【饮水氯化消毒副产物与健康专栏】

文章编号：1001-5914(2010)01-0002-03

饮水消毒副产物及其标准研究进展

鄂学礼，王丽，邢方潇

摘要：饮用水消毒是保证饮水安全的最重要措施，但各种消毒剂都会在消毒过程中产生一系列消毒副产物，对人体健康存在潜在危害。在该领域各国开展了深入研究。该文就国内外对饮水消毒副产物的种类、毒性、水中含量等研究概况与饮水水质标准进展进行了综述，并指出应关注的问题。

关键词：饮用水；消毒副产物；水质标准；研究进展

中图分类号：R123.1 文献标识码：A

Research Advance of Disinfection By-products and Standard Limits in Drinking Water

E Xue-li，WANG Li，XING Fang-xiao. ***Institute of Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention，Beijing*** 100050，**China**

Abstract：Drinking water disinfection is the most important measure to ensure drinking water safety. However, almost every kind of disinfectant could form disinfection by-products in drinking-water as a result of disinfection, which have potential adverse effects on human health.Up to now, extensive studies have been done in this field in many countries. The current researches on classification, toxicity, level in drinking water, standard limits for drinking water quality of disinfection by-products were reviewed in the present paper, and the related problems that should be concerned about were discussed also.

Key words: Drinking water; Disinfection by-products; Standards for water quality；Research advance

氯气用于饮水消毒已有百年历史。氯气消毒处理水量大，费用低，消毒效果好，且具有持续消毒能力，技术成熟，被世界各国广泛使用。自 1974 年，Rook 等[1]和 Beller 等[2]发现饮用水加氯消毒过程中氯气与原水中有机物生成对人体健康有不利影响的三卤甲烷等系列物质以来，人们对氯化消毒副产物给予了极大关注。为了减少氯消毒有害副产物的产生，人们积极寻找理想的消毒剂替代氯气，如二氧化氯、臭氧等[3]，在使用过程中发现，虽然这些消毒剂不会产生与氯气消毒相同的副产物，但仍会产生对人体健康有不利影响的其他消毒副产物。因此，从保护健康的角度，国内外对饮水消毒副产物开展了诸多方面的研究，获得了大量数据资料，部分研究成果已用于饮水水质标准。

1 饮水消毒副产物种类

1.1 氯化消毒副产物

自 1976 年美国国立癌症研究所的研究报道称，三氯甲烷能引起雄性大鼠肾小管细胞腺癌和雌性小鼠肝细胞癌以来，目前已发现氯化消毒副产物多达数百种，包括：三卤甲烷类（THMs），如三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷等；卤乙酸类（HAAs），如一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸等；卤代酮类（HKs），如二氯丙酮、三氯丙酮等；卤乙腈类（HANs），如二氯乙腈、三氯乙腈、溴氯乙腈、二溴乙腈等；卤乙醛类，主要为水合氯醛（CH）等；还发现含有 3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2（5）氢-呋喃酮（MX）和 2-氯-3-二氯甲基-4-氧-丁二烯酸等；其中，THMs 和 HAAs 占氯化消毒副产物的 80%[4]。

流行病学研究表明，饮水中氯化消毒副产物可导致新生儿体重减轻与出生缺陷，并使膀胱癌和直肠癌的发病率增加[5,6]。三氯甲烷主要通过细胞毒性诱导动物产生消化系统的肿瘤。当水中有溴化物存在时，可产生比三氯甲烷毒性更强的三溴甲烷、二溴一氯甲烷和一溴二氯甲烷，分别能引起大鼠肠肿瘤、肝肿瘤和肾肿瘤的发生[7]。

氯化消毒副产物的致癌风险主要由 HAAs 致癌风险构成，占致癌风险的 91.9%。因此，HAAs 成为近年来国内外关注的重点[8]。HAAs 为非挥发性有机物，其中，二氯乙酸和三氯乙酸的检出率最高，能够引起小鼠肝脏肿瘤的发生[9]。

与 THMs 和 HAAs 相比，在氯化水中副产物 MX 含量低许多，但却是一种强致突变物，致突变活性占饮水总致突变活性的 1/3[10]。动物试验表明，MX 可诱发甲状腺癌、肝癌、肾上腺癌、胰腺癌、乳腺癌、淋巴瘤、白血病等多种肿瘤[11]。周利红等[12]研究发现，MX 可诱导体外培养的人胚胎肝细胞（L-02 细胞）氧化应激，使其脂质过氧化反应增强、抗氧化作用降低、DNA 氧化损伤增加。

氯化消毒副产物具有生殖毒性。赵淑华等[13]研究氯化消毒饮水中有机提取物对雄性小鼠生殖系统的影响，指出氯化消毒水中有机提取物可以使雄力小鼠的血清及睾丸组织中的睾酮含量减少，睾丸生殖酶活力下降，具有生殖毒性。

1.2 二氧化氯饮水消毒副产物

二氧化氯作为饮水消毒剂，不仅灭菌效果优于液氯，且不与水中存在的黄腐酸、腐殖酸等前驱物质反应生成卤代烃副产物，因此，自 20 世纪 90 年代以来，二氧化氯已被许多国家应用于饮水消毒[14]。但随着研究的深入，人们发现在二氧化氯消毒饮水的过程中，由于自身被还原或原料带入等原因，也会产生一些副产物，包括亚氯酸盐与氯酸盐无机副产物以及一些有机副产物，如酮、醛或羰基类物质，其中，以亚氯酸盐与氯酸盐无机副产物为主，有机副产物的量很少，且毒理学意义尚不清楚[15]。

目前，亚氯酸盐与氯酸盐对人的致癌问题尚不明确。但动物试验显示，亚氯酸盐与氯酸盐可导致大鼠血液细胞中谷胱甘肽水平的下降，影响血液中的红细胞，拮抗甲状腺功能和生殖发育毒性，导致猫和猴子体内高铁血红蛋白的生成[16]。因此，尽管有研究表明，二氧化氯是相当安全的饮水消毒剂，但许多国家的

作者单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所（北京 100050）
作者简介：鄂学礼（1951-），男，研究员，从事饮水卫生安全研究。

饮水标准中仍对二氧化氯及其副产物提出了控制要求[17]。

二氧化氯副产物的形成与二氧化氯的投加量直接相关。根据二氧化氯化学反应式，约 70%二氧化氯直接转化为亚氯酸盐和氯酸盐。在水处理条件下，约 50%~70%的二氧化氯转化成亚氯酸盐和氯酸盐，残留于水中[18]。何涛等[18]对二氧化氯消毒副产物的生成规律及其影响因素进行了研究，结果表明，在众多影响因素中（如二氧化氯投加浓度、接触时间、耗氧量和输水距离等），二氧化氯投加浓度是生成亚氯酸盐的主要影响因素。当二氧化氯投加量大于 1 mg/L 时，水中亚氯酸盐的含量往往会大于 0.7 mg/L。徐丽等[19]研究表明，控制二氧化氯投加量能够控制亚氯酸盐副产物的浓度，二氧化氯用于饮水消毒的安全剂量应控制在 1.2~1.4 mg/L 范围。

二氧化氯和氯联合消毒能够减少产生氯化消毒副产物。与单一加氯消毒水样相比，使用不同配比的二氧化氯和氯联合消毒水中三氯甲烷、二氯乙酸和三氯乙酸分别下降 50%~86%，20%~63%和 35%~85%，且致突变活性也有所降低[20]。

1.3 臭氧消毒副产物

臭氧作为饮水消毒剂也不会生成氯化消毒副产物，但可能生成溴酸盐、醛类和过氧化物等具有潜在毒性的副产物。其中，溴酸盐为主要副产物。

动物试验表明，溴酸盐会增大实验动物癌变的机会，同时，也会引发其他部位的肿瘤增生，可导致细胞内染色体断裂和活体内 DNA 损伤[21]。我国学者采用 Ames 试验、UDS 试验和微核试验从基因水平、DNA 水平和染色体水平对臭氧消毒副产物溴酸盐的遗传毒性研究表明，溴酸盐不能使组氨酸缺陷型鼠伤寒沙门菌回复突变增加，但可使大鼠肝细胞程序外 DNA 合成量和小鼠骨髓嗜多染红细胞微核形成率增加，具有 DNA 及染色体水平的遗传毒性[22]。

一般情况下，水中不含有溴酸盐。但若原水中含有溴化物，再经臭氧消毒，就会生成溴酸盐。一些瓶装矿泉水即存在此类隐患[23]，因此，控制饮水中溴酸盐的含量对保障人体健康极为重要。

2 饮水消毒副产物标准

2.1 WHO 研究进展

自 1983 年以来，WHO《饮用水水质准则》（以下简称《准则》）已经发布了三版，在每版之间常将近期研究成果以文件形式作为《准则》版本的补充文件发布。

第一版首次提出了三氯甲烷的标准值。随后在 1998 年发布的第二版与 2004 年发布的第三版中均提出 16 项饮水消毒副产物指标的标准值，包括氯化消毒副产物、二氧化氯消毒副产物和臭氧消毒副产物。在供水体系中，三氯甲烷是最常见的消毒副产物，多年来 WHO 一直关注其研究进展，并不断修订其限值。1983 年《准则》提出的三氯甲烷标准值为 0.06 mg/L；1998 年改为 0.03 mg/L；而 2004 年《准则》则改为 0.2 mg/L，并对四种 THMs 分别确定了指导值。在 2006 年《准则》补充版本中，则将三氯甲烷标准值放宽至 0.3 mg/L，并注明“经过 7.5 年比格犬的试验研究，确定的标准值是安全的”[24]。

为了保证 THMs 的安全性，WHO 针对四种 THMs 采取计算方法评价其安全性，即四种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1。

2004 年《准则》还提出，二氯乙酸、三氯乙酸、溴氯乙酸、溴氯乙腈、三氯乙腈、三氯乙醛、三氯酚等氯化消毒副产物指标的建议值。

WHO 认为，水中二氧化氯消失快，从毒性角度考虑，可不设其标准限制，仅设定二氧化氯副产物指标值即能够保证毒性要求。1993 年《准则》首次建立饮用水中基于健康的亚氯酸盐暂行准则值（0.2 mg/l）。由于在消毒过程中常会引起亚氯酸盐的超标，根据实际应用的可行性，2004 年《准则》将亚氯酸盐的指标值调整为 0.7 mg/L，同时首次提出饮用水中氯酸盐的暂行准则值为 0.7 mg/L。

1993 年《准则》提出溴酸盐为臭氧消毒副产物的控制指标。虽然根据致癌风险，溴酸盐在饮用水中的准则值应为 0.003 mg/L，但由于当时溴酸盐的可行检验方法和处理方法有限，因此，溴酸盐的标准限值暂定为 0.25 mg/L。根据发展，2004 年《准则》将其修订为 0.10 mg/L。

2.2 美国研究进展

美国对饮水消毒副产物非常关注，1979 年美国环保局首次在《安全饮用水法》中提出三卤甲烷的标准为 100 μg/L，随后在 1994 年提出的《消毒剂与消毒副产物法（D/DBP 法）》中规定了第一阶段目标，要求水中总三卤甲烷（TTHMs）的最高允许浓度不得超过 0.08 mg/L，总卤代乙酸（THAAs）的最高允许浓度不得超过 0.06 mg/L，溴酸盐不超过 0.01 mg/L，亚氯酸盐不超过 1.0 mg/L；实施第二阶段目标是将各副产物最高允许浓度进一步降低。第一阶段原定于 1996 年 12 月实施，但直至 1998 年 12 月才正式实施；第二阶段实施时间原定为 2000 年 6 月，实际实施时间则要向后推迟。

美国对消毒副产物标准的制定比较严谨。虽然多种消毒副产物已开展研究，但考虑其安全性与可行性，没有必要逐一制定标准。因此，针对不同的消毒剂，选择经常检出率相对高、浓度相对高、对健康潜在危害大的化合物作为消毒副产物的控制指标。

近期，美国 EPA 网站公布的最新研究成果“饮水水质标准的饮水中污染物最高允许浓度”中包含消毒副产物指标[25]。消毒副产物指标仍然只有 4 项：溴酸盐目标值为 0，最高允许浓度 0.010 mg/L；亚氯酸盐目标值 0.8 mg/L，最高允许浓度 1.0 mg/L；总 HAAs（包括一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸）最高允许浓度 0.080 mg/L；总 THMs（包括三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷）最高允许浓度 0.080 mg/L。根据美国实际情况，2006 年发布的美国国家饮水水质标准中，还制定了氯化消毒副产物二氯乙腈、二溴乙腈、三氯乙腈等指标限值。

2.3 其他国家标准现状

许多国家制定了 THMs 与 HAAs 饮水水质标准[26]。日本、欧盟、德国、加拿大等制定了 THMs 总量限值；其中，日本分别制定了三氯甲烷、三溴甲烷、一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷的限值；同时，日本与澳大利亚对三种氯乙酸分别制定了限值。见表 1。

表 1 国际现行饮水水质标准中 THMs 与 HAAs 限值（mg/l）

类别	化合物	日本	欧盟	德国	加拿大	澳大利亚
THMs	三氯甲烷	0.06				
	三溴甲烷	0.09				
	一溴二氯甲烷	0.03				
	二溴一氯甲烷	0.1				
	三卤甲烷（总）	0.1	0.1	0.01	0.35	
HAAs	一氯乙酸	0.02				0.15
	二氯乙酸	0.04				0.1
	三氯乙酸	0.2				0.1

日本还制定了饮水中二氧化氯、亚氯酸盐、氯酸盐的指标限值，均为 0.6 mg/L。欧洲是使用臭氧作为饮水消毒剂最早的地区,欧盟《饮水水质指令》现行标准中提出,控制指标溴酸盐限值为 0.010 mg/L。

2.4 我国饮水标准进展

我国 GB5749—1985《生活饮用水卫生标准》、《生活饮用水卫生规范》(2001) 与《城市供水水质标准》(2005) 中,三氯甲烷标准限值均为 0.06 mg/L。我国 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》修订时主要参考 WHO《准则》第三版的资料,制定了 15 项消毒副产物的指标限值。虽然 2004 年《准则》第三版已将三氯甲烷的限值改为 0.2 mg/L,但在修订 GB 5749—2006 时,考虑到在我国多年执行中普遍能够将三氯甲烷控制在 0.06 mg/L 范围[27],因此仍按照原标准的限值执行而未做修订,见表 2。

表 2 GB 5749—2006 中消毒副产物限值

序号	指标	限值 (mg/l)	序号	指标	限值 (mg/l)
1	三氯甲烷	0.06	9	三氯乙醛	0.01
2	一氯二溴甲烷	0.1	10	氯化氰	0.07
3	二氯一溴甲烷	0.06	11	三氯乙烯	0.07
4	三溴甲烷	0.1	12	溴酸盐	0.01
5	三卤甲烷 (总)	<1	13	甲醛	0.9
6	2,4,6-三氯酚	0.2	14	亚氯酸盐	0.7
7	二氯乙酸	0.05	15	氯酸盐	0.7
8	三氯乙酸	0.1			

《生活饮用水卫生规范》(2001) 参考《准则》第二版对亚氯酸盐制定的标准限值为 0.2 mg/L。调查发现,我国自来水出厂水中亚氯酸盐的浓度为 0.26~0.76 mg/L[28],若将亚氯酸盐浓度控制在所要求的范围内,将会限制二氧化氯的投加浓度,无法保证消毒效果。因此,在 GB 5749—2006 中,亚氯酸盐限值改为 0.7 mg/L,同时,增加二氧化氯与氯酸盐标准限值,在保证安全的同时增强了可操作性[29]。

3 结语

饮水消毒副产物健康效应研究越来越深入，但在设计上还存在一些问题，如动物试验中使用的化合物浓度比饮水高出许多 灌胃法或腹腔注射等暴露方式与实际相距甚远等,研究结论外推至人群时具有一定局限性等[30]。虽然饮水消毒副产物多达数百种,但各国在制定饮水水质标准时,均考虑在保证消毒副产物安全性的前提下,选择有代表性的重点化合物,以便于执行。

参考文献：

[1] Rook JJ. Formation of haloforms during chlorination of natural water〔J〕. Water Tream Exam,1974,23: 234-243.
[2] Beller TA, Kichtenberg TJ, Kroner RC. The occurrence of organohalides drinking water〔J〕. J AWWA, 1974,66:703-739.
[3] 蔡宏道. 现代环境卫生学〔M〕. 北京 :人民卫生出版社，1995 :578-579.
[4] Nissinen M, Miettinen IT, Martikaainen PT, et al. Disinfection by-products in finnish drinking water〔J〕. Chemosphere, 2002,48:9-20.
[5] Mark JN, Mireille BT,Naomi EE. Chlorination disinfection by products in water and their association with adverse reproductive: a review〔J〕. Occup Environ Med, 2000, 57:73-85.
[6] Ardiff RG, Carson ML, Gineran ME. Updated weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposure and exposure to effects and exposure to disinfection by-products〔J〕. Regul Toxicol Pharmacol, 2006, 45:185-205.
[7] Lilly PD，Andersen HM，Ross TM，et al. A physiologically based pharmacokineticdesoription of the oral uptake，tissue dosimetry，and rats of metabolism of bromodichloromethane in the male rat〔J〕. Toxicol Appl Pharmacol，1998,150 :205.
[8] 江城梅, 庄颖，赵红.等. 淮河水中非挥发性有机物的遗传毒性研究〔J〕. 癌变·畸变·突变，2000，12(3):154-156.
[9] Tokmak B, Capar G, Dilek FB, et al. Water supply in Ankara, Turkey〔J〕. Environ Res, 2004,96:345-352.
[10] DeAngelo AB, Daniel FB, Most BM, et al. Failure of monochloroacetic acid and trichloroacetic acid administered in the drinking water to produce liver cancer in male F344/n rats〔J〕. J Toxicol Environ Health, 1997,52:425-445.
[11] DeMarini DMM, Shakra AA, Felton CF, et al. Mutation spectra in Salmonella of chlorinated, chloraminated, or ozonated drinking water extracts: comparison to MX〔J〕. Environ Mol Mut,1995,26:270-285.
[12] 周利红, 邹亚玲, 来瑞平, 等. 饮水氯化消毒副产物 MX 诱导人胚肝细胞氧化应激及其与 DNA 损伤的关系〔J〕.卫生研究, 2007,36(2):149-151.
[13] 赵淑华,杨湘山,宋连生,等. 氯化消毒饮水中有机提取物对雄性小鼠生殖系统的影响〔J〕.吉林大学学报医学版，2008,34(4):165-167.
[14] Chen YC, Yung HH, Sheng SH, et al. The formation of disinfection byproducts in water treated with chlorine dioxide 〔J〕. J Hazar Mate, 2000, 79: 89-102.
[15] 王丽, 黄君礼, 李百祥.水中二氧化氯及其副产物的一般毒性研究〔J〕.中国给水排水, 2001, 17(8): 66-68.
[16] 黄君礼.新型水处理剂-二氧化氯技术及其应用〔M〕. 北京 :化学工业出版社, 2002.
[17] 王永仪, 蒋展鹏, 顾夏声. 二氧化氯消毒现状与发展〔J〕. 中国给水排水，1996,12(5):33-37.
[18] 何涛,鄂学礼,王红伟,等. 二氧化氯水消毒副产物的生成规律及其影响因素研究〔J〕.环境与健康杂志,2008,25(2): 101-103.
[19] 徐丽,于晓英.二氧化氯消毒剂性能及其消毒副产物的毒性〔J〕.辽宁化工,2003,32(9):386-388.
[20] 张念华, 鲁翌, 汪亚洲, 等. 二氧化氯与氯联合控制水中消毒副产物生成量〔J〕.中国公共卫生, 2006,22(3):299-301.
[21] Siddiqui MS, Paul W. Bromate ion formation: acritical review 〔J〕. JAWWA, 1995,87:58-62.
[22] 王伟,蒋颂辉,朱惠刚,等. 溴酸盐的遗传毒性〔J〕.环境与健康杂志，2003,20(3):137-138.
[23] 岳银玲，李淑敏，应波，等.超市中瓶装矿泉水溴酸盐含量的调查〔J〕. 中国卫生检验, 2006, 16(6):677-678.
[24] WHO. Guidelines for drinking-water quality first addendum to third edition〔M〕.WHO, 2006:595.
[25] USEPA. List of contaminants & their MCLs 〔S/OL〕.EPA 816-F-09-0004,2009. http://www. epa.gov/safewater/contaminants/index.html
[26] 李爽,张晓健.两个中心城市饮用水中消毒副产物的调查〔J〕.中国给水排水, 2000,16(10):25-27.
[27] 邓瑛，魏建荣，鄂学礼，等. 中国六城市饮用水中氯化消毒副产物分布的研究〔J〕. 卫生研究,2008, 37(2) :207-210.
[28] 施小平, 周明浩.二氧化氯消毒饮用水中亚氯酸盐污染的初步研究〔J〕.环境与健康杂志，2000，17(6) :341-343.
[29] 金银龙, 鄂学礼, 张岚,等. 生活饮用水卫生标准释义〔M〕. 北京 :中国标准出版社, 2007.
[30] 刘慧, 朱伟, 张全新. 饮用水氯化消毒副产物遗传毒性研究新进展〔J〕. 国外医学卫生学分册,2007, 34(6):344-349.

(收稿日期：2010-01-03)
(本文编辑 韩威)