·现场调查·

江苏省淮安市农村饮用水挥发性有机物污染现状及与人群健康关系的研究

潘恩春 张芹 杨芳影 胡伟 许秋瑾 梁存珍 何源 王闯

【摘要】 **目的** 为了解淮安市淮河两岸农村饮用水中主要挥发性有机物(VOCs)的污染现状,并探讨其与肿瘤发病死亡的关系。**方法** 选择淮安市沿淮河分布的盱眙、金湖、楚州县(区)14个乡镇28个村,于2010年11—12月枯水期分别采集沟塘水、浅层井水、深层井水水样,测定常见VOCs含量,按照GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中特定项目标准限值对监测结果进行评价。**结果** 76份枯水期水样中,二氯甲烷、三氯甲烷、苯、四氯化碳检出率均100%,超标率分别为0%、3.95%、21.05%、22.37%;3种水样中三氯甲烷、四氯化碳和苯超标率的差异均无统计学意义($P>0.05$)。相关分析显示,水样中苯含量与肿瘤发病率呈正相关($r=0.24$, $P<0.05$)。健康风险评估结果,三氯甲烷、四氯化碳、苯部分水样风险值超过10^{-6},超标率分别为28.95%、22.37%、64.47%,3种水样风险值超标情况的差异均无统计学意义($P>0.05$)。**结论** 淮河流域农村居民饮用水中VOCs污染严重,并与当地居民肿瘤发病相关联。

【关键词】 饮用水;挥发性有机物;农村居民;淮河下游

Study on of the current status of volatile organic compounds pollution in typical rural drinking water and the relationship between its concentration and health of the population, in Huai'an, Jiangsu

Pan Enchun[1], *Zhang Qin*[1], *Yang Fangying*[2], *Hu Wei*[1], *Xu Qiujin*[3], *Liang Cunzhen*[4], *He Yuan*[1], *Wang Chuang*[1]. 1 *Huai'an Centre for Disease Control and Prevention*, *Huai'an* 223001, China; 2 *Wannan Medical College*; 3 *Chinese Research Academy of Environmental Science*; 4 *Department of Environmental Engineering*, *Beijing Institute of Petrochemical Technology*

Corresponding authors: *Pan Enchun*, Email: hypec@163.com; *Xu Qiujin*, Email: xuqj@craes.org.cn

This work was supported by grants from the State Environmental Protection Commonweal Trade Scientific Research (No. 200909054), *Jiangsu Province Preventive Medicine Fourdation* (No. Y201019) *and "533" Talents Project in Huai'an City* (No. 89).

【**Abstract**】 **Objective** This study was to understand the status of pollution on drinking water, by volatile organic compounds (VOCs), among rural residents living in the basin of Huaihe River. Relationship between the morbidity, morbidity of cancers and VOCs were also explored. **Methods** 28 villages were chosen from Xuyi, Jinhu, Chuzhou along the Huaihe River, with water samples collected from ditch pond water, shallow wells, deep wells in November-December 2010. VOCs indicators were evaluated according to the Standard Quality GB 5749-2006 for Drinking Water. **Results** Methylene chloride, chloroform, benzene and carbon tetrachloride were all detected in 76 water samples. The rates of chloroform, benzene, carbon tetrachloride which exceeding the quality standards were 3.95%, 21.05% and 22.37%, but no significant differences were found among these three water resources in chloroform, benzene or carbon tetrachloride. Results from the correlation analysis showed that benzene had positive correlation with tumor deaths ($r=0.24$, $P<0.05$). Results from the risk assessment on health showed that some chloroform, benzene, carbon tetrachloride products which were related to the risks of cancers were exceeding the acceptable ranges of risk, with the rates as 28.95%, 22.37% and 64.47% but with no significant differences among the three water resources ($P>0.05$). **Conclusion** Drinking waters for rural residents along the Huaihe River were polluted while VOCs might have related to tumor incidence with potential impact and risk to the health of local residents.

【**Key words**】 Drinking water; Volatile organic compounds; Rural residents; Basin of Huaihe River

DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-6450.2014.10.006

基金项目:国家环保公益性行业科研专项(200909054);江苏省预防医学基金(Y201019);淮安市"533英才工程"(89)

作者单位:223001 江苏省淮安市疾病预防控制中心(潘恩春、张芹、胡伟、何源、王闯);皖南医学院(杨芳影);中国环境科学研究院(许秋瑾);北京石油化工学院环境工程系(梁存珍)

通信作者:潘恩春, Email: hypec@163.com; 许秋瑾, Email: xuqj@craes.org.cn

环境污染物可通过不同途径进入水体造成严重污染[1]。目前在饮水中已检测出765种有机化学污染物，其中117种被认为或被怀疑有致癌、致畸和致突变作用，20种被确认为致癌物，23种为可疑致癌物，8种为促癌物，56种为诱变物质[2,3]。而挥发性有机物（VOCs）在水体中很难降解，并随饮水和食物链进入人体，对健康产生影响。饮用水中暴露因子与人群肿瘤之间的关系一直是研究的热点。VOCs作为已被证实的致癌因素[4]，我国已制定严格的标准以控制其致癌危险性。近几年，淮河流域水污染及癌症高发已引起社会关注。为此本研究分析淮河流域下游淮安市3个县（区）肿瘤高发农村乡镇饮用水主要致癌VOCs（二氯甲烷、2，2–二氯丙烷、四氯化碳、苯、三氯甲烷）分布特征，探讨其与肿瘤发病、死亡的相关性。

资料与方法

1. 研究地区概况：淮安市地处江苏省北部中心地域，为黄淮平原与江苏平原的结合部，横跨淮河两岸。户籍人口近540万，其中农村人口占70%。是江苏省肿瘤高发地之一，尤以消化系统肿瘤多见[5]。目前该市区居民生活饮用水，除市区、城镇实现市政供水外，其余乡镇主要采用农村小型水厂集中供水。追溯当地居民饮用水的变迁，在改水前（20世纪八九十年代）农村居民主要以压把井、水井等饮用水源，更早多以沟塘水为主。

2. 研究方法：

（1）确定调查点：根据淮河流向，选择淮安市境内洪泽湖以东的盱眙、金湖、楚州3个县（区）14个乡镇为调查区。在确定的肿瘤高发乡镇中，根据各村肿瘤发病率及死亡率，在每个乡镇中选择2个肿瘤高发村合计28个村为调查点。分别采集居民正在饮用的水（集中式供水，即深层井水）、改水前饮用水（包括压把井、水井等浅层井水）、历史溯源（沟塘水）3类。

（2）采样和预处理：2010年11—12月采用10 ml棕色玻璃顶空瓶取76份水样，用1∶1的HCl调节pH值＜2（若加酸后出现水泡，则必须重新采样）后，用聚四氟衬垫螺纹盖密封，避光，全程低温保存（0～4 ℃），采集样品于14 d内完成分析。分析前取5 ml于容量瓶中，加入替代物以及内标物，使其终浓度均为50 μg/L，定容。

（3）主要VOCs检测：主要检测水中二氯甲烷、2，2–二氯丙烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯等。分析条件为：进样3 ml，样品温度40 ℃；吹扫时间10 min；吹扫流速为40 ml/min；捕集阱温度：吹扫阶段20 ℃、解析预热阶段180 ℃、解析阶段200 ℃、烘焙阶段220 ℃；解析流速为40 ml/min；解析时间为1.5 min；烘培时间为20 min；六口阀温度150 ℃；传输管线温度150 ℃；解析预热温度180 ℃；水管理器温度：吹扫阶段110 ℃、解析阶段0 ℃、烘培阶段240 ℃。采用DB–624或HP–624（或等同于该类型）；分流/不分流进样口；分流比50∶1；进样温度250 ℃；载气为氦气（＞99.999%）；柱温40 ℃，保持12 min，5 ℃/min升至60 ℃，保持1 min，再以10 ℃/min升至210 ℃，保持5 min；传输线温度为280 ℃；离子源温度230 ℃；四级杆温度150 ℃；溶剂延时0 min。评价标准按照GB 5749–2006《生活饮用水卫生标准》[6]，二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯的限值分别为0.02 mg/L、0.06 mg/L、0.002 mg/L、0.01 mg/L。

3. 收集人群肿瘤相关数据：人群肿瘤发病和死亡数据来源于卫生部疾病预防控制局相关资料[7]，肿瘤报告范围是全部恶性肿瘤（ICD–10：C00.0–C97）和中枢神经系统良性肿瘤（D32.0–D33.9），疾病分类按ICD–10进行分类编码[8]。由于分析时使用以村为单位的肿瘤发病死亡率，考虑肿瘤发生具有地方特征，为了保证数据的稳定性，分析时使用了3年平均数。

4. 统计学分析：使用SPSS 13.0统计软件进行分析；定量资料比较采用t、F、Kruskal-Waillis（K-W）检验，挥发性有机物超标率的比较使用χ^2检验；居民饮用水中VOCs与肿瘤发病、死亡关系进行相关性分析。按EPA[9]提出的饮用水评价模型，对水样水中VOCs进行人体健康风险评价。同时考虑到居民的生活习惯，本研究增加煮沸残留比因子[10]。

计算公式：

$$CDI=\rho\times TF\times U\times EF\times ED/(BW\times AT) \quad (1)$$

式（1）中CDI为某污染物的日暴露剂量；ρ为污染浓度（mg/L）；TF为煮沸后污染物的残留比，根据实验测定结果所得：U为日饮用量，取2 L；EF为暴露频率，取365 d/y；ED为暴露延时，取70 y；AT为平均暴露时间（d），取25 550 d；BW为平均体重，取67.7 kg。

致癌物健康风险公式：

$$Ri=CDIi\times SFi \quad (2)$$

式（2）中Ri为有毒物质i的致癌风险；CDIi为有毒物质i的日均暴露剂量（mg·kg^{-1}·d^{-1}）；SFi为有毒物质i通过饮水途径的致癌系数[11]。

结　果

1. 饮水中VOCs分布：76份水样二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯检出率均为100%，2,2-二氯丙烷检出率为42.11%。二氯甲烷、2,2-二氯丙烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯的平均浓度分别为(1 404.33±1 856.45)ng/L、(12 707.84±38 650.63)ng/L、(7 454.94±15 642.04)ng/L、(8 962.79±25 599.81)ng/L、(1 763.59±2 127.86)ng/L。根据国家标准GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》规定的限值，检测饮水中超标VOCs为三氯甲烷、四氯化碳、苯，超标率分别为3.95%、22.37%、21.05%(表1)。

表1 淮安市调查点76份饮水样品中VOCs含量(ng/L)

VOCs	限值(mg/L)	含量($\bar{x}\pm s$,ng/L)	检出率(%)	超标率(%)
二氯甲烷	0.02	1 404.33±1 856.45	100.00	0.00
2,2-二氯丙烷	-	12 707.84±38 650.63	42.11	-
三氯甲烷	0.06	7 454.94±15 642.04	100.00	3.95
四氯化碳	0.002	8 962.79±25 599.81	100.00	22.37
苯	0.01	1 763.59±2 127.86	100.00	21.05

注：- 表示GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中无限值

2. 不同水源水VOCs比较：3种水样超标物质为三氯甲烷、四氯化碳、苯。三氯甲烷超标率，以深层地下水最高(3.95%)，其次是浅层地下水(3.57%)，沟塘水未超标，差异无统计学意义($\chi^2=21.5$，$P>0.05$)；四氯化碳超标率，沟塘水与浅层地下水均为25.00%，深层地下水稍低为17.86%，差异无统计学意义($\chi^2=0.52$，$P>0.05$)；沟塘水、浅层地下水、深层地下水中苯超标率分别为25.00%、17.86%、21.43%，差异无统计学意义($\chi^2=0.36$，$P>0.05$)。三氯甲烷、四氯化碳及苯在3种水样中平均含量差异均无统计学意义($P>0.05$)。见表2。

3. 水样中VOCs与肿瘤发病、死亡的关系：对采集水样的VOCs浓度与调查点3年肿瘤平均发病率及死亡率进行相关分析，结果显示水样中苯含量与肿瘤发病率呈正相关($r=0.24$，$P<0.05$)。见表3。

4. 枯水期水样中VOCs的人体健康风险评价：按公式计算出二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯的致癌风险，显示四氯化碳＞苯＞三氯甲烷＞二氯甲烷，二氯甲烷、三氯甲烷、苯、四氯化碳致癌风险M分别为0.04×10^{-6}、0.36×10^{-6}、0.52×10^{-6}、2.06×10^{-6}；统计分析结果显示，3种水源水二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯致癌风险分布的差异均无统计学意义($P>0.05$)；三氯甲烷、四氯化碳、苯致癌风险的超标率分别为28.95%、22.37%、64.47%，统计分析结果显示，3种水源水超标率的差异均无统计学意义($P>0.05$)。见表4。

表2 淮安市调查点枯水期3种水源水样品中VOCs含量及超标情况

水源	VOCs	水样份数	超标份数	超标率(%)	含量($\bar{x}\pm s$,ng/L)
沟塘水	三氯甲烷	20	0	0.00	3 761.44±4 573.28
	四氯化碳	20	5	25.00	6 627.31±8 865.72
	苯	20	5	25.00	1 981.74±2 268.50
	二氯甲烷	20	0	0.00	1 462.40±1 443.31
	2,2-二氯丙烷	20	-	-	20 056.11±51 151.38
浅层井水	三氯甲烷	28	2	3.57	9 945.97±21 677.05
	四氯化碳	28	7	25.00	13 048.02±40 532.77
	苯	28	5	17.86	1 657.48±2 416.84
	二氯甲烷	28	0	0.00	1 593.53±2 666.80
	2,2-二氯丙烷	28	-	-	11 118.60±36 672.23
深层井水	三氯甲烷	28	1	3.95	7 602.13±13 359.40
	四氯化碳	28	5	17.86	6 545.74±1 873.31
	苯	28	6	21.43	1 713.88±1 750.79
	二氯甲烷	28	0	0.00	1 173.65±949.12
	2,2-二氯丙烷	28	-	-	9 048.27±30 117.58

注：- 同表1

表3 淮安市调查点饮水和水源水中VOCs与肿瘤发病死亡的相关关系

VOCs(变量)	发病		死亡	
	r值	P值	r值	P值
二氯甲烷	0.19	0.11	0.15	0.19
2,2-二氯丙烷	0.14	0.22	0.14	0.21
三氯甲烷	-0.16	0.17	-0.18	0.13
四氯化碳	0.13	0.26	0.06	0.62
苯	0.24	0.04	0.20	0.08

表4 淮安市调查点饮水中VOCs致癌风险水平

VOCs(变量)	致癌风险水平($\times10^{-6}$)						超标率(%)	χ^2值	P值
	最小值	最大值	M	四分位数间距	H值	P值			
二氯甲烷	0.01	0.54	0.04	0.06	0.70	0.71	0.00		
三氯甲烷	0.06	17.31	0.36	0.99	1.05	0.59	28.95	0.99	0.61
苯	0.05	5.92	0.52	0.67	1.51	0.47	22.37	1.01	0.60
四氯化碳	0.16	190.84	2.06	7.24	0.82	0.67	64.47	0.32	0.85

注：为K-W检验

讨　论

研究结果表明淮安市沿淮河农村地区饮水样品中均存在不同程度的VOCs超标，相关分析表明VOCs与肿瘤的发病呈正相关性。与Jo和Song[12]研究显示VOCs可影响神经系统功能以及其致癌性的结论相一致。有研究显示，孕妇长期暴露于VOCs，可增加流产以及新生儿哮喘的概率[13,14]。VOCs主要来源于家庭污染物、汽车尾气、溶剂、油气以及工业生产加工过程[15]。近年来随着工业高速发展、汽

车使用量增加，VOCs污染现象趋于常态化，对于VOCs污染源的控制显得更为迫切。饮用水的水质状况一直是水资源保护的重点[16]。而不同水源中致癌危险因子具有差异。苯作为重要的致癌危险因子，与肿瘤的发病呈现正相关。Okada等[17]研究认为苯作为独立致癌因素，可随其浓度增加致癌危险性亦增加。

淮河流域是我国肿瘤高发地区，近年来死因调查显示该地区人群肿瘤发病率出现增长趋势。研究表明[18,19]，在江苏、山东、浙江省主要城市地表水源检出中国或美国环境保护局提出的“水中优先控制挥发性氯代烃中的三氯甲烷、四氯化碳及苯系物中的苯”污染物，在限值水平的5～10倍时有致癌危险。本研究显示部分水样致癌风险明显高于水质监控值[20-23]，揭示淮河流域VOCs污染状况及其与人群健康的关系。由于淮河下游存在较多化工厂，其长时间排出的工业污水是淮河流域水体中的三氯甲烷、四氯化碳、苯主要贡献源，此外由于农村饮用水保护措施薄弱，且饮用水的处理较差，使VOCs污染增加了致癌危险。

参 考 文 献

[1] Dai JS, Liu M, Qian J, et al. Recent situation volatile organic compounds in the water of Huangpu River[J]. J Environ Occup Med, 2005, 22(6): 502-505. (in Chinese)
戴军升, 刘鸣, 钱瑾, 等. 黄浦江水中挥发性有机化合物污染现状[J]. 环境与职业医学, 2005, 22(6): 502-505.

[2] Lu JD, Lu XM. An appraisal of environmental dynamics and the driving causes of surface water in the last decade of China[J]. Ecol Sci, 2002, 21(4): 370-373. (in Chinese)
卢进登, 卢晓梅. 我国陆地地面水环境近十年来的变化特征及原因分析[J]. 生态科学, 2002, 21(4): 370-373.

[3] Han Y, Zhou YK. Research on the problems of water pollution and safe drinking in China[J]. Chin J Soc Med, 2007, 24(3): 174-176. (in Chinese)
韩永, 周宜开. 我国水环境污染及饮水安全问题探讨[J].中国社会医学杂志, 2007, 24(3): 174-176.

[4] Mukund R, Kelly TJ, Spicer CW, et al. Source attribution of ambient air toxics and other VOCs in Columbus, Ohio[J]. Atomos Environ, 1996, 30: 3457-3470.

[5] Pan EC, Hu W, Wu M, et al. Analysis and comparison of the malignant tumors death cause of residents between the two counties in Huaian city during 30 years[J]. Chin J Cancer Prev Treat, 2009, 16(16): 1210-1212. (in Chinese)
潘恩春, 胡伟, 武鸣, 等. 淮安市两县区居民恶性肿瘤死亡30年前后变化及对比研究[J]. 中华肿瘤防治杂志, 2009, 16(16): 1210-1212.

[6] Ministry of Health, People's Republic of China. Standards for Drinking Water Quality GB 5749-2006[S]. Beijing: Ministry of Health, People's Republic of China, 2006. (in Chinese)
中华人民共和国卫生部. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2006.

[7] Ministry of Health, People's Republic of China. Notice about central subsidies to technical programs of local chronic project issued by Bureau of Disease Control and Prevention, Ministry of Health [EB/OL]. [2009-03-18]. http://www.moh.gov.cn/public-files/mohjbyfkzj/s5879/200903/39630.htm. (in Chinese)
中华人民共和国卫生部. 疾病预防控制局关于印发中央补助地方慢性病项目技术方案的通知[EB/OL]. [2009-03-18]. http://www.moh.gov.cn/public-files/mohjbyfkzj/s5879/200903/39630.htm.

[8] Cooperation Center of Disease Classification of the World Health Organization in Peking Union Medical College Hospital. International Statistical Classification of Diseases and Related Health Problems [M]. 10th eds. Beijing: People's Publishing House, 2008. (in Chinese)
北京协和医院世界卫生组织疾病分类合作中心. 疾病和有关健康问题的国际统计分类[M]. 10版. 北京: 人民出版社, 2008.

[9] 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. Environmental Protection Agency, 1989.

[10] Han B, He JT, Chen HH, et al. Primary study of health based risk assessment of organic pollution in groundwater[J]. Earth Sci Front, 2006, 13(1): 224-229. (in Chinese)
韩冰, 何江涛, 陈鸿汉, 等. 地下水有机物污染人体健康风险评价初探[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 224-229.

[11] US Environmental Protection Agency. Regional Screening Level (RSL) Soil to Groundwater Supporting Table [EB/OL]. [2011-10-12]. http://www.Epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration-table/ Generic Tables/index.htm.

[12] Jo WK, Song KB. Exposure to volatile organic compounds for individuals with occupations associated with potential exposure to motor vehicle exhaust and/or gasoline vapor emissions[J]. SCI Total Environ, 2001, 269: 25-37.

[13] Bechtel DG, Waldner CL, Wickstrom M, et al. Associations between in utero exposure to airborne emissions from oil and gas production and processing facilities and immune system outcomes in neonatal beef calves[J]. Arch Environ Occup Health, 2009, 64: 59-71.

[14] Lim R, Arredouani M, Fedulov A, et al. Maternal allergic contact dermatitis causes increased asthma risk in offspring[J]. Respir Res, 2007, 8: 56.

[15] Friedrich R, Obemeier A. Anthropogenic emissions of VOCs [M]// Hewitt CN (ed) Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere. Academic, San Diego, 1999: 1-9.

[16] Zhu LF, Zhou WJ, Wang JW. Pollution situation of semi-volatile organic compounds in drinking water sources of Hangjiahu area[J]. Zhejiang Hydrotech, 2012, 4: 1-3. (in Chinese)
朱丽芳, 周文军, 王经委. 杭嘉湖地区饮用水源半挥发性有机物污染现状[J]. 浙江水利科技, 2012, 4: 1-3.

[17] Okada Y, Nakagoshi A, Tswukawa M, et al. Environmental risk assessment and concentration trend of atmospheric volatile compounds in Hyogo Perfecture, Japan[J]. Environ Sci Pollut Res, 2012, 19: 201-213.

[18] Han FA, Chen J, Jiang ZF, et al. Investigation of VOCs and SVOCs in surface water source in Jiangsu, Zhejiang, Shandong province, China[J]. J Environ Health, 2011, 28(10): 890-894. (in Chinese)
韩方岸, 陈钧, 蒋兆峰, 等. 苏、浙、鲁地区主要饮用水地表水源挥发及半挥发有机物调查[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(10): 890-894.

[19] Wang XY, Shang W. The harm of organic micro-pollutant on water body and priority pollutants[J]. J Capital Normal University: Natural Science Edition, 2002, 23(3): 132-135. (in Chinese)
王晓燕, 尚伟. 水体有毒有机污染物的危害及优先控制污染物[J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2002, 23(3): 132-135.

[20] Zhu Z, Gu WM, An W, et al. Carcinogen risk assessment of drinking water based on genotoxic activities using SOS/umu test[J]. Asian J Ecotoxicol, 2008, 3(4): 363-369. (in Chinese)
朱舟, 顾炜旻, 安伟, 等. 基于umu遗传毒效应的饮用水致癌风险评价的尝试[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(4): 363-369.

[21] Gao JJ, Zhang LP, Huang SB, et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in drinking waters in Beijing[J]. Environ Sci, 2004, 25(2): 47-50. (in Chinese)
高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水源重金属污染物健康风险评价[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 47-50.

[22] US Environment Protection Agency. 2004 Edition of Drinking Water Standards and Health Advisories[R]. Washington DC: Office of Water, 2004: 1-2.

[23] Wang LP, Zhou XW, Huang XF. Health risk assessment for water supply source regions[J]. Water Resources Protect, 2008, 24(4): 14-16. (in Chinese)
王丽萍, 周晓蔚, 黄小锋. 饮用水水源地健康风险[J]. 水资源保护, 2008, 24(4): 14-16.

（收稿日期：2014-06-17）
（本文编辑：张林东）