

活性炭-纳滤膜工艺去除饮用水中总有机碳和 Ames 致突变物

龙小庆, 王占生(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 分别以地表水和地下水为水源的水厂出水为研究对象, 探讨活性炭-纳滤膜工艺对饮用水中总有机碳和 Ames 致突变物的去除效果及机理。结果表明, 活性炭的吸附作用受其本身性质和有机物特性影响较大, 去除能力有限, 但它可作为纳滤的预处理, 确保膜进水符合要求; 纳滤则可将水中总有机碳和 Ames 致突变物大部分去除, 使 TA_{98} 及 TA_{100} 菌株在各试验剂量下的 MR 值均小于 2, Ames 试验结果均完全呈阴性, 确保了饮用水的安全性。两者的组合是获得优质饮用水的有效处理工艺。

关键词: 活性炭; 纳滤膜; 总有机碳; Ames 试验; 致突变物; 饮用水

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-03-0075

Removal of TOC and Ames Mutagens from Drinking Water Using AC-NF Process

Long Xiaoqing, Wang Zhangsheng(Department of Environment Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Experimental results of the effect and mechanism of removing TOC and Ames mutagens from drinking water using AC-NF process showed that the adsorptive ability of AC was limited, depending on the characters of AC and the organic matters in drinking water. But AC can be used as the pretreatment of NF to ensure to meet the requirement of membrane feed. NF can remove the majority of total organic carbon and Ames mutagens effectively to ensure the safety of drinking water. The MR values of TA_{98} and TA_{100} of NF permeate were below 2 under the tested doses, and the results of Ames test of NF permeates were completely negative. Therefore, it is feasible to combine AC and NF to obtain the high-grade drinking water.

Key words: activated carbon; nanofiltration membrane; total organic carbon; Ames test; mutagens; drinking water

众多研究已表明, 水中种类繁多的有机物绝大部分是对人体有害的, 有些甚至是致突变和致癌物^[1-4]。因此研究去除饮用水中致突变物的工艺, 即开发有效的饮用水深度处理技术, 确保饮用水的安全性无疑具有深远的意义。

活性炭(Activated Carbon, AC) 是目前去除水中有机污染物的有效方法之一。纳滤(Nanofiltration, NF) 是一种较新的膜分离技术, 膜的孔径范围在纳米级, 处于反渗透(RO) 和超滤(UF) 之间, 其截留分子量(MWCS) 为 200 ~ 300u^[5]。

本文分别以地表水和地下水为水源的水厂出水为研究对象, 考察活性炭-纳滤膜工艺对水中总有机碳(Total Organic Carbon, TOC) 和

Ames 致突变物的去除效果, 并探讨该过程的去除机理, 为生产安全优质饮用水提供依据。

1 试验

1.1 研究对象

分别以南方 B 市地表水和北方 Z 市地下水为水源的某 2 水厂出水为研究对象, 其中 B 市某水厂水源水取自受工业废水和生活污水严重污染的淮河(B 段), 经混凝、沉淀、过滤和氯消毒后, 输送到各用户; Z 市某水厂水源水取自被众多生产废水严重威胁的地下水(地处 Z 市

基金项目: 国家“九五”科技攻关课题(96-909-03-03-04, A)

作者简介: 龙小庆(1971 ~), 博士生, 讲师, 主要研究方向为微污染源饮用水处理。

收稿日期: 2000-02-14

众多生产各种油料、沥青、橡胶、化肥、塑料等化工产品的大型工厂生产区),抽取后直接供给。

1.2 试验流程

本研究在 2 地采用的工艺流程均为:

水厂出水 → 活性炭(AC) → 水箱 → 保安过滤 → 加压泵 → 纳滤膜(NF) → 膜出水

1.3 测试方法

(1) Ames 致突变物的测定 采用 TA_{98} 和 TA_{100} 为测试菌株,其中前者用于测定移码型突变物,后者用于测定碱基置换型突变物,并以二甲亚砜(DMSO,AR)作为阴性对照物(100 μ l/皿),阳性对照物为灭滴灵饱和液(TA_{98} ,100 μ l/皿)及叠氮化钠(TA_{100} ,1.5 μ l/皿)。通常,Ames 试验的致突变物的相对分子量一般在 2000 以下。

(2) TOC 的测定 日本岛津 TOC-5000 测定仪。

(3) 有机物相对分子量分布特征的测定 膜过滤法:以 0.45 μ m 微孔滤膜过滤,再逐级经由不同孔径超滤膜过滤(按截留相对分子量顺序为 10000 → 3000 → 1000 → 500)。测定各级滤过液

TOC,通过差减法确定有机物相对分子量分布。

2 试验结果及讨论

2.1 活性炭-纳滤对水中 TOC 的去除

分别取 2 市某水厂出水、AC 出水、NF 膜出水水样,进行 TOC 的测定,结果见表 1 及图 1。

表 1 AC、NF 工艺对 TOC 的去除效果/ $mg \cdot L^{-1}$

水厂出水	AC		NF	
	出水	去除率/%	膜出水	去除率/%
5.42(B 市)	2.28	57.9	0.22	90.4
0.51(Z 市)	0.24	52.9	0.05	79.2

由表 1 可知,B 市水厂出水中的 TOC 值明显高于 Z 市水厂出水,这主要由于地表水比地下水易受污染,活性炭可去除部分 TOC,去除率为 55%左右,纳滤则能大大降低水中的 TOC 值,去除率达 80%~90%左右。

2.2 活性炭-纳滤膜工艺对水中 Ames 致突变物的去除

分别取 2 市某水厂出水、AC 出水、NF 膜出水水样各 100L,经吸附、洗脱、浓缩等程序,作 Ames 试验,结果如表 2 所示。

表 2 各水样 Ames 试验结果¹⁾

水样	地表水水源(B 市)				性状	地下水水源(Z 市)			
	TA_{98}		TA_{100}			剂量/ $L \cdot 皿^{-1}$	TA_{98}	TA_{100}	性状
	剂量/ $L \cdot 皿^{-1}$	MR ¹⁾	剂量/ $L \cdot 皿^{-1}$	MR ¹⁾			MR	MR	
水厂出水	1.0	35.70	1.0	2.60	强阳性	2.0	2.80	阳性	
	0.5	15.46	0.5	2.30		1.0	2.50		
	0.25	12.13	0.25	2.00		0.5	1.40		
AC 出水	3.0	38.71	3.0	2.50	强阳性	2.0	1.23	1.53	
	1.0	16.57	1.0	2.03		1.0	1.18	1.29	
	0.5	10.70	0.5	1.99		0.5	1.00	1.18	
NF 膜出水	3.0	1.18	1.0	1.35	阴性	2.0	1.02	1.36	
	1.0	0.97	0.5	0.89		1.0	1.00	1.24	
	0.5	0.43	0.25	0.75		0.5	0.88	1.17	

* 水样中的毒性抑制了细菌的生长

1) MR 为诱发回变率,为受试样品皿的回变菌落数与阴性对照皿的自发回变菌落数之比,若 $MR \geq 2$,并能作出剂量-反应曲线,可确认该水样致突变活性为阳性。

由表 2 知,B 市某水厂出水中致突变物含量很高,属严重污染,其中移码型致突变物多于碱基置换型致突变物,经活性炭过滤后,虽有降低,但 Ames 结果仍呈强阳性,说明水中仍含较多的致突变物,再经纳滤膜进一步处理后,出水 Ames 结果完全呈阴性,以 1L/皿为例,对 TA_{98} 菌株,活性炭可将 MR 值降低 53.6%,仅部分

去除水中的致突变物,再经纳滤膜后,MR 值由 16.57 降至 0.97,去除率为 94%。

Z 市某水厂出水中的致突变物含量明显低于 B 市某水厂出水,但 Ames 结果也呈阳性,说明水中也含有较多的致突变物,活性炭能部分去除致突变物(以 1L/皿为例,对 TA_{98} 菌株,MR 值去除率为 52.8%),纳滤膜则进一步使

之降低,使膜出水 A_{mes} 结果完全呈阴性。

课题组曾对 B 市某水厂出水以及经活性炭过滤出水中有机物的分子量分布特征进行研究,结果见表 3。

表 3 B 市某水厂出水以及经活性炭过滤出水中有机物的分子量分布

分子质量范围 ¹⁾ /ku	水厂出水/ %	AC 出水/ %
3~10	1.8	19.1
1~3	26.2	15.8
0.5~1	48.4	19.4
<0.5	23.6	45.7

1) 由于水厂常规处理工艺已去除绝大部分分子量 >10000 的有机物,故此处不予考虑。

由表 3 可见,该水厂出水中分子量在 500~3000 的有机物约占 74.6%,这与它的致突变活性很高是一致的。经活性炭过滤后,所占比例降为 35.2%,说明活性炭对这部分有机物有较好的去除效果。对于分子量 <500 和 >3000 的有机物去除效果则不佳,这主要与活性炭的孔径特点和有机物极性有关。活性炭是具有弱极性的多孔性吸附剂,其中由微孔(孔径小于 40 Å)构成的内表面积约占总面积的 95%以上,过渡孔和大孔仅占 5%左右,而且大孔主要分布在炭表面,对有机物的吸附作用很小,过渡孔是水中大分子有机物的吸附场所和小分子有机物进入微孔的通道,占 95%的微孔则是活性炭吸附有机物的主要区域。分子量 >3000 的有机物由于空间位阻效应而难以进入微孔;分子量 <500 的有机物一般亲水性较强,易被分子量更大而憎水性较强,能进入活性炭微孔内的有机物所取代,因而其吸附效率也较低。另外,运行一段时间后,生长在活性炭上的生物膜也会发挥生物降解作用,对有机物的去除作出一定的贡献。

尽管活性炭对有机物的去除效果较好,但当进水中致突变物含量较高时(如 B 市水厂出水),因其有限的去除率,出水 A_{mes} 试验结果仍呈强阳性,这与其出水中分子量小于 3000 的有机物分布是相符的(约占 80%)。而对致突变物含量不十分高的进水(如 Z 市水厂出水),活

性炭是能够使其 A_{mes} 试验转为阴性的。

本研究采用的 TS80-2521 纳滤膜属传统的软化纳滤膜,对有机物的去除主要由分子量大小来决定,大于截留分子量(200~300u)的有机物基本全部去除,而小于截留分子量的物质的去除率与它们的尺寸、离子电荷和膜的亲和性有关,机理比较复杂。总的来看,纳滤膜对水中 TOC 和 A_{mes} 致突变物的去除效果非常显著且稳定(见表 1、表 2)。

3 结论

(1) 以地表水为水源的 B 市水厂出水含有很多的 A_{mes} 致突变物, A_{mes} 试验结果呈强阳性;以地下水为水源 Z 市水厂出水中的 A_{mes} 致突变物相对较少些,但 A_{mes} 试验结果也呈阳性,两者均对人体健康构成潜在的威胁。

(2) 活性炭可去除水中部分 TOC 及 A_{mes} 致突变物,但去除能力受其本身特性所限和水中有机物性质的影响,不能保证对所有有机物都有稳定和长久的去除效果,但它可作为纳滤的预处理,确保膜进水符合要求,降低膜的负荷,减缓膜污染的形成。

(3) 纳滤膜受进水水质变化的影响较小,可有效地去除进水中的大部分 TOC 及 A_{mes} 致突变物(包括移码型和碱基置换型), A_{mes} 试验结果均呈阴性,确保了饮用水的安全。

(4) 利用活性炭-纳滤膜组合工艺可获取安全的优质饮用水。

参考文献:

- Kaplan L A, Reasoner D J. A Survey of BOM in US Drinking Waters. J. A W W A, 1994, 82(2): 121~133.
- 李君文. 活性炭控制饮水中有机致癌物三卤甲烷的研究进展. 中国给水排水, 1994, 10(5): 37~40.
- Zhang Shuqi, Wang Genfeng, Hu Jiangyong. A Study on Reducing the Mutagenicity of Groundwater. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1996, 30(12): 73~75.
- Dai shugui, Rao Xin, Wang Juxian. Removal of Priority Organic Pollutants in Stabilization Ponds. Water Research, 1994, 3(28): 681~686.
- 高从阶等. 纳滤膜科学与技术, 1999, 19(2): 1~5.