

某市受污染水源水处理工艺评价与饮用水净化工艺试验^{*}

吴为中 黄晓冬 王占生

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 采用我国城市供水行业 2000 年技术进步发展规划水质目标与 Ames 试验评价现有水处理工艺与模拟水处理工艺的净化效果, 为受污染水源的净水工艺选择提供参考依据。结果表明: ①现有水厂传统处理(T)工艺出水有嗅味、氨氮、矿物油、亚硝酸盐氮、酚类、多环芳烃类等多项水质超标, 与原水相比, 致突变活性进一步增强; ②在传统处理之前, 增加生物预处理(BT)工艺或之后增加活性炭吸附处理(TC)工艺, 均能有效改善水质, 降低致突变活性; ③只有生物处理、传统处理、活性炭吸附、臭氧氧化等的组合工艺(BTC、OBTC)能全面改善和提高饮用水水质, 达到 2000 年规划水质目标要求, 并使水的致突变活性转为阴性反应。

关键词 致突变活性, 生物处理, 深度处理, 致突前体物。

Assessment on Practical Water Treatment Process for Polluted Source Water and Purifying Process of Drinking Water in a City^{*}

Wu Weizhong Huang Xiaodong Wang Zhansheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Based on the drinking water quality goals proposed by "The developing plan of technology progress for municipal and town water supply in 2000" and Ames test, a practical and a pilot drinking water treatment processes were assessed, which will be benefit to treatment process selection for polluted source water. The follows can be concluded: ①Several water quality parameter such as odor, ammonia, mineral oil, phenol, PAH, etc., can't meet the criterial in the practical conventional process effluent, compared to source water, mutagenicity of effluent rised. ②That bio-treatment unit was put before conventional process, as well as GAC unit was put after conventional process can improve effluent quality and reduce mutagenicity. ③Only intergation of bio-treatment unit, conventional treatment unit, ozone oxidation and GAC absorption can improved drinking water quality in all aspects, meet the goals of 2000 year and make Ames test result to negative.

Keywords water treatment process, biotreatment, advanced treatment, mutagenicity.

本文通过水质监测分析与 Ames 试验对南方某市现有水处理工艺作出评价, 并进一步通过模拟水处理工艺试验, 探讨能有效改善饮用水水质与降低其致突变活性的水处理工艺。

1 实验材料与方法

1.1 试验水处理工艺与水样采集

(1) 现有水厂工艺评价 1996-08-09 选择该市主要水源对应的 A 水厂, 进行现有传统城市供水处理工艺(前氯化、混凝、沉淀、砂滤、后氯消毒)的评价试验。沿工艺流程跟踪采集原

水、出厂水、管网水水样, 另采集停预加氯 10h 后的砂滤池滤后水水样。水质分析包括 Ames 试验共 49 项。1998-03, 再次对 A 水厂工艺进行跟踪水质采样分析。

(2) 模拟水处理工艺试验 小试模拟水处理工艺的主要工艺参数为: 水流量 120L/h; 传

^{*} 国家“九五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-Year Plan Period): 96-909-03-01-01

吴为中: 男, 35 岁, 博士研究生

收稿日期: 1998-09-20

统处理(简称为 T)的混合、反应、沉淀池的水力停留时间依次分别为 1min、16min、60min,砂滤柱滤速为 10m/h;生物处理(简称为 B)以陶粒为生物膜载体,厚度为 2m,水力负荷为 $4\text{m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$;活性炭柱(简称为 C)厚度 1.8m,滤速 10m/h;臭氧氧化(简称为 O)投量为 0.5mg/L ,接触氧化时间 8min. 试验时间为 1997-03-10. 试验工艺流程有: T(流程: 混凝、沉淀、砂滤- Cl_2 消毒)、BT(生物预处理-混凝、沉淀、砂滤- Cl_2 消毒)、BTC(生物预处理-混凝、沉淀、砂滤-活性炭- Cl_2 消毒)、OBT(臭氧氧化-生物处理-混凝、沉淀、砂滤-活性炭- Cl_2 消毒). 为保证各工艺流程的可比性,设置了一个水源水蓄水箱(3m^3).

中试规模的水流量为 $3\text{m}^3/\text{h}$. 生物陶粒滤池规格: $0.87\text{m} \times 0.87\text{m} \times 4.3\text{m}$, 钢结构, 陶粒厚 2.0m, 气水比 1:1, 滤速 $4.0\text{m}/\text{h}$. 其它单元工艺参数如水力停留时间、水力负荷、滤速等基本与小试相同. 试验时间为 1997-07 ~ 1998-04, 试验工艺流程有: T、BT、TC(混凝、沉淀、砂滤-活性炭- Cl_2 消毒)、BTC.

取原水和稳态运行状态下各工艺流程的出水水样,进行水质项目(按城市供水行业 2000 年技术进步发展规划一类自来水公司水质目标 88 项)分析与 Ames 试验.

1.2 水质分析项目

日常监测常规水质指标有 pH、色度、嗅味、 COD_{Mn} 、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、铁、锰、碱度、挥发酚等. 全分析时,在现有生活饮用水卫生标准(GB5749-85)的 35 项基础上,新增无机水质指标 17 项,有机指标 33 项,细菌学指标 3 项,共 88 项. 对微量有机物采用色谱、色谱-质谱(GC/MSD)联机进行定性、定量分析.

1.3 水样的致突变性试验

(1) 水样的预处理 Ames 试验水样的制备过程为:取水样 100L,调 pH 值为 2(当水样含有余氯时,先需加入硫代硫酸钠脱氯);采用进口 Amberlite 树脂 XAD-2 和 XAD-8 分层装填的玻璃柱吸附,控制柱流速为 $30\text{ml}/\text{min} \sim 60\text{ml}/\text{min}$;将取完样的吸附柱吹去水分,用乙

酸乙酯洗脱,再加入无水硫酸钠脱水;在恒温水浴上用 K-D 浓缩器减压浓缩; N_2 吹干,二甲基亚砜(DMSO)定容,然后根据不同受试剂量进行 Ames 试验.

(2) Ames 试验 Ames 试验具有快速、简便、敏感等特点,国内外有关水源与自来水的致突变性的研究报道较多^[1-4],但有关水处理工艺对水的致突变性的控制效果报道较少^[5]. 本试验选用对水中复杂环境化合物较敏感的 TA98 和 TA100 菌株进行致突变试验,且不加经 PCB 诱导的大鼠肝匀浆(S₉)体外代谢活化系统,分别对应于水中直接移码型致突物与直接碱基置换型致突物. 各水样设 4 个左右剂量组,每剂量设 3 皿平行. 对于阳性或可疑阳性结果的样品,至少重复实验 1 次. 致突变活性结果,以突变率 MR 值(平皿回复突变菌落数与自发回复突变菌落数的比值)表示. 凡 $\text{MR} \geq 2$,且有剂量-回变反应关系者,即判定为致突变阳性结果.

2 实验结果与讨论

2.1 水源水质状况

据当地环保部门提供的资料与试验期间对水源水的取样分析,该水源水中有嗅味、凯氏氮、亚硝酸盐氮、 COD_{Mn} 、 BOD_5 、溶解氮、矿物油、锰、酚类、总磷、总氮、大肠菌群等,经常性超 GB3838-88 地面水 Ⅲ 类水质(为饮用水水源保护区水质). 原水检出了多种类微量毒害有机污染物,其中酚类有苯酚、间甲酚、对硝基酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚 5 种,农药类有敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、敌百虫、666、DDT 等 6 种,多环芳烃类有萘、苯并(a) 芘、苯并(ghi) 芘、茚并(1,2,3-cd) 芘、萤蒽、苯并(b) 萤蒽、苯并(k) 萤蒽 7 种,另检出有机氯类多种. 全年藻类数量级为 $10^6 \sim 10^8$ 个/L,有明显的富营养化特征.

2.2 现有水厂水处理工艺评价

(1) 现有水厂水处理工艺的净化效果 对 A 水厂的现有水处理工艺的 2 次采样分析结果列于表 1. 从表 1 数据可看出, A 水厂原水有嗅味(无明显异味)、氨氮($< 0.5\text{mg/L}$)、石油类

($< 0.05\text{mg/L}$)、亚硝酸盐氮($< 0.1\text{mg/L}$)、 BOD_5 ($< 3\text{mg/L}$)、锰 ($< 0.1\text{mg/L}$) 等超 GB3838-88 地面水 类水质. 现有生活饮用水水质标准 (GB5749-85) 中未列入氨氮、亚硝酸盐氮、石油类等, 以现有 35 项水质指标评价仅有臭味超标 (有明显异味). 表明目前的生活饮用水水质标准已不适应社会发展人们对水质越来越高的要求. 而用我国供水行业 2000 年技术

进步发展规划提出的水质目标要求(88 项), A 水厂的出厂水、管网水的氨氮、亚硝酸盐氮、石油类等超标. 滤后水、出厂水的亚硝酸盐氮的测定结果常比原水高, 表明现有水处理工艺砂滤池中亚硝化作用明显. 水厂采用提高后加氯投量, 通过氯的氧化作用来控制出厂水中亚硝酸盐氮的含量, 而这又会带来消毒副产物的问题, 导致水的致突变活性升高.

表 1 A 水厂水质分析结果

采样日期	水样名称	pH	臭味	色度/ 度	氨氮/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	矿物油/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	锰/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1996-08	原水	7. 1	泥腥味	22	1. 44	0. 21	0. 17	0. 02
	滤后水	7. 5	泥腥味	6	1. 17	0. 59	0. 15	
	出厂水	6. 6	异味	5	1. 27	0. 04		0. 01
	管网水	7. 0	异味	6	1. 67	0. 05		0. 02
1998-03	原水	7. 2	泥腥味	34	3. 11	0. 33	0. 28	0. 18
	出厂水	7. 1	异味	5	2. 83	1. 32	0. 09	0. 05
2000 年水质目标		6. 5~8. 5	无	15	0. 5	0. 1	0. 01	0. 1

(2) 现有水处理工艺的致突变活性 表 2 列出了现有水处理工艺流程水样的致突变活性情况. 从中可看出, A 水厂对应水源水在 $0.5\text{L}/\text{皿}$ 剂量下, TA_{98} 菌株致突变活性呈阳性结果, 表明原水含有较多的移码型直接致突变物; 在 $5\text{L}/\text{皿}$ 剂量下 TA_{100} 菌株才出现致突变阳性结果, 即该水源水碱基置换直接致突变物很少. 出厂水、管网水在 $0.5\text{L}/\text{皿}$ 剂量下, TA_{98} 菌株均呈阳性反应, 其 MR 值比原水分别升高 40%、32%; 在 $1\text{L}/\text{皿}$ 剂量下, TA_{100} 菌株也均表现出了阳性反应. 停预氯化的滤后水, TA_{100} 菌株的

致突变活性基本和原水相当, 对 TA_{98} 菌株的致突变性稍微有所下降, 这表明混凝沉淀过滤基本上不能去除致突变性物. 由此可看出, 受污染水源水经预氯化-传统处理工艺, 不但不能有效地降低水的致突变活性, 反而由于预氯化与氯消毒作用, 使水中的移码型直接致突变物增多, 并新产生了碱基置换型直接致突变物质, 使水的致突变活性水平进一步增强. 这与文献[6]报道的我国典型地区(上海、昆明、武汉、哈尔滨、沈阳) 水源水、饮用水的致突变活性的特征相一致.

表 2 A 水厂沿工艺流程水样的 Ames 试验结果(MR)

项目	原水/ $\text{L} \cdot \text{P}^{-1}$				滤后水/ $\text{L} \cdot \text{P}^{-1}$				出厂水/ $\text{L} \cdot \text{P}^{-1}$				管网水/ $\text{L} \cdot \text{P}^{-1}$			
	0.5	1	3	5	0.5	1	3	5	0.5	1	3	5	0.5	1	3	5
TA_{98}	2. 5	3. 8	7. 1	16. 7	1. 9	3. 9		14. 4	3. 5	4. 7	10. 8		3. 3	4. 5	7. 7	13. 0
$r^{1)}$	0. 97				0. 99				0. 99				0. 97			
TA_{100}	1. 1	1. 3	1. 4	2. 6	1. 2	1. 3		2. 5	1. 8	2. 1	2. 6	2. 7	1. 8	2. 0	3. 9	
r	0. 92				0. 99				0. 94				0. 99			

1) r 为剂量与致突变率的相关系数

2. 3 模拟水处理工艺试验

(1) 模拟水处理工艺对水质的净化效果 模拟水厂的水源和 A 水厂相同. 实验结果列于

表 3, 从中可看出, 原水有臭味、锰、氨氮、亚硝酸盐氮、酚类等超 GB3838-88 地面水 类水质标准. 各工艺的出水以城市供水行业 2000 年技

术进步发展规划提出的水质目标值作为评价标准, T 工艺出水有臭味、氨氮、亚硝酸盐氮、酚类(总量)、多环芳烃(总量)超标; BT、TC 工艺不能完全有效控制酚类、多环芳烃类、有机氯类等微量有机物; 而只有 BTC、OBTC 组合工艺的出水能达到 2000 年供水水质目标要求.

表 3 模拟水处理工艺的水质分析结果¹⁾

试验规模	项目	臭味	氨氮	锰	NO ₂ -N	有机氯(总量)	酚类(总量)	多环芳烃(总量)
			/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/μg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/μg·L ⁻¹
小试	原水	有	0.94	0.28	0.23	ND	0.005	0.152
	T	有	0.81	0.04	0.38	ND	0.013	1.111
	BT	无	0.21	0.02	0.04	ND	0.007	0.55
	BTC	无	0.2	< 0.02	< 0.003	ND	< 0.002	0.01
	OBTC	无	0.2	< 0.02	< 0.003	ND	< 0.002	0.18
中试	原水	有	3.62	0.32	0.56	3.89	ND	0.053
	T	有	3.09	0.08	0.42	2.01	ND	ND
	TC	无	3.11	< 0.02	0.31	1.70	ND	ND
	BT	无	0.21	< 0.02	< 0.003	1.13	ND	ND
	BTC	无	0.05	< 0.02	< 0.003	0.88	ND	ND
2000 年规划目标		无	< 0.5	< 0.1	< 0.1	< 1.0	< 0.002	< 0.2

1) 水质分析项目共 88 项, 仅选择有代表性的、突出的污染水质指标列入

(2) 模拟水处理工艺的 Ames 试验结果
Ames 试验结果见表 4. 模拟水厂的水源与 A 水厂相同. 小试水源水在 0.25L/皿剂量下, TA₉₈菌株致突变反应呈阳性; TA₁₀₀菌株在 5L/皿剂量才呈现弱阳性反应, 与 A 水厂水源 Ames 试验结果一致, 即含有较多移码型直接致突变物. 经 T 与 BT 工艺处理, 出水的 TA₉₈菌株在 0.5L/皿剂量下仍呈致突变阳性结果.

表 4 模拟水厂的水处理工艺出水的 Ames 试验结果(MR)

试验规模	工艺流程	TA ₉₈ /L·P ⁻¹					TA ₁₀₀ /L·P ⁻¹			
		0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	0.5	1.0	2.0	4.0
小试	原水	3.3	4.8	7.9	11.1		1.5	1.6	1.9	2.1
	T	3.3	4.3	7.2			0.95	1.2	1.2	2.7
	BT		2.4	3.1	4.4	9.6	1.0	1.1	1.4	1.6
	BTC		0.8	1.2	1.4	1.5	0.8	0.9	1.1	1.0
	OBTC		0.9	1.2	1.2	1.6	1.0	1.1	1.1	1.2
中试	原水			1.25	1.63	2.01		0.91	0.83	0.90
	T			3.23	5.11	7.53		0.79	0.91	1.19
	BT			1.42	1.72	2.95		0.79	0.86	1.26
	TC			0.97	0.92	1.33		0.86	0.86	0.78
	BTC			0.88	0.90	0.91		0.76	0.76	0.82

BTC、OBTC 工艺出水对 TA₉₈、TA₁₀₀菌株, 在 5L/皿剂量下, 其致突变活性均降为阴性反应.
与原水相比, 传统处理出水的致突变活性变化不明显; T 与 BT 工艺比较, 传统处理(T)引入生物预处理(B)后, 能使水的致突变活性明显降低. 如在 1.0L/皿剂量下, BT 工艺出水的致突变活性比原水分别下降 60.8%(对 TA₉₈)和 31.3%(对 TA₁₀₀), 但 T、BT 出水的致突变活性依然呈阳性结果. BTC 与 T、BT 工艺比较, 引入活性炭吸附单元技术, 出水的致突变活性显著降低, 并已由致突变阳性转变为阴性. BTC 工艺出水的致突变活性(1.0L/皿)比原水分别降低了 84.8%(对 TA₉₈)和 31.3%(TA₁₀₀). 活性炭可以较完全地去除水中各类致突变物, 是消除水中致突活性的有效方法. OBTC 工艺是在 BTC 基础上又增加了臭氧预

氧化处理, 本实验预臭氧投加量仅为 0.5mg/L , 对组合工艺去除致突变物与改善其他水质指标的效果与 BTC 基本相当。

中试的 Ames 试验水样预处理未调 pH 值, 其余试验方法大致相同。调 pH 值的作用是改变水中存在的有机物的极性, 即所带官能团的电性, 有利于树脂的吸附, 由此所得到的 Ames 试验的致突变活性比不调 pH 值要高得多。从中试结果可看出, 原水的 TA₉₈ 菌株在 4L/皿 剂量才出现阳性结果; T 工艺出水致突变活性增强, 表现的规律性一样, 但相同剂量下的致突变率要低得多; BT 工艺也是在 4L/皿 剂量时才出现阳性。

据报道^[7], 使 Ames 试验产生致突活性物质的特征表现为: 分子量小于 2000u 、弱极性或非极性、疏水性低、含有不饱和键结构(紫外吸收较强)的微量有机物。混凝沉淀主要去除分子量大于 10000u 的有机物; 故传统处理后水的致突活性几乎不减少, 甚至有的升高; 生物处理尽管对分子量小于 500u 的有机物有较好的去除能力, 但主要去除该部分有机物中亲水性较强、紫外吸收较弱的有机物; 臭氧氧化的不完全性只是把大分子有机物氧化成小分子有机物, 不能完全氧化致突活性物质; 活性炭吸附的有效作用范围是 $500 \sim 3000\text{u}$ 的有机物, 且易于吸附非极性疏水性、对紫外吸收较强的有机物。由此可知, 只有活性炭吸附才是最有效控制致突活性物质的处理单元技术。

2.4 水处理工艺的净水效果评价

随着水源水质的日益恶化, 传统处理的功能主要是除浊杀菌, 不能有效去除溶解性有机物、氨氮等, 特别是微量的致突物前体与致突物质。从现有 A 水厂与模拟水处理工艺试验研究的结果看, 受污染水源水采用传统处理(T)工艺, 其出水水质已不能满足人们越来越高的要求, 即难以达到“城市供水行业2000年技术发

展规划”对1类自来水公司水质目标要求; 随着我国经济实力的发展, 只有将生物预处理、臭氧、活性炭深度处理技术应用于现有水厂的工艺改造和指导新的水厂建设, 即采用 BTC、OBT C 工艺, 才能真正达到改善和提高饮用水水质的目的。

3 结论

(1) 该市水源水中有嗅味、凯氏氮、亚硝酸盐氮、 COD_{Mn} 、 BOD_5 、溶解氧、矿物油、锰、酚类、总磷、总氮、大肠杆菌群等, 经常性超 GB3838-88 地面水 Ⅲ类水质标准, 且检出了多种类的微量有毒有害有机污染物。

(2) 现有水处理工艺(T)与 BT 工艺的出水, 均不能达到 2000 年规划水质目标要求, 且 T 工艺出水的致突变活性进一步增强, BT 工艺出水的致突变活性有所降低, 但仍为阳性结果。

(3) 引入臭氧氧化、活性炭深度处理单元的 BTC、OBT C 水处理工艺流程, 能有效去除水中致突物前体与致突活性物质, 实现致突活性由阳性转变为阴性, 能全面净化饮用水水质, 基本达到我国供水行业 2000 年规划目标。

参 考 文 献

- 1 佐谷户安好. 净水处理プロセスにおける変異原性の消長に関する研究. 水道协会杂, 1991, 60(6): 12~19
- 2 山吉 孝雄. 変異原性の变动に するオゾン・粒状活性炭処理効果. 水道协会杂, 1993, 62(7): 28~35
- 3 徐凤丹. 饮用水有机致突变组分的化学分离及其致突变性鉴定. 环境科学, 1985, 6(2): 2~7
- 4 王家玲. D 湖水中有有机污染物致突变性的研究. 环境科学, 1985, 6(1): 2~5
- 5 邱瑞骥. 自来水不同处理单元出水中有机污染物的致突变性研究. 中国给水排水, 1994, 10(2): 12~14
- 6 徐凤丹. 我国典型地区饮水致突变性表征. 环境科学, 1994, 15(3): 1~6
- 7 罗晓鸿. Ames 试验致突变物在净水工艺中的去除研究. 给水排水, 1998, 24(5): 30~32