

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCES

Vol.22 No.4

# 广州环境科学

第二十二卷 第四期



广州市环境科学学会 主办

4

2007

首届穗版内部资料优秀奖  
《中文科技期刊数据库》入编期刊  
《中国知识资源总库》入编期刊

## 《广州环境科学》编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任 傅家谟  
副 主 任 甘海章 赖光赐  
委 员 王作新 刘攸弘 齐雨藻  
朱锡海 陈成章 汪晋三  
李萍萍 余国扬 吴政奇  
吴乾钊 骆世明 姚继业  
黄兆源 曾凡棠 彭绍盛  
主 编 甘海章  
栏目编辑 王仁宇 王良焱 尹伊伟  
刘攸弘 李战隆 施性清  
黄卓尔  
责任编辑 熊晓琪 林焕章

主管单位 广州市环境保护局  
主办单位 广州市环境科学学会  
编辑出版 《广州环境科学》编辑部  
地 址 广州市府前路2号  
府前大厦B座8楼  
邮政编码 510030  
电 话 (020)83355374  
E-mail: cgzaes@pub.guangzhou.gd.cn  
印 刷 华南理工大学印刷厂

广东省连续性内部资料出版物  
登记证粤内登字A第10070号

内部资料·免费交流

## 目 次

### 水环境及污染防治

铁屑内电解法处理印刷线路板络合废水的研究与应用  
..... 练文标 (1)

### 固体废物及处理

回灌型准好氧垃圾填埋场氨氮消减效果模拟试验  
..... 郭丽芳 (4)  
“老龄”垃圾渗滤液的厌氧毒性试验研究  
..... 王艳捷, 吴 敏 (6)

### 环境监测与分析

微囊藻毒素 LR、RR 的提取和制备  
..... 卫 涛, 向 铮, 冯小刚, 等 (10)  
酶联免疫法测定污水处理厂出水中的微囊藻毒素-LR  
..... 陈凌云 (14)  
离子色谱法测定大气氯化氢的质量保证措施探讨  
..... 麦爱华 (17)

### 环境生态

景观水体修复的研究进展  
..... 陈广银, 何群彪, 陈洪斌 (20)

### 环境评价

长期倾倒疏浚物对珠江口内伶仃岛东南倾倒区环境的影响  
..... 江志华, 蔡伟叙, 胡希声 (24)  
1990年以来中国环境动态综合评价  
..... 李名升, 佟连军 (32)

### 环境法规

我国环境公益诉讼立法问题的探讨  
..... 杨留强, 王彦昕 (37)  
环境污染请求权及其诉讼时效研究  
..... 顾长河, 张 婧 (42)

### 动态与信息简讯

市委市政府督查组充分肯定市环保局推进“惠民66条”工作(3) 《广州环境科学》2007年总目录(47)

### 封面摄影

珠水聚潮育穗城 林晓东

# 铁屑内电解法处理印刷线路板络合废水的研究与应用

练文标

(广州市浩蓝环保工程有限公司, 广州 510660)

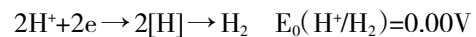
**摘要** 铁屑内电解法用于处理印刷线路板络合废水,能有效地破除络合剂对重金属的络合,使络合废水的总铜的去除率达 99.8%以上,COD 的去除率为 25%左右,处理后的出水总铜达标排放,处理效果好、处理费用低。

**关键词** 印刷线路板 络合废水 铁屑内电解 铜 COD

印刷线路板制作过程产生的络合废水主要是印制电路板的孔金属化(孔化)、蚀板、化学沉铜等工序产生的废水,其废水中含有部分游离态的铜和大部分络合态的铜(如  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、EDTA、柠檬酸、酒石酸等)。目前对该络合废水的处理,通常是先考虑破坏络合作用,使络合铜中的铜离子以游离态的形式存在水中,然后再进行中和混凝沉淀去除铜。国内外普遍采用的破络方法有:①调 pH 破络(调节废水 pH 值至 2 左右进行破络);②氧化还原破络(次氯酸钠);③离子交换——电解法破络;④化学药剂置换破络(硫化钠、三氯化铁、专用特殊药剂等)。目前国内绝大多数印刷线路板企业的络合废水,采用硫化钠或重金属捕集剂进行破络处理<sup>[1]</sup>。虽然大多数生产企业都有配套的废水处理工程,但也出现出水不能稳定达标的情况。究其原因主要是该废水中含有大量的络合剂,在处理时没有很好地破除,而其相关的铜络合物稳定性强,常规的混凝中和沉淀难于去除络合的铜离子,以致处理后的出水不能达标排放。

## 1 铁屑内电解法原理及特点

内电解法处理废水的原理:利用铁屑在废水中腐蚀形成微小原电池。铸铁是铁和碳的合金,当铸铁屑与电解质溶液接触时,碳的电位高成为无数的阴极,铁的电位低成为阳极,他们之间形成无数的微小原电池。当铸铁屑中再加入碳粒时,铸铁屑与碳粒接触则形成大的原电池,这样除铸铁本身的微电池外,又加入一个大的阴极—碳粒,加速铸铁的腐蚀,其电化学反应式为:



在酸性介质及有氧条件下,产生新生态的氢和亚铁,而新生态的氢和亚铁能与水中的许多物质发生氧化还原反应<sup>[2-3]</sup>,从而破坏络合剂的结构,使其失去或降低与铜的络合能力。同时新生的氢氧化亚铁与氢氧化铁具有较高的絮凝—吸附活性,能吸附废水中的分散微小颗粒及有机分子而絮凝沉降下来,使废水得到进一步的净化。另外铁还能与废水的铜进行置换反应,铁把络合铜中的铜置换出单质铜。

## 2 工程简介

中山某印刷线路板厂废水处理工程,设计处理量为 5 500  $\text{m}^3/\text{d}$ ,其中络合废水约 250  $\text{m}^3/\text{d}$ ,其破络方法采用硫化钠、硫酸亚铁进行处理。经过较长时间的调试运行,其出水总铜始终不能达标(铜离子 1.0~3.0  $\text{mg}/\text{L}$ )。经观察发现,其原因主要是络合废水采用硫化钠、硫酸亚铁作为破络剂,不能有效地破坏络合剂,使水中仍存在大量的能与铜离子络合的络合剂,当破络后的废水排入综合废水后,络合剂又与水中的铜离子再发生络合反应,重新生成络合铜,而络合铜单靠混凝沉淀是无法有效去除的,所以导致总出水的铜离子不能稳定达标排放。

针对络合废水破络去铜效果不理想,导致总出水铜离子不能达标的情况,通过实验室做大量的小试:离子交换、更换破络药剂、内电解等。实验结论:①离子交换方法处理络合废水,可使络合废水处理出水铜离子达标,但工艺较复杂,同时存在造价

高、树脂饱和快,造成再生频率高,运行费用高;树脂易老化中毒,造成交换能力低。②采用其它破络药剂;三氯化铁、硫酸亚铁、新型重金属捕集剂 SX (不溶性交联淀粉黄原酸酯)、TMT (三硫三嗪三钠盐)、S946、EP110 等。以上药剂中新型重金属捕集剂虽然有一定的破络效果,但仍不能使络合废水的出水铜达标,且其处理药剂费用高,投加过量药剂时会使出水带颜色。只使用硫酸亚铁作为破络剂,可使络合废水出水铜离子达标,但投加药量太大,投加药量难于控制,运行费用高,产污泥多。③铁屑内电解处理络合废水可使络合废水出水铜离子较稳定的达标,而且对 COD、氨氮也有一定的去除效果,同时络合废水经处理后的出水排入综合废水混合处理,对综合废水去铜效果影响不大,仍可使出水总铜达标排放。其操作简单,容易控制,运行费用相对较低。

通过以上实验结果比较后,对该废水处理工程的络合废水处理系统进行相应的改造——采用铁屑内电解法进行破络去铜。改造后的络合废水处理工艺流程见图 1。

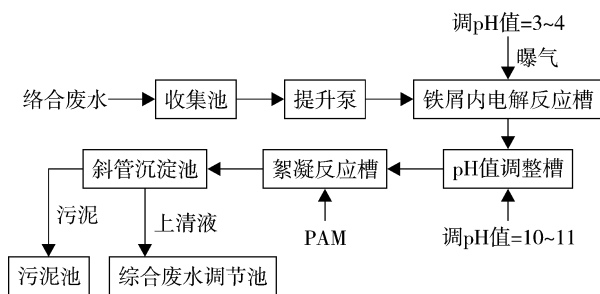


图 1 铁屑内电解法处理络合废水工艺流程

改造后经调试运行,处理效果很理想,沉淀池出水总铜浓度  $< 0.5 \text{ mg/L}$ ,铜达标率可达 99%以上, COD 去除率 20%左右,氨氮也有一定的去除效果,出水清澈透明。络合沉淀出水排入综合废水处理系统进行再处理后,总出水的铜也能达标排放 ( $< 0.5 \text{ mg/L}$ ,下同)。

### 3 运行水质监测结果

经改造完毕后,正常运行后连续 12 d 取络合废水的原水和处理出水进行监测,其总铜浓度数据如表 1;另外连续 6 d 对络合废水的原水和处理出水的 COD 进行监测,其 COD 数据如表 2。通过连续 18 d 的取样监测,观察络合废水处理系统改造前后对综合废水处理总出水的总铜浓度变化如表 3。

表 1 改造后络合废水原水与出水总铜浓度的监测结果  $\text{mg/L}$

监测日期	水样名称	总铜浓度	监测日期	水样名称	总铜浓度
6月25日	络合原水	202.43	7月1日	络合原水	93.14
	络合出水	0.29		络合出水	0.14
6月26日	络合原水	165.07	7月3日	络合原水	1679.29
	络合出水	0.28		络合出水	0.03
6月27日	络合原水	37.00	7月4日	络合原水	105.86
	络合出水	0.21		络合出水	0.01
6月28日	络合原水	95.00	7月5日	络合原水	49.43
	络合出水	0.02		络合出水	0.34
6月29日	络合原水	975.00	7月6日	络合原水	255.69
	络合出水	0.16		络合出水	0.19
6月30日	络合原水	167.93	7月7日	络合原水	149.43
	络合出水	0.07		络合出水	0.24

表 2 改造后络合废水原水与内电解处理出水 COD 的监测结果  $\text{mg/L}$

监测日期	COD		监测日期	COD	
	络合原水	内电解反应出水		络合原水	内电解反应出水
6月25日	321.41	236.74	6月28日	146.88	129.60
6月26日	689.04	548.64	6月29日	317.52	216.00
6月27日	332.64	224.64	6月30日	885.60	682.56

表 3 改造前后络合废水出水与综合废水出水总铜浓度的监测结果  $\text{mg/L}$

监测日期	水样名称	总铜浓度	监测日期	水样名称	总铜浓度
6月15日	络合出水	5.28	6月28日	络合出水	0.02
	综合总出水	1.04		综合总出水	0.12
6月16日	络合出水	10.82	6月29日	络合出水	0.16
	综合总出水	1.64		综合总出水	0.14
6月17日	络合出水	6.38	6月30日	络合出水	0.07
	综合总出水	1.24		综合总出水	0.17
6月18日	络合出水	5.98	7月1日	络合出水	0.14
	综合总出水	1.16		综合总出水	0.21
6月19日	络合出水	7.28	7月3日	络合出水	0.03
	综合总出水	1.02		综合总出水	0.15
6月20日	络合出水	20.67	7月4日	络合出水	0.01
	综合总出水	2.87		综合总出水	0.12
6月21日	络合出水	12.64	7月5日	络合出水	0.34
	综合总出水	1.95		综合总出水	0.26
6月22日	络合出水	8.11	7月6日	络合出水	0.19
	综合总出水	0.98		综合总出水	0.21
6月23日	络合出水	6.45	7月7日	络合出水	0.24
	综合总出水	0.83		综合总出水	0.17

注:上述有关数据由污水站化验室提供,其中6月15日~6月23日为改造前的数据,6月28日~7月7日为改造后的数据。

从上述的表 1、表 2 的数据可以得出:络合废水处理经改造后(使用铁屑内电解法),其出水的总铜

浓度能连续稳定的低于排放标准,且其总铜去除率高达 99.8%;另外对废水中 COD 也有一定的处理效果,其去除率在 25%左右。从表 3 的数据可以得出,络合废水处理改造前后,对综合废水处理的总出水产生了较大影响:改造前由于络合废水出水总铜不能达到排放标准,因此导致综合废水的出水总铜也不能达标;经改造后络合废水使用铁屑内电解法处理,络合废水出水总铜浓度低于排放标准,汇入综合废水处理,总出水口出水的总铜浓度即可以连续稳定达到排放标准。

#### 4 存在问题

1) 内电解法处理络合废水产泥量相对较多( $1\text{ m}^3$  废水产湿污泥约  $0.1\text{ m}^3$ )。使用带式脱水机处理污泥时,絮凝剂用量稍大,且污泥絮凝效果略差。

2) 反应器运行一段时间后,铁屑表面会出现钝化现象,铁屑板结,产生沟流,从而降低处理效率。

3) 废水酸性过大、反应时间过长时铁耗量较大,导致中和阶段碱投药量大,产泥量增加。

#### 5 建议

1) 针对使用铁屑内电解法处理络合废水产泥多,污泥用药较多,且污泥絮凝效果略差的情况,建议在以后的工程设计时,要充分考虑沉淀的池型及泥斗大小以及污泥脱水设备采用厢式板框压滤机对污泥进行脱水。

2) 针对处理系统运行一段时间后,铁屑表面出

现钝化(主要是水中的铜与氢离子发生置换反应,析出铜单质包裹住铁表面),且出现铁屑块结产生沟流的现象。建议:以后工程设计中铁屑内电解法处理系统,考虑转动搅拌的方式,可以有效地解决钝化和板结的现象。

3) 对酸性过大、反应时间过长导致中和阶段加碱量加大、污泥产量大的情况,建议:设置 pH 值控制系统,控制酸、碱投加药量,控制反应的 pH 值在 3.5~4.5;铁屑与废水的接触反应时间控制在 30~40 min,此反应条件为最佳、较经济、合理的条件。

#### 6 结论

从工程改造运行结果得出,铁屑内电解法在印刷电路板络合废水处理中,是一种有效、实用、可行的处理方法,能有效破除络合废水中各种络合剂与铜离子的络合能力,从而使废水中铜离子得以去除。另外内电解法所用的铁屑是工业铁废品,来源广、易购买、价格较低,符合国家环保相关政策,达到以废治废的目的,是一种值得推广的实用废水处理方法。

#### 7 参考文献

- [1] 闫永红,陈国辉,练文标. 中山达进电子有限公司 PCB 废水处理工程[J]. 水处理技术,2006,32(1):83-86.
- [2] 周国培,傅大放. 微电解工艺研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2001,2(3):18-23.
- [3] 张子间. 微电解法在废水处理中的研究及应用[J]. 工业安全和环保,2004,3(4):8-10.

### Treatment of Metal Complex Wastewater from Printed Circuits Board Manufacturing with Irons-Inter-Electrolysis

Lian Wenbiao

**Abstract** The process of iron-inter-electrolysis was applied to the treatment of metal complex wastewater from printed circuits board manufacturing, and the decrements of copper and COD were over 99.8% and 25%, respectively.

**Key words** printed circuits board complex wastewater iron-inter-electrolysis copper COD

### 市委市政府督查组充分肯定市环保局推进“惠民 66 条”工作

近期,“惠民 66 条”第九督查组对市环保局牵头负责的“加强空气环境整治”和“加快噪声污染扰民整治”的推进落实情况进行检查。今年前三季度,广州市环境空气质量继续保持符合国家二级标准,环境空气质量属于优、良天数 257 d, 占总天数的 94.1%, 同比上升 1.8 个百分点。区域环境噪声平均值和交通干线噪声平均值分别为 55 和 69.2 dB, 同比均下降

0.2 dB, 声环境质量继续保持良好水平。检查组充分肯定市环保局在推进主要污染物排放总量控制、加大治污减排工作力度、强化机动车污染防治、加强餐饮业油烟整治、加强噪声污染源头控制、严查各类噪声污染扰民和提高噪声达标区覆盖率等方面的工作。(市环保局办公室)

摘自《广州环保网》2007-12-24

## 回灌型准好氧垃圾填埋场氨氮消减效果模拟试验

郭丽芳

(洛阳理工学院建筑工程系, 河南 洛阳 471000)

**摘要** 通过对同一水力负荷下不同填埋结构的 2 个试验的研究, 发现传统的垃圾填埋场即使到填埋晚期渗滤液也会有氨积累的现象, 而对于准好氧填埋场, 渗滤液中氨氮可以大幅度消减。

**关键词** 生活垃圾 厌氧填埋 准好氧填埋 氨氮消减

传统的垃圾填埋场渗滤液氨氮含量很高<sup>[1-2]</sup>, 无疑增加了后期水处理的费用, 寻找一个既经济又方便的解决办法成了环保工作者急需解决的问题。好氧填埋要通过强制通风的手段来保持填埋垃圾的好氧降解状态, 运行费用颇高<sup>[3]</sup>, 准好氧填埋通过自然通风来保持填埋场的局部好氧状态节省了能源<sup>[4]</sup>, 我们研究发现在适当的水力负荷下, 准好氧填埋结构可以使得填埋场自身渗滤液中氨氮的含量下降到一个较低的水平。

### 1 实验装置及方法

本实验采取 65% (质量分数) 的新鲜垃圾和 35% 老垃圾充分混合作为实验用的垃圾, 混合前除去其中的玻璃、石块、橡胶、大块塑料袋等不可降解的大块物质, 没有粉碎的较大块的都是水果, 蔬菜等容易生物降解的物质, 混合后垃圾的含水率为 50%, 挥发分 60.47%, 垃圾体的初始压实密度为 0.964 kg/L (本实验的老垃圾已经矿化为土壤, 和新垃圾很容易混合均匀, 而且占有相对很小的体积, 致使本实验初始密度较实际填埋场高)。

实验设置准好氧与厌氧 PVC 塑料垃圾柱各 1 个, 厌氧柱为 1# 柱, 准好氧柱为 2# 柱。2 柱均为直径 40 cm, 垃圾的高度 90 cm, 底部装入 8 cm 的石子起过滤作用, 为了布水均匀和防止垃圾体表面堵塞, 还在上部按锥形填充了 15cm 高的石子, 石子的下面有多孔圆形 PVC 布水器。其中, 厌氧柱需要关上反应器下面的阀门, 并塞紧上面的通风口 (见图 1)。

实验自填埋 18 d 起, 对 2 柱采用渗滤液进行回

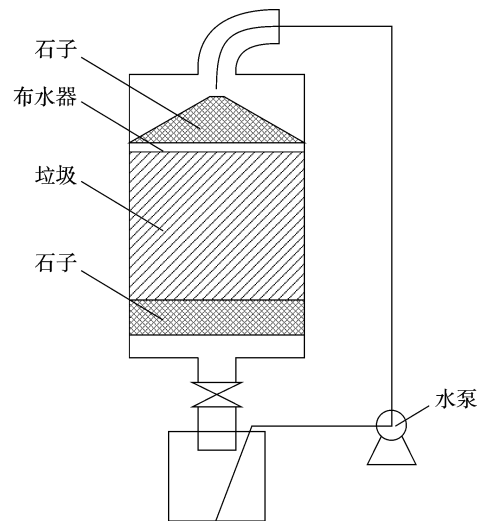


图 1 实验装置

灌, 回灌量为 1 L/d, 并取水样分析。自 31 d 起, 回灌量增至 1.8 L/d; 自第 50 d, 回灌量降为 1.25 L/d。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 氨氮随时间的变化

2 实验柱渗滤液的 pH 值、氨氮浓度与填埋时间的关系如图 2 所示。实验初期 (无渗滤液回灌) 的 1# 柱氨氮浓度上升明显而 2# 柱基本不变, 这是由于在填埋初期和垃圾一起装填进来的空气比较充足, 垃圾中蛋白质等大分子物质在有氧的条件下进行氧化性脱氨, 生成大量的氨氮和氨基酸等物质, 过量的氨氮溶于渗滤液中, 造成厌氧填埋渗滤液中氨氮含量大幅度上升。而对于准好氧填埋, 由于通风

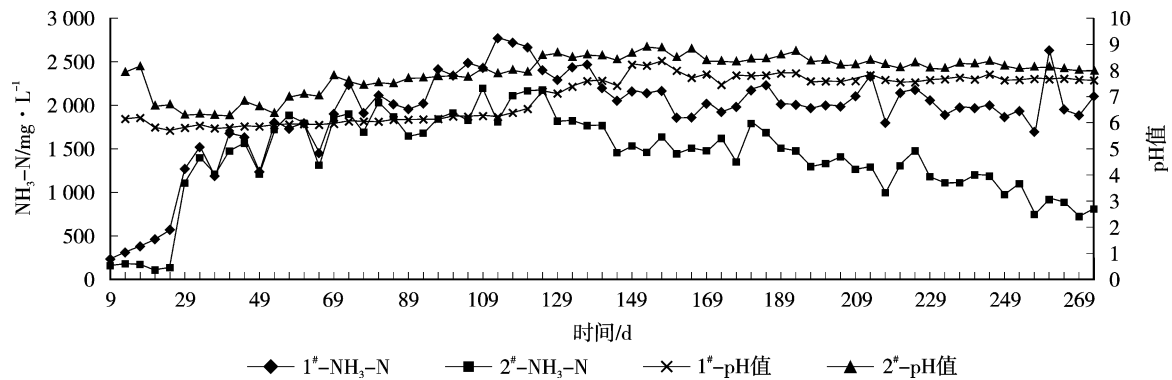


图 2 1#、2# 柱氨氮及 pH 值随时间的变化

状况良好,生成的氨氮接着发生硝化反应,被硝化菌氧化为硝酸根,所以没有表现出上升的趋势。

在回灌后 2# 柱的氨氮都陡然升高,这主要是因为回灌后垃圾体的湿度增加,使得固相垃圾水解溶出氨基酸的速度加快,在厌氧和好氧环境下,氨基酸经过氧化性脱氨和非氧化性脱氨,生成氨氮和一种不含氮的有机物。2# 柱的氨氮都达到了 1200 mg/L 左右。准好氧填埋的 pH 值也由原来较高的水平(8.4 左右)骤然下降到一个很低的水平(6.2 左右),此后 2# 柱的氨氮含量都持续的缓慢升高,至 110 d 的时候 2 柱都达到了最大值,其中 2# 柱达到 2100 mg/L 左右,而 1# 柱达到 2800 mg/L 左右。此后 2 柱都表现出下降的趋势,但 1# 柱的氨氮变化甚微。

## 2.2 氨氮与 COD 的比较

由图 3 可知,在填埋初期 2# 柱的氨氮和 COD

都表现出缓慢下降的趋势,随着回灌的进行都急剧增高,但由于其良好的通风条件使溶出的 COD 好氧分解,又因为实验混入了 35% 的老垃圾,接种了大量的微生物,故 COD 降解速度很快,至 130 多 d 的时候已经下降到了较低的水平,此阶段氨氮随着垃圾体的分解也逐渐溶出,由图 3 也可以看出氨氮含量缓慢升高,但是此后, COD 降解速度减慢,而氨氮降解的速度加快,可能因为此阶段,有机物浓度已大幅度下降,使得发生硝化作用的氧气量增加,同时硝化细菌对环境逐渐适应,硝化作用逐渐增强,氨氮浓度逐渐降低。对于 1# 柱,虽然 COD 下降到了较低的水平,而且填埋装置密封性能做的也不是太好,并且回灌的时候还很可能有部分空气被泵抽进填埋柱,即使如此氨氮的降解速度一直很微弱。

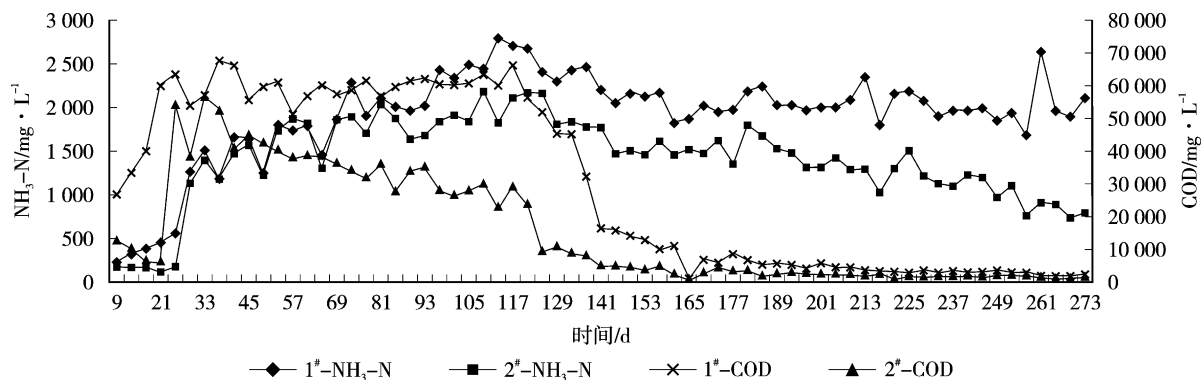


图 3 1#、2# 柱氨氮及 COD 随时间的变化

## 3 结论

1) 从降解过程可以看出,氨氮的降解速度受 pH 值的影响很小。

2) 对于回灌型准好氧垃圾填埋场,当 COD 的含量降低到较低的水平时,氨氮降解速度明显加快,即如果垃圾体空隙中空气量充足,渗滤液中的氨氮降解速度将会很快,准好氧垃圾填埋场能够利

(下转第 9 页)

# “老龄”垃圾渗滤液的厌氧毒性试验研究

王艳捷 吴敏

(西南交通大学生物工程学院, 成都 610031)

**摘要** 本文通过厌氧毒性试验(ATA),研究“老龄”垃圾渗滤液对厌氧微生物的毒性抑制作用。试验结果表明,渗滤液的厌氧毒性随着其体积浓度的增加而增强,当渗滤液浓度达 80%时,污泥产甲烷活性开始出现中度抑制,而 100%渗滤液能够使污泥相对活性下降 55.5 个百分点,最大产甲烷活性区间滞后 14d。渗滤液对污泥的抑制类型是多种毒物共同作用的结果,在低浓度主要表现为代谢毒素,高浓度时表现出生理毒素作用。

**关键词** 垃圾渗滤液 ATA 厌氧毒性

垃圾渗滤液是指垃圾在堆积和填埋过程中产生的成分复杂的高浓度有机废水,主要有 4 方面来源<sup>[1]</sup>:垃圾自身含水、垃圾生化反应产生的水、地下潜水的反渗和降水。渗滤液不仅含有多种难降解有机污染物,而且还含有多种重金属离子和高浓度氨氮,对微生物造成很强的抑制作用,给生物处理带来一定的难度。厌氧生物技术具有有机负荷高、耗能少、污泥产率低、对无机营养元素含量要求较低、可提高污水生化性等特点<sup>[2]</sup>。并且厌氧处理工艺兼有降解有机物和生产气体燃料的双重功能,因而广泛应用于处理高浓度有机废水。但由于垃圾渗滤液成分比一般高浓度有机废水更为复杂,在渗滤液厌氧处理过程中常出现处理效果不佳、系统运行效率低下甚至失败的情况。导致系统运行效率低下的原因有多方面,如工艺设计和操作不合理、渗滤液本身难降解性及营养比例失衡、渗滤液中有毒物质对厌氧微生物有抑制作用等。目前人们对垃圾渗滤液的厌氧生物处理毒性作用尚停留在认识阶段,缺乏其毒性对厌氧微生物的抑制程度及对厌氧处理影响大小的深入研究。本文通过厌氧毒性试验研究垃圾渗滤液对厌氧微生物的毒性抑制作用,为垃圾渗滤液的厌氧生物处理技术提供一定的理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 垃圾渗滤液的来源与水质

受试垃圾渗滤液取自成都市长安垃圾填埋场,

取回后密封保存,其水质具有较典型的老龄渗滤液特征,见表 1。

表 1 成都市长安垃圾填埋场垃圾渗滤液水质

COD	NH <sub>3</sub> -N	BOD <sub>5</sub>	SS 值	pH 值	颜色	BOD <sub>5</sub> /COD
2 217	1 668.5	285	147	8.05	黄褐色	0.13

### 1.2 试验污泥

ATA 毒性试验所用污泥由 2/3 成都三瓦窑市政污水处理厂一级厌氧消化池污泥和 1/3 长安垃圾填埋场渗滤液蓄液池底泥组成,经混合培养 2 周后进行试验。受试污泥 SS 为 24.7 g/L, VSS 为 10.2 g/L。

### 1.3 ATA 试验

试验在一次投加底物的静态培养条件下进行,采用排水法测定甲烷产量。排水集气瓶内装有 2 mol/L NaOH 的 NaCl 饱和溶液,沼气中的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等可以认为被碱液完全吸收,而 CH<sub>4</sub> 被保留下来。

将垃圾渗滤液稀释成 5 个梯度: 20%、40%、60%、80%、100%,以研究“老龄”渗滤液对厌氧微生物的毒性情况,并设不加渗滤液试样作为空白对照。

参照 Speece<sup>[3]</sup> 推荐营养物向以上各反应瓶中加入 60 mL 营养液和受试厌氧污泥的混合物,营养物包括乙酸钠基质、NH<sub>4</sub>Cl、磷酸盐,以及 Fe、Zn、Mg、Mn、Co、B、Cu、Ni 等微量元素,以防止因缺乏基质及营养而限制微生物生长,调节 pH 值至 7.2。然后依



次向各反应瓶添加对应的渗滤液,并补充脱氧蒸馏水至各瓶液体体积为 160 mL,使各瓶内有上述要求的渗滤液浓度。将氮气通入反应瓶 2~3 min 吹扫发酵液液面上部空间的空气后迅速用胶塞将瓶口塞紧,使反应瓶内保持厌氧状态。将反应瓶置于 35 ℃ 恒温水槽内,恒温 2 h 后开始记录甲烷产量,此后每隔 24 h 记录 1 次甲烷产量,同时摇晃反应瓶 1 次。

试验前、后对反应瓶上清液的 COD 和 VFA(挥发性脂肪酸)进行分析,COD 测定采用重铬酸钾滴定法,VFA 测定采用滴定法。

#### 1.4 活性恢复试验

第 1 次投加底物产气结束后,待各反应瓶中污泥完全沉降后除去上清液,并用适量脱氧蒸馏水清洗污泥以去除污泥中残余有机物。然后在试样和空白试验反应瓶中加入与第 1 次投加底物时完全相同的基质和营养液,操作和甲烷产量的监测与 ATA 试验方法相同。

## 2 结果与分析

### 2.1 污泥产甲烷活性抑制的表示方法

本试验以间歇式厌氧消化的累计产甲烷量间接反映消化系统所受毒物的抑制程度,试样的抑制程度(即有毒物的毒性)由试样的相对活性(Relative Activity,记作  $RA$ )大小和最大活性区间的滞后时间 2 个方面来判断。相对活性为受试样产甲烷活性( $ACT_t$ )与空白样产甲烷活性( $ACT_c$ )的比值,而污泥的产甲烷活性按产气量的最大活性区间的平均斜率计算,以  $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$  计(即 1 g 污泥生物量 1 d 产生的甲烷的量),计算如式(1)<sup>[4],[5]551-553</sup>:

$$ACT_c(ACT_t) = \frac{R}{V \times MLVSS} \quad (1)$$

式中: $R$ ——产甲烷速率(曲线中斜率最大的一段区间即最大活性区间的平均斜率), $\text{mL}/\text{d}$ (以  $\text{CH}_4$  计);

$V$ ——反应器中液体的体积,L;

$MLVSS$ ——反应器中污泥的挥发固体浓度, $\text{g}/\text{L}$ 。

因此,

$$RA = \frac{ACT_t}{ACT_c} = \frac{R_t}{R_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $R_t$ ——受试样在最大活性区间上的产甲

烷速率;

$R_c$ ——空白样在最大活性区间上的产甲烷速率。

$RA$  为 60%~95%,表示轻度抑制; $RA$  为 30%~60%,表示中度抑制; $RA < 30\%$ ,表示重度抑制。

最大活性区间的滞后时间以空白组最大空白区间与受试样的最大活性区间的比较得出。

### 2.2 渗滤液浓度对污泥产甲烷活性的影响

试验对各受试样进行了连续 28 d 的产气量监测,结果如图 1 所示。空白对照组无产气抑制情况。其最大活性区间为第 1~7 d;20%~100% 渗滤液试样出现不同情况的抑制,其最大活性区间分别为 1~7 d、4~11 d、7~14 d、10~17 d、14~22 d, $RA$  分别为 88.4%、72.5%、60.1%、56.0%、44.5%。

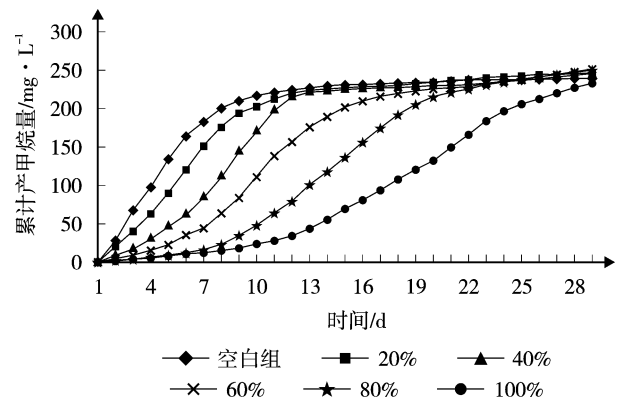


图 1 垃圾渗滤液的厌氧毒性试验结果

从图 1 可以看出,在较低浓度(20% 渗滤液)下,反应瓶内污泥产气未出现明显滞后现象,但  $RA$  受到轻度抑制的影响。随着渗滤液浓度的增加,其最大产甲烷活性区间滞后时间逐渐延长,且  $RA$  明显下降。当渗滤液的体积百分数达 80% 时,污泥产甲烷活性出现中度抑制,至渗滤液体积百分数为 100% 时, $RA$  下降至 44.5%,污泥有近 50% 的产甲烷活性受到抑制。尽管增加的渗滤液体积浓度使反应瓶内厌氧污泥的产甲烷活性受到抑制程度相应增强,但是经过 28 d 的培养,各试样瓶内的产甲烷量均接近空白值,且未出现严重抑制情况。可见受试污泥在渗滤液中经过较长时间的培养能够逐渐适应渗滤液的环境。

ATA 试验经 28 d 的产气后,测定反应瓶的上清液的 COD 和 VFA,与试验前的水样进行比较,结果

如表2。

表2 ATA试验前后各试样的水质特征比较

试样	试验前 COD mg/L	试验后 COD mg/L	试验后 VFA mg/L	COD 去除率 %	拟难降解 COD mg/L
空白	4 542.2	51.6	46.5	98.9	—
20%	4 858.6	207.1	47.3	95.7	154.9
40%	5 160.8	318.5	54.7	93.8	260.5
60%	5 433.5	531.0	56.8	90.2	471.4
80%	5 865.4	956.5	65.2	83.7	890.3
100%	6 208.7	1 647.9	87.7	73.4	1 564.2

注：拟难降解 COD 为试验后 COD 减去试验后 VFA 相当的 COD，再进行空白修正，其中 VFA 与 COD 的换算系数为 1 mg 乙酸钠相当于 0.78 mg COD。

表2中的试验前 COD 为反应瓶中乙酸钠基质和渗滤液的总 COD 浓度，由于各试样加入的乙酸钠量相同，各渗滤液梯度的 COD 值差异主要体现在各瓶内渗滤液浓度不同。ATA 试验结束后，各反应瓶中残余上清液的 VFA 值较小且接近，这与试验后期产气趋缓相一致。

本次试验所用渗滤液水样具有较典型的“老龄”渗滤液特征，碳、氮比例严重失衡，水质呈黄褐色，含有大量的富里酸和腐殖质等高分子复杂有机物，可生化性差。鉴于试验后阶段产气量趋缓，而试验后 COD 大多为难降解 COD，表明污泥产甲烷活性受到可利用基质浓度的限制，渗滤液中有机物的初始降解成为限速步骤而限制了产甲烷菌对其利用。因此，在处理这类“老龄”渗滤液厌氧工艺中，渗滤液本身的生物可降解性差，微生物对难降解有机物利用度也是设计应该考虑的重要因素。如通过在厌氧处理前进行物化预处理，以提高其生物可降解性，或投加优势降解菌增强污泥对难降解物的降解能力等来提高渗滤液厌氧处理的效果。

### 2.3 渗滤液对污泥产甲烷活性的抑制机理

对上述试验的各反应瓶内厌氧污泥进行活性恢复试验，结果如图2所示。从图2可以看出在恢复试验中尽管已将含有渗滤液的发酵液去除，但是不同浓度的渗滤液对污泥产甲烷活性的抑制作用并没有完全被解除，各渗滤液浓度的受试污泥在恢复试验中的综合活性均低于空白组，且高渗滤液浓度的受试污泥在活性恢复过程中恢复较慢和不完全。

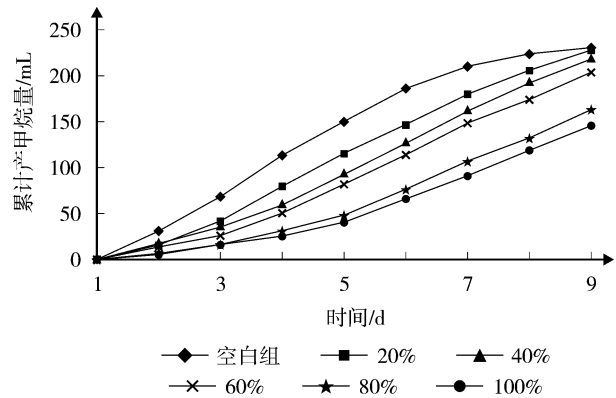


图2 活性恢复试验结果

毒物根据其其对微生物的抑制类型可分为代谢毒素、生理毒素和杀菌性毒素。由活性恢复试验中污泥的残余活性，可分析该毒物对产甲烷菌抑制类型<sup>[51555-557]</sup>。代谢毒素通过干扰代谢过程产生抑制作用，但它们并不引起细菌细胞的任何损害。因此一旦毒素被去除后，细菌的活性即能恢复。这类毒素在毒性试验中表现出对甲烷菌活性的明显抑制，但在恢复试验中，残余活性受到的抑制并不明显。生理毒素能引起细胞参与代谢的组织损伤或改变酶的性质，从而对细胞的活性产生抑制，但它们不直接杀死细胞。它们在毒性试验和恢复试验中对细胞的抑制都是明显的，但在恢复试验的活性区间以后的继续测试中，活性会明显的恢复，这个活性恢复所需的时间是细胞修复自身损害的组织所需的时间。杀菌性毒素则引起细胞的死亡，在这种情况下，毒素引起的活性下降在整个恢复试验中不可能恢复，除非恢复试验很长有新的细胞增殖发生。

由于渗滤液的毒性成分非常复杂，决定了其毒素类型的复杂性。活性恢复试验结果表明，渗滤液体积浓度不同，对厌氧污泥的毒性抑制类型也有所差异。渗滤液浓度小于 60% 时，在恢复试验中的残余活性受到的抑制不明显，主要表现为代谢毒素作用；而渗滤液浓度为 80% 及以上时，受试样在空白组活性区间上的抑制作用较明显，至 5 d 后其活性才有较大恢复，故表现出一定的生理毒素作用。这是由于不同的毒性物质具有不同的抑制作用，如渗滤液中的表面活性物质和油脂类化合物能够影响细胞质膜的稳定性和通透性；重金属离子进入细胞后与酶或蛋白质上的 -SH 基结合而使之失活或变性，微量的重金属离子还能在细胞内不断积累最终

对微生物发生毒害作用(微动作用); $\text{NH}_3$  强烈抑制  $\text{H}_2$  转化成甲烷等都可能对厌氧微生物产生抑制作用<sup>[6]</sup>。可见,渗滤液的毒性是多种毒性成分共同作用的结果,且在不同浓度下表现的毒性大小及类型也有所差异,但即使完全渗滤液浓度(100%)下仍未对污泥的产甲烷活性造成不可恢复的毒性抑制作用。

### 3 结论

1) 渗滤液浓度增加会增大对厌氧污泥活性的抑制作用,当渗滤液的体积百分数达 80%时,污泥产甲烷活性受到中度抑制,渗滤液体积百分数为 100%时,污泥相对活性下降 55.5 个百分点。最大产甲烷活性区间滞后 14 d。

2) 渗滤液的浓度在 60%及以下时表现为代谢毒素作用,体积浓度为 80%的渗滤液开始表现出生理毒素作用,但未表现出杀菌毒素作用。

3) “老龄”渗滤液对未驯化的渗滤液表现出较强的毒性抑制作用,但驯化可以使其毒性大大减弱。

### 4 参考文献

- [1] 郭漩华,黄少斌,吴奇藩. 垃圾填埋场渗出液中有害成分的研究[J]. 中国环境监测,2002,18(2):42-44.
- [2] 高光,董雅文,金浩波,等. 城市垃圾处理与管理对策研究[J]. 城市环境与城市生态,2000,13(2):39-41.
- [3] R.E.Speece. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2001:75-76.
- [4] 戴友芝,施汉昌,冀静平,等. 含五氯酚废水的生物降解性和微生物毒性试验[J]. 环境科学,2000,21(2):40-45.
- [5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [6] Lettinga G,Field J, Van J. Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future[J]. Water Sci & Tech,1997,35(10):5-12.

## Anaerobic Toxicity Assay of "Aged" Landfill Leachate

Wang Yanjie Wu Min

**Abstract** The toxicity inhibition of the "aged" landfill leachate on anaerobic sludge was studied by Anaerobic Toxicity Assay(ATA). The results show that anaerobic toxicity of leachate increased with the leachate concentration, to 80% leachate could produce moderate inhibition on the activity of methanogenic formation of anaerobic sludge, while its concentration reach to 100% leachate made the activity dropped by 55.5 percent and the period of most biogas production time delayed for 14 d. The inhibition of leachate on anaerobic sludge was the result reacted by kinds of toxicants, and the inhibition type of leachate was metabolic poison at low concentration and physiological poison at high concentration.

**Key words** landfill leachate ATA anaerobic toxicity

(上接第 5 页)

用自身的处理功能消除大部分的氨氮。

3) 回灌型准好氧垃圾填埋场,垃圾体的降解速度很快,试验到 273 d 的时候,COD 和氨氮都已经降到了较低的水平。

### 4 参考文献

- [1] Pohland F G, Kim J C. In situ anaerobic treatment of leachate of leachate in landfill bioreactors[J]. Water Science and Tech-

nology, 1999, 40(8):203-210.

- [2] Chugh S, Clarke W. Effect of recirculated leachate volume on MSW degradation[J]. Waste Management and Research, 1998, 16(6):564-573.
- [3] Adam D R. Aerobic landfill test cells and their implications for sustainable waste disposal[J]. The Geographical Journal, 2001, 167(9):235-241.
- [4] 于晓华,李建国,何晶晶,等. 城市垃圾渗滤液内循环处理的探讨[J]. 新疆环境保护,2003,25(1):24-27.

## Recurred Treatment of Ammonia in Landfill

Guo Lifang

**Abstract** A experiment was carried out with two different structure landfill modes under the same hydraulic loading conditions. The results show that the phenomenon of ammonia accumulation occurs in anaerobic landfill even if in the late period, but the concentration of ammonia can be on decrease in semi-aerobic landfill.

**Key words** house garbage anaerobic landfill semi-aerobic landfill ammonia decrement

## 微囊藻毒素 LR、RR 的提取和制备

卫涛<sup>1</sup> 向铮<sup>1</sup> 冯小刚<sup>2</sup> 张婧婧<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>温州医学院药学院化学教研室, 浙江温州 325035; <sup>2</sup>东南大学纳米光催化研究中心, 南京 210096;

<sup>3</sup>南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**摘要** 以天然水华蓝藻为原料,建立了以甲醇溶液提取、固相萃取和半制备色谱分离为主要步骤的微囊藻毒素分离纯化方法。通过优化提取、提纯和制备条件,制备了一定量的微囊藻毒素 MC-LR 和 MC-RR 纯品,纯度可达 98%以上,干燥后得 MC-RR 和 MC-LR 分别为 121.1、62.8  $\mu\text{g}$ 。

**关键词** 微囊藻毒素 提取 提纯 制备

随着环境污染和富营养化的加剧而引起内陆水体中有害蓝藻水华的频繁发生已成为国内外普遍关注的环境问题。微囊藻毒素(Microcystins, MCs)即为有害的蓝藻水华释放的一类具有强烈促癌作用的肝毒素<sup>[1]</sup>,是一类环状七肽物质,其共同结构为环(Ala·X-MeAsp/Asp-Z-Adda-Glu-Mdha/Dha),其中 X、Z 为 2 种可变的 L-氨基酸。由于 X 和 Z 的不同以及 Asp 和 Dha 的甲基化,可以形成多种 MCs 变体,其中在我国较普遍存在的是 MC-LR 和 MC-RR<sup>[2]</sup>。MCs 是一种公认的肝毒素和促癌剂,长期饮用含有 MCs 的水会对人的肝脏造成损伤,极端情况下会危及到人的生命<sup>[3]</sup>。随着水华污染问题的深入研究,MCs 在环境中的分布、迁移、积累和归宿等环境行为,以及在环境污染治理方面受到环保工作者的特别关注<sup>[4]~7]</sup>。到目前为止,对 MCs 的分布、结构鉴定、含量检测、毒性评价以及毒性机理等方面已做了大量工作,但 MCs 纯品的缺少成为困扰研究人员对 MCs 进行深度研究的瓶颈问题之一<sup>[8]</sup>,因此迫切需要研究一种有效提取、纯化、制备 MCs 的方法。目前对于 MCs 的提取剂选择因各种提取剂的提取率和适用条件不同而大不相同<sup>[9]~17]</sup>,分离制备时多采用快速色谱仪(大孔吸附树脂),实验重现性不是很理想。本实验利用原料丰富的天然水华新鲜藻浆为原料,以 60%甲醇作为提取剂,对 MCs 的提取和净化步骤进行了一定探讨与优化,取得较好效果。利用半制备高效液相色谱仪分离、纯化了 2 种 MCs

(MC-LR、MC-RR),纯度大于 98%,为进一步研究 MCs 提供了基础。

### 1 材料和方法

#### 1.1 实验仪器

Waters Alliance-2695 型高效液相色谱仪 - 配有 Waters-2996 型 DAD 二极管阵列检测器, Kros-mosil ODS-18  $\mu\text{m}$  色谱柱 (4.6 mm  $\times$  250 mm 瑞典) 连接有 C<sub>18</sub> 保护预柱 nove pak; 全自动固相萃取工作站 (Autotrace station, Zymark), C<sub>18</sub> 玻璃固相萃取柱: SUPELEAN (500 mg/6mL, SUPELCO, 美国); Waters 半制备型高效液相色谱仪 - 配有 Waters-486 型可调式紫外检测器, Alltech-426 型电脑恒流泵,  $\mu$ BondapakTM C<sub>18</sub> 制备柱 (19 mm  $\times$  300 mm, 粒径为 10  $\mu\text{m}$ , 孔径为 12.5 nm)。

RE-52A 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂), TDL-40B 离心机 (上海安亭科学仪器厂), CSF-3A 超声波发生器 (上海超声波仪器厂), RARI VAP 型氮吹仪 (LABCONCO, 美国), 砂芯漏斗, 杯式过滤器 (装有 0.45  $\mu\text{m}$  纤维滤膜)。

#### 1.2 实验试剂

MCs 标准品 MC-LR, MC-RR (购自 Calbiochem, 美国) 纯度  $\geq 97\%$ , 三氟乙酸 (TFA, 色谱纯, TEDIA), 甲醇 (色谱纯, TEDIA), 文中所配制的溶液均为体积比, 超纯水, 稀硫酸 (分析纯, 3 mol/L), 氨水 (分

析纯, 5 mol/L)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 MCs 的提取

取藻浆 100 mL 离心沉降 12 min, 转速 12 000 r/min, 取上清液。残渣中加入 60 mL 60% 甲醇溶液, 然后置磁力搅拌器上搅拌 60 min, 超声振荡 20 min 后离心 15 min 取上清液, 重复 2 次后合并上清液, 弃去残渣。粗提液调节 pH 值净化后经砂芯漏斗过滤, 然后在 40 °C 条件下真空旋转蒸发, 去除溶液中的甲醇, 最后样品经 0.45 μm 滤膜过滤后得粗提液。

#### 1.3.2 MCs 纯化和富集

先依次用 10 mL 100% 甲醇、10 mL 超纯水活化固相萃取柱; 再将粗提液流经固相萃取柱富集浓缩, 流速为 4 mL/min, 接着用 20%、30% 甲醇溶液各 10 mL 分别淋洗固定相, 氮气吹干, 然后以 5 mL 40% 甲醇溶液淋洗小柱(不吹干); 最后用 5 mL 70%(加入 0.02% TFA) 甲醇溶液洗脱, 氮气吹干浓缩至 1 mL。

#### 1.3.3 MCs 的分离制备

取含有 2 种 MCs 的混合标准样品(浓度为 30 μg/mL) 进样 50 μL 于制备柱中, 根据保留时间确定 MC-RR 和 MC-LR 出峰时间, MC-RR 的保留时间约为 16.9 min, MC-LR 约为 27.7 min。

根据样品保留时间确定组分收集时间, 用棕色试剂瓶收集组分, 操作时间根据出峰时间以及终止时间确定, 约 3 min, 每次收集 2 种毒素体积约为 30 mL, 上述过程重复 3 次, 收集液约为 100 mL。将含有 2 种毒素的收集液分别稀释至 500 mL。先用 10 mL 100% 甲醇、10 mL 超纯水活化固相萃取柱; 样品流经固相萃取柱提纯浓缩, 流速为 4 mL/min, 接着以 20% 甲醇溶液 10 mL 淋洗固定相, 氮气吹干, 最后用 5 mL 70%(加入 0.02% TFA) 甲醇溶液洗脱, 收集于棕色试剂瓶中, 待 HPLC 检验毒素的含量和纯度后经旋转蒸发仪蒸干, 得 MCs 纯品。

#### 1.4 色谱条件

制备色谱—流动相:  $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 55:45$  (水中含 0.1% TFA); 流速: 10 mL/min; 进样量: 400 μL; 检测波长: 238 nm。分析色谱条件参见文献[6]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提纯步骤的优化

#### 2.1.1 提取液浓度的选择

实验以不同浓度的甲醇溶液以及纯水作为提取液, 考察不同浓度的甲醇溶液和纯水提取效率的差异, 结果表明以纯水作为提取液时其提取率较低, 提取液富集后 MC-RR 和 MC-LR 的浓度分别为 11.12、5.48 μg/mL, 随着提取液中甲醇溶液的浓度提高, 提取液中 MC-RR 和 MC-LR 的浓度提高, 当甲醇溶液的浓度提高到 60% 时, 提取液中 MC-RR 和 MC-LR 的浓度均达到最大, 浓度分别为 20.46、10.38 μg/mL, 随着甲醇溶液的浓度继续增高, 提取液中 MCs 的浓度有所下降。结果表明, 60% 甲醇溶液能够最大限度的从藻浆中提取 MC-LR 和 MC-RR。

#### 2.1.2 淋洗液的选择

本实验分别采用 5%、15%、20%、30%、40% 甲醇溶液淋洗固定相, 结果发现浓度过低不能有效去除色素等杂质, 浓度过高将易造成 MCs 损失, 降低提纯效率, 实验目的是尽可能去除杂质以减少干扰, 提高提取液中 MCs 的纯度。由于藻提取液中含有大量杂质, 若只是单步等度淋洗很难将杂质完全去除, 因此必须进行梯度淋洗。通过对收集的 20%、30% 和 40% 淋洗液进行检测发现, 20% 和 30% 的甲醇淋洗液中未检测到毒素峰, 40% 的淋洗液中虽含有少量的毒素(淋洗液中的 2 种 MCs 含量仅为总量的 0.06%), 但同时可去除大量杂质, 使经过 40% 甲醇溶液淋洗后, 70% 甲醇洗脱液中的杂质明显减少(见图 4)。据此选定最佳淋洗步骤为: 先以 20% 和 30% 甲醇溶液各 10 mL 分别淋洗固定相, 氮气吹干固相萃取柱, 再以 5 mL 40% 甲醇溶液进一步淋洗小柱(不吹干), 结果十分满意。

#### 2.1.3 洗脱液的选择

采用相同淋洗液(20% 甲醇溶液)的条件下, 对比 30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 以及 100% 不同浓度甲醇洗脱液的洗脱效果(见图 1), 结果发现 90%、100% 浓度的甲醇溶液表现出了较低的回收率且杂质较多, 另外在收集液中可发现白色絮状物质, 这是由于较高浓度的甲醇溶液极性较强, 易将小柱上的填料少量洗脱下来, 也在一定程度上增加了洗脱液中杂质的含量。结果显示, 70% 甲醇洗脱液中 MCs 的浓度最高, 能够最大限度的将 MCs 洗脱下来, 最后选定 70% 甲醇溶液作为洗脱液。同时实验对洗脱液中加入 0.02% TFA 和未加入 TFA 的提取率进行对比, 洗脱液中加入 0.02% TFA 后提

取效率有所提高,且未增加新杂质。

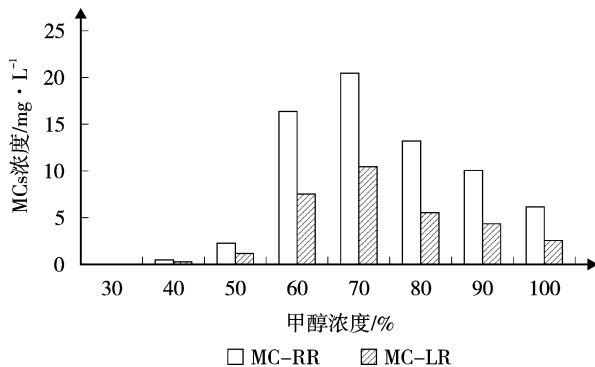


图1 不同甲醇浓度洗脱液中 MC-RR 和 MC-LR 的浓度

#### 2.1.4 不同提取时间对提取率的影响

取 6 份蓝藻藻浆各 50 mL,仅改变提取时间,分别为 15、30、45、60、90、120 min,其他提取条件按 1.3.1 操作,图 2 为提取液中 MCs 浓度随时间变化曲线。可知提取溶液中 MCs 浓度随提取时间的延长而增加,45 min 后提取时间对提取效率的影响不大,并在 90 min 后达到平衡,提取率不再随时间变化,为节时降耗,选择 60 min 为最佳提取时间。

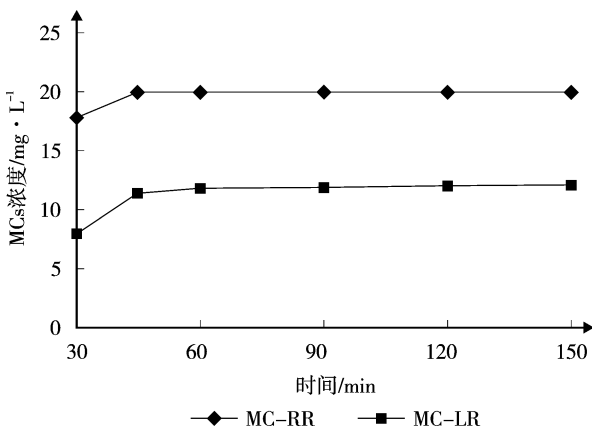


图2 提取时间对提取率的影响

#### 2.1.5 粗提液中蛋白质的净化处理

因蓝藻中含有丰富的藻胆蛋白等有机物质,各提取液中都有大量的共提取物,这些蛋白质类物质容易发臭腐败,并污染反相柱,给后续分离、纯化造成困难。由于微囊藻毒素性质稳定、耐酸碱,而藻胆蛋白通常有其等电点<sup>[7]</sup>,因此本实验通过调节提取液 pH 值,使藻胆蛋白在其等电点(pH 值 = 4 时)变性析出,从而简捷高效地去除了大量蛋白质杂质。具体操作如下:先在粗提液中滴加稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 将 pH 值

调至 4,搅拌均匀后静置 1 h,使藻胆蛋白变性析出,在静置过程中可以观察到大量蓝色絮状沉淀产生;然后将粗提液以 12 000 r/min 离心 20 min,取上清液,溶液为浅黄色或无色透明液体;最后将此溶液用稀氨水调 pH 值至 8。通过对粗提液进行预处理,去除了大量蛋白质杂质,但是提取液中仍存在少量叶绿素和 β 胡萝卜素等杂质,在固相萃取步骤中可将其去除。粗提液中蛋白质的去除,初步对提取液进行了提纯,为后续的分纯化提供了较为理想的条件。

## 2.2 制备样品条件的优化

### 2.2.1 半制备型色谱的色谱条件确定

1) 流动相比比例的选择:在其他条件不变的情况下,实验对比了几种不同比例的流动相( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$  分别为 50:50、55:45、60:40、70:30、80:20),实验发现,随着甲醇浓度的提高 2 种毒素的保留时间也随之缩短,但分离度也相应降低,与此同时随着甲醇浓度降低 2 种毒素的分离度大大提高,但运行周期也随之增加,当  $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=50:50$  时,2 种 MCs 的保留时间分别为 32 和 59 min,虽然具有很好的分离效果但运行周期过长且甲醇消耗量过大,不适宜大规模样品制备。因此选择  $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=55:45$  作为流动相,分离效果十分理想且运行周期较短。样品测定的制备色谱图见图 3。

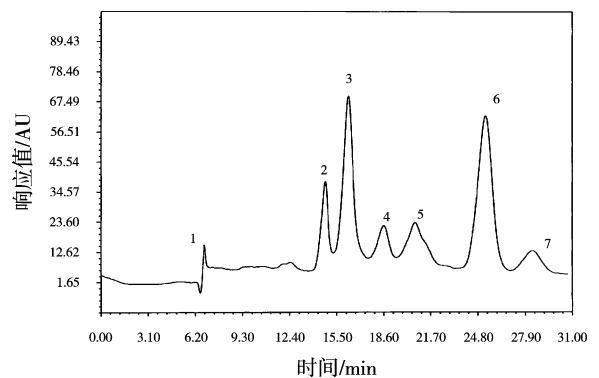


图3  $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=55:45$  时 MCs 的制备色谱图(3.MC-RR, 6.MC-LR, 2、4、5、7 未知毒素)

2) 进样体积的确定:实验中发现,随着进样体积增大,色谱分辨率会逐渐降低,色谱峰发生扩散;当进样体积大于 600  $\mu\text{L}$  后,色谱分辨率急剧下降,且出现严重的不对称峰形。进样体积越大,制备样品中 MCs 的纯度越低。因此,要分离制备高纯度的 MCs 素产品,进样体积不宜过大,选择进样体积为 400  $\mu\text{L}$ 。

### 2.2.2 制备样品的提纯浓缩

由于制备所得样品毒素浓度较低不能直接进行检测,同时样品中甲醇浓度为 55%也不能直接通过固相萃取柱,否则易造成样品中毒素损失,因此在上样之前首先要将样品经过稀释处理,将收集液分别稀释至 500 mL(甲醇含量约为 10%),再经固相萃取步骤提纯浓缩。

### 2.2.3 应注意的问题

有色素存在即使是可见光照射情况下,MCs 可被一定程度降解,使其活性降低(紫外光条件下尤为明显),因此在整个实验过程中应尽量避免光照。

## 2.3 样品检测结果

### 2.3.1 制备样品前收集液的检测结果

实验对制备样品前收集液进行了检测,色谱图见图 4,发现除 2 种 MCs(MC-RR,MC-LR)以外还有其他物质,实验过程中无论怎样改变淋洗条件都无法将其去除。

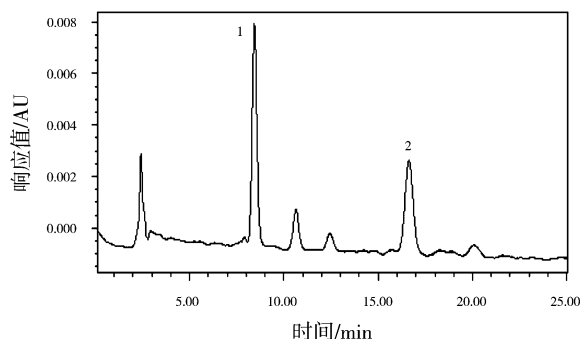


图 4 制备样品前收集液色谱图(1.MC-RR,2.MC-LR)

### 2.3.2 制备样品的检验

制备样品经 HPLC 检测毒素含量以及纯度,样品进样 10  $\mu$ L,制备样品的色谱图见图 5、图 6。通过与 2 种 MCs 标准样品色谱图 7 对照发现,实验制得样品很纯净,只含有单一组分。根据标准样品进样所得标准曲线定量计算 MCs 的浓度。为进一步验证,取标准样品和制备样品的混合溶液进样,色谱图中只有 1 个毒素峰,证明样品中确实只有单一 MCs,其含量 MC-RR 和 MC-LR 分别为 24.23 和 12.56  $\mu$ g/mL,纯度均 > 98%,干燥后得到 MC-RR、MC-LR 为 121.1、62.8  $\mu$ g。

## 3 结论

实验在优化了提取、提纯和制备条件的基础上,建立了一套从水华蓝藻中提取纯化 MC-LR 和

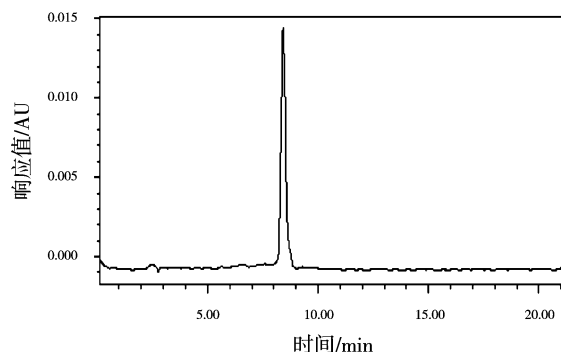


图 5 MC-RR 的制备样品色谱图

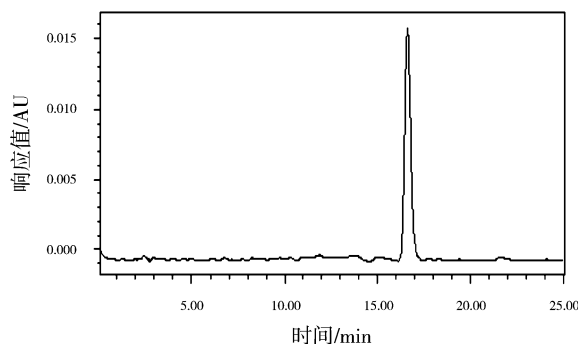


图 6 MC-LR 的制备样品色谱图

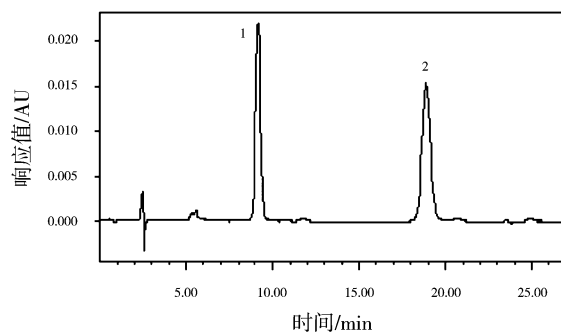


图 7 MCs 的标准样品色谱图(1.MC-RR,2.MC-LR)

MC-RR 的方法,最终获得纯度为 98% 以上的 MC-LR 和 MC-RR 纯品。所得样品在 HPLC 的保留特性与标准品完全一致,其紫外吸收光谱也与标准品一致,在 238 nm 处有特征吸收。本实验方法为规模化制备 MCs 纯品提供了一定基础。

## 4 参考文献

- [1] 张维昊,徐小清. 固相萃取高效液相色谱法测定水中痕量微囊藻毒素[J]. 分析化学研究报告,2001,29(5):522-525.
- [2] 陈晓国,肖邦定,徐小清. 微囊藻毒素 RR 的制备及鉴定[J].

(下转第 31 页)

# 酶联免疫法测定污水处理厂出水中的微囊藻毒素-LR

陈凌云

(广州市城市排水监测站, 广州 510010)

**摘要** 本研究建立了检测污水厂出水样品中微囊藻毒素的酶联免疫方法, 曲线的对数相关系数  $r$  为 0.999 8。消除了基体效应, 并检测了广州 4 间污水处理厂出水中的微囊藻毒素的含量, 其浓度值介于 0.02~0.07  $\mu\text{g/L}$ , 均达到标准。本研究还检验了方法的精密度和重复性, 均获得了较满意的结果。

**关键词** 微囊藻毒素 检测 出水

2007 年夏季太湖无锡水域爆发大规模的蓝藻污染事件, 引起了全国范围对水环境特别是饮用水水源地生态的关注。蓝藻水华污染不仅会使水质变臭, 而且某些藻类还能释放出水溶解性的肝毒素、神经毒素及其它毒素, 其中危害最大的是由铜绿微囊藻、水华鱼腥藻和颤藻等蓝藻产生的微囊藻毒素(MC); 有资料表明, 饮用水中的微囊藻毒素可能是肝炎病毒和黄曲霉毒素以外导致肝癌的另一个重要诱因<sup>[1]</sup>。目前, 广州 7 大自来水厂的水源地与珠江广州河段的水域相连, 而广州市的污水处理厂基本都依江而建, 每日有数百万 t 处理后的废水排入珠江, 有可能对供水水源造成影响, 因此对污水处理厂出水微囊藻毒素的监测显得越来越重要。目前针对微囊藻毒素的检测方法主要有生物毒性测试法(MCYST)、色谱测试法(HPLC、GC 和 TLC)、酶联免疫测试法(ELISA)等。近年来, 酶联免疫法以其快速、灵敏和适用于现场分析等优点受到国外研究人员的广泛关注<sup>[2]</sup>。本文利用比肯公司提供的微囊藻毒素-LR 样品, 建立了检测水中微囊藻毒素的酶联免疫测试的方法, 并对广州市 4 间污水处理厂的出水进行了检测, 获得了较好的效果。

## 1 仪器和试剂材料

### 1.1 仪器

酶联免疫检测仪(美国 BIO-RAD 680 型)。

### 1.2 试剂材料

聚苯乙烯包被有抗兔抗体 1 g G 的微孔板(12 × 8); 阴性对照物(0  $\mu\text{g/L}$  的微囊藻毒素-LR); 微囊藻毒素-LR 标准品(0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、2.0  $\mu\text{g/L}$ ); 微囊藻毒素 HRP 酶标记物; 兔抗微囊藻毒素抗体溶液; 底物; 停止液(1 mol/L 盐酸); 清洗液浓缩液(使用前稀释 100 倍)。

## 2 试验部分

### 2.1 建立酶联免疫测试法的标准曲线

常规酶联免疫法(Ic ELISA)是以竞争反应达到平衡状态为反应终点。在测试孔中先加入微囊藻毒素酶标记物及含有微囊藻毒素的样品, 再加入抗体, 酶标记物和微囊藻毒素竞争与抗体结合, 孵育后洗掉小孔中所有没有结合的分子。最后在每孔中加入干净的底物溶液, 连接抗体的酶结合物将底物转化成蓝色化合物。样品中微囊藻毒素含量越低, 酶标记物结合体越多, 蓝色越深。具体试验步骤如下:

- 1) 加 50  $\mu\text{L}$  微囊藻毒素 HRP 酶标记物到微孔板的每个孔中。
- 2) 吸取 50  $\mu\text{L}$  微囊藻毒素标准, 阴性对照物到对应的微孔中。
- 3) 吸取 50  $\mu\text{L}$  兔抗微囊藻毒素抗体到对应的微孔中。
- 4) 快速振荡混匀敷上薄膜, 将微孔板放在 37  $^{\circ}\text{C}$  培养箱内孵育 30 min。
- 5) 洗涤反应板, 在吸水纸上拍干后加 100  $\mu\text{L}$  底物溶液, 再孵育 30 min。



6) 按加底物的顺序在每孔中加入 100  $\mu\text{L}$  停止液终止反应。

7) 用酶标仪测定其 OD/A 450 nm 值, 即在 450 nm 波长下测定各微孔的吸光度 A 值 (曾称光密度 OD 值)。

## 2.2 实际样品的分析

### 2.2.1 样品收集

水样分别来自广州大坦沙污水处理厂的一期二期出水, 广州猎德污水处理厂出水, 广州沥滘污水处理厂出水, 广州西朗污水处理厂 4 个出水口的出水, 总共 8 个实际样品。

### 2.2.2 样品的前处理

各取 500 mL 水样经强超声波超声 30 min, 使所有微囊藻毒素释放出来, 然后经过玻璃纤维滤膜过滤待测。

### 2.2.3 实际样品的基质效应试验

酶联免疫实验从原理上可知其过程往往会受到水样中不同基质的干扰而产生基体效应。基质效应试验主要是分析酶标记物及抗原抗体竞争过程中的抗干扰能力。研究水样的水质特点见表 1。采用 4 种水样, 以逐级稀释法分别配制浓度为 0.100、0.300、0.500、0.800、1.000 和 1.500  $\mu\text{g/L}$  的微囊藻毒素样品溶液, 按照 2.1 的步骤获得曲线, 检测其基质的干扰情况 (注: 如果水样中微囊藻毒素的含量较高则宜先将水样稀释后再配标准曲线, 且同系列的稀释比须一致)。

表 1 实际水样的水质数据 mg/L (pH 值除外)

水样名称	pH 值	$\text{NH}_3\text{-N}$	COD	$\text{BOD}_5$	SS
大坦沙	7.41	1.13	31.0	6.64	9
猎德	7.07	1.09	62.3	18.8	30
沥滘	7.10	1.90	45.0	20.3	20
西朗	7.44	0.33	10.1	<2.0	6

## 2.3 实际样品的精密度试验

分别检测 8 个水样, 按照 2.1 的步骤将混合样代替微囊藻毒素的标准样品进行酶联免疫测试, 平行测定 3 次, 计算其变异系数。

## 2.4 实际样品的准确度试验

分别选广州大坦沙污水处理厂、广州猎德污水处理厂、广州沥滘污水处理厂和广州西朗污水处理

厂的出水, 分别加入 200、100 和 50 ng 3 个等级的微囊藻毒素的标准样品, 在振荡器上混匀, 然后按照 2.1 的步骤将混合样代替微囊藻毒素的标准样品进行酶联免疫测试, 各样品中的微囊藻毒素含量由同一批次酶标板获得的标准曲线上求得, 然后计算其加标回收率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 酶联免疫测试法的标准曲线的优化

从原理上可知酶联免疫测试法的关键在于酶标记物和抗体的用量。酶标记物量少则加底物后显色过快难以形成梯度, 因为这时与抗体结合的酶过多而导致催化反应的加快。反之则会导致与固定抗原结合的抗体减少, 加底物后颜色浅也难以形成明显梯度。本研究先后尝试加酶标记物 30、40、50、60  $\mu\text{L}$  和相应的抗体匹配, 最终决定加酶标物和抗体的量均为 50  $\mu\text{L}$ 。以微囊藻毒素标准溶液的对数为横坐标, 以 OD 值为纵坐标绘制标准曲线, 见图 1。

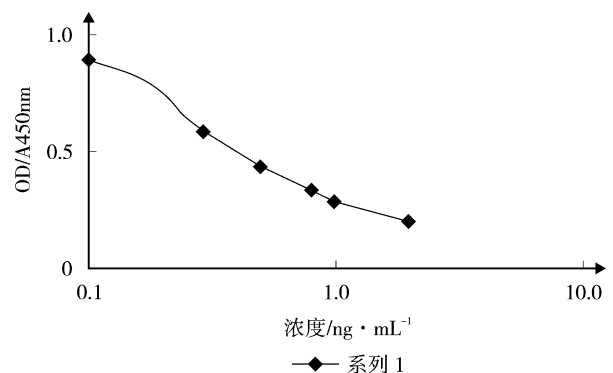


图 1 微囊藻毒素的标准曲线

由图 1 可见, 样品的 OD 值随着微囊藻毒素标准溶液浓度的上升而降低。该曲线的对数相关系数为 0.999 8。

### 3.2 基质效应分析

根据以上标准曲线的优化条件制作 4 种水样的浓度—OD 值曲线见图 2。从图 2 可以看到, 用实际水样混合的曲线与标准曲线相比有一定的偏差, 其 OD/A 450 nm 值有所降低, 其中以猎德和沥滘 2 厂的样品偏移较大。两者的共同点是化学需氧量较高, 有机物含量较多, 可能是腐植酸等干扰了酶标抗原和酶标抗体的反应过程。为了削弱基体效

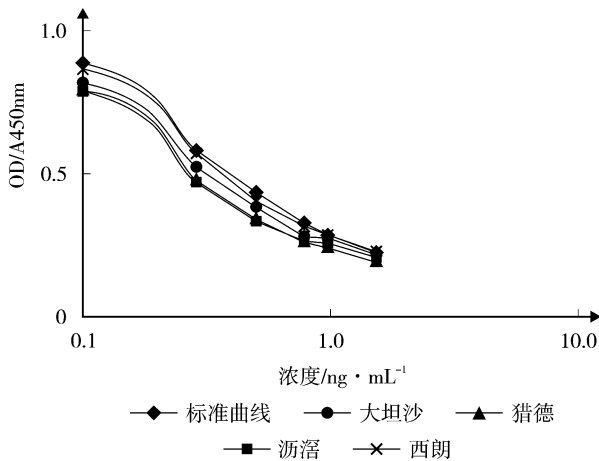


图2 基质效应分析试验

应对反应的影响,借鉴 Zeck 等<sup>[3]</sup>加入缓冲溶液的方法,即在待测水样中按 1:9 的比例加入磷酸盐溶液(0.1 mol/L)。从图 3 可看出 4 种实际水样曲线和标准曲线非常接近,说明加入磷酸盐溶液能基本消除微囊藻毒素酶联免疫试验中的基体效应。

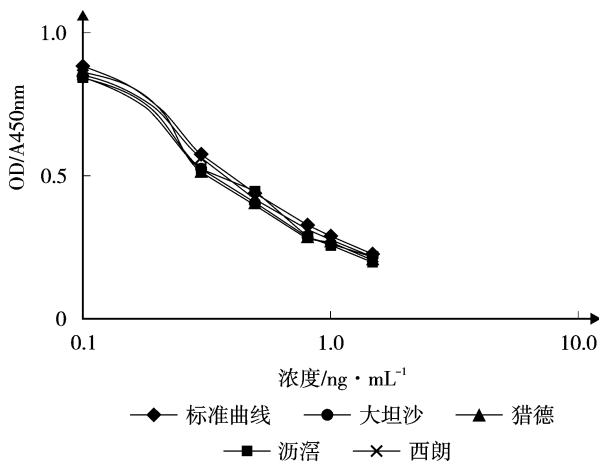


图3 消除基质效应后的曲线效果

### 3.3 实际样品的精密度分析

每个水样均测定 3 次 OD 值,根据上面优化了的标准曲线计算出实际样品微囊藻毒素的浓度,具体数据见表 2,变异系数范围为 2.32%~11.5%。

### 3.4 实际样品的准确度分析

加入微囊藻毒素标准溶液的实际样品的检测结果见表 3。从表 3 可看出广州大坦沙污水处理厂出水的加标回收率为 90.0%~120%,广州猎德污水处理厂的为 68.0%~90.0%,广州沥滘污水处理厂的为 72.0%~90.0%,广州西朗污水处理厂的为 102%~110%。

表2 实际样品精密度测试结果

水样名称	实际样品微囊藻毒素的浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			平均值	变异系数 CV/%
	$C_1$	$C_2$	$C_3$		
大坦沙一期出水	0.032	0.033	0.031	0.032	2.32
大坦沙二期出水	0.034	0.034	0.032	0.033	3.72
猎德出水	0.042	0.041	0.040	0.041	4.04
沥滘出水	0.041	0.043	0.042	0.042	2.50
西朗 1 号出水	0.031	0.031	0.038	0.033	11.5
西朗 2 号出水	0.022	0.025	0.024	0.024	4.22
西朗 3 号出水	0.050	0.053	0.050	0.051	3.66
西朗 4 号出水	0.069	0.068	0.073	0.070	4.04

表3 微囊藻毒素加标样品的检测结果

水样名称	加标浓度 $\mu\text{g}/\text{L}$	加标样品扣本	回收率 %
		底的测定结果 $\mu\text{g}/\text{L}$	
大坦沙	0.20	0.18	90
大坦沙	0.10	0.11	110
大坦沙	0.05	0.06	120
猎德	0.20	0.18	90
猎德	0.10	0.07	70
猎德	0.05	0.034	68
沥滘	0.20	0.18	90
沥滘	0.10	0.073	73
沥滘	0.05	0.036	72
西朗	0.20	0.22	110
西朗	0.10	0.11	110
西朗	0.05	0.051	102

本研究确立了酶标记物和抗体的最佳加入量,建立了检测污水厂出水样品中微囊藻毒素的酶联免疫方法曲线,曲线的相关系数  $r$  为 0.999 8。本文分别检测广州大坦沙污水处理厂一、二期的出水,广州猎德污水处理厂出水,广州沥滘污水处理厂出水和广州西朗污水处理厂 4 个出水口的出水共 8 个水样中的微囊藻毒素的含量,其浓度介于 0.02~0.07  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,根据世界卫生组织对水中蓝藻微囊藻毒素的限制标准(1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ),4 间污水处理厂的出水均达到标准。本研究还检验了方法的精密度和重复性,均获得了较满意的结果(变异系数基本  $< 5\%$ ,加标回收率 70%~120%)。与其它微囊藻毒素的检测方法相比,酶联免疫法最主要的优点在于不需要复杂的样品前处理,而且检测快速和简便。由于酶联免疫测定法并非十分精密的分析方法,样品

(下转第 19 页)

# 离子色谱法测定大气氯化氢的质量保证措施探讨

麦爱华

(梧州市环境保护监测站, 广西 梧州 543002)

**摘要** 探讨离子色谱法测定大气中氯化氢的全过程质量保证措施, 从试验中寻找达到质量保证的关键, 从而使该项目的测量误差最小化。

**关键词** 氯化氢 离子色谱法 质量保证 / 质量控制

氯化氢为无色有刺激性气味的气体, 主要通过呼吸道危害人体健康。长期接触氯化氢可引起喉粘膜刺激、鼻粘膜溃疡、牙齿腐蚀及胃肠疾病等。氯化氢气体对金属也有严重腐蚀作用。因此氯化氢气体在居民区大气中最高容许浓度 1 次测定值为  $0.05 \text{ mg/m}^3$ , 日平均浓度值为  $0.15 \text{ mg/m}^3$  [1]。

## 1 大气氯化氢的测定

### 1.1 测定方法

测定大气中氯化氢的方法常有化学法和仪器法。经典的化学法——硫氰酸汞分光光度法灵敏度很低, 选择性差。当吸收液为 10 mL, 采气体积为 60 L 时, 最低检出浓度为  $0.05 \text{ mg/m}^3$  [2][87], 而居民区氯化氢时均值最高允许浓度也为  $0.05 \text{ mg/m}^3$ , 显然, 硫氰酸汞法不能用于测定氯化氢含量非常低的环境空气。而仪器法——离子色谱法在吸收液同样为 10 mL, 采气体积为 60 L 时的最低检出浓度是  $0.003 \text{ mg/m}^3$  [2][90], 可满足低浓度氯化氢的测定。

### 1.2 干扰因素

氯化氢测定是个很容易受到污染影响的项目, 来自空气中的含氯化物颗粒物, 水中的氯离子, 手上汗渍里的氯化物, 都会对氯化氢的测定产生干扰。尤其当氯化氢浓度很低时, 污染贡献的浓度在样品氯化氢测定中所占的份额较大, 往往造成结果偏高, 准确性降低。所以, 在氯化氢采样、分析全过程要密切关注污染问题, 并做好以下几个方面的质量保证措施, 以获得准确的监测结果。

## 2 测定工作的质量保证措施

### 2.1 测定用水的选择

据测定, 自来水和蒸馏水中的氯离子浓度很高, 一般为  $5\sim 10 \text{ mg/L}$ , 去离子水的氯离子含量较低, 超纯水中一般无氯离子检出。故为降低空白值, 实验用水应达到一定的质量要求, 见表 1 [2][91]。可用去离子水, 最好为超纯水。器具清洁也最好不要接触自来水或蒸馏水, 而直接用超纯水冲洗。

表 1 氯化氢离子色谱法分析用水质量要求  $\text{mg/L}$  (电导率除外)

电导率 $\mu\text{S/cm}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
< 0.5	未检出	未检出	未检出	未检出

注: “未检出”指小于仪器检出限

### 2.2 测定器具的清洁

保证吸收瓶、比色管、进样针筒等测定器具的洁净不含氯离子是测定结果准确可靠的首要步骤。这些器具不能够用酸或碱浸泡洗涤, 因为有酸、碱离子的存在会在氯离子检测中对出峰谱图产生干扰, 从而影响氯离子的测定值。

器具清洁试验: 取 30 支洁净的吸收管, 随机分成 3 组, 1 组用超纯水冲洗; 1 组用超纯水浸泡过夜; 另 1 组用吸收液浸泡过夜后再用超纯水冲洗, 然后各管装入 10 mL 吸收液, 套上胶管密封, 不与空气接触, 放置 1/2 d 后测定氯离子浓度, 结果见表 2。

试验表明, 只用超纯水冲洗, 吸收管中还可能含

表2 吸收管用不同方法清洗的氯离子浓度 (与空白值比较) mg/L

编号	只用超纯水冲洗	超纯水浸泡过夜	吸收液浸泡再用超纯水冲洗
1	0.035 51	未检出	未检出
2	0.045 12	未检出	未检出
3	未检出	未检出	未检出
4	未检出	0.018 30	未检出
5	0.086 25	未检出	未检出
6	0.065 03	未检出	未检出
7	0.024 60	0.015 25	未检出
8	未检出	未检出	未检出
9	0.050 26	未检出	未检出
10	未检出	未检出	未检出

有氯离子,且含量高低不一,不能达到空白值的要求;用超纯水浸泡过夜后,个别吸收管有氯离子检出;用吸收液浸泡过夜后再用超纯水冲洗,一般都无氯离子检出。因此,为保证分析质量,测定所使用的玻璃器具最好都用吸收液充分浸泡后再用超纯水冲洗。

### 2.3 防尘

空气中的颗粒物含有氯化物,影响氯化氢的测定结果,因此各环节都需要注意防尘。

尘粒影响试验:选取某一环境点位,取2组装有相同体积吸收液的普通大气吸收管,同时进行有动力的主动式采样5次,1组用滤膜阻隔尘粒,另1组不加滤膜阻隔,样品溶液氯离子的测定结果见表3。

表3 尘粒对氯化氢测定的影响试验 mg/L

采样方式	样品				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
用滤膜阻隔	0.025 23	0.021 76	0.024 4	0.016 83	0.019 54
不用滤膜阻隔	0.361 8	0.331 4	0.502 6	0.225 7	0.330 5

试验结果表明,空气中的颗粒物所含氯化物对样品氯离子浓度的贡献值很大,严重影响氯化氢的测定结果,要严防空气中的颗粒物从不同途径进入到试液中。凡进入离子色谱仪的水,需经0.45 μm微孔滤膜过滤。要保持实验室较高的洁净度,创造无尘操作环境。例如实验室的墙面加贴墙纸、在风口处加过滤器或采取其他密封结构的措施<sup>[356]</sup>。

### 2.4 防触摸

人手上的汗渍通常含有氯化物,所以在采样和

分析操作过程中注意防止触摸。

触摸试验:将自己的1只手在通常洗手方式下用自来水冲洗、晾干,取50 mL吸收液,冲洗其3个手指,收集冲洗液测定其氯离子浓度。结果表明,吸收液的氯离子浓度竟然达到几个mg/L,可见手触摸实验器具内壁所带入的氯化物对氯化氢测定的影响会非常大。因此在测定过程中,手指不要触摸吸收管管口、比色管磨口处,进样时手指勿触摸注射器内筒。

### 2.5 采样方法的选择

选取4个不同的环境点位,分别取2支内装10 mL吸收液的普通大气吸收管,1支用滤膜阻隔采用有动力的主动式采样1 h,1支同时只在采样现场打开密封管暴露在空气中1 h,其后测定样品溶液中氯离子浓度,结果见表4。

表4 不同方法采样氯离子浓度结果比较 mg/L

采样方式	采样点位			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
主动式	0.015 35	0.025 23	0.024 40	0.019 88
扩散式吸收	0.031 71	0.052 66	0.044 81	0.035 40

气体采样方法通常为有动力的主动式采样法和扩散采样法。传统的氯化氢采样法多采用主动式采样,为减少尘粒氯化物的影响,使用滤膜阻隔<sup>[2189]</sup>。但是,由表4可见,这种方式虽可有效地阻隔尘粒,但是会使氯化氢的测定结果偏低,因为氯化氢气体与滤膜上的颗粒物反应。针对氯化氢易扩散吸收的特性,应采用扩散吸收采样法采样。

进行采样空白控制:在采样同时将空白样品带至采样点,除不连接采样器采集空气外,其余操作同样品采样,作为样品的空白对照,以掌握采样过程中的环境与操作条件对监测结果的影响。

### 2.6 分析过程的质量保证

#### 2.6.1 提高仪器分析的精密密度

本试验使用PIC-8型离子色谱仪,采用峰面积方式定量。影响峰面积测量精密度的因素主要有:①流速的变化(影响作用很小)。②温度的变化,特别是采用电导检测方式时。③标准和样品溶液的注入体积的变化。实验结果表明,只有当标准或样品溶液的注入体积至少是定量管体积的3倍以上时,才能保证定量管中的溶液与实际的标准和样品溶液

基本相同。④ 数据采集频率 (当使用色谱工作站时)。一般来说,数据采集频率越高,峰面积测量的精密度越高<sup>[4]</sup>。

所以控制流速的平稳;严密控制仪器的工作温度,使其在恒温环境下完成分析;设定较高的数据采集频率;进样时注入样品要足量和基本体积一致等是提高仪器分析精密度,保证分析质量的有效措施。

#### 2.6.2 空白试验

每次测定 2 个空白试验平行样,共测 5 次,然后计算标准偏差或批内标准偏差以检验精密度,并按常用的规定方法计算检测限<sup>[3]</sup>,该值如果高于标准分析方法所规定的检测限,表明空白试验不合格,应找出原因予以纠正,重新测定,直至合格为止。

#### 2.6.3 质控样品分析

通过分析测试低浓度氯化物标准样品来进行准确度控制,测得值与保证值比较,测试结果应控制在 95%~105%。

### 3 结论

用离子色谱法测定大气中低浓度氯化氢,方法灵敏,准确度高,但测定过程极易受污染干扰。试验表明,要在实验器具的准备、采样和分析全过程中密切注意用水、防尘、防触摸;同时注意控制仪器分析时的温度、流速、进样量的变化以及数据采集等方面因素的影响,提高仪器分析精密度;通过进行空白试验和标准样品分析测试来进行分析质量的控制,可确保测定结果的准确可靠。

### 4 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. TJ 36-1979 工业企业设计卫生标准[S]. 1979.
- [2] 国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2003.
- [3] 钟善锦. 检测实验室计量认证[M]. 南宁:广西科学技术出版社,2005.
- [4] 李云燕. 离子色谱分析中的几个问题的探讨[J]. 中国环境监测,2005,(2):44-48.

## QA/QC in the Determination of HCl in Air by IC

Mai Aihua

**Abstract** The QA/QC in the determination of HCl in air by IC has been discussed.

**Key words** HCl IC QA/QC

(上接第 16 页)

的基体效应比较大,所以测定时须尽量消除这方面的影响,建议采用标准加入法进行定量分析。

### 4 参考文献

- [1] Ueno Y, Nagata S, Tsutsumi T, et al. Detection of microcystins, a blue-green algal hepatotoxin, in drinking water sampled in Haimen and Fusui, endemic areas of primary liver

cancer in china, by highly sensitive immunoassay[J]. Carcinogenesis, 1996, 17(6):1317-1321.

- [2] Fontal O I, Vieytes M R. A fluorescent microplate assay for microcystin-LR[J]. Analytical Biochemistry, 1999, 269(2): 289-296.
- [3] Zeck Anne, eikenberg Anja. Highly sensitive immunoassay based on a monoclonal antibody specific for [4-arginine] microcystins[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 441(1): 1-13.

## Determination of Microcystins in Discharged Water from Sewage Treatment Plants in Guangzhou

Chen Lingyun

**Abstract** A method of enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) was established for the determination of microcystins in discharged water from sewage treatment plants. Curvilinear relevance modulus was 0.999 8. The concentrations of microcystins in discharged water from four sewage treatment factories were detected, and the values were in the range of 0.02~0.07  $\mu\text{g/L}$ . The method's accuracy and repetitiveness had been checked.

**Key words** microcystins detection discharge water

## 景观水体修复的研究进展

陈广银 何群彪 陈洪斌  
(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要** 景观水体与人们的生活息息相关,近年来污染日益严重,影响了人们的正常生活。由于污水处理技术不能简单地应用于景观水体,对景观水体的治理提出了迫切的要求。文章就国内外对景观水体的物理、化学、生物及生态修复的处理方法进行了概述,重点介绍了近年来景观水体新兴生态修复处理方法,以期对景观水体的治理、管理提供参考。

**关键词** 景观水体 治理 修复 进展

景观水体是指天然形成或人工建造的、给人以美感的城市、乡村及旅游景点的水体。如大小湖泊、人工湖、城市河道。随着对生态环境保护意识的不断增强,景观水体对环境影响的研究、管理日益受到人们的关注<sup>[1]</sup>。随着城市生活水平的提高,水景住宅、水景主题公园不断涌现,特别是水景观作为第 4 代住宅建筑的基本设计理念已得到建筑单位和开发商的认可,并深受用户的青睐<sup>[2]</sup>。然而,景观水体基本上缓流或不流动、面积小、环境容量十分有限、自净能力弱,随着周边土壤有机物质、生活污水、雨水、生活垃圾不断排入,营养物质 TP、TN、COD、BOD<sub>5</sub> 过剩,导致藻类及浮游动物的大量生长,水体缺氧,水生动物逐渐死亡,水体发黑发臭并出现刺激性气味,影响人们的身体健康。景观水体的治理一般可分为物理、化学、生物及生态修复。景观水污染的治理过程中,先后经历了由简单混凝沉淀、循环过滤发展到建立完善的景观水体生态系统、提高水体的自净能力以解决污染等途径。目前,研究和应用较多的是物化强化处理和生物及自然生态修复法,分别阐述如下。

### 1 物化强化处理方法

#### 1.1 物理处理方法

常规水处理方法包括底泥疏浚、引水换水、过滤、混凝沉淀、加药气浮法等。加药气浮法是常规物化方法中应用效果较好的一种方法,可有效去除水中的细小悬浮颗粒、藻类、固体杂质和磷酸盐等污

染物,抗冲击负荷能力强。

目前,一些新型物理处理技术开始应用于景观水体的处理技术中,主要包括紫外光、超声波、磁技术等。樊杰等<sup>[3]</sup>研究者利用光照强度为 2.8 mW/cm<sup>2</sup> 的紫外线照射武汉东湖后湖区原水 1.5 min 再经混凝气浮,除藻率可达 83.5%;光照强度为 2.5 mW/cm<sup>2</sup> 照射 6 min 后,除藻率为 87.6%,研究发现经过紫外线辐射后,水的浊度略有升高,溶解氧减少,pH 值与 COD 降低。Guangming Zhang<sup>[4]</sup>研究表明,在超声波的声强度为 80 W、80 kHz 时,去藻率符合一级动力学方程,反应常数 0.023/min;照射 5 min 后,胞外微藻素的浓度从 0.87 μg/L 升高到 3.11 μg/L。Jonathan R 等<sup>[5]</sup>通过种量为 50 g 的刚毛藻属生长实验发现,没有经过电磁场处理及处理 28 d 后其最后的生物量分别为 174.0 及 16.4 g。

物理方法净化景观水的前期投资费用相对较高,后期维护费用也较高,且能源消耗较大。并不能从源头上进行控制,是一种治标不治本的方式。

#### 1.2 化学处理法

化学处理主要用于去除景观水体的藻类及磷,根据处理目的不同可分为 2 种:防止底泥营养物质的释放和去除水中的藻类。

##### 1.2.1 控制底泥营养物质的释放

景观水体的泥水界面存在 N、P、S、重金属等的动态溶解平衡,当水体中营养物质浓度较低时,底泥中的物质则释放出来,造成水体的二次污染,因此控制底泥释放对控制水体的二次污染具有重要

的意义。防止底泥污染物释放的常用方法是加入 Al、Fe、Ca 盐使其与磷结合成稳定的物质,阻止其释放。研究表明,在美国的 Wingra 湖底沉淀表层 10 cm 含有的氮占总氮的 23%,在沉淀表层 10~30 cm 中其含量高达 74%<sup>[6]</sup>。当 Al:P 的量比例为 4:1 时,水体中的 P 的由原来的 1.3 mg/L 降低为 0.1 mg/L<sup>[7]</sup>。Conover 等<sup>[8]</sup>向水体中加入  $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ,当 pH 值大于 6 时,能够很好地去除水中悬浮的有机物及磷,并且 Fe 盐的处理效果在短期内好于 Al 盐,Al 盐的长期效应大于 Fe 盐。随着机理研究的不断深入,有研究者对底泥磷的释放控制进行了数学模型研究<sup>[9]</sup>,可以更精确地控制。

### 1.2.2 杀藻

常用的化学杀藻剂有硫酸铜、明矾、次氯酸等。赵玉华等<sup>[10]</sup>研究表明,臭氧最佳投加量为 4 mg/L、二氧化氯的最佳投加量为 2 mg/L、高锰酸钾最佳投加量为 0.8 mg/L、硫酸铜最佳投加量为 1.5 mg/L、次氯酸钠最佳投加量为 3 mg/L 均可取得最佳的除藻效果,这些化学药剂除藻的能力为:次氯酸钠 > 臭氧 > 二氧化氯 > 硫酸铜 > 高锰酸钾。

总之,加入化学药剂能够取得立竿见影的处理效果,随着耐药性藻类的出现,需要频繁地变换化学药剂,同时药的投加量也会更大,处理费用也较高,且造成二次污染。

## 2 生物及自然生态修复法

生物法是通过建立微型水生生物系统,形成完整的生物链,实现水体自净。该方法前期投资费用较少,后期养护费用也低,缺点在于见效时间较慢、并且各项技术均处于试验阶段。

### 2.1 细菌法

国内外研究较多的是向水体中投入光合细菌、混合菌落等。光合细菌能利用光能和氧将水中的无机和有机碳源及其他营养物质转化为生物体,但光合细菌不具有脱氮除磷的功能且只能去除部分污染物。硝化与反硝化细菌能够去除水体中的有机物及氨,含有这些细菌的河流中,DO、TN、TP、COD 都有很大程度的降低<sup>[11]</sup>。刘春梅<sup>[12]</sup>利用混合菌种去处理富营养化的水体,经过 40 d 的处理表明,COD、浊度分别由 50 mg/L、50 NTU 降到 18 mg/L、3 NTU。曹式芳等<sup>[13]</sup>应用高效微生物光合细菌、硝化细菌与复

合细菌,采用投菌法降解水中污染物,试验表明,有机物与叶绿素的去除率分别为 60%、90%,含氮化合物的去除率达到 50%以上,DO 值由 1.0 mg/L 增加到 7 mg/L 左右。硝化及反硝化细菌的生长率低,对水中 TN 去除效率很低,为此 Chang Hui-qing 等<sup>[14]</sup>将其与水生植物一起接种在水体中,对 TN 的去除率高达 72.2%,亚硝酸去除率达 92.2%。

细菌由于容易发生变种,而且难于控制其数量,其分解营养物质的产物也可能再次引起藻类的生长,因此对其优缺点,目前尚有争议。

### 2.2 引入水生动物法

水生动物作为生态系统的一部分,通过营养级进行控制(Top-Down control)能够在一定程度上调控景观水体的水质。Isabelle 等<sup>[15]</sup>用不同密度的白鲢研究对藻类去除效果时发现,当白鲢浓度很高时(32 g/L),水中的水蚤类浮游动物大量减少,引起水中的浮游植物的大量生长,同时 < 20  $\mu\text{m}$  的藻类由于不能被白鲢有效的捕食,从而导致水体小型藻类过度的生长,降低了水体的透明度,并且发现当白鲢密度为 8  $\text{g}/\text{m}^3$ ,治理水体的效果最好。

水底的鱼能够对水体底部产生生物扰动,鱼的选择及数量控制直接影响到处理效果,且在水藻爆发的时候,仅通过捕食作用控制水藻生长还不是很有效。

### 2.3 水生植物法

景观水体种植高等水生植物是一种简单、便宜、节能的一种处理方法<sup>[16]</sup>。植物利用其对污染物的吸收、氧化还原降解、吸附等净化景观水体。有研究者<sup>[17]</sup>对浮游大型水生植物 *E.crassipes*(凤眼莲)和 *P.stratiotes*(水浮莲)进行了 14 周的实验,研究表明,*E.crassipes* 对 TP、TN、NTU 的去除效果分别为 82.0%、46.1%、90.6%,*P.stratiotes* 分别为 83.3%、43.9%、89.3%。Scheffer M<sup>[18]</sup>指出,由浮游植物和水生植物主导的生态系统都具有相对的稳定性,并且在一定条件下可以互相转换。Meijer M L<sup>[19]</sup>长期观察了 Veluwe 河流的水生生物系统发现,当水体中的营养物质增加到一定程度时,水体中占主导地位的水生植物系统就会转变成浮游生物占主体地位的系统;当营养物质低到临界线时,则由浮游生物占主导的系统转变成成为水生植物占主体的稳定系统,如图 1 所示。

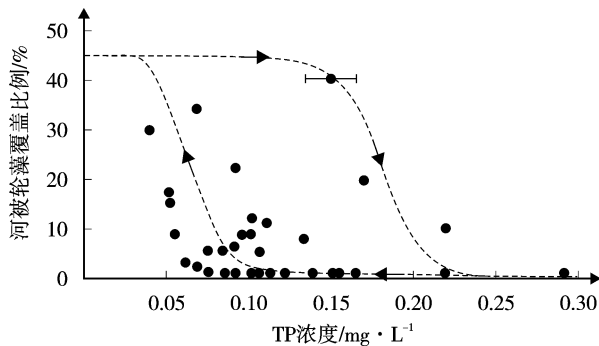


图1 TP浓度对植物类型的影响

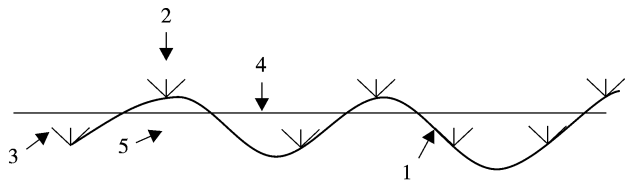
从图1可以看出,当TP浓度增加到0.15 mg/L时,水生植物轮藻占有的比例大大下降。随着TP的降低,但当TP浓度降到0.08 mg/L时却发生了和刚才相反的过程。因此可以看出在景观水体修复的过程中,当水体中的富养物降低到一定程度时,景观水体将会恢复到原有的状态。

在利用水生植物净化景观水时,水体的水位变化会引起植物的腐烂,造成水体的二次污染。由于水生系统与水生植物关系机理还不成熟,对植物选种及种植密度的控制不好会造成相反的效果。

#### 2.4 “生态岛”修复法

生态岛法就是往景观水体中投入临时性的人工设施来改善、创造一个完整的生态系统,利用厌氧微生物、好氧微生物以及微小动物、植物等组成的生态系统将有机物进行强化分解,最终成为简单的含C、N、P等无机物,达到净化水质的目的。Angelika等<sup>[20]</sup>将由聚丙烯材料组成板状构筑物放入水体下,暴露于水体下2.5 m处,经过6个月的水体接触,固体表面生长了大量的底栖硅藻及大量丝状藻类,测定结果表明,其上P的浓度是表面水体的240倍,每m<sup>2</sup>的构筑物可以去除100 mg的P,然后将藻类与构筑物一同取出,从而去除水中富营物质。沈志昌<sup>[21]</sup>设计的景观水体生态岛(如图2所示),在硅藻土的内部加入微生物和固磷的化学药剂,硅藻土有较大的比表面积,能够吸附大量的有机物,富集大量的微生物,快速分解被微生物吸附的有机物;加入的化学药剂能够使P生成难溶物,从而被永久地固定在硅藻土中,内层微生物分解有机物的最终产物为植物的生长繁殖提供了丰富的营养,植物进行光合作用放出的氧为硅藻土上的微生物呼吸作用

提供了氧气。其中硅藻土表面的植物要根据其在水中生长的位置不同选择不同的植物。



1. 硅藻土构筑物 2. 为挺水植物 3. 为沉水植物 4. 水面 5. 微生物

图2 景观水体生态岛

这种方法有较高水力负荷,耐水力冲击强,管理简单,处理后透明度达1.0~2.0 m,常年无藻华、无异臭,无异色,水体中的TN、TP浓度下降60%左右。但受气候影响大。同时要求控制好水体中各种食物链生物的比例,并且容易受到其它杂生植物的干扰。

#### 2.5 湿地处理系统

湿地处理系统作为一种土壤-植物-微生物组成的人工生态系统,是自然水陆生态系统功能的人工强化<sup>[22]</sup>。通过过滤、沉淀、生物降解能有效减少SS、BOD<sub>5</sub>、N、P和重金属的废水处理系统<sup>[23]</sup>。美国佛罗里达州大型浅水湖——Apopka湖,利用人工湿地去除湖中的悬浮物、氮、磷等,取得了很好的效果。经过29个月的运行,主要污染物的去除率分别是:总悬浮物89%~99%,总磷30%~67%,总氮30%~52%<sup>[24-25]</sup>。况琪军等<sup>[26]</sup>进行中试试表明,人工湿地系统的除藻效果可达97.96%(9月份),最低时亦可达72.69%(3月份),春、夏、秋季的除藻率基本相近,分别为86.83%、89.18%和85.08%,冬季为74%。

人工湿地占地面积大,容易发生堵塞,同时会引起土壤的污染。如何提高其处理负荷、延长生命周期、提供冬季及无堵塞等条件下的运行稳定性等对推广应用人工湿地有重要现实意义。

### 3 结语

对受污染的景观水体进行治理和恢复,是社会经济以及生态环境建设的迫切要求。在进行景观水修复的过程中,物理化学方法虽然能够达到治理的效果,但是可能对原有生态系统造成破坏,并且效果是短暂的。生态修复的方法作为一种治理景观水体的新技术,克服了物理、化学方法的不足。同时近几年人们已经开始研究水体富营养化的数学模型,从而开始从模型的角度对其进行更精确有效



的控制。只有综合利用各种方法才能经济有效地控制景观水体污染。

#### 4 参考文献

- [1] Luck M, Wu J. A gradient analysis of urban landscape pattern: a case study from the Phoenix metropolitan regions, Arizona, USA[J]. *Landscape Ecology*, 2002, 17: 327-339.
- [2] 潘建良, 李道荣, 李堃宝, 等. 住宅小区人工湿地 - 水景观及其应用[J]. *住宅科技*, 2003, (10): 41-46.
- [3] 樊杰, 陶涛. 紫外线对给水除藻作用的研究[J]. *工业用水与废水*, 2005, 36(6): 17-38.
- [4] Guangming Zhang. Ultrasonic frequency effects on the removal of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13: 446-450.
- [5] Jonathan R, Newman, Rachael C Watson. Preliminary observations on the control of algal growth By magnetic treatment of water[J]. *Hydrobiologia*, 1999, 415: 319-322.
- [6] Isirimah N O, Keeney D R, Dettmann. Nitrogen cycling in Lake Wingra [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1976, (5): 182-188.
- [7] Kasper Reitzel1, Jonas Hansen1. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow, eutrophic Lake Sønderby[J], Denmark. *Hydrobiologia*, 2003, 506-509: 781-787.
- [8] Conover, Brett R. Method of treating lake water with aluminum hydroxide sulfate: US, 5039427[P]. 1991-08-13.
- [9] Inke Schauser, Michael Hupfer, Rainer Brüggemann. SPIEL—a model for phosphorus diagenesis and its application to lake restoration[J]. *Ecological Modelling*, 2004, 176: 389-407.
- [10] 赵玉华, 薛飞, 傅金祥. 化学氧化法除藻的试验[J]. *沈阳建筑大学学报: 自然科学版*, 2006, 22(5): 830-832.
- [11] Li X M, Yang Z Y, Jian S G, et al. Control of algae bloom in eutrophic water by effective microorganisms[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni* (in Chinese with English abstract), 2000, 39(1): 81-85.
- [12] 刘春梅. 投菌法在水体富营养化防治的应用[J]. *辽宁城乡环境科技*, 2005, 25(6): 30-54.
- [13] 曹式芳, 庞金钊, 杨宗政. 生物技术治理富营养化景观水体的研究[J]. *天津轻工业学院学报*, 2002, (4): 1-3.
- [14] Chang Hui-qing, Yang Xiao-e. In-situ nitrogen removal from the eutrophic water by microbial-plant integrated system[J]. *J Zhejiang Univ Science B*, 2006, 7(7): 521-531.
- [15] Isabelle, Domaizon, Jean Devaux. Experimental study of the impacts of silver carp on plankton communities of eutrophic Villerest reservoir (France)[J]. *Aquatic Ecology*, 1999, 33: 193-204.
- [16] Sooknah, R D Wilkie A C. Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater[J]. *Ecological Engineering*, 2004, 22(1): 27-42.
- [17] Gustavo, Gonzaga, Henry-Silva, et al. Efficiency of aquatic macrophytes to treat Nile tilapia pond effluents[J]. *Sci Agric (Piracicaba, Braz)*, 2006, 63(5): 433-438.
- [18] Scheffer M. *Ecology of Shallow Lakes*[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998: 311-313.
- [19] Meijer M L. *Bio-manipulation in the Netherlands—15 Years of Experience*[M]. Wageningen: University of Wageningen, 2000: 201-208.
- [20] Angelika, Maria, Jobgen, et al. Phosphorus removal from eutrophic lakes using periphyton on submerged artificial substrata[J]. *Hydrobiologia*, 2004, 528: 123-142.
- [21] 沈志昌. 一种景观水体处理系统: CN, 1712364A [P]. 2005-12-28.
- [22] Mitsch W J. *Ecological engineering—the 7-year itch*[J]. *Ecological Engineering*, 1998, 10: 119-130.
- [23] William J, Bahgat M, May E, et al. Mineralisation and pathogen removal in gravel bed hydroponic constructed wetlands for wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 1995, 32(3): 49-58.
- [24] 古滨河. 美国 Apopka 湖的富营养化及其生态修复[J]. *Lake Sci(湖泊科学)*, 2005, 17(1): 1-8.
- [25] Coveney M F, Stites D L, Lowe E F, et al. Nutrient removal from eutrophic lake water by wetland filtration [J]. *Ecol Eng*, 2002, 19: 141-159.
- [26] 况琪军, 吴振斌. 人工湿地生态系统的除藻研究[J]. *水生生物学报*, 2000, 24(6): 655-658.

## Research Progress of Restoration of Landscape Water

Chen Guangyin He Qunbiao Chen Hongbin

**Abstract** Landscape water has been seriously polluted in recently years, and the lives of people are disturbed. The treatment process for sewage can't be simply applied to the landscape's restoration, and it becomes urgent for us to develop methods for the restoration of polluted landscapes. This article mainly deals with some techniques developed recently for water pollution control, such as physical, chemical, and biological methods, especially biological restoration of the landscape waters.

**Key words** landscape water treatment restoration development

# 长期倾倒疏浚物对珠江口内伶仃岛东南倾倒区环境的影响\*

江志华 蔡伟叙 胡希声  
(国家海洋局南海环境监测中心, 广州 510300)

**摘要** 依据 1989~2005 年间对内伶仃岛东南倾倒区的监测资料,分析了该倾倒区及其邻近海域的环境变化特征,探讨了长期倾倒疏浚物对该倾倒区环境的影响。其环境变化特征为:① 倾倒区内淤积严重,水深持续变浅;② 海水质量呈下降趋势,影响水质的主要因子是无机氮和无机磷;③ 表层沉积物质量好转,倾倒区表层沉积物中各污染物平均含量均比周围海域低;④ 海水中叶绿素 a 含量主要随季节变化,浮游植物和浮游动物种类比较丰富,群落结构较稳定,底栖生物优势类群更替明显,生物量和栖息密度变化大,倾倒区的底栖生物种类和数量较周围海域低,底栖生物体内部分污染物含量呈下降趋势。长期倾倒疏浚物对内伶仃岛东南倾倒区水深和底栖生物群落产生不利影响,但对表层沉积物质量和底栖生物体内污染物含量可能产生了一定的有利影响。

**关键词** 疏浚物 倾倒 环境影响 长期

疏浚物的海上倾倒会对倾倒区环境产生一定的影响<sup>[1-3]</sup>,研究海上倾倒疏浚物的环境影响需要长期观测<sup>[4]1595</sup>,而关于这方面的长期环境影响的研究较少。内伶仃岛东南倾倒区位于内伶仃岛东南面,地理坐标为(22°25'00"N、113°49'12"E)、(22°25'00"N、113°49'56"E)、(22°23'00"N、113°50'00"E)和(22°23'00"N、113°50'36"E)4点连线范围内,面积为 8.9 km<sup>2</sup>,倾倒区中心点距蛇口约 15.5 km。该倾倒区启用于 1988 年 1 月,长期接纳深圳西部港群(主要有蛇口港、赤湾港等)和航道疏浚产生的清洁疏浚物,于 2005 年 8 月封闭,倾倒总量超过 5 500 万 m<sup>3</sup>。本文依据国家海洋局南海环境监测中心多年来对该海域的监测资料,综合分析倾倒区海洋环境变化的特征,探讨了疏浚物长期倾倒对海洋环境的影响。

## 1 调查和方法

本文研究区域为内伶仃岛东南倾倒区及其周围海域,站位布设见图 1。收集了国家海洋局南海环境监测中心从 1989~2005 年内伶仃岛倾倒区监测资料,监测时间和项目见表 1。水质监测因子和叶绿素 a 分涨潮和落潮时采样,采样层次为表层和底层。所有站位都监测了水质和叶绿素 a,表层沉积物和海洋生物只在部分站位取样。监测方法按《海洋

调查规范》(GB 12763.1-91)和《海洋监测规范》(HY 003.1-10-91 和 GB 17378-1998)执行。

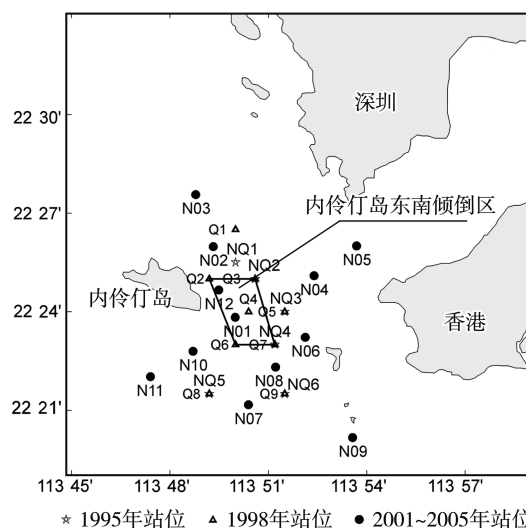


图 1 监测站位布设

水质研究因子有盐度、悬浮物、溶解氧、化学需氧量、pH 值、营养盐(无机磷和无机氮)、重金属(Hg、Cu、Cd、Pb 和 Zn)和石油类。表层沉积物质量研究因子有有机碳、硫化物、重金属(Hg、Cu、Cd、Pb 和 Zn)和石油类。海洋生物的研究项目有叶绿素 a、浮游植物、浮游动物、底栖生物和底栖生物体内污

注: \* 基金项目:国家海洋局南海分局科学技术局长基金资助项目(0640)。  
收稿日期: 2007-08-27, 修改稿收到日期: 2007-10-24

染物质含量。

表 1 监测时间和项目

监测时间	站位数 个	监测项目
1989 年 11 月	/	水深
1995 年 3 月	6	水深、水质、表层沉积物、 海洋生物
1998 年 10 月	9	水质、海洋生物
1998 年 12 月	/	水深
2001 年 9、10 月	12	水质
2002 年 1、4、10 月	12	水质、叶绿素 a
2002 年 12 月	12	水质、表层沉积物、叶绿素 a
2003 年 2 月	12	水质、表层沉积物、叶绿素 a
2004 年 5、8、10、11 月	12	水质、叶绿素 a
2005 年 1、4 月	12	水质、表层沉积物、海洋生物

## 2 倾倒区环境变化特征及倾倒活动影响分析

### 2.1 水深变化特征及倾倒活动影响

图 2 为倾倒区水深测量的结果对比(水深值均订正到理论深度基准面),1989~1998 年,倾倒区东北部和中部淤积严重,靠近内伶仃岛的深水区已大大缩小。倾倒区及附近海域淤积严重,水深呈现持续变浅的趋势,浅水区从倾倒区东北向西南扩展。

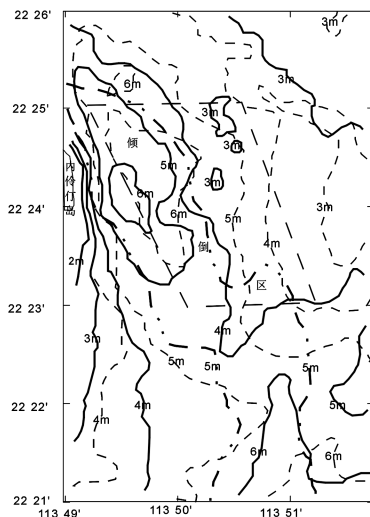


图 2 倾倒区附近海域水深对比

从水深监测结果来看,倾倒活动使倾倒区及附近海域淤积严重,水深持续变浅。

### 2.2 水质变化特征及倾倒活动影响分析

#### 2.2.1 水质要素变化

1995~2005 年水质各监测因子的平均值见表 2。海水盐度呈现季节变化明显,表明海区受河流水量丰枯影响较大。溶解氧、无机磷和无机氮含量季节和年际变化明显,无机氮和无机磷含量处于较高水平且呈上升趋势。海水化学需氧量、汞、镉和铜的含量均较低,锌、石油类、铅和悬浮物含量波动较大,海水 pH 值呈小幅波动。与全监测海区相比,倾倒区海水中除悬浮物平均含量与周围海域差异较大外,其它因子差异较小,但倾倒区海水中悬浮物含量没有明显高于周围海区的迹象。

#### 2.2.2 水质综合评价

选择溶解氧( $x_1$ )、化学需氧量( $x_2$ )、无机磷( $x_3$ )、无机氮( $x_4$ )、汞( $x_5$ )、锌( $x_6$ )、镉( $x_7$ )、铅( $x_8$ )、铜( $x_9$ )和石油类( $x_{10}$ )为水质因子,采用主成分分析法<sup>[5]</sup>综合评价水质,数据标准化采用测值除以第二类海水水质标准限值获得。计算得到全监测海区的水质综合指标  $Y_{水质}$  为:

$$Y_{水质} = 0.872x_1 + 0.344x_2 + 2.892x_3 + 2.145x_4 + 0.528x_5 + 0.190x_6 + 0.047x_7 + 0.432x_8 + 0.124x_9 + 0.807x_{10} \quad (1)$$

影响水质的主要是无机磷和无机氮,各参数对水质的影响程度从大到小排序为:无机磷 > 无机氮 > 溶解氧 > 石油类 > 汞 > 铅 > 化学需氧量 > 锌 > 铜 > 镉。将各次水质综合指标进行对比,详见图 3,表明海水质量呈下降趋势。

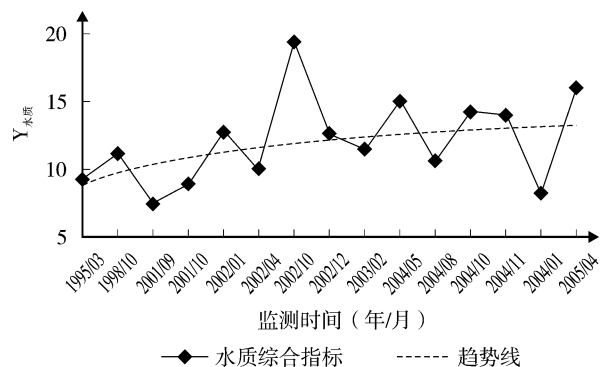


图 3 1995~2005 年水质综合指标变化趋势

根据《中国海洋环境质量公报》<sup>[6]</sup>,1990~2005 年,珠江口海域水质较差,主要的污染物是无机氮和磷酸盐,个别年份石油类、铅超标率较高,溶解氧、铜、砷、镉在个别年份轻微污染水质。内伶仃岛东南倾

表2 1995~2005年水质各因子监测平均值

监测时间 年/月	区域	站位数 个	盐度	pH值	化学										
					溶解氧 mg/L	需氧量 mg/L	无机磷 μg/L	无机氮 μg/L	汞 μg/L	锌 μg/L	镉 μg/L	铅 μg/L	铜 μg/L	石油类 mg/L	悬浮物 mg/L
1995/03	全监测海区	6	27.42	8.07	7.87	0.62	23.3	343	0.043	18.5	nd	2.0	0.7	0.065	22.1
	倾倒地	1	27.09	8.08	7.83	0.65	29.7	367	0.044	32.7	nd	3.3	3.5	0.074	15.0
1998/10	全监测海区	9	28.05	7.99	6.84	0.62	37.1	284	0.023	11.2	nd	0.8	nd	0.059	33.9
	倾倒地	5	27.91	8.02	6.91	0.60	36.5	257	0.021	11.6	nd	0.7	nd	0.061	30.1
2001/09	全监测海区	12	23.32	8.05	6.28	0.66	11.5	451	0.038	22.8	0.12	2.9	1.9	0.029	20.5
	倾倒地	2	23.38	8.05	6.40	0.79	18.3	356	0.031	20.8	0.13	3.7	2.0	0.026	29.0
2001/10	全监测海区	12	28.79	7.94	7.15	0.58	16.5	464	0.035	7.2	0.07	8.8	1.8	0.038	17.4
	倾倒地	2	28.38	7.93	7.24	0.66	12.3	483	0.037	12.0	0.08	8.5	1.8	0.034	17.8
2002/01	全监测海区	12	27.42	8.04	7.57	0.80	31.5	741	0.023	7.6	nd	1.2	0.5	0.026	19.0
	倾倒地	2	26.12	8.03	7.50	0.78	31.5	802	0.023	7.7	nd	1.3	0.4	0.020	34.6
2002/04	全监测海区	12	22.77	8.22	7.28	1.30	11.6	855	0.018	9.9	0.24	1.4	nd	0.038	22.9
	倾倒地	2	22.52	8.20	7.12	1.48	10.4	986	0.018	11.8	0.30	1.6	nd	0.036	40.5
2002/10	全监测海区	12	25.60	8.07	7.20	0.86	70.3	630	0.018	3.4	0.11	0.7	0.6	0.023	12.0
	倾倒地	2	24.59	8.09	7.27	0.96	71.1	830	0.018	3.1	0.10	1.0	0.6	0.026	9.0
2002/12	全监测海区	12	32.02	8.16	7.34	0.75	44.5	373	0.011	5.4	0.19	0.9	1.8	0.034	25.0
	倾倒地	2	32.03	8.16	7.40	0.85	55.5	400	0.009	7.4	0.22	0.9	2.2	0.035	35.2
2003/02	全监测海区	12	32.34	8.18	7.36	0.74	41.8	296	0.008	5.4	0.17	1.0	1.6	0.032	18.0
	倾倒地	2	32.33	8.18	7.42	0.81	53.6	322	0.006	6.3	0.17	0.8	1.6	0.034	15.9
2004/05	全监测海区	12	23.15	8.11	5.36	1.20	36.1	869	0.022	4.7	0.29	0.8	1.0	0.034	10.5
	倾倒地	2	20.93	8.06	5.18	1.16	37.5	920	0.026	3.2	0.30	0.5	1.0	0.033	6.8
2004/08	全监测海区	12	19.40	8.18	5.25	1.16	24.9	518	0.029	3.2	0.35	0.6	0.9	0.048	12.5
	倾倒地	2	17.72	8.11	5.13	1.28	26.7	639	0.032	3.7	0.34	0.7	1.0	0.040	14.1
2004/10	全监测海区	12	30.41	8.02	5.98	1.17	46.5	503	0.023	5.6	0.37	0.6	1.5	0.033	58.8
	倾倒地	2	30.80	8.01	6.12	1.17	46.3	519	0.033	4.4	0.38	0.6	1.3	0.022	61.1
2004/11	全监测海区	12	27.98	7.99	6.13	0.88	44.0	576	0.012	5.9	0.32	0.8	1.4	0.025	24.7
	倾倒地	2	28.06	8.02	6.12	0.91	39.2	560	0.017	6.1	0.30	0.7	1.3	0.026	11.6
2005/01	全监测海区	12	32.09	8.15	8.08	0.71	26.1	308	0.014	6.7	0.33	0.7	1.3	0.014	12.7
	倾倒地	2	31.83	8.16	7.97	0.68	26.8	325	0.014	8.1	0.31	0.8	1.4	0.015	6.4
2005/04	全监测海区	12	26.15	7.99	7.03	1.16	35.7	1030	0.023	11.7	0.16	0.8	2.6	0.039	46.5
	倾倒地	2	25.66	7.97	6.96	1.19	44.9	1028	0.026	15.3	0.22	1.0	3.4	0.035	37.6

注: nd表示未检出,评价时取检出限的1/2计算。

倒区与珠江口海域的主要污染物均为无机磷和无机氮,海水水质污染特征比较接近。

### 2.2.3 疏浚物倾倒对水质影响

倾倒地水质呈下降趋势,影响海水质量的主要因子是无机氮和无机磷(无机氮贡献率为34.5%,无机磷为25.6%),疏浚物主要溶出物质<sup>7-8)</sup>(汞、锌、镉、铅、铜)对水质的不利影响较小(汞、锌、镉、铅、铜合计贡献率为15.8%)。海区海水中无机氮和无机磷含量呈上升趋势,未见重金属(汞、锌、镉、铅、铜)含量

明显上升。倾倒地海水中无机氮和无机磷含量与周围海域比较接近,没有明显差异。将无机氮和无机磷含量对盐度线性回归(见图4和图5),可以发现无机氮与盐度呈较好的线性负相关,无机磷与盐度呈一定的线性正相关。这表明,无机氮含量主要受冲氮水影响,即受陆源污染影响较大;而无机磷含量则与外海高盐海水入侵有一定关系。

综合来看,长期倾倒地疏浚物对内伶仃岛东南倾倒地水质没有造成明显不利的影响。

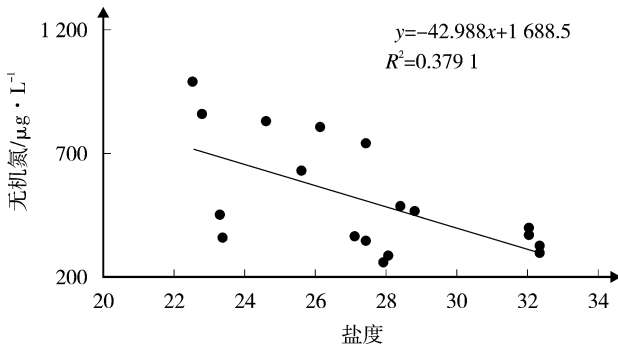


图 4 无机氮与盐度线性关系

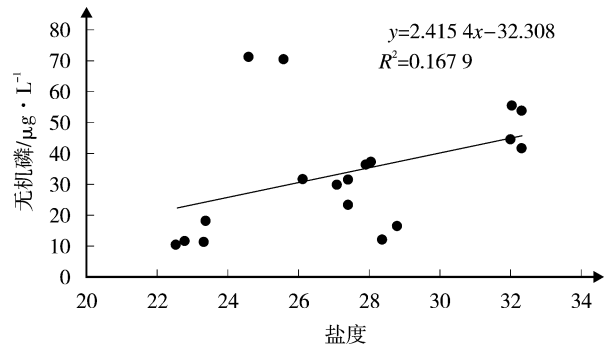


图 5 无机磷与盐度线性关系

### 2.3 表层沉积物质量变化特征及倾倒活动影响分析

#### 2.3.1 表层沉积物中污染物含量变化

1995~2005 年表层沉积物各次监测污染物含量平均值见表 3。全监测海区 1995 年 3 月有机碳、铅、镉和锌含量均较高,2002 年 12 月和 2005 年 4 月铜含量较高。有机碳、铅、镉和锌含量呈下降趋势,汞

呈上升趋势。硫化物、汞、铜、铅、镉和石油类含量的波动幅度较大,体现了表层沉积物中污染物含量的年际变化。倾倒区表层沉积物中各污染物平均含量均比周围海域低。由于倾倒的为清洁疏浚物,疏浚物中污染物含量较低,覆盖于海床形成新的表层沉积物,可能使倾倒区表层沉积物中污染物含量较低。

表 3 1995~2005 年表层沉积物污染物含量平均值(干重)

mg/kg

监测时间 年/月	区域	站位数/个	有机碳	硫化物	汞	铜	铅	镉	锌	石油类
1995/03	全监测海区	4	$1.97 \times 10^4$	56	0.055	29.0	61.3	2.15	160	147
	倾倒区	/	/	/	/	/	/	/	/	/
2002/12	全监测海区	8	$1.32 \times 10^4$	152	0.074	45.1	48.0	0.38	138	373
	倾倒区	2	$1.17 \times 10^4$	67.0	0.024	12.7	24.8	0.07	59.1	55.2
2003/02	全监测海区	8	$1.31 \times 10^4$	152	0.069	28.8	33.1	0.34	111	296
	倾倒区	2	$1.24 \times 10^4$	68.0	0.048	12.8	19.0	0.11	47.6	57.3
2005/01	全监测海区	12	$1.11 \times 10^4$	60	0.112	16.7	35.2	0.08	123	184
	倾倒区	2	$1.27 \times 10^4$	52	0.076	13.9	30.1	0.06	71.9	68.2
2005/04	全监测海区	12	$0.86 \times 10^4$	104	0.094	36.4	46.1	0.15	112	214
	倾倒区	2	$0.92 \times 10^4$	81	0.053	24.4	36.1	0.06	80.9	110

注：“/”表示倾倒区未采样。

#### 2.3.2 表层沉积物质量综合评价

选择有机碳( $x_1$ )、硫化物( $x_2$ )、汞( $x_3$ )、铜( $x_4$ )、铅( $x_5$ )、镉( $x_6$ )、锌( $x_7$ )和石油类( $x_8$ )为底质因子,用主成分分析法综合评价表层沉积物质量,数据标准化采用测值除以第二类海洋沉积物质量标准限值获得。计算得到全监测海区表层沉积物质量综合指标( $Y_{\text{沉积物}}$ )为:

$$Y_{\text{沉积物}} = 0.534x_1 + 0.289x_2 + 0.316x_3 + 0.727x_4 + 0.601x_5 + 1.567x_6 + 0.681x_7 + 0.399x_8 \quad (2)$$

镉对表层沉积物质量的影响稍大,其它因子的影响差别较小,没有影响特别明显的因子。各参数

对表层沉积物的影响程度从大到小排序为:镉 > 铜 > 锌 > 铅 > 有机碳 > 石油类 > 汞 > 硫化物。将各次表层沉积物质量综合指标进行对比,详见图 6,结果表明表层沉积物质量好转。

#### 2.3.3 疏浚物倾倒对表层沉积物的影响

倾倒区及其附近海域表层沉积物质量好转,倾倒区表层沉积物中各污染物平均含量均比周围海域低。表明长期倾倒疏浚物没有对倾倒区表层沉积物质量产生不利影响。该倾倒区接纳的是清洁疏浚物,疏浚物沉降后覆盖到倾倒区及其附近海床上,成为新的表层沉积物,因而,疏浚物中污染物的含

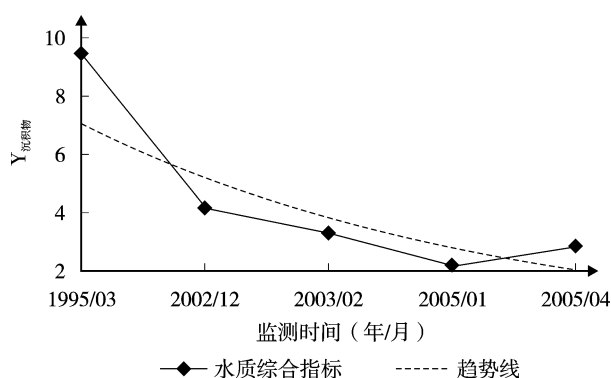


图6 1995~2005年表层沉积物质量综合指标变化趋势

量直接影响到倾倒地表层沉积物中污染物的含量。

## 2.4 海洋生物环境变化特征及倾倒地活动影响分析

### 2.4.1 叶绿素 a 变化及倾倒地活动影响

1995~2005年各次监测叶绿素 a 平均含量见表4。

表4 1995~2005年叶绿素 a 含量平均值

时间 年/月	区域	站位数/个	叶绿素 a mg/m <sup>3</sup>
1995/03	全监测海区	6	1.70
	倾倒地	1	1.81
1998/10	全监测海区	9	1.16
	倾倒地	5	1.14
2002/01	全监测海区	12	5.49
	倾倒地	2	2.67
2002/04	全监测海区	12	16.4
	倾倒地	2	19.3
2002/10	全监测海区	12	5.18
	倾倒地	2	6.50
2002/12	全监测海区	12	2.09
	倾倒地	2	2.40
2003/02	全监测海区	12	1.95
	倾倒地	2	2.19
2004/05	全监测海区	12	6.18
	倾倒地	2	4.78
2004/08	全监测海区	12	11.2
	倾倒地	2	9.08
2004/11	全监测海区	12	6.21
	倾倒地	2	6.90
2005/01	全监测海区	12	7.25
	倾倒地	2	9.33
2005/04	全监测海区	12	4.02
	倾倒地	2	2.86

由表4得知,叶绿素 a 含量的变化幅度比较大,有明显的季节变化和年际变化。从季节变化来看,5月至10月海水的叶绿素含量较高,其余时间比较低。从年际变化来看,海水中叶绿素的含量呈缓慢上升的趋势。倾倒地海域叶绿素 a 含量与周围海域存在差异,但没有明显偏高或偏低趋势。

将各次叶绿素 a 平均含量对水质因子线性回归,从线性相关关系(见表5)来看,与水温 and 化学需氧量的线性相关关系较好,这表明,叶绿素 a 含量主要随季节变化,与疏浚物倾倒地活动没有明显关系。

表5 叶绿素 a 含量与水质因子线性相关关系

因子	线性相关系数 R	因子	线性相关系数 R
水温	0.72	汞	-0.04
盐度	-0.64	锌	-0.08
pH 值	0.52	镉	0.45
溶解氧	-0.27	铅	-0.05
化学需氧量	0.74	铜	-0.31
无机磷	-0.50	石油类	-0.21
无机氮	0.45	悬浮物	-0.29

注:“-”表示线性负相关。

### 2.4.2 浮游植物变化及倾倒地活动影响

浮游植物监测结果对比见表6。浮游植物种类和数量较丰富,种属数、多样性指数和均匀度均呈上升趋势,群落结构较稳定,硅藻为主要的类群。倾倒地浮游植物群落结构与周围海域比较接近。浮游植物细胞总数波动较大,但没有下降趋势。

从浮游植物监测结果来看,疏浚物的长期倾倒地对海区浮游植物群落没有明显不利的影响。

### 2.4.3 浮游动物变化及倾倒地活动影响

1995~2005年浮游动物监测结果见表7。浮游动物的种类数、多样性指数和均匀度均呈上升趋势,群落结构较稳定,桡足类是第一优势类群,个体密度和生物量波动较大。倾倒地浮游动物群落结构与周围海域比较一致,差别较小。

浮游动物监测结果表明,疏浚物的长期倾倒地对浮游动物群落没有明显不利的影响。

### 2.4.4 底栖生物变化及倾倒地活动影响

1995~2005年底栖生物监测结果见表8。全监测海区,底栖生物种数持续增加,主要为节肢类,生物量和栖息密度也呈上升趋势,优势类群更替明显,底栖生物多样性较高,群落稳定,分布较均匀。

表 6 1995~2005 年浮游植物监测结果

监测时间 年 / 月	区 域	站位数 / 个	种属数	平均细胞总数 $\times 10^4$ 个 / $m^3$	优势类群	多样性 ( $H'$ )	均匀度 ( $J'$ )
1995/03	全监测海区	2	19 属 31 种	960	硅藻 98.9%	2.12	0.48
	倾倒区	1	21 种	580	硅藻 97.9%	2.39	0.55
1998/10	全监测海区	4	29 属 65 种	54.1	硅藻 96.6%	3.79	0.81
	倾倒区	3	50 种	62.2	硅藻 96.6%	3.69	0.77
2004/11	全监测海区	6	35 属 66 种	1 525	硅藻 99.1%	3.53	0.68
	倾倒区	2	29 属 46 种	433	硅藻 98.3%	3.58	0.70
2005/01	全监测海区	6	31 属 94 种	899	硅藻 99.9%	3.71	0.67
	倾倒区	2	25 属 60 种	1 260	硅藻 99.9%	2.83	0.51

注:  $H'$  为 Shannon-Wiener 多样性指数,  $H' = -\sum_{i=1}^s P_i \log_2 \frac{n_i}{N}$ , 式中:  $s$  为种类数;  $n_i$  是第  $i$  个物种的个体数;  $N$  是全部物种的个体数。

$J'$  为 Pielous 均匀度,  $J' = \frac{H}{\log_2 s}$ 。表 7、表 8 同。

表 7 1995~2005 年浮游动物监测结果

监测时间 年 / 月	区 域	站位数 / 个	种类数	平均个体密度 $\times 10^2$ 个 / $m^3$	平均生物量 $\times 10^2$ $mg/m^3$	优势类群	多样性 ( $H'$ )	均匀度 ( $J'$ )
1995/03	全监测海区	4	8 类 21 种	1.41	5.97	桡足类 49.4%	2.59	0.74
	倾倒区	2	7 类 18 种	0.99	5.43	桡足类 50.3%	2.47	0.75
1998/10	全监测海区	4	10 类 26 种	3.62	7.75	桡足类 72.4%	2.51	0.63
	倾倒区	3	10 类 24 种	3.31	5.33	桡足类 61.7%	2.70	0.67
2004/11	全监测海区	6	11 类 49 种	6.89	2.84	桡足类 43.8%	3.55	0.80
	倾倒区	2	11 类 34 种	3.87	5.25	桡足类 40.6%	3.51	0.77
2005/01	全监测海区	6	16 类 65 种	1.76	6.71	桡足类 36.0%	4.27	0.89
	倾倒区	2	15 类 47 种	1.88	7.94	桡足类 36.0%	4.78	0.90

与全监测海区比较, 倾倒区底栖生物种数和平均生物量均较少, 1998 年和 2004 年平均栖息密度较低, 优势类群存在差异, 生物多样性水平接近。总体看来, 倾倒区的底栖生物种类和数量较周围海域低。

疏浚物的倾倒可能改变部分底栖生物的食物来源, 使底栖生物群落产生一定的扰动<sup>[4][6][4]</sup>。底栖生物的种类、生物量和栖息密度在 2005 年 1 月大幅增加, 这可能与海底环境改变有关。从监测结果来看, 疏浚物的长期倾倒对倾倒区底栖生物群落产生一定的不利影响。

#### 2.4.5 底栖生物体内污染物含量变化及倾倒活动影响

1995~2005 年底栖生物体内污染物平均含量见表 9。全监测海域总汞含量略呈上升趋势, 这与表层沉积物中汞含量变化趋势是一致的。镉、锌、铅和石油烃含量呈下降趋势, 铜和铬含量变化不明显。倾

倒区底栖生物体内污染物含量与周围海域一致。底栖生物体内多数污染物含量呈下降趋势, 与表层沉积物质量变化趋势基本一致。

部分底栖生物是以表层沉积物或悬浮颗粒物为食物来源, 沉积物中污染物含量的下降会影响到底栖生物体内污染物含量。总体看来, 疏浚物的长期倾倒可能对底栖生物体内污染物含量有一定的有利影响, 没有使倾倒区底栖生物体内部分污染物含量(除总汞外)上升。

### 3 结论

本文分析了 1989~2005 年内伶仃岛东南倾倒区的海洋环境变化特征, 探讨了长期倾倒疏浚物对该倾倒区海洋环境的影响。主要结论为:

1) 内伶仃岛东南倾倒区海域从 1989~2005 年环境变化特征为: 倾倒区内淤积严重, 水深持续变浅; 海水质量呈下降趋势, 影响海水质量的主要因

表8 1995~2005年底栖生物监测结果

监测时间 年/月	站位数 个	区域	种类		平均生物量		平均栖息密度		多样性 (H')	均匀度 (J')
			数量 种	优势类群 %	数量 个/m <sup>2</sup>	优势类群 %	数量 个/m <sup>2</sup>	优势类群 %		
1995/03	2	全监测海域	11	节肢类 45	/	/	/	/	-	-
	1	倾倒地	2	软体类 50 节肢类 50	/	/	/	/	-	-
1998/10	3	全监测海域	29	节肢类 55	6.40	软体类 88	45	软体类 72	-	-
	1	倾倒地	12	节肢类 42	0.53	环节类 100	6.7	环节类 100	-	-
2004/11	6	全监测海域	79	节肢类 39	6.30	棘皮类 44	37	棘皮类 41	3.84	0.79
	2	倾倒地	37	软体类 41	0.93	棘皮类 48	13	棘皮类 50	4.14	0.89
2005/01	6	全监测海域	86	节肢类 38	54	棘皮类 80	100	环节类 50	4.04	0.83
	2	倾倒地	42	节肢类 41	31	腔肠类 58	130	环节类和棘皮类各 39	4.57	0.94

注：“/”表示未采到样品，“-”表示未统计。

表9 1995~2005年底栖生物体内污染物质平均含量(湿重)

mg/kg

种类	监测时间 年/月	区域	铜	铅	镉	锌	石油烃	铬	总汞
鱼类	1995/03	全监测海区	0.60	1.40	0.14	/	/	/	/
	2004/11	全监测海区	0.64	0.60	0.02	26.2	1.32	0.25	0.017
		倾倒地	0.70	0.55	0.03	11.0	0.60	0.23	0.010
	2005/01	全监测海区	0.73	1.12	0.02	8.5	0.97	0.62	0.042
		倾倒地	0.23	0.76	0.01	6.7	0.71	/	0.040
甲壳类	1995/03	全监测海区	24.0	1.40	0.92	/	/	/	/
	1998/10	全监测海区	23.0	1.50	0.86	24.0	/	/	0.006
	2004/11	全监测海区	13.0	0.44	0.10	28.5	1.20	0.23	0.012
		倾倒地	13.0	0.45	0.11	34.5	0.60	0.33	0.012
	2005/01	全监测海区	13.0	0.44	0.10	28.5	1.20	0.23	0.012
		倾倒地	28.0	1.20	0.14	22.5	0.80	0.29	0.026
软体类	1998/01	全监测海区	7.00	4.80	0.44	22.5	/	/	0.006
	2004/11	全监测海区	40.0	0.60	1.05	133	5.20	0.33	0.009
		倾倒地	36.5	0.55	1.35	133	4.40	0.30	0.009
	2005/01	全监测海区	6.00	0.80	0.06	20.0	1.40	0.28	0.045

注：“/”表示未采到足够样品。

子是无机氮和无机磷;表层沉积物质量好转;海水中叶绿素 a 含量主要随季节变化;浮游植物和浮游动物种类比较丰富,群落结构较稳定;底栖生物优势类群更替明显,生物量和栖息密度波动较大,倾倒地底栖生物种类和数量较周围海域低;底栖生物体内多数污染物含量呈下降趋势。

2) 长期倾倒地疏浚物对内伶仃岛东南倾倒地水深和底栖生物群落产生不利影响,使水深变浅,底

栖生物种类和数量减少;但对表层沉积物质量和底栖生物体内污染物含量可能产生了一定的有利影响,没有使倾倒地底栖生物体内部分污染物含量(除总汞外)上升。

#### 4 参考文献

- [1] 鲍建国. 疏浚物倾倒地对海洋生物的影响[J]. 交通环保, 1994, 15(5): 32-34.



- [2] 范志杰. 疏浚物海洋倾倒几个问题的探讨[J]. 交通环保, 1990, 11(1-2): 79-83.
- [3] J Stronkhorst, F Arieseb, B Van Hattum, et al. Environmental impact and recovery at two dumping sites for dredged material in the North Sea[J]. Environmental Pollution, 2003, 124: 17-31.
- [4] R Simonini, I Ansaloni, F Cavallini, et al. Effects of long-term dumping of harbor-dredged material on macrozoobenthos at four disposal sites along the Emilia-Romagna coast (Northern Adriatic Sea, Italy) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50: 1595-1605.
- [5] 李祚泳, 丁晶, 彭荔红. 环境质量评价原理与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 27-33.
- [6] 国家海洋局. 中国海洋环境质量公报 (年报) [EB/OL]. [2007-09-25]. <http://www.coi.gov.cn/hygb/hyhj/index.html>.
- [7] 曾秀山. 厦门港疏浚物海洋倾废评价试验研究——I. 主要有害物质在围隔海水中的释放[J]. 海洋通报, 1991, 10(1): 73-78.
- [8] 曾秀山. 厦门港疏浚物海洋倾废评价试验研究——II. 疏浚物倾废对围隔海水初级生产力的影响[J]. 海洋通报, 1991, 10(3): 34-40.

## Environmental Impact on the Marine Dumping Site for Long-term Dumping Dredged Material in the Southeast of the Neilingding Island, Zhujiang estuary

Jiang Zhihua Cai Weixu Hu Xisheng

**Abstract** The environmental impact associated with the long and uninterrupted disposal of large volumes of moderately contaminated dredged material from the port of Shenzhen city was studied at nearby dumping sites in the Southeast of the Neilingding island, Zhujiang estuary. Based on a great deal of observed data and information obtained from the marine dumping ground in the Southeast of the Neilingding island since 1995, the environment change in the Zhujiang estuary is studied by principal component analysis. The main results are as follows: ① The depth of this dumping ground decrease from 1989 to 1998. ② The aquatic environment quality shows a downtrend from 1995 to 2005. The soluble phosphate and dissolved inorganic nitrogen are the main pollutants in this area. ③ The surface sediment environment quality shows a uptrend from 1995 to 2005. ④ The content of Chlorophyll-a in sea water shows a seasonal and annual variation. The diversity of phytoplankton and zooplankton are quite rich in the study area, with a stable community structure. The benthic community trend stably after dumped. The main pollutant in the benthos decreased from 1995 to 2005. The dredged materials dumped in a long period shows obvious significant impact to the sediment quality and the benthic community structure and the pollutants content in the benthic organic.

**Key words** dredged material dumping environmental impact long-term

(上接第 13 页)

- 中国环境科学, 2005, 25(3): 267-270.
- [3] 刘碧波, 肖邦定, 刘剑彤, 等. 天然水体中痕量微囊藻毒素的高效液相色谱测定方法优化[J]. 分析化学, 2005, 33(11): 1577-1579.
- [4] 邓琳, 张维昊, 邓南圣, 等. 微囊藻毒素的提取与分析研究进展[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 177-180.
- [5] 张维昊, 肖邦定, 方涛, 等. 天然水华蓝藻中微囊藻毒素的提取和净化研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 265-267.
- [6] 卫涛, 冯小刚, 袁春伟, 等. 水中痕量微囊藻毒素的检测[J]. 环境科学研究, 2005, 18(5): 15-17.
- [7] 殷刚, 刘铮. 钝顶螺旋藻中藻兰蛋白的分离纯化及特性研究[J]. 清华大学学报, 1999, (6): 20-22.

## Extraction and Purification of Microcystins-LR and RR

Wei Tao Xiang Zheng Feng Xiaogang Zhang Jingjing

**Abstract** A procedure was established to isolate and purify microcystins from natural cyanobacterial bloom, including such steps as extraction with aqueous methanol, solid phase extraction and purification with semipreparative chromatography. After optimized steps of extraction, purification and preparation, highly purified MC-LR and MC-RR samples were prepared by using semipreparative chromatography. The purity of the samples exceeds 98%. Two microcystins standards were gained by evaporating samples, and 121.1  $\mu\text{g}$  of MC-RR microcystins and 62.8  $\mu\text{g}$  of MC-LR microcystins were obtained.

**Key words** microcystins extraction purification preparation

# 1990 年以来中国环境动态综合评价\*

李名升<sup>1,2</sup> 佟连军<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012; <sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 从压力-状态-响应框架模型入手,选取 39 个指标以层次分析法和因子分析法相结合,对 1990 年以来的中国环境状况进行了评价,结果表明:中国环境状况总体上趋于好转,但单纯的环境质量评价结果则表明中国的环境质量是在恶化的,只是这种恶化被环境建设、环境管理、污染控制等方面所取得的成效所平衡。

**关键词** 环境综合评价 动态演变 PSR 模型

区域环境是地区经济和社会可持续发展的核心与基础。近 20 a 来,随着资源环境对经济发展和社会进步的约束作用逐步显现以及人们环保意识的不断提高,我国环境保护和建设工作日益深入,取得了可喜的成绩。学术界针对(生态)环境质量的评价研究也相应展开。纵观这些评价体系,以下 2 点有待改进:① 评价体系多是针对生态经济<sup>[1][1031,12]</sup>和生态环境<sup>[3][85,14][33,15-6]</sup>。前者的缺陷在于,一旦与经济指标相关联,经济发展水平较高地区的评价结果会偏好,所存在的环境问题容易被掩盖;后者则对先天的、时间尺度上变化不大的自然环境质量关注较多,未能充分反映出人为因素对环境状况的影响及改进。② 研究多集中在全国层面上的静态的区域差异分析<sup>[3][85-87,14][33-36]</sup>和区域层面上的短序列动态分析<sup>[1][1031-1034,17]</sup>。鉴于此,本研究对 1990 年以来我国的环境状况进行动态评价,以期对我国环境保护工作提供参考依据。

## 1 评价方法与步骤

本文采用加权计算、逐级汇总的方法来进行环境综合评价。首先建立评价指标体系,并把指标体系分层,然后将层次分析法和因子分析法相结合,确立每一指标(层)的权重,最后加权计算,得出评价结果。在这一过程中,合理而恰当地建立指标体系并确定指标的权重是环境综合评价的关键。

### 1.1 建立指标体系

#### 1.1.1 指标选择

在构建环境综合评价指标体系时,我们借鉴了经济合作与发展组织(OECD)提出的压力-状态-响应框架模型<sup>[8]</sup>(PSR 模型)。应用这一模型的方法思路,结合评价的具体内容,建立如图 1 的环境综合评价框架模型。

在根据 PSR 模型选择指标时我们发现:有些指标虽能够较好地反映环境状况的动态演变趋势,如空气质量指数、环境法律执行力度、环境科研课题经费、环保投资等,但是这些数据要么难以获得,要么难以量化,因此只能舍弃或者用其他指标代替。如用 R&D(研究和开发)经费支出代替环境科研课题经费、污染治理项目本年度完成投资代替环保投资。因此,在 PSR 模型的基础上结合可得性、可替代性、可量化性及是否具有代表性等原则选取了表 1 中 D<sub>1</sub>~D<sub>39</sub> 共 39 个指标作为环境综合评价的指标层,其中 D<sub>1</sub>~D<sub>15</sub> 为状态指标,D<sub>16</sub>~D<sub>22</sub> 为压力指标,D<sub>23</sub>~D<sub>39</sub> 为响应指标。

由于本文拟采用加权计算、逐级汇总的方法来进行环境综合评价,而所选取的 38 个指标纷纭复杂,不便于对其权重进行赋值,故将其归类整理从而提取出 B<sub>1</sub>~B<sub>55</sub> 个要素层因子,并将要素层 B<sub>1</sub> 细分为 C<sub>1</sub>~C<sub>33</sub> 项。这样,评价指标体系就由目标层 A、要素层 B 与 C、指标层 D 4 级构成(见表 1)。

注: \* 基金项目:国家自然科学基金项目(40571041)

收稿日期: 2007-04-28, 修改稿收到日期: 2007-10-30

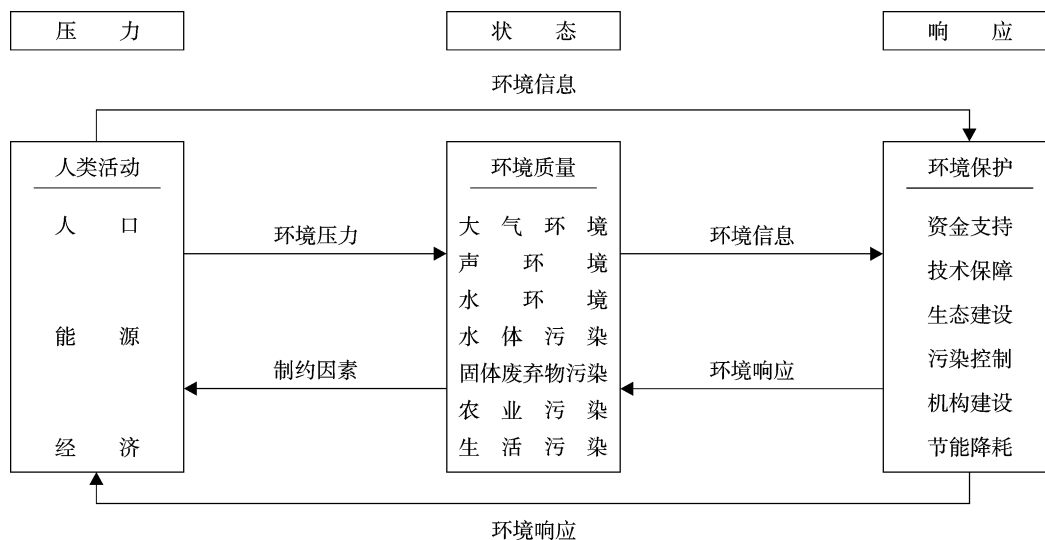


图 1 环境综合评价的压力 - 状态 - 响应框架模型

表 1 环境综合评价指标体系

目标层	要素层	指标层
A: 环境综合评价得分	B <sub>1</sub> : 环境质量(0.472 3)	C <sub>1</sub> : 环境污染(0.311 9)
		D <sub>1</sub> : TSP 浓度
		D <sub>2</sub> : SO <sub>2</sub> 浓度
		D <sub>3</sub> : NO <sub>x</sub> 浓度
		D <sub>4</sub> : 月平均降尘量
		D <sub>5</sub> : 区域环境噪声平均值
		D <sub>6</sub> : 道路交通噪声平均值
	C <sub>2</sub> : 废弃物排放(0.490 5)	D <sub>7</sub> : 水环境质量好于 3 级的河段比例
		D <sub>8</sub> : 废水排放量
		D <sub>9</sub> : COD 排放量
		D <sub>10</sub> : 废气排放量
		D <sub>11</sub> : 固体废弃物产生量
	C <sub>3</sub> : 农业污染(0.197 6)	D <sub>12</sub> : 生活垃圾、粪便清运量
		D <sub>13</sub> : 化肥施用量
		D <sub>14</sub> : 农膜施用量
		D <sub>15</sub> : 农药施用量
		D <sub>16</sub> : 人口数
	B <sub>2</sub> : 环境压力(0.068 3)	D <sub>17</sub> : 人口自然增长率
		D <sub>18</sub> : 能源消费总量
		D <sub>19</sub> : 单位 GDP 能耗
		D <sub>20</sub> : 能源消费总量中煤炭比重
		D <sub>21</sub> : 第一、二产业比重
		D <sub>22</sub> : 环境污染事故与次数
	B <sub>3</sub> : 污染控制(0.273 0)	D <sub>23</sub> : 城市污水处理率
		D <sub>24</sub> : 工业污水排放达标率
D <sub>25</sub> : 烟尘控制区面积占国土比重		
D <sub>26</sub> : 环境噪声达标区面积占国土比重		
D <sub>27</sub> : 工业固体废弃物综合利用率		
D <sub>28</sub> : 垃圾粪便无害化处理率		
D <sub>29</sub> : 污染治理项目本年完成投资占 GDP 比重		

续表 1

目标层	要素层	指标层
A: 环境综合评价得分	B <sub>4</sub> : 环境建设(0.109 7)	D <sub>30</sub> : 森林覆盖率 D <sub>31</sub> : 建成区绿化覆盖率 D <sub>32</sub> : 人均公共绿地 D <sub>33</sub> : 自然保护区面积占国土比重 D <sub>34</sub> : 燃气普及率 D <sub>35</sub> : 城市集中供热面积占实有住宅建筑面积比
	B <sub>5</sub> : 环境管理(0.076 8)	D <sub>36</sub> : 各级环境监测站数 D <sub>37</sub> : 环保系统人数 D <sub>38</sub> : R&D 经费支出占当年 GDP 比重 D <sub>39</sub> : 平均每起污染事故赔款额

### 1.1.2 数据处理

在所选取的指标中,数据的差异较大,必须首先对其进行无量纲化标准处理,其处理方法是:

1) 对于正向指标(越大越好):

$$X'_i = (X_i - \min) / (\max - \min) \quad (1)$$

2) 对于逆向指标(越小越好):

$$X'_j = (\max - X_j) / (\max - \min) \quad (2)$$

3) 对于适度指标(存在临界阈值):

$$X' = |X_i - X_k| / (\max - \min) \quad (3)$$

其中,  $X'_i$ 、 $X'_j$  为标准化以后的数据;  $X_i$ 、 $X_j$  分别为正向指标和逆向指标的原始值;  $X_k$  为适度指标所具有的数据;  $\max$ 、 $\min$  分别为相应指标系列的最大值和最小值;  $X_k$  为适度指标系列的临界阈值。

## 1.2 确定指标权重

确定指标权重的方法较多,在此将层次分析法(AHP)和因子分析法相结合,以 AHP 来对 A—B—C 3 个层次的权重进行确定。

### 1.2.1 确定要素层各项权重

首先请专家群对所列指标通过两两比较重要程度来逐层判断评分。判断按 1~9 比例标度对重要性程度赋值,通过计算各个专家的评分平均值来构造判断矩阵。由判断矩阵可以计算出下层指标对上层指标的贡献程度,从而得到 C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> 对 B<sub>1</sub> 的权重和 B<sub>1</sub>—B<sub>4</sub> 对 A 的权重(表 1 相应项后括号中数值)。

由于客观事物的复杂性和人的认识的多样性,在构造判断矩阵的过程中并没有要求判断具有传递性和一致性,即满足等式  $A_{ij} \times A_{jk} = A_{ik}$ ,但是要求判断矩阵有大体上的一致性应该是必要的。因此需要对其进行一致性检验。经计算,A—B 判断矩阵的一致性比例 C.R.=0.037 < 0.1, B<sub>1</sub>—C 判断矩阵

的一致性比例 C.R.=0.081 < 0.1,判断矩阵的一致性均可以接受。

### 1.2.2 确定指标层各项权重

在确定指标层各项的权重时,大部分研究仍然采用 AHP,逐个计算指标层各指标的权重,然后加权计算要素层得分。但是在构造要素层—指标层判断矩阵时,一方面由于指标细化较为严重,即使是本领域的专家也有可能不易把握全部指标的重要性,因此就会出现一些不合适的判断。另一方面,由于需要做出的判断较多,极易出现不符合一致性的判断结果,而一旦出现不符合一致性的判断结果,则需要将结果反馈给专家群,由其重新判断。故本方法不太适合于指标层。因此,本研究用比较客观的因子分析法,分别对每个要素层下的指标进行因子分析,根据指标的原始信息经统计处理后获得指标层的权数,进而逐个计算要素层得分。

因子分析前首先要分析原有变量是否存在相关关系,是否适合进行因子分析。在此选取较为方便直观的 KMO 检验方法。应用 SPSS (Statistical Program for Social Sciences) 软件依次对每一要素层下各指标进行检验,发现各层次的 KMO 值都在 0.6 以上,甚至高于 0.8,各层次均适合做因子分析。

利用 SPSS 软件,并依照因子累计方差贡献率达到 90%这一标准可以对进行因子分析的要素层各提取 1~2 个主因子,并可输出这 1~2 个主因子分别在各自变量上的因子得分系数矩阵。由此计算出每个主因子的因子得分:

$$F_i = \sum_{j=1}^n \omega_{ij} D_j \quad (4)$$

式中,  $F_i$ : 第  $i$  个主因子的因子得分;  $\omega_{ij}$ : 第  $i$  个

主因子在第  $j$  个变量上的因子得分系数;  $D_j$ : 第  $j$  个变量的  $z$  标准化值。

最后以计算主因子加权总分的方法计算每一个要素层的得分,因子的权重以各个因子方差解释量为权数:

$$Y_k = \sum_{i=1}^n F_{ki} \xi_{ki} \quad (5)$$

式中,  $Y_k$ : 第  $k$  个要素层的得分;  $F_{ki}$ : 第  $k$  个要素层的第  $i$  个主因子的因子得分;  $\xi_{ki}$ : 第  $k$  个要素层的第  $i$  个主因子对该要素层的方差解释量。

## 2 评价结果与分析

### 2.1 中国环境状况综合评价结果分析

在计算出要素层各项的得分和权重以后,就可以计算环境综合评价的得分:

$$Z = \sum_{k=1}^5 Y_k \zeta_k \quad (6)$$

式中,  $Z$ : 环境综合评价得分;  $Y_k$ : 第  $k$  个 B 级要素层的得分;  $\zeta_k$ : 第  $k$  个 B 级要素层的权重。具体结果见图 2。

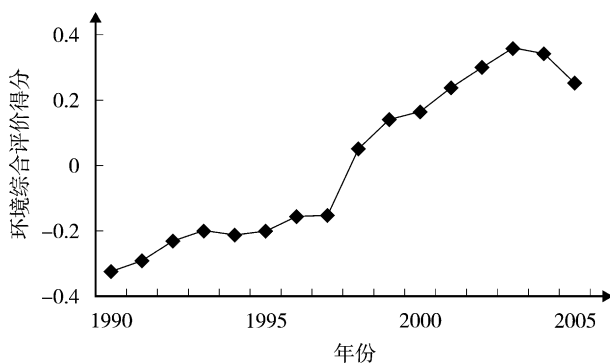


图 2 1990~2005 年中国环境综合评价结果

由图 2 可以看出,自 1990 年以来,评价结果虽然略有波动,但总体上呈上升趋势,即综合环境状况逐步趋于好转。综合评价得分由 1990 年的 -0.312 (负值表示环境综合状况劣于这 16 a 的平均水平)上升到 2003 年的 0.334,但 2004 年和 2005 年评价得分却呈下降趋势。

根据评价结果,可以将我国 1990 年以来的环境综合状况的演变历程划分为 3 段:1990~1997 年的低水平徘徊阶段、1997~2003 年的大幅提升阶段、

2003~2005 年的反弹阶段。在 1990~1997 年这一阶段,我国环境状况的综合评价得分均为负值,即环境综合状况均劣于这 16 a 的平均水平。1998 年是我国环境状况由量变到质变的转折点,不仅评价指数由负变正,且上升幅度非常大。此后我国环境状况综合评价得分呈直线上升趋势,至 2003 年达到峰值。但是 2004 年和 2005 年连续 2 a 出现倒退,至 2005 年,综合评价得分已经降至 0.235,介于 2001 年的 0.221 与 2002 年的 0.279 之间。

从历史情况来看,综合评价得分的下降只发生在 1994 年,且下降幅度不大,相对于之前的最高点——1993 年仅降低 0.013。但是,2005 年的综合评价得分相对于之前的最高点——2003 年下降 0.098。原因之一或许与近些年各地掀起的建设热潮有关。2003 年前后,我国经济开始升温,增长速度较前一时有所加快,经济增长对环境的压力增大,而各地钢铁、电解铝、水泥等高能耗、高污染项目纷纷上马,进一步加剧了这一趋势,环境污染随之而至,表现在环境质量评价上就是要素层  $B_1$  即环境质量的得分由 2003 年的 -0.287 突变到 2005 年的 -0.81,而要素层  $C_3$  即污染物污染的得分下降更多,由 -0.82 降至 -1.72,下降幅度之大是前所未有的。这种评价得分的大幅度反弹已经不是波动性所能解释。近年来我国经济增长速度加快,达到 1998 年以来的最高值,经济发展在资源能源消耗、污染物排放等方面对环境造成的压力和影响将进一步增强。因此必须保持高度警惕,防止环境状况的进一步恶化。能否遏止这一趋势是摆在我国环境保护和治理工作面前的一个挑战。

### 2.2 要素层得分分析

为了更好地把握我国环境状况的演变历程,对要素层 B 各项的得分做进一步分析。环境质量(EQ)、环境压力(EP)、污染控制(PC)、环境建设(EC)、环境管理(EM)的得分见图 3。

很明显的,自 1990 年以来,我国在 EP、PC、EC、EM 等方面的评价得分逐年上升,呈现出缓慢好转趋势。这说明我国在污染物控制、环境建设与管理等方面的工作是卓有成效的。所隐含的问题是在环境压力方面,2002 年以后,评价结果趋于稳定,甚至略有下降。今后,随着人口数量和人口增长率已趋于稳定、能源消费中煤炭比重不可能

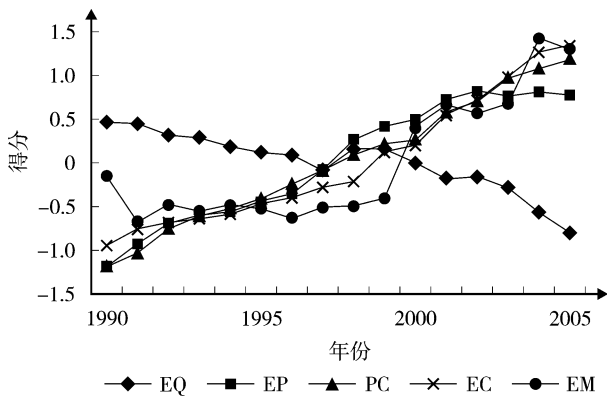


图3 要素层B各项得分

较快提高, 而能源消费总量将持续增加, 环境压力评价价值有可能会在近些年出现下降, 即总体的环境压力会有所增大。

而在环境状况综合评价中占有极大比重的环境质量, 评价结果却不容乐观, 得分逐年下降, 并且有继续恶化之势。究其原因, 则可以发现, 环境质量的下降是污染物排放增加和农业污染加重所致。1990~2005年, 评价指标中的D<sub>13</sub>-D<sub>15</sub>的原始值均逐年增加, 污染有增无减; 虽然化肥、农药、农膜的使用量不能完全表征农业污染程度, 但是长期忽视农业污染及所造成的农业污染加剧却是一个不争的事实。

### 2.3 环境与经济发展

经济发展过程中环境质量如何演变是众多学者想要揭示的问题。长期以来, 对这一问题的研究主要集中在环境库兹涅茨曲线(EKC), 虽然它通常是选取几个污染物指标来研究, 但是这些指标是分别分析, 因此它仍然是一种单一指标法。而环境是一个多方面的综合要素, 并不是由单的几个因素就能表征。本研究对于环境状况及环境质量(姑且称之为广义的环境质量和狭义的环境质量)的评价就是一种多指标综合评价方法, 对于EKC的研究或许是一种补充和改进。

作环境综合状况即广义环境质量和狭义环境质量与经济发展水平的关系图, 其中以人均GDP表征经济发展水平, 评价结果值表征环境质量。如图4。与前文的结果一致, 广义环境质量和狭义环境质量与经济发展水平的关系曲线是截然不同的, 随着经济的发展, 环境综合状况是不断好转的, 但

就狭义的环境质量而言, 经济增长并没有改善环境质量, 而是随之恶化。

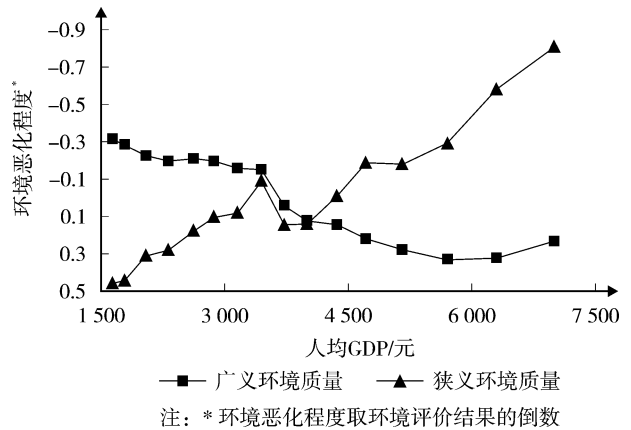


图4 环境质量与经济发展水平散点

为了把握环境状况和环境质量随经济发展水平的演变规律, 我们试图对图4中的曲线进行前溯估计和后推预测。在1990年前, 根据已有数据和对未能获知数据的推断, 污染物的排放量总体上逐年上升, 环境建设、污染控制、环境管理等水平较低, 因此, 保守估计, 至少在1980~1990年的10a间, 环境状况和环境质量与经济发展水平的关系与1990年相似。对2005年以后的走势预测由于没有数据的支撑显得较为困难, 但是分析已有数据的趋势, 在大气环境与声环境趋于稳定而污染物污染和农业污染继续加重的情况下, 环境质量的恶化将在未来一段时期得以持续; 而环境压力、环境建设、污染控制、环境管理等, 在国民环保意识增强和国家愈益重视环境保护的背景下无疑会继续好转, 只是在较高水平下的增长其速度必然要有所减缓, 因此, 如果不能在污染物控制上有所突破, 广义环境质量极有可能延续2003年以来的反弹态势, 也呈现出恶化的趋势。但是根据发达国家的经验, 当一国进入后工业化社会时, 污染物的排放量竟会下降, 因此, 从长期来看, 无论是环境综合状况还是环境质量, 都会在恶化到一定程度时出现转折。

综上所述, 我国的广义环境质量有可能出现“好转-恶化-好转”的走势, 而狭义环境质量则可能呈现“恶化-好转”的倒“U”型曲线形状。虽然部分指标如大气环境、声环境、废水中COD排放量等已经走过“U”型曲线的拐点, 但是就总体而言, 狭义环境质量目前仍然处于恶化阶段, 且在短期

(下转第41页)

# 我国环境公益诉讼立法问题的探讨

杨留强 王彦昕

(昆明理工大学法学院, 昆明 650224)

**摘要** 通过对国外环境公益诉讼立法的考察、对我国立法现状的分析以及对我国立法可行性的研究,我国环境公益诉讼立法的条件已经成熟。我国应该借鉴各国的通行做法,同时立足本国实际;既要保障诉权的行使,又要规制诉权的滥用;环境行政公益诉讼要引入“禁令判决”,还应当设立国家治理责任。

**关键词** 环境公益诉讼 禁令判决 国家治理责任

环境公益诉讼是指特定的国家机关、相关的组织和个人作为公共利益的代表人,在环境受到或可能受到污染和破坏的情形下,为维护环境公益不受损害,对行为人提起民事、行政诉讼的诉讼活动。对此新型诉讼制度,各国称呼不一,如环境民众诉讼、环境公民诉讼等,但其内涵基本一致<sup>[1]91-92</sup>。在这种诉讼中,被诉行为侵害的是某一社会群体的集体环境权益,而不是直接损害某个人的私人利益<sup>[2]</sup>。环境公益诉讼包括环境行政公益诉讼和环境民事公益诉讼 2 种模式。

## 1 国外立法的考察

公益诉讼起源于古罗马,而且有公益诉讼和私益诉讼之分。以私人资格发生的诉讼,以保护私人权益为目的,仅特定人才能提起,叫私益诉讼;以保护社会公益为目的,除法律有特别规定者外,凡市民均可提起,叫做公益诉讼<sup>[3]</sup>。

### 1.1 英美法系

#### 1.1.1 美国

美国《国家环境政策法》要求所有的联邦机关在对一切对人类环境有影响的联邦行动中应充分考虑环境利益。联邦机关的此类行动均可进入司法审查的对象范围,若它们没有遵守《国家环境政策法》所规定的环境影响评价程序,公民或社会团体就可以此为由请求司法审查。《清洁空气法》还首创了著名的“公民诉讼条款”,以此建立了公民诉讼制度<sup>[1]92</sup>。美国公民诉讼不论是针对排污者的诉讼还是

针对行政机关的诉讼,目的都在于维护公共利益。公民诉讼虽然以“公民”为名,但实际上任何个人、团体、包括企业、州政府,都可以提起诉讼<sup>[4]</sup>。

#### 1.1.2 英国

在英国,公民可以借助检举人诉讼制度寻求对环境等社会公益的司法救济,只有法务长官才能代表公众提起诉讼以倡导公众权利,阻止公共性不正当行为。但是,如果该问题能够引起司法长官的注意而他拒绝行使其职权,个人就可请求司法长官由自己去督促诉讼。如果司法长官允许,就可以由他提起诉讼。这种为公民用来寻求环境等公益司法救济的检举人诉讼制度可以认为是公益诉讼的一种过渡型形态<sup>[1]93</sup>。

## 1.2 大陆法系

### 1.2.1 德国

德国法院对团体诉讼倾向于保守的态度,仅在几个特定的法律领域内赋予团体以团体名称起诉的权利。1976 年原西德在制定《自然保护法》时,曾有人提出为将团体诉讼制度适用于环境保护领域,应在该法中肯定民间环境保护组织的团体诉讼地位,但因诸种原因遭到否决。近些年,随着环境保护的呼声日高,这一问题再次被重视,学术界不满足于团体诉讼制度的现状,开始探索新的途径,以解决环境损害赔偿的群体诉讼问题<sup>[5]</sup>。

### 1.2.2 意大利

在意大利,团体诉讼最初仅适用于不正当竞争诉讼,后来被扩大到劳动诉讼中,最后又被扩大至

环境法的范围。1986年7月8日发布的第349号法令规定,如果行政行为的许可、拒绝或者不作为违反了对自然的保护及对自然景观的维护,那么某些被认可的团体,即便其权利并未受到侵害,也有权对该行政行为提起诉讼<sup>[9]</sup>。

## 2 我国环境公益诉讼的立法现状

### 2.1 实体法上规定得不明确

《宪法》第12条规定:“国家保护社会主义的公共财产,禁止任何组织或个人用任何手段侵占或破坏国家或集体的财产。”《民法通则》第5条规定:“公民、法人的合法民事权益受法律保护,任何组织和个人不得侵犯。”《人民检察院组织法》第4条规定:“人民检察院通过行使检察权,保护社会主义的全民所有的财产和劳动群众集体的财产,保护公民的人身权利、民主权利和其他权利。”《环境保护法》第6条规定:“一切单位和个人都有保护环境的义务,并有权对污染环境和破坏环境的单位和个人进行检举和控告。”虽然这些零星的规定与环境公益诉讼有关,但由于这些规定过于抽象,缺乏可操作性,使得这些零星的与环境公益诉讼相关的规定在实践中无法充分发挥其应有的作用。

### 2.2 诉讼法上规定的缺陷

民事诉讼方面,《民事诉讼法》第108条规定:“原告是与本案有直接利害关系的公民、法人和其他组织。”这就要求提起环境民事诉讼者必须是人身或财产权益直接受到他人民事不法行为侵害的人。行政诉讼方面,《行政诉讼法》第2条规定:“公民、法人或其他组织认为行政机关和行政机关工作人员的具体行政行为侵犯其合法权益,有权依照本法向人民法院提起诉讼。”这就排除了与具体行政行为无关的其他人或组织为他人或公共利益提起诉讼的可能性。《民事诉讼法》第15条规定:“机关、团体、企业事业单位对损害国家集体和个人民事权益的行为,可以支持受损害的单位或个人向人民法院起诉。”但这仅是支持起诉的体现,检察机关并不能以此为依据提起环境公益诉讼。

由于我国民事诉讼法和行政诉讼法采用的是当事人适格或正当当事人理论,为限制当事人诉讼权利的滥用,要求诉讼实施权的基础为诉的利益。

诉的利益有直接利益和间接利益,个人利益和超个人利益之分。而环境利益是一种以公益为主兼有私益,个人利益和超个人利益相互结合的利益。这种将诉讼资格限于具有足够利益的本人的理念难以适应社会的发展,特别是在环境问题等涉及公共利益方面显得苍白无力。

## 3 我国环境公益诉讼立法的可行性

### 3.1 理论准备日趋成熟

#### 3.1.1 实体上公众环境权理论

法律并不创设利益,法律主要通过赋予利益主体一定的权利来达到保护利益的目的。当环境公益的维护日益成为主流社会价值时,迫切要求赋予一定的主体以权利来实现对环境公益的保护,这种权利就是我们所说的“公众环境权”<sup>[10]</sup>。环境公益诉讼是公众环境权从理论到实践,从立法保障到法律实施的基本标志,特别是政府机关侵害了环境公共利益时,为有效地维护公众环境权,要求我们在法律上必须有所突破,赋予公众提起环境公益诉讼的权利。虽然现行法律仅限于规定国家的环境管理权力和公民的环境保护义务,但学术界就创立公众环境权已基本形成共识。

#### 3.1.2 程序上信托理论

信托理论包括公共信托理论和诉讼信托理论。“公共信托”理论来源于罗马法,是指空气、水流、海岸、荒地等均是人类共同财产,为了公共利益和公众利用之目的而通过信托方式由国王或政府持有<sup>[11]</sup>。美国学者 Jose Sax<sup>[12]</sup>于1970年在《密执安法律评论》上发表题为《自然资源法中的公共信托理论:有效的司法干预》的文章,将公共信托理论用于环保领域。公共信托理论是建立诉讼信托理论的基础,当全体国民交给国家信托管理的财产受到侵害时,国家就有义务保护信托的财产不受损害,于是产生诉讼信托。

信托理论对我国环境公益诉讼立法有重要借鉴意义。我国《信托法》第六章专门规定了“公益信托”,第60条第6款规定:“为发展环境保护事业,维护生态环境可以设立公益信托。”第61条规定:“国家鼓励发展公益信托”。公益信托解决了公民个人主张权利的依据问题,该条规定可以视为环境公益诉讼的权利基础。



### 3.2 法律依据基本到位

#### 3.2.1 国内法中的法律依据

我国《宪法》第 2 条规定：“中华人民共和国的一切权利属于人民。人民依照法律规定，通过各种途径和形式管理国家事务，管理经济和文化事务，管理社会事务。”该条规定从根本上明确了公民在环境保护方面的基本民主权利，其中的“通过各种途径和形式”从理论上分析应当包括“诉讼”的途径和形式；《宪法》第 129 条又规定：“中华人民共和国人民检察院是国家的法律监督机关。”既然是法律监督机关，对于行政机关违法侵犯环境公益的行政行为，当然就有权实施监督。只是对监督方式未作明确规定，既然检察机关在维护环境公益方面的效用是明显的，当然应该确立诉讼方式。

#### 3.2.2 国际法上的法律依据

1998 年的《公众在环境事务中获得信息，参与决策，诉诸司法权利的奥胡斯公约》规定：“公众的环境知情权、决策参与权受到有关公共机构的不当处理时，有权诉诸法院和其他独立的公正的机构。”同时要求各国的“法律和制度必须保证这个问题是可诉的”，并且“国家应该为这一权利的实现提供程序保证，在环境问题上诉诸司法，获得救济的权利成为环境权实现的最后的法律保障。”1992 年联合国环境与发展大会通过的《里约宣言》规定：“各国应广泛传播信息，促进和鼓励公众知情和参与。应使公众能够有效地利用司法和行政程序包括补偿和补救程序。”

### 3.3 社会基础已经具备

#### 3.3.1 我国民主和法制的发展和完善

环境公益诉讼立法的社会基础在于民主的发展和法治的进步，在一个法律不完善，法律制度、机构、设施不健全，国民和政府官员法治观念淡薄的国度，要进行环境公益诉讼立法无疑是在建造华而不实的空中楼阁。我国自改革开放以来，法律日臻完善，法律制度、机构、设施逐步健全，国民和政府官员的法治观念不断提高，这为环境公益诉讼立法奠定坚实的根基。

#### 3.3.2 民众素质的提高和环保团体的发展

公民法律意识的提高是市场经济的伴生物，随着现代市场经济在我国的确立，人们不再停留在满足于物质生活的富足，更要求享有健康安全的环境；

人们法律意识的提高又催生出以维护环境公益为宗旨的团体组织，通过这些团体，人们可以更有效地以法律为武器与侵犯环境权益的行为作斗争。据不完全统计，截止到 2001 年我国约有环保社会团体 2000 多个<sup>[9]</sup>。随着小政府大社会格局的形成，将为环境公益诉讼立法创造良好的条件。

## 4 对我国环境公益诉讼立法的设想

### 4.1 如何在法律上规定环境公益诉讼

将环境公益诉讼分别纳入民事诉讼法、行政诉讼法，还是将其规定在环境保护法里面是值得关注的问题。在实体法中规定提起诉讼的权利在我国并不鲜见，是否能以修改环境保护法为契机将环境公益诉讼加以规定呢？笔者认为不可。其一，环境保护法是实体法，对环境公益诉讼程序作出详细规定，将使环境保护法不伦不类；其二，环境保护法是义务本位法，主要规定国家的保护环境责任，而环境公益诉讼则是权利本位，二者性质不相容。因此，笔者认为环境公益诉讼的诉讼程序应主要规定在民事诉讼法中，对环境行政诉讼的特殊部分在行政诉讼法中加以规定，行政诉讼法没有规定的，则适用民事诉讼法；环境保护法仅作宣示性的原则规定，明确公民、环保组织和特定国家机关有起诉的权利。

### 4.2 如何保障诉权的行使和规制诉权的滥用

如何界定原告资格和规制诉权的滥用是环境公益诉讼的核心问题。环境公益诉讼的目的是维护环境公益，原告的资格自然不应限于与案件的直接利害关系者，各国环境公益诉讼的实践，都反映出为了纠正公共性不当行为采取的管理不再是过度强调当事人适格理论，因此，原告资格范围有不断扩大的趋势<sup>[10]</sup>。学术界争论的焦点是原告资格应该扩展到什么程度，是无所不包覆盖全体公民、环保组织和检察机关，还是有所保留呢？大致有 3 种思路：① 提起公益诉讼的主体只能是检察机关；② 将提起公益诉讼的权利赋予全体公民、环保组织和检察机关，但对公民和相关组织设置前置程序；③ 公民、环保组织既可以先向检察机关提出，要求后者起诉，未果时以自己的名义向法院提出，检察机关也可直接向法院提起环境公益诉讼，一旦检察机关向法院提起环境公益诉讼，法院则必须无

条件地开庭审理。

笔者认为3种思路中②最为合适,环境公益诉讼是诉权多元化的必然结果,国家权力社会化的重要表现就是诉权的社会化,在国家没有能力担任社会保姆的现代社会,应该由社会来保护自己。①、③之所以强调检察机关的作用,目的就是为防止诉权的滥用,却阻碍了公民和环保组织诉权的行使,不利于及时制止环境危害行为和监督行政机关依法行使职权。设置穷尽行政救济、设立保证金、严格限定立案受理等前置程序足以避免诉权的滥用。

#### 4.3 环境行政公益诉讼“禁令判决”的引入

我国《行政诉讼法》和司法解释规定了维持判决、撤销判决、履行判决、变更判决、确认判决和驳回诉讼请求判决等6种判决种类;针对环境行政公益诉讼的特点和有利于保护环境公益的原则,建议增加禁令判决这一新的判决形式,禁令判决是指法院作出的禁止行政主体实施某种违法行为的判决,英国用禁令禁止行政当局超越权限和滥用权力的行为,特别是禁止许可证发放单位制定违反法律的规定或发放允许违法行为的许可证<sup>[4]</sup>。

#### 4.4 环境行政公益诉讼“国家治理责任”的设立

依照现行环境法学理论,在侵害者存在主观过错、超标排污等违法行为时,对受害者人身权和财产权的侵害,侵害者要承担责任,即使在侵害者无主观过错,符合污染物排放标准时,也要对造成的损害承担责任。而对环境利益的侵害,除非已经达到损害人身权和财产权的程度,往往无从救济,特别是在排污者无主观过错、合法排污,由于环境的容量有限导致环境污染时,通常认为这是国家和社会利益衡量的结果,公民应当负有忍受限度的义务。这样,排污者即便对人身权和财产权的损害承担法律责任,对环境利益的侵害,依然可以置身事外。实践中由侵害者治理污染,恢复生态的也并不多,特别是对于大规模污染,需要综合治理的,则由污染者缴纳相当于治理所需的治理费,由地方政府和环保部门统一使用,综合治理,即把“谁污染谁治理”改变为“污染者付费”。

环境责任的主体事实上是加害者与公团体并存,加害者则由直接变成间接,由于环境问题的复杂性,公团体往往会被转嫁为“代履行”的主导力量。在环境质量标准范围内,是公民应当忍受限度的范畴;超出环境质量标准,对环境利益造成侵害的,国家就要承担治理责任。具体的责任主体应为对特定环境负有保护职责的特定政府,并且采用严格责任原则,只要超出环境质量标准,对环境利益造成侵害,有关政府就应该负责治理,但国家的治理责任也是有限度的,可把环境质量标准作为衡量的客观依据,“只要恢复到原有的功能即可”<sup>[12]</sup>。

## 5 参考文献

- [1] 张明华. 环境公益诉讼制度刍议[J]. 法学论坛, 2002, (6): 91-97.
- [2] 莫诺·卡佩莱蒂. 福利国家与接近正义[M]. 北京: 法律出版社, 2000: 82.
- [3] 周楠, 吴文翰. 罗马法[M]. 北京: 群众出版社, 1983: 354.
- [4] 李艳芳. 美国的公民诉讼制度及其启示——关于建立我国公益诉讼制度的借鉴性思考 [J]. 中国人民大学学报, 2003, (2): 122-129.
- [5] 宋波, 梁远. 西方国家环境群体诉讼之考察[J]. 北京行政学院学报, 2003, (1): 75-78.
- [6] 胡靓. 环境行政公益诉讼——公众环境权的程序法保障. [C/OL]//2003年中国法学会环境资源法学研究会年会, 武汉, 2003. [2007-10-15].
- [7] Gerry Bates. Environmental law in Australia[J]. Butterworths, 1992, (3): 371-378.
- [8] Joseph Sax. The “public trust doctrine” in natural resources law[J]. Effective Judicial Intervention Michigan Law Review, 1970, (4): 467-478.
- [9] 周志中. 社团在环境保护中的作用及面临的挑战[J]. 中国环境管理, 2001, (5): 14-16.
- [10] 常英, 王云红. 民事公诉制度研究[J]. 国家检察官学院学报, 2002, (8): 47-62.
- [11] 威廉·韦德. 行政法[M]. 徐炳, 译. 北京: 中国大百科全书出版社, 1997: 288.
- [12] 王灿发. 环境法学教程[M]. 北京: 中国政法大学出版社, 1997: 135.

## Research on Environment Public Welfare Lawsuit Legislation in China

Yang Liuqiang Wang Yanxin

**Abstract** The national conditions on environment public welfare lawsuit legislation in China could be mature through the overseas environment public welfare lawsuit legislation inspection and the present situation analysis of the country as well as the feasible research on the country. China should profit from the American pattern, and the legislation must base on our country's reality. Both safeguarding the right of suit and limiting the rules and regulations right of suit abusing should be taken into account. The environment administration public welfare lawsuit must introduce "the prohibition rule decision", and should set up governance responsibilities of the country.

**Key words** the environment public welfare lawsuit prohibition rule decision governance responsibilities of the country

(上接第 36 页)

内不会出现好转。

### 4 结论

基于对现有环境质量评价存在的不足之处,利用层次分析法和因子分析法,采用“加权计算、逐级汇总”的方法对我国自 1990 年以来的环境综合状况进行了评价。结果表明,进入 1990 年以来,虽然环境质量在不断恶化,但是由于在污染控制、环境建设、环境管理等方面所取得的成效和在环境压力上的减轻,我国的环境综合状况是在逐年改善的,但是如果不能遏止环境质量的继续恶化,环境综合状况将陷入反弹。因此,今后我国的环境保护工作的重点应放在改善环境质量上,尤其是要控制污染物的排放量。

在论文的构思、写作阶段及进行专家咨询时,本研究的不足之处也显现出来:① 农业环境污染是环境质量的重要方面,也被专家赋以极高的权重,但是如何更好地表征农业环境污染尚未有定论;② 有的专家认为环境管理的力度对环境状况的改善作用重大。但是其定量化的描述是一个困难;③ 历史和现状的研究的重要意义在于预测未

来。在预测方面,本研究仅仅是一个定性的预测,缺乏模型的支持。如何选用合适的模型来进行科学的预测是下一步研究的重点。

### 4 参考文献

- [1] 李崧,邱微,赵庆良,等.层次分析法应用于黑龙江省生态环境质量评价研究[J].环境科学,2006,27(5):1031-1034.
- [2] 孙虎,韩良,佟连军,等.中国区域生态经济水平与区域竞争力的关联性与实证研究[J].生态学报,2006,26(5):1597-1604.
- [3] 谢志仁,刘庄.江苏省区域生态环境综合评价研究[J].中国人口·资源与环境,2001,11(3):85-88.
- [4] 叶亚平,刘鲁君.中国省域生态环境质量评价指标体系研究[J].环境科学研究,2000,13(3):33-36.
- [5] 中国环境监测总站.中国生态环境质量评价研究[M].北京:中国环境科学出版社,2004.
- [6] 周华容.新疆生态环境质量评价指标体系研究[J].中国环境科学,2000,20(2):210-214.
- [7] 芦彩梅,郝永红,王丽平.山西省生态环境质量动态评价研究[J].中国水土保持,2004,(1):16-17.
- [8] Rainer Walz. Development of environmental indicator systems: experiences from Germany[J]. Environmental Management, 2000, 25(6):613-623.

## The Dynamic Synthetic Evaluation of Environment in China Since 1990

Li Mingsheng Tong Lianjun

**Abstract** Based on the pressure-state-response framework model, 39 parameters are selected to evaluate the environment changes in China since 1990. The model is conducted by a combination of analytic hierarchy process method and factor analysis approach. The results show that the environment conditions are getting better as a whole. However, the index of environment quality shows that the environment quality is deteriorating, while the indices of environment construct, environment management and pollution control are improving, and the improvements made by the above four measures overcome the negative effects.

**Key words** environment synthetic evaluation dynamic evolvement PSR framework model

## 环境污染请求权及其诉讼时效研究

顾长河<sup>1</sup> 张婧<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>中国环境管理干部学院法学系, 河北 秦皇岛 066004; <sup>2</sup>河北建材职业技术学院旅游系, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要** 文章在分析环境污染侵权对象的广泛性、危害后果的潜伏性等特点的基础上,进一步解析了与环境污染类型相对应的 5 种请求权,即:停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状、赔偿损失请求权。并结合诉讼时效制度,提出前 4 种请求权不受诉讼时效制度的约束以及环境污染赔偿请求权诉讼时效完善的相关建议。

**关键词** 环境污染 请求权 诉讼时效

### 1 环境污染侵权及请求权

#### 1.1 环境污染侵权

环境权,指的是环境法律关系主体(包括公民、国家、社会组织 and 后代人)享有适应健康和良好的生活环境以及合理利用环境资源的基本权利<sup>[1]</sup>。环境权是随着科学技术发展到某种程度,环境遭到巨大破坏,在人们的生命健康受到严重威胁,公民的财产权和人身权的实现遇到挑战时产生的,它以获得良好的生存环境为目的。

环境污染是指有害物质或因子进入环境,并在环境中扩散、迁移、转化,使环境系统结构与功能发生变化,对人类以及其他生物的生存和发展产生不利影响的现象。环境污染有不同的类型,因目的、角度的不同有不同的划分方法。按环境要素可分大气污染、水体污染和土壤污染等;按污染物的形态可分为废气污染、废水污染和固体废弃物污染,以及噪声污染、辐射污染等等;按污染产生的原因可分为生产污染和生活污染,生产污染又可分为工业污染、农业污染、交通污染;按性质可分为化学污染、物理污染和生物污染等等。

要对环境污染请求权及诉讼时效进行研究,必须先了解环境污染侵权的特点。学者们对此方面的讨论很多,观点比较一致,归纳起来包括以下特点:① 环境侵权主体间的不平等性;② 侵害对象具有多样性;③ 环境侵权损害行为的间接性、违法性、连续性、不确定性、科学技术性;④ 环境侵权危害

后果的潜伏性、严重性。其中,环境侵权损害行为的间接性体现在原因行为并非直接作用于受害人,而是首先作用于环境要素,然后再作用于受害人。其次,侵权行为具有违法性。一般而言,传统侵权行为具有违法性或违反社会道德的属性,故而环境侵权行为通常也具有违法性。在将违法性作为环境侵权行为的一般属性的同时,不能简单排除不具有违法性的造成环境损害的侵权行为;最后,环境侵权危害后果的潜伏性表现在从环境侵权的原因行为作用于各种环境要素到环境侵权危害后果的最终形成并为受害人所认识,往往需要经过相当长的一段时间。

#### 1.2 环境污染侵权请求权

环境侵权是民事侵权的一种特殊形态,它是指因产业活动或其他人为原因,致使环境介质的污染或破坏,并因而对他人人身权、财产权和环境权以及对环境自身价值造成损害或有造成损害之虞,依法应当承担民事责任的行为<sup>[2]</sup>。环境侵权主要包括 2 种类型:① 环境污染侵权;② 生态破坏侵权。本文所指的是环境污染侵权。

公民、法人或其他组织因其对环境的污染或破坏而导致对他人的财产权、人身权或者其他环境权益造成侵害时,依照环境保护法或其他法律规定,环境污染受害人请求权产生。环境污染侵权的请求权以传统民事上的请求权为主,适用于环境污染侵权的请求权主要有停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状、赔偿损失 5 种。按照请求权的性质不同

可以将以上5种请求权分为2类:一类是环境准物上请求权,环境权在性质上属于准物权,从这个意义上说,停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状请求权也可以称为环境准物上请求权。另一类则为环境债权,针对的就是赔偿损失请求权。为了行文方便,下文以环境准物上请求权来代替以上停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状4项具体请求权。

## 2 环境准物上请求权与其诉讼时效的分析

### 2.1 环境准物上请求权的具体分析

在早期环境法特别是其损害赔偿制度不够发达的条件下,公害受害者大多以物权法的请求权为基础要求救济,法院也以此作出判决来保护受害者的权利<sup>①</sup>。停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状这样的物权请求权同样适用于环境污染案件。主要理由如下:①环境权是准物权。关于环境权的性质在学术界争议比较大,有物权说、准物权说、非物权说,笔者赞同准物权说。《物权法》中有调整环境权的相关规定,这也表明了立法承认对环境权的保护要适用对物权保护的规则;②环境权所保护的实质是人类的财产权和人身权。环境权当中有些不能作为公民财产所有权的客体,比如空气、水体、阳光等不是传统意义上的个人财产。但是,空气、阳光、水体等却是人类生存必需的、十分重要的环境要素,经过一定的转换后最终还是成为法律上财产。对这些环境权的保护必将最终保护人类的财产和人身。③环境污染侵权最终损害的是物和人身。环境污染是侵权行为的一种,而追究侵权责任的前提是损害的产生。实践中,侵权的损害结果主要包括物和人身损害,对物的侵权,比如水污染导致鱼、虾死亡,这里的鱼、虾都是物;对人身侵权,比如人因食用被污染过的水而致人类健康受损。所以相应的,环境污染请求权与物权请求权和人身请求权有相同的地方。

需要注意的是,物权侵权当中,侵犯的是物权;人身侵权当中,侵犯的是人身权;环境污染侵权当中,侵犯的是环境权。实际上,环境污染侵权都包含着对物或人侵权,只是通过环境污染方式来间接地对物或人侵害。其根本原因在于,环境权是包括很多与环境有关的物权和人身权方面的笼统且间接的集合权。

#### 2.1.1 停止侵害

环境污染人实施的侵害他人环境权益和其他民事权益的行为正在进行之中,受害人可以请求环境侵权人立即停止侵权行为,或请求法院或其他机关责令侵害人停止其侵权行为。这种请求权对于正在实施的侵害行为来说,可以防止受害人的损失进一步扩大,保护其合法权益不继续受到侵害。如我国《草原法》第五十七条第四款规定,草原监督检查人员履行监督检查职责时,有权“责令被检查单位或者个人停止违反草原法律、法规的行为,履行法定义务。”

#### 2.1.2 排除妨碍

环境侵权行为使受害人无法行使自己的环境权益或其他民事权利,受害人有权请求排除妨碍。当环境污染人的行为妨碍了受害人的环境权益的行使或者将来必然会影响受害人的权益,比如民居的采光权受侵害,受害人即可提出此种请求权来维护其利益,或者限制违法者使用某种设备或工具从事某种活动等。在环境侵害诉讼中应树立充分预防的思想,保证受害者提出排除妨碍的请求,既可以基于该行为已经产生了实际的危害后果,也可以基于该污染行为虽然尚未产生实际危害结果,但已对环境、人体健康及财产损失构成了威胁的事实,而请求法院判决加害人排除这一威胁。即使在受害人获得足额、充分、及时的赔偿损失之后,环境污染行为人也必须对仍然可能造成污染的危害予以排除。因而,在请求排除妨碍的环境侵权诉讼中,危害事实是否已经导致了危害结果并不是构成该类诉讼的必备条件,只要危害事实已对受害人构成了实际威胁,受害人即有权提起排除妨碍的诉讼。

#### 2.1.3 消除危险

环境侵权行为对他人的的人身或财产安全构成威胁,或存在侵害他人人身和财产的可能性,他人有权请求侵权环境污染人采取有效措施消除危险。消除危险是要求侵权人消除因其行为给他人合法权益带来危险的一种请求权。其与排除妨碍的不同是,消除危险适用于没有妨碍权利人相关环境权利行使的情况,而且危险尚未造成损害结果,但是确实有可能对受害人造成损害后果,如施工工地必须做好消除施工噪声的工作等。而排除妨碍是环境污染人的行为妨碍了受害人的环境权益的行使或者将来必然会影响受害人的权益,而不是可能会影响受

害人权益。

#### 2.1.4 恢复原状

从保护环境和受害人利益方面来讲,“恢复原状”在环境污染侵权请求权中更为重要。因为环境立法重点应是防止环境污染的发生,从而保护环境资源的完整性。环境污染行为不但损害了当事人的合法权益,也破坏了环境资源,赔偿不是其最终目的,只是一种事后的请求权。而且环境污染的侵害经常是对环境资源长期的、持续的破坏,只有让侵权人把环境恢复到被污染前的状态,才能真正达到保护环境的目的,也应当是环境污染侵权立法追求的目标之一。当然,应当在现有科学技术和经济发展水平允许的情况下,适用恢复原状的请求权,否则若被污染的环境或被侵害的人身、财产无法恢复原状,或者恢复原状代价过高,就不利于环境民事纠纷的有效解决。因此,适用这一请求权应当综合考虑当事人的能力以及环境或自然资源的受破坏程度,在可能的范围内最大限度地恢复原状即可。

#### 2.2 环境准物上请求权不应适用诉讼时效

从立法上看,虽然《民法通则》当中没有具体规定诉讼时效的适用对象,但《环境保护法》明确地规定3年的诉讼时效期间只适用于环境污染损害赔偿,而对环境准物上请求权是否适用,没有相关规定。从理论上讲,首先,环境准物上请求权的行使一定是在权利人起诉时权利正在被侵害或有被侵害的危险,当然也就不存在超过诉讼时效的问题。如果侵权行为只是发生在起诉之前就终止,那么本来就不存在请求停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状的必要了,当然不排除损害赔偿请求权的适用。其次,物权遭受不法侵害,物上请求权不适用诉讼时效,在侵害环境权的法律救济中这种准“物上请求权”当然就不应该受到诉讼时效的限制。最后从诉讼时效的信用保障功能看,环境准物上请求权不适用诉讼时效不至于危害第三人的信用安全。环境准物上请求权是否及时行使,与第三人对债务人信用的评价无关,也是环境准物上请求权没有必要适用诉讼时效的重要原因。离开第三人利益而谈论诉讼时效不但毫无意义可言,而且是对公平正义的否定。环境准物上请求权中无论是停止侵害、排除妨碍还是消除危险的行为,本身不存在财产性内容的给付,而恢复原状实现的可能性也要受到财产支

出成本的限制。侵权人因实施停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状的行为,可能要花费一定的物质成本,但其着重点还是在于无财产给付内容的行为本身。环境准物上请求权无论是否行使以及何时行使均不会影响义务人履行财产性义务的能力,不涉及任何第三人利益,与第三人的债权信用保障全然无关<sup>[4]</sup>。如果人为地规定环境准物上请求权适用诉讼时效,不但不能实现诉讼时效的制度功能,反而鼓励了义务人背信弃义,破坏环境。

### 3 环境污染损害赔偿请求权及其诉讼时效的完善

#### 3.1 环境污染损害赔偿请求权的分析

赔偿损失是环境污染请求权中的一种最常见的请求权形式。损害赔偿的目的在于弥补受害者因侵权行为所遭受的实际损失。在环境侵害诉讼中,损害赔偿因实用性强而最为常用。在环境侵权的损害赔偿中,不应当仅局限于财产利益的损失,还应包括非财产利益的损失。

具体来说,环境污染损害赔偿请求权的赔偿范围包括:①财产损害的赔偿。依据我国法律,财产损害采取全部赔偿的原则,赔偿范围包括直接损失和间接损失2部分,直接损失指环境侵权行为导致的受害人现有财产的减少或丧失,间接损失是指在正常情况下受害人可得到的,但因环境侵权而丧失的那部分利益。②人身损害赔偿。人身损害指侵权行为对受害人的健康权、生命权等的侵害,并致受害人伤残或死亡。对人身损害赔偿我国一般依人身损害的程度确立赔偿范围。③精神损害赔偿。在环境污染侵权诉讼中,有不少权利的损失很难归类于财产损失或人身伤害,只有归类于精神损害,诸如公民环境权中的日照权、通风权、安宁权等。还有些诉讼,基于财产损失、人身损害的实际赔偿费用也远不能弥补受害人的精神损害。

#### 3.2 环境污染损害赔偿诉讼时效的完善

损害赔偿请求权在本质上属于债权请求权,应适用诉讼时效,对此学者们认识并无争议。我国《环境保护法》规定了3年的诉讼时效期间,起算点从当事人知道或应当知道权利受侵害之日起计算。环境民事诉讼与一般民事诉讼相比,具有其特殊性。结合《民法通则》相关规定,我国环境污染损害赔偿

时效适用共有 3 种情况(见表 1)。

表 1 我国环境污染损害赔偿的时效种类

时效种类	时效起算点	时效	备注
一般时效	从当事人知道或者应当知道污染损害时起计算	3 年	《环境保护法》42 条
长期时效	是从权利被侵害之日起	20 年	《民法通则》137 条
特殊情况	人民法院可以延长诉讼时效期间	人民法院确定	《民法通则》137 条

从以上规定当中可以看出,立法规定的比较笼统,而且除一般时效 3 年有别于普通侵权外,并没有充分考虑和体现环境污染侵权的特点,笔者认为进行完善需注意以下几个问题:

1) 诉讼时效期限应加长。在相对诉讼时效方面,日本规定公害的诉讼时效为 3 年,即如果受害者或其法定代理人在知悉损害情况和应负赔偿行为人之时起连续 3 年内不行使赔偿请求权,则时效即行消灭。我国《环境保护法》规定为 3 年,即从当事人知道或者应当知道污染损害时起计算,而不是 2 年或者 1 年。我国的环境民事诉讼时效较普通诉讼时效长,使环境污染受害者能有充分时间去发现受侵害的事实。

在绝对诉讼时效方面,许多国家环境法上的绝对诉讼时效是从损害结果发生之日起计算,并延长至 30 年甚至更长的时间。如《德国民法典》第 852 条的规定,因侵权行为所生的赔偿请求权,自受害人得知有损害事实和确定赔偿义务人时起,因 3 年内不行使而消灭;在不知的情形下,自加害行为发生时起,因 30 年内不行使而消灭<sup>19</sup>。目前我国尚无针对环境民事损害赔偿的特殊的绝对诉讼时效规定,仍然采用“自权利被侵害之日起 20 年”的规定。如果绝对时效规定过短就有可能使受害者的诉权受到剥夺,使处于弱势地位的受害者在还未发现受侵害的时候就已经失去了诉讼的权利。

2) 计算诉讼时效期间不合理。在环境民事诉讼中,受害人可能已经知道被侵害的事实,但是由于其本身的知识和环境污染问题的复杂性和专业性,当事人并不知道侵权人是谁,在这种情况下,受害人即向法院起诉,就会因为无明确被告而不被法院受理,造成诉讼时效的延误。在多数情形下,当事人

知道权利被侵害,但并不知道请求权事由(如权利构成上的必备前提要件),也不知道债务人的身份(如姓名、名称和地址),从而无法行使请求权。可见,仅仅知道权利被侵害是不能开始计算诉讼时效的。其起算时点应为知道权利被侵害,且可以行使请求权<sup>20</sup>。因此,我国可以借鉴日本的做法,对环境民事诉讼时效起算规定为“在当事人知道或者应当知道权利被侵害时起,或发现损害后果时起,且知道或应当知道加害者时起计算。”

3) 连续环境污染侵权损害赔偿诉讼时效。环境污染侵权常常带有连续性,在从侵害开始计算时效已过,从侵害最后停止时起算时效未过的这种情况下,不同的计算方式关系到受害人的请求权能否得到法院保护。一种解释是《民法通则》第 137 条规定,从权利被侵害之日起超过 20 年的人民法院不予保护。20 年的期间不适用中止、中断的规定,属于除斥期间。依照上述规定自环境污染行为发生之日起超过 20 年的,人民法院不予保护。一种解释是只要环境侵权的行为一直在持续,即使超过 20 年,受害人起诉人民法院仍应予以保护。另一种折中的解释是侵权损害赔偿数额应当自权利人向人民法院起诉之日起向前推算 3 年计算。

相比之下,折中的解释更合理一些。在连续性的环境侵权中,加害人之侵权行为连续发生,被害人请求损害赔偿的实体诉权亦不断重新发生,因此针对不同时间点之请求损害赔偿实体诉权的诉讼时效亦应分别计算,而超过诉讼时效部份的请求损害赔偿之胜诉权亦不断消灭,亦即超过诉讼时效的侵权部分,因超过时效而不得请求损害赔偿。换言之,只要是权利人在知道污染损害时,超过 3 年后请求损害赔偿,其请求损害赔偿的范围只能从请求日起,回溯 3 年。这种说法既符合法条的文义解释,维护立法精神,并且也可兼顾法律保障权利人,惩罚环境污染人的本质。

4) 环境污染侵权的潜在损害赔偿诉讼时效。有些环境污染造成的损害是受害人无法及时发现的潜在损害,环境污染受害人财产和人身损害的时间具有滞后性,损害与后果的出现时间并不一致,在时间跨度上较一般侵权长。人身方面,如水俣病从受污染到发病甚至长达几十年。财产方面,如污水排放,耕地的质量在长期化学反应下降低,10 年后造成土地贫瘠,农作物减产。这就涉及到环境侵权

的潜在损害与诉讼时效的问题。

笔者认为,对于财产方面的潜在损害,适用诉讼时效。首先,适用诉讼时效,可以实现诉讼时效的各项功能。再次可以对潜在损害规定特殊的时效起算点来因损害潜在性给受害人带来不便。通常情况下诉讼时效是从侵害开始时,潜在损害下,可以规定从侵害结果显露时开始计算。这样也可以保持时效制度的适应性,一致性。

对于人身方面的潜在损害,笔者认为,没有必要适用诉讼时效。一方面,可以体现出国家对环境保护方面的法律倾向,更好地保护环境。另一方面,人身权是人的根本权利,对人身相关赔偿的保护应当高于对交易安全和效率的保护,诉讼时效所追求的功能应让位于人身权利。对这一问题,我国现有的2个民法典学者建议草稿都做了规定。中国人民大学的草案第246条但书规定,人身损害赔偿的债权人因不可归责于自身的原因而不知道损害的发生,或者损害在20年后才显现的,人民法院可以基于公平原则适当延长<sup>[7]</sup>。中国社会科学院法学所的草案第201条规定人身伤害的损害赔偿请求权,虽然诉讼时效期间届满,但认定请求权基础事实的证据完整、确凿,且加害人有赔偿能力,适用时效完成的效果显然违反社会正义的,人民法院有权决定不适用时效。依据这2个草案,人身方面的潜在损害在一定条件下可以不完全适用时效的相关规定。潜在损害不应适用诉讼时效的限制,是工业社会中风险分配制度化和民主化的体现<sup>[8]</sup>。

#### 4 结语

环境污染是一种特殊的侵权,设计和解释相关法律制度时,定要结合它的特点有针对性地进行。

通过以上的分析得出停止侵害、排除妨碍、消除危险、恢复原状、赔偿损失是与环境污染相对应产生的5种请求权,它可以充分地保证环境污染受害人救济权的实现。请求权作为诉讼时效的对象,环境污染案件中又有它的特殊性,前4种具有准物权请求权的属性,所以不应适用诉讼时效制度;后1种是债权性请求权,应适用时效制度。需要注意的是诉讼时效期限应加长、时效起算点应从当事人知道或者应当知道权利被侵害且知道或应当知道加害者时起计算、连续环境污染侵权损害赔偿数额应当自权利人向人民法院起诉之日起向前推算3年诉讼时效计算。另外,环境污染侵权的潜在损害赔偿诉讼时效应区分财产方面和人身方面,前者应适用诉讼时效,后者不应用时效规定。

#### 5 参考文献

- [1] 汪劲,田秦. 绿色正义[M],广州:广州出版社,2000:4.
- [2] 丁凤楚. 论国外的环境侵权因果关系理论——兼论我国相关理论的完善[J]. 社会科学研究,2007,(2):96-100.
- [3] 宫本宪一. 环境经济学[M]. 朴玉,译. 北京:三联书店,2004:309.
- [4] 魏盛礼. 债权信用保障功能定位下物上请求权的诉讼时效适用探究——诉价时效基本理论的反思与我国诉讼时效立法的重新选择(三)[J]. 河北法学,2006,(10):103-107.
- [5] 沈月娣. 论环境侵害民事诉讼的特点[J]. 湖州师范学院学报,2005,(6):66-70.
- [6] 葛承书. 我国诉讼时效的立法思考[J]. 暨南学报:哲学社会科学版,2006,(5):94-97.
- [7] 王利明. 中国民法典学者建议稿及立法理由:总则篇[M]. 北京:法制出版社,2005:430.
- [8] 朱江村. 论连续侵权损害赔偿诉讼时效之问题[J]. 重庆工学院学报,2007,(21):91-102.

### Study on Environmental Pollution Request Power and the Limitation of Action

Gu Changhe Zhang Jing

**Abstract** In this article, the environmental pollution right infringement object universality, harm consequence characteristic in and so on latent foundations have been discussed, and five kinds of request rights have been further analyzed, including stop violation, the elimination hindrance, the elimination danger, restore the original condition, the compensation loss request right. With the limitation of action system, four kinds of request rights are not limited by the action system restraint, and the correlative suggestions have been made for the environmental pollution compensation request right limitation of action consummates.

**Key words** environmental pollution requests the power limitation of action



## 《广州环境科学》2007 年总目录

题 目	作者 (年. 期. 页)	题 目	作者 (年. 期. 页)
·综述·		·大气环境及污染防治·	
碳基催化剂低温选择性催化还原氮氧化物的研究进展 ..... 黄 荣, 黄碧纯, 叶代启 (2007.01.01)		汽车尾气三效催化剂简介 ..... 谭镜明 (2007.01.20)	
农田氮素流失对水环境污染及防治研究进展 ..... 宁建凤, 邹献中, 杨少海, 等 (2007.01.05)		燃煤氮氧化物排放控制技术研究进展及相关思考 ..... 高志飞, 陈建中, 王盼盼 (2007.02.19)	
·水环境及污染防治·		烟气 SO <sub>x</sub> 、NO <sub>x</sub> 监测中存在问题的探讨 ..... 黄谦德 (2007.03.10)	
废水处理仿真基准模型 BSM1 简介 ..... 刘大伟, 沈文浩 (2007.01.11)		广州市在用机动车排气抽检工作若干问题探讨 ..... 张小雯 (2007.03.12)	
广州中水回用现状分析及发展对策探讨 ..... 伍志跃 (2007.01.16)		·固体废物及处理·	
3 株溶藻菌生长特性研究初报 ..... 李木桂, 刘 晶, 潘伟斌, 等 (2007.02.01)		污泥超声处理研究的进展 ..... 张宁宁 (2007.02.23)	
城市水环境容量分布与产业布局协调发展研究 ——以广东中山市为例 ..... 张恒军, 蔡 蔚, 郭 梅 (2007.02.04)		成都市食品垃圾分类收集模式研究 ..... 杨荣金, 李铁松 (2007.03.16)	
生物膜反应器处理洗涤污水的试验 ..... 赵 纬, 杨 庆, 裴元生 (2007.02.09)		回灌型准好氧垃圾填埋场氨氮消减效果模拟试验 ..... 郭丽芳 (2007.04.04)	
铁炭内电解法处理染料废水的试验 ..... 王慧娟, 黄 亮 (2007.02.13)		“老龄”垃圾渗滤液的厌氧毒性试验研究 ..... 王艳捷, 吴 敏 (2007.04.06)	
铁床 / 二氧化氯组合工艺处理萘醌类染料废水 ..... 沈 琪 (2007.02.17)		·环境监测与分析·	
山仔水库富营养化与水华爆发的水文因素分析 ..... 周亮进 (2007.03.01)		流动注射催化光度分析法的研究进展 ..... 王文元, 顾丽莉 (2007.02.27)	
改性凹凸棒土对染料废水脱色初步实验 ..... 张如春 (2007.03.06)		催化燃烧 / 库仑滴定法测定植物叶片中硫 ..... 张宗祥, 朱宇芳 (2007.02.31)	
铁屑内电解法处理印刷线路板络合废水的研究与应用 ..... 练文标 (2007.04.01)		鸭绿江丹东段江水中有机污染物分析 ..... 刘 绮, 梁惠枫 (2007.03.21)	
		微囊藻毒素 LR、RR 的提取和制备 ..... 卫 涛, 向 铮, 冯小刚, 等 (2007.04.10)	

题 目	作者 (年.期.页)	题 目	作者 (年.期.页)
酶联免疫法测定污水处理厂出水中的微囊藻毒素-LR .....	陈凌云 (2007.04.14)	灰色关联分析法在淮河流域水环境质量综合评价中的应用 .....	周 宾 (2007.03.39)
离子色谱法测定大气氯化氢的质量保证措施探讨 .....	麦爱华 (2007.04.17)	长期倾倒疏浚物对珠江口内伶仃岛东南倾倒区环境的影响 .....	江志华, 蔡伟叙, 胡希声 (2007.04.24)
<b>·环境生态·</b>		1990年以来中国环境动态综合评价 .....	
淹水条件下种植水稻对氮元素渗漏的影响 .....	史春霞, 张 雪, 马其柏, 等 (2007.01.22)	<b>·环境法规·</b>	
广州市花都区 2004 年生态足迹和生态承载力计算分析 .....	琚 鸿 (2007.01.25)	构建我国生态补偿法律机制若干问题探讨 .....	
广州市生态示范村创建工作若干问题探讨 .....	卢 彦 (2007.02.33)	我国土地污染防治法律问题探讨 .....	
不同磷浓度下菖蒲的生长状况及净化作用研究 .....	吴小刚, 杨 旻, 周连凤, 等 (2007.03.25)	我国环境公益诉讼立法问题的探讨 .....	
重金属胁迫下植物生态型、MT 和 PCs 的响应 .....	代全林 (2007.03.30)	环境污染请求权及其诉讼时效研究 .....	
景观水体修复的研究进展 .....	陈广银, 何群彪, 陈洪斌 (2007.04.20)	<b>·动态与信息简讯·</b>	
<b>·环境评价·</b>		广东 5 年内有望初步识别珠三角灰霾成因改善空气质量 .....	
利用 ADMS-Urban 模型测算顺德区 SO <sub>2</sub> 环境容量 .....	陶 俊, 谢文彰, 杨多兴, 等 (2007.01.28)	中国广州环保产业、资源综合利用博览会 9 月在穗举行 .....	
贵阳市生态城市人居环境评价 .....	董玮琳, 陈 亮, 陈东辉 (2007.01.32)	中国将出台一系列措施减缓温室气体排放 .....	
广州入海河口沉积物重金属污染及潜在生态风险初步评价 .....	张 勇, 刘树函 (2007.01.37)	2007 年广州市中学生环境征文颁奖 .....	
珠江口海域丰水期的表观耗氧量 .....	江志华 (2007.01.40)	常务副市长对污染物总量控制工作提出 6 点要求 .....	
珠江三角洲城市人居环境评估与优化研究 .....	李志勇, 徐红宇 (2007.02.37)	环保总局: 氨氮的浓度值呈上升趋势 .....	
公路建设项目环境影响后评价探讨 .....	韦正乐, 黄碧纯 (2007.02.44)	信息产业部环保总局联合发布通信基站监测办法 公众有望获得准确辐射数据 .....	
佛山市南海区土地利用结构对非点源污染影响研究 .....	帅 红 (2007.03.35)	广州即将启动车辆限行 车辆密集路段首先实行 .....	
		《广州环境科学》 征稿启事 .....	
		市委市政府督查组充分肯定市环保局推进“惠民 66 条”工作 .....	
		《广州环境科学》 2007 年总目录 .....	

## CONTENTS

Treatment of Metal Complex Wastewater from Printed Circuits Board Manufacturing with Irons-Inter-Electrolysis .....	<i>Lian Wenbiao</i> (1)
Recurred Treatment of Ammonia in Landfill .....	<i>Guo Lifang</i> (4)
Anaerobic Toxicity Assay of "Aged" Landfill Leachate .....	<i>Wang Yanjie, Wu Min</i> (6)
Extraction and Purification of Microcystins-LR and RR .....	<i>Wei Tao, Xiang Zheng, Feng Xiaogang, et al</i> (10)
Determination of Microcystins in Discharged Water from Sewage Treatment Plants in Guangzhou .....	<i>Chen Lingyun</i> (14)
QA/QC in the Determination of HCl in Air by IC .....	<i>Mai Aihua</i> (17)
Research Progress of Restoration of Landscape Water .....	<i>Chen Guangyin, He Qunbiao, Chen Hongbin</i> (20)
Environmental Impact on the Marine Dumping Site for Long-term Dumping Dredged Material in the Southeast of the Neilingding Island, Zhujiang estuary .....	<i>Jiang Zhihua, Cai Weixu, Hu Xisheng</i> (24)
The Dynamic Synthetic Evaluation of Environment in China Since 1990 .....	<i>Li Mingsheng, Tong Lianjun</i> (32)
Research on Environment Public Welfare Lawsuit Legislation in China .....	<i>Yang Liuqiang, Wang Yanxin</i> (37)
Study on Environmental Pollution Request Power and the Limitation of Action .....	<i>Gu Changhe, Zhang Jing</i> (42)