

饮用水中重金属的暴露评估

谷传玲, 王俊平, 王 硕*

(天津科技大学食品营养与安全教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要:目的: 通过对饮用水中的重金属的暴露评估, 为饮用水中化学物质的暴露评估提供方法参考。方法: 运用 @ risk 4.5 软件建立膳食暴露模型, 对饮用水中的 8 种重金属(锌、镍、锰、铁、砷、汞、铅、铬)进行概率暴露评估。结果: 人群中所有人对饮用水中的镍、汞和铅的暴露水平都小于对应的 ADI。铬、砷、锌、铁、锰的暴露水平大于对应 ADI 的人群比例分别是 0.03%、0.17%、0.29%、0.37%、3.01%。结论: 镍、汞和铅的暴露水平不会对成年人群造成健康风险。铬、砷、锌、铁、锰的暴露水平对很小一部分人群的健康造成风险。

关键词: 饮用水 重金属 暴露评估

Exposure assessment for heavy metals in drinking water

GU Chuan-ling, WANG Jun-ping, WANG Shuo*

(Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin University of Science & Technology, Ministry of Education, Tianjin 300457, China)

Abstract: Object: To direct exposure assessment of chemicals in drinking water, a exposure assessment of heavy metals was conducted in drinking water. Method: a probabilistic risk assessment for eight heavy metals (zinc, nickel, manganese, ferrum, arsenic, hydrargyrum, lead, chromium) was conducted and dietary exposure model was established by @ Risk 4.5. Results: The chronic daily intake (CDI) of nickel, hydrargyrum and lead were bigger than the corresponding acceptable daily intake (ADI) for all the adults. The proportion of the CDI was higher than that of the ADI, with the amount of chromium, arsenic, zinc, ferrum and hydrargyrum reaching 0.03%, 0.17%, 0.29%, 0.37%, 3.01% respectively. Conclusion: There were no risk of nickel, hydrargyrum, lead for adults at this exposure. Exposures of chromium, arsenic, zinc, ferrum, hydrargyrum were not acceptable for a small proportion of adults.

Key words: drinking water; heavy metals; exposure assessment

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)11-0374-04

水是生命之源, 健康的水源是人民生活最基本的保障。但是近年来污水排放, 过度施肥等现象使水质面临着前所未有的污染, 直接威胁到了饮用水安全, 饮用水的安全管理面临严峻挑战。风险评估是食品安全科学管理的科学基础, 《食品安全法》明确规定相关标准的制定要建立在科学评估的基础上。膳食暴露评估是风险评估的关键步骤, 本文便以饮用水中重金属的膳食暴露评估为例, 介绍其方法, 从而指导饮用水的膳食暴露评估。对膳食暴露评估而言, 其方法可分为点评估和概率评估。点评估是指对食品中化学物质的浓度、食品消费量和人的体重等参数都使用单一的“最佳猜想值”以计算膳食暴露量^[1], 目前因数据有限, 中国主要采用该方法对食品中的化学物质进行膳食暴露评估, 但是该方法没有考虑到膳食暴露模型中每个参数所有可能的情况, 暴露估计值可能跟实际暴露值偏离很大, 因此其结果不能很好地指导标准和决策的制定。概率评

估^[2]是指食品中化学物质的浓度、食品消费量和人体体重 3 个变量至少有一个用分布表示, 它能考虑变量所有可能的取值, 从而使膳食暴露量估计更接近实际人群的膳食暴露量, 到目前为止, 在国内采用该方法对食品中化学物质进行暴露评估的文献几乎没有, 加之往年洞庭湖底监测结果表明, 洞庭湖底质受到镉等重金属污染明显^[3]。因此, 本文在前期调查的基础上, 采用概率评估方法对洞庭湖周边地区饮用水中的痕量金属进行暴露评估, 对评估方法进行初步探索, 从而指导我国膳食暴露评估的研究。

1 材料与方法

1.1 评估依据

根据 WHO 公布的食品中化学物质风险评估的概念与步骤^[4]进行。饮用水中重金属浓度数据来自 2008 年对我国某地区 184 个饮用水水样的检测结果。分析采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 方法检测, 检测灵敏度完全能够保障残留限量要求。

Pinar Kavcar^[5]等人的研究对土耳其西部城市伊兹密尔市居民每日饮水量进行抽样调查, 并对抽样数据进行拟合, 得出其每日饮水量符合平均值为 1.991L、标准差为 1.391 的对数正态分布。同样该研

收稿日期: 2010-11-15 * 通讯联系人

作者简介: 谷传玲 (1985-), 女, 硕士, 研究方向: 食品安全检测及风险评估。

表1 金属元素检出情况分析表

元素	检出频率(%)	标准(μg/L)	超标率(%)	最高浓度(μg/L)	检出限(μg/L)
锌	96.7	1000	0.00	791.10	0.0100
铜	98.4	1000	0.00	8.19	0.0300
镍	100.0	70	0.00	3.80	0.0040
锰	99.5	100	7.61	1593.00	0.0100
铁	79.3	300	1.08	17207.00	0.1200
银	58.7	50	0.00	0.03	0.0008
砷	98.4	10	1.08	14.52	0.0030
汞	88.0	1	0.00	0.44	0.1100
铅	70.1	10	0.00	0.42	0.0020
铬	99.5	50	0.00	11.67	0.0060
镉	26.6	3	0.00	2.93	0.0200

注:1 选择 WHO 准则值或国标中较小的值。

究通过调查分析得出该市居民体重符合平均值为 65.56kg、标准差为 13.02 的对数正态分布。2002 年台湾卫生局对一般人群进行体重调查分析,结果显示成年男性体重为 (64.8 ± 10) kg,成年女性体重为 (56.3 ± 9.1) kg。本研究结合 WHO 推荐的每日饮水量 2L 和成年人平均体重 60kg 的报道,并借鉴以上研究,将我国居民每日饮水量定义为平均值为 2L、标准差为 1.5 的对数正态分布;将我国成年人人体重定义为平均值为 60、标准差为 15 的对数正态分布。

1.2 工具

采用国际上广泛使用的风险分析软件—@ RISK4.5对数据进行分析处理,得到饮用水中重金属浓度的最佳拟合分布,然后建立痕量金属的膳食暴露模型,最后采用 Monte Carlo 模拟技术^[6],得到暴露量的置信值。@ RISK 和 Monte Carlo 技术的结合,能使结果更接近实际。

2 暴露评估及风险描述

2.1 样本浓度分析

本研究 184 个样本来自洞庭湖周边地区 180 个实际采样点,采样数量的确定是根据限点增量(即选择代表性强的采样点,每个采样点进一步增加采样数,尽可能符合统计要求)基本原则,具体采样点则采用随机抽样方法确定。每个采样点采取 3 份样本 2 份检测用 1 份备留。在该 184 个分析样本中,104 个样本来自自来水,70 个样本来自井水,5 个样本来自泉水,2 个样本来自河水,1 个样本来自湖水。

表 1 为样本中金属离子检出频率、超标率、最高浓度的分析结果。

由表 1 可知,在被检测的重金属中,检出频率在 85% 以上的元素有锌、铜、镍、锰、砷、汞、铬;检出频率在 50%~85% 之间的重金属有铁、银、铅;检出频率在 50% 以下的只有镉。从超标角度来看,只有锰、铁、砷 3 种元素超标。其中锰有 14 个样本超标,其中最高浓度超过标准 15 倍以上;铁有 2 个样本超标,其中一个超过标准 50 多倍;砷有 2 个样本超标,其中一个超过标准 10 多倍。

2.2 确定进行风险评估的重金属

Pinar Kavcar^[3]等在研究中对于检出频率低于 50% 的痕量金属不进行风险评估,本研究以此为参考,对于检出频率只有 26.6%,所有样本均无超标,且样本

最高浓度只有 2.93μg/L 的镉不再进行风险评估。

WHO 对铜制定的准则值是 2000μg/L,我国国标对铜的限值是 1000μg/L,本研究样本中铜的最高浓度仅为 8.19μg/L,还不到我国国标的百分之一,并且饮用水中的铜对人体摄入铜总量的贡献率仅为 10%,显然不用再对其进行风险评估。

本研究中银的浓度不足国标的百分之一,且 WHO 研究表明人体连续 70 年每日摄入银浓度为 100μg/L 的饮用水,对健康仍无风险,本研究中银的最高浓度仅为 0.03μg/L,显然不用再对其进行风险评估。

对于锌,虽然其浓度没有超标,但是最高浓度接近标准,所以本研究要对其进行风险评估。另外镍、汞、铅、铬虽然都没有超标,但是其最高浓度达到了一定的数值,并且它们的生物毒性很强,所以需对其进行风险评估。对于已超标的锰、铁、砷必须进行风险评估。

2.3 未检出样本浓度的处理

对于污染物,未检出并不代表样本中不含该物质。尽可能接近实际地来表述这些未检出样本的浓度,有利于对敏感人群和高暴露人群的保护。一般我们会采用 0.1/2LOD、1/2LOQ、LOD 或 LOQ 来表示未检出样本的浓度^[4]。本研究采用 1/2LOD 来表示未检出样本的浓度。

2.4 暴露评估

化学物质暴露的途径主要有经口、经皮肤和吸入。这里对痕量金属的暴露仅考虑经口途径。建模方法采用概率评估法,即用概率分布来描述模型中的参数或结果,以表示该参数的不确定性和变异性。模型采用 Monte Carlo 模拟技术,运用风险分析软件 @ RISK4.5 运行与分析。

2.4.1 各重金属浓度的分布 饮用水中重金属浓度数据属于样本数据,同时属于连续数据,又因该类数据最小值为 0,所以在拟合前先选择符合上述条件的分布: Exponential, Gamma, InvGauss, LogLogistic, Lognorm, Pareto, Pearson5, Paerson6, Weibull。然后拟合,结合拟合优度检验和 Difference 图、P-P 图、Q-Q 图确定最佳拟合分布。

拟合优度检验的方法主要有 3 种: Chi-Sq 检验、K-S 检验和 A-D 检验。这 3 种检验各有优缺点: Chi

表2 饮用水中各重金属最佳拟合分布及相关参数

重金属	拟合分布	分布参数		拟合优度检验排序			50% 置信值	90% 置信值	95% 置信值
		均值	标准差	A-D	K-S	Chi-Sq			
锰	Pearson6	N/A	N/A	1	1	1	2.00	45.00	153.00
铁	Pearson6	N/A	N/A	1	1	1	5.00	81.00	184.00
汞	Weibull	0.1611	0.0697	1	1	1	0.16	0.26	0.28
铅	Weibull	0.0453	0.0681	1	1	1	0.02	0.12	0.17
铬	LogLogistic	0.2765	3.5887	2	2	1	0.18	0.53	0.77
砷	LogLogistic	4.8206	N/A	2	2	1	0.52	3.78	7.42
镍	Pearson6	0.7971	0.6104	1	1	5	0.65	1.57	1.97
锌	LogLogistic	N/A	N/A	2	1	1	11.00	119.00	269.00

注: N/A 表示相应分布的相应参数不存在。

表3 暴露评估结果统计

重金属	铬	锰	镍	锌	砷	汞	铁	铅
最小值	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
最大值	1.01	1.10×10^6	1.49	1821.82	84.13	0.11	1136.32	0.07
平均值	0.01	46.16	0.03	3.63	0.10	0.01	2.29	0.00
标准差	0.03	1710.80	0.04	34.81	1.26	0.01	22.13	0.00
众数	0.00	0.00	0.01	0.58	0.00	0.00	0.56	0.00
50%分位数	0.00	0.06	0.02	0.29	0.01	0.00	0.14	0.00
90%分位数	0.02	1.45	0.07	3.74	0.13	0.01	2.68	0.00
95%分位数	0.03	5.17	0.09	8.55	0.26	0.02	6.04	0.01

表4 饮用水中重金属的风险描述

重金属	铬	锰	镍	锌	砷	汞	铁	铅
ADI 或 TDI ^a	2.92	60.00	12.00	1000.00	50.00	43.00	800.00	3.50
贡献率(%)	20.00 ^b	20.00	20.00	20.00 ^b	10.00	10.00	10.00	50.00
CDI < ADI 的比例(%)	0.03	3.01	0.00	0.29	0.17	0.00	0.37	0.00

注: a 表示来源于 WHO2003 版《饮用水水质准则》; b 表示该贡献率 WHO 没有具体给出, 这里采用一般默认值 20%。

-Sq 检验应用最广泛,既适合于离散数据又适合于连续数据,但它的结果受间隔个数的影响; K-S 检验和 A-D 检验只适合于连续数据,且结果不受间隔个数影响,其中 K-S 检验强调分布中央和输入数据的拟合度, A-D 检验强调分布尾部与输入数据的拟合度。在本研究中,主要关注人群暴露于含较高浓度重金属的饮用水造成的风险,所以以强调尾部检验的 A-D 检验为主,结合 A-D 检验、Chi-Sq 检验、Difference 图、P-P 图和 Q-Q 图来确定最佳拟合分布。各重金属浓度的拟合分布见表 2。

2.4.2 膳食暴露模型的建立

$$CDI = \frac{C \times DI}{BW}$$

CDI 是慢性每日暴露量 ($\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{bw}$), C 是饮用水中污染物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$), DI 是饮用水的平均每日摄入量 (L/d), BW 是体重 (kg)。

公式中的每一个概率分布都是暴露模型参数的输入分布。采用蒙特卡罗进行模拟,模拟中每次反复,软件都会从定义分布中随机地选择数据,然后进行计算,所有的计算结果构成的新的分布就是模拟的结果。模拟中反复次数的设定思路如下:总的反复次数(总的反复次数 = 一次模拟中反复的次数 \times 模拟的次数)直接影响到输出分布稳定性。为了保证输出分布的稳定性(即运行到一定次数,再增加反复次数,输出分布几乎没有变化),必须运行足够次数的反复。对于不同的分布,保证输出分布的稳定性所需反复次数也不同,在本研究中我们将模拟

次数设置为 1 次,反复次数设置为自动,将 Auto-Simulation Convergence Percentage 设定为 1% 来保证模拟分布的稳定性,通过以上设置来保证每个输出分布趋于稳定。具体结果见表 3。

2.5 风险描述

风险描述定义为:在危害识别、危害描述和暴露评估的基础上,对评估过程中伴随的不确定性,危害发生的概率,对特定人群的健康产生已知或潜在不良作用的严重性进行的一个定性或/和定量的估计。(CAC 2004),本研究用暴露量大于 ADI(由于通过饮用水对某种物质的暴露只占人体总膳食暴露的一部分,这里指的 ADI 是饮用水对应的那部分)的人群比例来描述饮用水中重金属对人体造成的风险。具体结果见表 4。

由表 4 可知,对于镍、汞和铅,其在饮用水中的含量对整个成年人群健康不会造成风险,虽然本次抽样不存在铬超标和锌超标,但是还是分别有 0.03% 和 0.29% 的人会因为饮用该类饮用水而引起风险,特别是对于具有致癌毒性的铬,国家有必要对其限值制定进行进一步的探讨。而对于存在锰超标、砷超标和铁超标的饮用水,需要找出超标对应的水源,并找出超标的具体原因,从而改善当地水质,保证当地居民饮水安全。

2.6 灵敏度分析

在饮用水中重金属的暴露评估过程中存在很多
(下转第 423 页)

表6 干豆腐质构分析的主要成分

成分	特征值	旋转之后结果	
		初始结果方差百分比(%)	累积百分比(%)
1	3.456	43.204	43.204
2	1.979	24.743	67.947
3	1.156	14.453	82.400

表7 主要成分上的质构指标分布(绝对值>0.4)

代号	质构指标	主成分		
		1	2	3
A	咀嚼性	0.989		
B	胶着性	0.987		
C	硬度	0.979		
D	耐性		0.920	
E	弹性		0.834	
F	内聚性		0.691	
G	脆性			0.865
H	粘附性			0.620

由表7可以得出,第一主成分以咀嚼性、胶着性和硬度的影响为主,因为第一主成分可以解释最多的变异,由此可知,干豆腐的感官特性差异主要是以咀嚼性、胶着性和硬度最显著。第二主成分主要是以耐性、弹性和内聚性的影响为主。第三主成分主要是以脆性和粘附性的影响为主。

由单向ANOVA方差分析结果可知,干豆腐样品的硬度、内聚性、胶着性和咀嚼性、耐性之间差异性较大,均为干豆腐质构的重要指标。由主成分分析结果可知,咀嚼性、胶着性、硬度和耐性、弹性、内聚性是影响干豆腐品质的重要质构指标。将均值分析和主成分分析结果相结合,咀嚼性、胶着性、硬度、耐性、弹性和内聚性为评价干豆腐品质的关键质构指标,其中咀嚼性、胶着性和硬度最为重要。

(上接第376页)

的不确定性,例如消费者的每日饮水量和体重都是结合文献进行的假设,另外ADI的确定本身也存在很多不确定性。在这里无法对这些不确定性进行分析,但是可以通过@RISK的旋风图分析得出,膳食暴露模型中对膳食暴露影响由大到小依次是饮用水中重金属的浓度,居民的饮水量和居民体重,因此,只有更好地控制饮用水中重金属的浓度才能控制膳食暴露量。

3 结论

本文主要对饮用水中的8种重金属进行了暴露评估,由结果可知,当地饮水中镍、汞、铅的含量不会对当地居民健康造成不良影响;对于不存在超标问题的铬和锌,其暴露量仍可能对人体健康造成影响,由此可见,中国国标在一定程度上并不能保证所有人的健康,所以要依据科学的风险评估,对我国的饮用水中的铬和锌的标准进行修订,另外修订标准时,还要结合成本效益分析,否则制订过高的标准,则会增加生产企业的生产成本。对于存在锰、砷和铁超标的饮用水样本,我们应快速找出对应水源,展开调查,进一步取样分析,找出污染原因,立即采取措施

3 结论

根据评价员对各样品的感官评价,对样品总分较好的样品进行分析,结合质构评价可知,感官评价较好的样品质构指标的硬性、内聚性和胶着性较大,弹性和内聚性适中,耐性较小。

经方差分析和主成分分析结果相结合可得到,干豆腐的咀嚼性、硬度、口感、粘附性、色泽、成片性和豆香味都是影响干豆腐品质的关键感官指标,其中咀嚼性、硬度和口感最为重要。咀嚼性、胶着性、硬度、耐性、弹性和内聚性为评价干豆腐品质的关键质构指标,其中咀嚼性、胶着性和硬度最为重要。通过这些关键感官指标和质构指标会更全面地评价干豆腐品质,对提高干豆腐品质有应用价值。

参考文献

- [1]李莉峰.我国大豆加工利用发展研究[J].农业科技与装备,2011(1):6-8.
- [2]大豆蛋白凝胶特性对豆腐品质影响研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2008.
- [3]毕海燕,赵丽红,刘丽萍.水中钙离子对干豆腐品质影响的初步研究[J].粮油加工,2007(12):113-115.
- [4]王春叶.豆干感官品质研究[D].重庆:西南大学,2008.
- [5]董国庆,李莉,李喜宏,等.干豆腐的综合保鲜技术研究[J].粮油加工,2010(9):105-107.
- [6]马永强,韩春然,刘静波.食品感官检验[M].北京:化学工业出版社,2005:31.
- [7]何晓群.多元统计分析[M].北京:中国人民大学出版社,2004.
- [8]孙彩玲,田纪春,张永祥.TPA质构分析模式在食品研究中的应用[J].实验科学与科技,2007,5(2):4.
- [9]刘顺忠.数理统计理论、方法、应用和软件计算[M].武汉:华中科技大学出版社,2005.

改善水质,确保当地居民安全饮水。

参考文献

- [1]罗祎,陈冬东,唐英章,等.论食品安全暴露评估模拟模型[J].食品科技,2007(2):21-24.
- [2]刘元宝,王灿楠,吴永宁,等.膳食暴露定量评估模型及其变异性和不确定性研究[J].中国卫生统计,2008,25(1):7-14.
- [3]祝云龙,姜加虎,孙占东,等.洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价[J].湖南科学,2008,20(4):477-485.
- [4]Zeghnoun A, Pascal M, Fréry N, et al. Dealing with the non-detected and non-quantified data: the example of the serum dioxin data in the French dioxin and incinerators study [J]. Epidemiological Study on Mswi Operation, 2007, 69: 2288-2289.
- [5]Pinar Kavcar, Aysun Sofuoğlu, Sait C Sofuoğlu. A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009, 212: 216-227.
- [6]Monte Carlo.对大米为来源地膳膳食暴露风险评估的初步研究[J].中国酿造,2008(10):52-54.