

消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸

张晓健 李爽

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘要 本文利用国际和国内饮用水中消毒副产物的一些有代表性的数据, 计算了饮用水中各种消毒副产物的致癌风险, 并对结果进行处理分析。分析结果显示: (1) 饮用水中三卤甲烷和卤乙酸浓度的相关性不好($R^2 \leq 0.4887$), 说明不能从一类消毒副产物的浓度来推断另一类消毒副产物的浓度; (2) 在饮用水消毒副产物的总致癌风险中, 卤乙酸的致癌风险占 91.9% 以上, 三卤甲烷的致癌风险则在 8.1% 以下; (3) 饮用水中卤乙酸浓度与消毒副产物的总致癌风险之间相关性极好($R^2 \leq 0.919$)。综合以上三点, 建议将饮用水中卤乙酸浓度作为控制消毒副产物总致癌风险的首要指标参数。

关键词 消毒副产物, 三卤甲烷, 卤乙酸, 致癌风险

Haloacetic Acids as an Indicator of the Total Carcinogenic Risk Of Disinfection By-products

Zhang Xiaojian, Li Shuang

Department of Environmental Science and Engineering Of Tsinghua University, Beijing, 100084

Abstract This article set up one method to calculate the carcinogenic risk of disinfection byproducts (DBPs), and analyzed some representative DBPs data in drinking water. The analyzing results showed that: (1) poor correlation ($R^2 \leq 0.4887$) was found between trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs), and predictions of one kind of DBPs based on another kind is not feasible; (2) the carcinogenic risk of DBPs (more than 91.9 percent); (3) a high correlation ($R^2 \leq 0.919$) was found between HAAs concentration and the total carcinogenic risks of DBPs. Therefore, it can be proposed that HAAs concentration in drinking water be used as a preferential indicator of the total carcinogenic risks of DBPs.

Keywords disinfection by-products, trihalomethanes, haloacetic acids, carcinogenic risk

1. 前言

饮用水消毒的主要目的是控制水中致病菌, 使其满足人类的健康要求。然而, 氯消毒产生的消毒副产物 (DBPs), 如三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等 [1], 却使饮用水的致癌风险明显增加。流行病学研究表明, 饮用氯消毒水使患膀胱癌、直肠癌和结肠癌的危险增加 [2][3]。早期消毒副产物的毒理学研究偏重于三卤甲烷类, 最近对卤乙酸的致癌性研究逐渐增加。目前, 消毒副产物问题是国际给水界的热点问题之一。

1979 年美国环保局首次在“安全饮用水法”中提出 100ug/l 的三卤甲烷标准。随后, 在 1997 年 7 月正式提出的“消毒剂与消毒副产物法 [4]”第一阶段中, 三卤甲烷标准降到 80ug/l, 另一类消毒副产物一卤乙酸标准被定为 60ug/l, 该规定原定于 1996 年 12 月实施, 实际上直至 1998 年 12 月才开始实施; 原定在 2000 年 6 月实施的第二阶段中, 三卤甲烷定为 40ug/l, 五种卤乙酸总量被定为 30ug/l。在欧洲, 消毒副产物也被限制在很低的水平。在我国, 目前只在“生活饮用水卫生标准 (GB5749-85)”规定三氯甲烷不得超过 60ug/l, 四氯化碳不得超过 30ug/l, 对其它消毒副产物未提出控制标准。

人们对消毒副产物的关注, 源于人们对饮用水的安全性的关注。然而, 长期以来人们对消毒副产物, 而且其致癌风险也不断得到毒理学和生物学的证实。它们在饮用水中的浓度是否具有足够的相关性, 能否用其中一类消毒副产物的浓度来推断另一类消毒副产物的浓度, 一直是研究者关心的问题。

消毒副产物的总致癌风险为各种消毒副产物致癌风险之和。在消毒副产物的总致癌风险中各种消毒副

产物致癌风险所占比重如何，主要控制组分是哪一种，是本文要解决的另一问题。在此基础上，确定单项消毒副产物浓度与总致癌风险之间的相关性，并选出相关性较好的某种消毒副产物浓度作为控制消毒副产物总致癌风险的主要指标参数。

2. 消毒副产物的致癌风险计算

消毒副产物种类很多，包括三卤甲烷（包括三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷）、卤乙酸（包括一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸）、卤乙腈和卤化酮等。

饮用水中污染物的单位致癌风险是指人终生饮用含有该污染物的饮用水（按每人平均体重 70kg，每人每天饮水 2 升计），1ug/l 该污染物所产生的癌症发病率。例如二氯乙酸的单位致癌风险为 2.6×10^{-6} ，即终生饮用每日含 1ug/l 二氯乙酸的饮用水，每百万人将有 2.6 人得癌症。

表 1 是三卤甲烷和卤乙酸的理化特性和单位致癌风险。其中一氯二溴甲烷、一氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸的致癌风险未被检测出来。表中单位致癌风险数据是出自美国水厂协会(AWWA)研究基金会关于消毒副产物致癌风险的报告，美国环保局制订有关消毒副产物法规时，也采用了相应数据。

三卤甲烷	分子量	沸点℃	单位致癌风险×10-6
三氯甲烷	119	61	0.056
二氯一溴甲烷	164	90	0.35
一氯二溴甲烷	208	120	ND
三溴甲烷	253	151	0.10
一氯乙酸	188	94	ND
二氯乙酸	194	129	2.6
三氯乙酸	197	163	5.5
一溴乙酸	208	139	ND
二溴乙酸	195	218	ND

ND: 未检测出来。

一般认为，水中致癌化合物在浓度很低时，所产生的致癌风险与其浓度之间存在线性关系，这种关系被广泛应用于有关环境污染健康影响评价的规范制定[6]和研究[5]中。因此，将各种消毒副产物的单位致癌风险数据，与其浓度相乘，即为饮用水中每种消毒副产物的致癌风险。消毒副产物的总致癌风险则为各种消毒副产物致癌风险之和。

除三卤甲烷和卤乙酸外，卤乙腈和卤化酮等消毒副产物的致癌风险较低，且在饮用水中的浓度也较低，所以它们的致癌风险与三卤甲烷和卤乙酸相比可忽略不计。因此，饮用水中消毒副产物的总致癌风险主要由卤甲烷和卤乙酸的致癌风险构成。由于一氯二溴甲烷、一氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸的致癌风险未被检测出来，且它们在饮用水中浓度也一向较低，所以它们的致癌风险也忽略不计。

由于二氯一溴甲烷的单位致癌风险高于三氯甲烷，如果水中溴离子浓度较高（如沿海地区的地下水），将使三卤甲烷对消毒副产物的总致癌风险影响提高。不过，二氯乙酸和三氯乙酸的单位致癌风险分别是一氯一溴甲烷单位致癌风险的 7.4 倍和 15.7 倍，因此这种影响不会太大。

由此可以得到：

三卤甲烷的致癌风险 = 三氯甲烷浓度 $\times 0.056 \times 10^{-6}$ + 二氯一溴甲烷浓度 $\times 0.35 \times 10^{-6}$ + 三溴甲烷浓度 $\times 0.10 \times 10^{-6}$

卤乙酸的致癌风险 = 二氯乙酸浓度 × 2.6 × 10⁻⁶ + 三氯乙酸浓度 × 5.5 × 10⁻⁶

消毒副产物的总致癌风险 = 三卤甲烷的致癌风险 + 卤乙酸的致癌风险

3. 数据来源

本文采用了美国犹它州的 35 个水厂 [6]、加拿大某市 3 个水厂 [7] 和北京市 5 个水厂 [8] 的饮用水中消毒副产物数据共 97 套，包括不同水源水、不同消毒方式、不同处理工艺和不同地点等各种情况下，饮用水消毒副产物的信息，比较有代表性。

3.1 Nieminiski, E.C. 等人在 1990 年夏季到 1991 年秋季对美国犹它州的 35 个水厂的出厂水和管网水的消毒副产物进行测定，得到了 70 套数据。其中 14 个大中型水厂（服务人口超过 10,000 人）中包括 10 个采用传统处理的水厂和 4 个采用直接过滤的水厂，处理的是地表水。21 个小水厂中大部分是传统处理模式（只有 5 个水厂采用直接过滤），处理地表水（只有 3 个水厂处理地下水）。表 2 为犹它州 35 个水厂出厂水消毒副产物的浓度分布情况。表 3 为犹它州饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的组成情况，以第 7 水厂为例。

表 2. 犹它州 35 个水厂出厂水消毒副产物浓度分布

消毒副产物	浓度平均值	中值 ug/l
三卤甲烷	31.3	22.02
卤乙酸	17.3	12.81
卤乙腈	1.47	0.78
卤化酮	0.67	0.52
2,4,6-三氯酚	0.70	0.64
卤化氧	0.37	0.516

表 3. 犹它州第 7 水厂出厂水三卤甲烷和卤乙酸组成

三卤甲烷	百分比%
卤乙酸	百分比%
三氯甲烷	76.8
二氯一溴甲烷	19.3
一氯二溴甲烷	3.9
三溴甲烷	0
一氯乙酸	0
二氯乙酸	33.3
三氯乙酸	39.9
一溴乙酸	4.5
二溴乙酸	2.3

3.2 LeBel, G.L. 等人在 1994 年 1 月到 12 月对加拿大某市的 3 个水厂的出厂水和管网水的消毒副产物进行了测定，得到了 12 套数据。这 3 个水厂的消毒方式各不相同，氯化化和后氯化化的方式分别为：氯-氯氨、氯-一氯和臭氧-一氯，处理水均为河水。表 4 为加拿大饮用水中消毒副产物的组成情况，以第 1 水厂（氯-氯氨消毒）为例。

表 4. 加拿大某市水厂（第 1 水厂）的饮用水中消毒副产物组成

ug/l				
	出厂水	管网点 1	管网点 2	管网点 3
三氯甲烷	29.2	32.4	37.0	35.4
二氯一溴甲烷	2.4	2.4	2.4	2.2
一氯二溴甲烷	0.3	0.3	0.1	0.1
三溴甲烷	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
一氯乙酸	2.1	1.9	1.7	1.8
二氯乙酸	15.7	15.3	14.4	17.3
三氯乙酸	7.9	7.7	8.3	7.7
一溴乙酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
二溴乙酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
三氯乙腈	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
二氯乙腈	1.6	1.7	0.9	0.7
一氯一溴乙腈	0.2	0.2	0.1	0.1
二溴乙腈	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1, 1-二氯-2-丙酮	1.8	1.8	1.3	1.3
1, 1, 1-三氯-2-丙酮	2.6	2.2	0.7	0.5
氯化氰	0.3	0.4	0.2	0.2

3.3 清华大学的李爽、张晓健和刘文君等人在 1998 年对北京市的 5 个水厂的出厂水和管网水的消毒副产物进行了测定。这 5 个水厂中，以地表水为水源的水厂处理工艺为传统处理和活性炭；以地下水为水源的水厂处理工艺仅为消毒。由于北京的水源水中溴的浓度很低，因此在三卤甲烷和卤乙酸的检测中均只测到氯代消毒副产物。其中卤乙酸测定未检出一氯乙酸。表 5 为北京市饮用水消毒副产物的分布情况，以第九水厂为例。

表 5. 北京市第九水厂饮用水中消毒副产物的分布

ug/l			
	出厂水	管网水	管网末梢水
三卤甲烷	14.0	14.3	15.4
二氯乙酸	2.582	2.487	2.208
三氯乙酸	3.148	3.008	2.976

4. 数据处理和分析

4.1 三卤甲烷和卤乙酸之间的相关性研究

对 3.1, 3.2 和 3.3 的数据进行处理，得到图 1、图 2 和图 3，分别表示美国犹它州、加拿大某市和北京饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的相关性。可以看出，饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的相关性不好($R^2 \leq 0.4887$)。

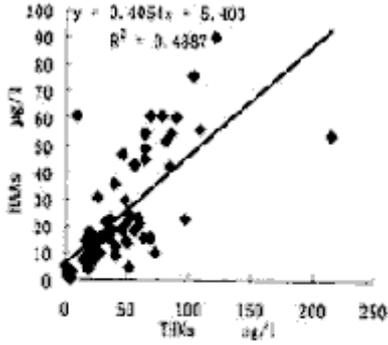


图1. 美国犹它州饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的的相关性

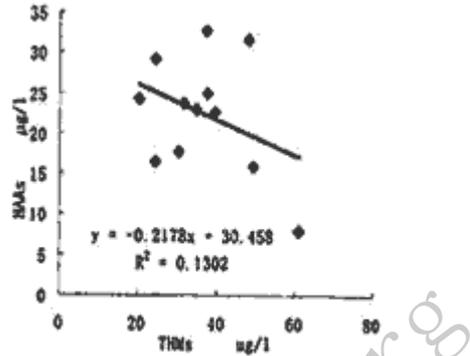


图2. 加拿大某市饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的的相关性

由图2可以看出，以往存在的一种消毒副产物浓度高则另一种消毒副产物浓度相应较高的观点并不正确。加拿大某市饮用水中三卤甲烷浓度高者，对应的卤乙酸的浓度反而呈下降趋势。即使对于图1和图3，从整体来看三氯甲烷浓度高则卤乙酸的浓度相应较高的情况，由于数据点过于分散，二者之间也不存在明确的相关性。因此不能用一种消毒副产物浓度来推断另一种消毒副产物的浓度。

饮用水中三卤甲烷和卤乙酸浓度不能互相推断，原因包括很多方面。二者前体物不完全相同，经过同一处理工艺的去重效果可能有很大差异，管网中微生物对二者的降解规律不同，都会导致这一结果。所以对于饮用水中各种消毒副产物的分析，必须按种类进行单独测定。

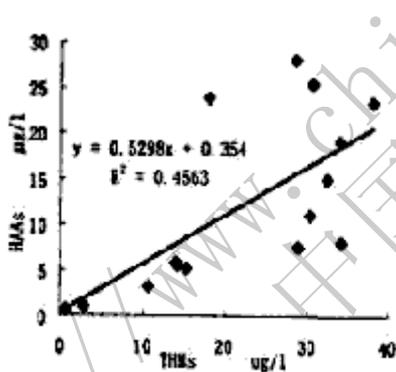


图3. 北京市饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的相关性

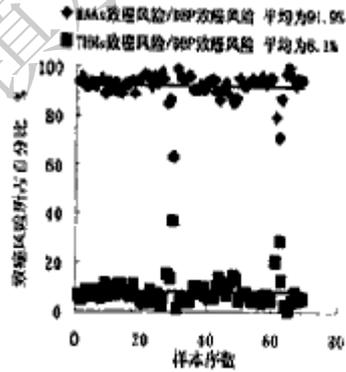


图4. 美国犹它州饮用水中卤乙酸和三卤甲烷致癌风险占总致癌风险的百分比

4.2 三卤甲烷和卤乙酸的致癌风险占消毒副产物总致癌风险的百分比。

图4、图5和图6为卤乙酸和三卤甲烷的致癌风险占消毒副产物总致癌风险的百分比。可以看出，饮用水中卤乙酸的致癌风险约占消毒副产物的总致癌风险的91.9%以上，三卤甲烷的致癌风险仅占8.1%以下。其中北京市饮用水中饮用水中卤乙酸致癌风险所占百分比最高，达到97.1%，三卤甲烷的致癌风险仅占2.9%。因此，消毒副产物的总致癌风险主要由卤乙酸的致癌风险构成。

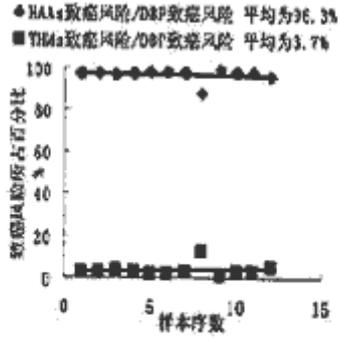


图5. 加拿大某市饮用水中卤乙酸和三卤甲烷致癌风险占总致癌风险的百分比

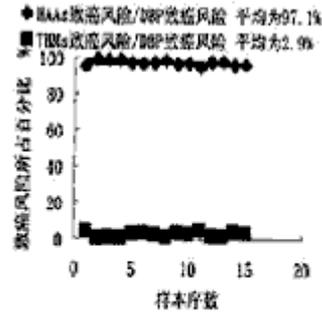


图6. 北京市饮用水中卤乙酸和三卤甲烷致癌风险占总致癌风险的百分比

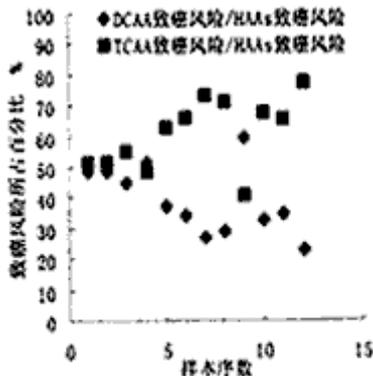


图7. 加拿大某市饮用水中卤乙酸的致癌风险分布情况

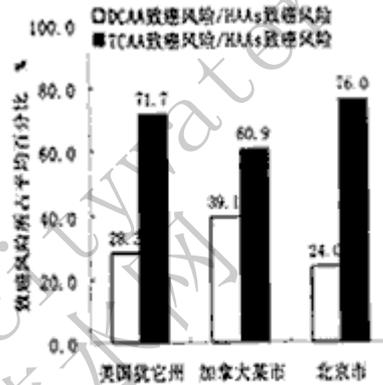


图8. 美国犹它州、加拿大某市和北京市饮用水中卤乙酸致癌风险平均分布情况

图7以加拿大某市水厂为例，表示了卤乙酸的致癌风险中二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)所占百分比。图8表示美国犹它州、加拿大某市和北京市饮用水中，卤乙酸致癌风险中二氯乙酸和三氯乙酸所占百分比的平均值。可以看出，二氯乙酸的致癌风险一般低于三氯乙酸的致癌风险，但二者在卤乙酸致癌风险中占的比例并不恒定。

消毒副产物的总致癌风险主要由卤乙酸的致癌风险构成。这一结论从饮用水的安全性角度证明了卤乙酸研究的重要性。以往毒理学试验中，饮用水致突变活性 Ames 试验与三氯甲烷含量之间关系存在较大偏差，而与卤乙酸相关性较好的结果[9]，也可以从此得到合理的解释。

4.3 卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性研究

由4.2内容可知，消毒副产物的总致癌风险主要由卤乙酸的致癌风险组成。做图9、图10和图11，表示饮用水中卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性。可以看到，二者相关性极好($R^2 \leq 0.919$)，近似于完全线性。

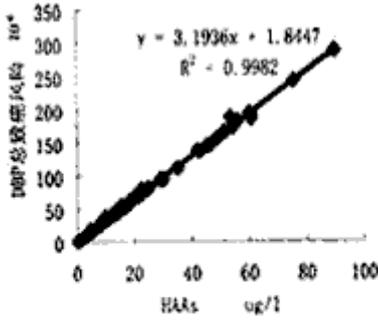


图9. 美国犹它州饮用水中卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性

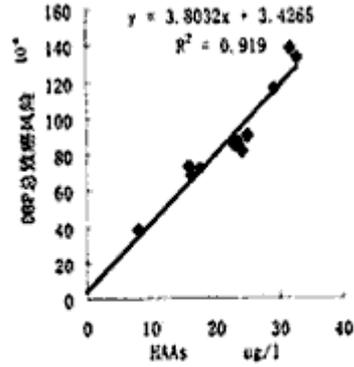


图10. 加拿大某市饮用水中卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性

由图中可以看出，不同条件下二者回归的直线斜率有差别，大致在3-4.5之间；截距则由于相对数值较小，可忽略不计。根据同一种条件下得到的卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险回归的直线，已知卤乙酸的浓度，可以很方便地从图中直接查出总致癌风险的值。以图11为例，如果测得饮用水中卤乙酸浓度为10ug/l，则从图中可知总致癌风险为44.5×10⁻⁶，即：终生饮用这种饮用水，每百万人将有44.5人得癌症。

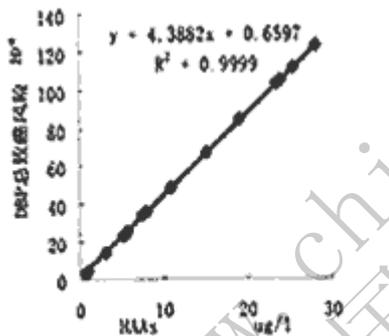


图11. 北京市饮用水中卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性

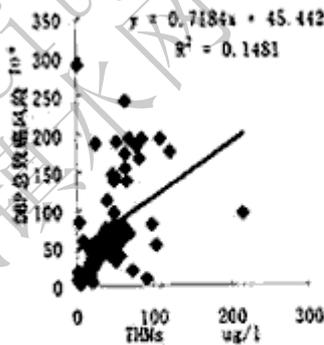


图12. 美国犹它州饮用水中三卤甲烷浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性

而饮用水中三卤甲烷浓度与消毒副产物总致癌风险间的相关性相对较差，以美国犹它州饮用水的数据为例(R²=0.1481)，见图12。原因在于三卤甲烷致癌风险只占消毒副产物总致癌风险的8.1%以下，而且三卤甲烷与卤乙酸浓度的相关性很差。

由以上的数据分析得到，卤乙酸的致癌风险占消毒副产物总致癌风险的91.9%以上，而且卤乙酸浓度与消毒副产物总致癌风险相关性近似于完全线性。因此，建议将饮用水中卤乙酸的浓度作为控制消毒副产物的总致癌风险的首要指标参数。

5.结论

饮用水中三卤甲烷和卤乙酸浓度的相关性不好(R²≤0.4887)，不能用一种消毒副产物浓度来推断另一种消毒副产物的浓度。

在消毒副产物的总致癌风险中，卤乙酸的致癌风险占91.9%以上；而三卤甲烷的致癌风险只占8.1%以下。因此，消毒副产物的致癌风险主要由卤乙酸致癌风险构成。在卤乙酸的致癌风险中，二氯乙酸的致癌风险一般低于三氯乙酸的致癌风险，但二者在卤乙酸致癌风险中占的比例并不恒定。

饮用水中卤乙酸浓度与消毒副产物的总致癌风险之间相关性极好(R²≤0.919)，近似于完全线性。因此，

建议将饮用水中卤乙酸的浓度作为控制消毒副产物的总致癌风险的首要指标参数。

我国目前对卤乙酸的研究尚不够深入，缺乏足够的数据来制定饮用水中卤乙酸的标准。本文从致癌风险的角度证明了卤乙酸的重要性。建议尽快开展这方面的研究，以便早日将卤乙酸列入我国饮用水水质标准中。

参考文献

1. Safe Drinking Water Act.Amendment,Regulation and Standard.1989.
2. Clark R.M.,Goodrich J.A.,Deiningner R.A.Drinking Water and Cancer Mortality.Sci.Total Environ.1986,53,153,172.
3. Morris R.D.,Audet A.M.,Angelillo I.F.et.al.Chlorination,Chlorination by-Products,and Cancer:A Meta-analysis.Amer.J.Public Health.1992,82,955-963.
4. Frederick W.Pontinus.D-DBP Rule to Set Tight Standards.JAWWA.1993,85(11):22-30.
5. Bull,R.J.and F.C.Kopfler.Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products.AWWARF,Denver,CO(1991).
6. 中华预防医学会环境卫生分会, 环境污染健康影响评价规范, 环境与健康杂, 1999, 16(4):248-256。
7. Nieminski,E.C.,Chaudhuri,S.and Lamoreaux,T.The Occurrence of DBPs in Utah Drinking Water.Jour.AWWA,85(9):98-105,1993.
8. Label G.L.,Benoit F.M.,Williams D.T.A One-Year Survey of Halogenated Disinfection by-Products in the Distribution System of Treatment Plants Using 3 Different Disinfection Processes.
9. 李爽、张晓健、刘文君等, 饮用水处理工艺及配水管网中卤乙酸控制的研究, 中国给水排水, 1999, 15(6):1-4。
- 10.清华大学环境科学与工程系、北京市自来水公司第九水厂, 饮用水消毒、消毒副产物和水质生物稳定性之关系研究报告, 1998, 12。