

水源水质污染与给水深度处理技术

清华大学环境科学与工程系 王占生 刘文君

水源水质污染

过去给水工作者主要的任务是去除水中浊度与细菌病毒,因此只要控制住浊度(感官性状)与余氯(消毒剂),水就可以饮用。因为当时水源比较清洁,污染较小,但经过几十年的发展水源已受到不同程度各种各样的污染。

一、无机离子污染

上世纪 50 年代重金属为主的有毒有害物质曾是重点关注的危害健康的污染物。当时日本经济发展较快,环保没跟上,曾发生地区性汞引起的水俣病和镉引起的痛痛病。由于污染源少,一旦发现通过内部处理,多数获得缓解。

二、有机物污染

有机物的人工合成,促进了社会发展,方便了人们的生活。目前已合成的化学物质达到 1000 万种,经常使用的有 7-8 万种。但是它们是双刃剑,造福于人类也危害人类,由于生产、使用与废弃等过程不当,已经对环境造成了污染,引发环境安全危机。它们通过食物链又进入人体产生种种危害与潜在威胁。

随着分析技术的飞速发展,仪器分析技术广泛应用,水体与饮用水中有机物曾成为研究热点。1981 年报道在世界范围内水体中共检出 2221 种有机物,其中饮用水中检出 765 种有机化合物。

美国环境保护署提出水体中 129 种应优先控制污染物名单(俗称黑名单),其中 114 种为有机污染物。我国曾提出适合我国国情的黑名单,包括 14 类 68 种,其中有机物为 58 种。

应优先控制有机物中均包括了挥发性卤代烃,其中三氯甲烷、溴仿等物质是消毒副产物,而多氯联苯、氯丹、二口英、氯酚、邻苯二甲酸脂、部分杀虫剂等是内分泌干扰物或是可疑的内分泌干扰物。

国际上有两本关于环保的经典名作:

1.1962 年 Carson“寂静的春天”,书中指出 DDT、666 等难降解的有机氯类农药所带来的生态灾难,引起了全世界公众的关注。

2.1996 年 CoLborn 在“我们被偷走的未来”一书中进一步指出,生物体长期暴露于低浓度的有机合成化合物下将存在潜在危害,生殖生长能力逐渐降低并最终导致种群灭绝。该书的内容使人们再次认识到内分泌干扰物质对人类和野生动物

可能造成的危害。

三、内分泌干扰物

上世纪 90 年代人们关注到内分泌干扰物对野生动物与人类的危害。1996 年美国环保局列出 60 种内分泌干扰物。1997 年世界野生动物基金会列出 68 种。1998 年日本在全国范围内进行了水环境中的内分泌干扰物普查并于 1999 年公布了 75 种内分泌干扰物。

内分泌干扰物一般具有类似于激素的结构或功能,可以模拟激素的作用与受体相结合,从而干扰生物体的正常生理功能。作用机理是:进入生物体的内分泌干扰物与生物体本身的激素竞争靶细胞上的受体,产生阻碍作用,影响内分泌系统与其他系统的互动作用。

内分泌干扰物的危害主要有以下三方面:

1.干扰生殖系统功能和生物体正常发育,生殖机能下降或出现异常生理现象;

2.干扰免疫系统正常功能,降低生物体的免疫力,具有致癌性,容易诱发肿瘤;

3.干扰神经系统正常功能与发育,损害神经系统导致行为失控等反常现象。

内分泌干扰物质主要是农药、除草剂、灭菌剂、涂料、塑料增固剂等。

在野生动物方面已经导致海豹、海豚、秃鹰、银鸥、短吻鳄、水貂等多种动物大量死亡;

1995 年,研究者发现在美国佛罗里达州的阿伯谱卡湖中,雄性短吻鳄雌性化,阴茎萎缩到正常的 1/2-1/4,其血液中的雄性激素在减少,在鳄鱼卵中被检出 5-8mg/L 的 DDT,新生的卵子有较高畸形发生率,因此被认为是湖周围的化学公司将 DDT 衍生物,DDE 和狄氏剂等农药未经去除直接排入湖中造成的。

对水生鱼类研究发现,壬基酚进入鱼体后可导致鱼类雌性化,雄性鱼生殖腺退化,体内出现只有雌性有的卵黄蛋白原,幼鱼出现变态发育。

野生鸭求偶交配等行为异常,繁殖率下降。蛙类胚胎发育受抑制,幼蛙性成熟期延长。

一些鸟类种群减少,生殖力下降,卵壳变薄、孵化率降低,胚胎发育过程中出现变态,雄性生殖腺雌性化。

海豚、鲸鱼集体自杀,失去辨别能力,因为他们追逐海船,

·专家论坛·

船体涂料(采用三丁基锡、三苯基锡等防治贝类附着)还有鱼网防腐剂影响神经系统所致。受影响的还有螺丝,已发现雌性螺丝具有雄性生殖器阴茎及输精管现象。

在野生动物中呈现的问题已经逐渐在人类群体中出现。

婴儿先天性畸形增多,新生儿免疫力下降,儿童性成熟提前。

生殖系统癌变病例增加:男性睾丸癌患者1979~1991年增加了50%,全球每年约有120万妇女确诊为乳腺癌,50万妇女死于乳腺癌,发病率以每年5~20%速度上升;子宫癌发病率也急剧上升。

1992年丹麦卡尔桑德等人通过20多个国家15,000人调查得出结论,从1940年到1990年50年间人类精子数量不断下降,精子密度下降50%,精液量减少25%,生殖系统功能下降,他们指出是环境污染造成,引起了国际上震动。

20世纪40年代我国男性平均精子密度6,000万个/ml,90年代只有2,000万个,精子活度也大幅下降,1981~1996年16年间全国39个市万名男子精液量、数目、活动能力下降10.3、18.6和10.4%,工业化地区更明显。

西方发达国家约有20%夫妇苦于没有孩子。1998年底我国医学部门统计目前我国每8对夫妇中有一对不育。

日本东京大学医院妇产科专家堤治教授对36名不孕妇女检查,卵巢里都有环境激素双酚A,平均浓度2.38ng。双酚A常用来制造餐具等生活用品,日本年产量35万吨(日本农业新闻)。

日本综合研究生院大学教授高田尚之等人通过研究证实:决定包括全人类在内的哺乳动物性别的性染色体中,雄性染色体经过漫长的岁月逐渐退化和小型化。牛津大学人类遗传学教授布赖恩·赛克斯指出:决定一个婴儿是男性的Y染色体在以快的速度"衰退",他引用患不育症的人越来越多的事实证明,在5,000代,即12.5万年之内所有男人中有1%有生育能力。据北美洲统计女婴数已超过男婴。

由上所述,可见内分泌干扰物对人类今后的生存和繁衍形成巨大的威胁。

北京大学胡建英教授对重庆嘉陵江,长江水源地江水与自来水中壬基酚进行测定,壬基酚是非离子表面活性剂(壬基酚聚氧乙烯醚)在生产使用过程进入环境,在好氧与厌氧条件下被生物分解后产生。测定结果,江水中壬基酚0.05~7.5 $\mu\text{g/L}$,自来水中为0.1~2.73 $\mu\text{g/L}$ 。国外研究水中10 $\mu\text{g/L}$ 对鱼有影响,按十倍安全系数计,环境标准被建立为1 $\mu\text{g/L}$,水厂常规工艺壬基酚去除率约有60%。重庆自来水中最高达2.73 $\mu\text{g/L}$ 值得引起重视。

清华大学进行的试验表明,常规工艺去除壬基酚约70%,加活性炭净化可去除90%。

四、其他值得关注的有机污染物

1.汽油中添加剂铅的替代物甲基-t-丁醚(MTBE),已被证实是强致癌物,美国已在地下水中检出,引起社会关注,而我国不用铅的时间尚短,也还未得到重视。

日本2004年的水质标准中水质管理目标设定项目中已列入限值为0.02 $\mu\text{g/L}$ 。

2.藻毒素

我国绝大多数湖泊,水库都遭受不同程度污染,水中氮、磷含量增多,富营养化严重,致使藻类疯长。一些藻类能产生毒素,成为饮用水水质安全的障碍。微囊藻毒素最为多见,研究比较集中,它的生物活性之一是肝毒作用,可引起急性肝中毒,有极强促进肝癌形成作用。某些地区的高肝癌发病率与饮用水中微囊藻毒素有关,国内外均有藻毒素毒害鱼、鸭、牛、羊、鸟类与人类的报道。我国将藻毒素的一种微囊藻毒素-LR的上限定为1 $\mu\text{g/L}$ 。

3.抗生素

当前国际上普遍关注水中抗生素的问题。细菌、病毒长期暴露在微量浓度的抗生素的环境下,将逐渐产生抗药基因,逐代遗传,人们体内积累抗生素,今后人类得病后,现有抗生素的有效性值得质疑。北京大学胡建英教授已在天津引黄水源地,郑州黄河水源地水中检出抗生素。

五、微生物污染

随着科学技术的发展,分析仪器的灵敏度提高,微生物检测鉴定技术的进步,将会不断发现新的致病微生物种类,如上世纪发现的0-157、军团菌、隐孢子虫、蓝氏贾第鞭毛虫等。因此微生物数目将永远随人类活动规律的扩大而不断增加,层出不穷。

对于不同种类的微生物需要的消毒条件不尽相同,不同的消毒剂其剂量与消毒时间有较大差异,如在目前水厂消毒条件下,加氯就很难杀灭隐孢子虫与蓝氏贾第鞭毛虫。建设部新颁发的城市供水水质标准中首次在我国将两虫都定为每10L水中小于1个。

因急性微生物危险要大于长期致癌风险,预计今后将对微生物的控制更为严格。

综上所述,水质已受到不同程度污染,污染成份越来越复杂,已经不是沿用上百年的常规处理工艺(混凝沉淀、过滤、消毒)所能去除,必须采用能够去除微量有机污染物的氧化、吸附、生物降解等技术的综合工艺,才能制成安全干净的自来水,确保居民身体健康。

不同水源水质的给水深度处理技术

我国水污染防治法与其实施细则明确规定:集中式生活饮用水地表水源地一级保护区,其水质同地表水环境质量标准(GB3838-2002)Ⅱ类,现将Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ类中耗氧量(高锰酸

盐指数)与氨氮项目中的限值列于表 1。

地表水环境质量标准基本项目标准限值 表 1

项目	II	III	IV	V
耗氧量	4	6	10	15
氨氮	0.5	1.0	1.5	2.0

当前我国地表水源很少达到 II 类,大多数在 III 类。

标准中指出:“集中式生活饮用水地表水源地水质超标项目经自来水厂净化处理后,必须达到生活饮用水卫生规范”的要求,因此结合水源水质研究不同净化技术非常必要。根据清华大学环境工程科学与工程系近年来的研究结果叙述如下。

一、生活饮用水水质卫生规范中明确规定:耗氧量 $\leq 3\text{mg/L}$,氨氮暂无限值(建设部供水水质标准规定 $\leq 0.5\text{mg/L}$),水源水质中规定耗氧量 $\leq 4\text{mg/L}$ 。采用传统的处理工艺,即混凝沉淀-过滤-消毒,即能满足规范规定:耗氧量(COD_{Mn}) $\leq 3\text{mg/L}$ 。常规处理能去除 COD_{Mn} 30~40%。

氨氮传统处理去除甚微,只有在消毒技术中能被氯氧化成氯胺,但一般要求去除 1mg/L 氨氮需加 $7\sim 8\text{mg/L}$ 氯。

如果滤池进水中不含氯,则滤池中滤料层必将有氢氧化菌,能去除部分氨氮。假使采用活性炭滤料,其上长有生物膜也能多除氨氮。但因水中溶解氧有限。最多能去除 2mg/L 氨氮。所以可以认为 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 4\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 3\text{mg/L}$ 时,传统工艺可以达到 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 3\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 0.5\text{mg/L}$ 。

二、水源水质中耗氧量 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 6\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 3\text{mg/L}$

COD_{Mn} 通过强化混凝(多用混凝剂、调节进水的 pH 值等方法)与快滤池改造成活性滤池(滤料上部以活性炭代替砂,或整层换成活性炭),即:传统处理(强化混凝,活性滤池)可使 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 3\text{mg/L}$,但混凝调 pH 费用较高,多加不经济,此时可改为:传统处理+深度处理(O_3+BAC),以上两种工艺都可将 NH_4^+-N 控制在 0.5mg/L , $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 3\text{mg/L}$ 。

三、水源水中 $\text{COD}_{\text{Mn}} < 6\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} > 3\text{mg/L}$

考虑到 NH_4^+-N 只能依靠活性滤池或生物活性炭滤池去除,而且滤池去除 NH_4^+-N 最多 2mg/L (不能曝气)。原水 NH_4^+-N 高时 $> 3\text{mg/L}$,应采用生物预处理先去除 NH_4^+-N 大部分,小部分剩余 NH_4^+-N 由后续滤池去除,也即:生物预处理+传统处理+深度处理。

四、水源水中 $\text{COD}_{\text{Mn}} > 6.0\text{mg/L}$, $< 8.0\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} < 3.0\text{mg/L}$

因深度处理中 O_3+BAC 与传统处理结合的工艺可以去除

$\text{COD}_{\text{Mn}} 50\sim 60\%$,也即一级 O_3+BAC 需水源水控制 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 6.0\text{mg/L}$ 。

当 COD_{Mn} 在 $6.0\sim 8.0\text{mg/L}$ 时,需采用两级 O_3+BAC ,即传统处理+ $\text{O}_3+\text{BAC}+\text{O}_3+\text{BAC}$,此时传统处理加两级 O_3+BAC 约可去除 $\text{COD}_{\text{Mn}} 70\%$,可保证达到 $\text{COD}_{\text{Mn}} \leq 3.0\text{mg/L}$ 。

五、水源水具有高氨氮,高有机污染 $\text{COD}_{\text{Mn}} 6.0\sim 8.0\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} > 3\text{mg/L}$,此时需再采用生物预处理以减轻后续处理的负担与保证出水 $\text{NH}_4^+-\text{N} \leq 0.5\text{mg/L}$,即:生物预处理+传统工艺+两级 O_3+BAC 。

预处理与深度处理技术投资与运转费用 表 2

技术	单位水量投资 元 / m^3/d	单位水量运转费 元 / m^3 (包括折旧)
生物预处理	80~120	< 0.05
O_3+BAC	250~300	0.2~0.3
超滤膜	国内 300 国外 600	
纳滤膜与反渗透	600~800	

六、水源水 $\text{COD}_{\text{Mn}} > 8.0\text{mg/L}$, $\text{NH}_4^+-\text{N} > 3\text{mg/L}$

一般情况,应该改换水源,如仍需用此水源,则须采用膜技术(纳滤膜或反渗透)。但膜技术投资高,运行管理复杂(主要是洗膜),尚需摸索经验。

根据目前统计的数据,对以上诸技术去除 COD_{Mn} 、 NH_4^+-N 其基建设备投资,运行费列于表 2。

根据以上所述,当水源水质条件受限制,原水耗氧量 $4\sim 6\text{mg/L}$,氨氮 $< 3\text{mg/L}$ 时,采用增加 O_3+BAC 就可达到出水要求,此时基建投资增加约 $250\text{元}/\text{m}^3/\text{d}$,运转费约 $< 0.3\text{元}/\text{m}^3$ 。

如氨氮 $> 3\text{mg/L}$,再增加生物预处理时,基建投资增加约 $370\text{元}/\text{m}^3/\text{d}$,运转费 $< 0.35\text{元}/\text{m}^3$ 。

各地政府应协调好水价(优质水价),在自来水费增加 $0.3\text{元}/\text{m}^3$ 情况下,可招标吸收民营资本进行提高自来水水质的工程投资。工程约在一年内可以完成收到提高水质的效果。

至于管网改造的问题,则要逐年进行,投入要比净水厂改造费用大,时间需长些,待管网改造好,整个城市就能接近国际先进水平。即使管网暂缓改造,只要净水厂工艺得到改造,就能保证居民喝到干净安全的水。

注:此篇文章是王占生教授在“城市供水水质管理工作会议”上的发言。王占生教授现任水工业学会给水委员会副主任兼给水深度处理研究会董事长。

(上接第 1 页) 扩大与世界各国水领域学术界和企业界的交流与合作,有效解决我国面临的水资源短缺与用水需求不断增长的矛盾。此外,今年 10 月中旬我部会同科技部和国家环保总局,共同发起“首届中国城市水务发展战略国际研讨会暨水处理新技术与设备博览会”。这次会议既是为推进我国城镇水

务市场化改革,促进城镇水处理技术创新而召开的会议,同时也是明年世界水大会的预备会议。预计届时将有 1000 多名来自国内外的专家学者、政府官员和实业家就有关政策法规、管理体制、技术与工程实践等方面展开研讨与交流。