

## 二氧化氯杀灭除盐水系统中有害菌的研究

吕人豪 刘琦 肖昌松 白素娥

(中国科学院微生物研究所,北京)

陈惠昌 王富荣

(北京热电厂,北京)

本文报道了杀菌剂二氧化氯对热电厂除盐水系统中有害菌的杀灭作用,并与氯的杀菌率作了比较。利用二氧化氯进行杀菌时,对粘液异养菌使用 2 ppm; 铁细菌、硫酸盐还原菌使用 1 ppm; 真菌使用 2 ppm, 杀菌率达 90—99%; 而使用氯达到同样杀菌率需 4—5 ppm。杀灭天然菌膜中细菌、真菌则需比人工混合菌提高三分之一以上的投药量。在 5—60 min 的接触时间内杀菌率提高 5%, 低剂量下随环境 pH 值 (6—11) 和温度 (10—50℃) 的上升, 杀菌率有所提高。除 50 ppm 以上的蛋白胨外, 所试的糖、酸、氨均不影响二氧化氯的杀菌活性, 但明显降低氯的杀菌作用。二氧化氯杀菌中出现失活余量, 它同初始投量相比, 杀菌率最高可差 20—30%。

**关键词** 二氧化氯; 杀菌作用

二氧化氯是一种强氧化剂。由于它具有高的杀菌活性, 杀菌率不受环境 pH 和氨的影响, 去嗅去味, 不形成致癌性有机氯等特点, 在饮水系统作消毒剂已有数十年的历史<sup>[1-2]</sup>, 但作为工业水中有害微生物的杀菌剂, 最近几年来才得到重视<sup>[10,11]</sup>。我们结合北京热电厂除盐水系统中存在的微生物问题, 进行了二氧化氯杀灭该系统中污堵危害菌<sup>[12]</sup>的研究。

### 材料与方 法

#### (一) 试验菌

从北京热电厂除盐水中分离到的包括粘液异养菌 7 种: 玫瑰色微球菌 (*Micrococcus roseus*)、黄色微球菌 (*Micrococcus flavus*)、产碱假单胞菌 (*Pseudomonas alcaligenes*)、铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、需土节杆菌 (*Arthrobacter terregens*)、草生欧文氏菌 (*Erwinia herbicola*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*); 真菌 10 种: 包括黄曲霉 (*Aspergillus flavus*)、黑曲霉 (*Asp. niger*)、烟曲霉 (*Asp. fumigatus*)、圆弧

青霉 (*Penicillium cyclopium*)、产黄青霉 (*Pen. chrysogenum*)、链格孢 (*Alternaria alternata*)、串珠镰孢 (*Fusarium moniliforme*)、尖镰孢 (*Fusarium oxysporium*)、茎点霉 (*Phoma. sp.*)、康宁木霉 (*Trichoderma koningu*); 硫酸盐还原菌: 普通脱硫弧菌 (*Desulfotombrivrio vulgaris*) 及一个包括纤毛菌 (*Leptothrix*)、嘉利翁氏菌 (*Gallionella*) 等在内的铁细菌富集培养。天然菌膜采自北京热电厂二级阴离子交换器及半除盐、除盐水箱。

#### (二) 二氧化氯来源及分析方法

二氧化氯溶液, 一部分是通过氯酸钠和盐酸反应制得, 另一部分来自北京造纸研究所。二氧化氯液的标定采用碘量法<sup>[5]</sup>, 药剂残留量 (余量) 用邻联甲苯胺-亚砷酸法, 氯用邻联甲苯胺显色, 440nm 下比色测定<sup>[13]</sup>。

#### (三) 杀菌试验

为了模拟天然的生态情况, 所有杀菌试验都采用混合菌悬液或天然菌膜破碎液作为试验菌, 菌量略高于除盐水中存在的菌量, 即粘液异养菌  $10^{1-6}$  个/ml; 铁细菌及硫酸盐还原菌  $10^3-4$  个/ml;

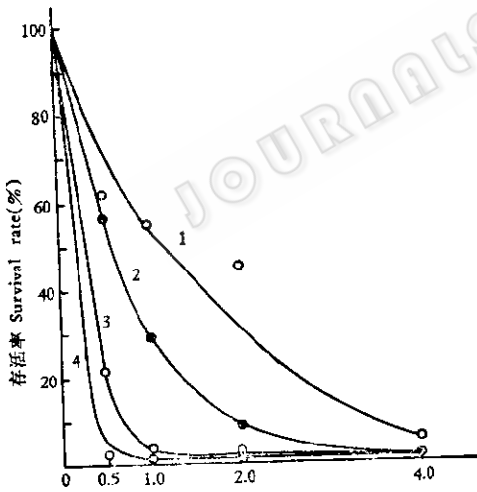
本文于 1982 年 6 月 4 日收到。

真菌  $10^{11}$  个/ml。除特别注明外都在 pH 7.5、30℃ 下同药剂接触 30 min 后测定菌最大存活率或杀菌率。药剂残留量是不同浓度药剂先同菌悬液接触一定时间后通过 13000 转/分离心取清液配制不同浓度残留剂量的水，再加菌测定残留药剂的杀菌活力。

## 结 果

### (一) 二氧化氯对有害细菌的杀灭作用

结果(图 1)表明菌存活率随二氧化氯浓度的提高急剧下降。按除盐水中三类菌存在比例比较，硫酸盐还原菌对二氧化氯最敏感，0.5 ppm 下存活率只有 2%、其次是铁细菌，粘液异养菌存活菌量最高。氯对粘液异养菌的杀灭效果比二氧化氯低 2—3 倍。

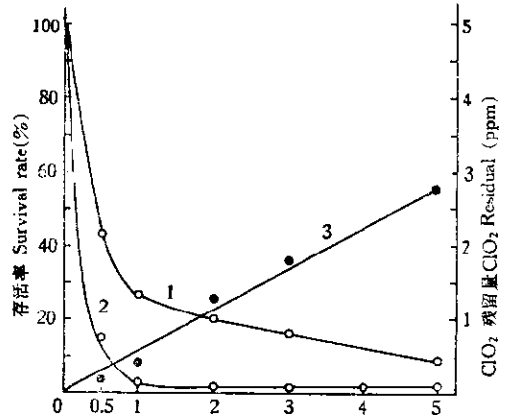


药剂投量 Microbicide dosage (ppm)

图 1  $\text{ClO}_2$  及  $\text{Cl}_2$  的杀菌作用

Fig. 1 Microbicidal effects of chlorine dioxide and chlorine

1. 粘液异养菌 +  $\text{Cl}_2$  Slime-forming heterotrophic bacteria +  $\text{Cl}_2$
2. 粘液异养菌 +  $\text{ClO}_2$  Slime-forming heterotrophic bacteria +  $\text{ClO}_2$
3. 铁细菌 +  $\text{ClO}_2$  Iron bacteria +  $\text{ClO}_2$
4. 硫酸盐还原菌 +  $\text{ClO}_2$  Sulfate-reducing bacteria +  $\text{ClO}_2$



药剂投量 Microbicide dosage (ppm)

图 2  $\text{ClO}_2$  及  $\text{Cl}_2$  对真菌的杀灭作用

Fig. 2 Microbicidal effects of chlorine dioxide and chlorine on fungi

1.  $\text{Cl}_2$
2.  $\text{ClO}_2$
3.  $\text{ClO}_2$  残留量;  
 $\text{ClO}_2$  Residual

### (二) 二氧化氯及氯对真菌的杀灭效果

关于二氧化氯杀灭真菌的效果的报道很少，从我们的试验结果(图 2)可看到在高菌量( $10^{11}$  个/ml)下杀菌作用同图 1 所示的铁细菌和硫酸盐还原菌有类似情况，高于对粘液异养菌的效果。在 1ppm 二氧化氯剂量下，杀菌率大于 95%、2ppm 时达 99%。而氯在 2ppm 剂量下只有 80% 杀菌率。即使到 5ppm 也只有 90% 的杀菌率，很明显二氧化氯杀真菌效果至少比氯高 2.5 倍以上。二氧化氯在投量 1ppm 时，残留量为 0.1—0.2 ppm，杀菌率保持在 99% 以上。

### (三) 二氧化氯对天然菌膜的杀菌作用

除盐水系统中菌危害主要以菌膜形式出现，而菌膜主要以粘液异养菌和真菌组成。因此我们以破碎天然菌膜制成的菌悬液为杀灭对象，做了二氧化氯的杀菌作用。从图 3A 的结果表明，虽然菌膜制成的菌悬液中的菌量都比人工单菌株混合配制的菌

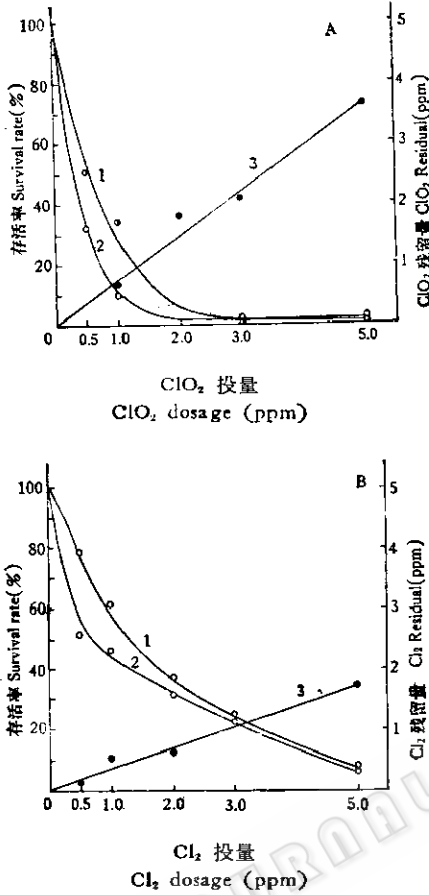


图3 ClO<sub>2</sub> 及 Cl<sub>2</sub> 对天然菌膜中真菌和粘液异养菌的杀灭作用

Fig. 3 Microbicidal effects of chlorine dioxide and chlorine on fungi and slime-forming bacteria in microbial films.

1. 粘液异养菌 Slime-forming bacteria 2. 真菌 Fungi 3. 药剂残留量 Microbicide residual

悬液(图 1.2)低 100—1000 倍,但二氧化氯表现的杀菌作用都不比后者作用时好。如真菌在药剂 1—2 ppm 投量下,菌存活率还高于图 2 的结果。要杀死 99% 以上菌膜中的菌,至少需 3ppm 的药剂投量。同样,药剂残留量上也反映类似的情况。推测主要是因菌膜中菌被大量多糖粘液包围,阻碍药剂接近菌体所致。氯的杀菌结果(图 3b)无论对粘液异养菌,还是对真菌,杀菌率都远比二氧化氯低,5ppm 的氯

还不能达到 2ppm 二氧化氯的杀菌率。药剂残留量随投药量按比例增长,在相同投药量下,二氧化氯的余量比氯约高一倍。这和 Sussman (1977)<sup>[7]</sup> 的结果是相似的。

#### (四) 接触时间与二氧化氯杀菌作用的关系

药剂要达到最好的杀菌效果所需的接触时间是随药剂不同而异。图 4 结果表明,在投量 2ppm 二氧化氯时,接触时间从 5min 到 60 min 杀菌率提高 5%,在投量 1 ppm 时提高 7%,因而二氧化氯属速效药剂,5min 接近达最终杀菌结果。这同 Langley (1980)<sup>[11]</sup> 报道杀灭粪便大肠菌结果十分相似。氯的杀菌作用随时间延长杀菌率提高幅度比较大。上述时间内杀菌率提高 15% 以上,到 120min 时相差近达 25%。要达到最终杀菌率至少比二氧化氯多几倍到十倍的时间。此药剂在杀灭其它菌的时间效应上曾有类似报导<sup>[11,8,10,14]</sup>。二氧化氯的残留量在此期间变化也是很有限制的。

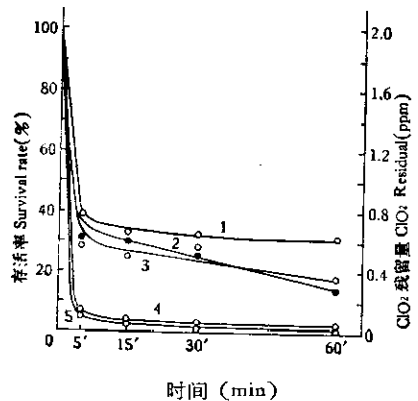


图4 接触时间同 ClO<sub>2</sub> 及 Cl<sub>2</sub> 杀菌作用的关系  
Fig. 4. Relationship between the contact time and microbicidal effects of chlorine dioxide and chlorine

1. ClO<sub>2</sub> 残留量 Residual 2. 粘液异养菌 + 2 ppm Cl<sub>2</sub> Slime-forming bacteria + 2 ppm Cl<sub>2</sub> 3. 真菌 + 1 ppm ClO<sub>2</sub> Fungi + 1 ppm ClO<sub>2</sub> 4. 真菌 + 2 ppm ClO<sub>2</sub> Fungi + 2 ppm ClO<sub>2</sub> 5. 粘液异养菌 + 2 ppm ClO<sub>2</sub> Slime-forming bacteria + 2 ppm ClO<sub>2</sub>

### (五) 不同 pH 下二氧化氯和氯杀菌作用的比较

水的 pH 和药剂杀菌效果是密切相关的。据文献<sup>[1]</sup>报道二氧化氯杀菌作用在 pH 6—10 的范围内不受 pH 变化的影响或随 pH 提高杀菌率增加<sup>[2]</sup>。Cronier (1977)<sup>[9]</sup>曾指出对小儿麻痹病毒在 pH 9 时二氧化氯杀菌作用可比 pH 4—7 时高 4—5 倍。从我们杀灭工业水中有害菌所得的结果(图 5A)表明,在 pH 6—11 都保持很好的杀菌活性,也未见随 pH 升高明显提高杀菌率的情况,说明 pH 不影响杀菌能力。而氯的杀菌作用,在 pH 6 时菌存活率最低, pH 6 以后菌存活率逐步上升,到 pH 9 时出现一个高峰, pH 10 以后菌存活率就稳定在 10% 左右,这同人们所熟知的杀菌力强的次氯酸在高 pH 被分解的原因是相关的。

从药剂残留量结果(图 5B)可看到二氧化氯残留量随着 pH 提高逐步下降,到 pH 10 以后倾向于恒定。在 1—2 ppm 投量下,余量最低分别保持 0.4 和 0.7 ppm 以上,而氯的残留量除在 pH 9 及 11 相对值略高外,总的残留量都远低于二氧化氯的残留量。两者相差十至几十倍,这也许同氯易形成不能显示残留量的有机氯有关,此点尚待探讨。

### (六) 温度对二氧化氯杀菌作用的影响

杀菌剂的杀菌效果及速度受到温度的影响 Benarde 曾报道<sup>[15]</sup>温度高可缩短二氧化氯的杀菌时间。我们根据除盐水系统运行的温度所得结果(图 6)表明,除 10℃ 菌存活率大于 5% 外,在 20—50℃ 范围内,菌存活率都低于 1%。说明低沸点的二氧化氯虽因温度提高会增加其挥发损失量,但由于它是速效药剂仍不影响其杀菌效果。氯的杀菌作用随温度提高都有较显著增长,从 10℃ 到 50℃ 存活率下降 40%。

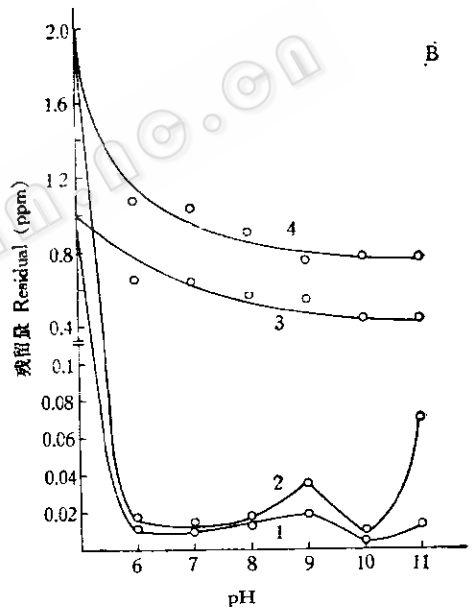
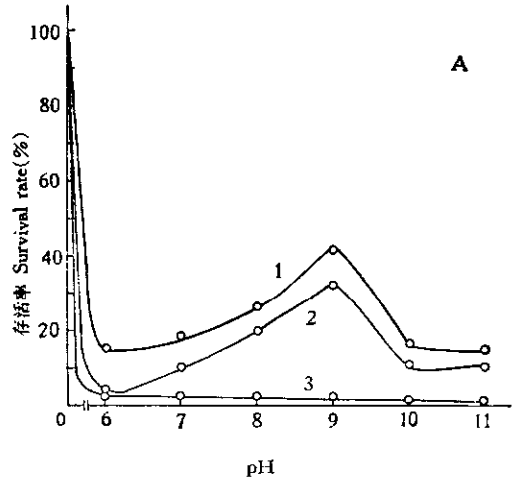


图 5 不同 pH 下 ClO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 杀灭粘液异养菌及其药剂残留量变化的比较

Fig. 5 Comparison of the microbicidal effects and microbicide residual of both chlorine dioxide and chlorine on slime-forming bacteria at different pH

- A. 杀菌作用 Microbicidal effects
- B. 残留量变化 Microbicide residual
- 1. 1 ppm Cl<sub>2</sub> 2. 2 ppm Cl<sub>2</sub>
- 3. 1 ppm ClO<sub>2</sub> 4. 2 ppm ClO<sub>2</sub>

### (七) 有机物和氨对二氧化氯及氯杀菌作用影响

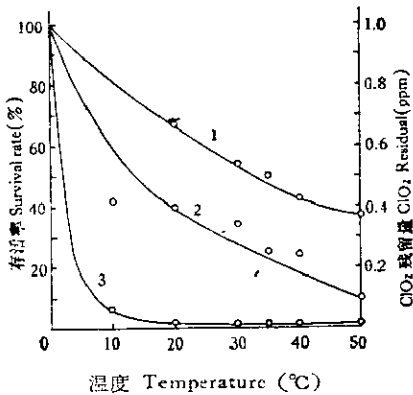


图 6 不同温度下  $\text{ClO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的杀菌作用  
Fig. 6 Microbicidal effects of chlorine dioxide and chlorine on slime-forming bacteria at different temperatures

1.  $\text{ClO}_2$  残留量 residual 2. 2 ppm  $\text{Cl}_2$   
3. 1 ppm  $\text{ClO}_2$

二氧化氯同氯相似都是氧化型的杀菌剂。它能与一些还原性物质反应<sup>[6]</sup>。我们以葡萄糖、丁酸及蛋白胨分别代表水中含碳及含氮有机物所得的试验结果(表 1)表

明,按投量 2ppm 二氧化氯而言,葡萄糖和丁酸浓度 10—5000ppm 下都能达到 99.9% 以上的杀菌率。含氮有机物在 50ppm 以上就有干扰,到 500ppm 只剩下 80% 的杀菌率。有机物对氯的杀菌作用则干扰更大。葡萄糖、丁酸在 10ppm 就出现干扰,其中丁酸影响更显著,在 30—50ppm 下杀菌率降低 10% 左右。对杀菌作用影响最突出的是蛋白胨,在 10ppm 下就只保留 80% 杀菌率。氨不干扰二氧化氯的杀菌作用,这同文献<sup>[6,7]</sup>报道是一致的。氨对氯杀菌作用的影响也只有浓度高到 1000 ppm 时才出现,这同以往报导<sup>[6,7,14,16]</sup>有差别。以上结果表明,二氧化氯抗有机物干扰的能力比氯更强。

#### (八) 二氧化氯残留量的杀菌活性

药剂残留量常作为杀菌剂投药量的一种指标。氯就是属于此类药剂之一。一般采用 0.5ppm 残留氯可达理想杀菌效果。二

表 1 有机物及氨对二氧化氯和氯杀菌作用的影响

Table 1 Influence of organic substance and ammonia on the microbicidal effects of chlorine dioxide and chlorine

药剂 Microbicide	有机物浓度 Conc. of organic substance (ppm)	杀菌率 Microbicidal rate (%)			
		葡萄糖 glucose	丁酸 butanoic acid	蛋白胨 peptone	氨 ammonia
$\text{ClO}_2$ 2 ppm	0	99.99	99.99	99.99	99.99
	10	99.99	99.99	99.99	99.99
	30	—	99.99	99.99	99.99
	50	99.99	99.99	94.78	99.99
	100	99.99	99.99	84.40	99.99
	500	99.99	99.99	80.90	99.99
	1000	99.99	99.99	78.90	99.99
	5000	99.99	99.99	70.00	99.99
$\text{Cl}_2$ 2 ppm	0	99.52	99.70	99.85	99.99
	10	98.50	95.30	81.86	99.82
	30	—	91.70	—	99.84
	50	98.89	90.60	80.75	99.90
	100	97.55	88.10	67.84	99.76
	500	94.45	88.10	63.00	94.76
	1000	91.11	85.30	59.26	94.60
	5000	90.75	75.00	51.84	78.00

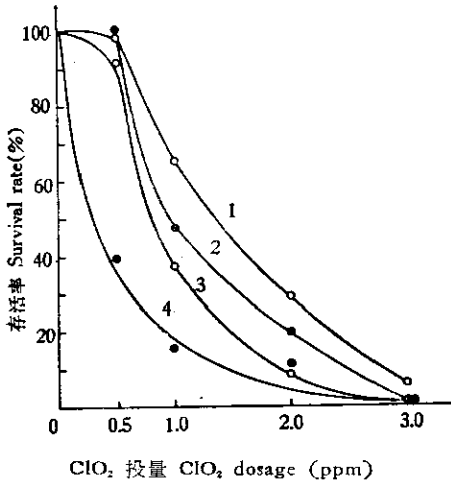


图 7 残余  $\text{ClO}_2$  的杀菌作用

Fig. 7 Microbicidal effects of residual chlorine dioxide.

1. 真菌 + 残余  $\text{ClO}_2$  Fungi + residual  $\text{ClO}_2$
2. 粘液异养菌 + 残余  $\text{ClO}_2$  Slime-forming bacteria + residual  $\text{ClO}_2$
3. 真菌 + 新鲜  $\text{ClO}_2$  Fungi + fresh  $\text{ClO}_2$
4. 粘液异养菌 + 新鲜  $\text{ClO}_2$  Slime-forming bacteria + fresh  $\text{ClO}_2$

氧化氯不同于氯, 它不水解, 不发生氯化, 只起氧化作用。在相同投药量下, 它的残留量普遍高于氯(参考图 2, 3, 5)。图 7 表明: 残留二氧化氯在 0.5 ppm 以下杀菌作用很弱, 随残留量的提高杀菌力增加, 但无论对真菌还是细菌, 残留量的杀菌活性都低于新投加的二氧化氯, 二者间杀菌率的差距最高达 20—30%。当药剂浓度达 3ppm 时, 二者的差别缩小到 5% 以下。类似的情况在残留氯的杀菌活性试验中没有观察到。

## 讨 论

关于二氧化氯应用于工业水系统杀菌工作的报道很少, 我们针对热电厂除盐水中菌类的危害, 研究了其杀灭作用。确定对粘液异养菌使用 2 ppm, 铁细菌、硫酸盐还原菌使用 1ppm, 真菌使用 2ppm, 的二氧化氯能达到杀菌目的。杀菌率达 90—

99%, 而氯则需 4—5 ppm。对上述工业危害菌来说, 二氧化氯的杀菌率约为氯的 2—2.5 倍, 这同文献报道的结果基本相似<sup>[6,11,14]</sup>, 但又有些区别<sup>[7,8,17]</sup>。

影响二氧化氯杀菌活性因素中, 以往很少报道影响程度及与氯对比的结果<sup>[1,2,6,14]</sup>。我们进行了这方面的工作, 证明二氧化氯杀菌作用比氯稳定。二氧化氯残留量的杀菌活性虽有人提到<sup>[10,14]</sup>, 然而未见有具体报道。我们的试验结果表明, 药剂残留量的杀菌活性不能代表原有的杀菌力, 这可能是由于一部分同有机物结合<sup>[18]</sup>而降低或失去活性的药剂, 在残留量测定中反映出来的缘故, 可称其为失活余量。在实验中常可见到有足够的药剂残留量, 但仍保留了相当高的菌存活率。因此靠药剂残留量水平来确定该药剂杀菌有效剂量或指示杀菌效果是值得研究的。

目前虽然二氧化氯成本高于氯并需就地生产使用, 但鉴于它具有高效、高速杀灭细菌、真菌及病毒的能力; 活性受环境 pH、温度、氨及许多有机物的干扰少; 有去嗅去味, 剥离污垢作用, 不形成致癌性有机氯残毒及无环境污染等优点, 因此我们认为它作为除盐水系统及工业循环冷却水系统中污堵、腐蚀危害微生物控制剂是很有前途的。

## 参 考 文 献

- [1] Ridenour, G. M. et al.: *JAWWA*, 39: 5, 561—567, 1947.
- [2] Ridenour, G. M. et al.: *JAWWA*, 41: 6, 537—562, 1949.
- [3] Granstron, M. L. et al.: *JAWWA*, 50: 11, 1453—1466, 1958.
- [4] Augenstein, H. W.: *JAWWA*, 66: 12, 716—717, 1974.
- [5] Sussman, S. et al.: *Water and Sewage Works Reference*, R-120—121, 1979.
- [6] Ward, W. J.: *Proceedings 36th International Water Conference*, pp. 201—210, 1975.
- [7] Sussman, S. et al.: *Corrosion*, 77: 3, 24—

- 28, 1977.
- [ 8 ] Tiffit, E. C. et al.: *JWPC.*, 49: 7, 1652—1658, 1977.
- [ 9 ] Cronier, S. S. et al.: 77th Annual Meeting of the American Society Microbiology, May, 1977, 8—13.
- [10] Kawata, K. et al.: *Water and Sewage Works Reference*, R-107—117, 1979.
- [11] Langley, K. E. et al.: *JWPCF.*, 50: 8, 2098—2105, 1980.
- [12] 吕人豪等: 微生物学报, 24(2): 171—180, 1984.
- [13] 美国公共卫生协会等: 《水和废水标准检验法》13版。中国建筑工业出版社, 1977, p105—106.
- [14] Benarde, M. A. et al.: *Appl. Microbiology*, 13: 5, 776—780, 1965.
- [15] Benarde, M. A. et al.: *Appl. Microbiology*, 15: 2, 257—265, 1967.
- [16] Groninger, G. B. et al.: Proceedings 38th International Water Conference, 1977, pp. 347—351.
- [17] Conkey, J. H. et al.: *Tappi.*, 45: 6, 514—523, 1962.
- [18] Gordon, G. et al.: The Chemistry of Chlorine Dioxide in «Progress in Inorganic Chemistry» vol 15, edited by S. J. Lippard. Jhon Wiley and Sons Inc. New York., 1972, pp. 201—286.

## STUDY ON MICROBICIDAL EFFICIENCY OF CHLORINE DIOXIDE FOR FOULING HARMFUL MICROBES IN DESALTING WATER SYSTEMS

Lu Renhao Liu qi Xiao Changsong Bai Shue  
(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

Chen Huichang Wang Furong  
(*Beijing Heat and Power Station, Beijing*)

This is a report on the study of microbicidal efficiency, which included the influencing factors and the microbicidal activity of residual of chlorine dioxide etc. for fouling microbes in desalting water systems of Beijing Heat and Power Station. The microbicidal efficiency of chlorine dioxide have been simultaneously compared with chlorine. 90 to 99% microbicidal rate of chlorine dioxide can be reached at concentration 2 ppm against slime-forming heterotrophic bacteria; 1 ppm against iron bacteria and sulfate-reducing bacteria; 2 ppm fungi, whereas 4 to 5 ppm is required to get the same microbicidal efficiency by chlorine. More than one third of chlorine dioxide dosage must be increased for killing natural microbial films in comparison with killing mixed strains. When the con-

tact time prolonged from 5 to 60 min, the microbicidal rate raised 5%. Under low dosage conditions, the microbicidal efficiency of chlorine dioxide increased with increasing of pH values from 6 to 11 and temperatures from 10 to 50°C. The tested sugar, organic acid and ammonia have no effect on microbicidal activity, except for peptone et concentration over 50 ppm. In contrast, all organic substances tested are able to decrease the microbicidal effect of chlorine obviously. In microbicidal test, it appears that the less active residual of chlorine dioxide is formed, whose microbicidal rate is 20 to 30% less than that of fresh feeding.

### Key words

Chlorine; Microbicidal effect