

论述与研究

可生物降解有机物在水厂净水工艺中的变化

方 华¹, 吕锡武², 陆继来³, 王小平³, 杨振亚³

(1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 2 东南大学 环境科学与工程系, 江苏 南京 210096; 3 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036)

摘 要: 以上海市两座不同水源的典型水厂为研究对象, 分析了可生物降解有机物 (BOM) 和总有机物 (以 DOC 表征) 在水厂常规净水工艺中的变化规律。结果表明, 水厂常规工艺对 AOC、BDOC 与 DOC 的去除能力均不高, 且受水温影响明显, 两水厂出水均为生物不稳定性饮用水; DOC 主要在沉淀单元被去除, BDOC 在沉淀、砂滤单元都有去除, AOC 则主要在砂滤单元被去除; 加氯可造成 DOC (或 BDOC) 向 AOC 的转化, 使出厂水 AOC 浓度增加, 要确保出厂水的生物稳定性, 必须同步削减水中 BOM 与总有机物的浓度。

关键词: 给水厂; 常规工艺; 可生物降解有机物; 生物可同化有机碳; 可生物降解溶解性有机碳; 溶解性有机碳

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2009)23-0001-05

Variation of Biodegradable Organic Matters in Water Treatment Plants

FANG Hua¹, LV Xi-wu², LU Ji-lai³, WANG Xiao-ping³, YANG Zhen-ya³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. Jiangsu Academy of Environmental Sciences, Nanjing 210036, China)

Abstract Variations of biodegradable organic matters (BOM) and total organic matters in two different conventional water treatment plants were investigated in Shanghai. The results show that the removals of AOC, BDOC and DOC by conventional water treatment processes are not efficient and effected by temperature significantly. The treated water from two plants is biologically instable. DOC is reduced chiefly by sedimentation, BDOC is removed by both sedimentation and filtration, and AOC is decreased by filtration. The addition of chlorine can transform DOC (or BDOC) into AOC, and result in a rise of AOC level in treated water. In order to produce biostable drinking water, BOM and total organic matters must be reduced simultaneously.

Key words water treatment plant; conventional treatment processes; biodegradable organic matter (BOM); assimilable organic carbon (AOC); biodegradable dissolved organic carbon (BDOC); dissolved organic carbon (DOC)

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130); 江苏省高校自然科学基金基础研究计划项目 (08KJB610006)

可生物降解有机物 (BOM) 是指水体中能被微生物分解与同化吸收的那部分有机物。出厂水中存在的 BOM 则可成为细菌生长的重要能量与物质来源, 诱发管网内细菌再生长, 进而造成饮用水水质污染和超标、介水疾病发生率上升以及管网腐蚀加速等问题; 同时, BOM 的浓度和理化特性还与净水工艺的水质净化效能、饮用水中消毒副产物的形成以及管网中消毒剂的衰减等紧密相关。因此, 研究 BOM 在给水处理流程中的变迁与去除规律, 有助于评价和优化净水工艺, 提升出厂水水质。

天然水体和饮用水中的 BOM 通常浓度较低、组成复杂, 目前尚没有对其中的各种物质进行逐一分离定量的方法, 而主要采用可生物降解溶解性有机碳 (BDOC) 和生物可同化有机碳 (AOC) 两个指标进行综合定量评价。BDOC 包括了可被细菌生命活动所利用的有机物总和, 可近似表征水中的 BOM 浓度; AOC 代表有机物中能被细菌同化合成菌体的部分, 因此 AOC 是 BDOC 的一部分。又因它们与管网细菌再生长间有较好的相关关系, 已成为饮用水生物稳定性研究领域的重要指标。笔者以上海市两座不同水源的典型水厂为研究对象, 系统分析了有机物 (特别是 BOM) 浓度在净水工艺中的时空变化规律, 并提出了有效去除有机物的建议。

1 材料与 方法

1.1 水厂工艺与水样采集

上海市集中供水水源地主要有黄浦江上游 (松浦大桥) 和长江陈行水库两处, 分别占上海市总供水量的 74% 和 23%。为全面了解上海市自来水厂净水工艺中 BOM 的变化规律及其去除效能, 确定采用上述两水源的典型水厂: Y 厂 (黄浦江水源) 和 T 厂 (长江水源) 为研究对象。两水厂均采用常规净水工艺和氯胺消毒方式, 基本概况见表 1。

表 1 水厂概况

Tab 1 Survey of two water treatment plants		
水厂	Y 厂	T 厂
水源	黄浦江	长江
水质	III ~ IV 类	II ~ III 类
规模 / (10 ⁴ m ³ · d ⁻¹)	140	60
工艺	原水 → 预加氯加氨 ¹ 、加矾 → 混凝沉淀 → 砂滤 → 后加氯 ² → 出厂水	原水 → 预加氯、加矾 → 混凝沉淀 → 砂滤 → 后加氯加氨 ² → 出厂水
注: 1 表示根据原水中氨氮浓度投加; 2 表示根据滤后水余氯浓度补充投加。		

选取两水厂各单元工艺的进、出口为取样点, 即依次采集进厂原水、沉后水 (因同时加氯加矾, 预氯后水样无法单独采集)、滤后水和出厂水。取样时间为 2005 年 3 月—2006 年 1 月, 春、夏、秋、冬每季各取样 1~2 次 (Y 厂夏、冬季为 2 次, 以平均值计)。BOM 浓度采用 BDOC 和 AOC 表征, 总有机物浓度采用 DOC 表征, 取样时按各测定项目分别准备取样瓶, 并按要求进行严格的前处理。

1.2 分析方法

BDOC 采用活性生物砂法测定, 培养温度为 20℃, 培养周期为 10 d^[1]; 测定 AOC 时以荧光假单胞菌 P17 和螺旋菌 NOX 为测试菌, 采用混合接种培养方式, 接种浓度为 10⁴ CFU/mL, 于 22℃ 下培养 3 d 后计数, 并计算 AOC 浓度^[2]; 测定 DOC 时, 水样先经 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤, 然后采用岛津 TOC-V_{CSH} 总有机碳分析仪测定。

2 结果与 讨论

2.1 DOC 在净水工艺中的变化

不同季节 DOC 浓度在两水厂净水工艺中的变化分别见图 1 与图 2。

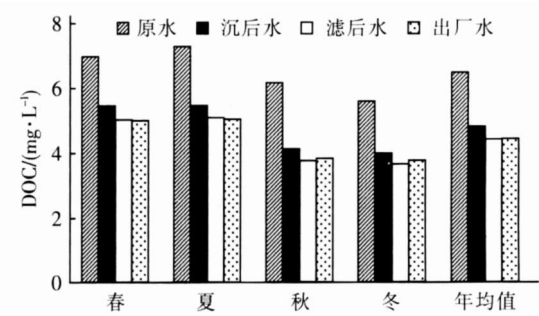


图 1 Y 厂净水工艺中 DOC 浓度的变化
Fig 1 Variation of DOC in Y water treatment plant

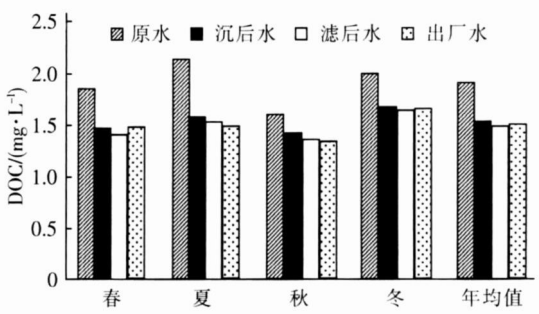


图 2 T 厂净水工艺中 DOC 浓度的变化
Fig 2 Variation of DOC in T water treatment plant

Y 厂原水的 DOC 浓度年均值达 6.5 mg/L 左右, 以夏季最高。这与夏季降水量较大, 地表径流将

更多的有机物带入了水体有关。DOC 浓度在各单元工艺中呈现出逐级下降的趋势:在混凝沉淀工艺中的下降率为 22% ~ 32%, 秋季略高, 其他三季则相差不大;在砂滤工艺中的下降率为 7. 1% ~ 8. 8%, 受水温变化的影响不明显;后加氯消毒对 DOC 无明显影响。

T 厂的原水水质较好, DOC 年均值仅有 1. 9 mg/L 左右, 为黄浦江原水的 30%; 夏、冬季的 DOC 浓度略高于春、秋季的。DOC 在各单元工艺中也呈逐级下降的趋势:在混凝沉淀工艺中的下降率为 12% ~ 27%, 且夏季的高于其他三季;在砂滤工艺中的下降率为 2. 1% ~ 3. 9%, 受水温变化的影响不明显;加氯消毒也未引起 DOC 浓度的显著变化。

两水厂的砂滤工艺对 DOC 的去除效果均较差(远小于混凝沉淀), 这是因为混凝沉淀和砂滤两单元工艺所能有效去除的主要目标有机物相近, 原水经混凝沉淀处理后, 使得可去除有机物负荷大为减小, 从而造成了后续砂滤工艺对有机物的去除效率不高。

总体来看, 经水厂常规工艺处理后, 出厂水的 DOC 浓度较原水有了一定幅度的下降: Y 厂的 DOC 浓度下降率为 27% ~ 37%, 平均为 32%, 受水温的变化影响不大; T 厂的 DOC 浓度下降率为 16% ~ 30%, 平均为 22%, 且夏季的下降率显著高于其他季节的。但 Y 厂出水 DOC 平均浓度仍高达 4. 4 mg/L, 而 T 厂出水的仅为 1. 49 mg/L, 这表明水源水质是影响常规工艺水厂出水水质的最重要因素, 仅仅依靠常规处理并不能解决微污染源水中的有机物污染问题。

2. 2 BDOC 在净水工艺中的变化

不同季节 BDOC 浓度在两水厂净水工艺中的变化分别见图 3 与图 4。

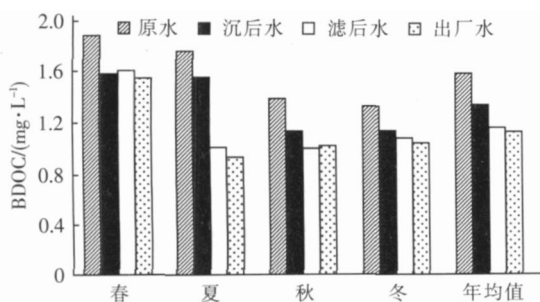


图 3 Y厂净水工艺中 BDOC浓度的变化

Fig. 3 Variation of BDOC in Y water treatment plant

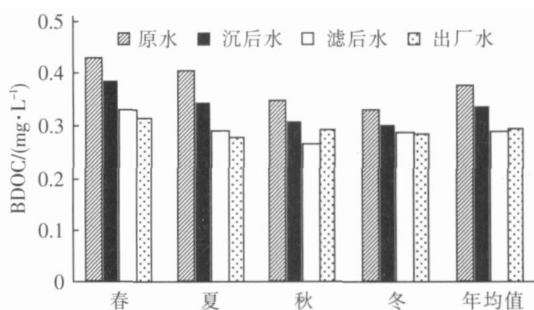


图 4 T厂净水工艺中 BDOC浓度的变化

Fig. 4 Variation of BDOC in T water treatment plant

Y厂原水的 BDOC 浓度在 1. 3 ~ 1. 8 mg/L 之间, 年均值为 1. 5 mg/L, 春、夏季高于秋、冬季。BDOC 浓度在净水工艺中呈现逐步下降的趋势: 经混凝沉淀工艺处理后下降了 12% ~ 18%, 各季节间相差不大;在砂滤工艺中的下降率波动较大, 夏季达 36%, 远高于其他季节的(年均值为 13%)。这一方面是因为夏季水温较高, 促进了砂滤工艺的运行效果; 另一方面水温升高也使得水中余氯衰减迅速, 滤池内微生物的生存环境得以改善, 经长期运行后, 石英砂滤料上可能已附着微生物, 微生物的活动强化了滤池去除有机物(特别是 BOM)的效果。加氯消毒对 BDOC 无明显影响。

T厂原水的 BDOC 浓度为 0. 33 ~ 0. 43 mg/L, 年均值为 0. 38 mg/L, 各季节的浓度接近。BDOC 在净水工艺中也呈逐步下降的趋势: 经混凝沉淀工艺后下降了 10% ~ 15%, 各季的去效果相差不大; 春、夏、秋三季 BDOC 经砂滤后下降幅度在 13% ~ 16% 之间, 而冬季的较低, 仅为 4%; 经加氯消毒后出厂水的 BDOC 浓度变化不大。

总体来看, 经水厂常规净水工艺处理后, 两水厂出水的 BDOC 均较原水有了一定幅度的下降: Y 厂各季的总下降率为 17% ~ 46%, 年均值为 28%; T 厂各季的总下降率为 14% ~ 31%, 年均值为 22%; 对 BDOC 的去除效能随水温的升高而增强, 表明水温升高对常规工艺去除可生物降解有机物有促进作用。Y 厂出水的 BDOC 值较高, 在 0. 95 ~ 1. 56 mg/L 之间, T 厂出水的 BDOC 值在 0. 27 ~ 0. 31 mg/L 之间, 均高于国外学者提出的抑制管网细菌再生长的 BDOC 建议限值 (0. 25 mg/L)^[3], 属生物不稳定性饮用水。

2. 3 AOC 在净水工艺中的变化

不同季节 AOC 浓度在两水厂净水工艺中的变

化分别见图 5 与图 6。

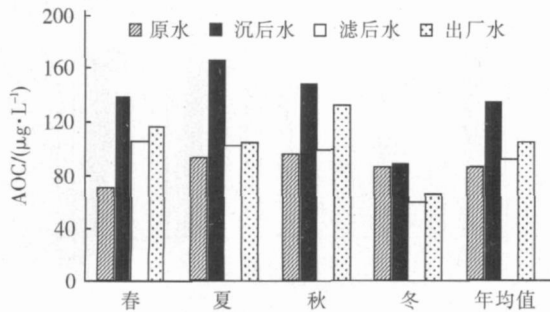


图 5 Y 厂净水工艺中 AOC 浓度的变化

Fig 5 Variation of AOC in Y water treatment plant

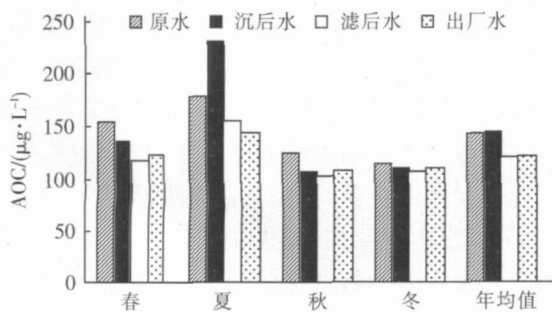


图 6 T 厂净水工艺中 AOC 浓度的变化

Fig 6 Variation of AOC in T water treatment plant

Y 厂进水中的总有机物浓度较高,但其 AOC 浓度却并不高,年均值 $< 100 \mu\text{g/L}$,且随季节变化不大。经混凝沉淀工艺处理后,春、夏、秋三季的 AOC 值增加了 $60\% \sim 90\%$,这是由于该厂在混凝前采用了预加氯工艺,氯可氧化分解水中的有机物而生成 AOC 类物质^[4],从而使得沉后水中的 AOC 浓度上升;而在冬季取样时水温较低 (5°C 左右),氯对水中有机物的氧化分解作用受到抑制,并且加氯量也较其他季节少,故沉后水的 AOC 浓度增加不多。经砂滤后 AOC 值有一定程度的下降,下降率为 $20\% \sim 40\%$,且夏季高于其他三季,这不仅说明水温升高对砂滤去除 AOC 有促进作用,也进一步印证了夏季砂滤池中生物降解作用的存在,使得对 AOC 的去除率增高。经加氯消毒后出厂水的 AOC 值又呈现出一定程度的增长,但幅度远没有预加氯时大。这是因为:①该厂的制水过程以预加氯为主,根据滤后水的余氯量进行补充加氯,投加量低于预加氯的;②预加氯时可能已将易于生成 AOC 的前体物质氧化分解,故后加氯消毒使出厂水的 AOC 值增幅不大。

T 厂进水的 AOC 在 $143 \mu\text{g/L}$ 左右,夏季高于其他三季,且远高于 Y 厂原水的,表明长江水源水

所含有机物中可被细菌同化合成细胞体的部分较多。与 Y 厂相似, T 厂也采用了预加氯工艺,但春、秋、冬季沉后水中的 AOC 不升反降 (10% 左右),与 Y 厂形成了鲜明的反差;夏季沉后水的 AOC 值升高,与 Y 厂的规律相似,但上升幅度 (28%) 却远小于 Y 厂的 (80%)。分析 T 厂预加氯后沉淀出水的 AOC 值不上升或上升幅度较小的原因可能有:①水中可与氯反应生成 AOC 的前体物质浓度较低,因而预加氯后新产生的 AOC 量少,这与长江原水总有机物浓度低的情况相符。②T 厂原水水质较好,所需预加氯量较低。③有研究表明, AOC 所表征的主要为低分子质量有机物^[5],混凝沉淀过程中形成的絮体有很大的比表面积,能吸附一定量的低分子质量有机物,同时卷扫或网捕作用也能去除一部分低分子质量有机物。据此可知,沉后水中 AOC 浓度的变化是预加氯新生成的 AOC 与混凝沉淀去除 AOC 两因素共同作用的结果,当预加氯生成 AOC 的量大于混凝沉淀去除 AOC 的量时就出现了沉后水 AOC 上升的现象,反之则下降。

T 厂滤后水的 AOC 均有一定程度的下降,其中夏季的最高 (33%),冬季的最低 (2%),与 Y 厂的变化规律一致。经过加氯消毒后出厂水的 AOC 未表现出较明显的变化 ($-7\% \sim 7\%$),除与 Y 厂相同的原因外,也印证了上述长江原水中可与氯反应生成 AOC 的前体物质浓度较低的推论。

总体来看,水厂常规工艺不能有效去除黄浦江原水中的 AOC,特别是在春、夏、秋三季,出厂水的 AOC 值较进水有了大幅度的升高 ($12\% \sim 60\%$),其浓度均超过 $100 \mu\text{g/L}$,高于国际给水界对于生物稳定性饮用水中 AOC 浓度的建议限值,并且这些季节的水温 ($> 15^\circ\text{C}$) 较为适合微生物的生长,使得 Y 厂出水呈现出了生物不稳定性,并可能诱发配水管网中细菌的再生长,对管网与管网水质造成危害。冬季出厂水的 AOC 浓度较进厂原水有了一定幅度的下降,可达到生物稳定性的限值要求。长江原水经常规净水工艺处理后,出厂水的 AOC 较进水在各季均有了小幅的下降 (年平均为 15%),且水温高时的去除效率明显高于水温低时的;但出厂水的 AOC $> 100 \mu\text{g/L}$,使得 T 厂出水也呈现出生物不稳定性。

2.4 BOM 构成的变化

两水厂净水工艺中 BOM 的构成及各有机物指标 (年均值) 间比率的变化见图 7。

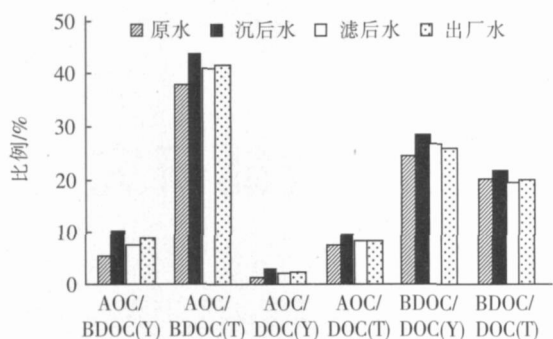


图 7 两水厂净水工艺中 BOM 构成的变化

Fig 7 Variation of BOM composition in two water treatment plants

由图 7 可以看出, 两水厂各有机物指标含量间的比值在净水工艺中的变化规律基本一致, 这与两厂所采用净水工艺大体相同的情况相符, 也表明各单元净水工艺对不同类别有机物的去除遵循着特定的内在机制。经混凝沉淀处理后, AOC/DOC 和 BDOC/DOC 值显著上升, 说明该工艺单元对 BOM 的去除效能小于对总有机物的去除效能。有研究表明, 混凝沉淀主要去除疏水性的高分子有机物, 这反映了 BOM 与亲水性的低分子有机物的相关性更好。经砂滤处理后, AOC/DOC 和 BDOC/DOC 值有所下降, 这主要是由于砂滤池中存在生物降解作用, 对 AOC 和 BDOC 的去除效率较高所致。因而在净水工艺中增加生物处理单元 (或功能) 可明显改善水质的生物稳定性。两厂沉后水的 AOC/BDOC 和 AOC/DOC 值都较原水有一定幅度的增加, 这与预加氯使 AOC 浓度增加有关。可见, 饮用水净化和输配过程中均可发生 BDOC 和 DOC 向 AOC 的转化, 要确保饮用水的生物稳定性就必须全面削减水中有机物的浓度。不同水源水样间的 AOC 与 DOC (或 BDOC) 的比率差别较大 ($AOC/DOC = 1.3\% \sim 9.5\%$, $AOC/BDOC = 5.4\% \sim 43.9\%$), 相同水源水样间的比值则较为接近, 表明水中 AOC 的浓度主要受地域 (水源) 影响, 而与总有机物浓度的相关性较差。各水样间的 BDOC 与 DOC 的比率较为接近 ($19.5\% \sim 28.5\%$), 说明总有机物中可生物降解部分的浓度比率较为固定, 且 BOM 是总有机物中的重要组成部分, 可能与 UV_{254} 、THMFP 和 HAAFP 等指标间存在着较好的相关关系。

3 结论

① 两水厂的常规净水工艺对 BOM (AOC 和

BDOC) 与 DOC 的去除能力均不高, 且受水温的影响明显, 总体呈现以下趋势: DOC 去除率 (Y 厂: 32%; T 厂: 22%) > BDOC 去除率 (Y 厂: 28%; T 厂: 22%) > AOC 去除率 (Y 厂: -19%; T 厂: 15%)。对于以黄浦江和长江为水源的水厂, 仅靠常规工艺均不能使出厂水的 AOC 和 BDOC 浓度控制在生物稳定性饮用水允许的限值以下, 上海市饮用水输配管网中可能存在细菌再生问题。

② 从工艺单元来看, DOC 主要在沉淀单元被去除, BDOC 在沉淀、砂滤单元都有去除, AOC 则主要在砂滤单元被去除。夏季砂滤工艺对 BOM 的去除效果显著好于其他季节, 很可能是因为滤池中存在生物降解作用。因此, 如能在制水过程中增加生物处理单元 (或功能), 可有效提高对 BOM 的去除效能, 提升出水水质。

③ 加氯可造成 DOC (或 BDOC) 向 AOC 的转化, 使出厂水的 AOC 浓度增加。因此, 要降低出厂水中的 AOC 浓度, 确保出厂水的生物稳定性, 就必须采用可全面去除各类有机物的组合工艺, 同步削减水中 BOM 与总有机物 (DOC) 的浓度。

参考文献:

- [1] 方华, 吕锡武, 吴今明. 生物测定饮用水中可同化有机碳 (AOC) 方法优化 [J]. 中国给水排水, 2006, 22 (14): 75-79.
- [2] 方华, 陆继来, 吕锡武, 等. 活性生物砂法测定可生物降解溶解性有机碳 [J]. 中国给水排水, 2008, 24 (23): 40-43.
- [3] Niquette P, Servais P, Savoir R. Bacterial dynamics in the drinking water distribution system of Brussels [J]. Water Res 2001, 35 (3): 675-682.
- [4] Polanska M, Huysman K, Van Keer C. Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water [J]. Water Res 2005, 39 (11): 2259-2266.
- [5] Shu S H, Yan M, Gao N Y, et al. Molecular weight distribution variation of assimilable organic carbon during ozonation/BAC process [J]. J Water Supply Res Technol-AQUA, 2008, 57 (4): 253-258.

作者简介: 方华 (1976-), 男, 江苏无锡人, 博士, 讲师, 主要研究方向为安全饮用水理论与保障技术。

电话: (025) 58731090 13814128990

E-mail: fhnuis@163.com

收稿日期: 2009-08-21