

紫外/臭氧复合杀灭水中细菌性能研究

吴东海, 尤 宏, 孙丽欣, 刘巍巍

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, wdh1018@sina.com)

摘 要: 为开发一种高效灭菌方法, 研究了 UV/O₃ 的复合灭菌性能, 对紫外辐射、臭氧和羟基自由基等在体系中的各自作用进行探讨, 同时考察 pH 值、温度等对灭菌效果的影响. 结果表明, UV/O₃ 较单独紫外或臭氧灭菌时效果有所提高, 在初始臭氧质量浓度为 5.02 mg · L⁻¹, 液面紫外辐射强度为 6.5 mW · cm⁻², 灭菌时间 1.5 ~ 9.0 s 时, UV/O₃ 对细菌总数灭菌率达 3.6 ~ 6.4, 单独紫外时为 1.8 ~ 4.7, 单独臭氧时仅为 1.6 ~ 3.0. 羟基自由基的产生是复合灭菌效果增加的主要原因. 随紫外辐射强度和臭氧投加量的增加, 复合灭菌作用得到提高. pH 值在 5.5 ~ 8.5 变化时, UV/O₃ 灭菌效果随原水 pH 值的增加略有提高. 温度由 10 °C 上升到 27 °C 时, 灭菌效果稍有下降. 由此可见, UV/O₃ 是一种高效可行的水体灭菌技术.

关键词: 紫外/臭氧; 灭菌; 羟基自由基; 紫外辐射; 臭氧

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)11-1793-05

Effect of UV radiation and ozone combined on water sterilization

WU Dong-hai, YOU Hong, SUN Li-xin, LIU Wei-wei

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, wdh1018@sina.com)

Abstract: In order to develop a high efficiency sterilization method, the inactivation efficiency of combined UV/ozone process was evaluated, and the effect of ultraviolet intensity, ozone concentration, hydroxyl radical, pH value, and temperature on inactivation of total bacteria was investigated. Results indicated that compared with individual unit processes of ozone or UV, the inactivation of total bacteria and coliform group by the combined ozone/UV process was enhanced under identical conditions. With an initial ozone concentration of 5.02 mg · L⁻¹, a UV fluence rate of 6.5 mW · cm⁻², and a sterilization time ranged from 1.5 to 9 s, the inactivation ratio of UV/O₃ process reached 3.6 ~ 6.4, while using only UV and ozone alone reached 1.8 ~ 4.7 and 1.6 ~ 3.0 respectively. The presence and absence of hydroxyl radical experiment demonstrated that the formation of hydroxyl radical was the main reason for the enhancement of inactivation efficiency. With the ultraviolet intensity and ozone concentration increasing, the sterilization efficiency was improved. When the pH value ranged from 5.5 to 8.5, the sterilization efficiency increased with the pH value, while the temperature increased from 10 °C to 27 °C, the efficiency of sterilization decreased a little. These suggest that UV/O₃ process has potential for water sterilization.

Key words: UV/ozone; disinfection; hydroxyl radical; UV irradiation; ozone

传统的灭菌技术都存在一定的弊端和限制^[1]. 氯消毒应用最广泛, 但会产生消毒副产物

等问题. 单独采用臭氧处理水可能会产生致突变物或如腐殖酸类的大分子有机物等中间产物, 对人的健康产生影响. 紫外线消毒杀菌速度快, 效果好, 且不产生消毒副产物, 但杀菌效能受穿透率和照射时间的影响较大, 且存在细菌光复活现象, 容易产生细菌的增殖问题^[2-3]. 因此, 一些诸如 UV/

收稿日期: 2009-03-06.

基金项目: 黑龙江省科技攻关项目(GC06C20503).

作者简介: 吴东海(1982—), 男, 博士研究生;

尤 宏(1961—), 男, 教授, 博士生导师.

H_2O_2 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等复合灭菌方法成为近年来研究的热点^[4-5]. UV/O_3 是将臭氧与紫外辐射相结合的一种高级氧化过程,主要用来处理有机物^[6-7]. 紫外辐射下臭氧的氧化能力得到增强,且可减少副产物的生成^[8]. 控制一定臭氧投加质量浓度可在反应过程中去除全部臭氧^[9],并能提高处理后出水水质^[10].

UV/O_3 高级氧化技术是目前研究的热点,但对其应用于水体高速灭菌处理的性能和机制的报道还较少. 本文以过滤为前处理,研究了紫外联合臭氧复合工艺对水体中细菌的杀灭效果,分析了紫外、臭氧以及羟基自由基等在体系中的各自作用,并对不同水质对灭菌效果的影响进行了考察.

1 实验

1.1 试剂与仪器

DHX-SS-03B 型臭氧发生器,哈尔滨久久电化学工程技术有限公司;UV-B 型紫外辐照计,北京师范大学光电仪器厂;紫外灯(中心波长 254 nm),锦州市太和区光学医疗器械厂;T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;PHS-3C 精密 pH 计,上海精密仪器科学有限公司. 实验中所用试剂均为分析纯.

实验原水采用实验室模拟配水. 取细菌质量浓度约为 $10^6 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的生活污水 5 mL 于 400 mL LB 培养基中,37 °C 恒温悬浮振荡培养 20 h. 取一定量高质量浓度菌液,稀释于去离子水中,配制成细菌总数为 $10^7 \sim 10^8 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、大肠菌群数为 $10^5 \sim 10^6 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的待反应液.

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示.

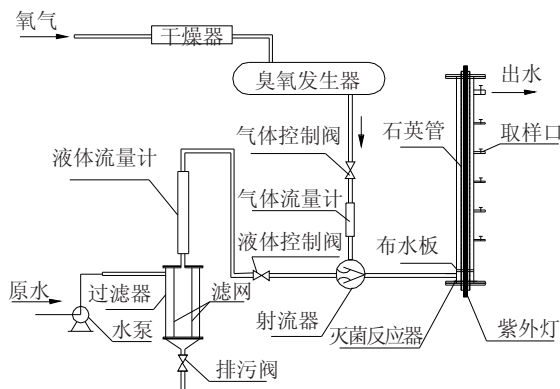


图1 反应装置图

反应器由过滤、臭氧发生系统、灭菌反应系统 3 部分组成. 过滤器为旋流-微孔过滤结构,内有孔径 50 μm 滤网. 臭氧发生器产生的臭氧通过射流混合器与待处理水样混合,气液混合后的水样

进入灭菌反应器. 灭菌反应器为中心辐射的圆柱形结构,高 54 cm,内径 5 cm,中心为直径 3 cm 的石英套管. 采用紫外灯作光源,置于石英套管内. 反应器底部设有多孔布水板,外壁每隔一定高度设置取样口,通过控制反应流量和取样点可改变反应时间.

1.3 实验方法

分别进行紫外、臭氧、紫外/臭氧复合灭菌实验,通过相同紫外辐射强度和臭氧投加量时不同方法对细菌总数和大肠菌群的杀灭效果对比来考察紫外/臭氧复合灭菌性能. 固定初始臭氧水质量浓度为 $5.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进行不同紫外辐射强度 ($1.8, 4.3, 6.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时的灭菌实验,考察紫外辐射在复合体系中的作用;固定紫外辐射强度 $6.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,改变臭氧投加量,进行不同初始臭氧质量浓度 ($2.02, 3.31, 3.94, 5.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时的灭菌实验,考察臭氧在复合体系中的作用;考察羟基自由基在复合体系中的作用时,进行有、无羟基自由基清除剂叔丁醇时的灭菌实验对比. 同时,分别对不同 pH 值 ($5.5, 6.5, 7.5, 8.5$) 和温度 ($10, 18, 27 \text{ }^\circ\text{C}$) 时的复合灭菌效果进行对比,考察水质影响. 菌液 pH 值用 0.05 mol/L 的磷酸盐缓冲液调节,温度用控温器调节.

当臭氧参与反应时,提前在取样管中加入体积为取样量 2% 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,在取样的同时立即终止臭氧以及其他残余氧化物质的反应.

1.4 分析方法

实验中紫外辐射强度采用 UV-B 型紫外辐照计测定;pH 值由 PHS-3C 精密 pH 计测定;臭氧质量浓度采用碘量法测定^[11];反应原水在 254 nm 波长处吸光度用分光光度计测定;细菌总数测定采用平皿计数法^[12],37 °C 培养 24 h 计数;大肠菌群采用乳糖蛋白胨培养多管发酵法测定^[12].

通过灭菌前后细菌数对比来计算灭菌率,即

$$\text{灭菌率} = -\lg(N_t/N_0).$$

式中: N_0 为灭菌前水样中活菌数, $\text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$; N_t 为灭菌一定时间后水样中剩余活菌数, $\text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 UV/O_3 复合灭菌效果

采用分光光度计测得反应原水在 254 nm 波长处吸光度为 1.60. 在菌液 pH 值为 7.5, 温度 27 °C, 石英管外壁处紫外辐射强度为 $6.5 \text{ mW} \cdot$

cm^{-2} , 初始臭氧水质量浓度为 $5.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不同反应条件下细菌的灭活效果如图 2 所示。

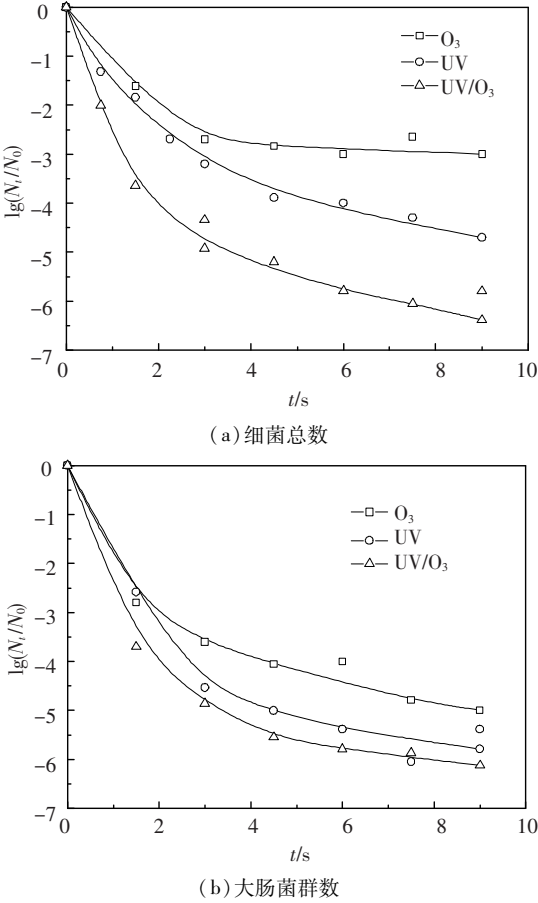


图2 不同方法灭菌效果对比

由图 2 可知,不同方法在反应初始阶段灭菌速率均较快,在灭菌时间为 1.5 s 时,UV、 O_3 和 UV/O_3 对细菌总数灭菌率分别达 1.8, 1.6 和 3.6, UV/O_3 复合灭菌表现出一定的协同作用,但由于 UV 和 O_3 自身的灭菌率均较高,协同作用并不明显. 随反应的进行,灭菌速率逐渐降低,其中 O_3 对细菌总数的灭菌率在 9 s 时仅提高到 3, UV 和 UV/O_3 分别为 4.7 和 6.4. 通过对比可知,臭氧和紫外联合灭菌较单独紫外和单独臭氧作用时对细菌总数的杀灭性能有较大提高,达到相同灭菌效果可缩短灭菌时间,但在反应的后期并未观察到明显的协同效果。

对大肠菌群的灭活结果表明,紫外和臭氧对大肠菌群均有较好的杀灭效果,且紫外辐射灭菌更快速. UV/O_3 对大肠菌群的复合灭菌效果较单独紫外杀菌略有提高,在处理时间为 1.5 ~ 9.0 s 时灭菌率为 3.7 ~ 6.1, 而相同处理时间时的紫外灭菌率为 2.6 ~ 5.8, 臭氧灭菌率为 2.8 ~ 5.0. 由实验结果对比可知,在 UV/O_3 复合灭菌过程中,紫外辐射起了主要作用,而臭氧的加入可进一步提高灭菌效率。

2.2 羟基自由基的作用

在液体流量为 $230 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,不同条件下不同臭氧气体投加量时,出水中臭氧质量浓度如图 3 所示。

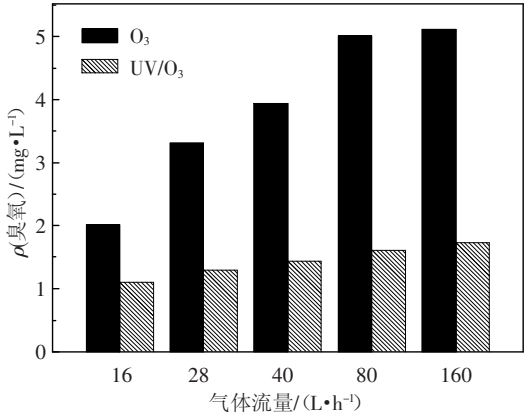
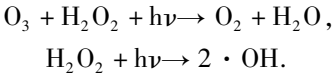


图3 水中臭氧质量浓度随气体流量的变化

随臭氧投加量的增加,水中臭氧质量浓度相应增大. 在相同臭氧投加量时,经 $6.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 紫外辐射强度作用 9 s 后,出水中臭氧质量浓度迅速下降,说明紫外辐射下臭氧迅速分解。

在 UV/O_3 反应体系中,臭氧在紫外辐射下,可发生如下反应分解产生 $\cdot \text{OH}$ ^[13]:



$\cdot \text{OH}$ 具有很强的活性,能高效灭菌^[14],在 UV/O_3 反应体系中叔丁醇的加入能够清除产生的 $\cdot \text{OH}$ ^[15]. 为考察 $\cdot \text{OH}$ 在灭菌过程中的作用,在紫外辐射强度为 $6.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 初始臭氧水质量浓度为 $5.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时进行了有、无叔丁醇时灭菌效果对比,结果如图 4 所示. pH 值为 7.5, 温度 27°C , 相同条件下菌液中存在 30 mmol/L 叔丁醇时,灭菌效果有所下降,反应 9 s 后,出水中细菌总数的灭菌率为 5.4, 较未添加叔丁醇时降低 1.0, 而较相同条件下单独紫外灭菌增加 0.7, 说明 $\cdot \text{OH}$ 是 UV/O_3 复合灭菌效果增加的主要原因,而反应过程中其他的一些活性物质也起了一定的作用。

2.3 紫外辐射强度的影响

pH 值为 7.5, 温度 27°C , 不同紫外辐射强度时 UV/O_3 复合灭菌效果如图 5 所示. 随紫外辐射强度的增加, UV/O_3 复合灭菌性能相应增加,在反应的初始阶段更为明显. 灭菌时间为 3 s 时,紫外辐射强度由 $1.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $6.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,灭菌率由 3.3 增加到 4.9. 随紫外辐射强度的增大,紫外本身的杀菌作用有所提高,且对臭氧的分解反应加快^[16-17],能够产生更多的羟基自

由基,故灭菌效率有所提高.

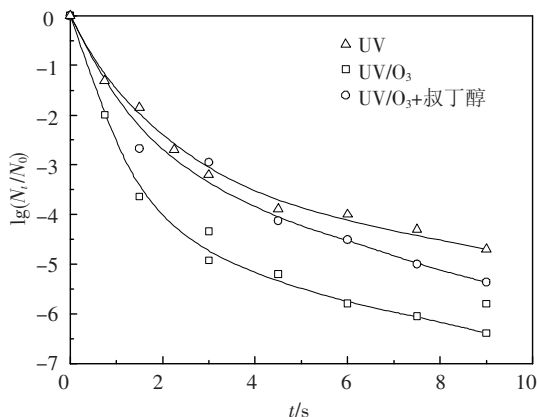


图 4 $\cdot\text{OH}$ 对细菌总数灭活效果影响

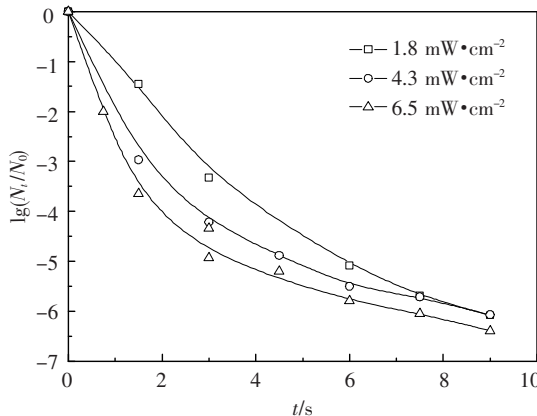


图 5 紫外辐射强度对细菌总数去除影响

2.4 臭氧投加量的影响

pH 值为 7.5, 温度 27 ℃, 不同臭氧投加量时的灭菌效果如图 6 所示. 臭氧投加量的增加可提高灭菌效果, 但趋势逐渐变缓. 初始臭氧质量浓度由 2.02 mg · L⁻¹ 增加到 5.02 mg · L⁻¹ 时, 作用 3 s 后灭菌率由 4.1 增加到 4.9, 灭菌 9 s 后分别达到 4.7 和 6.4. 随臭氧投加量的增大, 臭氧本身的杀菌作用增强, 而且在紫外辐射下分解生成更多的自由基, 使灭菌效果得到提高.

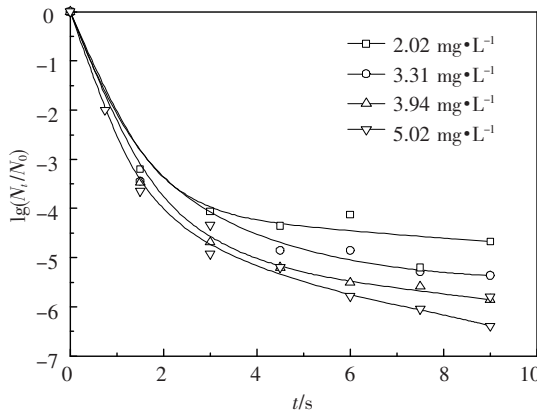


图 6 臭氧质量浓度对细菌总数去除影响

2.5 初始 pH 值的影响

液面紫外辐射强度为 6.5 mW · cm⁻², 臭氧

投加量为 5.02 mg · L⁻¹, 温度 27 ℃ 时 UV/O₃ 对不同 pH 值菌液的灭菌效果如图 7 所示. pH 值在 5.5 ~ 8.5 变化时, UV/O₃ 灭菌效果随菌液 pH 值的增加略有提高. 灭菌 9 s 后, 出水中细菌总数的灭菌率在 pH 值 8.5 时较 5.5 时提高 1.1. 臭氧在水中的稳定性受溶液的 pH 值影响较大, OH⁻ 在臭氧的分解反应中起重要的催化作用, 因此, 碱性条件有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[15,18], 从而提高灭菌效果.

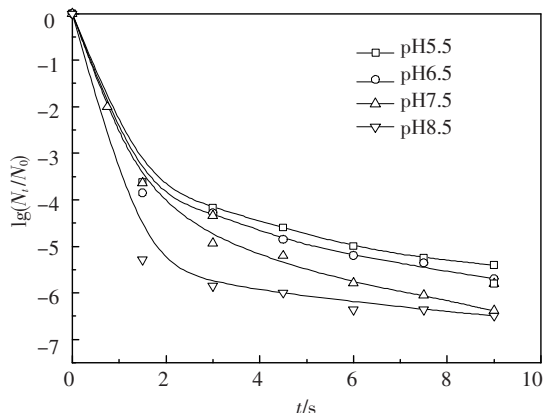


图 7 pH 值对细菌总数灭活影响

2.6 初始温度的影响

液面紫外辐射强度为 6.5 mW · cm⁻², 臭氧投加量为 5.02 mg · L⁻¹, pH 值 7.5 时不同温度下 UV/O₃ 对细菌总数的灭活结果如图 8 所示. 在水温由 10 ℃ 上升到 18 ℃ 时, UV/O₃ 复合灭菌性能有所下降, 而由 18 ℃ 上升到 27 ℃ 时, 灭菌效果变化不大. 温度的升高使臭氧在水中的溶解性能下降, 但同时 O₃ 在水相中的稳定性减低, 分解速率上升, 臭氧分解过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 增加^[18], 并且微生物的生理反应更敏感^[14]. 在实验中, 较低温度下灭菌效果更好.

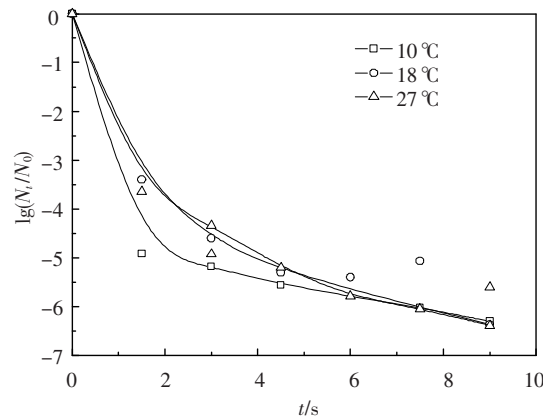


图 8 温度对细菌总数灭活影响

3 结 论

1) UV/O₃ 复合灭菌效果好于单独紫外或单独臭氧灭菌, 达到相同灭菌效果可缩短灭菌时间,

是一种高效可行的水体灭菌技术。

2) 紫外辐射在 UV/O_3 复合灭菌过程中起主要作用,而 $\cdot OH$ 是复合灭菌效果增加的主要原因。

3) 随紫外辐射强度和臭氧投加量的增加, UV/O_3 复合灭菌效果得到提高。

4) pH 值在 5.5 ~ 8.5 变化时, UV/O_3 灭菌效果随原水 pH 值的增加略有提高,温度由 10 °C 上升到 27 °C 时,灭菌效果稍有下降。

参考文献:

- [1] 王宝贞,王欣泽,李冰,等. 优质饮用水的消毒方法[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 32(4): 478 - 482.
- [2] 刘佳,黄翔峰,陆丽君,等. 紫外消毒出水的微生物光复活及其控制技术[J]. 中国给水排水, 2006, 22(15): 1 - 4.
- [3] KOIVUNEN J, HEINONEN T H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments[J]. Water Res, 2005, 39(8): 1519 - 1526.
- [4] MAMANE H, SHEMER H, LINDEN K G. Inactivation of *E. coli*, *B. subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H_2O_2 advanced oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(3): 479 - 486.
- [5] CHO M, YOON J. Enhanced bacterial effect of O_3/H_2O_2 followed by Cl_2 [J]. Ozone Science and Engineering, 2006, 28(5): 335 - 340.
- [6] WU J J, MURUGANANDHAM M, CHANG L T, *et al.* Ozone-based advanced oxidation processes for the decomposition of N-methyl-2-pyrrolidone in aqueous medium[J]. Ozone Science and Engineering, 2007, 9(3): 177 - 183.
- [7] CHOU M S, CHANG K L. Decomposition of aqueous 2, 2, 3, 3-tetra-fluoro-propanol by UV/O_3 process [J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, 133(10): 979 - 986.
- [8] COLLIVIGNARELLI C, SORLINI S. AOPs with ozone and UV radiation in drinking water: Contaminants removal and effects on disinfection byproducts formation [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(4): 51 - 56.
- [9] SHARRER M J, SUMMERFELT S T. Ozonation followed by ultraviolet irradiation provides effective bacteria inactivation in a freshwater recirculating system[J]. Aquacultural Engineering, 2007, 37(2): 180 - 191.
- [10] CHIN A, BERUBE P R. Removal of disinfection by-product precursors with ozone - UV advanced oxidation process[J]. Water Research, 2005, 39(10): 2136 - 2144.
- [11] 中华人民共和国建设部. CJ/T 3028.2 - 94 臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [12] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [13] PEYTON G R, GLAZE W H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone [J]. Environ Sci Technol, 1988, 21(7): 761 - 767.
- [14] CHO M, CHUNG H, CHOI W, *et al.* Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO_2 photocatalytic disinfection[J]. Water Research, 2004, 38(4): 1069 - 1077.
- [15] CHO M, CHUNG H, YOON J. Effect of pH and importance of ozone initiated radical reactions in inactivating bacillus subtilis[J]. Ozone Science and Engineering, 2002, 24(2): 145 - 150.
- [16] IKEMIZU K, MOROOKA S, KATO Y. Decomposition rate of ozone in water with ultraviolet radiation[J]. J Chem Eng Japan, 1987, 20: 77 - 81.
- [17] 张晖, 陈焕钦. 紫外光辐射下臭氧在水中的分解动力学[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(1): 28 - 32.
- [18] 吴迪, 刘森, 董德明. 影响羟基自由基在 O_3/UV 体系中生成规律的因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(1): 148 - 152.

(编辑 刘 彤)