

Влияние условий хранения на физико-химические свойства электрохимически активированных растворов

Б. В. Маневич¹, Е. Н. Титов^{1,2}, Е. А. Бурыкина¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, г. Москва, Российская Федерация

² Российский государственный социальный университет, г. Москва, Российская Федерация

АННОТАЦИЯ

Введение: Микробиологическая безопасность производства пищевых продуктов неразрывно связана с проведением санитарно-гигиенических и противоэпидемических мероприятий, в которых немаловажная роль принадлежит использованию дезинфицирующих средств. Значимыми составляющими эффективности дезинфектантов являются их стабильность и изменения физико-химических свойств в процессе хранения. Существующая литература по теме свидетельствует о недостаточной изученности смачивающих свойств электрохимически активированных растворов (ЭХАР) анолитов в совокупности с такими традиционно анализируемыми характеристиками, как содержание активного хлора, показатель активности водородных ионов и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП).

Цель: исследовать влияние условий хранения электрохимически активированных растворов нейтральных и кислотных анолитов на их физико-химические свойства, в том числе смачиваемость и стабильность.

Материалы и методы: Объектами исследований являются: кислотные и нейтральные электрохимически активированные растворы, получаемые на электролизных установках. Стабильность растворов анолитов оценивали по содержанию активного хлора, окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП) и показателю активности водородных ионов (рН). Смачивающую способность оценивали по краевому углу смачивания (КУС) в 3-х фазной системе по методу Юнга-Лапласа.

Результаты: При хранении кислотных анолитов в течение 70 дней ОВП снижается по сравнению с исходным раствором, при этом скорость снижения зависит от условий хранения с наибольшим падением в первые дни хранения. У образцов нейтрального анолита существенного уменьшения ОВП не наблюдалось, однако для образцов, хранящихся в емкостях из различных материалов при температуре 5 ± 1 °С был отмечен определенный рост ОВП, который через 15–20 дней стабилизировался. У растворов нейтрального анолита скорость падения активного хлора существенно ниже, чем у кислотных анолитов и сопоставима с результатами снижения показателя рН данных растворов, что может быть интерпретировано образованием хлорсодержащих кислот в хранившихся образцах, которые переводили растворы из нейтральной среды в кислую. КУС анолита по отношению к поверхности из нержавеющей стали после хранения сопоставим со значением КУС 0,1 н раствора соляной кислоты.

Выводы: Условия хранения ЭХАР оказывают существенное влияние на физико-химические и потребительские свойства анолитов. При различных условиях хранения как кислотных, так и нейтральных анолитов температурный фактор является важнейшим, определяющим стабильность этих растворов. Использование и хранение растворов нейтральных анолитов предпочтительнее, чем кислотных, но требует соблюдения определенных условий. ЭХАР нейтральных анолитов должны храниться в закрытых стеклянных, нержавеющей или эмалированных емкостях в прохладном темном месте, вдали от нагревательных приборов, не допуская попадания прямых солнечных лучей при температуре от 0 °С до плюс 8 °С при соблюдении принципов товарного соседства.

Ключевые слова: электрохимически активированные растворы; анолит; хлорактивные средства, окислительно-восстановительный потенциал; активный хлор; смачиваемость

Корреспонденция:

Борис Владиленич Маневич
E-mail: b_manevich@vniimi.org

Конфликт интересов:

авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Поступила: 23.01.2024

Принята: 15.08.2024

Опубликована: 30.09.2024

Copyright: © 2024 Авторы



Для цитирования: Маневич, Б.В., Титов, Е.Н., & Бурыкина, Е.А. (2024). Физико-химические изменения в электрохимически активированных растворах анолитов при различных условиях хранения. *FOOD METAENGINEERING*, 2(3), 41-53. <https://doi.org/10.37442/fme.2024.3.57>

The Impact of Storage Conditions on the Physicochemical Properties of Electrochemically Activated Solutions

Boris V. Manevich, Evgeniy N. Titov, Elena A. Burykina

¹ All-Russian Dairy Research Institute, Moscow, Russian Federation, Moscow, Russian Federation

² Russian Social State University, Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction: Microbiological safety in food production is closely linked to the implementation of sanitary, hygienic, and anti-epidemic measures, where disinfectants play a critical role. The effectiveness of disinfectants largely depends on their stability and changes in physicochemical properties during storage. Existing literature highlights the insufficient study of the wetting properties of electrochemically activated solutions (ECAS) of anolytes in conjunction with traditionally analyzed characteristics such as active chlorine content, hydrogen ion activity (pH), and oxidation-reduction potential (ORP).

Purpose: To investigate the impact of storage conditions on the physicochemical properties of electrochemically activated neutral and acidic anolytes, including their wettability and stability.

Materials and Methods: The study objects were acidic and neutral electrochemically activated solutions obtained using electrolysis systems. The stability of anolyte solutions was evaluated based on active chlorine content, oxidation-reduction potential (ORP), and pH values. Wettability was assessed by the contact angle (CA) in a three-phase system using the Young-Laplace method.

Results: During the 70-day storage of acidic anolytes, ORP decreased compared to the initial solution, with the rate of decline depending on storage conditions and the most significant drop occurring in the initial days. For neutral anolyte samples, no significant ORP reduction was observed. However, samples stored in containers of different materials at a temperature of 5 ± 1 showed a slight increase in ORP, which stabilized after 15–20 days. In neutral anolytes, the rate of active chlorine decrease was significantly lower than in acidic anolytes and correlated with pH reductions. This may be attributed to the formation of chlorine-containing acids in stored samples, shifting the solutions from neutral to acidic. The contact angle (CA) of anolytes on stainless steel surfaces after storage was comparable to the CA of a 0.1 N hydrochloric acid solution.

Conclusion: Storage conditions significantly influence the physicochemical and consumer properties of anolytes. Under different storage conditions, temperature is the most critical factor determining the stability of both acidic and neutral anolytes. Neutral anolytes are preferable for use and storage but require adherence to specific conditions. Neutral ECAS anolytes should be stored in closed glass, stainless steel, or enamel containers in a cool, dark place, away from heat sources and direct sunlight, at temperatures ranging from 0°C to +8°C, while following proper storage compatibility principles.

Keywords: electrochemically activated solutions; anolyte; chlorine-based disinfectants; oxidation-reduction potential; active chlorine; wettability

Correspondence:

Boris V. Manevich

E-mail: b_manevich@vniimi.org

Conflict of interest:

The authors report the absence of a conflict of interest.

Received: 23.01.2024

Accepted: 15.08.2024

Published: 30.09.2024

Copyright: © 2024 The Authors



To cite: Manevich, B.V., Titov, E.N., & Burykina, E.A. (2024). The impact of storage conditions on the physicochemical properties of electrochemically activated solutions. *FOOD METAENGINEERING*, 2(3), 41–53. <https://doi.org/10.37442/fme.2024.3.57>

ВВЕДЕНИЕ

Санитарная обработка является неотъемлемой частью технологического процесса на любом пищевом производстве, оказывая непосредственное влияние на качество и безопасность выпускаемой продукции. Санитарная обработка¹ — это комплекс мероприятий по устранению различного рода загрязнений с помощью моющих и чистящих средств с последующей профилактической дезинфекцией².

Разработка новых дезинфицирующих средств для санитарной обработки является актуальным направлением научно-практического развития в связи с ростом устойчивости к противомикробным препаратам у различных микроорганизмов (особенно в медицинских учреждениях (Бессарабова, 2021), сельском хозяйстве (Метлева, 2021) и пищевой промышленности (Семенихина, 2020), а также в связи с рядом ограничений на использование существующих биоцидов на пищевых предприятиях. При разработке новых дезинфицирующих средств основной задачей является получение высокого бактерицидного эффекта, который будет сохраняться при низкой концентрации действующего вещества, с минимальным токсическим воздействием на организм человека.

Из дезинфицирующих средств, используемых на молочных предприятиях, хлорактивные препараты являются наиболее хорошо изученными и, по праву считаются одними из надежных и эффективных. Кроме этого, привлекательность хлорактивных дезинфектантов объясняется их доступностью и невысокой стоимостью (Маневич, 2007; Кузина, 2015).

Электрохимически активированные растворы считаются безопасными для организма человека и окружающей среды (Park, 2007; Garcia-Rodriguez, 2022; Панкратова, 2023), поскольку разлагаются до солей и воды за счет химической релаксации. В целом ЭХА-растворы анолитов были положительно оценены в пищевой промышленности (He, 2021; Shi, 2023). Известны примеры их использования как в процессах обеззараживания различных контактных поверхностей (Yan, 2021), так и для обработки определенных пищевых продуктов и использования в качестве технологических вспомогательных средств (Kovaliova, 2022; Pivovarov, 2022),

выполняя роль «зеленого биоцида» за счет сокращения использования активного хлора (Scialdone, 2021; Aniyuuh, 2022) и экологизации производств в контексте утилизации токсичных химических веществ.

Изменение физико-химических свойств (активный хлор, pH, ОВП) ЭХАР определяет их стабильность. А стабильность и стойкость при хранении являются не только важнейшими показателями качества этих растворов, но и напрямую связаны с их эффективностью как дезинфектантов по воздействию на нежелательную микрофлору (Nisola, 2011; Clayton, 2021; Mohammadi, 2021).

Основным преимуществом ЭХА-растворов является возможность получать их непосредственно на производстве, за счет таких ресурсов как вода, соль и электричество, устраняя необходимость транспортировки и хранения больших объёмов жидких дезинфицирующих средств и связанные с этим фактором экологические последствия. В то же время возможны ситуации, когда их хранение и транспортировка необходимы: отсутствие электроснабжения или хлорида натрия, необходимого для приготовления исходного раствора, невозможность монтажа электролизной установки на производстве. Получение новых знаний об изменении смачиваемости и других взаимосвязанных свойств ЭХАР кислотных и нейтральных анолитов при различных условиях хранения необходимо для их эффективного и безопасного применения в качестве биоцидов.

В предыдущих публикациях (Маневич, 2019; Маневич, 2022; Маневич, 2023) отражена ведущая роль смачивания поверхностей, подвергаемых мойке и дезинфекции, в достижении эффективности санитарной обработки. В связи с этим представляет научно-практический интерес оценка смачивающих свойств анолита по отношению к тест-поверхности из хромоникелевой нержавеющей стали, имитирующей поверхность технологического оборудования.

Целью настоящего исследования являлась оценка влияния условий хранения кислотных и нейтральных анолитов на их смачиваемость и физико-химические свойства: pH, ОВП, содержание активного хлора, определяющие в совокупности стабильность ЭХАР в существенно более длительном интервале (70 суток).

¹ ГОСТ Р 54762–2011/ISO/TS 22002–1:2009 «Программы предварительных требований по безопасности пищевой продукции. Производство пищевой продукции».

² Фильчакова, С. (2008). Санитария и гигиена на предприятиях молочной промышленности. Дели принт.

Б. В. Маневич, Е. Н. Титов, Е. А. Бурыкина

Исследовательские вопросы:

- (1) Как влияют условия хранения нейтральных и кислотных ЭХАР на изменение ОВП?
- (2) Как влияют условия хранения нейтральных и кислотных ЭХАР на показатели pH растворов?
- (3) Влияют ли условия хранения нейтральных и кислотных ЭХАР на изменение содержания активного хлора в анолитах?
- (4) На сколько изменяются смачивающие свойства нейтрального анолита при хранении?

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

Объектами исследования являлись ЭХАР анолитов кислотного и нейтрального характера.

Материалы

Для приготовления и изучения физико-химических свойств электрохимически активированных растворов использовали водопроводную воду; дистиллиро-

ванную воду (ГОСТ 6709–72); хлорид натрия, х.ч. (ГОСТ 4233–77); стандартный-титр натрий серноватокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ТУ6–09-2540–87; калий йодистый (ГОСТ 4232); кислота серная (ГОСТ 4204).

Оборудование

Аппараты и материалы, используемые в работе: лабораторная установка АКВАТРОН-17-Л (Рисунок 1 (А)); установка СТЭЛ-АНК-СУПЕР (Рисунок 1 (Б)); весы электронные технические МЛ 0,6-II ВЖА; полуавтоматический титратор TOP Buret H; pH-метр Hanna Instruments HI991001 с электродом HI1296D; pH-150 МИ с использованием стеклянного электрода с red-ox функцией; прибор для измерения краевого угла смачивания прибора DSA25S (Krüss Optronic GmbH, Германия).

Методы

Получение анолитов

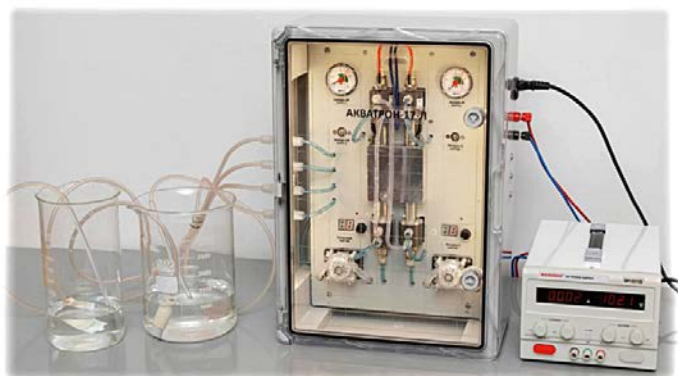
Эксперименты по электрохимической активации водно-солевого раствора проводили с использованием лабораторной установки АКВАТРОН-17-Л, оснащенной

Рисунок 1

Установка для электрохимической обработки воды и водных растворов АКВАТРОН-17-л (А), СТЭЛ-АНК-СУПЕР (Б)

Figure 1

Installation for electrochemical treatment of water and water solutions aquatron-17-l (A), stel-ank-super (B)



А



Б

Б. В. Маневич, Е. Н. Тутов, Е. А. Бурыкина

электрохимическим реактором РПЭ-2, состоящим из двух диафрагменных электрохимических модулей Бахира «МБ-11Т», с платиновым покрытием анода. При работе на данной установке были получены образцы кислотного анолита. Эксперименты по получению нейтрального анолита АНК-СУПЕР проводились с использованием установки СТЭЛ-АНК-СУПЕР. Растворы кислотного и нейтрального анолитов получали в соответствии с инструкциями по эксплуатации установок АКВАТРОН-17-Л и СТЭЛ-АНК-СУПЕР для электрохимической обработки воды и водных растворов.

Электрохимические установки использовали для электролиза водных растворов химически чистого хлорида натрия.

Получение кислотного анолита

Для приготовления кислотного анолита навеску соли хлорида натрия (18 г) растворяли в мерной колбе на 2 л до полного растворения. Далее раствор переносили в емкость для получения анолита и погружали в него насосные шланги, подключенные к установке АКВАТРОН-17-Л. На данной установке при силе тока 2,0 А и времени электрохимической обработки 60 минут был получен электрохимически активированный раствор кислотного анолита.

Получение нейтрального анолита

Для приготовления нейтрального анолита навеску соли хлорида натрия (10 г) растворяли в мерной колбе на 2 л до полного растворения. Далее раствор переносили в емкость для получения анолита и погружали в него насосные шланги, подключенные к установке СТЭЛ-АНК-СУПЕР. При получении нейтрального анолита АНК скорость потока исходного раствора через электродную камеру единичного элемента ПЭМ-3 составляла 15 л/ч, а сила тока, протекающего через единичный элемент ПЭМ-3 составляла 5 А.

Определение массовой доли активного хлора

По ГОСТ Р 57001–2016³ методом йодометрического титрования определяли массовую долю активного хлора в электрохимически активированных растворах анолитов.

Определение pH полученных электрохимически активированных растворов

По ГОСТ 32385–2013⁴ определяли потенциометрическим методом показатель активности водородных ионов (pH) с помощью pH-метра Hanna Instruments HI991001 с электродом HI1296D.

Определение окислительно-восстановительного потенциала полученных электрохимически активированных растворов

Окислительно-восстановительный потенциал определяли электрохимическим методом на приборе pH-150 МИ с использованием стеклянного электрода с red-ox функцией относительно стандартного водородного электрода.

Определение смачивающей способности полученных электрохимически активированных растворов

Смачивающую способность оценивали по краевому углу смачивания ($KУС$, θ) в 3-х фазной системе: адгезив (анолит) — субстрат (тест-пластина из аустенитной нержавеющей стали марки 08X18H10T, 9 класс шероховатости, $R_a = 0,2–0,3$ мкм) — воздух методом лежащей капли по методу Юнга-Лапласа с помощью прибора DSA25S (Krüss Optronic GmbH, Германия) и программного обеспечения Krüss Advance 1.12.2.06901.

Процедура исследования

Исследование состояло из нескольких последовательных этапов, включающих в себя получение электрохимически активированных растворов анолитов кислотного и нейтрального характера и выбор условий хранения данных растворов, представленных в Таблице 1, в течение 70 суток. На следующем этапе исследований изучали изменение окислительно-восстановительного потенциала, pH, содержание активного хлора нейтрального и кислотного анолитов. На заключительном этапе исследования оценивали изменение смачивающей способности нейтрального анолита после хранения. Далее проводили мониторинг в течение 70 дней с шагом 5 суток основных физико-химических показателей (содержание активного хлора, ОВП, pH, изменение смачиваемости).

³ Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфицирующие средства и антисептики.

⁴ Товары бытовой химии. Метод определения показателя активности водородных ионов (pH).

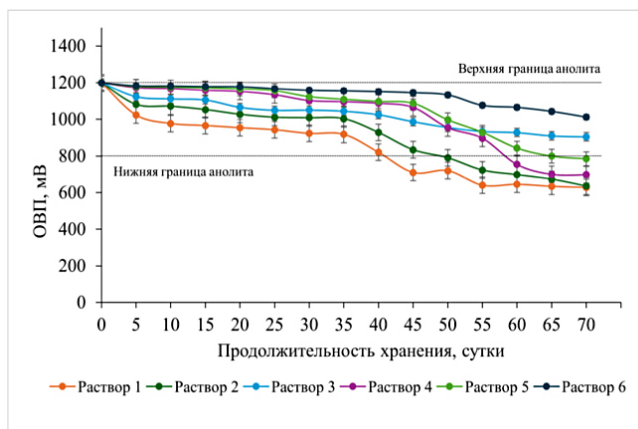
Таблица 1
Карта образцов растворов в зависимости от условий хранения и pH

Table 1
Map of sample solutions depending on storage conditions and pH

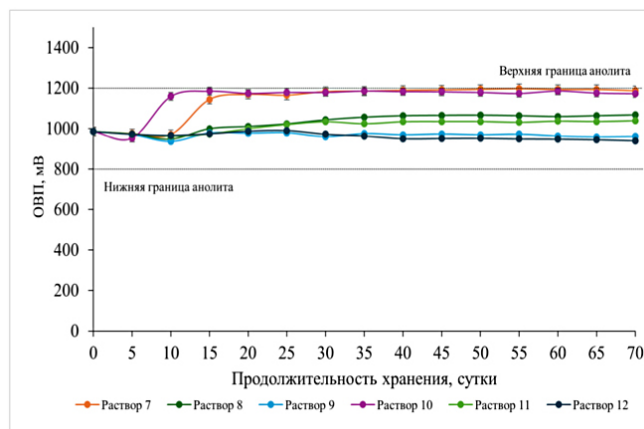
Обозначение	pH раствора	Условия хранения	Материал хранения
Раствор 1	2,20	Светлое помещение (25 ± 1 °С)	Полипропилен
Раствор 2		Темное помещение (20 ± 1 °С)	
Раствор 3		Темное помещение (5 ± 1 °С)	
Раствор 4		Светлое помещение (25 ± 1 °С)	
Раствор 5	6,48	Темное помещение (20 ± 1 °С)	Стекло
Раствор 6		Темное помещение (5 ± 1 °С)	
Раствор 7		Светлое помещение (25 ± 1 °С)	
Раствор 8		Темное помещение (20 ± 1 °С)	
Раствор 9	6,48	Темное помещение (5 ± 1 °С)	Стекло
Раствор 10		Светлое помещение (25 ± 1 °С)	
Раствор 11		Темное помещение (20 ± 1 °С)	
Раствор 12		Темное помещение (5 ± 1 °С)	

Рисунок 2
Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) кислотного (А) и нейтрального (Б) анолита, хранящихся при различных условиях в течение 70 дней

Figure 2
Redox potential (ORP) of acidic (A) and neutral (B) anolyte stored under different conditions for 70 days



А



Б

Анализ данных

Все результаты представлены по данным трех-пяти независимых экспериментов. Результаты представляли как среднее значение ± стандартное отклонение. Для обработки полученных данных использовали стандартные статистические методы. Данные подвергали дисперсионному анализу (ANOVA) с применением Minitab Statistical Software (США, 2023). Построение таблиц и графиков проводилось с использованием программ Microsoft Office.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Было исследовано влияние различных условий хранения на свойства ЭХАР анолитов и получены результаты изменения физико-химических показателей кислотных и нейтральных анолитов, которые представлены следующими блоками: изменение окислительно-восстановительного потенциала, изменение показателя pH, изменение содержания активного хлора, изменение смачивающей способности.

Изменения окислительно-восстановительного потенциала

Результаты исследований при хранении кислотных анолитов (раствор 1–6) в течение 70 суток ОВП данных растворов снижается по сравнению с исходным раствором, при этом скорость снижения зависит от условий хранения, как показано на Рисунке 2 (А). Заметный

результат падения ОВП был отмечен в образцах, хранящихся в полипропиленовой таре, как в светлом так, и в темном помещении при комнатной температуре в течение 45 дней, составив $710 \pm 3,7$ мВ и $808 \pm 3,9$ мВ соответственно, от начального значения в $1198 \pm 5,3$ мВ. Значения ОВП образцов, хранившихся в стеклянной и в полипропиленовой таре при температуре 4°C спустя 45 дней, составили $1145 \pm 4,9$ мВ и $987 \pm 4,5$ мВ соответственно от начального. Для всех образцов нейтрального анолита (Рисунок 2 (Б)) существенного снижения ОВП не наблюдалось.

Изменения показателя pH

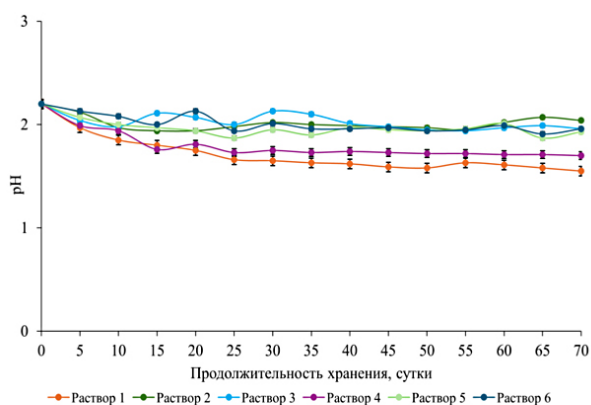
Результаты исследования изменений pH кислотного (А) и нейтрального (Б) электрохимически активированных растворов при длительном хранении показаны на Рисунке 3. Для кислотных анолитов (Рисунок 3 (А)) pH почти не изменялся не зависимо от условий хранения. Однако для нейтральных анолитов (Рисунок 3 (Б)), хранящихся в светлом и темном помещении при комнатной температуре (растворы 7, 10) независимо от материала упаковки заметен сдвиг показателя pH в кислую сторону, который со временем стабилизируется. Для этих растворов нейтрального анолита существенное снижение pH происходило на 20 день хранения с $6,48 \pm 0,02$ до $2,58 \pm 0,10$ и с $6,48 \pm 0,02$ до $2,48 \pm 0,11$ соответственно.

Рисунок 3

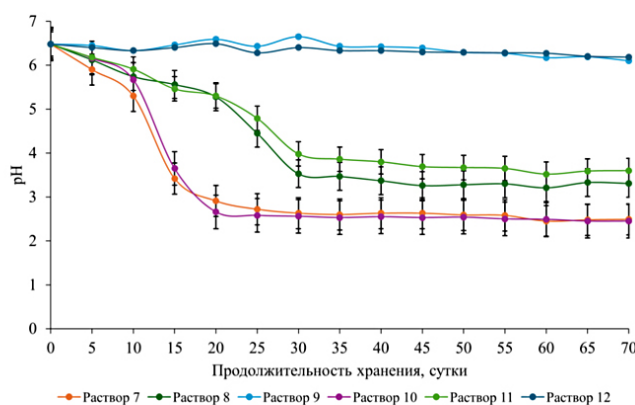
Водородный показатель (pH) кислотного (А) и нейтрального (Б) анолита, хранящихся при различных условиях в течение 70 дней

Figure 3

Hydrogen demonstration (pH) of acid (A) and neutral (B) anolyte stored under different conditions for 70 days



А



Б

Изменения содержания активного хлора

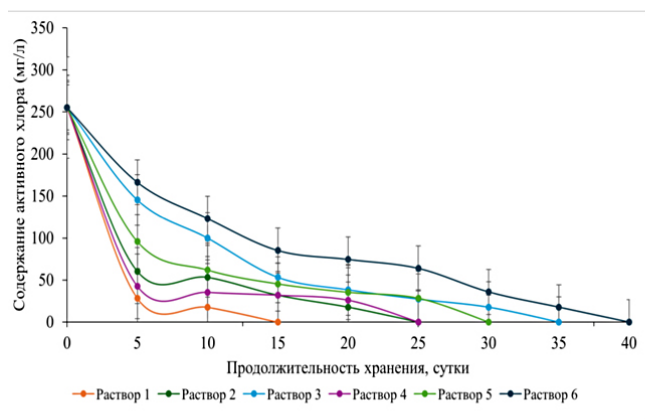
Результаты исследований содержания активного хлора в хранившихся кислотных (А) и нейтральных (Б) электрохимически активированных растворах показано на Рисунке 4. Для кислотных анолитов (Рисунок 4 (А)) снижение содержания активного хлора было отмечено уже в первые 5 дней хранения. Время, когда содержание активного хлора в хранящихся кислотных анолитах (раствор 1–6) статистически снизилось практически до нуля, варьировалось в зависимости от материала и условий хранения. В течение 40 суток во всех образцах кислотного анолита концентрация активного хлора упала до 0 мг/л. Для нейтральных анолитов (Рисунок 4 (Б)) изменение показателя содержания активного хлора зависело от условий хранения. При хранении в светлом помещении как в пластиковой, так и в стеклянной таре (раствор 7 и 10) содержание активного хлора снизилось до 0 мг/л в 45 и 55 суток соответственно. На 70 сутки для нейтрального анолита, хранившегося в темном помещении как в пластиковой, так и в стеклянной таре (раствор 8 и 11) показатель содержания активного хлора уменьшился для данных растворов на $69,54 \pm 7,86\%$ и $60,80 \pm 7,12\%$ от первоначального значения. Падение показателя активного хлора для образцов, хранившихся при температуре $5 \pm 1^\circ\text{C}$ как в пластиковой, так и в стеклянной таре (раствор 9 и 12) на 70 сутки составило $21,33 \pm 4,23\%$ и $5,14 \pm 2,64\%$ от первоначального значения.

Рисунок 4

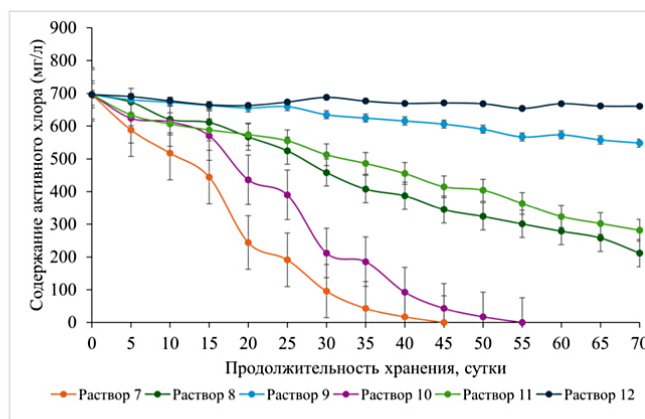
Содержание активного хлора (мг/л) кислотного (А) и нейтрального (Б) анолита, хранящихся при различных условиях в течение 70 суток

Figure 4

Active chlorine content (mg/l) of acid (A) and neutral (B) anolyte stored under different conditions for 70 days



А



Б

Изменения смачивающей способности нейтрального анолита

Результаты изменений КУС анолита, характеризующего смачиваемость адгезивом субстрата, в отношении тест-поверхности из нержавеющей стали, имитирующей поверхность оборудования, продемонстрированы в Таблице 2. Смачивающая способность полученного («свежеприготовленного») раствора нейтрального анолита (Анолит 1) составляла $63,75 \pm 2,67^\circ$, у анолита — раствора 12 (Анолит 2), хранившегося в стеклянной емкости при температуре $(5 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 70 суток, $\text{КУС} = 46,03 \pm 2,24^\circ$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства ЭХАР зависят от характеристик электрохимической ячейки, на которой они производятся от её рабочих параметров и исходных растворов, подвергающихся электролизу. Растворы, полученные в результате реакций, протекающих на аноде, обладают доказанной бактерицидной эффективностью в результате образования нескольких активных форм хлорсодержащих окислителей: Cl_2 , HClO , OCl^- и др. Обычно такие растворы показывают окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в диапазоне от +800

Таблица 2

Краевой угол смачивания (КУС) различных адгезивов по отношению к тест-поверхности из нержавеющей стали

Table 2

Wetting edge angle (WEA) of different adhesives against stainless steel test surface

Адгезив	Краевой угол смачивания (КУС) на субстрате, °
А. Анолит 1	 $63,75 \pm 2,67$
Б. Анолит 2	 $46,03 \pm 2,24$
В. Кислота соляная (0,1 н HCl)	 $54,60 \pm 2,05$
Г. Кислота соляная (2,0 н HCl)	 $27,34 \pm 3,67$

Б. В. Маневич, Е. Н. Тутов, Е. А. Бурыкина

мВ до +1200 мВ и значением pH от 2 до 5. На катоде образуется водород, наряду с другими активированными веществами (в основном антиоксидантами), что приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала и повышению pH (Thorn, 2012; Маневич, 2024). Катодные растворы (католит) могут быть использованы в качестве моющих средств и их свойства данной статье не рассматриваются. Модифицированный вариант кислотных ЭХАР также может быть получен путем направления части анодного выхода обратно в катодную камеру, получая нейтральный анолит (Петрова, 2020).

Данные, полученные в результате этого исследования, позволяют предположить, что как температура, так и материал для хранения существенно влияют на скорость снижения ОВП и содержания активного хлора в кислых анолитах, при этом температура оказывает наибольшее влияние на длительность хранения, чем материал, используемый для хранения. Fabrizio и Cutter (2003) также установили, что ЭХАР были более стабильны при хранении растворов кислотного анолита при температуре 4°C, чем при хранении при 25°C, при этом ОВП оставался стабильным в течение первых трех дней, а уровень pH не изменялся. Как и в нашем исследовании, pH оставался постоянным в течение всего периода более длительного хранения кислотного анолита, однако для нейтральных анолитов, хранящихся в светлом и темном помещении при комнатной температуре независимо от материала упаковки отмечен сдвиг показателя pH в кислую сторону. По всей вероятности, снижение показателя pH связано с воздействием ультрафиолетового излучения. В темном помещении без доступа ультрафиолетового излучения pH растворов 8 и 11 снижалось до значения $3,32 \pm 0,12$ в течение 30 дней хранения. Растворы 9 и 12, хранящиеся в холодном и темном помещении практически не изменили показатель pH в течение 70 дней. Эти данные не в полной мере согласуются с исследованиями Cui et al. (2009). В своем исследовании авторский коллектив изучал нейтральный и кислый анолит в течение 30 дней, обнаружив, что pH как для нейтрального, так и для кислого анолита остается стабильным.

В нашем исследовании ЭХА-растворы продемонстрировали большее снижение ОВП в первые дни хранения. Окислительно-восстановительный потенциал кислотных растворов анолитов, хранящихся в полипропилено-

вой таре, падал несколько быстрее, чем ОВП, хранящихся в стеклянных емкостях. Для нейтральных анолитов существенного снижения ОВП не наблюдалось, однако для образцов, хранящихся в емкостях из различных материалов при температуре $5 \pm 1^\circ\text{C}$ (раствор 7 и 10) был отмечен определенный рост ОВП, который через 15–20 дней стабилизировался. По всей видимости, данный фактор связан с уравнением Нернста (1), в котором единственным членом, не являющимся постоянной величиной, является температура.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (1)$$

где a_{Ox} и a_{Red} — активность окислительной и восстановительной форм вещества, участвующие в электродной реакции, E_0 — стандартный потенциал электрода, R — газовая постоянная, n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, T — абсолютная температура.

Аналогично изменениям показателя ОВП, самая низкая скорость падения содержания активного хлора зафиксирована при хранении в стеклянной емкости при температуре $5 \pm 1^\circ\text{C}$. Похожий механизм снижения содержания активного хлора был описан в исследованиях Len и др. (Len, 2002; Kinigk, 2008). В своих исследованиях они предположили, что основным механизмом потери хлора в закрытых условиях (при отсутствии испарения) является саморазложение соединений хлора в растворе. Этот фактор может быть объяснен образованием хлорсодержащих кислот в хранившихся образцах, которые переводили растворы из нейтральной среды в кислую. Распад неустойчивой хлорноватистой кислоты на кислород и хлористый водород постепенно приводит к тому, что весь активный хлор вступает во взаимодействие с водой, а в растворе остается только соляная кислота. На свету эта реакция идет быстрее⁵ (Шестипалов, 2015).

Растворы нейтрального анолита по анализируемым показателям (ОВП и содержание активного хлора) при идентичных условиях хранения существенно стабильнее, чем растворы кислотного анолита. Кроме этого, приготовленные растворы нейтрального анолита индифферентны по отношению к большинству материалов, используемых на предприятиях молочной промышленности.

⁵ Алагемян, Р. (1981). *Моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности*. М.: Легкая и пищевая промышленность.

Б. В. Маневич, Е. Н. Тутов, Е. А. Бурыкина

В литературных источниках никто из авторов, исследовавших стабильность кислотных и/или нейтральных ЭХАР не рассматривали такой показатель, как смачиваемость поверхности. По результатам нашего исследования, было обнаружено снижение КУС от исходного значения этого показателя при хранении нейтрального анолита. Для сопоставления в Таблице 2 (В, Г) приведены значения КУС растворов соляной кислоты (HCl) различной концентрации — 0,1 н и 2,0 н. Очевидно, с ростом концентрации данного кислотного электролита улучшается смачиваемость, характеризующаяся снижением КУС. КУС анолита после хранения в течение 70 дней по отношению к поверхности из нержавеющей стали сопоставим со значением КУС 0,1 н раствора соляной кислоты. Снижение КУС и значения pH раствора анолита связано, по всей видимости, с частичной ассоциацией хлорсодержащих кислот.

Результаты проведенных исследований подтвердили ожидаемое существенное влияние условий хранения на основные физико-химические свойства анолитов. Полученные нами данные подтверждают, что температурный фактор является важнейшим, определяющим стабильность как кислотных, так и нейтральных анолитов. Анализ изменения показателей стабильности позволяет утверждать, что освещенность помещений для хранения и влияние ультрафиолета на хранимоспособность анолитов не существенна, но большая стойкость отмечается при хранении в темноте. Оценивая тару, используемую для хранения ЭХАР, следует отдать предпочтение такому индифферентному материалу, как стекло.

ЭХАР нейтральных анолитов должны храниться в закрытых стеклянных, нержавеющей (хром-никелевых) или эмалированных (без повреждений эмали) емкостях в прохладном темном месте, вдали от нагревательных приборов, не допуская попадания прямых солнечных лучей при температуре от 0°C до плюс 8°C при соблюдении принципов товарного соседства.

Полученные результаты связаны с рядом ограничений исследования. Одним из ключевых ограничений исследования являлось использование электролизных установок АКВАТРОН-17-Л и СТЭЛ-АНК-СУПЕР, оснащенных электрохимическими реакторами с диафрагменными элементами МБ и реакторами МБ-11, МБ-26. Применение аналогичных модулей и технологической схемы электролиза позволяет масштабировать данную технологию от лабораторных установок производи-

тельностью 5–20 л/час к промышленным с производительностью до 1000 л/час с соответственным повышением концентрации оксидантов от 500 до 5000 мг/л. С высокой долей вероятности можно утверждать, что ЭХАР анолитов, получаемые на более производительных промышленных установках, будут обладать теми же физико-химическими свойствами при соответствующих условиях хранения. Вместе с тем, применение в электрохимических реакторах альтернативных схем и материалов мембран и электродов не гарантирует сохранения важнейших физико-химических свойств, определяющих стабильность ЭХАР.

Также ограничения исследования были связаны с использованием исходных водно-солевых растворов, подвергающихся электролизу. В данном исследовании были рассмотрены водные растворы хлорида натрия (поваренной соли), как наиболее доступной и широко распространенной субстанции. Вместе с тем в качестве исходных могут быть использованы растворы натриевых или калиевых солей различных, в том числе органических кислот. Изучение свойств анолитов, получаемых при электролизе указанных солей, представляет перспективный научно-практический интерес.

Одно из ограничений исследования при определении смачивающей способности по КУС нейтральных анолитов связано с использованием в качестве субстрата пластин из нержавеющей стали. При определении смачиваемости различными адгезивами используют субстраты в виде поверхностей из стекла, пластика, керамики и проч. Тест-поверхности из аустенитной нержавеющей стали, имитирующие поверхности оборудования были выбраны в качестве субстрата, поскольку растворы нейтральных анолитов предполагается использовать для обработки поверхностей технологического оборудования, состоящего более чем на 95% из нержавеющей стали выбранной нами марки, отвечающей по составу и шероховатости требованиям, предъявляемым к таким поверхностям.

Проведенные исследования были ограничены по продолжительности хранения ЭХАР анолитов в течение 70 суток, что связано с полной потерей активного хлора у всех кислотных растворов и их деградацией после 40 суток. Проведение сравнительной оценки изменения физико-химических свойств кислотных и нейтральных анолитов более 70 суток считали нецелесообразным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния условий хранения электрохимически активированных растворов нейтральных и кислотных анолитов на их физико-химические свойства, определяющие стабильность, позволило выявить ключевые факторы, играющие доминирующую роль. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что хранение кислотных анолитов нецелесообразно, а хранение нейтральных анолитов требует соблюдения определенных условий. Оценка изменения смачиваемости нейтрального анолита в процессе хранения подтверждает гипотезу об ассоциации хлорсодержащих кислот в растворе, что стимулирует проведение дальнейших исследований, направленных на изучение коррозионной активности анолитов по отношению к различным материалам, подвергаемым дезинфекции на пищевых предприятиях.

Полученные результаты предполагается использовать при разработке рекомендаций по применению ЭХАР на предприятиях молочной промышленности в процессах санитарных обработок. В дальнейших исследованиях планируется изучить бактерицидность растворов анолитов с различными соотношениями значений ОВП и содержания активного хлора с возможностью улучшения смачивающих свойств ЭХАР.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Бессарабова, М., Позднякова, М. (2021). О роли госпитального эпидемиолога в организации и проведении дезинфекционных мероприятий в медицинских организациях. *Актуальные вопросы профилактической медицины и санитарно-эпидемиологического благополучия населения: факторы, технологии, управление и оценка рисков* (с. 126–128). МедиаЛ.

Bessarabova, M., Pozdnyakova, M. (2021). O roli hospital'nogo epidemiologa v organizacii i provedenii dezinfekcionnyh meropriyatij v medicinskih organizacijah. *Aktual'nye voprosy profilakticheskoy mediciny i sanitarno-epidemiologicheskogo blagopoluchiya naseleniya: Faktory, tekhnologii, upravlenie i ocenka riskov* (pp. 126–128). Medial.

Кузина, Ж., Маневич, Б., Харитонов, Е.Б., Косьяненко, Т.И., & Хабибова, Н.З. (2015). Санитарно-гигиенические мероприятия на предприятиях молочной промышленности. *МОЛОКО. Переработка и хранение* (pp. 402–439). ВНИМИ.

ВКЛАД АВТОРОВ

Борис Владиленович Маневич: концептуализация, разработка методологии исследования, работа с программным обеспечением, визуализация, проведение исследования, написание-рецензирование и редактирование рукописи.

Евгений Николаевич Титов: разработка методологии исследования, работа с программным обеспечением, визуализация, проведение исследования, написание-рецензирование и редактирование рукописи.

Елена Александровна Бурькина: написание — подготовка черновика рукописи.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Boris V. Manevich: conceptualizing, developing research methodology, working with software, visualizing, conducting the study, writing-reviewing and editing the manuscript.

Evgeniy N. Titov: developing research methodology, working with software, visualization, conducting the study, writing-reviewing and editing the manuscript.

Elena A. Burykina: writing - preparing a draft of a manuscript.

Kuzina, J., Manevich, B., Kharitonova, E.B., Kosyanenko, T.I., & Habibova, N.Z. (2015). Sanitarno-gigienicheskie meropriyatija na predpriyatijah molochnoj promyshlennosti. *МОЛОКО. Переработка и хранение: kollektivnaya monografiya* (pp. 402–439). VNIMI.

Маневич, Б. (2007). Дезинфицирующие средства: о «хлорке» и хлорсодержащих препаратах. *Переработка молока*, 5, 22–24.

Manevich, B. (2007). Dezinficiruyushchie sredstva: o «hlorke» i hlorsoderzhashchih preparatah. *Pererabotka moloka*, 5, 22–24.

Маневич, Б., Кузина, Ж., Косьяненко, Т., Гаврилова, Н. (2019). Смачивание и его роль в процессах санитарной обработки автоматов розлива и фасовки. *Переработка молока*, 10, 68–70. <http://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-10-68-70>

Manevich, B., Kuzina, Zh., Kos'yanenko, T., Gavrilova, N. (2019). Smachivanie i ego rol' v processah sanitarnoj obrabotki

- avtomatov rozliva i fasovki. *Pererabotka moloka*, 10, 68–70. <http://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-10-68-70>
- Маневич, Б., Бuryкина, Е. (2022). О контроле остаточных количеств средств санитарной обработки в контексте эффективного и безопасного применения. *Молочная промышленность*, 8, 26–28. <http://dx.doi.org/10.31515/1019-8946-2022-08-26-28>
- Manevich, B., Burykina, E. (2022). O kontrole ostatochnykh kolichestv sredstv sanitarnoj obrabotki v kontekste effektivnogo i bezopasnogo primeneniya. *Molochnaya promyshlennost'*, 8, 26–28. <http://dx.doi.org/10.31515/1019-8946-2022-08-26-28>
- Маневич, Б., & Титов, Е. (2023). Оценка смачивающих свойств пероксида водорода в контексте безопасного применения при асептическом розливе молока. *FOOD METAENGINEERING*, 1(2), 54–65. <https://doi.org/10.37442/fme.2023.2.21>
- Manevich B.V., Zhizhin N.A., Burykina E.A., & Titov E.N. (2023). Evaluation of hydrogen peroxide wetting properties in the context of safe application in aseptic milk filling. *FOOD METAENGINEERING*, 1(2). (In Russ.) <https://doi.org/10.37442/fme.2023.2.21>
- Маневич, Б., & Титов, Е. (2024). Электролизные растворы в санитарной обработке: прошлое и настоящее. *Молочная промышленность*, 1, 60–63. <https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-1-3>
- Manevich, B., & Titov, E. (2024). Elektroliznyye rastvory v sanitarnoj obrabotke: proshloe i nastoyashchee. *Molochnaya promyshlennost'*, 1, 60–63. <https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-1-3>
- Метлева, А., & Евстратенко, А. (2021). Антибиотико-резистентные микроорганизмы в сельском хозяйстве. *Актуальные научно-технические средства и сельскохозяйственные проблемы* (pp. 306–310). Кузбасская государственная сельскохозяйственная академия.
- Metleva, A., & Evstratenko, A. (2021). Antibiotiko-rezistentnyye mikroorganizmy v sel'skom hozyajstve. *Aktual'nye nauchno-tekhnicheskie sredstva i sel'skohozyajstvennyye problem* (pp. 306–310). Kuzbasskaya gosudarstvennaya selskokhozyaystvennaya akademiya.
- Панкратова, Г., Бидёвкина, М., & Шайхутдинова, З. (2023). Безопасность использования в практике дезинфицирующих средств на основе гипохлорита натрия. *Дезинфекционное дело*, 1(123), 23–30. <https://doi.org/10.35411/2076-457X-2023-1-23-30>
- Pankratova, G., Bidyovkina, M., & Shajhutdinova, Z. (2023). Safety of using disinfectants based on sodium hypochlorite in practice. *Disinfection Affairs*, 1(123) (In Russ.) 23–30. <https://doi.org/10.35411/2076-457X-2023-1-23-30>
- Петрова, О., Барашкин, М., Мильштейн, И., Кудряшова, Е., & Колобкова, Н. (2020). Микробиологическое тестирование дезинфицирующего средства «нейтральный анолит». *Вестник биотехнологии*, (1), 20–27.
- Petrova, O., Barashkin, M., Mil'shtejn, I., Kudryashova, E., & Kolobkova, N. (2020). Mikrobiologicheskoe testirovanie dezinficiruyushchego sredstva «nejtral'nyj anolit». *Vestnik Biotekhnologii*, (1), 20–27.
- Семенихина, В. Ф. (2020). Пробиотические культуры и их свойства. *Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством*, 1(1), 481–484. <https://doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-481-484>
- Semenihina, V. F. (2020). Probioticheskie kul'tury i ih svojstva. *Aktual'nye voprosy molochnoj promyshlennosti, mezhotraslevye tekhnologii i sistemy upravleniya kachestvom*, 1(1), 481–484. <https://doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-481-484>
- Шестопалов, Н., Пантелеева, Л., Соколова, Н., Абрамова, И., & Лукичев, С. (2015). Федеральные клинические рекомендации по выбору химических средств дезинфекции и стерилизации для использования в медицинских организациях. Ремедиум Приволжье.
- Shestopalov, N., Panteleyeva, L., Sokolova, N., Abramova, I., & Lukichev, S. (2015). *Federal'nye klinicheskie rekomendacii po vyboru himicheskikh sredstv dezinfekcii i sterilizacii dlya ispol'zovaniya v medicinskih organizacijah*. Remedium Privolzhye.
- Aniyyah, M., Idhamnulhadi, Z., Shah, A., Shakirah, H., Suhaila, A., Norazlina, H., Najwa, M. (2022). Electrolysis study effect on electrolyzed water as disinfectant and sanitizer. *Journal of Physics: Conference Series*, 2266(1), 12004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2266/1/012004>
- Clayton, G. E., Thorn, R. M., & Reynolds, D. M. (2021). The efficacy of chlorine-based disinfectants against planktonic and biofilm bacteria for decentralised point-of-use drinking water. *Clean Water*, 4(1), 48. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00139-w>
- Cui, X., Shang, Y., Shi, Z., Xin, H., & Cao, W. (2009). Physicochemical properties and bactericidal efficiency of neutral and acidic electrolyzed water under different storage conditions. *Journal of Food Engineering*, 91(4), 582–586. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.006>
- Fabrizio, K., & Cutter T. (2003). Stability of electrolyzed oxidizing water and its efficacy against cell suspensions of *Salmonella typhimurium* and *Listeria monocytogenes*. *Journal Food Protection*, 66, 1379–1384. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-66.8.1379>
- Garcia-Rodriguez, O., Mousset, E., Olvera-Vargas, H., & Lefebvre, O. (2022). Electrochemical treatment of highly

Б. В. Маневич, Е. Н. Титов, Е. А. Бурькина

- concentrated wastewater: A review of experimental and modeling approaches from lab-to full-scale. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52(2), 240–309. <https://doi.org/10.1039/D2RA02733J>
- He, Y., Zhao, X., Chen, L., Zhao, L., & Yang, H. (2021). Effect of electrolysed water generated by sodium chloride combined with sodium bicarbonate solution against *Listeria innocua* in broth and on shrimp. *Food Control*, 127, 108134. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102228>
- Kunigk, L., Schramm, L., & Kunigk, C. (2008). Hypochlorous acid loss from neutral electrolyzed water and sodium hypochlorite solutions upon storage. *Brazilian Journal Food Technology*, 11, 153–158.
- Len, S., Hung, Y., Chung, D., Anderson, J., Erickson, M., & Morita, K. (2002). Effects of storage conditions and pH on chlorine loss in electrolyzed oxidizing (EO) water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 209–212. <https://doi.org/10.1021/jf010822v>
- Mohammadi, S., & Ebadi, T. (2021). Production of a water disinfectant by membrane electrolysis of brine solution and evaluation of its quality change during the storage time. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2), 102925. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102925>
- Nisola, G., Yang, X., Cho, E., Han, M., Lee, C., & Chung, W. (2011). Disinfection performances of stored acidic and neutral electrolyzed waters generated from brine solution. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46, 263–270. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.535428>
- Park, G., Boston, D., Kase, J., Sampson, M., & Sobsey, M. (2007). Evaluation of liquid- and fog-based application of sterilox hypochlorous acid solution for surface inactivation of human norovirus. *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 4463–4468. <https://doi.org/10.1128/AEM.02839-06>
- Pivovarov, O., Kovalova, O., & Koshulko, V. (2022). Disinfection of marketable eggs by plasma-chemically activated aqueous solutions. *Food Science & Technology*, 16(1), 101. <https://doi.org/10.15673/fst.v16i1.2289>
- Scialdone, O., Proietto, F., & Galia, A. (2021). Electrochemical production and use of chlorinated oxidants for the treatment of wastewater contaminated by organic pollutants and disinfection. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100682. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100682>
- Shi, H., Li, C., Lu, H., Zhu, J., & Tian, S. (2023). Synergistic effect of electrolyzed water generated by sodium chloride combined with dimethyl dicarbonate for inactivation of *Listeria monocytogenes* on lettuce. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 103(15), 7905–7913. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12884>
- Thorn, R., Lee, S., Robinson, G., Greenman, J., & Reynolds, D. (2012). Electrochemically activated solutions: Evidence for antimicrobial efficacy and applications in healthcare environments. *European Journal of Clinical Microbiology Infectious Diseases*, 31, 641–653. <https://doi.org/10.1007/s10096-011-1369-9>
- Yan, P., Daliri, E., & Oh, D. (2021). New clinical applications of electrolyzed water: A review. *Microorganisms*, 9(1), 136. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9010136>