

1100420

编号: F82063

水 处 理 译 文 集

第 二 集

(给水工程教研室译)

同 济 大 学 科 技 情 报 站

一 九 八 二 年 十 一 月

一、饮用水中合成性有机化学致癌物

世界上，在给水水源的污染物总量中，已查明的有机化学物有 2221 种，而其中大约有 765 种存在于饮用水中，而在这一组有机化学物中，43 种已被确认为致癌物；56 种是能引起诱变的污染物；18 种是致癌的催化剂。而从介绍的五种实验方法，可以说明癌的危险是来自有机物质。

在本世纪前，已发现饮用水中，所有污染物都会造成疾病；当然这些污染物是由于病毒、细菌、和寄生虫造成的。采用氯、臭氧消毒以及沉淀、过滤等方法可以限制造成潜在疾病的动力。但是直到目前，发展中国家在给水处理中，才逐步认识到无机物和有机污染物的存在。致癌物与诱变剂的鉴定和分类：

采用高级的分析方法，如气液相色谱 (GAC) 和物相光谱测定 (MS)，可以证明饮用水中，许多有机化学物的特性及其重量。(其标准为微克/升，或毫微克/升)。美国已对饮用水中的合成有机物做了测定。国家癌症学会与其他联邦机构协作，在过去几年里通过各种方法对饮用水和原水中的化学污染物进行了分类，总分成致癌剂、癌症催化剂，及诱变剂。致癌剂可分为两种：一种是确认无疑的致癌剂；另一种是可疑性的致癌剂。在 2221 种污染物中，有 765 种是存在于饮用水中，其中 20 种是致癌的污染物；23 种是可疑性的致癌污染物；18 种是催化剂；56 种是诱变污染物。而且，现已证明，其中挥发性的有机物占 10%；其他不挥发性的占 90%，它们各有自己的特性。美国环保局还在继续监视和监督饮用水中的有机污染物。从 1974 至 1975 年，对 80 个地区所进行的监测证明，在市政给水中，多多少少都存在有机污染物。

以动物实验证明污染物的致癌力：

在实验中采用啮齿动物——鼠，以传统的生物鉴定试验未发现饮用水中的许多有机污染物。

流行病学的研究：

在过去几年里已经进行了一系列的流行病学的研究，这些研究认为癌的危险性在以下几方面是很大的。

- (1) 地面水比地下水产生癌的危险性大;
- (2) 加氯处理的水比没有加氯处理的水产生癌的危险性大;
- (3) 含三卤甲烷 (THM) 高的水比含三卤甲烷低或无三卤甲烷的水, 产生癌的危险性大。
- (4) 污染严重的水源, 比污染轻的水源产生癌的危险性大。(如地面水中的密西西北河。)

以下把产生流行病学的研究进行分类:

- 加氯水与没有加氯的水相比较;
- 地下水与地面水相比较;
- 把100个城市的水质如总固体、导电性、硬度、软化度相比较。
- 把含有不同氯仿的三溴甲烷城市的水相比较。
- 从污染严重的地面水所获得的饮用水与污染较少的地面水所获得的饮用水相比较。
- 进行过氟化处理的水与无进行过氟化处理的水相比较。

所有这些流行病学的检查主要是根据生态学术研究的。

危险性的评价:

在缺乏低标准的实验资料和药剂反应资料时, 对人类危险的评价是从动物的肿瘤研究资料类推断的, 这一研究也可以预言癌病所影响的人口数量, 也就是说危险所波及是一百万人, 一千万人, 还是1亿人口呢! 它的推论是应用某些数字模拟来推导的; 当然这些基本的估价不可能十分正确。

表(2)中给出了六种有机致癌污染物。

通过实验和流行病学的研究证明, 由于水中溶解有低剂量的致癌的污染物和诱变污染物, 会促成人类癌的形成。因此对饮用水的污染物应认真进行控制, 寻求多种行之有效的处理方法减少其对水源的污染。

〔(表1)与(表2)见后〕

表1 为评价饮用水样安全与危险的程度而选择的方法

方法的编号	
1*	在活性炭处理前、后，以鼠做试验，进行癌征的生物鉴定。
2*	以配成的饮用水样做试验，
3*	以浓缩的饮用水样对致癌性和诱变性作生物鉴定。
4+	以大的污染量对一组鼠进行试验
5+	以鱼为实验动物，在活性炭处理前、后进行广泛的癌性试验。
*	由USEPA . Cincinnati 卫生研究所采用
+	由国家癌症机构所采用

表2 以动物试验的资料类推断饮用水中致癌剂对人类寿命造成癌征危险的标准。

CAS成员	名 称	在给水中所测到的最大浓度	癌征危险对人类寿命的估价(微克/升- μg/L)
56235	四氯化碳	5	1.5×10^7
67663	三氯甲烷(氯仿)	366	3.7×10^7
75014	氯乙烯	10	5.1×10^7
57749	chlordanes 八氯化甲桥 ^{15A} (氯丹)	0.1	1.8×10^8
60571	dieldrin 氧桥氯甲桥 ^{15A} 类	8	2.6×10^4
366363	PCB(亚老新原1260)	3	3.1×10^8

* 加利福尼亚科学学会

译自:《A、W、W、A》 1981, 7

作者《Herman, F Kraybill》

曹瑞玉译 王嘉宝校

二、使用氯胺防止三卤甲烷形成

假如比较使用氯胺和自由氯二种消毒方案，在降低三卤甲烷的形成方面，氯胺比较便宜。

用氯胺作为一种消毒剂，对水处理部门来说是特别有意义的，因为氯胺不形成有机氯化物。

自从1902年实行饮用水消毒以来，氯就作为一种主要的消毒剂。它作为一种消毒剂是非常经济有效的，并且能保持必要的剩余氯用来继续杀死细菌。可是在七十年代初发现氯在水中形成许多已知的和可疑的，对人体有害的有机氯化物¹。

在1974—1975，美国环境保护局对全国80个城市进行调查，分析有机氯出现的程度。这个调查——全国有机物检测调查²

(the National Organics Reconnaissance Survey)——测定在美国城市的原水和已处理过的水中六种有机化合物：氯仿，二氯一溴甲烷，二溴一氯甲烷，三溴甲烷，四氯化碳和1, 2——二氯乙烷。

随后，美国环境保护局修订了全国暂行初级饮用水标准³，其中规定，用户给水龙头处三卤甲烷最高不得超过 $100\mu\text{g/l}$ 。这个标准进一步建议：“不应该用氯胺作为饮用水的主要消毒剂，”“只有为了保持有效的余氯，才可在已经符合初级饮用水标准的水中投加氯胺。”

南达科塔Huron市

全国有机物检测调查组已发现，这些城市中的南达科塔市一定要改善他们的水处理方式，以便符合三卤甲烷的最高污染物浓度。虽然这个城市的原水含有上述有机物的浓度极低，但是处理的水中二氯一溴甲烷的浓度最高($116\mu\text{g/l}$)，其次是氯仿($30.9\mu\text{g/l}$)，这是对最高值 $311\mu\text{g/l}$ 而言。因此，已经开始研究，以便确定使用氯胺作为有效地阻止三卤甲烷形成的消毒剂的可能性。

Huron 的河水形成三卤甲烷的潜力很大，主要是原水水质太差。这个城市从密苏里河的可流——James 河取水，在最小流量时常成为一潭死水。James 河 27 年的历史告诉我们，完全不流动的时间占 40 %；流量小于 $0.8 \text{ m}^3/\text{s}$ （30 呎³/秒）的时间占 75 %；年平均流量为 $7.3 \text{ m}^3/\text{s}$ （259 呎³/s）。流量的变化导致河水水质变化无常，很难处理。

Huron 水厂（图 1）流程是地面水水厂采用的典型的流程：预沉池，软化池，混凝，二次沉淀，预氯化，过滤和后氯化（滤后加氯）。所加药剂除氯之外运用高锰酸钾消毒和石灰软化。

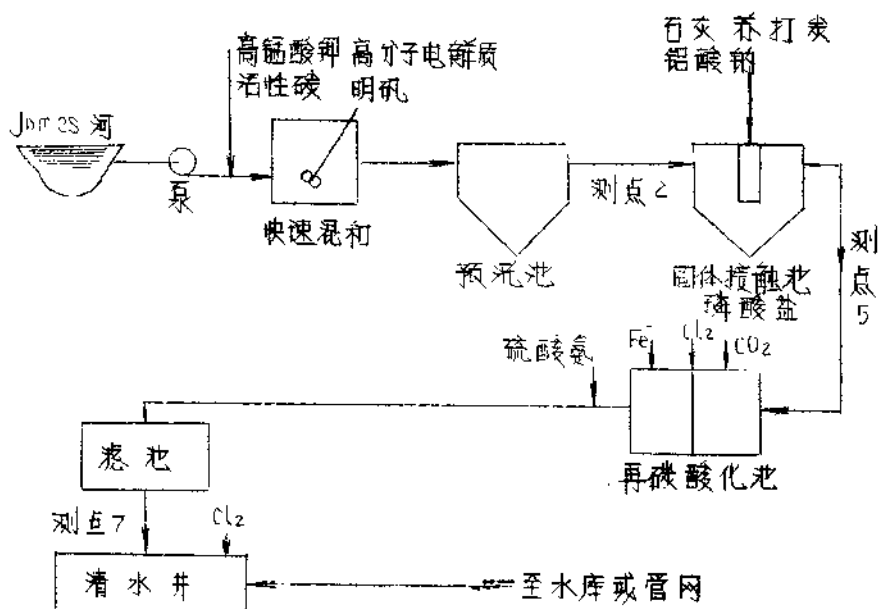


图 1 Huron 水厂流程图

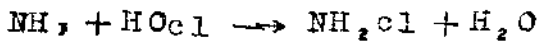
采用氯氨作为消毒剂的最先考虑的问题是如何投加氨。因硫酸铵在水里很快地溶解，同时它呈粒状，可使用普通的干式投药机，所以选用为消毒剂。氨的最好的投药点被认为在再碳酸化池末端堰口。这个投药点使游离氯约有一小时半的接触时间。这个接触时间在投加氯

之前对水完成消毒是足够的。虽然这里有机会形成三卤甲烷，但它们的浓度很低。

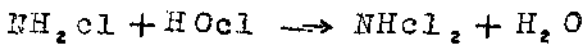
氯氨

已长时间调查和研究 PH，温度和氯氨比对氨和氯转化为氯氨的比率所产生的影响。氯氨形式的步骤可认为是：

1. 一氯氨：



2. 二氯氨：



3. 三氯氨或三氯化氮：



在 $\text{PH} > 7$ ，氯与氨氮重量比 $< 5 \sim 1$ 时形成一氯氨。在 $\text{PH} < 6$ ，氯与氨氮比值较高时，形成能引起溴和味问题的二氯氨和三氯氨。

氯氨作为饮用水的一种消毒剂呈现出许多优点。它们有助于防止讨厌的特别是与酚有关的气味。并且能有效的控制沉淀池，淤池和输水管网中的微生物，而在这些池子或管网内，大量加氯能引起味的问题。当水中出现有机物质时，氯氨提供强的杀菌效力并且保证有长时间的剩余氯氨来制止细菌的再生长。此外，氯氨能减少氯的需要量，既保证适当的剂量，又不担心过量。同时氯氨有好的稳定性。

但是使用氯氨消毒也有一些缺点，为了控制细菌，须有较长的停留时间，或者如果停留时间短，则需要较大的加氯量。氯和氨转化成氯氨必须有足够的接触时间。开始时要化时间氨化，必须满足维持合适的氯与氨氮比以阻止来自二氯氨和三氯氨形式的味，臭的需要，而且氯氨不能杀死病毒。

在 1962 年克拉克等人收集 and 评价了以往数据并得出不同余氯量的相对杀菌效果的曲线（图 2）。这些数据在比较自由氯（ HOCl ， OCl ）和化合氯（ NH_2Cl ）的消毒效率时是共通的基础。

消毒

虽然比较少数的美国水厂使用氯氨作为消毒剂，据那些水厂报道，

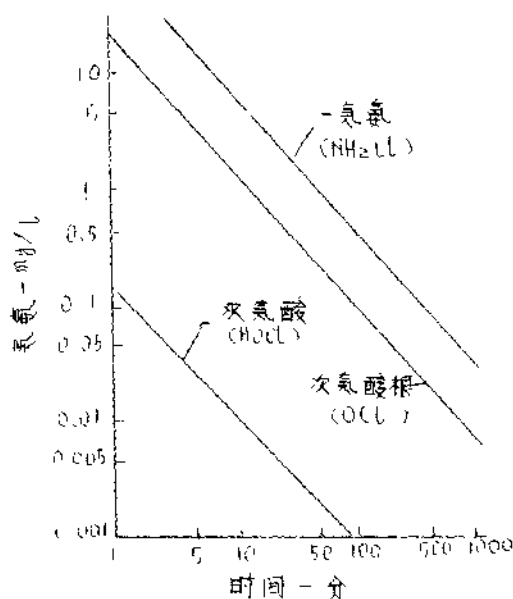


图 2

氯氨是一种有效的和可靠的消毒剂。特别是杰斐逊·帕里斯·李报告了二十多年来成功的使用氯氨消毒并在所有的细菌抽样检验中都获得良好结果的消息。

在Huron河系统采用氯氨过程中，主要关心的是维持消毒水水质。同时也评价了氯氨对味嗅、成本和三卤甲烷减少百分率的影响。虽然使用氯氨消毒的效果通常认为比使用自由氯消毒的效果差^{11,12}，Huron河水厂在清水池和管网中，PH控制在平均8.5—9.0，这时大都数自由氯是以效率较低的次氯酸根形式而不是次氯酸形式。如图2所示，次氯酸根与一氯氨相比不是更有效的消毒剂。Leidhald估计PH9时次氯酸根和一氯氨消毒效果相等，怀特认为一氯氨是比自由氯好的消毒剂。

同预沉池出水一样的水样复制品中确定PH对大肠菌总数的影响的实验室研究已经进行。最初的细菌计数平均为12700个大肠菌/100ml。取四种不同的小样品，PH分别调节到8，9，10，11。每只小试样分别在15，30，60，120和240分钟时测定大肠菌总数。这些数据提出一般随着PH的增加细菌减少，当PH11

时细菌减少最明显（图3）。这个研究表明PH抑止细菌生存，并且可以认为在厂内接触时间结束的时候大肠菌已消灭。已进行二个月厂内生产研究以便进一步测定PH对细菌数的影响。大肠菌总数的水样在预沉池出水处（测点2）紧靠石灰软化前取得。在二个月中测点2处的PH在7.1和7.8之间变化。在紧挨着石灰软化之后取得另一水样（测点5），并在取水样时即中和。这结果使大肠菌数平均降低93%（表1）在PH值高时，流量在 175 l/s （2750加仑/呎²·分），平均接触时间约是1.2小时。

使用氯氨的开头几天，大肠菌试验很严格，沿管网取样试验以保持连续消毒。图4标明了Huron管网中取样点的位置。二天中已取得了15只大肠菌试样，经测试后，这些试样均满足饮用水规范。每三天自管网中收集大肠菌数，除在饭店取样点收集的那些水样外，所有试样都满足标准。

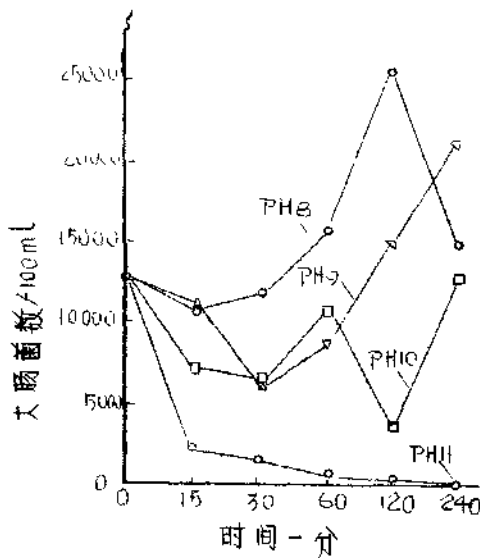


图3 PH对去除大肠菌的影响

表 1

大肠菌数从测点2—测点5 由于石灰软化法而降低

日 期	测点2 大肠菌数 /100ml	测点5 大肠菌数 /100ml	测点5 PH	下降百分比
78.2.21	15000	8	10.7	99
78.2.29	400	7		98
78.3.15	692	17	11.2	97
78.3.28	116	4	10.6	96
78.3.25	15	0	11.2	100
78.4.4	310	23	11.2	92
78.4.10	50	3	11.0	94
78.4.19	330	104	10.3	68
*PH7.1—7.8				

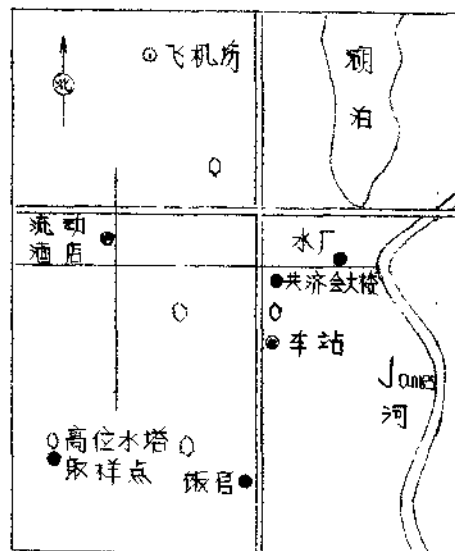


图 4 南塔科大Huron城管网中的取样点

这个点的二只洲样的大肠菌数为2—6个/100ml。这些试样可能可能是在收集时受污染的：取样龙头放在靠近废罐头的房子外面，灰尘或者空气中的细菌在取样期间可以进入消过毒的袋里。在取样方法改进以后，把污染降低到可能的限度，这些试样满足饮用水需要。Huron水厂自1978年10月已投入运转，随着氯氮消毒，至今在大肠菌总数上均满足需要。

消毒过程改变前后进行过玻璃皿细菌计数，结果表示，使用氯氮，实际上有助于消毒（表2）。当开始使用氯氮消毒时，从四月到五月玻璃皿细菌计数降低52%。

表 2
氯与氯氮对玻璃培养皿计数的影响

取 样 点	不同类型消毒剂的玻璃皿计数—个/ml			
	氯		氯 氮	
	77.10.30	77.11.6	78.4.5	78.5.15
清 水 井	188	880	111	12
共 济 会 大 楼	188	980	139	39
车 站	149	620	133	119
流动酒店	1000	5210	126	67
餐 馆	210	620	83	111
飞 机 场	6380	6140	121	23

表 3
过渡时期三卤甲烷浓度

取 样 点	取 样 日 期																	
	四 月			五 月														
	4	18	10*	11	12	13	15	18	22	24	27	六 月						
清水井(测点7)																		
CHCl ₃ -μg/l	55	105	17	12	18			11	5	39							44	
CHCl ₂ Br-μg/l	4	9	8	5	7			6	3	5							4	
共济会大楼																		
CHCl ₃ -μg/l				223	62	18		16	7	15							60	
CHCl ₂ Br-μg/l	113	124		50	8	6		5	4	7							4	
车站	3	12																
CHCl ₃ -μg/l	128	121		153	87		20	15	8	19	71	37						
CHCl ₂ Br-μg/l	4	14		29	15		7	3	4	6	5	2						
馆																		
CHCl ₃ -μg/l	134	139	165	62			16	18	7	17	71	47						
CHCl ₂ Br-μg/l	5	10	71	6			6	6	3	4	5	4						
流动酒店																		
CHCl ₃ -μg/l	108	159	172	76	78		19	25	15	20	67	44						
CHCl ₂ Br-μg/l	14	21	19	20	10		7	9	3	12	5	4						
飞机场																		
CHCl ₃ -μg/l	298	156	210		121		168	26	12	11	69	66						
CHCl ₂ Br-μg/l	13	17	27		24		15	12	5	4	3	9						

* 从五月 10 起连续投加氯气

三卤甲烷

应用氯氨是企图降低水厂出水 and 用户龙头内的三卤甲烷的浓度。在1977年8月7日到1978年5月10期间使用氯氨时，对管网和清水池中的五个点每二周测试一次三卤甲烷。图5列出了在这期间管网中的三卤甲烷含量。

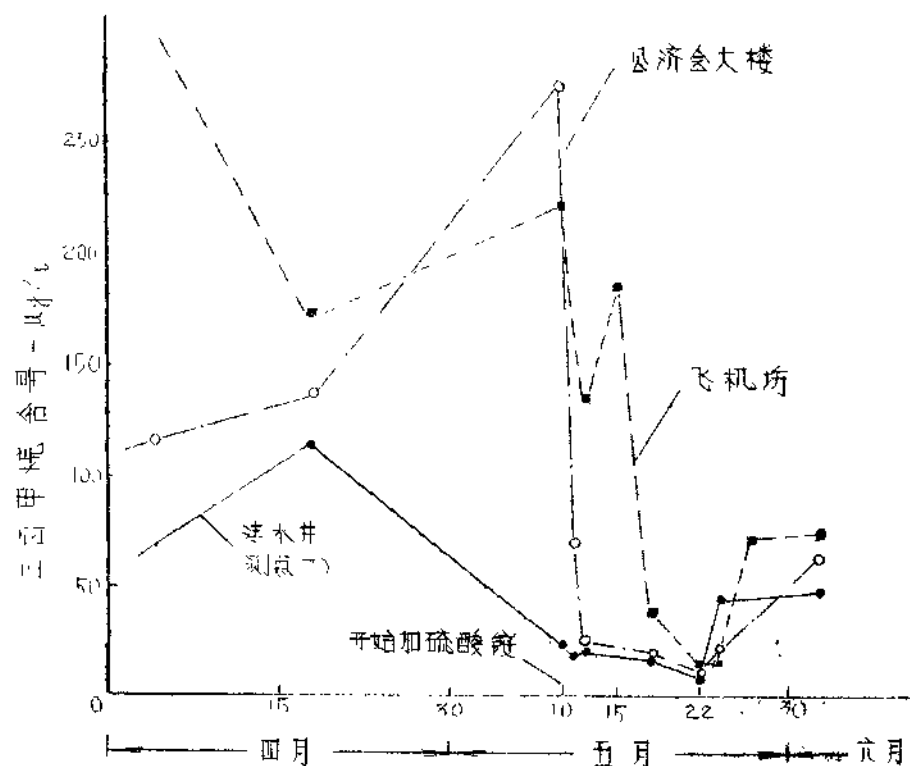


图5 使用硫酸铵降低三卤甲烷

使用氯氨作为消毒剂以后，在1978年6月3月前每三天在这些相同点取样测试。通过利用氯氨，在清水池中三卤甲烷已降低50%。略去过渡时间，随着管网中三卤甲烷浓度从平均 $154\mu\text{g/l}$ 下降到平均 $37\mu\text{g/l}$ ，平均降低75%。不同取样点的下降率分别是：县委会大楼75%；车站75%；饭店75%；流动酒店72%；飞机场79%。

管网中 $37\mu\text{g}/\text{l}$ 的平均三卤甲烷浓度满足美国环境保护局的 $100\mu\text{g}/\text{l}$ 三卤甲烷极限污染物数。表3和图5说明使用氯氨后，三卤甲烷的下降数。

由于减少硫酸氨供给率引起最后二次取样中三卤甲烷增加，随着硫酸氨供给率减少，水样中三卤甲烷的增加已成为必然。水厂操作者希望尽可能的延长氨的使用时间，直到下一批硫酸铵运来为止。氯与氨氮重量比从 4 : 1 提高到 5.5 : 1 的比率大于推荐的 3—4 : 1 的比率，这样管网中不会出现过量的氨，并且保证氯氨形式的剩余氯，否则少量的自由剩余氯会生成氯仿和其他三卤甲烷化合物。

成本

投加氨增加制水成本。氨的投药量取决于氯的剂量。1977—1978年中最大的加氯量是380公斤氯/天(840磅氯/天)。氯与氨氮重量比是3 : 1，氨(用硫酸氨)的最高费用按现在价格约是6.6分/1000加仑。Huron在1978年间氨化的平均药剂费用约是2分/1000加仑。目前，获得适合于饮用水的高级的硫酸氨约是17.5分/磅。

表4比较了1千9百万升/天(5百万加仑/天)水厂采用各种消毒剂的成本概算。这些数据启发我们，氯氨对于去除三卤甲烷形成是经济的，特别是因为大多数水厂早已有加氯设备，只需配上加氨设备即可。

表 4
1.9ML/尺(5百万加仑/天)本厂各种
消毒剂概算成本

消毒剂类型	成本一分/1000加仑		
	管 理 费 用	资 本	小 计
氯 ($2\text{mg}/\text{L}$)	0.56	0.88	1.44
臭氧 ($1\text{mg}/\text{L}$)	1.05	1.36	2.41
二氧化碳 ($1\text{mg}/\text{L}$)	1.18	0.76	1.90
氯氨 ($3\text{mg}/\text{L}$)	0.78	0.89	1.67

摘要和结论

已经发现对Huron的饮用水消毒, 使用自由性余氯会与有机物化合成三卤甲烷, 由于推广用氯氨代替自由氯消毒, 用户龙头中三卤甲烷生成物平均已下降75%。现在37%三卤甲烷浓度满足环境保护局制订的三卤甲烷100mg/l的指标。

氯氨是一种比次氯酸形式的自由氯效果稍差的消毒剂。然而Huron的处理后的水中的自由氯仅仅是像氯氨一样有效的次氯酸根形式。Huron水也经软化后降低硬度和浊度, 这样就提高了PH。在应用消毒剂以前由石灰软化引起的高PH降低93%大肠菌总数。剩下7%大肠菌同游离氯短时间接触后被去除, 随后加氨以得到氯氨形式的余氯。

由于用氯氨代替自由氯消毒, 在减少三卤甲烷方面比较经济。在Huron, 发现氯氨能维持水质和降低三卤甲烷, 同时改善水的味和嗅。

译自: Thomas S. Norman, Leland L. Harms, and
Robert W. Loogenga: The use of Chloramines
To Prevent Trihalomethane Formation
JAWWA 1980 Vol. 72 NO. 3 P176-180

陈国权译

三、水中的有机物质——“一个工程性的挑战”

不清洁水中的有害成分——主要是由于水中有机物质所造成的……在不久以前，化学家们并没有重视这类有机污染物。从他们大多数分析里，他们发现不同种类的有机物质总是聚集在一起的，而且，化学上对这类有机物质性质的调查是不协调的；它只能对化学物总的数量给以粗略的评价。……

早在1855年，科学家们已经认识到水中潜在的污染物质会对人体产生疾病，《Hassall》则指出：所有的有机物质造成的疾病并不完全相同。在早先，也就是说，在疾病的细菌学理论产生之前，就已经证明，疾病的产生与所含的有机物有关。而目前，关于水是传染性疾病的传播者的说法已确认无疑。为了解决水中的有机污染物，消除疾病的传播，也就建立了“卫生科学”和“环境工程专业”。

然而，据我们所知，水体不存在有机物质，是很少见的。有充分的证据说明，有机物质是自然界中最主要的一种致癌因素。在美国死于癌病的人数占总死亡率的20%，每年死亡的人数高达40万人之多。由于癌病主要产生于环境因素，为了减少这类疾病的产生，就必须对环境进行控制。

然而，在一般情况下，由于化学物之间相互反应的性质不容易确定，因此把化学物之间，以及由这些化学物所引起的癌病之间的相互关系；把化学物促发剂之间的相互关系；把主要化学物的性质、组成对人类健康的影响因素都揭示出来，是有益的。众所周知，许多有机物会造成单细胞的变异，这种变异最后导致癌病的实例，确实是存在的。尽管水中这些有机物质在达到足够的浓度后对人类产生癌病的现象已经受到广泛的讨论，但是，水与空气和粮食的致癌剂的传播相反，其作用的机理，仍是不十分清楚。

而对水中为如复杂和容易变化的这许多因素，在改进人类健康的工作中，难道自来水界不是最应该承担这一工作吗？因此，作为从事自来水行业的工作人员，必须承担这些任务，献身有益于公众的事业中去，为寻求好的处理技术而奋斗，在可能的条件下，保证向公众