

对 WHO《饮水水质准则》新增修订水质化学指标的研究

张振伟, 鄂学礼

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

关键词: 饮水; 化学指标; 饮水水质准则; 技术参数

中图分类号: R123.9 文献标志码: C 文章编号: 1001-5914(2012)04-0375-03

世界卫生组织(WHO)于 2011 年 7 月发布了第四版《饮水水质准则》(以下简称《新版准则》), 提出“有健康意义准则值化学指标”90 项, 其中取消指标 8 项, 增加指标 4 项, 修订准则值指标 8 项。笔者介绍《新版准则》中新增指标与修订指标的制定依据, 并对其技术参数的变化进行分析。

1 有健康意义准则值化学指标

《新版准则》中取消水合氯醛、氰化物、氯化氟、1,1-二氯乙烯、甲醛、锰、钼、吡丙醚 8 项指标, 增加 1,4-二氧杂环己烷、二氯异氰尿酸钠、N-亚硝基二甲胺、羟基莠去津, 并对莠去津、硼、三氯甲烷、汞、镍、硒、三氯乙烯、铀 8 项指标的准则值作了修订。

2 新增与修订指标准则值制订依据^[1,2]

2.1 1,4-二氧杂环己烷 1,4-二氧杂环己烷为新增指标, 其水溶性较强, 是一种生产农药、医药等产品的常用稳定剂、溶剂和乳化剂。调查表明, 地表水的检出浓度达到 40 $\mu\text{g/L}$, 地下水的检出浓度高达 80 $\mu\text{g/L}$, 且常规水处理工艺无法有效去除该物质。

在长期经口给药实验中, 1,4-二氧杂环己烷能引起啮齿类动物肝脏和鼻腔肿瘤。高剂量大鼠长期试验观察到了腹膜、皮肤和乳腺肿瘤。经腹腔注射染毒后, 特别观察到肺部肿瘤的出现。人群队列研究试验显示目标人群的癌症死亡率没有上升, 但在比较死亡率研究中发现, 目标人群的肝癌发病率明显增加。不过由于样本量较小, 人群暴露数据不完整, 这些研究不足以评估其对人的致癌性。IARC 将 1,4-二氧杂环己烷列为对人可能致癌物质(2B 类)。

《新版准则》中 1,4-二氧杂环己烷饮水配额确定为每日可耐受摄入量(TDI)的 10%, 按成人体重与日饮水量, 使用线性多级模型, 得出 1,4-二氧杂环己烷基于健康的准则值为 0.05 mg/L 。

2.2 二氯异氰尿酸钠 二氯异氰尿酸钠为新增指标。其属于氯化异氰尿酸酯类物质, 是异氰尿酸的含氯衍生物。常温下性质稳定, 溶于水可产生具有杀灭微生物活性的次氯酸。二氯异氰尿酸钠用于饮用水消毒时, 水溶液中分解产生次氯酸、氰尿酸以及氯化消毒副产物。动物试验研究表明, 二氯异氰尿酸钠经口急性毒性较低, 不具有致癌、致畸和遗传毒性。在高剂量给药的大鼠试验中, 可以观察到泌尿系统和心肌病变。

《新版准则》中, 二氯异氰尿酸钠饮水配额确定为 TDI 的 80%, 按成人体重与日饮水量为计, 提出二氯异氰尿酸钠的准基金项目“水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07419-002)”

作者简介: 张振伟(1984-), 男, 研究实习员, 硕士, 从事环境卫生相关工作。

通讯作者: 鄂学礼, E-mail: zhexueli66@sina.com

则值为 50 mg/L , 同时提出氰尿酸准则值为 40 mg/L 。

2.3 N-亚硝基二甲胺 N-亚硝基二甲胺(NDMA)为新增指标。NDMA 是一种氯化消毒副产物。调查表明, 使用氯胺消毒的出厂水中 NDMA 的浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$, 管网水中达到 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。

N-亚硝基二甲胺属于高毒类物质, 具有致畸、致癌、致突变和遗传毒性。IARC 将其列为对实验动物有足够证据的致癌物, 对人类也可能致癌的物质(2A 类)。《新版准则》中确定 N-亚硝基二甲胺的准则值为 0.000 1 mg/L 。

2.4 莠去津及其代谢产物 莠去津为修订指标, 其代谢产物为新增指标。莠去津(又名阿特拉津)是一种在出苗前、后早期使用的除草剂, 主要适用于玉米、高粱、果园和林地等。

莠去津的代谢产物可根据其取代基的不同分为两类。一类是脱烷基代谢产物脱乙基莠去津(DEA)、脱异丙基莠去津(DIA)、二氨基氯三嗪(DACT)。另一类是羟基取代代谢产物羟基莠去津(HA)。莠去津及其代谢产物极性较大, 易溶于水, 存在于地表水和地下水中的浓度一般低于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

生殖毒性研究中发现, 妊娠早期的大鼠暴露莠去津后, 可引起部分或全部胎鼠死亡或被母体再吸收。每天给大鼠 3.65 mg/kg 体重的莠去津, 可观察到促黄体激素的衰减及动情周期的紊乱。有研究显示莠去津没有遗传毒性, 对人也不具有致癌性。IARC 作出结论, 莠去津不能按对人有致癌性来分类(第 3 类)。莠去津的脱烷基代谢产物脱乙基莠去津(DEA)、脱异丙基莠去津(DIA)、二氨基氯三嗪(DACT)的毒性与母体莠去津相似, 但是羟基莠去津(HA)的毒性有所不同, 主要导致肾脏病变。

依据大鼠的生殖毒性研究的最大未观察到有害作用剂量值(NOEL)[1.8 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$]和安全系数(100)推导莠去津及其脱烷基代谢产物的每日允许摄入量(ADI)为 0~0.02 mg/kg 体重。依据大鼠的肾毒性研究的 NOEL 值[1.0 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$]和安全系数(25)推导羟基代谢产物羟基莠去津(HA)的 ADI 为 0~0.04 mg/kg 体重。按成人体重与日饮水量计, 并根据饮水配额占 20% 的 ADI, 建立莠去津及其脱烷基代谢物的准则值为 0.1 mg/L , 羟基莠去津的准则值为 0.2 mg/L 。

2.5 硼 硼为修订指标。对大部分地区而言, 饮用水中硼的浓度都低于 0.5 mg/L 。实验动物经口暴露硼酸或硼砂的短期和长期试验显示, 雄性生殖系统是其一个固定的毒性靶点。通过进食和饮水将硼酸和硼砂给予大鼠、小鼠和犬, 可观察到睾丸的损伤。对大鼠、小鼠和兔的实验可证实它具有发育毒性^[3,4]。一些致突变试验的阴性结果显示硼酸和硼砂不具有遗传毒性^[5,6]。大鼠、小鼠的长期实验表明, 硼酸和硼砂不增加肿瘤的发病率。

《新版准则》将硼的 TDI 修订为 0.17 mg/kg 体重, 将饮水所

占 TDI 的比例从 10% 修订为 40% ,不确定性系数仍为 60 ,推算得出饮用水中硼的准则值为 2.4 mg/L。

2.6 三氯甲烷 三氯甲烷为修订指标 ,是最常见的氯化消毒副产物 ,1979 年 Roe 等 ,2002 年 Yamamoto 等^[7]研究表明三氯甲烷可引起实验动物的肝肾肿瘤 ,但对人的致癌性证据较少。IARC 将三氯甲烷列为对人可能致癌物(2B 类)。大量研究结果显示三氯甲烷不具有遗传毒性^[8,9]。

1979 年 Heywood 等开展了比格犬摄入含三氯甲烷牙膏 7.5 年的试验 ,据此《新版准则》中 通过生理药代动力学(PBPK)模型 ,获得肝囊肿增加 5% 的 95% 可信限的下限值 ,以及不确定性系数 25 ,并将其 TDI 从 13 μg/kg 体重修订为 15 μg/kg 体重 ,饮水所占 TDI 比例从 50% 修订为 75% ,不确定系数也从 1 000 修订为 25 ,最后推算出三氯甲烷的准则值为 0.3 mg/L。

2.7 汞 汞为修订指标。研究表明 ,无论是人还是动物 ,汞的靶器官都是肾脏而不是神经系统。氯化高汞可能会增加某些良性肿瘤发生率 ,且具有弱遗传毒性作用。

《新版准则》认为 ,在淡水和海水的底质中无机汞才会被甲基化 ,在饮用水中几乎所有的汞均为无机二价汞离子(Hg²⁺) ,从饮水摄入有机汞化合物 ,特别是烷基汞化合物的直接风险很小。因此 ,将汞准则值明确为无机汞 ,并对技术参数进行了适当调整 ,将汞准则值从 0.001 mg/L 修订为 0.006 mg/L。

2.8 镍 镍为修订指标。饮用水中镍的浓度一般低于 0.02 mg/L ,从水龙头和水管配件释放镍则可能达到 1 mg/L。

IARC 认为 ,吸入的镍化合物对人致癌(1 类) ,金属镍对人可能致癌(2B 类) 。《新版准则》根据禁食空腹患者经口给药的激发试验获得的观察到镍有害作用最低剂量值(LOAEL) ,得出镍的 TDI 为 12 μg/kg 体重 ,同时将饮水所占的比例增加为 TDI 的 20% ,最后推导出饮用水中镍的准则值是 0.07 mg/L。

2.9 硒 硒是修订指标。硒是人体必需微量元素 ,人体中硒的缺乏和过量均会导致某些疾病。人群主要通过食物摄取 ,即使在某些高硒地区 ,饮水占硒摄入的贡献值也远低于膳食摄入。饮用水中硒的浓度一般不超过 10 μg/L。

因为硒对人体的重要性 ,世界上许多国家和地区都制订了硒的推荐每日摄入量。FAO/WHO 推荐婴儿和儿童硒摄入量为 6~21

μg/d ,青春期男女硒摄入量分别为 30 和 26 μg/d ,成年男女硒摄入量分别为 35 和 26 μg/d ,正常人体硒的最大摄入量为 400 μg/d^[10]。

《新版准则》中以 FAO/WHO 推荐的硒最高摄入量替代了之前的 TDI 值 ,将硒的饮用水所占配额确定为 20% ,并最终推算出硒基于健康的准则值为 0.04 mg/L。由于涉及硒的毒理学和流行病学资料的不确定性 ,该准则值设为暂行。

2.10 三氯乙烯 三氯乙烯为修订指标。其是一种溶剂 ,也是吸入型镇静剂和麻醉剂。三氯乙烯可能直接从废水进入饮用水水源 ,也可能从空气进入水中 ,还有可能在水氯化消毒过程中产生。美国 1976—1977 年的饮用水调查发现 ,113 个城市中有 28 个城市饮用水中检出三氯乙烯的平均质量浓度为 2.1 μg/L。美国地下水水源调查中收集的 158 个水样中有 24% 可检测到三氯乙烯 ,中位值为 1 μg/L。

虽然在动物体外和体内试验表明 ,三氯乙烯只有弱遗传毒性 ,但其代谢产物都具有遗传毒性 ,其中一些可能对人体有致癌作用^[11]。IARC 将三氯乙烯列为对人可能致癌物(2A 类)。

《新版准则》根据三氯乙烯的 TDI 为 1.46 μg/kg 体重 ,种间和种内的不确定系数为 100 ,饮水配比为 50% 的 TDI ,推算得出饮用水中三氯乙烯的准则值为 0.02 mg/L。由于缺少毒理学证据 ,该值定为暂行值。

2.11 铀 铀是修订指标。关于铀对人和实验动物致癌性的资料不充分。对人体而言 ,肾炎是铀主要的化学诱导效应。流行病学研究显示 ,在经饮水暴露铀的情况下 ,随着肾小管功能的改变 ,人体尿液中碱性磷酸酶和 β-微球蛋白的水平也有所变化 ,但都在生理范围以内。有关人体暴露于环境中的铀而导致慢性健康效应的信息尚未见报道。《新版准则》中铀的准则值确定为 0.03 mg/L。

3 讨论

3.1 新增化学指标 新增的 4 项化学指标的大量毒理学研究表明 ,其毒性大 ,且均能在环境、饮水中检测出 ,对人体健康存在潜在危害 ,都是应关注的化学指标。

3.2 修订化学指标 通过长期研究 ,《新版准则》修订了 8 项指标 ,其中 7 项指标准则值放宽 ,1 项指标准则值严格。各指标准则值修订依据主要是技术参数的修订(表 1)。

表 1 修订指标技术参数与准则值的比较

指标	准则值(mg/L)		TDI(μg/kg)		饮水所占配额(%)		不确定系数	
	第三版	第四版	第三版	第四版	第三版	第四版	第三版	第四版
莠去津	0.002	0.1	0.5	20	10	20		100
硼	0.5	2.4	160	170	10	40	60	60
三氯甲烷	0.2	0.3	13	15	50	75	1 000	25
汞	0.001	0.006	5	2	10	10		100
镍	0.02	0.07	5	12	10	20		1 000
硒	0.01	0.04	4	400 ^a	10	20		
铀	0.015	0.3	0.6	60	50		100	10
三氯乙烯	0.07	0.02	23.8	1.46	10	50	3 000	100

注 :每日最大摄入量。

TDI 即每日可耐受摄入量(tolerable daily intake,TDI) ,是指生物体每天所能承受的有害物质的最大摄入量。莠去津、硼、三氯甲烷、汞、镍、铀 6 项指标的 TDI 有所增加 ,三氯乙烯的 TDI 有所减少 ,硒则直接使用了“每日最大摄入量”。

饮水所占配额(allocation to water)是指人体在暴露有害物质过程中 ,归因于饮水部分所占的比例。《新版准则》中 ,除未查

到铀的饮水所占配额 ,汞未做修订以外 ,其余 6 项指标的饮水所占配额均有所增加。

在各实验室相关动物试验中存在试验动物种内和种间的差异、试验环境的差异等诸多不确定因素的影响。因此 ,在将动物试验结果推导至准则值时必须考虑这些影响因素 ,以保证安全性。一般情况下 ,是在动物试验中未观察到有害作用的最

高剂量(或浓度)缩小一定倍数,这一缩小的倍数即为不确定系数(uncertainty factor,UF)。《新版准则》中修订的 8 项指标中,7 项指标的不确定系数有所变更。由于硒使用每日最大摄入量替代了 TDI,没有使用动物试验结果,因此硒的准则值的推导没有使用不确定系数。

4 结论

第四版《饮用水水质准则》新增与修订化学指标的提出,基于大量毒理学研究与环境暴露调查,且各项准则值的各项技术参数基础资料齐全,可供各国,特别是修订我国生活饮用水卫生标准时借鉴。

参考文献:

[1] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality [S]. fourth edition. 2011, Geneva.
 [2] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality [S]. third edition. 2004, Geneva.
 [3] Heindel JJ, Price CJ, Field EA, et al. Developmental toxicity of boric acid in mice and rats [J]. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1992, 18:266-277.
 [4] Price CJ, Strong PL, Marr MC, et al. Developmental toxicity NOAEL and postnatal recovery in rats fed boric acid during gestation [J]. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1996, 32:179-193.
 [5] Landolph JR. Cytotoxicity and negligible genotoxicity of borax and

boraxores to cultured mammalian cells [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 1985, 7:31-43.
 [6] Benson WH, Birge WJ, Wyman DH, et al. Absence of mutagenic activity of sodium borate (borax) and boric acid in the *Salmonella* preincubation test [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1984, 3:209-214.
 [7] Yamamoto S, Kasai T, Matsumoto M, et al. Carcinogenicity and chronic toxicity in rats and mice exposed to chloroform by inhalation [J]. *Journal of Occupational Health*, 2002, 44:283-293.
 [8] Butterworth BE, Templin MV, Constan AA, et al. Long-term mutagenicity studies with chloroform and dimethylnitrosamine in female mice [J]. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 1998, 31:248-256.
 [9] Potter CL, Chang LW, Deangelo AB, et al. Effects of four trihalomethanes on DNA strand breaks, renal hyaline droplet formation and serum testosterone in male F-344 rats [J]. *Cancer Letters*, 1996, 106:235-242.
 [10] World Health Organization, Food and Agricultural Organization of the United Nations. Vitamin and mineral requirements in human nutrition [S]. 2ed. 2004, Rome.
 [11] Chia SE, Ong CN, Tsakok MF, et al. Semen parameters in workers exposed to trichloroethylene [J]. *Reproductive Toxicology*, 1996, 10:295-299.

(收稿日期 2012-03-05)
(本文编辑 杜宇欣)

【 监督监测 】

2009 年天津市津南区餐饮具消毒效果调查

张帆, 柯慧, 薛晴

天津市津南区疾病预防控制中心, 天津 300350

关键词: 公共设施, 餐饮具, 消毒, 卫生调查

中图分类号: R126.4 文献标志码: E 文章编号: 1001-5914(2012)04-0377-01

为了解天津市津南区餐饮具消毒效果, 2009 年 1 至 12 月按照随机抽样的原则对津南区 2009 年中心城区 559 家宾馆、饭店、餐厅、小吃店等饮食单位清洗后待用的各类餐具(汤碗、菜盘、吃碟、茶杯、酒杯)进行采样。营业面积在 300 m² 以上为大型餐厅, 面积在 100~300 m² 为中型餐厅, 营业面积在 100 m² 以下为小型餐厅。物理法消毒的样品必须表面光洁、无油污、无水渍、无异味等; 化学法消毒的样品要求必须无泡沫、无洗消剂味道、无不溶性附着物等。依据 GB/T 14934—1994《食(饮)具消毒卫生标准》中纸片法进行检测并进行评价。

表 1 可见不同规模餐饮单位消毒合格率为 85.42%~91.43%, 差异无统计学意义($P>0.05$), 总合格率为 87.66%。

表 1 天津市津南区不同规模餐饮业餐饮具消毒效果

单位规模	检测户数	合格户数	合格率(%)
小型餐饮业	240	205	85.42
中型餐饮业	184	163	88.59
大型餐饮业	30	26	86.67
企业、学校食堂	105	96	91.43
合计	559	490	87.66

共采集各类餐具 2 795 件, 其中合格 2 591 件, 合格率为 92.70%。汤碗、菜盘、吃碟、茶杯、酒杯的合格率分别为 92.13%

(515/559)、92.49% (517/559)、92.49% (517/559)、93.02% (520/559)、93.38% (522/559)。其中酒杯的合格率最高为 93.38%, 汤碗的合格率最低为 92.13%。不同种类餐(饮)具消毒合格率的差异无统计学意义($\chi^2=0.814$, $P=0.937$)。第一、二、三、四季度餐饮具消毒不合格单位数的构成比分别为 21.74% (15/69)、33.33% (23/69)、28.99% (20/69)、15.94% (11/69)。

在 69 家餐饮具消毒不合格企业中, 存在 1 件不合格餐具的企业有 18 家, 占 26.09%; 存在 2 件不合格餐具的企业有 15 家, 占 21.74%; 存在 3 和 4 件不合格餐具的企业均为 7 家, 占 10.14%; 存在 5 件不合格餐具的企业有 22 家, 占 31.88%。

从整体上来看, 津南区的餐饮业消毒效果不容乐观, 合格率都在 90% 以下。企业、学校食堂的合格率最高, 小型餐饮业的合格率最低。小型餐饮业规模较小, 基本条件和卫生设施不够完善, 管理不严格, 消毒人员流动性大, 卫生意识不强, 相关卫生知识培训较少, 没有掌握相应的消毒知识和消毒技能。应进一步加强各餐饮单位餐饮具消毒的卫生监督, 尤其是小型餐饮企业的卫生管理, 确保餐饮具消毒卫生质量。

(收稿日期 2011-07-20 修回日期 2012-12-30)
(本文编辑 杜宇欣)