

附件三：

《有机磷类农药工业水污染物排放标准》

编制说明

（二次征求意见稿）

《有机磷类农药工业水污染物排放标准》编制组

二〇〇八年十一月

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	行业概况	2
2.1	我国概况.....	2
2.2	世界概况.....	5
3	标准制订的必要性	5
3.1	国家及环保主管部门的相关环保要求.....	5
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求.....	6
3.3	行业发展带来的主要环境问题.....	6
3.4	行业污染防治技术的进步.....	7
3.5	现行标准存在的主要问题.....	7
4	行业产排污情况及污染控制技术分析	8
4.1	行业主要生产工艺和产污分析.....	8
4.2	行业排污现状.....	11
4.3	污染防治技术分析.....	12
5	有毒有害污染物环境影响分析	13
6	标准主要技术内容	13
6.1	标准适用范围.....	13
6.2	标准结构框架.....	14
6.3	术语和定义.....	14
6.4	污染物项目的选择.....	14
6.5	各污染物排放限值的确定及制定依据.....	14
6.6	废水排放量控制指标的确定及制定依据.....	18
6.7	污染物监测要求.....	18
6.8	与国内相关标准的对比.....	18
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究	19
7.1	主要国家、地区及国际组织相关标准.....	19
7.2	与国外同类标准的对比.....	19
8	实施本标准的环境、经济效益分析	25
8.1	环境效益分析.....	25
8.2	经济效益分析.....	25
9	对标准实施的建议	25
10	附件：国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表	26

《有机磷类农药工业水污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2001年，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标准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。其中有机磷类农药工业水污染物排放标准制订工作由中国化工环保协会承担。

1.2 工作过程

中国化工环保协会于2003年11月成立了有机类农药工业水污染物排放标准编制组。该编制组由协会秘书长负责，并与中国农药工业协会合作，组织浙江新安、南通江山、湖北沙隆达、南京红太阳、山东大成、江苏宝灵、江苏长青、江苏扬农等几十家企业组成标准编制协作单位。

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，走访了有机磷类农药产品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年初完成了有机磷类农药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。

2005年4月22日编制组完成标准征求意见稿，向发展改革委、农业部、各省（自治区、直辖市）环境保护局（厅）及全国大型骨干有机磷类农药生产企业广泛征求意见，意见汇总附后。根据征求意见情况编制组又对标准进行了修改完善。

2006年编制组又开展了有机磷类农药水污染物治理技术复核工作，以及特征污染物分析方法的研究工作。为了使废水中特征污染物得到有效治理，编制组查阅了国内外大量的相关资料，提出了各种特征污染物的处理方案，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排放限值的确定提供了技术支持。

2006年底，编制组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，筛选出了特征污染物。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，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。

2 行业概况

2.1 我国概况

农药工业是国民经济的重要组成部分，截止 2007 年底，我国获得农药生产许可证或农药生产批准证书农药生产企业共有 1765 家，其中原药生产企业 428 家、剂型加工企业 1316 家、分装企业 21 家，可生产原药品种 348 个，常年生产 270 余个品种，这些原药生产企业分布在除新疆、海南和西藏之外的 28 个省（市、自治区），其中江苏、浙江和山东是我国农药生产大省。

据国家统计局统计，2007 年我国农药产量达到 173.1 万吨，其中杀虫剂 60.0 万吨，占总产量的 34.7%；杀菌剂 13.7 万吨，占总产量的 7.9%；除草剂 56.2 万吨，占总产量的 32.5%。

“十五”期间，我国实施了高毒有机磷农药的替代和转产专项，农药产品结构极大改善。农药产量中，杀虫剂所占比重逐年下降，杀菌剂和除草剂所占比重有所提高，杀虫剂、杀菌剂、除草剂从 2000 年的 61.5%、16.3%和 17.1%调整到 2006 的 34.7%、7.9%和 32.5%。有机磷类农药是农药中最重要的一类，其生产工艺简单、产品品种多样、药效好残留低。从 2007 年开始，我国停止使用五种高毒有机磷杀虫剂，但其替代产品毒死蜱等有机磷农药的生产受到重视。近两年由于有机磷除草剂草甘膦的迅猛发展，产量不断攀升。2007 年我国出口除草剂 26 万吨，其中主要是草甘膦，估计折 100%有效成分约 20 万吨，国内消耗约 5 万吨，因此 2007 年草甘膦全国总产量约 25 万吨。2007 年我国杀虫剂产量为 60.6 万吨，包括草甘膦在内，有机磷农药产量约 40 万吨，为我国农药总产量的 50%左右。甲拌磷、特丁硫磷、甲胺磷、氧乐果、丙溴磷、乐果、水胺硫磷、杀螟硫磷、辛硫磷、异稻瘟净、马拉硫磷、乙酰甲胺磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、三唑磷、敌百虫、敌敌畏、草甘膦等有机磷农药产品年产量约占我国有机磷类农药总产量的 90%以上。

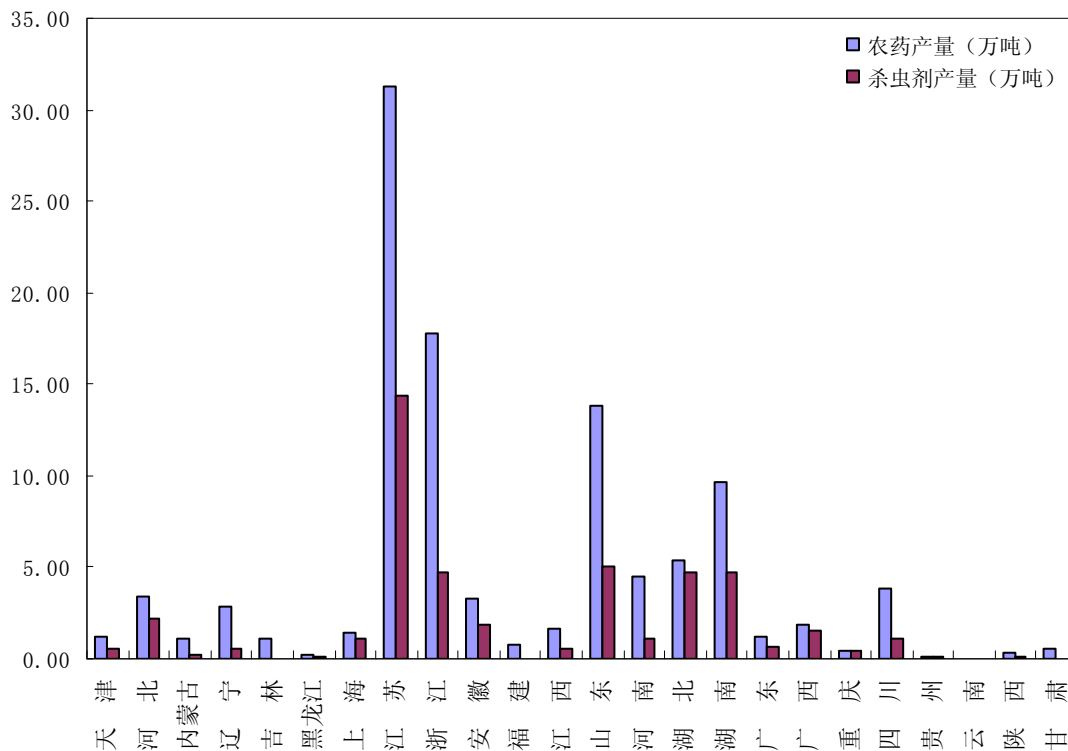


图 1 我国各省农药产量分布

五十年代后期，我国开始进行有机磷农药的生产工艺研究，到七十年代末，工业生产的主要品种有对硫磷（1605）、甲基对硫磷、内吸磷（1059）、甲基内吸磷、乐果、马拉硫磷、敌百虫、敌敌畏、甲拌磷、磷胺等。由于内吸磷、甲基内吸磷、磷胺对哺乳动物毒性太大，八十年代已停止生产和使用。1983 年起，我国全面停止使用六六六、敌敌涕及氯丹、七氯等有机氯农药，有机磷农药成为我国农用杀虫剂的主导产品。进入九十年代，一批新品种取代了原有品种，占据了杀虫剂的主要市场。例如九十年代初甲胺磷问世，由于它药效好，生产成本低廉，迅速取代了原有品种，成为有机磷农药最大的品种，年产量接近 8 万吨；九十年代中期氧化乐果一度曾达到年产 3 万吨以上；而马拉硫磷年产量自 1 万多吨下降到 800 吨左右，乐果由 3 万吨下降到不足万吨，对硫磷产量下降一半有余，甲基对硫磷的产量停止增加。

到 2007 年，对硫磷、甲基对硫磷和久效磷已全面停产，甲胺磷基本停产，只有少量用于生产乙酰甲胺磷。乙酰甲胺磷是由甲胺磷与乙酸酐反应得到的，是一种低毒、药效比较好的杀虫剂。只是由于反应收率有待提高，工艺废水量比较大，目前生产能力受到限制。

草甘膦是一种低毒的广谱除草剂，在我国九十年代开始迅速发展，至今已形成的生产能力达到 30 万吨以上。其中新安江化工集团公司的生产能力最大，达到 6 万吨。各企业基本上是由甘胺酸与亚磷酸二甲酯缩合制得草甘膦。近两年来，为适应国际市场需要，许多企业进行双甘膦法草甘膦的合成方法研究（先合成双甘膦，再氧化制得草甘膦），目前最大的生产装置规模为 5000 吨/年，今明两年双甘膦将形成 20 万吨以上的生产能力。

西方国家六十年代起大力发展氨基甲酸酯类杀虫剂，主要原料是卤代芳香烃和一甲胺、光气，当时我国由于受到原料和装置的限制，不能像有机磷农药一样发展；八十年代西方国家除虫菊酯类农药发展迅速，在我国由于价格无法与有机磷农药竞争，加上农村用药水平比

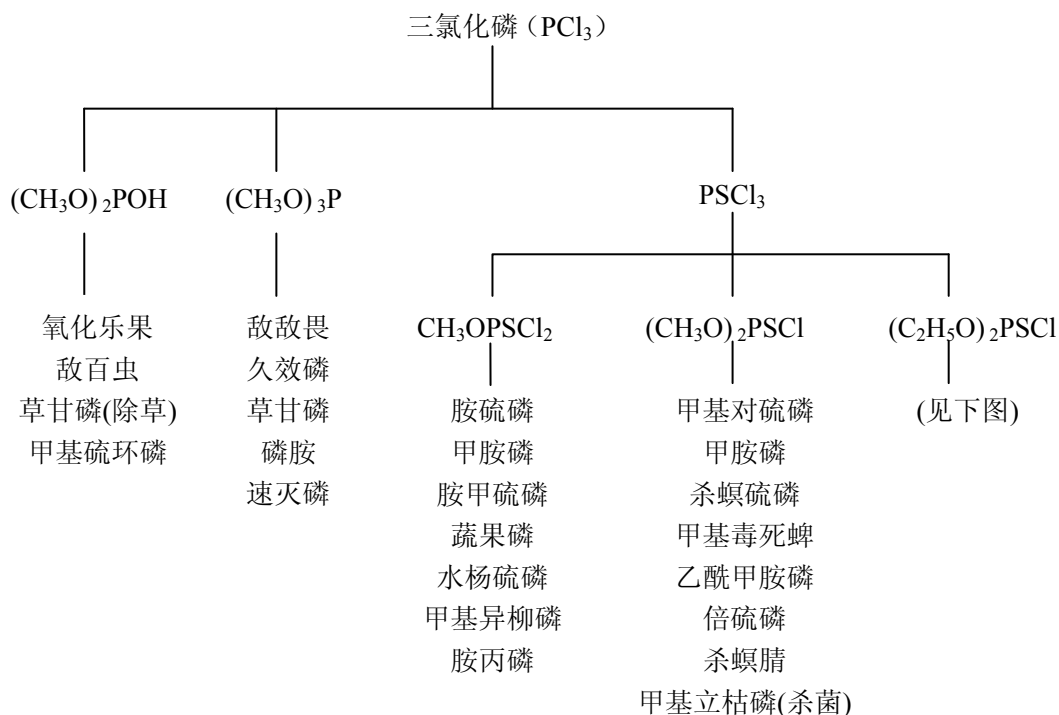
较低，在田间极易产生抗药性，主要用在室内与温室；近十年来发展较快的杂环类杀虫剂，因废水处理尚存在问题，对它的发展存在一定影响，因此有机磷农药在可预见的时间内，仍然是我国农田杀虫剂的主要品类。

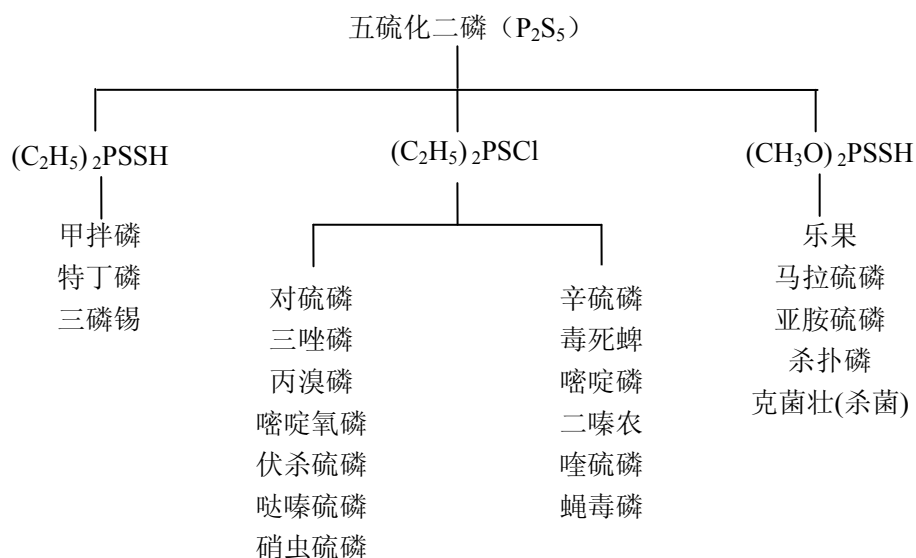
我国的有机磷农药生产企业过百家，重点的大型企业中，除草甘磷以外，大多数的有机磷农药总产量不到万吨，单一品种的产量大多不超过 5 千吨，不能形成大规模生产。

近三十年来，我国的相关科研院所和生产企业经过不懈的努力，有机磷农药的生产技术水平有了很大的提高。一些有机磷中间体和农药的收率达到发达国家的水平，大型企业的许多产品质量已经达到了发达国家的水平，出口到欧洲、美国和日本。二十年来我国有机磷中间体生产中总磷的排放量下降了 1/3~1/2。目前，国外普遍采用计算机程序控制，自动化、连续化程度高，设备先进，产品的质量和收率相对比较高，我国只有个别企业的个别产品品种实现了连续生产和自动化控制，行业的整体装备水平与发达国家相比差距较大。

我国有机磷农药的种类与分类：

有机磷农药是一个大家族，曾经生产过和正在生产的农药品种约有四十种左右，它们分别由少数几种有机磷中间体为原料合成得到。由不同中间体生产的主要农药品种如下：





以上品种有的已大规模生产，有的经过生产技术研究开发并登记，由于种种原因没有形成规模生产。

为有效地控制农药生产对环境的污染和生态危害，“十五”期间农药行业的两大任务：一是继续对产品结构进行调整，降低杀虫剂的生产比例，发展方向是：高效、安全，经济和使用方便。二是对行业结构进行调整，加速淘汰“小农药”，按区域组建集约化企业集团，加强环保执法力度，把控制污染达标排放作为结构调整的重要手段与内容。

2.2 世界概况

发达国家在五十年代到七十年代中期，有机磷农药曾经与氨基甲酸酯类农药一道兴盛一时，有机磷农药专利品种多达 200 多种。随着农药生产企业的兼并，以及大量高附加值农药的问世，有机磷农药的生产品种与产量迅速下降，大多数品种转而向发展中国家外购。环境管理部门对有机磷农药的污染管理也越来越严格。例如十多年前美国使用毒死蜱代替有机氯农药杀灭白蚁，去年开始禁止在居室使用。但是对个别性质优异的剧毒品种，例如特丁威（作拌种剂），在严格控制下，仍然允许生产和使用。

八十年代以后，发达国家合成农药的企业通过产业重组，集中在七大化工公司，多为少品种大吨位生产，在世界上的销售份额由 80% 增加到 90% 以上。发达国家的“农药厂”大多数是购入原药，进行制剂混配加工，这与我国的农药企业主要进行农药合成的情况不同。

3 标准制订的必要性

3.1 国家及环保主管部门的相关环保要求

2007 年 3 月 1 日，原国家环保总局发布《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》公告。规定了国家污染物排放标准体系的设置原则、排放标准内容的设定要求及各类排放标准之间的关系等内容。

2007 年 5 月 21 日，原国家环保总局发布《关于加强农村环境保护工作的意见》。鼓励使用生物农药或高效、低毒、低残留农药，推广作物病虫害综合防治和生物防治。

2007年12月，农业部等部门连续出台了《农药标签和说明书管理办法》、《关于修订〈农药管理条例实施办法〉的决定》、《农药登记资料规定》、农药名称登记核准和管理规定等6项农药管理规章和规范性文件。

2008年1月9日，国家发改委、农业部、国家工商总局等6部委联合发布公告，规定自公告发布之日起，废止甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺的农药产品登记证、生产许可证和生产批准证书，禁止5种高毒农药在国内的生产、流通，禁止5种高毒农药在国内以单独或与其他物质混合等形式的使用。

2008年1月23日，原国家环保总局、农业部、海关总署发布2008年第7号公告，规定自2008年2月1日起，将甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺这5种高毒有机磷农药列入《中国严格限制进出口有毒化学品目录》(第二批)，按照《化学品首次进口及有毒化学品进出口环境管理规定》的要求管理，不再实行《进出口农药登记证明》管理。

我国现有2000多家农药生产企业，其中国家发改委已发证的农药生产企业就达1800多家，每年可生产330多种农药。近几年来，我国农药生产能力增长迅速，据国家统计局统计，2007年我国共完成农药总产量173.1万吨(按有效成分计)，比2006年增长24.3%，是1986年的17倍。目前我国农药产量已居世界第一位。由于扩张迅速、品种落后等原因，我国农药生产和使用带来的卫生、环境问题日益突出。不久前，日本发生的几起进口自中国的食品受高毒农药污染事件就是其中突出的事例。农药产品不仅存在生产中产生的“三废”污染问题，还存在落后品种使用后的高毒、高残留污染问题。这直接威胁到我国农药行业的健康发展与人民的生命健康。因此制定农药行业工业污染物排放标准已经成为农药行业实现可持续发展的迫切要求。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

我国农药生产企业过多，厂点分散，大宗产品不能形成大规模生产。原药企业平均生产能力很低，同一个产品有几家、甚至是十几家企业生产。平均每家农药生产企业销售收入和利润很少，不可能在工艺技术开发、产品质量保证、环境保护等方面投入很多，不能形成良性发展的环境，影响了行业整体竞争力的提高。

农药生产涉及化学品多、生产过程长、“三废”成分复杂、“三废”治理难度大，而目前农药行业环保方面的法律法规基本参照化工和国家环保大法，对于农药行业特定的“三废”排放标准和治理措施等没有相关的要求和规定。

因此，必须制定农药行业的污染物排放标准，调整农药行业的产业结构，加大农药行业“三废”的治理力度，促进我国农药行业的可持续发展。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

有机磷农药生产过程中，产生的废水量是比较大的，全行业处理后的废水排放量在2000万吨以上。即使生化处理去除率达到85%，COD总的排放量也是比较高的。

有机磷农药废水中总磷含量高，生产过程产生的工艺废水中，总磷高达3000mg/L以上(以P计)，其中大部分是磷酸酯类化合物。生化处理过程大部分降解为磷酸盐。没有降解的有机磷化合物进入自然水域中，也会降解为磷酸盐。目前除少数企业有除磷装置以外，绝大多数企业没有除磷装置。因此对大多数企业来说，建设除磷装置是当务之急。

有机磷农药生产过程排出的盐量很大，全行业排盐量在 30 万吨以上。具有典型代表的草甘膦，近年来产量迅速增加，每生产一吨排放的氯化钠接近一吨，目前大部分氯化钠进入废水中排放。一些品种废水即使蒸发结晶产出污盐，也基本是堆放，没有处置和利用。

一部分有机磷农药废水难生物降解，目前各企业基本是将其与其它废水混合稀释后，进入生化处理装置，实质上是稀释排放。限制其废水排放量，促使其进行焚烧或采用其它方法处理，可以大幅度降低全行业的废水排放量。

3.4 行业污染防治技术的进步

自 1968 年原化工原料公司在杭州农药厂组织有 28 个单位参加的“有机磷农药废水处理研究会战”起，国家投入了大量的科研力量，研究有机磷农药生产废水的处理方法和生产工艺技术改进，至“九五”期间国家攻关课题安排的甲胺磷清洁生产示范线工程，从生产工艺到废水处理进行优化，这些研究带动了有机磷农药全行业的技术进步。每吨产品排放的总磷量平均下降 1/3~1/4；先进企业反应过程中使用的溶剂甲苯、二甲苯消耗量下降 2/3。

国有大型有机磷农药生产企业自 1987 年起，到九十年代中期，普遍建成了生化处理装置和必要的预处理设施，在实践中不断改进、提高处理技术，COD 去除率一般达到 80~85% 之间，焚烧技术、湿式氧化处理技术、液膜萃取处理含酚废水技术等都已在不同品种废水上应用。因此在农药、染料和医药三大行业中，大的有机磷农药生产企业的废水治理水平是相对比较好的。

3.5 现行标准存在的主要问题

(1) 本行业目前执行 GB8978《污水综合排放标准》。

(2) 现行标准中，对目前生产吨位比较大的有机磷农药品种，多数缺少控制指标。

进入九十年代，有机磷农药的品种和产量有了很大的变化，在 GB8978 综合排放标准中，规定的对硫磷、甲基对硫磷已经禁止生产和使用，马拉硫磷年产量只有数百吨，而九十年代开始，甲胺磷（目前在我国禁止生产和使用甲胺磷，但以它为原料生产的乙酰甲胺磷是一种低毒杀虫剂，为各国广泛使用）、氧化乐果、辛硫磷、丙溴磷、三唑磷、毒死蜱、异稻瘟净等有了长足发展，已经成为国内有机磷农药的主要品种，GB8978《污水综合排放标准》缺少这些新农药的排放限值，需要补充。

(3) 现行标准中的 COD 和磷酸盐的控制指标过严

我国有机磷农药工业普遍存在废水排放量较大、COD 较高的问题。三十多年来，经过科研院所和企业的不懈努力，大型骨干企业都建设了废水生化处理装置，而且运转都比较稳定，但处理后排水中 COD 普遍难以达到 GB 8978《污水综合排放标准》要求，磷酸盐的排放浓度超过 GB 8978 的排放限值数十倍。

研究表明，多数农药废水在稀释至 COD 浓度 1000mg/L 左右送入生化处理装置时，处理后 COD 浓度在 150~200mg/L 之间，有的企业曾试验降低生化处理装置的进水浓度，以求处理后 COD 达到 100mg/L 以下排放，但发现停留时间的降低导致 COD 去除率下降 3~5%。“九五”攻关课题试验结果表明，有机磷农药废水生化处理时的进水浓度在 3000mg/L 以内，温度、停留时间相同时，COD 的去除率基本一样，说明降低进水浓度并不能增加 COD 的去除量，反而会浪费宝贵的清水。另外磷酸盐的沉淀去除率随废水浓度增加而提高。因此

建设除磷酸盐装置，提高生化处理装置进水 COD 浓度，适当放宽 COD 的排放限值，将会降低总磷的排放量，利大于弊。

有机磷农药废水中含有高浓度的磷酸酯或硫代磷酸酯类化合物，在生化处理过程，有机磷化合物降解为磷酸盐，生化处理后总磷和磷酸盐的含量高达数十至一百以上毫克/升。需要通过沉淀磷酸盐的方法减少排水中的总磷含量。但是大型有机磷农药生产企业的废水处理装置都建于 1985~1995 年间，根据当时国家综合排放标准，都没有建设除磷装置，也没有对除磷的技术进行深入研究。直到“九五”期间，才将这一问题纳入国家攻关课题。“九五”期间，甲胺磷清洁生产示范线工程中包括除磷装置研究，由原化工部北京化工研究院环保所负责，2000 年清华同方公司也进行了废水中除磷的工业化研究。在工业装置上沉沉磷酸盐后，排水中磷酸盐的浓度远高于 GB8978 规定的限值。根据上述研究结果，目前废水中的高含量磷酸盐的处理方法从技术上无法达到 GB8978 中的排放限值。由于 GB8978 的排放限值过严，反而影响了企业建设处理磷酸盐装置的积极性。

(4) 综上所述，现行环保标准中污染物的排放限值不能满足当前环保工作的要求，需要进行修订。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 行业主要生产工艺和产污分析

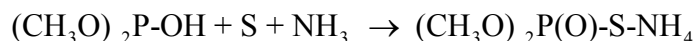
4.1.1 有机磷中间体主要生产工艺

有机磷类农药中间体的起始原料是黄磷、氯气和硫磺，黄磷和氯气合成三氯化磷、三氯化磷和硫磺合成三氯硫磷、黄磷和硫磺合成五硫化二磷。三氯化磷、三氯硫磷和五硫化二磷三种化合物构成有机磷类农药的主要原料。其中三氯化磷和三氯硫磷大多由农药企业自行生产，五硫化二磷则外购。用三氯化磷等三种原料生产的重要有机磷（农药）中间体有以下几种：

①三氯化磷和甲醇生产亚磷酸二甲酯、亚磷酸三甲酯；

②三氯化磷和乙醇生产亚磷酸二乙酯、亚磷酸乙酯；

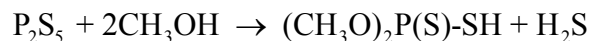
③亚磷酸二甲酯和硫磺、氨气生产二甲基硫（赶）磷酸



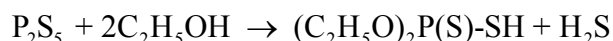
④三氯硫磷和甲醇生产二甲基硫代磷酰氯（甲基氯化物）、甲基硫代磷酰二氯（二氯）；



⑤五硫化二磷和甲醇生产二硫代磷酸二甲酯（甲基氯化物）；



⑥五硫化二磷和乙醇生产二硫代磷酸二乙酯（乙基氯化物）



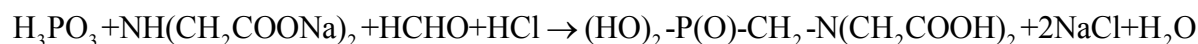
⑦二乙基二硫代磷酸（乙基氯化物）与氯气生产二乙基硫代磷酰氯（乙基氯化物）



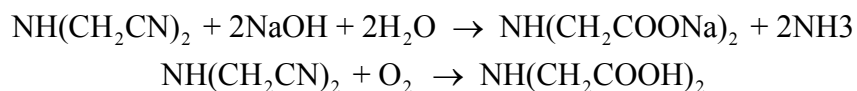
⑧一个例外

为适应国际市场需要，今年开始，双甘膦法生产草甘膦和产量将会急剧上升。中间体双

甘磷的生产能力将达到十余万吨。它是由亚磷酸、亚氨基二乙酸钠和甲醛在盐酸介质下进行反应得到。



在建的双甘磷企业，其原料亚氨基二乙酸（或钠盐）均自行合成。亚氨基二乙酸钠有两条生产路线：亚氨基二乙腈水解法和二乙醇氨氧化法。大多数企业选用亚氨基二乙腈路线。个别企业采用二乙醇氨路线。



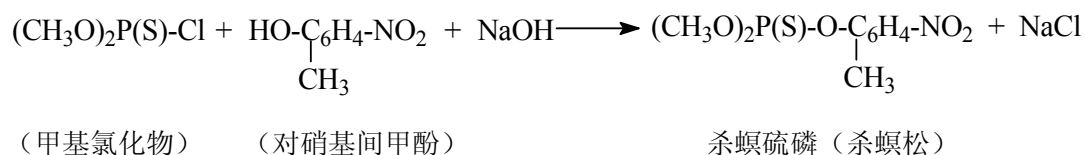
截止到 2008 年初，国内双甘磷的最大生产规模不足 5000 吨/年。入夏以来有多套 3~4 万吨/年的生产装置陆续投产。

4.1.2 有机磷农药主要生产工艺

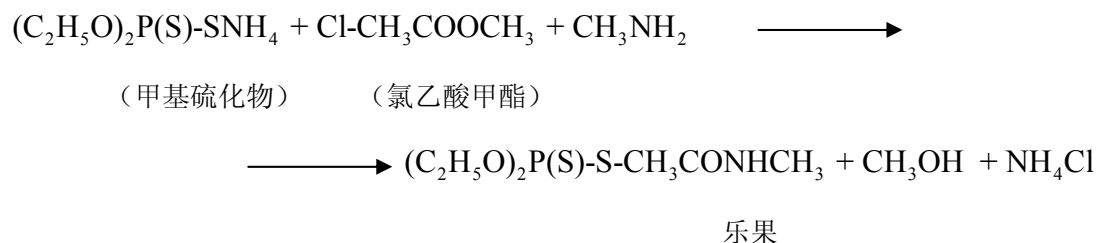
各种有机磷农药是由上述有机磷中间体和其他中间体进行缩合反应得到的。与有机磷中间体缩合的另一种中间体主要是含羟基或氨、氨基的苯系或杂环化合物，个别品种使用脞、酯类、乙硫醇、氯乙酸等化合物。这些化合物部分由农药企业自行合成，它们的生产原料主要是低级脂肪醇、甲醛、羧酸、卤代羧酸、酯、酚类等。

例如：

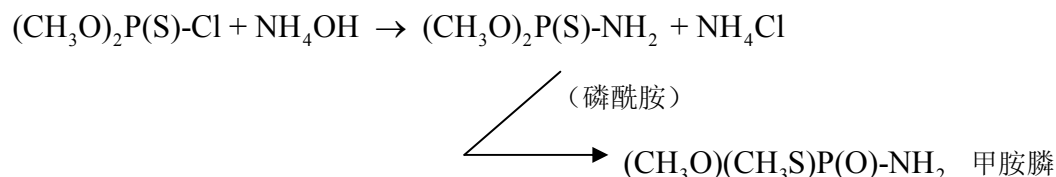
① 杀螟硫磷（杀螟松）生产



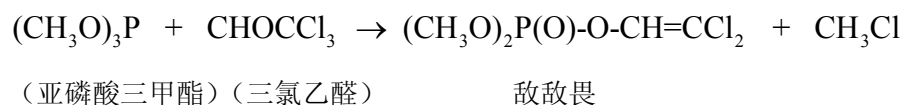
② 乐果生产



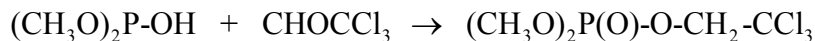
③ 甲胺磷生产



④ 敌敌畏生产

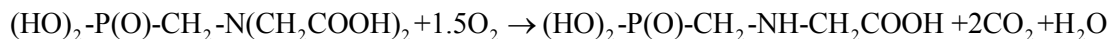


⑤ 敌百虫生产



(亚磷酸二甲酯) (三氯乙醛) 敌百虫

双甘膦法草甘膦的反应与其他有机磷农药不同，是由双甘膦氧化得到。氧化剂为氧气或过氧化氢。2007年氧气氧化法已在技术上突破。



(双甘膦)

(草甘膦)

目前各企业用双甘膦法生产草甘膦的规模不大，随着大型双甘膦生产装置投产，该法生产草甘膦的能力很快会大幅度提高。

4.1.3 有机磷中间体生产废水的产生情况

有机磷中间体的生产大多为间断法，其中：

①三氯化磷与甲、乙醇的合成亚磷酸二甲酯的反应废水量不大，主要是真空泵水和废气洗涤水，以及二甲酯蒸馏残液回收亚磷酸时排出的含甲醇的废水。废水中主要污染物是亚磷酸、醇和少量亚磷酸酯，易生物降解。降解产物是二氧化碳、水和磷酸盐

②三氯化磷与甲醇合成亚磷酸三甲酯的反应废水量比较大，主要污染物有亚磷酸、醇、亚磷酸酯和三乙胺。三乙胺较难生物降解，废水中三乙胺的相对含量决定生化处理时的 COD 去除率。

③三氯硫磷与甲醇的酯化反应废水量比较大，O，O-二甲基硫代磷酰氯（甲基氯化物）为 8~10 吨/吨产品，O-甲基硫代磷酰二氯（二氯）为 4~5 吨/吨产品，其中含有 10~15% 的氯化钠和 0.2~0.5% 的甲醇，以及 3000~3500mg/L 的一硫代磷酸酯（以 P 计）。可以生物降解，COD 去除率一般在 80% 上下，在一定条件下可以达到 87—90%，但是能耗较高。

④五硫化二磷与低级醇反应制备二甲（乙）基二硫代磷酸的废水量视原料五硫化二磷的纯度有所差异，自 1~2 吨到 10 吨不等，其中 COD 约 1 万 mg/L，总磷含量约 1000mg/L，主要是污染物是二硫代磷酸酯，还含有约 0.2% 的醇。多年的研究已知，该废水中由于硫元素在总 COD 中所占的比例太高，对微生物有较强的毒性，必须通过预处理的方法，除去大部分的含硫有机物，生化处理才能够顺利进行。预处理后废水中剩余的有机硫与总 COD 之比决定了废水生化处理时 COD 的去除率。

⑤二硫代磷酸酯和氯气反应制二乙基硫代磷酰氯（乙基氯化物），产生的废水量因各企业操作有异，在 3~6 吨/吨产品，COD 相对为 17 和 8.5 万 mg/L，主要污染物是高浓度的硫代硫酸钠，和一硫代、二硫代磷酸酯类化合物。因此这一废水难被生物降解。

⑥亚磷酸合成双甘膦是三年前开始进行生产试验的，各企业的生产水平差异比较大，不同企业的反应收率最高的达到 94%，低的只有 85% 上下。因此废水中 COD、总磷、含量因各企业的技术水平不同，有较大差异。目前各企业还在不断进行工艺改进中。生产过程产生的废水量在 3 吨/吨上下，属高含盐废水。含盐量高达 20% 左右。国内平均水平为，COD 20000mg/L 上下，总磷含量在 6500~7000mg/L 之间。最好的企业废水中 COD 约 10000mg/L，总磷含量在 3000mg/L 左右。废水中的污染物主要是亚磷酸、双甘膦、亚氨基二乙酸、甲醛和氯化钠。

4.1.4 有机磷农药合成废水的产生情况

合成有机磷农药的废水，生物降解性能除了和上述有机磷中间体有关外，还与另一缩合组分有关，情况比较复杂。

以中间体亚磷酸酯与甘胺酸、三氯乙醛合成农药草甘膦、敌百虫和敌敌畏时，废水量很少，易生物降解；但甘胺酸合成时需要用乌洛托品和三聚甲醛，它们影响草甘膦废水生化处理的效率。以敌百虫碱解法制敌敌畏时，由于反应是在甲苯—水双溶剂中进行的，敌百虫中的杂质大多数进入了水中，因而比亚磷酸三甲酯与三氯乙醛合成敌敌畏时的排污量大。每吨产品排放废水 5~7 吨，COD 在 4 万 mg/L 左右。

以中间体甲基氯化物(二甲基—硫代磷酸氯)缩合制农药时，一般每吨农药排放废水 2~3 吨，COD 约 3 万 mg/L，总磷 3500~4500mg/L，洗涤水 4~6 吨，COD 1.5~2 万 mg/L，总磷约 2000mg/L。乙基氯化物(二乙基—硫代磷酸氯)的纯度一般大于 98%，带入废水中的有机磷化合物低于甲基氯化物(甲基氯化物的纯度一般只有 93~94%)。因此废水中的总磷含量比甲基物缩合废水低。一般总磷含量在 3000mg/L 左右，或略低，两者废水的排放量基本一致。缩合废水的生物降解能力取决于另一中间体生物降解性能。例如对硝基酚(对硫磷和甲基对硫磷原料)属可生物降解物，在池容负荷小于 $120\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 时，去除率可以达到 98~99%，而中间体三氯吡啶醇、嘧啶醇、氯化苄等难生物降解，因此甲基对硫磷(与其他废水混合处理)、对硫磷、甲胺磷等农药废水采用生化处理可以得到良好的处理效果，而农药毒死蜱、嘧啶磷、异稻瘟净等农药的废水生化处理效果不好。

以中间体二硫代磷酸酯为原料生产的农药，废水的直接排放量一般在 3~4 吨/吨，COD 在 20~30 万 mg/L，生化处理效率与废水中二硫代磷酸酯在总 COD 中所占比例有关。如甲拌磷的原料是乙硫醇和甲醛，废水生化处理时 COD 去除率在 85%以上，马拉硫磷的原料是顺丁烯二酸二乙酯，其废水生化处理时 COD 去除率在 75%以上。乐果原料是先用氯乙酸甲酯和二甲基二硫代磷酸的铵盐水溶液进行缩合反应，再与一甲胺(水溶液)进行胺解反应，因而没有参与反应的二硫代磷酸酯大部分进入了废水中，废水生化处理时 COD 去除率在 55%上下，而且会使曝气池中微生物迅速减少；

有机磷农药和有机磷中间体对哺乳动物和鱼类的毒性差别很大，一般看来，对哺乳动物剧毒和高毒的大多数对鱼类的毒性比较低，而一部分对哺乳动物属中、低毒的农药对鱼类毒性强烈。

废水中农药及有机磷中间体的降解物对哺乳动物和鱼类基本属于低毒。

双甘膦氧化制草甘膦，用空气做氧化剂时，产生的废水量比较少，总磷含量比较高，以双甘膦和草甘膦为主。车间排出的废水量因各企业废水套用量不同而差异较大。最好的企业已成功将反应母液全循环套用。由于空气氧化法的技术难度比较大，各企业的生产水平有较大差异。一些企业还在使用过氧化氢为氧化剂，产生的废水量比较大。今后空气氧化路线将是企业主要选用的路线。双甘膦法草甘膦的合成废水处理有一定难度，诸多企业与科研院所合作，已经取得了一定效果，但还存在一些问题还在继续研究中。

4.2 行业排污现状

农药生产过程中产生的废水间断性排放，污染物种类繁多、组分复杂，水质水量变化范围大。农药原药生产中产生的废水 COD 浓度高达几千到几万毫克/升，污染负荷极高，而且

废水中含有大量的有毒有害物质，给废水的生化处理造成了很大的困难。据调查，多数原药吨产品 COD 产生量在 300~500 千克之间（包括中间体）。个别产品 COD 排放量高达一吨以上。

大的有机磷农药合成企业中，废水普遍经过生化处理后排放，COD 去除率大多数在 80~85%之间。各企业基本是将废水稀释调配到 COD1000mg/L 左右送入曝气池。生化处理后废水 COD 大多在 150~200mg/L 之间。总磷含量平均达到 80mg/L 或更高（其中约 70%以上是磷酸盐）。由于生化处理装置基本是在八十年代到九十年代初建成，除个别企业在 2000 年前后建设了沉淀除磷酸盐的装置外，其他企业都没有除磷装置。

由于多年来没有对有机磷农药本体进行监控，各农药生产企业的含农药的合成废水和制剂包装废水基本没有单独进行预处理，直接与其他废水混合进行生化处理。因此行业排放有机磷农药的实际情况并不是非常清楚的。

4.3 污染防治技术分析

有机磷中间体废水中，除二烷基二硫代磷酸酯和二烷基二硫代磷酸氯的废水外，其他的中间体废水中污染物主要是甲（乙）醇、亚磷酸甲（乙）酯或一硫代磷酸甲酯。易被生物降解，COD 去除率在 85~90%之间。生化处理过程稳定，有机磷平均 70%以上降解为磷酸盐。

二乙基二硫代磷酸氯的废水中主要污染物是二硫代磷酸酯类、硫代硫酸钠和氯化钠等，每吨产品产生废水 3~6 吨，吨产品 COD 产生量约 500 公斤，难生物降解，目前各生产企业基本属于稀释排放。采用湿式氧化法处理，使有机磷氧化为硫酸盐，同时有机磷水解为磷酸盐，然后沉淀除去磷酸盐，可以回收 95%以上的磷酸盐。2008 年江苏建成了国内第一套处理二乙基二硫代磷酸氯废水的湿式氧化装置，已经进行了工业试验，运转成功，COD 去除率在 80~90%之间。反应剩余的有机物主要是乙醇、乙酸，容易被生物降解。

二硫代磷酸酯类中的乐果，每吨产品产生胺解废水量 1.8 吨，COD300000mg/L，有机磷 15000mg/L，甲醇含量 10~12%，一甲胺 8~10%，直接稀释生化处理 COD 去除率 65%，有机磷去除率约 30%，属于比较难生物降解的废水。乐果废水进入曝气池后会使得活性污泥量迅速下降，需要不断添加活性污泥来维持曝气池的正常运转，原因是废水中有机硫对微生物的毒害作用。1973~1975 年北京市环保研究所与北京农药二厂、1988~1990 年中科院成都微生物所与重庆农药厂合作进行的石灰乳碱解预处理，可以将乐果废水中的二硫代磷酸酯类从水中吸附沉出，预处理后的废水生化处理可以达到 COD 去除率 85~90%。此法存在的问题是：吸附有二硫代磷酸酯的石灰渣尚没有工业上可行的处理方法，采用此法时，废水中的甲醇和一甲胺不宜回收，使得生化处理后废水中氨氮超标数倍。这种废水若要全面达标排放只能采取焚烧法处理或湿式氧化—生化法处理。湿式氧化—生化法的处理流程是：先在强碱性条件下回收一甲胺和甲醇，COD 去除率大约为 55%，然后进行湿式氧化，湿式氧化结束后沉淀回收磷酸盐（磷酸盐回收率接近 95%），最后进行生化处理。湿式氧化法是在 230~240 摄氏度，6.5~7.0MPa，停留时间 1 小时的条件下，用空气氧化，有机硫 84~85%氧化为硫酸盐，有机磷大于 95~97%水解为磷酸。氧化后废水中的主要污染物为甲醇和一甲胺，生化处理时 COD 去除率≥90%。

有机磷农药合成废水中，过去生产的多种高毒剧毒农药的废水都容易被生物降解。例如剧毒的甲拌磷、高毒的对硫磷、甲胺磷、直接稀释生化处理时，COD 去除率在 85%~90%

之间，氧化乐果、甲基对硫磷的废水生化处理时，COD 去除率在 80%~85%之间。但是一些低毒的有机磷杀虫剂以及有机磷杀菌剂废水难生物降解。如毒死蜱、丙溴磷、嘧啶磷、硝虫硫磷、异稻瘟净等，采用焚烧处理为首选。

绝大多数有机磷农药生产过程中排放氯化钠，每吨排盐量在半吨至一吨（包括有机磷中间体的排盐量）。氯化钠和有机硫磷化合物在焚烧时对炉壁有较强的侵蚀作用。熔融盐的排出方法、含五硫化二磷、氯化氢和二氧化硫的焚烧废气的处理，都是需要认真对待的。

5 有毒有害污染物环境影响分析

有机磷农药对哺乳动物的急性毒性高低不等，都属于低残留农药，在环境中会分解为毒性比较低的化合物，不会对环境造成长期污染。大多数有机磷农药喷洒在农作物上的安全期在一个月之内。有机磷农药在水中的降解速度长短不一，在水中半衰期最短的敌敌畏只有 4 小时。

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

本标准规定了有机磷类农药：甲拌磷、特丁硫磷、甲胺磷、氧乐果、丙溴磷、乐果、水胺硫磷、杀螟硫磷、辛硫磷、异稻瘟净、马拉硫磷、乙酰甲胺磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、三唑磷、敌百虫、敌敌畏、草甘膦等原药生产企业和有机磷农药中间体：亚磷酸二甲酯、亚磷酸三甲酯、甲基硫代磷酰氯、二甲基硫代磷酰氯、二乙基硫代磷酰氯、二甲基二硫代磷酸(盐)、二乙基二硫代磷酸(盐)等有机磷农药中间体生产企业水污染物排放限值、监测和监控要求，以及标准的实施与监督等相关规定。

本标准适用于现有有机磷类农药甲拌磷、特丁硫磷、甲胺磷、氧乐果、丙溴磷、乐果、水胺硫磷、杀螟硫磷、辛硫磷、异稻瘟净、马拉硫磷、乙酰甲胺磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、三唑磷、敌百虫、敌敌畏、草甘膦等原药生产企业有机磷农药中间体：亚磷酸二甲酯、亚磷酸三甲酯、甲基硫代磷酰氯、二甲基硫代磷酰氯、二乙基硫代磷酰氯、二甲基二硫代磷酸(盐)、二乙基二硫代磷酸(盐)等有机磷农药中间体生产企业建设项目的环评、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染防治和管理。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为；新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业向环境水体的排放行为。

企业向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，有毒污染物甲拌磷、特丁硫磷、甲胺磷、氧乐果、丙溴磷、乐果、水胺硫磷、杀螟硫磷、辛硫磷、异稻瘟净、马拉硫磷、乙酰甲胺磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、三唑磷，在本标准规定的监控位置执行相应的排放限值；其他污染物的排放控制要求由企业与企业与城镇污水处理厂根据其污水处理能力商定或执行相关标准，并报当地环境保护主管部门备案；城镇污水处理厂应保证排放污染物达到相关排放标准要求。

建设项目拟向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，由建设单位与城镇污水处理厂按前款的规定执行。

6.2 标准结构框架

6.2.1 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。

6.2.2 污染物排放限值的确定

本标准对有机磷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。本标准对特征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它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。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。

6.2.3 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，如废水元素磷、磷酸盐及各种有机磷农药的测定，可分别参照水和废水监测分析方法及各产品质量标准中的检测分析方法执行，并以附录的形式列入标准文本中。

6.3 术语和定义

标准的术语中，列出了多种有机磷农药的化学名称、通用名、结构式等基本信息，以及有机磷农药中间体的定义。

6.4 污染物项目的选择

6.4.1 水污染物的选择

有机磷农药废水中的污染物，除 pH、COD、BOD 和悬浮物之外，有机磷农药、总磷、磷酸盐是这一类农药废水中的特征污染物。控制磷酸盐含量是为了使企业加快建设沉淀回收磷酸盐的设施，大幅度减少磷的排放量。

除上述指标之外，在使用黄磷和氯气合成三氯化磷的企业，需要对排放废水中的元素磷加以限制。

根据一些产品使用酚类、甲醛作原料，本标准参考 GB8978，并根据科研院所的研究与实践的结果，确定污染物浓度限值。

6.5 各污染物排放限值的确定及制定依据

6.5.1 pH

有机磷农药废水大多数使用预处理+生物处理，然后用絮凝沉淀法回收磷酸盐。本标仍确定 pH 排放限值为 6~9。

6.5.2 化学需氧量 (COD_{Cr})

有机磷农药废水在生化处理后，大部分有机磷化合物降解为磷酸盐，需要用沉淀的方法去除并回收磷酸盐。研究实验证明，多数有机磷农药生产废水 COD 在 3000mg/L 以下、停留时间相同时，COD 的去除率基本相同。生化处理后废水中的磷酸盐浓度高，在沉淀处理磷酸盐时，可以提高它的去除率。因此，为了降低总磷排放量，废水生化处理时宜采用适当提高进水浓度的方法。对大多数有机磷农药废水来说，试验数据表明，生化处理池进水 COD 浓度在 2000~2500 mg/L，出水 300~400mg/L，COD 去除率达到（冬）82~（夏）85%是比较经济合理的。但是由于多数大、中型企业同时生产不同品系的农药，和其他化工产品，加之废水预处理和管理水平不高，按此制订排放限值，有可能造成一些难生物降解物直接稀释排放。因此本标准确定现行 COD 排放标准限值为 150 mg/L，2010 年开始为 100 mg/L。这样可以促进企业提高预处理水平和管理水平。

6.5.3 五日生化需氧量 (BOD₅)

有机磷农药生产企业废水生化处理时，为提高有机磷和 COD 的去除率，废水在曝气池中的停留时间一般在 12~16 小时，个别企业超过 24 小时，因此排出水中的 BOD 值一般都比较低，确定现行废水排放标准限值为 30mg/L，2010 年开始为 20mg/L。

6.5.4 有机磷农药

我国农药工业已经有了长足的发展和科技进步，有机磷类农药产品品种发生了巨大变化，列入 GB 8978 中有机磷农药只有对硫磷、甲基对硫磷等六品种，九十年代以后新品种的有机磷农药都没有列入。根据我国淘汰、限用、禁用、限产、停产高毒农药时间表，其产量和在农药总产量中的比例急剧下降。

本标准中，水污染物中的非常规污染物“有机磷农药”，按有机磷农药的毒性划分为剧毒、高毒，中等毒性和低等毒性四类，分别规定了浓度排放限值。和 GB 8978 及 GB 18918 中几个具体有机磷农药品种的排放浓度限值一样，都是以有机磷农药本体计，这是全世界通用的方法。当新研发的有机磷农药品种生产和使用时，可以依据毒性“对号入座”，在污染物排放管理和环保执法过程中不会出现“无所适从”的局面。另外考虑到三唑磷和毒死蜱对鱼、虾等水生物剧毒，对它们的排放限值有比较严格的规定。

近年来，发达国家对有机磷农药的排放限值越来越严。考虑到我国大多数有机磷农药企业是多品种生产，废水集中处理，总排放口的农药浓度非常低，为了使吨产品农药排放量接近或达到发达国家的排放限值，需要对含有机磷农药的合成废水先行预处理，然后再送入全厂综合污水处理装置。监测采样口放在合成车间的废水排放口。

对于剧毒、高毒有机磷农药，绝大多数在我国虽然已停产，但对继续生产和经营的企业要严格控制流失和排放。它们的排放标准确定为 0.2mg/L。对于中等毒性有机磷农药，废水排放标准确定为 1.0mg/L，低毒有机磷农药，确定废水的现行排放标准限值为 2.0mg/L。

与 GB 8978《污水综合排放标准》比较，新标准对有机磷农药的排放限值严格了数十倍至百倍以上。首先采样点由企业总排放口移到相关生产车间的预处理设备排放口，吨产品的

农药排放量的计算基准水量由数百吨下降到 5 吨。再者农药的排放浓度也比 GB 8978《污水综合排放标准》限值低。

草甘磷的毒性很低，暂不作浓度限制。

为了完全达到有机磷农药的排放标准，各生产企业在农药合成和制剂、包装车间应设废水收集和预处理装置，使废水中的有机磷杀虫剂通过碱解或其他方法分解去毒后，再送入生化处理装置处理。

在 GB 8978 中，规定了“有机磷农药（以 P 计）”的排放限值。本标准中没有列入。“有机磷农药”是一个综合指标，代表废水中所有可被溶剂萃出的有机磷酸酯类化合物（包括农药）的浓度总和。本标准中高毒和中低毒农药的排放限值相差很大，不宜用一个排放总量来限制。另外原标准中采用的分析方法是用水萃取后，分析元素磷的浓度，在萃取过程中，许多低毒的有机磷酸酯类化合物也会一并萃出，分析结果往往不能代表有机磷农药的真实含量。

6.5.5 磷酸盐

有机磷农药生产废水中的有机磷酸酯类化合物，需要经过生化处理，使之降解为磷酸盐后，才能沉淀除去。因此提高废水中有机磷和磷酸盐的去除率是降低总磷排放量的主要方法。

不含硫的和一硫代磷酸酯类农药废水稀释到 COD1000mg/L 左右进行生化处理时，水中的总磷浓度约 100mg/L，生化处理后的排水中磷酸盐（以 P 计）在 70~80mg/L。二硫代磷酸酯类农药废水有机磷的去除率不足 50%，总磷的去除率相对较低。

由于大中型有机磷农药生产企业基本是多品种生产，往往是一种有机磷中间体生产几个不同品种农药；有的企业有机磷中间体和农药合成分别在不同场地生产；另外中间体二乙基硫代磷酸酯已经向集中大型化生产方向发展，一些小型企业则购入中间体，只进行农药合成一步反应。情况比较复杂，对农药吨产品的总磷排放量兼管有相当难度。根据近二十余年科研院所的研究成果和对企业生化处理装置实际运转情况的调查，废水处理装置进水浓度越高，磷酸盐的回收率越高，相应的总磷排放量越低，因此本标准中没有规定总磷的排放浓度限值。只对磷酸盐的排放浓度限值做了规定。福建三农公司经过几年努力，除磷后的废水中磷酸盐浓度已经可以控制在 20mg/L 以下，因此本标准规定废水中磷酸盐现行排放标准限值为 20mg/L，2010 年开始为 15mg/L。

有机磷农药废水在去除毒性较大的农药本体后，剩余的有机磷化合物（中间体及其降解产物）大多属无毒或低毒物，最适宜与其他工业废水混合进行生化处理，有机磷废水可以向其他的工业废水提供磷源和氮源。废水中的有机磷酸酯类化合物除二硫代磷酸酯可以被石灰乳吸附、沉出以外，其他的亚磷酸酯和一硫代磷酸酯除了生物降解外，很难用其他经济可行的方法从废水中除掉，近年来一些农药生产企业搬迁进入化学工业园区，而许多工业园区污水处理装置磷源不足，需要每日补充磷酸盐，因而规定进入工业园区的污水处理站的废水中总磷浓度由园区污水站提出限值。而进入城镇污水处理系统的废水，总磷和磷酸盐排放量则应执行本标准规定的限值。根据目前国内达到的最好的处理水平，限制排水中的磷酸盐浓度。

6.5.6 元素磷

由黄磷与氯气合成三氯化磷时，可能有少量元素磷进入废水。本标准中，废水中元素磷的现行排放限值确定为 0.2mg/L，2010 年开始时为 0.1mg/L。

6.5.7 氨氮

有机磷类农药产品，乐果、氧化乐果和乙酰甲胺磷的生产中，氨及氨水使用量较大，乐果、氧化乐果合成时还使用过量的一甲胺，并且有机胺在生化处理过程中，容易解离为铵离子。因此，废水中游离氨、氢氧化铵、氯化铵等有机或无机氨氮的含量较高。如不进行氨回收，在好氧生化处理过程中，氨浓度可能高达 180mg/L。由于氨氮的排放较高，氨氮的回收或脱除应在废水生化处理之前进行。

除上述产品外，草甘膦的中间体双甘膦生产时，处理回收液氨后的不凝气也有含氨废水排出。

氨回收的工业化应用的方法是碱解（加石灰乳或氢氧化钠）生成氨气，再用水吸收回收氨水。这与氨碱法纯碱生产工艺中氨的回收类似，只是相对来说农药生产规模小，废水组成因含有磷酸根而更复杂，氨氮回收难度更大。当氨氮浓度较低时，要求较高的反应温度。但是，使用氢氧化钠回收氨成本较高，企业难以接受，而使用石灰乳（氢氧化钙）回收氨时，过量的石灰乳在曝气池中会生成磷酸钙沉淀与活性污泥混合，使磷酸盐的分离和回收困难。因此，对有机磷农药废水中的氨氮的回收与处理有一定的难度。因此国内有的废水处理装置的设计中，采用大量空气吹脱除氨，使氨从废水中转移到大气中，并没有真正回收和处理废水中的氨氮。

乐果和氧化乐果废水中的无机氨盐是氯化铵，含量在 10~15%之间，甲胺磷的废水中是氯化铵和氢氧化铵的混合物，以氯化铵计浓度在 20~25%，中和浓缩回收氯化铵是最好的办法。

目前在氨氮回收利用方面，重庆农药厂用浓缩法自乐果中间体废水中回收氯化铵供生产稻田用复合肥。沙隆达公司（郑州）将氧化乐果的中间体废水蒸发浓缩，回收氯化铵，供生产复合肥。近十余年来甲胺磷的胺化废水一部分提供给农民养鱼外，其余直接排放，多数没有回收。胺化废水中含有 0.3%二甲基硫代磷酰胺和二甲基硫代磷酸，易生物降解，降解产物是二氧化碳、水、磷酸盐、氨和硫磺，最终被水生物利用。2007 年后随着甲胺磷的停产和限制使用，胺化废水的排放量大约减少一半。近年来氧化乐果的产量也已大幅度下降，排放的氯化铵总量也大幅度降低。因此，本标准在确定氨氮的排放限值时，仍严格要求有机磷农药企业对含高浓度氨的废水进行氯化铵回收，氨的现行排放限值执行 GB8978 废水综合排放标准中的限值：25mg/L，2010 年开始为 15mg/L。

6.5.8 甲醛

甲醛是甲拌磷和特丁磷（国内只有天津农药厂生产）的生产原料，天津农药厂生产废水全部经过生化处理排放。沈阳化工研究院的试验结果得出，在浓度较低时，甲醛易被生物降解，正常运转时排水中甲醛浓度一般 $\leq 2\text{mg/l}$ 。但是草甘膦的中间体甘胺酸合成时，使用乌洛托品为原料，它干扰甲醛分析的准确性。另外考虑到世界卫生组织规定的饮用水标准中，甲醛的限值是 0.9mg/L。本标准规定现时废水排放浓度限值为 2.0mg/L，2010 年开始为 1.5mg/L。

6.5.9 挥发酚

苯酚类化合物在有机磷农药少数几个品种生产中使用，沈阳化工研究院采用液膜分离法处理含酚废水的技术已经成熟，已在一些大型企业中推广。处理后废水可以达到 0.5mg/L 以下。再降低排放限值时，将因萃取剂的流失出现更大的污染物排放，因此本标准的废水排放

标准保持 GB8978 中的排放限值为 0.5mg/L。

6.5.10 硫化物

有机磷农药废水中，硫化物含量不高，主要来自于五硫化二磷与醇进行酯化反应，回收硫化氢工序的泄漏，以及硫代磷酸酯的水解产物。大多数农药企业废水经过生化处理的排水，硫化物能够有效去除。因此确定废水排放标准保持 GB8978 中的排放限值 1.0mg/L。

6.6 废水排放量控制指标的确定及制定依据

有机磷农药的废水除难生物降解的，必须焚烧处理的以外，目前各国基本上采用预处理加生化处理法。本标准中给出的废水排放量分为两组，一组是需要单独进行处理，去除有机磷农药的废水控制量，另一组则是总排放口的基准排水量。

总排放口的基准水量是根据多年来废水处理研究和实践，达到 COD 排放浓度不高于 150mg/L 时的最低排放量。

二乙基硫代磷酰氯的废水难生物降解，采用焚烧法处理时会产生较大的二次污染，本标准中的排放量是根据最新的湿式氧化处理——沉淀除磷酸盐——生化处理的试验结果确定的最低废水排放量。以乐果为代表的二甲基二硫代磷酸酯类农药的废水排放量按回收甲醇和一甲胺——预处理——生化处理的试验结果确定。

目前草甘膦生产中，草甘膦合成母液采取蒸发浓缩，分离除盐，浓缩液配成 10%水剂出售，所以基本没有含草甘膦的废水排出。一旦水剂的批准文号撤销，这个废水就必须进行处理达标排放。本标准中所给出的基准排水量是根据近年来对草甘膦合成废水进行的处理研究结果而定。

6.7 污染物监测要求

- (1) 废水中有机磷农药监测点设在含农药废水的预处理装置的排出口。
- (2) 其他各污染物的监测采样点设在厂排水口。
- (3) 污染物测定方法按国家相关标准分析方法进行。

6.8 与国内相关标准的对比

本标准与国内相关标准的比较见表 1。

GB8978 中有机磷农药的排放限值只规定了对硫磷、甲基对硫磷、乐果和马拉硫磷四种农药的浓度限值，本标准中根据现在生产和已经登记的有机磷农药，根据毒性范围分别制订排放限值。有新农药出现时，可以根据其毒性进行控制。

根据多年有机磷农药废水处理方法研究的结果，本标准中对 COD 和磷酸盐排放浓度限值适度放宽。

表 1 本标准与污水综合排放标准的比较

控制指标	本标准		污水综合排放标准	
	现源	新源	一级标准	二级标准
pH	6~9	6~9	6~9	6~9
化学需氧量 (COD _{Cr})	150	100	100	200
五日生化需氧量 (BOD ₅)	30	20	30	60
悬浮物 (SS)	150	70	70	200

色度（稀释倍数）	80	50	50	80
氨氮	25	15	15	50
挥发酚	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化物（以 S 计）	1.0	1.0	1.0	1.0
磷酸盐（以 P 计）	20	15	0.5	1.0
元素磷	0.2	0.1	0.1	0.3
甲醛	2.0	1.5	1.0	2.0
苯	—	0.4	0.1	0.2
甲苯	—	0.4	0.1	0.2
二甲苯	—	0.6	0.4	0.6
有机磷农药			不得检出	0.5

说明：

（1）本标准中所制订的控制指标与《污水综合排放标准》相比，除磷酸盐（以P计）外，现源的各项标准值已达到《污水综合排放标准》中的新源要求，而本标准的新源严于现源，因此本标准相对于《污水综合排放标准》，其中各项标准限值的制订更为严格。

（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总排口排水量的控制。

（3）本标准根据有机磷类农药行业生产工艺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，并设置排放浓度及排水量，以达到有效控制特征污染物的排放。

7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

7.1 主要国家、地区及国际组织相关标准

美国农药排放标准限值不分级，并且不与排放去向对应，而是根据不同的污染控制技术给出不同的标准值。污染控制技术分为最佳现有实用控制技术BPT(the best practicable control technology currently available)，经济上可实现的最佳可行控制技术BAT(the best available technology economically achievable)，最佳常规污染物控制技术BCT (the best conventional pollutant control technology)。新污染源是指执行标准公布之后开始兴建的污染物排放源，执行标准是应用“经证实了的最佳可行示范控制技术”（BAT—示范技术）所能达到的最大排放削减量。

美国农药生产废水总量控制标准体系主要包括以下几个方面：

- a. 新源执行标准（New Source Performance Standards, NSPS），以单位质量产品污染负荷的形式（kg污染物/kkg农药）规定日最大排放量和月平均排放量；
- b. 新建企业预处理标准（Pretreatment standards for new sources, PSNS），以单位质量产品污染负荷的形式（kg污染物/kkg农药）规定日最大排放量和月平均排放量；
- c. 现有最佳实用技术（the best practicable control technology currently available, BPT）条件下的现有企业排放限值（Effluent limitations）以单位质量产品污染负荷的形式（kg污染物/kkg农药）规定日最大排放量和月平均排放量；
- d. 现有企业预处理标准Pretreatment standards for existing sources (PSES)，以单位质量产品污染负荷的形式（kg污染物/kkg农药）规定日最大排放量和月平均排放量。

7.2 与国外同类标准的对比

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。为了控制农药行业污染物对环境的危害，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。由于美国普遍采用吨产品排放量指标，将本标准中的浓度指标和排水量进行折算后，与美国EPA制定的相关标准比较见表2、3。

与EPA农药行业污染物排放标准比较（见表2），除BOD₅排放限值略高以外，其它污染物指标包括COD_{Cr}、SS、挥发酚、苯、甲苯排放限值均略低。此外，EPA农药行业污染物排放标准对氨氮、硫化物（以S计）、磷酸盐（以P计）、元素磷、甲醛、二甲苯等污染物排放限值没有做出要求，而本标准对这些指标的排放限值做出了规定。

需要说明的是，表2中EPA的排放限值是指企业排放量，本标准中有机磷农药的排放限值是车间预处理后的的排放量限值。经过车间一级处理，使农药分解后，还要送到厂综合废水处理装置进行处理，通常需要经过2~3天才能排出厂区，在此期间有机磷农药还会继续分解，因此只要车间排放浓度达标，企业排水口中的有机磷农药大多数会低于EPA的限值。

表 2 主要污染物与 EPA 标准的比较 单位: kg/t 原药

主要指标		本标准现有企业标准	EPA 现源标准 (折算)	本标准新建企业标准	EPA 新源标准 (折算)	比较结论	备注
pH 值		6~9	6~9	6~9	6~9	持平	—
COD _{Cr}	亚磷酸二甲酯	3.0	13.000	1.3	9.360	略宽于 EPA 标准	增加预处理单元或深度处理可以保证现有企业实现 COD 达标排放
	亚磷酸三甲酯	22.5		10.0			
	甲基硫代磷酸氯	18.75		8.3			
	二甲基硫代磷酸氯	37.5		16.7			
	二乙基硫代磷酸氯	15.0		6.7			
	二甲基二硫代磷酸(盐)	3.0		1.3			
	二乙基二硫代磷酸(盐)	3.0		1.3			
	敌敌畏(亚磷酸三甲酯法)、 敌百虫	3.0		1.3			
	敌敌畏(敌百虫碱解法)	37.5		16.7			
	草甘膦	22.5		10			
	二甲基一硫代磷酸酯类农药	30		13.3			
	二乙(丙)基一硫代磷酸酯 类农药	30		13.3			
	乐果、氧乐果、马拉硫磷	60		40			
BOD ₅	亚磷酸二甲酯	0.6	7.400	0.4	5.328	严于 EPA 标准	
	亚磷酸三甲酯	4.5		3.0			
	甲基硫代磷酸氯	3.75		2.5			
	二甲基硫代磷酸氯	7.5		5.0			
	二乙基硫代磷酸氯	3.0		2.0			
	二甲基二硫代磷酸(盐)	0.6		0.4			

	二乙基二硫代磷酸（盐）	0.6		0.4			
	敌敌畏（亚磷酸三甲酯法）、敌百虫	0.6		0.4			
	敌敌畏（敌百虫碱解法）	7.5		5.0			
	草甘膦	4.5		3.0			
	二甲基一硫代磷酸酯类农药	6.0		4.0			
	二乙（丙）基一硫代磷酸酯类农药	6.0		4.0			
	乐果、氧乐果、马拉硫磷	12.0		8.0			
SS	亚磷酸二甲酯	3.0	6.100	1.4	4.392	略宽于 EPA 标准	增加预处理单元或深度处理可以保证现有企业实现 SS 达标排放
	亚磷酸三甲酯	22.5		10.5			
	甲基硫代磷酸酰氯	18.75		8.75			
	二甲基硫代磷酸酰氯	37.5		17.5			
	二乙基硫代磷酸酰氯	15.0		7.0			
	二甲基二硫代磷酸（盐）	3.0		1.4			
	二乙基二硫代磷酸（盐）	3.0		1.4			
	敌敌畏（亚磷酸三甲酯法）、敌百虫	3.0		1.4			
	敌敌畏（敌百虫碱解法）	37.5		17.5			
	草甘膦	22.5		10.5			
	二甲基一硫代磷酸酯类农药	30		14.0			
	二乙（丙）基一硫代磷酸酯类农药	30		14.0			
	乐果、氧乐果、马拉硫磷	60		28			
氨氮	—	0.5~10.0	*	0.3~6.0	*	—	

硫化物	—	0.02~0.4	*	0.02~0.4	*	—	
磷酸盐	—	0.4~8.0	*	0.3~6.0	*	—	
元素磷	—	0.004~0.08	*	0.002~0.04	*	—	
甲醛	—	0.04~0.8	*	0.03~0.6	*	—	

注：* EPA农药标准中未对此物质排放限值做出要求。

表 3 有机磷农药执行标准与 EPA 比较 单位: kg/t 原药

名称	EPA 标准		本标准	
	现源	新源	现源	新源
乙酰甲胺磷	6.39×10^{-4}	6.39×10^{-4}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
毒死蜱	8.25×10^{-4}	5.94×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
敌敌畏	9.6×10^{-5}	6.88×10^{-5}		
马拉硫磷	2.35×10^{-4}	1.69×10^{-4}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
甲胺磷	1.46×10^{-2}	1.05×10^{-2}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
甲拌磷	3.12×10^{-4}	3.12×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
特丁硫磷	4.92×10^{-4}	4.92×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}

注: ①EPA标准中现源、新源的农药排放量分别指现有企业和新建企业的预处理标准。

②农药合成(缩合)废水加洗水在车间排放的废水量在4~6吨之间, 根据浓度计算出的预处理标准。

8 实施本标准的环境、经济效益分析

8.1 环境效益分析

实施新标准以后，除福建三农集团和浙江菱化公司等少数企业以外，有机磷农药厂都需要增建沉淀磷酸盐的装置，才能达到磷酸盐的排放标准。

实施新标准以后，各生产厂都需要增加吸附装置，才可能达到废水中的甲苯等有机污染物的排放标准。

实施新标准后，大型、技术先进的生产企业将得到保护。一大批中小型的生产厂，没有废水处理装置或处理装置能力远不能满足需要，或缺少预处理装置，使生化处理的效率偏低。实施新标准以后，将有力促进这些企业提高环境保护意识，投入必要的技术力量，降低排污量。

全面实施新标准以后，全国农药厂年排放的 COD 量将消除近 10 万吨。

实施新标准以后，由于普遍建设沉淀磷酸盐的设施，全国有机磷农药厂的总磷排放量可以降低 50%~60%。如果全国有机磷厂全部都建设除磷装置，每年可减少排磷量（以元素磷计）10000 吨以上。

8.2 经济效益分析

目前有机磷农药废水生化处理的费用平均在 2—3 元/吨，每生产一吨农药的废水处理费用大约在 800~1000 元之间，1999 年北京化工研究院在进行用三氯化铁工业除磷试验中（九五攻关课题）测算，每吨废水的加药费用为 2 元。根据三农公司经验，采用钙铁盐絮凝除磷，每吨废水的加药费用大约 1 元（2005 年），因此有机磷农药生产企业的废水，包括有机磷中间体的废水，经过生化处理和除磷的费用，平均折每吨农药产品 2000 元左右，大约占农药生产成本的 6~7%。毒死蜱等难生物降解的农药废水，如果采用焚烧处理，每吨产品的处理费用将达到 5000~6000 元。

各企业在没有进行预处理装置和除磷酸盐装置的建设与运转前，目前除个别单纯生产草甘膦（甘胺酸法）的企业外，基本都不能达标排放。

9 对标准实施的建议

鉴于有机磷农药生产企业绝大多数没有废水除磷的装置，标准实施后，各地方应协助企业尽快修建除磷设施，并从技术上向企业提供帮助。

由于现有标准中，大多数有机磷农药没有排放限制，已有的也非常宽松，大多数企业没有对含有机磷农药的废水单独进行预处理，为达到本标准的排放限值，必须调整废水处理流程。缺少预处理设施的企业，需要尽快补充建设。

有机磷农药生产企业废水中，甲苯等有机溶剂含量容易超标，标准实施后，各地方应督促企业尽快修建除有机溶剂的设施。

此外，标准中对于目前有国家标准分析方法的污染物指标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指标，如废水元素磷、磷酸盐及各种有机磷农药的测定，只能参照水和废水监测分析方法及各产品质量标准中的检测分析方法执行，因此，需要加快制定废水中各农药品种的分析方法标准。

10 附件：国家环境保护标准征求意见情况汇总处理表

标准名称		《有机磷类农药工业污染物排放标准》			
标准主编单位		中国化工环保协会			
序号	标准条款编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由	备注
一、国务院有关部门的意见					
1	综合	<p>一、针对农药待业特点制定其污染物排放标准是必要的，但若按农药特性及化学结构分类制订农药生产污染物排放标准的做法值得商榷。</p> <p>二、按照你局标准制定计划，拟制订出十类农药生产污染物排放标准，先期已完成了“杂环类农药生产污染物排放标准”、“有机磷酸酯类农药工业污染物排放标准”的编制工作。今年初，我委曾就你局组织编制的《杂环类农药生产污染物排放标准》（征求意见稿）提出过意见（发改办环资[2005]322号）。我们认为，拟定中的农药污染物排放标准体系拟分为10个类别，每个类别又由多个具体品种的标准组成，与农药生产企业的实际情况不相符合。</p> <p>三、农药生产品种繁多，类型多样。目前国内能够生产的农药品种就有400多种，并且每年都有不同结构的新品种问世，除化学农药外，还有生物农药、真我农药品种、无机盐农药等。无论如何分类，都难以按产品我特性涵盖全部农药品种。比如杂环类，目前列入六个品种，而不同的杂环结构农药品种就有上百种，结构上无相通之处，笼统</p>	发展改革委	意见属于农药标准体系的问题，对本标准合理、有益的部分已部分采纳。	

	<p>归于一类无实际意义。</p> <p>四、农药是一个季节性使用产品，属于“小批量、多品种”的精细化学品范畴，农药生产企业一般都是在同一套装置上生产几个品种，或既生产农药，还可生产其他化工品。生产过程中产生的污染物由同一排污口排出，其污水含有多种农药特征因子，成分复杂。对于可以同时生产不同种类农药产品的大多数企业，按产品类别进行排污考核和实施环境管理，既不科学也不具有操作性。</p> <p>五、建议制订农药行业综合污染物排放标准，对诸如 pH、色度、悬浮物、化学需氧量、总氮、总磷、总硫等指标进行统一规定，再针对不同类别生产企业的实际情况，制订总的须控制的特征因子指标。</p>			
二、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位的意见				
1	<p>1. 标准名称适用主体冠以“有机磷酸酯类农药”，在标准内容中大部分以“有机磷农药”称呼出现，建议统一名称。</p> <p>2. 部分废水污染物和大气污染物排放限值与 GB8978、GB14554 和 GB16297 相比，要求显得较宽松。建议对经治理能达标的污染物排放限值应与上述标准要求相衔接（含无组织排放监控深度限值）。如废水污染物 pH、COD、等。</p> <p>3. 《标准》4.2.3.2 节要求含有机磷农药的废水处理采用碱解方法，但实际上碱解方法不是对所有含有机磷农药废水适用，建议删除该节“有机磷农药生产中……毒性消失后方可排放”内容。</p>	浙江省环境保护局	<p>1. 采纳。从严格意义上讲，我国生产的有机磷农药均属于有机磷酸酯类农药，即使是甲胺磷、草甘膦，在它们的分子上也各含有两个酯键——甲氧基，为简单统一，与习惯一致，标准改称“有机磷类农药”。</p> <p>2. 采纳。废水 pH 改回 6—9。COD 和磷酸盐排放限值是依据我国现有技术水平，稍做适当放宽。</p> <p>3. 目前剧毒、高毒和中等毒性以上的杀虫剂，碱解方法去毒仍是重要的方法。对于农场等使用场所剩余少量农药采用碱解方法处理，避免偶发事件发生仍有其意义。送往城市污水处理设施前，含农药的缩合及包装废水也应先行碱解处理，使这些杀虫剂分解。因此这节文字前可加上“杀虫剂”，“必须”</p>	

				改为“可”。	
2		标准中 COD 和氨氮排放标准比现行的 GB8978 均有所放宽，建议作出必要的说明，并根据经济技术可达性对指标作相应调整。	广东省环境保护局	与《合成氨工业水污染物排放标准》大致相当，在编制说明中已做出必要的说明。	
3		<p>1. 建议在 4.2.3.2 中对有机磷农药废水的分解去毒方法不宜做出必须采用碱解方法的规定。</p> <p>2. 建议将“仓储企业失效农药不得直接遗弃排放……处理处置”改为“仓储企业失效农药不得直接遗弃排放，需送至有专业技术资质的单位或原生产企业处理处置”。</p> <p>3. 鉴于在“4.1 时段划分”中已经做出了适用时段的规定，建议删除 4.3.2 中“本标准实施之日起，现有污染源执行……新污染源……排放限值。”</p> <p>4. 建议删除 4.4.2.1 中“跨行政区域”的表述。</p> <p>5. 建议将 4.4.3.1 中“对暂时不能回收利用或处理……并设立危险废物标志”改为“贮存设施必须满足《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597) 的要求。”</p>	重庆市环境保护局	<p>1. 采纳。与浙江省环保局意见 3 的处理相同。</p> <p>2. 采纳。</p> <p>3. 采纳。</p> <p>4. 采纳。</p> <p>5. 采纳。</p>	
4		<p>1. 建议将第 3.1 条“废水排放负荷”修改为“最高允许排水量”，并对“单位折百农药产品”的定义作些说明。</p> <p>2. 该标准表 1 和表 5 中的污染物项目有的不能对应，如标准中的“元素磷、色度”在表 5 中无分析方法，表 5 中的总磷，在表 1 中未规定限值。表 6 中总磷和磷酸盐分析方法来源是《水和废水监测分析方法》(第三版)，该书第四版已于 2002 年出版，且 GB11893 规定了总磷的钼酸铵分光光度法。</p>	上海市环境保护局	<p>1. 采纳。</p> <p>2. 采纳。 根据有机磷农药废水处理的特点，总磷没有规定排放浓度限值，而规定了吨农药的总磷排放总量。</p>	

	<p>3. 表 3 中未规定二氧化硫的限值，而表 6 中有分析方法，表 3 中的氯甲烷在表 6 中未规定分析方法。</p> <p>4. 建议删除第 4.4.1.3 条中“按危险废物鉴别标准鉴别不属于危险废物的固体废物，可按一般工业废物处理处置”以及第 4.4.2.3 条“危险废物经无害化处理并鉴别合格者，按一般工业固体废物进行处置。”</p> <p>5. 建议将该标准第 4.4.2.1 条中“无条件自己处理利用固体废物的企业，必须将固体废物送到有资质和能力的跨行政区域的集中处理处置单位委托处置。”修改为“无条件自己处理利用固体废物的企业，必须将固体废物送到有资质和能力的处理处置单位委托处置。”</p> <p>6. 建议明确标准中第 4.4.2.4 条表 4 有机磷农药企业固体废物浸出毒性鉴别标准是与《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》(GB5085.3) 相互补充的，还是代替 GB5085.3 的规定。</p> <p>7. 建议将第 4.4.3.1 条中“有机磷农药企业不得将危险废物未经处理私自遗弃，必须送交具有危险废物收集、运输和处理专业技术资质的单位进行危险废物处理、处置。”修改为“有机磷农药企业必须按照国家有关规定处置危险废物、不得擅自倾倒、堆放，禁止将危险废物提供或者委托给无经营许可证的单位从事收集、贮存、利用、处置的经营活动。”</p> <p>8. 建议将该标准表 3 中氯化氢的限值修改为等同于《大气污染物综合排放标准》中的二级标准。</p> <p>9. 考虑农药企业中同一排放口混合排放不同种类污水的情况，建议增加对混合污水排放标准的规定。</p>		<p>3. 采纳。</p> <p>4. 采纳。</p> <p>5. 采纳。</p> <p>6. 是一致的。根据有机磷类农药的特点，又是相互补充的。</p> <p>7. 采纳。 与重庆环保局意见 2 相同。</p> <p>8. 有机磷农药生产过程中，氯化氢多数是在负压下抽出。对吸收效率有影响。另外，有机磷农药厂的氯化氢排放速率非常小，浓度再高一些，实际排放量也不大。</p> <p>9. 各农药企业情况差异很大，极其复杂，难以编</p>	
--	--	--	--	--

		<p>10. 建议明确该标准表 1 中“剧毒、高毒有机磷农药”、“中等毒性有机磷农药”、“低等毒性有机磷农药”的限值，是对甲基对硫磷等单项污染物的限值规定，还是列举的几项污染物浓度的总和。</p> <p>11. 建议明确该标准第 4.2.3.5 条中“应符合……或达成协议的水质……要求”中的水质要求是指哪些要求。</p>		<p>制统一标准。</p> <p>10. 是单项有机磷农药污染物排放限值。国内企业一般同时生产的有机磷农药品种不超过 3 种。</p> <p>11. 符合《污水综和排放标准》(GB 8978) 等或与城镇污水收集系统污水处理厂达成进水协议的水质要求。</p>	
5		<p>1. 虑制定有机磷农药企业的卫生防护距离，保障企业附近居民健康。</p> <p>2. 4.3.3.2 中“当此高度下仍对周围居民住宅存在……建筑 10 米以上。”考虑到高层居民建筑的影响，建议改为“……排气筒高度应高于周围 500 半径内居民建筑 10 米以上。”</p> <p>3. 建议制定有机磷农药企业清洁生产标准，鼓励有关企业采用能耗、水耗小，污染物产生量少的清洁生产工艺，对一些生产品种进行淘汰。</p>	新疆维吾尔自治区环境保护局	<p>1. 现有企业情况极为复杂，难以规定统一卫生防护距离。新建企业的环境影响报告书中，应给出防护距离。</p> <p>2. 采纳。</p> <p>3. 意见正确并且符合清洁生产促进法，将向有关领导部门和环境保护行政主管部门反映，争取尽快制定。</p>	
6		<p>1. 废水排放标准和预处理标准中，pH 是 6—10，建议改为“6~9”。</p> <p>2. 标准表 1 中有机磷类中每一种单项指标是不得超过、还是各种加合后不得超过，部分有机磷暂无分析方法。</p>	西藏自治区环境保护局	<p>1. 采纳。</p> <p>2. 见对上海市环保局第 10 项意见的答复。</p>	
7		<p>1. 3.4 中，“5~50mg/kg”“50~500mg/kg”……中，建议用“≤”“≥”“<”“>”符号，否则如 50mg/kg 无法判断是高毒农药还是中等毒性农药。</p> <p>2. 表 3 中“排气筒高度”若在规定高度两者之间，“最高排放速率”限值如何执行，应在本标准中做出具体规定。</p>	内蒙古自治区环境保护局	<p>1. 这是农药毒性分级的习惯用法。而且各国各研究机构测定的毒性数据是有差异的，一般不用“<”和“>”等关系符号。</p> <p>2. 实际工作中均按“排气筒高度两者之间”的低者的限值执行，有利于减少污染物排放和对企业严格要求。</p>	

8		无修改意见	青海省环境保护局		
9		无修改意见	甘肃省环境保护局		
10		<p>1. 议将 COD 排放标准提高到 250mg/l, COD 去除率 85%以上, 可以避免出现稀释排放废水的现象。</p> <p>2. 于回收的磷酸盐是否会造成二次污染, 有待实践证明, 建议取消将磷酸盐作为特征污染物的规定。于农药品种繁多, 建议针对农药生产中的实际情况, 制订农药生产的综合排放标准, 如规定 pH、SS、COD、总 N、总磷、总硫等指标, 再针对不同生产企业的实际情况, 制订总的需控制的特征因子指标。</p>	中国农药工业协会	<p>1. 我国农药企业预处理水平低, 废水没有按照生物降解性能分类处理, 而是完全混合后处理。多种有机磷农药企业进水 COD 为 2000mg/l 出水 < 300mg/l 时, 最经济合理。如再放宽将有更多难生物降解物排出稀释排放。废水经预处理 COD 去除率可达 85%并达标排放。</p> <p>2. 实践充分证明之前并且磷酸盐是有机磷农药的重要降解物需要回收, 此项指标还不能取消。</p> <p>3. 意见正确, 和处理发改委意见相同。</p>	
11		<p>1. 建议将标准名称改为“有机磷类农药工业污染物排放标准”或者“有机磷酸、酯类农药”。</p> <p>2. 建议将《标准》中之甲醛排放指标值放大一倍, 即第 1 时段为 4.0mg/l, 第 2 时段为 2.0mg/l。</p> <p>3. 建议将有机磷农药生产中排出的含有有机磷农药的废水应采用碱解的办法……改为“有机磷酸酯农药废水可以采用碱解分解解毒”, 其他的如草甘膦等, 碱解不会分解, 要采用其它办法预处理。</p> <p>4. 建议将《标准》第 9—11 页, 有机磷农药企业大气污染物最高允许排放限值, 是否能根据废气的毒性大小来规定其相应的排放浓度。</p> <p>5. 《标准》第 13 页表 5, 甲醛项目用乙酰丙酮分光光度法检测数据可能有偏差, 因为乌洛托品对其检测有干扰, 检测数据可能会偏大, 该方法有缺陷不合适,</p>	中国五矿化工进出口商会	<p>1. 采纳。</p> <p>2. 废水中的甲醛用生化处理效果比较好, 一般应该能够达到标准要求。</p> <p>3. 同对浙江省环保局意见的回复。</p> <p>4. 多年来各生产企业缺乏监测数据, 因此只能以《大气污染物综合排放标准》为制定依据。</p> <p>5. 建议今后专门组织分析方法论证。</p>	

		建议论证一下。			
12		<p>1.有机磷农药的排放应规定的更严更细一些。如对不得使用 and 限制使用的农药（甲胺磷、甲基对硫磷、对硫磷、久效磷、磷胺、甲拌磷、特丁硫磷），应规定更严的排放标准，并且不得在相应的作物种植地附近排放与通过（如蔬菜、果树、茶叶、中草药等种植地），此类废水的排放应有专门的封闭通道。</p> <p>2.有机磷农药企业水污染物分析方法中，有机磷测定方法 GB13192-91 不能满足测定的需要，尤其是缺少高毒农药甲胺磷和久效磷的测定内容。</p> <p>3.文字错误和不妥之处：</p> <p>① 农药毒性分级中“LD₅₀”是否应为经口“LD₅₀”。</p> <p>② 半致死量单位“mg/Kg”应为“mg/kg”。</p> <p>③ 低毒农药“LD₅₀500—5000”改为 LD₅₀>500mg/kg。</p> <p>④ 3.11“所在的地来面至排气筒出口计平均值”中的“计”字是否多余。</p> <p>⑤ 表 1、2 中的“草甘磷”应为“草甘膦”。</p> <p>⑥ 5.2.1.1“一般采用连续 1h 采样点计平均值”中的“点”字多余。</p> <p>⑦ 表 6 中“1) 空气和废气监测分析方法”多余。</p>	北京化工研究院 环保所	<p>1.有机磷农药属于低残留农药，处理后废水中的剩余的含磷化合物基本无毒，在土壤中最后成为磷肥，被作物利用。</p> <p>2.绝大多数有机磷农药产品都是采用气相色谱法分析，在新标准的排放限值确定后，需要补充进行废水中有机磷农药的监测方法研究。</p> <p>3.采纳。</p>	
13		<p>1.排放标准中 COD 指标要求偏高，建议冬季两时段分别为：280 mg/l 和 250 mg/l；夏季两时段分别为：250 mg/l 和 220mg/l。</p> <p>2.现在大多数企业的磷酸盐排放水平在 80—160 mg/l</p>	南通江山农药化工股份有限公司	<p>1.企业应该将难生物降解的废水分出，另行处理，这样就可以降低排放水中的污染物浓度。</p> <p>2.磷酸盐的浓度限值不可能再放大了。</p>	

	<p>左右，虽然新标准中要求生化处理装置必须设置磷酸盐沉淀回收装置的要求，但是对于日处理万吨以上废水的装置而言，较难达到标准要求。建议将两时段磷酸盐的排放浓度限值定为 80 mg/l 和 50 mg/l 为宜。</p> <p>3.建议对“术语和引言”中“3.3 预处理标准”的定义修改为：“指明工业废水经过初步处理后，未达到排放标准而直接排入社会集中污水处理厂或城镇污水收集系统进行二次处理的废水污染物限值”。</p> <p>4.建议把剧毒农药排放限值由 0.2 mg/l 放宽到 0.5 mg/l。</p> <p>5.敌百虫的 LD50 为 560—620 mg/l，归入中等毒性是不对的。</p> <p>6.第 4.3.2 中“仓储企业失效农药……”建议修改为生产、经营企业失效农药不得直接遗弃排放，应当按环保有关要求进行处理和处置，不具备处理处置条件的，需送至当地环保行政主管部门指定的处理机构处理处置。</p> <p>7.建议本标准凡涉及到地规范性引用文件，都在“规范性引用文件”中全部列出，包括文件名称和标准编号，如 GB3095《环境空气质量标准》，GB15555《固体废物毒性测定方法》等。</p> <p>8.在“其他规定”4.2.3.3 中，“有机磷农药及有机磷中间体的生产企业，废水经过生化处理后，必须设置磷酸盐沉淀回收装置，切实降低总磷的排放量。”建议在该条后加上“对预处理装置除磷效果较好、且总排口磷酸盐浓度达标的除外。”</p>		<p>3.采纳。</p> <p>4. 因毒性高，危害大，要严格限制排放。不采纳。</p> <p>5. 采纳。</p> <p>6. 采纳。</p> <p>7. 采纳。</p> <p>8. 本条意见不能采纳。因为有机磷废水中的含磷化合物只能在生物降解为磷酸盐后，才能沉淀除去。</p>	
--	--	--	--	--

		9.建议删除 4.2.3.4 条。 10.多类产品的企业应该执行什么标准。我公司有氯碱、有机磷农药、酰胺类农药和 PVC 树脂 4 个专业，如何执行标准？		9. 此条款有利于磷酸盐回收，减少磷污染物排放。不采纳。 10. 此问题需要认真研究。	
14		我厂对甲胺磷废水的处理情况是，除总磷和磷酸盐指标外，其他指标都可达标。新标准比较符合我国有机磷农药行业的特点，可以促进企业对磷酸盐进行处理，减少总磷和磷酸盐的排放量。	浙江巨化股份有限公司兰溪农药厂		
15		1.第 3.2 条建议改为：“剧毒、高毒农药废水和中、低毒性有机磷农药未处理合格的废水不得排入 GB3838 中……” 2.是否应明确元素磷测定分析方法、氯甲烷分析方法。 3.表 6 中有二氧化硫测定方法，而表 3 中没有限值。 4.气相色谱法无法测定的有机磷农药是否有明确测定方法。	浙江新安化工集团股份有限公司	1. 采纳。 2. 元素磷分析方法采用磷钼蓝比色法，见 GB 8978 附录 D。氯甲烷项目删除。 3. 表 6 中限值已删去。 4. 需补充研究分析方法。	
16		1.新标准实事求是的考虑到了当今农药生产企业的现状，标准实施后将有助于有机磷类农药工业的发展。 2.我厂于 2001 年建成一套有机磷农药废水综合治理装置，大量削减了污染物的排放，但排放废水中污染物浓度与目前 GB8978 的要求相比还有较大的差距。磷酸盐浓度在 60~100mg/l。即便要达到新标准也有困难。	重庆民丰农化股份有限公司		
17		标准符合我国有机磷农药生产治污现状，有利于企业通过可等的努力实现稳定达标排放，有望从根本上解决稀释达标排放的普遍现象。	浙江菱化集团公司		
18		1.pH 建议仍采用 6~9。 2.我公司生产草甘膦，工艺技术装备水平和产品收率居	福建三农集团股份有限公司	1.采纳。 2. 三氯化磷车间排出的废水应该单独处理元素磷	

	<p>国内较先进水平，吨固体草膦排放总磷 12 公斤，其中元素磷 2 公斤。经处理后，总磷排放量为 4 公斤，元素磷 0.66 公斤。按废水排放负荷计，元素磷的排放负荷将达到 3.3mg/l，将大大超过新标准的限值。</p> <p>3.氨氮的排放指标不应宽于“合成氨工业水污染物排放标准”的指标。建议第 1、2 时段分别为 60 mg/l、40 mg/l 预处理标准分别为 80 mg/l、60 mg/l。</p> <p>4.氯甲烷受销路和下游产品开发的难度和投资影响，很多企业氯甲烷的回收不完全，甚至不回收。建议新标准中氯甲烷排放限值暂不做规定。</p> <p>5.目前国内有机磷农药企业的生化污泥，草甘膦生产中排出的废盐等含磷固体，目前基本上没有好的综合利用技术或无害化处理技术，浸出液中的总磷浓度远超 35mg/l。各企业都是按一般工业废物进填埋，同时国家危险废物鉴别标准中也未对浸出液中总磷做出规定，因此建议新标准中不要对总磷制定限值。</p> <p>6.4.4.1.2—4.4.2.3 的内容建议按《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》的要求规定。</p> <p>7.标准中没有对元素磷、色度、氯甲烷的分析方法没有规定。COD、总磷、色度、元素磷、氯甲烷建议按国标：</p> <p>COD_{Cr}: 重铬酸钾法 GB/T11914-89 总磷：钼酸铵分光光度法 GB/T11893-89 色度：稀释倍数法 GB/T11903-89 元素磷：磷钼蓝比色法（见《污水综合排放标准》附录</p>		<p>后，再送到厂污水处理站。</p> <p>3.氨氮排放标准与“合成氨标准”中型装置第 2 时段 70mg/l 相当，预处理标准与第 1 时段中型装置大致相当,符合有机磷农药工业实际情况。</p> <p>4. 采纳。删除氯甲烷指标项。</p> <p>5. 删除浸出液中总磷限值。</p> <p>6. 本标准相关条款按《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》要求制定。</p> <p>7. 采纳。</p>	
--	--	--	--	--

		氯甲烷：气相色谱法 GB/T16078-95			
19		<p>1.有机磷农药生产企业的废水普遍采用生化处理，COD 去除率大多数只能达到 78~85%，COD 排放限值偏严。</p> <p>2.农药企业废气大多数排放特点是气量小、污染物排放速率小，但浓度很高。如溶剂二甲苯，真空浓缩农药时，真空泵排气量一般只有 50~100m³/h，如以最高允许排放浓度 90mg/m³ 计算，排气量达到 13333m³，才能达到最小排放速率 1.2kg/h，因此这类气体污染物只规定排放速率限值，而不规定浓度限值。</p>	湖北沙隆达股份有限公司	<p>1.再行放宽 COD 限值不太可能，</p> <p>2.采纳。标准修改中已下调气体污染物排放速率。</p>	
三、环境保护部有关业务司局的意见					
1		<p>1. 废水磷酸盐（以磷计）的排放指标限值为 30mg/l 和 20mg/l，远低于《污水综合排放标准》，若按排入水体稀释 10 倍考虑（参考制定《杂环类农药生产污染物排放标准》的水体稀释倍数），水体中磷酸盐（以 P 计）将达 3mg/l 和 2mg/l，超过《地表水环境质量标准》总磷（以 P 计）II类和III类限值 30 倍和 15 倍。因此若执行该标准，有可能导致纳污水体总磷（以 P 计）超标。</p> <p>2. 该标准虽然提出了总量控制原则，但并没有对标准适用范围的所有有机磷农药（我国目前有 21 种）都提出吨产品废水排放限值，只规定了五种产品废水排放限值。而且只规定了新污染源执行表 1 和表 3 中 2 时段限值，没有对新污染源执行废水吨产品总磷最高允许排放量和吨产品废水排放限值提出限值。这种作法</p>	国家环境保护总局 环评司、环境评估中心	<p>1.《污水综合排放标准》中的磷酸盐浓度限值是目 前技术和经济上无法达到和承受的。这也是各有机 磷农药生产企业迟迟没有建设除磷酸盐装置的重 要原因之一。新标准中的限值和磷肥企业排放标 准相比，已经提高了要求，各企业在建成去除磷 酸盐装置后，还需要经过努力才可能达到。另外 机械地用稀释 10 倍来计算受纳水体可能达到的 浓度也不科学。</p> <p>2. 标准表 2 中吨产品总磷排放总量的限值已 经涵盖了全部有机磷农药。而且对以后新的品 种也可涵盖。</p>	

	<p>不符合我国污染物排放总量控制要求，也不能满足国家环保总局科技司对农药产品污染排放标准编制规定。</p> <p>3. 我国绝大多数农药厂装置规模小，产品品种多变化大，种类农药产品废水混合处理，混合排放。如何按不同农药产品，按不同排放标准，对企业一个总排口实施达标监控，该标准并未预说明。因此该标准将难于实施。</p> <p>4. 该标准编制说明没有对国内外有机磷农药在生产工艺、技术指标，以及污染控制技术方面的差距，编制说明没有明确如何贯彻清洁生产和循环经济理念；也没有说明对 2008 年限期和指标先进性，加以说明。因此缺乏可信度。</p>		<p>3. 意见正确。这是一个需要认真探讨的问题。</p> <p>4. 限于篇幅，此部分内容在《研究报告》中。</p>	
四、通过环境保护部政府网站留言、寄送信函等方式提出的意见				
五、征求意见单位名单及返回意见情况：				
序号	发送征求意见稿单位名称	是否复函	是否提出书面意见	备注
1	发展改革委	是	是	
2	农业部	是	否	
3	北京市环境保护局	是	否	
4	天津市环境保护局	是	否	
5	上海市环境保护局	是	是	

6	重庆市环境保护局	是	是	
7	内蒙古自治区环境保护局	是	是	
8	河北省环境保护局	是	否	
9	辽宁省环境保护局	是	否	
10	吉林省环境保护局	是	否	
11	黑龙江省环境保护局	是	否	
12	山西省环境保护局	是	否	
13	陕西省环境保护局	是	否	
14	山东省环境保护局	是	否	
15	河南省环境保护局	是	否	
16	安徽省环境保护局	是	否	
17	江苏省环境保护厅	是	否	
18	浙江省环境保护局	是	是	
19	湖北省环境保护局	是	否	
20	湖南省环境保护局	是	否	
21	广东省环境保护局	是	是	
22	云南省环境保护局	是	否	

23	福建省环境保护局	是	否	
24	江西省环境保护局	是	否	
25	新疆维吾尔自治区环境保护局	是	是	
26	西藏自治区环境保护局	是	是	
27	青海省环境保护局	是	是	
28	甘肃省环境保护局	是	是	
29	宁夏回族自治区环境保护局	是	否	
30	广西壮族自治区环境保护局	是	否	
31	四川省环境保护局	是	否	
32	贵州省环境保护局	是	否	
33	中国农药工业协会	是	是	
34	中国五矿化工进出口商会	是	是	
35	北京化工研究院环保所	是	是	
36	南通江山农药化工股份有限公司	是	是	
37	浙江巨化股份有限公司兰溪农药厂	是	是	
38	浙江新安化工集团股份有限公司	是	是	
39	重庆民丰农化股份有限公司	是	是	

40	浙江菱化集团公司	是	是	
41	福建三农集团股份有限公司	是	是	
42	湖北沙隆达股份有限公司	是	是	
43	国家环境保护总局环评司	是	是	
44	国家环境保护总局环境评估中心	是	是	
六、附加说明				
征求意见单位数量:44 家; 征求意见数目:70 条; 采纳 35 条, 占 50%; 未采纳 25 条, 占 36%; 部分采纳 10 条, 占 14%。				