

# 南方某市饮用水中氯化消毒副产物超标风险评估

蔡广强<sup>1</sup>, 张金凤<sup>2</sup>, 刘丽君<sup>1</sup>, 卢小艳<sup>1</sup>, 张金松<sup>1</sup>, 黄河洵<sup>1</sup>

(1. 深圳市水务<集团>有限公司, 广东 深圳 518031; 2. 湖南大学 土木工程学院, 湖南长沙 410082)

**摘要:** 对2012年1月—2013年12月我国南方某市4个主要水厂出厂水中三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 和三氯乙醛 (CH) 等三类氯化消毒副产物 (DBPs) 的监测数据进行统计分析, 在超标风险水平分级条件下, 对各类 DBPs 进行风险评估; 同时, 运用综合污染指数法对4个主要水厂的 DBPs 的超标综合风险予以评价。结果表明, THMs 和 HAAs 两类 DBPs 的超标风险相对较低, 基本处于无风险或三级风险状态, 而 CH 具有相对较高的超标风险; 三类 DBPs 的超标风险整体呈现明显的季节性变化, 高温季节 (5月—10月) 相对较高。此外, 4个主要水厂 DBPs 超标风险综合评价指数从高到低依次为 A、B、D 和 C, 但均处于较低水平, 该市饮用水 DBPs 综合超标风险水平较低。通过以上评价, 明确了该市饮用水 DBPs 整体风险水平及重点控制指标, 对保障饮用水供水安全具有重要意义。

**关键词:** 饮用水; 三卤甲烷; 卤乙酸; 三氯乙醛; 风险评估

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0037-05

## Risk Assessment of Chlorinated Disinfection By-products in Drinking Water in a Southern City of China

CAI Guang-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Jin-feng<sup>2</sup>, LIU Li-jun<sup>1</sup>, LU Xiao-yan<sup>1</sup>, ZHANG Jin-song<sup>1</sup>, HUANG He-xun<sup>1</sup>

(1. Shenzhen Water Affairs <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518031, China; 2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Monitoring data of chlorinated disinfection by-products (DBPs), including trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) and chloral hydrate (CH), from four main waterworks in a southern city of China from January 2012 to December 2013 were analyzed. Additionally, DBPs risks were assessed under risk level classification. At the same time, the comprehensive risks of DBPs from the four main waterworks were evaluated by the method of comprehensive pollution indexes. The results indicated that the risks of THMs and HAAs were relatively low, in a state of no risk or risk level three. However, the risk of CH was relatively high, and obvious seasonal variation was presented for the three kinds of DBPs, namely, the risks were relatively high in high temperature season (from May to October). Moreover, the comprehensive evaluation indexes of the four main waterworks from high to low were A, B, D and C sequentially, but all were in low level. In other words, the comprehensive risks of drinking water

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406-004)

通信作者: 张金松 E-mail: zhangjinsong@waterchina.com

for the city were low. In a word, DBPs risks and the key control indicators were confirmed, which is of great significance for ensuring the safety of drinking water supply.

**Key words:** drinking water; trihalomethanes (THMs); haloacetic acids (HAAs); chloral hydrate (CH); risk assessment

随着人类社会的发展,水源水质问题日益突出。调查发现,在我国地表水饮用水源中约 1/4 的水质不合格<sup>[1]</sup>。外来污染物的排放、藻类的生长、本底腐殖酸的转变,为水质恶化的主要原因,在此情形下,饮用水处理过程中消毒副产物(DBPs)问题日渐成为关注热点,国内外文献中报道的饮用水 DBPs 已经超过 700 种<sup>[2]</sup>。其中,三卤甲烷(THMs)、卤乙酸(HAAs)和三氯乙醛(CH)为主要的三大类消毒副产物<sup>[3,4]</sup>。饮用水中 DBPs 主要通过直接饮用、洗手、淋浴等方式进入人体,对人类健康造成严重威胁<sup>[5]</sup>。当前大量研究表明,DBPs 具有细胞毒性、遗传毒性、致畸性和致癌性<sup>[6~8]</sup>。我国现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)于 2012 年 7 月 1 日全面强制执行,其中 DBPs 指标由原来的 1 项增加到 14 项,对 DBPs 提出了更加严格的要求。

我国南方某市水资源匮乏,大部分来自境外引入的水库水,水质普遍受到不同程度的污染,加之该市日照充足、高温多雨致使藻类繁殖旺盛,使得水源中 DBPs 前体物浓度较高,但目前对于各类 DBPs 超标风险水平与整体风险并不明确。为此,首先对 DBPs 超标风险水平进行分级,对 2012 年—2013 年该市 4 个主要水厂的出厂水数据进行统计分析,判定该地区各类 DBPs 超标风险级别,然后运用综合污染指数法对 DBPs 综合风险予以评估,以明确该市 DBPs 整体超标风险水平与重点控制对象,为保障该市饮用水安全指明方向。

## 1 材料与方法

### 1.1 DBPs 超标风险水平分级

根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中 DBPs 指标值,将 DBPs 超标风险分为三级,其中,一级:大于或等于水质标准值;二级:小于水质标准值,但大于水质标准值的 60%,这也是该市供水企业目前执行的内控标准;三级:小于或等于水质标准值的 60%,但大于水质标准值的 30%。小于或等于水质标准值的 30% 属于无风险状态。

现行水质标准中三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸、三氯乙醛

的限制值分别为 60、60、100、100、50、100、10  $\mu\text{g/L}$ ,总三卤甲烷为 1。根据水质标准值及 DBPs 超标风险分级标准,得到各 DBPs 的风险控制值见表 1。

表 1 消毒副产物风险控制值

Tab.1 Risk control values of DBPs

项 目	一级	二级	三级
三氯甲烷/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 60$	36 ~ 60	18 ~ 36
二氯一溴甲烷/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 60$	36 ~ 60	18 ~ 36
一氯二溴甲烷/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 100$	60 ~ 100	30 ~ 60
三溴甲烷/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 100$	60 ~ 100	30 ~ 60
总三卤甲烷	$\geq 1$	0.6 ~ 1	0.3 ~ 0.6
二氯乙酸/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 50$	30 ~ 50	15 ~ 30
三氯乙酸/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 100$	60 ~ 100	30 ~ 60
三氯乙醛/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\geq 10$	6 ~ 10	3 ~ 6

### 1.2 综合污染指数法

综合污染指数法是对各污染指标的相对污染指数进行统计,得出代表水体污染程度的数值,该方法可以确定水体的污染程度<sup>[9]</sup>。综合污染指数是在单项污染指数的基础上计算得到的,计算公式为:

$$P = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m P_i \quad (1)$$

式中  $P$ ——综合指数值

$P_i$ —— $i$  项指标的相对浓度,即 DBPs 实际检出值与现行水质标准限值的比值

$m$ ——指标总数

综合指数评价分为 4 级, $P < 0.80$ 、 $(0.80 \sim 1.00)$ 、 $(1.00 \sim 2.00)$ 、 $> 2.00$  分别代表合格、基本合格、污染、重度污染。

## 2 结果与讨论

### 2.1 THMs 超标风险评估

由于该市水源水中溴离子浓度较低( $\leq 30 \mu\text{g/L}$ ),三溴甲烷(TBM)和一氯二溴甲烷(DBCM)的生成量均低于检测限( $1 \mu\text{g/L}$ ),所以此处将不再进行评估。因此,THMs 主要评估对象为三氯甲烷(TCM)、二氯一溴甲烷(BDCM)和总 THMs。

#### 2.1.1 TCM 超标风险评估

对 4 个主要水厂出水中的 TCM 浓度进行统计,其时间分布如图 1 所示。

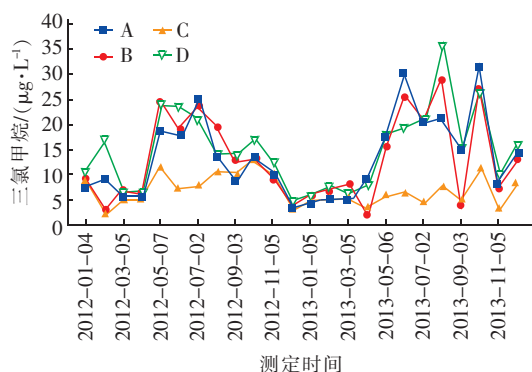


图1 南方某市主要水厂出水中的三氯甲烷浓度

Fig. 1 Content of TCM in main waterworks treated water in a southern city of China

由图1可知,4个主要水厂A、B、C、D出厂水中TCM浓度范围为1.80~35.90 μg/L,平均浓度为11.96 μg/L,超标风险比例为:17.71%属于三级风险,82.29%属于无风险状态;此外,出厂水中TCM风险具有明显的季节性变化,其中高温季节(5月—10月)相对较高,但风险均在三级及以下(三级风险比例分别为50%、62.5%、75%、50%、0、37.5%)。郝莉鹏等人<sup>[10]</sup>对2012年—2014年上海市浦东新区5家水厂出厂水中TCM的检测分析表明,丰水期TCM平均浓度范围为7.32~15.00 μg/L,枯水期TCM平均浓度范围为1.60~3.03 μg/L,风险水平与该南方城市相当,且没有超标情况发生。李雪春等人<sup>[11]</sup>对2014年贵州省丰水期市政水厂出厂水中TCM浓度的检测表明,TCM浓度范围为0.10~96.30 μg/L,平均浓度为13.40 μg/L,其中经液氯消毒的出厂水中TCM浓度范围为13.60~74.90 μg/L,平均浓度为38.10 μg/L,这远高于该南方城市的,且有极高的超标风险。

### 2.1.2 BDCM 超标风险评估

对4个主要水厂出厂水中的BDCM浓度进行统计,其范围为1.00~5.80 μg/L,平均为3.41 μg/L,远低于三级风险下限值,这与水源水中溴离子浓度较低相一致。2012年—2014年上海浦东新区5家水厂出厂水的BDCM浓度在丰水期和枯水期分别为3.78~6.52和4.83~6.67 μg/L<sup>[10]</sup>,其BDCM风险水平与该市相当,均属于无风险状态。

### 2.1.3 总THMs 超标风险评估

对该市4个主要水厂出厂水中的总THMs水平进行统计,结果如图2所示。4个水厂出厂水中总

THMs水平范围为0.03~0.41,平均为0.21,超标风险比例为:18.75%属于三级风险,81.25%属于无风险状态。王红卫等人<sup>[12]</sup>对2010年—2013年秦皇岛市5座水厂出水中总THMs水平的检测表明,其范围为0.07~0.92,风险水平远高于该南方城市,且具有一定的超标风险。

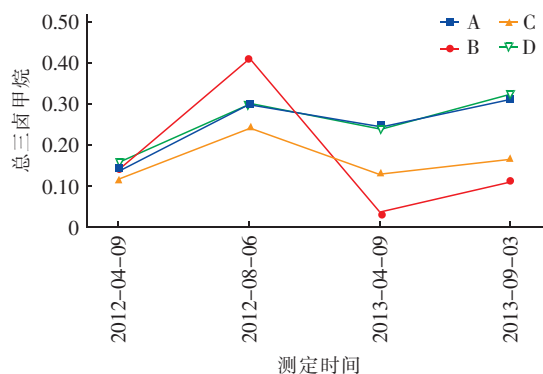


图2 南方某市主要水厂出厂水中总三卤甲烷水平

Fig. 2 Content of total THMs in main waterworks treated water in a southern city of China

## 2.2 HAA<sub>s</sub> 超标风险评估

### 2.2.1 DCAA 超标风险评估

对该市4个主要水厂出厂水中的二氯乙酸(DCAA)浓度进行统计,结果如图3所示。

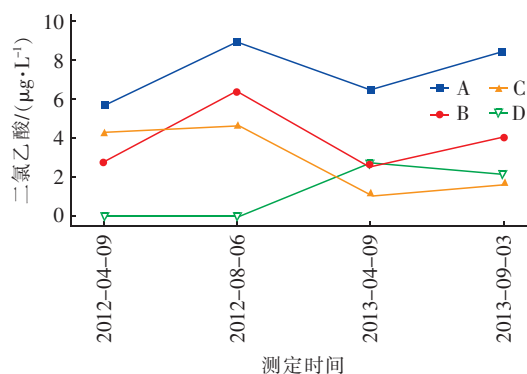


图3 南方某市主要水厂出厂水中二氯乙酸的浓度

Fig. 3 Content of DCAA in main waterworks treated water in a southern city of China

4个水厂出厂水中DCAA浓度范围为0~9.00 μg/L,平均为3.84 μg/L,远低于三级风险下限值,均属于无风险状态。吴维等人<sup>[13]</sup>对2006年—2007年天津市出厂水的研究表明,DCAA范围为3.20~15.00 μg/L,平均为7.52 μg/L;2010年—2013年秦皇岛市5个水厂出厂水中DCAA浓度范围为3.81~20.00 μg/L<sup>[12]</sup>;两个城市出厂水中DCAA浓度均

未出现超标情况,但风险水平高于该南方城市。孟丽苹等人<sup>[14]</sup>对我国34个城市117座自来水厂出水中DCAA浓度的检测显示,其范围为0~27.00  $\mu\text{g/L}$ ,平均为3.47  $\mu\text{g/L}$ ,就全国出厂水中DCAA浓度水平来看,其超标风险低,且平均浓度低于该市。

### 2.2.2 TCAA 超标风险评估

对4个主要水厂出厂水中的三氯乙酸(TCAA)浓度进行统计,结果如图4所示。出厂水中TCAA浓度范围为0~9.90  $\mu\text{g/L}$ ,平均为5.03  $\mu\text{g/L}$ ,远低于三级风险下限值,均属于无风险状态。2006年—2007年天津市出厂水中TCAA浓度范围为1.60~9.80  $\mu\text{g/L}$ ,平均为5.78  $\mu\text{g/L}$ <sup>[13]</sup>;2010年—2013年秦皇岛市5个水厂出厂水中TCAA浓度范围为1.98~10.00  $\mu\text{g/L}$ <sup>[12]</sup>;两个城市出厂水中的TCAA浓度水平与该南方城市基本相当,均属于无风险状态。2009年—2011年我国34个城市117座自来水厂出水中TCAA浓度范围为0~31.00  $\mu\text{g/L}$ ,平均为3.31  $\mu\text{g/L}$ <sup>[14]</sup>,就全国出厂水中TCAA浓度水平来看,TCAA超标风险也较低,且平均浓度低于该市的。

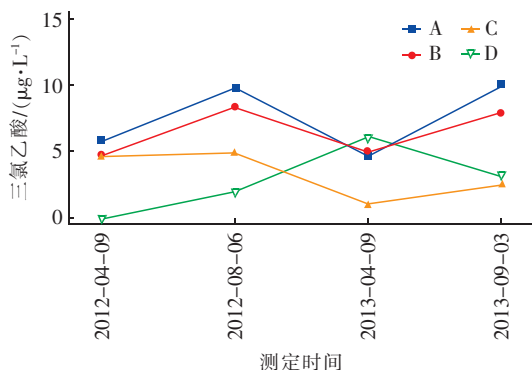


图4 南方某市主要水厂出厂水中三氯乙酸的浓度

Fig.4 Content of TCAA in main waterworks treated water in a southern city of China

### 2.2.3 CH 超标风险评估

对4个主要水厂出厂水中的CH浓度进行统计,结果如图5所示。出厂水中CH浓度范围为0~6.40  $\mu\text{g/L}$ ,平均为1.97  $\mu\text{g/L}$ ,超标风险比例为:1.39%属于二级风险,25.00%属于三级风险,73.61%属于无风险状态。统计分析显示,出厂水中CH整体风险较高,温度较高的夏季需重点关注(11月的二级风险比例为12.5%,3月及5月—12月的三级风险比例分别为25%、50%、75%、50%、25%、12.5%、25%、37.5%、25%,其他的为零)。2010

年—2013年秦皇岛市5个水厂出厂水中CH浓度范围为0~9.00  $\mu\text{g/L}$ <sup>[12]</sup>;袁希慧<sup>[15]</sup>对2011年福州市出厂水中CH浓度的分析结果表明,CH的最高浓度达到23.54  $\mu\text{g/L}$ ;郑浩等人<sup>[16]</sup>对2013年江苏省72份农村饮用水水质全分析研究表明,CH浓度范围为0~18.00  $\mu\text{g/L}$ ;Lyon等人<sup>[17]</sup>对2013年澳大利亚昆士兰东南部出厂水中CH浓度的研究表明,CH浓度范围为0.4~14  $\mu\text{g/L}$ 。国内外的研究显示,其出厂水中CH浓度均高于该市的,且按照我国现有水质标准,超标情况时有发生。

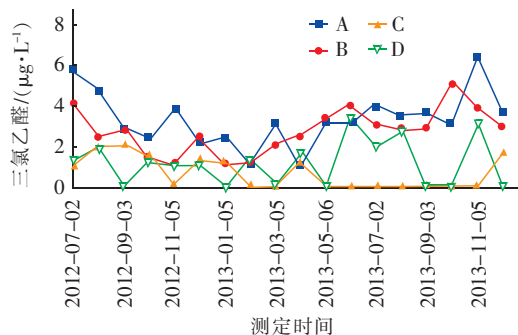


图5 南方某市主要水厂出厂水中三氯乙醛的浓度

Fig.5 Content of CH in main waterworks treated water in a southern city of China

### 2.3 DBPs 超标风险综合评估

对THMs(TCM、BDCM)、HAAs(DCAA和TCAA)和CH三大类共5种DBPs进行综合评价,A、B、C、D等4个主要水厂2012年—2013年出水中5种DBPs的原始数据如表2所示。

表2 消毒副产物原始数据

Tab.2 Original data of DBPs  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

	项 目	TCM	BDCM	DCAA	TCAA	CH
A 水厂	2012-08-06	13.8	4.0	9.0	9.8	4.8
	2013-04-09	9.3	4.5	6.4	4.6	1.0
	2013-09-03	14.8	3.7	8.4	9.9	3.6
B 水厂	2012-08-06	19.4	5.1	6.4	8.4	2.3
	2013-04-09	1.8	0	2.5	5.0	2.5
	2013-09-03	3.3	1.2	4.0	7.9	2.9
C 水厂	2012-08-06	10.1	4.2	4.6	4.9	1.9
	2013-04-09	3.1	3.2	1.0	0	1.0
	2013-09-03	4.6	4.5	1.6	2.5	0
D 水厂	2012-08-06	13.8	3.6	0	2.0	1.8
	2013-04-09	7.7	5.8	2.7	6.1	1.7
	2013-09-03	15.4	4.0	2.2	3.2	0

将表2中原始数据除以对应的现行水质标准值就得到了其相对浓度,然后采用式(1)计算得到综

合评价指数值,如表3所示。可知,各水厂出厂水中DBPs的综合评价指数值均较低,说明DBPs风险整体处于较低水平;就综合评价指数平均值来看,4个水厂的DBPs风险水平从高到低依次为A水厂、B水厂、D水厂、C水厂。

表3 消毒副产物综合评价指数

Tab.3 Comprehensive evaluation index of DBPs

项 目	2012-08-06	2013-04-09	2013-09-03	均值
A 水厂	0.211	0.101	0.187	0.166
B 水厂	0.170	0.076	0.105	0.117
C 水厂	0.114	0.045	0.042	0.067
D 水厂	0.098	0.102	0.080	0.093

### 3 结论

① THMs和HAAs两类DBPs的超标风险相对较低,而CH的超标风险相对较高。

② 三类DBPs超标风险整体呈现明显的季节性变化,高温季节(5月—10月)相对较高。

③ 4个水厂DBPs超标风险综合评价指数值从高到低依次为A、B、D和C,但均处于较低水平。

### 参考文献:

- [1] 卢金锁. 地表水厂原水水质预警系统研究及应用[D]. 西安:西安建筑科技大学,2006.
- [2] Brown D, Bridgeman J, West J R. Predicting chlorine decay and THM formation in water supply systems[J]. Rev Environ Sci Biotechnol, 2011, 10(1): 79-99.
- [3] Dabrowska A, Nawrocki J. Controversies about the occurrence of chloral hydrate in drinking water[J]. Water Res, 2009, 43(8): 2201-2208.
- [4] Richardson S D, Postigo C. Drinking Water Disinfection By-products[M]. Heidelberg: Springer, 2012.
- [5] Xu X, Weisel C P. Dermal uptake of chloroform and halo ketones during bathing[J]. J Expo Anal Environ Epidemiol, 2005, 15(4): 289-296.
- [6] Wei X, Wang S, Zheng W, et al. Drinking water disinfection byproduct iodoacetic acid induces tumorigenic transformation of NIH3T3 cells[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(11): 5913-5920.
- [7] Costet N, Villanueva C M, Jaakkola J J K, et al. Water disinfection by-products and bladder cancer: is there a European specificity? A pooled and meta-analysis of European case-control studies[J]. Occup Environ Med, 2011, 68(5): 379-385.

- [8] Villanueva C M, Sunyer J. Exposure to trihalomethanes through different water uses and birth weight, small for gestational age, and preterm delivery in Spain[J]. Environ Health Perspect, 2011, 119: 1824-1830.
- [9] 陆卫军, 张涛. 几种河流水质评价方法的比较分析[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(6): 174-176.
- [10] 郝莉鹏, 孙乔, 刘晓琳, 等. 上海市浦东新区饮用水三卤甲烷和卤乙酸含量及其健康风险评估[J]. 环境与职业医学, 2014, 31(6): 442-447.
- [11] 李雪春, 张卫国, 林野. 2014年贵州省丰水期市政水厂出厂水中三氯甲烷、四氯化碳监测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(9): 1426-1428.
- [12] 王红卫, 赵慧琴, 李侃, 等. 秦皇岛市生活饮用水中氯化消毒副产物调查分析[J]. 河北医科大学学报, 2015, 36(3): 360-362.
- [13] 吴维, 刘旭, 吕宝和, 等. 天津城市供水系统中卤乙酸含量的研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(3): 92-94.
- [14] 孟丽苹, 董兆敏, 胡建英. 全国自来水厂卤乙酸浓度调查、风险评估与标准建议[J]. 中国环境科学, 2012, 32(4): 721-726.
- [15] 袁希慧. 福州市自来水厂原水氯化消毒副产物的生成特性研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2012.
- [16] 郑浩, 于洋, 费娟, 等. 江苏省72份农村饮用水水质全分析[J]. 现代预防医学, 2015, 42(12): 2263-2265.
- [17] Lyon B A, Farré M J, De Vera G A, et al. Organic matter removal and disinfection by-products management in South East Queensland's drinking water[J]. Water Sci Technol: Water Supply, 2014, 14(4): 681-689.



作者简介: 蔡广强(1990-), 男, 河南兰考人, 硕士, 助理工程师, 主要从事饮用水安全保障技术研究。

E-mail: guangqiangcai@163.com

收稿日期: 2016-11-03