

饮用水水垢问题辨析

卢金锁^{1,2,3}, 陈 诚^{1,2}, 李 雄^{1,3}, 李 楠^{1,2}, 薛福举^{1,3}

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 国内饮用开水习惯导致饮用水水垢问题在国内供水企业和用户之间产生了严重分歧, 用户尽管不断质疑饮水安全, 但普遍不得已只能自行解决。水垢是水中钙镁离子和碱度在烧水过程中共同作用而产生, 饮用开水习惯差异使得国内外用户饮水水质和感官不同, 国内用户感受到了标准之外的烧开后浊度, 饮用开水中包括了钙镁离子和水垢。运用 Meta 方法分析了国内外 425 篇水垢健康风险研究成果, 流行病学和动物试验的多数结果证明直接饮用钙镁离子有益健康, 但关于饮用水垢的健康风险成果不多且不统一, 国内膳食结构和营养需求调查表明饮用水是钙镁离子重要补充途径, 保证饮用水中钙镁离子不流失和水垢不产生是解决用户质疑水质的适宜方法。结合国内饮水习惯, 建议将“沸后浊度”列入国内《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006), 以提高用户对满足标准饮用水的接受程度。

关键词: 饮用水水垢; 钙、镁离子; 水质健康

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)08-0015-05

Analysis of Scale Problem in Drinking Water

LU Jin-suo^{1,2,3}, CHEN Cheng^{1,2}, LI Xiong^{1,3}, LI Nan^{1,2}, XUE Fu-ju^{1,3}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Northwest China Key Laboratory of Water Resources and Environment Ecology, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: With regard to the problem of scale caused by domestic drinking boiled water habit, serious disagreement emerged between domestic water supply enterprises and users. Although users were constantly questioning the safety of drinking water, they generally had to solve it by themselves. Scale was the combination of calcium ion, magnesium ion and alkalinity in the water-boiling process. The difference in drinking water habits made the drinking water quality and sensory of domestic and foreign users different. Domestic users felt that the turbidity was high of boiling water included calcium ion, magnesium ion and scale. The Meta method was used to analyze the results of 425 papers about research on scale health risk at home and abroad. That most of the results of epidemiological and animal experiments showed that it was beneficial to health by direct consumption of calcium and magnesium ions, but the achievements of health risks of drinking water scale were few and not uniform. Domestic dietary structure and nutritional needs survey showed that it was an important supplemental route for calcium and magnesium ions by drinking water. It was a suitable method to solve the problem of water quality to seek no losing of calcium and magnesium ions in drinking water and no scale generation. In combination with domestic drinking habits, it is recommended to include the turbidity index of boiling water in the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006) to improve the user's acceptance of standard

drinking water.

Key words: drinking water scale; calcium and magnesium ions; healthy water quality

饮用水水垢问题在供水企业和用户之间产生了严重分歧。高水垢地区用户普遍质疑饮用水垢水的水质安全性,而供水企业通常以供水水质达标而未采取有效措施^[1]。国内外与饮用水垢相关健康风险的动物试验研究和流行病学调查成果较多,限于研究条件和基础不统一,结论不一致。目前对饮用水垢健康风险的直接研究鲜见,这也是用户质疑的主要原因。现有以世界卫生组织(WHO)等主张的水垢水无健康风险的宣传不能使用户释疑。

供水企业不响应而用户自主是国内供水水垢问题的主要解决方式。国内居民习惯于饮用开水,烧开水后形成水垢,用户可直接观察到以沉淀、悬浮和漂浮等不同状态存在的水垢物质,开水饮用感官性状差,用户普遍质疑饮水存在健康风险,认为其可能导致结石等疾病。

供水企业为解决硬度超标问题而采取措施间接地降低了饮用水水垢。当供水企业原水硬度超过现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的限值时,会采取离子交换、膜处理和不同原水勾兑方式降低硬度,虽然在一定程度上降低了水垢的产生,但用户依然不满意,仍然存在水垢在供水管道大量出现、堵塞管道、能耗增加问题。

《生活饮用水卫生标准》与居民习惯用水对水质的需求差异是产生分歧的主要原因。烧开水用是国内用户主要饮水方式,而《生活饮用水卫生标准》是以国际上饮用生水标准衍生而来,未结合我国居民的饮水习惯。供水行业有责任有必要从标准到供水工艺进行变革,以满足用户对饮用水质的需求,而不是让用户自行解决。

为此,在分析烧开水水垢成因的基础上,探讨国内外饮水习惯不同引起饮水水质及感官差异,基于Meta方法总结了国内外水垢健康风险研究成果,结合国内膳食结构和营养需求,为适合国情的《生活饮用水卫生标准》修订建议和供水水垢问题提供解决思路。

1 烧水水垢的形成及国内外饮水不同

饮用水水垢的主要成分为 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,其产生过程如图1所示^[2],其中下标($t^\circ\text{C}$)代表生水的状态,(100°C)代表煮沸状态,(aq)和(s)分别

代表冷却水的溶液状态和沉淀状态。在生水状态时,水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 呈离子状态,并保持平衡。烧开的过程中,水中的 CO_2 溶解度随着温度的升高而降低, CO_2 逸出,破坏了水中原有的碳酸平衡,使得水中 HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-} 、 OH^- 和 $\text{CO}_2(\text{aq})$;开水相较于生水,水中 CO_3^{2-} 、 OH^- 浓度增大, CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积 K_{sp} 大,未形成或形成少量水垢,但烧开水冷却过程中温度不断降低, CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积 K_{sp} 值减小, CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体慢慢析出,随着温度进一步的降低, CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会以沉淀、悬浮和漂浮等不同状态存在于水中。因此水垢的生成不仅与水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度相关,而且与水中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 等碱度因素相关。这也是部分水硬度不高,但烧开水水垢大的主要原因——碱度高。

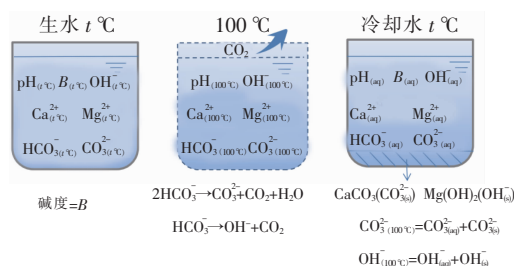


图1 水垢产生过程

Fig. 1 Scale production process

国内饮用开水习惯导致国内外饮用水中钙镁形态不一致。生水中钙镁以溶解态离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形式存在,除做饭和饮用咖啡外,多数国外用户饮用的是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量高的生水,而国内以饮用开水为主,烧开过程形成了 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,导致开水浊度增加(尽管在用水器具中已沉淀部分)。笔者前期试验表明,开水中含有大量的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以固态形式进入人体,且温度越高饮用进入人体的水垢含量越大。所以,国内用户通过饮用水进入人体内的钙、镁不仅有溶解性离子,还有不溶性的固体物质 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

2 水垢相关的国内外饮用水标准

根据烧水水垢的产生过程,可以看出与水垢相关的水质参数有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、总硬度、总碱度、总溶解固体(TDS)和浊度等。对于钙、镁离子,WHO、欧

盟(EC)、美国及我国均没有指导标准,只有以 EC 水质指令为基础的法国在其标准中指出,当钙浓度 $>100 \text{ mg/L}$ 时,要采取特别措施以控制水质,水中镁上限为 50 mg/L ;对于总硬度,我国规定的上限为 450 mg/L ,与 WHO 推荐值接近;对于 TDS 的要求,我国与 WHO ($\text{TDS} \leq 1\,000 \text{ mg/L}$)、法国标准 ($\text{TDS} < 1\,500 \text{ mg/L}$) 基本相似,只规定上限为 $1\,000 \text{ mg/L}$,美国的上限较低 (500 mg/L),日本的指导标准为 $30 \sim 200 \text{ mg/L}$;而对于总碱度的要求,除了法国(不低于 2.5 法国度),其余国内外各种标准中均没有提及。

浊度是国内外水质标准中严格控制的感官性参数,国外直饮生水而感受到标准中的规定浊度,国内饮用开水感受到的是烧开后水中浊度,即标准外的浊度。尽管我国现行的《生活饮用水卫生标准》与 WHO、EC 的基本相同,但烧开水的习惯导致对满足标准的饮用水的感受存在差异。如西北某县城供水(生水)浊度为 0.5 NTU ,烧开后冷却至 50°C ,浊度高达 20 NTU ,相关研究表明当水中硬度 $>170 \text{ mg/L}$ 时,开水结垢明显,存在“可见漂浮物”现象,严重影响对饮用水的感官性,用户质疑饮用水健康风险有一定合理性。

为提高用户幸福感和对供水事业的满意度,我国饮用水标准制定宜结合饮水习惯考虑开水水质。我国《生活饮用水卫生标准》是在借鉴 WHO 水质准则和其他发达国家水质标准的基础上,结合我国水源、经济条件和水处理工艺情况而修订标准,基本达到了发达国家水平,但制定过程未考虑我国饮水习惯,导致用户投诉不断。浊度是一种经济和易于测定的水质参数,烧开水的浊度是我国居民饮水的直接感受,建议在新一轮的标准修订中,将某一温度下的“沸后浊度”限值列入标准。

3 饮水总硬度与健康关系研究进展

饮水中含有丰富的矿物质元素^[3],其与心血管疾病、骨质疏松和尿路结石等疾病有关联。在 Web of science、Scopus、PubMed 和 CNKI 数据库中,搜索饮用水、钙、镁、硬度、心血管疾病、骨质疏松和尿路结石等关键字,共搜集到 915 篇文献,通过对题目和摘要阅读分析后,共筛选出 425 篇文献,其中国内相关研究有 175 篇,国外研究有 250 篇。运用 Meta 法分析 425 篇文献研究成果,具体研究方法及其国内外研究结论总结如图 2、3 所示。

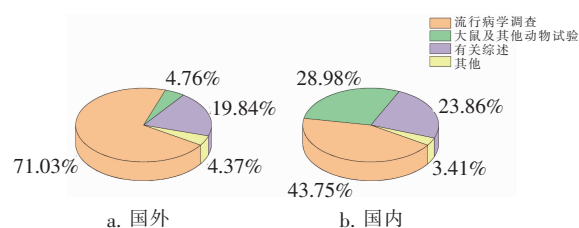


图2 钙、镁离子对健康影响的研究方法

Fig. 2 Research methods for the effects of calcium and magnesium on health

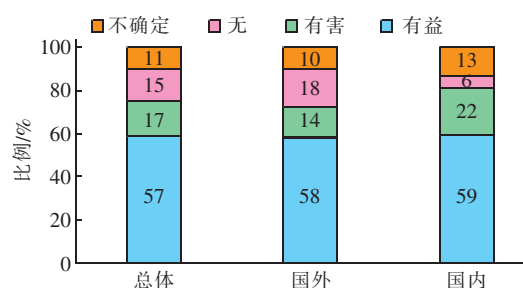


图3 总硬度对健康影响流行病学调查结论

Fig. 3 Epidemiological investigation of the effect of total hardness on health

由图2可知,国内外主要采用了流行病学调查和大鼠及其他动物试验两种方法(占比超过了70%)。分析发现,动物试验均以动物喂养生水而获得,国外流行病学的调查也基于饮用生水的用户获得,以饮用开水的研究成果较少,即当前对于饮用水中总硬度与健康关系的研究成果以溶解态钙、镁离子为主,而饮用水垢水的健康风险研究成果鲜见。

由图3可知,超过50%的研究成果证明饮水总硬度对身体健康有益,如WHO的研究报告指出,饮水中镁可以预防心血管疾病,饮用水中的镁含量与冠心病的死亡风险呈明显的负相关^[4],饮水中镁含量增高 6 mg/L ,先天性心脏病降低10%。饮用水中镁离子 $>9.8 \text{ mg/L}$ 时,可使男女急性心肌梗死下降19%和25%^[3],提高饮水中镁离子能明显降低女性患肺癌的风险^[5],有效预防抑郁病症发生等;中东地区人们具有较高的心肌梗死风险,其原因是海水淡化饮用水中缺少镁离子^[6]。观察图3还可发现,部分研究成果表明总硬度对身体健康有副作用,根据横断面调查研究尿石症与饮用水硬度及水镁关系密切,在硬度越高的地区人群患病率越高^[7-8]。此外,国内外关于硬度对人体健康有害的研究成果所占比例有差异,分别为22%和14%。其原因可能是国内外饮水习惯不同,如上所述,国外饮水中主要为

溶解性钙、镁离子,研究发现只有水中钙、镁含量过高或者两者比例失调才会给身体健康带来副作用^[9-10],而我国饮用开水不仅有溶解性钙镁离子还有不溶性固体——水垢。

多数研究证明饮用水中的钙、镁对身体有益,但研究结果不完全一致,且国内外存在差异,而对国内居民普遍饮用水垢水健康风险的直接研究鲜见。研究表明,以碳酸钙为主要成分的钙片服用周期不应该超过两周,尽管饮水中水垢含量低,但长期饮用累加碳酸钙量大,可能对人体健康有风险。当然也有学者认为,水垢会随饮水进入体内,在胃酸的作用下部分会被分解为溶解性离子状态。因此,关于饮用水垢水对健康的影响,尤其对于国内饮用水垢较多用户,仍需进一步探索。

4 饮水中钙、镁与健康膳食的关联分析

我国居民膳食中供给的营养元素与机体的需求差异较大,钙、镁等矿物元素每日摄入量严重不足。通过比较营养学会发布的膳食指南推荐值与上海市居民实际摄入量发现,我国居民肉类以及油脂类煎炸食物摄入比例逐渐增大,而谷类、豆类和果蔬类等富含维生素和矿物质的食物比例逐渐减少,尤其是奶及奶制品、大豆及其制品摄入量严重不足,导致机体长期缺乏钙、镁等矿物元素。

我国居民的钙摄入量普遍存在不足。根据2015年《中国乳业发展现状》报道,发达国家年人均乳品消费量为234 kg,世界平均水平为105 kg,而我国仅为33 kg(按照120 mg 钙/100 g 乳计算,我国居民每日从乳品中摄入的钙量只有108.5 mg,而成年人的每日钙生理推荐量是不低于800 mg)。此外,我国居民有烧开水习惯,导致饮用水中溶解性离子钙、镁含量由于水垢的形成而大量减少。

饮用水中含有丰富的矿物质元素,并且呈溶解性离子状态,其生物利用度远高于固体食物^[3]。对于膳食中矿物质缺乏的人群,饮用水将是矿物质补充的重要途径。尤其是我国居民膳食中最缺乏的钙、镁元素,通过饮水提供的量可高达每日摄入量的20%^[11]。

饮水可以适当补充膳食中缺乏的钙、镁元素,甚至有些瓶装水所含钙镁已超过机体每日需求补给量。舒为群教授研究团队^[12]收集了全国85个地区自来水和水源水以及75种瓶装水的钙、镁数据,并且根据其对人体的贡献率进行了分析,结果显示,对

于钙,自来水和水源水的贡献率中位数为8.2%,最大可以贡献29.6%;瓶装水的贡献率中位数为9.7%,某些瓶装水最大可以贡献106.5%。对于镁,自来水和水源水贡献率中位数为5.2%,最大可以贡献58.8%;瓶装水贡献率中位数为5.7%,某些瓶装水最大贡献可达3050%。

因此,保证饮用水中矿物质元素含量充足、种类齐全、比例适当,尤其是确保水中钙、镁离子不流失,对于维护机体健康具有重要意义。

5 饮用水水垢问题的工艺解决方案

保证饮用水中钙、镁不流失和水垢不产生是解决用户质疑的适宜方法。饮用结垢水及水垢对身体健康的影响在学术界观点不明确,但是水垢的存在严重影响到饮用水的感官性,而与水垢形成相关的钙、镁离子对人体健康有益,并且可以适当补充膳食中缺乏的营养元素。

目前,国内外大部分去除水垢的工艺主要针对产生水垢的钙、镁离子,即硬度去除——软化,主要有药剂软化法、离子交换法、电渗析和反渗透等,虽然可以达到去除水垢的目的,但同时也去除了对身体有益的钙、镁离子,降低了饮用水中可利用的营养价值。

对于水垢的控制,根据水垢的生成原理^[13],不仅可以从钙、镁离子角度还可以从碳酸氢根角度来控制水垢的形成,如酸碱平衡曝气工艺,该工艺通过投加阻垢剂,使碳酸氢根转化为二氧化碳和水,减少与钙、镁离子结合生成碳酸钙和氢氧化镁的可能;与此同时,由于该工艺会使原水pH值降低,因此利用曝气使水中游离的二氧化碳加快脱出,提高出水的pH值。酸碱平衡曝气工艺在去除水垢的同时,保留了对人体健康有益的钙、镁离子,pH值符合国家饮用水相关标准,不会造成出水含有大量 H^+ ,避免对人体健康造成损害。

6 结论与建议

《生活饮用水卫生标准》与居民习惯饮用开水对水质的需求差异使得饮用水水垢问题在供水企业和用户之间产生严重分歧。水质标准的制定未考虑我国居民饮水习惯而使得用户感受到标准之外的烧开后的浊度,影响水质感官性,用户质疑水质水质安全性,结合饮水习惯修订标准将彻底解决分歧,“沸后浊度”是适宜指标。

现有研究成果的Meta分析表明,饮水中钙镁离

子对身体健康有益,还能补充国人膳食结构中缺乏的钙、镁元素,但水垢对人体健康直接影响的研究成果鲜见,需进一步研究证实。保证饮水中钙镁离子不流失、降低烧水水垢是解决国内用户质疑水质的适宜方法。

参考文献:

- [1] 王占生. 健康的水[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2018.
Wang Zhansheng. Healthy Water[M]. Beijing: China Architecture & Building Press,2018(in Chinese).
- [2] 王志强,卢金锁,王社平,等. 基于酸碱平衡曝气水垢去除工艺的酸量模型[J]. 给水排水,2018,44(3): 42-47.
Wang Zhiqiang, Lu Jinsuo, Wang Sheping, et al. An acid quantity model based on acid-alkali balance aeration scale removal process [J]. Water & Wastewater Engineering,2018,44(3):42-47(in Chinese).
- [3] 舒为群,黄玉晶,曾惠,等. 中国居民饮用水中钙镁及其相关指标适宜保留水平的探讨[J]. 给水排水,2017,43(10):13-18.
Shu Weiqun, Huang Yujing, Zeng Hui, et al. Study on appropriate retention level of calcium and magnesium and related indicators in drinking water of Chinese residents[J]. Water & Wastewater Engineering,2017, 43(10):13-18(in Chinese).
- [4] Jiang L, He P, Chen J, et al. Magnesium levels in drinking water and coronary heart disease mortality risk: A Meta-analysis[J]. Nutrients,2016,8(1):5.
- [5] Cheng M, Chiu H, Tsai S, et al. Calcium and magnesium in drinking-water and risk of death from lung cancer in women[J]. Magnes Res,2012,25(3):112-119.
- [6] Shlezinger M, Amitai Y, Goldenberg I, et al. Desalinated seawater supply and all-cause mortality in hospitalized acute myocardial infarction patients from the acute coronary syndrome Israeli survey 2002-2013 [J]. Int J Cardiol,2016,220:544-550.
- [7] Biradar A N, Patil S B, Yadawe M S, et al. Influence of water quality on urolithiasis[J]. World J Pharm Res, 2014,3(10):483-487.
- [8] Sin'kov A V, Volosatova I N, Sin'kova G M, et al. Prevalence and risk factors for nephrolithiasis among young rural residents [J]. Urologiia,2017(2):71-75.
- [9] 郑杰,郭和清,孙斌,等. 飞行人员泌尿系结石患病率与水土中钙镁钠浓度相关性分析[J]. 临床泌尿外科杂志,2012,27(5):370-373.
Zheng Jie, Guo Heqing, Sun Bin, et al. Correlation analysis between the prevalence of urinary calculus in flying personnel and the concentration of calcium, magnesium and sodium in soils and water[J]. Journal of Clinical Urology,2012,27(5):370-373(in Chinese).
- [10] 张秀梅. 食用井水中金属元素分布对肾结石发病的影响[J]. 国外医学:医学地理分册,2015,36(4): 295-297.
Zhang Xiumei. Effect of metal elements distribution in the drinking well water on the occurrence of kidney stones [J]. Foreign Medical Sciences: Section of Medgeography,2015,36(4):295-297(in Chinese).
- [11] 刘文君,王小佺,舒为群,等. 人体所需必要元素与饮水健康[J]. 给水排水,2017,43(10):9-12.
Liu Wenjun, Wang Xiaomao, Shu Weiqun, et al. Essential elements for human body, human health and drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2017,43(10):9-12(in Chinese).
- [12] 舒为群. 健康饮水 中国人平衡膳食的重要组成[J]. 给水排水,2018,44(8):1-3.
Shu Weiqun. Important composition of Chinese balanced diet in healthy drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering,2018,44(8):1-3 (in Chinese).
- [13] 华家,卢金锁,闫涛. 酸碱平衡法对地下水暂时硬度的去除试验研究[J]. 中国给水排水,2016,32(17): 39-42.
Hua Jia, Lu Jinsuo, Yan Tao. Removal of temporary hardness of groundwater using acid-alkali balance method [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32 (17):39-42(in Chinese).



作者简介:卢金锁(1977-),男,甘肃会宁人,博士,教授,研究方向为净水技术及排水系统优化。

E-mail: lujinsuo@xauat.edu.cn

收稿日期:2019-01-08