

氯灭活地下水源水中真菌的效能研究

赵建超, 黄廷林, 任 巍, 文 刚, 刘 乐
(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 以地下水源水中的真菌为研究对象,采用氯对其进行灭活,考察了氯浓度、反应时间、pH值、温度等因素对灭活效果的影响;同时在 Hom 模型的基础上,将灭活速率常数 k 表示成温度 T 和 pH 值的函数,对 Hom 模型进行了优化。结果表明,随着温度的升高,氯对真菌的灭活能力增强;酸性条件下氯对真菌的灭活能力强于碱性条件下;优化后的 Hom 模型既能很好地解释消毒过程中的“滞后”现象,又将 pH 值和温度 T 优化到模型中,更好地模拟了实际消毒过程;同时也得到了 4 个因素影响氯灭活真菌效果的主次顺序,即反应时间 > 温度 > 消毒剂浓度 > pH 值。

关键词: 氯; 真菌; 地下水; 消毒模型

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0054-04

Inactivation of Fungi in Drinking Groundwater by Chlorine

ZHAO Jian-chao, HUANG Ting-lin, REN Wei, WEN Gang, LIU Le
(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The inactivation effect of fungi in drinking groundwater by chlorine was studied. Factors including chlorine concentration, contact time, pH and temperature, which might influence the inactivation efficiency, were evaluated. The disinfection model based on Hom model was modified and the inactivation rate constant was expressed as a function of pH and temperature. The results showed that the inactivation rate of fungi by chlorine increased with the rise of temperature. The disinfection ability of chlorine under the acid condition was stronger than that under the alkali condition. The modified Hom model could not only explain the lag phenomenon, but also accurately simulate the disinfection process by optimizing pH and temperature. The modified disinfection kinetic model also showed the effect sequence of four factors on the inactivation efficiency: contact time, temperature, chlorine concentration and pH.

Key words: chlorine; fungi; groundwater; disinfection model

每到夏季高温时节,西北某市采用常规处理工艺的水厂地下水源水中真菌就会大量繁殖,形成以丝状菌、放线菌等为主的微生物絮体,导致水源水中出现大量肉眼可见的絮状颗粒,严重影响供水水质安全。目前,国内外对地表水源水中真菌污染的研究

较多^[1,2],而对地下水源水中真菌污染的研究较少^[3]。氯消毒是传统的饮用水消毒方法,由于其较强的杀菌能力、使用方便、成本低以及能在水中保持一定数量的余氯,被广泛用于各饮用水消毒工艺,因此,有很多研究者致力于采用氯作为消毒剂来灭活

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678472); 中国博士后基金资助项目(2015M580821、2016T90896); 陕西省青年科技新星计划项目(2016KJXX-65)

通信作者: 黄廷林 E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn

水体中的真菌^[4,5]。基于此,笔者研究了氯对地下水源水中真菌的灭活作用,探讨了氯浓度 C 、反应时间 t 、温度 T 、pH 值等因素对灭活效果的影响;同时将消毒动力学模型中的灭活速率常数 k 表示成 pH 值和温度 T 的函数,推导出带有 pH 值和温度 T 两参数的消毒动力学模型,以期为采用地下水源的常规工艺水厂的真菌灭活提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 消毒剂 and 试验水样

试验用消毒剂为次氯酸钠溶液(以有效氯浓度计),用去离子水配制成所需浓度,采用 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)-硫酸亚铁铵滴定法测定其有效氯浓度。

试验用水采自西北某市地下水源井,采集的水样储存在无菌瓶中,低温保存迅速运回实验室,置于 4 °C 冰箱中保存待用。其水质如下:pH 值为 8.08, DO 为 3.14 mg/L,温度为 22.0 °C,氨氮为 0.058 mg/L,总磷为 0.013 mg/L,总氮为 0.154 mg/L,TOC 为 0.926 mg/L,浊度为 0.445 NTU。

1.2 试验方法

试验用玻璃器皿在酸桶(氯浓度为 0.5 mg/L)中浸泡 24 h,然后用蒸馏水超声振荡清洗,60 °C 烘箱烘干后于高压锅中 121 °C 下灭菌 30 min;采用 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液调节 pH 值;滤膜采用 0.45 μm 滤膜;终止剂采用 25 mg/L 的抗坏血酸溶液。培养基采用 DRBC 培养基^[2]。

1.2.1 氯浓度和反应时间对灭活效果的影响

调节水样 pH 值 = 8、温度 $T = 25$ °C,分别取 100 mL 水样到 6 个 150 mL 无菌锥形瓶中;投加消毒剂使初始氯浓度均为 1.0 mg/L(1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mg/L),置于恒温振荡培养箱($T = 25$ °C、 $n = 120$ r/min)中;在所设定的接触反应时间(0、1、5、10、15、30、60 min),向锥形瓶中加入 1 mL 无菌终止剂;立即抽滤 100 mL 水样,抽滤后滤膜置于 DRBC 培养基上,25 °C 恒温培养箱中避光培养 7 d,每隔 2 d 检测培养基上的真菌菌落数量。所有数据平行测定 3 次,结果取平均值。

1.2.2 pH 值对灭活效果的影响

调节水样温度 $T = 25$ °C、pH 值 = 6(7、8),分别取 100 mL 水样到 6 个 150 mL 的无菌锥形瓶中,投加消毒剂使初始氯浓度均为 2.0 mg/L,其他步骤同 1.2.1 节。

1.2.3 温度对灭活效果的影响

调节水样 pH 值 = 8、温度 $T = 5$ °C(15、25 °C),分别取 100 mL 水样到 6 个 150 mL 无菌锥形瓶中,投加消毒剂使初始氯浓度均为 2.0 mg/L,其他步骤同 1.2.1 节。

1.3 分析项目与方法

pH 值、DO、温度采用哈希 HQ30d53LEDTM 测定;TN 采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定;NH₄⁺-N 用纳氏试剂分光光度法测定;TP 用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定;TOC 用岛津 TOC 测定仪测定;浊度用哈希 2100N 浊度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 氯浓度和反应时间对灭活效果的影响

2.1.1 氯浓度与反应时间的影响

在初始菌落数为 129 CFU/100 mL 的条件下,消毒剂浓度与反应时间对地下水中真菌灭活效果的影响如图 1 所示。

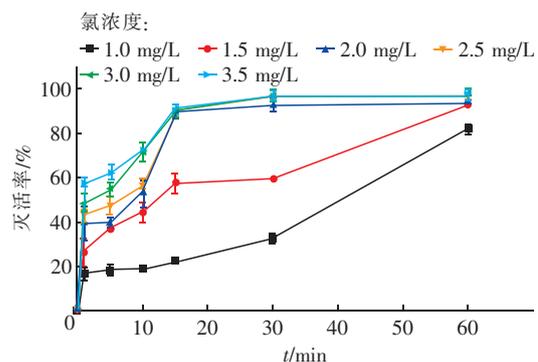


图1 氯浓度和反应时间对真菌灭活效果的影响

Fig. 1 Effect of chlorine concentration and contact time on fungi inactivation

由图 1 可知,在不同的氯初始浓度下,随着反应时间的延长,真菌灭活率均呈现升高的趋势;在一定反应时间下,随着消毒剂浓度的增大,真菌灭活率亦增大。氯灭活作用主要表现为次氯酸的强氧化作用,消毒剂浓度越高,则次氯酸含量越高;反应时间越长,即氧化作用越充分,故灭活效果越明显。

一般水处理中氯接触消毒时间采用 30 min^[6],在 25 °C、pH 值 = 8、接触反应 30 min 的情况下,考虑到灭活效果和消毒副产物生成量,氯的最佳投量为 2.0 mg/L,此时对真菌的灭活率可达到 93.7%,灭活效果显著。

2.1.2 灭活 CT 值

CT 值是预测消毒剂灭菌能力的重要参数。试

验中,在所定反应时间测定有效氯浓度,得到真菌灭活率与 CT 值的关系曲线见图 2。当 $CT = 39.65 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{L}$ 时,真菌灭活率达到 92%;当 $CT = 70.40 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{L}$ 时,真菌灭活率达到 98.8%。根据图 1,将灭活过程分为低浓度(1.0~1.5 mg/L)、中浓度(2.0~2.5 mg/L)和高浓度(3.0~3.5 mg/L)灭活,计算得到对应的最佳 CT 值分别为 51.6、41.6 和 36.4 $\text{mg} \cdot \text{min}/\text{L}$ 。针对地下水真菌暴发的季节性差异,CT 值可为水厂调节加药量提供理论依据。

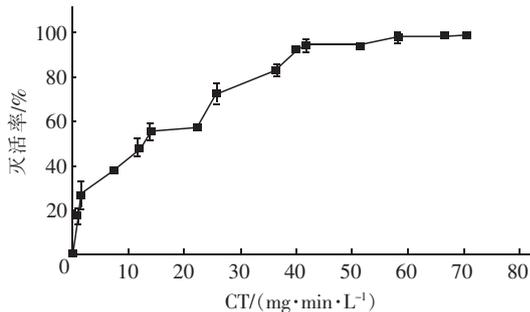


图 2 真菌灭活率与 CT 值的关系

Fig. 2 Relation of fungi inactivation rate and CT value

2.2 pH 值对灭活效果的影响

pH 值对氯灭活地下水中真菌的影响如图 3 所示。

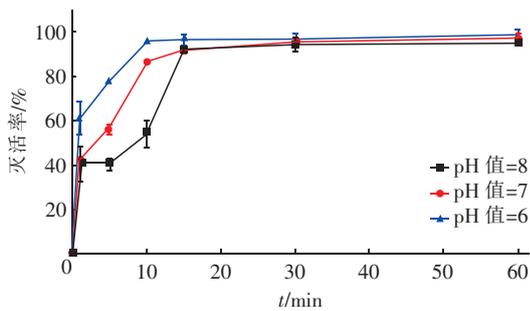


图 3 pH 值对真菌灭活效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on fungi inactivation by chlorine

由图 3 可知,在相同的消毒剂浓度、温度和反应时间下,随着 pH 值的降低,真菌灭活率增大。研究发现,在 pH 值 = 6 时,溶液中 98% 的自由氯以 HClO 形式存在,而在 pH 值 = 10 时,ClO⁻ 含量则超过了 99%^[7]。由次氯酸水解方程可知,HClO/ClO⁻ 的分布系数决定于 pH 值,在较低的 pH 值下(pH < pKa),主要以 HClO 形式存在,而 HClO 相比 ClO⁻ 而言是一种强的氧化剂,会强化对真菌的去除效果;其次,溶液呈碱性时,真菌表面带有负电荷,使得同样带有负电荷的次氯酸离子不易被微生物吸附并透过

细胞外膜,因此降低了消毒效果^[8]。

2.3 温度对灭活效果的影响

温度对氯灭活地下水中真菌的影响如图 4 所示。

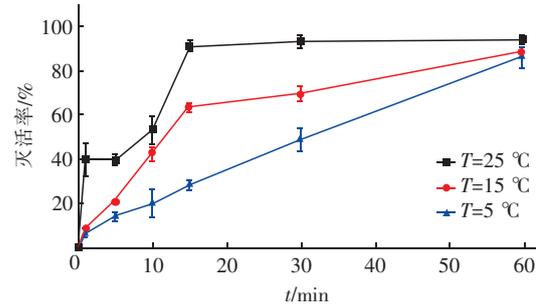


图 4 温度对真菌灭活效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on fungi inactivation by chlorine

由图 4 可知,在一定 pH 值、消毒剂浓度和接触反应时间下,温度越高则氯对地下水中真菌的灭活效果就越好。这是因为温度会影响次氯酸的离解平衡常数,温度越高,离解平衡越往 HClO 方向进行;此外,由阿伦尼乌斯公式可知,温度越高,则反应速率常数越大;同时较高的温度条件有利于 HClO 穿过菌体,与菌体内含物反应,所以提高温度能提升氯对真菌的灭活能力。

2.4 消毒模型及优化

2.4.1 模型选择

针对 pH 值 = 8、 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下氯对原水中真菌的灭活效果,采用 Chick 模型: $\ln(N_t/N_0) = -kC$ 、Chick - Watson 模型: $\ln(N_t/N_0) = -kC^n t$ 、Hom 模型: $\ln(N_t/N_0) = -kC^n t^m$ 对灭活效果进行模拟比较。其中, k 为反应速率常数, $L/(\text{mg} \cdot \text{min})$; n 、 m 为动力学参数。结果见表 1。

表 1 三种模型比较

Tab. 1 Comparison of three disinfection models

项目	k	n	m	R^2
Chick 模型	0.792	1.000	0.000	0.222
Chick - Watson 模型	0.038	1.395	1.000	0.383
Hom 模型	0.121	1.395	0.505	0.846

由表 1 可知,三种模型中,Hom 模型的 R^2 值最大,说明 Hom 模型能够更好地模拟实际消毒过程。另外,由图 3 可知,灭活初始存在“延滞”现象,可能是原水中的组分率先与消毒剂作用,使消毒剂无效,发生“滞后”效应,而 Hom 模型能够很好地解释此“滞后”效应^[9],故采用 Hom 模型建立氯消毒剂对

地下水中真菌的灭活动力学模型。

2.4.2 模型优化

使用 Hom 模型的缺点在于需要分开确定每一个 pH 值和温度 T 组合的灭活速率常数 k , 本研究将 Hom 模型中灭活速率常数 k 表示为 pH 值和温度 T 的函数, 即 $k = k_1 \cdot \alpha^{\text{pH}} \cdot \beta^T$, 代入基本方程式中得到下式:

$$\ln(N_t/N_0) = -k_1 \cdot \alpha^{\text{pH}} \cdot \beta^T \cdot C^n \cdot t^m \quad (1)$$

两边取对数得:

$$Y = \ln[-\ln(N_t/N_0)] = \ln k_1 + \text{pH} \ln \alpha + T \ln \beta + n \ln C + m \ln t \quad (2)$$

利用 SPSS 的逐步回归函数拟合正交试验数据, 得出含有 pH 值、温度 T 、消毒剂浓度 C 、反应时间 t 四个参数的消毒模型:

$$\ln(N_t/N_0) = -0.67 \times 0.63^{\text{pH}} \times 1.07^T \times C^{1.47} \times t^{0.65} \quad (3)$$

其中, $R^2 = 0.869$, 考虑到地下水含有有机物及颗粒物, 会影响消毒剂的消毒作用, 从而造成模型预测精度的降低, 该模型能满足实际消毒过程。标准偏回归系数用于同一个模型中不同系数的检验, 其值越大表明对因变量的影响就越大。对于该消毒模型, pH 值、温度 T 、消毒剂浓度 C 、反应时间 t 四个因素的标准回归系数分别为 -0.321 、 0.471 、 0.436 和 0.595 , 可知, 四个因素影响消毒剂灭活真菌的顺序为: 反应时间 > 温度 > 消毒剂浓度 > pH 值。

3 结论

① 在氯消毒剂浓度为 $1.0 \sim 3.5 \text{ mg/L}$ 、反应时间为 $0 \sim 60 \text{ min}$ 、pH 值为 $6 \sim 8$ 、温度为 $5 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的试验条件下, 消毒剂浓度越大、反应时间越长、pH 值越低、温度越高, 则对真菌的灭活率就越高。

② 试验条件下, 针对地下水源水中真菌的灭活, 消毒剂氯的最佳投量为 2.0 mg/L (有效氯), 灭活时间为 30 min ; 低浓度 ($1.0 \sim 1.5 \text{ mg/L}$) 灭活、中浓度 ($2.0 \sim 2.5 \text{ mg/L}$) 灭活和高浓度 ($3.0 \sim 3.5 \text{ mg/L}$) 灭活的最佳 CT 值分别为 51.6 、 41.6 、 $36.4 \text{ mg} \cdot \text{min/L}$ 。

③ Hom 模型既能很好地解释消毒过程中的“滞后”现象, 又将 pH 值和温度 T 优化到模型中, 更好地模拟实际消毒过程, 使模型适用性更强。另外, 通过对 Hom 模型进行分析, 得到了 4 个因素影响消毒剂灭活真菌的主次顺序, 即反应时间 > 温度 > 消毒剂浓度 > pH 值。

参考文献:

- [1] Oliveira B R, Crespo M T B, Romao M V S, et al. New insights concerning the occurrence of fungi in water sources and their potential pathogenicity[J]. Water Res, 2013, 47(16): 6338 - 6347.
- [2] Pereira V J, Basilio M C, Fernandes D, et al. Occurrence of filamentous fungi and yeasts in three different drinking water sources [J]. Water Res, 2009, 43(15): 3813 - 3819.
- [3] Gottlich E, van der Lubbe W, Lange B, et al. Fungal flora in groundwater-derived public drinking water[J]. Int J Hyg Environ Health, 2002, 205(4): 269 - 279.
- [4] Luh J, Marinas B J. Inactivation of *Mycobacterium avium* with free chlorine [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(14): 5096 - 5102.
- [5] Lee E S, Yoon T H, Lee M Y, et al. Inactivation of environmental mycobacteria by free chlorine and UV [J]. Water Res, 2010, 44(5): 1329 - 1334.
- [6] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [7] Le Dantec C, Duguet J P, Montiel A, et al. Chlorine disinfection of atypical mycobacteria isolated from a water distribution system [J]. Appl Environ Microbiol, 2002, 68(3): 1025 - 1032.
- [8] 刘彦伟. 城市再生水氯消毒试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [9] 詹俊英, 丁国际, 徐开钦. 氯消毒剂对生活饮用水中小杆线虫的灭活效果研究[J]. 净水技术, 2007, 26(3): 42 - 44.



作者简介: 赵建超(1990 -), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 研究方向为水资源保护与微污染控制。

E-mail: 997334371@qq.com

收稿日期: 2016 - 07 - 16