

污水二氧化氯和氯消毒过程中遗传毒性的变化及氨氮的影响

王丽莎¹, 胡洪营^{1*}, 塔春红¹, 田杰¹, 王超¹, 藤江幸一²

(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. 日本丰桥技术科学大学生态工程系, 爱知县, 日本)

摘要:采用 *umu* 遗传毒性测试方法考察了二氧化氯和氯消毒对几种城市污水生物处理出水遗传毒性的影响, 发现当二氧化氯消毒剂从 0 mg/L 增加到 30 mg/L 时, 几种污水的遗传毒性均先迅速降低后趋于稳定, 而当氯消毒剂从 0 mg/L 增加到 30 mg/L 时, 几种污水的遗传毒性的变化规律不同. 进一步研究氨氮对污水消毒过程中遗传毒性变化的影响, 发现氨氮对污水二氧化氯消毒过程中遗传毒性的变化规律没有显著影响, 但是对污水氯消毒过程中遗传毒性的变化规律却起着至关重要的作用. 当氨氮含量较小 ($< 10 \sim 20$ mg/L) 时, 污水氯消毒后的遗传毒性小于消毒前; 当氨氮含量较大时 ($> 10 \sim 20$ mg/L), 污水氯消毒后的遗传毒性大于消毒前.

关键词: 污水再生利用; 二氧化氯消毒; 氯消毒; 遗传毒性; 氨氮

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0603-04

Change in Genotoxicity of Wastewater During Chlorine Dioxide and Chlorine Disinfections and the Influence of Ammonia Nitrogen

WANG Li-sha¹, HU Hong-ying¹, TA Chun-hong¹, TIAN Jie¹, WANG Chao¹, Koichi Fujie²

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan)

Abstract: The effects of chlorine dioxide and chlorine disinfections on genotoxicity of different biologically treated sewage wastewater samples were studied by *umu*-test. The experiment results showed that when chlorine dioxide dosage increased from 0 mg/L to 30 mg/L, the genotoxicity of wastewater first decreased rapidly and then tended to be stable, while when the chlorine dosage increased from 0 mg/L to 30 mg/L, the genotoxicity of wastewater changed diversely for different samples. It was then found that ammonia nitrogen did not affect the change of genotoxicity during chlorine dioxide disinfection of wastewater, while it greatly affected the change of genotoxicity during chlorine disinfection of wastewater. When the concentration of ammonia nitrogen was low ($< 10 \sim 20$ mg/L), the genotoxicity of wastewater decreased after chlorine disinfection, and when the concentration of ammonia nitrogen was high ($> 10 \sim 20$ mg/L), the genotoxicity of wastewater increased after chlorine disinfection.

Key words: wastewater reuse; chlorine dioxide disinfection; chlorine disinfection; genotoxicity; ammonia nitrogen

污水再生利用是解决我国目前水资源紧缺的重要途径, 为了防止病原微生物的扩散, 消毒是必不可少的一环. 长期以来, 氯消毒由于有持续的消毒效果, 费用较低, 操作简便且不需要庞大的设备等优点, 是多数水处理工艺所采用的消毒剂. 然而氯消毒可能产生三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等有毒副产物. 当污水再生处理作为市政、景观用水, 或经由其它途径与自然环境中的生物接触时, 消毒副产物很可能会威胁它们的正常生存与繁衍, 引起生态安全负面效应. 作为有效减少卤代副产物形成的替代消毒方法, 二氧化氯消毒引起了人们的兴趣^[1-3]. 但是作为 1 种强氧化剂参与的氧化反应, 二氧化氯消毒同样会产生消毒副产物^[4].

由于目前能够测定的消毒副产物非常有限^[5], 再加上污水组成复杂, 可能生成的消毒副产物的种类更多^[6,7], 因此仅考察消毒副产物的生成量具有一定的局限性. 由于人们更为关注的是消毒副产物所表现出来的生物毒性效应, 因此考察水样的生物毒性显得尤为重要^[8].

本研究采用 *umu* 遗传毒性实验比较了二氧化氯和氯消毒对污水遗传毒性的影响, 并通过进一步

收稿日期: 2006-03-25; 修订日期: 2006-05-30

基金项目: NFSC-JST 重大国际合作项目 (20510076); 国家自然科学基金项目 (20277025)

作者简介: 王丽莎 (1981 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水再生利用的安全性, E-mail: wls02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hyhu@tsinghua.edu.cn

考察氨氮对污水消毒过程中遗传毒性变化的影响,探讨了引起遗传毒性变化的可能原因.

1 材料与方法

1.1 水样的采集

水样均取自城市污水活性污泥处理厂二级出水,取样后立即经中速定性滤纸过滤,并于 24 h 内测定水质指标和完成消毒实验.

1.2 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 3 g/L(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含量后立即使用.消毒时向水样中投加不同浓度的二氧化氯,20℃ 条件下反应 30 min.

1.3 氯消毒

氯消毒剂采用次氯酸钠(分析纯)溶液稀释成有效氯含量为 5 g/L 的次氯酸钠溶液,置于棕色试剂瓶中 4℃ 避光保存,实验前测定实际有效氯含量后立即使用.消毒时向水样中投加不同浓度的氯,20℃ 条件下反应 30 min.

1.4 水质指标的测定

水质指标的测定均参考文献[9]. pH 值的测定采用标准电极法.氨氮(NH₃-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 0.45 μm 滤膜过滤,取滤出液测定总有机碳含量.254 nm 处紫外吸收值(UV₂₅₄)的测定采用 UV-2401(SHIMADZU)型紫外/可见分光光度计.二氧化氯的测定采用 HI93738 型二氧化氯比色计,有效氯的测定采用 HI93711 型总氯离子比色计.

1.5 umu 遗传毒性测试

根据预备实验结果,从 Sep-Pak C18(Waters)硅胶型树脂、Sep-Pak plus PS-2(Waters)苯乙烯-二乙烯基苯共聚型树脂以及 MCI GEL CHP20P(Mitsubishi)聚苯乙烯型树脂中选择了 对生物处理出水中遗传毒性物质富集效果好的 MCI GEL CHP20P 作为水样前处理用树脂.取消毒前后的水样 500 mL,用 2 mol/L 的 H₂SO₄ 调节其 pH 值至 2.0 ± 0.1 后进入装有 1 g MCI GEL CHP20P 树脂的吸附柱.该柱上样前先经 10 mL 甲醇、10 mL 丙酮、20 mL 高纯水活化.水样以 10 mL/min 的流速全部通过树脂柱后,用氮气吹干树脂柱,富集在树脂上的物质采用 4 mL 丙酮洗脱,洗脱

液在微弱的氮气流下吹干,再溶于 2 mL 二甲基亚砜(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[10].主要实验材料包括:酶标仪(BIO-RAD Model 550);鼠伤寒沙门氏菌 TA1535/psk1002;实验中未加入 S9 代谢活化剂,以 4-NQO(4-硝基喹啉-N-氧化物)为阳性对照,样品的遗传毒性以其毒性相当的 4-NQO 浓度表征,单位为 μg/L.

2 结果与讨论

2.1 污水水质及消毒前的遗传毒性

水样 A ~ H 取自不同的城市污水二级处理出水,其水质指标如表 1 所示,消毒前水样的遗传毒性也列于表 1.由表 1 可以看出,8 种污水在消毒前都具有较大的遗传毒性,且与 NH₃-N, DOC, UV₂₅₄ 等水质指标之间没有明显的相关关系,这与生物处理出水中复杂的组成有关.与饮用水、水源水等相比,经过生物处理的污水中除了含有一定的天然有机物外,还有未降解的污染物,污染物降解的中间产物和最终产物,以及溶解性微生物代谢产物等^[11].

表 1 水样的基本水质指标

Table 1 Characteristics of wastewater samples used in this study					
样品	pH	NH ₃ -N /mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /m ⁻¹	遗传毒性 /μg·L ⁻¹
A	7.6	0.8	6.0	15.3	12.9 ± 0.5
B	8.0	34.4	6.2	18.1	10.4 ± 1.2
C	7.7	41.5	14.9	13.5	5.4 ± 0.1
D	6.4	16.9	3.1	15.0	6.8 ± 1.1
E	7.9	27.8	9.7	17.5	14.5 ± 1.0
F	8.5	11.2	7.3	16.6	3.7 ± 0.1
G	7.9	0.5	4.5	18.8	6.8 ± 0.8
H	7.3	5.0	7.2	16.0	13.8 ± 1.6

2.2 污水二氧化氯和氯消毒后的遗传毒性变化

4 种不同水质污水水样在二氧化氯消毒过程中遗传毒性随二氧化氯投加量的变化如图 1 所示.从图 1 中可以看出,对于 4 种不同的污水,二氧化氯消毒后原水的遗传毒性均显著降低,而且随着二氧化氯投加量的增加,遗传毒性先迅速降低,之后逐渐趋于稳定.二氧化氯对原水遗传毒性降低的效果可能由于其较强的氧化能力,文献指出二氧化氯在消毒的同时,还可以去除水中的多种有害物质,二氧化氯对氨基苯酚、吡咯、苯胺及其 N、N 取代衍生物、硝基苯酚具有很强的氧化能力,而且氧化过程中很少产生有害的氯化有机化合物^[12,13].

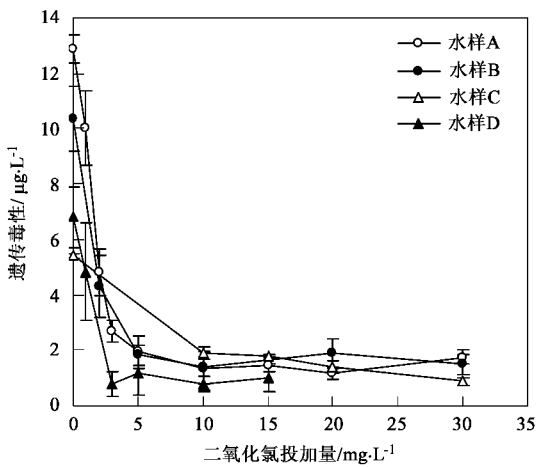


图1 污水的遗传毒性随二氧化氯投加量的变化

Fig.1 Effect of chlorine dioxide dosage on wastewater genotoxicity

4 种不同水质污水水样在氯消毒过程中遗传毒性随氯投加量的变化如图 2 所示.从图 2 可以看出,对于 4 种不同的污水,氯消毒后表现出不同的遗传毒性变化规律.水样 A 的遗传毒性明显降低,水样 F 的遗传毒性略有降低,水样 B 和 E 的遗传毒性却明显增加.通过考察 A、B、E、F 的水质指标可以发现,4 种污水的氨氮含量有很大差别,遗传毒性降低的水样 A 的氨氮值很低,遗传毒性升高的水样 B 和 E 的氨氮值很高,而遗传毒性变化不大的水样 F 的氨氮值介于 A 和 B、E 之间,这说明氨氮含量的不同很可能是导致氯消毒后遗传毒性变化规律不同的原因.

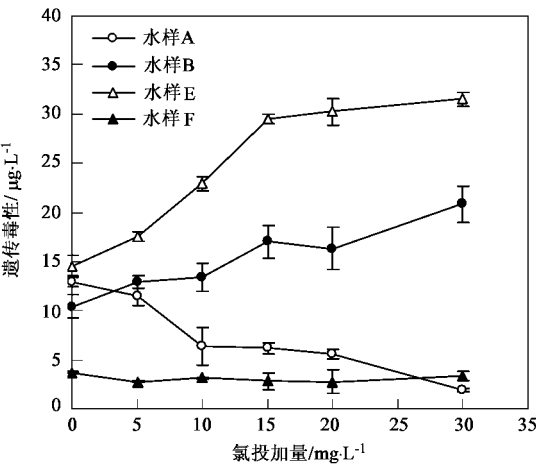


图2 污水的遗传毒性随氯投加量的变化

Fig.2 Effect of chlorine dosage on wastewater genotoxicity

比较图 1 和图 2 中水样 A、B 在二氧化氯、氯消毒过程中的遗传毒性的变化可以发现:对于水样 A,二氧化氯消毒和氯消毒均使得其遗传毒性降低,但

是二氧化氯在较小的浓度范围内使得水样 A 的遗传毒性迅速降低,在二氧化氯投加量为 3 mg/L 时,消毒后污水的遗传毒性已降低到消毒前的 20%,而氯消毒时水样 A 的遗传毒性降低较慢,在氯投加量为 30 mg/L 时,消毒后污水的遗传毒性才降低到消毒前的 20%.对于水样 B,二氧化氯消毒使得其遗传毒性显著降低,而氯消毒使得其遗传毒性显著增加.

综上可见,二氧化氯消毒可有效降低污水的遗传毒性,而氯消毒可能会增加污水的遗传毒性.

2.3 氨氮对污水消毒过程中遗传毒性变化的影响

从 A ~ H 这 8 种水样中,选择氨氮浓度较低的 2 种水样(G 和 H),通过向水样中添加不同量的 NH_4Cl ,考察氨氮对污水消毒过程中遗传毒性变化的影响,结果如图 3 和图 4 所示.随着氨氮含量逐渐增加,水样 G 和 H 氯消毒后的遗传毒性均显著升高.当氨氮含量较小时($< 10 \sim 20 \text{ mg/L}$),水样氯消毒后的遗传毒性小于消毒前;当氨氮含量较大时($> 10 \sim 20 \text{ mg/L}$),水样氯消毒后的遗传毒性大于消毒前.随着氨氮含量逐渐增加,水样 G 和 H 二氧化氯消毒后的遗传毒性没有明显变化,且在所研究的范围内,水样二氧化氯消毒后的遗传毒性均小于消毒前.这与 2.2 中的实验结果相符,并验证了氨氮影响污水氯消毒过程中遗传毒性变化的推断.

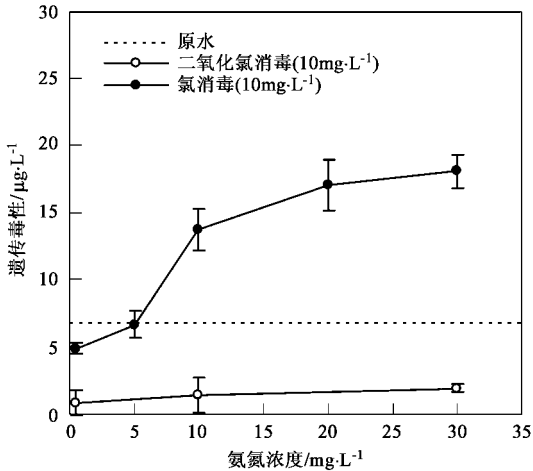


图3 氨氮对水样 G 消毒过程中遗传毒性变化的影响

Fig.3 Effect of ammonia nitrogen on change in genotoxicity of sample G during disinfection

氯胺消毒比自由氯消毒能更好地控制三卤甲烷、卤乙酸等常见消毒副产物的生成^[14~17],但有关氯胺、自由氯消毒后水样遗传毒性的变化鲜见报道.本研究的结果显示自由氯消毒(即氨氮浓度较低时的氯消毒)能降低污水的遗传毒性,而氯胺消毒(即

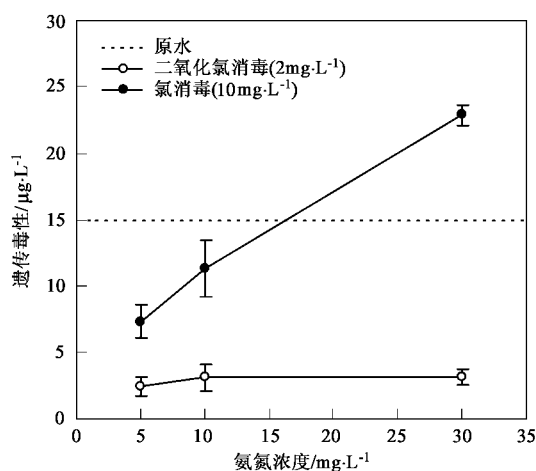


图4 氨氮对水样H消毒过程中遗传毒性变化的影响

Fig.4 Effect of ammonia nitrogen on change in genotoxicity of sample H during disinfection

氨氮浓度较高时的氯消毒)导致污水的遗传毒性升高.可能的原因在于生物处理后的污水本身仍含具有遗传毒性的物质^[11],有较强氧化能力的自由氯能同部分具有遗传毒性的物质反应生成没有遗传毒性或者遗传毒性较小的物质,而反应能力较弱的氯胺同部分有机物质反应生成遗传毒性更大的物质.

Choi等^[18]指出氯胺消毒能够生成1种新型消毒副产物N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine).最近有文献也指出在美国采用氯胺消毒的饮用水中发现的副产物碘乙酸(iodoacetic acid)是迄今为止发现的毒性最强的副产物^[19].因此,氯胺消毒虽然能降低三卤甲烷等常见的消毒副产物,但在特定条件下也可能导致某些毒性更强的新型副产物的生成.同时,由于污水组成复杂,某一种或某几种副产物达标往往不能保证消毒的安全性,所以配合毒性测试有助于保证再生水的安全和发现新型副产物.

污水中氨氮含量较多时会导致氯消毒后遗传毒性显著增大,为了避免这一现象,一方面可以在污水生物处理过程中尽量使硝化过程进行得彻底,将氨氮转化为硝酸根;另一方面,可以采用二氧化氯代替氯消毒,从而有效地降低污水的遗传毒性.

3 结论

在本研究的条件下,城市污水二级出水经二氧化氯消毒后遗传毒性均有较大程度的降低,且随二氧化氯投加量的增加,遗传毒性先迅速降低后趋于稳定.而氯消毒后污水的遗传毒性的变化规律与污水中氨氮含量的多少有关.当氨氮浓度较小($< 10 \sim$

20 mg/L)时,遗传毒性随氯消毒剂的增加而降低;当氨氮浓度较大($> 10 \sim 20$ mg/L)时,遗传毒性随氯投加量的增加而增加.

参考文献:

- [1] 黄君礼,曹亚凤,王学风. 二氧化氯对氯仿形成的影响[J]. 环境化学, 1994, 13(5): 466~473.
- [2] 李海波,黄君礼,毛宁,等. 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, 1997, 13(6): 39~40.
- [3] Chang C Y, Hsieh Y H, Shih I C, et al. The formation and control of disinfection by-products using chlorine dioxide[J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1181~1186.
- [4] Dabrowska A, Swietlik J, Nawrocki J. Formation of aldehydes upon ClO_2 disinfection[J]. Wat. Res., 2003, 37(5): 1161~1169.
- [5] Weinberg H. Disinfection by-products in drinking water: the analytical challenge[J]. Anal. Chem., 1999, 71(23): 801A~808A.
- [6] Chang E E, Chiang P C, Ko Y W, et al. Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products[J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1231~1236.
- [7] Liberti L, Notarnicola M. Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(5): 235~245.
- [8] 胡洪营,魏东斌,董春宏. 污/废水的水质安全性评价与管理[J]. 环境保护, 2002, 11: 37~38, 41.
- [9] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编[M]. 北京:中国标准出版社, 1996.
- [10] ISO13829, Water quality—Determination of the genotoxicity of water and waste water using the *umu*-test[S]. 2000.
- [11] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems[J]. Wat. Res., 1999, 33(14): 3063~3082.
- [12] 张金松. 饮用水二氧化氯净化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 178.
- [13] 范志云,黄君礼,王鹏,等. 二氧化氯氧化水中苯胺的反应动力学及机理研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 95~98.
- [14] Nissinen T K, Miettinen I T, Martikainen P J, et al. Disinfection by-products in Finnish drinking waters[J]. Chemosphere, 2002, 48(1): 9~20.
- [15] Karen L S, Keith P H. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective[J]. Wat. Res., 1998, 32(5): 1522~1528.
- [16] Yang X, Shang C. Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia, and bromide[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(19): 4995~5001.
- [17] Rebhun M, Heller-Grossman L, Manka J. Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water[J]. Wat. Environ. Res., 1997, 69(6): 1154~1162.
- [18] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product[J]. Wat. Res., 2002, 36(4): 817~824.
- [19] Plewa M J, Wagner E D, Richardson S D, et al. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts[J]. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(18): 4713~4722.