

# 中国部分城市自来水的总有机碳测定

谷雪蔷, 付守文, 李大为, 森田洋造 (岛津国际贸易(上海)有限公司北京办事处, 北京 100020)

**摘要:** 自来水是城镇居民的主要生活用水来源, 用总有机碳(TOC)方法可快速监测其有机污染情况, 保障人民生活质量。测定了国内13个城市的自来水TOC值, 一定程度上反映了当前国内自来水的有机污染现状。

**关键词:** 总有机碳; TOC; 无机碳; IC; 总碳; TC; 不可吹除有机碳; NPOC

**中图分类号:** X832      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1002-6002(2006)06-0029-03

## TOC Measurement of Tap Water from Some Cities in China

GU Xue-qiang, et al (Shimadzu International Trading(Shanghai) Co., Limited, Beijing Office, Beijing 100020, China)

**Abstract:** Tap water is the main water source of the people who live in cities. The organic contamination situation can be rapidly monitored using TOC method, so as to guarantee the life quality of the people. TOC value of tap water from the 13 cities of China are measured in this paper. To some degree, it can reflect the organic contamination situation of the tap water in China.

**Key words:** Total Organic Carbon; TOC; Inorganic Carbon; IC; Total Carbon; TC; Non-purgeable Organic Carbon; NPOC

目前, 世界上饮用水水质标准, 具有国际权威性的主要有三部, 即世界卫生组织(WHO)的《饮用水水质准则》、欧盟(EC)的《饮用水水质指令》及美国环保局(USEPA)的《国家饮用水水质标准》。各国参考这三种标准, 结合国情, 制定本国的国家饮用水标准。

美国环保局(USEPA)于1998年12月16日发布了两个与环境检测分析相关的法规。一个是《消毒副产品规范》(DBPR, Disinfection Byproducts Rule)<sup>1</sup>, 旨在保护民众免受消毒剂与消毒副产品的伤害。另一个是《暂行提高地表水处理规范》(IESWTR, Interim Enhanced Surface Water Treatment Rule)<sup>11</sup>, 旨在降低饮用水中的细菌污染。然而, 同时实现这两个规范具有相当的难度。存在的问题是, 提高消毒剂用量可以降低水生细菌的危害, 但是提高了消毒副产物的毒害。相反, 低剂量的消毒剂可以降低消毒副产物的毒害, 但提高了细菌的危害。这样, 可行的处理方法既要降低细菌危害, 又要降低消毒副产物的毒害。例如, 氯与自然的有机物质如腐殖酸或棕黄酸反应, 生成消毒副产物三卤甲烷与卤乙酸。如果能在氯化前通过进一步处理(如絮凝或软化), 减少自然有机物, 消毒副产物则会减少。在DBPR与IESWTR文件中, EPA同时指出, 总有机碳TOC是表示饮用水中自然有机物与消毒副产物的含量的参数。

在欧洲, 欧洲经委会国家(EC), 必须满足饮用水指导标准。将TOC作为饮用水的指示参数, 作为异常情况下的警告参数。

日本于2003年4月作出强制规定《日本自来水新标准》, 所有自来水生产设备必须对出口水进行TOC检测, TOC值不得超出5mg/L。

我国现行的国家标准是《生活饮用水卫生标准》(GB5749-85)<sup>2</sup>。依据卫生部1985年制定的这部国家标准, 其中有机污染物仅有两项, 针对目前饮用水源被严重污染的现状, 已经远远不能满足要求。一些有机污染严重、造成居民致癌的水源, 却能符合国家标准。

中华人民共和国建设部于1999年9月28日发布了《饮用净水水质标准》(CJ 94-1999)<sup>3</sup>, 规定了总有机碳TOC的检测标准, 不得超出4mg/L。此标准是饮用净水的水质标准, 适用于以自来水或符合生活饮用水水源水质标准的水为原水, 经深度净化后可直接供给用户饮用的管道供水和灌装水。

中华人民共和国建设部于2005年2月5日发布了城市建设行业标准《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)<sup>4</sup>, 从2005年6月1日起正式实施。规定了与人民生活息息相关的自来水的行业标准。与20年前制定的国家标准相比, 增加了很多有机污染物的项目, 以及耗氧量(COD)。在非

常规检验项目中毒理学指标下,新增加了 TOC 检测项目,要求“无异常变化(试行)”。

与化学耗氧量相比,总有机碳测定是更为先进、快速、准确的技术。COD 测定的是相当于有机物质经强化学氧化剂氧化所需要的氧,使用的强氧化剂通常为重铬酸盐或高锰酸盐。COD 检测耗时长,通常需要 2h,结果重现性差,而且使用的重铬酸盐或高锰酸盐成为环境的严重污染源。而 TOC 检测仅需 4~5min,结果重现性好,不会对环境造成二次污染。

本文对国内部分城市的自来水取样,做了 TOC 测定。取样城市有北京、上海、广州、西安、武汉、石家庄、深圳、长春、兰州、榆林、海口、湛江与乌鲁木齐。样品取样时间为 2005 年 9 月和 10 月。

## 1 方法

### 1.1 仪器与试剂

岛津(Shimadzu)总有机碳分析仪 TOC-V CPH;邻苯二甲酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠均为仪器附送品(NACALAI TESQUE, INC. KYOTO, JAPAN);盐酸(分析纯),磷酸(分析纯),水为蒸馏水再经去离子。

### 1.2 溶液配制

取浓盐酸(37%)50ml,加入 250ml 蒸馏水,混合均匀。即为 2 mol/L 盐酸溶液。将其倒入仪器附件瓶中,置于仪器左侧相应位置。

取浓磷酸(85%)50ml,加入 200ml 蒸馏水,混合均匀。即为 25% (w/w) 磷酸溶液。将其倒入仪器附件瓶中,置于仪器左侧相应位置。

将适量邻苯二甲酸氢钾在 105~120℃ 下干燥约 1 小时,在干燥器内冷却。准确称量 2.125g,溶解后装入 1L 容量瓶中,加蒸馏水到刻度。即为 1000mg/L 的总碳 TC 标准溶液。于 4℃ 冰箱中保存。

将碳酸氢钠预先在硅胶干燥器中干燥 2 小时;碳酸钠预先在 280~290℃ 下干燥约 1 小时,在干燥器内冷却。准确称量碳酸氢钠 3.50g 及碳酸钠 4.41g。溶解后装入 1L 容量瓶中,加蒸馏水到刻度。即为 1000mg/L 的无机碳 IC 标准溶液。于 4℃ 冰箱中保存。

### 1.3 仪器条件

催化剂为普通催化剂;燃烧温度:680℃;载气为高纯氧气,流速 150ml/min;NPOC 加酸量:

1.5%;NPOC 曝气时间为 1.5min;测定项目为 IC 与 NPOC。

### 1.4 实验原理

TOC 检测的原理<sup>[5]</sup>,是将样品中的碳组分氧化成二氧化碳,然后用非色散红外检测器(NDIR, Non-dispersive Infrared)进行检测。得到如图 1 所示的信号峰形,然后对峰面积进行积分,由于峰面积与二氧化碳含量成正比,从而得出碳的含量。

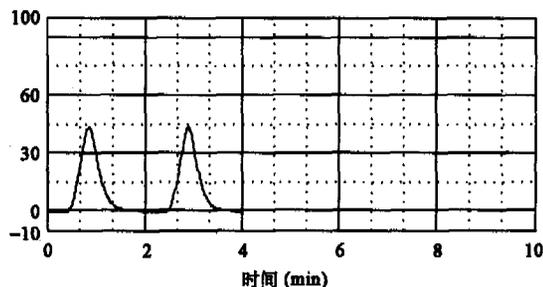


图1 二氧化碳峰形示意图

氧化原理有高温催化燃烧与湿化学法两种。高温催化燃烧是指在高温下,在铂金催化剂存在的情况下,将样品氧化。湿化学法指使用强氧化剂,同时结合紫外光照射与加热,使样品氧化。通常燃烧法具有优良的氧化率,而湿化学法具有优良的检测精度。根据采用的氧化方式不同,TOC 分析仪也对应地分为燃烧法与湿法两种型号。

本文使用燃烧法 TOC 机型,即岛津 TOC-V CPH。

TOC 的测定方法有两种,差减法与不可吹除有机碳 NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) 法。简单地说,差减法是分别测定总碳 TC 与无机碳 IC,然后从总碳中减去无机碳,从而得出总有机碳 TOC。NPOC 法,即将样品中的 IC 预先去除,然后测定样品中的总有机碳 TOC。对于含 TOC 很低的样品(如超纯水),或无机碳 IC 含量远高于总有机碳 TOC 的样品(如自来水),测定 NPOC 会有更好的精度。

对于本文测定的自来水,IC 浓度均远远高于 TOC 浓度,适合使用 NPOC 法。而差减法,由于 TC 与 IC 的测定误差相叠加,得到的 TOC 结果误差较大。

## 2 结果与讨论

将各城市自来水按照总有机碳 TOC 值排序,见表 1。

将各城市自来水按照无机碳 IC 值排序,见表 2。

表1 各城市自来水总有机碳 TOC 排名 mg/L

城市	平行样	测量次数	NPOC	RSD%	平均浓度	
1	西安	1	2	0.4565	2.58	0.46
2	湛江	1	3	0.6096	1.42	0.61
3	乌鲁木齐	1	3	0.7257	2.89	0.78
		2	3	0.8264	5.89	
4	石家庄	1	2	0.8753	2.26	0.87
		2	2	0.8696	1.41	
		3	2	0.8698	1.53	
5	北京	1	2	1.041	3.50	1.04
		2	2	1.002	1.73	
		3	2	1.079	1.93	
6	榆林	1	5	1.284	3.07	1.33
		2	5	1.377	2.34	
		1	3	1.335	1.36	
7	海口	2	3	1.399	1.26	1.38
		3	3	1.396	2.18	
		1	3	2.015	1.99	
8	兰州	2	3	1.852	0.97	1.91
		3	3	1.864	1.30	
		1	3	1.992	0.94	
9	武汉	2	3	2.048	1.98	2.06
		3	3	2.132	1.38	
		1	3	1.989	0.69	
10	深圳	2	3	2.151	1.17	2.07
		1	3	2.660	1.41	
		2	3	2.552	0.79	
11	长春	3	3	2.633	0.95	2.62
		1	3	2.935	0.31	
		1	2	4.624	1.32	
12	广州	2	2	4.639	0.95	2.94
		1	2	4.624	1.32	
		3	2	4.723	0.84	
13	上海	2	2	4.639	0.95	4.66
		1	2	4.624	1.32	
		3	2	4.723	0.84	

从表1可以看出,按 TOC 排序,水质较好的城市依次为西安、湛江、乌鲁木齐、石家庄等,TOC 值均在 1mg/L 以下。水质较差的为武汉、深圳、长春、广州和上海,TOC 值达到 2mg/L 以上。上海的自来水有机污染情况比较严重,在抽查的 13 个城市中,TOC 值为最高,达到 4.7mg/L 左右。

从表2可以看出,按 IC 排序,IC 含量较低的城市为深圳、海口、湛江、上海等,IC 含量较高的为兰州、榆林、北京、石家庄等。在抽查的 13 个城市中,石家庄 IC 值为最高,高达 70mg/L 左右。

可见,中国西北部地区位于水源上游,有机污染少,水质较好,TOC 值普遍较低,但无机碳含量偏高,即水的硬度较高。饮用水的水质硬度高,则含晶体、钙盐较多,长期饮用,人体容易形成泌尿系统结石。

而武汉与上海位于长江的中下游地区,水源情况较差,南方的广州与深圳的水源也较差,TOC 含量明显偏高。上海的自来水水源情况尤其不佳,有机污染相对严重。当饮用水中有机污染物增多时,长期饮用,人体易患癌症。

表2 各城市自来水无机碳 IC 排名 mg/L

城市	平行样	测量次数 n	IC	RSD%	平均浓度	
1	深圳	1	2	6.677	1.09	6.73
		2	2	6.773	1.03	
2	海口	1	2	8.721	0.66	8.83
		2	2	8.784	1.22	
		3	2	8.997	0.61	
3	湛江	1	2	10.64	1.01	10.64
		1	2	14.93	0.33	
4	上海	2	2	15.17	0.75	14.91
		3	2	14.62	1.35	
		1	2	15.87	0.07	
5	广州	1	2	19.52	1.56	15.87
		1	2	19.52	1.56	
6	长春	2	2	20.58	0.52	20.21
		3	2	20.53	0.25	
		1	2	23.78	0.45	
7	西安	1	2	23.78	0.45	23.78
		1	2	24.57	0.96	
		2	2	24.78	1.45	
8	武汉	2	2	24.78	1.45	24.68
		3	2	24.68	0.36	
		1	2	26.60	0.22	
9	乌鲁木齐	2	2	26.60	0.31	26.60
		1	2	36.13	1.05	
10	兰州	2	2	36.23	0.51	36.26
		3	2	36.41	0.25	
		1	2	43.54	0.53	
11	榆林	2	2	43.52	0.07	43.53
		1	2	49.32	0.47	
12	北京	2	2	49.10	0.18	49.25
		3	2	49.32	0.12	
		1	2	70.87	1.35	
13	石家庄	2	2	70.58	0.29	70.51
		2	2	70.58	0.29	
		3	2	70.09	1.78	

另外,TOC 含量较高的水样,IC 含量往往较低。这主要是由于水从上游流到下游的过程中,有机污染逐渐积累。而水中的无机碳很不稳定,流动时间越长,以二氧化碳的形式挥发到空气中越多。

最后声明,自来水样取自最终居民用水点的水龙头,且抽取是随机的。而且各自来水厂的出厂水质量、运输及存贮过程也存在差异。本文可以在一定程度上,反映出当前国内部分城市的自来水有机污染状况。

#### 参考文献:

- [1] Federal Register (联邦法规), December 16, 1998, Volume 63, Number 241, or 40 CFR (Code of Federal Regulations, 联邦认证代码) Parts 9, 141, and 142 or on the Internet at <http://www.epa.gov/OGWDW/mbdp/mbdp.html>
- [2] GB 5749-85. 生活饮用水卫生标准[S].
- [3] CJ 94-1999. 饮用净水水质标准[S].
- [4] CJ/T 206-2005. 饮用净水水质标准[S].
- [5] TOC-V CPH Total Organic Carbon Analyzer User's Manual (TOC-V CPH 总有机碳分析仪用户手册), Shimadzu Corporation (岛津公司), Kyoto, Japan (京都 日本).