

上海市水源水及出厂水中卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈类消毒副产物含量及健康风险评估

李永珍¹, 何更生¹, 詹铭², 李宏亮², 奚晔², 郑唯韡¹

1. 复旦大学公共卫生学院, 公共卫生安全教育部重点实验室, 上海 200032

2. 上海市浦东新区疾病预防控制中心, 复旦大学预防医学研究院, 上海 200136

摘要:

[背景] 消毒副产物作为饮水消毒过程中必然出现的物质, 对人群产生的致癌及非致癌风险不容忽视。

[目的] 测定上海市水源水和出厂水中卤甲烷、卤乙酸和卤乙腈类消毒副产物的水平, 并评估其产生的健康风险。

[方法] 于2020年9—10月采集上海市3家自来水厂出厂水及其源头水库的水样(每个点采集6份平行样), 使用气相色谱配备电子俘获检测器检测水中卤甲烷、卤乙酸和卤乙腈类消毒副产物的含量, 并运用美国环保署推荐的健康风险评估模型评价饮水消毒副产物经消化道、皮肤及呼吸道暴露途径对不同人群产生的健康风险。

[结果] 水源水中可检出三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸。出厂水消毒副产物浓度符合GB/T 5749—2006《生活饮用水卫生标准》, 出厂水中卤甲烷、卤乙腈、卤乙酸的总浓度为8.8~23.5、ND~6.76、3.99~14.43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中三氯甲烷浓度最高, 为5.58~12.74 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其次为一溴二氯甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸, 浓度分别为ND~5.84、1.72~6.43、0.50~5.43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 卤乙腈中以二氯乙腈及溴乙腈为主, 浓度分别为ND~2.17、ND~1.90 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。3家水厂出厂水中的消毒副产物对男性、女性及全人群引起的致癌风险为7.25 $\times 10^{-6}$ ~2.53 $\times 10^{-5}$, 主要由一溴二氯甲烷、三氯乙酸、二溴一氯甲烷及三氯甲烷贡献; 总非致癌风险为0.03~0.06, 主要由三氯甲烷、二氯乙酸、二溴一氯甲烷贡献。多种暴露途径的终生致癌风险、非致癌风险分析结果表明, 经消化道暴露为主要风险来源, 占总致癌风险和非致癌风险的58%~66%、55%~61%。

[结论] 卤甲烷中的三氯甲烷、一溴二氯甲烷, 卤乙酸中的二氯乙酸、三氯乙酸为上海市水厂出厂水中主要的消毒副产物。在饮水消毒副产物多途径暴露的终生致癌风险、非致癌风险中, 经消化道暴露为主要途径。各类消毒副产物产生总致癌风险值超过美国环保署定义的低风险水平, 应引起重视。

关键词: 消毒副产物; 饮用水; 健康风险; 风险评估

Levels and health risk assessments of halomethanes, haloacetic acids, and haloacetonitriles disinfection by-products in source and finished water in Shanghai Li Yongzhen¹, HE Gengsheng¹, ZHAN Ming², LI Hongliang², XI Ye², ZHENG Weiwei¹ (1. Key Laboratory of Public Health Safety of Ministry of Education, School of Public Health, Fudan University, Shanghai 200032, China; 2. Shanghai Pudong New Area Center for Disease Control and Prevention, Fudan University Pudong Institute of Prevention Medicine, Shanghai 200136, China)

Abstract:

[Background] As an inevitable substance formed during drinking water disinfection, disinfection by-products (DBPs) can not be ignored for their potential carcinogenic and non-carcinogenic risks in populations.

[Objective] This study is designed to determine the levels of DBPs (halomethanes, haloacetic acids, and haloacetonitriles) in source and finished water in Shanghai and evaluate their health risks.

[Methods] Water samples from three water plants in Shanghai and from their source water reservoirs were collected (with 6 parallel samples at each point) during September and October, 2020. Gas chromatography equipped with electron capture detector (GC-ECD) were used to detect the concentrations of selected DBPs. The health risk assessment model recommended by the US Environmental Protection Agency (USEPA) was utilized to evaluate the health risks of

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2021.20563

基金项目

国家自然科学基金重点项目 (81630088); 上海市加强公共卫生体系建设三年行动计划 (15GWZK0202)

作者简介

李永珍 (1995—), 女, 硕士生;
E-mail: liyz18@fudan.edu.cn

通信作者

郑唯韡, E-mail: weiweizheng@fudan.edu.cn

伦理审批 不需要

利益冲突 无申报

收稿日期 2020-12-01

录用日期 2021-03-11

文章编号 2095-9982(2021)05-0460-07

中图分类号 R123

文献标志码 A

► 引用

李永珍, 何更生, 詹铭, 等. 上海市水源水及出厂水中卤甲烷、卤乙酸、卤乙腈类消毒副产物含量及健康风险评估 [J]. 环境与职业医学, 2021, 38 (5): 460-466.

► 本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2021.20563

Funding

This study was funded.

Correspondence to

ZHENG Weiwei, E-mail: weiweizheng@fudan.edu.cn

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2020-12-01

Accepted 2021-03-11

► To cite

LI Yongzhen, HE Gengsheng, ZHAN Ming, et al. Levels and health risk assessments of halomethanes, haloacetic acids, and haloacetonitriles disinfection by-products in source and finished water in Shanghai [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2021, 38(5): 460-466.

► Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2021.20563

water DBPs through ingestion, inhalation, and dermal contact among different populations.

[Results] Trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, dichloroacetic acid, and trichloroacetic acid were positive in source water. The concentrations of DBPs in finished water met the *Standards for drinking water quality* (GB/T 5749—2006). The total concentrations of halomethanes, haloacetonitriles, and haloacetic acids in finished water were 8.8-23.5, ND-6.76, and 3.99-14.43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the concentration of trichloromethane was the highest, 5.58-12.74 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, followed by bromodichloromethane, dichloroacetic acid, and trichloroacetic acid, with concentrations of ND-5.84, 1.72-6.43, and 0.50-5.43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Dichloroacetonitrile and bromoacetonitrile were the main haloacetonitrile, with concentrations of ND-2.17 and ND-1.90 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The carcinogenic risks caused by DBPs in the finished water from the three water plants to men, women, and the whole population ranged from 7.25×10^{-6} - 2.53×10^{-5} , mainly contributed by bromodichloromethane, trichloroacetic acid, and dibromochloromethane, while the non-carcinogenic risks were 0.03-0.06, mainly from trichloromethane, dichloroacetic acid, and dibromochloromethane. The main risk source was from the ingestion route, accounting for 58%-66% and 55%-61% of the total carcinogenic and non-carcinogenic risks.

[Conclusion] Trichloromethane, bromodichloromethane, dichloroacetic acid, and trichloroacetic acid are the main DBPs in the finished water of Shanghai water plants. Ingestion route is the main source of lifetime carcinogenic and non-carcinogenic risks. The total carcinogenic risk of various DBPs is higher than the low risk level defined by the US Environmental Protection Agency, which suggests that more attention should be paid to DBPs.

Keywords: disinfection by-products; drinking water; health risk; risk assessment

饮用水消毒作为杀灭水中细菌、病毒的有效手段, 被誉为20世纪最重要的公共卫生事件之一^[1]。但是在饮用水消毒过程中必然产生消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs)。迄今为止, 超过700种DBPs已被鉴定出^[2], 常见的有受控DBPs如三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs)、卤乙酸 (haloacetic acids, HAAs), 以及非受控的卤乙腈 (haloacetonitriles, HANs)、卤代酮等。研究表明, THMs和HAAs具有致癌性, 可能损伤DNA, 影响细胞正常代谢和分裂, 可引起包括膀胱癌在内的多种肿瘤^[3]。目前, 美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 已将THMs中三氯甲烷 (trichloromethane, TCM) 定义为B1组 (人类证据有限的致癌物), 将一溴二氯甲烷 (bromodichloromethane, BDCM) 和三溴甲烷 (tribromomethane, TBM) 定义为B2组 (动物实验数据充足的可能人类致癌物)。HANs的致癌性尚不明确, 但已有研究表明其具有神经毒性及内分泌干扰作用^[4-5]等非致癌风险。虽然氯胺消毒可有效减少与天然有机物的反应, 进而减少受控DBPs的生成, 已经成为主流的消毒方式, 但是这些消毒方式会产生一些非受控DBPs如含氮DBPs, 而且研究表明后者毒性远远大于氯化DBPs^[6]。因此综合评价受控及非受控DBPs水平及其产生的健康风险具有重要意义。

健康风险评估常用于环境有害因素的危险评价, 已成为污染物管理以及健康指导值制定的重要基础。水中DBPs有3个暴露途径, 包括经口摄入途径, 在洗澡、游泳、洗涤、烹饪等涉水活动中的皮肤暴露途径及经呼吸道吸入途径^[7]。Wang等^[8]对江苏省88个饮用水处理厂的5个供水系统管网水中THMs暴露产生的终生致癌风险和非致癌风险评估结果显示, 总致癌

风险高于EPA的限值, 需要引起重视。以往关于DBPs的风险评估多是集中于THMs的经口暴露, 针对多物质、多暴露途径的DBPs研究较少, 且近年来缺乏关于上海市饮用水多种DBPs混合暴露的健康风险评估研究。本研究旨在测定上海市不同饮用水消毒工艺产生的DBPs水平, 包括9种卤甲烷 (halomethanes, HMs)、10种HANs和10种HAAs, 并根据EPA推荐的健康风险评估模型, 对部分DBPs的健康风险进行评估。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

4种三卤甲烷 (THM₄) 混标 [TCM、BDCM、二溴一氯甲烷 (dibromochloromethane, DBCM)、TBM, 质量浓度均为 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]、9种卤乙酸 (HAA₉) 混标 [一氯乙酸 (monochloroacetic acid, CAA)、二氯乙酸 (dichloroacetic acid, DCAA)、三氯乙酸 (trichloroacetic acid, TCAA)、一溴乙酸 (monobromoacetic acid, BAA)、二溴乙酸 (dibromoacetic acid, DBAA)、三溴乙酸 (tribromoacetic acid, TBAA)、溴氯乙酸 (bromochloroacetic acid, BCAA)、一溴二氯乙酸 (bromodichloroacetic acid, BDCAA)、二溴一氯乙酸 (dibromochloroacetic acid, CDBAA), 质量浓度均为 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] 购自美国o2si公司。碘仿、碘乙酸、邻溴氟苯、1, 2-二溴丙烷、氯乙腈、二氯乙腈、三氯乙腈、溴乙腈、二溴乙腈、氯化铵、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、甲醇的标准品购自美国Sigma-Aldrich公司。三溴乙腈、二氯一碘甲烷、二溴一碘甲烷、一溴二碘甲烷、溴氯碘甲烷、溴氯乙腈、一溴二氯乙腈、二溴一氯乙腈、碘乙腈购自美国CFW公司。甲基叔丁基醚购自德国Merck公司, 无水硫酸钠、浓硫酸购自中国国药。GC-2010 PLUS型气相色谱配电子俘获检测器 (日本岛津

公司), 毛细管色谱柱: DB-1MS (30m×0.25μm×0.25mm)、DB-1701 (30m×0.25μm×0.25mm) (美国 Agilent 公司)。

1.2 水样采集与检测

于2020年9—10月对上海市3个水库(代号为QCS、JZ、CH)和以这3个水库水为水源水的3个水厂(代号为JH、QP、HT)进行水样采集。JH、HT水厂为常规处理工艺, 包括加氯、混凝沉淀以及砂滤。QP自来水厂采用包括臭氧预氧化、混凝沉淀、活性炭吸附的深度处理工艺, 3个水厂均为氯胺消毒。按照GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》的采样方法采集水源水和出厂水水样, 每个点采集6份平行样, 每份水样60 mL, 共36份水样。样品储存于4°C, 并于采样后10 h内进行前处理。使用气相色谱配电子俘获检测器进行物质分析, 不同DBPs前处理方法及检测条件见表1。水样中DBPs的限值参考GB/T 5749—2006《生活饮用水卫生标准》和世界卫生组织(World Health Organization, WHO) 准则值。

表1 不同消毒副产物前处理方法及检测条件

Table 1 Pre-treatment methods and detection conditions of DBPs

消毒副产物 DBPs	前处理 Pre-treatment	进样口温度/°C Injector temperature/°C	柱流量/ (mL·min ⁻¹) Columne flow/ (mL·min ⁻¹)	升温程序 Temperature program
卤甲烷 HMs	液液萃取 Liquid-liquid extraction	230	1.3	45°C, 10 min; 10°C·min ⁻¹ 升至145°C, 2 min; 25°C·min ⁻¹ 升至250°C, 3 min
卤乙腈 HANs	液液萃取 Liquid-liquid extraction	230	1.0	35°C, 5 min; 5°C·min ⁻¹ 升至 110°C, 1 min; 30°C·min ⁻¹ 升至250°C, 2 min
卤乙酸 HAAs	液液萃取-衍 生化 Liquid-liquid extraction- derivatization	210	1.4	40°C, 10 min; 5°C·min ⁻¹ 升 至80°C, 2 min; 20°C·min ⁻¹ 升至215°C, 2 min; 30°C·min ⁻¹ 升至250°C, 2 min

[注] 上述物质的前处理方法参考EPA推荐的卤甲烷、卤乙腈、卤乙酸前处理方法。共同的色谱条件: 检测器温度290°C, 载气及尾气均为高纯氮气(>99.99%), 流速为30 mL·min⁻¹, 不分流进样, 进样量为1 μL。

[Note] Refer to the pre-treatment methods of halomethanes, haloacetonitriles, and haloacetic acids recommended by EPA. Common chromatographic conditions: detector temperature, 290°C; carrier gas and make-up gas, high purity nitrogen (>99.99%); flow rate, 30 mL·min⁻¹; sample volume, 1 μL; without split injection.

1.3 质量控制

采用内标法定量, HMs、HAAs、HANs检出限分别在0.001~0.07、0.01~0.08、0.01~0.26 μg·L⁻¹之间。加标回收率为81.96%~112.01%, 相对标准偏差<8.7%, 均符合EPA要求。样品采集及检测时设现场空白样品和实验室空白样品, 每间隔10个样品分析一次空白样品, 每15个样品分析一次加标量为5 μg·L⁻¹的标准品,

对于检测结果过高或者过低的样品进行复检, 以保证检测结果的准确性。

1.4 健康风险模型

1.4.1 终生致癌风险 对于DBPs暴露同时考虑经口摄入、皮肤接触和呼吸道吸入途径。由于本研究中除THM₄、DCAA、TCAA外, 其他物质因致癌性证据不足无法获得致癌风险参数值, 因此本研究主要对THM₄、DCAA、TCAA进行致癌风险评估。计算TCM、BDCM、DBCM、TBM经消化道、皮肤和呼吸道途径产生的致癌风险; 由于DCAA、TCAA几乎不挥发, 仅考虑经消化道、皮肤产生的致癌风险。计算方法如下:

$$R_{CR} = m \times f \quad (1)$$

$$R_{CR} = m_{ing} \times f_{ing} + m_{der} \times f_{der} + m_{inh} \times f_{inh} \quad (2)$$

$$m_{ing} = \frac{\rho_w \times V_w \times F_{EF} \times t_{ED} \times I_{CF}}{m_{BW} \times t_{AT}} \quad (3)$$

$$m_{der} = \frac{\rho_w \times I_{PC} \times F \times F_{EF} \times t_{ED} \times S_{SA} \times t_{ET} \times I_{CF}}{m_{BW} \times t_{AT}} \quad (4)$$

$$m_{inh} = \frac{\rho_a \times V_{inh} \times F_{EF} \times t_{ED} \times V_{AE} \times t_{ET} \times I_{CF}}{m_{BW} \times t_{AT}} \quad (5)$$

公式(1)~(5)中, R_{CR} 表示终生致癌风险, f 为癌症斜率因子, m 是不同暴露途径(消化道、皮肤、呼吸道)的慢性日摄入量, 单位: $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。 m_{ing} 、 m_{der} 、 m_{inh} 分别表示经消化道、皮肤和呼吸道的慢性日摄入量, 单位: $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; f_{ing} 、 f_{der} 、 f_{inh} 分别表示经消化道、皮肤和呼吸道暴露的癌症斜率因子, 单位: $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; ρ_w 为出厂水中各DBPs质量浓度均值, 单位: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V_w 为居民日均饮水量, 单位: $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$; F_{EF} 为暴露频率; t_{ED} 为暴露持续时间, 单位: d ; I_{CF} 为转换系数($0.001 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$); m_{BW} 为居民平均体重, 单位: kg ; t_{AT} 为平均暴露时间, 单位: d ; I_{PC} 表示皮肤渗透系数, 单位: $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$; F 表示皮肤接触水的比例(90%); S_{SA} 为皮肤表面积, 单位: m^2 ; t_{ET} 为每日暴露时间, 单位: $\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$; ρ_a 为空气中DBPs的质量浓度, 单位: $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho_a = (\rho_t + \rho_0) / 2$, ρ_0 表示空气中初始DBPs的质量浓度, 取为0, ρ_t 表示任意时间空气中DBPs的质量浓度, 本研究中设为10 min; V_{inh} : 每日呼吸量, 单位: $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; V_{AE} 为物质的吸收效率(50%)。

模型中 V_w 、 m_{BW} 、 S_{SA} 、 t_{ET} 、 V_{inh} 数据来自《中国人群暴露参数手册(成人卷)》^[9]中上海地区的统计数据, 年龄以上海市期望寿命计, 男性81.25岁, 女性86.08岁^[10]。其余参数来源于EPA^[11]。各物质癌症斜率因子和皮肤渗透系数见表2。

表2 三卤甲烷和卤乙酸癌症斜率因子 (f)、参考剂量 (m'_{RFD}) 和皮肤渗透系数 (I_{PC})

Table 2 Cancer slope factor (f), reference dose (m'_{RFD}), and permeability coefficient (I_{PC}) of trihalomethanes and haloacetic acids

物质名称 Substance	$f_{\text{ing}} \& f_{\text{der}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	$f_{\text{inh}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	$m'_{\text{RFD}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	I_{PC}
三氯甲烷 (TCM)	0.0061	0.0810	0.010	0.00683
一溴二氯甲烷 (BDCM)	0.062	0.1300	0.020	0.00402
二溴一氯甲烷 (DBCM)	0.084	0.0950	0.020	0.00289
三溴甲烷 (TBM)	0.0079	0.0039	0.020	0.00260
二氯乙酸 (DCAA)	0.05	—	0.004	0.00190
三氯乙酸 (TCAA)	0.067	—	0.020	0.00190

[注] f_{ing} 、 f_{der} 、 f_{inh} 分别表示物质经消化道、皮肤和呼吸道暴露的癌症斜率因子。—：无数值。

[Note] f_{ing} , f_{der} , and f_{inh} are cancer slope factors of exposure through ingestion, inhalation, and dermal contact. —: Not available.

1.4.2 非致癌风险 非致癌风险用危害指数 (hazard index, R_{HI}) 表示, 计算方法:

$$R_{\text{HI}} = m / m'_{\text{RFD}} \quad (6)$$

(6) 式中: m 是不同暴露途径 (消化道、皮肤、呼吸道) 的慢性日摄入量, 单位: $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; m'_{RFD} 为参考剂量, 单位: $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。目前可获得的各物质的参考剂量如表2所示, 参数来源于 EPA^[11]。目前仅二溴乙腈、二氯乙腈具有经消化道的参考剂量^[12], 为 0.008、0.02 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。

1.4.3 WHO 加和毒性指数 (I_{WHO}) WHO 推荐以加和毒性指数 (I_{WHO}) 评估物质毒性, 并给出了 TCM、BDCM、DBCM、TBM 的准则值。计算方法为:

$$I_{\text{WHO}} = \frac{\rho_{\text{TCM}} + \rho_{\text{DBCM}} + \rho_{\text{BDCM}} + \rho_{\text{TBM}}}{\rho'_{\text{TCM}} + \rho'_{\text{DBCM}} + \rho'_{\text{BDCM}} + \rho'_{\text{TBM}}} \quad (7)$$

(7) 式中: ρ 为各个物质的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); ρ' 为 WHO 准则值 (TCM: 300 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, DBCM: 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, BDCM: 60 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, TBM: 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.5 统计学分析

数据的整理使用 Excel 2016 软件, 绘图软件使用 GraphPad Prism 8.0, 统计分析使用 Stata 13.0; 对不同水厂出厂水的 DBPs 含量进行方差分析, 两两比较采用 Bonferroni 法, 检验水准 $\alpha=0.5$ 。

2 结果

2.1 HMs、HANs、HAAs 在水源水和出厂水中的含量

水源水中可检出 TCM、BDCM、DBCM、DCAA、TCAA (表3)。3 个水厂出厂水中检出 25 种 DBPs, 其中受控的 THM₄ (TCM、BDCM、DBCM、TBM) 和 DCAA、TCAA 浓度均低于 GB/T 5749—2006《生活饮用水卫生标准》限值, 检出情况见表4。出厂水中 THMs、HANs、

HAAs 的总浓度为 8.8~23.5、ND~6.76、3.99~14.43 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中 TCM 浓度最高 (5.58~12.74 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 其次为 BDCM、DCAA、TCAA, 浓度分别为 ND~5.84、1.72~6.43、0.50~5.43 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。HANs 中以 DCAN 和 BAN 为主, 浓度分别为 ND~2.17、ND~1.90 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经常规处理工艺的 TH 和 JH

表3 上海市3个水库水源水中可检出的DBPs含量 ($n=6, \bar{x} \pm s$)
Table 3 DBPs levels in source water of 3 reservoirs in Shanghai ($n=6, \bar{x} \pm s$)

物质名称 Substance	单位 (Unit): $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
	CH 水库 CH reservoir	QCS 水库 QCS reservoir	JZ 水库 JZ reservoir
三氯甲烷 (TCM)	2.07±1.12	ND	2.57±0.85
一溴二氯甲烷 (BDCM)	0.03±0.05	0.02±0.05	0.03±0.07
二溴一氯甲烷 (DBCM)	0.23±0.22	0.19±0.39	0.43±0.49
二氯乙酸 (DCAA)	ND	0.06±0.13	ND
三氯乙酸 (TCAA)	0.04±0.03	0.13±0.07	0.26±0.08

[注 (Note)] ND: 未检出 (Not detected)。

表4 上海市3家水厂出厂水中DBPs的含量 ($n=6, \bar{x} \pm s$)
Table 4 DBPs levels in finished water of 3 water plants in Shanghai ($n=6, \bar{x} \pm s$)

物质名称 Substance	单位 (Unit): $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$			限值 Limit
	HT 水厂 HT water plant	JH 水厂 JH water plant	QP 水厂 QP water plant	
三氯甲烷 (TCM)	10.40±2.38	9.51±1.13	6.29±0.95	60 ^a , 300 ^b
一溴二氯甲烷 (BDCM)	5.27±0.45	3.91±0.61	1.56±1.45	100 ^a , 60 ^b
二溴一氯甲烷 (DBCM)	1.80±0.60	6.45±0.94	0.91±0.59	60 ^a , 100 ^b
二氯一碘甲烷 (DCIM)	1.47±0.11	1.94±0.30	0.62±0.58	—
三溴甲烷 (TBM)	0.04±0.07	2.16±0.39	ND	100 ^{a, b}
溴氯碘甲烷 (BCIM)	2.51±0.20	8.34±0.86	0.11±0.10	—
二溴一碘甲烷 (DBIM)	ND	0.43±0.09	ND	—
一溴二碘甲烷 (BDIM)	ND	ND	ND	—
碘仿 (IF)	ND	0.01±0.01	0.01±0.02	—
三氯乙腈 (TCAN)	ND	ND	ND	—
氯乙腈 (CAN)	0.01±0.01	0	0.02±0.01	—
二氯乙腈 (DCAN)	0.81±0.06	0.78±1.08	0.15±0.01	20 ^b
一溴二氯乙腈 (BDCAN)	0.25±0.01	0.04±0.06	0.21±0.01	—
溴乙腈 (BAN)	0.04±0.01	1.08±0.99	0.02±0.01	—
溴氯乙腈 (BCAN)	0.31±0.03	ND	0.35±0.03	—
二溴一氯乙腈 (DBCAN)	1.76±0.11	ND	0.53±0.10	—
二溴乙腈 (DBAN)	ND	ND	0.38±0.03	70 ^b
碘乙腈 (IAN)	ND	0.18±0.41	ND	—
三溴乙腈 (TBAN)	0.82±0.06	0.68±0.94	0.97±0.06	—
一氯乙酸 (CAA)	ND	ND	ND	20 ^b
一溴乙酸 (BAA)	ND	0.24±0.03	0	—
二氯乙酸 (DCAA)	3.83±1.28	1.74±0.02	2.14±0.14	50 ^{a, b}
三氯乙酸 (TCAA)	5.24±0.10	0.76±0.03	0.63±0.22	100 ^a , 200 ^b
碘乙酸 (IAA)	ND	ND	ND	—
溴氯乙酸 (BCAA)	1.40±0.57	2.66±0.08	0.68±0.37	—
一溴二氯乙酸 (BDCAA)	1.92±0.11	1.13±0.05	ND	—
二溴乙酸 (DBAA)	0.04±0.10	2.97±0.06	ND	—
二溴一氯乙酸 (CDBAA)	0.52±0.05	1.74±0.07	0.10±0.04	—
三溴乙酸 (TBAA)	ND	2.27±0.53	ND	—

[注] ND: 未检出。—: 无数值; a: GB/T 5749—2006 限定值; b: WHO 限定值。

[Note] ND: Not detected. —: Not available; a: GB/T 5749—2006 limits; b: WHO limits.

水厂出厂水中THM₄、HAAs含量均无统计学差异,而与经深度处理工艺的QP水厂出厂水中THM₄、HAAs含量差异有统计学意义($P<0.05$)。

2.2 健康风险评估

2.2.1 终生致癌风险评估 3家水厂出厂水中的DBPs对男性、女性及全人群引起的致癌风险为 $7.25\times 10^{-6}\sim 2.53\times 10^{-5}$,主要由一溴二氯甲烷、三氯乙酸、二溴一

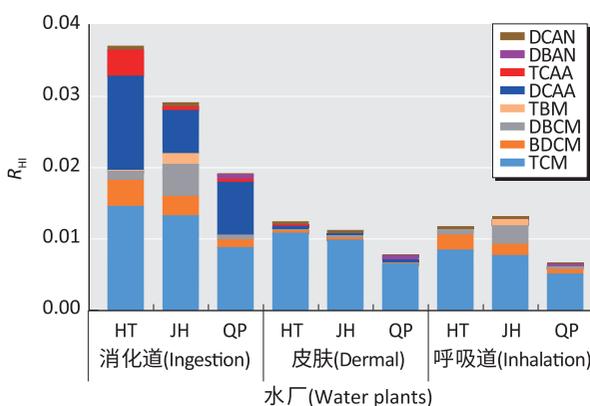
氯甲烷及三氯甲烷贡献。对于男性,水厂出厂水中产生致癌风险的DBPs主要是DBCM、BDCM、TCAA,最高值分别为 1.37×10^{-5} 、 1.10×10^{-5} 、 5.37×10^{-6} ;对于女性,3个水厂出厂水中JH水厂产生的总致癌风险最高(2.25×10^{-5}),QP水厂最低(7.25×10^{-6})。见表5。3个水厂出厂水中均为消化道途径暴露产生的致癌风险最高,占总致癌风险的58%~66%。

表5 上海市3家水厂出厂水中DBPs终生致癌风险评估结果
Table 5 Incremental lifetime cancer risk of DBPs in finished water of three water plants in Shanghai

物质名称 Substance	HT水厂 (HT water plant)			JH水厂 (JH water plant)			QP水厂 (QP water plant)		
	全人群 (Total)	男 (Males)	女 (Females)	全人群 (Total)	男 (Males)	女 (Females)	全人群 (Total)	男 (Males)	女 (Females)
三氯甲烷 (TCM)	1.03×10^{-6}	1.07×10^{-6}	9.67×10^{-7}	9.34×10^{-7}	9.76×10^{-7}	8.80×10^{-7}	6.18×10^{-7}	6.46×10^{-7}	5.82×10^{-7}
一溴二氯甲烷 (BDCM)	1.05×10^{-5}	1.10×10^{-5}	9.82×10^{-6}	7.78×10^{-6}	8.19×10^{-6}	7.29×10^{-6}	3.11×10^{-6}	3.27×10^{-6}	2.92×10^{-6}
二溴一氯甲烷 (DBCM)	3.63×10^{-6}	3.82×10^{-6}	3.40×10^{-6}	1.30×10^{-5}	1.37×10^{-5}	1.22×10^{-5}	1.83×10^{-6}	1.93×10^{-6}	1.72×10^{-6}
三溴甲烷 (TBM)	6.21×10^{-9}	6.54×10^{-9}	5.81×10^{-9}	3.19×10^{-7}	3.36×10^{-7}	2.99×10^{-7}	—	—	—
二氯乙酸 (DCAA)	2.78×10^{-6}	2.93×10^{-6}	2.60×10^{-6}	1.26×10^{-6}	1.33×10^{-6}	1.18×10^{-6}	1.55×10^{-6}	1.63×10^{-6}	1.45×10^{-6}
三氯乙酸 (TCAA)	5.09×10^{-6}	5.37×10^{-6}	4.77×10^{-6}	7.41×10^{-7}	7.85×10^{-7}	6.94×10^{-7}	6.14×10^{-7}	6.48×10^{-7}	5.75×10^{-7}
合计 (Total)	2.30×10^{-5}	2.42×10^{-5}	2.16×10^{-5}	2.40×10^{-5}	2.53×10^{-5}	2.25×10^{-5}	7.72×10^{-6}	8.14×10^{-6}	7.25×10^{-6}

[注 (Note)] —: 无数值 (Not available)。

2.2.2 非致癌风险评估 不同暴露途径下暴露于3个水厂出厂水DBPs产生的 R_{HI} 如图1所示。3个水厂出厂水中DBPs经消化道、皮肤、呼吸道途径对全人群产生的总非致癌风险为0.03~0.06,以消化道暴露产生的非致癌风险占总风险比例最高(55%~61%)。TCM引起的非致癌风险最高(0.020~0.034),其次为DCAA、DBCM、BDCM,非致癌风险范围分别为0.007~0.015、0.001~0.008、0.002~0.006, R_{HI} 均小于1。



[注] DCAN: 二氯乙腈; DBAN: 二溴乙腈; TCAA: 三氯乙酸; DCAA: 二氯乙酸; TBM: 三溴甲烷; DBCM: 二溴一氯甲烷; BDCM: 一溴二氯甲烷; TCM: 三氯甲烷; HT、JH、QP为水厂名称。

[Note] DCAN: Dichloroacetonitrile; DBAN: Dibromoacetonitrile; TCAA: Trichloroacetic acid; DCAA: Dichloroacetic acid; TBM: Tribromomethane; DBCM: Dibromochloromethane; BDCM: Bromodichloromethane; TCM: Trichloromethane; HT, JH, and QP are water plants.

图1 上海市3家水厂出厂水DBPs不同暴露途径的非致癌风险
Figure 1 Non-carcinogenic risks of DBPs in finished water of three water plants from different exposure routes in Shanghai

2.2.3 WHO加和毒性指数 HT、JH、QP水厂出厂水中4种THMs的 I_{WHO} 分别为0.031、0.034、0.021。

3 讨论

本研究在水源水中可检测出THMs、HAAs,表明饮用水中的DBPs既可以来自饮水加工过程也可来自原水。出厂水THMs、HANs、HAAs总质量浓度分别为 $8.8\sim 23.5$ 、 $ND\sim 6.76$ 、 $3.99\sim 14.43\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,略低于其他地区研究结果^[13]。HT水厂出厂水中检出的DBPs以TCM为主,JH水厂出厂水以TCM、BCIM、DBCM、BDCM、BCAA为主,溴代DBPs较多,可能由于原水中含有较多溴离子。QP水厂出厂水中各类DBPs均含量较少,两种工艺出厂水THM₄、HAAs差异有统计学意义,提示深度处理工艺可以减少饮水消毒过程中产生的一些受控DBPs。本研究中常规处理工艺出厂水中碘代DBPs(I-DBPs)浓度比深度处理高,以DCIM、BCIM为主,高于Woo等^[14]在韩国水厂中检测的碘代THMs含量,可能由于水中含有较多的碘所致,当水中存在天然碘时^[15-16],通过氯或氯胺消毒较易生成I-DBPs。

由于致癌性证据不足,多数DBPs缺乏癌症斜率因子,无法计算致癌风险。目前EPA仅给出了TCM、BDCM、DBCM、TBM、DCAA、TCAA的参数值。因此,本研究仅评估男性、女性及全人群终生暴露于TCM、BDCM、DBCM、TBM、DCAA、TCAA产生的致癌风险,结果显示,出厂水中BDCM、DBCM、DCAA和HT水厂的

TCM、TCAA对全人群产生的致癌风险均高于EPA定义的低风险水平(1×10^{-6})^[17], 3个水厂出厂水中大部分DBPs产生的致癌风险在WHO允许的范围内(1×10^{-5}), 处于可接受的风险水平范围内($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$), 但HT水厂的BDCM、JH水厂的DBCM产生的致癌风险较高, 应当引起注意, 建议通过改善处理工艺以降低水中DBPs的含量。通过不同途径暴露于DBPs的 R_{HI} 均低于WHO限值要求($R_{HI} < 1$), 可以认为长期饮用不会引起慢性毒作用, 这与Lee等^[18]在香港的研究结果一致。

3个水厂中DBAN和DCAN产生的非致癌风险分别为 $0 \sim 0.0017$ 、 $0.0003 \sim 0.0014$, 虽风险较小, 但由于含氮DBPs毒性远大于受控的氯代、溴代DBPs, 还会存在复合毒性^[6], 因此需要密切关注水中的含氮DBPs水平变化。

HT、JH、QP水厂出厂水中4种THMs的 I_{WHO} 均符合WHO指南中 $I_{WHO} < 1$ 的规定值, 低于Kargaki等^[19]在地中海地区研究的结果($0.09 \sim 0.8$)。

经现行的两种水处理工艺, 出厂水的THMs、HANs、HAAs含量均在限值范围内, 但是HMs中的I-DBPs以及HANs水平仍需密切关注。降低饮用水DBPs水平最有效的方法是保护源头水, 加强水库原水管理监测, 控制污染物的排放。由于经深度处理工艺的受控DBPs含量明显低于常规处理工艺, 水厂可通过改善处理工艺提高供水质量。

本研究具有一定的局限性, 首先健康风险评估集中于出厂水中DBPs对成年男性、女性产生的致癌及非致癌风险, 但不同年龄阶段人群具有不同的模型校正因子; 其次评估出厂水产生的健康风险时, 未充分考虑直接饮水率和间接饮水率以及居民的饮水习惯情况, 因此可能导致居民健康风险评估的准确性不足。后续有待进行更深入及长期连续的研究以更准确地探索饮用水中不同DBPs的变化规律及对不同人群产生的健康风险差异。

参考文献

- [1] CALDERON R L. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water [J]. *Food Chem Toxicol*, 2000, 38 (1 Suppl): S13-S20.
- [2] PLEWA M J, RICHARDSON S D. Disinfection by-products in drinking water, recycled water and wastewater: formation, detection, toxicity and health effects: preface [J]. *J Environ Sci*, 2017, 58: 1.
- [3] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research [J]. *Mutat Res/Rev Mutat Res*, 2007, 636 (1/2/3): 178-242.
- [4] LAN J Q, RAHMAN S M, GOU N, et al. Genotoxicity assessment of drinking water disinfection byproducts by DNA damage and repair pathway profiling analysis [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52 (11): 6565-6575.
- [5] XUE B, DAI K, ZHANG X, et al. Low-concentration of dichloroacetonitrile (DCAN) in drinking water perturbs the health-associated gut microbiome and metabolic profile in rats [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127067.
- [6] MUELLNER M G, WAGNER E D, MCCALLA K, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (2): 645-651.
- [7] AMJAD H, HASHMI I, REHMAN M S U, et al. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2013, 91: 25-31.
- [8] WANG Y M, ZHU G C, ENGEL B. Health risk assessment of trihalomethanes in water treatment plants in Jiangsu Province, China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 170: 346-354.
- [9] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population [M]. Beijing: China Environment Press, 2016.
- [10] 2019上海统计年鉴. 第二篇-人口, 户数、人口、人口密度和户籍人口期望寿命(1978—2018) [EB/OL]. [2020-10-25]. <https://www.yearbookchina.com/navipage-n3020061602000125.html>.
2019 Shanghai Statistical Yearbook. Part 2-Population, number of households, population, population density and life expectancy of registered population (1978-2018) [EB/OL]. [2020-10-25]. <https://www.yearbookchina.com/navipage-n3020061602000125.html>.
- [11] EPA. Guidelines for carcinogen risk assessment [EB/OL]. [2020-10-25]. <https://www.epa.gov/risk/guidelines-carcinogen-risk-assessment>.
- [12] ZHANG Y, HAN X, NIU Z. Health risk assessment of haloacetonitriles in drinking water based on internal dose [J]. *Environ Pollut*, 2018, 236: 899-906.
- [13] ZHOU X, ZHENG L, CHEN S, et al. Factors influencing DBPs

- occurrence in tap water of Jinhua Region in Zhejiang Province, China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 171 : 813-822.
- [14] WOO B, PARK JH, KIM S, et al. Determination of six iodotrihalomethanes in drinking water in Korea [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 640-641 : 581-590.
- [15] SUSAN DR, MICHAEL JP, ELIZABETH DW, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water : A review and roadmap for research [J]. *Mutat Res Rev Mutat Res*, 2007, 636 (1/2/3) : 178-242.
- [16] ZHU Y, LING Y, PENG Z, et al. Formation of emerging iodinated disinfection by-products during ballast water treatment based on ozonation processes [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 743 : 140805.
- [17] AHMED F, KHAN TA, FAKHRUDDIN ANM, et al. Estimation and exposure concentration of trihalomethanes (THMs) and its human carcinogenic risk in supplied pipeline water of Dhaka City, Bangladesh [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26 (16) : 16316-16330.
- [18] LEE SC, GUO H, LAM S, et al. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong [J]. *Environmental Research*, 2004, 94 (1) : 47-56.
- [19] KARGAKI S, IAKOVIDES M, STEPHANOU EG. Study of the occurrence and multi-pathway health risk assessment of regulated and unregulated disinfection by-products in drinking and swimming pool waters of Mediterranean cities [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 739 : 139890.

(英文编辑:汪源;责任编辑:陈姣)

· 告知栏 ·

喜讯:《环境与职业医学》入选中国科学引文数据库 (2021—2022, 核心库) 来源期刊

2021年4月,中国科学院文献情报中心公布了2021—2022年度中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊。CSCD分为核心库和扩展库两部分,其中核心库926种,扩展库336种。经由定量遴选、专家定性评估,《环境与职业医学》杂志被收录为CSCD(核心库)来源期刊。

《环境与职业医学》杂志2015年首次成为CSCD(扩展库)来源期刊,2017年进入核心库。近年编辑部在布局数字化业务、拓展传播途径、提升编辑素养、稳定出版质量等方面持续付出不懈努力,陆续发表了《尘肺病治疗中国专家共识(2018年版)》《尘肺病胸部CT规范化检查技术专家共识(2020年版)》,“气候变化与人群健康”“中国老年人行为因素与健康”“环境内分泌干扰物与生殖健康”等一系列热点文章和专栏,建立了布局完善、功能强大的网站及微信公众号,并于2019年度全新改版杂志,全方位紧跟数字化出版趋势,实现CSCD、北大核心、科技核心全部持续收录。

杂志的点滴进步都离不开各位编委、审稿专家、作者和读者的支持和关注,特此志谢!衷心希望广大读者和作者一如既往支持本刊工作,踊跃投稿!

中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊 收录证书

环境与职业医学

依据文献计量学的理论和方法,通过定量与定性相结合的综合评审,贵刊被收录为中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊,特颁发此证书。

证书编号: CSCD2021-0542
有效期: 2021年-2022年
发证日期: 2021年4月
查询网址: www.sciencechina.cn

