

氯和二氧化氯联合消毒灭菌作用的研究

李春敏,李 星,杨艳玲,相 坤,张 敏,朱永娟

(北京工业大学 建筑工程学院,北京 100124)

摘 要:以配置的水样为研究对象考察了氯与二氧化氯单独及联合灭活大肠杆菌和细菌总数的效果,用 Berenbaum 公式判断了两种消毒剂联合作用的性质.结果表明,氯 2.00mg/L 作用 30 min 可灭活试验水样中大肠杆菌 6.18 个数量级,二氧化氯 0.30 mg/L 作用 15min、1.50mg/L 氯和 0.20 mg/L 二氧化氯联合作用 10 min 可以灭活试验水样中大肠杆菌 7.18 个数量级(100% 灭活);2.00 mg/L 氯单独作用 30 min、0.30 mg/L 二氧化氯单独作用 15 min、1.50 mg/L 氯和 0.20 mg/L 二氧化氯联合作用 10 min 可将水样中的细菌 100% 灭活.用 Berenbaum 公式计算得出氯与二氧化氯联合消毒灭活水样中大肠杆菌时质量浓度比为 0.39,灭活水样中细菌总数时的质量浓度比为 0.85,因此氯与二氧化氯联合消毒对大肠杆菌和细菌总数具有协同灭活作用.

关键词:氯;二氧化氯;联合消毒;大肠杆菌;细菌总数

中图分类号:TU991

文献标识码:A

文章编号:1672-0946(2012)04-0415-05

Study on effect of combined disinfection of chlorine and chlorine dioxide

LI Chun-min, LI Xing, YANG Yan-ling, XIANG Kun, ZHANG Min, ZHU Yong-juan

(Beijing University of Technology, Institute of Architectural Engineering, Beijing 100124, China)

Abstract: Saw about the effect of killing E. coli or TBC using either chlorine or chlorine dioxide and the effect when they were used together using the water collocated as the subject to study. The character of combination action was demonstrated by the Beranbaum formula. The result showed that 106.18 of E. coli could be inactivated by 30 min action of 2.00 mg/L chlorine, 107.18 of E. coli could be inactivated by 15 min action of 0.30 mg/L chlorine dioxide, 10 min action of 1.50 mg/L chlorine and 0.20 mg/L chlorine dioxide; 100% TBC could be inactivated by 30 min action of 2.00 mg/L chlorine, 15 min action of 0.30 mg/L chlorine dioxide, 10 min action of 1.50 mg/L chlorine and 0.20 mg/L chlorine dioxide. The concentration ratio chlorine to chlorine dioxide when used together to kill E. coli was 0.39 calculating with the Beranbaum formula, it was 0.85 for the TBC. So the character of combination action of killing E. coli or TBC was cooperated.

Key words: chlorine; chlorine dioxide; combined disinfection; E. coli; TBC

自 20 世纪 70 年代发现经氯消毒的饮用水中存在着致癌物质三卤甲烷(THMs)后,新的消毒剂不断被研制出来并应用于生产中.二氧化氯被认为是一种广谱、安全的杀菌消毒剂,它具有灭活快、

容易制取、不受酸碱度影响、甚至很少产生卤代消毒副产物等优点,但是二氧化氯存在会产生对人体有害的亚硝酸盐和硝酸盐等消毒副产物、费用高、监测困难等缺点,使用规模不是很大.许多研究证

收稿日期:2011-12-19.

作者简介:李春敏(1983-),女,硕士,研究方向:饮用水保障技术;

通讯作者:李 星(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向:饮用水保障技术.

明将氯和二氧化氯联合使用,二氧化氯具有强氧化性,用以替代氯进行预氧化处理,可减少氯的使用量及有机消毒副产物的生成量;氯的存在可以抑制 ClO_2^- 、 ClO_3^- 的生成. 二者的联合作用能减少各自消毒副产物的产量.^[1]

本试验以大肠杆菌和细菌总数为灭活对象,对氯和二氧化氯联合消毒时杀菌效果进行了研究,用 Beranbaum 公式验证两者的消毒作用. 为氯和二氧化氯联合消毒应用于水处理中提供一定的理论基础.

1 材料与方法

1.1 试验水样

试验水样为人工实验室配置,先将自来水曝气至余氯为 0,按生活污水:脱氯自来水为 1:200 的比例配制,水温为室温 25 °C, pH 值为 7.2,静置 24 h 后使用.

1.2 消毒剂

二氧化氯消毒液用高纯二氧化氯消毒粉剂配制稀释后使用. 次氯酸钠溶液采用市售分析纯次氯酸钠配制有效氯质量浓度为 10 g/L 的次氯酸钠溶液.

1.3 消毒试验方法

取水样 500 mL,加入消毒剂后,摇匀,放置不同时间,取水样置于事先加有无菌中和剂(10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的试管中,终止消毒,留作微生物检验. 大肠杆菌采用膜滤法检测,细菌总数的测定用营养琼脂培养基,37 °C 培养 24 h,进行细菌平板计数即可.

1.4 消毒效果的评价方法

消毒效果依据消毒不同时间水样中大肠杆菌的存活率进行判断,计算公式为:存活率 = $\lg(N_t/N_0)$, N_t 为消毒剂作用一定时间(t)后,水样中剩余的大肠杆菌或细菌总数菌落数; N_0 为消毒试验前水样中对照的大肠杆菌或细菌总数菌落数.

对氯和二氧化氯之间联合消毒作用的判定,则根据 Haas^[2] 和 Straub^[3] 等采用的 Berenbaum 公式来判断这两者之间的作用关系^[4]. 根据 Berenbaum 公式,如果混合物中的组分之间不存在相互作用关系,那么不管量效关系如何,都满足以下公式:

$$\sum_{i=1}^n X_i/Y_i = 1$$

其中: X_i 为混合物达到一定消毒效果时各组分的浓度; Y_i 为各组分单独作用时产生与混合物同样效果时的质量浓度; i 为各单独组分; n 为组分

的数量. 如果计算出的数值小于 1,说明组分之间为协同作用;大于 1 为拮抗作用.

2 结果与讨论

2.1 氯和二氧化氯单独消毒效果

2.1.1 不同剂量氯单独消毒效果

1) 对大肠杆菌的灭活效果

表 1 为不同剂量的氯单独消毒时灭活试验水样中大肠杆菌的效果. 其灭活效果用各个时间大肠杆菌的存活率来表示.

表 1 不同剂量氯对试验水样中大肠杆菌的灭活效果

剂量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	不同时间大肠杆菌的存活率			
	5 min	10 min	20 min	30 min
1.00	-0.07	-2.13	-3.22	-4.58
1.50	-0.11	-2.48	-3.33	-4.67
2.00	-0.15	-3.10	-4.78	-6.18

注: (试验水样中大肠杆菌量为 1.51×10^7 CFU/100 mL)

由表 1 可以看出,氯对大肠杆菌具有灭活作用,氯的剂量越大、作用时间越长,对大肠杆菌的灭活效果越好. 2.00 mg/L 的氯在 30 min 时灭活大肠杆菌 6.18 个数量级,几乎灭活所有大肠杆菌(7.18 个数量级为 100% 灭活).

2) 对细菌总数的灭活效果

表 2 为不同剂量的氯单独消毒时灭活试验水样中细菌总数的效果. 其灭活效果用各个时间细菌总数的存活率来表示.

表 2 不同剂量氯对试验水样中细菌总数的灭活效果

剂量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	不同时间细菌总数的存活率			
	5 min	10 min	20 min	30 min
1.00	-0.29	-0.63	-1.40	-2.70
1.50	-0.40	-1.08	-2.96	-3.30
2.00	-1.25	-2.06	-4.28	-5.70

注: (试验水样中细菌总数量为 5.0×10^5 CFU/mL)

由表 2 可以看出,氯对细菌总数的灭活效果与大肠杆菌相似,剂量越大、时间越长,灭活效果越好,2.00 mg/L 的氯在 30 min 时灭活细菌总数 5.70 个数量级,达到了 100% 的灭活. 还可以看出,氯灭活大肠杆菌和细菌总数时,10 ~ 30 min 内灭活效果显著.

2.1.2 不同剂量二氧化氯单独消毒效果

1) 对大肠杆菌的灭活效果

表 3 为不同剂量的二氧化氯单独消毒时对试验水样中大肠杆菌的灭活效果. 其效果用各个时间大肠杆菌的存活率表示.

表3 不同剂量二氧化氯对试验水样中大肠杆菌的灭活效果

剂量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	不同时间大肠杆菌的存活率			
	3 min	5 min	10 min	15 min
0.10	-0.09	-1.50	-4.66	-5.33
0.20	-0.48	-2.28	-4.88	-6.18
0.30	-1.18	-2.48	-5.17	-7.18

注: (试验水样中大肠杆菌量为 $1.51 \times 10^7 \text{ CFU}/100\text{mL}$)

由表3看出,二氧化氯对试验水样中大肠杆菌具有较好的灭活作用.与氯消毒相似,剂量越大、时间越长,灭活效果越好.0.3 mg/L 二氧化氯在 15 min 时灭活试验水样中大肠杆菌 7.18 个数量级,即达到了 100% 的灭活.

2) 对细菌总数的灭活

表4为不同剂量的二氧化氯单独消毒时对试验水样中细菌总数的灭活效果.其灭活效果用细菌总数的存活率表示.

表4 不同剂量二氧化氯对试验水样中细菌总数的灭活效果

剂量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	不同时间细菌总数的存活率			
	3min	5 min	10 min	15 min
0.10	-0.22	-0.65	-1.15	-1.81
0.20	-0.71	-1.49	-3.41	-4.40
0.30	-1.79	-2.09	-4.22	-5.70

注: (试验水样中细菌总数为 $5.0 \times 10^5 \text{ CFU}/\text{mL}$)

由表4可以看出,二氧化氯对试验水样中细菌总数的灭活效果跟大肠杆菌相似,剂量越大、时间越长,灭活效果越好.0.30 mg/L 二氧化氯在 15 min 时灭活细菌总数 5.70 个数量级,即达到 100% 的灭活.还可以看出,二氧化氯在 5~10 min 内作用效果较好.

综上所述,氯和二氧化氯对试验水样中大肠杆菌和细菌总数均有较好的灭活效果,消毒剂剂量越大、接触时间越长,灭活效果越好.灭活相同数量级的大肠杆菌或细菌总数,所用二氧化氯剂量比氯的剂量少,消毒时间也相对较短.可见,二氧化氯的氧化性比氯强,两者联合消毒时,首先起消毒作用的是二氧化氯,因此,可以考虑先投加二氧化氯.

2.2 联合消毒时氯和二氧化氯剂量的确定

生活饮用水卫生标准规定,二氧化氯出厂水中余量大于或等于 0.10 mg/L,管网末梢水中余量大于或等于 0.02 mg/L.氯出厂水中余量大于或等于 0.30 mg/L,管网末梢水中余量大于或等于 0.05 mg/L.为确定两种消毒剂的剂量,将氯和二氧化氯分别以不同剂量加入试验水样中放置不同时间后测定余氯量如表5、6所示.

2.2.1 氯剂量的确定

表5 试验水样中加氯后不同时间的余氯量

加氯量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	放置不同时间余氯量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				
	15 min	30 min	60 min	120 min	240 min
0.50	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00
1.00	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
1.50	0.08	0.05	0.04	0.04	0.02
2.00	0.10	0.09	0.08	0.08	0.07
3.00	0.20	0.20	0.15	0.12	0.11

从表5可以看出,氯投加量为 0.50、1.00、1.50 mg/L 时在 4 h 时余氯量小于 0.05 mg/L,不符合氯单一消毒时生活饮用水卫生标准,氯投加量为 2.00、3.00 mg/L 时,4 h 内水样中余氯不小于 0.05 mg/L.考虑到二氧化氯氧化性比氯强,两者联合消毒时耗氯量会小于氯单一消毒时的剂量,又根据在达到消毒目的的前提下,尽可能降低消毒剂使用剂量的原则,选择 1.50 mg/L 作为氯在联合消毒剂中的剂量.

2.2.2 二氧化氯剂量的确定

从表6可以看出,二氧化氯投加量为 0.05、0.10、0.20 mg/L 时,2 h 时试验水样中二氧化氯残留量小于 0.02 mg/L,已不符合二氧化氯单一消毒时生活饮用水卫生标准.二氧化氯投加量为 0.20、0.30、0.40 mg/L 时,2 h 时二氧化氯残留量分别为 0.02、0.03、0.05 mg/L,均符合生活饮用水卫生标准.考虑到在达到消毒目的的前提下尽可能降低消毒剂使用剂量的原则,选择 0.20 mg/L 作为二氧化氯在联合消毒剂中的剂量.

表6 试验水样中加二氧化氯后不同时间的二氧化氯残留量

投加二氧化氯量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	不同时间二氧化氯残留量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				
	5 min	10 min	20 min	60 min	120 min
0.05	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
0.10	0.08	0.07	0.06	0.02	0.01
0.20	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02
0.30	0.11	0.09	0.07	0.03	0.03
0.40	0.11	0.10	0.07	0.07	0.05

2.3 Berenbaum 公式判断氯和二氧化氯联合消毒效果

2.3.1 氯和二氧化氯联合灭活大肠杆菌的作用

选用 1.50 mg/L 氯和 0.20 mg/L 二氧化氯这样一个混合体系,则 X_1 (氯) = 1.50 mg/L, X_2 (二氧化氯) = 0.20 mg/L. 该体系氯和二氧化氯单独及其联合灭活试验水样中大肠杆菌效果如图1所示.

从图1中可以初步看出氯和二氧化氯联合灭

活大肠杆菌的效果比这两种消毒剂单独作用的效果好. 接下来用 Berenbaum 公式进行计算, 来判断这两种消毒剂联合作用的性质. 氯和二氧化氯联合消毒作用 10 min 灭活试验水样中大肠杆菌 7.18 个对数级(100% 灭活). 因此以 10 min 灭活大肠杆菌 7.18 个对数级作为推算 Y_i 的参照值.

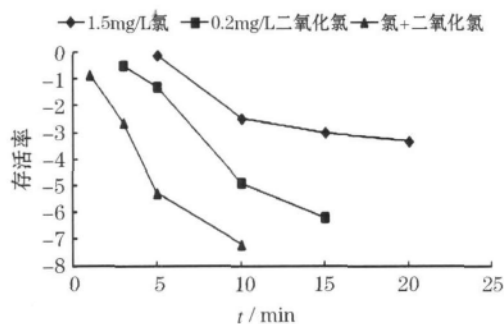


图 1 氯和二氧化氯及其联合灭活大肠杆菌效果

图 2、3 分别为氯和二氧化氯消毒 10 min 时剂量与大肠杆菌存活率的回归曲线. 从图 2 中推算出 $Y_1 = 7.28 \text{ mg/L}$, 从图 3 中推算出 $Y_2 = 1.09 \text{ mg/L}$. 根据 Berenbaum 公式计算出 $\Sigma(X_i/Y_i) = 1.50/7.28 + 0.20/1.09 = 0.39$, 由此可以判断氯和二氧化氯联合杀灭大肠杆菌的作用为协同作用.

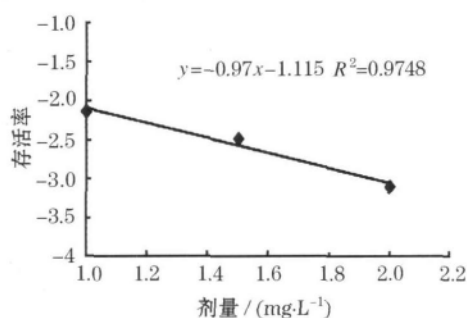


图 2 10 min 时氯的剂量与大肠杆菌存活率的关系

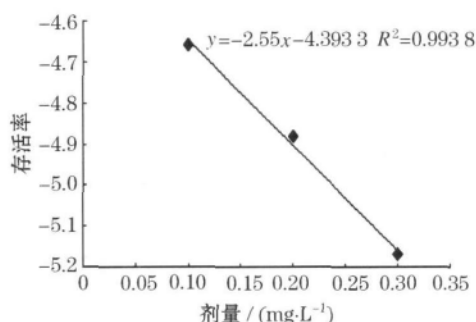


图 3 10 min 时二氧化氯剂量与大肠杆菌存活率关系

2.3.2 氯和二氧化氯联合消毒对细菌总数灭活的作用性质

选用 1.50 mg/L 氯和 0.20 mg/L 二氧化氯这样一个混合体系, 则 $X_1(\text{氯}) = 1.50 \text{ mg/L}$, $X_2(\text{二氧化氯}) = 0.20 \text{ mg/L}$. 该体系氯和二氧化氯单独及其联合灭活试验水样中细菌总数效果如图 4 所示.

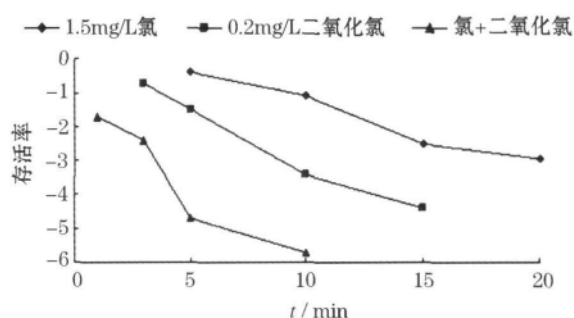


图 4 氯和二氧化氯及其联合灭活细菌总数效果

从图 4 中可以初步看出氯和二氧化氯联合灭活细菌总数的效果比这两种消毒剂单独作用的效果要好. 接下来用 Berenbaum 公式进行计算, 来判断二氧化氯和氯这两种消毒剂联合作用时的性质. 由于氯和二氧化氯联合消毒作用 10 min 灭活试验水样中细菌总数 5.70 个对数级(100% 灭活), 因此以 10 min 灭活细菌总数 5.70 个对数级作为推算 Y_i 的参照值.

图 5、6 分别为氯和二氧化氯消毒 10min 时消毒剂剂量与细菌总数灭活率的回归曲线. 从图 5 中推算出 $Y_1 = 4.61 \text{ mg/L}$, 从图 6 中推算出 $Y_2 = 0.38 \text{ mg/L}$. 根据 Berenbaum 公式计算出:

$$\Sigma(X_i/Y_i) = 1.50/4.61 + 0.20/0.38 = 0.85, \quad 0.85 < 1,$$

由此可以判断氯和二氧化氯联合杀灭细菌总数的作用为协同作用.

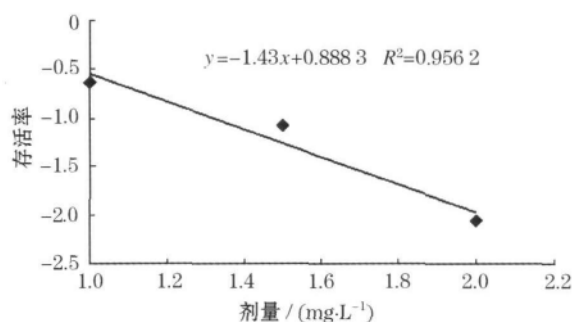


图 5 10 min 时氯的剂量与细菌总数存活率的关系

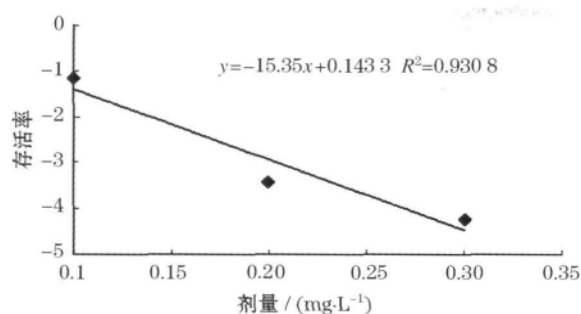


图6 10 min 时二氧化氯剂量与细菌总数存活率关系

3 结 语

氯和二氧化氯单一消毒时,2.00 mg/L 氯在 30 min 时可以灭活试验水样中 6.18 个对数级的大肠杆菌,0.30 mg/L 二氧化氯在 15 min 时可以灭活试验水样中 7.18 个对数级的大肠杆菌(100% 灭活)。氯和二氧化氯单一消毒时,2.00 mg/L 氯在 30 min 时可以灭活试验水样中 5.70 个对数级的细菌总数(100% 灭活),0.30 mg/L 二氧化氯在 15 min 时可以灭活试验水样中 5.70 个对数级的细菌总数(100% 灭活)。氯消毒在 10~30 min 内灭菌效果显著,二氧化氯的灭菌时间为 5~10 min。可见,二氧

化氯的氧化性比氯强,当两者同时存在时,二氧化氯先参与反应。

通过对氯与二氧化氯单独及联合灭活试验水样中大肠杆菌效果的比较,用 Berenbaum 公式计算得出氯与二氧化氯联用灭活细菌时质量浓度比为 0.39,所以认为氯与二氧化氯联合消毒对大肠杆菌具有协同灭活作用。通过对氯与二氧化氯单独及联合灭活试验水样中细菌总数效果的比较,用 Berenbaum 公式计算得出氯与二氧化氯联用灭活细菌时质量浓度比为 0.85,所以认为氯与二氧化氯联合消毒对细菌总数具有协同灭活作用。

参考文献:

- [1] 孙 俊. 消毒技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] YAO K, HAAS C N. Inactivation of *E. coli* by combined action of free chlorine and monochloramine [J]. *Water Research*, 1991, 25(9): 1027-1032.
- [3] STRAUB T M, GERBA C P, ZHOU X, *et al.* Synergistic inactivation of *E. coli* and MS-2 coliphage by chloramine and copper chloride [J]. *Water Research*, 1995, 29(3): 811-818.
- [4] 刑楠楠. 饮用水生物综合毒性控制技术研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2011, 27(5): 682-685.

(上接 406 页)

3 讨 论

鉴于番茄红素在普通环境下的不稳定性,应用紫外可见分光光度法测定番茄红素质量浓度无疑是最简单、快捷的一种方法。通常人们都以其在 472 nm^[4] 或 502 nm^[5] 的吸光度为指标做标准曲线,测定其质量浓度^[6]。但是本实验对新鲜番茄的丙酮粗提液进行 300~600 nm 区间的紫外扫描发现,扫描出来的番茄红素的峰形并不是像众多文献中报道的那样在 443、472、502 nm 附近有 3 个较强的吸收峰,而是呈现出一个不规则的宽峰。对此,本实验在减少对番茄红素稳定性产生影响的情况下,低温、避光,以 3 种常用来提取番茄红素的有机溶剂分别浸提番茄样品,并用紫外可见分光光度计扫描其 300~600 nm 波区间的紫外吸收图谱,同时用 HPLC 法分析了丙酮粗提液,以检测粗提液中是否含有番茄红素。实验结果是丙酮提取液的紫外可见

光谱图仍呈现一宽峰,可能是因为含有较多影响其紫外可见吸收的杂质存在;HPLC 谱图说明丙酮粗提液中确有番茄红素;通过紫外可见和 HPLC 两种方法对丙酮粗提液质量浓度的分析可以看出两种方法的得出的番茄红素质量浓度有较大差异。

综上所述,番茄红素的丙酮粗提液不能用紫外分光光度法测定其质量浓度。

参考文献:

- [1] 苏永恒, 蒋惠然, 李发生. 番茄红素测定方法的研究进展 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2004, 14(6): 708-709.
- [2] 张换平, 杜 慧, 李安林. (NH₄)₂SO₄ 存在下乙醇对番茄红素的提取 [J]. *食品科技*, 2006, 7: 179-180.
- [3] 张连富, 丁霄霖. 番茄红素简便测定方法的建立 [J]. *食品与发酵工业*, 2001, 27(3): 51-55.
- [4] 王宪青, 徐 倩, 余善鸣, 等. 番茄红素的简便提取方法及抗氧化效果的研究 [J]. *哈尔滨商业大学学报: 自然科学版*, 2004, 20(1): 103-105.