



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: 靶向假单胞菌的复配杀菌剂在反渗透膜生物污染控制中的应用
作者: 李亚雯, 周一凡, 刘金
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250171
收稿日期: 2025-11-14
网络首发日期: 2026-07-09
引用格式: 李亚雯, 周一凡, 刘金. 靶向假单胞菌的复配杀菌剂在反渗透膜生物污染控制中的应用[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250171>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250171

靶向假单胞菌的复配杀菌剂在反渗透膜生物污染控制中的应用

李亚雯¹, 周一凡¹, 刘 金^{1,2}

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津泰达新水源科技开发有限公司, 天津 300457)

摘要: 针对再生水厂反渗透 (RO) 膜生物污染问题, 系统解析污染膜的微观结构与优势菌群组成。扫描电子显微镜 (SEM) 与原子力显微镜 (AFM) 分析表明, 污染层结构复杂, 平均粗糙度为 195 nm, 为微生物定殖与生物膜形成提供了有利的物理条件。基于 16S rRNA 高通量测序结果, 变形菌门 (Proteobacteria, 78%) 为绝对优势菌门, 其中假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 的相对丰度高达 61%, 为最优势菌属。针对该关键致污菌开展杀菌剂筛选, 结果显示: 以异噻唑啉酮、苯扎氯氨等为主要活性成分的自研复配杀菌剂的最低抑菌浓度 (MIC) 仅为 4 mg/L, 较二溴氟基乙酰胺和异噻唑啉酮降低 50%; 其抑菌圈直径达 (9.00 ± 0.05) mm, 显著优于单一组分, 表明其具有明显的协同增效作用。在再生水厂 RO 中试系统中投加该复配杀菌剂 (5 mg/L) 后, 一级产水量恢复至 90% 以上, 脱盐率稳定在 92%, 系统流道阻力下降, 膜清洗周期延长, 验证了该药剂在实际应用中的技术可行性与经济效益。本研究开发的复配杀菌剂在复杂水质条件下实现了持久、广谱的抑菌效果, 为控制 RO 膜生物污染、保障污水回用系统稳定运行提供了有效的技术支撑。

关键词: 反渗透膜; 生物污堵; 优势菌群; 杀菌剂; 最低抑菌浓度

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510 (0000)00-0000-00

Application of Formulated Biocide Targeting *Pseudomonas* spp. for the

Control of Biofouling on Reverse Osmosis Membranes

LI Yawen¹, ZHOU Yifan¹, LIU Jin^{1,2}

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin TEDA New-Water Resource Technologies Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: The biofouling issue in reverse osmosis (RO) membranes at water reclamation plants was systematically investigated by analyzing both the microstructure of fouled membranes and the composition of dominant microbial communities. A complex fouling layer, exhibiting an average surface roughness of 195 nm, was observed through scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), which facilitated microbial colonization and biofilm formation. Through high-throughput 16S rRNA sequencing, it was determined that Proteobacteria accounted for 78% of the microbial community, with *Pseudomonas* identified as the most dominant genus at a relative abundance of 61%. Following this community analysis, biocides were screened against these key fouling organisms. The results showed that the self-developed formulated biocide, with isothiazolinone and benzalkonium chloride as its main active components, exhibited a minimum inhibitory concentration (MIC) of only 4 mg/L, a 50% reduction compared to 2,2-dibromo-3-nitropropionamide and isothiazolinone. An inhibition zone diameter was measured at 9.00 ± 0.05 mm, significantly outperforming single-component agents, indicating a pronounced synergistic effect. Application of 5 mg/L of the formulated biocide in a pilot-scale RO system resulted in the restoration of permeate production to above 90% of its

收稿日期: 2025-11-14; 修回日期: 2026-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22006112); 企业横向项目 (20240113)

作者简介: 李亚雯 (2000—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 刘 金, 副教授, liujin@tust.edu.cn

initial level, stabilization of salt rejection rate at 92%, reduction in flow channel resistance, and extension of the membrane cleaning interval. Hence, both the technical feasibility and economic benefits of this biocide in practical applications were demonstrated. The formulated bactericide developed in this study achieves persistent and broad-spectrum antibacterial effects under complex water quality conditions, providing effective technical support for controlling RO membrane biofouling and ensuring the stable operation of wastewater reuse systems.

Key words: reverse osmosis membrane; biofouling; dominant microbial community; biocide; minimum inhibitory concentration

微生物普遍存在于自然环境中, 其中机会致病菌^[1]作为重要的公共卫生风险因素, 在全球范围内频繁引发感染和传染病事件^[2]。污水处理厂作为城市基础设施的关键组成部分, 肩负着减少病原微生物排放和防控公共卫生风险的重任。有效控制病原菌及其他可能对生态环境安全构成威胁的微生物, 是保障水质安全与生态环境健康的核心环节^[3]。杀菌剂作为抑制和消灭有害微生物的重要手段, 已成为污水处理过程中不可或缺的技术支撑。杀菌剂的选择及合理应用不仅直接影响污水消毒的效果, 还关系到运行成本、设备寿命及环境影响等多方面因素。

目前, 在市政污水处理领域, 单一氧化性杀菌剂仍占据主导地位^[4]。其中, 氯及其衍生物, 尤其次氯酸钠, 凭借技术成熟、杀菌广谱及成本低廉的优势, 被广泛应用于多种污水消毒工艺中^[5-6]。然而, 氯基杀菌剂的广泛使用暴露出效力衰减快、毒害残留、腐蚀性强等问题^[7-10]。生物膜所拥有的自我保护机制引发了更为严峻的挑战。微生物通常以生物膜的形态存在, 其分泌的胞外聚合物对膜内微环境起到稳态调节作用, 有效阻隔了杀菌剂的渗透与毒性影响。因此, 生物膜内的附着菌群较液相中的浮游菌展现出更高的抗性, 难以彻底清除^[11]。为有效消除附着菌, 往往需大幅提高杀菌剂浓度, 然而单一杀菌剂在此类工况下往往效果有限^[12]。长期依赖单一类型杀菌剂使用, 会定向筛选并诱导微生物产生耐药性, 迫使用药剂量持续增加, 进而陷入恶性循环^[13-14]。此外, 杀菌剂的过量添加还可能引发系统结垢等次生问题, 影响系统运行的稳定性^[15]。因此, 通过复配策略提升杀菌效果已成为重要研究方向。

复配杀菌剂通过将多种具有杀菌活性的组分组合, 实现了广谱且高效的杀菌效果, 不仅显著提升了对目标微生物的灭活能力, 还在实际应用中体现出较高的经济性。复配杀菌剂的组分比例和制备工艺需根据具体应用环境和靶标微生物的特性进行合理优化与调整。Chang 等^[16]的研究表明, 百里香酚

与苯扎氯氨组成的新型复配杀菌剂协同作用显著降低了两种组分的用量, 其对微生物生长的抑制效果优于单独使用各组分。该复配体系通过减少细胞在膜表面的附着, 显著抑制了生物膜的形成, 并有效降低了金属基材的腐蚀速率。除多组分复配外, 添加杀菌增强剂亦被视为提升杀菌效果的有效策略^[17]。常用的增强剂包括 *D*-氨基酸、降精胺及螯合剂等^[18-19]。Wen 等^[20-21]使用螯合剂乙二胺二琥珀酸和戊二醛处理含有硫酸盐还原菌的生物膜, 该复配处理显著抑制了生物膜在金属表面的形成。近期研究进一步拓展了复配策略的内涵与边界。针对假单胞菌等关键致污菌的生物膜形成机制, Hassan 等^[22]开发了基于群体感应抑制的新型绿色抑制剂, 通过合理设计合成的喹唑啉酮衍生物, 在亚抑制浓度下即可显著抑制铜绿假单胞菌的生物膜形成, 并能有效降低其胞外多糖生成、抽搐运动等关键毒力因子。分子对接研究表明, 其作用机制与干扰群体感应关键转录调节因子 *PqsR* 密切相关, 为通过阻断群体感应信号通路抑制生物膜提供了新途径。此外, 将传统杀菌剂与纳米材料^[23]或生物酶进行复配, Al-Madboly 等^[24]增强了药剂在生物膜内的渗透性或靶向性, 提高了杀菌效率并减少了环境残留。这些研究通过多机制协同实现精准、高效且环境友好的微生物控制。

为提升针对反渗透 (reverse osmosis, RO) 膜特定生物污染的控制效率, 本研究提出一种基于实际污染群落结构的靶向筛选策略。解析膜面优势菌群, 明确关键致污菌属, 以此为导向并评估复配体系。将自制复配杀菌剂在厂区中试规模应用, 结果显示其在实际运行条件下较市售单一杀菌剂表现出更为显著的杀菌效率与优良的环境适应性。通过实验室模拟实验与现场验证相结合的研究方法, 系统评价复配杀菌剂的实用性和稳定性, 旨在为再生水处理过程中微生物控制策略的优化提供科学依据与技术支撑, 推动杀菌剂应用向高效、绿色方向发展。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

使用 Luria-Bertani (LB) 培养基(胰蛋白胨 10 g/L, 酵母提取物 5 g/L, NaCl 10 g/L)作为细菌培养基。采用磷酸盐(PBS)缓冲液(NaCl 8 g/L, KCl 0.2 g/L, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.44 g/L, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.24 g/L)用于提供无机物质并进行细胞稀释。Mueller-Hinton 琼脂(MHA)平板用于微生物药敏性实验。

胰蛋白胨, 北京奥博星生物技术有限责任公司; 酵母提取物, 北京索莱宝科技有限公司; NaCl, 天津市大茂化学试剂厂; KCl、四苯基氯化磷、二氯异氰尿酸钠、二溴氰基乙酰胺和氯霉素, 上海麦克林生化科技股份有限公司; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 上海碧云天生物技术股份有限公司; MHA, 阿勒山(广州)生物科技有限公司; 戊二醛, 山东安捷高科消毒科技有限公司; 苯氧乙醇, 上海笛柏生物科技有限公司; 苯扎氯氨、异噻唑啉酮和次氯酸钠, 山东科源生化有限公司; PowerSoil®DNA 分离试剂盒, 美国 Mo Bio Laboratories 公司。

Multiskan FC 型酶标仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SPX-300B-G 型恒温培养箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; 110703001 型麦氏比浊管, 湖南比克曼生物科技有限公司; HQ40d 型多参数水质分析仪, 美国 HACH 公司; Regulus8100 型扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; Dimension Icon 型原子力显微镜(AFM), 德国 Bruker 公司; PE250 型高通量测序平台, 美国 Illumina 公司。

1.2 细菌菌株及其培养

本复配杀菌剂的配方初筛与优化基于从污染膜表面提取的混合微生物群落, 旨在模拟实际生物污染的复杂性。为深入探究其抗菌机制, 本研究选用该群落中的最优势菌属假单胞菌属(*Pseudomonas* spp.)作为代表性靶标, 进行后续的定量分析。

用于杀菌剂筛选实验的菌株为 *Pseudomonas*, 其隶属变形菌门(Proteobacteria)。在杀菌剂敏感性测试中, 先将 *Pseudomonas* 划线接种于 LB 琼脂平板, 37 °C 培养过夜; 挑取新鲜单菌落接种至 LB 液体培养基中, 37 °C 摇床振荡培养过夜。将菌液转接至新鲜培养基中, 继续培养至对数生长期(菌液浓度达 6×10^8 CFU/mL), 再经系列稀释至最终菌液浓度为 1×10^6 CFU/mL^[8]。

1.3 复配杀菌剂的配制

基于前期对实验菌株 *Pseudomonas* 的抗菌敏感性筛选结果, 本研究开发一种复配杀菌剂。该杀菌剂由多种具有协同抗菌机制的市售杀菌成分复配而成, 主要活性成分包括异噻唑啉酮、苯扎氯氨和次氯酸钠等。在配制过程中, 各组分根据正交实验优化确定的配比进行称量, 溶解于无菌去离子水中, 经磁力搅拌充分混匀, 制备成 1000 mg/L 储备液。该储备液在 4 °C 避光保存, 实验时根据需求将其稀释至相应工作浓度使用。

1.4 杀菌剂敏感性测试

杀菌剂敏感性测试采用纸片扩散法, 严格按照美国临床和实验室标准委员会(CLSI)推荐的操作规程执行^[8]。将 *Pseudomonas* 的新鲜单菌落接种于生理盐水中, 调整菌液浓度至 0.5 麦氏比浊单位(麦氏比浊法), 确保菌液浓度一致。使用无菌棉签浸润菌液后, 均匀涂布于 MHA 平板表面。滤纸片吸取 10 μL 32 mg/L 的待测杀菌剂溶液, 并以氯霉素(30 μg)作为 *Pseudomonas* 的阳性对照, 无菌去离子水作为阴性对照。将浸渍后的滤纸片均匀置于琼脂表面, 37 °C 过夜培养。培养结束后, 观察平板上抑菌圈的形成情况, 用游标卡尺准确测量抑菌圈直径, 以评估杀菌剂的抗菌效果。

1.5 最小抑菌浓度(MIC)的测定

抗菌活性的检测采用微量肉汤稀释法, 严格参照美国临床和实验室标准委员会(CLSI)指南, 在无菌条件下 96 孔板中进行^[8]。将四苯基氯化磷、二氯异氰尿酸钠、戊二醛、苯氧乙醇、二溴氰基乙酰胺、苯扎氯氨、异噻唑啉酮及自配的复配杀菌剂配制成水溶液, 按照每孔 100 μL 在微孔板中进行梯度稀释, 稀释范围设定为 0.125~64 mg/L。每孔接种 50 μL 菌悬液(菌浓度为 1×10^6 CFU/mL), 使最终菌液浓度为 5×10^5 CFU/mL。以氯霉素作为阳性对照, 无菌去离子水作为阴性对照。将 96 孔板在 37 °C 条件下培养 20 h。使用酶标仪测定 600 nm 处的吸光度, 以评估细菌生长情况, 进而确定各杀菌剂的抗菌活性及其最低抑菌浓度^[25]。

1.6 废水及污染膜分析

本研究自 2024 年 6 月起, 对 RO 系统进、出水水质进行连续监测, 用 HQ40d 型多参数水质分析仪测量水样的电导率^[26], 通过重量法测定水样中总溶解性固体(TDS)含量^[27], 以评估系统的脱盐性能。

对 2024 年 6 月采集未经任何化学清洗且已经连续运行 4 个月的污染 RO 膜样本进行解剖分析。解剖后的膜样本使用扫描电子显微镜观察其微观形貌; 使用原子力显微镜对污染层的三维表面形貌及粗糙

度进行定量分析; 基于 Illumina MiSeq 高通量测序平台, 对污染膜表面微生物群落进行系统性分析。采用 PowerSoil®DNA 分离试剂盒提取总 DNA, 使用引物 338F/806R 对 16S rRNA 基因 V3-V4 区进行 PCR 扩增; 扩增产物经纯化后, 利用 Illumina Miseq 平台进行双端测序, 最终通过香农 (Shannon) 指数和 Chao1 指数评估微生物群落的 α 多样性特征, 揭示污染膜表面微生物的结构及多样性情况。

1.7 中试系统与运行参数

中试研究在天津一座再生水厂的 RO 单元进行。该中试系统的核心组件为一支 8 英寸卷式 RO 膜元件 (型号为 GTRO8040), 总有效膜面积为 26.2 m²。系统在实验期间操作压力保持在 0.8 MPa, 设计回收率为 75%。系统进水为该厂经前置处理的二级出水, 其关键水质指标为: 化学需氧量 (COD) <30 mg/L, 电导率 4200~4500 μ S/cm, pH 为 6.8~7.2。

2 结果与讨论

2.1 RO 膜表面污染形态及菌群结构分析

污染 RO 膜表面微观形貌如图 1 所示。在低倍率下, 膜表面呈现板片状结构, 虽整体保持较为完整的薄膜铺展形态, 但可见由于长期运行造成的明显裂纹与破损, 表明膜材质已发生一定程度的机械性损伤^[28]。中倍率图像显示, 膜表面覆盖有不规则且分布不均的沉积层, 局部区域可见微细颗粒及疏松的胶状物, 反映出污染物的复杂构成。在高倍率下观察发现, 颗粒状晶体与聚集状物质的存在, 推测该污染层是由无机盐结垢与生物物质共同形成的致密复合污染层^[29]。

污染 RO 膜表面形态及微生物群落组成如图 2 所示。由 AFM 三维形貌图可以看出, 膜的平均粗糙度为 195 nm, 进一步确认了污染膜表面的粗糙且不均匀起伏特征, 这种复杂的表面结构为微生物定殖和生物膜的形成提供了有利的物理环境。基于 16S rRNA 基因测序的微生物群落分析显示, *Proteobacteria* 作为污染膜表面的优势菌门, 其相对丰度高达 78%, 其次为放线菌门 (*Actinobacteriota*), 相对丰度约为 20%。这一结果与现有研究中认为 *Proteobacteria* 是再生水厂二级出水主要核心菌群的结论高度吻合^[30-32], 表明该类菌群在膜污染形成过程中占据主导地位。属水平群落结构分析显示, *Pseudomonas* 为污染膜表面的最优势菌属, 其相对丰度为 61%。其他占比较高的菌属为金黄杆菌属 (*Chryseobacterium*, 12%)、阿菲波菌属 (*Afipia*, 9%) 和黄杆菌属 (*Flavobacterium*, 8%) 等。

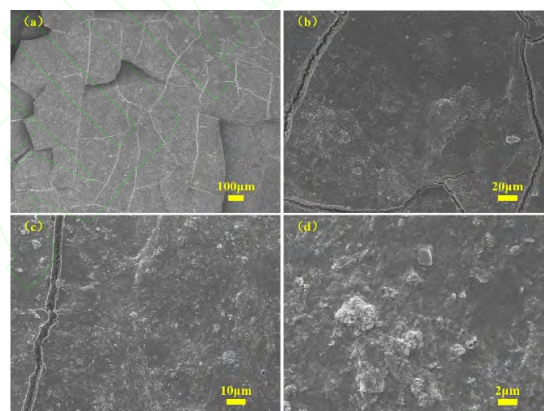


图 1 污染 RO 膜表面微观形貌 (SEM)

Fig.1 Microstructure of the Fouled RO Membrane Surface (SEM)

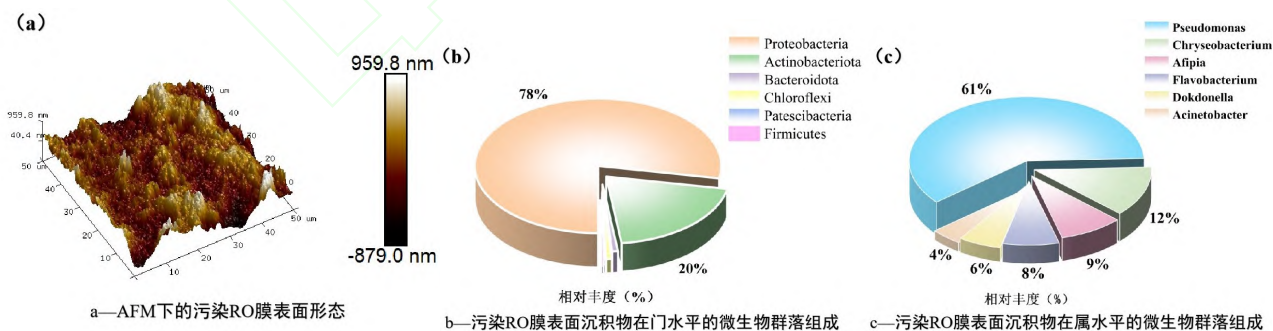


图 2 污染 RO 膜表面形态及微生物群落组成

Fig. 2 Surface morphology and microbial community composition of the fouled RO membrane

2.2 抑菌圈试验及敏感性分析

以 *Pseudomonas* 为代表菌株, 并选用氯霉素作为阳性对照, 评估四苯基氯化磷、二氯异氰尿酸钠、戊二醛、苯氧乙醇、二溴氰基乙酰胺、苯扎氯

氨、异噻唑啉酮及自制复配杀菌剂的抗菌活性。采用纸片扩散法进行初步检测, 结果如图 3 所示。在较高浓度 (256 mg/L) 条件下, 四苯基氯化磷、二氯异氰尿酸钠、戊二醛、苯氧乙醇及二溴氰基乙酰胺

未产生可测量抑菌圈, 表明其对目标菌株无效 (图 3 (a) — (e))。苯扎氯氨的抑菌圈直径为 0 mm (图 3 (f))。在等质量浓度 (32 mg/L) 条件下, 异噻唑啉酮与自制复配杀菌剂对 *Pseudomonas* 表现出显

著的抑菌效果, 其抑菌圈直径分别为 (8.00 ± 0.05) mm (图 3 (g)) 和 (9.00 ± 0.05) mm (图 3 (h))。结果表明, 自制复配杀菌剂的抑菌效果最佳。

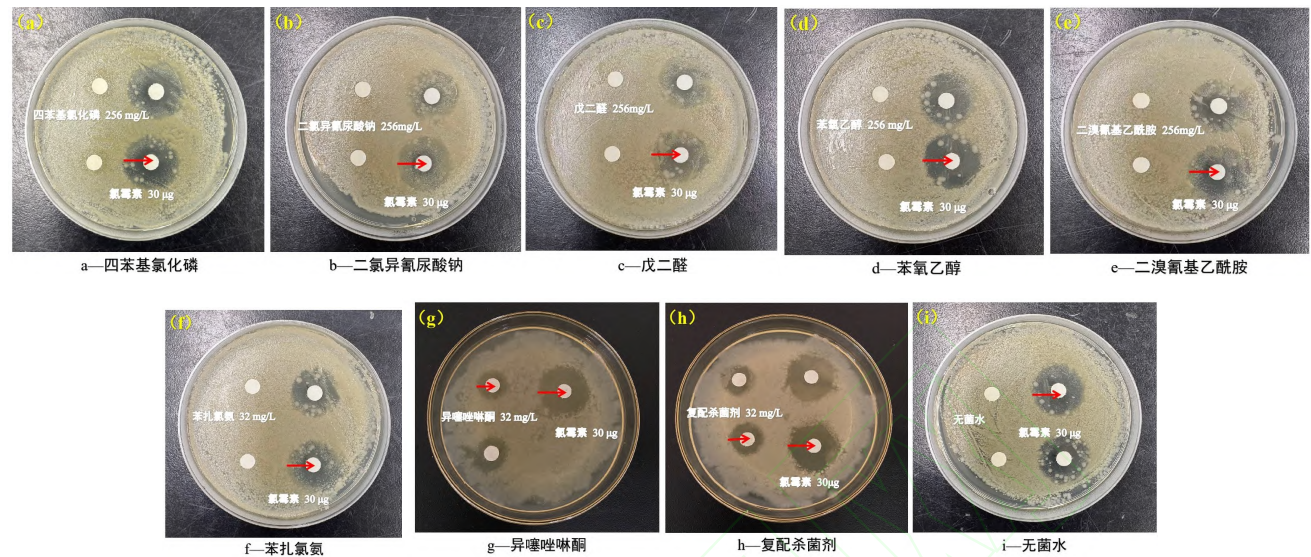


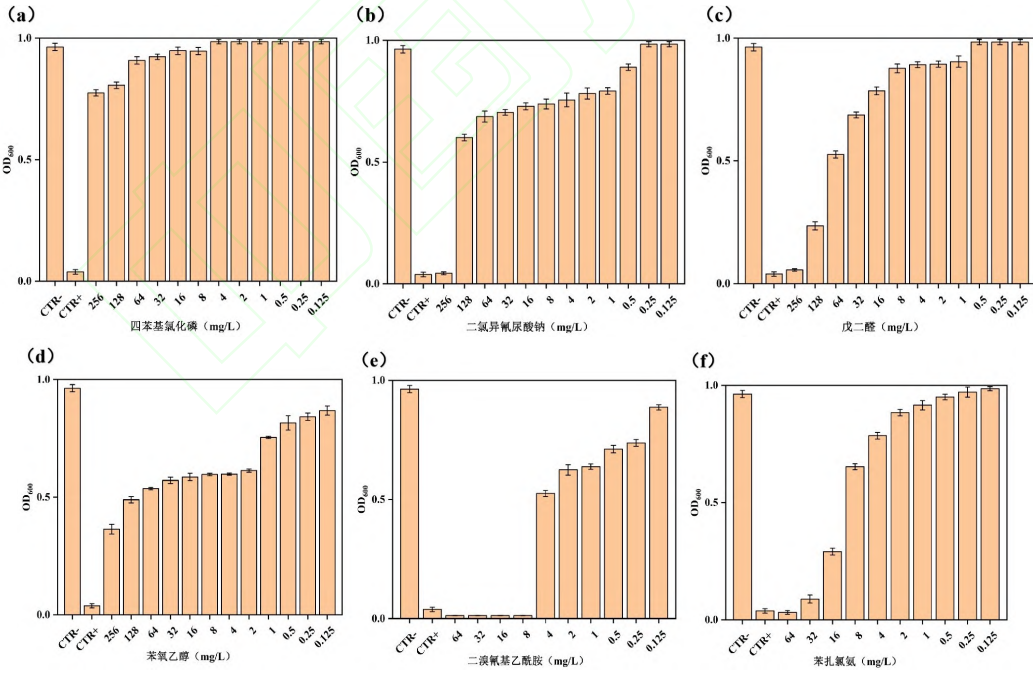
图 3 采用纸片扩散法评估杀菌剂对 *Pseudomonas* 的抑制效果

Fig.3 Assessment of the inhibitory effect of the bactericide against *Pseudomonas* using the disk diffusion method

2.3 优势菌株的杀菌剂筛选及效果比较

尽管抑菌圈直径大小可定性反映杀菌剂的抗菌能力, 但其结果受到杀菌剂在琼脂中扩散特性

的影响。为获得更准确的抗菌活性数据, 本研究进一步采用微量肉汤稀释法测定 MIC, 实现定量分析, 结果如图 4 所示。



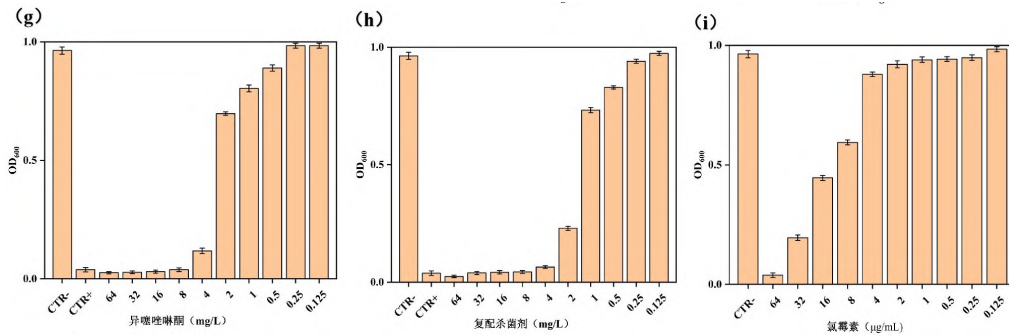


图4 杀菌剂处理后 *Pseudomonas* 在 600 nm 吸光度处细菌生长的直方图

Fig.4 Histogram of bacterial growth of *Pseudomonas* at 600 nm absorbance after treatment with biocides

由图 4 可知,二溴氰基乙酰胺和异噻唑啉酮对 *Pseudomonas* 的 MIC 均为 8 mg/L,表现出较强的抑菌活性;苯扎氯氨的 MIC 为 32 mg/L,也显示出一定的抑菌效果;而自配的复配杀菌剂显示出最佳抑菌效果, MIC 仅为 4 mg/L,显著优于单一组分杀菌剂,表明复配制剂在协同作用下能够更有效地抑制假单胞菌的生长。相比之下,四苯基氯化磷、二氯异氰尿酸钠、戊二醛和苯氧乙醇在测试浓度范围内未表现出显著的抑菌效果,其 MIC 均高于最高测试浓度,表明 *Pseudomonas* 对这些杀菌剂的敏感性较低或具有一定耐受性,该现象可能是由于 *Pseudomonas* 自身的细胞壁结构和外膜脂多糖层的屏障作用,降低了部分杀菌剂的穿透能力^[33]。

2.4 复配杀菌剂在污水处理中的应用效果

为验证实验室筛选所得的复配杀菌剂在实际污水处理系统中的适用性,进行了中试系统投加实验。该中试实验旨在验证基于污染膜表面混合微生物群落筛选所得的复配杀菌剂在实际污水处理系统中的适用性与广谱控制潜力。在完成污染膜样本采集与分析后,为评估杀菌剂对现有生物污染的控制能力,在未进行离线化学清洗的条件下,恢复系统运行并开始实验。实验期间,系统常规防垢措施(定时投加防垢剂)保持不变。在此实际工况下,将实验室测定的 MIC 为 4 mg/L 的自配复配杀菌剂以 5 mg/L 的剂量连续投加于该再生水厂 RO 系统进水中,期间持续检测系统的关键运行参数,以评估其对控制生物污染的实际效果。投加复配杀菌剂后厂区运行数据如图 5 所示。

由图 5 (a) 可知,生物污堵发生时,一级产水量显著下降超过 25%。在未进行膜系统离线清洗的情况下,投加复配杀菌剂后,一级产水量迅速恢复至初始产能的 90%以上,同时一级总供水量稳定上升,表明复配杀菌剂对既有生物污染具有良好的在线控制效果,膜通量与系统产水能力得到有效恢

复。由图 5 (b) 的电导率监测结果可知,投加杀菌剂前,系统脱盐率呈下降趋势,平均约为 90%;投加复配杀菌剂后,脱盐率迅速恢复并稳定在 92%以上。尽管提升幅度仅约 2%,但其有效遏制了性能下降趋势,并将脱盐率维持在较高水平,表明该杀菌剂在有效控制生物污染的同时未损害膜的分离性能。结合现场运行情况,投加杀菌剂有效缓解了流道内生物膜堵塞,降低了水流阻力,这对于减少系统运行能耗及延长膜元件清洗周期具有重要意义。

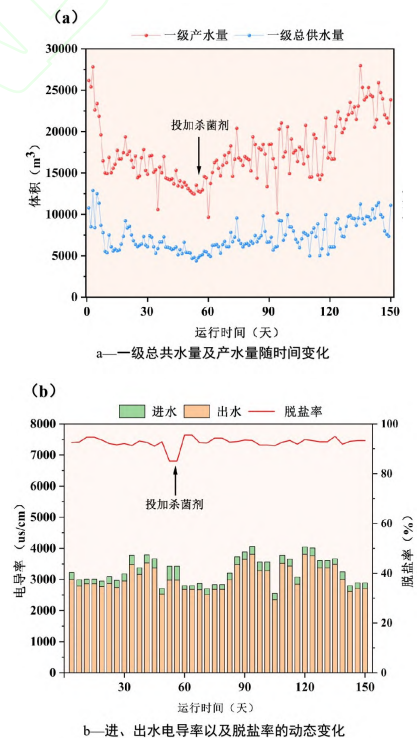


图5 投加复配杀菌剂后厂区运行数据

Fig.5 Operational data of the plant area after adding formulated biocide

复配杀菌剂在实际水质条件下表现出的优异抑菌效果,归因于其基于“群落解析-靶向筛选”的设计策略。该策略通过解析污染膜表面微生物群落结

构以锁定关键致污菌, 并以其为标靶进行杀菌剂组分的协同复配与效能优化。实验室药敏试验显示, 该复配杀菌剂对代表性菌株 *Pseudomonas* 具有较强的抑制活性。多组分协同作用可能通过不同的抗菌机制延缓菌株耐药性的产生, 因而在复杂水质环境中仍能保持稳定且广谱的抗菌性能。由于实际水体中存在的有机物及悬浮物会对杀菌剂活性产生一定抑制作用, 因此导致实际投加浓度 (5 mg/L) 略高于实验室测定的 MIC 值 (4 mg/L), 但在该低剂量下仍实现了显著的污染控制效果, 充分验证了该复配杀菌剂在实际水质条件下的技术可行性。更为重要的是, 其有效抑菌浓度明显低于本研究中表现最佳的单一杀菌剂 (二溴氰基乙酰胺和异噻唑啉酮, MIC 均为 8 mg/L), 表明在实际相同的抑菌效果的前提下, 复配杀菌剂的理论投加量可减少约 50%, 展示出较强的运行成本控制潜力。

复配杀菌剂的显著协同增效作用可能源于组分间多重抗菌机制。异噻唑啉酮能有效穿透细胞膜并抑制关键代谢酶的活性^[34], 而苯扎氯氨作为阳离子表面活性剂可破坏膜完整性并导致胞内物质渗漏^[35], 两者联用可对细胞结构产生协同破坏效应。此外, 次氯酸钠通过氧化作用削弱生物膜的结构^[36], 可能进一步增强杀菌剂组分对膜内附着菌的渗透和清除能力。类似的复配体系已在研究中通过分数抑菌浓度指数 (FIC) 证实具有协同或相加效应^[37-38], 为本复配体系的协同作用提供了理论支持。因此, 复配杀菌剂在实际应用中展现出的高效与持久性, 可能与其多靶点、多机制的协同抗菌策略密切相关。

2.5 环境安全性与经济效益分析

在实际工程应用中, 杀菌剂的选用需综合评估其环境安全性与技术经济性。本研究开发的复配杀菌剂在环境安全性方面具备良好基础, 其主要活性成分 (异噻唑啉酮、苯扎氯氨和次氯酸钠等) 在环境水体中易发生水解与生物降解, 环境持久性较低, 从而降低了残留及环境累积风险^[39-40]。从工艺路径来看, 杀菌剂投加于 RO 系统进水端, 而反渗透膜对于相对分子质量 >100 的有机物具有超过 99% 的截留率^[41], 有效阻隔了药剂分子的穿透, 并保障了产水水质安全。在实际运行中, 采用 5 mg/L 的连续低剂量投加模式, 药剂在系统内经历水体稀释、自然降解以及膜截留等多重过程, 其残留于出水中的风

险总体可控。相较于传统氯系消毒剂易与水体中有机物反应, 生成具有生态毒性的持久性卤代副产物 (如三卤甲烷)^[7], 本复配体系在反应路径上有所不同, 预期生成此类有害副产物的风险显著降低。

在技术经济性方面, 该复配杀菌剂展现出“低剂量、高效率”的显著优势。其核心在于极低的 MIC (4 mg/L), 仅为单一杀菌剂异噻唑啉酮与二溴氰基乙酰胺的一半, 这意味着在达到同等实验抑菌效果时, 理论活性成分投加量可减少 50%。为量化评估其直接经济效益, 本研究以中试验证的有效投加浓度与实验室 MIC 为关键参数, 结合市场调研价格, 核算并对比了不同杀菌剂的单位处理成本。本研究的再生水厂 RO 系统日产水能力为 24 万立方米。基于此规模, 以达到相近生物污染控制效果的中试投加质量浓度 (表 1) 为基础, 按照式 (1) 计算日处理成本^[42]。

$$T=Q\times P \tag{1}$$

式中: T 为日处理成本, 元/日; Q 为日处理水量, m^3/d ; P 为单位处理成本, 元/ m^3 。

在可比控效果下, 各药剂的直接处理成本核算结果见表 1。由表 1 可知, 自研复配杀菌剂的单位处理成本为 0.060~0.075 元/ m^3 , 对应日处理成本为 1.44~1.80 万元。若采用抑菌效果最佳的单一杀菌剂异噻唑啉酮, 日成本则为 1.87~2.88 万元。相比之下, 使用自研复配杀菌剂每日可节约成本 0.07~1.44 万元。按年运行 330 d 计算, 在此规模下, 采用自研复配杀菌剂的年直接药剂成本约为 475.20~594.00 万元。与抑菌效果最佳的单一杀菌剂异噻唑啉酮相比 (其年直接药剂成本为 617.80~950.40 万元), 每年可节约成本约 23.10~475.20 万元, 经济性显著。自研复配杀菌剂的经济优势, 直接源于复配产生的协同增效作用, 其有效投加量仅约为单一药剂的 42% (相较异噻唑啉酮)。此外, 中试运行数据显示, 投加该药剂后流道阻力下降、膜清洗周期延长, 预计可进一步降低化学清洗频率、维护成本及系统能耗, 带来可观的间接经济效益。因此, 针对大规模再生水 RO 系统, 该自研复配杀菌剂通过“低剂量-高效率”的技术路径, 在达到预定污染控制效果时, 不仅具备明确且稳健的直接经济性, 还兼具潜在的间接运行成本节约优势, 为其工程化应用提供了有力的经济学依据。

表 1 自研复配杀菌剂与市售单一杀菌剂经济效益对比

Tab. 1 Economic benefit comparison between the self-developed formulated biocide and commercial single-component biocides

杀菌剂	MIC/ (mg/L)	中试投加浓度/ (mg/L)	市场价格/ (万元/吨)	单位处理成本/ (元/m ³)
自研复配杀菌剂	4	5	1.20~1.50	0.060~0.075
异噻唑啉酮	8	12	0.65~1.00	0.078~0.120
二溴氰基乙酰胺	8	12	2.20~2.60	0.264~0.312
苯扎氯氨	32	34	1.00~1.60	0.340~0.544

3 结 论

本研究系统解析了再生水厂 RO 膜的污染特征及优势菌群结构。通过 SEM 和 AFM 技术揭示了污染膜表面的复杂微观形貌与高粗糙度，为微生物定殖与生物膜形成提供了有利条件。16S rRNA 测序进一步表明，*Proteobacteria* (78%) 为膜表面绝对优势菌门，其中 *Pseudomonas* (61%) 为最优势菌属，表明其在膜污染形成中起主导作用。因此，本研究以 *Pseudomonas* 为代表性靶标筛选杀菌剂，自研复配杀菌剂对 *Pseudomonas* 的 MIC 低至 4 mg/L，抑菌圈直径达 (9.00±0.05) mm，协同增效作用显著。该复配剂的配方基于从污染膜提取的混合菌群进行初筛与优化，实现对复杂污染群落的综合控制。通过中试规模现场投加，复配杀菌剂显著缓解了 RO 膜系统生物污堵，系统一级产水量恢复至初始产能 90% 以上，脱盐率稳定在 92%，同时有效降低流道阻力，延长膜清洗周期，证实了其技术可行性与经济效益。综上所述，本研究开发的复配杀菌剂通过靶向优势菌群与多重抗菌机制，为 RO 膜生物污染的高效防控提供了切实可行的解决方案。本研究不仅深化了污水厂 RO 膜污染形成机理的理解，同时为高效抑制膜污染、延长膜组件使用寿命提供了创新且实用的杀菌剂策略，具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Chen Shicheng, Liao Lisheng, Wang Mingxi. Editorial: opportunistic pathogens: pathogenesis and multi-drug resistance mechanisms[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2025, 16:1597769.

[2] Hamilton K, Reyneke B, Waso M, et al. A global review of the microbiological quality and potential health risks associated with roof-harvested rainwater tanks[J]. *NPJ Clean Water*, 2019, 2(1):7.

[3] Alexander D, Martin E, Axel K. Experimental based experiences with the introduction of a water safety plan for a multi-located university clinic and its efficacy according to WHO recommendations[J]. *BMC Public Health*, 2007, 7(1):34.

[4] Tachikawa M. Biofilms and oxidizing biocides; evaluation of disinfection and removal effects by using established microbial systems[J]. *Yakugaku Zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 2017, 137(6):707-717.

[5] Fiorentino A, Ferro G, Alferez C M, et al. Inactivation and regrowth of multidrug resistant bacteria in urban wastewater after disinfection by solar-driven and chlorination processes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2015, 148:43-50.

[6] Song Xinyu, Vossebein L, Zille A. Efficacy of disinfectant-impregnated wipes used for surface disinfection in hospitals: a review[J]. *Antimicrobial Resistance and Infection Control*, 2019, 8(1):139.

[7] Wolfe M K, Gallandat K, Daniels K, et al. Handwashing and Ebola virus disease outbreaks: a randomized comparison of soap, hand sanitizer, and 0.05% chlorine solutions on the inactivation and removal of model organisms *Phi6* and *E. coli* from hands and persistence in rinse water[J]. *PLOS One*, 2017, 12(2): e0172734.

[8] Pironti C, Dell'Annunziata F, Giugliano R, et al. Comparative analysis of peracetic acid (PAA) and permaleic acid (PMA) in disinfection processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 797:149206.

[9] Mazur D M, Lebedev A T. Transformation of organic compounds during water chlorination/bromination: formation pathways for disinfection by-products (a review)[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 77(14):1705-1728.

[10] Lancioni N, Parlapiano M, Sgroi M, et al. Polyethylene pipes exposed to chlorine dioxide in drinking water supply system: a critical review of degradation mechanisms and accelerated aging methods[J]. *Water Research*, 2023, 238:120030.

[11] Tuck B, Watkin E, Somers A, et al. Enhancing biocide efficacy: targeting extracellular DNA for marine biofilm disruption[J]. *Microorganisms*, 2022, 10: 1227.

[12] Sharma M, Liu Hongwei, Chen Shiqiang, et al. Effect of selected biocides on microbiologically influenced corrosion

- caused by *Desulfovibrio ferrophilus* IS5[J]. Scientific Reports, 2018, 8:16620.
- [13] 刘立, 方晓君, 张永强. 稳定性二氧化氯杀菌剂的研究及现场应用[J]. 材料保护, 2020, 53(4):131-135.
- [14] 李晴. 过氧乙酸高级氧化消毒技术对水体中耐药性去除机制及应用研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2025.
- [15] Xu Dake, Jia Ru, Li Yingchao, et al. Advances in the treatment of problematic industrial biofilms[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2017, 33: 97.
- [16] Chang S Y, Huang S Y, Chu Y R, et al. Antimicrobial and anticorrosion activity of a novel composite biocide against mixed bacterial strains in Taiwanese marine environments[J]. Materials, 2021, 14: 6156.
- [17] Wang Junlei, Liu Hongfang, Mohamed M, et al. Mitigation of sulfate reducing *Desulfovibrio ferrophilus* microbiologically influenced corrosion of X80 using THPS biocide enhanced by Peptide A[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 107: 43-51.
- [18] Unsal T, Wang D, Kumseranee S, et al. d-Tyrosine enhancement of microbicide mitigation of carbon steel corrosion by a sulfate reducing bacterium biofilm[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2021, 37: 103.
- [19] Jia Ru, Unsal T, Xu Dake, et al. Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: a state of the art review[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019, 137: 42-58.
- [20] Wen Jie, Zhao Kaili, Gu Tingyue, et al. A green biocide enhancer for the treatment of sulfate-reducing bacteria (SRB) biofilms on carbon steel surfaces using glutaraldehyde[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63: 1102-1106.
- [21] Wen Jie, Xu Dake, Gu Tingyue, et al. A green triple biocide cocktail consisting of a biocide, EDDS and methanol for the mitigation of planktonic and sessile sulfate-reducing bacteria[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2012, 28: 431-435.
- [22] Hassan R M, Yehia H, El-Behairy M F, et al. Design and synthesis of new quinazolinone derivatives: investigation of antimicrobial and biofilm inhibition effects[J]. Molecular Diversity, 2025, 29(1): 21-42.
- [23] Xie Yijia, Liu Huanhuan, Teng Zihao, et al. Nanomaterial-enabled anti-biofilm strategies: new opportunities for treatment of bacterial infections[J]. Nanoscale, 2025, 17(10): 5605-5628.
- [24] Al-Madboly L A, Aboulmagd A, El-Salam M A, et al. Microbial enzymes as powerful natural anti-biofilm candidates[J]. Microbial Cell Factories, 2024, 23(1): 343.
- [25] Franci G, Folliero V, Cammarota M, et al. Epigenetic modulator UVI5008 inhibits MRSA by interfering with bacterial gyrase[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1):13117.
- [26] 苏玲燕, 刘保锋, 刘晓林, 等. 水质电导率测定方法[J]. 化学分析计量, 2019, 28(S1):37-40.
- [27] 全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会 (SAC/TC 93). 地下水水质分析方法第 9 部分: 溶解性固体总量的测定重量法: DZ/T 0064.9-2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021.
- [28] Alkhousaam A, Alabtah F G, Khraisheh M. Evolution of surface damage of thin film composite (TFC) reverse osmosis (RO) membranes under controlled hygro-mechanical conditions[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 39:102911.
- [29] 倪军杰. 化工废水处理中反渗透膜污堵情况系统性分析[J]. 山东化工, 2025, 54(15): 186-189.
- [30] Li Zihao, Ni Guowei, Wang Jinlong, et al. Fouling characteristic of reverse osmosis membrane for reclaimed water treatment operating under cold winter condition[J]. Desalination, 2023, 549:116309.
- [31] Chen Chao, Yang Yu, Graham N J D, et al. A comprehensive evaluation of the temporal and spatial fouling characteristics of RO membranes in a full-scale seawater desalination plant[J]. Water Research, 2024, 249:120914.
- [32] Chen Lin, Wang Yuchen, Chen Zaiyu, et al. The fouling layer development on MD membrane for water treatments: an especial focus on the biofouling progress[J]. Chemosphere, 2021, 264(2):128458.
- [33] Verdial C, Serrano I, Tavares L, et al. Mechanisms of antibiotic and biocide resistance that contribute to *Pseudomonas aeruginosa* persistence in the hospital environment[J]. Biomedicines, 2023, 11(4):1221.
- [34] 荆二勇. BIT 对灰霉菌抑菌活性及抑菌机制的初步研究[D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [35] Zheng Xiaoshan, Li Rui, Wang Ting, et al. Unraveling antibacterial mechanisms of surfactants against *Staphylococcus aureus* via single-cell Raman spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2025, 97(17): 9202-9211.
- [36] 闫玉卿, 张一敏, 董鹏程, 等. 次氯酸钠对德尔卑沙门氏菌生物被膜的抑制作用及机制[J]. 食品科学, 2021, 42(13): 1-9.

- [37] Zhou Gang, Wang Yingsi, Peng Hong, et al. Proteomic signatures of synergistic interactions in antimicrobials[J]. *Journal of Proteomics*, 2023, 270: 104743.
- [38] Pablos C, Romero A, De Diego A, et al. Novel antimicrobial agents as alternative to chlorine with potential applications in the fruit and vegetable processing industry[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2018, 285: 92-97.
- [39] Hu Chenyan, Tang Lizhu, Sun Baili, et al. Mechanism-driven design of isothiazolinone alternatives[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(14): 6983-6992.
- [40] Fuchsman P, Fетters K, O'Connor A, et al. Ecological risk analysis for benzalkonium chloride, benzethonium chloride, and chloroxylenol in US disinfecting and sanitizing products[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2022, 41(12): 3095-3115.
- [41] Pizzichetti A R, Pablos C, Alvarez-Fernandez C, et al. Kinetic and mechanistic analysis of membrane fouling in microplastics removal from water by dead-end microfiltration[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109338.
- [42] 刘俏. 油田杀菌剂杀菌效能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2022.