

上海市饮用水中亚硝胺类化合物的污染状况及健康风险评估

蔡宏铨^{a,b}, 钱海雷^c, 薛之翼^{a,b}, 裴赛峰^{a,b}, 张昀^{a,b}, 沈朝焯^{a,b}

上海市疾病预防控制中心 a. 化学品毒性检测所 b. 国家环境保护新型污染物环境健康影响评价重点实验室 c. 健康危害因素监测与控制所, 上海 200336



DOI 10.11836/JEOM21517

摘要:

[背景] 亚硝胺类化合物(NAMs)致癌性强,在我国饮用水中检出率高,存在饮水途径摄入的风险。

[目的] 了解上海市饮用水中 NAMs 的污染状况,并进行健康风险评估。

[方法] 2021年枯水期(2月)和丰水期(8月)采集上海市30个水厂的原水水样共94份、出厂水水样共120份,采用固相萃取-气相色谱质谱法,测定水中8种NAMs的质量浓度(后称:浓度),应用美国环保局推荐的致癌物质健康风险模型结合蒙特卡洛概率法,评估不同年龄人群不同途径经水暴露于NAMs造成的致癌风险。

[结果] 原水和出厂水中总NAMs的浓度范围分别为12.56~65.86 ng·L⁻¹和8.52~57.38 ng·L⁻¹。总NAMs平均浓度在枯水期为原水(33.50 ng·L⁻¹)高于出厂水(22.07 ng·L⁻¹, $P < 0.05$),在丰水期为原水(16.90 ng·L⁻¹)低于出厂水(21.02 ng·L⁻¹, $P < 0.05$);且枯水期原水中总NAMs的平均浓度是丰水期的2倍。8种NAMs中,N-亚硝基二甲胺(NDMA)检出率最高(100%)。上海市出厂水中NAMs对人群造成的致癌风险以饮水途径为主,主要由NDMA贡献。儿童经水暴露于NAMs的致癌风险(中位数为 4.32×10^{-5})略高于成人(中位数为 3.34×10^{-5})和青少年(中位数为 2.27×10^{-5})。不同年龄人群经水暴露于NAMs的致癌风险较大比例(80%~95%)处于可接受水平(1×10^{-6} ~ 1×10^{-4})。

[结论] 上海市饮用水中存在NAMs污染,以NDMA为主。现有水厂处理工艺对NAMs的去除作用具有季节依赖性。儿童经水暴露于NAMs的致癌风险略高于成人和青少年,但均处于可接受水平。

关键词: 亚硝胺; 饮用水; 分布; 致癌风险

Distribution and health risk assessment of nitrosamines in drinking water in Shanghai CAI Hongquan^{a,b}, QIAN Hailei^c, XUE Zhiyi^{a,b}, PEI Saifeng^{a,b}, ZHANG Yun^{a,b}, SHEN Chaoye^{a,b} (a. Division of Chemical Toxicity and Safety Assessment b. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Health Impact Assessment of Emerging Contaminants c. Division of Health Risk Factors Surveillance and Control, Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China)

Abstract:

[Background] Nitrosamines (NAMs) are highly carcinogenic and frequently detected in drinking water systems in China, indicating potential human health risk through drinking water.

[Objective] To analyze the distribution of NAMs in drinking water in Shanghai and to evaluate relevant human health risk.

[Methods] A total of 94 samples of source water and 120 samples of finished water were collected in February (dry period) and August (wet period) of 2021 from 30 drinking water plants in Shanghai, and eight NAMs were quantitatively analyzed by gas chromatography tandem mass spectrometry after solid phase extraction. Cancer risks for different age groups caused by NAMs exposure through water were evaluated using Monte Carlo probabilistic method and carcinogens risk assessment model recommended by the United States Environmental Protection Agency.

基金项目

上海市2021年度“科技创新行动计划”(21DZ1202100)

作者简介

蔡宏铨(1988—),女,硕士,主管医师;
E-mail: caihongquan@scdc.sh.cn

通信作者

沈朝焯, E-mail: shenchaoye@scdc.sh.cn

伦理审批 不需要

利益冲突 无申报

收稿日期 2021-11-01

录用日期 2022-04-19

文章编号 2095-9982(2022)07-0752-06

中图分类号 R123.1

文献标志码 A

► 引用

蔡宏铨, 钱海雷, 薛之翼, 等. 上海市饮用水中亚硝胺类化合物的污染状况及健康风险评估[J]. 环境与职业医学, 2022, 39(7): 752-757.

► 本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM21517

Funding

This study was funded.

Correspondence to

SHEN Chaoye, E-mail: shenchaoye@scdc.sh.cn

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2021-11-01

Accepted 2022-04-19

► To cite

CAI Hongquan, QIAN Hailei, XUE Zhiyi, et al. Distribution and health risk assessment of nitrosamines in drinking water in Shanghai[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2022, 39(7): 752-757.

► Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM21517

[Results] The concentrations of total NAmS in source and finished water were 12.56-65.86 ng·L⁻¹ and 8.52-57.38 ng·L⁻¹, respectively. The average concentration of total NAmS was higher in source water (33.50 ng·L⁻¹) than in finished water (22.07 ng·L⁻¹, $P < 0.05$) during dry season, and lower in source water (16.90 ng·L⁻¹) than in finished water (21.02 ng·L⁻¹, $P < 0.05$) during wet season. The average concentration of total NAmS in source water during dry season was twice of that during wet season. The positive rate of N-nitrosodimethylamine (NDMA) was the highest (100%) among the eight NAmS. The cancer risk of exposure to NAmS in finished water in Shanghai was mainly from the ingestion route, which was mostly caused by NDMA. The cancer risk from exposure to NAmS in water for children (median=4.32×10⁻⁵) was slightly higher than that for adults (median=3.34×10⁻⁵) and adolescents (median=2.27×10⁻⁵). The cancer risks of exposure to NAmS in water for people of different ages were mainly (80% - 95%) at an acceptable level (1×10⁻⁶ - 1×10⁻⁴).

[Conclusion] NAmS contamination is positive in Shanghai's drinking water and NDMA is the main contaminant. The removal of NAmS in water by current water treatment process is season-dependent. The cancer risk of children exposed to NAmS in water was slightly higher than that of adults and adolescents, but all at acceptable levels.

Keywords: nitrosamines; drinking water; distribution; cancer risk

水中亚硝胺类化合物(nitrosamines, NAmS)是一类含氮的非受控消毒副产物(disinfection by-products, DBPs),主要由水体污染和氯化消毒产生^[1],近年来在饮用水中被频繁检出^[2]。与三卤甲烷和卤乙酸等受控DBPs相比,NAmS具有更强的遗传毒性、细胞毒性和致癌性^[1]。当前,国际癌症研究机构将N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)和N-亚硝基二乙胺(N-nitrosodiethylamine, NDEA)的致癌性定为2A^[3],美国环境保护署(Environmental Protection Agency, US EPA)规定当致癌风险为 1×10^{-6} 时,对应饮用水中最大容许质量浓度(后称:浓度)仅为0.7 ng·L⁻¹和0.2 ng·L⁻¹^[4]。流行病学研究显示,饮水型NAmS暴露会使人患膀胱癌和食管癌的概率明显增加^[5-6]。因此,饮用水中NAmS对人群健康的影响和潜在危害受到国内外学者的广泛关注。

上海市共有四大水源地,分别由长江下游和黄浦江上游供水^[7],由于地处流域下游,易受上游生活和工业污水影响,污水中有机前体物可在一定条件下生成NAmS^[8]。Chen等^[9]2019年报道由长江下游供水的上海某水厂原水和出厂水中NDMA平均浓度为10.28、35.83 ng·L⁻¹,N-亚硝基甲乙胺(N-nitrosomethylethylamine, NMEA)为61.19、26.73 ng·L⁻¹;Sun等^[7]2020年报道由黄浦江上游供水的上海某水厂原水和出厂水NDMA平均浓度为0.3、11.6 ng·L⁻¹,提示上海市饮用水可能存在一定程度NAmS污染。为了能够较为全面地反映上海市饮水系统中NAmS污染现状,本研究于2021年选取涵盖全部水源地的代表性水厂,对上海市饮用水中8种NAmS的分布水平进行系统检测,并开展基于概率方法的健康风险评估,为优化城市给水处理工艺和饮水水质安全管理提供基础数据。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

于2021年枯水期(2月)和丰水期(8月)选择上海市分布于10个行政区的30家水厂采集原水和出厂水,涵盖上海市全部集中式供水水源地,包括由长江下游供水的QC、CH、DF水库和由黄浦江上游供水的JZ水库。其中以QC、CH和DF水库为水源的18家水厂中,7家采用常规处理工艺(包括混凝沉淀过滤消毒),11家已实现常规+臭氧-生物活性炭深度处理;以JZ水库为水源的12家水厂全部采用常规+臭氧-生物活性炭深度处理工艺。10个行政区分为7个部分,代号分别为SQ(包含3个面积小、水厂数目少的行政区)、BS、JD、QP、SJ、FX和CM区,除FX(采用次氯酸钠和臭氧消毒)和CM(采用次氯酸钠和二氧化氯消毒)外,各区水厂均采用氯胺消毒。

水样的采集按照GB/T 5750.2—2006《生活饮用水标准检验方法》进行,每个点采集2份平行样,每份水样500 mL,共计214份水样。其中原水枯水期有48份(QC、CH、DF、JZ水库分别为10、18、8、12份),丰水期有46份(QC、CH、DF、JZ水库为10、16、8、12份)。出厂水丰水期和枯水期各有60份水样,其中SQ、JD、QP、SJ、FX区分别为8份,BS、CM各为10份。用具塞磨口棕色玻璃瓶采集水样,水样运回实验室后4℃避光保存,尽快按要求进行预处理。

1.2 检测方法

采用固相萃取-气相色谱质谱法检测水中8种NAmS的浓度,包括NDMA、NDEA、N-亚硝基二丙胺(N-nitrosodipropylamine, NDPA)、N-亚硝基二丁胺(N-nitrosodibutylamine, NDBA)、NMEA、N-亚硝基吗啉(N-nitrosomorpholine, NMOR)、N-亚硝基哌啶(N-nitrosopiperidine, NPIP)、N-亚硝基吡咯烷

(N-nitrosopyrrolidine, NPYR)。样品前处理和定量检测方法等详见文献 [10]。

实验采用内标法进行定量分析,线性方程范围为 10~250 ng·L⁻¹,相关系数均大于 0.999,方法检出限为 0.72~3.30 ng·L⁻¹[10]。为保证检测数据的准确性和可靠性,通过实验室空白、10 ng·L⁻¹加标样品和平行双样进行质量控制。实验室空白中,8种 NAmS 待测物均未检出。加标样品目标物回收率范围为 77.83%~126.72%。平行样待测物质相对标准偏差均低于 15%。

1.3 风险评估

采用 US EPA 推荐的致癌物质健康风险模型进行评估^[11],主要考虑饮水即经口摄入和用水即经皮肤接触两种暴露途径。计算方法如下:

$$R_{LCR} = m_{CDI} \cdot f_{SF} \quad (1)$$

$$m_{CDI_{oral}} = \rho \cdot m_{IR} \cdot f_{EF} \cdot t_{ED} \cdot f_{CF_{oral}} / (m_{BW} \cdot t_{AT}) \quad (2)$$

$$m_{CDI_{dermal}} = \rho \cdot m_{SA} \cdot f_{Kp} \cdot t_{ET} \cdot f_{EF} \cdot t_{ED} \cdot f_{CF_{dermal}} / (m_{BW} \cdot t_{AT}) \quad (3)$$

公式(1)~(3)中, R_{LCR} 为暴露于水中 NAmS 导致的单独和混合的个人终生致癌风险,无单位; m_{CDI} 为经口($m_{CDI_{oral}}$)或经皮肤($m_{CDI_{dermal}}$)的长期日摄入量,mg·(kg·d)⁻¹; f_{SF} 为 NAmS 致癌斜率因子,(mg·kg⁻¹·d⁻¹)⁻¹; ρ 为出厂水中 NAmS 浓度,ng·L⁻¹; m_{IR} 为日饮水量,L·d⁻¹; m_{BW} 为平均体重,kg; m_{SA} 为涉水活动中与水接触的皮肤表面积,m²; f_{Kp} 为 NAmS 皮肤渗透系数,cm·h⁻¹; t_{ET} 为暴露时间,h·d⁻¹; f_{CF} 为转换系数,其中 $f_{CF_{oral}}$ 为 10⁻⁶ L·m⁻³, $f_{CF_{dermal}}$ 为 10⁻⁵ L·m⁻³; f_{EF} 为暴露频率(365 d·年⁻¹)。 t_{ED} 为暴露年数,儿童、青少年和成人分别为 9 年、9 年和 52 年; t_{AT} 为平均暴露时间,儿童、青少年和成人分别为 3 285 d、3 285 d 和 18 980 d。

NAmS 致癌斜率因子和皮肤渗透系数见表 1。

表 1 NAmS 致癌风险评估参数

Table 1 Parameters for cancer risk assessment of NAmS

NAmS	致癌斜率因子 ^[4] / [(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) ⁻¹]	皮肤渗透系数 ^[12] / (cm·h ⁻¹)	致癌物分级 ^[3]
NDMA	5.10×10	2.57×10 ⁻⁴	2A
NDEA	1.50×10 ²	8.82×10 ⁻⁴	2A
NPIP	—	6.22×10 ⁻⁴	2B
NMEA	2.20×10	5.41×10 ⁻⁴	2B
NPYR	2.10	3.27×10 ⁻⁴	2B
NMOR	—	1.78×10 ⁻⁴	2B
NDPA	7.00	2.34×10 ⁻³	2B
NDBA	5.40	1.13×10 ⁻²	2B

由于水中每种 NAmS 浓度均较低,因此假定其对人体健康的累积效应(R_{LCR})呈简单相加作用^[11];模型中日饮水量、平均体重、皮肤表面积和暴露时间参考《中国人群暴露参数手册》^[13]中上海地区的统计数据,在本研究中均作为变量处理,分布类型均为对数正态^[14](表 2)。计算结果依据 US EPA 推荐的最大可接受风险 1×10⁻⁴ 进行评估: R_{LCR} 高于 1×10⁻⁴,表明存在较大的致癌风险; R_{LCR} 为 1×10⁻⁶~1×10⁻⁴,表明致癌风险尚可接受; R_{LCR} 低于 1×10⁻⁶,认为风险可忽视。

表 2 不同年龄人群暴露参数分布

Table 2 Exposure parameters for different age groups

暴露参数	0~<9岁(儿童)		9~<18岁(青少年)		≥18岁(成人)	
	几何均数	几何标准差	几何均数	几何标准差	几何均数	几何标准差
日饮水量/ (L·d ⁻¹)	0.82	2.07	1.29	1.63	2.47	1.75
平均体重/ kg	16.31	1.53	48.47	1.31	63.50	1.20
皮肤表面积/ m ²	0.71	1.14	1.48	1.10	1.70	1.09
暴露时间/ (h·d ⁻¹)	0.14	1.68	0.26	1.84	0.20	1.76

1.4 统计学分析

采用 Stata 12.0 软件进行统计学描述和分析,当 NAmS 未检出时,用方法检出限的 1/2 进行计算。水中 NAmS 浓度不符合正态分布,但为了与国内外该领域其他研究进行比较,使用平均值、中位数和浓度范围进行描述。数据的检验方法包括 t 检验、单因素方差分析、Kruskal-Wallis 检验和 Mann-Whitney U 检验,以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。由于出厂水中 NDPA、NPYR、NMOR 和 NPIP 检出率较低(<30%),本研究主要对 NDMA、NDEA、NMEA 和 NDBA 进行致癌风险评估。采用蒙特卡洛模拟软件 Oracle Crystal Ball 11.1 整合 NAmS 浓度及各暴露参数的变异性和不确定度,进行 10 000 次随机模拟^[14],获得不同人群、不同途径 NAmS 单独及混合暴露的致癌风险估计值的概率分布。

2 结果

2.1 上海市生活饮用水中 NAmS 的特征分析

不同时期原水和出厂水中 NAmS 的浓度分布见表 3,最佳拟合分布为对数正态分布。原水中可检出 NDMA、NDEA、NMEA、NPYR 和 NDBA,总 NAmS 浓度范围为 12.56~65.86 ng·L⁻¹,平均浓度 25.20 ng·L⁻¹;出厂水中 8 种 NAmS 除 NDPA 外均可检出,总 NAmS 浓度范围为 8.52~57.38 ng·L⁻¹,平均浓度 21.54 ng·L⁻¹。120 份出厂水中 NDMA 浓度均未超出世界卫生组织《饮用

水质准则》的限值 100 ng·L⁻¹, 其中有 2 份水样高于加拿大卫生部限值 40 ng·L⁻¹, 52 份水样高于美国加州的区域性限值 10 ng·L⁻¹。120 份出厂水中 NDEA 和 NDPA 浓度均未超出美国加州的区域性限值 10 ng·L⁻¹。

表 3 不同时期原水和出厂水中 NAmS 的浓度分布

Table 3 Concentrations of NAmS in source and finished water in different periods

NAms	原水				出厂水			
	检出率 /%	均值 / (ng·L ⁻¹)	中位数 / (ng·L ⁻¹)	浓度范围 / (ng·L ⁻¹)	检出率 /%	均值 / (ng·L ⁻¹)	中位数 / (ng·L ⁻¹)	浓度范围 / (ng·L ⁻¹)
2021 枯水期								
NDMA	100.0	17.47	14.54	6.25~42.31	100.0	15.16	12.51	1.08~50.85
NDEA	20.8	0.89	ND	ND~2.31	23.3	0.78	ND	ND~2.63
NPIP	0.0	—	—	—	36.7	1.06	ND	ND~2.97
NMEA	33.3	1.48	ND	ND~4.05	33.3	1.06	ND	ND~4.10
NPYR	25.0	2.42	ND	ND~9.20	6.7	0.83	ND	ND~8.67
NMOR	0.0	—	—	—	10.0	0.94	ND	ND~3.62
NDBA	95.8	9.96	6.53	ND~25.73	80.0	2.26	2.18	ND~4.79
总 NAmS	—	33.50	31.65	13.08~65.86	—	22.07	19.22	8.52~57.38
2021 丰水期								
NDMA	100.0	4.23	3.95	2.36~9.09	100.0	6.86	6.18	3.35~16.7
NDEA	69.6	2.79	3.66	ND~4.37	86.7	3.55	3.85	ND~6.51
NPIP	0.0	—	—	—	16.7	0.76	ND	ND~2.66
NMEA	100.0	5.33	4.53	3.27~8.99	90.0	4.42	4.51	ND~7.73
NPYR	0.0	—	—	—	0.0	—	—	—
NMOR	0.0	—	—	—	0.0	—	—	—
NDBA	34.8	2.45	ND	ND~4.58	83.3	4.37	4.85	ND~11.05
总 NAmS	—	16.90	16.19	12.56~25.59	—	21.02	21.18	11.21~29.85

[注] ND: 未检出。原水: 枯水期 n=48, 丰水期 n=46; 出厂水: 枯水期 n=60, 丰水期 n=60。

枯水期, 原水中总 NAmS 平均浓度(33.50 ng·L⁻¹) 高于出厂水(22.07 ng·L⁻¹, P<0.05)。NDMA 检出率和检出浓度最高, 原水和出厂水平均浓度分别为 17.47 ng·L⁻¹ 和 15.16 ng·L⁻¹; NDBA 次之, 平均浓度原水(9.96 ng·L⁻¹) 高于出厂水(2.26 ng·L⁻¹, P<0.05)。丰水期, 原水中总 NAmS 平均浓度(16.90 ng·L⁻¹) 低于出厂水(21.02 ng·L⁻¹, P<0.05); NDMA、NDEA 和 NMEA 检出率较高、检出浓度较高; 其中, NDMA 和 NDBA 在原水中的平均浓度(分别为 4.23、2.45 ng·L⁻¹) 低于出厂水(分别为 6.86、4.37 ng·L⁻¹, 均 P<0.05)。

四大水源地不同时期原水中 NAmS 的浓度组成见图 1A。枯水期 QC、CH、DF、JZ 水库原水中总 NAmS 的平均浓度分别为 41.95、23.28、27.41、37.21 ng·L⁻¹, 丰水期分别为 17.43、11.63、14.38、14.95 ng·L⁻¹; 无论枯水期还是丰水期, 总 NAmS 浓度分布在四个水库之间

差异无统计学意义(均 P>0.05)。QC、CH 和 JZ 水库中总 NAmS 的浓度为枯水期大于丰水期, 差异均有统计学意义(均 P<0.05); 但枯水期 QC、CH、DF、JZ 水库原水中 NMEA 的平均浓度分别为 3.15、1.09、0.93、1.02 ng·L⁻¹, 丰水期分别为 7.37、4.86、3.58、5.43 ng·L⁻¹, 均为枯水期小于丰水期(均 P<0.05), 且无论枯水期还是丰水期, 均以 QC 水库中的浓度为最高。

出厂水中总 NAmS 浓度分布在不同时期、不同行政区之间的差异均无统计学意义(均 P>0.05, 见图 1B)。其中, 枯水期 JD、SJ、CM 区出厂水中 NDMA 的平均浓度(分别为 28.38、21.45、13.60 ng·L⁻¹) 高于丰水期(分别为 7.58、5.02、7.22 ng·L⁻¹, 均 P<0.05); 枯水期 BS、JD、QP、SJ、FX、CM 区出厂水中 NMEA 浓度低于丰水期(均 P<0.05); 枯水期 BS、SJ 区出厂水中 NDEA 浓度(分别为 1.27、0.83 ng·L⁻¹) 低于丰水期(分别为 5.16、5.29 ng·L⁻¹, 均 P<0.05)。枯水期出厂水中 NDMA 平均浓度以 JD 最高(28.38 ng·L⁻¹), SQ 最低(5.62 ng·L⁻¹)。

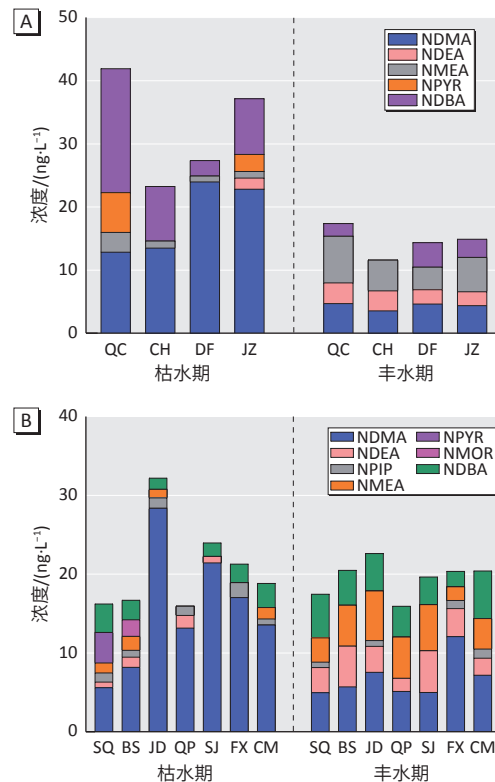


图 1 上海市不同时期各水源地(A)、行政区出厂水(B)中 NAmS 浓度组成

Figure 1 Comparison of specific NAmS concentrations in source water of each reservoir (A) and finished water of each administrative district (B) in different periods in Shanghai

2.2 经水暴露于 NAmS 的致癌风险

上海市不同年龄人群经饮水暴露于总 NAmS 的平

均致癌风险在 $3.04 \times 10^{-5} \sim 7.04 \times 10^{-5}$ 之间, 该致癌风险属尚可接受; 经用水暴露于总 NAmS 的平均致癌风险在 $4.25 \times 10^{-8} \sim 6.72 \times 10^{-8}$ 之间, 为风险可忽略。饮水途径暴露对综合致癌风险的贡献较大(99.9%)。见表 4。

表 4 基于蒙特卡洛模拟的不同年龄人群经水暴露于 NAmS 的终生致癌风险
Table 4 Age-specific lifetime cancer risks of NAmS exposure in water through Monte Carlo simulations

NAms	0~<9岁(儿童)			9~<18岁(青少年)			≥18岁(成人)		
	\bar{x}	P_{95}	S	\bar{x}	P_{95}	S	\bar{x}	P_{95}	S
饮水—经口摄入									
NDMA	4.10×10^{-5}	1.42×10^{-4}	5.88×10^{-5}	1.78×10^{-5}	5.23×10^{-5}	2.02×10^{-5}	2.61×10^{-5}	7.56×10^{-5}	3.17×10^{-5}
NDEA	2.38×10^{-5}	7.79×10^{-5}	4.28×10^{-5}	1.01×10^{-5}	3.01×10^{-5}	1.21×10^{-5}	1.50×10^{-5}	4.38×10^{-5}	1.93×10^{-5}
NMEA	4.33×10^{-6}	1.42×10^{-5}	7.29×10^{-6}	1.85×10^{-6}	5.41×10^{-6}	2.17×10^{-6}	2.72×10^{-6}	7.99×10^{-6}	3.31×10^{-6}
NDBA	1.30×10^{-6}	4.18×10^{-6}	1.74×10^{-6}	5.53×10^{-7}	1.45×10^{-6}	5.12×10^{-7}	8.19×10^{-7}	2.19×10^{-6}	8.14×10^{-7}
总NAms	7.04×10^{-5}	2.18×10^{-4}	9.09×10^{-5}	3.04×10^{-5}	7.90×10^{-5}	2.71×10^{-5}	4.47×10^{-5}	1.15×10^{-4}	4.25×10^{-5}
用水—经皮肤接触									
NDMA	1.12×10^{-8}	3.40×10^{-8}	1.38×10^{-8}	1.47×10^{-8}	4.46×10^{-8}	1.84×10^{-8}	9.33×10^{-9}	2.74×10^{-8}	1.09×10^{-8}
NDEA	2.18×10^{-8}	6.70×10^{-8}	2.76×10^{-8}	2.92×10^{-8}	8.74×10^{-8}	4.29×10^{-8}	1.82×10^{-8}	5.38×10^{-8}	2.33×10^{-8}
NMEA	2.49×10^{-9}	7.62×10^{-9}	3.32×10^{-9}	3.23×10^{-9}	9.81×10^{-9}	4.17×10^{-9}	2.06×10^{-9}	6.28×10^{-9}	2.59×10^{-9}
NDBA	1.55×10^{-8}	4.41×10^{-8}	1.74×10^{-8}	2.01×10^{-8}	5.75×10^{-8}	2.10×10^{-8}	1.29×10^{-8}	3.58×10^{-8}	1.30×10^{-8}
总NAms	5.10×10^{-8}	1.33×10^{-7}	4.75×10^{-8}	6.72×10^{-8}	1.77×10^{-7}	6.61×10^{-8}	4.25×10^{-8}	1.07×10^{-7}	3.70×10^{-8}

比较成人多途径暴露于不同 NAmS 的致癌风险发现, NDMA 引起的致癌风险最高(中位数为 1.72×10^{-5}), NDEA 次之(中位数为 9.69×10^{-6}), NMEA 和 NDBA 最低(中位数分别为 1.78×10^{-6} 和 6.01×10^{-7}), 差异有统计学意义($P < 0.05$), 见图 2。比较不同年龄人群经水多途径暴露于 NAmS 的致癌风险发现, 儿童的致癌风险最高(中位数 4.32×10^{-5}), 成人次之(中位数 3.34×10^{-5}), 青少年最低(中位数 2.27×10^{-5}), 但差异尚无统计学意义。从分布状态上看, 儿童、青少年和成人经饮水和用水暴露于 NAmS 的致癌风险较大比例(80%~95%)处于可接受水平($10^{-6} \sim 10^{-4}$), 见图 3。

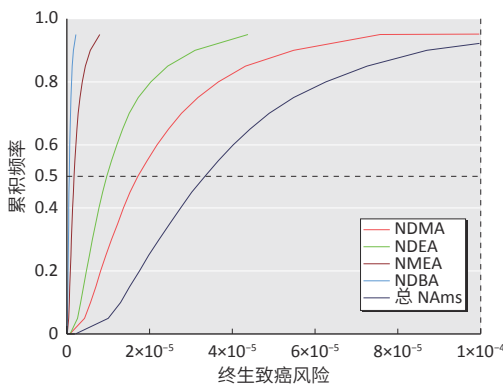


图 2 成人经饮水及用水暴露不同 NAmS 的终生致癌风险
Figure 2 Lifetime cancer risks in adults exposed to different NAmS in water via ingestion and dermal exposure

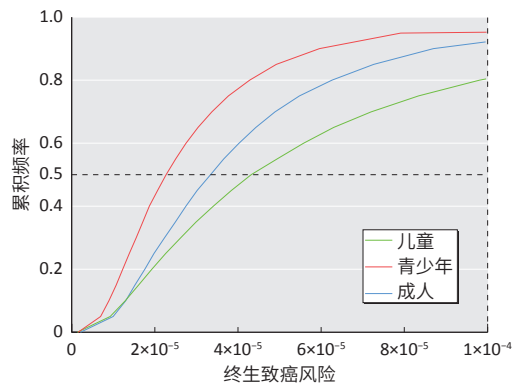


图 3 不同年龄人群饮水及用水暴露总 NAmS 的终生致癌风险
Figure 3 Lifetime cancer risks in different age groups exposed to total NAmS in water via ingestion and dermal exposure

3 讨论

上海市一直高度重视饮用水安全问题, 而研究饮水系统中 NAmS 的污染状况, 对于全面提升供水水质, 打造宜居宜业全球城市具有重要意义。本研究采集上海市 10 个行政区 30 家水厂原水和出厂水共计 214 份水样, 总 NAmS 在原水和出厂水中的平均浓度分别为 25.20 、 $21.54 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 NDMA 检出率最高(100%), 表明 NAmS 广泛存在于上海市饮水系统中。

上海市枯水期原水中总 NAmS 的平均浓度是丰水期的 2 倍, 这种季节性的差异可能是由于丰水期降雨量大, 对水源水中 NAmS 有稀释作用, 从而导致其浓度

降低。Maqbool 等^[15]2020 年 7 月到 12 月对我国南方某城市饮用水中 NAmS 的分布水平进行研究,发现丰水期原水中总 NAmS 浓度低于枯水期,与本次研究结果一致。然而,NMEA 检出率和浓度丰水期大于枯水期,可能与丰水期水产养殖比较旺盛有关,有研究表明原水中 NMEA 污染主要来自渔业废水^[16]。上海市四大水源地原水中 NDMA 浓度水平无明显差异,其中以黄浦江为来源的 JZ 水库原水中 NDMA 浓度低于 Zhang 等^[17]2012 年同期对黄浦江水样的研究结果,这与水库供水可以沉淀杂质,降解对 NDMA 形成贡献较大的氨氮、二甲胺和三甲胺等有机物有关^[9]。

本研究中,出厂水中总 NAmS 平均浓度在枯水期低于原水,在丰水期高于原水,说明上海市现有的水厂处理工艺(常规+臭氧-生物活性炭)对 NAmS 的去除作用具有季节依赖性。研究表明,臭氧氧化和氯胺消毒可通过氧化 NAmS 前体物产生 NAmS 类消毒副产物,而沉淀和生物活性炭过滤可通过光解、生物降解部分去除 NAmS^[2, 18]。夏季原水中藻类含量较高,经臭氧预氧化后会生成大量 NAmS 前体物,导致后续水处理过程中 NAmS 的生成量大于去除量^[19]。因此,针对水中 NAmS 浓度的季节性变化,相关水处理工艺可进一步优化和完善。

本研究采用简单加法模型来计算总 NAmS 的致癌风险,因为当总致癌风险小于 0.1 时,考虑到联合效应的相加模型与简单相加模型计算的结果差异很小,可忽略不计^[11]。经用水即皮肤暴露于 NAmS 的致癌风险约为经饮水途径的 0.1%~0.2%,这与 NAmS 的皮肤渗透系数很低有关^[12]。上海市成人经水暴露于 NAmS 的平均致癌风险是 US EPA 可接受风险(1×10^{-6})的 44.7 倍,以 NDMA 和 NDEA 为主,儿童经水暴露于 NAmS 的致癌风险略高于成人和青少年,这与其行为和生理功能诸如饮水量、体表面积和体重存在差异有关^[9],但均处于可接受水平,表明上海市饮用水中因 NAmS 污染对人群造成的终生致癌风险较低。

与以往研究相比,本研究采用基于蒙特卡洛模拟的概率方法评估,且使用中国人群暴露参数手册针对上海地区的数据,评估结果更加准确。本研究仍存在一定的局限性:首先,NAmS 未检出时用检出限的 1/2 计算暴露水平,存在一定偏差;其次,人们的消费习惯和职业类型不同,用水习惯差异大,增加致癌风险测算的不确定性,因此,NAmS 类物质混合多途径长期暴露的综合风险仍需要进一步研究。

参考文献

- [1] 刘晓琳, 韦雷. 饮用水中亚硝胺类消毒副产物的识别、遗传毒性和致癌性研究进展[J]. 卫生研究, 2012, 41(1): 163-168.
LIU XL, WEI X. Advances in the identification, genotoxicity and carcinogenicity of disinfection by-products of nitrosamines in drinking water[J]. J Hygiene Res, 2012, 41(1): 163-168.
- [2] BEI E, SHU Y, LI S, et al. Occurrence of nitrosamines and their precursors in drinking water systems around mainland China[J]. Water Res, 2016, 98: 168-175.
- [3] International Agency for Research on Cancer (IARC). Agents classified by the IARC Monographs, volumes 1-123[EB/OL]. [2021-12-20].<https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/09/ClassificationsCASOrder.pdf>.
- [4] US EPA. Integrated risk information system[EB/OL]. [2021-12-20].<https://www.epa.gov/iris>.
- [5] DIANA M, FELIPE-SOTELO M, BOND T. Disinfection byproducts potentially responsible for the association between chlorinated drinking water and bladder cancer: a review[J]. Water Res, 2019, 162: 492-504.
- [6] ZHAO C, LU Q, GU Y, et al. Distribution of N-nitrosamines in drinking water and human urinary excretions in high incidence area of esophageal cancer in Huai'an, China[J]. Chemosphere, 2019, 235: 288-296.
- [7] SUN S, JIANG T, LIN Y, et al. Characteristics of organic pollutants in source water and purification evaluations in drinking water treatment plants[J]. Sci Total Environ, 2020, 733: 139277.
- [8] CHEN Y, CHEN W, HUANG H, et al. Occurrence of N-nitrosamines and their precursors in the middle and lower reaches of Yangtze River water[J]. Environ Res, 2021, 195: 110673.
- [9] CHEN Z, YANG L, HUANG Y, et al. Carcinogenic risk of N-nitrosamines in Shanghai drinking Water: indications for the use of ozone pretreatment[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(12): 7007-7018.
- [10] 沈朝辉, 蔡宏铨, 裴赛峰, 等. 水中9种亚硝胺类化合物的固相萃取-气相色谱质谱联用测定方法[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(11): 1060-1065.
SHEN CY, CAI HQ, PEI SF, et al. Determination of nine nitrosamines in water by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Environ Occup Med, 2019, 36(11): 1060-1065.
- [11] US EPA. Risk assessment guidance for superfund: vol. I human health evaluation manual (part A)[R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [12] US EPA. The risk assessment information system[EB/OL]. [2021-12-20].<https://rais.ornl.gov/>.
- [13] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population[M]. Beijing: China Environmental Publishing House, 2016.
- [14] WU B, ZHANG Y, ZHANG XX, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: Quantitative analysis based on published monitoring data[J]. Sci Total Environ, 2011, 410-411: 112-118.
- [15] MAQBOOL T, ZHANG J, QIN YL, et al. Seasonal occurrence of N-nitrosamines and their association with dissolved organic matter in full-scale drinking water systems: Determination by LC-MS and EEM-PARAFAC[J]. Water Res, 2020, 183: 116096.
- [16] QIU Y, BEI E, LI X, et al. Quantitative analysis of source and fate of N-nitrosamines and their precursors in an urban water system in East China[J]. J Hazard Mater, 2021, 415: 125700.
- [17] ZHANG A, LI Y, CHEN L. Distribution and seasonal variation of estrogenic endocrine disrupting compounds, N-nitrosodimethylamine, and N-nitrosodimethylamine formation potential in the Huangpu River, China[J]. J Environ Sci, 2014, 26(5): 1023-1033.
- [18] QIU Y, BEI E, WANG Y, et al. One representative water supply system in China with nitrosamine concern: challenges and treatment strategies[J]. J Environ Sci, 2020, 88: 12-20.
- [19] LIU H, ZHANG X, FANG Y, et al. Trade-off control of organic matter and disinfection by-products in the drinking water treatment chain: Role of pre-ozonation[J]. Sci Total Environ, 2021, 770: 144767.

(英文编辑: 汪源; 责任编辑: 王晓宇)