

溴氰菊酯作为我国饮用水水质指标的合理性探讨

刘则华^{1,2,3}, 黄慧星⁴, 余沛阳⁴, 韦雪柠⁴, 邓雷⁴, 尹华^{1,2,3},
党志^{1,2,3}

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006; 3. 华南理工大学 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广东 广州 510006; 4. 广东粤海水务有限公司, 广东 深圳 518003)

摘要: 溴氰菊酯的大量使用可能导致其在环境中的广泛分布,从而最终进入到生活饮用水中。我国现行的106项生活饮用水水质指标中,溴氰菊酯是19种农药指标中的一项。然而,对比国外自来水水质指标,发现美国、日本和加拿大均未将溴氰菊酯作为水质指标。为探明原因,利用污水流行病学的原理,估算了北京地区溴氰菊酯的人均暴露量。结果表明,北京地区的人均溴氰菊酯暴露量为美国加利福尼亚州的8倍,间接反映了我国大量使用溴氰菊酯的事实。溴氰菊酯在污水处理系统中的去除性能极好,其主要去除机理为污泥吸附和生物降解,但前者的贡献更大。由于溴氰菊酯的高疏水性,经城市污水处理系统或者农业地区的直接使用而进入到环境地表水体的溴氰菊酯含量极少。因此,完全没有必要将溴氰菊酯列入到我国饮用水水质指标体系中。

关键词: 溴氰菊酯; 人均暴露量; 生活饮用水水质指标

中图分类号: X52 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2017)06-0035-04

Is It Necessary to Regulate Deltamethrin in the Drinking Water Quality Standard of China ?

LIU Ze-hua^{1,2,3}, HUANG Hui-xing⁴, SHE Pei-yang⁴, WEI Xue-ning⁴, DENG Lei⁴,
YIN Hua^{1,2,3}, DANG Zhi^{1,2,3}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Lab of Pollution Control & Ecosystem Restoration in Industry Clusters <Ministry of Education>, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 4. Guangdong GDH Water Co. Ltd., Shenzhen 518003, China)

Abstract: Deltamethrin is one of the widely applied pesticides, which may lead to their wide distribution in the environment and finally enter into drinking water. The current drinking water quality standard of China consists of 106 regulated items, and deltamethrin is among the 19 regulated pesticides. However, it is interesting to find that deltamethrin is not regulated in the drinking water standards of Ja-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577040、21107025); 广东省公益研究与能力研究项目(2015M020215003); 广州市科技计划项目(2563000191); 广东粤海水务有限公司水体异味项目(D8144320)

pan, United States (US), and Canada. To determine whether deltamethrin should be regulated or not, its human exposure level in Beijing area was estimated by using wastewater-based epidemiology. It showed that deltamethrin has been consumed widely in China, because the human exposure level of Beijing is about 8 times that of California in US. The removal of deltamethrin was highly effective in municipal wastewater treatment plants. The main removal mechanisms of deltamethrin included adsorption and biodegradation by activated sludge, but the former was more important. Owing to its high hydrophobicity, it seems that deltamethrin is unlikely to enter surface waters through municipal wastewater treatment plants or agricultural lands. Hence, this study suggests that it is unnecessary to regulate deltamethrin in the drinking water quality standard of China.

Key words: deltamethrin; exposure level per capita; drinking water quality standard

为确保生活饮用水的水质安全,世界各国均制定了生活饮用水卫生标准。譬如,我国于2007年7月1日实施的《生活饮用水卫生标准》中,共规定了106项水质指标,其中相关农药指标的项目数为19项;日本于2015年4月1日实施的自来水标准中,共含124项水质指标,其中农药指标1项,但包含120种农药;美国最新的自来水水质标准中,总共含103项水质指标,其中农药指标的项目数为16项;加拿大最新的自来水水质指标中,总共有91项,其中农药指标为24项。对比上述各国的水质指标,意外地发现溴氰菊酯(Deltamethrin)属于我国生活饮用水水质标准中19种农药指标的一项,但日本、美国和加拿大三国未将其列入饮用水水质指标。为此本研究估算了溴氰菊酯的人均暴露量水平,并探讨溴氰菊酯的去除性能,在此基础上明确是否有必要将其列为我国生活饮用水水质指标。

1 溴氰菊酯的人均暴露量估算

溴氰菊酯是一种高效的拟除虫菊酯杀虫剂,又名敌杀死,是菊酯类杀虫剂中杀虫能力最高的一种,目前广泛应用于棉花、果树、烟草、蔬菜以及茶叶等方面的害虫防治。溴氰菊酯的大量使用可能导致它在环境中广泛分布,并有可能最终进入自来水中而对人体造成伤害。

溴氰菊酯的人体暴露源主要包括饮用水、食物以及空气吸入等。因为普通人群饮食的多样性,加之缺乏各种蔬菜和主食中溴氰菊酯的检测浓度等信息,很难直接从摄入量等信息来估算人体的暴露量水平。最近发展起来的污水流行病学方法为溴氰菊酯的人均暴露量估算提供了一个有效途径。污水流行病学的原理和依据是针对人体摄入的所有东西的痕迹都会随着尿液或粪便排泄出来,并最终进入排

污系统。因此,监测污水就有了定性和定量从进入污水系统的生物指标中提取有用的流行病信息的可能。简而言之,即可以通过污水中目标污染物的浓度来推算出人体的暴露量水平。此方法最先用于兴奋剂等违禁药物的估算^[1-3],慢慢扩展为抗生素、天然雌激素等微污染物质的估算^[4-6]。基于此方法,溴氰菊酯的人均暴露量计算公式为:

$$U = \frac{C \times Q}{P \times E} \quad (1)$$

式中 U ——溴氰菊酯的暴露量水平, $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$

C ——废水中溴氰菊酯的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Q ——污水处理量, m^3/d

P ——总服务人口, 人

E ——溴氰菊酯的排泄率, %

不同于其他环境微污染物,有关污水中溴氰菊酯的研究极少。通过 SciFinder 数据库和 Google 搜索,共获得两篇相关文献。一篇报道的是美国加利福尼亚州32座城市污水处理厂的数据^[7],另一篇研究来源于我国北京高碑店城市污水处理厂^[8]。

根据美国加州地区32座污水厂的检测数据,可得出美国加州地区溴氰菊酯的人均暴露量水平为:

$$U = \frac{C \times Q}{P \times E} = \frac{8 \times 1\,404.4 \times 10\,000}{670.9 \times 10\,000 \times E} = \frac{16.7}{E} \quad (2)$$

经过文献检索,未能查到有关溴氰菊酯在人体中的代谢机理,但1989年谢尊逸等的研究结果表明,溴氰菊酯在母鸡中的代谢很快,一周内近90%以上的溴氰菊酯会随鸡的粪便排出。参考母鸡的溴氰菊酯代谢数据,本研究将溴氰菊酯的人体排泄率设为90%。因此,美国加州地区溴氰菊酯的人均暴露量水平为 $18.6 \mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ 。

北京高碑店城市污水处理厂日处理能力为100

$\times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 总服务人口为240万人, 溴氰菊酯的进水浓度为 $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 出水未检出。因此, 北京地区溴氰菊酯的人均暴露量水平约为: $U = 320 \times 100 \times 10\,000 / (240 \times 10\,000 \times 0.9) = 148.1 \mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ 。该暴露水平为美国加利福尼亚州人均暴露量水平的8倍。北京是我国的首都, 也是我国的典型大都市, 具有一定的代表性, 这说明我国的溴氰菊酯暴露量水平, 与发达国家相比, 处在相对较高的水平, 但其主要暴露量的来源仍未可知, 需要进一步探讨。目前, 我国生活饮用水的水质指标中, 溴氰菊酯的最高限值为 $20 \mu\text{g}/\text{L}$, 人均一天的饮用水消耗量为 $1.5 \sim 2 \text{ L}^{[9]}$ 。因此, 只要自来水的水质达标、溴氰菊酯的浓度水平不超过 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 的情况下, 每天从饮用水中摄入的溴氰菊酯将低于 $30 \sim 40 \mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$, 约占 $148.1 \mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ 的 $20.3\% \sim 27.0\%$, 这间接说明人体通过饮食或者其他途径摄入的溴氰菊酯量要比通过饮用水的摄入量大得多。因此, 要降低我国人群的溴氰菊酯暴露量水平, 其主要举措是提高我国蔬菜等食品的质量, 杜绝溴氰菊酯残留高的食品。与此同时, 在使用家庭用溴氰菊酯杀虫剂时, 要做好防护, 尽量减少人体的暴露。

2 溴氰菊酯的环境暴露量

2.1 污水处理系统

通过污水厂进水和出水中溴氰菊酯的浓度, 可以估算出通过污水系统而排入到环境中的溴氰菊酯含量。根据美国加州检测数据, 现行污水处理系统对溴氰菊酯的去除效率很高, 32个城市污水处理厂中溴氰菊酯的平均去除效率高达 96.1% 以上, 即只有 3.9% 左右的溴氰菊酯排放到环境中的接纳水体; 而北京高碑店污水处理厂的溴氰菊酯去除率为 100% , 与上述美国城市污水处理厂的去除性能相似^[7,8]。虽然有关溴氰菊酯在污水处理系统中的去除研究很少, 但一个较为容易接受的事实是现行生物污水处理工艺对溴氰菊酯具有很高的去除效果, 但其主要去除机理尚不清楚, 还有待进一步研究。

因缺乏足够的实验数据, 现从理论上对溴氰菊酯的去除机理进行分析。由于溴氰菊酯的饱和蒸汽压非常低, 属于极难挥发性的物质。因此, 在城市污水处理系统中, 通过挥发而除去的溴氰菊酯量可忽略不计。研究表明, 溴氰菊酯有一定的微生物降解性能, 但降解速率较慢, 60% 以上的降解率需要耗时几天, 而对于大多数的城市污水厂, 水力停留时间一

般为 $4 \sim 12 \text{ h}$ 。因此, 对于城市生活污水处理系统, 由微生物降解的比例相对有限。由此可以推断, 城市污水处理系统中, 溴氰菊酯主要通过污泥吸附去除。在加州的实际污水处理系统中, 虽然污水原水中溶解性的溴氰菊酯平均浓度仅为 $8 \text{ ng}/\text{L}$, 但它在生物污泥中的平均浓度则高达 $15 \text{ ng}/\text{g}^{[7]}$ 。上述研究与Barco-Bonilla等^[10]的小试研究有超过 90% 以上的溴氰菊酯被转入到固相的研究结果相一致。经SciFinder数据库查得, 溴氰菊酯的理论辛烷-水分配系数为 6.419 , 属于高亲脂性的化学物质, 间接解释了其易被污泥吸附的原因。因此, 城市污水处理系统中, 溴氰菊酯的主要去除机理为污泥吸附和微生物降解, 但前者的贡献要远大于后者。

2.2 表面径流

因污水处理系统对溴氰菊酯有很好的去除效果, 经由污水处理系统而进入到自然环境中的溴氰菊酯量极少。另一方面, 由于溴氰菊酯主要作为农作物杀虫剂的这一重要属性, 溴氰菊酯经由农田进入到江河或地下水, 从而最终进入到自来水的这一重要途径不容忽视。鉴于溴氰菊酯的大量使用, 理应在不同地表水体中检测到溴氰菊酯的存在。然而, 针对北京地区地表水的一个全面调研中, 溴氰菊酯竟未在52个地表水体的样品中被检出, 取样地点包括北京重要农业灌溉区域, 而其他农药的最大检出浓度则高达 $35 \mu\text{g}/\text{L}^{[11]}$ 。针对上述调查结果, 最合理的解释就是由于溴氰菊酯的高疏水性, 喷洒的大部分溴氰菊酯将吸附在农作物上。即使在雨水冲刷的作用下, 有少部分溴氰菊酯进入到了土壤, 但土壤的高吸附性能又可将被雨水冲刷下来的大部分溴氰菊酯截留, 从而最终进入到河流中的溴氰菊酯的含量极少。由此, 不难得出经由农业活动而直接进入到地表水体的溴氰菊酯的含量也很少。

3 作为生活饮用水水质指标的探讨

在现行饮用水水质指标中, 溴氰菊酯的限值为 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ 。本研究已经表明通过污水处理系统或农业系统而输入到江河中的溴氰菊酯量极少。因此, 在生活饮用水源水的地表水体中, 溴氰菊酯的浓度水平将维持在一个很低的范围内。即使饮用水原水含有少量的溴氰菊酯, 但由于它们的高疏水性, 净水处理工艺对其也会有很好的去除效果, 因而溴氰菊酯进入给水管网的可能性极低。综上所述, 溴氰菊酯作为我国生活饮用水水质的一项指标完全没有必

要,这也很好地说明了在日本、美国及加拿大等国的饮用水水质指标中没有将其列出的原因。早在2013年,李宗来等人在研究论文中也提及了是否有必要把溴氰菊酯列为我国的生活饮用水水质指标^[12]。

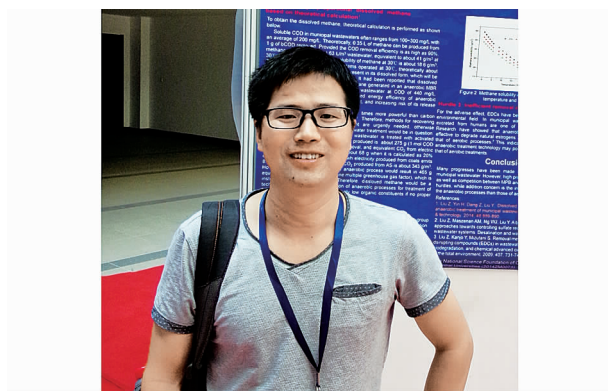
4 结语

应用污水流行病学的方法,估算出北京地区人均溴氰菊酯的暴露量水平为 $148.1 \mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$,是美国加利福尼亚州人均暴露量水平的8倍。根据我国现行的饮用水水质标准,人均每天通过饮水而摄入的最大溴氰菊酯量为 $30 \sim 40 \mu\text{g}/\text{d}$,其只占总人均暴露量水平的 $20.3\% \sim 27.0\%$,从而间接说明北京地区人群溴氰菊酯的暴露途径主要通过日常饮食摄入。通过城市污水系统进入环境中的溴氰菊酯量极少,这是因为溴氰菊酯在污水处理系统中的去除效果极好。分析发现溴氰菊酯主要通过生物降解和污泥吸附去除,但后者贡献远大于前者,而污泥吸附去除溴氰菊酯的主要原因在于它的高疏水性。同理,由于溴氰菊酯的高疏水性,通过农业活动而直接进入地表水体中的溴氰菊酯含量也较少。因此,自来水水源中溴氰菊酯的浓度将会维持在一个较低浓度范围内。再加上常规净水处理工艺对溴氰菊酯也有很好的去除效果,因而生活饮用水中不大可能出现溴氰菊酯。本研究表明溴氰菊酯作为我国现行《生活饮用水卫生标准》的一项指标完全没有必要。

参考文献:

- [1] van Nuijs A L N, Abdellati K, Bervoets L, *et al.* The stability of illicit drugs and metabolites in wastewater, an important issue for sewage epidemiology? [J]. J Hazard Mater, 2012, 239/240: 19–23.
- [2] Boles T H, Wells M J M. Analysis of amphetamine and methamphetamine as emerging pollutants in wastewater and wastewater-impacted streams [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217: 2561–2568.
- [3] Bijlsma L, Serrano R, Ferrer C, *et al.* Occurrence and behavior of illicit drugs and metabolites in sewage water from the Spanish Mediterranean coast (Valencia region) [J]. Sci Total Environ, 2012, 487: 703–709.
- [4] Liu Z H, Lu G N, Yin H, *et al.* Do we underestimate the concentration of estriol in raw municipal wastewater? [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22: 4753–4758.
- [5] Liu Z H, Lu G N, Yin H, *et al.* Estimated human excretion rates of natural estrogens calculated from their con-

- centrations in raw municipal wastewater and its application [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22: 9554–9562.
- [6] Yuan S F, Liu Z H, Huang R P, *et al.* Levels of six antibiotics used in China estimated by means of wastewater-based epidemiology [J]. Water Sci Technol, 2016, 73(4): 769–775.
- [7] Markle J C, van Buuren B H, Moran K D, *et al.* Pyrethroid Pesticides in Municipal Wastewater: A Baseline Survey of Publicly Owned Treatment Works Facilities in California in 2013 [R]. US: Project Sponsored by the Pyrethroid Working Group, 2014.
- [8] 陈明, 任仁, 王子健, 等. 城市污水处理厂水样中菊酯类农药残留分析 [J]. 中国环境监测, 2007, 23(1): 27–30.
- [9] Liu Z H, Kanjo Y, Mizutani S. Urinary excretion rates of natural estrogens and androgens from humans, and their occurrence and fate in the environment: A review [J]. Sci Total Environ, 2009, 407: 4975–4985.
- [10] Barco-Bonilla Nieves, Romero-González Roberto, Plaza-Bolanos Patricia, *et al.* Study of the distribution of 204 organic contaminants between the aqueous phase and the suspended particulate matter in treated wastewater for proper environmental control [J]. Desalin Water Treat, 2013, 51(10): 2497–2515.
- [11] Ge J, Cong J, Sun Y, *et al.* Determination of endocrine disrupting chemicals in surface water and industrial wastewater from Beijing, China [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2010, 84(4): 401–405.
- [12] 李宗来, 宋兰合. 饮用水水质标准中农药指标的探讨 [J]. 给水排水, 2013, 39(1): 33–37.



作者简介:刘则华(1978—),男,湖南邵阳人,工学博士,副教授,主要从事水体环境微污染研究工作。

E-mail: zehualiu@scut.edu.cn

收稿日期:2016-07-06