

流域水污染环境健康风险管理丛书

流域水环境特征污染物筛选 理论与实践

主 编 王先良
副主编 张金良 吕占禄
钱 岩

LIUYÜ SHUI HUANJING
TEZHENG
WURANWU SHAIXUAN
LILUN YÜ SHIJIAN

中国环境出版社

流域水污染环境健康风险管理丛书

流域水环境特征污染物筛选理论与实践

主 编 王先良

副主编 张金良 吕占禄 钱 岩

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

流域水环境特征污染物筛选理论与实践/王先良主编
—北京：中国环境出版社，2014.4
(流域水污染环境健康风险管理丛书)
ISBN 978-7-5111-1821-9

I. ①流… II. ①王… III. ①流域—水污染物—
筛选—研究 IV. ①X522

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 076770 号

出 版 人 王新程
责任编辑 殷玉婷
责任校对 唐丽虹
封面设计 金 喆

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67187041 (学术著作图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2014 年 12 月第 1 版
印 次 2014 年 12 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 7.75
字 数 150 千字
定 价 39.00 元

【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

序

水乃生命之源,世界主要流域是众多文明兴旺的根基。改善流域水环境质量,维护流域人群健康,成为我国生态文明建设战略框架下水环境保护领域的核心内容。实施水体污染控制与治理科技重大专项就是国家在战略层面重视解决流域水污染问题,维护经济社会的全面协调可持续发展的具体措施。在我国改革开放30多年的经济快速发展的同时,我国七大流域的水污染情况曾经异常严重,公众对环境健康风险体现出前所未有的关切。个别流域局部地区人群癌症多发现象时有报道,引起社会各界的广泛关注。针对部分地区流域水污染严重的历史现实,借鉴发达国家的环境健康风险管理思路针对问题突出的地方进行重点治理和重点保护,是我国未来流域水污染管理的重要策略。

科学识别流域水环境的污染特征,明确流域水环境的特征污染物清单,是开展流域水污染环境健康风险管理的基础。在一些群众反映强烈的环境健康高风险区域,针对流域水污染的具体健康损害风险管控需求,研究开发科学实用的特征污染物筛选技术,获取反映流域水污染特点与环境健康风险关联密切的特征污染物清单,是开展具体流域水污染环境健康风险管理的基础工作。目前我国在流域水环境特征污染物筛选领域的系统研究非常薄弱。

在多年科技探索的基础上,围绕流域水环境污染的人群致癌风险管控需求,中国环境科学研究院科研人员借鉴国际通用的因子筛选综合评分法原理,研究提

出了流域水环境特征污染物的二阶段筛选方法。结合前期系统调查基础数据,利用该方法开展了两次流域水环境特征污染物筛选的案例研究,提出了该流域水环境特征污染物清单。为后续的流域水污染针对性治理和环境健康风险管理提供了技术基础。上述研究结果和具体实践经验,对于我国今后其他流域水污染的环境健康风险管理技术支持具有重要借鉴意义,期待他们在流域水污染的环境健康风险管理技术支持领域做出更好的研究成果。

中国工程院院士

中国环境科学研究院院长

水体污染控制与治理科技重大专项技术总师

2014 年 11 月

前 言

随着工业技术和社会经济的快速发展，人类制造并排入环境中的污染物种类和数量迅速增加，能够分析和检测的有害污染物数量也日益丰富。尽管人们对环境污染及其健康损害的关注程度不断加强，但是由于人力、物力、财力和科技水平等多方面因素局限，对环境中的所有污染物进行全面筛选和治理越发难以实现。毒理学的研究成果也显示并非所有的污染物都具有较强的生态毒性和人群健康危害。因此自 20 世纪中期开始，多个国家、组织和地区集中有限的资源，对健康危害大的污染物进行优先研究和优先治理，研发了自己的污染物筛选方法，编制自己的环境优先污染物清单，并纳入环境污染的日常管理范围。

环境优先污染物是指对众多有毒污染物进行分级排序，从中筛选出潜在危害大，在环境中出现频率高的污染物作为监测和控制对象。经过优先选择的污染物称为环境优先污染物，简称为优先污染物 (Priority Pollutants)。其特点是：① 难以降解；② 环境残留水平较高；③ 出现频率较高；④ 具有生物积累性毒性；⑤ 具有“三致”（致畸、致癌、致突变）毒性；⑥ 有较大综合毒性；⑦ 有成熟的检测方法。

过去的几十年我国在取得辉煌经济成就和科技进步的同时，生态环境遭受了严重的破坏，局部区域环境污染对居民的切身利益造成损害，并威胁社会安定团结以及经济可持续发展，引起了国家的高度重视。我国从 20 世纪 90 年代初制定了相关的环境保护政策法规和标准，强化了对各类污染物的控制、治理。但由于没有根本改变经济发展模式，环境科技相对落后，加上历史欠账太多，环境污染的总体状况并未得到根本改变。我国在“七五”期间由原国家环境保护总局主持研究并提出了我国的水中优先控制污染物黑名单（68 种），有些省市和科研人员也相继提出一些地方性的、几个河段的或某些介质的优先控制污染物名单，为

其环境保护和治理起到了非常重要的促进作用。由于制定时间早,该黑名单未能全面涵盖水体、大气和土壤的综合体系。与 80 年代初相比,当前的环境问题无论在污染程度上,还是污染结构、规模、类型都发生了深刻的变化,排污总量和污染物种类大幅增加、环境破坏范围日趋扩大、地区不平衡性更加突出。着眼于人群致癌风险控制为目标,提出流域重点区域水环境特征污染物清单,可以为环境污染状况调查监测指标的选择和环境污染综合治理提供依据或线索,也是环境与健康综合监测体系建立的基础,为长期的健康风险监控和风险预警提供指标对象。

关于特征污染物的定义,目前在学术界没有统一的定义:本书中我们将其界定为能代表流域局部区域(县区)环境污染状况特点的污染物。具有以下 3 个特点:① 客观性,应该反映当地水体污染状况的真实特点;② 健康关联性,与区域人群健康影响关联性大;③ 地域关联性,能够反映流域具体局部区域(县区)污染特点。环境优先污染物与特征污染物之间既有联系又有区别。特征污染物偏重于污染状况信息的客观反映,优先污染物在考虑客观污染状况信息的基础上,兼顾考虑污染物人为可控性的信息,是污染管控相关主客观信息的综合反映。研究目的和应用范围也不同。

通过广泛调研国际优先污染物筛选的相关资料以及主要发达国家优先污染物的筛选过程,我们综合评价了现有筛选方法的优缺点,进一步客观评价了我国在此领域的研究水平。针对流域水污染的环境致癌风险管理,研究明确需要重点管控的特征污染物非常重要。个别流域局部区域的环境癌症多发,是我国当前部分地区环境健康风险较高的具体体现。针对流域水污染的环境致癌风险管控目标污染物问题,综合考虑污染物的多方面信息,筛选提出个别流域重点地区特征污染物清单,是开展流域水污染环境健康风险管理的基础。本书重点介绍了我们在流域水污染的环境致癌风险管控目标污染物筛选技术理论探索和相关实践,供其他流域水污染的环境健康风险管理借鉴使用。

王先良

缩略语

缩略语	中文	英文
MEG	多介质环境目标值	Multimedia Environmental Goals
AS	水环境影响度	Ambient Severity
LD ₅₀	半数致死剂量	Median Lethal Dose
LC ₅₀	半数致死浓度	Median Lethal Concentration
LD _{L0}	最低致死剂量	Minimum Lethal Dose
LC _{L0}	最低致死浓度	Minimum Lethal Concentration
TD _{L0}	最低中毒剂量	Toxic Dose Lowest
TC _{L0}	最低中毒浓度	Toxic Concentration Lowest
RQ	需通报量	Reportable Quantity
TES	毒性/环境得分	Toxicity/Environmental Score
MED	最小有效剂量	Minimal Effective Dose
MATC	最大允许浓度	Maximum Acceptable Toxicant Concentration
NPL	国家污染物清单	National Priority List
PSL	环境优先物质名单	Priority Substances List
POT	部分排序理论	Partial Order Theory
RLE	随机线性外推法	Random Linear Extension
MCA	多标准分析方法	Multi-Criteria Analysis
IARC	国际癌症研究机构	International Agency for Research on Cancer
HazDat	有毒物质释放与健康效应数据库	Hazardous Substance Reslease/Health Effects Database
CLP	签约实验室项目	Contract Laboratory Program
ATSDR	有毒物质与疾病等级署	Agcey for Toxic Substance and Disease Registry

缩略语	中文	英文
RVd	剂量等级值	Doserating Value
CS	复合计分	Composite Score
RVe	效应等级值	EffectRating Value
SC	污染源的贡献	Source Contribution
ECB	欧洲化学品管理局	European Chemicals Bureau
HEX	人体健康暴露值	Human Health Exposure Value
HEF	人体健康效应值	Human Health Effect
DistHH	分布比	Distribution Ratio
HV	总危害性	Total Hazard
PSL	优先物质名单	Priority Substances List
TSL	有毒物质名单	Toxic Substances List
ECL	出口管制名单	Export Control List
VEL	最终清除物质名单	Virtual Elimination Substances List
PSAP	优先物质评估项目	Priority Substances Assessment Program
QSAR	定量构效关系	Quantitative Structure-Activity Relationship
BCF	生物富集系数	Biological Concentration Factor

编委会

顾问

郑丙辉 年跃刚 苏一兵 周岳溪 刘征涛

编写组

主编：王先良

副主编：张金良 吕占禄 钱 岩

参编人员：

中国环境科学研究院

王菲菲 郭 辰 赵秀阁 马 瑾 朋玲龙 梁 豹 吴家兵

王春晖 刘 玲 满江红 刘 琰 蒋进元 李 霁 闫海红

段小丽 聂 静 魏永杰

安徽省环境科学研究院 郑志侠

河南省环境科学研究院 钟崇林

江苏省环境监测中心站 胡冠九

山东省环境监测中心站 商 博 戴金平

目 录

第一章 国内外环境优先污染物的筛选概况	1
第一节 环境优先污染物的筛选方法	1
一、定量评分系统	1
二、半定量评分系统	6
第二节 国内外水环境优先污染物的筛选	18
一、美国水环境优先污染物	18
二、欧盟水环境优先污染物	24
三、澳大利亚水环境优先污染物	33
四、韩国水环境优先物质名单	42
五、日本水环境优先污染物	44
六、加拿大水环境优先污染物的筛选	48
七、我国水环境优先污染物	53
第二章 流域水环境特征污染物筛选方法	57
一、筛选背景	57
二、筛选目标	57
三、筛选原则	57
四、技术路线	57
五、筛选方法	59
第三章 案例研究	64
一、研究区概况	64
二、使用数据	64
三、特征污染物筛选程序	65

四、筛选结果.....	79
五、特征污染物筛选结果的应用	80
六、前景展望.....	81
参考文献.....	83
附表 1 USEPA 公布的水环境优先污染物.....	86
附表 2 USEPA “协议法令”附件 C 规定的污染物 (24 种)	90
附表 3 USEPA “协议法令”第四 (c) 段规定的污染物 (56 种)	91
附表 4 污染物 IARC 致癌等级汇总 (247 种)	93
附表 5 欧盟 2001 年第 2455/2001/EC 决议确定的水环境优先有害物质 名单 (33 种)	97
附表 6 澳大利亚 NPI 环境优先污染物的风险排序 (89 种)	99
附表 7 韩国 4 个地方的污染物加权后的总得分 (81 种)	102
附表 8 候选特征污染物汇总 (269 种)	105
附录 1: 微环境样本区介质检出率	109
附录 2: 微环境样本区的潜在影响人群	110
附录 3: 微环境样本区的污染人群影响度	111
致谢.....	112

第一章 国内外环境优先污染物的筛选概况

化学品丰富了人类物质文明与世界财富，人类财富的 50%左右来源于化学品及其相关物品。全世界已登记的化学物质在近 100 年内至少单品种增加 500 倍，美国《化学文摘》(CA) 在 1880 年登记的化学品种类数 1.2 万种，1978 年达 500 万种，1990 年为 700 万种。20 世纪 90 年代，CA 登记的新化学品以每周 6 000~7 000 种的速度增加，大约每天新增千种，年新登记化学品 30 万~40 万种，而且大多数新化合物在自然界中从未发现过，多半是人为合成的新物质，其中有毒化学污染物质已对全球生态环境和人体健康构成了极大的威胁。针对如此众多且不断增加的环境化学污染物，国际上相继采取筛选优先污染物开展重点监测、监管和治理的策略，以强化化学品污染的环境管理。

第一节 环境优先污染物的筛选方法

国际上环境优先污染物的筛选方法主要分为两大类。第一类是基于多介质环境目标值 (Multimedia Environmental Goals, MEG)、污染物毒性以及环境降解性等模式的定量评分系统，但由于涉及参数多、数据难获得等原因该方法难以普及；第二类是基于得分阈值基础上的专家评判的半定量评分系统，目前使用较多。

一、定量评分系统

定量评分系统是一类基于污染物毒性、环境降解性、暴露评价结果等或基于多介质环境目标值模式的公式计算法。运用这类方法可以计算出每种污染物的定量得分，并以此为基础进行排序筛选。但这类方法由于涉及参数众多，且相关准确数据又往往难以获取。故迄今为止，运用该类方法仅对数量有限的污染物提出了暴露途径、暴露水平和多介质目标值等数据，大多数的污染物很难获得相关参数。该定量

方法的最终筛选结果本质上仍然带有半定量评价的特点。

(一) 多介质环境目标值模式法

1. 原理

多介质环境目标值 (MEG) 是美国国家环境保护局 (EPA) 工业环境实验室推算出的化学物质在环境介质中的含量及排放量的限定值。MEG 包括周围环境目标值 (AMEG) 和排放环境目标值 (DMEG)。其中, AMEG 表示化学物质在环境介质中可以允许的最大浓度, 生物体与这种浓度的化合物终生接触都不会受到有害影响; DMEG 是指生物体与排放流短期接触时, 排放流中的化学物质最高可允许浓度, 这种浓度的污染物不会对人体或生态系统产生不可逆转的有害影响, 也称最小急性毒性作用排放限值。

根据对健康和生态系统的影响, AMEG 和 DMEG 分别有 6 项, 见表 1-1。

表 1-1 MEG 的表示方法和意义

环境 介质	AMEG		DMEG	
	以对健康影响 为依据	以对生态系统影响 为依据	以对健康影响 为依据	以对生态系统影响 为依据
空气	AMEG _{AH}	AMEG _{AE}	DMEG _{AH}	DMEG _{AE}
水	AMEG _{WH}	AMEG _{WE}	DMEG _{WH}	DMEG _{WE}
土	AMEG _{LH}	AMEG _{LE}	DMEG _{LH}	DMEG _{LE}

注: A——空气; W——水; L——土壤; H——健康; E——生态。

MEG 值分别由阈值、推荐值以及经验数据确定, 此 3 种值互为补充, 取其较小、保守值。估算 MEG 所依据的各项毒理学数据含义分别如下。

(1) 阈值: 美国工业卫生学家协会 (ACGIH) 对工作场所空气中有毒物质制定的职业接触限值。它分为 3 种规定的浓度: ① 8h 时间加权平均浓度 (TLV-TWA); ② 短时间接触限值 (TLV-STEL); ③ 上限值 (TLV-C)。一般采用 TLV-TWA 浓度值。

(2) 推荐值: 美国国家职业安全和卫生研究所制定的车间空气最高浓度推荐值。

(3) LD₅₀: 实验动物的半数致死量, 即在一定的实验条件下, 引起受试动物半数死亡的剂量 (一般取大鼠等实验动物经口给毒的 LD₅₀, 单位为 mg/kg)。若无此数据, 可取与其接近的毒理学数据。

(4) LD_{L0}: 实验动物的最低致死剂量, 表示在某实验总体的一组受试动物中,

仅引起个别动物死亡的剂量。

(5) LC_{50} 、 LC_{L0} 分别表示半致死浓度和实验动物的最低致死浓度。

2. 推导方法

(1) 周围环境目标值 (AMEG)

推导 $AMEG_{AH}$ 的模式是 MEG 法的核心, 其他项目的 MEG 推导模式都是在此基础上扩展得到的。以对健康影响为例, 用毒理学资料估算 AMEG 的模式见表 1-2。其中 $AMEG_{WH}$ 是一个与水体中污染物最高容许浓度有着同等意义的参数, 由 $AMEG_{AH}$ 或化合物的阈限值或 LD_{50} 推算出。

表 1-2 估算 AMEG 的模式

项目	推算方法	具体公式
$AMEG_{AH}$	由阈限值 (单位为 mg/m^3) 或推荐值进行推算	$AMEG_{AH}=0.01 \times [(8 \times 5) / (24 \times 7)] \times \text{阈限值} \times 10^3 = \text{阈限值} \times 10^3 / 420 \text{ (}\mu g/m^3\text{)}$
	以大鼠经口给毒的 LD_{50} 为推算依据	$AMEG_{AH}=0.07 \times LD_{50} \text{ (}\mu g/m^3\text{)}$
$AMEG_{WH}$	以 $AMEG_{AH}$ 为推算依据	$AMEG_{WH} = (AMEG_{AH} \times 30) / 2 = 15 \times AMEG_{AH} = 1.05 \times LD_{50} \text{ (}\mu g/L\text{)}$
$AMEG_{WE}$	由 LC_{50} 计算推导得出	$AMEG_{WE} = LC_{50} \times 0.01$ (生物半衰期小于 4 d, 选 0.05)

注: 引自 Schalit L M, Wolfe K J. Multimedia environmental goals for environmental assessment [M]. U.S. Environmental Protection Agency, 1978.

(2) 排放环境目标值 (DMEG)

在推导 DMEG 值时, 由于化学物质毒性资料之间可能存在较大差异, 应选用其中保守的数据。Handy 和 Schindler 用回归法研究了 241 种化学物质的阈限值与大鼠经口给毒的 LD_{50} 之间的关系, 获得了从 LD_{50} 推算阈限值的回归方程。并采用低于 95% 可信限的数据, 所以将推算出的阈限值称阈限值低, 得到的回归方程为:

$$\text{阈限值低} = 4.5 \times 10^{-4} \times LD_{50} \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

以 100 作为安全系数可将阈限值低转为 $AMEG_{AH}$ 。估算 DMEG 的模式见表 1-3。

表 1-3 公式中系数 5 是美国科学院和美国工程学会 (NAS/NAE) 考虑化学物质的生物半衰期以及对机体作用强度等因素后确定的, 可能使 $DMEG_{WH}$ 偏保守一些。对水中污染物的最小危害浓度 (指长期接触) 和有害浓度之间关系的分析表明, 估

计的有害浓度一般是推荐的最小危害浓度的 2~5 倍。因 DMEG 是指短时间接触，故取其上限 5 为系数。

表 1-3 估算 DMEG 的模式

项目	推算依据	具体公式
DMEG _{AH}	阈值低	DMEG _{AH} =100×阈值低
	LD ₅₀ 等毒理学数据	DMEG _{AH} = 100×4.5×10 ⁻⁴ ×LD ₅₀ ×10 ³ =45×LD ₅₀ (μg/m ³)
	LC ₅₀ 、LC _{L0} 和安全系数 100	DMEG _{AH} =100×LC ₅₀ 或 (LC _{L0}) (μg/m ³)
DMEG _{WH}	DMEG _{AH} (无饮水标准时)	DMEG _{WH} =15×DMEG _{AH} (μg/L)
	饮水标准值	DMEG _{WH} =5×最低引用水标准 (μg/L)
	LD ₅₀	DMEG _{WH} =0.675×LD ₅₀ (μg/L)
DMEG _{WE}	水质基准值	DMEG _{WE} =5×最严格的水质基准值 (μg/L)
	水生生物的 LC ₅₀	DMEG _{WE} =0.1×LC ₅₀ (μg/L)

注：引自 Baasel W S. Economic methods for multipollutant analysis and evaluation [M]. New York: M. Dekker, 1985: 188-192.

3. MEG 在水中有有机物环境安全性评价的初步应用

由于地表水（含饮用水水源）中许多痕量有毒有机物的潜在危险越来越关注，对地表水有机物开展环境安全性评价十分必要。美国环保局提出的多介质环境目标值，是目前包括有机物种类最多的一种评价基准值，可以用来评价水中有机物的环境安全性。为此，引入水环境（健康）影响度的概念。水环境影响度指水体中某化合物的实际浓度及其在水环境中的环境目标值之比，以 AS (Ambient Severity) 表示：

$$AS_i = C_i / C_A^i$$

式中：AS_i 为化合物 i 在水体中的环境影响度；C_i 为化合物 i 在水中的浓度；C_Aⁱ 为化合物 i 在水体中的目标值，可根据需要选用水环境目标值 AMEG_{WH}。

某一化合物的 AS_i 大于 1 时，则表明该化合物具有显著潜在危害作用，反之，则不会对人体健康发生显著的危害。

(二) 潜在危害指数法

1. 原理

潜在危害指数法是一种根据化学物质对环境的潜在危害大小给其排序的方法，

其根本原则是要把对环境潜在危害最大的化学物质列为优先考虑对象。本方法的特点是抓住化学物质对人和生物的毒效应这个主要参数，利用各种毒性数据通过模型运算来估计化学物质的潜在危害大小，并据此予以排序和筛选。

2. 推导方法

化学物质潜在危害指数是依据其最基本的毒理学数据（如阈值、推荐值、LD₅₀等）按公式推算出来的，计算公式如下：

$$N=2aa'A+4bB$$

式中： N 为潜在危害指数； A 为某化学物质 AMEG 所对应的分级数值； B 为潜在“三致”化学物质的 AMEG 所对应的分级数值； a ， a' ， b 为常数。 A 、 B 值的确定原则见表 1-4。

表 1-4 A 、 B 值的确定原则

一般化学物的 AMEG _{AH} / (lg/m ³)	A 值	潜在“三致”物的 AMEG _{AC} / (lg/m ³)	B 值
>200	1	>20	1
≤200	2	≤20	2
<40	3	<2	3
<2	4	<0.2	4
<0.02	5	<0.02	5

a 、 a' 、 b 的确定原则如下：可以找到 B 值时， $a=1$ ，无 B 值时 $a=2$ ；某化学物质有蓄积或慢性毒性时， $a'=1.25$ ，仅有急性毒性时， $a'=1$ ；可以找到 A 值时， $b=1$ ，找不到 A 值时， $b=1.5$ 。

(1) AMEG 及一般化学物质的 AMEG_{AH} 计算：AMEG_{AH} 计算模式见表 1-2。

(2) 潜在“三致”化学物质的 AMEG_{AC} 及其计算：AMEG_{AC} 即空气中以“三致”影响为依据的 AMEG，AMEG_{AC} 的计算公式也有两种：

$$\text{AMEG}_{AC} (\text{lg/m}^3) = \text{阈值 (或推荐值)} / 420 \times 10^3$$

式中：阈值——“三致”物质或“三致”可疑物的车间空气中的允许浓度 (mg/m³)。

$$\text{AMEG}_{AC} (\mu\text{g/m}^3) = 10^3 / (6 \times \text{调整序码})$$

式中：调整序码——反映化学物质“三致”潜力的指标。

潜在危害指数越大，说明该化学物质对环境构成危害的可能性越大。