

# 国内外饮用水余氯限值及监测方法的研究进展

薛荔栋, 朱红霞, 金小伟, 张霖琳, 袁 懋\*

中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012

**摘要:** 新型冠状病毒肺炎疫情期间大规模使用含氯消毒剂, 其残留可能对水环境及人体健康造成影响。我国饮用水水源地质量标准并未设置余氯项目及其浓度限值, 且缺乏统一的余氯现场快速分析方法标准。为公共卫生事件发生期间的水质余氯监测与评价提供参考, 对国内外饮用水标准余氯限值、实验室标准分析方法、现场快速分析方法等进行汇总分析, 结果表明: ①不同国家和地区以及 WHO (World Health Organization, 世界卫生组织) 在饮用水标准中分别设置了出厂水中余氯限值 (范围为 0.1~2.0 mg/L)、管网末梢水中余氯限值 (范围为 0.1~1.8 mg/L) 及饮用水中余氯最大允许浓度 (范围为 4~5 mg/L)。②比色法、容量法因其具有反应迅速且稳定、准确度及精密度较高等优点而成为国内外实验室主要标准或推荐分析方法, 高效液相色谱法检出限最低, 灵敏度最高, 可用于余氯痕量分析。③余氯现场快速分析方法多以比色法为主, 在线监测方法多为电化学方法, 但缺乏统一的标准方法。研究显示, 国外饮用水标准中余氯最大允许浓度为 5 mg/L, WHO 推荐高风险环境下的管网末梢余氯浓度最低为 0.5 mg/L, 建议尽快开展水质余氯现场监测方法标准化研究。

**关键词:** 饮用水; 余氯限值; 监测方法

中图分类号: X832

文章编号: 1001-6929(2020)07-1632-08

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.06.10

## Review of Domestic and Foreign Guideline Values and Monitoring Methods of Residual Chlorine in Drinking Water

XUE Lidong, ZHU Hongxia, JIN Xiaowei, ZHANG Linlin, YUAN Mao\*

State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China

**Abstract:** Chlorine disinfectants were widely used during the coronavirus disease (COVID-19). Water quality and human health might be affected by chlorine residues. Residual chlorine and its guideline value was not set in the quality standards of drinking water sources in China. The lack of result evaluation and standards of field rapid analysis methods were also problems to be solved. In order to provide a reference for monitoring and evaluation of residual chlorine in water in public health events, the domestic and international guideline values, laboratory analysis standards and field rapid analysis methods for residual chlorine in drinking water were summarized. The results showed that: (1) The guideline values of residual chlorine in the distribution systems (0.1-2.0 mg/L) and at the point of delivery (0.1-1.8 mg/L), and the maximum concentration of residual chlorine in drinking water (4-5 mg/L) were set by other countries, regions and WHO. (2) Colorimetric and titrimetric methods were considered as standards or recommended analytical methods for laboratories because of their rapid response, stability, high accuracy and high precision. High performance liquid chromatography (HPLC) could also be applied for trace analysis of residual chlorine due to its low detection limit and high sensitivity. (3) Most field rapid analysis and on-line monitoring methods were colorimetric and electrochemical methods, but there was no uniform standard method. The research showed that the maximum concentration of residual chlorine in drinking water in foreign countries, regions or organizations was 5 mg/L. The recommended minimum concentrations for residual chlorine to point of delivery were 0.5 mg/L in high-risk circumstances. It was suggested to carry out the standardization research on the field monitoring methods of water.

**Keywords:** drinking water; guideline values of residual chlorine; monitoring methods

收稿日期: 2020-03-31 修订日期: 2020-05-28

作者简介: 薛荔栋(1984-), 男, 陕西大荔人, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境监测技术研究, xuelid@cncem.cn.

\* 责任作者, 袁懋(1974-), 男, 吉林公主岭人, 正高级工程师, 博士, 主要从事环境监测技术研究, yuanmao@cncem.cn

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (No.2017ZX07302-001)

Supported by National Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment, China (No.2017ZX07302-001)

我国城市供水、医疗废水、工业废水和生活污水的消毒处理和灭菌主要通过加氯实现。次氯酸钠、次氯酸钙、液氯、氯胺等作为主要的含氯消毒剂,与水经过一定时间的接触,部分被水中可氧化物质消耗,剩余的次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的氯气分子组成游离余氯。若水中含有氨、胺类及氨基酸类氮化物时,还会生成化合余氯。游离余氯和化合余氯统称总余氯。传统的给水处理观念认为,在长距离的给水管网中,只要维持管网末梢的余氯量就可以保证饮用水的安全。统计结果显示,2015年江苏城市生活饮用水游离余氯在出厂水中浓度范围为0.025~1.02 mg/L,末梢水、二次供水的浓度范围为0.0025~1 mg/L,合格率分别为96.98%和96.73%。因市政水厂氯投加量不足,管网末梢余氯挥发、消耗等造成游离余氯浓度低于限值,是国内供水厂出厂水和管网末梢水不合格的主要原因之一<sup>[1-3]</sup>。若余氯量过多,易生成具有致癌等潜在生态毒性的含氯消毒副产物,对人体健康、水生生物及生态环境造成不良影响。因此,不同国家根据本国所用水源的质量、处理方法及管网条件对饮用水中余氯的允许浓度做出了限定<sup>[4-6]</sup>。

新冠肺炎疫情发生后,开展预防性消毒是切断病毒传播通道不可缺少的手段<sup>[7-8]</sup>。《新型冠状病毒肺炎防控方案(第六版)》明确了家庭、医疗机构等特定场所的消毒要求<sup>[9-10]</sup>。含氯消毒剂因消毒效果好、价格较低等原因在疫情发生期间得到了广泛应用。但含氯消毒剂的大量使用可能对地表水环境质量、城镇生活污水处理厂的运行效果造成影响,或引发余氯超标排放产生二次污染。生态环境部针对疫情防控过程可能存在的过度使用含氯消毒剂情形,明确将饮用水水源地环境质量作为监控重点,要求在原来常规监测指标的基础上,增加余氯特征指标监测。截至2020年3月21日,生态环境部组织对饮用水源地开展余氯监测3667次,余氯有检出147次,但浓度均低于自来水厂出水标准(0.3 mg/L)<sup>[11]</sup>。目前我国地表水、地下水相应的环境质量标准中并未设置余氯项目及其浓度限值,且常用的余氯现场快速分析方法缺乏相应标准,难以保证监测数据的可比性及可溯源。文章对国内外饮用水标准中余氯限值、实验室标准分析及现场快速分析方法进行汇总,为今后水质含氯消毒剂允许残留浓度的设置和标准分析方法制定提供参考依据。

## 1 国内外饮用水标准中余氯限值

WHO (World Health Organization, 世界卫生组织)统计汇总了104个国家和地区的饮用水质量标准,其

中66个国家和地区设置了饮用水中余氯的限值(范围为0.1~5.0 mg/L,中位数为0.9 mg/L,32个国家和地区的限值<1 mg/L)<sup>[12-13]</sup>。部分国家、地区或组织的饮用水中余氯标准限值见表1。

### 1.1 WHO

为保证供水安全,WHO《饮用水水质准则》(Guidelines for Drinking-Water Quality, 2017)推荐供水管网余氯浓度 $\geq 0.5$  mg/L (pH<8.0、消毒剂至少接触30 min)<sup>[14]</sup>,管网末梢的最小游离余氯浓度为0.2 mg/L<sup>[15]</sup>。从人类生命周期(70年)患癌风险考虑,WHO将饮用水中余氯最大允许浓度设置为5 mg/L<sup>[16]</sup>。

大多数紧急情况下(如疫情、灾难后),病原体在水中传播是人类健康的最大风险,此时余氯是评价微生物安全性最常用的参数之一。水中游离余氯浓度若超过0.3 mg/L,便足以杀死细菌和大多数病毒。因此,为使水在管道分配过程中不受污染,WHO建议30 min消毒处理后游离余氯应保持在0.4~0.5 mg/L之间,管网末梢余氯浓度在0.2~0.5 mg/L之间,高风险环境下管网末梢余氯浓度应 $\geq 0.5$  mg/L<sup>[17-18]</sup>。

### 1.2 美国

美国CDC (Centers for Disease Control and Prevention, 疾病控制与预防中心)明确了水中需氯量、总氯、结合氯与游离氯的定义,水质安全项目部门(Safe Water System)建议供水管网余氯浓度不应超过2.0 mg/L(加入含氯消毒剂30 min后,该浓度可确保水中无异味),如家庭储水余氯浓度应至少保持在0.2 mg/L(加入含氯消毒剂24 h后)<sup>[19]</sup>。

美国国家饮用水基本条例(National Primary Drinking Water Regulations, 2009)规定饮用水中余氯(以Cl<sub>2</sub>计)浓度限值为4 mg/L<sup>[20]</sup>。

### 1.3 欧盟

鉴于各成员国相关准则不同,水源水质不同,欧盟《饮用水指令》(Drinking Water Directive, 98/83/EC)并未要求消毒或在配水系统中维持残留消毒剂<sup>[21]</sup>。各成员国中,奥地利、丹麦、法国和荷兰规定取自地表水(不包括地下水)的供水必须要进行消毒,葡萄牙、西班牙、德国、奥地利要求在配水系统维持残留含氯消毒剂,比利时、芬兰、法国、爱尔兰、卢森堡及瑞士等国家规定了供水厂出水余氯浓度<sup>[22]</sup>。

### 1.4 英国

英国《供水(水质)条例实施指南》[Guidance on the Implementation of the Water Supply (Water Quality), 2016]要求所有供水都要消毒,但未专门规定残留消毒剂浓度。英国鼓励在线监测,如发现存在

表1 饮用水中余氯限值汇总

Table 1 Summary of guideline values of residual chlorine in drinking water

国家、地区或组织	残留消毒剂指标	供水厂出厂水中限值/(mg/L)	管网末梢水中限值/(mg/L)	饮用水中最大允许浓度/(mg/L)
WHO	氯	$\geq 0.5$ (pH<8.0、消毒剂至少接触 30 min)	$\geq 0.2$	5
美国	游离氯	管网 $\leq 2.0$ (消毒剂接触 30 min); 家庭储水 $\geq 0.2$ (消毒剂接触 24 h)	—	4
欧盟	氯	—	—	—
奥地利	游离氯	0.3~0.5	<0.3	—
德国	游离氯	—	>0.1	—
葡萄牙	氯	—	0.2	—
西班牙	游离氯	—	0.2~0.8(取决于 pH)	—
	化合氯	—	1.0~1.8(取决于 pH)	—
比利时	游离氯	0.2	—	—
芬兰	总氯	<1.0	—	—
法国	游离氯	0.1	—	—
爱尔兰	游离氯	0.2~0.5	—	—
卢森堡	游离氯	<0.25	—	—
瑞士	游离氯	$\leq 0.1$	—	—
英国	未专门规定剩余消毒剂浓度	—	—	—
加拿大	联邦没有设立统一的饮用水中氯浓度的参考标准	—	—	—
澳大利亚	总氯	—	—	5
中国	游离余氯《生活饮用水卫生规范》(2001)	$\geq 0.3$	$\geq 0.05$	—
	游离余氯《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)	$\geq 0.3$	$\geq 0.05$	—

风险可增加监测频率<sup>[23]</sup>。

### 1.5 加拿大

加拿大供水系统中的游离氯浓度范围为 0.04~2.0 mg/L,但并未对余氯浓度作统一要求,大部分管辖区根据自身情况制定最低游离余氯浓度.由于缺乏相应毒性数据,加拿大联邦饮用水委员会(Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water)建议应根据系统的具体情况来确定余氯浓度,以确保消毒的有效性并尽量减少副产物的形成<sup>[24]</sup>。

### 1.6 澳大利亚

《澳大利亚饮用水指南》(Australian Drinking Water Guidelines 6, 2011)推荐两种不同类型的限值,一种为健康相关的限值,即水质浓度不会对人体健康造成任何重大风险.另一种为感官限值,即水质浓度与消费者对水体的接受程度相关(如外观、味道和气味等).基于健康考虑,澳大利亚饮用水总氯的最大允许浓度为 5 mg/L,氯在饮用水中的气味阈值约为 0.6 mg/L<sup>[25]</sup>。

### 1.7 中国

我国《生活饮用水卫生规范》(2001)<sup>[26]</sup>规定了游离余氯的限值,即消毒剂与水接触 30 min 后应不低于 0.3 mg/L,管网末梢水应不低于 0.05 mg/L.我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)<sup>[27]</sup>参考了《生活饮用水卫生规范》(2001),设置了水质活性氯指标,限值为 0.01 mg/L.

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)<sup>[28]</sup>中规定:消毒剂与水接触时间 $\geq 30$  min 情况下,氯气及游离氯制剂(游离氯)出厂水中限值为 4 mg/L,游离余氯浓度应 $\geq 0.3$  mg/L,管网末梢水中游离余氯浓度应 $\geq 0.05$  mg/L.

## 2 国内外水质余氯分析方法

### 2.1 实验室标准或推荐分析方法

WHO 主要推荐分析方法有比色法(检出限为 0.01 mg/L,以游离氯计)、离子色谱法(检出限为 0.2 mg/L)、4-溴乙酰苯胺柱前衍生-高效液相色谱法(检

出限为 0.000 01 mg/L)<sup>[15,29]</sup>。

美国 EPA 推荐 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)比色法、丁香醛连氮比色法、安培法、碘量法等分析方法用于测定饮用水中的游离氯、结合氯及总氯。《总余氯的测定 DPD 比色法》[Chlorine, Total Residual (Spectrophotometric, DPD), method 330.5, 1978]用于测定天然水和处理后水中的氯(测量范围为 0.2~4 mg/L);安培滴定法技术要求较高;碘量法灵敏度低于安培法,适用于测量总氯浓度>0.1 mg/L 水样<sup>[24]</sup>。其他方法还包括 APHA (American Public Health Association, 美国公众健康协会)的银量滴定法(Argentometric method, APHA Method 4500-Cl-B, 2005)方法,其最低检出浓度约为 0.04 mg/L<sup>[30]</sup>。

加拿大、澳大利亚主要参考美国 EPA 推荐方法,包括安培滴定法(Amperometric titration method, APHA Method 4500-Cl PART D, 2012),DPD 亚铁滴定分析法(DPD Ferrous titrimetric method, APHA Method 4500-Cl PART F, 2012)和 DPD 比色法(DPD Colorimetric method, APHA Method 4500-Cl PART G, 2012),上述方法受干扰影响,其复杂性、灵敏度、精密度和准确度各不相同<sup>[25]</sup>。此外,还有 ISO (International Organization for Standardization, 国际标准化组织)批准的游离氯和总氯的测试方法,包括 DPD 滴定法(Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, ISO 7393-1, 1985)、DPD 比色法(Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, ISO 7393-2, 2017)及碘量滴定法(Iodometric titration method for the determination of total chlorine, ISO 7393-3, 1990)<sup>[31-32]</sup>。

我国《生活饮用水卫生规范》(2001)<sup>[26]</sup>游离性余氯推荐分析方法主要有 3 种:①DPD 分光光度法(最低检测质量浓度为 0.01 mg/L),适用于氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中游离余氯和各种形态的化和余氯的测定。②3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法(最低检测质量浓度为 0.005 mg/L),适用于氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中总余氯及游离余氯的测定。③丁香醛连氮分光光度法(最低检测质量浓度为 0.05 mg/L),适用于氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中游离余氯的测定。《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T 5750.11—2006)<sup>[33]</sup>游离余氯指标及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)活性氯指标推荐分析方法均以上述方法为参考依据。此外,原环境保护部于 2010 年发布了《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)<sup>[34]</sup>、《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)<sup>[35]</sup>两个标准方法。

国内外饮用水中余氯标准分析方法检出限及测定范围见表 2。比色法和容量法因其具有反应迅速、现象明显、生成物较为稳定、准确度和精密度高等优点,在许多国家、地区或组织被推荐为主要余氯测定方法<sup>[38]</sup>。

## 2.2 水质余氯现场快速分析方法及在线监测分析方法

水质余氯现场快速分析方法及在线监测分析方法以比色法、容量法、电化学法为主(见表 3),上述方法能满足余氯快速分析的要求,在现场监测中有较好的适用性。

### 2.2.1 比色法

WHO 推荐的余氯现场快速分析方法是 DPD 指示剂法,此外还有现场比色计法,测定范围为 0.2~1 mg/L<sup>[17-18]</sup>。美国 CDC 现场快速分析余氯的推荐方法主要包括池试剂盒、彩色轮试剂盒、数字比色计等,上述方法均通过颜色强度变化确定余氯浓度。其中,池试剂盒适用于总氯的测定;彩色轮试剂盒使用粉末或片剂 DPD,可用于测定游离氯或总氯,测定范围为 0~3.5 mg/L;数字比色计可自动读取游离氯或总氯的残留浓度,测定范围为 0~4 mg/L<sup>[19,39,43]</sup>。加拿大主要推荐 DPD 比色法现场快速测定水中游离氯(0.02~20 mg/L)或总氯(0~4.5 mg/L)<sup>[24]</sup>。

我国《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)现场测定分光光度法适用于测定水中的游离氯和总氯,检出限为 0.04 mg/L,测定下限为 0.16 mg/L<sup>[35]</sup>。

马小茹等<sup>[40]</sup>依据分光光度法,运用顺序流动注射分析技术,设计了一种新的顺序定量环注射分析法来测定水中余氯。该方法检出限为 0.004 mg/L,适合于室外检测,如自来水厂、供水管网等水中余氯的在线监测。

### 2.2.2 容量法、电化学法

加拿大在线余氯监测仪器原理一般基于安培滴定法或氧化还原方法。基于 DPD-FAS(硫酸亚铁铵)法的数字滴定仪可用于现场测定氯浓度,测定范围为 0.01~3.0 mg/L<sup>[24]</sup>。

JIN 等<sup>[41]</sup>开发的基于安培检测器的小型化流动注射仪器用于环境水样中余氯的现场测定,检出限为 0.05 mg/L,测定上限为 5 mg/L。目前,商品化的现场电化学余氯检测仪多以库仑分析法制成。Mehta 等<sup>[42]</sup>设计的现场余氯测定传感器对游离性余氯的监

表2 饮用水中余氯标准分析方法汇总

Table 2 Summary of standard analytical methods for residual chlorine in drinking water

方法种类	国家、地区或组织	方法名称	方法依据	检出限或测定范围	方法优缺点及适用情况
比色法	WHO	比色法	Guidelines for Drinking-Water Quality <sup>[15]</sup>	检出限为 0.01 mg/L(以游离氯计)	应用广泛,准确度和精密度较高,检出限普遍较容量法低,可适用于地表水、工业废水、医疗废水、生活污水中余氯的测定.易受干扰物质影响,不适用于较混浊或色度较高的水样
	美国	DPD 比色法	SM 4500-Cl G <sup>[36]</sup>	0.010 mg/L	
		丁香醛连氮比色法	US EPA 330.5 <sup>[24]</sup>	0.2~4 mg/L	
	加拿大	DPD 比色法	SM 4500-Cl H <sup>[36]</sup>	0.1 mg/L(以游离氯计)	
	中国	N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法	ISO 7393-2 <sup>[32]</sup>	0.000 4~0.07 mmol/L(以总氯计)	
			《生活饮用水卫生规范》(2001) <sup>[26]</sup>	最低检测质量浓度为 0.01 mg/L	
		3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法	GB/T 5750.11—2006 <sup>[33]</sup>	最低检测质量浓度为 0.01 mg/L	
			《生活饮用水卫生规范》(2001) <sup>[26]</sup>	最低检测质量浓度为 0.005 mg/L	
	丁香醛连氮分光光度法	GB/T 5750.11—2006 <sup>[33]</sup>	最低检测质量浓度为 0.005 mg/L		
	《生活饮用水卫生规范》(2001) <sup>[26]</sup>	最低检测质量浓度为 0.05 mg/L			
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 <sup>[35]</sup>	采用 10 mm 比色皿,检出限为 0.03 mg/L,测定范围为 0.12~1.50 mg/L,均以 Cl <sub>2</sub> 计;采用 50 mm 比色皿,检出限为 0.004 mg/L,测定范围为 0.016~0.20 mg/L,均以 Cl <sub>2</sub> 计			
容量法	美国	DPD 亚铁滴定法	SM 4500-Cl F <sup>[37]</sup>	0.018 mg/L	
		碘量滴定法	SM 4500-Cl I <sup>[36]</sup>	1 mg/L(以总氯计)	
	加拿大	DPD 滴定法	EPA 330.3 <sup>[24]</sup>	0.1 mg/L(以总氯计)	
		碘量滴定法	ISO 7393-1 <sup>[31]</sup>	0.000 4~0.07 mmol/L(以总氯计)	
	中国	水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	ISO 7393-3 <sup>[31]</sup>	0.01~0.21 mmol/L	
HJ 585—2010 <sup>[34]</sup>	检出限为 0.02 mg/L,测定范围为 0.08~5.00 mg/L,均以 Cl <sub>2</sub> 计				
电化学法	美国	安培法	SM 4500-Cl E <sup>[37]</sup>	0.010 mg/L(以总氯计)	操作简便,灵敏度较高,检出限较低,具有较好的选择性和重现性
离子色谱法	WHO	离子色谱法	Guidelines for Drinking-Water Quality <sup>[15]</sup>	0.2 mg/L	操作简便、安全,分析速度较快,检出限较高
高效液相色谱法	WHO	4-溴乙酰苯胺柱衍生-高效液相色谱法	Guidelines for Drinking-Water Quality <sup>[15]</sup>	0.000 01 mg/L	检出限最低,灵敏度高,但操作及维护成本高,可应用于痕量分析

测范围为 0.01~0.06 mg/L. Kishioka 等<sup>[44]</sup> 尝试用阴极电位阶跃库仑分析法测定游离性余氯浓度,并成功扩展了余氯的检测范围.

### 2.3 不同分析方法比较

目前国内外水质余氯实验室标准或推荐分析方法以比色法、容量法为主.比色法常用显色剂主要有 DPD、丁香醛连氮、3,3',5,5'-四甲基联苯胺等.其中,DPD 比色法是目前应用最广泛的方法,适用于地表水、工业废水、医疗废水、生活污水等不同水质类型游

离氯和总氯的测定.受显色反应因素限制,该方法并不适用于测定较混浊或色度较高的水样.容量法主要有 DPD 碘量法、DPD 亚铁滴定法,检出限较比色法略高,测定范围略宽于比色法,仅适用于工业废水、医疗废水、生活污水中高浓度余氯的测定.上述方法测定过程中干扰物质均为其他氯化物(二氧化氯、一氯胺)、氧化锰、六价铬及其他氧化物,可通过相应方法进行去除<sup>[34-35]</sup>.所用仪器及设备简单易操作,检测结果具有较好的准确性和重现性.

表3 水质余氯现场快速分析方法汇总

Table 3 Summary of field rapid analysis methods for residual chlorine in water

方法种类	方法名称	方法依据	检出限或测定范围/(mg/L)	方法优缺点及适用情况
比色法	池试剂盒 <sup>[19,39]</sup>	CDC		在现场测试中应用广泛,快速、便捷,检出限高,多为半定量方法,误差较大
	彩色轮试剂盒 <sup>[19,39]</sup>	CDC	0~3.5	
	DPD 指示剂法 <sup>[17-18]</sup>	WHO	0.2~1	
	数字比色计 <sup>[19,39]</sup>	CDC	0~4	
	DPD 比色法 <sup>[24]</sup>	Health Canada	0.02~20(以游离氯计)、0~4.5(以总氯计)	
	DPD 现场测定分光光度法	HJ 586—2010 <sup>[35]</sup>	0.04	
	顺序定量环注射分析法	马小茹等 <sup>[40]</sup>	0.004	
容量法	DPD-FAS(硫酸亚铁铵)法的数字滴定仪	Health Canada <sup>[24]</sup>	0.01~3.0	适用于余氯在线监测
电化学法	基于安培检测器的小型化流动注射仪器	JIN 等 <sup>[41]</sup>	0.05	适用于余氯在线监测
	余氯测定传感器	Mehta 等 <sup>[42]</sup>	0.01~0.06	

电化学法检出限与容量法相似,操作更为简便,具有较高的灵敏度,适用于不同水质类型余氯的测定。水样的温度和 pH 变化会影响测定结果的准确度,可通过温度补偿和添加 pH 缓冲液来克服上述因素的影响。离子色谱法分析速度较快,但检出限较高(0.2 mg/L)。高效液相色谱法在现有水质余氯分析方法中检出限最低,为0.000 01 mg/L,灵敏度最高,可应用于痕量分析,但对人员、仪器、操作及维护的要求较高。

当水中含有机物或其他还原性无机物时,余氯易分解而消失,因此最好在采样现场进行测定。在实验室方法基础上发展而来的现场快速试剂盒或比色计法,检出限相对实验室分析方法较高,对于低浓度余氯难以做到准确定量;测定范围较实验室分析方法更宽,适用于不同类型水样的余氯现场快速测定。以传感器法、库仑法为原理的在线监测方法因其所用设备简单、分析速度快,选择性和重现性较好,在饮用水、医疗污水等水质余氯在线监测中得到广泛应用。

### 3 结论与建议

a) 余氯作为指示饮用水微生物状况,监控消毒效果的重要指标,不同国家和地区以及 WHO 在饮用水标准中分别设置了供水厂出厂水中余氯限值(范围为0.1~2.0 mg/L)、管网末梢水中余氯限值(范围为0.1~1.8 mg/L)及饮用水中余氯最大允许浓度(范围为4~5 mg/L)。在疫情、灾害等高风险环境下,WHO 推荐管网末梢的余氯浓度应 $\geq 0.5$  mg/L。建议可参考现有国内外饮用水标准中余氯浓度限值,开展水质含氯消毒剂相关毒性实验研究,以准确评价公共卫生事件发生期间的饮用水水质,保障饮用水安全。

b) 国内外水质余氯的标准或推荐分析方法以实验室分析方法为主,包括容量法、比色法、安培法、离子色谱法、高效液相色谱法等。其中,比色法、容量法因其具有反应迅速、稳定、准确度及精密度较高等优点而被广泛应用。高效液相色谱法在现有水质余氯分析方法中检出限最低,灵敏度高,可应用于痕量分析。

c) 疫情防控期间水质余氯监测多以现场快速分析或在线监测方法为主。目前现场快速分析方法多以比色法为主,在线监测方法多为电化学方法,但目前缺乏统一的方法标准作为依据,且现场监测缺乏相应的校正方法及质控措施,长时间使用后可能存在测定误差;加之现场环境条件复杂,不同的水质条件对测定结果存在影响,使得监测结果的准确性难以保证。建议进一步开展水质余氯现场快速分析方法及在线监测方法的标准化研究,规范并指导水质余氯现场监测工作。

#### 参考文献(References):

- [1] 费娟,郑浩,于洋,等.2015年江苏省城市生活饮用水水质现状调查[J].现代预防医学,2017,44(11):2093-2096.  
FEI Juan, ZHENG Hao, YU Yang, et al. Investigation on the quality of drinking water in Jiangsu, 2015 [J]. Modern Preventive Medicine, 2017, 44(11): 2093-2096.
- [2] 周金华,钟巍,黄仁德,等.2013—2018年广州市穗北水厂水质监测结果分析[J].现代预防医学,2019,46(11):2081-2084.  
ZHOU Jinhua, ZHONG Yi, HUANG Rende, et al. Drinking water quality of Suibei water plant in Guangzhou, 2013-2018 [J]. Modern Preventive Medicine, 2019, 46(11): 2081-2084.
- [3] 潘锋,孙言凤,刘俊玲.武汉市2015—2017年城市生活饮用水水质监测结果分析[J].中国卫生检验杂志,2019,29(14):1770-1772.

- PAN Feng, SUN Yanfeng, LIU Junling. Monitoring results analysis of drinking water in urban area of Wuhan during 2015-2017 [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(14): 1770-1772.
- [4] 崔月娟, 员建, 苑宏英, 等. 饮用水中氯消毒的应用及存在的主要问题 [J]. 四川环境, 2012, 31(1): 104-108.
- CUI Yuejuan, YUAN Jian, YUAN Hongying, *et al.* Application of chlorine disinfection in drinking water and its problems [J]. Sichuan Environment, 2012, 31(1): 104-108.
- [5] 李蓓蓓, 施江焕. 饮用水中余氯检测方法的应用研究 [J]. 中国测试, 2014, 40(6): 45-48.
- LI Beibei, SHI Jianghuan. Research on testing method of residual chlorine in drinking water [J]. China Measurement & Test, 2014, 40(6): 45-48.
- [6] 刘俊萍, 于建全, 李青松, 等. 浙江省 H 市供水系统消毒副产物及其健康风险评估 [J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5302-5307.
- LIU Junping, YU Jianquan, LI Qingsong, *et al.* Disinfection by-products and the relevant health risk in the water supply system in H City of Zhejiang Province [J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5302-5307.
- [7] 国家卫生健康委员会. 新型冠状病毒肺炎防控方案 (第五版) [EB/OL]. 北京: 国家卫生健康委员会, 2020-02-21 [2020-03-25]. <http://www.nhc.gov.cn/xcs/zhengcwj/202002/a5d6f7b8c48c451c87dba14889b30147.shtml>.
- [8] 吴仁人, 周伟坚. 应合理使用消毒剂 避免造成环境危害 [N/OL]. 北京: 中国环境报, 2020-02-24 [2020-03-25]. [http://epaper.cnnews.com.cn/html/2020-02/24/node\\_4.htm](http://epaper.cnnews.com.cn/html/2020-02/24/node_4.htm).
- [9] 国家卫生健康委员会. 新型冠状病毒肺炎防控方案 (第六版) [EB/OL]. 北京: 国家卫生健康委员会, 2020-03-07 [2020-03-25]. <http://www.nhc.gov.cn/jkj/s3577/202003/4856d5b0458141fa9f376853224d41d7.shtml>.
- [10] 中国疾病预防控制中心. 中国疾病预防控制中心关于印发新型冠状病毒肺炎防控方案相关技术文件的通知 [EB/OL]. 北京: 中国疾病预防控制中心官网, 2020-03-09 [2020-03-25]. [http://www.chinacdc.cn/jkzt/crb/zl/szkb\\_11803/jszl\\_11815/202003/t20200309\\_214241.html](http://www.chinacdc.cn/jkzt/crb/zl/szkb_11803/jszl_11815/202003/t20200309_214241.html).
- [11] 生态环境部. 生态环境部通报全国医疗废物、医疗废水处置和环境监测情况 [EB/OL]. 北京: 生态环境部, 2020-03-23 [2020-03-25]. [http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk15/202003/t20200323\\_770227.html](http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk15/202003/t20200323_770227.html).
- [12] US Environmental Protection Agency. Drinking water criteria document for chlorine, hypochlorous acid and hypochlorite ion (draft) [M]. Cincinnati: Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Drinking Water, U. S. Environmental Protection Agency, 1992.
- [13] World Health Organization. A global overview of national regulations and standards for drinking-water quality [M]. Geneva: World Health Organization, 2018.
- [14] World Health Organization. Water, sanitation, hygiene and waste management for COVID-19 [EB/OL]. Geneva: World Health Organization, 2020-03-03 [2020-03-17]. <https://www.who.int/publications-detail/water-sanitation-hygiene-and-waste-management-for-covid-19>.
- [15] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum [M]. Geneva: World Health Organization, 2017.
- [16] THOMPSON T, FAWELL J, KUNIKANE S, *et al.* Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management [M]. Geneva: World Health Organization, 2007.
- [17] WISNER B, ADAMS J. Environmental health in emergencies and disasters: a practical guide [M]. Geneva: World Health Organization, 2002.
- [18] REED B, SHAW R, CHATTERTON K. Technical notes on drinking-water, sanitation and hygiene in emergencies [M]. Loughborough, UK: World Health Organization (WHO), Water, Engineering and Development Centre (WEDC), 2013.
- [19] Centers for Disease Control and Prevention. Chlorine residual testing fact sheet [EB/OL]. Atlanta, US: Centers for Disease Control and Prevention, Safe Water System Project, 2014-07-17 [2020-03-17]. <https://www.cdc.gov/safewater/chlorine-residual-testing.html>.
- [20] US Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations: stage 1 and 2 disinfectants and disinfection byproducts rules [S]. Washington DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2009.
- [21] European Commission. Synthesis report on the quality of drinking water in the EU examining the member states' reports for the period 2008-2010 under Directive 98/83/EC [R]. Brussels: European Commission, 2014.
- [22] 赵文超. 国外对剩余消毒剂及消毒副产物的规定 [J]. 给水排水, 2000, 26(11): 25-27.
- ZHAO Wenchao. EU guideline on residue and byproducts of disinfectors in water [J]. Water & Waste Water Engineering, 2000, 26(11): 25-27.
- [23] Drinking Water Inspectorate. Guidance on the implementation of the water supply (water quality) regulation 2016 (as amended) in England and the water supply (water quality) regulation (wales) 2018; Part 4-monitoring of water supplies [EB/OL]. London, UK: Drinking Water Inspectorate, 2020-04-02 [2020-06-04]. [http://www.dwi.gov.uk/stakeholders/guidance-and-codes-of-practice/wswq/index.html](http://www.dwi.gov.uk/stakeholders/guidance-and-codes-of-practice/ wswq/index.html).
- [24] Health Canada. Guidelines for canadian drinking water quality: guideline technical document-chlorine [M]. Ottawa, Ontario: Water, Air and Climate Change Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, 2009.
- [25] National Health and Medical Research Council. Australian drinking water guidelines 6 2011 version 3.5 [M]. Canberra: National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, 2018.
- [26] 卫生部. 生活饮用水卫生规范 [S]. 北京: 卫生部, 2001.
- [27] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [28] 卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [29] World Health Organization. Chlorine in drinking-water [M].

- Geneva; World Health Organization, 2003:1-4.
- [30] American Society of Testing Materials. Standard test method for residual chlorine in water; annual book of ASTM standards Vol.11.01 [S]. West Conshohocken, PA; American Society of Testing Materials, 2006.
- [31] International Organization for Standardization. List of ICS fields; 13.060.50 examination of water for chemical substances [S]. Geneva; International Organization for Standardization, 2006.
- [32] International Organization for Standardization. ISO 7393-2: 2017 water quality-determination of free chlorine and total chlorine. Part 2; colorimetric method using N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine, for routine control purposes [S]. Geneva; International Organization for Standardization, 2017.
- [33] 卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.11—2006 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [34] 环境保护部. HJ 585—2010 水质 游离氯和总氯的测定 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [35] 环境保护部. HJ 586—2010 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 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [36] American Public Health Association ( APHA ), American Water Works Association ( AWWA ), Water Environment Federation ( WEF ). Standard methods for the examination of water and wastewater [ M ]. 21st edition. Washington DC; American Public Health Association, 2005.
- [37] American Public Health Association ( APHA ), American Water Works Association ( AWWA ), Water Environment Federation ( WEF ). Standard methods for the examination of water and wastewater [ M ]. 20th edition. Washington DC; American Public Health Association, 1998.
- [38] 李亚红, 周箐, 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 ): 496-504.  
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 ): 496-504.
- [39] U S Environmental Protection Agency. Analytical methods approved for drinking water compliance monitoring under the disinfection byproduct rules [ EB/OL ]. Washington DC; U. S. Environmental Protection Agency, 2019: 01-28 [ 2020-03-20 ]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi? Dockey=P100WD1L.txt>.
- [40] 马小茹, 洪陵成, 李文. 基于顺序定量环注射的水中余氯测定方法探讨 [ J ]. 人民长江, 2013, 44( 3 ): 78-80.  
MA Xiaoru, HONG Lingcheng, LI Wen. Determination method of residual chlorine in water by quantitative sequential injection [ J ]. Yangtze River, 2013, 44( 3 ): 78-80.
- [41] JIN J, SUZUKI Y, ISHIKAWA N, *et al.* A miniaturized fia system for the detrmination of residual chlorine in environmental water samples [ J ]. Analytical Sciences, 2004, 20: 205-207.
- [42] MEHTA A, SHEKHAR H, HYUN SH, *et al.* Micromachined electrochemical sensor for free chlorine monitoring in drinking water [ J ]. Water Science and Technology, 2006, 53( 4/5 ): 403-410.
- [43] 赵志萍, 王珮. TMB 余氯快速测试盒的实验研制 [ J ]. 环境卫生学杂志, 2014, 4( 3 ): 310-312.  
ZHAO Zhiping, WANG Pei, Research on TMB Residual Chlorine Rapid Test Kit [ J ]. Journal of Environmental Hygiene, 2014, 4( 3 ): 310-312.
- [44] KISHIOKA S, KOSUGI T, YAMADA A. Electrochemical determination of a free chlorine residual using cathodic potential-step chronocoulometry [ J ]. Electroanalysis, 2005, 17( 8 ): 724-725.

(责任编辑:张蕊)