

北方某市给水管网系统中的铝含量及形态分布状况调查

王文东, 杨宏伟*, 祝万鹏, 蒋展鹏

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用荧光分光光度法对北方某城市给水管网中的铝含量及形态分布状况进行调查. 结果表明, 该市饮用水中的铝残留量较低, 总铝平均含量为 $0.038 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最高为 $0.078 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于我国新水质标准 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的规定; 起主要毒性作用的无机单核铝及无机多核铝平均含量分别为 $0.011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.013 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 为饮用水中铝的主要存在形态; 而有机结合铝含量较低. 相关性分析结果表明, 饮用水中铝的含量及形态分布情况与对应管段的水质条件密切相关, 含盐量越高, 可溶性有机物含量越小, 水中总铝浓度则越低, 为给水管网铝含量控制提供重要理论依据.

关键词: 铝形态; 给水管网; 荧光分光光度法; 水质条件

中图分类号: X131.2; TU993.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2557-05

Al Species Distribution Survey in Portable Water Distribution System in a North City of China

WANG Wen-dong, YANG Hong-wei, ZHU Wan-peng, JIANG Zhan-peng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The residual Al concentration and species distribution of a north Chinese city was surveyed using fluorimetry. Results showed that the highest total Al concentration was $0.078 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the mean concentration was $0.038 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, lower than the latest portable water standard of $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Inorganic mono-aluminum and inorganic poly-aluminum, the main toxicity-leading species, were also the major existence species with the mean concentration $0.011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.013 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. While organic combined aluminum concentration was quite low. Correlation analysis results showed that the Al concentration and species distribution in a certain pipe line was connected with the water quality. When the distribution system contained more salts and less soluble organic matter, the Al concentration would be controlled in a low level, which was important to guide the local operation.

Key words: aluminum species; water distribution system; fluorimetry; water quality

铝在地壳中的丰度约为 8%, 仅次于氧和硅, 是环境中含量最高、分布最广的人体非必须元素. 它能与多种有机、无机配体发生配合反应, 形成水合离子、胶体或低溶解度的化合物, 还能与生物体内的有机分子发生配合反应, 表现出一定的生物毒性, 影响机体的正常生命活动. 研究表明, 铝的生物毒性不仅与浓度相关, 还受其形态分布情况的影响^[1]. 单核铝毒性最强, 其对人脑中脂质过氧化反应的促进作用是铝作为慢性蓄积性神经毒素发挥毒性作用的重要机制^[2~4]; 多核铝次之, 而有机结合铝对人体基本不具备生物毒性. 近年来随着环境酸化现象的日趋严重以及水处理过程中铝盐混凝剂的大量、广泛使用, 饮用水铝超标现象频繁出现^[5,6], 特别是在冬季及气温较低的北方地区尤为严重.

对饮用水中铝含量的限制, 欧洲、美国认识最早, 相关标准也最为严格, 大部分国家的警戒线水平均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]. 而在我国现行的水质标准《生活饮用水水质标准 GB 5749-85》中, 对铝含量并没有

限制. 随着居民健康意识的不断增强, 这一状况显然已经不能适应饮水安全的需要. 卫生部 2001-06 颁布的《生活饮用水水质卫生规范》中规定饮用水中的总铝含量不得超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 目前已经报批并即将实施的《生活饮用水水质标准 GB/T 5749-2006》中也规定居民饮用水总铝含量不得超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以保证饮用水的水质安全. 随着我国饮用水水质标准的日趋严格、完善, 对净水工艺也提出了更高的要求. 但由于基础设施建设和工艺更新的滞后性将使得很多水厂的出水水质难以达标^[8].

本研究以北方某中心城市为例调查该市给水管网中的铝含量及其形态分布情况, 同时分析了对应取样点的水质状况, 研究管网水质条件对水体中铝形态分布的影响. 该市给水处理工艺中主要采用聚

收稿日期: 2006-12-05; 修订日期: 2007-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50238020); 美国铝业基金项目

作者简介: 王文东(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水水质安全, E-mail: wwd04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn

合铝盐和聚合铁盐混凝剂.

1 材料与方法

1.1 试验药品与器材

Hitachi 2200 荧光分光光度计, 配备 1 cm 专用石英比色皿; DDS-307 型电导率仪; ORION 710A 型 pH 计.

100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铝标准溶液, 实际使用时按需要稀释.

1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{Ac-HAc}$ 缓冲液: 称取 15.416 g NH_4Ac 固体加入去离子水溶解至 200 mL, 并用 HAc 将 pH 值分别控制在 4.5 和 5.5.

1.0 $\times 10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铬蓝黑 R (EBBR) 溶液用水配制, 1.0 $\times 10^{-2}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 8-羟基喹啉 (8-HQ) 溶液由甲醇配制, 使用时分别按需要进行稀释.

50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液: 称取 0.0617 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 固体, 溶于 100 mL 容量瓶中, 使用时按需要稀释.

NaOH、 HNO_3 及以上试剂均为分析纯.

1.2 铝形态分析方法

1.2.1 单核铝的荧光分光光度测定法

8-羟基喹啉和铬蓝黑 R 能与水中特定形态的铝发生配合反应, 并形成具有荧光特性的物质, 根据它们配合能力的差异可以测定水样中单核铝、无机单核铝和有机单核铝的含量, 操作步骤见文献[9].

1.2.2 水样预处理及测定流程

测定铝含量之前需要对其进行预处理. 原水样以 0.45 μm 的滤膜过滤, 用于测定溶液中的单核铝及无机单核铝. 过滤水样以浓硝酸调节 $\text{pH} = 1$, 消解 24 h, 用于测定溶胶铝和无机溶胶铝, 详细操作方法及对应的铝形态如图 1 所示. 其它形态的铝含量可由上述已知铝形态通过质量平衡间接计算得到:

$$[\text{溶解铝}] = [\text{溶胶铝}] - [\text{胶体铝}]$$
$$[\text{有机溶胶铝}] = [\text{溶胶铝}] - [\text{无机溶胶铝}]$$
$$[\text{多核铝}] = [\text{溶胶铝}] - [\text{单核铝}]$$

1.3 采样点的布置及调查方法

本研究选取 11 个取样点对该市城区给水管网的水质条件、铝含量及其形态分布情况进行调查, 取样点分布情况如图 2 所示, 其中测点 12 为处理前的水库水. 选取常见水质指标包括水温、pH 值、浊度、余氯、电导率、硬度、总有机碳 (TOC)、氟化物及可能对饮用水铝含量及其形态分布存在影响的可溶性硅酸盐、磷酸盐、钙离子和镁离子含量等指标对取样点

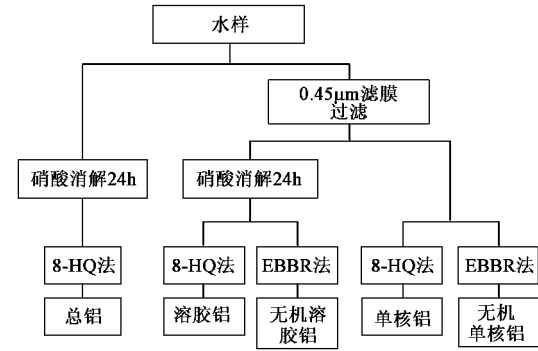


图 1 水样预处理及测定流程
Fig.1 Sample pretreatment and determination flow

的水质条件进行考察. 常见水质指标按照《水和废水检测分析方法》(第四版)进行分析; 硅酸盐、磷酸盐、钙离子和镁离子含量采用 ICP 法测定. 水样采集时间为 2006-05, 水温、pH 值采样时测定, 其余指标及铝形态的分析在实验室进行.

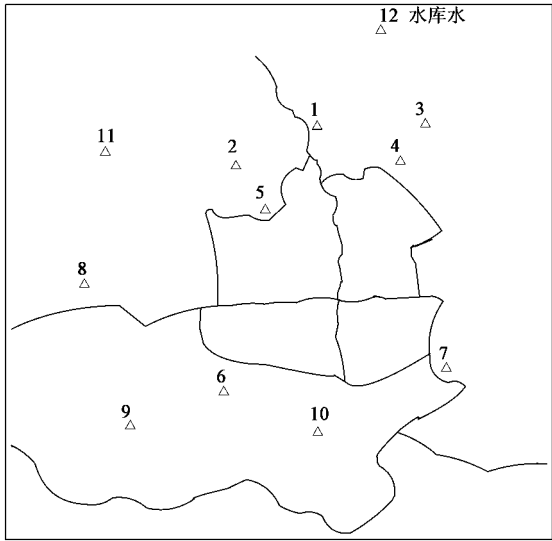


图 2 取样点分布
Fig.2 Sample points distribution

2 结果与分析

2.1 铝含量及形态分布情况

各取样点的铝形态分析结果如表 1 所示. 由表 1 可知, 该市居民饮用水中的总铝含量均能满足饮用水水质标准不超过 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的要求, 平均值为 0.038 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 溶胶铝、无机溶胶铝、有机溶胶铝、单核铝、无机单核铝、有机单核铝、多核铝、无机多核铝和有机多核铝的平均含量分别为: 0.032、0.025、

0.007、0.018、0.011、0.007、0.014、0.013 和 0.002 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.溶胶铝为饮用水中铝的主要存在形态,约占总铝含量的 84%;有机结合铝含量较少,占总铝含量的 18% 左右.一般认为,无机单核态为铝元素的主要致毒形态,有较强的生物毒性,多核铝次之,而有机结合铝的毒性最低.调查结果显示该市饮用水中无机单核铝和多核铝所占比例较高,分别占总铝含量的 29%和 34%,表明饮用水中的铝具有较高的生物可给性和生物毒性.研究表明,在混凝过程中铝盐混凝剂起主要作用的是聚合度较高的中聚铝和高聚铝,它们与水中的胶体物质结合并形成稳定性较差的矾花絮体,在沉淀池固液分离及砂滤与炭滤池的机械截留作用下从水相中去除.而分子量较小的单核铝和部分低聚铝则可能穿过滤装置进入管网系统.由于该市采用 PAC 作为混凝剂,导致管网水中含有较多的多核铝.

在各取样点中测点 1 和 4 总铝含量最高,均在 0.07 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上.而作为该市市政水源的水库水的总铝浓度为 0.027 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于居民用水的总铝含量,这说明混凝过程中铝盐混凝剂的残留是造成出厂水铝含量超标的主要原因.测点 3 总铝含量最低,这与测点 3 所在管网管段的水质条件相关,表 2 为各测点水样的常见水质参数.由表 2 可知,测点 3 处可溶性硅酸盐、钙离子及镁离子含量均较其它点高.有文献表明在可溶性硅酸盐存在的条件下,水中的铝离子能协同钙、镁等金属阳离子与硅酸根反应生成难溶沉淀,导致水体中总铝含量的下降^[10,11].同时,从测点 3 的铝形态分布情况可知该段管网的水体中基本不含有机结合铝,这与其有机物含量较低有关.可见饮用水中的铝含量及其形态分布情况与对应管段的水质条件具有的相关性.

2.2 常见水质参数与铝形态的相关性研究

表 1 取样点总铝含量及形态分布情况/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Aluminum content and species distribution of each monitor point/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$										
测点	总 铝	溶胶铝	无机溶胶铝	有机溶胶铝	单核铝	无机单核铝	有机单核铝	多核铝	无机多核铝	有机多核铝
1	72.5	50.0	50.0	0.0	35.0	25.0	10.0	15.0	15.0	0.0
2	47.5	47.5	45.0	2.5	35.0	20.0	15.0	12.5	12.5	0.0
3	7.5	7.5	0.0	7.5	7.5	0.0	7.5	0.0	0.0	0.0
4	77.5	72.5	72.0	0.0	40.0	40.0	0.0	32.5	32.5	0.0
5	27.5	12.5	7.5	5.0	5.0	0.0	5.0	7.5	7.5	0.0
6	45.0	32.5	17.5	15.0	15.0	2.5	12.5	17.5	15.0	2.5
7	17.5	10.0	5.5	4.5	0.0	0.0	0.0	10.0	5.5	4.5
8	25.0	25.0	12.5	12.5	12.5	2.5	10.0	12.5	10.0	2.5
9	50.0	50.0	47.5	2.5	20.0	20.0	0.0	30.0	27.5	2.5
10	25.0	15.0	10.0	5.0	7.5	2.5	5.0	7.5	7.5	0.0
11	35.0	30.0	27.5	2.5	15.0	15.0	0.0	15.0	12.5	2.5
12	27.5	27.5	5.0	22.5	17.5	0.0	17.5	10.0	5.0	5.0

表 2 各取样点常见水质参数

Table 2 Water quality of each monitor point										
测点	水温/ $^{\circ}\text{C}$	pH	余氯(Cl_2) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	F^{-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SiO}_3^{2-}(\text{Si})$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硬度(CaCO_3) / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
1	13.1	7.8	0.08	1.10	0.36	4.01	53.8	16.24	70.0	410
2	13.4	7.8	0.15	1.46	0.37	2.09	52.6	16.24	68.8	417
3	13.2	7.6	0.07	0.30	0.31	10.21	83.8	37.55	121.3	774
4	13.3	7.8	0.47	20.79	0.34	1.85	50.8	15.83	66.6	413
5	13.5	7.6	0.12	0.53	0.28	6.83	91.8	33.05	124.8	804
6	13.4	7.6	0.09	1.36	0.33	5.11	88.4	29.40	117.8	778
7	13.4	7.8	0.36	0.37	0.35	6.85	54.8	21.03	75.3	464
8	13.5	7.7	0.13	2.57	0.41	0	36.9	14.47	51.3	345
9	13.4	7.7	0.09	1.78	0.36	2.56	42.9	15.22	58.1	380
10	13.5	7.4	0.13	1.58	0.30	4.21	77.4	26.45	103.8	701
11	13.5	7.8	0.10	0.45	0.34	4.08	56.4	18.36	75.9	450
12	16.0	8.1	0.01	2.31	0.44	0.99	45.8	13.45	59.2	372

对表 2 所列水质参数和水相铝形态进行相关性分析,结果如表 3 所示.其中,加 * 数据表明该种铝形态与对应水质参数相关性较好;加 * * 数据表明铝形态与对应水质参数具有显著相关性.由于浊度和可溶性磷酸盐含量较低,不能体现出两者的相关性,分析时不予考虑.

由表 3 可知,饮用水中的铝含量及形态分布情况与对应管段的水质参数均表现出较好的相关性.其中,总铝和溶胶铝类似,均与 TOC、pH、余氯呈正相关关系,与电导率、氟离子、钙离子、镁离子和硅酸根呈负相关关系.与总铝和溶胶铝相比,有机溶胶铝、单核铝和多核铝受温度影响较大,且与有机溶胶铝呈正相关关系,与单核铝和多核铝呈负相关关系.

说明在正常的水质的条件下,有可溶性有机物存在时,随着温度的升高有利于有机结合铝的形成.目前,对造成这一现象的原因尚不清楚,有待进行深入的研究.无机单核铝和无机多核铝为饮用水中铝的主要致毒形态,由表 3 可知它们与水质参数的相关性类似,均与 TOC 和余氯正相关,与电导率、氟离子、钙离子、镁离子、硅酸根和水温负相关;同时,无机单核铝受 pH 值的影响较无机多核铝显著.此外,由表 3 还可以看出电导率越高,水体中各种形态铝的含量则相对较小,不利于铝在水相的存在.这是由于电导铝的高低反映了水体中含盐量的大小,在含盐量较高的水体中,特别是在有可溶性硅酸盐存在的条件下铝盐易于其它离子共同形成难溶性沉淀,

表 3 常见水质参数与铝形态的相关性分析¹⁾
Table 3 Correlation analysis between general water quality and Al species

项目	指标	TOC	pH	电导率	氟离子	硬度	钙离子	镁离子	硅酸根	水温	余氯
总铝	相关系数	0.601 *	0.295 *	-0.398 *	-0.373 *	0.080	-0.503 *	-0.309 *	-0.460 *	-0.222	0.316 *
	显著性水平	0.039	0.352	0.200	0.232	0.804	0.096	0.329	0.133	0.488	0.316
溶胶铝	相关系数	0.680 *	0.420 *	-0.553 *	-0.539 *	0.248	-0.626 *	-0.490 *	-0.592 *	-0.119	0.339 *
	显著性水平	0.015	0.174	0.062	0.070	0.437	0.029	0.106	0.042	0.712	0.281
无机溶胶铝	相关系数	0.685 *	0.309 *	-0.489 *	-0.463 *	0.056	-0.536 *	-0.423 *	-0.450 *	-0.319 *	0.453 *
	显著性水平	0.014	0.328	0.106	0.129	0.862	0.072	0.171	0.143	0.312	0.139
有机溶胶铝	相关系数	-0.238	0.177	0.081	0.030	0.505 *	0.030	0.033	-0.186	0.763 * *	-0.458 *
	显著性水平	0.456	0.582	0.801	0.925	0.094	0.926	0.918	0.563	0.004	0.134
单核铝	相关系数	0.580 *	0.487 *	-0.508 *	-0.476 *	0.285	-0.564 *	-0.427 *	-0.533 *	-0.078	0.210
	显著性水平	0.048	0.108	0.092	0.118	0.370	0.056	0.167	0.075	0.809	0.512
无机单核铝	相关系数	0.699 *	0.347 *	-0.496 *	-0.459 *	0.041	-0.520 *	-0.426 *	-0.398 *	-0.315 *	0.466 *
	显著性水平	0.011	0.269	0.101	0.133	0.900	0.083	0.168	0.200	0.319	0.127
有机单核铝	相关系数	-0.280	0.272	0.000	-0.010	0.502 *	-0.065	0.019	-0.258	0.505 *	-0.552
	显著性水平	0.378	0.392	1.000	0.974	0.096	0.841	0.953	0.418	0.094	0.063
多核铝	相关系数	0.659 *	0.226	-0.485 *	-0.501 *	0.137	-0.565 *	-0.463 *	-0.536 *	-0.148	0.440 *
	显著性水平	0.020	0.480	0.110	0.097	0.670	0.055	0.130	0.072	0.645	0.153
无机多核铝	相关系数	0.697 *	0.139	-0.402 *	-0.413 *	0.012	-0.483 *	-0.374 *	-0.481 *	-0.269	0.451 *
	显著性水平	0.012	0.667	0.196	0.182	0.970	0.112	0.231	0.114	0.399	0.141
有机多核铝	相关系数	-0.236	0.418 *	-0.382 *	-0.403 *	0.615 *	-0.373 *	-0.410 *	-0.238	0.608 *	-0.085
	显著性水平	0.461	0.177	0.221	0.193	0.033	0.232	0.185	0.455	0.036	0.792

1) * 表示在 0.35 的检验条件下相关性显著(双尾校验); * * 表示在 0.01 的检验条件下相关性显著(双尾校验)

这与铝形态数据及可溶性硅酸盐含量等数据相符.

3 结论

(1) 该市给水管网中总铝含量满足《居民饮用水水质标准》的要求,最高不超过 0.08 mg•L⁻¹,平均值为 0.038 mg•L⁻¹.

(2) 该市饮用水中的铝主要以无机单核态和无

机多核态形式存在,有机结合铝含量较少,这与饮用水中可溶性有机物含量较少及水处理过程中聚合铝盐混凝剂的使用有关.

(3) 饮用水中铝形态的分布情况与对应管段的水质条件密切相关.含盐量(电导率、钙离子、镁离子、硅酸盐)越高,水相中存在的铝则越少;可溶性有机物含量越高,有机结合铝越高,导致总铝浓度升高.

参考文献：

[1] Sposito G. The Environmental Chemistry of Aluminum[M]. (2nd Edition). BocaRaton: CRC Press, 1996. 1 ~ 27.

[2] Campbell A, Hamai D, Bondy S C. Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin : implications for neurodegeneration [J]. Neurotoxicology, 2001, **22** (1) :63 ~ 71.

[3] 肖锦. 铝盐混凝剂及其环境效应[J]. 工业水处理, 1998, **18** (3):6 ~ 9.

[4] Flora S J, Mehta A, Satsangi K, *et al.* Aluminum-induced oxidative stress in rat brain: response to combined administration of citric acid and HEDTA [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2003, **134** (3): 319 ~ 328.

[5] Colomina M T, Roig J L, Sánchez D J, *et al.* Influence of Age on Aluminum-Induced Neurobehavioral Effects and Morphological Changes in Rat Brain[J]. Neurotoxicology, 2002, **23**(6): 775 ~ 781.

[6] 崔福义. 我国部分城市饮用水中铝含量调查[J]. 中国给水排水, 2002, **18**(1):5 ~ 8.

[7] Sollars C J, Bragg S, Simpson A M. Aluminum in European drinking water[J]. Environmental Technology Letters, 1989, **10**: 131 ~ 150.

[8] 马军, 冯琦, 刘勇. 给水处理面临的主要问题与技术发展对策[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, **33**(2):49 ~ 52.

[9] 练鸿振, 康玉芬, 艾尔肯·牙森, 等. 荧光分光光度法分析天然水中铝形态的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**(11): 1391 ~ 1394.

[10] Berkowitz J, Anderson M A, Robert C Graham. Laboratory investigation of aluminum solubility and solid-phase properties following alum treatment of lake waters[J]. Water Research, 2005, **39**:3918 ~ 3928.

[11] Frommell D M, Feld C M, Snoeyink V L, *et al.* Aluminum residual control using orthophosphate[J]. American Water Works Association Journal, 2004, **96**(9):99 ~ 109.