

几种预氧化工艺在低温水中消毒效能比较

李 星¹, 杨艳玲¹, 李圭白², 韩宏大³, 郑长华⁴

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 天津自来水集团公司, 天津 300014; 4. 中国航空工业规划设计研究院, 北京 100011)

摘 要:实验以细菌总数为检测指标,在实验室观察了高锰酸钾、氯、氯胺单独预氧化工艺,以及高锰酸钾与氯或氯胺联用预氧化工艺的消毒效果随水温的变化,并比较了几种预氧化工艺在低温水中的杀菌效能,探讨低温水中杀菌效能较高的预氧化工艺。结果表明,在一定时间范围内,水温对几种预氧化工艺消毒效能均有程度不同的影响,通过比较几个工艺消毒时的 Q_{10} 值得出如下结论:高锰酸钾与氯或氯胺联用预处理工艺的消毒性能受温度的影响程度明显小于单独氯、氯胺及高锰酸钾工艺,而且,高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺处理低温、污染严重的地表水的消毒性能明显好于单独的氯、氯胺及高锰酸钾工艺。为我国北方地区冬季处理受污染水源水提供了一种安全预处理技术。

关键词:高锰酸钾;氯;氯胺;联用预处理;消毒效能;低温水

中图分类号: TU991

文献标识码: A

文章编号: 1672 - 0946(2005)04 - 0427 - 04

Comparison of inactivation efficacy in low temperature water with several pre-oxidation processes

LI Xing¹, YANG Yan-ling¹, LI Gui-bai², HAN Hong-da³, ZHENG Chang-hua⁴

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

3. Tianjin Waterworks Group Co., Tianjin 300040, China;

4. China Aeronautical Project and Design Institute, Beijing 100011, China)

Abstract : The total count of bacteria is regarded as monitoring index in this paper. The inactivation effect with the change of water temperature are reviewed in laboratory with individual application pre-oxidation process of potassium permanganate, chlorine and chloramines, and with combined application pre-oxidation process of potassium permanganate with chlorine or chloramines. The inactivation efficacies of several pre-oxidation processes are compared with low temperature water, and the pre-oxidation processes with better inactivation efficacy is approached. The results showed that the inactivation efficacies of several pre-oxidation processes are influenced between different degree by water temperature within certain time. The conclusion is as follows by compared the Q_{10} value of several processes: the temperature influence to inactivation effect with the combined process is clearly less than that with the individual process. The inactivation effects of the combined process with low temperature and seriously polluted surface water are obviously better than the individual process. This paper provides a safe pretreatment technique of polluted water in the winter of north China.

收稿日期: 2005 - 02 - 04.

基金项目: 国家高技术发展计划(863)项目(2002AA601140);北京工业大学博士科研启动基金资助项目(KZ0403200399);北京市优秀人才培养专项经费资助项目(20042D0501519)。

作者简介: 李 星(1963 -),男,研究员,博士,研究方向:安全饮用水保障技术。

Key words :potassium permanganate ;chlorine ;chloramines ;combined pre-oxidation ;inactivation efficacy ;low temperature water

我国北方地区冬季气温较低,全年约有一半的时间处于寒冷的冬季,另外北方地区绝大多数处理工艺对致病微生物的多级屏障作用是十分必要的.水温是水化学作用中重要的水质参数,尤其对氧化还原反应,反应程度受水温影响很大,一般温度升高,有利于氧化还原反应进行.作为氧化剂,其消毒作用的实质是与微生物体内某些物质发生化学反应,因此其在预处理时消毒效能的强弱受温度影响很大,如何提高低温水中预氧化工艺的消毒效能是需要认真研究的问题.为此,本文在实验室观察了高锰酸钾、氯、氯胺单独预氧化工艺,以及高锰酸钾与氯或氯胺联用预氧化工艺的消毒效果随水温的变化,并比较了几种预氧化工艺在低温天然水中的杀菌效能,探讨低温水杀菌效能较高的预氧化工艺.

1 试验材料与方法

1.1 试验水样

1.1.1 配制水

在蒸馏水中加入 1 mmol/L 碳酸氢钠和 0.5 mmol/L 氯化钙,以模拟天然水体所具有的矿物质,同时又避免了杂质干扰,然后加入实验室培养的混合菌种,细菌总数为 1×10^4 个/mL,水样 pH 值为 7.38, $COD_{Mn} < 0.01$ mg/L

1.1.2 天然水

取自北方某江水,浊度为 12.32 ntu, pH 值为 7.3, COD_{Mn} 为 10.72 mg/L, TOC 为 7.8 mg/L, NH_3-N 为 0.35 mg/L,原水中细菌总数 6×10^3 个/mL.

1.2 分析指标与检测方法

浊度采用 Hach2100N 型浊度仪测定; COD_{Mn} 采用酸式高锰酸钾氧化法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;细菌总数采用平板计数法测定; pH 值采用上海雷磁 pH 计测定.

1.3 消毒效果评价

消毒效果依据消毒不同时间水样中微生物存活率进行判断,计算公式:

存活率 = $\lg N_t / N_0$.

其中: N_t 为消毒剂作用一段时间后水样中剩余微生物个数; N_0 为消毒实验前等量水样中对照微生物个数.

2 实验结果与讨论

2.1 水温变化对杀菌效果的影响

实验水样为实验室配制水,杀菌试验在 10 °C 及 20 °C 两种水温下进行.实验时,在一系列经预先清洗消毒的 500 mL 三角瓶中,加入 250 mL 试验水样,并加入一定量消毒剂(氯、高锰酸钾、氯胺单独消毒时,投量为 2.0 mg/L;氯或氯胺与高锰酸钾联用消毒时,投量分别为 1.0 mg/L)并混合反应一定时间后,取水样置于预先加有无菌中和剂(10 %硫代硫酸钠)的取样瓶中,终止消毒,采用平板计数法对细菌进行计数,每种水温下,实验重复 4 次,取细菌存活率平均数计入结果.表 1~表 5 分别为几种预氧化药剂在两种温度下消毒效果.

表 1 不同水温氯对细菌灭活效果

θ / °C	接触时间/ min		
	10	20	30
	存活率 $\lg N_t / N_0$		
10	- 2.40	- 2.95	- 3.20
20	- 2.56	- 3.30	- 3.82

表 2 不同水温氯胺对细菌灭活效果

θ / °C	接触时间/ min		
	10	20	30
	存活率 $\lg N_t / N_0$		
10	- 1.74	- 2.10	- 2.20
20	- 1.89	- 2.23	- 2.70

表 3 不同水温高锰酸钾对细菌灭活效果

θ / °C	接触时间/ min		
	10	20	30
	存活率 $\lg N_t / N_0$		
10	- 0.46	- 0.60	- 0.69
20	- 0.55	- 0.85	- 0.90

表 4 不同水温高锰酸钾与氯联用消毒对细菌灭活效果

θ / °C	接触时间/ min		
	10	20	30
	存活率 $\lg N_t / N_0$		
10	- 2.35	- 2.63	- 3.33
20	- 2.51	- 3.36	- 3.81

表 5 不同水温高锰酸钾与氯胺联用消毒对细菌灭活效果

θ / $^{\circ}\text{C}$	接触时间/min		
	10	20	30
	存活率 $\lg N/N_0$		
10	- 1.87	- 2.15	- 2.43
20	- 1.90	- 2.24	- 2.70

由表 1~5 中可以看出几种预氧化剂在不同温度下均具有不同的杀菌效果,在低温水中杀菌效果显然不及在高温时的杀菌效果好.在一定时间范围内,接触时间越长,温度所造成的杀菌效果差异越大.例如,氯灭活细菌 10 min,2 种温度下存活率对数值相差 0.16,到 30 min 时,2 种温度下存活率对数值相差 0.62.此前也有文献报道^[1],水温对氯及高锰酸钾的消毒效果有影响,水温下降,二者杀菌效果均下降,水温升高杀菌作用加快.有人认为^[2],温度升高,消毒效果提高的原因可能是较高温度下,消毒剂易于透过细胞外膜,并促进其在微生物细胞内的化学反应速度所致.一些实验也证实^[3],在 4 $^{\circ}\text{C}$ 时 100%杀灭大肠菌群所需的氯量,在 16 $^{\circ}\text{C}$ 时可减少 1.5~2 倍,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 时减少 3~4 倍,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 时可减少 5~10 倍.因此,要保证低温水消毒能达到预期效果,就必须适当延长或增加药剂投量.

为了进一步了解温度变化对不同药剂消毒效果的影响程度,我们分别计算了氯、氯胺、高锰酸钾单独消毒以及高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒时的 Q_{10} 值.

Q_{10} 值表示温度每升高 10 $^{\circ}\text{C}$,消毒速度加快的倍数,可用来反映消毒剂消毒效果受温度影响的程度.用下式求得:

$$Q_{10} = \frac{K_{t+10^{\circ}\text{C}}}{K_t}$$

式中: K 为消毒速度常数; t 为作用温度.

本试验在 10 $^{\circ}\text{C}$ 和 20 $^{\circ}\text{C}$ 两个温度下进行,式中 $K_{t+10^{\circ}\text{C}}$ 和 K_t 分别表示 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 10 $^{\circ}\text{C}$ 时的消毒速度常数.

将表 1 中的实验数据进行曲线回归,得出 2 种温度下氯消毒时细菌存活率与接触时间的关系曲线,见图 1.

由图 1 中 2 条回归曲线斜率,可得到 2 种温度下氯的消毒速度常数, $K_{10^{\circ}\text{C},\text{Cl}_2} = 0.04$, $K_{20^{\circ}\text{C},\text{Cl}_2} = 0.063$,则氯灭活细菌的 Q_{10} 值为 $Q_{10,\text{Cl}_2} = K_{20^{\circ}\text{C},\text{Cl}_2} / K_{10^{\circ}\text{C},\text{Cl}_2} = 0.063 / 0.04 = 1.58$,表示氯灭活细菌时,温度每升高 10 $^{\circ}\text{C}$,消毒效果提高 0.58 倍.

同样方法得出氯胺灭活细菌的 Q_{10} 值为 1.62,高锰酸钾的 Q_{10} 值为 1.52,高锰酸钾与氯联用灭活细菌的 Q_{10} 值为 1.32,高锰酸钾与氯胺联用的 Q_{10} 值为 1.43.

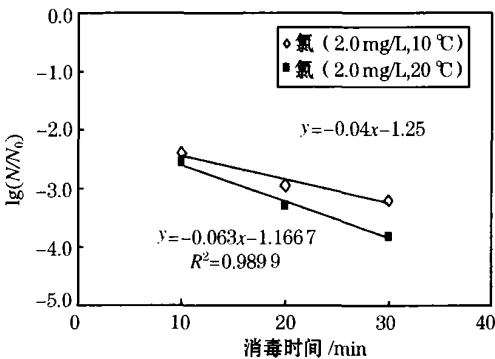


图 1 不同温度下氯灭活细菌效果

通过比较 Q_{10} 发现,高锰酸钾与氯或氯胺联用消毒时的 Q_{10} 值要小于单独氯、氯胺及高锰酸钾消毒时的 Q_{10} 值.因此,高锰酸钾与氯或氯胺联用预处理工艺的消毒效能受温度的影响相比三者单独使用要小一些.也就是说,高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺的消毒性能对水温的适应能力更强.

2.2 几种预氧化工艺在低温水中的消毒性能

为了探讨低温水杀菌效能较高的预氧化工艺,本文采用天然水作为实验水样,进行几种预氧化工艺消毒性能的比较试验.实验中水温为 4 $^{\circ}\text{C}$,氯、高锰酸钾、氯胺单独消毒时,投量为 4.0 mg/L;氯或氯胺与高锰酸钾联用消毒时,投量为 2.0 mg/L.实验结果见表 6.

表 6 低温水中几种预氧化剂杀菌效果比较

θ / $^{\circ}\text{C}$	接触时间/min		
	10	20	30
	存活率 $\lg N/N_0$		
氯	- 1.78	- 2.07	- 2.48
氯胺	- 1.70	- 2.0	- 2.56
高锰酸钾	- 0.50	- 1.00	- 1.30
高锰酸钾 + 氯	- 2.20	- 2.50	- 3.07
高锰酸钾 + 氯胺	- 2.30	- 2.43	- 3.24

从表 6 中可以看出,在低温水中,几种预氧化工艺的消毒效能是不同的,高锰酸钾的消毒效果最差,氯和氯胺单独使用的消毒效果较好,而且二者效果相当,这主要是因为水样中氨氮含量较高,所

加氯绝大部分转化为氯胺,因此其表现出与氯胺相近的消毒效果;而高锰酸钾与氯或氯胺联用的消毒效果最好,其原因可能与高锰酸钾与氯或氯胺联用产生的协同作用有关^[4,5]。

近年来在水处理中为了提高药剂的作用效果,减少药剂的副作用,倡导利用 2 种或 2 种以上的药物之间的协同作用进行联合处理,许多试验表明^[6~9],这种方法可以明显改善处理效果,提高处理后的水质。本试验的结果还说明,高锰酸钾与氯或氯胺的联用预处理不但强化了消毒效果,而且还增强了对低温水的适应性。

因此,在我国寒冷的北方地区冬季处理水质较差(低温、污染严重)的水时,采用高锰酸钾与氯或氯胺的联用预处理工艺对于保证供水的卫生安全性具有重要的意义。

3 结 论

根据以上试验结果,可以得出以下结论。

1) 在一定时间范围内,水温对不同预氧化剂的消毒效能均有程度不同的影响,共同的影响是,随着水温的降低,消毒效果下降。

2) 通过比较几种药剂消毒时的 Q_{10} 值可以得出如下结论:高锰酸钾与氯或氯胺联用的消毒效能受温度的影响程度小于三者单独消毒所受的影响,高锰酸钾与氯或氯胺联用时所具有的协同消毒作

用,使得它们对低温水的适应能力提高。

3) 高锰酸钾与氯或氯胺联用工艺处理低温、污染严重的地表水的消毒性能明显好于单独的氯、氯胺及高锰酸钾工艺,因此,在北方地区冬季采用高锰酸钾与氯或氯胺联用预处理工艺处理受污染严重的水源水,可以提高供水的卫生安全性。

参考文献:

- [1] 耿文奎,王树声.实用消毒技术[M]. 南宁:广西科学技术出版社,1996.
- [2] 徐锡叔.现代水传播病学[M]. 北京:军事医学科学出版社,2001.
- [3] 刘育京,袁朝森.医用消毒学简明教程[M]. 北京:中国科技出版社,1989.
- [4] 杨艳玲,李 星,王晓玲,等.高锰酸钾强化预氯化处理微污染原水[J].中国给水排水,2003,19(7):50-52.
- [5] 杨艳玲,孙丽欣,李 星,等.高锰酸钾与氯氨联用强化消毒技术试验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2003,36(1):24-27.
- [6] 章迎春,张行燕,蒋兴祥.碘化钾与过氧化氢协同杀菌作用的试验观察[J].中国消毒学杂志,2000,17(2):108-109.
- [7] 姜成春,马 军,李圭白.高锰酸钾强化粉末活性炭吸附效能研究[J].哈尔滨建筑大学学报,2000,33(6):40-44.
- [8] 陈忠林,杨艳玲,余 敏.高锰酸盐复合药剂处理臭味污染源水的试验研究[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):78-81.
- [9] 陈忠林,范 洁,马 军,等.高锰酸钾与粉末活性炭联用去除和控制受污染饮用水源中的致突变物质[J].中国给水排水,1998,14(4):1-6.
- [10] 李明春,雷林生,梁东升,等.灵芝多糖对小鼠腹腔巨噬细胞蛋白激酶 C 活性的影响[J].中国药理学通报,2000,16(1):36-38.
- [11] 李明春,梁东升,许自明,等.灵芝多糖对小鼠巨噬细胞 cAMP 含量的影响[J].中国中药杂志,2000,25(1):41-43.
- [12] 吕 锐,刘希英.急性脑梗死病人红细胞膜唾液酸含量与红细胞免疫功能的检测[J].青岛大学医学院学报,2003,39(1):56-57.
- [13] 张寄奎,胡 绍.红细胞免疫功能及血清唾液酸在恶性肿瘤患者的水平[J].肿瘤防治研究,1998,25(5):353-354.
- [14] 刘希英,黄振学,赵秀珍,等.老年人红细胞膜唾液酸含量与红细胞免疫功能的相关性[J].中华老年医学杂志,1998,17(2):110-112.
- [15] 牛建伟,谢 平.灵芝多糖的抗肿瘤及免疫增强作用研究[J].中国生化药物杂志,2000,21(4):189-190.
- [16] 郭 峰,骆永贞.红细胞免疫学新探(上卷)[M]. 南京:南京大学出版社,1993.
- [17] Guo F. Enhancement of the therapeutic effect and red cell immune function by radix Trichosanthis in mice bearing Ehrlich ascites carcinoma[J]. 中西医结合杂志,1989,9:418-420,390.
- [18] 汲晨峰,邹 翔,高世勇,等.MTT 法测定 3 种仙人掌多糖对肿瘤细胞的作用[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(4):383-386.
- [19] 邹 翔,王洪亮,孙 宇.3 种芦荟多糖体外抗肿瘤作用的比较研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(5):512-518.
- [20] 牛建伟,谢 平.灵芝多糖的抗肿瘤及免疫增强作用研究[J].中国生化药物杂志,2000,21(4):189-190.

(上接 413 页)

究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(2):127-130.

- [4] 汲晨峰,邹 翔,高世勇,等.MTT 法测定 3 种仙人掌多糖对肿瘤细胞的作用[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(4):383-386.
- [5] 邹 翔,王洪亮,孙 宇.3 种芦荟多糖体外抗肿瘤作用的比较研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(5):512-518.
- [6] 郭 峰,骆永贞.红细胞免疫学新探(上卷)[M]. 南京:南京大学出版社,1993.
- [7] Guo F. Enhancement of the therapeutic effect and red cell immune function by radix Trichosanthis in mice bearing Ehrlich ascites carcinoma[J]. 中西医结合杂志,1989,9:418-420,390.
- [8] 牛建伟,谢 平.灵芝多糖的抗肿瘤及免疫增强作用研究

- [9] 李明春,雷林生,梁东升,等.灵芝多糖对小鼠腹腔巨噬细胞蛋白激酶 C 活性的影响[J].中国药理学通报,2000,16(1):36-38.
- [10] 李明春,梁东升,许自明,等.灵芝多糖对小鼠巨噬细胞 cAMP 含量的影响[J].中国中药杂志,2000,25(1):41-43.
- [11] 吕 锐,刘希英.急性脑梗死病人红细胞膜唾液酸含量与红细胞免疫功能的检测[J].青岛大学医学院学报,2003,39(1):56-57.
- [12] 张寄奎,胡 绍.红细胞免疫功能及血清唾液酸在恶性肿瘤患者的水平[J].肿瘤防治研究,1998,25(5):353-354.
- [13] 刘希英,黄振学,赵秀珍,等.老年人红细胞膜唾液酸含量与红细胞免疫功能的相关性[J].中华老年医学杂志,1998,17(2):110-112.