

簡介二氧化氯在水產養殖之應用

謝介士、葉瑾瑜、陳紫嫻

水產試驗所東港生技研究中心

前言

目前台灣重要的水產養殖種類，如石斑魚、白蝦、泰國蝦、九孔等都因常遭受各種病原菌的感染而發生大量死亡。雖然目前政府正在倡導無毒農業，提倡有機養殖，但在水源水質不佳的疑慮下，人類日常生活及飲用水都要經過有效的消毒處理後才能使用。因此養殖用水同樣應需要經過消毒處理，尤其目前對於病毒性疾病尚無有效的治療方法，只能以隔離與加強環境管理的方式，方能永續經營水產養殖業，由此可見養殖用水消毒處理之重要。二氧化氯是行政院環保署公告之合法環境用藥，氣態二氧化氯則是常用的飲用水水質處理藥劑；據報導目前全世界大約有 700—900 個公共給水系統使用二氧化氯來處理飲用水，因此應是一安全可行之水產養殖用水水質處理藥劑。

二氧化氯的性質

二氧化氯是一種強氧化劑，具有消毒滅菌及氧化處理水質的功能，其氧化能力為氯的 2.6 倍（即相同的重量下，氯氣的有效氯含量為 100%，而二氧化氯的有效氯含量為 263%）。二氧化氯的分子式為 ClO_2 ，分子量為 67.452 g/mole，熔點 -59°C ，沸點 11°C ，

在水中的溶解度約是氯氣的十倍以上。常溫常壓下，二氧化氯是黃綠色或黃紅色氣體，有類似氯氣和硝酸的特殊刺激性氣味。大部分的商業二氧化氯是以亞氯酸鈉與鹽酸或硫酸作用產生的，穩定性不佳，在高壓下有爆炸的危險，因此不能高壓儲存，使用不便，因而限制了它的推廣應用，故有穩定型二氧化氯 (stabilized chlorine dioxide) 產品的研究和開發。目前台灣一般水產養殖業者所使用的就是屬於穩定型二氧化氯溶液，它是一種無色、無臭、無腐蝕性的透明液體，不易燃，不揮發，質量穩定，不易分解，在室溫下，有效成份一年的降解率約為 0.04%，因此有效保存期可達 2 年以上。使用前才加酸活化，而依據史等 (2006) 報導不同的酸對二氧化氯活化率的高低次序為鹽酸 > 硫酸 > 硝酸 > 檸檬酸 > 冰醋酸，常用的活化劑是鹽酸和檸檬酸，水溶液的 pH 值越低，二氧化氯活化率越高。活化後具有高效及快速殺滅微生物的作用。目前水產養殖業所使用的穩定型二氧化氯溶液其製備方法大致為：先製取較高純度的二氧化氯氣體，然後把二氧化氯吸收到含有穩定劑的水溶液中，待二氧化氯氣體被吸收達到要求濃度時，即可得到穩定型二氧化氯水溶液。所用的穩定劑可以分為無機和有機兩大類，其中無機鹽的使用比較廣泛，如碳酸鈉、硼酸鈉或過硼酸鈉

等。以碳酸鈉為穩定劑時，過氧化氫和二氧化氯發生了氧化－還原反應，二氧化氯被還原成較穩定的亞氯酸鹽，存在於碳酸鈉和碳酸氫鈉形成的緩衝溶液中。目前台灣市場上已有固體型態的二氧化氯出售。

二氧化氯的應用

一、消毒殺菌

Roberts (1980) 比較二氧化氯與氯氣對廢水中大腸菌的滅菌效果，發現在 10 mg/l 的濃度下，作用 5 分鐘時，二氧化氯的滅菌效果比氯氣好；30 分鐘時，則與氯氣相當。Peeters 等 (1989) 使用二氧化氯 0.22 mg/l，作用 30 分鐘可以有效的降低隱孢子蟲 (*Cryptosporidium*) 的感染能力。Sobsey (1998) 試驗指出，二氧化氯具有使 HM175 型 Hepatitis A 病毒去活性之功效。由此可知，二氧化氯可以殺死細菌及原生動物，亦可降低病毒活性。應用於水產養殖方面，陳等 (2002) 指出 0.2 mg/l 的二氧化氯對殺死淡水魚鰓上的附著菌之功效與 1.0 mg/l 孔雀石綠的效果相同，應可取代孔雀石綠。史等 (2006) 報告二氧化氯可以防治對蝦的細菌性疾病。盧 (2005) 試驗以二氧化氯 0.10 mg/l 處理林邊地區沿海海水與地下井水，獲得總菌落數與大腸桿菌減少 71.6% 以上之結果，1.0mg/l 以上則能達到完全滅菌。但二氧化氯消毒殺菌功效，可能受以下因子影響：

(一) pH 值

由於二氧化氯在水中以氣體分子形態存在，不會水解，因此一般認為二氧化氯的使用功效比氯氣較不受 pH 值影響；但 Bernade

等 (1967) 曾報告二氧化氯對大腸菌的殺死功效，pH 值越高越好。Le Chevallier et al. (1997) 指出，二氧化氯殺死隱孢子蟲的能力，在 pH 8 時比 pH 6 時好。因此使用於水產養殖的用水消毒處理，仍應注意其原水之 pH 值。

(二) 溫度

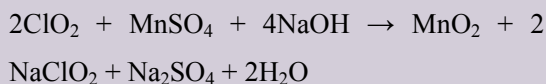
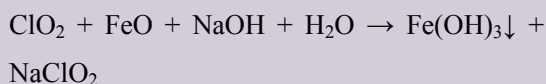
Le Chevallier et al. (1997) 指出，二氧化氯殺死隱孢子蟲的能力，在溫度由 20℃ 降至 10℃ 時，其效果降低 40%。

(三) 懸浮物質及有機物含量

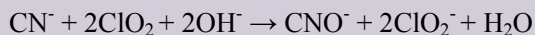
Chen et al. (1984) 指出，水中因火山灰而造成不同濁度時，也會保護原生動物 *Naegleria gruberi* 不受二氧化氯影響；在濁度小於 5 NTU 時，保護 11% 不受二氧化氯影響；濁度 5—17 NTU 時，保護 25% 不受二氧化氯影響。另，有機物含量太高亦會消耗掉二氧化氯的作用力。

二、氧化水中鐵、錳與氰化物

Knocke et al. (1993) 試驗指出 1.2 mg/l 二氧化氯與 1.0 mg/l 的鐵作用，2.5 mg/l 二氧化氯與 1.0 mg/l 的錳作用，在經沉澱或過濾就可分別去除鐵與錳。而其化學反應方程式如下：



Parga et al. (2003) 試驗指出二氧化氯可去除氰化物，其化學反應方程式如下：



三、處理水中的臭味

水中的 geosmin 及 2-methyl-isoborneol

(MIB) 是引起養殖魚類含有臭土味的化學物質，Lalezary et al. (1986) 指出，使用二氧化氯可以有效的氧化去除水中的 geosmin 及 2-methyl-isoborneol。另外 Narkis and Kott (1992) 亦指出，二氧化氯可以氧化水中之硫化物成硫酸鹽，其化學反應方程式為 $5\text{H}_2\text{S} + 8\text{ClO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Cl}^- + 18\text{H}^+$

四、控制水中的微細藻類量

Ringer and Campbell (1955) 指出，二氧化氯殺死藻類的效果比硫酸銅好。Cobban (1998) 報告，週期性的使用二氧化氯可以控制水中的微細藻類量。史等 (2006) 指出，2 mg/l 的二氧化氯可使魚池內之藻類於 10 天內全部死亡，0.5 mg/l 的二氧化氯可以抑制池水中的藻類繁殖。

五、影響水中的硝化作用

Narkis and Kott (1992) 指出，二氧化氯可以完全氧化水中的亞硝酸鹽成硝酸鹽。謝等 (2008) 試驗證明二氧化氯在淡水與海水中均能有效氧化水中的亞硝酸鹽成硝酸鹽。

二氧化氯使用於處理養殖用水時應注意事項

一、注意來源及濃度

目前台灣一般水產養殖業者使用較多者為穩定型二氧化氯溶液，於使用時才會加酸活化，活化後的溶液是酸性的，使用於養殖用水可能降低水的總鹼度，使其緩衝能力降低；且活化時會產生很多氣泡，其溶解度受當時的溫度及水的鹽度影響，使用前應該檢測其濃度後才使用。另外被處理水的 pH 值、總鹼度、懸浮固體物及有機物含量也應該瞭

解，最好能預估被處理水的二氧化氯需求量，才能確定二氧化氯於殺菌時之有效濃度。且滅菌處理時，最好於陰暗處進行，否則陽光會加速二氧化氯之分解。

二、注意殘留與副產物的產生

二氧化氯可以殺菌，當然也會影響水產生物之幼苗，因此必須注意其使用後之殘留量，尤其在作用後會產生亞氯酸鹽及氯酸鹽，對水產生物之幼苗亦有不良影響。另外，一般認為二氧化氯無法處理水中之氨氮，也不會產生三鹵甲烷 (White, 1992)，但這論點主要是針對淡水而言，謝 (2008) 已試驗證明在 30 psu 海水中，3 mg/l 二氧化氯可以去除海水中之總氨氮 30% 以上。White (1992) 認為二氧化氯不會與溴離子作用，而產生次溴酸或溴氣體，但 Chang et al. (2000) 試驗證明二氧化氯在溴離子與腐質酸共同存在時，二氧化氯會與溴離子作用，產生次溴酸並進而產生 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 等含溴三鹵甲烷類。故當在處理養殖用海水時，由於海水中，含有約 65 mg/l 的溴離子，因此可能會和臭氧相同而產生次溴酸及溴酸鹽等副產物。

三、殘留與副產物的去除

殘留的二氧化氯與副產物亞氯酸鹽及氯酸鹽可以經曝氣、陽光或紫外線照射、活性碳過濾及加入硫代硫酸鈉等方法來處理，其中以硫代硫酸鈉去除二氧化氯的殘留與副產物時，應注意其 pH 值及總鹼度之變化，因其化學反應是 $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{ClO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{NaHSO}_4 + 8\text{HCl}$ ，因此若 pH 值及總鹼度的變化太大，必須再加以調整，否則對水產生物幼苗會造成不良影響。