

饮用水消毒剂氯气和次氯酸钠的比较

冯博然, 刘若愚, 许光, 郑鹏

(北京市自来水集团有限责任公司, 100031)

摘要: 虽然氯消毒会生成“三致”作用的消毒副产物, 氯消毒工艺直到今天依然是世界上最主要的饮用水消毒方式, 其中氯气和次氯酸盐是最常用的含氯药剂。当前出于安全等因素的考虑, 次氯酸钠替代液氯逐渐成为趋势。本文介绍和比较了氯气和次氯酸钠两种消毒药剂各自的优缺点。并从消毒效果、消毒副产物控制以及安全成本等多个方面阐述了一定时间内以次氯酸钠替代液氯作为主要消毒方式的可行性。

关键词: 氯消毒, 氯气(液氯), 次氯酸钠

含氯消毒剂是人类最早使用的化学消毒剂之一^[1]。20世纪初, 氯被发现可灭活水传致病微生物, 随后在给水处理中得到广泛应用, 可查的饮用水氯消毒最早应用于1906年的美国新泽西洲^[2]。上世纪【生命】杂志曾评论说: [水的加氯消毒方式, 应是本世纪中一项最重要的公共卫生成就]^[3]。

当前, 氯消毒依然是世界上应用最为广泛的消毒技术^[4-6]。即便是在经济发达的美国, 截止到1998年, 自来水厂中仍约有94.5%采用氯消毒^[5], 而清华大学刘文君估计我国99.5%以上自来水厂采用氯消毒^[6]。在氯消毒工艺中, 氯气(液氯)和次氯酸盐(尤其是次氯酸钠)是最为主要的消毒药剂^[7,8]。

表1 反映了美国AWWA调查的596座大、中型水厂过去20年中所用消毒剂的变化情况^[7]。

消毒剂	表1 各种消毒剂的使用情况 %		
	1978	1989	1998
氯气	91	87	83.8
氯氨		20	29.4
次氯酸钠	6	7.12	20.3
二氧化氯	1	4.5	8.1
臭氧		0.37	5.6
其他	2	0.75	1.0

2012年Intratec Solutions的一份报告中指出, 目前美国采用含氯消毒剂的饮用水行业大约有31%采用次氯酸钠消毒; 63%采用氯气消毒, 其余为次氯酸钙或

现场生产次氯酸钠^[8]。文中强调出于运输和安全操作方面的考虑，人们对次氯酸钠在饮用水领域的应用给予了更多的关注，认为次氯酸钠展现出了更为广阔的市场潜力。2011年刘真等人^[9]通过搜索含氯消毒剂在2000-2010年的报道和使用情况后指出，在检索到的有效的102篇文章中，以次氯酸钠为主要对象的29次（占22.66%），高于氯气的5篇，也从侧面佐证了次氯酸钠的应用前景。

1 氯气和次氯酸钠

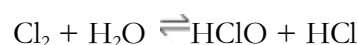
自来水用氯消毒最早是在1896年英国Sims Woodhead流行伤寒，密特斯脱水厂在输水管内加漂粉液消毒。1904~1905年英国林肯市水厂用次氯酸钠液消毒自来水。1912年7月美国纽约自来水公司的尼加拉瀑布水厂正式用氯气消毒自来水后，自来水厂采用含氯药剂消毒成为常态和主流。

在常温下，氯气是一种黄绿色、刺激性气味、有毒的气体^[10,11]。具有较强的氧化性，溶于水，易溶于碱液。遇水生成次氯酸和盐酸。很早便被用于消毒和漂白^[12,13]。

次氯酸钠用于饮用水消毒的历史几乎和氯气一样久，尤其是1930s之后。次氯酸钠是一种高效、广谱、安全的强力灭菌、杀病毒药剂。与水的亲和性很好，能与水任意比互溶，操作安全，使用方便，易于储存，可以在任意环境工作状况下投加^[14]。

2 消毒机理和消毒效果

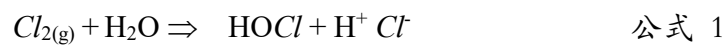
氯与水反应时，生成次氯酸(HClO)和盐酸(HCl)。



氯的灭菌作用主要是靠次氯酸，因为它是体积很小的中性分子，能扩散到带有负电荷的细菌表面，具有较强的渗透力，能穿透细胞壁进入细菌内部。

次氯酸可以与包括 DNA, RNA^[15], 脂肪酸官能团, 胆固醇^[16]以及蛋白质^[17]等生物分子反应, 从而破坏生物体组织, 达到杀灭微生物的作用。氯对细菌的作用是破坏其酶系统, 导致细菌死亡, 而氯对病毒的作用, 主要是对核酸破坏的致死性作用^[18-20]。

大量的文献认为次氯酸钠的消毒机理同氯气消毒一致, 其原理主要是通过水解形成次氯酸^[1, 3-5]。因此, 次氯酸钠的水解是整个过程的关键和控制步骤。影响水解的主要因素是 pH 值和温度。



公式 1-3 分别是氯气和次氯酸钠水解的方程式。可以看出, 一定程度上氯气水解可以降低水溶液的 pH 值, 而次氯酸钠恰好相反。再加上为了维持溶液稳定, 商业次氯酸钠会含一定量的氢氧化钠以提高 pH 值, 因此使用次氯酸钠消毒会消耗水中的氢离子, 有可能会提高水体的 pH 值。

如前所述, 氯气和次氯酸钠一样, 更有效的消毒成分是水解后生成的次氯酸。而次氯酸在较低的 pH 值时比例会更高, 即消毒效果会更好。文献表明, pH 值从 6 升高到 7, 对 *Giardia* 达到相同灭活率时需要的接触时间需要延长 50%; 而 pH 从 7 升高到 8 和 9 时, 相同灭活率时需要的接触时间需要增加 6 倍^[21]。

下图反映了 pH 值对消毒效果的影响。

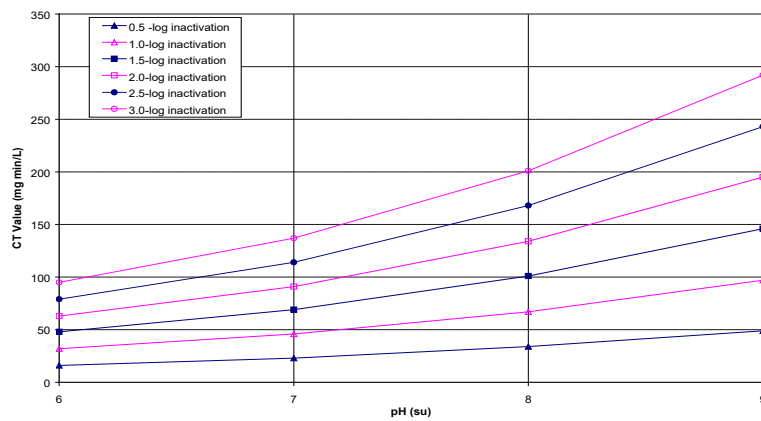


图 1. 10°C 时自由余氯灭活 *Giardia* Cysts 的 CT 阈值 (氯气投加量 3.0 mg/L)

但也有研究表明，病毒在高 pH 值时对游离氯更敏感^[22]

叶永康 1990 年在《中国给水排水》指出，当 PH=5-6 时，次氯酸(HClO)在总和中所占的比例最大，几乎为 100%，此时消毒灭菌效果最好，但水质腐蚀性严重。当 pH<7.5 时，对消毒灭菌有利。当 PH>7.5 时，对消毒灭菌不利。2004 年 15 期《河南预防医学杂志》中“酸碱度对次氯酸钠消毒液稳定性的影响”一文中称：当次氯酸钠作为杀菌剂使用时，则应将其酸度控制在 pH<8，这是因为体系的 pH 提高后，次氯酸钠的稳定性虽然提高了，但活性却降低了，甚至会失去活性。因此，次氯酸钠作为消毒剂使用时，一般应将消毒体系的酸度控制在 pH 为 7 左右。

虽然如上理论液氯的消毒活性更高，但是实际操作中两者的消毒效果基本一致。白晓慧^[23,24]等人以上海两座 60 万/日和 30 万/日的水厂作对比，指出虽然次氯酸钠消毒出水中的异养菌数比液氯消毒出水中的略高，但两者的消毒效果一致，微生物安全性可以得到保障。2012 年上海陆宇峻的研究也表明^[25]，在 10 万吨/日的水厂以次氯酸钠代替液氯消毒未对生产和消毒效果产生影响。

以上理论（或实验）与实际操作的差异是因为在实际运行过程中，原水并未因两种药剂的投加而引起 pH 值的变化。自然环境中的水因含有各种化合物

而成为优良的 pH 缓冲介质。无论是采用氯气消毒还是次氯酸钠消毒，水体的 pH 基本不受影响。因而消毒效果基本一致。

3 与氨的反应

液氯与水体中的氨的反应已被广泛研究和报道，并发展出了氯胺消毒。而次氯酸钠和氨的反应受温度、反应物的浓度、混合方式等影响可以生成一系列的产物^[26]。主要反应是氨的氯化，开始生产氯胺，然后是二氯胺，最后是三氯化氮。其他的反应甚至会生成联氨、氯化铵和氮气^[27]。研究表明在有氨氮存在的前提下，次氯酸钠的消毒副产物同样可以大幅度减少^[28]。

4 消毒副产物

如前所述，次氯酸钠消毒液在水中基本不产生游离态分子氯，所以在消毒过程中一般难以发生因存在氯分子而引发的氯代化合反应，生成不利于人体健康的有毒有害物质，因此一般认为次氯酸钠消毒生成的消毒副产物要低于液氯^[28, 29]。

在不多的生产研究中也有相似的结论。但如前所述，次氯酸钠消毒与水解有关，受pH值得影响较大。有研究表明，随着pH值的上升，TTHM(总三卤甲烷)的发生量也增加，pH~7时TTHM的生成量仅为pH~9时的一半左右^[30]。2012年王林等人也发表了类似的观点，即高pH值时消毒副产物会增加^[31]。以上观点表明，次氯酸钠消毒的有利条件是较低的至少是中性的环境。国内白晓慧等人，李德茂等人的研究都指出次氯酸钠消毒可显著降低三氯甲烷和卤乙酸的生成^[23, 24]。但文章均未说明原水的pH值及过程中pH的变化。

王林等人的研究还从另一个方面对次氯酸钠消毒副产物进行了研究，指出在有氨氮的前提下，三氯甲烷和四氯化碳的生成量大幅度减少。

在其他诸多文献中也有文献报道，两者的消毒副产物应该在同一水平，更多的是受其他水质条件如 pH，温度等的影响，没有可比性。

5 安全性和稳定性

次氯酸钠溶液在 pH 值低于 10 时会发生缩合反应生成亚氯酸盐；然而在 pH 值大于 13 时，离子浓度的增加会加速该反应的进行；因而次氯酸钠理想的存储 pH 范围通常为 11.8-13，以维持其稳定^[8]。

加入到水中的次氯酸钠会电离出次氯酸根，次氯酸根无论是在酸性环境中，还是在碱性环境中，都具有很强的氧化性，也就是说遇到还原剂时会发生还原反应而分解，但在酸性条件下其氧化性更强一些^[32]。

温度和紫外光对次氯酸钠的稳定性影响很大，升高温度或光照(特别是紫外光)，次氯酸钠溶液的分解速度将明显加快。

次氯酸钠分解反应的关键步骤是原子氧的放出，而光照或加热有利于原子氧的生成。盛梅等^[33]研究表明，当温度低于 25℃ 时分解缓慢，温度高于 30℃ 时分解速度明显加快。光照 20 h，次氯酸钠的有效氯会降解 90%^[35]。另外，次氯酸钠分解生成的 O₂，Cl₂ 都是气体物质，长时间密闭保存会给包装容器带来危险。因此，次氯酸钠的包装容器都要留出放气孔，以防止发生安全事故。因而，次氯酸钠溶液应尽量在低温、避光环境下储存，可有效地降低分解速度。

和次氯酸钠相比，鉴于氯气的危害更为直接和严重，中华人民共和国《危险化学品安全管理条例》和《危化品运输管理条例》对氯气的使用、管理以及运输的要求更为苛刻，而这极大的增加了使用氯气消毒的间接成本。

6 其他问题

商品次氯酸钠因稳定需要 pH 值较高（约 13），投加过程可能局部结垢导致堵塞^[35]。此外，次氯酸钠在生产和储存过程中均会产生氯酸盐。而氯酸盐是

饮用水标准中严格控制的项目。缩短储存时间，避光和低温保存可以降低氯酸盐的生成^[8]。

7 结论

次氯酸钠具有和液氯相同的消毒机理，虽然其灭菌效率受 pH 和温度等因素的影响较大，但是由于自然水体酸碱度的缓冲，两者消毒效率基本一致。且次氯酸钠的消毒副产物通常认为略低于液氯。因此，为降低操作上和运行中的风险，以次氯酸钠替代液氯作为主要消毒剂完全可行。

参考文献

- [1] B. van Klingeren. Disinfectant testing on surfaces[J]. Journal of Hospital Infection, 1995, 30 (Supplement): 397.
- [2] 美国 AECOM 集团梅特卡夫和艾迪公司编. Water Reuse Issues, Technologies, and Applications [Z]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
- [3] Lim M Y, Kim J M, Ko G. Disinfection kinetics of murine norovirus using chlorine and chlorine dioxide [J]. Wat Res, 2010, 44(10):3243-3251.
- [4] Shin G A, Sobsey M D. Inactivation of norovirus by chlorine disinfection of water [J]. Wat Res, 2008, 42(17): 4562-4568.
- [5] Raymond Let terman. Water Quality and Treatment . 5th ed. AWWA. McGraw Hill Inc, 1999.
- [6] 刘文君. 给水处理消毒技术发展展望 [J]. 给水排水, 2004, 30(1): 2-3.
- [7] 美国大、中型水厂的工艺和水质调查, 黄晓东, 中国给水排水.2002,18(9):91-92.
- [8] Sodium Hypochlorite Chemical Production. Intratec. Intratec Solutions, Sep 20, 2012 . Technology & Engineering. ISBN 978-0615702179.
- [9] 刘真, 张林, 熊鸿燕.中国消毒学杂志, 2011, 38(2):272-275.
- [10] Greenwood, Norman N; Earnshaw, Alan. Chemistry of the Elements 2. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1997. ISBN 0-08-037941-9.
- [11] Wiberg, Egon; Wiberg, Nils and Holleman, Arnold Frederick. Inorganic Chemistry. Academic Press. 2001. ISBN 0-12-352651-5.
- [12] Johnson, Steven. (2006). The Ghost Map: The Story of London's Most Terrifying Epidemic and How It Changed Science, Cities and the Modern World. New York :Riverhead Books

- [13] Koski TA, Stuart LS, Ortenzio LF (1966). "Comparison of chlorine, bromine, iodine as disinfectants for swimming pool water". *Applied Microbiology* 14 (2): 276–279. PMC 546668. PMID 4959984.
- [14] Sodium Hypochlorite Chemical Production. Intratec. Intratec Solutions, Sep 20, 2012 - Technology & Engineering. ISBN 978-0615702179
- [15] Albrich, J. M., C. A. McCarthy, and J. K. Hurst (1981). "Biological reactivity of hypochlorous acid: Implications for microbicidal mechanisms of leukocyte myeloperoxidase". *Proc. Natl. Acad. Sci.* 78 (1): 210–214. doi:10.1073/pnas.78.1.210. PMC 319021. PMID 6264434.
- [16] Arnhold, J; Panasencko, OM; Schiller, J; Vladimirov, YuA; Arnold, K (1995). "The action of hypochlorous acid on phosphatidylcholine liposomes in dependence on the content of double bonds. Stoichiometry and NMR analysis.". *Chemistry and physics of lipids* 78 (1): 55–64. doi:10.1016/0009-3084(95)02484-Z. PMID 8521532.
- [17] Hazell, L. J., J. V. D. Berg, and R. Stocker (1994). "Oxidation of low density lipoprotein by hypochlorite causes aggregation that is mediated by modification of lysine residues rather than lipid oxidation". *Biochem. J.* 302: 297–304. PMC 1137223. PMID 8068018.
- [18] Harrison, J. E., and J. Schultz (1976). "Studies on the chlorinating activity of myeloperoxidase". *Journal of Biological Chemistry* 251 (5): 1371–1374. PMID 176150.
- [19] Thomas, E. L. (1979). "Myeloperoxidase, hydrogen peroxide, chloride antimicrobial system: Nitrogen-chlorine derivatives of bacterial components in bactericidal action against *Escherichia coli*". *Infect. Immun.* 23 (2): 522–531. PMC 414195. PMID 217834.
- [20] Albrich, J. M., C. A. McCarthy, and J. K. Hurst (1981). "Biological reactivity of hypochlorous acid: Implications for microbicidal mechanisms of *leukocyte myeloperoxidase*". *Proc. Natl. Acad. Sci.* 78 (1): 210–214. doi:10.1073/pnas.78.1.210. PMC 319021. PMID 6264434.
- [21] Culp, G.L., and R.L. Culp. 1974. *New Concepts in Water Purification*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY.
- [22] Scarpino P.V., et al. 1972. "A Comparative Study of the Inactivation of Viruses in Water by Chlorine." *Water Research.* 6:959.
- [23]白晓慧等.2012. 次氯酸钠代替液氯消毒对自来水厂供水水质的影响, *中国给水排水* [J], 28(6):47-49
- [24]李述茂, 吴德礼, 液氯和次氯酸钠对饮用水消毒效果的生产性试验研究, *工业用水与废水*, 2011,42(2):14-17, 45

[25] 陆宇峻, 净水技术[J], 次氯酸钠现场生产系统在大中型水厂的应用, 29 (1) : 70-73.

[26] Rizk-Ouaini, Rosette; Ferriol, Michel; Gazet, Josette; Saugier-Cohen Adad, Marie Therese (1986). "Oxidation reaction of ammonia with sodium hypochlorite. Production and degradation reactions of chloramines". *Bulletin de la Societe Chimique de France* 4: 512–21.

doi:10.1002/14356007.a02_143.pub2. ISBN 3-527-30673-0.

[27] Cotton, F.A.; G. Wilkinson (1972). *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons Inc. ISBN 0-471-17560-9.

[28] Shaydullina G M, Sinikova N A, Lebedev A T. Reaction of orthomethoxybenzoic acid with the water disinfecting agents ozone, chlorine and sodium hypochlorite

[J] . Environmental Chemistry Letters, 2005, 3(1):1-5.

[29] Lebedev A T, Shaydullina G M, Sinikova N A, et al. GC—MS comparison of the behavior of chlorine and sodium hypochlorite towards organic compounds dissolved in water

[J] . Wat Res, 2004, 38(17): 3713-3718.

[30] Stevens, A.A., L.A. Moore, R.J. Miltner. 1989. "Formation and Control of Non-Trihalomethane Disinfection By-products." J. AWWA. 81(8):54-60.

[31] 王 林等, 次氯酸钠应用于南方地区二次供水安全消毒的研究, 给水技术, 38 (11) : 107-111.

[32] 周庆超,楼书聪,戴庆平,等.化学用表[M].南京:江苏科学技术出版社, 1979: 63-64.

[33] 盛梅, 马芬, 杨文伟.次氯酸钠溶液稳定性研究[J].化工技术与开发, 2005, 34(3): 8-10.

[34] 马德埭, 苏瑜, 薛仲华.次氯酸钠水溶液分解动力学的研究[J].上海工程技术大学学报, 2002, 16(1): 8-10

[35] Alternative Disinfectants and Oxidants. EPA Guidance Manual. 1999.