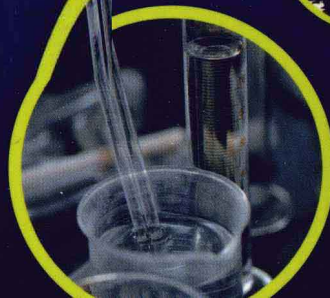


微污染源 饮用水处理理论 & 工程应用

WEIWURAN SHUIYUAN
YINYONGSHUI CHULI LILUN JI GONGCHENG YINGYONG

孙迎雪 田媛 编著



化学工业出版社

微污染源 饮用水处理理论 及工程应用

孙迎雪 田媛 编著



化学工业出版社

·北京·

前 言

饮用水安全与人们的生活和健康息息相关，是公众关注的焦点。目前水资源的短缺，以及江河湖海水污染现象的普遍性和严重性，已成为我国实现水资源可持续利用和社会经济可持续发展的制约因素。与此同时饮用水水质标准和广大居民的需求却在不断地提高。如何解决二者之矛盾，成为研究和生产实践的热点和难点。

近年来，虽然随着我国经济和科技的发展，饮用水的处理率明显得到提高，但是水源水质却在逐渐退后，随着消毒副产物、内分泌干扰物等新兴污染物的涌现，城市自来水厂常规水处理技术已经远远不能满足人们对饮用水安全的需求。而这些亟待完善解决的问题和新的污染物潜在威胁的产生，也必将促使饮用水处理新技术的发展。

本书在水处理技术基本原理、相关技术及其国内外研究进展的基础上，结合实际工程，全面论述了微污染源水质控制技术的理论和方法。全书共9章，第1章主要阐述了微污染源水质特征，饮用水中的新兴污染物以及国内、国际饮用水水质标准的现状和发展趋势；第2章阐述了常规水处理工艺理论基础，主要包括混凝、沉淀与澄清、过滤的基础理论；第3章阐述了常规水处理工艺的强化，主要包括预处理技术、强化混凝、强化沉淀和强化过滤的理论基础和常用方法；第4章介绍了饮用水源的深度处理技术，主要包括吸附、臭氧氧化、膜处理、光催化技术及其组合工艺；第5章介绍了不同的消毒技术（氯消毒、臭氧消毒、紫外消毒、膜法消毒以及高级氧化联合消毒）的机理和方法，并对其进行了安全消毒技术评价；第6章介绍了活化沸石处理有机微污染源水的应用研究，包括实验室小试、现场中试实验的研究成果，以及示范工程的应用；第7章阐述了采用实验室小试实验，应用臭氧-复合分子筛组合工艺除氟的研究成果；第8章阐述了采用MBR及其组合工艺处理微污染地表水的试验研究；第9章内容主要阐述了在不同水源水质情况和不同的水质标准的要求下，实际工程中所采用的不同水处理工艺及其工程设计，主要涉及了常规净水厂工艺设计、强化常规净水厂工艺设计、预处理-强化常规净水厂工艺设计、超滤-活性炭-纳滤净水厂深度处理工艺设计的工程案例。

本书的主要编著人员有：孙迎雪（第1章、第2章、第3章、第4章第1、2节、第5章），徐栋（第6章、第9章），田媛（第4章第3、4节、第7章），陈永玲（第8章）。全书由孙迎雪统稿，田媛教授审核。此外，在全书的编著过程中，胡银翠、郭希娟、陈永明、王琦和李燕飞参与了部分资料收集整理、图表设计等工作。

本书在编著过程中参考并引用了一些教材、专著、文献和相关资料，在此对这些著作的作者表示衷心的感谢。

由于编著者水平有限，不妥和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者
2011年2月于北京

目 录

第1章 绪 论

1.1 我国的水资源与地表水环境污染	1
1.2 微污染饮用水源水质特征	2
1.2.1 微污染水源水中的常规污染物	2
1.2.2 微污染水源水中的新兴污染物	3
1.3 国际饮用水标准的现状与发展趋势	7
1.3.1 国际饮用水标准的现状	7
1.3.2 国际饮用水标准的发展趋势	9
1.4 我国饮用水标准的发展	10
1.4.1 我国饮用水标准的发展历程	10
1.4.2 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)	12
1.4.3 GB 5749—2006 的特点	15
1.5 饮用水源水质净化技术的发展	17
1.5.1 饮用水常规处理工艺及其局限性	17
1.5.2 强化常规处理工艺	17
1.5.3 预处理技术	19
1.5.4 深度处理技术	20
参考文献	22

第2章 常规水处理工艺理论基础

2.1 混凝	25
2.1.1 混凝理论基础	25
2.1.2 混凝动力学	27
2.1.3 混凝过程的影响因素	30
2.2 沉淀和澄清	32
2.2.1 沉淀	32
2.2.2 澄清	37
2.3 过滤	40
2.3.1 过滤的机理	40
2.3.2 影响过滤过程的因素	41
2.3.3 常用滤池	43
参考文献	45

第3章 常规水处理工艺的强化

3.1 预处理技术	46
-----------------	----

3.1.1	化学氧化预处理技术	46
3.1.2	生物氧化预处理技术	47
3.1.3	吸附预处理技术	49
3.1.4	空气吹脱法	50
3.2	强化混凝	51
3.2.1	基本概念	51
3.2.2	强化混凝作用	51
3.3	强化沉淀	53
3.4	强化过滤	55
3.4.1	生物活性过滤	56
3.4.2	磁滤技术	60
3.4.3	膜过滤设施	60
参考文献		61

第4章 深度处理技术

4.1	吸附技术	62
4.1.1	吸附技术的基本概念	62
4.1.2	吸附平衡	65
4.1.3	吸附动力学	67
4.1.4	活性炭吸附	69
4.1.5	生物活性炭技术	70
4.1.6	其他吸附技术	71
4.2	臭氧氧化技术	73
4.2.1	臭氧的性质	73
4.2.2	臭氧化反应机理	74
4.2.3	臭氧在水处理中的应用	74
4.2.4	臭氧组合工艺	77
4.3	膜处理技术概况	81
4.3.1	概述	81
4.3.2	膜处理技术	82
4.3.3	膜处理技术的基本性能及应用特点	86
4.4	光催化技术	89
4.4.1	反应机理	89
4.4.2	光催化反应器	90
4.4.3	有机化合物的光催化降解	92
4.4.4	无机污染物光催化氧化还原	93
参考文献		94

第5章 饮用水消毒技术

5.1	概述	96
------------	-----------	-----------

5.2 氯化消毒	96
5.2.1 液氯	97
5.2.2 二氧化氯消毒	102
5.2.3 次氯酸钠消毒	103
5.2.4 氯胺消毒	104
5.3 臭氧消毒	105
5.3.1 臭氧的消毒机理	105
5.3.2 臭氧消毒的影响因素及其特点	105
5.3.3 臭氧的消毒副产物	107
5.4 紫外光消毒	108
5.4.1 紫外光消毒的理论研究	109
5.4.2 紫外光消毒应用	111
5.4.3 紫外消毒装置	112
5.4.4 紫外消毒器的消毒能力	113
5.5 膜法消毒效果的研究	114
5.5.1 膜技术去除微生物的机理	114
5.5.2 影响膜对微生物去除的相关因素	114
5.5.3 MBR 去除污水中病原微生物的研究	116
5.6 高级氧化联合工艺消毒	117
5.6.1 光催化氧化消毒技术	117
5.6.2 湿式氧化技术	119
5.6.3 电化学消毒	120
5.7 饮用水安全消毒技术评价	121
5.7.1 评价规范	122
5.7.2 常用消毒方法评价	124
5.7.3 饮用水消毒技术研究展望	125
参考文献	128

第 6 章 活化沸石处理有机微污染水源水的应用研究

6.1 概述	130
6.1.1 沸石矿物简介	130
6.1.2 沸石在水处理中的应用	133
6.2 活化沸石处理有机微污染水源水的小试试验研究	134
6.2.1 实验材料和方法	134
6.2.2 活化剂的选择	135
6.2.3 活化沸石吸附性能研究	137
6.2.4 沸石安全性试验	140
6.2.5 几种沸石比表面积和孔径的测定	141
6.3 活化沸石处理有机微污染水源水的中试试验研究	145
6.3.1 实验场地和装置	145
6.3.2 结果与讨论	145

6.4 沸石去除微污染水示范工程	147
6.4.1 工程概况	147
6.4.2 运行效果分析	148
6.5 本章小结	149
参考文献	150

第7章 臭氧-复合分子筛组合工艺除氟研究

7.1 概述	152
7.1.1 高氟水的危害及分布	152
7.1.2 去除水中氟化物的常用方法	152
7.2 分子筛吸附氟化物的静态试验研究	154
7.2.1 实验材料	154
7.2.2 分子筛吸附氟化物影响因素研究	154
7.2.3 吸附动力学方程和吸附等温线	156
7.3 臭氧-复合分子筛组合工艺除氟研究	158
7.3.1 试验装置及方法	158
7.3.2 动态试验影响因素	159
7.3.3 组合工艺对水中微量污染物的去除	161
7.4 分子筛的再生试验	167
7.5 本章小结	168
参考文献	169

第8章 MBR 及其组合工艺处理微污染地表水的试验研究

8.1 概述	172
8.1.1 膜生物反应器的分类和应用	172
8.1.2 膜污染与膜清洗	174
8.2 试验装置及工艺流程	177
8.2.1 试验装置	177
8.2.2 工艺流程	178
8.3 污染物去除效果研究	178
8.3.1 反应器运行情况概述	178
8.3.2 出水的感官性状	179
8.3.3 有机物的去除效果研究	180
8.3.4 氨氮的去除效果	182
8.3.5 对微量苯酚的去除	183
8.3.6 反应工艺对微生物的截留	187
8.3.7 MBR 出水的氯消毒	188
8.4 低基质浓度下的污泥培养和生物活性问题探讨	189
8.4.1 培养条件	190
8.4.2 结果与分析	191

8.5 膜污染与膜清洗	193
8.5.1 膜比通量的变化	193
8.5.2 膜清洗	194
8.5.3 组合工艺中不同分子量物质的去除机制及对膜污染的贡献	195
8.6 本章小结	197
参考文献	198

第9章 净水厂设计实例

9.1 常规净水厂工艺设计实例	200
9.1.1 水源概况	200
9.1.2 工程总体方案设计	201
9.1.3 净水厂工艺设计图示例	207
9.2 强化常规净水厂工艺设计实例	207
9.2.1 工程规模及水源	207
9.2.2 工艺设计	207
9.3 预处理-强化常规净水厂工艺设计实例	214
9.3.1 工程概况	214
9.3.2 工程总体方案	214
9.3.3 工艺设计	215
9.4 超滤-活性炭-纳滤净水厂深度处理工艺设计实例	219
9.4.1 工程概况	219
9.4.2 总体设计方案	220
9.4.3 主要净水构筑物选型及工艺参数选择	221
9.4.4 工艺设计	230
参考文献	235

第 1 章

绪 论

1.1 我国的水资源与地表水环境污染

20 世纪 50 年代以后,全球人口急剧增加,工业迅速发展,一方面,使得人类对水资源的需求量迅速增长,另一方面,人类活动造成的日益严重的水污染正蚕食着大量可供消费的水资源。据联合国教科文组织 2010 年公布的《世界水资源开发报告》显示,全球用水量在 20 世纪增加了 6 倍,这个增长速度是人口增长速度的 2 倍。虽然目前地球上的淡水资源总体充足,但由于管理不善、环境变化及基础设施投入不足等原因,全球约 1/5 的人无法获得安全的饮用水。2002 年,全球约有 310 万人死于由于不洁饮水引起的腹泻和疟疾,其中不满 5 岁的儿童占到将近 90%。通过提供安全的饮用水和卫生设施,每年将会有约 160 万人的生命得到挽救。

我国虽然江河湖泊众多,水资源总量位居世界第四位,由于人口众多,人均占有水资源量仅列世界第 121 位,约为世界人均占有水量的 1/4,是全球 13 个人均水资源最贫乏的国家之一。我国目前全国年缺水量约为 400 亿立方米,全国 660 多个城市中有 400 多个供水不足,其中比较严重缺水的有 110 个,城市缺水总量为 60 亿立方米,在 32 个百万人口以上的特大城市中,有 30 个长期受到缺水困扰。有些城市因地下水过度开采,造成地下水位下降,形成几百平方公里的大漏斗,海水倒灌数十公里。农业方面,平均每年因旱减产粮食 280 多亿千克。水利部预计我国将在 2030 年左右达到用水高峰,全国合理利用水量将接近实际可利用水资源量上限,水资源开发难度极大。

随着我国国民经济的迅速增长,对环境造成的压力也持续增加。《2008 年全国环境统计公报》表明:2008 年,全国废水排放总量为 572.0 亿吨,比上年增加 2.7%;全国城镇污水处理率由上年的 62% 提高到 66%。七大水系水质总体为中度污染。在 200 条河流的 409 个监测断面中,水质达到 I~III 类的占 55.0%、IV~V 类的占 24.2%、劣 V 类的占 20.8%。主要的污染指标是氨氮、石油类、五日生化需氧量和高锰酸盐指数。其中海河水系属中度污染,劣 V 类水质断面占 50.8%;在 28 个国控重点湖(库)中,满足 II 类水质的占 14.3%,III 类水质的占 7.1%,IV 类、V 类和劣 V 类的分别占 21.4%、1.9% 和 39.3%。其中太湖水质总体为劣 V 类,湖体处于中度富营养状态,主要污染指标为总氮和总磷;滇池水质总体为劣 V 类,草海处于重度富营养状态,外海处于中度富营养状态,主要污染指标为氨氮、总磷

和总氮；巢湖水质总体为Ⅴ类，西半湖处于中度富营养状态，东半湖处于轻度富营养状态，主要污染指标为总磷、总氮和石油类。10个重点国控大型淡水湖泊中，有7个水质超过Ⅲ类，各湖主要污染指标是总氮和总磷；城市内湖水水质较差，除北京昆明湖水水质为Ⅳ类外，其他水质都为劣Ⅴ类，主要污染指标是总氮和总磷；大型水库水质总体较差，均为中营养状态，主要污染指标为总氮（环保部，2009）。

日趋严重的水污染不仅降低了水体的使用功能，进一步加剧了水资源短缺的矛盾，而且还严重威胁到城市居民的饮水安全和健康。

1.2 微污染饮用水源水质特征

微污染源是指饮用水水源由于受到污染，部分物理、化学以及微生物指标已超过《地面水环境质量标准》中关于生活饮用水源水的水质要求（冯敏，2006）。微污染源水虽受到污染，但是通过特殊工艺处理后仍可作为水源水使用（刘宏远，2005）。这类水中所含的污染物种类较多、性质复杂，但浓度较低。其污染物主要包括感官性状污染物（如色度、浊度、臭和味及泡状物等），化学污染物（包括无机物和有机物）以及生物污染（如病原微生物、蓝藻等）。而化学污染物带来的水质安全问题尤为严重，美国环保局的调查发现，饮用水水源中含有多达数千种的微量化学物质。除了人工合成的化学物质以外，水中还存在通过各种化学和生物反应而生成的副产物。根据美国“Chemical Abstracts”的数据，1990年登录的化学物质高达1000万，每年以60万数量增加。据统计约有4万种化学物质在商店中销售，每年约有500~1000种新化学物质投入使用。这些化学物质通过大气、水体、土壤、食物等途径进入人体，对健康造成损害。现已证明了几十种化学物质能诱发人类癌症，几百种能在动物身上诱发癌症，上千种能损害细胞中的DNA（曲久辉，2007）。本书根据目前污染物对饮用水源水质所带来的影响和风险，将微污染源水中的污染物分为常规污染物和新兴污染物进行分别论述。

1.2.1 微污染源水中的常规污染物

饮用水中常规污染物主要包括感官性状污染物（如色度、浊度、臭和味及泡状物等），一般性化学污染物（如总硬度、各种阴离子、各种阳离子、重金属和天然有机物等）和常规生物污染物（如细菌、粪大肠杆菌和大肠杆菌等）（王占生，1999；冯敏，2006；曲久辉，2007；刘文君，2008）。下面选择几种常用和主要的水质污染做简单介绍。

(1) 颜色

纯水是无色的，但是自然界中的水往往因受到外来杂质的影响而呈现一定的颜色。水中的颜色一般来源于自然生成的金属离子（铁、锰），腐殖质和泥炭产生的腐殖酸和富里酸、浮游生物、溶解的植物组分、铁细菌和硫细菌和工业废物。水中含有不同的矿物质、燃料、有机物时，呈现的颜色是不同的。

(2) 浊度

浊度也称浑浊度，主要由胶体物质和悬浮物质（如黏土、泥沙、细小的有机物无机物、浮游生物和其他微生物）产生，是用来反映水中悬浮物含量的一个水质替代参数。水中主要的悬浮物，一般也就是泥土。浊度这一概念既能反映水中悬浮物浓度，同时又是人的感官对水质的最直接的评价。高浊度水会增加消毒剂的需求，从而会降低消毒效率。

(3) 臭和味

水中存在的某些物质,如有机和致臭物会使水呈现臭和味,这是水质不佳的表现(张自杰,2003)。水中某些无机离子和溶解总固体的浓度较高时,也会产生异味,影响水的可饮性。水中溶解的无机气体会产生臭味。水藻类以及其他的一些微生物常常引起水的异味。一种化合物在无臭和无味的水中能够察觉出臭和味的最低浓度水平分别称为这种化合物的嗅阈值和味阈值。

(4) 泡状物

许多污染物排入水中会产生泡沫,如洗涤剂。漂浮于水面的泡沫,不仅影响观感,其孔隙中还可栖存细菌,造成生活用水污染。

(5) 总硬度

硬度是水中多价阳离子的总和,用相应的碳酸钙(CaCO_3)的量来表示。最常见的阳离子是钙离子和镁离子。当 CaCO_3 当量低于 75mg/L 时,通常被认为是软水; CaCO_3 当量在 $75\sim 150\text{mg/L}$ 之间的水是中等硬水;当 CaCO_3 当量在 $150\sim 300\text{mg/L}$ 时是硬水; CaCO_3 当量高于 300mg/L 时是非常硬的水。

(6) 硫酸盐及其他无机物

饮用水中的无机物可产生各种各样的健康问题。硫酸盐是一种天然的阴离子。饮用水中的高浓度的硫酸盐会引起短时间的腹泻,高于 1000mg/L 会引起成年人的轻度腹泻,对于婴儿来说产生反应的含量是 600mg/L 。

有些无机成分是已知的或可疑的致癌物质,如砷、铅和镉等。部分低剂量的无机盐是人体必需的,但高剂量的无机盐会对健康产生不利的效应。这类无机盐包括铬、铜、锰、钼、镍、硒、锌、钠。如钠和钡均与高血压有关,水中锶可能与心血管病有联系,早老年性痴呆病及脑软化病则与铝元素有关,镁含量与心血管死亡率呈负相关关系,硅与冠心病有一定的联系。

(7) 天然有机物

微污染水中的有机物可分为天然有机物(NOM)和人工合成有机物(SOC)。天然有机物是来自于自然循环过程中动植物经腐烂分解所产生的低相对分子质量的物质,主要包括腐殖质、微生物分泌物、溶解的动物组织及动物的废弃物等,也称作耗氧有机物或传统有机物;人工合成的有机物则十分复杂,大多为有毒有机污染物。有机物在水中的存在使颗粒稳定,从而会增加混凝剂用量和活性炭吸附器的负荷。而且水体中的可溶性有机物(DOM)非常容易与饮用水净化过程中的各种氧化剂和消毒剂反应,生成新型污染物。

(8) 细菌和总大肠菌群

细菌是没有明确的细胞核以二元裂变方式复制的单细胞微生物。总大肠杆菌系指一群需氧及兼性厌氧的,在 37°C 生长时能使乳糖发酵,在24h内产酸产气的革兰阴性无芽孢杆菌。总大肠杆菌包括枸橼酸菌属,肠杆菌属,克雷伯氏菌和杆菌的大多数菌种。细菌总数和总大肠杆菌数一般被作为自来水厂例行监测指标来间接反应水中病原微生物密度或致病的可能程度,用来衡量水处理工艺的效果和配水系统的完整性的指标。

1.2.2 微污染水源水中的新兴污染物

新兴污染物(emerging contaminants)指的是目前确已存在、但尚无环保法律法规予以规定或规定不完善、危害生活和生态环境的所有在生产建设或者其他活动中产生的污染物

(Field, et al., 2006)。这类污染物在环境中存在或者已经大量使用多年,但一直没有相应法律法规监管,在发现其具有潜在有害效应时,它们已经以各种途径进入到全球范围内的各种环境介质如土壤、水体、大气中。由于新兴污染物具有很高的稳定性,在环境中往往难以降解并易于在生态系统中富集,因而在全球范围内均普遍存在,对生态系统中包括人类在内的各类生物均具有潜在的危害(Richardson, et al., 2007)。新兴污染物的环境污染和生态毒性效应已成为全球和我国所面临的重大环境问题之一(杨红莲等, 2009)。新兴污染物主要包括消毒副产物、环境激素、药品与个人护理用品、藻毒素以及新型致病微生物等。

(1) 消毒副产物

自1974年Rook和Bellar等发现,饮用水加氯消毒可以产生三卤甲烷(THMs)后,已经有大量的文献报道了这些DBPs的成分。据文献报道,氯消毒除产生THMs外,还可以生成卤乙酸(HAAs)、卤乙腈(HAN)、卤代酮类(HK)、三氯乙醛/水合氯醛(CH)、三氯硝基甲烷/氯化苦、氯化腈、氯酚、甲醛、氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐等(Palacios, et al., 2000; Teuschler, et al., 2002)。

世界卫生组织调查显示,这些DBPs可能会诱发肠道、心脏等器官的癌变。饮用水中消毒副产物主要是THMs和HAAs。这两类消毒副产物不但浓度远远超过其余消毒副产物,而且其致癌风险也不断得到毒理学和生物学的证实。它们在饮用水中的浓度是否具有足够的相关性,能否用其中一类消毒副产物的浓度来推断另一类消毒副产物的浓度,一直是研究者关心的问题(张晓健和李爽, 2000)。

为了减少饮用水氯化消毒过程中THMs和HAAs等副产物的生成,许多供水企业开始尝试使用多种新型消毒剂取代氯化消毒或作为附加消毒剂,如采用臭氧消毒、二氧化氯或氯胺消毒、臭氧和紫外光联用消毒等。尽管这些新的消毒方法减少了THMs和HAAs等副产物的生成,但却导致了饮用水中消毒副产物成分谱发生改变,产生了一些新的DBPs,主要是溴化和碘化DBPs,其中最受关注的是溴硝基甲烷、溴化MX、碘代-三氯甲烷、碘酸、亚硝基二甲胺(NDMA)等。研究表明溴化DBPs比其氯化同系物的细胞毒性、遗传毒性更强,而碘化DBPs比溴化同系物的毒性更强(Richardson, 2003)。流行病学调查结果也发现溴化DBPs暴露可能导致不同于氯化DBPs引起的生殖发育异常和癌变。除以上饮用水消毒副产物外,近两年受到关注的还有饮用水消毒剂与水中残留的药物、抗菌剂、杀虫剂等发生反应生成的新型污染物。水中残留的药物和农药通常具有活性芳环结构,容易与氧化剂氯和臭氧等发生反应,而生成的副产物可能比母体化合物具有更强的毒性效应(Richardson et al., 2007)。

(2) 环境激素

自1980年以来,随着《未来》一书的出版,环境内分泌干扰物的出现在学术研究和公众的意识中显著增加。环境内分泌干扰物(EDCs),亦称环境激素,是指由于人类的生产和生活活动而释放到周围环境中的一类外源性化合物,对人体和动物体内负责机体自稳、生殖、发育和行为的天然激素功能施加影响,影响内分泌系统的化学物质(李杰, 2002; 曲久辉, 2007; 林喜燕, 2009)。

目前,EDCs的种类还未全部确定,迄今为止,实际上只有40多种环境污染物被认定为环境激素,它们中的大多数并不是基于合理的和详尽的检测程序得到认定,而是因为危险事故认定为环境激素。2001年5月23日签署的国际公约中禁止使用或限制使用的12种POPs,绝大多数属于环境激素(曲久辉, 2007)。

环境激素可以直接进入细胞内作用于细胞核中的核酸或酶系统,引发遗传变异(林喜

燕, 2009)。某些环境激素与激素有类似的化学构象, 可与激素受体结合而发挥直接作用。或者与激素以外的生物大分子结合而发挥间接作用。某些具有较强神经或免疫毒性的化学物质, 可通过影响胚胎或生长发育期的神经或免疫系统而间接影响内分泌系统的发育; 同样, 内分泌功能的异常也必然会影响神经系统的发育及免疫系统的正常功能。另外, 环境激素还可作用于细胞信号传导道路。当两种活性较弱的环境激素同时作用机体时, 其激素作用可能会明显增加。

在环境中的环境激素具有亲脂性、不易降解、易挥发、残留期长等特点, 可通过生物富集和食物链的放大作用引起体内富集。EDCs 在环境中能够像激素一样影响人体内分泌功能, 具有对人类雌激素、甲状腺素、儿茶酚胺和睾酮等显著的干扰效应 (Ashby, 1998; Sonnenschein, 1998; 程晨, 2007), 破坏内分泌系统维持机体稳定性和调控作用 (曲久辉, 2007)。它们可以扰乱人体内分泌系统、神经系统和免疫系统的信息传递, 影响机体的调节功能和内环境的稳定, 而且会沿着上述三个系统相互作用的路线, 影响到整个生物体, 由此产生严重的后果。临床上经常表现为生殖障碍、出生缺陷、发育异常、代谢紊乱以及某些癌症。环境激素的研究已被视为关系到人类子孙后代能否正常延续下去的问题, 成为全球关注的热点。

(3) 环境纳米污染物

纳米颗粒物指在纳米量级 (1~100nm) 尺寸范围内的颗粒。环境中的纳米颗粒物包括自然产生和人为合成两类。自然产生主要指森林大火、火山喷发等产生的纳米级颗粒物质。人为合成纳米颗粒物包括无意识合成 (即内燃机、发电厂等所产生的悬浮颗粒物) 与人工合成 (即纳米物质的生产, 如纳米金属等) 两类。人工合成纳米颗粒也称工程纳米颗粒, 因其特殊结构, 具有小尺寸效应、量子效应和表面效应, 在机械性能、磁、光、电、热等方面与传统材料存在显著差别。

纳米材料具有改变生命机体内分子性质的能力, 在一定条件下纳米颗粒可以穿透皮肤、血液或脑的屏障, 对皮肤、呼吸系统、循环系统以及脑等产生负面作用并在这些部位聚集积累 (Peter, 2004)。纳米材料甚小, 有可能进入人体中大颗粒材料所不能抵达的区域和健康细胞。吸入的纳米颗粒物可以穿透细胞壁, 进入人体组织, 深入到人体神经和血管中, 造成疾病。它们有可能直接干扰和伤害生理功能 (曲久辉, 2007)。随着纳米技术的发展和纳米材料的广泛应用, 纳米颗粒物可能引起的潜在环境问题已引起科学家的广泛关注 (Katherine, et al., 2006; Nicole, et al., 2008; Kang, et al., 2009)。

有关纳米颗粒物的各种体内和体外化学试验, 都表明可以产生活性氧自由基 (ROS)。如 C60 富勒烯、单壁碳纳米管、量子点、超细颗粒物等, 在暴露于光、紫外光、过渡金属的条件下, 均可导致 ROS 生成。粒径和化学组分不同的各种纳米颗粒物对线粒体的代谢也会产生影响, 因为线粒体是自由基活化组织, 因此可能改变 ROS 的产生, 负载或干扰机体抗氧化防御机制。C60 富勒烯作为产生超氧自由基的标准纳米颗粒物, 其确切的发生机制目前还不清楚, 可能包括: a. 富勒烯和单壁碳纳米管产生的光激发促使系统内自由电子的产生; b. 纳米颗粒物的代谢产生自由基活化介质, 特别是这种代谢是经细胞色素 P450 诱导的; c. 体内炎症反应可能导致巨噬细胞释放氧自由基 (Andre, et al., 2006)。

(4) 药品与个人护理用品

药品与个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 最早在 1999 年出版的《Environmental Health Perspectives》中由 Christian G. Daughton 提出 (USEPA, 1999), 随后 PPCPs 就作为药品和个人护理用品的专有名词而被广泛接受。

PPCPs 包括各种各样的化学物质, 例如各种处方药和非处方药 (如抗生素、类固醇、消炎药、镇静剂、抗癫痫药、显影剂、止痛药、降压药、避孕药、催眠药、减肥药等) 香料、化妆品、遮光剂、染发剂、发胶、香皂、洗发水等 (Marta, et al., 2004)。大多数 PPCPs 是水溶性的, 有的 PPCPs 还带有酸性或者碱性的官能团。虽然 PPCPs 的半衰期不是很长, 但是由于个人和畜牧业大量而频繁地使用, 导致 PPCPs 形成假性持续性现象 (胡洪营等, 2005)。

环境中的 PPCPs 主要来源于人群利用和排泄, 养殖、畜牧业及 PPCPs 的工厂剩余物等, PPCPs 通过污水厂的出水排放、径流及垃圾渗滤液的渗透等途径进入水体环境, 其中, 污水厂的出水排放被认为是一条重要的途径。

目前, 一般城市污水处理厂均是以去除有机物及一些营养物质为目标而设计建造的, 其对 PPCPs 的去除能力有限。

(5) 新型致病微生物

甲第鞭毛虫孢囊呈卵形, 宽度约 $7.6\sim 9.9\mu\text{m}$ 。被人体吸入后, 甲第鞭毛虫会引起甲第鞭毛虫病——一种出现腹泻、疲劳、痉挛现象的胃肠疾病。病症可持续几天到几个月。水是甲第鞭毛虫传播的主要途径。甲第鞭毛虫的宿主是人类和动物, 尤其是河狸和麝鼠。在水中, 甲第鞭毛虫孢囊能保持 1~3 个月的感染能力 (刘文君, 2008)。

与大肠菌群相比, 甲第鞭毛虫有相当强的耐氯性。当出厂水浊度为 $0.1\sim 0.2$ 散射浊度单位 (NTU) 时, 运行适当的处理厂 (无论是传统方式或直接过滤) 可以达到 99.9% 的孢囊去除率。硅藻土过滤及慢速砂滤池也能有效地去除甲第鞭毛虫孢囊。

小球隐孢子虫是隐孢子虫的一种, 存在于河、湖, 尤其是被下水道和动物排泄物污染的水中。研究表明, 即使是在浊度非常低的水处理系统中, 仍可能有感染性的可引起疾病爆发或地方病的隐孢子虫卵囊存在。目前最常用的水中隐孢子虫的分析方法——免疫荧光法, 仍存在不足之处, 如无法确定卵囊是否是活的及是否对人体有感染性。

迄今为止, 小球隐孢子虫是唯一一种对人具有感染性的隐孢子虫。小球隐孢子虫的传播途径主要是: 人与人之间的接触、被污染的饮用水。与甲第鞭毛虫和其他大多数水源性病原菌引起的肠胃道疾病不同, 隐孢子虫病对于免疫系统缺陷的人来说是尤其严重, 对于慢性病患者 (例如艾滋病患者), 可能加速死亡。

一个运转良好的污水处理设施, 在最优化的处理条件下, 可以去除进水中超过 99% 的卵囊, 隐孢子虫卵囊大小为 $4\sim 6\mu\text{m}$, 直径小于甲第鞭毛虫孢囊, 因此更难去除。隐孢子虫卵囊比甲第鞭毛虫孢囊更抗氯, 常规消毒方法如用氯气或氯胺未必能杀死其卵囊。然而, 卵囊对臭氧和二氧化氯较为敏感。一些数据表明, 组合消毒工艺 (如臭氧后续一氯胺或游离氯后续一氯胺) 可有效地杀死卵囊。

(6) 藻类及藻毒素

藻类利用的主要营养方式是光合作用, 而且都产生叶绿素。通常藻类不构成对人体的健康威胁。然而, 某些藻类可能产生神经毒素、肝毒素和其他类型的毒素 (刘文君, 2008)。如微囊藻毒素 (microcystins, 简称 MCs) 是由在水体中生长并能形成水华的几种蓝藻 [blue-green algae, 亦称为蓝细菌 (*Cyanobacteria*)], 尤其是微囊藻产生的一类藻类毒素。除了微囊藻外, 蓝藻门中的鱼腥藻属 (*Anabaena*)、浮丝藻属 (*Planktothrix*)、束丝藻属 (*Aphanizomenon*) 中的某些种类也能产生此类毒素。这些藻死亡后内毒素就溶入水中。当气温与水中营养环境适合大量繁殖时, 蓝藻就会成片浮盖在水面上, 这种现象称为水华。伴随水华的大量蓝藻死亡, 水中就可能出现影响人类健康的内毒素浓度, 会导致摄取该水的哺乳动物、

鸟类、鱼染病或死亡。研究表明，在多数水体中藻毒素的自然浓度不会给正常人群构成健康风险，对人类健康产生影响的内毒素浓度往往出现在蓝藻水华的时候（许保玖，2000）。

1.3 国际饮用水标准的现状与发展趋势

1.3.1 国际饮用水标准的现状

国际饮用水水质标准的制订和发展已有将近百年的历史。目前，世界卫生组织（WHO）制定的《饮用水水质准则》（Guidelines for Drinking-Water Quality）、欧盟（EC）提出的《饮用水水质指令》（Council Directive 98-83-EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption）和美国环保局（USEPA）颁布的《国家饮用水水质标准》（Drinking Water Standards and Health Advisories），因其所具有的广泛影响和代表性而作为权威标准被全世界引用。

其他国家或地区的饮用水标准的制订大都将这三种标准作为基础或者重要参考。采用 WHO 饮用水标准作为参考的有我国的香港特别行政区，东南亚的越南、泰国、马来西亚、印度尼西亚、菲律宾，南美的巴西和阿根廷，以及南非、匈牙利和捷克等国家；以 EC 指令为指导的有法国、德国、英国（英格兰、苏格兰和威尔士）等欧盟成员国和我国的澳门特别行政区；澳大利亚、加拿大、俄罗斯和日本等其他一些国家则同时将 WHO、EC 和 USEPA 的标准作为参考；我国和我国的台湾省则有自行的饮用水标准（张金松，2001）。

下面具体介绍 WHO 及一些主要国家的饮用水标准的现状。

（1）世界卫生组织（WHO）《饮用水水质准则》

WHO 于 1958 年发布了《WHO 国际准则》。在 1983~1984 年组织出版了《饮用水水质准则》（第 1 版）。此标准为各国建立本国的水质标准奠定了基础，成为各国制订本国饮用水水质标准的依据，对于当时世界各国的饮用水水质的提高发挥了重要作用。在此基础上，又于 1993~1997 年，分 3 卷出版了《饮用水水质准则》（第 2 版），其中包括：第一卷，建议书（1993）；第二卷，健康标准及其他相关信息（1996）；第三卷，公共供水的监控（1997）。1998、1999 和 2002 年分别出版了附录部分，内容为化学物和微生物；此外，还出版了《水中的毒性蓝藻》，并邀请专家针对一些关键性问题编写了综述。

2004 年，WHO 发布了最新的《饮用水水质准则》（第 3 版）（以下简称《准则》）。它主要包括导言、准则安全饮用水框架、基于健康的目标、水安全计划、监督、特殊情况下准则的应用、微生物问题、化学物问题、放射性问题、可接受性、微生物资料概览、化学物资料概览 12 个章节。2006 年 WHO 又发布了《准则》第一次增补本（甘日华，2007；张岚，2007）。

近年来，对于微生物危险性的评价以及与之有关的风险管理方面取得了重大的进展，据此，《准则》第 3 版大幅度修订了确保微生物安全性的方法。根据卫生学意义提出的水质指标分为微生物指标、化学物质指标、放射性指标、由于感官可能引发消费者不满的指标等。此版包括了水源性疾病病原体 27 项（细菌 12 项，原虫 7 项，病毒 6 项，寄生虫 2 项），具有健康意义的化学指标 148 项（尚未建立准则值的指标 55 项；确立了准则值的指标 93 项），放射性指标 3 项，另有 28 项指标提出了感官推荐阈值（张岚，2007）。

《准则》旨在支持风险管理策略的制订和实施，据以控制水中有害成分，确保饮用水的供水安全。同时描述了为保护消费者健康的最低安全规范，并提出了水的成分和水的质量指标数值“准则值”。其主要目的在于保护公众健康。《准则》采用风险-效益分析方法（risk-benefit

approach), 水质指标比较完整, 但是只用于为国家管理部门制定适合于本国情况的规章和标准提供科学依据, 而不作为饮用水质量的国际标准。当确定强制性的限制标准时, 各国还是要结合当地或国家的环境、社会、经济和文化条件对准则加以考虑 (WHO, 2006)。

(2) 美国《国家饮用水水质标准》

美国最早的一部水质标准是颁布于 1914 年的《公共卫生署饮用水水质标准》, 只有关于细菌学的两个指标, 规定每 100mL 水中不准超过 2 个大肠菌。之后, 该标准分别在 1925 年、1942 年、1946 年和 1962 年经过四次修订和重新颁布。其指标主要包括与人体健康有关的化学物质 (主要为无机物) 和生物因子, 以及一些感官指标等。但是这些早期水质标准并不具有全国性的法律约束力 (张岚, 2007)。

1974 年, 美国国会通过了《安全饮用水法》(Safe Drinking Water Act, SDWA), 这个法案的通过对于美国饮用水水质标准的发展具有划时代的意义, 它要求美国环保局 (EPA) 对全国的公共供水系统制订可强制执行的污染物控制标准。据此, 美国环保局于 1975 年 3 月发布了具有强制性的《饮用水一级标准》(National Primary Drinking Water Regulations, NPDWRs), 又于 1979 年提出了不包括与健康相关的标准在内的非强制性《饮用水二级标准》(National Secondary Drinking Water Regulations, NSDWRs), 我们统称为《国家饮用水水质标准》, 并分别于 1986 年、1998 年、2004 年和 2006 年对其进行了修订 (张金松, 2001; 范延臻, 2001; 甘日华, 2007; 张岚, 2007)。

现行美国《国家饮用水水质标准》发布于 2006 年, 包括一级饮用水标准指标 98 项, 包括有机物指标 63 项, 无机物指标 22 项, 微生物指标 8 项, 放射性指标 5 项; 二级饮用水标准指标 15 项, 主要是水中会对人体容貌 (如皮肤、牙齿) 和水体感官 (如色、嗅、味) 产生影响的污染物 (甘日华, 2007; 张岚, 2007; USEPA)。一级标准主要用于限制有害公共健康的及已知的或者在公共给水系统中出现的有害污染物浓度; 二级标准为非必须遵守标准, 各州可选择性采纳为强制性标准 (甘日华, 2007)。

美国环保局每隔三年就会对以前发布的标准值进行审查, 以使水质标准能及时吸收最新的科技成果。对于各项指标, 《国家饮用水水质标准》均提出了两个标准——最大浓度值 (MCLs) 和最大浓度目标值 (MCLGs)。前者是具体执行时采用的标准, 综合考虑了 MCLG 值和处理费用、处理技术以及许可风险等各个方面的因素; 后者则侧重于对人体健康的影响, 是非强制性的公共健康目标 (张金松, 2001; 曲久辉, 2007)。

美国《国家饮用水水质标准》高度关注微生物对人体健康的高风险, 其标准中关于微生物的指标多达 8 项, 其中包括了在其他国家的水质标准中并不常见的隐孢子虫、甲第鞭毛虫、军团菌和病毒等指标, 并将浊度作为控制微生物风险的因子列入微生物指标中。同时, 也十分重视饮用水中消毒副产物对人体健康的影响。

(3) 欧盟《饮用水水质指令》

欧洲共同体 (欧盟前身)《饮用水水质指令》(80/778/EC) 最早发布于 1980 年, 指标比较完整, 要求也比较高。指令中列出了 66 项水质参数, 包括微生物指标、毒性指标、一般理化指标、感官指标等。绝大部分参数既给出了指导值 (guidelines) 又制定了最大允许浓度 (maximum acceptable concentration)。该标准是欧洲各国制定本国国家标准的重要参考和主要框架。

1998 年 11 月, 欧盟对 80/778/EC 进行了修改, 将水行业的科技进步纳入其中, 颁布了新的《饮用水水质指令》98/83/EC。新指令将指标参数由 66 项减少至 48 项 (瓶装或桶装饮用水为 50 项), 其中微生物学指标 2 项 (瓶装或桶装饮用水为 4 项), 化学指标 26 项, 感官性状等指标 18 项, 放射性指标 2 项。98 指令更加强调指标值的科学性和与 WHO《饮用水水质准则》

中规定的准则值的一致性。对比 80/778/EC, 98/83/EC 作了较大修订, 新增指标 19 项, 删减指标 36 项, 标准值发生变化的有 17 项指标 (甘日华, 2007; 张岚, 2007)。

欧盟饮用水水质指令的主要特点是指标比较少但严格, 强调人类直接使用的水嘴的水 (即可供人直接使用的水) 达标。此外还建立了一些综合性的指标, 如农药, 因其品种很多, 每年都会有所增加, 所以对其规定了单一农药和农药总量两项指标 (甘日华, 2007; 张岚, 2007)。对于浊度、色度、臭和味等感官指标, 没有给出标准量值, 只做了“用户可接受且无异常”的规定, 使指令在使用中更具灵活性和适应性 (张金松, 2001)。

(4) 日本《生活饮用水水质标准》

日本卫生部最早于 1955 年 7 月颁布了日本饮用水水质标准, 之后对此标准进行过几次修订, 一直沿用到 1992 年。根据国际和国内的实际情况, 新的水质标准于 1993 年实施 (甘日华, 2007)。在此标准中, 包括 29 项与健康相关的项目, 17 项自来水必须具备的性状指标, 13 项补充感官项目 (色、味、浊度等) 以及 35 项与健康相关的监测项目 (井翼, 2002; 李伟英, 2004)。日本卫生部在 1998 年、1999 年、2000 年对标准进行了修订, 分别增加了一些监测项目 (甘日华, 2007)。

目前, 日本执行的水质标准于 2004 年发布, 新追加 13 个项目, 删减 9 个项目, 并修正了部分项目的水质标准值 (李伟英, 2004)。在此水质标准中, 还增设了火山等地质因素影响的硼指标, 由于洗涤剂和化妆品的使用而产生的 1,4-二氧杂环乙烷、非离子活性剂, 工业污染导致的铝指标, 蓝藻引起的土臭素和 2-甲基异冰片以及氯乙酸类、溴酸和甲醛等消毒过程副产物 (李伟英, 2004; 甘日华, 2007)。

(5) 其他主要国家饮用水水质标准的特点

英国是全世界范围内第一个提出饮用水中隐孢子虫量化标准的国家。在 1999 年颁布的水质规则中, 英国政府要求存在水源隐孢子虫风险的供水企业必须连续监测出厂水中的隐孢子虫, 对饮用水中的隐孢子虫也有强制性的限制标准——每 10L 出厂水中隐孢子虫卵囊要少于 1 个 (张金松, 2001)。

现行的加拿大饮用水水质准则 (第六版) 包括微生物学指标、理化指标和放射性指标共计 139 项。其中有多达 29 项放射性指标。上述指标值是经过科学评估由于吸收饮用水中某种物质而对人体所造成的健康危险所给出。

澳大利亚饮用水指南是在综合参考 WHO、EC 和 USEPA 这三大权威标准基础上制订的, 考虑的项目最为全面。现行的 2004 年版是对 1996 年版的修订, 涵盖指标 111 项, 其中包括 85 项化学性物质 (含无机物、有机物、农药、放射性物质), 13 项细菌性指标, 5 项病毒, 4 项原生动物和 4 项有毒藻类。在指标值的确定上, 分列了健康指标值和感官指标, 以此来区别所列项目可能对健康与设备管道的影响和人们对于感官的要求。

俄罗斯现行标准发布于 2001 年, 2002 年 1 月开始正式实施。其水质标准独具特点, 大多数指标值接近国际水平, 部分指标值甚至比 WHO 要求的更高 (如汞, WHO 的指标值为 0.001mg/L, 俄罗斯的指标值达到 0.0005mg/L)。对微生物、放射性、无机物、有机物等指标, 均根据其毒性和对人体的危害程度划分为一级非常危险、二级高危险、三级危险和四级轻微危险 (甘日华, 2007)。感官性参数多达 47 项, 如砷、钡、铷、铯、过氧化氢、剩余臭氧等这样一些指标尚未在其他国家的水质标准中出现过 (张金松, 2001; 曲久辉, 2007)。

1.3.2 国际饮用水标准的发展趋势

随着人类不断深化对于水中污染物危害的认识, 以及水质的检测技术的不断进步, 国际