



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202302030

中图分类号 X703

文献标识码 A

陈榕汶, 卢金锁, 李一繁, 等. 东部河网地区某饮用水厂运行效果分析及纳滤净化[J]. 环境工程学报, 2023, 17(6): 1868-1875. [CHEN Rongwen, LU Jinsuo, LI Yifan, et al. Performance analysis of a drinking water treatment plant in river-network regions of eastern China and water purification by nanofiltration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(6): 1868-1875.]

东部河网地区某饮用水厂运行效果分析及纳滤净化

陈榕汶^{1,2}, 卢金锁¹, 李一繁², 李文涛^{2,✉}, 强志民³

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

摘要 为考察我国东部河网地区饮用水水质, 本文以浙江某饮用水厂为研究对象, 评估了水厂现有净水工艺(混凝-沉淀-炭砂过滤)对常规水质指标、金属离子、消毒副产物(DBPs)和微量有机污染物(TrOCs)等的控制效果, 并基于小试实验探究了纳滤工艺对水质的提升情况。结果表明, 水厂现有工艺处理后的出水能满足国家饮用水卫生标准要求, 而纳滤工艺可显著提高部分常规指标以及富里酸、蛋白质类有机物的去除效果, 减少 50% 以上的 DBPs 生成量。水厂原水和滤后水中检出了 22 种 TrOCs, 其中磺胺甲恶唑、美托洛尔、磺胺噻唑、咖啡因、阿替洛尔、诺氟沙星等的纳滤去除率为 62%~100%。对于经济条件较好而水源微污染风险较高的东部河网地区, 可以考虑以纳滤工艺为核心进行水厂升级改造, 提升饮用水水质。

关键词 饮用水厂; 水质; 纳滤; 微量有机污染物

饮用水水质保障和提升关系到所有城乡居民的健康福祉。由于水源微污染情况日益复杂, 当前关注的饮用水水质指标已从基础性的病原微生物、金属离子扩展到消毒副产物(DBPs, disinfection by-products)和微量有机污染物(TrOCs, trace organic contaminants)等方面。我国东部河网地区农业发达、工业企业众多, 在促进经济发展的同时也使得当地水源面临多种微污染风险^[1-2]。国内水厂普遍采用混凝-沉淀-过滤的传统工艺, 对水源水中出现的农药、抗生素等 TrOCs 难以有效去除。因此, 升级改造水厂工艺、研发匹配现阶段原水特性和出水水质需求的工艺单元成为当务之急。纳滤(NF, nanofiltration)作为新一代水处理技术^[3-4], 其过滤性能介于超滤与反渗透之间, 能在有效去除水中污染物的同时保留有益微量元素, 在饮用水水质提升中具有良好的应用前景, 但运行成本高于传统工艺。本文以浙江某水厂为研究对象, 评估了水厂现有净水工艺对常规水质指标、金属离子、DBPs 和 TrOCs 等的控制效果; 同时, 采用商用纳滤膜对水厂滤后水进行了处理, 对比分析相关水质指标。本研究可增加对我国东部河网地区饮用水厂供水水质的了解, 为纳滤技术在水厂升级改造中的应用提供参考。

1 材料和方法

1.1 水厂概况

本研究考察的饮用水厂位于浙江省东北部, 其原水取自距离水厂约 2 km 的某水库。该水库除

收稿日期: 2023-02-06; 录用日期: 2023-04-18

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFD1100105); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51908536)

第一作者: 陈榕汶(1997—), 女, 硕士研究生, 137385578@qq.com; ✉通信作者: 李文涛(1990—), 男, 博士, 助理研究员, wtli@rcees.ac.cn

总氮存在季节性超标情况外,水质常年符合《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)规定的地表水Ⅱ类标准。水厂设计规模为 $3 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$,日均供水为 $1.7 \times 10^4 \text{ t}$,其净水工艺流程包括水力混合和折板反应池、平流沉淀池、V型炭砂滤池和清水池,涉及的加药过程包括原水加矾/碱/氯、炭砂滤后水(后续简称为滤后水)加氯以及出厂水补氯,水厂出水经管网输配后供应附近的城镇。

1.2 样品采集与纳滤实验

分别于2022年6月(夏季)及2023年2月(冬季)对水厂原水和滤后水进行采样分析,对比滤后水与原水水质以评估水厂现有净水工艺的运行效果。每批样品包括2组平行样,样品采集后置于4℃冰箱冷藏,其中常规水质指标测试在12 h内完成,金属离子分析在7 d内完成。对于水中的TrOCs,采用固相萃取对水样进行富集后再上机检测。另一方面,将水厂滤后水作为纳滤实验进水,考察纳滤工艺对水厂出水水质的提升效果。纳滤实验在平板膜过滤装置上完成,采用错流方式运行,装置示意图如图1所示。进水由原水箱经高压隔膜泵加压进入纳滤膜组件,浓水回流至原水箱继续浓缩过滤,产水则进入产水箱。

纳滤处理过程中装置的运行压力和浓水流量通过调节进水管阀门及浓水回流流量计控制,温度由冷水机进行调节。实验选用陶氏NF270纳滤膜,膜面积为 50 cm^2 ,运行压力为0.8 MPa,浓水流量为 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,运行温度为15℃。实验结束后(即产水率达到80%)对纳滤产水进行取样分析,样品保存、测试过程与水厂原水/滤后水相同。

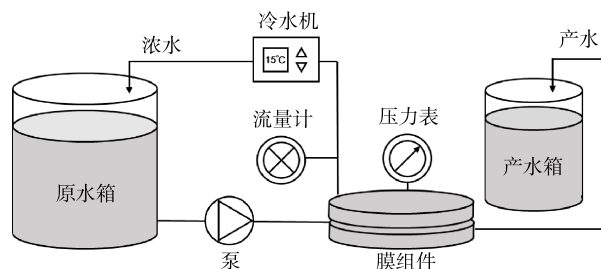


图1 纳滤实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of nanofiltration(NF) experimental setup

1.3 分析方法

水样pH采用比色法测定,电导率、总溶解固体(TDS, total dissolved solids)和浊度则分别通过便携式多参数仪(哈希, Sension378)和浊度仪(哈希, 2100N)得到。水样的总碱度、总硬度(酸碱指示剂滴定法)及 COD_{Mn} 值(高锰酸钾法)采用国标方法测定,另外通过紫外-可见分光光度计(哈希, DR6000)和总有机碳分析仪(岛津, TOC-VCP)分别获得 UV_{254} 值及溶解性有机碳(DOC)。水中的荧光性有机物通过荧光分光光度计(瓦里安, Cary Eclipse)获得的三维谱图进行表征分析,Na、Ca、Mg和Fe、Mn、Zn、Cu、As等金属元素则分别采用电感耦合等离子体发射光谱仪(利曼, Prodigy 7)和电感耦合等离子体质谱仪(珀金埃尔默, NexION 300X)进行定量。此外,采用离子色谱仪(戴安, ICS 2000)对水中 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等离子进行测定。DBPs采用配备HP-5毛细管色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$)的气相色谱仪和电子捕获检测器(安捷伦, Agilent 7890A)测定,进样体积为 $10 \mu\text{L}$ 。TrOCs分析首先需经过SPE富集:取1 L水样过玻璃纤维滤膜,调pH至2.5,加2.5 mL EDTA-2Na($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液;采用HLB小柱(6cc 500 mg, Oasis)富集,进样流速为 5 mL min^{-1} ,富集结束后进行淋洗、抽干,用10 mL甲醇洗脱小柱,洗脱液氮吹吹干后用 $400 \mu\text{L}$ 甲醇和 $600 \mu\text{L}$ 超纯水复溶,上机测样。TrOCs的定量分析采用配备C18色谱柱($100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$)的超高压液相色谱串联四极杆质谱仪(安捷伦, Agilent 6420),进样体积为 $5 \mu\text{L}$;定性筛查则采用配备C18色谱柱($100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$)的超高压液相色谱串联四极杆-飞行时间质谱联用仪(爱博才思, X500R QTOF)进行,进样体积为 $10 \mu\text{L}$,当目标污染物的母离子精确质量数、保留时间、同位素丰度比、二级碎片信息等与质谱库中的匹配度均 $\geq 70\%$ 时认定检出。

2 结果与讨论

2.1 常规水质指标的去除

对水厂原水、滤后水及纳滤产水进行水质分析,其中常规水质指标测试结果如表1所示。该

表 1 水厂原水、滤后水及纳滤产水的常规水质指标

Table 1 Regular water quality indices of raw water, filtered water and NF permeate in the drinking water treatment plant

时间	水样	水质指标									
		pH	浊度/ NTU	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	TDS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总碱度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总硬度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD_{Mn} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl^- / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO_3^- / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
2022年6月	原水	7.0 $\pm$ 0.1	1.05 $\pm$ 0.16	95.0 $\pm$ 0.7	45.0 $\pm$ 0.3	31.9 $\pm$ 1.0	29.3 $\pm$ 0.5	2.07 $\pm$ 0.17	2.07 $\pm$ 0.17	7.2 $\pm$ 0.4	1.0 $\pm$ 0.1
	滤后水	7.0 $\pm$ 0.1	0.06 $\pm$ 0.01	110.2 $\pm$ 1.4	51.0 $\pm$ 0.7	34.5 $\pm$ 2.2	34.1 $\pm$ 2.4	0.97 $\pm$ 0.11	10.1 $\pm$ 0.2	6.2 $\pm$ 0.6	1.0 $\pm$ 0.1
	纳滤产水	6.9 $\pm$ 0.1	0.05 $\pm$ 0.01	73.4 $\pm$ 1.6	33.3 $\pm$ 0.7	25.0 $\pm$ 3.3	20.3 $\pm$ 1.2	0.18 $\pm$ 0.14	2.2 $\pm$ 0.4	3.0 $\pm$ 0.2	1.2 $\pm$ 0.1
2023年2月	原水	6.9 $\pm$ 0.1	1.88 $\pm$ 0.06	82.7 $\pm$ 0.6	39.1 $\pm$ 0.3	21.0 $\pm$ 1.0	25.5 $\pm$ 0.7	2.07 $\pm$ 0.01	8.6 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.1
	滤后水	7.1 $\pm$ 0.1	0.06 $\pm$ 0.01	93.7 $\pm$ 0.1	44.5 $\pm$ 0.1	22.0 $\pm$ 1.4	29.0 $\pm$ 1.4	1.02 $\pm$ 0.08	8.9 $\pm$ 0.1	4.7 $\pm$ 0.1	2.7 $\pm$ 0.1
	纳滤产水	6.9 $\pm$ 0.1	0.04 $\pm$ 0.01	38.2 $\pm$ 0.7	18.3 $\pm$ 0.4	11.0 $\pm$ 0.7	11.5 $\pm$ 0.7	0.35 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.1	2.4 $\pm$ 0.1

水厂原水水质整体较好, 浊度为 1.0~1.9 NTU, COD_{Mn} 值约为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。6 月原水的 TDS、电导率、总硬度、总碱度均稍高于 2 月。这可能是由于 2022 年夏季当地发生了较为罕见的干旱, 水库水位偏低, 水源水质受到一定影响。水厂现有净水工艺能有效去除原水中的浊度和 COD_{Mn} , 其对应的去除率分别为 94%~97% 和 51%~53%, 满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 的限值要求。滤后水的 TDS、总硬度和总碱度较原水有升高, 原因在于水厂处理涉及加碱加矾过程。采用纳滤工艺对滤后水进行深度处理可进一步降低 COD_{Mn} 值至 $0.18\sim 0.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 并显著去除水中的无机离子, 其中阴离子平均去除率为 SO_4^{2-} (86%) > Cl^- (42%) > NO_3^- (6%)。这是因为 NF270 膜表面带负电, 可通过静电作用截留水中离子且多价离子的截留率高于单价离子^[5]。纳滤产水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 均低于 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可明显降低饮用水输配过程的管网腐蚀风险^[6]。值得一提的是, 本研究 TDS、总硬度、总碱度的去除率均不超过 60%, 低于部分文献报道的 75%~90% 以上^[7-8], 这可能与本研究原水无机离子含量较低且采用单次 NF270 膜过滤有关。

2.2 金属离子的去除

水厂原水、滤后水及纳滤产水中常见金属离子的质量浓度如图 2 所示。Ca、Mg 含量平均为 $10.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明水中硬度以 Ca 硬度为主。与上述 TDS 结果类似, Zn、Fe 含量在 6 月原水中更高 (其中 Zn 含量为 $0.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 但 Mn、Cu、As 含量在 2 次检测中差别不大且均低于 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。水厂现有工艺对原水中 Zn 和 Mn 的去除能力较强, 去除率分别在 36%~97% 和 62%~64%, 而其他金属离子的去除效果不明显。总体而言, 水厂原水中的金属离子处于较低水平且滤后水中重金属的质量浓度均显著低于国标限值。纳滤工艺能进一步降低水中的金属离子含量, 截留

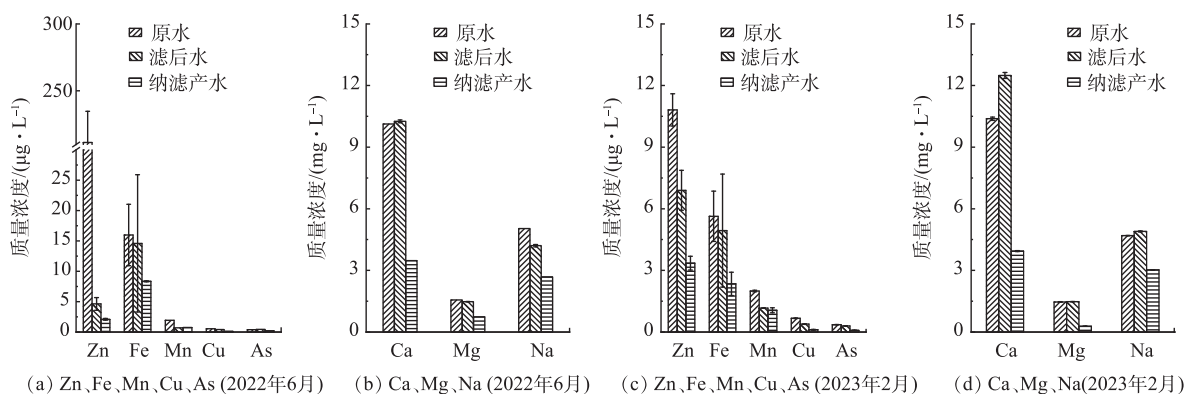


图 2 水厂原水、滤后水及纳滤产水中金属离子的质量浓度

Fig. 2 Concentrations of metal ions in raw water, filtered water and NF permeate

机制同样主要为膜的静电效应。其中 Ca、Mg 的平均去除率分别为 67% 和 63%，Zn、Fe、Cu、As 的平均去除率也保持在 50% 以上，但 2 次纳滤实验中 Mn 的去除率均较低。因此，纳滤膜可以有效降低水体硬度，并对水中大多数的微量重金属去除 50% 以上。

2.3 有机物的去除效果

1) 对荧光性有机物的去除效果。三维荧光光谱用于水中溶解性有机物成分分析时，根据激发波长和发射波长的差别可将谱图分为 5 个区域以区别具有不同特征结构的物质^[9]。2 次采样实验过程 (2022 年 6 月、2023 年 2 月) 的水厂原水、滤后水及纳滤产水的三维荧光光谱如图 3 所示。水厂原水和滤后水中荧光性物质在不同季节存在一定的差异：6 月的原水和滤后水在Ⅲ区有较强响应，而在Ⅱ、Ⅴ区域响应相对较弱，说明水中主要存在富里酸类、蛋白质类、腐殖酸类有机物 (图 3(a)~(b))；2 月的原水荧光性有机物主要为富里酸类、腐殖酸类有机物，但滤后水中Ⅱ区响应增强 (图 3(d) 和图 3(e))，可能与冬季滤池清洗频次降低、滤料污染释放有关。水厂现有工艺无法有效去除水中荧光性物质而纳滤能较好地截留这类物质，这体现在不同季节纳滤产水的Ⅱ、Ⅲ、Ⅴ区域响应都显著降低 (图 3(c) 和图 3(f))。

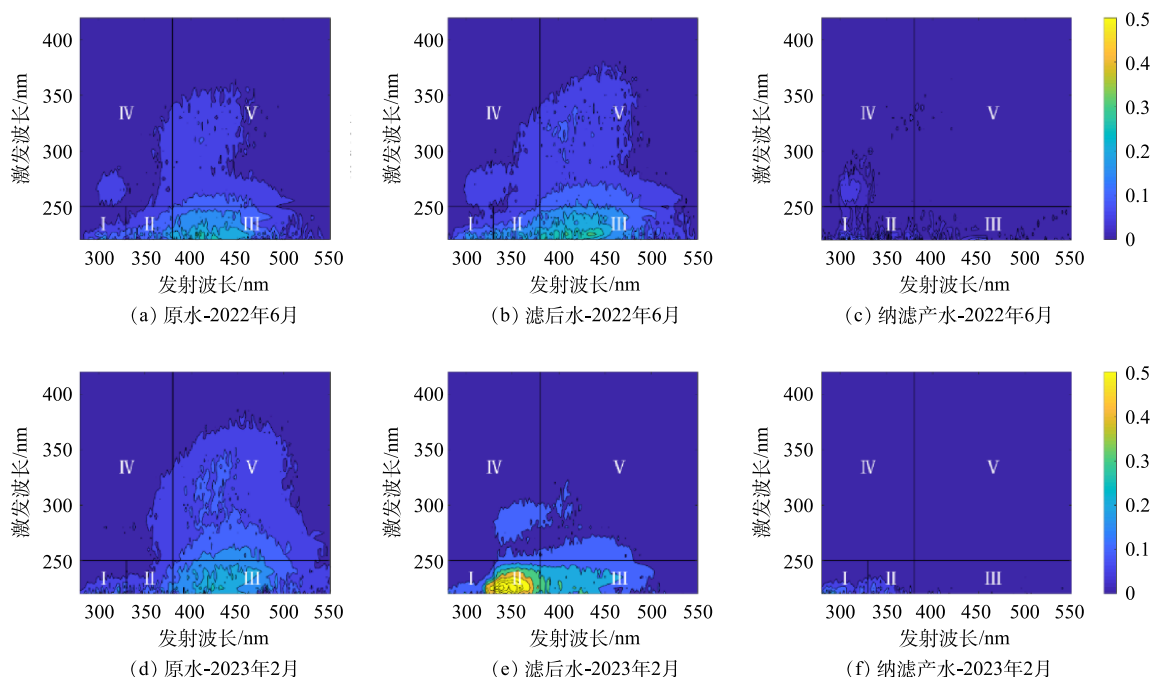


图 3 水样的三维荧光图

Fig. 3 EEMs of the water samples

对 2022 年 6 月水样的荧光光谱数据进行 PARAFAC 建模分析^[10]，确定了 3 种荧光组分，各分组的荧光强度如图 4 所示。其中，C1 为色氨酸类蛋白质有机物，在 $<240\text{ nm} / 350\text{ nm}$ 处具有 Ex/Em 最大值；C2 为富里酸类有机物，在 $<250\text{ nm} / 420\text{ nm}$ 处具有 Ex/Em 最大值；C3 为芳香族蛋白质有机物，在 $220\text{ nm} / 330\text{ nm}$ 处具有 Ex/Em 最大值。由图 4 可知，水厂现有工艺未能有效去除上述 3 种组分，且滤后水中富里酸类、芳香族蛋白质有机物含量略有增加。这可能由于滤池反冲洗频次较低、滤料表面微生物生长较快导致，需适当增加滤池反冲洗频次以保证出水水质。纳滤工艺对水中富里酸类、色氨酸类蛋白质有机物具有良好的去除效果，去除率均约为 95%，这与前人的研究结果相似^[11]。富里酸类和蛋白质类有机物均是 DBPs 的重要前体物，其去除有助于减少加氯消毒环节相关 DBPs 的生成。

2) 对消毒副产物 (DBPs) 的控制效果。饮用水中 DBPs 的生成与水中有机物含量及结构息息相关。水厂滤后水的 DOC 与原水差异较小, 二者分别为 $1.22\sim 1.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.29\sim 1.60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而水样在 254 nm 处的吸光度 (UV_{254}) 分别为 $0.015\sim 0.016\text{ cm}^{-1}$ 和 $0.022\sim 0.044\text{ cm}^{-1}$ 。经纳滤处理后, 水样的 DOC 和 UV_{254} 值均有较为显著的下降 (分别为 $37\%\sim 74\%$ 和 $50\%\sim 94\%$), 对应的比吸光度 SUVA 值低于 $2.0\text{ L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{cm})^{-1}$, 表明水中有机物的芳香性减弱, DBPs 形成风险较低^[12]。为具体分析相关工艺对 DBPs 的控制效果, 投加 $0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 次氯酸钠 (以有效氯计) 至上述水样中, 置于避光环境下反应 24 h

以模拟出厂水在管网中的驻留情况, 检测反应后水样中三卤甲烷和卤乙腈等 11 种 DBPs 的含量, 结果如图 5 所示。各水样的 DBPs 生成量均明显低于国标限值, 这与水样较低的 DOC 及 SUVA 值相对应。三氯甲烷 (TCM, trichloromethane) 在各水样中的生成量均最高 ($2.7\sim 9.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 而三溴甲烷、三氯乙腈、溴乙腈、氯乙腈、二溴乙腈未检出。6 月原水和滤后水中 DBPs 的生成量均稍高于 2 月, 但前者原水的 DBPs 生成量略高与滤后水而后者则是滤后水 DBPs 生成量更高。这与对应水样的三维荧光结果 (图 3) 相一致, 进一步说明水厂现有工艺对 DBPs 控制效果有限。相对而言, 不同季节纳滤产水中的 DBPs 生成量均有明显降低, TCM、二氯一溴甲烷 (DCBM, bromodichloromethane)、溴氯乙腈 (BCAN, bromochloroacetonitrile)、二氯乙腈 (DCAN, dichloroacetonitrile) 的平均质量浓度相对滤后水都减少 50% 以上, 其机理在于纳滤膜可以通过截留作用去除水中电中性的 DBPs 前体物等^[13]。上述结果低于文献报道的纳滤工艺对 TCM、DCBM 的去除率^[14], 原因可能同样在于不同研究中纳滤进水水质及膜系统的差别。综上所述, 相对于水厂现有工艺, 纳滤可明显削减 DBPs 的暴露风险, 进而提高饮用水化学安全性。

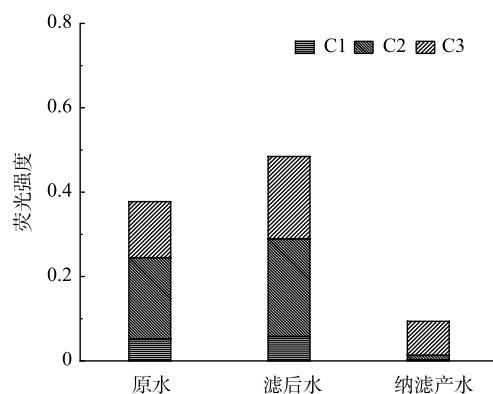


图4 水厂原水、滤后水及纳滤产水 (6 月) 的 PARAFAC 组分丰度分布

Fig. 4 Abundances of PARAFAC components in raw water, filtered water and NF permeate (June)

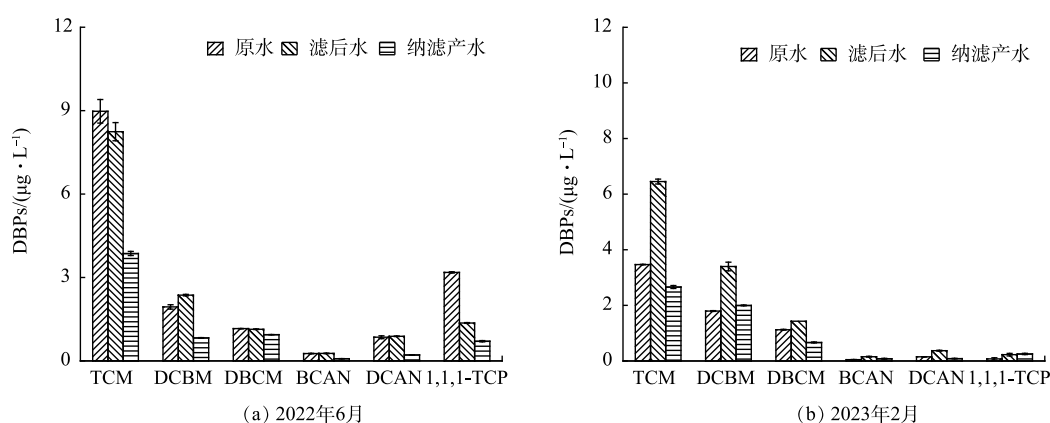


图5 水厂原水、滤后水及纳滤产水的消毒副产物生成量

Fig. 5 Disinfection by-products formation in raw water, filtered water and NF permeate

3) 对微量有机污染物 (TrOCs) 的去除效果。对 2 次采样过程的水厂原水、滤后水及纳滤产水中的 TrOCs 进行非靶向筛查, 检出的药物类污染物种类如表 2 所示。3 个水样中共有 22 种 TrOCs 被检出, 这些污染物与文献报道的水源中典型药物类污染物相似^[15-17]。其中, 避蚊胺、司帕沙星、磺

表 2 水厂原水、滤后水及纳滤产水中药物类污染物检出情况

Table 2 Detection of trace organic contaminants in raw water, filtered water and NF permeate

污染物名称	分子质量/Da	原水	滤后水	纳滤产水
咖啡因(CAF, caffeine)	194.2	√	√	√
卡马西平(CBZ, carbamazepine)	236.3	√	√	√
氨苯砜(DDS, diaminodiphenylsulfone)	248.3	√	√	√
避蚊胺(DEET, N,N-Diethyl-3-methylbenzamide)	191.3	√		
地西泮(DEP, diazepam)	284.7	√	√	
美托洛尔(MET, metoprolol)	267.4	√	√	√
咪康唑(MIC, miconazole)	416.1	√	√	√
米氮平(MZP, mirtazapine)	265.4	√	√	
西地那非(SDN, sildenafil)	474.6	√	√	√
司帕沙星(SPX, sparfloxacin)	392.4	√		
磺胺二甲氧嘧啶(SDM, sulfadimethoxine)	310.3	√	√	√
磺胺喹恶啉(SQ, sulfaquinoxaline)	300.3		√	√
磺胺甲恶唑(SMX, sulfamethoxazole)	253.3	√	√	√
磺胺噻唑(STZ, sulfathiazole)	255.3	√	√	
磺胺甲基嘧啶(SMR, sulfamerazine)	264.3	√		
磺胺甲二唑(SML, sulfamethizole)	270.3	√		
甲氧苄啶(TMP, trimethoprim)	290.3	√	√	√
普萘洛尔(PROP, propranolol)	259.3	√	√	√
苯扎贝特(BF, bezafibrate)	361.8	√	√	√
阿替洛尔(ATE, atenolol)	266.3	√	√	
诺氟沙星(NOR, norfloxacin)	319.3	√	√	√
多西环(DOX, doxycycline hydrochloride)	444.4	√	√	√

胺甲基嘧啶、磺胺甲二唑等 4 种污染物仅在原水中被检出，说明水厂现有工艺能有效去除此类污染物。磺胺喹恶啉在原水中未检出而在滤后水中出现，可能是前期富集在滤池滤料表面并在运行时释放重新进入水中造成。地西泮、米氮平、磺胺噻唑、阿替洛尔等 4 种污染物在纳滤产水中均未有检出，表明纳滤工艺能有效去除此类污染物。此外，仍有 13 种 TrOCs 在 3 个水样中均有检出。由于上述检测为定性筛查，相关工艺对水中药物类污染物的去除效果有待后续定量检测分析。

对文献中报道较多的药物类污染物进行量化分析以评估水厂现有工艺及纳滤处理对 TrOCs 的去除效率。图 6 为不同季节水厂原水、滤后水及纳滤产水中相关药物的质量浓度变化情况。6 月原水中质量浓度超过 2 ng·L⁻¹ 的 TrOCs 有 7 种，而在 2 月则检出了 4 种，其中 SMX、CBZ、MET 和 STZ 在 6 月质量浓度分别高达 1661.5、471.8、99.7 和 125.1 ng·L⁻¹，而 2 月检出最高的 DOX 为 14.7 ng·L⁻¹。水厂现有工艺对 SMX 和 STZ(6 月去除率分别为 83% 和 79%) 以及 DOX(2 月去除率为 75%) 的去除效果较好，但对其他污染物的去除能力普遍较差。此外，夏季滤后水中的 MET 和 CAF 远高于原水，即出现了负去除的情况，猜测可能跟污染物结构转化(如从无法检测的结合态转化为可检测的自由态)或滤池滤料表面截留物的突然释放有关。纳滤工艺能高效去除滤后水中的大部分 TrOCs，其中 6 月 SMX、MET 和 STZ 的去除率均达到 93% 以上，CAF 的去除率约为 68%，但 CBZ 等去除效果较差；2 月 SMX、ATE 和 NOR 的去除率为 62%~100%，但 DOX 去除率仅有 31%。

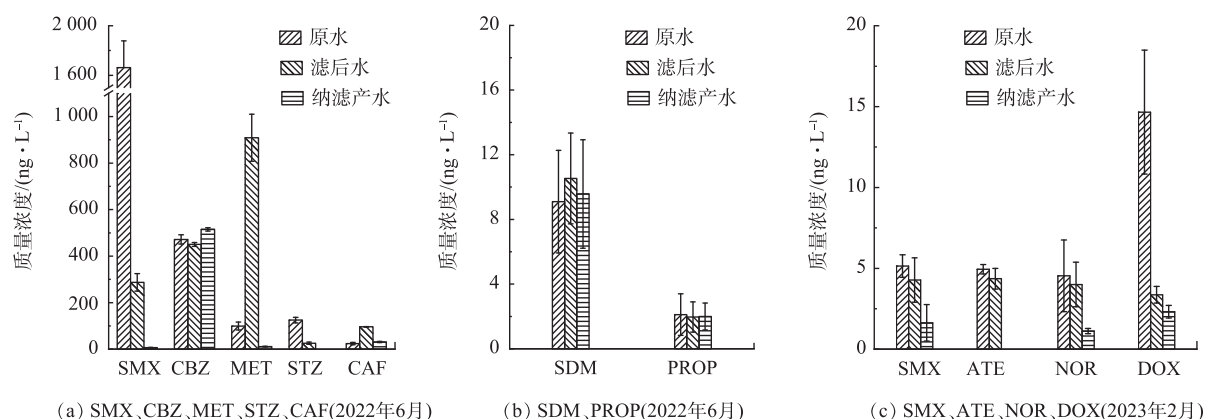


图6 水厂原水、滤后水及纳滤产水中主要检出 ($> 2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 药物的质量浓度

Fig. 6 Concentrations of main pharmaceuticals in raw water, filtered water and NF permeate

纳滤膜对 TrOCs 的去除机制包括物理截留和静电吸附作用等^[18]。导致上述 TrOCs 去除效果差异的原因主要归为以下 2 点：一方面，在于污染物分子质量和膜孔径的相对大小；另一方面，污染物在水中的带电情况也各不相同。NF270 的截留分子质量为 200~300 Da，膜表面带负电。因此，分子质量较大的或者以阴离子形态存在的有机污染物容易被截留。这在一定程度上解释了 CBZ(分子质量小、电中性)和 PROP(分子质量小、阳离子形态)较低的纳滤截留率。此外，水中共存的无机离子和溶解性有机物均会对纳滤膜的截留能力产生影响，从而导致不同研究报道的 TrOCs 去除效率有所不同^[19-21]。本研究中，滤后水中的 Ca 含量仅约为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 且其中的溶解性有机物形成的滤饼层可能会增加 TrOCs 的浓差极化，不利于 TrOCs 的高效去除。后续有必要开展现场的连续性实验以全面评估纳滤工艺运行效果。总体而言，纳滤工艺对水中 TrOCs 的去除效果要显著优于水厂现有工艺，可进一步降低饮用水的化学风险。

3 结论

1) 浙江某饮用水厂现有净水工艺对浊度(去除率 $\geq 94\%$)、 COD_{Mn} ($\geq 51\%$)及部分金属离子(Zn、Mn 去除率 $\geq 36\%$)和部分 TrOCs(SMX、STZ、DOX 去除率 $\geq 75\%$)去除效果较好，但难以去除水中的无机离子、荧光性有机物、DBPs 前体物及大部分的 TrOCs。现有工艺的出厂水水质目前能满足国家生活饮用水卫生标准要求。

2) 纳滤工艺用于水厂滤后水深度处理时能进一步提高 COD_{Mn} 值(66%~81%)及 SMX、MET、STZ、CAF、ATE、NOR 的去除率(62%~100%)，并有效去除水中的无机离子(尤其是多价离子)、荧光性有机物和 DBPs 前体物($\geq 50\%$)，降低饮用水的 DBPs 和 TrOCs 风险。

3) 对于经济条件较好而水源微污染风险较高的东部河网地区，可以考虑以纳滤工艺为核心进行水厂升级改造，提升饮用水水质。

参考文献

- [1] 曲久辉. 东部河网地区农村供排水一体化技术及应用[J]. 中国环境管理, 2017, 9(3): 112+114.
- [2] 何锡君, 王贝, 邱超, 等. 浙江省农村饮用水水质状况调查与分析[J]. 中国水利, 2019(11): 40-42.
- [3] VAN DER BRUGGEN B, VANDECASTEELE C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry[J]. Environmental Pollution, 2003, 122(3): 435-445.
- [4] 李昆, 王健行, 魏源送. 纳滤在水处理与回用中的应用现状与展望[J]. 环境科学学报, 2016, 36(8): 2714-2729.
- [5] 王智. 纳滤截留无机离子特性及机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [6] 张雅君, 杜婷婷, 孙丽华, 等. 拉森指数对再生水管网腐蚀状况的影响研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(5): 449-454.
- [7] 武睿, 郭卫鹏, 赵焱, 钟健宇, 甘振东, 梁恒, 李圭白. 纳滤工艺在浅层

- 地下水处理中的应用研究[J]. 给水排水, 2020, 56(11): 9-14.
- [8] 吴玉超, 兰亚琼, 陈吕军, 刘锐. 纳滤工艺处理微污染原水的中试[J]. 净水技术, 2018, 37(11): 65-68.
- [9] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [10] 张正磊, 张俸志, 周伟伟, 成小翔, 朱学武, 丁怀宇. 纳滤工艺深度净化微污染水源水厂出水中试研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(15): 37-42.
- [11] BAGHOT S A, SHARMA S K, AMY G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 797-809.
- [12] ATES N, KITIS M, YETIS U. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy[J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4139-4148.
- [13] LIN Y L, CHIANG P C, CHANG E E. Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2): 20-29.
- [14] JIANG X, QU Y, ZHONG M, et al. Seasonal and spatial variations of pharmaceuticals and personal care products occurrence and human health risk in drinking water - A case study of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133711.
- [15] 蔡孝楠, 刘宏远, 朱海涛, 孙海平, 张刚, 徐振峰. 纳滤膜处理微污染河网水中试研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(9): 27-32.
- [16] WANG Y Q, HU L X, ZHAO J H, et al. Suspect, non-target and target screening of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in a drinking water system[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 808: 151866.
- [17] 王丹丹, 张婧, 杨桂朋, 等. 药物及个人护理品的污染现状、分析技术及生态毒性研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 2013-2020.
- [18] 聂铮, 刘彩虹, 刘乾亮, 等. 纳滤去除水环境中药品和个人护理品的研究进展[J]. 中国给水排水, 2021, 37(24): 45-50.
- [19] 黄裕, 张晗, 董秉直. 纳滤膜去除卡马西平的影响因素研究[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 705-710.
- [20] 张攀, 文湘华, 王波, 等. 纳滤生产再生水示范工程运行效果分析[J]. 环境工程学报, 2017, 11(9): 4985-4992.
- [21] 丰桂珍, 董秉直. DOM纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4295-4303.

(责任编辑: 曲娜)

Performance analysis of a drinking water treatment plant in river-network regions of eastern China and water purification by nanofiltration

CHEN Rongwen^{1,2}, LU Jinsuo¹, LI Yifan², LI Wentao^{2,*}, QIANG Zhimin³

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: wtli@rcees.ac.cn

Abstract To understand the drinking water quality in Eastern China where a complex river network exists, this study investigated the control effects of regular water quality indice, metal ions, disinfection by-products and trace organic contaminants (TrOCs) by the current water purification process (coagulation-sedimentation-activated carbon/sand filtration) of a drinking water treatment plant in Zhejiang Province. Meanwhile, the efficacy of water quality improvement by nanofiltration was also evaluated based on the bench-scale tests. Results show that the produced water by the conventional drinking water treatment process could meet the national standards for drinking water quality, while the nanofiltration treatment significantly increased the removal rates of some regular water quality indice, fulvic acid and protein organics, and reduced over 50% generation of disinfection by-products. Twenty-two different TrOCs were detected in the raw water and activated carbon/sand-filtered water, and the removal rates of sulfamethoxazole, metoprolol, sulfathiazole, caffeine, atenolol and norfloxacin by nanofiltration ranged between 62%-100%. For drinking water treatment plants located in developed regions with a high risk of source water contamination by TrOCs, nanofiltration could be employed as the core treatment process to improve the treated water quality.

Keywords drinking water treatment plant; water quality; nanofiltration; trace organic contaminant