «Акваэха» и «Анолит АНК-СУПЕР». Растворы анолитов были получены на установках «СТЭЛ-60-03», «СТЭЛ-4Н-60-02», «СТЭЛ-10Н-120-01», «Аквабиоцид», «АКВАЭХА», «СТЭЛ-АНК-СУПЕР». Растворы анолитов обладают выраженной антимикробной активностью в отношении санитарно-показательных грамотрицательных и грамположительных бактерий, в том числе бактерий группы кишечных палочек (бесспоровых, грамотрицательных, аэробных и факультативно-анаэробных палочек, в основном, являющихся представителями родов эшерихий, цитробактер, энтеробактер, клебсиелла, серация), стафилококков, стрептококков, синегнойной палочки, сальмонелл и плесневых грибов. По результатам исследований и испытаний, проведенных совместно с НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора, были разработаны нормативные регламентирующие документы.

Исходя из вышеизложенного, представляется целесообразным проведение лабораторных исследований и практических испытаний с возможностью дальнейшего комплексного использования ЭХАР в процессах санитарной обработки на молочных предприятиях: щелочной мойки, кислотной очистки и дезинфекции. ■

ELECTROLYSIS SOLUTIONS IN SANITATION: PAST AND PRESENT

Boris V. Manevich, Evgeniy N. Titov

All-Russian Dairy Research Institute, Moscow

ORIGINAL ARTICLE

New knowledge about biofilm microorganisms and their resistance needs new approaches to disinfection. The article traces the story of electrolysis, as well as inorganic chloractive and oxygen-active disinfectants. It describes the basic electrolysis scheme for obtaining salines and electrochemically activated substances. As a rule, their properties determine the target efficiency of the disinfectant. Certain electrochemical processes occur in anodic and cathodic chambers during electrolysis. They are associated with redox reactions of strongly adsorbed electroactive intermediate molecular forms obtained from water. They depend on the concentration of electrolyte in the solution, current power, electrolysis time, temperature, etc. The electrolytic method has good industrial prospects as it simultaneously produces chloractive anolyte solutions and alkaline catholyte solutions. They can be used as a complex for equipment sanitization purposes.

Keywords: electrolysis, electrochemically activated solutions, anolyte, catholyte, disinfection, sanitation

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тутельян, А. В. Методы борьбы с биологическими плёнками на пищевых производствах / А. В. Тутельян [и др.] // Молочная промышленность. 2020. № 11. С. 48–53.
2. Мельникова, Г. Н. Анализ современных средств и технологий противодействия резистентности микроорганизмов / Г. Н. Мельникова // Контроль и профилактика инфекций, связанных с оказанием медицинской помощи (ИСМП-2023): сборник тезисов XI конгресса с международным участием (23–24 ноября 2023 г.). – М.: ФБУН ЦНИИ Эпидемиологии Роспотребнадзора, 2023 г. С. 61–62.
3. Фильчакова, С. А. Санитария и гигиена на предприятиях молочной промышленности / С. А. Фильчакова. – М.: Дели принт, 2008. – 276 с.
4. Маневич, Б. В. Актуальность удаления остаточных количеств кислородоактивных дезинфицирующих средств с контактных поверхностей молочного оборудования / Б. В. Маневич, Ж. И. Кузина, Е. А. Буркина // Пищевая промышленность. 2023. № 02. С. 40–43.
5. Морозов, А. М. Исторические аспекты асептики и антисептики / А. М. Морозов // Вестник медицинского института «Реавиз»: реабилитация, врач и здоровье. 2021. № 6 (54). С. 94–103. <https://doi.org/10.20340/vmi-rvz.2021.5.HLTHCR.2>
6. Макацария, Н. А. Игнац Филипп Земмельвейс / Н. А. Макацария // Акушерство, гинекология и репродукция. 2016. Т. 10. № 1. С. 129–131.
7. White, G. C. Chemistry of chlorination / G. C. White // Handbook of chlorination and alternative disinfectants. 1999. С. 212–287.
8. Fatica, M. K. The use of chlorination and alternative sanitizers in the produce industry / M. K. Fatica, K. R. Schneider // CABI Reviews. 2009. № 2009. С. 1–10.
9. Mercer, W. A. Chlorine in food plant sanitation / W. A. Mercer, I. I. Somers // Advances in Food Research. 1957. Vol. 7. P. 129–169.
10. Самохин, В. П. Памяти Майкла Фарадея (1791–1867) / В. П. Самохин, К. В. Мещеринова // Машиностроение и компьютерные технологии. 2018. № 01. С. 65–112.
11. Шухардин, С. В. Техника в ее историческом развитии / С. В. Шухардин, Н. К. Ламан, А. С. Федоров – М.: Наука, 1979. – 416 с.
12. Кульский, Л. А. Обезвреживание и очистка воды хлором / Л. А. Кульский – М.: Ленинград: Министерство коммуна. хоз-ва РСФСР, 1947. – 423 с.
13. Sletten, O. Halogens and their role in disinfection / O. Sletten // Journal American Water Works Association. 1974. Vol. 66. № 12. P. 690–692.
14. Prilutsky, V. I. Electrochemically activated water: anomalous properties, mechanism of biological action / V. I. Prilutsky, V. M. Bakhir // VNIИ of Med Eng. 1997. P. 232.
15. Kraft, A. Electrochemical water disinfection: a short review / A. Kraft // Platinum metals review. 2008. Vol. 52. № 3. P. 177–185.
16. Barrott, L. P. Comparative evaluation of two novel disinfection methods for small community water treatment in developing countries / L. P. Barrott, B. J. Lloyd, N. J. D. Graham // Aqua (London). 1990. Vol. 39. № 6. P. 396–404.
17. Бахир, В. М. Эффективность и безопасность химических средств для дезинфекции, предстерилизационной очистки и стерилизации / В. М. Бахир [и др.] // Дезинфекционное дело. 2003. № 1. С. 29–36.
18. Паничева, С. А. Новые технологии дезинфекции и стерилизации сложных изделий медицинского назначения / С. А. Паничева. – М.: ВНИИИМТ, 1998. – 122 с.
19. Huang, Y. R. Application of electrolyzed water in the food industry / Y. R. Huang [et al.] // Food control. 2008. Vol. 19. № 4. P. 329–345.
20. Hricova, D. Electrolyzed water and its application in the food industry / D. Hricova, R. Stephan, C. Zweifel // Journal of food protection. 2008. Vol. 71. № 9. P. 1934–1947.
21. Trasatti, S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes / S. Trasatti // Electrochimica acta. 1987. Vol. 32. № 3. P. 369–382.
22. Trasatti, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA® / S. Trasatti // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. № 15–16. P. 2377–2385.
23. Evdokimov, S. V. Mechanism of chlorine evolution-ionization on dimensionally stable anodes / S. V. Evdokimov // Russian journal of electrochemistry. 2000. Т. 36. С. 227–230.
24. Арчаков, А. И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии / А. И. Арчаков, И. И. Карузина // Вестник АМН СССР. 1988. № 1. С. 14–28.
25. Bakhir, V. M. Electrochemical activation inventions systems technology. / V. M. Bakhir [et al.]. Moscow: Viva-Star Printing Plant Publ., 2021. 660 p.
26. Ignatov, I. Preparation of electrochemically activated water solutions (catholyte/anolyte) and studying their physical-chemical properties / I. Ignatov [et al.] // Journal of Medicine, Physiology and Biophysics. 2015. Т. 11. С. 1–21.
27. Erenburg, R. PH effect on chlorine reaction kinetics on ruthenium titanium oxide anode / R. Erenburg, L. Krishtalik, N. Rogozhina // Elektrokimiya. 1984. Vol. 20. P. 1183–1190.
28. McFerson, L. L. Understanding ORP's role in the disinfection process / L. L. McFerson // Water Eng. Management. 1993. Vol. 140. P. 29–31.
29. Бахир, В. М. К проблеме поиска путей промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ / В. М. Бахир // Водоснабжение и канализация. 2009. № 1. С. 56–62.
30. Chittoria, R. K. The role of super oxidized solution in the management of diabetic foot ulcer: our experience / R. K. Chittoria [et al.] // Nepal Med Coll J. 2007. Vol. 9. № 2. P. 125–128.
31. Zhang, J. Impact of reactive oxygen species on cell activity and structural integrity of Gram-positive and Gram-negative bacteria in electrochemical disinfection system / J. Zhang [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 451. P. 138879.
32. Hotta, K. Antimicrobial activity of electrolyzed NaCl solutions: effect on the growth of Streptomyces spp / K. Hotta [et al.] // Actinomycetologica. 1994. Vol. 8. № 2. P. 51–56.
33. Gulabivala, K. Effectiveness of electrochemically activated water as an irrigant in an infected tooth model / K. Gulabivala [et al.] // International endodontic journal. 2004. Vol. 37. № 9. P. 624–631.
34. Khalid, N. I. Alkaline electrolyzed water AS a potential green degreaser for meat processing stainless steel surface / N. I. Khalid [et al.] // Journal of Food Process Engineering. 2023. Vol. 46. – 12. e14465.
35. Liu, Y. Cleaning and bacteria removal in milking systems by alkaline electrolyzed oxidizing water with response surface design / Y. Liu [et al.] // Transactions of the ASABE. 2019. Vol. 62. № 5. P. 1251–1258.
36. Бывальцев, А. И. Свойства активированной воды и ее использование в пищевой технологии / А. И. Бывальцев, Г. О. Магомедов, В. А. Бывальцев // Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 7. С. 49–53.
37. Rahman, S. M. E. Electrolyzed water as a novel sanitizer in the food industry: current trends and future perspectives / S. M. E. Rahman, I. Khan, D. H. Oh // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2016. Vol. 15. № 3. P. 471–490.
38. Kim, C. Roles of oxidation–reduction potential in electrolyzed oxidizing and chemically modified water for the inactivation of food-related pathogens / C. Kim, Y. C. Hung, R. E. Brackett // Journal of food protection. 2000. Vol. 63. № 1. P. 19–24.
39. Liao, L. B. The generation and inactivation mechanism of oxidation–reduction potential of electrolyzed oxidizing water / L. B. Liao, W. M. Chen, X. M. Xiao // Journal of Food Engineering. 2007. Vol. 78. № 4. P. 1326–1332.
40. Кузина, Ж. И. Санитарно-гигиенические мероприятия на предприятиях молочной промышленности / Ж. И. Кузина, Б. В. Маневич // МОЛОКО. Переработка и хранение: коллективная монография. – М.: Издательский дом «Типография» РАН, 2015. – С. 402–421.