

自来水中余氯和亚硝酸盐含量与加热条件的 相关性研究

吴飞¹, 王慧¹, 束晶苇¹, 王安硕¹, 陈文军^{2*}

(1. 安徽医科大学第一临床医学院, 合肥 230032; 2. 安徽医科大学公共卫生学院, 合肥 230032)

摘要: **目的** 研究自来水在不同加热方式下余氯及亚硝酸盐含量的变化, 为人们日常健康饮水提供理论依据。**方法** 根据国家标准 GB 5750.5-2006 和 GB 5750.11-2006, 对管网末梢水在经过不同煮沸时间、不同煮沸次数、煮沸后不同放置时间以及自动开水器及家用电水壶烧开的水中的余氯和亚硝酸盐含量进行检测。**结果** 市政自来水中余氯含量为 0.25 mg/L, 亚硝酸盐含量未检出。自来水在煮沸 1 min 之后余氯含量未检出, 而用家用电水壶烧开的水中余氯为 0.1 mg/L, 煮沸 1 h, 含量达到 3.80 μg/L, 在国家标准限值之下。开水放置 24 h 亚硝酸盐含量达 2.37 μg/L, 继续加热 1 min 后, 含量再次升高达 2.76 μg/L。自来水反复煮沸 8 次后, 亚硝酸盐含量达 3.38 μg/L。自动开水器烧开的自来水中余氯上午偏高, 早上和晚上则未检出; 亚硝酸盐含量在上午和晚上偏低, 在早上含量明显升高。**结论** 市政自来水通过加热, 较高的余氯迅速挥发减少, 而亚硝酸盐含量则会增加。家用电水壶开水中余氯残留较多, 在使用家用电水壶时, 建议电水壶断电后再开盖烧 1 min。取公共场所自动开水器的水时, 尽量避免在用水高峰时取水。

关键词: 自来水; 白开水; 余氯; 亚硝酸盐; 隔夜水; 千滚水

Correlation between residual chlorine and nitrite content in tap water and heating conditions

WU Fei¹, WANG Hui¹, SHU Jing-Wei¹, WANG An-Shuo¹, CHEN Wen-Jun^{2*}

(1. First Clinical Medical College, Anhui Medical University, Hefei 230032, China; 2. School of Public Health, Anhui Medical University, Hefei 230032, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the changes of residual chlorine and nitrite in tap water which was boiled through different ways, in order to give a healthy drinking guidance. **Methods** The residual chlorine and nitrite in the water were detected according to the national standard detection methods (GB 5750.5-2006 and GB 5750.11-2006). Water was divided into several groups which differed from time segments, boiling times and standing time after boiled. The water boiled by automatic water boiler and household water kettle was also detected. **Results** Content of residual chlorine in municipal water was 0.25 mg/L while the nitrite was not found. In the group of tap water which was boiling for 1 min, the concentration of residual chlorine was zero. The chlorine content in the water boiled by household electric kettle was 0.1 mg/L, and reached a high level of 3.8 μg/L after 1 h, which was still under the limitation. The content of residual nitrite reached a high level of 2.37 μg/L after standing of 24 h, and reached 2.76 μg/L after another one-minute boiling. After 8 times of repeated boiling of tap water, the content of nitrite

*通讯作者: 陈文军, 副教授, 主要研究方向为食品分析及功能性食品。E-mail: maozil@sina.com

*Corresponding author: CHEN Wen-Jun, Associate Professor, School of Public Health of Anhui Medical University, Hefei 230032, China. E-mail: maozil@sina.com

reached 3.38 $\mu\text{g/L}$. In the automatic water heater group, the chlorine content in the forenoon was higher than that in the morning and evening, which could not be detected. The residual nitrite in the morning was significantly higher than that in the forenoon and evening. **Conclusion** The concentration of residual chlorine in municipal tap water decreases after heating, while the nitrite increases. The chlorine in household electric kettle group is higher than the other groups, so it is suggested boiling water for another one minute with the cover opened after boiled. When using public automatic water heater, it is suggested to avoid busy hours.

KEY WORDS: tap water; water; residual chlorine; nitrite; overnight water; repeatedly boiling water

1 引言

水是人体必需的营养素。人体补充水分的最好方式是饮用白开水^[1]。近年研究发现,在氯化消毒的水中发现了大量的氯仿等有机氯化物,且所用氯制剂越多,副产物越多^[2],有实验证实这些氯代物对人体具有不同程度的危害作用^[3]。亚硝酸盐广泛存在于土壤、水域及植物中,人类生产活动和自然界的藻类、降雨、野火等都会改变水质^[4,6],导致亚硝酸盐的含量不断上升,我们饮用的自来水来自于这些水体,亚硝酸盐的含量也有可能达到对人体有害的程度^[7]。亚硝酸盐可以通过胎盘进入胎儿体内,有可能致畸致癌^[8],也有文献表明亚硝酸盐与胎儿畸形和结肠癌无关^[9,10]。同时,由于氯气消毒,水中还含有其他很多种消毒副产物,据统计有“三致”作用的副产物有 500 多种^[11,12]。

自来水需要烧开后饮用,高温能使其中的游离氯成分减少^[13],但是加热时间、频率及存放时间与余氯相关性研究未见报道。本研究通过系统设计试验,研究自来水经过不同煮沸方式下余氯含量变化及不同的加热时间、存放时间和加热频率对水中亚硝酸盐的含量的影响。

2 材料与方法

2.1 主要试剂

本实验所用试剂除特别标明,纯度均为分析纯(AR),所用水为 GB/T 6682 规定的二级水。3,3',5,5'-四甲基联苯胺(萨恩化学技术(上海)有限公司);氯化钾、盐酸(GR)、铬酸钾、乙二胺四乙酸二钠(西陇科学股份有限公司);重铬酸钾(天津市光复科技发展有限公司);对氨基苯磺酰胺(上海试剂三厂);盐酸 N-(1-萘)乙二胺(上海化学试剂站);亚硝酸钠(天津市博迪化工有限公司)。

2.2 仪器与设备

722s 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);FC-204 电子天平(上海精密科学仪器有限公司);K17-F622 九阳电水壶(杭州九阳生活电器有限公司);ZK-6S 全不锈钢自动电热开水器(佛山市顺德区陈村镇恒达厨具设备厂)。

2.3 实验方法

2.3.1 自来水及电水壶烧开的白开水中余氯和亚硝酸盐含量测定

用洁净干燥的玻璃瓶接装管网末梢水笼头放出的自来水。分取适量自来水进行余氯和亚硝酸盐测定。

余氯: GB/T 5750.11^[14]《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标 游离余氯 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法》。

亚硝酸盐: GB/T 5750.5^[15]《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标 亚硝酸盐氮 重氮偶合分光光度法》。

2.3.2 不同煮沸时间白开水中余氯和亚硝酸盐含量测定并比较

分取 4 份 1000 mL 自来水分别加热煮沸,自连续冒第一个气泡开始计时,分别加热 1、10、30、60 min,冷却至室温后按照 2.3.1 中方法分别测定余氯和亚硝酸盐。

2.3.3 不同放置时间白开水中余氯和亚硝酸盐含量测定并比较

分取 4 份 200 mL 自来水加热煮沸,自连续冒第一个气泡开始计时,1 min 后停止加热,分别放置 1、2、6、24 h 后按照 2.3.1 中方法测定余氯和亚硝酸盐。

2.3.4 煮沸不同次数白开水中余氯和亚硝酸盐含量测定并比较

分取 4 份 1000 mL 自来水加热煮沸 1 min,倒出其中的 200 mL,用自来水补充满,冷却至室温,再加热煮沸 1 min,再倒出 200 mL 用自来水补满,以此类推,4 份分别加热 1 次、2 次、4 次、8 次后检测余氯和亚硝酸盐含量。

2.3.5 家用电水壶加热白开水中余氯和亚硝酸盐含量测定并比较

用家用电水壶接取自来水,烧到自动跳停,冷却至室温后分别测定余氯和亚硝酸盐含量。

2.3.6 自动电热开水器在全天 3 个不同时间点时开水中余氯和亚硝酸盐含量测定并比较

于早上 7:30、上午 10:30、晚上 19:30 3 个不同时间点在某校教学楼自动电热开水器上分别接取饮用水,测定水中余氯和亚硝酸盐含量并比较。

3 结果与分析

3.1 自来水及不同煮沸方式下水的余氯含量变化

检测自来水及不同煮沸方式下水的余氯含量变化,

见表 1。

表 1 不同煮沸方式自来水中余氯含量($n=6$)
Table 1 Content of residual chlorine in tap water with different boiling ways ($n=6$)

	余氯浓度(mg/L)	
	游离余氯	总余氯
自来水	0.2	0.25
开水器 7:30	≤ 0.0025	≤ 0.0025
开水器 10:30	0.005	0.01
开水器 19:30	≤ 0.0025	0.005
家用电水煲	≤ 0.0025	0.015
煮沸 1 min 及以上	≤ 0.0025	≤ 0.0025

GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》规定,管网末梢水氯含量应该大于等于 0.05 mg/L,自来水中总余氯限值为 0.25 mg/L。实验结果表明合肥市管网末梢水符合标准,水中氯含量能达到抑菌目的^[16]。但是自来水中的余氯同时也有氧化作用,长期饮用余氯超标的水,会导致机体氧化,危害人体健康,因此我们在饮水时应该尽量除去水中用来抑菌的氯成分。用敞口烧杯盛水,电炉加热煮沸 1 min 以后,游离余氯和总余氯均检测不出,小于等于 0.0025 mg/L,表明氯已很好地除去。但检测某高校教学楼公共区自动开水器 3 个时段供水中余氯含量时发现,在早上 7:30、上午 10:30、晚上 19:30 3 个不同时间取的水样测定余氯,上午 10:30 取的水中余氯含量较高,达到 0.01 mg/L。另外两个时间,余氯很少或检测不出。原因可能是不同时段取水的人数不同,上午取水的人数较多,因此开水器内的自来水加热时间不足,余氯残留,而晚上取水人较少,水箱内自来水更新较慢,自来水加热时间充足,余氯挥发更彻底,同理早上的水样因为一晚上加热,余氯含量也相对较小。由此可知,在学校,车站等公共供水区接水时,应避免用水高峰,确保饮用的水经过足够时间的加热。家用电水煲中烧开的水中余氯含量为 0.015 mg/L,原因可能是家用电水煲达到一定温度自动跳停,加热时间不够,从而导致氯挥发不足。同时,家用电水煲为盖盖加热,这也影响了氯的挥发,因此用家用电水煲烧水时,在水沸腾时可以打开盖子再烧 1 min,以利于氯的挥发。

3.2 不同煮沸方式自来水中亚硝酸盐含量

3.2.1 不同煮沸时间白开水中亚硝酸盐含量

不同煮沸时间白开水中亚硝酸盐含量见表 2。由表 2 中可知,随着加热时间的延长,水样中的亚硝酸盐含量逐渐增加,这与沈倩青等^[17]研究结果存在差异。沈倩青等^[17]研究认为,符合国家标准的自来水反复烧开后未检测到亚硝酸盐的存在,即便人为加入一定量的亚硝酸盐,在烧水

过程中其质量也没有发生变化,可能与检测亚硝酸盐含量的方法不同,其选用的检测方法为离子色谱检测(4500i DIONEX)。本实验,自来水煮沸 60 min 时,亚硝酸盐含量明显上升,达到了 3.88 $\mu\text{g/L}$ 。这可能与水中含有一定量的亚硝酸盐有关,随着加热时间的延长,水分挥发增多,导致亚硝酸盐的浓度增大,同时,水中如果含有细菌,尤其是大肠杆菌,加热会使其裂解释放还原酶,使得水中的硝酸盐还原成亚硝酸盐,也导致亚硝酸盐浓度增加^[18]。根据 GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定,包装饮用水的亚硝酸盐含量应小于 5 $\mu\text{g/L}$,虽然实验过程中所有水的亚硝酸盐含量都低于此限值,但随着加热时间的延长,水中亚硝酸盐含量明显增高,由此可知烧水时应适当控制加热时间。

表 2 不同煮沸时间白开水中亚硝酸盐含量($n=6$)
Table 2 Content of nitrite in tap water with different boiling time ($n=6$)

煮沸时间	含量 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 sd
自来水	N.D	—
煮沸 1 min	N.D	—
煮沸 10 min	1.27*	0.29
煮沸 30 min	1.74*	0.34
煮沸 60 min	3.88*# Δ	0.39

注: *各组与自来水组比较, $P < 0.05$;

#煮沸 60 min 组与煮沸 10 min 组比较, $P < 0.05$;

Δ 煮沸 60 min 组与煮沸 30 min 组比较, $P < 0.05$ 。

3.2.2 放置不同时间后白开水中亚硝酸盐含量

煮沸 1 min 后,放置不同时间后白开水中亚硝酸盐含量见表 3。

表 3 煮沸后放置不同时间后白开水中亚硝酸盐含量($n=6$)
Table 3 Content of nitrite in tap water with different standing time after boiled ($n=6$)

煮沸后放置时间	含量 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 sd
自来水	N.D	—
放置 1 h	N.D	—
放置 2 h	N.D	—
放置 6 h	1.53*	0.023
放置 24 h	2.37*#	0.155
放置 24 h 后煮沸 1 min	2.76*# Δ	0.000

注: *各组与自来水组比较, $P < 0.05$;

#各组与放置 6 h 组比较, $P < 0.05$

Δ 放置 24 h 后煮沸 1 min 组与放置 24 h 组比较, $P < 0.05$ 。

由表 3 可知, 煮沸 1 min 后放置不同时间, 亚硝酸盐含量增加。沈倩青等^[17]研究发现, 烧开的水不喝放置 48 h 并不影响水质。而本实验中, 自来水烧开 1 min, 在放置 24 h 后, 亚硝酸盐含量达到 2.37 $\mu\text{g/L}$, 这可能是由于在放置过程中, 水中微生物繁殖增多, 产生更多的亚硝酸盐^[18]。放置 24 h 再次加热煮沸 1 min 后, 浓度再次升高($P < 0.05$), 均在 GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定限值之下。此结果与鲍若晗^[19]的研究结果部分一致。因此, 关于“隔夜水不能喝”的说法具有一定道理, 长期喝“隔夜水”确实不是健康的饮水方式。

3.2.3 不同煮沸次数白开水中亚硝酸盐含量

不同煮沸次数白开水中亚硝酸盐含量见表 4。

表 4 不同煮沸次数白开水中亚硝酸盐含量($n=6$)
Table 4 Content of nitrite in tap water with different times of boiling ($n=6$)

煮沸次数	含量 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 sd
自来水	N.D	—
煮沸 1 次	N.D	—
煮沸 2 次	1.37*	0.179
煮沸 4 次	1.90*#	0.155
煮沸 8 次	3.38*# Δ	0.000
模拟开水器煮沸 1 次	N.D	—
模拟开水器煮沸 2 次	N.D	—
模拟开水器煮沸 4 次	1.21*	0.000
模拟开水器煮沸 8 次	3.61*	0.155

注: *各组与自来水组比较, $P < 0.05$;

#各组与煮沸 2 次组比较, $P < 0.05$;

Δ 煮沸 8 次组与煮沸 4 次组比较, $P < 0.05$;

☆ 模拟开水器煮沸 4 次组与煮沸 4 次组比较, $P < 0.05$ 。

由表 4 可知, 随着煮沸次数的增加, 水中亚硝酸盐含量增加, 其中反复煮沸 8 次之后, 含量达到 3.38 $\mu\text{g/L}$, 说明“千滚水”或“千沸水”中亚硝酸盐含量确实有所增加, 但这种增加并没有超过限值。这种亚硝酸盐升高的作用是因为反复煮沸直接导致的, 还是因为频繁加热导致的水分挥发所致? 为此, 同时设计了一个模拟开水器烧水的实验, 即每次煮沸倒出其中的一部分再用自来水补充完整后再加热。结果发现, 模拟开水器实验中, 亚硝酸盐含量增加明显要低于不补充自来水的几组($P < 0.05$), 模拟实验 8 次煮沸后, 亚硝酸盐含量较单纯反复煮沸 8 次组浓度更高, 但差异无统计学上意义($t=2.39 < t_{0.05,4}$, $P > 0.05$)。由此可知, 在自动开水器烧水过程中, 水会自动补充, 亚硝酸盐含量上升程度较单纯反复煮沸要小。

3.2.4 家用电水壶及不同时间自动开水器中饮用水的亚硝酸盐含量

家用电水壶及不同时间自动开水器中饮用水的亚硝

酸盐含量见表 5。

表 5 家用电水壶及不同时间自动开水器中饮用水的亚硝酸盐含量($n=6$)

Table 5 Content of nitrite in tap water with boiled by automatic water boiler and household water kettle ($n=6$)

加热器具	含量 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 sd
自来水	N.D	—
家用电水壶	1.15	0.064
开水器 7:30	1.08*#	0.157
开水器 10:30	N.D	—
开水器 19:30	N.D	—

注: *开水器 7:30 取水组与自来水组比较, $P < 0.05$

#家用电水壶组与开水器 7:30 取水组比较, $P < 0.05$ 。

由表 5 可知, 自动开水器 3 个不同时间取的水样中亚硝酸盐含量不等, 其中早上 7:30 的样本亚硝酸盐含量要高很多, 其他两个时间取的水样中, 亚硝酸盐含量均检测不出, 含量很低。家用电水壶水中亚硝酸盐含量较之自动开水器早上的水样亚硝酸盐含量高($t=3.937 > t_{0.05,4}$, $P < 0.05$)。原因可能是早上取的自动开水器水样是经过一晚上加热过的, 由表 2 可知, 自来水经过加热的时间越长, 亚硝酸盐含量越高。经过一晚上的不间断加热, 早上取的水样亚硝酸盐含量偏高。这提示我们, 在早上取自动开水器的热水时, 应该先放出前一天的水, 换水重烧后亚硝酸盐含量会降低, 而不应该直接接水饮用。

4 结 论

综上所述, 随着加热时间的延长, 亚硝酸盐含量逐渐增加, 余氯则在煮沸 1 min 之后挥发完全, 所以在烧水时, 建议在自来水煮沸后再打开盖子继续加热 1 min, 既使余氯挥发干净又不增加亚硝酸盐含量。同时, 在早上接自动开水器的水中亚硝酸盐含量较高, 建议在接水前, 放出加热过一夜的陈水, 换水重新煮沸, 降低亚硝酸盐含量。

参考文献

- [1] 中国营养学会. 中国居民膳食指南 2016 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016.
Chinese Nutrition Society. Chinese residents' dietary guidelines 2016 [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2016.
- [2] Wang F, Gao B, Ma D, et al. Reduction of disinfection by-product precursors in reservoir water by coagulation and ultrafiltration [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2016, 23(22): 22914–22923.
- [3] 鲁秀国, 刘汉东. 饮用水氯消毒的危害和控制对策[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2000, 21(3): 24–26.
Lu XG, Liu HD. Harm of chlorine disinfection in drinking water and control measures [J]. J Jishou Univ (Nat Sci Ed), 2000, 21(3): 24–26.
- [4] Delpla I. Variability of disinfection by-products at a full-scale treatment

- plant following rainfall events [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 453–462.
- [5] Hohner AK, Cawley K, Oropeza J, *et al.* Drinking water treatment response following a Colorado wildfire [J]. *Water Res*, 2016, 105: 187–198.
- [6] Goslan EH, Seigle C, Purcell D, *et al.* Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter [J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 1–9.
- [7] 曹会兰. 亚硝酸盐对人体的危害和预防[J]. *微量元素与健康研究*, 2003, 20(2): 57–58.
Cao HL. The harm and prevention of nitrite to human body [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2003, 20(2): 57–58.
- [8] Yang P, Zhou B, Cao WC, *et al.* Prenatal exposure to drinking water disinfection by-products and DNA methylation in cord blood [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 586: 313–318.
- [9] Kogevinas M, Bustamante M, Gracia LE, *et al.* Drinking water disinfection by-products, genetic polymorphisms, and birth outcomes in a European mother-child cohort study [J]. *Epidemiology*, 2016, 27(6): 903–911.
- [10] Villanueva CM, Gracia LE, Bosetti C, *et al.* Colorectal cancer and long-term exposure to trihalomethanes in drinking water: A multicenter case-control study in Spain and Italy [J]. *Environ Health Persp*, 2017, 125(1): 56–65.
- [11] 林勇. 饮用水加氯消毒副产物的危害及去除[J]. *济南职业学院学报*, 2007, (2): 86–88.
Lin Y. Harm and removal of chlorinated disinfection by-products from drinking water [J]. *J Jinan Vocat Coll*, 2007, (2): 86–88.
- [12] Li C, Wang D, Li N, *et al.* Identifying unknown by-products in drinking water using comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry and in silico toxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 535–543.
- [13] Ma S, Gan Y, Chen B, *et al.* Understanding and exploring the potentials of household water treatment methods for volatile disinfection by-products control: Kinetics, mechanisms, and influencing factors [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 509–516.
- [14] GB/T 5750.11-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标[S].
- GB/T 5750.11-2006 Standard examination methods for drinking water-Disinfectants parameters [S].
- [15] GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标[S].
GB/T 5750.5-2006 Standard examination methods for drinking water-Nonmetal parameters [S].
- [16] Zyara AM, Torvinen E, Vejjalainen AM. The effect of chlorine and combined chlorine/UV treatment on coliphages in drinking water disinfection [J]. *J Water Health*, 2016, 14(4): 640–649.
- [17] 沈倩青, 张光明. 饮用水反复烧开对水质的影响[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(5): 128–130, 134.
Sheng QQ, Zhang GM. Effects of drinking water repeated burning on water quality [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 34(5): 128–130, 134.
- [18] 汪洪涛. 饮用水中亚硝酸盐含量的分析[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(12): 134–136.
Wang HT. Analysis of nitrite content in drinking water [J]. *Food Res Dev*, 2011, 32(12): 134–136.
- [19] 鲍若晗. 饮用水中亚硝酸盐的测定与分析[J]. *现代食品*, 2016, (10): 72–74.
Bao RH. Determination and analysis of nitrite in drinking water [J]. *Mod Food*, 2016, (10): 72–74.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



吴飞, 主要研究方向为食品分析及功能性食品。

E-mail: 2730186393@qq.com



陈文军, 副教授, 主要研究方向为食品分析及功能性食品。

E-mail: maozil@sina.com