

建筑工程情报资料

第8242号

内部资料

国外污染源净化技术

中国建筑科学研究院建筑情报研究所

一九八二年三月

中国出版集团 中国出版

中国出版

中国出版

中国出版集团 中国出版

中国出版集团 中国出版

中国出版集团 中国出版

前 言

自第二次世界大战之后，特别是六十年代以来，不少地区饮用水水源的水质日趋恶化；同时，随着水质分析技术的逐渐改进，原水和饮用水中能测得的微量污染物质的种类不断增加。这些微量污染物质主要来自工业废水，城市生活污水和农业的排放水，地面的雨水迳流以及水质净化过程的本身。从而，使人们在饮用水的水质净化中碰到了新的问题。为此，许多国家对饮用水水质标准作了相应的修改，并加强对水源水质的保护，同时，在水质净化技术上作了大量的研究工作，提出了许多可行的净化工艺流程。

当前，我国与世界上许多国家一样，在饮用水供给方面也面临着两大问题，即水的需求量大于供水能力，和供水水源受到工业、农业和生活污水的污染有日趋严重之势。为此，我们对污染水源水质净化这个新问题，搜集了国外有关技术资料，并加以汇集，可供有关人员参考。

建筑情报研究所情报室

一九八一年十二月

目 录

一、水中污染物质的种类及危害	(3)
(一) 污染物质的种类	(3)
(二) 污染物质的检测分析	(6)
(三) 污染物质对生物的危害	(8)
(四) 饮用水中各种污染物的允许标准	(9)
二、污染物质的控制和净化技术	(10)
(一) 保护水源水质	(11)
(二) 水体污染物质的监视	(12)
(三) 设置蓄水库改善原水水质	(13)
(四) 分质供水系统	(15)
(五) 控制三卤甲烷的形成	(15)
(六) 人工合成有机化合物的去除	(24)
三、污染水源水质净化工艺流程	(32)
四、净化费用的估计	(35)
五、自来水厂实例	(35)
六、主要参考资料	(54)

国外污染水源净化技术

工业的发展,人口的集中,使许多河道受到不同程度的污染。人们对饮用水水源河道的污染程度尤为关切,并做了大量的调查研究工作,为净化工作提供科学的依据。

英国1980年对英格兰和威尔士的河道的水质进行了普查,调查结果表明:在不受潮汐影响的河道中,有75.9%未受污染,16.6%属可疑,4.2%受到某种程度的污染,3.3%受到严重的污染;在受潮汐影响的河道中,49.6%未受污染,25.1%为可疑,14.8%受到某些程度的污染,10.5%受到严重的污染⑥。

芬兰的河道,在七十年代前受到严重的污染,而七十年代以后,污染程度有所缓和。目前约有2.0%的湖面受到了严重污染,20%的湖面受到了污染。河道总长度的10%受到工业、市政和农业的污染⑦。

法国巴黎,水源河道自六十年代末开始严重恶化,水中含有大量的有机物和氨。其中瓦兹河主要受工业引起的污染,塞纳河由工业和城市污水引起,而马恩河以农业污染为主。1978年因突然的排泄物,使水厂降低产水量或临时性停产的事故,瓦兹河高达五次之多。1978年时,它们的水质状态列于表1和表2中⑧。

法国鲁昂,一直以塞纳河两岸的地下深井水作为水源。由于受到农业排放水,工业废水的影响,使井水中氨含量逐年增高,1968年时只有0.3毫克/升,1975年就猛增到2.6毫克/升⑨。

巴黎郊区水源河道一般污染物质浓度 表1

污染物质(毫克/升)	塞纳河	马恩河	瓦兹河
氨	0.6	0.3	0.8
硝酸盐	3	2	4
总有机碳	5.3	5	7

巴黎郊区水源河道微量污染物质浓度 表2

微量污染物质(微克/升)	塞纳河	马恩河	瓦兹河
氯仿提取物	700	600	800
邻苯二甲酸盐	2500	1000	13000
三氯甲烷	5	3	20
四氯化碳	0.1	0.05	0.4
四氯乙烯	0.2	0.3	1.8

荷兰莱茵河下游河段,在1978年到1979年期间进行了检测,测得的污染物质竟达500多种,但它们的含量一般都较低。主要的微量污染物质是氯硝基化合物,其中O-氯硝基苯为1微克/升,m-氯硝基苯为3微克/升,p-氯硝基苯为1微克/升。另外的主要污染物质是有机氯化物,在阿姆斯特丹水厂的进水中,三氯甲烷含量达20~100微克/升。还有双醛,在莱茵河中,平均为4微克/升,最高达15微克/升。在海牙水厂的进水中,双醛达50微克/升。有机氯化物(EOCl)1976年为12.9微克/升,1977年为17微克/升。在阿姆斯特丹水厂进水中,总硝基芳香族化合物为17微克/升,总芳基胺达12微克/升。

西德莱茵河自1950年以来,不断受到污染,水体中有机物和无机物含量有增无减,甚至超过要求。近年来为防治污染,加强了污水净化处理工作,使河水水质有所改善。如莱茵河杜伊斯堡河段水质,其中氯化物1971年为210毫克/升,1975年约140毫克/升,1976年为200毫克/升;硫酸盐含量1971年为110毫克/升,1975年为70毫克/升,1976年为90毫克/升;COD含量各年分别为22毫克/升、17毫克/升、17.5毫克/升;溶解性有机氯化物分别为7、5、6毫克/升(Hamborn河段);而Wittlaer河段,溶解性有机氯化物,1976年达132微克/升,1977

年为106微克/升, 1978年降到85微克/升^⑤。

西德汉诺威市富尔贝尔地下水水厂, 1969年氨含量为33毫克/米³, 1979年达60毫克/米³, 而有机碳含量为10克/米³。

⑤ 美国环保局对莱茵河水质调查, 本图略。

西德北部的维塞尔河含有腐植酸和氯化物, 沿该河河段的变化状况见图1。韦尔德水厂1980年2~4月间测得的腐植酸含量高达6.0毫克/升^⑥。

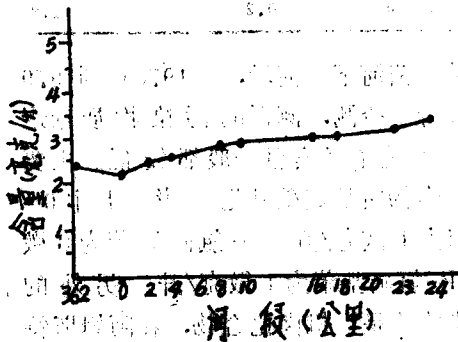


图1 维塞尔河腐植酸含量 (1980.2.27)

美国费城以特拉华河 (Delaware) 为饮用水水源, 水体受工业废水的污染和城市净化后污水的污染, 另外该河还受潮汐的影响。其中双醚引起的BCOE偶然事件, 早就引起人们注意, 在“全国有机物调查研究” (NORS) 的调查期间, 双醚含量在0.4~0.5微克/升之间。麻省理工学院在1977年到1978年, 对该河水质进行调查, 发现有近100种有机化合物, 而且某些人工合成的有机化合物与专门的工业工厂的排放物有明显的相关关系, 尤其是增塑剂, 四甘醇和乙二醇的有关产品。其中乙二醇的几个变种沿河分布情况, 列于图2中^⑦。从图中可以看出, 在104英里处是主要的排放点。而Tornesdale水厂的取水口位于110英里处。由于受潮汐的影响, 在排放点上下几英里处的污染物质的浓度都很高。

美国依阿华州达文波特水厂, 以密西西比河为饮用水水源, 1978年10月10日对河水水质进行检测, 总三卤甲烷含量高达12微克

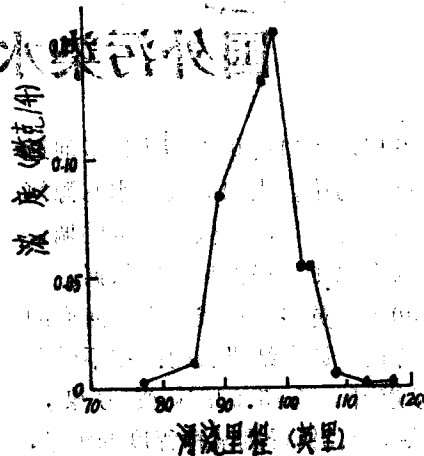


图2 费城特拉华河污染情况

/升。其中三氯甲烷达10微克/升^⑧。

美国宾州约克水厂是以Codus Creek河作为水源, 1973年12月水厂出水带有轻微的“黄瓜”色和味。据分析结果表明是由合尾藻和锥囊藻引起的, 即使投加100毫克/升的粉末活性炭, 也解决不了味的问题。水质分析中发现硝酸盐氮的含量一直超过5毫克/升, 最高达15毫克/升。对这种情况进行了专门的调查, 结果表明这是由上游一条支流上的一个大养鸡场排出的废物所致。后来养鸡场的废物通过排水沟排往别处, 从此之后, 再也没有出现此类事件。

美国1958~1965年对Breidenbach等地的饮用水水源进行了广泛地调查, 发现农药的浓度分别为: 艾氏剂0.001~0.006微克/升, 环氧七氯为0.001~0.008微克/升, 狄氏剂0.08~0.122微克/升, 七氯为0.003微克/升以下, DDT为0.008~0.144微克/升^⑨。据1979年报导, 美国环保局对30个可能会含有农药的水源进行取样分析, 其中氯丹为0.005微克/升, 七氯为0.010微克/升, 双氧七氯为0.005微克/升。在338个水样中, 有15%的水样含有艾氏剂, 含量为0.014微克/升; 有20%的水样含有DDT, 浓度为0.020~0.032微克/升; 有16.7%的水样含有狄氏剂, 其中有8个水样浓度大于0.020微克/升。

而美国狄氏剂的标准为0.2微克/升^②。

在饮用水水源已被污染或严重污染的今天，为了制取合格的优质饮用水，则对水体

中污染物质的种类及其危害性必须加以了解和评价。从而，在此基础上，可采取相对的技术措施对污染物质加以控制和净化。

一、水中污染物质的种类及危害

饮用水的净化技术是人们与污染作斗争的过程中出现的，并不断地得到发展，提高和完善。十九世纪时，为了防止水传染疾病的暴发和蔓延，而对饮用水进行过滤净化。二十世纪，随科学和工业的发展，净化技术由单一的过滤发展成混凝沉淀、过滤和消毒的常规净化流程，从而基本上控制了霍乱、伤寒和痢疾等水传染疾病的暴发。但是，随着工业技术的迅速发展，又给水体造成了新的污染，水中的有害物质逐年增多。这些污染物质除无机物以外，还有种类繁多的有机化合物，同时，给水体造成富营养化，藻类繁殖，使水出现异味和嗅的难题。水中的污染物质可以分成有机污染物，重金属污染物及氨氮和藻类。

(一) 污染物质的种类

1、有机污染物

1974年美国对密西西比河下游城市饮用水水质进行调查，发现饮用水中有几种致癌的有机化合物。同年，对新奥尔良地区的流行性疾病进行调查，调查结果表明，男性癌症死亡率的增加与饮用水水质有关^①，从而引起世界各国的注意。

1974年到1975年美国环境保护局，又对全国80个城市饮用水进行普查，调查发现饮用水中普遍含有三卤甲烷（THMs），同时还发现四氯化碳，1,2-二氯乙烷等^②。接着在1976~1977年进行了全国性的有机污染物的监测调查（NOMS），共调查了113个城市，历时为一年，每四个月测一次，共三次，其对象是饮用水水源和净化工艺的各个

构筑物中的水质。这次主要调查的有机污染物质的对象有：三氯甲烷，1,2-二氯乙烷，四氯化碳，溴二氯甲烷，三氯乙烯，二溴氯甲烷，三溴甲烷，苯，氯乙烯，双酚，对二苯，1、2、4-三氯苯，2,4-二氢氯酚，五氯苯酚，多氯联苯，萤蒎，1、1,2-苯并二蔡嵌苯，3、4-苯并芘和蒽并芘^①。

美国在“全国有机物调查研究”（NORS），“全国有机物监测调查”（NOMS）和其它的调查中发现，饮用水中含有700多种有机化合物^①。其中饮用水中普遍存在的

美国用饮水中三卤甲烷监测

调查结果(NOMS)

表 3

三卤甲烷		第一次	第二次	第 三 次	
				脱 氯	末 端
三氯甲烷	平均	0.048	0.083	0.035	0.069
	中值	0.027	0.059	0.022	0.044
三溴甲烷	平均	0.003	0.004	0.002	0.004
	中值	LD	LD	LD	LD
二溴氯甲烷	平均	0.008	0.012	0.006	0.011
	中值	LD	0.004	0.002	0.003
溴二氯甲烷	平均	0.018	0.018	0.009	0.017
	中值	0.010	0.014	0.006	0.011
总三卤甲烷	平均	0.068	0.117	0.053	0.100
	中值	0.045	0.087	0.037	0.074

注：1、单位为毫克/升；2、LD 为检测范围以下。

有机化合物是三卤甲烷，而且也是污染最严重的有机化合物，详见表 8 ①。有的地方三卤甲烷总含量达784微克/升。值得注意的是三卤甲烷是在水进入配水管网之后才出现的。三卤甲烷的含量也随季节，温度，消毒剂（Cl₂）的残余量和其他因素的变化而变化。

三卤甲烷仅是水厂氯化过程中产生的卤族化合物之一，而其它的许多有机化合物来自水源中，它们的数量要比三卤甲烷少。

在调查研究的基础上，美国环保局公布了可疑的有害工业污染物质的种类，见表 4 ②。美国议会把其中的65种有机化合物列为重点污染物质。

有害工业污染物质

表 4

烷基和芳基卤化物：			
四氯乙烯	三氯乙烯	氯乙烯	溴苯
四氯化碳	1,2,4-三氯苯	六氯苯	1,2-二氯乙烷
1,1,1-三氯乙烷	六氯乙烷	1,1-二氯乙烷	
1,1,2-三氯乙烷	1,1,2,2-四氯乙烷		
氯乙烷	2-氯萘	三氯甲烷	1,2-二氯苯
1,2-二氯乙烷			
二氯甲烷	溴代甲烷	三溴甲烷	二氯溴甲烷
三氯一氟甲烷	二氯二氟甲烷		
氯二溴甲烷	六氯丁二烯	1,2-二氯丙烷	
1,3-二氯丙烯			
农药—PCBs,			
艾氏剂	狄氏剂	氯丹	4,4'-DDT
4,4'-DDE			
4,4'-DDD	α-桥磺胺	β-桥磺胺	
硫酸桥磺胺	endrin		
醛	七氯	七氯环氧化物	α-BHC
β-BHC	r-BHC	δ-BHC	毒杀酚
PCB-1242	PCB-1254	PCB-1221	
PCB-1232	PCB-1248	PCB-1262	
PCB-1016			

醚类：

双（氯甲烷）醚 双（2-氯乙烷）醚 2-氯乙烷乙烯醚 4-氯苯苯基醚

4-溴苯苯基醚 双（2-氯异丙烯）醚

双（2-氯乙氧）甲烷

酯类：

双（2-乙基己基）酯 丁基苯酯 二-正-丁（基）酯 二-正-辛基酯 酞酸二乙酯

酞酸二甲酯

胺和硝基有机物类：

N-亚硝基二甲基胺 N-亚硝基二苯胺 N-亚硝基二-正-丙胺 3,3-二氯联苯胺 联苯胺

2,4-二硝基甲苯 2,6-二硝基甲苯

1,2-二苯胂 硝基苯

PNA's和多环类：

苯并蒽 苯并芘 3,4-苯并芘 蒽 苯并芘蒽 芘 蒽 苯并芘（苯并二萘嵌苯） 苈菲 二苯并蒽 ideno(1,2,3-cd)芘 芘 蒽 苈

酚类：

五氯酚 苯酚

2-硝基苯酚 4-硝基苯酚 2,4-二硝基苯酚 4,6-二硝基邻甲酚

2,4,6-三硝基苯酚 对氯偏甲酚 2-氯苯酚

2,4-二氯苯酚 2,4-二甲基苯酚

芳族和芳烃类：

甲苯 丙苯

苯乙烯 对二甲苯 间二甲苯 邻二甲苯 苯乙烷 苯

其它有机物：

丙烯醛 丙烯腈 2,3,7,8-四氯二苯-对-二氧化物

美国议会确认的65种重点污染物中，其中有24种物质已被美国科学院和美国癌症协会确认为或怀疑为致癌物质，详见表 5 ②。

美国癌症协会确认或怀疑为致癌物质
表5

挥发性有机卤化物:
氯乙烯 四氯化碳 三氯乙烯 甲基碘
1,1-二氯乙烯 1,1,2-三氯乙烯 四氯乙烯
1-溴丁烷 (n-丁基溴化物)
杀虫剂:
狄氏剂 七氯 环氧七氯 DDT DDE
α -BHC β -BHC 艾氏剂 氯丹
其它化合物:
双(2-氯乙基)醚 聚氯联苯 苯 1,4
-二氧杂环己烷, 丙烯腈 苯并芘 二苯胍

日本1975年开始对饮用水中有机卤化合物进行调查, 在大阪府下属的20个自来水管厂的原水和净化流程里三卤甲烷的调查, 发现除三溴甲烷以外, 大部分的三氯甲烷, 二氯一溴甲烷, 一氯二溴甲烷都是在净化过程中产生的。其中三氯甲烷、二氯一溴甲烷在枯水年间, 夏季最高达0.11毫克/升, 而一氯二溴甲烷为0.064毫克/升。厚生省还对东京都的有关自来水管厂进行调查, 金町净水厂三卤甲烷为95微克/升(1975年冬), 其中三氯甲烷为79微克/升(1974年4月); 朝霞净水厂三卤甲烷达92微克/升(1975年冬), 而三氯甲烷为90微克/升(1977.4)。

2、重金属污染物质

重金属污染物质主要指锌、镍、铜、铬、镉这五类金属物质。它们的来源除城市污水和工业企业的排水以外, 还有城市和工矿区的地面雨水迳流, 以及农田的地面雨水迳流。而人们把这些广泛范围的污染源称作面源(非点源)污染。面源污染目前是无法加以预处理的。美国纽约市每天要向附近水体排放大量的重金属类物质, 见表6④。

西德莱茵河, 在杜伊斯堡河段上, 取水样分析, 测得的12种重金属类物质, 它们的含量分别为: 锌180微克/升; 铜31.8微克/升; 铅12.6微克/升; 镍9.5微克/升; 铬7.9

纽约市排入水体的重金属量(磅/日) 表6

重金属	废水中排放量(点源污染)	废水和雨水中排放量(点源+面源)	面源污染排放量	面源点源
锌	3920	12340	8420	2.15
镍	1120	2195	1075	0.96
铜	2560	3530	970	0.27
铬	1490	2750	1260	0.85
镉	160	330	170	1.06

微克/升; 锡4.5微克/升; 砷4.2微克/升; 镉2.0微克/升; 硒1.8微克/升; 汞0.5微克/升; 银0.3微克/升; 铍0.1微克/升⑥。

3、氨氮和藻类等污染

氨主要来自城市生活污水, 即使城市污水经过处理后也不能完全去除氨, 因此带入水体。莱茵河 鹿特丹地段, 水中氨达1.1毫克/升(1978年)⑥, 巴黎郊区的三条水源河道中氨浓度分别为: 塞纳河为0.6毫克/升, 马恩河为0.3毫克/升, 瓦兹河为0.8毫克/升⑦。而硝酸盐含量分别为: 塞纳河3毫克/升, 马恩河为2毫克/升, 瓦兹河为4毫克/升⑦。

另外, 化学肥料的使用日益增多, 它们随农田灌溉水和雨水迳流, 进入水体, 给水体增加了生物生长所需要的营养。

水体营养物质的增加, 会使藻类等在水中繁殖, 蔓延, 它们的新陈代谢, 使水体的浊度增加, 色度增高, 造成水体缺氧。有时, 藻类还会通过净化构筑物进入配水管网, 使饮用水产生剧烈的臭味。

埃及尼罗河在阿斯旺水库建成后, 下游河道流量减少, 营养物质增加, 导致藻类生长。以法旺(Fuwa)水厂水源点为例, 1979年2月原水中藻类总数达22000个/毫升, 其中硅藻占优势, 同时也有大量的小环藻和直链藻⑧。

美国宾州约克水厂1973年12月自来水中呈现黄瓜色, 嗅味很浓, 此时湖面被冰封冻, 而水体水样在显微镜检测中, 藻类每毫升达几千个之多, 引起色和味⑨。

英国北爱尔兰的达诺雷 (Dunore) 水厂, 以拉夫内夫河作水源, 由于水体富营养化, 引起藻类大量繁殖, 在1977年至1978年期间, 水体含藻类达25000个/毫升, 有时高达42000个/毫升。其中小球藻占31000个/毫升^⑧。英国三瓦利士水厂, 1976年旱季, 水源水体藻类增加, 浊度升高, 其中绿藻藻体只有4~8微米大小。

新加坡的佩斯水厂和香港的沙町水厂也碰到藻类问题。

英国东安莱 (Anglia) 和其他地区, 地表水和地下水中硝酸盐含量较高, 浓度超过国际饮用水水质标准^⑨。荷兰的莱茵河下游段, 水中硝酸盐含量达22.5毫克/升^⑩。

法国鲁昂水厂, 以地下水作为水源, 由于受农田径流, 工业废水和塞纳河河水渗透的影响, 井水中氨的含量逐年升高, 1965年为0.3毫克/升, 到1975年时达到2.6毫克/升^⑪。

西德北部城市对饮用水中腐植酸的含量进行了分析测定, 具体见表7。腐植酸是水体中三卤甲烷的母体, 应加以认真对待^⑫。

西德北部城市饮用水中腐植酸含量 表7

城 市	腐植酸含量 (毫克/升)	测定日期
吕贝克市	1.5	1980.4.7
施塔德市	1.2	" 4.10
汉堡市	0.98	" 4.20
汉诺威市	1.8	" 4.7
库克斯哈文市	0.64	" 4.3
派 纳市	0.5	" 4.4
不莱梅市/ (综合大学)	0.75	" 4.5

(二) 污染物质的检测分析

污染物质的检测分析技术, 目前虽有多种方法可以采用。但对检测有机物质的灵敏度来说, 则还没有一种较好的技术。这些检测分析技术大约可以分为以下三个步骤来进行。首先从原水水样中提取有机污染物质, 其后在提取物中分离各种不同的有机物, 最

后, 对它们进行测定, 详见图3^⑬。

在提取分离技术中, 目前普遍使用的方法有: 蒸馏提取分离法, 它包括有多种变种, 其最重要的是净化-捕集技术; 间断或连续的液-液提取; 吸附洗提; 以及这些技术的配合使用, 如闭环解吸汽提。对于高分子量的有机物, 一般很少使用上述的提取分离技术, 而常使用冷冻干燥法, 反渗透和超过滤法。

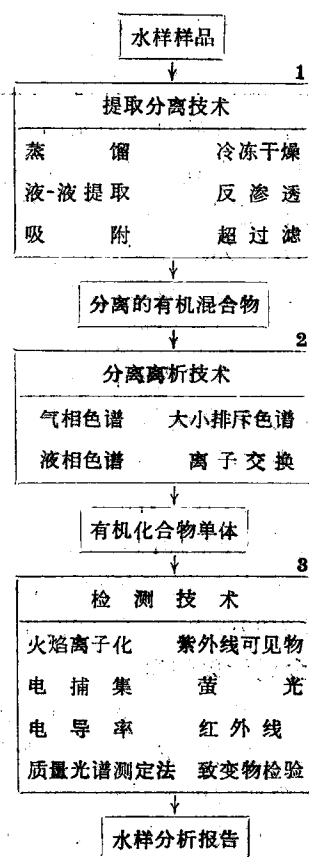


图3 有机物检测分析的三个基本步骤

提取分离从水样品中所得到的提取物, 常常是一个含有多种有机化合物的混合物。在对这些有机物进行分析之前, 还得把它们进行分离离析。在分离离析中, 最常使用的方法有气相色谱法 (GC)。一般认为玻璃毛细管气相色谱仪是最好的分析仪器。但

是,对于含有易破坏的许多提取分离物,或者气相色谱不能控制(处理)的活性化合物的分析,如采用高压液相色谱(HPLC)可以改善液相色谱的效率。对于大小排斥(Size exclusion)色谱和离子交换法很少使用,而通常用在高分子量的有机物质的分辨上。

对水样品中的有机物进行提取分离和分离分析之后,必须对它们进行定性和定量的检测分析。在定性和定量分析中使用了多种检测仪器,这些仪器依据有机物质之间的化学和物理特性的微小差异来进行区分。常常跟气相色谱连用的检测器有火焰离子检测器(FID),它对大多数有机物来说是敏感的。光化电离检测器(PID)对芳香族化合物较敏感。电捕集器(ECD)对有机卤化物和某些别的有机物是相当灵敏。电解传导仪(ELCD)对含有卤素、硫、氮的化合物十分灵敏,而且是特效的。热离子仪(TID)对含氮和磷的化合物敏感。质谱仪(MS)对多数有机物都很敏感,并且是一种更为可靠的定性分析方法。紫外线可见物吸收率,荧光和红外线吸收率等检测仪常与液相色谱仪连用。其它检测方法有化验生物系统的提取物,如美国搞的致变试验,用以确定可能致癌的数量。

许多分析化学家提出把气相色谱(GC)-质谱(MS)结合在一起,这样做不仅可以进行可靠的定性分析,而且还可以进行可靠的定量分析。其它检测器主要是以化合物在色谱图柱中的停留时间长短为依据,来进行定性分析,因此,这种定性分析可能是一种推测性的。这种推测性的定性分析,可通过具有不同停留时间的不同色谱上的重现性来改善分析的结果。由于质谱仪能提供有机物质在结构方面的数据,因此,它要比那些双重分析技术优越得多。不过,在通常的评价水样时,质谱仪要比某些检测仪的灵敏度低。另外,气相色谱(GC)-质谱(MS)

分析法要比气相色谱的费用更昂贵。因而,就为确定水样中是否有危害人体健康的过量有机物来说,使用气相色谱(GC)-质谱(MS)来分析水样不太合适,但是,与别的多种常规分析技术联合应用,来进行水样分析是可取的。

美国R.R.Tkussell认为,按他们实验室的检测经验,以便帮助各自来水公司去评价他们水中的化合物,提出了化学分析程序方框图,详见图4。在具体分析时可根据实际情况,把某些不必要的分析加以删除。如果采用这些分析方法没有发现任何有机化合物,则证明这个自来水厂生产的饮用水,是卫生清洁的饮用水。

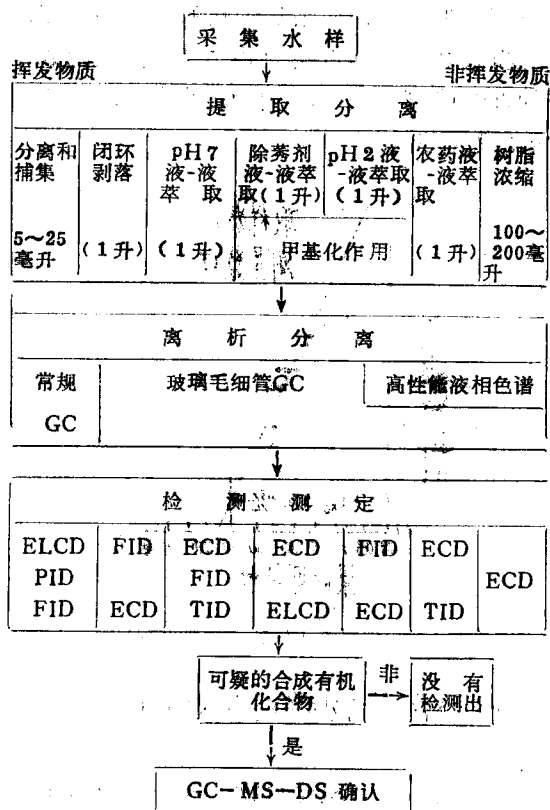


图4 合成有机污染物质的现代筛分程序

在检测分析中,对于取样地点和取样频率也应认真加以考虑和选择。

在检测分析中,数据的整理是相当重要的一环。由于有机物的分析技术目前尚有不

三 溴 甲 烷 数 据 统 计

8表

序 号 i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18~80
浓度 (微克/升)	92	13	8	7	6	5	4	3	3	3	3	3	3	2	2	1	0.8	未检出
百分比 $f = i / (n+1) \cdot 100$	1.2	2.5	3.7	4.9	6.2	7.4	8.6	9.9	11.1	12.3	13.6	14.8	16.0	17.3	18.5	19.8	21.0	22~99

完善之处,所以在大部分时间内,有机化合物是处于检测分析仪表的极限范围以下,对于这些数据如何整理,常有多种方法,但是,在有半数以上的测量值低于检测仪表极限以下时,可用预测中值法来评价。现以美国NORS,在一个水厂中所测得的三溴甲烷数据为例,介绍如下,把分析测得的数据按浓度从大到小进行排列,详见表8^③。约有79%的数据低于所使用分析仪表的检测极限以下,那末,如何来估计它的主要趋势呢,现将表8的数据点绘在图5中^④。从图5中的直线就可得到三溴甲烷的中值,其值为0.2微克/升。

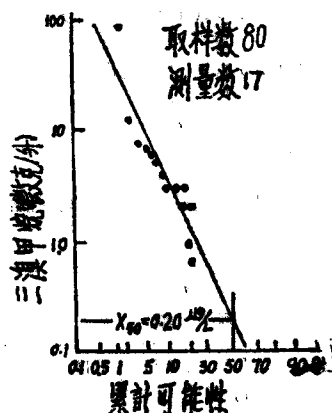


图5 中值估算图(对数-可能性曲线)

(三) 污染物质对生物的危害

饮用水中有机化合物,经美国、日本、西欧各国的调查分析,大体上可以分为两大类,一类是天然的有机化合物,另一类是人工合成的有机化合物。天然化合物是由动物、植物的自然分解而形成的产物,主要是腐殖(植)酸。人工合成有机化合物也可分

成二大部分,一部分是由于水处理过程中自身生成的化学物质,如氯化后产生的三卤甲烷。据各国的报导,饮用水中它要占合成有机化合物的绝大部分。另一部分是人工合成有机化合物,主要来自工业废水、城市污水和农业排水^⑤。

目前各国对有机化合物毒性研究的重点放在饮用水中占优势的三卤甲烷上。但是对人体健康危害的评价是一件很不容易的事,同时还必须考虑到不同物质之间的协同作用。

三卤甲烷中的三氯甲烷,可由空气、水、食品等三条途径进入人体。美国环保局报告中列出,每年从饮用水中吸取的三氯甲烷量,年最高值达544毫克,平均64毫克。而三氯甲烷约占总三卤甲烷量的70%左右,因此它在饮用水中占据主要的地位。

三卤甲烷对生物的毒性,可分为一般毒性,致癌性,致畸性和突变性。

三卤甲烷的一般毒性,主要是对中枢神经系统的麻醉作用,其中三氯甲烷广泛用作麻醉药物。对老鼠、小白鼠的急性中毒试验结果列于表9。表中可以看出,主要引起运动失调,镇静、麻醉等现象。经解剖观察到脂肪肝、肾退色、肺淤血或出血等症状。即使摄取低浓度的三氯甲烷,也会引起肝脏的

三 卤 甲 烷 的 LD₅₀ 量

表 9

种 类	动 物	死亡时间 (天)	LD ₅₀ (毫克/升)	
			雄	雌
三氯甲烷	老鼠	1~9	1120	1400
一溴二氯甲烷	老鼠/豚鼠	1~8/2~8	450/430	900/510
二溴一氯甲烷	老鼠/豚鼠	1~5/1~9	300/370	1200/760
三溴甲烷	老鼠/豚鼠	1~9/1~3	1400/2040	1550/2440

脂肪浸润或脂肪变性, 以及肾脏的机能性障碍^④。

三卤甲烷的致癌性。三卤甲烷致癌性已有许多报导。三氯甲烷致癌性, 早在1945年Eschenbrenner就已发现, 即每三天给老鼠投喂0.145~2.32毫克/克·日的剂量, 四个月, 发现老鼠出现肝癌。美国癌症研究所(NCI), 用Osborne法对豚鼠进行试验, 摄取量为90~200毫克/公斤·日, 每周五次, 经111周后, 发现肾上皮出现癌细胞。另外发现B6CF₁系统中老鼠肝癌发病率。三卤甲烷致癌实验结果, 见表10^④。

至于三卤甲烷的致畸性和突然变异性, 目前研究得还不太多。

在有机化合物的毒性评价中, 美国主要进行艾姆斯(Ames)试验, 艾姆斯试验是一种诱变性试验, 是由加利福尼亚大学布鲁斯·艾姆斯(Bruce Ames)提出来的。他使用了一种鼠伤寒沙门氏菌种。这种细菌在制造组氨酸的酶系统中有缺陷, 因此, 在缺少组氨酸时, 细菌不会生长。艾姆斯试验表明: 如果这些鼠伤寒沙门氏菌种与致变物质接触时, 则产生了相反的情景, 并且细菌在组氨酸缺少的情况下生长起来。由于许多致变物质也是致癌物质, 因此在艾姆斯试验中

起阳性反应, 可以认为是潜在有致癌的危险^⑤。

美国大多数卫生局赞同做艾姆斯试验, 因为它比较简单, 很受大家欢迎, 而就其试验本身来说还是有不足之处的。因此, 一般都在艾姆斯试验的基础上, 再做哺乳动物细胞细的变态试验, 加以更进一步地确认。

(四) 饮用水中各种污染物的允许标准

美国在发现饮用水中含有某些有机污染物质之后, 美国环保局组织了大量的调查研究, 并于1978年2月提出了“国家暂行饮用水基本条例”, 条例规定饮用水中总三卤甲烷的最大污染标准为0.10毫克/升^{②③}。而其它有机化合物要用活性炭去除。

加拿大规定总三卤甲烷含量应小于0.35毫克/升^④。

意大利总三卤甲烷低于1.0毫克/升^⑤。

世界卫生组织规定三氯甲烷低于0.03毫克/升^⑥。

日本厚生省规定三卤甲烷年平均值在0.1毫克/升以下。

日本1979年4月1日实现新的饮用水水

三 卤 甲 烷 致 癌 实 验 结 果

表 10

化合物	鼠种	系 统	实 验 方 法				实 验 结 果
			性 别	数	投 喂 方 法	时 间	
三 氯 甲 烷	老鼠	5Strains	雄	30	0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6毫升/公斤·日P.O	4个月	雄: 0.4, 0.8, 1.6毫升/公斤 雌: 1.6毫升/公斤(100%)
	老鼠	B6CF ₁	雄	50	138,277毫升/公斤·日P.O	92~93周	肝癌 Cont (5/77), 138毫升(18/5) 277毫升(44/45)
			雌	50	238,477毫升/公斤·日P.O	92~93周	cont (1/80) 238毫升(36/45) 477毫升(39/41)
	豚鼠	Osborne 方 法	雄	50	90,180毫升/公斤·日P.O	111周	肾上皮瘤, 甲状腺瘤 cont(0/99) 90毫升(4/50) 180毫升(12/50)
			雌	50	100,200毫升/公斤·日P.O	111周	甲状腺瘤 cont (1/98) 100毫升(8/49) 200毫升(10/46)
	三溴 甲烷	老鼠	A/st	雄	4, 48, 100毫升/公斤·日 ip. 3次/日 24次灌入	24周	肺癌 4毫升(8/17), 48毫升(15/15) 100毫升(11/15)

日本饮用水水质标准

表11

饮用水水质标准 (1979.1、4 实行)			老的水质标准	
水道法	项 目	标 准	项 目	标 准
4-1-1 不含病原生物污染 或怀疑病原生物污 染的生物或者物质	硝酸氮 亚硝酸氮 氟离子 有机物 (COD _{Mn}) 一般细菌 大肠菌群	<10毫克/升 <200毫克/升 <10毫克/升 <100菌群/毫升 不检出	氨氮、亚硝酸氮 硝酸氮 氟离子 有机物 (COD _{Mn}) 一般细菌 大肠菌群	同时不检出 <10毫克/升 <200毫克/升 <10毫克/升 <100菌群/毫升 不检出
4-1-2 不含有氟、水银及 其它有毒物质	氟离子 水 银 有机磷	不检出, 0.001毫克/升 不检出, 0.0005毫克/升 不检出, 0.1毫克/升	氟离子 水 银 有机磷	不检出 不检出 不检出
4-1-3 不超过铜、铁、氟, 酚类及其它物质的 允许值	铜 铁 锰 锌 铅 六价铬 镉 砷 钙、镁等 (硬度) 蒸发残留物 酚类 阴离子表面活性剂	<1.0毫克/升 <0.3 " <0.3 " <1.0 " <0.1 " <0.05 " <0.01 " <0.05 " <300 " <500 " <0.005 " (酚) <0.5 "	铜 铁 锰 锌 铅 六价铬 砷 钙、镁等 (硬度) 蒸发残留物 酚类 阴离子活性剂	<1.0毫克/升 <0.3 " <0.3 " <1.0 " <0.1 " <0.05 " <0.05 " <300 " <500 " 0.005 (酚) " 0.5 "
4-1-4 不呈异常酸性	pH	5.8~8.6	氢离子浓度	5.8~8.6
4-1-5 无异臭味 (除消毒外)	臭 气 味	无异常 "	臭 气 味	无异常 "
4-1-6 外观几乎是无色透明	色 度 浊 度	<5度 <2度	色 度 浊 度	<5度 <2度

质标准。对水质基本要求有：不因病原生物而引起污染；不含有害物质；有害物质含量在允许值以下；不呈异常的酸或碱性；没有异嗅；外观清彻。在这次修订中删去了氨氮这一项，同时把氨和硝酸氮合并，并含量在10毫克/升以下，因对人体有害的是亚硝酸氮及硝酸氮，而不是氨氮。详见表11^⑩。

随着分析技术的改善、仪表的发展，污

染的影响等，饮用水水质也在逐年的发生变化，以日本为例列于表12。

西德1975年1月31日颁布的饮用水水质标准，见表13^⑪。

国际莱茵河流域自来水联合会对有机卤素的总含量规定为：极限值A为0.050毫克/升；极限值B为0.1毫克/升。

二、污染物质的控制和净化技术

饮用水中受微量有机物质的污染，只是近些年来才引人注意的事。以往河道虽然也

遭到污染，但一般只对水中的氨、硝酸盐、磷酸盐、氧、氯化物及化学需氧量等加以检

饮用水水质标准的变迁 表12

项 目	1914	1925	1942	1946	1962	1975~1977
大肠菌群/ 100毫升	<2	<1	<1	<1	<1	<1
细菌总数/ 毫升	100	—	—	—	—	—
氧	—	0.2	3.0	3.0	1.0	1.0
铁	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
铅	—	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05
锰	—	0.05	0.05	0.05	"	"
镁	—	100	125	125	—	—
锌	—	5.0	15	15	5.0	5.0
砷	—	—	0.05	0.05	0.05	0.05
铬	—	—	—	0.05	0.05	0.05
硒	—	—	0.05	0.05	0.05	0.01
钡	—	—	—	—	1.0	1.0
镉	—	—	—	—	0.01	0.01
汞	—	—	—	—	—	0.002
银	—	—	—	—	—	0.05
pH	—	—	<10.6	<10.6	—	6.5~8.5
氯化物	—	250	250	250	250	250
硫酸盐	—	250	250	250	250	250
总溶解性 成分	—	1000	500	500	500	500
臭味(奥 味浓度)	—	不检出	不检出	不检出	3	3
浊度(浊 度单位)	—	透明	10	10	5	1
色度	—	无色	20	20	15	15
硫化氢	—	—	—	—	—	0.05
氟	—	—	1.0	1.5	0.8~ 1.67	1.4~2.4
酚类	—	—	0.001	0.001	0.001	—
硝酸盐	—	—	—	—	10	10
氰化物	—	—	—	—	0.01	—
洗涤剂	—	—	—	—	0.5	0.5
CCE	—	—	—	—	0.2	—
放射性	—	—	—	—	实施	实施
农药	—	—	—	—	—	0.002~0.5
卫生调查	实施	实施	实施	实施	实施	实施

注：除细菌、pH、臭味、浊度、色度外，均为毫克/升。

西德饮用水水质标准 (1975.1.31) 表13

水中物质	极限值(TVO) (毫克/升)	水中物质	极限值(TVO) (毫克/升)
砷	0.040	硝酸盐	90
铅	0.040	汞	0.004
镉	0.006	硒	0.008
铬	0.050	锌	2
氯化物	0.050	硫酸盐	240
氟化物	1.5	多芳香族 碳氢化合物	0.00025

测，并在一般情况下都能满足要求。而当今，河道等水体中主要是微量有机污染物。近十年来，为对付这些有毒物质，世界各国除了建造工业企业和城市污水治理设施，有效地降低河道水体的有关污染物质以外，还加强了监测和监视工作，以便及时的采取措施。在此基础上，不但对现有的净化设施加以改造，提高其适应能力，同时研究和开发了许多经济有效的净化处理技术和工艺流程。人们当前对付水源水质被污染的主要技术措施如下：

(一) 保护水源水质

解决饮用水水源被污染的问题，首先应以制订污水排放标准，消除污染源着手，这是最经济有效的措施。

欧洲莱茵河，系一条国际性的河流，由于沿岸各国加强对排入河中的污水的净化工作，自1975年以来，河水水质获得显著的改善，详见图6②。

西德北莱茵-维斯特伐利亚州，对水源的保护十分重视，为了保证水体不受污染，保护莱茵河和博登湖的水源水质，自1980年重新制订了污水排放标准，调整了州立水体保护法规。1980年在污水处理方面采取了1738项技术改造措施，新建和扩建了污水处理设施，到1980年底，约有79.3%的生活污水经生物处理，10%进行一级处理。但这些仍不能满足水质的要求。今后还须逐年加以改善，其给排水的投资，1980年为11553百万马克，1981年为12430百万马克。

芬兰，七十年代以前，河道污染比较严重，七十年代有所改善。为了保护水源，自1973年以来投资建造了不少下水道和污水处理厂，使水体污染得到改善。

瑞士，格拉特(Glatt)河受到生活污水的污染，水体中含有大量的总有机碳、氨和悬浮物。因此，瑞士污水处理、给水和水

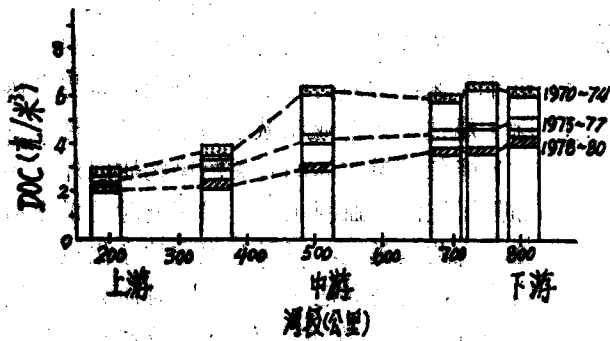


图6 莱茵河有机污染物变化情况

源保护协会，研究建造污水处理厂作为水源保护的主要技术措施^④。

英国在保护水源方面有了新的进展，目前全国约有8000座污水处理厂，95%的人口排出的污水均得到处理，其中二级污水处理厂有5963座，三级处理厂达733座^④。

荷兰，在水质管理方面的主要经验是：为了保护水源，必须加强污水管理和建造污水处理厂，提高污水处理技术。据统计1977年底有696座污水处理厂，1980年底增加到717座。

地表水水体水质标准
(最高值)

表14

项 目	单 位	地表水水体 (西德煤气 给水协会规 定)	饮用水水质 (欧洲共同 体规定)
溶解有机碳	毫克/升	4	
碳氢化合物	微克/升	50	10
Tenside	"	100	200
多环芳族	"	1	0.2
挥发酚	"	5	0.5
总有机氯	"	50	1*
亲脂性有机氯化物	"	10	
有机氯农药+PCB	"	2	0.5
各种单体物质	"	1	0.1

• 标定值

西德，鉴于有机化合物的污染，为了保证饮用水水质、保护水源，煤气-给水协会

和欧洲共同体作出了有关的规定，水体中各种有机物单体含量不得超过0.1微克/升，而三氯甲烷的极限值为25微克/升。考虑到有机污染物，对地表水体水质的污染，作了具体规定，详见表14^④。

(二) 水体污染物质的监视

对水体水质进行监视的目的，一方面是异常情况能极早发现，以便采取必要的对策；另一方面为合理地进行水质净化积累基础资料，再则为预测水质长期的发展倾向提供可靠的连续的数据。为此，必须设置自动水质监测装置，以及建立共同的监视网，生物监测站和水质化验室。

目前水质自动监测的项目有：浊度、pH、水温、溶解氧、碱度、电导率、流量、氯化物、氟化物、硝酸盐、氨、还有氰、酚、COD、氧化还原电势、六价铬、锰等。但各国不尽一样。

日本，1978年调查了362个水厂，其中有205个水厂设置了自动监测装置，占57%。1976年在河道中安置了112个自动监测装置。他们还建立了共同的监视网，在同一水系上取水的水厂，对水系共同进行监视，相互交换水质资料。也有多水系间互相通报水质资料的做法。目前在362个水厂中，有134个水厂已组织起来，占37%，其中有224个水厂利用鱼类对氰、农药等进行监视，约占62%，它的优点是直观，设备费用低，维护管理容易，普及率较高。

日本对水源水质的监视分为四大类：^④
A类标准：测量pH、色度、浊度和余氯（每日）

B类标准：在A类基础上加氨氮、亚硝酸盐、氯离子、COD、铁、锰（每日）

C类标准：一般细菌、大肠菌及其他生物试验。

D类标准：A类+B类+氰、汞、有机磷、铜、锌、六价铬、砷、氟、硬度、酚、阴离子活性剂等（每月）。

欧洲的主要河道上，都设有自动水质监视装置，除测定常规项目外。为了防止河道发生偶然污染事件时，把有害物质带入供水系统中，还普遍建立生物监视装置。生物监视的生物体可以使用细菌和水蚤之类的生物。但绝大多数装置是利用鱼来作试验生物的，特别是红鲱鱼。荷兰水工研究院研制了一种生物监视装置，如图7⑥。该监视装置中有三格水流流动室，每格中放入一条红鲱鱼，并用光-悬挂电阻器记录电流值。在正常状态下，通过电流脉冲，阻止鱼进入限制区内。当有毒物质出现时，鱼出现不安的情绪，则鱼进入限制区内的频率增加了，并发出警报。在英国、比利时和法国也研制了类似的装置，用于监视水厂进水口处的水质。

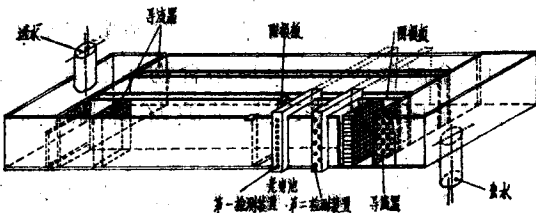


图7 生物监视装置

当发出警报时，对鱼产生不正常的原因必须加以分析，下面的三条可供水厂管理人员参考：

（1）如果鱼仅有反应，可认为是没有影响，属正常污染。例如，正常的含氮量，可对鱼产生有害的影响，因藻类的光合作用，使水体pH值升高，而鱼随即出现不安的现象。

（2）如果怀疑水中含有有害污染物，但不严重时，可采用加强处理的办法来解决，如增加粉末活性炭投加量，就是一种切实可行的解决措施。

（3）当连续试验看出河水已受到严重

污染时，必须关闭取水口。另选水源或对生活污水进行深度处理。如有条件时，可建造临时蓄水库，来避开污染期⑦。

法国巴黎郊区的梅莱水厂建立了监测站，它主要连续自动监测：汞、铅、镉、锌、铜、硒、锰、砷、六价铬、镍、氨、酚、硝酸盐、亚硝酸盐、磷、氰化物、氟化物和硫化物⑧。

西德，莱茵兰-法尔茨州，为了保护水源，对地下水和泉水加强了水质监测工作，1980年设有879个地下水监测点，134个泉水监测点⑨。

世界各国在水源水体污染物监测方面，最近有一些新的进展。如在水样中，测出鱼的生理反应所产生的脉冲电流的方法。也有采用化学发光和生物发光原理，测出水样中活的和死的生物数量，来连续、自动地进行定量测定⑩。

目前在非洲和北美洲的某些水体监测单位，正在研究通过带电鱼类的神经与生理上的变态来监测或控制水体水质的变化情况。对鱼来说，其中有些鱼类在它的躯体后部带电，有的鱼的尾部带电，有的鱼定时发出电流脉冲，有的不定时地产生电流脉冲。他们就是利用鱼类的这些特性来控制水体水质。

（三）设置蓄水库改善原水水质

设置蓄水库对改善原水水质和饮用水水质已显露出多方面的好处。因此很快地被欧洲各国所接受，和普遍地使用。蓄水库主要是地面蓄水库，而地下蓄水库也有使用。

蓄水库一般有三种作用，即避开污染高峰，调节旱季流量和改善河水水质。

如果自来水厂主要担忧的是工业污染物的间歇排放或偶然事故，造成水体污染时，在水质自动监测的基础上，一旦发现水体水质不合要求，就不让河水进入蓄水库。当污染物流过后，河水水质获得改善时，再让河