

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2015.02.011

呼和浩特市生活饮用水中亚硝酸盐的危害风险评估

李国银^{1,2}, 张福金^{1,2}, 吴凯龙³, 李秀萍², 崔艳²

- (1. 农业部农产品质量安全风险评估实验室, 内蒙古 呼和浩特 010031;
2. 内蒙古自治区农牧业科学院资源环境与检测技术研究所, 内蒙古 呼和浩特 010031;
3. 乌兰察布市农畜产品质量安全监督管理中心, 内蒙古 乌兰察布 012000)

摘要:以呼和浩特市生活饮用水为研究对象,从危害识别、危害描述、暴露评估、风险描述 4 个方面对水中亚硝酸盐的危害进行风险评价,确定其风险商(Q_H)为 40%。 $Q_H < 1$,说明通过饮用水途径摄入亚硝酸盐对人体健康造成风险的可能性不大。同时,以纯昆明种小鼠为试验动物,开展了亚硝酸盐亚急性毒理学试验,测定血清生化指标。结果表明:基于膳食暴露水平给药的试验组,乳酸脱氢酶(LDH)、天门冬氨酸氨基转移酶(AST)、丙氨酸氨基转移酶(ALT)、尿素(UREA)与对照组有显著性差异,肝肾功能受到一定的影响。忽略从试验动物向人群外推时的不确定性,膳食暴露水平的亚硝酸盐对人体的肝肾功能也可能产生不良的影响。

关键词:生活饮用水;亚硝酸盐;风险评估;毒理学试验;呼和浩特市

中图分类号:X503 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2015)02-0055-04

Risk assessment on hazard factor of nitrite in drinking water of Hohhot City

LI Guoyin^{1,2}, ZHANG Fujin^{1,2}, WU Kailong³, LI Xiuping², CUI Yan²

- (1. Risk Assessment Lab of Agri-products Quality and Safety, Agriculture Ministry of P. R. C., Hohhot 010031, China;
2. Institute of Resources Environment and Detection technology, Inner Mongolia Academy of Agricultural & Animal Husbandry Sciences, Research Hohhot 010031 China;
3. Agricultural and Livestock Products Quality and Safety Supervision and Management Center in Wulanchabu city, Wulanchabu 012000, China)

Abstract: Taking drinking water of Hohhot City as the research object, a risk evaluation on the hazard factor of nitrite in water was made from four aspects such as hazard identification, hazard description, exposure assessment and risk description. The evaluation results show that the risk quotient (Q_H) of nitrite in water is 40%, which indicates that the possibility that human's intaking nitrite by drinking water causes risk to human health is little. In the meantime, taking pure Kunming mice as experimental animals, a nitrite sub acute toxicological test was made to determine the serum biochemical index. The results show that there are significant differences in the lactate dehydrogenase(LDH), aspartate amino transferase (AST), alanine aminotransferase (ALT) and urea between the experimental group, which is given nitrite according to the level of dietary exposure, and the control group. The function of liver and kidney of mice in the experimental group has been affected. Ignoring the uncertainty from the experimental animal to human, nitrite in a level of the dietary exposure maybe have had influence to the function of human's liver and kidney.

Key words: drinking water; nitrite; risk assessment; toxicology tests; Hohhot City

20 世纪以来,人口剧增,经济迅速发展,水量需求大幅度增加,导致水资源短缺。此外,人类活动造成的水污染更为堪忧。我国的水污染问题是总体的

和普遍的,而其更集中体现在大江大河的水质恶化上^[1]。松辽、海河、黄河、淮河流域都有 50% 以上的评价河长受到不同程度的污染,其中黄河流域和淮

基金项目:内蒙古自治区农牧业科学院青年创新基金(2012QNJJN05)

作者简介:李国银(1977—),男,助理研究员,硕士,主要从事农产品质量安全风险评估研究。E-mail:nmg1977ligy@163.com

河流域污染最为严重,污染河长在 80% 以上^[2]。对入黄河 193 个排污口的实测资料显示,各类污水年入黄量约为 9.23 亿 m³,其中包括工业废水和生活污水^[3]。进入 1980 年代以后,水污染形势愈发严重,水污染已由局部发展到全流域,由地表蔓延到地下^[4]。据监测,多数城市地下水受到一定程度的点状污染和面状污染,导致水质型缺水问题凸显^[5],并且呈逐年增加趋势。全国城市 1 817 个地下水饮用水水源地中,水质安全存在问题的比例高达 49.48%,有 25.88% 的水源地受到不同程度的人为污染^[6]。日趋严重的水污染降低了水体的使用功能,还严重威胁到居民的饮水安全和人民群众的健康^[7]。

目前,关于水安全的研究多集中在河流水污染治理、水资源污染特征分析、污染物超标等方面,从健康风险角度对饮用水进行安全评价的甚少。1983 年,美国国家科学院(NAS)提出了健康风险评价四步法,即危害鉴定、剂量反应评估、暴露评估、风险表征^[8],并逐渐地被引入到农产品、食品质量安全领域。明确风险评估的法律地位是国际上农产品质量安全立法的趋势。世贸组织(WTO)《卫生与植物卫生措施协议》第二条和第五条及《技术性贸易壁垒协议》第二条,均赋予风险评估的贸易争端仲裁地位。2002 年生效的《欧盟新食品法》第六条明确构建欧盟风险分析框架。我国的《中华人民共和国农产品质量安全法》第六条、《中华人民共和国食品安全法》第十三、十六条,对风险评估的法律地位作了明确的规定。

从健康风险的角度关注饮用水,运用风险评估的手段,从危害识别、危害描述、暴露评估、风险描述 4 个方面对水中亚硝酸盐的危害进行科学的评价,对保障饮水安全意义重大。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

a. 试验材料。试验用水为呼和浩特市生活饮用水,试验动物为纯昆明种小鼠(体质量:20±2g),购于内蒙古大学实验动物中心,按试验动物饲养方法饲养。

b. 试剂。白蛋白(ALB)试剂盒、总蛋白(TP)试剂盒、球蛋白(GLOB)试剂盒、碱性磷酸酶(ALKP)试剂盒、乳酸脱氢酶(LDH)试剂盒、肌酐(CREA)试剂盒、天门冬氨酸氨基转移酶(AST)试剂盒、丙氨酸氨基转移酶(ALT)试剂盒、血磷(P)试剂盒、尿素(UREA)试剂盒,均购自中生北控生物科技股份有限公司;KOH、亚硝酸盐购自 J&K Scientific LTD。

c. 主要仪器。戴安 ICS-1000 离子色谱,山东高

密 GF-2280 型全自动生化分析仪。

1.2 试验方法

a. 危害识别。连续两年对呼和浩特市 8 个区域的生活饮用水进行采样,每季度一次,每个区域选取 3 个样品采集点。利用离子色谱对水中亚硝酸盐危害因子进行筛查^[9],识别是否存在危害,并量化其危害程度。离子色谱分析条件为:色谱柱:AS11;流动相:10 mmol/L KOH;流量:1.0 mL/min;柱温:30℃;进样量:100 μL

b. 危害描述。危害描述就是确定剂量与反应的关系。每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)是指人或动物每日摄入某种化学物质(食品添加剂、农药等)对健康无任何已知不良效应的剂量。选择 ADI 对亚硝酸盐的毒性有多大、参考剂量(即安全标准)如何,进行描述。

c. 暴露评估。暴露评估是风险评估的核心内容。暴露评估就是估计每千克体重对化学品的摄入量,暴露量的估计需求的数据主要包括:人口学数据、消费量数据和检测数据。人口学数据包含年龄、性别、体重及特殊人群等信息;消费量数据包含年龄、性别、日消费量等信息;检测数据包括亚硝酸盐质量浓度等信息,需要大量的数据作支撑,数据极值能客观地反映危害程度。

膳食暴露量 P_{EX} 的计算公式为

$$P_{EX} = \frac{X\rho}{W_B} \quad (1)$$

式中: P_{EX} 为人的膳食暴露量,mg/kg; X 为每人每日水的摄入量,L; ρ 为饮用水中亚硝酸盐的质量浓度,mg/L; W_B 为人的体质量,kg。

d. 风险描述。风险描述是对危害因子是否存在风险及风险程度的评价。对于我们而言,不必太过关注是致癌还是非致癌风险类型,关键在于衡量参考剂量与人的膳食暴露量。采用风险商 Q_H 对危害因子的风险进行描述。当 $Q_H > 1$ 时,膳食摄入的危害因子对人体健康存在风险;当 $Q_H \leq 1$ 时,膳食摄入的危害因子对人体健康造成风险的可能性不大。风险商的计算公式为

$$Q_H = \frac{P_{EX}}{W_{ADI}} \quad (2)$$

式中: W_{ADI} 为每日允许摄入量,mg/kg。

1.3 亚急性毒理学试验

毒理学试验基本假设^[10]:①人是最敏感的动物物种;②人和试验动物的生物学过程包括化学物质的代谢,与体重(或体表面积)相关。以单位体表面积计算体内产生毒作用的剂量,人和试验动物通常相近似,而以体质量计算则差别达 10 倍,可以利用安全系数来计算人的相对安全剂量。所以,以饮用

水中亚硝酸盐膳食暴露量极值的 10 倍作为亚急性毒理学试验的两个给药水平,经口灌胃给药,对照组小鼠给予同体积的蒸馏水,每天灌胃 1 次,连续 21 d。试验于第 21 天给药后 2 h 对小鼠进行颈椎脱臼处死,摘眼球采血,测定血清生化指标。

利用全自动动物血液细胞分析仪测定血清生化指标,主要包括白蛋白(ALB)、总蛋白(TP)、球蛋白(GLOB)、碱性磷酸酶(ALKP)、乳酸脱氢酶(LDH)、肌酐(CREA)、天门冬氨酸氨基转移酶(AST)、丙氨酸氨基转移酶(ALT)、血磷(P)、尿素(UREA)。

2 结果与分析

2.1 危害识别

连续两年 4 个季度,对呼和浩特市 8 个采样区域 24 个采样点采样,采用离子色谱法测定生活饮用水中亚硝酸盐的质量浓度,检测结果见图 1。

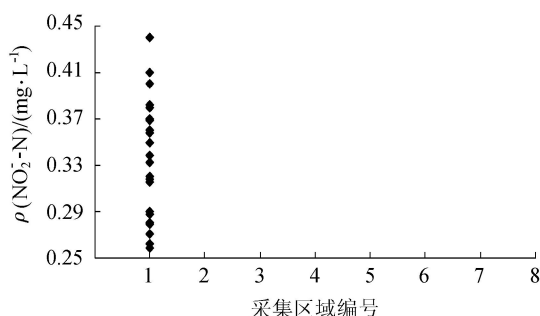


图 1 呼和浩特市采样区亚硝酸盐的质量浓度

由图 1 可见,在 8 个采样区域中,有 1 个采样区域的样品有亚硝酸盐检出,质量浓度在 0.26~0.44 mg/L 之间。区域 1 为工业区,水中的亚硝酸盐可能与工业污染有一定的关系。

2.2 危害描述

联合国粮农组织 (FAO) 和世界卫生组织 (WHO) 规定:食品亚硝酸盐每日允许摄入量 (W_{ADI}) 为 0~0.06 mg/kg。^[11]

2.3 暴露评估

2.3.1 人口学数据

表 1 人口学数据

年龄/岁	性别	体质量均值/kg	年龄/岁	性别	体质量均值/kg
2~4	男	14.06	18~30	男	62.52
2~4	女	13.48	18~30	女	52.85
4~7	男	18.20	30~45	男	64.42
4~7	女	17.61	30~45	女	55.73
7~11	男	25.98	45~60	男	62.71
7~11	女	25.12	45~60	女	56.59
11~14	男	36.22	60~70	男	60.48
11~14	女	36.39	60~70	女	53.51
14~18	男	50.58	70~80	男	57.33
14~18	女	47.81	70~80	女	49.80

注:数据来源于资料检索——《中国居民营养与健康状况调查报告》^[12]

2.3.2 消费量数据

表 2 饮用水消费量数据

年龄/岁	性别	饮用水消费量/mL	年龄/岁	性别	饮用水消费量/mL
2~4	男	616	18~30	男	1563
2~4	女	584	18~30	女	1168
4~7	男	940	30~45	男	1906
4~7	女	680	30~45	女	1742
7~11	男	1440	45~60	男	1814
7~11	女	1084	45~60	女	1670
11~14	男	1612	60~70	男	1708
11~14	女	1554	60~70	女	1760
14~18	男	1684	70~80	男	1432
14~18	女	1534	70~80	女	1312

注:数据来源于膳食调查, $n=50$ 。

2.3.3 膳食暴露

利用式(1)计算被调查人群亚硝酸盐的膳食暴露量,结果见表 3。由表 3 可见,亚硝酸盐的膳食暴露量在 0.0057~0.0240 mg/kg 之间,膳食暴露低值出现在 18~30 岁女性人群,膳食暴露高值出现在 7~11 岁男性人群。

表 3 亚硝酸盐的膳食暴露量

年龄/岁	性别	膳食暴露量/(mg·kg ⁻¹)		年龄/岁	性别	膳食暴露量/(mg·kg ⁻¹)	
		低值	高值			低值	高值
2~4	男	0.011	0.019	18~30	男	0.0064	0.011
2~4	女	0.011	0.019	18~30	女	0.0057	0.0097
4~7	男	0.013	0.023	30~45	男	0.0077	0.013
4~7	女	0.010	0.017	30~45	女	0.0081	0.014
7~11	男	0.014	0.024	45~60	男	0.0075	0.013
7~11	女	0.011	0.019	45~60	女	0.0077	0.013
11~14	男	0.012	0.020	60~70	男	0.0073	0.012
11~14	女	0.011	0.019	60~70	女	0.0086	0.014
14~18	男	0.0087	0.015	70~80	男	0.0065	0.011
14~18	女	0.0083	0.014	70~80	女	0.0069	0.012

风险评估的核心内容是暴露评估,通过比较危害因子的膳食暴露量与安全标准的关系,引用风险商 Q_H 的概念对风险程度进行描述。

2.4 风险描述

利用式(2)计算得亚硝酸盐的风险商 Q_H 为 40%,小于 1,说明通过饮用水途径摄入亚硝酸盐对人体健康造成风险的可能性不大。

2.5 亚急性毒理学试验

以生活饮用水中亚硝酸盐膳食暴露量低值和高值的 10 倍作为亚急性毒理学试验的两个给药水平,经口灌胃给药,对照组小鼠给食同体积的蒸馏水,每天灌胃 1 次,连续 21 d。试验于第 21 天给药后 2 h 对小鼠进行颈椎脱臼处死,摘眼球采血,测定血清生化指标,结果见表 4。

表 4 血清生化指标

生化指标	$\rho(\text{ALB})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TP})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{GLOB})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	ALKP 值/ ($\text{U} \cdot \text{L}^{-1}$)	LDH 值/ ($\text{U} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{CREA})/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	AST 值/ ($\text{U} \cdot \text{L}^{-1}$)	ALT 值/ ($\text{U} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{P})/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{UREA})/$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	
对照组	34.30± 4.69	65.50± 3.72	31.20± 4.29	145.6± 20.9	1757.5± 163.5	64.60± 3.69	163.60± 19.06	70.30± 7.28	2.37± 0.31	3.99± 0.33	
试验 组给 药水 平	0.057 (mg/kg) 4.20	31.90± 4.20	65.20± 3.22	35.20± 4.94	191.5± 7.57	2027.6± 100.2**	63.90± 3.93	205.50± 17.46**	108.40± 13.76**	2.40± 0.24	4.32± 0.27*
	0.24 (mg/kg) 1.93	29.80± 1.93	67.60± 2.01	37.80± 1.54	223.0± 8.25	2772.2± 216.2**	63.90± 5.98	248.00± 17.58**	136.90± 6.70**	2.55± 0.33	4.78± 0.35**

注: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

由表 4 可见:基于膳食暴露低水平给药的试验组,LDH、AST、ALT 高于对照组,且差异极其显著 ($P < 0.01$),UREA 差异显著 ($P < 0.05$);基于膳食暴露高水平给药的试验组,LDH、AST、ALT、UREA 高于对照组,且差异极其显著 ($P < 0.01$)。LDH、AST、ALT 是肝功能检查中的重要项目;而 UREA 是蛋白质和含氮物质代谢所产生的废物,溶解于尿液中由肾脏排出体外。当肾脏发生病变时,可造成人体血液中的尿素排泄困难,尿素的浓度值升高。这 3 项指标异常,往往意味着肝肾细胞受到了损伤,试验组动物的肝肾功能受到一定的影响。

3 结 论

a. 本研究饮用水亚硝酸盐的危害风险商 Q_H 为 40%,说明居民通过饮水途径摄入亚硝酸盐对人体健康造成风险的可能性不大。

b. 以小鼠为试验动物,基于膳食暴露水平给药,设计了 21 d 亚急性毒理学试验,考察肝、肾功能指标,从另一角度对亚硝酸盐的危害进行风险评价,试验组的 LDH、AST、ALT、UREA 与对照组的有显著性差异,肝肾功能受到一定的影响。忽略从毒理学动物试验结果向人群安全评价外推时的不确定因素,膳食暴露水平的亚硝酸盐对人体的肝肾功能也可能产生一定的影响。至于不良效应如何,对健康的危害程度有多大,有待于从医学角度的深入研究。

参考文献:

[1] 曹捍,刘红侠. 黄河流域水污染危害调查中的量化模式 [J]. 水资源保护,2000(4):36-39. (CAO Han, LIU Hongxia. Quantitative model of water pollution harm survey for the Yellow River basin [J]. Water Resources Protection,2000(4):36-39. (in Chinese))

[2] 张祥伟,邹晓雯. 我国北方河流湖泊的水环境状况与水污染防治问题 [J]. 水资源保护,2000(2):9-14. (ZHANG Xiangwei, ZOU Xiaowen. Water environment condition and water pollution prevention and control for the northern rivers and lakes in China [J]. Water Resources Protection,2000(2):9-14. (in Chinese))

[3] 蒋廉洁. 黄河流域水污染分析与水环境保护措施 [J]. 水资源保护,2006,22(1):64-67. (JIANG Lianjie. Water contamination analysis and water environment protection measures for the Yellow River basin [J]. Water Resources Protection,2006,22(1):64-67. (in Chinese))

[4] 李慧敏,霍家明,于卉. 海河流域水污染现状与水资源质量状况综合评价 [J]. 水资源保护,2000(4):12-14. (LI Huimin, HUO Jiaming, YU Hui. Water pollution condition and water quality comprehensive evaluation for the Haihe River basin [J]. Water Resources Protection, 2000(4):12-14. (in Chinese))

[5] 焦士兴,李俊民. 中国水资源安全的现状分析与对策研究 [J]. 新乡师范高等专科学校学报,2003,17(2):26-28. (JIAO Shixing, LI Junmin. Safety situation analysis and countermeasure research of Chinese water resources [J]. Xinxiang Normal College Journals,2003,17(2):26-28. (in Chinese))

[6] 唐克旺,朱党生. 中国城市地下水饮用水源地水质状况评价 [J]. 水资源保护,2009,25(1):1-4. (TANG Kewang, ZHU Dangsheng. Groundwater quality assessment of urban drinking water sources in China [J]. Water Resources Protection,2009,25(1):1-4. (in Chinese))

[7] 周翔宇,周克晶. 饮用水的水质污染对人的危害 [J]. 林业科技情报,2001,33(1):45-46. (ZHOU Xiangyu, ZHOU Kejing. The harm to people from drinking water pollution [J]. Forestry Science and Technology Information,2001,33(1):45-46. (in Chinese))

[8] National Research Council. Science and judgment in risk assessment [M]. Washington D. C.: National Academy Press,1994.

[9] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法 [S].

[10] 周宗灿. 毒理学教程 [M]. 北京:北京大学医学出版社,2006.

[11] 王晶. 蔬菜中硝酸盐的危害和标准管理 [J]. 中国蔬菜,2003(2):1-3. (WANG Jing. The harm and standard management of nitrite in vegetable [J]. China Vegetables, 2003(2):1-3. (in Chinese))

[12] 王陇德. 中国居民营养与健康状况调查报告 [M]. 北京:人民卫生出版社,2005.

(收稿日期:2014-08-18 编辑:徐 娟)