

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.17.009

# 供水管网水中金属元素赋存形态及相关性研究

徐晶晶, 楼小平, 徐巧, 张哲凤, 杨梦婷  
(宁波市水务环境集团有限公司, 浙江 宁波 315020)

**摘要:** 供水系统中水体的金属元素赋存形态复杂,具有特殊的化学和生物特性,是保障饮用水安全稳定的重要控制指标。以南方N市实际供水管网为研究对象,通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了水体中16种金属元素的赋存形态,并分析了各金属之间的相关性。结果表明,该市供水管网中总铝的增加主要是由悬浮态铝的增加引起的;总铁、总锰、总锌的增加主要是由悬浮态和可溶态铁、锰、锌的两种形态同时增加引起的;总钡的变化是由可溶态钡的增加所造成的。管网水中悬浮态铝、铁、锰的含量存在较大的空间差异。Pearson相关性分析显示:悬浮态金属之间,铝与锰、铝与钡、锰与铜、锰与钡呈强正相关性( $p<0.01$ ),铝与钛、铝与铜、钛与铁、铜与锌、铜与钡呈中等正相关性( $p<0.01$ )。

**关键词:** 管网水; 悬浮态; 铝; 铁; 锰; 相关性

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)17-0051-04

## Speciation and Correlation of Metal Elements in Water Supply System

XU Jing-jing, LOU Xiao-ping, XU Qiao, ZHANG Zhe-feng, YANG Meng-ting  
(Ningbo Water Environment Group Co. Ltd., Ningbo 315020, China)

**Abstract:** The metal elements in water supply systems have complex speciation and special chemical and biological characteristics, which is an important control index to ensure the safety and stability of drinking water. The speciation and correlation of 16 metal elements in a water supply network of N city in southern China were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The increase in total aluminum in the water supply network was mainly caused by the increase in suspended aluminum. The increase in total iron, total manganese and total zinc was mainly caused by the increase in suspended and soluble iron, manganese and zinc, and the change in total barium was attributed to the increase in soluble barium. The contents of suspended aluminum, iron and manganese in water of the pipe network had great spatial differences. Pearson correlation analysis showed that there were strong positive correlations between suspended metals, such as aluminum and manganese, aluminum and barium, manganese and copper and manganese and barium ( $p<0.01$ ), and moderate positive correlations between suspended metals such as aluminum and titanium, aluminum and copper, titanium and iron, copper and zinc and copper and barium ( $p<0.01$ ).

**Key words:** pipe network water; suspended state; aluminium; iron; manganese; correlation

随着生活水平的提高,城镇居民对高品质饮用水的需求也越来越强烈,这就对饮用水水质提出了更高要求。而饮用水的水质不仅由原水水质特征和水厂净化工艺决定,更受到管网输配水“最后一公

里”的影响<sup>[1]</sup>。国内外研究表明<sup>[2-3]</sup>,即使采用最先进的生产工艺,出厂水水质可达到国际先进水平,但当饮用水输送到用户龙头端时,仍会发生“黄水”“黑水”等水质变差的现象。这是由于饮用水在供水管网中经过长时间的输送后,水体与供水管网内壁通过一系列物理、化学及生物作用,不仅会形成质地较密的管壁生物膜和管垢鼓包,还会在表面吸附一层松散的沉积物<sup>[4]</sup>。当管网受到水力扰动时,管壁附着物会以悬浮态或可溶态的形式进入水中,造成管网水的二次污染。目前,大部分学者针对管壁附着物,如管壁生物膜特性、管垢和疏松沉积物的成分、含量及其影响因素等开展了相关研究<sup>[5-6]</sup>,但对实际管网水中各金属元素的赋存形态及其相关性研究较少。因此,笔者以南方N市实际供水管网为研究对象,测定16种金属元素在管网水体中的赋存形态及其相关性,旨在为管网输配水过程中的水质控制提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 取样点设置

研究对象为负责中心城区供水的3座水厂及其供水管网。3座水厂均采用低浊度的水库水作为原水,水质特性基本相同,出厂水各项水质指标也基本接近。考虑到中心城区的供水安全、水量分配及管线施工难度等具体情况,该市利用环网进行供水调度。按照该市中心城区的人口密度及分布情况,选取了122个管网监测点位,取样时间为2020年8月—9月。

### 1.2 水样的处理与检测

每个监测点采集10 L水样,用0.45 μm滤膜进行抽滤,收集滤膜上的悬浮颗粒物。同步取3座水厂的原水和出厂水。

膜样消解方法:将抽滤后的滤膜放于100 mL聚四氟乙烯坩埚中,加入15 mL的1+1盐酸和5 mL的1+1硝酸,置于电热板上消解,直至滤膜完全溶解在消解液中,同步做空白对照。将消解液定容至100 mL的容量瓶中,并稀释至合适浓度。

按照《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》(HJ 677—2013)对水样进行消解。取50 mL已加硝酸保存的水样于150 mL锥形瓶中,再加入5 mL的1+1硝酸,盖上表面皿,不沸腾加热回流30 min,移去表面皿,蒸发至水样约剩5 mL,再将剩余的水样定容至

50 mL容量瓶中,同步做空白对照。

金属检测方法:采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)中的KED模式测定膜样和水样消解液中16种金属的含量(铍、铝、钛、钒、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼、镉、锑、钽、铅)。膜样测定结果除以10,可得到1 L水中各金属悬浮态的含量 $P$ 。水样测定结果为各金属的总量 $T$ 。各金属可溶态含量 $D=T-P$ 。

主要试验仪器:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、滤膜(0.45 μm微孔滤膜,经过稀盐酸浸泡并冲洗干燥)、玻璃六联抽滤头(Millipore,玻璃滤杯经1+9硝酸浸泡,并冲洗干燥)。

相关性分析:采用SPSS 22.0软件对悬浮态金属进行Pearson相关系数( $R$ )分析,元素之间相关性由 $R$ 的绝对值大小进行评判。当 $0.9 < |R| \leq 1.0$ 时,极强相关;当 $0.7 < |R| \leq 0.9$ 时,强相关;当 $0.4 < |R| \leq 0.7$ 时,中等相关;当 $0.2 < |R| \leq 0.4$ 时,弱相关;当 $0 < |R| \leq 0.2$ 时,不相关。

## 2 结果与分析

### 2.1 管网水和出厂水中各金属形态的含量

出厂水和管网水中金属形态的分析结果如图1所示。在所测的16种金属元素中,由于钼、铍、钛、钒、钴、镍、锑、钽、铅9种金属元素的总量、悬浮态和可溶态含量均小于检测限,故未进行讨论。

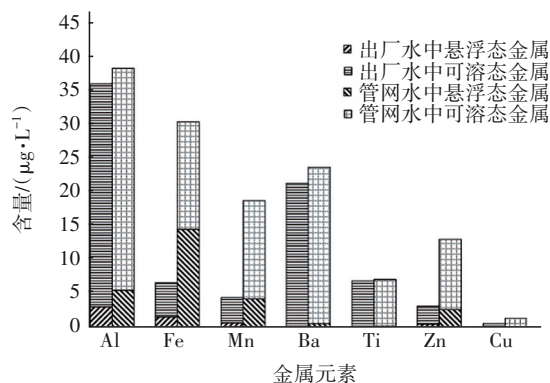


图1 出厂水和管网水中金属形态分析

Fig.1 Analysis of metal states in treated water and pipe network water

由图1可知,管网水中总铁 $T(\text{Fe})$ 、总锰 $T(\text{Mn})$ 和总锌 $T(\text{Zn})$ 分别比出厂水增加了3.7、3.2、3.1倍,涨幅显著;管网水中总铝 $T(\text{Al})$ 、总钡 $T(\text{Ba})$ 比出厂水略微增加,总钛 $T(\text{Ti})$ 、总铜 $T(\text{Cu})$ 与出厂水基本持平。管网水中悬浮态铝 $P(\text{Al})$ 比出厂水增加了

80%,悬浮态铁  $P(\text{Fe})$ 、悬浮态锰  $P(\text{Mn})$ 、悬浮态锌  $P(\text{Zn})$  比出厂水分别增加了 8.2、5.1、4.6 倍,涨幅明显;悬浮态钡  $P(\text{Ba})$ 、悬浮态钛  $P(\text{Ti})$ 、悬浮态铜  $P(\text{Cu})$  与出厂水基本持平。管网水中可溶态铁  $D(\text{Fe})$ 、可溶态锰  $D(\text{Mn})$ 、可溶态锌  $D(\text{Zn})$  比出厂水增加了 2.2、2.8、2.9 倍,涨幅显著;可溶态钡  $D(\text{Ba})$  比出厂水略微增加,可溶态铝  $D(\text{Al})$ 、可溶态钛  $D(\text{Ti})$ 、可溶态铜  $D(\text{Cu})$  与出厂水基本持平。比较管网水与出厂水中各金属形态含量可知,管网水中  $T(\text{Al})$  的增加主要是由  $P(\text{Al})$  的增加引起的; $T(\text{Fe})$ 、 $T(\text{Mn})$ 、 $T(\text{Zn})$  的增加主要是由铁、锰、锌的两种形态同时增加引起的,而  $T(\text{Ba})$  的变化是由于  $D(\text{Ba})$  的增加造成的。这表明供水管网内壁附着物中铝多以悬浮颗粒形态脱落进入管网水,铁、锰、锌等金属则以溶出的离子形态和脱落的悬浮颗粒两种形态同时进入管网水,而钡则多以溶出的离子形式再次被释放到管网水中,这也与林颖<sup>[7]</sup>的研究结果相一致。

2.2 管网水中各金属形态含量的分布特征

为进一步观察不同采样点管网水中各金属形态含量的分布特征,将 122 个监测点水样的铝、铁、锰、钡、钛、锌、铜这 7 种悬浮态和可溶态金属含量分别由小到大进行排序,选取百分位数为第 5、10、25、50、75、90 和 95 百分位的数据,绘制 7 种金属悬浮态和可溶态含量的百分位数图,结果见图 2。

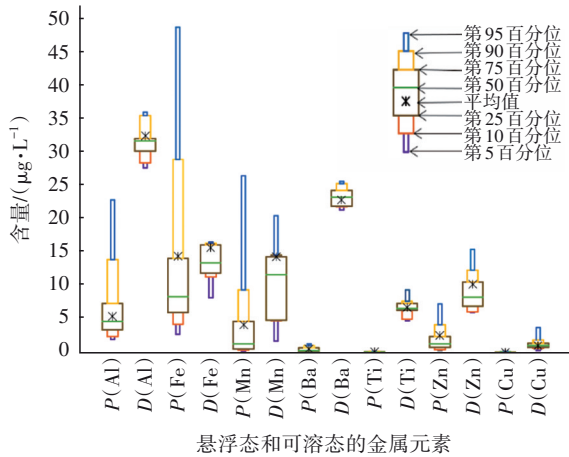


图 2 管网水中各形态金属含量百分位数图

Fig.2 Percentile chart of metal states content in pipe network water

由图 2 可知,管网水中  $P(\text{Al})$ 、 $P(\text{Fe})$ 、 $P(\text{Mn})$  的分布范围较大,极差是各自平均值的 3.7、3.2 和 6.1 倍,数据离散程度较高,说明在管网水中  $P(\text{Al})$ 、

$P(\text{Fe})$ 、 $P(\text{Mn})$  存在较大的空间差异,这与李礼等<sup>[8]</sup>对管网终端总铝与颗粒态铝的研究结果相近。而比较 7 种金属各形态含量的平均值和第 50 百分位值则可以发现,除  $D(\text{Ba})$  之外,其余金属各形态平均值均高于第 50 百分位值,其中  $D(\text{Al})$ 、 $P(\text{Fe})$ 、 $D(\text{Fe})$ 、 $P(\text{Mn})$ 、 $D(\text{Mn})$ 、 $P(\text{Zn})$ 、 $D(\text{Zn})$  的平均值接近或超过第 75 百分位值。这也表明了大部分管网水在输配过程中受到管网内壁附着物的影响较小,水质保持良好;个别金属形态,如  $P(\text{Al})$ 、 $P(\text{Fe})$ 、 $P(\text{Mn})$  分布在第 90 百分位至第 95 百分位之间的小部分样品检测值较大,从而拉高了整个形态的平均值。尽管小部分的管网水样会发生  $P(\text{Al})$ 、 $P(\text{Fe})$ 、 $P(\text{Mn})$ 、 $P(\text{Zn})$  增加的现象,但所有管网水样的各金属总量均符合国标要求。在输配过程中,南方 N 市供水管网水的二次污染程度较轻。

2.3 管网水中各金属悬浮态含量相关性分析

为观察管网水中悬浮态金属之间的相互影响,对悬浮态铝、铁、锰、钡、钛、锌、铜含量进行 Pearson 相关系数 ( $R$ ) 计算,考察悬浮态金属之间的相关性,结果见表 1。

表 1 管网水中悬浮态金属 Pearson 相关系数

Tab.1 Pearson correlation coefficient of suspended metals in pipe network water

项 目	$P(\text{Al})$	$P(\text{Ti})$	$P(\text{Mn})$	$P(\text{Fe})$	$P(\text{Cu})$	$P(\text{Zn})$	$P(\text{Ba})$
$P(\text{Al})$	1						
$P(\text{Ti})$	0.657**	1					
$P(\text{Mn})$	0.719**	0.004	1				
$P(\text{Fe})$	0.183	0.539**	0.047	1			
$P(\text{Cu})$	0.608**	0.185	0.705**	0.112	1		
$P(\text{Zn})$	0.314*	-0.006	0.452*	0.077	0.608**	1	
$P(\text{Ba})$	0.787**	0.291	0.879**	0.139	0.616**	0.345*	1

注: \*\*表示在 0.01 水平(双侧)显著相关;\*表示在 0.05 水平(双侧)显著相关。

根据相关强度的评判法则,结合表 1 中的数据可知,悬浮态金属之间,  $P(\text{Al})$  与  $P(\text{Mn})$ 、 $P(\text{Al})$  与  $P(\text{Ba})$ 、 $P(\text{Mn})$  与  $P(\text{Cu})$ 、 $P(\text{Mn})$  与  $P(\text{Ba})$  之间存在强正相关性 ( $p < 0.01$ ),  $P(\text{Al})$  与  $P(\text{Ti})$ 、 $P(\text{Al})$  与  $P(\text{Cu})$ 、 $P(\text{Ti})$  与  $P(\text{Fe})$ 、 $P(\text{Cu})$  与  $P(\text{Zn})$ 、 $P(\text{Cu})$  与  $P(\text{Ba})$  之间存在中等正相关性 ( $p < 0.01$ ), 这与高佳丽<sup>[9]</sup>对管网沉积物重金属之间相关性分析相吻合。在 3 个含量较高的悬浮态元素铝、铁、锰之间,铝和锰两者之间存在强相关性,但与铁的相关性均不显

著,这也说明管网中悬浮态铝与锰存在共沉积现象,它们有共同的来源。可能在净水剂水解为氢氧化铝吸附水中颗粒物时,锰和铝已经裹挟成为有混合结构的物质,并且这个混合物可以吸附富集其他悬浮态金属,所以铝、锰与钡、铜等其他悬浮态金属离子有强相关性。而悬浮态铁则更多来自于管材腐蚀后形成的管垢,在一定水力条件下释放到管网水中。为降低管网水中悬浮态铝与悬浮态锰,建议水厂在生产环节精准投加净水剂,降低出厂水中余铝浓度,防止悬浮态铝和锰在管壁沉积并再次进入管网水;而为了避免铁二次释放进入管网水中,则建议在供水环节加强管网维护管理,降低管网腐蚀结垢概率,以防止悬浮态铁元素进入管网水。

### 3 结论

管网水中总铝的增加主要是由悬浮态铝的增加引起的,总铁、总锰、总锌的增加主要是由铁、锰、锌的两种形态同时增加引起的,而总钡的变化是由可溶态钡的增加造成的。管网水中悬浮态铝、铁、锰的含量范围分布较大,存在较大的空间差异。悬浮态金属之间,铝与锰、铝与钡、锰与铜、锰与钡存在强正相关性( $p < 0.01$ ),铝与钡、铝与铜、钡与铁、铜与钡存在中等正相关性( $p < 0.01$ )。

### 参考文献:

- [1] 林明利. 我国城市“最后一公里”饮用水安全保障问题与对策建议[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 1-5.  
LIN Mingli. Problems and proposals for drinking water safety guarantee of “the last kilometer” [J]. Water Purification Technology, 2020, 39 (2): 1-5 (in Chinese).
- [2] 徐洪福, 李贵伟, 金俊伟, 等. 南方某市供水管网锰致“黄水”问题的成因与控制[J]. 中国给水排水, 2017, 33(5): 5-9.  
XU Hongfu, LI Guiwei, JIN Junwei, *et al.* Mechanism and control of yellow water event in drinking water distribution system in a southern city of China[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(5): 5-9 (in Chinese).
- [3] LI G W, DING Y X, XU H F, *et al.* Characterization and release profile of (Mn, Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems [J]. Chemosphere, 2018, 197: 73-80.
- [4] 邱梦雨, 周玲玲, 张永吉. 给水管壁松散沉积物的形成与脱落规律研究[J]. 中国给水排水, 2015, 31(1): 27-31.  
QIU Mengyu, ZHOU Lingling, ZHANG Yongji. Formation and detachment of loose sediments from drinking water distribution system [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(1): 27-31 (in Chinese).
- [5] 王杨, 朱斌, 童俊, 等. 基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性[J]. 环境科学, 2019, 40(2): 853-858.  
WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, *et al.* Growth features of water supply pipeline biofilms based on active microorganisms [J]. Environmental Science, 2019, 40 (2): 853-858 (in Chinese).
- [6] 王敏, 马敏, 曹楠. 给水管网不同供水区域管垢的特征分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(20): 38-41.  
WANG Min, MA Min, CAO Nan. Characteristics analysis of corrosion scale in different drinking water supply areas [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30 (20): 38-41 (in Chinese).
- [7] 林颖. 城市给水管网中颗粒物与二次污染互动影响及应急处理研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2014.  
LIN Ying. Research on Characteristics Particles and Its Interactions with Secondary Pollution in Pipe of Water Distribution System and Its Emergency Treatment [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2014 (in Chinese).
- [8] 李礼, 郑鹏, 赵蓓, 等. 城市管网终端给水点总铝浓度差异分析[J]. 中国给水排水, 2020, 36(7): 32-36.  
LI Li, ZHENG Peng, ZHAO Bei, *et al.* Difference analysis of total aluminum concentration at terminal node of urban water distribution system [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(7): 32-36 (in Chinese).
- [9] 高佳丽. 给水管网沉积物中重金属赋存形态解析及潜在生态风险评价[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.  
GAO Jiali. Existence Form and Risk Assessment of Heavy Metals in the Deposits Formed in Drinking Water Distribution Systems [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019 (in Chinese).

**作者简介:**徐晶晶(1987-),女,浙江宁波人,硕士,工程师,主要从事饮用水金属检测及管网水质方面的研究。

**E-mail:** xu.jingjing110@163.com

**收稿日期:** 2021-07-05

**修回日期:** 2022-01-11

(编辑:任莹莹)