不同消毒方式对饮用水生物活性炭出水消毒效果的对比研究

支兴华[1], 白晓慧[1*], 孟明群[2]
(1. 上海交通大学生命科学技术学院水质科学与工程实验室, 上海 200240; 2. 上海市供水调度监测中心, 上海 200002)

摘要: 针对水厂生物活性炭深度处理工艺可能产生的细菌泄露问题, 采用上海徐泾水厂生物活性炭出水, 通过对异养菌平板计数和卤代烃气相色谱检测分析, 比较了次氯酸钠和氯胺 2 种消毒方式对出厂水水质安全保障的效果. 在水温 30℃下, 采用 NaClO 消毒剂进行消毒处理时, 初始余氯值达到 1.84 mg/L、接触 30 min 即可保障灭活率 $\lg(N_0/N)$ 超过 2; 若采用 NH_2Cl 消毒, 则初始余氯值为 2.20 mg/L、消毒接触 90 min 以上才可达到相同效果. 采用 NaClO 消毒, 初始余氯浓度 1.53 ~ 2.42 mg/L 时, $CHCl_3$ 和 CCl_4 生成量分别为 4.97 ~ 7.10 μg/L和 0.01 ~ 0.71 μg/L; NH_2Cl 消毒, 初始余氯 2.10 ~ 2.86 mg/L时, $CHCl_3$ 和 CCl_4 生成量分别为 4.43 ~ 5.55 μg/L 和 0.01 ~ 0.64 μg/L, 生成的卤代烃含量低于国家生活饮用水卫生标准. 本实验表明水中氯化消毒过程包括初始快速灭菌阶段与后期慢速灭菌阶段; 针对水厂活性炭出水微生物含量较高现状, NaClO 灭菌效果比 NH_2Cl 好, 但均难实现 100% 灭活, 且在水温较高的条件下不会造成消毒副产物超标风险.

关键词: 生物活性炭; 次氯酸钠; 氯胺; 灭活率; 卤代烃
中图分类号: X131.2; R123.6 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2011)05-1346-05

Disinfection Efficiency for Outlet Water from Biological Activated Carbon Process by Different Disinfecting Modes

ZHI Xing-hua[1], BAI Xiao-hui[1], MENG Ming-qun[2]
(1. Laboratory of Water Science & Technology, School of Life Sciences and Biotechnology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Water Supply Dispatching and Monitoring Center, Shanghai 200100, China)

Abstract: Lab-scale tests were designed to treat the leak of bacteria from BAC process. Water samples from outlet of BAC pool in Xujing Waterworks in Shanghai were disinfected by NaClO and NH_2Cl disinfectant to compare the disinfection efficiency. Heterotrophic bacteria in disinfected water were cultivated and counted and halo hydrocarbons were detected by GC. To keep the disinfecting efficacy [$\lg(N_0/N)$] over 2 under the water temperature of 30℃, NaClO should have an initial concentration more than 1.84 mg/L total chlorine and contact with bacteria for about 30 minutes. As to NH_2Cl disinfection, the initial concentration should be more than 2.20 mg/L total chlorine and contacting time should be prolonged to about 90 minutes. The production of $CHCl_3$ ranged from 4.97 to 7.10 μg/L and CCl_4 ranged from 0.01 to 0.71 μg/L in NaClO disinfection tests with a initial disinfecting concentration in the range of 1.53-2.42 mg/L total chlorine values. In NH_2Cl disinfecting tests, $CHCl_3$ ranged from 4.43 to 5.55 μg/L and CCl_4 ranged from 0.01 to 0.64 μg/L when initial disinfecting concentration limited in the range of 2.10-2.86 mg/L total chlorine values. All was below the state drinking water standard. The results showed that the disinfection process can be divided into fast step and slow step. NaClO has higher disinfecting efficiency on bacteria than NH_2Cl, but neither can reach 100% effectivity. Meanwhile the risk of producing halo hydrocarbon over standard was proved to be negligible.

Key words: biological activated carbon (BAC); sodium hypochlorite; chloramine; disinfecting efficiency; halo hydrocarbon

目前我国大部分地表水源水厂仍然沿用混凝、沉淀、砂滤、加氯消毒的传统工艺[1,2]. 但随着水源有机污染加剧, 生物活性炭技术(biological activated carbon, BAC)作为饮用水深度处理系统中最有效技术之一[3], 已开始得到推广应用. 一般臭氧活性炭处理工艺在常规砂滤工艺之后, 没有进一步的屏障, 通过加氯消毒后直接输配进入管网. BAC 去除污染物的机理主要包括活性炭吸附作用和微生物降解作用[4]. 随着时间延长, 吸附作用会逐渐减弱, 微生物作用将占据主导地位, BAC 工艺的生物泄露风险也逐渐增高. 研究发现[5], BAC 泄露的细菌即使不附着在炭粒上, 仍然对氯有比较强的抗性. 同时 BAC 也存在炭粒泄露问题, 更增加了补氯杀死细菌的困难. 自由氯作为消毒剂对细菌的灭活效率相比氯胺高很多(pH 7, 20℃时, 灭活率常数: $NH_2Cl = 0.12$, $HOCl = 120$)[6], 但其消毒产生的卤代烃相对氯胺也

收稿日期: 2010-06-05; **修订日期**: 2010-10-08
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07421-005)
作者简介: 支兴华(1985 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水水质安全保障, E-mail: zulo9202@yahoo.com.cn
* 通讯联系人, E-mail: xhbai@sjtu.edu.cn

较高[7~11]. 国外对水厂 BAC 工艺中的微生物多样性[12,13]及生物膜组成[14]等问题已展开研究,此外为处理活性炭上滋生的无脊椎动物等可能构成泄漏风险的生物,反冲洗等处理措施的作用及功效也得到了研究者的注意[15],但对生物活性炭出水中微生物含量水平较高条件下的安全高效消毒工艺尚缺乏系统和深入的研究,特别是对加氯消毒达到较高灭菌效果的同时带来的消毒副产物风险仍需进行系统评价. 本研究以上海徐泾水厂 BAC 工艺出水为对象,分析了次氯酸钠和氯胺作为消毒剂在保障经生物活性碳处理后水厂出水生物安全时的消毒效果,提出了针对 BAC 出水中有细菌泄露问题时的有效消毒措施,以期为水厂臭氧生物活性碳深度处理工艺后的安全高效消毒方式选择提供有益参考.

1　材料与方法

1.1　研究对象

以上海市徐泾水厂生物活性炭出水为研究对象. 该厂原水取自上海市内河淀浦河. 水质调查表明,淀浦河原水呈高氨氮、高有机物污染特征,主要超标项目有耗氧量、氨氮、溶解氧、锰、阴离子合成洗涤剂、挥发酚等. 水厂生产工艺流程为:原水→生物预处理→高锰酸钾预氧化→常规净水工艺→生物活性炭→氯氨消毒→出水.

1.2　使用消毒剂及检测指标

自由氯消毒剂:分析纯 NaClO 溶液与低有机物超纯水配制,有效氯按 GB 19106-2003 标准规定方法检测,实验开始时加入水样并混匀后用余氯仪检测初始余氯.

氯胺消毒剂:1.6 g 分析纯 NH_4Cl 加入 2 L 低有机物超纯水后混匀,将其与 NaClO 溶液按氯胺比 1:3在实验开始时同时加入水样并搅拌均匀,余氯仪检测初始余氯.

以异养菌平板计数(heterotrophic plate count, HPC)作为消毒效果评价参考指标[16]. 检测方法如下:采用 R2A 培养基,涂布后 28℃ 恒温培养 7 d 计数.

卤代烃:选取三氯甲烷($CHCl_3$)和四氯化碳(CCl_4)作为代表性卤代烃. 采用外标法,顶空进样,带电子捕获检测器的气相色谱(GC-ECD)检测.

色谱条件如下. 进样方式:无分流进样;进样量:1 μL;毛细管进样口温度:200℃;总流量:21.6 cm/min;柱流量:2.2 cm/min;检测器 ECD 温度:300℃;载气柱头压:8.86 MPa;程序升温:35℃ →3 min→35℃ →20 ℃/min→200℃ →2 min→200℃,总时间 13.25 min.

1.3　实验方法

每次取 2 L 水样加入 5 L 无菌干燥烧杯中,水浴维持恒温. 向其中加入不同种类($NaClO$、NH_2Cl)消毒剂,检测初始余氯浓度后以无菌塑料薄膜封口,在不同时间(0.5、1、1.5、2、3、4 h)检测余氯值并各取水样 100 mL,加入 0.1 mL 10 g/L无菌 $Na_2S_2O_3$ 溶液中和余氯,终止消毒反应后检测 HPC、$CHCl_3$ 和 CCl_4 水平. 控制水温 30℃、pH 7,分别得到 NaClO 和 NH_2Cl 在不同 CT 值下对 HPC 的灭活率. 对 2 种消毒剂各进行 5 次不同初始投加量的实验,编号如下:(1) ~ (5)为 NaClO 消毒实验,(6) ~ (10)为 NH_2Cl 消毒实验,各次实验对应初始余氯浓度见表 3. 对比确定不同条件下的杀菌效率. 考虑水厂实际净水工艺处理时间,NaClO 作为消毒剂时,消毒最终接触时间为 2 h,NH_2Cl 作为消毒剂时该接触时间延长至 4 h.

杀菌效率依据水样中异养菌的灭活率来计算:

灭活率 $= \lg (N_0/N)$

式中,N_0 为消毒前水样中总异养菌数;N 为消毒后水样中剩余异养菌数.

2　结果与讨论

2.1　生物活性炭生产运行出水水质及消毒效果

本实验以未加消毒剂的徐泾水厂 BAC 工艺出水作为实验用水,实验期间所采水样主要水质指标见表 1.

徐泾水厂 BAC 出水浊度平均值 0.18 NTU,高锰酸盐指数均值 4.90 mg/L. 说明由于淀浦河水有机污染较重,即使采用生物活性炭,仍不能有效去除其中有机物. 由于 BAC 出水浊度较低,此时水中有机物主要为溶解性有机物,其含量超过我国生活饮用水卫生标准. 该厂生物活性炭出水 HPC 平均检出量为 2.46×10^4 CFU/mL,即使在出水浊度较低的水平下,HPC 水平仍然较高.

2009 年夏季对该水厂各单元净水工艺出水 HPC 检测结果如表 2. 在 BAC 工艺处理前后水样中异养菌水平并没有大幅度下降,有时甚至发生一定的上升,同其它采用 BAC 深度处理工艺的运行情况一样[17],该水厂 BAC 工艺中也存在一定的细菌泄露,采用目前氯氨消毒工艺后 HPC 水平仍较高.

表 1 生物活性炭出水水质

Table 1 Water quality of the outlet water from BAC

项目	日期						平均值
	2009-09-25	2009-09-29	2009-10-14	2009-10-28	2009-11-16	2009-11-18	
温度/℃	26	26	24	22	13	12	20.5
pH	6.90	7.04	6.94	7.24	7.07	7.01	7.03
浊度/NTU	0.18	0.18	0.18	0.20	0.16	0.17	0.18
总磷/μg·L^{-1}	118.42	215.51	182.72	80.80	37.98	64.86	150.97
高锰酸盐指数/mg·L^{-1}	6.88	3.39	6.87	4.94	2.30	5.04	4.90
HPC/CFU·mL^{-1}	8.38×10^3	6.00×10^4	2.82×10^4	3.01×10^4	9.04×10^3	1.18×10^4	2.46×10^4

表 2 水厂净水过程中 HPC 变化[1)]

Table 2 Variation of HPC in the water treatment process

日期	项目	1 号	2 号	3 号	4 号
2009-07-31	t/℃	27.5	26.0	27.5	26.5
	HPC/CFU·mL^{-1}	2.49×10^5	2.76×10^5	8.75×10^2	3.89×10^3
2009-08-13	t/℃	26.0	26.0	26.2	26.1
	HPC/CFU·mL^{-1}	1.15×10^5	7.57×10^4	5.82×10^3	8.30×10^3
2009-09-11	t/℃	25.8	26.4	25.0	26.0
	HPC/CFU·mL^{-1}	4.16×10^4	1.33×10^4	9.29×10^3	1.21×10^4

1) 1 号为沉淀池出水点; 2 号为 BAC 出水点; 3 号为投加消毒剂后、砂滤池前位点; 4 号为砂滤池出水点

2.2 不同消毒剂灭活效率比较

为研究夏季高温条件下水厂生物活性炭出水最佳消毒模式,以水厂 BAC 出水 HPC 消毒效果为目标,控制实验条件为水温 30℃、pH 7,分别得到 NaClO 和 NH_2Cl 在不同 CT 值条件下对 HPC 的灭活率. 对 2 种消毒剂各进行 5 次不同初始投加量的实验[编号:(1)~(5)为 NaClO 消毒实验,(6)~(10)为 NH_2Cl 消毒实验],结果如图 1 和图 2.

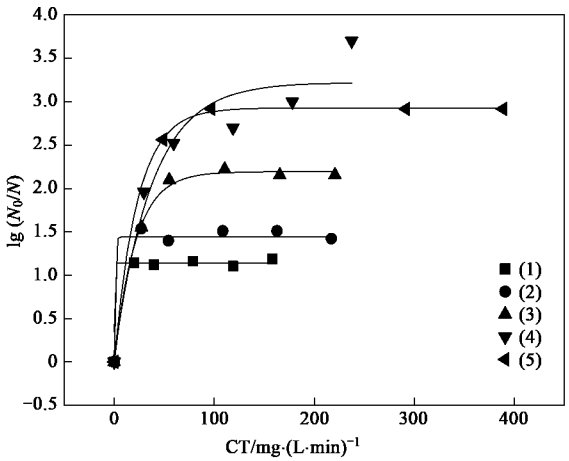

图 1 NaClO 灭菌效率变化

Fig. 1 Disinfecting efficiency of NaClO

由图 1、图 2 不同 CT 条件下细菌灭活率可见,在消毒开始阶段,灭活率升高很快,而随着消毒接触时间增长,灭活率增长逐渐变平缓. 采用 NaClO 消毒,CT = 10 mg·(L·min)$^{-1}$时各次实验中细菌灭活率范围为 0.79~1.44;CT = 100 mg·(L·min)$^{-1}$时该范围上升至 1.14~2.99;而 CT = 200 mg·(L·min)$^{-1}$时上升较少,变为 1.14~3.20. NH_2Cl 消毒实验的变化趋势与 NaClO 消毒实验相同,但消毒效率趋稳所需 CT 值更大.

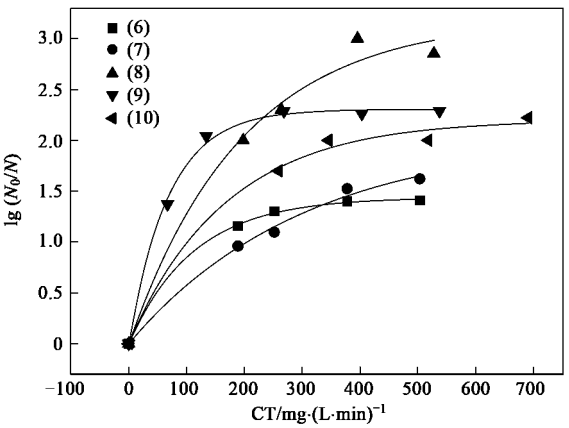

图 2 NH_2Cl 灭菌效率变化

Fig. 2 Disinfecting efficiency of NH_2Cl

图 1、图 2 中,水中的氯消毒呈现初始快速灭菌阶段与后期慢速灭菌阶段. 消毒剂与水体接触后,HClO 迅速生成并与微生物接触发生氧化消耗,同时也与其它化合物发生水体衰减反应[18]. 在该阶段,大量细菌被迅速灭活,而 HClO 浓度也被快速消耗. 之后由于快速灭菌阶段 HClO 的消耗及电离,在慢

速灭菌阶段,水中具有强杀菌能力的 HClO 浓度已较小,另一方面,水中易被消毒杀灭的微生物也基本在第一阶段被灭活,而残留细菌往往具有较高的耐消毒剂能力,难以被彻底杀死. 事实上,已有文献指出[19],消毒过程对水中病原体并不能达到 100% 的杀灭效果,特别是存在可吸附于悬浮颗粒物内部从而躲开消毒剂杀伤作用的细菌,很难被彻底杀灭[20]. 而这部分微生物在长期消毒过程中的存活能力导致在慢速灭菌阶段虽然 CT 值逐渐上升,但细菌灭活率不再有明显增长.

对比 2 种消毒剂在相同 CT 值下对细菌的灭活率以及最终灭活率可知,采用 NaClO 灭菌效果明显比 NH_2Cl 好,这也符合其它对自由氯和化合氯 2 种不同消毒方式杀菌效率的研究结论[19].

2.3　初始投加量与接触时间

本实验以 HPC 为微生物灭活评价指标. 实验期间 BAC 出水水样 HPC 平均约为 2.46×10^4 CFU/mL. 若设定灭活率 $\lg(N_0/N) = 2$,即对异养菌杀灭率达到 99%,则处理后 HPC 水平可下降至约 250 CFU/mL,符合 USEPA 不大于 500 CFU/mL规定[20]. 如表 3,NaClO 作为消毒剂,初始余氯量需达到 1.84 mg/L时,实验结果最终 HPC 灭活率可以满足设定要求. 而当消毒剂为 NH_2Cl 时,初始余氯量需要达到2.20 mg/L左右才可以保障最终 HPC 灭活率达到 $\lg(N_0/N) = 2$.

根据实验结果,针对该水厂 BAC 出水水样进行消毒处理,若采用 NaClO,初始投加量达到余氯值 1.84 mg/L、消毒接触 30 min 左右即可满足净水要求;采用 NH_2Cl 消毒,则需初始余氯值为 2.20 mg/L 而消毒接触时间为 90 min 以上.

表 3　不同初始余氯时的消毒效率

Table 3　Disinfecting efficiency at different initial residual chlorine

项目	初始余氯值/ mg·L^{-1}	最终余氯值/ mg·L^{-1}	$\lg(N_0/N)$		
			CT = 10 mg·(L·min)$^{-1}$	CT = 100 mg·(L·min)$^{-1}$	CT = 200 mg·(L·min)$^{-1}$
NaClO	1.32	0.41	1.14	1.14	1.14
	1.81	0.48	1.44	1.44	1.44
	1.84	0.54	0.82	2.17	2.19
	1.98	0.71	0.79	2.99	3.20
	3.24	2.82	1.03	2.89	2.93
NH_2Cl	2.10	1.68	0.12	0.84	1.19
	2.10	1.69	0.06	0.57	0.98
	2.20	1.69	0.15	1.27	2.04
	2.24	1.87	0.30	1.76	2.18
	2.88	2.48	0.13	0.98	1.53

2.4　不同反应条件下卤代烃生成水平

提高消毒剂初始投加量以及增加消毒接触时间都可能会增加处理后水中的卤代烃含量. 将不同消毒剂、不同初始投加量在经过消毒接触时间(NaClO 消毒接触 2 h,NH_2Cl 消毒接触 4 h)后水样中卤代烃生成水平进行对照,如图 3、图 4.

其中,NaClO 消毒实验中初始余氯浓度范围 1.53 ~ 2.42 mg/L,实验中 $CHCl_3$ 生成量范围 4.97 ~ 7.10 μg/L,CCl_4 生成量范围 0.01 ~ 0.71 μg/L;NH_2Cl 消毒实验中初始余氯浓度范围 2.10 ~ 2.86 mg/L, $CHCl_3$ 生成量范围 4.43 ~ 5.55 μg/L,CCl_4 生成量范围 0.01 ~ 0.64 μg/L. 可见,2 种消毒剂初始投加浓度的增加对卤代烃生成量的改变不大. 而初始余氯值相近的情况下,使用 NaClO 作为消毒剂比使用 NH_2Cl 生成三氯甲烷略高.

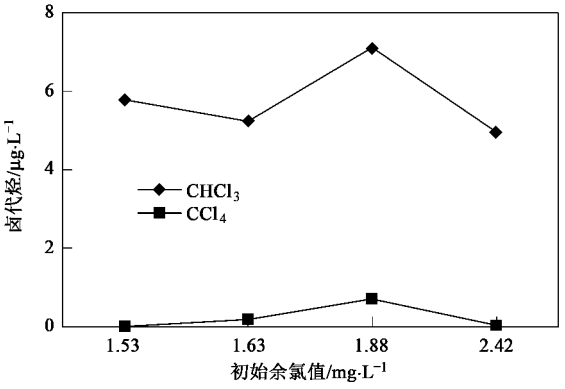

图 3　使用 NaClO 时卤代烃生成水平

Fig. 3　Halohydrocarbon production by NaClO

$CHCl_3$ 和 CCl_4 均有一定的致癌性. 根据生活饮用水卫生标准 GB 5749-2006[21] 规定,饮用水中

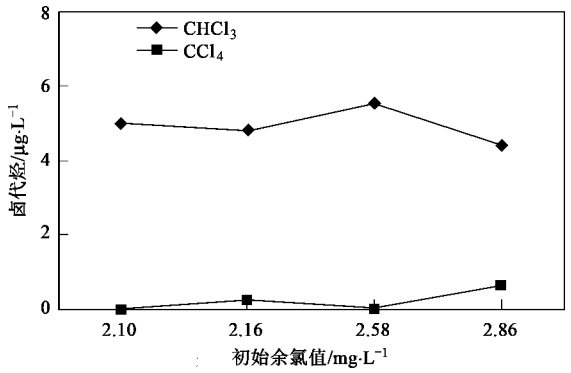

图 4 使用 NH_2Cl 时卤代烃生成水平

Fig. 4 Halohydrocarbon production by NH_2Cl

$CHCl_3$ 含量不得超过 60 μg/L,CCl_4 含量不得超过 2 μg/L. 从实验结果看,全部消毒接触时间内水体中卤代烃的生成水平均低于相关卫生标准. 显然,对该水厂 BAC 出水采用 NaClO 消毒,初始投加量为余氯 1.84 mg/L、消毒接触 50 min,或者采用 NH_2Cl 消毒,初始余氯值为 2.20 mg/L而消毒接触时间为 90 min 的消毒措施,都不会导致卤代烃超标.

3 结论

(1)徐泾水厂 BAC 出水中异养菌平均值达 2.46×10^4CFU/mL,且 BAC 处理前后水样中异养菌无稳定下降,有时甚至有一定上升,该水厂 BAC 工艺存在一定的细菌泄露.

(2)水中的氯消毒呈现初始快速灭菌阶段与后期慢速灭菌阶段. 而 NaClO 消毒效果比 NH_2Cl 高,但均难以达到 100% 的灭活效果.

(3)对该水厂 BAC 出水水样在水温 30℃下进行消毒处理,若采用 NaClO,初始投加量达到余氯值 1.84 mg/L、消毒接触 30 min 左右即可达到灭活率 $\lg(N_0/N)=2$ 的水平;采用 NH_2Cl 消毒,则需初始余氯值为 2.20 mg/L而消毒接触时间为 90 min 以上.

(4)对该水厂 BAC 出水采用氯化消毒达到灭活率 $\lg(N_0/N)=2$ 的水平时,生成的卤代烃浓度远低于我国生活饮用水卫生标准,不构成对人体健康的潜在威胁.

参考文献:

[1] 于秀娟, 张熙琳. 臭氧-生物活性炭工艺去除水中有机微污染物[J]. 环境污染与防治, 2000, **22**(4): 1-3.

[2] 薛爽, 赵庆良, 魏亮亮. 氯化对二级处理出水中溶解性有机物结构的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(4): 925-930.

[3] Van der Hock J P, Hofman J A M H, Graveland A. The use of biological activated carbon filtration for the removal of natural organic matter and organic micropollutants from water[J]. Water Science and Technology, 1999, **40**(9): 257-264.

[4] 张金松, 赫俊国. 臭氧化-生物活性炭技术试验研究[J]. 给水排水, 2002, **28**(3): 29-31.

[5] 林涛, 陈卫, 王磊磊. 饮用水活性炭除微污染技术的生物安全性研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, **38**(12): 2194-2198.

[6] 刘文君. 给水处理消毒技术发展展望[J]. 给水排水, 2004, **30**(1): 2-5.

[7] Nissinen T K, Miettinen I T, Martikainen P J, *et al*. Disinfection byproducts in finnish drinking water[J]. Chemosphere, 2002, **48**(1): 9-20.

[8] 孙傅,陈吉宁,佟庆远,等. 传统给水处理厂氯消毒模型的开发与应用[J]. 环境科学,2007,**28**(1):152-155.

[9] 刘静, 陈超,张晓健,等. 两点短时游离氯后转氯胺的顺序氯化消毒工艺研究[J]. 环境科学,2008, **29**(12): 3368-3371.

[10] 刘静, 陈超,张晓健. 组合氯化消毒工艺的卤代消毒副产物生成特性[J]. 环境科学,2009,**30**(9):2538-2543.

[11] 柳清,张丽萍,刘文君,等. umu 试验研究饮用水氯和氯胺消毒过程中遗传毒性的变化以及消毒条件的影响[J]. 环境科学,2010,**31**(1):93-98.

[12] Yapsakli K, Mertoglu B, Cecen F. Identification of nitrifiers and nitrification performance in drinking water biological activated carbon (BAC) filtration[J]. Process Biochemistry, 2010, **45**(9): 1543-1549.

[13] Kasuga I, Nakagaki H, Kurisu F, *et al*. Abundance and diversity of ammonia-oxidizing archaea and bacteria on biological activated carbon in a pilot-scale drinking water treatment plant with different treatment processes[J]. Water Science and Technology, 2010, **61**(12): 3070-3077.

[14] Simpson D R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification[J]. Water Research, 2008, **42**(12): 2839-2848.

[15] Weeks M A, Leadbeater B S C, Callow M E, *et al*. Effects of backwashing on the prosobranch snail *Potamopyrgus jenkinsi* Smith in granular activated carbon (GAC) absorbers[J]. Water Research, 2007, **41**(12): 2690-2696.

[16] WHO. Heterotrophic plate count measurement in drinking water safety management[R]. Geneva, 2002. 1-13.

[17] 乔铁军, 罗红星, 刘晓飞, 等. 活性炭结构特征对微生物的影响[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(1): 18-21.

[18] Powell J C, Hallam N B, West J R, *et al*. Factors which control bulk chlorine decay rates[J]. Water Research, 2000, **34**(1): 117-126.

[19] 梁江浩, 罗冬浦, 杨毅, 等. 稳定型含氯消毒剂对饮用水消毒的实验研究[J]. 净水技术, 2007, **26**(6): 22-24.

[20] USEPA. National Primary Drinking Water Regulations[S]. 2002.

[21] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].