

# 饮用水中污染物质及处理工艺的研究进展

左金龙/崔福义

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,  
黑龙江 哈尔滨 150090)

# A Review of Studies on Pollutants and Treatment Techniques Development in Water Supply

ZUO Jin-long, CUI Fu-yi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**【摘要】**分析源水中污染物质及其去除技术,国内外饮用水处理工艺采用全流程、多级安全保障技术,包括水源保护与水体修复,原水安全输送,水厂内安全净化,管网水安全输配等,以期将污染物质降至水质标准以下,确保饮用水安全。

**【关键词】**饮用水;处理工艺;水质安全

中图分类号:R123.1

文献标识码:A

文章编号:1004-616X(2007)03-0174-07

**【ABSTRACT】**This paper summarizes the pollutants in raw water and their removal techniques, the water treatment process puts emphases on full-process and multi-layer safety barrier techniques, including water resource protection and water body restoration, raw water safe transport, safe purification in waterworks, safe distribution in pipe etc. Drinking water safety can be ensured by adopting multi-layer safety barrier technique to meet stricter drinking water quality standards.

**【KEY WORDS】**drinking water; treatment process; water quality safe

## 1 水污染对水处理工艺及水质标准的影响

随着经济的快速发展,环境污染使饮用水原水水质日益恶化,与此同时饮用水水质标准却日益严格,因此,加快饮用水工艺的研究,以保证生产出符合卫生标准的饮用水具有非常重要的意义。

### 1.1 水污染对水处理工艺

目前,在我国淡水资源本来十分短缺的情况下,随着经济的快速发展而导致水质污染日益加重,自来水厂被迫使用受污染的水源水生产饮用水,对常规净水工艺效果影响极大<sup>[1]</sup>,主要有:①水中有机污染物大多是带负电荷的化合物,使水的电位升高,要保证一定的出水水质,需要投加大量的混凝剂和预氧化剂,从而增加了水处理成本。②现有的常规工艺对有机物的去除率一般为20%~40%,对氨氮的去除率仅为15%左右,出水中有机物含量仍然很高,加氯消毒后产生新的有机污染物,具有致癌、致畸、致突变(三致)的特性。③有机污染物被输水管管壁上附着的微生物所利用,在配水管网形成非稳定的水,具有三致特性。

### 1.2 水质标准的变化趋势

饮用水水质标准状况是与生产力和分析手段的发展相适应

的,标准直接反映了国家的研究现状和对饮用水水质认识水平。国际上主要的饮用水水质标准有世界卫生组织(WHO)《饮用水水质准则》、欧洲共同体(EC)《饮用水水质指令》、美国环保署USEPA《美国饮用水水质标准》,这3部标准是目前国际上公认的先进、安全的水质标准,也是其他各国制定标准的基础或参照。这3部标准各具特点,在原标准的基础上作了大量修订,突出表现在水质指标数量的增加、微生物和有机物种类、浓度的严格限制。通常水中的污染物质主要分为有机物、无机物、微生物和放射性物质4大类。

我国目前水处理行业实际实施的是2001年的卫生部的《生活饮用水卫生规范》(96项)和2005年建设部的《城市供水水质标准》(101项),新的《生活饮用水卫生标准》国家标准(106项)将从2007年7月1日起执行,上述标准在总体指标上接近国际先进水平,对水厂的投资、设计、运行提出了高要求。

### 1.3 水厂的升级改造

目前我国的主流饮用水处理工艺是“混凝-沉淀-过滤-消毒”的常规处理工艺,其主要目的是去除水中的悬浮物、胶体和杀灭细菌,对于日益污染的原水水质,常规工艺出厂水质无法满足

收稿日期:2007-01-22;修订日期:2007-04-05

作者简介:左金龙(1970-),山东省茌平县,在读博士,给排水工程师,研究方向:给水处理技术。

新的水质标准<sup>[2]</sup>。因此,供水企业必须采取适宜的升级改造措施或开发新工艺,保证对原水中各种污染物质的去除。

## 2 国内外水处理技术的研究现状

### 2.1 有机物污染

近年来,世界经济的持续发展,有机化合物的产量和种类不断增加,对水源造成了极大的危害,有机物污染问题已成为当今水环境质量控制的主要问题和研究热点。

#### 2.1.1 常规指标

常规指标中有氨氮和高锰酸盐指数。现有的常规工艺对高锰酸盐指数的去除率为 20%~40%,对氨氮的去除率仅为 15%左右。

氨氮不仅与饮用水受近期污染有关,而且与饮用水中细菌指标相关。水源中过量氨氮等存在易使藻类大量滋生,消毒时投氯量加大,一些自养性细菌在水处理设备中的滋生,对水的气味有不良的影响。臭氧-生物活性炭(O<sub>3</sub>/BAC)炭滤池对NH<sub>3</sub>-N去除率接近30%。目前去除氨氮的最好方法是生物预处理技术。水温对氨氮的去除效果有一定影响,水温低于5℃去除率下降较快。此法在北方冬季应用受限。高锰酸盐指数是水体中有机污染综合指标,目前国内外通常采用生物预处理、强化混凝、臭氧活性炭等控制方法,可将高锰酸盐指数的去除率提高到40%~60%。

#### 2.1.2 持久性有机污染物

目前国内外对持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)的处理技术主要有以下几种:①对于数量较多且较集中的PCBs污染物,一般采用热分解技术。日本物质工学工业技术研究所将PCBs、水和1%氢氧化钠加到反应温度为450℃和反应压力为300个大气压的超临界反应器中成功地使99.99%多氯联苯分解。②非热技术主要利用化学试剂、微生物和电磁场等来实现POP<sub>s</sub>的处理或销毁,非热技术主要包括:化学脱氯技术、紫外光解技术、溶剂萃取技术、吸附技术、生物降解技术、化学降解技术、γ射线分解技术等。目前,报道较多的是二噁英在水中紫外光或与臭氧联用降解,在TiO<sub>2</sub>固相表面上的催化光降解。日本仓纺公司正在开发采取紫外线和臭氧联用分解水中二噁英的装置,可去除水中99.9%的二噁英。也有研究报道,可把二噁英直接聚合成更高分子量的低毒或无毒化合物,从而达到处理的目的。国内研究发现一种新型的吸附剂,由活性炭载体和含有天然甘油三油酸酯的醋酸纤维素膜构成,该吸附剂对饮用水中微量的狄氏剂(一种POP<sub>s</sub>)去除效果好,可用于吸附痕量POP<sub>s</sub><sup>[3]</sup>。

除DDT在生活饮用水标准中列有指标外,POP<sub>s</sub>的相关环境浓度标准十分缺乏。由于世界各国都已经采取了禁产禁用的措施,因此研究重点是从环境中清除的办法,其主要研究集中在微

生物降解、光催化氧化等方法。

#### 2.1.3 环境激素

直译为“内分泌干扰物”,也称环境荷尔蒙。是指释放到环境中能导致内分泌障碍的化学物质,可以干扰人体正常内分泌功能。在全球约1000万种各类化学物质中,已有70种被确认为环境激素类物质。其中67种均为有机化合物,另外3种为镉、铅、汞金属类物质。

常规工艺对环境激素去除效果不佳,现在多采用吸附法和高级氧化法。研究表明臭氧-活性炭,臭氧催化氧化工艺去除水中微量环境激素,去除率可达80%以上。

#### 2.1.4 硝基苯

硝基苯类化合物是1类强致癌、致突变性的有毒有机污染物,被美国环境保护署(EPA)列为环境优先控制污染物,全世界每年排入环境中的硝基苯类化合物约为3万吨。

硝基苯BOD<sub>5</sub>/COD比值较低,一般在0~0.1,是生物难降解化合物。硝基苯类化合物的分子结构中具有强电子基团——硝基,一般化学氧化手段很难破坏硝基苯类化合物,臭氧、O<sub>3</sub>/UV、光催化氧化、光催化芬顿试剂、超临界氧化已经应用,但这些方法费用高、效率低。通过化学还原手段可将硝基苯还原生成苯胺,反应速度很快,且苯胺易于被生物降解<sup>[4]</sup>。硝基苯对菌种及降解酶要求严格,降解中间产物繁多且具有毒性,因此上述研究仅局限于废水处理<sup>[5]</sup>。

我国去年发生的松花江水硝基苯污染,研究发现常规处理工艺基本上没有去除作用,混凝沉淀去除率仅2%~5%,单纯增加混凝剂的投量没有改善作用;采用化学氧化剂高锰酸钾、臭氧都不能将其氧化;水厂实际研究证明硝基苯容易被活性炭吸附,所以在水厂实际运行中采用粉末活性炭吸附法应对硝基苯污染。不过这只是应急处理措施,以保证水质安全达标。但对分离出的硝基苯如何处理,避免二次污染还有待深入研究。对于水源的硝基苯污染,单一技术无法解决问题,今后物理化学法-生物法联用技术可能会在根治硝基苯污染中发挥重要作用。

#### 2.1.5 藻毒素

近年来富营养化水体水华发生的频率与严重程度都呈现迅猛的增长趋势,在藻体大量死亡分解的过程中,不但散发恶臭,破坏景观,同时释放藻毒素,危害人类饮用水安全。淡水水华已检测到藻毒素特点如表1所示。

微囊藻毒素(microcystins, MC)由于毒性较大,分布广泛,是目前研究较多的一族有毒化合物。此毒素是蛋白磷酸酶-1和蛋白磷酸酶-2A的强烈抑制剂,是迄今已发现的最强的肝肿瘤促进剂<sup>[6]</sup>。流行病学调查显示饮水中的MC-LR与肝癌的发病率高度相关。美国Carmichael等<sup>[7]</sup>于1996~1997年间对美国 and 加拿大的部分市政供水水质的研究发现:水中65%的微囊藻毒素未被去除,

表 1 淡水水华产生的藻毒素

毒素	分子结构	种类数	来源	相对分子质量	致毒方式
球藻毒素	环五肽	7	节球藻	824	肝毒、促肿瘤作用、抑制蛋白磷酸酶
微囊藻毒素	环七肽	> 70	微囊藻、鱼腥藻、念珠藻、颤藻	994~1044	肝毒、促肿瘤作用、抑制蛋白磷酸酶
类毒素-a	仲胺碱	1	鱼腥藻	165	神经毒、去极化神经肌阻碍
类毒素-a(S)	胍甲基磷酸酯	1	鱼腥藻、水华束丝藻	-	神经毒、抑制胆碱酯酶
脂多糖	脂多糖	> 3	微囊藻、颤藻	-	中毒休克、胃肠炎



1/3 的阳性样本超过 WHO 规定的 MC 低于  $1.0 \mu\text{g/L}$  的浓度标准。由此可见,去除藻类后,水中仍残留有溶解的藻毒素,要去除这些藻毒素必须对现有水处理工艺进行改造。

Himberg 等<sup>[8]</sup>对饮用水处理工艺去除微囊藻、颤藻的肝毒素进行了较为系统的研究:

工艺 1 水样  $\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -砂滤-PAC-氯化-出水

工艺 2 水样  $\text{-O}_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -砂滤-氯化-出水

工艺 1 混凝去除部分有机物、藻毒素,活性炭发挥吸附藻毒素的高效性。工艺 2 为  $\text{O}_3$  氧化一部分藻毒素和有机物,然后通过混凝、砂滤彻底去除藻毒素。两种工艺都可取得 100% 的去除率。上述表明单元工艺对藻毒素的去除有限,若要达到较高的去除效率,必须通过工艺组合来实现。

### 2.1.6 消毒副产物

饮用水中消毒副产物 (disinfection by-products) 的形成是由于消毒剂在消毒灭菌的同时,与水中的有机污染物反应,生成对人类健康有害的物质。1974 年 Rook 发现加氯消毒后的水中发现三卤甲烷以来,又在加氯消毒后的水中发现了卤乙酸、卤代酮、卤代腈等多种具三致特性的消毒副产物,这使得氯的使用日渐受到质疑,同样的加氯量条件下,作为预氧化时比作为消毒剂时要产生更多的消毒副产物<sup>[9]</sup>。我国对消毒副产物的研究主要集中在三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs) 测定和生成机制上,对 HAAs 等其它消毒副产物研究均处于起步阶段,亟待深入展开。

为控制消毒副产物,世界各国都加大研究力度,现在可行方法有:①从水处理各环节去除消毒副产物及其前体物。美国 EPA 提出最有效的技术之一是活性炭技术。我国主要采用高锰酸钾或臭氧预氧化,破坏水中消毒副产物前质,降低后氯化过程中消毒副产物生成量。还可以利用后续的生物处理(如生物活性炭)来进一步削减 THMs 生成能力,出水效果极佳。不少生产性试验的结果也证实了该措施的可行性。②更换消毒剂品种。采用替代消毒剂氯氨、臭氧、二氧化氯、UV 等,氯氨可以大幅度降低消毒副产物产生量,保持管网持续消毒能力;二氧化氯不会与有机物反应产生三卤甲烷、卤乙酸等 DBPs,消毒效果好。但只能现场制备,运行管理及成本较高,其副产物为亚氯酸离子 ( $\text{ClO}_2^-$ ) 和氯酸离子 ( $\text{ClO}_3^-$ );臭氧设备复杂、投资大、耗电高,无持续消毒能力,存在甲醛及氧化中间产物等副产物;紫外线消毒无需化学药品,不会产生 THMs 类消毒副产物。但其没有持续的消毒作用,目前只是适用于小水量处理。

## 2.2 无机物污染

### 2.2.1 重金属

由于工业废水没有治理或没有有效处理,许多水源已经监测到重金属浓度,现在研究较多的有汞、镉、铬、铅等重金属。

汞及其化合物属于剧毒物质,可在体内蓄积,进入水体的无机汞离子可转变为毒性更大的有机汞,丰水期江水总汞含量明显高于平水期和枯水期,地表径流使江底沉积汞转变为悬浮态,汞溶解度增大,江水总汞含量也相应提高。

含铬化合物过量对人体是有害的,Cr(VI)比 Cr(III)毒性高 100 倍。弱碱阴离子交换树脂可以选择性去除水源中的痕量 Cr(VI),铁盐共沉淀法可以高效简便去除生活饮用水中铬,操作简便,处理费用低廉。对于含铬量较高  $10 \sim 50 \text{ mg/L}$  的水样,可采用

两段铁盐去除法。除铬率  $98\% \sim 98.5\%$  可将铬彻底除去<sup>[10]</sup>。

镉在自然界中含量很低,水中不超过  $10 \mu\text{g/L}$ 。二价镉离子易溶和氧、有机物可形成复杂化合物。去除的方法有:光催化氧化、化学吸附与沉淀、离子交换法等。一般水源水中镉经过自来水厂混凝沉淀净化处理,可去除原水中镉的  $20\% \sim 30\%$ 。根据碱性条件下镉离子溶解性大幅度降低的特性,采用碱性条件下混凝除镉工艺。在进水镉浓度超标 3~4 倍的条件下,出厂水镉的浓度在  $0.001 \text{ mg/L}$ ,远低于水质标准  $0.005 \text{ mg/L}$ <sup>[11]</sup>。

人饮用含铅量  $0.03 \text{ mg/L}$  以上的水会导致慢性中毒。美国 EPA 对服务于 3 000 万人口的 819 个自来水系统的调查发现铅含量过多,铅来自供水管道及水龙头。规定自来水中含铅量不得超过  $15 \mu\text{g/L}$ ,并建议当自来水中含铅量  $> 15 \mu\text{g/L}$  时,应经过活性炭过滤等处理再供饮用。有研究认为高锰酸钾预处理对水中微量铅的去除效果较好。新生态水合二氧化锰的吸附作用是取得良好除铅的主要因素<sup>[12]</sup>。

### 2.2.2 氟

天然水含氟一般为  $1 \sim 25 \text{ mg/L}$ ,但在一些国家如印度、南非等,浓度远高于  $25 \text{ mg/L}$ 。国内外饮用水除氟的处理方法大约有十余种,其中许多方法尚不成熟,在应用中有一定困难。饮用水除氟技术主要有化学沉淀法和吸附过滤法两大类:活性氧化铝法应用最广的一种饮水除氟方法。氧化铝吸附能力在 pH 值为 5~6 时最强,但采用活性氧化铝除氟时原水中砷含量不能过高。美国得克萨斯州的 Bartlett 镇建造了处理能力为  $90.8 \text{ m}^3/\text{h}$  的活性氧化铝除氟装置,此后 Deseyt Center, Ranch, Gila Bend 等地相继建造  $2650 \sim 5680 \text{ m}^3/\text{d}$  的饮用水除氟装置,效果较好。

我国近年来应用活性氧化铝除氟装置同时,开发了自动频繁倒极技术电渗析除氟技术,得到了迅速发展和广泛应用。90 年代初,在塔克拉玛干沙漠腹地,首次利用反渗透设备制取了淡化除氟水,并达到了我国饮用水卫生标准<sup>[13]</sup>。

### 2.2.3 铁和锰

地下水常常含有过量的铁和锰,严重影响其使用价值,且过量摄入对人体是有慢性毒害。铁、锰在自然界中既能发生生物学氧化、还原,又能发生非生物学氧化、还原。地下水中往往同时含有  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ ,除铁除锰流程的组合和铁、锰去除过程的统一是工程的实际问题。工程上实用的方法可组合成如下几种除铁除锰全流程<sup>[14]</sup>:①是以氯为氧化剂的化学氧化除铁除锰流程。本流程是据  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  两个反应系的氧化还原电位的显著差异而设计的双级过滤流程。先应用氯化铁法除铁(根据原水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度不同,还可设定有无凝聚池和沉淀池),然后再用氯接触过滤池除锰。在原水含锰、含铁量比较小的情况下应用一级过滤池除铁、除锰的流程。②为节省投氯量,可先以空气为氧化剂经接触过滤除铁,然后用氯接触过滤池除锰。③是先用空气氧化接触过滤除铁,然后应用  $\text{KMnO}_4$  除锰。但  $\text{Mn}^{2+}$  含量大于  $1.0 \text{ mg/L}$  时尚需在除锰滤池前设沉淀池。④以空气为氧化剂的接触过滤除铁和生物固锰除锰相结合的流程。原水经曝气后直接进入滤池。该滤池的滤层为生物滤层,存在着以除锰菌为核心的复杂微生物群系。微生物群系的稳定和平衡对除锰的效果至关重要。除铁是在除锰的同一滤层完成的, $\text{Fe}^{2+}$  的氧化机制仍然以接触氧化为主。该滤池同时收到除铁、除锰的良好效果。⑤当地下水含  $\text{Fe}^{2+}$  量

大于 10 mg/L,含  $Mn^{2+}$ 量大于 1.0 mg/L 以上时,采用 2 级曝气级过滤流程。1 级应用接触氧化除铁机制,2 级应用生物除锰机制。

### 2.2.4 硫化物

由于酸雨和矿物废水排放造成饮用水源污染,饮用水中含有硫化氢,造成管网腐蚀、黑水、有味。常规工艺将硫化氢曝气或将其氧化,再通过常规工艺砂滤去除其沉淀物。但剩余硫化氢会与氯或氯氨反应,使管网浊度升高。国外研究采用曝气、过滤、炭吸附、氯处理,但各种方法均不理想。现在多采用化学预氧化,例如采用过氧化氢预氧化或铁催化过氧化氢加常规处理,去除硫化物的臭和味,硫化物的含量为 6 mg/L,硫化物出水浓度为 0.04 mg/L,去除率可达 92%<sup>[15]</sup>。

有研究采用 8 mg/L 氯可完全氧化硫化氢,但不能完全去除水味。而采用 2 mg/L 二氧化氯可完全氧化硫化氢,其副产物氯酸盐和亚氯酸盐超标。因此采用方案是 2 mg/L 二氧化氯反应 10 min,1.5 mg/L 氯反应 30 min。也可采用 3 mg/L 臭氧<sup>[16]</sup>。

### 2.2.5 砷

印度、孟加拉等地因环境地球化学行为异常引起地下水砷含量严重超标,近年来发现该地区有上万人具有明显的砷中毒症状。我国砷含量偏高的地下水主要分布在新疆奎屯、内蒙古大青山麓和黄道之间含水层中。

溶解态砷通常分为亚砷酸盐  $As(III)$  和砷酸盐  $As(V)$ ,  $As(III)$  的毒性较  $As(V)$  高 60 倍,前者常见于还原性较强的缺氧地下水,而后者则主要存在于地表水体。

国内外通常采用预氧化工艺将  $As(III)$  氧化为对固相体系具有更强亲和力的  $As(V)$ ,进而通过吸附、沉淀、阴离子交换、膜过滤等单元工艺将其去除,这是饮用水除砷的重要策略。氯、高锰酸钾、臭氧、二氧化氯等饮用水中常见的氧化剂均具有足够的氧化能力实现  $As(III)$  至  $As(V)$  的转化<sup>[16]</sup>。天然锰砂对砷具有较好的吸附能力,将其作为滤料能有效地去除砷<sup>[18]</sup>。

### 2.2.6 硝酸盐和亚硝酸盐

亚硝酸盐是氮循环的中间产物,可氧化成硝酸盐,可还原成氨。亚硝酸盐在血液中可使血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,后者失去携氧能力,使组织出现缺氧现象。亚硝酸盐可与仲胺类物质反应,生成亚硝胺化合物致癌物质。在水中硝酸氮含量过高可导致肠源性高铁血红蛋白症的发生。硝酸盐在早期的地下水中没有被普遍重视。美国最近对水井的调查勘测发现,超过一半的水井可检出硝酸盐。据估计,约有 1.2% 的公共水井和 2.4% 的农用水井的  $NO_3-N$  含量超过了 10 mg/L 的标准,因此美国关闭了一些污染严重的地下水源井。在欧洲,人口密度的增加使硝酸盐的问题趋于恶化。在我国的不少地区硝酸盐的污染问题已相当严重,但相关研究不多<sup>[19]</sup>。

对于亚硝酸盐污染,主要采用氧化法。但单一的氧化剂处理效果不佳,如二氧化氯对亚硝酸盐氮去除率不到 20%,但使用  $ClO_2$ 、 $O_3$ 、 $Cl_2$  和  $H_2O_2$  协同氧化,可较好地去除水中微量超标的亚硝酸盐氮。

饮用水脱硝酸盐是一个世界性的难题。主要方法有离子交换法、生物反硝化和化学反硝化法、反渗透工艺。饮用水生物脱硝的研究较多,在彻底消除地下水中硝酸盐污染和降低脱硝成本的两个方面,生物反硝化方法都是目前已投入实用的最好的方法,在

欧洲获一致好评。但由于技术的复杂性,其运行费用要比离子交换法高得多。化学催化反硝化被一些学者认为是最有前景的饮用水脱硝酸盐方法。但目前化学催化反硝化离实用化还有相当距离<sup>[20]</sup>。

## 2.3 生物类污染

### 2.3.1 贾第鞭毛虫和隐孢子虫

近年来,在英美等国以饮用水为媒介引起的贾第鞭毛虫 (*Giardia*) 和隐孢子虫 (*Cryptosporidium*) 疾病不断暴发流行,对饮用水安全构成了严重威胁,已经引起世界各国有关部门和专家的关注<sup>[21]</sup>。贾第鞭毛虫和隐孢子虫可通过饮用水传染而致病,常规消毒剂效果较差。贾第鞭毛虫以孢囊 (Cyst) 的形态存在于水中,大小约 8~12  $\mu m$ ; 而隐孢子虫以卵囊 (Oocyst) 的形式存在于水中,大小为 4~6  $\mu m$ 。它们都是单细胞的寄生虫。贾第鞭毛虫致病剂量为 10~100 个活孢囊,而隐孢子虫致病剂量仅为 1~10 个活卵囊。

由于隐孢子虫比贾第鞭毛虫更微小、对消毒剂抵抗力更强、致病剂量更低,在相同条件下,如果隐孢子虫被去除,同时贾第鞭毛虫也会被完全去除。因此,许多研究都将隐孢子虫作为控制目标。通常贾第鞭毛虫和隐孢子虫的去除率以对数形式来表示,即去除率为 90%,相应其对数去除率为 1 log。

常规工艺各单元去除效率如下:通常沉淀对隐孢子虫卵囊对数去除率为 0.5~0.8 log。Dolejs 等<sup>[22]</sup>发现预臭氧氧化对隐孢子虫的去除有明显效果,尽管不能杀死隐孢子虫,但臭氧能改变隐孢子虫卵囊的表面性质,使其易于被混凝中形成的絮体包裹而得以去除。设计和运行良好的混凝沉淀工艺,对数去除率可达到 1.5 log。French 认为<sup>[23]</sup>气浮去除隐孢子虫更为有效,在同样水质条件下,气浮对隐孢子虫的去除比沉淀多一个数量级。在各种条件下气浮对数去除率 > 2 log。工况良好的滤池应是一个有效的屏障。Hashimoto 等<sup>[24]</sup>指出日本常规给水厂快滤池,贾第鞭毛虫和隐孢子虫的对数去除率为 2.53 log 和 2.47 log。Niemiński<sup>[25]</sup>发现,当混凝剂未达到最佳投量,贾第鞭毛虫和隐孢子虫孢囊可穿透双层滤料,穿透点出现在混凝剂投加中断、滤速突然提高、过滤周期结束或滤后浊度增加时。如果处于最佳运行条件(滤后水浊度为 0.1~0.2 NTU 时),贾第鞭毛虫和隐孢子虫的对数去除率可达 3.3 log 和 2.9 log。采用直接过滤和粒状活性炭过滤与砂滤池、双层滤料滤池的效果大致相同。紫外线 (UV) 消毒剂量为 7.5 mJ/cm<sup>2</sup> 和 11 mJ/cm<sup>2</sup> 时,隐孢子虫灭活率分别达到 1 log 和 2 log<sup>[26]</sup>。超滤和微滤已证明对隐孢子虫卵囊有较高的去除率 (> 6 log),其去除的机理是卵囊被膜截留。采用膜过滤技术是去除贾第鞭毛虫和隐孢子虫的有效方法。只要膜设备运行正常,即使进水水质发生变化,一般出水中致病原生动物的数量也都在检出限以下<sup>[27]</sup>。国外已经有许多水厂采用膜过滤工艺,保证了用水安全。

常规水处理技术去除贾第鞭毛虫和隐孢子虫效率不高,膜法能有效去除且效率达 6 log 以上。 $O_3$  与  $ClO_2$  联用、紫外线辐射能有效灭活且效率达 4 log。但膜技术和臭氧活性炭工艺,投资大、技术难度高,对我国现有水厂改造只能逐步推进。常规净水工艺在较长一段时间内仍将是主导工艺。强化常规工艺,重点是强化混凝和过滤,可避免管理上的疏漏。将滤后水浊度控制在 0.3





NTU 以下时,对贾第鞭毛虫和隐孢子虫的对数去除率可达到子 3~4 log。

### 2.3.2 剑水蚤

剑水蚤是小型甲壳动物,体长 0.3~2.0 mm 之间,身体窄长、体节透明,在全球分布极为广泛。剑水蚤具有坚硬而且较厚的外表面,对水体中不良的外界环境具有较强的抵抗能力,难以被传统的氯消毒工艺氧化灭活。剑水蚤在水体中可以以急剧的跳跃作间断的游动,这是其能够穿透滤池的一个重要原因<sup>[28]</sup>。国内外已发生过多起管网水中出现剑水蚤的事故,不仅给用户带来了不良的感官影响,而且剑水蚤是许多致病生物的中间宿主,成为传播疾病的重要媒介,威胁饮用水安全<sup>[29]</sup>。

国内外研究认为剑水蚤最适宜的去方法是:①使浮游动物失去活性;②通过滤料的调整降低滤料间的空隙以及产生表面过滤的效果;③降低滤料的粒径(<0.5 mm)。更具可行性的方法是在生物不能生存的水层上取水。德国 Wahnachtalsperrenverband 净水厂、美国纽约 Ivry 水厂都对工艺进行了改进,取得良好的效果<sup>[30-31]</sup>。而阿根廷罗萨里奥市 Potabilisation 水厂,美国 Lowland river 河水的处理中,发现氯氨对剑水蚤的去除更为有效,可降低 80% 的三卤甲烷的生成而且不影响水体的消毒<sup>[32-33]</sup>。

近年来生物操控技术研究趋热:滤食性的鲢、鳙鱼对浮游生物的生长更具有生物操纵能力,适宜生物量(30 g/m<sup>3</sup>)下鲢、鳙的放养,鲢、鳙的混养(20 g/m<sup>3</sup>)可以有效地抑制剑水蚤的孳生,通过对内源性营养物质的利用,对水体水质的恢复也可以起到积极地促进作用<sup>[34]</sup>。

### 2.3.3 摇蚊幼虫

摇蚊幼虫是水体污染的主要指示生物,国外多将其作为污染物质急性和慢性毒性测试生物。天然水体污染程度加重,直接导致摇蚊幼虫在水体中占优势地位,摇蚊幼虫在水库、湖泊类水源水中大量孳生,大量的摇蚊幼虫随水流进入水处理系统,出现在城市净水工艺中。有时甚至出现在用户的水龙头中。不仅引起人体感官不适,造成社会恐慌,而且病毒和细菌容易寄居其体内,导致疾病传播,危害人体健康。

20 世纪 80 年代后期,美国 Tacoma 的 4 个蓄水池中出现大量摇蚊幼虫。经过治理,污染得以控制。采取控制污染的措施是:封闭、冲洗受污染的开放式蓄水池,避免摇蚊产卵繁殖,在蓄水池的进出口安装精密过滤器,防止摇蚊幼虫和卵进入供水系统。此前英国 Essex 发生摇蚊污染城市供水系统的事件,采取的措施为:清洗消毒水处理构筑物,采用除虫菊酯杀灭净水工艺中出现的摇蚊幼虫<sup>[35]</sup>,除虫菊酯当时被认为是无毒无害的杀虫剂,但之后研究发现除虫菊酯对人的神经系统有一定的损伤。

1987 年美国印第安那州的 Lowell 发生了城市供水系统摇蚊污染。在 Lowell 也采取 Essex 一样清洗消毒等处理措施,但是没有取得明显的效果。一些研究人员发现苏云金杆菌对摇蚊幼虫有显著的杀灭效果,但是美国法律上不允许在饮用水中投加杀虫剂,所以研究人员选择 Cat-floc Ls(食品级聚合物)作为絮凝剂,去除摇蚊幼虫所需的食物——硫化细菌和铁细菌。此后在 Lowell 的供水系统监测中,再未发现摇蚊的存在,因此 Cat-floc Ls 并没有得到大规模应用<sup>[36]</sup>。

在 20 世纪 90 年代早期,在以色列 Tel Aviv 的饮用水系统中

发现摇蚊幼虫大量孳生。一般方法例如排干并清洁蓄水池、喷水、电死摇蚊成虫等方法,效果较差。后采用 shock 氯胺处理工艺进行控制和杀灭,在以色列夏季高峰期,该方法可有效控制摇蚊在饮用水系统中暴发<sup>[37]</sup>。

近些年来,我国水环境污染日益加剧,水体富营养化严重,摇蚊大量孳生。我国广东、北京、天津、上海、江苏、浙江、四川、湖北、湖南和福建等地相继有净水工艺系统中发生摇蚊幼虫污染的报道<sup>[38]</sup>。广州、深圳、汉口水务集团的调查显示,在每年的春夏季节均有不同程度的摇蚊幼虫污染现象发生。主要选用常用的消毒剂,如二氧化氯、液氯、过氧化氢、臭氧、次氯酸钠、高锰酸钾、石灰水等杀灭摇蚊幼虫,再利用后续常规工艺去除,取得了较好的效果<sup>[39]</sup>。

### 2.3.4 藻

因藻类大量繁殖引起的水源污染,造成许多自来水厂被迫减产或停产。藻类及其副产物给传统净水工艺带来的诸多不利影响,主要表现在:使饮用水产生令人厌恶的臭和味;藻类及其可溶性代谢产物是氯化消毒副产物的前体物;影响沉淀效果;滤池运行周期缩短,反冲水量增加,造成管网水质恶化,加速配水系统的腐蚀和结垢。

现有藻类处理方法中,以预氧化-气浮-强化过滤工艺为主。由于采用氯气预氧化存在饮用水安全问题,预氧化剂多采用二氧化氯、臭氧和 PPC 药剂,对不同的水质,采用何种氧化剂需经过技术经济比较后确定。我国实际生产采用 PPC 药剂的水厂较多,加压溶气气浮工艺在全国各地水厂应用广泛,有较好的除藻效果。过滤工艺可根据各地的具体情况采用改进滤料、直接过滤等强化措施,延长过滤周期。

欧美等一些发达国家预氧化除藻剂常采用臭氧,效果好,但设备投资大,运行费用高。预臭氧作用是杀藻,使死亡的藻类易于被后续工艺去除。例如南非 Wiggins 水厂处理含藻量 38.9 万/L 的源水,投加 5 mg/L O<sub>3</sub> 预氧化时的除藻率为 58%,与后续常规工艺联用可将除藻效率提高到 90%<sup>[40-41]</sup>。但有研究认为预臭氧可使藻类悬液 DOC 浓度增加 3 倍,THMFP 增加 10%~30%<sup>[42]</sup>。美国 Wachusett 水库的试验表明,铝盐投加量为 10 mg/L 时,气浮池的除藻效率达 90% 以上。而德国 Wahnback 厂采用独特的三层滤料设计,直接过滤除藻效率达 99.9%。巴黎的 Joinville 水厂处理含有 2000 万/L 绿藻的原水,采用气浮-预滤-慢滤-臭氧-GAC 过滤-消毒工艺,获得极佳的除藻效果(95%~99%),而且运行方式灵活:采用预臭氧+气浮可获 90% 去除率,其后如经过接触过滤及慢滤池处理,可获得藻类 100% 去除率<sup>[43]</sup>。法国奥顿水厂、里昂市 Pape 备用水厂运行资料表明:臭氧和气浮联用可去除 80% 的鞭毛裸藻类或 40% 的丝状硅藻,使水中叶绿素浓度降低 40%~80%。

目前国内外研究的热点是生物调控方法,其原理是利用生态系统食物链摄取和生物的相生相克关系。通过采用特异性微生物“噬藻体”、原生生物捕食、某些鱼类(如鲢鱼、罗非鱼)吞食水华藻类、营建人工生态系统等方法,强化水体自净能力。该工艺成本低,是一个很有前途的方法<sup>[44-45]</sup>。

## 3 水源污染与全流程安全保障技术

随着经济与社会的发展,水污染事件已经进入到了一个高发

期,主要污染物质由过去传统 COD 转变到现在多种污染物质,这些国内外的污染事例给我们许多警示和思索。面对饮用水源中众多的污染物质,常规工艺无法有效去除污染物,满足饮用水水质标准。随着水污染的加重和水质标准的提高,普遍将常规处理工艺分别扩展至上游技术和下游技术,即更注重全流程的多级安全保障技术,具体内容包括水源保护与水体修复,原水输送保质;水厂内安全净化,管网水的安全输配等。

#### 4 展望

供水企业普遍面临原水水质恶化和出厂水水质标准提高的双重压力,面对这一对基本矛盾,针对不同水源中的污染物质,采用全流程的多级安全保障技术,保障饮用水的安全性。今后我国饮用水处理工艺研究重点有以下几个方面:①环境中新合成污染物日益增多,并有不断加重的趋势。水处理工艺针对新的污染物质,加强新工艺、新材料研究,增强去除效果。常规工艺强化是我国现在可行的主要技术手段,根据地区的经济条件不同,可因地制宜采取预处理和深度处理工艺。②现有的大量研究成果,由于种种原因不能推广应用。今后应该加强科技成果的转化力度,对于多元复杂污染和突发事件,现有水厂需要进行大量改造工作,迫切需要科技成果的技术支撑。③我国松花江和北江水质污染凸现,现有水厂技术储备和技术设施严重不足,对此,应在水厂设计阶段增强技术储备,考虑工艺的灵活性和组合性,提高水源预警和应急处理能力。及时有效去除水中污染物质。④目前我国实施饮用水标准总体指标上接近国际先进水平,检测指标有 100 多项,但水厂日常检测不便。如何有效建立综合性指标进行生产性控制,是水厂管理的现实问题。我国“十五”期间做过一些相关工作,但不够深入,今后应加大相关研究的力度。⑤今年中央号召建设社会主义新农村,农村人口是我国人口主要部分,有机污染、含氟、含砷、苦咸水等水质问题较多,针对这些水质问题,应重点建立小型分散给水装置,开发简易高效水处理工艺及设施,保障农村人民的饮用水安全。

#### 参考文献:

[1] 刘宏远,张燕. 饮用水强化处理技术及工程实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005:16~18.

[2] 许保玖. 当代给水与废水处理[M]. 北京:高等教育出版社,2001:24~26.

[3] Jia Ru, Huijuan Liu, Jiuhui Qu. A novel composite adsorbent: its preparation and application to the removal of POPs from drinking water: 1st IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference & Exhibition[C]. Singapore, 2005.

[4] Bella LS, Devlinb JF, Gillhamc RW. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene[J]. *Journal of Contaminant Hydrology* 2003, 66:201~217.

[5] Jun Ma, Minghao Sui, Tao Zhang, et al. Effect of pH on MnOx/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. *Water Research*, 2005, 39: 779~786.

[6] Lawton LA, Edwards C, Beattie KA, et al. Isolation and characterization of microcystins from laboratory cultures and environmental samples of microcystins aeruginosa and from an associated

animal toxicosis[J]. *Nat-Toxins*, 1995, 3(1): 50~57.

[7] Carmichael WW, Azevedo SO, An JS. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins [J]. *Environ Health Perspect*, 2001, 10(9):663~668.

[8] Himberg K, Keijola A M. The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from Mycrocystins and Oscillatoria cyanobacteria: a laboratory study[J]. *Wat Res*, 1998, 23(8):979~984.

[9] Cozzolino L, Pianese D, Pirozzi F. Control of DBPs in water distribution systems through optimal chlorine dosage and disinfection station allocation[J]. *Desalination*, 2005, 176: 113~125.

[10] Zhao Xuan, HiWolfgang H, Yun Gui chun. Elimination of Cadmium trace contaminations from drinking water [J]. *Water Research*, 2002, 36(5):851~858.

[11] Skubala L R, Meshkova NK, Rajhb T, et al. Cadmium removal from water using thiolactic acid-modified titanium dioxide nanoparticles[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148: 393~397.

[12] 马军,余敏,刘伟. 高锰酸钾预处理去除饮用水中微量铅效能研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报,2000,33(3):35~38.

[13] 聂梅生. 水资源及给水处理 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2001:805~835.

[14] Cole C, Charles AS, William E. Hydrogen Peroxide, A New Addition to Conventional Methods of Treating Hydrogen Sulfide in Potable Water [C]. ASAE Publ 1-79, Proc of the Domest Water Qual Symp (for Individ Water Syst), 3rd, Qual Water for Home and Farm, St Louis, MO, USA, 1979:147~157.

[15] Audrey DL, Blake JR, Johna J. Hydrogen sulfide and turbidity control using catalysed oxidation coupled with filtration for groundwater treatment[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 2004, 53(5): 325~337. and *Technology - AQUA*, 2004, 53(5): 325~337.

[16] Ortenberg E, Groisman L, Rav-Acha C. Taste and odour removal from an urban groundwater establishment - a case study [J]. *Water Science and Technology*, 2000,42(1):123~128.

[17] 刘锐平. 高锰酸钾及其复合剂氧化吸附集成化除污染效能与机制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2005:9~40.

[18] Chakravarty S, Dureja X, Bhattacharyya G, et al. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore[J]. *Wat. Res.* 2002, 36(3): 625~632.

[19] 范彬,曲久辉,刘锁祥,等. 饮用水中硝酸盐的脱除 [J]. 环境污染治理技术与设备,2000,1(3):44~47.

[20] 梅翔,高廷耀. 水源水生物处理工艺中亚硝酸盐氮的去除[J]. 环境科学与技术.2000, 91(1):3~7.

[21] Craun GF, Hubbs SA, Frost F, et al. Waterborne outbreaks of Cryptosporidiosis[J]. *JAWWA*, 1998, 90(9):81~91.

[22] Dolejs P, Ditrich O, Machula T, et al. Occurrence and seperation of Cryptosporidium oocyst in drinking watertreatment [J]. *Wat Sci Tech*, 2000, 41(7):159~163.

[23] French K, Guest RK, Finch GR, et al. Correlating Cryptosporidium removal using dissolved air flotation in water treatment[J]. *Wat Res* 2000,34(16):4116~4119.



- [24] Hashimoto A, Kunikane S, Hirata T. Prevalence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in the drinking water supply in Japan[J]. *Wat Res*, 2002,36(3):519-526.
- [25] Nieminski EC, Callahan M. Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration[J]. *JAWWA*, 1995, 87(9):96-106.
- [26] Mofidi AA, Rochelle PA, Leon RD, et al. Disinfection of *Cryptosporidium Parvum* with polychromatic UV light[J]. *JAWWA*, 2001,93(6):95-109.
- [27] Hirata T, Hashimoto A. Experimental assessment of the efficiency of microfiltration and ultrafiltration for *Cryptosporidium* removal [J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 38(12):103-107.
- [28] 崔福义,林涛,刘冬梅,等. 氧化剂对剑水蚤类浮游动物的灭活效能及影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(2):143-146.
- [29] Lusse B, Clasen J. Studies on the planktonic rotifer *notholca caudata* with regard to drinking water purification[J]. *Aqua AQUAAA*, 1991, 40(6):380-384.
- [30] Motile A. Improvement of Slow Sand Filtration: Application to the Ivory Rehabilitation Project[R]. *New York: John Wiley and Sons*, 1988:47-89.
- [31] Bernhardt H, Lusse B. Elimination of zooplankton by flocculation and filtration[J]. *Aqua AQUAAA*, 1989,38(1):23-31.
- [32] VASQUEZ HP. Removal of microorganisms by clarification and filtration processes: national report Argentina[J]. *Water Supply*, 2000,16(1-2):213-215.
- [33] Mitcham RP. Free chlorine versus ammonia-chlorine: disinfection, trihalomethane formation, and zooplankton removal[J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1983,75(4):196-198.
- [34] 崔福义,林涛,马放,等. 水源水中水蚤类浮游动物的孳生与生态控制研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2002,34(3):399-403
- [35] Bay E C. Chironomid (Diptera: Chironomidae) larval occurrence and transport in a municipal water system[J]. *Journal of the American Mosquito Control Association*, 1993,9(4):275-284.
- [36] Michael KA. New strategies for the control of the parthenogenetic *Chironomid*[J]. *Journal of the American Mosquito Control Association*, 1997,13(2):189-192.
- [37] Broza M, Halpern M, Teltsch B, et al. Shock chloramination: potential treatment for Chironomidae (Diptera) larvae nuisance abatement in water supply systems[J]. *Journal of Economic Entomology*, 1998,91(4):834-840.
- [38] 张瑞雷,王新华,周令,等. 城市供水系统摇蚊污染发生与防治研究[J]. 昆虫知识,2004,41(3):223-226.
- [39] 周令,张金松,雷萍,等. 净水工艺中红虫污染治理的研究动态[J]. 给水排水,2003,29(1):25-28.
- [40] Rencken GE. Ozonation at wiggins water purification works, Durban, South Africa[J]. *Ozone Science & Engineering*, 1994,16:247-261.
- [41] Rositano J, Newcombe G, Nicholson B. Ozonation of NOM and Algal Toxins in Four Treated Waters[J]. *Water Research*, 2001, 35(1):23-32.
- [42] Jeanine DP. James. KE. Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae[J]. *Water Science and Technology*, 1998, 37(2):49-55.
- [43] Antoine M, Bénédicte W. Preozonation coupled with flotation filtration: successful removal of algae[J]. *Water Science and Technology*, 2000,37(2):65-73.
- [44] Hakan T, Arnold GE, David EB. Filtration of green algae and cyanobacteria by Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*, in the Partitioned Aquaculture System[J]. *Aquaculture*, 2003,215:93-101.
- [45] Hejzlar J, Dolejs P. Effect of bio-manipulation on the structuring of the planktonic food web and water treat ability by coagulation [J]. *Water Science and Technology*, 1998,37(2):129-135

(上接第 173 页)

- [1]. 卫生研究,2004,33(3):427-429.
- [2] 赵清,舒为群,李国平,等. 纯净水净化水凉开水自来水的水质分析及其卫生学意义[J]. 重庆环境科学,2001,10(5):46-48.
- [3] 舒为群,田怀军,邱志群,等. 国民常用四种饮水的非挥发性有机物及其致突变活性研究[J]. 水处理杂志,2003,29(2):73-77.
- [4] 邱志群,舒为群,田怀军. C市枯水期饮用水环境中有机污染物对原代大鼠肝细胞 DNA 的损伤. 第三军医大学学报,2003,25(5):423-426.
- [5] 邱志群,舒为群,田怀军. 4种饮用水中有机提取物的遗传毒性研究[J]. 中国公共卫生,2003,19(6):692-693.
- [6] 舒为群,赵清,李国平,等. 长期饮用纯净水对大鼠心肾相关指标的影响[J]. 中国公共卫生,2002,18(6):706-708.
- [7] 舒为群,李国平,赵清,等. 长期饮用纯净水凉开水净化自来水后大鼠血清矿物元素水平的比较 [J]. 第三军医大学学报,2001,23(11):1267-1270.
- [8] 赵清,高京生,舒为群,等. 纯净水对大鼠体质量、饮食饮水量及心脏镁锌铜含量的影响[J]. 中国临床康复,2005,9(23):84-86.
- [9] 李国平,舒为群,赵清,等. 不同水质饮用水对大鼠骨骼生长发育的研究[J]. 环境与健康杂志,2001,12(5):345.
- [10] 赵清,舒为群,卓鉴波. 纯净水对大鼠生殖功能的影响[J]. 第三军医大学学报,2002,24(9):1073-1075.
- [11] 张照英,舒为群. 纯净水对血脂及相关指标的影响[J]. 中国公共卫生,2003,19(11):1294-1295.
- [12] 张照英,舒为群. 长期饮用纯净水对血脂、钙镁离子、丙二醛、一氧化氮和血内皮素含量的影响 [J]. 中国动脉硬化杂志,2003,11(4):367-368.
- [13] 赵清,舒为群,高京生,等. 饮用纯净水对大鼠肝脏 LDLR 基因表达的影响[J]. 中国公共卫生,2005,21(3):275-276.
- [14] 赵清,高京生,舒为群,等. 饮用纯净水对大鼠肝脏载脂蛋白 A1 和 B 基因表达的影响[J]. 第三军医大学学报,2005,27(11):1083-85.
- [15] 赵清,舒为群,高京生. 饮用纯净水对大鼠脂代谢酶及载脂蛋白的影响[J]. 第四军医大学学报,2004,25(10):945-973.