

上海市饮用水源地优先控制有机污染物筛选

徐庆

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘 要: 综合考虑国外优先控制污染物筛选的方法, 根据上海市集中式生活饮用水源地特定 80 项和地表水控制的 109 项以外项目、全市挥发性和半挥发性有机项目、水源地突发性应急事故有机污染物等实际监测数据和历年来微量有机污染物研究成果, 制定饮用水源地优先控制有机污染物筛选的原则、程序和过程, 对出现频率高、超标几率高、浓度高, 可能对人体健康产生影响的有机污染物进行筛选, 提出包括多环芳烃、酞酸酯、卤代烃和其他共 4 类 7 种上海市饮用水源地优先控制有机污染物名单。

关键词: 有机污染物; 优先控制; 饮用水源地; 上海

中图分类号: X501

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)02-0056-04

Screening the Priority Control Organic Pollutants in Drinking Water Source of Shanghai

XU Qing

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: Priority control organic pollutants screening methods domestic and abroad were taken into consideration. Screening principles, procedures and processes of drinking water source were formulated according to the real monitoring data of organic pollutants included in GB 3838-2002, volatile and semi-volatile organic pollutants, organic pollutants of water source emergency incidents and research achievement on trace organic contaminants over the years. Screening organic pollutants which have impacts on human health with high frequency of occurrence, high probability of exceeding and high concentration. The results showed that 7 kinds of 4 classes pollutants including polycyclic aromatic hydrocarbons, phthalate esters, halogenated hydrocarbons and others were included on the priority control pollutants list.

Key words: Organic pollutants; Priority control; Drinking water source; Shanghai

在影响供水安全保证程度的各类污染物中, 微量和痕量有机污染物的危害越来越为人们所重视。许多有机物极易在生物体内富集, 并产生致畸、致突变、致癌的作用^[1], 将这些污染物作为优先控制对象, 称为“水环境优先控制污染物”(Environmental priority pollutants in water)^[2]。美国资料显示, 世界各种水体中已检出有机化合物 2 221 种, 饮用水中检出 765 种, 其中 117 种被认为或被怀疑为致癌物^[3]。上海市饮用水主要以地表水为供水水源, 由于地处长江和太湖流域下游, 且长期受到农业、工业和居民生活用水等排放污染影响, 其地表饮用水源已检出多项微量有机污染物。

结合上海本地实际对饮用水源地进行优先控制污染物的筛选, 提出饮用水中优先控制有机污染物名单, 对饮用水源保护和质量控制具有重要意义, 为制定监测工作计划和提出饮用水源污染防治对策提供科学依据。

1 饮用水源地水质监测现状

在过去 30 多年中, 受限于人员素质和仪器设备, 多数监测项目仅局限于无机物和 COD、BOD 等

收稿日期: 2013-09-18; 修订日期: 2014-01-20

作者简介: 徐庆(1981—), 男, 上海人, 工程师, 研究生, 主要从事饮用水源地综合分析和突发性水环境应急监测。

有机污染综合指标。某些具有生物累积性和“三致”作用的有机污染物虽然浓度较低,对 COD 贡献小,却对人体健康构成潜在威胁。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中虽然规定了集中式生活饮用水地表水源地 5 项补充项目和 80 项特定项目^[4],但距离我国水环境保护的要求,尤其是饮用水源地污染物的分析测试和监控仍有相当一段距离。

2 国外优先控制污染物筛选方法

2.1 美国

美国是世界上最早开展污染物优先筛选和排序的国家。其筛选方法的主要参数有 3 个:污染物出现的频率、污染物的毒性和人群的暴露潜势。三者得分之和为该污染物的总分,总分高的优先顺序在前。该名单每 2 年更新一次,由于名单长度有限,若有新污染物出现在名单中,就会有一些污染物从更新的名单中消失。

该方法的优点是从污染物实际危害出发,以污染物监测数据为基础,计算污染浓度采用几何平均,减小极端偏离值的影响,定期更新保证了优先排序的时效性和指导价值。

其缺点是有些参数(毒性等)很难实际获得,因此需要采用模型的估计值。采用出现频率、污染物的毒性、人群的暴露潜势 3 项等权重计分法,并将暴露潜势等分为污染源贡献和实际暴露贡献两部分。实际暴露在总分中权重只有六分之一,反映了这部分资料的全面性或可信度较低,而污染源的贡献主要取决于毒性值,毒性在总分中权重达二分之一,由于毒性分级跨度大,因此给排序结果带来不确定性。

2.2 澳大利亚

澳大利亚对优先控制污染物筛选的方法为半客观、半定量的风险构成因子综合计分法,对污染物的风险构成因子分别赋值,然后综合各组分的得分得到污染物的风险总分,最后进行排序筛选。首先对原始名单上每一个污染物的人体健康效应、环境效应和暴露 3 方面进行评估,然后根据公式“风险值=(人体健康效应+环境效应)×暴露”计算风险值。

其缺点是赋值范围窄,最终得分的分布密集,且在人体暴露方面没有充分考虑暴露途径,也没有环境介质中污染物含量的测定值,因此不能反映筛

选结果与实际情况的差异。

2.3 日本

日本对优先控制污染物的筛选方法为部分排序理论及随机线性外推法,避免了多标准分析方法需要对所选参数人为赋值权重系数的主观性,同时对所排出的顺序给出了概率上的可能性评估,而不是仅给出一个排序结果。其基本方法是借鉴图论中的 Hasse 图解法,采用向量描述化合物的危害性,以图形方式显示化合物危害性的相对大小以及它们之间的逻辑关系。

其缺点是随着污染物数量的增多,计算全部可能的排序几乎不可能完成,需要开发出效果好的估计相对位置概率的方法。

3 上海市饮用水源地优先控制有机污染物筛选

有机污染物监测项目中,80 项特定项目的分析方法参照《水和废水监测分析方法》(第四版)和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)。109 项以外项目由于水环境中存在的质量浓度非常低,通常在 ng/L ~ μg/L 水平,且种类较多,因此采用的检测方法必须既能屏蔽大量杂质干扰,又有足够的灵敏度,主要采用色质联用技术^[5]。其中,半挥发性有机物、挥发性有机物采用气质联用仪分析,有机氯和有机磷农药采用气相色谱仪分析,多环芳烃采用液相色谱仪分析。

3.1 筛选原则

(1) 80 项特定项目和 109 项以外监测项目结果;

(2) 全市挥发性有机物和半挥发性有机物监测结果;

(3) 水环境应急监测事故频繁,对水源地造成威胁,见表 1;

(4) 较大毒性,在环境中降解缓慢,易在生物体中积累;

(5) 结合历年持久性有机污染物和水体环境激素的研究成果;

(6) 国内外优先控制污染物名单中至少出现 2 次以上。

3.2 筛选程序

根据国内外控制污染物监测项目、微量挥发性有机物和半挥发性有机物监测项目以及水环境应急事件中出现的污染物名单为线索进行初选,对初选的污染物质量浓度、检出率及其毒性分析,参照

美国筛选方法中主要筛选参数选出质量浓度大、出现频率高、超标几率高的有机污染物,同时考虑本市监测计划,确定重点控制对象。

表 1 上海市水环境应急事故主要污染物

Table 1 The main pollutants of water environmental emergency monitoring in Shanghai

污染事故名称	主要污染物
黄浦江上游某化学品运输船沉没事故	对苯二甲酸等
青浦某水厂自来水中异味事件	二氯甲烷、三氯甲烷等
松江某自来水厂异味事件	三氯甲烷等
暴雨后部分饮用水源地多环芳烃检出事件	苯并(a)芘等
青浦某河道环境污染事件	二氯甲烷、三氯甲烷等

3.3 筛选过程

对污染物进行评分排序,总分值高的列为重点控制污染物。评分的指标主要有 3 个:检出平均质量浓度、检出频率和潜在危害性。其中,前 2 项分值通过实际数据统计结果,最后 1 项分值来自国内外优先控制污染物筛选名单。

3.3.1 检出平均质量浓度 C

根据检出质量浓度的数据分布特点(即质量浓度差异较大,且分布不均匀,多数污染物的平均检出质量浓度都较低),采用几何分级法,利用等比数列定义分级标准,共分为 3 级(1~3 分)。

计算公式为: $a_n = a_1 q^{n-1}$ (1)

式中: a_n ——平均检出质量浓度最大值;

a_1 ——平均检出质量浓度最小值;

q ——等比常数;

n ——4。

3.3.2 检出率 F

污染物在地表水中的检出率反映了其在水环境中的发生量和分布情况,根据最小检出率和最大检出率区间,按照算数平均分为 3 级(1~3 分)。

3.3.3 潜在危害性分级 N

将污染物的潜在危害性范围定为 3 个值:1 分

为无慢性毒性;2 分为有“三致”毒性和慢性毒性;3 分为国内外确定的“优先控制污染物”^[6-7]。

3.3.4 总分值 R

将检出平均质量浓度 C 、检出率 F 和潜在危害性 N 的权重定义为 1。

总分 R 的计算公式为: $R = C + F + N$ (2)

以上海市水源地监测结果为例,80 项特定项目和 109 项以外有机污染物共检出 25 种,检出率为 0.98%~92.2%,检出质量浓度为 5 ng/L~ 3.11×10^5 ng/L,有机污染物筛选方案的参数分级和赋值见表 2。再根据分值大小排序,将总分在 6~7 分之间的 7 种有机污染物列为水源地重点控制有机污染物。统计结果见表 3。

表 2 筛选方案参数分级

Table 2 Parametric classification in screening programs

潜在危害性	检出率/%	测定值 ρ /(ng·L ⁻¹)	分值
1	0.98~31.4	5~198	1
2	31.5~61.8	199~ 7.85×10^3	2
3	61.9~92.2	$7.85 \times 10^3 \sim 3.11 \times 10^5$	3

表 3 有机污染物分值统计

Table 3 Score statistics of organic pollutants

化合物	分类	检出质量浓度 C	检出率 F	潜在危害性 N	总分值 R
茚萘	多环芳烃	1	3	3	7
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	酞酸酯	2	3	2	7
甲醛	其他	3	3	1	7
活性氯	其他	3	3	1	7
三氯甲烷	卤代烃	2	1	3	6
二氯甲烷	卤代烃	2	1	3	6
1,2-二氯乙烷	卤代烃	2	1	3	6

3.4 优先控制有机污染物的确定

结合太湖流域省界来水 80 项特定项目和 109

项以外有机污染物监测结果、全市挥发性有机物和半挥发性有机物监测结果、水环境应急监测事故威胁水源地的有机污染物,以及历年来水体持久性有机污染物和环境激素类干扰物研究,综合确定上海市饮用水源地重点控制污染物名单,筛选出上海市饮用水源地优先控制有机污染物,共 4 类 7 种。①多环芳烃类: 荧蒽; ②酞酸酯类: 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯; ③卤代烃类: 三氯甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷; ④其他类: 甲醛、活性氯。

4 结语

水环境优先控制有机污染物的筛选目的和原则可以有多种^[8],所需参数各不相同^[9]。文中提出了包括 4 类 7 种上海市饮用水源地优先控制有机污染物名单。

上述筛选方法主要优点为: 针对性强,便于计算操作,同时以监测数据作为重要参数,结果的实际指导意义较大。主要缺点为: 总分值计算中化合物潜在危害性分级权重指数人为影响因素较大,对筛选结果产生一定影响; 同时,综合考虑上游来水和水环境突发事故等方面因素对总体分值的排序有一定影响,因此只筛选出优先控制有机污染物总体名单,而没有进行排序。

[参考文献]

- [1] 孟紫强. 环境毒理学基础[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [2] 宋乾武,代晋国. 水环境优先控制污染物及应急工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 5-6.
- [3] 袁志彬. 饮用水中有机物的状况及其检测方法[J]. 水处理技术, 2002, 28(5): 249-252.
- [4] 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: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] TRENHOLM R A, VANDERFORD B J, HOLADY J C, et al. Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 1990-1998.
- [6] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境监测管理与技术, 1991, 3(4): 18-20.
- [7] US. Environmental Protection Agency. 40 CFR, Part 423-126 Priority pollutants [S/OL]. [1982-11-19]. <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>.
- [8] 邹艳敏,吴向阳,仰榴青. 水环境中药品和个人护理用品污染现状及研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 15-17.
- [9] 王向明,万方,杨银锁,等. 黄浦江上游优先控制有机物的筛选[J]. 环境监测管理与技术, 1996, 8(5): 13-15.

本栏责任编辑 姚朝英 吴珊

· 简讯 ·

科学家发现 4 种破坏臭氧层的新气体

据环境新闻服务网报道,英国东英吉利大学的科学家近日在大气中检测到 4 种新的可对臭氧层造成破坏的气体,它们都是由人类活动所产生的。这项刊登在《自然-地球科学》杂志上的研究显示,这些新气体包括 3 种氟氯烃(CFC)和 1 种氢氟氯烃(HCFC),其排放到空气中的总量超过 74 000 t。

为了保护日益受到破坏的臭氧层,并根据 1987 年的《蒙特利尔议定书》,氟氯烃已经在全球范围内遭到淘汰。此后,大部分氟氯烃在大气中的含量都在稳步下降,只有 CFC-113a——也是此次新发现的 4 种气体之一,似乎从 1960 年以来一直在持续增加。2010 年—2012 年, CFC-113a 的排放量增长了 45%。

领导这项研究的东英吉利大学环境科学学院的约翰尼斯·劳布(Johannes Laube)说:“我们的研究显示,有 4 种气体直到 1960 年代才出现在大气中,这表明它们是人造的。”他说,“按照规定,人们使用这些物质时必须上报,但却并不需要对公众公开。因此,可能某些地方报告了 CFC-113a 的使用,但我们无法追踪。”

劳布的研究团队通过将今天的空气样本与深埋于格陵兰冰盖中的气泡进行比对,发现了这些新气体。这种极地陈雪为百年前的大气提供了一个天然档案库。他们还分析了 1978 年—2012 年间在未受污染的塔斯马尼亚岛格里姆角采集的空气样本。测量结果表明,4 种新气体都是在近些年被释放到大气中的,并且其中有 2 种气体的含量正在显著增多。研究人员说,自 1990 年代开始采取管控措施以来,其他的氟氯烃气体都未出现过如此规模的增长,不过目前的水平还远不及 1980 年代每年约 100 万 t 的氟氯烃排放峰值。

“氟氯烃是南极上空臭氧层空洞形成的主要原因。”劳布说,“减少和逐步淘汰氟氯烃的法规于 1989 年生效,2010 年全面禁止。虽然成功减少了许多此类化合物在全球范围内的生产,但法律上的漏洞仍然允许出现一些例外。”

“更重要的是,这 3 种氟氯烃在大气中降解得很慢,因此即使立即停止排放,它们仍将存留数十年。”他警告说。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-03-24