

· 专论与综述 ·

危险废物生态毒性鉴别指标研究

段华波¹, 黄启飞¹, 王琪¹, 张丽颖²

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2 北京化工大学, 北京 100029)

摘要:生态毒性是危险废物的危险特性鉴别指标之一, 生态毒性鉴别指标确定的基础是关于毒性化学物质和固体废物的生态毒理学(评估指标)研究。比较研究了国外毒性物质和危险废物的生态毒性鉴别指标及其制定的方法学, 分析了中国的研究现状, 对中国危险废物生态毒性鉴别指标制定的方法学提出了建议。

关键词:危险废物; 危险特性; 生态毒性; 鉴别指标

中图分类号: X327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2006)06-0005-04

Eco-toxicity Identification Standard of Hazardous Waste

DUAN Hua-bo¹, HUANG Qi-fei¹, WANG Qi¹, ZHANG Li-yin²

(1. Institute of Environmental Science of China, Beijing 100012, China;

2 Beijing University of Chemical and Industrial, China, Beijing 100029, China)

Abstract: Eco-toxicity identification is one of the most important standards in hazardous waste evaluation. Its basic is eco-toxicological research of poisonous chemicals and solid wastes. Compared the methodology of foreign countries on eco-toxicity identification criteria of toxic substances wastes with that of China, researching manner of China is suggested on eco-toxicity identification standard of hazardous wastes.

Key words: Hazardous waste; Hazardous characteristics; Eco-toxicity; Identification

危险废物(hazardous waste, HW)是固体废物管理的重点。随着工业的发展, 危险废物产生量逐年递增, 所带来的环境污染对社会和经济发展构成了严重威胁, 其管理与污染控制也已摆上各级政府的议事日程。建立科学完善的法律法规体系十分必要, 危险废物特性鉴别与名录则是其中的技术基础和关键环节^[1,2]。中国已陆续颁布了一系列鉴别标准, 但实施的具体情况表明, 此类标准在实际管理过程中存在着较大的问题, 与发达国家也有较大的差距。因此, 急需修订和完善有关危险废物的危险特性鉴别指标。

1 危险废物特性定义及鉴别指标现状分析

依据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》, 危险废物指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的固体废物, 属于固体废物的范畴。危险废物之所以会引起危害, 主要是由于其具

有易燃性、腐蚀性、反应性、毒性和感染性等一种或一种以上的危险特性, 可能对人体健康和生态环境造成直接危害, 或者在不适当的运输、贮存、处理和处置过程中对人体健康和生态环境造成间接危害。危险废物包括固态(如残渣)、半固态(如油状物质)、液体及具有外包装的气体等^[3]。危险特性包括易燃性、反应性、腐蚀性、毒性(急性、慢性、生态和浸出毒性)与感染性。

依据危险废物危险特性, 世界组织、各个国家和地区分别制定了以下鉴别标准和方法。

(1) 《关于控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》(以下简称《巴塞尔公约》)附件“危险特性的等级”中规定了 14 类不同性质的危险特

收稿日期: 2005-12-30; 修订日期: 2006-10-23

基金项目: 国家“十五”科技攻关基金资助项目(2003BA614A-11)

作者简介: 段华波(1981—), 男, 湖北孝感人, 在读博士生, 主要从事危险废物管理与处理处置方面的研究工作。

性^[4],归纳起来为 5 大特性——易燃性、反应性、腐蚀性、毒性(急性、慢性、生态和浸出毒性)和感染性,除规定易燃性液态废物的闪点外,没有制定鉴别标准和检验方法。

(2)世界经济合作组织(OECD)关于废物越境转移的规定^[5]中,同样列出了 14 类不同性质的危险特性,同时还对各种特性的检验方法作了详细说明,并且制定了危险废物生态毒性含量鉴别指标。

(3)美国将危险废物危险特性定义为毒性、急性危害性、易燃性、反应性、腐蚀性和浸出毒性^[6],其中易燃性、腐蚀性、反应性和浸出毒性制定了相关的鉴别指标,尚未定义危险废物生态毒性和制定鉴别指标,但已开展相关研究^[6]。感染性主要针对医疗废物,未纳入危险废物特性和鉴别标准的范畴。

(4)欧盟作为《巴塞尔公约》的主导者,同样将危险特性定义为 14 种不同类型,主要是从危险化学品造成的风险及安全评价角度出发,定义了易燃性、腐蚀性、反应性、急性毒性、慢性毒性、“三致”毒性、生态毒性和感染性^[7],其中规定了易燃性液态废物闪点,对腐蚀性、急性毒性和“三致”毒性制定了含量鉴别指标。

(5)中国作为《巴塞尔公约》签署国之一,目前仅颁布了国家危险废物名录和腐蚀性、急性毒性初筛和浸出毒性鉴别标准,缺乏危险废物危险特性定义,危险废物鉴别指标中未制定易燃性、反应性、生态毒性等鉴别标准。

2 生态毒性定义及评估指标

根据《巴塞尔公约》附件^[4],危险废物生态毒性定义为:释放时通过生物体内积累毒性和/或对生物系统的毒性效应,给环境造成或可能造成立即或延迟的不良影响。生态毒性危险废物进入环境后,首先将分散于大气、水体或土壤中,在发生一系列物理、化学和生物学变化后,污染物及其降解、转化产物将与环境中的生物体接触,生物体在吸收了这些污染物后,将显示不同的反应,由此产生一系列难以预料的生态问题^[8]。

一种化学物质或废物的生态毒性影响取决于其对环境中的生物体暴露部分起毒性作用的能力^[9]。目前研究得比较深入且有检测分析方法的危险废物生态毒性评估指标主要有 4 类^[10]:水生毒性,即以对鱼类(LC₅₀,半致死剂量)、无脊椎动物(EC₅₀,半数有效剂量)、藻类和细菌(IC₅₀,病

毒选择指数)的急性毒性危害试验评估表征;生物降解性试验;非生物降解性试验;生物富集或生物积累性试验。

3 危险废物生态毒性研究分析

3.1 国外生态毒性研究现状分析

3.1.1 化学物质生态毒性

对于化学物质生态毒性的评估方法和指标,美国、欧盟等发达国家和地区起步都比较早,主要是通过水生生物和陆生动物等的毒性试验,即以 LC₅₀/EC₅₀等急性毒性指标、生物可降解性、生物富集系数等累积效应表征,但有关污染物生态毒性的研究在 20 世纪 70 年代才起步^[11]。污染毒理效应的试验研究不仅采用大鼠、兔、豚鼠、蛙和狗等常规动物,而且涉及鱼、虾和藻类等水生动植物,水稻、小麦和蔬菜等作物,以及蚯蚓、线虫和沙蚕等土壤/沉积物中的动物甚至土壤微生物;不仅以毒性大小或半致死剂量作为毒理效应的衡量指标,而且研究其对生物产量的影响和有毒物质在体内的积累情况^[12]。复合污染生态毒理效应不仅取决于化学污染物本身的化学性质,还与其浓度水平有关^[13,14]。例如,国外在土壤污染的生态毒理效应研究中,除了开展污染土壤高等植物的评估,还通过土壤-藻类毒性试验来评估污染土壤中可溶性和微溶性污染物的生态毒性^[15]。

3.1.2 危险废物生态毒性

将生态毒性作为危险废物的鉴别指标,目前仅 OECD 和欧盟开展了此方面的研究。OECD 于 1998 年对不同危险类别的生态毒性物质制定了评估指标和分级标准^[5],评估指标以水生生物毒性、生物降解性和生物体内积累性判定。化学物质生态毒性评估指标见表 1。

表 1 化学物质生态毒性评估指标

危险类别	水生生物急性毒性		不易生物降解	生物体内积累毒性潜能
	/(mg·L ⁻¹)			
急性 1 级	LC ₅₀ /EC ₅₀	1		否和否
急性 2 级	1 < LC ₅₀ /EC ₅₀	10		否和否
急性 3 级	10 < LC ₅₀ /EC ₅₀	100		否和否
慢性 1 级	LC ₅₀ /EC ₅₀	1		是和(或)是
慢性 2 级	1 < LC ₅₀ /EC ₅₀	10		是和(或)是
慢性 3 级	10 < LC ₅₀ /EC ₅₀	100		是和(或)是
慢性 4 级	—	—		是和是

水生生物急性毒性表示为 LC₅₀或 EC₅₀,即达到 50% 效应

(死亡/活性或抑制)的质量浓度,使用代表鱼类、甲壳动物或微藻类急性毒性所获得的最大 LC₅₀或 EC₅₀值;按照 OECD 准则 301A-E 定义 (OECD, 1993); 如果对数 K_{ow} > 4 (仅就有机物而言), 通常假定生物体内可能积累毒性,除非试验确定的 BCF < 500 (OECD, 2001 年); 在水中溶解度以下的水平上未记录到急性毒性的溶解性差的物质,除非慢性 NOEC > 1 mg/L,或试验确定 BCF (500 或有环境中快速降解的证据)。

OECD 2001 年制定了危险废物生态毒性物质最低限值^[5]。如果毒性物质浓度超标,则认为该废物表现生态毒性,按照危险废物管理。危险废物生态毒性鉴别指标见表 2。

表 2 危险废物生态毒性鉴别指标

危险类别	最低限值 w / %
急性 1 级	0.25
急性 2 级	2.5
急性 3 级	25
慢性 1 级	0.25
慢性 2 级	2.5
慢性 3 级	25
慢性 4 级	25

欧盟在指令 67/548/EEC——“危险物质的分类与包装”中,定义了毒性化学物质的生态毒性评估方法和分级指标,通过水生毒性、生物降解和生物积累等指标评估,随后在指令 1999/45/EC (Amending of 67/548/EEC)中又规定了生态毒性危险废物的毒性物质含量限值^[7]。欧盟成员国德国将该含量限值作为危险废物的鉴别标准,而奥地利规定,如果废物中含有指定的生态毒性物质,则按照危险废物管理^[7]。

依据指令 67/548/EEC,毒性化学物质风险类别 R50/53 定义为对水生生物表现剧毒, R51/53 为对水生生物有毒, R52/53 为对水生生物有害,并且有充足实验证据表明长期残留在水中产生毒害作用,难以降解。生态毒性物质界定指标和危害等级见表 3。依据指令 1999/45/EC,规定了不同危险等级生态毒性物质的限值,见表 4。

表 3 生态毒性物质界定指标和危害等级

鉴别指标	R50/53	R51/53				R52/53	
		/(mg · L ⁻¹)					
LC ₅₀ (鱼), 96 h, logPow	3	1	1	10	10	100	100
EC ₅₀ (水蚤), 48 h, logPow	3	1	1	10	10	100	100
C ₅₀ (藻类), 72 h, logPow	3	1	1	10	10	100	100

POW, octanol/water partition coefficient

表 4 生态毒性物质限值

水生生物毒性	质量分数范围					
	剧毒影响		有毒影响		有害影响	
剧毒 (R50/R53)	w	25%	2.5%	w < 25%	0.25%	w < 2.5%
有毒 (R51/R53)	—	—	w	25%	2.5%	w < 25%
有害 (R52/R53)	—	—	—	—	w	25%

3.2 中国生态毒性研究现状

目前中国在化学物质生态毒性测试及关于重金属、有机物污染土壤生态毒性指标 (高等植物) 的评估中也开展了相关研究,并取得了一些成果。如周启星等^[16, 17]长期开展有机物污染土壤的生态毒性研究,通过植物根伸长受抑制程度,确定不同有机物对不同植物毒性的敏感性,该研究可为筛选土壤有机污染敏感指示植物提供实验科学依据;高吉喜等^[18]对垃圾土上植物的生长与生态毒性试验研究表明,垃圾土上种植的植物中,作物和牧草可食部分的重金属超标,垃圾堆上不宜直接种植粮食作物和牧草,否则易造成重金属在人体或牲畜体内富集。对于固体废物生态毒性开展的研究,主要是针对在国内和国际上比较受关注的有机污染物,如对 POPs 废物的生态毒性研究^[19]。

4 结语

综上所述,国外对化学物质生态毒性的研究比较深入和全面,已基本建立了一套完善的化学物质生态毒性评估方法和分级指标,包括实验分析方法,但对于危险废物的生态毒性特性鉴别指标的研究尚处于起步阶段,其评估指标还存在一定的局限性。中国在生态毒性方面开展的研究主要是针对化学物质生态毒理特征研究,以及污染土壤对高等植物的生态毒理效应等,也进行了某些固体废物的生态毒性影响研究,但尚难以制定有关危险废物的生态毒性评估指标和鉴别标准。

因此,制定危险废物生态毒性鉴别指标,建议开展以下方面的研究:明确生态毒性的定义、评估指标、实验方法^[20]和分析手段;调查研究典型固体废物 (POPs 污染土壤和废物、含有二恶英和重金属的垃圾焚烧飞灰等) 的处置方式、污染途径和污染对象,确定生态环境保护目标;实验室模拟,依据保护目标有针对性地进行常规动物毒性、水生生物毒性、土壤/沉积物中的动物和微生物毒性、作物产量、生物积累或生物可降解性等一项或多项特

性指标的实验室研究; 通过剂量 - 污染特征效应, 确定最不利条件下生态毒性物质含量限值, 并以此作为危险废物的鉴别指标, 对不同污染程度固体废物分级管理, 为危险废物的科学、有效和无害化管理提供理论依据。

[参考文献]

- [1] 何艳明, 聂永丰. 我国危险废物管理现状及发展趋势 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(6): 90 - 93.
- [2] 邵春岩, 孙俊. 危险废物的法规管理现状及初步分析 [J]. 环境保护科学, 2000(5): 1 - 3.
- [3] 赵由才. 危险废物处理技术 [M]. 北京: 化工出版社, 2003: 13 - 14.
- [4] 国家环境保护总局. 控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约 (中文) [EB/OL]. [1990 - 03 - 22]. <http://www.sepa.gov.cn>
- [5] 世界经合组织. 化学物质和混合物的人体健康和环境危险综合协调分类系统 [M] / 世界经合组织. 经合组织试验和评估丛书: 33 号, EN/JM/MONO (2001) 6. Paris: OECD, 2001.
- [6] U. S A Environment Protection Agency Office of Solid Waste Hazardous waste characteristics scoping study [M]. Washington DC: U. S A Environment Protection Agency, 1996.
- [7] European Union, European Environment Agency. Report from the Commission to the Council and the European Parliament on the Implementation of Community Waste Legislation: Directive 67/548/EEC on dangerous substances catalogue and packing, and Directive 1999/45/EC of 67/548/EEC amended, Directive 75/442/EEC on Waste, Directive 91/689/EEC on Hazardous Waste, Directive 2000/532/EEC on Waste Cataloged and Hazardous Waste List [M]. Belgium: Brussels, 1997.
- [8] RED H, ESR, CLEMONS J, et al Ecotoxic effect thresholds——code of practice guidance under draft HSNO regulations [M]. New Zealand: Ministry for the Environment, 1999.
- [9] 宋玉芳. 土壤污染生态毒理诊断指标体系研究 [D]. 沈阳: 中国科学院沈阳应用生态研究所, 2000.
- [10] HUGHES W W. Essentials of environmental toxicology [M]. Washington DC: Taylor & Francis, 1996.
- [11] GARTE S J. Molecular environmental biology [M]. London: Lewis Publishers, 1994.
- [12] OTIHOLOJU A A. Evaluation of the joint-action toxicity of binary mixtures of heavy metals against the mangrove periwinkle *Tympanotonus fuscatus* var *radula* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002, 53: 404 - 415.
- [13] ZHOU Q, SUN T. Effects of Chromium () on extractability and plant up take of fluorine in agricultural soils of Zhejiang Province, China [J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, 133: 145 - 160.
- [14] FERON V J, GROTEN J P. Toxicological evaluation of chemical mixtures [J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40: 825 - 839.
- [15] HAMMEL W, STEUB N G L, DEBUS R. Assessment of the ecotoxic potential of soil contaminants by using a soil-algae test [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 1998, 40(1 - 2): 173.
- [16] 周启星, 程云. 复合污染生态毒理效应的定量关系分析 [J]. 中国科学 (C 辑), 2003, 33(6): 565 - 569.
- [17] 宋玉芳, 周启星, 许华夏, 等. 菲、芘、1, 2, 4 - 三氯苯对土壤高等植物根伸长抑制的生态毒性效应 [J]. 生态学报, 2002, 22(22): 1945 - 1950.
- [18] 高吉喜, 沈英娃. 垃圾土上植物的生长与生态毒性试验 [J]. 环境科学研究, 1997, 10(3): 51 - 53.
- [19] 苏丽敏, 袁星. 持久性有机污染物 (POPs) 及其生态毒性的研究现状与展望 [J]. 重庆环境科学, 2003, 25(9): 62 - 66.
- [20] 段华波, 王琪, 黄启飞, 等. 危险废物浸出毒性试验方法的研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 8 - 11.

· 简讯 ·

太湖纳入国家野外科学观测序列

根据科技部刚刚发布的通知, 中科院地理与湖泊研究所太湖湖泊生态系统研究站正式纳入国家野外科学观测研究站序列进行管理, 并将在国家科技基础条件平台建设中得到支持。

据了解, 太湖湖泊生态系统研究站于 1988 年由中国科学院批准成立。在未来几年内, 进入国家野外科学观测序列的该站将进一步发挥物理、化学和生物学等多学科交叉优势, 重点研究湖泊环境及其生态系统对富营养化的响应, 生态修复改善湖泊水质控制藻类水华等课题, 同时, 开展湖泊水质形成机制、太湖复合污染及生态安全研究, 揭示长三角地区人类高强度活动对太湖水环境的影响。另外, 发展野外在线的连续自动化监测技术, 解决野外科学工作复杂性、易受天气条件影响等诸多不确定性难题, 提高研究水平; 发展分子生态学实验手段, 从宏观和微观水平上揭示水生微生态系统对湖泊环境演化的贡献。该站将逐步构建起我国湖泊科学研究的野外平台与中心, 为太湖流域的国民经济可持续发展提供保障。

摘自 www.jshb.gov.cn 2006 年 12 月 1 日