

几种消毒剂对饮水致突变活性的影响*

唐 非 谷康定 张晓敏** 姜其清** 王家玲 程茂义 郭兆奇

(同济医科大学环境医学研究所, 武汉 430030)

(湖北省沙市市卫生防疫站, 沙市 434000)

摘要 本研究应用 Ames 致突变试验对武汉东湖水分别经氯、二氧化氯和臭氧消毒处理后的致突变活性进行了检测与比较。结果表明: 东湖水质以及臭氧消毒处理水样未呈现致突变性, 氯与二氧化氯处理的水样致突变性检测结果为阳性, 这 3 种消毒剂处理的各水样致突变比活性强度顺序由强至弱依次为氯 > 二氧化氯 > 臭氧, 同时对东湖水质用高锰酸钾预处理, 以降低氯化消毒饮水致突变活性的效果也进行了比较, 结果发现用高锰酸钾预处理东湖水质, 可降低氯化消毒饮水的致突变活性, 而且高锰酸钾较高投加量的处理效果要优于低投加量。

关键词 氯, 二氧化氯, 臭氧, 饮水, 致突变性。

自 70 年代以来, 国内外的研究表明饮水加氯消毒可产生三卤甲烷等致突变与致癌变的有机化合物^[1, 2], 消除或减少饮水氯化消毒所产生的致突变物或致癌物的问题也逐渐被人们所重视^[1, 3, 4]。针对影响饮水致突变物与致癌物生成的关键因素: 加氯消毒与水源水的污染, 本研究以污染严重的富营养化湖泊——武汉东湖水为对象, 采用 O_3 、 ClO_2 2 种消毒剂以及加氯消毒前高锰酸钾预处理($KMnO_4 + Cl_2$), 分别对东湖水质进行消毒处理并对消毒后水样的致突变性进行检测, 同时将检测结果与经加 Cl_2 消毒处理的水样致突变性结果进行比较, 以便找到一种少或不产生致突变物或致癌物的饮水消毒剂或消毒方法, 为改革制水工艺、改善饮水水质提供卫生学依据。

1 实验内容和方法

1.1 消毒剂投加量的确定

(1) 投 Cl_2 量 取华迪牌漂白粉精片(系河北保定美佳利化工有限公司产品), 加双蒸水溶解, 取上清液(有效氯为 20.98 mg/L)加至东湖水质中, 使水样的有效氯含量分别为 5、7.5、10 mg/L, 搅拌 5 min, 静置 30 min, 然后分别测定各处理水样的余氯, 细菌总数和总大肠菌群^[5]。

(2) 投 ClO_2 量 取 BC-98 消毒液(系上海宝深百合兴卫生化学制品有限公司产品, ClO_2 含量 20000 mg/L), 按 1:10 的比例加入活化剂

后, 加至东湖水质中, 水样 ClO_2 含量分别为 20、25、30 mg/L, 搅拌 5 min, 静置 30 min, 然后分别测定各水样的剩余 ClO_2 、细菌总数和总大肠菌群^[5, 6]。

(3) 投 O_3 量 O_3 用 XFZ-5(A)型 O_3 发生器(邢台市环保仪器厂出品)发生。条件: O_2 流量 0.1 m³/h, 电流 0.3 A, 气压 0.049 MPa, 发生的 O_3 浓度为 22.5 mg/L。将 O_3 直接导入东湖水质中, 时间为 30—50 min, 然后测定水样的 O_3 浓度^[7], 静置 30 min 后, 再分别测定各水样的细菌总数和总大肠菌群。

1.2 水样的采集与处理

于 1993 年 4、5 月和 1994 年 4、5 月先后 5 次采集东湖水质厂预沉池中的东湖水质, 根据预试验确定的消毒剂投加量, 立即在实验室分别进行 Cl_2 、 ClO_2 、 O_3 的消毒处理; $KMnO_4$ 对东湖水质的预处理主要参照李圭白等报道的方法^[8]进行, 然后再进行加 Cl_2 消毒。每次所需对比的水样均按同一方法同时采集, 过有机质吸附树脂柱的总水样量亦一致。

1.3 水中有机质的提取

东湖水质及各消毒处理水样中有机质的富集、洗脱与浓缩主要按王家玲等报道的方法^[9]进

* 建设部“八五”科技攻关项目

** 同济医科大学环境医学专业 94、93 届毕业生

收稿日期: 1994-05-11

行。所提取的水样中有机质干品用二甲基亚砷溶解并稀释成不同浓度梯度的待测液，用 Ames 试验检测其致突变性。

1.4 水样有机质致突变性检测

水样有机质的 Ames 试验参照 1983 年修订的方法^[10]进行。根据以往东湖水多次 Ames 试验之阳性结果表明其致突变性主要为移码型直接致突变物所致^[2]，因而研究所用测试菌株为 TA98，在不加 S₉ 条件下进行试验。各水样每个测试浓度设 3 皿平行，Ames 试验至少重复 1 次。以二甲基亚砷为溶剂对照，以敌克松(50 μg/皿)为阳性对照，试验结果以突变率(MR 值)表示，凡 MR≥2 并呈剂量反应关系者，为致突变阳性，否则为阴性。鉴于国家目前尚未制订饮水致突变性卫生标准，本研究中各水样的致突变性强弱以比活性(剂量反应回归直线的斜率)来评价与比较。

2 结果与讨论

2.1 消毒剂投加量的确定

在本实验条件下，东湖水分别经 Cl₂、ClO₂ 和 O₃ 消毒处理后，消毒剂不同投加量的消毒效果见表 1、2、3。结果表明在所设置的各消毒剂投加量范围内，当东湖水样中 Cl₂ 投加量>7.5 mg/L、ClO₂ 投加量>25 mg/L、O₃ 接触时间>40

min 时，其细菌学指标即可达到饮水卫生标准。因此，在正式试验中，根据同样消毒效果取较低消毒剂投加量的原则，各消毒剂的投加量分别确定为 Cl₂: 7.5 mg/L, ClO₂ : 25 mg/L, O₃ : 40 min。

2.2 东湖水经不同消毒剂处理后致突变性比较

东湖水分别经 Cl₂、ClO₂ 和 O₃ 消毒处理后，各处理水样中有机物的致突变性结果见表 4。

由表 4 结果可知东湖水经不同消毒剂分别处理后所致的饮水致突变性各异，以 Cl₂ 为消毒剂的处理水样致突变性最高、ClO₂ 次之，而以 O₃ 为消毒剂的处理水样与未经任何消毒处理的东湖源水相似，未呈现致突变性。各消毒处理水样的致突变性结果之差异，经统计学分析具有显著性(P<0.05)。综合统计这 2 年(1993、1994)东湖水经不同消毒剂处理后的致突变性检测结果，计算各消毒处理水样的 Ames 试验剂量反应回归直线方程为 Cl₂: $y=1.24+0.48x$ ($r=0.98$)，ClO₂: $y=1.05+0.30x$ ($r=1.00$)，O₃: $y=0.96+0.15x$ ($r=1.00$)。经比较发现 3 种消毒剂所致各处理水样的致突变比活性(回归直线方程斜率之比)为 Cl₂ : ClO₂ : O₃ = 3.2 : 2 : 1，即东湖水经 Cl₂ 消毒处理后，其处理水样的致突变性分别为 O₃ 与 ClO₂ 的 3.2 倍与 1.6 倍，从此结果可以初步看出，改变处理东湖水的消毒剂，

表 1 东湖水不同投 Cl₂ 量的消毒效果比较

样本号	投量 (mg/L)	细菌总数 (个/ml)	大肠菌群 (个/L)	余 Cl ₂ (mg/L)	灭活率%	
					细菌	大肠菌群
930323	0	956	28600			
	5	5	80	1.28	99.48	99.67
	10	0	<3	6.23	100.00	>99.99
930330	0	1020	1800			
	5	28	110	1.38	97.25	99.39
	7.5	15	<3	3.77	98.53	>99.98
	10	0	<3	6.30	100.00	>99.98
930419	0	2000	33000			
	7.5	9	<3	3.43	99.55	>99.99
940404	0	790	17000			
	5	100	110	1.27	87.34	99.35
	7.5	52	<3	2.79	93.42	>99.98
	10	1	<3	5.12	99.87	>99.98
940518	0	4110	≥24000			
	7.5	89	<3	2.24	97.83	>99.99
	10	7	<3	4.42	99.83	>99.99

表 2 东湖水不同 ClO₂ 投量的消毒效果比较

样本号	投 量 (mg/L)	细菌总数 (个/ml)	大肠菌群 (个/L)	余 ClO ₂ (mg/L)	灭活率(%)	
					细菌	大肠菌群
940404	0	790	17000			
	20	37	940	18.50	95.32	94.47
	25	23	<3	21.58	97.09	>99.98
	30	4	<3	24.96	99.49	>99.98
940518	0	4110	≥24000			
	25	97	<3	21.09	97.64	>99.99
	30	78	<3	23.05	98.10	>99.99
	35	45	<3	25.00	98.91	>99.99

表 3 东湖水 O₃ 不同接触时间的消毒效果比较

样本号	O ₃ 接触时间 (min)	水样 O ₃ 浓度 (mg/L)	细菌总数 (个/ml)	大肠菌群 (个/L)	灭活率(%)	
					细菌	大肠菌群
930323	0		956	28600		
	30	0.12	19	130	98.01	99.54
930419	0		2000	33000		
	40	0.26	33	<3	98.35	>99.99
	50	0.71	0	<3	100.00	>99.99
940404	0		790	17000		
	30	0.21	28	170	96.46	99.00
	40	0.50	1	<3	99.87	>99.98
	50	0.90	0	<3	100.00	>99.98
940518	0		4110	≥24000		
	40	0.51	4	<3	99.90	>99.99
	50	0.93	3	<3	99.93	>99.99

表 4 东湖水经不同消毒剂处理后致突变性结果比较(TA98, -S9)

样本号	剂 量 (L 水样/皿)	源 水 MR 值	O ₃ MR 值	ClO ₂ MR 值	Cl ₂ MR 值
930422	0	1.00	1.00		1.00
	1	1.01	1.14		1.36
	2	1.19	1.23		1.73
	5	1.56	1.77		2.23
930504	0	1.00	1.00		1.00
	1	1.04	1.18		2.36
	2	1.20	1.27		3.32
	5	1.60	1.84		4.82
940404	0	1.00	1.00	1.00	1.00
	1	1.06	0.97	1.39	1.84
	2	1.22	1.22	1.54	2.10
	5	1.68	1.61	2.45	3.35
940518	0	1.00	1.00	1.00	1.00
	1	1.06	1.06	1.49	1.88
	2	1.22	1.35	1.73	2.62
	5	1.76	1.72	2.65	3.70

可减少饮水中所形成的具致突变作用的有机物，再加 Cl₂ 消毒，各处理水样的致突变性结果见表 5。从而降低东湖水所制饮水的致突变性。

2.3 KMnO₄ 预处理后加 Cl₂ 消毒致突变性比较

东湖水经不同投加量的 KMnO₄ 预处理后，消毒水样则未显致突变性，此差异经统计学检

表 5 结果表明直接加 Cl₂ 消毒的水样呈明显的致突变性，而经 KMnO₄ 预处理过的加 Cl₂ 消毒水样则未显致突变性，此差异经统计学检

表 5 东湖水经 KMnO₄ 预处理后加 Cl₂ 消毒的致突发性结果(MR 值)比较(TA98, -S9)

样本号	剂量 (L 水样/皿)	源 水	KMnO ₄ (4 mg/L)+Cl ₂	KMnO ₄ (2 mg/L)+Cl ₂	KMnO ₄ (1 mg/L)+Cl ₂	Cl ₂
930514	0	1.00	1.00	1.00		1.00
	2	1.32	1.12	1.60		2.00
	5	1.60	1.24	1.96		3.40
940404	0	1.00	1.00	1.00		1.00
	1	1.06	0.97	0.98		1.84
	2	1.22	1.03	1.13		2.10
	5	1.68	1.16	1.22		3.35
940518	0	1.00		1.00	1.00	1.00
	1	1.06		1.09	1.12	1.88
	2	1.26		1.29	1.37	2.62
	5	1.76		1.76	1.84	3.70

验有显著性意义($P<0.05$)。根据表 5 的各水样致突变性检测结果, 综合计算各处理水样的 Ames 试验剂量反应回归直线方程为 $Cl_2: y = 1.20 + 0.47x (r = 0.98)$, $KMnO_4 (1 \text{ mg/L}) + Cl_2: y = 1.00 + 0.17x (r = 1.00)$, $KMnO_4 (2 \text{ mg/L}) + Cl_2: y = 0.98 + 0.13x (r = 0.97)$, $KMnO_4 (4 \text{ mg/L}) + Cl_2: y = 0.97 + 0.04x (r = 0.94)$, 据此可知东湖水经不同 $KMnO_4$ 投加量预处理后 Cl_2 消毒的致突变比活性为 $Cl_2 : KMnO_4 (1 \text{ mg/L}) + Cl_2 : KMnO_4 (2 \text{ ng/L}) + Cl_2 : KMnO_4 (4 \text{ mg/L}) + Cl_2 = 11.8 : 4.2 : 3.2 : 1$ 。说明东湖水加 Cl_2 消毒前用 $KMnO_4$ 预处理, 可降低加 Cl_2 消毒所致的饮水致突变性; 经不同 $KMnO_4$ 投量预处理过的加 Cl_2 水样其致突变活性亦不同, $KMnO_4$ 较高投加量降低饮水致突变活性的效果要好于低投加量。因此, 可认为 $KMnO_4$ 预处理能氧化分解水源水中的污染物即致突变前体物, 从而在一定程度上降低由加 Cl_2 消毒所致的饮水致突变性。

3 小结与建议

(1) 东湖水经 Cl_2 、 ClO_2 和 O_3 分别处理后, 各处理水样的致突变比活性由强至弱依次为 $Cl_2 > ClO_2 > O_3$, 可见 O_3 处理水样的致突变活性最低, 但 O_3 生产成本低, 稳定性较低, 在水中无持续的杀菌能力, 且检测方法也较复杂, 故实用价值受到限制; 而 ClO_2 作为一种可代替 Cl_2 的饮水消毒剂, 有着与 O_3 相似的消毒机理, 又

有比 O_3 优越的持续消毒效果, 生产成本也较低, 操作简便, 因此具有广泛的应用前景, 应进一步对其在饮水消毒的应用以及配套的制水工艺方面开展研究。

(2) 东湖水 $KMnO_4$ 预处理后再加 Cl_2 消毒, 其水样的致突变活性明显低于直接加 Cl_2 消毒水样, 说明 $KMnO_4$ 可氧化分解东湖水中的微量有机污染物即致突变前体物, $KMnO_4$ 作为一种强氧化剂, 将它用于饮水处理, 具有投资小, 使用方便等优点。根据我国的国情, 在今后较长的一段时间内, 饮水消毒仍会继续使用传统的氯化消毒法, 饮水加 Cl_2 消毒前用 $KMnO_4$ 进行预处理, 不失为一种适合国情, 又能减少饮水中致突变物潜在危害的好办法。

致谢 参加本研究工作的还有环境微生物学教研室的张水兵和刘红艳等同志, 环境工程学教研室的罗启芳教授、王勇工程师等给予了大力支持, 在此一并致以衷心的感谢。

参 考 文 献

1 Meier J R. Mutation Res. 1988, 196: 211
2 王家玲等. 中国环境科学, 1987, 7(1): 40
3 Loper J C et al. Environ. Sci. Technol. 1985, 19: 333
4 Miller R G et al. Environ. Health perspect. 1986, 69: 129
5 王家玲. 环境微生物学实验, 北京: 高等教育出版社, 1988: 131
6 美国公共卫生协会等编著, 水和废水标准检验法, 北京: 中国建筑工业出版社, 1978: 103
7 魏复盛. 水和废水监测方法, 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 344
8 李圭白等. 给水排水. 1989, (3): 23
9 王家玲等. 环境科学与技术. 1983, (1): 1
10 Maron D M and B N Ames. Mutation Res. 1983, 113: 173
11 黄君礼. 环境科学丛刊. 1992, 13(1): 1

alleviation of aluminum toxicity to wheat. Silicon was added as solutions of sodium silicate with a pH value of 4.8 and the unamended soil was used as control. Plant biomass and contents of some elements in wheat seedlings were measured. The concentrations of some species of active aluminum in rhizosphere soils were also determined. It was found that the biomass of wheat seedlings increased and the uptake of Ca, Mg etc. by wheat seedlings was improved with 0.3 mmol/kg of Si added. When the amount of Si added reached 0.9 mmol/kg, more significant effects can be observed for the growth and uptake of nutrients by wheat seedlings. Moreover, silicon treatments slowed down the pH decline and the increment of soluble and exchangeable aluminum content in rhizosphere soils. Considering the resources and the effects for mitigating aluminum toxicity, application prospect of silicon materials such as some industrial waste products and crop residues in acid soils were discussed.

Key words: silicon, acid soil, aluminum toxicity, alleviating effect, wheat, rhizosphere.

Study on Degradation Mechanism of Organophosphorus Pesticide Isocarboxophos by Immobilized Microorganism. Luo Qifang et al. (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical University, Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 14–16

Gas chromatography/mass spectrometry and other analytical methods were applied in this study. The test has given a mass-spectrum of refined isocarboxophos. Analytical results demonstrated that the cyclic structure of isocarboxophos might be broken into simple inorganic compounds such as CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2S and H_3PO_4 by immobilized microorganism. Organic compounds such as isopropyl salicylate were products of degradation process by inference. The primary research on the degradation mechanism of isocarboxophos has also been done.

Key words: immobilized microorganism, isocarboxophos, degradation mechanism.

Comparison of the Mutagenicity of Water Samples Disinfected with Several Disinfectants.

Tang Fei et al. (Inst. of Environ. Med., Tongji Medical University, Wuhan 430030), Cheng Maoyi et al. (Shashi Station of Sanitation and Antiepidemics, Shashi 434000); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 17–20

In this study, the mutagenicity was detected and compared after treatment of the Wuhan East Lake water with chlorine, chlorine dioxide or ozone. The concentrates of untreated and ozone-treated water at all sample collection dates were nonmutagenic in the Ames test. Both chlorine and chlorine dioxide treatment of the water resulted in increases of TA98 mutagenicity. Comparative analysis of these treated waters for mutagenicity showed a consistent pattern of mutagenic potency, with decreasing activity in the order: chlorine > chlorine dioxide > ozone. The study also found that pretreatment of water with potassium permanganate prior to chlorination was effective in reducing the level of mutagenicity which formed during chlorination.

Key words: chlorine, chlorine dioxide, ozone, mutagenicity of drinking water.

Biological Control of Nitrite in Fish Farming Ponds by Photosynthetic Nonsulfur Bacteria.

Liu Shuangjiang et al. (Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080), Sun Yan et al. (Institute of Water Research, Chinese Academy of Environmental Science, Beijing 100012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 21–23

Nitrite, a toxic factor for most aquatic animals and causing a great loss for fishery if it was kept at a higher level in water, was found to be utilized and removed screened and isolated strains of photosynthetic nonsulfur bacteria. Experiments indicated that the isolated strains removed nitrite by more than 80% when the nitrite in the bulk ranged from 0.01 to 5.0 mmol/L, regardless they were cultured under illumination or in dark. Results also show that acetate and lactate were the optimal C sources for nitrite removal. Field surveys on the nitrite concentration in fish farming ponds in Beijing area found that it was about 0.006–0.008 mmol/L. By using the isolated strains in the ponds, their nitrite concentrations decreased by 50%–80%.

Key words: photosynthetic bacteria, nitrite, fishery.

Study on the Motor Soot Combustion Performance over Different Catalysts. Chen Min et al.

(Catalytic Institute, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 24–25

In this paper, the soot collected from automobile