

水污染源氨氮自动监测设备比对试验考核指标探讨

刘亚军, 张志峰

(江苏省南通环境监测中心, 江苏 南通 226006)

摘要:对 15 家氨氮自动监测设备比对试验考核不合格的污水厂及印染厂的考核情况进行了分析, 发现目前水污染源氨氮自动监测设备比对试验考核指标存在一些问题。结合水污染源在线监测系统运行与考核技术规范以及地表水自动监测技术规范, 提出了水污染源氨氮自动监测系统按照不同排放浓度实施不同比对试验考核指标的建议。

关键词:水污染源; 氨氮; 自动监测设备; 比对监测; 考核指标; 建议

中图分类号: X832; X85

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2020)06-0038-03

Discussion on Performance Indicators in Comparison Tests for Ammonia Nitrogen Automatic Monitoring Facilities of Water Pollution Sources

LIU Ya-jun, ZHANG Zhi-feng

(Jiangsu Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: This paper analyzes the assessment situation in comparison monitoring of ammonia nitrogen with 15 sewage plants, printing and dyeing plants, and finds out that there are problems in the current performance indicators of automatic monitoring facilities for wastewater pollution sources. In combination with "Technical specifications for the operation and assessment of wastewater on-line monitoring system (on trial)" and "Technical specifications for automatic monitoring of surface water (on trial)", we make a suggestion that different performance indicators should be carried out according to different effluent concentration in ammonia nitrogen automatic monitoring system.

Key words: Water pollution sources; Ammonia nitrogen; Automatic monitoring facilities; Comparison monitoring; Performance indicators; Suggestion

污染源自动监测是我国环境管理的主要参考依据和手段^[1]。继化学需氧量、二氧化硫后, 氨氮和氮氧化物成为新的总量减排指标, 用于了解氨氮的实时排放情况、核算污染物排放总量及计算排污费^[2], 根据《中华人民共和国水污染防治法》第二十三条:“重点排污单位应当安装水污染物排放自动监测设备, 与环境保护主管部门的监控设备联网, 并保证监测设备正常运行”, 以及《污染源自动监控管理办法》第十一条:“新建、改建、扩建和技术改造项目应当根据经批准的环境影响评价文件的要求建设、安装自动监控设备及其配套设施, 作为环境保护设施的组成部分, 与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用”的规定, 目前废水重点污染源企业基本都安装了氨氮自动监测设备。

为了保证自动监测设备监测结果的准确性, 国家出台了水污染源自动监测设备安装、验收、运行、考核和数据有效性判别等方面的技术规范, 其中比较重要也是日常监管中进行较多的工作就是比对监测^[3]。但在比对监测中产生比对不合格率高等问题, 引起了各相关部门的高度关注。现就这方面问题进行举例分析和探讨, 并提出考核指标建议。

1 比对试验考核指标存在问题及原因分析

《水污染源在线监测系统运行与考核技术规范(试行)》(HJ/T 355—2007)规定:“不同浓度的化学需氧量进行比对试验考核时, 选择不同的相对误差考核指标, 而氨氮所有的浓度都执行相对误差小于 15% 的要求”, 见表 1。

收稿日期: 2019-11-04; 修订日期: 2019-12-10

作者简介: 刘亚军(1977—), 男, 高级工程师, 本科, 主要从事环境监测工作。

表1 目前水污染源化学需氧量和氨氮自动监测系统比对试验考核指标

项目	实际水样比对试验相对误差
化学需氧量 (COD _{Cr})	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) < 30 \text{ mg/L}$ 时,以接近于实际水样的低浓度质控样替代实际水样进行试验,质控样测定的相对误差 $< \pm 10\%$ $30 \text{ mg/L} \leq \rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) < 60 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $< \pm 30\%$ $60 \text{ mg/L} \leq \rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) < 100 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $< \pm 20\%$ $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) \geq 100 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $< \pm 15\%$
氨氮(NH ₃ -N)	相对误差 $< \pm 15\%$

现在一些城镇污水处理厂执行《城镇污水处理厂排放标准》(GB 18918—2002)表1一级A标准,氨氮排放质量浓度限值为5 mg/L(水温 > 12 ℃时的控制指标)或者8 mg/L(水温 ≤ 12 ℃时的控制指标)。某些印染厂执行《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)表2中直接排放标准,氨氮排放质量浓度限值为10 mg/L。这些单位为了确保氨氮稳定达标排放,在实际运行中将氨氮的排放浓度控制得比排放标准低很多,因此在日常氨氮比对监测中,一些污水厂、印染厂的氨氮排放浓度较低。这种情况在其他地区也存在,如广西的污水处理厂及糖厂,经生化处理后的氨氮浓度

也不高,甚至低于在线仪器的检出限^[4]。对于这些低浓度氨氮来说,很难将比对试验相对误差控制在 ± 15% 范围内,这导致在日常水污染源氨氮自动监测设备比对中经常出现不合格现象。例如,生态环境部2018年在江苏、安徽、浙江和上海地区的240套氨氮自动监测设备比对中,不合格的有73套,不合格率为30.4%。又如,在2019年7—9月对44套氨氮自动监测设备的比对监测中,比对不合格的有31套,不合格率高达70.5%,在不合格设备中,有22家的氨氮2次手工监测结果 < 1.5 mg/L,占比为71.0%。其中15家考核不合格的污水厂及印染厂氨氮比对监测考核情况见表2。

表2 15家考核不合格的污水厂及印染厂氨氮比对监测情况^①

序号	企业类别	日期	时间	自动监测 $\rho(\text{氨氮})$ /(mg · L ⁻¹)	手工监测 $\rho(\text{氨氮})$ /(mg · L ⁻¹)	相对 误差/%
1	南通 XX 染整公司	2019-07-16	10:45	0.13	0.092	41.3
			12:30	0.24	0.061	293.4
			14:15	0.06	0.114	-47.4
2	南通 XX 水处理公司	2019-08-07	13:18	0.05	0.137	-63.5
			14:27	0.03	0.145	-79.3
			15:30	0.02	0.141	-85.8
3	南通 XX 新材料公司	2019-08-07	10:41	0.13	0.378	-65.6
			11:43	0.05	0.367	-86.4
			13:30	0.49	0.332	47.6
4	海门 XX 水处理公司	2019-08-29	14:10	0.139	0.510	267
			15:10	0.134	0.322	140
			16:10	0.143	0.308	115
5	如东 XX 水处理公司	2019-08-28	09:26	0.09	0.055	63.6
			10:45	0.13	0.050	160
			11:45	0.11	0.060	83.3
6	海门 XX 水务公司	2019-08-29	09:30	0.08	0.378	372
			10:30	0.17	0.390	129
			11:30	0.17	0.330	94.1
7	通州 XX 水处理公司	2019-08-06	13:55	0.21	0.117	79.5
			15:05	0.19	0.050	280.0
			16:08	0.18	0.062	190.3
8	如皋 XX 水处理公司	2019-08-06	11:00	0.28	0.558	-49.8
			12:00	0.32	0.585	-45.3
			15:00	0.32	0.758	-57.8
9	如皋 XX 印染公司	2019-08-14	09:23	0.31	0.634	-51.1
			10:24	0.30	0.619	-51.5
			11:24	0.41	0.634	-35.3

续表

序号	企业类别	日期	时间	自动监测 ρ (氨氮) /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	手工监测 ρ (氨氮) /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%
10	通州 XX 印花公司	2019-07-17	13:30	0.69	0.299	130.8
			14:30	0.35	0.313	11.8
			15:30	0.37	0.299	23.7
11	南通 XX 纺织 印染公司	2019-07-16	11:00	0.63	0.316	99.4
			12:45	0.88	0.226	289.4
			14:30	0.52	0.201	158.7
12	江苏 XX 纺织 科技公司	2019-08-14	09:35	0.647	0.367	76.3
			10:35	1.931	1.06	82.2
			11:35	0.569	0.256	122.3
13	海门 XX 制药公司	2019-08-28	14:40	0.850	1.30	-34.6
			15:40	1.010	1.23	-17.9
			16:40	1.023	1.23	-16.8
14	南通 XX 污水厂	2019-07-25	13:10	1.325	1.45	-9
			14:20	1.389	1.78	-22
			15:20	1.196	1.48	-19
15	海安 XX 水务公司	2019-09-04	09:30	0.20	0.180	11.1
			10:30	0.20	0.160	25.0
			11:30	0.20	0.110	81.8

①氨氮在线监测设备的监测结果有的保留小数点后 2 位,有的保留小数点后 3 位;考核指标为相对误差 $< \pm 15\%$ 。

由表 2 可见,这 15 家企业中有 4 家的氨氮 2 次手工监测结果 $\leq 0.15 \text{ mg/L}$,有 6 家的氨氮 2 次手工监测结果为 $0.15 \sim 0.5 \text{ mg/L}$,有 5 家的氨氮 2 次手工监测结果为 $0.5 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ 。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中 I 类水体、II 类水体、III 类水体对应的评价标准分别是 $0.15, 0.5$ 和 1.5 mg/L ,也就是说尽管这 15 家企业的氨氮手工

监测结果跟地表水水质要求接近,但水污染源自动监测设备的比对考核指标只能按《水污染源在线监测系统运行与考核技术规范(试行)》(HJ/T 355—2007)进行考核,因此考核结果为不合格。

《地表水自动监测技术规范(试行)》(HJ 915—2017)中对不同浓度的氨氮也采用了不同的相对误差考核指标,见表 3。

表 3 地表水氨氮自动监测系统比对试验考核指标要求^①

项目	实际水样比对试验相对误差
氨氮 ($\text{NH}_3 - \text{N}$)	当自动监测数据和实验室分析结果双方都未检出,或有一方检出,另一方的测定值 $< 0.15 \text{ mg/L}$ 时,均认定比对实验结果合格 当 $4\text{DL} < C_x \leq 0.5 \text{ mg/L}$ 时,比对实验的相对误差 $< 40\%$ 当 $0.5 \text{ mg/L} < C_x \leq 1.5 \text{ mg/L}$ 时,比对实验的相对误差 $< 30\%$ 当 $C_x > 1.5 \text{ mg/L}$ 时,比对实验的相对误差 $< 20\%$

① C_x 为仪器测定浓度;4DL 为测定下限。

由表 3 可见,若按照《HJ 915—2017》的要求来考核,则上述 15 家企业中有 9 家可以合格,合格率从 0 上升到 60%。因此,根据水质浓度来具体划分考核指标更加合理。

2 比对试验考核指标建议

一些地区针对以上情况,提出了解决办法。例如,原浙江省环境保护厅提出以低浓度质控样代替氨氮实样进行比对监测的建议,环境保护部在环办函[2015]1298 号的复函中也给了明确答复“氨氮

水质自动分析比对监测中,当实际水样实验室手工监测浓度小于 1 mg/L 时,可采用浓度为 0.5 mg/L 的质控样替代实际水样进行试验,比对误差须满足 $\pm 0.1 \text{ mg/L}$ 的范围”。也有人建议“参考化学需氧量小于 30 mg/L 的模式,当氨氮小于 1 mg/L 时,质控样考核绝对误差不超过 $\pm 0.1 \text{ mg/L}$,并以接近实际水样的低浓度标样替代实际水样进行试验”^[4]。这 2 种办法对于 $> 1.0 \text{ mg/L}$,但 $< 5 \text{ mg/L}$ 的低质量浓度氨氮的比对情况均未加以考虑。

(下转第 51 页)

331.

[2] LOWE R L, PAN Y. Benthic algal communities as biological monitors[M]. *Algal Ecology: Freshwater Benthic Ecosystem*, Academic Press, New York, 1996:705 - 739.

[3] OSORIO N C, CUNHA E R, TRAMONTE R P, et al. Habitat complexity drives the turnover and nestedness patterns in a periphytic algae community[J]. *Limnology*, 2019, 20(3): 297 - 307.

[4] 刘敏. 着生藻类及其生态种组对微时空变化的响应[D]. 上海:华东师范大学,2018.

[5] 陈泽恺. 鄱阳湖着生藻类分布格局及其与环境相关性的研究[D]. 上海:上海师范大学,2019.

[6] 崔彩霞,盛建明,花卫华,等. 灌河口海域入海河流水质污染现状评价[J]. *河北渔业*,2013(10):16 - 19.

[7] 冯婉竹. 江苏省海州湾入海河流沉积物地球化学特征及其环境意义[D]. 西安:西安工程大学,2019.

[8] 中国环境监测总站. 流域水生态环境质量监测与评价技术指南[M]. 北京:中国环境科学出版社,2017:70 - 72.

[9] 国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范:HJ/T 91—2002 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2003:1 - 47.

[10] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838—2002 [S]. 北京:中国环境科学出版社,2019:1 - 8.

[11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:655 - 658.

[12] ZHENG B H,ZHANG Y,LI Y B. Study of indicators and methods for river habitat assessment of Liao River Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2007,27(6): 928 - 936.

[13] SHANNON C E, WEAVER W. The mathematical theory of communication[J]. *Urbana: University of Illinois Press*, 1949.

[14] 由文辉. 淀山湖着生藻类群落结构与数量特征[J]. *环境科学*,1999(5):62 - 65.

[15] 杨红军,袁峻峰,张锦平. 着生藻类群落在黄浦江水质监测中的应用[J]. *上海环境科学*,2002(11):686 - 689,693.

[16] 薛浩. 松花江流域着生藻类空间分布研究[C]//中国环境科学学会. 2017 中国环境科学学会科学与技术年会论文集(第二卷). 北京:中国环境科学学会,2017:767 - 773.

(上接第 40 页)

鉴于目前有些企业氨氮的排放浓度比《GB 3838—2002》标准还低,如大部分城镇污水处理厂和一些印染厂,因此建议水污染源氨氮自动监测设

备比对试验考核指标应该结合《HJ/T 355—2007》《HJ 915—2017》和文献[6]中关于氨氮的比对考核指标综合考虑进行规定,见表 4。

表 4 水污染源氨氮自动监测系统比对试验建议考核指标

项目	实际水样比对试验相对误差
氨氮 (NH ₃ - N)	当自动监测数据和实验室分析结果双方都未检出,或有一方检出,另一方的测定值 < 0.15 mg/L 时,均认定比对实验结果合格 当 4DL < ρ(NH ₃ - N) ≤ 0.5 mg/L 时,相对误差 < ±40% 当 0.5 mg/L < ρ(NH ₃ - N) ≤ 1.5 mg/L 时,相对误差 < ±30% 当 1.5 mg/L < ρ(NH ₃ - N) ≤ 5 mg/L 时,相对误差 < ±20% 当 ρ(NH ₃ - N) > 5 mg/L 时,相对误差 < ±15%

3 结语

水污染源氨氮自动监测设备比对试验监测是判断自动监测数据准确性和有效性的的重要依据。但是在水污染源氨氮自动监测设备的比对监测过程中产生了很多问题,其中一个突出问题是比对试验考核指标不合理。结合水污染源在线监测系统运行与考核技术规范以及地表水自动监测技术规范,通过具体事例的比较分析后,提出了水污染源氨氮自动监测系统按照不同排放浓度实施不同比对试验考核指标的建议。

数据有效性审核教程[M]. 北京:中国环境科学出版社,2010.

[2] 林志亮,吴萍莉. 建设福建省环境自动监测监控系统全面提高环境管理现代化水平[J]. *引进与咨询*,2006(8):28 - 29.

[3] 中国环境监测总站. 关于印发《污染源自动监测设备比对监测技术规范(试行)》的通知[EB/OL]. (2010 - 08 - 16) [http://www. envsc. cn/details/index/355](http://www.envsc.cn/details/index/355).

[4] 容学军,唐静. 氨氮有效性数据审核探析[J]. *资源节约与环保*,2015(7):110.

[5] 环境保护部. 地表水自动监测技术规范(试行):HJ 915—2017[S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.

[6] 吴正华,陈大密,李琴. 氨气电极法和纳氏试剂分光光度法对地表水中氨氮的比对测试[J]. *环境监控与预警*,2019,11(3):19 - 22.

[参考文献]

[1] 环境保护部环境监测司. 国家重点监控企业污染源自动监测

栏目编辑 周立平