

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20140707001

梅承芳, 陈进林, 田亚静, 等. 防污漆中活性物质海洋环境风险评估关键技术探讨[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(1): 66-80

Mei C F, Chen J L, Tian Y J, et al. Review on recent approaches for marine environmental risk assessment of active substances in antifouling paints [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1): 66-80 (in Chinese)

## 防污漆中活性物质海洋环境风险评估关键技术探讨

梅承芳<sup>1,2,3</sup>, 陈进林<sup>1,2</sup>, 田亚静<sup>4</sup>, 梁燕珍<sup>1,2</sup>, 梁慧君<sup>5</sup>, 马连营<sup>1,2</sup>, 孙国萍<sup>1,2</sup>,  
许玫英<sup>1,2</sup>, 栾天罡<sup>3</sup>, 曾国驱<sup>1,2,\*</sup>

1. 广东省微生物研究所 广东省菌种保藏与应用重点实验室 广州 510070
2. 省部共建华南应用微生物国家重点实验室 广州 510070
3. 中山大学生命科学学院 水产品安全教育部重点实验室 广州 510275
4. 环境保护部环境保护对外合作中心 北京 100035
5. 佛山市环境健康与安全评价研究中心 佛山 528000

收稿日期: 2014-07-07 录用日期: 2014-09-12

**摘要:** 防污漆中的活性物质对海洋生态环境和人类健康造成的潜在风险受到日益广泛的关注, 一些发达国家已建立了针对活性物质海洋环境风险评估的技术体系, 但我国相关研究目前尚属空白。综述了防污漆活性物质海洋环境风险评估的研究背景、相关法规、技术标准和发展现状, 针对环境风险评估的2个重要组成部分(危害性评估和暴露评估)中的关键技术进行了探讨。在危害性评估中, 重点分析和比较了受试生物物种的选择原则、生态毒理数据的要求以及预测无效应浓度的推导方法和应用范围; 在暴露评估中, 系统阐述了活性物质在水环境中释放速率的计算及修正方法、环境浓度的预测模型、现有的暴露场景及其局限性等。本文以期为我国开展防污漆活性物质海洋环境风险评估提供研究基础和科学依据, 并提出了今后的研究重点和方向。

**关键词:** 防污漆; 活性物质; 海洋生物; 海洋环境风险评估; 预测无效应浓度; 预测环境浓度; 统计外推法

文章编号: 1673-5897(2015)1-066-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Review on Recent Approaches for Marine Environmental Risk Assessment of Active Substances in Antifouling Paints

Mei Chengfang<sup>1,2,3</sup>, Chen Jinlin<sup>1,2</sup>, Tian Yajing<sup>4</sup>, Liang Yanzhen<sup>1,2</sup>, Liang Huijun<sup>5</sup>, Ma Lianying<sup>1,2</sup>, Sun Guoping<sup>1,2</sup>, Xu Meiyi<sup>1,2</sup>, Luan Tiangang<sup>3</sup>, Zeng Guoqu<sup>1,2,\*</sup>

1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China
2. State Key Laboratory of Applied Microbiology Southern China, Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China
3. MOE Key Laboratory Aquatic Product Safety, School of Life Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China
4. Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100035, China
5. Foshan Center for Environmental Health & Safety Assessment, Foshan 528000, China

Received 7 July 2014 accepted 12 September 2014

基金项目: 全球环境基金(GEF)中国用于防污漆生产的滴滴涕替代项目之环境保护领域化学品管理防污漆活性物质环境风险评估机构能力建设子项目; 广东省海洋经济创新发展区域示范专项(No. GD2012-D01-002)

作者简介: 梅承芳(1979-), 女, 硕士, 研究方向为生态毒理学及环境风险评估, E-mail: meichf@gdim.cn;

\* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: zengguoqu@gddcm.com

**Abstract:** Potential ecological risk for marine environment and human health posed by active substances in antifouling paints has been a global concern. Some developed countries have established the techniques on marine environmental risk assessment of these active substances, while in China the relevant researches are still blank. The given article is inclined to make a research review over the background, laws and regulations, technical standards and the advances of the assessment of marine environment risk brought about by the active substance in antifouling paints. The key technologies and methodologies around the issues of hazard and exposure assessment were explored. In hazard assessment, species selection principles, toxicity data quality requirements, methods of deriving the predicted no effect concentrations (PNEC) and their application ranges were compared and evaluated. In exposure assessment, estimation and correction methods of release rates of active substances, models for calculating the predicted environmental concentrations (PEC), the exposure scenarios and their limitations were discussed in detail. This may afford reference and scientific basis for the study on marine environment risk assessment of these kinds of active substance in our country and provide some information on the emphasis and direction of future research.

**Keywords:** antifouling paint; active substance; marine organisms; marine environmental risk assessment; PNEC; PEC; statistical extrapolation method

长期以来,海洋中的生物污损一直困扰着人类的经济生产和生活,成为人类从事海洋活动遇到的重大难题之一<sup>[1-2]</sup>,船舶表面受到海洋生物(如藤壶、软体动物、藻类等)附着后可导致船舶和水下设施腐蚀,缩短维修周期和服役寿命,增加能耗等,造成巨大的经济损失<sup>[2-3]</sup>。目前,普遍采用的防污损处理技术是在接触海水的船舶表面涂布含有活性物质的涂料,即防污漆。

防污漆为控制船舶和海洋设施的生物污损做出了巨大贡献,其广泛使用也导致在世界范围内的许多港口和码头都检出了高浓度的活性物质<sup>[2,4-6]</sup>,防污漆活性物质对海洋生态环境和人类健康造成的潜在风险日益受到广泛关注<sup>[7]</sup>。例如,某些活性物质如滴滴涕 (DDT) 和三丁基有机锡 (TBT) 因存在较高的环境和健康风险而被禁用。铜 (Cu) 是目前应用最为广泛的无机活性物质<sup>[3,8]</sup>,有研究表明 Cu 在海港中积累会导致海藻大量死亡,且 Cu 与有机活性物质对海洋的联合危害几乎等同于 TBT 类物质<sup>[9]</sup>,防污漆已被证明是海水中 Cu 的一个重要释放源<sup>[10-12]</sup>。2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-s-三嗪 (Irgarol 1051) 是全世界范围内检出频率最高的有机活性物质<sup>[2]</sup>,多地均测得高浓度的 Irgarol 1051,如在英国南岸<sup>[13]</sup>、法国南部地中海沿岸<sup>[14]</sup>以及西班牙东南沿岸<sup>[15]</sup>测得该物质的浓度分别为  $1\ 421\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\ 700\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1\ 000\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。多项研究表明 Irgarol 1051 在海水中难以被生物降解,且对植物的光合作用有较大影响<sup>[2,16-17]</sup>。此外,敌草隆

(Diuron)、代森锌和二氯辛基异噻唑啉酮 (DCOIT) 等也是目前常用并被检出的防污漆活性物质,均对海洋环境和人类健康存在一定的潜在风险<sup>[2,18]</sup>。

但迄今为止,我国在防污漆活性物质的环境风险评估研究领域尚属空白。本文综述了防污漆活性物质海洋环境风险评估相关的法律法规、技术标准和研究现状,针对环境风险评估的 2 个重要组成部分:危害性评估和暴露评估中的若干关键技术进行了探讨,并分析今后的研究思路,为活性物质的海洋环境风险评估研究提供参考依据。

## 1 防污漆活性物质海洋环境风险评估的研究背景

### 1.1 防污漆活性物质相关的管理法规

20 世纪末尤其是进入 21 世纪后随着环境的恶化和人们对保护海洋生物多样性、维护海洋生态安全的觉醒和重视,防污漆的广泛使用导致的海洋环境风险引起了普遍关注。2001 年包括中国在内的 100 多个国家共同签署了《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》,禁止包括 DDT 在内的 12 种 POPs 物质的使用。据联合国开发计划署 (UNDP) 报道,2007 年之前中国每年消耗 10 000 t 防污漆,其中 5 000 t 含 DDT 成分,每年约向环境中释放约 250 t DDT<sup>[19]</sup>。为淘汰含 DDT 防污漆的生产使用,我国自 2007 年开始实施“中国用于防污漆生产的滴滴涕替代项目”<sup>[20]</sup>。2008 年,国际海事组织 (IMO) 通过了《国际控制船舶有害防污漆系统公约》(AFS 公约),规定逐渐淘汰生产和使用含 TBT 的防污漆<sup>[21]</sup>。

防污漆活性物质是典型的杀生物物质,也是我国规定的危险化学品分类中毒害品类,很多活性物质可以用作农药生产。为了防止防污漆生产中 DDT、TBT 等禁用活性物质被其他同样有毒有害的物质所替代,必须对现在正在使用或处于研发阶段的活性物质建立一套科学合理的风险评估和筛选方法,并将其纳入到现有化学品管理体系中,从机制上保证替代品不会造成新的环境污染。

近年来,欧美等发达国家已将风险评估结果作为化学品安全管理的依据,将化学品风险评估这一科学手段提升为法制手段,确立了风险评估作为化学品管理基本依据的法律地位和效力<sup>[22]</sup>。例如,1976年美国颁布了有毒物质控制法(TSCA),规定了对新化学物质进行风险评估及生产前申报制度<sup>[23-24]</sup>。2006年欧盟出台化学品的注册评估授权与限制法(REACH),将风险评估的范围从新化学物质扩展到了所有化学品<sup>[25]</sup>。发达国家还通过针对性的技术法规来限制防污漆中活性物质的生产和使用,建立了针对防污漆活性物质环境风险评估的技术体系,可依据评估结果对其能否用于防污漆生产进行审批和管理,以避免具有较高环境和健康风险的活性物质进入市场,破坏海洋环境<sup>[3]</sup>。2012年欧盟通过新的生物杀生剂法规(EU)528/2012(简称“BPR”)取代旧的生物杀生剂指令(简称“BPD”),并于2013年9月1日起实施,进一步加强了欧盟生物杀生剂的市场监管,对我国防污漆生产企业的产品出口带来新的挑战<sup>[26-27]</sup>。

在发达国家推动开展全球范围内化学品风险管控行动的大趋势下,我国也开始逐步将风险评估引入到化学品环境管理中。例如,环境保护部分别于2010年和2012年发布了修订后的《新化学物质环境管理办法》(环境保护部第7号令)<sup>[28]</sup>和《危险化学品环境管理登记办法》(环境保护部第22号令)<sup>[29]</sup>,明确要求对新化学物质和重点环境管理类的危险化学品开展环境风险评估并提交评估报告,初步实现了从化学品危害评估向环境风险评估的转变。但由于防污漆活性物质的暴露和释放场所主要为海洋环境,具有较大特殊性,因此现有的化学品环境风险评估技术无法满足活性物质环境风险评估的需求,正是由于缺乏活性物质环境风险评估关键性技术的支撑,我国对于防污漆活性物质的管控仍呈缺失状态。

随着全球造船和修船业逐步东移,亚洲成为全球造船和修船中心,中国船舶防污涂料进入高速成

长的黄金时期,成为涂料行业发展最快、与国际接轨最早、占工业涂料市场份额最大的领域之一<sup>[30]</sup>。在未来,环保低害型的防污漆必将成为全球主流<sup>[31]</sup>。因此,防污漆生产企业在环境友好型活性物质的筛选和低害型防污漆配方的研发过程中迫切需要环境风险评估技术的介入和把关,才能有效规避产品中可能存在的环境风险隐患,使产品能顺利通过国内外相关法规的监管、投入市场并在国际市场具备较强竞争力。

我国对防污漆活性物质的环境风险评估研究还处于初步阶段,这与中国作为防污漆出口和使用大国的地位极不相称,对保护海洋环境和研发具有国际水平的环境友好型活性物质均造成了极大阻碍。为了有效控制防污漆活性物质给海洋环境带来的不利影响,为研发和筛选环境友好型活性物质提供技术支持,为我国相关法规和技术标准的制定提供依据,亟需开展针对海港、码头和开阔海域等典型暴露场景中活性物质环境风险的相关研究和技术体系的建立。

### 1.2 活性物质海洋环境风险评估相关的技术标准

近20年来,发达国家通过制度设计,不断推进对包括防污漆活性物质在内的化学品风险评估技术的发展,一些国际组织以及欧美等国家和地区先后出台了有关活性物质环境风险评估的技术指南。例如,2003年欧盟发布了包括杀生活性物质在内的化学品风险评估技术指导文件(technical guidance document on risk assessment, TGD)<sup>[32]</sup>,2012年国际标准化组织(ISO)发布了针对防污漆活性物质海洋环境风险评估的ISO 13073《船舶和海洋技术——船舶防污底系统的风险评估》系列标准<sup>[33-34]</sup>。

随着国外风险评估技术的快速发展,中国包括防污漆活性物质在内的化学品环境风险评估相关的技术标准在不断完善。例如,2012年环境保护部制订了HJ 2515—2012《环境标志产品技术要求 船舶防污漆》<sup>[35]</sup>,附录B对防污漆活性物质的海洋环境风险评估方法做了简要介绍。但由于国内化学品风险评估技术还处于发展初期,风险评估关联的技术规程、测试方法、质量保证体系和国内典型暴露场景的建立尚在萌芽阶段,针对防污漆活性物质海洋环境风险评估技术的研究亟需开展。

### 1.3 活性物质相关的研究进展

国内外关于防污漆活性物质的研究对象包括被禁用物质(如TBT)、重金属(如铜、锌)和高关注类

物质(如 Irgarol-1051、敌草隆)等,对上述物质的研究主要集中在毒害效应、释放速率和在环境介质中的暴露浓度等方面<sup>[2,36-41]</sup>。近年来,对活性物质环境风险评估方面的研究有所增多,如 Van Wezel 等<sup>[42]</sup>收集了关注度较高的 Irgarol 1051、抑菌灵(dichlofluanid)和福美锌(ziram)的急慢性毒性数据,推导了它们的环境风险限值(environmental risk limits, ERLs)。Lambert 等<sup>[43]</sup>的研究表明 Irgarol 1051 和敌草隆对 2 种淡水植物 *Pistia nodiflorum* 和 *Chara vulgaris* 具有显著风险。Wang 等<sup>[44]</sup>推导了辣椒素的预测无效应浓度(PNEC),利用 MAMPEC 软件中的欧盟商业港口暴露场景得到了预测环境浓度(PEC),并通过风险表征分析明确了辣椒素属于海洋环境低风险类物质。但总体而言,活性物质的环境风险评估研究因海洋生物毒性数据少、暴露场景缺乏代表性、评估不够系统和规范等原因受到了较大限制。

因此,建立符合我国国情的环境风险评估技术体系,解决其中的关键性技术问题,形成统一的规范化的风险评估程序,对防污漆活性物质的海洋环境风险评估研究和环境管理意义重大。一方面可为我

国相关法规和技术标准的制定提供依据,推动防污漆环境风险评估方法和标准纳入相关检验认证体系,支持政府主管部门开展防污漆产品的风险管理;另一方面为防污漆企业或行业组织的自我监管、业界研发以及筛选环境友好型活性物质提供指导方针和技术支持,保护生态环境和人类健康。

### 2 活性物质环境风险评估的基本原理和流程

与化学品环境风险评估的原理一致,防污漆活性物质的环境风险评估也分为 3 个部分:暴露评估、危害性评估和风险表征(图 1)。暴露评估用于获得 PEC,危害性评估用于获得 PNEC,风险表征时将 PEC/PNEC 之比作为风险熵,即风险评估的量化指标<sup>[33]</sup>。

### 3 危害性评估的关键点

防污漆活性物质的危害性评估应从持久性、生物蓄积性和毒性 3 个方面进行评估<sup>[33-35]</sup>。持久性主要根据活性物质的快速生物降解或模拟生物降解试验结果以及最终降解的半衰期进行判别<sup>[45-50]</sup>;生物蓄积性主要根据活性物质的生物蓄积系数或正辛

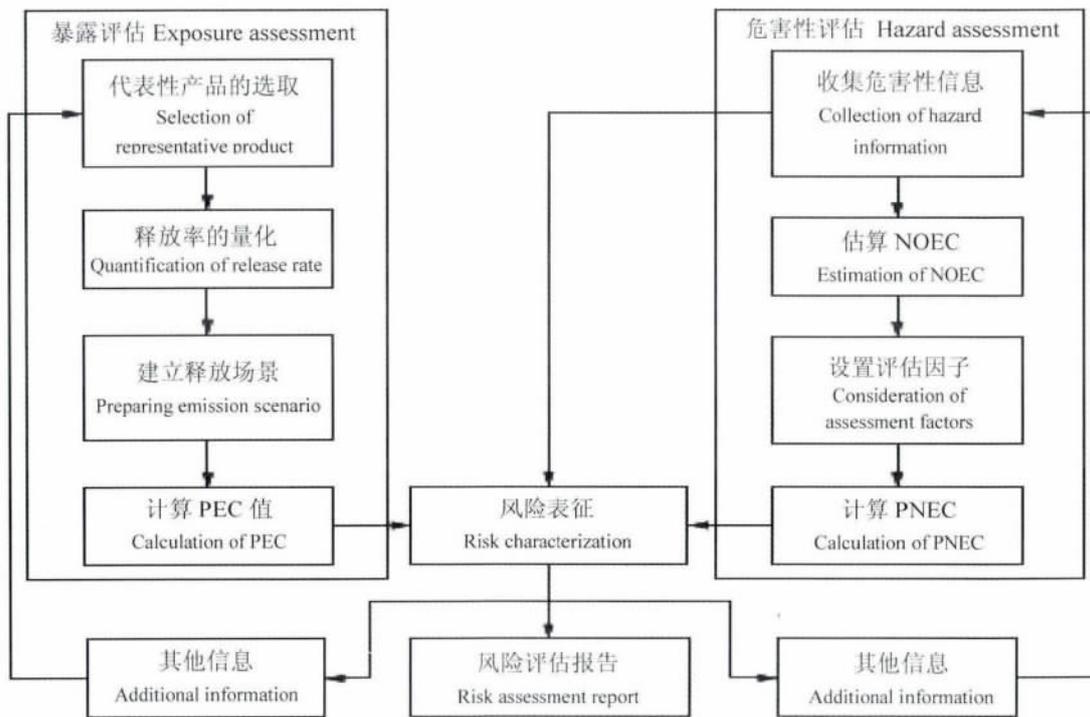


图 1 防污漆活性物质环境风险评估流程图<sup>[33]</sup>

注:PEC 为预测环境浓度, PNEC 为预测无效应浓度, NOEC 为无观察效应浓度。

Fig. 1 Schematic procedure of environmental risk assessment of active substances in antifouling paints<sup>[33]</sup>

Note: PEC stands for predicted environmental concentration; PNEC stands for predicted no effect concentration; NOEC stands for no observed effect concentration.

醇-水分配系数进行判别<sup>[51-54]</sup>;毒性评估是为了得到一个环境效应阈值,即PNEC。PNEC的推导都是以有限的实验室急性毒性数据 $L(E)C_{50}$ 或慢性毒性数据NOEC为基础,从少数生物物种的短期毒性试验结果外推至污染物在较长时期内对整个海洋生态系统的影响<sup>[55-57]</sup>,因而涉及到较多的生物毒性数据和复杂的统计方法,成为了活性物质危害性评估的核心内容。受试生物的选择、毒理学数据的筛选与处理原则、PNEC的推导方法均与危害性评估的结果密切相关,应重点关注。

### 3.1 危害性评估中的生态毒理数据

#### 3.1.1 受试生物物种的选择

获取活性物质的生态毒理数据用于危害性评估时,应首先考虑受试生物的选择,生物的敏感性和代表性对试验的顺利进行和结果的准确性都极为重要。由于船舶防污漆活性物质出现短期高浓度暴露的情况多发生于河口、港口和沿海等区域,是过渡海水、近岸海水与淡水、陆地的交汇处<sup>[58]</sup>。因此,对活性物质开展生态毒理测试应同时包括海水和淡水生物。

针对淡水生物的毒理测试方法经过近几十年的发展已经较为系统和完善,同时也积累了大量针对各种环境污染物的淡水生物毒性数据。但目前仅针对少数海水生物建立了有效的标准试验方法,例如,海藻、对虾和贝类毒性测试方法等<sup>[59-61]</sup>。由于海水生物的毒性数据极为有限,且主要集中在对重金属和农药等污染物的研究<sup>[57]</sup>,远不能满足防污漆活性物质海洋环境风险评估对毒理数据的要求。因此在推导PNEC时,通常需要引入淡水生物的毒性数据甚至以淡水毒性数据为主,以弥补海水生物毒性数据的不足。此时应考虑淡水和海水生物对毒物的敏感性差异。目前围绕这一问题已开展了一些相关研究。Hutchinson等<sup>[62]</sup>对来自欧洲化学品生态毒理学和毒理学中心(ECE-TOC)水生毒理数据库(EAT)的淡水和海水生物毒性数据进行了统计分析,发现对鱼类和无脊椎动物的急性毒性数据( $LC_{50}$ )而言,分别有91%和33%化学物质的毒性比值(淡水毒性值/海水毒性值)小于10,而对鱼类和无脊椎生物的慢性毒性数据(NOEC)而言,分别有93%和83%物质的毒性比值在10以内。这表明在急性毒性试验中,海水生物特别是无脊椎动物普遍比淡水生物敏感,但在慢性试验中,二者之间的敏感性差异较小。

Hutchinson等<sup>[62]</sup>的研究结果与ECETOC水危害性评估小组<sup>[63-64]</sup>根据更新后的EAT数据库的研究结果十分相似。穆景利等<sup>[57]</sup>也对应用淡水生物毒性数据推导海水水质基准的可行性及适用性做了初探,认为淡水生物与海水生物对不同化合物响应的敏感性具有一定的差异。例如对于重金属,淡水物种对其胁迫可能更敏感,将淡水数据与海水数据一并使用所获得的PNEC可有效地保护海洋生物;对于有机磷和有机氯农药,则是海水生物更具敏感性。

ECETOC的研究还表明<sup>[63]</sup>,海水和淡水生态系统的生物组成存在较大差异。如图2所示,在海洋生态系统中软体动物占全部海洋生物的54.23%,处于绝对优势,但其在淡水生物中仅占26.51%,而淡水生态系统中占绝对优势的节肢动物门生物(49.49%)在海水生物中仅占11.46%。相对淡水生态系统而言,海水生态系统中的生物种类更为丰富,某些种属的生物(如棘皮动物门和海绵动物门)仅存在于海水生态系统中,这意味着海水生物的生物敏感性分布范围更广。因此,对海水生物的毒性测试应重点关注海洋生态系统特有的或者更敏感的代表性生物,如软体动物和棘皮动物。

另外,采用我国特有的水生生物种开展活性物质的毒性研究和环境风险评估具有重要的生态意义。稀有鮎鲫(*Gobiocypris rarus*)是分布于我国西南部山区的一种小型鱼类,近年来已被广泛应用于生态、遗传和水污染等研究领域<sup>[65]</sup>,是进行化学物质毒性测试的理想受试生物<sup>[66]</sup>。关于稀有鮎鲫急性毒性试验的国家标准也已于2013年发布<sup>[67]</sup>。因此采用稀有鮎鲫开展活性物质的毒性试验具有较好的研究基础和方法依据。

综合考虑物种的敏感性和代表性,为了获得科学合理的PNEC值,应采用以下5个门类淡水或海水生物的毒性数据:(1)藻类;(2)节肢动物门(如甲壳类);(3)脊索动物门(如鱼类);(4)软体动物门(如贝类);(5)其他动物门的海洋水生生物(如海胆类)。其中藻类、甲壳类和鱼类的毒性数据必须具备,其他2个门类生物的毒性数据最好具备。要求所选生物对特定污染物的敏感性强或是海洋环境中的关键物种(如贝类和海胆类),同时考虑采用我国特有的水生生物种,并选用对污染物最敏感的胚胎-幼体阶段的生物开展试验<sup>[58]</sup>。

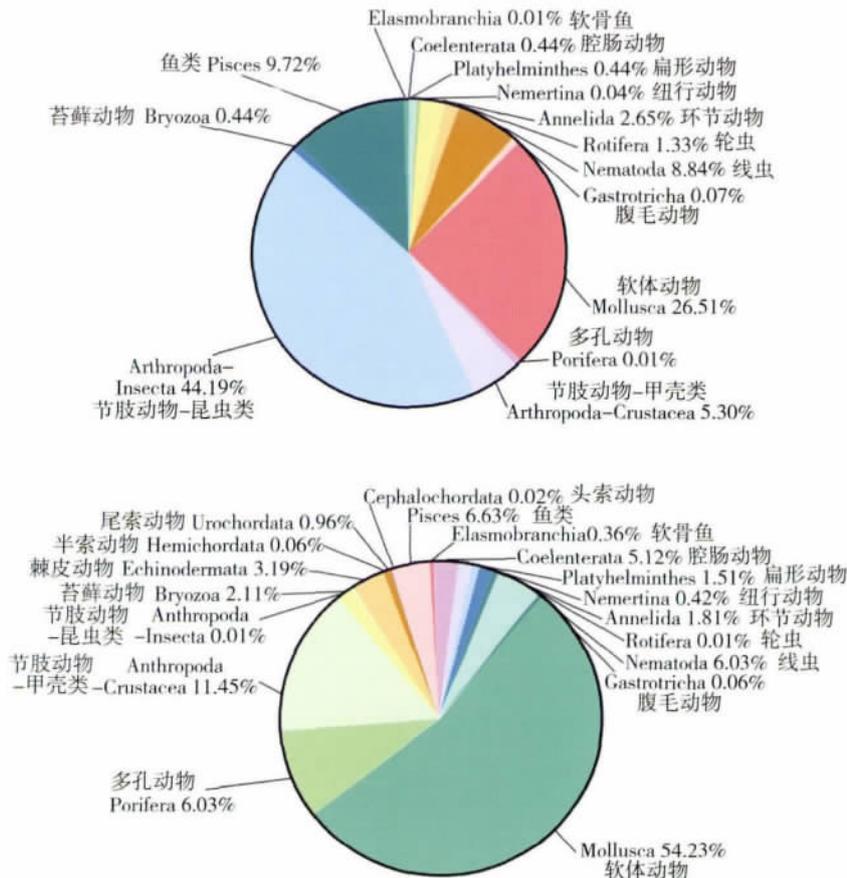


图 2 淡水 (a) 和海水 (b) 生态系统的生物组成<sup>[63]</sup>

Fig. 2 Species composition of freshwater (a) and marine (b) fauna<sup>[63]</sup>

### 3.1.2 生态毒理数据的筛选与处理

生态毒理数据是水环境生态风险评估的基础,数据的质量直接关系到危害性评估结果的可靠性。通常生态毒理数据的筛选与处理应遵循以下原则:毒性试验首选标准的测试方法;毒性终点应反映种群群落或生态系统效应水平的存活率(死亡率)、生长变化、行为变化或繁殖(孵化)率等经典指标;优先采用慢性毒性数据应用统计外推法推导 PNEC;针对同一物种相同生命阶段相同毒理学终点具有多个毒性值时,采用上述值的几何平均值;针对同一物种不同生命阶段相同毒理学终点或同一物种不同毒理学终点的多个毒性值,取最低值,即最敏感的毒性值<sup>[32-33, 68-71]</sup>。

### 3.2 预测无效应浓度(PNEC)的计算方法

目前 PNEC 的推导主要有 2 种方法:评估因子法和统计外推法。一般认为,当毒性数据不足时采用评估因子法,当来自多个物种的毒性数据充足时优先使用统计外推法。

#### 3.2.1 评估因子(AF)法

评估因子法是采用慢性毒理数据 NOEC 或急性

毒理数据  $L(E)C_{50}$  中的最低值,根据现有数据的情况除以一定的评估因子(AF)来计算 PNEC。该方法的关键点是设置合理的 AF 值。欧盟风险评估技术指导文件(TGD)、经济合作与发展组织(OECD)筛选信息数据集手册(SIDS)和美国有毒物质控制法(TSCA)均对评估因子的设置做出了规定<sup>[32-33]</sup>,其中欧盟 TGD 文件对 AF 选取的原则阐述得最为详细(见表 1),实用性强,因而被广泛用于污染物的环境风险评估。需要注意的是由于 AF 法完全根据经验得出,不依赖于任何理论模型,因此存在较大的不确定性<sup>[72-73]</sup>。

#### 3.2.2 统计外推法

统计外推法又称为物种敏感度分布(SSD)法,是根据已知的毒性数据(一般是指 NOEC)拟合物种的敏感度分布曲线,进而外推该分布曲线上 5% 物种受到危险的浓度或保护 95% 物种的浓度(用  $HC_5$  表示)<sup>[74-75]</sup>。根据毒性数据量的规模以及曲线的拟合优度,进行 SSD 曲线的拟合和分析常用以下几种分布模型:log-normal、log-logistic 和 log-triangular 等,但目前尚无研究表明某一特

定的拟合模型适用于所有的 SSD 曲线<sup>[76-79]</sup>。

相对于评估因子法 统计外推法由于方法简明,生态意义明确,不仅可以评估单一污染物的生态风险,而且可以评估复合污染,被认为是推导环境效应阈值比较科学的一种研究方法,广泛应用于环境风险评估中 PNEC 值的推导<sup>[73, 80-82]</sup>。我国近几年来对该方法的相关研究报道逐渐增多,但除了一些综述性研究<sup>[56, 58]</sup>外,主要集中在有机氯<sup>[83-84]</sup>、多环芳烃<sup>[85-86]</sup>以及重金属<sup>[86-88]</sup>等高关注物质的生态风险评估和水质基准研究方面,尚无运用该方法开展防污漆活性物质生态风险研究相关的报道。原因可能是由于统计外推法对数据量的要求较高<sup>[89-90]</sup>,而目前关于活性物质的慢性毒理数据较少。

#### 4 暴露评估的关键点

##### 4.1 释放速率的计算

进行暴露评估时,首先应估算船舶防污漆使用的活性物质进入海水的释放速率。释放速率受化合物种类、性质、防污漆使用期限和船舶航行速率等多种因素的影响。同一活性物质的最终释放速率因估算方法的不同而具有较大差异,因此选择正确的估算方法尤为重要。

##### 4.1.1 释放速率的计算方法

活性物质的释放速率主要有3种估算方法,分别是实验室测试法、现场测试法(Dome法)和质量平衡计算法(CEPE法)<sup>[91]</sup>。现场直接测定法原则上能

表1 估算 PNEC 时评估因子(AF)的设置<sup>[32, 34]</sup>

Table 1 Summary of proposed assessment factors for estimating a PNEC<sup>[32, 34]</sup>

数据集 Data set	评估因子 Assessment factor
三个营养水平三个分类群(藻类、甲壳类、鱼类)的代表性淡水或海水生物的最高急性 L(E) C <sub>50</sub> Lowest acute L(E) C <sub>50</sub> from freshwater or saltwater representatives of three taxonomic groups (algae, crustaceans and fish) of three trophic levels	10 000
三个营养水平三个分类群(藻类、甲壳类、鱼类)和两个其他海洋分类群(如棘皮动物、软体动物)的代表性淡水或海水生物的最高急性 L(E) C <sub>50</sub> Lowest acute L(E) C <sub>50</sub> from freshwater or saltwater representatives of three taxonomic groups (algae, crustaceans and fish) of three trophic levels, and two additional marine taxonomic groups (e. g. echinoderms, mollusks)	1 000
一个长期 NOEC(来自淡水或海水甲壳类生物繁殖或鱼类生长研究) One chronic NOEC (from freshwater or saltwater crustacean reproduction or fish growth studies)	1 000
代表两个营养水平(藻类和/或甲壳类和/或鱼类)的淡水或海水生物的两个长期 NOEC Two chronic NOECs from freshwater or saltwater species representing two trophic levels (algae and/or crustaceans and/or fish)	500
代表三个营养水平的三种淡水或海水生物(藻类和/或甲壳类和/或鱼类)的最低长期 NOEC Lowest chronic NOECs from three freshwater or saltwater species (normally algae and/or crustaceans and/or fish) representing three trophic levels	100
代表两个营养水平的两种淡水或海水生物(藻类和/或甲壳类和/或鱼类)的两个长期 NOEC 和代表一个其他海洋分类群(如棘皮动物、软体动物)的一个长期 NOEC Two chronic NOECs from freshwater or saltwater species representing two trophic levels (algae and/or crustaceans and/or fish) and one chronic NOEC from an additional marine taxonomic group (e. g. echinoderms, mollusks)	50
代表三个营养水平的三种淡水或海水生物(藻类和/或甲壳类和/或鱼类)的最低长期 NOEC 和代表多个其他海洋分类群(如棘皮动物、软体动物)的两个长期 NOEC Lowest chronic NOECs from three freshwater or saltwater species (normally algae and/or crustaceans and/or fish) representing three trophic levels and two chronic NOECs from additional marine taxonomic groups (e. g. echinoderms, mollusks)	10
物种敏感度分布法(SSD)(应根据具体情况逐一判断) Species sensitivity distribution (SSD) method (to be fully justified case by case)	5 ~ 1
现场数据或模型生态系统 Field data or model ecosystems	视具体情况判断 Reviewed on a case-by-case basis

最有效地估算环境中活性物质的释放速率,但由于其试验步骤繁琐、成本较高等原因难以推广作为释放速率的标准试验方法用于风险评估<sup>[92-93]</sup>。而采用实验室测试法所得到的释放速率并不能真实地反映活性物质在环境中的释放速率。因此,估算活性物质释放速率的首选方法是专为环境风险评估而开发的“质量平衡计算法”,它根据防污漆的物理参数提供了一种对最不利情况下活性物质释放速率的估算值。

#### 4.1.2 质量平衡计算法

质量平衡计算法适用于任何可释放活性物质的防污漆,其源于 ISO 10890《利用质量平衡计算法建立防污漆中杀生物活性物质释放速率的模型》<sup>[94]</sup>,为活性物质的释放情况建立了一种通用的经验模型。质量平衡计算法的前提是基于一个基本事实:即防污漆释放的活性物质总量不超过油漆生产和喷涂时涂层中原本包含的活性物质总量。采用该方法计算得到的释放率是防污漆在其特定使用期内活性物质的最大可能平均释放速率,由于不考虑使用过程中释放率的变化情况,因而最适用于环境风险评估。该方法根据前人的测试数据,还设定了 2 个假设经验值:一是由于活性物质的释放速率在船舶下水的初期最高,因此设定在船入水后的最初 14 d 内,活性物质释放的累积量与剩余时间内平均释放率之间的比值为 30;二是设定在整个使用期内活性物质的释放总量为其初始量的 90%<sup>[32,94]</sup>。

因为质量平衡法是假设在最不利情形下(航行时)活性物质的最大释放速率,而活性物质的释放速率与水的相对流速有关,船舶停靠时活性物质的释放速率通常低于船舶航行时。因此,在船舶基本处于静止状态的释放场景中,使用质量平衡法则容易过大估计释放速率,使得风险评估过于谨慎和保守<sup>[95]</sup>。所以,对质量平衡法计算得到的释放速率应用适当的修正因子能够获得更真实的释放速率。Finnie 等<sup>[91]</sup>通过研究确定了修正因子的数值为 2.9,并建议可用质量平衡计算法确定的活性物质释放速率除以修正因子 2.9 作为环境风险评估用释放速率。

#### 4.2 暴露评估预测模型

为了得到活性物质在海洋环境中的归趋和预测浓度(PEC),应采用合适的数学模型进行预测。海洋防污剂预测环境浓度模型(MAMPEC)是一款集二维水力学和化学归趋于一体的模型,专门用于预

测环境中船舶防污漆活性物质的浓度,也是 ISO 关于《船舶和海洋技术——船舶防污漆系统的风险评估》系列标准中推荐使用的预测模型<sup>[33]</sup>。MAMPEC 可预测典型常规海洋环境和淡水环境中活性物质的浓度,是预测活性物质环境浓度的最新模型,得到了欧盟、美国和其他 OECD 国家主管机构的认可。国际海事组织(IMO)和海洋环境保护科学联合专家组(GESAMP)也推荐利用该模型对排放压舱水进行暴露评估。

构建暴露场景时,MAMPEC 模型考虑了释放因子(如释放速率、运输强度、停留时间和水下船体表面积)、非使用释放、化合物相关性(如挥发性、形态、水解、光解和生物降解),以及与特定环境相关的特性(如水流、潮汐、盐度、溶解性有机碳 DOC 和悬浮物浓度)。MAMPEC 还提供了 10 种常见防污漆活性物质的理化性质默认值,包括氧化亚铜、吡啶硫酸铜、吡啶硫酸锌、敌草隆、抑菌灵和代森锌等。若需要对其他活性物质开展评估,应收集化合物的基本信息如分子量、饱和蒸气压、溶解度、有机物在水中和沉积物中的水解、光解和生物降解速率等。对于一些基础数据较少的新型活性物质,MAMPEC 模型中还纳入了定量构效关系(QSAR)计算模块,例如可以根据物质的溶解度和熔点估计其辛醇-水分配系数,根据蒸气压、水中溶解度和分子量计算亨利常数等。

#### 4.3 暴露场景

尽管 MAMPEC 模型已经给出了公海航道、河口、商业港口、码头和开放港口等 5 个活性物质释放的典型暴露场景,但这些场景都是基于欧洲沿海的环境条件设置,建立场景的原始参数来自于欧盟和美国多个港口、码头和开阔海域的长期监测数据<sup>[96]</sup>,与中国近海沿岸的环境条件(如水力学、水质和海港布局等)具有较大差异,并不完全适用于我国活性物质的环境风险评估研究。因此,逐步建立针对中国海洋环境的典型暴露场景是开展国内活性物质环境风险评估研究首先需要解决的问题。在此方面,本文作者所在课题组已率先以我国第四大港口广州港的南沙港区作为暴露场景的环境原型,通过大量数据收集和整理,将南沙港分为驳船区和集装箱船区分别建立了 2 个国内典型暴露场景,并验证了其有效性。

## 5 风险表征方法

化学物质的环境风险表征方法有定性和定量 2 种表达方式。定性表征主要是对风险进行定性描

述 通过定性分级等因子权重法预测化学物质对生态环境的风险级别,一般用“高”、“中”、“低”表达<sup>[97-98]</sup>。当数据、信息资料充足时,通常可实行定量表征。定量方法可对风险给出不利影响的概率,结果具有重现性,适合于反复的评价,主要包括熵值法、概率法及两者的联合方法<sup>[56 99-100]</sup>。

防污漆活性物质的海洋环境风险表征采用了熵值法,将 PEC/PNEC 之比作为风险熵(HQ),若 HQ 小于 1 为低风险, HQ 大于 1 则表明风险不可接受。风险表征过程从一级开始,逐步向评估终点二级二类推进,每一步都有相应的判断标准(如风险熵、生物富集性和降解性等),直至评估过程结束时每一种活性物质均得到评估结论,被确定为“高关注风险”、“相对低风险”或“低风险”类活性物质<sup>[33]</sup>。未能采用概率法进行风险表征的原因在于对海水中不同活性物质开展实际监测的难度较大,且风险评估的主要目的在于新物质生产和使用前的风险预测,因此暴露评估时广泛采用了 MAMPEC 模型来计算典型环境中的 PEC<sup>[44]</sup>,而非通过实际采样测定不同

区域活性物质的环境浓度,因而无法获得多个点的暴露浓度数据用于概率风险评估方法。若对某海域或港口开展活性物质的环境风险评估,可在该区域进行多点采样分析的基础上考虑使用概率分析法进行风险评估<sup>[101]</sup>。

## 6 总结和展望

本文针对防污漆活性物质海洋环境风险评估中的关键技术进行了探讨,需要的数据和信息见表 2。危害性评估中,应重点关注以海洋生态系统特有的代表性物种和中国特有物种开展的毒性研究,对于收集到的数据按照相关原则进行严格筛选,以期获得高质量的毒性数据集,尽可能采用 SSD 法,提高 PNEC 的可靠性。暴露评估中,采用 MAMPEC 专用软件计算活性物质在不同典型暴露场景中的预测浓度,活性物质在海水中的释放速率是影响 PEC 的关键因素,若评估结果表明该活性物质可能具有较高的海洋环境风险时,应考虑对释放速率的数值进行修正。

表 2 防污漆活性物质海洋环境风险评估所需的基本信息

Table 2 Basic information required for the marine environmental risk assessment of active substances in antifouling paints

项目 Items	数据要求 Data requirements
物质标识 Identify of substance	通用名、化学名称(IUPAC)、CAS 号和其他注册号、分子式和结构式、分子量 Common name, chemical name (IUPAC), CAS number and other registry numbers, molecular and structural formula, molecular mass
防污漆参数 Parameters of antifouling paints	年产量或使用量、有效浓度、有效期、漆膜厚度、湿漆密度、固体物质体积百分数、释放速率及其测定方法 Annual yield or consumption, ingredient concentration, lifetime, dry-film thickness, density, volume solids content, release rate and its determination method
物理和化学属性 Physical and chemical property	熔点、沸点、相对密度、蒸气压、闪点、表面张力、水中溶解度、热稳定性和分解产物 Melting point, boiling point, relative density, vapor pressure, flash-point, surface tension, water solubility, thermal stability and decomposition product(s)
检测和鉴定的分析方法 Analytical methods for detection and identification	在海水、沉积物和生物组织中的分析和鉴定方法 Analytical and identification methods of substance in seawater, sediment and animal body
生态毒性 Ecotoxicological studies	对水生生物的急慢性毒性、生物富集、正辛醇/水分配系数、生物降解性、非生物降解性、降解产物的鉴定、吸附/解吸性、杀生活性 Acute and chronic toxicity to aquatic organisms, bioaccumulation, n-octanol/water partition coefficient, biotic and abiotic degradation, identity of degradation products, adsorption/desorption and biocidal activity
毒性 Toxicity	急慢性毒性、重复剂量毒性、致突变、致癌性、生殖毒性、神经毒性、代谢研究 Acute and chronic toxicity, repeated dose toxicity, mutagenicity and carcinogenicity studies, reproductive studies, neurotoxicity studies and metabolism studies

我国防污漆活性物质的海洋环境风险评估尚处于起步阶段,存在较多问题亟需开展相关研究。例如:新型活性物质的持久性、生物累积性和毒性(PBT)研究较少,尤其是缺乏活性物质对海洋特有生物和中国本土物种的毒性数据以及活性物质微宇宙或中宇宙海洋生态系统的试验数据;PEC预测模型中的暴露场景均以欧美的港口、码头和海域为环境原型,如将其应用于我国防污漆活性物质的环境风险评估具有较大的局限性,中国海岸线辽阔,海港类型众多,各地海港的环境条件差异巨大,尽快建设国内典型暴露场景是提高暴露评估准确性的重要基础;应大力开展活性物质的区域性海洋环境监测工作,为进行概率风险评估提供更多的暴露数据。

致谢:感谢蒋峰博士和 Kevin Long 在资料收集方面给予的帮助。

通讯作者简介:曾国驱(1966—),男,博士,研究员,主要研究方向为生态毒理学,发表学术论文 30 余篇。

#### 参考文献(References):

- [1] 张春燕,于良民,姜晓辉,等. 防污剂 Sea-Nine211 的环境归宿及其生态毒性研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 106-110  
Zhang C Y, Yu L M, Jiang X H, et al. Progress in study of antifoulant sea-nine211: Fate in aquatic environment and its toxicity [J]. Environment Science & Technology, 2010, 33(2): 106-110 (in Chinese)
- [2] Konstantinou I K, Albanis T A. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: A review [J]. Environment International, 2004, 30(2): 235-248
- [3] 王科,肖玲,于雪艳,等. 防污剂对海洋环境的影响探讨[J]. 中国涂料, 2010, 25(8): 24-30  
Wang K, Xiao L, Yu X Y, et al. Discussion on the influence of biocides on marine environment [J]. China Coatings, 2010, 25(8): 24-30 (in Chinese)
- [4] Ytreberg E, Karlsson J, Eklund B. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater [J]. the Science of the Total Environment, 2010, 408(12): 2459-2466
- [5] Haglund K, Pettersson A, Pedersén M, et al. Seasonal distribution of the anti-fouling compound Irgarol 1051 outside a marina in the Stockholm archipelago [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 66: 55-58
- [6] Gatidou G, Kotrikla A, Thomaidis N S, et al. Determination of two antifouling booster biocides and their degradation products in marine sediments by high performance liquid chromatography-diode array detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 505(1): 153-159
- [7] Hall L W, Anderson R D. A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(3): 207-218
- [8] Jones B, Bolam T. Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries [J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(8): 1127-1138
- [9] Katranitsas A, Castritsi-Catharios J, Persoone G. The effects of a copper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(11): 1491-1494
- [10] Claisse D, Alzieu C. Copper contamination as a result of antifouling paint regulations [J]. Marine Pollution Bulletin, 1993, 26(7): 395-397
- [11] Matthiessen P, Reed J, Johnson M. Sources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(10): 908-920
- [12] Warnken J, Dunn R J K, Teasdale P R. Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 49(9-10): 833-843
- [13] Thomas K V. The environmental fate and behavior of antifouling paint booster biocides: A review [J]. Biofouling, 2001, 17(1): 73-86
- [14] Readman J W, Wee Knong L L, Grondin D, et al. Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints [J]. Environment Science & Technology, 1993, 27: 1940-1942
- [15] Hernando M D, Piedra L, Belmonte A, et al. Determination of five antifouling agents in water by gas chromatography with positive/negative chemical ionization and tandem mass spectrometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 938: 103-111
- [16] 周晓见,董夏伟,缪莉,等. 海洋防污损涂料添加剂 Irgarol 1051 环境科学研究进展 [J]. 环境科技, 2011, 24(3): 64-68  
Zhou X J, Dong X W, Miao L, et al. Environment science progress of Iragrol marine antifouling additives [J]. Environment Science & Technology, 2011, 24(3): 64-68 (in Chinese)

- [17] Buma A G J, Sjollem S B, van de Poll W H, et al. Impact of the antifouling agent Irgarol 1051 on marine phytoplankton species [J]. *Journal of Sea Research*, 2009, 61(3): 133–139
- [18] Cima F, Bragadin M, Ballarin L. Toxic effects of new antifouling compounds on tunicate haemocytes I. Sea-nine 211 and chlorothalonil [J]. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 2008, 86(2): 299–312
- [19] Jin Y, Hong S H, Li D, et al. Distribution of persistent organic pollutants in bivalves from the northeast coast of China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 57(6–12): 775–781
- [20] 中国环境保护部. 用于防污漆生产的滴滴涕替代项目实施 [EB/OL]. (2009-9-27) [2014-6-19]. <http://info.coatings.hc360.com/2009/09/271036139711.shtml>  
Ministry of Environmental Protection of China. Alternative to DDT usage in production of antifouling paint [EB/OL]. (2009-9-27) [2014-6-19]. <http://info.coatings.hc360.com/2009/09/271036139711.shtml> (in Chinese)
- [21] Takahashi K. Release rate of biocides from antifouling paints [J]. *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*, 2009, 1: 3–22
- [22] 陈军, 王磊, 李运才, 等. 欧盟化学品风险评估技术及其在我国的实施 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2010, 6(4): 71–75  
Chen J, Wang L, Li Y C, et al. Chemical risk assessment technique of European Union and its implementation in China [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2010, 6(4): 71–75 (in Chinese)
- [23] US EPA. Toxic substances control act (TSCA) [S]. Washington DC: US EPA, 1976
- [24] 姚薇, 王一喆. 化学品风险评估制度建设进展和建议 [J]. *环境工程技术学报*, 2011, 9(5): 431–437  
Yao W, Wang Y Z. Development and suggestions on chemical risk assessment system establishment [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2011, 9(5): 431–437 (in Chinese)
- [25] EU. Regulation on Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) [S]. Brussels: EU, 2007
- [26] EU. Regulation (EU) No 528/2012 of The European Parliament and of The Council of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products (Text with EEA relevance) [S]. Brussels: The European Parliament and the Council of the European Union, 2012
- [27] 任元元, 于瑾瑾, 苏红伟. 欧盟生物杀灭产品法规 (BPR) 解析及应对 [J]. *标准科学*, 2014, 2: 84–88  
Ren Y Y, Yu J J, Su H W. Analysis and strategy of biocidal products regulation in EU [J]. *Standard Science*, 2014, 2: 84–88 (in Chinese)
- [28] 中国环境保护部. 中华人民共和国环境保护部令第7号 新化学物质环境管理办法 [S]. 北京: 中国环境保护部, 2010  
Ministry of Environmental Protection of China. Measures for Environmental Management of New Chemical Substances [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of China, 2010 (in Chinese)
- [29] 中国环境保护部. 中华人民共和国环境保护部令第22号 危险化学品环境管理登记办法 (试行) [S]. 2012  
Ministry of Environmental Protection of China. Measures on the Environmental Management Registration of Hazardous Chemicals (Trial) [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of China, 2012 (in Chinese)
- [30] 杨燕, 蒋启. 我国船舶涂装发展综述 [J]. *现代涂料与涂装*, 2006, 9(8): 34–36  
Yang Y, Jiang Q. Review on the development of the finishing technology of marine paint in China [J]. *Modern Paint & Finishing*, 2006, 9(8): 34–36 (in Chinese)
- [31] 涂料技术与文摘编辑部. 我国海洋涂料市场现状 [J]. *涂料技术与文摘*, 2009, 30(3): 4–15
- [32] European Commission. Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II [R]. Ispra, Italy: European Chemicals Bureau (ECB) JRC-Ispra (VA), 2003
- [33] ISO. ISO 13073-1, Ship and marine technology-Risk assessment on anti-fouling systems on ships-Part 1: Marine environmental risk assessment method of biocidally active substances used for anti-fouling systems on ships [S]. Geneva: ISO, 2012
- [34] ISO. ISO 13073-2, Ship and marine technology-Risk assessment on anti-fouling systems on ships-Part 2: Marine environmental risk assessment method for anti-fouling systems on ships using biocidally active substances [S]. Geneva: ISO, 2012
- [35] 中国环境保护部. HJ 2515-2012 环境标志产品技术要求 船舶防污漆 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012  
Ministry of Environmental Protection of China. Technical requirement for environment labeling products-Ship anti-fouling paints [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012 (in Chinese)
- [36] Okamura H, Aoyama I, Ono Y, et al. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47(1-6): 59–67
- [37] Thomas K V, McHugh M, Waldo M. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: Inputs, occurrence and environmental fate [J]. *the Science of the*

- Total Environment, 2002, 293(1-3): 117-127
- [38] Ali H R, Arifin M M, Sheikh M A, et al. Occurrence and distribution of antifouling biocide Irgarol-4051 in coastal waters of Peninsular Malaysia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 70: 253-257
- [39] Bao V W W, Leung K M Y, Qiu J W, et al. Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(5): 1147-1151
- [40] Bao V W W, Leung K M Y, Liu G C S, et al. Acute and chronic toxicities of Irgarol alone and in combination with copper to the marine copepod Tigriopus japonicus [J]. Chemosphere, 2013, 90: 1140-1148
- [41] Mochida K, Amano H, Onduka T, et al. Toxicity and metabolism of copper pyriithione and its degradation product, 2,3-dipyridyldisulfide in a marine polychaete [J]. Chemosphere, 2011, 82: 390-397
- [42] Van Wezel A P, Van Vlaardingen P. Environmental risk limits for antifouling substances [J]. Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands), 2004, 66(4): 427-444
- [43] Lambert S J, Thomas K V, Davy A J. Assessment of the risk posed by the antifouling booster biocides Irgarol 1051 and diuron to freshwater macrophytes [J]. Chemosphere, 2006, 63(5): 734-743
- [44] Wang J, Shi T, Yang X, et al. Environmental risk assessment on capsaicin used as active substance for antifouling system on ships [J]. Chemosphere, 2014, 104: 85-90
- [45] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 27850-2011 化学品 快速生物降解性 通则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 27850-2011 Chemicals-Ready Biodegradability-General considerations [S]. Beijing: China Standards Press, 2011 (in Chinese)
- [46] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21815.1-2008 化学品 海水中的生物降解性 摇瓶法试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21815.1-2008 Chemicals-Biodegradability in seawater-Shake flask method [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)
- [47] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21795-2008 化学品 模拟试验 污水好氧处理 生物膜法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21795-2008 Chemicals-Simulation test-Aerobic sewage treatment-Biofilms [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)
- [48] OECD. OECD Guidelines for testing of chemicals, OECD 308: Aerobic and anaerobic transformation in aquatic sediment systems [S]. Paris: OECD, 2002
- [49] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21855-2008 化学品 与 pH 有关的水解作用试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21855-2008 Chemicals-Test of hydrolysis as a function of pH [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)
- [50] 中国环境保护部. HJ 154 新化学物质危害性鉴别导则(征求意见稿) [S]. 北京: 中国环境保护部, 2011
- Ministry of Environmental Protection of China. HJ 154 The Guidelines for Hazard Identification of New Chemical Substances (a draft for discussing) [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of China, 2011 (in Chinese)
- [51] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21800-2008 化学品 生物富集 流水式鱼类试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21800-2008 Chemicals-Bioconcentration-Flow-through fish test [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)
- [52] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21852-2008 化学品 分配系数(正辛醇-水) 高相液相色谱法试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21852-2008 Chemicals-Partition coefficient (n-octanol/water)-High performance liquid chromatography (HPLC) method [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)
- [53] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21853-2008 化学品 分配系数(正辛醇-水) 摇瓶法试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21853-2008 Chemicals-Partition coefficient (n-octanol/water)-Shake flask method [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese)
- [54] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 30000.28-2013 化学品分类和标签规范 第 28 部分: 对水生环境的危害 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 30000.28-2013 Rules for classification and labelling of chemicals-Part

- 28: Hazardous to the aquatic environment [S]. Beijing: China Standards Press, 2013 (in Chinese)
- [55] Caldwell D J, Mastrocco F, Hutchinson T H, et al. Derivation of an aquatic predicted no-effect concentration for the synthetic hormone, 17 alpha-ethinylestradiol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (19): 7046-7054
- [56] 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评估理论和方法 [J]. *化学进展*, 2009, Z1: 350-358
- Lei B L, Huang S B, Wang Z J. Theories and methods of ecological risk assessment [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, Z1: 350-358 (in Chinese)
- [57] 穆景利, 王莹, 王菊英. 应用淡水生物毒性数据推导海水水质基准的可行性及适用性初探 [J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(1): 92-96
- Mu J L, Wang Y, Wang J Y. Preliminary analysis on feasibility and applicability of using freshwater data to extrapolate the saltwater marine quality criteria [J]. *Marine Environmental Science*, 2012, 31(1): 92-96 (in Chinese)
- [58] 穆景利, 王菊英, 洪鸣. 海水水质基准的研究方法与我国海水水质基准的构建 [J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(6): 761-768
- Mu J L, Wang J Y, Hong M. Methods of deriving marine water quality criterion and proposal for establish of national marine water quality criterion in China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(6): 761-768 (in Chinese)
- [59] ISO. ISO 10253 Water quality-Marine algal growth inhibition test with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum* [S]. Geneva: ISO, 2006
- [60] ASTM. ASTM E724-98 Standard guide for conducting static acute toxicity tests starting with embryos of four species of saltwater bivalve molluscs [S]. Pennsylvania: ASTM, 2012
- [61] US EPA. US EPA OPPTS 850.1045 Penaeid acute toxicity test [S]. Washinton DC: US EPA, 1996
- [62] Hutchinson T H, Scholz N, Guhl W. Analysis of the ECETOC aquatic toxicity (EAT) database IV-Comparative toxicity of chemical substances to freshwater versus saltwater organisms [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(1): 143-153
- [63] ECETOC. Technical report NR 82. Risk assessment of marine environments. ISSN-0773-8072-82 [R]. Brussels, Belgium: ECETOC, 2001
- [64] ECETOC. Aquatic toxicity database EAT3. European centre for ecotoxicology and toxicology of chemicals [R]. Brussels, Belgium: ECETOC, 2001
- [65] 王辅明, 朱祥伟, 马永鹏, 等. 低浓度五氯酚对稀有鮕鲫体内 SOD 活性、GSH 和 HSP70 含量的影响 [J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(3): 415-421
- Wang F M, Zhu X W, Ma Y P, et al. Effects of low concentration of pentachlorophenol exposure on SOD activity, GSH and HSP70 content in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(3): 415-421 (in Chinese)
- [66] 周群芳, 江桂斌, 刘稷燕. 三丁基锡化合物对稀有鮕鲫的急性毒性研究 [J]. *中国科学(B 辑)*, 2003, 33(2): 150-156
- [67] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. GB/T 21801-2013 化学品 稀有鮕鲫急性毒性试验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013
- The National Hazardous Chemical Management Standardization Technical Committee. GB/T 21801-2013 Chemicals-Acute toxicity test to rare minnow (*Gobiocypris rarus*) [S]. Beijing: China Standards Press, 2013 (in Chinese)
- [68] 吴丰昌, 孟伟, 曹宇静, 等. 镉的淡水水生生物水质基准研究 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(2): 172-184
- Wu F C, Meng W, Cao Y J, et al. Derivation of aquatic life water quality criteria for cadmium in freshwater in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(2): 172-184 (in Chinese)
- [69] 穆景利, 王莹, 王菊英. 我国海水水质基准的构建: 以三丁基锡为例 [J]. *生态毒理学报*, 2010, 5(6): 776-786
- Mu J L, Wang Y, Wang J Y. Construction of marine water quality criterion in China: A case study of tributyltin (TBT) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(6): 776-786 (in Chinese)
- [70] Klimisch H J, Andreae M, Tillmann U. A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*: RTP, 1997, 25(1): 1-5
- [71] 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 等. 中国主要水体 DDT 生态风险的初步评价 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(11): 2545-2555
- Guo G H, Wu F C, He H P, et al. Preliminary ecological risk assessment of DDT in surface waters of China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(11): 2545-2555 (in Chinese)
- [72] McDonald J F P A. Development of empirical, geographically specific water quality criteria: A conditional probability analysis approach [J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2007, 41(5): 1211-1223

- [73] 穆景利,王莹,王菊英. 污染物海洋环境效应阈值推导方法研究进展[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(6): 908-912  
 Mu J L, Wang Y, Wang J Y. Study progress on method for deriving effect threshold concentrations of pollutants in marine environment [J]. Marine Environmental Science, 2011, 30(6): 908-912 (in Chinese)
- [74] Feng C L, Wu F C, Zhao X L, et al. Water quality criteria research and progress [J]. Science China: Earth Sciences, 2012, 55(6): 882-891
- [75] 汪浩,冯承莲,郭广慧,等. 我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2319-2328  
 Wang H, Feng C L, Guo G H, et al. Ecological risk assessment of bisphenol A in Chinese freshwaters [J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2319-2328 (in Chinese)
- [76] 吴丰昌,冯承莲,曹宇静,等. 锌对淡水生物的毒性特征与水质基准的研究[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(4): 367-382  
 Wu F C, Feng C L, Cao Y J, et al. Toxicity characteristic of zinc to freshwater biota and its water quality criteria [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(4): 367-382 (in Chinese)
- [77] Wagner C. Estimation of ecotoxicological protection levels from NOEC toxicity data [J]. Water Research, 1991, 25(10): 1237-1242
- [78] Shao Q. Estimation for hazardous concentrations based on NOEC toxicity data: An alternative approach [J]. Environmetrics, 2000, 11(5): 583-595
- [79] 吴丰昌,冯承莲,张瑞卿,等. 我国典型污染物水质基准研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(5): 665-672  
 Wu F C, Feng C L, Zhang R Q, et al. Derivation of water quality criteria for representative water-body pollutants in China [J]. Science China: Earth Science, 2012, 42(5): 665-672 (in Chinese)
- [80] 徐瑞祥,陈亚华. 应用物种敏感性分布评估有机磷农药对淡水生物的急性生态风险[J]. 湖泊科学, 2012, 24(6): 811-821  
 Xu R X, Chen Y H. Assessing acute ecological risks of organophosphorus pesticides to freshwater organisms by species sensitivity distributions [J]. Journal of Lake Sciences, 2012, 24(6): 811-821 (in Chinese)
- [81] Tsushima K, Naito W, Kamo M. Assessing ecological risk of zinc in Japan using organism- and population-level species sensitivity distributions [J]. Chemosphere, 2010, 80(5): 563-569
- [82] Knoben R A E, Beek M A, Durand A M. Application of species sensitivity distributions as ecological risk assessment tool for water management [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 61(1-3): 203-207
- [83] Wang B, Yu G, Huang J, et al. Development of species sensitivity distributions and estimation of HC5 of organochlorine pesticides with five statistical approaches [J]. Ecotoxicology, 2008, 17(8): 716-724
- [84] Jin X, Zha J, Xu Y, et al. Derivation of predicted no effect concentrations (PNEC) for 2,4,6-trichlorophenol based on Chinese resident species [J]. Chemosphere, 2012, 86(1): 17-23
- [85] 蒋丹烈,胡霞林,尹大强. 应用物种敏感性分布法对太湖沉积物中多环芳烃的生态风险分析[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(1): 60-66  
 Jiang D L, Hu X L, Yin D Q. Ecological risk assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons of sediment in Taihu Lake using species sensitivity distributions [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(1): 60-66 (in Chinese)
- [86] 刘良,颜小品,王印,等. 应用物种敏感性分布评估多环芳烃对淡水生物的生态风险[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(5): 647-654  
 Liu L, Yan X P, Wang Y, et al. Assessing ecology risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to freshwater organisms by species sensitivity distributions [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2009, 4(5): 647-654 (in Chinese)
- [87] 杜建国,赵佳懿,陈彬,等. 应用物种敏感性分布评估重金属对海洋生物的生态风险[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(4): 561-570  
 Du J G, Zhao J Y, Chen B, et al. Assessing ecology risks of heavy metals to marine organisms by species sensitivity distributions [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(4): 561-570 (in Chinese)
- [88] 孔祥臻,何伟,秦宁,等. 重金属对淡水生物生态风险的物种敏感性分布评估[J]. 中国环境科学, 2011, 31(9): 1555-1562  
 Kong X Z, He W, Qin N, et al. Assessing acute ecological risks of heavy metals to freshwater organisms by species sensitivity distributions [J]. China Environmental Science, 2011, 31(9): 1555-1562 (in Chinese)
- [89] Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, et al. Species sensitivity distributions: Data and model choice [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1): 192-202
- [90] 金小伟,王业耀,王子健. 淡水水生态基准方法学研究: 数据筛选与模型计算[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(1): 1-13  
 Jin X W, Wang Y Y, Wang Z J. Methodologies for deriving aquatic life criteria (ALC): Data screening and

- model calculating [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology* , 2014 , 9(1) : 1 - 13 (in Chinese)
- [91] Finnie A A. Improved estimates of environmental copper release rates from antifouling products [J]. *Biofouling* , 2006 , 22(5-6) : 279 - 291
- [92] Schiff K , Diehl D , Valkirs A. Copper emission from antifouling paint on recreational vessel [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2004 , 48 : 371 - 377
- [93] Valkirs A O , Seligman P F , Haslbeck E , et al. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: Implications for loading estimation to marine water bodies [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2003 , 46 : 763 - 779
- [94] ISO. ISO 10890 Paints and varnishes—Modelling of biocide release rate from antifouling paints by mass-balance calculation [S]. Geneva: ISO , 2010
- [95] Thomas K , Raymond K , Chadwick J , et al. The effects of short-term changes in environmental parameters on the release of biocides from antifouling coatings: Cuprous oxide and tributyltin [J]. *Applied Organometallic Chemistry* , 1999 , 13 : 453 - 460
- [96] Van H B , Baart A , Van J , et al. MAMPEC 3.0 User Manual (English) [EB/OL]. (2011-03-30) [2014-06-26]. [http://www.deltares.nl/en/software/1039844/mampec/1232\\_325](http://www.deltares.nl/en/software/1039844/mampec/1232_325)
- [97] Burton G A , Chapman P M , Smith E P. Weight-of-evidence approaches for assessing ecosystem in payment [J]. *Human and Ecological Risk Assessment* , 2002 , 8(6) : 1657 - 1673
- [98] 中国环境保护部. HJ 化学物质风险评估导则(征求意见稿) [S]. 北京: 环境保护部 , 2011  
Ministry of Environmental Protection of China. HJ. The Guidelines for Risk Assessment of Chemicals (a draft for discussing) [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of China , 2011 (in Chinese)
- [99] Brain R A , Sanderson H , Sibley P K , et al. Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* , 2006 , 64 : 128 - 135
- [100] Solomon K , Giesy J , Jones P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment [J]. *Crop Protection* , 2000 , 19 : 649 - 655
- [101] Carić H , Klobučar G , Štambuk A. Ecotoxicological risk assessment of antifouling emissions in a cruise ship port [J]. *Journal of Cleaner Production* , 2014. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.08.072 ◆