

是: (i) 数据历史长而全的参数; (ii) 反映水体水质特征的参数; (iii) 随机波动大的参数。

由于上面给出的模型是一种特殊类型的整数规划, 目前尚无有效的解法, 因此, 建议采用随机枚举的蒙特卡洛法求解, 具体可参考《系统工程 FORTRAN 程序集》, 清华大学编。

五、结 论

本文对常规水质监测系统的结构与功能进行了系统的分析, 论证了各种监测目标的可行性, 并建立了系统运行的费用函数。在此基础上, 探讨年均值置信区间的估计方法, 分析趋势特征值的分辨水平。最后, 建立了采样频率的优化设置模型。

本文给出的常规水质监测系统采样频率设置方法具有系统性强, 简单实用的特点。它采用简单统计指标为设计依据, 把监测目标与采样频率有机地联系起来, 并综合考虑常规水质监测的两大主要目标——确定水质均

值和趋势分析, 解决了以往用单一监测目标为设计依据的不全面性问题。

当然, 本方法也有进一步完善的必要, 如水质时间序列的 AR(1) 型假设和优化模型的解法都尚须进一步的验证和考察研究。

参 考 文 献

- [1] Ward, R.C., et al, *Environmental Management*, 10(3), 291(1986).
- [2] Ward, R.C., et al, *J.WPCF*, 51(9), 2292(1979).
- [3] Loftis, J.C. and Ward, R. C., *Statistical and Economic Considerations*, NTIS, PB80-140882.
- [4] Chamberlain, S.G., *Water Resources Bulletin*, 10(2), 199(1974).
- [5] Lettenmaier, D.P., *Water Resources Research*, 12(5), 1037(1976).
- [6] Loftis, J.C. and Ward, R.C., *Water Resource Bulletin*, 17(6), (1981).
- [7] 利人, 统计理论推断基础及其应用, 群众出版社, 1982.
- [8] 安鸿志等, 时间序列的分析和应用, 科学出版社, 1984.
- [9] 郑维敏等, 系统工程 FORTRAN 程序集, 清华大学出版社.

(收稿日期: 1988 年 8 月 14 日)

工业废气、废水中二氧化氯排放标准的研究

陈季华 奚旦立

(中国纺织大学)

一、前 言

二氧化氯气体和其水溶液均具有强氧化作用。在纺织、造纸、油脂和淀粉的漂白精制, 饮用水的消毒、脱臭和除酚, 热电厂除盐水系统中微生物污堵危害的消除等方面均有广泛应用。但它属于高毒类物质, 为保护环境和保障操作工人身体健康, 需制订相应的环境保护标准。

本文研究了二氧化氯毒性(小白鼠和金鱼的毒性研究)调查和测定了全国九个典型工厂生产中二氧化氯排放情况和浓度范围, 做了操作工人的健康调查, 结合国外有关资料, 提出了空气和水中二氧化氯排放标准。

二、空气中二氧化氯排放标准的研究

(一) 我国工业生产中使用和排放二氧化氯的现状

表 1 国内部分亚漂设备周围二氧化氯气体实测浓度情况*

厂 名	设备型号	实测浓度(mg/m ³)			备 注
		高 值	中 值	低 值	
青岛针织一厂	NDK(日本)	1.56—2.6	0.5—0.6	0.23	两台设备同时开机
济宁针织厂	LME 051	0.73	0.55—0.58	0.10	新机**
上海第一印染厂	翻板车(连续式)	1.59—2.40	0.64	0.21	
广州李裕兴针织厂	NDK	0.20	/	未检出	新机验收
泰州弹力衫总厂	NDK	1.63—2.60	1.07	0.10	
上海第七印染厂	叠卷车(连续式)	2.00	/	0.13	
邯郸针织厂	LME 051	3.04	0.46	0.22	
秦皇岛针织内衣总厂	LME 051	/	/	0.10—0.12	新机
泰安棉纺织厂	OS 绳状漂白机	0.87—1.25	0.33	0.03	新机

* 测定在设备周围 3m 之内,时间为 1983—1986 年。

** 新机系指使用时间在一年之内。

表 2 空气中二氧化氯自然还原情况

离烘箱距离 (cm)	20	40	60	80	100
二氧化氯浓度(mg/m ³)	1.85	1.50	0.87	0.69	0.43

目前主要是纺织行业利用亚氯酸钠在酸性条件下产生二氧化氯对织物进行漂白,俗称“亚漂”,现有三十余家工厂使用亚漂设备。我们选择了不同型号亚漂设备,不同生产工艺的九个工厂进行二十多次调查、测试,其情况见表 1。

NDK 和 LME 051 亚漂机都附有无害罐,用亚硫酸钠溶液处理设备内部循环系统中的二氧化氯气体。但对泄漏、外溢和意外事故并无相应处理装置和措施。

二氧化氯具有强氧化性,在空气中还原速度很快,表二是一次实测结果 1984 年 7 月在上海第七印染厂五点同步采样,测点离地 1.5m

由表可见,水平距离每相隔 0.4m,二氧化氯浓度就减少一半以上。因而在设备各点实测浓度差别较大。工人操作是流动的,除设备维修外,与设备贴近操作的时间不长。

(二) 二氧化氯气体的毒性研究和工人健康调查

因缺乏资料,故委托上海市劳动卫生职业病研究所毒理研究室进行毒性研究。实验动物选用成年健康小鼠,每组 10 只,雌雄各半,共 6 组。按标准方法在密闭染毒柜中进行,分别吸入不同浓度的二氧化氯气体 2 小时,维持气体浓度的相对稳定,实验过程中每隔 15 min 检测一次浓度并适当补充二氧化氯。观察一周,观察动物的一般情况及死亡数,根据剂量和死亡数,用图解法计算半致死浓度 LC₅₀ 和 90% 可信限,对部分死亡存活动物进行解剖,取脑、心、肺、肝、肾和胃进行病理形态学检查。实验中发现小鼠吸入二氯化氯气体后 5min 左右出现呼吸急促,15min 出现深呼吸、张口呼吸等现象,一般在染毒后 4—24h 内死亡。存活动物在 24h 后恢复正常。其剂量和致死关系见表 3。

表 3 小鼠吸入二氧化氯气体后死亡情况

浓度 (mg/m ³)	实验动物数	死 亡 数	死亡率
60	10	0	0
90	10	1	10
140	10	4	40
190	10	5	50
235	10	6	60
322	10	9	90

表 4 健康调查配对数

厂 名	青岛第一针织厂	青岛第三针织厂	济宁针织厂	泰安棉纺织厂	济南针织厂	合 计
配对倒数	18	18	39	9	9	93

根据计算,半致死浓度(LC₅₀)为 180mg/m³(65ppm), 95% 可信限为 142.45—227.45 mg/m³。致死动物的病理组织学检查发现有肺内淤血,灶性出血。可能由气体刺激所致。由此得出结论: 二氧化氯对上呼吸道有较强的刺激性。根据化学物质的急性毒性分级修订表,属高毒类。

为了解目前环境条件下工人健康状况,即长期接触低浓度二氧化氯对人体的影响,又委托上海市化工局职业病防治研究所,通过流行病学调查方法,对连续接触二氧化氯半年以上专业工龄的作业工人作病案资料分析,对济宁针织厂、济南针织厂、泰安棉纺织厂、青岛针织一厂和青岛针织三厂等五个工厂接触二氧化氯半年以上的作业工人,与随机在该厂其他非有毒有害作业车间工人选择同年龄、性别、吸烟情况相似的对照组,逐以 1:1 配对,配对情况见表 4。

按盲法要求,在职工医院或保健站查阅接触组自接触二氧化氯后及对照组同期的病案资料(取呼吸道病症,其他常见病均为 1—2 例不作考虑,未见罕见病),结果以配对卡方进行分析,经所在工厂“亚漂”车间工人操作处 128 次测定,二氧化氯浓度在 0.03—2.60 mg/m³,平均值 0.54mg/m³,中位数 0.50mg/m³。结果表明: 在目前环境条件下,表现即

时反应的为咽炎和咳嗽,接触组和对照组差别无显著意义,但接触组的上呼吸道感染相对危险性增加。上呼吸道感染的易感性增加,可能是长期接触低浓度二氧化氯而影响呼吸系统的生理机能,使机体免疫力受到抑制,白细胞吞噬能力下降所致。据此,对现有废气排放应予以控制和治理。

(三) 二氧化氯气体排放标准值的研究

1. 慢性阈作用浓度的确定 按照工业毒理学研究最高允许浓度值的经验方法,首先寻找慢性阈作用浓度,对蓄积作用属中等物质,预期产生阈作用浓度为半致死浓度(LC₅₀)的 1/100,因此二氧化氯慢性阈作用浓度为 180mg/m³ × 1/100 = 1.8 mg/m³,波动范围为 1.42—2.27mg/m³。

2. 安全系数的选择 最高允许浓度值与毒性参数 LC₅₀ 不同,不能直接通过动物实验测得,一般在慢性阈作用浓度值确实后,还需根据毒物的毒性作用特点,动物的敏感性差异等,将慢性阈作用浓度值缩小若干倍,作为最高允许浓度的初步建议值,缩小的倍数称为安全系数,其计算公式为:

$$\text{最高允许浓度} = \frac{\text{慢性阈作用浓度}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

式中 K₁ 为按蓄积程度分级记分,记分法见

表 5 K_1 值与吸入染毒的蓄积作用的关系

蓄积程度	$LC_{50}/Limch$	K_1
弱	≤ 10	2
中等	11—100	3
明显	101—1000	4
强	> 1000	5

表 6 K_2 值与动物敏感性差异程度的关系

动物敏感性 差异程度	不敏感动物的 LD_{50} 敏感动物的 LD_{50}	K_2
不明显	≤ 3	2
中 等	3.1—9	3
明 显	> 9	4

表 5, K_1 为按动物对毒物敏感性差异的记分, 记分法见表 6, K_2 为致癌、致突及致畸胎等特殊作用记分, K_3 目前无确切记分方法, 且据资料和工人健康调查, 均未发现有此情况, 故取 K_3 值为 1。

根据二氧化氯强氧化性、刺激性和化学不稳定性, 暂取 $K_1 \times K_2 = 6$

3. 允许浓度值的确定 根据上述公式:

最高允许浓度

$$= \frac{\text{慢性阈作用浓度}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} = \frac{1.8 \text{ mg/m}^3}{6} \\ = 0.3 \text{ mg/m}^3$$

由于工人操作的流动性, 气体泄漏, 扩散和还原的特性, 因此不可避免有短期接触稍高浓度的可能。根据阈值小于 1 mg/m^3 的物质, 允许波动系数为 3, 即 $0.3 \text{ mg/m}^3 \times 3 = 0.9 \text{ mg/m}^3$ 此值为慢性阈作用浓度 1.8 mg/m^3 的 1/2, 可以认为是较安全的。

从我国目前情况来看, 一般工人操作台, 离设备有 3 m 左右, 二氧化氯浓度均小于 0.23 mg/m^3 (低值), 但在加酸投料和巡视时, 短期接触浓度在 $0.33—1.07 \text{ mg/m}^3$ (中值)。高浓度的出现, 大多由于操作管理不善, 设备泄漏所致 (高值)。只要加强管理, 定期监测, 增加通风和采用处理设备, 是完全可以解决的。另外, 保全工检修和事故处置也必须有安全措施。据我们研究, 移动式二氧化氯气体处理装置只需 2000 元左右, 标准值是完全可以达到的。

4. 与国外标准比较, 国外允许限值见表 7

从表 7 可见, 苏联、瑞典标准较严, 其他国家多采用阈限值 (TLV) 为 0.3 mg/m^3 , 阈限值是指在一班工作时间内平均浓度的允许值, 我们所研究的允许值和短期浓度允许值与国外标准及国内实际情况是符合的。

表 7 国外空气中二氧化氯排放限值 (mg/m^3)

国 别	允许限值 mg/m^3	短期接触限值 (mg/m^3)	年 份	资料来源
美国	0.3	0.9	1984	美国政府工业卫生学家会议 «1983—1984 年生产环境化学物质阈值» 化学物质登记号 10049—04—4
联邦德国	0.3		1981	联邦德国 1981 年生产场所化学物质卫生标准
日本	0.3		1974	参考文献[2] p 219
瑞典	0.1		1975	同上
苏联	0.1		1975	参考文献[9]

三、废水中二氧化氯允许浓度的研究

(一) 我国二氧化氯废水排放现状

我国印染行业连续式亚漂设备漂白后废

水不经处理直接排出车间。在上海第一印染厂, 第七印染厂等处测定, 浓度一般在 $80—100 \text{ mg/L}$ 之间, 针织厂间歇式亚漂设备, 均经中和还原后再排放, 二氧化氯一般未检出。

(二) 二氧化氯水溶液毒性研究

我室对金鱼进行了二氧化氯毒性试验,发现高浓度二氧化氯致金鱼急性中毒死亡,其 24 小时半数忍受限 (24TLm) 和 48 小时的半数忍受限 (48TLm) 均为 1.74mg/L,按经验公式推算,其安全浓度为 0.519mg/L。

(三) 国外排放废水中二氧化氯允许限值

苏联标准见表 8

表 8 苏联水中二氧化氯允许限值 (mg/L)

引起水体感官性能变化	影响水体卫生条件	有毒性方面影响水体	在水体中
0.4	/	0.5*	0.4

* 原文为 5.0 疑印误

联邦德国规定饮用水经二氧化氯消毒后必须含 0.05mg/L 二氧化氯。

(四) 废水中二氧化氯允许浓度的确定

根据毒性试验和有关资料,以及我国工业生产现状和处理技术,为保护环境,防止对生物,微生物的危害,建议限值为 0.5mg/L。

四、结 语

(一) 二氧化氯在各领域应用前景良好,但它属高毒类物质,根据我国目前生产情况

以及保护工人健康,应制订相应的排放标准。

(二) 从小白鼠的毒性试验,操作工人的健康调查和有关公式推算,建议空气中二氧化氯的排放允许限值为 0.3mg/m³,短期接触限值为 0.9mg/m³。

(三) 根据金鱼毒性试验和有关资料,经推算建议排放废水中二氧化氯允许浓度为 0.5mg/L。

(四) 所建议的排放标准,不仅考虑环境效益,并考虑了经济技术的可能,是符合我国情况的。

(五) 研究结果与国外有关资料相符合。

参 考 文 献

- [1] 史安洋等译,国外水和空气质量标准,10,163 页,中国建筑工业出版社,北京,1980 年
- [2] 吉林省图书馆编译,国外环境标准选编,14,279 页,中国标准出版社,北京,1984 年。
- [3] E. R. 普龙克特博士著,张德荣译,工业毒理学手册,第 92—93 页,四川科学技术出版社,渡口,1985 年。
- [4] 《工业毒理学实验方法》编写组编,工业毒理学实验方法,上海科技出版社,1979 年。
- [5] 奚旦立、陈季华等,上海环境科学 4(8),29(1985)。
- [6] 张益储、徐凌莲,环境污染与防治, (6),17(1984)。
- [7] 中国医学科学院卫生研究所主编,地面水中有害物质最高允许浓度的研究,人民卫生出版社,1981 年。
- [8] 徐玉如等,纺织学报, (9),47(1986)。

(收稿日期: 1988 年 4 月 1 日)

• 环境信息 •

三国迁栖鸟类保护备忘录

一项认识改进迁栖性鸟类保护及其湿地生境对拯救鸟类必要性的备忘录已由加拿大、美国和墨西哥的保护机构领导人签署。

该备忘录要求墨西哥在一个月内向美国和加拿大提交一份墨西哥认为三国协同的迁栖鸟类生存湿地和越冬区的优先地区表。这一报告还将制定建议性规划。美国和加拿大在收到墨西哥文本 45 天内做出回答,包括考虑技术援助和其他可能支援的资料。

这些机构同意建立一个三国委员会起草保护战

略。他们还同意交换迁栖鸟类的生存湿地和越冬地的情报;为履行协议的人员进入有关国家提供方便;尊重每个国家有关保护的法律法规和政策。

该备忘录是由美国鱼类和野生生物局长官 Frank Dunkle 宣布的,加拿大签字的是 Anthony Clarke,他是加拿大野生生物局的首席长官。Graciela de la garza Garcia 是墨西哥联合国乡村发展和自然资源生态保护的首席指导。

李世涛译自 *Ecology*, April 25,
p. 74 (1988)