

# 海洋化学品污染事故的 应对措施

# 技术资料论文



## 导言

通过海洋运输的化学品数量逐年增加,因此国际社会越来越意识到需要制定安全而有效的应急计划来应对化学品泄漏事故。不过,化学品种类繁多,具有不同的物理属性,泄漏时具有不同的行为,对人类健康和海洋环境有不同的潜在影响,这意味着化学品泄漏的防备和应对措施要比油类泄漏复杂得多。

本文介绍了在应对化学品泄漏中涉及的问题,并讨论了危害范围、化学品在海上泄漏时的行为,另外还简要介绍了可以采取的备选应对措施方案。

# 什么是化学品?

"化学品"这一术语包含了人类已知的所有物质。不过,并非所有通过海洋运输的化学品都被视为危险物品,而只有归入"有害有毒物质"(HNS)的化学品才是危险物品。《有毒有害物质污染事故防备、反应与合作议定书(OPRC-HNS)》1对有害有毒物质的定义如下:"除油类以外的、如果进入海洋环境便可能对人类健康造成危害、对生物资源和海洋生物造成损害、对宜人环境造成破坏或对海洋的其它合法使用造成干扰的任何物质"。与特定化学品相关的危险由其固有的属性所决定,因此,HNS可能展现出以下五个特性中的一个或多个:可燃性、爆炸性、有毒性、腐蚀性或反应性。

HNS 公约<sup>2</sup> 提供了 HNS 的另一个定义,但与 OPRC-HNS 议定书中的定义大相径庭。根据该 公约,如果某种物质包括在表 1 中列出的国际海 事组织 (IMO) 公约和法规中的一个或多个列表中,



▲ 图 1: 化学品运输船。

则此物质就归入 HNS。列出的这些公约和法规旨在确保各类化学品的安全运输。除了列出不同类型的 HNS 外,其中还规定了 HNS 运输中涉及的不同船只的设计和建造标准以及关于化学品标贴、包装和装载的规则。放射性物质和传染性物质不包括在 HNS 公约中,也不在本文的讨论范围内。

OPRC-HNS 议定书针对防备和应对措施,而 HNS 公约则针对补救措施。两个 HNS 定义之间 的差别很大,因为其各自涉及的货物并未包括在

HNS 材料	公约和法规
散装运输油类	1973 年制定的《国际防止船舶造成污染公约》的 1978 议定书修订稿 (MARPOL73/78)的附件I的附录I
散装液体	《建造和装备载运散装危险化学品船舶的国际法规》(IBC 规则)第 17 章和 MARPOL 73/78 的附件 II 的附录 II
气体	《建造和装备载运散装液化气船舶的国际法规》(IGC 规则)第 19章
散装固体	《国际海运固体散装货物规则》(IMSBC 规则)第9部分;如果采用带包装形式,则还包括在IMDG 规则
带包装货物	《国际海运危险货物规则》(IMDG 规则)

<sup>▲</sup> 表 1: 提供 HNS 列表的 IMO 公约和法规示例(请参见 www.imo.org)。

<sup>1《</sup>有毒有害物质污染事故防备、应对和合作议定书》,2000 年 (请参见 www.imo.org)。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>《国际海上运载有害和有毒物质造成损害的责任和赔偿公约》, 1996 年。截至 2012 年 3 月,HNS 公约尚未生效(请参见 www.hnsconvention.org)。



▲ 图 2: 来自搁浅的集装箱货轮的漂浮泄漏油类和集装箱(图片由 SMIT 惠供)。

另一方中。例如,OPRC-HNS 议定书包括煤、水泥、各种金属矿石和谷类。丢失此类货物可能会因窒息而导致环境损害;就谷类来说,其分解还会造成局部生物需氧量高,并释放有毒气体硫化氢。相反,HNS 公约涵盖很多常见的易挥发矿物油蒸馏产物,如煤油和汽油,在某些情况下也包括低挥发性油类,所有这些都没有包含在 OPRC-HNS 议定书中,因为这些全部属于 OPRC 90 公约 3 的规定范围。2000 年 OPRC-HNS 议定书和HNS 公约都涉及到了植物油。油类泄漏的应对措施在本 ITOPF TIP 系列的其它文章中讨论,具体请参见封底。

### 有害有毒物质 (HNS) 的运输

全球各种行业对所用化学品之需求的增加导致海运化学品贸易的快速增长。2010年,国际海事组织(IMO)列出了通过海洋运输、最可能涉及 HNS 事故的 20种最主要的化学品(不包括原油、其液体产品和植物油)。此列表是在收集生产的化学品数量、最常运输的化学品和最常出现泄漏的化学品的数据(表2)的基础上得出的。

HNS 货物可能以两种方式海运: 散装(液体和固体)或带包装形式。如下所述,多种不同类型的船只可用于 HNS 运输:

- 散装货轮 批量运送固体状的未包装干货,如铁矿石、磷酸盐岩、煤炭、水泥和谷类。
- 化学品、零担或成品油轮 运送散装液体货物, 差异在于货舱分隔方式及所运送的化学品类型, 例如苯或苯乙烯(*图 1*)。
- **气体运输船** 运输高压和 / 或低温下的液化气,即液化天然气(主要是甲烷)(LNG) 和液化石油气(丙烷和丁烷)(LPG)。
- **货柜船**(*图 2*) 使用方便高效装卸货的联合运输集装箱运送带包装的货品。货柜船的大小



▲ 图 3: 海岸线上与一个集装箱捆绑在一起的标准罐箱。

通常以 TEU (20 英尺标准箱)表示,TEU 是船只可以运送的标准尺寸集装箱的数量。运输的一小部分集装箱是罐式集装箱或"罐箱",用于运输散装液体(图3)。

- 普通货船 运送小批量托运的松散货物, 例如,用集装架、条板箱、箱或圆桶装运。 就船只类型而言,这是全世界运输船只中最 大的一类。
- 滚装 (Ro-Ro) 船 运输装载松散货物、集装箱 或散装液体和固体的公路拖车或铁路货运车辆。

如果运送多种 HNS 的船只(例如货柜船、零担油轮或滚装船)出现事故,且单个集装箱、液罐或拖车遭损,则可能会由于各种货物彼此混合及与水混合而产生更为复杂的情况。具体而言,可能难以完成识别集装箱或拖车的具体内容和评估所构成的危害,并在某些情况下,危险货物舱单(图 4)和装载计划所提供的细节可能不足以充分评估某个潜在事件的严重性。

甚至相对较少量的 HNS 都可能会带来巨大的风险。例如,磷化铝 (AIP) 是一种广泛运输的熏蒸剂,与水反应会生成磷化氢  $(PH_3)$ ,这是一种有毒气体(图 5)。事故中还可能会涉及燃料舱燃料或其它油类泄漏(图 2 和 5),这可能会让应对措施变得更为复杂。如果 HNS对人类健康有害,则在海上或海岸采取应对措施可能无法进行或产生负面效果。

# 化学品在海洋环境中的属性

### 物理属性

在制定应对战略时,根据在释放到海洋环境中时表现的属性对物质进行分类(气体、液体或固体)是非常实用的工具。物质的最终归宿由挥发性、溶解性和密度属性决定,而这些又反过来决定物

技术资料论文 17

<sup>『《</sup>国际油污防备、应对和合作公约》(International Convention on Oil Pollution Preparedness, Response and Co-operation)。

等级	化学品	行为	主要危害
1	硫酸	下沉物 / 溶解物	腐蚀性/遇水的放热反应/烟雾
2	盐酸	下沉物 / 溶解物	腐蚀性/遇水的放热反应/烟雾
3	氢氧化钠/苛性钠	下沉物 / 溶解物	腐蚀性/遇水的放热反应
4	磷酸	下沉物 / 溶解物	腐蚀性/遇水的放热反应/烟雾
5	硝酸	下沉物 / 溶解物	腐蚀性/遇水的放热反应/烟雾
6	液化石油/天然气	气体(以液体形式运输)	可燃 / 爆炸性
7	氨	气体(以液体形式运输)	有毒
8	苯	漂浮物 / 蒸发物	可燃 / 爆炸性
9	二甲苯	漂浮物 / 蒸发物	可燃 / 爆炸性
10	苯酚	溶解物 / 蒸发物	有毒 / 可燃
11	苯乙烯	漂浮物 / 蒸发物	可燃 / 有毒 / 聚合
12	甲醇	漂浮物 / 溶解物	可燃 / 爆炸性
13	乙二醇	下沉物 / 溶解物	有毒
14	氯	气体(以液体形式运输)	有毒
15	丙酮	漂浮物 / 蒸发物 / 溶解物	可燃 / 爆炸性
16	硝酸铵	下沉物 / 溶解物	氧化剂 / 爆炸性
17	尿素	下沉物 / 溶解物	刺激性
18	甲苯	漂浮物 / 蒸发物	可燃 / 爆炸性
19	丙烯腈	漂浮物 / 蒸发物 / 溶解物	可燃 / 有毒 / 聚合
20	乙酸乙烯酯	漂浮物 / 蒸发物 / 溶解物	可燃 / 有毒 / 聚合

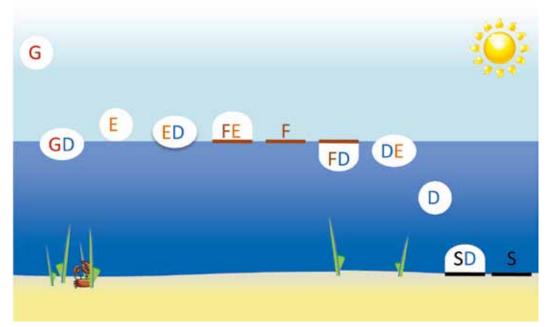
▲ 表 2: IMO 确定的在涉及 HNS 事故时最可能造成最高风险的 20 种主要化学品清单,不包括原油、液体蒸馏原油产品或植物油(来源: MEPC/OPRC-HNS/TG 10/5/4,请参见 www.imo.org)。

# DANGEROUS GOODS MANIFEST M/V BOXSHIP L1234567 (Inbound to Panama)

Shipper/Consignee	Pkg. No.	Shipping Description	Stowage Position	Gross Weight	Container	Port of Discharge	Shipment No.
Local Chemical Co.	25 Drums	ACROLEIN, class 6.1 UN1092, P.G. I (3), Marine Pollutant	030862	2500 <u>Kgs</u>	243917	NYNY	7654321
Manufacturing Co.	30 Tins	ADHESIVES (liquid), Class 3, UN1133, P.G. III Flammable Liquid	420190	19.22 <u>Kgs</u>	678345	NYNY	6453210
Manufacturing Co.	500 Bottles	DICHLOROMETHANE (liquid), Class 6.1, UN1593, P.G. III Toxic substance	420190	1000 Kgs	678345	NYNY	6465210



- ▲ 图 4: 危险货物清单示例,提供两个包含 HNS 的集 装箱的详细信息。
- ◆ 图 5: HNS 的存在可能会妨碍对油类泄漏采取的应对措施。这里裹有燃料油的不明瓶子分布在海岸线上,其中一些可能为磷化铝(见插图),这种物质与水接触会产生高毒性磷化氢气体。在这种情况下,制定了详细的风险评估计划,以确保海岸线清理人员的安全(插图由 United Phosphorous 惠供)。



▲ 图 6:标准欧洲行为分类的示意图。

质所带来的危险(毒性、可燃性、反应性、爆炸性、 腐蚀性等)。

标准欧洲行为分类 (SEBC) 系统根据物质在水中的主要行为将 HNS 分成 12 个组(图 6 和 表 3)。预示化学品在海上泄漏时的行为的主要属性如表 4 中所示。不过,必须明白,此系统仅根据其相对于泄漏应对措施的主要行为对化学品进行分类,化学品还可能会展现出其它特征。例如,苯根据其主要特征(蒸发)分类,但也会有一定程度的可溶性。在计划应对措施时,应该对物质行为的所有方面均加以考虑。

	属性组	属性
G	气体	立即蒸发
GD	气体 / 溶解物	立即蒸发、溶解
Е	蒸发物	快速蒸发
ED	蒸发物 / 溶解物	快速蒸发、溶解
FE	漂浮物 / 蒸发物	漂浮、蒸发
FED	漂浮物 / 蒸发物 / 溶解 物	漂浮、蒸发、溶 解
F	漂浮物	漂浮
FD	漂浮物 / 溶解物	漂浮、溶解
DE	溶解物 / 蒸发物	快速溶解、蒸发
D	溶解物	快速溶解
SD	下沉物 / 溶解物	下沉、溶解
S	下沉物	下沉

▲ 表 3: 标准欧洲化学品行为分类 (SEBC) 系统。

### 危险

根据联合国全球化学品统一分类和标签制度(Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals,GHS) $^4$ ,化学品根据其所带来的危险类型进行分类,并使用一致的标贴和安全数据表按统一的危险沟通信息进行描述。GHS 旨在确保关于化学品带来的实际危险和毒性的信息可在处理、运输和使用过程中用于加强对人类健康和环境的保护。GHS 内包括两组图标:一组是用作集装箱标贴和工作场所危险警告(图 7),第二组在危险品的运输过程中使用(图 8)。具体选择哪一组图标取决于目标受众,但二者不能同时使用。HNS 泄漏本身或HNS 与其它化学品、水或空气反应可能会产生由前七个图标描述的以下危险。





▲ 图 7: 用于 HNS 标签的 GHS 图标。从左到右: 可燃、 爆炸性、助燃、急性毒性、腐蚀性、有害/刺激性、 对环境有毒、致癌物/感光剂和压缩气体。这些图标 旨在取代国家和地区性的标签。

属性	说明
密度	密度 $\rho$ (物质 )= 质量 / 体积。说明物质漂浮或下沉的可能性(海水的平均密度: $\rho$ =1.025 g/cm³ )。 $\rho$ (苯 ) = 0.88 g/cm³,漂浮。 $\rho$ (固体磷酸 ) =1.864 g/cm³,下沉。
比重	比重 = ρ (物质)/ρ (水)是无量纲参数,即没有单位。在淡水中也称为相对密度。
溶解性	固体、液体或气体在某种液体(通常指淡水)中的溶解能力。在海水中: s(苯) = 0.07%, 微溶; s(磷酸)=100%, 易溶。
蒸汽压	说明物质将蒸发形成蒸汽的可能性。蒸汽压越高,物质就越容易蒸发(缓慢蒸发物 VP > 300 帕,快速蒸发物 VP > 3 干帕)。VP( 乙二醇 ) = 500 帕; VP( 乙醇 ) = 5 干帕; VP( 丙烷 ) = 2.2 兆帕。
蒸汽密度	气体或蒸汽与空气相比的相对重量,空气的比重为 1。如果气体的蒸汽密度小于 1,通常会在空气中上升。如果蒸汽密度大于 1,气体通常将在空气中下沉。此属性基于分子重量。空气的分子重量 = 29 个原子质量单位 (AMU)。氢气 = 2 AMU,因此蒸汽密度为 2/29 = 0.068,上升。己烷 = 84 AMU:蒸汽密度 = 84/29 = 2.9,下沉。
燃点	挥发材料的燃点是可以蒸发在空气中形成在接触火源时燃烧的混合气体的最低温度。燃点 $T(\overline{x}) = 79^{\circ}C$ ,燃点 $T(\overline{x}) = -11.1^{\circ}C$ 。
爆炸 下限 (LEL)	气体或蒸汽在空气中能够在有火源时燃烧的最低浓度(百分比)。空气中的浓度低于 LEL,没有足够的燃料可燃烧,空气燃料混合物"太稀薄"。也称为可燃下限 (LFL)。LEL(苯) =1.2% 除以空气体积 (12,000 ppm)。20℃ 时的 LEL(甲烷(CH₄)) = 5.1 %.
爆炸 上限 (UEL)	气体或蒸汽在空气中能够在有火源时燃烧的最高浓度(百分比)。高于 UEL 的浓度"太浓密"而不能燃烧,也称为可燃上限 (UFL)。UEL(苯)=7.8% 除以空气体积 (78,000 ppm)。
可燃区间	可燃下限和上限之间的浓度区间。
自燃温度	化学品在没有火源的情况下燃烧的最低温度。自燃 T( 苯 ) = 538℃。
沸点	沸点 T( 丙烷 )= -42℃,T( 氨 ) = -33℃,T( 硫酸 ) = 337℃。

▲ 表 4: 用于评估化学品的最终归属和行为的关键物理属性。

### 可燃件

可燃性是指材料发生自燃或有火源时燃烧的容易程度。液体的可燃性由其蒸汽压或燃点决定。可燃液体具有低沸点和低燃点的特点。其它可燃材料可能在与空气接触时发生自燃。HNS起火可能会释放热量、产生固体微粒和有毒气体(图9)。

### 爆炸性

具有爆炸性的物质是在特定环境条件下(例如加热、摩擦、碰撞或静电)变得不稳定而释放出存储的能量的化学品或化学品混合物。物质按照其对环境条件的敏感度、爆炸速度及其化学构成进行分类。此分类还包括烟火装置和弹药这样的材料。

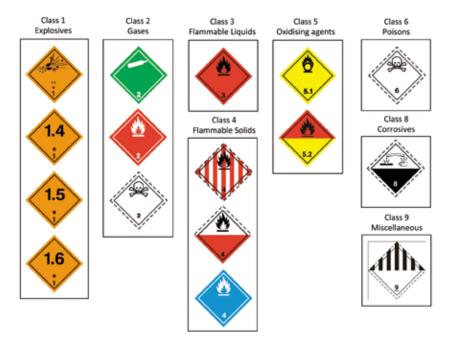
爆炸可能伴随冲击波、火焰和热量。具体来说,当释放的能量不能快速耗散,就会产生破坏。

BLEVE(沸腾液体膨胀蒸汽爆炸)是挥发性物质和环境条件结合产生爆炸性方面一个重要的例子;例如,对罐装的压缩液化气加热可能会由于内部的液体沸腾后产生的超压导致容器破裂。这样会随之产生瞬间能量释放,可能会形成足够大的可燃云团,从而发生急剧燃烧、火球或蒸汽云爆炸。

爆炸上限和爆炸下限(LEL 和 UEL)定义了空气中的气体或蒸汽在有火源时会起火的区间。

#### 助燃危险

本身不一定可燃,但可能通过提供氧气导致或促进其它材料燃烧的物质可能会存在助燃危险。硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 之类的强氧化剂与有机材料接触时反应尤为强烈。



▲ 图 8: 联合国用于 HNS 运输的图标。第 1 到 6 类及第 8 类属于全球化学品统一分类和标签制度 (GHS) 的一部分。 第 7 类材料(放射性 – 未显示)和第 9 类(其它)虽然在 IMDG 法规符号范围内,但并未包括在 GHS 中。

### 毒件

有毒化学品包括在少量吸入、吞咽或通过皮肤吸收时会导致死亡或受伤的化学品。毒性通常以特定浓度对人类健康和环境带来的风险程度加以衡量和分类。经常会提到急性和慢性浓度暴露限度。急性接触定义为单次接触有毒物质即可能会导致严重生物伤害或死亡,且接触时间通常不超过一天。慢性接触定义为长时间持续接触毒素,经常以月或年为单位计算,且可能会导致不可逆转的副作用。氯气就是一种高毒性气体。

### 腐蚀危险

腐蚀性化学品可能会毁坏或不可逆转地破坏与 之接触的其它表面或物质,包括活体组织(皮肤、 眼睛、肺)或诸如应急设备、其它货物或包装



▲ 图 9:标准滚装船的船头部分起火释放的热量导致集 装箱被压扁和变形。

等材料。此类物质包括硫酸 (H₂SO₄) 和氢氧化钠 (NaOH) 等等。

### 刺激性 / 有害性

此类化学品可能对健康有害,而具有刺激性属性的化学品可能会导致活的生物体(例如,眼睛、咽喉和/或肺部)的皮肤和粘膜出现炎症(皮炎)。

### 环境危险

可能会对一种或多种环境组成成分带来直接或迟发危险的化学品,弃置时需要特别加以注意。

### 反应性

化学品可能会与相邻材料、燃油、水或空气发 生各种各样的反应,包括腐蚀、分解、氧化/ 还原或聚合反应。务必知道物质的反应性,以 制定适当的应对措施,因为此类反应可能产生 热量和可燃或有毒气体。例如,铁可以与强 酸或碱金属发生反应而释放出氢气, 氢气在 空气中可形成具有爆炸性的氢气 - 空气混合气 体。有些化学品可能会在加热或加水的情况下 产生聚合反应。聚合反应通常伴随着体积的膨 胀和热量的释放(放热),可能会对存储材料 的容器造成破坏。聚合反应的产物还可能由于 与周围环境的相互作用而分解出二次产物。分 解产生的具体危险包括形成气体,如二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 和本身就有毒的硫化氢 (H<sub>2</sub>S), 而且可 能会导致氧含量降低,进入船只的货舱或其它 封闭空间时需要采取安全措施。美国国家海洋 与大气管理局 (NOAA) 应对和恢复办公室 5 提 供了可供下载的化学反应表软件 (CRW),可

技术资料论文 17

供使用者用于确定物质与空气、水和其它化学品的反应性。

危险评估

在对遗失特定货物带来的危险进行评定时,下面两份便于获取且简单易懂的指南确定了在评估事故的潜在严重性时重要的第一步工作: 73/78 防止船污公约 (MARPOL 73/78) 的附件 II 及 III 和GESAMP 危险性概述。

### 防止船污公约

防止船污公约是关于防止船舶污染的主要国际公约。防止船舶污染海洋公约的这两个附件与HNS 相关:

#### 附件Ⅱ

防止船舶污染海洋公约附件 II 包含关于在海上排放可能会导致环境污染的散装液体货物的规定。在此附件中,根据散装液体对人类健康、海洋资源和宜人环境带来的危险定义了四个类别。附件 II 的附录 II 包含按照以下所示的四个类别分组的各种物质的列表:

- X 类 被认为对海洋资源或人类健康造成重大 危险的液体物质,因此有理由被禁止排放到海 洋环境中;
- Y类 被认为对海洋资源或人类健康造成危险或有损宜人环境或海洋的其它用途的液体物质,因此应该限制排放到海洋环境中的质量和数量;
- Z 类 被认为对海洋资源或人类健康造成较小 危险的液体物质,因此有理由对排放到海洋环 境中的质量和数量实施较宽松的限制;
- OS 类 这些"其它物质"在 X、Y 和 Z 类之外, 被认为对海洋资源、人类健康、宜人环境或海 洋环境的其它用途没有影响。

#### 附件III

附件 III 讨论防止以带包装形式在海上运输的有害物质的污染的条款。按照这些规章规定,任何对环境有害的物质(称为海洋污染物)都必须清楚地加以标记并贴上"海洋污染物"标签,以将其与有害程度较低的货物区分开来(图 10)。

## GESAMP 的危险概述

海洋环境保护科学专家组 (GESAMP) 是成立于 1969 年的联合国咨询机构, 他们对 HNS 给人类

和海洋环境带来的危害进行了概括。该专家组由来自众多相关学科的专家组成。

GESAMP 已发布了《船舶运输物质的危险性评估》<sup>6</sup>,对最常运输的化学品通过船舶的经营性排放、意外泄漏或落水进入海洋环境而带来的危险进行了讨论。每种化学品的属性均相对于列出的任何化学品在海上泄漏时的一系列预定义效应进行了评估。此信息整理成危险性概述,根据以下类别确定每种物质的危险特征:

- a. 生物蓄积和生物降解;
- b. 水生毒性;
- c. 急性哺乳动物毒性;
- d. 刺激、腐蚀和长期健康影响;或
- e. 妨碍海洋的其它利用。

GESAMP 制作危险性剖析工作是一个持续的过程,将由 IMO<sup>7</sup> 保持对清单的更新。

# 人类健康顾虑

除了危险相关的影响(如爆炸的冲击波、烧伤或氧气耗竭)外,皮肤接触吸收、吸入或摄取也会导致对化学物质的接触。吸入是气体和微粒进入体内的主要途径。通过健康的皮肤或通过皮肤受到化学破坏的表面(例如灼伤或皮炎)也会发生吸收。摄取则出现在吞咽危险药剂时。

HNS 制造商和其它组织发布材料安全数据表 (MSDS),对与每种物质关联的具体危险进行总结。随着时间的推移,这些将被 UN GHS 的安全数据表 (SDS) 所取代。MSDS 和 SDS 基本遵循了相同的格式(图 11),提供表 5 中包含的信息。不过,应该注意,从可靠性和全面性而言,MSDS 当前提供信息的质量在不同提供者之间存在巨大差异,务必尽最大可能从制造商处获得事故中所涉特定货物的信息。预计到全面实施GHS 时,安全数据表将提供更为一致且可靠的信息。

### 暴露限度

化工业和专门的政府机构已经建立了暴露限度 来保护处理危险物质的工作人员。容许暴露 限度 (PEL) 是对某种物质在空气中的最大量



◆ 图 10:海洋污染物标志牌。 此标志牌并不与具体类型的 危险相关,供在运输任何海 洋污染物时使用。

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> http://response.restoration.noaa.gov

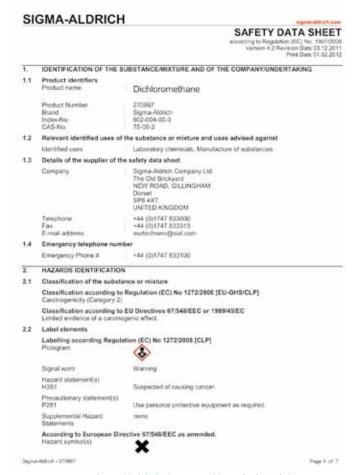
<sup>6</sup> www.gesamp.org/publications/publicationdisplaypages/rs64

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> www.imo.org/OurWork/Environment/PollutionPrevention

- 1. 物质识别
- 2. 危险识别
- 3. 构成 / 成份
- 4. 急救措施
- 5. 消防措施
- 6. 意外释放措施
- 7. 搬运、操作和存储
- 8. 接触控制 / 个人防护
- 9. 物理和化学属性
- 10. 稳定性和反应性
- 11. 毒理学信息
- 12. 生态学信息
- 13. 弃置考虑因素
- 14. 运输信息
- 15. 法规信息
- 16. 其它信息
- ▲ 表 5: MSDS 和 SDS 提供的信息。

或浓度的法定限度。PEL 使用时间加权平均 (TWA)接触量确立,通常为八小时(一个典型工作日)。这些限度基于阈限值 (TLV),阈限值反映了典型工作人员在不会导致严重的疾病或伤害风险的情况下可以在空气中接触的气体和蒸汽的量。这些限度旨在考虑危险物质的慢性接触,不可用于处理在泄漏之后的急性接触的情况。

如要处理即时影响,有时候还确立了短期暴露限度和最大限度。短期暴露时间限度是 15 分钟内的最大浓度,每天重复出现的次数不能超过四次。最大限度是任何时候都不能超过的极限,适用于刺激物和具有即时效应的其它材料。在这方面,立即危及生命和健康(Immediately Dangerous to Life or Health, IDLH)标准是最常用的最大限度,描述会立即对典型的成年男性的生命或健康带来危险的大气构成情况。IDLH 限度最初为了帮助进行关于呼吸器使用的决策而制定。在定义 IDLH 限度时考虑了两个因素:工作人员必须能够从危险环境中逃吸不过造成永久的健康损害或严重的眼部或呼吸道炎症或其它可能会妨碍逃生的情况。



▲ 图 11: 二氯甲的制造商 SDS 首页内容示例。

行业和政府机构(例如美国国家环境保护局<sup>8</sup>) 将继续制定更为具体的应对潜在空气传播物质 释放的指导原则。

ERPG(紧急应对计划指南)是单次接触危险物质的空气浓度指南,旨在作为评估事故预防和应急计划是否充分的工具使用。ERPG由美国工业卫生协会(AIHA)<sup>9</sup>的 ERPG委员会制定。

AEGL(急性接触指导浓度)旨在描述与空气传播化学品终生一遇或罕见发生的接触对人体造成的风险。AEGL是世界各地公共和私有部门合作的产物。美国国家危险物质急性接触指导浓度制定咨询委员会(AEGL委员会)<sup>10</sup>参加了这些指导原则的制定工作,以有助于处理涉及泄漏或其它灾难性接触的紧急情况。

TEEL(暂时紧急暴露限度)是表示危险物质对普通大众造成之不利健康影响程度的担忧等级。TEEL 由美国能源部 <sup>11</sup> 定义,供在ERPG 或 AEGL 不可用时使用。

<sup>8</sup> www.epa.gov/osweroe1/docs/chem/tech.pdf

<sup>9</sup> www.aiha.org

# 对海洋资源的影响

一种或多种化学品对海洋环境的影响取决于一系列因素。最重要的是丢失的化学品或混合产物的毒性。影响的程度还取决决定的数量,在水体中的浓度,生物区接触或浓度的时长,以及生物体对特定化学品的敏感度。不仅不同的水生物种的设品对物质不同的耐受性,而且给定物种的及为地域的不同的耐受性,所处的不同而变化。主要气候强的影响。在对泄漏产生的后果有很强的影响相对较近会对泄漏产生的后果有很强的影响的区域和逐渐减小。另一方流或原陷着与泄漏流水道中,物质流会快速的区域会快速扩大。

在开放的海域中,潮水涨落、洋流和湍流扩散通常会导致污染物快速稀释。不过,即便浓度低于会导致死亡的水平,亚致死浓度仍然会带来其它影响。因化学原因诱发的压力可能会削弱生物繁殖、生长、进食或执行其它正常功能的整体能力。此外,务必注意化学品(即便处在亚致死浓度)可能中断对海洋的合理使用,比如导致鱼类感染或海滩关闭等。

有些物质在泄漏到海洋中后会长期存在于海洋环境中,包括水银和其它重金属元素及一些不容易分解的有机合成物,如杀虫剂等。活生物体吸收此类物质会导致产生"生物聚积"。生物聚积是指持久性物质在生物体内(尤其指在特定组织内)的积聚速度超过新陈代谢分解或排泄的消减速度。过滤海水寻找食物的海洋固着生物(如牡蛎和蚌类等双壳纲动物)尤其容易受此类接触的影响。"生物放大"也可能出现在食物链上,即生物聚积物质的浓度从被捕食者到捕食者顺序增加。因此,通常会在位于食物链顶部的捕食者的身体组织内发现最高的物质浓度,例如从浮游生物的微量到鱼类体内更高的浓度,以及最终导致在人类体内发现巨大的积存量。

# HNS 事故的应对计划

涉及 HNS 的泄漏对人类健康的潜在影响非常大, 因此应对措施的有效组织和计划至关重要。应该 清楚定义应急团队的每个成员的角色,并确定各 自的职责和能力。应该在应急计划中详细说明培

10 www.epa.gov/opptintr/aegl

训和训练要求并加以实施,从而为应对人员提供 安全完成其工作所必要的技能。

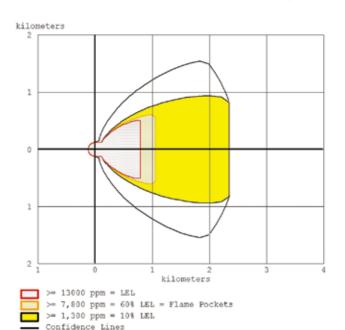
### 风险评估

无论涉及什么物质、事故的环境如何及所处何处, 在应对涉及 HNS 的事故时,首先要采取的步骤 都非常相似。对于化学品事故,在未对情况进行 全面评估(以健康和安全方面为重点)之前,切 不可现场采取应对措施。务必确定涉及的所有化 学品,注意其运输方式(散装、集装箱、托盘货物、 桶装运货物等)以及泄漏或排放的性质(如化学 品漏出、带包装危险货物丢失)。

必须快速评估起火和爆炸的风险以及健康风险和对毗邻区域的风险;来自国际海运危险货物规则紧急情况应对指导原则(ERG)、具体MSDS、国际化学品安全卡(ICSC)<sup>12</sup> 和化学信息数据库(例如 NOAA 的 CAMEO<sup>13</sup>)等渠道的信息能提供帮助。根据化学品的物理属性以及环境条件(如气温和水温、水流及盛行风强度和方向),可以对化学品的可能最终归属和行为作出相对简单的初步估计。只有确定了这些危险及任何进一步泄漏的风险之后,初步风险评估才算完成,才可考虑相应的应对战略。

### 建模

目前有很多不同的计算机模型,其中一些提供对化学品的可能传播情况进行二维预测的能力(图 12 和图 13),例如在水面上的传播,而其它模型则考虑在空中和水体中的三维消散。不过,计算机模型有一系列局限,包括开发模型的算法和源代码时采用的一般假设,而且

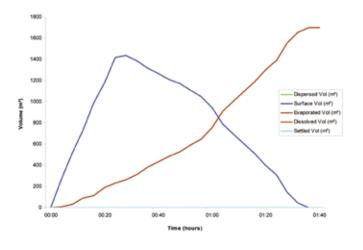


▲图 12: ALOHA 模型输出 (NOAA) 示例,显示环己 烷相对于与源位置距离的各种严重程度(爆炸性)。 ALOHA = 危险环境区域定位。

<sup>11</sup> www.hss.doe.gov

<sup>12</sup> www.ilo.org/icsc

<sup>13</sup> 计算机辅助应急作业管理



▲ 图 13: 沉船释放的有限体积的环己烷 (C₀H₁₂) 的长期行为模型示例。图中显示环己烷将上浮到水面,并稳定地蒸发到大气中。在开始释放后 20 小时,水面漂浮层将达到最大面积。由于环己烷不溶于水,且密度为 0.78 g/cm³,溶解并沉淀(即沉入海床)的量及消散的量为微不足道或零(来源:Chemsys —英国国家化学品应急中心 (NCEC),http://the-ncec.com)。

鲜有模型参照实际泄漏情况进行了验证。此外,在查看模型输出时,输入数据的可靠性,操作员的受培训情况,以及解读的技术都需要加以考虑。不过,这些模型提供了实用的应急规划工具,并可在一定程度上帮助实施应对措施操作,尤其在与实时监视结合的情况下更是如此(特别在 HNS 为无色透明时)。

监视

监视是化学品泄漏的应对措施中非常重要的一部分,对于气体和快速蒸发的物质,这可能是唯一的应对形式。在应对阶段,可以进行两种形式的监视,空气扩散监视和监视化学品在水中的散布

情况(在水面、水体中或海底)。进行监视有多个目的:

- 确定泄漏的具体化学品;
- 检测是否存在特定物质;
- 测量物质的浓度;
- 建立安全边界; 以及
- 验证模型。

### 空气监视

可以使用实时监视来评估中毒、起火和爆炸的 危险,以帮助确定安全工作区或可能的撤离区, 及协助作出关于适当个人防护设备 (PPE) 级别

检测工具	检测方法	优点	缺点
化学品检测 试纸	接触 HNS 时根据 HNS 的类型变色。	最简单、最经济的方法 之一。	缺乏专一性,容易导致假 阳性读数。
比色管(如 Draeger 管 和 RAE 管)	将气体样本吸入到特定的试剂 管中,以读取浓度。有 160 种 针对特定物质的试剂管可用于 辨别不同的 HNS。	用于检测和辨别 HNS 的 简单而价廉的方法。	对于每种 HNS 必须使用不同的比色管。需要知道可能出现的 HNS 来防止错误否定的情况。一次性使用。
光电离检测 器 (PID)	用紫外光对可疑气体进行电离,即用特定频谱范围的紫外光电 离特定 HNS 中分子。离子检 测器将记录电离的分子。	高度灵敏。相对价廉。 可以瞬间得到读数,可 以连续操作。	用户必须准确地知道所检 查的气体或蒸汽的特征。
离子迁移光 谱 (IMS)	辐射发射体对气态样本进行电 离,并与清洁空气样本进行比 较。如果根据预先确定的参数 确定了某种 HNS,将会发出 警报。	对污染物的灵敏度较低, 因为它依赖于清洁空气 样本进行校准。瞬间获 得读数。有很多商用型 号可用。	相对较贵。通常限于军队或工业使用。
红外光谱	使用中红外线(频率范围 4000 cm <sup>-1</sup> 到 200 cm <sup>-1</sup> ) 激发 气态分子。每种气体具有独特 的红外指纹图谱。检测到后会 发出警报。	选择性非常高的技术。 有各种检测器类型可用 – 手持或遥控独立设备。	相对较贵。

▲ 表 6: 可用于进行实时监视的各类 HNS 检测器的优缺点。

技术资料论文 17 11

的决策。例如,可以使用化学品电池测氧计进行监视,以检查是否存在氧气不足的环境,如果发现空气中含氧量低于 19.5%,则应该佩戴自给式呼吸器 (SCBA)。

各种精度的设备可供用于监视 HNS(表 6)。 在选择设备时要考虑的关键因素之一是,能够 多快获得结果。为取得最佳效果,需要"实时" 获取信息。另一个重要的考虑因素是,监视设 备是否为自主设备并可以摇控部署。如果需要 人为干预,例如手持设备(图 14),则显然 操作员必须使用适当的个人防护设备以实现正 确的保护。另外,还有必要认识到,所有设备 在使用前都需要对相关人员进行培训,而且有 些设计将需要校准。

### 水域监视

一些分析技术可能有助于确定 HNS 在水体中的浓度。一些有机物质可以使用便携式气相色谱 (GC)、与气相色谱连接的质谱分析 (便携式GCMS)、滴定法或紫外线 (UV)/ 红外线 (IR)光谱法等方法进行监视。基于传感器的探测器可用于测量无机参数,如生物需氧量 (BOD)、浊度、传导性、pH值、铵离子、溴化物、氯和铜,而试纸之类的简单方法可以用于测试酸碱度。在其它情况中,通过海洋生物漂白或死亡之类的生物影响可以跟踪污染物的扩散情况。沉淀的化学品监视更为困难一些,但通过使用声纳、安装在遥控设备上的水下摄像头或一系列加重的吸附物,可以确定污染物在海底的分布图。

## 个人防护设备 (PPE)

在初步风险评估之后,通常将调动一支评估团队 对事故附近区域进行调查,以评估情况和确定是 否可以在船舶上采取任何缓解措施。显然,评估 团队和抢险人员应该配备正确的个人防护设备。



▲ 图 14. 危险区域外手持三氢化磷气体监视器演示。

个人防护设备是指保护人员免受化学品危险属性 伤害所需的服装和呼吸设备。个人防护设备的 选择应针对与泄漏化学品关联的危险特性。不 过,没有一种材料可用于防护所有化学品,因为 材料作为屏障的效力取决于材料接触化学品的时 长、化学品的浓度及外界温度。如果未确定所泄漏的化学品成分,抢险人员应假设是最糟糕的情况,配备最高级别的防护措施。随着所获信息的增加,可以根据情况决定是否适合降低个人防护设备级别。除了个人防护设备材料对泄漏的化学品的耐受性之外,在选择适当个人防护设备时需要考虑的其它因素包括:所需的呼吸保护的级别、个人防护设备材料的耐用性及个人防护设备在热应力下的反应,以及抢险人员承担具体工作任务的能力。

包括美国职业安全与卫生管理局 (OSHA)<sup>14</sup> 在内的一系列政府机构根据能提供的保护级别将个人防护设备分为了四类(A级、B级、C级和D级)。大多数应急组织都认可这四个级别。A级提供最高的保护(图15),而D级保护可以视为工作制服,只有在确定人员不会接触有害级别的HNS时才可穿戴。表7显示了从A级到D级的个人防护设备的组成物品,不过每个级别都可能包括安全帽和安全眼镜等其它物品。抢险人员务必接受全面的个人防护设备使用培训,以最大限度降低由于使用个人防护设备本身或在错误的情况下使用这些防护设备而导致伤害的风险。

# HNS 泄漏应对措施备选方案

泄漏情况的应对措施应该与泄漏到海洋中之特定化学品的数量所构成的威胁以及所带来的危害成比例。产品的数量和密封度将影响应对措施;例如,化学品运输船整罐酸液释放的破牙,仍如,化学品运输船整罐酸液释放破裂,则是装箱受损(一些酸液瓶被破裂)如生得多,严重得多。另外,低 pH 值)每性会大许多,而且必须考虑与可能接触到的有人的其情况下,抢险人员都必须穿戴适当的个人防护设备,而且携带的应急与监视设备必须具备适当设计,适合带入危险空气中使用,例如配有合适的空气过滤设备或防火花发动机。

下文简要总结了针对不同化学品组的可用应对技术。

## 气体和蒸汽

气体或液体 HNS 的蒸气的释放可能会生成有毒或与空气混合产生爆炸性的蒸汽云。因此,这可

<sup>14</sup> www.osha.gov

个人防护设备 (PPE)	A 级	B 级	C 级	D 级
自给式呼吸器 (SCBA)	х	х		
全面罩或半面罩式呼吸防护器			X	
全封闭防化服 (TECPS)	х			
带头罩的化学防护服		х	x	
化学品防护外层手套	х	х	X	
化学品防护外内层手套	X	X	X	
化学品防护靴	X	х		
一次性防护服	х			
连体工装				X

#### ▲表7:根据US OSHA每个级别的保护所需的设备项目。

能会对事故船舶船员、抢险人员和附近的人口密 集区造成潜在的健康和安全影响。当此类事故发 生在人口密集区附近时,当地消防部门通常在应 对过程中承担指挥的角色。

为了计划应对措施,务必知道气体或蒸发物的行为方式及危险云团可能的轨道。空气传播污染物的计算机建模可能有助于预测物质流在扩散过程中的运动、传播和最终归属。然后可以根据需要设置安全区,并适当地知会公众。

让事故船舶驶离不失为一种备选方案,以便让有毒、有腐蚀性或可燃的蒸汽远离居民区。如果无法这样做,则政府部门可能需要告知公众留在室内并关闭门窗,甚至在严重的情况下,可能会发布命令要求从受威胁位置疏散。疏散也有相关的风险,例如会造成恐慌等,特别是大型人口密集区情况尤甚,必须将这些与人群保留在原地的潜在后果加以对比。

抢险人员可能可以使用"冲散"蒸汽云,或者尝试使用水雾或泡沫阻止或使其转向之类的应对技术;不过,他们应该小心可能与水发生的反应,并将风险与可能的后果进行权衡。还应该考虑在出现大量注水时产生大量受污染水流的后果和事故船舶的平稳性。这些方法可用于各种水溶性气体,如氨气和二氧化硫。可以通过使用水雾和泡沫冷却热表面和抑制火星及火焰(图 16)来降低非水溶性气体的起火和爆炸风险。

在开放环境中,有毒蒸汽通常将由于自然空气流 动和湍流而消散。唯一可行的应对措施往往会是 监视云团及其消散情况。

#### 溶解物

海上运输的大部分化学品都是可溶解物质。落入海中的溶解化学品将形成一股"羽状物",并且随着这股羽状物离开源位置,其体积将不断增大,



▲ 图 15: 配备 A 级个人防护设备的抢险人员。



▲ 图 16: 使用消防船应对 HNS 泄漏的模拟演习(图片来源未知)。

技术资料论文 17 13



▲ 图 17: 从事故船舶涌出的磷酸岩物质流。

浓度会不断降低(图 17)。很多溶解物不可见,而且会很快消散,这意味着监视水体中的浓度并非易事。不过,计算机模型可以提供有用的提示,表明物质可能的分布情况和最终归属,并能够预测对海洋环境和其它资源(如渔业、进水口和休闲区域)的潜在危害。为验证计算机生成的预测,需要在预计的高浓度区进行监视。

围堵和回收溶解化学品的能力将极为有限。运用手段来加快自然消散和稀释的过程可能是应对此类化学品泄漏的唯一方式。从理论上来说,有些溶解的化学品流可以通过使用其它化学品来中和、絮凝、氧化或减少。在陆地上和封闭水体中,在获得相关部门批准的情况下,如果使用得当,中和剂可以成为非常有效的工具。絮凝剂、胶凝剂、活性炭、络合剂(将污染物捕捉到其分子结构中的化学品)和离子交换剂等可以用于处理水中的化学品的产品应该具有以下属性:

- 无毒:
- 中和过程和副产品必须无毒;
- 生物需氧量 (BOD) 低;
- 适合经过培训的人员安全地使用;
- 方便搬运、操作和存储; 以及
- 容易获得, 价格合理。

不过,在开放的海域,泄漏和响应之间的时间延迟以及涉及到的庞大水量都不可避免地意味着化学处理方式难具可操作性,或者不能带来任何好处,通常不建议采用这种方式。

### 漂浮物

漂浮的化学品可能是高粘性或低粘性液体,甚至可能是固体。如果泄漏化学品的蒸汽压高,则可能会快速蒸发,在漂浮层上形成蒸汽云。很多漂浮物将快速在水面上散布开形成漂

浮层;这与油类非常类似。不过,与油类不同,它们可能在水面上不甚明显。对于涉及到相对持久的漂浮化学品的泄漏,在某些情况下可能可以使用空中监测(SLAR、IR 和 UV)甚至卫星图之类的技术探测和监视漂浮材料,不过使用此类技术处理 HNS 泄漏的实际经验非常有限。

在某些情况下,可以部署吸附材料来收集和集 中泄漏的 HNS。应该对将泄漏的化学品吸收 到材料的结构中的吸收物与化学品包裹在表面 的吸附物加以区分,这一点非常重要。吸收物 密封泄漏化学品, 防止其释放并降低挥发性。 相反, 吸附物的使用可能会随着伴随物以蒸汽 释放的速率增加,而导致泄漏化学品的表面区 域扩大。而且,由于材料从水中回收,吸附物 保留所回收化学品的能力可能会比较差。尽管 吸附物在陆地泄漏事故中广泛使用,但在海洋 环境中部署和回收的效果相对较差一些。优先 使用吸附浮木档栅或吸附垫,尽量少用疏松粉 末或纤维,因为经常难以对后者进行回收。吸 附物产品的主要缺点是,价格可能较高,产生 大量不便运输的污染材料,而且必须遵照当地 法规进行弃置。

在某些情况下,可能可以烧掉漂浮的化学品,但必须充分考虑是否会形成对抢险人员健康和 安全造成影响的有毒烟气及火势和烟雾的失控 情况。

### 下沉物

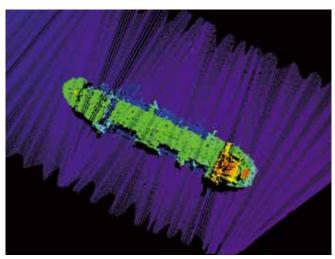
化学品下沉物可能会污染海底,有时候会长期存在于沉积物中。因此,针对化学品下沉物的应对措施可能需要考虑化学品及任何受到重度污染的沉积物的回收。在较浅的水域,可能可以使用机械式挖泥船和抽吸装置回收下沉的物质。另外,对于回收的化学品及受污染沉积物的处理和弃置

也需要特别小心。

### 沉船

保留在沉船(*图 18*)中的 HNS 货物可能存在与其未来释放相关的潜在风险及引发的担忧,包括突然释放,灾难导致的释放或长时间持续释放。在这种情况下,抢险人员通常考虑以下三个主要方法,并应该通过风险评估确定遵循其中的哪个方法:

- 被动释放,通过排放口和/或在船体长期腐蚀之后释放。当风险评估表明释放不可能会对环境造成重大破坏或没有其它可行选项时,就采用此方法。
- **有控制的释放**,这是对溶解物之类的物质通常 考虑的方法,此类物质如果相对缓慢地释放到 水体中可能会造成局部影响,但不可能会导致 大面积的破坏(不过突然释放可能会令人担 忧)。
- **货物搬移**,对于在对邻近区域的人类健康、环境和经济活动的潜在危害方面最令人担忧的物质,需考虑采用此方法。



▲ 图 18: 一艘沉没的化学品运输船的声纳图像(图片由 NOAA 惠供)。

# 要点

- 如果一个化学品具有可燃性、爆炸性、助燃性、腐蚀性、刺激性或环境危害性,则 其会被视为有害有毒物质 (HNS)。
- HNS 的物理属性控制其落入海中时的行为,并决定该物质是成为气体、蒸发、溶解 还是沉淀。
- HNS 对海洋环境的影响取决于其毒性、接触情况及海洋生物对所涉及化学品敏感度。
- 务必对会释放热量或产生有毒产物的潜在化学反应加以预见,包括特定 HNS 与水的 反应、与空气的反应及泄漏多种化学品时化学品相互之间的反应。
- GESAMP 已评估了对人类健康和海洋环境存在的危害,而人体接触限度则表达为 IDLH、ERPG、AEGL 和 TEEL,以帮助安全地对 HNS 事故实行应对措施。安全数 据表提供了相关的数据。
- 在对 HNS 事故采取应对措施之前,务必基于 HNS 污染物级别的建模和监视进行风 险评估。
- 应对措施方案很大程度上取决于所涉及物质是气体、蒸发物、溶解物还是下沉物。 对于气体和快速蒸发或溶解的物质,监视可能是唯一的应对形式,而对于漂浮物和 下沉物,则或许能够进行回收。
- 有四个得到广泛认可的个人防护设备级别,A级、B级、C级和D级,其中A级提供最高级别的保护。应该选择与危险程度相应的个人防护设备,不过如果需要高级别保护,在确定工作时长时,对环境条件加以考虑至关重要。

技术资料论文 17 15



国际油轮船东污染组织 (ITOPF)是一个非营利组织,旨在代表世界各地的船东及其保险公司促进对油类、化学品和其它危险物质的海洋泄漏采取有效的应对措施。提供的技术服务包括紧急事故抢险、清理技术咨询、污染危险评估、协助进行泄漏应对措施规划和提供培训。ITOPF 为您提供全面的海洋油类污染信息,借鉴 ITOPF 技术人员的丰富经验编写了一系列论文,本文是其中之一。本文中的信息可以在事先获得 ITOPF 明确许可的情况下进行复制。有关进一步的信息,请联系:



#### **ITOPF LTD**

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

电话: +44 (0)20 7566 6999 电子邮件: central@itopf.org 传真: +44 (0)20 7566 6950 网站: www.itopf.org

24 小时热线: +44 (0)20 7566 6998