

# 二氧化氯粉劑活化特性與對香料穩定性影響之研究

謝易達、游銅錫

E-mail: 9806852@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

二氧化氯 (Chlorine dioxide) 是一種可用於直接接觸食品與飲用水殺菌的消毒劑，擁有其他殺菌產品所沒有的優勢，相對應用領域十分廣泛。

濃度分析方法採用滴定法測定二氧化氯含量，利用分光光度計對照出濃度與吸光值之線性相關性，推算線性迴歸方程式，作為濃度的測定與分析依據；依此利用分光光度法測定二氧化氯粉劑在活化放置過程之穩定性。

第一部份二氧化氯粉劑活化試驗結果顯示，在避光條件下可降低其降解速率；溫度對二氧化氯的影響在揮發速率上高於降解速率。降低溶液中之二氧化氯活化濃度可有效延緩二氧化氯的降解與揮發速率，粉劑活化時其溶液pH值波動是受到二氧化氯降解速率之影響。

第二部份在真空包裝保存中，因包裝內空氣水份的減少使粉劑受水氣影響的因子降低而得到較好的保存效果；包裝材質的挑選上，建議採用單一材質的厚質PE袋為其包材。因二氧化氯粉劑會使複合包材的黏合劑變質，讓兩種黏合材質剝離滲出變質之黏合劑，而在剝離處產生空隙讓水氣趁虛而入影響粉劑穩定性。

第三部份討論合適用於二氧化氯之香料單體，整體試驗結果比較後發現，eugenol擁有與二氧化氯作用時較穩定的成分特性，在挑選香料時可以選擇其做為添加原料的參考。

關鍵詞：二氧化氯、單體香料、貯藏試驗

## 目錄

封面內頁
簽名頁
授權書iii
中文摘要iv
英文摘要v
誌謝vi
目錄vii
圖目錄xiv
表目錄xvii

1. 緒言1
2. 文獻回顧2
2.1 二氧化氯介紹2
2.1.1 基本性質2
2.1.2 物理化學特性2
2.2 光譜特性5
2.3 二氧化氯的消毒機制6
2.4 二氧化氯使用形式介紹10
2.4.1 水溶液殺菌形式10
2.4.2 氣體殺菌形式12
2.4.3 噴霧殺菌形式16
2.4.4 二氧化氯冰形式16
2.5 解離作用與消毒副產物之生成機17
2.5.1 光解效應17
2.5.2 解離作用18
2.5.2.1 氧化分解21
2.5.2.2 Chlorine 與ClO <sub>2</sub> 的反應22
2.5.2.3 Chlorine 與ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 的反應22

2.5.2.4	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 形成原因	23
2.5.2.5	HOCI與OCI <sup>-</sup> 的反應	23
2.6	二氧化氯對於有機物之氧化反應	27
2.6.1	二氧化氯與碳氫化合物之反應	29
2.6.2	ClO <sub>2</sub> 與酚類之反應。	30
2.6.3	與醛類的反應	31
2.7	氧化劑應用於臭味消除	31
2.8	安全性	35
2.9	毒性調查研究	36
2.10	對食品營養成分的影響	38
2.11	二氧化氯製備方法	39
2.12	穩定型二氧化氯簡介	40
2.13	固體製劑研究進展	41
2.14	二氧化氯濃度分析方法	41
2.15	單體香料簡介	42
3.	二氧化氯濃度分析方法	46
3.1	前言	46
3.2	材料與方法	46
3.2.1	實驗藥品	46
3.2.2	實驗儀器	47
3.2.3	硫代硫酸鈉標準溶液的配置	47
3.2.4	硫代硫酸鈉標準溶液標定	48
3.2.4.1	KIO <sub>3</sub> 標定法	48
3.2.4.2	重鉻酸鉀標定法	48
3.2.4.3	澱粉指示劑	49
3.2.4.4	5% 硫酸溶液	49
3.2.4.5	磷酸緩衝溶液	49
3.2.4.6	10% 丙二酸溶液	50
3.2.5	二氧化氯溶液製作	50
3.2.5.1	自製二氧化氯	50
3.2.5.2	中性二氧化氯	52
3.2.5.3	酸性二氧化氯	52
3.3	結果與討論	52
3.3.1	二氧化氯活化確認	52
3.3.2	自由有效氯濃度測定	53
3.3.3	二氧化氯濃度分析方法	55
3.3.3.1	分析步驟	56
3.3.3.2	二氧化氯濃度測定結果處理	57
3.3.3.3	二氧化氯標準曲線繪製	57
3.4	小結	58
4.	二氧化氯粉劑活化試驗	62
4.1	前言	62
4.2	研究方法	62
4.2.1	實驗藥品	62
4.2.2	實驗儀器	63
4.2.3	研究流程	63
4.2.4	二氧化氯濃度分析方法	64
4.3	結果與討論	64
4.3.1	高濃度粉劑活化試驗	64
4.3.1.1	二氧化氯粉劑活化方法	64
4.3.1.2	溫度對二氧化氯的影響	64
4.3.1.3	光線對二氧化氯的影響	65
4.3.1.4	二氧化氯活化期間pH值變化	66

4.3.2 酸性水質對高濃度二氧化氯粉劑活化試驗	69
4.3.2.1 二氧化氯粉劑活化方法	69
4.3.2.2 在酸性水質中溫度對二氧化氯的影響	69
4.3.2.3 在酸性水質中光線對二氧化氯的影響	70
4.3.2.4 在酸性水質中二氧化氯活化期間pH值變化	70
4.3.3 低濃度粉劑活化試驗	74
4.3.3.1 不同劑量低濃度中性二氧化氯活化方法	74
4.3.3.2 不同劑量低濃度酸性二氧化氯活化方法	74
4.3.3.3 不同添加量的二氧化氯粉劑活化後濃度變化	77
4.3.3.4 低濃度中性二氧化氯活化方法	77
4.3.3.5 低濃度酸性二氧化氯活化方法	77
4.3.3.6 溫度對低濃度中性二氧化氯粉劑活化的影響	78
4.3.3.7 光線對低濃度二氧化氯粉劑活化的影響	78
4.3.3.8 低濃度二氧化氯活化期間pH值變化	78
4.3.4 在封閉容器中的低濃度二氧化氯粉劑活化試驗	79
4.3.4.1 低濃度中性二氧化氯活化方法	79
4.3.4.2 低濃度酸性二氧化氯活化方法	79
4.3.4.3 溫度對在封閉容器中的低濃度二氧化氯粉劑活化影響	80
4.3.4.4 在封閉容器中的低濃度二氧化氯粉劑活化對pH之影響	80
4.3.5 氯化鈣溶液對二氧化氯活化影響	85
4.3.5.1 低濃度中性二氧化氯粉劑利用氯化鈣溶液活化方法	85
4.3.5.2 溫度對在氯化鈣溶液中的低濃度二氧化氯粉劑活化影響	85
4.3.5.3 光線對在氯化鈣溶液中的低濃度二氧化氯粉劑活化影響	86
4.3.5.4 在氯化鈣溶液中的低濃度二氧化氯粉劑活化期間pH值變化	86
4.4 小結	89
5. 二氧化氯粉劑貯藏試驗	91
5.1 前言	91
5.2 研究方法	91
5.2.1 實驗藥品	91
5.2.2 實驗儀器	92
5.2.3 實驗材料	92
5.2.4 二氧化氯濃度分析方法	92
5.2.5 失重率分析	93
5.2.6 二氧化氯產品活化	93
5.2.6.1 低濃度中性二氧化氯活化方法	93
5.2.6.2 低濃度酸性二氧化氯活化方法	93
5.2.7 耐熱試驗方法	95
5.2.7.1 真空包裝與一般包裝之影響試驗	95
5.2.7.2 不同材質照光與避光之影響試驗	95
5.2.7.3 不同材質之影響試驗	96
5.2.8 潮濕環境貯藏試驗	96
5.2.8.1 真空包裝與一般包裝之影響試驗	96
5.2.8.2 不同材質之影響試驗	96
5.3 結果與討論	97
5.3.1 耐熱試驗	97
5.3.1.1 真空包裝與一般包裝之影響	97
5.3.1.2 不同材質照光與避光之影響	98
5.3.1.3 不同材質之影響試驗	98
5.3.2 潮濕貯藏試驗	108
5.3.2.1 真空包裝與一般包裝之影響	108
5.3.2.2 不同材質之影響試驗	109
5.4 小結	116
6. 二氧化氯對香氣化合物單體影響	117

6.1 前言	117
6.2 研究方法	117
6.2.1 實驗器材	117
6.2.2 實驗藥品	117
6.2.3 磷酸緩衝溶液	118
6.2.4 單體分析條件	118
6.2.5 單體香料濃度保留百分比計算	119
6.2.6 反應時間對反應之影響	119
6.2.7 香料單體劑量之影響	120
6.2.8 二氧化氯濃度之影響	120
6.3 結果與討論	120
6.3.1 反應時間對反應之影響	120
6.3.2 香料單體劑量之影響	121
6.3.3 二氧化氯濃度之影響	122
6.4 小結	126
7. 結論	127
參考文獻	129
附錄	139

## 圖目錄

圖 2.1 二氧化氯化學結構與分子並存模式	3
圖 2.2 不同氯鹽的摩爾消光係數	7
圖 2.3 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 和 $\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2^-$ 溶液的光譜圖	8
圖 2.4 穩定型二氧化氯吸收光譜	9
圖 2.5 二氧化氯氧化還原路徑圖	26
圖 2.6 二氧化氯氧化酚路徑	32
圖 3.1 二氧化氯製備裝置與吸收裝置	51
圖 3.2 不同類型二氧化氯吸收光譜圖	54
圖 3.3 二氧化氯濃度與於360nm吸光度檢量線	61
圖 4.1 高濃度中性二氧化氯在不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值之變化	67
圖 4.2 高濃度酸性二氧化氯在不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值之變化	68
圖 4.3 高濃度中性二氧化氯在酸性水質不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值之變化	72
圖 4.4 高濃度酸性二氧化氯在酸性水質不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值之變化	73
圖 4.5 低濃度中性二氧化氯粉劑在不同劑量下活化過程中濃度與pH值變化之比較	75
圖 4.6 低濃度酸性二氧化氯粉劑在不同劑量下活化過程中濃度與pH值變化之比較	76
圖 4.7 低濃度中性二氧化氯在不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值變化	81
圖 4.8 低濃度酸性二氧化氯在不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值變化	82
圖 4.9 低濃度中性二氧化氯粉劑活化於密閉避光容器中不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值之變化	83
圖 4.10 低濃度酸性二氧化氯粉劑活化於密閉避光容器中不同溫度條件下活化過程中濃度與pH值之變化	84
圖 4.11 氯化鈣與二氧化氯吸收光譜圖比較	87
圖 4.12 低濃度中性二氧化氯在氯化鈣溶液中不同溫度條件活化過程中濃度與pH值之變化	88
圖 5.1 貯藏試驗設計流程	94
圖 5.2 中性二氧化氯在單一包裝材質中耐熱試驗貯藏後活化過程中濃度與pH值變化	100
圖 5.3 中性二氧化氯粉劑在複合包裝材質中耐熱試驗貯藏後活化過程中濃度與pH值變化	101
圖 5.4 中性二氧化氯粉劑在不同包裝材質中耐熱試驗貯藏後之失重率變化	102
圖 5.5 中性二氧化氯粉劑在包裝材質中耐熱試驗貯藏後包裝袋外觀	103
圖 5.6 酸性二氧化氯粉劑在單一包裝材質中耐熱試驗貯藏後活化過程中濃度與pH值變化	104
圖 5.7 酸性二氧化氯粉劑在複合包裝材質中耐熱試驗貯藏後活化過程中濃度與pH值變化	105
圖 5.8 酸性二氧化氯粉劑在不同包裝材質中耐熱試驗貯藏後之失重率變化	106
圖 5.9 酸性二氧化氯粉劑包裝材質中耐熱試驗貯藏後包裝袋外觀	107
圖 5.10 中性二氧化氯在不同包裝材質中潮濕環境貯藏後活化過程中濃度與pH值變化	110
圖 5.11 中性二氧化氯在不同包裝材質中潮濕環境貯藏後之失重率變化	111
圖 5.12 中性二氧化氯粉劑在不同包裝材質中潮濕環境貯藏後包裝袋外觀	112

- 圖 5.13酸性二氧化氯粉劑不同包裝材質在潮濕環境貯藏後活化過程中濃度與pH值變化113
- 圖 5.14酸性二氧化氯在不同包裝材質中潮濕環境貯藏後之失重率變化114
- 圖 5.15酸性二氧化氯粉劑不同包裝材質在潮濕環境貯藏後包裝袋外觀115
- 圖 6.1以濃度100mg/L二氧化氯氧化10%香料單體的殘留量(%) 123
- 圖 6.2濃度100mg/L二氧化氯氧化不同濃度香料單體濃度的殘留量(%) 124
- 圖 6.3以不同濃度二氧化氯氧化5%香料單體的殘留量(%) 125

## 表目錄

- 表 2.1二氧化氯的物理特性4
- 表 2.2不同消毒劑之殺菌力、穩定度及pH值影響之比較13
- 表 2.3不同消毒劑對於抑制微生物所需用之接觸濃度與時間乘積比較14
- 表 2.4不同消毒劑對於抑制Giardia、Cryptosporidium所需用之接觸濃度與時間乘積比較15
- 表 2.5美國淨水系統應用二氧化氯的的相關法規發展24
- 表 2.6含氯物種之交互反應情形25
- 表 2.7二氧化氯與水中有機物的反應33
- 表 2.8 二氧化氯及氯氣與水中有機物之反應(續) 34
- 表 2.9各機構認可使用二氧化氯的歷程37
- 表 2.10 二氧化氯生產方法整理41
- 表 2.11二氧化氯分析方法整理45
- 表 3.1自由有效氯與二氧化氯濃度比較60

## 參考文獻

- 1.印藤元一。歐靜枝翻譯。1978。基本香料學。44-46頁。復漢出版社。
- 2.吳志超、楊惠聆、吳俊哲。2002。二氧化氯氧化自來水源水中臭味物質之研究。自來水會刊。21(3):3-22。
- 3.吳詩岳、林佑全。2001。差異小,效果大。化工技術。9:285-293。
- 4.李榕菁。2003。二氧化氯氧化水中腐植酸對消毒副產物生成及控制之研究,逢甲大學碩士論文。台中市。
- 5.周照仁、曾琬甯、朱玉灼。2006。臭氧與二氧化氯處理對鮭肉生魚片品質的影響。食品工業。38(4):11-19。
- 6.林世豪。2004。二氧化氯結合傳統淨水程序對有機物之控制研究-模範試驗。逢甲大學碩士論文。台中市。
- 7.林育民。1999。以二氧化氯處理原水時消毒副產物生成之研究。國立中興大學碩士論文。台中市。
- 8.姜禮燾、姜重珍。2004。一元性二氧化氯的製備及應用評價。養魚世界。28(12):59-61。
- 9.施宜珍。1996。以二氧化氯為替代氧化劑時其副產物生成與控制之研究。國立中興大學碩士論文。台中市。
- 10.張王冠、莊順興、鄒文源、洪仁陽、吳漢松。1998。BioNET技術應用於自來水原水前處理。自來水會刊。17:30-36。
- 11.張禎祐。2000。以二氧化氯為替代消毒劑之副產物生成與控制研究。中興大學博士論文。台中市。
- 12.許庭禎。2002。新一代的殺菌劑 - 二氧化氯在水產品加工中的應用。食品資訊。189:55-63。
- 13.許勝聖。1996。以二氧化氯為替代消毒劑時其生成控制及消毒效率之研究。國立中興大學碩士論文。台中市。
- 14.陳妹樺。2003。以二氧化氯為前氧化劑對淨水混沉之影響探討。逢甲大學。碩士論文。台中市。
- 15.陳麗霞。2002。二氧化氯作為殺菌劑之特性及其在水產品應用研究。國立台灣海洋大學食品科學研究所碩士論文。基隆市。
- 16.陳耀仁。1980。飲用水採二氧化氯消毒以減低氯仿生成量之研究。國立台灣大學。環境工程學研究所碩士論文。台北市。
- 17.曾琬甯。2006年。有效二氧化氯的定量及其抗菌處理對鮭魚品質的影響。國立高雄海洋科技大學碩士論文。高雄市。
- 18.黃志彬。2002。提升傳統淨水處理程序效能之研究-鳳山場內模型廠試驗研究,第一年計畫。台灣省自來水公司期末報告。
- 19.楊惠玲。2002。「以二氧化氯對Geosmin與2-MIB 氧化去除之研究」,逢甲大學碩士論文。台中市。
- 20.楊筱冬。2007。二氧化氯。食品工業。39(3):38-40,21。劉明哲、賴政國。2003。環境消毒劑 - 二氧化氯藥效試驗探討。環境檢驗季刊。48:16-23。
- 22.劉明哲。2004。二氧化氯(Chlorine Dioxide)生物除汙滅菌效能研究。核生化防護半年刊。77:78-93。
- 23.蔡禮新。2004。二氧化氯使用於食品上。科學與技術。36:69-72。
- 24.衛生署。2006。食品添加物使用範圍及限量暨規格標準 - 第二類殺菌劑。
- 25.賴政國。2003。生化消毒劑之淺談比較。核生化防護季刊。76:51-62。
- 26.環保署。2005。飲用水水質標準。
- 27.游銅錫。1998。食品香料的穩定性。香料資訊。5:5-12。
- 28.Aieta, E. M. and Berg, J. D. 1986. A review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. J. AWWA. 78(5):62-72.
- 29.Alvarez M. E., O'Brien R. T. 1982. Mechanism of Inactivation of Poliovirus by Chlorine Dioxide and Iodine. J. Appl. Environ. Microbiol. 44:1064.
- 30.APHA, AWWA, WPCF. 1980. Standard methods: for the examination of water and wastewater. 15th ed. p.4-75- p.4-83. APHA, inc. Washington, DC.
- 31.APHA, AWWA, WPCF. 1995. Standard methods: for the examination of water and wastewater. 19th ed. p.4-53- p.4-58. APHA, inc. Washington, DC.
- 32.AWWA Research Foundation. 1992. Use of Alternative Disinfectants, Chlorination By-Products: Production and Control. 174-188.
- 33.Benarde, M. A., Israel, B. M., Olivieri, V. P. and Granstrom, M. L. 1965. Efficiency of chlorine dioxide as a bactericide. Applied Microbiology. 13:776-780.
- 34.Bruce, W.L., Robert, A.H., Robert, C.H. 1999. Complementary uses of chlorine dioxide and ozone for drinking water treatment. Ozone Science & Engineering. 21:465-476.
- 35.Brusa, M. A., Perissinotti, L. J., Churio, M. S. and Colussi, A. J. 1996. Mechanism of Chlorine Dioxide Photodissociation in Condensed Media. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 101:105-111.
- 36.Buxton, G.V. and Subhani, M. S. 1972. Radiation Chemistry and Photo-Chemistry of Aqueous Solution of Hypochlorite Ion. J. Chem. Soc. Faraday II. 958.
- 37.Chang, C. Y., Hsieh, Y. H., Hsu, S. S., Hu, P. Y. and Wang, K. H. 2000. The Formation of Disinfection

By-Products in Water Treated with Chlorine dioxide. *J. Hazardous Materials*. 79:89-102.38.Chang, E. E., Lin, Y. P. and Chiang, P. C. 2001. Effects of Bromide on the Formation of THMs and HAAs. *Chemosphere*. 43:1029-1034.39.Chlorination: Environmental Impact and Health Effects. 2 R.L.Jolley et al. eds. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich.40.Clark, R. M., Sivaganesan, M., Rice, E. W. and Chen, J. 2003. Development of a Ct Equation for the Inactivation of *Cryptosporidium* Oocysts with Chlorine Dioxide. *Wat. Res.* 37:2773-2783.41.Condie, L.W. 1986. Toxicological Problems Associated with Chlorine Dioxide, *J. AWWA*. 78(5):73-79.42.Costilow, R. N., Uebersax, M. A. and Ward, P. J. 1984. Use Chlorine dioxide for controlling microorganisms during the handling and storage of fresh cucumbers. *Journal of Food Science*. 49:369-401.43.Craun, G.F., Bull, R.J., Clark, R.M., Doull, J., Grabow, W., Marsh, G.M., Okun, D.A., Regli, S., Sobsey, M.D., Symons, J.M., 1994. Balancing chemical and microbial risks of drinking water disinfection, part benefits and potential risks, *J. Water SRT-Aqua*. 43:192-199.44.Cutter, C. N. and Dorsa, W. J. 1995. Chlorine dioxide spray washes reducing fecal contamination on beef. *Journal of Food Protection*. 58:1294-1296.45.Dietrich, A. M., Hoehn, R. C., Dufresne L. C., Buffin, L. W., Rashash, D. M. C. and Parker, B. C. 1995. Oxidation of Odorous and Nonodorous Algal Metabolites by Permanganate, Chlorine, and Chlorine Dioxide. *Wat. Sci. Tech.* 31(11):223-228.46.Dietrich, A. M., Orr, M. P., Gallagher, D. L. and Hoehn, R. C. 1992. "Taste and Odors Associated with Chlorine Dioxide. *JAWWA*. 84(6):82-88.47.Don, G. 1999. Practical Suggestions for Meeting USEPA Compliance Monitoring Requirements and In-plant Operational Control of Chlorine Dioxide in Drinking Water. *Ozone Science & Engineering*. 21:433-445.48.Douglas, R. and Joel, T. 1998. Generating Chlorine Dioxide Gas: Chlorate vs. Chlorite. *Water Engineering & Management*. 145:22-30.49.Du, J., Han, Y. and Linton, R. H. 2003. Efficacy of Chlorine Dioxide Gas in Reducing *Escherichia Coli* O157:H7 on Apple Surfaces. *Food Microbiology*. 20:583-591.50.Emmenegger, F., Gordon, G., 1967. The rapid interaction between sodium chlorite and dissolved chlorine. *Inorg. Chem.* 6(3):63351. Fisher, P. R., Gordon, G., Hoehn, R. C. and Wayne, B. H. 1998. Chlorine dioxide. In "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 20th ed. Clesceri, L. S. et al. (Eds.) 73-78. APHA AWWA WEF. Washington D. C. USA.52.Food and Drug Administration. 1998. Guide to minimize microbial food safety hazards for fresh fruits and vegetables. Department of agriculture, Centers for Disease Control and Prevention. U.S.A.53.Frank, P., Sidari, I. and Jeanne, V. 2002. Evaluation of Chlorine Dioxide Secondary Disinfection System. *Water Engineering & Management*. 149:29-34.54.Ghanbari, H. A., Wheeler, W. B. and Kirk, J. R. 1982. Reactions of aqueous chlorine and chlorine and chlorine dioxide with lipids; chlorine incorporation. *Journal of Food Science*. 47:482-485.55.Ghandbari E. H., et al. 1983. Reactions of Chlorine and Chlorine Dioxide with Free Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and Triglycerides. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. Jolley R L, et al. editors, Lewis, Chelsea, MI.56.Gordon, G. 1993. Water Chemistry of the Oxy-Chlorine Species, Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues. Second International Symposium. 5(7-8):12-58, Houston, Tex. Denver Colorado AWWA.57.Gordon, G. 2001. Is All Chlorine Dioxide Created Equal?. *J. AWWA*. 94:163-174.58.Gordon, G. and Bubnis B. 1999. Ozone and Chlorine Dioxide: Similar Chemistry and Measurement Issues. *Ozone Science & Engineering*. 21:433-445.59.Gordon, G. and Bubnis, B. 2000. Environmentally Friendly Methods of Water Disinfection: The Chemistry of Alternative Disinfectants. *Progress in Nuclear Energy*, 37:37-40.60.Gordon, G., Kieffer, R. C. and Rosenblatt, D. H. 1972. The Chemistry of Chlorine Dioxide. *Progress in Organic Chemistry*. 15. S.J. Lippaer, ed. Wiley Interscience, New York.61.Gordon, G., Slootmaekers, B., Tachiyashiki, S. and Wood D. W. 1990. Minimizing Chlorite Ion and Chlorate Ion in Water Treated with Chlorine Dioxide. *J. AWWA*. 28(1):160-165.62.Gunnar, V.H., Ants, T., 1973. *Acta Chem. Sand.* 27:4018-4029.63.Han, Y., Sherman, D. M., Linton, R. H., Nielsen, S. S. and Nelson, P. E. 2000. The effects of washing and chlorine dioxide gas on survival and attachment of *Escherichia coli* O157:H7 to green pepper surfaces. *Food Microbiology*. 17:521-533.64.Heijne, G.V., Teder, 1973. A kinetics of decomposition of aqueous chlorine dioxide solutions, *Acta Chem. Scand.*, 27:4018.65.Hoff, J.C., 1986. Inactivation of microbial agents by chemical disinfectants, U.S. EPA 600/286/067.66.Hoff, J.C., Geldreich, E.E., 1980. Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants, in Proceedings AWWA seminar, Atlanta, Georgia.67.Hoigne, J. and M. Bader. 1982. Kinetik Typischer Reaktionen Von Chlordioxid Mit Wasserinhaltsstoffen. *Vom Wasser*. 59:253-267.68.Huang, J., Cheng, L. and Zhao, Z. 2001. The pattern of ClO<sub>2</sub> stabilized by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*. 35(10):2570-2573.69.Huang, J., Wang, L., Ren N., Ma, F. and Ma, J. 1997. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Water Research*. 31:607-613.70.IDI. 2000. Chlorine dioxide testing. International Dioxide, Inc.71.Johansson, E., Krantz, R. C., Zhang, B. X. and Berg, G. 2000. Chlorination and Biodegradation of Lignin. *Soil Biology and Biochemistry*. 32:1029-1032.72.Kieffer, R. G. and Gordon, G. 1968. Disproportionation of chlorous acid. I. Stoichiometry. *Inorganic Chemistry*. 7:235-239.73.Kim, J. G., Yousef, A. E. and Dave, S. 1999. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. *Journal of Food Protection*. 62(9):1071-1087.74.Kim, J. M., Du, W. X. Otwell, W. S., Marshall, M. R. and Wei, C. I. 1998. Nutrients in salmon and red grouper fillet as affected by chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) treatment. *Journal of Food Science*. 63:629-633.75.Kim, J. M., Huang, T. S., Marshall, M. R. and Wei, C. I. 1999. Chlorine dioxide treatment of seafoods to reduce bacterial loads. *Journal of Food Science*. 64:1089-1093.76.Kim, J. M., Lee, Y., O'Keefe, S. F. and Wei, C. I. 1997. Effect of chlorine dioxide treatment on lipid oxidation and fatty acid composition in salmon and red grouper fillets. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 74:539-542.77.Kim, J., Marshall, M. R., Du, W. X., Otwell and Wei, C. I. 1999. Determination of chlorate and chlorite and mutagenicity of seafood treated with aqueous chlorine dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47:3586-3591.78.Korn, C. A., Robert, C. and Escobar, M. D. 2002. Development of Chlorine Dioxide-related By-Product Models for Drinking Water Treatment. *Wat. Res.* 36:330-342.79.Korn, C., Andrews, R. C. and Escobar, M. D. 2002. Development of Chlorine Dioxide-related By-product Models for Drinking Water Treatment. *Wat. Res.*, 36(1):330-342.80.Li, J. W., Yu, Z., Cai, X., Gao, M. and Chao, F. 1996. Trihalomethanes Formation in Water Treated with Chlorine Dioxide. *Wat. Res.* 30:2371-2376.81.Lillard, H. S. 1980. Effect on broiler carcasses and water of treating chiller water with

chlorine or chlorine dioxide. *Poultry Science*. 59:1761-1766.82.Lindgren, B. O. and Nilsson, T. 1973. Preparation of Carboxylic Acids from Aldehydes (Including Hydroxylated Benzaldehydes) by Oxidation with Chlorine, Chlorite. *Acta Chem. Scand.* 27:888-890.83.Lindgren, B.O., 1971. Chlorine dioxide and chlorite oxidations of phenols related to lignin, *Svensk Papperstidn.* 74:57-63.84.Lykins, B.W., Griese H.G., 1986. Using chlorine dioxide for trihalomethane control, *Jour, AWWA.* 71(6):88-93.85.Marco, A.E., James, D. B., 1986. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *Journal AWWA Research & Technology.* 62-72.86.Marilia Philippi, Heldiane S. dos Santos, Aline O. Martins, Carla M.N. Azevedo, Marc'al Pires 2007. Alternative spectrophotometric method for tandardization of chlorite aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta.* 585:361-365.87.Masschelein, W. J. 1979. Chlorine Dioxide : Chemistry and Environment Impact of Oxychlorine Compounds. Ann Arbor Science. Ann Arbor, MI. McHale, E.T., Elbe, G.V., 1968. *J. Phy. Chem.* 72(6):1849-1856.88.Michael G. E., R. K. Miday, J. P. Bercz, R. G. Miller, D. G. Greathouse, D. F. Kraemer and j. B. Lucas. 1981. Chlorine Dioxide water sisinfection: a prospective epidemiology study. 36(1):20-27.89.Moore G. S., E. J. Calabrese and S. C. Ho. 1980. Groips at potentially high risk from chlorine dioxide treated water. 4(2-3):465-470.90.Narkis, N., Katz, A., Orshansky, F., Kott, Y. and Friendland, Y. 1995.Disinfection of Effluents by Combinations in Chlorine Dioxide and Chlorine. *Wat. Sci. Tech.* 31(5):105-114.91.Olivieri, V.P., et al. 1985. Mode of Action of Chlorine Dioxide on Selected Viruses. *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.* R. L. Jolley, et al. editors, Lewis, Chelsea, MI.92.Ozawa, T. and Kwan T. 1984. Electron Spin Resonance Studies on the Reactive Character of Chlorine Dioxide (ClO<sub>2</sub>) Radical in Aqueous Solution. *Chem Pharm Bull.* 32:1587-1589.93.Regli, S., 1993. Chlorine dioxide; drinking water issues, 2nd international symposium, Houston, TX, 1992, AWWA Research Foundation.94.Ridenour G. M., Ingols R. S. Armbruster E. H., 1994. Sporicidal properties of Chlorine Dioxide. *Water & Sewage Work.* 96(8):279.95.Robert, C. H., Christine, S. E., Daniel, L. G. and Eurman, V. W. 2003. ClO<sub>2</sub> and By-product Persistence in a Drinking Water System, *J.AWWA.*, 95:141-152.96.Robert, G. T. 1989. Chlorine Dioxide in Drinking Water :A Current Prespective. Ph. D., ATS health sciences EA Engineering. Science & Technology, Inc. Slver Spring. MD.97.Roller, S. D., Olivieri, V. P. and Kawata, K. 1980. Mode of bacterial inactivation by chlorine dioxide. *Water Research.* 14:635-641.98.Shin, J. H., Chang S. and Kang D. H. 2004. Application of antimicrobial ic for reduction of foodborne pathogens (*Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella* Typhimurium, *Listeria monocytogenes*) on the surface of fish. *Journal of Applied Microbiology.* 97:916-922.99.Sweetin, D. L., Sullivan E., Gordon G. 1996. The use of chlorophenol red for the selective determination of chlorine dioxide in drinking water. *Talanta.* 43:103 108.100.Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczky, S. U. and Nawrocki, J. 2004. Reactivity of Natural Organic Matter Fractions with Chlorine Dioxide and Ozone. *Wat. Res.* 38:547-558.101.Symons, J. M. 1979. Ozone, Chlorine Dioxide and Chloramines as Alternatives to Chlorine for Disinfection of Drinking Water. In *Water102*. Unda, J. R., Molins, R. A. and Zamojcin, C. A. 1989. Sanitaion of fresh rib eye steak with chlorine dioxide generating binary systems. *Journal of Food Science.* 54:7-10.103.USEPA. 1998. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts. Rules and Regulations, 63: 69396.104.USEPA. 1999. EPA guidance manual alternative disinfects and oxidants, Ch4.105.White, G.C., 1999. Handbook of chlorination and alternative disinfectants, fourth edition, John Wiley&Sons, pp. 1153-1202.106.White,G. C. 1992. The handbook of chlorination and alternative disinfectants. (3rd ed.). 150-151. Van NostrandReinhold Company, New York, USA.107.Zhang, S. and Farber, J. M. 1996. The effect of various disinfectants against *Listeria moncytogenes* on fresh cut vegetables. *Food Microbiology.* 13:311-321.