

氯化消毒对水中有机物及水的致突变活性的影响

马 军 李圭白 陈忠林 王东田

(给排水教研室)

摘 要 本文通过生产性试验,探讨了氯化消毒过程对水中有机物及水的致突变活性的影响规律。结果表明,氯化消毒致使自来水中的次生有机物种类和浓度明显增加,水中除了产生卤代有机物外,还生成了多种其它有机物,如酮、酯等类有机物。氯化消毒后水的致突变活性也有显著的增加,水中产生的主要是直接移码与碱基置换型致突变物质。

关键词 给水处理; 氯化; 消毒; 致突变; 卤代有机物

分类号 TU991.2

0 前言

氯化消毒是我国沿用多年且仍然在给水处理中普遍采用的消毒技术,其特点是经济、有效、便于管理,而且氯能在给水管网中保持一定余量,防止细菌繁殖。但近年来人们逐渐地发现,在氯化消毒过程中生成一系列卤代副产物,其中大部分对人体健康构成潜在的威胁。

迄今为止,我国对于饮用水氯化消毒过程中氯化副产物的研究还主要限于三卤甲烷等几种挥发性卤代有机物,关于氯化消毒对饮用水水质的综合影响方面的研究工作较少。本文以某自来水厂作为研究对象,考察了氯化消毒前后水中有机物种类与浓度的变化规律,并同时考察了氯化消毒对水的致突变活性的影响规律。

1 试验过程与方法

1.1 试验过程

为使研究结果具有代表性,本文选取一个有机物含量适中的地表水进行试验研究(TOC 4 ~ 8mg/L)。所试水厂以某水库为水源,源水 pH 值为 7.1 ~ 7.5,色度为 20 ~ 30 度,浊度一般为 20 ~ 50 度,夏季时期有时超过 100 度。该水厂采用传统的常规给水处理工艺,即混凝、沉淀、过滤,氯化消毒工艺。在试验过程中,分别取滤后及氯化消毒后水(投氯量为 3mg/L)300L,通过装有 XAD-2 树脂的玻璃吸附柱对水样中有机物进行

收稿日期:1996-08-06

马 军 男 教授/哈尔滨建筑大学市政环境工程学院 (150008)

国家教委“跨世纪优秀人才计划”基金资助项目

富集^[1]，然后用重蒸乙醚洗脱，脱水干燥后浓缩至 1mL。抽取 1μL 浓缩液进行色质联机分析，将余下的浓缩液在减压下蒸干后溶于二甲基亚砷定容，进行 Ames 毒理试验。

1.2 色质联机分析

采用美国 Fnnigan MAT 公司 Incos-50 型色质联机进行水中有机物分析。采用 DB-1 型 (30m×0.25mm) 石英毛细管柱对水中有机物进行分离。升温方式为：在柱温 50℃ 下恒温 1min，再以 6℃/min 程序升温至 260℃，并继续恒温 15min。载气流量 (He 气) 为 1mL/min。离子源电子轰击温度 140℃，发射电流 250μA，电子能量 70 eV，电子倍增器电压 1000V。

1.3 Ames 毒理试验

选用带 R 因子的具有较高灵敏度的移码型 TA₉₈ 菌株和碱基置换型 TA₁₀₀ 菌株进行致突变试验 (委托哈尔滨医科大学公共卫生学院进行)。水中间接的致突变物质的测定是通过加入肝微粒体酶活化系统 (S₉) 进行的。每种菌株每次设两个平行样，重复试验三次，以一定体积水样 (L) 所引起的回复突变菌落数表示结果。回变菌落数等于或超过自发回变菌落数的 2 倍，并且具有剂量-反应关系和重现性者判定为阳性结果。为便于直观判断，试验结果以诱变指数 (MR) 表示。MR 值为诱发回复突变菌落数与自发回变菌落数之比值，均以平均值计。

2 试验结果与分析

2.1 试验结果

考虑到在不同季节条件下，原水中的有机物种类与浓度差别较大，本文分别在 1 月份、5 月份和 7 月份三个不同时期，应用 GC/MS 测定了该水厂氯化消毒前后水中有机物种类与浓度的变化情况，测定结果见表 1。几次试验结果均表明，在所选定的 GC/MS 工作条件下，氯化消毒后水中有机物种类与浓度 (以色谱峰面积计) 均明显增加。在冬季的冰封季节 (1 月份)，虽然原水中的有机污染物浓度较低，但氯化后水中有机物的种类与数量均有明显的增加。在春夏之间的时期 (5 月份)，氯化消毒后水中有机物增加幅度较大。在 7 月份虽然源水中有机污染物浓度较高，但氯化消毒后水中有机物的增加幅度不大。可见，氯化消毒后，水中副产物的增加量似乎与原水中的有机污染物的种类与浓度关系不大，可能主要与水中的其它有机成分，如大分子天然有机物有关，后者可能是氯化消毒副产物的较主要前驱物质。

表 1 氯化消毒对自来水中有机物的影响

试验月份	氯化消毒前		氯化消毒后		氯化消毒使水中有机物的增加率	
	有机物种类 (个)	有机物色谱 峰面积总和 (×10 ⁴)	有机物种类 (个)	有机物色谱 峰面积总和 (×10 ⁴)	有机物种类 (个)	有机物色谱 峰面积总和 (×10 ⁴)
01	21	1.03	27	1.74	22	41
05	62	2.57	110	5.45	44	53
07	112	7.64	128	9.18	13	17

通过计算机检索对水中主要的有机物进行了定性。表 2 为水中几类主要有机物在氯化消毒前后的变化规律。可以看出，氯化消毒后水中除了卤代有机物数量增多外，酮类

与酯类有机物的数量也表现出明显增加的趋势。其它几种有机物在不同时期的氯化消毒后水中, 时有增加或降低。

表2 氯化消毒前后水中主要有机物种类变化情况

有机物种类	试验时期					
	1月份		5月份		7月份	
	氯化消毒前	氯化消毒后	氯化消毒前	氯化消毒后	氯化消毒前	氯化消毒后
醇类有机物	0	0	2	5	6	5
酮类化合物	3	4	6	10	8	13
酯类化合物	2	2	5	12	9	10
杂环化合物	3	4	3	8	9	6
卤代有机物	1	0	0	5	3	5

对5月份试验中采集的水样进一步作了 Ames 毒理试验。图1为氯化消毒对水中移码型致突变物质的影响。氯化消毒后的水, 在不加 S_9 的情况下, 对于 TA_{98} 菌株具有明显的剂量—反应关系, 相关系数为 0.945, 3L 水已为阳性结果, 但在加 S_9 的情况下, 水的致突变活性很低, 诱变指数均小于 2, 而且相关系数很小。说明氯化消毒后的水中产生的主要是直接的移码型致突变物质。图2为氯化消毒对水中碱基置换型致突变物质的影响, 由图可见, 氯化消毒后的水中也主要含有直接的碱基置换型致突变物质。在不加 S_9 的情况下, 表现出明显的剂量—反应关系, 相关系数高达 0.998, 3 升水的致突变活性已达阳性。而在加 S_9 的情况下, 基本没有剂量—反应关系, 相关系数仅为 0.576。

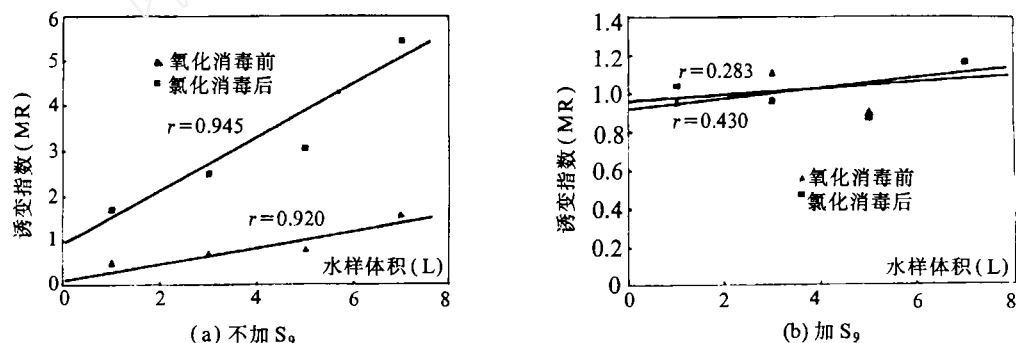


图1 氯化消毒对水中移码型致突变物质的影响

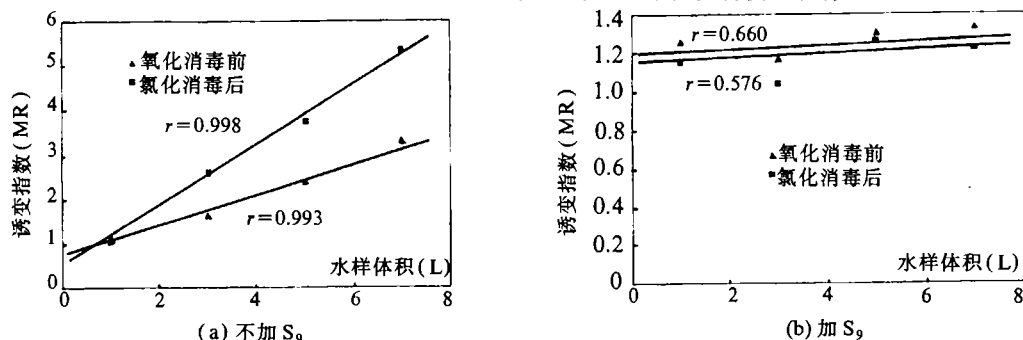


图2 氯化消毒对水中碱基置换型致突变物质的影响

2.2 讨论

试验结果表明, 氯化消毒使水中小分子有机物的种类与浓度有明显的增加, 水的致

突变活性显著升高。氯化消毒不仅仅使卤代有机物增多,而且还产生多种非卤代有机物,如酮类与酯类有机物。这种现象可能是由于氯对水中有机物的氧化作用所致。氯与水中有机物可通过取代反应生成卤代有机物,但在一定条件下氯也可与水中有机物同时发生氧化反应。最近 Itoh 等人发现^[2],水中羰基含量与致突变活性(对染色体)有显著的相关性。因此,对于非卤代有机物的氯化消毒副产物也应引起人们的重视。

据报道,在低臭氧投量下,臭氧氧化会使水的致突变活性有所增强^[3];二氧化氯在较高投量下也会使水的致突变活性升高^[3]。笔者在前期的研究中曾发现^[1],高锰酸钾在氧化势较高的酸性条件下对地表水进行氧化时,水的致突变活性有显著的升高;而在氧化势相对较低的中性 pH 条件下进行氧化时,却没有观察到这种现象。这说明,氧化剂与水中有机物反应过程中产生的一些中间产物可能具有致突变活性。对于非卤代有机物氯化消毒副产物的分离鉴定及其毒理特性的研究,还有待于做进一步深入的研究工作。

3 结语

生产性试验结果表明,氯化消毒使水的致突变活性显著增加,产生的主要是直接的移码型和碱基置换型致突变物质。氯化消毒后水中有一些卤代有机物生成,同时也有多种非卤代有机物生成,如酮类与酯类有机物。氯化消毒副产物的生成主要与氯化前水中有机物的种类和浓度有关,因此应严格限制氯化消毒前水中的有机物。

参 考 文 献

- 1 马军. 高锰酸钾去除与控制饮用水中有机污染物的效能与机理:[博士论文]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学图书馆, 1990
- 2 Itoh S. and Matsuoka Y. Contributions of disinfection by-products to activity inducing chromosomal aberrations of drinking water. *Water Research*, 1996, 30(6)
- 3 Kool H. J. The influence of ozone, chlorine, and chlorine dioxide treatment on mutagenic activity in (drinking) water, *Ozone Science & Engineering*, 1986, 8(3)

Effects of Chlorine-disinfection on the Mutagenicity of Organics in Water and Drinking Water

Ma Jun Li Guibai Chen Zhonglin Wang Dongtian

Abstract A full-scale study was conducted in a water treatment plant to evaluate the effect of chlorine-disinfection on the mutagenicity of organics in water and drinking water. It was found that chlorine-disinfection greatly increased the number and the concentration of low molecular weight organics, not only the halogenated organics, but also some other organics, such as those containing carbonyl groups. The results of Ames test indicated that chlorine-disinfection principally produce some direct-acting mutagens.

Key words water supply treatment; chlorination; disinfection; mutagenicity; halogenated organics