

# 高压脉冲电场杀菌技术降低水中 溴酸盐含量的研究

余林林, 陈晓清, 陈婉清, 陈琳琳, 翁大燕, 方婷\*, 陈锦权  
(福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002)

**摘要:** 目的: 寻找能够替代臭氧杀菌的新技术, 以降低水中溴酸盐含量。方法: 采用高压脉冲电场(pulsed electric field, PEF)杀菌技术, 用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定臭氧浓度, 用离子色谱法测定溴酸盐的浓度。结果: PEF对水中常见微生物至少达到了5.5个对数级降低的杀灭效果; 含有0.54mg/L溴离子质量浓度的水中分别加1.769mg/L、4.728mg/L的臭氧, 产生了0.039mg/L和0.045 mg/L的溴酸盐, 而用电场强度为30kV/cm的PEF处理含有0.54mg/L溴离子质量浓度的水, 未检测到溴酸盐的产生。

**关键词:** 高压脉冲电场; 水; 臭氧; 溴酸盐

## Using Pulsed Electric Field to Reduce the Bromate Content in Drinking Water

YU Lin-lin, CHEN Xiao-qing, CHEN Wan-qing, CHEN Lin-lin, WENG Da-yan, FANG Ting\*, CHEN Jin-quan  
(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** To explore a new alternative technology to ozone sterilization for reducing the bromate content in drinking water, pulsed electric field (PEF) was used for the sterilization of drinking water in this study. Indigo carmine spectrophotometry and ion chromatography were used to determine the contents of ozone and bromate, respectively. PEF had strong sterilization effect on common microorganisms in water, resulting in a decrease by more than 5.5 logarithmic orders. The bromate contents in the water samples treated with 1.769 mg/L and 4.728 mg/L ozone were 0.039 mg/L and 0.045 mg/L, respectively. However, no bromate was detected in the water treated by PEF at 30 kV/cm.

**Key words:** PEF; water; ozone; bromate

中图分类号: TS205.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)17-0041-03

正常情况下, 水中不含溴酸盐, 但普遍含有溴化物。当用臭氧对水消毒时, 溴化物与臭氧反应, 氧化后会生成溴酸盐。国际癌症研究中心(IARC)认为溴酸钾对实验动物有致癌作用, 但溴酸盐对人的致癌作用还不能肯定, 为此将溴酸盐列为对人可能致癌的物质<sup>[1]</sup>。近年来, 瓶装水企业普遍采用臭氧杀菌工艺, 致使溴酸盐现象凸显出来。在各个厂家大量使用臭氧进行杀菌的过程中不可避免产生溴酸盐这种副产物, 而用臭氧消毒瓶装水所产生的无机消毒副产物溴酸盐, 是被国际癌症研究机构定为2b级的潜在致癌物<sup>[2]</sup>。我国现行的《生活瓶装水卫生标准》(GB5749—2006)规定溴酸盐限值为0.01mg/L, 与世界卫生组织的标准一致<sup>[3]</sup>。《饮用天然

矿泉水》新标准首次规定溴酸盐限值为0.01mg/L, 而近年来矿泉水企业普遍采用臭氧杀菌工艺, 致使溴酸盐问题凸显出来<sup>[3]</sup>。这就给瓶装水企业提出了更高的要求, 要降低溴酸盐含量, 就必须采用新技术替代臭氧杀菌技术。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂、菌种与培养基

靛蓝二磺酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、溴化钾等均为分析纯。

大肠杆菌(CGMCC1.90)、金黄色葡萄球菌(CICC10301)、沙门氏菌(CMCC50071)、啤酒酵母

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 福建省教育厅科技项目(JA09067)

作者简介: 余林林(1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品保藏与加工。E-mail: xiaoxiong-99@163.com

\*通信作者: 方婷(1981—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为农产品贮藏与加工。E-mail: fangting930@163.com

(CICC1001)、青霉菌(CICC4010)均由福建农林大学食品科学微生物实验室提供。

营养琼脂培养基 上海沪峰生物科技有限公司；麦康凯琼脂 广东环凯微生物科技有限公司；孟加拉红培养基 青岛海博生物技术有限公司。

## 1.2 仪器与设备

DJ-Q1010A 电解法臭氧发生器、高压脉冲电场(pulsed electric field, PEF)装置、UV-2000 紫外-可见分光光度计、MODEL-25100 无压射流器、气液混合泵、SW-CJ-1F 型单人双面净化工作台、GSP9160BE 隔水式恒温培养箱、01J2003-04 型立式压力蒸汽灭菌器、ICS-1000 离子色谱。

## 1.3 方法

### 1.3.1 微生物的培养

将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和沙门氏菌分别活化后接入装有营养琼脂液体培养基的锥形瓶中, 37℃摇床各培养 24h, 然后分别取这些菌液用无菌水稀释混匀, 使菌液的浓度达到  $10^7 \sim 10^8$  CFU/mL, 待用。

将啤酒酵母菌和青霉分别活化后接入装有马铃薯葡萄糖液体培养基的锥形瓶中, 28℃摇床各培养 24h, 然后分别取这些菌液用无菌水稀释混匀, 使菌液的浓度达到  $10^7 \sim 10^8$  CFU/mL, 待用。

### 1.3.2 菌落数的测定

菌落数的测定采用平板计数法, 按 GB/T 4789.2—2008《食品卫生微生物学检验 菌落总数测定》<sup>[4]</sup>中的方法测定。

### 1.3.3 臭氧浓度的测定

按 HJ 504—2009《环境空气臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》<sup>[5]</sup>测定, 兰色的靛蓝二磺酸钠(IDS)水溶液可与臭氧定量反应生成无色的靛红磺酸钠, 根据褪色程度定量测定臭氧的浓度。

### 1.3.4 溴酸盐的测定

依据: GB/T 20188—2006《小麦粉中溴酸盐的测定 离子色谱法》<sup>[6]</sup>; 色谱柱: Dionex IonPac®AS19; 流动相: Dionex RFC30 自动淋洗液发生器, 一步梯度洗脱; 抑制器: Dionex ASRS-ULTRA II 阴离子抑制器, 抑制电流 121mA; 检测器: 电导检测器; 检测池温度: 30℃; 进样量: 25 μL。

## 2 结果与分析

### 2.1 臭氧对水中溴酸盐产生的影响

水中溴化物的质量浓度一般为  $10 \sim 1000 \mu\text{g/L}$ , 当溴化物的质量浓度  $< 20 \mu\text{g/L}$  时一般不会形成溴酸盐<sup>[2]</sup>, 如果溴化物水平在  $50 \sim 100 \mu\text{g/L}$  范围, 就可能生成过量的溴酸。在某些情况下, 优化臭氧剂量可降低溴酸盐的生成<sup>[7]</sup>。在本实验中, 为了减少其他物质对结果的

干扰, 原料用蒸馏水和氯化钾配制而成, 由于实验条件的限制, 配制的溴离子质量浓度最低精确到  $0.54 \text{ mg/L}$ 。一般消毒系统设计的臭氧投加量为  $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ <sup>[8]</sup>, 本实验中通入的臭氧质量浓度为  $1.769 \text{ mg/L}$  和  $4.728 \text{ mg/L}$ , 分别产生了  $0.039 \text{ mg/L}$  和  $0.045 \text{ mg/L}$  的溴酸盐, 结果如图 1~3 所示。

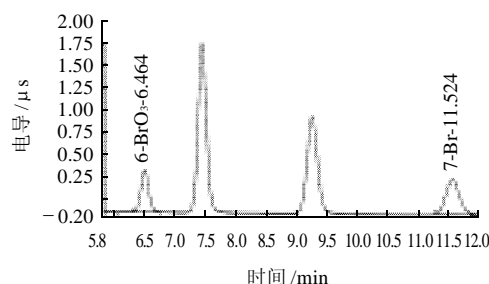


图 1 标准物溴酸钾和氯化钾的离子色谱图  
Fig.1 Ion chromatogram of standard potassium bromate and potassium bromide

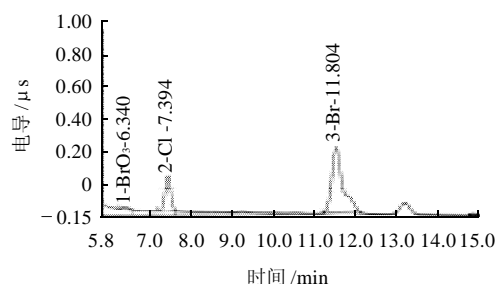


图 2 1.769mg/L 臭氧作用下水的离子色谱图  
Fig.2 Ion chromatogram of the water containing 1.769 mg/L ozone

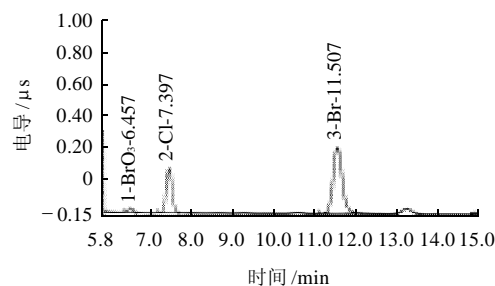


图 3 4.728mg/L 臭氧作用下水的离子色谱图  
Fig.3 Ion chromatogram of the water containing 4.728 mg/L ozone

从图 2、3 可以看出, 在一定溴离子浓度的情况下, 随着投入臭氧质量浓度的增加, 溴酸盐的产生量增大, 即使在低臭氧质量浓度  $1.769 \text{ mg/L}$  的情况下, 仍有  $0.039 \text{ mg/L}$  的溴酸盐产生, 远远超过了  $0.01 \text{ mg/L}$  的国标要求。

在普遍含有溴化物的水源中, 其溴化物浓度因地域、环境等因素而差异较大, 而且因自然过程如盐水入侵和特殊地质条件, 以及由于人类活动如开采钾矿和煤矿、化学药品生产等原因, 可能会增加天然水中的溴化物水平<sup>[3]</sup>。如果采用臭氧方式对其进行杀菌, 尽管在溴化物浓度和投加的臭氧浓度上采取了严格的控制, 如裴义山等<sup>[9]</sup>采用生物活性炭(BAC)去除溴酸盐, 结果表明

新炭对溴酸离子没有去除效果,不过连续运行3个月后,BAC上的微生物对溴酸盐具有一定的去除能力;李继等<sup>[10]</sup>比较了瞬时单点投加、多点投加和连续投加臭氧时溴酸盐的生成量,结果表明连续投加或多点投加时生成的溴酸盐量大大低于单点投加时的生成量,尽管他们还提出了许多控制溴酸盐的建议,终究还是没有解决溴酸盐超标的难题。溴酸盐的产生似乎是难以避免的,国内外研究界和瓶装水企业不得不寻找新的取代臭氧的杀菌技术。

## 2.2 高压脉冲电场技术在水中的应用

尽管采取了各种控制溴酸盐含量的办法,其含量却仍然未能控制在国际标准值0.01mg/L之内<sup>[1]</sup>,而且溴酸盐一旦生成,要将其去除非常困难。

高压脉冲电场杀菌技术是新兴的非热力杀菌新技术,它是利用瞬间高压电场作用于液体食品,达到杀灭微生物的目的,不仅灭菌效果好、杀菌时间短、副产物少、耗能少,而且对环境无污染,无二次污染及三废的问题<sup>[11]</sup>。

### 2.2.1 PEF对水的杀菌效果

使用内径为7mm电极处理室,PEF的频率为3000Hz,脉宽为4 $\mu$ s,电场强度为48.39kV/cm,在室温(25℃)下,PEF处理大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、啤酒酵母、青霉,初始菌浓度分别为 $1.1 \times 10^9$ 、 $1.6 \times 10^9$ 、 $1.50 \times 10^9$ 、 $6.8 \times 10^9$ 、 $8.0 \times 10^8$ CFU/mL,处理时间分别为94、114、155、203、295 $\mu$ s,探讨不同处理时间对不同微生物的杀灭效果。

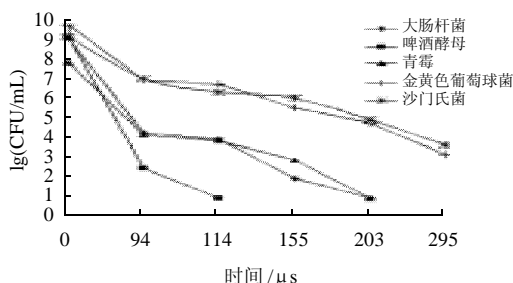


图4 PEF对不同微生物的杀菌效果

Fig.4 Sterilization effect of PEF treatment on common microorganisms in water

从图4可以看出,随着高压脉冲电场处理时间的延长,微生物数量都呈下降趋势,即在同一电场强度下,PEF的杀菌效果随着处理时间的延长有明显增强的现象。其中,在48.39kV/cm电场强度下,作用114 $\mu$ s时啤酒酵母活菌数只剩1个对数,而在155 $\mu$ s之后没有活菌检出。同样,在处理295 $\mu$ s后,大肠杆菌和青霉菌也没有活菌的检出,而金黄色葡萄球菌和沙门氏菌共减少了6.6和5.5个对数。由于设备等条件的限制,并且考虑到饮用水工业生产中原料水的致病菌含量并不像本实验设计的含量一样高,因此,推测在上述PEF条件下瓶装水中致病菌的完全杀灭是非常有可能的,有待进行下一步的实验。

### 2.2.2 PEF对水中溴酸盐产生的影响

使用内径为7mm电极处理室,水的流速为15.15 mL/s,PEF的频率为3000Hz,脉宽为4 $\mu$ s,脉冲个数为24个,在室温(25℃)下,用30kV/cm电场强度处理含有0.54mg/L溴离子质量浓度的水,结果如图5所示。

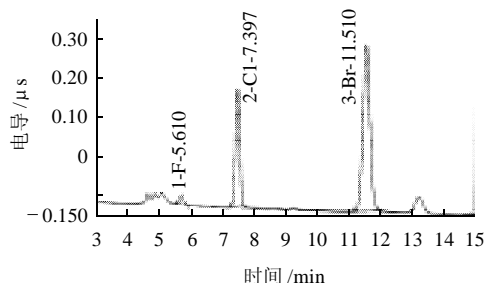


图5 30kV/cm PEF处理含0.54mg/L溴离子水的离子色谱图

Fig.5 Ion chromatogram of the water containing 0.54 mg/L bromine ion treated by PEF at 30 kV/cm

从图5可以看出,含有0.54mg/L溴离子质量浓度的水,经电场强度为30kV/cm的高压脉冲电场处理后没有检测到溴酸盐。之后经过多次类似的检测实验,结果表明,经PEF处理过的水中都未检测到溴酸盐的产生,因此可以说明PEF能够降低水中溴酸盐的含量。

## 3 讨论

PEF杀菌技术以其微秒级的处理时间、能耗低和杀菌效果明显等特点,成为近几年来国内外研究的热点之一<sup>[12]</sup>。采用PEF处理水,不仅能够有效杀灭水中常见的微生物,至少降低了5.5个对数级,而且能降低水中溴酸盐的产生量。尽管PEF杀菌技术能降低水中溴酸盐含量,不过能够真正帮助瓶装水企业解决烦恼还需要做很多努力,比如PEF对水的处理量问题,这就涉及处理室改进的问题;还有当处理量达到企业要求时,杀菌效果能否同步达标呢?估计还需要同步提高脉冲电场的输入功率,而更大功率高压脉冲电场发生装置的开发也是难点之一。

## 参考文献:

- [1] 新《饮用天然矿泉水》标准出台在即[J]. 中国标准导报, 2008(8): 29.
- [2] 吴清平, 孟凡亚, 张菊梅, 等. 臭氧消毒中溴酸盐的形成、检测与控制[J]. 中国给水排水, 2006, 22(16): 12-15.
- [3] 佚名.《饮用天然矿泉水》新标准首次规定溴酸盐限值[J]. 给水排水, 2008(8): 60.
- [4] GB/T 4789.2—2008《食品卫生微生物学检验菌落总数测定》[S].
- [5] HJ 504—2009《环境空气臭氧的测定靛蓝二磺酸钠分光光度法》[S].
- [6] GB/T 20188[0]—2006《小麦粉中溴酸盐的测定 离子色谱法》[S].
- [7] 刘成, 高乃云. 臭氧氧化过程溴酸盐的生产与控制[J]. 城镇供水, 2005(4): 17-18.
- [8] 高文庚. 瓶装饮用纯净水中微生物数量的控制[J]. 生产实践, 2006, 9(5): 26-28.
- [9] 裴义山, 杨敏, 郭召海, 等. 含溴水源水臭氧处理时溴酸盐的产生与控制[J]. 环境科学学报, 2007(11): 1767-1770.
- [10] 李继, 董文艺, 贺彬, 等. 臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响[J]. 中国给水排水, 2005, 21(4): 1-4.
- [11] 曾新安, 陈勇. 脉冲电场非热灭菌技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 3.
- [12] BARBOSA-CANOVAS, GUSTAVO V. Preservation of foods with pulsed electric fields[M]. USA: Academic Press, 1999: 1-193.