

· 争鸣与探索 ·

典型行业废水特征有机污染物排放控制标准探讨

徐建芬,唐访良,陈峰,阮东德,张明
(杭州市环境监测中心站,浙江 杭州 310007)

摘要:通过对典型行业废水有机污染物排放现状的调查研究,探讨我国现有污水排放标准存在的问题,即现有的标准不能有效控制废水特征有机污染物排放。依据美国环保局多介质环境模型,用不同方法计算水介质排放环境目标值,用该值作为标准限值,评价典型行业废水有机污染物监测结果。针对典型行业废水有机污染物排放特征,提出制订排放控制标准的建议。

关键词:水介质排放环境目标值;特征有机污染物;控制标准;典型行业;废水

中图分类号:X-652 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-2009(2014)04-0054-04

Discussion on Control Standards of Characteristic Organic Pollutants Emission in Typical Industries Wastewater

XU Jian-fen, TANG Fang-liang, CHEN Feng, RUAN Dong-de, ZHANG Ming
(Hangzhou Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310007, China)

Abstract: The organic pollutants emission situation of typical industries wastewater was investigated and researched to discuss the problem in the current wastewater discharge standards, which is that they can not restrict characteristic organic pollutant discharge effectively. The values of discharge multimedia environmental goals in water of the organic pollutants in the current standards were calculated by different methods according to the United States Environmental Protection Agency environment model of multi medium. The calculated values of the $DMEG_{WH}$ were used as standard limits in evaluating the monitoring results of organic pollutants in the wastewater of typical industries. Based on the characteristics of organic pollutants in the wastewater of typical industries, the suggestion for formulating the standards for emission control was proposed.

Key words: Discharge multimedia environmental goals in water; Characteristic organic pollutants; Control standards; Typical industries; Wastewater

对典型行业工业废水排放调查发现,废水中特征有机污染物种类多,部分检出的有毒有害污染物国家和地方无相应的控制标准。城市主要水体往往既是饮用水源,又是沿岸企业废水的最终排放场所,特征有机污染物的排放严重影响饮用水源地水质。文献报道各地多个饮用水源中检出有机物^[1-3],因此,加强对典型行业废水中特征有机污染物的排放控制标准研究显得尤为重要。

1 我国废水有机污染物排放控制标准现状

我国制定的一系列水污染物排放标准在水环境保护工作中发挥了重要作用,环境管理部门日常

监管中常用的水污染物排放控制标准有以下 3 种:

(1)《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)(以下简称《GB 8978》)。该标准是我国污水排放控制的重要标准,已制定发布了十多年,控制的污染物种类尤其是特征有机污染控制指标已不能满足环境管理要求。

(2)针对特定行业的排放标准。近年来虽然

收稿日期:2014-01-15;修订日期:2014-04-13

基金项目:“杭州市典型行业废水有机污染物排放现状及防治对策研究”基金资助项目(2010013)

作者简介:徐建芬(1963-),女,浙江青田人,教授级高级工程师,学士,主要从事环境监测工作。

制定了一系列针对特定行业的排放标准,但污染主要控制指标还是总有机碳(TOC)、五生化需氧量(BOD₅)、化学需氧量(COD)等,涉及的特征有机污染指标较少。

(3)协议标准。我国各地建立了大量工业园区,工业废水通常经企业污水处理设施初步处理后排入园区污水处理厂进行集中处理。除一类污染物外,排向集中污水处理厂的废水执行由企业与其污水处理厂根据污水处理能力商定的协议标准或相关标准。据调查,对排入污水处理厂的废水主要还是控制pH值、COD、氨氮等常规指标。

2 典型行业有机污染物排放现状及水介质排放环境目标值(DMEG_{WH})的计算和运用

2.1 典型行业有机污染物排放现状

对化学原料及化学制品制造业、医药制造业、食品制造业、纺织业、造纸及纸制品业、金属制品业等8大类共20小类工业企业生产原辅材料、产品副产品及生产工艺进行调查,并检测排放的废水中挥发性和半挥发性有机污染物、pH值及COD等指

标。结果表明,在特定分析条件下检出的特征有机污染物种类较多。如在某原药制造企业排放的废水中检出藜芦酮、藜芦醛、加巴喷丁内酰胺、加巴喷丁等有机物;在某香精香料制造企业排放的废水中检出丙酮、异丙醇、正丙醇、正丁醇、2-丁酮、月桂烯、香橙烯、花侧柏烯、柏木脑、龙脑烯醛等有机物;在生产农药三环唑企业排放的废水中检出邻甲基苯胺、邻甲基异氰酸酯、2-氨基-4-甲基苯并噻唑、三环唑等有机物。

上述3家企业排放的废水中均检出一定浓度的有机物十余种,多数不在国家排放标准控制指标范围内,由于采购不到标准物质无法定量检测。虽然企业废水经处理后均排入污水处理厂,但是污水处理厂并没有专门处理特征有机污染物的工艺,由此产生的污染未能得到有效控制。药物对环境产生污染的现象,早在三十多年前就引起欧美等国的关注^[4]。一些含高浓度挥发性有机物的废水还是无组织排放源,对大气环境造成的影响也不可忽视。典型行业排放废水部分指标定量监测结果见表1。

表1 典型行业排放口废水监测结果

Table 1 Monitoring results of wastewater from the outfalls of typical industries

监测点位	监测项目	检出值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标准限值 ^① $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	排水去向
某香精香料企业污水处理设施出口	pH值	7.42 ^②	6~9 ^②	工业废水集中处理厂
	COD	78.7	500	
	丙酮	68.2		
	异丙醇	43.8		
	正丙醇	31.4		
	正丁醇	23.2		
某原药制造企业污水处理设施出口	pH值	6.99 ^②	6~9 ^②	城市污水处理厂
	COD	359	1000	
	加巴喷丁	9.10		
某农药制造企业污水处理设施出口	pH值	8.54 ^②	6~9 ^②	城市污水处理厂
	COD	359	1000	
	2-氨基-4-甲基苯并噻唑	48.7		

①《GB 8978》三级标准;②无量纲。

由表1可见,3家企业排放的废水中pH值、COD等常规指标均能达到排放控制标准;检出的特征有机物因无标准限值无法判定是否达标。

2.2 DMEG_{WH}的计算和运用

有研究^[5-6]提出在环境评价时,可根据美国环保局多介质环境模型(MEG),计算以对健康影响为依据的DMEG_{WH},并以此为排放限值,对目前尚

无环境控制标准的污染物指标进行评价。

2.2.1 DMEG_{WH}的计算方法

DMEG_{WH}($\mu\text{g/L}$)有3种计算方法。

方法1^[5-6],DMEG_{WH}1 = 5 × 最低饮用水标准。其中,最低饮用水标准用《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)(以下简称《GB 5749》)限值,该标准中没有的项目用《地表水环境质量标准》(GB

3838-2002) (以下简称《GB 3838》) 中集中式生活饮用水地表水源地项目标准限值代替。

如无最低饮用水标准, 则可用半致死量 LD_{50} 值(没注明的均为大鼠经口值, mg/kg) 推算得 $DMEG_{WH}$, 见方法2和方法3。

方法2^[5], $DMEG_{WH2} = 5 \times$ 最低饮用水标准。其中, 最低饮用水标准用对健康影响为依据的水介质周围环境目标值 ($AMEG_{WH}$, $\mu g/L$) 替代, $AMEG_{WH} = 0.4 \times LD_{50}$ 。

方法3^[6], $DMEG_{WH3} = 0.675 \times LD_{50}$ 。

由计算公式可见, $DMEG_{WH2}$ 约为 $DMEG_{WH3}$ 的3倍。

2.2.2 $DMEG_{WH}$ 与《GB 8978》一级标准限值比较

用3种方法分别计算化合物的 $DMEG_{WH}$ 并与《GB 8978》一级标准限值比较, $DMEG_{WH}$ 作为排放限值从严格控制, 计算结果的有效数字后一位数直接舍去, 结果见表2。

表2 $DMEG_{WH}$ 与《GB 8978》一级排放标准比较结果

Table 2 Comparative results of calculated values of $DMEG_{WH}$ in water and the first category values of Integrated Wastewater Discharge Standard

化合物	半致死量 LD_{50} $w/(mg \cdot kg^{-1})$	《GB 5749》 标准限值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	《GB 3838》 标准限值 ^① $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$DMEG_{WH1}$ $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$DMEG_{WH2}$ $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$DMEG_{WH3}$ $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	《GB 8978》 一级排放标准 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$
1,2-二氯乙烷	670		0.03	0.1	1.3	0.4	
甲醛	800	0.9	0.9	4.5	1.6	0.5	1.0
丙烯腈	78		0.1	0.5	0.1	0.05	2.0
苯	3 306	0.01	0.01	0.05	6.6	2.2	0.1
甲苯	5 000	0.7	0.7	3.5	10	3.3	0.1
乙苯	3 500	0.3	0.3	1.5	7.0	2.3	0.4
三氯甲烷	908	0.06	0.06	0.3	1.8	0.6	0.3
四氯化碳	2 350	0.002	0.002	0.01	4.7	1.5	0.03
三氯乙烯	2 402 ^②	0.07	0.07	0.3	4.8	1.6	0.3
四氯乙烯	3 005	0.04	0.04	0.2	6.0	2.0	0.1
氯苯	2 290	0.3	0.3	1.5	4.5	1.5	0.2
五氯酚	50	0.009	0.009	0.04	0.1	0.03	5.0
2,4-二氯酚	580		0.093	0.4	1.1	0.3	0.6
2,4,6-三氯酚	820	0.2	0.2	1.0	1.6	0.5	0.6
2,4-二硝基氯苯	1 070		0.5	2.5	2.1	0.7	0.5
1,2-二氯苯	500	1	1.0	5.0	1.0	0.3	0.4
1,4-二氯苯	500	0.3	0.3	1.5	1.0	0.3	0.4
间甲酚	242				0.4	0.1	0.1
邻苯二甲酸二丁酯	12 000		0.003	0.01	24.0	8.1	0.2
邻苯二甲酸二异辛酯	22 000	0.008	0.008	0.04	44.0	14.8	0.3
对硫磷	2	0.003	0.003	0.01	0.004	0.001	不得检出
甲基对硫磷	42	0.02	0.002	0.1	0.08	0.02	不得检出
马拉硫磷	290	0.25	0.05	1.2	0.5	0.1	不得检出
乐果	60	0.08	0.08	0.4	0.1	0.04	不得检出
苯并[a]芘	50 ^③	1×10^{-5}	2.8×10^{-6}	5×10^{-5}	0.1	0.03	3×10^{-5}

①《GB 3838》中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值;②小鼠经口;③鼠皮下。

由表2可知:① $DMEG_{WH2}$ 约为 $DMEG_{WH3}$ 的3倍;②除间甲酚外, 约62%化合物 $DMEG_{WH2} > DMEG_{WH1}$, 42%化合物 $DMEG_{WH3} > DMEG_{WH1}$;③除五氯酚和丙烯腈外, 其余有机物的 $DMEG_{WH2}$ 均高于《GB 8978》一级排放标准, 约61%的 $DMEG_{WH1}$ 和70%的 $DMEG_{WH3}$ 也高于《GB 8978》一级排放标准。

LD_{50} 是统计数据, 有多种计算方法, 不同途径获取的数值不同^[7], 据此计算的 $DMEG_{WH}$ 也不同。因此, 计算时建议选择最保守的数据, 保证结果的安全性^[8]。

3种方法计算的 $DMEG_{WH}$ 作为排放限值与《GB 8978》一级排放标准相比大部分指标范围偏宽。酞酸酯类有机物的3种 $DMEG_{WH}$ 差别较大,

$DMEG_{WH2}$ 、 $DMEG_{WH3}$ 远高于《GB 8978》一级排放标准, $DMEG_{WH1}$ 又低于《GB 8978》一级排放标准。酞酸酯类为环境激素, 其对生态环境的影响近年来引起普遍关注, 在修订《GB 3838》和《GB 5749》时进行了严格控制。

用 DMEG 模式推算排放环境目标值时以很多假设和任意安全系数为前提, 未考虑复杂混合物的协同和拮抗作用, 以及有毒物质在环境介质中的扩散作用^[9], 推算结果在应用时需采取慎重态度。另外, 在制定排放控制标准时还应考虑分析方法的选择和标准的衔接等其他因素^[10]。

2.2.3 $DMEG_{WH}$ 计算方法的选择及典型行业监测结果评价

表 1 中检出的有机物在《GB 5749》和《GB 3838》中无标准限值, 可根据 LD_{50} 值用方法 2 和方法 3 计算 $DMEG_{WH}$, 结果见表 3。

表 3 部分检出有机物 $DMEG_{WH}$

Table 3 $DMEG_{WH}$ in water of partial detected compounds

化合物	半致死量 LD_{50} $w/(mg \cdot kg^{-1})$	$DMEG_{WH2}$ $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$DMEG_{WH3}$ $\rho/(mg \cdot L^{-1})$
丙酮	5 800	11.6	3.9
异丙醇	5 045	10.0	3.4
正丙醇	1 870	3.7	1.2
正丁醇	4 360	8.7	2.9
加巴喷丁	8 000	16.0	5.4
2-氨基-4-甲基苯并噻唑	697 ^①	1.3	0.4

①小鼠经口。

$DMEG_{WH}$ 一般用于控制直接排入环境的废水, 相当于《GB 8978》中的一级标准, 《GB 8978》中有机物指标的三级排放标准大多在一级标准的 2.5~5 倍之间, 且表 1 中企业废水排放去向为污水处理厂。因此, 可用 5 倍 $DMEG_{WH}$ 值评价表 1 中有机物是否达标。

由表 3 可知, 用 5 倍 $DMEG_{WH3}$ 为限值评价, 除加巴喷丁外, 其余均超标; 用要求较宽的 $DMEG_{WH2}$ 的 5 倍为限值评价, 丙酮、正丙醇和 2-氨基-4-甲基苯并噻唑超标。

因此, 对直接排入环境的废水中特征有机物可用 $DMEG_{WH}$ 作为排放限值, 对排入污水处理厂的可根据实际情况综合其他因素用 $DMEG_{WH}$ 的 2.5 倍作为排放限值。对于 $DMEG_{WH}$ 的计算可选用方法 1 和方法 3, 从严控制特征有机污染物排放, 满足环

境管理要求。

3 建议

鉴于我国废水有机污染物排放控制现状, 建议加强有机物排放管理。根据企业生产情况, 优先组织开展对《化学品环境风险防控“十二五”规划》中重点防控行业排放废水调查研究, 掌握废水中主要有机污染物污染状况。推行清洁生产工艺, 最大限度减少污水中特征有机物含量和污水排放量。对排入集中污水处理厂的废水, 要考虑污水中污染物的可生化性和生物毒性对城市污水处理厂处理效率的影响。对含难以生物降解和生物毒性较大有机污染物的废水, 采取源内控制为主、集中处理为辅的原则^[11]。建议日常环境管理中除对主要污染指标 COD 和氨氮等控制外, 还应加强对典型行业废水 TOC 指标的控制。对国家废水排放控制标准未涉及的特征有机物, 建议根据毒理毒性、环境行为、排放浓度、排放量等制定地方排放标准进行控制, 确保水环境质量安全。

[参考文献]

- [1] 秦宏兵, 顾海东, 孙欣阳. 气相色谱-质谱法筛选分析太湖饮用水源水中非目标有机污染物[J]. 中国环境监测, 2012, 28(1): 124.
- [2] 韩方岸, 陈钧, 将兆峰, 等. 中国沿海三省主要饮用水源有机物监测[J]. 中国环境监测, 2012, 28(1): 60-64.
- [3] 胡冠九, 吕欣. 饮用水异味原因、案例分析及检测应对措施[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(3): 13-16.
- [4] HIGNITE C, AZARNOFF D L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent[J]. Life Sciences, 1977, 20(2): 337-341.
- [5] 何新春, 徐福留. 环境影响评价中部分标准存在的问题及对策[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(6): 472-474.
- [6] 吕平毓, 米武娟. 多介质环境目标值在环境评价中的应用[J]. 人民长江, 2012, 43(1): 59-62.
- [7] 顾兵, 张政, 李玉萍, 等. 半数致死量及其计算方法概述[J]. 中国职业医学, 2009, 36(6): 507-508, 511.
- [8] 沈德富. 排放物的环境目标值与污染源评价[J]. 环境监测管理与技术, 1995, 7(3): 14-16.
- [9] 沈德富, 秦星, 仇静. 论排放环境目标值与污染源评价[J]. 环境保护科学, 1996, 22(2): 39-42, 48.
- [10] 陈素兰, 胡冠九, 穆肃. 涉刑环境监测中有待解决的若干技术问题及对策建议[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(6): 1-3.
- [11] 周松颖, 崔振强. 城市废水污染源的达标控制探讨[J]. 环境保护科学, 1998, 24(2): 43-45.