

宁波市自然科学学术著作出版资金资助出版

TUFAXING SHUIHUIJIANJING WUTRAN
SHIGU YINGJI

JIANCE XIANGYING JISHU

GOUJIAN YU SHIJIAN

突发性水环境污染事故 应急监测响应技术 构建与实践

应红梅 主编

中国环境出版社

中国环境科学出版社 中国环境科学出版社 中国环境科学出版社

中国环境科学出版社 中国环境科学出版社 中国环境科学出版社

突发性水环境污染事故 应急监测响应技术

构建与实践

王 强 著

中国环境科学出版社

宁波市自然科学学术著作出版资金资助出版

TUFAXING SHUIHUAJING WURAN
SHICAI YINGJI

JIANCE XIANGYING JISHU

GOUJIAN YU SHIJIAN

突发性水环境污染事故 应急监测响应技术 构建与实践

应红梅 主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

突发性水环境污染事故应急监测响应技术构建与实践 /
应红梅主编. — 北京: 中国环境出版社, 2013. 12
ISBN 978-7-5111-1590-4

I. ①突… II. ①应… III. ①水污染—环境污染事故
—水质监测—研究 IV. ①X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 240618 号

出 版 人 王新程
策划编辑 丁莞歆
责任编辑 黄 颖
责任校对 扣志红
装帧设计 金 喆

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67175507 (科技图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2013年12月第1版
印 次 2013年12月第1次印刷
开 本 787×1092 1 / 16
印 张 24
字 数 400千字
定 价 75.00元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

编 委 会

主 编：应红梅

副主编：胡建林 杜宇峰

编 委：赵洋甬 赵建平 岑科达 许丹丹

周 军 汪伟峰 陈奕扬 朱丽波

胡迪峰 任宗明 蒋蕾蕾 傅晓钦

罗宏德 胡财平

前 言

随着我国经济的快速发展，石化、化学、印染等重要工业的生产规模进一步扩大，在给我国的经济带来强劲动力的同时，各种有毒有害的污染源头也不断增多。这些行业是非常规有毒污染物的重要排放源，排放污染物种类多、数量大，对生态环境质量构成很大的威胁，突发性环境污染事故发生的可能性大大增加。一旦事故发生，将破坏生态环境，危害人民群众健康，影响社会稳定，使经济、社会的正常活动遭到严重破坏。因此，对污染事故的及时响应和对有毒污染物非常规排放的控制和预警是环保部门和政府重点关注的问题。

我国目前针对突发性污染事故预警和应急监测的响应技术尚不完善，突发性有毒污染物排放监管、监测技术方法体系尚未形成，大多数有毒污染物尚未列入环境管理的监控之中；有毒污染物监测、评价手段单一，现行的监测技术主要以理化分析为主，而评价主要是单因子评价，且评价的指标数量极其有限，难以说清日益复杂的有毒污染物生态与健康效应问题，应对事故预警和应急监测能力普遍薄弱，严重制约了突发性污染事故应急处置能力的提升。

我们编写的《突发性水环境污染事故应急监测响应技术构建与实践》一书，是在国家水专项项目子课题（2009ZX07527-002）和环保公益科研专项经费项目（200809147）两项国家重大科研成果的基础上，系统归纳总结国外重大环境污染事件应急监测、处理经验与教训的基础上，主要针对我国重大环境污染事件应急监测响应技术核心需求；从水污染应急事故风险源识别技术、应急快速监测方法建立、基于生物毒性估算模型的应急参考标准、基于生物行为的在线生物预警网络、应急监测预案编制等研究入手，编写了涵盖“识别”、“监测”、“评价”与“预警”的水环境污染事故应急响应技术构建的指南性技术文件，并以相

关实践做了很好的例证。实践证明，这些指导性技术和指南，能为我国系统开展突发性应急响应和监管提供更有力的技术支撑，弥补了现有水污染应急响应技术的不足，为我国各级环保部门水污染应急响应技术能力的构建提供了指导。

中国环境出版社和宁波市环境监测中心主任翁燕波教授级高工为本书的出版给予了很大的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

本书作者都是多年从事环境应急监测设备、监测技术开发和应用的一线人员，参与处理过众多环境突发性污染事故。本书在编写过程中，收集、整理、参考了当前已有的监测设备、应急监测技术和事故案例。由于编著者水平有限，书中疏漏和错误之处在所难免，欢迎批评指正。

编者著

2013 年 5 月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 突发性水污染事故简介 /1	
1.2 突发性水污染事故应急监测现状 /3	
1.3 应急监测响应技术构建的意义 /6	
1.4 应急监测响应技术的主要内容 /8	
参考文献 / 9	
第 2 章 水污染应急事故监管对象的识别技术	10
2.1 危险源识别技术 / 10	
2.2 危险污染物筛选方法 / 22	
参考文献 / 35	
第 3 章 应急监测方法的建立	36
3.1 国内外相关编制规范和指南概况 / 36	
3.2 应急监测工作特征及需求分析 / 38	
3.3 内容要素与结构 / 39	
3.4 应急监测方法建立指南 / 41	
参考文献 / 72	

第4章 应急评价标准的建立——基于生物毒性监测技术73

4.1 生物综合毒性监测概述 / 73

4.2 生物综合毒性评价标准构建方法 / 76

4.3 发光菌综合毒性监测方法与评价体系构建 / 83

4.4 水生生物综合毒性监测方法与评价体系构建 / 93

参考文献 / 106

第5章 突发性水污染事故在线预警网络的构建 ——基于生物行为学技术109

5.1 水质预警技术概述 / 109

5.2 突发性污染事故在线生物预警技术概述 / 110

5.3 在线生物预警技术构建 / 112

参考文献 / 133

第6章 突发性水污染事故应急监测质量保证134

6.1 应急监测质量管理国内外发展概况 / 134

6.2 应急监测质量保证指南建立的目的与意义 / 135

6.3 突发性水污染事故应急监测质量保证指南涵盖的要素内容 / 135

6.4 突发性污染事故应急监测质量保证指南 / 146

参考文献 / 159

第7章 突发性水污染事故应急监测预案编制160

7.1 国内外相关编制导则研究 / 160

7.2 建立指南的意义 / 162

7.3 突发性水污染源事故应急监测案例分析研究 / 163

7.4 指南涵盖的要素 / 174

7.5 导则主要要素的内容 / 176

7.6 预案编制指南 / 193

参考文献 / 203

附件1 便携式应急监测仪器设备校准、维护方法 / 204

附件2 环境应急监测技术人员技能培训和上岗考核实施办法 / 245

附件3 常见污染物应急分析方法的选择 / 249

附件4 特征颜色和气味对应的化合物 / 257

附件5 监测仪器信息库 / 258

附件6 应急监测案例库案例清单 / 259

第1章 概述

随着我国工业的快速发展,化学、染料、塑料等工业的生产规模进一步扩大,各种化学品和危险品的生产、储存、输送、使用等企业数量的不断增加,导致有毒、有害的污染源头不断增多,水污染事故的可能性大大增加。据《全国环境统计公报》显示,2007年全国共发生水污染突发性事件178起,平均2天就有一起。水污染事故使生态环境遭到破坏,社会经济和人民群众的健康受到严重影响。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》中明确指出“十一五”期间要“健全环境监管体制,提高监管能力”。在环境保护的新形势下,环境管理工作对环境监测,尤其是针对水污染事故的应急监测提出了更高的要求。

1.1 突发性水污染事故简介

1.1.1 突发性水污染事故的定义

突发性水污染事故是指社会生产生活中使用的危险品,在其生产、运输、使用和处置过程中,由于人为疏忽、错误操作或自然不可抗力等造成泄漏,引起水环境污染并对人体健康造成危害,如2005年发生在东北松花江流域的水污染事故。突发性水污染事故不同于一般的环境污染,它没有固定的排放方式和排放途径,都是突然发生,在瞬时或短时间内排放大量的污染物,对水环境造成严重污染和破坏,给人民的生命和财产造成重大损失。

1.1.2 突发性水污染事故类型

根据事故发生原因、主要污染物性质和事故表现形式等,突发性水污染事故主要可以分以下几类:

(1) 危险化学品及其他有毒有害物品在生产、经营、储存、运输、使用和处置过程中发生的爆炸、燃烧、大面积泄漏等造成的突发性环境污染事故。

(2) 工业企业生产过程中因生产装置、污染防治设施、设备等发生意外事故造成的突发性环境污染事故。

(3) 影响饮用水水源地水质安全的突发性环境污染事故。

(4) 因不可抗力的自然灾害造成的可能危及人体健康的环境污染事故。

(5) 恐怖组织或恐怖分子对环境造成严重污染的事件。

1.1.3 水污染物种类

水污染物是指使水质恶化的污染物质，是水中的盐分、微量元素或放射性物质浓度超出临界值，使水体的物理性质、化学性质或生物群落组成发生变化。影响水体的污染物种类繁多，大致可以从物理、化学、生物等方面将其划分为几类。在此所指污染物主要是指排入水体的各种化学物质，应急事故中常见的化学污染物主要包括重金属、挥发性有机物和半挥发性有机物等。

(1) 重金属

重金属一般是指比重大于5的金属，如铜、铅、锌、镉等。重金属具有毒性甚至剧毒性，不能被微生物等降解，容易在生物体内富集和放大，对生态环境具有严重的危害性。近年来，随着中国七大流域工农业发展、人口数量的剧增以及旅游业兴起，向环境排出的重金属废水逐年增加，大量河流被污染，危害水生生态系统的结构、功能和水资源的利用。

在冶金、电镀、化工、采矿、机械设备制造、电子元器件制造等行业的生产过程中，均会产生大量的重金属废水。尤其是随着电子、机械、汽车制造等工业的迅速发展，电镀和化学镀都得到更广泛的应用。电镀生产过程中的清洗、镀液过滤、镀液的废弃更新以及镀液的跑冒滴漏等产生的电镀废水重金属离子含量非常高，是具有引发事故风险的主要污染物质。

我国近年来经历了多起重大的水污染事故，其中重金属污染事故占了相当的比例，在众多的污染物中，由于重金属污染物无法被微生物降解，导致重金属污染事故发生后，水体中的重金属在较高浓度水平长时间持续，影响严重。如广东北江镉污染事件、湘江重金属污染事件、湖南浏阳镉超标事件、湖南娄底铬废渣事件、福建紫金矿业铜污染事件、广西龙江镉污染事件等。

(2) 挥发性有机物 (VOCs)

世界卫生组织将 VOCs 定义为熔点低于室温、沸点范围在 $50 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 的挥发性有机化合物。VOCs 种类繁多,许多 VOCs 是重要的化工原料、中间体和有机溶剂,它广泛应用于化工、医药、农药、制革等行业,如苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯等。

大多数 VOCs 有毒,有恶臭气味,部分具有致癌性、易燃易爆,卤代烃 VOCs 可破坏臭氧层。VOCs 超过一定浓度时,短时间内就会使人们感到头痛、恶心、呕吐、四肢乏力,如不及时离开现场,以上症状加剧,严重时会出现抽搐、昏迷,导致记忆力减退。VOCs 伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统甚至会导致人体出现血液问题,患上白血病等其他严重疾病。目前已发生的 VOCs 污染事故主要有槽罐车翻车、化工厂爆炸、管道泄漏等类型,如安庆市合界高速粗苯泄漏事故、重庆垫江县英特化工有限公司爆炸苯系物泄漏事故等。

(3) 半挥发性有机物 (SVOCs)

半挥发性有机污染物 (SVOCs) 是指沸点在 $170 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的有机物,部分 SVOCs 容易吸附在颗粒物上。工业排放的半挥发性有机物是水体中的主要污染物之一,多数具有积累性和难以去除等特点。半挥发性有机物包括多环芳烃、氯苯类、硝基苯类、酞酸酯类、有机氯农药、有机磷农药、亚硝基胺类、苯胺类和苯酚类等化合物,多数具有“致癌”、“致畸”和“致突变”的特性,其中 20 多种已被我国环境保护部和美国环境保护局 (EPA) 列入优先监测的有机污染物“黑名单”。如吉林松花江重大水污染事故、杭州富春江苯酚污染事件等,此类污染事故对当地生态环境和人民生活造成了重大影响。

1.2 突发性水污染事故应急监测现状

1.2.1 监测技术现状

应急监测工作是监测监管体系的重要组成部分。应急监测有别于环境监测的日常工作,是在应急状态下为摸清或查明污染事故的基本状况和污染范围、判断事故影响、为应急处置提供决策支撑而进行的环境监测。通过科学有效的应急监测技术判断污染物种类,检测污染物浓度,估计可能造成的危害及污染范围并提

出应急处置与善后处理措施，从而最大限度地降低污染事故对人民生产和生活带来的威胁。

近年来，我国的水污染应急监测技术已经取得了较大的进步。交通运输、企业生产所致的环境安全事故频发，促使环境监测系统的应急监测硬件装备水平提升，初步形成了我国环境应急监测的网络体系。环境保护部实施的省级和重点城市应急监测能力建设项目和监测站标准化达标建设，有力地推动了应急装备水平的提高。目前，国家、省级监测站和部分发达城市监测站具备了应对常规监测、有机物及重金属项目等重大突发性污染事故的现场监测能力，大部分市县级监测站具备了常规水质指标监测的现场应急监测能力。

但是在硬件水平显著提升的同时，应急监测的技术支撑并未得到完善。我国水污染源应急监测工作的技术体系尚未形成，缺少规范化、系统化的科学指导，各级监测部门对水污染源应急监测的响应技术储备不够，应急监测的资源配备不足和应急监测技术能力的构建无法满足当地应急监测的需要。

首先，我国水污染源应急监测工作的技术体系尚未形成，还存在许多问题。应急监测技术缺乏统一的规范和指导，各地各级环境监测部门虽然制定了应急监测预案，但这些预案主要是针对各部门之间的协作和联动，所涉及的行政性因素较多，结合区域水污染源的实际情况及针对监测部门现场应急监测的指导性、适用性不够，同时各地制定的预案，缺乏统一的科学化、规范化的文件作指导，致使预案与实际工作往往脱节。

其次，应急监测方法有限，除 2005 年国家方法平台项目开发了个别应急监测方法外，应急监测主要依靠仪器的说明书或者仪器配套的分析方法进行指导，没有完整的方法规定，很难说清污染物的污染种类、污染程度及污染范围。

最后，应急监测质量控制技术不够完善，我国应急监测质量管理体系正处在初建阶段，国家还未针对应急监测质量控制工作发布明确的文件或规定，主要依靠仪器说明书、在仪器厂商指导下对仪器设备进行简单的维护和保养，没有详尽的质控措施，应急监测的数据质量无法得到保障。

1.2.2 在线预警技术现状

实现对水体污染事故的安全预警，并对水体内多种污染物的综合毒性进行分析是目前国际水体在线生物监测研究领域亟待解决的问题。目前使用理化分析，

即采用各种在线分析仪器,通过定量或定性的分析方法,测定水体污染物及其浓度是水质在线检测的主要方法。然而,这类在线的化学监测仪器可以快速分析出的水质参数十分有限,监测结果并不能够直接反映水体内含有化学物质的毒性大小,尤其是未知化学物质及其毒性。因而,把生物监测技术与环境科学技术相结合,运用生物学方法和毒理学方法对环境污染进行分析评估是目前的技术发展趋势。同时,这种方法可以在线测定工业废水的毒性和多种化学物质的联合毒性,并为研究化学物质的致毒机理积累资料。

目前国际上有许多基于生物行为学变化并用于水质在线监测的专利申请,较为典型的主要包括日本基于数码摄像技术检测鱼类行为变化的简易水质监测装置,以及美国的水质自动监测技术和系统。其中,日本专家 YAMAMOTO TAKAHIRO 发明的简易水质监测系统,其技术主要包括两部分:水循环传感系统和监测分析系统。鱼类在水流中的行为变化会通过摄像系统采集信号,经过计算机内部软件分析后,得出鱼类的行为指数变化特征,并结合鱼类行为学的特征性变化,对水质状况进行分析。

由美国专家 Shedd 等于 2000 年发明的水质自动监测技术和系统,其主要的工作原理是水生生物的行为学变化会导致电场的变化,同时变化的电场信号在被收集到以后,会反映生物的行为学变化。经过对受试生物行为变化的分析,可以对水质状况进行评估。

当前我国的水体污染事故的预警主要基于 COD、氨氮、pH 值等常规的理化指标,不能全面反映水质问题,无法满足水体中多种污染物监测预警的需要,亟须建立一套综合毒性的监测预警系统。

1.2.3 评价标准研究现状

为了达到工业废水毒性物质排放对环境影响危害风险的控制和管理,目前,很多发达国家和国际组织已经制定并颁布了一些相应的法律、法规以及生物急性毒性监测技术和评价的标准方法或技术指南,如:美国、日本、加拿大、德国、英国、法国等国家;国际标准化组织(ISO)、经合组织(OECD)、欧盟等。

例如美国公共卫生协会(APHA)、美国自来水协会(AWWA)、水污染控制联合会(WPCF)及美国环境保护局(USEPA)等制定的废水毒性测试(WET)方法,都利用鱼类和溞类等作为实验材料,广泛应用于工业废水的急、慢性综合

毒性监测，通过对半致死浓度、无影响浓度等实验指标的测定结果，来预测和评估废水排放的风险和对纳污水体的生态影响，严格控制各种废水中的有毒有害物质排放，确保受纳水体的生态安全。

国外一般都是排放废水的工况企业应用各种相应的生物毒性监测技术方法，进行自我严格监控所排放废水的生物综合毒性；极少情况下，才由政府部门或委托第三方对个别企业的排放废水进行生物急、慢性毒性监测。

20 世纪 50 年代后期起，国内相继出现了由中科院生态中心、中科院水生所等科研院所、大专院校、环保单位等牵头开展的利用生物监测工业废水急性毒性的实验研究，均获得了令人满意的结果和以大量数据为支撑的科学结论。

国家有关部门参考或借鉴国际通用技术，陆续制定和发布了相关的工业废水生物急性毒性实验技术方法，如原国家环保局编制的《水和废水监测分析方法——鱼类急性毒性实验》（1989 年第三版、2002 年第四版）、《工业废水的实验方法 鱼类急性毒性实验》（GB/T 21814—2008）、《水质 物质对淡水鱼（斑马鱼）急性毒性测定方法》（GB/T 13267—1991）等，以及微型生物群落级毒性实验（GB/T 12990—1991）、溞类急性毒性实验（GB/T 13266—1991、GB/T 21830—2008）、鱼类急性毒性实验（GB/T 21281—2007）、发光细菌毒性实验（GB/T 15441—1995）、藻类生长抑制实验（GB/T 21805—2008）等。

虽然应用生物技术监测水体毒性的研究逐步发展，但相关的综合毒性评价标准尚未制定，尤其是针对未知污染物或者存在复杂成分的水污染源应急事故，没有水污染状况相关的综合毒性评价标准，无法快速准确地判断化工污染的综合毒性，为环境管理的快速应急处置提供技术支持。

1.3 应急监测响应技术构建的意义

1.3.1 经济可持续发展的需求

随着化工企业的迅猛发展，为我国的经济发展带来强劲动力的同时，各种有毒、有害的污染源头也不断增多。这些行业是非常规有毒污染物的重要排放源，排放污染物种类多、数量大，其中部分化学物质具有“三致”（致癌、致畸、致突变）和慢性毒性，部分符合持久性有毒污染物特征，难以降解，可被生物累

积、放大，会对生态环境质量构成很大的威胁，使突发性环境污染事故发生的可能性大大增加。化工行业产生的突发性污染事故突发概率大、污染速度快、影响范围大，对生物与人类的健康影响严重，因而如何运用环境监测手段更科学更准确地对水污染状况进行分析和评价，为决策部门提供有力的技术支撑，成为突破这个发展瓶颈的非常关键的问题。

1.3.2 水污染源监管的需求

水环境保护的目标有两个：一是保护人类生命健康，二是使人类生活环境更舒适。因此，水污染源监管的相应目标为：水质安全、水质改善。为实现这两个目标，水污染源管理措施至少要包含三个方面：污染源风险监控与预警，污染物排放总量控制，突发污染事故应急响应。其中，前两者贯穿于水污染源日常监督管理，突发污染事故应急响应体现在事前准备与事后响应中。

水污染源日常监督监管措施与手段，各国不尽相同。美国“国家消除污染排放制度”（NPDES）的排污许可证是水污染源排放监管的主要政策，将对水污染源的各项管理规定，转化为对排污许可证持有者的具体要求，其中最核心的内容为根据排放标准与“日最大污染负荷”（TMDL）确定的排放限值。欧盟的水污染源监管与美国类似，同样实施排污许可证制度，分别根据最佳可行技术与水质标准确定排放限值。我国与水污染源监管相关的政策较多，包括环境影响评价制度和“三同时”制度、排污申报与许可证制度、排污收费制度、排污总量控制制度等。尽管各国水污染源日常监管的具体做法不同，但从根本上来说，落实到具体的污染源，管理依据均为排放限值，而排放限值又是基于两方面的考虑确定的：技术可得性、总量控制目标。

突发事故应急响应相对独立，自成体系。欧洲建有水污染预警和应急响应系统（EWERS），紧急事件发生时政府当局可借助此系统对这些紧急事件做出快速响应，采取快速而全面的决策。我国自2005年松花江污染事件以来，应对突发污染事故的响应机制日益完善。

水污染源监管落实到具体污染源上，最终体现在对污染物的排放浓度、排放量的控制，而排放浓度与排放量的度量离不开水污染源监测。因此，水污染源监测监管制度的实施需要监测技术的支撑，而这种支撑是多方面的，概括起来，至少包括以下几个方面：