



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907030

中图分类号 X524

文献标识码 A

蔡婷婷, 许润, 黄雪玲, 等. 三氯异氰尿酸在窖水中的余氯衰减规律及消毒效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1267-1275.  
CAI Tingting, XU Run, HUANG Xueling, et al. Decrease behavior of residual chlorine and disinfection efficacy of trichloroisocyanuric acid in cellar water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1267-1275.

## 三氯异氰尿酸在窖水中的余氯衰减规律及消毒效果

蔡婷婷<sup>1</sup>, 许润<sup>1,2</sup>, 黄雪玲<sup>1</sup>, 唐倩<sup>1</sup>, 吕家展<sup>1</sup>, 李卿<sup>3</sup>, 任拥政<sup>1,\*</sup>

1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074

2. 长江勘测规划设计研究有限责任公司, 武汉 430010

3. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 武汉 430010

第一作者: 蔡婷婷(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: [ttcttcayay@163.com](mailto:ttcttcayay@163.com)

\*通信作者: 任拥政(1975—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制。E-mail: [renyz@163.com](mailto:renyz@163.com)

**摘要** 为保持集雨窖水水质, 提高饮用水安全性, 采用向窖水中投加三氯异氰尿酸(trichloroisocyanuric acid, TCCA)的消毒方法, 检测主体水的余氯衰减规律和微生物的变化情况, 重点研究了消毒剂投加量、温度及pH等因素的影响。实验结果表明: 余氯衰减过程符合一级动力学模型; 随初始氯投加量的增大, 水中余氯衰减量增大, 余氯衰减系数减小且与初始投加量的倒数成线性正相关; 随水中有机物等反应物浓度的降低, 余氯衰减量减少, 余氯衰减系数减小; 随温度的升高, 余氯衰减量增大, 衰减系数增大; 随pH的增大, 余氯衰减量减少, 衰减系数减小; 水中菌落总数的灭活率随消毒剂投加量的增加而增大。当消毒剂浓度为1.5~2.5 mg·L<sup>-1</sup>时, 在60 min内可完成对菌落总数99.0%的灭活; 当消毒剂浓度大于2.5 mg·L<sup>-1</sup>时, 在30 min内可完成对菌落总数99.9%的灭活。在pH为6~9时, pH越小, 消毒效果越好; 在10~30℃时, 温度越高, 消毒效果越好; 水中氨氮存在时, 氯胺的生成会减弱短期消毒效果。与传统氯制消毒剂相比, TCCA在窖水消毒方面有较好的应用前景。

**关键词** 三氯异氰尿酸(TCCA); 集雨窖水; 消毒效果; 余氯; 细菌总数

我国是一个贫水国家, 尤其在西北地区, 水资源严重短缺<sup>[1]</sup>。以集雨窖水作为居民的生活用水, 可解决用水量不足的问题; 但集蓄的窖水中存在一定的有机物等营养源, 微生物容易繁殖, 贮存较长时间后会腐败变质, 有腥臭味, 影响人体感官和饮用安全。因此, 如何选择经济有效的消毒方式来维持集雨窖水的水质, 对保障这些地区居民饮水安全具有重要意义。

氯消毒法因具有消毒效果良好、持续消毒能力强、使用管理较方便、成本较低等优点<sup>[2]</sup>, 因此, 可作为较为常见的抑制水质恶化的措施, 且成为偏远地区分散居民维持窖水水质的一种保鲜剂。凌波等<sup>[3]</sup>研究了太阳辐照、紫外线、次氯酸钠、微滤和铜锌合金微粒等5种消毒方法对窖水消毒的效果, 结果表明, 微滤较适用水柜水消毒, 次氯酸钠较适用于窖水的消毒。而三氯异氰尿酸(trichloroisocyanuric acid, TCCA)是一类应用较多的高效有机氯胺消毒剂<sup>[4]</sup>, 在水中水解生成次氯

收稿日期: 2019-07-06; 录用日期: 2019-09-17

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0400703-2)

酸和异氰尿酸, 因次氯酸分子不带电荷, 可顺利通过细胞膜进入细胞内部, 破坏微生物的酶系统, 抑制其新陈代谢, 从而灭活细菌。有研究<sup>[5-10]</sup>表明, 与 NaClO 和 Cl<sub>2</sub> 相比, TCCA 有效氯含量高, 具有消毒效果好、水中余氯衰减慢、消毒副产物生成量少、使用方便和价格便宜等优点, 是一种安全有效的替代消毒剂, 可对井水、河水、灾区饮用水进行消毒。TCCA 已被美国联邦食品和药物管理局 (FDA) 及环保局 (EPA) 正式批准允许用于食品及饮用水的消毒杀菌<sup>[11]</sup>, 在日本、西欧等地也已广泛应用于饮用水和游泳池等领域<sup>[12]</sup>。TCCA 使用后完全分解的残余物为氨气和二氧化碳, 对环境无害、对人体安全<sup>[13-14]</sup>, 动物实验属无毒级物质<sup>[15]</sup>; 按国标要求在渔业上使用, 未发现毒副作用或过敏症状<sup>[16]</sup>。

本研究采用 TCCA 作为氯制消毒剂对窖水进行了消毒实验, 研究了向窖水中投加氯消毒剂后主体水中的余氯衰减规律以及微生物的变化情况, 探讨了投加量、温度及 pH 等因素对消毒剂作用效果的影响, 为集雨窖水消毒工艺的选择和解决农村饮水安全问题提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用水

本研究水样采用实际集雨窖水, 实验期间窖水水温为 (18.4±0.9) °C, pH 为 8.26±0.08, 浊度为 (5.38±0.46) NTU, COD<sub>Mn</sub> 为 (4.76±0.76) mg·L<sup>-1</sup>, UV<sub>254</sub> 为 (0.086 1±0.003 6) cm<sup>-1</sup>, 氨氮浓度为 (0.59±0.07) mg·L<sup>-1</sup>, 菌落总数为 (2.53±1.07)×10<sup>4</sup> CFU·mL<sup>-1</sup>。

### 1.2 试剂与方法

TCCA 购自百消净生物科技有限公司, 主要成分为三氯异氰尿酸及其增效剂、控释剂和净水剂等, 使用前, 采用碘量法测定有效氯含量超过 80%, 实验中所用常规试剂均为分析纯, 药剂溶液使用超纯水配制。

温度采用温度计测定; pH 采用雷磁 PHS-3E 型 pH 计测定; 氨氮、菌落总数和余氯分别采用纳氏试剂分光光度法、平皿计数法和 N,N-二乙基-1,4-苯二胺 (DPD) 分光光度法测定。

### 1.3 实验设计

1) 窖水中的余氯衰减规律。用次氯酸钠溶液预处理玻璃仪器烘干待用; 将所取的窖水水样摇匀后, 分装于若干个 2 L 的烧杯中, 根据需要调节溶液的 pH 后, 用塑料薄膜封口并置于设定温度下的恒温培养箱中。实验前, 采用碘量法测定所用氯消毒剂的有效氯浓度, 待烧杯中的水样达到所需温度后, 分别向各个烧杯中加入一定量的氯消毒剂, 经磁力搅拌器搅拌 1 min 后, 使消毒剂与水样充分接触, 继续存放于恒温培养箱中, 此过程不再搅拌。每隔一定时间, 在烧杯中取样, 采用 DPD 法测定各水样的余氯浓度。

2) TCCA 对窖水中微生物的灭活效果。将所取窖水分装于 2 L 的烧杯中, 置于恒温培养箱中控制温度, 向水样中投加一定量的消毒剂, 经磁力搅拌器搅拌 1 min 后, 使消毒剂与水样充分接触, 继续存放于恒温培养箱中, 此过程不再搅拌。每隔一定时间取样, 加入过量的无菌 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 终止反应, 采用平皿计数法测定菌落总数, 每个水样做 2 个平行样。所用的容器和试剂均经过灭菌处理, 利用灭活率和对数灭活率评价消毒效果, 计算方法如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$R = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \times 100\% \quad (1)$$

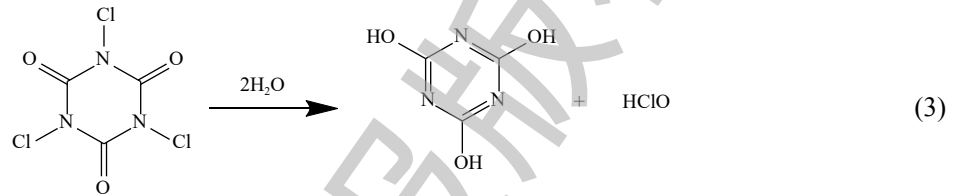
$$\lg R = \lg \frac{N_0}{N_t} \quad (2)$$

式中:  $R$  为灭活率;  $N_0$  为原水水样中的菌落总数, CFU·mL<sup>-1</sup>;  $N_t$  为消毒后水样中的菌落总数, CFU·mL<sup>-1</sup>;  $\lg R$  为对数灭活率。

## 2 结果与分析

### 2.1 窖水中的余氯衰减规律

1) 初始氯投加量对余氯衰减的影响。在 20 °C 的温度下，向 4 个烧杯中分别投加一定量的 TCCA，理论有效氯投加量分别为 1.5、2.0、2.5 和 3.0 mg·L<sup>-1</sup>。每隔一定时间测定烧杯中的余氯浓度，余氯变化情况如图 1 所示。可以看出，在不同的初始氯投加量下，水中余氯浓度在反应初期都未达到初始理论有效氯浓度，而是从某浓度值逐渐上升，在 3 h 左右达到最大值，而后随时间逐渐衰减。在 3 h 时，在 1.5、2.0、2.5 和 3.0 mg·L<sup>-1</sup> 投加量下的余氯分别为 1.07、1.63、1.96 和 2.42 mg·L<sup>-1</sup>，到 173 h 时，水样中余氯的衰减量分别为 1.30、1.60、1.92 和 2.18 mg·L<sup>-1</sup>，这说明余氯的消耗量随初始氯投加量的升高也相应增大。在整个过程中，水样中的余氯浓度始终低于理论有效氯浓度。其原因在于，TCCA 的溶解度较低且溶解速率较慢，在反应前期有一个逐渐向水中扩散的过程，大概持续 3 h，而向水体中扩散的部分 TCCA 同时会水解生成 HClO(式 (3))，其可与水体中的一些还原性物质反应，使水样中余氯浓度低于初始理论有效氯浓度。



采用一级动力学模型对不同初始理论有效氯投加量下的余氯衰减过程进行拟合，结果见表 1。由表 1 可知，随初始理论有效氯投加量的升高，余氯的消耗量也相应增大，但余氯的衰减速率却在减小，这与很多研究的结果<sup>[2,17]</sup>一致。其原因可能在于，初始理论有效氯投加量较小时，氧化能力较弱，反应生成简单的化合物，比较迅速地完成反应过程，余氯衰减速率较大；初始浓度较大时，氧化能力较强，水中可以被氯氧化的有机物越多，慢速反应和快速反应同时发生，总体余氯衰减速率减慢。由拟合结果可以进一步看出，初始理论有效氯投加量越低，拟合效果越好，这说明氯投加量较低的水样的反应更接近一级反应。

初始理论有效氯投加量与余氯的衰减系数的关系如图 2 所示。由图 2 可知，主体水余氯衰减系数  $k$  和  $1/C$  存在较好的线性关系。因此，余氯的衰减系数与初始理论有效氯投加量的关系可以近似用式 (4) 表示。

$$k = \frac{0.0127}{C} + 0.0009 \quad (4)$$

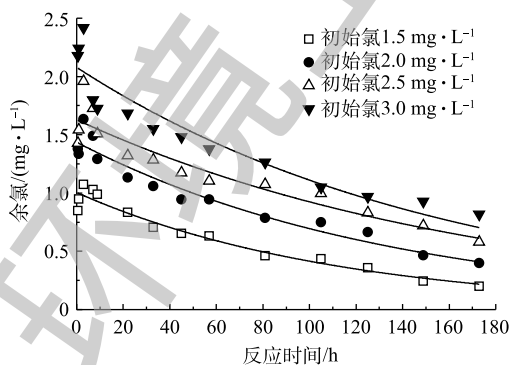


图 1 初始氯投加量对余氯衰减的影响

Fig. 1 Effect of the initial chlorine dosage on the residual chlorine decay

表 1 不同初始氯投加量下的余氯衰减拟合结果  
Table 1 Fitting coefficients of residual chlorine attenuation at different initial chlorine dosages

初始理论有效氯投加量 $C / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	余氯一级衰减系数 $k / \text{h}^{-1}$	可决系数 $R^2$
1.5	0.009 4	0.986 1
2.0	0.007 3	0.959 7
2.5	0.005 8	0.938 3
3.0	0.005 3	0.930 9

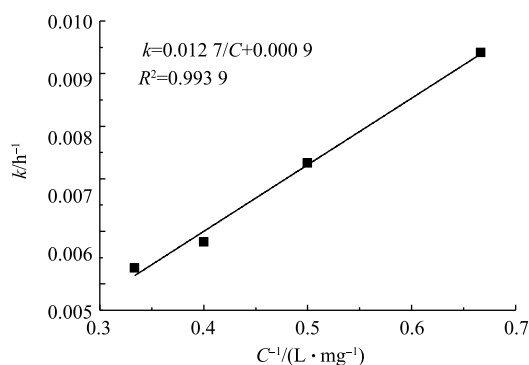


图2 衰减系数与初始氯投加量的关系

Fig. 2 Relationship between the attenuation coefficient and the initial chlorine dosage

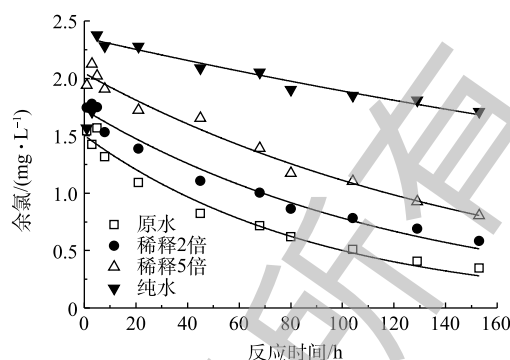


图3 反应物浓度对余氯衰减的影响

Fig. 3 Effect of the reactant concentration on the residual chlorine decay

2) 反应物浓度对余氯衰减的影响。为体现窖水中不同的反应物浓度, 分别将窖水稀释2倍和5倍, 同时以纯水作为对比, 以稀硝酸和氢氧化钠调节溶液的pH, 使其与原水相同, 以耗氧量和 $UV_{254}$ 为有机物浓度指标。在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 向烧杯中分别投加一定量的TCCA, 使水样的初始理论有效氯浓度为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 每隔一定时间测定烧杯中的余氯浓度, 余氯衰减情况如图3所示。由图3可知, 原水与稀释5倍水样中的余氯经过153 h后, 分别衰减了 $1.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 余氯的衰减量随水样中反应物浓度的减小而减少。在纯水中几乎不含有可与余氯反应的物质, 余氯也衰减了 $0.79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 说明余氯的衰减有很大一部分在于自身的分解, 如式(5)和式(6)所示。



采用一级动力学模型对不同反应物浓度下的余氯衰减情况进行拟合, 拟合结果见表2。由表2可知, 反应物浓度越低, 余氯衰减系数越小, 水体中的余氯衰减越慢。这可以通过传质效率来解释, 反应底物浓度越高, 传质效率越高, 消耗氯的反应越快。

3) 温度对余氯衰减的影响。在初始理论有效氯浓度为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 研究了温度分别为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的余氯衰减情况。由图4可知, 142 h内, 余氯的衰减量随温度的升高而增加, 从 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $1.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $2.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采用一级动力学模型对不同温度下的余氯衰减情况进行拟合, 结果见表3。由表3可知, 温度越高, 余氯衰减系数越大, 水中余氯衰减越快。因为水体中投加氯消毒后, 作用效果主要有2个方面: 一是灭活微生物; 二是与水体中的一些物质发生化学反应。水温的升高使得细菌等微生物的生长繁殖速度加快, 须消耗更多的余氯来

表2 不同反应物浓度下的余氯衰减拟合结果

Table 2 Fitting coefficients of residual chlorine attenuation at different reactant concentrations

反应物	$k/h^{-1}$	$R^2$
原水	0.015 0	0.975 2
稀释2倍	0.006 9	0.976 8
稀释5倍	0.006 2	0.985 4
纯水	0.002 2	0.967 7

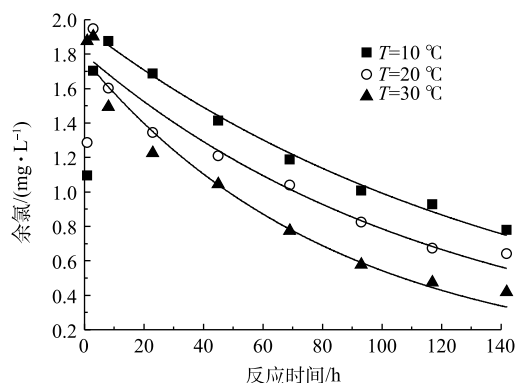


图4 温度对余氯衰减的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the residual chlorine decay

抑制微生物数量的增长。同时, 温度升高还提高了氯和水中反应物的活性, 使得余氯在水中的化学反应速率加快。另外, 余氯自身的降解速率也随之加快, 从而使余氯的衰减速率增加。

为更好地描述氯衰减规律和温度间的关系, 分别采用阿伦尼乌斯方程、线性函数、指数函数及幂函数模型对反应温度  $T$  和余氯衰减系数  $k$  进行拟合, 结果见表4。由表4可知, 指数函数模型对反应温度  $T$  和余氯衰减系数  $k$  的拟合结果最好, 其次是阿伦尼乌斯方程, 两者的可决系数  $R^2 > 0.95$ , 而幂函数模型的拟合结果较差。因此, 在温度为 10~30 °C 时, 可以用指数函数或者阿伦尼乌斯方程描述余氯衰减系数与温度  $T$  的关系。

表3 不同温度下的余氯衰减拟合结果

Table 3 Fitting coefficients of the residual chlorine attenuation at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$k/\text{h}^{-1}$	$R^2$
10	0.006 5	0.990 9
20	0.007 7	0.966 7
30	0.010 6	0.975 0

表4 氯衰减系数与温度的关系拟合

Table 4 Correlation between chlorine attenuation coefficient and temperature

模型	关系式	$R^2$
阿伦尼乌斯方程	$k = 15.33e^{\frac{-2210.98}{T+273.15}}$	0.967 5
线性函数	$k = 0.004 2 + 0.000 2T$	0.945 8
指数函数	$k = 0.004 8e^{0.025 7T}$	0.974 0
幂函数	$k = 0.002 17^{0.466 1}$	0.902 9

4) pH 对余氯衰减的影响。以稀硝酸和氢氧化钠调节水样的 pH 为 6、7、8 和 9, 在初始理论有效氯浓度为  $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 研究不同 pH 时的余氯衰减情况, 结果如图5所示。由图5可知, 在 pH 为 6~9 时, 165 h 内余氯的衰减量随水体 pH 的升高而减少, 从 pH=6 时的  $2.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  减少到 pH=9 时的  $1.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

不同 pH 下余氯衰减的一级动力学拟合结果(表5)显示, pH 越大, 余氯衰减系数越小, 水体中的余氯衰减得越慢。分析其原因为: TCCA 溶于水后发生水解反应, 生成次氯酸和异氰尿酸(式(3))。次氯酸是 TCCA 消毒的主要作用物质, 但本身是一种弱酸, 在水中可部分离解为氢离子和次氯酸根, 反应方程式如式(7)所示。



可见, 次氯酸与次氯酸根在水中的相对比例取决于温度和 pH。当溶液的 pH 较低时, 溶液中次氯酸分子所占的比例较高。次氯酸分子不带电荷, 容易通过细胞膜进入细胞内部, 杀菌能力强, 所以其消耗速度快。同时, 较高的次氯酸浓度在溶液中自身分解反应加快, 使得水体中的余氯衰减速度加快。

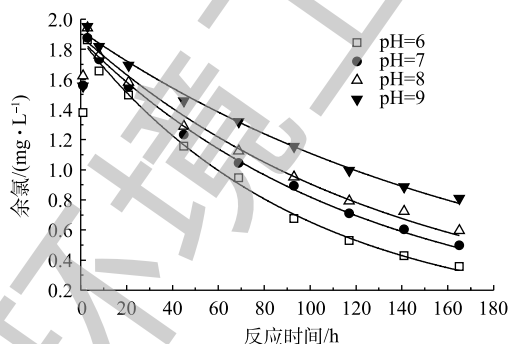


图5 pH 对余氯衰减的影响

Fig. 5 Effect of pH on the residual chlorine decay

表5 不同 pH 下的余氯衰减拟合结果

Table 5 Fitting coefficients of the residual chlorine attenuation at different pH

pH	$k/\text{h}^{-1}$	$R^2$
6	0.010 3	0.996 2
7	0.008 0	0.997 4
8	0.007 0	0.992 1
9	0.005 4	0.995 3

## 2.2 TCCA 对窖水中微生物的灭活效果

1) 消毒剂投加量对灭菌效果的影响。在 20 °C 下, 向 4 个烧杯中分别投加一定量的 TCCA, 使

水样的初始理论有效氯投加量为 1.5、2.0、2.5 和 3.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，待接触 5、15、30 和 60 min 后，测定水样中的菌落总数。菌落总数的对数灭活率变化如图 6 所示。由图 6 可知，在一定的消毒剂投加量下，随着接触时间的增加，菌落总数的灭活率增加。当消毒剂浓度为 1.5~2.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，可在 60 min 内完成对菌落总数 99.0% 的灭活；原水中菌落总数平均为  $3.66\times 10^4 \text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$  时，反应后水中菌落总数小于  $100 \text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，并且随着反应时间的增加，灭活率还有增加的趋势。当消毒剂浓度大于 2.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，在 30 min 内可完成对菌落总数 99.9% 的灭活。

当接触时间一定时候，菌落总数的灭活率随消毒剂投加量的增加而增大；接触时间为 15 min 时，2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  及以上浓度的消毒剂对菌落总数的灭活率基本已经达到最大，而后的消毒效果增加并不明显。高浓度的消毒剂可以在较短时间里灭活大多数细菌，消毒剂浓度较低时，虽然不能迅速达到灭菌，但是其灭活率保持较长时间的增长趋势，灭菌的效果会一直持续到消毒剂消耗完<sup>[18]</sup>。

2) pH 对灭菌效果的影响。在 20  $^{\circ}\text{C}$  下，以稀硝酸和氢氧化钠调节水样的 pH 分别为 6、7、8 和 9，向 4 个烧杯中分别投加一定量的 TCCA，使水样的初始理论有效氯投加量为 2.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。待接触 5、15、30 和 60 min 后测定水样中的菌落总数。菌落总数的灭活率变化如图 7 所示。由图 7 可知，溶液的 pH 越低，氯消毒剂的消毒效果越好。溶液的初始 pH 为 6.0 时，接触 5 min 对菌落总数的灭活率为 94.6%，而初始 pH 为 9.0 时的灭活率只有 85.2%。由式 (7) 可知，pH 对氯消毒效果的影响主要在于影响水中次氯酸与次氯酸根的相对比例，而次氯酸的消毒效果优于次氯酸根。当溶液 pH 较高且呈碱性时，溶液中次氯酸根浓度相对较高，微生物表面带有负电荷，带有负电荷的次氯酸根离子不易透过带有负电荷的微生物细胞膜，从而造成消毒效果较差<sup>[19]</sup>。

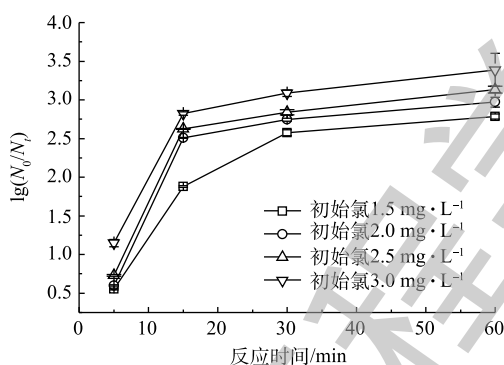


图 6 消毒剂投加量对灭菌效果的影响

Fig. 6 Effect of the disinfectant dosage on sterilization efficacy

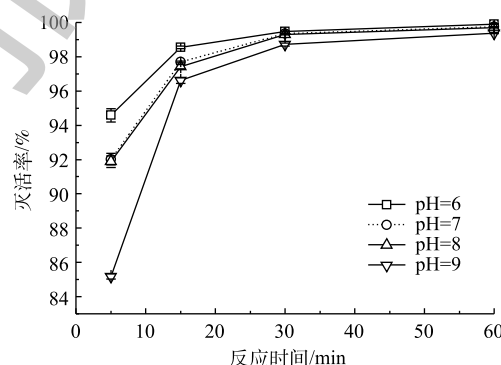


图 7 pH 对灭菌效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on sterilization efficacy

3) 温度对灭菌效果的影响。分别在 10、20 和 30  $^{\circ}\text{C}$  的条件下，向 3 个烧杯中分别投加一定量的 TCCA，使水样初始理论有效氯投加量为 2.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。待接触 5、15、30 和 60 min 后测定水样中的菌落总数。菌落总数的灭活率如图 8 所示。由图 8 可知，在 30  $^{\circ}\text{C}$  的反应温度下，接触 15 min 对菌落总数的灭活率为 99.5%，而当反应温度为 10  $^{\circ}\text{C}$  时，则需要反应 30 min，对菌落总数的灭活率才可以达到 99.0% 以上。因此，反应温度较高时，氯消毒剂的消毒效果较好。原因可能在于，较高温度条件下次氯酸的活性较高，更容易透过细胞外膜，并且在微生物细胞内的化学反应速度加快，消毒效果更好。

4) 氨氮浓度对灭菌效果的影响。原水的氨氮浓度为 0.54  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，向原水中添加一定量氯化铵溶液，使水中的氨氮浓度分别达到 1.04、1.54 和 2.04  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在 20  $^{\circ}\text{C}$  下，向 4 个烧杯中分别投加一定量的 TCCA，使水样的初始理论有效氯投加量为 2.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。待接触 5、15、30 和 60 min 后，测定水样中的菌落总数。菌落总数的灭活率变化如图 9 所示。由图 9 可知，在一定时间内，

溶液中氨氮的浓度越高,氯消毒剂的消毒效果越差。消毒剂与原水接触 15 min 可使菌落总数的灭活率达到 99.0% 以上,而当水中的氨氮浓度为  $2.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,接触 15 min 后菌落总数的灭活率仅有 88.5%,接触 1 h 后灭活率也仅有 93.3%。

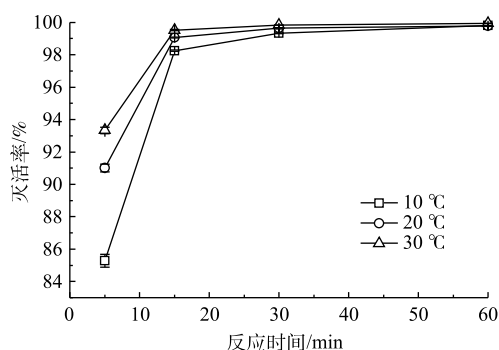


图 8 温度对灭菌效果的影响

Fig. 8 Effect of temperature on sterilization efficacy

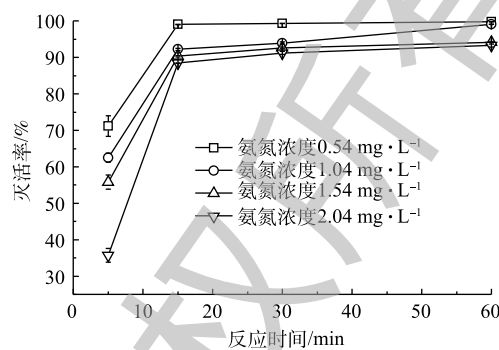


图 9 氨氮浓度对灭菌效果的影响

Fig. 9 Effect of ammonia nitrogen concentration on sterilization efficacy

氯制消毒剂加入含有氨氮的水中会发生反应,反应式如式(8)~式(10)所示。



生成的氯胺也具有消毒作用,但主要是依靠次氯酸起作用。由式(8)、式(9)和式(10)可知,当水中的 HOCl 因消毒反应而被消耗后,反应会向左进行,继续产生起主要消毒作用的 HOCl。如果氯消毒剂形成了氯胺,消毒作用效果会比较缓慢,相比而言需要更长的反应时间。有研究表明,氯与水接触 5 min 对细菌的灭活率可达到 99.0% 以上,而氯胺在相同条件下,5 min 仅杀菌 60.0%,若要达到 99.0% 以上的灭菌效果,接触时间增加到 10 h 以上<sup>[20]</sup>。

### 3 讨论

TCCA 的投加量在实际应用中要具有可操作性。若投加量过高,消毒效果好,可减少投加频率,但余氯浓度高,影响居民的口感;若过低,可能微生物超标,则要增大投加频率。因此,TCCA 的投加要适量。实际窖水处在封闭不透光的环境,投加 TCCA 后,水解生成的 HClO 自身分解相对减少;窖水水温比较稳定,春冬季平均  $10\text{ }^\circ\text{C}$  左右,夏秋季平均  $20\text{ }^\circ\text{C}$  左右<sup>[21-23]</sup>,温度低不利于微生物繁殖和氯与水中物质的反应,氯的损耗相对减少;窖水 pH 一般在 8 左右<sup>[21]</sup>,偏弱碱性,有利于长时间内余氯浓度的维持;窖水存储时间长,水质一般较稳定。因此,为保持水中一定的余氯浓度,达到较好的微生物灭活效果,TCCA 消毒剂的投加量主要考虑温度的影响而适当调整,且每隔一段时间应予以补充。

初始氯投加量对余氯衰减的影响实验是在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  下进行的,引入修正系数  $\alpha$  对余氯衰减的一级动力学模型进行修正,计算方法如式(11)和式(12)所示。

$$\alpha = k_{20}/k_T \quad (11)$$

$$C_t = \alpha C_0 e^{-kt} \quad (12)$$

式中:  $k_{20}$  为  $20\text{ }^\circ\text{C}$  时余氯的一级衰减系数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_T$  为温度  $T$  时余氯的一级衰减系数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $C_t$  为  $t$  时刻窖水中余氯浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_0$  为初始氯投加量,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $k$  为余氯的一级衰减系数,  $\text{h}^{-1}$ 。

由《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)可知,采用氯制剂消毒后管网末梢余氯浓度应大于

0.05 mg·L<sup>-1</sup>。当窖水中余氯浓度低至 0.05 mg·L<sup>-1</sup> 时, 不同初始氯投加量下缓释极限时间如表 6 所示。温度对缓释极限时间影响不大, 考虑到余氯浓度对口感的影响和节约用量, 建议投加量为 2.5 mg·L<sup>-1</sup>, 投加周期为 25 d。

TCCA 作为新一代氯制消毒剂, 比 ClO<sub>2</sub> 更经济高效, 比液氯更加安全<sup>[24]</sup>, 且消毒效果持续稳定, 较适用于窖水的消毒, 可为保持与改善窖水水质提供参考。

#### 4 结论

1) 投加 TCCA 后, 水中的余氯浓度在反应初期会有一个逐渐上升的过程, 在 3 h 左右达到最大值, 随后余氯浓度随时间逐渐衰减, 一级动力学模型对余氯衰减过程拟合较好。初始氯投加量越大, 主体水中余氯总衰减量越大, 但衰减系数与初始投加量的倒数 1/C 呈线性正相关。水中有机物等反应物浓度越低, 余氯衰减系数越小, 水体中的余氯衰减得越慢。pH 越小, 水体中的余氯衰减越快; 温度越高, 水体中的余氯衰减得越快, 在 10~30 °C 时, 指数函数和阿仑尼乌斯方程可以较好地描述主体水余氯衰减系数与温度的关系。

2) 水中菌落总数的灭活率随消毒剂投加量的增加而增大。当消毒剂浓度为 1.5~2.5 mg·L<sup>-1</sup> 时, 在 60 min 内, 可完成对菌落总数 99.0% 的灭活, 并且随反应时间的延长, 灭活率有增加的趋势; 当消毒剂浓度大于 2.5 mg·L<sup>-1</sup> 时, 在 30 min 内, 可完成对菌落总数 99.9% 的灭活。pH 越小, 消毒效果越好; 温度越高, 消毒效果越好。溶液中有氨氮存在时, 氯消毒剂会与之反应生成氯胺, 氯消毒剂的短期消毒效果会变差。

3) TCCA 较适用于窖水的消毒, 且消毒效果较稳定, 建议投加量为 2.5 mg·L<sup>-1</sup>, 投加周期为 25 d。

#### 参 考 文 献

- [1] 中国工程院“西北水资源”项目组. 西北地区水资源配置生态环境建设和可持续发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2003(4): 1-26.
- [2] 钟丹, 袁一星. 给水管网内余氯衰减模型及耐氯菌多样性分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2017.
- [3] 凌波, 韩关根, 施南峰, 等. 窖水(水柜水)消毒的研究[J]. 卫生研究, 2001, 30(2): 74-76.
- [4] 张亨. 三氯异氰尿酸的生产和应用[J]. 江苏氯碱, 2016(1): 7-12.
- [5] 徐承恩, 何敏, 张树华, 等. 氯和三氯异氰尿酸消毒效果及消毒前后水的致突变性对比研究[J]. 中国环境监测, 1988(1): 16-20.
- [6] YANG L, SCHMALZ C, JIN Z, et al. An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions[J]. Water Research, 2016, 101: 535-546.
- [7] 许静, 倪传根, 宜勇刚. 氰尿酸及三氯异氰尿酸的研究进展及现状[J]. 山东化工, 2003(1): 17-19.
- [8] TILSTAM U, WEINMANN H. Trichloroisocyanuric acid: A safe and efficient oxidant[J]. Organic Process Research & Development, 2002, 6: 384-393.
- [9] 禹朝华, 王建华. 三氯异氰尿酸泡腾片的制备和消毒效果评价[J]. 中国消毒学杂志, 2016, 33(02): 195-196.
- [10] 禹朝华. 三氯异氰尿酸泡腾片的制备和评价[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [11] 杨鸿, 魏艳辉. 三氯异氰尿酸的生产现状及应用[J]. 中国氯碱, 2000(2): 20-22.
- [12] 王宏波, 张亨. 三氯异氰尿酸的安全生产和污染治理[J]. 盐业与化工, 2013, 42(9): 48-51.

表 6 不同初始氯投加量下缓释极限时间

Table 6 Sustained release time under different initial chlorine dosages

初始氯投加量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	10 °C下缓释 极限时间/d	15 °C下缓释 极限时间/d	20 °C下缓释 极限时间/d
1.5	14	13	13
2.0	20	19	19
2.5	26	25	25
3.0	30	29	28



- [13] 张红, 李竞, 罗永煌. 三氯异氰尿酸的研究概况[J]. *中国兽药杂志*, 2009, 43(2): 46-49.
- [14] 王洪英, 魏新, 酆和生, 等. 三氯异氰尿酸应用特性的研究[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2012, 29(3): 5-7.
- [15] 唐小兰, 陆武韬, 李凤文, 等. 三氯异氰尿酸消毒片杀菌效果与毒性试验观察[J]. *中国消毒学杂志*, 2006, 23(2): 124-126.
- [16] 龚路军, 付国斌, 杨兰松. 水产用三氯异氰尿酸的使用技术[J]. *渔业致富指南*, 2007(14): 60-62.
- [17] 罗旖旎, 黄赛琴, 何文杰, 等. 余氯在主体水中衰减情况的分析[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2006, 22(5): 38-42.
- [18] 厉智成, 吴珊, 靳伟伟. 次氯酸钠消毒再生水的效果和副产物生成量研究[J]. *给水排水*, 2014, 50(s1): 148-150.
- [19] 孙其家, 仲春林. 不同pH及温度对饮用水消毒效果的影响[J]. *现代预防医学*, 2003, 30(4): 579-580.
- [20] 钟丹. 给水管网余氯衰减规律及影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [21] 杨瑞强, 朱琨, 金星龙, 等. 窖水的水质分析及水质特点[J]. *环境研究与监测*, 2001(2): 70-71.
- [22] 李硕, 王艳琴, 武福平. 西北村镇集雨窖水水质特性的研究[C]//全国给水排水技术信息网. 2011全国给水排水技术信息网年会暨技术交流会论文集, 2011: 99-100.
- [23] 宋小三, 张国珍, 何春生, 等. 水窖集雨水水质规律研究[J]. *兰州交通大学学报*, 2011, 30(3): 129-131.
- [24] 龚莉. 液氯、三氯异氰尿酸和二氧化氯在工业循环冷却水中应用的比较[J]. *工业水处理*, 2005, 25(4): 64-65.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Decrease behavior of residual chlorine and disinfection efficacy of trichloroisocyanuric acid in cellar water

CAI Tingting<sup>1</sup>, XU Run<sup>1,2</sup>, HUANG Xueling<sup>1</sup>, TANG Qian<sup>1</sup>, LYU Jiazhan<sup>1</sup>, LI Qing<sup>3</sup>, REN Yongzheng<sup>1\*</sup>

1. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

2. Changjiang Institute of Survey, Planning, Design and Research Co. Ltd., Wuhan 430010, China

3. Central and Southern China Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430010, China

\*Corresponding author, E-mail: renyz@163.com

**Abstract** In order to maintain the quality and improve the safety of drinking water, a disinfection method of adding trichloroisocyanuric acid (TCCA) to the cellar water was employed. In this study, the residual chlorine decay law and microbial changes in the bulk water was detected, and the effects of disinfectant dosage, temperature and pH on the process were mainly focused on. The results showed that the residual chlorine decay process accorded with the first-order kinetic model. With the increase of the initial chlorine dosage, the amount of residual chlorine attenuation in the water increased, the residual chlorine attenuation coefficient decreased and was positively and linearly correlated with the reciprocal of the initial dosage. With the decrease of reactants such as organic matter in the water, the residual chlorine attenuation and coefficient decreased. Increase of temperature also led to the increase of the residual chlorine attenuation and coefficient. However, both the residual chlorine attenuation and coefficient decreased when pH increased. The inactivation rate of the total number of colonies increased with the increase of disinfectant dosage. The inactivation rate reached 99.0% within 60 min when the concentration of disinfectant was 1.5~2.5 mg·L<sup>-1</sup>, and 99.9% within 30 min when the disinfectant concentration was over 2.5 mg·L<sup>-1</sup>. In the range of pH 6~9, the smaller the pH, the better the disinfection efficacy; in the range of 10~30 °C, the higher the temperature, the better the disinfection efficacy. In the presence of ammonia nitrogen, the formation of chloramine weakened the short-term disinfection efficacy. Compared with traditional chlorine disinfectants, TCCA has a preferable application prospect in cellar water disinfection.

**Keywords** trichloroisocyanuric acid (TCCA); cellar water; disinfection efficacy; residual chlorine; total bacteria