

臭氧氧化自来水生物稳定性研究^{*}

张淑琪 刘彦竹 胡江泳 张锡辉 王占生

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 采用可同化有机碳(AOC)研究某石化地区臭氧氧化自来水的生物稳定性. 结果表明, 地下水原水 AOC 含量为 $413\mu\text{g/L}$, 不具有生物稳定性, 水源遭到有机物污染. 臭氧氧化使水中 AOC 增加 7 倍, 活性炭吸附出水 AOC 为 $257\mu\text{g/L}$, 再经臭氧消毒 AOC 为 $258\mu\text{g/L}$. 某石化地区臭氧氧化结合活性炭吸附能有效减少 AOC 含量, 但原水中过高的 AOC 使工艺出水仍不具有生物稳定性.

关键词 可同化有机碳, 臭氧氧化, 活性炭, 吸附, 水的生物稳定性, 地下水, 原水.

The Study on the Biological Stability in Drinking Water by Ozone Oxidation

Zhang Shuqi Liu Yanzhu Hu Jiangyong Zhang Xihui Wang Zhansheng

(Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Assimilable organic carbon(AOC) test was used to study the influence on the biological stability of drinking water by ozonation in a water works located in a certain petrochemical industrial area. The results showed that the concentration of AOC in raw water is $413\mu\text{g/L}$, it means that biological unstability exists apparently in the underground source water and the source water is polluted by local industry. The concentration of AOC increases sharply with ozonation and goes up to $3069\mu\text{g/L}$, however, it reduces to $257\mu\text{g/L}$ by granular activated charcoal absorption, after disinfection by ozone it maintains at $258\mu\text{g/L}$. Through the treatment process the concentration of AOC can be decreased effectively, there still remains biological unstability in the effluent because of the high concentration of AOC in raw water.

Keywords assimilable organic carbon, ozonation, biological stability, underground water, source water, granular activated charcoal.

在水处理过程中, 臭氧氧化被应用于消毒和去除水中色、嗅、味、有机物. 而臭氧氧化使不能生物降解的有机化合物, 如富里酸、腐殖酸变得容易降解, 导致能生物降解的化合物浓度增高, 为细菌生长提供营养基质, 如不进一步处理则臭氧氧化水在配水管网中会引起细菌生长, 降低饮用水水质^[1]. 这些化合物种类繁多, 性质各异, 而且因为在环境中含量极低, 一般在 $\mu\text{g/L}$ 和 ng/L 数量级, 直接测定有许多困难. 人们采用可同化有机碳(Assimilable organic carbon, AOC) 试验测定水的生物稳定性, 以间接检测水中有机化合物, 并已开始用于水质与水处理

工艺评价^[1-3]. 本文以某石化地区自来水为对象, 研究臭氧氧化对自来水生物稳定性影响.

1 原理

AOC 是可生物降解有机碳中被转化成细胞物质的部分, 是细菌可直接用以新陈代谢的物质和能量来源. 测定 AOC 的方法反映水中细菌生长的限制性营养水平, AOC 量越低, 细

^{*} 国家自然科学基金资助课题(Project Supported by National Natural Science Foundation of China) 批准号: 59578018

张淑琪: 女, 34 岁, 硕士, 讲师

收稿日期: 1997-12-16

菌越不易生长.基本方法是利用选择性纯培养菌在不同含量有机物的水样中生长达饱和,常用的计量单位是菌落形成单位(clone forming units, cfu),然后用产率系数(*Y*值)转换为相当于乙酸碳单位($\mu\text{g C/L}$)的AOC.

AOC试验选用荧光假单胞菌 *P*₁₇ (*Pseudomonas fluco* *P*₁₇ strain)和螺旋菌 NOX (*Spirillum* NOX strain). *P*₁₇菌利用极低浓度的有机营养物生长,其产率系数(单位有机碳形成菌落数)为 $4.1 \times 10^6 \text{ cfu}/\mu\text{g}$. NOX菌能特异利用 *P*₁₇不能利用的草酸类物质,产率系数为 $1.2 \times 10^7 \text{ cfu}/\mu\text{g}$. *P*₁₇和 NOX菌株联合应用,每L水有机物含碳量以相当于 μg 乙酸碳表示.

有关AOC数值目前尚无国际统一标准. AOC试验的创建者 Van der Kooij对荷兰水厂推荐AOC标准为低于 $50\mu\text{g/L}$,但绝大多数欧美水厂自来水无法达到此标准.北美学者研究发现AOC值在 $54\mu\text{g/L}$ 时大肠菌没有繁殖,当大肠菌接种在AOC分别为 $130\mu\text{g/L}$ 和 $85\mu\text{g/L}$ 的水中时,仅表现有限的繁殖^[4].所以,一般认为AOC $100\mu\text{g/L}$ 的水具有生物稳定性.

2 材料与方法

(1)器皿处理 有关细菌培养、实验用品均需经无碳化处理.玻璃器皿洗净浸于 0.1mol 盐酸,自来水冲洗,然后用蒸馏水、纯水各冲2遍,在 550°C 烘烤2h.非玻璃制品浸于高锰酸钾硫酸液4h,用自来水、蒸馏水、纯水冲洗.

(2)菌种准备 *P*₁₇和 NOX菌由荷兰 Van der Kooij博士提供.选取 *P*₁₇和 NOX菌落至3ml过滤无菌水,培养5d以适应低营养条件生长,取 $100\mu\text{l}$ 此初培养菌液至50ml含 $400\mu\text{g/L}$ 乙酸钠溶液, 25°C 培养1周,应用平板法进行活菌计数,即为实验用菌种.菌种在 5°C 保存,1个月内使用.

(3)水样采集 实验取样时臭氧氧化的臭氧投加量为 2.1mg/L ,经活性炭吸附后臭氧消毒的臭氧投量为 0.4mg/L .水样收集于无碳玻璃瓶,于现场 65°C 水浴巴氏消毒30min,以杀灭水中浮游生物.水样24h内运送实验室,5条

件保存.

(4)实验 试验方法按简化的AOC方法进行^[2].

水样各50ml加入50ml具塞锥形瓶,每瓶水样接种 *P*₁₇和 NOX菌种浓度为 10^4 cfu/ml .接种体积按如下公式计算:

$$\text{接种体积} = \frac{10^4 \text{ cfu/ml} \times 50\text{ml}}{\text{cfu/ml (菌种浓度)}}$$

水样在 25°C 培养3d.培养结束以平板计数法分别计数菌落.实验重复2次取平均值.菌落数经产率系数转换为有机碳量:

$$\text{AOC} = [(\text{P}_{17}\text{cfu/ml}) / 4.1 \times 10^6 \text{ cfu} + (\text{NOX cfu/ml}) / 1.2 \times 10^7 \text{ cfu}] \times 10^3 \mu\text{g/L}$$

3 结果与分析

3.1 水源水生物稳定性

水中微量有机物来源广泛,石化地区地下水的有机致突变污染已有报道^[5].由表1可见,该地区地下水不具有生物稳定性,AOC值达 $413\mu\text{g/L}$.国外有学者报道地下水AOC为20— $108\mu\text{g/L}$,平均 $51\mu\text{g/L}$ ^[6],而接纳污水河流的AOC值平均为 $317\mu\text{g/L}$,实验结果表明该地区地下水源已受到有机污染.

表1 地下水AOC试验结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

水样	AOC- <i>P</i> ₁₇	AOC-NOX	总AOC
地下水源原水	378	35	413
O ₃ 氧化出水	3054	715	3069
GAC出水	231	26	257
O ₃ 消毒水	233	25	258
管网水	263	29	292

3.2 臭氧氧化水生物稳定性

由表1可见,原水经O₃氧化后,AOC值上升至 $3069\mu\text{g/L}$,升高7.4倍,再经活性炭(granular activated charcoal, GAC)吸附,AOC值降至 $257\mu\text{g/L}$.O₃氧化能增加AOC值,与国外研究报道相符^[6,7].臭氧主要与水中带不饱和键的有机物(苯酚等多环芳烃)发生氧化反应,生成醛、酮、醇、羧酸等小分子物质.O₃氧化的

副产物为 P_{17} 和 NOX 菌提供了丰富的营养物, 造成 AOC 值升高。 O_3 氧化水经活性炭吸附, 大部分有机物经 GAC 生物降解与物理吸附被去除, AOC 值降低^[8]。本研究经 GAC 吸附的出水 AOC 值比原水降低 38%, 比 O_3 氧化出水降低 92%, GAC 吸附后出水再经 O_3 消毒, AOC 值无明显变化, 说明 GAC 处理去除大部分 O_3 氧化产生的小分子有机物, 结果与致突变试验结果相吻合, 即 GAC 吸附减少有机致突变物。

3.3 配水管网水生物稳定性

国外学者研究发现, AOC 值随配水管网距离增加而降低, 管网水的可生物降解有机碳逐渐被细菌耗尽^[2, 3]。英国学者对管网中细菌生长情况和 AOC 相关关系进行了连续 3 年实验调查, 发现管网中细菌数量在水流流动时间 30—40h 后才停止生长, AOC 值不随水流流动时间增加而降低, 反而升高。这可能是由于管网中一些休眠期细菌复苏和管壁上附着的细菌脱落入水中, 而不是管网内细菌实际数量增加^[9]。本实验中自来水出厂到达用户的距离不到 1h, 细菌无充裕生长时间, 出厂水与管网末梢水 AOC 值相差不大(表 1)。即便如此, 本实验原水、出厂水和管网水 AOC 值仍远高于 $100\mu g/L$, 不能保证水的生物稳定性。

4 小结

(1) O_3 氧化自来水提高 AOC 值达 7 倍于原水, 经 GAC 吸附, 减少 O_3 氧化产生的可生物降解有机物, 再经 O_3 消毒不会明显增加

AOC 值。

(2) 由于原水 O_3 氧化后含 AOC 量过高, 虽经 GAC 有效去除, 管网水仍不具有生物稳定性。

参 考 文 献

- 1 Van der Kooij et al. . Substrate Utilization by an Oxalate-Consuming *Spirillum* Species in Relation to its Growth in Ozonated Water. *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, **47**(3): 551
- 2 Lechevallier M W et al. . Bacterial nutrients in drinking water. *Applied Environmental Microbiology*, 1991, **57**(3): 857
- 3 Van der Kooij et al. . Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water. *Journal AWWA*, 1982, **74**(10): 540
- 4 Lechevallier M W et al. . Development of a rapid assimilable organic carbon method for water. *Applied Environmental Microbiology*, 1993, **59**(5): 1526
- 5 张淑琪等. 降低地下水致突变性的研究. *上海交通大学学报(增刊)*, 1996, **30**(12): 73
- 6 Louis A Kaplan et al. . A survey of BOM in US drinking water. *Journal AWWA*, 1994, **86**(2): 121
- 7 Hacker P A et al. . Production and removal of assimilable organic carbon under pilot-plant conditions through the use of ozone PEROXONE. *Science and Engineering*, 1994, **16**(3): 197
- 8 Van Der Hoek et al. . Minimizing bromate formation during ozone-activated carbon treatment. *Water Supply*, 1996, **14**(3—4): 371
- 9 Gibbs R A et al. . Assimilable Organic Carbon Concentrations and Bacterial Numbers in Water Distribution System. *Water Science and Technology*, 1993, **27**(3, 4): 159