

美国环境监测一百年历史回顾及其借鉴(续三)

王炳华, 赵明

(航天机电集团公司第三研究院环境监测站, 北京 100074)

中图分类号: X-1(712)

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2001)03-0010-05

The Review of USA Environmental Monitoring in One Century and It's Reference to Us (Continuation)

WANG Bing-hua, ZHAO Ming

(The Environmental Monitoring Center, The Third Research Academy,
China AeroSpace Machinery and Electronics Corporation, Beijing 100074, China)

4.2 水质监测

4.2.1 背景

4.2.1.1 水质污染的形势^[18]

70年代是美国水质污染最严重的时期。水体中各项主要污染物浓度居高不下。70年代初美国有30多万家工厂,每年排放废水38亿t以上,这些废水大多数未经充分处理或根本未处理。1977年全美246个排水流域中,95%的水体受污染。连北方的五大湖水系也难逃厄运。

4.2.1.2 措施

(1)立法:1972年,美国通过了著名的“联邦水污染控制修正法”(即“水法”),使美国水污染控制进入了一个新的历史时期。“水法”确立了“全国水体污染物排放消除制度”(NPDSE),并以法律的形式规定了持证排放、达标排放的“许可证”制度。1972年~1976年,第一次发放了“许可证”,以控制BOD、TSS、pH、油脂这4个常规项目和几个综合性指标为主要目标;规定向水体排放的点源,应在1974年12月1日以前获取“许可证”。

在第一次“许可证”颁发的基础上,1977年,美国又推出“净水法”(CWA PL 95-217)。“净水法”规定1977年7月1日以前城市污水系统实施二级处理技术,工业废水实施最佳实用处理技术(BPT)。同时“净水法”还提出了重点控制的65种毒性污染物,后又增至129种。这为高层次、高深度的水污染控制和监测提出了新的任务,指明了新

的方向。

(2)强化环境管理: EPA自1970年成立后,依法对“水法”的实施、“许可证制度”的落实情况进行监督,利用法律和行政的手段,有力的保证了水质污染控制工作的顺利开展。

(3)加大资金投入^[19]: 1972年~1982年,建设城市污水处理设施,投资达562亿美元,工业废水处理设施投资估计也与562亿美元相差不多。

(4)技术保障工作: 70年代废水二级处理技术已非常成熟,废水处理工程的设计已标准化、规范化,废水处理研究的重点也已转移到探索、开发废水深度(三级)处理的新方法、新技术上。在加强废水处理技术应用与研究的同时,继续加强水质监测工作,积极引进新技术,开发新的标准方法,创建新的实验室和新的监测系统,提高监测能力和工作质量,保证监测与法规和治理同步发展。

(5)寻求解决措施和途径: 围绕70年代提出“以预防为主”的新方针,重点开展“污染源源头控制”、“零排放”和“废弃物的回收与资源化”等重要课题的研究,以寻求解决水污染的根本措施和最佳途径。

4.2.1.3 治理效果^[20]

经过10年的努力,到70年代后期,水污染恶

收稿日期: 2001-03-07

第一作者简介: 王炳华(1946-),男,山东人,研究员,硕士,已发表论文近20篇。

化的势头基本得到控制。1977年,美国有50%的城镇的废水达到了二级处理标准,污水中BOD、TSS的总量基本得到控制;在工业废水排放领域,有81%的主要污染物达到了BPT标准的排放要求;水体富营养化问题基本得到控制。

4.2.2 水质监测的进展和特点

70年代,是美国水质监测向发达(高级)阶段全方位过渡的重要时期。其概况和特点如下。

4.2.2.1 向法规化、标准化、规范化全面过渡

60年代的水质监测领域,《标准检验法》仍占统治地位。AOAC系列、ASTM系列虽然也有一席之地,但从方法系列的广泛性、专业性、综合性和实用性等几方面看,在水质监测领域它们与《标准检验法》的地位仍然是无法相比的。

进入70年代,《标准检验法》又相继推出了1971年的第13版和1976年的第14版。但这些版本也一直未纳入联邦法规。《标准检验法》第14版,取消了已延续半个世纪的划分天然水、污水、工业废水、受污染水体、污泥和底泥等六大类和按此制订不同系列分析方法的编制法。同时对《标准检验法》第13版的编排方式作了彻底改革,对其结构进行了大调整,对各套分析方法予以合并,使一种水体,只有一套分析方法。这种做法使《标准检验法》更加简明,更容易操作。

《标准检验法》第14版共有10章。其目录如下:

第100章 总论;第200章 物理检验;第300章 金属的测定;第400章 非金属无机物的测定;第500章 有机物的测定;第600章 试验室自动化分析;第700章 水和废水的放射性检验;第800章 水生物的生物测定方法;第900章 水的微生物学检验;第1000章 水的生物学检验。

其具体项目与第13版相比总体上没有太大的差别,甚至与1980年的第15版相比总体上也没有太大的变化。国内已出版了《标准检验法》第13版^[21]和第15版^[22]的中文译本,查阅极其方便。

EPA自1970年成立以来的10年间,在环境监测领域逐步发挥它的指导作用。70年代,“水法”、“净水法”和“安全饮用水法”一个接一个颁发,根据国会的要求,EPA开发、研制与其配套的标准分析方法系列。它们是:《废水中污染物的分析方法》^[23](即EPA 100~EPA 400系列的前身),《废水中有机污染物的分析方法》^[24](即EPA 600系列的前身),《饮用水中四种三卤甲烷的分析方

法》^[25](即EPA 500系列的前身)。这些标准方法系列颁发后,随即便纳入了联邦法规(40 CFR Part 136),成为“水法”、“净水法”和“安全饮用水法”这些法规的技术支持文件。EPA 100~EPA 600系列是EPA的第一部系统的标准方法系列,也是环境监测领域第一部纳入联邦法规的系统的标准方法系列。它的推出标志着美国水质监测逐步向法规化、标准化、规范化过渡。

4.2.2.2 水质监测逐步向以EPA方法系列为主导的方向过渡

1972年的“水法”,提出了对废水中毒性污染物的控制,特别是1977年的“净水法”,进一步强化了对废水中那些含量很低(一般在微量级、痕量级、甚至在超痕量级水平),但毒性大、特别是具有“三致”毒性的污染物的控制,并规定了对废水排放实行“许可证制度”,从而给水质监测提出了新的任务。为贯彻“水法”、“净水法”和实施“许可证”制度,要求水质监测必须向更深的层次发展,即重点向有毒污染物、特别是有毒有机物监测的方向发展。在这种形势下,《标准检验法》的局限性被充分暴露出来。《标准检验法》的特点是:①长期以来,它以常规项目、金属、细菌学和生物检验等项目为主。②这些项目在废水中一般含量较高,且用化学法、分光光度法和普通的生物法可完成大部分测定工作。③它在一般实验室中具有可操作性。④它能广泛适用于各类水体的监测。在水质实验室中,多年来形成了一整套与其配套的分析测定系统。但到了70年代,它的这些特点,已经远远满足不了形势的要求。“净水法”的颁发,使一长串的有毒有害有机污染物提到了水质监测的日程,这些工作大大超出了《标准检验法》第13版、第14版的范围和一般水质实验室的能力(主要指仪器、设备)。这就使人们对《标准检验法》的权威性产生了质疑,它在水质监测工作中的统治地位发生了动摇。而EPA 600系列正是在这种形势下,为执行“水法”、“净水法”,测定这两个法规所规定的一长串有毒污染物而开发和推出的。随着EPA 600系列的推出,《标准检验法》的主导地位逐步在丧失。特别是在有毒有机物的测定领域中,《标准检验法》是无能为力的,而是EPA 600系列一统天下。

70年代,随着EPA 100~EPA 600系列的陆续推出和完善,它在水质监测领域开始产生影响,且越来越大。《标准检验法》的“垄断性”受到了强

烈的挑战,应用范围也在逐步减小。因此可以说70年代是《标准检验法》与EPA 100~EPA 600系列的并行、竞争时期,且在水质监测许多领域,是前者被后者逐步替代的时期。

为了全面了解这一时期的概况,在此把70年代EPA 100~EPA 600系列产生的背景、特点以及它们与《标准检验法》系列在水质监测领域竞争中所处的地位作一简要概述。

1972年美国通过了“水污染控制法”(水法),1973年EPA推出了《废水中污染物的分析方法》,并于同年纳入联邦法规40 CFR Part136。这就是EPA 100~EPA 400系列的原型。1976年12月1日,EPA又推出了《废水中有害有机污染物的分析方法》,即EPA 600系列的原型,该方法含三大类共30个化合物(主要有五氯酚、联苯胺、农药等)。1977年美国国会批准了“净水法”(PL95-217),并陆续提出了114个有毒有机物,国会要求EPA制定与其配套的分析测试方法指南。辛辛那提环境中心实验室和佐治亚的Athens环境研究实验室在1976年开发的《废水中有害有机污染物的分析方法》的基础上作了大量的增补、修订工作,以适应“净水法”的要求,并于1979年推出修订版的第2版,1979年12月18日纳入联邦法规,这就是EPA 600系列。而EPA 100~EPA 400系列原型,经过1975年和1979年的两次修订,也于1979年12月18日与EPA 600系列一起纳入联邦法规。其中废水中各类有毒有机物的分析测定方法是EPA 600系列;水与废水中金属的分析测定方法是EPA 200系列;物理项目检验方法是EPA 100系列;非金属项目检验方法是EPA 300系列;总量有机物测定方法是EPA 400系列。

1974年美国颁发“安全饮用水法”(SDWA),并要求对漂白粉的副产物——三卤甲烷予以控制。1979年EPA制定了测定三卤甲烷的4个标准分析方法,奠定了EPA 500系列的基础。因为它在70年代水质监测领域中影响较小,因此把它放到80年代,进行评论。

美国EPA 600系列,在中国早已为许多从事环境监测的技术人员所熟知;EPA 500系列,近十年来也逐步被了解。但EPA 100~EPA 400系列,时至今日中国的许多同行对其仍然很陌生。因此有必要在此作一简单介绍与评论。

只要把EPA 100~EPA 400系列与《标准检验

法》的200章~500章加以对比,就会发现它们之间存在很好的对应关系。从测定项目、测定原理、样品的采集与保存、前处理技术、分析测定技术、方法适应范围、方法性能、QC程序、实验条件、仪器、设施等几个主要方面加以比较,就会看到,除了200系列与300章差别大外,其他的三大系列基本上是等同的。由于70年代的“水法”、“净水法”对水质的物理项目、非金属无机物、有机物综合指标没提出新的要求,因此这些分析方法系列也变化不大。而且EPA 100、EPA 300、EPA 400系列在制订时主要参考了《标准检验法》的200章、400章、500章,过分雷同,也就显示不出EPA 100、EPA 300、EPA 400系列的优势和特色。虽然EPA 100、EPA 300、EPA 400系列已纳入联邦法规,其级别明显要比《标准检验法》的方法系列高,但由于《标准检验法》资深、影响大等历史原因,直到90年代初期,美国EPA实验室习惯上仍应用《标准检验法》的200章、400章、500章标准方法,而EPA 100、EPA 300、EPA 400系列往往受到冷落,在这场竞争中EPA系列完全处于下风。这也就是EPA 100、EPA 300、EPA 400系列不太著名的原因。

而EPA 200系列与《标准检验法》的300章相比,在测试项目和分析手段等各个方面都有很大的进展。这主要是70年代的“水法”、“净水法”强化了对重金属的控制所导致的。EPA 200系列于1973年首次推出,1975年第1次修订,1979年第2次修订版正式推出。因此这套方法对美国70年代的水质监测的影响还是较大的,但也是过渡性的,只是到了80年代初才开始广泛应用。综合比较,70年代,EPA 200系列在同《标准检验法》300章的竞争中略占优势,但宏观上还是这两套方法系列并行、并存,前者逐步取代后者的时期。EPA 200系列所以在中国不知名,是因为对它的了解太少、接触太少、信息也不太灵通。

4.2.2.3 测定项目

同60年代相比,70年代美国水质监测的测定项目发生了重大变化。主要是逐步增加了很多的有毒有机物和一些重金属项目,且有毒有机物的测定逐步成为水质监测的重点和中心。这些变化可从这一时期的标准分析方法系列反映出来。

(1)比较《标准检验法》的13版和14版。这两版中测定的项目与60年代的11版和12版相比,总体上变化不大。特别是常规项目:如物理指标、

特性指标、非金属无机物等基本上无变化。金属、放射性检测、水生生物检测、水生微生物检测等项目,虽有一些增补,但变化不大。因 EPA 100、EPA 300、EPA 400 系列基本上是参照《标准检验法》制订的,所以在上述这些项目的分析中,以《标准检验法》所提供的信息为准是确定无疑的。

至于 1975 年的 ASTM 方法系列,1976 年的 AOAC 方法系列第 13 版,提供的信息并不比《标准检验法》第 14 版多,且它们在水质监测领域的影响又远不及《标准检验法》大。因此对它们的分析也从略。

(2) 反映 70 年代水质测定项目发生重大变化的标准分析方法系列是 EPA 200 和 EPA 600 系列。EPA 200 系列,在《标准检验法》的 11 版和 12 版基础上新增了 20 个金属,使金属项目多达 35 个。EPA 600 系列则在 60 年代《标准检验法》仅测定几种含氯农药的基础上,大幅度的增加有毒有机物的测定项目,70 年代中期增至 30 个,到 1979 年增至 217 个。但也必须正视这样一个事实: EPA 600 系列是在 70 年代开发,并逐步增补,修订,不断推出,直至 1979 年才正式命名并纳入联邦法规的。而在水质监测领域, EPA 600 标准方法系列从推出到广泛应用又需要一个过程,这中间有一个时间差。因此 70 年代,它对美国水质监测的影响是不大的。它的前身《废水中有害有机污染物的分析方法》,虽只规定有毒有机物 30 个,但它是 1976 年推出的,其影响和指导作用不可低估。70 年代,在水质监测领域,广泛被测定的有毒有机物项目演变基本上是按上述节奏、步骤逐步进行的。10 年来,由 60 年代末主要只测定甲烷、几种有机酸、几种农药,增加到 70 年代末测定几十种各类有毒有机物,进展是显著的,但与 1979 年推出的 EPA 600 系列规定的 200 多种有毒有机物相比,差距却是很大的。这也充分显示 70 年代的过渡时期的特点。

EPA 200 系列是 1973 年推出的,因此 70 年代在美国水质监测领域,金属的测定受 EPA 200 影响较大,金属项目增加较多、较快。

综合上述分析,70 年代水质监测项目的主要演变是在 60 年代的基础上,新增了 20 多种金属和 30 多种有毒有机物。

4. 2. 2. 4 GC、AA 等大型仪器快速发展

科学技术的进步对水质监测产生极大的影响。进入 70 年代,以分光光度法为主的时代宣告结束,

分析仪器向现代化、自动化、大型仪器化的方向发展,逐步形成了一个以 GC、GC/MS、AA、ICP/AES 为代表的新的监测体系,实验室的分析测定工作也越来越依赖大型仪器。

1971 年的《标准检验法》第 13 版和 1973 年 EPA 推出的《废水中污染物的分析方法》中,对于金属的分析引入 AA 法。70 年代,随着基层实验室装备情况的改善,分光光度法逐渐被 AA 法替代。到了 70 年代末,AA 法已成为金属分析的主要方法,ICP/AES 也引进水质分析系统。美国 1979 年正式推出的 EPA 200 系列第 2 次修订版,在水质监测领域 AA 法成为金属分析唯一的方法。

GC 法,60 年代引入水质监测,仅用于测定活性污泥气体(甲烷)、几种挥发性有机酸以及几种农药,占无足轻重的地位。进入 70 年代,随着水污染控制法的顺利实施,特别是“净水法”规定的优先控制污染物名单的提出,有毒有机物逐步成为水质监测的重点。因此 GC(GC/MS)的应用日益广泛,并逐步成为水质监测的中心仪器。70 年代,用 GC 法经常测定的有机物达到 40 余种。1979 年 EPA 提出的《废水中有害有机污染物的分析方法》第 2 次修订提案^[25],涉及到的有毒有机物共 15 类,计 217 种,全部应用 GC(或 HPLC, GC/MS)测定。

70 年代,在水质监测领域中,其他仪器也被广泛应用。如用电化学的离子选择电极法测定水中 F^- 、 Cl^- 、 DO 、 NO_3^- 、 pH 、 S^{2-} 、 CN^- ;用电位滴定法测水中的 CO_2 和 B;用电流滴定法测水中余氯;用极谱法测定 Cu、Ni、Zn、Cd、Pd 等重金属。又如用光化学分析法的火焰光度法测定 Na、K、Li 等碱金属。70 年代中期,离子色谱法(IC)也开始用来测定简单的阴阳离子;冷火焰测汞仪的应用,使汞的测定更加简单。还有燃烧红外法测定有机碳;紫外荧光技术测定铝等。

70 年代,应用电化学技术和分光光度技术的水质自动检测仪器取得了突破性的发展,并已广泛用于水质自动监测系统。

70 年代的另一个特点是:在水质监测领域,某些项目的测定仍保留了重量法、容量法等化学法及比色法、光电比色法等;同时分光光度法在金属、非金属无机物和有机物的测定中仍占有一席之地,有些技术还得到了进一步的发展与完善。

分析技术的发展也极大地影响了采样技术与前处理技术的发展。AA 的引入,使得与其配套的

前处理技术,如消化法、干灰化法、微波消解法得到发展与完善;与 GC 配套的前处理技术,如:液液萃取法、索氏提取法、超声波提取法、溶剂交换法、试剂衍生生物法也得到了发展。

4.2.2.5 建成监测能力强,效率高的水质监测网

(1) 水质自动监测网的发展

水质监测网由自动监测网和非自动监测网两大部分构成。随着电子技术的发展和计算机技术的广泛应用,红外吸收技术、紫外-可见光分光光度技术、溶液电导率技术、定电位电解技术、化学发光技术和遥测等新技术的完善,大大推动了自动监测技术的发展。美国 70 年代水质自动监测技术发展很快,到 70 年代中期,已在全国范围成功地建立了由上千个水质自动监测站组成的自动连续监测网,覆盖各大水域和各大水系,使美国进入区域性的自动监测新时期。自动监测系统可随时对水温、pH、浊度、电导率、溶解氧、氨-氮、生化需氧量、化学需氧量、总有机碳等指标进行预报,全天候监控各水域、水系的水质质量状况和污染状况。

(2) 普通水质实验室的发展

由普通水质实验室构成的非自动监测网也有重大发展。EPA 系统出现了一大批装备 GC、GC/MS、AA、ICP/AES 等大型仪器的 EPA“超级”试验室。由于执行“水法”和“净水法”,实施废水排放“许可证”制度,在全美范围内对城市污水和工业废水进行综合治理,对各类排水,各类纳污水域的水体和上万个污水处理厂的排水进行监测、监控,原来的试验室数量和硬件条件远不能满足需要。因此 70 年代以来不仅建设了一大批超级试验室(包括州、市一级的),还建设了大批地区性中小型实验室(以私人实验室为主)及专门与废水处理厂配套的专门化实验室。这些成千上万的各类实验室形成了另一类水质监测网——非自动监测网。该网的职能是,执行 EPA 系列方法测定废水中优先测定的污染物及其他项目。

4.2.2.6 QA/QC 的重大进展

70 年代,美国水质监测领域质量控制工作取得重大进展。1972 年,“水法”确立了《全国污染物排放消除制度》(NPDSE),并规定:申请获取州政府拨款的项目,在报告中应附有 QA 计划。EPA 及州政府有权检查执行该制度的实验室落实 QA 计划的情况(检查通常是用 EPA 制备的特殊标样,对

这些实验室进行考核)。从这时起,在法律上规定了水质监测领域执行 QA 的要求。QA 这个术语和概念被引进水质监测领域。

在水质监测系统,尽管有关“质量控制”的基础工作开展得很早、很扎实,而且卓有成效,但正式引进和应用 QC 这个术语却较晚。1976 年,《标准检验法》第 14 版中,才正式引入了 QC 这个术语,并对其基本概念、基本原理进行了阐述。在《标准检验法》第 14 版中,还提出了在水质监测整个过程(即“全过程”)中总的 QC 程序的概念和在分析测定过程中的 QC 程序概念,并提出设计总的 QC 程序时,应考虑的一些主要问题和直接影响 QC 手工操作的三要素(采样、前处理、仪器操作)。此外在《标准检验法》第 14 版中,还提出了许多重要的执行程序,如实验室内的 QC 程序、实验室间的 QC 程序、样品日常分析测定的 QC 程序、仪器日常操作的 QC 程序、采样 QC 程序等,这些重要的子程序充实、完善了 QC 的内容。

由于水质监测领域“质量控制”的基础工作实力雄厚,因此 1972 年水质监测领域引进 QA,1976 年《标准检验法》第 14 版又正式引进 QC。QA、QC 的先后引进,对水质监测领域起到“画龙点睛”的效果,使水质监测工作迅速达到较高的水平,并向程序化、规范化、标准化的高度快速迈进。

1979 年 12 月推出的 EPA 600 系列第 2 次提案,是 70 年代美国在环境监测领域中贯彻 QA/QC 体系的典范。EPA 600 系列集中的展现了美国在这一时期 QA/QC 的最高水平。

EPA 600 系列第 2 次提案,借鉴了 70 年代 AOAC、ASTM 系列,特别是《标准检验法》中 QC 的成果,不仅拥有其精华之大成,而且运用和发展了这些成果,是 QA/QC 实验和经验的概括与升华。EPA 600 系列第 2 次提案中,每个应用 GC (GC/MS) 的标准分析方法都自始至终贯穿了 QC (QA/QC) 的原理、思路和方法,并且把 QC (QA/QC) 的内容作为标准分析方法的一个重要组成部分。EPA 600 系列第 2 次提案,充分展示了在 70 年代末 QA/QC 在理论上和认识上达到的新水平和新高度,同时它又承上启下,规划了 80 年代水质监测 QA/QC 的蓝图,为 80 年代 QA/QC 上新台阶奠定了扎实的基础。

(未完,待续)