

pH 和温度对氯胺消毒给水管网硝化作用的影响

周玲玲¹, 张永吉^{2*}, 宋正国², 曾果², 叶河秀², 高乃云¹, 李圭白³

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 长江水环境教育部重点实验室(同济大学), 上海 200092; 3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:采用生物膜培养反应器(RAB)模拟给水管网系统,研究了 pH 和温度对硝化作用的影响. 结果表明,较低水温(15℃)对硝化作用的影响不明显,而在较高水温(30℃)下模拟管网中明显地发生了硝化作用. 较低水温(15℃)下,提高水的 pH 对硝化作用的影响较小,而在较高水温(30℃)情况下提高水的 pH 对硝化作用具有明显的控制效果. 在较高水温时, pH 由 7.5 ± 0.22 提高到 9.3 ± 0.24 , 反应器中余氯胺浓度平均升高 0.76 mg/L , 生物膜和出水中的氨氧化细菌(AOB)浓度分别降低 0.6 lg MPN/cm^2 和 1.4 lg MPN/mL , 水中异养细菌降低 98 CFU/mL . 2 种 pH 条件下反应器出水亚硝酸氮浓度较进水分别提高 4 倍和 3 倍. 而在较低水温(15℃)条件下, pH 由 7.4 ± 0.15 提高到 9.3 ± 0.26 时, 反应器出水氯胺浓度、亚硝酸氮和氨氮浓度变化都不大, 水中异养细菌浓度稳定.

关键词: pH; 氯胺; 给水管网; 硝化作用; 氨氧化细菌

中图分类号: X52; TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1627-05

Effect of pH and Temperature on Nitrification in a Bench-Scale Drinking Water Distribution System During Chloramination

ZHOU Ling-ling¹, ZHANG Yong-ji², SONG Zheng-guo², ZENG Guo², YE He-xiu², GAO Nai-yun¹, LI Gui-bai³

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, (Tongji University), Shanghai 200092, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The effect of pH and temperature on the controlling of nitrification was evaluated using rotating annular bioreactors (RABs), which were applied to simulate the drinking water distribution system. The results showed that elevated pH had little effect on nitrification occurrence at low temperature (15℃), however the pH controlling effect on nitrification was obvious at high temperature (30℃). With pH increasing from 7.5 ± 0.22 to 9.3 ± 0.24 at high temperature (30℃), the residual chloramines concentration increased to 0.76 mg/L , and the AOB concentration in the biofilm and bulk water reduced 0.6 lg MPN/cm^2 and 1.4 lg MPN/mL respectively, the heterotrophic bacteria concentration in bulk water reduced 98 CFU/mL . With pH increasing from 7.4 ± 0.15 to 9.3 ± 0.26 , compared with the influent nitrite concentration, the effluent nitrite concentration increased four and three times respectively at different pH levels. The effluent residual chloramines, nitrite nitrogen, ammonia nitrogen concentrations varied slightly compared with influent at low temperature (15℃), and the effluent heterotrophic bacteria concentration was also stable.

Key words: pH; chloramines; drinking water distribution system; nitrification; ammonia-oxidizing bacteria (AOB)

饮用水氯胺消毒后在管网中发生的硝化作用已引起越来越多的学者重视^[1,2]. 随着我国水质标准对三卤甲烷、卤乙酸等氯化消毒副产物要求越来越严格,许多水厂采用氯胺作为替代消毒剂以降低消毒副产物生成量;另一方面,由于我国水源水质污染严重,水中氨氮含量较高,加入水中的氯会以氯胺形式存在. 应用氯胺消毒可能引起管网系统的硝化问题,据调查,美国应用氯胺消毒 63% 的水厂发生硝化作用. 硝化作用会造成管网中亚硝酸盐含量增加,加速氯胺的衰减,由此引起异养菌(HPC)数量的增加,降低了饮用水的微生物安全性^[3].

氯胺消毒管网中的硝化作用主要是由水中和管

壁生物膜中氨氧化菌(AOB)共同作用引起的,已有的研究显示 AOB 的生长速率依赖于温度、余氯胺浓度、氯氨比、pH 等水质参数^[4]. 通过调节 pH 对硝化作用进行控制是一种有效的手段,如美国的 Ann Arbor 水厂采用提高 pH 到 9.3 以上时成功控制硝化的发生^[5]. 而提高 pH 一方面会影响 AOB 的生长

收稿日期: 2010-06-05; 修订日期: 2010-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878164); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07422-005); 长江水环境教育部重点实验室自主课题项目(YRWEY1001); 中国博士后科学基金面上项目(20100480626)

作者简介: 周玲玲(1976~), 女, 博士, 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

* 通讯联系人, E-mail: zhangyongji@tongji.edu.cn

速率,另一方面会影响氯胺对 AOB 的灭活效率及氯胺的衰减速度,因此 pH 对硝化作用的控制并不遵循一个简单的对应关系^[5,6].

本研究采用生物膜培养反应器(RAB)模拟实际管网,分析了 pH 和温度对氯胺灭活水中生物膜中 AOB 的影响,同时分析了这 2 个因素对氯胺衰减及硝化作用的控制效果,以期在实际管网中发生的硝化作用进行控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置

RAB 实验装置图如文献[7]所述. RAB 有效容积为 800 mL,水力停留时间 53 ~ 160 min,进水流量为 5 ~ 15 mL/min. 每个 RAB 的转子上挂有 20 个挂片,挂片的挂膜面积为 18.2 cm²,转子转速为 50 ~ 150 r/min. 实验前,先用 10 mg/L 的次氯酸钠溶液对反应器和挂片灭菌 24 h,然后用灭菌的自来水和蒸馏水将反应器反复冲洗 3 次.

1.2 实验方法

1.2.1 硝化生物膜的培养

将自来水和硝化细菌 MPN 计数培养基(见表 1)按 1:5 的比例通入 RAB 中,连续培养 4 周以促进硝化细菌的生长. 期间通过测定挂片上的硝化细菌数量及异养菌数量确定生物膜是否达到稳定状态.

表 1 MPN 计数培养基组成

Table 1 Composition of the MPN enumeration medium	
成分	数值
(NH ₄) ₂ SO ₄ /g	0.50
KH ₂ PO ₄ /g	0.20
MgSO ₄ ·7H ₂ O/g	0.04
CaCl ₂ ·2H ₂ O/g	0.04
Fe-EDTA 溶液 ¹⁾ /mL	1
0.5% 苯酚红/滴	1
去离子水/mL	1 000

1) 硫酸亚铁的 EDTA 溶液

1.2.2 氯胺溶液的配制

将市售的 NaClO 配制成一定浓度的溶液,用 DPD 法测定其有效氯含量,同时将分析纯 NH₄Cl 配制成一定 NH₄⁺-N(以 N 计)浓度的溶液. 在 pH = 8.0 条件下,将 NaClO 溶液和 NH₄Cl 溶液按 3:1 的质量比混合搅拌 15 min,用 DPD 法测定其中的有效氯含量.

1.2.3 实验过程

实验采用 2 台 RAB 反应器,经过 4 周稳定硝化生物膜培养后,分别在 15℃ 和 30℃ 的水温下运行 8

周,氯胺投量为 3.5 mg/L. 每台反应器先在进水 pH 约 7.5 ± 0.4 条件下运行 4 周,接着提高 pH 至 9.3 ± 0.3 运行 4 周,pH 通过投加 1 mol/L NaOH 溶液调节. 分别取样测定出水的 pH、余氯胺、亚硝酸氮、AOB 和异养菌(HPC)数量,实验设计见表 2.

表 2 双因素两水平实验设计(温度、pH)

Table 2 Two-level factorial experimental design (temperature, pH)		
水温/℃	pH = 7.5 ± 0.4	pH = 9.0 ± 0.3
30	R1	R1
15	R2	R2

1.3 检测方法

1.3.1 水中及生物膜中 HPC 的测定

水中及生物膜中 HPC 的测定采用 R₂A 培养基,具体测定方法见文献[7].

1.3.2 AOB 测定

AOB 采用 Soriano 和 Walker 培养基进行培养(培养基成分见表 1),采用 4 管 MPN 稀释培养法计数^[8]. 具体步骤为:12 个试管分为 3 列,每列 4 个平行样,在每个试管中分别加入 5 mL 培养基,在每列中分别接种 1、0.1 和 0.01 mL 水样,接种后将试管置于 28℃ 恒温培养箱中黑暗培养 21 d^[9]. 将培养后的样品中分别加入 0.6% 二甲基- α -萘胺和 0.8% 磺胺酸各 300 μ L,若在 5 min 内呈现深红色,表明有 NO₂⁻-N 生成,说明该样品中有 AOB 的存在^[2].

1.3.3 其它指标的测定

NH₄⁺-N 采用纳氏试剂比色法测定;NO₂⁻-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定,紫外分光光度计为 752N 型(上海精密仪器公司). 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^[10].

2 结果与讨论

2.1 pH 和温度对出水亚硝酸氮的影响

图 1 是温度为 30℃ 和 15℃,pH 由 7.5 升高到 9.3 时 2 个反应器出水亚硝酸氮的变化情况. 从图 1 可以看出,温度对出水亚硝酸氮浓度有一定影响,在不同 pH 下,温度为 30℃ 时反应器出水亚硝酸氮浓度都要明显高于 15℃ 的情况. 在温度为 30℃ 时,pH 对出水亚硝酸氮有一定的影响,当 pH 从 7.5 升高到 9.3 时,出水亚硝酸氮浓度平均值从 (0.098 ± 0.031) mg/L 降低到 (0.068 ± 0.018) mg/L,2 种 pH 下出水亚硝酸钠浓度较进水分别增加约 4 倍和 3 倍. 实际管网调查的统计数据和实验室研究结果表明,亚硝酸氮浓度在 0.05 ~ 0.5 mg/L 之间时有明显

的硝化作用发生,有研究者提出 0.05 mg/L 亚硝酸氮浓度作为硝化作用的临界指标^[11,12]. 从反应器出水的亚硝酸氮浓度可以看出,R1 反应器已经发生了明显的硝化作用,而提高进水 pH 在一定程度上可以降低硝化作用的发生. 而当温度为 15℃ 时,R2 反应器出水亚硝酸氮浓度在 0.05 mg/L 以下,没有发生显著的硝化作用. pH 的改变对水亚硝酸氮浓度的影响很小,即低温下尽管有硝化生物膜的存在,但反应器并没有发生明显的硝化作用,说明水温的降低对硝化作用具有一定的控制效果.

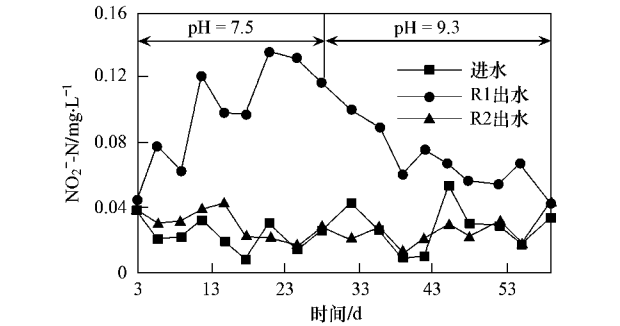


图 1 pH 和温度对出水 NO₂⁻-N 浓度的影响

Fig. 1 Effects of pH and temperature on NO₂⁻-N in effluence water

2.2 pH 和温度对出水氯胺浓度的影响

图 2 是 pH 和温度对 R1 和 R2 反应器出水氯胺浓度的影响情况. 在 2 种温度下,提高进水的 pH 都会使出水的氯胺浓度提高,如在水温为 30℃ 时,pH 由 7.5 升高到 9.3 时,氯胺浓度可以从 (0.59 ± 0.23) mg/L 升高到 (1.35 ± 0.15) mg/L,在水温为 15℃ 时,氯胺浓度从 (1.01 ± 0.11) mg/L 升高到 (1.15 ± 0.10) mg/L. 在低 pH 下,较低温度时的氯胺浓度要高于温度较高时,而在 pH 升高到 9.3 后,较低温度时的氯胺浓度低于较高温度情况. 出现这种情况的原因可能是由于在低温下硝化作用发生不明显,产生的亚硝酸氮较少,因而氯胺浓度相对较高. 而在高温情况下发生了硝化作用,所产生的亚硝酸氮与氯胺反应从而降低了水中氯胺的浓度. 而当 pH 提高至 9.3 时,对高温情况下的硝化作用产生了抑制作用,所产生的亚硝酸氮浓度降低,并且 pH 的提高使氯胺变得更加稳定,因而出现在高 pH 下,高温时出水的氯胺浓度高于低温时出水氯胺浓度的现象.

2.3 pH 对生物膜和出水 AOB 的影响

因低温时水中硝化作用不明显,本研究中只对温度为 30℃ 时 pH 对生物膜和出水中 AOB 浓度的影响进行讨论(见图 3). 当 pH 为 (7.5 ± 0.22) 时,

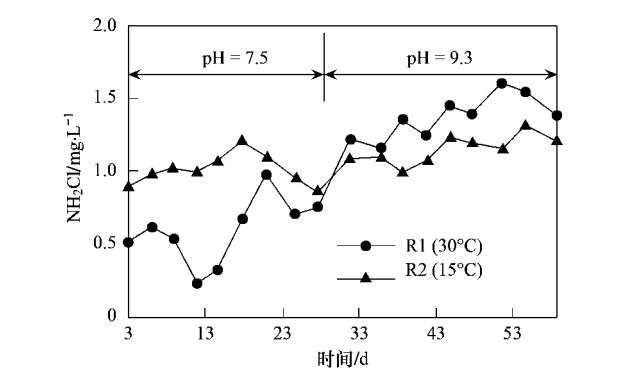


图 2 pH 和温度对出水氯胺浓度的影响

Fig. 2 Effects of pH and temperature on effluent chloramines concentration

生物膜和出水中 AOB 的初始浓度分别为 2.0 lg MPN/cm² 和 1.5 lg MPN/mL,反应器运行 4 周后生物膜和水中 AOB 浓度分别降低了 0.1 lg MPN/cm² 和 0.3 lg MPN/mL. 当 pH 提高到 9.3 ± 0.24 后,生物膜和水中 AOB 浓度比 pH 在 (7.5 ± 0.22) 情况时分别降低了 0.6 lg MPN/cm² 和 1.4 lg MPN/mL. 与图 1 图 2 对比可知,提高 pH 后使得生物膜和水中 AOB 浓度都得到一定程度的降低,并且水中氯胺浓度也升高,这也解释了提高 pH 可以降低硝化作用的发生^[13-17].

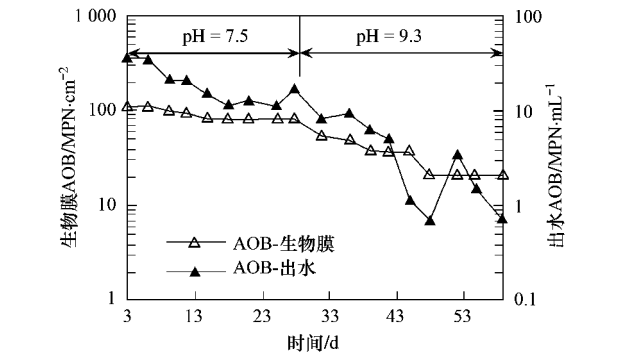


图 3 pH 对反应器出水和生物膜 AOB 的影响

Fig. 3 Effects of pH on biofilm and effluent AOB concentration

2.4 pH 和温度对出水氨氮的影响

表 3 是不同 pH 和温度下反应器出水氨氮的变化情况. 当水温为 15℃ 时,2 种 pH 条件下出水氨氮与进水氨氮浓度基本相同. 而当水温为 30℃ 时,增加 pH 会增加出水氨氮浓度,如 pH 为 7.5 时出水氨氮浓度增加了 0.04 mg/L,而 pH 升高至 9.3 时出水氨氮平均增加 0.26 mg/L. 在低温条件下硝化作用不明显,进水、出水氨氮浓度在不同 pH 条件下水平相当. 而在高温时,低 pH 下硝化作用发生比较明

显,消耗了部分氨氮,氨氮浓度较低;而在较高 pH 下硝化作用得到一定程度抑制,此时水中氨氮浓度高于低 pH 情况^[18],另外由于高温时氯胺不稳定会分解释放出氨氮,从而使出水氨氮浓度高于进水.因此,在进行氯胺消毒时,除了要考虑氯胺的消毒效果外,还要控制氯胺的投量以防止消毒时可能会造成的氨氮超标情况.

表3 反应器进水和出水 NH₄⁺-N 浓度的变化/mg·L⁻¹

低温(15℃)				高温(30℃)			
进水		出水		进水		出水	
低 pH	高 pH	低 pH	高 pH	低 pH	高 pH	低 pH	高 pH
0.32	0.24	0.33	0.28	0.54	0.51	0.58	0.77

2.5 pH 和温度对出水 HPC 的影响

图4 考察了温度和 pH 对出水 HPC 的影响情况.从图4 可以看出,在高温情况下出水 HPC 值均高于低温情况.高温时 2 种 pH 下出水中 HPC 的平均值分别是 (261 ± 94) CFU/mL 和 (193 ± 67) CFU/mL;低温时分别为 (134 ± 34) CFU/mL 和 (129 ± 38) CFU/mL. 低温时 pH 对出水 HPC 的影响不大,而在高温时,提高 pH 对 HPC 具有一定的抑制作用.对比图 2 可知,在高温条件下提高水的 pH 会使水中的氯胺浓度增加,从而使水中的 HPC 有所降低.

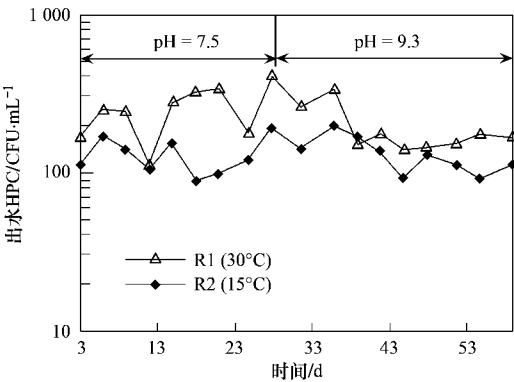


图4 pH 和温度对反应器出水 HPC 的影响
Fig. 4 Effects of pH and temperature on effluent HPC concentration

3 讨论

温度对 AOB 的生长速率具有一定的影响,AOB 在 30℃时的最大生长速率是 20℃的 2 ~ 3 倍,而在 5℃时生长速率仅是 20℃的 1/3,在较低温度时,由于 AOB 的活性受到抑制,因而硝化作用不明显. pH

对 AOB 的生长具有双重影响,一方面提高 pH 会抑制 AOB 的生长,降低氯胺衰减释放的氨氮,从这个角度来说,增加 pH 值是控制硝化作用的措施^[19,20];而另一方面,在较高的 pH 下 AOB 不容易被氯胺灭活,从而降低了对 AOB 的控制效果^[5].

从本研究看,在温度为 15℃时,pH 对硝化作用影响不明显,主要原因在于低温时硝化作用发生不明显,pH 的影响也不显著.而在较高温度时,发生了明显的硝化作用,当 pH 从 7.5 提高到 9.3 后,虽然随着 pH 提高,水中的氨氮浓度有所增加,氯胺对 AOB 的灭活效率降低,但可能由于 pH 的提高抑制了 AOB 的生长速率,并使水中氯胺浓度增加,因而对管网中硝化作用中起到了一定的作用^[21~24],从生物膜和水中 AOB 浓度及氯胺的变化情况可以看出,随 pH 的增加对 AOB 的灭活效果也提高.说明尽管提高 pH 可能减弱氯胺对 AOB 的灭活能力,但是足够高的氯胺浓度是保证 AOB 浓度降低的关键,因而提高 pH 可作为在氯胺消毒管网中控制硝化作用的措施之一.

4 结论

- (1) 温度对氯胺消毒管网硝化作用具有较大影响,低水温时即使管网中存在硝化生物膜,也不会发生明显的硝化作用.
- (2) 较低水温时,pH 对硝化作用的影响不大;在较高水温时,提高水的 pH 可以降低亚硝酸盐的生成量,有效控制硝化作用的发生.
- (3) 低温时,pH 对出水 HPC 影响不大;在较高水温时,提高水的 pH 可以降低水中 HPC 的数量,提高水的微生物安全性.
- (4) 在发生硝化作用的管网中,通过提高水的 pH 是控制硝化作用发生的一种有效手段.

参考文献:

[1] Cunliffe D A. Bacterial nitrification in chloraminated water supplies[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57(11): 3399-3402.

[2] Wolfe R L, Lieu N I, Izaguirre G, et al. Ammonia-oxidizing bacteria in a chloraminated distribution system: seasonal occurrence, distribution and disinfection resistance[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1990, 56(2): 451-462.

[3] Odell L H, Kirmeyer G J, Wilczak A, et al. Controlling nitrification in chloraminated systems [J]. American Water Works Association Journal, 1996, 88(7): 86-98.

[4] Wilczak A, Joseph G, Jacangelo J P, et al. Occurrence of nitrification in chloraminated distribution systems[J]. American Water Works Association Journal, 1996, 88(7): 74-85.

- [5] Skadsen J. Effectiveness of high pH in controlling nitrification [J]. American Water Works Association Journal, 2002, **94**(7): 73-84.
- [6] Harrington G W, Noguera D R, Kandou A I, *et al.* Pilot-scale evaluation of nitrification control strategies [J]. American Water Works Association Journal, 2002, **94**(11): 78-89.
- [7] 周玲玲, 张永吉, 李星, 等. 氯胺消毒对铜和不锈钢管壁生物膜的控制作用 [J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3372-3375.
- [8] Soriano S, Walker N. Isolation of ammonia-Oxidizing autotrophic bacteria [J]. Journal of Applied Bacteriology, 1968, **31**(4): 493-497.
- [9] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (20th ed). Washington, DC, USA: American Public Health Association, 1998.
- [10] 国家环境保护总局. 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.
- [11] Regan J M, Harrington G W, Noguera D R. Ammonia and nitrite-oxidizing bacterial communities in a pilot-scale chloraminated drinking water distribution system [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, **68**(1): 73-81.
- [12] Kirmeyer G J, Odell H J, Jacangelo A W, *et al.* Nitrification occurrence and control in chloraminated water systems [M]. Denver: The Foundation and American Water Works Association, 1995.
- [13] Lechevallier M W, Cawthon C D, Lee R G. Inactivation of biofilm bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, **54**(10): 2492-2499.
- [14] Saravanan P, Nanchaiah Y V, Venugopalan V P, *et al.* Biofilm formation by *Pseudoalteromonas rutenica* and its removal by chlorine [J]. Biofouling, 2006, **22**(6): 371-381.
- [15] Fisher I, Sathasivan A, Chuo P, *et al.* Effects of stratification on chloramine decay in distribution system service reservoirs [J]. Water Research, 2009, **43**(5): 1403-1413.
- [16] Debeer D, Srinivasan R, Stewart P S. Direct measurement of chlorine penetration into biofilms during disinfection [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, **60**(12): 4339-4344.
- [17] Oldenburg P S, Regan J M, Harrington G W, *et al.* Kinetics of *Nitrosomonas europaea* inactivation by chloramine [J]. American Water Works Association Journal, 2002, **94**(10): 100-111.
- [18] Valentine R L, Ozekin K, Vikesland P J, *et al.* Chloramine decomposition in distribution system and model waters [M]. Denver: American Water Works Association, 1998.
- [19] Pintar K D M, Slawson R M. Effect of temperature and disinfection strategies on ammonia-oxidizing bacteria in a bench-scale drinking water distribution system [J]. Water Research, 2003, **37**(8): 1805-1817.
- [20] Groeneweg J, Sellner B T, Tappe W. Ammonia oxidation in *Nitrosomonas* at NH_3 concentrations near K_m : effects of pH and temperature [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, **28**(12): 2561-2566.
- [21] Blankenship J G. Comparative disinfection of treated sewage with chlorine and ozone: Effect of nitrification [J]. Water Research, 1985, **19**(9): 1129-1140.
- [22] Vikesland P J, Ozekin K, Valentine R L. Monochloramine decay in model and distribution system waters [J]. Water Research, 2001, **35**(7): 1766-1776.
- [23] Jafvert C T, Valentine R L. Reaction scheme for the chloramination of ammoniacal water [J]. Environmental Science & Technology, 1992, **26**(3): 577-586.
- [24] Sathasivan A, Fisher I, Tum T. Onset of severe nitrification in mildly nitrifying chloraminated bulk waters and its relation to biostability [J]. Water Research, 2008, **42**(14): 3623-3632.