

我国近岸海域优先控制有机污染物的筛选

穆景利^{1,2}, 王菊英¹, 张志锋¹

(1 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023 2 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门大学环境科学中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 针对当前我国海洋环境中有机污染现状和监测评价的需求, 本文借鉴国内外研究经验, 以我国近岸海域有机污染物的环境分布浓度、污染物的急慢性毒性和理化性质为评价赋值指标, 建立了基于环境暴露指数和环境效应指数为基础的优先控制有机污染物定量筛选方法。利用本筛选方法, 尝试性的提出了我国近岸海域优先控制有机污染物名单, 以此为海洋管理部门在有机污染物排放控制和监测管理方面提供参考。

关键词: 海洋环境; 有机污染物; 暴露指数; 效应指数; 风险指数

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2011) 01-0114-04

Screening of priority-control organic pollutants in coastal water in China

MU Jingli^{1,2}, WANG Juying¹, ZHANG Zhifeng¹

(1 National Marine Environmental Monitoring Center Dalian 116023 China 2 State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In view of the demand on environmental monitoring and assessment and the pollution status of organic compounds in marine environment of China, an approach to screen and evaluate the priority-control organic pollutants of marine environment was proposed on the base of studying the relative methods and achievements. In the approach, the novel assessment indices "the environmental exposure index and environmental effect index" were established for calculating the integrated environmental risk index, those indices involved a series of parameters including environmental concentrations, acute and chronic toxicity data and physicochemical property of organic compounds. Finally, in order to evaluate this approach, the monitoring data and toxicity data of compounds were used to tentatively propose the lists of priority-control organic pollutants in coastal water in China. We wish that present results list may help to evaluate hazard potential of organic pollutants and to provide a guidance for marine environment management.

Key words marine environmental organic pollutants exposure index effect index risk index

我国近岸海域的主要污染物 80% 以上来自陆源排污, 每年上百亿吨的工业和生活污水将大量的有毒有害物质携带排入海, 严重影响了邻近海洋功能区的功能, 并造成近岸海域水质恶化^[1]。近年来, 尽管我国加强了对陆源入海排污口若干重金属及少数有机污染物的排放控制, 并取得显著成效。但对于大多数有机污染物而言, 我国现行的“污水综合排放标准”和“海水水质标准”均未将其包含在内, 导致需优先控制的有机污染物种类不明, 污染排放控制缺乏明确的目标和标准。

针对海洋环境中优先有机污染物筛选工作上, 我国

至今尚未建立一套完整的方法或工作指南, 造成现有的海洋环境有机污染物监测和调查项目的盲目性, 不能将有限人力和物力重点应用于亟需关注的优先污染物的监测工作上。因此, 亟需建立我国海洋环境中优先控制有机污染物的筛选方法体系, 确立我国近岸海洋环境中优先控制有机污染物名录, 以强化我国近海海域有机污染物监测与评价的针对性。

本文针对当前我国海洋环境中有机污染现状和监测评价的需求, 借鉴了欧盟等国家和奥斯陆-巴黎公约 (OSPAR) 组织的研究经验, 以我国近岸海域有机污染物的环

收稿日期: 2009-07-30 修订日期: 2010-10-12

基金项目: 国家“863”重点项目 (2007AA09Z126); 国家海洋局近岸海域生态环境质量重点实验室开放基金 (200712); 海洋公益性行业科研专项 (No. 200805090)

作者简介: 穆景利 (1979-), 男, 河北承德人, 助理研究员, 博士研究生, 研究方向: 海洋生物地球化学及生态效应

境分布浓度、污染物的急慢性毒性和理化性质为评价赋值指标,建立了基于环境暴露指数和环境效应指数为基础的优先控制有机污染物定量筛选方法。利用本筛选方法,尝试性的提出了我国近岸海域优先控制有机污染物名单,为海洋管理部门在有机污染物排放控制和监测管理方面提供参考。

1 近岸海洋环境中优先控制有机污染物定量筛选方法

在海洋环境监测与调查数据及相关研究成果的基础上,根据各化合物的理化特性、生物毒性和环境中的检出频次等指标,建立初选方法,确定海洋环境中需关注有机污染物初选名单;从污染物环境暴露指数、环境效应指数和综合风险指数三个方面,建立优先控制有机污染物筛选的筛选评价模式;根据评价模式对各污染物进行计算赋值,并对其排序;综合考虑可行性、专家评判结果和国

际污染物管理公约等动态,最终得出渤海优先控制污染物名单。

1.1 潜在优先控制有机污染物初选方法

在相关近海海域调查数据基础上,同时参考了大量我国近岸海洋环境有机污染的文献和调查,并结合了国际机构或国家针对有机污染物和有毒有害物质所开展的工作基础^[3-5]。根据污染物的理化特性、环境持久性、生物蓄积性、生物急慢性毒性、“三致”效应程度和环境检测中的检测频次等指标对污染物进行了初步筛选。

初选标准主要是以有机污染物在环境中的检出频率为基础,结合污染物的理化性质及持久性、生物富集性和生物毒性。其初选指标及原则见表 1。

根据表 1 中的初选指标和原则,初选化合物只要符合生物降解性、生物富集性和生物毒性及三致性中的一项,且满足环境检出率,则该化合物列入初选名单。

表 1 初选指标及原则

Tab 1 Cut off used in the initial selection

初选指标	指标初选准则
生物降解性	P : 生物降解 $\leq 70\%$ (快速生物降解或固有生物降解能力)或 $DT \geq 5$ d或 $BOD/COD \leq 1$
生物富集性	B : $BCF \geq 100$, $\log K_{ow} \geq 3$
生物毒性及三致性	T : $L(E)C_{50} \leq 10$ mg/L或 $NOEC \leq 1$ mg/L, (受试生物: 鱼类、藻类、蚤类) Tm mammalian CMR 或慢性毒性
环境检出率	环境监测及相关研究中检出频率 $\geq 15\%$

注: P : 持久性 Persistence; B : 生物富集性 Bioaccumulation; T : 毒性 Toxicity; $\log K_{ow}$: 辛醇-水分配系数; BCF : 生物富集系数, bioaccumulation factor; $L(E)C_{50}$: 半致死浓度或效应浓度; $NOEC$: 未观察效应浓度, No observed effect concentration; Tm mammalian 哺乳动物毒性, Mammalian toxicity; CMR : 三致效应-致癌、致畸、致突变, Carcinogenicity, mutagenicity and toxic to reproduction.

1.2 初选化合物的定量筛选排序方法

综合各初选污染物的环境浓度、持久性、生物富集性、急慢性毒性、“三致”毒性等特性作为优先控制污染物的筛选排序因子,确定筛选原则和各筛选因子的权重,建立基于环境暴露指数和环境效应指数的综合风险指数法,形成优先控制污染物筛选评价方法体系。各指数的权重赋值及计算方法如下所述。

1.2.1 环境暴露指数

环境暴露指数 (EXP)是评价有机污染物在被评价环境介质中的污染暴露情况,通过对该物质环境分布浓度进行权重赋值计算得出,其计算方式为:

$$EXP_i = \frac{\log(C_i / (C_{min} \times 10^1))}{\log(C_{max} / (C_{min} \times 10^1))} \times WF$$

式中: EXP_i 为化合物 i 的环境暴露指数; C_i 为化合物 i 环境浓度数据的第 75 百分位数; C_{min} 为用于计算暴露指数的最小浓度值; C_{max} 为用于计算暴露指数的最大浓度值; WF 为权重系数。

C_i 的数据来源为实测数据; 权重系数、 C_{min} 和与 C_{max} 的取值主要参考了欧盟和 OSPAR 所采纳的经验值,其中 WF 取值为 10, C_{min} 和 C_{max} 取值见表 2。

1.2.2 环境效应指数

环境效应指数 (EFF)是评价有机污染物对海洋生态系统可能造成的危害,由直接效应指数、间接效应指数和

表 2 C_{min} 和 C_{max} 的取值

Tab 2 Minimum (C_{min}) and maximum (C_{max}) concentrations

	C_{min}	C_{max}	单位
水体中有机污染物	100	0.0001	$\mu\text{g/L}$
沉积物中有机物污染物	10000	0.01	10^{-9}

人体健康效应指数组成。其中,直接效应指数是评价污染物对海洋生物的急性和短期慢性毒性;间接效应指数是评价污染物在环境介质中的持久性存在或生物富集所产生的潜在危害;人体健康效应指数是评价污染物可能对人体所产生的致癌、致突变和致畸等危害。各指数的赋值方法如下。

(1) 直接效应指数, $EFSd$

$EFSd$ 是以水生生物的预测无效应浓度 ($PNEC$) 为基础,通过对其进行归一化权重处理计算得出。其中, $PNEC$ 是由评价因子法推导得出^[4],即:

$$EFSd_i = \frac{\log[PNEC_i / (10 \times (PNEC_{max})]}{\log[PNEC_{min} / (10 \times (PNEC_{max})]} \times WF$$

式中: $EFSd_i$ 为直接效应指数; $PNEC_i$ 为化合物 i 的预测无效应浓度; WF 为权重系数; $PNEC_{min}$ 为用于计算直接效应指数的最小预测无效应浓度值; $PNEC_{max}$ 为用于计算直接效应指数的最大预测无效应浓度值。

$PNEC_i$ 计算所需数据主要来源于美国环境署的 ECOTOX 数据库; 权重系数、 $PNEC_{min}$ 和 $PNEC_{max}$ 的取值参考了

欧盟所采纳的经验值,其中 WF 取值为 5 $PNEC_{min}$ 和 $PNEC_{max}$ 取值见表 3。

表 3 $PNEC_{min}$ 和 $PNEC_{max}$ 取值

Tab 3 $PNEC_{min}$ and $PNEC_{max}$ concentration

	$PNEC_{min}$	$PNEC_{max}$
水体中的有机化合物 $mg \cdot L^{-1}$	1	0.00001
沉积物中的有机化合物 $/10^{-3}$	10	0.00001

(2) 间接效应指数, $EFSh_i$

间接效应指数是应用生物富集系数 (BCF) 或 $\log K_{ow}$ 计算得出,如果 BCF 和 $\log K_{ow}$ 均满足赋值条件,则 BCF 优先。赋值方法如表 4。

(3) 人体健康效应指数, $EFSh$

表 5 人体健康效应指数权重赋值

Tab 5 R-phrases and assigned scores

致癌性	致突变	致畸	慢性效应 (oral)	分值
R45	R46	R47, R60或 R61	-	2
R40	R40	R62, R63或 R64	-	1.8
-	未检验	未检验	R48与 R23-R28任意值相结合	1.4
-		未检验	R48与 R20-R22任意值相结合	1.2
-			R33	1
-			-	0

(4) 环境效应指数, EFF

EFF 是将 $EFSD_i$, $EFSh_i$ 和 $EFSh$ 进行权重相加而得,其计算公式为:

$$EFF_i = 0.5 \times EFSD_i + 0.3 \times EFSh_i + 0.2 \times EFSh$$

式中: EFF 为环境效应指数; $EFSD_i$ 为直接效应指数; $EFSh_i$ 为间接效应指数; $EFSh$ 为人体健康效应指数。

1.2.3 综合风险指数

综合风险指数 (PR_i) 是由环境暴露指数和环境效应指数相乘而得,即:

$$PR_i = EXP_i \times EFF_i$$

式中: PR_i 为化合物 i 的综合风险指数; EXP_i 为化合物 i 的环境暴露指数; EFF_i 为化合物 i 的环境效应指数。

1.3 优先控制有机污染物名单确定的原则

应用上述方法,对各污染物进行初选和定量筛选及排序,然后根据下列原则将不同污染物的排序结果整合成最终的优先控制污染物名单。

前 15 位的化合物以种类 (类型) 为单元直接确定为优先控制候选物质; 其余排序较高得的物质筛选主要根据以下原则再确定 3~5 种优先控制污染物:

(1) 如果某种物质已被严格限制或禁用,但是在排序列表中还处于较高的排序位置,这种情况则应考虑其是否是沉积物造成的二次污染,如不是,则该类物质直接进入优先控制污染物名单;

(2) 如果一种物质主要是以某种物质的副产物或代谢产物出现的话,那么该物质的源物质被包括在排序中;

(3) 对于一些新出现的物质,虽然当前的监测浓度数据不多,而且有的也相对较低,但是如果这类物质的效应评价相对较高的情况,这类物质应入选。

表 4 间接生物效应赋值原则

Tab 4 Scoring of indirect aquatic effects

$\log K_{ow}$	BCF	分值
$\log K_{ow} < 3$	< 100	0
$3 \leq \log K_{ow} < 4$	$100 \leq BCF < 1000$	1
$4 \leq \log K_{ow} < 5$	$1000 \leq BCF < 10000$	2
$\log K_{ow} \geq 5$	≥ 10000	3
无 $\log P_{ow}$	无 BCF	3

为充分反映环境中污染物对生态系统的毒性效应,化合物对人体的健康毒性效应也应被考虑,主要包括化合物的致癌性、致突变性和致畸性慢性毒性作用。 $EFSh$ 通过对化合物风险说明 (R-phrases) 进行权重赋值获得。

2 方法应用实例

应用上述筛选方法体系对我国近岸海域环境中有机污染物进行了初选和定量排序,环境暴露指数计算的数据主要来自入海排污口监测数据和近 5 年来的研究成果,环境效应指数计算的数据源采用美国环保署的 ECOTOX 数据库和欧盟化学品管理局数据库。经过数据核对、校正及监测现状分析等过程,尝试性的提出了 20 种 (类) 综合环境风险较大的有机污染物作为我国近期近岸海洋环境中优先控制的有机污染物,见表 6。

3 结论与建议

(1) 根据有机污染物对环境的危害,优先控制的有机污染物种类应着重考虑环境分布浓度高,对生态效应及环境效应影响较大的物质。从总体上看,筛选方法、评价参数及其权重赋值等基本都符合有机污染特点。

(2) 本研究筛选得到了 20 种优先控制有机污染物种,15 种为联合国 UNEP 制订的持久性有毒化学污染物,9 种为 POPs 公约禁止或限制使用的持久性有机污染物。在当前持久性有机污染物污染日益严峻,环境管理国际化进程日益加快的形势下,将其作为优先控制污染物基本符合我国持久性有机污染物环境管理与国际接轨的需要。

(3) 本研究提出的 20 种优先控制有机污染物为我国目前海洋环境中存在浓度较高、分布较广、数据可利用性较强、对环境危害风险相对较大的污染物。由于海洋环境管理措施的制定与实施收到我国监测技术水平、生产需要、社会和经济等方面因素的影响,对优先控制

表 6 近岸海域优先控制有机污染物名单

Tab. 6 List of priority-control organic pollutants in coastal water

序号	名单	水体	沉积物
1	多环芳烃	✓	✓
2	多氯联苯	✓	✓
3	滴滴涕	✓	✓
4	六六六	✓	✓
5	七氯	✓	✓
6	狄氏剂	✓	✓
7	硝基苯	✓	✓
8	五氯苯	✓	✓
9	六氯苯	✓	✓
10	有机锡		✓
11	艾氏剂	✓	✓
12	毒死蜱	✓	✓
13	五氯酚	✓	✓
14	硫丹	✓	✓
15	阿特拉津	✓	✓
16	壬基酚	✓	✓
17	辛基酚	✓	✓
18	苯胺	✓	✓
19	多溴联苯醚		✓
20	三氯甲烷	✓	

的可行性需做进一步的综合分析, 方可制定出符合我国国情、因地制宜的优先控制污染物名单。

(4) 本研究提出的筛选方法, 具有开放性, 各污染物可随环境数据的补充和毒理学资料的丰富而更新其排

序结果。对于未列入本名单的其他有机污染物, 应跟踪国内外最新研究进展, 开展相关监测和评价工作, 补充现有环境数据及毒理学数据, 对其进行评价及排序, 动态地对名单进行更新。

本名单是基于当前海洋环境有机污染物监测现状和污染水平及其潜在生态风险的基础上提出的, 可强化我国近岸海域有机污染物监测与评价的针对性, 为海洋环境保护提供一定的技术支持。

参考文献:

[1] 国家海洋局. 中国海洋环境质量公报 [R], 北京: 国家海洋局, 2007

[2] 徐晓琳, 李红莉, 高虹, 等. 我国水生生态系统优先控制有机污染物的研究现状 [J]. 环境科学研究 2003, 16(2): 27-30

[3] HANSEN B J, VAN HAELST A G, VAN LEEUWEN K. Priority setting for existing chemicals The European Union risk ranking method [J]. Environ Toxicol Chem, 1999, 18: 772-779

[4] EC. Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances Part II ECSC/EEC [R]. European Commission Brussels Belgium. 2003

[5] MAGG I C, ONORATI F, LAMBERTI C V, et al. The hazardous priority substances in Italy: National rules and environmental quality standard in marine environment [J]. Environmental Impact Assessment Review, 2007, 42(2): 1-8

(上接第 113 页)

3 结 论

采用重复性限比较法对 2 组油样鉴别结果显示: 样品 a、b 仅有一个诊断比值的绝对偏差略大于其重复性限, 可判定两者指纹一致; 样品 a、c 绝大部分的诊断比值绝对偏差大于重复性限, 判定两者指纹不一致; 鉴别结果与油样实际一致。

重复性限法是进行油品诊断比值比较的一种简便、有效方法, 比较结果客观准确, 可以避免以往气相色谱法样品分析次数多, 分析越精密越易判定出错的弊端, 这对于提高基于油指纹的溢油鉴别准确度和效率将有重要意义。诊断比值的筛选是使用重复性限法进行油指纹鉴别的关键。

参考文献:

[1] 赵玉慧, 孙培艳, 王鑫平, 等. 多环芳烃指纹用于渤海采油平台原油的鉴别 [J]. 色谱, 2008, 26(1): 43-49

[2] 王鑫平, 孙培艳, 周青, 等. 原油饱和烃指纹的内标法分析 [J]. 分析化学, 2007, 35: 1121-1126

[3] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 甾烷作为溢油指示物 (或指标) 的研究 [J]. 海洋环境科学, 2002, 21(1): 14-21.

[4] WANG Z D, SCOTT A. Oil Spill Environmental Forensics [M].

New York: Academic Press, 2007

[5] GB/T 21247 海面溢油鉴别系统规范 [S].

[6] 杨佰娟, 徐晓琴, 李庆玲, 等. 气相色谱质谱联用技术在海面溢油事故鉴别中的应用——案例分析 [J]. 海洋环境科学, 2008, 27(6): 661-665

[7] WANG Z D, FENG M, LAMBERTI C V, et al. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002) [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1038: 201-214.

[8] DAILING P S, FAKSNESS L G, HANSEN A B, et al. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprint [J]. SNTF Applied Chemistry, 2002, 3: 263-278

[9] CHRISTENSEN JH, TOMASL G, HANSEN A B. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers using time warping and PCA [J]. Environmental Science Technology, 2005, 39: 255

[10] PD CEN/TR 15522-2 Oil spill identification-waterborne petroleum and petroleum products-Part 2: Analytical methodology and interpretation of results [S].

[11] SUN P Y, BAO M T, GAO Z H, et al. Bohai crude oil identification by gas chromatogram fingerprinting quantitative analysis coupled with cluster analysis [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2006, 5: 55-60

[12] SUN P Y, BAO M T, LI G M, et al. Fingerprinting and source identification of an oil spill in China Bohai Sea by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry coupled with multivariate statistical analyses [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216: 830-836.