

饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性研究

刘文君编著

高等教育出版社

图书在版编目(CIP) 数据

饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性研究

/ 刘文君编著. —北京: 高等教育出版社, 2003.6

ISBN 7 - 04 - 009243 - 3

. 饮... . 刘... . 饮用水 - 生物降解 - 有机化
合物 - 特性 - 研究 饮用水 - 水消毒 - 副产品 - 特
性 - 研究 . TU991.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003) 第 008329 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010 - 64014048		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	850× 1168 1/32	版 次	年 月第 版
印 张	6.375	印 次	年 月第 次印刷
字 数	150 000	定 价	10.70 元
插 页	1		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话: (010) 84043279 13801081108

传 真: (010) 64033424

E - mail: dd@hep.com.cn

地 址: 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编: 100009

责任编辑 张月娥

封面设计 张楠

责任绘图 尹莉

版式设计 史新薇

责任校对 夏晔

责任印制

摘 要

本论文主要研究了以下内容： 饮用水中可生物降解有机物 (包括 AOC 和 BDOC) 测定方法, 消毒副产物卤乙酸测定方法; AOC、BDOC、卤乙酸、三卤甲烷、卤乙酸、三卤甲烷前体物和卤乙酸前体物在给水处理流程不同处理单元的去除特点; AOC、BDOC、卤乙酸和三卤甲烷在典型管网中的变化特点; 消毒、消毒副产物和生物稳定性的关系与科学加氯方式的选择等。通过这些研究得出下列主要结论:

1. 改进了 AOC 的测定方法。采用先接种 P17 菌, 然后通过巴氏灭菌以杀灭待测水样中 P17 菌, 再接种 NOX 菌的方法, 即先后接种法。此法优于国外目前普遍采用的两种方法, 即分别接种法和同时接种法。

2. BDOC 变化符合一级反应动力学模型。20℃ 条件下可以用公式 $BDOC_t = BDOC_u (1 - 10^{-0.077t})$ 表示。根据 BDOC 测定动力学和饮用水在管网中的实际停留时间, 提出以 3 天的 $BDOC_3$ 取代国外常用的 28 天 BDOC 测定值 $BDOC_{28}$ 。通过理论计算和实际测定, 得出 $BDOC_3$ 约为 $BDOC_{28}$ 的 40% 左右, 能反映水中 BDOC 的实际含量, 且有更好的适应性。

3. 建立了卤乙酸的测定方法。由于采用甲醇为酯化剂, 使测定过程更安全, 因此本方法更适合我国国情, 也更利于方法的推广。

4. 预氯化对第九水厂水源水中 AOC 和消毒副产物均有较大影响: AOC 增加了 1.23 ~3.98 倍, 因此在有预氯化时, 即使水源水质较好, 也不能保证出厂水有好的生物稳定性; 水源水中几乎不含卤乙酸和三卤甲烷, 但预氯化后的水源水经管道输送至进厂处,

消毒副产物含量大幅度上升,进厂水中卤乙酸含量达 $19\ \mu\text{g/L}$,三卤甲烷含量达 $30\ \mu\text{g/L}$ 。采用合适的预氯化方式,以保证饮用水水质,十分必要。

5. 研究了活性炭对卤乙酸静态吸附和动态吸附的特点。活性炭对卤乙酸有较好的去除效果,达 50% 以上。活性炭对 AOC 也有较高的去除效果,可达 40% ~60%,但对三卤甲烷和消毒副产物的前体物去除效果有限。

6. 研究得出管网水中 AOC 的变化是由于氯氧化和细菌消耗共同作用的结果。提出氯消毒型和氯胺消毒型水厂管网中 AOC 变化有不同的基本模型,根据模型提出氯胺比氯消毒在控制饮用水生物稳定性方面更有优势。

7. 在对北京市饮用水中 AOC 和 BDOC 的现状分析的基础上,综合考虑国外学者的观点和我国的国情,提出北京市饮用水 AOC 和 BDOC 的控制标准的建议值分别为 $200\ \mu\text{g/L}$ 和 0.5mg/L ,并希望以此作为制定全国标准的参考。

8. 对水中 AOC 和消毒副产物的关系的研究表明:水中 AOC 含量越高,生成的消毒副产物越多,且对卤乙酸的生成有更直接的影响。因此,在水处理中有效去除 AOC 的含量,既可以提高饮用水的生物稳定性,又可以减少消毒副产物的生成,是十分必要的。

9. 合适的加氯方式对控制消毒副产物和生物稳定性都十分必要,而且可行。氯胺消毒在对消毒副产物卤乙酸和三卤甲烷以及 AOC 的影响方面均优于氯消毒,特别是消毒副产物,采用氯氨比 3:1 比例时卤乙酸下降约 90%,三卤甲烷下降 70%,对提高饮用水水质有很好的作用。因此,消毒时应在满足消毒效果要求的情况下采用低氯氨比。

综上所述,本文改进了 AOC 和 BDOC 的测定方法,建立了卤乙酸的测定方法,在此基础上比较系统地研究了饮用水中可生物降解有机物和消毒副产物特性以及饮用水生物稳定性的特点,并提出了改善饮用水水质的措施。绝大部分研究内容属于国内首次

进行, 其中部分内容也未见国外文献报道, 因此本研究有较好的理论意义和实用价值。

关键词: 饮用水, AOC, BDOC, 生物稳定性, 消毒副产物

Abstract

In this dissertation, the follows were studied: The methods for the measurements of the concentrations of biodegradable organic matter (AOC and BDOC) and haloacetic acids (HAAs); The removal characteristics of AOC, BDOC, DBPs and DPB precursors in water treatment processes; The variation characteristics of AOC, BDOC, THMs and HAAs in distribution systems, The relationship among disinfection, disinfection by-products and biological stability in drinking water, and the selection of the optimal disinfection processes. Based on the research, the following conclusions were drawn:

1. For the measurement of AOC, the method of inoculating P17 and NOX strains step by step, which was presented by this dissertation, is better than the other two methods (separately inoculating and simultaneously inoculating methods) that were recommended widely in peer-reviewed papers.

2. In the course of BDOC measurements, the BDOC degradation could be depicted by first-order kinetics model as $BDOC_t = BDOC_u(1 - 10^{-0.077t})$. Based on the kinetics equation and real retention time of water in distribution systems, the $BDOC_3$ that took three days in measurement was proposed to substitute the $BDOC_{28}$ that took 28 days. The modification of BDOC measurements makes this method easily applicable.

3. The method for the measurement of HAAs was established and further polished. The modification was made by using methanol to supersede carcinogenic and easily explosive diazomethane that was wide-

ly used by other researchers as the esterification reagent so that the measurement procedure was much more safe and applicable.

4. It was observed that pre-chlorination had great impacts on concentrations of AOC and DBPs in source water. Pre-chlorination resulted in that AOC concentrations increased by 223% ~498%, and HAA and THM concentrations elevated to 19 µg/L and 30 µg/L from nothing, respectively.

5. AOC and HAAs were removed by 40% ~60% with mostly above 50% by GAC. But DBP precursors and THMs could not be effectively removed by GAC.

6. AOC variations in distributions resulted from both chlorine oxidation and bacterial consuming. Different models were used to depict the AOC variations from chlorination or chloramination disinfection. Chloramination was found to be a better process in ensuring safe drinking water quality in the terms of controlling both AOC and DBPs.

7. Based on the investigations, the maximum concentrations of AOC and BDOC for ensuring water biostability in Beijing distribution systems were proposed to be 200 µg/L and 0.5 mg/L, respectively. It was also a hope that these proposed values could be a national reference in the future.

8. By the approach of the relationship between AOC and DBP formation, it was observed that the higher concentrations of AOC in water prior to the chlorination, the more amounts of DBPs formed following the chlorination processes. Effective removal of AOC from source water could both maximize biostability and minimize DBP formation, thus improve drinking water quality.

9. Chloramination at the ratio of chlorine to ammonium of 3:1 was found to be an optimal disinfection process for the reduction of DBP and AOC formation. It was observed that, compared to chlorination,

chloramination decreased HAAs by 90% , THMs by 70% , and AOC by 10% , respectively.

In summary, this dissertation systematically studied the characteristics of biological organic matter(BOM) , DBPs and biological stability in drinking water of Beijing, proposed the modifications to polish the methods for measurement of AOC, BDOC, HAAs, and recommended an optimal disinfection process to minimize the formation of AOC and DBPs. This approach will be a help to the implementation of ensuring safe drinking water quality both in Beijing and nationally.

Keywords: Drinking Water, AOC, BDOC, Biological Stability, DBPs

目 录

第 1 章 引言	1
1.1 本研究的目的和意义	1
1.2 文献综述	4
1.2.1 饮用水中有机物分类特性简述	4
1.2.2 饮用水中生物可降解有机物的测定方法	6
1.2.3 饮用水的生物稳定性	13
1.2.4 AOC 和 BDOC 与饮用水生物稳定性的关系	18
1.2.5 降低 AOC 和 BDOC 含量, 提高饮用水生物稳定性的 途径	20
1.2.6 饮用水中消毒副产物研究的有关问题	21
1.2.7 国内研究动态	26
1.3 本论文所要解决的主要问题和主要的研究内容	26
第 2 章 AOC 和 BDOC 的测定方法及其特性研究	28
2.1 饮用水中可同化有机碳(AOC) 测定方法的研究	29
2.1.1 研究背景	29
2.1.2 试验方法	32
2.1.3 试验结果及分析讨论	35
2.2 悬浮培养测定饮用水中 BDOC 方法及其动力学研究	40

2.2.1 试验方法	40
2.2.2 结果分析讨论	43
2.3 动态循环法测定饮用水中 BDOC 及其应用研究	46
2.3.1 试验方法	46
2.3.2 试验结果分析	48
2.4 不同水样中 AOC 和 BDOC 含量特性的研究	53
2.4.1 水样中 AOC、BDOC 和 DOC 含量的关系	54
2.4.2 水源水中 AOC 和 BDOC 含量的比较	57
2.4.3 水样 AOC 组成中 AOC - P17 和 AOC - NOX 含量的比较	58
2.5 本章小结	59

第 3 章 OC 和 BDOC 在给水处理流程和给水管网中变化规律的研究

62

3.1 研究方法	62
3.1.1 五个典型水厂和管网的确定	62
3.1.2 采样时间、方式、分析项目和方法	66
3.2 AOC 和 BDOC 在给水处理流程中的变化	67
3.2.1 常规处理和活性炭对 AOC 的去除研究	67
3.2.2 常规处理和活性炭组合工艺对 BDOC 的去除研究	70
3.2.3 常规处理和活性炭组合工艺对 DOC 的去除研究	71
3.3 氧化剂对水中 AOC 的影响	72
3.3.1 氯和氯胺氧化对水中 AOC 的影响	73
3.3.2 臭氧氧化对水中 AOC 含量的影响	77
3.4 OC 和 BDOC 在五个典型水厂给水管网中的变化	79
3.4.1 OC 和 BDOC 在水源地至给水处理厂管道中的变化	79
3.4.2 第九水厂配水管道中 AOC 和 BDOC 的变化	83
3.4.3 田村山水厂配水管道中 AOC 和 BDOC 的变化	87
3.4.4 城子水厂配水管道中 AOC 和 BDOC 的变化	89
3.4.5 第八水厂配水管道中 AOC 和 BDOC 的变化	92

3.4.6 第七水厂配水管道中 AOC 的变化 95

3.5 AOC 在给水管网中变化的规律性分析 97

3.5.1 氯消毒型 97

3.5.2 氯胺消毒型 99

3.6 北京市饮用水中 AOC 和 BDOC 控制标准的探讨 100

3.6.1 北京市饮用水中 AOC 和 BDOC 的现状分析 100

3.6.2 北京市饮用水 AOC 和 BDOC 控制标准的探讨 103

3.7 本章小结 106

第 4 章 不同给水处理单元对氯化消毒副产物及其前体物的
去除规律研究 109

4.1 研究背景和试验方法 109

4.1.1 研究背景 109

4.1.2 试验方法 113

4.2 卤乙酸测定方法的完善 113

4.2.1 色谱条件的改进 114

4.2.2 卤乙酸测定方法的检出限、加标回收率及精密度 115

4.3 消毒副产物前体物的测定 118

4.3.1 加氯量的确定 118

4.3.2 反应时间的确定 119

4.4 预氯化对水中消毒副产物及其前体物的影响 122

4.5 不同给水处理单元对卤乙酸及其前体物的去除规律 125

4.5.1 二 B 系列给水处理单元对卤乙酸及其前体物的去除
特性 125

4.5.2 一 系列给水处理单元对卤乙酸及其前体物的去除
特性 127

4.6 不同给水处理单元对三卤甲烷及其前体物的去除规律 131

4.6.1 二 B 系列不同处理单元对三卤甲烷及其前体物的去除 131

4.6.2 一 系列给水处理单元对三氯甲烷及其前体物

的去除特性	133
4.7 给水处理对卤乙酸和三氯甲烷及其前体物去除能力的比较	135
4.8 活性炭对卤乙酸吸附规律的研究	136
4.8.1 活性炭对卤乙酸的吸附等温线研究	136
4.8.2 活性炭对卤乙酸吸附的动态试验研究	142
4.9 本章小结	147
 第 5 章 饮用水消毒、消毒副产物和生物稳定性之关系的 研究	 150
5.1 研究背景和方法	150
5.1.1 研究背景	150
5.1.2 研究方法	152
5.2 水中 AOC 含量和氯化消毒副产物的关系	153
5.3 氯消毒对水中 AOC 和消毒副产物的影响	155
5.4 典型管网中 AOC、卤乙酸和三卤甲烷变化规律的研究	157
5.4.1 第九水厂典型管网中 AOC 和消毒副产物变化规律的 研究	 157
5.4.2 北京市五个水厂典型管网中 AOC 和消毒副产物变 化规律的研究	 160
5.5 科学加氯方式的选择	163
5.5.1 氯和氯胺消毒对消毒副产物生成的影响	164
5.5.2 加氯点对消毒副产物的影响	167
5.6 本章小结	168
 第 6 章 结论和建议	 171
6.1 结论	171
6.2 建议	174
 参考文献	 175

第 章 引 言

1.1 本研究的目的是和意义

饮用水水质与人们生活质量和身体健康密切相关,是国际上普遍关注的热点。饮用水水质的微生物风险(一般是急性的)和化学物风险(一般是慢性的)是对人体健康影响的最主要的两个方面。微生物风险是由于饮用水中致病菌引起的。通过饮用水传播的病源微生物主要有细菌、病毒、原生动物和肠虫等。病原菌有传染伤寒的沙门氏菌、传染细菌性痢疾的致贺氏菌和传染霍乱的霍乱弧菌等。从20世纪70年代起,饮用水中不断发现新的病源微生物,如微小似病毒、贾第虫、军团菌和隐孢子虫等。饮用水中越来越多的致病微生物种类对饮用者健康构成直接威胁。

传统的给水处理是采用氯消毒控制饮用水中细菌的生长,认为只要保持给水管道中一定的余氯就能抑制细菌在管道中的生长繁殖。但近十年来国外的研究表明:饮用水中存在的有机营养物是促进细菌在管道中生长的主要因素。即使保持较高的余氯量,只要水中有足够的有机营养物,细菌仍能在给水管网中生长。目前国外已在给水管道中检出几十种细菌,除少数铁细菌和硫细菌外,主要是以有机物为营养基质的异养菌。

目前饮用水中有机营养物主要用生物可同化有机碳(AOC: Assimilable Organic Carbon) 和生物可降解溶解性有机碳(BDOC: Biodegradable Dissolved Organic Carbon) 的浓度来表示, 并且以 AOC 作为饮用水生物稳定性的评价指标(部分学者也以 BDOC 作为饮用水生物稳定性的评价指标)。如果饮用水中有机营养物含量高, 水质生物稳定性差, 细菌就容易在给水管网中生长, 致病菌出现的可能性就增大。只有减少出厂水的 AOC 和 BDOC 含量, 使其浓度达到某一要求, 才能控制细菌在管道中的生长。

饮用水的化学物风险是人类现代文明的副产物。除了许多人工合成的有机物如杀虫剂、除草剂等农药对人体健康极有威胁的微量污染物通过各种方式进入饮用水源水体外, 20 世纪 70 年代发现氯消毒产生的消毒副产物对人体健康同样有较大影响。对氯化消毒副产物的研究已经成为给水研究中的一个重要领域。越来越多的消毒副产物如三卤甲烷、卤乙酸、卤代腈、卤代醛等在饮用水中被发现。三卤甲烷和卤乙酸由于其强致癌性以成为被控制的主要目标, 而且也分别代表了挥发性和非挥发性的两类消毒副产物, 因此研究氯消毒对饮用水三卤甲烷和卤乙酸形成的影响具有普遍意义。

我国工农业迅速发展, 大量的城市污水与部分工业废水没有得到治理就排入水体, 致使我国的大部分水源(地面水与地下水) 都受到程度不同的污染。水源水中有机污染物不易被传统处理工艺去除, 使出厂水中仍存在一些有机物。这些有机物的一部分是可生物降解有机物, 易被细菌利用作为其营养基质, 由此可能引起管网中细菌的再繁殖, 恶化用户水质, 对大众健康带来潜在危害。根据我国对供水量占全国 42.44% 的 36 个城市自来水的调查, 出厂水平均浊度 1.3 度, 管网水浊度上升到 1.6 度, 色度由 5.2 度上升到 6.7 度, 细菌总数由 6.6 个/L 上升到 29.2 个/L。城市管网管壁生长生物膜的严重状况和条件致病菌的检出也有报道, 但我国目前在这方面尚未开展应有的研究。因此, 十分有必要开展对

饮用水中可生物降解有机物特性和饮用水生物稳定性的研究工作。

水源水中存在的有机物在预氯化 and 出厂水加氯中易与氯反应生成氯代消毒副产物, 这些消毒副产物进入给水管网后将对饮用者造成危害。我国目前饮用水水质标准只规定了一种消毒副产物, 即三氯甲烷的含量, 对卤乙酸的研究刚刚开始。而美国和日本在 20 世纪 90 年代初已规定了饮用水中卤乙酸的含量要求。因此, 研究饮用水中消毒副产物的特性以分析其形成和去除特点也是十分必要的。

目前欧洲给水界比较重视对饮用水中可生物降解有机物特性和生物稳定性的研究, 美国则比较重视对饮用水氯化消毒副产物的研究, 实际上这两个方面的问题在给水处理中是互相关联的, 应该将氯消毒、消毒副产物和生物稳定性综合加以考虑, 以全面提高饮用水水质, 本论文第 5 章对此有详细讨论。

本研究的目的是以北京市自来水厂和给水管网自来水为研究对象, 在研究饮用水中可生物降解有机物(包括 AOC 和 BDOC)测定方法和消毒副产物(卤乙酸和三氯甲烷)及其前体物的测定方法的基础上, 开展目前在国际上广泛受到重视的饮用水中可生物降解有机物特性、生物稳定性和消毒副产物特性的研究; 对北京市有代表性的自来水厂的水源水、出厂水和管网水中 AOC 和 BDOC 含量以及消毒副产物的含量在不同季节进行分析; 研究 AOC、BDOC 和消毒副产物在给水处理流程和管网中的变化规律; 建立管网中 AOC 和 BDOC 变化与氯消毒和细菌活动之间关系的定性模型; 提出适合我国国情的达到饮用水生物稳定性的 AOC 和 BDOC 的控制标准; 研究去除消毒副产物(三氯甲烷和卤乙酸)及其前体物的最佳处理工艺; 研究氯消毒、消毒副产物和生物稳定性的关系; 提出既能减少消毒副产物又能提高饮用水生物稳定性的加氯方式。希望通过本研究使我国的饮用水研究水平与国际前沿接轨, 并在某些方面居于国际领先水平; 为推动国内给水界全面开

展这方面的研究工作奠定坚实的基础。同时也为进一步提高北京市管网水水质、保护饮用者的身体健康提供对策。本研究不仅能填补国内空白,并可将该研究成果推广应用于全国城市给水行业,使居民饮用水水质得到普遍的提高。因此本研究有重要的理论意义和应用前景。

1.2 文献综述

1.2.1 饮用水中有机物分类特性简述

有机物对饮用水水质的影响是目前国际给水处理中普遍关心的问题。因为水中有机物的存在会产生下列问题: 部分有机物有致癌、致畸、致突作用或毒性,对人体健康有直接的威胁; 部分有机物是生成消毒副产物的前体,在加氯消毒过程中形成有“三致”作用的卤代消毒副产物; 可生物降解有机物对给水管网和管网水质的影响。其中第三点自20世纪80年代中叶以来成为新的关注热点^[1-11]。因为近十年来对给水管网生物膜生长、管网水中细菌再生长和大肠杆菌的突然爆发的原因的研究越来越多,比较一致的看法是:由于出厂水中存在可生物降解有机物(Biodegradable Organic Matter,缩写为BDOM),成为管网中异养细菌生长繁殖所需的营养基质,使出厂水中未被消毒杀死的细菌或其他途径进入给水管网的细菌重新生长(Regrowth或aftergrowth)。部分细菌随机附着在管壁上利用营养基质生长而形成生物膜。管壁生物膜可能成为管壁腐蚀和结垢的诱因。生物膜的老化脱落会恶化水质,使用户水色度和浊度上升,细菌数增加。管壁结垢和腐蚀会降低管网过水能力,增加二级泵站动力消耗,引起水在管道里的跑冒滴漏,严重时造成爆管事故。因此,作为营养基质的有机物存在于给水管网中,将给管网和管网水质带来严重影响。

饮用水质的生物稳定性是指饮用水中可生物降解有机物支持