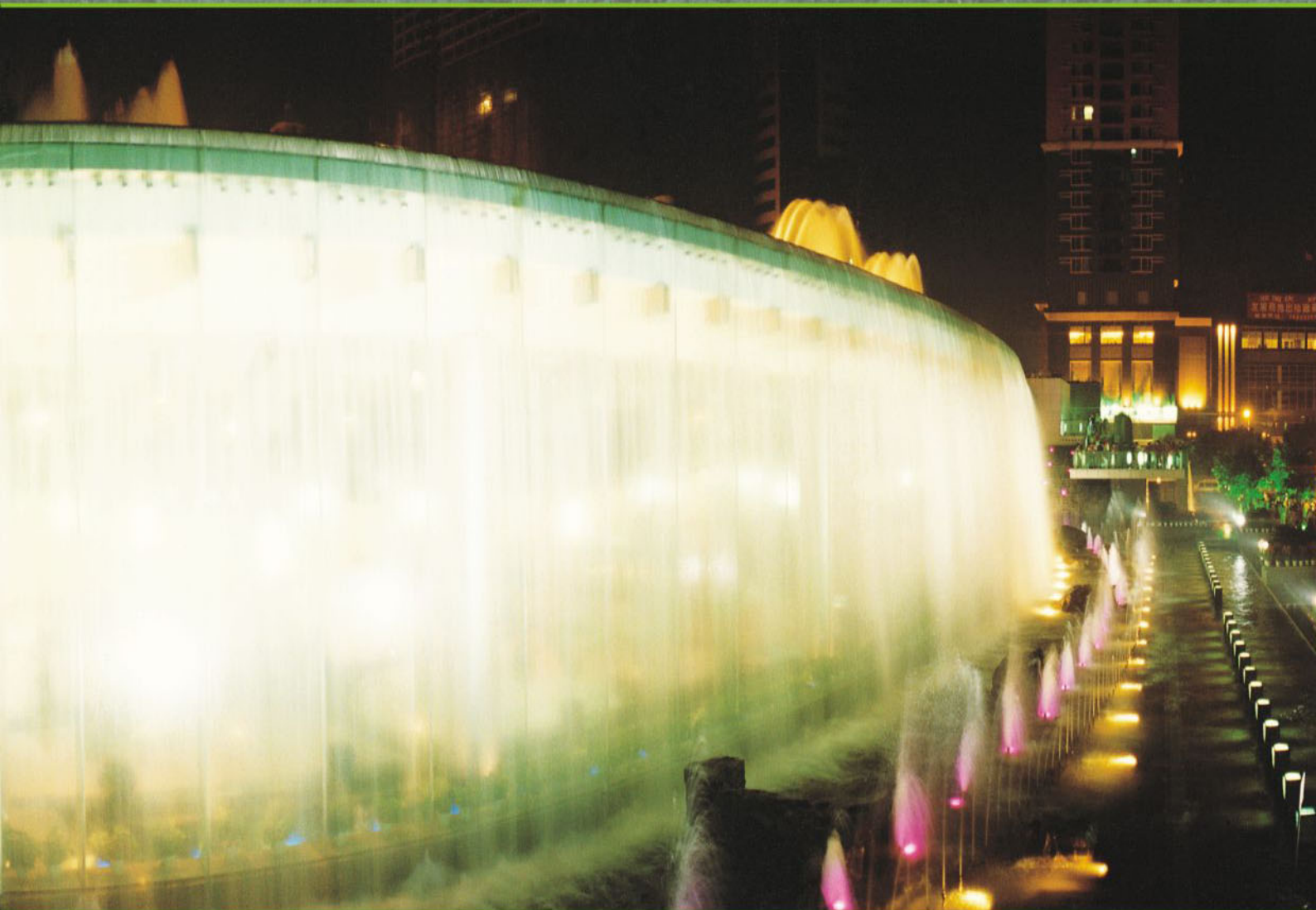


GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCES

Vol.20 No.2

广州环境科学

第二十卷 第二期



广州市环境科学学会 主办

2

2005

首届穗版内部资料优秀奖
中文科技期刊数据库入编期刊

《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 尹伊伟 刘攸弘
李战隆 施性清 黄卓尔
黄谦德
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 广州市吉祥路 95 号

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

广东省资料性出版物登记证号粤A第1038号

内部资料·免费交流

目次

综 述

人工湿地系统除磷研究动态 赵 艳, 金 辉(1)

水环境及污染防治

洪湖水体氮、磷营养元素变化规律及富营养化进程研究
..... 马 燕, 郑祥民, 远藤邦彦, 等(5)

HRT 对亚硝酸型硝化反应器处理“中老龄”垃圾渗滤液的影响研究
..... 何 岩, 周恭明(8)

微生物絮凝剂产生菌 HHE-P7 的培养条件研究
..... 刘 晖, 周康群, 胡勇有, 等(12)

垃圾填埋场渗滤液处理技术评述 王丽风, 邓 柳, 胡开林(16)
广州荔湾湖整治前后生态环境变化调查 梁永禧, 罗志鹏(19)

大气环境及污染防治

广州市机动车排气实施简易工况法检测的条件分析
..... 双菊荣, 李志忠(23)

固体废物及处理

废干电池电解制取锌和二氧化锰的研究
——《废干电池无害化与资源化技术研究》第二报 李穗中(27)

环境监测与分析

珠三角某市饮用水水源及河涌水中半挥发性和
非挥发性微量有机物的调查 李伟中, 何玉新, 黄小平, 等(32)

环境生态

三峡库区蓄水后支流回水段富营养化研究
..... 蒙万轮, 钟成华, 邓春光, 等(38)

环境评价

广州地区经济发展与大气二氧化硫排放的关系探讨
——近 18 年广州环境库兹涅茨曲线分析 刘应希(42)

环境信息与计算机技术

基于 MapObjects 的 GIS 在生态规划中的应用开发浅析
..... 王贯中, 陆雍森, 王少平(45)

动态与信息简讯

安南认为“城市环境面临重大挑战”(41) 十类不得通过环评审批的项
目(44)

封面摄影

新世纪羊城新八景——天河飘绢 木 子

人工湿地系统除磷研究动态

赵艳 金辉

(中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘要 文章比较全面地介绍了人工湿地中磷去除的最新研究概况, 并系统地阐述了磷去除的主要途径: 土壤的吸附作用、植物的吸收以及微生物的降解作用。同时也简要介绍了温度、CO₂、pH 值等对去除效率的影响, 为采用人工湿地治理水污染和水体富营养化提供了重要的理论依据。

关键词 人工湿地 磷去除 吸附 吸收 降解

人工湿地技术是一种目前国际上较多采用的处理污水的工艺, 其投资和日常运行费用仅为常规二级污水处理厂的 1/10~1/2 和 1/5~1/3, 其出水水质可达到或超过二级污水处理水平。而且由于与传统的污水处理法相比具有操作、维护简单等优点, 其适用面广, 除处理城镇生活污水外, 也能广泛应用于农业、畜牧业、食品、矿山等工农业废水的处理, 以及水体富营养化问题的治理^[1]。所以, 研究人工湿地系统磷的去除将为采用人工湿地治理水污染和水体富营养化提供重要的理论依据。

1 人工湿地系统中磷的去除机制

现有的研究发现人工湿地对磷的去除主要是通过基质、水生植物以及微生物的共同作用来完成的。所以, 这三者可被看作影响磷去除的内部因素。

1.1 基质

基质又称填料。目前广泛应用的人工湿地主要由沙粒、沙土、土壤、石块为基质, 它们一方面为微生物的生长提供稳定依附表面, 同时也为水生植物提供了载体和营养物质。当污水流经人工湿地时, 基质通过一些物理的和化学的途径(如吸收、吸附、过滤、离子交换、络合反应等)来净化除去污水中的氮、磷等营养物质^[10]。基质的吸附作用往往是磷去除的最主要的途径, 缪绅裕等^[11, 12]在研究人工污水中的磷在模拟秋茄湿地系统中的分配与循环中发现, 加入系统中的磷主要存留在土壤中, 留存于植物体和凋落叶中的很少。K.R.Reddy 在研究中也发现在人工湿地中

7%~87%的磷可能通过沉淀或吸附反应而降解, 其中 pH 值将起到十分重要的作用^[10]。在不同的 pH 条件下, 土壤对磷的去除作用也受到影响^[13-19]。有研究表明, 在中酸性条件下, Fe³⁺ 在土壤好氧区域内稳定, 利于吸附磷酸根, 而在厌氧区域内 Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺, 则对磷酸根的吸附能力下降, 甚至将已吸附的磷酸根释放出来。还有研究发现: 可溶性的无机磷化合物很容易与土壤中的 Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺ 等发生吸附和沉淀反应, 其中土壤与 Ca²⁺ 易于在碱性条件下发生作用, 而与 Al³⁺、Fe³⁺ 主要是在中性或酸性环境条件下发生反应。一般认为磷酸根离子主要通过配位体交换而被吸附到 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 离子的表面^[13-19]。Zhu 研究了土壤中镁、钙、铁和铝对磷的吸附, 指出钙对磷吸附最强^[23]; Geller 也认为钙比铁、铝对磷的吸附强^[25]。

但是大量的研究发现废水中的磷只是被吸附停留在土壤的表面, 而且这种吸附作用有限, 当吸附位点饱和时, 吸附作用不再发生(性能改进)。与此同时研究还发现这种吸附沉淀反应也不是永久地沉积在土壤里, 至少部分是可逆的。如果污水中磷的浓度较低, 则土壤中就会有部分磷被重新释放到水中。土壤的作用在某种程度上是在作为一个“磷缓冲器”来调节水中磷的浓度, 那些吸附磷最少的土壤最容易释放磷^[20-22]。但是磷通过沉淀在磷与金属及粘土矿物的络合物中固定下来, 此过程则不存在饱和现象。

徐雨花等采用沸石、沸石-石灰石、石灰石等作为湿地的填料, 研究这 3 种人工湿地的净化能力。结果表明: 沸石可促进难溶性磷的释放, 使得石灰石吸

附的磷能被植物和微生物吸收利用,而保持湿地对磷的长期去除性能,解决了填料吸附饱和后,去除率下降的难题;而且沸石和石灰石能够发生协同作用,对总磷和总氮的去除效果好于其单独使用^[26]。

因此,湿地要保持长期的磷去除性能,关键是增加和储存那些含有难处理有机磷和稳定无机磷的沉淀物。所以,就要选择合适的填料,一般最好选用飞灰(注释:飞灰指的是燃煤锅炉运作过程中产生的颗粒物,即由烟尘吸收装置捕捉到的煤灰颗粒物,类似于粒状活性炭。一般情况下较少用做湿地填料)和页岩为填料,其次是铝矾土、石灰石和膨润土等;沸石和油页岩对磷的吸附能力较差,不宜选用^[27,28]。另外,减少磷的气体形式(如磷化氢)向大气中的排放量也是一种潜在的持续去除磷的方式,但这仅占了磷化合物中相对较小的一部分。

1.2 湿地植物

植物在人工湿地污水净化中起着十分重要的作用。一方面,其发达的根系与基质交错成网为微生物附着提供了巨大的表面积,易于形成生物膜,促进了污染物被微生物降解利用;其次,植物自身的光合作用,能将部分可溶性污染物及被微生物分解的污染物同化吸收。同时,光合过程中生成的 O₂ 可通过茎根输向水体与基质,使根区周围依次形成多个好氧、缺氧与厌氧小区,为好氧、兼性厌氧及厌氧微生物的生存提供良好的环境,从而有利于硝化、反硝化作用以及磷的过量释放和过量积累,促进了污染物的多渠道降解,这是常规的二级处理方式所难以满足的。

水生植物去除磷的机制之一是通过植物本身的吸收作用。研究发现不同的植物种类以及植物体不同的部位其吸收能力都不相同。K.R.Reddy 等研究了凤眼莲等 8 种水生植物净化污水的能力,结果发现,这 8 种水生植物中,夏季去除磷效果最好的是凤眼莲,冬季去除磷效果最好的是水鳖和浮萍^[32]。缪绅裕等研究发现,人工湿地经过一段时间运行以后,植物各器官中磷的含量各不相同,依次为叶 > 根 > 茎 > 胚轴,而且随着污水浓度的升高而升高。此外,在植物的不同生长期中,其体内的磷的含量也不相同^[11,12]。张鸿等研究发现:植物除本身可以直接吸收磷的化合物外,其根系的分泌物也可促进某些嗜磷菌的生长,促进磷的释放、转化,从而间接提供净化率。有植物的湿地系统,上述细菌数量显著高于无

植物的系统,且植物根部的细菌数也比介质中高 1~2 个数量级,在磷的净化过程中,细菌是一个限制因子^[29]。

另外,有研究发现植物根系分泌的有机酸等物质能够提高基质中溶解度很低的营养物质的活性。Lena Strom 等进行了实验发现植物根系的分泌物:柠檬酸和草酸盐物质能够提高具有高磷吸附能力的钙质土壤的磷的吸收率^[9]。而且有机酸种类和量的不同,植物吸收的磷的量也有差别。Tara S.Gahoonia 等进行的实验室和田间野外的实验研究,2 种大麦 (*Marinka*、*Sonate*) 对总磷的吸收量不同,*Marinka* 的根系比 *Sonate* 密集,而且 *Marinka* 根部释放的有机酸:柠檬酸和醋酸分别是 *Sonate* 的 3 倍和 2 倍之多,这使得 *Marinka* 比 *Sonate* 能够吸收更多的磷,尤其是因为根区释放的醋酸的作用^[7]。

但是,湿地的底层基质往往被认为是磷的最终沉淀池,而湿地植被对磷的吸收和贮存则往往被认为只占磷去除的很小一部分。所以对磷来说植物仅是一种短期的接收器,要扩大湿地植物的磷吸收量,就需要考虑定期收割植物^[30]。Reed 等发现湿地植物收获的频率和磷的去除之间有直接的联系^[31]。Sharma 等也进行了研究,观察季节性收获植物的生长量对污水流出物的影响。结果发现:在收割大约 15 d 以后污水流出物中磷的浓度暂时增加但随着生物生长对磷的吸收的增长,磷的出水浓度就开始下降。

1.3 微生物

微生物的代谢活动是废水中有机物降解的主要机制。水生植物通过通气组织的运输,将氧气输送到根区,从而形成了根表面及附近区域的氧化状态,废水中大部分有机物质在这一区域被好氧微生物利用氧而分解成为 CO₂ 和水。而在湿地中的还原状态区域,则是经过厌氧细菌的发酵作用,将有机物分解成简单的有机物^[36-39]。

湿地中的有机磷经过磷细菌的代谢活动而转变成磷酸盐,溶解性较差的无机磷酸盐则经过磷细菌的代谢活动增加溶解度,从而除去污水中的磷。梁葳等^[8]研究认为,磷细菌的数量也与磷的去除率呈明显的正相关。张鸿等^[29]在研究凤眼莲、水芹人工湿地对东湖污水中的氮、磷净化率与嗜磷菌、氮细菌的关系中发现:植物根系的分泌物也可促进某些嗜磷菌的生长,促进磷的释放、转化,从而间接提供净化率。

有植物的湿地系统,上述细菌数量显著高于无植物的系统,且植物根部的细菌数也比介质中高 1~2 个数量级,而且水芹湿地系统又高于风眼莲湿地系统,这与水芹湿地对磷的去除率高于风眼莲湿地系统相一致。这说明微生物对含磷化合物的转化在磷的净化过程中是一个限制性因子。然而生物磷的去除过程比较复杂,需要厌氧和好氧 2 种条件,并且需要在厌氧条件下提供短链脂肪酸^[40]。此外,聚磷菌的过量摄磷与植物的同化吸收作用可将磷合成为 ATP, DNA 和 RNA 等有机成分,最终通过收割植物和更换基质填料从湿地中去除。

李科得等研究发现,微生物的数目和种类与污水净化效果也有一定的关系。其研究发现芦苇系统内根际微生物与污染物去除率之间有明显的相关性,其中磷元素的去除率则与根际中的磷细菌数目呈正相关^[34,41]。

2 影响磷去除的外界因素

基质、湿地植物和微生物是人工湿地系统磷去除的内在因素,而近年来的研究发现,温度、pH 值、CO₂、溶解氧含量、水负荷、污水中的磷浓度等外在的因素对磷的去除也有一定的影响。

2.1 温度

人工湿地对磷的去除主要是通过水生植物的吸收、土壤的过滤作用以及微生物的分解作用来完成的,而这些作用都比较容易受温度的影响,因此温度是影响人工湿地对污水中磷去除率的一个重要因素。

高光等的研究发现,异氧细菌的生物量表现出明显的季节性变化^[42]。K.R.Reddy 等的研究发现,人工湿地对氮、磷等营养物的去除率夏季明显高于冬季^[32]。杨昌风等在模拟人工湿地处理污水的实验研究中也发现,气温在 22~32 °C 范围内,2 种系统对 TP 的去除率随着温度的升高而增加^[43]。张鸿等研究发现磷的净化率随温度的降低呈下降趋势,可能由于温度降低导致了植物、微生物的生理活性降低,而且温度降低往往导致水的粘度增大,从而使含磷化合物的沉淀速度减慢^[29]。

2.2 pH 值

大量研究发现,pH 值对人工湿地中微生物去除磷等营养物质有较大的影响。K.R.Reddy 等的研究发现,可溶性无机磷化合物很容易与土壤中的 Al³⁺、

Fe³⁺、Ca²⁺ 等发生吸附和沉淀反应,其中在碱性条件下,磷与 Ca²⁺ 易于发生作用,而在中性或酸性环境条件下主要与 Al³⁺、Fe³⁺ 发生反应。一般认为在酸性和中性条件下磷酸根离子主要通过配位体交换而被吸附到 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 离子的表面^[13-19],从而影响了湿地对磷等营养物质的去除^[5,24]。与此同时,詹发萃等也研究发现,当风眼莲培养在不同的 pH 值条件下,其微生物群落活性不相同,其净化效率也不相同^[4]。

2.3 CO₂

大气中 CO₂ 浓度的升高主要通过影响植物生长而间接影响土壤中的微生物,早在 1981 年 Luxmoor 就认识到 CO₂ 浓度升高时土壤微生物的变化对植被及整个生态系统的反应可能起着重要的作用^[2]。近来国外有些学者对 CO₂ 浓度升高对根际微生物、菌根、根瘤、土壤原生动物、植物土传病原菌和分解速率等方面的影响进行了研究,研究结果表明 CO₂ 浓度升高对根际、根外土壤中的微生物的生物量以及微生物总数量有促进作用,一些和植物去除磷密切相关的微生物生理类群,如解磷细菌的数量也有所增加^[3]。

2.4 氧含量

湿地系统中氧的含量大小往往被认为是影响湿地氮和磷净化效果的关键因素。表面流湿地系统和垂直流湿地系统,由于水面暴露于空气中,便于大气充氧,其氧含量往往高于潜流人工湿地系统。所以通常情况下,潜流湿地系统对氮和磷的处理不如其他 2 种湿地系统,但在有机污染物处理方面潜流湿地效果较好。为此要提高湿地系统中氧的含量,可适当增加植物的密度,来加强根系的输氧能力,当然还要避免植物根系影响基质的孔隙度,最好采取挺水植物和小叶浮水植物相结合的方式;也可将 2 种或 3 种湿地系统串联组合,以取长补短,充分发挥系统功能;还可采取间歇方式进水,使系统不饱和水层得以复氧。

另外,水力负荷以及水力停留时间对湿地中磷的去除也有重要的影响。Richardson 等^[33]指出,如果水力停留时间维持在 7 d 左右,水力负荷(g/(m²·a))较低的情况下,水生植物对磷的吸收变得相对重要,大约占磷去除的 20%~30%。然而在高水力负荷条件下,磷去除的主要机制通常是底层基质的储存累积而不是植物生长累积^[35]。

3 小结

人工湿地系统对磷的去除主要是通过微生物的积累、植物的吸收和填料床的物理化学等几方面的协调作用共同完成的。但植物的吸收往往只占磷去除的很小一部分,在植物的吸收和同化作用下磷被合成为 ATP、DNA 和 RNA 等有机成分,可通过植物收割而将磷从系统中去除;另一方面,通过微生物对磷的正常同化吸收(将磷作为微生物体必需成分 $C_{60}H_{870}-3N_{12}P$,而供微生物生长之需)以及湿地基质的吸附,聚磷菌对磷的过量积累,从而可以通过对湿地床的定期更换而将其从系统中去除。除此之外,温度、pH 值等外界因素也影响系统中磷的去除。所以,人工湿地处理系统要达到高的磷去除率,应该综合考虑所有影响因素:外在的和内部的,以实现系统除磷的目标。

4 参考文献

- [1] Ying-Feng Lin. Nutrient removal from aquaculture wastewater using a constructed wetlands system. *Aquaculture*, 2002, 209: 169~184
- [2] Geary P A, Moore J A. Suitability of a treatment wetland for dairy wastewater. *Wat Sci Tech*, 1999, 40 (3): 179~186
- [3] Whipps J M. Effects of CO_2 concentration on growth, carbon distribution and loss of carbon from the roots of maize. *Exp Bot*, 1985, 36: 644~651
- [4] L Marilly. Influence of elevated atmospheric CO_2 content on soil and rhizosphere bacterial communities beneath lolium perenne and trifolium ripens under field conditions. *Microbiology Ecology*, 1999, 28: 39~49
- [5] 詹发萃, 邓家齐. 凤眼莲根区异氧细菌的群落特征与异氧活性的研究. *水生生物学报*, 1993, 17(2): 150~156
- [6] L Stroru, Andrew G Owen, Douglas L Godbold, et al. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34: 703~710
- [7] T S Gahoonia, Farouq Asmar, Henrietta Giese, et al. Root-released organic acid and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. *European Journal of Agronomy*, 2000, 12: 281~289
- [8] 梁葳, 周巧红, 成水平, 等. 构建湿地基质微生物与净化效果及相关分析. *中国环境科学*, 2002, 22(3): 282~285
- [9] 吴振斌, 陈辉蓉, 雷腊梅, 等. 人工湿地系统去除藻毒素的研究. *长江流域资源与环境*, 2000, 9(2): 242~247
- [10] K R Reddy. Fate of nitrogen and phosphorus in a wastewater retention reservoir containing aquatic macrophytes. *Environ Qual*, 1983, 12(1): 137~141
- [11] 缪绅裕, 陈桂珠, 黄玉山, 等. 人工湿地中的磷在模拟秋茄湿地系统中的分配与循环. *生态学报*, 1999, 19(2): 236~241
- [12] 林鹏, 林光辉. 九龙江口红树林研究——IV秋茄群落的氮、磷的积累和循环. *植物生态学与植物学丛刊*, 1985, 9(1): 21~32
- [13] Kingston Anion. Adsorption by goethite and gibbsite—I the role of the proton in determining adsorption envelopes. *Soil Sci*, 1972, 23: 177
- [14] Breeuwsma A, Lyklema. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite interface. *Col Sci*, 1973, 43: 437
- [15] S Rajan. Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminum oxide. *Nature*, 1975, 253: 434
- [16] S S S Rajan, R L Fox. Phosphate adsorption by soils—II reactions in tropical acid soils. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1975, 39: 846
- [17] Roger L Parfitt, Roger J Atkinson, Roger St C Smart. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci Soc Am Pro*. 1975, 39: 837
- [18] Ryden R D. The mechanism of phosphate sorption by soil and hydrous ferric oxide gel. *Soil Sci*. 1977, 28: 172
- [19] Robert W Taylor, Boyd G Ellis, Taylor A. Mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. *Soil Sci Soc An*. 1978, 42(3): 432
- [20] Syers. Phosphate chemistry in lake sediments. *Environ Qual*. 1973, 2: 1
- [21] Harter R D. Adsorption of phosphorus by lake sediments. *Soil Sci Am Proc*. 1968, 32: 514
- [22] Williams. Adsorption and desorption of inorganic phosphorus by lake sediments in a 0.11 M NaCl system. *Environ Sci Technol*. 1970, 4: 517
- [23] Zhu T. Phosphate sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWV) potential filter media in treatment wetlands. *Wat Sci Technol*, 1997, 35(5): 103~108
- [24] Reddy Diel. Variations in physico-chemical parameters of water in selected aquatic systems. *Hydrobiology*, 1981, 85: 201~207
- [25] Geller G. Horizontal subsurface flow systems in german speaking countries; Summary of longterm scientific and practical experience; recommendations. *Wat Sci Technol*, 1997, 35(5): 157~166
- [26] 徐丽花, 周琪. 不同填料人工湿地处理系统的净化能力研究. *上海环境科学*, 2002, 21(10): 603~605
- [27] 籍国东, 孙铁珩, 李顺. 人工湿地及其在工业废水处理中的应用. *应用生态学报*, 2002, 13(2): 224~228

洪湖水体氮、磷营养元素变化规律及富营养化进程研究

马燕¹ 郑祥民¹ 远藤邦彦² 佐藤弋工子²

(¹华东师范大学地理系教育部地理信息重点实验室, 上海 200062; ²日本大学地球系统科学系, 日本 东京 156-8550)

摘要 洪湖是湖北省最大的湖泊,也是长江中下游大型湖泊之一,为我国重要的淡水水产基地,在繁荣地方经济的同时,洪湖的生态环境也遭到了一定的破坏。文章通过对洪湖水体氮磷含量的采样和实验室分析,总结出从 2001 年到 2003 年洪湖氮、磷营养元素含量年际变化的规律,得出洪湖水体总氮的含量呈下降趋势,而总磷的含量逐年增加,磷作为富营养化的限制性因素的作用逐渐减弱,说明洪湖富营养化的进程在加剧,针对这一结果探讨了造成这种状况的原因,并提出了防治对策。

关键词 洪湖 氮 磷 富营养化

洪湖在过去的 40 多年间,历经修堤建闸、人工节制水位、大规模围湖造田和近 10 年来不断发展的围网养殖等一系列开发过程,为发展农业生产、繁荣地方经济做出了较大的贡献。但由于自然环境变迁和人类活动的影响,减小了洪湖的调蓄容量,导致对湖泊资源的不合理利用,造成生态系统平衡失调,引起资源衰退和生态环境的恶化。因此,对洪湖资源进行合理的开发利用并实施有效的保护,成为一个十分紧迫的任务。本文是在华东师范大学地理系与日本大学合作的基础上完成的,分别在 2001~2003 年 3 次对洪湖的氮、磷含量及其他水质指标进行了测定。从而反映洪湖氮、磷含量的年际变化,对洪湖水体目前的氮、磷污染状况进行评价,对氮、磷含量的变化原因进行了探讨,并对洪湖富营养化问题未来的变化趋势进行预测,最后针对洪湖日益严重的富营养化问题提出了防治对策。

1 研究区域自然概况

1.1 洪湖的自然概况

洪湖是长江中下游地区水系的主要组成部分,构成了平原区域独特的自然湿地景观。江汉平原湖泊众多,这些湖泊所处的区域人类活动强度较大,洪湖在江汉平原的湖泊中具有典型性。洪湖位于江汉平原四湖水系的尾端,是长江和汉水支流东荆河之间的洼地壅塞湖。洪湖水面积 348.2 km²,是湖北省最大的湖泊,其水生动植物资源十分丰富。洪

湖湖底平坦。高程在 22.8~24.0 m 之间,春、夏、秋、冬 4 季水深分别为 1.21、1.77、1.46、0.98 m,枯水期湖泊容积为 3.72 × 10⁸ m³,当洪水期水位达到 24.5 m 时,湖泊容积为 4.68 × 10⁸ m³。洪湖是冬排夏蓄,以调蓄为主,兼具灌溉、渔业、水质净化、航运等多种功能的湖泊。

1.2 洪湖面临的富营养化问题

人类活动的影响促进了洪湖的富营养化进程,20 世纪 60 年代初,湖水三氮和 P₂O₅ 含量分别为 0.333 和 0.016 7 mg/L。进入 90 年代,由于围栏养殖强度加大,鱼类收获促进了三氮的迁移,三氮降至 0.108 mg/L,但 P₂O₅ 却为 0.083 3 mg/L,分别是 60 年代的 5 倍和 80 年代的 2.4 倍,呈迅速增加的趋势。而湖水中的 P₂O₅ 的含量在湖泊富营养化的过程中起着关键作用,目前洪湖正处于营养向富营养化过渡的过程中。随着区域工农业的发展,来自荆州、江陵、监利、洪湖等城市及乡镇的工业废水、生活污水和农田废水超过 3 × 10⁵ m³ 入湖,若不能得到有效控制,洪湖的富营养化不可避免。

2 样品的采集和测定方法

本研究分别于 2001~2003 年每年的 8 月在洪湖的不同地点采集水样分析,反映洪湖洪水期的氮、磷含量水平。用采水器离水面 50 cm 左右采集洪湖表层水样。水样的温度、pH 值、DO 用便携式仪器在野外现场测定。水样带回实验室,用纳氏试剂比色法测定

$\text{NH}_4^+\text{-N}$; N -(1-萘基)-乙二胺比色法测定 $\text{NO}_2^-\text{-N}$; 硝酸根电极法测定 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 过硫酸钾紫外分光光度法测定总氮(TN)^[2], 凯氏氮(KN)和有机氮(ON)分别通过总氮(TN)减去氧化态氮($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$)和无机氮($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$)的方法近似获得^[3]。水样的总磷(TP)、溶解性正磷酸(又称水溶态磷, SP)、溶解性总磷(TSP)的测定方法见文献[2,4]。

3 测定结果与讨论

3.1 2001年氮、磷营养元素变化特征

2001年8月在洪湖的10个不同地点采集水样, 经实验室分析测定得出总氮平均值为1.495 mg/L; 无机氮平均值为0.709 2 mg/L, 其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为0.644 7 mg/L, $\text{NO}_2\text{-N}$ 为0.083 7 mg/L, $\text{NO}_3\text{-N}$ 为0.189 7 mg/L。

根据实验所得数据洪湖2001年的总氮含量已经达到国际判断富营养水平标准的7.5倍^[4](国际标准为0.2 mg/L)。氮元素的各种循环形式中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的含量最高, 说明洪湖总体上处于还原环境。总氮在各采样点之间波动较大, 这主要是由于氮是不稳定元素, 存在沉积物-水界面三态氮的循环, 洪湖各个区域之间自然条件存在差异, 造成了氮含量在各个采样点之间不同。特别是在第4个采样点出现了峰值(如图1所示)。与总氮相应 $\text{NO}_3\text{-N}$ 也在第4个采样点出现峰值, 这可能是由于该点正好位于洪湖中相对封闭的区域。封闭的区域聚集了大量的生物残体, 大量生物残体的堆积造成沉积物中有机质含量增加, 有机质含量增加促进了沉积物-水界面氮元素的循环。

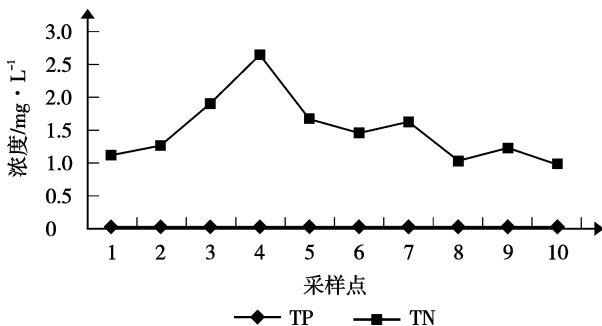


图1 2001年总氮、总磷在各采样点的变化

2001年测定的总磷平均值为0.028 mg/L, 总磷在各采样点之间变化不大, 没有出现特别的峰值, 这是由于磷相对于氮要稳定得多, 水体中的磷主要以可

溶磷的形式存在, 在均质水体中大致呈均匀分布。总氮与总磷之间的比例为53, TN/TP严重失调, 湖泊磷含量较低时, 磷有可能成为导致富营养化和蓝藻水华爆发的限制性因子, 因此2001年洪湖呈氮富营养化状态, 磷可能是富营养化的限制因素。根据中华人民共和国地表水环境质量标准(GB 3838-2002), 洪湖氮的污染大致处于地面水Ⅲ类水平, 而磷的污染大致处于地面水Ⅱ类水平。

3.2 2002年氮、磷营养元素变化特征

2002年8月在洪湖14个不同采样点采集水样, 经分析得总氮平均值为1.222 mg/L; 无机氮含量平均值为0.980 6 mg/L, 其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为0.787 1 mg/L, $\text{NO}_2\text{-N}$ 为0.092 3 mg/L, $\text{NO}_3\text{-N}$ 为0.101 2 mg/L。根据实验数据总氮含量有所下降, 氮元素的各种循环形式中仍然以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量最高。

2002年测定的总磷平均值为0.043 mg/L, 比2001年有明显的增加, 已经达到国际判断富营养水平标准的2.15倍(国际标准为0.02 mg/L), 而与之相应的是总氮含量有所下降, TN/TP为28, 与上一年相比明显下降, 作为富营养化限制因素的磷的含量增加, 说明洪湖富营养化正在加剧。

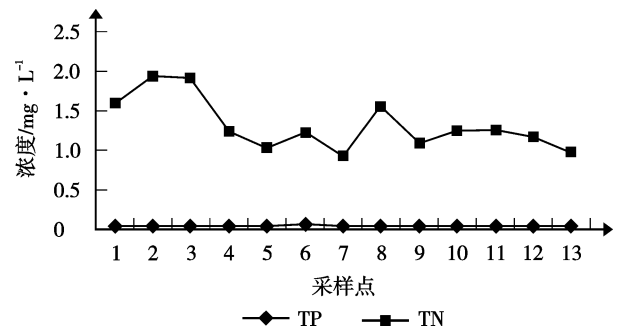


图2 2002年总氮、总磷在各采样点的变化

3.3 2003年氮、磷营养元素变化特征

2003年8月在洪湖20个不同的采样点采集水样, 经实验室分析得总氮平均值为0.984 mg/L; 无机氮含量平均值为0.569 9 mg/L, 其中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为0.356 6 mg/L, $\text{NO}_2\text{-N}$ 为0.027 mg/L, $\text{NO}_3\text{-N}$ 为0.186 3 mg/L。与前2年相比总氮含量仍然呈下降趋势。

2003年测定的总磷含量平均值为0.084 5 mg/L, 为国际判断富营养化水平标准的4.2倍。TN/TP为11.7, 下降趋势更加明显。

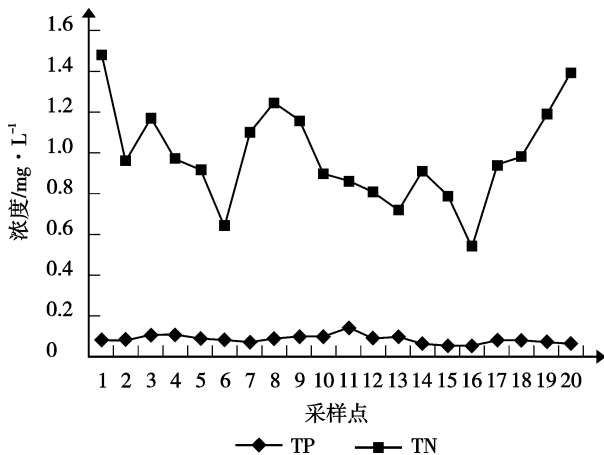


图 3 2003 年总氮、总磷在各采样点的变化

3.4 讨论

综合 3 年实验所得数据,2001~2003 年洪湖总氮含量呈明显的下降趋势,氮循环活跃, NH_4^+-N 的补充与消耗快。对于造成氮元素的减少的原因,笔者认为一方面是由于围网养殖强度的增大,鱼类的收获促进了氮元素的循环^[6]。施炜刚等在对蟹、鱼围网混养对草型湖泊的氮磷平衡的影响研究中发现,利用围网养殖模式,不仅不会加重水域的氮磷负荷量,相反还可以从水域环境中吸收一部分氮磷,因此能对湖泊富营养化进程起到一定的调控作用^[7],因此笔者认为围网养殖规模扩大可能是造成氮含量减少的一个重要原因,但能够造成氮含量减少如此剧烈,应该是氮的输入源同时受到了影响。洪湖原为通江的浅水吞吐湖,湖水随长江水位的消长而起落,汛期江水倒灌,20 世纪 50 年代中期开始的大规模水利建设使洪湖的面貌发生了重大变化,洪湖基本上成了被人类控制的半封闭型水体,虽然湖水也呈周期性涨落,但只有通过涵闸,与四湖水系及长江相通。上游水土流失是湖水氮的一个重要的来源,洪湖水利工程建设以及三峡水库的修建拦截了大量泥沙,使得洪湖来自上游氮的输入减少,所以造成了洪湖总氮含量逐年下降。

2001~2003 年洪湖磷的含量增长剧烈,而洪湖位于四湖下游,承接四湖上中区的工业废水和生活污水,另外来自监利、洪湖 2 市的含有大量有机磷的农业废水也大量输入洪湖,因此随着经济的发展,来自周边城市的工业废水和生活污水的排放如不得到有效的控制,洪湖磷的含量可能继续增加。

尽管不同的学者,基于不同的着眼点,对湖泊富营养化有着许多不同的理解和定义^[8],湖泊富营养化仍常被认为是水体的一种状态,即过量的藻类和高等水生植物在水体中富集的一种状态^[9],这些藻类和水生植物的富集,导致了水质恶化、生物群体的破坏,因而大大妨碍了人类对水资源的利用。OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development, 经济合作发展组织)把富营养化定义为水体营养盐增加引起的一系列征兆变化,其中藻类和大型植物生产力的增加、水质恶化和其他征兆变化破坏了水的利用。富营养化引起的水体生产力增加主要与氮、磷营养元素有关^[10]。而其中磷的含量对于湖泊富营养化具有重要作用,湖泊磷含量较低时,有可能成为导致富营养化和蓝藻爆发的限制因子,磷的含量急剧增加时,pH 值、水深、温度、光照、波浪、风和生物因子等其他因子中的一种有可能成为新的限制因子^[11]。2001 年洪湖水体中氮、磷比例严重失调时,磷作为限制性因子抑制了洪湖富营养化的进程,而 2002~2003 年氮、磷比例急剧下降,磷的限制性因子的地位可能被其他要素所替代,因此随着磷含量的增加,磷对富营养化的限制作用逐渐减小,洪湖富营养化的进程将可能加剧。

4 防治对策

面对洪湖日益加剧的氮、磷污染以及富营养化加剧的问题,必须采取行之有效的措施加以防治。首先要从源头上加以控制,洪湖承接四湖上中区的工业废水,尤其是通过四湖总干渠来自荆州市城区的进湖水,营养盐负荷增加和水质污染的潜在威胁很大,且农业的面源污染也有加重的趋势,因此必须严格控制废水入湖。其次要控制大湖圈养面积,保护大湖水草资源,在洪湖湖泊湿地生态系统中,由于湖水较浅,有利于水生植物的生长,水生植物在生长过程中能够不断地吸附、吸收、分解水体中的营养盐和污染物,大量水生植物可以对水体起到净化作用,有利于维持较好的水质,使整个湖泊处于良性循环状态。

5 参考文献

- [1] 王学雷,刘兴土,吴宜进. 洪湖水环境特征与湖泊湿地净化能力研究. 武汉大学学报(理学版), 2003, 19(2): 217~220
- [2] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水 (下转第 15 页)

HRT 对亚硝酸型硝化反应器 处理“中老年”垃圾渗滤液的影响研究*

何岩 周恭明

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 通过水力停留时间对亚硝酸氮积累的影响研究发现, 在 HRT 相对亚硝酸菌的增殖富足的条件下, 体系内的碱度是影响亚硝酸氮积累的主要因素。24 h 连续监测表明, 针对“中老年”垃圾渗滤液这一特定水质, 将 HRT 设在 4.5 d 为宜。

关键词 垃圾渗滤液 亚硝酸型硝化 水力停留时间 碱度

高氨氮、低碳氮比是“中老年”垃圾渗滤液的重要水质特征, 这使得传统的生物脱氮工艺脱氮效果不佳, 甚至无能为力。同时, 折点氯化法和吹脱法等有效的物化脱氮方法用于渗滤液脱氮在技术经济上仍存在不少问题。虽然短程(亚硝酸性)硝化反硝化和厌氧氨氧化等新型的生物脱氮理论, 为解决“中老年”渗滤液高氨氮脱除难题提供了一个崭新的视角, 但是如何持久有效地实现亚硝酸氮的稳定积累仍是上述新的脱氮途径顺利开展的关键所在。这一问题也便成为研究的重点和热点, 目前针对“中老年”垃圾渗滤液为研究对象的还很少, 而且有关研究所处理水质的氨氮浓度相对较低。考虑到水力停留时间(HRT)与容积负荷之间存在一定的相关性, 笔者对亚硝酸型硝化反应器(SBR)处理“中老年”渗滤液的相对最佳 HRT 进行了研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置

SBR 试验装置见图 1。

1.2 试验方法

试验所用原水来自上海老港填埋场 9 年垃圾渗滤液, 部分水质指标为: COD: 2 500 mg/L 左右; BOD₅: 265 mg/L 左右; NH₃-N: 3 000 mg/L 左右; NO₂-N: 几乎为零; NO₃-N: 50 mg/L 左右; pH 值: 8.15 左右; 碱度: 12 000 mg/L 左右(以 CaCO₃ 计)。试验所

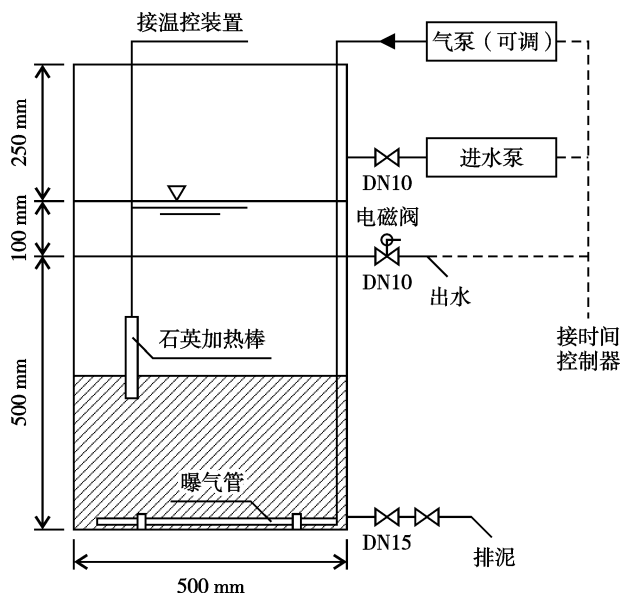


图 1 SBR 试验装置

用活性污泥来自上海曲阳污水处理厂的二沉池回流污泥, 经过接种、驯化和培养, 通过控制溶解氧浓度使亚硝酸细菌成为优势菌属。

试验条件: 采用温控仪和加热棒对 SBR 反应器进行恒温控制, 温度为 25 ± 1 °C (HRT 为 20、15、10 d) 和 30 ± 1 °C (HRT=6 d, 由于室温的限制); DO 为 0.7~1.1 mg/L; 污泥浓度为 3.0~4.6 g/L; 没有对 pH 值和碱度进行调节控制; SBR 运行周期为 24 h, 进水 0.5 h, 沉淀 1.0 h, 排水 0.5 h; 需要说明的是在对温度的研究中, 发现 30 ± 1 °C 条件下亚硝酸氮的积累量

* 基金项目: 瑞典 SIDA(瑞典国际发展组织)资助的亚洲合作项目(0400239006)
收稿日期: 2004-11-26, 修改稿收到日期: 2005-01-13

与 25 ± 1 °C 条件下相差不大(10 mg/L 左右);

检测项目: $\text{NH}_3\text{-N}$ (纳氏试剂分光光度法); $\text{NO}_2\text{-N}$ (N-1-萘基乙二胺光度法); $\text{NO}_3\text{-N}$ (离子选择性电极法); pH 值(PHS-2ST 酸度计); 碱度(电位滴定法); DO 及温度(JPB-607 型便携式溶氧仪)。

2 HRT 对亚硝酸型硝化的影响研究结果及分析

为探索亚硝酸型硝化反应器(SBR)处理“中老龄”垃圾渗滤液的相对最优 HRT, 本试验先后进行了 HRT 为 20 (工况 1)、15 (工况 2)、10 (工况 3)

和 6 d (工况 4) 4 种工况下的研究。以下试验结果的图示表示均从稳定阶段开始, 例如工况 1 从运行的第 44 天开始处于稳定阶段, 工况 2 从第 28 天开始处于稳定阶段, 工况 3 从第 16 天开始处于稳定阶段, 工况 4 从第 11 天开始处于稳定阶段, 为此分别将第 44、28、16 和 11 d 作为相应工况图示的起点, 具体分别见图 2~图 7。

本试验始于 HRT 为 20 d 条件下中温启动反应器的研究, 试验过程中将进水曝气 30 min 后所取混合液的上清液浓度作为进水浓度, 而且假设整个过程中不存在同时硝化反硝化。从这些图示可以看出,

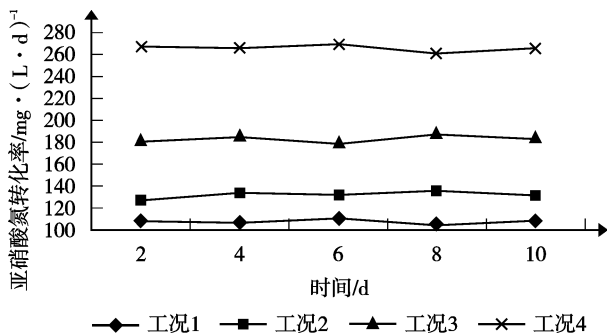


图 2 4 种工况下亚硝酸氮的转化规律

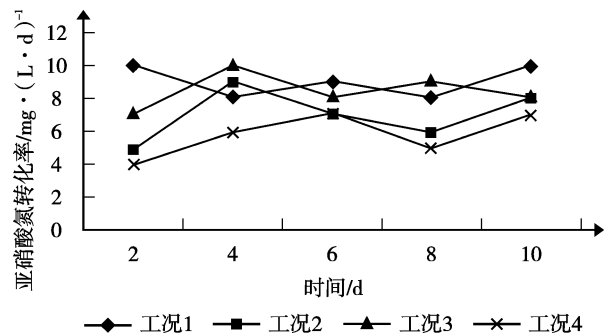


图 3 4 种工况下硝酸氮的转化规律

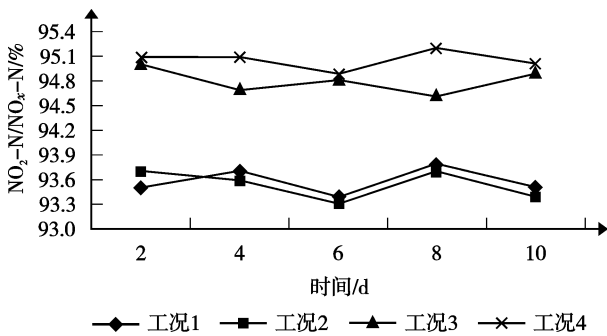


图 4 4 种工况下亚硝酸型硝化的程度

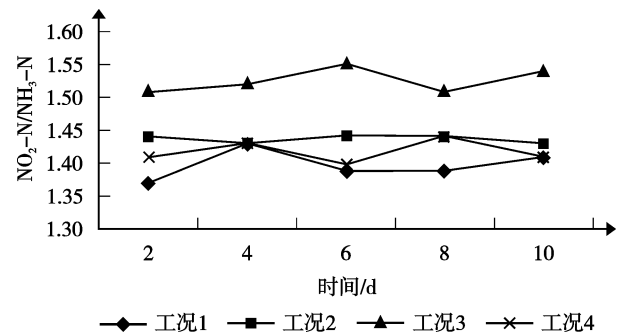


图 5 4 种工况下出水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_3\text{-N}$ 的比值

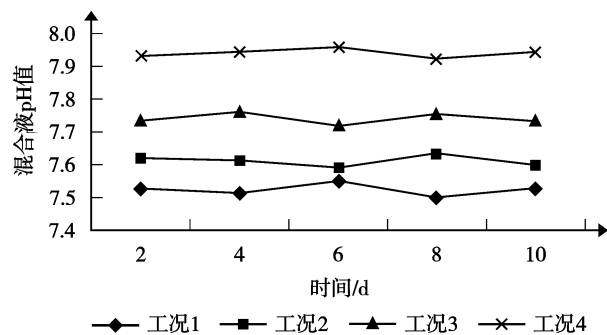


图 6 4 种工况下 SBR 混合液 pH 值

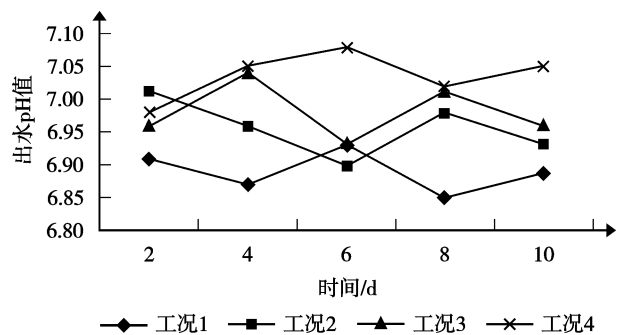


图 7 4 种工况下 SBR 出水 pH 值

随着 HRT 的减少,也即氨氮容积负荷的提高,反应器体系内亚硝酸氮的转化率却在不断的增加(HRT 为 20、15、10、6 d 时,亚硝酸氮转化率分别为 110、135、180 和 270 mg/(L·d)左右);4 种工况下硝酸氮的转化率没有大的变化,基本维持在 7 mg/(L·d)左右,这主要是因为低溶解氧、游离氨和游离亚硝酸对硝酸菌的多重抑制作用;与亚硝酸氮的积累随着 HRT 的减少基本相对应,出水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}(\%)$ 也表现出类似的趋势(工况 1 和工况 2 基本接近,为 93.5%左右;工况 3 和工况 4 分别为 94.8%和 95.1%左右);前 3 种工况出水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_3\text{-N}$ 的比值也呈现递增趋势,分别平均为 1.40、1.44 和 1.53,工况 4 出水 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_3\text{-N}$ 的比值为 1.42 左右,主要是因为氨氮负荷的增加幅度大于亚硝酸氮转化率的增加幅度。体系中进水的 pH 值也随着 HRT 的减少而增加,4 种工况分别平均为 7.53、7.61、7.75 和 7.95,出水 pH 值也随着 HRT 的减少而增加,4 种工况分别平均为 6.90、6.95、6.98 和 7.05。

随着 HRT 的减少,也即容积负荷的增加,亚硝酸氮的累积量却在不断地增加。笔者认为,在 HRT 相对亚硝酸菌的增殖富足的条件下,体系内的碱度是影响亚硝酸氮积累的主要因素,这一点可以从系统内 pH 值的变化规律看出(进出水的 pH 值均表现为随着 HRT 的减少而增加的趋势)。随着亚硝酸氮积累的增加会消耗大量的碱度,从而导致体系内 pH 值的下降。由于系统内有大量的亚硝酸氮存在,当 pH 值的下降致使游离亚硝酸(FNA)浓度在抑制浓度范围时,两类硝化细菌的活性便会受到不同程度的抑制。Anthonison 等^[1]和 Ford 等^[2]的研究发现,FNA 的浓度在 0.22~2.8 mg/L 时,对硝酸菌有一定的抑制作用;在 2~8 mg/L 时,硝酸菌将完全受到抑制。但是 G.Ruiz 等^[3]的研究认为两类硝化菌都受到 FNA 的抑制。笔者的研究发现,当 pH 值 < 6.5 时,亚硝酸氮的积累迅速下降,硝酸氮的积累几乎为零,说明 FNA 对 2 类硝化菌均存在不同程度的抑制作用,其对硝酸细菌的抑制作用更强烈。由于反应器体系的碱度随着容积负荷的增加(HRT 的减少)而增加,在相对低 HRT 条件下,体系可以为亚硝酸氮的积累提供更好的缓冲环境。因此,在 HRT 相对亚硝酸菌的增殖富足的条件下,随着 HRT 的减少,体系内亚硝酸氮的积累在不断增加。

分别取各个工况稳定运行时的平均值进行氮元

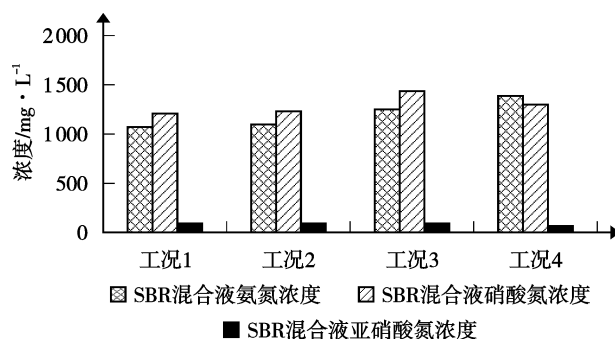


图8 4种工况下混合液中“三氮”的变化规律

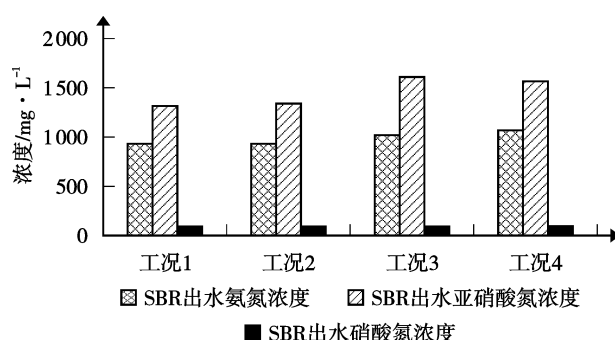


图9 4种工况下出水中“三氮”的变化规律

素的平衡分析,具体见图8、图9。

通过对原水进行氮形态的分析测定,发现原水中的氮主要是以氨氮形态存在,有机氮和亚硝酸氮可忽略不计,因此在本研究中,可将总氮视为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (体系转化而得)和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 3者的总和。由图8和图9可知,工况1:SBR混合液 TN 为 2363 mg/L,SBR出水 TN 为 2346 mg/L;工况2:SBR混合液 TN 为 2398 mg/L,SBR出水 TN 为 2370 mg/L;工况3:SBR混合液 TN 为 2754 mg/L,SBR出水 TN 为 2724 mg/L;工况4:SBR混合液 TN 为 2757 mg/L,SBR出水 TN 为 2721 mg/L。根据以上数据可知,体系中存在明显的氮素损失,推测系统中存在厌氧氨氧化和同时硝化反硝化现象,其中反硝化以内源反硝化为主(吹脱和同化作用可忽略不计),这点有待进一步研究。

为进一步探索相对最佳的临界 HRT(临界氨氮容积负荷),在 HRT 为 6 d 的条件下进行了 24 h 的连续监测,其试验结果具体见图 10、图 11。

从试验结果可以看出,在前 8 h 内,亚硝酸氮的增幅和氨氮的减少量均随着时间的延长在缓慢增加,硝酸氮几乎没明显变化甚至还出现减少趋势(2 h 为

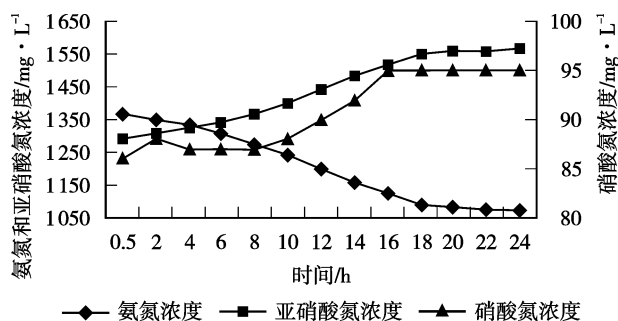


图 10 24 h 内“三氮”的变化规律

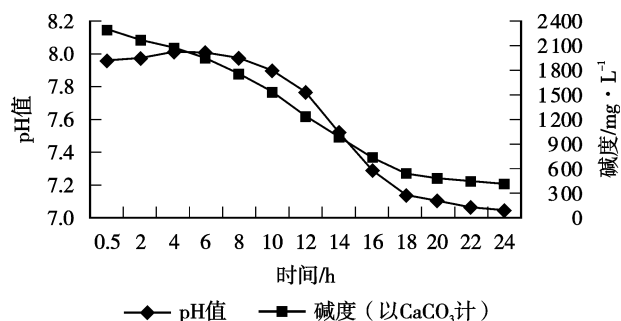


图 11 24 h 内 pH 值和碱度的变化规律

88 mg/L, 4~8 h 则为 87 mg/L), pH 值在前 6 h 表现为增加趋势(从 7.96 至 8.01); 在 8~18 h 之间, 亚硝酸氮浓度和硝酸氮浓度均迅速增加, 氨氮浓度则迅速减少, pH 值也迅速下降; 从 18 h 后, 亚硝酸氮和硝酸氮的增幅和氨氮的减少量均很小, pH 值的下降幅度也很小。为此, 笔者认为, 将 HRT 设定在 4.5 d 为宜。

此外, 在 24 h 的监测过程中, 发现在一定的曝气量条件下, DO 浓度呈现出先下降而后上升的趋势, 这可能是在前 6 h pH 值表现为增加趋势和硝酸氮几乎无明显变化甚至还出现减少趋势的主要原因。碱度在整个过程中的不断减少与前 6 h pH 值的增加呈现出的不一致性仍需进一步研究。

3 结论

1) 在 HRT 相对亚硝酸菌的增殖富足的条件下, 体系内的碱度是影响亚硝酸氮积累的主要因素;

2) 在 HRT 为 6 d 的条件下进行 24 h 的连续监测结果表明, 针对“中老龄”垃圾渗滤液这一特定水

质, 将 HRT 设定在 4.5 d 为宜。

3) 在启动阶段对 COD 的测试过程中发现, 随着亚硝酸氮积累的不断增加, 出水 COD 浓度一直不断增加, 甚至表现为进水 COD 浓度超过原水值。经分析认为: 在 COD 测试过程中由于亚硝酸盐的氧化而影响 COD 的测定, 该现象可以作为判定短程硝化发生的依据之一。为此, 研究阶段没有再对 COD 进行测试。

4 参考文献

- [1] Anthonisen A C, Loher R C, Prakasam T B S, et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. J WPCF, 1976, 48 (5): 835~852
- [2] Ford D L, Churchwell R L, Kachtick J W. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewater. J WPCF, 1980, 52(11): 2726~2746
- [3] Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of waste water with high ammonia concentration. Water Research, 2003, 37: 1371~1377

The Effects of HRT on the Treatment of “Mature” Landfill Leachate with Nitrification Reactor

He Yan Zhou Gongming

Abstract The results in the experiment on the effects of HRT on nitrite accumulation showed that, when the HRT was long enough for the ammonium-oxidizers' growth, the alkalinity was the critical factor affecting the nitrite accumulation in the reactor. According to the 24 h-monitoring results, the HRT of 4.5 d was advisable for the treatment of mature leachate.

Key words landfill leachate nitrification hydraulic retention time alkalinity

微生物絮凝剂产生菌 HHE-P7 的培养条件研究

刘 晖¹ 周康群¹ 胡勇有² 成 文³ 刘洁萍¹ 周遗品¹

(¹ 广州仲恺农业技术学院环保教研室, 广州 510225; ² 华南理工大学造纸与环境学院, 广州 510641;

³ 华南师范大学环境系, 广州 510640)

摘 要 从活性污泥中筛选出一株絮凝剂产生菌, 鉴定为青霉菌, 命名为 HHE-P7, 其产生的絮凝剂命名为 MBF7。该菌产生絮凝剂的培养基和培养条件为: 葡萄糖培养基、初始 pH 值为 4.5~6.0、温度为 30 ℃、摇床转速为 200 r/min、培养 3~4 d 产生的高效絮凝剂 MBF7 对于淀粉废水的浊度去除率最高达 97.7%。

关键词 微生物絮凝剂 培养条件 浊度去除率

微生物絮凝剂是由微生物在特定培养条件下, 产生的具有絮凝活性的代谢产物, 其主要成份为糖蛋白、多糖、蛋白质等高分子聚合物。微生物絮凝剂不仅具有传统絮凝的特性, 而且克服了常规的无机絮凝剂和有机絮凝剂对人体有害、易产生二次污染、絮凝的沉淀物无法回收利用等缺点。还具有絮凝剂产生菌范围广泛, 产生的菌种多的优点, 因此具有广泛的应用前景。目前已发现多种微生物能够产生絮凝剂, 其中对酱油曲霉, 拟青霉, 红平红球菌等研究较深入^[1,2], 日本的仓根隆一郎从土壤中分离出了红平红球菌, 并获得了 NOC-1 菌株, 用其处理畜产废水、膨胀污泥、纸浆废水、染料废水、泥浆水等有极好的絮凝和脱色效果。我国的尹华筛选出固氮菌 J-25 并利用味精废水产生絮凝剂^[3,4], 邓述波利用硅酸盐芽孢杆菌产生絮凝剂 MBFA9^[5], 李智良利用类产碱假单胞菌产生的絮凝剂对石化废水、造纸黑液、生活污水进行处理, 其浊度、色度去除率均达 90% 以上^[6], 但目前尚未见有关青霉菌产生微生物絮凝剂的报道。本实验从广州某污水处理厂的污泥中分离出一种絮凝性较强的菌种, 鉴定为青霉菌, 命名为 HHE-P7, 产生的絮凝剂命名为 MBF7。本文主要围绕培养基的初始 pH 值、菌龄、培养温度、摇床振荡速度和不同的培养基等培养条件来研究 HHE-P7 菌产微生物絮凝剂的最佳条件, 并进一步考察 MBF7 对淀粉废水、染料废水、餐厅废水和生活污水的处理效果。

1 实验的材料和方法

1.1 菌种

取自广州市某城市污水处理厂的活性污泥, 用果糖酵母浸膏培养基培养, 采用平板划线法, 通过纯化分离出高效的絮凝剂产生菌, 鉴定为青霉菌, 产生的微生物絮凝剂命名为 MBF7。

1.2 培养基

葡萄糖培养基: 葡萄糖 20 g, 尿素 0.5 g, 酵母膏 0.5 g, KH₂PO₄ 2 g, K₂HPO₄ 5 g, NaCl 0.1 g, (NH₄)₂SO₄ 0.2g, 加水至 1 L。

察氏培养基: 蔗糖 30 g, KCl 0.5 g, K₂HPO₄ 1 g, MgSO₄·7H₂O 0.5 g, NaNO₃ 3 g, FeSO₄ 0.01 g, 加水至 1 L。

1.3 培养基 pH 值的测定与调节

用酸度计来测定 pH 值, 利用 NaOH 和 HCl, 将培养基调至合适的数值。

1.4 微生物絮凝剂的培养

将灭菌后的培养基取 150 mL 于 500 mL 的锥形瓶中, 接种, 按每次实验规定的初始 pH 值、温度、摇床转速和培养时间进行培养, 恒温采用振动培养箱的温控器自动进行控制。

1.5 菌生物量的测定方法

将一定量已培养好的微生物絮凝剂的培养基过

* 基金项目: 国家自然科学基金科学基金资助项目(50078022); 广东省环保局科技研究开发项目(粤环 1997-17)
收稿日期: 2004-10-12, 修改稿收到日期: 2005-03-24

滤,沉淀物与滤纸一同置于干燥器中,在 60 ℃ 下恒温干燥至恒重,称其重量,滤纸的前后重量之差即为菌的干重,并换算成(g/L),其可间接表征出菌的生物量。

1.6 实验水样

淀粉废水:取自广州市某厂发酵车间排放的废水,主要成分为淀粉和糖类,此处,简称淀粉废水。

染料废水:取自广州市某印染厂排放的废水。

餐厅废水:取自广州市某酒楼排放的废水。

生活污水:取自广州市某生活污水厂排放的废水。

1.7 絮凝效果的测定

絮凝实验采用 ZR-6 型(深圳市中润水处理公司)六联搅拌器,在 1 L 废水中加入 5 mL 的 CaCl₂, 15 mL 的微生物絮凝剂,搅拌强度采用 600 r/min 20 s, 400 r/min 20 s, 140 r/min 30s, 70 r/min 2min, 30 r/min 3 min, 静置 20 min 后测量处理前、后废水的浊度,计算浊度去除率。

2 结果与讨论

2.1 培养基不同 pH 初始值对絮凝效果的影响及培养基最佳 pH 值的筛选

将葡萄糖培养基调至 pH 值为 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.5、9.0、9.5 的 11 种情况下,在 30 ℃、摇床转速为 200 r/min、培养 3~4 d 后,测定 MBF7 对淀粉废水的絮凝效果,其结果见表 1。

表 1 pH 值对絮凝效果和菌生物量的影响

| pH 值 | 原水浊度 | 处理后的浊度 | 浊度去除率 % | 菌生物量 g/L |
|------|-------|--------|---------|----------|
| 4.0 | 124.3 | 21.0 | 83.1 | 4.011 |
| 4.5 | 124.3 | 16.8 | 86.5 | 5.653 |
| 5.0 | 124.3 | 10.8 | 91.3 | 5.891 |
| 5.5 | 124.3 | 7.8 | 93.7 | 6.132 |
| 6.0 | 124.3 | 14.4 | 88.4 | 5.773 |
| 6.5 | 124.3 | 25.4 | 79.6 | 5.345 |
| 7.0 | 124.3 | 30.3 | 75.6 | 5.971 |
| 7.5 | 124.3 | 33.2 | 73.3 | 4.957 |
| 8.5 | 124.3 | 32.7 | 73.7 | 4.704 |
| 9.0 | 124.3 | 38.3 | 69.2 | 3.117 |
| 9.5 | 124.3 | 39.0 | 68.6 | 3.331 |

由表 1 可知,HHE-P7 菌在生长过程中,对 pH 值的适应范围较宽,为 4.0~8.5,而且 pH 值在酸性条

件下无论菌的生物量还是浊度的去除率都明显优于碱性条件,因此这种菌适应酸性生长条件。最佳的生长条件 pH 值为 4.5~6.0。当 pH 值 > 8.5 后,菌的生物量和浊度的去除率都大大下降。这说明培养基中 pH 值最高不得超过 8.5,此结果与周群英、高庭耀专著中关于霉菌最适 pH 值和 pH 值的生长范围的结论基本一致^[7]。因此 HHE-P7 菌在配培养基时,pH 值调至 4.5~6.0。

测定菌生物量的结果表明,菌的生物量和絮凝效果具有一定的相关性,而且从后期的实验中可以看出,由于 MBF7 的絮凝效果取决于微生物在代谢过程中分泌物的多少,因此细菌生长旺盛,菌的生物量高,分泌物多,因而絮凝效果好,两者之间同步变化。

2.2 菌龄对絮凝效果的影响

在葡萄糖培养基、初始 pH 值为 6.0、培养温度为 30 ℃、摇床转速为 200 r/min 条件下培养不同菌龄的 MBF7,并测定其对淀粉废水的处理效果,菌龄分别取 1、2、3、4、5、6、7、8 d,其结果见表 2。

表 2 菌龄对絮凝效果和菌生物量的影响

| 时间 /d | 菌生物量 /g·L ⁻¹ | 浊度去除率 /% | 培养基 pH 值 |
|-------|-------------------------|----------|----------|
| 1 | 0.921 | 65.3 | 4.53 |
| 2 | 3.542 | 80.4 | 4.13 |
| 3 | 4.672 | 94.1 | 4.08 |
| 4 | 5.743 | 97.7 | 5.63 |
| 5 | 6.119 | 88.3 | 5.89 |
| 6 | 6.409 | 87.7 | 6.17 |
| 7 | 6.735 | 84.3 | 6.41 |
| 8 | 6.754 | 73.9 | 6.34 |

从表 2 可以看出,在 1~4 d 之内,随着菌生物量不断增加,絮凝效果也不断提高,两者之间基本保持同步,在第 4 天达到峰值,此时菌处在对数生长期。后一阶段即 5~8 d,两个值都略有下降。因此无论从菌生物量还是絮凝效果来考虑,菌龄的最佳时间为 3~4 d。这说明絮凝物质是在菌的生长过程中分泌的,而不是菌体自溶产生,而且从测量培养液的絮凝活性分布时也证明了这一点,大部分的絮凝物质集中在培养基的上清液中,菌细胞的悬液中几乎没有絮凝活性,此与彭辉^[8]的研究结果一致。

同时测量培养基的 pH 值随时间的变化,由表 2 可看出,pH 值的变化趋势与絮凝效果和菌生物量的变化趋势基本一致,但在时间上提前 1 d 左右。在 1~3 d pH 值不断下降,其中在第 3 天达到最低值,即

4.08,这说明菌在前3天处于对数生长期,反应速度快,将葡萄糖迅速分解并生成有机酸,并且由于利用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为氮源,因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是酸性盐,青霉菌利用培养液中的 NH_4^+ 而留下 SO_4^{2-} ,从而使pH值进一步呈下降趋势。第4天以后,由于菌进入稳定生长期,葡萄糖的量减少,因此pH值逐渐上升至6左右。此实验说明pH值的变化与浊度的去除率、菌生物量的变化趋势基本是一致的,但时间会提前1d,实验中可以通过测量培养基的pH值来了解微生物的生长情况,预测絮凝剂的生成量和混凝效果。在工业生产中,可以迅速、快捷地测量培养基的pH值,作为了解并控制微生物生长的重要指标。

2.3 培养温度对絮凝效果的影响

表3为在不同温度下培养的MBF7对淀粉废水的絮凝效果。此时菌的培养条件为葡萄糖培养基、初始pH值为6.0、摇床转速为200 r/min、培养4d、温度分别取25、30、35、40℃,从表3可以看出温度对絮凝剂产生有一定的影响。温度为25℃时,菌生物量偏低,絮凝效果较差;但温度太高时,如44℃时,菌的生物量较高,但絮凝效果差。这是因为微生物絮凝剂来自于细菌的分泌物,属于多糖。当温度偏高时,影响分泌物的形成和絮凝特性,因此最佳的培养温度是30℃。

表3 温度对絮凝效果和菌生物量的影响

| 温度/℃ | 菌生物量/g·L ⁻¹ | 浊度去除率/% |
|------|------------------------|---------|
| 25 | 3.175 | 84.6 |
| 30 | 4.428 | 95.7 |
| 35 | 4.672 | 92.3 |
| 44 | 4.649 | 82.0 |

2.4 摇床速度的影响

青霉菌是好氧菌,因此培养时要保证一定的氧气量,本实验中采用将改变摇床的速度来控制氧的供应量。培养条件仍为葡萄糖培养基、初始pH值为6.0、在30℃下培养4d。表4是不同摇床速度培养的MBF7对淀粉废水的絮凝效果。

从表4中可以看出,转速低时,供氧不足因此菌的生物量较低,随转速增高供氧增加絮凝率和菌生物量都增加,但转速>200 r/min时,反而不利于菌的生长和絮凝剂的产生,这是因为充氧速度过快不利于絮凝剂的产生,故最佳摇床速度为200 r/min。

表4 摇床速度对絮凝效果和菌生物量的影响

| 速度/r·min ⁻¹ | 菌生物量/g·L ⁻¹ | 浊度去除率/% |
|------------------------|------------------------|---------|
| 100 | 3.175 | 74.6 |
| 125 | 4.743 | 75.7 |
| 150 | 4.975 | 82.3 |
| 175 | 5.176 | 82.0 |
| 200 | 6.113 | 94.3 |
| 225 | 5.384 | 91.1 |
| 250 | 5.114 | 87.3 |

2.5 两种培养基对絮凝效果的影响

察氏培养基较葡萄糖培养基廉价许多,它用蔗糖代替葡萄糖,用无机氮代替有机氮,在最佳条件下用2种培养基培养HHE-P7菌。测定其对淀粉废水的絮凝效果,结果见表5。

表5 不同培养基对絮凝效果的影响

| 培养基名称 | 浊度去除率/% | | | |
|--------|---------|------|------|------|
| | 3 d | 4 d | 5 d | 6 d |
| 葡萄糖培养基 | 92.4 | 95.3 | 86.5 | 84.9 |
| 察氏培养基 | 41.5 | 60.2 | 85.9 | 56.7 |

由表5可知,葡萄糖培养基的效果远高于察氏培养基,只要3~4d的时间就可达到最佳值95.3%。察氏培养基的培养时间需5d才达最佳值85.9%,效率略低,但其成本远远低于葡萄糖培养基。从降低生产成本的角度,仍有一定的价值,今后应从如何缩短培养时间,提高絮凝效果方面进一步研究。

2.6 MBF7处理染料废水、餐厅废水和生活污水

表6 MBF7处理废水的效果比较

| 废水 | 原水浊度/度 | 处理后的浊度/度 | 浊度去除率/% |
|------|--------|----------|---------|
| 染料废水 | 54.0 | 4.1 | 92.5 |
| 餐厅废水 | 125.6 | 4.0 | 96.8 |
| 生活污水 | 107.1 | 10.5 | 90.2 |

从表6可看出,MBF7对染料废水、餐厅废水、生活废水具有良好的絮凝效果,浊度的去除率达90%以上,具有良好的应用前景。

3 结论

1) HHE-P7号菌其培养的最佳pH值为4.5~6.0,最佳菌龄为3~4d,最佳培养温度为30℃,摇床速度最佳为200 r/min。

2) HHE-P7 号菌的最佳培养基为葡萄糖培养基,从成本上考虑可采用察氏培养基,但仍需做进一步研究。

3) MBF7 对染料废水、餐厅废水、生活废水浊度的去除率分别为:92.5%,96.8%,90.2%。

4 参考文献

- [1] Junji Nakamura, S Miyashiro, Y Hirose. Screening, isolation, and some properties of microbial cell flocculants. *Agric Biol Chem*, 1976, 40(2):377~383
- [2] Rurane, K Hatamochi, T Kakuno, et al. Production of a biofloc-

- culant by rhodococcus erythropolis s-1 grow on alcohol. *Biosci Biotech Biochem*, 1994, 58(2):428~429
- [3] 尹华, 余莉萍, 彭辉. 固氮菌 J-25 利用味精废水产生絮凝剂的研究. *环境化学*, 2004, 22(6):582~587
- [4] 彭辉, 尹华, 梁郁强, 等. 微生物絮凝剂产生菌的培养及其化学特征初探. *环境科学与技术*, 2002, 25(1):6~8
- [5] 邓述波, 余刚, 蒋展鹏, 等. 微生物絮凝剂在给出水处理中的应用研究. *中国给水排水*, 2001, 17(2):5~7
- [6] 李智良, 张本兰, 裴健. 微生物絮凝剂产生菌的筛选及相关废水絮凝效果试验. *应用与环境生物学报*, 1997, 3(1):67~70
- [7] 周群英, 高庭耀. *环境工程微生物学*. 第 2 版. 北京:高等教育出版, 1999. 125~126

Study on the Culture Conditions for Microbial Flocculent-Producing Strain HHE-P7

Liu Hui Zhou Kangqun Hu Yongyou Cheng Wen Liu Jieping Zhou Yiping

Abstract A strain of microorganisms which produce flocculent were isolated from activated sludge. It was identified as mould and named as HHE-P7, and the flocculent was named as MBF7. The best culture conditions for HHE-P7 were found to be as follows: glucose medium, pH 4.5~6.0, 30 °C, 200 r/min, cultivated for 4~5 d. The flocculent produced by the strain gives a turbidity removal rate of 97.7% against starch wastewater.

Key words microbial flocculent culture condition turbidity removal

(上接第 7 页)

- 监测分析方法. 第 3 版. 北京:中国环境科学出版社, 1998. 252~366
- [3] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范. 第 2 版. 北京:中国环境科学出版社, 1990. 138~230
- [4] Marrie E Bradford, Robert Henry Peters. The relationship between chemically analyzed phosphorus fractions and bioavailable phosphorus. *Limnol Oceanogr*, 1987, 32(5):1124~1137
- [5] 金相灿. 中国湖泊环境(第 2 册). 北京:海洋出版社, 1998. 496~531
- [6] 陈世俭. 洪湖的环境变迁及其生态对策. *华中师范大学学*

- 报(自然科学版), 2001, 35(1):107~110
- [7] 施炜刚, 王博, 周昕. 蟹、鱼围网混养对草型湖泊氮、磷平衡的影响. *湖泊科学*, 1999, 11(4):363~368
- [8] Wel el RG. *Limnology*. 2nd ed. Philadelphia:Saunders College Publ Co, 1983
- [9] 饶饮止. 湖泊调查基础知识. 北京:科学出版社, 1956
- [10] 张运林, 秦伯强. 太湖水环境的演变研究. *海洋湖沼通报*, 2001, (2):8~15
- [11] 赵生才. 我国湖泊富营养化的发生机制与控制对策. *地球科学进展*, 2004, 19(1):138~140

Study on the Change of Nitrogen and Phosphorus and the Eutrophication Process in Honghu Lake

Ma Yan Zheng Xiangmin Kunihiko Endo Kieko Sato

Abstract Honghu lake is the biggest lake of Hubei Province, and plays an important role in local economic development. With the economic exploitation, the lake is polluted more and more severely. From 2001 to 2003, however, while the content of phosphorus in the lake was increasing, the content of nitrogen was decreasing. As an important factor for lake eutrophication, phosphorus can affect the eutrophication level, and the increasing input of phosphorus will expedite the eutrophication process in Honghu Lake.

Key words Honghu lake nitrogen phosphorus eutrophication

垃圾填埋场渗滤液处理技术评述

王丽风 邓柳 胡开林

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要 垃圾渗滤液是一种成分复杂的高浓度有机废水,若不加处理而直接排放,会造成严重的环境污染。以保护环境为目的,对渗滤液进行处理是必不可少的。文中论述了城市垃圾填埋场渗滤液的场内回灌处理、排入城市污水处理厂的合并处理和进行现场处理 3 种处理技术。

关键词 垃圾填埋场 渗滤液 处理

垃圾渗滤液是一种黑臭的高浓度有机废水。一般来说,填埋时间在 5 a 以下的渗滤液, pH 值较低, BOD₅ 和 COD 浓度较高且 BOD₅/COD 的比值较高,同时各类金属离子的浓度也较高;填埋时间在 5 a 以上的渗滤液, pH 值接近中性, BOD₅ 及 COD 浓度下降, BOD₅/COD 的比值较低, 而 NH₃-N 浓度较高, 金属离子的浓度下降^[1]。据统计,目前我国仅有部分垃圾填埋场渗滤液达到《生活垃圾填埋污染控制标准》(GB 16889-1997)中的三级排放标准,达到二级排放标准的尚处于试验阶段,而达到一级排放标准的几乎没有^[2,3]。目前垃圾填埋场渗滤液的处理方法有:垃圾填埋场内回灌处理;排入城市污水处理厂合并处理;在填埋场边建污水处理厂进行现场处理。

1 回灌处理

循环回灌法在国外垃圾填埋场较常用。是减少渗滤液量和处理渗滤液的方法,根据其工艺流程中布水系统的不同,可分为表面灌溉、竖式井、水平井、喷灌和针注等 5 种回灌方法。通过回灌可以提高垃圾层中的水分含量,使垃圾渗滤液中微生物的营养成分回到填埋场中,增强微生物的活性,降低垃圾渗滤液中有害物质的浓度,加速产甲烷的速率,缩短垃圾渗滤液水量及水质的稳定化进程。在做好水平衡的情况下,利用回灌技术可以使 COD 稳定低于 1 000 mg/L 达到 GB 16889-1997 中的三级标准^[4],可以作为合并处理和单独处理工艺的预处理。北英格兰 Seamer carr 垃圾填埋场通过渗滤液循环喷洒, 20

个月后 COD 明显降低,金属离子浓度大幅度降低。张瑞明等在杭州天子岭填埋场进行渗滤液回灌现场中试,结果表明 COD 从 10 400 mg/L 降至 142 mg/L, TN 从 899 mg/L 降至 18 mg/L^[5]。但是利用回灌法时应注意,早期的填埋场(产酸阶段)回灌量宜少不宜多,中后期的填埋场(产气阶段)回灌量可以逐步增加,而且应将老渗滤液回灌至新填埋的垃圾层,而将新渗滤液回灌至老的稳定的垃圾层,以加快垃圾层的稳定化进程^[6]。同时底部防渗措施差的填埋场不适合用回灌技术处理,欲进行回灌处理的填埋场必须具有良好的气体和渗滤液收排系统以及优质的防渗层。

回灌法主要存在以下几个问题:①回灌会加速恶臭气体的挥发,导致周围大气环境质量下降;②填埋气的产气速率加快,可能引发安全问题;③不能完全消除渗滤液,回灌的渗滤液量受填埋场特性的限制,有大量的渗滤液仍需外排;④在降雨量大的地区或季节应慎用。

2 与城市污水处理厂进行合并处理

将垃圾渗滤液直接排入城市污水处理厂与城市污水进行合并处理,利用城市污水对渗滤液的缓冲稀释作用和城市污水中的营养物质实现渗滤液和城市污水的同时处理是最为简单的渗滤液处理方案,可以节省单独建设渗滤液处理系统的大额费用,降低成本。但此法要求填埋场与城市污水处理厂相距不能太远,这在我国大多数大中城市都难以办到,否则渗滤液的输送将造成较大的经济负担;另一方面由

于垃圾渗滤液含有较高浓度的 BOD_5 、 COD 、 NH_3-N ，易造成对城市污水处理厂的冲击负荷，如不加控制会影响甚至破坏城市污水处理厂的正常运行。有研究表明，只要渗滤液的量小于城市污水总量的 0.5%，并且渗滤液带来的负荷增加控制在 10% 以下，这种合并处理是可行、价格低廉的。Boyle 和 Ham 报道， $COD=24\ 000\ mg/L$ 的渗滤液与城市污水混合，其中渗滤液占总体积 2% 时，污水处理厂的运行效果不受影响，当渗滤液体积增至 4%~5% 时，污水处理厂的正常运行受到妨碍^[7]。苏州七子山垃圾填埋场曾采用与城市污水处理厂合并处理的方法，在运行初期由于渗滤液量较少，污水处理厂的运行效果未受影响，随着渗滤液量的增加，污水处理厂的运行效果急剧下降。

为了减轻直接混合处理时垃圾渗滤液对城市污水处理厂的冲击危害，需要在填埋场内设置预处理设施，以去除渗滤液中的重金属离子、氨氮、色度以及悬浮物等污染物质，改善其可生化性，降低负荷。针对渗滤液中有害物质含量和去除对象的不同，采用的预处理也不一样，主要有氨吹脱，投加混凝剂、絮凝剂，空气吹脱并投加石灰，活性炭吸附等预处理工艺。

3 现场处理

由于合并处理的局限性，目前更多的垃圾渗滤液采用现场处理方案。现场处理方法包括：物理化学法、生物法以及土地法。

3.1 物理化学法

物理化学法受水质水量变动的影 响小，出水水质比较稳定，对于 BOD_5/COD 比值较低，难以进行生物处理的渗滤液有较好的处理效果。物化法主要包括混凝沉淀、化学氧化、化学还原、活性炭吸附、臭氧氧化、离子交换、反渗透、气提法、吹脱法以及超滤法等等。混凝法需要稳定的水质条件，渗滤液的水质变化大，可能导致混凝效果不稳定。潘终胜等对深圳下坪垃圾填埋场渗滤液进行研究，以盐酸、氧化镁、磷酸作为去除 NH_3-N 的沉淀药剂，在 pH 值 9.5 的试验条件下，当 $n(NH_3-N):n(Mg^{2+}):n(PO_4^{3-})=1:1.2:1$ 时，渗滤液中 NH_3-N 的去除率达 76.2%，并且可同时去除渗滤液中 40% 的 COD ^[8]。反渗透、超滤、臭氧氧化和活性炭吸附等处理技术处理效果很好，但运行成本太高，目前在国内（除广州兴丰填埋场外）还没有得到广泛

的实际应用。德国 Ihlenberg 填埋场渗滤液在 pH 值为 7.7 的条件下，经 RO 膜处理后 COD 从 1797 mg/L 下降至 15 mg/L，去除率为 99.2%， NH_3-N 从 366 mg/L 下降至 0.66 mg/L，去除率为 99.9%，重金属离子的去除率也在 98% 以上^[9]。吹脱法比较经济，但会吹脱出大量挥发性的氨、苯酚、硫化氢等气体，对大气造成二次污染。以上各种处理方法都有各自的优缺点，选择时应根据实际情况，选择适用的处理工艺。物化法适于处理晚期的渗滤液，这是由于晚期渗滤液中 大分子有机物（如腐殖酸）的含量较高，易于化学氧化而难以生物降解。

3.2 生物法

生物处理是垃圾渗滤液的主要处理方法。生物法分为好氧生物处理、厌氧生物处理以及厌氧-好氧生物处理，适于处理小分子有机物含量较高，易于生物降解而难以化学氧化的早期渗滤液。

3.2.1 好氧生物处理

好氧生物处理包括活性污泥法、接触氧化法、好氧稳定塘、生物转盘和滴滤池等。活性污泥法对易降解的有机物有较高的去除率，对新鲜的垃圾渗滤液有较好的处理效果。美国宾州 Fall Township 污水处理厂利用活性污泥法处理垃圾渗滤液，进水 COD 为 6 000~21 000 mg/L， BOD_5 为 3 000~13 000 mg/L， NH_3-N 为 200~2 000 mg/L，曝气池污泥浓度（MLSS）为 6 000~12 000 mg/L，当体积有机负荷（以 BOD_5 计）为 $1.87\ kg/m^3 \cdot d$ 时，污泥负荷 F/M （以 BOD_5 计， F 为营养料， M 为微生物量）为 0.15~0.31 kg/(kg·d)， BOD_5 去除率为 97%；当体积有机负荷（以 BOD_5 计）为 $0.3\ kg/m^3 \cdot d$ 时 F/M （以 BOD_5 计）为 0.03~0.05 kg/(kg·d)， BOD_5 去除率为 92%^[9]。生物膜法中微生物的种类数量较多，具有较强的抗冲击负荷能力，而且由于硝化菌可以生长，有利于提高对 NH_3-N 的去除率。加拿大 British Columbia 大学的 C.Peddie 等采用生物转盘处理 $BOD_5 < 1\ 000\ mg/L$ ， $NH_3-N < 50\ mg/L$ 的弱性渗滤液，其出水 $BOD_5 < 25\ mg/L$ ， $NH_3-N < 0.1\ mg/L$ ^[4]。稳定塘处理系统设备简单、投资省、运行管理方便、产泥量少，但是污水停留时间长，占地面积大，适于土地较便宜的地区使用。A/O、A²O、SBR 处理系统能维持较高的运转负荷、耐冲击、对氨氮去除效果好，较适于渗滤液的处理。杨震等采用氨吹脱+SBR 生化处理技术对 COD 浓度为 12 780.2 mg/L， NH_3-N 浓度

为 738.3 mg/L 的垃圾渗滤液进行处理,在 pH 值 11 时 COD 去除率达 95.8%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 97.4%,在 pH 值 7 时 COD 去除率 96.7%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 95.7%^[10]。

3.2.2 厌氧生物处理

厌氧生物处理包括上流式污泥床(UASB)、厌氧生物滤池、厌氧固定化生物反应器、混合反应器及稳定塘等。上流式污泥床负荷高、容积小、抗冲击负荷能力也较强,是近年来使用比较多的厌氧渗滤液处理系统。何宗健等对杭州天子岭垃圾填埋场渗滤液进行中试试验,结果表明在经过 UASB 处理, BOD_5 由 1 200~2 630 mg/L 下降至 90~110 mg/L,去除率 90%~96%,COD 由 3 730~7 470 mg/L 下降至 590~950 mg/L,去除率 77%~91%,SS 由 30~240 mg/L 下降至 20~150 mg/L,去除率 24%~75%^[11]。厌氧生物滤池负荷率较高、能承受冲击负荷、运行稳定、能耗低、剩余污泥量少、操作运行方便,但填料容易堵塞,对 SS 较高的垃圾渗滤液处理效果不太理想。加拿大 Toronto 大学的 J.G.Henry 等用厌氧滤池处理场龄为 1.5 a 的渗滤液,进水 COD 为 14 000 mg/L, $\text{BOD}_5/\text{COD}=0.7$,体积负荷(以 COD 计)为 1.26~1.45 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,水力停留时间 24~96 h,COD 去除率在 90%以上^[9]。混合反应器抗冲击负荷及毒物的能力强,运行稳定,但运行管理麻烦。厌氧稳定塘操作简单、投资省、运行管理方便,但污水停留时间长、占地面积大。

总的来说厌氧处理的污泥生长量小、有机负荷高、占地面积小、对无机营养元素的要求远低于好氧处理,适于含磷量比较低的垃圾渗滤液,但是厌氧处理出水中 COD 浓度和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度仍然较高,DO 含量很低,不宜直接排放到河流或湖泊中,一般需要进行后续的好氧处理或物化处理。在 pH 值低于 7 时产甲烷菌受到抑制甚至死亡,不利于厌氧处理,而且厌氧处理的最适温度为 35 $^{\circ}\text{C}$,低于这个温度,处理效率迅速下降。

3.2.3 厌氧-好氧生物处理

目前国内常见的厌氧-好氧处理工艺有以下几种:

广州李坑垃圾填埋场采用厌氧罐+氧化沟+兼性塘技术,进水 COD 4 000 mg/L, BOD_5 2 500 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 1 000 mg/L,SS 600 mg/L,出水 COD 80 mg/L, BOD_5 30 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 10 mg/L^[12]。广州大田山垃圾填埋场采用 UASB+生物接触氧化+氧化塘处理技术,进水 COD 8 000 mg/L, BOD_5 5 000 mg/L,SS 700 mg/L,出水 COD 100 mg/L, BOD_5 60 mg/L,SS 500 mg/L。深圳

下坪固体废物填埋场渗滤液采用氨吹脱+厌氧生物滤池+SBR池处理技术,进水 COD 2 000~5 000 mg/L 去除率 90%以上, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 90%以上, BOD_5 去除率 95%~97%。福州红庙岭垃圾填埋场采用 UASB+氧化沟+稳定塘处理技术也取得了较好的处理效果。

3.3 土地法

土地处理包括慢速渗滤、快速渗滤、表面漫流、地下渗滤、人工快滤、湿地法等。主要是通过土壤颗粒的过滤,离子交换吸附和沉淀作用去除渗滤液中的悬浮固体和溶解成分。通过土壤中微生物作用使渗滤液中的有机物和氨氮发生转化,通过蒸发作用减少渗滤液水量。目前使用较多的是湿地法。采用人工湿地进行处理,具有处理效果好、缓冲容量大、投资省、能耗低、运行费用低、运行管理方便等优点,但占地面积大,要注意避免污染地下水,需及时清淤、收割、更新植物及防治病虫害等。

4 先进的应用实例及发展趋势

2004 年 11 月 19 日通过专家评审的广州市兴丰垃圾填埋场是目前国内技术最先进的,处理效果最好的垃圾填埋场之一,其各项技术设施已经达到了国际先进水平。为防止渗滤液污染地下水,兴丰垃圾填埋场在填埋区的边坡和底部铺设了 8 道防渗系统,其中核心部分是采用德国进口的双层 1.5 mm 毛面高密度聚乙烯膜。兴丰垃圾填埋场设计了 2 套水管理系统,一方面,让未受污染的水避开垃圾填埋区域;另一方面,收集和分流填埋区排出的废水,输送至处理能力为 706 m^3/d 的垃圾渗滤液处理厂进行处理。渗滤液经 UASB 厌氧、好氧两级生化处理,达到 GB 16889-1997 的三级排放标准后,其中的 500 m^3/d 再经微滤、反渗透处理,处理后的水将作为场区内冲洗车辆、道路降尘和绿化等用水;其余的用槽车运至大坦沙等城市污水处理厂作进一步处理。2004 年 12 月 31 日环境保护验收时,兴丰垃圾填埋场渗滤液处理厂废水的 COD、 BOD_5 、色度、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等的处理率分别达到 99.9%、99.9%、97.9%、99.9%,优于 GB 16889-1997 一级排放限值。

随着先进的科学技术在环保领域的应用,实现垃圾渗滤液的零排放已经成为了现实。今后渗透、反渗透、超滤等先进的技术将在垃圾渗滤液的处理中

(下转第 22 页)

广州荔湾湖整治前后生态环境变化调查

梁永禧¹ 罗志鹏²

(¹广州市环境监测中心站, 广州 510030; ²广州市荔湾区环保局, 广州 510175)

摘要 文章根据广州荔湾湖清淤截污前后水质监测结果、水生物藻类和鱼类鉴定及荔湾湖周边植被调查进行综合分析, 结果表明: 荔湾湖水质有了一定的好转, 生物多样性也有明显改善, 但湖水水质仍处于富营养状态, 部分污染物浓度仍较高。因而, 荔湾湖的环保工作应进一步加强, 使该湖区水质达到广州市水质标准。

关键词 荔湾湖 水质 生态环境 清淤截污

1 荔湾湖地区环境概况

广州市荔湾湖位于广州市城区西部的荔湾区西南部, 是一个浅水的人工公园湖, 过去原是广州市西郊荔湾涌连接珠江附近的湖荡湿地。至 20 世纪 40 年代末期被开垦成为种植莲藕、菱角、荸荠、慈菇、胶笋、西洋菜、通心菜的水田泽地。1958 年为解决两旁地势低洼街道的渍涝问题, 挖泥筑堤建成人工湖泊, 并开辟为风景游览区。荔湾湖湖面面积 13.81 万 m², 最大水深 2.2 m, 平均水深 1.2 m, 容积 16.57 万 m³, 流域面积 3.16 km²。湖面分成玉翠湖、如意湖、五秀湖、小翠湖 4 个湖区, 除小翠湖外, 其他 3 个湖区与荔湾涌相连, 以水闸相隔。

随着城市的发展, 荔湾湖周边和邻近地区的居民、工业企业、酒楼、小食店、医院等大量增加, 荔湾涌实际上已成为接纳城市生活污水、工业废水的排污渠。荔湾涌分上下支涌从东向西流入珠江, 长约 2.5 km。荔湾湖和荔湾涌之间虽以闸门相隔, 闸门在正常情况下是关闭的, 但由于水闸年久失修, 大量未经处理的污水通过荔湾涌直接排入荔湾湖。同时, 荔湾湖具有蓄洪排涝的功能, 当天降暴雨, 涌内水位高于湖面时, 闸门打开, 大量的雨水混合市政污水也通过荔湾涌排入湖内。

荔湾湖在 1986 年曾进行过清淤挖泥工作。在 1997~2000 年, 市政园林局投入 10 500 万元, 在 813 m 的明涌段完成了截污, 敷设污水管线、改造截污闸、驳岸整治及沿岸绿化等工作。荔湾区政府也拨

出了 800 多万元对荔湾湖周边污染源进行截污和清淤工作。在城区改造中, 一些大型的工厂陆续从城区搬到郊外。

2 荔湾湖、涌清淤截污与生态环境前后回顾

2.1 荔湾湖、涌清淤截污前生态状况

1980 年, 由广州市环保局组织的《荔湾区环境污染调查及环境质量评价研究》调研专题报告称: 湖边的荔枝树全无收成, 由于水体污染严重, 荔湾涌水质黑臭, 污染指数为: $P_1 > 6$; 荔湾湖污水养鱼, 发现个别鱼体畸形或长有肉瘤, 食用时有煤油味, 而且物种较少, 多为耐污性鱼类, 如: 埃及塘虱和非洲鲫等。

2.2 荔湾湖、涌清淤截污后生态状况

2004 年, 对荔湾湖、涌生态环境质量调研时发现: 整个湖区和涌边已形成园林绿化带, 湖水和涌水成绿豆色, 水质虽没达到我国的《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 的 V 类水标准, 但也已经有一定的改善。现在荔湾涌鱼类物种繁多, 由原来仅能生存的耐污鱼种向非耐污种和多样化鱼种转变, 说明湖水与涌水的水质生态环境有所改善。据观察统计, 鱼种有: 蓝刀、马鲮鱼、麦鲮、土鲮鱼、泰国鲮鱼、白鲮、本地塘虱、埃及塘虱、清道夫、鲫鱼、边鱼、非洲鲫、太阳鱼、生鱼、黄鳝、草鱼、鳊鱼、鳙鱼、翘嘴红白鱼和泥鳅等, 特别是五秀湖里锦鲤成群, 整个湖畔成了市民休闲游玩、晨运、垂钓和观光的风景区。

2.3 荔湾湖截污前后水质变化

根据荔湾区环保部门 1996~2004 年荔湾湖、涌的水质监测结果(见表 1):COD 从 1996 年的 65.4 mg/L 下降为 2004 年的 42.5 mg/L, 下降率为 35%;BOD₅ 从 1996 年的 13.0 mg/L 下降为 2004 年的 4.65 mg/L, 下降率为 64%;NO₃-N 从 1996 年的 0.66 mg/L 下降为 2004 年的 0.413 mg/L, 下降率为 37%;TP 从 1996 年的 0.59 mg/L 下降为 2004 年的 0.29 mg/L, 下降率为 51%;TN 从 1996 年的 11.5 mg/L 下降为 2004 年的 2.85 mg/L, 下降率为 75%;透明度从 1996 年的 0.39 m 上升为 2004 年的 0.42 m, 上升率为 7%。说明水质中污染物浓度正在减少, 含氧量有所增多, 荔湾湖水质已有一定的改善。

2.4 荔湾湖水质截污效果评价

湖区水质的质量评价项目为 COD、BOD₅、NO₃-N、挥发酚、石油类、TP 和 TN 共 7 项;评价标准采用《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中的 V 类水标准;评价模式采用内梅罗污染指数式:

$$P_i = \sqrt{\frac{[(C_i/L_{ij})_{\max}]^2 + (\overline{C_i/L_{ij}})^2}{2}}$$

式中: P_i ——污染指数

C_i —— i 污染物实测值(mg/L)

L_{ij} —— i 污染物标准值(mg/L)

地表水水质分级与指数范围:

清洁: $P_i < 1$

轻度污染: $1 < P_i \leq 2$

中度污染: $2 < P_i \leq 4$

重度污染: $4 < P_i \leq 6$

严重污染: $P_i > 6$

表 1 1996~2004 年荔湾湖水质监测数据*

mg/L (pH 值和透明度除外)

| 年 度 | pH | COD | BOD ₅ | NO ₃ -N | 挥发酚 | 石油类 | TP | TN | DO | 透明度 /m |
|------------------|------|------|------------------|--------------------|-------|------|------|------|-----|--------|
| 1996 | 8.12 | 65.4 | 13.0 | 0.66 | 0.001 | 0.20 | 0.59 | 11.5 | 7.5 | 0.39 |
| 1997 | 7.88 | 68.5 | 13.4 | 0.50 | 0.015 | 0.19 | 0.32 | 2.0 | 7.0 | 0.20 |
| 1998 | 7.30 | 40.7 | 11.1 | 1.11 | 0.004 | 0.36 | 0.17 | 1.93 | 7.6 | 0.20 |
| 1999 | 7.47 | 60.7 | 16.1 | 0.67 | 0.005 | 0.38 | 0.19 | — | 5.8 | 0.19 |
| 2000 | 7.71 | 71.3 | 6.6 | 0.62 | 0.001 | 0.13 | 0.19 | 5.3 | 5.8 | 0.29 |
| 2001 | 7.70 | 58.2 | 8.78 | 0.49 | 0.004 | 0.02 | 0.29 | 4.4 | 7.6 | 0.38 |
| 2002 | 7.52 | 46.4 | 12.3 | 0.38 | 0.008 | 0.20 | 0.19 | 1.6 | 8.6 | 0.37 |
| 2003 | 8.01 | 41.7 | 8.08 | 0.46 | 0.004 | 0.34 | 0.20 | 3.42 | 9.0 | 0.27 |
| 2004 | 7.80 | 42.5 | 4.65 | 0.41 | — | — | 0.29 | 2.85 | 7.7 | 0.42 |
| GB 3838-2002(V类) | 6-9 | 40 | 10 | 2.0 | 0.1 | 1.0 | 0.20 | 2.0 | 2.0 | — |

注: * 由广州市荔湾区环境监测站提供。

湖区水质的计算结果分级评价污染程度见表 2。

表 2 1996~2004 年荔湾湖水质监测数据中 7 项主要污染物指数统计结果

| 年度 | C_i/L_{ij} | | | | | | | $\overline{C_i/L_{ij}}$ | P_i | 所属级别 |
|------|--------------|------------------|--------------------|------|------|------|------|-------------------------|-------|------|
| | COD | BOD ₅ | NO ₃ -N | 挥发酚 | 石油类 | TP | TN | | | |
| 1996 | 1.64 | 1.30 | 0.33 | 0.01 | 0.20 | 2.95 | 5.75 | 1.74 | 4.25 | 重度污染 |
| 1997 | 1.71 | 1.34 | 0.25 | 0.15 | 0.19 | 1.60 | 1.00 | 0.89 | 1.36 | 轻度污染 |
| 1998 | 1.02 | 1.11 | 0.56 | 0.04 | 0.36 | 0.85 | 0.97 | 0.70 | 0.93 | 清洁 |
| 1999 | 1.52 | 1.61 | 0.34 | 0.05 | 0.38 | 0.95 | — | 0.81 | 1.27 | 轻度污染 |
| 2000 | 1.78 | 0.66 | 0.31 | 0.01 | 0.13 | 0.95 | 2.65 | 0.93 | 1.99 | 轻度污染 |
| 2001 | 1.46 | 0.78 | 0.25 | 0.04 | 0.02 | 1.45 | 2.20 | 0.89 | 1.68 | 轻度污染 |
| 2002 | 1.16 | 1.23 | 0.19 | 0.08 | 0.20 | 0.95 | 0.80 | 0.66 | 0.99 | 清洁 |
| 2003 | 1.04 | 0.81 | 0.23 | 0.04 | 0.34 | 0.98 | 1.71 | 0.74 | 1.32 | 轻度污染 |
| 2004 | 1.06 | 0.47 | 0.21 | — | — | 1.45 | 1.42 | 0.92 | 1.21 | 轻度污染 |

湖区水质的生物学评价营养状态与藻类关系见表 3^[4]。

表 3 湖区水质的营养状态与藻类生物量关系

| 营养状态 | 藻类生物量 / 个·L ⁻¹ |
|------|---------------------------|
| 贫营养 | $< 3 \times 10^5$ |
| 中营养 | $(3 \sim 10) \times 10^5$ |
| 富营养 | $> 10 \times 10^5$ |

2004 年 5 月, 在荔湾湖中的五秀湖进水口和出水口附近所采的水样检定其藻类生物量分别为 99×10^5 和 97×10^5 个/L, 玉翠湖的藻类生物量为 108×10^5 个/L, 小翠湖的藻类生物量为 158×10^5 个/L, 表明湖区水质的生物学评价营养状态为富营养状态。根据荔湾湖的藻类检定, 其水中的藻类优势种是: 裸藻(*Euglena sp.*)和栅藻(*Scenedesmas sp.*), 裸藻和栅藻的生长习性是耐污种, 证明湖水仍处于富营养状态。

2.5 邻近荔湾湖的珠江黄沙河段水质情况

根据 1996~2004 年广州市环境监测中心站的年报和年鉴的监测数据, 邻近荔湾湖的珠江黄沙河段水质为劣 V 类, 主要污染物因子为总磷和总氮; 年际间总磷和氨氮的变化不明显或略有上升, 见图 1。

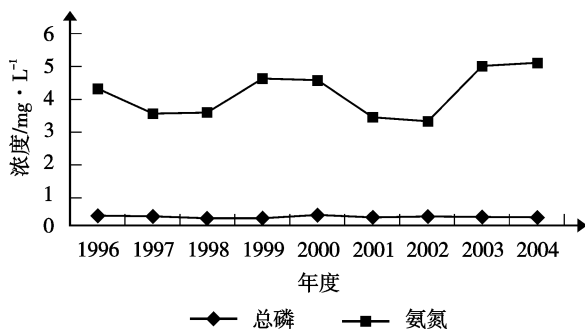


图 1 1996~2004 年珠江黄沙河段水质总磷和氨氮的变化

3 结果分析与建议

3.1 水质污染指数有较明显的改善

荔湾湖水质变化可以从 1980 年的污染指数 $P_1 > 6$ (严重污染级), 到 1996 年的污染指数 $P_1 > 4.25$ (重度污染级), 再到 2004 年的污染指数 $P_1 > 1.11$ (轻度污染级), 说明了该湖区的地表水质环境的质量转变的过程是: 严重污染→重度污染→轻度污染 (注: 1980 年与 1996~2004 年的参评项目有少部分

不一样)。从 1996~2004 年珠江黄沙河段水质中主要污染因子总磷和氨氮变化并不大的情况分析, 说明 1997 年开始到 2000 年结束的截污和清淤工程, 将荔湾湖周边污水通过集污管道引入大坦沙污水处理厂进行处理后, 使该区排放的污水对珠江水质变化所带来的影响较少。荔湾涌由原来的连耐污鱼种也难以生存的臭水沟变为有多种鱼栖息的绿水河涌, 提升了荔湾湖区的旅游景观价值, 产生了较好的生态效益和社会效益, 并为今后建成绿色社区打下较好的基础。

3.2 荔湾湖水质仍存在富营养化问题

从 1996~2004 年荔湾湖水质监测的结果来看, 水环境中的石油类浓度变化不大, 湖水的透明度仍不够清澈, 水质仍处于富营养状态, 湖水中的藻类优势种为耐污性的裸藻和栅藻。这说明该区的大型工业企业, 如一些铜材厂和印染厂在近几年搬走后, 重金属和化工苯类污染虽已大为减少, 但毗邻湖区的酒楼厨房、居民住宅的地下排污渠道未完全截流、随潮水涌进的珠江水质污染, 是造成荔湾湖、涌水的污泥淤积和水质富营养化和轻度污染的主要原因。

3.3 对策与建议

消除荔湾湖水中过多的磷和氮, 以解决富营养化的问题, 使湖水变得更为清澈, 达到我国地表水的 V 类水质标准, 应有如下措施:

1) 对湖区附近的酒楼、食街和居民点的排污管道口进行彻底的截流, 并使其与市政下水道连接, 使所有污水能完全排送到污水处理厂进行净化处理。

2) 对湖水中的富营养化水质应用生态学原理和方法加以解决。如利用植物根系大量地吸收水中磷和氮素营养和其他污染物, 特别是运用水培方法, 在湖面泡沫板上大量种植莲藕、菱角、荸荠、慈菇和胶笋等“五秀”作物, 农作物的产出即可减少水中的含氮和含磷量, 水面上生长的植物群落也成为湖面上观赏的景观植物。

3) 利用生物共生和食物链的关系 (水中含氮、含磷等有机物→细菌和藻类→浮游动物→鱼类), 在水中以多品种的鱼种搭配混养, 特别是那些能大量过滤性地食用藻类的鱼种, 如鳊鱼和鳙鱼等, 这些鱼的排泄物又是其它鱼虾或细菌的生长养分,

大量的鱼虾类所形成不断地鱼获产出也就不断地减少水中的磷和氮浓度,使富营养化水质向贫营养化水质转化,令湖水变得更加透明和清晰,提升观赏价值。

4 参考文献

- [1] 黄美丽. 南靖南五水库水质调查. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 26~27
 [2] 李穗中. 水葫芦的功过. 珠江环境报, 2004-11-03(7)

Investigation of Eco-environment Variety in Liwan Lake of Guangzhou After Field Curing

Liang Yongxi Luo Zhipeng

Abstract The results of water quality monitoring and algae-fish-vegetation investigation showed that, after field curing the water quality of Liwan Lake was improved, and biological diversity increased obviously. However, the lake is still eutrophicated and the concentrations of some pollutants are still high. Therefore, the environmental protection work around Liwan Lake should be further strengthened to make water quality of the Lake meet the water quality standard of Guangzhou City.

Key words liwan lake water quality eco-environment field curing

(上接第 18 页)

得到广泛的应用,同时多种技术结合使用也将成为垃圾渗滤液处理的趋势。

5 参考文献

- [1] 秦峰,王雷,陈立伟. 城市生活垃圾渗沥水处理技术研究. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(6): 24~30
 [2] 张益,陶华. 垃圾处理处置技术及工程实例——环境工程实例丛书. 北京:冶金工业出版社,环境科学与工程出版中心, 2002. 242~252
 [3] 汪群惠. 固体废物处理及资源化. 北京:化学工业出版社,环境科学与工程出版中心, 2004. 175~198
 [4] 侯立安. 特殊废水处理技术与工程实例. 北京:化学工业出版社,环境科学与工程出版中心, 2003
 [5] 张祥丹,王家明. 城市生活垃圾渗滤液处理工艺介绍. 给

水排水, 2000, 26(10): 9~14

- [6] Pohland F G. Landfill bioreactors: Fundamentals and practice. Water Qual Intern, 1996, 9(10): 18~22
 [7] 陈丹,李国建. 国内外垃圾填埋渗滤液控制的比较及对策. 环境保护, 2001, 6: 16~18
 [8] 潘终胜,汤金辉,赵文玉,等. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中氨氮的试验研究. 桂林工学院学报, 2003, 23(1): 89~92
 [9] 沈耀良,王宝贞. 城市垃圾填埋场渗沥水处理方案及其分析. 给水排水, 1999, 25(8): 18~21
 [10] 杨霞,杨朝晖,陈军,等. 城市生活垃圾填埋场渗滤液处理工艺的研究. 环境工程, 2000, 18(5): 12~14
 [11] 何宗健,邓国志,游海,等. UASB-AMT 工艺处理垃圾渗滤液. 环境保护, 2003, 8: 22~24
 [12] 蒋彬,吴浩汀,徐亚明. 浅谈城市垃圾填埋场渗滤液的处理技术. 江苏环境科技, 2002, 16(1): 32~34

Discussion on Techniques for the Treatment of Leachate from Rubbish Landfill

Wang Lifeng Deng Liu Hu Kailin

Abstract The rubbish leachate is a kind of organic waste water with complicated composition and high content, and will cause serious environmental pollution if it is discharged directly. Three kinds of techniques were discussed for the treatment of rubbish leachate, including leachate recirculation techniques, merged in urban sewage treatment plant techniques and in-situ treatment techniques.

Key words rubbish landfill leachate waste water treatment

广州市机动车排气实施简易工况法检测的条件分析

双菊荣 李志忠

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘要 简单介绍了简易工况法, 在分析广州市实施简易工况法所具备的社会、技术条件及存在问题的同时, 对广州简易工况法的实施提出相关意见。

关键词 机动车排气 检测 简易工况法 广州市

随着机动车排放法规的进一步加严, 化油器车辆的逐步淘汰, 和城市机动车拥有量的快速增长, 目前我国主要使用的在用车排气检测方法, 即怠速法和滤纸式自由加速烟度法, 已不能有效地对机动车排气进行监督管理。针对这一情况, 北京市在全国率先实施了简易工况测量方法, 并结合地方情况发布了相应的北京市地方标准, 其它城市也在积极地探索适合自身特色的管理方法和措施。据悉, 国家新的在用车排放标准已完成征求意见稿, 有望在近期发布, 这将给地方机动车排放管理部门进一步实施新的在用车排放管理措施提供有效的法律支持。广州市作为我国南方的第一大中心城市, 无论在经济、社会方面, 还是在技术条件方面都有着相当优势, 研究和讨论广州特色的简易工况测量模式, 将有助于机动车排气监督管理工作的发展, 意义和影响也非常重大。

1 简易工况法简介

1.1 汽油车稳态加载加速模拟工况法

稳态加载加速模拟工况法^[1], 即 ASM 法, 其稳态含义是指测量工况速度、负载不变, 加载则指根据不同测量工况速度, 通过底盘测功机给测试车辆加以模拟负载。

ASM 设备相对其它工况测量设备来讲简单、便宜, 主要由底盘测功机、取样系统、五气分析仪、发动机转速计和自动控制系统组成。其中 CO、HC 和 CO₂ 的测量采用不分光红外法 (NDIR), NO 和 O₂ 的测量采用电化学法, 采样方式为直采方式, 测量值的单位为浓度 (10⁻⁶ 或 % 容积)。

1.2 汽油车瞬态加载法

汽油车瞬态加载法^[2] 在美国主要有 IM240 和 IG240 (即 ASM+VMAS) 2 种方法^[3], 这 2 种测量方法主要存在设备方面的差异。IM240 设备由底盘测功机、排气分析仪、CVS 定容稀释采样设备、自动控制系统等组成, 其分析仪设备要求 CO 和 CO₂ 的测量采用不分光红外法, HC 的测量采用氢火焰离子法, NO 的测量采用化学发光法。而 IG240 设备由底盘测功机、五气分析仪、气体流量分析仪、自动控制系统等组成, 分析仪设备要求 CO、CO₂ 和 HC 的测量采用不分光红外法, NO 的测量采用化学发光法。2 种方法的测量工况曲线完全相同, 均取自于 EPA FTP75 工况中的前 240 s 工况, 因此, 它们与 EPA FTP75 有良好的相关性。北京地方标准制定的 BJ195 瞬态加载方法和即将颁布的国家标准制定的瞬态加载方法 (为表述方便, 本文称之为 IM195 和 IG195 方法), 借鉴了美国经验, 其测量工况曲线取自于国家标准^[4] (等同于欧洲 ECE15-03 工况) 中 4 个测试循环中的第 1 个测试循环, 循环时间为 195 s。IM195 使用的设备同 IM240, IG195 和 BJ195 使用的设备同 IG240, 2 类设备的测量结果都是车辆运行工况下的排放总量, 单位为 mg/km。

1.3 汽油车简易工况测量方法的比较

如上所述, 汽油车简易工况测量方法主要有稳态加载法和瞬态加载法 2 类, 瞬态加载法又有 IM 和 IG 2 种不同的测量方法。IG 方法是为了克服 ASM 的测量结果与 EPA FTP75 相关性较差, IM240

设备及运行费用昂贵等问题而采取的折中方法。该方法是在 ASM 设备的基础上,增加 1 个排气质量分析系统(VMAS),通过计量测试车辆的排气质量流量,以获得车辆测试运行过程中的排放总量,其测量结果与 IM 法之测量结果相近,各项污染物的相关系数超过 0.95^[9]。IG 设备费用比 IM 的设备费用低得多,它在 ASM 设备费用基础上只需增加几万元人民币就够了,但对于 IM 设备而言,这几万元只约占其中的 30%。

1.4 柴油车加载减速法

柴油车加载减速法^[9],即 LUGDOWN 方法,首先在香港使用,目前北京采用的 LUGDOWN 方法与香港基本相同。测试设备主要包括底盘测功机、不透光烟度计、发动机转速计和计算机控制系统等。该方法分别测量车辆的 VelMaxHP(最大轮边功率时之转鼓线速度)点对应的车速、90% VelMaxHP 点对应的车

速和 80% VelMaxHP 点对应的车速这 3 个工况速度下的不透光烟度排放值。在正式测量前,首先需测量车辆的 VelMaxHP 点,然后由控制系统自动完成测试工作。

2 广州市实施简易工况法的条件分析

2.1 怠速法和滤纸自由加速烟度法已无法满足现阶段监督管理需要

怠速法虽说能有效地反映化油器车的排放,却无法表征电喷车的排放状况。我国自 2001 年开始停止生产和销售化油器类轿车,至今 3 年多时间里,我国轿车工业发展非常迅速,而且国家和地方都在积极推行发展私家车政策,加上汽车价格普遍下降,导致许多城市,特别是大城市轿车数量以年均超过 10% 的速度增长,表 1 为近年广州市汽车拥有量变化情况。

表 1 广州市机动车拥有量变化情况

| 年份 | 全市 | | | | | 市区或原老八区 | | | | |
|------|-----------|---------|----------|------------|----------|-----------|---------|----------|------------|----------|
| | 总拥有量 辆 | 汽车 辆 | 小客车 | | | 总拥有量 辆 | 汽车 辆 | 小客车 | | |
| | | | 拥有量 辆 | 占汽车比例 % | 变化率 % | | | 拥有量 辆 | 占汽车比例 % | 变化率 % |
| 2001 | 1 147 634 | 438 225 | 243 202 | 55.5 | — | 719 320 | 324 413 | 199 971 | 61.6 | — |
| 2002 | 1 579 589 | 487 424 | 295 383 | 60.6 | 17.7 | 752 267 | 357 326 | 227 936 | 63.8 | 12.3 |
| 2003 | 1 705 457 | 565 690 | 366 673 | 64.8 | 19.4 | 808 642 | 422 111 | 286 259 | 67.8 | 20.4 |

从表 1 可见,广州市小客车数量占汽车总量的比例约以 5 个百分点的速度逐年增长,年增长速度大于 10%,2003 年年增长速度接近 20%,新增车辆基本上是电喷车辆,传统的低怠速法已不能有效地对这些车辆进行监督管理。

在柴油车方面,由于滤纸烟度方法无法测量车辆排放的蓝烟和白烟,当最大排烟与自由加速工况的最大转速不同步时,也不能测量其最大排烟值,加上国家标准较松,使得许多车辆在检测时不超标,而在实际行驶时却浓烟滚滚。

双怠速方法和不透光烟度方法虽然在一定程度上能反映机动车的排放状况,但由于测量时车辆处于空负载情况,与实际行驶时的排放仍存在差异。简易工况法,特别是瞬态加载方法能良好地解决这方面的问题。

2.2 经济的发展和市民的支持,为实施简易工况法创造了良好社会条件

由于简易工况法与怠速法、滤纸烟度法比较,需要的设备投资大,对工作场地要求较高,需建设专业化的实验室,需要有良好的经济条件作支持。近年广州经济发展较快,人民生活水平得到进一步提高,广大市民对加强机动车污染控制显示出了越来越强烈的愿望,主动投诉机动车排气污染的越来越多,这为广州进一步推行新的机动车排气监督管理办法提供了良好社会条件。同时,广州有着雄厚的经济实力,完全具备实施简易工况法的经济条件。

2.3 政府重视,为实施简易工况法提供了良好保障

作为环保部门的一项重要工作,机动车污染控制一直倍受广州市政府重视。市领导曾多次亲临广

州市环境监测中心站和机动车路检执法点检查指导工作,每年投入几百万资金支持机动车排气监督管理工作的开展,设立专门的机动车排气管理部门;并投入了大量的资金引进各种机动车排气检测设备,如:摩托车工况排气检测设备、遥感测量设备、不透光烟度测量设备及其它排气检测设备;最近还将投入近亿元拟建机动车排放研究中心。此外,为全面实施简易工况法作准备,近年广州开展了各种科研工作,并成立了3个工作小组分别就广州市实施简易工况法准入制度、管理办法、技术支持等进行全面研究,也成功地完成了机动车简易工况法控制和管理平台(VID)示范系统的研究工作,为广州市实施简易工况法后对检测站的管理打下了良好技术基础。

2.4 监督管理经验丰富,实施简易工况法的技术条件成熟

广州市机动车排气监督管理工作曾一度处于全国的领先地位,有着多年的监督管理经验,无论是人员配备还是设备配备,目前就全国而言广州仍具备相当优势。广州全面实施在用车排气监督管理工作近10a,已培养了一批技术能力强、工作经验丰富的技术人员和管理人员,有一批熟悉各种工况测量方法和工况测量设备的专业技术人才,仅广州市环境监测中心站就有近130人从事机动车排气检测和管理工作。目前广州市正在实施的“中心区交通项目-机动车污染控制子项”将建成包括各种标准工况、各种简易工况测试在内的大型综合实验室,作为配套工作,将同时建立起机动车排气检测技术方面的培训中心,这一工作的完成无疑也会推动着广州市简易工况法的实施。

3 广州市实施简易工况法需解决的问题分析

虽然广州市实施简易工况法已具有良好的社会、经济和技术条件,但要全面推行简易工况法还存在如下几方面的问题需要解决。

3.1 选择符合地方特色的简易工况测量方法

由于IM240的工况测量曲线与EPA FTP75工况曲线的前240s基本相同,因此两者的相关性较好,其HC、CO和NO_x间的总相关系数分别达到0.82、0.54、0.70^[5]。也是基于这一原因,考虑到在用车标准应与新车标准的相关较好,因此,我国正在制定的汽车瞬态加载法选用了等同国家标准的ECE15-03工况中的

第1个循环。可以这样认为IM195与ECE15-03也将具有良好的相关性。由于EPA FTP75与ECE15-03 2个标准工况间的相关性较差,毫无疑问,IM240与IM195的相关性也会较差。虽说研究表明ASM方法与IM240方法存在着一定的相关性,但是否与IM195也存在一定的相关性则需作进一步研究。基于上述原因,虽说ASM设备和运作费用便宜,但我国在推广实施简易工况法时,不能盲目的套用ASM方法,应在进行了良好研究基础上慎重引用,否则将导致在用车与新生产车在执法法规体系上不一致,造成监督管理工作混乱。广州经济条件良好,社会资金丰富,应从发展需要,高起步高要求地实施简易工况法,因此,选用IG或IM方法相对来讲更符合广州市地方特色,也切实可行。

3.2 建立符合地方特色的检测机构模式

欲全面推行简易工况法,就必须建立与城市机动车状况相适应和具有地方特色的检测机构,并对这些机构实施管理。对于检测机构的建设模式应考虑由政府制定准入条件,利用充裕的社会资金投资建设,按市场化方式运作,对于符合准入条件和具备相应资质,经政府认可的检测机构允许其从事相应的机动车排气检测业务。目前,国内相关行业之间对检测机构的管理模式存在着某些争议,笔者认为广州市宜采取集中式管理模式,即将检测和维修分开,检测由政府管理的检测中心完成,检测合格则发合格证,否则,车辆需到维修厂维修,直到排气合格为止。其优点是能将检测和维修分开,检测工作由经政府认可,由受政府监督管理的检测机构完成,能良好地保证检测工作的公正性,缺点是给检测不合格车辆的维修和再检测工作造成往返麻烦。

3.3 建设容量合适的VECMS网络系统

VECMS(Vehicle Emission Control and Management System)是机动车排气检测数据控制和管理系统,主要由排气检测终端、视频监控、传输网络及控制管理中心等部分组成。它集远程控制、数据和图像传输、数据分析处理、控制管理为一体,通过网络平台将所有机动车排气检测工位(检测线)联网,进行管理和控制,并将各工位的测试数据收集、整理、存储在数据库系统内,其视频监控系统可以选择性地实时监控各检测工位的检测情况。VECMS系统的建设应符合地方管理、检测机构、检测设备、地方经济及

管理工作发展等需要。广州全市目前有各类汽车 50 多万辆,其中小客车近 40 万辆,按每条检测线年均检测量 4 000 辆计算,需要 100 条以上的汽油车和柴油车简易工况检测线,考虑到目前私家车的快速发展,汽车拥有量的逐年增加,其 VECMS 系统至少应保证 200 条检测线。此外,系统的运行速度和系统管理数据库应具备管理和分析处理超过 1 000 万条数据的良好能力,还应考虑与标准工况设备的联网问题。

3.4 进一步加强技术研究工作

由于各种原因,国家的在用车新排放标准一直未有发布,而其简易工况排放法规的征求意见稿也只是规定了检测方法方面的要求,未有明确在用车排放限值要求。目前各地实施简易工况法都存在法规依据及如何确定标准限值等问题,因此,结合地方在用车的排放状况,建立符合地方条件的排放限值水平将是各地实施简易工况法一项非常重要的工作。广州应进一步开展在用车排放状况的研究和分析工作,了解广州市在用车的实际排放水平,为全面推行简易工况法和确定广州市在用车的排放控制水平作好技术准备。

3.5 建立良好的检测工作管理机制

实施简易工况测量方法以后,广州将会建立多个检测机构和拥有成百套各种简易工况测量设备,如何对这些设备、检测机构、检测人员进行管理,保证检测工作能科学、公正、可靠的实施,将是至关重要的。因此,有必要建立与之相适应的配套管理机制,形成一整套符合广州特色的管理体制。主要应包括如下几方面的内容:①成立专门的专职管理部门;②建立健全检测机构准入制度和设备认证制度;③加强检测机构人员的管理,形成有效地检测

和检测机构管理人员培训制度,保证人员持证上岗;④加强管理部门的协调,形成以环保部门为龙头、相关部门积极协作的长效管理机制;⑤为良好地对检测机构进行监督管理,应加强政府示范点的建设。

4 结束语

简易工况法是我国在用机动车排气管理工作的重要发展方向,它必将随着我国在用车简易工况标准的颁布实施得到迅速发展。而怠速法和滤纸烟度法,特别是双怠速法和不透光烟度法,由于需要投入的资金较少、使用简单方便的原因,它们将作为机动车排气管理工作的补充手段在一定时期和范围内继续使用。近年来发展起来的机动车排气遥感监测设备能快速地对高排放车辆进行筛选,可有效提高监督管理工作的效率。笔者认为,广州市目前实施简易工况法的条件基本成熟,如同时结合地方的实际情况,综合权衡各种方法的利弊,将这些检测方法很好地结合起来,将形成广州市一个有机的机动车排放监督管理体系。

5 参考文献

- [1] 北京市环境保护局,北京市技术监督局. DB 11/122-2003 汽油车稳态加载污染物排放标准
- [2] 北京市环境保护局,北京市技术监督局. DB 11/123-2000 轻型汽油车简易瞬态工况污染物排放标准
- [3] [美]EPA. EPA420-R-00-007IM240&EVAP technical guidance. www. epa. gov. 2000-08
- [4] 国家环保总局,国家质量监督检验检疫总局. GB18352.1-2001 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(I)
- [5] 卢希果. IM 制度的检测方法及其评价. 广州市中心区交通项目机动车污染控制子项目 2001 技术研讨会,广州,2001
- [6] 北京市环境保护局,北京市技术监督局. DB 11/121-2003 柴油车加载减速烟度排放标准

Conditions Analysis on Developing Simple Driving Cycle Test of Vehicle Emissions in Guangzhou

Shuang Jurong Li Zhizhong

Abstract The simple driving cycle test of vehicle emissions was introduced simply. The conditions for developing simple driving cycle test of vehicle emissions in Guangzhou have been analyzed, including social and technical conditions, and the problems were also discussed.

Key words vehicle emissions monitoring simple driving cycle test Guangzhou city

废干电池电解制取锌和二氧化锰的研究

——《废干电池无害化与资源化技术研究》第二报

李穗中

(广州市固体废物管理中心, 广州 510030)

摘要 文章是已鉴定的广州市科技攻关项目《废干电池无害化与资源化技术研究》的第二报, 文章简介废干电池经热解、破碎、磁分离金属铁、酸溶和净液后, 同时电解制取锌和二氧化锰、实现资源绿色循环的研究。

关键词 废干电池 同槽(同时)电解 锌 二氧化锰

本研究以占国内 96% 以上的锌锰干电池和碱锰干电池为对象。按收集的 40 余 kg、56 个牌号的混合电池成份分析平均计, 这类干电池大约含有 15.6% 锌、20.4% 二氧化锰和 22% 铁, 其中, 锌部分以金属形态、部分以氯化物及氧化物形态存在; 锰部分以 MnO_2 形态、部分以 $MnOOH$ 形态存在; 铁则以金属形态存在; 还含有 11%~12% 水、10%~11% 有机化合物、10% 石墨棒、少量铜帽以及钙、铝、硅等。为使废干电池回收利用取得最大的经济效益, 实现资源的绿色循环, 本研究以电解取得其自身市场价值最高又可返销作电池原料的电解锌和电解二氧化锰为目标, 其中又以比分步电解成倍节电的同时电解(国内称同槽电解)为重点。本文介绍从废干电池同槽电解制取锌和二氧化锰的研究结果。

1 国内外 Zn-Mn 同槽电解研究

1.1 Zn-Mn 同槽电解反应过程

1) 金属离子在阴、阳极析出总反应



2) 阴极副反应 $2H^+ + 2e = H_2$

3) 阳极副反应 $H_2O - 2e = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$

电解锌过程有锌与氢的竞争析出反应。但极化作用使氢离子在阴极的析出电位比锌离子更负, 使锌优先析出, 这是电解锌得以工业化的理论依据。阳极过程也存在析二氧化锰与析氧竞争, 但由于析氧

超电压较高而使析二氧化锰得以实现。因此, 任何降低析氢或析氧过电位的因素, 均不利于生产。锌、二氧化锰及氢、氧理论析出的电极电位及电耗如表 1^[1]。

表 1 Zn 及 MnO_2 电解析出的电极电位及电耗

| 元素 | 电化当量 kg/Ah | 理论电量 kAh/t | 电极电位 V(25℃) | 过电位 V |
|-----------------|---------------------------|---------------|----------------|----------|
| Zn^{2+}/Zn | 1.220 | 819.7 | -0.763 | -0.030 |
| MnO_2/Mn^{2+} | 1.622(MnO ₂ 计) | 616.5 | 1.23 | — |
| O^{2-}/O_2 | 0.597 | 1 675 | 1.229 | 0.3* |
| H^+/H_2 | 0.037 6 | 26 595.7 | 0.00 | 0.968** |

注: * 为 25℃ 时 O_2 在 Pb 上过电位; ** 为 25℃ 及 500 A/m² 时 H_2 在 Al 上过电位。

实际生产中, 单独电解 1 t 锌的直流电耗 $\leq 3 182 \text{ kW} \cdot \text{h}$ (槽压 3.3 V、阴极电流效率 $\eta_k \geq 85\%$), 单独电解 1 t 二氧化锰的直流电耗 $\leq 2 260 \text{ kW} \cdot \text{h}$ (槽压 3.3 V、阳极电流效率 $\eta_a \geq 90\%$)。Zn-Mn 同槽电解若能达到上述电流效率的话, 每生产 1 t 锌可同时获得 1.408 t 二氧化锰, 因此, 可比单独电解时节省直流电 1 倍。

1.2 国外 Zn-Mn 同槽电解研究

Zn-Mn 同槽电解原是湿法冶金生产电解锌时, 为去除锰而开发的。其原理是在对含锰的硫酸锌溶液电解时, 在阴极电析锌的同时, 在阳极电析二氧化锰。由于 Zn-Mn 同槽电解能同时得到 2 种固体产品, 使直流电耗成倍下降, 该工艺成为湿法冶金 1 项节能技术, 这就是“同时电解”或“同槽电解”的涵义。

根据文献[2],早在1971年,G.Angelou发表了Zn-MnO₂同槽电解的报导。1975年南非Gamzinc公司和澳大利亚雷斯顿工厂用此工艺处理富锰锌矿,最大限度地去除锰,其条件是:在90℃、电流密度 $\leq 286 \text{ A/m}^2$ 、酸度 $\leq 30 \text{ g/L}$ 、Pb-Ag阳极及添加阳离子聚丙烯酰胺下,阳极电流效率(η_A)20%以上,所得阳极产物MnO₂夹杂大量Pb、K等,达不到电池MnO₂质量标准。1982年,印度的A.M.Pande报导了硫化锌精矿、软锰矿同时浸出、Zn-MnO₂同槽电解扩大试验的报导:在80~85℃、酸度49 g/L、Zn 98 g/L、Mn $\leq 33 \text{ g/L}$ 、阴极电流密度 D_K 为400~500 A/m²、阳极电流密度 D_A 为100~130 A/m²下,可得合格电解Zn和MnO₂产品,但未见工业化报导。

1994年,意大利工业化学和材料科学院的Mauro Bartolozzi等发表了从碱锰型废电池同时电解回收Zn和MnO₂的研究^[3]。其回收工艺可归纳为:废电池→拆解→分拣(除塑料、铁壳)→水洗(除盐)→酸溶→过滤(渣焚烧)→中和(除铁离子)→过滤→预电解(除Ni、Cd、Hg)→电解(Zn和MnO₂)。其预电解,目的是去除汞、镉及镍,使用工业级钢网为阴极、铂网为阳极(表面积均为6 cm²),极间距35 mm,电极电流密度3.33 A/m²,50℃,槽压2.5 V,电磁搅拌,溶液最终pH值3.7,Hg、Cd及Ni去除率分别为96%、71%和37%。后进行Zn-Mn同槽电解,使用表面积为6 cm²的铅阳极,电极电流密度 $D_K=D_A=500 \text{ A/m}^2$,电解8.5 h,溶液Zn由16.5降为3.7 g/L,Mn由10.8降为9.6 g/L,pH值1.2;阴极电流效率 η_K 82%;阳极析出物仅含MnO₂70%。按所提供数据,作者推算出其阳极电流效率 η_A 为9.14%。

1.3 国内Zn-Mn同槽电解研究

我国自1973年起,先后有贵州工学院、中南工大、西北矿冶研究院、东北工学院等着手研究Zn-Mn同槽电解^[2]。1989年,贵州工学院的江声扬等发表了其Zn-Mn同槽电解影响因子的研究结果^[4]:①温度(62.85~87.15℃)及电解液Zn²⁺浓度(72.86~136.4 g/L)之间的交互作用对阴极电流效率影响显著,电流密度(121.4~286.6 A/m²)影响不直接;②对阳极电流效率影响的因素大小如下:电流密度>温度>电解液Mn²⁺浓度;电流密度(71.4~168.6 A/m²)越高或温度(62.85~87.15℃)越低,阳极电流效率越低,但>85℃后,阳极电流效率略有下降;电解液Mn²⁺浓度影

响不大;③认为适宜的电解条件是:82~85℃, D_A 为80~100 A/m²、 D_K 为136~170 A/m²,电解液Zn²⁺80~100 g/L、Mn²⁺35~42 g/L,电解终酸60~70 g/L,添加混合添加剂。1991年,中南工大与开封炼锌厂合作进行Zn-Mn同槽电解中试^[5]。该试验以碳酸锰矿与锌焙砂同时浸出制取硫酸锌锰液,经净化,进行同槽电解。其规模为Zn 1 500 t/a、MnO₂ 1 800 t/a;使用铝阴极和铅-银合金阳极, $D_K=238 \text{ A/m}^2$, $D_A=50 \text{ A/m}^2$,电解液Zn²⁺65~70 g/L, Mn²⁺45~50 g/L,电解终酸35~40 g/L;取得阴极电流效率75.73%,阳极电流效率92.66%。该装置早已拆除,虽经鉴定,但成果未有推广。贵州工学院的梁杰认为^[6],该工艺存在的主要问题是:①由于电解MnO₂电流密度低,总的电流强度就低,设备利用率低;②电解MnO₂终酸要求 $\leq 40 \text{ g/L}$,电解液循环量大,设备利用率较低,成本高;③电解温度高,明显降低氢在阴极上超电压,加剧杂质的危害及析出锌的腐蚀返溶。

1991年,原轻工部化学电源科学研究所高效岳等以化学试剂配制溶液进行了Zn-Mn同槽电解研究^[6]。他们指出,电解液酸度和杂质阳离子有显著影响,据此提出3点措施:①提高阴极电流密度,推荐200 A/m²;②提高电解液纯度;③加表面活性剂。他们认为,只有使电解液酸度与单独电解MnO₂时相当或略低、阴阳极电流效率均较好时,Zn-Mn同槽电解才有工业生产价值(工业生产 $\eta_K \geq 85\%$ 、 $\eta_A \geq 90\%$)。

1996年湖南常德包智香发明的专利^[7],采用的阴极电流密度80~120 A/m²、温度80~95℃、H₂SO₄15~60 g/L及无添加剂条件下,阴极只会析氢而得不到电解锌。

综上所述,国内外未见将Zn-Mn同槽电解用于废干电池回收的成功例子。

2 电解装置及试验条件

2.1 电解装置

用恒温磁力搅拌器加热及搅拌,于2~3 L烧杯中,安放2块阳极(浸没面积487 cm²),1块阴极(浸没面积244~30 cm²),同极间距100 mm;以直流稳压电源供电。每次电解4~15 h,试验前后,分别称取阳极和阴极重量、测定溶液组成及产物MnO₂含量,计算电流效率。

2.2 试验条件

根据文献调研,影响 Zn-Mn 同槽电解过程最重要的因子是电极材料、电解液组成(酸度、各种离子浓度)、电解温度、电极电流密度和添加剂。本研究以目前电解 MnO_2 生产使用的高效节能的钛锰合金板为阳极,以电解 Zn 常用的、对氢过电位较高、又较易剥离电积锌块的纯铝板为阴极,电解液锌锰离子浓度则取决于废干电池组成及浸出条件,不纳入本试验内容。本电解过程只有酸度、温度、电流密度和添加剂可调控,由此确定电解试验条件如下:

2.2.1 电解液酸度

本试验的废干电池浸出液经除铁、脱氯、锌置换后的组成为: Zn^{2+} 52~72 g/L、 Mn^{2+} 45~64 g/L,pH 值 4.5~5.5。为了减少影响因子,先以分析纯试剂硫酸锌和硫酸锰配制组成与上述相仿的电解液,考察酸度的影响,寻找适宜的电解工艺条件,然后按优选的 pH 值进行浸出液电解。对浸出液杂质浓度,控制总铁 < 20 mg/L、 Cl^- < 100 mg/L。另有报导^[4], Cl^- 有利于改善电解二氧化锰的电性能,故对不同含 Cl^- 量的电解也进行考察。

2.2.2 电解温度

Zn-Mn 同槽电解过程中,温度对阴极和阳极的影响截然相反。按其各自的生产条件,温度上升时,氢在阴极上的过电位下降,电析锌出现返溶,阴极电流效率下降,但阳极产品 MnO_2 含量增加,电性能变佳,阳极电流效率上升,槽电压降低,电耗下降。本试验参考前人的研究,以能获得合格产品 MnO_2 的 80~85 °C 为主,同时考察 60、70 °C 的情况。

2.2.3 电极电流密度

据文献报导^[8],随着电流密度加大,产品 MnO_2 比重及 MnO_2 含量下降,杂质含量上升,非 γ - MnO_2 增多,电性能变差,阳极电流效率下降。为确保 MnO_2

质量和节能,国内生产上 D_A 常用范围为 50~65 A/m²。但对电析锌,在 80~85 °C 及酸度 0.5 mol/L 下,按文献介绍的试验结果分析^[9],选用的 D_k 应在 500~1000 A/m² 之间,才能使氢在锌上的过电位保持相当于 40 °C 的水平。因此,本试验的电流密度,阳极取 30~100 A/m²,阴极取 250~1000 A/m²。

2.2.4 添加剂

在 Zn 和 MnO_2 同时电解研究的报导中,添加剂作用显著,主要作用是抑制高温下阴极析氢及锌返溶,但均未公开其添加剂种类和化学组成。添加剂对电极过程的作用十分复杂,迄今尚无成熟的理论可用于指导电解生产。理论上,是提高阴极析氢过电位,从而提高高温下的阴极电流效率。本试验对电镀和电解用过的添加剂:有机酸、胺类、表面活性剂、骨胶、无机酸或其化合物,进行筛选。

3 结果与讨论

3.1 电解液酸度及电解温度对电极电流效率的影响

表 2 列举以分析纯试剂配制浓度为 1.0 mol/L ZnSO_4 、1.1 mol/L MnSO_4 、初酸度为 0.1 mol/L 的混合溶液,在 70、85 °C,阴、阳极电流密度分别为 1 016、64 A/m² 下,随着电解进行,酸度不断上升和电极电流效率的变化情况。由表 2 可见,同一温度下,随着电解终酸度上升至 > 0.5 mol/L 后,阴极电流效率下降,阳极电流效率稍有下降。而电解温度上升时,较高酸度下,阴极电流效率明显下降,阳极电流效率明显上升。这表明,在 Zn-Mn 同槽电解过程中,高温下,酸度对阴极的影响十分显著。生产上单独电解 Zn 时,室温下,电解终酸度可取 1~3 mol/L;在本试验 85 °C 条件下,该范围不可行。因此,根据表 2 结果,本 Zn-Mn 同槽电解的生产条件,以控制电解温度 85 ± 3 °C、终酸度 ≥ 0.6 mol/L 为宜。

表 2 不同温度及电解终酸度下的电极电流效率

%

| 温度 / °C | | 终酸度 / mol·L ⁻¹ | | | | | | | |
|---------|----------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|---------|-------|
| | | 0.296 1 | 0.299 9 | 0.434 3 | 0.461 2 | 0.560 9 | 0.615 | 0.976 7 | 1.008 |
| 85 | η_k | 74.41 | — | — | 75.96 | — | 70.96 | — | 47.6 |
| | η_A | 100 | — | — | 95.56 | — | 100 | — | 93.89 |
| 70 | η_k | — | 75.18 | 71.34 | — | 75.56 | — | 73.13 | — |
| | η_A | — | 79.38 | 76.88 | — | 80.54 | — | 70.71 | — |

3.2 电极电流密度对电极电流效率的影响

表3列举以分析纯试剂配制浓度为0.85 mol/L ZnSO₄和0.89 mol/L MnSO₄的溶液,电解过程的酸度变化范围为0.47~0.56 mol/L,在60℃及不同阴、阳极电流密度下,电极电流效率的变化情况。由表3可见,在试验范围内,阴极电流密度从179升至493 A/m²内,阴极电流效率为0,而随着阳极电流密度上升,阳极电流效率明显下降。因此,在电解温度85±3℃、终酸度≥0.6 mol/L下,Zn-Mn同时电解的生产条件以控制阴极电流密度≥1 000 A/m²、阳极电流密度≤100 A/m²为宜。

表3 不同阴、阳极电流密度下的电极电流效率 %

| 电极电流密度 A/m ² | D _K 179 | D _A 30 | D _K 323 | D _A 41 | D _K 425 | D _A 54 | D _K 493 | D _A 62 | D _K 1 016 | D _A 64 |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| η _K | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 56.4 | |
| η _A | | 67.8 | | 56.97 | | 44.21 | | 36.82 | | 50.89 |

把表3与表2比较会发现,同是阴、阳极电流密度分别为1 016.64 A/m²,但60℃的阴极电流效率反常地低于70,85℃,原因是二者的试验方法不同:前者电解始终在0.5 mol/L左右进行,而后者电解在低酸度开始,随电解析出物增加、酸度逐渐上升的仿生产模式进行。由此发现,初酸度高低对电解的最终电流效率的影响是显著的。而生产上电解是低酸度开始的,为使试验更接近生产实际,后面的试验均由低酸度开始。

3.3 添加剂及Cl⁻对电极电流效率的影响

本研究试验了添加硼酸、酒石酸盐、表面活性剂、骨胶及酚类化合物的作用。试验发现,酒石酸盐会使阳极析出物返溶;硼酸会使阳极析出物脱落;骨胶(M)与酚类化合物(N)的组合比表面活性剂(A)的效果好。表4列举以废干电池浸出液经除铁、脱氯、锌置换后,按上述优选的条件:电解温度85℃、初酸度pH值4~5、终酸度≥0.5 mol/L、阴、阳极电流密度分别为1 016.64 A/m²下,添加不同添加剂进行电解的结果。

由表4可见,添加M+N的废干电池浸出液电解可达到予期适宜于工业化的条件:η_K≥85%、η_A≥90%。

由表4还可见,Cl⁻对电极电流效率的影响不明显。电解过程未观察到氯气析出。因此,Zn-Mn同槽电

表4 废干电池浸出液电解结果

| 编号 | 终酸度 /mol·L ⁻¹ | Cl ⁻ /g·L ⁻¹ | 添加剂 | η _K /% | η _A /% |
|-----|--------------------------|------------------------------------|-----|-------------------|-------------------|
| S-A | 0.409 | 0.145 | A+N | 62.6 | 92.67 |
| S-B | 0.501 1 | 4.45 | M+N | 84.88 | 95.41 |
| S-B | 0.586 | 4.45 | M+N | 88.92 | 94.22 |
| S-C | 0.476 | 19.22 | M+N | 90.29 | 90.15 |

解液的脱氯要求可不按文献要求的Cl⁻<100 mg/L,本研究推荐值为Cl⁻<5 g/L。

3.4 产品质量

本研究在上述优化条件所得电解锌片,经广州市产品质量监督检验所化验,符合GB 1978-88电池锌板化学成份要求;所得电解二氧化锰,经广州市虎头电池集团有限公司检验,符合ZBG 13001-86电解二氧化锰质量二级标准,其中放电性能达一级标准。

4 问题与讨论

4.1 锌锰同槽电解生产的长期稳定性

本研究所得锌锰同槽电解的影响因素和适宜工艺条件,与锌锰单一电解时的基本规律相同。试验发现,以化学试剂配制、无添加剂的硫酸锌锰溶液,无论是在常温还是高至85℃进行电解,在阴极电流密度100~600 A/m²内,随着电解进行,都会反复出现阴极析锌的返溶,试验重现性很差,尤其是酸度升至0.5 mol/L以上时,阴极电流效率最终为0。因此,锌锰同槽电解的成败关键,是如何在较高温度及酸度下,抑制析氢而阻止阴极析锌返溶的问题。本研究采取比现行生产高1倍以上(比中南工大高3倍多)的阴极电流密度,添加适量助剂,使废干电池浸出液较稳定地电解取得锌和二氧化锰产品,但如何提高电解终酸度(>0.6 mol/L),以便提高设备产率,进一步降低生产成本,仍有待继续努力。研制更高效的抑氢添加剂是今后的方向之一。

4.2 电解液杂质循环积累的潜在影响

电解液样品均未检出砷、钡、银、铬、锑及碲,而钴(11.7 mg/L)、镍(116 mg/L)及硒(17 mg/L)均比文献建议电解锌限制的浓度高得多(分别为1、1及0.3 mg/L)。本试验电解液虽经锌置换,但达不到小于1 mg/L的要求。从试验过程看,与分析试剂配液相比,若以较低阴极电流密度、不加添加剂进行Zn-Mn同槽电解的话,虽后者基本无钴、镍和硒,但阴极电流

效率同样都很不稳定;而采取阴极大电流密度、加添加剂进行 Zn-Mn 同槽电解者,即使镍浓度高几十倍,效果相仿,产品锌检不出镍。因此,在本试验条件下,上述杂质对 Zn-Mn 同槽电解的影响,在短时间内不明显,但在生产上,废电解液返回酸溶废料、浸提锌、锰的反复循环中,各种不能沉淀和电分离的金属离子,将不断累积,对 Zn-Mn 同槽电解的潜在影响,有待连续生产性运行验证和改进。

4.3 电解池的结构设计

由于本研究的阴、阳极电流密度相差 16 倍,阴、阳极浸没面积也就相差 16 倍,这给电解池结构设计和操作带来困难,有待通过生产性试验解决。

5 结论

5.1 锌锰同槽电解的适宜条件

经多次反复电解的重现性试验,本研究确定锌锰同槽电解的工艺条件如下:

电流密度:阴极 250~1 100 A/m² (若设计为槽进口区 250、槽中区 500、槽进口区 1 100 A/m²,可节能 8%~10%),阳极:30~100 A/m²;电解温度:85 ± 3 °C;电解液组成范围:Zn²⁺ 0.6(出液)、1.2(进液)mol/L, Mn²⁺ 0.5(出液)、1.2(进液)mol/L, H₂SO₄ 0.5(出液)、0(进液)mol/L, Fe²⁺ < 20 mg/L, Cl⁻ < 5 g/L, 添加剂 M 100 mg/L 及 N 20 mg/L;电极材料:阴极—铝板;阳极—钛锰合金板;同极间距 100 mm;以电解液循环搅拌。

5.2 生产稳定性预测

在本工艺条件下,电解液杂质对电解的影响受到抑制,除铁离子外,Cl⁻、钴、镍及硒均允许比文献建议限制的浓度高,这表明以废物为原料采取本工艺条件,生产将较为稳定。但如何提高电解终酸度 (> 0.6 mol/L),以便提高设备产率,进一步降低生产成本,仍有待继续努力;如何防止杂质阳离子积累对电解的影响,有待生产实践考察和解决。

6 参考文献

- [1] 梅光贵,王德润,周敬元,等. 湿法炼锌学. 长沙:中南工业大学出版社,2001. 358
- [2] 梁杰. Zn-MnO₂ 同时电解工艺现状及存在问题. 贵州工学院学报,1990,19(3):21~30
- [3] M Bartolozzi, G Braccini, P Filippo Marconi, et al. Recovery of zinc and manganese from spent batteries. Journal of Power Sources, 1994(48):389~392
- [4] 江声扬,梁杰. Zn 和 MnO₂ 同时电解新工艺研究,贵州工学院学报,1989,18(2):21~23
- [5] 梅光贵,钟竹前. 湿法冶金新工艺. 长沙:中南工业大学出版社,1994. 67~79
- [6] 高效岳,许茂桦. 同槽电解二氧化锰和锌的研究. 电池,1991,21(4):3~6
- [7] 包智香. 从废干电池中提取锌和二氧化锰的方法. 中国专利, CN 1120592A. 1996-04-17
- [8] 朱国祥. 电解二氧化锰生产能耗浅析. 中国锰业,1995,13(4):37~41
- [9] 陈延禧. 电解工程. 天津:天津科学技术出版社,1993. 324

Production of Zinc and Manganese Dioxide by Electrolyzing the Acidic Solution of Waste Dry Batteries

Li Suizhong

Abstract This report is the second part of the "Study on techniques for the innocuousness and resource of waste dry batteries" (Guangzhou science and techniques research project). The waste dry batteries were heat-treated, broken, magneto-separated for iron, and dissolved in acid solution. After purification, the acidic solution was electrolyzed to simultaneously produce zinc and manganese dioxide.

Key words waste dry battery simultaneous electrolysis zinc manganese dioxide

珠三角某市饮用水水源及河涌水中半挥发性和非挥发性微量有机物的调查

李伟中¹ 何玉新² 黄小平² 盛国英³

(¹广东佛山市南海区环境科学研究所, 广东 佛山 528200; ²中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301;

³中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要 文章采用 GC、GC/MS 对珠江三角洲某市饮用水水源水和河涌水中半挥发性、非挥发性微量有机物进行调查分析, 共检测出 226 种有机污染物, 其中有 14 种美国环保局优先控制污染物, 6 种中国水环境中优先控制污染物, B 水厂污染最严重, A 水厂水质最好。结果还表明该市饮用水水源水及河涌水已经受到了生活污水、石油烃、洗涤剂、塑料增塑剂、有机农药和工厂排放的污水等的污染。

关键词 饮用水水源 河涌水 半挥发性-非挥发性有机物 GC/MS 珠三角某市

随着工业迅速发展, 大量有机污染物, 特别是有毒有害有机物通过不同途径进入环境水体, 致使饮用水水源有机物污染日益严重^[1,2]。20 世纪 70 年代初美国环保局(EPA)在饮用水中检出具有毒性作用的有机氯衍生物以来, 饮用水水源有机物污染引起了人们的高度重视。研究表明, 饮用水水源水含有可溶性的半挥发性有机物(semivolatle organic compounds, SVOCs)和非挥发性有机物(nonvolatile organic compounds, NVOCs), 其中不乏具有“三致”(致癌、致畸和致突变)作用的物质^[3-5]。本研究对珠江三角洲某市饮用水水源及河涌水体中 SVOCs 与 NOVCs 的化学组分进行调查和分析, 以便为该市饮用水水源及河涌水体污染监测与治理、改善饮用水水质提供科学依据。

1 样品采集与分析

1.1 样品采样

近期分别在珠江三角洲某市的 A 水厂、B 水厂、C 水厂、D 水厂、E 水道及 F 水道分别采集水样 100 L。

1.2 仪器分析条件

HP5890 II 型 GC, 氢火焰离子化检测器; HP5972 型 GC/MSD, 电子轰击源, 电离能 70 eV; Ultra 毛细管柱(25 m × 0.32 mm)。色谱柱升温程序: 60 °C, 恒温 5 min, 4 °C/min 升到 290 °C, 恒温 40 min。载气为氮气。

1.3 有机物定性与定量分析

有标样的采用 GC/MS 和色谱保留时间进行定性, 无标样的根据文献提供的保留时间、质谱图进行定性, 个别化合物采用共注法作进一步的定性确认。采用内标法定量。

1.4 分析步骤

富集: 用 GDX-102 和 XAD-4 混合树脂富集水样中有机物。

洗脱: 用水泵抽真空装置排出吸附柱中大部分水分后用 5~10 mL 甲醇洗脱柱子, 再用 60 mL V(正己烷):V(丙酮)=85:15 混合物分 4 次洗脱, 每次平衡 10 min, 然后将甲醇和正己烷/丙酮洗脱液合并于蒸馏烧瓶。

混合洗脱液经无水硫酸钠脱水后用旋转蒸发器浓缩并经柱色谱分离成几个组分。色谱柱用经 135 °C 活化 18 h 的硅胶装填。烷烃、芳烃、醛、酮、酯等组分直接进行 GC、GC/MS 分析; 强极性组分用 12% BF₃ 乙醚/甲醇溶液在 80 °C 酯化 30 min, 将酯化后的样品溶于饱和氯化钠溶液中, 再用二氯甲烷萃取 3 次, 合并萃取液, 经脱水、浓缩后进行 GC、GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 珠三角某市饮用水水源及河涌水体有机物污染水平

从该市饮用水水源及河涌水中共检出了 226 种半挥发性和非挥发性有机污染物,包括烷烃、烯烃、烷基苯、多环芳烃、酚类、醇类、酮类、酞酸酯、脂肪酸、有机农药和杂环化合物。检出的主要有机污染物列于表 1,其中属于美国环保局优先控制污染物的有萘、二氢萘、蒽、菲、荧蒽、芴、苝、苯并荧蒽、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二丁酯、酞酸二(2-乙基己基)酯 14 种,属于中国水中优先控制污染物的有萘、荧蒽、苯并荧蒽、苯并[a]芘、酞酸二甲酯、

酞酸二丁酯 6 种。这些优先控制污染物都有“三致”作用,在水环境中难以降解,可在生物链中富集。微量毒害有机物在短期内一般不会产生显著的毒害效应,但经过较长时间的积累达到一定水平后可能会对人体及动物产生显著的影响。多种毒害有机物的检出表明该市饮用水水源及河涌水具有潜在的危害性,特别是 B 水厂水源和 F 水道检出优先控制污染物的种类较多,含量也较高(见图 1 和图 2)。

多环芳烃(主要化合物:萘、蒽、菲、荧蒽、芴、苝、

表 1 珠三角某市饮用水水源及河涌水中检出的主要有机污染物

| 主要化合物名称 | A | B | C | D | E | F | 主要化合物名称 | A | B | C | D | E | F |
|-----------------------|---|---|---|---|---|---|----------------------|---|---|---|---|---|---|
| 正构烷烃(分子量170-492) | √ | √ | √ | √ | √ | √ | C2-菲 | | √ | √ | √ | | √ |
| 18α(H)-22,29,30-三降藿烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | C3-菲 | | √ | √ | √ | √ | √ |
| 17α(H)-22,29,30-三降新藿烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | C4-菲 | | | | | | √ |
| 17α(H)21β(H)-降藿烷 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 蒽 [#] | | √ | √ | √ | | √ |
| 17α(H)21β(H)-藿烷 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 芴 [#] | | √ | √ | √ | | √ |
| 22S 17α(H)21β(H)-升藿烷 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | C1-芴 | | √ | √ | | √ | √ |
| 22R 17α(H)21β(H)-升藿烷 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | C2-芴 | | √ | √ | | | √ |
| 22S 17α(H)21β(H)-二升藿烷 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 荧蒽 ^{**} | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 22R 17α(H)21β(H)-二升藿烷 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 苝 [#] | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 22S 17α(H)21β(H)-三升藿烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | C1-苝 | | √ | √ | | √ | √ |
| 22R 17α(H)21β(H)-三升藿烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | 苯并[a]蒽 [#] | | √ | √ | √ | | √ |
| 22S 17α(H)21β(H)-四升藿烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | 苯并荧蒽 ^{**} | | √ | √ | √ | | √ |
| 22R 17α(H)21β(H)-四升藿烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | 苯并[e]苝 [#] | | √ | √ | √ | | √ |
| 22S 17α(H)21β(H)-五升藿烷 | | √ | | | | √ | 苯并[a]苝 ^{**} | | √ | √ | √ | | √ |
| 22R 17α(H)21β(H)-五升藿烷 | | √ | | | | √ | 2-苯基萘 | | | √ | √ | | √ |
| 17α(H)21β(H)-降莫烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | 1,2,3-三甲基-4-丙稀基萘 | √ | √ | √ | √ | | √ |
| 17α(H)21β(H)-莫烷 | | √ | √ | √ | √ | √ | 2-丁基-5-己基八氢-1H茛 | | | √ | | | |
| 烷基苯(分子量190-386) | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲萘 | | | | | | √ |
| 萘 ^{**} | | √ | √ | √ | √ | √ | 八氢-4,7-亚甲基-1H-茛 | | √ | | √ | √ | |
| 甲基萘 | | √ | √ | √ | √ | √ | 胆甾醇 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| C2-萘 | | √ | √ | √ | | √ | 胆甾烷醇 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| C3-萘 | | √ | √ | √ | | √ | β-谷甾醇 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| C4-萘 | | √ | √ | √ | | √ | 豆甾醇 | √ | | √ | √ | | |
| 联苯 | | √ | √ | √ | √ | √ | 麦角甾醇 | | | √ | | √ | |
| C1-联苯 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 雪松醇 | √ | √ | √ | √ | | |
| C2-联苯 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 1-二十二硫醇 | | | | | | √ |
| C3-联苯 | | | √ | √ | √ | √ | 2,6-二叔丁基对甲酚 | √ | √ | | √ | | √ |
| 二氢萘 [#] | | √ | √ | √ | √ | √ | 五氯甲氧基酚 | | | | | | √ |
| C1-二氢萘 | | √ | √ | √ | | √ | 6,10,14-三甲基-2-十五酮 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 菲 [#] | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 11-十二烯-2-酮 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| C1-菲 | | √ | √ | √ | | √ | (分子量为142-366的酮) | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 9H-芴-9-酮 | | √ | √ | | | | 十六烯酸 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 1-(3,4-二甲基苯基)-乙酮 | | √ | | | | | 十八烯酸 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 2,6-二甲基苯甲醛 | | √ | | | | | 十八二烯酸 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 胆甾-4-烯-3-酮 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 二十九酸 | | √ | | √ | | |
| 豆甾-4-烯-3-酮 | | √ | √ | √ | | | 三十酸 | √ | √ | √ | √ | √ | |
| 粪甾-3-酮 | √ | √ | √ | √ | √ | √ | 三十二酸 | | | √ | √ | | |

续表 1

| 主要化合物名称 | A | B | C | D | E | F | 主要化合物名称 | A | B | C | D | E | F |
|------------------|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|---|---|
| 胆甾-7-烯-3-酮 | | | ✓ | | | | 3,5-二甲基苯甲酸 | | ✓ | | | | |
| 豆甾 4,22-二烯-3-酮 | | | ✓ | | | | 丁基拉草 butachlor | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 胆甾-3,5-二烯-7-酮 | | | ✓ | | | | 甲草胺 alachlor | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ |
| 1-(4-乙基苯基)-乙酮 | | | ✓ | ✓ | | | 丁基化羟基茴香醚 | ✓ | ✓ | ✓ | | | |
| 9,10-蒎二酮 | ✓ | | | | | | 五氯甲氧基苯 | ✓ | | | | | |
| 苯酮 | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | | 3,4-二氧胆甾烷(3 α ,4 α ,5 α) | | ✓ | | | | |
| 樟脑 | | | ✓ | | | ✓ | 2-(2-丁氧基乙氧基)-乙醇 | | ✓ | | | | ✓ |
| 酞酸二甲酯** | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 二苯并咪喃 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 酞酸二乙酯# | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | C1-二苯并咪喃 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 酞酸二(2-甲基丙基)酯 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | C2-二苯并咪喃 | | | ✓ | | | |
| 酞酸二丁酯** | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 二苯并噻吩 | | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 酞酸二(2-乙基己基)酯# | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | C1-二苯并噻吩 | | ✓ | ✓ | ✓ | | |
| 磷酸三丁酯 | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | C2-二苯并噻吩 | | ✓ | | | | |
| 酞酸二丙基酯 | ✓ | | | | | | 苯并噻唑 | | ✓ | | ✓ | | ✓ |
| 壬酸 | | ✓ | ✓ | ✓ | | | N-苯基-2-萘胺 | | | | ✓ | | |
| 癸酸 | | ✓ | ✓ | ✓ | | | 咔吧咪喃 | ✓ | | | | | |
| 十一酸 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | 奥它苯酮 octabenzene | | ✓ | | ✓ | | |
| 脂肪酸(分子量 200-424) | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | 2(3H)-苯并噻唑酮 | | | | ✓ | | |

注: A、B、C、D、E 和 F 为采样点,“✓”为检出,“#”为美国环保局优先控制污染物,“*”为中国水环境优先控制污染物。

苯并荧蒽、苯并[a]蒽、苯并[a]芘等的分析结果见图 1。除 A 水厂外,其余水厂水源水多环芳烃含量均已超出中国生活饮用水水质标准和欧共体饮用水水质标准(0.2 $\mu\text{g/L}$)。F 水道的多环芳烃含量最高,达到 1.57 $\mu\text{g/L}$,其次是 B 水厂水源水,含量为 0.48 $\mu\text{g/L}$ 。多环芳烃是重要的“三致”毒害有机物,该市饮用水水源水及河涌水多环芳烃污染较为严重,值得有关部门高度重视。

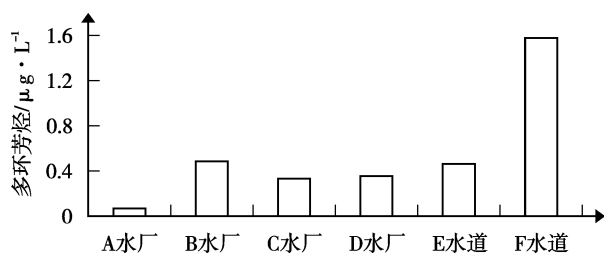


图 1 某市饮用水水源及河涌水中多环芳烃的含量

邻苯二甲酸酯类化合物(俗称酞酸酯, Phthalic acid esters, PAEs)作为增塑剂和软化剂广泛应用于塑料、橡胶、涂料、油漆等化工行业。随着塑料制品的广泛使用,环境受邻苯二甲酸酯类化合物污染已成为全球性的污染问题。图 2 结果表明,该市各水厂水源水及河涌水中邻苯二甲酸酯类化合物含量均较高(B 水厂水源水含量最高(3.28 $\mu\text{g/L}$),A 水厂水源水含量最低(0.67 $\mu\text{g/L}$))。邻苯二甲酸酯类化合物属人

工合成难降解有机物,具有“三致”毒性,近年来已被列为环境激素(Environmental Hormone)或内分泌干扰物类污染物(Endocrine Disrupting Chemicals)^[6,7]。该市水厂水源水酞酸酯污染水平较高,应引起重视。

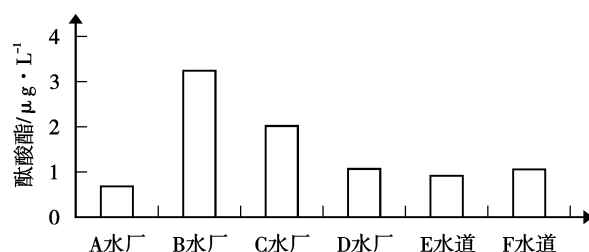


图 2 某市饮用水水源及河涌中酞酸酯的含量

2.2 珠三角某市饮用水水源及河涌水体有机污染物来源分析

本工作检出较多种藿烷类化合物,这类化合物是石油和煤中常见的生物标志物^[8]。藿烷不是由生物体直接合成的,而是由死亡生物体经地球化学过程演化而来的。在早期成岩作用过程中形成的饱和烃类藿烷在构型上均以生物构型(R 型)为主。在成岩过程中藿烷类化合物由生物构型逐渐转变为地质构型(S 型),最后达到 S 型与 R 型的平衡状态[S/(S+R)=0.6]。在水样中检出藿烷,而且 22S/(22s+22R)17 α (H)21 β (H)构型升藿烷比值大于 0.5,可以推断饮用水水源水体已受到化石燃料的污染(含量见表 2)。

表 2 藿烷系列化合物含量

| 化合物名称 | A 水厂 | B 水厂 | C 水厂 | D 水厂 | E 水道 | F 水道 |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 18 α (H)-22,29,30-三降藿烷 | | 0.008 3 | 0.003 3 | 0.005 5 | 0.010 3 | 0.072 5 |
| 17 α (H)-22,29,30-三降新藿烷 | | 0.075 0 | 0.003 0 | 0.006 3 | 0.010 1 | 0.072 5 |
| 17 α (H)21 β (H)-降藿烷 | 0.003 8 | 0.028 8 | 0.008 7 | 0.023 4 | 0.037 1 | 0.078 9 |
| 17 α (H)21 β (H)-藿烷 | 0.009 2 | 0.061 0 | 0.019 7 | 0.045 6 | 0.066 2 | 0.128 4 |
| 22S 17 α (H)21 β (H)-升藿烷 | 0.002 8 | 0.017 7 | 0.005 6 | 0.009 4 | 0.022 8 | 0.041 6 |
| 22R 17 α (H)21 β (H)-升藿烷 | 0.002 3 | 0.022 2 | 0.006 6 | 0.012 2 | 0.020 6 | 0.083 7 |
| 22S 17 α (H)21 β (H)-二升藿烷 | 0.002 7 | 0.013 9 | 0.004 0 | 0.007 7 | 0.016 1 | 0.029 3 |
| 22R 17 α (H)21 β (H)-二升藿烷 | 0.001 6 | 0.011 1 | 0.002 9 | 0.005 3 | 0.011 4 | 0.021 9 |
| 22S 17 α (H)21 β (H)-三升藿烷 | | 0.010 3 | 0.002 3 | 0.004 9 | 0.013 2 | 0.016 6 |
| 22R 17 α (H)21 β (H)-三升藿烷 | | 0.006 1 | 0.002 1 | 0.003 7 | 0.007 5 | 0.009 3 |
| 22S 17 α (H)21 β (H)-四升藿烷 | | 0.004 7 | 0.001 7 | 0.001 6 | 0.006 4 | 0.034 1 |
| 22R 17 α (H)21 β (H)-四升藿烷 | | 0.006 4 | 0.001 1 | 0.001 1 | 0.004 2 | 0.026 9 |
| 22S 17 α (H)21 β (H)-五升藿烷 | | 0.004 5 | | | | 0.005 8 |
| 22R 17 α (H)21 β (H)-五升藿烷 | | 0.003 9 | | | | 0.004 7 |

粪甾-3-酮类化合物主要来源于生活污水,其检出表明该市饮用水水源及河涌水体均已受到生活污水的污染,这与该市排放较大量生活污水的事实是相符的。

正构烷烃的主要来源是燃料及植物的直接燃烧,以及其它的人为因素。通常使用的一种区分方法是碳优先指数(Carbon preference index, CPI)^[9]即:

$$CPI = \frac{\sum C_{\text{奇数}}}{\sum C_{\text{偶数}}}$$

式中: $\sum C_{\text{奇数}}$ 是碳数为奇数的正构烷烃浓度的总和; $\sum C_{\text{偶数}}$ 是碳数为偶数的正构烷烃浓度的总和。如果 CPI 大于 3, 则主要来源于植物蜡等自然界来源; 如果 CPI 接近 1, 主要来源于化石燃料的燃烧。正构烷烃的含量分布见图 3, 低碳数部分为明显的偶奇优势且含量较高, C_{12-20} 的碳优先指数 CPI 明显小于

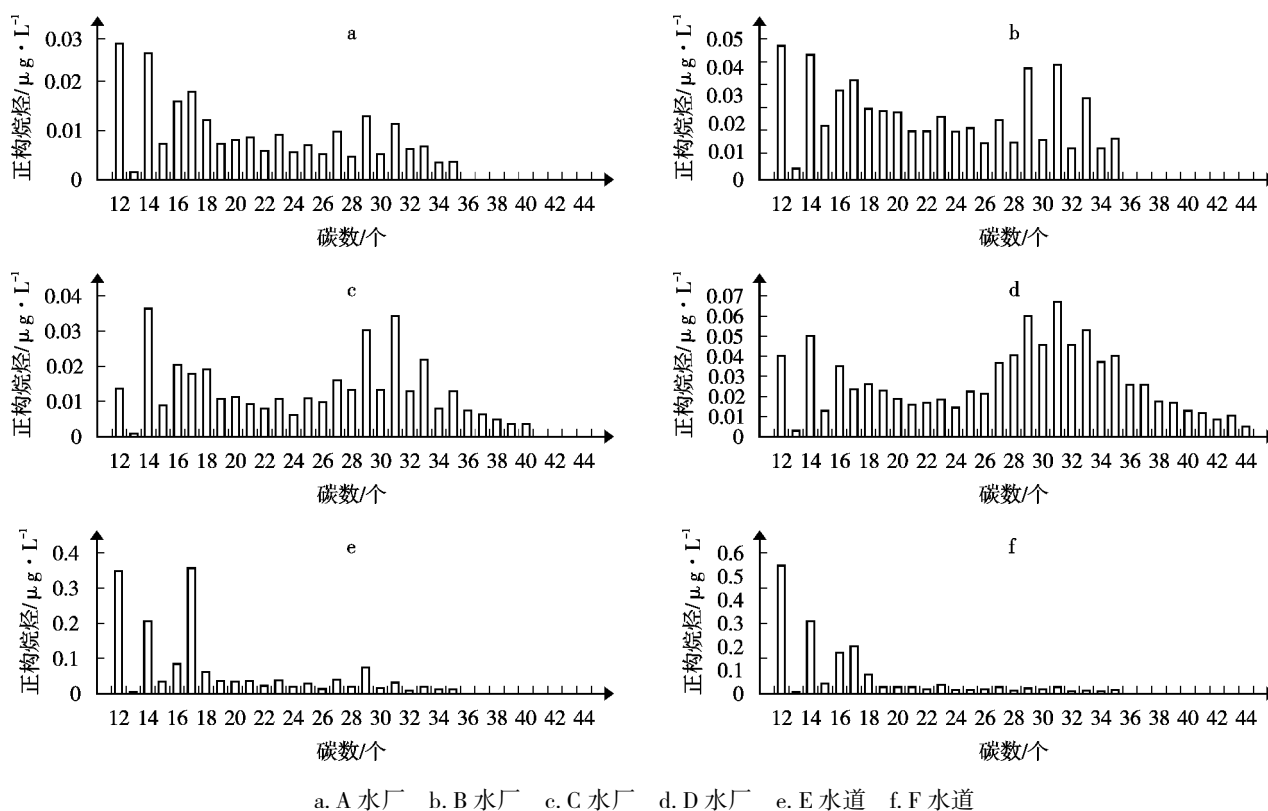


图 3 某市饮用水水源及河涌水正构烷烃系列化合物分布图

1,表明它既不是来源于植物蜡,也不来源于化石燃料的燃烧。高碳数部分则为奇偶优势,CPI接近1,表明它们来源于化石燃料的燃烧。在6个水样中还检测到1组含量较高而分布特殊的化合物,如十二烷基苯、十四烷基苯、十六烷基苯、十八烷基苯等偶碳数

直链烷基苯(见图4),到目前为止,有关这种分布形式的系列化合物尚未见报道,这就说明该市饮用水水源及河涌水中的偶碳数直链烷基苯和部分偶碳数正构烷烃可能来自某单位的排放污水,但具体来源有待进一步研究。

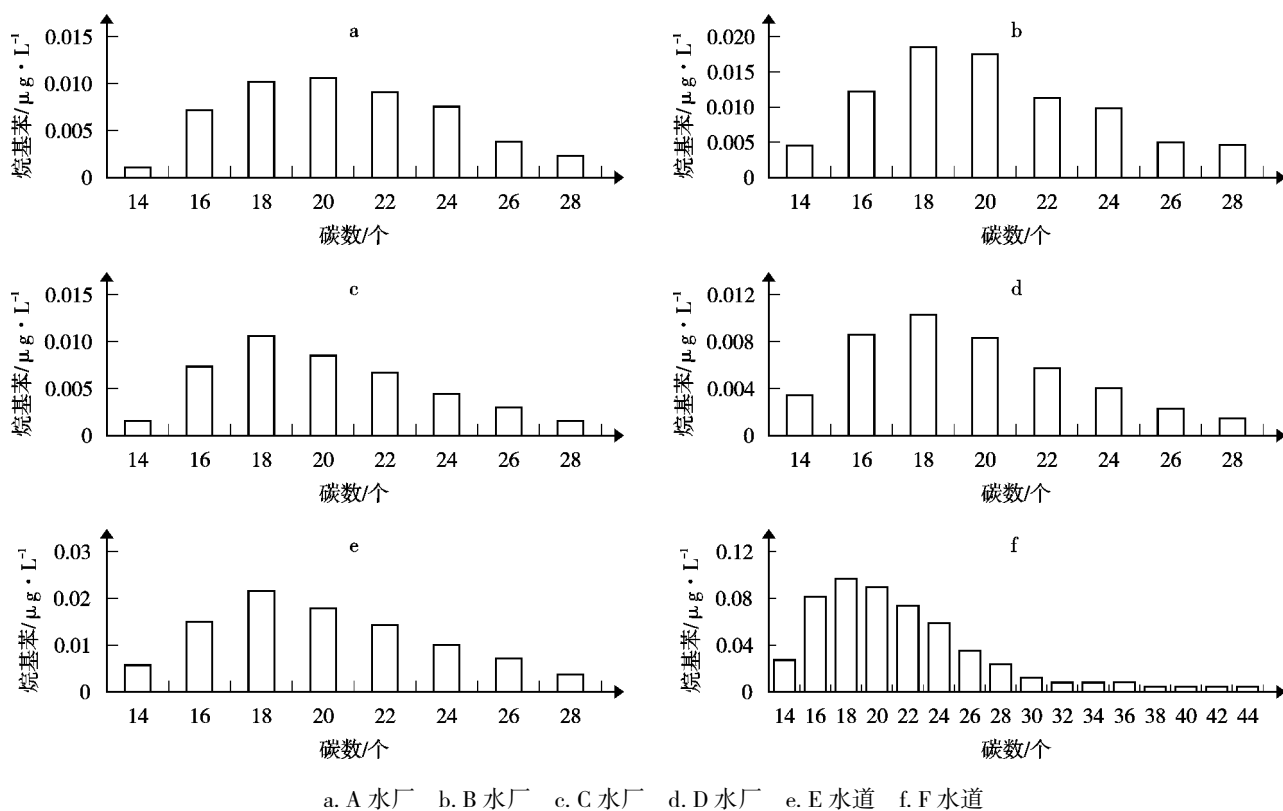


图4 某市饮用水源及河涌水中直链烷基苯系列化合物分布图

3 结语

该市饮用水水源及河涌水中共检出了226种半挥发性和非挥发性有机污染物,其中14种属于美国环保局优先控制污染物,6种属于中国水环境中优先控制污染物;A水厂的水质相对较好,B水厂水源和F河涌水体有机物污染较为严重。该市饮用水水源及河涌水均检出较高浓度的多环芳烃和酞酸酯。污染源有机标志物的初步研究结果表明,该市饮用水水源及河涌水体有机污染物主要来源于生活污水、化石燃料不完全燃烧产物、石油烃、塑料增塑剂和工厂排放污水等。

4 参考文献

[1] 朱惠刚. 水中有机化学污染物对人体影响评价. 中国环境

科学,1987,7(4):67~73

[2] 朱惠刚, 蒋颂辉. 水源水及自来水致突变性研究. 中国环境科学,1984,4(4):71~74

[3] 蔡宏道. 现代环境卫生学. 北京:人民卫生出版社,1995. 544~549

[4] 王家玲, 运珞珈, 郑红俭, 等. 应用国产大孔树脂吸附水中有机质的研究. 环境科学与技术,1983,(3):1~3

[5] 崔玉川, 傅涛. 我国水污染及饮用水源中有机污染物的危害. 城市环境与城市生态,1998,11(3):23~25

[6] 姜远光, 费学宁, 张天永. 邻苯二甲酸酯类环境激素降解研究. 城市环境与城市生态,2003,16(5):7~9

[7] 林兴桃, 王小逸, 任仁. 环境内分泌干扰物——邻苯二甲酸酯的研究. 环境污染与防治,2003,25(5):286~289

[8] Philp RP. 化石燃料生物标志物——应用和图谱. 傅家谟, 盛国英译. 北京:北京科学出版社,1985

[9] 黄业茹, 狄一安, 施钧慧, 等. 北京、东京、筑波大气中有机污染物组成研究. 环境科学研究,2001,14(1):4~8

Investigation of Semivolatile and Nonvolatile Organic Compounds in the Drinking Water Sources and Watercourse Water of a City in Pearl River Delta

Li Weizhong He Yuxin Huang Xiaoping Sheng Guoying

Abstract The semivolatile and nonvolatile organic compounds in the drinking water sources and watercourse water of a city in Pearl River Delta have been analyzed with GC and GC/MS. In the water samples 226 organic compounds were detected, and among them, 14 compounds were listed at the priority contaminants by US EPA and 6 priority contaminants in China. The quality of the drinking water source A was the best, and B was the worst. The water bodies in the city were polluted by sewages, oil, detergents, plasticizers and organic pesticides.

Key words drinking water sources watercourse water semivolatile and nonvolatile organic compounds GC/MS Pearl River Delta

(上接第 4 页)

- [28] Kickuth R. Degradation and incorporation of nutrients from rural wastewaters by plant rhizosphere under limbic conditions. In: Vymazal J, Brix H, Cooper P F, et al. Utilization of manure by land spreading, commission of the Europe Communities. Backguys Publishers, Leiden, The Netherlands, 1977. 243~335
- [29] 张鸿, 陈光荣, 吴振斌, 等. 两种人工湿地中氮磷净化率与细菌分布关系的初步研究. 华中师范大学学报, 1999, 33(12): 575~578
- [30] Richardson C J. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. Science, 1985, 228(14): 24~27
- [31] Reed. Natural systems for waste management and treatment. Wat Res, 1995, 21(4): 136~138
- [32] Reddy, Debusk. Nutrient removal potential of selected aquatic macrophytes. Environ Qual, 1985, 14(4): 459~462
- [33] Richardson C J, Craft C B. Effective phosphorus retention in wetlands: fact or fiction? In: G A Moshiri. Constructed wetlands for water quality improvement. Boca Raton: Lewis publishers, 1993. 271~282
- [34] 李科得, 胡正嘉. 芦苇床系统净化污水的机理. 中国环境科学, 1995, 15(2): 140~144
- [35] Van Veen J A. Carbon fluxes in plant-soil systems at elevated atmospheric CO₂ levels. Ecol Appl, 1991, (1): 175~181
- [36] Brix H. Treatment of wastewater in the rhizosphere of the wetland plants—the root-zone method, Water Sci Tech, 1987, 19: 107~118
- [37] Breen P F. A mass balance method for assessing the potential of artificial wetlands for wastewater treatment. Water Res, 1990, 24(6): 689~697
- [38] Coneley L M, Dick R I, Lion L W. An assessment of the root zone method of wastewater treatment. Res JWPCF, 1991, 63: 239~247
- [39] Rogers. Nitrogen removal in experimental wetland treatment system: evidence for the role of aquatic plants. Res JWPCF, 1991, 63: 934~941
- [40] 杨秀山, 汪洪杰, 石晓东, 等. 厌氧-缺氧-好氧工艺去除废水中 COD、氮和磷的研究. 中国环境科学, 1995, 15(4): 298~301
- [41] 李科得, 胡正嘉. 人工模拟芦苇床系统处理污水的效能. 华中农业大学学报, 1994, 13(5): 511~517
- [42] 高光. 低湿洼地鱼塘中异氧细菌的矿化作用. 湖泊科学, 1998, 10(3): 61~67
- [43] 杨昌凤, 黄淦泉, 宋文初. 模拟人工湿地处理污水的试验研究. 应用生态学报, 1991, 2(4): 350~354

Progress in the Research on Dephosphorization in Constructed Wetlands

Zhao Yan Jin Hui

Abstract The current progressions in the research of dephosphorization in constructed wetlands have been reviewed. The major principles used for dephosphorization in constructed wetlands include the absorption of phosphorus by soil (or sediment) and plant, and degradation by microorganism. In addition, the effects of temperature, CO₂ and pH on the efficiency of dephosphorization in constructed wetlands have been discussed.

Key words constructed wetland dephosphorization absorption bio-degradation

三峡库区蓄水后支流回水段富营养化研究

蒙万轮¹ 钟成华² 邓春光² 李永建² 王德蕊³

(¹重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045; ²重庆市环境科学研究院, 重庆 400020;

³西南师范大学, 重庆 400715)

摘要 为掌握三峡水库蓄水后支流回水段的营养特征及其变化情况, 2004 年 4 月分别对大宁河、神女溪、抱龙河与大溪河回水段水体进行了富营养化调查和监测, 调查监测的项目包括透明度、总氮、总磷、高锰酸盐指数和叶绿素 a 等重要指标。并运用综合营养状态指数法对监测结果进行了评价与相关性分析, 初步研究了支流回水段水体的水质状况。结果表明库区支流回水段的营养盐浓度并不比长江干流高, 但库区支流回水段的中下游区域已经发生了轻度富营养化; 相关公式的建立有助于掌握支流回水段的水质状况; 叶绿素 a 与氮、磷等营养盐呈现较好的正相关关系, 与透明度和电导率则呈较显著的负相关关系。

关键词 三峡水库 回水段 富营养化 营养状态指数 相关性

大宁河发源于重庆巫溪县境内, 于巫山县城以东注入长江, 全长 202 km, 流域面积达 4 200 km², 山地占全流域面积的 95% 以上, 低山平坝面积不足 5%, 是长江三峡库区重点淹没地区之一。神女溪两岸层峦叠嶂, 风景秀丽, 河道狭窄曲折。抱龙河位于神女溪下游, 两岸多斜坡丘陵。大溪河的绝大部分处于奉节境内, 蓄水后河道宽广, 日照时间较长。三峡库区 139 m 蓄水后, 这几条河流将受到回水的影响, 形成一定长度的回水段, 由此可能在次级河流回水段出现富营养化。重庆市环科院水研所于 2004 年 4 月 21~22 日对 4 条河流进行了现场调查监测, 获取了支流回水段富营养化的基本水质资料。

1 富营养化调查与监测

1.1 采样点布设

根据回水段的长度, 合理安排采样监测断面。其中大宁河 7 个断面; 大溪河、神女溪与抱龙河各设置 5 个断面。在各个断面设置左、中、右 3 个点, 进行相应的现场记录和采样。

1.2 监测项目与方法

调查与监测的水质项目包括电导率、叶绿素 a、高锰酸盐指数、透明度、溶解氧饱和度、总氮、总磷、溶解性总氮、溶解性总磷、氨氮等项目。水样的采集、保存和分析方法参照国家环保总局水和废水监测分

析方法编委会编写的《水和废水监测分析方法》(第 4 版), 同时进行浮游藻类优势种的定性镜检观察。

2 富营养化监测结果与评价

根据监测结果, 选取透明度(SD)、总氮(TN)、总磷(TP)、高锰酸盐指数(COD_{Mn})以及叶绿素 a(Chla)作为评价参数, 采用水体综合营养状态指数法(TLI)进行评价。监测结果、评价结果以及观察到的藻类优势种见表 1。

2.1 监测结果与分析

4 月 21~22 日的调查表明, 大宁河的回水末端已经到达大昌古镇附近, 库区各支流回水段的回水段长度大约是: 大宁河 34 km、神女溪 5 km、抱龙河 7 km、大溪河 10 km。调查监测的前 1 星期没有降雨, 监测时当地温度为 20~34 °C, 光照充足。在藻类繁殖较多的区域, 河水的颜色多为黄褐色与黄绿色, 回水末端局部河段为浅蓝色, 藻类优势种多为硅藻与甲藻, 同时也观察到蓝藻的存在。

支流回水段总氮、总磷和高锰酸盐指数的平均值分别为 1.15、0.037 和 1.9 mg/L; 回水段中下游均值则分别为 1.37、0.048 和 2.6 mg/L。而重庆市环境监测中心对长江奉节白帝城断面与巫山碛石断面的常规监测表明, 2003 年总氮、总磷和高锰酸盐指数的均值分别为 1.73、0.082、2.5 与 1.30、0.132、2.4 mg/L。表明

表 1 支流回水段营养状态监测与评价结果

| 河流名称 | 监测断面名称 | SD m | TN mg/L | TP mg/L | COD _{Mn} mg/L | Chl-a mg/m ³ | TLI | 营养状态 | 藻类优势种 |
|------|--------|---------|------------|------------|---------------------------|----------------------------|------|------|--------|
| 大宁河 | 巫山码头 | 1.3 | 1.82 | 0.048 | 2.8 | 53.4 | 51.9 | 轻富营养 | 硅藻 |
| | 龙门大桥 | 1.6 | 1.73 | 0.038 | 2.3 | 108.5 | 51.2 | 轻富营养 | 硅藻 |
| | 银窝滩 | 1.1 | 1.46 | 0.048 | 3.9 | 76.4 | 54.3 | 轻富营养 | 硅藻 |
| | 巴雾峡 | 1.6 | 0.75 | 0.013 | 1.8 | 26.7 | 40.1 | 中营养 | 蓝藻 |
| | 双龙 | 2.0 | 0.78 | 0.023 | 0.8 | 16.9 | 36.2 | 中营养 | 硅藻, 蓝藻 |
| | 马渡河口 | 2.3 | 0.64 | 0.005 | 0.7 | 16.9 | 29.7 | 贫营养 | 硅藻, 蓝藻 |
| | 末端来水 | 5.4 | 0.56 | 0.023 | 0.6 | 5.6 | 26.7 | 贫营养 | 硅藻 |
| 大溪河 | 入江口 | 1.1 | 1.48 | 0.005 | 0.4 | 8.0 | 30.2 | 中营养 | 甲藻, 硅藻 |
| | 朱家田 | 1.3 | 2.18 | 0.068 | 5.5 | 180.5 | 60.2 | 中富营养 | 甲藻, 硅藻 |
| | 二道河 | 1.2 | 1.66 | 0.033 | 3.8 | 78.7 | 53.2 | 轻富营养 | 硅藻, 甲藻 |
| | 小湾子 | 1.5 | 1.35 | 0.005 | 1.8 | 56.8 | 41.6 | 中营养 | 硅藻, 甲藻 |
| | 末端来水 | 5.0 | 1.19 | 0.013 | 0.2 | 5.1 | 22.5 | 贫营养 | 硅藻 |
| 神女溪 | 入江口 | 1.0 | 1.43 | 0.073 | 3.6 | 58.5 | 54.7 | 轻富营养 | 硅藻, 蓝藻 |
| | 磨拐子 | 1.0 | 1.07 | 0.053 | 2.4 | 78.7 | 51.8 | 轻富营养 | 硅藻 |
| | 倒车坝 | 1.9 | 1.02 | 0.033 | 0.9 | 47.3 | 41.6 | 中营养 | 硅藻 |
| | 回水末端 | 4.5 | 0.47 | 0.048 | 0.3 | 1.6 | 22.5 | 贫营养 | 硅藻 |
| | 末端来水 | 5.0 | 0.44 | 0.023 | 0.3 | 3.7 | 21.7 | 贫营养 | 硅藻 |
| 抱龙河 | 入江口 | 2.0 | 1.61 | 0.093 | 2.3 | 3.1 | 42.7 | 中营养 | 蓝藻 |
| | 窄门子 | 0.8 | 1.26 | 0.093 | 3.1 | 113.1 | 57.0 | 轻富营养 | 蓝藻, 硅藻 |
| | 葡萄坝 | 0.8 | 0.98 | 0.053 | 3.2 | 68.7 | 53.2 | 轻富营养 | 甲藻 |
| | 回水末端 | 4.0 | 0.74 | 0.013 | 0.5 | 13.9 | 29.1 | 贫营养 | 硅藻 |
| | 末端来水 | 5.0 | 0.70 | 0.005 | 0.2 | 6.1 | 18.5 | 贫营养 | 硅藻 |

支流回水段总体营养水平并不比干流高, 回水段中下游的营养盐浓度也只是与长江干流相当, 藻类的大量繁殖是其他因素的作用。窦明等认为汉江的水华现象与水量偏小而长江水位偏高这一特殊的水文情势有关^[1], 库区支流回水段藻类的快速增长也可能是源于同样的因素。

2.2 评价结果与分析

评价结果表明, 春季库区各支流回水段中下游已经出现了轻度富营养化现象, 而末端来水全部处于贫营养状态, 在断面的空间分布上, 水体综合营养状态指数的变化趋势为: 回水中段 > 回水下游 > 末端来水。大宁河总体营养级别比 2003 年 9 月份的富营养化评价结果^[2]有了加重的趋势。

透明度、总氮、总磷、高锰酸盐指数和叶绿素 a 的平均营养状态指数分别为 38.8、54.9、34.8、6.7 和 59.3。高锰酸盐指数的污染程度最低, 说明水体中的还原性物质浓度不高。总氮的营养指数比总磷高, 两者的比例均值为 64:1, 远大于藻类生长繁殖所吸收

的氮磷比例 16:1, 表明就营养盐来讲, 总磷的限制作用在绝大部分断面更为关键。已有研究认为, 水体中营养离子是限制藻类生物量的主要因素, 在海水中氮是主要因子, 而在淡水中磷是主要因子^[3]。本研究结果与淡水水体相类似, 总磷含量的影响更为显著。

3 相关分析

3.1 营养状态指数线性回归分析

以富营养化营养状态指数(TLI)为应变量, 透明度、总氮、总磷、高锰酸盐指数和叶绿素 a 的营养状态指数作自变量, 并以自变量与因变量的相关系数作为权重, 进行多因素回归分析, 得出有意义的回归方程: $TLI = 25.759 + 0.700TLI(Chla) + 0.586TLI(SD) + 0.561TLI(TN) + 0.370TLI(COD_{Mn}) + 0.352TLI(TP)$ 。库区支流回水段水域 5 项富营养化营养状态指数数学模型显示, TLI 与 TLI(Chla)、TLI(SD)和 TLI(TN)呈比较显著的正相关关系, 与 TLI(COD_{Mn})、TLI(TP)呈较弱的函数关系。为掌握并控制库区支流回水段

富营养化的发生提供了依据。

3.2 修正的卡尔森对数相关公式

日本的相崎守弘等提出了修正的营养状态指数

(TSI_M)用于富营养化评价,但必须以叶绿素 a 浓度为基准建立相应的指数相关公式。根据其他参数与叶绿素 a 的监测浓度,可初步建立库区支流回水段富营养化评价的指数相关公式,如表 2 所示。

表 2 叶绿素 a 与透明度、总氮、总磷、高锰酸盐指数的相关关系式

| 相关因子 | 相关系数 | 关系式 | 备注 |
|--|--------|-----------------------|--|
| $\ln(\text{Chla}) \sim \ln(\text{SD})$ | -0.792 | $y = -1.687x + 4.237$ | 关系式中: y 代表 $\ln(\text{Chla})$ x 分别代表 $\ln(\text{SD})$ 、 $\ln(\text{TN})$ 、 $\ln(\text{TP})$ 以及 $\ln(\text{COD}_{Mn})$ |
| $\ln(\text{Chla}) \sim \ln(\text{TN})$ | 0.646 | $y = 1.932x + 3.073$ | |
| $\ln(\text{Chla}) \sim \ln(\text{TP})$ | 0.335 | $y = 0.473x + 4.895$ | |
| $\ln(\text{Chla}) \sim \ln(\text{COD}_{Mn})$ | 0.826 | $y = 1.097x + 2.930$ | |

3.3 多因素相关性分析

从监测数据中选取溶解氧饱和度(O_s)、透明度、

总氮、溶解性总氮(TDN)、总磷、溶解性总磷(TDP)、氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、高锰酸盐指数、叶绿素 a 以及电导率(E_c)作为相关性分析的参数。各参数的相关关系见表 3。

表 3 富营养化多因素相关分析

| 参数 | O_s | SD | TN | TDN | TP | TDP | $\text{NH}_3\text{-N}$ | COD_{Mn} | Chla | E_c |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|-------------------|--------|--------|
| O_s | 1 | -0.637 | 0.262 | 0.287 | 0.593 | 0.359 | 0.104 | 0.597 | 0.438 | -0.459 |
| SD | | 1 | -0.639 | -0.651 | -0.435 | -0.301 | -0.046 | -0.713 | -0.626 | 0.676 |
| TN | | | 1 | 0.988 | 0.457 | 0.447 | -0.129 | 0.752 | 0.692 | -0.755 |
| TDN | | | | 1 | 0.446 | 0.435 | -0.151 | 0.699 | 0.644 | -0.755 |
| TP | | | | | 1 | 0.785 | 0.281 | 0.658 | 0.506 | -0.254 |
| TDP | | | | | | 1 | 0.210 | 0.486 | 0.168 | -0.224 |
| $\text{NH}_3\text{-N}$ | | | | | | | 1 | 0.138 | 0.173 | 0.288 |
| COD_{Mn} | | | | | | | | 1 | 0.855 | -0.686 |
| Chla | | | | | | | | | 1 | -0.543 |
| E_c | | | | | | | | | | 1 |

3.3.1 叶绿素 a、氮、磷营养盐相关关系

叶绿素 a 与氮、磷营养盐各参数之间均存在着正相关关系,与透明度和电导率呈负相关关系。氮、磷营养盐是藻类生长的基本要素,随着营养物质的增加,在条件适合的情况下,必然引起藻类的增长;同时,叶绿素 a 是浮游植物现存量的重要指标,水体叶绿素 a 含量的高低也反映出水体的营养状况。王飞儿等认为浮游植物数量的增加,会直接影响湖泊的透明度,叶绿素 a 与透明度含量呈现显著的负相关^[4],库区支流回水段也表现出了相似的规律。氮、磷营养盐导致藻类的繁殖,藻类的增加必然会吸收其他的游离态离子,从而使得电导率下降。叶绿素 a 与高锰酸盐指数的变化趋势最为相似,并且高锰酸盐指数的值很小,说明水体受到的有机污染不重,藻类自身还原性物质的影响可能较大。

3.3.2 透明度、电导率相关关系

透明度与电导率呈显著正相关关系,除电导率与

氨氮外,两者与其他参数则全部表现为负相关关系,表明水中悬浮物在吸附更多离子的同时对其他各项参数均有正面效应。由于藻类生长期间吸收了可溶性磷酸盐^[5],而且水中悬浮沉积物对可溶性磷酸盐有明显的吸附作用,因此透明度与总磷呈现负相关关系。当水体中生产力较高的时候,悬浮物中的有机质含量丰富,容重小,易于悬浮^[6],引起水体中的营养盐浓度随悬浮物的增加而增加,从而与透明度呈负相关关系。

4 结语

经过对库区支流回水段富营养化的调查、评价与分析,可以得出以下几点结论:

1) 库区支流回水段总体营养盐浓度水平并不比长江干流高,叶绿素 a 浓度较高的回水段中下游断面的营养盐浓度也只是与长江干流相当。库区支流回水段中下游大部分断面已经处于轻富营养化状态,但回水末端没有出现富营养化的迹象,有的支流

入江口水质也有一定的好转。

2) 库区支流回水段富营养化状态指数线性回归方程的建立,能够部分表明促使富营养化发生的各种因素的比重关系。根据修正卡尔森营养状态指数计算方法而初步建立的叶绿素 a 与其他参数的指数相关公式,为该评价方法在库区的应用提供了基本依据。

3) 营养盐浓度与藻类的增长呈现了较好的正相关关系。透明度、电导率同属于一类指标,他们与其余各项参数的相关关系基本一致。

库区支流回水段的营养盐浓度并不是很高,藻类的大量繁殖是水文条件改变等因素的综合影响而导致的。应该在监测并掌握水质特征的情况下,加强点源与面源的综合治理,把富营养化的发生控制在小范围内,并逐步改善支流回水段的水质。

5 参考文献

- [1] 窦明,谢平,夏军. 南水北调中线工程对汉江水华影响研究. 水科学进展, 2002, 13(6): 714~718
- [2] 钟成华,幸治国,赵文谦. 三峡水库蓄水后大宁河水体富营养化调查及评价. 灌溉排水学报, 2004, 23(6): 20~23
- [3] 王忠泽. 云南异龙湖藻类植物生产力及研究. 水产学报, 1997, 21(1): 93~96
- [4] 王飞儿,吕唤春,陈英旭. 千岛湖叶绿素 a 浓度动态变化及其影响因素分析. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2004, 30(1): 22~26
- [5] 陈敏龄. 滇池湖泊网络富营养化水质预测模型的研究. 环境监测管理与技术, 1994, 6(1): 21~23
- [6] 秦伯强,胡维平,高光. 太湖沉积物悬浮的动力机制及内源释放的概念性模式. 科学通报, 2003, 48(17): 1822~1831

Study on the Eutrophication in Backwater Area of Branches After Storage of Three Gorges Reservoir

Meng Wanlun Zhong Chenghua Deng Chunguang Li Yongjian Wang Derui

Abstract In order to comprehend the nutrition characters and tendency of branch's backwater area after the storage of Three Gorges Reservoir, the eutrophication and water quality of Daning River, Shennü River, Baolong river and Daxi river were investigated in May, 2004. The parameters of water quality included transparency(SD), chemical oxygen demand(COD_{Mn}), total nitrogen(TN), total phosphorus(TP) and chlorophyll-a(Chl-a). The water quality of branch's backwater area was analyzed according to the monitoring results, and the Trophic Level Index(TLI) and the correlativity among parameters were calculated. The concentration of nutrition in backwater area is not higher than that in Yangtze River, but light eutropher has been found in the middle and lower reaches of backwater areas of branches. Correlativity formulas are propitious for understanding the water quality of backwater area. The correlativity between chlorophyll-a and the parameters of nitrogen and phosphorus is positive, but the correlativity between chlorophyll-a and the parameters of transparency and electric conductivity is negative.

Key words three gorges reservoir backwater area eutrophication trophic level index correlativity

安南认为“城市环境面临重大挑战”

人民网 6 月 7 日讯 今年联合国环境规划署将世界环境日的主题定为:“营造绿色城市,呵护地球家园”。联合国秘书长安南为此发出呼吁,强调居住在城市里的人口比例迅速增长,这一时代特征显示出城市环境所面临的重大挑战。

在今后的 25 年,几乎所有的人口增长都将在城市中发生,其中大部分又都发生在欠发达国家中。到 2030 年,世界超过 60% 的人口都将生活在城市中。如此快速的城市化面临着从贫穷、失业到犯罪、吸毒等问题的挑战。每 3 个城市居民中就有 1 个居住在贫民区。在这些不断扩张的城镇中,几乎没有环境安全设施,环境规划也不健全。

确实,城市人口增长带来的环境影响是可观的。城市人口是自然资源的主要使用者,也是废物的主要排放者。大部分导致全球气候变化的温室气体都是由城市人口制造的。他

们常常降低当地水质量,耗尽蓄水层、污染海洋环境、污染空气、破坏土壤并破坏生物多样性。

城镇人口密度的上涨意味着世界将无法达到《千年发展目标》,除非环境规划将城市管理的各个方面都包含在其中。建立环境友好城市无可否认是一项很大的挑战,但我们所需要的科学技术和专业技术都已成熟。因此,清洁运输、节能建筑、安全及卫生设施、节约用水在现在乃至将来都是可能实现的,从某种意义上说,也是所有人都能够支付得起的。

今年的世界环境日,联合国秘书长科菲·安南呼吁个人、企业、地方及国家政府应认真对待城市环境挑战。让我们合理运用城市的自然资源和技术知识,共同建立一个供人们抚养后代、追寻梦想的理想、清洁、健康的“绿色城市”。

摘自《广东环境保护局公众网》2005-06-09

广州地区经济发展与大气二氧化硫排放的关系探讨 ——近 18 年广州环境库兹涅茨曲线分析

刘应希

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘要 根据广州近 18 a SO₂ 排放量与经济增长的相关数据,采用国外环境库兹涅茨曲线的实证研究方法,对广州的环境库兹涅茨曲线进行实证研究,结果表明:广州的 SO₂ 排放量与经济发展存在 M 形的关系,即如果以 1996 年为分界点,则存在 2 个并列的“倒 U 型”曲线。

关键词 环境库兹涅茨曲线 经济增长 环境保护 二氧化硫

经济增长与环境保护的关系一直是理论界长期关注的焦点,在经济发展过程中这两者之间很可能存在一种联系或一种转化关系,20 世纪 90 年代掀起的环境库兹涅茨曲线的假说及其实证研究试图揭示这一联系。

1 环境库兹涅茨曲线介绍

库兹涅茨(Kuznets1955)利用美、英、德等国有关数据研究经济增长与收入不平等时,证实有“倒 U 型”曲线存在。由此提出一个假说,即在经济发展过程中,收入差距先扩大再缩小,这一收入不平均和人均收入之间的倒 U 形关系,被称为库兹涅茨曲线。在经济发展过程中,环境同样也存在先恶化后改善的情况,即在经济发展的较低阶段,由于经济活动的水平较低,环境污染水平较低,在经济起飞阶段,制造业大发展,资源耗费超过资源的再生,环境恶化。在经济发展的更高阶段,经济结构改变,污染产业停止生产或被转移,环境状况开始改善。经济发展到一定阶段,经济增长对环境质量改善有促进作用,环境经济学家据此提出了环境库兹涅茨曲线(EKC)的假说。

1991 年, Grossman and Krueger 开创性地将 EKC 引入分析环境污染和经济增长的关系研究^[1], Shafik 等在 1992 年的《世界发展报告》运用 EKC,由此带动 EKC 的迅速流行^[2]。随后 Panayoto(1993)、Selden (1994)等的实证研究表明:部分污染物(如 SO₂、TSP 等)与人均 GDP 收入的关系存在倒 U 形关系,即环境库兹涅茨曲

线理论假说成立。但也有一些学者如 Pearson(1994)、Stern(1996)、Borghesi(1999)等对该理论的实证研究认为环境库兹涅茨曲线理论假说成立的证据不足^[3]。

EKC 在很大程度上解释了环境质量随着经济增长的客观变动过程。EKC 的存在,一定程度在经济发展的悲观主义和过度乐观的思想之间开辟了第 3 个不同的视野:一定程度上(安全限制内)人类通过经济结构调整和技术进步,通过社会制度安排和人们行为方式变革,能够实现经济效益与环境保护的双赢局面。

本文通过广州近 18 a 的 SO₂ 排放量与 GDP 和人均 GDP 收入之间环境库兹涅茨曲线进行实证研究。结果表明,广州市的大气 SO₂ 排放量与 GDP 和人均 GDP 收入存在 2 个并行的“倒 U 型”曲线,即“M 型”曲线。并于 1996 年达到了 M 中的中位最低点。

2 EKC 的模型

2.1 EKC 的模型的基本方程^[4]

$$E_{it} = \alpha_{it} + \beta_1 Y_{it} + \beta_2 Y_{it}^2 + \beta_3 Y_{it}^3 + \beta_4 t + \beta_5 V_{it} + \varepsilon_{it}$$

E_{it} : 表示国家 i 在 t 时刻的环境压力,通常可以用环境质量指标、污染排放强度等表示;

Y_{it} : 表示国家 i 在 t 时刻的经济产出,通常可以用 GDP 或者人均 GDP 表示;

α_{it} : 综合影响系数,表示除收入之外的其他所有因素对环境压力的影响程度;

V_{it} : 为其他因素对环境压力的弹性;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ 为经济产出影响系数;

ϵ_{it} : 为随机误差项。

模型结果的几种情况:

1) $\beta_1 > 0$ 且 $\beta_2 = \beta_3 = 0$, 环境质量和经济增长呈现线形正相关关系, 污染排放水平随经济增长而同步增加, 环境质量随着经济增长持续恶化;

2) $\beta_1 < 0$ 且 $\beta_2 = \beta_3 = 0$, 环境质量和经济增长呈现线形负相关, 污染排放水平随经济增长而减少, 环境质量随着经济增长持续提高;

3) $\beta_1 > 0, \beta_2 < 0$ 且 $\beta_3 = 0$, 表示环境质量和经济增长存在二次多项式函数关系, 这也是库兹涅茨曲线的基本关系方程, 环境质量随着经济增长过程, 出现先降低, 再改善的轨迹, 即倒 U 型。转折点可以通过一阶求导数, 得到 $Y_t = -\beta_1 / 2\beta_2$;

4) $\beta_1 > 0, \beta_2 < 0$ 且 $\beta_3 > 0$, 表示环境质量和经济增长之间存在三次多项式函数关系, “N”型曲线。

2.2 转折点

众多发达国家的历史数据研究表明, 这种转折现象的确存在, 且不同污染物, 其出现转折的时机并不一致。从污染物存量的角度, Grossman 等估计大气中 SO_2 浓度的转折点是在人均 GDP 4 000~5 000 美元 (1985 年)^[5], 或在低于 8 000 美元时发生转折; Shafik 等估计 SO_2 和悬浮微粒的转折点分别为人均 GDP 计 3 670 美元和 3 280 美元 (按购买力平价, PPP (Purchasing Power Parity))^[6]。从污染物流量角度, Panayotou 估计 SO_2 和悬浮微粒人均排放量的转折点分别为人均 GDP 2 900 美元至 3 800 美元之间和 4 500 美元; 而 Selden 等估计上述 2 种人均排放量的转折点应发生在人均 GDP 超过 8 000 美元。

3 EKC 实证分析

3.1 数据来源

本文根据广州环境保护局《广州环境质量年报》(1985~2003 年), 《广州统计年鉴》(1985~2003 年) 的有关数据, 纵坐标为环境污染, 分别以 1985 年以来的广州 SO_2 年排放总量表示; 横坐标为人均收入, 以 1985 年以来的历年广州人均 GDP 收入为指标, 绘制 EKC。

3.2 实证分析

绘制广州 SO_2 排放量与 GDP 收入和人均 GDP 收入的关系图 (见图 1、图 2)。

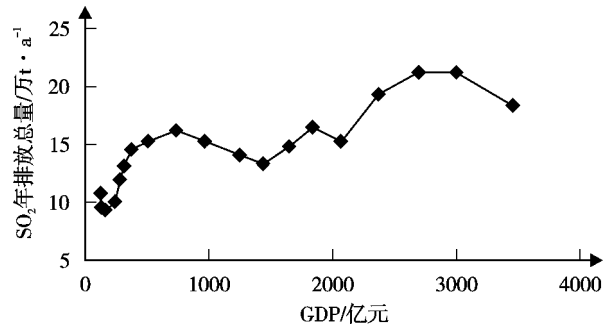


图 1 1985~2002 年广州市 SO_2 年排放总量与 GDP 的关系

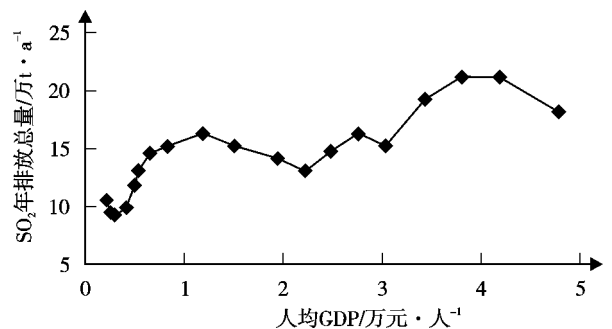


图 2 1985~2002 年广州市 SO_2 年排放总量与人均 GDP 的关系

由图 1 和图 2 可知, 按二次多项式来统计, $\beta_1 > 0, \beta_2 > 0$ 且 $\beta_3 = 0$, 表示 SO_2 排放总量和经济增长之间不存在单一的倒 U 形关系, 而是存在一个“M 型”关系。并于 1996 年达到了 M 中的中位最低点。而如果把 1996 年作为分界点的话, 则在 1996 年左和右面分别存在一个倒 U 形关系, 即分别存在 EKC 的基本关系方程, 而且第 1 个倒 U 的顶点明显要比第 2 个倒 U 形的顶点要低。如表 1 所示。

表 1 各年段 SO_2 排放总量与经济发展的 EKC 的关系方程

| 年 份 | β_1 | β_2 | β_3 | 是否存在库兹涅茨曲线基本关系方程 | 相关系数 r | |
|-------------|---------------|---------------|---------------|------------------|----------|--------|
| | | | | | GDP | 人均 GDP |
| 1985~1996 年 | $\beta_1 > 0$ | $\beta_2 < 0$ | $\beta_3 = 0$ | 存在 | 0.933 | 0.936 |
| 1996~2002 年 | $\beta_1 > 0$ | $\beta_2 < 0$ | $\beta_3 = 0$ | 存在 | 0.921 | 0.916 |

4 结论及分析

1) 广州地区 SO_2 年排放总量与 GDP 收入和人均 GDP 收入的关系实证研究表明, $\beta_1 > 0, \beta_2 > 0$ 且 $\beta_3 = 0$, 即不存在单一的倒 U 形关系, 这与 Grossman 等的研究结果不一致, 但在 1985~1996 年和 1996~2002 年分别存在倒 U 形关系, 并且其相关系数均在 0.91~0.94 之间, 显示线性较好, 这与 Grossman 等的研究结果相一致。据作者本人的理解, 广州以前实行的经济形

式是以计划经济为主,之后以市场经济为主,在每一种经济形式下,都会有库兹涅茨曲线的存在,而广州的情况不同于西方国家,它是由计划经济为主向以市场经济为主的经济体制过度,这也就是为什么 Grossman 等能在研究西方国家时会发现倒 U 形的情况存在,而广州的情况会出现 M 形曲线。我国复旦大学经济学院的顾春林统计结果也显示:在东部存在而在中西部不存在有库兹涅茨曲线。顾春林认为可能是由于我国中西部地区经济尚未起飞有关。

2) 根据模拟结果,大致对 SO₂ 污染排放的转折点进行估计。分别按 GDP 收入和人均 GDP 收入估计,广州市在 2002 年已达到转折点,此时广州市的 GDP 收入和人均 GDP 分别为 3 447 亿元和 4.79 万元,而人均 GDP 与 Grossman 等估计结果相一致。这时 SO₂ 的排放总量达到为 21 万 t。

3) 从以上的数据来预测,广州 SO₂ 的环境指标目前处于“拐点”的右边,并将不断下降。从总体上看,环境质量在不断地改善。如果去掉 2001~2003 年的数据来分析,广州要到 2020 年才能进入转折点,说明广州近几年的环保工作成绩显著,从而在 2002 年已经迅速扭转处于“环境库兹涅茨倒 U 形曲线”的左侧态势。

Research on the Relationship Between Discharged SO₂ and GDP in Guangzhou

Liu Yingxi

Abstract The relationship between discharged SO₂ and GDP in Guangzhou during the past 18 years has been studied, and the results show that the relationship between discharged SO₂ and GDP in Guangzhou can be described as a curve of “M” form. However, if the period of interest is divided to two periods of time with 1996 as the separated point, the “M” curve becomes double poured “U” form.

Key words environmental kuzinich curve economic increase environmental protection sulphur dioxide

十类不得通过环评审批的项目

人民网北京 12 月 13 日讯 国家环保总局副局长潘岳今天在海南召开的第一届环境影响评价国际论坛上公布了十类不得通过环评审批的项目。这十类项目是:

- (1) 国家明令淘汰、禁止建设的、不符合国家产业政策的项目;
- (2) 列入国务院清理整顿范围, 不符合国家政策规定的钢铁、电解铝、水泥、电石、铁合金、焦炭、平板玻璃、13.5 万千瓦及以下火电机组等项目;
- (3) 位于饮用水源保护区、自然保护区、风景名胜区、重要生态功能区以及生态环境敏感区等区域, 影响生态环境和污染环境的项目;
- (4) 不符合城市总体规划、环境保护规划的项目;
- (5) 位于自然保护区的核心区、缓冲区内的项目;
- (6) 占用自然保护区实验区, 对当地生态环境造成破坏

在现阶段, 我国各地均处于经济大力发展的有利时期, 但随着经济的发展, 我国各地的环境污染状况也不断恶化, 因此, 我们可以利用 EKC 的分析方法, 结合国民经济发展的预测, 进而大致对应地估计出环境质量得到改善的时间。进而, 可以寻求环境经济政策空间。

5 参考文献

- [1] 张帆. 环境与自然资源经济学. 上海: 上海人民出版社, 2001.5
- [2] Shafik, Bandy Opadhyay. The report of development in the world. Biological Science, 1992, (1):4
- [3] Ming-Feng Hung, Daigee Show. Economic growth and the environmental Kuznets curve in Taiwan. Asimultaneity Model Analysis, 1999, 6(2):28~30
- [4] William T. Harbaugh Ariklevinson, David Molloy Wilson. Re-examining the empirical evidence for environmental Kuznets curve. Environmental Pollution, 1999, 2:33
- [5] Grossman G M, Krueger A B. Environmental impacts of a north america free trade agreement. Princeton, NT: Woodrow Wilson School, 1992, 2:5~7
- [6] Shafik, Bandy Opadhyay. The Report of development in the world. Biological Science, 1992, (1):4

的, 或者建设在自然保护区外围地带, 但损害自然保护区内的环境质量和生态功能的建设项目;

(7) 原有设施污染物排放达不到国家和地方排放标准和总量控制要求, 不能通过“以新带老”、“以大代小”的措施, 实现“增产不增污”的项目;

(8) 环境污染严重, 产品质量低劣, 高能耗、高物耗、高水耗, 污染物不能达标排放的项目;

(9) 在环境质量不能满足环境功能区要求, 无法通过区域平衡等替代措施削减污染负荷的项目;

(10) 被明令限期治理的企业, 以及“两控区”污染防治规划、三峡库区及上游水污染防治规划中污染治理项目没有按期完成污染限期治理任务的企业的新、扩、改项目。

摘自《广东环境保护局公众网》2005-06-09

基于 MapObjects 的 GIS 在生态规划中的应用开发浅析

王贯中 陆雍森 王少平

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200433)

摘要 从基于 MapObjects 的组件式 GIS(地理信息系统)应用软件的开发出发,介绍了 GIS 在生态规划与管理中的应用,并结合重庆市万州区生态规划决策支持系统的开发,对通过程序控制矢量图层的显示及编辑进行了简述,并进一步阐述绑定了属性数据的矢量图形的双向查询方法。

关键词 MapObjects 地理信息系统 生态规划

作为协调人类生态系统社会、经济和环境可持续发展的生态规划,越来越成为各国实现可持续发展的重要工具和手段。生态规划的目的在于调控人类自身的社会经济活动、从源头减少污染、防止资源过度开发和耗竭,从而保护人类生存和发展所依赖的环境。生态规划具有高度的综合性,涉及社会、经济、环境各种要素的方方面面,但是要把这些信息进行筛选并转换成可用的形式并不容易,规划人员需要切实可行的、实时性强的信息来对规划区域的各种情况进行判断识别,从而做出科学合理的规划。GIS 能为规划人员提供功能强大的工具,满足规划人员对集成信息的分析需求,例如,规划人员利用 GIS 对交通流量、土地利用和人口数据进行时空分析,预测将来的交通发展规模,环保人员根据各个监测点的空间布局及监测数据进行功能区级别的划分等。

1 GIS 在生态规划中的应用

1.1 生态环境信息的空间可视化及空间信息的编辑

通过 GIS,可以使生态环境信息能在空间上进行直观的显示,例如生态功能区的划分,道路、河流的显示,土地利用类型的分类显示等。此外,更有意义的是通过 GIS 可以动态地显示生态环境空间信息的变化,如生态功能区的重新划分、水环境功能区的改变均可通过改变矢量图层或与其关联的数据库来实现。通过 GIS 还可对一系列矢量图层进行编辑修改,如矢量图层的增删,某一图层内线要素或多边形要素之间的集合运算(交、并、补)等。在更高级的应用中,通

过 GIS 还可以向决策者提供生态环境信息的空间分布和发展趋势以及污染源和环境质量的相关关系等。

1.2 分析和统计的功能

分析统计功能是 GIS 的核心,其基本的功能有如下几方面^[1,2]:

1.2.1 图层的叠加处理

这是 GIS 最基本的分析功能。例如对研究区域中的植被、土壤、地形及遥感图像的叠加图,从中研究者可以比较不同种组合结果的效果,靠叠加处理产生的新图,其信息的可靠性与处理过程的设计密切相关。

1.2.2 邻区比较

GIS 可以从任意指定点向任意指定方向作延伸对比,辨别邻区数值的相同与不同,增加或减少等。比如,根据海拔高度值,GIS 可以靠邻区的比较功能作坡向、坡度的判断,自动产生坡向图和坡度图。

1.2.3 网络分析

对于具有网络结构的信息,如道路、河流等,GIS 还可以通过网络分析的功能,判断给定各点之间的连接状况,选择最佳通道,计算其通量等。GIS 还可以根据用户的要求,在指定的地物周围划出一定宽度的缓冲带,这在实际应用中具有重要的意义,例如对于某一生态保护区,需要在其周围一定范围内划定缓冲带,这通过 GIS 可以方便快捷地实现并在计算机屏幕或纸质图上直观地显示出来。

1.2.4 测量统计

GIS 可以对每一图层数据文件中的各种空间因

素进行分类,测量其位置、长度或面积,统计其数量、比例等。结果以表格或文字的形式显示储存和输出。

1.3 制作专题图

GIS 可以通过对与矢量图层相关联的属性数据进行分析,并将分析结果通过地图或表格的形式在屏幕上表达出来,可以连接打印机或绘图仪来打印或绘制图、表等信息,由此可以制作诸如经济密度分布图,人口密度分布图以及土地利用类型分级图等一系列专题图。

GIS 除了具有以上所列的基本功能外,还可以与其他各种模型相连,进行更为复杂的分析运算。这一领域目前是 GIS 应用研究的热点。例如,建立流域的地理信息系统,并与相应的水文模型、水土流失模型相连,可以精确计算流域的径流量或水土流失状况。

2 GIS 开发方式的比较

随着计算机技术和地理信息系统的发展,在实际工作中 GIS 软件的应用日益广泛,除了地理相关专业部门的应用程序围绕地图展开外,其他很多部门也越来越多地需要在应用程序中添加部分基于地图的 GIS 功能。此时,用户希望 GIS 应用程序能与通用的桌面软件产品(如文字处理软件及数据库软件等)一起使用,对于开发人员而言,则希望在保留以前的开发成果基础上,用制图与 GIS 功能组件来定制和扩展已有的应用,并且所有的设计都能基于一个统一标准的开发环境,这样可以不必再学习新的编程语言^[3]。

目前,地理信息系统的开发方式主要有 3 种形式:①自主设计空间数据的数据结构和数据库,利用高级编程语言(Visual Basic, Visual C++ 及 Delphi 等)开发地理信息系统软件。这种开发方式要求具备雄厚的科研实力和巨额的开发费用,它主要适用于开发商品化的 GIS 平台软件,对于开发一些实际应用系统而言,投入过高而不一定实用;②引进先进的 GIS 软件,如 ARC/INFO, MapInfo, ArcViewGIS 等,利用其提供的二次开发工具(MapBasic, Avenue 等)根据自己的应用目标进行开发,此法简便易行,但移植性差,并且受开发工具的限制,不能脱离系统软件环境而独立运行;③利用面向对象技术的高级语言(如 Visual Basic, Visual C++ 等)和 GIS 厂商提供的控件(如 ESRI 公司的 MapObjects, MapInfo 公司的

MapX)构成面向最终用户的可执行应用程序,其特点是开发周期短,成本低,可以脱离 GIS 平台独立运行,它为不熟悉 GIS 技术的用户提供了使用上的便利,它是目前 GIS 应用软件开发的主要方向^[4]。

3 MapObjects 简介

MapObjects(简称 MO)是 1 组专供应于开发人员使用的制图 GIS 应用组件,它由一个叫 Map 的 Active 控件(ocx)和一系列可编程的 ActiveX 对象组成,他们可以在标准的 Windows 编程环境下使用^[5]。利用 MapObjects 开发人员可以在应用程序中添加制图和 GIS 功能,并且能与其他图形、多媒体及数据库开发技术无缝集成,这很好地解决了 GIS 和规划与管理综合应用的问题。

4 基于 MapObjects 的 GIS 在生态规划中的应用开发实例

以 MO 结合 Visual Basic(VB)语言开发的重庆市万州区生态规划决策支持系统(DSS)为例说明组件式 GIS 软件的优点及开发方法。系统开发流程如图 1 所示。

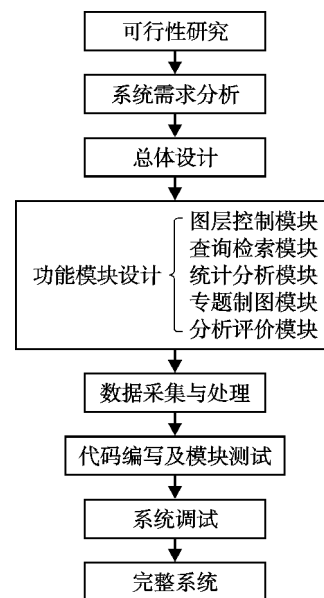


图 1 DSS 系统开发流程

4.1 图层操作

图层操作包括图层的添加、移除、打开、保存以及图层的全图显示、放大、缩小和漫游等。操作过程如下:打开 Visual Basic 6.0,从菜单栏中点击“工程”

按钮,从下拉列表中选择“控件”,勾选“ESRI MapObjects2.2”及“ESRI MapObjects Legend Control”,确定后,在 Form1 窗体中分别增加一个 Map 控件、Legend 控件和 Toobar 控件,在 Toolbar 控件上添加 4 个小按钮分别对应图层的放大、缩小、漫游及全图显示,下一步设置 Map1 的属性,用鼠标右键单击 Map1,选择“特性”菜单条,然后添加如下图层:town.shp, river.shp 及 region.shp,它们分别代表万州区的各镇中心位置、流经万州区的河流及万州区的镇级行政区划的各个图层,代码部分省略,运行结果如图 2 所示:

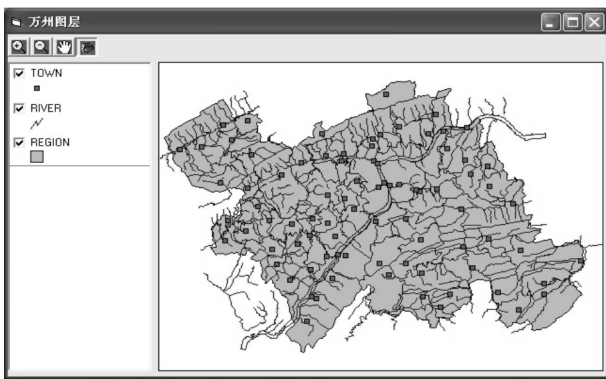


图 2 万州图层

4.2 图层编辑

图层编辑包括增加或删除点图层(如水质监测点、污水处理厂等)、线图层(如河流、道路及管线等)以及增删多边形图层(如行政区、生态功能区划等),进行线要素或多边形要素之间的集合运算(交、并、差、异或),如图 3 为万州区的生态功能区划图,它是通过对各行政区的多边形要素件进行几何操作(主要是合并)而生成的新图层,代码部分在此省略。

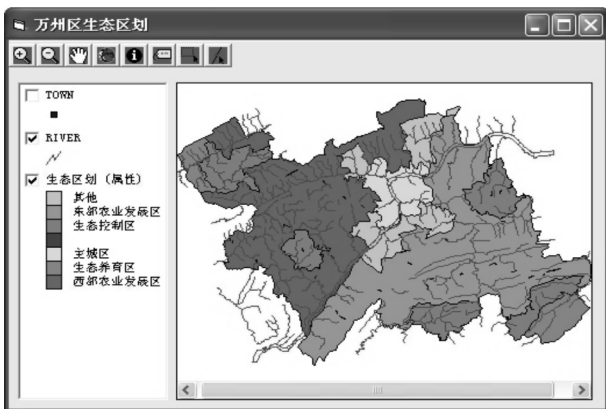


图 3 万州区生态区划

在生态规划中,往往要对区域生态环境的敏感性、重要性、资源环境的生态适宜性进行评价,并落实到具体的空间上。以上述方法为典型特征的地理信息系统的空间分析方法、多种信息的叠加处理等可以方便地完成上述工作。

4.3 数据查询

它主要是对与某一图层相关联的外部数据库的查询,如对于行政区,查询某一区的面积、周长、总人口、GDP 以及区名称、代码等,再如对于点要素的查询,比如查询某一行政区的中心位置,查询各个监测点位置及其监测结果数值,再如查询污水处理厂的位置、名称及日处理量等。以下就万州地区的行政区划图层及其属性的查询实现方法为例进行简要阐述:首先在 Form1 窗口中分别添加一个 Toolbar 控件, Imagelist 控件及 Map 控件和 Listview 控件;然后在 Imagelist 控件属性页中的“图像”选项卡中添加所需的图片,在 Toolbar 控件属性页的“按钮”选项卡中点击“插入按钮”,并在“关键字”中输入“identify”,在“样式”中选择“2”,“图像”可选择在 Imagelist 控件中添加的图片的索引值;在 Listview 属性页的“通用”选项卡中设置“查看”属性值为“3 - lvwReport”;最后在 Form2 窗口中添加 Listview 控件,设置同上^[6,7]。添加代码以实现如下查询功能:通过选择 Form1 的列表中某一行政区名称在地图上对该行政区进行定位,并闪烁显示;在图层上用鼠标点击某一行政区所在位置,则在 Form2 的列表中显示该行政区的相关信息,如面积、周长、人口或某年的 GDP 等,运行后,分别如图 4、表 1 所示:



图 4 万州区行政区划查询

表1 万州区行政区属性查询结果

| 属性 | 属性值 |
|----------------------------|----------|
| 经济密度 / 万元·km ⁻² | 1.84 |
| 人口密度 / 人·km ⁻² | 233 |
| 面积 / km ² | 60.52 |
| 耕地面积 / hm ² | 1 296.5 |
| 所属区 | 五桥区 |
| 土地面积 / hm ² | 5 804.4 |
| 2002年财政收入 / 万元 | 63 |
| 2003年财政收入 / 万元 | 107 |
| 名称 | 燕山乡 |
| 编号 | 40 |
| 周长 / m | 33 356.3 |
| 人均耕地 / hm ² | 0.1 |
| 2002年人口 / 人 | 1 3471 |
| 2003年人口 / 人 | 13 540 |

通过基于此种方法建立区域管理信息系统,可以为区域土地资源、水资源植被等生态环境数据、图像数据等建立详细而完整的数据档案,为管理部门规划设计及决策提供快速、准确、详细的基础依据。近年来,GIS已越来越为环境专家及生态学家所重视,GIS技术为生态规划提供了有力的工具,促进了生态规划向更深层次的发展。

5 结束语

组件式软件技术已成为当今软件开发的重要技术之一。以MapObjects为代表的组件式GIS软件开发技术结合了面向对象技术和ActiveX技术,提供

了矢量图形的显示和编辑功能,并有效地将空间数据与属性数据绑定在一起。同时,利用高级编程语言只需要很少的代码就可以实现它的基本功能,这是其突出优点,而基于GIS的生态规划决策支持系统对于规划数据库的建立和各类数据的统计、分析、表征及管理在生态规划领域具有明显的优越性,目前我国许多地方已建立了生态规划决策支持系统,但其实用性不够理想,功能比较单一,还有待于加强。此外,由于环境统计的深度及广度均不尽人意,统计数据缺乏等也使得基于GIS的生态规划决策支持系统不能充分地发挥其作用,制约了生态规划的发展,因此,系统开发人员应该充分利用现存的有限数据开发出高效实用的系统。

6 参考文献

- [1] 郭伦,任伏虎,谢昆青,等.地理信息系统教程.北京:北京大学出版社,1994.4~14
- [2] 陈述彭.地理系统与地理信息系统.地理学报,1991,46(1):1~7
- [3] 罗津,陈植华.基于MapObjects的组件式GIS软件的应用开发.计算机与现代化,2004,(3):38~43
- [4] 张世强,邹松兵,刘勇.基于MapObjects的GIS应用开发浅析.遥感技术与应用,2000,15(3):194~198
- [5] 王伟长.地理信息系统控件(ActiveX)——MapObjects培训教程,北京:科学出版社,2000.2~3
- [6] [美]ESRI公司.MapObjects2.2 online help. <http://www.esri.com>. 2005-02-15
- [7] 刘涌梅.MapObjects——灵活的GIS开发工具.安徽地质,2002,12(3):208~214

Application of MapObjects-Based GIS in Ecological Planning

Wang Guanzhong Lu Yongsen Wang Shaoping

Abstract With the Component Geographic Information System(ComGIS)software based on MapObjects,the use of GIS in ecological planning and environmental management was introduced,and with the example of ecological planning decision support system of Wanzhou district in Chongqing,the edition and display of the vector shape layers were discussed,and the methods of mutual query between the vector shape file and its attribute database were explained.

Key words MapObjects GIS eco-planning

CONTENTS

- Progress in the Research on Dephosphorization in Constructed Wetlands
..... *Zhao Yan, Jin Hui*(1)
- Study on the Change of Nitrogen and Phosphorus and the Eutrophication Process in Honghu Lake
..... *Ma Yan, Zheng Xiangmin, Kunihiko Endo, et al*(5)
- The Effects of HRT on the Treatment of “Mature” Landfill Leachate with Nitritation Reactor
..... *He Yan, Zhou Gongming*(8)
- Study on the Culture Conditions for Microbial Flocculent-Producing Strain HHE-P7
..... *Liu Hui, Zhou Kangqun, Hu Yongyou, et al*(12)
- Discussion on Techniques for the Treatment of Leachate from Rubbish Landfill
..... *Wang Lifeng, Deng Liu, Hu Kailin*(16)
- Investigation of Eco-environment Variety in Liwan Lake of Guangzhou After Field Curing
..... *Liang Yongxi, Luo Zhipeng*(19)
- Conditions Analysis on Developing Simple Driving Cycle Test of Vehicle Emissions in Guangzhou
..... *Shuang Jurong, Li Zhizhong*(23)
- Production of Zinc and Manganese Dioxide by Electrolyzing the Acidic Solution of Waste Dry Batteries
..... *Li Suizhong*(27)
- Investigation of Semivolatile and Nonvolatile Organic Compounds in the Drinking Water Sources and Watercourse
Water of a City in Pearl River Delta *Li Weizhong, He Yuxin, Huang Xiaoping, et al*(32)
- Study on the Eutrophication in Backwater Area of Branches After Storage of Three Gorges Reservoir
..... *Meng Wanlun, Zhong Chenghua, Deng Chunguang, et al*(38)
- Research on the Relationship Between Discharged SO₂ and GDP in Guangzhou
..... *Liu Yingxi*(42)
- Application of MapObjects-Based GIS in Ecological Planning
..... *Wang Guanzhong, Lu Yongsen, Wang Shaoping*(45)