

附件五：

《苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准》

编制说明

(征求意见稿)

《苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准》编制组

二〇〇八年六月

目 录

1 总论	3
1.1 编制背景	3
1.2 任务来源及工作过程	4
1.3 编制原则	5
2 标准的主要技术内容	6
2.1 适用范围	6
2.2 工作内容	7
2.3 标准主要技术内容	9
2.4 本标准与我国现行其他标准的关系	9
3 国外农药行业的发展及污染控制状况	10
3.1 国外农药行业发展概况及趋势	10
3.2 国外农药行业的污染控制状况	10
4 苯氧羧酸类农药概述	15
4.1 苯氧羧酸类除草剂	15
4.2 苯氧羧酸类除草剂发展趋势	15
5 生产工艺及排污情况	18
5.1 2 甲 4 氯系列	18
5.2 2, 4-滴系列	27
6 污染物理化性质、毒性及对环境的影响	36
6.1 2 甲 4 氯酸	36
6.2 邻甲酚	38
6.3 2, 4-滴酸	39
6.4 2, 4-二氯酚	41
7 水污染物排放控制项目及排放限值的确定	42
7.1 控制项目的确定	42
7.2 排放限值的确定	43
7.3 与相关同类标准的比较	50
8 标准执行的成本效益分析	52
8.1 2 甲 4 氯系列	52
8.2 2, 4-滴酸系列	53

9 分析方法的建立与说明	54
附录 1 废水中 2 甲 4 氯酸的测定 液相色谱法	55
附录 2 废水中邻甲酚的测定 液相色谱法	60
附录 3 废水中 2, 4-滴酸的测定 液相色谱法.....	66
附录 4 废水中 2, 4-二氯酚的测定 液相色谱法.....	70

苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准

1 总论

1.1 编制背景

1.1.1 农药工业在国民经济发展中的地位和作用

农药工业是化学工业的重要分支,在我国国民经济中发挥着重要作用。我国每年通过使用各种农药,可防治土地面积 58 亿亩次,挽回粮食损失 5800 万吨,棉花 150 万吨,油料 230 万吨,蔬菜 5000 万吨、水果 690 万吨。据分析,使用 1 元农药可使农业获益 6~10 元(人民币计)。农药工业为我国农业生产的发展作出了重大贡献。同时在环境卫生、家庭、园艺和收获后农产品保护等非农业领域,农药也发挥了不可替代的作用。

我国是农药生产和使用大国,目前已形成了包括农药原药生产、制剂加工、原料中间体生产及科研开发在内的完整工业体系。全国现已有农药企业 2600 多家,其中原药生产厂 500 多家。从 1990 年起,我国农药生产总量一直名列世界第二位。近些年我国农药品种及产量一直处于上升状态,据国家统计局最新统计,2007 年我国原药合成能力 173 万吨/年(折 100%),超过了世界农药生产大国美国。

苯氧羧酸类农药是第一类投入商业生产的选择性除草剂,主要用作茎叶处理剂,施用于禾谷类作物田、针叶树林、非耕地、牧草场、草坪等,防除一年生和多年生的阔叶杂草,如苋、藜、苍耳、田旋花、马齿苋、大巢菜、波斯婆婆纳、播娘蒿等。苯氧羧酸类除草剂投入商业生产以来,产量和应用范围迅速扩大,在很长时期内成为全球使用量仅次于草甘膦的除草剂,在全球农业的发展中做出了卓越的贡献。

目前,在我国广泛生产和使用的苯氧羧酸类除草剂有 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯系列。2,4-滴系列除草剂的生产品种主要有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯(异辛酯)、2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴钠盐等。2 甲 4 氯系列除草剂的生产品种主要有 2 甲 4 氯酸、2 甲 4 氯钠盐、2 甲 4 氯胺盐和 2 甲 4 氯酯等。

1.1.2 农药工业目前的环境污染及治理现状

随着农药品种和产量的大幅增加,由此带来的环境污染问题亦越加突出。化学合成农药产品收率较低,平均不到 40%。其他原料、中间体及副产物都以“三废”形式排出,其中废水排放尤为突出。农药生产中排出的废水具有排放量大、污染物浓度高、毒性大、含盐量高、难降解化合物含量高、治理难度大等特点。即使达到现行的污染物排放标准,其中一些高毒

或具有潜在风险的特征污染物依然会给人类健康、生态环境造成影响。因此实现环境保护与生产协调的可持续发展是农药行业当前迫切需要解决的共性问题。

农药行业存在的这些问题，妨碍了自身的持续健康发展，导致了无序竞争，这种竞争的结果就是牺牲环境。

1.1.3 现行污染物排放标准存在的问题及行业标准制订的意义

目前我国对农药行业水污染物排放管理所执行的标准是《污水综合排放标准》GB8978-1996。该标准是针对一切排污单位，主要控制指标是 COD_{Cr}、总磷、氨氮、BOD₅、色度、pH、SS 等，没有考虑到农药行业的生产及水污染物排放特点、污染物毒理毒性、环境行为以及污染治理现状。农药及中间体绝大部分是有毒化合物，其中有些是剧毒物质，有些具有致癌、致畸或致突变效应。现行标准未针对这些特征污染物的产生及排放做出相关规定，而这些特征因子对环境的危害往往远远大于 COD_{Cr} 超标导致的影响，存在环境潜在风险。如苯氧羧酸类农药生产过程中排放的废水中含有邻甲酚、2,4-二氯酚和原药活性成分，上述污染物对农作物、人类健康具有危害作用。目前苯氧羧酸类农药生产企业执行的《污水综合排放标准》GB8978-96 不能有效控制上述污染物。

现行污水综合排放标准中只规定了排放浓度限值，因此很多情况下企业为了达标而稀释排放，不仅对污染物没有进行有效处理，还浪费了大量水资源。

农药工业水污染物排放标准的制订，将在该行业节能减排、清洁生产、限制淘汰高污染落后生产工艺、促使企业采用先进的污染治理措施等方面发挥重要作用，从而使我国农药工业实现环境保护与生产协调的可持续发展。

1.2 任务来源及工作过程

1.2.1 任务来源

国家环保总局为了加强对农药生产企业的环境管理，启动了农药工业污染物排放标准的制订工作。2003 年 7 月 4~5 日，国家环境保护总局科技司在江苏省昆山市组织召开了“农药行业污染物排放标准体系研讨会”，会议确定了农药污染物排放标准制订的分类体系。同年 10 月 10 日，国家环保总局办公厅发出了“环办函[2003]516 号”文，即“关于下达农药行业污染物排放系列国家标准制订工作任务的通知”，全面启动了农药工业污染物排放标准的制订工作。其中苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准制订工作由沈阳化工研究院承担。

1.2.2 工作过程

沈阳化工研究院于2003年11月成立了苯氧羧酸类农药工业污染物排放标准编制组。该编制组由主管院长负责，由沈阳化工研究院的农药合成研究室、农药毒理毒性研究室、农药污染物治理研究室、农药产品标准化室、农药学会、特征污染物分析研究室等相关部门组成。标准编制协作单位由国内同行业多家环保先进企业组成。

编制组派员参加了国家环保总局于2003年11月4~5日在上海举办的农药行业和钢铁行业污染物排放标准起草培训班。认真学习了污染物排放标准制订工作的总体原则、标准起草工作规范及相关要求，并于2004-2005年对国内生产企业开展了大量的实地调查工作。走访了苯氧羧酸类农药产品90%以上的生产企业。调查内容包括该类农药产品的各种生产工艺、污染物排放情况、污染物治理现状及存在问题、特征污染物的筛选与分析、污染事故情况等。期间开展了国内外同类标准的检索工作，于2005年初完成了苯氧羧酸类农药工业排放标准编制开题报告。国家环保总局科技司标准处召开了两次专家讨论会。专家组认真听取了编制单位的汇报，审阅了开题报告材料，经过充分讨论，提出了专家组意见。标准编制组根据专家意见对报告进行了修改和补充。

2006年编制组开展了苯氧羧酸类农药水污染物治理技术现状调研，以及特征污染物分析方法的研究工作。为了进一步去除废水中的特征污染物，编制组查阅了国内外相关资料。在实验的基础上提出了各种处理方案，并对其进行了技术经济可行性研究。从而为某些特征污染物的排放限值的确定提供了技术支持。

2006年底编制单位在上述工作的基础上，结合不同农药品种、不同生产工艺可能产生的污染物情况及其危害程度、确定了标准中应当控制的污染因子，筛选出特征污染物，并开展了建立特征污染物分析方法的研究工作。在综合考虑了污染物的毒理毒性、环境行为、生态毒性、企业目前的实际处理水平、最佳治理技术、国内外水污染物处理技术的发展状况、并广泛参阅国内外现有标准和相关资料后，确定了相关污染物排放限值，并形成了征求意见稿初稿。由环保总局标准处组织召开了两次专家会议对征求意见稿初稿进行了详细讨论。根据专家组的讨论意见，编制组对征求意见稿初稿进行了修改，形成最后的征求意见稿。

1.3 编制原则

为使本标准具有科学、合理、可操作性，在标准编制过程中遵循了以下原则：

(1) 特征污染物控制与常规污染物控制相结合。

特征污染物控制与常规污染物控制相结合。本标准在控制常规污染指标（COD_{Cr}、pH、

氨氮、总氮、总磷、色度、悬浮物)的同时控制苯氧羧酸类农药生产过程中使用、产生的特征污染物如邻甲酚、2,4-二氯酚及原药活性组份等。

(2) 技术、经济可行性原则

排放限值的确定遵循处理技术可行性与经济合理性相结合的原则。

(3) 促进产业技术进步的原则

通过本标准的制订和实施促使企业加快技术进步,充分合理利用资源,符合循环经济的

要求。

(4) 分类指导原则

本标准中分别制订了新源及现源排放标准,新源严于现源。随着生产工艺的改进,污染物治理技术水平的提高,现源应在规定时间内达到新源指标。

2 标准的主要技术内容

2.1 适用范围

苯氧羧酸类除草剂依据其活性成分本体化合物的不同,可分为两个不同的基本系列。一种是以2,4-二氯酚为本体的,如2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-滴酸)、2,4-二氯苯氧丙酸(2,4-滴P)、2,4-二氯苯氧丁酸(2,4-滴B)。另一种是以邻甲酚为本体的,如2甲4氯酸(MCPA)、2甲4氯丙酸(MCPP)、2甲4氯丁酸(MCPB)。这两个系列农药的产量占我国苯氧羧酸类农药产量的80%以上,因此,在广泛调研的基础上确定对苯氧羧酸类除草剂2,4-滴系列和2甲4氯系列制定标准。其他苯氧羧酸类农药生产企业水污染物排放仍执行《污水综合排放标准》(GB8978)。

本标准不适用于制剂加工及分装企业。主要基于以下几方面:

(1) 原药生产与制剂生产排放的污染物种类及数量差别很大,制剂加工及分装企业排放的污染物的量远远小于原药生产,如果采用和原药企业一样的标准,那么可能不需要采取任何污染治理措施就能达标,标准对这些企业来说显得过于宽松,这样就达不到环境管理和污染控制的目的,污染控制的目的是要企业采取先进的污染治理措施,将排放的污染物降到最小;

(2) 制剂加工及分装过程中有可能会产生原药生产过程中没有的污染物,如某些有机溶剂及粉尘。农药的不同剂型(如乳油、可湿性粉剂、可溶性粉剂、悬浮剂等等)生产排出的污染物种类和数量亦不相同,需要针对不同剂型加工的特点展开详尽的企业调查并对三废排

放进行实际检测，制订出符合实际情况的排放标准；

(3) 纵观世界上农药管理的先进国家，如美国，其对农药行业进行污染控制时，是将制剂加工及分装企业单独列出的，这些企业的排放标准要远远严于原药生产企业，如规定废水排放为零排放。当然，我国农药行业的技术水平和国外有差距，不能照搬国外标准，但有一点可以确定，即制剂加工及分装企业的排放标准一定要严于原药生产企业的标准。

2.2 工作内容

标准制订的工作内容见图 1：

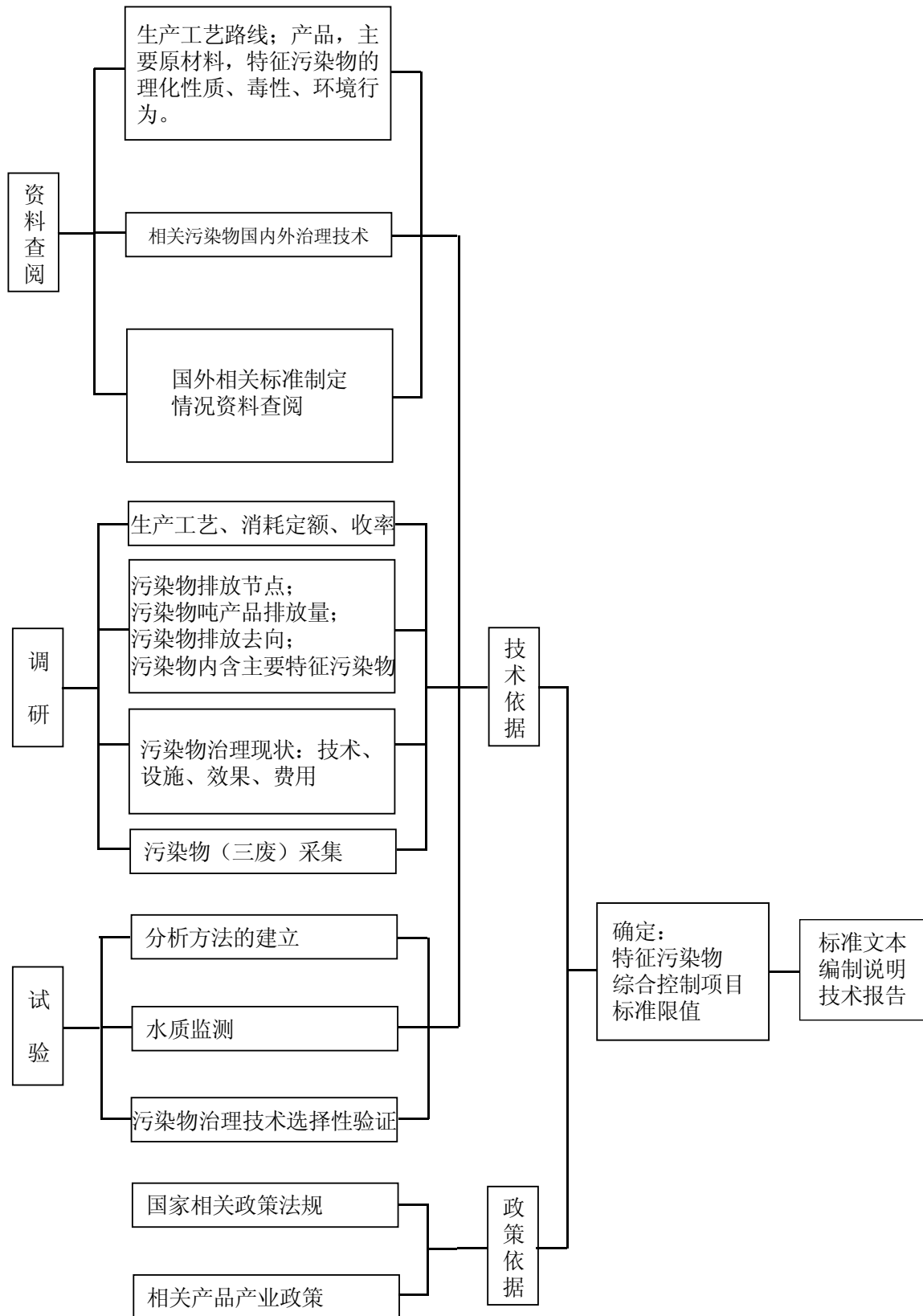


图1 主要工作内容图

2.3 标准主要技术内容

(1) 标准的框架结构

本标准对现有企业和新建企业分别提出控制要求。对于新建企业，制订较严格的标准；对于现有企业，根据目前的污染物治理水平，设立一个相对合理的标准，同时给予现有企业一定时间的改造期限，届时，所有企业都要执行新建企业的标准要求。

另外，根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为，在上述地区的企业执行标准规定的水污染物特别排放限值。

(2) 污染物排放限值的确定

本标准对苯氧羧酸类农药生产过程中常规污染物及特征污染物浓度排放限值作了规定。本标准在控制上述污染物浓度排放限值的同时，规定废水排放量限值。

本标准对苯氧羧酸类农药水污染物的排放设立了车间排放口，规定了特征污染物车间排放口浓度排放限值及废水排放量。该标准限值制订的目的在于将生产过程中排出的含特征污染物的单股或多股废水与其他废水混合前采用有针对性的处理技术进行处理，以提高特征污染物的去除率，并减少处理装置的规模及投资费用。污染物车间排放口排放限值的制订更有利于促进企业采用先进的生产工艺及废水处理技术，将污染物控制在生产过程中，从源头削减污染物排放量，而不仅仅依靠末端治理。同时，对于生产多品种农药的企业，车间排放口排放限值在执行过程中有更强的可操作性，便于标准的顺利实施。

(3) 污染物监测要求

本标准对污染物的监测要求作了规定。对于目前有国家标准分析方法的污染物项目采用国家标准分析方法；对于目前没有国家标准分析方法的项目，如污水中邻甲酚、2,4-二氯酚和原药活性组分的测定，编制组根据实验建立了分析方法，并以附录的形式列入标准文本中。

2.4 本标准与我国现行其他标准的关系

根据行业标准与综合标准不交叉执行的原则，有行业标准的优先执行行业标准，自本标准生效之日起，2,4-滴系列和2甲4氯系列苯氧羧酸类农药生产企业的水污染物排放执行本标准，不再执行《污水综合排放标准》(GB8978)。除2,4-滴系列和2甲4氯系列外其他的苯氧羧酸类农药生产企业仍执行《污水综合排放标准》(GB8978)。

3 国外农药行业的发展及污染控制状况

3.1 国外农药行业发展概况及趋势

发达国家农药工业起步较早，农药工业已经走过了高速发展时期。由于面临越来越大的环保压力，以及农药研究开发的高投入、高风险，农药工业逐步走向高度集中、高度垄断。进入上世纪九十年代后，国外主要农药市场趋于成熟，品种进入升级换代的新时期。其主要特征有：（1）销售额增长缓慢。发达国家市场已趋饱和，发展中国家和地区成为大公司竞争的焦点。（2）开发费用增长迅速。进入九十年代后期，由于新开发的品种要符合生物合理性和环境相容性原则，而且在性能和价格上优于成熟的商业化产品，因此，开发费用不断上升。（3）公司兼并、合并更趋频繁，行业发展更趋垄断。由于农药开发投入过大，风险增加，中小公司逐渐放弃农药的开发，大公司为了扩大市场份额，降低销售成本，九十年代后又开始了新一轮的兼并或合作，形成了目前的先正达公司、拜耳公司、巴斯夫公司等超大型公司。（4）除草剂是新农药研究开发的重点。对近年来 21 家主要农药公司新研究开发的 49 个新农药品种进行调查后发现，除草剂有 25 个，除草剂的安全剂有 2 个，两者合在一起占了整个新品种总数的 55.1%，可见这些大型农药公司对除草剂研究开发均投入了很大的精力。

3.2 国外农药行业的污染控制状况

农药污染问题已成为全世界广泛关注的重大环境问题。世界各国都非常重视农药的污染控制。美国是世界上农药生产量最大的国家，美国的农药管理无论是法律法规还是各项制度都比较完备，对农药的管理也很有效。在美国，从农药的登记到生产使用都是由美国 EPA 全权负责，在 EPA 内部有农药项目办公室（OPP）、农药及有毒物质预防办公室（OPPTS）及 10 个地区办公室来共同管理农药。农药行业的污染控制是美国水污染控制策略的直接体现。

3.2.1 美国控制水污染物排放的策略

1972 年美国国会通过了《清洁水法》，《清洁水法》吸收了各州污染控制的经验教训，同时保留了环境水质标准和排水限制标准二种手段，以求达到以下目标：一是到 1985 年，消除向通航水体排放污染物；二是到 1983 年 7 月 1 日达到标准规定的水平，以确保公共水源的保护，以及贝类、鱼类、植物区系、野生动物和其他水生生物自然种群的保护，并可进行水面和水中的娱乐活动。实现上述目标的主要机制是强制性排放限制制度，该制度包括下列 5 项基本内容：

(1) 许可证计划（国家消除污染物排放制度）。它授权美国环境保护局（USEPA）规定对这些排放的强制性限值，并授权环境保护局对不符合限值的情况采取强制执行措施；对排放者的强制性要求是监测并报告对强制性限值的遵守情况。

(2) 要求工业的直接排放者（现有的和新的污染源）和公共处理系统达到以技术为基础的排放限值或最低处理要求，以及适用于排入公共处理系统的排放者的预处理要求。

(3) 达到环境水质标准或目标所需要的更严格的排水限值标准，由许可证颁发机构根据需要在许可证上特别规定。

(4) 适用于某些有特殊性质或特别影响的污染物排放（例如石油类或有害污染物的事故排放或故意排放，有毒化合物排放，污染企业场地地表径流等未经处理的排放）的一系列特别规定。

(5) 公共废水治理系统建设资金资助计划。

从《清洁水法》实施直到 1983 年以前，美国主要实施以技术为基础的排水限制，即根据水污染控制技术水平制定各种排水限制标准。在 1977 年修订的《清洁水法》中，强调根据工业点源类型规定处理技术和排放标准，不管排放点河流的流量、流速和自净能力，也不考虑其他源排放的情况，统一规定排放标准。这种标准管理比较简单，它的缺点是可能导致某些地区水质过保护，在另一些地区又可能保护不足。

以技术为基础实施的排放控制方法对控制美国水域的污染起到了重要的作用。到 1982 年，约 96% 的工业污染源达到了以技术为依据的排放标准，减少了工业废水中 65% 的 COD，80% 的悬浮固体，52% 的溶解固体，21% 的油脂，74% 的磷和 78% 的重金属；生活废水的达标率较低，但也有明显的改善。为了进一步向《清洁水法》规定的目标迈进，在 1983 年《环境水质标准条例》颁布后，水污染防治的思路向污染物总量控制方向转变，即转移到以水质为基础的排放限制，即根据水域环境水质标准进行排污负荷分配，确定达到标准所必须减少的污染物负荷量，并将负荷分配纳入河流水质管理规划，通过发放排污许可证强制控制工业企业的污染物排放量。

排水限制标准的实施主要依靠许可证进行管理。美国在 1972 年建立了许可证管理体系，即“国家消除污染物排放制度”。根据这个制度的规定，由联邦环境保护局或其许可证计划已获联邦环境保护局批准的州给各个排污者颁发排污许可证。点源的任何排放都应遵守在排污许可证中为它规定的各种限制，否则将被认定是违法行为。许可证中规定的排放限值依据国家排水限制标准，根据地区水环境保护的特殊需要，也可严于国家排放标准。近年来，美国允许排污许可证上市交易。可买卖的许可证克服了纯粹的排污收费和纯粹的行政管理两方

面的难题。第一，它避免了如何确定适当的排污收费标准的难题，即使政府所定价格与市场价格相比是错误的，其价格也会在许可证被再次卖出时自动调整；第二，即使政府所定的价格是错误的，甚或该许可证在市场上的售价也是“错误”的，所允许的排放量也还是有固定的限额。当许可证从一个地区转让到另一地区时，必须根据许可证签发机构所规定的兑换率加以兑换。这种兑换率是为了确保该地区环境质量不至降低到规定的环境质量标准之下。

这样，通过一系列的水污染物排放标准限制水污染物的排放量，而为了保证排放标准落实到每个污染源，建立了排污许可证制度，同时又制定了许可证交易政策，使得污染治理技术水平较高的企业在充分利用污染物削减能力的情况下，能够获得适当的经济回报，从而在达到同样污染物削减量的前提下，合理分配污染治理资金，取得最大的投资效益和环境效益。

3.2.2 美国水污染物排放标准类别及其相互关系

《清洁水法》将水污染物分为三类，对不同的污染物类别采取不同的控制对策，制定不同的排水限制标准：（1）有毒污染物，包括最早列入名录的 129 种优先污染物。（2）常规污染物，包括生化需氧量、大肠杆菌、油脂、总悬浮固体和 pH 值。（3）非常规污染物，即那些既未列入有毒物质名录，又未列为常规污染物的污染物，包括非毒性无机化合物、色度、热等。

美国先后采用和制定的几类排放标准的适用范围略述如下：

（1） 排水限值或指南——适用于现有污染源

排水限值或指南由美国环境保护局制定。排水限值是强制性的，必须执行；排水限制指南则具有指导性。排水限值或指南根据控制的污染物不同分为三类或三级：

- 基于现在可得的最佳实用技术（BPT）的排水限值或指南：根据 BPT 制定的排水限值主要控制常规污染物。
- 基于最佳常规污染物控制技术（BCT）的排水限值或指南：该类标准控制常规污染物，它是在以 BPT 为技术依据的标准基础上的提高。
- 基于经济上可行的最佳可得技术（BAT）的排水限值或指南：根据 BAT 制定的排水限值主要控制有毒污染物、非常规污染物。

（2） 新源实施标准（NSPS）

与现有污染源排水限值相比，新源必须依据更高的技术要求制定。新源实施标准由美国 EPA 制定，该标准依据现有最佳示范技术（BDT）制定，较之 BAT 排水限值更加严格，在

可能的情况下可包括禁止排放任何污染物的规定。

(3) 工业废水预处理标准

该标准主要控制向公共废水治理系统排放废水治理系统无法处理的有毒有害污染物以及会破坏废水治理系统、损害废水治理工作人员健康的污染物。它要求污染源在排放前或在污染物进入公共废水治理系统前，必须达到废水预处理标准。一般而言，预处理标准比直接排放到河流的限值要宽松一些。但是，对有毒有害物质，预处理标准非常严格，现有污染源预处理标准（PSES）等于以 BAT 为技术依据的排水限值，新源预处理标准（PSNS）等于新源实施标准。

上述各种排水限制标准与各种污染物类型、污染源类型、排放途径（是直接排入可通航水域，还是进入公共废水治理系统）以及与环境水质标准的相互关系可略示如图 2。

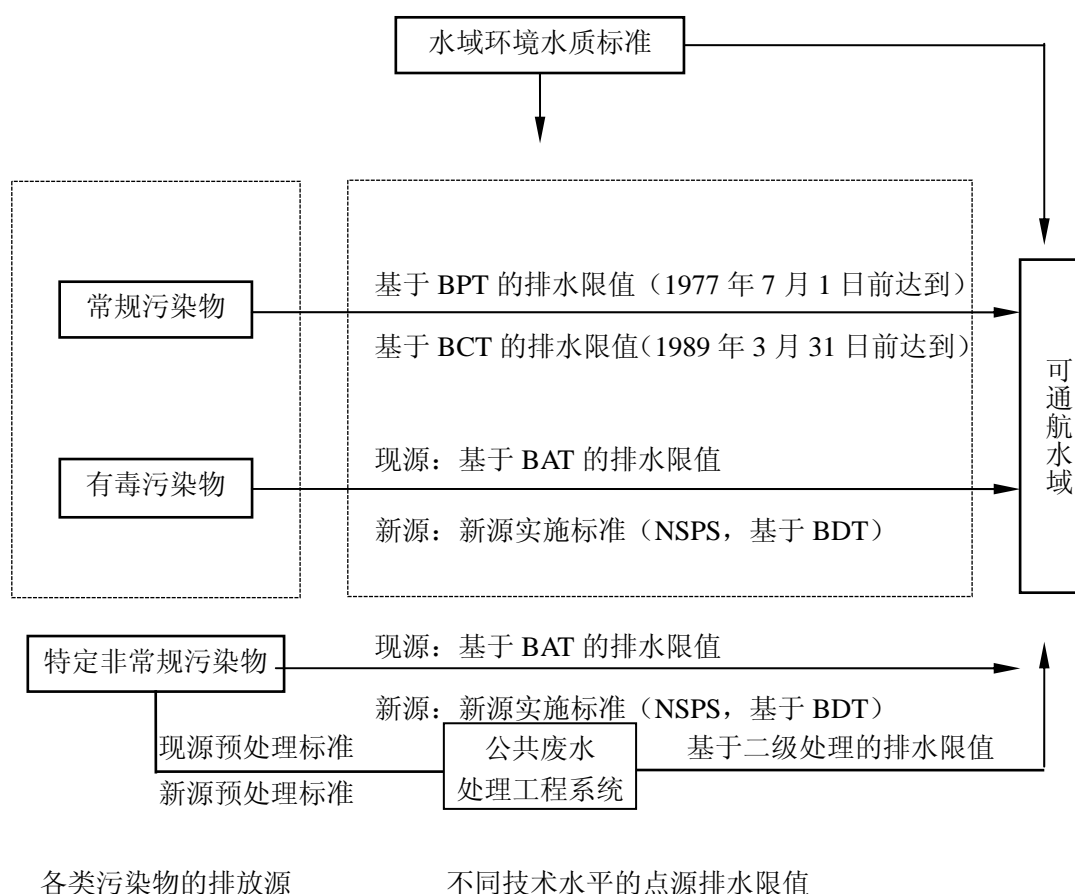


图2 美国水环境标准体系图

在仅依靠上述排水限制标准仍无法达到环境水质标准的水域，国家或地区水污染控制机构可以制定更严格的排水限制标准。如果根据美国 EPA 的判断，对一个点源或一组点源的污染物排放，采用清洁水法所要求的根据最佳可得技术和最佳常规污染物控制技术制定的排

放限值将无法达到某些水域环境水质标准，应制定适用于这些点源的特别排放限值（包括替代的排放控制对策），称为“与水质有关的排水限值”。制定与水质有关的排放限值不应影响其他排放限值的按时执行。

3.2.3 美国的农药污染物排放控制

美国联邦法典（40CFR）的 PART455 就是专门针对农药的排放指南与排放标准。这部分规定了农药生产企业、农药制剂与包装企业及重新包装企业的新源及现源标准。标准分成两类，一类是预处理标准，一类是直接从点源排放的实施标准。

（1）预处理标准

为了控制从农药企业向公共废水治理系统（POTWs）的间接排放，美国 EPA 制定了国家预处理计划。预处理计划的目标是为了控制向公共废水治理系统排放其无法处理的有毒有害污染物及会破坏废水治理系统、损害废水治理工作人员健康的污染物。它要求污染源在污染物进入公共废水治理系统前必须对废水进行预处理。预处理计划主要是通过预处理标准来实施的，预处理标准分为国家预处理标准和地方预处理标准。

- **国家预处理标准：**国家预处理标准由 EPA 负责制定，按行业或行业子类分别制定标准，该标准对现有污染源和新建污染源分别考虑，在颁布新源的实施标准的同时必须颁布新源预处理标准。国家预处理标准还设定了一般性禁令和特殊禁令。一般性禁令禁止任何用户向 POTWs 排放会造成“穿透”或干扰的污染物。“穿透”是指 POTWs 没有能力处理某种污染物，从而使其未经任何转化或降解而穿过 POTWs，直接进入通航水域。干扰是指影响 POTWs 的性能、处理效果。特殊禁令则规定了 8 类污染物（略）不得进入 POTWs。

- **地方预处理标准：**各个 POTWs 在制定预处理计划时，都要为用户排入的废水制定特殊限值，以保证公共处理系统的正常运转，作为对一般性禁令和特殊禁令的补充。这些限值即为地方预处理标准。

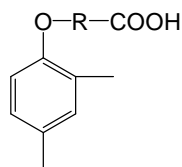
（2）实施标准

实施标准是指农药企业直接排入水域所必须遵守的标准。EPA 根据不同的处理技术所能达到的水平制订了新源与现源的实施标准，标准除常规污染物外，还包含了 88 种农药活性成分。此外，EPA 还针对 28 种优先污染物制订了采用末端生物处理技术的新源实施标准，针对 26 种优先污染物制订了新源与现源的预处理标准。

4 苯氧羧酸类农药概述

4.1 苯氧羧酸类除草剂

苯氧羧酸类除草剂是第一类投入商业生产的选择性除草剂，其基本的化学结构是：



由于在苯环上取代基和取代位不同，以及羧酸的碳原子数目不同，形成了不同苯氧羧酸类除草剂品种。目前世界上大约有 100 种以上的农药配方中含有苯氧羧酸类活性成分，广泛应用的产品有 2,4-滴酸、2 甲 4 氯酸 (MCPA)、五氯酚等。

苯氧羧酸类除草剂主要用作茎叶处理剂，施用于禾谷类作物田、针叶树林、非耕地、牧草场、草坪等，防除一年生和多年生的阔叶杂草，如苋、藜、苍耳、田旋花、马齿苋、大巢菜、波斯婆婆纳、播娘蒿等。大多数阔叶作物，特别是棉花和葡萄等对这类除草剂很敏感。

苯氧羧酸类除草剂易被植物的根、叶吸收，通过木质部或韧皮部在植物体内上下传导，在分生组织积累。这类除草剂具有植物生长素的作用，植物吸收这类除草剂后，体内的生长素的浓度高于正常值，从而打破了植物体内的激素平衡，影响到植物的正常代谢，导致敏感杂草的一系列生理变化，组织异常和损伤。其选择性主要是由植物的形态结构、吸收运转、降解方式等差异决定的。

苯氧羧酸类除草剂常被加工成酯、酸、盐等不同剂型。不同剂型的除草活性大小为：酯 > 酸 > 盐；在盐类中，胺盐 > 铵盐 > 钠盐 (钾盐)。剂型为低链酯时，具有较强的挥发性。酯和酸制剂在土壤中的迁移性很小，而盐制剂在沙土中则易产生迁移，但在粘土中迁移性也很小。

4.2 苯氧羧酸类除草剂发展趋势

苯氧羧酸类除草剂投入商业生产以来，产量和应用范围迅速扩大，一度在很长时期内成为全球使用量第一的除草剂品种。

1945 年 2,4-滴系列农药首次投入商业生产，当年美国的产量就达到了 917,000 磅，1946 年产量则增加到了 5,466,000 磅。到了 1964 年，美国 2,4-滴系列农药年产量更是增加到了 54,000,000 磅的空前规模。即使在目前，美国每年 2,4-滴系列农药的使用量仍在 47,000,000 磅左右，为目前美国使用的第三大除草剂品种。其他如 2 甲 4 氯系列农药等在世界范围内的使用量也很大。一项研究表明，如果禁止 2,4-滴系列农药的使用，将导致世界范围内的农

作物大量减产，仅在美国，每年的经济损失就在 25 亿美元以上，在世界范围内的损失更是无法估计。

五十多年的使用实践证明，苯氧羧酸类除草剂是安全有效的。至少在目前，苯氧羧酸类除草剂仍是世界范围内使用最为广泛的除草剂之一，在可以预见的未来也仍将会为全球农业的发展继续作出重要贡献。

目前，在我国广泛使用的苯氧羧酸类除草剂有 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯系列，国内企业生产的主要品种也是这两个系列。2,4-滴系列除草剂的生产品种主要有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯（异辛酯）、2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴钠盐等。其中，2,4-滴酸年产量约 8000 吨，登记在册的 2,4-滴酸生产企业情况见表 1，其他品种登记在册的原药及制剂生产企业见表 2。

表1 2,4-滴酸生产企业

企业名称	年产量（100%） t	年开工日数	年生产能力（100%） t
佳木斯黑龙农化有限公司	3000	300	3500
大连松辽化工有限公司	2500	180	3000
常州永泰丰化工有限公司	1000	300	1000
江苏生花农药有限公司	1000	300	1000
河北万全农药厂	500	120	1500

表2 国内 2,4-滴系列除草剂生产企业

序号	生产厂家	生产品种
1	辽宁省大连松辽化工有限公司	2,4-滴丁酯
		2,4-滴异辛酯
		2,4-滴二甲胺盐
2	黑龙江省佳木斯黑龙农药化工股份有限公司	2,4-滴二甲胺盐
		2,4-滴丁酯
		2,4-滴钠盐
3	河北宣化农药有限责任公司	2,4-滴丁酯
4	山东侨昌化学有限公司	2,4-滴丁酯
5	山东胜邦绿野化学有限公司	2,4-滴丁酯
6	广东省广州粤果农业化学科技有限公司	2,4-滴钠盐

序号	生产厂家	生产品种
7	允发化工(上海)有限公司	2,4-滴二甲胺盐
8	江苏省常州永泰丰化工有限公司	2,4-滴钠盐
		2,4-滴异辛酯
		2,4-滴丁酯
9	黑龙江省嫩江绿芳化工有限公司	2,4-滴异辛酯
10	河北省万全农药厂	2,4-滴丁酯
11	黑龙江省哈尔滨利民农化技术有限公司	2,4-滴丁酯
12	吉林金秋农药有限公司	2,4-滴丁酯
13	江苏省南京第一农药厂	2,4-滴丁酯
14	江苏连云港立本农药化工有限公司	2,4-滴丁酯
15	上海蓝申生化科技有限公司	2,4-滴钠盐
16	四川国光农化有限公司	2,4-滴钠盐
17	重庆永川农药厂	2,4-滴钠盐
18	重庆双丰农药有限公司	2,4-滴钠盐
19	太原市华罡化工科技有限公司	2,4-滴丁酯
20	甘肃省兰州固城化工有限公司	2,4-滴丁酯
21	湖北省武汉汉南同心化工有限公司	2,4-滴丁酯
22	河南省周口地区科达农药厂	2,4-滴丁酯
23	吉林邦农生物农药有限公司	2,4-滴丁酯
24	山东华阳科技股份有限公司	2,4-滴丁酯

2甲4氯系列除草剂的生产品种主要有2甲4氯酸、2甲4氯钠盐、2甲4氯胺盐和2甲4氯酯等。其中，2甲4氯酸年产量约8000吨，登记在册的2甲4氯酸生产企业情况见表3，其他品种登记在册的原药及制剂生产企业见表4：

表3 2甲4氯酸生产企业

企业名称	产品名称	年产量(100%) t	年开工日数	年生产能力(100%) t
佳木斯黑龙农化有限公司	2甲4氯酸	800	300	1000
	2甲4氯钠盐	1500	300	2000
	2甲4氯异辛酯	500	100	500

抚顺农药厂	2 甲 4 氯钠盐	500	300	2000
浙江海盐农药厂	2 甲 4 氯钠盐	100	300	

表4 国内 2 甲 4 氯系列除草剂生产企业

序号	生产厂家	生产品种
1	江苏宿迁健谷农化有限公司	2 甲 4 氯钠盐
2	江苏农垦生物化学有限公司	2 甲 4 氯胺盐
3	广东省化州市第一农药厂	2 甲 4 氯胺盐
4	广西南宁化工股份有限公司	2 甲 4 氯钠盐
5	安徽安庆市兴隆化工有限责任公司	2 甲 4 氯钠盐
6	河南新乡洪州化工有限公司	2 甲 4 氯钠盐
7	江苏省洪泽农药厂	2 甲 4 氯钠盐
8	山东侨昌化学有限公司	2 甲 4 氯钠盐
9	浙江省海盐农药厂	2 甲 4 氯钠盐
10	安徽省灵璧农药厂	2 甲 4 氯钠盐
11	江苏利民化工有限责任公司	2 甲 4 氯钠盐
12	广西灵山逢春化工有限公司	2 甲 4 氯钠盐
13	浙江长兴中山化工有限公司	2 甲 4 氯钠盐
14	湖北武汉汉南同心化工有限公司	2 甲 4 氯钠盐
15	山东华阳科技股份有限公司	2 甲 4 氯钠盐
16	江苏省武进农药厂	2 甲 4 氯钠盐
17	湖北省潜江市国营腾飞化工厂	2 甲 4 氯钠盐
18	江苏省升华集团第二农药厂	2 甲 4 氯钠盐

5 生产工艺及排污情况

5.1 2 甲 4 氯系列

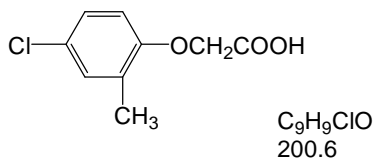
5.1.1 基本情况

通用名称：2 甲 4 氯酸，MCPA (BSI, E-ISO, (m)F-ISO, WSSA)

化学名称：4-氯-邻甲基苯氧乙酸 (2,4-dichlorophenoxy acetic acid)

CAS 登录号：94-74-6

结构式：



生物活性：除草剂和植物生长调节剂

外观：白色到浅棕色片状晶体

熔点：118~119℃

相对密度：1.56（25℃）

溶解度：水中 630ppm（25℃），153g/100mL 乙醇，6.2g/100mL 甲苯

5.1.2 生产工艺

2 甲 4 氯酸合成工艺为邻甲酚与氯乙酸缩合，再进行氯化。将邻甲酚、水、35%液碱投入反应釜，反应温度不超过 70℃。将氯乙酸溶于水，在 25℃下慢慢加入 35%液碱，使 pH 达到 7~8，配成氯乙酸钠溶液。在搅拌下，将配好的氯乙酸钠水溶液均匀地加入到反应釜中，保持 100~105℃的反应温度 1.5h，缩合反应即完成。将缩合反应液移入脱酚釜，加适量的盐酸调节 pH 至 5 左右，在 90~95℃进行脱酚，除去尚未反应的邻甲酚。脱酚完成后，将反应液移入氯化釜，加盐酸调节 pH 约 1~2，在 60℃左右通氯气进行氯化，至终点后冷却、过滤、水洗即得产品。工艺流程见图 3。

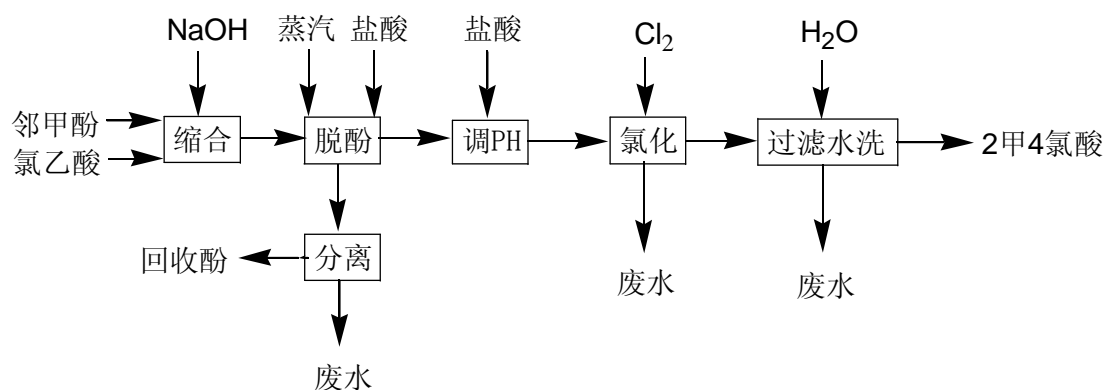
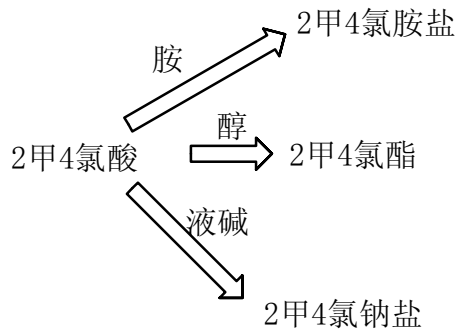


图3 2 甲 4 氯酸生产工艺流程图

2 甲 4 氯系列其他品种的生产工艺为：2 甲 4 氯酯和胺盐可由 2 甲 4 氯酸与相应的醇和胺反应生成，2 甲 4 氯钠盐则由 2 甲 4 氯酸加液碱中和生成。工艺流程如下：



2 甲 4 氯系列品种生产主要原料和中间体包括邻甲酚、氯乙酸、盐酸和氢氧化钠，生产原材料消耗定额和总收率情况见下表：

表5 原料消耗定额及总收率

产品名称	数据来源	总收率 (%)	主要原材料消耗定额, kg/t 产品				
			邻甲酚	氯乙酸	液氯	氢氧化钠	盐酸
2 甲 4 氯钠盐 (56%)	文献资料	76	530 (98%)	540 (96%)	480 (99.5%))	280 (95%)	200 (30%)
2 甲 4 氯酸 (100%)	浙江海盐农药厂	71	760	740	670	3880 (30%)	140 (31%)
2 甲 4 氯酸 (100%)	佳木斯黑龙农化公司	63	895 (98%)	955 (96%)	——	——	——

注：1. 表中总收率以苯酚计；
2. 表中划“——”线处的数据企业未提供。

以某公司 2 甲 4 氯酸原药（100%）生产为例，物料平衡及工艺水平衡计算图如下：

计算基准：kg/t产品

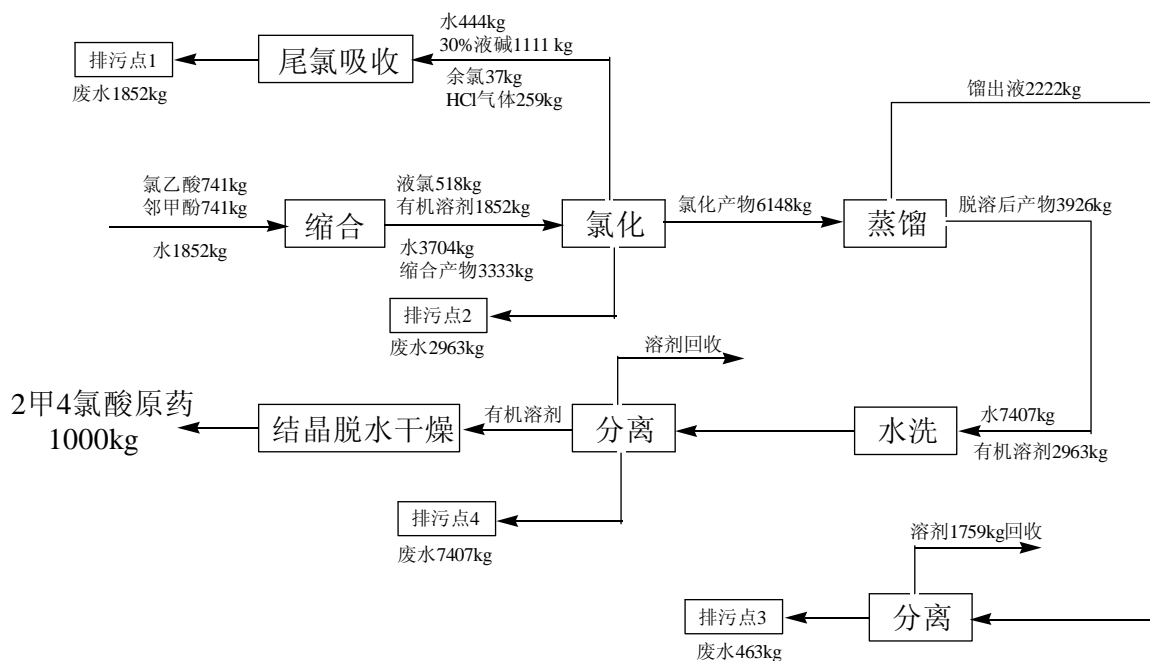


图4 2甲4氯酸物料及水平衡图

5.1.3 废水产生情况与治理现状

废水产生情况与治理现状的调查以查阅资料和企业调研为主，调研的方式采用实地调研与函调相结合。调研了浙江海盐农药厂、佳木斯黑龙农化公司、辽宁抚顺农药厂、山东滨州侨昌公司、山东润丰化工有限公司5家企业，这些企业的2-甲-4氯产量占全国同类产品总产量的90%以上。

调研内容主要是：(1) 废水产生情况：废水产生节点、产生量、主要污染物。(2) 废水治理现状：治理工艺、原理、效果、主要设备、处理费用、废水排放去向、污染事故调查等。调研中，还在重点企业采集了工艺废水样本以供分析研究之用。

5.1.3.1 废水产生情况

以2甲4氯酸为例，2甲4氯酸生产过程中排放的污染物主要为缩合后脱酚废水、氯化母液以及水洗废水。废水排放节点如下图：

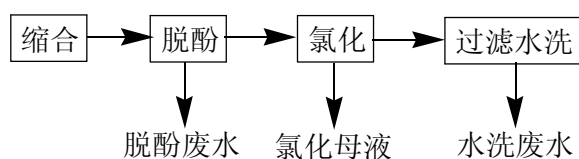


图5 2甲4氯酸废水排放节点图

废水产生情况详见下表：

表6 2甲4氯酸废水产生及排放情况

产生部位	污染物成分	产生原因
脱酚	酚类	反应生成
氯化	酚类、2甲4氯酸产品	反应生成
过滤	酚类、2甲4氯酸产品	反应生成

某公司废水水质监测情况如下表：

表7 部分企业废水水质监测情况

企业名称	废水名称	废水量 (t/t)	pH	CODcr (mg/L)	挥发酚 (mg/L)	2甲4氯酸 (mg/L)	邻甲酚 (mg/L)
1	混合废水	16.42	1	16867	1256	243	2472
2	氯化废水	2.96	1	11600	68.5	345.1	0.2
	脱酚废水	0.46	4	624	8.0	93.9	0.4
	水洗废水	7.41	4	6345	39.0	5026.7	4.5

5.1.3.2 废水治理现状

2甲4氯系列农药生产过程产生的废水主要是含酚废水，目前企业多采用萃取的方法回收大部分酚。工艺流程图如下：

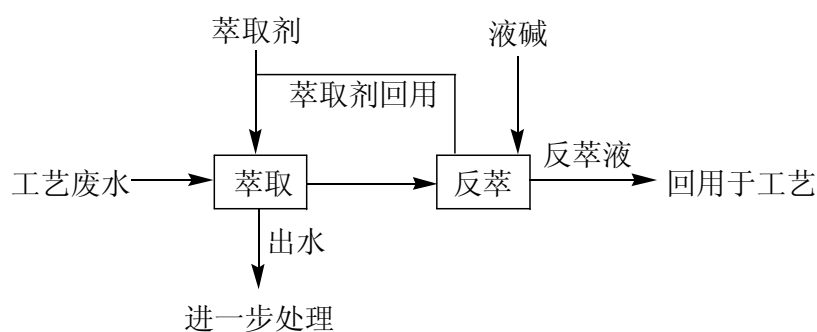


图6 2甲4氯系列农药废水处理工艺流程图

5.1.3.3 国外治理技术研究应用情况

国外对苯氧羧酸类农药生产废水的处理，着重于对废水中的残留农药（特征因子）的去除。

(1) 焚烧法处理

用焚烧法来处理高浓度的农药废水，是目前国外常用的方法。美国密西西比大学进行了有关这方面的研究，研究首先对包括 13 种除草剂、4 种杀虫剂、2 种杀菌剂的 20 种农药进行了焚烧处理试验，其中第一项即为苯氧羧酸类农药。实验证明，该农药在 500~690℃时，即可有 99%被破坏，添加少量氧化剂可以降低焚烧温度。由于美国环保总局对 2 甲 4 氯盐的工艺废水规定为禁排，因此生产企业多采用焚烧法处理废水。

(2) 湿式氧化法

在一定温度和压力下，任何一种有机物的溶液都能受空气中氧气的氧化。有资料表明，苯氧羧酸类农药在 200~260℃下可以分解成酸类和醇类，对农药的破坏率可达到 100%。湿式氧化处理效果见下表：

表8 湿式氧化处理效果

农药名称	运转温度 (°C)	压力 (kg/m ²)	TOC 降解率 (%)	农药破坏率 (%)
苯氧羧酸农药	260	89	81	100
五氯酚	290	105	94	100
苯氧羧酸及衍生物	260	89	46	100

(3) 生物处理法

美国犹他州立大学研究用生物降解法处理苯氧羧酸类农药，目的是对某地土壤中残留的大量苯氧羧酸类农药进行处理，采用了带有嗜酚菌的活性污泥。实验结果表明，对于含有该农药 3450mg/L 的水溶液，生物降解率为 73%。

(4) 活性炭和树脂吸附法

美国环保署在田纳西州的 Velsico 化学工厂建设的科研装置，可以作为吸附法治理农药三废的范例。一个生产苯氧羧酸类农药的工厂，利用活性炭吸附来处理 600m³/d 的废水，限制浓度不超过 0.1%，处理后的酚类浓度不超过 1mg/L。

5.1.4 国内对苯氧羧酸类废水治理技术研究现状

目前，国内对苯氧羧酸类废水研究的重点主要是生产工艺废水的预处理技术和二级处理技术。预处理技术应用较多的是溶剂萃取、液膜分离萃取，可以回收大部分的酚类及产品。

5.1.4.1 溶剂萃取技术

国内某企业 2 甲 4 氯系列农药生产能力约为年产 600 吨，工艺废水产生量情况如下：

脱酚废水： 0.5 t/t 产品

氯化母液： 3.0 t/t 产品

水洗洗水： 7.4 t/t 产品

(1) 废水水质情况如下：

表9 某公司废水水质情况表

测定项目 废水名称	CODcr (mg/L)	pH	挥发酚 (mg/L)	2 甲 4 氯酸 (mg/L)	邻甲酚 (mg/L)
氯化废水	11600	1	68.5	345.1	0.2
脱酚废水	624	4	8.0	93.9	0.4
水洗废水	6345	4	39.0	5026.7	4.5

将三股废水按比例混合过滤后，水质情况如下：

表10 混合废水水质情况

测定项目 废水名称	CODcr (mg/L)	pH	挥发酚 (mg/L)	2 甲 4 氯酸 (mg/L)	邻 甲 酚 (mg/L)
混合废水	5833	2	28.1	924.5	2.9

(2) 治理工艺

混合废水采用溶剂萃取技术，萃取液用氢氧化钠溶液反萃取，酚及 2 甲 4 氯酸成为相应的钠盐，可回用于生产。萃取后的水质情况如下：

表11 萃取后废水水质情况

测定项目 废水名称	CODcr (mg/L)	pH	挥发酚 (mg/L)	2 甲 4 氯酸 (mg/L)	邻 甲 酚 (mg/L)
萃取后水质	4765	2	0.6	4.34	1.0
污染物消减率	18.3%	—	97.9%	99.5%	65.5%

与混合废水相比，经萃取处理后，COD 平均去除率在 18%，挥发酚、2 甲 4 氯酸、邻甲酚浓度均可达到 5mg/L 以下。

5.1.4.2 液膜萃取

国内某企业 2 甲 4 氯系列农药生产能力约为年产 720 t。

(1) 废水水质、水量情况

2 甲 4 氯酸废水水量分析见表 12。

表12 2 甲 4 氯酸废水水量

废水名称	排放量 (t/t 产品)	排放量 (t/d)	主要成分
缩合母液	1.2	2.8	邻甲酚
氯化母液	3.5	8.3	邻甲酚、甲苯
水洗水	9.2	22.0	邻甲酚、甲苯
合 计	13.9	33.1	

2 甲 4 氯钠废水水量分析见表 13。

表13 2 甲 4 氯钠废水水量

废水名称	排放量 (t/t 产品)	排放量 (t/d)	主要成分
缩合母液	1.9	4.5	邻甲酚
氯化母液	5	12.0	邻甲酚、甲苯
合 计	6.9	16.5	

2 甲 4 氯酸、2 甲 4 氯钠废水水质分析见表 14。

表14 2 甲 4 氯酸、2 甲 4 氯钠废水水质

废水名称	COD(mg/L)	酚(mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	pH
缩合母液	74970	15314	3062	10
氯化母液	66517	11	241095	1
水洗水	3123	40	32145	2
合 计	25288	1351.3	82247.6	

(2) 治理工艺

混合废水用液膜分离技术处理，处理后的水质情况如下：

表15 处理效果表

测定项目	处理前	处理后	去除率(%)
邻甲酚(mg/L)	1351.3	20	98.5
COD(mg/L)	24990	2132	91.5

使用液膜分离技术处理 2 甲 4 氯系列农药废水。处理后的废水较易生化，具有较好的处

理效果。

5.1.4.3 二级处理

编制组开展了二级处理实验，在溶剂萃取去除特征污染物后，进行二级处理。将预处理后的废水与公用工程废水混合，混合后废水量约为 50m³/t 产品，二级处理实验情况如下：

表16 二级处理实验数据

监测项目 废水名称	pH	COD	挥发酚	2 甲 4 氯酸	邻甲酚
		mg/L			
进水	7	660	2.1	1.9	2.8
出水	7	132	0.4	0.38	0.12
去除率%		80	81	80	96

由上表可知，采用二级处理后，COD、挥发酚、2 甲 4 氯酸和邻甲酚浓度分别可达 150mg/L、0.5mg/L、0.5mg/L 和 0.5mg/L 以下。

活性炭对苯氧羧酸类农药废水中的有机污染物均有很好的吸附效果。二级处理后的废水采用活性炭吸附，进一步去除废水中的活性组分，吸附处理后的水质如下：

表17 活性炭吸附处理实验出水水质

监测项目 废水名称	mg/L				
	pH	COD	挥发酚	2 甲 4 氯酸	邻甲酚
出水	7	79	0.03	0.06	0.08

由上表可知，二级处理后出水采用活性炭吸附处理后，COD、挥发酚、2 甲 4 氯酸和邻甲酚浓度分别可达 100mg/L、0.3mg/L、0.3mg/L 和 0.3mg/L 以下。该实验可以为新建企业排放限值及特别排放限值的确定提供技术依据。

以年产 3000 吨 2 甲 4 氯酸原药，年开工 300 天，吨产品工艺废水排放量为 14m³计，采用上述工艺处理，处理装置占生产装置总投资的 19.5%。废水处理工艺流程见图 7。

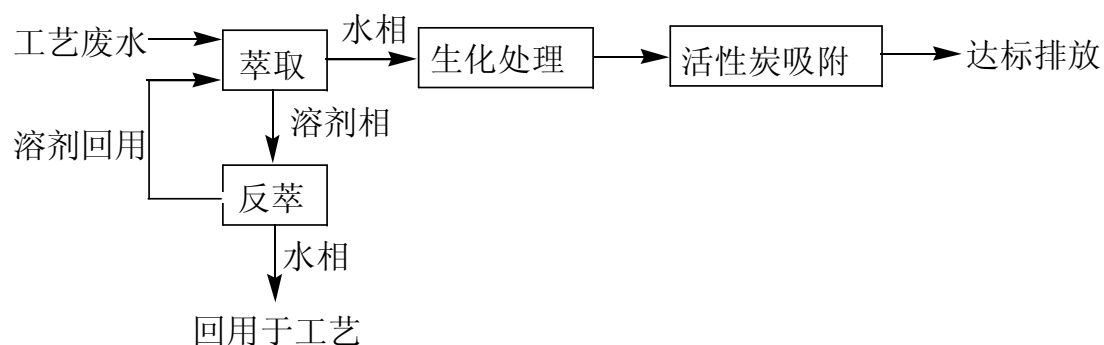


图7 废水治理工艺流程图

5.2 2,4-滴系列

5.2.1 基本情况

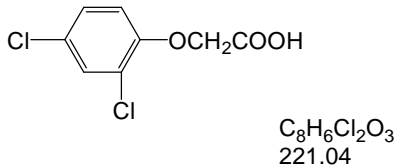
2,4-滴系列品种有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯、2,4-滴异辛酯、2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴钠盐等。其中 2,4-滴酸是该系列中最基本的品种，其他品种（如 2,4-滴酯和盐）以 2,4-滴酸为原料合成。

通用名称：2,4-滴酸（BSI, E-ISO, (m)F-ISO, WSSA）

化学名称：2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-dichlorophenoxy acetic acid）

CAS 登录号：94-75-7

结构式：



生物活性：除草剂和植物生长调节剂

外观：白色到黄色晶体粉末

熔点：138℃

沸点：160℃（0.4mm Hg）

相对密度：1.42（25℃）

溶解度：水中 540ppm（20℃），100g/100mL 乙醇（95%，25℃），27.0g/100mL 乙醚（25℃）

5.2.2 生产工艺

2,4-滴酸合成工艺路线主要有两条。一条路线为苯酚用氯气氯化，再与氯乙酸缩合；另一条为苯酚先与氯乙酸缩合，再进行氯化。

先氯化后缩合工艺为：

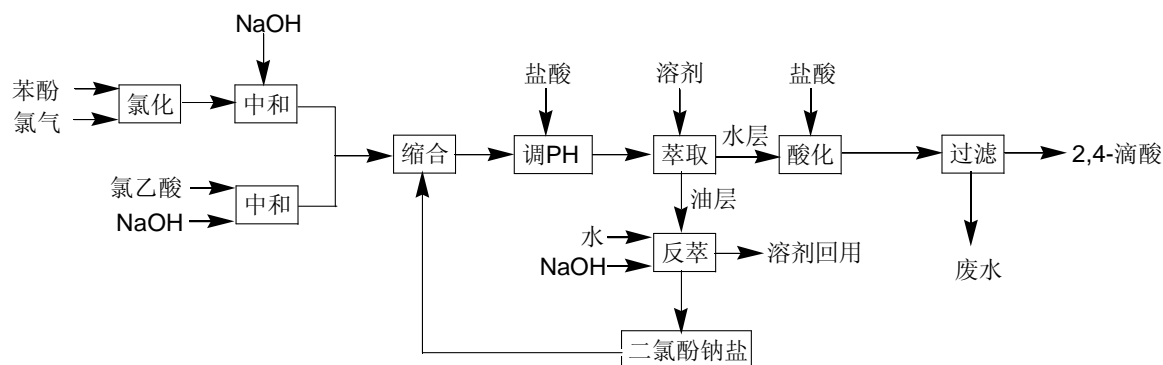
（1）氯化

向氯化釜中加入计量的苯酚，搅拌下升温至 50~60℃，通入定量的氯气。控制通氯时间为 7~9 小时，使氯化液相对密度达到 1.406（40℃），容积增加 30%~33%，取样分析控制 2,4-二氯酚含量在 90%以上，作为氯化终点。

（2）缩合

氯化完毕，放入中和釜，加入 30%NaOH 水溶液，调节 pH 值至 11，加热使其溶解。将氯乙酸用水溶解后，滴入氢氧化钠水溶液中中和至 pH 值至 8~9。将氯乙酸钠溶液和二氯酚钠溶液加入到缩合釜中，升温至 100~110℃进行缩合反应 2h，反应完毕，加盐酸调节 pH 值后用溶剂萃取未反应的二氯酚。水层为 2,4-滴钠盐，用酸调至 pH 为 1，降温过滤，干燥得到 2,4-滴酸。

工艺流程如下：



先缩合后氯化工艺为：

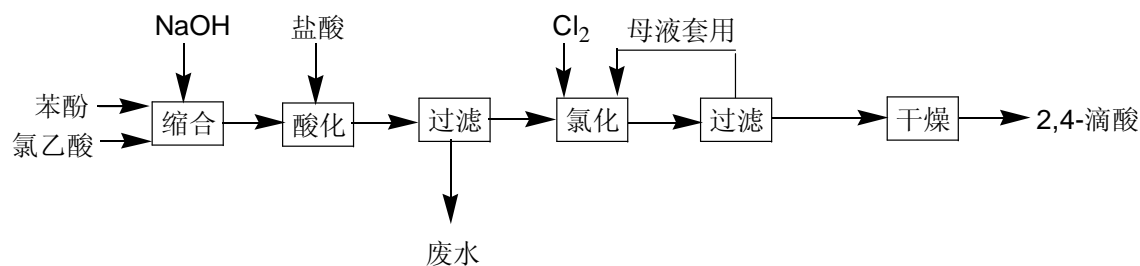
(1) 缩合

将苯酚加入缩合釜中，加等摩尔氢氧化钠水溶液，在 100~110℃分别滴加氯乙酸和氢氧化钠水溶液，保持反应液 pH 值为 10~11。滴加完毕，在 100~110℃反应 30min，加盐酸中和 pH 至 1~2，析出苯氧乙酸。冷却至 20℃以下，离心过滤得固体苯氧乙酸白色粉末。

(2) 氯化

将苯氧乙酸送氯化釜中，加入循环母液，升温至 50~60℃。通氯气氯化，控制通氯速度及通氯量，再升温至 88℃，在此温度下反应 3 h。反应完成后冷却至 15℃，析出结晶，过滤、洗涤、干燥，即得 2,4-滴酸。

工艺流程如下：

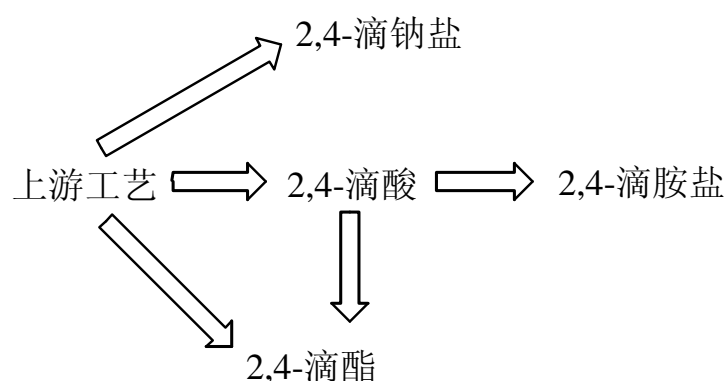


其中第一条路线苯酚氯化终点不易控制，中间体 2,4-二氯酚中有一氯或三氯苯酚副产

物。与氯乙酸缩合时 2,4-二氯酚反应不完全，产品中含酚量较高。同时，二氯酚容易树脂化，所以产品含量偏低。第二条路线从工艺上看比较合理，污染物产生量少，但目前还存在一些技术问题，所以国内企业目前大多采用第一条路线。目前国内生产 2,4-滴酸的主流工艺是先氯化后缩合。

2,4-滴系列产品一般从 2,4-滴酸出发合成。如 2,4-滴酸与丁醇或异辛醇酯化可生成 2,4-滴丁酯或 2,4-滴异辛酯；2,4-滴酸与二甲胺反应生成 2,4-滴胺盐；如由先氯化后缩合工艺合成 2,4-滴酸过程中，不进行酸化，则生成 2,4-滴钠盐。

2,4-滴系列各品种生产工艺之间的关系图如下：



5.2.2.3 原材料消耗定额

2,4-滴系列品种生产主要原料和中间体包括苯酚、氯乙酸、苯氧乙酸、盐酸和氢氧化钠，其中苯酚、苯氧乙酸的理化性质如下：

(1) 苯酚

分子式 C_6H_6O ，相对分子质量 94，外观为白色或略带粉色凝块。m. p. $43^{\circ}C$ ，凝固点 $40.8^{\circ}C$ ，b. p. $182^{\circ}C$ ，相对密度 1.071 ($41^{\circ}C$)，折光率 1.542 ($41^{\circ}C$)。易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，溶于水。工业品含量 $>99\%$ 。

(2) 苯氧乙酸

分子式 $C_8H_8O_3$ ，相对分子质量 152，外观为白色粉末状结晶。m. p. $98\sim 99^{\circ}C$ ，b. p. $285^{\circ}C$ （部分分解）。易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，微溶于水。工业品含量 $\geq 95\%$ 。

生产原材料消耗定额和总收率情况见下表：

表18 原料消耗定额及总收率

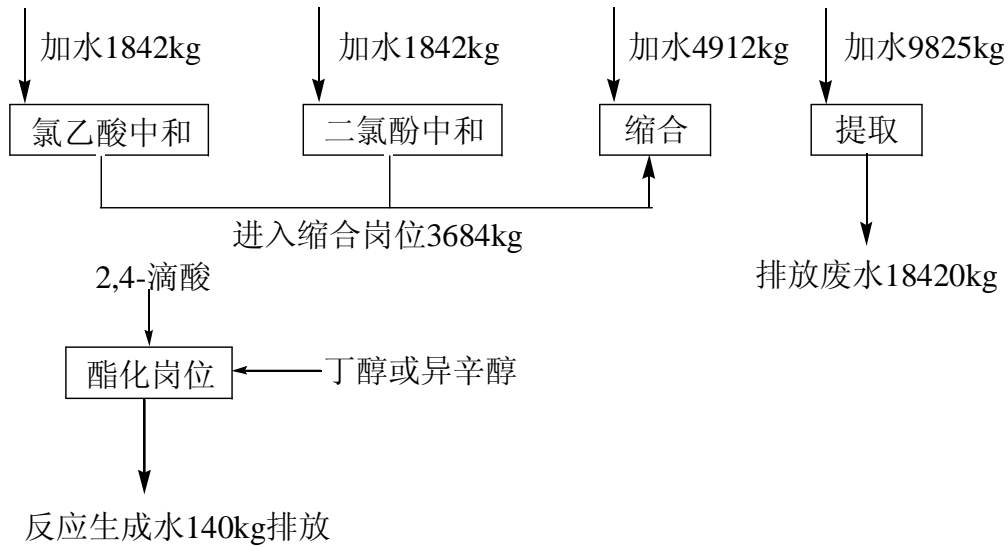
产品名称	数据来源	总收率 (%)	主要原材料消耗定额, kg/t 产品					
			苯酚	氯乙酸	液氯	氢氧化钠	盐酸	丁醇
2,4-滴丁酯	文献资料	>75	470 (99%)	470 (96%)	700 (99.5%))	1800 (30%)	520 (30%)	320 (95%)
2,4-滴丁酯 (57%)	公司 1	78	248 (结晶 点合 格)	270 (95%)	347 (99.6%))	1041 (32%)	520 (30%)	200 (98%)
2,4-滴酸 (100%)	公司 2	73	561	688	——	——	——	——
2,4-滴丁酯	公司 3	83.7	440.4	526.3	682.5	——	——	350.9

注：1. 表中总收率以苯酚计；
2. 表中划“——”线处的数据企业未提供。

5.2.2.4 工艺水平衡计算

以某公司 2,4-滴丁酯原药（100%）生产为例，水平衡计算图如下：

计算基准：kg/t产品



共计：18561kg

图8 水平衡图

5.2.3 废水产生情况与治理现状

废水产生情况与治理现状的调查以查阅资料和企业调研为主，调研的方式采用实地调研与函调相结合。调研了大连松辽化工公司、佳木斯黑龙农化公司、河北万全农药厂、靖江永泰丰化工公司、山东胜邦绿野化学公司、山东滨州侨昌公司、江苏生花农药公司、重庆双丰农药公司、四川国光农化公司9家企业，这些企业2,4-滴系列农药产量占全国同类产品总产量的90%以上。

调研内容主要是：（1）废水产生情况：废水产生节点、产生量、主要污染物。（2）废水治理现状：治理工艺、原理、效果、主要设备、处理费用、废水排放去向、污染事故调查等。调研中，还在重点企业采集了工艺废水样本进行分析及治理技术研究。

5.2.3.1 废水产生情况

以2,4-滴酸为例，2,4-滴酸生产过程中排放的污染物主要为2,4-滴酸提取工段产生的废水。具体可以分为：缩合母液、缩合洗水、酸化洗水。排放节点如下图：

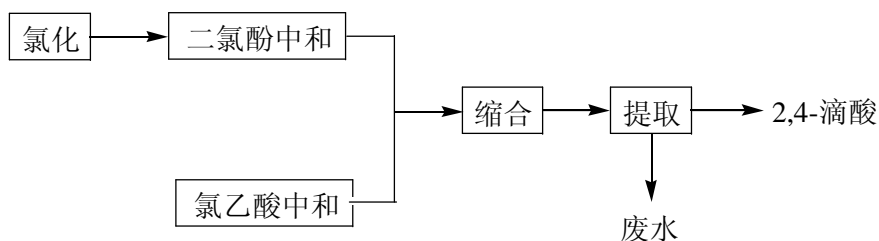


图9 2,4-滴酸废水排放节点图

废水产生情况见下表：

表19 2,4-滴酸生产废水产生节点及主要成分

产生节点	污染物成分
提取工段	酚类、2,4-滴酸

部分企业工艺废水水质监测情况见下表：

表20 部分企业工艺废水水质监测情况

企业名称	污水量 (t/t 产品)	pH	mg/L			
			CODcr	挥发酚	2,4-滴酸	2,4-二氯酚
1	12.6	1	3540	76	212	188
2	13.6	4	6801	277.8	53	355.5
3	10.8	1~2	5500	94	330	240

2,4-滴丁酯在酯化反应阶段会产生少量的酯化废水，其他二甲胺盐和钠盐生产废水产生情况与2,4-滴酸基本相同。

5.2.3.2 废水治理现状

2,4-滴系列农药废水中含有高浓度、高毒性的酚类化合物，目前国内生产企业基本上采用萃取处理将其回收，回收相以钠盐的形式回用于生产。工艺流程图如下：

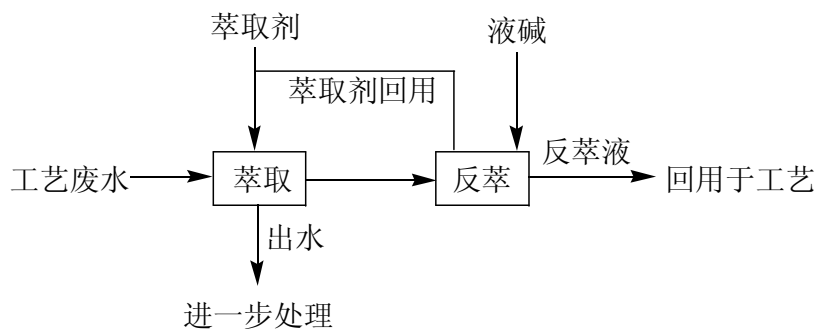


图10 2,4-滴系列农药废水处理工艺流程图

萃取工艺对酚类物质的处理有较好的效果，某公司采用萃取工艺处理 2,4-酸废水的结果表明，酚的去除率可达 99%以上。

表21 某公司处理前后废水水质比较

检测项目	pH	COD(mg/L)	挥发酚(mg/L)
处理前	1.24	3540	76
处理后	6.84	1670	0.2
去除率%	—	52.8	99.7

上述企业基本没有检测 2,4-二氯酚，而 2,4-滴系列农药废水中二氯酚是主要污染物。

5.2.3.3 国外治理技术研究应用情况

国外对苯氧羧酸类农药生产废水的处理，着重于对废水中的残留农药（特征因子）的去除。美国道化学公司推荐，处理少量 2,4-滴系列农药废水，可用高温焚烧法。华氏 1660 度焚烧，停留 0.3 秒，可使 2,4-滴酸及酯类完全分解。道化学公司认为，高温焚烧是 2,4-滴系列农药废水彻底解毒的方法，对环境保护来说是最为可取的。此外还有湿式氧化法、生物处理法、活性炭和树脂吸附法，详细内容见 5.1.3。

5.2.4 国内治理技术研究现状

5.2.4.1 溶剂萃取技术

对于污水的预处理技术，应用较多的是萃取方法，可以回收大部分的酚类及 2,4-滴酸。国内某企业 2,4-酸生产能力约为年产 5520 吨，工艺废水产生量情况如下：

缩合母液： 3.0t/t 产品
 缩合洗水： 4.6t/t 产品
 酸化洗水： 6.0t/t 产品

将三股废水按产生的比例混合，混合废水用萃取剂连续萃取操作，处理效果如下：

表22 某公司混合污水水质情况

监测项目	COD(mg/L)	挥发酚(mg/L)	2,4-滴酸 (mg/L)	2,4-二氯酚(mg/L)
处理前	14801	277.8	53.0	355.5
处理后	12169	2.3	3.5	0.9

去除率%	17.8	99.2	93.4	99.7
------	------	------	------	------

由上表可见，采用萃取的方法处理含 2,4-滴酸及酚类物质的废水可以达到较好的效果。

5.2.4.2 液膜萃取技术

采用液膜萃取技术可以有效处理 2,4-滴系列农药废水中的特征污染物。目前该技术在苯氧羧酸类生产企业工业化应用。

(1) 废水水质情况

某企业 2,4-滴系列农药生产能力为 5520 吨/年。废水水质水量情况见下表。

表23 废水产生情况

废水名称	排放量		主要成分
	t/t 产品	t/d	
缩合母液	2.0	37	少量有机物
缩合洗水	3.8	70	苯酚、二氯酚
酸化洗水	5.0	92	苯酚、二氯酚、酸
合计	10.8	199	

表24 水质分析

监测项目 废水名称	排放量 (t/d)	mg/L			pH
		COD	酚	2,4-滴酸	
缩合母液	37	75200	11000	2060	6
缩合洗水	70	7350	1112	280	9
酸化洗水	92	3307	8	60	1
合计	199	18096	2440	509	

(2) 治理工艺

酸析工艺:

2,4-滴酸、二氯酚在酸性条件下可以最大析出，因此将缩合母液加入副产盐酸，调 pH 值为 3~4，析出红色油状物，沉降分离。该油状物主要成分为 2,4-滴酸和二氯酚，产生量为总体积的 10%，可直接回用于生产中。回用一定批次后，衍生物含量增大时，回收物可采用焚烧工艺处理。处理效果见下表。

表25 酸析处理效果

测定项目	处理前	处理后	去除率%
COD(mg/L)	75200	30200	59.8
二氯酚(mg/L)	11000	1013	90.8
2,4-滴酸(mg/L)	2060	310	85.0

液膜萃取工艺:

酸析处理后废水与洗水混合,采用液膜分离技术处理,处理情况见下表。

表26 处理效果表

测定项目	处理前	处理后	去除率%
COD(mg/L)	9729	3300	66.1
二氯酚(mg/L)	583.2	5	99.1
2,4-滴酸(mg/L)	183.9	4	97.8

5.2.4.3 二级处理技术

脱除特征污染物的废水仍含有较高的有机物,需进行二级处理。

将酸析—液膜萃取后的水调节 pH 至 7 左右,与其他低浓度废水混合,进行二级处理,处理效果见下表。

表27 二级处理效果

监测项目 废水名称	mg/L				
	pH	COD	挥发酚	2,4-滴酸	2,4-二氯酚
二级处理进水	8	600~650	5	4	6
二级处理出水	6	120~150	0.47	0.2	0.5
去除率%		80	90.6	95	92

备注:公用工程废水中也含有低浓度的 2,4-滴酸和 2,4-二氯酚,平均浓度为 2~6mg/L。

采用二级处理后,COD、挥发酚、2,4-滴酸和 2,4-二氯酚浓度分别可达 150mg/L、0.5mg/L、0.5mg/L 和 0.5mg/L 以下。二级处理后出水中其他污染物(指标)分析结果,见下表。根据下表数据,COD/TOC 值大于 3,说明水中的还原性物质或盐含量较高,COD 的进一步去除较为困难。

表28 出水水质分析

监测项目 废水名称	mg/L			
	TOC	BOD ₅	Cl ⁻	其他还原性物质贡献的 COD 值
二级处理后 出水	34.6	10~15	8000~10000	50~60

5.2.4.4 处理成本及投资概算

污水处理工艺流程如下：

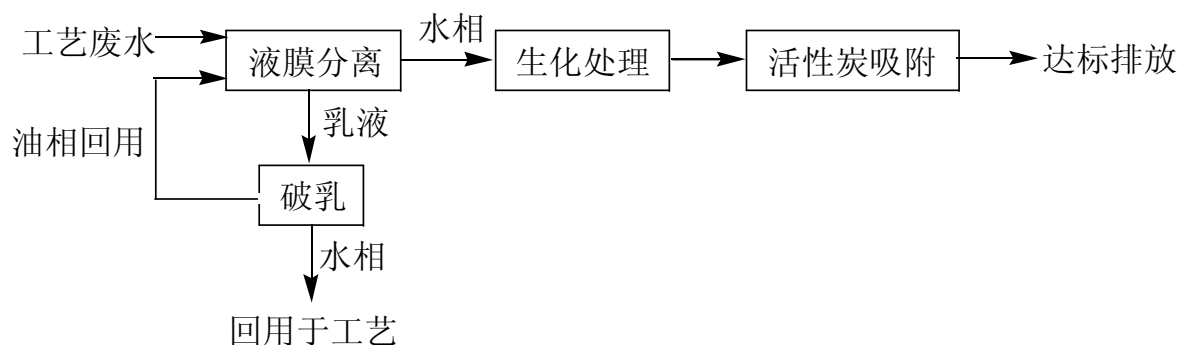


图11 废水处理工艺流程图

以年产 5520 吨 2,4-滴酸原药，年开工 300 天，工艺废水和公用工程废水总排放量为 50m³/吨产品计，处理装置主要设备构筑物投资合计约为 512 万元。

6 污染物理化性质、毒性及对环境的影响

6.1 2 甲 4 氯酸

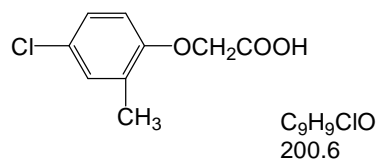
(1) 化学物质鉴别数据

化学名称：4-氯-邻甲基苯氧乙酸

英文通用名：MCPA

CAS 登录号：94-74-6

结构式：



(2) 物理化学数据

外观：白色到浅棕色晶体粉末。

熔点：118~119℃

相对密度：1.56（25℃）

蒸气压：0.79MPa

溶解度：630mg/L 水（25℃）；770mg/L 二乙醚。

(3) 毒理学数据：

毒理学数据见下表：

表29 2 甲 4 氯酸毒理学数据

急性毒性			生态毒性		
生物	毒性指标	毒性值	生物	毒性指标	毒性值
大鼠	经口 LD ₅₀	800mg/kg	蓝鳃太阳鱼	LC ₅₀ /48h	1.5mg/L
小鼠	经口 LD ₅₀	550mg/kg	虹鳟鱼	LC ₅₀ /96h	232mg/L
大鼠	经皮 LD ₅₀	>1000mg/kg			

(4) 环境行为

如果释放到大气中，2 甲 4 氯酸以微粒相形式和气相形式共同存在。气相形式的 2 甲 4 氯酸会将与光化学反应过程产生的羟基自由基反应而被降解，半衰期为 30h。微粒相形式存在的 2 甲 4 氯酸，经干\湿沉积作用从大气中移除。

如果释放到土壤中，2 甲 4 氯酸具有很高的迁移性，并且不易挥发。在土壤中，生物降解是 2 甲 4 氯酸移除的主要途径，半衰期从小于 7d 到 41d 不等，平均为 2~3 个星期。

如果释放到水体中，2 甲 4 氯酸不会被吸附到水中悬浮物和沉积物上。其生物降解率比在土壤中小得多，彻底生物降解要 96 个星期，而这一过程在潮湿土壤中约为 48 个星期。在夏季阳光条件下，水体表面 2 甲 4 氯酸的直接光降解半衰期为 19~20d。

(5) 相关标准

与特征污染因子 2 甲 4 氯酸相关的环境标准如下：

表30 2 甲 4 氯酸相关环境标准

标准名称	标准限值
美国联邦饮用水指导方针	10μg/L
美国缅因州饮用水指导方针	2.5μg/L
美国明尼苏达州饮用水指导方针	3μg/L

6.2 邻甲酚

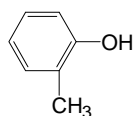
(1) 化学物质鉴别数据

化学名称：邻-甲基苯酚

英文通用名：o-Cresol

CAS 登录号：95-48-7

结构式：



C₇H₈O
108.14

(2) 物理化学数据

外观：白色晶体。

熔点：30℃

沸点：191~192℃

相对密度：1.047 (20℃)

溶解度：25.9g/L 水 (25℃)；易溶于乙醇、氯仿、醚。

(3) 毒理学数据：

毒理学数据见下表：

表31 邻甲酚毒理学数据

急性毒性			生态毒性		
生物	毒性指标	毒性值	生物	毒性指标	毒性值
大鼠	经口 LD ₅₀	121mg/kg	野兔	经口 LD ₅₀ (20%水剂)	0.94g/kg
小鼠	经口 LD ₅₀	344mg/kg	野兔	耳静脉注射 LD ₅₀	0.18g/kg
小鼠	经皮 LD ₅₀	620mg/kg			

(4) 环境行为

如果释放到大气中，邻甲酚将单独以蒸气相存在，并通过光化学反应而被降解，半衰期约为 9h。

如果释放到土壤中，邻甲酚具有较高的迁移性。在潮湿的土壤表面，邻甲酚挥发速度缓慢。在土壤中邻甲酚还会被生物降解，降解半衰期约为 1.6~5.1d。

如果释放到水体中，邻甲酚不会被吸附到水中悬浮物和沉积物上。挥发将是其从水体中

消除的主要途径，其在典型河流和典型湖泊中的挥发半衰期约为 31~235d。2,4-二氯酚在水体中的生物降解率较低。

(5) 相关标准

与特征污染因子邻甲酚相关的环境标准如下：

表32 邻甲酚相关环境标准

标准名称	标准限值
美国明尼苏达州饮用水标准	30μg/L
美国新罕布什尔州饮用水标准	40μg/L

6.3 2,4-滴酸

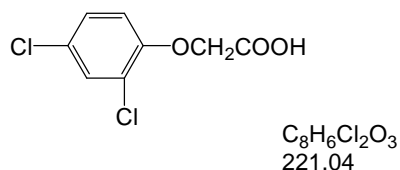
(1) 化学物质鉴别数据

化学名称：2,4-二氯苯氧乙酸

英文通用名：2,4-D

CAS 登录号：94-75-7

结构式：



(2) 物理化学数据

外观：白色到黄色无嗅晶体粉末。

熔点：138℃

沸点：160℃

相对密度：1.42 (25℃)

蒸气压：0.01MPa (20℃)

溶解度：540mg/L 水 (20℃)；67.3g/400mL 丙酮 (25℃)；100g/100mL 乙醇 (95%，25℃)。

(3) 毒理学数据：

毒理学数据见下表：

表33 2,4-滴酸毒理学数据

急性毒性			生态毒性		
生物	毒性指标	毒性值	生物	毒性指标	毒性值
大鼠	经口 LD ₅₀	275mg/kg	蓝鳃太阳鱼	LC ₅₀ /48h	0.9ppm
小鼠	经口 LD ₅₀	300mg/kg	虹鳟鱼	LC ₅₀ /48h	1.1ppm
兔	经皮 LD ₅₀	1400mg/kg	水蚤	LC ₅₀ /48h	363-389mg/L
蓝绿藻	刺激生长及固氮	10mg/L	原鸽	LD ₅₀	668mg/kg

(4) 致癌致畸性及安全性

由于 2,4-滴酸使用的历史长、范围广，人们对 2,4-滴酸使用的安全性——特别是致癌致畸性的研究十分重视，可以说 2,4-滴酸是目前研究得最为充分的农药品种之一。经国个国家和国际组织的研究成果认为：目前并没有明确的证据表明 2,4-滴具有致癌、致畸性，在正常使用的条件下，是安全有效的。

(4) 环境行为

2,4-滴酸释放到水体中，不会被吸附到水中悬浮物和沉积物上。其生物降解率受水体中营养物的多少、温度以及供氧是否充足等因素影响，其半衰期从 10 天到大于 50 天不等。

(5) 相关标准

与特征污染因子 2,4-滴酸相关的环境标准如下：

表34 2,4-滴酸相关环境标准

标准名称	标准限值
OPP 日最大允许摄入量	0.003 mg/kg
EPA 日最大允许摄入量	0.01 mg/kg
美国联邦饮用水标准	70μg/L
美国伊利诺斯州饮用水标准	10μg/L
美国纽约州饮用水标准	50μg/L
美国亚利桑那州、缅因州、明尼苏达州饮用水指导方针	70μg/L
美国预处理排放标准	1.97g/t 产品（现源），1.42g/t 产品（新源）

6.4 2,4-二氯酚

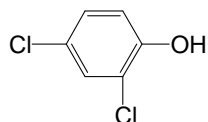
(1) 化学物质鉴别数据

化学名称：2,4-二氯苯酚

英文通用名：2,4-Dichlorophenol

CAS 登录号：120-83-2

结构式：



$C_6H_4Cl_2O$
163.00

(2) 物理化学数据

外观：白色针状晶体。

熔点：45℃

沸点：210℃

相对密度：1.383 (60℃)

溶解度：4.5g/L 水 (20℃)；溶于四氯化碳、乙醇、苯。

(3) 毒理学数据：

毒理学数据见下表：

表35 2,4-二氯酚毒理学数据

急性毒性			生态毒性		
生物	毒性指标	毒性值	生物	毒性指标	毒性值
大鼠	经口 LD ₅₀	2830mg/kg	蓝鳃太阳鱼	LC ₅₀ /96h	2.02ppm
豚鼠	经口 LD ₅₀	500~1000mg/kg	金鱼	LC ₅₀ /24h	7.8ppm
小鼠	经口 LD ₅₀	1134mg/kg	水蚤	LC ₅₀ /48h	2.61mg/L

(4) 环境行为

如果释放到大气中，2,4-二氯酚将单独以蒸气相存在，并通过光化学反应而被降解，半衰期约为 7d。

如果释放到土壤中，2,4-二氯酚具有较低的迁移性。在潮湿的土壤表面，挥发是 2,4-二氯酚移除的主要途径，但在干燥土壤表面则不会挥发。在土壤中 2,4-二氯酚还会被生物

降解，降解率受 2,4-二氯酚浓度、温度、有机物浓度等因素影响。

如果释放到水体中，2,4-二氯酚将被吸附到水中悬浮物和沉积物上。挥发将是其从水体中消除的主要途径，其在典型河流和典型湖泊中的挥发半衰期约为 9~67d。2,4-二氯酚在水体中的生物降解率较低。

(5) 相关标准

与特征污染因子 2,4-二氯酚相关的环境标准如下：

表36 2,4-二氯酚相关环境标准

标准名称	标准限值
美国联邦饮用水标准	20 μ g/L
美国佛罗里达州饮用水标准	4 μ g/L
美国缅因州饮用水标准	20 μ g/L
美国亚利桑那州饮用水指导方针	21 μ g/L
中国污水综合排放标准 GB8978-1996	0.6mg/L（一级），0.8mg/L（二级），1.0mg/L（三级）

7 水污染物排放控制项目及排放限值的确定

7.1 控制项目的确定

7.1.1 常规污染物

本标准依据苯氧羧酸类农药生产工艺特点、原辅材料使用及生产过程中产生的废水水质等情况确定常规污染物控制项目包括 COD_{Cr}、BOD₅、pH、色度及悬浮物，分述如下。

①COD_{Cr}、BOD₅、pH、色度、悬浮物

COD_{Cr}、BOD₅、pH、色度、悬浮物是废水控制项目中最基本项目，其中 COD_{Cr} 反映了废水被污染特别是被有机物污染程度的重要项目，BOD₅ 反应废水生化可行性、pH 是反应废水酸、碱度的重要项目，色度和悬浮物是反应废水外观质量的基本项目，因此本标准中将此五项列为污染物排放控制项目。

②挥发酚

根据生产工艺分析、物料衡算及企业调研结果，国内现有苯氧羧酸类农药生产企业在生产过程中大量使用苯酚类物质，该类化合物具有毒性，是破坏水环境的主要化合物之一，因此本标准中将挥发酚作为控制项目。

7.1.2 特征污染物

(1) 特征污染物控制项目的确定原则：

- ①对人类健康存在较大的直接或潜在风险；
- ②对水生生物危害严重；
- ③具备有效的检测与监测方法。

(2) 特征污染物控制项目的确定

根据特征污染物控制项目的确定原则，本标准将农药原药活性组份及邻甲酚、2,4-二氯酚定为特征污染物。

① 2甲4氯系列

根据对2甲4氯系列农药生产的工艺路线及废水排放情况调查分析，确定废水中的控制项目见下表。

表37 2甲4氯系列农药生产污染物排放标准控制项目

常规污染物	特征污染物
pH、SS、色度、BOD ₅ 、COD _{Cr} 、挥发酚	2甲4氯酸、邻甲酚

② 2,4-滴系列

根据对2,4-滴系列农药生产的工艺路线及废水排放情况调查分析，确定废水中的控制项目见下表。

表38 2,4-滴系列农药生产污染物排放标准控制项目

常规污染物	特征污染物
pH、SS、色度、BOD ₅ 、COD _{Cr} 、挥发酚	2,4-滴酸、2,4-二氯酚

7.1.3 车间排放口的设置

- (1) 车间排放口应设置含特征污染物的工艺废水储池，废水的停留时间应大于48h，以达到均质的目的；
- (2) 该储池可兼做企业特征污染物事故池，防止发生非正常生产时特征污染物的排放；
- (3) 车间排放口监测点的设置有利于资源利用、节能减排措施的体现。

7.2 排放限值的确定

7.2.1 排放限值的确定依据

(1) 生产工艺路线

以目前我国该类原药生产企业先进的清洁生产工艺为依据,确定水污染物排放限值及单位产品基准排水量,这有利于加速淘汰消耗高、污染严重的落后生产工艺。

(2) 污染物治理技术水平

目前国内该类农药环保先进生产企业污水治理现状及技术水平是制订排放标准的依据之一。所制订的标准值应当是在企业采用先进的生产工艺与污染物治理技术后能够达到的水平。

(3) 重点生产企业及文献报导的相关污染物治理技术

依据目前国内重点企业污染物治理的最佳技术,同时参考国外先进的污染物处理技术。

(4) 特征污染物的毒性数据及对环境的影响

本标准特征污染物是指污水中的高毒、高污染化合物(包括原料、中间体、产品等),依据污染物排放对人体健康乃至整个生态环境的影响,综合考虑苯氧羧酸类农药的 ADI 值(每公斤体重每日允许摄入量)、MRL 值(农作物最大允许残留限量)、LC₅₀ 值(半致死浓度)及环境行为等。

(5) 参考国内外相关标准

本标准制定过程中充分参考了现有的国内外相关标准。

7.2.2 水污染物标准限值的确定

7.2.2.1 常规污染物

(1) pH 值

苯氧羧酸类农药生产排放的高浓度工艺废水一般为酸性,pH 在 1~4 之间。本标准规定无论是处理后直接排入水域,还是预处理后进入城市污水处理厂,都要将 pH 值调节至 6~9。

(2) 化学需氧量(COD_{Cr})

COD 限值是农药工业比较关注的问题,从农药生产企业以前执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的情况看,企业很难达到排水 COD≤100mg/L。即使是采用了目前比较先进的处理技术,仍然需要进行一定量的稀释才能达到指标,实际上排入地表水的 COD 总量并没有降低,同时增加了大量的清水,造成水资源的极大浪费。有些环保技术落后的企业,由于标准值不符合实际情况无法达到而直接排放。目前国内环保技术先进的苯氧羧酸类生产企业经预处理加二级处理的方法后,COD 值可达 150mg/L 左右,其贡献值有许多是无毒的无机还原性物质、氯离子对 COD 测定的干扰及少量不易生物降解的化合物等。因此,将苯氧羧酸类农药 COD 排放标准值定为:现有企业 150mg/L。新建企业可以通过提高采用清洁生产工艺

产品、提高产品收率、加强管理等措施，减少 COD 的排放量，因此，新建企业污水总排口 COD 排放限值定为 100mg/L。对现有企业规定一段时间的过渡期，届时也要达到新建企业标准。同时对那些环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区内污染物的排放限值也做了明确规定，规定其必须严于一般地区新建企业标准，为 50mg/L。

(3) 悬浮物 (SS)

目前国内企业水污染物处理后 SS 排放基本达到 70mg/L，因此排放标准值定为：现有企业 70mg/L，新建企业 50mg/L。对现有企业规定了一定的达标期限，届时要达到新建企业标准。对于那些环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区 SS 排放标准值为 30mg/L。该值严于《污水综合排放标准》。

(4) 色度

苯氧羧酸类农药生产企业排放废水色度不高，国内环保先进企业水污染物处理后色度排放基本达到 50 倍，因此排放标准值定为：现有企业 50 倍，新建企业 30 倍。对现有企业规定了一定的达标期限，届时也要达到新建企业标准。将那些环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区色度排放标准值定为 20 倍。

(5) 挥发酚

国内环保先进企业水污染物处理后挥发酚排放浓度基本达到 0.5mg/L 以下，因此排放标准值定为：现有企业 0.5mg/L，新建企业 0.3mg/L。对现有企业规定了一定的达标期限，届时也要达到新建企业标准。将那些环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区色度排放标准值定为 0.1mg/L。

7.2.2.2 特征污染物

本标准只对车间排放口制定特征污染物排放限值。

(1) 2, 4-二氯酚、邻甲酚

国内环保先进企业水污染物采用溶剂萃取处理 2 甲 4 氯含酚废水，采用酸析-液膜分离处理 2, 4-滴含酚废水，废水经处理后 2, 4-二氯酚及邻甲酚浓度均可达到 5mg/L 左右。预处理后的废水与其他低浓度废水、公用工程用水混合，经二级处理，2, 4-二氯酚浓度及邻甲酚浓度均可达到 0.5mg/L 左右。因此，将 2, 4-二氯酚和邻甲酚的车间排放口现源标准限值均定为 0.5mg/L。新建企业可以通过改进生产工艺、清洁生产等措施减少 2, 4-二氯酚和邻甲酚的排放，因此新源的 2, 4-二氯酚和邻甲酚车间排放口标准限值均定为 0.3mg/L。

为保护环境，即对开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区，2, 4-二氯酚和邻甲酚排放限值均定为

0.1mg/L。

(2) 2 甲 4 氯酸、2,4-滴酸

国内环保先进企业水污染物采用溶剂萃取处理 2 甲 4 氯含酚废水，采用酸析-液膜分离处理 2,4-滴含酚废水，经处理后 2 甲 4 氯酸及 2,4-滴酸浓度均可达 4mg/L 左右。预处理后的废水与其他低浓度废水、公用工程用水混合，经二级处理，浓度均可达 0.5mg/L，因此将 2 甲 4 氯酸和 2,4-滴酸的车间排放口现源标准限值均定为 0.5mg/L。新建企业可以通过改进生产工艺、清洁生产等措施减少 2 甲 4 氯酸和 2,4-滴酸的排放，因此新源的 2 甲 4 氯酸和 2,4-滴酸的车间排放口标准限值均定为 0.3mg/L。

为保护环境，即对开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区，2 甲 4 氯酸和 2,4-滴酸均定为 0.1mg/L。

为验证上述特征污染物的标准限值对生态环境的影响，现采用多介质环境目标值 (MEG) 估算方法进行验证。

多介质环境目标值 (Multimedia Environmental Goals, MEG) 是美国 EPA 工业环境实验室推算出的化学物质或其降解产物在环境介质中的含量及排放量的限定值，化学物质的量不超过 MEG 时，不会对周围人群及生态系统产生有害影响。MEG 包括周围环境环境目标值 (Ambient MEG, AMEG) 和排放环境目标值 (Discharge MEG, DMEG)。AMEG 表示化学物质在环境介质中可以容许的最大浓度 (估计生物体与这种浓度的化学物质终生接触都不会受其有害影响)。DMEG 是指生物体与排放流短期接触时，排放流中的化学物质最高可容许浓度。预期不高于此浓度的污染物不会对人体或生态系统产生不可逆转的有害影响。DMEG 的估算模式如下：

(I) 基于人体健康的饮用水标准估算模式：

$$DMEG_{WH}(\mu\text{g/L})=5\times\text{饮用水标准}$$

(II) 基于生态环境的估算模式：

$$DMEG_{WE}(\mu\text{g/L})=100\times\text{最低生态毒性数据值(mg/L)}$$

(III) LD₅₀ 估算模式：

$$DMEG_{WH}(\mu\text{g/L})=0.675\times\text{LD}_{50}(\text{mg/kg})$$

*上述式中角标含意：W-水；H-健康；E-生态。

(1) 邻甲酚

邻甲酚的 DMEG 所需数据如表所示，采用这些数据估算的邻甲酚 DMEG 如下：

表39 邻甲酚相关环境标准

标准名称	标准限值
美国明尼苏达州饮用水标准	30μg/L
美国新罕布什尔州饮用水标准	40μg/L
最低的 LD ₅₀	121 mg/kg

(I) 基于健康的饮用水标准估算模式:

$$DMEGWH(\text{mg/L})=5 \times \text{饮用水标准}=0.15\text{mg/L}$$

(II) LD₅₀ 估算模式:

$$DMEGWH(\mu\text{g/L})=0.675 \times LD_{50}(\text{mg/kg})=81.68\mu\text{g/L}$$

上述 2 个数据既有基于健康和毒理学影响的饮用水标准模式, 又有 LD₅₀ 模式的估算值。2 个数据中最大值为 0.15mg/L, 最小值为 0.08mg/L。排至环境水体稀释倍数按 5 计, 则车间排放口现源排放限值定为 0.5mg/L, 新源为 0.3mg/L, 特别排放限值为 0.1mg/L, 均小于等于上述数值。

(2) 2,4-二氯酚

2,4-二氯酚的 DMEG 所需数据如表所示, 采用这些数据估算的 2,4-二氯酚 DMEG 如下:

表40 2,4-二氯酚相关环境标准

标准名称	标准限值
美国联邦饮用水标准	20μg/L
美国佛罗里达州饮用水标准	4μg/L
美国缅因州饮用水标准	20μg/L
美国亚利桑那州饮用水指导方针	21μg/L
中国污水综合排放标准 GB8978-1996	0.6mg/L (一级), 0.8mg/L (二级), 1.0mg/L (三级)
最低的生态毒性数据值	2.02
最低的 LD ₅₀	500

(I) 基于健康的饮用水标准估算模式:

$$DMEGWH(\text{mg/L})=5 \times \text{饮用水标准}=0.1\text{mg/L}$$

(II) 基于生态环境的 EC₅₀ 估算模式:

$$\text{DMEGWE}(\mu\text{g/L}) = 100 \times \text{最低生态毒性数据值}(\text{mg/L}) = 202\mu\text{g/L}$$

(III) LD₅₀ 估算模式:

$$\text{DMEGWH}(\mu\text{g/L}) = 0.675 \times \text{LD}_{50}(\text{mg/kg}) = 337.5\mu\text{g/L}$$

上述 3 个数据既有基于健康和毒理学影响的饮用水标准模式和 LD₅₀ 模式的估算值, 又有基于生态环境模式的估算值。3 个数据中最大值为 0.33mg/L, 最小值为 0.1mg/L。排至环境水体稀释倍数按 5 计, 则车间排放口现源排放限值定为 0.5mg/L, 新源为 0.3mg/L, 特别排放限值为 0.1mg/L, 均小于等于上述数值。

(3) 2, 4-滴酸

2, 4-滴酸的 DMEG 所需数据如表所示, 采用这些数据估算的 2, 4-滴酸 DMEG 如下:

表41 2, 4-滴酸相关环境标准

标准名称	标准限值
美国联邦饮用水标准	70μg/L
美国伊利诺斯州饮用水标准	10μg/L
美国纽约州饮用水标准	50μg/L
美国亚利桑那州、缅因州、明尼苏达州饮用水指导方针	70μg/L
美国预处理排放标准	1.97g/t 产品 (现源), 1.42g/t 产品 (新源)
最低的生态毒性数据值	0.9mg/L
最低的 LD ₅₀	275mg/kg

(I) 基于健康的饮用水标准估算模式:

$$\text{DMEGWH}(\text{mg/L}) = 5 \times \text{饮用水标准} = 0.25\text{mg/L}$$

(II) 基于生态环境的 EC₅₀ 估算模式:

$$\text{DMEGWE}(\mu\text{g/L}) = 100 \times \text{最低生态毒性数据值}(\text{mg/L}) = 90\mu\text{g/L}$$

(III) LD₅₀ 估算模式:

$$\text{DMEGWH}(\mu\text{g/L}) = 0.675 \times \text{LD}_{50}(\text{mg/kg}) = 185.63\mu\text{g/L}$$

上述 3 个数据既有基于健康和毒理学影响的饮用水标准模式和 LD₅₀ 模式的估算值, 又有基于生态环境模式的估算值。3 个数据中最大值为 0.25mg/L, 最小值为 0.09mg/L。排至环境水体稀释倍数按 5 计, 则车间排放口现源排放限值定为 0.5mg/L, 新源为 0.3mg/L, 特别排放限值为 0.1mg/L, 均小于等于上述数值。

(4) 2 甲 4 氯酸

2 甲 4 氯酸的 DMEG 所需数据如表所示，采用这些数据估算的 2 甲 4 氯酸 DMEG 如下：

表42 2 甲 4 氯酸相关环境标准

标准名称	标准限值
美国联邦饮用水指导方针	10 μ g/L
最低的生态毒性数据值	1.5mg/L
最低的 LD ₅₀	550mg/kg

(I) 基于健康的饮用水标准估算模式：

$$\text{DMEGWH (mg/L)} = 5 \times \text{饮用水标准} = 0.05 \text{mg/L}$$

(II) 基于生态环境的 EC₅₀ 估算模式：

$$\text{DMEGWE } (\mu\text{g/L}) = 100 \times \text{最低生态毒性数据值 (mg/L)} = 150 \mu\text{g/L}$$

(III) LD₅₀ 估算模式：

$$\text{DMEGWH } (\mu\text{g/L}) = 0.675 \times \text{LD}_{50} \text{ (mg/kg)} = 371.25 \mu\text{g/L}$$

上述 3 个数据既有基于健康和毒理学影响的饮用水标准模式和 LD₅₀ 模式的估算值，又有基于生态环境模式的估算值。3 个数据中最大值为 0.37mg/L，最小值为 0.05mg/L。排至环境水体稀释倍数按 5 计，最小值为 0.25mg/L，考虑到我国国情、环保先进企业目前处理技术水平及标准的可操作性，将车间排放口现源排放限值定为 0.5mg/L，新源为 0.3mg/L，特别排放限值为 0.1mg/L，均小于上述数值。

7.2.3 单位产品基准排水量

单位产品基准排水量指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位农药产品的废水排放量上限值。设定该指标的目的在于防止企业为了达到浓度标准而稀释排放。

(1) 车间排放口基准排水量的确定

2 甲 4 氯系列农药生产过程中工艺废水排放量在 12~16m³/吨产品，2, 4-滴系列农药生产吨产品工艺废水排放量在 12~18m³/吨产品，与低浓度废水、公用工程废水等混合后水量约为 45 吨。因此确定车间单位产品基准排水量为 45m³/t 原药。

(2) 企业污染物处理设施总排口基准排水量的确定

企业污染物处理设施总排口基准排水量为车间废水基准排水量与生活污水之和。根据生活污水产生情况，确定污染物处理设施总排口单位产品基准排水量为 50m³/t 原药。

7.3 与相关同类标准的比较

7.3.1 与国内《污水综合排放标准》的比较

我国的农药企业目前执行的是《污水综合排放标准》(GB8978-1996)，现将本标准与污水综合排放标准比较如下：

表43 本标准新源排放限值与《污水综合排放标准》相应标准排放限值的比较

单位：mg/L，pH、色度除外

控制指标	本标准（现源）		本标准（新源）		污水综合排放标准 (新源表4，一级标准)
	2甲4氯系列	2,4-滴系列	2甲4氯系列	2,4-滴系列	
pH值	6~9	6~9	6~9	6~9	6~9
化学需氧量	150	150	100	100	100
五日生化需氧量	30	30	20	20	20
悬浮物	70	70	50	50	70
氨氮	15	15	10	10	15
色度(稀释倍数)	50	50	30	30	50
挥发酚	0.5	0.5	0.3	0.3	0.5
2,4-滴酸(车间标准)	—	0.5	—	0.3	—
2,4-二氯酚(车间标准)	—	0.5	—	0.3	0.6
2甲4氯酸(车间标准)	0.5	—	0.3	—	—
邻甲酚(车间标准)	0.5	—	0.3	—	—

说明：

(1) 本标准中所制订的控制指标除化学需氧量外均严于《污水综合排放标准》中的新源标准，本标准中现源的化学需氧量(COD_{Cr})指标略宽于《污水综合排放标准》中的新源标准；

(2) 为了控制污染物排放总量，本标准增加了对企业污水处理设施排口排水量的控制；

(3) 本标准增加了污染物车间排放口的浓度限值和排水量的控制，以达到对特征污染物的排放总量控制；

(4) 本标准根据苯氧羧酸类农药行业的特点增加了对人体健康或环境危害较大的特征

污染物控制项目。

7.3.2 与国外同类排放标准的比较

本标准排放限值与国外同类标准比较见下表。

表44 本标准排放限值与国外同类标准比较

控制指标	本标准 (kg/t 原药)		美国同类排放标准 (kg/t 原药)		德国标准 (对化学工业, 针对排放水体的点源)
	现源	新源	现源	新源	
pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9	—
COD _{cr}	7.5	5.0	13.0	9.36	对于不同点源 COD 产生浓度执行不同标准: (1) COD>50,000mg/L, 排水 COD 执行 2500mg/L 标准; (2) COD>750mg/L, COD 浓度应削减 90% 以上; (3) COD≤750mg/L, 排水 COD≤75mg/L。
BOD ₅	1.5	1.0		5.328	—
SS	3.5	2.5		4.392	—
2,4-滴酸	2.25×10^{-3}	1.35×10^{-3}	1.97×10^{-3}	1.42×10^{-3}	—
2 甲 4 氯 酸	2.25×10^{-3}	1.35×10^{-3}	工艺废水 禁排 ¹⁾	工艺废水 禁排 ¹⁾	—

注：1) 美国标准中控制的是 2 甲 4 氯盐，考虑到本标准中 2 甲 4 氯盐的含量也可以通过 2 甲 4 氯酸进行控制，因此将美国标准中的 2 甲 4 氯盐与本标准中的 2 甲 4 氯酸进行对比。

根据对国外文献资料的查阅与比较，美国 EPA 对农药的管理在世界上处于领先地位，为了加强对农药行业污染物对环境的危害的控制，制定了一系列农药水污染物现源、新源的预处理标准及排放标准，其中包括 88 种农药活性组份的排放标准及 28 种优先控制污染物经末端生物处理后的现源、新源的预处理标准和排放标准，并且针对各州不同的环境容量和使用情况，分别对地下水地表水、饮用水中污染物制定了不同标准，实施容量控制。从管理方式方面相比，一些发达国家实行环境容量控制，标准完善，在保证环境质量的前提下，根据不同地区的环境容量确定对不同污染物的控制标准，更具合理性。由于我国在标准体系完善程度和环境基础数据调查等方面存在不足，不具备实施容量控制的条件。本标准单纯在某些污染物控制指标，如对农药活性组份控制指标较美国 EPA 对农药活性组份控制标准大体相当，对 COD 控制与德国对化学工业的常规污染物的控制标准也大体相当。但由于各国环境容

量和某产品的生产规模不同，单纯从单位产品排污浓度和总量数值进行简单对比，并不能真正反映该产品对某国家和地区环境影响程度。

8 标准执行的成本效益分析

8.1 2 甲 4 氯系列

8.1.1 环保设施投资与运行成本

以年产 3000 吨 2 甲 4 氯酸原药、年开工 300 天、吨产品工艺废水产生量按 14m³ 计，采用上述萃取—二级处理方法处理工艺废水。运行成本分析如下。

回收相以钠盐的形式套用于生产工艺，降低了产品的生产成本。回收资源的价值基本可以抵消萃取工段的运行费用。

二级处理费用：500 元/天，该成本包括人工、动力、材料、设备折旧等。

总计处理成本分析如下：

日运行费用 500 元/天；

处理吨废水费用 1.0 元；

处理 COD 费用 0.95 元/公斤 COD。

8.1.2 产品成本增加值

采用上述工艺，按环保设施运行成本为 500 元/天计算，则每吨产品增加水污染治理费用为 50 元。

8.1.3 污染物削减效益

(1) COD

企业污染物处理设施总排口单位基准排水量为 50m³ 左右，COD 排放标准限值为 150mg/L。共计排放 COD7.5Kg/吨产品。若仍执行污水综合排放标准，目前苯氧羧酸类农药生产企业污水总排口排水量约为 100m³，COD 排放标准限值为 100mg/L。共计排放 COD10kg/t 产品。每年能够减少 COD 排放量 2.5kg/t 产品，占产生总量的 25%。

(2) 2 甲 4 氯酸

污水综合排放标准中没有控制 2 甲 4 氯酸，企业排放废水中其平均浓度按 300mg/L 计，执行本标准后，则每年可减少 2 甲 4 氯酸排放量 33.6t，占产生总量的 99.98%。

(3) 邻甲酚

污水综合排放标准中没有控制邻甲酚，企业排放废水中其平均浓度按 300mg/L 计，执行本标准后，则每年可减少邻甲酚排放量 30.6t，占产生总量的 99.88%。

8.2 2,4-滴系列

8.2.1 环保设施投资与运行成本

以年产 3000 吨 2,4-滴酸原药、年开工 300 天、吨产品工艺废水产生量按 12m³ 计，采用上述酸析—液膜—二级处理方法处理工艺废水。运行成本分析如下。

回收相以钠盐的形式套用于生产工艺，降低了产品的生产成本。回收资源的价值基本可以抵消萃取工段的运行费用。

二级处理费用：500 元/天，该成本包括人工、动力、材料、设备折旧等。

总计处理成本分析如下：

日运行费用 500 元/天；

处理吨废水费用 1.0 元；

处理 COD 费用 0.23 元/公斤 COD。

8.2.2 产品成本增加值

采用上述工艺，按环保设施运行成本为 500 元/天计算，则每吨产品增加水污染治理费用为 50 元。

8.2.3 污染物削减效益

(1) COD

企业污染物处理设施总排口单位基准排水量为 50m³ 左右，COD 排放标准限值为 150mg/L。共计排放 COD7.5Kg/吨产品。若仍执行污水综合排放标准，目前苯氧羧酸类农药生产企业污水总排口排水量约为 100m³，COD 排放标准限值为 100mg/L。共计排放 COD10kg/t 产品。每年能够减少 COD 排放量 2.5kg/t 产品，占产生总量的 25%。

(2) 2,4-滴酸

污水综合排放标准中没有控制 2,4-滴酸，企业排放废水中其平均浓度按 200mg/L 计，执行本标准后，则每年可减少 2,4-滴酸排放量 6.4t，占产生总量的 99.94%。

(3) 2,4-二氯酚

企业污染物处理设施总排口单位基准排水量为 50m³ 左右，二氯酚排放标准限值为 0.5mg/L。共计排放二氯酚 25g/t 产品。若仍执行污水综合排放标准，目前苯氧羧酸类农药

生产企业污水总排口排水量约为 100m³，二氯酚排放标准限值为 0.6mg/L。共计排放二氯酚 60g/t 产品。每年能够减少二氯酚排放量 35g/t 产品，占产生总量的 58.3%。

9 分析方法的建立与说明

对目前有国家标准分析方法的污染物项目采用国家标准分析方法。对目前没有国家标准分析方法的项目如废水中 2,4-滴酸、2 甲 4 氯酸、邻甲酚、2,4-二氯酚的测定，则根据实验建立了分析方法，并以附录的形式将分析方法列于标准文本中。

附录1 废水中2甲4氯酸的测定 液相色谱法

1.1 方法提要

废水试样用针头过滤器过滤，以乙腈+水=50+50(用磷酸调 pH=3)为流动相，选用 ZORBAX SB-C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对 2 甲 4 氯酸废水中的 2 甲 4 氯酸进行液相色谱分离和测定。

1.2 仪器

液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器和定量进样阀；

色谱数据处理机或色谱工作站；

色谱柱：ZORBAX SB-C18 不锈钢柱，4.6 mm(id)×150 mm；

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

1.3 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；

水：新蒸二次蒸馏水；

2 甲 4 氯酸标样：已知含量，99.7%（国家农药质量监督检测中心提供）。

1.4 液相色谱操作条件

流动相流量：1.0mL/min；

柱温：室温（温差变化应不大于 2℃）；

检测波长：230 nm；

进样体积：20 μL；

保留时间：2 甲 4 氯酸 约 4.6min（见图 17）。

上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

1.5 测定步骤

(1) 标样溶液的制备

称取 2 甲 4 氯酸标样 7.68mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2 甲 4 氯酸标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

(2) 试样溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。



附图1 2甲4氯酸液相色谱图

(3)测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针2甲4氯酸峰面积相对变化小于1.5%后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

1.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中2甲4氯酸的峰面积分别进行平均。废水试样中2甲4氯酸的浓度 X_i (mg/L)按式(1)计算：

$$X_i = A \times C / B \dots\dots\dots (1)$$

式中： A=废水样品中2甲4氯酸峰面积的平均值

B=标准溶液中2甲4氯酸峰面积的平均值

C=标准溶液中2甲4氯酸的浓度 (mg/L)

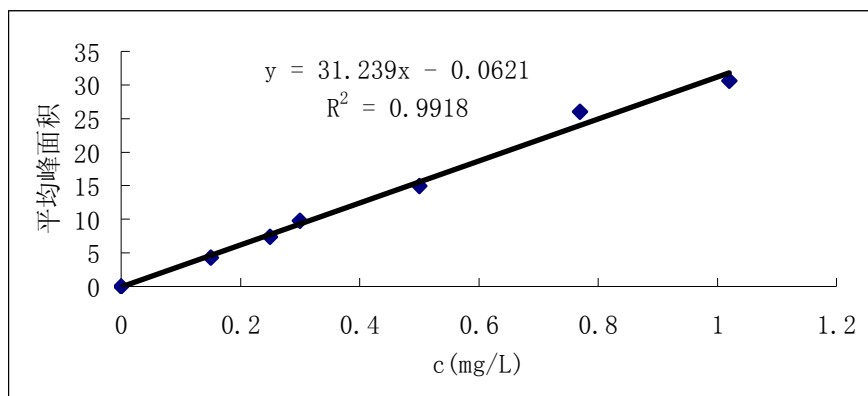
1.7 检测器线性范围的确定

配制浓度分别为0.0、0.15、0.25、0.30、0.50、0.77、1.02mg/L 2甲4氯酸工作溶液系列，分别进样20 μ L，以2甲4氯酸的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制校正曲线。校正曲线见附表1及附图2。

附表1 2甲4氯酸线性范围

2甲4氯酸浓度 c (mg/L)	检测器响应值 (A)	检测器平均响应值 (A)
0.0	0.00	0.00
	0.00	

	0.00	
0.15	4.41	4.26
	4.37	
	4.02	
0.25	7.12	7.41
	7.45	
	7.65	
0.30	9.69	9.76
	10.06	
	9.52	
0.50	14.48	14.96
	14.98	
	14.41	
0.77	25.41	25.99
	26.66	
	25.92	
1.02	30.10	30.59
	31.43	
	30.24	



附图2 2,4-二氯乙酸的线性关系曲线

由附表1、附图2可见，当2,4-二氯乙酸浓度在0.0mg/L~1.02mg/L范围内时，2,4-二氯

酸浓度与对应的峰面积呈良好的线性关系。

1.8 方法的精密度和准确度实验

(1) 精密度实验

模拟配制两个一定浓度的 2 甲 4 氯酸水样，平行取样若干，按上述方法进行测定，结果见附表 3，4。

附表 3 模拟水样-1 中 2 甲 4 氯酸的含量测定

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
2 甲 4 氯酸浓度(mg/L)	0.33	0.32	0.34	0.32	0.30	0.33	0.34
理论浓度 (mg/L)	0.30						
平均值 (mg/L)	0.33						
平均回收率 (%)	109.63						
标准偏差	0.014						
变异系数 (%)	4.24						

附表 4 模拟水样-2 中 2 甲 4 氯酸的含量测定

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
2 甲 4 氯酸浓度 (mg/L)	0.51	0.53	0.51	0.51	0.51	0.52	0.51
理论浓度 (mg/L)	0.50						
平均值 (mg/L)	0.51						
平均回收率 (%)	102.00						
标准偏差	0.0079						
变异系数 (%)	1.55						

选一个有代表性的废水样品，平行取样若干个，按上述方法进行测定，结果见附表 5。

附表 5 某企业 2 甲 4 氯酸废水中 2 甲 4 氯酸的测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----

2 甲 4 氯酸含量 (mg/L)	0.29	0.32	0.35	0.31	0.34	0.37	0.34	0.33	0.32	0.35	0.34
平均值 (mg/L)	0.33										
标准偏差	0.023										
变异系数 (%)	6.97										

从以上实验可以看出，本方法具有良好的精密度，可满足分析的需要。

(2) 方法的准确度实验

选取已知含量的 2 甲 4 氯酸废水，准确取样若干份，置于 100mL 容量瓶中，并分别加入定量的 2 甲 4 氯酸标样（精确至 0.00002g），摇匀。按本方法的色谱条件分别测定其中的 2 甲 4 氯酸总质量，并计算回收率，结果见附表 6。

附表 6 2 甲 4 氯酸废水准确度试验

水样名称	水样中 2 甲 4 氯酸的质量 (mg×10 ⁻³)	添加的 2 甲 4 氯酸质量 (mg×10 ⁻³)	测得的总质量 (mg×10 ⁻³)	添加回收率 (%)
某企业水样 1	18.40	38.51	58.0	101.91
某企业水样 2	36.78	38.52	74.65	99.14
某企业水样 3	36.03	16.17	52.78	101.11

1.9 最小检出限

该方法的最低检测量（以 S/N=2 计）为 2.0×10⁻¹¹g，最低检测浓度为 0.01mg/L。

1.10 结论

本方法的线性范围较宽，通过方法的准确度和精密度试验验证，证明本方法具有良好的精密度和准确度，能够准确测得 2 甲 4 氯酸废水中 2 甲 4 氯酸的真实含量。

附录2 废水中邻甲酚的测定 液相色谱法

2.1 方法提要

废水试样用针头过滤器过滤，以乙腈+水=50+50(用磷酸调 pH=3)为流动相，选用 ZORBAX SB-C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对 2 甲 4 氯酸废水中的邻甲酚进行液相色谱分离和测定。

2.2 仪器

液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器和定量进样阀；

色谱数据处理机或色谱工作站；

色谱柱：ZORBAX SB-C18 不锈钢柱，4.6 mm(id)×150 mm；

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

2.3 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；

水：新蒸二次蒸馏水；

邻甲酚标样：已知含量，99%（厂家提供）。

2.4 液相色谱操作条件

流动相流量：1.0mL/min；

柱温：室温（温差变化应不大于 2℃）；

检测波长：230 nm；

进样体积：20 μL；

保留时间：邻甲酚约 3.6min（见图 19）。

上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

2.5 测定步骤

(1) 标样溶液的制备

称取邻甲酚标样 3.67mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得邻甲酚标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

(2) 试样溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。



附图 3 邻甲酚液相色谱图

(3)测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针邻甲酚峰面积相对变化小于 1.5 %后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

2.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中邻甲酚的峰面积分别进行平均。废水试样中邻甲酚的浓度 X_2 (mg /L) 按式 (2) 计算：

$$X_2=A \times C / B \dots\dots\dots (2)$$

式中： A=废水样品中邻甲酚峰面积的平均值

B=标准溶液中邻甲酚峰面积的平均值

C=标准溶液中邻甲酚的浓度 (mg/L)

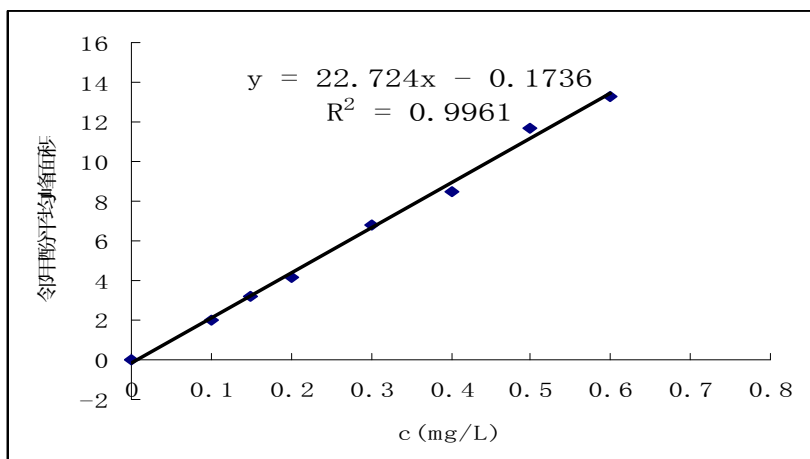
2.7 检测器线性范围的确定

配制浓度分别为 0.0、0.10、0.15、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60mg/L 邻甲酚工作溶液系列，分别进样 20 μ L，以邻甲酚的浓度为横坐标，峰面积为坐标制校正曲线。校正曲线见附表 7 及附图 4。

附表 7 邻甲酚线性范围

邻甲酚浓度 c (mg/L)	检测器响应值 (pAXS)	检测器平均响应值 (pAXS)
0.00	0.00	0.00

	0.00	
	0.00	
0.10	1.98	2.04
	2.01	
	2.12	
0.15	3.21	3.19
	3.31	
	3.04	
0.20	4.21	4.18
	4.25	
	4.09	
0.30	6.98	6.84
	6.70	
	6.84	
0.40	8.39	8.47
	8.55	
	8.47	
0.50	11.65	11.71
	11.77	
	11.71	
0.60	13.12	13.31
	13.33	
	13.47	
1.00	23.03	22.98
	22.87	
	23.05	



附图4 邻甲酚线性关系图

由附表7、附图4可见，当邻甲酚浓度在0.0mg/L~0.60mg/L范围内时，邻甲酚浓度与对应的峰面积呈良好的线性关系。

2.8 方法的精密度和准确度实验

(1) 精密度实验

模拟配制两个一定浓度的邻甲酚水样，平行取样若干，按上述方法进行测定，结果见附表8，9。

附表8 模拟水样-1中邻甲酚的含量测定

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
邻甲酚浓度 (mg/L)	0.36	0.35	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36
理论浓度 (mg/L)	0.38						
平均值 (mg/L)	0.36						
平均回收率 (%)	94.74						
标准偏差	0.0069						
变异系数 (%)	1.92						

附表9 模拟水样-2中邻甲酚的含量测定

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
邻甲酚浓度	0.62	0.68	0.64	0.68	0.65	0.66	0.65

(mg/L)							
理论浓度 (mg/L)	0.68						
平均值 (mg/L)	0.65						
平均回收率 (%)	96.01						
标准偏差	0.0215						
变异系数 (%)	3.31						

选一个有代表性的废水样品, 平行取样若干个, 定量稀释 10 倍后按上述方法进行测定, 结果见附表 10。

附表 10 某企业 2 甲 4 氯废水中邻甲酚的测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
邻甲酚含量 (mg/L)	6.86	6.85	6.38	5.81	7.19	6.71	6.48	7.01	7.85	7.13	6.80
极差 (%)	2.04										
平均值 (mg/L)	6.79										
标准偏差	0.57										
变异系数 (%)	8.39										

从以上实验可以看出, 本方法具有良好的精密度, 可满足分析的需要。

(2) 方法的准确度实验

选取已知含量的 2 甲 4 氯废水, 准确取样若干份, 置于 250mL 容量瓶中, 并分别加入定量的邻甲酚标样 (精确至 0.00002g), 摇匀。按本方法的色谱条件分别测定其中的邻甲酚总质量, 并计算回收率, 结果见附表 11。

附表 11 邻甲酚准确度试验

水样名称	水样中邻甲酚的质量 (mg×10 ⁻³)	添加的邻甲酚质量 (mg×10 ⁻³)	测得的总质量 (mg×10 ⁻³)	添加回收率 (%)
某企业水样 1	67.71	30.83	98.76	100.22
某企业水样 2	54.16	61.00	119.29	103.59

某企业水样 3	40.62	90.84	134.12	102.02
---------	-------	-------	--------	--------

2.9 最小检出限

该方法的最低检测量（以 $S/N=2$ 计）为 $4.0 \times 10^{-11} \text{g}$ ，最低检测浓度为 0.02mg/L 。

2.10 结论

本方法的线性范围较宽，通过方法的准确度和精密度试验验证，证明本方法具有良好的精密度和准确度，能够准确测得 2 甲 4 氯废水中邻甲酚的真实含量。

附录3 废水中2,4-滴酸的测定 液相色谱法

3.1 方法提要

废水试样用针头过滤器过滤，以乙腈+水=35+65+0.05%四甲基溴化铵(用磷酸调 pH=3)为流动相，选用 ZORBAX SB-C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对 2,4-滴酸废水中的 2,4-滴酸进行液相色谱分离和测定。

3.2 仪器

液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器和定量进样阀；

色谱数据处理机或色谱工作站；

色谱柱：ZORBAX SB-C18 不锈钢柱，4.6 mm(id)×150 mm；

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

3.3 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；

水：新蒸二次蒸馏水；

2,4-滴酸标样：已知含量，98%（国家农药质量监督检测中收提供）。

3.4 液相色谱操作条件

流动相流量：1.0mL/min；

柱温：室温（温差变化应不大于 2℃）；

检测波长：230 nm；

进样体积：20 μL；

保留时间：2,4-滴酸 约 11.5min（见图 21）。

上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

3.5 测定步骤

(1) 标样溶液的制备

称取 2,4-滴酸标样 7.68mg（精确至 0.00002g），置于 500mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2,4-滴酸标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

(2) 试样溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。



附图 5 2,4-滴酸液相色谱图

(3)测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针 2,4-滴酸峰面积相对变化小于 1.5 %后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

3.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中 2,4-滴酸的峰面积分别进行平均。废水试样中 2,4-滴酸的浓度 X_1 (mg /L) 按式 (1) 计算：

$$X_1=A \times C/B \dots\dots\dots (1)$$

式中： A=废水样品中 2,4-滴酸峰面积的平均值

B=标准溶液中 2,4-滴酸峰面积的平均值

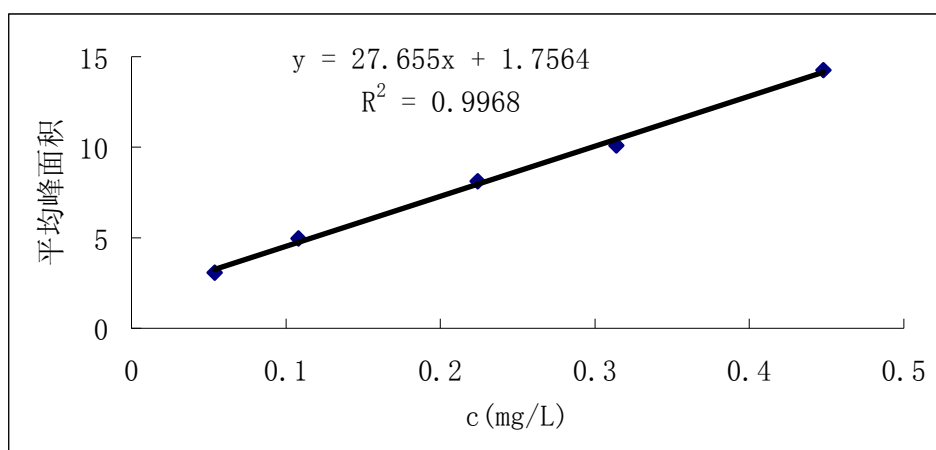
C=标准溶液中 2,4-滴酸的浓度 (mg/L)

3.7 检测器线性范围的确定

配制浓度分别为 0.0、0.054、0.108、0.224、0.314、0.448mg/L2,4-滴酸工作溶液系列，分别进样 20 μ L，以 2,4-滴酸的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制校正曲线。校正曲线见附表 12 及附图 6。

附表 12 2,4-滴酸线性范围

2,4-滴酸浓度 c (mg/L)	检测器响应值 (A)	检测器平均响应值 (A)
0.054	2.88	3.08
	3.10	
	3.25	
0.108	4.98	4.96
	5.03	
	4.87	
0.224	8.23	8.13
	8.07	
	8.08	
0.314	10.32	10.09
	10.09	
	9.88	
0.448	14.47	14.27
	13.74	
	14.59	



附图6 2,4-滴酸的线性关系范围

由附表12、附图6可见，当2,4-滴酸浓度在0.0mg/L~0.448mg/L范围内时，2,4-滴酸浓度与对应的峰面积呈良好的线性关系。

3.8 方法的精密度和准确度实验

(1) 精密度实验

选一个有代表性的废水样品，平行取样若干个，按上述方法进行测定，结果见表 13。

表 13 某企业废水中 2,4-滴酸的测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2,4-滴酸含量 (mg/L)	0.15	0.12	0.13	0.12	0.13	0.15	0.13	0.14	0.13	0.129	0.13
	8	2	1	5	2	2	2	1	6		8
极差 (%)	0.036										
平均值 (mg/L)	0.136										
标准偏差	0.011										
变异系数 (%)	8.09										

从以上实验可以看出，本方法具有良好的精密度，可满足分析的需要。

(2) 方法的准确度实验

选取已知含量的 2,4-滴酸废水，准确取样若干份，置于 10mL 容量瓶中，并分别加入定量的 2,4-滴酸标样（精确至 0.00002g），摇匀。按本方法的色谱条件分别测定其中的 2,4-滴酸总质量，并计算回收率，结果见附表 14。

附表 14 2,4-滴酸废水准确度试验

水样名称	水样中 2,4-滴酸的质量 (mg)	添加的 2,4-滴酸质量 (mg)	测得的总质量 (mg)	添加回收率 (%)
某企业水样 1	0.000680	0.00261	0.00324	98.48
某企业水样 2	0.00278	0.000432	0.00320	101.91
某企业水样 3	0.00115	0.00199	0.00312	100.64

3.9 最小检出限

该方法的最低检测浓度（以 S/N=2 计）为 0.01mg /L。

3.10 结论

本方法的线性范围较宽，通过方法的准确度和精密度试验验证，证明本方法具有良好的精密度和准确度，能够准确测得 2,4-滴酸废水中 2,4-滴酸的真实含量。

附录4 废水中2,4-二氯酚的测定 液相色谱法

4.1 方法提要

废水试样用针头过滤器过滤，以乙腈+水=35+6+0.05%四甲基溴化铵(用磷酸调 pH=3)为流动相，选用 ZORBAX SB-C18 色谱柱和紫外可变波长检测器，对 2,4D 废水中的 2,4-二氯酚进行液相色谱分离和测定。

4.2 仪器

液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器和定量进样阀；

色谱数据处理机或色谱工作站；

色谱柱：ZORBAX SB-C18 不锈钢柱，4.6 mm(id)×150 mm；

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

4.3 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；

水：新蒸二次蒸馏水；

2,4-二氯酚标样：已知含量，95.0%（厂家提供）。

4.4 液相色谱操作条件

流动相流量：1.0 mL/min；

柱温：室温（温差变化应不大于 2℃）；

检测波长：230 nm；

进样体积：20 μL；

保留时间：2,4-二氯酚 约 16.9 min（见图 23）。

上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

4.5 测定步骤

(1) 标样溶液的制备

称取 2,4-二氯酚标样 3.67 mg（精确至 0.00002 g），置于 500 mL 容量瓶中，加少量丙酮溶解后用水定容，摇匀，制得 2,4-二氯酚标准储备液；工作溶液由标准储备溶液用水稀释制得。

(2) 试样溶液的制备

取废水试样用一次性针头过滤器过滤，过滤后样品应立即进样。

16.9



附图 7 2, 4-二氯酚液相色谱图

(3)测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针 2, 4-二氯酚峰面积相对变化小于 1.5 %后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

4.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中 2, 4-二氯酚的峰面积分别进行平均。废水试样中 2, 4-二氯酚的浓度 X_1 (mg /L) 按式 (2) 计算：

$$X_1=A \times C / B \dots \dots \dots (2)$$

式中： A=废水样品中 2, 4-二氯酚峰面积的平均值

B=标准溶液中 2, 4-二氯酚峰面积的平均值

C=标准溶液中 2, 4-二氯酚的浓度 (mg/L)

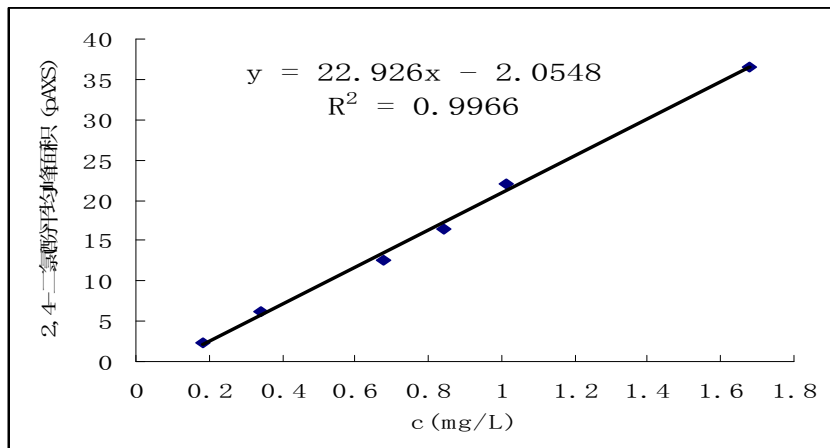
4.7 检测器线性范围的确定

配制浓度分别为 0.08、0.34、0.68、0.84、1.01、1.68mg/L 2, 4-二氯酚工作溶液系列，分别进样 20 μ L，以 2, 4-二氯酚的浓度为横坐标，峰面积为坐标制校正曲线。校正曲线见附表 15 及附图 8。

附表 15 2, 4-二氯酚线性范围

2, 4-二氯酚浓度 c (mg/L)	检测器响应值 (pAXS)	检测器平均响应值 (pAXS)
0.08	2.75	2.24

	1.92	
	2.06	
0.34	6.24	6.17
	6.18	
	6.08	
0.68	12.30	12.61
	12.97	
	12.55	
0.84	17.09	16.52
	16.21	
	16.25	
1.01	22.69	22.10
	22.03	
	21.60	
1.68	37.14	36.47
	35.40	
	36.88	



附图8 2,4-二氯酚线性关系图

由附表15、附图8可见，当2,4-二氯酚浓度在0.08mg/L~1.68mg/L范围内时，2,4-

二氯酚浓度与对应的峰面积呈良好的线性关系。

4.8 方法的精密度和准确度实验

(1) 精密度实验

选一个有代表性的废水样品，平行取样若干个，按上述方法进行测定，结果见附表 16。

附表 16 某企业 2,4-滴酸废水中 2,4-二氯酚的测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
2,4-二氯酚含量 (mg/L)	0.40	0.43	0.45	0.45	0.49	0.49	0.48
极差 (%)	0.09						
平均值 (mg/L)	0.46						
标准偏差	0.034						
变异系数 (%)	7.39						

从以上实验可以看出，本方法具有良好的精密度，可满足分析的需要。

(2) 方法的准确度实验

选取已知含量的 2,4D 废水，准确取样若干份，置于 100mL 容量瓶中，并分别加入定量的 2,4-二氯酚标样（精确至 0.00002g），摇匀。按本方法的色谱条件分别测定其中的 2,4-二氯酚总质量，并计算回收率，结果见附表 17。

附表 17 2,4-二氯酚准确度试验

水样名称	水样中 2,4-二氯酚质量 (mg×10 ⁻³)	添加的 2,4-二氯酚质量 (mg×10 ⁻³)	测得的总质量(mg ×10 ⁻³)	添加回收率 (%)
某企业水样 1	2.29	2.20	4.73	105.34
某企业水样 2	0.91	4.40	5.08	95.67
某企业水样 3	0.46	5.50	5.71	95.81

4.9 最小检出限

该方法的最低检测量（以 S/N=2 计）为 4.0×10⁻¹¹g，最低检测浓度为 0.02mg /L。

4.10 结论

本方法线性范围较宽，通过方法的准确度和精密度试验验证，证明本方法具有良好的精密度和准确度，能够准确测得 2,4D 废水中 2,4-二氯酚的真实含量。