

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.14.002

地表水中余氯的潜在生态风险及监测必要性初探

马 瑜¹, 杨 超², 陈 玲^{1,2}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究
国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 在新型冠状病毒肺炎疫情期间,大量的含氯消毒剂被广泛使用,过量的余氯主要通过尾水排放、地面冲刷和地表径流途径进入地表水体。在低浓度情况下,余氯就可影响水生态系统的稳定,给水源地水质带来潜在风险。通过国内外地表水水质标准和相关文献研究的比较,认为余氯对水体生态环境具有重要的指示作用;余氯的监测方法比较成熟,满足常规水质监测要求。因此,建议我国饮用水水源地增设余氯监测指标,保障水源地水生态系统稳定和水质安全。

关键词: 地表水; 余氯; 生态风险; 监测

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)14-0008-05

Preliminary Study on the Potential Ecological Risk of Residual Chlorine in Surface Water and Its Monitoring Necessity

MA Yu¹, YANG Chao², CHEN Ling^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: During the outbreak of coronavirus pneumonia, chlorinated disinfectants have been usually overused, leading to a massive discharge of residual chlorine into surface water through the wastewater treatment plant effluent, ground wash-out and surface runoff. Residual chlorine can affect the stability of water ecosystem and bring potential risk to water quality of the drinking water resources even at low concentration level. According to the comparison of surface water quality standards and literature researches between domestic and abroad reports, it is considered that residual chlorine has a significant indicator effect on the water ecological environment. So far, monitoring methods of residual chlorine are relatively mature, which could reach the requirements of the conventional water quality monitoring. Thus, monitoring of residual chlorine in drinking water sources is highly recommended to ensure the stability of water ecosystem and the safety of water quality in the future.

Key words: surface water; residual chlorine; ecological risk; monitoring

自新型冠状病毒肺炎疫情(以下简称“新冠疫情”)暴发以来,公共场合、家居环境中以及饮用水、生活污水、医疗废水的处理中均加大了消毒剂的使用量。其中,次氯酸盐、二氧化氯、液氯是主要使用

的消毒剂,此类含氯消毒剂的大量使用导致较高浓度的余氯进入地表水体,对水生环境带来次生风险^[1],且余氯会继续与水中天然有机物、化学污染物生成消毒副产物(DBPs),部分消毒副产物具有细胞毒性、神经毒性、基因毒性,一定剂量下可引起致癌、致畸、致突变^[2]。目前,大量研究以人体健康为出发点,重点关注给水厂、市政管网中余氯的控制及生态风险,而关于地表水中余氯对水生生物和水生环境的影响研究相对较少。总结了余氯及其消毒副产物在地表水中的毒理效应,分析了国内外地表水中余氯的控制现状,论证了地表水中余氯监测的必要性,并提出了适宜可行的检测方法,为推进地表水中余氯的监测提供理论依据。

1 余氯对地表水生态风险分析

余氯作为强氧化性物质,可以通过破坏细胞膜(壁)、抑制 ATP 合成、参与酶系统氧化作用等对生物产生毒害作用^[3-4];地表水中含有余氯时,对水生态环境中产生的毒害作用包括对浮游植物、大型水蚤的直接致死,对贝类、鱼类产生组织损伤、窒息致死等急性毒性作用;在较低浓度下,余氯可抑制水生生物生长,影响洄游性鱼类的洄游行为。余氯对淡水水生生物的毒理学数据归纳^[5]见表 1。

表 1 余氯对淡水水生生物的毒理学数据

Tab. 1 Toxicological data of residual chlorine to freshwater aquatic organisms

物种	EC ₅₀ 控制因素	余氯浓度/(mg · L ⁻¹)
月牙藻	72 h	0.160
坎伯兰蚌	24 h	0.070
大型水蚤	24 h	0.038
钩虾	96 h	0.078
虹鳟	96 h	0.059
金体美鳊	96 h	0.304
银侧美洲鲈	96 h	0.280
斑点叉尾鲷	回避行为	0.400
银鲑	回避行为	0.050
白鲢	回避行为	0.200

注: EC₅₀为抑制 50% 受试个体生长效应的毒物浓度。

余氯的存在还可以改变水中微生物的多样性及群落结构^[6-8],楚文海等^[9]研究表明,污水处理厂排放尾水与受纳河流来水混合后,下游水体微生物多样性明显低于上游水体微生物多样性;余氯会对耐氯细菌进行正向选择,诱导耐氯细菌如分枝杆菌、鞘脂菌属、芽孢菌属、葡萄球菌属等大幅度繁殖^[8];而

非优势菌门微生物可能快速削减甚至消失,如硝化螺菌属、亚硝化单胞菌属、硝化刺菌属等具有硝化作用的微生物,此类微生物的缺失会影响水体中氮循环过程,从而影响水体自净能力,进而危害水生环境的稳定性^[9]。

地表水会接收来自尾水排放以及余氯反应生成的消毒副产物,包括氯代消毒副产物(Cl-DBPs)、溴代消毒副产物(Br-DBPs)、碘代消毒副产物(I-DBPs)三类。受尾水排放管控的消毒副产物主要是以三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)为代表的常规消毒副产物,且种类不超过 20 种,对比目前已知的 700 多种消毒副产物,可知难以有效控制地表水中消毒副产物的输入。天然有机物是形成消毒副产物的主要前体物^[10],地表水中消毒副产物的生成不可避免,一定程度上只有通过余氯的控制才可以实现消毒副产物的控制。部分消毒副产物产生细胞毒性及基因毒性的浓度值^[2,7]见表 2。

表 2 部分消毒副产物产生细胞毒性及基因毒性的浓度值

Tab. 2 Cytotoxicity and genotoxicity of some disinfection

by-products mol · L⁻¹

消毒副产物	细胞毒性	基因毒性
氯仿(TCMN)	9.62×10^{-3}	NA
溴仿(TBMN)	4.00×10^{-3}	NA
碘仿(TIMN)	6.60×10^{-5}	NA
二溴氯甲烷(DBMN)	1.91×10^{-3}	NA
二碘氯甲烷(DIMN)	2.41×10^{-3}	2.95×10^{-3}
氯乙酸(CAA)	8.10×10^{-4}	6.80×10^{-3}
溴乙酸(BAA)	1.00×10^{-5}	1.70×10^{-5}
二氯乙酸(DCAA)	7.30×10^{-3}	NA
二溴乙酸(DBAA)	5.90×10^{-4}	1.80×10^{-3}
氯乙醛(CAL)	3.51×10^{-6}	1.43×10^{-4}
溴乙醛(BAL)	1.73×10^{-5}	3.81×10^{-4}
碘乙醛(IAL)	6.00×10^{-6}	1.01×10^{-3}
氯乙酰胺(CAcAM)	1.48×10^{-4}	1.38×10^{-3}
溴乙酰胺(BAcAM)	1.89×10^{-6}	3.68×10^{-5}
碘乙酰胺(IAcAM)	1.42×10^{-6}	3.41×10^{-5}
二氯乙酰胺(DCAcAM)	1.92×10^{-3}	7.95×10^{-4}
三氯乙酰胺(TCAcAM)	2.05×10^{-3}	6.54×10^{-3}
氯硝基甲烷(CNM)	5.29×10^{-4}	2.15×10^{-3}
溴硝基甲烷(BNM)	7.08×10^{-6}	1.38×10^{-4}

注: NA 表示暂无数据。

消毒副产物在水环境中通过影响代谢过程、抑制胚胎孵化、诱导淋巴细胞凋亡、染色体损伤等对水生生物带来毒害作用。Ding 等^[11]对斑马鱼胚胎毒性研究发现,氯乙酰胺、溴乙酰胺、碘乙酰胺可以显

著降低孵化率, EC_{50} 显著低于常规消毒副产物, 且 10 mg/L 溴乙酰胺对幼鱼具有发育毒性。在极低浓度下, 消毒副产物可表现出细胞毒性和基因毒性。中国仓鼠卵巢细胞 (CHO 细胞) 是消毒副产物毒理学研究的模式生物, CHO 细胞的毒理学数据显示, Br-DBPs、I-DBPs 的细胞毒性、基因毒性远高于 Cl-DBPs。尽管 Br-DBPs、I-DBPs 在地表水中含量低于 Cl-DBPs, 地表水中高健康风险的消毒副产物的存在依旧不可忽视。另外, 卤甲烷、卤乙酸、卤乙醛、卤乙酰胺、卤硝基甲烷也具有不同程度的细胞毒性和基因毒性, 细胞毒性、基因毒性由高到低依次为: 卤乙酰胺 > 卤硝基甲烷 \approx 卤乙醛 > 卤乙酸 > 卤甲烷, 且基因毒性的浓度高于细胞毒性的浓度^[2,7]。卤乙酸、卤代硝基甲烷等难挥发、难沉降、难降解的持久性消毒副产物可随河流输移至更远的地区, 甚至是水源地^[9], 成为下游地区用水安全的隐患。

综上, 地表水中余氯及其消毒副产物在低浓度水平依然可对水生生物健康及水生生态系统稳定带来一定风险。地表水中余氯的检出会敲响余氯控制的警钟, 对地表水生态保护具有重要的指示意义, 尤其是在突发卫生事件情况下。

2 国内外余氯控制标准比较

余氯的控制对用水安全及生物安全有着非常重

要的意义。我国城市水系统中水循环如图 1 所示, 余氯存在于各个环节之中。

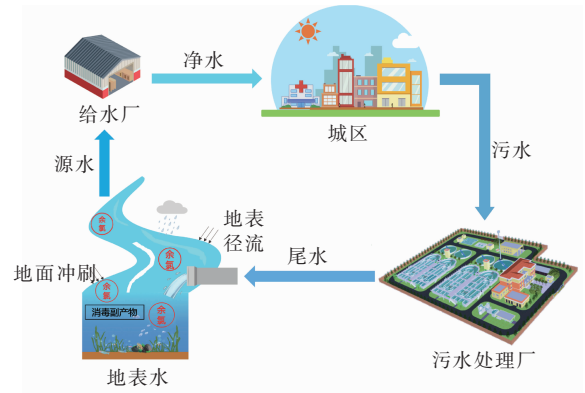


图 1 我国城市水系统中余氯存在的环节

Fig. 1 Overview of residual chlorine existing in urban water system in China

国内外余氯的控制标准见表 3。由表 3 可以看出, 欧美国家对生活用水、污(废)水、地表水中余氯含量均进行控制, 对地表水中余氯含量控制尤为严苛; 我国在生活用水、污(废)水中对余氯的控制限值与欧美国家、世界卫生组织 (WHO) 的控制情况基本一致, 但我国城市水系统对余氯的控制是存在缺失的, 地表水中余氯的限值处于空白状态, 长期以来地表水是余氯重要的“汇”。

表 3 国内外余氯的控制标准

Tab. 3 Control standards for residual chlorine at home and abroad

适用类别	分类	标准名称	余氯排放规定
生活用水	国内	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)	给水厂出厂水: ≥ 0.3 mg/L, 管网末梢水: ≥ 0.05 mg/L
		《疫源地消毒总则》(GB 19193—2015)	给水厂出厂水: ≥ 0.5 mg/L, 管网末梢水: ≥ 0.05 mg/L
		《关于加强疫情防控期间供水生产保障及水质监测的通知》	给水厂出厂水: 0.6 ~ 1.0 mg/L
	国外	WHO《饮用水水质准则》(第四版)	给水厂出厂水: ≥ 0.5 mg/L, 管网末梢水: ≥ 0.2 mg/L
		2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables (U. S. EPA)	给水厂出厂水: ≤ 4 mg/L
废水/污水	国内	《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)	污水厂出厂水: ≤ 8 mg/L
		《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466—2005)	接触池出水: 6.5 ~ 10 mg/L; 直接排入水体: < 0.5 mg/L
		《新型冠状病毒污染的医疗污水应急处理技术方案(试行)》	污水厂出厂水: > 6.5 mg/L (接触时间 ≥ 1.5 h); 污水厂出厂水: > 10 mg/L (接触时间 < 1.5 h)
	国外	2012 Guidelines for Water Reuse (U. S. EPA)	污水厂出厂水: ≥ 1 mg/L (作为城市、自然环境等用水)
地表水	国内	《新型冠状病毒疫情期间余氯监测指导意见》	集中式地表水饮用水源地: < 0.03 mg/L
	国外	EPA 44015—84—030 (U. S.)	天然淡水: < 0.019 mg/L (时均值)
		欧盟 2006/44/EC	淡水水域: ≤ 0.005 mg/L
		Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Chlorine	河流: ≤ 0.002 mg/L

新冠疫情期间, 我国各水厂出水中余氯含量都

有明显提升。由表 3 可知, 给水厂出水中余氯从

0.3 ~ 0.5 mg/L 提高至 0.6 ~ 1.0 mg/L,但仍远低于我国、WHO 以及美国环保局(EPA)规定的限值。而污(废)水处理过程中情况有所不同,医疗废水处理中氯消毒剂的消毒 CT 值(余氯浓度与接触时间的乘积)高达 600 mg · min/L,远大于美国加利福尼亚州要求的 450 mg · min/L(现行最严格的 CT 值^[11])。其出水中余氯达到 6.5 mg/L,甚至 10 mg/L 以上,存在超过《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)控制浓度的风险。游颖琦等^[12]对无锡市 9 家医疗机构医疗废水中余氯监测发现,8 家出现超标排放,最高达到 44 mg/L。韩懿等^[13]对上海市青浦区 30 家医疗机构消毒后废水进行余氯检测,结果显示污水处理过程中存在消毒设备维护不到位、操作人员业务水平缺乏等问题,消毒后污水余氯合格率仅为 66.7%,可以推测出余氯的排放正处于一个失控的状态。楚文海等^[9]评估了疫情期间含氯尾水排放对受纳河流的影响,研究发现在尾水排放下游 3 000 m 处余氯含量仍高于 EPA 提出的天然淡水中总余氯浓度(时均值)限值(0.019 mg/L),余氯现已成为地表水水生生物及生态系统的安全隐患。生态环境部出台的《应对新型冠状病毒肺炎疫情应急监测方案》增加了余氯的监测,监测标准是集中式地表水饮用水源地余氯浓度应低于 0.03 mg/L,监测结果显示 2020 年 1 月—3 月对饮用水源地开展余氯监测 1 901 次,54 次检出余氯,不过监测限值是基于一现有国家标准检测方法

而确定的,缺乏余氯对水生生物的毒理学数据的支撑。基于以上现状,我国地表水中一直存在余氯的持续性输入,在强化消毒的新冠肺炎疫情期间,余氯的输入强度更是大幅增加,地表水甚至水源地水生态环境已受到余氯带来的威胁。

3 余氯分析方法比较与选择

目前,我国针对原水、地表水、生活用水、生活污水中余氯测定的方法标准有 3 项,包括分光光度法、滴定法和比色法三类(见表 4)。滴定法和分光光度法采用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)作为显色剂,具有反应迅速、现象明显、生成物稳定、准确度和精密度高优点^[14];比色法采用 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)作为显色剂,多采用目视比色法,属于半定量的方法,具有简单、快速、无需专用仪器等优点,但测量误差相对较大,不能满足当前常规监测中精确度和准确度的要求^[14]。

余氯易分解失去氧化性,各标准规定样品应尽量选择现场测定。滴定法操作繁琐,分光光度法需使用分光光度计,这就限制了它们在现场测定的可能。近年来,我国已颁布了《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010)、《余氯测定仪校准规范》(JJF 1609—2017)两项标准,基于 DPD 分光光度法的便携式余氯检测仪被广泛投入使用,测定下限可达到 0.01 mg/L,低于我国以及美国规定的地表水余氯限值,可满足我国地表水、水源地中余氯的检测需要。

表 4 余氯检测的方法标准清单

Tab. 4 List of methods standards for residual chlorine detection

mg · L⁻¹

适用类别	标准名称	方法/原理	余氯检出限	余氯测定范围
生活用水、原水	《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T 5750.11—2006)	DPD 分光光度法	0.01	0.04 ~ 未标出
		TMB 比色法	0.005	0.02 ~ 未标出
污/废水、中水	《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》(HJ 585—2010)	DPD 滴定法	0.02	0.008 ~ 5.00
地表水、污/废水、中水	《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010)	DPD 分光光度法	0.03(高浓度) 0.004(低浓度)	0.12 ~ 1.50(高浓度) 0.016 ~ 0.20(低浓度)

4 结论

① 余氯及其消毒副产物在低浓度下可对水生生物产生毒理效应,改变微生物的多样性和群落结构,不利于水生生物的保护和水生生态系统的稳定。建议增加余氯对我国本土水生生物的毒理学研究,补充我国本土物种对余氯的毒性数据。

② 余氯的控制对用水安全及生物安全至关重要,欧美国家不仅对生活用水、污废水中余氯的含量

进行控制,更是以非常严苛的限值控制地表水中余氯的含量,而我国缺少地表水中余氯的监测及控制标准,特别是在突发卫生事件期间诸如新冠疫情期间,进入地表水的余氯含量大幅提高,其潜在水体生态风险值得重点关注。

③ 余氯的监测对地表水生态保护具有重要的指示作用,亟待作为地表水的常规指标充分发挥水生态安全的预警作用。针对饮用水水源地可以设置

在线余氯监测仪进行实时监控,以满足地表水中余氯的指示预警需求。

参考文献:

- [1] 王洪臣. 关于疫情防控期间医疗污水和城镇污水处理若干问题的建议[J]. 给水排水, 2020, 46(3): 35-40.
WANG Hongchen. Suggestions on the treatment of medical wastewater and urban wastewater during epidemic prevention and control period [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 46 (3): 35 - 40 (in Chinese).
- [2] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58: 64-76.
- [3] NESCIERCKA A, JUHNA T, HAMMES F. Behavior and stability of adenosine triphosphate (ATP) during chlorine disinfection[J]. Water Research, 2016, 101: 490-497.
- [4] 毛冠男, 宋宇昊, 王莹莹. 余氯对河流水体微生物灭活效应的评价[J]. 微生物学通报, 2017, 44(10): 2330-2336.
MAO Guannan, SONG Yuhao, WANG Yingying. Disinfection effect of residue chlorine on riverine bacterial communities[J]. Microbiology, 2017, 44(10): 2330-2336 (in Chinese).
- [5] CHHETRI R K, BAUN A, ANDERSEN H R. Algal toxicity of the alternative disinfectants performic acid (PFA), peracetic acid (PAA), chlorine dioxide (ClO_2) and their by-products hydrogen peroxide (H_2O_2) and chlorite (ClO_2^-) [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2017, 220(3): 570-574.
- [6] MAO G N, SONG Y H, BARTLAM M, et al. Long-term effects of residual chlorine on *Pseudomonas aeruginosa* in simulated drinking water fed with low AOC medium[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 879.
- [7] HOW Z T, KRISTIANA I, BUSETTI F, et al. Organic chloramines in chlorine-based disinfected water systems: a critical review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58(8): 2-18.
- [8] 周常. 净水工艺过程中微生物风险评估与控制技术研究[D]. 广州: 广州大学, 2018.
ZHOU Chang. Study on Microbial Risk Assessment and Control Technology in Water Purification Process [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2018 (in Chinese).
- [9] 楚文海, 沈杰, 栾鑫森, 等. 疫情防控期间污水处理厂强化消毒下的水环境次生风险实证研究[J]. 给水排水, 2020, 46(6): 1-5.
CHU Wenhai, SHEN Jie, LUAN Xinmiao, et al. Study on secondary risk of water environment under enhanced disinfection of wastewater treatment plant during epidemic prevention and control [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 46 (6): 1 - 5 (in Chinese).
- [10] GAROMA T, YAZDI R E. Investigation of the disruption of algal biomass with chlorine[J]. BMC Plant Biology, 2019, 19(1): 18-26.
- [11] DING X L, ZHU J Y, ZHANG J, et al. Developmental toxicity of disinfection by-product monohaloacetamides in embryo-larval stage of zebrafish[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 189: 110037.
- [12] 游颖琦, 朱丁, 王荷生, 等. 新型冠状病毒肺炎疫情期间医疗机构污水消毒处理现状调查[J]. 中国消毒学杂志, 2020, 37(4): 269-271.
YOU Yingqi, ZHU Ding, WANG Hesheng, et al. Investigation of sewage disinfection of health care institutes during COVID-19 epidemics [J]. Chinese Journal of Disinfection, 2020, 37 (4): 269 - 271 (in Chinese).
- [13] 韩懿, 夏立群, 项丹丹. 上海市青浦区医疗机构污水处理现状调查[J]. 上海预防医学, 2020, 32(5): 445-447.
HAN Yi, XIA Liqun, XIANG Dandan. Survey on medical institution sewage treatment in Qingpu district of Shanghai [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2020, 32(5): 445-447 (in Chinese).
- [14] 李亚红, 周箴, 赵小芳. 我国水中余氯测定标准的对比分析[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 496-505.
LI Yahong, ZHOU Zheng, ZHAO Xiaofang. Comparative analysis of China's standards on determination of residual chlorine in water [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39 (5): 496 - 505 (in Chinese).

作者简介: 马瑜 (1997-), 女, 重庆人, 博士研究生, 主要研究方向为环境监测。

E-mail: mayu@tongji.edu.cn

收稿日期: 2020-06-25

修回日期: 2020-08-12

(编辑: 丁彩娟)