

基于健康风险评价的再生水间接补充饮用水 雌激素标准制定方法

吴乾元¹, 邵一如¹, 孙艳², 胡洪营^{1,2*}

(1. 清华大学深圳研究生院深圳市环境微生物利用与安全控制重点实验室, 深圳 518055; 2. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室、国家环境保护环境微生物利用与安全控制重点实验室, 北京 100084)

摘要: 再生水间接补充饮用水是城镇污水再生利用的潜在重要途径, 但国内外缺乏相关水质标准及其指定方法。本文针对再生水经河流补给湖库型水源地的典型场景, 基于健康风险评价模型, 根据雌激素的剂量效应关系、雌激素在水体、饮用水处理过程中的去除规律以及再生水占水源水比例, 建立了再生水雌激素标准限值的制定方法。

关键词: 健康风险 再生水 无计划间接补充 饮用水 雌激素 标准制定

前言

城镇污水再生利用是解决我国水资源短缺的重要途径, 再生水补充饮用水是一种具有发展前景的再生水利用方式。再生水补充饮用水包括直接补充、无计划间接补充和有计划间接补充 3 种利用方式(杨扬等, 2012), 其中无计划间接补充饮用水在国内外普遍存在, 其是指上游城市向河流、湖库中排放再生水, 下游城市从含有再生水的河流、湖库中取水作为饮用水源。处理不当的再生水中可能存在一些微量的有毒有害污染物、重金属和病原微生物, 随着再生水进入饮用水中, 并通过摄入途径进入人体, 从而引发潜在健康风险(杨扬等, 2012)。

环境雌激素由于其对生物的内分泌干扰性及在世界各地饮用水中的频繁检出, 成为学者们关注的重点(Błażej K, et al, 2008; Benoit R, et al, 2012; Ian R. F, et al, 2006)。环境雌激素种类繁多, 其中类固醇类雌激素和酚类雌激素在水体中的最为普遍, 这两类物质在生物毒性实验中都对生物生殖和发育系统产生不良影响(WHO, 2000; US EPA, 2013; EU, 2002; Akira H, et al, 2001)。同时, 类固醇类雌激素和双酚 A 在小鼠实验中, 表现出了引起一些器官肿瘤发生率上升的效应(WHO, 2000; 任东升等, 2012)。因此, 评价和控制环境雌激素等污染物是保证再生水补充饮用水安全的必要措施。

我国在 2002~2007 年期间颁布了再生水回用于市政杂用、景观环境、地下水回灌、工业用水和农业灌溉等一系列水质标准, 但是尚未制定再生水补充饮用水相关的标准, 无法对现有再生水补充饮用水, 特别是再生水无计划间接补充饮用水的行为进行监管。因此, 亟需制定再生水补充饮用水的水质标准。

近年来，基于风险评价来制定再生水水质标准的方法被各国学者广泛使用普遍（Shuval H,et al,1997; David W Y, 2000; 陈敏建等，2007）。本文基于再生水补充饮用水的雌激素健康风险定量评价，建立了再生水雌激素限值的制定方法，为完善我国再生水补充饮用水水质标准提供参考。

1 再生水中雌激素标准的制定方法

1.1 再生水无计划间接补充饮用水场景设定

图 1 为再生水无计划间接补充饮用水示意图。雌激素浓度为 C_R 的再生水排入湖库型水源地上游河流中，使得河水中的雌激素浓度由 C_0 变为 C_0+C_{0R} ， C_{0R} 为再生水补给引起的污染物浓度变化。雌激素在河流输配和湖库储存、饮用水处理过程中被降解去除，使得饮用水中雌激素浓度为 $C_e + C_{eR}$ ，其中 C_{eR} 为再生水补给引起的饮用水雌激素浓度变化值。

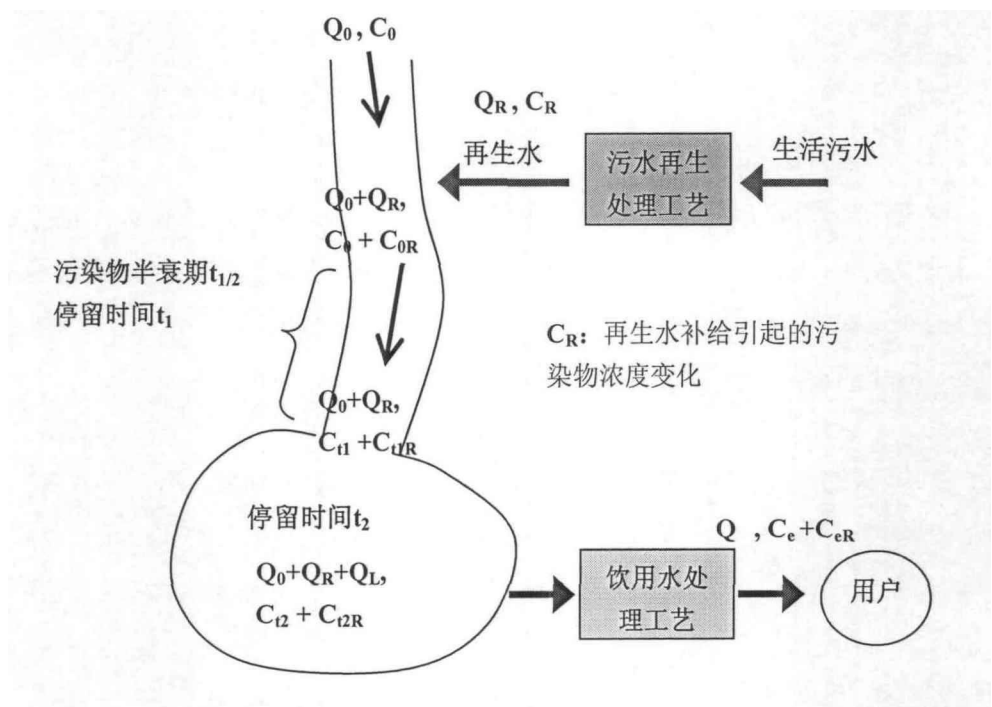


图 1 再生水无计划间接补充饮用水示意图

1.2 再生水雌激素标准的制定方法

基于健康风险评价的再生水水质标准的制定就是要从可接受的健康风险水平出发，按照健康风险评价方法推算再生水中可接受的污染物浓度限值。再生水雌激素标准的制定基本步骤如图 2 所示。由于再生水中的污染物在补充饮用水的过程中浓度会发生变化，因此推导污染物浓度限值过程中，需要考虑污染物在自然水体和饮用水处理工艺的降解和迁移转化。

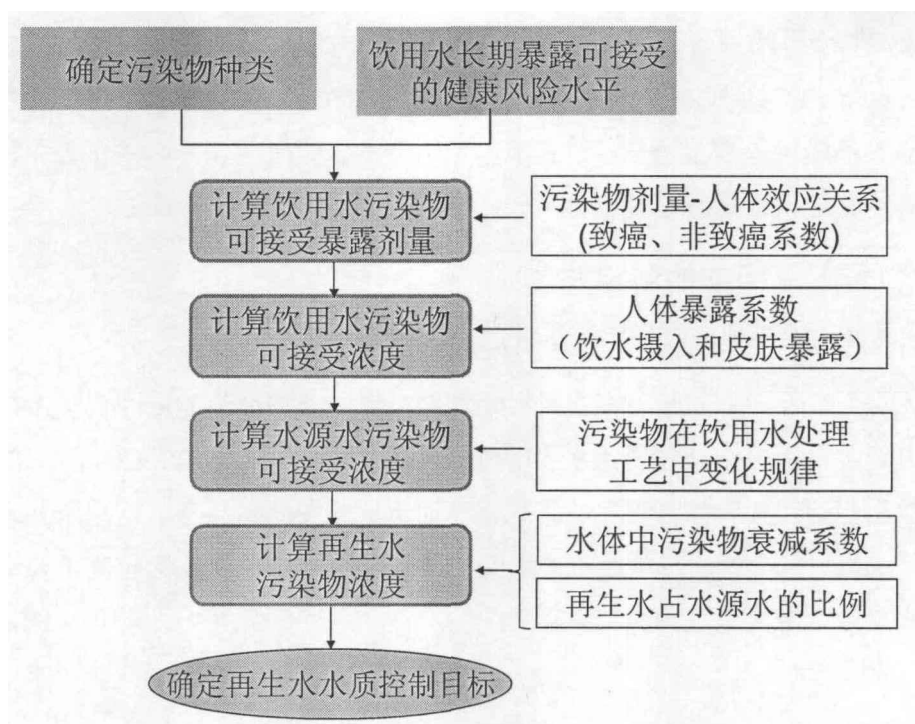


图 2 基于健康风险评价的再生水雌激素标准制定步骤

1.2.1 长期暴露可接受的健康风险水平

健康风险评价分为致癌和非致癌两类。虽然雌酮、雌二醇和双酚 A 都提高小鼠肿瘤发生率 (WHO, 2000; 任东升等, 2012), 但是 WHO 和 U.S.EPA 尚未给出这些污染物的致癌强度系数。因此, 本文基于雌激素对人体的非致癌风险推导水质控制目标。其中, 非致癌风险一般采用风险商 (Hazard Quotient) 来表示:

$$HQ = CDI / (RfD \text{ 或 } ADI) \quad (1)$$

式中, HQ 为人体暴露于某污染物的风险商, $HQ \geq 1$ 时表示有风险, $HQ < 1$ 时表示风险较小; CDI 为污染物的长期日摄取量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; RfD 为污染物的非致癌参考剂量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, RfD 可以通过 U.S.EPA 网站查询; ADI 为污染物日容许摄入量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

因此, 风险商 1 为雌激素是否会对人体健康产生风险的分水岭。本文将再生水导致饮用水的风险商为 1 时, 雌激素在再生水中的浓度设为再生水雌激素的限值。

1.2.2 饮用水中污染物可接受浓度确定

计算人体对水中污染物的摄入量, 主要考虑饮用水摄入和洗浴接触两种暴露途径。在计算人体通过饮用和洗浴对污染物的摄取量时, 发现在暴露于相同浓度水平的污染物时, 人体通过饮水摄取的污染物量通常是人体通过洗浴摄取污染物 105~106 倍, 这主要由于雌激素等污染物的皮肤渗透系数较小。因此本文考虑通过饮水摄取的污染物的量, 洗浴摄取污染物的量忽略不计。饮用水摄取污染物计算公

式见式(2)（段小丽，2012）。

$$CDI = C_w \times IR \times EF \times ED / (BW \times AT) \tag{2}$$

式中，CDI 为长期日摄入量， $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ； C_w 为水中污染物浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)；IR 为日饮用水量 (L/d)；EF 为暴露频率 (d/a)；ED 为暴露时长(a)； BW 为平均体重(kg)；FE 为洗澡频率($\text{次}/\text{d}$)； AT 为平均暴露时间(d)。

将式（1）带入式（2），可以得出饮用水中雌激素浓度的计算公式为：

$$C_{i2} + C_{i2R} = C_w = \frac{HQ \times (RfD \text{或} ADI) \times (BW \times AT)}{IR \times EF \times ED} \tag{3}$$

式中， $C_{i2}+C_{i2R}$ 为水源水中的雌激素浓度。

表 2 列出 6 种常见雌激素的 RfD 或 ADI。表 3 为计算人体通过饮水和洗浴暴露于污染物中的相关参数值，数据来源于 U.S.EPA（US EPA,1989）和中国卫生部推荐值（卫生部，2008）。

表 2 雌激素的非致癌参考剂量（ RfD ）和日容许摄入量（ ADI ）

污染物	$RfD \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$	$ADI \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$
雌酮(E1)	—	$8.67 \times 10^{-7}[16]$
雌二醇(E2)	—	$5 \times 10^{-5}[5]$
17 α -乙炔基雌二醇(EE2)	—	$4.3 \times 10^{-8}[16]$
双酚 A(BPA)	$0.05[5]$	—
壬基酚(NP)	—	$0.15[16]$
辛基酚(OP)	—	$0.015[16]$

表 3 人体暴露参数取值

$IR \text{ (L/d)}$	$ED \text{ (a)}$	$BW \text{ (kg)}$	$AT \text{ (d)}$	$EF \text{ (d/a)}$
$2[27]$	$74[28]$	$57.3[28]$	27010	365

1.2.3 水源水中污染物可接受浓度确定

由饮用水中雌激素浓度计算水源水中雌激素的浓度时，应考虑饮用水处理工艺对雌激素去除特性。根据图 1，可以获得计算公式（4）。

$$(C_{i2} + C_{i2R}) = \frac{(C_e + C_{eR})}{(1-r)} \tag{4}$$

式中： $C_e + C_{eR}$ 为饮用水中的雌激素浓度， $C_{t2} + C_{t2R}$ 为水源水中的雌激素浓度， r 为饮用水工艺对雌激素的去除率。

由于我国大部分饮用水处理厂仍采用混凝-过滤-消毒的传统工艺(Westerhoff P, et al, 2005; 邵晓玲等, 2008; 李青松等, 2011; 郑永红, 2010; 邵兵等, 2002)，只有少部分处理厂采用先进的臭氧-活性炭工艺。因此，本研究选取常见的混凝-过滤-消毒工艺作为研究对象。

1.2.4 再生水中污染物可接受浓度确定

本文主要研究溶解态雌激素在水中的浓度分布和健康风险，因此不考虑底泥吸附的颗粒态雌激素的量。根据文献(Zhang Y Z, et al, 2009)，雌激素在水体中的衰减符合一级动力学方程。污染物在河流中的衰减可视为平推流式反应器、在湖库中的衰减可视为完全混合流反应器。雌激素在再生水中浓度的计算公式为：

$$C_R = \frac{\left(\frac{(C_{t2} + C_{t2R}) \times (1 + k \cdot t_2)}{e^{-k \cdot t_1}} (Q_0 + Q_R) - Q_0 C_0 \right)}{Q_R} \quad (5)$$

式中： Q_R 、 C_R 分别为再生水的流量和雌激素浓度， $C_{t2} + C_{t2R}$ 为水源水中的雌激素浓度， Q_0 、 C_0 分别为上游河水的流量和雌激素浓度， k 为降解系数， t_1 为雌激素在河流中的停留时间， t_2 为雌激素在湖库中的停留时间。

假设上游来水中雌激素浓度 C_0 为 0，再生水在水源水中所占比例为 p ，

$$p = \frac{Q_R}{Q_0 + Q_R} \quad (6)$$

，带入公式(5)，则雌激素在再生水中浓度的计算公式转化为：

$$C_R = \frac{(C_{t2} + C_{t2R}) \times (1 + k \cdot t_2)}{e^{-k \cdot t_1} \cdot p} \quad (6)$$

最后根据再生水中雌激素的浓度，可以确定再生水雌激素控制目标。

2 再生水无计划间接补充饮用水雌激素标准的确定

以再生水间接补充饮用水的典型场景为例：再生水从污水处理厂排水口进入河流，混合后随河流进入湖库，再经饮用水处理工艺处理后被人体摄入。标准确定过程中假设如下：

(1) 健康风险只考虑雌激素的非致癌风险。非致癌风险商取值为 1 时，对应的雌激素在再生水中的浓度为标准规定浓度限值。

(2) 饮用水处理厂采用我国最常用的混凝—沉淀-过滤-氯消毒工艺。饮用水工艺对 6 种雌激素的去除率选用现有文献(Westerhoff P, et al, 2005; 邵晓玲等, 2008;

李青松等, 2011; 郑永红, 2010; 邵兵等, 2002) 报道去除率分布的最小值。

(3) 为反映在最不利情况下雌激素风险, 雌激素在河流和湖库中的衰减系数选取表 2 中的最小值。

(4) 参考我国东部地区湖泊换水周期, 雌激素在湖库中停留时间选定为 3d、10d、30d。

(5) 假设再生水排水口距离水源地的距离为 20km, 水流速度为 0.5m/s, 则雌激素在河流中的水力停留时间为 0.46d。

(6) 再生水占饮用水的比例设定为 2%、5%、10%和 50%, 此设定参考美国再生水补充饮用水的比例 (Loraine G A, et al, 2006; Swayne M D, et al,1980) 和人们能接受的范围。

表 2 类固醇类雌激素和酚类雌激素在河水中的半衰期

	河水中半衰期(d)	降解系数 $k(d^{-1})$	参考文献
雌酮(E1)	2.0-3.0	0.231-0.347	Ying G G,et al,2002
雌二醇(E2)	2.0-3.0	0.231-0.347	Ying G G,et al,2002
17 α -乙炔基雌二醇 (EE2)	4.0-6.0	0.116-0.173	Ying G G,et al,2002
双酚 A(BPA)	3.0-6.0	0.116-0.231	Gary M K,et al, 2001
壬基酚(NP)	1.6	0.433	Zhang Y Z,et al,2009
辛基酚(OP)	2.4	0.289	Zhang Y Z,et al,2009

基于假设 (1) 和 (2), 可以得到在可接受非致癌风险范围内, 水源水中雌激素的浓度分布及雌激素非致癌风险标准值, 如图 3 所示。随着风险商的增大, 水源水中雌激素也随之增大。6 种雌激素中, 壬基酚 (NP)、双酚 A (BPA) 和辛基酚 (OP) 在饮用水中可接受的浓度较高。风险商为 1 时, NP 和 BPA 的浓度可以达到 103 μ g/L (即 mg/L 水平) 以上, 远高于文献报道饮用水中这 3 种雌激素的浓度 (Westerhoff P, et al, 2005; 邵晓玲等, 2008; 李青松等, 2011; 郑永红, 2010)。雌酮(E1)、雌二醇(E2)和乙炔基雌二醇(EE2)在饮用水中的可接受浓度较低。风险商为 1 时, E2 在饮用水中的浓度刚刚达到 1 μ g/L, E1 的浓度为 10-2 μ g/L, EE2 的浓度只有 1.4 $\times$ 10-3 μ g/L (即在 ng/L 浓度水平), 这与文献报道 (Westerhoff P, et al, 2005; 邵晓玲等, 2008; 李青松等, 2011; 郑永红, 2010) 饮用水、水源水中 EE2 的浓度在相同浓度水平。说明饮用水、水源水中 EE2 对人体健康的潜在风险值得关注。

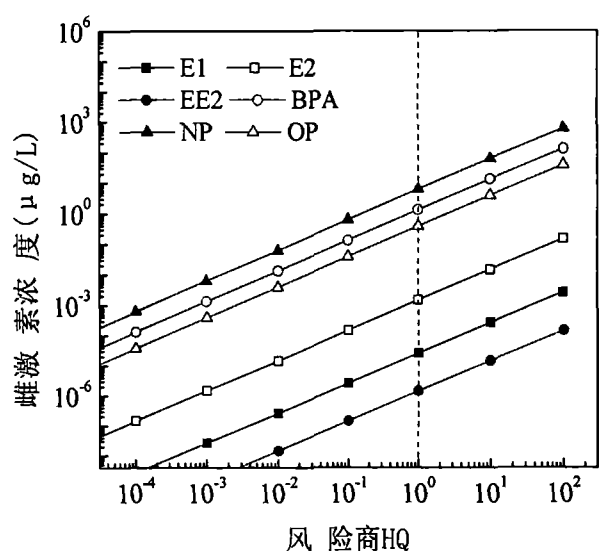


图 3 水源水中雌激素浓度与非致癌风险商的关系

基于假设 (1) ~ (6), 可以计算出在可接受非致癌风险范围内, 再生水中雌激素的浓度水平, 首先考虑最不利条件下, 雌激素在湖泊或水库中停留时间只有 3d 的情况。图 5 表明, 再生水在水源水中所占比例为 2%~50%, 风险商为 1 时, BPA 和 NP 在再生水中的浓度限值都在 103mg/L 以上, OP 在再生水中的浓度限值超过 102mg/L, E1 的浓度限值在 10-1μg/L~100μg/L, E2 的浓度限值达到 100μg/L~102μg/L, 都高于文献报道再生水中这 5 种雌激素的浓度水平 (孙艳等, 2012)。因此, 可认为再生水无计划间接补充饮用水时, 这 5 种雌激素不会对人体健康造成风险。

EE2 在再生水中浓度分布在 10-4μg/L~10-2μg/L, 当再生水在水源水中的所占比例达到 50%时, EE2 的浓度限值为 4×10-3μg/L。部分再生水 EE2 浓度高于该限值 (孙艳等, 2012), 因此当再生水占水源水比例达到 50%时, EE2 会对人体健康产生风险, 需要特别关注。

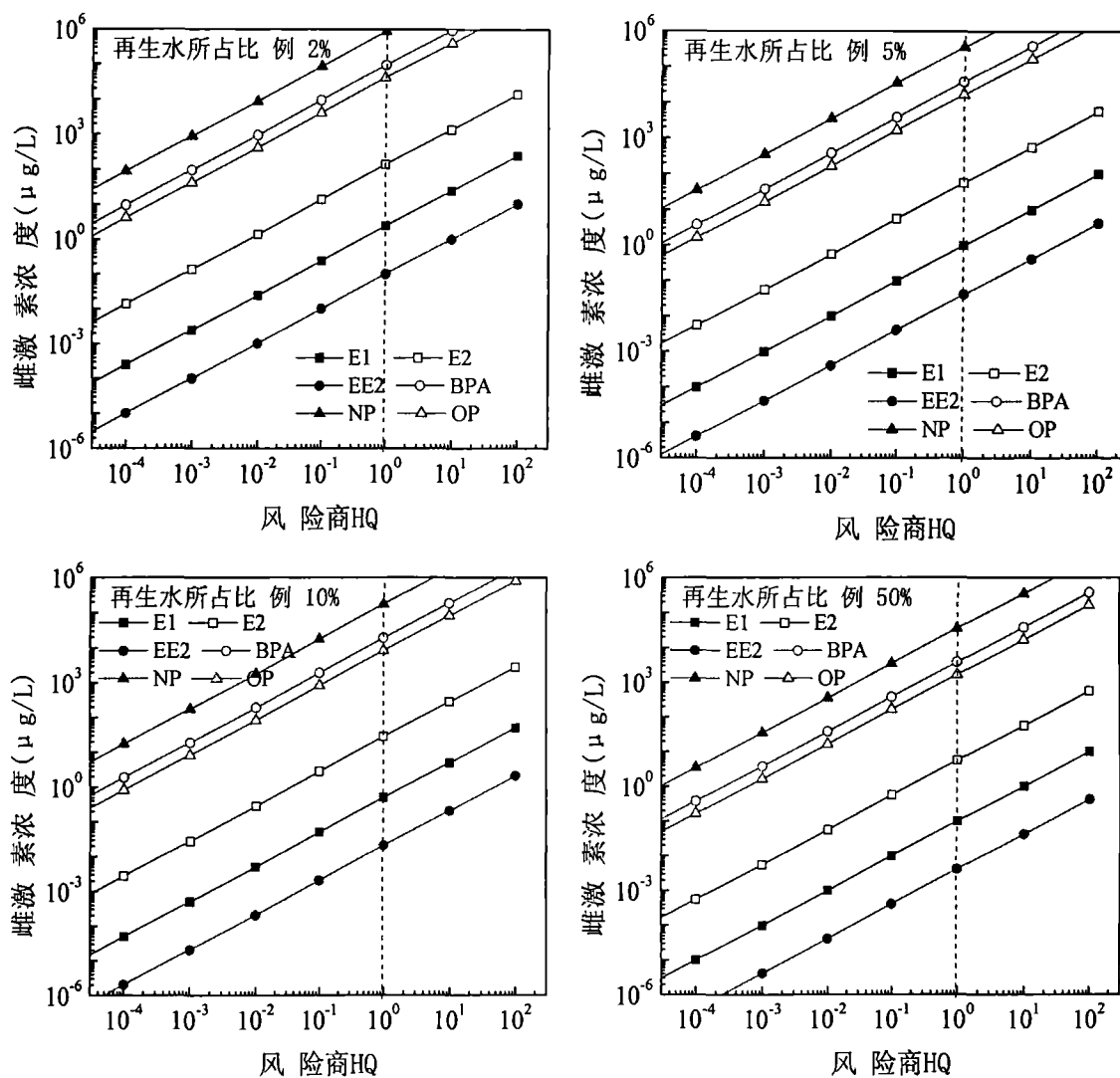


图 4 再生水间接饮用时雌激素浓度与风险商的关系(再生水占水源水比例为 2%、5%、10%和 50%;

湖库停留时间为 3d)

图 5 为再生水在湖库中停留时间延长至 10d 和 30d 时, EE2 的限值浓度与风险商之间的关系图。当再生水在湖库中的停留时间为 10d 时, EE2 的非致癌风险商为 1、再生水占水源水比例为 50%时所对应的浓度限值为 6 ng/L。

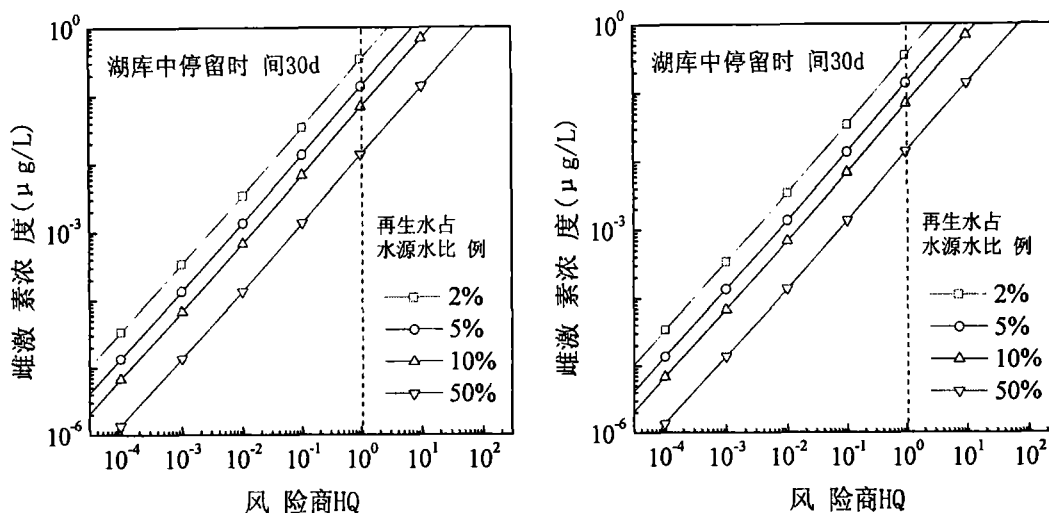


图 5 不同再生水比例停留时间 EE2 浓度限值与风险商的关系

3 结果与展望

再生水补充饮用水过程中污染物对人体健康的风险尚处于起步阶段。因此在制定再生水补充饮用水水质标准上，缺少基础数据和科学依据。本文针对缺乏再生水补充饮用水相关水质标准的问题，建立了基于健康风险评价模型的再生水雌激素标准限值推导方法，并运用该方法计算出再生水无计划间接补充饮用水的典型情况下 6 种频繁检出的雌激素在再生水中的浓度限值。

饮用水安全与人体健康紧密相关，因此在制定再生水补充饮用水水质标准时，基于健康风险评价结果是非常必要的。今后需要对这些基于健康风险评价结果建立的标准限值进行考察与验证，达到兼顾我国环境质量和经济发展的目的。

参考文献:

- [1] 杨扬,胡洪营,陆韵,吴乾元,时孝磊.再生水补充饮用水的水质要求及处理工艺发展趋势[J].给水排水,2012,38(10):119-122.
- [2] Błazej K, Jacek N. Environmental Fate of Endocrine Disrupting Compounds—Analytical Problems and Challenges, Critical Reviews in Analytical Chemistry[J],2008, 38(4):242-258.
- [3] Benoit R, Wissem M, Aziza I H H, Ines Z, Sandrine B, Aghleb B, Olivier T. Endocrine disrupting chemicals and Human health risk assessment: A critical review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology[J], 2012, DOI:10.1080/10643389.2012.672076.
- [4] Ian R. F, Heather F. C, Michael R. M, Geetha R. Endocrine Disrupting Compounds: A Review of Their Challenge to Sustainable and Safe Water Supply and Water Reuse[J]. Environmental Toxicology,2006, 21: 181-191.
- [5] Toxicological Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food. WHO Food Additive Series: 43. Estradiol-17β, Progesterone, and Testosterone. Geneva:World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.2000.Available: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v43jec01.htm>
- [6] <http://www.epa.gov/iris/subst/0356.htm>
- [7] European Chemicals Bureau. European Union Risk Assessment Report: 4-N Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol [R]. United Kingdom,European Commission Joint Research Centre,2002.
- [8] Akira H, Makoto E. Effects of 4-tert-octylphenol on initiation and maintenance of pregnancy following oral administration during early pregnancy in rats[J]. Toxicology Letters,2001,119, 79-84.

- [9]任东升,周志俊.双酚 A 生殖与发育毒性的研究现状[J].环境与职业医学,2012,29(11):722-726.
- [10] Shuval H , Lampert Y , Fattal B. Development of a risk assessment approach for evaluating wastewater reuse standards for agriculture. *Water Science Technol* , 1997 , 35 (11-12) : 15-20
- [11] David W Y , Lauren W C. Pat hogen standards for reclaimed water . *Water Environment Research* , 2000 , 12 (1) : 58-61
- [12] 陈敏建,陈炼钢,丰华丽. 基于健康风险评价的饮用水水质安全管理[J].中国水利,2007(7):12-15.
- [13]段小丽.暴露参数的研究方法及其在环境健康风险评价中的应用[M].北京:科学出版社,2012.
- [14]U.S.EPA,Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual(Part A)[R.EPA/540/1-89/002,Washington DC:Office of Emergency and Remedial Response.U.S.EPA,1989.
- [15] <http://www.moh.gov.cn/publicfiles/business/htmlfiles/zwgkzt/ptjnj/year2008/8.htm>
- [16] EPHC.Australian Guidelines for Water Recycling : Managing Health and Environmental Risks (Phase 2): Augmentation of Drinking Water Supplies.Adelaide, South Australia: Australian Health Ministers' Conference, Natural Resource Management Ministerial Council, Environment Protection and Heritage Council (EPHC),2008.
- [17] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, Wert E. Fate of Endocrine-Disruptor Pharmaceutial, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes[J].*Environmental Science and Technology*,2005, 39:6649-6663.
- [18]邵晓玲,马军,文刚.松花江流域某自来水厂中内分泌干扰物的调查[J].环境科学,2008,29(10):2723-2728.
- [19] 李青松,高乃云,马晓雁,蒋增辉.南方某水厂处理工艺过程中甾体雌激素的变化规律[J].四川环境,2011,30 (3) :1-4.
- [20] 郑永红.淮南市平山头水厂中分泌干扰物的去除特征研究[D].安徽理工大学,淮南,2010
- [21] 邵兵,胡建英,杨敏.重庆流域嘉陵江和长江水环境中壬基酚污染状况调查[J].环境科学学报,2002,22 (1) :12-16.
- [22]Zhang Y Z, Tang C Y, Song X F, Li F D.Behavior and fate of alkylphenols in surface water of the Jialu River, Henan Province, China. *Chemosphere*,2009,77:559-565.
- [23]Loraine G A, Pettigrove M E. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern california.*Environmental Science and Technology*,2006,40:687-695.
- [24]Swayne M D, Boone G H, Bauer D,Lee J S.Wastewater in Receiving Waters at Water Supply Abstraction Points[R].U.S. Environmental Protection Agency,Washington,D.C.,1980.
- [25] Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment[J]. *Environment International*, 2002,28 545-551.
- [26] Gary M K, Stanley J G, Robert J W, Patrick A G, Dan A M. Biodegradation of Bisphenol A in aquatic environments:river die-away[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*,2001,20 (12):2725-2735.
- [27] 孙艳,黄璜,胡洪营,李轶.污水处理厂出水中雌激素活性物质浓度与生态风险水平[J].环境科学研究,2012,23(12):1488-1493.

项目来源: 环境保护公益性行业科研专项(201109015)、国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2013AA065205)

通讯作者: 胡洪营, hyhu@tsinghua.edu.cn