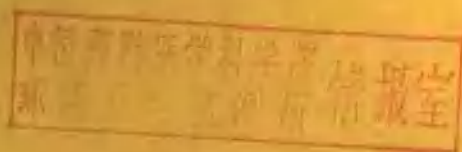


国家排放标准

编制说明和分析方法

2



城乡建设环境保护部环保局标准处



中 华 人 民 共 和 国

国 家 排 放 标 准

编制说明和分析方法

(2)

城乡建设环境保护部环保局标准处

一 九 八 四 年

前 言

一九八四年五月十八日正式颁布“梯恩梯工业水污染物排放标准”、“黑索金工业水污染物排放标准”、“火炸药工业硫酸浓缩污染物排放标准”、“雷汞工业污染物排放标准”、“二硝基重氮酚工业水污染物排放标准”、“叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D·S共晶排放标准”为国家标准。自一九八五年三月一日起实施。为了更好地贯彻执行该标准的要求，我们将以上标准的编制说明和分析方法继续汇编成合订本。为环境管理部门提供执法的依据。

本书是《中国标准出版社》出版的“工业污染物排放标准”合订本（2）配套编制说明和分析方法，是实施以上标准必不可少的参考文献，也是从事环境法规，环境管理、环境监测和设计工作者重要的参考资料。

本书由张旭辉、滕静同志负责编辑。书中错误之处，欢迎诸位读者批评指正。

城乡建设环境保护部环保局标准处
一九八四·七·于北京

目 录

排放标准编制说明

(一) GB4274—84《梯恩梯工业水污染物排放标准》编制

说明

1 标准分级

2 标准值

2.1 生产每吨梯恩梯废水最高容许排放量制订依据

2.2 工厂废水排出口处梯恩梯工业水污染物最高容许浓度制订依据

2.2.1 对水体感官性状的影响

2.2.2 对水体一般卫生状况的影响

2.2.3 卫生毒理方面的作用

3 其他规定

4 标准的监测

(二) GB4275—84《黑索金工业水污染物排放标准》编制

说明

1 标准的分级

2 污染物排放标准值各项指标的编制依据

2 其他规定

4 标准的监测

（三）GB4276—84《火炸药工业硫酸浓缩污染物排放标准》编制说明

- 1 标准的分级
- 2 标准值
- 3 其他规定
- 4 标准的监测

附录A

附录B

附录C

（四）GB4277—84《雷汞工业污染物排放标准》编制说明

- 1 标准的分级
- 2 水污染物排放标准各项指标的制订依据
- 3 其他规定
- 4 标准的监测

（五）GB4278—84《二硝基重氮酚工业水污染物排放标准》编制说明

- 1 标准的分级
- 2 标准值制订依据
- 3 其他规定
- 4 标准的监测

（六）GB4279—84《叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D.S共晶工业水污染物排放标准》编制说明

- 1 标准的分级
- 2 标准值

- 3. 其他规定
- 4. 标准的监测

分 析 方 法

（一）梯恩梯工业废水监测分析方法

- 第一章 总则
- 第二章 废水的采样和保存
- 第三章 分析方法
 - pH值的测定（玻璃电极法）
 - 总硝基化合物
 - （分光光度法）
 - （气象色谱法）

（二）黑索金工业废水监测分析方法

- 第一章 总则
- 第二章 废水的采样和保存
 - 废水样的采集
 - 废水样的保存
- 第三章 分析方法
 - pH值的测定
 - 黑索金浓度测定（水解比色法）
 - 黑索金浓度测定（示波极谱法）

（三）火炸药工业硫酸浓缩污染物监测分析方法

- 第一章 总则
- 第二章 一般说明
- 第三章 硫酸浓缩尾气采样

烟气状态参数测定法

稀硫酸浓缩尾气雾粒采样法

稀硫酸浓缩尾气气体采样法

第四章 尾气分析方法

酸雾的测定（铬酸钡比色法）

二氧化硫的测定（碘量法）

第五章 火炸药工业稀硫酸浓缩冷凝

废水分析方法

pH值的测定（玻璃电极法）

总硝基化合物的测定

（分光光度法）

（气相色谱法）

（四）雷汞工业污染物监测分析方法

第一章 总则

第二章 一般规定

第三章 废水分析方法

汞的测定（双硫腺比色法）

铜的测定（二乙氨基二硫代

甲酸钠比色法）

硫化物的测定（碘量法）

氰化物的测定（硝酸银法）

化学需氧量（COD）的测定

（重铬酸钾法）

pH值的测定（玻璃电极法）

第四章 废气分析方法

汞的测定（双硫腺比色法）

氧化氮的测定（盐酸萘乙
二胺比色法）

耗氧值的测定（重铬酸钾法）

（五）二硝基重氮酚工业废水监测分析方法

1. 废水的采样和保存
2. pH值的测定（玻璃电极法）
3. 化学需氧量的测定（重铬酸钾法）
4. 硝基化合物的测定
5. 硫化物的测定

**（六）叠氮化铅、三硝基间苯、二酚铅、
D·S共晶**

废水监测分析方法

1. 废水的采样和保存
2. pH值的测定（玻璃电极法）
3. 铅的测定
（原子吸收法）
（双硫脲光度法）
（阳极溶出伏安法）
4. 硝基酚的测定
5. 叠氮根的定性鉴定

(一)

GB 4274—84

《梯恩梯工业水污染物排放标准》

编 制 说 明

梯恩梯工业废水中主要有害物质有三硝基甲苯、三硝基苯甲酸、三硝基苯等三硝基化合物，二硝基甲苯、二硝基苯甲酸、二硝基甲苯磺酸钠等二硝基化合物，一硝基甲苯等一硝基化合物及其异构体和少量的苦味酸及二硝基酚等。

1、标准的分级

一级：按废水排入水体，经同水体的水混合后，符合该水体的水质要求。

二级：按当前工厂污染治理技术和经济条件可以达到的水平，结合水体水质要求，订在水体水质要求与工厂污染治理可以达到的水平之间。

2、标 准 值

2.1 生产每吨梯恩梯产品废水最高容许排量制定依据

据据年产3万吨以上的工厂统计, 每吨梯恩梯产品排放的含总硝基化合物的废水量一般为1.5—5.0立方米。故年产3万吨以上的工厂, 一级订为 $2.5\text{m}^3/\text{t}(\text{产品})$; 二级订为 $4.0\text{m}^3/\text{t}(\text{产品})$ 。

对于年产1万吨的工厂, 因为目前均未正式生产, 所以仍按原设计数据, 一级订为 $3.0\text{m}^3/\text{t}(\text{产品})$; 二级订为 $5.0\text{m}^3/\text{t}(\text{产品})$ 。

根据年产1千吨以上的工厂统计, 每吨梯恩梯产品排放的含硝基化合物的废水量为4—17立方米。故年产1千吨以上的工厂, 一级订为 $3.5\text{m}^3/\text{t}(\text{产品})$; 二级订为 $6.0\text{m}^3/\text{t}(\text{产品})$ 。

2.2 工厂废水排出口处梯恩梯工业水污染物最高容许排放浓度(表2)制定依据

梯恩梯工业水污染物最高容许排放浓度, 是根据国家卫生、渔业、灌溉等水质标准, 结合工厂污染治理(包括分析方法)能达到的水平, 按新老企业、大厂、小厂区别对待的原则, 并考虑利用天然水体的自净能力。

废水中的污染物在水体里稀释扩散是水体自净作用的一个重要过程。废水排入河流后, 与水体的水逐渐混合, 水中

的成分也相应的逐渐均匀，这就是稀释作用。废水被稀释的程度，与废水流量、河水流量、河水的紊流程度、水流断面等有关，其计算方法如下：

$$n = \frac{aQ + q}{q} \dots\dots\dots \text{河水的稀释倍数。}$$

式中：a —— 稀释系数

Q —— 河水流量，95%保证率最枯月 月 平 均 流 量
m³/s，

q —— 废水流量 m³/s。

$$a = \frac{1 - e^{-\alpha^3 \sqrt{L}}}{1 + \frac{Q}{q} e^{-\alpha^3 \sqrt{L}}} \dots\dots\dots \text{稀释系数}$$

式中：α —— 水力条件对混合过程的影响系数，

L —— 废水排出口至计算断面之间的实际长度 m。

$$\alpha = \varepsilon \varphi^3 \sqrt{\frac{E}{q}} \dots\dots\dots \text{水力条件对混合过程的} \\ \text{影响系数。}$$

式中：E —— 河流的紊流扩散系数，

φ —— 河床的弯曲系数，

ε —— 与排放口形式有关的系数，在岸边排放时

ε = 1.0，河心排放时 ε = 1.5。

$$\varphi = \frac{L}{L_1} \dots\dots\dots \text{河床的弯曲系数。}$$

式中: L_1 ——为排放口至计算断面之间的直线长度 m。

$$E = \frac{gHV}{2mc} \dots\dots\dots \text{河流的紊流扩散系数。}$$

式中: g ——重力加速度 m/s^2 ;

H ——水流平均深度 m;

V ——水流平均流速 m/s ;

m ——水流动量系数, $m = 18.5nc$;

c ——流速系数。

$$c = \frac{1}{n} R^y \dots\dots\dots \text{流速系数。}$$

式中: n ——粗糙系数;

R ——水力半径 m;

y ——可变指数, 采用 $y = \frac{1}{6}$

当为平原河流时, 紊流扩散系数可近似地如下计算:

$$E = \frac{HV}{200}$$

梯恩梯工业废水中的污染物, 在低浓度时, 不影响水体自净。按接纳废水的水体稀释能力分为两类, 第一类为废水排入具有20倍及大于20倍稀释能力的水体。

pH值: 梯恩梯工业废水中含有一定量的硫酸和硝酸, 目前工厂排放的废水pH1—3。

为了防止酸性废水排入水体后, 对水体的 pH 值产生影

响，对排放的废水 pH 值必须控制在一定范围内。根据水体的自净和对水生物及动植物的有害界限，一般规定地面水中的 pH 值在 6.5—8.5 范围内。按这一规定范围，根据天然水体对废水酸度的中和能力，可以计算出容许排放的废水 pH 值。为了便于标准的监测管理，简化复杂的计算，本标准按水体稀释倍数确定排放的废水 pH 值。表 2 所列：标准一级，是按废水排入水体后，对水体的 pH 值不产生显著影响为依据，年产大于 1 万吨和小于 1 万吨的工厂，废水排入稀释倍数大于和等于 20 倍的水体，最高容许排放的废水 pH 值订为 5.0—9.0，废水排入稀释倍数小于 20 倍的水体，pH 值订为 6.0—9.0。标准二级，是以目前工厂废水治理实际能达到的水平和对水体的 pH 值不产生重大影响来考虑的。年产 1 万吨以上的工厂，废水排入稀释倍数大于和等于 20 倍的水体，最高容许排放的废水 pH 值定为 3.5—9.0。废水排入小于 20 倍的稀释水体，pH 值订为 4.0—9.0。生产等于和小于 1 万吨的工厂，废水排入稀释倍数大于和等于 20 倍的水体，最高容许排放的废水 pH 值订为 3.0—9.0，废水排入稀释倍数小于 20 倍的水体，pH 值订为 3.5—9.0。

总硝基化合物（以 2,4—DNT 和 α -TNT 计）：

到目前为止，国内外对排放的梯恩梯工业废水中的硝基化合物的种类全部定性定量资料尚未见到报导。根据我们近年来对国内有关梯恩梯厂的废水组分的分析结果，废水中含量比较大的有三硝基甲苯、三硝基苯甲酸、三硝基苯等三硝基化合物约占废水中总硝基化合物的 60—95%；二硝基甲苯、二硝基苯甲酸、二硝基甲苯磺酸钠等二硝基化合物和邻、间、对硝基甲苯等约占 30% 左右，还有少量的梯恩梯其它

异构体及多硝基化合物。结合目前梯恩梯工业废水的分析方法，CPC法可测废水中的2,4,6-三硝基甲苯等三硝基化合物；用锌粉还原方法可测废水中的2,4-二硝基甲苯等二硝基和一硝基化合物，二者相加就是梯恩梯工业废水中的总硝基化合物。所以梯恩梯工业废水中总硝基化合物以 α -TNT和2,4-DNT之和计算。

排放的废水中有害物最高容许排放浓度的确定，主要考虑四个方面因素：有害物质在水中的理化特性，如在水中的稳定性；有害物质对地面水水质感官性状的影响，如色、嗅、味等；有害物质对地面水一般卫生条件的影响，如是否抑制地面水的自净过程，是否危害水生物的生长繁殖等；有害物质对使用和摄取水的人及哺乳动物的卫生毒理学特性，以判明生活饮用水中有害物质对人和牲畜可能产生的影响。梯恩梯工业废水中的硝基化合物对水环境污染影响的综合分析如下：

2.2.1 对水体感官性状的影响

2.2.1.1 α -TNT（三硝基甲苯）

水溶液的颜色：纯 α -TNT为无色结晶，其水溶液无色透明。工业TNT的水溶液在浓度5mg/l时色度为50°，且随水的pH值升高而增加，受日光照射后溶液呈粉红色。浓度小于0.5mg/l时则观察不出颜色。

嗅：TNT水溶液是无臭的。

味：0.5mg/l时感觉不出水味变化，1mg/l时初显涩味，2mg/l时有明显的苦涩味。例如1976年夏天某厂发生TNT废水污染水源事件，群众普遍反映水味发涩，检出

TNT浓度为1.1~1.5mg/l。(2)

2.2.1.2 2,4-DNT (二硝基甲苯): (3)

颜色: 纯2,4-DNT为无色结晶, 其水溶液为无色透明, 工业DNT水溶液呈微黄色。2,4-DNT在清水中浓度大于1mg/l时经光照射后呈微黄色。

嗅: 无异臭。

味: 0.5mg/l时不改变水味。1mg/l时刚刚可感到有苦涩的金属味, 2mg/l时水呈苦味。但将鱼放在0.5、1.1、10和20mg/l浓度的DNT水中喂养21天, 煮熟的鱼肉和鱼汤中未发现异味。

2.2.1.3 MNT (一硝基甲苯):

MNT有三个异构体, 其感官性状表现不一样。

m-MNT和p-MNT:

颜色: 溶解于水中低浓度无色, 高浓度时呈浅黄色。

嗅: 0.5mg/l时嗅觉为1级(4)

0.1mg/l时嗅觉为0级。

味: 0.5mg/l时有苦涩味。

0.2mg/l时味觉0级。

O-MNT:

颜色: 1mg/l时无色, 浓度高时呈浅黄色。

嗅: 0.5mg/l时嗅觉0级。〔4〕

味: 0.5mg/l时刚刚感到有些苦涩味。

有人对含28.6% O-MNT, 29.6% m-MNT和40% p-MNT的混合水溶液进行实验, 发现嗅觉阈浓度为0.17mg/l, 味觉的阈浓度为0.2mg/l。(5)

但是苏联1975年的地面水最高允许浓度规定(6)m及p-

MNT的感官性状阈浓度 $TLCo_{rg} = 0.01\text{mg/l}$, O—MNT的 $TLCo_{rg} = 0.05\text{mg/l}$, 产生此项阈浓度的原始报告〔7〕〔8〕未查到。据我们推测可能是作为饮用水水源加氯消毒时会产生很敏感的氯化硝基化合物的异臭味的缘故。

从以上三种代表性的硝基化合物的感官性加以比较, 除MNT的嗅觉阈浓度较低外, 其它感官性状的阈浓度都在 0.5mg/l 左右。

2.2.2 对水体一般卫生状况的影响

2.2.2.1 α -TNT,〔9〕〔10〕

在清水中TNT很稳定, 在低浓度时 ($<1\text{mg/l}$) 在一般水体中逐渐分解转化。

a 对BOD和水体硝化过程的影响:

TNT在 $0.1-0.5\text{mg/l}$ 时降低 BOD 值 6% 以下, 当 TNT 为 1mg/l 时降低 20%, 5mg/l 时降低 30%, 当浓度为 1mg/l 时水体硝化速度减慢, 由此推测浓度大于 0.5mg/l 后某些水微生物 (如硝化细菌) 受到了抑制。

b 对水体中典型生物的危害作用:

菌类：很多菌类可以适应较高浓度的 TNT，并能使之分解，见表 1。

表 1

名 称	在水中或培养剂中浓度 mg/l	现 象
假单孢菌属 (<i>Pseudomonas</i>)	100	(在培养剂中) ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ 可将 TNT 全部分解
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>)	50	无毒 ⁽¹¹⁾
菌胶团 (<i>Zoogloea ramigera</i>)	100	pH = 7 对未驯化的有抑制作用，经驯化后可分解 TNT ⁽¹¹⁾
真菌类 (<i>Fungous</i>)	100	选择 190 种真菌有 183 种能分解 TNT ⁽¹³⁾
活性污泥微生物	>12	抑制生长 ⁽⁶⁾
生物滤池的生物膜	>40	抑制生长 ⁽¹⁴⁾
嫌气消化微生物	>60	抑制生长 ⁽⁶⁾