

北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价

高继军^{1,2}, 张力平², 黄圣彪¹, 马梅¹, 王子健^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北京林业大学化学工程系, 北京 100083)

摘要:对北京市城区 8 个区和郊区 10 个县 120 个样点的饮用水中 Cu, Hg, Cd 和 As 的浓度进行了调查研究, 并应用目前美国环保局推荐的健康风险评价模型对北京市各区县饮用水中重金属所引起的健康风险作了初步评价. 结果表明, 城区 8 个区和郊区 10 个县重金属的平均浓度范围分别为 Cu: $0.81 \sim 6.96 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd: $0.34 \sim 0.82 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg: $0.10 \sim 0.74 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, As: $0.19 \sim 3.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 通过饮水途径所致健康风险中, As 在通州区所引起的致癌风险最大 ($2.0 \times 10^{-5} \cdot \text{a}^{-1}$), Cd 在昌平区的致癌风险最大 ($2.3 \times 10^{-6} \cdot \text{a}^{-1}$), 但均低于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的通过饮水途径最大可接受风险水平 ($5 \times 10^{-5} \cdot \text{a}^{-1}$); 在北京市通过饮水途径引起的非致癌健康风险中, Hg 的风险最大, Cu 次之, 但是两者风险水平均在 $10^{-8} \sim 10^{-9} \cdot \text{a}^{-1}$, 远低于 ICRP 推荐的最大可接受风险水平.

关键词: 重金属; 饮用水; 健康风险; 评价

中图分类号: X824 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0047-04

Preliminary Health Risk Assessment of Heavy Metals in Drinking Waters in Beijing

GAO Ji-jun^{1,2}, ZHANG Li-ping², HUANG Sheng-biao¹, MA Mei¹, WANG Zi-jian^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Department of Chemical Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Concentrations distribution of the Cu, Hg, Cd, As in drinking water in the 8 city districts and 10 counties in Beijing was studied based on a total of 120 random samples. Health risks associated with 4 metals in drinking water were assessed using USEPA health risk assessment model. The results showed that the concentrations of the heavy metals in drinking water in Beijing ranged from 0.81 to $6.96 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Cu, $0.34 \sim 0.82 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Cd, $0.10 \sim 0.74 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Hg and $0.19 \sim 3.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for As. Among the health risks caused by the carcinogens in drinking water, the largest risk associated with As should be in Tongzhou County ($2.0 \times 10^{-5} \cdot \text{a}^{-1}$) and that with Cd should be in Changping County ($2.3 \times 10^{-6} \cdot \text{a}^{-1}$), while both were significantly lower than the maximum allowance levels recommended by ICRP ($5 \times 10^{-5} \cdot \text{a}^{-1}$). Among the non-carcinogenic risks in drinking water, the largest risk was the risk associated with Hg, followed by Cu. The non-carcinogenic risks levels ranged from 10^{-8} to 10^{-9} , much lower than the maximum allowance levels recommended by ICRP.

Key words: heavy metals; drinking water; health risk; assessment

许多重金属作为环境污染物和潜在的有毒污染物已经引起了世界各国科学家的高度重视, As、Cd、Hg 等有毒重金属广泛地分布在自然环境中^[1~3]. 对于人体来讲, 饮用水中的砷、镉、汞和铜被认为是一个很重要的暴露途径^[4,5]. 例如, 通过饮用水所引起的慢性长期 As 暴露会对神经系统、皮肤、动脉血管产生不良影响, 同时还有致癌性^[6,7]. Cd 是有毒重金属, 在体内滞留时间长, 有组织累积, 在人体骨骼中的滞留半衰期是 38 年^[8], 有致癌性^[9]. Cu 是人体必须的微量元素, 但是过量的摄入会对人体许多器官产生不良影响, 如肝、肾、消化系统和大脑^[10~13]. Hg 作为有毒污染物对人类也同样造成过重大危害, 1931 年, 发生在水俣病就是因为饮用水受到 Hg 污染造成的. 本研究对北京市城区 8 个区和 10

个郊县 120 个样点的饮用水中 Cu, Hg, Cd 和 As 的浓度进行了调查研究, 并应用美国环保局推荐的健康风险评价模型对北京市各区县饮用水中重金属通过饮水途径所引起的健康风险作了初步评价.

1 材料与方法

对北京市城区和郊区的居民饮用水进行随机采样, 根据饮水习惯分别采自来水 and 井水. 所采集的 120 个样点涵盖了整个北京市城区 8 个区和郊区 10 个县. 采样前, 自来水和井水均先放水 5 min, 待

收稿日期: 2003-03-15; 修订日期: 2003-06-15

基金项目: 国际铜业协会资助项目(HF-AS-02-02)

作者简介: 高继军(1977~), 男, 硕士, 主要研究方向为饮用水中重金属健康风险评价.

* 通讯联系人

水温 and 电导稳定后进行采样,采样容器采用 250 mL 聚四氟乙烯塑料瓶,样品经 0.45 μm 滤膜进行现场过滤,然后加入几滴浓硝酸酸化,将 pH 值调至 2 以下,密封保存,运回实验室置于 4℃ 冰箱保存。

样品中的 As、Hg、Cd 浓度用原子荧光分光光度计(AF-610A, Rayleigh Analytical Instrument)进行测定,Cu 浓度用等离子体光谱(ICP-MS, VG Q3, 英国)进行测定.采用 1、10、20 和 100 μg·L⁻¹ 的多元素标样做标准曲线,去离子水作空白,标样和空白的配制均用 2% 的硝酸基体^[14].为了保证数据的有效性和验证分析方法准确性和精度,采用国家标准中心提供的标准物质(As: GBW(E) 080390; Hg: GBW(E) 080392; Cd: GBW(E) 080401; Cu: GBW(E) 080396)进行上机测定,将测定值和标准值进行比较,结果表明所有待测元素的 RSD(相对标准偏差)均低于 10%,数据的精度和准确程度均符合要求。

2 数据分析

2.1 健康风险评价模型

所得到的分析数据按城区 8 个区和郊区 10 个区、县分别计算得到 4 种重金属浓度的均值,并应用健康风险评价模型进行定量评价.不同类型污染物通过饮用水途径进入人体后所引起的健康风险的评价模型包括致癌物所致健康危害的风险模型和非致癌物所致健康危害的风险模型^[15~17]:

$$R_{ig}^c = \frac{[1 - \exp(-D_{ig} \cdot q_{ig})]}{70} \tag{1}$$

$$R_{ig}^n = \frac{(D_{ig} \cdot 10^{-6})}{PAD_{ig} \cdot 70} \tag{2}$$

式(1)为致癌物所致健康危害的风险模型,其中 R_{ig}^c 为化学致癌物 i 经食入途径产生的平均个人致癌年风险(a⁻¹); q_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量[mg·(kg·d)⁻¹]; q_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径致癌强度系数[mg/(kg·d)⁻¹]; 70 为人类平均寿命(a).式(2)是非致癌污染物所致健康危害的风险模型,其中 R_{ig}^n 为非致癌物 i 经食入途径所致健康危害的个人平均年风险(a⁻¹); PAD 为非致癌污染物 i 经食入途径的调整剂量[mg·(kg·d)⁻¹].

通过饮水途径暴露的日均暴露剂量(D_{ig})可按下式进行计算:

$$D_{ig} = \frac{2.2 \times \Delta c_i(\chi)}{70} \tag{3}$$

式中, 2.2 为成人每日平均饮水量(L); $\Delta c_i(\chi)$ 为污染物平均年浓度增量(mg·L⁻¹).

调整剂量(PAD_{ig})可按下式计算:

$$PAD_{ig} = \frac{RfD_{ig}}{\text{安全因子}} \tag{4}$$

RfD_{ig} 为非致癌污染物 i 的食入途径参考剂量[mg·(kg·d)⁻¹],本研究中安全因子取值为 10.

目前,对于饮用水中各有毒物质所引起的整体健康风险,假设各有毒物质对人体健康危害的毒性作用呈相加关系,而不是协同或拮抗关系,则饮用水总的健康危害风险 R_{Σ} 为:

$$R_{\Sigma} = R^c + R^n \tag{5}$$

式(5)为饮用水中重金属整体健康风险评价模型.

2.2 健康风险评价模型参数的选择

根据国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)通过全面评价化学物质致癌性可靠程度而编制的分类系统, Cd 和 As 为化学致癌物,其致癌强度系数 q 值见表 1.对于非致癌物质所致健康风险,参考剂量是一个重要的参数,根据有关资料查得与评价有关的参考剂量值见表 1.

表 1 模型参数 q_{ig} 和 RfD_{ig} 值

Table 1 The values of q_{ig} and RfD_{ig} of model parameters

化学 致癌物	饮水途径 q_{ig} / $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	非化学 致癌物	饮水途径 RfD_{ig} / $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$
Cd	6.1	Hg	1×10^{-4}
As	15	Cu	5×10^{-3}

本研究的所有数据统计工作都是应用统计软件 SPSS 来完成的.

3 结果与讨论

北京市地区饮用水中的 Cu、As、Hg、Cd 4 种重金属浓度及其分布结果见表 2.

从表 2 可以看出, 4 种重金属在各区饮用水中的均值浓度范围分别是 Cu: 0.81 ~ 6.96 μg·L⁻¹, Cd: 0.34 ~ 0.82 μg·L⁻¹, Hg: 0.10 ~ 0.74 μg·L⁻¹, As: 0.19 ~ 3.02 μg·L⁻¹. Cu 在各区的浓度主要集中在 1 ~ 3 μg·L⁻¹ 范围内, As 在各区饮用水中的浓度主要集中在 0.3 ~ 1 μg·L⁻¹ 范围内,而在密云地区饮用水中 Cu 表现出了较高的浓度 6.96 μg/L,通州区饮用水中的 As 则表现出了较高的浓度,但是根据所取得的样品数据求得均值标准偏差比较高,分别为 6.23 和 2.55.对这 2 个地区的数据观测值应用 Grubbs 检验和 t -检验 2 种检验方法进行异常值检验,结果表明所得观测值无异常值存在,该样本能

表 2 北京市地区饮用水中 Cu、As、Hg 和 Cd 的平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 2 The Cu, As, Hg and Cd concentrations of drinking water in Beijing/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

地区	采样点数量	Cu	Cd	Hg	As
门头沟	5	2.45 ± 1.66	0.57 ± 0.16	0.29 ± 0.2	0.46 ± 0.3
昌平	4	2.13 ± 0.79	0.82 ± 0.17	0.25 ± 0.13	0.86 ± 0.64
大兴	4	2.43 ± 1.75	0.65 ± 0.05	0.37 ± 0.1	0.33 ± 0.18
房山区	5	2.1 ± 1.27	0.63 ± 0.08	0.12 ± 0.14	0.19 ± 0.18
怀柔	10	3.19 ± 3.82	0.37 ± 0.12	0.55 ± 0.03	0.33 ± 0.23
密云	5	6.96 ± 6.23	0.69 ± 0.17	0.51 ± 0.001	0.23 ± 0.17
平谷	5	0.81 ± 0.35	0.34 ± 0.06	0.53 ± 0.03	0.58 ± 0.25
顺义	6	3.8 ± 3	0.44 ± 0.04	0.74 ± 0.28	0.84 ± 0.38
通州区	5	1.3 ± 0.86	0.48 ± 0.23	0.61 ± 0.02	3.02 ± 2.55
延庆	6	2.34 ± 1.32	0.64 ± 0.16	0.10 ± 0.08	1.02 ± 0.19
朝阳区	23	1.1 ± 0.72	0.45 ± 0.17	0.57 ± 0.09	0.80 ± 0.57
丰台区	17	2.24 ± 1.77	0.46 ± 0.16	0.59 ± 0.23	0.39 ± 0.27
石景山海淀区	20	1.82 ± 1.33	0.49 ± 0.14	0.55 ± 0.04	0.60 ± 0.25
东西宣武崇文区	5	2.11 ± 1.12	0.50 ± 0.25	0.54 ± 0.12	0.26 ± 0.14

基本反映总体样本的特征.通州区是北京市的工业区,很多大型工厂建在此地,而且该地区还承担着污水回灌的任务,这可能是造成通州区饮用水中 As 浓度较高的原因.根据前人对国内外重大的慢性 As 中毒地区的研究结果,台湾黑脚病流行地区,饮水 As 含量为 $0.01 \sim 0.182 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;新疆奎屯地方性慢性 As 中毒病地区为 $0.18 \sim 0.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;内蒙古地方性慢性 As 中毒病区为 $0.05 \sim 1.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;印度 West Bengal 地方性 As 中毒地区为 $0.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.20 \sim 2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[18-20].同这些地区比较,北京市饮水中砷的浓度远远低于这些地区,基本都在国家饮用水标准规定的范围之内($5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).密云地区饮用水中 Cu 浓度较高可能跟该地区的地质条件有关,该地区地下含水层土壤岩层中可能富含 Cu 元素,地下水在岩层迁移过程中,完成了 Cu 元素的富集过程,导致密云地区饮用水中 Cu 浓度较高^[21].

应用表 2 的数据结果,根据健康风险评价模型和模型参数,可以计算出北京市各个区饮用水中重金属通过饮水途径所引起的平均个人年风险,计算结果见表 3.

从表 3 可以看出,由致癌物(As 和 Cd)通过饮水途径所引起的健康危害的个人年风险以 As 最大,Cd 次之.二者的致癌风险水平主要集中在 10^{-6} .As 在通州区所引起的健康风险达到 $20.3 \times 10^{-6}\cdot\text{a}^{-1}$,群体年风险为 20.3 人/(10^6 人 $\cdot\text{a}$),但该值仍低于 ICRP 推荐的最大可接受风险水平 $5.0 \times 10^{-5}\cdot\text{a}^{-1}$.Cd 最大个人年风险是 $2.3 \times 10^{-6}\cdot\text{a}^{-1}$ (昌平区),也低于 ICRP 推荐的标准.在美国环保局

(EPA)的致癌风险评价指南中,认为当年风险水平处于 10^{-4} 时,该风险是可以接受的.本研究采用了 ICRP 推荐的标准 $5.0 \times 10^{-5}\cdot\text{a}^{-1}$,该标准要较 EPA 的可接受风险水平严格.应当指出,本文所研究的重金属中,As 是北京市饮水产生风险的主要污染物,应作为风险决策管理的重点对象.

表 3 化学致癌物(As 和 Cd)和化学非致癌物(Hg 和 Cu)的饮水途径健康危害的平均个人年风险/ a^{-1}

Table 3 The health risk caused by the chemical carcinogens(As, Cd), the chemical noncarcinogens (Hg, Cu) by the drinking water pathway/ a^{-1}

地区	As ($\times 10^{-6}$)	Cd ($\times 10^{-6}$)	Hg ($\times 10^{-8}$)	Cu ($\times 10^{-8}$)	合计 ($\times 10^{-6}$)
门头沟	3.1	1.6	1.3	0.2	4.7
昌平	5.8	2.3	1.1	0.2	8.1
大兴	2.2	1.8	1.7	0.2	4.0
房山区	1.3	1.7	0.54	0.2	3.0
怀柔	2.2	1.0	2.5	0.3	3.3
密云	1.6	1.9	2.3	0.6	3.5
平谷	3.9	0.9	2.4	0.7	4.9
顺义	5.7	1.2	3.3	0.3	6.9
通州区	20.3	1.3	2.7	0.1	21.7
延庆	6.9	1.8	0.45	0.2	8.6
朝阳区	5.4	1.2	2.6	0.1	6.7
丰台区	2.6	1.6	2.7	0.2	3.9
石景山海淀区	4.0	1.3	2.5	0.2	5.6
东西宣武崇文区	1.8	1.4	2.4	0.2	3.2

根据表 3,非致癌有毒化学物质(Hg,Cu)所引起的健康危害的个人年风险以 Hg 为大,Cu 次之.但是它们对人体健康危害的个人年风险水平均集中在 $10^{-8}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $10^{-9}\cdot\text{a}^{-1}$,也就是说,每千万人口中因饮用水水质的非致癌污染物而受到健康危害(或死亡)的人数不到 1 人,这表明在饮用水中,非致癌

化学物质(Hg , Cu)所引起的健康风险甚微,不会对暴露人群构成明显的危害。

从表3可以看出,所研究的重金属污染物中,致癌物对人体健康危害的个人年风险远远超过非致癌物的年风险,其风险水平要差2~3个数量级。仅以通州区为例,化学致癌物(As 和 Cd)对人体健康危害的年风险为 $2.2 \times 10^{-5} \cdot \text{a}^{-1}$,而非致癌物(Hg 和 Cu)对人体健康危害的年风险仅为 $2.9 \times 10^{-8} \cdot \text{a}^{-1}$,即化学致癌物约占99.9%,而非致癌物约占0.1%。

根据文献[22],化学致癌物 As 通过饮水途径所引起的健康风险比 Cd 大, As 为主要污染物,而非致癌物通过饮水途径所引起的健康风险相对于化学致癌物要小的多。在本研究中,饮用水中的化学致癌物 As 和 Cd 所引起的健康风险也以 As 为大,为主要污染物,非化学致癌物(Hg , Cu)所引起的健康风险也同样远远小于化学致癌物(As , Cd)所引起的风险,这与前人的研究结果一致。

本研究沿用了美国环保局饮用水中重金属污染物对人体健康暴露风险评价方法,暴露途径仅考虑了平均饮水摄入,没有考虑其它有毒物质和暴露途径,如通过皮肤接触和以蒸汽形式吸入,饮食摄入等途径。实际上低估了重金属暴露的风险。另一方面,通过饮水暴露风险还与自来水在家庭管网中的停留时间、消费者的生活方式、消费习惯以及职业类型密切相关,这需要用更加复杂的暴露评价方法,来得到消费人群接触污染物的平均暴露剂量,污染物暴露剂量在一天中的分配、个人受到污染物最高暴露的机会。因此,本文关于北京市饮水重金属暴露风险的研究是初步的,将在未来的工作中进一步完善。

参考文献:

- [1] Chappell WR, Beck BD, Brown KG, Chaney R, Cothorn CR, Irgolic KJ, North DW, Thornton I, Tsongas TA. Inorganic arsenic: a need and an opportunity to improve risk assessment[J]. *Environmental Health Perspect*, 1997, **105**: 1060~1067.
- [2] Mislin H, Ravera O. Cadmium in the Environment[M]. New York: Princeton Architectural Press, 1986.
- [3] Gordon C, Hutchinson T. Global Perspective on Lead, Mercury and Cadmium Cycling in the Environment[M]. Elkins Park, PA: Franklin Book Company, 1994.
- [4] Elinder C. Cadmium and Health: A Toxicological and Epidemiological Appraisal[M]. CRC Press, 1985, (1): 23~64.
- [5] Borum D, Abernathy C. Human oral exposure to inorganic arsenic. In: *Arsenic Exposure and Health*[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1994, (16): 21~30.
- [6] IARC. Arsenic and arsenic compounds[J]. *IARC Monogr Eval Carcinogen Risk Hum*, 1980, (23): 39~141.
- [7] 罗凤基, 罗振东, 马亮等. 呼和浩特西部地区黑河村居民富As饮水与恶性肿瘤发病关系的研究[J]. *中华流行病学杂志*, 1995, **16**(5): 289.
- [8] Berman E. *Toxic Metals and Their Analysis*[R]. Philadelphia, PA: Heyden and Son, Ltd, 1980.
- [9] Lauwerys RR. Health effects of cadmium[A]. In: *Trace Metals Exposure and Health Effects*(Di Ferrante E, ed)[C]. Oxford: Pergamon Press, 1979. 43~64.
- [10] Aaseth J, Norseth T Copper. In: *Handbook on the Toxicology of Metals*(Friberg L, Nodberg Gf, Vouk VB, eds)[M]. Amsterdam: Elsevier, 1986. 233~254.
- [11] Nicholas PO. Food poisoning due to copper in the morning tea[J]. *Lancet*, 1968, **2**: 40~42.
- [12] Semple AB. Acute copper poisoning[J]. *Lancet*, 1960, (2): 700~701.
- [13] Wylie J. Copper poisoning at a cocktail party[J]. *Am J Public Health*, 1957, (47): 617.
- [14] O Morton Bermea, E Hernandez Aivarez, I, Gaso N Segovia. Heavy Metal Concentration in Surface Soils from Mexico City[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2002, **68**: 383~388.
- [15] 王大坤等. 健康危害评价在环境质量评价中的应用[J]. *环境污染与防治*, 1995, **7**(5): 91~92.
- [16] EPA. Superfund public health evaluation manual[R]. EPA/540/186060.
- [17] The US EPA. Available information on assessment exposure from pesticides in food[R]. U.S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs, June 21, 2000.
- [18] 新疆医学院等. 地方性慢性砷中毒——流行病学与临床表现[J]. *中华皮肤科杂志*, 1984, **17**(4): 238~240.
- [19] 孙天志. 内蒙地方性砷中毒病区砷水平与危害调查[J]. *中国地方病杂志*, 1994, **9**(1): 38.
- [20] Chak Raborty AK, Saha KC. Arsenic dermatosis from tubewell water in west bengal[J]. *India J M Res*, 1987, (85): 326~334.
- [21] N C Woo, M J Cho, K S Lee. Assessment of groundwater quality and contamination from uranium-bearing black shale in goe-san-boeun areas, korea[J]. *Environ Geochemistry and health*, 2002, (24): 261~273.
- [22] 曾光明, 卓利, 钟政林, 张盼月. 水环境健康风险评估模型及其应用[J]. *水电能源科学*, 1997, **15**(4): 28~33.