

循环水中影响十二烷基二甲基苄基氯化铵杀菌作用的因素

吕人豪 肖昌松 刘琦 朱彩贤

(中国科学院微生物研究所, 北京)

季胺盐在医学上作为清洁消毒剂早已为人们所熟知, 曾密切结合致病菌类做了影响其消毒杀菌效果因素的研究^[1-6]。然而关于工业循环冷却水系统中应用于控制腐蚀危害微生物有关影响因素, 却很少见到报道。为了控制工业循环水中微生物造成的腐蚀危害, 我们针对从循环水中分离的主要腐蚀危害菌——硫酸盐还原菌、铁细菌及形成粘液的异养菌, 筛选到了高效、低毒、不腐蚀并适于同其他水质稳定剂配合使用的季胺盐杀菌剂——十二烷基二甲基苄基氯(溴)化铵^[7]。为了更好和有效地应用该药剂, 我们以上述主要危害菌为对象进行了影响该药剂杀菌作用因素的研究。

材料与 方法

1. 试验菌: 从东方红炼油厂循环水中分离的主要腐蚀危害菌, 包括形成粘液的异养菌(简

称异养菌)、铁细菌及硫酸盐还原菌*。试验采用菌量按以上三种菌分别为 10^{6-7} /毫升, 10^{5-6} /毫升和 10^{4-5} /毫升。

2. 药剂: 采用上海合成洗涤剂三厂生产的含十二烷基二甲基苄基氯化铵 45% 的制剂(简称 LDBC) 和上海十七制药厂的十二烷基二甲基苄基溴化铵(简称 LDBB)。

3. 杀菌效果的评定: 投药后, 除特别注明外, 在药物与测定菌接触 4 小时后测定水中最大可能存活菌量, 计算杀菌率。季胺盐定量分析是在强碱性条件下, 用间硝基酚显色在 420 毫微米下比色。pH 值及阴阳离子浓度在溶液中形成的浊度用光密度表示, 测定分别用 S-2 型 pH 计及 721 型分光光度计(波长 480 毫微米)。

* 菌的鉴定工作正在进行。

实验结果与讨论

1. 季胺盐 LDBC 杀菌作用与时间的关系: 文献报道季胺盐从外科消毒要求出发都只接触几分钟^[2,8,9]。对工业循环水中危害菌类的最佳接触时间及药剂余量和杀菌率变化三者间的关系都需进一步研究。图 1a 表明三种菌在投药后 4 小时存活菌量最低, 杀菌率达 99% 以上。LDBC 余量在浓度为 20 ppm 前, 随存活菌量减少而下降, 达 20 ppm 时, 趋于稳定而在 8—12 小时后菌数开始回升。图 1b 是 4 小时内的杀菌率变化, 15 分钟内杀菌率以对数速度增加, 而后增长缓慢, 二小时后趋向平衡, 结果说

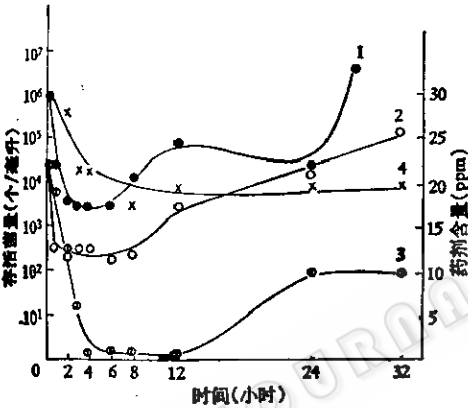


图 1a 季胺盐 LDBC (30 ppm) 杀菌作用随时间变化 (图示见图 1b)

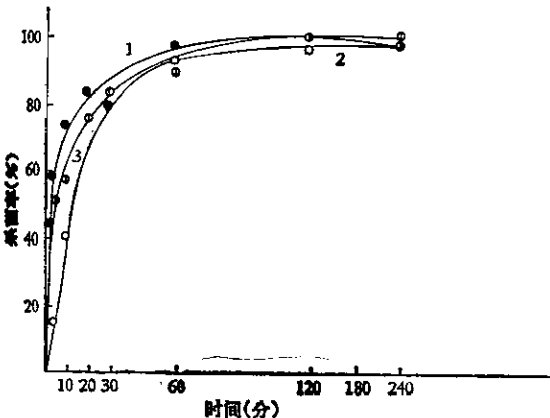


图 1b 季胺盐 LDBC (30 ppm) 杀菌作用与时间的关系

1: 异养菌; 2: 铁细菌; 3: 硫酸盐还原菌;
1a 中 4 为季胺盐余量。

明 LDBC 对杀灭循环水中危害菌要达最大杀菌效果至少接触 4 小时。

2. LDBC 对不同菌量的杀菌效果: 杀菌过程中, 被处理水中菌量的多少, 直接影响着杀菌效果。要达到一定的杀菌效果就要按其菌含量决定投药量。为更好监控和应用该药剂, 我们配制不同菌量的水进行试验, 结果见图 2。

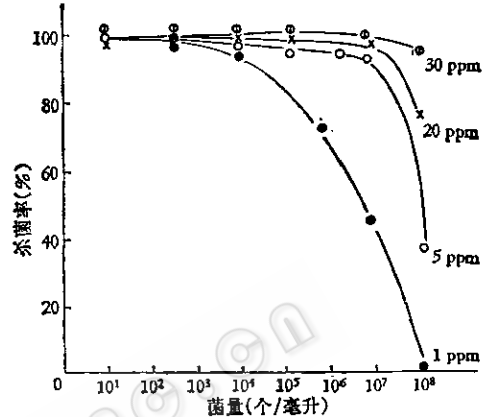


图 2 异养菌不同菌量对季胺盐 LDBC 杀菌作用的影响

表 2 说明, 同一药剂浓度下, 随着菌量不同差异十分显著。因此, 要达到 99% 的杀菌率, 菌量在 10^4 个/毫升需 LDBC 5 ppm, 菌量在 10^{6-7} 个/毫升时, 药剂量就需增至 20 ppm 以上。所以循环冷却系统杀灭微生物可根据菌量增殖程度决定经济合理的投药浓度, 以上对异养菌的杀菌效果, 在对其他二类菌的试验中也可重复出来。

3. 温度对季胺盐 LDBC 杀菌作用的影响: 药剂杀菌虽不完全等同于化学反应, 但不同药剂迁移到作用位点及作用速度对温度也具独特的依赖性。循环水流经冷却塔、水池、各种热交换器, 温度多数变化在 25—45℃ 之间。在热交换器管壁附近会出现更高的温度。从杀死热交换器内壁附着的生物来说, 用活化能高的药剂是有利的。对医学上致病菌, 前人^[3,6,10]曾报道过季胺盐随温度升高可提高杀菌效果。而我们针对循环水中危害菌所得结果, 表明也有类似情况, 见图 3。

当温度从 25 上升到 40℃ 的过程中, 三类菌存活量急剧下降, 40℃ 后异养菌量变化不

大。铁细菌量在 50℃ 后继续下降。而从 25—40℃ 仅上升 15℃, 存活菌量成百倍降低, 说明该药剂的杀菌作用对温度变化具有很敏感反应。这对杀灭热交换界面上的沉积菌是特别有利的。杀菌率在所试温度范围都可达到 99%。

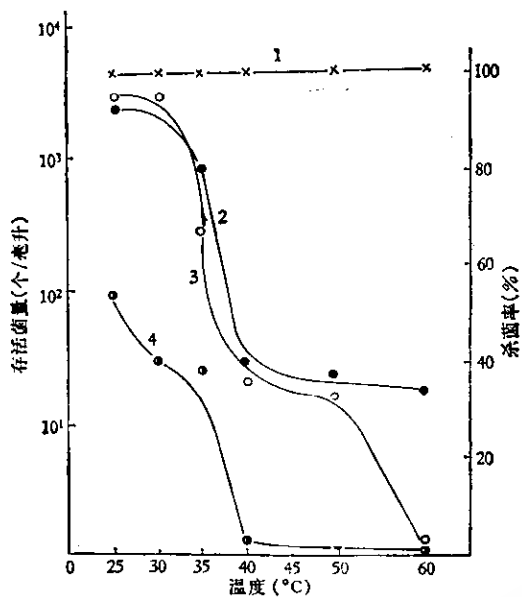


图 3 温度对季胺盐 LDBC 杀菌作用的影响

1: 杀菌率; 2: 异养菌; 3: 铁细菌; 4: 硫酸盐还原菌。

4. pH 对季胺盐杀菌作用的影响: 结果见图 4。

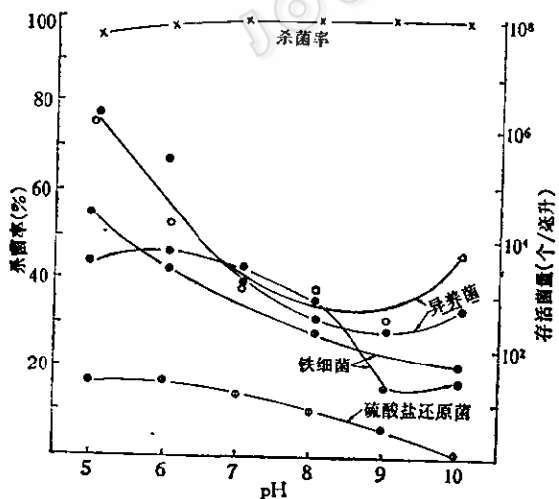


图 4 不同 pH 下季胺盐对异养菌的杀菌作用

●○①——LDBC 30ppm
○●——LDBB 20ppm
●■▲——LDBC 30ppm
○□——LDBB 20ppm

图 4 表明, 不论采用季胺盐 LDBC 还是 LDBB 异养菌存活量因 pH 从 5 变为 8 而成千倍地下降的趋势是一致的, pH 8 以后变化不大。二种药剂对铁细菌杀菌作用在 pH 变化关系上同异养菌是相同的, 硫酸盐还原菌在 pH 5—9 范围内, 杀菌效果无明显影响, 所得结果同文献报道^[1-3,6,11]比较, 偏碱性有利于杀菌这一点上是符合的。但同 Borowsky 和堀口博^[3,6]指出 pH 7—9 影响不大, 大于 pH 9 效果最好的结论有些差别。这可能和菌种不同有密切关系。目前我国循环冷却水多数在偏碱性条件下运转, 所以采用季胺盐 LDBC 或 LDBB 是十分合适的。

5. 有机物含量与 LDBC 季胺盐的杀菌作用: 季胺盐是阳离子表面活性剂, 易吸附在带负电荷的物质上。循环水中除细菌外, 许多有机物也带负电, 这种电性吸附使季胺盐杀菌作用减弱。在循环冷却水系统中, 由于冷却塔会污染尘埃、生物尸体和有机物, 所以必须了解有机物对杀菌率的影响。我们以非电离的葡萄糖和带电离基团的蛋白胨分别代表碳水化合物和蛋白质做了试验, 结果见表 1。

表 1 有机物对季胺盐药剂杀菌作用的影响

有机物种类	有机物浓度 (ppm)	药剂浓度 (ppm)	存活菌量 (个/毫升)	杀菌率 (%)
葡萄糖	100	20	2.7×10^4	99.85
	1000	20	4.3×10^4	99.75
	10000	20	4.8×10^4	99.73
	50000	20	1.2×10^5	93.20
蛋白胨	10	20	6.0×10^4	99.64
	100	20	6.4×10^4	99.62
	500	20	3.7×10^5	78.00
	1000	20	5.0×10^5	70.00
	10000	20	7.4×10^5	56.25
对 照	0	20	3.1×10^4	99.82
	0	0	1.7×10^7	—

表 1 说明葡萄糖浓度在 50 克/升以下, 影响是微弱的。而蛋白质影响较大, 这与文献报道是一致的。这是由于在一定 pH 下蛋白质中的门冬氨酸、谷氨酸或酪氨酸等会出现带负电

羧基或羟基,它们引起电性吸附 LDBC 导致溶液中药剂浓度降低。带负电荷的有机物,尤其是蛋白质化合物达到一定浓度时才产生干扰。

6. 阴阳离子对 LDBB 季胺盐杀菌作用的影响: 冷却循环水中由于离子浓缩,阴阳离子浓度都比天然水高数倍。投入水质稳定剂更增加其复杂性,应用杀菌剂时有必要了解相互干扰的情况。季胺盐是阳离子型药剂,除了同阴离子结合外^[13,14],还会在菌体表面受到其他阳

离子竞争性吸附,影响杀菌效果。这种影响当然因季胺盐而异,前人报道^[2,3,14-17]的结果不完全一致。为此我们采用水中存在的二价和多价金属盐和经常被采用的阴离子水质稳定剂——6 偏磷酸盐和聚丙烯酸盐做了对 LDBC 季胺盐杀菌作用影响试验,并附带测定了水浊度情况。结果见表 2。

表 2 表明,50—500 ppm 的 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Al^{+++} 和 Fe^{+++} 的氯化物与 20—200ppm LDBC

表 2 阴阳离子对季胺盐杀菌作用的影响

LDBC 浓度 (ppm)	阳离子 浓度 (ppm)	CaCl_2		MgCl_2		AlCl_3		FeCl_3		阴离子 浓度 (ppm)	六偏磷酸盐		聚丙烯酸钠	
		A	B	A	B	A	B	A	B		A	B	A	B
20	50	0	99.9	0	99.9	0	99.5	0.025 0.035*	99.9	5	0	99.9	0	99.9
	100	0	—	0	—	0	—	0.055 0.060*	—	10	0	—	0	—
	200	0	—	0	—	0	—	0.125 0.012*	—	20	0	99.9	0	99.9
	300	0	—	0	—	0	—	0.188 0.189*	—	30	0	—	0	—
	500	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0.347	99.9	50	0	—	0	—
								0.263*		100	0	99.9	0	99.9
50	50	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0.03	99.9	5	0.012	99.9	0	99.9
	100	0	—	0	—	0	—	0.06	—	10	0.011	—	0.011	—
	200	0	—	0	—	0	—	0.145	—	20	0.012	99.9	0.005	99.9
	300	0	—	0	—	0	—	0.192	—	30	0.013	—	0.005	—
	500	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0.335	99.9	50	0.014	99.9	0.007	99.9
										100	0.025	99.9	0.007	99.9
100	50	0	—	0	—	0	—	0.025	—	5	0.016	99.9	0.005	99.9
	100	0	—	0	—	0	—	0.057	—	10	0.017	—	0.010	—
	200	0	—	0	—	0	—	0.105	—	20	0.017	99.9	0.010	99.9
	300	0	—	0	—	0	—	0.170	—	30	0.018	—	0.010	99.9
	500	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0.318	99.1	50	0.019	99.9	0.010	99.9
										100	0.036	99.9	0.013	99.9
200	50	0	—	0	—	0	—	0.037	—	5	0.03	99.9	0.036	99.9
	100	0	—	0	—	0	—	0.065	—	10	0.035	—	0.038	—
	200	0	—	0	—	0	—	0.13	—	20	0.032	99.9	0.062	99.9
	300	0	—	0	—	0	—	0.155	—	30	0.033	—	0.062	—
	500	0	99.9	0	99.9	0	99.9	0.363	99.9	50	0.032	99.9	0.065	99.9
										100	0.142	99.9	0.077	99.9

A 表示浓度: B 表示杀菌率(%);注*者为不加 LDBC 杀菌剂的对照光密度值。

药剂混配未发现任何降低 LDBC 杀菌作用。除 FeCl_3 由于本身色度外也都未出现浊度。这同堀口博^[6], Darragh^[2,14] 等的结果基本是一致的。因此,循环水中金属阳离子或水硬度是不至于造成干扰的。而六偏磷酸盐和聚丙烯酸盐与不同浓度 LDBC 混配下,虽 LDBC 50ppm 以上出现轻微浊度,但所有情况下都毫不影响杀菌效果,杀菌率都保持在 99.9%。至于浊度,实际循环水投加复合水质稳定剂处理时,最终六偏磷

酸盐或聚丙烯酸盐含量都比以上所试的浓度低,加之二种阴离子还会和循环水中 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等阳离子络合,故浊度会进一步降低。

上述试验表明在循环水中只要根据污染菌量采用合适药剂量,避免在大量有机介质渗漏和大剂量阴离子水质稳定剂予膜时投加,水温 25—60℃, pH5—10 范围,投药后接触 4 小时以上运转,采用季胺盐——LDBC 或 LDBB 完全能有效控制微生物的危害。

参 考 文 献

- [1] Lawrence, C. A.: Surface-active quarternary ammonium germicides, Acad. Press. Inc publ. New York. 76—82, 1950.
- [2] Mueller, W. S. et al.: *Soap and Sanitary Chemicals* 27(11): 121—137, 141—142, 1951.
- [3] Borowsky, H. H. *ibid.* 32(3). 157—161, 165, 1956.
- [4] 小田良平ら: 界面活性剤の合成と其应用, 榎書店 1956, pp. 430—447.
- [5] 高橋越民り: 界面活性剤ハンドブック, 工学図書株式会社 1968, pp. 364—368.
- [6] 堀口 博: 新界面活性剤; 三共出版株式会社 1975, pp. 198—200.
- [7] 吕人豪等: 非氧化性药剂控制循环水中腐蚀微生物的研究, 杭州, 中国腐蚀和防护学会成立大会上的报告, 1979年12月.
- [8] Baber, Z. et al.: *J. Experimental medicine*, 74 (6): 621—637, 1941.
- [9] Sommermyer, L. et al.: *Nurs. Res.* 1: 32—35. 1952.
- [10] Conkey, J. H., et al.: *Jappi* 45(6): 514, 1962.
- [11] Washam, C. J. et al.: *J. Milk Food Technical*, 39(4): 273—279, 1976.
- [12] Sexmith, F. H. et al.: *J. Colloid Science*, 598—618, 1959.
- [13] 鈴木静夫等: 工業用水処理, 東京内田老鶴園新社 1972, pp. 418—419.
- [14] Darragh, J. L. et al.: *Industrial and Engineering Chemistry*, 46(2): 254—257, 1954.
- [15] Deluca, P. P. et al.: *J. am. Pharm. assoc. Sci. Ed.*, 49: 430—437, 1960.
- [16] Wakeman, R. L. et al.: *U. S. Patent*, 3652771, 1972.
- [17] Petrocci, A. N. et al.: *U. S. Patent*, 3525793, 1970.