



出厂水亚硝酸盐的控制及对管网余氯的影响

杭州市自来水总公司 邵剑锋

杭州市环境监测中心站 张为民

浙江工商大学食品生物与环境工程学院 王雅芬

1 供水行业亚硝酸盐指标的现状

亚硝酸盐是标志水体被有机物污染的指标之一,水体中的亚硝酸盐是含氮化合物由氨氮向硝酸盐转化的中间产物,亚硝酸盐不稳定,可被氧化成硝酸盐,也可被还原成氨氮,其转化方向及过程与水体中的氧化剂以及亚硝化细菌、硝化细菌、反硝化细菌等微生物活动有关,不过一般而言,在硝化菌之类的微生物作用下,亚硝酸盐最终会转化为硝酸盐。但在人体内,亚硝酸盐可以与蛋白质分解产生的胺类结合而形成具有致癌性的亚硝基化合物,危害人体健康^[1],故现在人们愈来愈重视对亚硝酸盐的相关研究。

就供水行业而言,亚硝酸盐指标在国际上并没有统一的标准,下面将该指标在一些国家的标准列表如下^[2]:

由表 1 可知,国际供水行业对亚硝酸盐指标并无严格规定,且不同国家对该指标的限值标准不一,差距较大。我国的情况是,在饮用水上,卫生学标准里对其并无规定,仅仅是在《供水行业 2000 年技术进步发展规划》里规定了一类水司必须检测该项目,因此制水行业普遍不重视对该指标的控制。

2 管网余氯衰减的相关因素

一定浓度水平的余氯能有效杀灭自来水中的细菌、大肠杆菌等微生物,保证水质卫生。在一些使用氯胺消毒法消毒、供水管网又较长的供水企业,经常会遇到出厂水或管网末端水亚硝酸盐氮增高的情况,由于水中亚硝酸盐氮增高会影响出厂水余氯^[3]及管网水余氯的控制,因此研究并控制自来水中的亚硝酸盐氮指标,对控制自来水的余氯水平、保证水质卫生相当重要。

在城镇供水管网中,余氯的衰减通常与下列原因有关:

2.1 与水温有关。当水温较高时,管网余氯相对衰减较快^[4]。

2.2 与出厂水氨氮含量高低有关。制水公司由于管网较长,为保持管网余氯,要求在出厂水中保持一定量的氨氮以与游离氯形成化合态氯,从而保持管网余氯在一定水平。如果出厂水中氨氮值下降,将引起水中化合态氯太少,从而引起余氯较快地衰减。

2.3 与出厂水余氯高低有关。出厂水余氯低,则管网余氯也会偏低。

2.4 与亚硝酸盐含量有关。水中亚硝酸盐氮增高会影响出厂水余氯^[5]及管网水余氯的控制,亚硝酸盐属还原剂,将消耗水中余氯,使余氯降低。

2.5 与原水受污染情况及微生物作用有关。受污染的水其氨氮含量较高,亚硝化细菌也较多,在管网中,氨氮在亚硝化细菌的作用下转化形成亚硝酸盐,而亚硝酸盐消耗水中的氯,使化合态氯减少。

2.6 与自来水在管道内停留时间有关。管网越长、停留时间越长,越近末端则余氯越低。

3 某制水公司在管网余氯控制过程中遇到的问题

为控制管网水质,某制水公司要求管网干管水余氯要保持在 0.3mg/L 以上。但自 6 月中下旬开始,公司发现在出厂水余氯值没有什么变化的情况下,部分管网水水质监测点的余氯值偏低,与去年同期的管网水比较有明显的差异见表 2:

由表 2 可知,2004 年 6 月下旬以来,在出厂水余氯水平保持平稳的情况下,公司管网水余氯衰减较大,尤其是管网点 A2、管网点 B1 余氯下降最为明显,而据查,管网点 A2 及管网点 B1 距离水厂较远,其它各点位 A1、B2、C1、C2 则距水厂相对近些,因此余氯下降也相对小些。(注:A 水厂和 B 水厂取用

亚硝酸盐国际标准示例

表 1

	WHO 饮用水水质标准 (1993/1998)	美国饮用水水质标准 (1999/2001)	日本饮用水水质标准 (1992/2000)	中国生活饮用水水质卫生规范 (2001)	供水行业 2000 年技术进步发展规划
亚硝酸盐 (mg/L) (以 NO ₂ 计)	3.0	1.0	2.0	未规定	0.1
亚硝酸盐 (mg/L) (以 N 计)	0.9	0.3	0.6	未规定	0.03

6月下旬管网水余氯与去年同期对照值

表 2

余氯 (mg/L) 地点 时间	A 水厂出 厂水	管网点 A1	管网点 A2	B 水厂出 厂水	管网点 B1	管网点 B2	C 水厂出 厂水	管网点 C1	管网点 C2
2004 年 6 月下旬	1.10	0.45	0.29	1.47	0.22	0.59	1.37	0.68	0.78
2003 年 6 月下旬	1.27	0.93	0.99	1.53	0.77	0.80	1.45	1.18	1.02

7月下旬管网水余氯与去年同期对照值

表 3

余氯 (mg/L) 地点 时间	A 水厂出 厂水	管网点 A1	管网点 A2	B 水厂出 厂水	管网点 B1	管网点 B2	C 水厂出 厂水	管网点 C1	管网点 C2
2004 年 7 月下旬	1.39	0.85	0.37	1.74	0.16	0.38	1.50	1.12	1.03
2003 年 7 月下旬	1.31	0.88	1.09	1.63	0.81	1.08	1.48	1.26	0.91

6月7月出厂水氨氮和余氯与去年同期对照值

表 4

出厂水氨氮及 余氯均值(mg/L)	A 水厂		B 水厂		C 水厂		
	6 月下旬	7 月下旬	6 月下旬	7 月下旬	6 月下旬	7 月下旬	
氨 氮	2004 年	0.21	0.37	0.32	0.56	0.20	0.30
	2003 年	0.48	0.31	0.70	0.56	0.34	0.31
余 氯	2004 年	1.10	1.39	1.47	1.74	1.37	1.50
	2003 年	1.27	1.31	1.53	1.63	1.45	1.48

的是同一水源,C 水厂取用的是另一水源)

公司发现这方面的情况后,立即提高各水厂出厂水余氯,试图提高管网水余氯,但发现效果不佳,以 7 月下旬监测的平均余氯情况为例:

通过提高出厂水余氯后,发现 C 水厂相关管网点的余氯得到提高恢复,但对 A 水厂、B 水厂部分管网余氯的提高作用不大,如距水厂较远的管网点 A2、管网点 B1、管网点 B2。尤其对离水厂较远的管网点 B1,直到 8 月下旬,该点的平均余氯仅仅 0.29mg/L,依然不能达到公司 0.3mg/L 的内控标准。

4 对管网余氯控制偏低的相关原因分析

鉴于以上情况,并结合管网余氯衰减的一些可能的原因,我们分别从以下几个方面来分析该公司管网余氯偏低的原因。

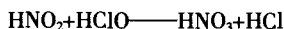
4.1 从水温方面看,从气象资料分析,今年 6、7、8 三个月的平均气温与去年同期接近,对出厂水水温数据分析,水温比去年同期提高 0~2.1 度,幅度并不大,且即使在较高水温情况下,2003 年管网水的余氯仍保持在较高水平,这说明水温在今年管网水余氯衰减过程中不可能有多大影响。

4.2 从出厂水氨氮及余氯方面看,由表 4 分析可知,2004 年 6 月下旬各水厂出厂水氨氮及余氯均比去年同期低,但到 7 月下旬出厂水的氨氮及余氯均较去年同期有了一定的提高,但是从管网余氯的监测情况来看:除 C 水厂的相关管网点迅

速恢复外,A 水厂和 B 水厂的部分管网点的余氯并未恢复,也就是说明单纯水厂的出厂余氯和氨氮值的提升对保持管网余氯作用效果有限,说明在输送水过程中必定有其他的因素消耗了水中的余氯。

4.3 从出厂水亚硝酸盐方面看,(公司亚硝酸盐指标测定结果均以 N 计),经比较后发现,使用同一水源的 A 水厂、B 水厂,其 2004 年的出厂水亚硝酸盐明显大大高于 2003 年同期,而使用另一水源的 C 水厂并无变化;此外通过对 4 月上旬到 7 月下旬各相关水厂出厂水亚硝酸盐的进一步分析发现(如图 1、2、3 所示):与 2003 年相比,A 水厂、B 水厂 2004 年的出厂水亚硝酸盐均偏高,而 C 水厂出厂水变化不大;再印证前面 C 水厂通过提高出厂水氨氮和余氯就能提高管网水余氯而 A 水厂、B 水厂却不能的事实,说明 A 水厂、B 水厂亚硝酸盐的升高与今年管网余氯大幅衰减有较大关系。

4.4 从微生物方面看,虽然亚硝酸盐的升高与今年管网余氯大幅衰减有较大关系,但是根据化学反应式,亚硝酸盐即使被水中有效氯氧化,其所消耗的余氯量还是有限的,其反应的化学反应式简要示意为:



从该反应式可知,通过化学分子摩尔质量的换算,即使 0.04mg/L 的亚硝酸盐(以 N 计)其氧化反应也仅仅消耗 0.1mg/L 有效氯含量,这说明单纯通过理化反应不会使部分管网点余



6月7月出厂水亚硝酸盐与去年同期对照值

表 5

出厂水亚硝酸盐(mg/L)	A 水厂		B 水厂		C 水厂	
	6月下旬	7月下旬	6月下旬	7月下旬	6月下旬	7月下旬
2004年	0.032	0.012	0.027	0.018	<0.001	<0.001
2003年	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001

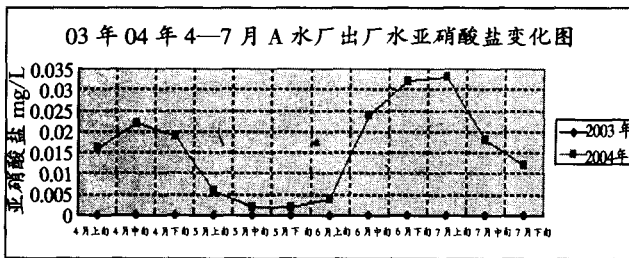


图 1 A 水厂出厂水亚硝酸盐与去年同期的对照图

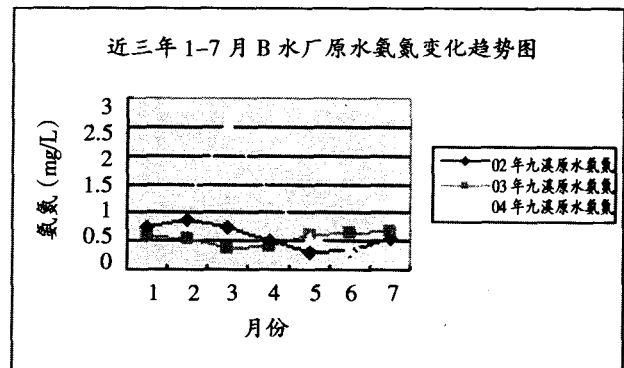


图 4 近三年B水厂原水氨氮变化趋势图

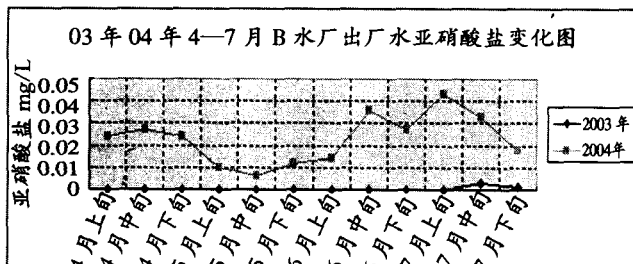


图 2 B 水厂出厂水亚硝酸盐与去年同期的对照图

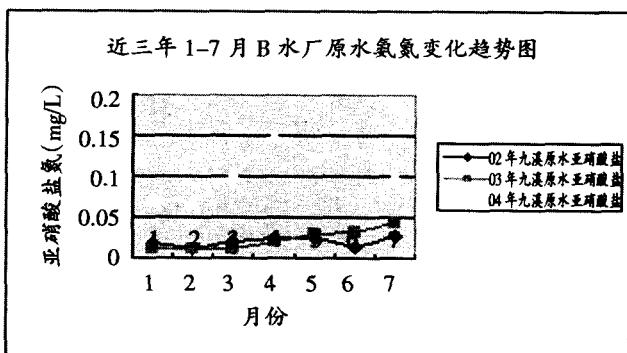


图 5 近三年B水厂原水亚硝酸盐变化趋势图

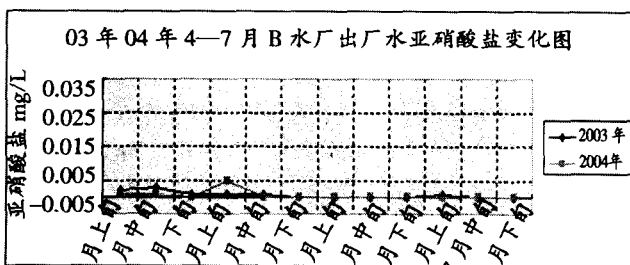


图 3 C 水厂出厂水亚硝酸盐与去年同期的对照图

氮严重偏低,还应该考虑其他因素。

通过进一步分析发现今年上半年A水厂、B水厂水源地的原水氨氮污染值较高,同时原水亚硝酸盐也较高,以B水厂为例(A水厂由于取自同一水源,情况类似):

从上图4、5可知:1-4月,水源地原水受污染,氨氮值较高(根据地表水环境质量标准:II类水为0.5mg/L限值,III类水为1.0mg/L),3月份原水氨氮均值达2.5mg/L以上,已超过V类水体水质标准,这同时导致原水水体中亚硝酸盐较高,这是因为水体的富营养化,水中亚硝化菌等微生物数量较大。单纯的原

水中的亚硝酸盐在制水过程中可以去除,根据B厂试验,在水厂正常生产情况下,在滤前水的亚硝酸盐氮均为<0.005mg/L^[9],但由于原水水体中存在大量亚硝化菌,导致水厂的滤池受到影响,滤池滤砂中含有大量亚硝化菌,使滤池产生生物滤池效应,经过过滤这道工艺后,出厂水中的亚硝酸盐比滤前水要高,同时也指示了水中有一定量的亚硝化菌。(注:水厂所测细菌总数是37℃培养检验,并不包括亚硝化菌,亚硝化菌测定需在28℃培养5天检验)。

亚硝化菌经过输水管道后在合适的条件下(如水温气温及营养物质氨氮等因素)在管道内大量繁殖,消耗水中氨氮,使化合态氯减少,水中余氯不易保持,同时形成亚硝酸盐消耗一定量的余氯,使余氯衰减较大。这正是A水厂、B水厂部分管网余氯衰减很大,且即使提高出厂水余氯和氨氮后仍不能得到恢复的主要原因。

而我们分析 C 水厂的情况,该厂原水取自另一水源地,原水并未受大的污染,氨氮值不高,6月下旬之所以出现管网水余氯低与去年同期,那是由于当时该厂出厂水氨氮与余氯控制较低之故,同时由于该厂出厂水亚硝酸盐较低,不存在亚硝化菌大量污染管网的因素,因此,通过提高出厂水余氯氨氮值后,该厂供水区域的管网水余氯即迅速得以恢复。

5 结论及建议

通过对以上水温、出厂水氨氮及余氯、出厂水亚硝酸盐、微生物等四个方面的分析,我们可以就出厂水亚硝酸盐的控制及其对管网余氯的影响问题得出一些结论并提出一些建议:

5.1 原水受污染,氨氮、亚硝酸盐值升高,亚硝化细菌的增多,是造成管网水余氯大幅降低的最主要原因。

5.2 控制出厂水亚硝酸盐氮指标在制水厂生产过程中相当重要,虽然亚硝酸盐氮是一个不稳定的中间产物,但该指标却表征了水中亚硝化细菌等微生物的数量及活动程度,而亚硝化细菌的控制对供水企业较为重要,因为该细菌对管网余氯的控制极为重要。(但水厂中推广亚硝化菌的测定不现实,因亚硝化菌需在 28℃培养 5 天,测定较为繁琐)。

5.3 对采取氯胺消毒法的水厂,建议应严格执行《城市供水行业 2000 年进步发展规划》中的出厂水亚硝酸盐的控制标准,将其作为相关的出厂水指标来控制。同时作为水厂内控标准,应将该指标控制在更低的水平下如 0.02mg/L 亚硝酸盐(以 N 计)的水平。当发现出厂水中有一定量的亚硝酸盐时,应立即

同步提高出厂水余氯。

5.4 当发现出厂水的亚硝酸盐指标异常偏高时,应立即对滤池进行消毒工作,同时提高出厂水余氯,以抑制水中亚硝化菌等微生物的数量,避免今后在管网水质控制上的被动。

5.5 单氯的消毒能力比化合态氯要强,必要时可在合适的时候,比如在低温天气管网余氯仍未恢复的情况下,考虑采取单氯消毒的措施以去除管道内亚硝化细菌的影响。

5.6 可以采取对滤后水后加氯的措施来控制,来去除水中的亚硝酸盐,同时抑制亚硝化细菌的数量及活动能力。该措施的实际效果如何,还须在实际生产运行中观察。

5.7 对一些使用氯胺消毒法的供水企业,建议这些供水企业在日常管网水质的人工检测过程中增加氨氮及亚硝酸盐的项目,以增强对管网水质的分析判断和监控能力。

作者通联:0571-87997591(张为民)

参考文献:

- [1]张宏陶.生活饮用水标准检验方法方法注解[M].重庆大学出版社,1998
- [2]李延平.生活饮用水卫生标准使用指南[M].东南大学出版社,2001
- [3]邵建锋.水厂净水工艺中亚硝酸盐成因及处理办法的调研[J].城镇供水,2003,(3)
- [4]徐洪福,赵洪宾等.输配水系统中水体余氯的衰减规律研究[J].中国给水排水,2003,(8)

(上接第 65 页)

德国地下水资源 70 年前也经历过过度开采,造成生态破坏如地下水位下降、水质污染、土地沙化及树木枯萎等,但是经过近几十年的水资源的治理、管理和保护工作,地下水得到了补给,水体生态环境得到了极大的改善,总结黑森州供水公司水资源管理和保护有以下几点值得借鉴:

(1) 强烈的水资源管理和保护意识,水资源和供水管理合二为一,都由供水公司负责管理;

(2) 水资源的管理、使用和监督工作跨地区、大范围联合进行,形成统一管理,便于保证水资源的可持续发展和水生生态环境保护;

(3) 水资源管理是对水量、水质、水温等的综合管理;

(4) 从源头上进行严格、科学的水源地保护和监督。

结合我国目前水资源管理现状,笔者有以下几点建议:

(1) 注意水资源和供水管理的相互统一。国内现状是管水资源的不管供水,管供水的不管水资源。

(2) 水资源统一管理。目前各市、区,各部门(如水利、水务、供水公司等)各自圈地互相争夺,职责和分工不明确,势必造成水资源的无序开采和利用。水体有自己的运动规律,必须遵守自然规律,才能可持续发展。

(3) 要建立地下水资源的详细档案,包括水量储备、补给方式、补给时间、补给水源的水质、地下水位变化等等。克服目前这种只管开采,不重视补给的情况,避免当出水量减少时,不断的打井,不断的扩大取水范围,而对补给水源的质量从不考虑,甚至有污水直接在水源地附近排放。

(4) 对水源地的管理和保护工作应做得更细致和严格,对保护区域的划分应该按照水体的运动规律科学确定。

总之,水资源对我国尤其是西部地区的发展非常重要,我们应该借鉴国外先进的管理经验和保护措施,更好的管理和利用我国紧缺的水资源,并实现水资源的可持续发展。

作者通联:0755-86053432