

附件 3

# 《农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿)

## 编 制 说 明

《农药工业水污染物排放标准》编制组

2017 年 2 月

项目名称：农药工业水污染物排放标准

项目统一编号：2013-13

承担单位：中国环境科学研究院，环境保护部南京环境科学研究所，  
沈阳化工研究院，中国农药工业协会，中国化工环保协会

编制组主要成员：武雪芳，胡林林，周军英，程迪，李正先，韩梅，  
魏玉霞，周献慧，张明慧，余若祯，朱伟娟，马文  
静，周宁，周羽化

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>行业概况</b> .....	<b>2</b>
2.1	我国农药行业的发展概况.....	2
2.2	其他国家和地区农药行业发展概况.....	9
<b>3</b>	<b>制订农药工业水污染物排放标准的必要性</b> .....	<b>10</b>
3.1	国家及环保部门的相关环保要求.....	10
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求.....	11
3.3	行业发展带来的主要环境问题.....	12
3.4	现行标准存在的主要问题.....	13
3.5	标准编制的原则.....	13
<b>4</b>	<b>产排污情况及污染控制技术分析</b> .....	<b>14</b>
4.1	农药原材料和中间体.....	14
4.2	农药生产工艺.....	14
4.3	农药生产产污分析.....	15
4.4	污染控制技术分析.....	15
<b>5</b>	<b>标准主要技术内容</b> .....	<b>30</b>
5.1	标准适用范围.....	30
5.2	标准的时间段划分.....	30
5.3	污染物项目的选择.....	30
5.4	常规污染因子浓度限值的确定.....	31
5.5	特征污染因子限值的确定.....	34
5.6	污水综合毒性指标限值确定.....	42
5.7	单位产品基准排水量的确定.....	42
5.8	间接排放限值确定.....	42
5.9	污染物监测要求.....	43
5.10	与国内相关标准的对比.....	43
<b>6</b>	<b>主要国家、地区及国际组织相关标准研究</b> .....	<b>43</b>
6.1	美国农药标准总体介绍.....	43
6.2	本标准与美国标准比较.....	52
<b>7</b>	<b>实施本标准的环境效益及经济技术分析</b> .....	<b>53</b>

# 《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

2003年，原国家环保总局就启动了农药工业污染物排放标准的体系研究和制订工作，划分了有机磷、菊酯、有机硫、苯氧羧酸、磺酰脲、酰胺、有机氯、氨基甲酸酯、生物类、杂环等10项水污染物排放标准工作任务。《国家环保标准“十二五”发展规划》及相关文件指出，目前部分现行或正在制修订的标准，拆分过细，子行业的污染分担率较小，相近行业之间的产排污特征与污染防治技术相似，适用标准接近或相同，且不利于监管。在2013年环保部下发的《关于开展2013年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154号）中，明确了“农药工业水污染物排放标准”整合制订任务，由中国环境科学研究院（环境标准研究所）、沈阳化工研究院、环境保护部南京环境科学研究所、中国农药工业协会、中国化工环保协会等共同承担。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 前期十项标准开展的工作

农药工业水污染物排放标准开展工作时间较早，十个类别标准的各编制单位前期开展了大量的基础性调研工作，包括资料和实地调研、研讨等，并且根据行业和环保形势、环保工作要求，反复修改完善标准文本和编制说明。在此期间，标准所承担了标准项目的技术管理，与各编制组也共同开展了大量工作，多次组织召开技术研讨会，对整个农药水排放标准的思路进行梳理，对各个标准的技术内容进行完善。至整合项目立项时，原计划设立的10个子行业标准已完成或基本完成制修订技术工作，大部分都公开征求了社会意见。其中杂环类农药工业水污染物排放标准已发布。

#### 1.2.2 标准开题论证

2014年2月27日，环保部科技标准司在北京主持召开了“农药工业水污染物排放标准”开题论证会。论证委员会认为前期调研较全面，工作思路清晰，标准框架较合理，通过开题论证，并提出建议：1、进一步筛选和确定本标准中包含的特征污染物，拓宽标准在行业中的覆盖面。2、依据国家相关产业政策及农药行业产业升级的要求，进一步优化本标准限值的宽严尺度。3、针对农药企业园区化建设，统一特征污染物的直接排放和间接排放限值。

#### 1.2.3 标准起草

##### (1) 企业调研

在原有分类调研工作的基础上，主要围绕重点生产企业和工业园区的产污、治理、成本、排放水平等，编制组进一步对如东化工园区、南通江山、先正达等企业开展了调研。同时，对部分企业和园区的废水进行了采样分析。

##### (2) 与行业的交流

2014年10月,编制组与几十家行业代表企业就整合后的农药工业水污染物排放标准制定思路、修订情况等进行了全面深入讨论,听取了行业的主要意见。2015年4月、10月以及2016年7月,结合标准初稿和修改稿,编制组多次围绕标准中的主要问题、修订内容、实施方案等与行业企业进行交流,听取相关意见并相应调整修改。

### (3) 形成标准征求意见稿

在标准整合制订过程中,编制组对COD、总磷、盐度及间接排放要求等进行了综合研判,充分考虑了行业特征,提出了针对性的要求。统一了毒性数据的参考来源,建立了统一的评估方法,对特征污染物指标的限值进行了核算,并与美国标准等进行了比对调整。根据综合毒性的测试结果,结合国际上有关标准,提出了综合毒性指标体系和限值。根据国家对于环境保护的新要求,特别是排污许可工作的需要,对标准内容进行了调整修改。于2016年12月形成了标准征求意见稿。

#### 1.2.4 征求意见稿审查会

2017年1月10日,环境保护部水环境管理司组织召开了征求意见稿的审查会。审查委员会认为标准具有科学性、创新性、适用性和可操作性,通过了审查,并提出了以下意见:1、进一步明确和规范适用范围、术语和定义;2、明确标准排放限值的具体含义及达标判定的有关内容;3、结合排污许可管理需求,进一步完善基准排水量的有关规定,给出基于本标准的许可排放量计算原则或方法;4、进一步修改完善与当地环保部门、工业园区相关规定的內容,提高可操作性;5、在编制说明中,补充完善达标可行技术分析,增加源头处理和末端深度处理技术分析。此后,编制组根据会议意见对标准文本和编制说明进行了完善,形成了标准征求意见稿。

## 2 行业概况

### 2.1 我国农药行业的发展概况

我国农药工业经过多年发展,已形成了包括科研开发、原药生产和制剂加工、原材料及中间体配套等较为完整的农药工业体系。到2015年底,获得农药生产资质的企业有近2000家,其中原药生产企业500多家,全行业从业人员达16万人。据国家统计局公布的数字,2015年全国农药产量达到374.1万吨,可生产500多个品种,常年生产300多个品种。2015年农药工业主营业务收入3107.22亿元,实现利润225.56亿元。2011-2015年,我国农药销售收入年均递增17%,利润年均递增23.9%。

#### 2.1.1 总体情况

##### (1) 农药产量

“十二五”期间,我国继续实施了高毒农药的替代,使得农药产品结构得到了很大改善,进一步提高了对农业生产需求的满足度。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。2015年我国杀虫剂、杀菌剂和除草剂产量占农药总产量的比例分别为13.7%、4.9%和47.4%。与此同时,在杀虫剂、杀菌剂、除草剂产品中,高效、安全、环境友好型新品种、新制剂所占比例也得到了明显的提升。

2013年-2015年的农药产量情况见表1。

**表 1 2013 年-2015 年我国农药产量统计（单位：万吨，%）**

年份	农药总产量		杀虫剂			杀菌剂			除草剂		
	产量	同比	产量	同比	占总产	产量	同比	占总产	产量	同比	占总产
2013	319.0	1.6	61.3	-9.0	19.2	20.3	33.8	6.4	180.0	8.6	56.4
2014	374.4	1.4	56.1	-4.8	15.0	23.0	-1.2	6.1	180.3	2.8	48.2
2015	374.1	2.3	51.4	-4.3	13.7	18.2	-8.4	4.9	177.4	-1.5	47.4

注：农药产量以折100%有效成分计，国家统计局数据。

**(2) 农药行业主要经济指标**

从90年代以来，我国农药行业发展态势良好，经济效益持续提升，企业亏损额有所下降。2014年起，我国农药行业步入调整期，由于经济形势低迷、环保压力加大、市场需求疲弱以及高毒农药禁限用等多重因素导致多数农药产品价格保持在较低位运行，经营不善的企业数量增加明显，在一定程度上对行业整体经营业绩带来影响，企业效益下滑。同时行业两极分化愈加严重，产品更新换代迅速、经营模式创新、业务渠道不断拓展的企业表现突出，而品种严重老化、产品单一、市场反应迟钝的企业业绩明显下滑。根据国家统计局的统计，2013年-2015年的农药行业经济指标情况见表2。

**表 2 2013 年-2015 年农药行业经济指标情况（单位：亿元）**

年份	资产总计	主营业务收入	利润总额	利税总额
2013	1914.4	2812.6	229.3	308.5
2014	2110.26	3008.41	225.92	307.95
2015	2277.54	3107.22	225.56	311.05

**(3) 农药进出口**

根据海关总署统计，2013年-2014年，我国农药出口量首次突破百万吨。出口金额的增长超过了数量的增长，高附加值农药制剂产品的出口量增加较多，已经超过原药出口金额，并开始进入欧美等高端市场。2015年，受行业大环境不利的影 响，农药进出口额双双下滑。

2015年，根据海关总署统计，共进口农药9.0万吨，同比减少2.7%，杀虫剂、杀菌剂、除草剂的进口量同比都减少。2015年共出口农药117.5万吨，同比增加1.2%，杀菌剂出口量和出口金额均保持增长，杀虫剂出口量和出口金额都下跌，除草剂量增价减。虽然出口金额下滑，但制剂出口在农药出口中的比重还是不断增加，原药出口比重逐年下降。2013年-2015年的农药行业进出口情况见表3和表4。

**表 3 2013 年-2015 年农药行业进出口贸易情况**

年份	进出口贸易总额		贸易顺（逆）差	
	金额（万美元）	同比（%）	金额（万美元）	同比（%）
2013	443717	28.5	305383	34.7
2014	491752	10.8	337658	10.6
2015	429562	-12.6	279736	-17.2

表 4 2013 年-2015 年农药进出口数量情况

年度	进口				出口			
	数量 (万吨)	同 比 (%)	金额(万 美元)	同 比 (%)	数量 (万吨)	同 比 (%)	金额(万 美元)	同 比 (%)
2013	7.6	10.6	69167	16.8	109.5	22.1	374550	31.0
2014	9.2	21.3	77047	11.4	116.1	6.0	414705	10.7
2015	9.0	-2.7	74913	-2.8	117.5	1.2	354649	-14.5

注：农药进出口量为实物量，海关总署统计。

#### (4) 我国农药主要产品

农药的品种繁多，组成和结构比较复杂，性质和用途也各不相同，因而分类方法也多种多样，按用途可分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂和杀鼠剂，按生产环节可分为中间体、原药和制剂，按生产工艺可分为化学合成、生物农药，按化学组成可分为有机氯类、磺酰脲类、菊酯类、杂环类、氨基甲酸酯类、有机硫类、酰胺类、苯氧羧酸类、有机磷类和生物类等。主要农药品种见表5。

表 5 农药类别及代表性农药

序号	农药种类	主要产品
1	酰胺类	乙草胺、甲草胺、丁草胺、异丙甲草胺
2	杂环类	莠去津、百草枯、多菌灵、吡虫啉、吡蚜酮、三环唑、丙环唑、噻草酮
3	苯氧羧酸类	2,4-滴、麦草畏
4	磺酰脲类	苯磺隆、苄嘧磺隆和烟嘧磺隆
5	有机硫类	代森锰锌
6	菊酯类	菊酯类、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、
7	有机磷类	草甘膦、乙酰甲胺磷、三唑磷、毒死蜱、马拉硫磷、丙溴磷、辛硫磷、二嗪磷
8	有机氯类	百菌清、三氯杀螨醇
9	生物类	阿维菌素、井冈霉素
10	氨基甲酸酯类	克百威、灭多威、异丙威、仲丁威

### 2.1.2 我国农药行业分布情况

#### (1) 我国农药原药产地分布

我国原药生产大部分集中在华东地区和华南地区，其中华东地区历年化学农药原药生产量远远高于其他区域，历年均超过60%。不仅是因为华东地区涵盖的省份多，地域广，农药生产企业多，还受栽培条件、气候、作物布局等因素影响，该区域病虫害经常偏重发生，且发生范围广、程度重。表6是2015年我国化学农药原药各省市产量数据统计表（规模以上企业统计）。

表 6 2015 年中国化学农药原药分省市产量数据统计

	企业数 (个)	2015年产量 (吨, 100%)
全国	357	3657977
北京	0	0
天津	5	8250
河北	21	71594
山西	1	308
内蒙古	6	51413
辽宁	6	15588
吉林	2	12525
黑龙江	3	1996
上海	8	13328
江苏	84	967593
浙江	42	284184
安徽	21	174128
福建	3	60718
江西	10	46452
山东	52	998624
河南	21	323010
湖北	17	277930
湖南	10	60258
广东	7	38419
广西	5	10944
海南	0	0
重庆	3	2713
四川	12	168604
贵州	1	1997
云南	2	48
西藏	0	0
陕西	8	10886
甘肃	1	2792
青海	0	0
宁夏	6	53674
新疆	0	0

根据2015年我国农药产量的统计显示,在我国各省份中,江苏、山东和浙江三大省的农药产量一直居于全国前列,江苏、山东、河南、湖北、浙江五省的产量占全国产量的77.95%。



山东省化学农药原药的产量达99.86万吨，占全国总产量的27.3%，江苏、河南、浙江和湖北分别占总产量的26.45%、8.83%、7.77%和7.60%。

## (2) 我国农药企业地区分布

近年来，在国家产业政策的引导下，农药行业准入门槛不断提高，环保、安全的要求日益严格、市场竞争日趋激烈以及行业外资本的注入，加快了农药行业整合的速度，大型企业的优势越来越明显。2010年我国销售额超过10亿元的农药生产企业有10家，到2015年达到40家。目前已有超过30家涉及农药领域的上市公司，农药企业上市势头还在加大。

2015农药百强企业情况见表7，这100个企业分布于19个省市和自治区中。江苏、浙江和山东三省百强农药企业数总计62家。中西部地区11省入围百强企业数达到27家，销售总额为191.51亿元，占百强销售总额的18.44%。传统强省农药行业的发展空间已渐饱和，向中西部转移的趋势逐渐显现。

表7 2014年-2015年中国农药百强企业分布情况

企业所在省	百强企业数		销售总额（亿元）	
	2014年	2015年	2014年	2015年
江苏	30	31	359.19	388.84
浙江	14	12	176.92	145.59
山东	18	19	189.33	186.66
四川	5	4	57.81	39.20
辽宁	1	1	3.54	3.54
安徽	4	4	30.16	27.74
湖北	2	3	36.99	40.48
广东	2	2	28.92	26.18
湖南	1	1	11.10	8.24
广西	2	1	16.89	10.31
江西	2	3	10.28	12.95
上海	4	3	31.04	37.76
河北	6	6	34.20	34.19
陕西	2	2	7.29	7.07
河南	2	2	10.08	9.57
北京	2	2	43.13	40.46
内蒙古	1	1	6.96	6.87
重庆	1	1	4.87	5.20
吉林	1	2	3.92	7.54
总额		100	1063.34	1038.39

### (3) 农药领军企业

2015年农药销售收入在10亿元以上的农药企业有40家,前三位分别是南京红太阳股份有限公司(35.45亿元)、浙江新安化工集团股份有限公司(33.98亿元)、北京颖泰嘉和生物科技股份有限公司(33.33亿元),前50强排名见表8。

表8 2015年农药销售收入50强企业

序号	企业名称	2015年农药销售额(万元)
1	南京红太阳股份有限公司	35.45
2	浙江新安化工集团股份有限公司	33.98
3	北京颖泰嘉和生物科技股份有限公司	33.33
4	江苏扬农化工股份有限公司	30.50
5	山东潍坊润丰化工股份有限公司	29.12
6	江苏辉丰农化股份有限公司	28.54
7	江苏联化科技有限公司	27.56
8	中化作物保护品有限公司	26.30
9	山东滨农科技有限公司	23.72
10	浙江中山化工集团股份有限公司	20.07
11	湖北沙隆达股份有限公司	19.22
12	深圳诺普信农化股份有限公司	18.99
13	江苏长青农化股份有限公司	18.15
14	南通江山农药化工股份有限公司	17.89
15	陶氏益农农业科技(中国)有限公司	17.47
16	浙江金帆达生化股份有限公司	16.63
17	江苏七洲绿色化工股份有限公司	16.31
18	江苏常隆农化有限公司	15.58
19	江苏龙灯化学有限公司	15.43
20	四川省乐山市福华通达农药科技有限公司	14.95
21	先正达南通作物保护有限公司	14.78
22	利尔化学股份有限公司	14.68
23	拜耳作物科学(中国)有限公司	14.55
24	山东侨昌化学有限公司	14.10
25	江苏克胜集团股份有限公司	13.93
26	湖北泰盛化工有限公司	13.91
27	一帆生物科技集团有限公司	13.84
28	江苏天容集团股份有限公司	13.59
29	永农生物科学有限公司	13.52
30	安徽广信农化股份有限公司	13.25
31	江苏丰山集团股份有限公司	13.23

32	山东绿霸化工股份有限公司	12.89
33	南通泰禾化工有限公司	11.89
34	青岛瀚生生物科技股份有限公司	11.30
35	山东中农联合生物科技股份有限公司	10.33
36	广西田园生化股份有限公司	10.31
37	海利尔药业集团股份有限公司	10.16
38	山东华阳农药化工集团有限公司	10.14
39	江苏剑牌农化股份有限公司	10.09
40	江苏好收成韦恩农化股份有限公司	10.02
41	河北威远生化农药有限公司	9.37
42	山东先达农化股份有限公司	9.00
43	浙江禾本科技有限公司	8.80
44	先正达（苏州）作物保护有限公司	8.76
45	山东胜邦绿野化学有限公司	8.63
46	利民化工股份有限公司	8.28
47	湖南海利化工股份有限公司	8.24
48	上海杜邦农化有限公司	8.09
49	江苏中旗作物保护股份有限公司	8.07
50	石家庄市兴柏生物工程有限公司	7.86

注：三证齐全的农药生产企业

#### （4）农药生产园区化

目前，进入化工集中区的农药原药企业已达到全国农药原药企业总数的46%，国家也在积极推进农药企业“出城入园”，提高集中度，实现公用工程、环保设施的资源共享，预计到2020年，进入园区的原药企业将达到80%。

#### 2.1.3 农药工业存在的主要问题

我国农药行业近年来规模不断增长，品种不断增加，但目前依然存在诸多问题。

##### （1）产业集中度较低

我国生产农药制剂和农药原药的企业数量很多，但是这些企业分布较散，规模较小，至今还没有可与跨国公司相竞争的龙头企业。我国现有农药原药生产企业500多家，销售额5000万元及以下的企业多达250余家。国内前二十位农药企业的销售额不足国内总量20%，与世界前六大公司的销售额超过全球85%相比，差距很大。

##### （2）产能过剩

据调查，国内农业、林业、畜牧业以及工业等行业用药需求约80万吨，出口40万吨加上少量库存，总计120-130万吨。但是，我国农药产能已经超过220万吨，处于严重过剩状态，由此而引发了恶性竞争、市场混乱的局面。

##### （3）自主创新能力弱，技术装备水平低

农药企业生产的绝大多数品种为市场较为成熟的仿制品种，创制品种的市场化进度缓慢，不足以支撑行业的发展。绝大多数企业研发投入占销售收入的比例不到1%，而国外农药跨国公司研发投入占销售额的比例高达7%-8%以上。跨国公司农药生产实现了连续化、自动化，大型化，产品收率高、质量稳定。而我国大多数企业仍然采用工艺参数集中显示、就地或手动遥控，产能的增加也大多依靠低水平重复建设。

#### (4) 产品结构需进一步调整

随着我国签署实施《鹿特丹公约》、《斯德哥尔摩公约》，并多年来开展相关工作，高毒、高残留农药产品逐步淘汰，已经由以前的70%降到现在的5%以下。但还有少数高毒农药品种仍在生产和使用，个别品种目前还没有较好的品种替代。此外，我国杀菌剂相对较少（只有10%左右），特别是用于水果、蔬菜等高附加值经济作物的杀菌剂品种少。我国杀虫剂、除草剂和杀菌剂比例仍需进一步调整。

表 9 我国近十年农药生产量及各类农药的比例

年份	总产量 (万吨)	比例 (%)		
		杀虫剂	杀菌剂	除草剂
2001	69.64	59.15	9.72	19.87
2002	82.17	55.91	9.09	24.62
2003	86.34	49.13	10.28	26.35
2004	97.65	46.26	9.71	28.68
2005	108.32	42	10.47	28.74
2006	129.51	38.97	8.65	29.86
2007	173.11	34.66	9.28	32.41
2008	190	34.63	10.32	32.42
2009	226	35.45	10.79	35.5
2010	234.2	31.4	7.1	45
2011	264.8	26.9	5.7	44.3
2012	354.9	22.9	4.1	46.4
2013	319.0	19.2	6.4	56.4
2014	374.4	15.0	6.1	48.2
2015	374.1	13.7	4.9	47.4

## 2.2 其他国家和地区农药行业发展概况

发达国家农药工业起步较早，已经走过了高速发展时期。由于面临越来越大的环保压力，以及农药研究开发的高投入、高风险，农药工业逐步走向高度集中、高度垄断。进入上世纪九十年代后，国外主要农药市场趋于成熟，品种进入升级换代的新时期。其主要特征有：

(1) 销售额增长缓慢。发达国家市场已趋饱和，发展中国家和地区成为大公司竞争的焦点。

(2) 开发费用增长迅速。新开发的品种要符合生物合理性和环境相容性原则，而且在性能和价格上优于成熟的商业化产品。

(3) 世界农药产品结构发生了较大的变化。杀虫剂销售平稳，除草剂略有增加，杀菌剂有较大增长。目前，世界农药产品总的发展趋势是开发高活性、高安全性、高效益和环境友好的化合物。

(4) 公司兼并、合并已趋稳定，行业发展更趋垄断。由于中小公司逐渐放弃农药的开发，大公司为了扩大市场份额，降低销售成本，90年代后又开始了新一轮的兼并或合作，形成了先正达公司、拜耳公司、巴斯夫公司等6家超大型跨国公司。2008年这6家公司的销售额占全球总销售额的75%（含非农用销售额）。

(5) 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不同。

(6) 国外对于农药行业的污染控制。一是直接对品种实行控制，如对于高毒农药的控制，在确认其危害性的基础上，综合考虑经济、防效、取代的可行性等因素，对其限用、禁用至完全停产。二是积极开发无废或少废的生产工艺、大幅度降低原材料消耗，实施清洁生产，从源头上减少污染物排放量。三是基于风险评估制定严格的环境质量标准及污染物排放标准，在污染源控制技术先进实用且经济可行的基础上对污染源排放实施技术强制，从而有效控制其环境污染。

### 3 制订农药工业水污染物排放标准的必要性

#### 3.1 国家及环保部门的相关环保要求

2013年5月，环境保护部发布开展草甘膦和双甘膦生产企业环保核查工作的通知（环办〔2013〕57号）。到2015年底前，基本完成了对草甘膦行业全面环保核查，公告了第三批符合环保要求的草甘膦（双甘膦）生产企业名单。

环境保护部于2014年4月3日印发了《重点环境管理危险化学品目录》，共涉及84种危化品，包括百草枯、马拉硫磷、福美双、福美锌、甲草胺、乙草胺、硫丹、氯氰菊酯、三苯基氢氧化锡等多种农药。

2014年，国家首次将排污许可管理纳入《中华人民共和国环境保护法》，法律第四十五条规定：“国家依照法律规定实行排污许可管理制度。试行排污许可管理的企事业单位和其他生产经营者应当按照排污许可的要求排放污染物；未取得排污许可证的，不得排放污染物。”新环保法在明确政府责任、加大对违法排污的惩罚力度、加大信息公开等方面也有重要突破。

2015年，国务院发布《水污染防治行动计划》（国发〔2015〕17号），要求按照水污染防治法律法规要求，全部取缔不符合国家产业政策的...农药等严重污染水环境的生产项目。专项整治十大重点行业，制定...农药等行业专项治理方案，实施清洁化改造。新建、改建、扩建上述行业建设项目实行主要污染物排放等量或减量置换。

2015年，在中共中央、国务院印发的《生态文明体制改革总体方案》中要求：“完善污染物排放许可制。尽快在全国范围建立统一公平、覆盖所有固定污染源的企业排放许可制，依法核发排污许可证，排污者必须持证排污，禁止无证排污或不按许可证规定排污。”

### 3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

1997年国务院发布了《中华人民共和国农药管理条例》，这是我国农药管理的一部全面的法规。《条例》第三章明确规定，开办农药生产企业（包括联营、设立分厂和非农药生产企业设立农药生产车间），应当向国家经贸委申报核准。申报核准应当具备的条件第六点是“符合国家环境保护要求的污染防治设施和措施，并且污染物排放不超过国家和地方规定的排放标准”。2005年国家发展和改革委员会发布《农药生产管理办法》（国家发展和改革委员会令第23号），目的是加强农药生产管理，促进农药行业健康发展。《农药生产管理办法》第二章也对农药企业作出了类似的规定。

2007年11月，国家发改委、商务部联合发布的《外商投资产业指导目录》（2007年修订），将高效、安全农药新品种和高性能农药新剂型的开发与生产、生物农药及生物防治产品开发与生产（微生物杀虫剂、微生物杀菌剂、农用抗生素、昆虫信息素、天敌昆虫、微生物除草剂）列为鼓励外商投资产业。

2008年，国家发展和改革委员会《关于进一步加强农药行业管理工作的通知》（发改办工业〔2008〕485号）中对农药企业的环保投资进行了规定，具体是：进一步提高新核准农药企业门槛。自2008年3月1起，新开办的农药企业核准资金最低要求为：原药企业注册资金不低于5000万元，投资规模不低于5000万元（不含土地使用费），其中环保投资不低于投资规模的15%；制剂（加工、复配）企业注册资金不低于3000万元，投资规模不低于2000万元（不含土地使用费），环保投资应不低于投资规模的8%。

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。

2010年8月26日，工业和信息化部、环境保护部、农业部和质量监督检验检疫总局四部委联合发布了《农药产业政策》。其中要求降低农药对社会和环境的风险；严格农药安全生产和环境保护，强化工艺创新和污染物治理技术的研发与应用，推进清洁生产和节能减排；加快高安全、低风险产品和应用技术的研发，逐步限制、淘汰高毒、高污染、高环境风险的农药产品和工艺技术。

2011年国家发展和改革委员会发布《产业结构调整指导目录（2011版）》，其中与农药行业有关的政策如下：（1）将高效、安全、环境友好的农药新品种、新剂型及专用中间体和助剂的开发生产、农药清洁生产工艺及三废治理新技术列为鼓励类；（2）将新建高毒、高残留以及对环境影响大的农药原药（包括氧乐果、水胺硫磷、甲基异柳磷、甲拌磷、特丁磷、杀扑磷、溴甲烷、灭多威、涕灭威、克百威、敌鼠钠、敌鼠酮、杀鼠灵、杀鼠醚、溴敌隆、溴鼠灵、肉毒素、杀虫双、灭线磷、硫丹、磷化铝、三氯杀螨醇，有机氯类、有机锡类杀虫剂，福美类杀菌剂，复硝酚钠（钾）等）生产装置；新建草甘膦、毒死蜱（水相法工艺除外）、三唑磷、百草枯、百菌清、阿维菌素、吡虫啉、乙草胺（甲叉法工艺除外）生产装置列为限制类。

2011年6月15日，农业部、工信部、环保部、工商总局、质检总局等五个部门发布了第1586号公告，对高毒农药采取进一步的禁限用管理措施，其中10种将在今年年底前全部禁用和淘汰，12种将择机启动禁用程序。

2012年3月16日，农业部、工业和信息化部联合发布第1158号公告，要求停止受理和批准草甘膦含量低于30%的草甘膦混配水剂的农药登记及相关试验。

2012年4月24日，农业部、工业和信息化部、国家质量监督检验检疫总局联合发布第1745号公告，要求停止核准百草枯新增母药生产、制剂加工厂点。自2014年7月1日起，撤销百草枯水剂登记和生产许可，停止生产，仅保留母药生产企业水剂出口境外使用登记，允许专供出口生产。2016年7月1日起停止百草枯水剂在国内销售和使用。

2014年3月1日，工信部发布第52号公告，农药乳油中有害溶剂限量新标准开始实施。

### 3.3 行业发展带来的主要环境问题

农药为防治农业病虫害，保证作物高产发挥着巨大的作用。但农药在带给人们巨大的经济收益和促进农业发展的同时，也对生态环境和人体健康造成了严重的威胁。

#### (1) 农药产品具有选择性高毒性

农药绝大部分是有毒物质，其中有些是剧毒物质，有些虽然急性毒性较低，但却具有慢性毒性或“三致”（致癌、致畸、致突变）效应，或具有环境激素效应。如六、七十年代我国大量使用的有机氯农药，就曾对我国的生态环境及食品安全造成过严重的影响。我国于1983年即开始禁用此类农药，二十年过去了，至今在食品中乃至人体脂肪中仍能检测到有机氯农药的残留。近年来，大量新型农药的问世，使农药的环境问题更为复杂。如新型磺酰脲类高效除草剂，微量即可产生良好除草效果，若使用不当就会对其他作物产生危害。由于该除草剂每公顷10克左右便可防除杂草，但同样会对有关作物产生药害。我国黑龙江省常出现上茬种亚麻用过绿磺隆，下茬种玉米因绿磺隆残留药害玉米死亡的情况。四川、安徽、江苏、河北、山东、辽宁均出现过有磺酰脲类药害的报导。如拟除虫菊酯类原药生产过程产生的污水中含对鱼类具有高毒性的菊酯原药。生物农药的活性成分是自然界本身存在的物质，但许多生物农药天然源物质是剧毒或高毒物质，如阿维菌素对人、畜、水生生物都是高毒。

#### (2) 生产工艺复杂，有毒中间产物和副产品量大类多

农药行业是传统的精细化工行业之一，产品的特点是品种多而且更新速度较快；其生产过程的特点是原料种类多、大多数工艺过程比较长、化学反应种类多、副反应及副产品种类多。如目前我国氨基甲酸酯类农药的生产仍以光气法等传统工艺为主，其生产使用的原材料如取代酚、取代氨、光气、异氰酸甲酯等，大多为有毒有害物质。

农药中的非有效成分、其他成分会对环境产生影响。如许多生物农药是乳油制剂，而目前我国大部分乳油采用甲苯、二甲苯等有机溶剂，含量有时高达50~90%，其对环境的影响甚至大于农药本身。制备高含量的原药是一个工艺复杂成本较高的工艺流程，原药中其他成分的含量较高，甚至大部分是其他成分。如代森类有机硫农药生产过程中产品的降解产物乙撑硫脲属高毒化合物；硝磺草酮农药生产过程中排放较大量的硝基苯类化合物。

#### (3) 农药废水难处理，对环境危害大

农药废水主要特点是：（1）污染物浓度较高，COD可达每升数万毫克；（2）毒性大，废水中除含有农药原药，还含有大量毒性较高的原料、中间体、代谢产物等；（3）难生物

降解物质多，含盐量高；（4）水质、水量不稳定，给处理造成不便。总体上看，目前整个农药行业污染治理的发展显著落后于农药工业生产的发展。

据统计，全国农药工业每年排放废水约6000万吨，约占全国工业废水年排放总量的0.26%。农药工业污染物排放标准的制订，将在限制淘汰高污染及落后的生产工艺、促进低污染及先进的生产工艺及促使企业采用先进的污染治理措施方面发挥重要作用，从而使我国农药工业走上高效、低毒、低污染的发展轨道，这对于保护生态环境、保障人民的身体健康都具有十分重要的意义。

### 3.4 现行标准存在的主要问题

目前，除杂环类农药外，其余农药种类生产企业的废水排放执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996）。执行综合排放标准存在以下几方面问题：

（1）综合排放标准中的控制项目是针对所有排污单位，未充分考虑农药行业特点，未针对农药生产的中间体及产品等特征污染因子的排放作出规定，相应的监测监控也处于空白状态，而农药生产过程中排出的特征污染因子的毒性与危害性很大，不加以控制会对生态环境、食品安全和人体健康造成严重威胁。

GB8978-1996中只规定了几项农药指标，并且其中的对硫磷、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。当今农药的品种和产量有了非常大的变化，新农药的指标和限值急需补充。

（2）综合排放标准主要是浓度标准，只规定了部分行业的最高排水量要求，一些生产企业为了达标利用稀释水降低处理装置进水浓度，虽然浓度达标了，但排放的污染物总量并没有减少，同时造成水资源的极大浪费，并且处理装置规模加大，投资费用增长。

（3）农药品种繁多，不同的农药品种生产工艺不同，排放的污染物及产生的废水量都各不相同，无法用一个统一的标准去要求所有的农药企业。

（4）农药生产废水是成分极为复杂的混合污水，各污染因子间又存在着复杂的相互作用。因此，仅用单因子指标限值控制仍无法保障环境安全，有必要采用综合毒性指标限值进行控制。

### 3.5 标准编制的原则

农药污染物排放标准的制订遵循以下原则：

#### （1）以技术为依据

排放标准是污染控制的重要手段，标准的制订必须依托可以实现的技术措施。标准制订过程中，采集了多家农药企业的实际废水样品，进行了大量的检测分析，并依据农药企业实际排污状况及采用可行的处理技术后所能达到的处理水平来制订标准。

#### （2）充分考虑保护环境的需要

标准制订过程中，除考虑当前的污染治理技术水平外，还充分考虑到污染物排放对人体健康及生态环境的影响。基于卫生毒理LD<sub>50</sub>值、生态毒理LC<sub>50</sub>值和通用的定值方法等来确定特征污染物的有效控制水平，力求制订的标准能够保护人体健康及生态环境。从充分保护环境的角度考虑出发，标准还增设了综合毒性指标。

#### （3）水质和水量的同时控制



对于废水排放，设置两种控制指标，即最高允许排放浓度和单位产品基准排水量。最高允许排放浓度规定废水中各污染项目允许排放的最高浓度限值，该指标可控制废水瞬时的环境危害。同时规定单位产品基准排水量，有助于实现总量控制，满足排污许可工作的要求，也避免企业简单地采用稀释方式来达到浓度限值。

#### (4) 加强对特征污染因子的控制

农药行业是重污染行业，除常规控制项目外，根据各农药品种的生产工艺及排放特点，增设特征污染因子。控制毒性高、对环境影响大的污染物。特征污染因子可能是农药产品本身，也可能是农药生产过程中的中间产物。

#### (5) 合理参考发达国家标准

在标准的制订过程中，对国内外相关标准特别是发达国家的标准进行分析研究，总体上保持与发达国家相近和相当的水平。

#### (6) 分类指导

工艺分类指导：不同产品生产工艺的污染物产生及污染处理水平各不相同，应根据各产品工艺的特点及污染治理的实际水平提出相应的标准。

时间分类指导：体现新建企业与现有企业的区别，现有企业标准在一定期限后应达到新建企业标准。对于综合毒性指标，考虑到支撑条件的限制，拟于农药生产企业换发许可证之时再行实施（首次申领时不实施）。

## 4 产排污情况及污染控制技术分析

### 4.1 农药原材料和中间体

由于农药行业产品种类多、工艺路线比较长、化学反应种类较多，因此所需原材料、溶剂和催化剂的种类也较多，几乎涉及到所有精细化工原料，分散度较大。主要原材料和中间体有如下几类：

无机类：三酸、两碱、其它无机酸和无机碱、氰化物、原素单体（氟、氯、溴、硫、钾、钠、铜等）、金属氧化物、无机盐等。

有机类：芳烃（主要是纯苯、甲苯、二甲苯）、卤代芳烃、芳胺、吡啶及其衍生物、脂肪族（主要是六个碳以下）的烷、烯、炔烃及其卤化物、脂肪胺、各类醚、醛、醇、酮、有机酸和碱以及元素有机金属。

近年来，随着我国农药产品种类和农药产量的逐年增加，农药原材料和中间体的需求也逐年增加。目前我国可生产 600 多种农药原药，所用的农药原材料和中间体品种 1000 多种，其中品种最多的是有机化合物中的脂肪族化合物和芳香族化合物。一些专用农药原材料和中间体的开发发展较快，如含氟、含氰基、含杂环中间体，其中较突出的是菊酯类农药中间体，如菊酸、二氯菊酸、丁酸、醚醛、烯丙醇酮。我国农药原料、中间体基本上能满足农药工业的需求，但部分原料、中间体仍需要进口，如多聚甲醛、吡啶及其衍生物、邻苯二酚和邻甲酚等。

### 4.2 农药生产工艺

农药生产大都是通过化学合成，个别也有从植物提取的，还有一部分是用微生物培养的。化学合成农药的分子结构复杂，品种繁多，生产量大，是现代农药中的主体。

农药生产涉及到 29 种化工工艺，见表 10，其中氧化、烷基化、氯化、光气、胺化、磺化、重氮化、加氢、氟化、硝化等 10 种工艺属于《首批重点监管危险化工工艺目录》中确定的危险化工工艺。

表 10 农药生产涉及的化工工艺

危险化工工艺	氧化、烷基化、氯化、光气、胺化、磺化、重氮化、加氢、氟化、硝化
其他化工工艺	水解、缩合、脱氢、取代、脱烷基、酰化、醚化、脱水、环化、碱解、中和、酯化、甲基化、加成、醇解、皂化、酸化、硫化、胺解

### 4.3 农药生产产污分析

农药行业的水污染物主要来自原药生产，农药加工生产的水污染主要是设备洗涤使用的溶剂或水，对环境所产生的污染相对少。

不同种类农药的产污节点、产生的主要污染物分析情况见表 11。

### 4.4 污染控制技术分析

污染防治技术包括清洁生产技术和污染物末端处理技术。清洁生产技术可以最大程度地减少污染物的产生，不但减少排出的污染物，还可以减轻后续末端处理的压力，降低污染处理的成本。先进的末端处理技术可以有效地控制和处理排出的污染物，最大程度减少排入环境的污染物。

不同类别农药生产企业的污染物产生、控制及排放情况列于表 12 中。

总体来看，只有生物类农药主要通过发酵方式生产，其余均为化学合成。化学合成农药的工艺废水有机成分普遍含量高，COD 在几万到几十万 mg/L 的水平，不同类别产品生产过程中产生的有机成分差异很大，但很多产品的生产过程中均会产生大量的有毒有害物质。因为合成过程中大量使用酸和碱，因此大部分的工艺废水含盐量很高。

农药废水污染负荷极高，而且含有大量的有毒有害物质，都需要经过有效的预处理才能进行生化处理。针对不同的废水特征，需要采用不同的预处理方式，如脱氨、破氰、吸附、沉淀除磷等，一些预处理过程也实现了对产料的回收。根据危险废物管理的有关规定，一些产品的母液、釜渣必须按照危废处置，通常需要焚烧。

为了提高废水的可生化性，往往需要采取催化氧化等高级氧化手段，破除难降解物质的大分子结构。经过预处理的工艺废水与低浓度污水、公用工程用水混合后，一般将 COD 调配到几百至一两千，再进入生化处理。由于农药废水的难生化性，仍需采用 A/O 法以及接触氧化等保证生化的效果。

出水中原药活性成分仍较高时，还需考虑采用活性炭吸附等措施，降低其含量。

表 11 不同种类农药的产污分析

序号	生产的农药品种	类别	主要产污节点	产生的主要污染物	备注
1.	草甘膦	有机磷类	水解、结晶、回收	pH、氨氮、总磷、COD	
2.	乐果		硫磷酯废水、氯乙酸甲酯废水和胺解废水	pH、COD、有机磷	
3.	氧乐果		粗制、合成工序	氯化铵、一甲胺盐酸盐	
4.	草铵膦		氯化镁废水、乙醇废水、原药废水	氯化镁、乙醇、草铵膦原药	
5.	稻丰散		溴化废水、水解水洗分层废水、酯化水洗分层废水和脱溶分层废水	COD、总磷、稻丰散	
6.	二嗪磷		甲醇蒸馏塔废水、异丁腈废水、环化离心废水、环化脱水废甲醇、缩合废水	甲醇、氨氮、异丁腈、羟基嘧啶、甲醇、二嗪啉、乙基氯化物	
7.	马拉硫磷		硫化物合成、二乙酯合成、马拉硫磷合成	pH、COD、总磷	
8.	乙酰甲胺磷		合成工序	COD、氯化物、氨氮	
9.	丙溴磷		工艺废水、洗涤水	邻氯酚、溴酚钠、溴化钠、乙基氯化物、三酯、二甲乙胺、溴丙烷、丙溴磷	
10.	毒死蜱		缩合废水	三氯吡啶醇钠、乙基氯化物、毒死蜱	
11.	辛硫磷		缩合废水	脲钠、乙基氯化物、辛硫磷	
12.	敌百虫		尾气吸收系统产生的废水	总磷、原药	

13.	敌敌畏		碱解法生产工艺废水	总磷、原药	
14.	三唑磷		合成、水洗	三唑磷、苯唑醇、乙基氯化物	
15.	氯氰菊酯	拟除虫菊酯类	菊酸合成废水、氯氰菊酯合成的分层、萃取、水洗	盐酸、氯化钠、甲醇、乙醇、二氯菊酸甲酯、二氯菊酸、甲苯、氰化钠、苯醚醛、二氯菊酰氯、氯氰菊酯、溶剂（环己烷）、异丙醇、三乙胺、异丙醇、二甲苯	
16.	氯氟氰菊酯		环氯氟酯环合废水、2-顺式氯氟菊酸水解废水、氯氟氰菊酯合成废水	氯化钠、叔丁醇、叔丁醇钠、氯氟酯、环氯氟酯、盐酸、碳酸钠、环氯氟酯、环氯氟酸钠、氯氟菊酸、氰化钠、苯醚醛、氯氟菊酰氯、氯氟氰菊酯、甲苯、PTC	
17.	烯丙菊酯		右旋菊酸的合成、烯丙醇酮的合成、烯丙菊酯的合成	氢氧化钠、亚硫酸钠、氯化钠、氯化亚砷、石油醚、盐酸、烯丙基醇酮、菊酰氯、吡啶、石油醚、烯丙菊酯	
18.	氰戊菊酯		烷基化废水、水解废水、氰戊菊酯缩合废水	氢氧化钠、溴化物、对氯氰卞、甲苯、硫酸、氯化钠、盐酸、异丙基物、氰化钠、碳酸氢钠、酰氯、醚醛、氰戊菊酯	
19.	甲氰菊酯		聚合废水、重氮化废水、中和分层水、共沸分层水、甲氰菊酯合成废水	烯烃、催化剂、亚硝酸钠、盐酸、甘氨酸乙酯盐酸盐、重氮乙酸乙酯、二氯乙烷、氯化钠、四甲基乙烯、2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸乙酯、氰化钠、氢氧化钠、苯醚醛、环丙烷羧酸酰氯、甲氰菊酯、二甲苯	
20.	代森锰锌	有机硫类	产品抽滤母液及洗水	硫酸铵、氨氮、硫酸锰（锌）、乙二胺、代森锰、	

				代森锰锌、乙撑硫脲	
21.	杀虫双		蒸胺时产生的污水	二甲胺、氯丙烯、烯丙胺、氯化钠	
22.	杀螟丹		合成硫氰化物时产生过滤母液	氰化物	
23.	硝磺草酮		酰氯化后的尾气吸收废水、成盐后的原药废水及回收溶剂废水	盐酸、氯化钠、少量氰化物及硝基苯类等	
24.	2 甲 4 氯系列	苯氧羧酸类	缩合后脱酚废水、氯化母液以及水洗废水	pH、COD、挥发酚、2 甲 4 氯酸、邻甲酚	主要是含酚废水
25.	2, 4-滴系列		提取工段	酚类、2, 4-滴酸	
26.	磺酰胺类	磺酰胺类	离心与干燥过程废水，设备清洗水、地面冲洗水及包装工人用水等含有原药成分的废水	原药活性成分：苄嘧磺隆、甲磺隆、苯磺隆、氯磺隆等	
27.	乙草胺	酰胺类	酰化废水、醚化废水、缩合废水和酸性废水	磷酸盐、苯胺类化合物及其它原料、乙草胺原药等	
28.	丁草胺		酰化废水、醚化废水和缩合废水	2, 6-二乙基苯胺、丁草胺、甲醛、COD、pH、磷酸盐、氯化物	
29.	甲草胺		酰化废水、醚化废水和缩合废水	COD、氢氧化钠、2, 6-二乙基苯胺、甲草胺	
30.	百菌清（以间二甲苯、氨气和氯气为原料）	有机氯类	合成工序	硝酸铵、氨氮、氰化物、间二甲苯、盐酸、百菌清	
31.	百菌清（以间苯二		合成工序	氨氮、氰化物、百菌清	

	甲腈、氯气为原料)				
32.	三氯杀螨醇		合成工序	对氯苯磺酸、聚乙二醇、氯苯、三氯乙醛、滴滴涕、三氯杀螨醇	
33.	吡虫啉（环戊二烯路线）	杂环类	吡虫啉缩合工段	磷盐、钾盐、钠盐、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶、丁酮、吡虫啉	
34.	吡虫啉（苄胺-正丙醛路线）		N-苄基N-丙烯基乙酰胺合成工段、2-氯-5-甲基吡啶合成工段、氯化工段	磷盐、钾盐、钠盐、甲醇、丙醛、苯甲醛、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶、吡虫啉	
35.	吡虫啉（吗啉-正丙醛路线）		2-氯-5-甲基吡啶合成工段、氯化工段	磷盐、钾盐、氯苯、吡啶酮、甲醇、乙腈、咪唑烷、吡虫啉	
36.	三唑酮		三唑、频那酮、一氯频那酮、三唑酮等生产工段	钾盐、铵盐、甲醇、对氯苯酚、频那酮	
37.	多菌灵		氯甲酸甲酯、氰氨基甲酸甲酯钙盐、多菌灵的合成工段	氯化钠、碳酸氢钠、碳酸钠、氯化铵、氯化钙、氰氨基甲酸甲酯、苯胺类、硝基苯类、多菌灵	
38.	百草枯（氰化物法）		过滤工段	吡啶、百草枯、氰根离子、氨态氮、氯化钠、醇、有机溶剂	强碱性，色度高
39.	百草枯（钠法）				高/中温钠法工艺淘汰，低温钠法国内还没有企业采用
40.	莠去津		蒸馏回收溶剂后的物料进行吸滤时产生的抽滤水及洗水	莠去津、异丙胺、三聚氯氰、乙胺、溶剂等	国内生产企业均采用溶剂法生产
41.	氟虫腈（亚硫酸化	硫基吡啶和氟虫腈合成水洗	二甲基甲酰胺、无机盐、乙醇、氯苯、氟虫腈		

	工艺)				
42.	氟虫腓 (亚砷工艺)		二氰酯合成、吡啶合成、磺酰氯合成、磺酰氯合成溶剂回收、氟虫腓原药合成、吡啶合成溶剂回收、氟虫腓原药合成溶剂回收等工段	氰化钠、甲醛、5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡啶、二氯乙烷、氟虫腓、二氯乙烷、吡啶等有机物及盐类	
43.	灭多威	氨基甲酸酯类	灭多威肟合成工段	乙醛肟、硫酸羟胺、灭多威肟 (甲硫基乙醛肟)、甲硫醇钠、二甲基二硫、甲硫醚、氯化钠等	废水量较大, 成份复杂, 有毒, 盐度大, 并伴有恶臭
44.	克百威		合成工段	呋喃酚、克百威, 3-OH 克百威	
45.	异丙威		合成工段	一甲胺盐酸盐、三乙胺盐酸盐、异丙威、邻异丙基酚	
46.	仲丁威 (甲基异氰酸酯路线)		合成工段	一甲胺盐酸盐、三乙胺盐酸盐、仲丁威、邻仲丁基酚。	
47.	苏云金芽孢杆菌		生物类	离心废水; 压滤和刮板浓缩过程	可溶性蛋白类、氨基酸、残糖、无机盐
48.	井冈霉素	发酵、过滤和浓缩阶段		可溶性蛋白类、氨基酸、残糖、无机盐	
49.	阿维菌素	板框过滤		可溶性蛋白类、氨基酸、残糖、无机盐及微量的阿维菌素	
50.	赤霉酸	树脂吸附、发酵、浓缩、液液分离及板框过滤工段		可溶性蛋白类、氨基酸、残糖、无机盐	

表 12 农药生产企业污染物产生、控制及排放情况汇总表

序号	污水 企业	处理前		处理后		清洁生产控制与末端处理技术	备注
		产生量 ( m <sup>3</sup> /t 原 药)	水质 (mg/L)	排放量 ( m <sup>3</sup> /t 原 药)	水质 (mg/L)		
1.	草铵膦生产 企业					加碱沉降法去除废水中的氯化镁， 精馏回收乙醇、釜残液生化工艺处 理；碱解工艺预处理草铵膦原药废 水	
2.	稻丰散生产 企业	溴化、水解 水洗分层、 酯化水洗 分层和脱 溶分层废 水合计 7	溴化废水 COD 75400，总磷 11130 酯化水洗分层废水 COD 47 万，稻丰散 291.7			加钙沉磷工艺预处理；精馏工艺从 废水中回收乙醇，第二馏分生化处 理，釜残液焚烧工艺处理	
3.	二嗪磷生产 企业					精馏去除废水中低沸点有机物，精 馏脱氨，采用液膜萃取去除嘧啶类	
4.	乐果生产企 业	硫磷酯废 水、氯乙酸 甲酯废水 和胺解废 水合计 3	胺解废水 COD 31 万，含有高浓度甲 醇和氯化铵			精馏回收甲醇、釜残液焚烧工艺处 理，蒸发浓缩工艺回收甲醇和氯化 铵	



5.	马拉硫磷生产企业	酯化工段废水、合成废水合计 2.1	COD 124640, 总磷 16200 预处理后 COD 2500, 总磷 50		COD 350, 总磷 5, BOD 150	三效蒸发、精馏回收乙醇、生化	排入工业园区污水处理厂
6.	乙酰甲胺磷生产企业	工艺废水 6	COD 2 万-37 万 进入生化 500		COD 78 总磷 0.5 氨氮 14	醋酸萃取、氨气中和、氨水中和乙酰甲胺磷、精馏工艺回收醋酸; 混合后厌氧好氧+活性炭	排入环境水体
7.	丙溴磷生产企业	溴酚钠合成、三酯合成、丙溴磷合成工艺水共 7	COD 2 万-5 万		COD100	液膜萃取预处理酚, 工艺废水、洗涤水混合后经稀释进行生化处理	
8.	毒死蜱生产企业	缩合工艺废水 4	COD 15000 总磷 800	60	COD92 总磷 2	预处理回收三氯吡啶醇钠, 高温氧化水解转化为无机磷 (或焚烧处理), 经盐沉淀, 再与其它综合废水或清水调配后 A/O 生化	排入环境水体
9.	辛硫磷生产企业	蒸馏废水 5	COD 35000 总磷 600	20	COD 280 总磷 50	废水微电解后进行生化处理	间接排放
10.	草甘膦 (甘氨酸法) 生产企业	水解、结晶、回收	进生化: COD 1821, 总磷 134	24.13	COD 76.2 总磷 3	催化氧化+化学沉降除磷+生化	排入环境水体
11.	草甘膦 (IDA 工艺)		草甘膦母液 COD: 5-7 万, 总磷 6000, 草甘膦 2.5-3.0%, 甲醛 3%, 甲酸 2%		甲醛低于 10 氨氮 低于 35 总磷 30-50	多级膜回收草甘膦 (即一次除磷)、 二次化学除磷、生化处理	

12.	草甘膦 (IDA 工艺) 生产企业		草甘膦母液 COD: 1-4 万, 总磷 2000, 草甘膦 0.8-1.2%, 氨氮 500, 甲醛 2%, 甲酸 1%		COD 567 总磷 54	氧化除磷、氨氮吹脱、A/O 生化处理	与敌敌畏等其他产品的废水混合处理, 处理后进入园区污水处理厂
13.	三唑磷生产企业	合成废水 5, 水洗 10	合成废水 COD 18000 总磷 600, BOD 5700		COD 150-200 总磷 5 氨氮 15	厌氧消化, 絮凝除磷, 再经好氧处理	排入环境水体
14.	氧化乐果生产企业		进入曝气池的废水 COD ≤ 3000 Cl <sup>-</sup> ≤ 5000	25	COD ≤ 500 总磷 100 左右	(无专门除磷装置)	
15.	敌敌畏 (一步法敌百虫合成工艺) 生产企业		总磷 100-200	60	总磷 20-30	与其他低浓废水混合后直接进入生化系统处理后排放 (无专门除磷装置)	缩合阶段基本不产生工艺废水, 废水主要产生于尾气吸收系统
16.	敌敌畏 (敌百虫碱解法) 生产企业		高含盐, 总磷 10000 以上	100	总磷 100 以上	与其他生产废水混配后进入生化处理 (无专门除磷装置)	
17.	烯丙菊酯生产企业	66	COD 37600		COD < 150 pH 6-7 氨氮 < 15 烯丙菊酯 0.43 μg/L 总氮 < 20	三效蒸发器浓缩、釜残焚烧、综合废水生物流化床	为小试和工艺设计结果
18.	代森类生产	母液 4-5	COD 3500-7000			沉降、除 Mn <sup>2+</sup> 、脱氨、生化	氨法

	企业 1		氨氮 17000-35000 总锰 2800-4800 总锌 64.8 乙撑硫脲 1729				
19.	代森类生产企业 2	母液 4-5	COD 7453 氨氮 10669 总锰 4340 乙撑硫脲 2567			沉降、蒸馏、釜残回收硫酸铵	氨法，蒸出液排入某开发区污水处理厂
20.	代森类生产企业 3	母液 13	COD11928 氨氮 9500 总锰 1800 乙撑硫脲 631			氧化、吸附、浓缩、釜残回收硫酸铵	氨法，蒸出液排放
21.	代森类生产企业 4	母液、洗水混合 5	COD2395 总锰 755 乙撑硫脲 166.1			沉降、吸附、反渗透	钠法
22.	代森类生产企业 5	母液、洗水混合 4.5	COD3056 乙撑硫脲 680.3			除 Mn <sup>2+</sup> 、通氯氧化	钠法
23.	杀虫双生产企业	1.1-3.6	蒸胺污水 COD 20780 含盐量 20%		COD 150	蒸胺污水预处理、混合后废水 A/O 结构生物接触氧化法	COD 测定用高氯法排除氯离子干扰
24.	杀螟丹生产企业	5.1	破氰后污水 COD 15000 CN <sup>-</sup> 3-4 蒸发浓缩后 COD 2000		COD 150 CN <sup>-</sup> 0.5	高温破氰、与厂内其它污水混合后生化处理	
25.	硝磺草酮生	原药废水	COD21878		硝基苯类：2-3	采用热氧化焚烧技术处理，与低浓	为试验效果，非实际运

	产企业	23.4	硝基苯类 362.41 总氰 220 pH2 含盐量 4.94%		氰化物: 0.046ppb COD≤150	度废水混合生化处理	行
26.	2 甲 4 氯酸生 产企业	混合废水 11.4	COD 5833 挥发酚 28.1 2 甲 4 氯酸 924.5 邻甲酚 2.9		COD、挥发酚、2 甲 4 氯酸和邻甲酚浓 度分别达 150、 0.5、0.5 和 0.5 以 下	溶剂萃取处理+生化处理	生化处理后用活性炭 吸附, COD、挥发酚、2 甲 4 氯酸和邻甲酚浓度 分别达 100mg/L、 0.3mg/L、0.3mg/L 和 0.3mg/L 以下 (实验效 果)
27.	2,4-D 酸生产 企业	混 合 废 水 10.8-13.6	COD 3500-6800 挥发酚 76-277 2,4-D 酸 53-330 2,4-二氯酚 188-355		COD、挥发酚、2,4-D 酸和 2,4-二氯酚 分别达 150、0.5、 0.5 和 0.5 以下	溶剂萃取处理+生化处理	
28.	苜 噻 磺 隆 生 产企业	混 合 废 水 25-50	COD700-900 SS100-200 氨氮 20-40 磺酰脲原药 60-350		出水 COD <sub>Cr</sub> ≤100, 氨氮≤20	釜残焚烧;活性炭吸附预处理;A/O 生物接触氧化	预处理后原药≤1mg/L
29.	乙 草 胺 生 产 企业	4-8	酰化废水: 2-甲基 -6-乙基苯胺 13.6 醚化废水: 甲醛 2000 缩合废水: 乙草胺		COD 115 总磷 0.5 2-甲基-6-乙基苯 胺 (MEA) 0.4 原药未检出	酰化废水石灰中和过滤除磷,滤液 萃取,滤渣焚烧处理;醚化废水精 馏处理;缩合废水蒸发浓缩;生化 处理	

			47.1				
30.	丁草胺生产企业	4-8	酰化废水: 2、6-二乙基苯胺 504.3 醚化废水: 甲醛 1200 缩合废水: 丁草胺 216.3		COD 148 总磷 1.1 2,6-二乙基苯胺 (DEA) 0.8 原药未检出	酰化废水石灰中和过滤除磷, 滤液萃取, 滤渣焚烧处理; 醚化废水精馏处理; 缩合废水蒸发浓缩; 生化处理	
31.	甲草胺生产企业	缩合废水 2.8	COD 6451 2,6-二乙基苯胺 5.0 甲草胺 5.5				
32.	百菌清生产企业 1	车间工艺废水 15	COD7000 SS1000 氨氮 8000 CN-2005	90	COD≤200 SS≤150 氨氮≤25 CN-≤0.5	精过滤回收间苯二腈、气提脱氨、氯气氧化、SBR	
33.	百菌清生产企业 2	车间工艺废水 10	COD7500 氨氮 9800	90	COD≤600mg/L 氨氮≤80mg/L	末端处理: 汽提脱氨, 氧气氧化水中的氰化物或者采用液膜分离脱氰, 生化	未采用深度处理, 不能确保有毒污染物的去除
34.	三氯杀螨醇生产企业 1	车间工艺废水 2.5-3	COD10000	20	企业反馈 COD 能达标	清洁生产: 含有对氯苯磺酸的酸性废水, 通过反应回收氯苯和硫酸 末端处理: 对混合废水进行预处理, 再生物处理	
35.	三氯杀螨醇生产企业 2	车间工艺废水 2.3	COD9200	25	COD≤600	催化氧化、HCR 反应器	
36.	灭多威(外购)	0.18	一甲胺盐酸盐, 原				

	灭多威脒)生产企业		水 1392; 三乙胺盐酸盐, 原水 1347.8, 微量灭多威、灭多威脒				
37.	灭多威(自产灭多威脒)生产企业	8-12	COD 54800 乙醛脒 0.08% 盐酸羟胺 0.05% 灭多威脒 1.03% 甲硫醇钠 0.74% 二甲基二硫 0.75% 氯化物 14.97%		COD 可达到 200 以下	清洁生产: 甲硫醇钠废水回用 末端治理: 通氯氧化、絮凝、Fe/C 氧化进行废水的预处理, 生化处理	
38.	克百威(外购呋喃酚、异氰酸甲酯法)生产企业	非工艺废水 0.22-1.00	微量呋喃酚、克百威				
39.	克百威(外购呋喃酚、氯代甲酸酯法和甲氨基甲酰氯法)生产企业	4	呋喃酚、克百威, 3-OH 克百威				
40.	异丙威生产企业	工艺废水 0.8, 非工艺废水 0.2- 0.26	一甲胺盐酸盐, 原水 1576; 三乙胺盐酸盐, 原水 358.7, 少量异丙威、邻异				

			丙基酚				
41.	仲丁威生产企业	工艺废水 0.8, 非工艺废水 0.2- 0.26	一甲胺盐酸盐, 原水 1567; 三乙胺盐酸盐, 原水 360.4, 少量仲丁威、邻仲丁基酚				
42.	苏云金芽孢杆菌生产企业 1	20	COD41410 氨氮 352 SS1482	10	COD89 BOD25 氨氮 14 SS21	清洁生产: 部分上清液回用到产品, 部分上清液作为液体肥料使用 末端处理: 生化处理	排入环境水体
43.	苏云金芽孢杆菌生产企业 2	13	COD1800-2300 BOD882-1127 氨氮 20-37 SS600-810 色度 600-1100(倍)	13	COD60 BOD10 氨氮 0.7 SS10 色度 20 (倍)		排入环境水体
44.	苏云金芽孢杆菌生产企业 3		-	-	-		采用喷雾干燥, 无污水产生
45.	井冈霉素生产企业 1	100 (水剂)	COD23000	100	COD500 氨氮 25	末端处理: 生化处理	生产井冈霉素水剂和高含量粉剂的水量差别很大, 高含量粉剂时必须采用离子交换工艺, 需要碱洗、酸洗、脱盐等, 因而水量大。
46.		2300 (40%)		2300			

		以上含量粉剂)					
47.	井冈霉素生产企业 2	260 (水剂)	COD1000-2000 BOD800-1000 SS300 井冈霉素 500	260	COD500 BOD20 SS70		排入城市污水处理厂
48.	阿维菌素生产企业 1	2000	COD23000	3000	COD≤500		排入城市污水处理厂
49.	阿维菌素生产企业 2	11500	COD4300-6500 BOD2700-4000 SS500-2000	12000	COD46 BOD5 SS5	清洁生产: 对酒精进行回收利用, 对甲苯进行回收利用; 对滤渣综合利用, 当煤炭焚烧; 对冷却水进行循环利用。 末端处理: 先预处理, 然后进行厌氧和好氧生化处理。	排入环境水体
50.	阿维菌素生产企业 3	688	COD40000 SS150-300 阿维菌素: 40 μg/L	2880	COD200	清洁生产: 发酵罐冲洗水做板框顶水; 过滤水再处理排放或循环使用; 溶媒回收液送锅炉燃烧; 萃取废液循环套用 末端处理: 先预处理, 然后进行厌氧和好氧生化处理。	排入环境水体
51.	赤霉酸生产企业 1	3000	COD4000-20000 BOD1500-10000	3000	COD≤500	末端处理: 生化处理, 目前行业内先进的处理工艺	排入城市污水处理厂



## 5 标准主要技术内容

### 5.1 标准适用范围

标准既适用于农药原药生产企业，也适用于制剂生产企业。一些企业同时进行原药生产和制剂加工，并且两者在污染物项目上是类似的。制剂类农药生产的废水主要是设备和车间地面清洗水、厂区内的初期雨水以及吸收尾气的洗涤水，有毒特征污染物为助剂及农药原药。标准规定的原药限值制剂企业经过有效处理，容易达到要求。标准中规定了一些常见的溶剂类的污染物控制指标，对制剂企业具有较好的针对性。

在标准的适用范围中，还明确了以处理农药工业废水为主的工业污水处理厂，其排放控制要求参照本标准执行；污水处理厂接纳有农药工业废水，其处理出水适用的排放标准中未规定有关农药工业特征指标的，排放控制要求可参照本标准执行。上述规定能有效解决污水处理厂适用标准方面存在的问题。

### 5.2 标准的时间段划分

给现有企业留了实施时间，主要与排污许可工作的时间要求尽量衔接。

考虑到综合毒性指标的实施基础薄弱，在标准实施之日起还不具备同步实施的条件，因此在时间段上加予以了区分。

### 5.3 污染物项目的选择

#### 5.3.1 常规控制指标的选取

本标准确定的常规污染物控制项目共10项，是所有农药企业均需执行的。包括pH、色度、悬浮物、COD<sub>Cr</sub>、TOC、BOD<sub>5</sub>、氨氮、总氮、总磷、全盐量。

COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、pH、色度、悬浮物是污水控制中的最基本项目，其中COD<sub>Cr</sub>反映了污水被有机物污染程度的重要项目，BOD<sub>5</sub>反应污水生化可行性，pH反应污水酸、碱度，色度和悬浮物是反应污水外观质量的基本项目。

农药废水成分复杂，常含有难以氧化的化合物，仅用COD<sub>Cr</sub>无法全部体现出废水有机物的情况，因此增加TOC作为污染物控制项目。

有机磷农药等的生产，总磷是这一类农药废水中的特征污染物，既反映了活性成分，也因磷能导致水体产生富营养化。控制总磷含量可以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。

氨氮是一些农药品种生产过程中的重点污染物，也是总氮中的重要组成部分，能导致水体产生富营养化。因此本标准中将氨氮和总氮定为常规污染物控制项目。

农药废水含盐量普遍较高，对于水环境和下游污水处理设施可能造成影响，因此将全盐量列入常规控制指标。该指标相比氯离子指标保证了对全行业的覆盖面，同时全盐量的测定已有国家环境保护标准方法。

#### 5.3.2 特征污染控制指标的选取

在对行业产污情况的分析，以及对废水污染特性的测定的基础上筛选确定特征污染控制指标。特征污染因子的筛选综合考虑了以下几个因素：（1）产生量大；（2）对人体、环境

生物毒性强或对生态环境危害大；（3）易于控制；（4）具备有效的检测与监测方法；（5）本次制订时设置的控制因子不必过多，在每一类中都优先选择最重点的特征污染物首先控制住，今后再不断进行补充与完善。

氰化物、酚类、氯苯类、苯胺类、硝基苯类是很多农药生产中的原料和中间体，其中酚类通过挥发酚指标进行控制。AOX代表了对卤代烃等的控制，因为很多农药生产过程中有氯化工艺。氟化物、硫化物、总锰、总锌、甲醛、三氯乙醛等是个别种类农药产品生产过程中会产生的污染物，在相应类别中作为控制指标。苯系物、N，N-二甲基甲酰胺（DMF）和萘是行业普遍采用的溶剂，有些也是常用的原料。

标准表2主要是农药活性成分，由于农药本身的高选择毒性，活性成分基本是很有必要进行控制的。有些农药的代谢产物毒性更大，如代森类杀菌剂形成的降解产物乙撑硫脲，也列入控制指标中。标准附录A中列入的特征污染物，为相应产品生产企业必须控制的指标。其中一部分是控制相应的原药活性成分，一部分同时控制重点的原料/中间产物/副产物。生物类农药生产采用发酵工艺，活性成分的毒性往往很低，只有个别品种如阿维菌素毒性高，需要作为特征因子加以控制，其余以常规因子控制为主。

### 5.3.3 综合毒性指标的选取

常规污染因子和特征污染因子浓度限值是针对污水中某一种指标值，而污水综合毒性指标反映的则是污水的综合毒性。污水综合毒性指标特别适合于成分复杂的混合污水，以及虽然规定了污水中各有毒物质的数值限值，但有毒物质间的联合毒性效应尚不清楚的污水，因此非常适用于农药行业。本标准规定了四种综合毒性指标，针对四种受试体（发光菌、藻类、大型蚤、斑马鱼），覆盖了动物、植物、微生物等不同作用对象，均是基于国际通用的方法。一般情况下，对于除草剂（藻类毒性）、杀虫剂（大型蚤、斑马鱼毒性）、杀菌剂（发光菌毒性）分别针对性地规定测试方法。

考虑到综合毒性指标的执行需要具备充足的监测能力基础，且相关指标是第一次纳入我国排放标准指标体系。因此规定，本身不作为超标处罚依据。其检测超标时，应加大对特征污染物、综合毒性指标本身的监测频次。综合毒性指标连续三次监测超标且其他理化控制指标均未超标时，应启动对排放废水的毒性分析，并基于分析结果采取有效的毒性削减措施。

## 5.4 常规污染因子浓度限值的确定

### (1) pH值

农药企业生产排放的污水有酸性污水和碱性污水，pH波动很大，如苯氧羧酸类农药生产排放的高浓度工艺废水为强酸性；杀蚕毒素生产过程中产生蒸胺污水为强碱性；硝磺草酮农药产生的溶剂回收水和尾气吸收水为强碱性；氧化酸精制废水和原药废水为强酸性等。无论是处理后排入环境水体，还是排入污水处理厂，都要将pH值调节至6~9。对企业实际处理情况的调查验证显示，只要采用了一定的处理技术，该指标限值都能达到。要求与《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2008）一致。

### (2) 化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）

根据农药行业的生产和污染物排放特点及对农药生产企业不同处理技术水平的调查及实际检测验证结果，将COD排放标准值维持在100mg/L。要求与污水综合排放标准中一级标准一致，与杂环排放标准一致。污水综合排放标准中COD的一级标准对于农药企业来说，仍然是足够严格的。总体来看，仍有相当比例的企业很难实现COD稳定达标。解决方案一是顺应国家政策，进入园区，执行间接排放要求；二是加强预处理并确保处理效果，包括对工艺废水浓缩后进行焚烧处理等。

生物类农药生产采用发酵工艺，生产废水中的污染物成分主要是一些可溶性蛋白类、氨基酸、残糖、无机盐及极微量的活性成分，可生化性好，COD限值定为80mg/L。

### (3) 生化需氧量 (BOD<sub>5</sub>)

通过对企业实际处理情况的调查验证显示，只要是采用了相应的处理技术，该项目限值基本能达到。要求与污水综合排放标准中一级标准一致。

### (4) 总有机碳 (TOC)

要求与污水综合排放标准中一级标准相比，有所放宽。更加针对行业废水TOC与COD之间的关系特征。

对苯氧羧酸类农药企业实际处理情况的调查验证显示，只要是采用了相应的处理技术，污水经处理后，COD达到150mg/L后，TOC也可达到60mg/L。对磺酰脲农药企业实际处理情况的调查验证显示，只要是采用了相应的处理技术，污水经处理后，COD达到100mg/L后，TOC也可达到40mg/L。对菊酯类农药企业实际处理情况的调查验证显示，只要是采用了相应的处理技术，污水经处理后，COD达到150mg/L后，TOC也可达到60mg/L。酰胺、有机硫、有机磷等类别的农药废水，其规律相近。

### (5) 悬浮物 (SS)

农药原药生产废水中SS的主要来源是生产过程中非水溶性农药中间体或农药产品。企业重视农药中间体和产品的收率，所以通常农药生产企业废水中SS不高。制订SS指标，有利于企业推行清洁生产。要求与污水综合排放标准中相比，略有收严。与杂环排放标准一致。

### (6) 色度

根据对企业实际处理水平的调查验证及企业执行污水综合排放标准的情况，将色度排放标准值定为30倍。要求与污水综合排放标准中相比，略有收严。与杂环排放标准一致。

### (7) 氨氮

氨氮限值与污水综合排放标准中一级标准一致。杂环类农药保留2008年标准的要求，相比其他类农药要求略严。

杂环类农药一般采用汽提回收氨水，再将氨水回用于工艺之中。经进一步处理后，废水中的氨浓度可降至到50mg/L左右。灭多威生产中，在灭多威脒合成过程中使用羟胺原料，克百威、异丙威、仲丁威生产中，也以一甲胺、三乙胺为原料，为此，这几种农药生产废水中均有一定量的有机或无机氨氮，一般经生物降解可以有效去除。在苯氧羧酸类农药生产过程中产生的废水中不含有氨氮和氮类化合物，但生活污水中含有少量的氨氮及氮类化合物。在拟除虫菊酯类农药生产过程中应用氨基醇、酰胺、氨水等有机胺及无机胺做原料产生的废水中有含氮化合物，该废水经生化处理后，总氮及氨氮浓度分别可达20mg/L、15mg/L左右。甲、乙、丁草胺生产过程中盐酸发生工序产生的硫酸铵废水，该废水中不含有机污染

物，可进行蒸发浓缩回收硫酸铵进行综合利用，其它工序废水经车间预处理后，仅有微量的含氮有机污染物进入生化处理装置。代森类有机硫农药生产过程中产生的母液及洗水均含较高浓度的含氮化合物，对母液可采用汽提法回收氨水并回用于生产中，对洗水可采用吹脱法去除无机氨氮化合物。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。在我国现有登记的有机氯农药原药生产品种中，以氨气为原料的只有百菌清，百菌清原药生产企业的氨氮废水主要来源于间苯二腈的合成过程。虽然废水中氨氮较高，但氨氮废水的治理技术较成熟，高浓度氨氮废水可以通过物理方法（热空气吹脱或超声波吹脱）回收氨气，回用于生产。

#### (8) 总磷

污水综合排放标准中规定的是磷酸盐指标，本标准中对总磷提出了要求，对于非有机磷类别的农药生产企业，其限值与污水综合排放标准中一级标准相比，大致相当。有机磷类的农药生产企业，根据企业实际情况，有所放宽。

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总磷在70~80mg/L。二硫代磷酸酯类农药废水有机磷的去除率不足50%，总磷的去除率相对比较低。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酰氯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。根据国内目前的处理情况，以及对各大生产企业的调查，有机磷农药经氧化预处理、物化、生化处理及膜过滤等深度处理后，废水中总磷浓度已经可以控制在4mg/L以内。

甲、乙、丁草胺原药生产过程中排放高浓度的含磷废水，根据原料物性和工艺情况，废水中的磷皆以磷酸盐形式存在，因此，可以用总磷来控制。总磷限值的确定主要根据目前通用的含磷废水处理技术，即石灰乳中和过滤处理。含磷废水经处理后，总磷（以P计）的去除率大于99%。此外，磷是维持微生物正常生长、代谢的重要元素，对于二级生物氧化处理，磷是不可缺少的营养元素，因此废水中低浓度的磷可作为企业生化处理装置中保证微生物正常代谢的磷营养源。该废水用石灰乳中和过滤处理后，总磷含量大约在25.0mg/L，其去除率为99.9%；经处理后的该废水与其它废水混合后，进行生化处理，进水总磷含量大约在2.0mg/L，出水浓度≤0.5mg/L。

灭多威、克百威、异丙威、仲丁威生产工艺中均不涉及P元素，废水中无含磷化合物，最终排放污水中的磷主要来自地面冲洗、企业生活污水中。在苯氧羧酸类农药、磺酰脲类农药、拟除虫菊酯类、有机硫类生产过程中产生的废水中不含有磷类化合物，但生活污水中含有少量的无机磷类化合物。

#### (9) 总氮

总氮指标与氨氮指标基本协调。

#### (10) 全盐量

对于间接排放，考虑对生化处理的影响，需要提出明确的控制要求。根据文献报导，含盐量低于20000 mg/L对生化运行不会造成明显影响，综合考虑保留一定的安全余量、与城镇污水处理纳管要求、其他行业排放标准的协调，以及企业可达性、该指标是首次纳入行业排放控制要求等因素，将全盐量间接排放限值定为6000mg/L。

废水的盐度对于环境的危害，与排放去向非常相关，应根据环境要求确定。直接排放的限值要求原则上与间接排放一致。排放去向的环境质量对于盐度指标没有要求或要求较低的（如排入海洋），可根据实际情况确定直接排放要求，可由主管的环保部门调整。

### 5.5 特征污染因子限值的确定

特征污染物指标中，有一些是综合排放标准中规定的指标，如甲苯、二甲苯、甲醛、总锰、总锌、硝基苯类、氟化物、氯苯、苯胺类等，具有一定的工作基础。

#### (1) 氟化物

在氟虫腓原药生产的废水中含有氟化物，杂环类标准中对其规定了排放限值，本标准未作调整。

#### (2) 硫化物

根据对企业实际处理水平的调查及以前企业执行污水综合排放标准的情况，确定的限值要求与污水综合排放标准中一级标准一致。

#### (3) 总锰、总锌

在代森类农药生产过程中排放的母液及洗水中，总锰、总锌主要为游离锰、游离锌，可采用加碱沉锰、沉锌的方法去除，去除率可达98%以上。考虑到实际可达，相比污水综合排放标准中要求，有所收严。

#### (4) 总氰化物

要求与污水综合排放标准中一级标准一致。与杂环排放标准中要求接近。

在百草枯和氟虫腓生产的废水中都含有氰化物，氰化物是危害性较大的污染物。国内先进的治理技术，如焚烧和氧化处理工艺都可以使废水中的 $CN^-$ 达到 $\leq 0.5$  mg/L。

在甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯生产中均采用氰化钠做原料，在产生的废水中含氰化物，对于氰化物的去除采用液膜萃取、加压破坏及氧化处理技术均取得较好的处理效果，经预处理后去除率可达99%以上，预处理后的废水中CN<sup>-</sup>浓度可小于2mg/L。经预处理后的污水与低浓度污水、公用工程用水等混合进行生化处理，出水CN<sup>-</sup>浓度可达0.5mg/L。

在杀螟丹生产过程中产生含氰污水，采用液膜萃取、高压水解及氧化处理技术，均能取得较好的处理效果，经预处理后去除率可达99%以上。经预处理后的污水与低浓度污水、公用工程用水混合进行二级处理，出水CN<sup>-</sup>浓度可达0.5mg/L。

#### (5) 挥发酚

我国《污水综合排放标准》中规定，一切排污单位不论废水排放去向，挥发酚的标准一级和二级均是0.5 mg/L。目前企业的实际处理水平可达到该标准值。

克百威主要生产原料之一为呋喃酚，废水的主要特征即是含酚有毒废水。对废水中酚的处理一些企业采用的是碱解预处理后将废水放入氧化塘，由好氧微生物净化废水，处理后可使呋喃酚浓度降到0.1-0.2mg/L以下。

国内苯氧羧酸类先进企业水污染物采用溶剂络合萃取或液膜分离技术处理后,挥发酚排放浓度基本达到0.5mg/L以下。

苯酚类化合物在有机磷农药少数几个品种生产中使用,液膜分离法处理含酚废水的技术成熟,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。

#### (6) 可吸附有机卤化物 (AOX)

要求比污水综合排放标准中一级标准更加严格,考虑到卤化物的致癌作用以及近年来新发布相关标准的严格控制要求。

#### (7) 甲醛

限值与污水综合排放标准和杂环类排放标准一致。甲醛是甲拌磷和特丁磷的生产原料,生产废水全部经过生化处理排放。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 $\leq 2\text{mg/l}$ 。

#### (8) 硝基苯类

在硝磺草酮生产过程中产生氧化酸精制废水、原药缩合废水和溶剂回收废水中都含有带有多种取代基的硝基苯类物质。采用预处理及焚烧处理技术可取得较好的处理效果,经预处理后去除率可达99%以上。经预处理后的污水与低浓度污水、公用工程用水混合进行二级处理,出水浓度可达 $1.0\text{mg/L}$ 。

#### (9) 氯苯类

限值与污水综合排放标准中一致。

#### (10) 苯胺类

限值与污水综合排放标准中一致。

#### (11) 苯系物

四项苯系物指标的限值与污水综合排放标准和杂环类排放标准一致。例如,在甲氰菊酯、氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯生产中采用了甲苯和二甲苯做为溶剂,溶剂回收后在产生的废水中含有少量未回收完全的甲苯和二甲苯,该废水经预处理后,与低浓度污水、公用工程用水等混合进行生化处理,出水甲苯浓度可达 $0.1\text{mg/L}$ ,二甲苯浓度可达 $0.4\text{mg/L}$ 。

#### (12) DMF

DMF限值参考《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902—2008)中新建企业的限值,为 $2\text{mg/L}$ 。

#### (13) 萘

参考美国农药行业特征污染物控制标准(日均值直接排放 $0.047$ /间接排放 $0.059$ ),及前苏联水体中有害物质最高允许浓度限值等,定为 $0.1\text{mg/L}$ 。

#### (14) 农药活性成分

对于大部分农药活性成分,目前国内的实际排放状况底数很不清楚。其中很多指标,在现行的综合排放标准中并未规定,实际监测监管过程中开展的工作也相应很少。本标准首次将这些特征污染物列入控制指标,以启动相关监测监管工作。

农药活性成分的限值主要通过以下原则确定:(1)不严于毒理推导值;(2)现有排放标准中已作规定,且行业采取了有效控制措施还未能达到标准要求的,保持现行标准要求,如部分有机磷类指标;(3)原则上不严于美国相应换算标准(我国已有标准的除外),如根据美国标准,放宽了灭多威指标的限值(相比同类其他指标);(4)有可靠的实测结果,并采用先进控制技术措施且处于国内领先水平的,参考实测结果确定限值;(5)相关指标

之间保持协调，不同类别的指标，在毒性作用相近、处理工艺相近时采用相近的限值要求，如莠去津和吡虫啉指标调整后的限值与其他指标相较公平；不同的有机磷活性成分，处理技术和成本接近，因而根据对水生生物毒性等的作用大小，分级确定限值。

### 5.5.1 基于毒理的参考限值推算

#### (1) 多介质环境目标值推算方法

多介质环境目标值 (Multimedia Environmental Goals, MEG) 推算方法是美国EPA工业环境实验室提出的推算化学物质或其降解产物在环境介质中的允许含量及排放量的方法。化学物质的量不超过MEG时，不会对周围人群及生态系统产生有害影响。MEG包括周围环境目标值 (Ambient MEG, AMEG, 相当于环境质量标准) 和排放环境目标值 (Discharge MEG, DMEG, 相当于排放标准)。AMEG表示化学物质在环境介质中可以容许的最大浓度，估计生物体与这种浓度的化学物质终生接触都不会受其有害影响；DMEG是指生物体与出水短期接触时，出水中的化学物质最高可容许浓度，预期不高于此浓度的污染物不会对人体或生态系统产生不可逆转的有害影响。DMEG是制订污染物排放限值的重要依据，水体DMEG推算方法如下：

①基于保护人体健康的饮用水标准推算方法：

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

若没有饮用水标准值，用ADI值推算 (the acceptable daily intake, 每日每公斤体重允许摄入量)，10公斤体重儿童每日摄入水量为1L，即：

$$DMEG_{WH}(\mu\text{g/L})=5\times\text{ADI}(\text{mg/kg bw/day})\times 10 / 1\times 1000$$

②基于保护生态环境的推算方法：

$$DMEG_{WE}(\mu\text{g/L})=0.1\times\text{LC}_{50}(\mu\text{g/L})$$

③基于保护人体健康的卫生毒理LD50推算方法：

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

\*上述式中角标含意：W-水；H-健康；E-生态。

#### (2) DMEG推算示例 (阿维菌素)

①推算所需要的毒理学基础数据：

估算阿维菌素DMEG需要三种数据，即饮用水标准、生态毒理数据和卫生毒理数据。详细如下：

• 饮用水标准：目前世界上还没有针对阿维菌素制订饮用水标准，但饮用水中最大可接受浓度 (MAC, the maximum acceptable concentration) 可以通过ADI值 (the acceptable daily intake, 每日每公斤体重允许摄入量) 推算出，具体如下：

$$\text{MAC} = (\text{ADI值}\times 10) / 1$$

$$=(0.25\mu\text{g/kg}\times 10\text{kg}) / 1\text{L}$$

$$=2.5\mu\text{g/L}$$

• 卫生毒理数据：阿维菌素对大鼠经口LD<sub>50</sub>为10 mg/kg。

• 生态毒理数据：研究采用半静态法，测定了阿维菌素对鱼、虾、蟹、贝类、溞、藻等不同水生物的急性毒性。结果见表13：

表 13 阿维菌素对水生生物的急性毒性结果

水生生物 毒性	鱼	虾	蟹	贝	溞	藻
96h-LC <sub>50</sub> (mg/L)	0.048	0.765	>20.0	2.77	0.38μg/L	162
毒性等级	剧毒	高毒	低毒	中毒	剧毒	低毒

阿维菌素对鱼、虾、溞均具有极高的毒性，为高毒至剧毒级。对贝类的毒性为中毒级；而对河蟹与藻类的毒性相对较低，为低毒级。DMEG推算中要求选取最低的生态毒性数据值，由上表可以看出，阿维菌素原药对大型溞LC<sub>50</sub>为0.38μg/L，是最低值。

② DMEG推算：

基于保护人体健康的饮用水标准推算：

$$DMEG_{WH}=5 \times \text{饮用水标准}=5 \times 2.5=12.5\mu\text{g/L}$$

基于保护生态环境的推算：

$$DMEG_{WE}=0.1 \times LC_{50}=0.1 \times 0.38=0.038\mu\text{g/L}$$

基于保护人体健康的卫生毒理推算：

$$DMEG_{WH}(\mu\text{g/L})=0.675 \times \text{卫生毒理LD}_{50}\text{值 (mg/kg体重)}=6.75\mu\text{g/L}$$

可以看出，基于三种方法推算出的阿维菌素DMEG在0.038~12.5 μg/L之间，从典型企业废水采样验证结果看，处理后的排放水中阿维菌素小于1μg/L。据此，将阿维菌素排放标准定为1μg/L。

(3) 其他特征污染物的DMEG推算参数和结果

以表格形式列出各项指标限值推算的参数、结果，参见表14。毒理数据来自于国际上比较权威的数据库，如美国环保局ECOTOX数据库、PAN Pesticide Database等。只选择其中采用连续流方式进行实验的数据。



表 14 主要特征污染物推算参数及计算结果

特征污染物	饮用水标准值(μg/L)或ADI值(mg/kg bw/day)	最低LC <sub>50</sub> (μg/L)	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	基于保护人体健康的饮用水标准推算DMEG <sub>WH</sub> 计算值(μg/L)	基于保护生态环境的推算DMEG <sub>WE</sub> 计算值(μg/L)	基于保护人体健康的卫生毒理推算DMEG <sub>WH</sub> 计算值(μg/L)
甲草胺	400(μg/L)	9.18	930	2000	0.918	627.75
乙草胺	0.0036(mg/kg bw/day)	360	1500	180	36	1012
丁草胺	0.1(mg/kg bw/day)	440	2000	5000	44	1350
苯	100(μg/L)	20000	930	500	2000	628
甲苯	3000	13000	636	15000	1300	429
二甲苯	7000	10400	4300	35000	1040	2902
吡啶	-	26000	891	-	2600	601
氯氰菊酯	0.05(mg/kg bw/day)	3.96	251	2500	0.396	169
氯氟氰菊酯	0.0025	1.3	56	125	0.13	38
烯丙菊酯	-	21.5	680	-	2.15	459
氰戊菊酯	0.02(mg/kg bw/day)	3.26	451	1000	0.326	304
甲氰菊酯	0.03	2.8	870	1500	0.28	587
阿维菌素	0.25(μg/kg bw/day)	0.38	10	12.5	0.038	6.75
灭多威	0.0025(mg/kg bw/day)	6.4	17	125	0.64	11
克百威	40(μg/L)	1.6	5.3	200	0.16	4
3-OH克百威	-	-	18	-	-	12
异丙威	0.002(mg/kg bw/day)	8	403	100	0.8	272
仲丁威	0.006(mg/kg bw/day)	35	350	300	3.5	236
2甲4氯酸	0.05(mg/kg bw/day)	1500	550	2500	150	371
2,4-D	30(μg/L)	8000	300	150	800	202
草甘膦	70000(μg/L)	1300	4320	350000	130	2916
辛硫磷	0.004(mg/kg bw/day)	82	2170	200	8.2	1465

毒死蜱	10(μg/L)	0.02	64	50	0.002	43
丙溴磷	0.03(mg/kg bw/day)	0.67	358	1500	0.067	242
乐果	6(μg/L)	21.64	60	30	2.164	41
马拉硫磷	2000(μg/L)	0.27	1800	10000	0.027	1215
二嗪磷	7(μg/L)	0.8	66	35	0.08	45
草铵膦	0.021(mg/kg bw/day)	13100	1620	1050	1310	1094
乙酰甲胺磷	0.03(mg/kg bw/day)	1.46	945	1500	0.146	638
三唑磷	0.001(mg/kg bw/day)	38	66	50	3.8	44
异稻瘟净	-	500	550	-	50	371
稻丰散	0.003(mg/kg bw/day)	2	71	150	0.2	48
敌敌畏	0.00008(mg/kg bw/day)	0.085	17	4	0.0085	12
敌百虫	0.045(mg/kg bw/day)	0.12	212	2250	0.012	143
氧乐果	0.0003(mg/kg bw/day)	4.2	50	15	0.42	34
硝基苯	-	1800	2100	-	180	1418
乙撑硫脲	7(μg/L)	18000	1832	35	1800	1236
硝磺草酮	0.01(mg/kg bw/day)	120000	5000	500	12000	3375
百菌清	500(μg/L)	6.8	10000	2500	0.68	6750
氯苯	700(μg/L)	20	1110	3500	2	749
三氯乙醛	-	112000	-	1	11200	-
三氯杀螨醇	0.002(mg/kg bw/day)	16	575	100	1.6	388
滴滴涕	0.01(mg/kg bw/day)	0.67	87	500	0.067	59
苯胺	2.2(μg/L)	40	250	11	4	169
2-氯-5-氯甲基吡啶	-	2330	-	-	233	-
咪唑烷	-	100000	-	-	10000	-
吡虫啉	0.06(mg/kg bw/day)	10440	131	3000	1044	88
三唑酮	0.03(mg/kg bw/day)	4100	363	1500	410	245
多菌灵	0.02(mg/kg bw/day)	7	6400	1000	0.7	4320
百草枯	200(μg/L)	2800	57	1000	280	38

2,2':6',2''-三联吡啶	-	-	-	-	-	-
莠去津	700( $\mu\text{g/L}$ )	13	672	3500	1.3	454
氟虫腓	0.0002( $\text{mg/kg bw/day}$ )	0.14	92	10	0.014	62

注：以ADI值计算时，按照10公斤体重儿童每日摄入水量为1L。

### 5.5.2 特征污染物的美国农药标准值换算与对比

美国农药标准中规定的限值单位是 $\text{kg/t}$ ，按照我国标准中对应特征污染物的基准排水量，可以计算出特征污染物的浓度值。以甲草胺为例，新源的甲草胺日最大值为 $3.74 \times 10^{-3} \text{kg/t}$ ，则除以基准水量后得到的新源日最大浓度值为 $249 \mu\text{g/L}$ 。各项指标换算结果见表15。

表 15 美国农药标准值换算结果

特征污染物	美国标准值 $\text{kg/t}$				我国标准中 基准排水量 $\text{m}^3/\text{t}$	换算后浓度值 $\mu\text{g/L}$			
	现源		新源			现源		新源	
	日最大值	月均值	日最大值	月均值		日最大值	月均值	日最大值	月均值
甲草胺	$5.19 \times 10^{-3}$	$1.54 \times 10^{-3}$	$3.74 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$	15	346	103	249	74
丁草胺	$5.19 \times 10^{-3}$	$1.54 \times 10^{-3}$	$3.74 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$	15	346	103	249	74
氰戊菊酯	$5.40 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$3.91 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-3}$	290	18.6	7.2	13.5	5.2
灭多威	$3.82 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-3}$	$2.75 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-3}$	15	254	117	183	84
克百威	$1.18 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-5}$	$1.18 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-5}$	6	20	5	20	5
2,4-滴酸	$1.97 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$4.61 \times 10^{-4}$	50	39	13	28	9
毒死蜱	$8.25 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-4}$	$5.94 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-4}$	100	8	2.4	5.6	1.6
马拉硫磷	$2.35 \times 10^{-4}$	$9.55 \times 10^{-5}$	$1.69 \times 10^{-4}$	$6.88 \times 10^{-5}$	50	5	2	4	1.5
二嗪磷	$2.82 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-3}$	$8.13 \times 10^{-4}$	100	28	11	21	8
乙酰甲胺磷	$6.39 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$	$6.39 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$	150	5	1.5	5	1.5

敌敌畏	$9.6 \times 10^{-5}$	$2.95 \times 10^{-5}$	$6.88 \times 10^{-5}$	$2.13 \times 10^{-5}$	80	1.3	0.4	1	0.3
百菌清	$1.51 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-3}$	$3.29 \times 10^{-4}$	90	18	5	13	4
三唑酮	$6.52 \times 10^{-2}$	$3.41 \times 10^{-2}$	$4.69 \times 10^{-2}$	$2.46 \times 10^{-2}$	20	3260	1705	2345	1230
多菌灵	$3.50 \times 10^{-2}$	$8.94 \times 10^{-3}$	$2.52 \times 10^{-2}$	$6.44 \times 10^{-3}$	120	292	74.5	210	54
莠去津	$5.12 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-3}$	$3.69 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-3}$	20	256	86	185	62
苯								136	37
甲苯								80	26
氯苯								28	15
2,4-二氯酚								112	39

## 5.6 污水综合毒性指标限值确定

综合毒性指标的限值主要参考德国、世界银行的限值，取两者中宽松的。考虑到污水自排放口排放到受纳水体后有一定的稀释倍数，稀释倍数依不同的影响对象而有所区别。基本原则是在一定的稀释倍数下，观测不到对受试生物的显著影响。

选用的毒性测试终点与相关测试方法紧密配套，采用稀释倍数的方法在测试成本方面比较经济。

对14家环保水平较好的农药企业的外排水综合毒性进行了测试，10家企业的综合毒性指标达标，总体来看规定的限值还是比较适当的，能够起到指示污染状况、加强对特征污染物监测以及强化污染控制的作用。

## 5.7 单位产品基准排水量的确定

农药种类非常复杂，不同产品的基准排水量差异很大。因此按照产品、工艺逐一列出单位产品基准排水量，涵盖了比较常见的农药生产品种。标准中列出的是相对量大面广的行业，基于实际测试结果确定。一些淘汰类工艺，不再列出相应水量，如敌百虫碱解法等。

标准中采用的基准排水量，均是针对企业污水总排放口，因此水量的计算，包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站排水等）。总排放口的水量相比于所有工艺废水的量，有一定的富余空间。

## 5.8 间接排放限值确定

间接排放进入工业（包括各类工业园区、开发区、工业聚集地等）污水处理厂执行间接排放限值。由于进入园区的农药生产企业比例越来越高，间接排放要求对于污染控制的指导意义愈发重要。本标准主要根据以下原则确定了间接排放要求：

### （1）体现国家政策要求

总体上，国家政策鼓励农药企业进园区，实现专业化、分工处理。因此，标准对于直接排放的要求非常严格，对于间接排放的要求适当放宽。

由于农药行业排放有毒有害污染物，其间接排放原则上不应进入城镇污水处理厂，以实现生活污水与有毒有害工业废水的分流，因此规定若在特殊情况下经由城镇污水处理厂排水管线排放，应达到直接排放限值。

### （2）企业与园区的处理各有侧重

农药生产企业与园区处理厂在污染控制上应有所区分和侧重，以便各自发挥优势。农药生产企业应侧重废水的分类收集和预处理；园区侧重生化处理。对于企业来说，应着重处理或降解有毒有害成分、除盐、脱磷等，提高废水可生化性，排向园区集中处理的废水生化性越高越好，同时不对园区污水处理的正常运行产生不利的影响。污水处理厂对于一些污染指标有特殊的要求，如污水处理菌群对原药、盐度等指标可能非常敏感，因此要加强要求。

根据以上思路，指出在园区处理厂有强化处理能力时，可通过协商提出控制限值。此外，不针对BOD提出间接排放要求。对于全盐量指标，提出了间接排放的具体要求，且与直接排放要求略有区别（直接排放可根据受纳环境水体的实际状况调整）。

### （3）对特征污染物不区分直接和间接排放限值

对特征污染物的间接排放限值，采用与直接排放统一的限值。这也符合标准开题时专家提出的意见。

#### (4) 常规污染物限值的制订依据

常规污染物的间接排放限值，主要根据污染源排放污染物的特点和公共污水处理系统的处理能力确定。公共污水处理系统对悬浮物、COD、BOD、色度、氨氮、总氮、总磷等污染物的处理技术相对成熟、有效。原则上，其间接排放限值通常为直接排放限值的150-200%。

## 5.9 污染物监测要求

从2009年开始，国家环保标准制修订年度计划中陆续安排了配合本排放标准实施的方法标准的制修订任务。至2012年，除氨基甲酸酯类农药标准涉及的灭多威的监测方法尚不明确，没有立项外，方法标准的任务已基本补齐下达，将配合排放标准的制修订发布实施。一些方法还在制订过程中，待发布后再补充相应的标准编号。

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。

## 5.10 与国内相关标准的对比

与污水综合排放标准比较，本标准具有以下特点：（1）增设了特征因子49项，目的是控制毒性高、对环境及人体影响大的污染物。（2）增加了基准排水量值。（3）增设了水体综合毒性指标值4项。（4）与污水综合排放标准相同的控制指标，大部分限值保持一致，少部分略有加严，个别指标放宽，在前文中已具体说明。

与杂环类水污染物排放标准相比，在主要污染物的限值上基本一致。但根据各类农药在活性成分控制要求方面的公平性，参考美国标准，收严了莠去津限值；根据毒理值和相似参考方法，收严了吡虫啉限值。此外，增加了综合毒性指标和全盐量指标，增加了间接排放要求。

## 6 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

### 6.1 美国农药标准总体介绍

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

#### (1) 预处理标准

为了控制从农药企业向公共污水治理系统（POTWs）的间接排放，美国EPA制定了国家预处理计划，要求污染源在污染物进入公共污水治理系统前必须对污水进行预处理。预处理标准分为国家预处理标准和地方预处理标准。

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

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

## (2) 实施标准

实施标准是指农药企业直接排入水域所必须遵守的标准。EPA根据不同的处理技术所能达到的水平制订了新源与现源的实施标准，标准除常规污染物外，还包含了91种农药活性成分。此外，EPA还针对26种优先污染物制订了采用末端生物处理技术的新源实施标准，针对26种优先污染物制订了新源与现源的预处理标准。

美国农药标准中规定其生产的农药活性成分即原药必须达到表16规定的现有源BAT排放限值和预处理标准（BAT和PSES）或表17**错误！未找到引用源。**规定的新源执行标准和预处理标准（NSPS和PSNS）。农药优先污染物还应达到标准表18-20规定的优先污染物BAT排放限值、新源执行标准和预处理标准。标准表18限值（BAT和NSPS）适用于设有末端生物处理装置现有源和新源的直接排放。标准表19限值（BAT和NSPS）适用于没有使用末端生物处理装置的现有源和新源的直接排放。标准表20限值（PSES和PSNS）适用于现有源和新源向公共污水处理厂的间接排放。

美国标准中优先污染物主要包括1,1-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,2-二氯苯、1,2-t-二氯乙烯、1,3-二氯丙烯、1,4-二氯苯、2-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、苯、一溴二氯甲烷、溴甲烷、氯苯、氯甲烷、总氰化物、二溴氯甲烷、二氯甲烷、乙苯、总铅、萘、苯酚、四氯乙烯、四氯甲烷、甲苯、三溴甲烷、三氯甲烷26种优先污染物。

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/kg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/kg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/kg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/kg农药）规定日最大排放量和月平均排放量。

表 16 有机农药活性成分的现有源 BAT 和 PSES 排放限值

农药中文名称	农药英文名称	日最大限值 (kg/t)	月平均限值 (kg/t)
2,4-滴	2,4-D	$1.97 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-4}$
2,4-D 盐和酯	2,4-D Salts and Esters	零排放	零排放
2,4-DB 盐和酯	2,4-DB Salts and Esters	零排放	零排放
乙酰甲胺磷	acephate	$6.39 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$
三氟羧草醚	acifluorfen	2.45	$9.3 \times 10^{-1}$
甲草胺	alachlor	$5.19 \times 10^{-3}$	$1.54 \times 10^{-3}$
氨基甲酸盐	aldicarb	$7.23 \times 10^{-4}$	$3.12 \times 10^{-4}$
莠灭净	ametryn	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
莠去津	atrazine	$5.12 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-3}$
甲基谷硫磷	azinphos methyl	$2.74 \times 10^{-2}$	$1.41 \times 10^{-2}$
氟草胺	benfluralin	$3.22 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$
苯菌灵和多菌灵	benomyl and carbendazim	$3.50 \times 10^{-2}$	$8.94 \times 10^{-3}$
保达	bolstar	$1.69 \times 10^{-2}$	$8.72 \times 10^{-3}$
除草定	bromacil	$3.83 \times 10^{-1}$	$1.16 \times 10^{-1}$
除草定, 磺化全 氟辛烷锂	bromacil, lithium	零排放	零排放
溴苯腈	bromoxynil	$3.95 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-3}$
辛酰溴苯腈	bromoxynil octanoate	$3.95 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-3}$
Busan40 (N-羟甲 基-N-甲基二硫代氨 基甲酸钾)	Busan40 (Potassium N-hydroxymethyl-N-methylthiocar bamate)	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
Busan85 (二甲基 二硫代氨基甲酸钾)	Busan85 (Potassium dimethylthiocarbamate)	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
丁草胺	butachlor	$5.19 \times 10^{-3}$	$1.54 \times 10^{-3}$
敌菌丹	captafol	$4.24 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{-6}$
carbam-S (二甲 基二硫代氨基甲酸 钠)	carbam-S (sodium dimethylthiocarbamate)	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
甲萘威	carbaryl	$1.6 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{-4}$
克百威	carbofuran	$1.18 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-5}$
地茂散	chloroneb	$8.16 \times 10^{-2}$	$3.31 \times 10^{-2}$
百菌清	chlorothalonil	$1.51 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-4}$
毒死蜱	chlorpyrifos	$8.25 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-4}$
氰草津	cyanazine	$1.03 \times 10^{-2}$	$3.33 \times 10^{-3}$
棉隆	dazomet	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
斯达姆	DCPA	$7.79 \times 10^{-2}$	$2.64 \times 10^{-2}$
苯氨基噻吩	DEF(S,S,S-tributyl phosphorotrithioate)	$1.15 \times 10^{-2}$	$5.58 \times 10^{-3}$
二嗪磷	diazinon	$2.82 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$
2, 4-滴丙酸盐和 酯	dichlorprop Salts and Esters	零排放	零排放
敌敌畏	dichlorvos	$9.6 \times 10^{-5}$	$2.95 \times 10^{-5}$
地乐酚	dinoseb	4.73	1.43
敌恶磷	dioxathion	$3.40 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^{-2}$
乙拌磷	disulfoton	$7.33 \times 10^{-3}$	$3.79 \times 10^{-3}$
敌草隆	diuron	$3.15 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$



茵多杀盐和酯	endothall salts and esters	零排放	零排放
异狄氏剂	endrin	$2.2 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-3}$
乙丁烯氟灵	ethalfluralin	$3.22 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$
乙硫磷	ethion	$5.51 \times 10^{-3}$	$1.57 \times 10^{-3}$
氯苯嘧啶醇	fenarimol	$1.02 \times 10^{-1}$	$3.61 \times 10^{-2}$
丰索磷	fensulfothion	$1.48 \times 10^{-2}$	$7.64 \times 10^{-3}$
倍硫磷	fenthion	$1.83 \times 10^{-2}$	$9.45 \times 10^{-3}$
氰戊菊酯	fenvalerate	$5.40 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$
七氯	heptachlor	$8.8 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$
异丙乐灵	isopropalin	$7.06 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-3}$
氮甲基二硫代氨基甲酸钾	potassium N-methyldithiocarbamate	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
利谷隆	linuron	$2.69 \times 10^{-3}$	$1.94 \times 10^{-3}$
马拉硫磷	malathion	$2.35 \times 10^{-4}$	$9.55 \times 10^{-5}$
2甲4氯盐和酯	MCPA Salts and Esters	零排放	零排放
苯噻草胺盐和酯类	MCPP Salts and Esters	零排放	零排放
脱叶亚磷	merphos	$1.15 \times 10^{-2}$	$5.58 \times 10^{-3}$
甲胺磷	methamidophos	$1.46 \times 10^{-2}$	$7.53 \times 10^{-3}$
灭多威	methomyl	$3.82 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-3}$
甲氧滴滴涕	methoxychlor	$3.23 \times 10^{-3}$	$1.31 \times 10^{-3}$
噻草酮	metribuzin	$1.36 \times 10^{-2}$	$7.04 \times 10^{-3}$
速灭磷	mevinphos	$1.44 \times 10^{-4}$	$5.10 \times 10^{-5}$
代森锰	nabam	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
氰代二硫代酰亚胺碳酸二钠盐	nabonate	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
二溴磷	naled	零排放	零排放
哒草伏	norflurazon	$7.20 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^{-4}$
有机锡农药	Organo-tin pesticides	$1.72 \times 10^{-2}$	$7.42 \times 10^{-3}$
对硫磷	parathion	$7.72 \times 10^{-4}$	$3.43 \times 10^{-4}$
甲基对硫磷	parathion methyl	$7.72 \times 10^{-4}$	$3.43 \times 10^{-4}$
五氯硝基苯	PCNB	$5.75 \times 10^{-4}$	$1.90 \times 10^{-4}$
二甲戊灵	pendimethalin	$1.30 \times 10^{-2}$	$3.99 \times 10^{-3}$
二氯苯醚菊酯	permethrin	$2.32 \times 10^{-4}$	$6.06 \times 10^{-5}$
甲拌磷	phorate	$3.12 \times 10^{-4}$	$9.37 \times 10^{-5}$
亚胺硫磷	phosmet	零排放	零排放
扑灭通	Prometon	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
扑草净	prometryn	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
拿草特	pronamide	$6.64 \times 10^{-4}$	$2.01 \times 10^{-4}$
毒草胺	propachlor	$5.19 \times 10^{-3}$	$1.54 \times 10^{-3}$
敌稗	propanil	$1.06 \times 10^{-3}$	$4.84 \times 10^{-4}$
扑灭净	propazine	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
除虫菊 I 和除虫菊 II	pyrethrin I and pyrethrin II	$1.24 \times 10^{-2}$	$3.33 \times 10^{-3}$
西玛津	simazine	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
司替罗磷	stirofos	$4.10 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
苯噻氰	TCMTB	$3.89 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-3}$
丁噻隆	tebuthiuron	$9.78 \times 10^{-2}$	$3.40 \times 10^{-2}$
特草定	terbacil	$3.83 \times 10^{-1}$	$1.16 \times 10^{-1}$

特丁硫磷	terbufos	$4.92 \times 10^{-4}$	$1.26 \times 10^{-4}$
特丁津	terbuthylazine	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
特丁净	terbutryn	$7.72 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$
毒杀芬	toxaphene	$1.02 \times 10^{-2}$	$3.71 \times 10^{-3}$
三唑酮	triadimefon	$6.52 \times 10^{-2}$	$3.41 \times 10^{-2}$
氟乐灵	trifluralin	$3.22 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$
威百亩 (N-甲基二硫代氨基甲酸钠)	vapam (sodium methyldithiocarbamate)	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$
福美锌 (N-甲基二硫代氨基甲酸锌)	ziram (zinc methyldithiocarbamate)	$5.74 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$

表 17 有机农药活性成分的新源 NSPS 和 PSNS 限值

农药中文名称	农药英文名称	日最大限值 (kg/t)	月平均限值 (kg/t)
2,4-滴	2,4-D	$1.42 \times 10^{-3}$	$4.61 \times 10^{-4}$
2,4-D 盐和酯	2,4-D Salts and Esters	零排放	零排放
2,4-DB 盐和酯	2,4-DB Salts and Esters	零排放	零排放
乙酰甲胺磷	acephate	$6.39 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$
三氟羧草醚	acifluorfen	1.77	$6.69 \times 10^{-1}$
甲草胺	alachlor	$3.74 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$
氨基甲酸盐	aldicarb	$5.21 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-4}$
莠灭净	ametryn	$5.56 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
莠去津	atrazine	$3.69 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-3}$
氟草胺	benfluralin	$3.22 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$
苯菌灵和多菌灵	benomyl and carbendazim	$2.52 \times 10^{-2}$	$6.44 \times 10^{-3}$
保达	bolstar	$1.22 \times 10^{-2}$	$6.28 \times 10^{-3}$
除草定	Bromacil	$2.76 \times 10^{-1}$	$8.36 \times 10^{-2}$
除草定, 磺化全氟辛烷锂	bromacil, lithium	零排放	零排放
溴苯腈	bromoxynil	$2.84 \times 10^{-3}$	$9.14 \times 10^{-4}$
辛酰溴苯腈	bromoxynil octanoate	$2.84 \times 10^{-3}$	$9.14 \times 10^{-4}$
Busan40 (N-羟甲基-N-甲基二硫代氨基甲酸钾)	Busan40 (Potassium N-hydroxymethyl-N-methyl dithiocarbamate)	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
Busan85 (二甲基二硫代氨基甲酸钾)	Busan85 (Potassium dimethyldithiocarbamate)	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
丁草胺	butachlor	$3.74 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$
敌菌丹	Captafol	$4.24 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{-6}$
carbam-S (二甲基二硫代氨基甲酸钠)	carbam-S (sodium dimethyldithiocarbamate)	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
甲萘威	carbaryl	$1.18 \times 10^{-3}$	$5.24 \times 10^{-4}$
克百威	carbofuran	$1.18 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-5}$
地茂散	chloroneb	$5.87 \times 10^{-2}$	$2.39 \times 10^{-2}$
百菌清	chlorothalonil	$1.09 \times 10^{-3}$	$3.29 \times 10^{-4}$
毒死蜱	chlorpyrifos	$5.94 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-4}$
氰草津	cyanazine	$7.42 \times 10^{-3}$	$2.40 \times 10^{-3}$

棉隆	dazomet	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
斯达姆	DCPA	$5.61 \times 10^{-2}$	$1.90 \times 10^{-2}$
苄氨基嘌呤	DEF(S,S,S-tributyl phosphorotrithioate)	$1.15 \times 10^{-2}$	$5.58 \times 10^{-3}$
二嗪磷	diazinon	$2.05 \times 10^{-3}$	$8.13 \times 10^{-4}$
2, 4-滴丙酸盐和酯	Dichlorprop Salts and Esters	零排放	零排放
敌敌畏	dichlorvos	$6.88 \times 10^{-5}$	$2.13 \times 10^{-5}$
地乐酚	dinoseb	3.41	1.03
敌恶磷	dioxathion	$2.54 \times 10^{-2}$	$9.31 \times 10^{-3}$
乙拌磷	disulfoton	$5.28 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^{-3}$
敌草隆	diuron	$2.27 \times 10^{-2}$	$1.01 \times 10^{-2}$
茵多杀盐和酯	Endothall Salts and Esters	零排放	零排放
异狄氏剂	endrin	$1.57 \times 10^{-2}$	$3.69 \times 10^{-3}$
乙丁烯氟灵	ethalfluralin	$3.22 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$
乙硫磷	ethion	$3.97 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-3}$
氯苯嘧啶醇	fenarimol	$1.02 \times 10^{-1}$	$3.61 \times 10^{-2}$
丰索磷	fensulfothion	$1.06 \times 10^{-2}$	$5.50 \times 10^{-3}$
倍硫磷	fenthion	$1.32 \times 10^{-2}$	$6.79 \times 10^{-3}$
氰戊菊酯	fenvalerate	$3.91 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-3}$
谷硫磷	guthion	$1.97 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-2}$
七氯	heptachlor	$6.31 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$
异丙乐灵	isopropalin	$5.07 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
氮甲基二硫代氨基甲酸钾	potassium N-methyldithiocarbamate	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
利谷隆	linuron	$1.94 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-3}$
马拉硫磷	malathion	$1.69 \times 10^{-4}$	$6.88 \times 10^{-5}$
2甲4氯盐和酯	MCPA Salts and Esters	零排放	零排放
苯噻草胺盐和酯类	MCPP Salts and Esters	零排放	零排放
脱叶亚磷	merphos	$1.15 \times 10^{-2}$	$5.58 \times 10^{-3}$
甲胺磷	methamidophos	$1.05 \times 10^{-2}$	$5.42 \times 10^{-3}$
灭多威	methomyl	$2.75 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-3}$
甲氧滴滴涕	methoxychlor	$2.34 \times 10^{-3}$	$9.24 \times 10^{-4}$
噻草酮	metribuzin	$9.80 \times 10^{-3}$	$5.06 \times 10^{-3}$
速灭磷	mevinphos	$1.03 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-5}$
代森锰	nabam	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
氰代二硫代酰亚胺碳酸二钠盐	nabonate	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
二溴磷	naled	零排放	零排放
哒草伏	norflurazon	$7.20 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^{-4}$
有机锡农药	Organo-tin pesticides	$1.25 \times 10^{-2}$	$5.36 \times 10^{-3}$
乙基对硫磷	parathion ethyl	$5.56 \times 10^{-4}$	$2.45 \times 10^{-4}$
甲基对硫磷	parathion methyl	$5.56 \times 10^{-4}$	$2.45 \times 10^{-4}$
五氯硝基苯	PCNB	$4.16 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-4}$
二甲戊灵	pendimethalin	$1.30 \times 10^{-2}$	$3.99 \times 10^{-3}$
二氯苯醚菊酯	permethrin	$1.68 \times 10^{-4}$	$4.39 \times 10^{-5}$
甲拌磷	phorate	$3.12 \times 10^{-4}$	$9.37 \times 10^{-5}$
亚胺硫磷	phosmet	零排放	零排放

扑草通	prometon	$5.56 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
扑草净	prometryn	$5.56 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
拿草特	pronamide	$4.78 \times 10^{-4}$	$1.45 \times 10^{-4}$
毒草胺	propachlor	$3.74 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-3}$
敌稗	propanil	$7.63 \times 10^{-4}$	$3.48 \times 10^{-4}$
扑灭净	propazine	$5.56 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
除虫菊 I 和除虫菊 II	pyrethrin I and pyrethrin II	$8.91 \times 10^{-3}$	$2.40 \times 10^{-3}$
西玛津	simazine	$5.89 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$
司替罗磷	stirofos	$2.95 \times 10^{-3}$	$9.72 \times 10^{-4}$
苯噻氰	TCMTB	$2.80 \times 10^{-9}$	$7.54 \times 10^{-4}$
丁噻隆	tebuthiuron	$9.78 \times 10^{-2}$	$3.41 \times 10^{-2}$
特草定	terbacil	$2.76 \times 10^{-1}$	$8.36 \times 10^{-2}$
特丁硫磷	terbufos	$4.92 \times 10^{-4}$	$1.26 \times 10^{-4}$
特丁津	terbuthylazine	$5.56 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
特丁净	terbutryn	$5.56 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-3}$
毒杀芬	toxaphene	$7.35 \times 10^{-3}$	$2.67 \times 10^{-3}$
三唑酮	triadimefon	$4.69 \times 10^{-2}$	$2.46 \times 10^{-2}$
氟乐灵	trifluralin	$3.22 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$
威百亩 (N-甲基二硫代氨基甲酸钠)	Vapam (sodium methyldithiocarbamate)	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$
福美锌 (N-甲基二硫代氨基甲酸锌)	ziram (zinc methyldithiocarbamate)	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$

表 18 采用末端生物处理的直接排放点源优先污染物 BAT 和 NSPS 排放限值

污染物	日最大限值 ( $\mu\text{g/L}$ )	月平均限值 ( $\mu\text{g/L}$ )
1,1-二氯乙烯 (1,1-dichloroethylene)	25	16
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane)	54	21
1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane)	211	68
1,2-二氯丙烷 (1,2-dichloropropane)	230	153
1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene)	163	77
1,2-t-二氯乙烯 (1,2-trans-dichloroethylene)	54	21
1,3-二氯丙烯 (1,2-dichloropropene)	44	29
1,4-二氯苯 (1,4-dichlorobenzene)	28	15
2-氯苯酚 (2-chlorophenol)	98	31
2, 4-二氯苯酚 (2,4-dichlorophenol)	112	39
苯 (Benzene)	136	37
一溴二氯甲烷 (bromodichloromethane)	380	142
溴甲烷 (bromomethane)	380	142
氯苯 (Chlorobenzene)	28	15
氯甲烷 (chloromethane)	190	86
总的氰化物[Cyanide(total)]	640	220
二溴氯甲烷 (dibromochloromethane)	794	196
二氯甲烷 (dicloromethane)	89	40
乙苯 (ethylbenzene)	108	32

总铅[lead(total)]	690	320
萘 (Naphthalene)	59	22
苯酚 (phenol)	26	15
四氯乙烯 (tetrachloroethylene)	56	22
四氯甲烷 (tetrachloromethane)	38	18
甲苯 (Toluene)	80	26
三溴甲烷 (tribromomethane)	794	196
三氯甲烷 (trichloromethane)	46	21

表 19 不采用末端生物处理的直接排放点源优先污染物 BAT 和 NSPS 排放限值

污染物	日最大限值 ( $\mu\text{g/L}$ )	月平均限值 ( $\mu\text{g/L}$ )
1,1-二氯乙烯 (1,1-dichloroethylene)	60	22
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane)	59	22
1,2-t-二氯乙烯 (1,2-trans-dichloroethylene)	66	25
1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene)	794	196
1,2-二氯丙烷 (1,2-dichloropropane)	794	196
1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane)	574	180
1,3-二氯丙烯 (1,3-dichloropropene)	794	196
1,4-二氯苯 (1,4-dichlorobenzene)	380	142
2,4-二甲基苯酚 (2, 4-dimethylphenol)	47	19
苯 (Benzene)	134	57
一溴二氯甲烷 (bromodichloromethane)	380	142
溴甲烷 (bromomethane)	380	142
氯苯 (chlorobenzene)	380	142
氯甲烷 (chloromethane)	295	110
总的氰化物[Cyanide(total)]	640	220
二溴氯甲烷 (dibromochloromethane)	794	196
二氯甲烷 (dicloromethane)	170	36
乙苯 (ethylbenzene)	380	142
总铅 [lead(total)]	690	320
萘 (Naphthalene)	47	19
苯酚 (phenol)	47	19
四氯乙烯 (tetrachloroethylene)	164	52
四氯甲烷 (tetrachloromethane)	380	142
甲苯 (Toluene)	74	28
三溴甲烷 (tribromomethane)	794	196
三氯甲烷 (trichloromethane)	325	111

表 20 优先污染物 PSES 和 PSNS 标准限值

污染物	日最大限值 ( $\mu\text{g/L}$ )	月最大限值 ( $\mu\text{g/L}$ )
1,1-二氯乙烯 (1,1-dichloroethylene)	60	22
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane)	59	22
1,2-t-二氯乙烯 (1,2-trans-dichloroethylene)	66	25
1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene)	794	196
1,2-二氯丙烷 (1,2-dichloropropane)	794	196

1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane)	574	180
1,3-二氯丙烯 (1,2-dichloropropene)	794	196
1,4-二氯苯 (1,4-dichlorobenzene)	380	142
2,4-二甲基苯酚 (2, 4-dimethylphenol)	47	19
苯 (Benzene)	134	57
一溴二氯甲烷 (bromodichloromethane)	380	142
溴甲烷 (bromomethane)	380	142
氯苯 (chlorobenzene)	380	142
氯甲烷 (chloromethane)	295	110
总的氰化物[Cyanide(total)]	640	220
二溴氯甲烷 (dibromochloromethane)	794	196
二氯甲烷 (dicloromethane)	170	36
乙苯 (ethylbenzene)	380	142
总铅 [lead(total)]	690	320
萘 (Naphthalene)	47	19
苯酚 (phenol)	47	19
四氯乙烯 (tetrachloroethylene)	164	52
四氯甲烷 (tetrachloromethane)	380	142
甲苯 (Toluene)	74	28
三溴甲烷 (tribromomethane)	794	196
三氯甲烷 (trichloromethane)	325	111

美国水污染物排放指南40 CFR part 455中是按照有机农药、金属有机农药、农药合成及包装、农药产品分装来进行分类的，在具体的小类中也主要是规定了COD、BOD、SS等常规污染物，具体参见表21。针对我国农药标准制订过程中出现的问题，借鉴美国农药行业水污染物的排放管理，将10类农药排放标准计划进行整合，是比较合理的一种方式。

① 现源通过目前最佳实用技术 (BPT) 应达到的水污染物限值 (表21)

**表 21 BPT 现源水污染物限值**

污染物	水污染物限值 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 现源通过应用最佳常规污染物控制技术 (BCT) 应达到的水污染物限值 (表 22)

**表 22 BCT 现源水污染物限值**

污染物	水污染物限值 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 23)

表 23 新源执行标准

污染物	水污染物限值 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

## 6.2 本标准与美国标准比较

美国制订了专门针对农药工业的污水排放标准，分别规定了91种农药活性成分的新建企业、现有企业排放标准和预处理标准，美国的标准只规定了最高允许排放量，是一种负荷标准。

本标准除规定了污染物的最高允许排放浓度之外，还规定了污染物的单位产品基准排水量。最高允许排放浓度规定废水中各污染项目允许排放的最高浓度限值，包括常规因子、特征污染因子、污水综合毒性指标限值，这些指标可控制污水瞬时排放的浓度。而单位产品基准排水量则可间接控制企业污染物的排放总量，每一农药生产企业的废水排放都必须同时符合这两种限值要求。

由于两国农药生产的产品不同，因而只能有部分共同的原药成分可以和美国的标准进行比较。根据基准水量将美国标准中的负荷指标换算成浓度指标，见表24。可以看出，大部分指标与美国标准接近。

表 24 部分原药成分限值与美国标准比较

特征污染物	换算后浓度值µg/L				本标准µg/L
	现源		新源		
	日最大值	月均值	日最大值	月均值	
甲草胺	346	103	249	74	100
丁草胺	346	103	249	74	100
氰戊菊酯	18.6	7.2	13.5	5.2	15
灭多威	254	117	183	84	200
克百威	20	5	20	5	20
2,4-滴酸	39	13	28	9	300
毒死蜱	8	2.4	5.6	1.6	10
马拉硫磷	5	2	4	1.5	100
二嗪磷	28	11	21	8	100
乙酰甲胺磷	5	1.5	5	1.5	100
敌敌畏	1.3	0.4	1	0.3	10
百菌清	18	5	13	4	50
三唑酮	3260	1705	2345	1230	2000
多菌灵	292	74.5	210	54	2000
莠去津	256	86	185	62	300

## 7 实施本标准的环境效益及经济技术分析

本标准的实施，将显著降低农药生产企业向水环境中有毒有害污染物的排放，加强对环境安全和人群健康的保障。

总体来看，企业需要采取的主要措施包括：

- 重复利用设备冲洗水和其他工艺废水；
- 在废水处理单元前安装调节池使废水的流量和浓度均衡；
- 不同来源的废水需要在被处理前充分混合以使处理效果最优化；
- 溶剂的回收：通过蒸馏来去除废水中低沸点化合物；通过冷凝来去除废水中挥发性化合物；通过萃取来降低有机化合物含量（如卤化物和高COD物质）；
- 通过反渗透或超滤系统来回收和浓缩活性物质；
- 根据需要设置pH调节和中和系统；
- 通过过滤沉淀降低TSS；
- 对氰化物的去除采用碱式氯化法、过氧化氢氧化法或水解法；
- 通过汽提处理pH调节后达10-11的含氨废水；
- 有效的废水生物处理系统；
- 必要时，安装活性炭吸附设备来处理活性成分和其他有机物。

本标准的实施将推动企业对预处理设施的投入和运行管理。大型、技术先进的生产企业需加强管理，保障污染处理设施运行效果。而大批中小型的生产企业将面临很大的环保压力，废水处理装置不能满足达标要求，缺少预处理装置而导致生化处理效率低的，必须进行设施改造，出水中原药等有毒有害污染物浓度不达标的，还需要在排放前增加吸附、过滤等处理设施。

本标准的实施将推动企业开展特征污染物的监测，并需在将来进一步开展综合毒性指标的监测。企业在水质监测方面需要加大投入。

各类农药生产企业在实施本标准后的环境效益及经济技术情况差异较大，按产品类型进行统计分析（因杂环类标准已实施5年以上，未再纳入统计），具体见表25。



表25 各类农药生产企业实施标准的环境效益及经济技术分析

序号	类别	主要达标措施	环境效益	经济成本
1.	有机磷类农药生产企业	需全部建设除磷装置；预处理装置要强化到位，毒死蜱等难生物降解的母液/釜残，需要采用焚烧处理；必要时增加吸附等装置，降低出水中有机污染物含量	总磷排放量降低50-60%，年减少排磷（以磷计）1万吨以上；减少COD排放近10万吨	废水处理折每吨农药产品约2000元左右，约占农药生产成本的6-10%。 采用焚烧处理的每吨产品处理费用会达到5000-6000元。
2.	菊酯类农药生产企业	废水蒸馏浓缩；釜残焚烧；综合废水强化生物处理	每年减少氯氰菊酯、氰戊菊酯、烯丙菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯等原药排放合计约1.4吨；减少COD排放约1万吨	生产每吨产品的环保运行成本约为8500元；工程投资折旧至吨产品成本还需约1400元。 单个企业工程投资约1000万元。
3.	苯氧羧酸类农药生产企业	母液等按危废处置；工艺废水采取萃取等预处理措施；在生化处理后增加活性炭吸附等处理工艺	每年减少COD排放约1400吨，氨氮约320吨	现有企业达标率约为70%，改造的企业生产每吨产品的运行成本约为150元。处理装置占生产装置总投资的19.5%。 行业总投资约9300万元。
4.	磺酰脲类农药生产企业	在生化处理后增加活性炭吸附等处理工艺	每年减少磺酰脲排放约10吨	改造的企业生产每吨产品的折算成本约为37.5元。
5.	酰胺类农药生产企业	工艺废水采取除磷、萃取、精馏、蒸发浓缩等措施；在生化处理后增加活性炭吸附工艺	每年减少COD排放约2000吨，氨氮约300吨	改造的企业生产每吨产品的折算成本约为340-640元。 行业总投资约8800万元。

6.	有机硫类农药生产企业	采用蒸氨、破氰等所需工艺，预处理保障效果	每年减少总锰排放约1000吨；减少乙撑硫脲排放约800吨；减少氰化物排放约120吨；减少硝基苯类排放约9吨	改造的企业生产每吨产品的折算成本约为100-160元。但硝磺草酮生产企业吨产品合计增加成本约22000元。
7.	有机氯类农药生产企业	三氯杀螨醇生产企业采用催化氧化等预处理，设置厌氧水解设施，及生物碳池等；百菌清生产企业采取脱氨、破氰等措施，在生化后增加活性炭吸附工艺	每年减少废水中氨氮 <sub>3-N</sub> 排放约25吨	每吨产品的环保折算成本约为430-550元。
8.	氨基甲酸酯类农药生产企业	实施有效的预处理	每年减少废水中COD排放500吨，氨氮排放30吨，SS排放220吨	
9.	生物类农药生产企业	生化处理工艺中设置厌氧段保证消解效果	减少COD年排放450吨；氨氮排放约60吨；减少阿维菌素排放8.2kg	每吨产品的折算成本约为3700元（Bt）、1500元（井冈霉素）、13500元（阿维菌素）、21800元（赤霉酸）。 当前达标率约30-50%；行业合计处理设施投资约6000万元。