

# 长江水体氯化过程中强致突变物前驱物的筛选\*

梁霖 徐旭 刘永斌 邹惠仙

张进琪

(南京大学环境科学与工程系污染控制与资源化研究国家重点实验室, 210093) (南京大学化学系, 210093)

**摘要** MX[3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2(5H)-呋喃酮]是饮用水液氯消毒中产生的一种具有强致突变性的副产物。利用一系列XAD吸附树脂和大孔离子交换树脂将长江水中的溶解态有机物分离为溶解态腐殖酸类、憎水弱酸类、憎水碱类、憎水中性物类、亲水酸类、亲水碱类6种组分,分别对不同组分的有机物进行氯化处理,用GC/MS选择离子峰面积法测定产物中的MX。结果表明,溶解态腐殖酸类是天然水体中生成MX的重要前驱物,其中的一些酚、醛、芳香酸和芳香酮类化合物可能在MX的形成中起重要作用。

**关键词** MX, GC/MS, 长江水体, 氯化, 溶解态腐殖酸, 前驱物, 致突变性。

## Screening of the Precursors of Strong Mutagen by Chlorination of Fractions from Yangtze River Water

Liang Lin Xu Xu Liu Yongbin Zou Huixian

(State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuse, Dept. of Environ. Sci. and Eng. Nanjing Univ. Nanjing 210093)

Zhang Jinqi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** The strong mutagen, [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX, was found to be one of the most potent mutagens in chlorinated drinking water. In this study, dissolved organic matters from Yangtze River water were separated into several compound classes by sorbtion on a series of resin absorbents, respectively. After chlorine treatment of the fractions, MX was determined with GC/MS in the selected ion monitoring mode. The results indicated that the humic substances are the most important precursor in the natural waters. Some phenols, aldehydes, aromatic acids and ketones detected in the oxidation products of humic substances and other fractions might play an important role in the formation of MX.

**Keywords** MX, GC/MS, Yangtze River water, chlorination, humic acid, precursor, mutagen.

MX[3-氯-4-(二氯甲基)-5-羟基-2(5H)-呋喃酮]是液氯消毒饮用水过程中产生的一种副产物,由于它能使TA100菌株(Ames试验)直接诱变,且它的致突变活性占饮用水致突变活性的15%—57%<sup>[1]</sup>。最近,在江苏省几个水厂的末梢水中已检出了MX<sup>[2]</sup>。

人们通常认为水体中的腐殖酸类物质是氯化副产物的重要前驱物<sup>[3,4]</sup>。虽然一些研究表明腐殖酸水在氯化过程中能够产生MX<sup>[5,6]</sup>,但水中MX的前驱物仍待证实。笔者曾以太湖水为

代表性水体,筛选了其中MX的前驱物<sup>[7]</sup>。本研究采用改进的Leenheer的水体中有机物形态分离技术<sup>[8]</sup>,将水体中溶解态有机物分为不同组分,经过对各有机物组分的氯化试验,分析了长江水体中各溶解态的有机物组分对MX形成的贡献,确定了MX的前驱物。同时,利用

\* 国家自然科学基金资助项目(Project of Supported by National Natural Science Foundation of China)批准号: 29577278  
梁霖:男,23岁,硕士研究生  
收稿日期:1997-06-16

GC/MS 技术对腐殖酸类物质的氧化降解产物及其它有机物组分进行了结构表征,推测了一些 MX 生成的重要前驱结构,以便于进一步深入、全面地研究 MX 的形成机制。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

仪器:日本 Shimadzu 公司 TOC-5000 有机碳测定仪;美国 Hewlett-Packard 公司 GC5890/MSD5971A 型色谱联用仪(EI 源, 0.25mm × 30mHP-5 毛细管色谱柱)。

材料:3种吸附树脂 XAD-2(40-60目), XAD-7(40-60目)和 XAD-8(20-50目)均为 Rohm & Hass Corp.;强酸性大孔阳离子交换树脂 D001-CC(40-60目,南开树脂厂);弱碱性大孔阴离子交换树脂 D301(20-50目,南开树脂厂)。

### 1.2 溶解态有机物质的分离

200L 长江水样采于南京某水厂沉淀池。水样经过 XAD-2 XAD-7=3 2 混合树脂柱,憎水弱酸、憎水碱和憎水中性物 3 类溶解有机组分依次用 2.5 倍床体积的 0.1mol/L NaOH, 0.1mol/L HCl 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗脱。然后将水样用 HCl 酸化至  $\text{pH}=2$ ,通过串联的 XAD-8 树脂柱和 D001-CC 树脂柱,吸附在 XAD-8 上的溶解态腐殖质用 3 倍床体积的 0.1mol/L NaOH 解吸后用 Thurman and Malcolm<sup>[9]</sup>的方法将其进一步分为富里酸和腐殖酸;吸附在 D001-CC 上的亲水碱组分以 2 倍床体积的 2mol/L HCl 将其洗脱。最后将水样调至  $\text{pH}=6$ ,通过 D301 树脂柱,吸附在上面的亲水酸类用 2 倍床体积的 1mol/L NaOH 解吸。

### 1.3 水样的氯化反应及 MX 的测定

将各种有机物组分的洗脱液配成 TOC 约 30mg/L 的水样,分别取 0.4L 于 500ml 特制玻璃反应瓶中,以 Cl 与 TOC 重量比 1.0 的量加入新标定的次氯酸钠溶液,振荡,并在室温、黑暗的条件下氯化反应 72h,直至反应液中余氯浓度小于 0.15mg/L,反应液 pH 值控制在  $2.0 \pm 0.2$ 。反应液中氯浓度使用碘量滴定法测定。

氯化反应终止后,反应液分别用 50、25、25ml 新鲜蒸馏的乙醚萃取 3 次。合并有机相,无水硫酸钠干燥后旋转浓缩至小体积,再用平缓的氮气流吹干。在残余物中加入 0.5ml 饱和的  $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  溶液,于 95 的水浴中衍生化 1h。反应后用 1ml 2%  $\text{NaHCO}_3$  溶液中和,然后分别用 0.5、0.4、0.3ml 的正己烷萃取 3 次,合并萃取相,用氮气浓缩至 0.1ml,加入 2 $\mu\text{g}$  内标(2,4-二氯-5-氟-苯乙酮),用 GC/MS 选择离子峰面积内标标准曲线法测定样品中的 MX<sup>[2]</sup>。

### 1.4 水体中溶解态有机组分的结构测定

(1) 腐殖酸的氧化铜热解及其产物测定 将腐殖酸部分置入反应管,加入 100mg  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  固体,于充满氮气的手套箱敞口放置 1 夜,除去氧气。将经去氧处理的 1.00g 氧化铜粉末在手套箱中加入反应管,加塞,于 180 的油浴中反应 3h,电磁搅拌。反应完全后迅速冷却,反应器中残余物质用 1mol/L NaOH 溶液洗入离心管中离心。倾出上清液,用 6mol/L 盐酸酸化至 pH 值为 1,用 60ml  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  处理过的乙醚分别萃取 3 次。合并萃取液,无水硫酸钠去水,旋转浓缩至小体积,以平缓的氮气吹干,以备衍生化。

将上述氧化铜降解产物溶于 1ml 丙酮,加入过量的碳酸钾固体和 0.2ml 碘甲烷,在 60 下回流 12h,得到甲基化产物。用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  将其溶解,加入内标(2,4-二氯-5-氟-苯乙酮),GC/MS 进样测定。气相色谱炉温以 5 /min 的速度从 100 升至 250,在 250 保持 20min,质谱检测器 EI 的电子能量为 70eV,样品在 280 不分流进样。

(2) 其它有机组分的测定 亲水酸用乙醚萃取,浓缩吹干后进行衍生化,然后进 GC/MS 测定,憎水中性物浓缩干燥后直接测定,色谱条件同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解态有机物的含量与 MX 的形成

长江水体中憎水性组分(包括腐殖质、憎水弱酸、憎水碱、憎水中性物)占有大约 55% 的份

额,亲水性组分(亲水酸、亲水碱)占有45%;其中亲水酸是含量最多的有机物组分,占了35%;溶解态腐殖质只占29%(如表1).与太湖水<sup>[7]</sup>比较发现,长江水中每种有机组分的浓度均小于太湖水.而且与太湖水明显不同的是,长江水体中溶解态腐殖质不是含量最大的有机物组分,而且几乎没有分离出分子量较大的胡敏

酸.造成这种不同的原因可能是长江水中的腐殖质由于泥沙等的吸附,本身含量就较少,加上在水厂沉淀池中被絮凝又除去部分,使得氯化前的水中腐殖质含量(特别是胡敏酸含量)已不多.另外,长江水中憎水中性物的比例远低于太湖水,但憎水弱酸却是太湖水的2倍.亲水碱和憎水碱的比例,2种水体相当.

表1 不同水体中有机组分的含量及对MX形成的贡献

水体有机组分	C含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		百分比/%		MX产率(以C计)/ $\text{ng} \cdot \text{mg}^{-1}$		MX贡献/%	
	长江水	太湖水	长江水	太湖水	长江水	太湖水	长江水	太湖水
胡敏酸	未测	0.31	未测	6	未测	4.29	未测	6.7
富里酸	0.38	2.02	29	36	1.40	8.31	85	78.1
憎水弱酸	0.26	0.58	20	10	< 0.1	0.43	< 0.1	1.2
憎水碱	0.01	0.07	1	1	< 0.1	0.42	< 0.1	0.1
憎水中性物	0.07	1.01	5	18	0.54	2.18	6	10.2
亲水酸	0.47	0.89	35	16	0.12	0.41	9	3.0
亲水碱	0.13	0.74	10	13	< 0.1	0.19	< 0.1	0.7

由于长江水体中胡敏酸部分量较少,故未做氯化处理.只有富里酸,憎水中性物,亲水酸3种溶解态有机物组分氯化后检出了MX.其中,富里酸的MX单位TOC产率远大于憎水中性物和亲水酸.与太湖水比较,长江水中各组分MX的单位TOC产率均较低(如表1),这表明2种水体各有机组分的成分不完全相同,太湖水中含有更多的能够氯化产生MX的化合物.这一结果与文献[2]报道的一致.在2种水体中,富里酸的MX单位TOC产率均最高,胡敏酸和憎水中性物也产生较高量的MX,说明这些组分中含有生成MX的重要前驱结构;而其它天然有机物组分仅仅产生少量的MX,特别是长江水中的亲水碱类有机物,在生成MX的氯化反应中表现出很强的惰性.这与Langvik的研究<sup>[10]</sup>结果基本一致,即在 $\text{pH}=7$ 以及与本研究相仿的投氯量的条件下,水中亲水性组分不产生MX.

各组分对MX生成的贡献取决于它们在水体中的含量和MX的单位TOC产率,长江水体中的富里酸虽只占可溶性有机物的29%,但对MX的生成却贡献了大约85%,远高于其它组分;憎水弱酸和亲水碱在水体中的含量虽然较高,但它们的MX单位TOC产率很低,因而贡献很小;憎水中性物和亲水酸对MX的生

成具有一定的贡献.可见富里酸是水氯化过程中生成MX的主要母体物质.此结果与太湖水体的研究相似.至于胡敏酸,从太湖水的研究结果看,它的MX单位TOC产率也相当高,但是由于水体中(特别是长江水)含量很低,因而不是MX的主要母体.总之,水氯化过程中的MX主要是由憎水组分产生的(长江水中占91%,太湖水中占97%),其中的腐殖酸类物质是MX的主要前驱物.

## 2.2 水体中各溶解态有机物组分的结构表征及MX前驱结构的推测

### (1) 腐殖酸氧化铜降解产物的结构表征

由于长江水中胡敏酸含量极低,只对富里酸进行了氧化铜降解.经过GC/MS分析,发现长江水体富里酸的氧化铜降解产物中绝大多数为酚羟基芳香酸和酚羟基芳香醛酮类物质,这个结果与太湖水体富里酸的情况相似,但是其种类略少(如表2).这表明长江水体富里酸主要是由一些芳香类结构聚合而成.由于氧化铜的氧化能力还不足以将大分子的富里酸物质完全断裂为可以用GC/MS定性的单分子化合物,所以不能仅仅根据已验证的化合物来计算富里酸的芳香结构,也就没有必要对每一种化合物进行精确定量,因此在本实验中以内标物质作为参考,计算不同物质与它的峰面积比.

表 2 不同水体中富里酸氧化铜降解产物的芳香族化合物及相对含量<sup>1)</sup>

化合物名称	长江水	太湖水
4-羟基苯甲醛	0.15	0.09
3-羟基苯甲醛	0.17	0.41
4-羟基苯甲酸	0.21	0.54
4-羟基苯乙酸 <sup>2)</sup>		0.32
4-羟基苯乙酮	0.16	0.41
邻苯二甲酸	0.51	0.19
3-甲氧基-4-羟基苯甲醛(香草醛)	0.43	0.42
对苯二甲酸		0.15
间苯二甲酸	0.19	0.21
3-甲氧基-4-羟基苯丙酮 <sup>2)</sup>		0.73
3-甲氧基-4-羟基苯乙酮(加大麻素)	0.25	0.07
3,5-二羟基苯甲酸		0.29
3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(香草酸)	0.27	0.63
3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛(丁香醛)	0.29	0.61
4-甲基-3-甲氧基-苯甲酸 <sup>2)</sup>		0.34
3,5-二甲氧基-4-羟基苯乙酮(乙酰丁香酮)	0.47	0.27
3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸(丁香酸)	0.15	0.68
2,5,6-三甲基-3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 <sup>2)</sup>		0.22
2-苯甲酰基苯甲酸 <sup>2)</sup>	0.11	
内标	1.00	1.00

1) 化合物的峰面积与内标化合物峰面积之比 2) 由于缺乏标准样品,这 5 个化合物的结构是通过人工解析其质谱图得到的

### (2) 其它溶解态有机组分的结构表征 利

用 GC/MS 对憎水中性物以及衍生化后的亲水酸进行定性检测,发现憎水中性物主要由烷烃类、萘及其同系物、环烯酮、芳香醛等组成;亲水酸主要由邻苯二甲酸、邻羟基苯甲酸和烷基取代酚等组成。

### (3) MX 前驱结构的推测 根据 L a ngvik

等人的研究,丁香醛、香草醛等,尤其是丁香醛,氯化后能产生大量的 MX<sup>[11]</sup>。由表 2 可看出,丁香醛在太湖水体富里酸氧化铜降解产物中的相对量比在长江水体中的高,2 种水体中其它芳香醛及酚类降解产物的相对量也有较大不同,这可能是 2 种水体富里酸 MX 产率不同的原因。由此推测,水体中各有机组分在芳香醛及酚类组成上的不同可能是各组分之间 MX 生成量不同的主要原因。本研究中,这些芳香醛及酚类结构化合物在氯化后几乎均未检出,说明这些酚醛类结构与氯发生了反应,其中一些反应可能生成 MX。至今为止,尚未研究报道在水氯化反应中非芳香类化合物可以生成 MX。

憎水中性物和亲水酸对 MX 的生成也具有一定贡献,在这 2 种组分中除检出了一定量

的芳香醛、酚类化合物外,还检出了较多的芳香酸和环烯酮等化合物。类似的芳香酸和芳香酮类化合物在富里酸的氧化铜降解产物中含量也不少,如邻苯二甲酸、乙酰丁香酮、香草酸、4-羟基苯甲酸等。因此,除了已证实的丁香醛、香草醛等外,邻苯二甲酸、羟基苯甲酸、烷基取代酚、香草酸、丁香酮、环烯酮等,也可能是水氯化中生成 MX 的重要前驱结构。这些都有待今后进一步研究证实。

### 参 考 文 献

- 1 Meier J R et al. . Mutagenic by-products from chlorination of humic acid. Environ. Hlth. Perspec. , 1986, **69**: 101
- 2 Zou Huixian et al. . The determination of strong mutagen MX [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] in drinking water in China. Chemosphere, 1995, **30**: 2219
- 3 Reckhow D A et al. . Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretation. Environ. Sci. & Technol. , 1990, **24**: 1655
- 4 Norwood D L et al. . Structural characterization of aquatic humic material 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid. Environ. Sci. & Technol. , 1987, **21**: 791
- 5 Charles M J et al. . High-resolution mass spectrometry method for the analysis of 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in waters. Environ. Sci. & Technol. . , 1992, **26**: 1030
- 6 Kronberg L et al. . Identification and quantification of the Ames mutagenic compound 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and of its geometric isomer E-2-Chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid in chlorine-treated humic water and drinking water extracts. Environ. Sci. & Technol. , 1988, **22**: 1097
- 7 Xu Xu et al. . Formation of strong mutagen [3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX by chlorination of fractions of lake water. Wat. Res. , 1997, **35** (5): 1021
- 8 Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and waste waters. Environ. Sci. & Technol. , 1981, **15**: 578
- 9 Thurman E M and Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ. Sci. & Technol. , 1981, **15**: 463
- 10 L a ngvik V and Holmbom B. Formation of mutagenic organic by-products and AOX by chlorination of fractions of humic water. Wat. Res. , 1994, **28**: 553
- 11 L a ngvik V et al. . Formation of the mutagen 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and related compounds by chlorination of phenolic compounds. Chemosphere, 1991, **22**: 547