

氯胺消毒对铜和不锈钢管壁生物膜的控制作用

周玲玲¹, 张永吉², 李星³, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 3. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022)

摘要:以松花江为水源的哈尔滨某水厂出厂水为研究对象,采用生物膜培养反应器(rotating annular bioreactor, RAB)模拟给水管网系统,考察了氯胺对铜和不锈钢 2 种管材上生物膜的控制情况.结果表明,在无氯胺情况下运行时,铜和不锈钢挂片上的生物膜在第 18d 和 21 d 达到最大值,其生物量分别为 5.5×10^3 CFU/cm² 和 2.5×10^5 CFU/cm²,生物膜达到稳定时生物量分别为 1.0×10^3 CFU/cm² 和 1.3×10^5 CFU/cm²,铜挂片上的生物量明显低于不锈钢.反应器在有氯胺状态下运行时,铜和不锈钢挂片上最大生物量为 5.0×10^2 CFU/cm² 和 5.0×10^4 CFU/cm²,分别低于无氯胺情况下 1 个数量级,达到稳定状态时,其生物量分别为 10 CFU/cm² 以下和 3.5×10^4 CFU/cm²,说明氯胺对处于稳定状态的生物膜具有一定的控制作用,对铜挂片上的生物膜具有更明显的控制效果.对消毒剂投量、管材和管壁生物膜 HPC 进行分析可知,生物膜 HPC 与余氯胺具有良好的指数相关关系,增加氯胺投量可以降低生物膜 HPC 数量,氯胺和铜挂片对管壁上的生物膜具有协同灭菌作用.

关键词:氯胺; 生物膜; 异养菌; 铜; 不锈钢

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)12-3372-04

Effect of Chloramines Disinfection for Biofilm Formation Control on Copper and Stainless Steel Pipe Materials

ZHOU Ling-ling¹, ZHANG Yong-ji², LI Xing³, LI Gui-bai¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. College of Civil & Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Two rotating annular bioreactors (RABs) with copper and stainless steel pipe materials were adopted in the study, the effects of these two pipe materials and chloramines disinfection on biofilms formation in drinking water distribution system were evaluated. The maximum viable bacterial number in biofilm of copper and stainless steel reached 5.5×10^3 CFU/cm² and 2.5×10^5 CFU/cm² at 18th and 21st day without chloramines, and the viable bacterial number at the apparent steady state was 1.0×10^3 CFU/cm² and 1.3×10^5 CFU/cm² respectively. It was obvious that the biomass on copper materials was lower than that of the stainless steel. The maximum viable bacterial on copper and stainless steel under chloramines was 5.0×10^2 CFU/cm² and 5.0×10^4 CFU/cm², which was one order of magnitude lower than that of without chloramines, and its number was 10 CFU/cm² and 3.5×10^4 CFU/cm² at the steady state. These results illustrated that chloramines had apparent ability in controlling biomass when the biofilm was on steady states, especially for copper material. There was exponential relationship between biomass in biofilm and residue chloramines, which meant less biomass with more chloramines, synergistic effects were observed between chloramines and copper materials on biomass in biofilms inactivation.

Key words: chloramines; biofilm; HPC; copper; stainless steel

给水管网中细菌再生长包括在水溶液中的悬浮生长和在给水管内壁的附着生长 2 种形式,而附着在管壁上的生物膜会引起致病菌生长、浊度和色度升高等水质问题,对人体健康造成潜在的威胁.因此,了解管网管壁生物膜的形成及其影响因素,是控制和减少生物膜生成的前提^[1].

影响管壁生物膜形成的因素很多,其中消毒剂和管材是其中 2 个重要因素,对生物膜的形成有很大影响.据报道,灰口铸铁管道上细菌生物量是 PE 和 PVC 管材上生物量的 10~45 倍,不同消毒剂对不同管材上的生物膜控制作用也不同^[2~5].本试验以松花江为水源的哈尔滨某水厂出水为对象,采用生

物膜培养反应器(RAB)模拟实际管网的运行特性,研究氯胺消毒对铜和不锈钢 2 种管材管壁生物膜形成的影响及控制效果.

1 材料与方法

1.1 试验水质

收稿日期:2007-12-05;修订日期:2008-04-05

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02, 2006BAJ08B06);同济大学青年优秀人才培养行动项目(2007KJ016);同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室青年教师自然科学基金预研基金项目(PCRR YSF08002)

作者简介:周玲玲(1976~),女,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理和管网水质保障技术,E-mail:angelina-zhou@163.com

试验用水取自以松花江为水源的哈尔滨市某水厂,该水厂的出厂水采用氯胺消毒,水体的 AOC 含

量较高,属于生物不稳定的水质.具体水质情况如表 1 所示.

表 1 哈尔滨某水厂出水水质情况

Table 1 Water quality of a water plant in Harbin

TOC /mg L ⁻¹	AOC ¹⁾ /μg L ⁻¹	高锰酸盐指数 /mg L ⁻¹	HPC /CFU mL ⁻¹	浊度 /NTU	NH ₄ ⁺ -N /mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg L ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N /mg L ⁻¹	氯胺 /mg L ⁻¹
4.42	350	3.36	1 070	1.5	0.43	1.38	0.003	0.5 ~ 0.75

1) AOC 以乙酸碳计,下同

1.2 试验装置

试验采用 4 台生物膜培养反应器(RAB),其有效容积为 800 mL,水力停留时间 53 min,每个 RAB 上挂有 20 个挂片,安装于反应器的转子上,转子转速为 150 r/min.其中 2 台挂有不锈钢挂片,另外 2 台挂有铜质挂片,挂片的挂膜面积为 18.2 cm².通过 LEAD-2 型蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司)控制进水流量为 15 mL/min.试验前,先使用稀释的次氯酸钠对反应器和金属挂片灭菌 2 h,然后用灭菌蒸馏水将反应器清洗干净.

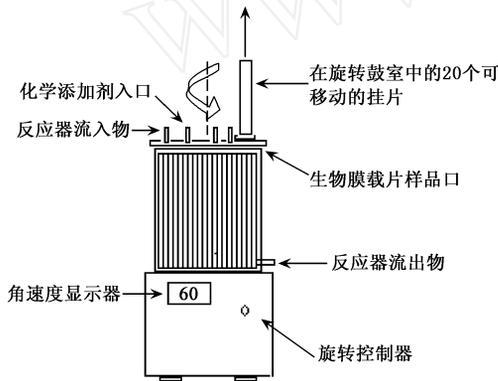


图 1 RAB 装置示意

Fig. 1 RAB experimental apparatus

1.3 试验方法

1.3.1 水中异养菌(HPC)的测定

水中 HPC 的测定采用 R₂A 培养基,在培养温度为 23 ℃ 下培养 7 d,R₂A 的成分如文献[6,7]所述.

1.3.2 生物膜上异养菌(HPC)的测定

用 2~3 根灭过菌的棉签从上到下擦拭挂片挂膜面 5~6 次,将擦拭完的棉签放入盛有 10 mL 灭菌缓冲液的试管中,将试管置于超声波清洗器(功率 250 W)作用 25 min,再按照 1.3.1 的测定方法测定 HPC 数量,以单位面积的细菌数表示(CFU/cm²)^[8].

1.3.3 余氯胺的测定

余氯胺采用 DPD(N,N-二乙基-1,4-苯二胺)、硫酸亚铁铵滴定法测定^[9].

1.4 试验过程

4 台 RAB 反应器分 2 组同时运行,每组 2 台,其中一台使用铜挂片,另一台使用不锈钢材质的挂片.第 1 组试验分 2 个阶段,在试验运行的前 33 d,向反应器中投加一定浓度的硫代硫酸钠以中和自来水中的氯胺,使反应器在无氯胺状态下运行;在运行第 33 d,停止向水箱中投加硫代硫酸钠,反应器在自来水原有氯胺浓度下运行.第 2 组运行时不中止水中的消毒剂的作用,反应器始终在一定浓度的消毒剂下运行,测定进、出水 HPC、AOC、余氯及挂片上附着的 HPC.

2 结果与讨论

2.1 氯胺对稳定状态生物膜 HPC 的灭活作用

图 2 是第 1 组 RAB 反应器运行期间,铜和不锈钢挂片上生物膜中异养菌的生长情况.在运行初期无氯胺时,2 种挂片上的异养菌数目都随着时间而增加,铜和不锈钢挂片上生物膜中异养菌在第 18 d 和 21 d 达到最大值,其数目分别达到 5.5 × 10³ CFU/cm²和 2.5 × 10⁵ CFU/cm²,铜挂片上的生物量明显低于不锈钢挂片.随着运行时间的增加,挂片上生物膜老化脱落,挂片上的生物量逐渐减少,并趋于稳定状态铜和不锈钢挂片上生物量分别为 1.0 × 10³ CFU/cm²和 1.3 × 10⁵ CFU/cm²,铜挂片上的生物量明显低于不锈钢在反应器.反应器运行 33 d 后,停止投加中和剂,使反应器在有氯胺情况下运行.在氯胺

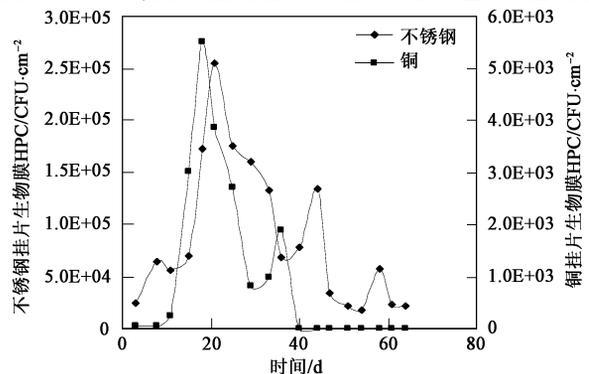


图 2 氯胺对稳定状态生物膜的灭活效果

Fig. 2 Effects of chloramines on stable state biofilm HPC inactivation

存在时,铜挂片上的细菌量降低到 10 CFU/cm^2 以内,不锈钢挂片上的细菌数目降低至 $1.8 \times 10^4 \text{ CFU/cm}^2$,说明氯胺对给水管壁上的稳定状态生物膜具有一定的控制作用,这种作用对于铜管材上的生物膜效果更加明显.

2.2 不同管材出水悬浮菌的变化情况

图3是第1组RAB反应器运行期间挂有铜和不锈钢挂片反应器出水中悬浮菌数目的变化情况.可以看出,随着运行时间的延长,水中悬浮菌数目也呈现出先增加后降低到趋势.与图2比较可知,悬浮菌的数目变化与生物膜中异养菌具有相似的变化趋势.铜挂片反应器出水悬浮菌在 $1.1 \times 10^6 \text{ CFU/mL}$,不锈钢的出水悬浮菌在 $1.5 \times 10^6 \text{ CFU/mL}$,使用不锈钢挂片的反应器出水中悬浮菌数目高于使用铜挂片反应器出水.2个反应器的进水异养菌数目为 10^3 个数量级,在无消毒剂情况下运行后,出水都在 10^6 个数量级,说明在不加消毒剂情况下,水中异养菌一方面会进行自身繁殖,另一方面,生物膜中的异养菌脱落也会造成水中异养菌数目增加.在反应器运行第33 d时停止加入硫代硫酸钠,使反应器在有氯胺情况下运行,此时不锈钢和铜挂片反应器水中的悬浮菌数目可降低到 $2.3 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$ 和 $1.4 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$,说明在有氯胺情况下,可以较好地控制水中悬浮菌的数量.有研究表明,水中较高浓度的悬浮菌与挂片生物膜中的细菌的增殖、生物膜的脱落有必然的联系,还与水中AOC值高有很大关系,本研究中原水的AOC达 $350 \mu\text{g L}^{-1}$,为细菌的增长提供了生长的营养,因而水中的悬浮菌数量较高^[10~12].

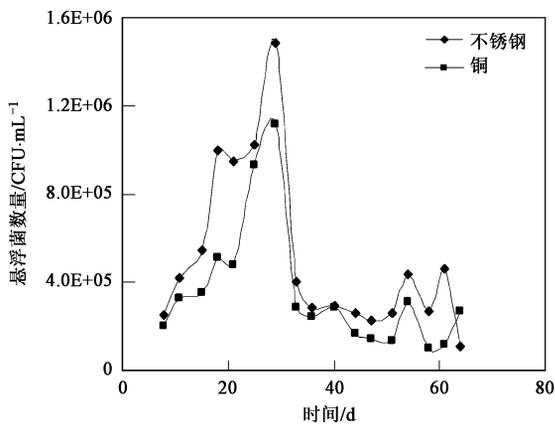


图3 氯胺消毒对出水悬浮菌的影响

Fig. 3 Effects of chloramines on suspended bacteria growth

2.3 氯胺对生物膜形成的影响

图4是第2组反应器在有氯胺存在时,2种挂片上的生物膜形成及出水悬浮菌的变化情况.可以

看出,原水中 $0.5 \sim 0.75 \text{ mg/L}$ 氯胺不能阻止给水管壁生物膜的形成和水中悬浮菌浓度的增加.在氯胺存在下,铜和不锈钢挂片上生物膜最大生物量分别为 5.0×10^2 和 $4.9 \times 10^4 \text{ CFU/cm}^2$,达到稳定时铜挂片上的细菌量降低到 10 CFU/cm^2 以内,不锈钢挂片上的细菌数目降低至 $3.0 \times 10^4 \text{ CFU/cm}^2$,出水悬浮菌的数量基本相当,分别为 $2.6 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$ 和 $2.7 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$.与第1组试验相比较可知,投加氯胺后生物膜的最大生物量要小于没有投加氯胺的情况,说明消毒剂对控制管壁生物膜的形成的重要性.已有研究发现氯胺氧化能力比氯弱,可以深入到生物膜的深处,对生物膜的作用较氯更有效,是一种有效控制管壁生物膜的手段^[4,13~18].然而消毒剂并不能完全阻止生物膜的形成,据 Nagy 等^[19]报道, $1 \sim 2 \text{ mg/L}$ 的余氯对生物膜中异养菌有2个log的灭活效果,但是生物膜中仍会有 10^3 CFU/cm^2 的活细菌存在.本研究采用 $0.5 \sim 0.75 \text{ mg/L}$ 的氯胺,没有完全灭活挂片上的异养菌,与文献[19]的研究结论是一致的.

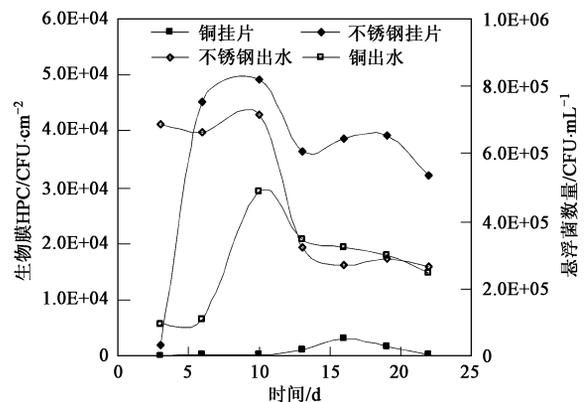


图4 氯胺对管壁生物膜 HPC 的控制作用

Fig. 4 Effects of chloramines on biofilm HPC

2.4 生物膜 HPC 与余氯胺的关系

生物膜 HPC 与水中残余氯胺的关系如图5所示.当反应器中存在一定浓度的氯胺时,生物膜中的异养菌的数量随着余氯胺量的增加进一步降低.对2种挂片下氯胺的衰减进行回归分析可知,生物膜 HPC 与余氯具有良好的指数相关关系,其相关系数 > 0.9 .通过对比2种挂片上微生物数量可以看出,在铜挂片的反应器中,氯胺在较低的浓度下对生物膜的抑制作用就较明显,而对于不锈钢挂片,在相同氯胺浓度下,生物膜中异养菌的数目则高很多.

2.5 消毒剂、管材与生物膜最大 HPC 的关系

图6是在不同浓度氯胺存在下,铜和不锈钢挂片上微生物的生长情况.在没有消毒剂时,铜和不锈钢挂片上的微生物都大量繁殖,其最大数值可达

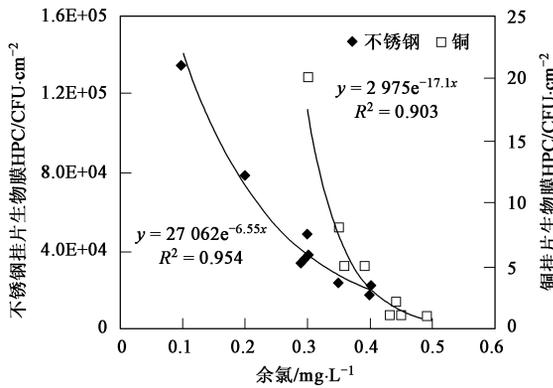


图5 生物膜与余氯胺的关系

Fig.5 Relationship between biofilm HPC and chloramines residue

5.5×10^3 CFU/cm² (4.74 log CFU/cm²) 和 2.5×10^5 CFU/cm² (5.41 log CFU/cm²), 使用 0.5 mg/L 氯胺消毒后其数值可降低到 30 CFU/cm² 和 5.0×10^4 CFU/cm², 在 0.75 mg/L 氯胺下, 其数值降低到 8 CFU/cm² 和 3.2×10^4 CFU/cm². 可见随着氯胺投量的增加挂片上的生物膜数目逐渐减少. 对比 2 种挂片上微生物的数量可以看出, 氯胺消毒对铜挂片上生物膜的影响较大, 可能是因为铜是重金属, 自身具有一定的灭菌能力. 投加氯胺后, 两者之间在铜挂片上产生了协同消毒作用, 从而提高了氯胺的消毒能力, 使生物膜中的微生物数量大幅降低, 而氯胺与不锈钢则没有发现协同消毒的效果.

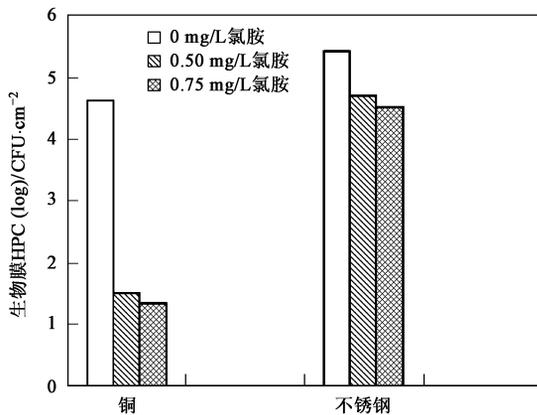


图6 消毒剂、管材和生物膜 HPC 的关系

Fig.6 Relationship between disinfectant ,pipe material and biofilm HPC

3 结论

(1) 在无氯胺时, 生物膜中异养菌数目较高, 生物膜达到稳定状态时, 铜和不锈钢挂片上异养菌数目分别可达在 5.5×10^3 CFU/cm² 和 2.5×10^5 CFU/cm², 铜挂片上的异养菌数量明显低于不锈钢挂片.

(2) 氯胺对管壁生物膜具有一定的控制作用,

其效果与给水管道材质有关, 在铜和不锈钢挂片反应器中, 生物膜中异养菌数量可分别控制在 10 CFU/cm² 以下及 3.2×10^4 CFU/cm².

(3) 氯胺对铜挂片上的生物膜灭活效果较高, 可能是因为铜与投加的氯胺间产生了一种协同消毒作用, 使生物膜中的微生物数量大幅降低, 而氯胺与不锈钢则没有发现协同消毒效果.

参考文献:

- [1] Lechevallier M W, Lowry C D, Lee R G. Disinfecting biofilms in a model distribution system[J]. J AWWA, 1990, **82** (7) : 87-99.
- [2] Debeer D, Srinivasan R, Stewart P S. Direct measurement of chlorine penetration into biofilms during disinfection [J]. Appl Environ Microbiol, 1994, **60** (12) : 4339-4344.
- [3] Norton C D, LeChevallier M W. Chloramination: its effect on distribution system water quality[J]. J AWWA, 1997, **89** (7) : 66-77.
- [4] Lechevallier M W, Cawthon C D, Lee R G. Inactivation of biofilm bacteria[J]. Appl Environ Microbiol, 1988, **54**(10) : 2492-2499.
- [5] Niquette P, Servaisim P, Savoie R. Bacterial dynamics in the drinking water distribution system of Brussels [J]. Wat Res, 2001, **35**(3) :675-682.
- [6] 俞毓馨. 环境工程微生物检验手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 136-144.
- [7] 姜登岭. 营养基质对管网水悬浮菌再生长的影响研究[D]. 北京: 清华大学, 2004. 15-20.
- [8] 鲁巍, 王云, 张晓健. BAR 反应器中生物膜的分离及定量 [J]. 中国给水排水, 2005, **21** (2) :91-94.
- [9] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 172-177.
- [10] Lechevallier M W, Babcock T M, Lee R G. Examination and characterization of distribution systems biofilms [J]. Appl Environ Microbiol, 1987, **53** (12) :2714-2724.
- [11] Lechevallier M W, Cawthon C D, Lee R G. Factors promoting survival of bacteria in chlorinated water supplies[J]. Appl Environ Microbiol, 1988, **54** (3) :649-654.
- [12] Van der W, Characklis W G, Smith B D. Biofilms and bacterial drinking water quality[J]. Wat Res, 1989, **23** (10) :1313-1322.
- [13] Al-Jasser A O. Chlorine decay in drinking-water transmission and distribution systems: pipe service age effect[J]. Wat Res, 2007, **41** (2) : 387-396.
- [14] Van der Kooij D, Veenendaal H R, Baars-Lorist C, et al. Biofilm formation on surfaces of glass and teflon exposed to treated water[J]. Wat Res, 1995, **29** (7) :1655-1662.
- [15] Lehtola M J, Miettinen I T, Lampola T, et al. Pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution systems[J]. Wat Res, 2005, **39**(10) :1692-1971.
- [16] Butterfield P W, Camper A K, Ellis B D, et al. Chlorination of model drinking water biofilm: implications for growth and organic carbon removal[J]. Wat Res, 2002, **36**(17) : 4391-4405.
- [17] Lomander A, Schreuders P, Russek-Cohen E, et al. Evaluation of chlorines impact on biofilms on scratched stainless steel surfaces[J]. Biore Technol, 2004, **94**(3) : 275-283.
- [18] Chandy J P, Angles M L. Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay[J]. Wat Res, 2001, **35**(11) :2677-2682.
- [19] Nagy L A, Pwera K N. Relationship between bacterial regrowth and some physical and chemical parameters within Sydney 's drinking water distribution system[J]. Wat Res, 1999, **33**(3) :741-750.