

危险化学品分类体系现状及在海洋环境应急监测中的应用

秦晓光^{1,2}, 林熙戎¹, 龚婉卿¹, 杨涛¹

(1. 国家海洋局东海环境监测中心, 上海 200136; 2. 国家海洋局东海预报中心, 上海 200136)

摘要: 综述了国内外危险化学品分类体系, 以苯乙烯为例, 参考欧盟 SEBC 体系, 建立了危险化学品海洋环境应急监测信息卡, 内容包括分类、索引号及纳入名录, 理化性质及行为特征判断, 健康危害及防护要求, 检测方法 & 评价标准等 4 类信息。建议进一步筛选海洋污染事故涉及的典型或高危化学品, 细化 SEBC 体系, 加强快速检测技术研究, 构建适应我国海洋环境应急监测需求的危险化学品分类体系和数据库。

关键词: 危险化学品; 分类体系; 应急监测; 海洋环境; 苯乙烯

中图分类号: X834; X830.7 文献标志码: A 文章编号: 1006-2009(2020)04-0005-05

Status of Hazardous Chemical Classification System and Its Application in Marine Environmental Emergency Monitoring

QIN Xiao-guang^{1,2}, LIN Xi-rong¹, GONG Wan-qing¹, YANG Tao¹

(1. East China Sea Environmental Monitoring Center, Shanghai 200136, China;

2. East China Sea Forecasting Center, Shanghai 200136, China)

Abstract: The hazardous chemical classification systems at home and abroad were reviewed. Taking phenylethene as an example and referring to EU SEBC system, hazardous chemical information card was established for marine environmental emergency monitoring, including classification, index number and directories, physical and chemical properties, behavioral characteristic judgment, health hazard and protection requirements, test methods and evaluation standard, etc. It suggested on screening typical or high-risk chemicals involved in marine pollution accidents, refining SEBC system, strengthening rapid detection technology research, building hazardous chemical classification system and database for meeting marine environmental emergency monitoring requirements.

Key words: Hazardous chemical; Classification system; Emergency monitoring; Marine environment; Phenylethene

近年来,我国海洋经济快速发展,海洋环境污染事故风险也显著上升。如 2010 年 7 月 16 日大连新港码头保税区油库输油管道发生爆炸火灾事故;2018 年“桑吉轮”碰撞爆燃事故对海洋大气环境造成污染。环境应急监测是应急响应的重要环节,为科学制定应急对策提供重要的技术支持。化学品分类体系是开展应急监测的基础,现有分类体系主要针对化学品生产、储存、运输等环节,以保障生产安全和运输安全为主,在应急监测方面的适应性较差。因此,有必要结合我国海洋环境应急监测的需求,构建有针对性的分类体系并加以应用。

1 国内外危险化学品分类体系

国际上危险化学品(以下简称危化品)分类体系主要包括联合国《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS 制度)^[1]、欧盟《物质和混合物分类、标签和包装法规》(CLP 法规)^[2]、联合国危险货物专家委员会(TDG)《关于危险货物运输的建议

收稿日期:2019-09-10;修订日期:2020-04-26

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2017YFC1405002,2016YFC1402400)

作者简介:秦晓光(1977—),女,辽宁盘锦人,高级工程师,硕士,主要从事海洋生态环境监测与评价研究。

书——规章范本》(橙皮书)^[3]、国际海事组织(IMO)《国际海上危险货物运输规则》(IMDG规则)^[4]、《欧洲化学品泄漏入海后的行为分类系统》(SEBC体系)^[5]等。其中,GHS制度和橙皮书是应用最广泛的危化品分类体系,SEBC是危化品海洋环境应急监测针对性最强的分类体系。SEBC体系重点考虑危化品入海后的行为特征,对海洋环境应急监测具有很好的指导性。其依据溶解度、密度和饱和蒸气压,将危化品分为4大类(挥发、漂浮、溶解、沉降),同时考虑危化品入海后变化的复杂性,又具体分为12小类,还考虑了遇水发生反应的物质如乙酰氯、碳化钙、钠等。除了分类体系外,还有集索引与综合信息于一体的数据库系统,如国际化学品安全卡(ICSC)介绍了2000多种常用危险化学物质的理化性质、人体危害和中毒症状、如何预防中毒和爆炸、急救/消防、泄漏处置措施、储存、包装与标志及环境数据等。

2006年,我国参照联合国GHS制度(第一版),编制发布了关于化学品分类、警示标签和警示性说明安全规范的系列标准;2008年,发布了《化学品安全技术说明书 内容和项目顺序》(GB/T 16483—2008)^[6]和《基于GHS的化学品标签规范》(GB/T 22234—2008)^[7]等标准;2009年,对应GHS制度(第二版),编制发布了《化学品分类和危险性公示 通则》(GB 13690—2009)^[8]等标准,均为我国化学品分类管理的基础标准。此外,我国危化品相关分类依据和名录还包括《危险货物分类和品名编号》(GB 6944—2012)^[9]和《危险物品名表》(GB 12268—2012)^[10]等,以及根据行业、部门等管理要求提出的分类分项危化品种类列表,如《内河禁运危险化学品目录(2019版)》《海运污染危害性货物名录》《重点环境管理危险化学品目录》《突发环境事件风险物质及临界量清单》等。

2 在海洋环境应急监测中的应用

国内外现有危化品分类体系以保障生产安全和运输安全为主,在应急监测方面的适应性较差;SEBC体系虽然针对性较强,但在我国应用较少;ICSC缺少供应急监测参考的检测方法和评价标准。针对上述问题,今以海洋运输的主要危险货物之一苯乙烯为例,构建海洋环境应急监测信息卡(见表1),内容包括4大类:分类、索引号及纳入名

录;理化性质及行为特征判断;健康危害及防护要求;检测方法及评价标准。

2.1 分类、索引号及纳入名录

列出国内外常用的化学品索引号,如CAS号、UN号、EC号等。列出将苯乙烯纳入管理要求的相关名录,如美国环境保护局规定的189种危害空气污染物^[11]、《经1978年议定书修订的1973年国际防止船舶造成污染公约》(《73/78防污公约》)附则II规定的B类强污染物质^[12],以及我国《环境保护综合名录(2017年版)》中列出的高环境风险产品^[13]。

2.2 理化性质及行为特征判断

苯乙烯常温常压下为无色、透明、易燃、易挥发的油状液体,比水轻、难溶于水,因而泄漏后将漂浮于水面上;易挥发,挥发后比空气重,因而入海后大部分通过挥发进入海面上空大气;部分漂浮在海面,可能同时存在扩散、漂移、乳化分散、溶解等物理过程及光化、微生物降解等生物化学过程。根据SEBC体系判断,苯乙烯属于漂浮/挥发型。

2.3 健康危害及防护要求

苯乙烯对眼和上呼吸道黏膜有刺激和麻醉作用,主要氧化代谢产物能与DNA、蛋白质等活性分子共价结合,具有致突变、致畸和致癌作用^[14];是一种环境激素,长期接触人群的甲状腺激素水平可能异常^[15];对环境有严重危害,会对水体、土壤和大气造成污染,同时也是一种光化学反应剂,通过降解会产生诸如臭氧的高度毒性二次污染。

2.4 检测方法及评价标准

根据苯乙烯的理化性质和入海后的行为特点,应急监测的重点应为海水尤其是上层海水及海洋大气。苯乙烯属于挥发性有机物,常用检测方法为气相色谱法(GC)或气相色谱/质谱联用法(GC/MS),结合顶空、热吸附-解吸、吹扫捕集等不同的前处理方法。

对于水体中苯乙烯的检测,《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810—2016)规定了顶空-GC/MS法测定各类水体中苯乙烯、甲苯等55种挥发性有机物,苯乙烯检出限为0.8 mg/m³(选择离子模式)^[16]。《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 686—2014)规定了吹扫捕集-GC法测定地表水、工业废水等水体中苯乙烯、环氧氯丙烷等21种挥发性有机物,采用氢火焰离子化检测器(FID),苯

乙烯检出限为 0.5 mg/m^3 ^[17]。《海洋监测技术规程 第 1 部分:海水》(HY/T 147.1—2013)规定了吹扫捕集-GC/MS 法测定海水、入海排污口等水体中萘、苯乙烯等 51 种挥发性有机物,苯乙烯检出限为 $1.14 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ^[18]。

对于大气中苯乙烯的检测,《空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法》(GB/T 14677—93)规定了固相吸附-热脱附-GC 法测定空气中甲苯、二甲苯、苯乙烯,检出限为 $1.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3 \sim 2.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ^[19]。《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734—2014)规定了固相吸附-热脱附-GC/MS 法测定固定污染源废气中苯乙烯等 24 种挥发性有机物,苯乙烯检出限为 0.004 mg/m^3 ^[20]。美国 EPA TO-14A/15 方法规定了采集和检测大气中挥发性有机物的步骤,将大气样品收集于特质的钝化采样罐中,经低温冷阱预浓缩后采用 GC/MS 法检测。

应急监测时效性高、针对性强,大气便携式监测仪检测时间要求不超过 2 min ^[21]。为了提高检测效率,固相萃取、固相微萃取等前处理技术,以及电化学分析、荧光光谱、酶分析、免疫分析等快速分析技术得到了发展和应用。如《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅里叶红外仪法》(HJ

919—2017)规定了便携式傅里叶红外仪法快速测定空气中苯乙烯、丙烷等 8 种挥发性有机物,给出了 8 种有机物的特征红外振动频率,苯乙烯检出限为 2 mg/m^3 ^[22]。美国 INFICON 公司生产的便携式 GC/MS 仪体积小、分析精度高,便于挥发性有机物的现场快速测定^[23]。吕天峰等^[24]建立了车载式 GC/MS 结合固相萃取前处理测定水体中 37 种半挥发性有机物的方法。周昀等^[25]利用三维荧光光谱技术,发现在激发波长 255 nm /发射波长 305 nm 处有一个明显的荧光峰,与苯乙烯溶液浓度呈现良好的线性相关。张瑰等^[26]利用便携式红外气体分析仪在线检测苯、甲醇等几种有害气体,采样和分析全过程不超过 5 min 。姑力米然·吐尔地等^[27]研制了高灵敏的四苯基卟啉锌薄膜/ K^+ 交换玻璃光波导传感器,对甲苯、二甲苯、苯乙烯蒸气响应较大,响应和恢复时间分别为 2 s 和 7 s 。

评价标准是评估污染事故等级及影响程度的重要指标。在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)^[28]和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[29]中,苯乙烯限值均为 0.02 mg/L ,《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)^[30]规定苯乙烯最高允许排放速率为 10.0 kg/h 。由于目前缺少海水、海洋大气等介质中苯乙烯的评价标准或背景值,因而只能参考上述标准或仅给出检测数据。

表 1 苯乙烯海洋环境应急监测信息卡

Table 1 Marine environmental emergency monitoring card for phenylethylene

信息类别	信息内容
中文名称	苯乙烯;乙炔苯
英文名称	Styrene; Vinylbenzene; Phenylethylene; Ethenylbenzene
化学式	$\text{C}_8\text{H}_8/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ (分子量 104.2)
CAS 号	100-42-5
UN 号	2055(稳定的苯乙烯单体)
EC 号	202-851-5
索引号	601-026-00-0
CN 号	33541
ICSC 号	0073
RTECS 号	WL3675000
IMDG 规则页码	3381
类别或项别	3(易燃液体),主要危险性按《危险货物分类和品名编号》(GB 6944—2012)和《危险货物物品名表》(GB 12268—2012)确定
包装类别	III(具有轻度危险性的物质),按联合国给危险货物划定的包装类别号码,根据《危险货物分类和品名编号》(GB 6944—2012)和《危险货物物品名表》(GB 12268—2012)确定
名录/索引	美国环境保护局 189 种有害空气污染物,《73/78 防污公约》附则 II 规定的 B 类强污染物质,《新化学物质环境管理办法》和《环境保护综合名录(2017 年版)》
SEBC 体系分类	F/E(漂浮/挥发型)
沸点	$145 \text{ }^\circ\text{C}$

续表

信息类别	信息内容
熔点	-30.6 ℃
相对密度(水为1)	0.91, 比水轻
水中溶解度	0.3 g/dm ³ (20 ℃), 难溶于水
辛醇/水分配系数的对数值	3.0, 易溶于乙醇、乙醚、丙酮、二硫化碳等有机化合物
蒸气压	0.67 kPa (20 ℃)
蒸气相对密度(空气为1)	3.6, 比空气重
闪点	31 ℃ (闭杯)
自燃温度	490 ℃
爆炸极限	空气中0.9% ~ 6.8% (体积分数)
健康危害	对眼和上呼吸道黏膜有刺激和麻醉作用; 潜在致癌物; 环境激素
环境影响	对水生生物有毒, 强烈建议不要让该化学品进入环境
安全防护要求	高浓度接触时可戴化学安全防护眼镜, 建议佩戴防毒面具和化学品手部防护手套。《工作场所所有因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素》(GBZ 2.1—2007)规定苯乙烯的时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为50 mg/m ³ , 短时间接触容许浓度(PC-SETL)为100 mg/m ³
应急监测重点	海水(上层水体)、大气
检测方法	水体:《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810—2016)《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 686—2014)《海洋监测技术规程 第1部分: 海水》(HY/T 147.1—2013) 大气:《空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法》(GB/T 14677—93)《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734—2014)和美国 EPA TO-14A/15 方法 土壤/沉积物:《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 605—2011)
评价标准	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中苯乙烯限值为0.02 mg/L;《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中集中式生活饮用水地表水源地苯类限值为0.02 mg/L;《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中苯乙烯最高允许排放速率为10.0 kg/h

3 结论与建议

(1) 综述了国内外危化品分类体系, 分析了现有化学品分类体系在海洋环境应急监测方面的适应性。除了欧盟 SEBC 体系外, 大部分分类体系主要针对生产、储存、运输等环节, 以保障生产安全和运输安全为主, 在应急监测方面的适应性较差。

(2) 以苯乙烯为例, 参考和应用现有分类体系, 建立了适应海洋环境应急监测的危化品信息卡, 内容至少包括4大类指导信息: 所属的分类、索引号及纳入名录; 理化性质及行为特征判断; 健康危害及防护要求; 检测方法及评价标准。

(3) 建议管理部门组织构建适应我国海洋环境应急监测需求的危化品分类体系和数据库。首先, 分析近年来海洋污染事故涉及的主要危化品种类、事故原因等, 筛选出典型或高危化学品; 其次, 以 SEBC 体系为基础, 辅以针对性开展危化品入海行为模拟实验等, 进一步细化分类体系; 第三, 大力推进危化品快速检测技术研究及成果转化, 配套做好质量控制与评估, 构建快速检测方法标准体系。

[参考文献]

- [1] 张少岩, 车礼东, 万敏. 全球化学品统一分类和标签制度(GHS)实施指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] 陈会明. 欧盟《物质和混合物分类、标签和包装法规》(CLP) 标签和包装指南[M]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [3] UNCETDG. Recommendations on the transport of dangerous goods: model regulations[M]. Geneva: UNCETDG, 2017.
- [4] 李云峰, 刘欣娜, 韩丽娟, 等. 海洋污染物的分类标准及包装运输研究[J]. 能源与节能, 2013(10): 74-77.
- [5] Baltic Marine Environment Protection Commission. HELCOM response manual: Volume 2[M]. Helsinki: Baltic Marine Environment Protection Commission, 2002.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16483—2008 化学品安全技术说明书内容和项目顺序[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22234—2008 基于GHS的化学品标签规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 13690—2009 化学品分类和危险性公示通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 6944—2012 危险货物分类和品名编号[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 12268—2012 危险货物物品名表[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [11] 王红梅. 美国空气清洁法令301款确定的有害的空气污染物表[J]. 石油与天然气化工, 1993, 22(1): 63-65.
- [12] 中国人民解放军海军海道测量局. 经1978年议定书修订的

- 1973年国际防止船舶造成污染公约[M]. 天津:中国航海图书出版社,2011.
- [13] 环境保护部办公厅. 关于提供环境保护综合名录(2017年版)的函(环办政法函〔2018〕67号)[EB/OL]. [2018-01-12]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201802/t20180206_430915.htm.
- [14] 刘淑芬,方清明,金祖亮,等. 蛋白质加合物作为分子生物标志物的分析研究[J]. 环境科学,2000,21(5):6-11.
- [15] SANTINI F, MANTOVANI A, CRISTAUDO A, et al. Thyroid function and exposure to styrene[J]. Thyroid,2008,18(10):1065-1069.
- [16] 环境保护部. HJ 810—2016 水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.
- [17] 环境保护部. HJ 686—2014 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [18] 国家海洋局. HY/T 147.1—2013 海洋监测技术规程 第1部分:海水[S]. 北京:中国标准出版社,2013:65-70.
- [19] 国家环境保护局. GB/T 14677—93 空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社,1993.
- [20] 环境保护部. HJ 734—2014 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [21] 生态环境部. HJ 1012—2018 环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法[S]. 北京:中国环境出版集团,2018.
- [22] 环境保护部. HJ 919—2017 环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅里叶红外仪法[S]. 北京:中国环境出版社,2017.
- [23] 范慧群. 便携式气质联用仪在应急监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(S1):66-69.
- [24] 吕天峰,张宝,滕恩江,等. 水污染事故中半挥发性有机物应急监测方法研究[J]. 环境监测管理与技术,2013,25(2):38-42.
- [25] 周昀,李军,陈飞,等. 苯乙烯的三维荧光特性及水污染应急处理[J]. 光谱学与光谱分析,2016,36(7):2169-2172.
- [26] 张瑰,陈剑刚,谭爱军,等. 便携式红外气体分析仪在线快速检测几种有毒有害气体[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(8):1530-1532.
- [27] 姑力米然·吐尔地,艾尔肯·吐尔逊,阿曼古丽·图尔贡,等. 四苯基卟啉锌薄膜/K⁺交换玻璃光波导传感器检测挥发性有机化合物气体[J]. 分析化学,2015,32(2):232-238.
- [28] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [29] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [30] 国家环境保护局. GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1996.

本栏目编辑 姚朝英

(上接第4页)

- [16] LIU K, XIAO H, WANG T, et al. Accurate quantification and transport estimation of suspended atmospheric microplastics in megacities; Implications for human health[J]. Environment International,2019,132:105-127.
- [17] 刘沙沙,付建平,郭楚玲,等. 微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展[J]. 农业环境科学学报,2019,38(5):957-969.
- [18] 顾伟康,杨国峰,刘艺,等. 环境介质中微塑料的处理与检测方法研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文),2020,42(1):135-143.
- [19] 范玉梅,石佳颖,高李璟. 土壤中微塑料的来源及检测[J]. 化工时刊,2019,33(6):28-31.
- [20] YANG D Q, SHI H H, LI L, et al. Microplastic pollution in table salts from China[J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(22):13622-13627.
- [21] ZHAO S Y, ZHU L X, LI D J. Microplastic in three urban estuaries, China[J]. Environmental Pollution,2015,206:597-604.
- [22] 王志超,孟青,李卫平,等. 不同消解方法对微塑料质量及其表面特征的影响[J]. 环境工程学报,2020,14(5):1385-1393.
- [23] TAGG A S, SAPP M, HARRISON J P, et al. Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging[J]. Anal. Chem., 2015,87(12):6032-6040.
- [24] TAGG A S, HARRISON J P, JUNAM Y, et al. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater[J]. Chem. Commun.,2017,53(2):372-375.
- [25] COLE M, WEBB H, LINDEQUE P K, et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms[J]. Sci. Rep.,2014,4(3):4528.
- [26] WON J S, YOUNG K S, SANG H H, et al. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining[J]. Marine Pollution Bulletin,2016,113(1/2):469-476.
- [27] ZIAJAHROMI S, NEALE P A, RINTOUL L, et al. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics; Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics[J]. Water Research,2017,112:93-99.