

新领域精细化工丛书

工业杀菌剂

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

陈仪本 欧阳友生 黄小茱 等编著

化学工业出版社

精细化工出版中心



新领域精细化工丛书

工业杀菌剂

陈仪本 欧阳友生 编著
黄小茉 谢小保 彭红

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

工业杀菌剂/陈仪本 欧阳友生 黄小荣等编著. —北京:
化学工业出版社, 2001.3
(新领域精细化工丛书)
ISBN 7-5025-3116-5

I. 工… II. 陈… III. 工业—杀菌剂 IV. TQ455

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 21154 号

新领域精细化工丛书

工业杀菌剂

陈仪本 欧阳友生 编著
黄小荣 谢小保 彭红
责任编辑: 丁尚林
责任校对: 凌亚男
封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 317 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-3116-5/TQ·1347

定 价: 27.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

迅速发展的现代化工业对工业材料的性质和功能不断提出更高的要求，促进了工业杀菌剂品种的开发与应用。当前，使用工业杀菌剂的领域已从纺织品、木材、纸张、石油制品、胶粘剂、涂料、食品等一直扩大到塑料、玻璃制品、陶瓷、金属乃至航天器及计算机部件，可以说，工业中几乎所有领域都已经离不开杀菌剂。

涵盖工业用防腐剂、防霉剂、消毒剂、水处理剂等几大类别杀菌剂内容的出版物以前极为罕见，本书作为一种尝试，还增加了新兴的工业杀菌剂内容，目的是希望读者对各种类别、各种用途的杀菌剂之间的差异和联系有一个更加全面的了解，以便在实际应用时能起到融会贯通、扬长避短的作用。

杀菌剂科学属于微生物学和化学的交叉学科，工业杀菌剂还涉及到材料科学、产品工艺学、生物化学、毒理学等多个领域，本书作者多是从事霉腐微生物防治研究的微生物科技工作者，所以，书中对杀菌剂与微生物之间关系的阐述不免有所偏重，而关于杀菌剂生产工艺的内容则稍嫌单薄。这既是本书的欠缺，也是本书的特色。

本书主要是为工业杀菌剂的使用人员而编写的。对从事工业杀菌剂科研、教学、生产、营销、管理等工作的读者也有较大的参考价值。

工业杀菌剂品种繁多，可以归纳于多种类别或用于多个领域的杀菌剂产品不胜枚举，在出现这种情况时，该类产品在本书的各论中会被编排到使用率较高的相关章节中，其余章节基本不再重复。

除了个别例外，大量复配型的杀菌剂产品因篇幅所限也未编入本书，这并不意味着对这类商品的轻视。

工业抗菌剂研究和应用的时间不长，理论和实践的积累都有待

丰富；然而，在掌握的技术资料还相当贫乏的情况下，本书还是尽可能多作一些介绍，以期引起更广泛的关注。

本书在编写过程中参阅和引用了不少专家、学者的有关著作和数据，获益匪浅，特此致谢。

由于时间仓促，水平和资料有限，书中错漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

2001 年春于广州

内 容 提 要

本书先简单概述工业杀菌剂的定义、分类与作用，然后详细阐述了微生物与工业杀菌剂的关系及杀菌剂效力的测试和评价。接着分章介绍了工业消毒剂、工业防腐剂、工业防霉剂、工业抗菌剂及其他工业杀菌剂等几大类工业杀菌剂的定义、分类、发展现状、开发方向，并列举了各种工业杀菌剂中常用产品的理化性质、抗菌性能、毒性、应用情况、合成方法、生产厂和供应商等方面的内容。对新兴的工业杀菌剂也作了较多的介绍。

本书适合于从事工业杀菌剂的应用及科研、教学、生产、营销、管理等工作的技术人员阅读参考。

目 录

第一章 概述	1
1.1 工业杀菌剂的发展历史	1
1.2 工业杀菌剂的定义和分类	3
1.2.1 工业杀菌剂的定义	3
1.2.2 杀菌剂在工业领域中的应用价值	5
1.2.3 工业杀菌剂的分类	6
第二章 微生物与工业杀菌剂	9
2.1 工业领域的微生物危害与控制	9
2.1.1 微生物灾害	9
2.1.2 霉腐微生物	12
2.1.3 微生物危害的控制	18
2.1.4 杀菌剂对微生物的作用机制	21
2.2 工业杀菌剂的必备条件	25
2.2.1 对工业杀菌剂的基本要求	25
2.2.2 杀菌剂效力发挥的影响因素	27
2.2.3 安全性与毒理学评价	31
第三章 杀菌剂效力的测试和评价	34
3.1 杀菌剂的毒力测定	34
3.1.1 细菌定量杀灭试验	34
3.1.2 滤纸抑菌圈法	36
3.1.3 最低抑制浓度法	36
3.2 实物人工加速防腐（抗霉）试验方法	38
3.2.1 微生物防腐挑战试验	38
3.2.2 湿室悬挂法	38
3.2.3 培养基法	39
3.2.4 土壤埋没法	39
3.3 试验方法的标准化	39

3.3.1	防腐试验方法的标准化	39
3.3.2	防霉试验的标准化	39
3.3.3	抗菌试验的标准化	40
3.4	试验方法实例	40
3.4.1	抗霉性能测试方法	40
3.4.2	消毒剂的杀菌效能测试	43
3.4.3	抗菌性能试验方法	47
3.4.4	化妆品防腐功效测试与评价	50
3.4.5	水性涂料罐内防腐功效测试与评价	52
3.4.6	抗霉性能天然环境曝露试验方法	54
第四章	工业消毒剂	56
4.1	定义和分类	56
4.1.1	消毒及有关概念	56
4.1.2	消毒剂的分类	57
4.2	发展现状和开发方向	59
4.2.1	发展现状	59
4.2.2	开发方向	61
4.3	常用消毒剂	62
4.3.1	醛类消毒剂	62
4.3.2	烷基化气体消毒剂	72
4.3.3	氯及含氯消毒剂	79
4.3.4	过氧化物类消毒剂	97
4.3.5	季铵盐类消毒剂	107
4.3.6	双胍类消毒剂	127
4.3.7	两性表面活性剂	131
4.3.8	碘及含碘消毒剂	134
4.3.9	酚类消毒剂	140
4.3.10	酸类消毒剂	143
4.3.11	碱类消毒剂	146
4.3.12	含银消毒剂	148
4.3.13	其他类	150
第五章	工业防腐剂	156
5.1	工业防腐剂的定义与分类	156

5.2 工业防腐剂的发发展现状与方向	156
5.2.1 食品防腐剂	156
5.2.2 化妆品防腐剂	158
5.2.3 木材防腐剂	159
5.2.4 涂料和其他材料防腐剂	160
5.3 常用工业防腐剂	160
5.3.1 食品防腐剂	160
5.3.2 化妆品防腐剂	186
5.3.3 木材防腐剂	212
5.3.4 涂料防腐剂	232
5.3.5 天然防腐剂	237
5.3.6 其他防腐剂	243
第六章 工业防霉剂	249
6.1 定义和分类	249
6.2 发展现状和开发方向	249
6.2.1 食品工业	249
6.2.2 饲料工业	250
6.2.3 皮革工业	251
6.2.4 木材、竹、草、藤工业	251
6.2.5 涂料工业	252
6.2.6 化妆品工业	252
6.2.7 塑料工业	252
6.2.8 橡胶工业	253
6.2.9 胶粘剂工业	253
6.2.10 纺织工业	254
6.2.11 造纸工业	254
6.2.12 其他工业	254
6.3 防霉剂的要求和品种	255
6.3.1 工业防霉剂的要求	255
6.3.2 常用防霉剂	255
第七章 工业抗菌剂	289
7.1 简介	289
7.1.1 发展背景	289

7.1.2 历史	290
7.1.3 工业抗菌剂的定义	291
7.1.4 工业抗菌剂的分类	292
7.2 工业抗菌剂的应用领域	294
7.2.1 纤维制品抗菌剂	294
7.2.2 塑料抗菌剂	298
7.2.3 陶瓷抗菌剂	299
7.2.4 其他抗菌剂	301
第八章 其他工业杀菌剂	303
8.1 工业水处理剂	303
8.1.1 工业水处理剂的概况	303
8.1.2 工业水处理剂的定义	304
8.1.3 工业水处理剂的分类	304
8.1.4 工业水处理剂的发展和方向	310
8.1.5 常用水处理剂	311
8.2 环境杀菌剂	334
8.2.1 生产场地环境的杀菌消毒	334
8.2.2 文物、图书场所的环境消毒	335
8.2.3 生活环境的杀菌消毒	335
8.3 钢筋混凝土杀菌剂	335
第九章 常用工业杀菌剂有效成分含量测定	338
9.1 简介	338
9.2 常用工业杀菌剂有效成分含量测定方法	338
9.2.1 噻苯咪唑	338
9.2.2 百菌清	340
9.2.3 多菌灵	341
9.2.4 邻苯基苯酚	343
9.2.5 苯甲酸和苯甲酸钠	345
9.2.6 对羟基苯甲酸酯	346
9.2.7 凯松和布罗波尔	348
9.2.8 二氧化氯	349
9.2.9 五氯酚钠	350
9.2.10 季铵盐	351

9.2.11 戊二醛	352
9.2.12 杰马尔-115	353
9.2.13 甲醛（方法一）	354
9.2.14 甲醛（方法二）	356
参考文献	357

第一章 概 述

1.1 工业杀菌剂的发展历史

工业杀菌剂的历史是随着人类社会工业文明的开始和各种杀菌剂的产业化发展起来的。然而，杀菌剂使用的历史却可以追溯到悠久的历史年代。

杀菌剂的使用最早是源自贮藏食品的需要，以今天称之为防腐剂的形式出现的。约 1 万年以前的新石器时代，人类放弃了群居和狩猎生活，开始耕种土地和饲养牲畜，食物的相对丰富促使人们去贮藏食品，保藏食品的方法是干燥和腌制两种。据记载，当时渔民或乡下人冬季的食物部分或全部都是依赖腌制保藏的食品，如盐渍的肉和鱼，所以食盐实际上是人类最早使用的防腐剂。随后，使用的防腐剂品种增加了酒精、烟、二氧化硫、硼砂和一些有机酸（如乙酸、乳酸等），构成了近两千年来的食品防腐系列。

除了“食”以外，人类的另一个基本生活需要是“住”，木材作为古代建筑的基本材料，其防腐方法首先受到重视，古罗马自然科学家 PLING 用橄榄油的副产品（可能是焦油）和桉油、落叶松油、缙草油涂刷建材、墓碑、神像、乐器等以防腐朽；公元 1 世纪前，我国建筑业建筑房屋的木材，也是先把木料浸泡在海水或是盐湖后才使用的，在 Cypuo 古罗马煤矿中，掘出过防腐良好的坑木，经检验含有金属铜，而且均分布在木材的心材和边材上。我国晋朝葛洪在《枪补学》书中记载“铜青涂水，入水不腐”，证明在 1600 年前各国就已实践使用金属盐作木材防腐剂。此后，随着造船业的兴旺特别是 1814 年 Geroge stephenson 发明了蒸汽机以后，船舶、铁路枕木等对木材防腐需求增大，促进了木材防腐剂的进一步发展。1836 年，法国科学家 Woll 把煤杂酚油作为油质防腐剂并使之商品

化（登记商品专卖权），成为相当一段时期内最主要、最有效的木材防腐剂。另一个重要的木材防腐剂五氯酚钠则在 1841 年由 Erdmann 首先制造，到 1931 年才开始投入工业生产。

早期的杀菌剂大多数属于无机物系列，特别是金属及其盐类，从远古使用食盐腌制食物到古波斯人用铜器保存饮料；从公元前荷马谈及“防病硫磺”到我国发现的汉代马王堆墓内的木器、竹器用赭石、朱丹防腐；从 1705 年荷姆堡推荐升汞到 1815 年惠特建议用氯化锌作为木材防腐剂等都说明了这一点。其时，属于有机物系列的杀菌剂基本上都是由生物材料提取、蒸馏或发酵而得（如酒精、乙酸及各种植物油）。19 世纪下半叶起，一些有机杀菌剂品种逐步出现，1865 年 Jodin 发现了甲酸的抗菌作用，1867 年苯酚开始用于医学上；1874 年水杨酸的抗菌作用由 Kolbt 和 Thersch 发现；翌年，Fleck 发现了苯甲酸的抗菌作用；甲醛的杀菌性能是 1888 年由脱利拉胞首先观察到的；1914 年出现了第一个有机汞杀菌剂商品——氯化苯汞；对羟基苯甲酸酯类的抗菌作用则由 Sablitschka 于 1923 年发现。但是，直到 1934 年，由 Tisdale 与 Williams（美国注册）和 Martin 不约而同地各自报道二硫代氨基甲酸盐化合物的杀菌毒力，才标志着近代有机杀菌剂研究的开始。

1930 年 McCallan 发表了关于杀菌剂的室内测定方法的长篇论文，1939 年 Burlingame 和 Reddish 又发明了抑菌圈法，这就为近代筛选杀菌剂的方法开辟了道路。

往后的二三十年间，一大批重要的杀菌剂相继被挖掘，继而投入大规模的应用，有的还一直沿用至今。例如，20 世纪 30 年代应用环氧乙烷取代乙醛作为消毒剂，被誉为消毒史上的第二个里程碑。第三个里程碑——戊二醛的应用则出现在 60 年代；山梨酸的抗菌作用于 1940 年由 Müller 和 Gooding 发现，1954 年开始在世界多个国家大规模生产和使用，今天仍然被认为是安全性最高、使用量最大的食品防腐剂之一。Marsh 和 Butler 1946 年将 2,2-亚甲基双（4-氯酚）（G-4）首次用于纺织品上，取代了以前常用的氯化锌，成为著名的纺织品防霉剂；三丁基锡（TBT）于 1954 年被建议用作木

材防腐剂，从 60 年代起已被欧美国家大规模使用。

诚然，从总体上说，在 20 世纪 60 年代中期以前，杀菌剂主要是分子内含金属元素的有机化合物和含氯的酚系化合物。例如：有机汞化合物（醋酸苯汞）、有机锡化合物（TBTO）、有机铜化合物（8-羟基喹啉铜）、有机锌化合物（福代锌）以及多氯联苯、六氯化苯、双氯苯基三氯甲基甲烷等。理论和实践均已证明，在有机化合物里含有金属或氯的物质比无机的汞、铜、锡、氯等化合物在生物体内更容易渗透和吸收，所以杀菌效果也更优越。

由于这个性质，这类有害物质也容易被农作物和禽畜吸收，最终经口进入并积蓄于人的体内，引致急性或慢性中毒。20 世纪 70 年代起，纺织物和化妆品中的这类物质因接触人的皮肤造成损害，如斑疹、炎症、变态反应甚至危及神经、大脑的报道大量出现，使得这些杀菌剂先后在许多国家被禁用或严格限制使用。

因此，最近三四十年来，一系列工业杀菌剂的研制开发和推广应用，除了高效（用量低）外，还特别注重产品的环保意识和安全意识。同时，随着工业发展细化程度的提高，专用杀菌剂系列（如化妆品防腐剂、木材防腐剂、涂料防腐剂）不断形成，构成了这段时期工业杀菌剂发展的高效、安全、专业化三大特色。

1.2 工业杀菌剂的定义和分类

1.2.1 工业杀菌剂的定义

工业杀菌剂是在工业领域中用以杀灭和（或）抑制微生物生长的制剂。

就使用范围而言，目前的杀菌剂主要应用在农业、医学和工业三个方面。农用杀菌剂主要包括有农药、兽药及相关的品种；医用杀菌剂则主要有药物、（空气、器械、用品）消毒剂等。除此以外，其他杀菌剂都基本可以归为工业杀菌剂的范畴。

不过，对于某一种杀菌剂来说，其归属并不都是惟一的、固定的。有的杀菌剂既可以用于农业方面，也可用在工业方面或医学方面，反之亦然；有的杀菌剂起初时仅在一个领域中使用，但以后也

可能拓展到其他领域中去。百菌清作为农药可以用于防治多种植物病害，而在工业防霉上也曾经担当过一个重要角色；某些用于医院手术室和病房的空气消毒剂，也常常用在食品厂、制药厂、化妆品厂的环境水质消毒上。许多抗菌素最早是在医学上发现和使用的，而现在，用于农业上某些作物病害和禽畜病害的防治，用于发酵工业控制有害杂菌的污染的例子也已经很多很多。著名的杀菌剂 TBZ（噻苯咪唑），早期是作为一种医用的驱虫剂做临床使用的，后来发现其在植物体上的内吸作用和防病效果，成为农业上一种有代表性的内吸性杀菌剂，由于 TBZ 同时具有广谱、高效、低毒、稳定等工业杀菌剂所要求的特点，20 世纪 80 年代起已逐步发展成为一种使用广泛的优良工业杀菌剂。

农副产品加工中使用的防腐剂、防霉剂、消毒剂、（含杀菌剂的）保鲜剂和医药工业中使用的防腐剂，一般也属于工业杀菌剂。

杀菌剂中“杀菌”的含义，并不意味着一定需要把微生物杀死，虽然有一部分杀菌剂是能够对微生物有杀灭作用的，但多数的杀菌剂对微生物只起到抑制其生长和增殖的效果。应该指出的是，许多杀菌剂对微生物的“杀死”或是“抑制”是与其使用量密切相关的（与接触时间也有关），在低剂量时是抑制作用，在高剂量时是杀灭作用。不过，在杀菌剂的实际应用时，由于使用对象、环境条件、目标微生物种类和数量的差异等原因，这个“阈值”是很难掌握的。然而，在安全使用量的情况下，多数杀菌剂并不能（通常也无必要）把微生物全部杀死。

广义的杀菌剂和狭义的杀菌剂是不相同的，前者如食盐、乙酸，仅是通过改变水分活性、渗透压、pH 值等环境因素间接起到杀菌或抑菌作用；后者如山梨酸、二氧化硫、五氯酚等。二者的根本区别是所使用的浓度不同，广义杀菌剂的使用浓度为 0.5% ~ 1% 以上。而狭义杀菌剂的使用浓度为 0.5% 或更小些。

工业杀菌剂作用的目标微生物主要为细菌、真菌、酵母、放线菌几大类群中腐生性菌，而农用杀菌剂和医用杀菌剂的攻击靶物则几乎涉及到包括病毒、类病毒、立克次氏体等在内的所有微生物类群。

1.2.2 杀菌剂在工业领域中的应用价值

微生物在自然界中的分布极其广泛，空气、土壤、江河、海洋及自然物体中都可以发现微生物的踪迹。一般情况下，环境中每升空气含有微生物 $1 \sim 10^4$ 个，每克土壤含微生物 $10^4 \sim 10^{10}$ 个，每克水含微生物 $1 \sim 10^4$ 个；在每克肥沃的土壤里分布着 $10^7 \sim 10^{10}$ 个细菌， $10^5 \sim 10^7$ 个放线菌和 $10^3 \sim 10^5$ 个霉菌。这些都是生产环境、工业材料和工业产品微生物污染的主要来源。

许多工业材料和产品，尤其是那些属于有机物质或含有有机物质的材料或产品，本身就是微生物很容易利用的营养源（如食品、饲料、木材、纸张、纺织品、皮革、化妆品、涂料以及某些塑料等），一旦环境条件适宜，微生物就会迅速生长和繁殖，破坏材料的物质结构，使其劣化和变质，造成经济损失。一些惰性材料及其产品（如金属、玻璃、电子设备、光学仪器等），本身并不能被微生物利用，但也同样存在着遭受微生物危害的问题。由于一些霉腐微生物是可以在养分极其贫乏的条件下繁殖生长的，即使是材料残留的或是空气带来或是指印污迹留下的微量养分（包括含碳化合物、含氮化合物、矿物质等），也足以支撑这些微生物的生长，而生长过程中的分泌物（如酸、碱、氧化性物质等）就能对工业材料及产品造成腐蚀和破坏。

在工业生产中，防治微生物危害的措施多种多样，在所有的防治措施中，杀菌剂的应用无疑是一种效力高、起效快、操作易、成本低的办法。这是因为在实际使用时：①所选择的杀菌剂必然是那些对目标微生物针对性强、毒力高的品种，以便使药效得到充分保证；②杀菌剂和菌体通过直接接触，能以最快的速度毒害目标微生物；③多种剂型的杀菌剂很容易分散到包括气态、液态或固态等各种材料中，使相关的环境、材料或产品得到有效的保护；④与冷冻、高温、高压、干燥、除氧、辐射、过滤等各种微生物防治手段相比，应用杀菌剂的办法无需特殊的设备投入，节能节电，省时省工，经济效益明显。

一般认为，工业杀菌剂的使用目的在于维持产品的质量，其本

质是延长工业材料及其制品的保存期和使用寿命，传统的防腐剂、防霉剂、保鲜剂及水处理剂等正是为此目的应运而生。工业消毒剂通过对空气、设备、用具、包装物的处理，使生产环境达到一定的卫生要求，归根结底也是为了使所生产的产品质量在保存期和使用期内得到保证。近年来出现的工业抗菌剂则显示出某些“功能性”的特征，添加这类抗菌剂的织物（如内衣）、陶瓷（如洁具）、塑料（如空调滤网）等产品，并不是为了防止微生物的损害，而是赋予它们杀灭人类致病微生物的功能。

可见，杀菌剂在工业领域中的应用，对营造合适的生产环境、资源的保护和利用、产品的质量乃至技术开发和市场拓展都有不可低估的作用。

1.2.3 工业杀菌剂的分类

工业杀菌剂数量大、品种多，其结构、来源、性质、效能、用途等方面都有很大的差异，因此至今还没有一个非常适当的分类方法。不过，基于某些需要，人们还是常常依照一定的角度，遵循一定的规律，对工业杀菌剂作出一些分类。

1.2.3.1 根据来源分类

(1) 天然杀菌剂，如鱼精蛋白、日扁柏醇、脱乙酰甲壳素、桂皮油等。

(2) 化学杀菌剂，如五氯酚钠、甲醛、托布津等。

1.2.3.2 根据化学结构分类

(1) 无机杀菌剂，如臭氧、漂白粉、硫酸铜。

(2) 有机杀菌剂

a. 有机酸类杀菌剂，如丙酸、脱氢醋酸、山梨酸等。

b. 酚类杀菌剂，如苯酚、邻苯酚、对氯间甲酚、对硝基酚等。

c. 季铵盐类杀菌剂，如新洁而灭、烷基二甲基乙胺盐等。

d. 苯并咪唑类杀菌剂，如多菌灵、苯菌灵、TBZ 等。

如此等等。

1.2.3.3 根据剂型分类

(1) 固体杀菌剂，如苯甲酸钠、8-羟基喹啉铜、百菌清等。