

管道直饮水加热后颜色变深原因的调查

谢文芳¹, 陈中文¹, 闫硕², 周哲华¹

摘要: [目的] 调查某公司管道直饮水加热后颜色变深的影响因素, 阐明水质深度净化处理过程中产生二次污染的主要原因。[方法] 分3次随机采集嘉兴市某公司地下室至17楼经管道直饮水系统净水设备处理后的水样33份及贮水箱底部可疑结晶物1g, 同时采集未通过管道直饮水系统的市政自来水16份作为对照, 以GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》为依据检验色度、浑浊度、臭和味、亚硝酸盐、肉眼可见物、铅、砷、铜、镉、铁、锰、锌、耗氧量、pH值、菌落总数、总大肠菌群。[结果] 33份直饮水冷水合格率为27.3%; 16份市政水合格率为100.0%。直饮水冷水的菌落总数、铜的超标率分别为57.6%、69.7%, 铜的平均值是水质标准限值的1.12倍, 其余14项指标合格率100.0%; pH值范围在5.0~6.8, 均值是6.1。作为对照的市政供水各项指标检验结果均符合GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。直饮机冷水检出的菌落总数、铜的超标率和市政供水比较差异均有统计学意义($P<0.05$)。净化处理的出水(直饮水)亚硝酸盐含量高于进水(市政水)浓度, 进水和出水中亚硝酸盐含量差异有统计学意义($P<0.05$)。贮水箱底部结晶物确定是氢氧化铜结晶, 黑色物质是氧化铜。[结论] 铜质管材输送及净水在管网中滞留时间过长, 分支管道的水循环不完全导致的二次污染是引起直饮水加热后颜色变深的主要原因。反渗透装置出水偏弱酸性, 在新铜管内发生吸氧腐蚀, 蓝色的氢氧化铜加热变成黑色的氧化铜。

关键词: 直饮水; 铜质管材; 循环供水; 二次污染

Cause Analysis on Color Deepening of Heated Piped Direct Drinking Water XIE Wen-fang¹, CHEN Zhong-wen¹, YAN Shuo², ZHOU Zhe-hua¹ (1.Environmental, Occupational and Radiation Health Department, Jiaxing Municipal Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang 314050, China; 2.Engineering Department, Shanghai Yishuo Water Treatment Engineering Co., Ltd, Shanghai 201500, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To identify the main causes of secondary pollution in the process of deep water purification treatment by analyzing potential factors for color deepening of heated piped direct drinking water in a company. [Methods] Totally 33 water samples purified in piped direct drinking water system were collected from basement to the 17th floor of a company in Jiaxing City, and 1g of suspicious crystal substances in the bottom of the water tank were also collected. Another 16 samples of unpurified water from municipal water supply system were collected as controls. Color, turbidity, odor and taste, nitrite, visible substances, lead, arsenic, copper, cadmium, iron, manganese, zinc, oxygen consumption, pH value, total bacterial count, and total coliform were tested according to the *Standard Test Methods for Drinking Water* (GB/T 5750—2006). [Results] The qualification rate of the 33 samples of cold direct drinking water was 27.3%, and that of the 16 samples of water from municipal water supply was 100.0%. The disqualification rates of total bacteria count and copper in the cold direct drinking water samples were 57.6% and 69.7% respectively. The average content of copper in the cold direct drinking water samples was 1.12 times of the compulsory water quality limit. Other 14 indicators were all 100.0% qualified. The pH values ranged between 5.0 and 6.8, with an average of 6.1. In contrast, all test results of the control samples met the requirements of *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749—2006). There were differences in disqualification rates of total bacteria count and copper between the water samples from direct drinking device and municipal water supply ($P<0.05$). The nitrite contents in the outlet water of purification device (direct drinking water) were significantly higher than in the inlet water (municipal water supply water) ($P<0.05$). The crystal substances in the bottom of water tank were confirmed as crystal of copper hydroxide, and the black substances were copper oxide. [Conclusion] Using copper pipes, long-time stay in pipes of purified water, and incomplete circulation of water in branch pipes cause secondary pollution, and they are main contributors for color deepening of heated direct drinking water. The weak acid outlet water in reverse osmosis apparatus tends to corrode fresh copper pipes with absorption of oxygen, which will turn blue copper hydroxide into black copper oxide when heated.

Key Words: direct drinking water; copper pipe; circulating water supply; secondary pollution

随着城市建设的发展和人们生活水平的不断提高,我国的市政自来水水质已不能满足居民的需要,管道直饮水的建设和运行首先在上海、北京、广州等大城市展开。在办公场所、居民小区等安装大型水质处理器,对市政自来水再处理后,直接送至用户管道直饮水系统的供水方式正在被广泛使用。但经过深度净化的管道直饮水在输送中造成水质的二次污染时有报道^[1-5]。2012 年 3 月,嘉兴市某公司办公区发生一起经新安装的管道直饮水系统处理后的净化水加热后水变深褐色的事件,笔者对此进行现场卫生学调查及实验室检测,通过相应对策使该直饮水变色问题得到有效解决,本文报道该事件的调查分析结果。

1 对象与方法

1.1 对象

嘉兴市某公司办公区管道直饮水系统于 2012 年 3 月整体安装完毕,在启用数十天后,公司报告称由该系统处理过的净化水经加热后会变成深褐色。经调查,该公司管道直饮水系统采用“预处理+循环反渗透+紫外线杀菌+循环供水”的水处理工艺对原来的市政供水进行深度处理,获得可直接饮用的纯水。该系统除地下室,在其余 17 层楼层均有电加热容器,纯水进入楼层后可直接饮用冷水或经加热供饮水者取用。水处理工艺和设备如图 1 所示。

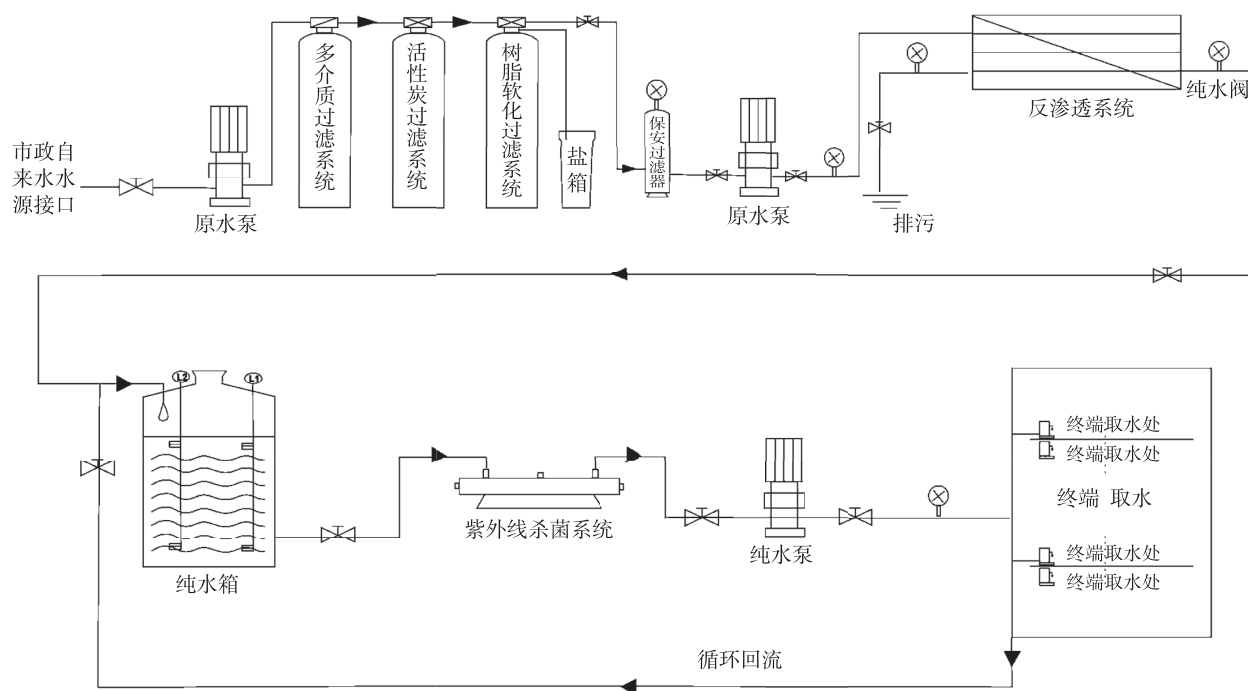


图 1 某公司管道直饮水系统的水处理工艺和设备示意图

1.2 方法

1.2.1 水样采集及检测 分别于 2012 年 3 月 2 日、3 月 26 日、4 月 12 日 3 次采集该公司地下室至 17 楼经管道直饮水系统设备净化处理后的水样。第 1 次 1~17 楼每层水样 1 份,共 17 份;第 2 次单号楼层的水样 8 份(第 17 层未采);第 3 次双号楼层的水样 8 份;合计 33 份。同时分别采集市政自来水作为对照,3 次分别为 9 份(单号楼层)、4 份(分别为 1 层、5 层、11 层、15 层)和 3 份(分别为 2 层、8 层、14 层)。第 1 次检测 16 项项目包括:色度、浑浊度、臭和味、亚硝酸盐、肉眼可见物、铅、砷、铜、镉、铁、锰、锌、耗氧量、pH 值、菌落总数、总大肠菌群。后 2 次采用系统抽样的方法采集水样,通过排除法筛选了部分检测合格的项目,加强了对铜、菌落总数、亚硝酸盐等可疑项目的测定。按 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》^[6]进行样品采集和检测。

1.2.2 纯水箱底部结晶物测定 现场勘察发现经过反渗透处理装置制备的纯水贮存在不锈钢制成的贮水箱中,其底部有许多不溶于水的蓝绿色及淡蓝色结晶粉末,疑似氢氧化铜结晶,采集 1g,送实验室进行氢氧化铜定性测定。

1.2.3 结果判定 市政水结果按 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》^[7]要求评价;净化水结果按卫生部《生活饮用水水质处理器安全及功能评价规范》(2001)^[8]要求评价。在检测的项目中若有一项指标不合格,即判定为样品不合格。

1.3 统计学分析

数据采用 Excel 表格双人双录,用 SPSS 13.0 进行描述性统计,超标率间的比较采用 χ^2 检验。非正态分布检测值用两个独立样本比较的 Wilcoxon 秩和检验。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 现场调查

该直饮水处理系统的制水间设置在地下室,水源来自嘉兴市嘉源给排水有限公司的市政自来水。采用铜质管道连接市政管网和直饮机设备,经过直饮机设备生产出的纯水由铜质管道输送进入纯水箱再通过紫外线杀菌器消毒后输送供给终端用户,在楼层终端有电加热装置,可以直接取热或冷的纯水。现场勘察发现纯水箱底部有可疑结晶物,在楼层加热容器内壁及加热管上均有一层黑色的物质。

2.2 水样检测

33 份直饮水冷水样品中合格 9 份, 合格率为 27.3%; 16 份市政水合格率为 100.0%。本次检测的 16 项指标中, 直饮水冷水的菌落总数超标率为 57.6%、铜超标率为 69.7%, 其余 14 项指标合格率均为 100.0%。其中直饮水的 pH 值检测结果范围在 5.0~6.8, 均值是 6.1, 显示直饮水呈弱酸性。作为对照的市政供水各项指标检验结果均符合《生活饮用水卫生标准》。直饮水冷水的超标项目和市政水比较: 直饮水铜的负荷水平为 1.12mg/L, 范围 0.58~1.38 mg/L, 明显高于对照组市政水的铜 <0.2 mg/L (检出限 0.2mg/L), 直饮水中铜的平均值是水质标准限值的 1.12 倍。菌落总数在直饮水中的含量最高值达到 150 CFU/mL, 是标准限值的 7.5 倍。直饮水冷水检出的菌落总数、铜的超标率和市政水比较差异均有统计学意义 ($P<0.05$), 见表 1。

根据现场卫生学调查及实验室检测结果, 我们制订相应对策, 落实整改措施后对直饮水水质跟踪检测: 菌落总数检测范围为 <1~20 CFU/mL、铜为 <0.2~0.51 mg/L (检出限 0.2 mg/L), 均基本符合《生活饮用水水质处理器安全及功能评价规范》(2001)^[8]的规定。

表 1 直饮水冷水和市政水水质比较

水质类型	指标	样本数	检测结果范围			标准限值	超标数	超标率 (%)
			最小值	P_{50}	最大值			
市政水	菌落总数 (CFU/mL)	16	<1	<1	<1	100.0	0	0.0
	铜 (mg/L)	16	<0.2	<0.2	<0.2	1.0	0	0.0
直饮水冷水	菌落总数 (CFU/mL)	33	10	31	150	20.0	19	57.6
	铜 (mg/L)	33	0.58	1.12	1.38	1.0	23	69.7

2.3 亚硝酸盐含量的变化

本次调查发现, 经过净化处理出水 (直饮水) 的亚硝酸盐含量高于进水 (市政水) 浓度。直饮水亚硝酸盐 (以 NO_2^- 计) 的检测结果显示范围在 <0.003 3~0.010 mg/L, 中位数为 0.006 1 mg/L, 而市政水的检测值均 <0.003 3 mg/L。采用两个独立样本比较的 Wilcoxon 秩和检验对非正态分布检测值分析, 进水和出水中亚硝酸盐含量差异有统计学意义 ($T=16, P<0.05$)。

2.4 水箱底部结晶物实验室检测结果

氢氧化铜的理化性状为难溶于水, 溶于酸、氨水和氰化钠, 实验室结果证实水箱底部的蓝绿色及淡蓝色结晶物是氢氧化铜。

3 讨论

如何避免直饮水在管网输送及使用过程中带来新的污染是一个难题, 高层建筑的管网庞大、流程长, 循环系统设计如不能保证系统回水充分回流, 那么直饮水会在水管内长时间滞留, 特别是水中存在的细菌由于缺少余氯的抑制, 更是难以控制^[1-5]。本次现场调查及检测的结果显示, 直饮水冷水的铜、菌落总数超标率均 >50%; 亚硝酸盐在直饮水中的含量高于进水市政水, 表明直饮水的循环系统存在问题。分析其原因可能是: (1) 直饮水在系统中滞留, 分支管道的水循环不完全。纯水经紫外线杀菌后由纯水泵输送到各楼层的分支管道时, 没用完的水即靠落差回流到地下室里纯水箱中, 但有部分分支管道中的水由于设计上的原因 (如管网系统中管道变径、变向等)

不能实现完全回流; (2) 贮水箱设置不合理, 其容积与用户用水量不配套, 如果没有用户使用就易形成不流动的死水, 水长时间滞留在水管中, 利于微生物的繁殖, 并使色度、浊度及溶出的某些金属离子浓度等理化指标发生改变^[9-10]; (3) 回流的水直接进入纯水箱供给用户, 如在循环时产生细菌的话, 该系统没有滤膜的截留仅靠紫外线杀菌处理力度不够。紫外线杀菌方式的致命缺点是细菌可复活性^[11]及不均匀性, 因此常需要与其他具有持续杀菌能力的技术联用, 以便更好地抑制管网系统中微生物的生长。

直饮水样中的铜离子超标率为 69.7%, 其平均值是水质标准限值的 1.12 倍。当金属在酸性很弱或中性溶液里, 空气里的氧气溶解于金属表面水膜中会发生电化学腐蚀, 即吸氧腐蚀^[12-13]。该系统的纯水 pH 值范围在 5.0~6.8, 呈偏弱酸性, 同时纯水在铜管中长时间浸泡, 加上新铜管稳定性差表面还未形成稳定的晶体结构^[10, 14], 发生吸氧腐蚀 [$2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2$], 而氢氧化铜加热之后会变成氧化铜 [$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$], 使得蓝色氢氧化铜变成黑色氧化铜, 并在管壁上生成水珠。研究证明, 氢氧化铜在室温下就能缓慢分解, 且温度越高分解越快越彻底^[15]。结合楼层加热容器内壁及加热管呈黑色, 推断该黑色物质是氧化铜。因此该公司加热后的直饮水变黑现象与铜质管材输送及循环供水不到位有关。原因找到后, 即建议对新装的铜质管道用表面活性剂、杀菌剂、除油剂及钝化剂进行清洗处理; 在通往终端用户的每个分支管道上安装了一个三通球阀, 让分支管道滞留的水通过联结球阀的 2 分管排出, 保证水是长时间流动的活水; 在紫外线杀菌器到纯水泵后再装一个超过滤器。采取这些措施后, 经过一段时间的水质质量跟踪监测, 直饮水中的铜检测最大值为 0.51 mg/L, 小于标准限值 (1 mg/L); 菌落总数的检测值小于标准限值 20 CFU/mL; 直饮水加热后颜色变深现象不再出现。对策的实施有效保证了管网内净化水的持续新鲜与饮用的卫生安全。

本次研究结果提示, 直饮水系统的供水量应严格按每天的用水量需求设计, 保持随时饮用随时补充新鲜水。在用户少时, 水在管网内滞留时间长, 应采取放弃前段出水、煮沸后饮用等措施。国外研究表明, 无论在安全、卫生、施工等方面铜管均具优越性, 铜管具有一定的杀菌作用。吴元英等^[10]的研究结果表明, 自来水在新铜管内浸泡 10 个月后, 能形成非常稳定的孔雀石晶体结构特征。因此, 新铜管随着使用时间的增加表面会形成晶体结构, 其稳定性会越来越好。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

[1] 刘志芬, 邓奕明, 郭志勇, 等. 管道直饮水卫生质量分析[J]. 中国卫生监督杂志, 2006, 13(6): 425-427.
[2] 刘晓革, 彭琦, 伍英, 等. 2006—2009 年湖南省直饮水微生物检测结果分析[J]. 实用预防医学, 2010, 17(7): 1321-1322.
[3] 张岷, 郭红侠, 崔永强, 等. 昌平区中小学校管道直饮水微生物检测结果分析[J]. 中国学校卫生, 2012, 33(6): 716-717.
[4] 吴立明, 崔文广, 张昀, 等. 上海市家用水质处理器出水水质卫生状况调查[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(8): 475-480.

3 讨论

本次研究以某大型国有钢铁企业工人作为研究对象,结果显示工人对职业病、职业卫生和《职业病防治法》的知晓率分别为 82.2%、52.1% 和 50.4%。根据《全国健康教育与健康促进规划纲要》目标以小于等于 90% 为低知晓率的判断标准^[7],该企业的职业卫生服务相关知识的知晓率远远低于标准。多因素分析发现,影响上述 3 项职业卫生服务知识知晓率的主要因素是工龄和工种。调查显示,工人对职业卫生服务需要很大,90.3% 的工人希望获得职业卫生服务基础知识和法规的培训;希望参加职业卫生服务基础知识和法规方面培训的工人随年龄增长和工龄增加的意愿更加强烈,可能与工作中逐渐认识到职业危害的严重性有关。而 50 岁以上和工龄 30 年以上的工人需求略有下降,因为很多工人到这个阶段对职业卫生知识已经有一定的了解。总之,该企业应加强 OHS 有关知识和法律法规内容的培训,提高他们的防危害意识,满足工人的需求。工人对职业卫生服务的认识需求状况,影响到其参与、利用 OHS 的积极性,进而最终影响到 OHS 利用^[8]。

• 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

[1] 盖梅,童玲,李济超,等.武汉市不同行业职业病危害与职业卫生

服务现状分析[J].公共卫生与预防医学,2012,23(3):39-43.

[2] 许辉,方鹏骞,宋世震.湖北省 50 家城市中小工业企业员工职业卫生服务状况分析[J].中国职业医学,2013,40(1):57-58.

[3] KISS P, De MEESTER M, KRISTENSEN TS, et al. Relationships of organizational social capital with the presence of "gossip and slander," "quarrels and conflicts," sick leave, and poor work ability in nursing homes [J/OL]. [2013-10-01]. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=24577806>.

[4] WICKER S, STIRN A V, RABENAU H F, et al. Needlestick injuries: causes, preventability and psychological impact [J/OL]. [2013-10-01]. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=24526676>.

[5] 汤小辉,李霜,李朝林,等.10 家企业员工职业卫生服务及职业卫生知识和安全健康知识需求调查[J].中华劳动卫生职业病杂志,2010,28(8):593-596.

[6] 谭强,顾春晖,李旭东,等.12 169 名劳动者职业卫生知识知晓情况调查[J].中国职业医学,2013,40(3):275-277.

[7] 白立新,高志军,梁正,等.北京市西城区企业职工职业病防治知识知晓率调查分析[J].中国健康教育,2013,29(1):70-73.

[8] 杜成,童智敏,施健.昆山市涉外工业企业员工对职业卫生服务需求的现状调查[J].工业卫生与职业病,2013,39(1):42-43.

(收稿日期:2013-12-30)

(英文编辑:汪源;编辑:洪琪;校对:汪源)

(上接第 387 页)

[5] 苏怡,凌霄,葛国良,等.上海市家用水质处理器出水细菌污染状况及影响因素[J].环境与职业医学,2013,30(2):103-107.

[6] 中华人民共和国卫生部.GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S].北京:中国标准出版社,2006.

[7] 中华人民共和国卫生部.GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2006.

[8] 中华人民共和国卫生部.卫法监发[2001]161 号 生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范——反渗透处理装置[EB/OL]. [2013-9-18]. <http://wenku.baidu.com/view/87f26dea856a561252d36fdc.html>.

[9] 涂基恒,蔡洪庆,宋扬君,等.不同给水管材对过夜自来水水质的影响[J].环境与健康杂志,2006,23(1):79.

[10] 吴元英,曲久辉,刘会娟,等.不同管材水管与静态自来水水质间

的相互影响[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(7):44-48.

[11] 蔡璇,张云,李然,等.饮用水紫外线消毒研究进展[J].中国公共卫生,2012,28(4):562-564.

[12] 艾万思. The Corrosion and Oxidation of Metal Material [M]. 华保定,译.北京:机械工业出版社,1976:50-60.

[13] 谭奇生.金属电化学腐蚀中的一个问题[J].重庆师范学院学报:自然科学版,1992;9(1):82-92.

[14] 符秀丽,杨敏,郭召海,等.管材对小区直饮水水质的影响研究[J].中国给排水,2007,23(19):44-47.

[15] 熊言林,黄萍,张燕,等.新制氢氧化铜分解温度的实验探究[J].化学教育,2008(9):15-17.

(收稿日期:2013-10-22)

(英文编辑:汪源;编辑:洪琪;校对:王晓宇)

更正启事

本刊 2014 年第 4 期第 287 页 EHP 专栏之《有机氯杀虫剂与子宫内膜异位症的风险:来自一个以人群为基础的病例对照研究结果》的原文出处应为 *Environmental Health Perspective*, 2013, 121(11-12): 1325-1333, 特此更正。