

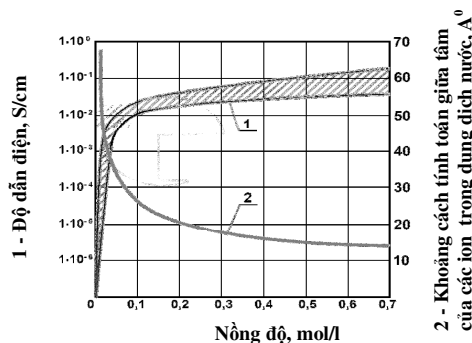
TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA DUNG DỊCH PEROXOCARBONIC VÀ TRIỂN VỌNG ỨNG DỤNG CỦA NÓ CHO MỤC ĐÍCH KHỬ TRÙNG

NGUYỄN HOÀI CHÂU, NGUYỄN VĂN HÀ, NGÔ QUỐC BƯU

1. MỞ ĐẦU

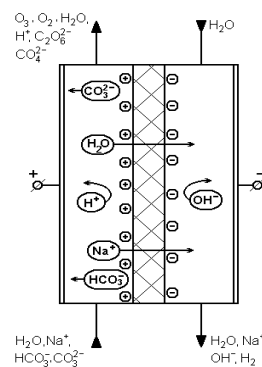
Hiện nay trong lĩnh vực khử trùng các hợp chất hóa học có hoạt tính khử trùng cao nhưng có độc tính thấp đối với động vật máu nóng được thừa nhận là các dung dịch nước hoạt hóa điện hóa (dưới tên gọi chung ECASOL) [1 - 6]. Các quá trình hoạt hóa điện hóa (HHĐH) được phát minh bởi kỹ sư người Nga V. M. Bakhir và năm 1984 được Viện HLKH Liên Xô cũ thừa nhận như một hướng phát triển mới trong lĩnh vực điện hóa ứng dụng. Trong khoảng 20 năm trở lại đây các thiết bị sản xuất ECASOL đã được thương mại hóa và ứng dụng rộng rãi tại nhiều nước trên thế giới trong đó có Việt Nam [1, 2, 7, 8]. Các thiết bị sản xuất dung dịch ECASOL có tên gọi chung là STEL. Trong khoảng thời gian đó tại Viện các Hệ thống và Công nghệ điện hóa Vitold Bakhir người ta đã thiết kế chế tạo nhiều dạng thiết bị STEL khác nhau, trong số đó thiết bị STEL-PEROX được xem là một phương tiện diệt khuẩn hữu hiệu và thân thiện môi trường nhất nhờ đã tạo ra được dung dịch pecarbonic axit với hoạt tính kháng khuẩn đặc biệt cao nhưng không chứa các hợp chất clo độc hại.

Tổng hợp điện hóa dung dịch pecarbonic axit trong thiết bị STEL-PEROX là quá trình cho một dung dịch cacbonat loãng (0,4 - 1,0 g/l) chạy qua khoang anốt của buồng điện hóa dòng chảy FEM-3 [2]. Đáng lưu ý là mức độ khoáng hóa của dung dịch điện hóa ở đây thấp tương đương độ khoáng hóa của nước dùng cho ăn uống.



Hình 1. Độ dẫn điện tổng quát của các dung dịch vô cơ phụ thuộc vào nồng độ và khoảng cách giữa các ion trong dung dịch

Hình 1 chỉ ra sự phụ thuộc độ dẫn điện tổng quát của các chất điện ly vô cơ khác nhau vào nồng độ của chúng trong dung dịch nước (đường cong 1). Ở dung dịch chất điện ly loãng



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý tổng hợp dung dịch axit pecarbonic trong buồng hoạt hóa điện hóa FEM-3

($\leq 0,1$ mol/l) một thay đổi rất nhỏ về nồng độ của các chất tan có thể gây ra sự biến đổi đáng kể của độ dẫn riêng, khẳng định sự có mặt của một lượng lớn các phân tử nước không tham gia vào quá trình hình thành các lớp vỏ hydrat bao quanh các hạt mang điện tích. Đối với trường hợp dung dịch điện ly có nồng độ đậm đặc hơn ($\geq 0,1$ mol/l) có thể thấy những biến thiên lớn về nồng độ cũng không làm cho độ dẫn điện của dung dịch thay đổi là bao nhiêu. Điều đó chứng tỏ các lớp vỏ hydrat bao quanh các hạt điện tích bắt đầu tương tác với nhau và mức độ xâm nhập lẫn nhau giữa chúng tăng theo sự gia tăng nồng độ của các chất điện ly. Ý tưởng này được thể hiện bằng đường cong 2 trên hình 1 trong đó có thể thấy khoảng cách giữa các tâm ion của các chất điện ly phụ thuộc vào nồng độ của chúng trong dung dịch, đồng thời nồng độ càng tăng, độ dẫn điện riêng tăng càng ít. Đường cong 2 được xem như một biểu thị đặc thù của các tính chất cấu trúc của dung dịch điện ly [9].

Khái niệm “dung dịch cấu trúc - structuralized solution” bao hàm tính trật tự bền vững tương đối theo thời gian và không gian của các vị trí của các hạt điện ly và các phân tử nước trong dung dịch so với vị trí của một hạt được chọn ngẫu nhiên. Theo định đề nổi tiếng của L. Pauling về tính trung hòa điện tích của các ion hydrat hóa, thì điện tích của một ion được tái phân bố lại trên các nguyên tử hydro của các phân tử nước bao bọc xung quanh ion, và sự trung hòa và tái phân bố điện tích này diễn ra trong quá trình hydrat hóa ion. Sự tái phân bố điện tích của ion còn tác động đến các phân tử nước nằm ở xa hơn. Như vậy rõ ràng sự dịch chuyển một phần mật độ điện tử từ các phân tử nước nằm gần ion nhất sẽ làm cho các phân tử nước này bị thiếu hụt mật độ điện tử, nhưng sự thiếu hụt này sau đó được đền bù bằng sự dịch chuyển mật độ điện tử của các phân tử nước đứng sau, và cứ thế tiếp tục. Đối với các hạt anion sự dịch chuyển mật độ điện tích cũng diễn ra tương tự nhưng theo hướng ngược lại. Nguyên nhân của các dịch chuyển đó là xu hướng đạt tới trạng thái cân bằng với năng lượng cực tiểu. Do vậy sự phối trí các phân tử nước xung quanh hạt tan là yếu tố quan trọng đối với quá trình cấu trúc hóa dung dịch, cụ thể là quá trình hydrat hóa các hạt tan.

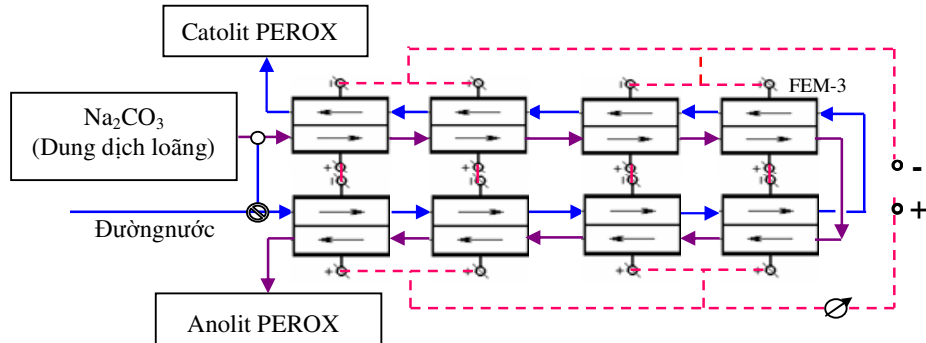
Trong quá trình tổng hợp điện hóa dung dịch pecacbonic axit từ dung dịch cacbonat (hoặc bicacbonat) loãng điều cực kỳ quan trọng là quá trình hydrat hóa các hạt tích điện phải được thực hiện tại vùng sát bề mặt điện cực nơi cường độ điện trường của lớp điện kép đạt giá trị hàng trăm nghìn von/cm nhằm đảm bảo khả năng thay đổi cấu trúc dung dịch một cách có định hướng.

Sơ đồ nguyên lý của quá trình tổng hợp điện hóa axit pecacbonic được mô tả trên hình 2. Dung dịch cacbonat natri loãng được cho chảy qua khoang anot của buồng điện hóa FEM-3 trong khi tại khoang catốt dòng nước tinh khiết được cho chảy ngược chiều. Sử dụng dòng ngược chiều cho phép loại bỏ các cation kiềm khỏi dòng anolit hiệu quả hơn so với trường hợp sử dụng dòng cùng chiều. Lưu lượng dòng nước đi qua khoang catốt phải đảm bảo lớn hơn lưu lượng dòng nước muối đi qua khoang anot nhằm thiết lập các điều kiện mà tại đó dòng điện đi qua màng ngăn của buồng điện hóa được tạo ra hoàn toàn bởi quá trình vận chuyển cation từ vùng anot sang vùng catốt. Đồng thời áp suất dư trong khoang anot (0,1 - 0,5 at) cũng tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình vận chuyển cation và cản trở các anion hydroxyl xâm nhập từ khoang catốt sang. Với áp suất $\leq 0,1$ at không thể ngăn chặn các ion hydroxyl chạy ngược từ khoang catốt sang khoang anot, do đó quá trình oxy hóa các ion cacbonat trong vùng anot. Nhưng khi áp suất $\geq 0,5$ at, ngoài cation kiềm, anion cacbonat từ khoang anot có thể bị đẩy sang khoang catốt, do đó làm giảm hiệu suất tạo các hợp chất peroxo (tính theo dòng điện).

Như đã nói ở trên, độ khoáng hóa của dung dịch điện ly có ảnh hưởng quyết định đến độ bền của các phức phân tử với liên kết hydro được tạo ra trong quá trình điện hóa. Thành phần của các phức phân tử này ngoài các phân tử bền, có thể còn bao gồm các ion, các gốc tự do, hoặc

các phân tử kích thích (gọi là exciplexes), và các thành phần này có thể được hydrat hóa để trở thành phức aqua (aquacomplexes) trung hòa điện tích và bền vững.

Viện Công nghệ môi trường trên cơ sở các môđun FEM-3 được nhập từ LB Nga đã thiết kế lắp đặt thành công hệ thiết bị STEL-PEROX cho phép thu nhận dung dịch peroxocarbonic (anolit PEROX) có hoạt tính khử trùng cao, thân môi trường và tác dụng kéo dài. Hình 3 trình bày sơ đồ mạch điện và hệ thống thủy lực của thiết bị STEL-PEROX được thiết kế và lắp đặt tại Viện CNMT.



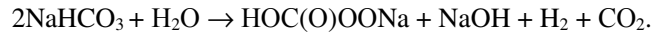
Hình 3. Sơ đồ mạch điện và thủy lực của thiết bị STEL-PEROX thu nhận dung dịch anolit-PEROX từ dung dịch cacbonat kiềm loãng

Các phản ứng hóa học cơ bản diễn ra trong quá trình dung dịch cacbonat natri loãng lần lượt chảy qua các khoang anốt của 8 buồng FEM-3 được mắc nối tiếp nhau theo sơ đồ thủy lực là như sau:

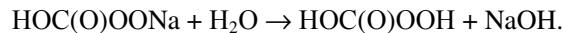
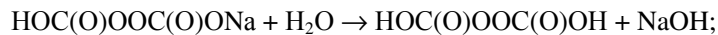
Các phản ứng hình thành các sản phẩm mono- và di-pecacbonat natri:



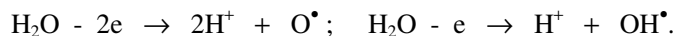
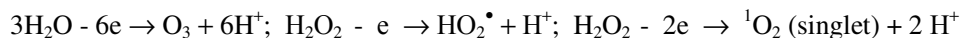
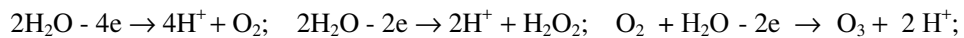
Trong quá trình dung dịch cacbonat di chuyển về phía đầu ra của sơ đồ, pH giảm dần và dung dịch dung dịch nghèo dần cation Na^+ bởi vậy ion cacbonat chuyển thành ion hydrocacbonat. Các phản ứng oxy hóa khi đó diễn ra như sau:



Có thể thấy càng về cuối pH càng giảm cho tới tận giá trị trung tính và giai đoạn oxy hóa anodic tiếp theo là quá trình chuyển đổi muối pecacbonat thành axit tương ứng:



Ngoài ra, tại khoang anốt cuối cùng của chuỗi FEM-3 quá trình oxy hóa nước và các sản phẩm điện hóa cũng sẽ diễn ra:



Các sản phẩm này là những chất oxy hóa rất mạnh với khả năng diệt khuẩn đặc biệt cao.

Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu điều chế dung dịch pecarbonic (anolit PEROX) trên thiết bị điện hóa kiểu STEL-PEROX và tính năng khử trùng của sản phẩm thu được so với các chế phẩm khử trùng truyền thống.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

Quá trình tổng hợp dung dịch anolit PEROX được thực hiện trên thiết bị STEL-PEROX do Viện CNMT thiết kế lắp đặt.

Phổ hấp thụ của dung dịch anolit PEROX được đo trên máy quang phổ UV-VIS GBC Instument-2885.

Môi trường nuôi cấy vi sinh

- Các dung dịch sinh lí điều chế từ pepton (Merk);
- Chromocult và SS_agar (Merk) làm môi trường để phân lập *E.coli* và *salmonella*;
- Môi trường PCA (Merk) để phân tích định lượng vi sinh.

Thu thập mẫu vi sinh

Các mẫu vi sinh thu thập từ nước nuôi, các bề mặt công cụ lao động trong xí nghiệp chế biến thủy sản.

Khảo sát hiệu lực kháng khuẩn của anolit PEROX

9 ml dung dịch anolit PEROX với nồng độ các chất oxy hóa 60mg/l được chuyển vào ống nghiệm, thêm vào đó 1ml dung dịch huyền phù *E. coli* hoặc *Salmonella* nồng độ 10^8 cfu/ml. Sau 5, 10, 15 phút tiếp xúc với anolit PEROX đếm số vi sinh vật.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các tham số hóa-lí của dung dịch anolit PEROX

Các thông số kỹ thuật cơ bản của thiết bị STEL-PEROX và các chỉ số lí-hóa của các dung dịch anolit và catolit thu được trên thiết bị được trình bày trên bảng 1, trong đó có thể thấy độ khoáng hóa của dung dịch anolit PEROX là khá thấp, tương đương độ khoáng hóa của nước ăn uống.

Bảng 1: Các thông số kỹ thuật của thiết bị STEL-PEROX và các chỉ số lí - hóa của các sản phẩm hoạt hóa

Dung dịch HHDH	[Na ₂ CO ₃], g/l (nồng độ ban đầu)	Dòng điện (A)	Điện áp (V)	Công suất (l/h)	TDS (mg/l)	pH	Thế oxy hóa khử ORP (mV)	[Chất oxy hóa] (mg/l)
Anolit	12	20 - 21	38 - 40	20 - 22	620 - 750	6,6 - 6,7	+700 - +800	60 - 65
Catolit	H ₂ O			58 - 60	-	9 - 10	+250 - +350	-

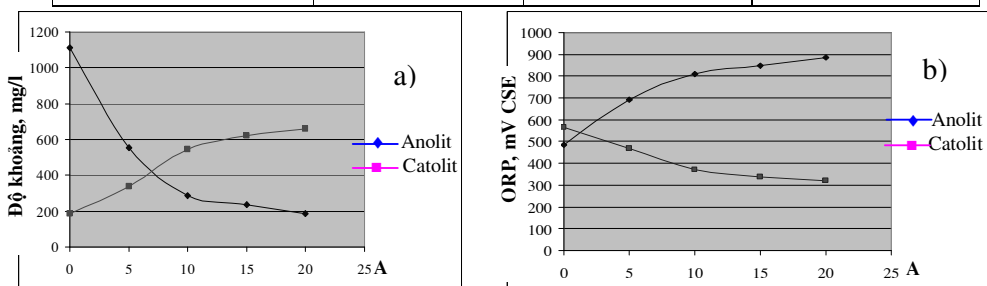
Biến thiên của các chỉ số lí-hóa của dung dịch anolit PEROX trong thời gian bảo quản 9 ngày trong bình đậy nắp kín được chỉ ra trên bảng 2. Có thể thấy nồng độ các chất oxy hóa và

thể oxy hóa khử của dung dịch anolit PEROX suy giảm tương đối chậm sau 9 ngày bảo quản (ORP giảm 10%, trong khi nồng độ các chất oxy hóa giảm 25%). Hình 4 cho thấy ảnh hưởng của dòng điện lên thể oxy hóa khử và độ khoáng hóa của các dung dịch HHDH (anolit PEROX và catolit PEROX). Đáng chú ý là khi dòng điện phân tăng thì độ khoáng hóa của anolit giảm trong khi độ khoáng hóa của catolit tăng.

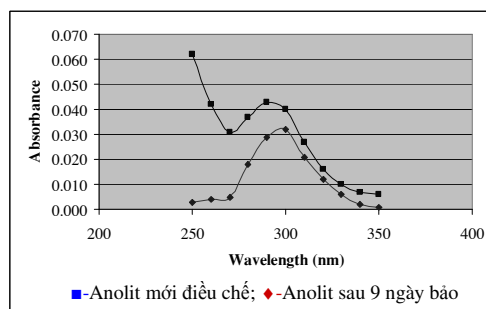
Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch anolit PEROX vừa mới điều chế và sau thời gian bảo quản được dẫn ra trên hình 5. Kết quả cho thấy sau 9 ngày giữ trong bình kín tất cả các thành phần giả bền với thời gian sống ngắn đã phân hủy hoàn toàn và đỉnh hấp thụ cực đại dịch chuyển về phía bước sóng dài. Điều đó một lần nữa khẳng định tính chất giả bền của dung dịch HHDH.

Bảng 2. Biến thiên của các chỉ số lý-hóa của dung dịch anolit PEROX phụ thuộc vào thời gian bảo quản (trong can đậy nắp kín)

Thời gian bảo quản (ngày)	pH	Thể oxy hóa khử (mV)	[Chất oxy hóa] (mg/l)
1	6,68	786	67,4
2	6,87	770	61,8
3	6,90	771	57,5
4	6,95	754	57,5
5	6,95	748	56,8
8	7,00	726	51,5
9	6,74	710	49,7



Hình 4: Ảnh hưởng của dòng điện phân lên độ khoáng hóa và thể oxy hóa khử của anolit PEROX và catolit PEROX



Hình 5. Phổ hấp thụ của anolit PEROX mới điều chế và sau thời gian bảo quản 9 ngày

Kết quả khảo sát thời gian lưu giữ hoạt tính của dung dịch anolit PEROX chỉ ra rằng quá trình phân hủy axit pecarbonic, nghĩa là quá trình suy giảm hoạt tính, diễn ra chậm: sau 30 ngày bảo quản hoạt tính kháng khuẩn của dung dịch chỉ giảm không quá 20%. Sự suy giảm hoạt tính này thấp hơn nhiều so với các dung dịch anolit được điều chế từ muối NaCl trên thiết bị STEL [1,7]. Sở dĩ dung dịch anolit PEROX có trạng thái giả bền kéo dài khác thường là do quá trình điện phân dung dịch cacbonat kiềm cực loãng đã được thực hiện tại khu vực cận kề lớp điện kép, nhờ đó các chất ôxy hóa tạo ra đã được bao bọc bởi một lớp vỏ hydrat nhiều lớp dưới dạng phức aqua trung hòa điện tích.

3.2. Khảo sát hoạt tính kháng khuẩn của dung dịch anolit PEROX

Dung dịch anolit PEROX đã được nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn trên một số vi khuẩn gây bệnh thường gặp trong chế biến thủy sản. Hoạt tính kháng khuẩn của anolit PEROX đối với *E. coli* và *Salmonella spp.* được trình bày trên bảng 3. Kết quả cho thấy sau 5 phút tiếp xúc với dung dịch anolit PEROX nồng độ 60 mg/l *E.coli* bị tiêu diệt hoàn toàn trên các mẫu huyền phù có độ pha loãng khác nhau, trong khi *Salmonella* bị vô hiệu hóa hoàn toàn sau 10 phút phơi nhiễm.

Bảng 3. Hoạt tính kháng khuẩn của dung dịch anolit PEROX ([các chất ôxy hóa] = 60 mg/l) đối với *E.coli* và *Salmonella* ở mức độ pha loãng khác nhau *E. coli* (cfu/ml)

Mẫu thí nghiệm	Mức độ pha loãng					
	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
	Nồng độ các chất ôxy hóa = 60 mg/l					
Mẫu đối chứng (không có anolit)	*	*	*	>>	>>	10 ²
Phơi nhiễm 5 phút	0	0	0	0	0	
Phơi nhiễm 10 phút	0	0	0	0	0	
Phơi nhiễm 15 phút	0	0	0	0	0	

Salmonella (cfu/ml)

Mẫu thí nghiệm	Mức độ pha loãng					
	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
	Nồng độ các chất ôxy hóa = 60 mg/l					
Mẫu đối chứng (không có anolit)	*	*	*	>>	284	28
Phơi nhiễm 5 phút	>>	>>	>>	~ 1700		
Phơi nhiễm 10 phút	0	0	0	0		
Phơi nhiễm 15 phút	0	3	1	0		

* Không đếm được

Bảng 4 thể hiện khả năng diệt khuẩn của anolit PEROX trên các sản phẩm chế biến mực của Việt Nam. Số liệu thực nghiệm dẫn ra cho thấy mật độ vi khuẩn trên sản phẩm mực đã giảm

đáng kể sau khi mực được ngâm vào dung dịch anolit PEROX nồng độ 50 mg/l 30 phút. Cụ thể là thành phần TPC giảm 9 lần, *E. coli* và *Coliform* – 2 lần trong khi *Salmonella* bị loại trừ hoàn toàn.

Bảng 4. Hoạt tính khử trùng của dung dịch anolit PEROX trong quá trình chế biến mực (nồng độ các chất ôxy hóa = 50 mg/l)

Mẫu phân tích	TPC (cfu/ml)	<i>E.coli</i> (cfu/ml)	<i>Coliforms</i> , (cfu/ml)	<i>Salmonella</i> , (cfu/ml)
Mẫu đối chứng (ngâm trong nước sạch)	$7,8 \times 10^5$	36	$2,7 \times 10^2$	+
Ngâm trong anolit PEROX 15 min	$4,5 \times 10^5$	14	$1,7 \times 10^2$	-
Ngâm trong anolit PEROX 30 min	$8,5 \times 10^4$	14	$1,4 \times 10^2$	-

4. KẾT LUẬN

Các đặc trưng lí-hóa và hoạt tính kháng khuẩn của dung dịch pecarbonic thu được trên thiết bị STEL-PEROX được thiết kế lắp đặt tại Viện Công nghệ môi trường trên cơ sở các môđun FEM-3 nhập từ LB Nga đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy thiết bị STEL - PEROX có khả năng tạo ra dung dịch không độc hại do không tạo ra các chất chứa clo, nhưng có hoạt tính kháng khuẩn cao, cho phép tiêu diệt hầu hết các loài vi khuẩn gây bệnh, kể cả *Salmonella*, *E.coli*, *Listeria*, nấm v.v... chỉ sau một thời gian phơi nhiễm ngắn, tương tự như dung dịch anolit có cùng nồng độ được điều chế từ dung dịch muối ăn trên thiết bị STEL. Với mật độ 10^8 cfu/ml *E.coli* bị tiêu diệt hoàn toàn sau 5 phút tiếp xúc với dung dịch anolit PEROX nồng độ 60mg/l và *Salmonella* – sau 10 phút tiếp xúc.

Số liệu thực nghiệm thu được cũng chỉ ra rằng nồng độ khoáng hóa của dung dịch điện phân càng thấp, độ bền của các phức peroxocarbonat hydrat hóa (aquacomplex) càng tăng do chúng càng được trung hòa điện tích. Nhờ vậy hoạt tính giả bền của dung dịch được kéo dài đáng kể: ORP chỉ giảm khoảng 10% và nồng độ các chất ôxy hóa – 25% sau thời gian bảo quản 9 ngày.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Бахир В. М., Прилуцкий В. И., Паничева С. А., Шомовская Н. Ю. Анолит АНК - эволюция совершенствования и анализ перспектив применения, Медицинский алфавит. Больница (3) (2008) 52-58.
2. Бахир В. М. Под ред. проф. В. М. Бахира - Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии, М., Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира, 2005, 176 с.
3. Bialka K. L., Demirci A., Knabel S. J. et al. - Efficacy of electrolyzed oxidizing water for the microbial safety and quality of eggs, Poultry Science **83** (2004) 2071-2078.

4. Fabrizio K. A., Sharma R. R., Demirci A. et al. - Comparison of Electrolyzed Oxidizing water with various antimicrobial interventions to reduce *Salmonella species* on Poultry, *Poultry Science* **81** (2002) 1598-1605
5. B. S. M. Mahmoud, K. Yamazaki, K. Miyashita, S. Il-Shik, C. Dong-Suk and T. Suzuki - Decontamination effect of electrolysed NaCl solutions on carp, *Letters in Applied Microbiology* **39** (2004) 169-173.
6. Li X. W., Sun S. H., Li T. - Primary study of microbiocide effect and its mechanism of electrolyzed oxidizing water, *Zhunghua Liu Xing Bing Xue Za Zhi* **17** (1) (1996) 95-98.
7. Nguyễn Văn Hà, Nguyễn Hòa Châu Nguyễn Minh Tuân - Nghiên cứu ứng dụng dung dịch H₂O₂ để khử trùng nước và dụng cụ trong sản xuất tôm giống, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **46** (6A) (2008) 227-233.
8. Nguyễn Hoài Châu, Nguyễn Văn Hà, Nguyễn Minh Tuân, Lê Anh Bằng - Ứng dụng các dung dịch H₂O₂ để khử trùng, khử mùi và tăng hiệu quả kinh tế chăn nuôi lợn mô hình trang trại, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* **46** (6A) (2008) 62-68.
9. Bakhir V. M. - Portable water disinfection: Problems and solutions, *Pityevaya Voda* (1) (2003) 13-20.

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PERSPECTIVES OF APPLICATION OF PEROXOCARBONIC SOLUTION FOR DISINFECTION

STEL-PEROX is the latest model among the series of well-known STEL devices which produce electrochemically activated (ECA) solutions widely used for disinfection in many countries over world, including Vietnam. STEL-PEROX devices stand out as the most effective and environmentally-friendly means against microbes by generating activated percarbonic acid from highly diluted sodium carbonate solution.

Physico-chemical and functional characteristics of ECA solutions generated on a STEL-PEROX device designed and set up in Institute of Environmental Technology-VAST using Russian electrolytic moduls FEM-3 have been evaluated. It was shown that this device produces actually non-toxic solutions but highly effective disinfectants that destroy all forms of pathogenous microorganisms, including *Salmonella*, *E-coli*, *Listeria*, fungi etc, in very short contact times.

The experimental data showed that the low general mineralization of the anolyte PEROX provides a high stability of the molecular complexes which are hydrated, transforming into electroneutral aquacomplexes. That means that the lower the concentration of ions in solution, the greater the stability of the aquacomplexes, hence the longer the bactericidal activity of the anolyte PEROX.

Địa chỉ:

Viện Công nghệ môi trường,
Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam.

Nhận bài ngày 12 tháng 6 năm 2009