

## 高锰酸钾与氯胺联用强化消毒技术试验研究

杨艳玲<sup>1,2</sup>, 孙丽欣<sup>1</sup>, 李 星<sup>2</sup>, 吕春梅<sup>1</sup>, 欧阳红<sup>1</sup>, 李圭白<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn;

2. 北京工业大学 建筑工程学院 北京 100022)

**摘 要:** 以总大肠菌群、细菌总数作为检测指标, 以实验室配水为试验水样, 观察了高锰酸钾和氯胺单独和联用灭活水中微生物的效果, 探讨一种发挥高锰酸钾和氯胺优势的饮用水消毒方法. 结果表明, 高锰酸钾和氯胺联用对指示微生物灭活效果好于这两种消毒剂单独使用的效果. Berenbaum 公式计算证实, 高锰酸钾和氯胺联用在降低微生物指标上的作用均为协同作用.

**关键词:** 高锰酸钾; 氯胺; 协同消毒

**中图分类号:** TU991.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0367-6234(2004)01-0024-04

## Enhanced disinfection by combined application of potassium permanganate and chloramine

YANG Yan-ling<sup>1,2</sup>, SUN Li-xin<sup>1</sup>, LI Xing<sup>2</sup>, LU Chun-mei<sup>1</sup>, OU Yang-hong<sup>1</sup>, LI Gui-bai<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** The inactivation effect of microbe is examined by individual and combined applications of potassium permanganate and chloramine with laboratory water samples. The total coliform group and total count of bacteria are regarded as monitoring index. The aim is to develop a disinfection method for drinking water, which takes advantage of potassium permanganate and chloramine. The results show that the combined applications of potassium permanganate and chloramine are more effective to the inactivation of the indicator microbe than their individual application. The calculation from the Berenbaum formula verified that the effect on reducing the microbe index is synergistic effect to the combined applications of potassium permanganate and chloramine.

**Key words:** potassium permanganate; chloramine; synergistic disinfection

为了减少预氯化时副产物的生成量, 许多水厂在加氯的同时投加少量氨, 以形成氯胺, 从而达到减少消毒副产物生成的目的<sup>[1]</sup>, 氯胺消毒作用缓慢, 杀菌能力比自由氯弱, 这是氯胺消毒的弱点. 另外, 大多数受污染的天然水中, 氨氮(NH<sub>3</sub>-N)含量比较高, 因此预氯化消毒常常转变为氯胺消毒, 其消毒效果相应变差. 如果采用一些可行的措施来强化氯胺消毒效果, 使之优势得到合理发挥, 氯胺将会成为一种非常好的水处理消毒剂.

高锰酸钾自 20 世纪 60 年代初期就被用于去除水中嗅味和色度, 抑制藻类的生长. 近年来, 又被广泛用于除污染、助凝、取代预氯化、减少氯仿生成量等方面并获得良好效果<sup>[2-4]</sup>. 但采用单一高锰酸钾预处理, 虽然在有机污染物的去除及减少氯化副产物等方面效果显著, 但对微生物灭活效果差, 对后续水处理工艺压力大, 也不利于多级屏障作用的发挥.

有关高锰酸钾与氯胺联用消毒饮用水的研究, 在国内外尚未见报道. 本研究将高锰酸钾与氯胺联合应用, 探讨二者在各自发挥不产生或很少生成氯化副产物的优势的同时, 通过联用达到强化消毒效果的目的, 找出一种能减少氯化副产物生成的新的消毒方法.

**收稿日期:** 2003-03-12.

**基金项目:** 国家高技术研究发展计划资助项目(863-2002AA601140).

**作者简介:** 杨艳玲(1964-), 女, 博士研究生;

李圭白(1931-), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士.

## 1 试验材料与试验方法

### 1.1 实验水样配制

本试验在蒸馏水中加入一定量  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{CaCl}_2$ ,以模拟天然水体所具有的矿物质,同时又不受其他杂质的影响.然后加入一定量实验室培养的含大肠杆菌及其他一些杂菌的菌种,混合均匀后用定量滤纸中速过滤,除去细菌碎片.

### 1.2 消毒剂配制

用市售  $\text{NaClO}$  配制成含一定自由氯的  $\text{NaClO}$  溶液,用碘量法测定其有效氯含量.用分析纯  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  配制成含一定  $\text{NH}_3\text{-N}$ (以 N 计)的硫酸铵溶液.在实验中,二者以 1:1 比例投加,使加入的自由氯全部转化为氯胺.用分析纯高锰酸钾配制一定浓度的高锰酸钾溶液.

### 1.3 试验方法

在一系列经预先清洗、紫外线消毒的烧杯中,加入 1 000 mL 实验水样,加入一定量消毒剂并搅拌反应一定时间后,取水样置于预先加有无菌中和剂(质量分数 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )的取样瓶中,终止消毒.采用滤膜法检测总大肠菌群,平板计数测定细菌总数.

### 1.4 消毒效果评价

1)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

$$\text{存活率} = \lg(N_t/N_0),$$

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

2)对高锰酸钾与氯胺联用消毒效果的判定根据 Haas<sup>[5]</sup> 和 Strub<sup>[6]</sup> 等采用的 Berenbaum 公式来判断两种消毒剂之间的作用关系.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

$$\sum_{i=1}^n x_i/y_i = 1.$$

式中:  $x_i$  为混合物达到一定消毒作用效果时各组分的浓度;  $y_i$  为各组分单独使用时产生与混合物同样效果时的浓度;  $i$  为各单独组分;  $n$  为组分的数量.

计算结果  $<1$ ,说明组分之间为协同作用,  $>1$  为拮抗作用,  $=1$  为相加作用.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 高锰酸钾与氯胺联用以及二者单独使用降低水中总大肠菌群和细菌总数指标的效果

表 1~6 反映了不同剂量高锰酸钾和氯胺单独使用以及二者联用降低总大肠菌群和细菌总数指标的效果.其中试验水样的水温为 25.6  $^{\circ}\text{C}$ , pH

值为 6.7,总大肠菌群为  $1.40 \times 10^6/\text{L}$ ,细菌总数为  $1.50 \times 10^4/\text{L}$ .

### 2.2 结果分析

1)比较表 1 和表 2 以及表 4 和表 5 的数据可以看出,氯胺降低总大肠菌群和细菌总数两项指标的效果均好于高锰酸钾.1.5 mg/L 的氯胺作用 45 min 可以对大肠菌群灭活 6.14 个对数级(100% 灭活),对细菌灭活 3.4 个对数级(4.17 个对数级对应 100% 灭活),而 1.5 mg/L 的高锰酸钾作用 45 min 只对大肠菌群灭活 4.7 个对数级,对细菌仅灭活 2.00 个对数级.

2)观察表 3、6 的数据可以得到下面结果:高锰酸钾与氯胺联用在降低细菌总数及总大肠菌群两项指标上的效果均好于两种消毒剂单独使用的效果.

表 1 不同剂量氯胺降低总大肠杆菌群指标的效果

Tab. 1 Effect of chloramine dosage on reduction of total coliforms group index

| $\rho(\text{氯胺})$<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $t/\text{min}$ |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                        | 10             | 15    | 30    | 45    | 60    |
| 0.5                                                    | -0.3           | -0.70 | -1.59 | -3.75 | -4.80 |
| 1.0                                                    | -1.4           | -2.00 | -2.70 | -4.90 | -5.80 |
| 1.5                                                    | -1.8           | -2.72 | -3.74 | -6.14 | -6.14 |
| 2.0                                                    | -3.1           | -4.01 | -4.60 | -6.14 | -6.14 |

表 2 不同剂量高锰酸钾降低总大肠杆菌群指标的效果

Tab. 2 Effect of potassium permanganate dosage on reduction of total coliforms group index

| $\rho(\text{高锰酸钾})$<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $t/\text{min}$ |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                          | 10             | 15    | 30    | 45    | 60    |
| 0.5                                                      | -0.09          | -0.20 | -0.70 | -1.20 | -1.40 |
| 1.0                                                      | -0.80          | -1.20 | -1.70 | -2.70 | -3.00 |
| 1.5                                                      | -1.10          | -1.60 | -2.70 | -4.70 | -4.90 |
| 2.0                                                      | -2.00          | -2.90 | -3.55 | -4.90 | -6.14 |

表 3 不同剂量高锰酸钾与氯胺联合降低总大肠杆菌群指标的效果

Tab. 3 Effect of dosages of potassium permanganate and chloramine on reduction of total coliforms group index by joint applications of them

| $\rho(\text{高锰酸钾})$<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $\rho(\text{氯胺})$<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $t/\text{min}$ |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                          |                                                        | 10             | 15    | 30    | 45    | 60    |
| 0.5                                                      | 0.5                                                    | -1.40          | -2.03 | 3.54  | 6.14  | -6.14 |
| 1.0                                                      | 1.0                                                    | -4.44          | -6.14 | -6.14 | -6.14 | -6.14 |
| 1.5                                                      | 1.5                                                    | -6.14          | -6.14 | 6.14  | 6.14  | -6.14 |
| 2.0                                                      | 2.0                                                    | -6.14          | -6.14 | -6.14 | -6.14 | -6.14 |

表 4 不同剂量氯胺降低细菌总数指标的效果

Tab. 4 Effect of chloramine dosage on reduction of total count of bacteria index

| $\rho$ (氯胺)<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $t/\text{min}$ |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                    | 10             | 15    | 30    | 45    | 60    |
| 0.5                                                | -0.28          | -0.48 | -1.09 | -2.77 | -3.17 |
| 1.0                                                | -1.70          | -1.20 | -1.80 | -3.09 | -3.47 |
| 1.5                                                | -1.30          | -1.86 | -2.08 | -3.40 | -3.67 |
| 2.0                                                | -2.09          | -2.80 | -3.10 | -3.68 | -3.80 |

表 5 不同剂量高锰酸钾降低细菌总数指标的效果

Tab. 5 Effect of potassium permanganate dosage on reduction of total count of bacteria index

| $\rho$ (高锰酸钾)<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 反应时间/min |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
|                                                      | 10       | 15    | 30    | 45    | 60    |
| 0.5                                                  | -0.08    | -0.28 | -0.42 | -0.82 | -0.92 |
| 1.0                                                  | -0.40    | -0.60 | -0.90 | -1.32 | -1.50 |
| 1.5                                                  | -0.72    | -0.90 | -1.40 | -2.00 | -2.10 |
| 2.0                                                  | -1.39    | -1.50 | -1.70 | -2.30 | -2.50 |

表 6 不同剂量高锰酸钾与氯胺联合降低细菌总数指标的效果

Tab. 6 Effect of dosages of potassium permanganate and chloramine on reduction of total count of bacteria index by joint applications of them

| $\rho$ (高锰酸钾) $\rho$ (氯胺)<br>( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |     | $t/\text{min}$ |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------------|-----|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                  |     | 10             | 15    | 30    | 45    | 60    |
| 0.5                                                              | 0.5 | -0.57          | -0.81 | -1.61 | -3.47 | -3.76 |
| 1.0                                                              | 1.0 | -2.20          | -3.16 | -3.47 | -4.00 | -4.17 |
| 1.5                                                              | 1.5 | -4.00          | -4.17 | -4.17 | -4.17 | -4.17 |
| 2.0                                                              | 2.0 | -4.17          | -4.17 | -4.17 | -4.17 | -4.17 |

## 2.3 用 Berenbaum 公式判断两种消毒剂联合作用的性质

### 2.3.1 高锰酸钾与氯胺联用在降低总大肠杆菌群指标上的作用

用 Berenbaum 公式进行计算,必须先确定  $x_i$  和  $y_i$ . 用 1.0 mg/L 氯胺和 1.0 mg/L 高锰酸钾混合体系,  $x_1$  (氯胺) = 1.0 mg/L,  $x_2$  (高锰酸钾) = 1.0 mg/L. 表 3 中该混合体系在 15 min 灭活了总大肠菌群 6.14 个对数级(100% 灭活),因此以 15 min 灭活总大肠菌群 6.14 个对数级作为推算  $y_i$  的参照值. 从图 1 的高锰酸钾与氯胺消毒 15 min 时剂量与总大肠菌群存活率的回归曲线可推算  $y_1$  (氯胺) = 3.1 mg/L,  $y_2$  (高锰酸钾) = 4.37 mg/L. 根据 Berenbaum 公式计算出  $\Sigma x_i/y_i =$

$1/3.1 + 1/4.37 = 0.55 < 1$ ,由此可以判断高锰酸钾与氯胺联用在降低总大肠菌群指标上的作用为协同作用.

### 2.3.2 高锰酸钾与氯胺联用降低细菌总数指标上的作用

用 1.5 mg/L 氯胺和 1.5 mg/L 高锰酸钾混合体系,  $x_1$  (氯胺) = 1.5 mg/L,  $x_2$  (高锰酸钾) = 1.5 mg/L. 由表 6 中可知此混合体系在 15 min 内灭活细菌总数 4.17 个对数级(100% 灭活),因此以 15 min 灭活细菌总数 4.17 个对数级作为推算  $y_i$  的参照值. 从图 2 的高锰酸钾与氯胺消毒 15 min 时剂量与细菌总数存活率的回归曲线,可得  $y_1$  (氯胺) = 3.31 mg/L,  $y_2$  (高锰酸钾) = 5.85 mg/L. 根据 Berenbaum 公式计算出  $\Sigma x_i/y_i = 1.5/3.31 + 1.5/5.85 = 0.71 < 1$ . 由此可以判断,高锰酸钾与氯胺联用在降低细菌总数指标上的作用也为协同作用.

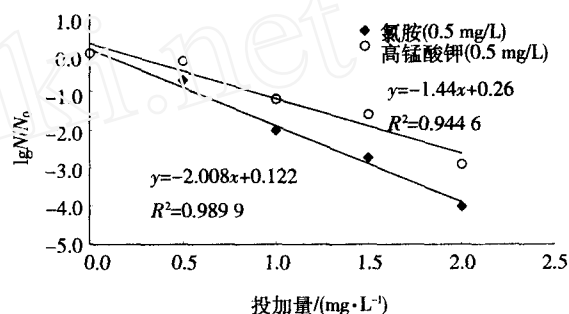


图 1 高锰酸钾与氯胺消毒剂量与大肠菌群存活率关系回归曲线

Fig. 1 Regression curve of relationship between disinfection dosage of potassium permanganate and chloramine and survival rate of coliforms group

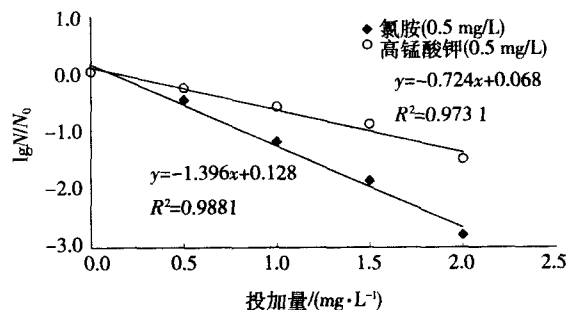


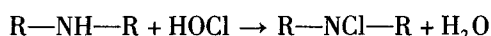
图 2 高锰酸钾与氯胺消毒剂量与细菌总数存活率关系回归曲线

Fig. 2 Regression curve of relationship between disinfection dosage of and potassium permanganate chloramine and survival rate of total count of bacteria

## 2.4 高锰酸钾与氯胺协同作用机理初步探讨

氯胺消毒可理解为通过次氯酸起消毒作用,包括次氯酸的氧化作用及新生态氧作用<sup>[7]</sup>. 目前

普遍认为  $\text{HOCl}$  氧化作用是主要的. 由于次氯酸为很小的中性分子,能很容易地扩散到带负电的细菌表面,并通过细菌的细胞壁渗到细菌内部,与蛋白质发生氧化作用或破坏磷酸脱氢酶,使糖代谢失调而使细菌死亡. 对菌体蛋白质 ( $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$ ) 的氧化作用如下:



由于氯与胺反应趋向于生成氯胺的方向,所以消毒作用进行缓慢. 同样消毒时间下,消毒效果比氯消毒差. 高锰酸钾作为无机强氧化剂,在水溶液中遇到还原性物质分解释放出新生态氧,使微生物组织受到破坏,而起到杀菌作用<sup>[8]</sup>. 有人认为其消毒作用主要是将酶的巯基 ( $-\text{SH}$ ) 氧化成硫磺基 ( $-\text{S}-\text{S}$ ),使酶失去活性,导致微生物死亡<sup>[9]</sup>. 高锰酸钾与氯胺协同消毒作用的机理迄今尚无研究,它们之间在联合杀菌时表现出的良好的协同作用可能是二者共同消毒时,分别作用于病原体的不同部位,比如,一方首先作用于微生物的蛋白质,产生亚致死性损伤,而使另一方更易进入微生物体内与 RNA 结合,从而导致微生物对消毒剂的敏感性增加,这一点还有待于通过微生物领域的研究来得到证实.

### 3 结 论

1) 虽然氯胺作为消毒剂有许多优点,但由于氯胺的消毒效果较差,大大限制了它的应用.

2) 高锰酸钾与氯胺联用对微生物有协同灭活作用.

3) 对受污染的水用高锰酸钾与氯胺联用预处理,既可以保证消毒效果,又可以达到减少三卤甲烷等有害副产物生成的目的. 因此高锰酸钾与氯胺联合使用,彼此之间可以弥补不足,又各自发挥了长处,是一种值得研究的饮用水消毒方法.

### 参考文献:

- [1] 蒋兴锦. 饮水的净化和消毒[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [2] 李圭白,林 生,曲久辉. 用高锰酸钾去除饮用水中微量有机污染物[J]. 给水排水,1989(3):7-11.
- [3] 马 军,李圭白,柏蔚华,等. 高锰酸盐复合药剂预处理控制氯化副产物及致突变活性[J]. 给水排水,1994,20(3):5-7.
- [4] 许国仁,马 军,陈忠林,等. 高锰酸钾复合药剂助凝生产性试验[J]. 给水排水,1995,21(9):8-13.
- [5] KOUAME Y, HAAS C N. Inactivation of *E. coli* by combined action of free chlorine and monochloramine[J]. Water Research, 1991, 25(9): 1027-1032.
- [6] STREUB T M, GERE A C P, ZHOU X, et al. Synergistic inactivation of *escherichia coli* and MS-2 coliphage by chloramine and cupric chloride[J]. Water Research, 1995, 29(3): 811-818.
- [7] 薛广波. 实用消毒学[M]. 北京:人民军医出版社,1986.
- [8] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [9] 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.

(编辑 姚向红)

## 特聘教授履职成就显著

自 1998 年“长江学者奖励计划”启动以来,我校已有 8 位特聘教授受聘上岗. 4 年多来,他们的科研经费已累计近 3000 万,发表论文 250 余篇,在教学、科研和学科建设中发挥了显著的作用.

每位特聘教授都围绕自己的学科建立了相应的实验中心、研究室和研究所,并带领所属学科梯队申请了多项国家“863”高科技攻关项目、国家自然科学基金和国防科技重点项目. 机器人及机电一体化化学科特聘教授刘宏、超精密与特种加工学科特聘教授程凯任职后,分别保留了在德国宇航中心和英国利兹城市大学机械工程系的工作,并积极推进我校与海外科研机构的合作与交流. 乌克兰空间环境地面模拟及空间材料学领域知名专家 B. B 何布拉依莫夫受聘为航天材料学科特聘教授后,为我校空间环境实验室的建设和发展做出了重要贡献. 英国女王大学终身教授段广仁受聘为导航、制导与控制学科特聘教授后,辞去了海外的工作,迅速回校开展相关的科学研究并取得重要进展. 归国人员、航天工程力学学科王彪、市政工程学科马军、特理电子学科吕志伟、环境工程学科任南琪等 4 位全职工作的特聘教授,利用实验条件、学科梯队等方面的优势,迅速开展工作,在教学、科研、学科建设方面均取得了显著的成就.