第 27卷第 1期
2007年 1月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol 27, No. 1
Jan., 2007

塔春红,王丽莎,胡洪营,等. 2007. 二氧化氯消毒前后污水毒性的变化及消毒条件的影响[J]. 环境科学学报, 27(1): 124 - 128
Ta C H, Wang L S, Hu H Y, *et al* 2007. Change in genotoxicity of wastewater after chlorine dioxide disinfection and the influence of disinfection conditions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(1): 124 - 128

二氧化氯消毒前后污水毒性的变化及消毒条件的影响

塔春红[1,2],王丽莎[1],胡洪营[1,*],张彤[1],藤江幸一[3]

1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084
2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院环境工程系,北京 100083
3. 日本丰桥技术科学大学生态工程系,日本爱知县丰桥市

收稿日期: 2006-04-25 **录用日期**: 2006-11-23

摘要:采用发光细菌试验和 *umu*试验,分别考察了二氧化氯投加量和反应时间对污水二氧化氯消毒后急性毒性和遗传毒性变化的影响. 结果表明,随着二氧化氯消毒剂投加量的增加,消毒后水样的急性毒性不断增大,但遗传毒性逐渐减小后趋于稳定. 随着反应时间的延长,二氧化氯的消耗量不断增大,消毒后水样的急性毒性先增大后减小,遗传毒性逐渐减小后趋于稳定. 由于消毒条件对污水急性毒性和遗传毒性有着不同的影响,说明污水中产生急性毒性和产生遗传毒性的物质不同,对于某一种污水,通过控制消毒条件可以使消毒后污水的急性毒性和遗传毒性都较低.

关键词:污水再生利用; 二氧化氯消毒; 急性毒性; 遗传毒性; 发光细菌毒性测试; *umu*试验

文章编号: 0253-2468(2007)01-0124-05 **中图分类号**: X171.5 **文献标识码**: A

Change in genotoxicity of wastewater after chlorine dioxide disinfection and the influence of disinfection conditions

TA Chunhong[1,2], WANG Lisha[1], HU Hongying[1,*], ZHANG Tong[1], KOICHI Fujie[3]

1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084
2. Department of Environment, School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083
3. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan

Received 25 April 2006; **accepted** 23 November 2006

Abstract: The effects of chlorine dioxide dosage and reaction time on the acute toxicity and genotoxicity of wastewater after chlorine dioxide disinfection were studied using photobacterium bioassay and *umu* test. The experiment results showed that with the increase in chlorine dioxide dosage, the acute toxicity increased, but the genotoxicity decreased and then became stable. With the increase in reaction time, the acute toxicity increased to a peak and then decreased, but the genotoxicity decreased and then tended to be stable. Because the effects of disinfection conditions on wastewater acute toxicity and genotoxicity are quite different, it was considered that the substance contained in the wastewater with acute toxicity and the substance with genotoxicity were different, and there was a range of disinfection conditions to make both the acute toxicity and the genotoxicity low.

Keywords: wastewater reuse; chlorine dioxide disinfection; acute toxicity; genotoxicity; photobacterium bioassay; *umu* test

1 引言(Introduction)

污水再生利用是一条成本低、见效快的解决我国缺水问题的有效途径. 消毒处理在保障再生水卫生学安全方面具有重要意义,但传统的氯消毒产生的副产物可能带来生态安全方面的负面效应. 二氧化氯消毒因灭活能力强(Huang *et al* 1997)、卤代副产物生成量少(李海波等, 1997)而引起人们的关

基金项目: NFSC-JST重大国际合作项目(No. 20510076); 国家自然科学基金(No. 20277025)
Supported by the NSFC-JST joint-project (No. 20510076) and National Natural Science Fund of China (NSFC) (No. 20277025)

作者简介: 塔春红(1979—), 女, 硕士研究生, E-mail: tachunqi@126.com, 010 - 62778943; *通讯作者(责任作者), E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn
Biography: Ta Chunhong (1979—), female, E-mail: tachunqi@126.com, 010 - 62778943; * **Corresponding author**, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

注.但是作为一种强氧化剂参与的氧化反应,二氧化氯消毒同样会生成副产物 (Dabrowska *et al*, 2003).由于目前能够测定的消毒副产物十分有限 (Weinberg, 1997),而污水组成复杂,因此,生成的消毒副产物种类可能较已知副产物的种类更多,仅仅考察某些消毒副产物的生成量具有一定的局限性.另一方面,再生水水质安全关注的并不是副产物本身而是其所带来的毒性效应,因此,以再生水的生物毒性评价污水消毒的安全性更为全面、客观、直接 (胡洪营等, 2002).

本研究针对二氧化氯消毒,采用发光细菌毒性测试和 *umu*试验,分别考察二氧化氯投加量和反应时间对污水二氧化氯消毒后急性毒性和遗传毒性的影响,以期为实现污水的安全消毒提供一定的理论基础.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 水样的采集

本研究所用水样为某污水处理厂二级出水,该厂主要处理工艺为活性污泥法.于 2005年 5月取水 2次,编号分别为 A、B,水样取回后立即经中速定性滤纸过滤去除悬浮物质,并于 24h内测定水质指标和完成消毒实验.

2.2 二氧化氯消毒

二氧化氯采用固体酸 (上海生产)酸化亚氯酸钠 (上海生产)的化学法制备.使用前用高纯水、亚氯酸钠粉末和固体酸粉末配制浓度为 3g·L^{-1} (纯度可达 95%)的二氧化氯溶液,置于棕色试剂瓶中 4℃避光保存.实验前测定实际二氧化氯浓度后立即使用.二氧化氯的测定采用 H193738型二氧化氯比色计.消毒时向水样中投加一定量的二氧化氯储备液后,在 20℃的条件下反应一定时间.

2.3 水质指标的测定

实验中有关水质指标的测定均参照文献 (中国标准出版社第二编辑室, 1996). pH值的测定采用标准电极法.氨氮 (NH_4^+-N)的测定采用纳氏试剂比色法.溶解性有机碳 (DOC)的测定采用 TOC-5000A (SHIMADZU)型总有机碳分析仪,水样通过 0.45μm滤膜过滤,取滤出液测定总有机碳含量. 254nm处紫外吸收值 (UV_{254})的测定采用 UV-2401 (SHIMADZU)型紫外/可见分光光度计.水样的水质指标测定结果如表 1所示.

表 1　试验用水样的水质指标

Table 1　Water qualities of the wastewater samples tested

水样	pH	NH_4^+-N/(mg·L^{-1})	DOC/(mg·L^{-1})	UV_{254}/m^{-1}
A	7.6	0.78	6.0	15.3
B	6.4	6.90	3.1	15.0

2.4 毒性测定

由于 ClO_2具有较强的生物毒性 (发光细菌毒性试验测得 ClO_2不会对发光细菌产生抑制作用的最高浓度为 0.20mg·L^{-1}),所以必须将消毒后剩余的 ClO_2控制在很低的水平以消除其对毒性测定的干扰.由于 ClO_2具有明显的挥发性,所以本研究采用氮气吹脱的方法去除剩余 ClO_2 (Swietlik *et al*, 2004).

急性毒性试验:取消毒后的水样 100mL,加入 3g NaCl并调节 pH值进行发光细菌毒性测定,每个样品设 3个平行.发光细菌毒性试验方法参照文献 (国家环境保护局, 1995; 王丽莎等, 2004).主要实验材料包括:DXY-2型生物毒性测试仪,明亮发光杆菌 T_3小种 (*Photobacterium phosphoreum* T_3)冻干粉由中国科学院南京土壤所提供.结果采用与样品毒性相当的锌离子浓度表征 (锌离子的半数抑制浓度为 0.90～1.20mg·L^{-1} (王丽莎等, 2004).

遗传毒性试验:另取消毒前后的水样各 500mL,用 2mol·L^{-1} H_2SO_4调节其 pH值至 2.0±0.1;之后通过装填有 MCI GEL CHP20P树脂 (Mitsubishi Chemical Corporation, Japan)的柱子,富集在树脂上的有机物用 4mL丙酮洗脱,再用氮气吹干,最后溶于 2mL二甲亚砜 (DMSO)中进行 *umu*试验,每个样品设 3个平行. *umu*试验方法参照文献 (ISO 13829, 2002).主要试验材料包括:酶标仪 (BIO-RAD Model 550);鼠伤寒沙门氏菌 TA1535/psk1002,由日本东京药科大学提供;试验中未加入 S9代谢活化剂,以 4-NQO (4硝基喹啉—N—氧化物)为阳性对照,样品的遗传毒性以与其毒性相当的 4-NQO浓度表征.

3 结果 (Results)

3.1 二氧化氯投加量对污水急性毒性和遗传毒性的影响

选择 8个不同的二氧化氯投加量 (以 ClO_2分子计),分别为 1、2、3、5、10、15、20、30mg·L^{-1},对水样 A进行消毒.于 20℃反应 30min后立即测定剩余 ClO_2的浓度,如表 2所示.污水消毒后急性毒性和遗

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

传毒性的测定结果分别如图 1和图 2所示.

表 2 二氧化氯消毒剂的消耗量 (水样 A)

Table 2 Quantity of chlorine dioxide consumption (sample A)

二氧化氯投加量 /(mg·L^{-1})	反应时间 /min	二氧化氯剩余量 /(mg·L^{-1})	二氧化氯消耗量 /(mg·L^{-1})
1.0	30	0.07	0.93
2.0	30	0.24	1.76
3.0	30	0.43	2.57
5.0	30	0.45	4.55
10.0	30	2.90	7.10
15.0	30	4.20	10.80
20.0	30	7.10	12.90
30.0	30	16.70	13.30

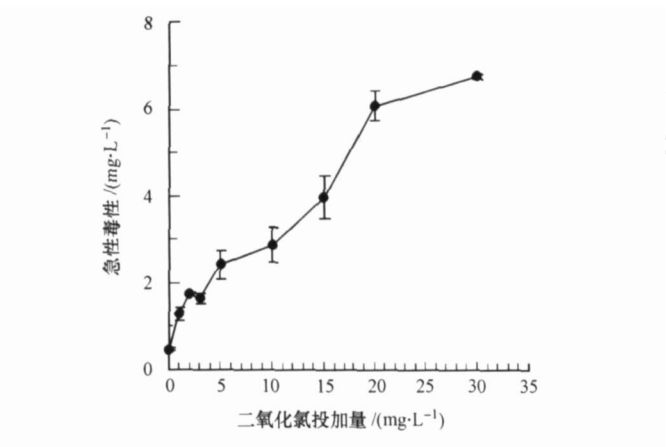

图 1 污水急性毒性随二氧化氯投加量的变化 (水样 A)

Fig 1 Effect of chlorine dioxide dosage on the acute toxicity of wastewater (sample A)

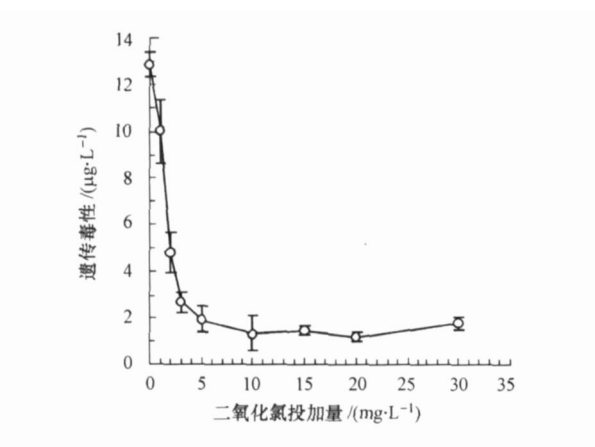

图 2 污水遗传毒性随二氧化氯投加量的变化 (水样 A)

Fig 2 Effect of chlorine dioxide dosage on the genotoxicity of wastewater (sample A)

3.2 反应时间对污水急性毒性和遗传毒性的影响

在二氧化氯常用消毒剂量 3mg·L^{-1}的条件下对水样 B进行消毒,于 20℃分别反应 5、10、15、30、60min后立即测定剩余 ClO_2的浓度,结果如表 3所示.污水消毒后急性毒性和遗传毒性的测定结果分别如图 3和图 4所示.

表 3 二氧化氯消毒剂的消耗量 (水样 B)

Table 3 Quantity of chlorine dioxide consumption (sample B)

二氧化氯投加量 /(mg·L^{-1})	反应时间 /min	二氧化氯剩余量 /(mg·L^{-1})	二氧化氯消耗量 /(mg·L^{-1})
3.0	5	0.85	2.15
3.0	10	0.56	2.44
3.0	15	0.41	2.59
3.0	30	0.22	2.78
3.0	60	0.17	2.83

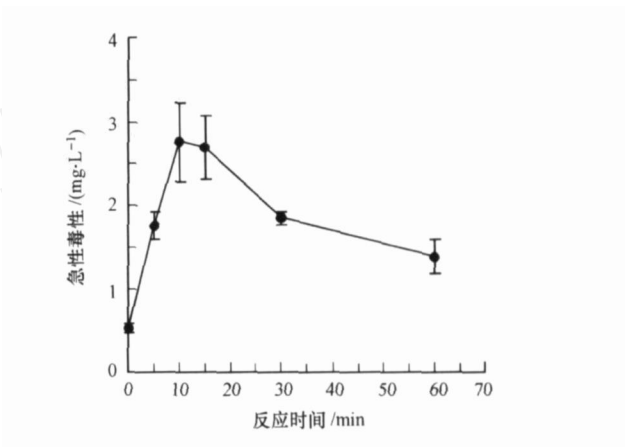

图 3 污水急性毒性随反应时间的变化 (水样 B)

Fig 3 Effect of contact time on the acute toxicity of wastewater (sample B)

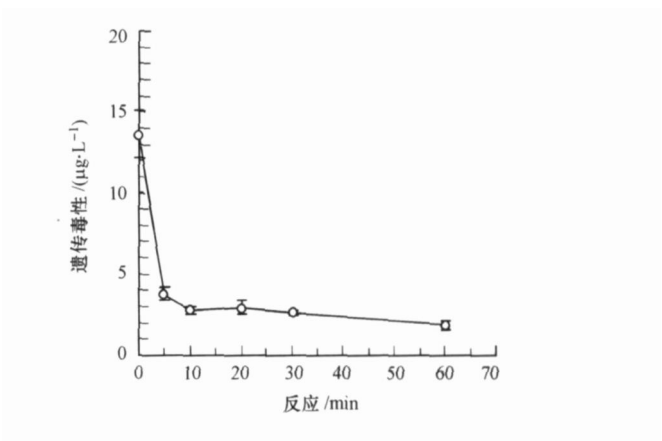

图 4 污水遗传毒性随反应时间的变化 (水样 B)

Fig 4 Effect of contact time on the genotoxicity of wastewater (sample B)

4 讨论 (Discussion)

4.1 二氧化氯消毒无机副产物的毒性

二氧化氯消毒生成的副产物可以分为 2类,一类是 ClO_2本身被还原而生成的无机副产物主要有

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ClO_2^-和 ClO_3^-. ClO_2^-的形成和 ClO_2的消耗几乎是平行的,参加反应的 ClO_2约 70%以 ClO_2^-的型体残留;ClO_3^-的浓度一般较少,只有高 pH值或有游离次氯酸存在时才会有 ClO_3^-的生成(黄君礼, 2002). 另一类是污水中物质被氧化而生成的有机副产物(张金松, 2003).

本研究利用发光细菌急性毒性试验测得 ClO_2^-的 EC_{50}值约为 1000mg·L^{-1}. 当 ClO_2^-的浓度低于 200mg·L^{-1}时,其对发光细菌没有抑制作用;对 20000mg·L^{-1}的 ClO_3^-溶液进行发光细菌毒性试验时,其对发光细菌基本也没有表现出抑制作用,这说明 ClO_2^-和 ClO_3^-的急性毒性都很小. 王丽等人(2002)对 $NaClO_2$和 $NaClO_3$水溶液的致突变性进行了研究,结果显示,200mg·L^{-1}的 $NaClO_2$和 $NaClO_3$水溶液的 Ames试验结果均为阴性,800mg·L^{-1}的 $NaClO_2$和 $NaClO_3$水溶液的微核试验结果均为阴性,说明 ClO_2^-和 ClO_3^-的遗传毒性也非常微弱. 由此可见,在本研究的二氧化氯投加范围(0mg·L^{-1}～30 mg·L^{-1})内,ClO_2^-和 ClO_3^-不会对毒性测定产生干扰,即本研究所测得的生物毒性主要是有机副产物的生物毒性.

4.2　二氧化氯投加量对污水急性毒性和遗传毒性的影响

由表 2可以看出,随着二氧化氯投加量的增加,其消耗量也相应增大. 这可以从 2个方面解释:第一,根据化学平衡原理,反应物浓度增大,平衡会向着生成物的方向移动,反应进行的程度加大,反应物减少的也更多. 第二,在较高浓度时二氧化氯的氧化性更强,使得前体物质的分子结构进一步发生了分解(Chang *et al*, 2000),也就是说,高浓度的二氧化氯不但可以和更多的前体物质发生反应,而且可以使前体物质被氧化得更彻底,也在一定程度上增加了二氧化氯的消耗.

由图 1可知,水样在消毒前基本没有急性毒性,随着二氧化氯消毒剂投加量的增加,水样的急性毒性增大. 可以认为随着二氧化氯投加量的增加,具有急性毒性的有机副产物的生成量增加,使污水在消毒后急性毒性相应增强. 在较高的消毒剂投加量下曲线的上升趋势仍然比较明显,说明前体物还没有反应完全,具有急性毒性的有机副产物的生成量还未达到其生成潜能.

由图 2可知,水样在消毒前具有一定的遗传毒性. 随着二氧化氯投加量从 1mg·L^{-1}增加到 10 mg·L^{-1},遗传毒性逐渐降低,当二氧化氯投加量继续从 10mg·L^{-1}增加到 30mg·L^{-1}时,遗传毒性稳定在消毒前的 10%左右. 二氧化氯消毒使得水样遗传毒性降低的原因可能有 2个. 第一,二氧化氯所具有的强氧化性使得具有遗传毒性的物质氧化分解生成遗传毒性较小或没有遗传毒性的物质. 根据邓新华等人(1999)的研究,二氧化氯消毒可以使 Ames试验为阳性的水转为阴性. 本试验所用水样本身含有一定量具有遗传毒性的物质,二氧化氯同具有遗传毒性的物质发生反应,将它们氧化成遗传毒性较小或没有遗传毒性的物质,并且随着投加量的升高,这种反应的程度也加大,导致水样的遗传毒性不断降低. 第二,较高的二氧化氯浓度可以抑制具有遗传毒性的消毒副产物的生成. 根据 Chang等人(2000)的研究,随着二氧化氯消毒剂投加量的增大,生成的三卤甲烷和卤乙酸类副产物的量不断减少. 这主要是由于较高的二氧化氯水平会增加其与有机物质的活性集团(-OH, -OCH_3)反应的几率,从而抑制氯代有机消毒副产物的形成,并且在较高的二氧化氯浓度下直接的氧化作用优先于氯化作用发生,也使得氯代副产物的生成受到了抑制. 上述氯代有机消毒副产物包含具有遗传毒性的物质,所以可以认为,提高二氧化氯投加量,更好地抑制了这类物质的形成,也可以在一定程度上降低水样的遗传毒性作用.

比较二氧化氯投加量对水样急性毒性和遗传毒性的影响,可以发现随着二氧化氯投加量的增加,急性毒性和遗传毒性的变化规律是不同的. 这一方面说明污水消毒后产生急性毒性的物质和产生遗传毒性的物质是不同的,另一方面还说明可能存在一个二氧化氯投加量范围,使得消毒后污水的急性毒性和遗传毒性都控制在较安全的范围内.

4.3　反应时间对污水急性毒性和遗传毒性生成的影响

由表 3可以看出,随着反应时间的增加,二氧化氯的消耗量也相应增大,但消耗速度逐渐降低,这符合一般的化学反应规律.

由图 3可知,消毒后水样的急性毒性随反应时间呈较为明显的先增大后减小的趋势. 这是因为一方面,没有毒性的前体物与二氧化氯反应生成有毒的副产物,而另一方面,随着反应时间的增加某些有毒的副产物与二氧化氯继续反应生成无毒或者毒性更小的物质. 反应时间较短时(<15min),水样中的前体物

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

质和二氧化氯的浓度都比较高,有毒副产物的生成反应占主导地位,表现为随着反应时间的增长,消毒后水样的急性毒性不断变大.而当反应较长的时间后,水样中前体物质和二氧化氯的浓度明显降低,而有毒副产物的生成量已经达到较高水平;此时,有毒副产物进一步分解成无毒或毒性更小物质的反应则占主导地位,表现为随着反应时间进一步的增长,消毒后水样的急性毒性开始不断变小.

由图 4可知,消毒后水样的遗传毒性开始后的 5min迅速下降,之后随反应时间逐渐减小,这说明二氧化氯与原污水中具有遗传毒性的物质反应较快,并将它们氧化成遗传毒性较小或没有遗传毒性的物质,随着反应时间的增长,这种反应进行得更加彻底,表现为水样的遗传毒性不断降低.

比较反应时间对水样急性毒性和遗传毒性的影响,可以发现为了控制急性毒性和遗传毒性,反应时间应控制在 5min内或者 30min以上.

5 结论 (Conclusions)

1)随着二氧化氯投加量的增加,水样的急性毒性持续增大,说明污水二氧化氯消毒过程中不断生成具有急性毒性的物质.随着二氧化氯投加量的增加,水样的遗传毒性逐渐降低,最终稳定在消毒前的 10%左右,说明二氧化氯消毒能降低污水中遗传毒性物质的含量.

2)随着反应时间从 5min延长至 60min,水样的急性毒性呈现先增大后减小的趋势,而遗传毒性逐渐降低后趋于稳定.

3)由于二氧化氯投加量和反应时间对污水急性毒性和遗传毒性有着完全不同的影响,说明污水中产生急性毒性和产生遗传毒性的物质是不同的,同时也说明可以通过控制消毒条件,使得消毒后的污水有较低的急性毒性和遗传毒性.

责任作者简介:胡洪营 (1963—),男,教授,博士生导师.目前主要研究方向为:再生水水质安全评价与保障技术,有毒有害污染物的微生物处理技术等. E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn, Tel: 010-62794005.

References:

Chang C Y, Hsieh Y H, Shih I C, *et al*. 2000. The formation and control of disinfection by-products using chlorine dioxide [J]. Chemosphere, 41(8): 1181—1186

Dabrowska A, Swietlik J, Nawrocki J. 2003. Formation of aldehydes upon ClO_2 disinfection [J]. Water Research, 37(5): 1161—1169

Deng X H, Yuan B J, He Q Y, *et al*. 1999. Safety experiment of drinking water after chlorine dioxide disinfection [J]. Water Purification Technology, 68(2): 15—16 (in Chinese)

State Environmental Protection Administration of China, State Technology Supervision Bureau. 1995. GB/T 15441, Water quality-Determination of the acute toxicity-Luminescent bacteria test [S]. Beijing: Standards Press of China (in Chinese)

Hu H Y, Wei D B, Dong C H. 2002. Assessment and management on water quality safety of sewage [J]. Environmental Protection, (11): 37—41 (in Chinese)

Huang J L. 2002. Toxicity of chlorine dioxide and its by-products in water //Technology and application of a new water treatment agent: chlorine dioxide[M]. Beijing: Chemical Industry Press. 248 (in Chinese)

Huang J L, Wang L, Ren N Q, *et al*. 1997. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water [J]. Water Research, 31(3): 607—613

ISO 13829, 2000. Water quality - Determination of the genotoxicity of water and waste water using the umu-test [S]. International Standard Organization

Li H B, Huang J L, Mao N, *et al*. 1997. Effect of chlorine dioxide on formation of organic halogen for drinking water disinfection [J]. China Water & Wastewater, 13(6): 39—40 (in Chinese)

Second Editing Office of Standards Press of China. 1996. Collection of national standard - water quality analysis methods [S]. Beijing: Standards Press of China (in Chinese)

Swietlik J, Dabrowska A, Raczyk-Stanislawiak U, *et al*. 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. Water Research, 38(3): 547—558

Wang L, Huang J L, Li B X. 2002. Mutagenicity of chlorine dioxide, chlorite and chlorate solutions [J]. Environmental Chemistry, 21(4): 412—414 (in Chinese)

Wang L S, Wei D B, Hu H Y. 2004. Optimization of luminescent bacteria toxicity test and application of toxicity reference substance [J]. Research of Environmental Sciences, 17(4): 61—66 (in Chinese)

Weinberg H. 1997. Disinfection by-products in drinking water: the analytical challenge [J]. Analytical Chemistry, 71(23): 801A—808A

Zhang J S. 2003. Disinfection mechanism and specificity of chlorine dioxide // Chlorine dioxide disinfection technology for drinking water[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 180—181 (in Chinese)

中文参考文献:

国家环境保护局,国家技术监督局. 1995. GB/T 15441, 水质急性毒性的测定发光细菌法 [S]. 北京:中国标准出版社

邓新华,袁伯俊,贺清玉,等. 1999. 二氧化氯组份消毒剂饮水消毒安全性试验 [J]. 净水技术, 68(2): 15—16

胡洪营,魏东斌,董春宏. 2002. 污/废水的水质安全性评价与管理 [J]. 环境保护, (11): 37—41

黄君礼. 2002. 水中二氧化氯及其副产物的一般毒性 //新型水处理剂——二氧化氯技术及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社. 248

李海波,黄君礼,毛宁,等. 1997. 二氧化氯消毒对饮用水中有机卤代物形成的影响 [J]. 中国给水排水, 13(6): 39—40

王丽,黄君礼,李百祥. 2002. 二氧化氯、亚氯酸盐和氯酸盐水溶液的致突变性 [J]. 环境化学, 21(4): 412—414

王丽莎,魏东斌,胡洪营. 2004. 发光细菌毒性测试条件的优化与毒性参照物的应用 [J]. 环境科学研究, 17(4): 61—66

张金松. 2003. 二氧化氯的消毒机理及其特性 //饮用水二氧化氯净化技术 [M]. 北京:化学工业出版社. , 180—181

中国标准出版社第二编辑室. 1996. 水质分析方法国家标准汇编 [S]. 北京:中国标准出版社

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net