

知识介绍

饮用水新型 N-DBPs 类别及毒理学评价

楚文海¹,高乃云¹,Deng Yang²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092;

2. 南佐治亚大学建筑工程管理与土木工程技术有限公司,斯泰茨伯勒 GA 30460 - 8047,美国)

摘要:基于国外最新文献,系统划分了新近发现的饮用水含氮消毒副产物(N-DBPs),包括卤代乙腈(HANs)、亚硝胺(以亚硝基二甲胺为代表,简称NDMA)和卤代硝基甲烷(HNMs)三大类物质。详细归纳了各N-DBPs的毒理性质,并将N-DBPs的慢性细胞毒性、急性遗传毒性以及致癌性与三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等饮用水常见DBPs进行对比,发现HANs和HNMs的慢性细胞毒性以及急性遗传毒性均远高于HAAs,NDMA的致癌性也远高于THMs和HAAs,饮用水N-DBPs亟待进一步研究。最后展望了今后的研究方向。

关键词:饮用水;含氮消毒副产物;毒理学

中图分类号:X131;TU991.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)02-0086-04

Classification and toxicological evaluation of newfound nitrogenous disinfection byproducts(N-DBPs) in drinking water

CHU Wen-hai¹, GAO Nai-yun¹, Deng Yang²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Department of Construction Management and Civil Engineering Technology, Georgia Southern University,

R O. Box 8047, Statesboro, GA 30460-8047, USA)

Abstract: Based on up-to-date research literatures, newfound N-DBPs are classified systematically such as haloacetoneitriles (HANs), nitrosamine and halonitromethanes (HNMs). Toxicological characteristics of N-DBPs are summarized and compared, and the chronic cytotoxicity, acute genotoxicity and carcinogenicity of N-DBPs outclass haloacetic acids (HAAs) and trihalomethane (THMs). Future trends of development in this field are also proposed according to toxicity comparisons.

Key words: drinking water; nitrogenous disinfection byproducts (N-DBPs); toxicology

对饮用水进行消毒始于 19 世纪初,当时使用氯作为消毒剂,它能有效杀灭水中的微生物病原体,是人类健康史上的一大技术突破。但其在改善水质和消除水生疾病的同时,也产生了一系列对人体有害的消毒副产物(DBPs)^[1]。饮用水消毒副产物是指用于饮用水消毒的消毒剂与饮用水中一些天然有机物(NOM)或无机物(溴化物/碘化物)反应生成的化合物。

对饮用水中 DBPs 的研究始于 1974 年,发现用氯作为消毒剂时不仅可引起嗅觉和味觉上的反应,还可产生一类特殊的化合物——三卤甲烷(THMs)^[2]。1976 年美国国家癌症协会研究发现,THMs 对动物具有致癌作用^[3]。1983 年 Christman 首次发现消毒后的饮用水中会产生卤乙酸(HAAs)^[4],

而 HAAs 单位致癌风险远高于 THMs,并广泛存在于氯化消毒后的饮用水中^[5]。各国在对饮用水标准或规定的修订变更中,对饮用水中 THMs 和 HAAs 等 DBPs 浓度的限制越来越严格^[6-7]。为了满足消毒之后水中 THMs、HAAs 等卤代消毒副产物的浓度限定,许多饮用水生产单位不得不更换消毒工艺,将传统的以氯为主的消毒方式替换为以氯胺、臭氧或二氧化氯为主的消毒方式。随着替代消毒剂的单独或联合使用,越来越多的 DBPs 在饮用水中被检测出来,其中以含氮消毒副产物(N-DBPs)最为突出^[8-9]。

由于各种 N-DBPs 最先于国外各大实验室和水厂中发现,对它们的毒理学研究也较早。国内对 N-DBPs 的研究起步较晚,目前研究主要集中在 N-

收稿日期:2008-09-10

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B06);国家高技术研究发展计划(“863”)项目(2004AA649410、2002AA601130);上海市科委 2007 年度“创新行动计划”社会发展领域重点科技项目(072312001)

作者简介:楚文海(1983-),男,博士生;高乃云(1950-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事饮用水水处理理论与技术研究,通讯联系人, tjgaonaiyun@126.com。

DBPs 的形成机理和控制方法上,关于 N-DBPs 毒理学方面的研究鲜见报道。只有明确 N-DBPs 毒理学特征,才能知晓哪些 N-DBPs 对人体健康的危害最大,才能在 N-DBPs 形成机理和控制方法的研究中分清主次。笔者根据国内外相关研究资料,对 N-DBPs 进行归纳分类,介绍对比各类代表性 N-DBPs 的毒理性质,为进一步研究控制 N-DBPs 提供依据。

1 饮用水含氮消毒副产物的分类

目前对 N-DBPs 的研究主要集中在卤代乙腈(HANs)、亚硝胺(其代表为亚硝基二甲胺,简称 NDMA)和卤代硝基甲烷(HNMs) 3 类物质上。

1.1 HANs

作为饮用水 DBPs 被发现的 HANs 共包括 7 种物质^[9]:氯乙腈(CAN)、二氯乙腈(DCAN)、三氯乙腈(TCAN)、溴乙腈(BAN)、二溴乙腈(DBAN)、溴氯乙腈(BCAN)和碘乙腈(IAN),而三溴乙腈(TBAN)和三碘乙腈(TIAN)等 HANs 还未被发现,这可能与消毒剂氧化性和腈类本身特性有关。

1.2 亚硝胺类物质

5 种亚硝胺类物质被确定为饮用水 DBPs^[10],即 N-亚硝基二甲胺(NDMA)、N-亚硝基吡咯烷(NPYR)、N-亚硝基吗啉(NMOR)、N-亚硝基吡啶(NPIP)和 N-亚硝基二苯胺(NDPHA),其中 NDMA 是亚硝胺类消毒副产物的典型代表,是新生 N-DBPs 研究的热点之一。

1.3 HNMs

HNMs 主要包括一氯硝基甲烷(CNM)、二氯硝基甲烷(DCNM)、三氯硝基甲烷(TCNM)、一溴硝基甲烷(BNM)、二溴硝基甲烷(DBM)、三溴硝基甲烷(TBM)、二溴一氯硝基甲烷(DBCNM)、一溴二氯硝基甲烷(BDCNM)和一氯一溴硝基甲烷(CBM) 9 种卤化硝基烷烃^[1,8],其中只有 TCNM 得到较多的研究。

2 饮用水含氮消毒副产物的毒理学特征

应用毒理学实验方法评价化学物质的毒性时,常采用哺乳动物体实验,包括急性、亚急性、亚慢性和慢性毒实验,对于微量或痕量存在的饮用水消毒副产物,还需要进行致畸性、致突变性和致癌性实验研究,从而更为全面地反应其对人体的危害,并为制定饮用水中 DBPs 的最高容许浓度(MAC)提供依据。

2.1 HANs

早期动物生物检测数据表明 THMs 和 HAAs 不仅对生殖系统有影响,而且还有胚胎毒性和致畸作

用,主要表现为多种的生殖损害和发育损害^[11]。然而最新的研究表明 HANs 的细胞毒性远大于 THMs 和 HAAs^[9],20 世纪 80 年代末,体内致畸实验研究 HANs 具有胚胎毒性,并使产期仔鼠存活率下降以及生长发育缓慢;90 年代初,Fu 等应用水螅预筛检实验证明 DCAN 和 TCAN 具有潜在的致畸危害^[12]。2007 年 Mueller 等^[9]采用中国仓鼠卵巢(CHO)细胞实验系统的研究了 7 种 HANs 的慢性细胞毒性和急性遗传毒性实验,研究结果表明,细胞毒性大小依次为:DBAN > IAN ≈ BAN > BCAN > DCAN > CAN > TCAN;遗传毒性大小依次为:IAN > BAN ≈ DBAN > BCAN > CAN > TCAN > DCAN。可以发现,碘代和溴代乙腈的慢性细胞毒性和急性遗传毒性普遍高于氯代乙腈。而目前有关 HANs 控制方法的研究中,主要研究对象为氯代乙腈,碘代和溴代乙腈的研究较少。

2.2 NDMA

由于 NDMA 在亚硝胺类 DBPs 中发现最早,浓度最高,有关亚硝胺类 DBPs 的研究主要集中在 NDMA 上。NDMA 可以导致人体和动物体发生癌变、突变和畸变^[13]。大部分研究的亚硝胺主要来源于食物和工业制品中,特别是啤酒、熏肉、烟草和橡胶制品^[14]。1998 年首次检测到 NDMA 作为 DBPs 存在于饮用水,美国国家环保总局(USEPA)已将其确定为致癌高风险物质,并给定终生饮用含有 0.7 ng/L NDMA 的饮用水(按每人平均体重 70 kg,每人每天饮 2 L 水)所产生的癌症发病率为 10^{-6} ^[15];安大略湖环境与能源部规定 NDMA 的临时最大可接受质量浓度为 9 ng/L^[16];加利福尼亚的卫生部规定饮用水中 NDMA 的质量浓度应低于 10 ng/L^[17]。

2.3 HNMs

除 TCNM 之外,国外对 HNMs 的研究主要局限在毒理学方面。研究表明,HNMs 的动物细胞遗传毒性甚至超过了卤化呋喃酮 MX,HNMs 所包括的 9 种物质都会对胆固醇(CHO)细胞中的 DNA 造成严重的破坏^[18],具有强烈的致突变性^[18]。其慢性细胞毒性和急性遗传毒性的等级次序分别为:DBNM > DBCNM > BNM > TBNM > BDCNM > BCNM > DCNM > CNM > TCNM 和 DBNM > BDCNM > TBNM > TCNM > BNM > DBCNM > BCNM > DCNM > CNM。尤其是 9 种物质中的溴化硝基甲烷类对人体健康的危害更大,已被 USEPA 列入优先控制消毒副产物的最高等级^[1]。

3 毒理学评价

3.1 细胞毒性和遗传毒性

美国伊利诺伊大学的 Plewa 和 Mueller 等^[5,8-9]采用中国仓鼠细胞慢性毒性分析法和单细胞凝胶电泳技术(SCGE),先后对 HAA s、HNMs 和 HANs 的慢性细胞毒性和急性遗传毒性进行了系统研究,研究所得数据可以直接进行对比,DBPs 细胞毒性和遗传毒性对比如图 1 和图 2 所示,其中 $\%C_{1/2}$ 代表造成 50 % 细胞消亡时所需 DBP 的浓度, $-\lg(\%C_{1/2})$ 与慢性细胞毒性正相关;SCGEGP 为 SCGE 测得的遗传潜力,即 SCGE 浓度响应曲线中点对应的 DBP 浓度, $-\lg(SCGEGP)$ 与遗传毒性正相关。

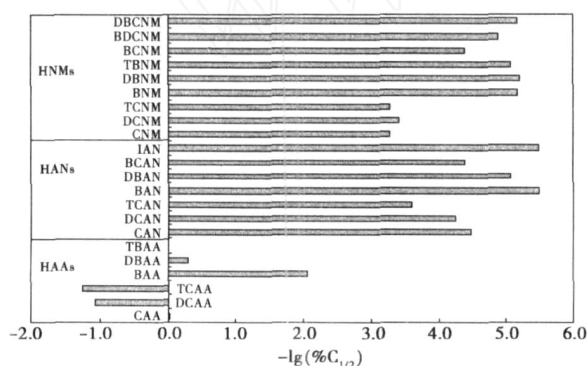


图 1 DBPs 慢性细胞毒性对比

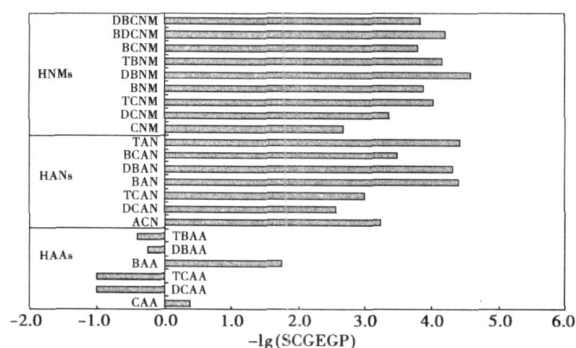


图 2 DBP 急性遗传毒性对比

可以看出, HANs 和 HNMs 的慢性细胞毒性和急性遗传毒性都远远大于 HAAs, 并且溴代、碘代 HANs 和 HNMs 的慢性细胞毒性和急性遗传毒性都高于其对应的氯代 HANs 和 HNMs。在含有相同卤素的情况下, 带有卤素原子最少的 HANs 和 HAAs, 其慢性细胞毒性和急性遗传毒性反而最大; 而 HNMs 则没有明显的区别, 这可能与细胞受到 DBPs 刺激所产生的氧化应急机制有关。

3.2 致癌风险

DBPs 的致癌风险 = 该 DBPs 的单位致癌风险数据 $\times$ 该 DBPs 的浓度^[5]。饮用水中 THMs 和 HAAs 的单位致癌风险是指人终生饮用含有 $1 \mu\text{g/L}$ THMs 或 HAAs 的饮用水(按每人平均体重 70 kg , 每人每天饮 2 L 水)所产生的癌症发病率, THMs、HAAs 和 NDMA 的单位致癌风险如表 1 所示^[7,10,19]。饮用水 N -DBPs 中, 以 NDMA 的致癌性最突出, 有关研究对国外某城市配水系统中 NDMA 的含量进行了较为全面的调查, 结果显示 NDMA 的质量浓度为 $67 \sim 180 \text{ ng/L}$ ^[14], 取其质量浓度最小值 $0.067 \mu\text{g/L}$ 计算 NDMA 的致癌风险。THMs 和 HAAs 的浓度取自美国对 12 家典型给水厂 DBPs 调查数据^[20], THMs、HAAs 和 NDMA 的致癌风险如表 1 所示。

表 1 THMs、HAAs 和 NDMA 致癌风险 10^{-6}

DBPs	化合物	质量 浓度/ μg L ⁻¹	单个物 质致癌 风险	单个物 种致癌 风险	总致癌 风险	总致癌 风险
THM4	CHCl ₃	0.056	15.70	0.88	5.3	168.5
	CHCl ₂ Br	0.35	12.25	4.29		
	CHClBr ₂	ND ^a	6.55	0		
	CHBr ₃	0.10	1.51	0.15		
HAA5	MCAA	ND	1.21	0	67.5	
	DCAA	2.6	13.48	35.05		
	TCAA	5.5	5.90	32.45		
	MBAA	ND	0.48	0		
	DBAA	ND	3.17	0		
亚硝胺	NDMA	1428.57	0.067	95.7	—	

注: ND = 未检出; 1428.57 是将每天饮用 0.7 ng/L 饮用水换算成饮用 $1 \mu\text{g/L}$ 时所得值。

由表 1 可以看出, NDMA 的致癌风险 (95.71×10^{-6}) 明显大于 THMs (5.32×10^{-6}) 和 HAAs (67.55×10^{-6}), 那么在评价 DBPs 总致癌风险时, 有必要加入 NDMA 这个指标, 即 DBPs 总致癌风险 $\approx$ THMs 致癌风险 + HAAs 致癌风险 + NDMA 致癌风险。

4 结语与展望

(1) N -DBPs 在饮用水中的浓度相对 THMs 和 HAAs 较低, 但在低含量下 N -DBPs 对人体产生的危害同样很大。HANs 和 HNMs 的慢性细胞毒性以及急性遗传毒性均远高于 HAAs。NDMA 的致癌性也远高于 THMs 和 HAAs, 在评价饮用水 DBPs 致癌风险时, 应将 NDMA 纳入致癌风险评价指标当中, 即 DBPs 总致癌风险 $\approx$ THMs 致癌风险 + HAAs

致癌风险 + NDMA 致癌风险。

(2) 有关氯代 DBPs 的研究相对溴代和碘代 DBPs 较多,但溴代和碘代 DBPs 的毒性普遍高于氯代 DBPs,因此,应加强溴代和碘代 DBPs 分布规律及影响因素的研究。

(3) THMs、HAA5 以及少量 N-DBPs 已被纳入各国饮用水水质标准或管理规范,并得到较为系统地研究,但多数新生 N-DBPs 存在大量研究空白,应加强 N-DBPs 的分析检测技术,提高 N-DBPs 的检测精度和准确度,根据不同水源水质状况,确定影响 N-DBPs 形成的因素及影响程度,查明 N-DBPs 的主要形成路径,探明 N-DBPs 的生成机理,提出 N-DBPs 的最优控制方法。

参考文献

- [1] 楚文海,高乃云. 饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展[J]. 给水排水,2008,37(7):32-36.
- [2] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Water Treat Exam,1974,23:234.
- [3] Division of Cancer Cause and Prevention. Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform, Carcinogenesis Program[R]. Bethesda,1976.
- [4] Christman R F, Norwood D L, Millington G S. Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination[J]. Environ Sci Technol,1983,17:625-628.
- [5] Plewa M J, Kargalioglu Y, Vanker D, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products[J]. Environ Mol Mutagen,2002,40:134-142.
- [6] 李伟英,李富胜,高乃云,等. 日本最新饮用水水质标准及相关管理[J]. 中国给水排水,2004,20(5):104-106.
- [7] U S Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule[S]. 2006.
- [8] Plewa M J, Wagner E D, Jazwierska P, et al. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: Chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity[J]. Environ Sci Technol,2004,38(1):62-68.
- [9] Mueller M G, Wagner E D. "Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic?"[J]. Environ Sci Technol,2007,41(2):645-651.
- [10] Zhao Y Y, Boyd J, Hrudey S E, et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environ Sci Technol,2006,40:7636-7641.
- [11] Smith M K, Randall J L, Read E J, et al. Teratogenic activity of trichloroacetic acid in the rat[J]. Teratology,1989,40(5):445-451.
- [12] Fu L J, Johnson E M, Newman L M. Prediction of the developmental toxicity hazard potential of halogenated drinking water disinfection by-products tested by the in vitro hydra assay[J]. Regul Toxicol Pharmacol,1990,11(3):213-219.
- [13] Mitch W A. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review[J]. Environment Engineering,2003,36:389-404.
- [14] Charrois J W, Arend M W, Froese K L, et al. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization[J]. Environ Sci Technol,2004,38:4835-4841.
- [15] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Integrated Risk Information System; Office of Research and Development (ORD), National Center for Environmental Assessment[DB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>.
- [16] Government of Ontario. Safe Drinking Water Act 2002. Ontario Regulation 169/03, Schedule 2[DB/OL]. <http://www.ene.gov.on.ca/environment/water/sdwa/legislation.htm>.
- [17] California Department of Health Services. NDMA in California Drinking Water; March 15, 2002[DB/OL]. <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwen/chemicals/NDMA/history.htm>.
- [18] Kundu B, Richardson S D, Swartz P D. Mutagenicity in Salmonella of halonitromethanes: A recently recognized class of disinfection by-products in drinking water[J]. Mutation Research,2004,562(1/2):39-65.
- [19] 张晓健,李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数: 卤乙酸[J]. 给水排水,2000,26(8):1-6.
- [20] Richardson S D. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry,2003,22(10):666-684. ■

Emerson 赢得了为 Basin 电力公司的新 Dry Fork 发电站提供自动化解决方案的合同

艾默生过程管理日前宣布,该公司获得了来自 Basin 电力公司的数字自动化 Dry Fork 发电站合同。建造这个新的 385-MW 燃煤发电厂是为了满足合作社社员不断增长的电力需求。Dry Fork 位于怀俄明州的 Gillette,预计在 2011 年开始运营。

艾默生的综合 PlantWeb[®] 解决方案包括安装 Ovation[®] 专家控制系统,该系统将监视和控制工厂的主锅炉和辅助锅炉,还将监控燃烧器管理系统、空气质量控制系统和工厂内部各流程间的平衡。Ovation 系统也将执行数据采集,包括事件采集顺序。使用艾默生的 Ovation 系统合并 230 Foundation[™] 现场总线段(代表 1 100 个设备)和 106 Profibus 段(代表 1 000 个 Profibus-DP 设备),新工厂将大量使用数字化现场总线技术。总的来说,Ovation 系统将管理超过 4 600 个硬 I/O 点。

另外,艾默生将提供 AMS[®] Suite 预测维护软件,简化设备配置和调试。AMS 设备管理器同时还提供仪器、阀门诊断和所有现场设备维护信息自动文档的联机访问,所有这些都是为了使电站运行和维护更加高效。

Dry Fork 也将利用艾默生的 SmartProcess[®] 燃烧优化技术。SmartProcess 优化技术通过整合模糊逻辑、高级分析和模型预测控制,提供适应性改善解决方案,帮助电站优化设备性能,以便符合排放标准,更准确地控制温度,以及提高效率和整体持续运营性能。

作为其综合自动化和控制解决方案,艾默生也将提供高保真 Scenario[®] 仿真系统。高保真仿真系统利用与电站相同的控制逻辑进行配置,提供模拟的培训和工程分析环境。除了训练 Dry Fork 操作员使用新的 Ovation 系统,艾默生的仿真解决方案也将用于测试和验证控制逻辑,以及在电站并网供电前检查设备。

“能再次获得 Basin 电力公司的信任,我们很欣慰,”艾默生公用事业部总裁 Bob Yeager 说,“我们非常高兴能够提供一套完整的自动化和控制解决方案,不仅包括我们的 Ovation 控制系统,还包括最新的预测维护、模拟、优化和数字现场总线技术。通过无缝集成这些互补解决方案,Basin 电力公司可以预期 Dry Fork 获得更顺畅的调试和启动,还可提高电站的可用性、可靠性和长期性能。”(马)