

石油化学工业环境污染与健康 研 究 资 料 集

(参加中国化工学会石油化工学会一九八一年年会资料)

中 国 医 学 科 学 院 卫 生 研 究 所

一 九 八 一 年 九 月

前 言

随着我国石油化学工业的发展，环境污染及其对人体健康影响问题已引起人们的重视。为了加强石油化学领域中的环境医学研究工作，中国医学科学院卫生研究所于1969～1978年间组织了石油化工科研小分队深入现场开展研究工作。在这九年期间共完成数十篇论文和总结报告。现将其中部分资料汇编成册，以供参考并请批评指正。

中国医学科学院卫生研究所

一九八一年九月

目 录

1、石油化学工业生产废水中 T _{OC} 排放标准研究	3
2、地面水中二甲苯甲酰胺最高容许浓度的研究	13
3、地面水中苯乙烯的容许浓度	24
4、北京某化工厂苯酚丙酮车间废水排出口有害物质容许 排放浓度的研究	41
5、大气中丙烯醛最高容许浓度的研究	58
6、二甲苯甲酰胺的吸入毒性和卫生标准的研究	72
7、丁二烯抽取车间的职业性毒害调查研究	86
8、顺丁橡胶生产中丁二烯单体车间的职业毒害调查研究	101
9、总有机碳分析仪在水质监测中的应用	128
10、水中乙烯、丙烯、丁二烯色谱测定	145
11、水中丙烯醛的化学测定	149
12、水中微量甲醛的测定—乙酰丙酮法	152
13、聚乙二醇 600 色谱柱在石油化工废水测定上的应用	157
14、大气中一氧化碳测定仪的研究	163
15、总有机碳分析仪在分析石油化工废水中的应用	173
16、水中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯的色谱测定	179
17、石油化工废水灌溉的农作物中 3、4 苯并 π 残留量的 测定	190
18、石油化工废水灌溉的农作物中酚的含量	197
19、石油化工废水灌溉粮食蔬菜中苯的含量	210
20、北京石油化工总厂污水灌溉作物中有关金属元素测定 工作的初步小结	215
21、食品中酚类物质的测定方法	220
...2...	

石油化学工业生产废水中 TOC 排放标准研究

中国医学科学院卫生研究所

陈西花 范舒忠 肖克兆 何兴舟

北京石油化工总厂环保监测站

杨秋颖 吴英华 李佐富 成玲

随着石油化学工业的飞速发展,工业废水排出量增加,水体污染程度日益严重,而石油化工生产废水的特点是排放量大、组分复杂、有机物污染多,如不采取措施加以控制,任其排放,不仅影响工农业生产,而且会给人体健康带来危害。所以,研究生产废水排放标准是控制废水排放的有力措施之一。

我国颁布的工业“三废”排放试行标准中,规定了一些单一有害物质、有机污染物的综合性排放标准(BOD_5 、 COD 等),但由于分析步骤繁锁、工作量、费时间、多花钱等缺点,不能满足及时、准确地控制排放的要求。

为此,我们在1974—1976年研究应用TOC(总有机碳)作为监测水中有机污染物总量指标的可能性和必要性的基础上,又于1977—1979年对我国16个石油化工厂的生产废水进行了采样、分析和研究制订出炼油厂、化工厂、合成橡胶厂生产废水排出口水中TOC(总有机碳)排放标准。

应用TOC排放标准控制废水排放时,速度快(2—3分钟出结果)、准确性高(回收率98%以上)、重现性好、干扰因素少(1% NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 溶液均未见干扰)、操作简单、节省人力、试剂和时间,它既优越于分析一个水样需时一百多分钟的 COD 指标,也比分析几种有机污染物含量需时数十分钟的气相色谱法省时间,并能满足

及时、准确地控制废水排放的要求。

不仅如此。我们提出的 TOC 排放标准除了可供控制废水排放、污染评价之外，还可用来推算废水中 COD 的含量是否超标，并可计算其具体数值。

研究途径与方法

研究生产废水排放标准的方法有多种，如以某种毒物的卫生标准为依据，通过调查研究，掌握水文地质资料，对企业部门提出合理的排放要求，又如可粗略地对某些企业提出生产废水中某些毒物的处理效率和要求（如处理效率：%）……。

我们研究 TOC 排放标准采用的途径和方法，是在大量调查研究的基础上，掌握各种类型石油化工厂废水中，TOC 与 COD 含量之间相关关系，利用直线回归方程将已知 COD 的排放标准（重铬酸钾法，COD 毫克/升）的数值代入方程式计算出 TOC 数值，即为排放标准（见表 1）。

表A 某炼油厂水质分析结果 (mg/l)

X_1 (TOC)	X_2 (酚)	Y (COD)	X_3 (TOC)	X_4 (酚)	Y (COD)
44	0.1	110	9	0.1	61
46	0.1	102	17	未检出	55
46	0.2	104	16	0.1	55
59	4.8	254	28	0.5	110
46	1.9	93	17	未检出	58
31	0.2	80	9	未检出	60
53	0.2	106	39	0.1	78
23	0.1	46	9	0.1	65
43	0.1	82	24	0.1	74
39	0.1	98	33	0.6	93
28	0.2	98	22	3.2	120
91	1.5	142	14	0.5	110
24	2.2	102	12	0.2	68
25	0.7	196	20	0.2	78
18	0.2	104	11	0.1	160
29	0.3	89	27	0.2	110
16	0.1	85	16	0.2	104
13	未检出	73	10	0.1	72
18	1.4	102	78	4.2	218
33	0.3	144	66	0.3	224
20	0.5	92	20	0.2	61
8	0.1	88	16	1.2	99
33	0.2	84	21	0.1	128
20	0.1	68	13	未检出	21
14	0.1	76	13	0.3	58
9	0.1	54	39	2.2	212
38	0.2	376	17	0.3	76
12	0.1	82	10	0.1	96

根据上述原始数据计算如下:

$$N=56, \Sigma X_1=1505, \Sigma X_2=35.3, \Sigma Y=5882$$

$$\bar{X}_1=26.9, \bar{X}_2=0.6, \bar{Y}=104.5$$

$$\Sigma X_1^2=57783, \Sigma X_2^2=90.2, \Sigma Y^2=803560$$

$$\Sigma X_1 X_2=1467.6, \Sigma X_1 Y=187859, \Sigma X_2 Y=6333.2$$

$$\Sigma (X_1 - \bar{X}_1)^2 = 17336.2, \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 68.0$$

$$\Sigma (Y - \bar{Y})^2 = 192026, \Sigma (X_1 - \bar{X}_1)(X_2 - \bar{X}_2) = 518.9$$

$$\Sigma (X_1 - \bar{X}_1)(Y - \bar{Y}) = 30586.5, \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)(Y - \bar{Y}) = 2644.4$$

计算相关系数多元回归方程:

$$r_{12} = \frac{\Sigma X_1 X_2 - \frac{\Sigma X_1 \cdot \Sigma X_2}{N}}{\sqrt{\Sigma X_1^2 - \frac{(\Sigma X_1)^2}{N}} \sqrt{\Sigma X_2^2 - \frac{(\Sigma X_2)^2}{N}}} = 0.49$$

$$r_{Y1} = \frac{\Sigma X_1 Y - \frac{\Sigma X_1 \cdot \Sigma Y}{N}}{\sqrt{\Sigma X_1^2 - \frac{(\Sigma X_1)^2}{N}} \sqrt{\Sigma Y^2 - \frac{(\Sigma Y)^2}{N}}} = 0.54$$

$$r_{Y2} = \frac{\Sigma X_2 Y - \frac{\Sigma X_2 \cdot \Sigma Y}{N}}{\sqrt{\Sigma X_2^2 - \frac{(\Sigma X_2)^2}{N}} \sqrt{\Sigma Y^2 - \frac{(\Sigma Y)^2}{N}}} = 0.74$$

$$R = \sqrt{\frac{r^2_{Y1} + r^2_{Y2} - 2r_{Y1} r_{Y2} r_{12}}{1 - r_{12}^2}} = 0.77$$

$$b_{Y1} \Sigma (X_1 - \bar{X}_1)^2 + b_{Y2} \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)(X_1 - \bar{X}_1) = \Sigma (X_1 - \bar{X}_1)(Y - \bar{Y})$$

$$b_{Y1} \Sigma (X_1 - \bar{X}_1)(X_2 - \bar{X}_2) + b_{Y2} \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)^2 = \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)(Y - \bar{Y})$$

... 6 ...

将上列数值代入得，

$$17336.2bY_{1,2} + 518.9bY_{2,1} = 30586.5 \dots\dots(1)$$

$$518.9bY_{1,2} + 68.0bY_{2,1} = 2644.4 \dots\dots\dots(2)$$

解联立方程如下：

$$(1) \div 518.9 \quad 33.4bY_{1,2} + bY_{2,1} = 58.9 \dots\dots(3)$$

$$(2) \div 68.0 \quad 7.6bY_{1,2} + bY_{2,1} = 38.9 \dots\dots(4)$$

$$(3)-(4) \quad 25.8bY_{1,2} = 20, \quad bY_{1,2} = 0.78$$

$$\text{代入(4)} \quad 7.6 \times 0.78 + bY_{2,1} = 38.9$$

$$bY_{2,1} = 38.9 - 5.93 = 32.97$$

根据下列公式得出三元回归方程如下：

$$\begin{aligned} Y &= \bar{Y} + bY_{1,2}(X_1 - \bar{X}_1) + bY_{2,1}(X_2 - \bar{X}_2) \\ &= 104.5 + 0.78(X_1 - \bar{X}_1) + 32.97(X_2 - \bar{X}_2) \\ &= 0.78X_1 + 32.97X_2 + 63.74 \end{aligned}$$

设：Y = 100(COD)， $X_2 = 0.5$ (酚)(工业三废试行排放标准)

$$\text{则：} X_1(\text{TOC}) = \frac{100 - 63.74 - 32.97 \times 0.5}{0.78} = 25.4$$

故 TOC 排放标准订为 25 毫克/升

又如：顺丁橡胶(包括：北京胜利化工厂、上海合成橡胶厂；锦州石油六厂、山东胜利石化总厂橡胶厂)

$$N = 211, \quad \Sigma X = 17848.3 \quad \Sigma Y = 4405.2$$

$$\bar{X} = 84.59 \quad \bar{Y} = 20.88$$

$$\Sigma X^2 = 7667560.64, \quad \Sigma Y^2 = 635960.06$$

$$\Sigma XY = 2143671.86$$

代入公式:

$$r = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \cdot \sum Y}{N}}{\sqrt{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}} \cdot \sqrt{\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{N}}} = 0.97$$

$$b = \frac{\sum XY - \bar{X} \cdot \sum Y}{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}} = 0.29$$

$$Y = bX + (\bar{Y} - b\bar{X}) \text{ 当 } X = 100 \text{ 时}$$

$$Y = 25.35 \text{ (以此作为顺丁橡胶厂废水中 TOC 排放标准)}$$

研 究 结 果

我们对北京东方红炼油厂、湖南长岭炼油厂、抚顺石油一厂、抚顺石油二厂、抚顺石油三厂、锦州石油六厂、北京向阳化工厂、北京胜利化工厂、上海合成橡胶厂、锦州石油六厂橡胶车间、山东胜利化工总厂橡胶厂、青岛化工厂、重庆长寿化工厂、山西省化工厂、兰化公司丁苯橡胶车间、丁腈橡胶车间等工厂进行采样分析。

一、我国石油化工企业生产废水中有机污染物含量现状 (见表 2)

表 2 我国石油化工废水中 TOC、COD 含量

	TOC 范围 mg/l	COD 范围 mg/l
炼 油 厂	8 ~ 596	21 ~ 6096
化工厂 (苯酚、丙酮)	4 ~ 155	8 ~ 319
顺丁橡胶厂	1 ~ 650	4 ~ 758
氯丁橡胶厂	4 ~ 610	59 ~ 2717
丁苯橡胶车间	100 ~ 305	662 ~ 1533
丁腈橡胶车间	32 ~ 420	178 ~ 2709
十六个城市自来水	未检出 ~ 7	1.9 ~ 5.8

二、我国合成橡胶厂废水中TOC、COD含量分析结果(见表3)

表3 国内八个合成橡胶厂采样分析结果

厂名	北京胜利 化工厂	上海 合成橡胶厂	锦州 石油六厂	山东胜利 化工厂 橡胶厂	重庆长寿 化工厂	青岛 化工厂	山西省 化工厂	兰化公司 合成橡胶厂
废水类别	顺丁	顺丁	顺丁	顺丁	氯丁	氯丁	氯丁	丁苯 丁腈
COD 范围 mg/l	4-758	47.7- 135.2	131.4 -2173	80-236	59.6- 2717	750.4- 1818	76.2- 146.7	652.8-178.8- 1533.3 2709.9
几何均值	31	78.4	309.8	176.6	705.8	1354	93.9	1048.9 879.7
超标率%	15.6	28	100	98	94.4	100	30	100 100
TOC 范围 mg/l	1-188	8-12	31-650	26- 104.5	50-610	93-308	10.5- 34	100- 305
几何均值	7.1	9.7	73.7	100	199.4	171.2	16	167.4 187.4
超标率%	6	0	100		100	100	0	100 33.3
标准适用性%	94				91			100 67

三、关于我国石油化工厂生产废水中 TOC 排放标准的建议

炼油厂：	25 毫克/升
化工厂（苯酚、丙酮）：	41 毫克/升
顺丁橡胶厂：	25 毫克/升
氯丁橡胶厂：	39 毫克/升

结果验证：

TOC 排放标准提出后，我们又收集了工厂废水样品，分析其中 TOC 与 COD 含量，结果表明，顺丁橡胶厂废水中有 88 % 的样品，当 TOC 含量符合我们提出的排放标准时，其 COD 含量也符合工业“三废”排放试行标准。因此，可以认为我们提出的 TOC 排放标准是可行的（表 4、5）

表 4 顺丁橡胶厂 TOC 排放标准验证数据

TOC	COD	TOC	COD
12	28.00	8	39.10
12	30.00	13	26.61
13	24.30	17	25.90
11	20.00	353	1012.84
12	20.80	18	40.16
16	21.13	13	28.68
23	34.10	14	36.40
27	46.46	6	13.20
26	32.00		

表 5 炼油厂 TOC 排放标准验证数据

TOC	COD	TOC	COD
16	50.9	15	44.8
11	24.6	14	60.0
9	45.6	16	31.6
13	45.0	63	27.4
11	31.3	19	58.4
55	150	27	52.7
19	64.8	53	230
33	67.0	35	110
47	83.2	50	144
27	46.4	8	31.7
23	78.8	22	111
24	98.0	47	299
69	221	33	229

小 结

本文根据国内十六个化工厂废水排出口的实测数据, 利用数理统计方法, 总结出废水中 TOC 与 COD 在浓度方面的相关规律, 通过直线回归方程计算出 TOC 数值, 以此建议作为我国石油化工企业生产废水 TOC 的排放标准。

炼油厂——25 毫克/升, 化工厂——41 毫克/升, 顺丁橡胶厂——25 毫克/升, 氯丁橡胶厂——39 毫克/升。

初步验证结果表明, 采用统计学方法制订的 TOC 排放标准是可行

的。

参 考 文 献

1. 中国医学科学院卫生研究所石油化工小分队等：《卫生研究》，(6)，563，1975。
2. 陈西花等：中国医学科学院卫生研究所参加第一届全国环境卫生学术会议科研资料集(之三)，18—34，1977。
3. 陈西花：炼油生产废水中 TOC 排放标准的研究，内部资料，1978年。
4. 陈西花等：《分析仪器》，(1)，1979。
5. 陈西花等：《卫生研究》，(2)，1979。

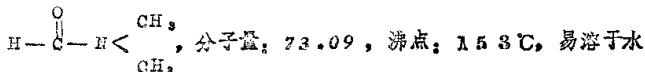
1979年12月

地面水中二甲基甲酰胺最高容许浓度的研究

中国医学科学院卫生研究所石油化工小分队

北京石油化工总厂职工医院监测站

二甲基酰胺 (Dimethylformamide, 简称DMF) 为无色液体, 结构式:



和有机溶剂。它是一种良好的溶剂, 已广泛应用于纤维、涂料、高分子合成及电影胶片等工业中。可经呼吸道、消化道和完整皮肤侵入机体, 主要损害肝脏, 属中到低等毒性, 国外关于其经呼吸道的毒性研究较多, 而经口毒性研究颇少, 仅个别国家提出了它在地面水中的卫生标准。本文系应生产和设计单位的要求, 为制订DMF在地面水中的最高容许浓度提供科学依据。

材 料 和 方 法

毒剂 DMF 为分析纯, 沸程 $152 \sim 156^\circ\text{C}$ (96%), 北京化工厂产品。

急性毒性实验: 选择健康小白鼠 100 只, 雌雄各半, 体重 $18 \sim 22$ 克, 经口一次给予不同剂量的 DMF, 观察一周, 以 Miller 氏机率单位法测定半数致死量 (LD_{50})。另选健康大鼠雌性 50 只 (体重 $150 \sim 180$ 克)、雄性 24 只 (体重 $200 \sim 240$ 克), 以同法测定经口 LD_{50} 。

亚急性毒性实验: 选择成年健康雄性小鼠 (体重 $18 \sim 22$ 克)

57只。随机分为3组，第一组为对照，每天经口灌入蒸馏水，第二、三组每天分别经口灌入1/5和1/10 LD₅₀剂量的DMF水溶液，共30天，观察体重、外观行为及死亡情况。

另选雄性成年健康大鼠（体重190~230克）45只，随机分为3组，每组15只，给药剂量及方法同小鼠。除观察体重、行为和死亡率外，在实验结束时尚检查了血红蛋白含量和白血球计数。

慢性毒性实验：使用刚断乳的健康雄性大鼠40只，体重70~85克，随机分为4组，每组10只，第一组为对照，每天自由饮用自来水，第二、三、四组每天分别自由饮用含DMF浓度为50、500、5,000毫克/升的自来水，共100天，于实验期间观察外观和行为，每周称量体重，每月测定血清谷丙转氨酶、全血非蛋白血红蛋白含量和红血球计数，实验结束时测定血清胆固醇总量和全血胆碱酯酶活性，动物断头处死，称肝、肾和脾重量，测定肝组织单胺氧化酶活性和组织呼吸。肝、肾、胃作组织病理学检查。

结 果

一、DMF的毒性：

(一) 急性和亚急性毒性：

将DMF对大鼠和小鼠急性经口毒性结果列于表1。

表1 DMF对大鼠和小鼠的经口LD₅₀

动 物		LD ₅₀ (克/公斤体重)	LD ₅₀ 的95%可信限
大 鼠	雄	3.2	1.2~5.2
	雌	3.2	2.1~4.3
小 鼠	雄	6.2	5.1~7.3
	雌	5.4	4.5~6.3

动物死亡多发生于中毒后数小时，甚至二、三天后仍有死亡，尤其大鼠，死亡发生较迟，投药当时无明显中毒症状，需经一定潜伏期后方显症状和死亡。

从经口毒性看，DMF属低毒，大鼠比小鼠敏感，但未见性别差异。为观察DMF在动物体内的蓄积性，进行了亚急性实验，结果表明，中毒组动物食欲减退，生长迟滞，尤以大鼠1/5 LD₅₀组为甚，动物食欲差、不活泼、毛蓬乱、体重减轻、极度消瘦，实验近结束时有好转（图1）。但是无论接受1/5和1/10 LD₅₀的动物（累积DMF总量分别为3和6倍LD₅₀），在实验期间均未因DMF中毒而引起死亡。可见DMF的蓄积性较弱。

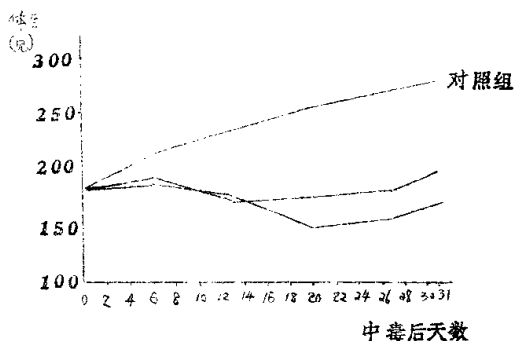


图1 DMF亚急性中毒大鼠体重增长曲线

(二) 慢性毒性：

5,000毫克/升组大鼠在实验开始时饮水量稍少，动物食欲不佳，体重增长缓慢，并于中毒后半个月和1个月各死亡1只，此外其他各组未见中毒症状，一般状况良好。

下面分别叙述DMF慢性中毒对各项观察指标的影响。

1. 体重变化:

将各组体重增长情况绘于图2。5, 000毫克/升组动物体重增长迟缓, 远远落后于对照组。经统计学处理, 两组间差别显著($P < 0.05$), 即长期饮用含5, 000毫克/升DMF的水明显影响体重增长。其他各组体重增长速度近似。

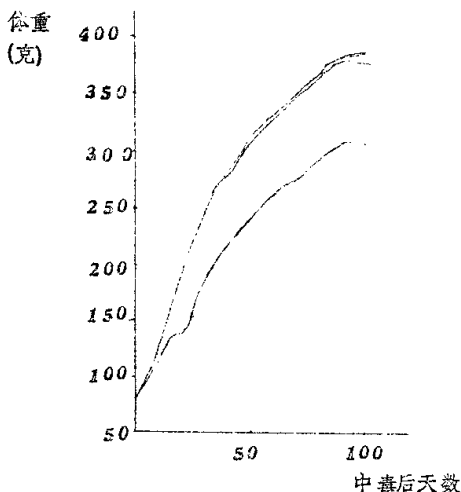


图2 DMF慢性中毒大鼠体重增长曲线

2. 对摄食量和食物效能的影响:

表2所示结果表明, 5, 000毫克/升组动物食欲不佳, 摄食量低。在100天内进食总量(1898.4克)明显低于对照组(2336.5克), 经统计学处理差别非常显著($P < 0.01$), 食