

我国中小水厂三卤甲烷和卤乙酸的健康风险评价

陈 颂, 董文艺, 赵福祥, 王安娜, 张 冠

(哈尔滨工业大学<深圳> 深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 广东
深圳 518055)

摘 要: 中小水厂供水规模小、技术水平有限,消毒副产物及其对人体健康产生的潜在危害受到了广泛关注。为评价我国中小水厂出厂水中三卤甲烷和卤乙酸对人体健康产生的潜在危害,选取位于珠江流域、长江流域和淮河流域的4家中小水厂(A、B、C和D),于2016年6月、7月、8月、12月和2017年1月、2月采集出厂水水样共48份,检测三卤甲烷(三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷)和卤乙酸(二氯乙酸、三氯乙酸)含量,并结合美国环境保护署(USEPA)推荐的健康风险评价模型对以经口摄入为暴露途径所引起的健康风险进行评价。4家中小水厂出厂水中三卤甲烷的含量为 $12.06 \sim 47.79 \mu\text{g/L}$,卤乙酸含量为 $10.38 \sim 47.26 \mu\text{g/L}$,各水厂出厂水的经口致癌健康风险分别为 7.47×10^{-5} 、 6.88×10^{-5} 、 6.27×10^{-5} 和 8.70×10^{-5} ,非致癌健康风险分别为0.179、0.157、0.177、0.207。4家水厂出厂水中的消毒副产物浓度没有超过国标限值,经口致癌和非致癌健康风险均在USEPA的可接受风险水平。

关键词: 中小水厂; 三卤甲烷; 卤乙酸; 健康风险评价

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)13-0029-06

Health Risk Assessment of Trihalomethanes and Haloacetic Acids in Middle and Small Waterworks in China

CHEN Song, DONG Wen-yi, ZHAO Fu-xiang, WANG An-na, ZHANG Guan
(Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Application and Environment Pollution Control, Harbin
Institute of Technology <Shenzhen>, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Disinfection by-products (DBPs) and the potential health risk to human in middle and small waterworks are widely concerned, because of limited technical level and small water supply. To assess the potential health hazards of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) in middle and small waterworks in China, the forty-eight samples were selected from four middle and small waterworks (A, B, C and D) in three river basin (Pearl River, Yangtze River and Huai River) in June, July, August and December of 2016 and January and February of 2017. The concentration of THMs (TCM, BDCM, DBCM, TBM) and HAAs (DCAA, TCAA) in the finished water were determined and assessed preliminarily for their oral cancer and non-cancer risks using USEPA health risk assessment models. Total THMs ranged from $12.06 \mu\text{g/L}$ to $47.79 \mu\text{g/L}$, and total HAAs ranged from $10.38 \mu\text{g/L}$ to $47.26 \mu\text{g/L}$ in the finished water of four middle and small waterworks. The values of oral cancer risks for A, B, C and D in drinking water were 7.47×10^{-5} , 6.88×10^{-5} , 6.27×10^{-5} and 8.70×10^{-5} ,

respectively, and the values of non-cancer risks were 0.179, 0.157, 0.177 and 0.207. The concentration of DBPs did not exceed standard, and the health risks of carcinogenesis and non-carcinogenic induced by DBPs through drinking water were acceptable with tolerable value offered by USEPA.

Key words: middle and small waterworks; trihalomethanes; haloacetic acids; health risk assessment

氯消毒在控制病原微生物方面经济有效^[1],而且,余氯能保障配水管网系统生物安全性。但是,氯和水中的天然有机物反应后会生成不同类型的消毒副产物,以三卤甲烷和卤乙酸为代表^[2]。流行病学研究表明^[3],健康效应与消毒副产物暴露之间存在联系。三卤甲烷与膀胱癌和结肠癌风险增加有关,还与生殖效应有关,如胎儿生长发育迟缓、早产、先天性畸形和死产等。二氯乙酸和三氯乙酸与新生儿出生率降低有关。因此,美国环境保护署(USEPA)^[4]将三氯甲烷(TCM)、二氯一溴甲烷(BDCM)、三溴甲烷(TBM)和三氯乙酸(TCAA)定为人类可能致癌物(等级为B2),而一氯二溴甲烷(DBCM)和二氯乙酸(DCAA)被列为潜在致癌物质(等级为C)。由于消毒副产物与人类的健康存在联系^[5],许多国家和国际组织颁布了法规,以控制饮用水中三卤甲烷和卤乙酸含量。

中小型水厂的供水规模小、技术水平有限,因此其消毒副产物及对人体健康产生的潜在危害受到广泛关注。为了解我国中小水厂水质的卫生状况和消毒副产物的健康风险^[6],于2016年—2017年,选取珠江、长江和淮河流域的4家中小水厂(A、B、C和D)出厂水的三卤甲烷和卤乙酸含量进行检测,并采用美国环境保护署(USEPA)的健康风险评价模型进行评价。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Tekmar TMR-9800型吹扫捕集器; Tekmar TMR-Aqua100型吹扫捕集自动进样器; Agilent 7890A-5957C型气相色谱/质谱联用仪; Agilent 7890B型气相色谱分析仪,附ECD检测器; HP-5毛细色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 10 μL微量进样针。4种三卤甲烷(三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷)和2种卤乙酸(二氯乙酸、三氯乙酸)的标准品,购自国家标准物质资源共享平台。

1.2 样品采集和分析

1.2.1 样品采集

2016年6月、7月、8月、12月以及2017年1月、2月分别对珠江、长江和淮河流域的4家中小水厂的出厂水进行采集,检测水中的三卤甲烷和卤乙酸浓度。采样时,在40 mL的棕色顶空瓶中预先加入0.15 g抗坏血酸,装满水后加盖密封,放入冰袋冷藏,用于检测三卤甲烷;在250 mL的棕色玻璃瓶中预先加入250 mg氯化铵,装满水后加盖密封,放入冰袋冷藏,用于检测卤乙酸。

水样的检测按照《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》执行,分别采用吹扫捕集/气相色谱/质谱联用法和液液萃取/衍生化气相色谱法检测三卤甲烷和卤乙酸含量。

1.2.2 吹扫捕集条件

载气为高纯氮气(99.99%);吹扫温度为35℃,吹扫流速为40 mL/min,吹扫时间为2 min;解吸温度为250℃,解吸流速为300 mL/min,解吸时间为2 min;烘烤温度为280℃,烘烤流速为200 mL/min,烘烤时间为2 min。

1.2.3 气相色谱条件

三卤甲烷使用7890A-5957C型气质联用仪进行检测,其分析条件如下:进样口温度为250℃,载气流速为1.2 mL/min,40℃(3 min)→10℃/min→100℃程序升温。卤乙酸使用7890B型气相色谱仪进行检测,其分析条件如下:进样口温度为250℃,检测器温度为300℃,进样量为1.0 μL,载气流速为3.0 mL/min,35℃(2 min)→10℃/min→70℃→30℃/min→250℃程序升温。

1.2.4 质谱条件

EI源,电子能量为70 eV;离子源温度为220℃;全扫描模式,扫描范围(*m/z*)为40~300。

1.3 质量控制

为保证样品的检测质量,需在下列环节中采取如下措施:第一,采样瓶均为棕色瓶,避光保存,水样

体积充足,可进行 4 次检测分析;第二,样品采集后,均贮存于携带充足冰袋的保温箱中,确保运输过程中在 4℃ 以下,并力争最早时间内送检;第三,分析过程中进行空白样、质控样和平行样的检测,其中,每批检测中空白样有 1~2 个,质控样有 1~2 个,三卤甲烷所有样品均设平行样品,卤乙酸样品每隔 5 个设平行样;第四,要求空白样品不能检出待测成分,质控样与真实值的相对标准偏差小于 10%,平行样的相对标准偏差控制在 10% 以下,如果不满足以上要求,则需要对样品重新进行检测,以保证检测质量。

1.4 健康风险评价方法

国际癌症研究机构^[3]根据污染物是否具有致癌性,将其分为致癌和非致癌两类。美国环境保护署^[4]根据污染物致癌性的大小,将其分成不同等级,并建立风险模型进行健康风险评价。经口摄入的消毒副产物虽然剂量极低,但因其长期低剂量的慢性接触,依然存在潜在的致癌风险。此外,三卤甲烷和卤乙酸的非致癌健康风险也值得关注。本研究以美国环境保护署推荐的致癌和非致癌健康风险模型,对三卤甲烷和卤乙酸进行经口致癌和非致癌风险评价。

1.4.1 致癌健康风险评价

基于消毒副产物浓度水平,健康风险评价通过综合暴露途径(即经口摄入、皮肤吸收和蒸汽吸入)对潜在的吸收量进行评估。暴露的来源、暴露途径以及暴露频率和持续时间等参数都是基于当地居民的生活及行为方式。

以经口摄入为暴露途径的致癌风险采用如下公式计算^[7]:

$$CR_{oral} = CDI_{oral} \times PF_{oral} \quad (1)$$

式中 CDI_{oral} ——单位体质量的日常摄入量, $mg/(kg \cdot d)$

PF_{oral} ——特定物质的潜在致癌因子, $kg \cdot d/mg$

$$CDI_{oral} = (CW \times IR \times EF \times ED)/(BW \times AT) \quad (2)$$

式中 CW ——化学物质浓度, mg/L

IR ——摄入速率, L/d

EF ——暴露频率, d/a

ED ——暴露时段, a

BW ——体质量, kg

AT ——平均暴露时间, $AT = ED \times 365, d$

当存在多种致癌物质时,一般先分别把各物质健康风险计算出来,然后相加。

$$CR_T = \sum CR_i \quad (3)$$

式中 CR_T ——总致癌风险

CR_i ——第 i 种致癌物质的致癌风险

1.4.2 非致癌健康风险评价

非致癌健康风险通常用危害指数(HI)表示,采用如下公式计算:

$$HI = CDI_{oral}/RfD \quad (4)$$

式中 RfD ——非致癌物摄入参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$

当存在多种致癌物质时,一般先分别把各物质健康风险计算出来,然后相加。

1.5 参数选择

根据风险评价信息系统(RAIS)和 USEPA 综合风险信息系统^[4](IRIS)中有关经口途径的参考剂量值,确定三卤甲烷和卤乙酸的相关参数值如表 1 所示。

表 1 消毒副产物健康风险评价参数

Tab. 1 Parameters of health risk assessment of DBPs

项 目	$PF_{oral}/(kg \cdot d \cdot mg^{-1})$	$RfD/(mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})$
三氯甲烷	0.006 1	0.010
二氯一溴甲烷	0.062 0	0.020
一氯二溴甲烷	0.084 0	0.020
三溴甲烷	0.007 9	0.020
二氯乙酸	0.050 0	0.004
三氯乙酸	0.070 0	0.020

参考《中国人群暴露参数手册(成人卷)》,不同地区不同性别的主要暴露参数如表 2 所示。

表 2 以经口摄入为途径的暴露参数

Tab. 2 Exposure parameters through oral pathway

项目	性别	$IR/(L \cdot d^{-1})$	$EF/(d \cdot a^{-1})$	ED/a	BW/kg
珠江 (广东)	男	1.956	365	74.00	62.9
	女	1.930	365	79.37	54.4
长江 (重庆)	男	1.500	365	73.16	61.8
	女	1.581	365	78.60	54.5
淮河 (江苏)	男	2.583	365	74.60	68.5
	女	2.087	365	78.81	57.9
全国		1.850	365	74.83	60.6

2 结果与分析

2.1 水厂处理工艺及出厂水消毒副产物浓度

2.1.1 水厂的处理工艺及消毒方式

4 家中小水厂的处理工艺及消毒方式如表 3 所

示。4家水厂都是氯系消毒(液氯或次氯酸钠),因此三卤甲烷和卤乙酸是最常见的消毒副产物。

表3 4家水厂处理工艺及消毒方式

Tab.3 Treatment process and disinfection method in four waterworks

水厂	流域	处理工艺	消毒方式
A	珠江	预氧化+常规工艺	次氯酸钠
B	珠江	常规工艺	次氯酸钠
C	长江	预沉淀+常规工艺	液氯
D	淮河	常规工艺+臭氧/活性炭	液氯

2.1.2 出厂水中三卤甲烷浓度季节性差异

4家水厂出厂水中三卤甲烷在夏、冬两季的浓度水平如图1所示。

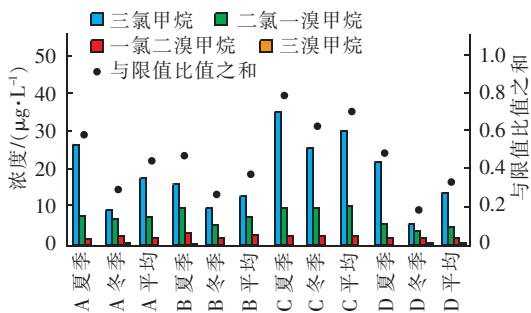


图1 4家水厂三卤甲烷的季节性变化

Fig.1 Seasonal variation of THMs in four waterworks

由图1可知,4家水厂三卤甲烷的检出范围为12.06~47.79 μg/L,其中,三氯甲烷所占比例最高,为47.82%~74.32%。4种消毒副产物浓度均低于国家标准限值,且不同三卤甲烷与各限值的比值之和均小于1,满足国家标准的要求。夏季的三卤甲烷总量明显高于冬季,与其水质特征相关。一方面,夏季微生物活性较强,为了达到消毒效果,水厂需要增加投氯量,这会导致三卤甲烷生成增多;另一方面,夏季温度较冬季高,这也会导致生成更多的三卤甲烷^[8]。

2.1.3 出厂水中卤乙酸浓度季节性差异

4家水厂出厂水中卤乙酸在夏、冬两季的浓度水平如图2所示。4家水厂卤乙酸的检出范围为10.38~47.26 μg/L,其中,三氯乙酸浓度整体略高,但均无超标风险。D水厂出厂水中卤乙酸的总量在夏季明显高于冬季;A和B水厂出厂水中卤乙酸的总量是夏季略高于冬季;C水厂出厂水中卤乙酸的总量则是夏季明显低于冬季。可见,温度对卤乙酸的生成并没有起到主导作用,还有其他重要的影响

因素。

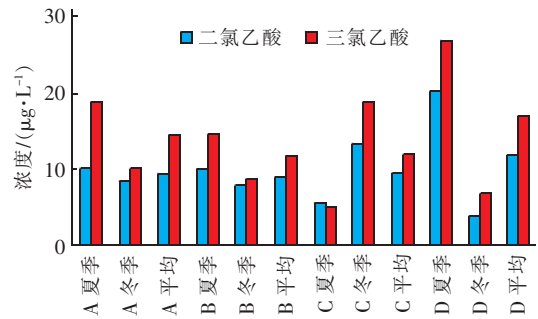


图2 4家水厂卤乙酸的季节性变化

Fig.2 Seasonal variation of HAAs in four waterworks

2.2 消毒副产物的健康风险评价

2.2.1 经口致癌健康风险评价

Lee等^[9]认为三卤甲烷和卤乙酸均是化学致癌物质,4家水厂出厂水潜在的致癌健康风险如图3所示。

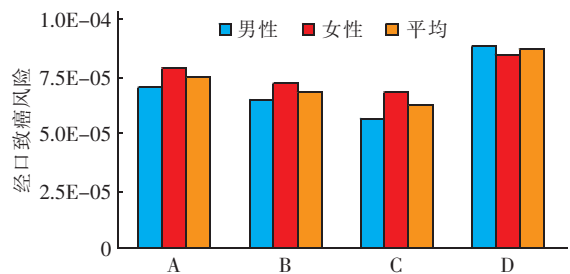


图3 4家水厂消毒副产物经口致癌风险

Fig.3 Oral cancer risk of DBPs in four waterworks

由图3可知,A、B、C和D水厂出厂水的经口致癌风险分别为 7.47×10^{-5} 、 6.88×10^{-5} 、 6.27×10^{-5} 和 8.70×10^{-5} ,均在美国环境保护署(USEPA)可以接受的风险范围($1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$)之内。但是,高于国际辐射防护委员会(ICRP)的最大可接受值(5.0×10^{-5})。D水厂的总致癌风险最高,一方面与消毒副产物浓度有关,另一方面与经饮用途径暴露有关。除D水厂外,女性的经口致癌风险略高于男性,这是因为女性体质量低于男性,且平均暴露时间长于男性。

2.2.2 不同消毒副产物致癌风险占比

因为水厂的致癌风险高于国际辐射防护委员会(ICRP)的最大可接受值,所以分析不同消毒副产物对总致癌风险的贡献比例,为水厂优先控制何种消毒副产物提供指导。不同消毒副产物致癌风险占总致癌风险的比例如图4所示。可知,A、B、C和D水厂的出厂水中卤乙酸对总致癌风险贡献的比例分别

为 66.8%、62.1%、56.4% 和 75.9%。卤乙酸致癌风险均高于三卤甲烷,因此中小水厂可以采用高锰酸钾预氧化控制卤乙酸的生成^[10]。本研究结果与郝莉鹏等^[11]的结论一致,三卤甲烷中致癌风险最大的是二氯一溴甲烷和二氯二溴甲烷。然而,周国宏等^[12]研究表明,三卤甲烷中致癌风险最大的是三氯甲烷。这些结果的差异主要是由不同地区饮用水中消毒副产物浓度差异以及暴露参数的不同导致的。

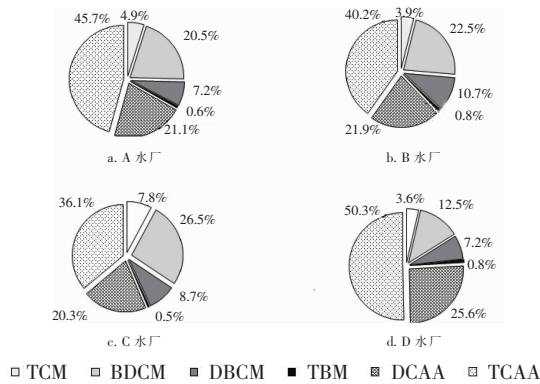


图 4 不同消毒副产物致癌风险占总致癌风险的比例

Fig. 4 Contribution of DBPs cancer risk to the whole cancer risk through drinking water

2.2.3 经口非致癌健康风险评价

化学致癌物质也存在非致癌的健康风险,4 家水厂出厂水中潜在非致癌健康风险如表 4 所示。可知,4 家水厂的经口非致癌风险远低于美国环境保护署所规定的限值(HI < 1)。

表 4 4 家水厂的经口非致癌风险

Tab. 4 Oral non-cancer risk in four waterworks

项 目	A	B	C	D
男性	0.168	0.147	0.162	0.212
女性	0.189	0.166	0.193	0.202
平均	0.179	0.157	0.177	0.207

3 结论

① 4 家中小水厂出厂水的消毒副产物均无超标风险,夏季的三卤甲烷浓度较冬季高。

② 4 家水厂的出厂水经口致癌风险和非致癌健康风险均在 USEPA 可以接受的风险范围之内,但高于 ICRP 限值。

③ 卤乙酸的致癌风险较三卤甲烷的要高,水厂可以通过改善水处理工艺、改变消毒方式等措施减少消毒副产物的生成,从而减少出厂水中潜在的致癌风险。

参考文献:

- [1] Hamidin N, Yu Q J, Connell D W. Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach[J]. Water Res, 2008, 42(13): 3263 - 3274.
- [2] Krasner S W, Weinberg H S, Richardson S D, et al. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(23): 7175 - 7185.
- [3] Wild C P. International agency for research on cancer [J]. Encyclopedia of Toxicology, 2014, 133(9): 1067 - 1069.
- [4] National Research Council. Review of EPA's Integrated Risk Information System (IRIS) Process [M]. Washington: National Academies Press, 2014.
- [5] Siddique A, Saied S, Mumtaz M, et al. Multipathways human health risk assessment of trihalomethane exposure through drinking water [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2015, 116: 129 - 136.
- [6] 马彪,李梦洁,陈志平. 国内外饮用水标准比较及对我国未来水质标准的思考[J]. 中国给水排水, 2016, 32(10): 11 - 14.
Ma Biao, Li Mengjie, Chen Zhiping. Comparison between domestic and international drinking water standards and thinking about future development of China's water quality standards [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(10): 11 - 14 (in Chinese).
- [7] 李晓玲,刘锐,兰亚琼,等. J 市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3474 - 3479.
Li Xiaoling, Liu Rui, Lan Yaqiong, et al. Study on chlorinated disinfection byproducts and the relevant health risk in tap water in J city [J]. Environmental Science, 2013, 34(9): 3474 - 3479 (in Chinese).
- [8] 蔡广强,张金凤,刘丽君,等. 南方某市饮用水中氯化消毒副产物超标风险评估[J]. 中国给水排水, 2017, 35(3): 37 - 41.
Cai Guangqiang, Zhang Jinfeng, Liu Lijun, et al. Risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water in a southern city of China [J]. China Water & Wastewater, 2017, 35(3): 37 - 41 (in Chinese).
- [9] Lee J, Kim E S, Roh B S, et al. Occurrence of disinfection by-products in tap water distribution systems and their associated health risk [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2013, 185(9): 7675 - 7691.

- [10] 李多,苗时雨,张怡然,等. 高锰酸钾预氧化-强化混凝控制饮用水消毒副产物的研究[J]. 水处理技术, 2014,40(2):26-30.
Li Duo, Miao Shiyu, Zhang Yiran, *et al.* Study on the control of drinking water disinfection by-products by potassium permanganate preoxidation-enhanced coagulation process [J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(2): 26-30 (in Chinese).
- [11] 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价[J]. 环境与职业医学, 2014, 31(6): 442-447.
Hao Lipeng, Sun Qiao, Liu Xiaolin, *et al.* Levels and health risk assessment of trihalomethanes and haloacetic acids in Pudong New Area, Shanghai [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2014, 31(6): 442-447 (in Chinese).
- [12] 周国宏,余淑苑,彭朝琼,等. 深圳市饮用水中消毒副产物三卤甲烷的健康风险评价[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(8): 718-722.
Zhou Guohong, Yu Shuyuan, Peng Chaoqiong, *et al.*

Health risk assessment of trihalomethanes in drinking water in Shenzhen [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2013, 30(8): 718-722 (in Chinese).



作者简介:陈颂(1993-),男,福建仙游人,硕士研究生,从事饮用水消毒副产物研究。

E-mail: chensong9312@qq.com

收稿日期:2018-08-01

(上接第28页)

- [19] 张海欧,周维芝,马玉洪,等. 微生物胞外聚合物对重金属镉的解毒作用及红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(11): 3041-3043.
Zhang Haiou, Zhou Weizhi, Ma Yuhong, *et al.* FTIR spectrum and detoxication of extracellular polymeric substances secreted by microorganism [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(11): 3041-3043 (in Chinese).
- [20] 倪丙杰,徐得潜,刘绍根. 污泥性质的重要影响物质——胞外聚合物(EPS) [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 108-110.
Ni Bingjie, Xu Deqian, Liu Shaogen. Extracellular polymeric substance (EPS) and its influence on properties of activated sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(3): 108-110 (in Chinese).



作者简介:彭锦玉(1988-),男,山东郓城人,硕士,工程师,主要从事水污染控制理论及应用、给排水工程系统及优化研究。

E-mail: pjy876@163.com

收稿日期:2018-10-26