

编著 李 钧 李志宁

ZHIYAO YONGSHUI ZHILIANG GUANLI JISHU

制药用水 质量管理技术

ZHIYAO YONGSHUI

ZHILIANG GUANLI JISHU

全面解读制药用水国际质量管理原则

依据最新版《**中国药典**》诠释制药用水质量标准

权威解析制药用水制备技术和GMP最新要求

中国医药科技出版社

制药用水质量管理技术

李 钧 李志宁 编著

中国医药科技出版社

内 容 提 要

本书以世界卫生组织（WHO）发布的制药用水 GMP 指导原则（2004 年）为主线，以我国《药品生产质量管理规范》（GMP）及最新版《中国药典》的有关规定为标准，对制药工艺中使用的饮用水、纯水及高纯水、注射用水及灭菌注射用水等的生产和质量管理技术进行阐述。本书可供药品生产企业、食品生产企业、化妆品生产企业、医疗机构制剂室等相关单位进行培训时使用，也可供药品监督管理人员、药学技术人员、医药院校师生等相关人员参考。

图书在版编目（CIP）数据

制药用水质量管理技术/李钧，李志宁编著. —北京：中国医药科技出版社，2011.1

ISBN 978 - 7 - 5067 - 4810 - 0

I. ①制… II. ①李…②李… III. ①制药工业 - 水质管理
IV. ① TQ460.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2010）第 210763 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行：010 - 62227427 邮购：010 - 62236938

网址 www.cmstp.com

规格 787 × 1092mm ¹/₁₆

印张 14 ³/₄

字数 259 千字

版次 2011 年 1 月第 1 版

印次 2011 年 1 月第 1 次印刷

印刷 廊坊市华北石油华星印务有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5067 - 4810 - 0

定价 29.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

前 言

制药工艺用水技术是制药工艺学的重要组成部分，也是制药工艺必不可少的技术支持基础。我国药品监督管理部门历来重视制药用水的质量管理，《中国药典》二部附录专门阐述了制药用水质量管理的基本原则，最新版的《药品生产质量管理规范》（GMP）将“制药用水”专辟为一节，充分体现了制药用水质量管理在药品质量管理中的重要地位。

本书以世界卫生组织（WHO）发布的《制药用水 GMP 指导原则（2004）》为主线，以我国《药品生产质量管理规范》（GMP）及《中国药典》有关制药用水的规定为标准，对制药工艺中使用的饮用水、纯化水及高纯水、注射用水及灭菌注射用水等的生产和质量管理技术进行阐述，在介绍新技术、新设备、新工艺的同时也简介新的质量管理理念。本书可以供药品生产企业、食品生产企业、化妆品生产企业以及医疗机构制剂室进行培训时使用，也可供药品监督管理人员、药学技术人员、医药院校师生及社会各界人士参考。由于笔者水平有限，书中不妥之处，敬请专家和读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 制药用水的分类	(1)
第二章 制药用水水源及处理	(3)
第一节 天然水源的分类及其特点	(3)
一、降水及其特点	(3)
二、地面水及其特点	(3)
三、地下水及其特点	(7)
第二节 天然水的水体污染及其危害	(9)
一、水体污染的来源及污染物质分类	(9)
二、水质污染监测项目及分析方法	(11)
第三节 天然水中的杂质及其处理	(13)
一、水中的悬浮物及其危害	(13)
二、水中的胶体物质及其危害	(14)
三、水中的溶解物及其危害	(14)
四、对天然水中杂质的处理	(15)
第四节 改良天然水质的卫生对策	(15)
一、水源选择及卫生防护	(15)
二、水的净化	(16)
三、水的消毒	(17)
第三章 制药用水质量要求	(19)
第一节 生活饮用水及其卫生要求	(19)
一、生活饮用水卫生要求	(19)
二、生活饮用水水源水质卫生要求	(20)
三、现行《生活饮用水卫生标准》的特点	(20)
四、集中式供水单位卫生要求	(21)
五、二次供水卫生要求	(21)
六、涉及生活饮用水卫生安全产品卫生要求	(21)
七、对水质监测的规定	(21)

八、对水质检验方法的规定	(22)
十、世界卫生组织有关饮用水的文件及规定	(22)
第二节 纯化水及其质量要求	(24)
一、纯化水的定义及内涵	(24)
二、水纯化方法与纯化水生产	(24)
三、纯化水的质量要求	(30)
第三节 注射用水及其质量要求	(31)
一、注射用水的定义及内涵	(31)
二、注射用水制备方法概要	(31)
三、注射用水的质量要求	(34)
四、灭菌注射用水的质量要求	(34)
第四节 主要剂型生产工艺用水的质量要求	(35)
一、注射剂生产工艺过程用水质量要求	(35)
二、滴眼剂生产工艺过程用水质量要求	(37)
三、口服制剂生产工艺过程用水质量要求	(38)
四、外用制剂生产工艺过程用水质量要求	(38)
五、原料药生产工艺过程用水质量要求	(38)
第四章 制药用水系统的总体要求	(39)
第一节 制药用水质量管理的技术要求	(39)
一、《中国药典》正文及附录的有关规定	(39)
二、药品 GMP 的有关规定	(40)
三、《医药工业洁净厂房设计规范》的有关规定	(41)
第二节 国际上有关制药用水的法规标准简介	(41)
一、世界卫生组织 (WHO) 有关制药用水的法规标准	(41)
二、欧盟 EMEA 的《制药用水质量指导原则》及 GMP 规定	(43)
三、美国 FDA 的《高纯水系统检查指南》	(44)
第五章 制药用水质量标准及其解说	(45)
第一节 饮用水质量标准及其解说	(45)
一、饮用水水质常规指标及限值	(45)
二、饮用水中消毒剂常规指标及要求	(56)
三、饮用水水质非常规指标及限值	(57)
四、小型集中式供水和分散式供水部分水质指标及限值	(59)
第二节 纯化水质量标准及其解说	(60)

一、纯化水的性状	(60)
二、纯化水的检查项目	(60)
三、高纯水的质量要求或检查项目	(63)
第三节 注射用水质量标准及其解说	(63)
一、注射用水的性状	(63)
二、注射用水的检查项目	(63)
第四节 灭菌注射用水质量标准及其解说	(64)
一、灭菌注射用水的性状	(65)
二、灭菌注射用水的检查项目	(65)
第六章 原料药生产用水和制剂用水的应用原则	(67)
第一节 原料药生产工艺用水	(68)
一、化学合成药物生产工艺用水	(68)
二、原料药精制工艺用水	(68)
三、采用发酵工艺生产原料药的的特殊要求	(68)
第二节 中药制剂生产工艺用水	(69)
一、中药材洗涤、浸润、提取用工艺用水	(69)
二、无菌中药制剂的提取工艺用水	(69)
第三节 普通制剂生产工艺用水	(69)
一、口服制剂生产工艺用水	(69)
二、口服制剂包装容器清洗用水	(70)
三、口服制剂设备的清洗用水	(70)
第四节 无菌药品生产工艺用水	(70)
一、定期监测水的化学污染和微生物污染	(70)
二、无菌药品生产工艺的配制用水及设备、容器清洗用水	(71)
第七章 水的纯化方法	(72)
第一节 水纯化技术的选择应用	(72)
一、水纯化方法选择应考虑的因素	(72)
二、水处理设备、贮水和分配系统的质量标准要求	(73)
三、设计、布局 and 规划应考虑的物理因素	(74)
第二节 饮用水的生产	(75)
一、饮用水生产质量管理要点	(75)
二、生产饮用水的各类水源的比较	(76)
三、生产饮用水的原水水质预处理	(77)

四、生产饮用水的原水水质除盐软化处理	(79)
五、生产饮用水的消毒杀菌	(81)
第三节 纯化水的生产	(85)
一、水纯化系统设计规划应考虑的因素	(86)
二、典型的纯化水制备流程及应用举例	(88)
三、纯化水制备系统的选择原则及要求	(92)
四、原水预处理的必要性及手段方法	(94)
五、离子交换在纯化水生产中的应用	(97)
六、电渗析在纯化水生产中的应用	(117)
七、反渗透在纯化水生产中的应用	(123)
八、超滤技术在纯化水生产中的应用	(136)
第四节 高纯水的生产	(152)
一、我国有关高纯水的质量标准	(152)
二、综合利用膜分离技术制取高纯水	(153)
三、连续电去离子技术在高纯水生产中的应用	(153)
四、我国制药业应用 EDI 技术制取高纯水展望	(161)
第五节 注射用水及灭菌注射用水的生产	(162)
一、蒸馏法是以相变为基础的更稳健的水纯化方法	(162)
二、蒸馏也是对水处理设备的高温处理过程	(163)
三、依照注射剂生产工艺制备灭菌注射用水	(164)
四、制药用水水站的设计范例	(164)
第六节 微滤和纳滤	(166)
一、微滤在制药用水系统中的应用	(166)
二、纳滤在制药用水系统中的应用	(172)
 第八章 水的纯化、贮存和分配系统	(175)
第一节 制药用水贮存和分配系统的设计	(175)
一、制药用水系统设计应遵循的基本原则	(175)
二、正确的选择是水系统设计的关键之一	(176)
三、注射用水配置系统选择设计程序	(178)
四、注射用水配置系统设计应用实例及其特点	(179)
五、管道设计及管道的倾斜度	(187)
六、配水管道参数的计算	(187)
七、制药用水系统设计的确认	(188)
第二节 与制药用水系统接触的材料	(189)

一、WHO 的“制药用水 GMP 指导原则”的规定	(189)
二、制药用水工程中常用的材料	(190)
三、金属材料管道的适用性要求	(191)
四、非金属材料管道的适用性要求	(192)
五、制药用水系统结构材料的比较	(193)
第三节 制药用水系统的设备选型	(195)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(195)
二、制药用水系统设备的特殊要求	(195)
三、建立设备档案及操作规程对设备选型的重要性	(196)
第四节 对制药用水系统贮存容器的要求	(197)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(197)
二、要注重制药用水贮存环节的质量管理	(198)
第五节 对分配管道的要求	(202)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(202)
二、制药用水分配系统设计原则解说	(203)
第六节 制药用水系统的污染及控制	(205)
一、制药用水系统的污染来源	(205)
二、制药用水系统污染的警戒与纠偏	(206)
三、制药用水污染菌的检测与鉴别	(207)
四、制药用水系统的消毒和灭菌	(207)
五、制药用水（注射用水）中热原的去除	(208)
第九章 制药用水系统的运行及操作注意事项	(209)
第一节 制药用水系统的启动和试运行	(209)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(209)
二、验证计划的制定	(209)
三、制水系统的启动和试运行也是运行确认的过程	(210)
第二节 制药用水系统的工艺验证	(210)
一、第一阶段的检测方法步骤	(211)
二、第二阶段的同步验证要求	(212)
三、第三阶段是考察延长期	(212)
四、WHO - GMP 的规定	(213)
第三节 制药用水系统的持续监测	(214)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(214)
二、制药用水系统日常监测取样点的布置及水样趋势分析	(215)

第四节 制药用水系统的维护	(216)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(216)
二、水系统的预护性维护方案	(216)
三、水系统维护保养的 SOP	(217)
第五节 制药用水系统的回顾审核	(218)
一、WHO《制药用水 GMP 指导原则》的规定	(218)
二、企业应重视定期的回顾审核	(218)
第十章 制药用水系统的检查	(220)
第一节 水系统检查的项目和顺序	(220)
一、对处于受控状态运行的水系统的检查项目和顺序	(220)
二、对于新建的或不稳定不可靠的水系统还要增加的项目	(221)
第二节 企业应重视水系统质量审计的环节	(221)
一、做好自检工作是药品质量改进的前提	(221)
二、切实做好水系统 GMP 认证工作	(221)
第十一章 制药用水质量管理技术的发展与展望	(222)
第一节 制药用水质量管理层面的发展与展望	(222)
一、什么是药品质量管理的新理念	(222)
二、当前国际药品质量管理发展的新动向	(222)
三、我国药品 GMP 与国际上通行的药品 GMP 标准接轨	(223)
四、《制药用水 GMP 指导原则》的实施	(223)
第二节 制药用水科学技术层面的发展与展望	(223)
一、膜分离技术在制药用水领域得到广泛应用	(224)
二、高纯水在制药业的应用得到发展	(224)
参考文献	(225)

第一章 制药用水的分类

药品生产工艺中使用的水称为制药用水。2010 年版《中国药典》中所收载的制药用水，因其使用的范围不同而分为饮用水、纯化水、注射用水及灭菌注射用水。

1. 饮用水

为天然水经净化处理所得的水，其质量必须符合现行中华人民共和国国家标准《生活饮用水卫生标准》。饮用水可作为药材净制时的漂洗、制药用具的粗洗用水。除另有规定外，也可作为饮片的提取溶剂。

2. 纯化水

为饮用水经蒸馏法、离子交换法、反渗透法或其他适宜的方法制备的制药用水。不含任何附加剂，其质量应符合《中国药典》纯化水项下的规定。纯化水可作为配制普通药物制剂用的溶剂或试验用水；可作为中药注射剂、滴眼剂等灭菌制剂所用药材的提取溶剂；口服、外用制剂配制用溶剂或稀释剂；非灭菌制剂用器具的精洗用水。也用作非灭菌制剂所用药材的提取溶剂。纯化水不得用于注射剂的配制与稀释。纯化水有多种制备方法，应严格监测各生产环节防止微生物污染，确保使用点的水质。

3. 注射用水

为纯化水经蒸馏所得的水，应符合细菌内毒素试验要求。注射用水必须在防止内毒素产生的设计条件下生产、贮藏及分装。其质量应符合《中国药典》注射用水项下的规定。注射用水可作为配制注射剂、滴眼剂等溶剂或稀释剂及容器的精洗。为保证注射用水的质量，应减少原水中的细菌内毒素，监控蒸馏法制备注射用水的各生产环节，并防止微生物的污染。应定期清洗与消毒注射用水系统。注射用水的储存方式和静态储存期限应经过验证确保水质符合质量要求，例如可以在 80℃ 以上保温或 70℃ 以上保温循环或 4℃ 以下的状态下存放。

4. 灭菌注射用水

为注射用水按照注射剂生产工艺制备所得，不含任何添加剂。主要用于注射用灭菌粉末的溶剂或注射剂的稀释剂。其质量应符合《中国药典》灭菌注射用水项下的规定。灭菌注射用水灌装规格应适应临床需要，避免大规格、多次使用造成的污染。

美国药典（USP）对制药用水的分类如图 1-1 所示，这也是世界上各国药典认同的分类方法。（虚线框内为中国药典 GMP 的分类）

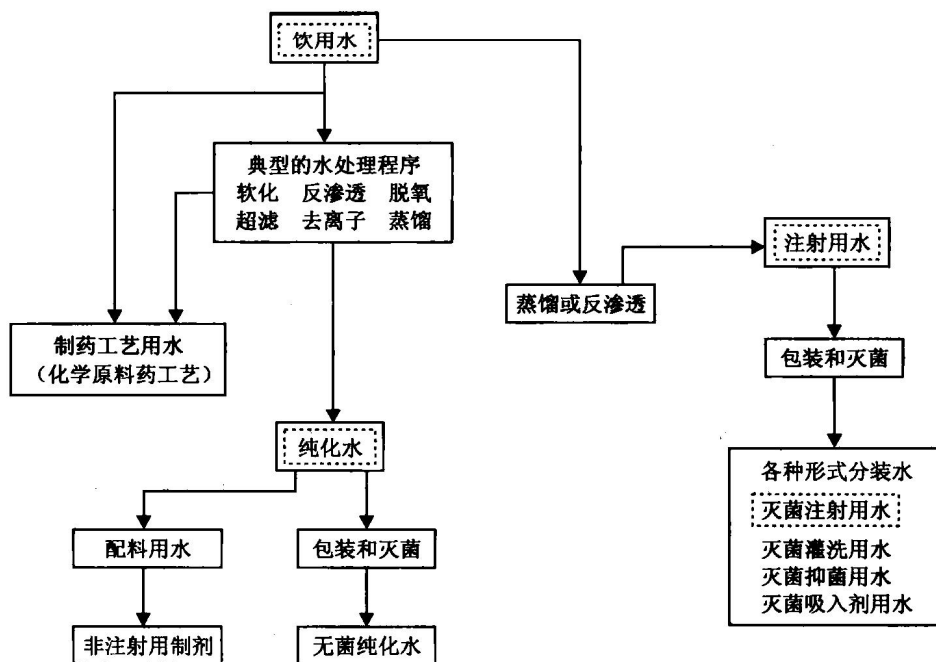


图 1-1 美国药典 (24 版) 制药工艺用水的种类

有必要说明的是，在世界卫生组织（WHO）的 GMP 制药用水指导原则（2004）及欧洲药典中收录了高纯水（highly purified water, HPW）。WHO - GMP 制药用水指导原则（2004）还规定了“其他级别的水”，指出：“当一个特定生产工艺需要特殊的非药典质量级别的水时，应对所用的水进行说明，其质量至少应符合药典中制药用水标准中对制剂水或生产用水的要求。”在美国，FDA 于 1993 年 7 月发布了《高纯水系统检查指南（FDA Guide to inspections of high purity water system）》。在我国，1980 年电子工业部门制定了高纯水试行标准；1994 年机械工业部制定了高纯水的行业标准（JB/T 7621 - 1994），该标准将高纯水分为电子级高纯水和普通高纯水，普通高纯水又分为三个级别。

第二章 制药用水水源及处理

制药企业在对制药用水系统的设计与管理中，必须考虑天然条件下水源的水质、水源中常见污染物的特点及其对制药用水质量的影响。

第一节 天然水源的分类及其特点

地球上的天然水源分为降水、地面水和地下水三大类。天然水在自然界的循环过程中，通过不断地与空气、地表、地层接触以及对岩石与土壤的溶解等作用，特别是人类活动的影响，而常常被污染，含有各种杂质。

一、降水及其特点

降水 (fall water) 是指雨雪雹水。在降水过程中，因与大气接触可吸收污染物，由于大气成分的地域性差异，使降水的化学组成出现差异。例如，沿海地区降水中的氯化钠 (NaCl) 浓度比内陆地区高，大气受二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 等污染的地区降水中因含硫酸 (H_2SO_4) 等物质而形成酸雨。

降水的特点是水质较好，矿物质含量较低，但在收集与保存过程中易被污染，且水量没有保证。企业可以收集起来，用于绿化等。

二、地面水及其特点

地面水 (surface water) 也称地表水，是降水的地表径流和汇集后形成的水体，包括：江河水、湖泊水、塘水、水库水等。地面水以降水 (包括雪山溶化水) 为主要补充来源，与地下水也有互补关系。当然，地面水也包括海水。

地面水的特点：①因主要来自降水，地面水水质一般较软，含盐量较少。②由于大量的河流水流经地表，能将大量泥沙及地表污染物冲刷携带至水中，故其浑浊度较大，细菌含量较高。季节、气候等自然条件对地面水的理化性质及细菌含量有较大影响。③因地面水暴露于大气，流速快，故水中溶解氧含量也较高。④江河水在涨水期或暴雨后，水中常含有大量泥沙及其他杂质，使水浑浊或带色，细菌含量增高，但盐类含量较低。⑤湖水由于流动较慢，湖岸冲刷较少，水中杂质沉淀较完全，因此水质一般较清晰；但往往有大量浮游生物生长、繁殖，使水着色并带有臭味。⑥塘水容量较小，自净能力差，受地表生活性污物污染的机会多，因而是地面

水中水质较差的水源。

制药企业宜选用较好的地面水。国家环境保护局 1988 年 4 月 5 日批准了 GB 3838-88《地面水环境质量标准》。

依据地面水水域使用目的和保护目标，该标准将水域功能分为以下五类，各类水质标准见表 2-1。

I 类：主要适用于源头水、国家自然保护区。

II 类：主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等。

III 类：主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区。

IV 类：主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区。

V 类：主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

同一水兼有多类功能的，依最高功能划分类别。有季节性功能的，可分季划分类别。

表 2-1 地面水环境质量标准

单位：mg/L

序号	参数	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	基本要求	所有水体不应有非自然原因所导致的下述物质： 1. 凡能沉淀而形成令人厌恶的沉积物； 2. 漂浮物，诸如碎片、浮渣、油类或其他一些引起感官不快的物质； 3. 产生令人厌恶的色、臭、味或浑浊度的； 4. 对人类、动物或植物有损害、毒性或不良生理反应的； 5. 易滋生令人厌恶的水生生物的				
1	水温	人为造成的环境水温变化应限制在： 夏季周平均温升 $\leq 1^{\circ}\text{C}$ 冬季周平均温升 $\leq 2^{\circ}\text{C}$				
2	pH	6.5~8.5				
3	硫酸盐 $\leq$ (以 SO_4^{2-} 计)	250 以下	250	250	250	250
4	氯化物 Cl^{-} $\leq$ (以 Cl^{-} 计)	250 以下	250	250	250	250
5	溶解性铁 Fe^{2+} $\leq$	0.3 以下	0.3	0.5	0.5	1.0
6	总锰 Mn^{2+} $\leq$	0.1 以下	0.1	0.1	0.5	1.0
7	总铜 Cu^{2+} $\leq$	0.01 以下	1.0 (mg/L)	1.0 (mg/L)	2.0	2.0
8	总锌 Zn^{2+} $\leq$	0.05	1.0 (mg/L)	1.0 (mg/L)	2.0	2.0
9	硝酸盐 NO_3^{-} $\leq$ (以 N 计)	10 以下	10	20	20	25
10	亚硝酸盐 NO_2^{-} $\leq$ (以 N 计)	0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11	非离子氨 NH_3 $\leq$	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2

续表						
序号	参数	I类	II类	III类	IV类	V类
12	凯氏氮 $\leq$	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2
13	总磷 $\leq$ (以P计)	0.02	0.1 (湖、库0.025)	0.1 (湖、库0.025)	0.2	0.2
14	高锰酸盐指数 $\leq$	2	4	6	8	10
15	溶解氧 $\geq$	饱和率 90%	6	5	3	2
16	化学需氧量 $\leq$ (COD_{Cr})	15以下	15以下	15	20	25
17	生化需氧量 $\leq$ (BOD_5)	2以下	3	4	6	10
18	氟化物 $\leq$ (以 F^- 计)	1.0以下	1.0	1.0	1.5	1.5
19	硒(四价) $\leq$	0.01以下	0.01	0.01	0.02	0.02
20	总砷 $\leq$	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
21	总汞 $\textcircled{2} \leq$	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉 $\textcircled{2} \leq$	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬(六价) $\leq$	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅 $\textcircled{2} \leq$	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物 $\leq$	0.005	0.05 (渔0.005)	0.2 (渔0.005)	0.2	0.1
26	挥发酚 $\textcircled{2} \leq$	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
27	石油类 $\textcircled{2} \leq$ (石油醚萃取)	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂 $\leq$	0.2以下	0.2	0.2	0.3	0.3
29	总大肠菌群 $\textcircled{3}$ (个/L) $\leq$			10000		
30	苯并(a)芘 $\textcircled{3}$ ($\mu\text{g/L}$) $\leq$	0.0025	0.0025	0.0025		

注：①允许根据地方水域背景值特征做适当调整的项目；
②规定分析检测方法的最低检出限，达不到基准要求；
③试行标准。

表2-1中高锰酸盐指数、溶解氧、化学需氧量、生化需氧量等参数的含义解释如下：

• 高锰酸盐指数(permanganate index)：是对水中耗氧量测定的参数，即指1L水中的还原性物质(无机物和有机物)在一定条件下被高锰酸钾氧化所消耗高锰酸钾的量，以氧的毫克数表示($\text{O}_2 \text{ mg/L}$)。天然水中主要存在的无机还原性物质有 Fe^{2+} 、 NO_2^- 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 等，而有机还原性物质的组成比较复杂。水中有机物含量的多少，在一定程度上反映了水被污染的状况。由于天然水中所含的无机还原性物

质很少,因此一般可用耗氧量间接表示水中有机物的含量。测定水中耗氧量,是饮用水及工业用水的一项重要水质指标。耗氧量的测定一般采用酸性高锰酸钾法,当水样含有大量氯化物时可采用碱性高锰酸钾法。

在测定条件下,高锰酸钾并不能使水中所有的有机物全部氧化,如对含碳有机物易氧化,而对含氮有机物却不易氧化。因此,耗氧量只能反映水中有机物的相对含量。但是,用它来比较不同地区或不同时间间隔的源水的水质,仍具有很大的实际意义。

• 溶解氧 (dissolved oxygen, DO): 是指溶解在水中的氧量,以 mg/L 表示。其含量与空气中的氧分压和水温有密切关系,如压力不变时主要受水温的影响,水温越低,溶解氧越高。清洁的地面水含氧量比地下水高。当水被大量有机物污染时,由于有机物分解的消耗,水中溶解氧减低。如水中缺氧时,厌氧菌繁殖,有机物腐败使水发臭。所以可作为评价水是否受有机物污染的间接指标。溶解氧对水生生物特别是鱼的生存很重要。

水中溶解氧的测定可采用碘量法。水中溶解氧的测定对环境保护、用水和废水处理等方面有着重要的意义,它是衡量水体污染的一个重要指标。

• 化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD): 指 1L 水在严格控制条件下利用氧化剂氧化水中还原物时,所消耗氧化剂的量,以氧的毫克数表示 ($\text{O}_2 \text{ mg/L}$)。测定的方法主要有重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 法和酸性高锰酸钾法。以往称耗氧量。有机物愈多,化学需氧量越大,故可作为水中有机物污染的间接指标。但此法氧化的只是水中的一些易被氧化的有机物和一些还原性无机盐,并不是氧化水中有机物的总量,故只能相对地反映水中有机物的含量。它也无法区别污染的有机物是微生物性的或动物性的,还是植物性的。

另外,总需氧量 (total oxygen demand, TOD),是指 1L 水中溶解性和悬浮性有机物用氧化剂氧化时所消耗氧化剂的氧量,也称全需氧量。

• 生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD): 是指水中有机物在需氧菌作用下进行氧化分解所消耗的氧量,以 mg/L 表示。有机物含量越高,生化需氧量越大。故可作为间接评价水质受有机物污染的指标。由于微生物和其他有机物的种类和数量,以及水的性质等的不同,使有机物完全分解的时间有显著差异。一般以 20°C 5 天或 1 天 (即 BOD_5 或 BOD) 的测定量作为标准。当然,这个测定可采用化学测定法 (如间接碘量法),或者 BOD 仪器测定法 (BOD 库仑仪或 BOD100F 型测定仪)。

水中有机物的污染指标通常可用高锰酸盐指数、化学需氧量 (COD) 及生化需氧量 (BOD) 来表示。这些指标从不同方面反映了水中有机物的相对含量,且各自有其特点。

(1) 高锰酸盐指数是以 KMnO_4 作氧化剂,在酸性或碱性条件下对有机物进行

反应。加热沸腾后，反应时间较短，其氧化率较低，且不能表示微生物所能氧化的有机物的量。它主要用于测定有机物污染不很严重的清洁水。

(2) COD 主要是以 $K_2Cr_2O_7$ 作氧化剂， Ag^+ 作催化剂，在强酸加热沸腾回流的条件下，与有机物进行反应。反应时间较长。其氧化率较高，大多数有机物的氧化率可达 90% 以上，但仍不能表示微生物所能氧化的有机物的量。它主要用于测定有机物污染严重的生活污水和工业废水。

(3) BOD_5 反映了被微生物所能氧化的有机物的量，是反映水中有机物污染的最主要的水质指标。 BOD_5 在水体污染控制和水处理的生物工艺方面应用十分广泛。然而，生物氧化有时不如化学氧化进行得完全，且 BOD_5 又只是部分生化需氧量，所以， BOD_5 实际测定值低于理论计算需氧量，也低于 COD。此外， BOD_5 测定的时间过长，不利于及时指导生产实践。

表 2-2 列出了一些有机物的氧化率。

表 2-2 一些有机物的氧化率

名 称	理论需氧量 (O_2) g/1g 有机物	氧化率 (%)		
		高锰酸盐指数	BOD_5	COD
甲酸	0.348	14	68	99.4
醋酸	1.07	7	71	93.5
甲醇	1.50	27	68	95.3
乙醇	2.09	11	72	94.3
苯	3.08	0	0	16.9
酚	2.38	63	61	98.3
苯胺	2.41	90	3	100
葡萄糖	1.07	59	56	97.6
可溶淀粉	1.185	61	43	86.5
纤维素	1.185	0	7	92.0
甘氨酸	0.639	3	15	98.1
谷氨酸	0.980	6	58	100

从表 2-2 中可以看出，当水中有机物的组成相对恒定时，对于一般的污水，其 $COD > BOD_5 >$ 高锰酸盐指数，且 COD 与 BOD_5 的差值，可近似表示水中不能被微生物氧化分解的有机物的量。其 BOD_5 与 COD 的比值大致在 0.2~0.8 之间。

鉴于上述情况，故近些年来国内外都在进行总有机碳 (total organic carbon, TOC) 和总需氧量 (TOD) 的测定，以此作为表征有机物污染的指标，达到实现自动快速测定的目的。有关 TOC 和 TOD 的测定，在以后章节中讨论。

三、地下水及其特点

地下水 (underground water) 是由降水和地面水经土壤地层渗透到地面以下而形成的。地层是由透水性不同的黏土、砂石、岩石等构成。透水层是由颗粒较大的砂、砾石组成，能渗透与存水；不透水层则由颗粒致密的黏土层和岩石层构成。根据它与地壳不透水层的关系以及流动情况，地下水可分为浅层地下水、深层地下水和泉水 3 种。