

我国‘水中优先控制有机物’对地下水污染的预警性研究

王 昭, 石建省, 张兆吉, 费宇红

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061)

摘要 为防止地下水有机污染, 在缺乏数据或测定难度大的情况下, 采用理论方法对有机物的淋溶迁移性进行研究, 对地下水污染的预警性研究具有一定的指导意义。针对我国‘水中优先控制污染物黑名单’中的 58 种有机毒物, 从有机物本身的性质入手, 利用美国环境保护局的有机物结构 - 活性估算软件 (EPI Suite V3.20), 计算了它们在土壤中的半衰期 (DT_{50}) 和有机碳吸附系数 (K_{oc}), 并计算了各有机物的地下水污染指数 (G)。分析表明, K_{oc} 对淋溶迁移性的贡献比 DT_{50} 要大, G 与 K_{oc} 有着较好的相关性, 而与化合物的其他性质 (如辛醇 - 水分配系数 K_{ow} 、溶解度 S 等) 的相关性不明显。

关键词 水中优先控制有机物 地下水有机污染 吸附 地下水污染指数

中图分类号 P641.12 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2009)01-0090-05

Groundwater contamination risk assessment : A Chinese list of preferred controlled organic pollutants in water

WANG Zhao, SHI Jian-sheng, ZHANG Zhao-ji, FEI Yu-hong

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract In the prevention of organic contamination of groundwater, theoretical study of the leaching and movement of organic pollutants is useful for risk assessment of groundwater contamination, especially when data are insufficient or difficult to measure. The characteristics of 58 pollutants in the Chinese list of preferred controlled organic pollutants in water were studied. The groundwater ubiquity score (G), half life (DT_{50}), and organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) of the pollutants were calculated with the software EPI Suite (V3.20), developed by the United States Environmental Protection Agency. The results show that there is a close relationship between the G and K_{oc} of the investigated pollutants and that their leaching and movement are mainly controlled by K_{oc} . There was no direct relationship between G and the octanol-water distribution coefficient (K_{ow}) and between G and the solubility (S) of the pollutants.

Key words : preferred controlled organic pollutants in water ; organic contamination of groundwater ; EPI Suite ; adsorption ; groundwater pollution index

随着工农业的发展和人们生活水平的提高, 对地下水的需求量越来越大, 而且对水质也有了更高的要求。但是人类活动向环境中输入的有机污染物质, 如石油类、化肥和农药等, 在一些地方导致了严重的地下水有机污染。许多有机污染物对人体健康有严重影响, 具有‘三致’ (致癌、致畸、致突变) 作用。

地下水的有机污染对地下水的供水安全已构成了严重的威胁。因此, 许多国家都对地下水土系统的有机污染研究投入了大量的人力和物力, 我国政府也加大了地下水有机污染调查与研究的投入。中国地质调查局在近期开展了全国地下水污染调查评价工作, 重点是对地下水的有机污染情况进行调查, 已经

基金项目 国土资源大调查资助项目 (1212010634611)

作者简介 王昭 (1969 —), 女, 河北保定人, 副研究员, 博士, 主要从事水文地质、环境地质研究。E-mail : wike2002d@yahoo.com

通讯作者 石建省, 男, 研究员。E-mail : tiger7886@263.net

取得了一些阶段性的成果。由于这项工作在我国地开展尚处于初级阶段,对于一些检出的代表性有机污染物在地下水土中的迁移转化规律尚不清楚。

1 “水中优先控制污染物”种类

目前化学物质的种类非常庞大,仅美国化学文摘(CA)登记的已近 3.3×10^7 种,其中有机物超过 1.86×10^7 种,这个数字还在以每天数以千计的速度不断增长,与之相对应的是越来越多的污染物在环境中被检出。能够通过实验手段来进行风险评价的化学物质无疑只能占极小的比例,因此各种基于定量构效关系(Quantitative Structure Activity Relationship, QSAR)原理研制的计算机估算软件成为必要而有效的辅助手段^[1]。在地下水污染调查的初级阶段,为了更加科学地分析地下水有机污染调查的数据,对地下水污染风险进行正确的评价,除了根据水文地质条件估算地下水的有机污染外,如用 DRASTIC 模型^[2],还可以根据有机物本身性质来评价它们对地下水的污染威胁以及在水土中的迁移性等。

由于污染物种类繁多,不可能对每一种污染物都制定控制标准,因而提出在众多污染物中筛选出潜在危险大的作为优先研究和控制对象,称之为优先控制污染物。本文将针对我国的“水中优先控制污染物”(China priority pollutants in water)名单中 58 种有机毒物,评价它们在土壤中的淋溶迁移性。这些有机物包括 10 种卤代(烷,烯)烃类、6 种苯系物、4 种氯代苯类、1 种多氯联苯、6 种酚类、6 种硝基苯、4 种苯胺、7 种多环芳烃、3 种酞酸酯、8 种农药、1 种丙烯腈和 2 种亚硝胺。它们的名称及化学文摘登录号(CAS

Number)见表 1^[3]。这些“水中优先控制污染物”的共同特点是 ①均具毒性,与人体健康密切相关。②在环境中具有长效性,对环境和人体健康的危害具有不可逆性。③有机氯化物居多,且难生物降解。④在水中含量低,一般为 $\mu\text{g/L}$ 甚至 ng/L 数量级。

对有机物淋溶迁移性进行评价,关键在于参数的选择。对于从文献中收集来的数据往往差异很大,导致数据差异的因素有很多,主要是环境条件的不同。考虑到环境对有机污染物迁移和转化的影响,在以往的研究中,由 Gustafson 在 1989 年提出的地下水指数 G (groundwater ubiquity score)被认为是用来描述化学物质淋溶迁移性的最适用指数^[4],它已被主要用于杀虫剂^[5-6]和除草剂^[4,7]污染的调查研究。本研究是首次将此指数法应用于大批、多种类的有机污染组分的地下水污染风险评价之中。

EPI Suite 是由美国国家环保局(EPA)提供的一套基于定量构效关系(QSAR)原理研制的软件,根据物质的化学结构进行有关性质的估算^[8]。在环境化学研究中,EPI Suite 已在国外得到了广泛的应用^[9-13],同时也引起了我国研究人员的关注^[1]。在本次研究中,应用了 EPI Suite 软件来进行有关参数的计算。

2 有机污染物在土壤中的淋溶迁移性评估

2.1 地下水污染指数

考虑到环境对有机污染物迁移和转化的影响,使用地下水污染指数 G 来表示有机污染物淋溶迁移性的大小是合理的^[14]。计算公式如下:

$$G = \log DT_{50} \cdot (4 - \log K_{oc}) \tag{1}$$

式中: DT_{50} 为有机物在土壤中的半衰期(即浓度由原

表 1 中国“水中优先控制污染物”中的 58 种有机毒物

编号	名 称	化学文摘 登录号	编号	名 称	化学文摘 登录号	编号	名称	化学文摘 登录号
1	二氯甲烷	75-09-2	21	多氯联苯	1336-36-3	41	苯并[k]萤蒎	207-08-9
2	三氯甲烷	67-66-3	22	苯酚	108-95-2	42	苯并[a]芘	50-32-8
3	四氯化碳	56-23-5	23	间-甲酚	108-39-4	43	茚并	193-39-5
4	1,2-二氯乙烷	107-06-2	24	2,4-二氯酚	120-83-2	44	苯并[ghi]哧	191-24-2
5	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	25	2,4,6-三氯酚	88-06-2	45	酞酸二甲酯	131-11-3
6	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	26	五氯酚	87-86-5	46	酞酸二丁酯	84-74-2
7	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	27	对-硝基酚	100-02-7	47	酞酸二辛酯	117-81-7
8	三氯乙烯	79-01-6	28	硝基苯	98-95-3	48	六六六	58-89-9
9	四氯乙烯	127-18-4	29	对二硝基苯	100-25-4	49	滴滴涕	50-29-3
10	三溴甲烷	75-25-2	30	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	50	敌敌畏	62-73-7
11	苯	71-43-2	31	三硝基甲苯	118-96-7	51	乐果	60-51-5
12	甲苯	108-88-3	32	对硝基氯苯	100-00-5	52	对硫磷	56-38-2
13	乙苯	100-41-4	33	2,4-二硝基氯苯	97-00-7	53	甲基对硫磷	298-00-0
14	邻二甲苯	95-47-6	34	苯胺	62-53-3	54	除草醚	1836-75-5
15	间-二甲苯	108-38-3	35	间二硝基苯胺	97-02-9	55	敌百虫	52-68-6
16	对-二甲苯	106-42-3	36	对硝基苯胺	100-01-6	56	丙烯腈	107-13-1
17	氯苯	108-90-7	37	2,6-二氯硝基苯胺	99-30-9	57	N-亚硝基二甲胺	62-75-9
18	邻-二氯苯	95-50-1	38	萘	91-20-3	58	N-亚硝基二正丙胺	621-64-7
19	对-二氯苯	106-46-7	39	萤蒎	206-44-0			
20	六氯苯	118-74-1	40	苯并[b]萤蒎	205-99-2			

始值下降到 50% 所需要的时间),表示有机物的持久性^[15]; K_{oc} 为土壤有机碳吸附系数,代表达到吸附平衡时有机污染物被土壤或沉积物中有机碳吸附的浓度与其水相浓度之比。

在地下水土系统中,影响有机物衰减的主要机制是微生物降解。有机污染物的生物降解一般取决于以下因素:污染物本身的特性(有机物的结构,物理化学性质)和微生物本身的特性(微生物群体的活性)控制反应速率的环境因素,如温度、酸碱度、湿度、溶解氧等。

吸附作用是影响有机污染物环境行为的重要作用之一,它使有机污染物残留于土壤和沉积物中,从而影响其迁移性和生物毒性。吸附作用主要由有机物本身性质和土壤特性所决定,但也受环境因素(如温度等)的影响。

在 G 法评价中, G 值越大,淋溶迁移性越高,污染地下水的可能性也越大,也越容易在地下水中迁移。按 G 对淋溶迁移性分级^[14]: $G < 1.8$ 时基本不淋溶迁移;当 $1.8 \leq G \leq 2.8$ 时,属过渡区间,有机物可在适宜的条件下发生淋溶和迁移;当 $G > 2.8$ 时,为高淋溶迁移性。

关于从高淋溶迁移性到非淋溶迁移性的过渡区间,有研究人员提议 G 值的范围应大一些,在 1.5 ~ 3.0 间较好^[6]。在本文中,仍采用了原来的分级标准。

表 2 有机物在土壤中的半衰期 DT_{50} 、吸附系数($\log K_{oc}$)及地下水污染指数 G

编号	DT_{50}	$\log K_{oc}$	G	淋迁性	编号	DT_{50}	$\log K_{oc}$	G	淋迁性
1	60.14	1.38	4.67	高	30	85.57	2.56	2.78	一般
2	82.58	1.54	4.71	高	31	109.78	3.26	1.50	低
3	130.94	1.69	4.90	高	32	77.27	2.49	2.85	高
4	62.93	1.64	4.24	高	33	101.48	2.56	2.89	高
5	104.46	1.69	4.67	高	34	40.76	1.65	3.78	高
6	85.37	1.83	4.19	高	35	91.16	1.78	4.34	高
7	107.81	2.03	4.01	高	36	66.95	1.71	4.18	高
8	84.96	1.83	4.19	高	37	117.84	2.15	3.83	高
9	107.40	2.03	4.00	高	38	90.30	3.26	1.44	低
10	54.53	1.54	4.26	高	39	131.30	4.85	-1.80	低
11	80.35	2.22	3.39	高	40	157.87	5.90	-4.19	低
12	35.16	2.43	2.43	一般	41	157.87	5.90	-4.17	低
13	37.95	2.71	2.03	一般	42	157.87	5.90	-4.17	低
14	46.66	2.65	2.26	一般	43	170.59	6.43	-5.42	低
15	46.66	2.64	2.27	一般	44	170.59	6.43	-5.42	低
16	46.66	2.64	2.27	一般	45	30.62	1.57	3.61	高
17	51.08	2.43	2.69	一般	46	19.39	3.16	1.08	低
18	78.50	2.65	2.56	一般	47	26.17	5.22	-1.73	低
19	78.50	2.64	2.58	一般	48	235.82	3.53	1.12	低
20	280.75	3.53	1.15	低	49	312.94	5.34	-3.35	低
21	185.40	4.65	-1.48	低	50	73.36	1.60	4.47	高
22	30.10	2.43	2.32	一般	51	48.71	1.39	4.41	高
23	35.25	2.64	2.11	一般	52	71.43	3.25	1.39	低
24	76.61	2.86	2.16	一般	53	65.85	2.72	2.33	一般
25	102.05	3.07	1.86	一般	54	136.70	3.90	0.21	低
26	207.84	3.53	1.09	低	55	114.73	1.73	4.67	高
27	49.94	2.49	2.56	一般	56	30.05	0.92	4.55	高
28	49.85	2.28	2.92	高	57	61.47	1.58	4.32	高
29	76.04	2.34	3.12	高	58	72.63	2.69	2.45	一般

2.2 EPI Suite 软件

EPI Suite 是由美国国家环保局(EPA)与美国 SRC 公司(Syracuse Research Co Rporation)联合开发的有机物结构-活性估算软件^[8]。该软件可以对生物降解、光降解及水解反应速率常数、正辛醇/水分配系数(K_{ow})、生物浓缩系数、亨利常数(H)、熔沸点、饱和蒸气压、有机碳吸附系数(K_{oc})及毒性指标等性质参数进行估算。

在 EPI Suite 软件中,可以用 BioWin^[16]模块来计算有机物在土壤中的半衰期。在地表水中,有机物的降解主要是好氧生物降解,在土壤中,好氧生物降解和水解作用都可能发生,在沉积物中,厌氧生物降解是一个主要的降解过程。在 EPI Suite 中,有机物在不同介质中半衰期的系数比缺省值为:冰:土壤:沉积物 = 1:2:9。

由于条件的不同,实验中取得的 K_{oc} 具有很大的差异性,因此美国国家环保局提议应用由 Meylan 等提出的“官能团作用模型”(group-contribution model)来计算 K_{oc} ^[17]。在 EPI Suite 软件中,可以用 PcK_{oc} ^[18]模块来计算 K_{oc} 。

2.3 结果与讨论

由 EPI Suite 软件和式(1)计算的 DT_{50} 、 $\log K_{oc}$ 、 G 结果见表 2。从 G 的分级来看,58 种有机物中:有 25 种有机物(占总数的 43%)的 G 值大于 2.8,即具

有高度的淋溶迁移性;有 17 种有机物的 G 值小于 1.8,即淋溶迁移性低;有 16 种有机物的 G 值介于 1.8 和 2.8 之间,它们的淋溶迁移性一般。

通过分析 G 与有机物在土壤中的半衰期 ($\log DT_{50}$)、有机碳吸附系数 ($\log K_{oc}$)、正辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) 和溶解度 ($\log S$) 的相互关系(图 1),可以看出, G 与 $\log DT_{50}$ 、 $\log K_{ow}$ 与 $\log S$ 的相关性很差,而与 $\log K_{oc}$ 的相关性很好,相关系数 R^2 为 0.981。

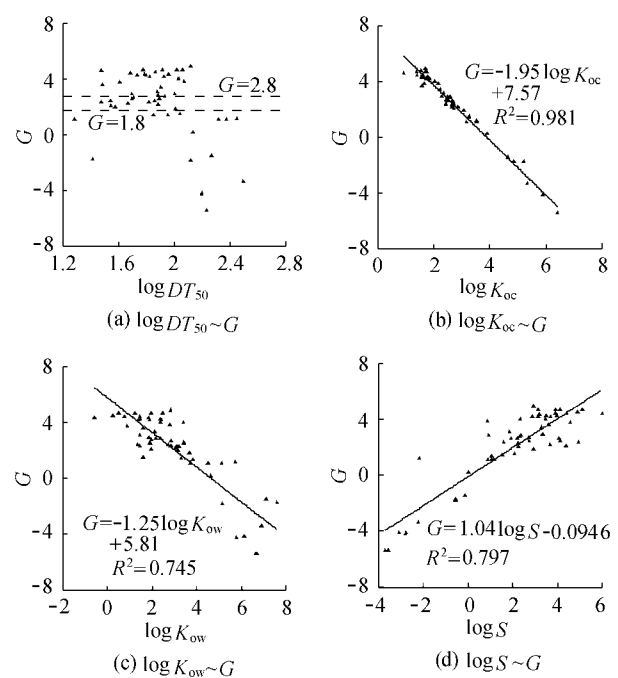


图 1 G 与有机物在土壤中的半衰期 ($\log DT_{50}$)、有机碳吸附系数 ($\log K_{oc}$)、正辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$)、溶解度 ($\log S$) 的相互关系

土壤中 G 与 $\log K_{oc}$ 的关系可用式(2)表示：

$$G = - 1.95\log K_{oc} + 7.57 \tag{2}$$

此关系式说明,对于本次研究的 58 种有机物,决定它们在土壤中淋溶和迁移的主要因素是吸附作用。可以利用式(2)较为准确地估算 G 。

在沉积物中,由于有机物的半衰期加长,从 G 的分级来看(如图 2(a)所示),58 种有机物中,有 40 种有机物(占总数的 69%)的 G 值大于 2.8,即具有高度的淋溶迁移性,它们会对含水层造成较大范围的污染;有 14 种有机物(表 1 中编号为 20、21、26、39、40、41、42、43、44、46、47、48、49 和 54)的 G 值小于 1.8,即淋溶迁移性低,这主要由于它们的吸附系数高的原因;有 4 种有机物(表 1 中编号为 25、31、38 和 52)的 G 值在前两者之间,它们的迁移性也处于两者之间。

在沉积物中,计算的 G 与有机物半衰期 ($\log DT_{50}$) (如图 2(a)所示)、正辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) 和溶解度 ($\log S$) 的相关性不好,而与 $\log K_{oc}$ 的相关性很好(图 2(b)所示),相关系数 R^2 为

0.989。这与在土壤中的情况相一致。

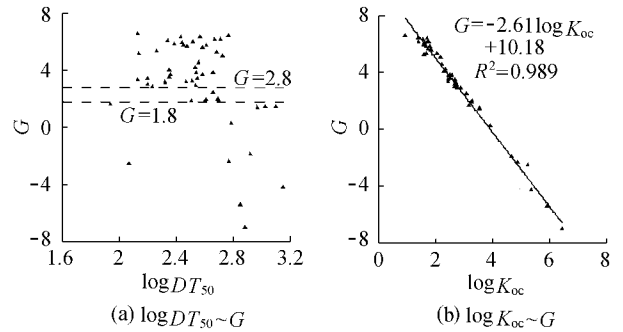


图 2 G 与有机物在沉积物中的半衰期 ($\log DT_{50}$)、有机碳吸附系数 ($\log K_{oc}$) 相互关系

沉积物中 G 与 $\log K_{oc}$ 的关系可用式(3)表示：

$$G = - 2.61\log K_{oc} + 10.18 \tag{3}$$

通过上述计算可以发现,一旦有机物进入到地下水系统(沉积物)中,由于它们的降解速度减缓,半衰期加长,它们的迁移距离就会加大,就会对更大范围的地下水造成污染。

在进行地下水污染调查评价的实际工作中,应当注意的是 G 值只是依据有机物本身性质计算的值,实际的地下水污染风险也受其他因素影响,如农药的使用情况、气候条件和土壤性质及地下水动力条件等[5]。

2.4 对今后地下水有机污染调查评价的指导意义

对某区域地下水进行有机物污染调查评价时,利用地下水污染指数法,可以首先从理论上对有机物进行污染风险评价,了解它们对地下水污染的可能性,并推测有机物在地下水土系统中的大致分布。在地下水有机污染调查评价中, G 值高的有机物容易被淋溶到地下水中,且在地下水中易迁移,应对它们多加注意。对于 G 值低的有机污染物,也不能忽视。因为它们在条件适宜的情况下,也会到达地下水体而引起污染。对低淋溶迁移性有机物的调查,要注意它们在研究区的使用历史,由于其在土壤中的吸附性强,可能会在多年以后才能在地下水中检测到。例如,一些地区在禁用了某种农药多年后,仍然在地下水中监测到了该物质的污染,而这正是土壤中的有机物经过多年淋溶后才达到地下水体的。由于土壤一般对该类物质的吸附性强,且微生物难以降解它们,因此土壤向水中释放该有机物是一个缓慢而长期的过程。

3 结论与建议

a. 利用地下水污染指数法对 58 种有机污染物评价结果表明,其中多数具有高淋溶和迁移性,会对含水层造成较大范围的污染。为了更加准确地评价和防止特定地区的地下水的有机污染,还应了解当

地的水文地质条件和主要环境影响因子。

b. 对于所研究的污染物,它们的地下水污染指数 G 与其 K_{oc} 有着很好的相关性,在土壤中的关系式为 $G = -1.95\log K_{oc} + 7.57$,在沉积物中的关系式为 $G = -2.61\log K_{oc} + 10.18$ 。这为评价地下水中主要有机污染物的污染指数(淋溶迁移性)提供了一个简易方法。

c. 环境保护是我国的一项基本国策,但随着工农业技术的发展,向环境排放的污染物与日俱增。科学研究进一步表明,一些有毒污染物往往难于降解,并具有生物积累性和三致(致癌、致畸、致突变)作用或慢性毒性,有的通过迁移、转化、富集,浓度水平可提高数倍甚至上百倍,对环境和人体健康是一种潜在威胁。建议“水中优先控制有机毒物”增加相关项目,这对有效开展保护地下水资源意义十分重大。

参考文献：

[1] 黄俊,余刚,张彭义.中国持久性有机污染物嫌疑物质的计算机辅助筛选研究[J].环境污染与防治,2003,25(1):16-18.

[2] ALLER L,BENETT T,LEHR J,et al.Drastic:a standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings[R].Washington DC:EPA,1987.

[3] 周文敏,傅德黔,孙宗光.水中优先控制污染物黑名单[J].中国环境监测,1990,6(4):1-3.

[4] GUZZELLA L,POZZONI F,GIULIANO G. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy[J]. Environmental Pollution,2006,142(2):344-353.

[5] CLOSE M E,FLINTOFT M J. National survey of pesticides in groundwater in New Zealand—2002[J]. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research,2004,38(2):289-299.

[6] PRIMI P,SURGAN M H,URBAN T. Leaching potential of turf care pesticides:A case study of Long Island Golf Courses[J]. Ground Water Monitoring & Remediation,1994,14(3):129-138.

[7] ZHENG S Q,COOPER J F. Adsorption, desorption, and degradation of three pesticides in different soils[J]. Archives of

Environmental Contamination and Toxicology,1996,30(1):15-20.

[8] EPA. EPI Suite v3.20[CP].2007. <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuite.htm>.

[9] CARLSEN L. A combined QSAR and partial order ranking approach to risk assessment[J]. SAR QSAR Environ Res,2006,17(2):133-146.

[10] CARLSEN L,KENESOVA O A,BATYRBEKOVA S E. A preliminary assessment of the potential environmental and human health impact of unsymmetrical dimethylhydrazine as a result of space activities[J]. Chemosphere,2007,67(6):1108-1116.

[11] BRYANT D L,ABKOWITZ M D. Development of a terrestrial chemical spill management system[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,147(1-2):78-90.

[12] KUHNE R,EBERT R U,SCHURMANN G. Estimation of Compartmental Half-lives of Organic Compounds-Structural Similarity versus EPI-Suite[J]. QSAR & Combinatorial Science,2007,26(4):542-549.

[13] GOUIN T,COUSINS I,MACKAY D. Comparison of two methods for obtaining degradation half-lives[J]. Chemosphere,2004,56(6):531-535.

[14] GUSTAFSON D I. Groundwater ubiquity score:a simple method for assessing pesticide leachability[J]. Environmental Toxicology and Chemistry,1989,8(4):339-357.

[15] CHEN W,SONG L,GAN N,et al. Sorption,degradation and mobility of microcystins in Chinese agriculture soils:risk assessment for groundwater protection[J]. Environmental Pollution,2006,144(3):752-758.

[16] ARONSON D,BOETHLING R,HOWARD P,et al. Estimating biodegradation half-lives for use in chemical screening[J]. Chemosphere,2006,63(11):1953-1960.

[17] VOUSAS E,VAVVA C,MAGOULAS K,et al. Estimation of the volatilization of organic compounds from soil surfaces[J]. Chemosphere,2005,58(6):751-758.

[18] MEYLAN W,HOWARD P H,BOETHLING R S. Molecular topology/fragment contribution method for predicting soil sorption coefficients[J]. Environmental Science and Technology,1992,26(8):1560-1567.

(收稿日期:2007-08-16 编辑:傅伟群)

· 简讯 ·

第二届中国环境社会学学术研讨会将于 2009 年 4 月在河海大学举行

为了促进社会学界对环境问题的关注,加强环境社会学者之间的交流,培育中国环境社会学学科,中国社会学学会人口与环境社会学专业委员会、河海大学社会学系、河海大学中国移民研究中心、中国人民大学社会学理论与方法研究中心、和中央民族大学民族学与社会学学院联合,以“水·环境与和谐社会建设”为主题,将于 2009 年 4 月 25~26 日在南京联合举办“第二届中国环境社会学学术研讨会”。会议研讨内容包括:人-水和谐机制、水污染、人类健康与社会安全、全球气候变化、海洋与人类、森林、水土保持与社区管理、草原沙化与草原保护、环境移民与环境政策、环境风险与环境管理、环境社会学理论与方法。本次会议将邀请国内环境社会学及相关领域的著名学者作大会主题报告并参与论坛讨论。欲参加会议者请与河海大学社会学系联系(E-mail:sociology@hhu.edu.cn;zhanghubiao@hhu.edu.cn;电话:025-83787016)

(本刊编辑部供稿)