

水氯化处理引起的环境问题

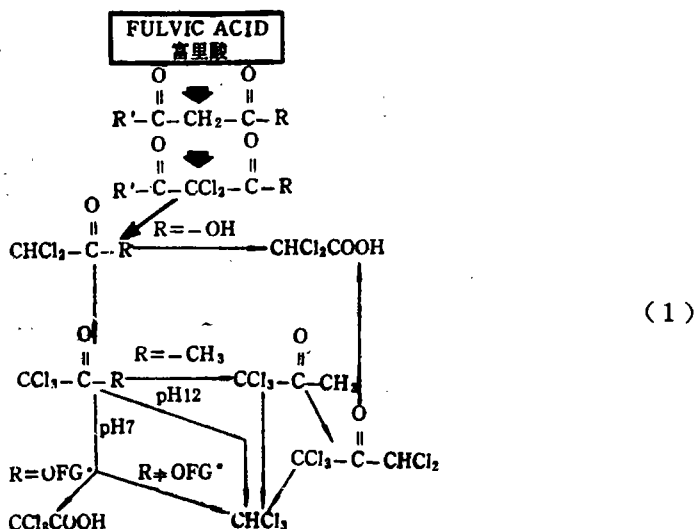
祝心如 戴广茂

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

水氯化处理可导致众多有机物质的形成, 其中不少具有致癌或致突变性。因此, 近十多年来, 水氯化处理对环境及人体健康的影响已经成为这项处理方法中的一个十分活跃的研究领域。本文就饮水氯化消毒、城市污水氯化处理及纸浆氯化漂白废水, 所能引起的环境问题进行了讨论。对于水氯化产物毒性的研究方法, 也扼要地做了叙述。

水的氯化处理早就被用为饮水的一种简便经济的消毒方法; 其后, 城市污水也延用了这种处理手段。可以说, 水氯化处理所体现出来的社会效益和经济效益是巨大的。然而, 从七十年代中期以来, 人们逐渐发现了事物的另一方面, 这就是氯化处理可使源水中所含的腐殖质等多种有机物发生变化, 形成了于人体健康有害的卤代烃等有机物^[1-3]。例如, 源水中存在的富里酸, 与氯可发生如下的变化^[4]:



从这里开始, 就引出了水氯化处理带来的一系列值得探究的环境问题, 现仅从环境化学角度来扼要地加以叙述。

1. 饮水的氯化消毒

1.1 基础研究

饮水的氯化消毒作用, 主要是由液氯或漂白粉等消毒剂在水中形成的次氯酸所产生

* OFG为可氧化基团

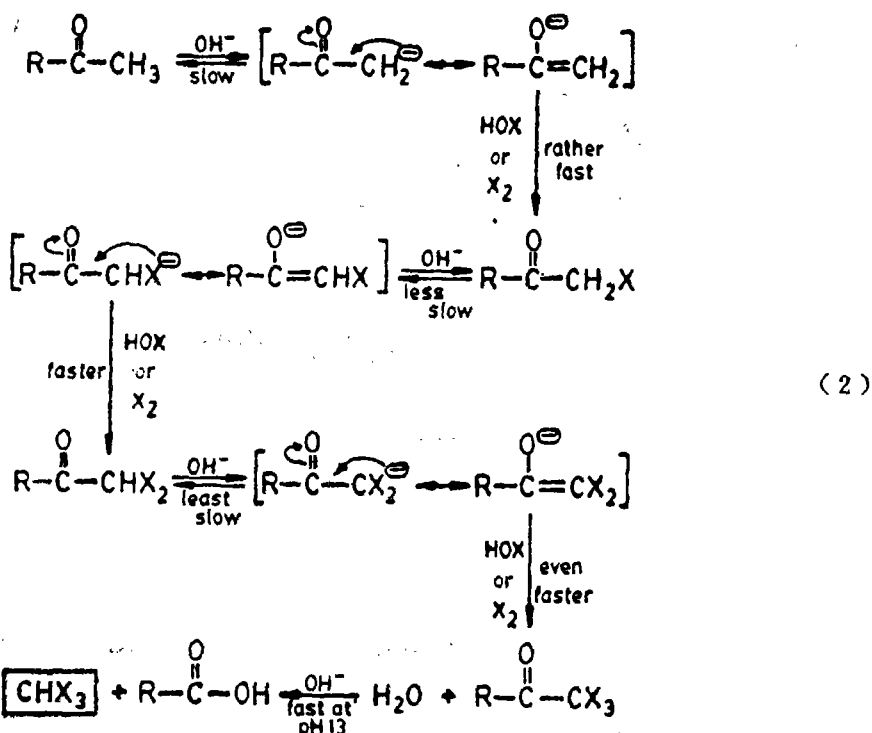
的。次氯酸分子能扩散到细菌表面并穿透细胞膜,进而破坏细菌的酶系统,从而起到了杀灭细菌的功能。

但是,水源水中还不可避免地含有腐殖质、氨基酸等天然有机物,因此,消毒剂固然能起到杀菌作用,但还会与这些天然有机物发生反应,形成有害的物质。这些有害物的形成过程是复杂的,因此,研究消毒剂在水中的存在状态、与其它物质的反应和机制,以及反应产物结构的鉴定,都是为阐明饮水氯化过程的基础性研究内容,为此,可以使用经典的方法,进行纯化学的研究,以便能得到某些重要的基础性知识。迄今为止,诸如饮水氯化消毒的“氯化化学”〔5〕“氯氮化学”〔6〕“氯及氧化剂化学”〔7,8〕等,都已开拓成了新的研究领域,而且工作开展得已较为普遍而深入,并取得了不少重要的科学积累。但是,为弄清水氯化处理的来龙去脉,这种纯化学的研究仅是一个方面,研究工作者更应持生态学的观点来进行工作〔9〕,也就是从水的氯化处理对人体健康以及与之相关的生态环境的影响,这个角度去着手探讨。

1.2 挥发性卤代烃

在氯化消毒的饮水中,人们发现了氯酚、氯醚、及卤代甲烷等化学物质;其中围绕着卤代甲烷的研究最多。源水中的腐殖质、藻类及其代谢物等多种天然有机物,在氯化处理过程中,都可能被作用而生成挥发性卤代烃。例如,当天然有机物分子中具有互为间位的二羟基芳香环,或 $\text{—C(=O)—CH}_2\text{—C(=O)—}$ 这样结构的直链,经受氯化处理时,这些结构

部位就很容易经由烯醇化而发生卤仿反应。反应的机制被认为是这样的〔10,11〕,



在氯化消毒的饮水中，往往还能检出含溴含碘的卤代烃^[12,13]。这是由于源水中存在的溴离子和/或碘离子，在消毒剂“氯”的作用下价态改变，也参与了和天然有机化合物的反应。因此，关于含溴、含碘卤代烃的生成机制及其毒性等方面的研究，也同样受到重视。

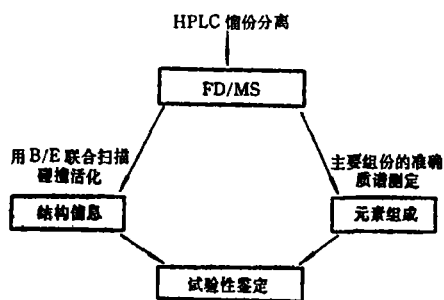
饮水中挥发性卤代烃的研究起始于70年代中期。早期工作只限于分析方法的研究和环境调查，其后不久，有关它们的形成机理、毒性以及去除方法等工作也逐渐开始。与此同时，还开展了寻找可替代的消毒手段、生成挥发性卤代烃的生成速度方程和预示模型等方面的研究^[14-16]。

在我国，关于饮水中挥发性卤代烃的研究虽然起步较早，但迄今工作面还不够宽，仅限于分析方法、含量调查和去除方法等范畴^[17-19]。

1.3 非挥发性有机物

随着对挥发性卤代烃研究的深入，消毒后饮水中的非挥发性有机物也引起了人们的关注。有人估计，在氯化消毒的饮水中，色谱分析方法只能分析其中四分之一的氯化产物^[20]；另据估计^[21]，水中存在的有机物，约有80—90%是不易挥发的，而经过氯化后，虽然某些具体组份及其毒性会有所变化，但这类非挥发性有机物仍可能保留着相当于原有的百分比率。

不同于分析水中挥发性有机物，能有GC/MS这样既灵敏、又成熟的方法可以采用，对于非挥发性有机物，必须针对样品进行分析时的具体情况，来选择分析手段。例如，采用真空浓缩、冷冻干燥或反渗透的方法使非挥发物和水分离；使用HPLC、TLC或离子交换色谱进行馏份分离；用GC/MS，FD/CA/MS或MIKES (mass-analysis ion kinetic energy spectrometry) 进行馏份的鉴定^[21]；下面给出一种分析流程的示意图^[21]。



非挥发性有机物不仅存在于氯化消毒的饮水中，也存在于氯化处理的城市废水及工业排水^[22]。水样的组成越复杂，对其中非挥发有机物的提取、分离和鉴定也越为困难。

毒性实验表明，水中有机物的不易挥发部份常表现出比挥发性部份更具强烈的致突变性。因此，当今水环境化学工作者极为重视对这类有机物的探究^[23]。

1.4 氮-卤化物

氯与氨在水中可以化合生成氯氨，氯氨又能不断地释放出具有杀菌作用的次氯酸。人们往往利用这一化学过程，即氯氨消毒法来进行饮水的处理，以使杀菌作用能得以持久。

即使不投用氨，由于源水中存在有不同种类的含氮化合物，经过氯化消毒后的水中也可能形成众多不同类型的卤氨及其它有机物。例如，源水中的氨基酸在氯化处理中，可以形成卤氨等产物，其基本反应方程式如下^[24]：



总之, 源水中只要有腐殖酸、蛋白质、氨基酸等含氮化合物存在, 当经受氯化处理时, 这些化合物都不可避免地要和消毒剂相互反应, 很有可能生成氮-卤化物。显然, 对氮-卤化物的研究已经成为水氯化处理这一研究领域中的一个重要内容。

但是,随着研究工作的深入,城市污水氯化处理的合理性,近年来受到严重的质疑^[1]。和饮水的氯化消毒一样,城市污水经过氯化处理后,也会形成许多氯化产物,但组成则更复杂。它们的种类、数量和毒性固然取决于处理前水中有机物的性质、数量以及处理条件,但由于氯化前生化处理过程会改变城市污水的原有性状,从而就进一步导致了氯化处理后,水中有害物质组成的复杂性^[2,3]。有研究表明,多数活性污泥中的微生物,在分解污水中有害物质的同时,有可能产生某些敏感物质,这些敏感物质在经受氯化处理时,就会进一步反应生成致突变性物质。因此,城市污水氯化处理的最终结果,

取决于氯化处理条件、初始污水状况、活性污泥中微生物种类以及生化处理结果等众多因素。这样，污水氯化处理后的结果是很复杂多变的。毒物学试验表明^[30]，污水氯化处理后水中的致突变性，虽有降低、保持不变的情况，但更多的是升高了。目前，尽管也已研究了某些氯化产物的成因及其结构鉴定，但更多的还是处于未知状态，只能就其总体性状，予以报导。

鉴于城市污水氯化处理的复杂性，而其效益迄今还不明显，有时反造成致突变性升高的弊端，因此，对其氯化条件、生成物及毒性的研究，还有待进一步深入，以期最终能对这一处理方法给出科学的评价。

3. 纸浆的氯化漂白废水

在工业排水中，造纸厂排放的纸浆氯化漂白废水，对水域环境的威胁很大。近年来，在水氯化的研究领域里，特别受到重视。

氯化漂白，为纸浆生产中所广泛采用的工艺流程。氯化漂白时，纸浆中所含的大量木素被氯化、氧化，产生一系列的有机氯化物^[31]。其中的大部份分子量很大，但其组成、结构均尚未经探明；在分子量小的部份中，目前已获知的有有机酸类、氯酚类、和中性的有机氯等化合物。因此，纸浆氯化漂白废水的组成十分复杂，其中有不少已陆续被鉴定出是具有强烈毒性的。

有资料表明^[32,33]，每生产一吨纸浆，就能在氯化漂白水形成数克的强致突变性物质。有些致突变性强的物质，例如1,3-二氯丙酮、2-氯丙烯醛，均检出于漂白排水；尤其是近来鉴定出的3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2(5H)-呋喃酮更由于具有极强的致突变性，特别引起人们的关注。据估计^[32]，纸浆漂白废水中还有10—20%的致突变活性物质，由于水溶性大迄今尚无法提取出来进行研究。

据1985年统计^[34]，我国造纸工业废水排放量为37亿米³/年；造纸制浆是以非木材原料为主，漂白工艺也与国外木浆漂白流程有所不同。这样，在漂白废水中有机物的组成、结构，以及毒性等均会有不同于木浆漂白废水之处。目前，我国围绕造纸工业的环保科技工作，主要是致力于造纸黑液的研究和治理。但是，随着黑液的被治理，纸浆漂白废水的问题势必要突出出来。

鉴于纸浆氯化漂白工艺在造纸工业中使用的广泛性和漂白废水组成复杂及其所具有的毒性，我国也亟应组织力量，开展这方面的研究，其理论和实际意义都是重大的。

4. 水氯化产物毒性

研究水氯化产物毒性及其对人体健康影响的方法有两种，一是进行流行病学研究，二是开展动物试验或毒物学试验。

为探讨饮水氯化消毒和地区性发生的癌症的相关性，流行病学的研究方法曾被广泛地使用。但是，对于城市污水氯化 and 工业氯化排水所造成的危害，就难以使用流行病学方法来研究，这时采用动物试验或毒物学试验的方法是合适的。

动物致癌和导致某些细菌致突变，这两者之间有着很好的相关性。因此，使用简单的细菌体外致突变试验，就成为进行化学物质毒性研究的一个良好的开端。最常用的细菌致突变短期试验方法为Ames试验^[35]。

毒物学研究和水氯化处理虽是两个不同的研究领域，但是，为了对水氯化产物毒性

进行评价, 往往能够促进毒物学研究的发展。近年来, 就由此而发展了一种以Ames 试验为基础的直接用液体介质进行试验的波动检出法(micretitre fluctuation assay)^[36,37], 方法比Ames试验灵敏, 也更适合于进行一般水样的毒性试验。最近, 采用哺乳动物细胞实验系统(mammalian cell test systems)的毒物试验方法, 也被发展用于饮水氯化处理的毒性研究中^[38]。

综上所述, 水氯化处理涉及到的研究领域颇广, 在我国有一些科研单位、卫生防疫部门已先后就饮水氯化消毒的问题, 在分析方法、含量调查等方面进行了研究, 但工作较为分散, 也不够深入。结合我国情况, 对饮水氯化消毒进行深入的、广泛的研究是十分必要的。对于生活污水, 我国的一些城市只进行了生化处理, 而许多小城, 往往不处理即行排放。但是, 随着城市发展和人和的增长, 污水处理厂的发展和建设是必然的。为此, 我们也应对城市污水氯化所引起的问题着手进行必要的研究, 以便能就这项氯化处理的合理性, 做出自己的判断。纸厂污水对环境的危害, 早已引起我国政府和环境工作者的关注, 因此如何防治或减少这项污水的污染以保护环境, 是当前亟待进行研究的一个重要课题。考虑到氯化漂白也是我国制浆生产所采用的工艺流程以及采用非木材原料制浆的特殊性, 我们不仅应研究造纸黑液的治理, 更急需制定对制浆漂白废水进行研究的方案, 开展工作。这样, 才能适应我国造纸工业的日益发展, 提出相应的防治措施。

参 考 文 献

- [1] Rook J J, 1974, Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters, *Water Treatment Exam.*, 23:234
- [2] Symons J M, et al., 1975, National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics in Drinking Water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 67:634
- [3] Dowty B J, Carlisle D R, Laseter J L, 1975, New Orleans Drinking Water Sources Tested by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Occurrence and Origin of Aromatic and Halogenated Aliphatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 9:762
- [4] Reckhow D A, Singer P C, 1985, Mechanisms of Organic Halide Formation During Fulvic Acid Chlorination and Implications With Respect to Preozonation, in "Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects", Vol. 5, Jolley R L, Bull R J, Davis W P, Katz S, Roberts Jr M H, Jacobs V A, Eds, Lewis Publishers, Inc., pp 1226—1258
- [5] Dotson D, Helz G R, 1985, Chlorine Decay Chemistry in Natural Waters, *ibid*, pp 713—722
- [6] Jensen J N, Aubin J J St, Christman R F, Johnson J D, 1985, Characterization of The Reaction Between Monochloramine and Isolated Aquatic Fulvic Acid, *ibid*, pp 939—950
- [7] Isaac R A, Waion J E, Morris J C, 1985, Subbreakpoint Modeling of The $\text{HOBr-NH}_3\text{-Ogr-N}$ Reactions *ibid*, pp 985—998
- [8] Jolley R L, Carpenter J H, 1983, A Review of The Chemistry and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species in Chlorinated Water, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects", Vol. 4, Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J C, Cumming R B, Mattise J S, Jacobs, V A, Eds, Ann Arbor, Science Publishers, Inc., pp 3—48
- [9] Jolley R L, 1985, Basic Issues in Water Chlorination: A Chemical Perspective in "Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects", Vol. 5, Jolley R L, Bull R J, Davis W P, Katz S, Roberts Jr M H, Jacobs V A, Eds, Lewis Publishers, Inc., pp 19—38
- [10] Rook J J, 1976, Haloforms in Drinking Water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 68:168
- [11] Morris J C, 1985, Reaction Dynamics in Water Chlorination, in "Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects", Vol. 5, Jolley R L, Bull R J, Davis W P, Katz S, Roberts Jr M H, Jacobs V A, Eds, Lewis Publishers, Inc., pp 701—712

- [12] Gould J P, Giabbai M, Kim Jong-Soo, 1985. Formation of Iodinated Trihalomethanes *ibid.*, pp 923—938
- [13] Gould J P, Fitchhorn L E, Urheim E, 1983. Formation of Brominated Trihalomethanes: Extent and Kinetics, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects", Vol. 4, Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J C, Cumming R B, Mattice J S, Jacobs V A, Eds. Ann Arbor, Science Publishers, Inc., pp 297—310
- [14] Egerholm B A, Amy G L, 1983. A Predictive Model for Chloroform Formation from Humic Acids *J. Am. Water Works Assoc.*, 75:418
- [15] Urano K, Wade H, Takemasa T, 1983. Empirical Rate Formation for Trihalomethane Formation with Chlorination of Humic Substances in Water. *Water Res.*, 17, 1797
- [16] Morrow C M, Minear R A, 1987. "Use of Regression Models to Link Raw Water Characteristic to Trihalomethane Concentrations in Drinking Water". *Water Res.*, 21:41
- [17] 蒋可, 康致泉、祝心如, 赵国栋, 边雅明, 1982. 自来水中痕量挥发性有机物的测定. *环境科学学报*, 2:262
- [18] 祝心如, 赵国栋, 1983. 某市自来水中卤代烃的分布及变化规律. *环境科学*, 4, 50
- [19] 黄君礼, 范启祥, 寇广中, 刘春光, 1987. 国内主要水厂卤仿的调查. *环境化学*, 6, 80
- [20] Dressman R C, Stevens A A, 1983. The Analysis of Organohalides in Water—An Evaluation Update. *J. Am. Water Works Assoc.*, 75:413
- [21] Watts C D, Crathorne B, Fielding M, Killops S D, 1982. Nonvolatile Organic Compounds in Treated Waters. *EHP, Environ. Health Perspect.*, 46:87
- [22] Jolley R L, Cumming R B, Lee N E, et al., 1983. Nonvolatile Organics in Disinfected Wastewater Effluents Chemical Characterization, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects", Vol. 4, Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J C, Cumming, Mattice J S, Jacobs V A, Eds. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp 499—524
- [23] 王家玲, 朱良金, 杨晓萍, 1987. 水中非挥发性有机物致突变性的研究. *中国环境科学*, 7, 24
- [24] Fielding M, Horth H, 1986. Formation of Mutagens and Chemicals During Water Treatment Chlorination. *Water Supply*, 4(3, Water Disinfect):103
- [25] LeCloirec C, Martin G, 1985. Evolution of Amino Acids in Water Treatment Plants and The Effect of Chlorination on Amino Acids, in "Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects" Vol. 5, Jolley R L, Bull R J, Davis W P, Katz S, Roberts Jr M H, Jacobs V A, Eds. Lewis Publishers, Inc., pp. 821—834
- [26] De*Leer Ed W B, Baggerman T, Erkelenz C, et al., 1987. The Production of Cyano-Compounds on Chlorination of Humic Acids. A Comparison Between Terrestrial and Aquatic Material. *Sci. Total Environ.*, 62:329
- [27] Bieber T I, Treby M L, 1983. Dihaloacetonitriles in Chlorinated Natural Waters, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects" Vol. 4, Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J C, Cumming, R B Mattice J S, Jacobs V A, Eds., Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp 85—96
- [28] Lee Yun-Shen, Hunter J V, 1985. Effect of Ozonation and Chlorination on Organic Environmental Protection Agency Priority Pollutants, in "Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects", Vol. 5, Jolley R L, Bull R J, Davis W P, Katz S, Roberts Jr M H, Jacobs V A, Eds., Lewis Publishers, Inc., pp 1515—1526
- [29] Fort C L Koczwar M³K, Kirsch E J, et al., 1983. Evaluation of The Quality of Wastewater Treatment Effluent Following Chlorination or Ozonation, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects", Vol. 4, Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J C, Cumming R B, Mattice J S, Jacobs V A, Eds., Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp 1281—1278
- [30] Cumming R B, Jolley R L, Lee N E, et al., 1983. Mutagenicity of Nonvolatile Organics in Undisinfected and Disinfected Wastewater Effluents. *ibid.*, pp 1279—1310
- [31] 日本制浆造纸技术协会编, 蒋立人, 沈杏译, 1985. 制浆造纸工业的污染与防治. 轻工业出版社
- [32] Holmbom B, Voss R H, Mortimer R D, et al., 1984. Fractionation, Isolation and Characterization of Ames Mutagenic Compounds in Kraft Chlorination Effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 18:333
- [33] Kringstad K P, Ljungquist P O, DeSousa F, et al., 1983. Contribution of Some Chlorinated Aliphatic Compounds to The Mutagenicity of Spent Kraft Pulp Chlorination Liquors, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects", Vol. 4, Jolley R L, Brungs W A, Cotruvo J C, Cumming R B, Mattice J S, Jacobs V A, Eds., Ann Arbor, Science Publishers, Inc., pp 1311—1324

- [34] 汪曼霞, 1986. 造纸工业污染的基本情况和防治对策. 轻工环保, (2):15
- [35] Ames B N, McCann J, Yamasaki E, 1975. Methods for Detecting Carcinogens and Mutagens With the Salmonella/Mammalian-Microsome Mutagenicity Test. *Mutation Res.*, 31:347
- [36] Monagris S, Hongslo J K, Kringstad A, et al., 1985. Microscale Fluctuation Assay Coupled with SEP-PAK Concentration As A Rapid and Sensitive Method for Screening Mutagens in Drinking Water. *Water Res.*, 19:1209
- [37] Horth H, Crathorne B, Gwilliam R D, et al., 1987. Techniques for The Fractionation and Identification of Mutagens Produced by Water Treatment Chlorination. *Adv. Chem. Ser.*, 214 (Org. Pollut. Water):659
- [38] Wilcox P, Williamson S, 1986. Mutagenic Activity of Concentrated Drinking Water Samples. *EHP. Environ. Health Perspect.* 69:141

“全国环境化学导向问题学术讨论会”论文, 1987, 11, 南京.

ENVIRONMENTAL IMPACTS OF WATER CHLORINATION

Zhu Xinru Dai Guangmao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Because of the formation of varieties of organic compounds many of which are mutagenic or carcinogenic, the impacts of water chlorination on the environment has become an important area of research in the last decade. This paper reviews the environmental effects of chlorination used for drinking water disinfection, and municipal wastewater treatment as well as for pulp bleaching process. The recent developments in research methods for the evaluation of toxicological effects of water chlorination products are also briefly discussed.