维普资讯 http://www.cqvip.com

第26卷第5期
2005年9月

环 境 科 学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol.26, No.5
Sep., 2005

氯及氯胺灭活大肠杆菌的消毒动力学模型

王云[1,2], 鲁巍[1], 张晓健[1]

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 五洲工程设计研究院, 北京 100053)

摘要: 分别研究了游离氯和一氯胺在pH7.0、20℃时对大肠杆菌的灭活作用, 利用6种不同消毒动力学模型: Chick's law, Chick-Watson, Hom, Rational, Hom-Power law, Selleck model对试验数据进行了拟合, 通过对拟合结果的比较分析得出: 在消毒剂符合一级衰减动力学情况下, 游离氯和一氯胺灭活大肠杆菌的最佳拟合模型分别是3参数的Rational模型和2参数的Selleck模型.

关键词: 消毒; 游离氯; 氯胺; 大肠杆菌; 动力学模型

中图分类号: TU991.25; X52 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2005)05-0100-04

Modeling of Inactivation Kinetics of *E. coli* with Free Chlorine and Monochloramine

WANG Yun[1,2], LU Wei[1], ZHANG Xiao-jian[1]

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Wuzhou Engineering Design and Research Institute, Beijing 100053, China)

Abstract: The inactivation of *Escherichia coli* with free chlorine and monochloramine was studied using bench-scale experiments in 0.03mol/L phosphate buffered saline with pH 7.0 and at 20℃. Inactivation data were fitted to Chick's law, Chick-Watson, Hom, Rational, Hom-Power law, Selleck model. A three-parameter Rational model incorporating a first-order disappearance term for free chlorine residual was found to best describe the observed inactivation of *E. coli*, and for monochloramine the two-parameter Selleck model was the best fit model.

Key words: disinfection; free chlorine; monochloramine; *E. coli*; kinetics models

饮用水中对微生物的有效控制不仅需要有效消毒剂的使用而且也需要一个适当的消毒设计标准. 微生物灭活速率定律和动力学模型是评价消毒效果和设计消毒池的基础. 目前已提出了多种消毒动力学模型, 模型的好坏取决于其模型基础灭活定律的稳定性, 以及模型是否考虑消毒剂的衰减. 加入消毒剂衰减, 更接近于实际情况, 可以提供更好地消毒设计标准. 目前, 国内在相关领域的研究鲜见报道. 因此, 对消毒动力学模型进行全面系统地研究十分有意义.

本文研究了游离氯和一氯胺对大肠杆菌的灭活作用, 拟合并评价了6种动力学模型. 通过对拟合结果的比较分析, 提出了各自最佳的拟合模型.

1 材料和方法

1.1 消毒剂

本试验中采用的消毒剂包括游离氯(HOCl/OCl^-)和一氯胺(NH_2Cl). 其中游离氯采用次氯酸钠溶液(>5%)配制, 采用N,N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法(DPD)测定其浓度. 一氯胺是次氯酸钠溶液和硫酸铵溶液按照Cl_2:N=4:1的比例, 在pH=9的条件下, 冰浴(1℃)搅拌反应10min配制. 同样采用DPD法区分测定其中的化合氯.

1.2 微生物

本试验使用的指示微生物是大肠杆菌. 大肠杆菌污染水样的制备: 从琼脂斜面上挑取大肠杆菌于营养肉汤中培养24h(37℃), 制成细菌悬液, 悬液经4 000r/min离心10min, 取沉淀于灭菌过的PBS缓冲液(0.03mol/L)中, 制成污染水样, 大肠杆菌浓度约为10^7~10^8/10mL. 大肠杆菌的检测采用滤膜法.

1.3 试验方法

在一定温度下, 往人工污染水样中加入不同浓度的消毒剂, 作用不同时间后, 取10mL样品, 加入100μL无菌中和剂(0.01mol/L的$Na_2S_2O_3$)终止, 留作微生物检测.

2 结果与讨论

2.1 消毒剂衰减模型拟合

收稿日期: 2004-09-02; **修订日期**: 2004-10-22
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50238020)
作者简介: 王云(1980~), 女, 硕士研究生, 研究方向为饮用水安全消毒技术.

维普资讯 http://www.cqvip.com

数据分析的第一个步骤,将每次试验的消毒剂浓度与时间数据结果进行拟合,下式为带有瞬时消毒剂消耗量的一级衰减模型[1]:

$$c = (c_0 - D)\exp(-k't)$$

式中,t 为时间,min;c 为 t 时刻消毒剂浓度,mg/L;c_0 为消毒剂初始投加浓度,mg/L;D 为消毒剂瞬时消耗值,mg/L;k'为消毒剂一级衰减常数,min^{-1}.

利用最小二乘回归法获得 D 和 k'的最佳拟合值.

表 1 消毒剂灭活 *E.coli* 时的衰减模型参数估计值[1)]

Table 1 Immediate demand and decay constants fitted to experimental data

试验次数	消毒剂	投加量 /mg·L^{-1}	消毒剂余量 /mg·L^{-1}	D /mg·L^{-1}	k' /min^{-1}
9	游离氯 2	3.44	0.02	1.574 282	0.003 323
6	游离氯	2.23	0.41	1.499 942	0.005 516
10	游离氯	1.13	1.255	1.022 545	0.015 717
8	游离氯	0.52	0	0.446 515	0.020 273
7	游离氯	0.32	0	0.283 258	0.020 273
5	一氯胺	2.95	2.75	0.079 899	0.000 387
5	一氯胺	1.93	1.84	0.039 810	0.000 231
10	一氯胺	0.985	0.94	0.022 779	0.000 231
8	一氯胺	0.28	0.26	0.000 549	0.000 158

1) pH7.0,t = 20℃,总接触时间 120min

2.2 消毒动力学模型的拟合

2.2.1 消毒动力学模型概述

表 2 列出了本研究在考虑消毒剂衰减情况下各消毒动力学模型.尽管在建立消毒模型方面已做了大量的研究,但迄今为止其基本原理仍然是 Chick 或 Chick-Watson 模型.

Chick 定律用一级反应来表达微生物的灭活速率;Chick-Watson 模型是 Watson 利用 Chick 的数据对 Chick 模型进行改进,得到一个包括消毒剂浓度变化的经验模型,但是 Chick-Watson 模型不能够描述偏离一级动力学的存活曲线.

Hom[2]在观察氯灭活天然藻菌共生系统时,发现存活曲线不是直线型而是曲线型,于是他对 Chick-Watson 拟一级速率定律进行了经验推广,获得经验 Hom 模型.表 1 中的 Integral Hom Model、Incomplete gamma Hom Model、The efficiency factor Hom Model、The c_{avg} Hom Model 都是考虑消毒剂一级衰减情况的 Hom 模型的不同算法.

Rational[3]模型(Power Law)是一个通用指数律动力学公式,最初被 Majumdar 等应用于描述臭氧对病毒的灭活,这个模型与前述所有模型不同点是,多了一个独立变量 N_0.

表 2 考虑消毒剂一级衰减情况下的消毒动力学模型[1)]

Table 2 Summary of kinetic inactivation models with first-order decay

模型名称	模型	动力学参数
Chick's law	$\lg\frac{N}{N_0} = -\frac{k(c_0-D)}{\ln(10)k'}[1-\exp(-k't)]$	k
Chick-Watson Model	$\lg\frac{N}{N_0} = -\frac{k}{\ln(10)k'n}(c_0-D)^n(1-e^{-k'tn})$	k, n
Hom Model	$ln\frac{N}{N_0} = -\,km(c_0-D)^n\int_0^t e^{(-k'tn)}t^{(m-1)}dt$	k, n, m
Integral Hom Model	$\lg\frac{N}{N_0} = \frac{-km(x_0-D)^n\sum_{i=1}^{t}(e^{-k'tn})_i(t_i)^{m-1}\Delta t_i}{\ln(10)}$	k, n, m
Incomplete gamma Hom Model (I. g. H)	$\lg\frac{N}{N_0} = \frac{-km(c_0-D)^n}{(nk')^m\ln(10)}\gamma(m,nk't)$, $m>0, nk't\geqslant 0$	k, n, m
The efficiency Factor Hom Model	$\lg\frac{N}{N_0} = \frac{-k(c_0-D)^nt^m}{\ln(10)}\eta$, $\eta = \left[\frac{1-\exp(-nk't/m)}{(nk't/m)}\right]^m$	k, n, m
The c_{avg} Hom Model	$\lg\frac{N}{N_0} = \frac{-k(c_{avg})^nt^m}{\ln(10)}$, $c_{avg} = \text{antilog}\left[\frac{\lg(c_0-D)+\lg(c_f)}{2}\right] = (c_0-D)\sqrt{\exp(-k't)}$	k, n, m
Rational Model(Power Law)	$\lg\frac{N}{N_0} = \frac{-1}{(x-1)}\lg\left[1+(x-1)\frac{k}{k'n}(c_0-D)^n(1-e^{-k'tn})(N_0)^{x-1}\right]$	k, n, x
Hom-Power law Model (HPL)	$\lg\frac{N}{N_0} = \frac{-1}{x-1}\lg\left[1+(x-1)\frac{km(c_0-D)^n}{(nk')^m}\gamma(m,nk't)(N_0)^{x-1}\right]$	k, n, m, x
Selleck Model	$\lg\frac{N}{N_0} - n\lg\left(1+\frac{(c_0-D)}{kk'}(1-e^{-k't})\right)$	k, n

1) c_0: 消毒剂投加量(mg/L); D: 消毒剂瞬时消耗值(mg/L); k': 消毒剂一级衰减常数(min^{-1}); t: 时间 (min); N: 在时间 t 时的微生物浓度; N_0: 初始微生物浓度; k, n, m, x: 动力学参数; γ: 不完整 γ 函数

维普资讯 http://www.cqvip.com

Anotai[4]将 Hom 模型和 Rational 模型结合给出 Hom-Power Law 模型，该模型与之前的模型相比，具有更为普遍的形式，它可以简化为最简单的模型 Chick 模型，通过分别将 x、n、m 设为 1，可分别简化为 Hom 模型、Rational 模型、Chick-Watson 模型. 与 Hom 和 Rational 模型相比，它也许能够提供更好的数据拟合结果，但是，4 个参数的动力学模型在估计相关性较高的参数时可能会导致结果不稳定.

Selleck[5]等人采用 Selleck 模型描述存活曲线有起始肩台和下降的灭活速率的情况，常用于描述污水中的氯化作用，n 和 k 值与氯氮药剂投加量比率相关[1].

2.2.2 游离氯消毒动力学模型拟合

利用各次试验所拟合的 D 和 k' 值，使用非线性回归方法对所有试验的灭活数据进行拟合，获得动力学模型中的各参数. 游离氯灭活大肠杆菌的拟合模型参数如表 3 所示.

从表 3 可以看出，SER(standard deviation of residuals from regression)值越小，模型拟合得越好. 拟合模型按照 SER 值降序排列为：Chick，Chick-Watson，c_{avg} Hom，Selleck，Efficiency factor Hom，Incomplete gamma Hom (I. g. H)，Integral Hom，Rational model. 其中 Rational 模型拟合情况最佳.

Chick-Watson 模型不足以描述大肠杆菌存活曲线的拖尾现象. 在 2 个参数的模型中，Selleck 与 Chick-Watson 模型相比，拟合程度有很大地提高(SER 更小). 对于 3 个参数的模型，其中 c_{avg} Hom 模型相对于 2 个参数的 Selleck 模型，并没有提供更好地拟合，因此不提倡使用多参数模型，除非它们对数据有明显更好地拟合程度.

Efficiency factor Hom，Integral Hom 和 Incomplete gamma Hom(I.g.H)模型虽然比 2 个参数模型 Selleck 拟合程度有所提高，但是并没有明显地改善；而 Rational 模型的拟合程度有明显提高. 4 个参数的 Hom-Power law 模型，由于可能导致过参量化(overparametrization)[6]，因此不一定能获得收敛的拟合参数. 所以，在这些模型中，对数据拟合得最好的模型是 Rational 模型.

表 3 游离氯灭活 *E. coli* 各种模型参数估计[1)]

Table 3 Summary of parameter estimates for different inactivation models describing *E. coli* inactivation by free chlorine

模型	动力学参数								SER	试验次数
	k	±95%置信区间，k	n	±95%置信区间，n	m	±95%置信区间，m	x	±95%置信区间，x		
Chick	0.102 990	0.051 149 0.154 831							2.32 2513	40
Chick-Watson	0.120 267	0.064 649 0.175 885	0.363 549	0.154 890 0.572 208					2.158 030	40
Integral Hom	52.046 209	−238.031 229 342.123 647	0.336 714	0.253 097 0.420 331	0.019 156	−0.091 522 0.129 833			0.777 180	40
Incomplete gamma Hom(I. g. H)	6.159 897	5.067 948 7.251 845	0.337 398	0.252 673 0.422 123	0.129 350	0.072 128 0.186 572			0.790 053	40
Efficiency factor Hom	6.143 957	5.037 432 7.250 483	0.324 351	0.239 388 0.409 314	0.140 183	0.081 824 0.198 543			0.798 701	40
c_{avg} Hom	6.189 704	4.805 032 7.574 376	0.335 936	0.224 240 0.447 632	0.133 787	0.060 414 0.207 160			1.001 182	40
Rational	0.000 072	−0.000 177 0.000 320	2.005 309	1.248 898 2.761 719			2.065 212	1.667 085 2.463 339	0.670 488	40
Hom-Power law										
Selleck	0.029 987	−0.012 298 0.072 272	1.435 606	1.002 124 1.869 089					0.918 084	40

1) pH7.0，t = 20℃，SER 为回归残差的标准偏差

图 1 例举了在氯初始浓度为 2.23mg/L，氯一级衰减速率为 0.0055min^{-1}，pH7.0，温度 20℃ 时，不同模型预测的游离氯灭活 *E. coli* 的存活曲线. Chick 模型与拟合程度更好的 Hom 类模型相比，预测的灭活率值偏低. Chick-Watson 模型在 95min 以后预测的灭活率偏高. 拟合情况最佳的 Rational 模型充分地描述了拖尾现象.

2.2.3 氯胺消毒动力学模型拟合

氯胺灭活大肠杆菌的拟合模型参数估计如表 4 所示.

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 4　一氯胺灭活 *E. coli* 各种模型参数估计[1)]

Table 4　Summary of parameter estimates for different inactivation models describing *E. coli* inactivation by monochloramine

模型	动力学参数								SER	试验次数
	k	±95%置信区间, k	n	±95%置信区间, n	m	±95%置信区间, m	x	±95%置信区间, x		
Chick	0.076 398	0.050 797 0.101 998							1.478 966	23
Chick-Watson	0.101 247	0.076 359 0.126135	0.197 943	−0.152 976 0.548 862					1.147 926	23
Integral Hom	1.355 460	0.741 389 1.969 530	0.331 083	0.173 988 0.488 178	0.423 318	0.314 672 0.531 963			0.489 699	23
Incomplete gamma Hom (I. g. H)	1.307 829	0.755 705 1.859 953	0.330 611	0.173 158 0.488 065	0.429 531	0.325 608 0.533 454			0.491 010	23
Efficiency factor Hom	1.306 485	0.755 976 1.856 994	0.331 101	0.173 645 0.488 557	0.430 066	0.326 424 0.533 708			0.490 618	23
c_{avg} Hom	1.306 480	0.755 980 1.856 980	0.331 106	0.173 649 0.488 563	0.430 068	0.326 427 0.533 708			0.490 615	23
Rational	0.008 993	−0.001 900 0.019 885	1.045 545	0.566 521 1.524 569			1.257 367	1.150 043 1.364 691	0.570 189	23
Hom-Power law	1.411 043	−1.151 892 3.973 979	0.318 612	0.000 811 0.636 413	0.422 496	0.233 443 0.611 549	0.995 738	0.894 776 1.096 699	0.490 914	23
Selleck	4.604 915	1.699 317 7.510 513	3.070 423	2.287 690 3.853 155					0.398 367	23

1) pH7.0, t = 20℃, SER 为回归残差的标准偏差

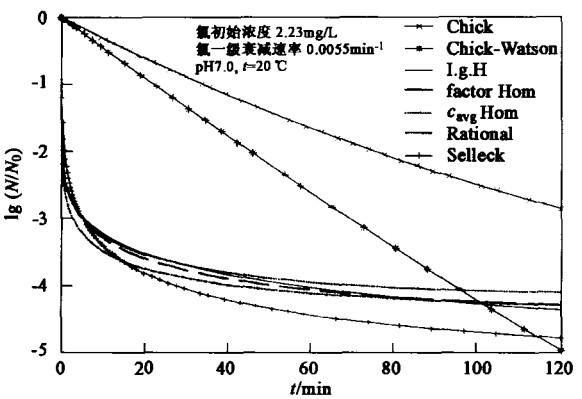

图 1　游离氯灭活 *E. coli* 的存活曲线

Fig. 1　Survival curves of *E. coli* with free chlorine

从表 4 可以看出，模型按照 SER 值降序排列为：Chick, Chick-Watson, Rational, Incomplete gamma Hom(I. g. H) = Efficiency factor Hom = c_{avg} Hom = Hom-Power law = Integral Hom, Selleck model. 根据 SER 值比较结果，4 参数和 3 参数模型都不如 2 参数模型 Selleck 的拟合程度高，因此在这些模型中，对数据拟合得最好的模型是 Selleck 模型.

图 2 例举了在氯胺初始浓度为 0.99mg/L，氯胺一级衰减速率为 0.000 231min^{-1}，pH = 7.0，温度 20℃ 时，不同模型预测的一氯胺灭活 *E. coli* 的存活曲线. Chick 模型与拟合程度更好的 Hom 类模型相比，预测的灭活率值偏低. Chick-Watson 模型在 85min 以后预测的灭活率偏高. Selleck 模型充分地描述了拖尾现象，同时又比 3 参数的 Hom 类模型和 Rational 模型、4 参数的 Hom-Power 模型的参量少，而且没有 Hom-Power 模型和 Rational 模型中的多余参量 N_0，不会引起过参量化问题.

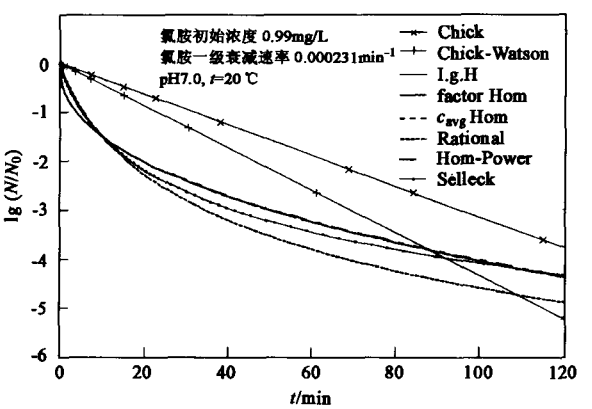

图 2　一氯胺灭活 *E. coli* 的存活曲线

Fig. 2　Survival curves of *E. coli* with monochloramine

3　结论

本文通过比较不同模型，不同算法对氯和氯胺灭活大肠杆菌数据的拟合，得出：Rational 模型是描

维普资讯 http://www.cqvip.com

述游离氯灭活大肠杆菌动力学的最佳模型. Selleck模型是描述一氯胺灭活大肠杆菌动力学的最佳模型.参数过多的模型会导致过参量化问题,不一定是描述动力学过程的最佳选择.在实际生产应用中,对于不同的消毒剂应采用不同的动力学模型进行模拟.在饮用水消毒池设计中根据消毒剂类型,选择适当的消毒动力学模型,对消毒效果进行估计是设计中应该注意的重要问题.

参考文献:

[1] Haas C N, Karra S B. Kinetics of microbial inactivation by chlorine-II. Kinetics in the presence of chlorine demand [J]. Water Res., 1984, **18** (11): 1451~1454.

[2] Hom L W. Kinetics of chlorine disinfection of an ecosystem [J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, 1972, **98** (SA1): 183~194.

[3] Majumdar S B, Ceckler W H, Sproul O J. Inactivation of poliovirus in water by ozonation [J]. Journal Water Pollution Control Federation, 1973, **45** (12):2433~2443.

[4] Anotai J. Effect of calcium ion on chemistry and disinfection of free chlorine at pH 10 [D]. Drexel University, 1996.

[5] Selleck R E, Saunier B M, Collins H F. Kinetics of bacterial deactivation with chlorine [J]. J. Engrg. Div., ASCE, 1978, **104**: 1197~1212.

[6] Gyürèk L L, Finch G R. Modeling water treatment chemical disinfection kinetics [J]. J Environ. Eng., 1998, **124** (9): 783~793.