

饮用水处理流程中有机提取物的毒性变化规律

马梅¹, 尚炜^{1, 2}, 王子健¹, 王文华¹, 张宝华³, 张素霞³ (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085, E-mail: wangzj@mail.rcees.ac.cn; 2. 首都师范大学地理系, 北京 100037; 3. 北京自来水九厂水质科, 北京 100085)

摘要:利用 Q67 淡水发光菌发光抑制试验和 Ames 试验(2.5 L/P 为水样最高浓度), 对北京第九自来水厂不同原水及不同水处理工艺流程出水有机浓集物进行了急性毒性和致突变性检验. 用 GC/MS 技术对优先污染物进行化学分析. Ames 试验结果表明, 九厂水源水无致突变性, 加氯主要导致生成直接和间接移码型致突变性物质及间接碱基置换型致突变性物质. 絮凝剂的加入会导致碱基置换型致突变性明显增强. 煤砂池和炭滤池能有效去除致突变性物质. 二次加氯并未引起明显致突变性改变. 管网水中未检出致突变性. 各处理工段中水样的急性毒性变化趋势和致突变性的变化趋势基本一致, 毒性最强点出现在机械搅拌澄清池. 对水中优先污染物的测定表明, 不存在多氯联苯污染. 机械搅拌澄清池和管网水中二甲苯、萘和酚类化合物浓度升高, 但浓度均在亚 $\mu\text{g/L}$ 水平, 不足以引起致突变性.

关键词: 饮用水; 水处理; 急性毒性; 致突变性

中图分类号: R123 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-04-0049

The Toxicity Variation of Organic Extracts in Drinking Water Treatment Processes

Mei Ma¹, Wei Shang^{1, 2}, Zijian Wang¹, Wenhua Wang¹, Baohua Zhang³, Suxia Zhang³ (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: Wangzj@mail.rcees.ac.cn; 2. Department of Geography, Capital Normal University, Beijing 100037; 3. Analytical laboratory of Beijing Ninth Water Works, Beijing 100085)

Abstract: Source water samples and outlet water samples from different treatment processes of the Beijing Ninth Water Works were concentrated in situ with XAD-2 filled columns. GC-MS analysis and toxic assessment including acute toxicity evaluation by luminescent bacterium bioassay (Q67 strains) and mutagenicity assessment by Ames test (TA98 and TA100 strains with and without S9 addition) were conducted on these samples. The results showed that prechlorination caused the direct and indirect frame shift mutagenicity as well as indirect base pair substitute mutagenicity. Addition of coagulant may increase the base pair substitute mutagenic effects greatly. Sand and coal filtration and granular activated carbon filtration could effectively remove most of the formed mutagens. The rechlorination do not obviously increase the mutagenic effects. No mutagenic effect was observed in tap water. Acute toxicity showed the same variation with that of mutagenicity during the treatment processes. Sample from flocculation treatment process was found to be the most toxic sample. Results of GC-MS analysis showed that water in this plant was not contaminated by PCB. Concentrations of toluene, naphthalene and phenol increased in flocculation treatment process and in tap water. However, the concentrations of these substances were at the level of $\mu\text{g/L}$, therefore, were not high enough to cause mutagenicity.

Key words: drinking water; water treatment; acute toxicity; mutagenicity

我国自来水厂目前普遍采用絮凝、砂滤、炭滤加氯消毒工艺. 这一系列处理过程能够有效去除水中杂质及微生物, 但也会产生有毒有害物质, 其中相当一部分已被证明是致突变性物质, 对人体健康造成了直接威胁. 已有针对不同处理工艺、消毒工艺和储水方式所导致的致突

变性变化规律进行的研究^[1, 2]. 这些研究的结果对净水工艺的选择和改进有十分积极的意

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29637010); 中科院重点资助项目(KZ952-J1-205)

作者简介: 马梅(1967~), 女, 博士研究生, 助理研究员.
收稿日期: 2000-05-12

义,但应该指出,由于不同水厂的水原水质不同,处理工艺过程不同,需要开展有针对性的研究.本文针对北京水源九厂各处理工艺出水,应用 Ames 试验和 Q67 发光菌毒性检验方法分别检验致突变性和急性毒性,并同时用 GC-MS 技术对水中部分优先污染物进行了分析.

1 实验方法

1.1 水源九厂饮用水处理工序和采样设计

水源九厂的原水来自密云水库,该厂水生产工艺流程为:原水→原水加氯→机械搅拌澄清池→碳砂滤池→活性炭滤池→二次加氯→出厂水→管网水

同时在上述 7 个取样处各取水 200 L.

1.2 采样及样品处理

采样时间 1998-06~07(丰水期).由于水中致突变性物质含量很低,必须经过浓集才能测定.已有大量文献报道有关测定水体中有机物致突变性的方法,而最为常用的富集方法为 XAD 树脂富集法^[3].本研究采用等量的 XAD-2, XAD-4 和 XAD-7(Amberlite®, Sigma Chemical Co.) 混合装柱(30 cm × 2_{i.d.} cm),对水样中有机物进行富集.树脂在装柱前分别经蒸馏水、甲醇、二氯甲烷、己烷和丙酮在索氏提取器中回流处理 8 h^[4].水样在过柱前用稀酸调整到 pH2,以 100 ml/min 的流速过柱.对加氯工艺段的水样,过柱前加入少量 Na₂S₂O₃ 除去余氯.

以 3 倍柱床体积的乙酸乙酯洗脱吸附的有机物,洗脱液用无水硫酸钠脱水,在 40℃ 水浴下用高纯 N₂ 吹干至恒重,称量得到残渣量.取少量残渣用 DMSO(ACS 级, sigma 公司)溶解,备用用于急性毒性和 Ames 试验.

1.3 Ames 试验

按照 Ames 平板掺入法^[5]鉴定浓集物的致突变性.采用的鼠伤寒沙门氏杆菌组氨酸缺陷型菌株 TA98 和 TA100 由中国预防医学科学院提供,并经 4 步法鉴定合格.用多氯联苯诱导大鼠肝匀浆上清混合液(S9)作为体外代谢活化系统.在加和不加 S9 活化系统条件下按平皿掺入法进行实验.样品以 DMSO 作溶剂,溶液

稀释成含水样分别为 0.5 L/P 1, 1.0 L/P 2, 2.0 L/P 和 2.5 L/P 4 个浓度组.同时设空白对照、溶剂对照和阳性对照.各浓度组均作 3 个平行皿.所有样品的实验均重复 2 次.考虑到试验误差,一般当 MR 值 ≥ 2(突变率 MR = 样品回变数/自发回变数),且有一定剂量效应关系时确定为阳性结果.

1.4 Q67 发光菌急性毒性测试

测试用的发光菌 *Vibrio-qinghaiensis* sp. Nov. - Q67 由华东师范大学提供,毒性测试方法参见文献[6].取不同体积 DMSO 溶解的样品加入稀释水后配制成测试液进行毒性测试,溶解测试过程中保持样品溶液中 DMSO 浓度不超过 1%.

毒性用 EC₅₀ 表示, EC₅₀ 为导致发光菌半数抑制相当的原水样的体积(L).由此较大的 EC₅₀ 值对应于较小的急性毒性.通常具有急性毒性作用的水样需要经过稀释后测试毒性,因此本文中所有水样实际上均无可直接观察到的急性毒性.

1.5 化学分析

以 HP5890II/5971 A 型气相色谱-质谱联机(GC/MS)系统,选择离子模式(Selected Ion Monitoring mode, SIM)对 105 种多氯联苯异构体 13 种取代苯、2 种除草剂以及 16 种多环芳烃进行了定量分析.分析条件为:柱头压 21 kPa, HP-5 型 60 m × 0.32 mm × 0.25 μm 石英毛细管柱,载气 He;柱温初始 60℃(保持 2 min),以速率 10℃/min 升至 180℃(15 min),速率 4℃/min 升至 210℃(5 min),速率 4℃/min 升至 250℃(30 min).进样口温度 230℃,检测器温度 260℃.

2 结果与讨论

2.1 残渣量

将采集水样的有机提取物吹干后进行样品残渣量分析.结果表明,由水源水到管网水有逐渐降低的趋势,加氯后有机物含量未见升高.二次加氯后的出厂水中残渣量去除率为 46%,而经管道输送后残渣量明显下降,仅残留 10%

(表 1)。

2.2 Q67 发光菌急性毒性检验

采用 Q67 发光菌对水源九厂各处理段水样 XAD 树脂富集样品进行急性毒性检验(表 1),结果显示,原水加氯后毒性仅有略微上升,而机械搅拌澄清池样品相当于原水表现出较强的急性毒性,这种急性毒性在煤砂池和炭滤池得到了较好的去除.出厂水和管网水样品未表现出明显急性毒性效应.上述急性毒性检验结果与 Ames 实验直接致突变性检验结果有较好的一致性,表明这一类引起直接致突变性的物质同样会引起急性毒性。

表 1 残渣量和 Q67 发光菌急性毒性检验结果

项目	残渣量	残渣去除率/ %	EC ₅₀
原水	0.79	0	278.4
加氯	0.64	19	241.5
机械搅拌澄清	0.55	30	155.5
砂滤	0.54	32	161.7
炭滤	0.47	41	298.8
二次加氯	0.43	46	351.7
管网水	0.08	90	285.3

2.3 致突变性测试

表 2 为各处理段样品 TA98(- S9)、TA98(+ S9)、TA100(- S9)和 TA100(+ S9)实验结果.直接致突变物质在高浓度(2.5 L/P)都产生抑菌现象。

从表 2 中可以看出,原水未表现出直接致突变性,加氯主要引起直接移码型致突变性,同时直接碱基置换型致突变性亦有所增强.直接致突变性最强点出现在机械搅拌澄清池,加入絮凝剂不仅未去除移码型致突变性物质,反而大大提高了样品的碱基置换型致突变性.直接致突变性物质在经过煤砂池和炭滤池处理后,得到明显去除,但在其后的二次加氯过程虽然没有表现出阳性结果,却引起了 TA100 菌株的自发回变数的增加。

经代谢活化后,原水样品 TA98 和 TA100 的检验中未表现出明显的间接致突变性,加氯处理后,TA98(+ S9)和 TA100(+ S9)的自发回变数均有明显提高,TA98 实验呈阳性结果. TA100 实验 MR 值接近 2,且有一定的剂量效

表 2 水厂不同工艺水质的致突变性变化

工艺工段	浓度 / L·P ⁻¹	TA98		TA100	
		- S9	+ S9	- S9	+ S9
原水	0.5	1.04	1.03	0.89	0.98
	1.0	1.56	1.25	0.93	0.95
	2.0	1.81	1.31	0.92	1.13
	2.5	1.63	1.59	1.05	1.26
加氯	0.5	0.65	1.28	1.14	1.06
	1.0	1.79	1.74	1.28	1.16
	2.0	2.24	2.40	1.75	1.33
	2.5	2.17	2.67	1.32	1.98
机械搅拌澄清	0.5	0.85	1.10	1.48	1.07
	1.0	1.40	1.51	2.17	1.26
	2.0	2.37	1.81	3.09	1.87
	2.5	1.63	2.14	2.35	2.29
砂滤	0.5	0.98	1.29	1.09	0.61
	1.0	1.63	1.44	1.56	1.04
	2.0	1.51	1.58	1.83	1.67
	2.5	1.32	2.07	1.19	1.91
炭滤	0.5	1.21	1.09	0.88	0.78
	1.0	1.14	1.36	0.93	1.06
	2.0	1.46	1.49	1.02	1.34
	2.5	1.52	1.75	1.21	1.57
二次加氯	0.5	1.11	1.07	1.43	0.84
	1.0	1.21	1.15	1.47	1.10
	2.0	1.21	1.20	1.65	1.40
	2.5	1.08	1.55		1.63
管网	0.5	1.37	1.00	1.22	0.88
	1.0	1.27	1.01	1.40	1.09
	2.0	1.17	1.05	1.14	1.11
	2.5	1.03	1.05	1.18	1.18

应关系,所以为可疑阳性.经代谢转化后,机械搅拌澄清池表现出最强的碱基置换型致突变性.而移码型致突变性的最强点出现在原水加氯后.上述 2 种致突变性物质在随后的处理过程中都被逐渐去除。

综合以上结果可以认为,秋季来自北京密云水库的原水没有致突变性.但经加氯处理后,导致生成一些直接致突变性物质及某些经代谢转化后形成的碱基置换型致突变性物质.机械搅拌澄清池样品直接致突变性较强,可能是由于絮凝剂的加入引起.聚合氯化铝絮凝剂本身并没有发现明显致突变性,所以絮凝过程引起的致突变性提高很可能是由于絮凝剂所含杂质或加氯后产生于水体中的有机物和絮凝剂相互作用造成的.考虑到絮凝剂主要去除相对分子质量大于 1000 的有机物,对去除产生致突变性的小分子(分子质量 < 200)的有机物的作用十分有限.至少该工艺不太可能改进致突变性的状况。

在此之后的煤砂池和炭滤池能够有效地去

除加氯和絮凝过程中生成的致突变性物质,二次加氯氯化并未引起明显致突变性改变.管网水中未检出致突变性.

2.4 产生致突变性的化学物质分析

如前所述,原水中的致突变性物质,其特征是相对分子质量小于 200 的弱极性或非极性化合物,如多核芳香烃,多环芳烃、多氯联苯、有机氯农药和小分子卤代有机污染物.氯化过程的中间体 HOCl 是一个无选择性的氧化剂,同时参与了取代反应,形成有机氯化化合物.例如,在氯化消毒后的水中发现有氯酚、氯醚、卤代甲烷、卤氨等多种氯化产物.由于原水中有机的种类和结构不同,氯化后部分中间产物可能不

同,很难在具体致突变性物质与致突变性之间建立联系.

表 3 是用于进行毒性试验的浓缩液中,部分优先污染物浓度测定数据.原水和加氯后样品中多氯联苯(PCB) 只有一种异构体(PCB 25) 能够检出. PCB 25 不是共平面类二恶英结构的 PCB,所以不会对致突变性产生显著贡献.基本认为在水源九厂不存在多氯联苯污染.在机械搅拌澄清池和管网水中浓度有明显升高趋势的主要是二甲苯类化合物.当换算到水中浓度时,1,2-二甲苯 1,3-二甲苯,苯酚、萘、2-氯酚、2,3-二氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、2,6-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯浓度极低,大多在亚 $\mu\text{g/L}$ 水平.

表 3 处理过程水样浓缩液中优先污染物浓度/ $\text{pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$

优先污染物	试剂空白	原水	一次加氯	机械搅拌澄清	砂滤	活性炭滤	二次加氯	管网
1,2-二甲苯	nd	5117	10423	26652	nd	22314	4343	10826
1,3-二甲苯	nd	18673	9308	20034	nd	20154	20626	9736
1,4-二甲苯	187	61915	13851	33374	nd	25087	22846	80669
酚	0.8	2226	2910	6655	6603	7575	1819	2024
2-氯酚	nd	nd	nd	445	336	507	nd	956
2,4-二氯酚	nd	547	1338	1047	424	916	1172	846
2,3-二氯酚	nd	548	1340	1048	425	918	1173	847
硝基苯	nd	nd	nd	255	nd	nd	nd	nd
2,4,6-三氯酚	nd	344	525	nd	nd	nd	317	nd
2,6-二硝基苯	nd	2078	2317	2161	2166	1933	2511	1853
2,4-二硝基苯	nd	2945	nd	nd	215	nd	nd	nd
萘	1.8	10828	9445	11366	5295	9740	9975	5954
菲	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HCB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acetochlor	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
二十二烷	nd	nd	12049	17557	8737	8355	12815	nd
正二十六碳烷	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd:未检出

3 结语

机构搅拌澄清池样品直接致突变性高于其它各点,同时二甲苯,萘,酚等物质的含量明显升高.但是应该注意到管网水样品并未表现出明显致突变性.本次化学分析所测定的几类物质的变化趋势均未见有与致突变性变化趋势呈一致性变化,表明一方面水样中可能存在未检测出的污染物,或未知致突变性物质;另一方面致突变性是由多种物质共同作用的结果,不可能依靠简单化学分析的方法建立定量关系.

参考文献:

1 罗晓鸿,张淑琪,王占生. Ames 试验致突变物在净水工艺中的去除研究. 给水排水,1998,24(5):30~32.

2 杨立群等. 用 Ames 和微核试验对医院污水致突变性的评价. 环境科学,1997,18(3):88~89.

3 John R Meier. Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water. Mutation Research,1988,196:211~245.

4 中华人民共和国国家标准(GB/ T 15440-1995). 环境中有机污染物遗传毒性检测的样品前处理规范. 国家环境保护局,国家技术监督局发布.

5 Maron d M, Ames B N. Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. Mutat. Res.,1983,113:173~215.

6 马梅,童中华,王子健,杨笃才,朱文杰. 新型淡水发光菌(*Vibrio qinghaiensis* sp. - Q67) 应用于环境样品毒性测试的初步研究. 环境科学学报,1998,18(1):86~91.