

我国淡水环境中卤乙酸类消毒副产物的预测 无效应浓度研究

张瑜^{1,2}, 丁婷婷², 肖欣欣², 张亚辉^{1,2*}, 何连生²

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院环境分析测试技术中心, 北京 100012

摘要: 新型冠状病毒肺炎(COVID-19, 简称“新冠肺炎”)疫情期间, 消毒剂超量使用, 导致大量 DBPs (disinfection by-products, 消毒副产物) 进入自然水体, 可能对水生态环境产生不良影响。以 5 种 HAA 类(卤乙酸类)消毒副产物(一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)为研究目标, 基于筛选的本土水生生物的毒性数据, 采用欧盟《风险评价技术指导文件》中的评估系数法和平衡分配法分别推导了 5 种 HAA 类在水体和沉积物两种介质中的 PNEC (预测无效应浓度)值。结果表明: 5 种 HAA 类对水生生物的急、慢性毒性大小顺序均为一溴乙酸>一氯乙酸>二氯乙酸>三氯乙酸>二溴乙酸; 5 种 HAA 类(一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)的 PNEC_w(水体的预测无效应浓度)分别为 0.025、0.030、0.060、0.016 和 1.956 mg/L, PNEC_s(沉积物的预测无效应浓度)分别为 0.021、0.026、0.057、0.013 和 1.679 mg/kg (以湿质量计)。研究显示, 污水处理厂出水中排放的 DBPs 对水生态环境可能造成潜在的风险和危害, 应加强对污水处理厂出水中 5 种 HAA 类的监测和去除, 从而减少排入到自然水体中的 HAA 类含量。

关键词: 消毒副产物; 预测无效应浓度(PNEC); 水体; 沉积物

中图分类号: X820.4

文章编号: 1001-6929(2020)07-1624-08

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.05.42

Predicted Non-Effect Concentrations for Disinfection By-Products of Haloacetic Acids (HAAs) in Freshwater Environment in China

ZHANG Yu^{1,2}, DING Tingting², XIAO Xinxin², ZHANG Yahui^{1,2*}, HE Liansheng²

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Environmental Analysis and Testing Laboratory, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: During the COVID-19, excessive use of disinfectants led to a large amount of disinfection by-products (DBPs) entering natural waters, which could have an adverse effect on the freshwater eco-environment. Five kinds of haloacetic acids (HAAs), including monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid, and dibromoacetic acid, were studied. According to the EU *Technical Guidance Document on Risk Assessment*, the values of PNEC of 5 HAAs were derived in the water and sediment with the toxicity data of native species in China using assessment factors and equilibrium method, respectively. The results show that the acute and chronic toxicity of the 5 HAAs to aquatic organism were both in the order of monobromoacetic acid > monochloroacetic acid > dichloroacetic acid > trichloroacetic acid > dibromoacetic acid. The PNEC values of five HAAs for water (PNEC_w) were 0.025, 0.030, 0.060, 0.016 and 1.956 mg/L, respectively; for sediment (PNEC_s) are 0.021, 0.026, 0.057, 0.013 and 1.679 mg/kg (by wet weigh), respectively. This research shows that the DBPs in the effluents of wastewater treatment plants may pose potential risks and harms to the aquatic environment. Therefore, the monitoring and removal of five HAAs in the effluents of the WWTPs should be improved to reduce the concentration of HAAs discharged into natural waters.

Keywords: disinfection by-products; predicted non-effect concentrations (PNEC); water; sediment

收稿日期: 2020-04-01 修订日期: 2020-05-20

作者简介: 张瑜(1991-), 男, 辽宁锦州人, 工程师, 硕士, 主要从事水生生物学研究, zy945425@126.com.

* 责任作者, 张亚辉(1979-), 女, 河南平顶山人, 副研究员, 博士, 主要从事环境基准与生态风险评估研究, zhangyahui@cras.org.cn

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2017ZX07602-003, 2017ZX07206-003)

Supported by National Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment, China (No.2017ZX07602-003, 2017ZX07206-003)

目前,我国水处理过程中通常采用加氯消毒、臭氧消毒、二氧化氯消毒、紫外线消毒等措施进行杀菌消毒,其中以加氯消毒最为常见。这些消毒剂具备水质强效消毒功能,但同时也能与水中的天然有机物反应形成 DBPs (disinfection by-products, 消毒副产物)^[1]。DBPs 涵盖范围较广,主要分为4类,即 THMs (三卤甲烷)、HAAs (卤乙酸)、HANs (卤乙腈) 和 MX (致诱变化合物)。研究^[2-3]表明,某些 DBPs 具有细胞毒性、致突变性及遗传毒性,能诱发多个器官的肿瘤,如肝、肾、肺、肠和淋巴等。流行病学研究^[4-5]显示,暴露于氯化消毒饮用水会增加膀胱癌、结肠癌及直肠癌的发病风险,还可能会引起不良的妊娠结果及出生缺陷。这些 DBPs 物质不仅给人体健康带来风险,同时也对水生生物具有明显的毒性作用。研究^[6-9]表明,各类 DBPs 能导致发光细菌、藻类、溞类及鱼类等多种水生生物的急性或慢性中毒。

HAAs 是饮用水中含量仅次于 THMs 的第二大类 DBPs,具有亲水性、非挥发性和持续性的特点,HAAs 的致癌风险占 DBPs 总致癌风险的 90% 以上^[10]。丁欢欢^[11]对我国 32 个重点城市 70 个自来水厂出水中 28 种卤代 DBPs 的浓度进行调查,发现 THMs 和 HAAs 是最主要的两组 DBPs。孙迎雪等^[12]发现,城市污水厂二级出水中亲水性物质和疏水酸性物质的 HAAs 生成潜能分别为 644.6 和 123.2 $\mu\text{g/L}$,是污水氯消毒副产物的主要前体物。我国新型冠状病毒肺炎(COVID-19,简称“新冠肺炎”)疫情期间,含氯消毒剂被大量用于医院、污水处理厂、市政和居家环境消毒等,因此大量 DBPs 通过医疗废水和生活污水等进入自然水体,可能会对水生态环境产生不良影响。目前国内外对于 DBPs 的风险评估主要集中在饮用水对人体健康的影响^[13-16]。美国环境保护局规定饮用水中需要控制的 5 种 HAAs 分别为一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸,5 种 HAAs 浓度之和不超过 30 $\mu\text{g/L}$ ^[17]。世界卫生组织规定饮用水中一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的最高容许浓度分别为 20、50 和 200 $\mu\text{g/L}$ ^[18]。而我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中也只对二氯乙酸和三氯乙酸的浓度进行了限制,分别为 50 和 100 $\mu\text{g/L}$ ^[19]。DBPs 能对水生生物产生毒害作用,从而对水生态环境产生不良影响。HAAs 类 DBPs 能引起藻类多种效应的急慢性中毒^[7],能诱导鱼类肝脏氧化损伤及淋巴细胞凋亡^[20-22]。但目前针对 DBPs 的水生生物安全阈值的研究较少,因此开展相关研究以期在水生态系统风险评价提供科学依据。

以 5 种 HAAs (一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)为研究目标,基于我国本土水生生物的毒性数据(包括外来引进物种),采用欧盟《风险评价技术指导文件》^[23]中计算 PNEC (预测无效应浓度)的方法,对水体和沉积物中 5 种 HAAs 的 PNEC 值进行推导,以期为进一步开展 HAAs 的水生态系统风险评价提供基础数据。

1 数据与方法

1.1 生物毒性数据筛选

5 种 HAAs 对水生生物的急性和慢性毒性数据来自美国环境保护局生态毒理学数据库 (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/search.cfm>)、CNKI 以及国内外已发表的文献。数据筛选原则参考欧盟《风险评价技术指导文件》^[23]。选择的水生受试物种应至少覆盖生态系统的 3 个营养级(通常为藻类、甲壳类、鱼类)。所有毒性数据应有明确的试验时间和毒性终点。急性毒性指标选择半数抑制浓度(EC_{50})或半致死浓度(LC_{50}),慢性毒性指标选择无观察效应浓度(NOEC)。数据处理遵循以下原则:在相同条件下,当同一物种在相同条件下具有不同的毒性终点数据时,使用最敏感的毒性数据;当同一物种具有相同毒性终点的数值时,计算其几何平均值。

1.2 两种环境介质中 PNEC 的推导方法

1.2.1 水体中 PNEC 的推导方法

欧盟《风险评价技术指导文件》^[23]中指出,根据水生生物毒性资料,PNEC 的计算方法主要有评估系数法和统计外推法。评估系数法是根据获得的短期和长期生物资料的数量,选择不同的评估系数。在藻类、甲壳类和鱼类 3 个营养级中,如各营养级至少有一种生物的急性毒性数据 [L(E)C_{50}],则评估系数为 1 000;如果 3 个营养级中有 1 个营养级有慢性毒性数据(NOEC 值),则评估系数为 100;如果有 2 个营养级有 NOEC 值,则评估系数为 50;如果 3 个营养级都有 NOEC 值,则评估系数为 10^[23]。用毒性终点数据除以评估系数可得到 PNEC。如多个物种存在多个毒性终点,则用最小值除以评估系数。

如果能获得至少 8 个不同物种的 10 个 NOEC 值(最好大于 15 个),则可选择物种敏感度曲线(SSD)法进行统计外推,以计算 5%物种毒害浓度(HC_5);然后,根据情况选择评估系数计算 PNEC 值,如式(1)所示。

$$\text{PNEC}_w = \text{HC}_5 / \text{AF} \quad (1)$$

式中: PNEC_w 为水体中的预测无效应浓度, $\mu\text{g/L}$; HC_5 为 5%物种毒害浓度, $\mu\text{g/L}$; AF 为评估系数,取值范

围为1~5.

1.2.2 沉积物中 PNEC 的推导方法

若能获得沉积物中的生物毒性数据,则通过评估系数法来计算沉积物中的 PNEC. 当仅有一个物种的长期试验数据 (NOEC 或 EC_{10}) 时,则评估系数为 100; 如有代表不同食性及生活方式的 2 个物种的长期试验数据 (NOEC 或 EC_{10}), 则评估系数为 50; 如有代表不同食性及生活方式的 3 个物种的长期试验数据 (NOEC 或 EC_{10}), 则评估系数为 10^[23].

如无法获得沉积物中的生物毒性数据,则可通过平衡分配法计算沉积物中的 PNEC, 计算公式:

$$PNEC_s = (K_{sw}/R_{su}) \times PNEC_w \times 1\,000 \quad (2)$$

$$R_{su} = F_s \times R_{so} + F_w \times R_w \quad (3)$$

$$K_{sw} = F_w + F_s \times (K_p/1\,000) \times R_{so} \quad (4)$$

$$K_p = F_o \times K_o \quad (5)$$

式中: $PNEC_s$ 为沉积物中的预测无效应浓度, mg/kg; R_{su} 为悬浮物体积密度, kg/m^3 ; K_{sw} 为悬浮物-水分配系数, m^3/m^3 ; F_s 为悬浮物中固体物质的体积分数, m^3/m^3 ; R_{so} 为固相的密度, kg/m^3 ; F_w 为悬浮物中水的体积分数, m^3/m^3 ; R_w 为水的密度, kg/m^3 ; K_p 为污染物在悬浮物中的固-水分配系数, L/kg; F_o 为悬浮物中有机碳的质量分数, kg/kg; K_o 为有机碳-水分配系数, L/kg. 欧盟《风险评价技术指导文件》中提供了水的密度、固相的密度、悬浮物中固体的体积分数、悬浮物中水的体积分数以及悬浮物中有机碳的质量分数这 5 个参数的默认值^[23]. 有机碳-水分配系数通过 EPI Suite V4.10 软件获得, 优先使用软件数据库中的实测值, 若没有实测值则采用软件计算值.

2 结果与分析

2.1 5 种 HAAs 的 $PNEC_w$

该研究中筛选的 5 种 HAAs 对水生生物的急性和慢性毒性数据如图 1 所示. 由图 1 可见, 由于 5 种 HAAs 的慢性毒性数据 (NOEC 值) 量均没有达到统计外推法的最小数据量要求, 因此采用评估系数法计算 $PNEC_w$.

一氯乙酸的急性毒性数据共有 39 个, 急性毒性数据范围为 0.028~96 mg/L, 物种类别涵盖藻类 (近具刺链带藻)、甲壳类 (大型蚤)、轮虫类 (萼花臂尾轮虫)、水生植物类 (膨胀浮萍、小狐尾藻、穗状狐尾藻) 和鱼类 (蓝鳃太阳鱼、虹鳟)^[7,24-30]. 在藻类、甲壳类和鱼类的慢性毒性数据中, 有大型蚤的 21 d NOEC 值 (32 mg/L)^[26], 因此评估系数选择 100, 计算得到一氯乙酸的 $PNEC_w$ 为 0.320 mg/L. 而急性毒性数据中

近具刺链带藻的 EC_{50} 最小值为 0.028 mg/L^[7], 当 $PNEC_w$ 为 0.320 mg/L 时无法对近具刺链带藻起到保护作用. 故采用同为生产者水生植物类的 NOEC 最小值 (2.5 mg/L)^[7], 计算得到一氯乙酸的 $PNEC_w$ 为 0.025 mg/L.

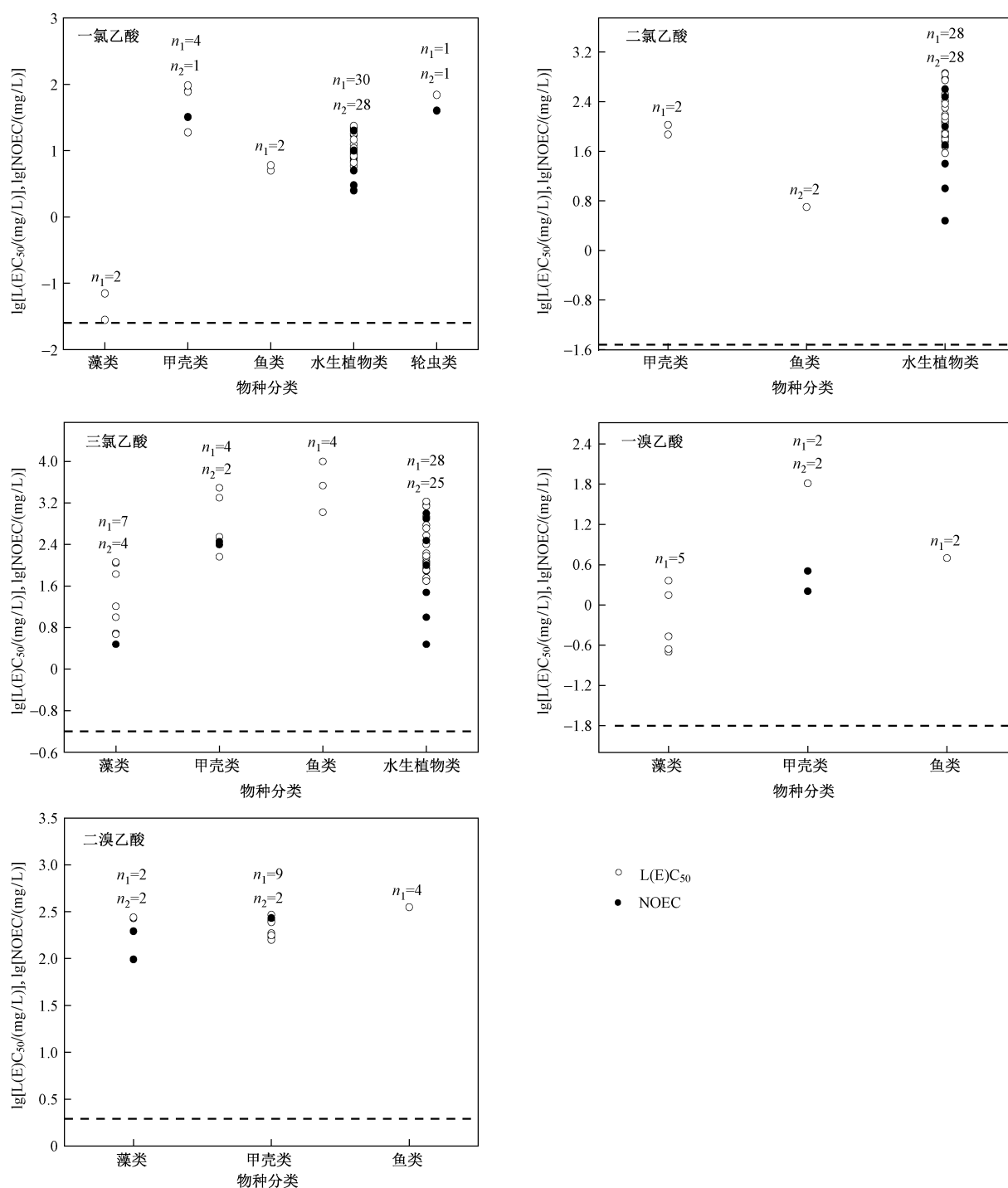
二氯乙酸的急性毒性数据有 32 个, 急性毒性数据范围为 5~722.5 mg/L, 物种类别涵盖水生植物类 (小狐尾藻、穗状狐尾藻)、甲壳类 (大型蚤) 和鱼类 (蓝鳃太阳鱼、虹鳟)^[7,25,27-28]. 由于没有获取到藻类、甲壳类和鱼类 3 个营养级的慢性毒性数据, 所以使用水生植物类的 NOEC 值, 评估系数为 100. 比较水生植物类的慢性毒性数据, 穗状狐尾藻的 14 d NOEC 值最小, 为 3 mg/L^[7], 计算得到二氯乙酸的 $PNEC_w$ 为 0.030 mg/L.

三氯乙酸急性毒性数据有 43 个, 急性毒性数据范围为 4.7~10 000 mg/L, 物种类别涵盖藻类 (凯式拟小球藻、蛋白核小球藻、近头状伪蹄形藻等)、甲壳类 (大型蚤)、水生植物类 (小狐尾藻、穗状狐尾藻) 和鱼类 (高体雅罗鱼、鲫鱼、丁桂鱼和鲢鱼)^[7,31-37]. 慢性毒性数据中包含了藻类和甲壳类的 NOEC 值, 因此评估系数为 50. 在藻类和甲壳类的慢性毒性数据中, 最小的 NOEC 值为 3 mg/L^[31], 计算得到三氯乙酸的 $PNEC_w$ 为 0.060 mg/L.

一溴乙酸急性毒性数据有 9 个, 急性毒性数据范围为 0.2~65 mg/L, 物种类别涵盖藻类 (近具刺链带藻)、甲壳类 (大型蚤) 和鱼类 (蓝鳃太阳鱼、虹鳟)^[7,28-29,38]. 慢性毒性数据中包含了 1 个营养级 (甲壳类) 的 NOEC 值, 因此评估系数为 100. 大型蚤 21 d NOEC 值为 1.6 mg/L^[29], 计算得到一溴乙酸的 $PNEC_w$ 为 0.016 mg/L.

二溴乙酸对球等鞭金藻、大型蚤和羊头鲤鱼的急性毒性数据有 15 个, 急性毒性数据范围为 158.32~352.9 mg/L^[8,36]. 慢性毒性数据中包含了 2 个营养级 (藻类和甲壳类) 的 NOEC 值, 因此评估系数为 50. 2 个营养级中 NOEC 最小值为 97.8 mg/L^[36], 计算得到二溴乙酸的 $PNEC_w$ 为 1.956 mg/L.

将 5 种 HAAs 对本土生物的急性和慢性毒性数据绘制成箱式图 (见图 2). 由图 2 可见, 5 种 HAAs 对水生生物的急性毒性大小依次为一溴乙酸 > 一氯乙酸 > 二氯乙酸 > 三氯乙酸 > 二溴乙酸, 慢性毒性大小与急性毒性大致相同. 而该研究推导出的 5 种 HAAs 的 $PNEC_w$ 大小依次为一溴乙酸 (0.016 mg/L) < 一氯乙酸 (0.025 mg/L) < 二氯乙酸 (0.030 mg/L) < 三氯乙酸 (0.060 mg/L) < 二溴乙酸 (1.956 mg/L), 与 5 种



注: 虚线(---)为该研究计算出的5种HAAs对应的 $\lg \text{PNEC}_w$. n_1, n_2 分别为 $L(E)C_{50}$ 和NOEC数据量.

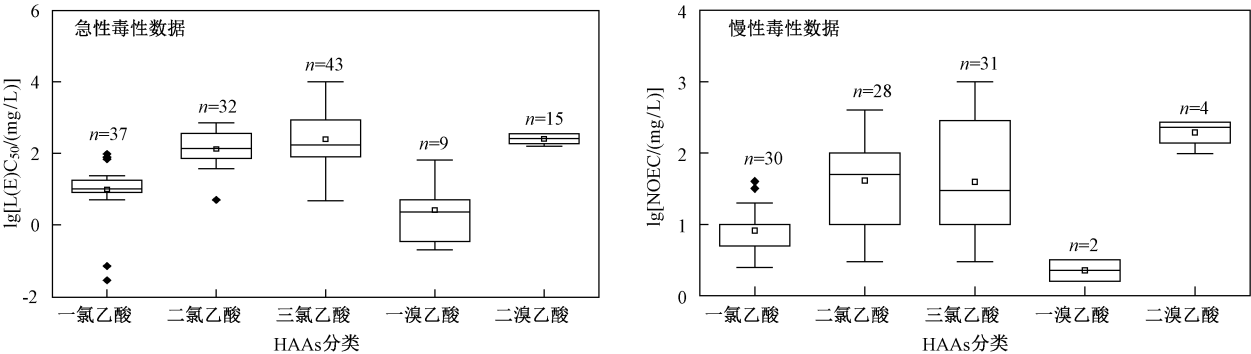
图1 5种HAAs的水生生物毒性数据^[7,24-38]

Fig.1 Toxicity data of 5 kinds of HAAs on aquatic organisms^[7,24-38]

HAA s 对水生生物的毒性大小结果一致. 在推算污染物的阈值时,除了污染物对不同生物的毒性不同外,毒性数据所涵盖的营养级及数据量的差异也是不确定因素. 该研究所筛选的5种HAA s 的毒性数据分别涵盖了不同的营养级,但均满足至少包含3个营养级的毒性数据要求. 各物质的毒性数据量也有所差异,如急性毒性数据中一溴乙酸的的数据量最少(9个),三

氯乙酸的数据量最多(43个);慢性毒性数据中一溴乙酸的的数据量最少(2个),三氯乙酸的数据量最多(31个).

对地表水和污水处理厂出水口中5种HAA s 的浓度进行了统计(见表1). 由表1可见,地表水中5种HAA s 的含量均低于该研究得出的 PNEC_w ,说明地表水中5种HAA s 的浓度均在可接受范围,基本无生



注：n 为毒性数据量。

图 2 5 种 HAAs 对我国本土生物的毒性数据^[7,24-38]

Fig.2 The toxicity data of 5 kinds of HAAs to native species in China^[7,24-38]

表 1 5 种 HAAs 在地表水及污水处理厂出水中的浓度

Table 1 The concentration of 5 kinds of HAAs in surface water and WWTP effluents

类别	浓度/($\mu\text{g/L}$)					数据来源
	一氯乙酸	二氯乙酸	三氯乙酸	一溴乙酸	二溴乙酸	
地下水	—	<0.23~5.36(1.22)	<0.25~4.48(0.45)	—	—	文献[11]
湖库	—	<0.23~17.3(3.89)	<0.25~30.8(5.08)	—	—	文献[11]
河流	—	<0.23~26.5(3.66)	<0.25~15.0(2.68)	—	—	文献[11]
黄浦江	ND	ND	3.21	ND	ND	文献[39]
长江	ND	ND	ND	ND	ND	文献[39]
福鼎市桐江溪冬季	ND	0.12~1.81	0.16~1.29	ND	ND	文献[40]
福鼎市桐江溪夏季	ND~1.23	0.12~2.56	0.16~2.45	ND	ND	文献[40]
天津于桥水库	0.7~7.3	2.8~10.1	2~9.5	0.13~1.5	0.4~1.7	文献[41]
北京市某污水处理厂 A 的二级出水	7.54	43.95	3.78	55.89	0.41	文献[42]
北京市某污水处理厂 B 的二级出水	14.06	8.74	4.12	1.28	0.10	文献[42]

注：括号中数值为平均值。ND 为未检出。

态风险。而北京市某污水处理厂 A 的二级出水中二氯乙酸和一溴乙酸的浓度均高于该研究的 PNEC_w，说明污水处理厂出水中的 DBPs 对水生态环境可能造成潜在的风险和危害。因此，应改进污水处理工艺，加强对污水处理厂出水中 5 种 HAAs 的监测和去除，从而减少排入到自然水体中的 HAAs 含量。

2.2 5 种 HAAs 的 PNEC_s

由于缺乏 5 种 HAAs 的底栖生物毒性数据，因此采用平衡分配法计算沉积物中 5 种 HAAs 的 PNEC_s。采用欧盟《风险评价技术指导文件》^[23]中默认的环境参数，取水的密度、固相的密度、悬浮物中固体的体积分数、悬浮物中水的体积分数以及悬浮物中有机碳的质量分数分别为 1 000 kg/m³、2 500 kg/m³、0.1 m³/m³、0.9 m³/m³ 和 0.1 kg/kg，有机碳-水分配系数值从 EPI Suite V4.10 软件获得，均采用软件数据库中的实测值。EPI Suite 软件是美国环境保护局推行

的软件，该软件已在国外环境化学研究中得到广泛应用^[43-44]，国内也有不少学者使用该软件进行参数评估^[45-46]。EPI Suite 软件得出一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸的有机碳-水分配系数值分别为 1.849、4.620、7.787、2.413 和 3.491 L/kg，最终得到一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸的 PNEC_s 分别为 0.021、0.026、0.057、0.013 和 1.679 mg/kg（以湿质量计）。

3 讨论

目前，污水厂对于加氯消毒出水的水质要求是主要控制余氯的含量，美国环境保护局制定的淡水中氯（游离态氯）基准值分别为 19 $\mu\text{g/L}$ （急性基准值）和 11 $\mu\text{g/L}$ （慢性基准值）^[47]。我国《医疗机构水污染物排放标准》则要求排入环境的出水总余氯 $\leq 0.5 \text{ mg/L}$ ^[48]。该研究采用评估系数法和平衡分配法分别推导了 5 种 HAAs 在水体和沉积物两种介质中的

PNEC 值. 已有研究^[49-50]采用该方法对我国不同环境介质(水体、沉积物和土壤)中全氟辛烷磺酰(PFOS)和多溴联苯醚的 PNEC 值进行了推算. 我国 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[51]、GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》^[52]涉及的 DBPs 指标包括三氯甲烷、三溴甲烷、三氯乙醛等,缺乏关于 5 种 HAA 的标准阈值,无法对水生生物起到保护作用. 新冠肺炎疫情期间,消毒剂的用量大幅增加,可能会导致水体中 HAA 的含量增加,从而对水生态系统安全造成威胁,但由于目前相关研究较为鲜见,所以无法准确判断其生态风险. 因此,在对我国 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》和 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》进行修订时,应对一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸的浓度加以限制,以期更好地控制其所带来的生态风险. 此外,沉积物作为污染物的储备库和最终归宿,既可以接纳污染物,也可以再次向水体释放,形成二次污染,是重要的内源性污染源. 在疫情期间,应同时开展水体和沉积物中特征性 DBPs (如 5 种 HAA)的监控工作,以保证水生态安全.

通过筛选到的急/慢性毒性数据可知,对一氯乙酸和一溴乙酸最敏感的水生生物为近具刺链带藻(藻类),对二氯乙酸最敏感的水生生物为穗状狐尾藻(水生植物类),对三氯乙酸最敏感的水生生物为近头状伪蹄形藻和近具刺链带藻(二者均属藻类),对二溴乙酸最敏感的水生生物为球等鞭金藻(藻类),说明藻类和水生植物类对 5 种 HAA 更加敏感. 因此,在监控和研究 DBPs 对水生生物的危害时,可首先关注藻类和水生植物类.

该研究推导出的 5 种 HAA 的 PNEC_w 值均可以对目前筛选到的水生生物种类产生保护作用,为我国 DBPs 水质基准研究提供了数据支撑. 由于缺乏 5 种 HAA 对本土水生生物更多的毒性数据,无法采用统计外推法进行阈值推算. 欧盟《风险评价技术指南文件》^[23]的评估系数法是基于“最敏感生物”外推 PNEC,这种方法外推的 PNEC 值相对来说更保守,可能会导致对水生生物的“过保护”. 因此,在使用评估系数法推导保护水生生物安全阈值的同时,应结合统计外推法通过物种敏感性分布得出对 5% 物种存在危害的浓度值,从而制定更合适的阈值. 因此,应增加 DBPs (如 HAA 类)对本土水生生物的毒性研究,而进行急/慢性毒性试验是有效的增加毒性数据量的方法;另外,由于缺乏污染物对沉积物中底栖生

物毒性的数据,多数学者会采用平衡分配法来计算沉积物的 PNEC 值,这样计算出来的 PNEC_s 会直接受到 PNEC_w 的影响,所以有研究对采用平衡分配法计算 PNEC_s 的合理性提出质疑^[53]. 综上,需要进一步补充沉积物中底栖生物的毒性数据,以确保推导出的 PNEC_s 能对底栖生物起到足够的保护作用.

4 结论

a) 5 种 HAA 对水生生物的急/慢性毒性大小顺序均为一溴乙酸>一氯乙酸>二氯乙酸>三氯乙酸>二溴乙酸. 基于筛选到的 5 种 HAA (一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)对我国本土水生生物的急慢性毒性数据,采用评估系数法得到 5 种 HAA 的 PNEC_w 分别为 0.025、0.030、0.060、0.016 和 1.956 mg/L.

b) 由于缺乏 5 种 HAA 的底栖生物毒性数据,采用平衡分配法得到 5 种 HAA (一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸)的 PNEC_s 分别为 0.021、0.026、0.057、0.013 和 1.679 mg/kg (以湿质量计).

c) 污水处理厂出水中的 DBPs 对水生态环境可能造成潜在的风险和危害,因此应加强对污水处理厂出水中 5 种 HAA 的监测和去除,从而减少排到自然水体中的 HAA 含量.

参考文献 (References):

- [1] SINGER P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 25-30.
- [2] World Health Organization. Environmental health criteria 216 disinfectants and disinfectant by-products [S]. Geneva: World Health Organization, 2000: 1-12.
- [3] PLEWA M J, KARGALIOGLU Y, VANKERK D, et al. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products [J]. Environmental and Molecular Mutagenesis, 2002, 40(2): 134-142.
- [4] MANASFI T, MICHEL D M, GIORGIO C D, et al. Assessing the genotoxicity of two commonly occurring byproducts of water disinfection: chloral hydrate and bromal hydrate [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2016, 813: 37-44.
- [5] 曹文成. 孕晚期饮水消毒副产物暴露生物标志与妊娠结局的关系 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 14-18.
- [6] DU Ye, LV Xiaotong, WU Qianyan, et al. Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: a review [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 58(8): 51-63.
- [7] HANSON M L, SOLOMON K R. Haloacetic acids in the aquatic environment. Part I: macrophyte toxicity [J]. Environmental

- Pollution, 2004, 130(3): 371-383.
- [8] 王执伟. 水中溴酸盐的急性生物毒性及致毒机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016: 32-65.
- [9] YU Shilin, LIN Tao, CHEN Wei, *et al.* The toxicity of a new disinfection by-product, 2, 2-dichloroacetamide (DCAcAm), on adult zebrafish (*Danio rerio*) and its occurrence in the chlorinated drinking water[J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 40-46.
- [10] PAN Shenling, AN Wei, LI Hongyan, *et al.* Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 288-294.
- [11] 丁欢欢. 我国重点城市饮用水中 5 组卤代消毒副产物的分布特征与毒性排序[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013: 24-32.
- [12] 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能[J]. *环境科学*, 2009, 30(8): 2282-2287.
- SUN Yingxue, WU Qianyan, TIAN Jie, *et al.* Characteristics and chlorinated disinfection by-products formation potential of dissolved organic matter fractions in treated wastewater[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(8): 2282-2287.
- [13] MISHRA B K, GUPTA S K, SINHA A. Human health risk analysis from disinfection by-products (DBPs) in drinking and bathing water of some Indian cities[J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2014, 12(73): 1-10.
- [14] HAMIDIN N, YU Q J, CONNELL D W. Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach[J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3263-3274.
- [15] 潘锋, 王佩, 刘俊玲. 武汉市饮用水中氯化消毒副产物风险评价[J]. *公共卫生与预防医学*, 2019, 30(2): 109-111.
- PAN Feng, WANG Pei, LIU Junling. Health risk assessment of chlorination disinfection by-products in drinking water in Wuhan City[J]. *Journal of Public Health and Preventive Medicine*, 2019, 30(2): 109-111.
- [16] 朱有长, 刘敬雅, 赵尔格, 等. 饮用水消毒副产物比较分析与健康风险评估[J]. *净水技术*, 2019, 38(5): 45-50.
- ZHU Youchang, LIU Jingya, ZHAO Erge, *et al.* Comparative analysis and health risk assessment of disinfection by-products (DBPs) in drinking water [J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(5): 45-50.
- [17] JONES S A. Environmental Protection Agency: national primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule[J]. *Community Dental Health*, 2006, 29(29): 195-197.
- [18] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [M]. 4th ed. Geneva: World Health Organization, 2011: 352-423.
- [19] 卫生部. 生活饮用水卫生标准[J]. *经济管理文摘*, 2006(11): 36-38.
- [20] COLMAN J, RICA G E, WRIGHT J M, *et al.* Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, 254(2): 100-126.
- [21] 罗妮娜. 碘代乙酸体外暴露诱导斑马鱼 (*Danio rerio*) 淋巴细胞内源性凋亡可能机理研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(6): 2290-2296.
- LUO Nina. Intrinsic apoptosis mechanism of zebrafish (*Danio rerio*) lymphocytes induced by iodine acetic acid exposure *in vitro* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(6): 2290-2296.
- [22] 罗妮娜. 新型消毒副产物碘代乙酸急性暴露诱导斑马鱼肝脏氧化损伤的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 3088-3094.
- LUO Nina. Oxidative damage mechanism of zebrafish (*Danio rerio*) liver tissue after acute exposure to iodine acetic acid *in vivo* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8): 3088-3094.
- [23] European Commission. Technical guidance document on risk assessment [R]. Ispra: European Commission Joint Research Center, 2003: 93-115.
- [24] KUHN R, PATTARD M. Results of the harmful effects of water pollutants to green algae (*Scenedesmus subspicatus*) in the cell multiplication inhibition test[J]. *Water Research*, 1990, 24(1): 31-38.
- [25] MELO A, FERREIRA C, FERREIRA I M, *et al.* Acute and chronic toxicity assessment of haloacetic acids using *Daphnia magna* [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health: Part A*, 2019, 82(18): 977-989.
- [26] KUHN R, PATTARD M, PERNAK K D, *et al.* Results of the harmful effects of selected water pollutants (anilines, phenols, aliphatic compounds) to *Daphnia magna* [J]. *Water Research*, 1989, 23(4): 495-499.
- [27] TRENEL J, KUHN R. Bewertung wassergefährdender stoffe im hinblick auf lagerung, umschlag und transport [R]. Berlin: Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, 1982: 72.
- [28] APPLIGATE V C. Toxicity of 4,346 chemicals to larval lampreys and fishes [M]. Washington DC: US Fish and Wildlife Service, 1957: 157.
- [29] KUHN R, PATTARD M, PERNAK K D, *et al.* Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia magna* in the 21 day reproduction test[J]. *Water Research*, 1989, 23(4): 501-510.
- [30] RADIX P, LEONARD M, PAPANTONIOU C, *et al.* Comparison of *Brachionus calyciflorus* 2-d and microtox® chronic 22-h tests with *Daphnia magna* 21-d test for the chronic toxicity assessment of chemicals [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: an International Journal*, 1999, 18(10): 2178-2185.
- [31] ROBERTS J F, VAN EGMOND R, PRICE O R. Toxicity of haloacetic acids to freshwater algae [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(1): 56-61.
- [32] DENNIS J R W H, MEIER E P, RANDALL W F, *et al.* Degradation of diazinon by sodium hypochlorite. chemistry and aquatic toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(5): 594-598.
- [33] JANSSEN C R, ESPIRITU E Q, PERSOONE G. Evaluation of the new 'enzymatic inhibition' criterion for rapid toxicity testing with *Daphnia magna* [M]. Florida: Lewis Publishers, 1993: 71-80.
- [34] KNAPEK R, LAKOTA S. Biological testing to determine toxic effects of pesticides in water (Einige Biotests zur Untersuchung der Toxischen Wirkung von Pestiziden im Wasser) [R]. Akad:

- Tagungsber, 1974; 105-109.
- [35] MEIER E P, WARNER M C. Chemical degradation of military standard formulations of organophosphate and carbamate pesticides I. chemical hydrolysis of diazinon [R]. Alexandria; National Technical Information Service, 1976; 1-34.
- [36] FISHER D, YONKOS L, ZIEGLER G, *et al.* Acute and chronic toxicity of selected disinfection byproducts to *Daphnia magna*, *Cyprinodon variegatus*, and *Isochrysis galbana* [J]. Water Research, 2014, 55: 233-244.
- [37] JUHNKE I, LUEDEMANN D. Results of investigation of acute toxicity to fish of 200 chemical compounds by the golden orfe test [J]. Wasser Abwasser Forschung, 1978, 11: 161-164.
- [38] KUHN R. Schadstoffwirkungen von umweltchemikalien im daphnien-reproduktions-test als grundlage fr die bewertung der umweltgefahrlichkeit in aquatischen sys [R]. Berlin; Institut für Wasser-, Boden-u, 1988, 390: 412-413.
- [39] 陈鑫, 张东, 陆殷昊, 等. 长江和黄浦江原水不同处理工艺及管网水中受控三卤甲烷和卤乙酸的生成变化 [J]. 中华预防医学杂志, 2010, 44(10): 893-898.
- CHEN Xin, ZHANG Dong, LU Yin hao, *et al.* Formation and changes of regulated trihalomethanes and haloacetic acids in raw water of Yangtze River, Huangpu River and different treatment processes and pipelines network [J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2010, 44(10): 893-898.
- [40] 王晓云, 李启明, 付爱民. 福鼎市桐江溪卤乙酸分布特征及潮汐影响分析 [J]. 河北工业科技, 2019, 36(4): 263-270.
- WANG Xiaoyun, LI Qiming, FU Aimin. Distribution characteristics and tidal effects of haloacetic acids in Tongjiang River, Fuding City [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2019, 36(4): 263-270.
- [41] 魏晓婷. 于桥水库典型消毒副产物及其前体物研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014: 30-33.
- [42] 孙迎雪, 胡洪营, 吴乾元, 等. 污水氯消毒副产物卤乙酸检测方法的优化 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(12): 118-122.
- SUN Yingxue, HU Hongying, WU Qian yuan, *et al.* Optimization of determination method of haloacetic acids in wastewater chlorination [J]. China Water and Wastewater, 2010, 26(12): 118-122.
- [43] CARLSEN L, KENESOVA O A, BATYRBEKOVA S E. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities [J]. Chemosphere, 2007, 67(6): 1108-1116.
- [44] BRYANT D L, ABKOWITZ M D. Development of a terrestrial chemical spill management system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2): 78-90.
- [45] 黄俊, 余刚, 张彭义. 中国持久性有机污染物嫌疑物质的计算机辅助筛选研究 [J]. 环境污染与防治, 2003, 25(1): 16-18.
- HUANG Jun, YU Gang, ZHANG Pengyi. Computer-aided primary screening for potential persistent organic pollutants in China [J]. Environmental Pollution and Control, 2003, 25(1): 16-18.
- [46] GAO Xiangyun, LI Ji, WANG Xiaonan, *et al.* Exposure and ecological risk of phthalate esters in the Taihu Lake basin, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 171: 564-570.
- [47] US Environmental Protection Agency. Quality criteria for water [R]. Washington DC: Office of Water Regulation and Standards, 1986.
- [48] 李霞, 丁国际, 王俊起, 等. 医疗机构水污染物排放标准的修订 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(8): 641-642.
- [49] 张亚辉, 曹莹, 周腾耀, 等. 我国环境中 PFOS 的预测无效应浓度 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(9): 1670-1677.
- ZHANG Yahui, CAO Ying, ZHOU Tengyao, *et al.* Predicted non-effect concentrations for PFOS of environment in China [J]. China Environmental Science, 2013, 33(9): 1670-1677.
- [50] 曹莹, 朱岩, 张亚辉, 等. 基于我国物种毒性数据的多溴联苯醚预测无效应浓度分析 [J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 609-619.
- CAO Ying, ZHU Yan, ZHANG Yahui, *et al.* Analysis of predicted no-effect concentrations for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) based on the toxicity data of species in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 609-619.
- [51] 国家环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [52] 国家环境保护总局. GB 18918—2002 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [53] BROOKE D, FOOTITT A, NWAOGU T A. Environmental risk evaluation report: perfluorooctane sulphonate (PFOS) [R]. Watrord: Environment Agency, 2004: 1-4.

(责任编辑: 刘 方)