

农药工业水污染物排放标准 菊酯类

编制说明

(征求意见稿)

标准编制单位：沈阳化工研究院

二〇〇八年一月

目 录

1.总论	1
1.1 编制依据	1
1.2 编制背景	1
2. 《农药行业水污染物排放标准》制订的类别划分及品种选择	2
2.1 类别划分	2
2.2 拟除虫菊酯类农药概况综述及发展趋势	2
3 本标准与我国现行其它标准的关系	5
4 标准的制定程序及主要工作内容	5
4.1 制定程序	5
4.2 标准制定的主要工作内容	6
5 拟除虫菊酯类农药生产企业生产工艺及排污情况	7
5.1 综述	8
5.2 生产工艺路线及排污情况	8
6 菊酯类农药执行现行污染物排放标准情况及存在问题	27
7 拟除虫菊酯类农药生产企业治污现状	28
7.1 调研内容	28
7.2 水污染治理现状	28
8 执行现行水污染物排放标准存在的问题	31
8.1 常规指标限值 COD	31
8.2 富营养化元素 N 和 P	33
8.3 高水生生物毒性的菊酯原药	35
8.4 废水全盐量	35
8.5 高毒性或生化可行性差的有机化合物	36
9 国内外农药行业相关水污染物排放标准	36
9.1 国内农药行业相关水污染物排放标准	36
9.2 国外农药行业相关水污染物排放标准	37
10 菊酯类农药生产水污染治理技术研究	38
10.1 丙烯菊酯生产过程中产生的废水水质水量	39

10.2 治理工艺-----	40
11 拟除虫菊酯类农药生产水污染物排放标准的制定-----	50
11.1 标准体系及制定原则-----	50
11.2 控制项目的确定依据与排放限值的确定原则-----	51
11.3 污染物分析-----	52
11.4 水污染物控制项目的确定-----	57
11.5 标准的主要技术内容-----	58
11.6 水污染物排放限值的确定-----	59
11.7 水污染物特别排放限值的确定-----	62
11.8 禁排区-----	64
11.9 水污染物控制项目分析方法-----	64
12 执行本标准的环境效益-----	65
附录 A 污染物毒性数据-----	66
附录 B 菊酯分析方法-----	85

农药工业水污染物排放标准 菊酯类

1. 总论

1.1 编制依据

(1) 国家环保总局办公厅 “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修订项目计划的通知”。

(2) 《化工行业污染物排放标准体系研究》，该研究由中国环境科学研究院环境标准研究所提出，国家环保总局于 2004 年 12 月论证通过。

(3) 国家环保总局于 2003 年 10 月昆山会议文件，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”。

(4) 计划任务书：总局文件，沈阳化工研究院承担农药行业（菊酯类）污染物排放标准制定工作。

1.2 编制背景

农药工业是精细化学品工业中重要的组成部分之一，在我国国民经济中发挥着重要的作用。我国是农药生产大国，近几年我国农药的品种及产量实现了大幅度增长，2004 年达到 87 万吨，成为即美国之后的世界第二大农药生产国。

随着农药工业的快速发展，环保问题日益突出。农药制造过程中产生的“三废”，特别是废水，具有水量大、浓度高、毒性大等特点，使农药工业成为是我国化工行业污染大户之一。据不完全统计，目前农药行业每年排放的废水约占全国工业废水排放总量的 2-3%。近几年，经开展“一控双达标”活动，污染情况大为改善，但真正做到长期稳定的达标排放是相当困难的，按照目前国家施行的污染物排放标准，未达标率依然居高不下，并且，企业即使达到现有排放标准，但其中的一些高毒或具有潜在风险的化合物依然会给生态环境造成破坏。

因此，农药生产过程中排放物的毒性与污染问题已经成为制约该行业发展的关键所在。为此，除采用清洁生产工艺和新的合成技术，进一步减少污染物排放外，还要加强新型、高效的末端治理技术的开发和应用。依据农药行业的生产工艺水平、污染物排放特点，制订科学合理的行业污染物排放标准，加强对行业的环境管理、实现环境保护与生产协调的可持续发展是当前迫切需要解决的问题。

目前我国对农药行业水污染物排放管理所执行的标准主要水《污水综合排放标准》（GB8978-1996）。上述标准体系的控制项目是针对一切排污单位，不能反映农药行业的生产特点和水污染物排放特点，存在诸多不合理的地方。此外，随着国家经济的快速发展，社会对减少水污染物排放、提高环境质量的要求越来越高。因此国家环保总局决定开展农药行业水污染物排放标准的制订工作。

2 《农药行业水污染物排放标准》制订的类别划分及品种选择

2.1 类别划分

鉴于具有相同或相似结构的农药，其生产过程所使用的原料、主要反应过程以及后加工过程等具有一定的相似性，过程中所产生的水污染物种类也具有一定的相似性。为便于水污染物排放标准的制订与标准的实施、管理，标准制订按照化学结构分类如下：

- (1) 农药工业水污染物排放标准——酰胺类
- (2) 农药工业水污染物排放标准——杂环类
- (3) 农药工业水污染物排放标准——苯氧羧酸类
- (4) 染料工业水污染物排放标准——磺酰脲类
- (5) 农药工业水污染物排放标准——有机硫类
- (6) 农药工业水污染物排放标准——菊酯类
- (7) 农药工业水污染物排放标准——有机磷类
- (8) 农药工业水污染物排放标准——有机氯类
- (9) 农药工业水污染物排放标准——生物农药类
- (10) 农药工业水污染物排放标准——氨基甲酸酯类

本报告将对菊酯类农药水污染物排放标准进行编制说明。

2.2 拟除虫菊酯类农药概况综述及发展趋势^{1,2}

我国从 1973 年开始研制开发拟除虫菊酯杀虫剂，迄今已达 30 年。研究、开发（并投产）的拟除虫菊酯品种不下 40 余种，先后形成产业化的品种已达十余种。现已形成了研究开发、生产、应用、销售一整套完整的体系，成为我国杀虫剂产业的重要组成部分，一些品种的产品在国际上占有一定的市场份额。

截止 2005 年 2 月，在我国登记注册的拟除虫菊酯原药产品约 30 种，登记的原药生产企业有 70 多家³。其中登记次数最多的拟除虫菊酯原药品种依次为氯氰菊酯、功夫菊酯、氰戊菊酯、丙烯菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、联苯菊酯、胺菊酯等。登记拟除虫菊酯原药品种次数最多的企业依次为江苏扬农化工股份有限公司、江苏省常州康美化工有限公司、广东省中山市凯达精细化工股份有限公司、上海中西药业股份有限公司、日本住友化学工业株式会社、南京红太阳集团、江苏省丹阳市农药化工有限公司。

根据应用范围，拟除虫菊酯类杀虫剂可分为农用拟除虫菊酯和卫生用拟除虫菊酯两大类。农用拟除虫菊酯包括氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、联苯菊酯等；卫生用拟除虫菊酯包括丙烯菊酯、胺菊酯、丙炔菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯等，这些品种在我国都已工业化生产。

- (1) 农用拟除虫菊酯杀虫剂

¹ 中国拟除虫菊酯发展 30 年学术研讨会特刊，《我国拟除虫菊酯 30 年的回眸和展望》。

² 中国拟除虫菊酯发展 30 年学术研讨会特刊，《拟除虫菊酯类杀虫剂市场调研浅谈》。

³ 中国农药信息网，《农药登记公告》。

在我国，农用菊酯类杀虫剂主要用在棉花、蔬菜、果树、茶叶、烟草以及油料、糖料和部分粮食作物上。1997 年我国上述作物播种面积为：棉花 480 万公顷、蔬菜 1524 万公顷、水果 832 万公顷、茶叶 91 万公顷，合计为 2927 万公顷。我国上述作物中杀虫剂市场（1997 年）棉花 15.7 亿元、蔬菜 8.68 亿元、水果 8 亿元、茶叶 1.24 亿元，合计 33.62 亿元。菊酯类农药在常用作物上约占 30%杀虫剂市场份额，年销售额约为 10 亿元。随着高毒农药禁用和无公害蔬菜水果推广，菊酯类农药面临较好的发展前景。

据不完全统计，2002 年我国农用拟除虫菊酯（原药）几个主要产品产量见表 1、图 1。

表 1 2002 年我国主要拟除虫菊酯（原药）产品产量

品种名称	产品产量 (t/a)	所占比例 (%)	发展趋势
氯氰菊酯	2800 (60%用来生产高效氯氰菊酯)	37.8	上升
丙烯菊酯	1500	20.3	上升
氰戊菊酯	1500	20.3	下降
甲氰菊酯	800	10.7	下降
氯氟氰菊酯	200	2.7	上升
溴氰菊酯	100	1.4	上升
联苯菊酯	100	1.4	
胺菊酯	200	2.7	
其它菊酯	200	2.7	

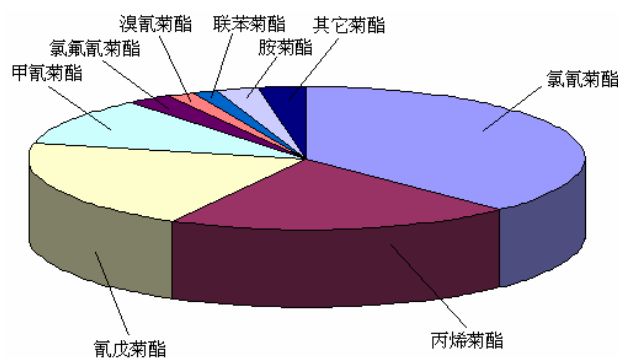


图 1 菊酯产量分布图

（2）卫生用拟除虫菊酯杀虫剂

在我国，卫生用拟除虫菊酯品种多、质量好，剂型有喷射剂、气雾剂、微乳剂、蚊香、蚊香片、液体蚊香、片剂、微乳剂和悬浮剂，用于防治蚊、蝇和防蛀，都有很高的杀死率和击倒率。

2002 年，国内卫生用拟除虫菊酯类杀虫剂原药产量据不完全统计约 1600 吨，主导产品为丙烯菊酯、丙炔菊酯系列产品，其中丙烯系列产品产量为 1200 吨。

目前国内拟除虫菊酯主要生产厂情况见表 2⁴。

表 2 2003 年国内拟除虫菊酯原药主要生产企业情况调查表

序号	生产企业	原药产量（吨/年）
1	江苏扬农化工股份有限公司	（不详）
2	江苏省常州康美化工有限公司	800
3	南京红太阳集团	2200
4	上海中西药业股份有限公司	300
5	广东省中山市凯达精细化工股份有限公司	650
6	天津龙灯化工有限公司	700

目前国内拟除虫菊酯的使用情况，农用拟除虫菊酯和卫生用拟除虫菊酯的主导产品分别为氯氰菊酯和丙烯菊酯，我国企业生产的氯氟菊酯、溴氰菊酯主要用于出口。国际市场份额最大的农用拟除虫菊酯是氯氟菊酯，销售额超过 2 亿美元，其次是氯氰菊酯和溴氰菊酯，销售额超过 1 亿美元。氯氟菊酯活性高、杀虫谱广、使用安全、低残留。随着近 10 年来我国企业生产技术水平不断改进，产品质量提高，生产成本和销售价格降低，氯氟

⁴ 国家环保总局科技标准司，《菊酯类农药生产企业生产工艺、三废排放情况调查表》。

氰菊酯将成为我国农用拟除虫菊酯类农药的主导产品。

拟除虫菊酯类农药品种多，在我国登记注册的有三十种，生产企业产品结构以多品种、小吨位为主。不同的菊酯其分子结构、生产工艺不同，生产过程中排放的水污染物也不同。以单一品种或几个品种制定标准，在标准执行和排污管理上比较困难，因此，针对我国生产的菊酯类农药在进行了广泛调研的基础上，根据产品产量及发展趋势，确定以氯氰菊酯（高效氯氰菊酯）、氯氟氰菊酯、丙烯菊酯制订标准，同时对目前产品产量比较大的氰戊菊酯、甲氰菊酯生产过程中产生和排放的水污染物也进行了详细分析。

3. 本标准与我国现行其它标准的关系

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，菊酯类农药生产企业的污染物排放执行本标准，不再执行《污水综合排放标准》。

4 标准的制定程序及主要工作内容

4.1 制定程序

标准制定的程序见图 2：

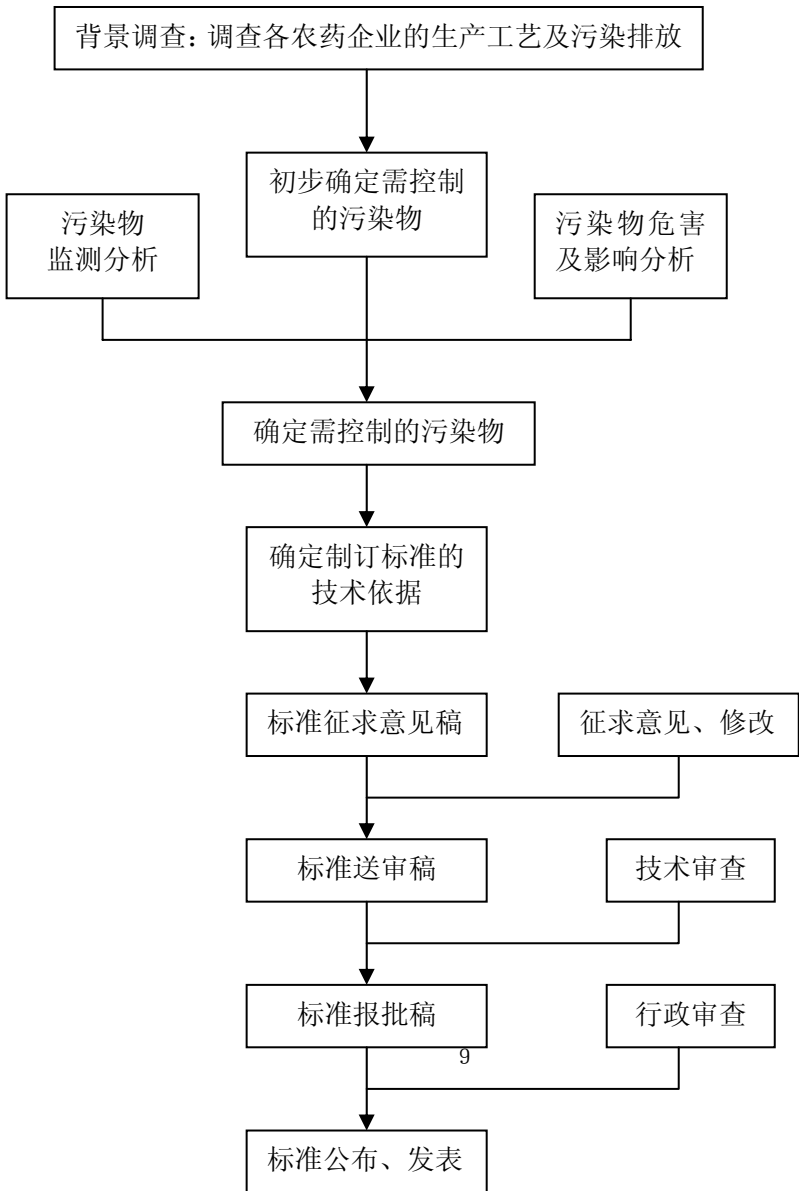


图 2 标准制定的程序路线图

4.2 标准制定的主要工作内容

标准制订的主要工作内容见图 3。

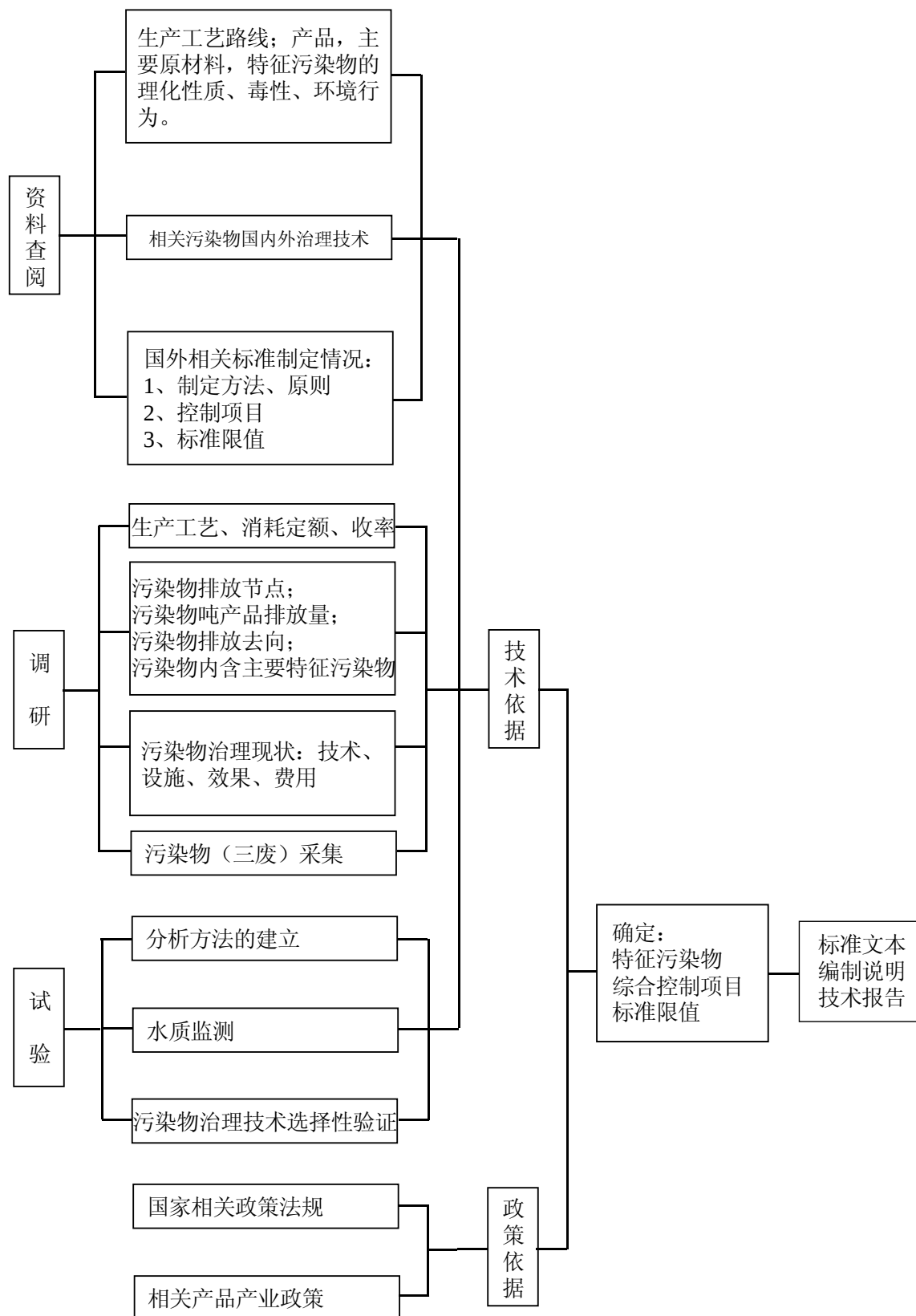


图3 标准制订的主要工作内容

5 拟除虫菊酯类农药生产企业生产工艺及排污情况

5.1 综述

目前国内生产的主要拟除虫菊酯类原药约 12 种,包括氯氰菊酯(高效氯氰菊酯)、氯氟氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、溴氰菊酯、胺菊酯、氯菊酯、丙炔菊酯、甲烯菊酯、苯氰菊酯、苯醚菊酯等。

在本技术报告的编写过程中,除了对氯氰菊酯(高效氯氰菊酯)、氯氟氰菊酯、丙烯菊酯生产过程中的排污节点、污染物种类和吨产品污染物排放量进行了细致分析外;对产品产量比较大的氰戊菊酯、甲氰菊酯也进行了排污节点、污染物种类的初步分析。

5.2 生产工艺路线及排污情况^{4,5}

5.2.1 氯氰菊酯(高效氯氰菊酯)

5.2.1.1 氯氰菊酯(高效氯氰菊酯)概述

氯氰菊酯 1974 年由英国 M.Elliott 首先开发成功。1975 年起先后由英国 ICI、美国 FMC、瑞士 Ciba-Geigy、日本住友和英荷 shell 等进行生产。我国自 80 年代开始生产。高效氯氰菊酯是由顺反氯氰菊酯通过差向异构化反应使其低效异构体(β 体)转化为高效体(α 体),使其高效体含量及药效比转化前原药提高一倍以上,高效体含量达 95%以上,我国 1987 年南开大学元素有机化学研究所和天津农药总厂合作开发。在国外,1986 年匈牙利 Hidasi G 等着次报道,从氯氰菊酯的 8 个异构体中分离出 1R cis α S/1S cis α 和 1R trans α S/1S trans α R 两对外消旋体混合物,1989 年由匈牙利 Chinoïn Pharmaceutical Chemical Works Co.Ltd., 实行工业化生产。

氯氰菊酯具有高效、广谱、中毒、低残留、对光和热稳定的特点,目前我国农药产量最大的菊酯类农药。氯氰菊酯具有触杀和胃毒作用,无内吸和熏蒸作用。杀虫谱广,作用迅速,对防治鳞翅目、鞘翅目害虫非常有效。同样对半翅目、异翅目、直翅目和膜翅目等害虫的防治也有很高效果。主要用于防治棉花、烟草、大豆、蔬菜、玉米、果树、林木、葡萄等农作物害虫,也可用于防治牲畜体外寄生虫、居室卫生和工业害虫。

5.2.1.2 氯氰菊酯(高效氯氰菊酯)基本情况

中文通用名称: 氯氰菊酯(高效氯氰菊酯)

英文通用名称: cypermethrin (beta-cypermethrin)

化学名称: (RS)-(α -氰基-3-苯氧基苄基)(RS)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯

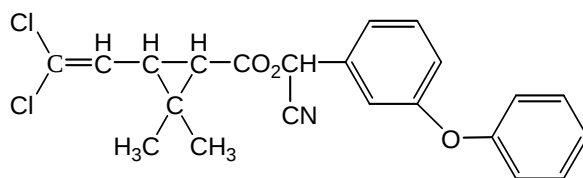
分子式: $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

相对分子质量: 416.3

结构式:

⁴ 国家环保总局科技标准司,《菊酯类农药生产企业生产工艺、三废排放情况调查表》。

⁵ 化学工业出版社,《农药生产与合成》。



物化性质：

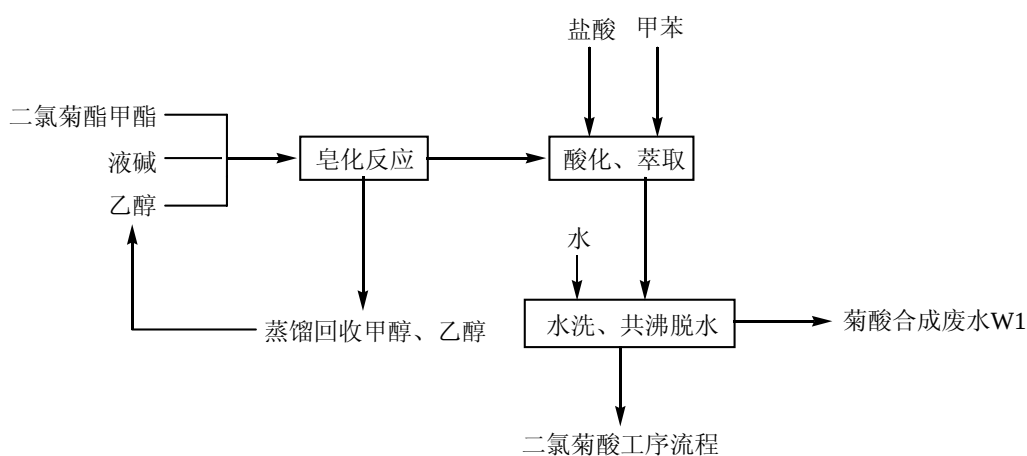
氯氰菊酯：工业品为黄色至淡棕色粘稠液体或半固体，相对密度($d_4^{23.5}$)1.233，蒸气压(20℃)为190nPa，闪电>200℃，粘度(25℃)15Pa·s，难溶于水(20℃为0.1mg/L)，能溶于大多数有机溶剂如氯仿、丙酮、环己烷、苯、二甲苯>450g/L，乙醇337g/L，己烷103g/L。在弱酸和中性条件下稳定，在强碱条件下水解，水解半衰期为1d。有较高的热稳定性，当温度超过220℃时发生缓慢的重量损失；在常温下储存，可稳定两年以上。

高效氯氰菊酯：原药含量≥95%高效异构体，白色结晶，结晶体密度1.1g/cm³，溶解性(20℃)：水0.01mg/L、己烷9g/L、二甲苯370g/L。对空气和日光稳定，隔绝空气加热至200℃稳定，在中性和弱酸性介质中稳定，碱性介质中发生差向异构化，部分转化为低效体，强碱强酸介质中水解。

5.2.1.3 氯氰菊酯生产工艺流程图及污染物排放节点

1、二氯菊酸的合成

二氯菊酸合成工段带排污节点的工艺流程框图：



(图例： 废水 W 废气 G 废渣 S，下同)

图4 二氯菊酸合成工段带排污节点的流程框图

2、二氯菊酰氯的合成

二氯菊酰氯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

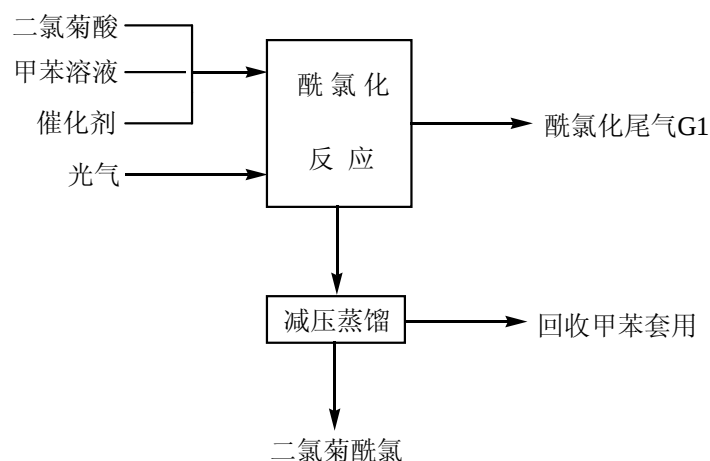


图 5 二氯菊酰氯合成工段带排污节点的流程框图

3、氯氰菊酯的合成

氯氰菊酯合成工段（酰氯-醚醛法）带排污节点的工艺流程框图：

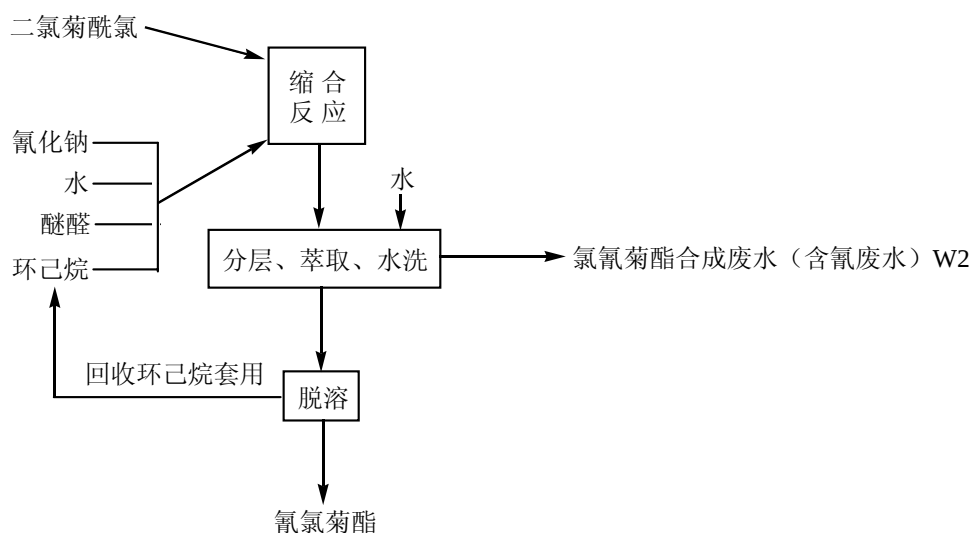


图 6 氯氰菊酯合成工段（酰氯-醚醛法）带排污节点的流程框图

5.2.1.4 氯氰菊酯生产消耗定额

表 3 氯氰菊酯（高效氯氰菊酯）原材料消耗定额

		消耗定额			消耗定额	消耗定额
原料		(Kg/t 产 品)	原料	(Kg/t 产 品)	原料	(Kg/t 产 品)
氯氰 菊酯	DV 酯	0.61	氰化钠	0.144	甲苯	0.405
	醚醛	0.503	30%液碱	0.758	30%盐酸	0.20
	SOCl ₂	0.36	98%硫酸	0.25		
高效氯	甲苯	0.50	氯氰菊酯	1.32	异丙醇	1.0
氰菊酯	盐酸	0.51				

5.2.1.5 三废产生情况

氯氰菊酯（高效氯氰菊酯）生产过程中的三废有：废水和废气。氯氰菊酯生产过程三废产生情况见表 4。

表 4 氯氰菊酯（高效氯氰菊酯）生产过程三废排放一览表

	名 称	产生量 (t/t 产品)	COD (mg/L)	主要污染物
废水	菊酸合成废水	7.5	12000	HCl、NaCl、甲醇、乙醇、二氯菊酸甲酯、二氯菊酸、甲苯
	氯氰菊酯合成废水	1.0	43000	NaCN、苯醚醛、二氯菊酰氯、氯氰菊酯、溶剂（环己烷）
	氯氰菊酯转位废水 A	3.2	12600	三乙胺、乙醇、异丙醇、氯氰菊酯
	氯氰菊酯转位废水 B	8.0	100000	HCl、三乙胺、乙醇、异丙醇、二甲苯、氯氰菊酯
	酰氯化尾气	0.31	—	COCl ₂ 、HCl、SO ₂ 、CO ₂
废气	—	—	—	—
废渣	—	—	—	—

5.2.2 氯氟氰菊酯

5.2.2.1 氯氟氰菊酯概述

氯氟氰菊酯 1982 年由英国 ICI 公司开发成功，我国现已生产。

氯氟氰菊酯具有高活性、广谱、速效及持效长等特点，用于防治大麦、玉米、棉花、蔬菜、烟草等作物上的鳞翅目、鞘翅目和半翅目害虫。也可用来防治多种地表及公共卫生害虫。

5.2.2.2 氯氟氰菊酯基本情况

中文通用名称：氯氟氰菊酯、三氟氯氰菊酯、功夫菊酯

英文通用名称：lambda-cyhalothrin

化学名称：α-氰基-3-苯氧基苄基-3-（α-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基）-2,2-二甲基环丙

烷羧酸酯(Z) (1R) cis α S, (2) (1S) cis α R1:1 混合物。

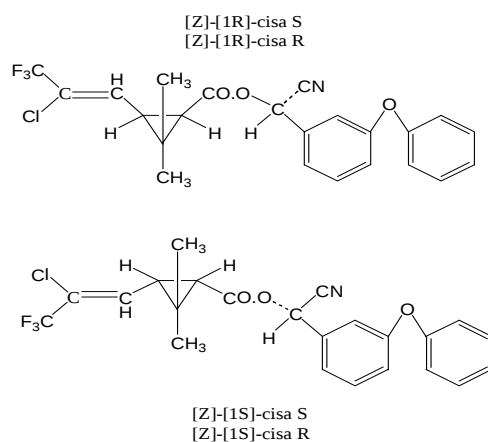
分子式: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$

相对分子质量: 449.9

结构式:

物化性质:

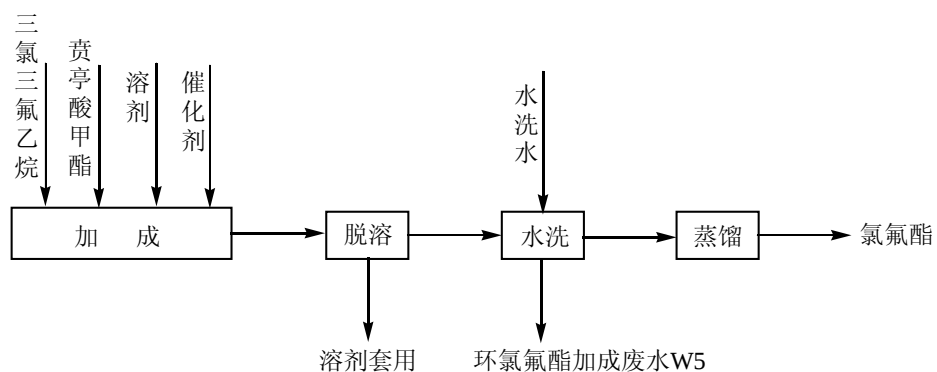
白色或类白色粉状固体, 无特殊气味。熔点 49.2°C , 蒸气压 $2 \times 10^{-10} \text{ kPa}$ (20°C), 溶解度纯水 $5 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ (pH6.5), 缓冲液 $4 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ (pH5.0), 可溶于大多数普通溶剂中, 稳定性在 $15 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 条件下, 至少可稳定贮放 6 个月, 在酸性介质中稳定, 在碱性中易分解。在水中水解半衰期约为 7d, 在土壤中半衰期约 4~12 周。



5.2.2.3 氯氟氰菊酯生产工艺流程图及污染物排放节点

1、顺、反-3-(2,2-二氯-3,3,3-三氟丙烷基) 2,2-二甲基环丙烷羧酸甲酯 (简称环氯氟酯) 的合成

环氯氟酯合成工段带排污节点的工艺流程框图:



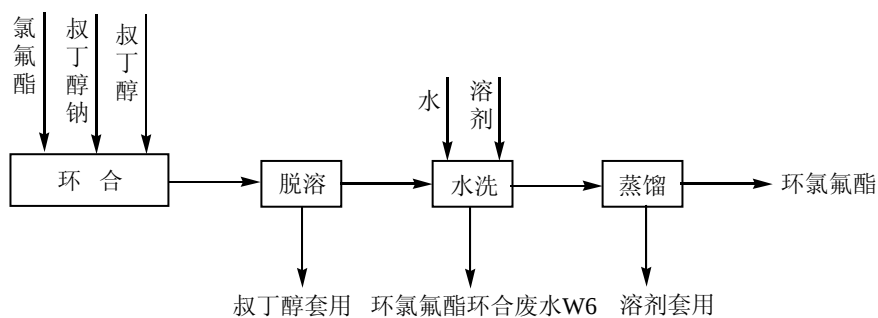


图 7 环氯氟酯合成工段带排污节点的流程框图

2、2-顺式氯氟菊酸合成

2-顺式氯氟菊酸合成工段带排污节点的工艺流程框图：

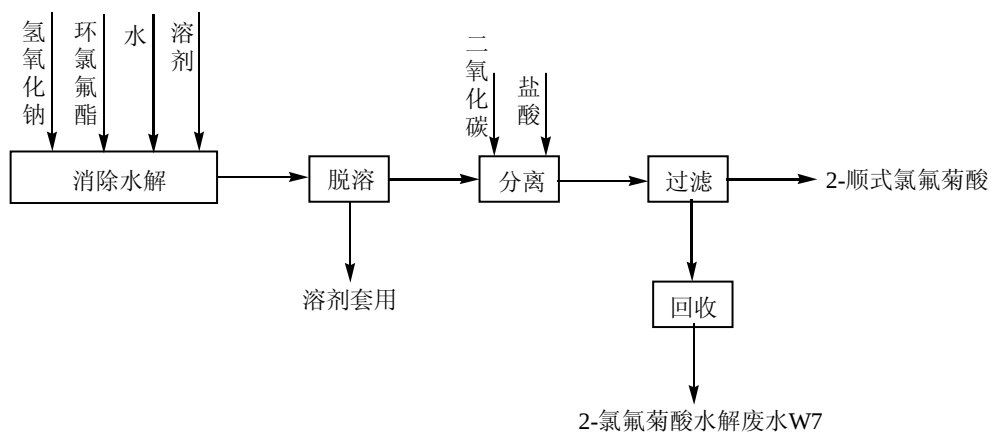
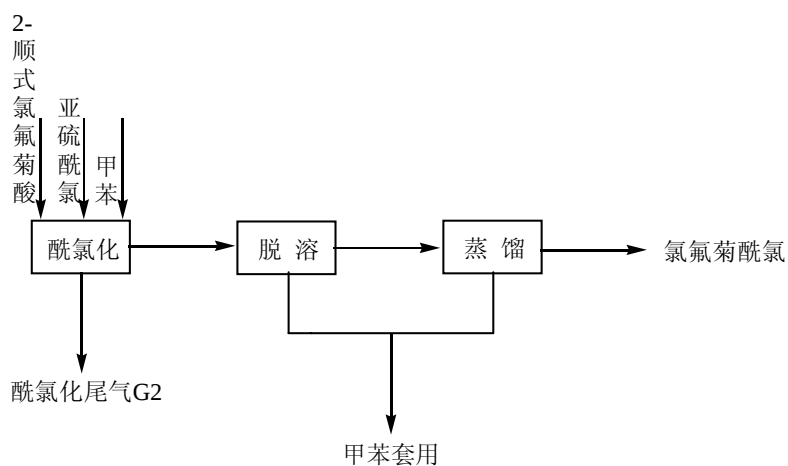


图 8 2-顺式氯氟菊酸合成工段带排污节点的流程框图

3、氯氟氰菊酯合成

氯氟氰菊酯合成工段带排污节点的工艺流程框图：



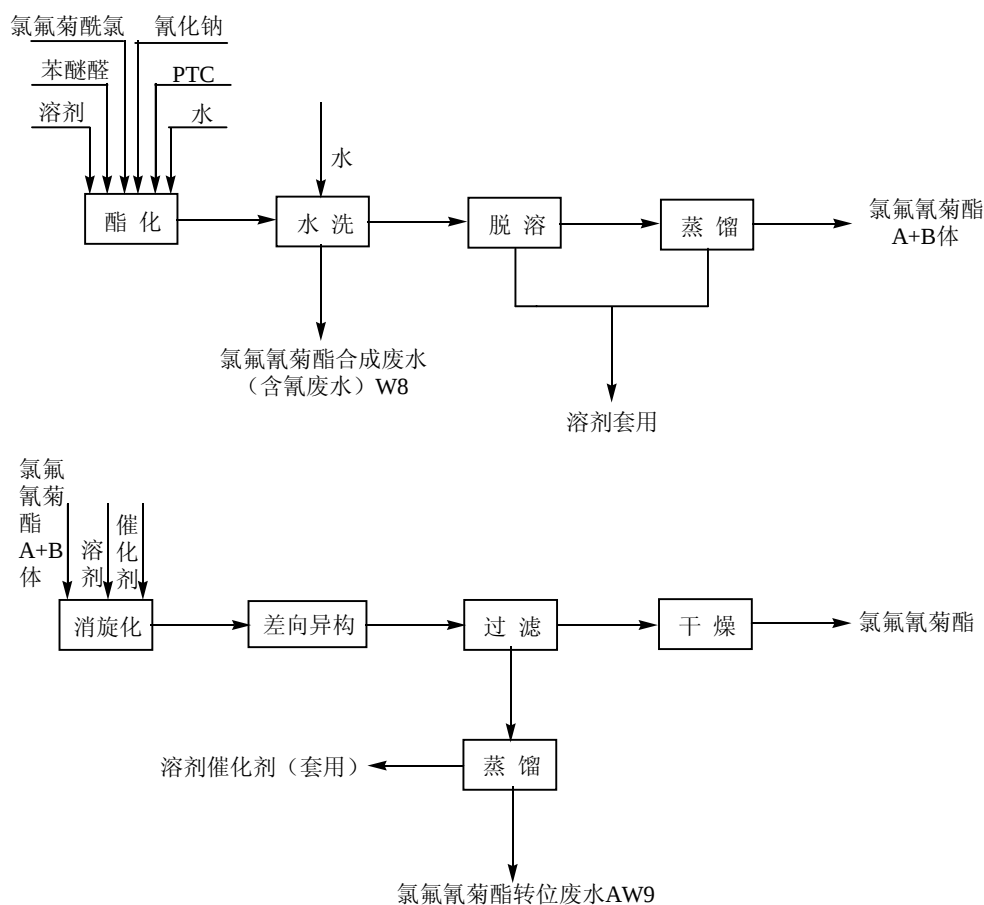


图 9 氯氟菊酯合成工段带排污节点的流程框图

5.2.2.4 原材料消耗定额

氯氟菊酯原材料消耗定额见表 5。

表 5 氯氟菊酯原材料消耗定额

原料	消耗定额 (Kg/t 产品)	原料	消耗定额 (Kg/t 产品)	原料	消耗定额 (Kg/t 产 品)
贲亭酸甲酯	0.95	三氯三氟乙烷	1.541	叔丁醇钠	1.8
苯醚醛	0.615	SOCl ₂	0.485	氰化钠	0.25
KOH	0.80	盐酸	1.74		

5.2.2.5 三废产生情况

氯氟菊酯（功夫菊酯）生产过程中的三废有：废水、废气和废渣。氯氟菊酯生产过程三废产生情况见表 6。

表 6 氯氟氰菊酯（功夫菊酯）生产过程三废排放一览表

名 称		产生量 (t/t 产 品)	COD (mg/L)	主要污染物
废水	环氯氟酯加成 废水	—	—	三氯三氟乙烷、莠亭酸甲酯、 溶剂、催化剂、氯氟酯
	环氯氟酯环合 废水	9.9	200000	NaCl、叔丁醇、叔丁醇钠、 溶剂、氯氟酯、环氯氟酯
	2-顺式氯氟菊 酸水解废水	9.3	40000	NaCl、HCl、Na ₂ CO ₃ 、环氯氟 酯、环氯氟酸钠、氯氟菊酸
	氯氟氰菊酯合 成废水	7.1	9200	NaCN、苯醚醛、氯氟菊酰氯、 氯氟氰菊酯、溶剂、PTC
	氯氟氰菊酯 转位废水 A			三乙胺、乙醇、异丙醇、 氯氟氰菊酯
废气	酰氯化尾气	0.39	—	COCl ₂ 、HCl、SO ₂
废渣				

5.2.3 丙烯菊酯

5.2.3.1 丙烯菊酯概述

50 年代初期，美国 Schechter, M. S 等人合成出具有全部八个光学异构体的丙烯菊酯，并在美国 Benzol Products 公司进行短暂的工业化生产。70 年代，日本住友化学公司和法国罗素·优克伏公司先后开发出以高效的右旋体为主要成分，但互不相同的丙烯菊酯品种，并在 80 年代初期推向市场。1987 年江苏省农药研究所开发出与上述工业化产品光学异构体成分均不相同的富右旋反式烯丙菊酯，1994 年实现工业化生产，目前已被国内广大用户所接收。

丙烯菊酯是一种高效、低毒的卫生用拟除虫菊酯杀虫剂，主要用于防治蚊、蝇、蟑螂等卫生害虫。

5.2.3.2 丙烯菊酯基本情况

中文通用名称：丙烯菊酯、富右旋反式丙烯菊酯

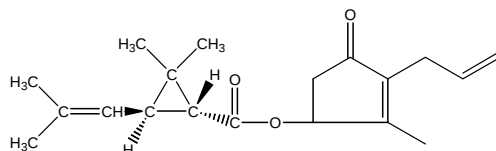
英文通用名称：rich-d-trans allethrin

化学名称：富-(1R)-反式菊酸-(R,S)-2-甲基-3-烯丙基-4-氧代-环戊-2-烯基酯

分子式： $C_{19}H_{26}O_3$

相对分子质量：302.42

结构式：



物化性质：

清亮淡黄色至琥珀色粘稠液体。工业品含量 $\geq 90\%$ ，相对密度(d^{20})1.00~1.020，200℃时蒸气压为1066.4Pa，250℃为7312.7Pa，不溶于水，溶于大多数有机溶剂，遇光遇碱易分解。

5.2.3.3 丙烯菊酯生产工艺流程图及污染物排放节点

1、右旋菊酸的合成

右旋菊酸合成带排污节点的工艺流程框图：

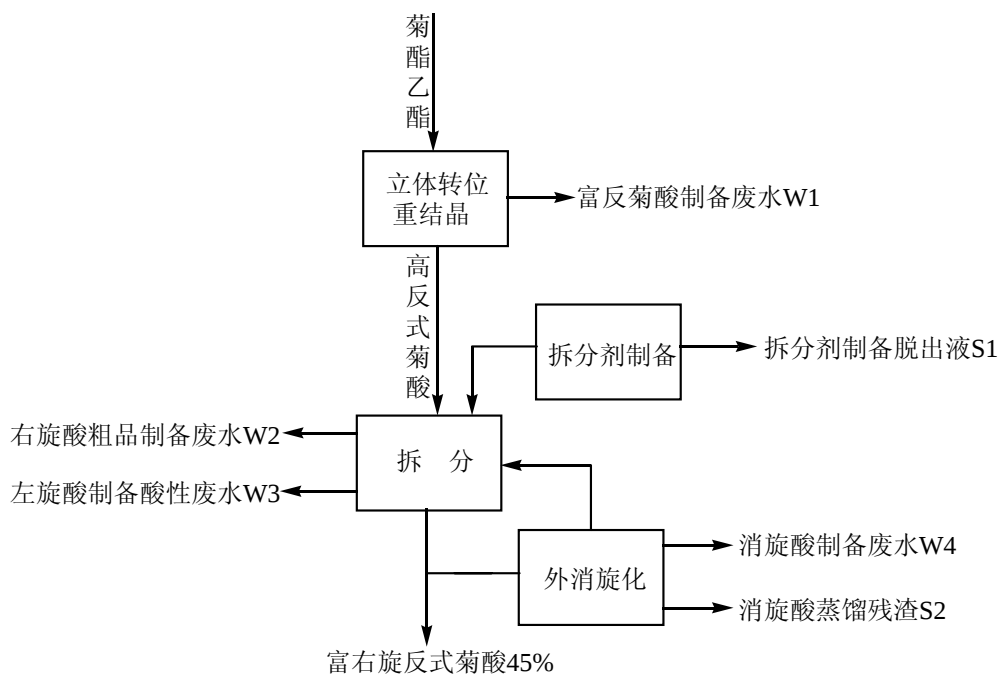


图 10 右旋菊酸合成带排污节点的流程框图

2、烯丙醇酮的合成

烯丙醇酮合成带排污节点的工艺流程框图：

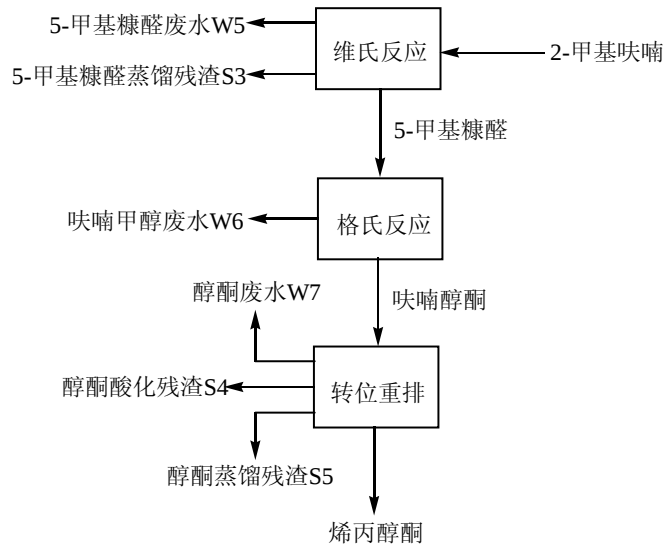


图 11 烯丙醇酮合成带排污节点的流程框图

3、丙烯菊酯的合成

富右旋反式烯丙菊酯合成带排污节点的工艺流程框图：

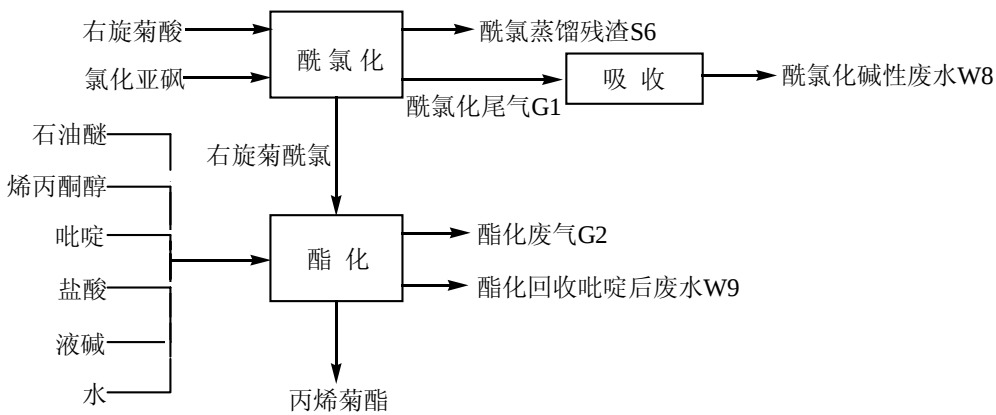


图 12 富右旋反式烯丙菊酯合成带排污节点的流程框图

5.2.3.4 原材料消耗定额

表 7 丙烯菊酯原材料消耗定额

原料	消耗定额 (Kg/t 产品)	原料	消耗定额 (Kg/t 产品)	原料	消耗定额 (Kg/t 产品)
2-甲基呋喃	0.6725	DMF	0.7925	苯	0.03
三氯氧磷	0.953	氯丙烯	0.73	溴	0.027
5-甲基糠醛	0.761	富右酸	0.605	SOCl ₂	0.568
30%液碱	4.45	甲醇	0.62	吡啶	0.1
镁(锌)粉	0.4115	甲醛	0.28	盐酸	0.3425
乙醇钠	0.255	甲酸	0.32	硫酸	2.25
氨基醇	0.285	液氨	0.165	偶氮	0.026

5.2.3.5 三废产生情况

丙烯菊酯生产过程中的三废有：废水、废气和废渣。丙烯菊酯生产过程三废产生情况见表 8、表 9、表 10。

表 8 右旋菊酯生产过程三废排放一览表

	名 称	产生量(t/t 产品)	COD (mg/L)	主要污染物
废水	富反菊酸制备废水	3.9	17860	H ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、菊酸乙酯、乙醇钠、乙醇、富反式菊酸、甲苯
	右旋酸粗品制造废水	5.1	42400	工业盐、H ₂ SO ₄ 、拆分剂(C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₄)、甲醇、菊酸
	左旋酸制备酸性废水	6.0	12400	H ₂ SO ₄ 、拆分剂(C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₄)、菊酸、甲苯
	消旋酸制备废水	9.2	31000	H ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、溴、苯、溴苯、偶氮、菊酸、甲苯
	消旋酸制备废气	0.023	—	溴苯
废渣	拆分剂制备脱出液	0.30	—	氨基醇、甲酸、甲醛
	消旋酸蒸馏残渣	0.10	—	消旋化产物、左旋酸、高聚物

表 9 烯丙醇酮生产过程三废排放一览表

	名 称	产生量 (t/t 产 品)	COD (mg/L)	主要污染物
废水	5-甲基糠醛 废水	9.3	12400	POCl ₃ 、NaCl、NaOH、Na ₃ PO ₄ (PO ₄ ³⁻ =83400mg/L)、二甲基呋喃、甲酰胺、5-甲基糠醛、一氯二甲胺、甲苯
	呋喃甲醇废水	3.6	32300	HCl、MgCl ₂ (Mg ²⁺ =38640 mg/L)、氯丙烯、四氢呋喃、革氏试剂、5-甲基糠醛、烯丙基呋喃甲醇、甲苯
	醇酮废水	20.0	3500	HCl、NaCl、烯丙基呋喃甲醇、环己烷
废气	—	—	—	—
废渣	5-甲基糠醛 蒸馏残渣	0.09	—	糠醛、甲酰胺、高聚物
	醇酮酸化残渣	0.20	—	呋喃甲醇、环己烷、高聚物
	醇酮蒸馏残渣	0.04	—	醇酮、氯仿、高聚物

表 10 丙烯菊酯生产过程三废排放一览表

	名 称	产生量 (t/t 产 品)	COD (mg/L)	主要污染物
废水	酰氯化碱性废 水	1.5	12000	NaOH、Na ₂ SO ₃ 、NaCl、氯化亚砷、石油醚
	酯化回收吡啶 后废水	3.1	22300	HCl、NaCl、烯丙基醇酮、菊酰氯、吡啶 (600mg/L)、石油醚、丙烯菊酯、苯
废气	酰氯化尾气	0.318	—	COCl ₂ 、HCl、CO ₂ 、SO ₂
	酯化废气	0.350	—	石油醚
废渣	酰氯蒸馏残渣	0.02	—	右旋酸、氯化亚砷、高聚物
	含乳化层	0.30	—	

5.2.4 氰戊菊酯

5.2.4.1 氰戊菊酯概述

氰戊菊酯 1976 年由日本住友化学公司开发成功，我国由上海市农药研究所、安徽省化工所、江苏省农药研究所等科研院所进行研制，首先在上海农药厂开始生产。

氰戊菊酯杀虫谱广，对天敌无选择性，以触杀和胃毒为主要作用方式，无内吸传导和熏

蒸作用，其击倒力强，杀虫速度快，对鳞翅目幼虫效果好，对同翅目、直翅目、半翅目等害虫也有较好效果，但对螨类无效，适用于棉花、果树、蔬菜、大豆及早田和林业作物。

5.2.4.2 氰戊菊酯基本情况

中文通用名称：氰戊菊酯

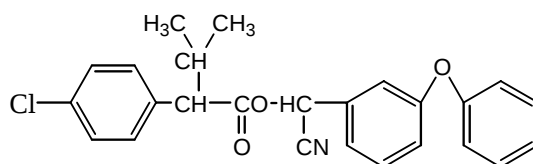
英文通用名称：fenvalerate

化学名称：(R,S)-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸(R,S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯

分子式： $C_{25}H_{22}ClNO_3$

相对分子质量：419.91

结构式：



物化性质：

纯品为淡黄色透明油状液体，工业品为黄色或棕色油状液体，并有轻淡气味，相对密度(d_4^{25})为 1.175，25℃时蒸气压为 37.3 μ Pa，水中溶解度小于 20 μ g/L，己烷中为 77g/L，但在二甲苯、丙酮、氯仿、乙醇、甲醇中均大于 450g/L (20℃)，在酸性介质中稳定，碱性介质中不稳定，对热较稳定，150℃以上逐渐分解，对光稳定。氰戊菊酯由四个光学异构体组成。

5.2.4.3 氰戊菊酯生产工艺流程图及污染物排放节点

1、对氯苯乙腈烷基化

对氯苯乙腈烷基化工段带排污节点的工艺流程框图：

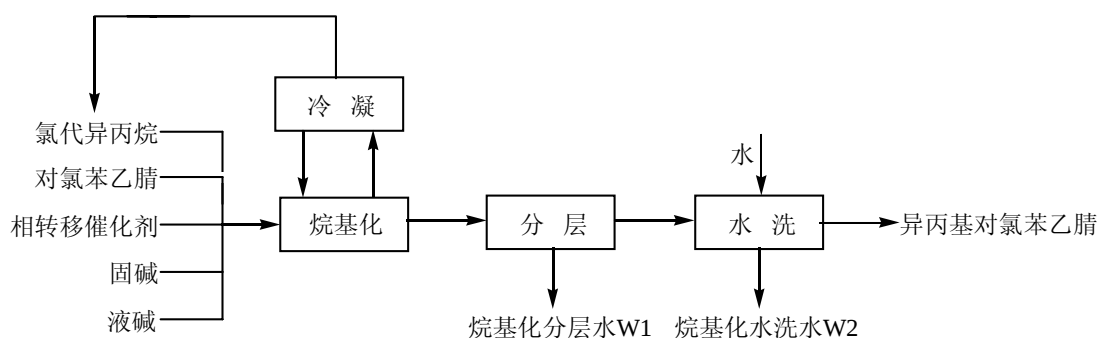


图 13 对氯苯乙腈烷基化工段带排污节点的流程框图

2、异丙基对氯苯乙腈水解

异丙基对氯苯乙腈水解工段带排污节点的工艺流程框图：

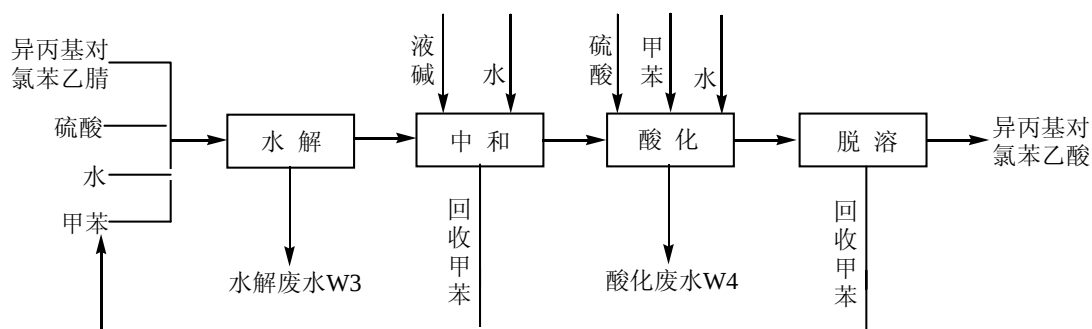


图 14 异丙基对氯苯乙腈水解工段带排污节点的流程框图

3、异丙基对氯苯乙酸酰氯化

异丙基对氯苯乙酸酰氯化工段带排污节点的工艺流程框图：

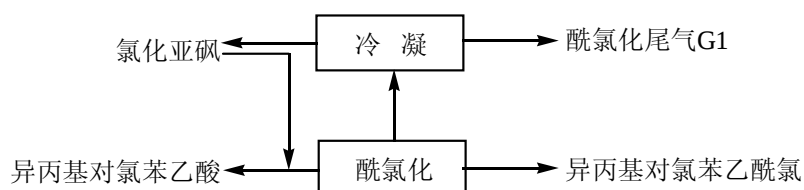


图 15 异丙基对氯苯乙酸酰氯化工段带排污节点的流程框图

4、氰戊菊酯的合成

氰戊菊酯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

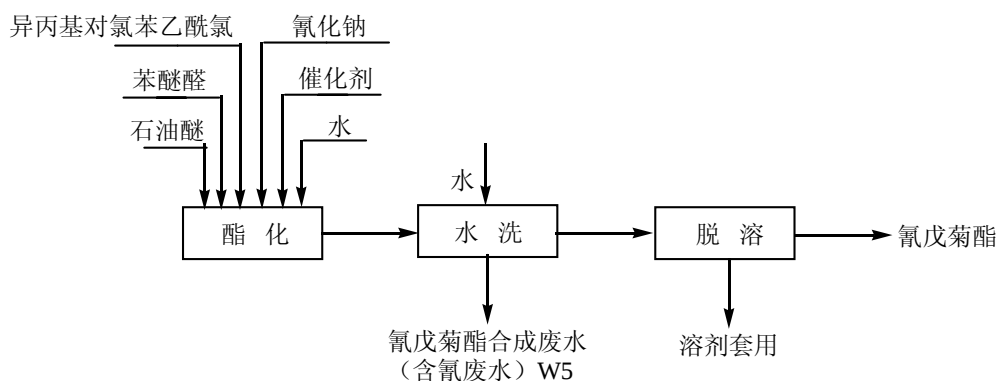


图 16 氰戊菊酯合成工段带排污节点的流程框图

5.2.4.4 三废产生情况

氰戊菊酯生产过程中的三废有：废水、废气和废渣。氰戊菊酯生产过程三废产生情况见表 11。

表 11 氰戊菊酯生产过程三废排放一览表

名 称	产生量 (t/t 产	COD (mg/L)	主要污染物
-----	------------	------------	-------

品)		
烷基化分层水		NaOH、NaCl (NaBr)、氯(溴)代异丙烷、对氯苯乙腈、异丙基对氯苯乙腈、相转移催化剂
	烷基化水洗水	NaOH、HCl (HBr)、氯(溴)代异丙烷、对氯苯乙腈、异丙基对氯苯乙腈、相转移催化剂
废水	水解废水	H ₂ SO ₄ 、NH ₄ ⁺ 、异丙基对氯苯乙腈、异丙基对氯苯乙酸、甲苯
	酸化废水	H ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、NH ₄ ⁺ 、异丙基对氯苯乙腈、异丙基对氯苯乙酸、甲苯
	氰戊菊酯合成废水	NaCN、NaCl、苯醚醛、异丙基对氯苯乙酰氯、氰戊菊酯、石油醚、催化剂
废气	酰氯化尾气	— COCl ₂ 、HCl、CO ₂ 、SO ₂

5.2.5 甲氰菊酯

5.2.5.1 甲氰菊酯概述

甲氰菊酯 1973 年由日本住友化学公司开发成功，1988 年 10 月在日本登记面市。中国科学院大连化学物理研究所于 1984 年开始研究，并申请了多项合成专利。

甲氰菊酯具有杀虫谱广、高效、低残留等物点。它对害虫主要为触杀作用，可用于防治果树、蔬菜、茶叶、棉花、谷类等作物上的鳞翅目、半翅目、双翅目及螨类害虫。

5.2.5.2 甲氰菊酯基本情况

中文通用名称：甲氰菊酯

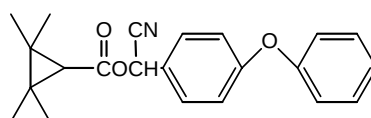
英文通用名称：fenprothrin

化学名称：2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸 (R,S)-α-氰基-3-苯氧基苄基酯

分子式：C₂₂H₂₂O₃N

相对分子质量：349.4

结构式：



物化性质：

纯品为白色晶体，相对密度 (d_4^{25}) 1.153，在 20℃ 时蒸气压为 7.33×10^{-4} Pa，在丙酮、环己酮、醋酸乙酯、甲基异丁酮、乙腈、二甲苯氯仿、二甲基甲酰胺等溶剂中，溶解度 >500 g/L (20℃)，在正己烷中溶解度为 97 g/L (20℃)，在甲醇中溶解度为 173 g/L (20℃)，水中溶解 $14.1 \pm 1.8 \mu\text{g/L}$ (25℃)。纯品在室温下稳定，在醇中不稳定，在烃类溶剂中稳定，在中性和微酸性水中稳定，在碱性 (pH >7) 水中不稳定。

5.2.5.3 甲氰菊酯生产工艺流程图及污染物排放节点

1、四甲基乙烯的合成

四甲基乙烯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

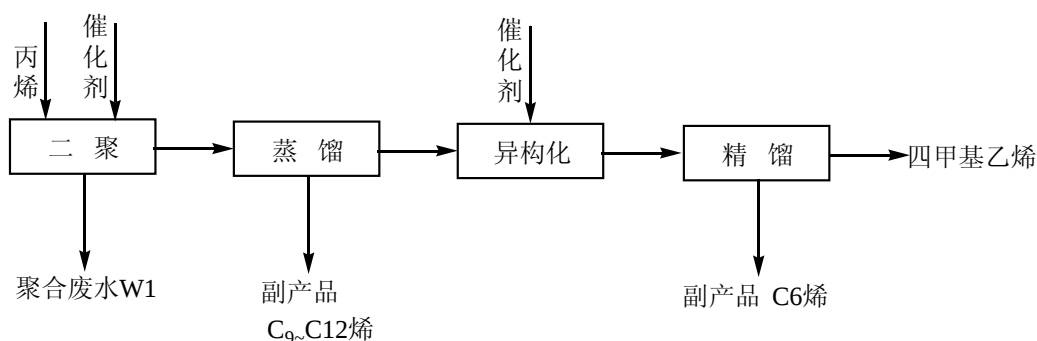


图 17 四甲基乙烯合成工段带排污节点的流程框图

2、重氮乙酸乙酯的合成

重氮乙酸乙酯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

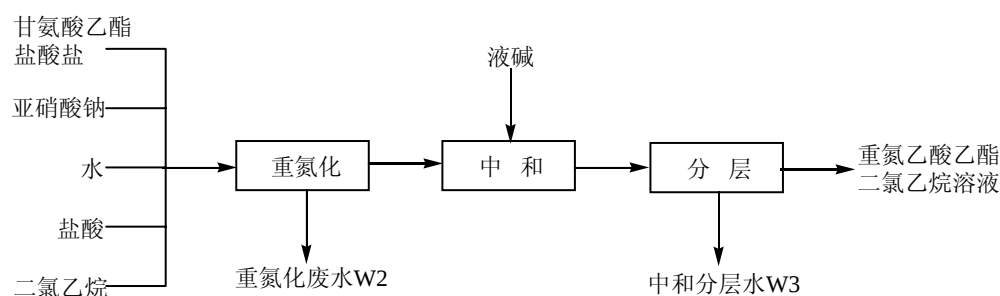


图 18 重氮乙酸乙酯合成工段带排污节点的流程框图

3、2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸乙酯的合成

2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸乙酯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

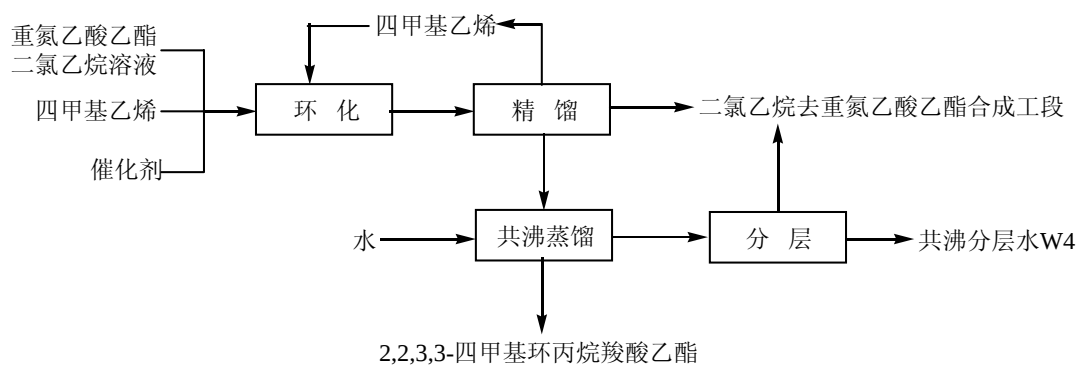


图 19 2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸乙酯合成工段带排污节点的流程框图

4、2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸的合成

2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸合成工段带排污节点的工艺流程框图：

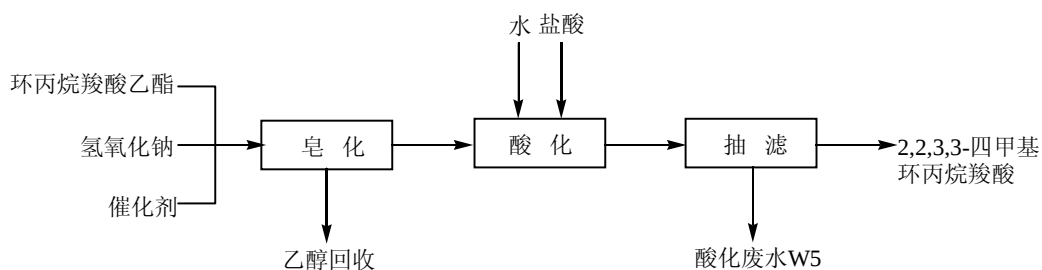


图 20 2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸合成工段带排污节点的流程框图

5、2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸酰氯的合成

2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸酰氯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

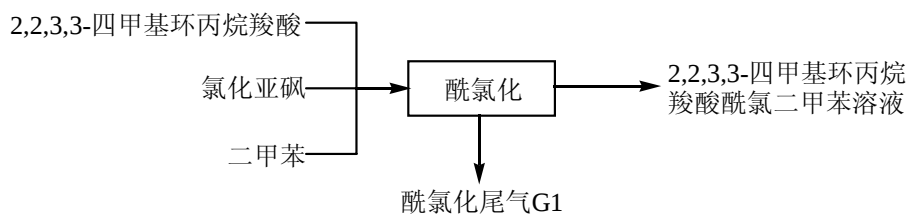


图 21 2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸酰氯合成工段带排污节点的流程框图

6、甲氰菊酯的合成

甲氰菊酯合成工段带排污节点的工艺流程框图：

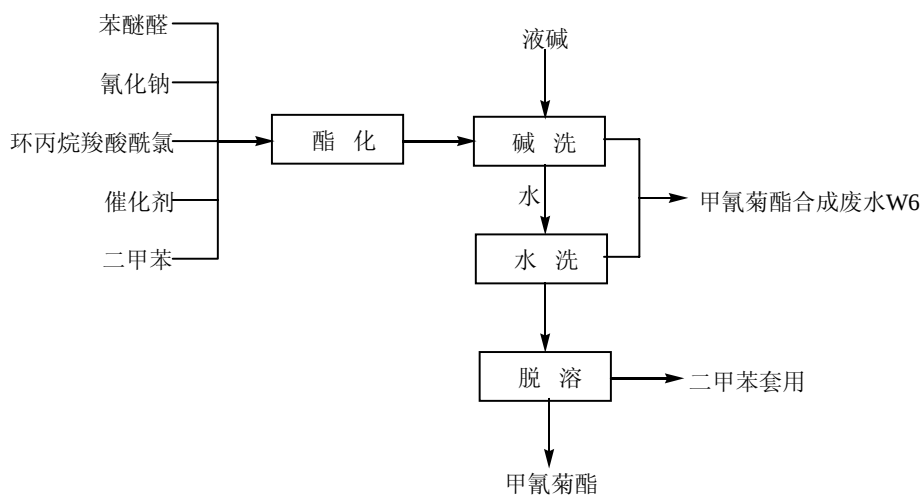


图 22 甲氰菊酯合成工段带排污节点的流程框图

5.2.5.4 三废产生情况

甲氰菊酯生产过程中的三废有：废水、废气和废渣。甲氰菊酯生产过程三废产生情况见表 12。

表 12 甲氰菊酯生产过程三废排放一览表

名 称	产生量 (t/t 产 品)	COD (mg/L)	主要污染物
聚合废水			烯烃、催化剂
重氮化废水			NaNO ₂ 、HCl、甘氨酸乙酯盐酸盐、 重氮乙酸乙酯、二氯乙烷
中和分层水			NaNO ₂ 、NaCl、甘氨酸乙酯盐酸盐、 重氮乙酸乙酯、二氯乙烷
废水			重氮乙酸乙酯、二氯乙烷、四甲 基乙烯、2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷 羧酸乙酯、催化剂
共沸分层水			NaCN、NaCl、NaOH、苯醚醛、环 丙烷羧酸酰氯、甲氰菊酯、二甲 苯、催化剂
甲氰菊酯合 成废水			
废气	酰氯化尾气	—	COCl ₂ 、HCl、CO ₂ 、SO ₂

6 菊酯类农药执行现行污染物排放标准情况及存在问题

水污染控制目前执行的是国家综合污水排放标准 (GB8978-96)，各地区几乎都是执行一级标准。该标准对此类产品废水污染的主要控制指标是 COD_{Cr}、总磷、BOD₅、色度、SS 等。这种控制有些方面不尽合理。首先，综合排放标准中的控制项目是针对一切排污单位，它没

有考虑到农药行业的生产特点、污染物毒理毒性、环境行为以及污染物治理现状，可操作性较差，某些标准值过严，即使企业采用比较先进的处理技术仍然无法达标，只能采取大量稀释的方法达标，不但浪费大量水资源，而且严重挫伤了企业治理污染的积极性。其次，该标准不能体现对废水中高毒或高潜在风险的特征因子的限制及对中间过程的控制，而这些特征因子对环境的危害往往远远大于 COD 超标导致的影响。此外，现行综合污水排放标准仅对污染物的浓度加入控制，未直接或间接对污染物排放总量加以控制，为一些有条件的企业仅对废水简单处理后直接稀释排放提供条件。

总之，综合的、统一的排放标准往往与实际情况有脱节现象，也很难体现对促进先进生产工艺、淘汰落后工艺、加强清洁生产与环保管理等方面的全过程的控制。

7 拟除虫菊酯类农药生产企业治污现状

7.1 调研内容

污染物产生情况：三废产生节点、产生量、主要污染物；

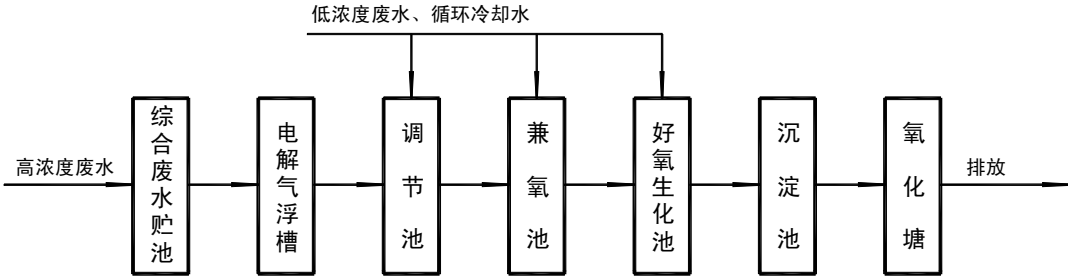
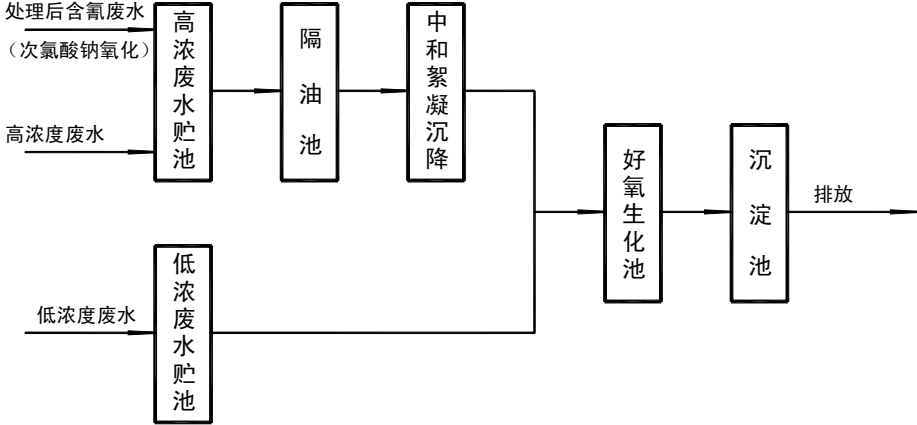
三废治理现状：治理工艺、原理、效果、主要设备、处理费用、污水排放去向、近些年的污染事故情况；

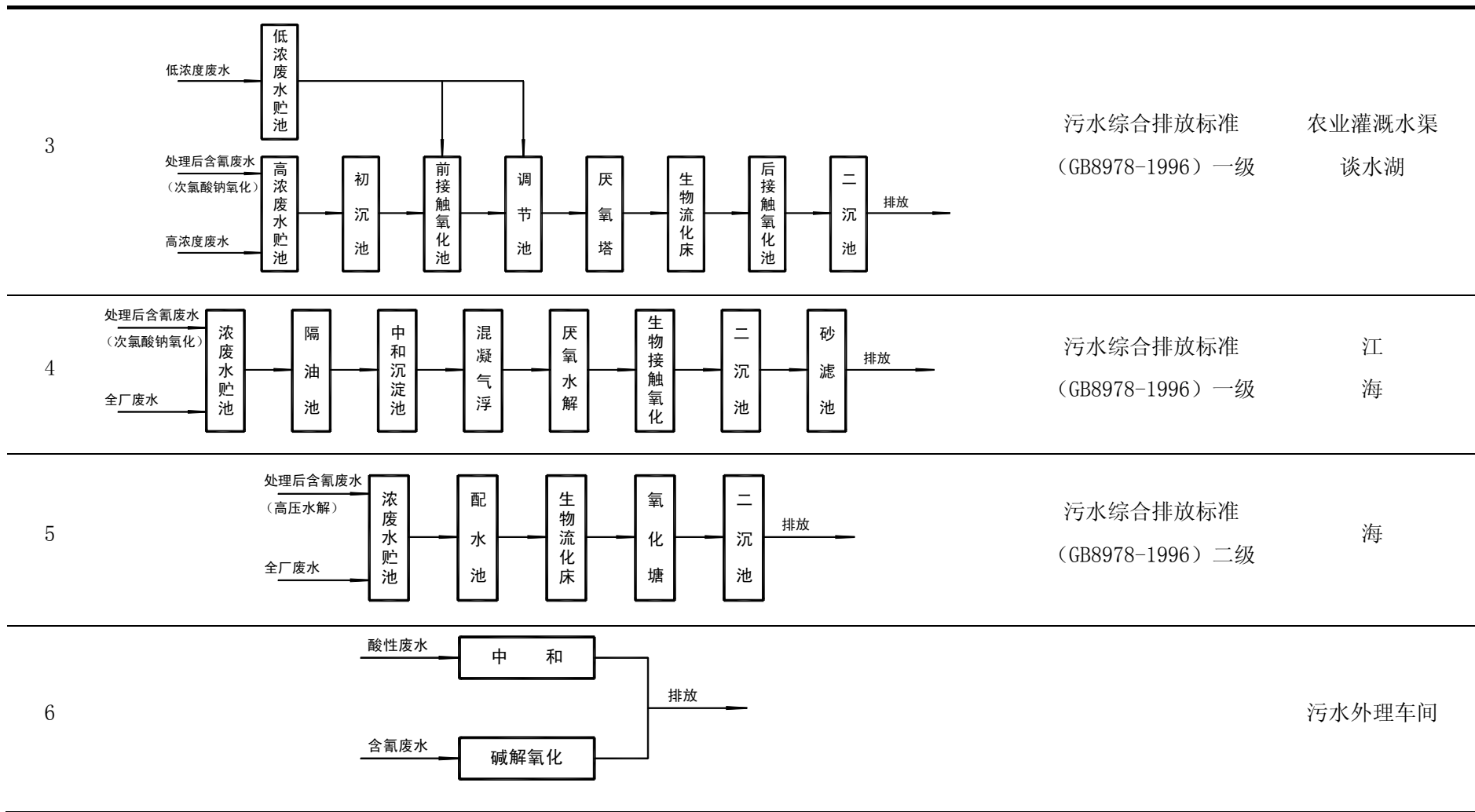
调研中在重点企业采集了各排放节点的废水水样。

7.2 水污染治理现状

拟除虫菊酯类农药生产企业基本都建有水污染物的治理装置，主要治理指标有 COD_{cr}、BOD₅、pH、SS、色度、氨氮、总磷、总氮、甲苯等。部分拟除虫菊酯类农药生产企业废水治理现状见表 13。

表 13 拟除虫菊酯类农药生产企业废水治理现状

序号	治理工艺	处理效果	废水排放去向
1		污水综合排放标准 (GB8978-1996) 一级	农业灌溉水渠 淡水湖
2		污水综合排放标准 (GB8978-1996) 一级	运河 长江



8 执行现行水污染物排放标准存在的问题

8.1 常规指标限值 COD

1、现行标准限值

污水综合排放标准（GB8978-1996）规定，化学需氧量（COD）一级标准排放限值为 100mg/L。

2、存在的问题

COD 排放限值 100mg/L 过低。在目前我国生化技术还有待提高，企业对污水没有进行“污污分治”的条件下，实际生产中，对全厂综合废水进行稀释生化时，稀释倍数的取值是以出水是否达标，即达到 COD100mg/L 来计算，而不是以稀释后废水可以满足生化需要（不会对活性污泥造成抑制作用或造成生化反应器单位容积负荷过大，出现无法解决的工程问题）为依据。因此造成了生化池容积负荷极低，平均容积负荷为 $0.3-0.6 \text{ KgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ，在污染物排放总量一定的情况下，生化处理装置一次性投资（钢材、水泥的一次性投入）和运行费用（电耗）都大大的增加了。

3、问题分析

菊酯类农药生产企业在生产过程中产生的全厂综合废水污染物组成复杂，含盐量高，普遍存在难生物降解有机物如卤代烷烃、环己烷、杂环芳香烃等，因此综合废水生物处理以常规指标 COD 计，去除率不高。

标准编制组对部分企业进行的调研，全厂综合废水生化装置平均容积负荷普遍处于 0.3 至 $0.6 \text{ KgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 之间，特别对于采用推流式生化池的生化装置，前半段的容积负荷虽然可以达到 $1 \text{ KgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 以上，但是后半段的容积负荷甚至小于 $0.05 \text{ KgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。

以某菊酯生产企业为例，该企业日排放高浓度废水 200 吨，平均 COD20000mg/L, B/C=0.2, 生化池的水力停留时间为 24h, COD 平均去除率 80%, 对 COD 排放限值设定为 100mg/L、200mg/L 和 500mg/L 时进行工程比较分析见表 14。

表 14 不同允许排污浓度下生化装置构筑物容积和能源消耗分析

项 目	限值 A	限值 B	限值 C
排放浓度 COD, mg/L	100	200	500
进水浓度 COD, mg/L	500	1000	2500
稀释倍数	40	20	8
稀释水用量, m^3/d	7800	3800	1400
理论需气量, m^3/min	30	30	30
实际曝气量, m^3/min	110	55	35

气液比	1:20	1:20	1:27
动力电电耗, Kwh/d	2700	1700	1150
生化池有效容积, m ³	8000	4000	1600
容积负荷, KgCOD/m ³ ·d	0.4	0.8	2.0

另外, 标准编制组对菊酯生产过程中产生的废水, 分工段取样按品种混合生化 COD 去除率见表 15。

表 15 菊酯类农药生产过程中产生废水生化去除率 (普通活性污泥法)

序号	废水名称	生物去除率 (%)	备 注
1	氯氰菊酯混合废水	65	不含转位废水
2	三氟氯氰菊酯混合废水	75	
3	溴氰菊酯混合废水	——	预计生化去除率和氯 氰菊酯近似
4	丙烯菊酯混合废水	75	

标准编制组对部份企业进行的调研, 全厂综合废水生化去除率见表 16。

表 16 菊酯类农药生产企业全厂综合废水生化去除率 (现有装置)

序号	生物去除率 (%)	备 注
1	75-85	主要品种有氯碱、氯苯系列、环己烷系列产品、拟除虫菊酯、 三氯杀螨醇、氟啶脲、苯磺隆、啶虫脒、吡虫啉等
2	75-85	主要品种有拟除虫菊酯、吡虫啉等
3	75-85	主要品种为拟除虫菊酯

由以上数据可知, 目前我国菊酯类农药生产企业生化装置污染物去除率(以 COD 计), 还是比较低的。而发达国家工业废水生化装置污染物去除率(以 COD 计)均在 95%以上, 有关参考数据见表 17。

表 17 活性污泥法和 PACT 生化法处理化学工业废水效果比较⁸

	进水	活性污泥法	PACT 生化法
BOD ₅ , mg/L	4035	17	11
COD, mg/L	10230	296	102

⁸ Technical Report NO.097, Use of the PACT System to Treat Industrial Wastewaters for Direct Discharge or Reuse, by U.S. Filter/Zimpro, Inc, Jubilee XX Conference of Science & Technology, October 14-15, 1999.

TOC, mg/L	2965	65	25
苯酚, mg/L	8.1	0.22	0.01

美国Filter公司2004年宣传资料提供如下信息:

Pesticide Wastewaters - A wastewater containing 19 pesticides in concentrations of more than 3,400 parts per million is treated with the PACT system. The PACT system achieves COD reductions of better than 99 percent, and total pesticide reduction of 99.8 percent.

综上所述,目前我国精细化工行业废水生化处理效果和发达国家生化处理效果差距产生的原因主要有两个:一是,国内现有生化技术在处理异型生物性有机化合物(XOCs)⁹方面的研究工作相对落后;二是,企业没有对排出废水进行“污污分治”,没有对可采用其它处理手段去除的难生物降解有机物在于全厂综合废水混合生化前进行优先去除。

4、解决办法

①规定基准排水量,促使企业对高浓度废水进行“污污分治”,将生化可行性比较差的污染物在进入综合废水贮池,与全厂综合废水混合生化之前进行优先去除,或采用有效的手段提高其生化可行性。

②适当提高现源的污染物(以COD计)排放限值。

8.2 富营养化元素N和P

1、现行标准限值

污水综合排放标准(GB8978-1996)规定,氨氮一级标准排放限值为15mg/L,磷酸盐(以P计)一级标准排放限值为0.5mg/L。

2、存在的问题

①现行标准只规定了氨氮排放限值,而没有规定氮氧化物(NO_x^-)或总氮(Total Nitrogen)的排放限值。

②磷酸盐(以P计)排放限值0.5mg/L过低。对元素P的排放,现行标准只规定了排放限值,没有规定对元素P的去除率。

3、问题分析

①对氨氮和富营养元素N的排放,发达国家普遍采用两个或三个经常性监测的指标。例如荷兰对市政污水处理厂排放水中N元素的经常性监测指标为氨氮和 NO_3^- ;爱尔兰是对萃取选矿行业的经常性监测指标为总氮(>80% Removal or 15mg/L)¹⁰。

而我国现行标准只规定了会导致水体异味和水生生物死亡的氨氮排放限值,而没有规定氮氧化物(NO_x^-)或总氮(Total Nitrogen)的排放限值。企业在废水治理工作中,只重视

⁹ 异型生物性有机化合物系指生物圈的外面物,人类通过化学工业制造出来的物质。

¹⁰ Integrated Pollution Control Licensing, Batneec Guidance Note For The Extraction of Minerals, Environmental Protection Agency 1997, Irish.

氨氮的去除，而忽视富营养元素 N 的去除，在事实上造在了废水排放过程中只控制了废水中氨氮的排放，而没有控制富营养元素 N 的排放。

②我国精细化工企业废水治理主要采用非自动化控制的生化系统，达到磷酸盐（以 P 计）排放限值 0.5mg/L 是比较困难的。而且，目前国标指定的磷酸盐分析方法“钼蓝比色法”对菊酯废水的分析在这么低浓度下有较大的干扰，不能确保企业分析结果与监测部门一致。

我国现行标准对元素 P 的排放，只规定了排放限值，没有规定对元素 P 的去除率。因此国内菊酯农药生产企业，对生物脱磷工艺，普遍没有采用或采用了但没有有效运行。

4、解决办法

富营养元素 N 和 P 的控制和排放是整个污水治理行业的问题，涉及范围不仅包括农药行业，也包括医药、石化等等几乎各个行业和城市污水的治理。而且，菊酯农药废水中 N 和 P 的排放总量，即使是在农药行业，也是比较少的。因此在本次菊酯标准治定的过程中不把 N 和 P 和问题作为一个必须解决的问题，建议该问题在污水综合排放标准（GB8978-1996）修订时再统一进行调整。

8.3 高水生生物毒性的菊酯原药

1、存在问题

现行标准没有规定对水生生物高毒性的菊酯原药的排放限值，在执行现行标准过程中出现过废水达标排放，但造成鱼类死亡的情况。

2、解决办法

本次标准对菊酯活性成份，根据菊酯原药的水生生物毒性规定了排放限值。

8.4 废水全盐量

1、现行标准

污水综合排放标准（GB8978-1996）对排放废水全盐量没有设定排放限值。

2、存在问题

菊酯农药生产中产的废水普遍盐含量较高或在中和后产生大量的盐，主要离子成份为 Na^+ ， Ca^{2+} ， Cl^- ， SO_4^{2-} 等，对于最终受纳水体为淡水湖的水域，如果不对全盐量进行限制排放，最终会导致地表水盐含量增加。

3、问题分析

在菊酯合成过程中，由于化学反应条件或物料分离条件的需要，在很多工段需投加 NaOH、HCl、 H_2SO_4 等来控制反应环境的 pH 值，化学反应或物料分离完成后得到产品，而投加的 NaOH、HCl、 H_2SO_4 等不具备回收条件，绝大部分作为水污染物排放。

另外，对于菊酯合成过程中的酰氯化尾气（二氯化硫、氯化氢）治理工艺是采用 5%液碱吸收，吸收后残液也做为废水排放，其主要成份为钠盐和少量低沸点有机溶剂。

目前我国菊酯企业高浓度废水中比较有代表性的废水含硫酸 20%，COD 约 20000mg/L。根据编制组查阅的资料，发达国家对于含硫酸废水，多采用浓缩——焚烧法，先将稀硫酸浓

缩至 70%，然后进行焚烧，有机物在焚烧炉被氧化成二氧化碳排放， H_2SO_4 分解为 H_2O 和 SO_2 ，尾气经加氧氧化将 SO_2 氧化为 SO_3 ，然后水吸收回收浓硫酸。由于我国企业的生产规模比较小，产生硫酸废水的企业也比较分散，难以集中处理，因此这一工艺在我国还不具有可行性。

含盐废水的排放，对于最终受纳水体为淡水湖的水域，最终将导致湖区水域盐含量增加。参照农田灌溉水质标准（GB5084-92）中的有关规定，要求灌溉水全盐量 $\leq 1000\text{mg/L}$ ，硫化物（以 S^{2-} 计） $\leq 1\text{mg/L}$ ，菊酯农药企业生化处理后放排废水全盐量普遍达不到以上要求，其中 SO_4^{2-} 在自然环境中，水体缺氧条件下有经硫酸盐还原菌的作用转化为 S^{2-} 的可能¹¹。另外，一定浓度的 SO_4^{2-} 也会导致土壤酸化、板结。

4、解决办法

废水中盐的排放应该受到多大重视和受纳水体有较大关联，对于受纳水体为江河上流或淡水湖的排污企业更为重要。这个问题涉及的范围不仅包括农药行业，因此在本次菊酯标准治定的过程中不把废水全盐量作为一个必须解决的问题，建议该问题在污水综合排放标准（GB8978-1996）修订时再统一进行调整，同时建议相关地方环保监测部门对淡水湖的盐含量变化进行跟踪监测。

8. 5 高毒性或生化可行性差的有机化合物

1、存在的问题

现行污水综合排放标准（GB8978-1996）对一些有机化合物作出了规定，如苯、甲苯、二甲苯、挥发酚、甲醛、苯胺类、氯甲烷。但是在农药生产过程中使用、产生和排放的高毒性有机物，还有很多在原有标准中没有做出规定，如吡啶、苯腈等。

2、解决办法

综合考虑编制组获得的经费支持、人力资源状况及现有经济技术基础，同时增加了生化可行性差的吡啶的控制指标，其它污染物如苯腈、氯仿等，暂时不制定控制指标。

9 国内外农药行业相关水污染物排放标准

9.1 国内农药行业相关水污染物排放标准

GB8978-1996《污水综合排放标准》中与菊酯类农药有关的水污染物控制指标（1998 年 1 月 1 日之后建设的单位）见表 18。

表 18 第二类污染物最高允许排放浓度（1998 年 1 月 1 日之后建设的单位） mg/L

序号	污染物	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH	6~9	6~9	6~9

¹¹ 中国科学院海洋研究所,中国海洋大学,《海洋环境中硫酸盐还原细菌对海洋用钢微生物腐蚀行为的影响》。

2	色度(稀释倍数)	50	80	—
3	悬浮物(SS)	70	150	400
4	五日生化需氧量(BOD ₅)	20	30	300
5	石油类	5	10	20
6	挥发酚	0.5	0.5	2.0
7	总氰化合物	0.5	0.5	1.0
8	氨氮	15	25	—
9	磷酸盐(以 P 计)	0.5	1.0	—
10	甲醛	1.0	2.0	5.0
11	苯	0.1	0.2	0.5
12	甲苯	0.1	0.2	0.5
13	二甲苯	0.4	0.6	1.0

9.2 国外农药行业相关水污染物排放标准

美国联邦法典(40CFR) 455 部分针对农药生产包装与重新包装操作中排放的污染物制定了相应的排放标准。标准分为两部分,一部分为预处理标准,要求污染源在排入公共废水处理系统前必须执行。该标准规定了现源及新源有机农药活性组分通过经济适用的最佳处理技术(BAT)处理后的排放限值。另一部分是执行标准,该标准是农药企业污染物直接排入水域所必须执行的标准。该标准规定了通过目前可以应用的最佳处理技术(BPT)及通过传统的最佳治理技术(BCT)所能达到的新源、现源执行标准,该标准规定了污染物综合项目 COD、BOD、TSS、PH 的排放限值,同时还规定了有机农药化合物的排放限值。制定了对 28 种优先污染物通过生物、BAT 处理后及 26 种优先污染物只经过 BAT 处理后的新源执行标准,对 24 种优先污染物的现源、新源的预处理标准。

相关标准限值见表 19、表 20、表 21、表 22。

(1) 现源通过目前最佳处理技术(BPT)应达到的流出物限值

表 19 BPT 现源流出物限值

污染物	流出物限值 kg/t 总有机活性组分	
	每天最大值	每月平均最大值
COD	13.000	9.000
BOD	7.400	1.6000
TSS	6.1	1.8000

有机农药化合物	0.010	0.0018
pH	6-9	6-9

(2) 现源通过应用传统的最佳处理技术 (BCT) 应达到的流出物限值

表 20 BCT 现源流出物限值

污染物	流出物限值 kg/t 总有机活性组分	
	每天最大值	每月平均最大值
BOD	7.400	1.6000
TSS	6.1	1.8000
pH	6-9	6-9

(3) 新源执行标准 (NSPS)

表 21 新源执行标准

污染物	流出物限值 kg/t 总有机活性组分	
	每天最大值	每月平均最大值
COD	9.360	6.480
BOD	5.328	1.1520
TSS	4.392	1.2960
pH	6-9	6-9

表 22 有机农药活性组分新源执行标准和新源预处理标准

污染物	流出物限值 kg/t 总有机活性组分	
	每天最大值	每月平均最大值
菊酯 I 和菊酯 II	8.91×10^{-3}	2.40×10^{-3}

10 菊酯类农药生产水污染物治理技术研究

菊酯类农药氯氰菊酯 (高效氯氰菊酯)、氯氟氰菊酯和丙烯菊酯, 生产工艺、排放水量和水质情况差距很大, 由于标准编制工作获行的经费、人力及协作企业的配合度等各种因素, 编制组对氯氰菊酯 (高效氯氰菊酯)、氯氟氰菊酯和丙烯菊酯生产过程中产生的废水的生化可行性进行了评估, 评估结果见表 15; 并对丙烯菊酯原药生产过程中产生的废水治理工艺进行了比较细质的研究工作。

10.1 丙烯菊酯生产过程中产生的废水水质水量

丙烯菊酯生产过程中产生的高浓度废水水质水量见表 23。

表 23 丙烯菊酯生产过程中产生的高浓度废水水质水量

序号	废水名称	吨产品排放量 t/t 产品	COD mg/L	pH	主要污染物
1	5-甲基糠醛废水	7.8	14000	5	HCl、NaCl、Na ₃ PO ₄ 、2-甲基呋喃、DMF、5-甲基糠醛、一氯二甲胺、甲苯
2	呋喃甲醇废水	4.7	25000	4	HCl、MgCl ₂ 、氯丙烯、四氢呋喃、5-甲基糠醛、烯丙基呋喃甲醇、甲苯
3	醇酮废水	18.4	3000	2	HCl、NaCl、烯丙基呋喃甲醇、环己烷、氯仿、醇酮
4	富反菊酸制备废水	4.19	60000	强酸	H ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、菊酸乙酯、甲醇、乙醇、富反式菊酸、甲苯、拆分剂（C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₄ ）、菊酸
5	右旋酸精品制造废水	1.5	2500	强酸	
6	母液酸精品制造废水	3.0	6500	强酸	
7	右旋酸粗品制造废水	3.66	55500	强酸	
8	左旋酸制备酸性废水	2.35	12100	强酸	甲醛、甲酸
9	甲基化废水	0.55	134600	4-5	
10	拆分剂碱性废水	9.12	150400	8	
11	消旋酸制备废水	5.15	8270	2	H ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、溴、苯、溴苯、偶氮、菊酸、甲苯
12	酯化二次酸洗水	1.07	16200	强酸	H ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄ 、菊酸、吡啶
13	酯化碱洗废水	1.25	11700	强碱	
14	酯化回收吡啶后废水	1.03	111200	6	
15	酰氯化碱性废水	1.5	15100	强碱	NaOH、Na ₂ SO ₃ 、NaCl、石油醚
合 计		65.27	37600		

丙烯菊酯生产过程中产生的低浓度废水水质水量见表 24。

表 24 丙烯菊酯生产过程中产生的低浓度废水水质水量

废水名称	排放量（t/d）	COD（mg/L）	pH	备注
低浓度废水	200	140	6-9	

10.2 治理工艺

处理规模以日丙烯产量 2.5t 计。

10.2.1 高浓度废水的生化可行性和生物毒性

高浓度废水生化可行性及生物毒性（生物膜法）见表 25。

表 25 高浓度废水生化可行性及生物毒性

序号	命名	废水名称	生化去除率%	生物毒性	备注
1	1#废水	5-甲基糠醛废水	35	强	污泥大量流失
2	2#废水	呋喃甲醇废水	85	——	
3	3#废水	醇酮废水	40	——	
4	4#废水	富反菊酸制备废水	80	——	按日产生量等比例混合生化
5		右旋酸精品品制造废水			
6		母液酸精品制造废水			
7		右旋酸粗品制造废水			
8		左旋酸制备酸性废水			
9	5#废水	甲基化废水	——	强	
10	6#废水	拆分剂碱性废水	85	——	
11	7#废水	消旋酸制备废水	20	——	
12	8#废水	酯化二次酸洗水洗	75	——	按日产生量等比例混合生化
13		酯化碱洗废水			
14		酯化回收吡啶后废水			
15	9#废水	酰氯化碱性废水	20	——	

10.2.2 难生化高浓度废水的预处理

采用简单蒸馏，将沸点不同的有机物进行分离，一部分有机物焚烧，另一部分有机物生化处理。

（1）单股废水蒸馏试验结果

单股废水蒸馏试验结果表 26。

表 26 单股废水生化试验结果

	废水名称	产生量 (t/d)	COD (mg/L)	pH	十五日驯化 生化去除率%	去向
1#废水	原水	19.5	14000	5	35	
	蒸出液	16.25	10700	4	90	生化
	釜残滤液	1.25		6		
	滤渣（含水 40%）	2.0				焚烧
3#废水	原水	45.9	3000	2	40	
	蒸出液	43	200	6		生化

	釜残液	2.9		强酸	
	原水	22.8	150400	8	85
	蒸出液	17.1	123072	9	生化
6#废水	釜残液	3.87	19230	7	
	油渣	0.73			焚烧
	滤渣（含水 55%）	1.1			焚烧
	原水	15.9	9559	7	20
7#、9#	蒸出液	13.0	1638	7	生化
混合水	釜残滤液	1.9	28575	7	
	滤渣（含水 15%）	1.0			焚烧
	原水	2.6	111200	6	
酯化回	蒸出液	1.95	5460	8	70 生化
收吡啶	釜残液	0.49	61536	7	
后废水	油渣	0.16			焚烧

（2）混合废水蒸馏预处理方案

3#、7#废水经 30%液碱中和后与 1#、5#、6#、8#、9#混合废水采用三效蒸发器浓缩，一效蒸出液闪蒸，低沸点浓缩液焚烧炉焚烧；闪蒸后残液、二效、三效蒸出冷凝液与全厂综合废水混合后生化；蒸发器釜残抽滤，滤液回 1#、3#、5#、6#、7#、8#、9#混合废水贮池，抽滤固渣主要成分为磷酸钠、氯化钠、硫酸钠和高沸点有机物，经焚烧炉焙烧后交市政填埋，蒸馏过程中真空系统产生的尾气收集焚烧。处理效果见表 27。

表 27 处理效果

名称	产生量（t/d）	COD（mg/L）	pH	去 向
低沸点浓缩液	2.0	600000 (1200KgCOD)	8	焚烧
蒸出液	92.5	13000 (1202.5KgCOD)	8	生化
釜残滤液	11.93	66000 (787.38KgCOD)	7	混合废水 贮池
油渣	0.5	(约 750KgCOD)		焚烧
滤渣（含水 20%）	7.0	(约 609.92KgCOD)		焚烧

合 计	113.93	39935 (4549.8KgCOD)	7
-----	--------	------------------------	---

10.2.3 综合废水生化处理

10.2.3.1 综合废水水质水量

综合废水水质情况见表 28。

表 28 综合废水水质水量

序号	废水名称	排放量(t/d)	COD(mg/L)	pH	备注
1	蒸出液	92.5	13000	8	
2	2#废水	11.7	25000	4	
3	4#废水	36.8	34450	强酸	
	合 计	141.0	19600	强酸	

10.2.3.2 处理方案

综合废水与全厂低浓度废水混合稀释，石灰中和，沉淀除渣后进行生物流化床处理。

工艺参数

日处理量	2000t/d
外理方式	连续
停留时间	24h
进水 pH	6-8

10.2.3.3 处理效果

表 29 处理效果

指 标	处理前	处理后	去除率 (%)	备注
COD _{Cr} (mg/L)	1500	<100	>93	
pH	6-8	6-7		
NH ₃ -N (mg/L)	80	<15		
总 P (mg/L)	4	<0.5		
丙烯菊酯 (μg/L)	379.4	0.43	99.9	
SS (mg/L)		<30		
TOC (mg/L)	500	<30	>94	
TN (mg/L)	70	<25	>64	

生化工段产渣量见表 30。

表 30 生化工段产渣情况

名称	产生量(t/d)	渣中污染物的量以 COD 计 (Kg/d)	去 向
中和固渣 (含湿 75%)	20	约 50	厂内堆渣场
堆渣场干渣 (含湿 40%)	8.5	约 50	外运至水泥 厂综合利用
流化床污泥(含湿 70-80%)	<3.0		外运填埋

10.2.4 油渣、残渣和低沸点浓缩液的焚烧处理

10.2.4.1 油渣、滤渣和低沸点浓缩液情况

油渣、滤渣和低沸点浓缩液日产生量及主要污染物见表 31。

表 31 滤液、滤渣日排放量及主要污染物

序号	名 称	排放量 (t/d)	热值 (KJ/Kg)	主要污染物
1	油渣	0.5	20540	高沸点有机物 (菊酸)
2	滤渣 (含水 20%)	7.0	1000	有机物、硫酸钠、氯化钠、磷酸钠
3	低沸点浓缩液	2.0	8200	低沸点有机物

10.2.4.2 处理方案

油渣与燃料油混合燃烧，滤渣和低沸点浓缩液先进回转焚烧炉于 550-650℃焙烧，焚烧烟气经过 1100℃高温二次焚烧处理彻底无害化，焚烧烟气的热量采用废热锅炉、热风炉回收，副产蒸汽供三效蒸发器使用，热风炉加热的空气供焚烧使用，焙烧后的混合残渣进行填埋处理。

工艺参数

焙烧炉压力：	≤-10mmH ₂ O
炉温：	600±50℃
转速：	10±5r/min
二段炉压力：	≤-20mmH ₂ O
炉温：	1100±50℃
废热锅炉：	0.7MPa
空气换热器出口温度：	150℃
洗涤吸收塔尾气温度：	≤40℃

10.2.5 工艺流程框图

工艺流程框图见图 23。

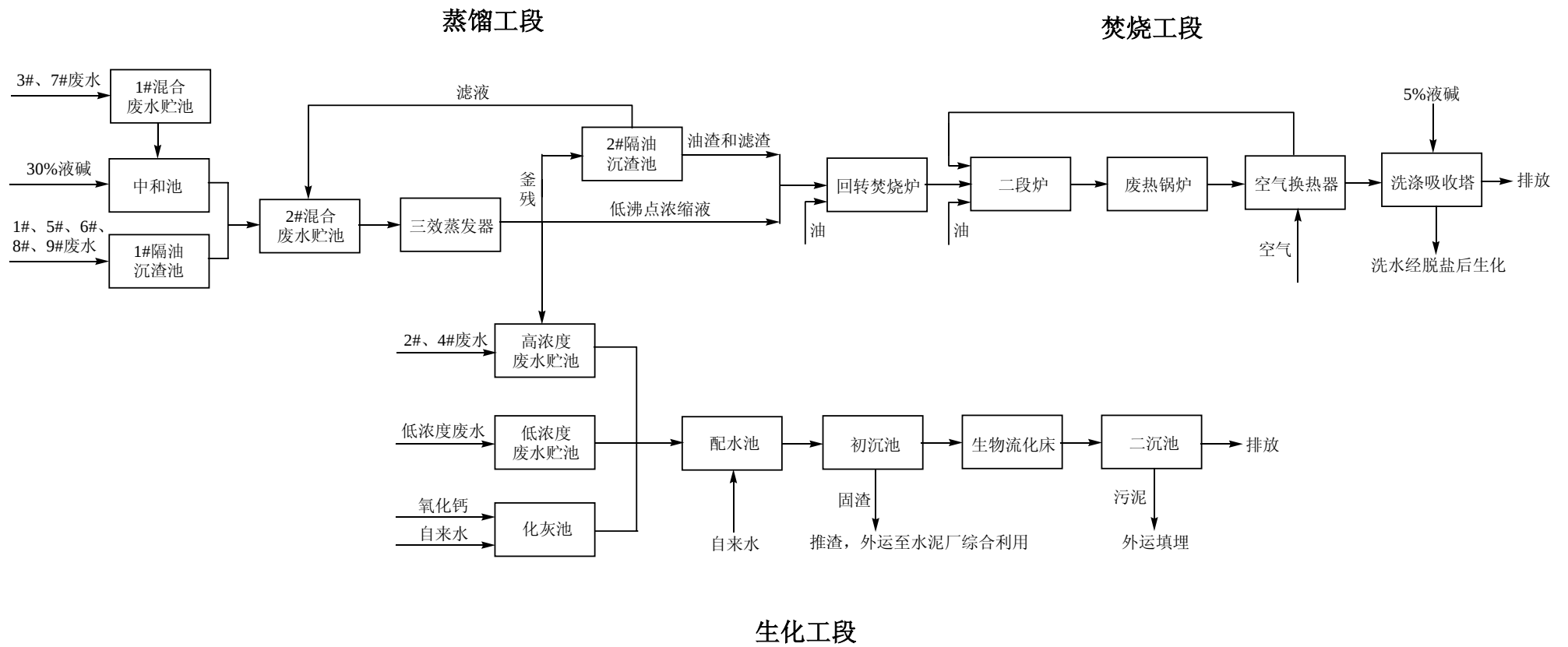


图 23 废水处理工艺流程框图

10.2.6 投资估算

表 32 处理装置主要设备构筑物一览表

序 号	构筑物、设备 名称及规格	数量	材质	价格(万元)		备 注
				单价	总价	
一、蒸馏工段						
1	混合废水贮池 I V=200m ³	1	砼衬耐酸	10.0	10.0	
2	隔油沉渣池 I V=100m ³	1	砼衬耐酸	5.0	5.0	
3	混合废水贮池 II V=500m ³	1	砼	20.0	20.0	
4	混合废水输送泵 I	2	氟塑料	0.5	1.0	
5	混合废水输送泵 II	2	碳钢	0.3	0.6	
6	液碱贮罐 V=10m ³	1	Q235-A	3.0	3.0	
7	液碱输送泵	2	碳钢	0.2	0.4	
8	中和池 V=10m ³	2	钢衬耐酸	3.5	7.0	
9	沉渣输送泵 I	2	氟塑料	0.5	1.0	
10	油渣贮槽 V=5m ³	1	Q235-A	1.5	1.5	
11	三效蒸发器（带闪蒸）	1	Q235-A	35.0	35.0	
12	真空系统	1	Q235-A	2.0	2.0	
13	隔油沉渣池(带冷却器)II V=50m ³	2	砼	3.0	6.0	
14	沉渣输送泵 II	2	碳钢	0.5	1.0	
15	过滤器	1	聚丙烯树脂	8.0	8.0	
16	滤渣堆渣场 V=100m ²	1	砖混	3.0	3.0	
	小 计				104.5	
二、焚烧工段						

1	回转焚烧炉	1	钢衬耐火	45.0	45.0	
2	焚烧炉	1	钢衬耐火	30.0	30.0	
3	废热锅炉	1	钢衬耐火	14.0	14.0	
4	热风炉	1	304	10.0	10.0	
5	洗涤塔	1	钢衬耐酸	6.0	6.0	
6	风机	2	钢衬胶	0.7	1.4	
7	烟囱	1		6.0	6.0	
8	燃油贮罐 V=10m ³	1	Q235-A	5.0	5.0	
9	加料器	1	304	2.5	2.5	
10	空压机	1		3.0	3.0	
	小 计				122.9	
三、生化工段						
1	高浓度废水贮池 V=1500m ³	1	砼衬耐酸	75.0	75.0	
2	高浓度废水输送泵	2	氟塑料	0.5	1.0	
3	低浓度废水贮池 V=500m ³	1	砼	20.0	20.0	
4	低浓度废水输送泵	2	碳钢	0.3	0.6	
5	化灰池 V=100m ³	1	砼	4.0	4.0	
6	石灰乳输送泵	2	碳钢	0.3	0.6	
7	过滤器	1	聚丙烯树脂	5.0	5.0	
8	配水池 V=50m ³	1	砼	2.0	2.0	
9	初沉池 V=200m ³	2	Q235-A	10.0	20.0	
10	生物流化床 V=650m ³	4	砼	70.0	280.0	
11	二沉池 V=200m ³	2	砼	8.0	16.0	

12	刮泥机	2	碳钢	7.0	14.0	
13	污泥泵	4	碳钢	0.3	1.2	
14	带式压滤机	2		8.0	16.0	
	小 计				455.4	
	合 计				682.8	

工程投资估算：

设备、构筑物	682.8 万元
工艺管道	50.0 万元
安装费	50.0 万元
电器仪表	50.0 万元
分析仪器、药品	10.0 万元
技术、调试费	60.0 万元
设计费	20.0 万元
不可预见费	50.0 万元
合 计	972.8 万元

10.2.7 处理成本

表 33 废水处理成本

序号	名 称	消 耗 量	单 价	总 价
1	燃料油	2400Kg/d	2600 元/t	6240 元/d
2	30%NaOH	1500Kg/d	700 元/t	1050 元/d
3	60%CaO ¹	7000Kg/d	200 元/t	1400 元/d
4	电	4000 度/d	0.6 元/度	2400 元/d
5	人工	24 人	50 元/人·天	1200 元/d
6	流化床载体损耗	20Kg/d	40 元/Kg	400 元/d
7	自来水	1500t/d	1.6 元/t	2400 元/d
合 计				15090 元/d

注：1)可采用电石渣。

10.2.8 环境效益分析

每天产生的污染物以 COD 计为 $37.6\text{KgCOD/t} \times 162.43\text{t/d} + 0.14\text{KgCOD/t} \times 400\text{t/d} = 6163\text{KgCOD}$ ，执行新的标准后，污染物去除或处置情况见表 35、表 36。

表 34 污染物去除情况（以 COD 计）

序号	项 目	污染物的量以 COD 计 (Kg/d)	百分比 (%)	备 注
1	日产生量	6166.90	100.00	
2	焚烧去除	3347.30	54.28	包括釜滤液中的 COD787.38Kg/d
3	生化去除	2622.23	42.52	
4	排 放排水	147.37	2.39	
	放 CaSO ₄ 滤渣	50.00	0.81	水泥厂综合利用

表 35 污染物处置情况

序号	项 目	数量	去 向
1	放排水	2000t/d	排放
2	废盐渣	5.6t/d	填埋
3	CaSO ₄ 滤渣 (含水 40%)	8.5t/d	水泥厂综合利用
4	流化床污泥	<3.0t/d	市政焚烧

综上所述,采用本方案对丙烯菊酯生产过程中产生的废水进行综合处理,产品产量以 2.5t/d 计,年生产按 300 天计,每天可去除 COD 5969.53 公斤,每年可减少 COD 排放量 1791 吨,处理后的废水各项指标可达到国家工业废水排放标准(GB8978-1996 一级)。

11 拟除虫菊酯类农药生产水污染物排放标准的制定

11.1 标准体系及制定原则

11.1.1 标准体系

此标准中将废水排放源分为新源和现源。

排放标准,指原药生产企业将污水排入自然水域或排入未设置二级污水处理厂的城镇污水收集系统时所必须遵守的标准。农药生产污水不得排入 GB 3838 中 I、II 类水域和 III 类水域中集中式生活饮用水水源地二级保护区及游泳区以及 GB 3097 中 I、II 类海域。排入污水处理厂时,执行污水处理厂标准。

现源,指在本标准实施之日前建成投产或环境影响报告书(表)已通过审批的菊酯类原药生产装置。

新源,指在本标准实施之日后环境影响报告书(表)通过审批的新、改、扩建的菊酯类原药生产装置。

11.1.2 制定原则

1、全流程控制原则

对污染物的生产工艺进行全流程控制，针对每一个排污节点加以分析。

2、特征污染物控制与常规污染物控制相结合的原则

本标准对常规控制指标（pH、色度、悬浮物、COD、总氰化物、氨氮、磷酸盐、吡啶）进行控制，同时对菊酯类农药生产过程中产生的对水生态环境影响严重的化合物（菊酯原药活性成份）即特征污染物进行控制，减少对生态环境及人类的影响。

3、技术、经济可行性原则

本标准控制限值的确定既要考虑治理技术的可行性，同时兼顾处理费用的合理性，既要保护环境，又要保护相关产业。

4、水污染物浓度控制与污染物总量控制相结合的原则

本标准制定了水污染物浓度控制指标，同时控制了废水单位产品基准排水量，达到总量控制的目的，避免企业稀释排放。

5、阶段性、发展性原则

本标准的制定是一个阶段性目标，随着科学技术的不断发展，生产工艺和处理技术水平不断提高，本标准将不断修改和完善。

6、定量管理与定性管理相结合的原则

本标准对于难于进行定量控制的项目提出了定性管理的要求，以达到保护环境和人类健康的目的。

7、分类指导原则

本标准中分别制定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，污染物治理技术的提高，现源应在规定时间内达到新源指标。

11.2 控制项目的确定依据与排放限值的确定原则

11.2.1 常规污染物控制项目确定的主要依据

常规污染物控制项目的确定主要依据：

《污水综合排放标准》（GB8978-1996）

11.2.2 特征污染物控制项目确定的主要依据

特征污染物控制项目的确定遵循以下原则：

- 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、废水中浓度较高，难生物降解；
- 4、具备有效的检测与监测方法。

11.2.3 水污染物排放标准值的确定原则

- 1、参考国内外相关标准。
- 2、废水中主要污染物毒性数据及对环境的影响。

本标准制定过程中对废水中所含高毒、环境危害大的特征污染物加以控制，标准值的确定重要依据是对人类及哺乳动物的毒性、致畸、致癌、致突变作用和对水生动植物毒性数据及其环境行为。

3、文献报导的相关污染物治理技术。

文献报导的相关污染物治理技术为编制组有针对性地对废水进行治理研究，从而为排放限值的确定提供依据。

4、编制组所进行的污染物处理试验数据。

由于目前国内菊酯类农药生产企业对生产过程中产生的废水都没有进行“污污分治”，现有生化装置的运行效率普遍很低，因此编制组本着既保护环境，尽量减少污染物排放，又经济可行的原则，根据多年从事农药行业污染物治理方面的实践经验并参考有关文献，有选择地进行废水的治理研究，提出经济可行的处理技术，将处理数据作为确定污染物排放限值的主要依据，但考虑当前国内企业现有处理装置及水平，对排放限值作了适当的提高。

5、生产企业统计的放排水水量数据和对产品进行的物料衡算。

根据生产企业统计的放排水水量数据和对产品进行的物料衡算确定吨产品废水最高产生量和排放量，并作为确定污染物排放标准值的依据之一。

11.3 污染物分析

在本次标准编制过程中，共对 68 种拟除虫菊酯原药生产过程中产生和排放的化合物进行了统计；其中无机化合物 19 种，有机脂肪烃化合物 31 种，有机芳香烃化合物 18 种；其中构成水污染物的 66 种。

拟除虫菊酯类原药及其中间体生产过程中产生的化合物见表 36、表 37、表 38：

表 36 无机化合物一览表

序号	中文名	英文名	分子式	结构式	排放形式 ¹⁾
Hydrochloric Acid					
1	盐酸(氯化氢)	(Hydrogen Chloride)	HCl	—	1、2、3
Hydrobromic Acid					
2	氢溴酸(溴化氢)	(Hydrogen Acid)	HBr	—	1、3
3	硫酸	Sulfuric Acid	H ₂ SO ₄	—	1
4	氢氧化钠	Sodium Hydroxide	NaOH	—	1
5	氯化钠	Sodium Chloride	NaCl	—	1
6	氰化钠	Sodium Cyanide	NaCN	—	1
7	碳酸钠	Sodium Carbonate	Na ₂ CO ₃	—	1

8	硫酸钠	Sodium Sulfate	Na ₂ SO ₄	—	1
9	亚硫酸钠	Sodium Sulfite	Na ₂ SO ₃	—	1
10	硝酸钠	Sodium Nitrate	NaNO ₃	—	1
11	亚硝酸钠	Nitrous Acid	NaNO ₂	—	1
12	磷酸钠	Sodium phosphate anhydrous	Na ₃ PO ₄	—	1
13	氯化镁	Magnesium Chloride	MgCl ₂	—	1
14	氯化锌	Zinc Chloride	ZnCl ₂	—	1
15	溴	Bromine	Br ₂	—	1、3
16	氨水（氨）	Aqua Ammonia	NH ₄ OH	—	1、3
17	三氯氧磷	Phosphoryl Chloride	POCl ₃	—	3
18	二氧化硫	Sulfur Dioxide	SO ₂	—	1、2、3
19	光气	Phosgene	CoCl ₂	—	2、3

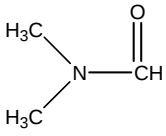
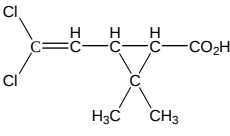
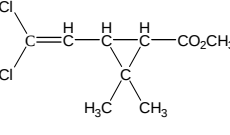
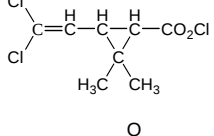
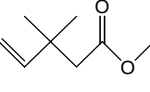
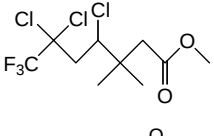
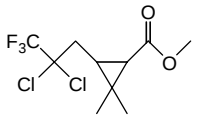
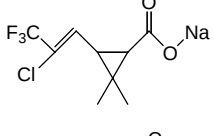
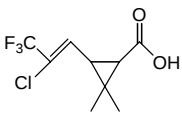
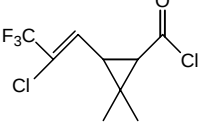
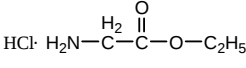
注：1）1——水污染物；

2——有组织排放大气污染物；

3——无组织排放大气污染物。

表 37 有机脂肪族化合物一览表

序号	中文名	英文名	分子式	结构式	排放 形式 1)
1	环己烷	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂		1、3
2	氯丙烯	Allyl Chloride	C ₃ H ₅ Cl	H ₂ C=CHCH ₂ Cl	1、3
3	二氯乙烷	Ethylene dichloride	C ₂ H ₄ Cl ₂	CH ₂ ClCH ₂ Cl	1、3
4	石油醚	petroleum ether	戊烷、己烷	—	1、3
5	甲醇	Methanol	CH ₄ O	CH ₃ OH	1、3
6	乙醇	Ethanol	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	1、3
7	异丙醇	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	CH ₃ CH(OH)CH ₃	1、3
8	叔丁醇	2-Methyl-2-propanol	C ₄ H ₁₀ O	(CH ₃) ₃ COH	1、3
9	氯代异丙 烷	Isopropyl chloride	C ₃ H ₇ Cl	CH ₃ CHClCH ₃	1、3
10	三氯三氟	1,1,2-Trifluoro-1,	C ₂ Cl ₃ F ₃	CClF ₂ CCl ₂ F	1、3

	乙烷	2, 2-trichloroethane			
11	三乙胺	Triethylamine	C ₆ H ₁₅ N	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	1、3
12	二甲胺盐	Dimethylamine	C ₂ H ₈ NC1	(CH ₃) ₂ NH•HCl	1、3
	酸盐	hydrochlcoride			
13	甲酰胺	Formamide	CH ₃ NO	HCONH ₂	1、3
14	N, N—二甲 基甲酰胺	N, N-Dimethy Lformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO		1、3
15	氯化亚砷	Thionyl Chloride	SOCl ₂	—	1、3
16	二氯菊酸		C ₈ H ₁₀ O ₂ Cl ₂		1
17	二氯菊酸 甲酯		C ₉ H ₁₂ O ₂ Cl ₂		1
18	二氯菊酰 氯		C ₈ H ₉ O ₂ Cl ₃		1
19	贲亭酸甲 酯		C ₈ H ₁₄ O ₂		1
20	氯氟酯		C ₁₀ H ₁₄ O ₂ F ₃ Cl ₂		1
21	环氯氟酯		C ₁₀ H ₁₃ O ₂ F ₃ Cl ₂		1
22	环氯氟酸 钠		C ₉ H ₉ O ₂ F ₃ ClNa		1
23	氯氟菊酸		C ₉ H ₁₀ O ₃ F ₃ Cl		1
24	氯氟菊酰 氯		C ₉ H ₉ O ₂ F ₃ Cl ₂		1
	甘氨酸乙 酯		C ₄ H ₁₀ O ₂ ClN		1
25	盐酸盐				

26	重氮乙酸 乙酯	$C_4H_6O_2N_2$		1
27	2, 2, 3, 3- 四甲基 环丙烷羧 酸乙酯	$C_{10}H_{18}O_2$		1
28	环丙烷羧 酸酰氯	$C_8H_{12}OCl$		1
29	富右旋菊 酰氯	$C_{10}H_{15}OCl$		1
30	四甲基菊 酸	$C_{10}H_{16}O_2$		1
31	四甲基菊 酰氯	$C_{10}H_{15}OCl$		1

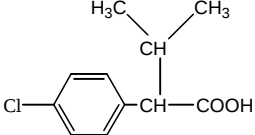
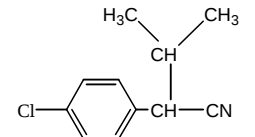
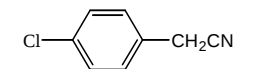
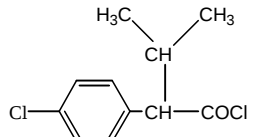
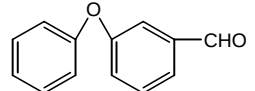
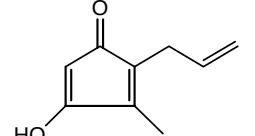
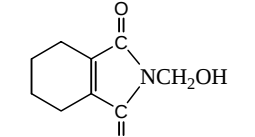
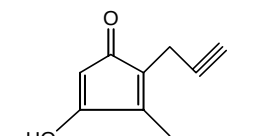
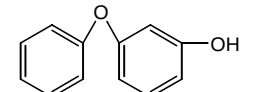
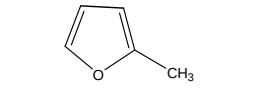
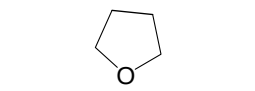
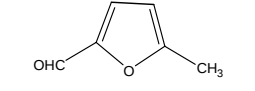
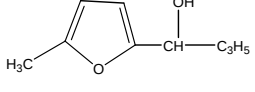
注：1) 1——水污染物；

2——有组织排放大气污染物；

3——无组织排放大气污染物。

表 38 有机芳香族化合物一览表

序 号	中文名	英文名	分子式	结构式	排放 形式 1)
1	苯	Benzene	C_6H_6		1、3
2	甲苯	Toluene	C_7H_8		1、3
3	混合二甲 苯	Xylene	C_8H_{10}		1、3
4	溴苯	Bromo benzene	C_6H_5Br		1、3
5	吡啶	Pyridine	C_5H_5N		1、3

6	异丙基对 氯苯乙酸		$C_{11}H_{13}O_2Cl$		1
7	异丙基对 氯苯乙腈		$C_{11}H_{12}ClN$		1
8	对氯苯乙 腈		C_8H_6ClN		1
9	异丙基对 氯苯乙酰 氯		$C_{11}H_{12}OCl_2$		1
10	苯醚醛	m-Phenoxybenzaldehyde	$C_{13}H_{10}O_2$		1
11	烯丙基醇 酮		$C_9H_9O_2$		1
12	胺醇		$C_9H_{11}O_3N$		1
13	炔丙醇酮		$C_9H_7O_2$		1
14	苯醚醇		$C_{12}H_{10}O_2$		1
15	2-甲基呋 喃	2-Methyl Furan	C_5H_6O		1、3
16	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	C_4H_8O		1、3
17	5-甲基糠 醛		$C_6H_6O_2$		1
18	烯丙基呋 喃醇		$C_9H_{12}O_2$		1

注：1) 1——水污染物；

2——有组织排放大气污染物；

3——无组织排放大气污染物。

11.4 水污染物控制项目的确定

11.4.1.1 常规污染控制项目的确定

根据以上污染物控制项目制定的原则及污染物分析，pH 值、色度、悬浮物(SS)、COD_{Cr}、总氧化物、氨氮、磷酸盐（以 P 计）作为水污染物的常规控制项目。

另外，在菊酯农药生产过程中使用的吡啶，IARC将其致癌作用的程度归类为3，对人的口服致死量约为0.5~5g/kg，在大气中，吡啶仅以气态的形式存在，可以被光化学诱发的羟基游离基所降解，其相应的半衰期为43天。在土壤中，吡啶具有较高的迁移性，在酸性的土壤中，吡啶可以以结合的形态存在，在土壤中，在好氧或厌氧条件下，分别经过66~170天及32~66天后，吡啶可以完全降解。在水体中，吡啶不易被悬浮固体及底泥所吸附，但可以通过水体表面的挥发而转移至大气中去。其挥发的半衰期，在模拟河流及湖泊中分别为3及25天。在酸性水体中，吡啶主要以阳离子形式存在，并且不易挥发。吡啶在水体中的生物降解常数为0.0033~0.018/hr，其降解半衰期为39~210小时。河水中的完全降解实验表明吡啶在8天之内即被生物完全降解。然而在台湾的一系列实验表明：在厌氧条件下，存在于水底沉积物和泥浆中的吡啶在持续11个月的实验中不被生物降解，表现出持久稳定性。在阳光照射的水体表面，吡啶可能受到间接的光分解作用。因此，在本次标准制定中，将吡啶作为一个常规的控制项目。

11.4.1.2 特征污染控制项目的确定

根据菊酯原药活性成份的毒理毒性和环境行为，将氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯和联苯菊酯原药活性成份作为特征污染控制项目。

11.5 标准的主要技术内容

本标准规定了如下的技术内容：

(1) 农药生产水污染物控制项目和排放限值。

本标准制定了菊酯类生产过程中排放的废水的控制项目和排放限值。除制订污水常规控制项目排放标准外，还增设了特征污染物排放标准。本标准规定的水污染物排放浓度限值适用于企业向地表水体的排放行为，拟除虫菊酯类农药氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯原药的排放浓度限值也适用于向设置污水处理厂的城镇排水系统的排放行为，向设置污水处理厂的城镇排水系统排放的其他水污染物的浓度控制要求，由本标准适用的菊酯类农药企业与城镇污水处理厂根据其污水处理能力协商确定。对于新源和现源，规定了不同的标准值。新源严于现源，强调对新源的严格控制。

(2) 采样与监测要求

本标准中对采样点的设置、采样频率、采样方法及污染物的分析方法等都作了规定。

(3) 管理与操作规定

本标准除对污染物的排放限值做了规定外,对难于定量控制的污染物提出了管理与操作方面的要求,这些规定属于标准的组成部份,其目的是促使企业加强管理,从源头控制污染的产生。

(4) 各控制指标的分析方法

本标准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氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯的测定,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。

(5) 标准实施与监督

为了使标准能够切实地得到贯彻实施,本标准对标准的实施提出了具体的规定。此外,还对受控企业应提交的材料、达标测试、超标的判定、监测要求以及其它标准实施方面的问题进行了较为详细的规定,提高标准的可操作性。

(6) 其它方面的规定

本标准规定省、自治区、直辖市人民政府有权采纳和实施严于国家污染物排放标准的地方污染物排放标准,并报国家环境保护行政主管部门备案。

11.6 水污染物排放限值的确定

1、pH 值

pH 值,新源、现源的排放标准沿用《污水综合排放标准》(GB8978-1996),排放限值 6~9。

2、色度(稀释倍数)

色度(稀释倍数),现源的排放标准沿用《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,排放限值 50;新源排放标准为 30。

3、悬浮物(SS)

悬浮物(SS),现源的排放标准沿用《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,排放限值 70mg/L;新源排放标准为 50mg/L。

4、化学需氧量(COD_{Cr})

化学需氧量(COD_{Cr}),现源的排放标准排放限值为 150mg/L;新源的排放标准沿用《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,排放限值为 100mg/L。

本标准新源、现源排放标准 COD_{Cr} 值的确定充分考虑到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)在农药行业执行中存在的问题,将 COD_{Cr} 标准值适当放宽,在保证污染物排放总量不变的情况下,尽可能提高进水浓度。

5、总氰化物

总氰化物,新源、现源的排放标准沿用《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,

排放限值 0.5mg/L。

6、氨氮

氨氮，新源、现源的排放标准沿用《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准，排放限值 15mg/L。

本标准新源、现源排放标准磷酸盐（以 P 计）的确定充分考虑到《污水综合排放标准》（GB8978-1996）在农药行业执行中存在的问题，将磷酸盐标准值适当放宽，以保证生化池的工作效率。

7、吡啶

吡啶，现源的预处理标准和排放标准排放限值 5.0mg/L；新源的预处理标准和排放标准排放限值 2.0mg/L。

吡啶是部分菊酯原药（氯氟氰菊酯、丙烯菊酯等）生产中使用的溶剂，由于其具有较强的刺激性、挥发性和一定的毒性，并且不可生化，因此被列为废水中需要监测的特征污染因子。目前国内，全国性的排放标准中没有关于吡啶的规定，只在环境质量标准中有所体现。但一些地方制定的排放标准中，吡啶已经被列入了控制项目。

表 39 吡啶在水中的一些相关标准

标准名称	标准限值
地表水环境质量标准（GB3838-2002）	0.2mg/L
	一级标准：2.0mg/L
上海市地方废水排放标准（DB31/199-1997）	二级标准：2.0mg/L
	三级标准：5.0mg/L
	一类水域：甲级 1.0mg/L；乙级 2.0mg/L
四川省环境污染物排放标准（试行）	二类水域：甲级 2.0mg/L；乙级 3.0mg/L
	三类水域：甲级 3.0mg/L；乙级 5.0mg/L

参照上海市及四川省废水排放的地方标准，把新源企业排放标准的限值定为 2.0mg/L，现源企业排放标准的限值定为 5.0mg/L。

8、原药活性组分限值的确定

原药活性组分氯氟氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯和联苯菊酯废水排放限值的确定主要依据这些化合物的毒理毒性及国外相关标准，这些化合物对鱼类高毒，具体理化性质和毒理毒性见附录 A4。

排放标准限值见表 40、表 41。

表40 现有污染源水污染物排放标准

序号	控制项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH值	6~9	污水总排放口
2	色度(稀释倍数)	50	污水总排放口
3	悬浮物(SS)	70	污水总排放口
4	化学需氧量(COD)	150	污水总排放口
5	总氮	20	污水总排放口
6	总磷	0.5	污水总排放口
7	氨氮	15	污水总排放口
序号	控制项目	排放限值	污染物排放监控位置
8	总氰化物	1.0	车间排放口
9	吡啶	5.0	车间排放口
10	氯氰菊酯	0.01	污水总排放口
11	氯氟氰菊酯	0.001	污水总排放口
12	溴氰菊酯	0.001	污水总排放口
13	丙烯菊酯	0.01	污水总排放口
14	氰戊菊酯	0.01	污水总排放口
15	甲氰菊酯	0.01	污水总排放口
16	胺菊酯	0.01	污水总排放口
17	联苯菊酯	0.01	污水总排放口
单位产品基准 排水量	总氰化物	20	
	吡啶	6	

(m ³ /t产品)	氯氰菊酯、溴氰菊酯、 氰戊菊酯、甲氰菊酯、 胺菊酯、联苯菊酯	300
	氯氟氰菊酯	600
	丙烯菊酯	1500

表41 新建污染源水污染物排放标准

序号	控制项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH值	6~9	污水总排放口
2	色度(稀释倍数)	30	污水总排放口
3	悬浮物(SS)	50	污水总排放口
4	化学需氧量(COD)	100	污水总排放口
5	总氮	20	污水总排放口
6	总磷	0.5	污水总排放口
7	氨氮	15	污水总排放口
8	总氰化物	0.5	车间排放口
9	吡啶	2.0	车间排放口
10	氯氰菊酯	0.005	污水总排放口
11	氯氟氰菊酯	0.001	污水总排放口
12	溴氰菊酯	0.001	污水总排放口
13	丙烯菊酯	0.005	污水总排放口
14	氰戊菊酯	0.005	污水总排放口
15	甲氰菊酯	0.005	污水总排放口
16	胺菊酯	0.005	污水总排放口
17	联苯菊酯	0.005	污水总排放口
单位产品基准 排水量	总氰化物	20	
	吡啶	5	

(m ³ /t产品)	氯氰菊酯、溴氰菊酯、 氰戊菊酯、甲氰菊酯、 胺菊酯、联苯菊酯	200
	氯氟氰菊酯	400
	丙烯菊酯	1000

11.7 水污染物特别排放限值的确定

1、化学需氧量（COD_{Cr}）

化学需氧量（COD_{Cr}），新源、现源的排放标准参照太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值，排放限值为 80mg/L。

2、氨氮

氨氮，新源、现源的排放标准参照太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值，排放限值为 5mg/L。

3、总磷（以 P 计）

新源、现源的排放标准参照太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值，排放限值为 0.5mg/L。

4、总氮

新源、现源的排放标准参照太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值，排放限值为 15mg/L。

表43 现有和新建企业水污染物特别排放限值

序号	控制项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH值	6~9	污水总排放口
2	色度(稀释倍数)	20	污水总排放口
3	悬浮物(SS)	50	污水总排放口
4	化学需氧量(COD)	50	污水总排放口
5	氨氮	5	污水总排放口
6	总氮	10	污水总排放口
7	总磷	0.5	污水总排放口
8	总氰化物	0.2	车间排放口
9	吡啶	2.0	车间排放口

10	氯氰菊酯	不得检出	污水总排放口
11	氯氟氰菊酯	不得检出	污水总排放口
12	溴氰菊酯	不得检出	污水总排放口
13	丙烯菊酯	不得检出	污水总排放口
14	氰戊菊酯	不得检出	污水总排放口
15	甲氰菊酯	不得检出	污水总排放口
16	胺菊酯	不得检出	污水总排放口
17	联苯菊酯	不得检出	污水总排放口
单位产品基准 排水量 (m ³ /t产品)	总氰化物	20	车间排放口
	吡啶	5	车间排放口
	氯氰菊酯、溴氰菊酯、 氰戊菊酯、甲氰菊酯、 胺菊酯、联苯菊酯	100	污水总排放口
	氯氟氰菊酯	200	污水总排放口
	丙烯菊酯	500	污水总排放口

11.8 禁排区

由于菊酯类农药对某些鱼虾具有高毒性，因此，为保护水产养殖，本标准将水产养殖区定为菊酯类农药污水禁排区，菊酯类农药原药生产企业排放的污水禁止向该区域排放。

11.9 水污染物控制项目分析方法

对目前已有国家标准分析方法的污染物项采用现有国家标准分析方法，见表 44。

表44 拟除虫菊酯原药生产企业水污染物测定方法

序号	项目	分析方法名称	方法来源
1	pH	水质 pH值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
2	色度	水质 色度的测定	GB/T 11903-1989
3	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
4	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914-1989
5	总氰化物	水质 硝酸银滴定法	GB/T 7486-1987
6	氨氮	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987

7	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893-1989
8	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB/T 11894-1989
9	吡啶	气相色谱法	GB/T14672-1993
10	氯氰菊酯	气相色谱法	附录B
11	氯氟氰菊酯	气相色谱法	附录B
12	溴氰菊酯	气相色谱法	附录B
13	丙烯菊酯	气相色谱法	附录B
14	氰戊菊酯	气相色谱法	附录B
15	甲氰菊酯	气相色谱法	附录B
16	胺菊酯	气相色谱法	附录B
17	联苯菊酯	气相色谱法	附录B

本标准新增了现有国家综合污水排放标准尚未确定的控制项目氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯，未有国家标准分析方法，沈阳化工研究院根据实验建立了分析方法，分析方法见附录 B。

12 执行本标准的环境效益

以丙烯菊酯为例，产品产量以 2.5t/d 计，年生产按 300 天计，每天产生 COD6163 公斤，每年产生 COD1848.9 吨。如果仍然执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996），每天可去除 COD4314.1 公斤，每年可减少 COD 排放量 1294.23 吨，处理后的废水各项指标可达到国家工业废水排放标准（GB8978-1996 一级）。执行新的标准后，对丙烯菊酯生产过程中产生的废水进行综合处理，每天可去除 COD5969.53 公斤，每年可减少 COD 排放量 1791 吨，处理后的废水各项指标可达到本标准的要求。

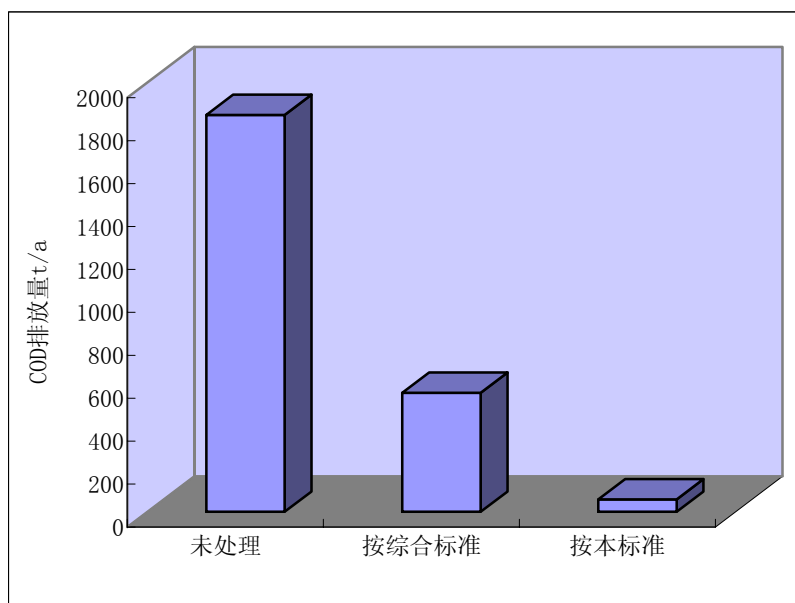


图 24 丙烯菊酯 COD 减排情况

附录 A 污染物毒性数据^{6, 7}

A.1 符号说明

LC₅₀—吸入半致死剂量（浓度）

LD₅₀—经口半致死剂量

LDL₀—经口最小中毒剂量（浓度）

LCL₀—吸入最小中毒剂量（浓度）

TDL₀—最小中毒剂量（浓度）

A.2 无机污染物毒性数据

1、盐酸（氯化氢）

英文通用名称：Hydrochloric Acid(Hydrogen Chloride)

分子式：HCl

相对分子质量：36.47

物化性质：

无色气体或无色发烟液体，有刺激性臭味。溶于水（0℃时，在水中溶解度为 823g/L）、乙醇、乙醚和苯。熔点-114.8℃，沸点-84.9℃。蒸气压 26.15atm(0℃), 42.46atm(20℃)。

污染类型：

水污染物、有组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

氯化氢溶于水有强烈的腐蚀性，能腐蚀金属，对动植物纤维和人体肌肤均有腐蚀作用。氯化氢气体对动植物有害。

相关标准：

中国标准（GB16297-1996） 现源最高允许排放浓度 150mg/m³；现源无组织排放周界外最高允许浓度 0.25mg/m³。新源最高允许排放浓度 100mg/m³；现源无组织排放周界外最高允许浓度 0.20mg/m³。

2、氢溴酸（溴化氢）

英文通用名称：Hydrobromic Acid(Hydrogen Acid)

分子式：HBr

相对分子质量：80.92

物化性质：

无色气体或浅黄色液体，在空气中发烟，有刺激性臭味。溶于水（25℃时，在水中溶解度为 1875g/L）、乙醇和乙酸。熔点 -88.5℃，沸点 -67℃。蒸气压

⁶ 中国环境科学出版社，《化学品毒性法规环境数据手册》。

⁷ 人民卫生出版社，《化学物的毒性及其环境保护参数手册》。

12. 67mmHg (0℃), 21. 25mmHg (20℃)。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

大鼠 LC₅₀: 2858mg/1h

小鼠 LC₅₀: 814mg/1h

3、硫酸

英文通用名称: Hydrogen Acid

分子式: H₂SO₄

相对分子质量: 98. 08

物化性质:

无色透明油状液体, 能以任何比例溶于水。熔点 10. 36℃ (100%), 沸点 338℃ (98. 3%)。

蒸气压 1mmHg (145. 8℃)。

污染类型:

水污染物。

毒性数据和环境数据:

有强腐蚀性, 浓硫酸产生硫酸雾。

大鼠 LD₅₀: 2140mg/Kg

豚鼠 LC₅₀: 18mg/m³

相关标准:

①中国标准 (GB16297-1996) 现源最高允许排放浓度 70mg/m³; 现源无组织排放周界外最高允许浓度 1. 5mg/m³。新源最高允许排放浓度 45mg/m³; 现源无组织排放周界外最高允许浓度 1. 2mg/m³。

4、氢氧化钠

英文通用名称: Sodium Hydroxide

分子式: NaOH

相对分子质量: 40. 00

物化性质:

无色透明晶体, 易潮解, 有强腐蚀性。极易溶于水 (20℃水中溶解度为 1070g/L)、乙醇和甘油, 不溶于丙酮。熔点 318. 4℃, 沸点 1390℃。蒸气压 1mmHg (739℃)。

污染类型:

水污染物。

毒性数据和环境数据:

水中浓度 1-50mg/L 时有异味。

相关标准:

①美国法规 (CFRUS 40 (116), 33, 1981) 根据水污染控制法, 含氢氧化钠的废水作为有害物排污。

②美国法规 (CFRUS 40 (117), 44, 1981) 氢氧化钠排污量 $\geq 454\text{Kg}/24\text{h}$ 时, 应报告美国政府。这样的排污量是违反联邦水污染控制法的。

5、氰化钠 (氰化物)

英文通用名称: Sodium Cyanide(cyanide)

分子式: $\text{NaCN}(-\text{CN})$

相对分子质量: 49.01

物化性质:

白色结晶颗粒或粉末, 易潮解, 有微弱的苦杏仁味。溶于水 (35℃水中溶解度为 81.8g/L)、氨, 微溶于乙醇。熔点 563.7℃, 沸点 1496℃。蒸气压 1mmHg (817℃)。

污染类型:

水污染物。

毒性数据和环境数据:

对生物降解的影响: 水中氰化钠浓度达到 2mg/L 时, 降低废水硝化作用。

人 LD_{50} : 2857 $\mu\text{g}/\text{Kg}$

大鼠 LD_{50} : 6440 $\mu\text{g}/\text{Kg}$

山羊 LD_{50} : 4mg/Kg

狗皮下 TDL_{01} : 6mg/Kg

狗静脉 TDL_{01} : 1300 $\mu\text{g}/\text{Kg}$

相关标准:

①中国标准 (GB8978-1996) 一级标准总氰化合物最高允许排放浓度 0.5mg/L。

②中国标准 (GB3097-82) 海水中有毒物质最高容许浓度氰化物第一类 0.02mg/L, 第二类 0.10mg/L, 第三类 0.50mg/L。

③中国标准 (GB3838-88) 地面水中总氰化物最高允许浓度 I 类 0.005mg/L, II 类 0.05mg/L, III类、IV类、V 类 0.20mg/L, 渔业水域 0.005mg/L。

④中国标准 (GB5084-92) 农田灌溉水氰化物最高允许浓度 0.50mg/L。

6、碳酸钠

英文通用名称: Sodium Carbonate

分子式: Na_2CO_3

相对分子质量: 105.99

物化性质:

白色粉末或细结晶, 味涩, 极易溶于水, 熔点 851℃。

污染类型：

水污染物。

7、硫酸钠

英文通用名称：Sodium Sulfate

分子式：Na₂SO₄

相对分子质量：142.04

物化性质：

白色单斜晶系结晶或粉末，熔点 884℃。溶于水，水溶液呈碱性，溶于甘油，不溶于乙醇。

污染类型：

水污染物。

8、亚硫酸钠

英文通用名称：Sodium Sulfite

分子式：Na₂SO₃

相对分子质量：126.04

物化性质：

白色粉末或六方棱柱形结晶，溶于水，水溶液呈碱性。微溶于醇，不溶于液氯、氨。

污染类型：

水污染物。

9、硝酸钠

英文通用名称：Sodium Nitrate

分子式：NaNO₃

相对分子质量：84.99

物化性质：

无色菱形结晶或白色颗粒，易潮解，有强腐蚀性。溶于水（25℃水中溶解度为 921g/L）、乙醇、金属氢氧化物溶液和液氨，微溶于甘油和丙酮。熔点 306.8℃，沸点 380℃（分解）。

污染类型：

水污染物。

10、亚硝酸钠

英文通用名称：Nitrous Acid

分子式：NaNO₂

相对分子质量：69.00

物化性质：

白色或微黄色斜方晶体，有潮解性。易溶于水（25℃水中溶解度为 829g/L）、液氨中，

微溶于甲醇、乙醇和乙醚。熔点 271℃，沸点 320℃（分解）。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

可疑致肿瘤物。

人 LD₀：14mg/Kg

大鼠 LD₅₀：85mg/Kg

大鼠皮下 TDLo：10mg/Kg

大鼠静脉半致死剂量：65mg/Kg

相关标准：

①美国法规（CFRUS 40（116），33，1981） 根据水污染控制法，含亚硝酸钠的废水作为有害物排污。

②美国法规（CFRUS 40（117），44，1981） 亚硝酸钠排污量≥45.4Kg/24h 时，应报告美国政府。这样的排污量是违反联邦水污染控制法的。

11、磷酸钠

英文通用名称：Sodium Phosphate Anhydrous

分子式：Na₃PO₄

相对分子质量：163.97

物化性质：

白色结晶，熔点 1340℃。溶于水，其水溶液呈碱性，不溶于醇，易潮解。

污染类型：

水污染物。

12、氯化锌

英文通用名称：Zinc Chloride

分子式：ZnCl₂

相对分子质量：136.30

物化性质：

白色六方晶系粒状结晶或粉末，熔点 283℃，沸点 732℃，易溶于水，溶于甲醇、乙醇、甘油、丙酮、乙醚，不溶于液氨。

污染类型：

水污染物。

13、溴

英文通用名称：Bromine

分子式：Br₂

相对分子质量：159.81

物化性质：

暗红色发烟液体，其蒸气呈红棕色，有刺激性恶臭。溶于水（20℃时，在水中溶解度为35.8g/L），易溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿、二硫化碳、煤油、盐酸、氢溴酸和溴化物溶液中。熔点-7.2℃，沸点 58.78℃。

污染类型：

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

人 LD₅₀：14mg/Kg

人 LCL₀：100ppm

猫 LC₅₀：140ppm/7h

14、氨水

英文通用名称：Aqua Ammonia

分子式：NH₄OH

相对分子质量：35

物化性质：

无色透明，具有弱碱性，易挥发。有一定的腐蚀作用，对铜的腐蚀比较强，钢铁较差，对水泥腐蚀不大，对木材也有一定的腐蚀作用。

污染类型：

水污染物、无组织大气污染物。

15、三氯氧磷

英文通用名称：Phosphoryl Chloride

分子式：POCl₃

相对分子质量：153.33

物化性质：

无色发烟液体，易挥发，有强烈的刺激性臭味，易被水和乙醇分解。熔点 2℃，沸点 105.3℃，蒸气压 40mmHg (27.3℃)。

污染类型：

无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

大鼠 LD₅₀：380mg/Kg

大鼠 LC₅₀：48ppm/4h

16、二氧化硫

英文通用名称：Sulfur Dioxide

分子式: SO_2

相对分子质量: 64.06

物化性质:

无色气体或液体, 有窒息性恶臭。溶于水 (20℃时, 在水中溶解度为 115g/L)、乙醇、醋酸和硫酸。气体密度 2.927Kg/m^3 , 熔点 -72.7°C , 沸点 -10°C , 蒸气压 1165.4mmHg (0℃)。

污染类型:

水污染物、有组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

人 (呼吸抑制) LCL₀: 3ppm/5D

人 (对呼吸系统有影响) LCL₀: 4ppm/1M

大鼠 (对呼吸系统有影响) LCL₀: 1000ppm

哺乳动物 (对呼吸系统有影响) LCL₀: 3000ppm/5M

相关标准:

①中国标准 (GB16297-1996) 现源最高允许排放浓度 700mg/m^3 ; 现源无组织排放周界外最高允许浓度 0.50mg/m^3 。新源最高允许排放浓度 550mg/m^3 ; 现源无组织排放周界外最高允许浓度 0.40mg/m^3 。

17、光气

英文通用名称: Phosgene

分子式: COCl_2

相对分子质量: 98.92

物化性质:

无色, 高毒性气体, 有窒息性气味; 空气稀释时, 有一种干草的霉味。在 0°C 时冷凝为透明无色发烟液体。相对密度 1.381 (20/4℃)。熔点 -118°C , 沸点 8.2°C 。蒸气压 161.96kPa (20℃), 蒸气密度 3.4。微溶于水; 易溶于苯、甲苯、冰乙酸和许多液态烃类。遇水缓慢分解, 生成一氧化碳和氯化氢。加热分解, 产生有毒和腐蚀性气体。

污染类型:

有组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

人 LCL₀: 50ppm/5M

男性 LCL₀: $360\text{mg/m}^3/30\text{M}$

相关标准:

①中国标准 (GB16297-1996) 现源最高允许排放浓度 5.0mg/m^3 ; 现源无组织排放周界外最高允许浓度 0.10mg/m^3 。新源最高允许排放浓度 3.0mg/m^3 ; 现源无组织排放周界外最高允许浓度 0.080mg/m^3 。

A.3 有机污染物毒性数据

1、环己烷

英文通用名称: Cyclohexane

分子式: C_6H_{12}

相对分子质量: 84.16

物化性质:

无色油味液体, 溶于乙醇、乙醚等有机物。沸点 $80.8^{\circ}C$, 蒸气压 $103.7mmHg(26^{\circ}C)$ 。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类, 对神经系统影响较大, 有麻醉作用。接触后对粘膜皮肤有刺激作用。

人(上呼吸道及眼粘膜刺激) LCL_0 : $1000mg/m^3$

大鼠 LD_{50} : $29820mg/Kg$

相关标准:

车间卫生标准: 中国最高允许浓度 $100mg/m^3$

美国加权平均值 $1050mg/m^3$

2、氯丙烯

英文通用名称: Allyl chloride

分子式: C_3H_5Cl

相对分子质量: 76.53

物化性质:

无色液体, 微溶于水, 溶于乙醇、乙醚、丙酮、石油醚等有机物。沸点 $44.6^{\circ}C$, 蒸气压 $368mmHg(25^{\circ}C)$ 。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类, 对眼、鼻、喉有强烈刺激作用。对肺和肾有损害作用。

人(鼻和肺部不适) LCL_0 : $783mg/m^3$

大鼠(肾功能损害) LCL_0 : $0.4mg/L/1M$

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 $3mg/m^3$

3、二氯乙烷

英文通用名称: Ethylene dichloride

分子式: $C_2H_4Cl_2$

相对分子质量：98.97

物化性质：

无色液体，难溶于水，溶于乙醇和乙醚。沸点 83.5℃，蒸气压 87mmHg (25℃)。

污染类型：

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

属高毒类，对眼及呼吸道有刺激作用，可引起肺水肿和肝、肾、肾上腺损害。皮肤接触后引起皮炎，对动物有明显致癌作用。

人（鼻和肺部不适）LCL₀：783mg/m³

大鼠 LD₅₀：680mg/Kg

大鼠经口：25ppm/日×5 天/78 周 致癌 阳性

相关标准：

车间卫生标准：中国最高允许浓度 25mg/m³

美国加权平均值 40mg/m³

4、甲醇

英文通用名称：Methanol

分子式：CH₃OH

相对分子质量：32.05

物化性质：

无色透明，易燃，易挥发性液体，有酒精气味。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、苯和氯仿。

凝固点-93.9℃，沸点 65℃，蒸气压 30.107mmHg (0℃)。

污染类型：

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

对生物降解的影响：废水中浓度为 800mg/L 时，污泥的消化过程受到抑制。

人 LDL₀：340mg/Kg

人 LCL₀：86000mg/m³

大鼠 LD₅₀：5628mg/Kg

大鼠 LC₅₀：64000ppm/4h

腐败假单胞菌（开始抑制繁殖）：6600mg/L

小球藻（出现毒性作用）：31100mg/L

诸子鱼 LD₀：8000mg/L/24h

诸子鱼 LD₁₀₀：17000mg/L/24h

相关标准：

车间卫生标准：中国最高允许浓度 $50\text{mg}/\text{m}^3$

美国加权平均值 $260\text{mg}/\text{m}^3$

5、乙醇

英文通用名称：Ethanol

分子式： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

相对分子质量：46.07

物化性质：

无色透明，易燃，易挥发性液体，有酒精气味，能与水和大多数有机溶剂混溶。沸点 78.4°C ，蒸气压 50mmHg (25°C)。

污染类型：

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

大鼠 LD_{50} ：13.7g/Kg

腐败假单胞菌（开始抑制繁殖）：6500mg/L

微囊藻（开始抑制繁殖）：1450mg/L

诸子鱼 LD_0 ：7000mg/L/24h

诸子鱼 LD_{100} ：9000mg/L/24h

相关标准：

车间卫生标准：美国加权平均值 $1900\text{mg}/\text{m}^3$

6、异丙醇

英文通用名称：Isopropanol

分子式： $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

相对分子质量：60.01

物化性质：

无色液体，溶于水，能和大多数有机溶剂混溶。沸点 82.5°C ，蒸气压 44mmHg (25°C)。

污染类型：

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据：

属微毒类，对上呼吸道粘膜具有刺激作用。

大鼠 LD_{50} ：5.84g/Kg

大鼠 LC_{50} ：29.4g/ m^3 /8h

相关标准：

车间卫生标准：美国加权平均值 $980\text{mg}/\text{m}^3$

7、叔丁醇

英文通用名称: 2-Methyl-2-propanol

分子式: $C_4H_{10}O$

相对分子质量: 72.12

物化性质:

无色挥发性液体, 溶于水, 易与醇、酯、醚、芳香簇及脂肪族烃类混溶。沸点 82.4℃, 蒸气压 42mmHg (25℃)。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类。

大鼠 LD_{50} : 3.5g/Kg

兔 LD_{50} : 3.6g/Kg

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 300mg/m³

8、氯代异丙烷

英文通用名称: Isopropyl chloride

分子式: C_3H_7Cl

相对分子质量: 78.54

物化性质:

无色液体, 微溶于水, 溶于甲醇、乙醇和乙醚。沸点 34.8℃, 蒸气压 523mmHg (25℃)。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

具有强麻醉作用, 能引起肝、肾损害, 对皮肤粘膜刺激作用轻。

9、三氯三氟乙烷

英文通用名称: 1, 1, 2-Trifluoro-1, 2, 2-trichloroethane

分子式: $C_2Cl_3F_3$

相对分子质量: 186

物化性质:

无色无味不易烯液体, 几乎不溶于水, 溶于醇、乙醚及大多数有机溶剂。沸点 47.6℃, 蒸气压 110mmHg (0℃)。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类，高浓度引起麻醉作用。

大鼠 LD₅₀: 43g/Kg

兔 LD₅₀: 17g/Kg

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 1000ppm

10、三乙胺

英文通用名称: Triethylamine

分子式: C₆H₁₅N

相对分子质量: 101.19

物化性质:

沸点 89.5℃, 蒸气压 53.5mmHg (20℃)。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

人在 50ppm 浓度下可引起严重的肺刺激症状。

大鼠 LD₅₀: 0.46g/Kg

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 40mg/m³。

11、甲酰胺

英文通用名称: Formamide

分子式: CH₃NO

相对分子质量:

物化性质:

透明油状液体，略有氨臭，具有吸湿性，可燃。能于水和乙醇混溶，微溶于苯、二氯甲烷和乙醚。沸点 210℃，熔点 2.55℃，闪点 175℃，燃点>500℃。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

低毒，对皮肤和粘膜有暂时刺激。

小鼠 LD₅₀>1000mg/Kg。

12、N, N—二甲基甲酰胺

英文通用名称: N,N-Dimethylformamide;DMF

分子式: C₃H₇NO

相对分子质量:

物化性质:

无色透明液体,为极性惰性溶剂,除卤化烃以外能与水及多数有机溶剂任意混合。熔点 -61°C , 沸点 152.8°C , 闪点 58°C , 自燃点 445°C 。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

毒性较低,对皮肤和粘膜有轻微的刺激。

大鼠 $\text{LD}_{50}=1120\text{mg/Kg}$ 。

13、氯化亚砷

英文通用名称: Thionyl chloride

分子式: SOCl_2

相对分子质量: 118.97

物化性质:

无色至淡黄色或淡红色的冒烟液体,有窒息气味。熔点 -104.5°C , 沸点 78.8°C 。蒸气压 110mmHg (26°C)。与苯、氯仿、四氯化碳混溶,有腐蚀性。遇水分解生成氯化氢及二氧化硫。加热至 140°C 以上分解生成氯气、二氧化硫、二氯化二硫。

污染类型:

无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

大鼠 LC_{50} : 500ppm/1h

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 4.9mg/m^3 。

14、苯

英文通用名称: Benzene

分子式: C_6H_6

相对分子质量: 78.11

物化性质:

有特殊芳香味的油状液体,沸点 80.1°C 。蒸气压 76mmHg (20°C)。微溶于水,可溶于乙醇、乙醚、汽油、丙酮等有机溶剂。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

人体致癌化学物,途径吸入、经皮,靶器官为造血系统。

人(致癌 阳性) LCL_0 : 2100mg/m^3 (4 年间断)

大鼠 LC_{50} : $500\text{g}/\text{m}^3/4\text{h}$

大鼠 LD_{50} : $3.8\text{g}/\text{Kg}$

人（危及生命） LCL_0 : $24\text{g}/\text{m}^3/1\text{h}$

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 $30\text{mg}/\text{m}^3$

中国最高允许浓度 $40\text{mg}/\text{m}^3$

15、甲苯

英文通用名称: Toluene

分子式: C_7H_8

相对分子质量: 92.13

物化性质:

无色, 具芳香味挥发性液体, 沸点 110.6°C 。蒸气压 36.7mmHg (30°C)。不溶于水, 溶于乙醇、乙醚和丙酮等有机溶剂。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类, 具麻醉作用, 对皮肤粘膜有较大刺激性。

大鼠 LC_{50} : $30\text{g}/\text{m}^3/4\text{h}$

大鼠 LD_{50} : $2400\sim 7530\text{mg}/\text{Kg}$

人（急性中毒） LCL_0 : $3\text{g}/\text{m}^3/1\sim 8\text{h}$

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 $375\text{mg}/\text{m}^3$

中国最高允许浓度 $100\text{mg}/\text{m}^3$

16、混合二甲苯

英文通用名称: Xylene

分子式: C_8H_{10}

相对分子质量: 106.18

物化性质:

无色透明具芳香气味的挥发性液体, 沸点 $139\sim 144^\circ\text{C}$ 。蒸气压 10mmHg (38°C)。不溶或微溶于水, 溶于各种有机溶剂。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类, 具麻醉作用, 对皮肤粘膜有较大刺激性。

大鼠 LC_{50} : $28g/m^3$

大鼠 LD_{50} : $4300mg/Kg$

人（出现中毒症状） LCL_0 : $430\sim1300mg/m^3$

相关标准:

车间卫生标准: 美国加权平均值 $435mg/m^3$

中国最高允许浓度 $100mg/m^3$

17、溴苯

英文通用名称: Bromo benzene

分子式: C_6H_5Br

相对分子质量: 157.02

物化性质:

具特殊臭味的无色液体, 沸点 $156^\circ C$, 蒸气压 $3.3mmHg$ ($20^\circ C$)。不溶于水, 溶于乙醇、乙醚和氯仿。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

抑制动物生长和引起动物肝坏死。

18、吡啶

英文通用名称: Pyridine

分子式: C_5H_5N

相对分子质量: 79.10

物化性质:

无色透明液体, 有特殊臭味, 易燃。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮和苯等。其蒸汽与空气能形成爆炸性混合物。熔点 $-42^\circ C$, 沸点 $156^\circ C$, 闪点 $20^\circ C$ 。蒸气压 $15.641mmHg$ ($20^\circ C$)。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

属低毒类。高浓度吸入可抑制中枢神经系统, 引起多发性神经炎。经口可产生肝、肾等脏器的损害。对皮肤、眼和粘膜有强的刺激作用。对皮肤有光感作用, 可经皮吸收。

大鼠 LC_{50} : $4000ppm/4h$

大鼠 LD_{50} : $891mg/Kg$

车间卫生标准: 美国加权平均值 $15mg/m^3$

中国最高允许浓度 $4mg/m^3$

19、2-甲基呋喃

英文通用名称: 2-Methyl Furan

分子式: C_5H_6O

相对分子质量:

物化性质:

无色透明液体, 曝光变黑, 类似醚臭, 微溶于水, 每 100g 水中溶解 0.3g, 与多数有机溶剂混溶, 与甲醇形成二元共沸混合物, 与甲醇水形成三元共沸混合物, 沸点 63.2-65.6℃, 凝固点-88.68℃, 闪点-22℃。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

有毒、有麻醉作用。

20、四氢呋喃

英文通用名称: Tetrahydrofuran

分子式: C_4H_8O

相对分子质量:

物化性质:

无色透明液体, 易燃, 有乙醚气味, 在空气中能生成爆炸性过氧化物。与水、醇、酮、苯、酯、醚、烃类混溶。沸点 67℃, 凝固点-108℃, 闪点-17℃, 自燃点 610℃。

污染类型:

水污染物、无组织大气污染物。

毒性数据和环境数据:

有毒、有麻醉作用。

大鼠 LD_{50} : 3000mg/Kg

小鼠 LD_{50} : 2300mg/Kg

A.4 菊酯原药毒性数据

1、氯氰菊酯 (高效氯氰菊酯)

英文通用名称: cypermethrin (beta-cypermethrin)

分子式: $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

相对分子质量: 416.3

物化性质:

氯氰菊酯: 工业品为黄色至淡棕色粘稠液体或半固体, 难溶于水 (20℃为 0.1mg/L), 能溶于大多数有机溶剂如氯仿、丙酮、环己烷、苯、二甲苯>450g/L, 乙醇 337g/L, 己烷 103g/L。在弱酸和中性条件下稳定, 在强碱条件下水解, 水解半衰期为 1d。有较高的热稳定性, 当温度超过 220℃时发生缓慢的重量损失; 在常温下储存, 可稳定两年以上。

高效氯氟菊酯：原药含 95%≥有关立体异构体，白色结晶，结晶体密度 1.1g/cm³，溶解性(20℃) 水 0.01mg/L、己烷 9g/L、二甲苯 370g/L。对空气和日光稳定，隔绝空气加热至 200℃稳定，在中性和弱酸性介质中稳定，碱性介质中发生差向异构化，部分转化为低效体，强碱强酸介质中水解。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

虹鳟 LC₅₀：2.8ppb(96h)

白鲢 LC₅₀：0.5-0.6ppb(96h)

褐鳟 LC₅₀：2-2.8ppb(96h)

2、氯氟菊酯

英文通用名称：lambda-cyhalothrin

分子式：C₂₃H₁₉ClF₃NO₃

相对分子质量：449.9

物化性质：

白色或类白色粉状固体，无特殊气味。溶解度纯水 5×10⁻³mg/L(pH6.5)，可溶于大多数普通溶剂中，稳定性在 15~25℃条件下，至少可稳定贮放 6 个月，在酸性介质中稳定，在碱性中易分解。在水中水解半衰期约为 7d，在土壤中半衰期约 4~12 周。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

虹鳟 LC₅₀：3ppb(48h)

鲤鱼 LC₅₀：≤500ppb(48h)

3、丙烯菊酯

英文通用名称：rich-d-trans allethrin

分子式：C₁₉H₂₆O₃

相对分子质量：302.42

物化性质：

清亮淡黄色至琥珀色粘稠液体。工业品含量≥90%，不溶于水，溶于大多数有机溶剂，遇光遇碱易分解。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

鲤鱼 LC₅₀：1.5ppb(48h)

4、氰戊菊酯

英文通用名称: fenvalerate

分子式: $C_{25}H_{22}ClNO_3$

相对分子质量: 419.91

物化性质:

纯品为淡黄色透明油状液体,工业品为黄色或棕色油状液体,并有轻淡气味,水中溶解度小于 $20\mu\text{g/L}$, 己烷中为 77g/L ,但在二甲苯、丙酮、氯仿、乙醇、甲醇中均大于 450g/L (20°C),在酸性介质中稳定,碱性介质中不稳定,对热较稳定, 150°C 以上逐渐分解,对光稳定。氰戊菊酯由四个光学异构体组成。

污染类型:

水污染物。

毒性数据和环境数据:

鳟鱼 LC_{50} : 3.6–6.2ppb (96h)

鲤鱼: LC_{50} : 6.77ppb (48h)

兰鳃鱼: LC_{50} : 0.42ppb (96h)

5、甲氰菊酯

英文通用名称: fenpropathrin

分子式: $C_{22}H_{22}O_3N$

相对分子质量: 349.4

物化性质:

纯品为白色晶体,在丙酮、环己酮、醋酸乙酯、甲基异丁酮、乙腈、二甲苯氯仿、二甲基甲酰胺等溶剂中,溶解度 $>500\text{g/L}$ (20°C),在正己烷中溶解度为 97g/L (20°C),在甲醇中溶解度为 173g/L (20°C),水中溶解 $14.1 \pm 1.8\mu\text{g/L}$ (25°C)。纯品在室温下稳定,在醇中不稳定,在烃类溶剂中稳定,在中性和微酸性水中稳定,在碱性 ($\text{pH}>7$) 水中不稳定。

污染类型:

水污染物。

毒性数据和环境数据:

虹鳟 LC_{50} : 2.3ppb (96h)

6、溴氰菊酯

英文通用名称: Decamethrin K-othrin Decis Deltamethrin

分子式: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

相对分子质量: 505.24

物化性质:

纯品为白色斜方形针状晶体,原药为无气味白色粉末,其有效成份含量为 98%,熔点

98-101℃，常温下几乎不溶于水，在 20℃水中溶解度小于 0.002mg/L，溶于丙酮及二甲苯等大多数芳香族，在碱性介质中不稳定。溴氰菊酯性质稳定，在阳光下消失缓慢，有较长的残留期。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

鲤鱼 LC₅₀: 1ppb (24h)

鲤鱼 LC₅₀: 0.54ppb (48h)

鲤鱼 LC₅₀: 0.36ppb (72h)

鲤鱼 LC₅₀: 0.32ppb (96h)

7、胺菊酯

英文通用名称：Tetramethrin

分子式：C₁₉H₂₅NO₄

相对分子质量：331.42

物化性质：

白至淡黄色结晶固体，溶于苯、二甲苯、甲醇、氯仿、丙酮等有机溶剂；水溶解度 4.6mg/L。对热稳定，对强酸和碱敏感，乙醇溶液中不稳定；和铜等重金属接触，可能分解变质。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

鲤鱼 LC₅₀: 180ppb (48h)

8、联苯菊酯

英文通用名称：bifenthrin

分子式：C₂₃H₂₂ClF₃O₂

相对分子质量：422.68

物化性质：

纯品为白色固体，在水中溶解度为 0.1mg/l，溶于丙酮、氯仿、二氯甲烷、乙醚、甲苯、庚烷。微溶于戊烷，甲醇，原药在 25℃稳定 1 年以上，在常温下贮存，稳定性大于 1 年。

污染类型：

水污染物。

毒性数据和环境数据：

虹鳟 LC₅₀: 0.15ppb (96h)

兰鳃鱼 LC₅₀: 0.35ppb (96h)

附录 B 菊酯分析方法

B1 丙烯菊酯、胺菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯分析方法

1 方法提要

水样用正己烷萃取后，使用壁涂HP-5的毛细管柱和电子捕获检测器（ECD），对水样中的丙烯菊酯、胺菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯进行气相色谱分离和测定。

方法适用范围：

本方法适用于工业废水和地面水中胺菊酯与联苯菊酯的测定。本方法最小检出量分别为丙烯菊酯 2.7×10^{-13} g，胺菊酯 3.5×10^{-12} g，甲氰菊酯 2.6×10^{-13} g，功夫菊酯 3.3×10^{-13} g，氯氰菊酯 1.1×10^{-12} g，氰戊菊酯 1.0×10^{-12} g，溴氰菊酯 1.3×10^{-12} g。最小检出浓度分别为丙烯菊酯0.05ug/L，胺菊酯0.70ug/L，甲氰菊酯0.05ug/L，功夫菊酯0.07ug/L，氯氰菊酯0.20ug/L，氰戊菊酯0.20ug/L，溴氰菊酯0.25ug/L。

2 仪器

2.1 气相色谱仪：具有电子捕获检测器（ECD）和色谱数据处理机；

2.2 色谱柱：HP-5石英毛细管色谱柱（30m×0.25mm×0.25 μm）；

2.3 旋转蒸发器。

3 试剂

3.1 正己烷：分析纯并经过一次蒸馏；

3.2 丙酮：分析纯并经过一次蒸馏；

3.3 二次蒸馏水；

3.4 胺菊酯标准品：已知纯度。

丙烯菊酯标准品：已知纯度。

甲氰菊酯标准品：已知纯度。

功夫菊酯标准品：已知纯度。

氯氰菊酯标准品：已知纯度。

氰戊菊酯标准品：已知纯度。

溴氰菊酯标准品：已知纯度。

4 气相色谱操作条件

4.1 温度：柱温： 200°C （1min） $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260°C （40min）；

4.2 气化温度： 360°C ，检测器温度： 300°C ；

4.3 气体流速（mL/min）：氮气约1.5；

4.4 分流比：不分流；

4.5 进样体积：1 μL；

4.6 保留时间：丙烯菊酯4.0min，胺菊酯6.3，6.4min，甲氰菊酯6.9min，功夫菊酯7.4，7.7min，氯氰菊酯10.9，11.1，11.5min，氰戊菊酯13.7，14.4min，溴氰菊酯15.7，16.6min。

上述气相色谱操作条件，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的调整，以期获得最佳效果。典型的丙烯菊酯、胺菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯的气相色谱图见图1。

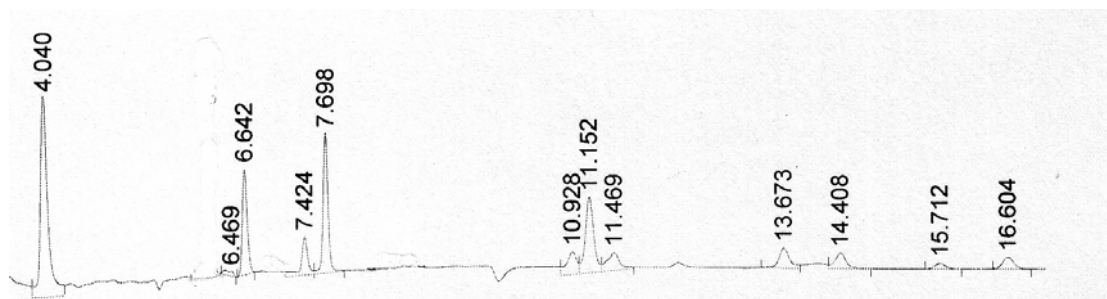


图1 丙烯菊酯、胺菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯气相色谱图

5 测定步骤

5.1 标样溶液的制备

准确称取适量的菊酯标品，用丙酮溶解配成浓度约1000mg/L的标准贮备液，然后根据需要稀释成适当浓度的标准工作液。

5.2 水样溶液的制备

准确量取50ml菊酯水样，用2×20mL正己烷萃取，在旋转蒸发仪（40℃）中蒸出大部分的溶剂后用正己烷定容至10mL，随后进行GC-ECD测定。

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，直至相邻两针菊酯峰面积相对变化小于10%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。

5.3 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菊酯的峰面积分别进行平均。试样中菊酯的浓度R（ug/L）按下式计算：

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times H_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{H_{\text{标}} \times W}$$

式中：R—水样中菊酯的浓度，ug/L；

$C_{\text{标}}$ —标准溶液的浓度，ug/L；

$V_{\text{终}}$ —有机相溶液的定容体积，mL；

$H_{\text{标}}$ —标准溶液的峰高或峰面积；

$H_{\text{样}}$ —有机相溶液的峰高或峰面积；

W —水样体积，mL。

5.4 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于10%，取其算术平均值作为测定结果。

方法的精密度和准确度：

对添加七种菊酯浓度为 5.0~21ug/L 的水样进行重复测定，测得七种菊酯的回收率范围为 86.27~106.54%。精密度试验为每个添加浓度重复 7 次测定，测得方法的相对标准偏差为 1.14~8.86%。

B2 胺菊酯与联苯菊酯分析方法

1 方法提要

水样用正己烷萃取后，使用壁涂HP-5的毛细管柱和电子捕获检测器（ECD），对水样中的胺菊酯与联苯菊酯进行气相色谱分离和测定。

方法适用范围：

本方法适用于工业废水和地面水中胺菊酯与联苯菊酯的测定。方法的最小检出量分别为胺菊酯 2.3×10^{-12} g，联苯菊酯 2.0×10^{-13} g，最低检测浓度分别为胺菊酯0.5ug/L，联苯菊酯0.04ug/L。

2 仪器

2.1 气相色谱仪：具有电子捕获检测器（ECD）和色谱数据处理机；

2.2 色谱柱：HP-5石英毛细管色谱柱（30m×0.25mm×0.25 μm）；

2.3 旋转蒸发仪。

3 试剂

3.1 正己烷：分析纯并经过一次蒸馏；

3.2 丙酮：分析纯并经过一次蒸馏；

3.3 二次蒸馏水；

3.4 胺菊酯标准品：已知纯度。

联苯菊酯标准品：已知纯度。

4 气相色谱操作条件

4.1 温度：柱温：180℃（0min） $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230℃（2min），

4.2 气化温度：300℃，检测器温度：300℃；

4.3 气体流速（mL/min）：氮气约1.5；

4.4 分流比：不分流；

4.5 进样体积：1 μL；

4.6 保留时间：胺菊酯11.6，11.9min，联苯菊酯12.3min。

上述气相色谱操作条件，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的调整，以期获得最佳效果。典型的胺菊酯与联苯菊酯的气相色谱图见图1。

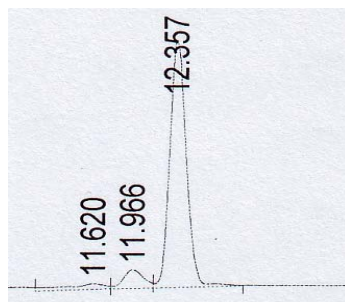


图 1 胺菊酯与联苯菊酯气相色谱图

5 测定步骤

5.1 标样溶液的制备

准确称取适量的胺菊酯与联苯菊酯标品，用丙酮溶解配成浓度约1000mg/L的标准贮备液，然后根据需要稀释成适当浓度的标准工作液。

5.2 水样溶液的制备

准确量取50mL胺菊酯与联苯菊酯水样，用2×20mL正己烷萃取，在旋转蒸发仪（40℃）中蒸出大部分的溶剂后用正己烷定容至10mL，随后进行GC-ECD测定。

5.3 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，直至相邻两针胺菊酯与联苯菊酯峰的面积相对变化小于10%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。

5.4 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胺菊酯与联苯菊酯的峰面积分别进行平均。试样中胺菊酯与联苯菊酯的浓度R（ug/L）按下式计算：

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times H_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{H_{\text{标}} \times W}$$

式中：R—水样中胺菊酯与联苯菊酯的浓度，ug/L；

$C_{\text{标}}$ —标准溶液的浓度，ug/L；

$V_{\text{终}}$ —有机相溶液的定容体积，mL；

$H_{\text{标}}$ —标准溶液的峰高或峰面积；

$H_{\text{样}}$ —有机相溶液的峰高或峰面积；

W—水样体积，mL。

5.5 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于10%，取其算术平均值作为测定结果。

方法的精密度和准确度：

对添加两种菊酯浓度为 5.0~18ug/L 的水样进行重复测定，测得胺菊酯的回收率范围为

106.96–108.77%，联苯菊酯的回收率范围为 78.69–86.02%。精密度试验为每个添加浓度重复 7 次测定，对胺菊酯来说，测得方法的相对标准偏差为 2.00–6.15%；对联苯菊酯来说，测得方法的相对标准偏差为 2.86–5.39。