

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCES

Vol.21 No.1

广州环境科学

第二十一卷 第一期



广州市环境科学学会 主办

1

2006



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

《广州环境科学》编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任 傅家谟

副 主 任 甘海章 赖光赐

委 员 王作新 刘攸弘 齐雨藻

朱锡海 陈成章 汪晋三

李萍萍 余国扬 吴政奇

吴乾钊 骆世明 姚继业

黄兆源 曾凡棠 彭绍盛

主 编 甘海章

栏目编辑 王仁宇 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

水环境及污染防治

深圳市新洲河水环境综合整治研究

..... 申小艾, 李德义, 陈克坚(1)

废水生化处理微生物对 TCC/TCS 生物毒性适应性研究

..... 姚丽伟, 陈 群(4)

膜生物反应器处理生活污水的实验研究

..... 刘志华, 陈建中(7)

高浓度络合铜废水处理技术简介

..... 全武刚, 徐灏龙(10)

复合菌种在污水处理中的应用

..... 刘达伟, 刘济平(13)

大气环境及污染防治

机动车排气遥测技术的应用和发展

..... 黄 荣, 双菊荣, 黄新平, 等(17)

固体废物及处理

广东省危险废物处置设施与管理现状及对策

..... 刘伟娜, 许冠英, 周少奇(20)

流化床锅炉溢流渣余热回收和冷渣的综合利用

..... 朱燕云(24)

环境监测与分析

化学需氧量测定中分光光度法与滴定法的比较

..... 杨志红(26)

环境生态

二噁英污染土壤修复技术的研究进展

..... 黄伟芳, 吴群河(29)

环境评价

双龙湖枯、丰水期交替期间水质变化评价研究

..... 刘亚丽, 段秀举, 张献忠, 等(34)

宜宾市“九河”水质评价及综合分析

..... 吕 竞, 王 斌, 杜长江, 等(38)

环境法规

论固体废物污染越境转移法律、法规的完善

——从我国的“洋垃圾”问题谈起 赵 静(42)

环境信息与计算机技术

MATLAB 加 VB 实现实验室内质量控制图的绘制

..... 韩 波, 孙 利, 黄 勇(45)

动态与信息简讯

向绿色学校赠书简讯(6) 中俄元首签署联合声明 强调继续能源领域的合作(12)

封面摄影

晨露江风

林晓东

深圳市新洲河水环境综合整治研究

申小艾¹ 李德义² 陈克坚³

(¹ 深圳市城市规划设计研究院, 广东 深圳 518031; ² 广州天力建筑有限公司, 北京 100000;

³ 暨南大学环境工程系, 广州 510632)

摘 要 通过对深圳市新洲河污染与生态破坏的现状及其原因分析, 将河流水系及其流域地区统一纳入一个生态系统来考虑的基础上, 提出了以生态恢复与重建为河流综合整治的思路, 并确定了综合整治目标、主要工程措施和关键技术。指出城市河道水环境综合整治要体现人与自然和谐相处的治河新概念, 并为深圳市河流水环境的治理提供参考。

关键词 水环境综合整治 中水补水 充氧曝气 景观 新洲河

深圳市是中国首屈一指的花园城市, 而由于水环境的污染, 深圳市的滨水空间却与全市优美的环境有较大的差距, 这与深圳市的花园城市形象极不相称。新洲河位于深圳市中心区的西部, 北起梅林水库溢洪道, 南至福田保税区西侧入深圳湾。新洲河是老皇岗河的改道而建的人工新开河, 河道全长 7.85 km, 控制流域面积约 20 km² (其中梅林水库集雨面积 4.26 km²)。地理位置详见图 1。

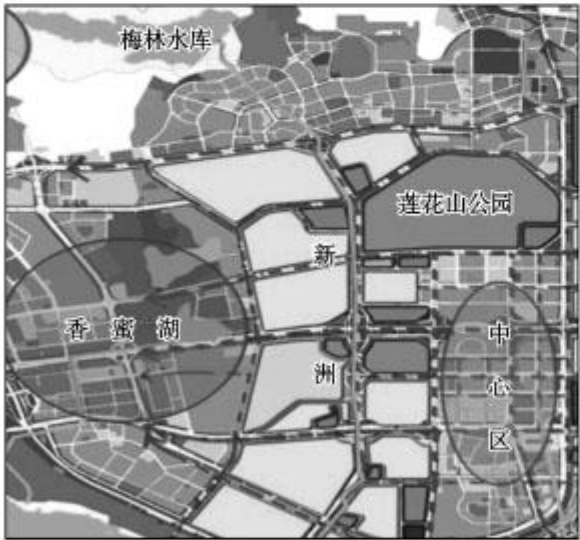


图 1 新洲河区域位置

1 水环境现状及其主要生态环境问题

1.1 污染源调查

根据调查发现, 汇入新洲河的排污口共计 39 个,

206 个污染源, 入河的污水总量约为 6 万 m³/d。2004 年新洲河水质检测与评价结果如表 1 所示。数据表明该河流水质污染的主要因素是溶解氧、COD、BOD₅、氨氮、总氮、总磷等污染因子严重超标。

表 1 2004 年新洲河水质
监测与评价结果 mg/L; (粪大肠菌群: 个/L)

项目	数值	评价结果
溶解氧	1.56	劣 V
高锰酸盐指数	27.17	劣 V
COD	145.9	劣 V
BOD ₅	59.29	劣 V
氨氮	44.54	劣 V
总磷	5.136	劣 V
总氮	59.58	劣 V
粪大肠菌群	8.4 × 10 ⁶	劣 V

注: 数据源于深圳市环境监测中心站, 本评价标准采用 GB3838-2002 地表水环境评价标准。

1.2 主要生态环境问题

1.2.1 水环境污染比较严重

两岸污水的无序排泄, 如城市雨、污水管道的串接, 洗车场废水和街边餐饮业污水未经处理直接排入河道等, 污染了新洲河, 而使新洲河污染加剧的原因还有受海潮顶托, 河水往复流动, 造成淤积, 淤泥发酵使河水不时泛起沉渣和气泡, 受污染的深圳河口海水随海潮倒灌入新洲河, 加剧了河水的污染程度。据估算目前新洲河河底淤泥总量约为 6.35 万 m³。

1.2.2 河流生态破坏比较严重

河床、河岸的硬质化,甚至“三面光”工程的治理措施,破坏了河岸植被和水生生物赖以生存的基础,水文环境的变化加速了河岸植物群落向中生植物和旱生植物的演替,固化的驳岸阻止了河道与河畔植被的水气循环,不仅使很多陆上的植物丧失了生存空间,还使一些水生动物失去了生存、避难地,易被洪水冲走,致使河道流域自然净化能力丧失殆尽。

1.2.3 原有河道与城市整体景观的不协调

由于城市的过度开发、土地稀缺、河流被截弯取直、滨河空间被挤占,造成河道的修葺只能进行简单的处理,河流断面为梯形,边坡的坡度达到 $45^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。河道两岸的绿化设施以密植的灌木与草坪为主,以满足阻隔、减少河道臭气的要求,致使人们难以亲近河流。另外,滨河活动的内容还不够丰富,缺少必要的座椅、垃圾箱、园林灯以及休闲健身、文化宣传、雕塑小品等设施。

2 新洲河水环境综合整治的思路及目标

2.1 综合整治思路

河流综合整治是一个系统工程,涉及用地、景观、防洪、治污、保洁、管理等方方面面,应当对整个河流水系做出系统整合和统盘协调,将河流水系及其流域地区纳入一个生态系统,利用生态学的基本原理进行分析研究。综合整治思路详见图2。

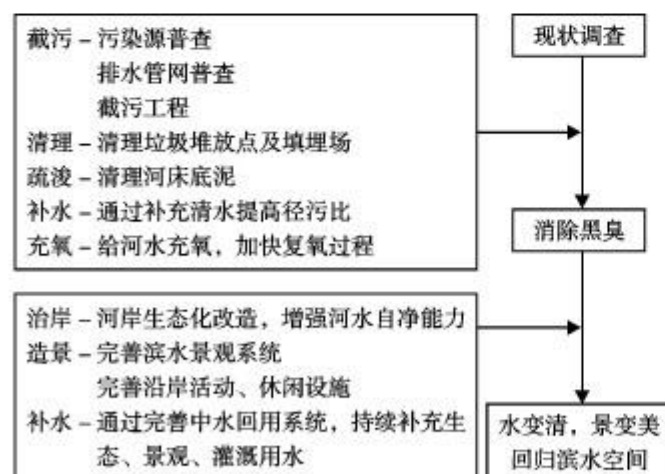


图2 综合整治技术路线

2.2 整治目标

重建受损或退化的水生态系统,维持城市水源的可再生循环的能力,促进水生态系统的稳定和良性循环,保障城市的经济社会可持续发展,是城市

水环境综合整治的根本目的^[1]。根据这个目的,确定新洲河综合整治总体目标为:实现“水洁、面清、岸绿、景美”。具体治理目标见表2。

表2 新洲河各治理目标一览表

治理目标	景观建设目标	水质目标	水量目标	生态建设目标
新洲河	观赏	V类	旱季不断流	生态改造

3 河流综合整治工程方案

3.1 治污工程措施

新洲河水污染综合整治要以治理污染为重点,建设与管理并重,全面设计,分步实施。对河流水体污染治理要采取综合措施,综合整治措施具体有:截污、清理、疏浚、建闸、治岸、造景、补水、人工充氧曝气等。关键是如何做好污水的收集及处置,难点为如何实施生态补水及人工充氧曝气,亮点为景观建设。

3.1.1 截污

①从源头上治理,住区阳台雨污混流的改造。②全面普查管网,从系统上解决污水问题。③对于污染源无法查清的排污口,采用沿河截排的工程措施。④对小区和工业企业发整改通知。截污量约为 $6\text{万 m}^3/\text{d}$ 。截污管 $\varnothing 200\sim 800\text{ mm}$,总长度约 $4\,840\text{ m}$ 。

3.1.2 清理

①从源头上控制,推行废物减量化技术,控制与削减地表面污染潜力,减少面源污染,达到控制进入水体的面源污染的目的。②完善旧村及工业垃圾储运系统,沿路设置垃圾桶及收集站。③增加水面保洁船舶和设施,配备水面保洁队伍。④实行“门责管理”措施,加强监管,提高市民环保意识。

3.1.3 疏浚

新洲河需要清淤疏浚的河段总长为 7.85 km ,淤泥量约为 6.35 万 m^3 ,且全部属于污染量,由船运至适宜排放的海域弃置。挖泥船能直接清淤污泥量约有 3.88 万 m^3 ,在其余 3.87 km 的河段,淤泥量约为 2.47 万 m^3 ,需要人工清理。在淤积严重的地段设置沉砂池,全河内共设4座沉砂池。

3.1.4 河口建闸

在新洲河入深圳湾河口处建防潮闸,其作用为:防止受污染的深圳河水倒灌,使河水往复流变为单向流,以保持河流水质清洁;通过水闸的启闭,实现

水质交换,并冲刷河道;保持景观水面。

3.1.5 防洪工程

根据新洲河整治综合影响因素分析以及罕见洪水灾情评估,确定其防洪设计标准为百年一遇。通过在河道上游新建梅林截洪工程以削减洪峰流量,再通过加固、改建及疏浚下游河道等工程措施,使新洲河防洪标准提高到百年一遇。

3.1.6 补水

按照截污量达到 85%(约 1 万 m^3/d 以下的剩余污水需要稀释)以上推算,新洲河需要补充水量约为 2 万 m^3/d 。2005 年底采用域外补水和境内补水并行,将东部盈余水量引至梅林水库,由梅林水库的放空涵进行补水。2005 年以后采用中水回用补水,中水回用的成本比较低,对城市二级污水处理厂的出水进行净化处理,初步估计处理成本在 0.2 元/ m^3 左右,而目前深圳的域外引水工程成本约 0.8 元/ m^3 。在特区内距离新洲河较近的现有污水处理厂有滨河污水处理厂(二级处理工艺,现状规模:30 万 m^3/d),该厂为中水补充河道基流提供了有利条件,目前由于中水补水管网工程建设的滞后,尚未实现中水补水。

3.1.7 充氧曝气

新洲河河水中的溶解氧为 1.56 mg/L ,属严重缺氧状态。水体的黑臭又是无氧时厌氧菌作用的结果,因此对河流水体采用人工曝气的方式进行充氧,加速水体复氧的过程,提高水体中好氧微生物的活力,是改善水质的有效办法。全河段设置 3 段曝气区域,在河底敷设穿孔曝气管,采用水位变送器和变频器控制曝气系统,在相应曝气区域河岸设置鼓风机房和配电间。在消除河流黑臭问题之后,根据需要进行间歇性曝气并在洪水期和枯水期停止曝气。

3.2 河流生态功能恢复措施

3.2.1 河流廊道的建设

河溪生态系统是在三维空间内,陆地-水生态系统发生直接互相作用的产物,河岸植被具有极其重要的生态学意义^[2]。从生态系统水平上来看,河岸植被是物种极其丰富的基因库和栖息地。在景观水平上,河岸植被是景观中重要的廊道,动、植物可沿河上下运动。河溪生态系统狭长、成网状的特性,使其在景观连接性方面发挥极其重要的作用^[3]。由行道树、河流两岸的条带状公共绿地、防护绿地等共同构成城市中的绿色廊道,成为最细微又最密布的网线,可

以起着城市中自然组分之间的相互联系作用。建成后的新洲河流域廊道将成为联结塘朗山郊野公园生态系统与深圳湾生态系统的生态廊道。在河溪廊道与主要的种群源之间选择生长茂盛的阔叶植被设置高低廊道^[4]。植被设置采用水滨自然植被结构。树种以具有抗毒、吸毒、滞尘、消声和杀菌作用的树种为主。

3.2.2 生态河岸的建设

针对已经整治的中下游河道的“三面光”驳岸进行生态驳岸改造。生态驳岸是指恢复后的自然河岸或具有自然河岸“可渗透性”的人工驳岸,它可以充分保证河岸与河流水体之间的水分交换和调节功能,同时具有一定抗洪强度,并对河流水文过程、生物过程还具有:①滞洪补枯、调节水位;②增强水体的自净作用;③生态驳岸把滨水区植被与堤内植被连成一体,构成一个完整的河流生态系统。

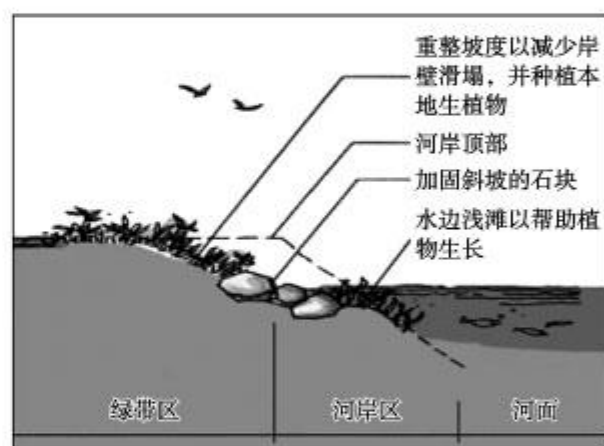


图 3 河岸整治示意

3.3 景观工程措施

新洲河两侧基本无大型绿地和滨水空间,现状部分河段被覆盖,现状用地狭窄基本只够满足防洪及排水要求,无法扩充其功能,改造难度较大。因此新洲河及其滨水区域作为景田及石厦片区的公共绿地,以观赏功能为主,休闲功能为辅。按照景观设计的要求,通过路堤园结合,开发沿江景观带,实行立体绿化,整治堤防滩地改善整体环境,建成带状公园,体现“以人为本,回归自然”理念^[5],对于促进城市亲水环境建设,提升城市生态品位,打造城市景观新亮点具有十分重要的意义。

具体工程措施有:①北环路-红荔路:本段地处莲花山和居住区之间,用地狭长,可利用空间不大。可考虑将河道原梯形断面变为矩形断面,并在其中

(下转第 28 页)

Comparison of Spectrophotometry and Titration for COD Measurements

Yang Zhihong

Abstract The methods of spectrophotometry and titration have been compared for the determination of COD in water samples. For standard water samples, the results obtained with the closed digestion-spectrophotometry were higher than those obtained with titration. However, for wastewater samples, the results of COD obtained with the two methods were linear with each other ($b=1.024, R^2=0.990$), the differences between the results were not evident. The results show that the precision and accuracy of COD obtained with spectrophotometry are fine. The method of spectrophotometry has the advantages of speed-measurement, safety and economization, and should be applied popularly.

Key words COD closed digestion spectrophotometry titration

(上接第 3 页)

设置低于地面 2 m 的步行架空平台。堤岸两旁垂直绿化,种植爬藤类植物,河底覆土,河道中有大量阴影区域可供鱼类休憩,并设鱼类繁殖箱,为鱼类提供良好的生存环境;② 深南路-福民路:将原来的斜坡型河堤改造为阶梯型河堤,河道两侧增设观景步行道和护栏。阶梯状的河堤设置层层错落的种植槽,引导了绿色景观在水平方向上的延展。

4 结语

在现代生态城市规划中,应根据河流在城市环境中的功能定位,以恢复河流的生机和保护流域的生态平衡为基础,通过治污、生态廊道、景观等措施,达到截污水之流、开清水之源、拓旅游之景的水环境综合整治目标,营造良好的人居环境^[6]。

实现水资源与水环境一体化要求^[7],进行可持续水环境综合整治时,应从自然性、保护性及恢复性的角度出发,对区域生态关系进行综合分析,运用多种手段来恢复已遭到破坏的生态环境,满足城市生态效益和环境效益的需要。本次治理工程中尝试使用中水给河道补水,并在河段内设置 3 段曝气区域对河水进行充氧曝气,加速河水的复氧过程,有望实现

河道不断流,提高河道的自净能力。利用中水回用补充河道用水,节约了原水,为缓解深圳市水资源缺乏起到积极作用,并能提高水的重复使用率,降低用水成本。通过对新洲河水环境的综合整治积累经验,为全面恢复深圳市河流水环境打下良好的工程基础。

5 参考文献

- [1] 翁焕新.城市水资源控制与管理.杭州:浙江大学出版社,1998
- [2] 陈吉泉.河岸植被特征及其在生态系统和景观中的作用.应用生态学报,1996,7(4):439-448
- [3] Gregory S V, F J Swanson, W A McKee, et al. An ecosystem perspective of riparian zones. BioScience, 1991, 41: 540-551
- [4] Brinson M M. Riverine forests. In: A E Lugo, M M Brinson, S Brown, et al. Forested Wetlands. Amsterdam: Elsevier, 1990. 87-140
- [5] 裘江海.河岸景观设计理念初探.水利规划与设计,2004,(3):26-28
- [6] 王树功,麦志勤,韩德婷.21 世纪水环境污染综合整治的思路探讨.环境科学动态,2002,(2):4-6
- [7] 何大伟,陈静生.我国实施流域水资源与水环境一体化管理构想.中国人口、资源与环境,2000,10(2):31-34

On the Integrated Pollution Control of Xinzhou River in Shenzhen

Shen Xiaoli Li Deyi Chen Kejian

Abstract Based on analyzing the cause for heavy pollution and ecological destruction in Xinzhou river in Shenzhen, a project of integrated pollution control has been discussed. For the goal of remedying the river ecosystem, engineering measures for integrated pollution control are also discussed.

Key words integrated water pollution control reclaimed water supplement oxygenating and exposing landscape Xinzhou river

废水生化处理微生物对 TCC/TCS 生物毒性适应性研究

姚丽伟 陈 群

(广州市海珠区环境监测站, 广州 510240)

摘 要 文章研究了抑菌剂 TCC/TCS 在废水生化处理系统的迁移转化规律、与微生物的作用机理及废水生化系统的反馈适应机制, 对这类废水的工艺设计、工艺控制提供了有益的参考。

关键词 TCC/TCS 生物毒性 降解 迁移 转化

TCC 即 3,4,4'-三氯均二苯脲($C_{13}H_9Cl_3N_2O$)。TCS 即 2-,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚($C_{12}H_7Cl_3O_2$), 注册名玉洁纯 MP。二者因其独特的抗菌、抑菌性能而广泛应用于洗涤化妆用品行业, 同时对相关工厂的废水生化处理系统产生了毒性, 加大了废水处理难度。前期, 崔蕴霞、肖锦等学者就 TCC/TCS 对废水处理系统中原生动物的急性毒性进行了研究, 提出了合理的排放浓度; 探讨了低于排放浓度下 TCC/TCS 对废水处理系统的慢性毒性, 摸清了影响效应。本文以此为基础, 着重探讨 TCC/TCS 在生化系统中的迁移转化规律、与微生物的作用机理及废水生化处理系统的反馈适应机制。

1 试验方法及技术

1.1 工艺流程

废水来源于洗发剂、护肤化妆品、口腔保健品、LAS 等原料的生产厂, 组成复杂、浓度高、排放不均。其废水试验工艺见图 1。



图 1 废水生化处理试验工艺流程

试验首先采用聚铝作混凝剂对废水进行预处理, 使 SS、胶体、TCS/TCC 等凝聚沉降, 并减少泡沫产生。处理后上清液进入调节池, 调节 pH 值并均和水质, 再先后进入厌氧生化柱(以下简称厌氧柱)和

生物接触氧化池(以下简称好氧柱)反应, 采用的厌氧柱、好氧柱为圆柱形有机玻璃反应器。柱内均挂变性聚乙烯塑料制成的半软性填料。在厌氧柱中进行兼性厌氧反应, 使复杂的有机物水解发酵为有机酸, 醇类代谢为乙酸和氢, 提高废水可生化性, 减少泡沫量。好氧柱底部设置穿孔布气头, 采用鼓风曝气, 不仅提供溶解氧, 还形成紊流, 增强布水布气能力及传质效率, 在此进一步促进有机物的降解。最后经沉淀后达到排放标准排放^[1]。

整个启动过程从最初进水直至达到所要求的运行负荷, 先后经历污泥驯化期、逐步提高负荷期、满负荷运行期。启动初期将不同来源的活性污泥混合, 以反应体积的 1/10 接种, 加速驯化。驯化过程中将原水按一定比例稀释, 配入适量淀粉, 调节 COD, LAS 的比例, 使 $COD \approx 500 \text{ mg/L}$, $LAS \approx 50 \text{ mg/L}$ 。然后控制良好的环境条件, 在室温、中性 pH 值下加入适量的磷酸二氢铵或尿素、磷酸二氢钠, 使 $m(C):m(N):m(P)=100:5:1$ 。随着驯化过程的进行, 逐步提高工厂综合废水的比例, 驯化出降解该种废水的优势菌种。

1.2 急性中毒试验

为对比分析, 设计了急性中毒试验。在 4 个烧杯中分别加入 0、10、20、25 mg/L 4 种浓度水平的 TCC/TCS, 于显微镜下观察微生物生长情况。

1.3 主要指标测定方法

1.3.1 TCC/TCS 测定方法

高效液相色谱—紫外分光光度法。

1.3.2 脱氢酶活性测定

因微生物产生的脱氢酶能使有机物的氢原子活化并传递给特定受氢体,单位时间内脱氢酶活化氢的能力表现为它的酶活性。所以通过测定脱氢酶活性,可了解活性污泥对污水中有机物的分解能力。实验中选用无色人为受氢体(氯化三苯基四氮唑 TTC)受氢后生成红色三苯基甲月替,利用比色法定量分析,求出脱氢酶活性。酶活性单位以 1 mg 干污泥 1 min 产生三苯基甲月替量(μg)表示。

1.3.3 厌氧微生物毒性实验

利用同位素示踪法测定 ^3H -CD-Glucose 的微生物摄入量,取得厌氧微生物的葡萄糖代谢摄入/抑制率,评价微生物糖代谢变化,以检验慢性毒性作用。

2 试验结果与讨论

2.1 TCC/TCS 浓度对微生物脱氢酶活性的影响效应

在试验中,控制 $m(\text{TCC}):m(\text{TCS})=1:1$,以 $0 \rightarrow 10 \rightarrow 20 \rightarrow 25 \text{ mg/L}$ 的浓度变化顺序从低剂量向高剂量先后进入反应系统,每种浓度各反应 1~2 周,测定各浓度水平下厌氧柱与好氧柱中脱氢酶活性变化情况。测定结果见表 1。

表 1 不同 TCC/TCS 浓度下脱氢酶活性测定结果

TCC/TCS 浓度 mg/L	厌氧柱脱氢酶活性 $\mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$	好氧柱脱氢酶活性 $\mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$
5	100	140
10	80	124
20	78	110
25	82	105

从表中测定结果可知,含 TCC/TCS 的废水经生物处理系统后,在接触初期,即使作用浓度不高,脱氢酶活性也表现出了明显的下降趋势,随着接触时间的推移、TCC/TCS 浓度的提高,脱氢酶活性下降的趋势变缓,在 25 mg/L 的最高作用浓度下,厌氧菌的酶活性甚至有所回升^[2]。可见,厌氧柱中微生物区系具有很强的适应性。

2.2 TCC/TCS对葡萄糖的摄入量、抑制率的影响效应

厌氧毒理实验中,在 1 000 mL 的容器中培养微生物,在其中接种试验系统中的厌氧微生物,挂上填料,模拟厌氧处理系统进行研究。以未加药剂时的试样做对照,然后以二甲基亚砷溶解 TCC、TCS,严格控制

TCC/TCS 的加入量,先在 10 mg/L 时反应 2 周,再在 20 mg/L 时反应 2 周,分别取样分析,通过同位素示踪法进行厌氧毒性试验。实验结果如表 2、图 2 所示。

表 2 TCC/TCS 对厌氧菌葡萄糖摄入的抑制作用

TCC/TCS mg/L	0 周		2 周后		4 周后	
	摄入率 %	抑制率 %	摄入率 %	抑制率 %	摄入率 %	抑制率 %
对照组	41.96	0	37.10	0	41.15	0
10	24.00	42.8	22.82	38.5	26.78	32.91
20	18.38	56.2	17.70	52.3	22.04	46.67
40	12.76	69.6	12.69	65.8	16.42	60.10
80	7.42	82.3	8.01	78.4	11.60	71.82
160	2.31	94.5	3.67	90.1	6.13	84.12

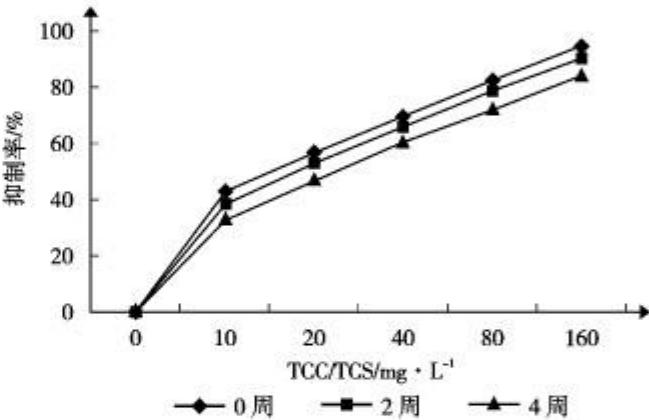


图 2 TCC/TCS 作用时间、浓度对抑制率的影响

表 2 及图 2 表明,随着 TCC/TCS 接触浓度的提高,微生物葡萄糖摄入量降低、抑制率上升,而且 2 个参数表现出的变化趋势与脱氢酶的变化趋势类似,即:初接触时,变化率大,接触时间延长到一定时期后,变化率趋缓^[2]。

以上试验结果充分说明,在最初接触中,TCC/TCS 对微生物有明显抑制作用,随着时间的延长,生物区系表现了一定的活性强度,反映了一定的耐受性。整个变化过程概括为:抑制期 $\rightarrow$ 诱导期 $\rightarrow$ 降解恢复期。

3 急性中毒试验结果及分析

在急性中毒试验中通过显微镜镜检发现,正常情况下微生物数量多,运动活力强,在其周围作频繁的振动、转动,团聚状菌体多。第 1 天,加入 25 mg/L TCC/TCS,0.5 h 后镜检,发现生物活性明显降低,生物数量减少,振动频率降低,转动、移动速度均变慢;菌团呈散落状态,菌胶团减少,有死菌体随水漂移,

照片下死菌体呈黑色状态。原因在于:25 mg/L 已经接近毒性阈值 28 mg/L,细胞丧失活力,其细胞质失去反光透光能力而显示暗色。而此时,10、20 mg/L 下的微生物活力变化不大。第 2 天,25 mg/L 的仅有极微弱的运动,20 mg/L 的生物活力明显降低,10 mg/L 的仍然运动良好。第 3 天,25 mg/L 的微生物完全丧失活力。第 4~5 天,20 mg/L 的几乎丧失活力,10 mg/L 的活力减弱。第 6 天 10 mg/L 的活力丧失。

由以上结果可知,急性毒性实验中,接触 TCC/TCS 后微生物被强烈抑制,很快失去活力;而试验系统中,在经历了较长时间的接触后微生物仍保持着一定的活力。究其原因在于急性毒性实验中,微生物多悬浮于液体,直接暴露于 TCC/TCS 下,无法受到吸附介质的保护,耐冲击能力极弱;而在厌氧反应系统的特殊环境条件下,微生物由于填料的吸附作用使部分微生物接触的实际毒物浓度低于加入量,从而得到一定保护,并且在实际接触浓度较低的情况下被驯化,发生遗传学上的改变,产生抗性。

4 在厌氧/好氧生化过程中 TCC/TCS 的降解、转化机理

从测得的生化系统各阶段中 TCC/TCS 的色谱图可见,在 TCC/TCS 各个浓度水平下,仅在调节池、厌氧中段(25 mg/L 除外)以前有 TCC/TCS 出现,厌氧口之后几乎没有 TCC/TCS 存在于溶液中。然而检验厌氧生物膜后,发现有很高浓度的 TCC/TCS。两相

对照可知,TCC/TCS 绝大部分吸附到了生物膜上,而且随着进入系统的 TCC/TCS 浓度提高,吸附率也相应升高。经分析,这种吸附作用主要源于 6 个方面原因:① 厌氧污泥附于半软性填料上,比表面积大,具有很大的表面能,产生强烈吸附。② 微生物表面分布含离子基团的大分子,能在细胞壁表面形成负电荷,从而吸附非负有机物质。③ 细胞膜上磷脂等非极性物质对非极性物质的溶解作用。④ 生物膜中含多糖类粘性物质,易粘附疏水性物质,与水分离。⑤ 厌氧污泥中有机质对 TCC/TCS 的溶解、吸附作用。⑥ 厌氧污泥中无机矿物质的表面吸附作用。

5 结语

如上分析,微生物区系对 TCC/TCS 的吸附作用是多方面的,也是很强烈的,这种吸附作用使 TCC/TCS 从液相向固相转移,液相的实际浓度远低于进水浓度,减少了急性中毒的可能,更重要的是为未吸附或少吸附 TCC/TCS 的厌氧微生物在次致死剂量下恢复代谢活性,诱导产生新的代谢功能,发生适应性降解创造了条件。

6 参考文献

- [1] 陈群,肖锦.低浓度 TCC/TCS 对废水生化处理系统的影响效应.环境科学与技术,2005,28(5):77~79
- [2] 崔蕴霞,肖锦,陈群.同位素示踪法检测废水中 TCC/TCS 生物毒性的研究.环境化学,1999,(18)5:458~463

On the Adaptability of Microorganisms to the Bio-toxicity of TCC/TCS in Waste Water Treatment

Yao Liwei Chen Qun

Abstract The transformation and effects on microorganisms of TCC/TCS, and the mechanism for the adaptability of microorganisms to the bio-toxicity of TCC/TCS in waste water treatment system have been studied.

Key words TCC/TCS bio-toxicity broken down transition transformation

向绿色学校赠书简讯

本刊栏目编辑、广东省环保产业专家技术委员会委员、广东工业大学环境工程专业退休教师黄谦德文学作品集《校园春秋》已正式出版。全书共 51 篇文章,记叙了作者经历的抗日战争、小学和中学及上世纪 50~60 年代大学校园的政治运动;还有散文、读书心得、科幻故事和教书先生的高谈阔论……,附录了作者业绩目录。

文集集中的“嫦娥奔月”、“考上帝”等篇,与环保及生态有较密切关系,引人思考。

据作者意见,由广州市环境科学学会将该书赠邓世昌纪念小学及从化、增城、番禺等地的 8 间绿色学校,供师生参考阅读。

作者联系电话:020-89831515

膜生物反应器处理生活污水的实验研究

刘志华¹ 陈建中²

(¹长沙理工大学化学与环境工程系, 长沙 410076; ²昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要 实验采用一体式膜生物反应器处理生活污水,实验表明:当污泥浓度为 6 000 mg/L,DO 为 3.0 mg/L 以上,进水 pH 值为 7.0~8.5,温度为 7~13℃,HRT 为 8 h 的条件下,膜生物反应器对 COD、BOD₅、悬浮物、氨氮、总氮、总磷的去除率分别为 95%、98%、100%、97%、60%~80%、34%~54%。同时发现,膜生物反应器内部存在部分同步硝化反硝化的条件;对 TP 的去除率较低,主要是由于系统排泥较少。

关键词 膜生物反应器 生活污水 去除率

膜生物反应器是膜组件和生物处理结合的一种新型污水处理技术,按照膜组件在系统中的设置位置,可分为分置加压式和一体抽吸式两类^[1,2],一体式膜生物反应器装置占地省、能耗少。膜生物反应器^[3]对有机物的去除效果来自 2 方面:一方面是膜生物反应系统中生物降解作用增强;另一方面是膜使有机大分子物质可以截留在好氧反应器内,获得比传统活性污泥法更多的与微生物接触反应时间,并有助于某些专性微生物的培养,提高有机物的去除效率。膜对溶解性有机物的去除主要来自 3 个方面:第 1 是通过膜孔本身截留作用,即膜的筛滤作用对溶解性有机物的去除;第 2 是通过膜孔和膜表面的吸附作用对溶解性有机物的去除;第 3 是通过膜表面形成的沉积层的筛滤 / 吸附作用对溶解性有机物的去除。但是,在这 3 种去除作用中,各种作用对溶解性有机物去除的贡献并不相同。第 1 种作用只能去除溶解性有机物中分子量大于膜的截留分子量的大分子有机物,对于大量分子量小于膜孔径的有机物的去除,主要是通过后 2 种作用。

1 实验装置及分析方法

1.1 实验用水

本实验主要是针对生活污水的处理。实验用水取自昆明理工大学(莲华校区)教工生活区的化粪池出水,其水质指标见表 1,为典型生活污水,生化降解性好。

表 1 实验用水水质 mg/L (pH 值除外)

指标	COD	BOD ₅	SS	pH 值	NH ₃ -N	TN	TP
含量	189.2~ 521.3	99.3~ 280.9	78.9~ 260.1	7.0~8.5	18.4~ 33.1	20.9~ 40.2	2.1~9.4

1.2 实验装置

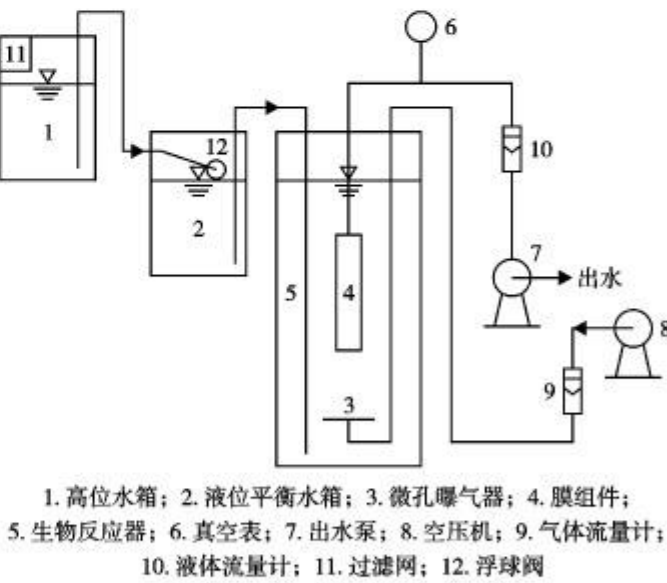


图 1 一体式膜生物反应器实验装置

如图 1 所示,4 为中空纤维膜组件,膜材质为聚砜,膜孔径为 0.05 μm,膜组件长度为 0.35 m,膜的表面积为 2 m²。反应器 5 的体积为 50 L,进水先经筛网(网孔 1 mm)过滤后进入高位水箱,反应器的液位与液位平衡箱连通,并由液位平衡箱中的浮球阀

进行控制,随出水流量的变化,由浮球阀进行自动控制,可同步保持出水流量与进水流量平衡。本装置采用微孔曝气器进行曝气,曝气器设置在膜组件的下方,一方面提供微生物分解有机物所需的氧气,另一方面可在膜面造成一定的紊动,减缓污泥在膜表面的沉积。曝气量可由空气流量计进行调节,气体由空压机提供。出水动力由出水泵提供,出水泵采用间歇抽吸运行方式,抽吸频率由时间控制器控制,根据实验需要进行调节。膜的出水压力由压力真空表测量。出水流量可由液体流量计进行调节。在膜生物反应器中活性污泥被膜组件截留,一部分水和小分子物质透过膜(出水)。

1.3 实验分析方法

本实验采用国家环保总局编写的《水和废水监测分析方法》(第4版)一书中规定的方法进行分析测定。日常分析测定的项目包括进、出水和反应器上清液的COD、BOD₅、氨氮、总氮、总磷、进水悬浮物等。具体分析项目和方法见表2。

表2 分析项目与方法

分析项目	分析方法
COD	重铬酸钾法
BOD ₅	稀释接种法
pH值	精密试纸
SS	滤纸法
NH ₄ ⁺ -N	纳氏试剂分光光度法
TN	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法
TP	过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法
MLSS	滤纸法
DO	碘量法

2 膜生物反应器的去除特性分析

在膜生物反应器处理生活污水的实验中,采用的实验运行条件为:系统中DO值控制在3.0 mg/L以上,进水pH值7.0~8.5,反应器中的温度为7~13℃,HRT为8 h,研究对特征污染物的去除效率。

2.1 膜生物反应器对COD、BOD₅的去除特性

由图2、3可知,①膜生物反应器对COD、BOD₅的去除率分别为95%和98%以上,出水分别稳定在15 mg/L和5 mg/L以下,表明了系统运行的稳定性。②系统COD和BOD₅的容积负荷分别为0.78~1.56 kg/(m³·d)和0.36~0.89 kg/(m³·d),这种波

动没有对COD、BOD₅的去除效果产生影响,充分显示了膜生物反应器的抗冲击负荷的能力,这与文献[4]的研究结果相一致。③微生物COD、BOD₅的去除率分别为91%~95%和93%~97%,说明活性污泥对COD、BOD₅的去除起到了主要作用,而膜对系统出水的稳定性起到了主要作用,弥补了生物反应器处理性能的不稳定,提高了系统的抗冲击负荷的能力,使COD、BOD₅去除效率保持在较高水平。

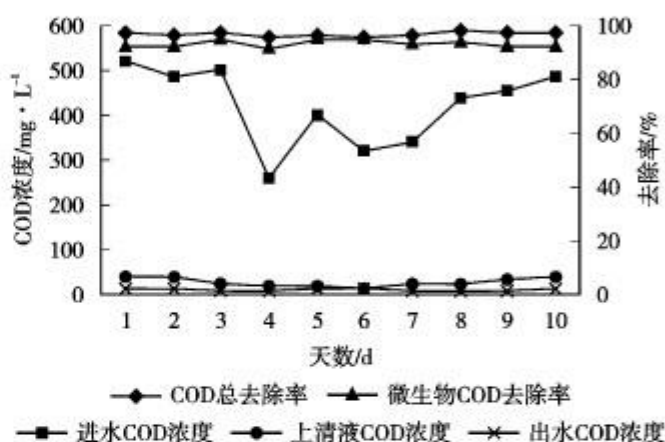


图2 COD的去除效果

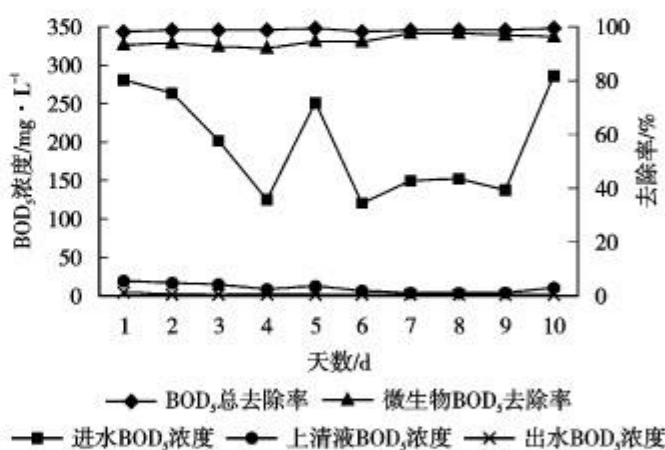


图3 BOD₅的去除效果

2.2 膜生物反应器对悬浮物的去除特性

从图4中可看出,膜生物反应器出水中不含有悬浮颗粒,这与文献[5~7]的研究结果相一致,表明了膜组件对悬浮颗粒的高效截留作用。

2.3 膜生物反应器对氨氮的去除特性

从图5中看出,①膜生物反应器对氨氮的去除率达97%以上,当氨氮容积负荷为0.055~0.096 kg/(m³·d)时,系统对氨氮的去除效果基本不变,说明系统抗冲击负荷的能力较强。②膜生物反应器中膜组件对污

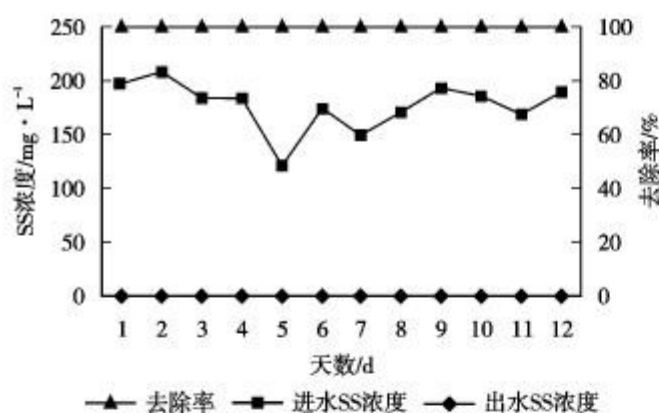
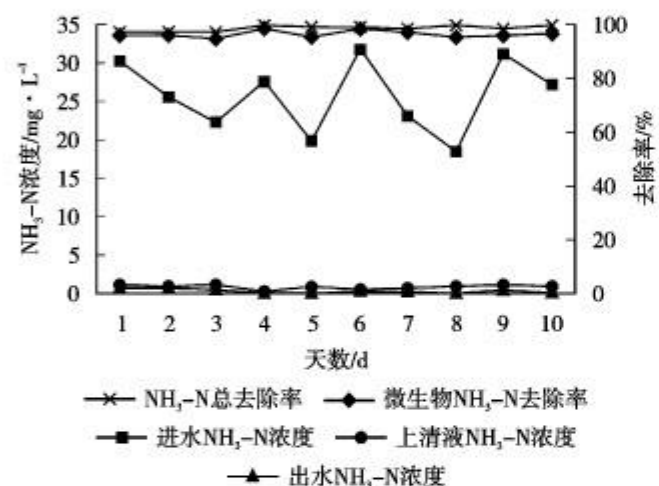


图4 SS 的去除效果

图5 膜生物反应器对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果

水中氨氮的去除贡献不大,去除率基本在 5% 以下,说明氨氮的去除主要靠膜生物反应器中的微生物的去除作用,膜对氨氮的截留作用较小,其主要原因是氨氮的分子量较小,膜组件的截留作用有限。③膜生物反应器由于污泥停留时间很长,使世代时间较长的硝化细菌逐渐在系统中积累,同时系统中的溶解氧较高,使废水中的氨氮得以充分的硝化反应,出水基本稳定在 1 mg/L 以下。

2.4 膜生物反应器对总氮的去除特性

从图 6 中可看出,膜生物反应器对总氮的去除率在 80% 以下,出水总氮较高。其原因是由于反应器中的溶解氧值较高,保证了系统中硝化细菌的硝化条件,而使系统中反硝化细菌受到抑制。而系统总氮的去除仍可达到 70%,说明系统仍进行了部分反硝化反应,主要由于是反应器中曝气不均匀,造成反应器中溶解氧分布不均,使系统中形成好氧区(膜组件周围)和厌氧或缺氧区(反应器四周),从而使反应

器中形成有利于硝化反应和反硝化反应的区域,同时反应器中污泥浓度较高,能形成较大颗粒,在污泥内部形成缺氧层,提高了系统的反硝化能力。

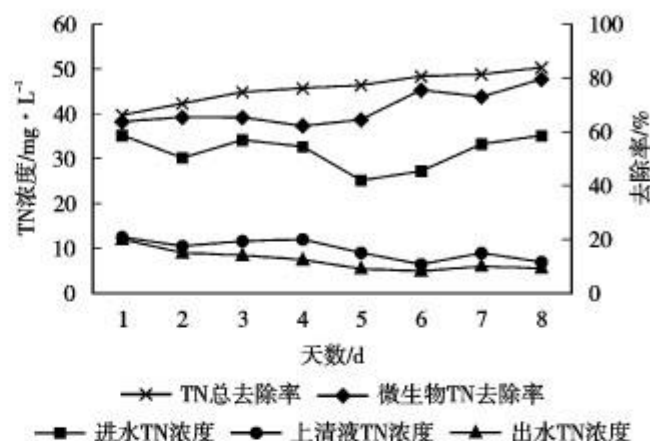


图6 膜生物反应器对 TN 的去除效果

2.5 膜生物反应器生物除磷特性分析

在常规活性污泥系统中,微生物的正常生长是活性污泥含磷量一般为干重的 1.5%~2.3%。从图 7 中可看出,膜生物反应器对总磷的去除率为 34%~54%,明显超过了细胞合成时的需磷量。其原因主要是,①虽然反应器内溶解氧值 $> 3.0 \text{ mg/L}$,但其中存在厌氧环境,使积磷菌能够对磷酸盐进行吸收和释放,通过系统每天少量的排泥去除。②在反应器中存在的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等也可沉淀一些磷酸盐。③膜生物反应系统中污泥排放较少,系统中微生物过度吸收的磷不能及时排出系统,而又重新释放在反应器中,同时根据对氮的去除效果的分析,系统反硝化不完全,系统中有较多的 NO_2^- 和 NO_3^- ,影响了聚磷菌的活性,这是影响除磷效率不高的主要原因。

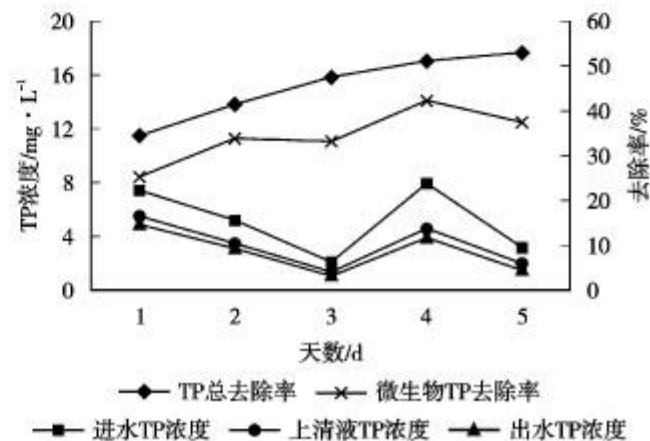


图7 膜生物反应器对 TP 的去除影响

(下转第 16 页)

3) 废水的处理效果受复合菌种浓度的影响,但不是越高越好,投加量在 2~4 g/t,废水处理效果较好,且比较经济。

4 参考文献

[1] 北京水环境技术与设备研究中心,北京市环境保护科学研

究院,国家城市环境污染控制工程技术研究中心. 三废处理工程技术手册(废水卷). 北京:化学工业出版社,2000

[2] 沈耀良,王宝贞. 废水生物处理新技术理论与应用. 北京:中国环境科学出版社,1999

[3] 崔玉川,马志毅,王效承. 废水处理工艺设计计算. 北京:水利电力出版社,1994

The Application of Mixed Bacteria in Waste Water Treatment

Liu Dawei Liu Jiping

Abstract A mixture of bacteria were applied to the treatment of sewage from restaurant and waste water from dye-house, and more than 85% of COD, BOD₅ and colouring agents were removed from the waste water.

Key words mixed bacteria waste water treatment application

(上接第9页)

3 结论

1) 膜生物反应器对悬浮物的去除效率达到 100%,主要是膜组件的高效截留作用,表明使用中空纤维膜完全可以取代二沉池,且效果更佳。

2) 当系统中溶解氧值控制在 3.0 mg/L 以上,进水 pH 值 7.0~8.5,反应器中的温度为 7~13℃,HRT 为 8 h,膜生物反应器对 COD、BOD₅ 的去除率达到 95% 和 98% 以上,出水水质好,能耐进水负荷的冲击。

3) 膜生物反应器对氨氮和总氮的去除率分别达到 97% 以上和 60%~80%,说明系统中存在同步硝化反硝化现象。

4) 膜生物反应器生物法除磷效率较低,主要是由于系统排泥较少。

5) 膜生物反应器中系统对 COD、BOD₅、悬浮物、氨氮、总氮、总磷的去除主要是依靠微生物的吸附

降解作用,膜的去除作用较小。

4 参考文献

[1] Yamamoto K, Hiasa M, Mahmood T, et al. Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. Wat Sci Tech, 1989, 21: 43~54

[2] Tatsuki Ueda, Koji Hata, Yasuto Kikuoka, et al. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane. Wat Res. 1997, 31(3): 489~494

[3] 顾国维,何义亮. 膜生物反应器. 北京:化学工业出版社,2002. 70~75

[4] 刘锐,黄霞,陈吕军,等. 一体式膜-生物反应器处理洗浴污水. 中国给水排水,2001,17(1): 5~7

[5] 温东辉,陈吕军. 膜-生物反应器处理生活杂排水的实验研究. 环境工程,2002,20(2): 30~31

[6] 尹艳华,徐文国,赵毅,等. 膜生物反应器处理餐饮废水的实验研究及经济核算. 工业水处理,2004,24(1): 30~32

[7] 张云霞,邢国平,朱文亭,等. 膜生物反应器处理洗浴废水的中试研究. 中国给水排水,2003,19(11): 49~51

Study on the Treatment for the Domestic Waste Water with a Membrane-Bioreactor

Liu Zhihua Chen Jianzhong

Abstract The sewage was treated with an integrated membrane-bioreactor. Under the conditions of 6 000 mg/L of sludge, beyond 3 mg/L of DO, pH at 7.0~8.5, water temperature of 7~13℃, and HRT of 8 h, the removal efficiencies for COD, BOD₅, SS, NH₃-N, TN, and TP were 95%, 98%, 100%, 97%, 60%~80%, and 34%~54%, respectively. The low removal efficiency for TP may be due to the low discharge of sludge in the system. In addition, the nitrification and denitrification should take place simultaneously in the membrane-bioreactor.

Key words membrane-bioreactor domestic waste water removal efficiency

高浓度络合铜废水处理技术简介

仝武刚 徐灏龙

(浙江省环境保护科学研究设计院, 杭州 310007)

摘要 文章介绍了高浓度铜的去除方法,特别是对络合铜的去除,主要有碱沉淀法、硫酸亚铁共沉法、铁置换法、 S^{2-} 沉淀法等4种方法。对它们的技术特点进行了概述,对比分析认为采用硫化钠与硫酸亚铁结合方法处理高浓度络合铜废水最为实用。

关键词 络合铜废水处理 沉淀 置换 离子交换 电解

在电镀行业中,为了增强镀液的分散能力进而达到良好镀层的效果,往往需要在镀液中添加一些络合剂,如乙二胺、酒石酸盐、EDTA等。这些络合剂能与金属铜离子结合生成强稳定态的螯合物,尤其当废水中的铜含量较高时,铜离子与配体络合更加稳定。同样,三大颜料系列之一酞菁系列中,铜酞菁生产工艺是以苯酐、尿素、氯化亚铜等为原料加工而成。纯化过程产生的滤液和滤饼冲洗水中含有高浓度铜和氨氮,进而形成稳定的铜氨络合物。另外,在冶金过程中,氰化物与各种铜化合物也可形成稳定的铜氰络合物。本文主要介绍电镀和颜料行业中的络合铜处理。不涉及铜氰络合物处理。主要从碱沉淀法、硫酸亚铁共沉法、铁置换法、 S^{2-} 沉淀法4个方面对废水中的铜特别是络合铜的处理进行论述,并简要介绍了其它几种方法。

1 碱沉淀法

因为氢氧化铜是难溶于水的物质,具有两性,溶于酸和强碱,不溶于弱碱,理论计算,它能够在pH值为6.4时沉淀完全。有研究人员^[1]根据铜合金坯饼生产线产生废液的性质,用中和沉淀法使铜离子沉淀析出,工程运行表明处理后的铜浓度可降到0.01 mg/L,但是对于络合铜,单一沉淀并不能达到以上效果,黄天寅^[2]用碱液调节某颜料厂的酞菁蓝生产废水,处理后的铜还有15 mg/L,所以又加入硫化钠,才能使铜达标排放。另外,张健等^[3]在处理铜酞菁生产废水中通过添加氢氧化钠初步达到对铜的去除,然后经氨吹脱,破坏铜氨络合作用后,再采用二级沉淀有效地

降低水中剩余铜的含量(铜浓度降到0.3 mg/L),A/O生化法处理可最终保证出水达到国家排放标准。

由此可知,碱沉淀法在复杂的废水中处理铜离子的效果并不理想,只有当铜合金坯饼生产废水的pH值调到9~10之间时,废水中的铜可以降到1 mg/L以下,而经碱沉淀后的酞菁蓝生产废水中的铜可以降到20 mg/L,但并不能达到1 mg/L以下。要达标排放,还需进一步处理。

2 硫酸亚铁共沉法

硫酸亚铁作为混凝剂,矾花形成较快,沉淀时间短,而且亚铁通过转化为3价铁可以与铜共沉,加快铜的去除。罗耀宗^[4]利用硫酸亚铁生成3价铁共沉淀作用,通过对比硫酸亚铁的投加量和不同pH值,得出 $n(Fe^{3+}):n(Cu^{2+})=15:1$,pH值为9.5时,铜浓度可以降到1 mg/L以下。吴昊^[5]采用硫酸亚铁净化碱氨蚀刻废水,得出废水量为50 mL时,加入10 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 mL,加入0.5 g/L的PAM(聚丙烯酰胺)0.1 mL,pH值为11,沉淀30 min,就能使废水的铜浓度从361.3 mg/L降到0.571 mg/L,从而达到可以直接排放的目的。由于铜的络合性能强,所以彭义华^[6]采用 H_2O_2/Fe^{2+} 构成的氧化体系对源于某线路板厂家电镀沉铜车间排放的含EDTA络合铜(铜浓度110 mg/L)的废水进行破络后,再采用常规的物理化学方法处理,达到将络合重金属离子去除及降低COD的目的,得出该反应的最佳条件: $m(H_2O_2)/m(COD)=2.0$ 、 $FeSO_4$ 投加量10 g/L、pH=3、反应时间1 h,铜的去除率达到90%以上。

通过以上 3 种废水的处理效果表明, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 破络效果明显, 复杂废水中的铜浓度可迅速降低, 不足之处是铁的投加量较大。

3 铁置换法

在酸性环境下, 铁粉作为还原性物质, 可以与铜发生置换反应, pH 值升高时, 生成 3 价铁与铜共沉淀。张可蓉等^[7]采用铁炭微电解预处理铜钛膏废水, 不仅在酸性条件下除去 50% 以上的 COD, 而且将出水调至 pH 值为 10, 加 PAM 并曝气可除去大部分铜。而胡惠康等^[8]对高浓度络合态铜离子废水采用络合离解-中和共沉淀法处理, 研究表明, 通过电化学氧化还原反应、置换还原反应、物理吸附以及絮凝共沉淀等诸多因素的协同作用, 最后得出铜总去除率可达 99.6%。

电化学过程伴随的置换作用和 3 价铁的共沉淀作用, 达到去除铜的目的。

4 S^{2-} 沉淀法

因为硫化铜的溶度积很小 ($K_{\text{sp}}=8.5 \times 10^{-45}$), 所以对铜的沉淀比较彻底, 但是由于 CuS 颗粒细小, 需要添加絮凝剂形成较大的矾花, 才能使其快速沉淀下来。宫本涛等^[9]处理电子厂生产电路板过程中产生的镀铜废液, 先加 Na_2S 沉淀, 然后添加 PAM 进行混凝反应, 后加 PAC (聚合氯化铝) 使之形成较大矾花沉淀, 出水铜浓度可达标排放。吴国振等^[10]采用粉煤灰与 S^{2-} 沉淀法联合处理含铜酸性废水, 试验表明粉煤灰具有吸附和絮凝沉降的作用, 可显著改善单一硫化法沉降速度慢和脱水困难的缺陷。邹莲花等^[11]为了寻求我国广大铜矿山酸性废水的有效治理途径, 对江西某大型铜矿山含铜、铁离子的人工模拟废水及实际矿山废水进行了处理研究, 模拟废水的组成: pH 值为 2.2, Cu^{2+} 为 130 mg/L。研究表明: 将铜的 3.4 化学当量的 Na_2S 加入人工铜离子废水中, 以丁黄药 (丁基黄原酸钠) 作捕收剂 (投加量为 40 mg/L), pH 值为 2.2 的自然条件下, 铜的去除率达到 99.8%, 残余铜浓度为 0.16 mg/L。相波^[12]在处理某铜酞菁染料废水中, 通过投加 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (96 mg/L), FeCl_3 (5 mg/L), PAM (1.5 mg/L) 进行混凝沉淀, 在 pH 值为 11 时, 残留 Cu^{2+} 的浓度降至 1.15 mg/L, 同时出水 COD 的浓度也有一定程度下降。相波^[13]还提出在用硫化物除铜时, 在投加硫化钠之前先投加硫酸亚铁, 使 Fe^{2+} 与硫

化钠生成硫化亚铁, 硫化亚铁逐渐水解释放硫离子与铜结合, 过量的硫以 FeS 形式存在, 这样既减少了硫化物的投加量而且也减轻对后续生化工艺的危害。

以上各组试验表明, 单一 S^{2-} 沉淀除铜较为困难, 需要与其它方法联合处理, 才能使出水铜浓度达标排放。目前硫化钠除铜工艺还在研究中, 硫化钠只是作为辅助剂在使用。

5 其它方法

王瑞祥等^[14]采用阴离子交换树脂, 对离子交换法分离稀土工艺中产生的 Cu-EDTA 络合废水的处理进行了研究。结果表明, 本方法能有效浓缩回收 Cu-EDTA 和游离 EDTA, 使出水铜浓度降到零, 并有望返回到稀土生产中去。郝学奎等^[15]采用扩展阴极法对酸性稀溶液中 Cu^{2+} 的回收处理进行了研究。结果表明: 扩展阴极法与常规的板式电解法相比, 铜的去除率提高了 38%, 能耗降低了 20%, 电解废水的 pH 值适用范围在 1~4 之间, 且处理废水量大。单宝田等^[16]利用沸石吸附法去除重金属废水中以络离子形态存在的铜。实验考察了沸石用量、振荡时间、pH 值和温度对吸附效果的影响。结果表明, 沸石对 $\text{Cu}(\text{HN}_3)_4^{2+}$ 有良好的吸附性能, 废水 pH, 温度和吸附时间是影响吸附效果的主要因素。在 $\text{Cu}(\text{HN}_3)_4^{2+}$ 浓度低于 50 mg/L 时, 吸附规律基本符合 Freundlich 模式, 高于 50 mg/L 时, 不能满足常规吸附规律。任广军等^[17]采用流化床电解法处理含铜废水, 对处理装置的性能进行了研究, 确定处理含铜废水的最佳电解参数为电流密度 0.5~1.2 A/dm², 电流效率 80% 以上, 铜回收率 99%, 电耗 5~6 kW·h/kg。实验表明, 该装置处理含铜废水效果良好, 并能回收金属铜。

6 结语

通过以上各种方法的对比, 可以看出单一方法去除络合铜难度大, 一般是多种方法的联合去除。碱沉淀法是最简单的方法, 但往往受铜的络合及其它因素影响而不能有效去除, 后面常常需要投加硫化钠深度去除, 为了减少沉降时间及防止胶体硫化钠的形成, 还必须投加一定量的混凝剂; 硫酸亚铁通过形成 3 价铁共沉淀法达到去除铜的目的, 但在某些络合铜废水中, 处理效果并不好, 所以有人通过加入 H_2O_2 形成 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 氧化体系来破坏铜的络合力。铁置换法利用电化学过程伴随的置换作用和 3 价铁的

共沉淀作用,达到去除铜的目的。而离子交换法在回收铜方面效果好,由于电镀及颜料废水中干扰因素多,同时色度严重影响交换柱工作,所以应用受限。电解法因为电耗问题及应用方面还存在一定差距,目前还处于实验室内进行。

结合经济方面和技术方面的特点,认为碱沉淀法处理高浓度铜是最为简便的方法。对于复杂的具有络合性质的含铜废水,需要根据具体情况选用硫酸亚铁、铁置换或硫化法,必要时采用联合处理,以达到预期的目的。其中,采用硫化钠与硫酸亚铁结合方法处理高浓度络合铜废水在实际应用中较好。

7 参考文献

- [1] 黄茂生,郝和铭.铜合金坯饼光饰废液治理研究.环境保护科学,2002,28(4):21~22
- [2] 黄天寅,费忠民.物化-生化组合工艺处理酞菁蓝生产废水.给水排水,2001,27(10):50~52
- [3] 张键,季俊杰,虞林堂.铜酞菁生产废水处理的试验研究.水资源保护,2001,(4):31~33,36
- [4] 罗耀宗.铜氨络离子废水的处理.甘肃环境研究与监测,1997,10(2):34~35
- [5] 吴昊.利用硫酸亚铁净化碱氨蚀刻废水.沈阳大学学报,2000,12(4):39~42
- [6] 彭义华.络合铜废水预处理技术探讨.重庆环境科学,2003,25(5):31~32,35
- [7] 张可蓉,王卓.含铜酞菁染料废水及树脂废水的处理工艺研究及应用.环境污染治理技术与设备,2002,3(1):79~82
- [8] 胡惠康,赵国华.高浓度络合态铜离子废水的预处理研究.工业水处理,2002,22(4):37~39
- [9] 宫本涛,袁浩,李永德,等.铜氨废水处理与废铜液回收.电镀与精饰,2002,24(1):31~34
- [10] 吴国振,雷思维.利用粉煤灰改进含铜酸性废水硫化法处理工艺.环境污染与防治,2001,23(2):90~91
- [11] 邹莲花,王淀佐.含铜铁离子废水的硫化沉淀浮选.化工矿山技术,1996,25(1):26~30
- [12] 相波,唐文伟,李义久.混凝沉淀-缺氧-好氧生物接触氧化法处理铜酞菁废水的研究.上海环境科学,2003,22(5):329~331
- [13] 相波,李义久,叶霄,等.一种铜酞菁生产废水处理工艺.净水技术,2003,22(1):22~24
- [14] 王瑞祥,曾青云,刘建华.离子交换法处理含络合铜废水的实验研究.江西有色金属,2003,17(1):35~36,40
- [15] 郝学奎,王三反.扩展阴极法处理含铜废水的研究.工业用水与废水,2002,33(5):24~26
- [16] 单宝田,张爱滨,胡立德.沸石对重金属废水中 $\text{Cu}(\text{HN}_3)_4^{2+}$ 的吸附性能研究.水处理技术,2002,28(4):207~209
- [17] 任广军,赵春英.流化床电解法处理含铜废水装置的研制.当代化工,2001,30(4):202~204
- [18] 林荣根,周俊良.螺旋藻吸附水溶液中铜离子的初步研究.海洋环境科学,1998,17(2):8~11

Techniques for the Treatment of Waste Water Containing High Concentrations of Copper-complexes

Tong Wugang Xu Haolong

Abstract The methods for removing copper from industrial waste water have been discussed, especially for the removal of high copper-complexes content. The four methods, i.e., alkaline precipitation, co-precipitation with ferrous sulfate, ferrous replacement and S^{2-} precipitation were discussed in detail, and the project with Na_2S and FeSO_4 is the best one in cost.

Key words treatment of wastewater containing copper-complexes precipitation replacement ion exchange electrolysis

中俄元首签署联合声明 强调继续能源领域的合作

中新社北京3月21日电(记者李静)中国国家主席胡锦涛和俄罗斯总统普京21日在北京举行会谈,并共同签署《中俄联合声明》。声明强调,中俄在能源领域的合作是两国战略协作伙伴关系的重要组成部分,对进一步深化双边经济合作具有重要意义。

声明称,在能源领域,中俄双方均采取多元化战略。两国的能源主管部门和公司将继续积极推动从俄罗斯向中国出口原油、天然气的管道项目。

双方支持两国企业投资开发油气资源和挖掘中国和俄罗斯的能源潜力,以及开展其他形式的互利合作,包括在石油天然气加工、石化及动力机械制造等方面的合作。

声明称,双方同意加强边境地区的环境保护,积极预防环境事故。双方就签署跨界水保护和合理利用合作的协定加快磋商,对中国国家环保总局和俄罗斯自然资源部就环境保护开始建设性对话表示欢迎。

摘自《中新网》2006-03-22

复合菌种在污水处理中的应用

刘达伟¹ 刘济平²

(¹广州市环境保护投资发展公司, 广州 510010; ²广州华士顺环保有限公司, 广州 510050)

摘 要 经培养、筛选, 获取由杆菌、球菌、酵母菌、光合菌、硝化和反硝化等多种细菌复合成多效混合菌种, 利用这些复合菌种分别对餐厅含油污水、有机污染浓度高的印染废水进行处理。应用结果表明, 经复合菌种处理后的废水 COD、BOD₅、色度去除率达 85% 以上, 达到国家一级排放标准。

关键字 复合菌种 污水处理 应用

本应用技术针对餐厅污水中含有多种有机物、洗涤剂、动植物油, 且易起泡的特点; 印染废水水量大, 有机污染浓度高、变化大、色度高的特点, 选育多种菌种, 复合成多效混合菌种, 利用 2 种污水各自的特点, 调配混合菌种的生物含量, 对上述 2 种类型的废水分别进行有效的处理。

1 复合菌种在餐厅污水处理中的应用

1.1 菌种的筛选、富集、培养

华南师范大学生命科学学院负责本应用的菌种筛选、富集、培养, 选取多种菌种复合成混合菌种后, 先在实验室进行消除气泡效果及其影响因素的测定, 菌种浓度对消除气泡的影响, 菌种对餐厅污水处理效果的测定。经试验后选定的细菌有霉菌、酵母菌、产絮体细菌、固氮菌、球菌、杆菌、硝化菌等组成复合菌种。复合菌种中, 酵母菌具有分解脂肪和降解酚的功能; 一些霉菌具有很强氧化能力, 能氧化水中的蛋白质、核酸等含氮物质; 产絮体细菌是能形成凝絮体的细菌, 例如, 丝状菌、大肠杆菌、假单胞菌、杆状菌、真菌等具有很强的氧化分解有机物的能力和良好的沉降性; 固氮菌是一些能利用空气、废水中的氮气生存的菌种, 如固氮蓝细菌。

本技术的首例应用在广州金华安大酒楼的餐厅污水处理中进行, 处理规模为 100 t/d。在应用中培菌、驯化是先用城市污水厂的污泥作基泥培植, 培养 5 d 后再加入基因工程菌, 投加量为 2 kg; 15 d 后加入复合菌种, 投加量为 2 kg, 30 d 内培菌成功, 达到

正常运行。培菌后正常运行一般不需再投加菌种。因为餐厅污水已有营养供给培菌生存, 只要不受突然的冲击, 按照正常操作规程去做, 菌种可以维持正常的运行。但受突变因素影响, 则要补充复合菌种。例如 2002 年因管理不善, 出水水质变差, 再投加复合菌种, 每 t 污水投加量为 2 g, 连续投加 5 d 后, 污水处理恢复正常运行。本实例的培菌及菌种费用为 1 万元, 复合菌种成本为 60 元/kg。

1.2 餐厅废水处理工艺流程

金华安大酒楼餐厅污水处理的工艺流程如图 1。

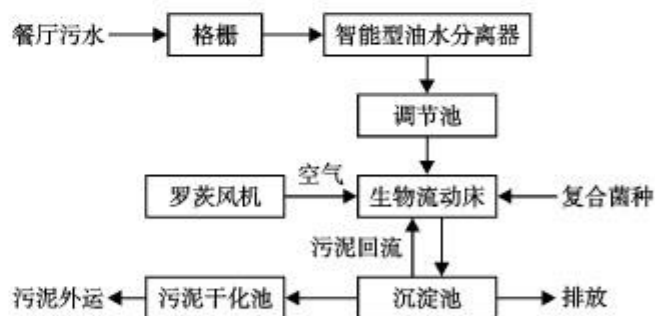


图 1 餐厅污水处理工艺流程

1.3 处理工艺的技术特点

1) 智能型油水分离器是根据水和油脂的不同介电常数, 采用独特的工艺原理和设备结构, 自动将污水中的油脂分离出来, 以利于后续工艺的生化处理。

2) 生物流动床处理技术和投加基因工程菌、复合菌种是本项目的技术特点, 生物流动床与沉淀池合一结构, 节省污泥回流设备, 具有结构紧凑、管理

方便、运行成本低的优点。生物载体选用圆柱台型生物球(专利号 0024122.3),该载体具有体积小、比表面积大、适于微生物附着生长、有防菌膜脱落结构、阻力少的特点。

流动床悬浮载体生化处理技术,既有活性污泥法,又有接触氧化法的优点,克服了活性污泥法易发生污泥膨胀,接触氧化法接触面积少、菌膜难脱落、结团块的缺点,在同样池容下,比活性污泥法、好氧接触法的处理效率高。通常生物法 COD、BOD₅ 等去除率为 70%~80%,而生物流动床可达 75%~90%。投加基因工程菌、复合菌种后,能达 85%~98%。

1.4 餐厅污水处理后的监测数据

餐厅污水处理后的监测数据如表 1、表 2 所示。

表 1 餐厅污水处理后的监测数据 mg/L						
采样时间	SS	COD	BOD ₅	动植物 油	氨氮	监测 单位
处理前	1 080	1 690	912	20.8	8.07	
处理后 1	58.0	72.6	20.2	1.30	1.47	市环境 监测中 心站
2002.05.28 处理后 2	52.0	70.6	25.6	0.64	1.40	
处理后 3	49.0	76.6	29.1	1.64	1.70	
处理后平均	53.0	73.3	27.0	1.19	1.52	
处理前	233	460	/	26.2	6.02	
处理后 1	78.0	71.4	/	1.00	/	白云区 环境监 测站
2001.08.22 处理后 2	63.0	63.5	/	2.20	1.29	
处理后 3	66.0	65.5	/	1.41	1.24	
处理后平均	69.0	66.8	/	1.53	1.26	

表 2 连续几年的运行监测数据 mg/L						
采样时间	SS	COD	BOD ₅	动植物 油	氨氮	监测单位
2001.08.22	69.0	66.8	/	1.53	1.26	白云区环境监测站
2002.05.28	53.0	73.3	27	1.19	1.52	市环境监测中心站
2003.07.24	/	62.7	29	/	/	微生物所
2004.08.20	/	36.4	27	/	/	华师大
2005.05.17	/	36.8	25	/	/	华师大

从表 1、表 2 可看出,投加基因工程菌、复合菌种,污水中污染物去除率有效提高,去除率:COD 为 85.5%~95.7%,BOD₅ 为 97.0%, 动植物油为 94.2%,氨氮为 79.1%~81.2%;且能保持稳定达标排放。

2 复合菌种在印染废水处理中的应用

以广州市某印染厂采用投加复合菌种处理印染废水为例。该厂主要生产棉布、丝绸、化纤的染整、印花等产品,产品品种多,使用的染料种类也多,主要染料有:直接染料、活性染料、酸性染料、硫化染料和士林等。该厂排放的废水污染物多,水温高、成分复杂,且废水排放量大,处理的难度大。该厂于上世纪 80 年代建成了 1 套以气浮设备为主体的化学混凝法废水处理装置,但废水处理后未能达标排放。为此,采用投加复合菌种的生化处理方法对该厂的废水处理设施进行改造,取得了良好的效果。

2.1 废水处理工艺流程

投加复合菌种处理印染废水的工艺流程见图 2。

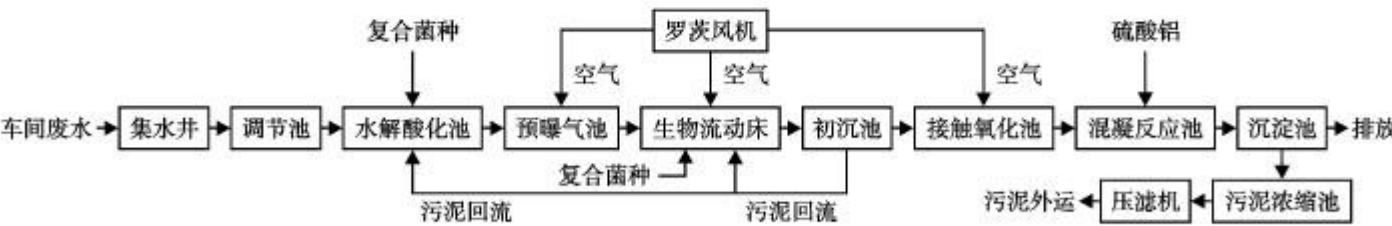


图 2 印染废水处理工艺流程

2.2 工艺特点

1) 本工艺流程的预处理系统包括集水井和调节池,集水井采用粗格栅去除粗大的杂物,调节池可均化水质水量、降温和调节 pH 值。生化处理系统包括水解酸化池、预曝气池、生物流动床、初沉池和接触氧化池^[1],废水中难降解的大分子污染物经过水解酸化池厌氧复合菌种的作用,分解成较易降解的有机物、降低 SS 浓度,以利于后续的生化处理;

续经预曝气池的压缩空气曝气,提高了溶解氧的浓度,然后进入流动床生化处理池,在好氧复合菌种的作用下,废水中大部分有机物和还原性污染物被氧化降解^[2-3];生物流动床的出水经初沉池沉淀降低污泥浓度后,再进入接触氧化池进行二级生化处理,进一步去除废水中的污染物,接触氧化池的出水再经混凝沉淀后排放。

本工艺的主要特点是分别向水解酸化池、生物

流动床投加经优化配制的复合厌氧菌种和复合好氧菌种,以分别达到强化厌氧生化处理和好氧生化处理的目的。投加方法是:在调试阶段,先用某印染污水处理厂的活性污泥进行培养驯化,使水解酸化池和生物流动床获得适合印染废水处理的活性污泥浓度;运行 10 d 后分别向水解酸化池、生物流动床投加 10、5 g/t 复合菌种;20 d 后再投加复合菌种,仍分别为 10、5 g/t;运行至第 40 天,系统达到正常运行状态,各项出水指标达到排放标准要求。一般来说,在废水水质没有发生重大变化的情况下,无需再投加复合菌种,系统能保持稳定正常运行。由于该厂管理比较完善,没有再投加复合菌种,系统一直稳定正常运行,各项出水指标均保持达标排放。上述工艺在广东佛山某印染厂应用时,在系统正常运行阶段采用间歇添加复合菌种药剂的方式运行(投加量按处理废水量 2~5 g/t 计),取得了强化生化处理的效果,COD、BOD₅ 的处理率有了明显提高,且能减少后续处理混

凝剂的投加量,运行成本还可下降。
2) 接触氧化池的出水引入混凝沉淀池,由于污泥的沉淀性能较好,一般情况下(浓度不高时),不需要投加药物;当浓度较高时,通过投加混凝剂,去除剩余的污泥和色度,以确保废水处理稳定达标。

2.3 废水处理效果

本应用针对印染废水中污染浓度高、色度高、且难于脱色的特点,选育多种菌种(芽孢杆菌、球菌、酵母菌、乳酸菌、硝化和反硝化菌、产絮体细菌等),复合成多效混合菌种用于处理印染废水,发挥了各种菌种的特有优势,对不同的污染物进行降解,从而取得了去除各种污染物和色度的显著效果。

该工程于 1999 年建成并培菌试运行,1999 年 11 月环保验收合格,投入正常运行,整套设施自运行以来一直能稳定达标排放。广州市环保验收的监测数据见表 3,几年来连续运行的监测数据见表 4。

表 3 印染废水处理前、后的监测数据 mg/L (pH 值和色度除外)

采样时间		pH 值	SS	COD	BOD ₅	硫化物	石油类	LAS	色度
1999.11.09	处理前	6.78	188	483	195	0.14	5.8	5.83	800
	处理后	6.60	84	46.8	14.7	< 0.02	1.0	1.91	43
1999.11.10	处理前	9.61	155	483	203	0.09	7.0	8.08	640
	处理后	6.79	64	53.4	17.5	< 0.02	1.7	4.73	27
1999.11.11	处理前	9.48	84	503	210	0.14	7.0	4.86	714
	处理后	6.73	70	58.3	20.0	< 0.02	1.6	2.18	50
2000.04.09	处理前	10.25	194	467	189	未验出	1.93	未验出	320
	处理后	6.23	15	34.0	14.3	未验出	未验出	未验出	4

表 4 2000~2003 年印染废水处理后的监测结果 mg/L (pH 值和色度除外)

采样时间	pH 值	SS	COD	BOD ₅	硫化物	石油类	LAS	色度
2000.04.09	6.23	15	34	14.3	未验出	未验出	未验出	4
2001.02.07	6.95	33	70.6	24	0.72	1.16	2.62	48
2002.02.01*	6.47	76	66.1	23.2	0.05	2.09	4.39	50
2003.10.06	6.66	34	59	24.2	未验出	未验出	0.161	8
2003.01.09	5.83	32	83.8	36.8	未验出	0.519	0.141	32

注: * 为广州铁路监测站监测,其余为广州市环境监测中心站监测,均受广州市监理所委托监测。

从表 3、表 4 可知,废水经处理后,其 COD、BOD₅、色度的去除率分别为 88%、90%、93% 以上,出水均达标排放。

3 结论

1) 根据污水的水质成分,选择不同菌种复合成

多效混合菌种应用于餐厅污水,印染废水的处理,处理效果明显。

2) 复合菌种应用于餐厅污水处理,COD、BOD₅ 的去除率分别达到 85%、95% 以上;应用复合菌种处理印染废水,COD、BOD₅、色度去除率分别达到 88%、90%、93% 以上。

3) 废水的处理效果受复合菌种浓度的影响,但不是越高越好,投加量在 2~4 g/t,废水处理效果较好,且比较经济。

4 参考文献

[1] 北京水环境技术与设备研究中心,北京市环境保护科学研

究院,国家城市环境污染控制工程技术研究中心. 三废处理工程技术手册(废水卷). 北京:化学工业出版社,2000

[2] 沈耀良,王宝贞. 废水生物处理新技术理论与应用. 北京:中国环境科学出版社,1999

[3] 崔玉川,马志毅,王效承. 废水处理工艺设计计算. 北京:水利电力出版社,1994

The Application of Mixed Bacteria in Waste Water Treatment

Liu Dawei Liu Jiping

Abstract A mixture of bacteria were applied to the treatment of sewage from restaurant and waste water from dye-house, and more than 85% of COD, BOD₅ and colouring agents were removed from the waste water.

Key words mixed bacteria waste water treatment application

(上接第9页)

3 结论

1) 膜生物反应器对悬浮物的去除效率达到100%,主要是膜组件的高效截留作用,表明使用中空纤维膜完全可以取代二沉池,且效果更佳。

2) 当系统中溶解氧值控制在 3.0 mg/L 以上,进水 pH 值 7.0~8.5,反应器中的温度为 7~13℃,HRT 为 8 h,膜生物反应器对 COD、BOD₅ 的去除率达到 95% 和 98% 以上,出水水质好,能耐进水负荷的冲击。

3) 膜生物反应器对氨氮和总氮的去除率分别达到 97% 以上和 60%~80%,说明系统中存在同步硝化反硝化现象。

4) 膜生物反应器生物法除磷效率较低,主要是由于系统排泥较少。

5) 膜生物反应器中系统对 COD、BOD₅、悬浮物、氨氮、总氮、总磷的去除主要是依靠微生物的吸附

降解作用,膜的去除作用较小。

4 参考文献

[1] Yamamoto K, Hiasa M, Mahmood T, et al. Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. Wat Sci Tech, 1989, 21: 43~54

[2] Tatsuki Ueda, Koji Hata, Yasuto Kikuoka, et al. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane. Wat Res. 1997, 31(3): 489~494

[3] 顾国维,何义亮. 膜生物反应器. 北京:化学工业出版社,2002. 70~75

[4] 刘锐,黄霞,陈吕军,等. 一体式膜-生物反应器处理洗浴污水. 中国给水排水,2001,17(1):5~7

[5] 温东辉,陈吕军. 膜-生物反应器处理生活杂排水的实验研究. 环境工程,2002,20(2):30~31

[6] 尹艳华,徐文国,赵毅,等. 膜生物反应器处理餐饮废水的实验研究及经济核算. 工业水处理,2004,24(1):30~32

[7] 张云霞,邢国平,朱文亭,等. 膜生物反应器处理洗浴废水的中试研究. 中国给水排水,2003,19(11):49~51

Study on the Treatment for the Domestic Waste Water with a Membrane-Bioreactor

Liu Zhihua Chen Jianzhong

Abstract The sewage was treated with an integrated membrane-bioreactor. Under the conditions of 6 000 mg/L of sludge, beyond 3 mg/L of DO, pH at 7.0~8.5, water temperature of 7~13℃, and HRT of 8 h, the removal efficiencies for COD, BOD₅, SS, NH₃-N, TN, and TP were 95%, 98%, 100%, 97%, 60%~80%, and 34%~54%, respectively. The low removal efficiency for TP may be due to the low discharge of sludge in the system. In addition, the nitrification and denitrification should take place simultaneously in the membrane-bioreactor.

Key words membrane-bioreactor domestic waste water removal efficiency

机动车排气遥测技术的应用和发展

黄荣 双菊荣 黄新平 农加进
(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘要 介绍机动车排气污染物遥测技术的发展历史、应用现状和发展趋势,对中美2国的应用现状进行对比分析,并在此基础上提出我国下一阶段的努力方向。

关键词 机动车排气 遥测 应用

为了实现机动车排气污染物的自动在线监测,20世纪80年代以来,以美国为首的发达国家对机动车排气污染物遥测技术进行了大量研究。1988年,美国丹佛大学的 Stedman 教授率先获得重大突破,采用非分光红外法成功测量到排气中的 CO,随后通用汽车公司和休斯公司研制了原理样机,分别完成了 CO、CO₂、HC 和背景测量。由于机动车排气遥测技术具有检测效率高(每 h 可以检测 3 000 多辆车)、不影响车辆正常行驶、防止舞弊和反映车辆道路实际排放状况等突出优点,因此,受到各国环保机构的高度重视,并从 20 世纪 90 年代开始逐步在美国、加拿大、墨西哥、日本、新加坡、澳大利亚、英国、中国台湾和香港等 10 余个国家和地区进行了推广应用。

1 发展历史和应用现状

机动车排气遥测技术起源于美国,在目前应用此技术的 10 余个国家中,以美国研究最为深入、广泛,本文将美国为例介绍其发展历史和应用现状。

1.1 车辆排放调查

20 世纪 80 年代后期,随着汽车排放法规的加严,电喷及三元催化技术等排放控制技术被广泛采用,汽油车污染物排放得以大幅削减。美国环保署认为,对于电喷汽油车,必须采用有载排放测试才能有效控制车辆排放并判断其是否达标,怠速测量只能识别车辆排放控制系统是否存在故障。因此,美国环保署通过法律法规和技术政策不断推动 IM240、IG240 和 ASM 等有载排放测试的应用,并于 1990 年在《清洁空气法》(修订案)规定,空气质量不达标的“加强

管制区”必须强制使用 IM240 排放测试和至少道路抽检 0.5% 的车辆排放。其中,修正案首次承认了遥测是一种有效的道路排放测试方法。

由于遥测方法经济快捷,具有其它道路排放测试方法不可比拟的优势,“道路抽检 0.5% 的车辆排放”的规定直接推动了遥测技术的应用。美国加州空气质量管理委员会最早从 1991 年开始,就一直利用遥测方法进行道路抽检,快速收集车辆排放数据,调查各类机动车的道路排放状况,并利用这些信息评估机动车排放状况,有针对性地制定机动车排放控制措施和设计 I/M 项目。从 1996 年开始,丹佛、纽约、芝加哥、圣路易斯、印第安那州、康涅狄格州、宾西法尼亚州、马里兰州也进行了此项研究。

1.2 高排放车筛选

研究表明,10% 的高排放车所排放的污染物占全体车辆排放的 50%, 20% 的高排放车则占 80%, 即有名的“二八”定律^[1]。由此产生了高排放车捕捉的概念,通过遥测或其它方法将车群中的高排放车捕捉出来进行检测维修,能更有效地控制车辆排放。90 年代中期,加州、格里利和丹佛、亚利桑那州进行了高排放车遥测筛选研究。1996 年 9 月,美国环保署在这些研究的基础上颁布了第一部有关遥测的技术指导文件《定期检测期间应用遥测控制机动车排放的技术指南》(EPA/AA/AMD/EIG/96-01),指导各州进行“高排放车捕捉”项目的设计和应用,德克萨斯州等州根据此技术指南进行了实际应用。美国国家科学院进一步指出,如果要取得实质上的排放削减,各州在设计和实施 I/M 项目时应将高排放车捕捉作为

主要目标。其中加州 2001 年的研究表明,83%~88% 的遥测 $\text{CO} > 2\%$ 或 $\text{NO}_x > 1\,500 \times 10^{-6}$ 的车辆未能通过 ASM 测量;德州 2003 年的研究表明,约 95% 的遥测 $\text{CO} > 2.5\%$ 或 $\text{HC} > 600 \times 10^{-6}$ 或 $\text{NO}_x > 3\,600 \times 10^{-6}$ 的车辆未能通过 ASM 测量^[2]。

1.3 低排放车豁免

科罗拉多州于 1994 年开始进行 IM240 集中式检测,由于 IM240 检测成本较高,对政府和车主是一个不小的负担。为此,科罗拉多州率先提出了低排放豁免的概念,通过遥测将车群中的低排放车筛选出来,并免除其 IM240 检测。如此,可以在理论上不增加车辆排放的基础上,达到减少检测车辆总数,降低政府检测成本的目的,车主也能省掉检测,节省时间。随后,ESP 公司利用 RSTi 遥测设备与格里利和丹佛签约进行了低排放车豁免项目研究。1998 年底,美国环保署在这些研究的基础上颁布了《定期检测期间进行低排放车遥测筛选的技术指南》(EPA420-P-98-007),指导各州进行“低排放车豁免”项目的设计和应用。虽然科罗拉多州最早提出了低排放车豁免的概念,但是由于实施缓慢,最后由密苏里州最早正式应用。

密苏里州 2000 年 4 月在圣路易斯的研究表明,对连续 2 次通过遥测的低排放车豁免 IM240 检测,遥测限值定为 $\text{CO} < 0.5\%$, 且 $\text{HC} < 200 \times 10^{-6}$, 且 $\text{NO}_x < 1\,500 \times 10^{-6}$, 每年大约发出 15 万份豁免检测通知书,占首检车辆的 25% 左右,随机复检结果证

明少于 4% 的豁免车辆进行 IM240 测量时失败^[3]。

1.4 I/M项目评估

美国《清洁空气法》(修订案)还规定所有“加强管制区”应当进行 I/M 项目评估,证明设计的 I/M 项目能有效削减排放。从 1998 年开始,美国环保署相继承认了 3 种评估方法,但实施效率都不高。2001 年,维吉尼亚州率先利用遥测技术进行了 I/M 项目评估。2002 年,美国环保署颁布了《利用遥测进行 I/M 项目效益评估的技术指南》(EPA420-B-02-001),正式承认利用遥测技术进行 I/M 项目评估的合法性,指导各州进行 I/M 项目评估。

进行“I/M 项目评估”应用的有佐治亚州、科罗拉多州和佛吉尼亚州等。其中佛吉尼亚州的研究表明:对实施 I/M 制度的北佛吉尼亚地区和不实施 I/M 制度的尼克蒙地区进行抽样调查比较,北佛吉尼亚地区抽查了 23% 的登记车辆,尼克蒙地区抽查了 14% 的登记车辆,结果非 I/M 地区的机动车排气污染物比 I/M 地区的 CO 排放高 12%,HC 排放高 22%, NO_x 排放高 15%,从道路实际排放的角度证明了实施 I/M 制度的排放削减效果^[4]。

从以上可知,目前机动车排气遥测技术主要有“机动车排放调查”、“高排放车筛选”、“低排放车豁免”和“I/M 项目评估”等 4 大用途,极大丰富和深化了美国的机动车 I/M 制度,已成为传统机动车排放检测方法的有效补充手段。表 1 是美国历年颁布的有关遥测法规和技术文件^[5]。

表 1 美国颁布的有关遥测法规和技术文件

颁布时间	标志性法规	法规主要内容
1990 年	《清洁空气法》(修订案)	规定“加强管制区”(“enhanced”area)必须道路抽检 0.5% 的在用车辆
1996 年	《定期检测期间应用遥测控制机动车排放的技术指南》(EPA/AA/AMD/EIG/96-01)	指导“高排放车捕捉”项目的设计和应用
1998 年	《定期检测期间进行低排放车遥测筛选的技术指南》(EPA420-P-98-007)	指导“低排放车豁免”项目的设计和应用
2002 年	《利用遥测进行 I/M 项目效益评估的技术指南》(EPA420-B-02-001)	指导“I/M 项目评估”的应用

2 发展趋势

由于遥测所具有的突出优势和广泛用途,其研究和应用范围不断扩大,研究应用范围的扩大又促进了遥测技术研究的发展,两者相互促进,形成良性循环。

目前遥测技术研究热点主要集中在 2 方面:柴油车排放遥测和无人操作遥测系统。美国 ESP 公司在纽约斯塔腾岛对柴油渡轮进行的试验表明遥测可以精确可靠地测量重型柴油车排放,并使用其最新专利产品 AccuScan™ 4000 与另外 3 种烟度测量系

统进行了对比,包括纽约 DEC 公司在线烟度监测仪,对比测试结果证明遥测设备是有效可靠的^[6]。美国加州早在 2002 年 9 月即与 ESP 公司签约发展无人操作遥测系统,固定安装在道路上测量机动车排气中的 CO₂、CO、HC 和 NO_x,无人操作遥测系统的成功开发是遥测技术发展的一大突破,省去了昂贵的设备安装操作费用,大大降低了数据收集成本^[7]。

3 中美两国遥测应用现状对比分析

我国现有北京、广州、沈阳、杭州和重庆等大城市已经引进机动车排气污染物遥测技术,并进行了一些探索性研究和应用。

北京起步较早,于 2000 年 3 月购进 3 套遥测设备,主要应用于“车辆排放调查”和“高排放车筛选”。北京的“车辆排放调查”主要是对各厂牌车辆(如桑塔纳,捷达等)排放状况进行调查,然后根据排放状

况对不同车类采取相应措施。“高排放车筛选”目前暂限于的士,超标次数 2 次以上的车辆要求强制维修,并限期到指定地点进行复检。在前期研究和应用的基础上,北京现正致力于推进遥测立法工作。

广州 2002 年引进遥测设备以后,针对遥测非接触测量易受干扰的弱点开展了“机动车排气污染物遥测影响因素研究”,重点研究了车辆速度、加速度、道路坡度等主要因素对遥测结果的影响,并结合数据挖掘技术建立了“高排放车遥测筛选数学模型”,使高排放车遥测筛选率和正判率等指标得以较大提高,为进一步推广应用遥测技术打下了较好基础。

对比 2 国遥测应用可知,我国在遥测研究应用的广度和深度方面都和美国存在较大差距,其主要原因为 2 国在遥测应用条件方面存在较大差异,应用条件主要包括:机动车排放检测制度和办法、遥测研究基础和法律法规支持,具体见表 2。

表 2 中美 2 国遥测应用条件比较表

应用条件	美 国	中 国
机动车排放检测制度和办法	在 20 世纪 90 年代已建立机动车 I/M 制度,要求空气污染严重的“加强管制区”普遍采用 IM240、IG240 和 ASM 等有载排放测试方法	2005 年规定有条件的城市 and 地区可以选用有载排放测试方法,现除北京外,全国各地仍在沿用怠速测量法
遥测研究基础	以 ESP 公司、MD 公司和通用汽车公司为代表的美国公司研制了多款遥测系统,并在世界各地进行了大量推广应用研究	目前只有安徽光学精密机械研究所在进行遥测系统国产化尝试
法律法规支持	颁布了一系列法律法规和技术文件(如表 1 所示)	暂无

从机动车排放检测制度和办法对比可知,由于中国对在用车排放普遍采用怠速法进行检测,使得在中国应用“低排放车豁免”和“I/M 项目评估”意义不大,而遥测与怠速测量相关性不强又导致“高排放车筛选”应用困难。

从 2 国遥测研究基础对比可知,美国遥测研究基础雄厚,由于多家世界级大公司间存在的激烈市场竞争,促使各公司不断地改进和完善遥测技术,研制更为先进的遥测系统;而遥测技术进步又促进了遥测应用的发展,两者互相推动,形成良性循环。而中国则因研究基础薄弱,暂时缺乏此类环境。

从法律法规支持方面对比可知,由于美国遥测法律法规较为健全,各州为了以最小的经济代价获取最大的环境效益,对各种遥测应用都进行了积极探索和研究,直接推动了遥测技术的发展。中国则因缺乏法律法规支持和技术文件指导,各城市开展

遥测应用非常困难,缺乏遥测技术研究的积极性。少数如北京、广州等几个中心大城市,虽然进行了部分遥测应用研究,但在推广应用方面也是举步维艰。

4 结束语

随着我国新的在用车排放标准于 2005 年颁布实施,一部分城市和地区将逐渐采用瞬态工况法、简易瞬态法和稳态工况法等载排放测试,并逐步建立和完善 I/M 体系。遥测作为 I/M 体系中一种重要补充手段,在中国的应用价值将不断提高。我国在引进美国遥测系统的同时,应同时借鉴美国经验,加大遥测应用研究力度,由国家环保总局在总结各地研究成果的基础上出台相应法律法规和指导性技术文件,鼓励和支持机动车遥测技术的发展,使其在机动车排气污染防治工作中发挥更大的作用。

4 结论

从上文来看,在基于 VB 环境工作上设计了更为人性化的操作界面,用 VB 编写一段小程序来完成 MATLAB 不方便直接解决的数据显示和图形制作部分,较好地实现了“所想即所见,所见即所得”的编程思路,在实践中取得了良好的应用效果。由于文中详细介绍了程序创建方法,并给出了程序代码和算例,只要读者按文中的步骤创建程序,一定会在工作

中得到收益。

5 参考文献

- [1] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1994. 329~336
- [2] 方松,张宝萍,郭素珍. Excel 软件在实验室质量控制中的应用. 中国国境卫生检疫杂志,2001,24(4):240~243
- [3] 方其丰,庄少辉,陈锐强. Microsoft Excel 在实验室室内质量控制中的应用. 中国国境卫生检疫杂志,2002,25(6):360~362

Plotting the Quality Control Curve in Analytical Laboratory with MATLAB and VB

Han Bo Sun Li Hugng Yong

Abstract A program based on Visual Basic and MATLAB has been designed for the plotting of quality control curve in analytical laboratory, showing powerful performance in data processing and curve plotting.

Key words MATLAB VB quality control quality control curve

(上接第 19 页)

5 参考文献

- [1] 董凤忠. 机动车尾气的道边在线实时监测(下). 测试技术学报,2005,9:4~11
- [2] Peter McClintock. Remote sensing measurements of real world high exhaust emitters. <http://www.crao.com/reports/crcrpt-2.pdf>. 2003-11-12
- [3] ESP. 遥感技术在尾气排放中的应用. <http://www.meca.org/galleries/default-file/Chen.pdf>. 2004-04-28
- [4] US. Environmental Protection Agency. Guidance on use of remote sensing for evaluation of I/M program performance. <http://www.epa.gov/otaq/regs/im/obd/420b04010.pdf>. 2003-11-12
- [5] P M McClintock. Remote sensing history. <http://www.rsd-remotesensing.com/history1.asp>. 2003-11-12
- [6] Heropoulos, Staasi. ESP Breaks new group testing heavy duty diesel exhaust on staten island ferry. ESP Corporate Communications, 2004, (8):8~9
- [7] Jessica Chartier. ESP Signs contract with california to develop the world's first unattended remote sensing devices. ESP Corporate Communications, 2002, (9):15~16

Development of Techniques for Remote-monitoring of Vehicle Exhaust

Huang Rong Shuang Jurong Huang Xinping Nong Jiajin

Abstract The current situation, development history and trend of the techniques for remote-monitoring of vehicle exhaust have been discussed, and the current application of remote-monitoring techniques in China and USA has been compared.

Key words vehicle exhaust remote-monitoring application

(上接第 44 页)

Perfection of the Legal System to Prevent Oversea Solid Waste Pollution

Zhao Jing

Abstract The problem of foreign garbage, or solid waste pollution transferring over the boundary, is still the issue of our nation's development and environment, although the Chinese government has paid attention to it. The perfection of legal system to prevent overseas solid waste pollution has been discussed.

Key words solid waste pollution overseas transmission foreign garbage environment harm legal perfection

广东省危险废物处置设施与管理现状及对策

刘伟娜¹ 许冠英^{2,3} 周少奇³

(¹广州市龙懋环保科技有限公司, 广州 5106551; ²广东省废物管理中心, 广州 510630;

³华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510630)

摘要 文章对广东省危险废物的产生与流向、处置设施建设、工艺技术、污染防治以及管理等现状及存在问题进行调查分析,针对所存在的问题,并结合规划要求,从管理、技术发展、处理处置设施建设和运营等方面提出较为系统的危险废物污染防治对策。

关键词 危险废物 污染防治 处置设施 广东省

2003年春季“非典”爆发以来,危险废物和医疗废物的处置能力不足问题引起了国家的高度重视。2年多来,国家有关部门发布了一系列法律法规、标准和规范性文件,促进危险废物处置设施建设。特别是国家发展改革委、国家环保总局、卫生部、财政部、建设部《关于实行危险废物处置收费制度,促进危险废物处置产业化的通知》(2003.11.18)(以下简称“通知”)和国务院批复并发布《全国危险废物和医疗废物处置设施建设规划》(2003.12.19)(以下简称“国家规划”)后,全国各地加快了危险废物处置设施建设步伐。为摸清全国危险废物和医疗废物处置设施建设运行、污染防治和管理现状,国家环保总局于2005年3月组织开展全国危险废物和医疗废物处置设施普查(基准年为2004年)。本文结合广东全省危险废物(不包括医疗废物,另文分析)处置设施普查情况,提出危险废物的管理和污染控制对策。

1 危险废物产生与处置现状

1.1 危险废物产生与流向情况

据2004年广东省环境统计资料,2004年全省危险废物产生量为58.47万t,每万元GDP危险废物产生量为0.0036t。按产生量的区域分布,以珠三角地区最多,粤北和粤西居其次,粤东最少。4区域产生量占全省的比例依次为77.66%、14.30%、7.34%和0.70%。按地区产生量大小,广州、深圳、韶关、茂名、惠州5市分列前5位,5市合计危险废物产生量

约占全省总量的87.88%。危险废物产生量的区域分布特征是与广东省工业行业的地域分布基本一致。

从行业分布来看,全省危险废物主要产生于化学原料及化学制品制造业,通信设备、计算机及其他电子设备制造业,有色金属冶炼及压延加工业,金属制品业,以及电器机械及器材制造业5大行业,各行业危险废物产生量占总量的比例分别为23.48%、18.81%、14.33%、5.05%和2.21%。

从危险废物的流向来看,企业综合利用和处置量占总产生量的比例最大,分别占44.01%和55.73%,企业贮存量和排放量均较小,分别仅占总产生量的0.13%和0.14%。

1.2 危险废物处置现状

1.2.1 处置设施建设情况

广东省现有危险废物处置设施174个,在建危险废物处置设施22个。据统计,上世纪90年代以前,全省危险废物处置设施仅有3个,90年代陆续建成投产的处置设施有44个,2000年以来建成投产的处置设施有108个,特别是《广东省固体废物污染防治规划(2002-2010)》(2003.3,以下简称“省规划”)、“通知”、“国家规划”先后颁布实施后,危险废物处置设施数量增加迅速。近年来全省危险废物处置设施建设情况见图1。

全省174个危险废物处置设施分属136家处置企业,从危险废物处置行业的市场化程度来看,私营、民营企业已成为市场的主体,占处置企业总数的

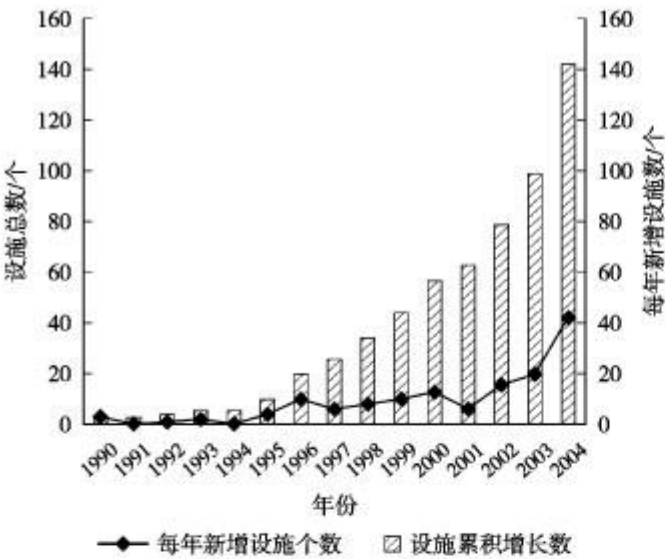


图 1 广东省危险废物处置设施建设情况

82.8%,国有、事业、集体类企业占 17.2%。从企业的法律地位来看,法人单位 109 家,占处置企业总数的 81.3%,非法人单位占 18.7%。

1.2.2 处置规模与处置的危险废物种类

据本次普查,全省现有处置设施设计处置规模 367.24 万 t/a,其中,填埋处置 16.5 万 t/a,焚烧处置 7.28 万 t/a,综合利用 343.46 万 t/a。2004 年实际处置 104.9 万 t,其中,填埋处置 1.95 万 t,焚烧处置 1.1 万 t,综合利用 101.86 万 t,3 种处置方式实际处置量分别达到设计规模的 11.8%、15.1%和 29.7%。全省危险废物处置规模见表 1。

从处置设施处置的危险废物种类来看,全省现有处置设施可处置《国家危险废物名录》总共 47 类中的 30 类,主要处置的危险废物是:废矿物油(HW08)、含铜废物(HW22)、含锌废物(HW23)、含铅废物(HW31)、含镍废液(HW46)、废碱(HW34)、废酸(HW35)、含有溶剂废物(HW42)和表面处理废物(HW17)等。2004 年,废矿物油处置量在 35 万 t 以上;含铜废物超过 10 万 t;含锌废物约 9.5 万 t。各主要危险废物处置设施处置规模见表 2。

表 1 全省危险废物处置设施处置规模

处置方式	设施数量 个	总 设 计 处置规模 t/a	平均设计 处置规模 t/a	2004 年实际 处 置 总 量 t	2004 实 际 平均处置量 t	实际处置量占 设计规模的比例 %
填埋处置	2	165 000	82 500	19 462	9 731	11.8
焚烧处置	8	72 800	9 100	10 986	1 373	15.1
综合利用	164	3 434 637	20 943	1 018 627	6 211	29.7
合计	174	3 672 437	21 106	1 049 075	6 029	28.6

表 2 各类危险废物处置设施处置规模*

废物种类	专门处置 设施个数 个	处置设 施总数 个	总 设 计 处置规模 t/a	平均设计 处置规模 t/a	2004 年实际 处 置 总 量 t	2004 年实际 平均处置量 t
HW08	44	55	1 609 397	36 577	359 116	8 162
HW22	29	44	313 400	10 807	104 346	3 598
HW23	17	22	131 920	7 760	94 960	5 586
HW31	12	16	116 100	9 675	58 970	4 914
HW42	5	20	22 030	4 406	4 554	911
HW46	2	13	4 000	2 000	2 000	1 000

注:* 专门处置设施个数指的是专门处置某一类危险废物的设施,处置设施总数指的是可以处置此类危险废物的设施总数。

1.2.3 处置设施分布

全省现有 174 个危险废物处置设施中,填埋处置设施 2 个,分别位于深圳市和珠海市;焚烧处置设施 8 个,主要分布在广州(4 个)、深圳(1 个)、珠海(1 个)、中山(1 个)和肇庆(1 个);综合利用设施 164 个,分布在全省 18 个地市,全省目前仅云浮、揭阳、汕尾

3 市无危险废物处置设施。

从处置设施的地区分布来看,广州、韶关、深圳、惠州 4 市最多,分别占全省处置设施总数的 26.4%、17.8%、8.6%和 8.6%。从区域分布来看,珠三角地区处置设施最多,占全省总数的 68.4%,粤北居其次,占 20.7%;粤西居其三,占 8.6%,最少的为粤东,仅占 2.3%。

1.2.4 处置设施工艺技术水平

危险废物的预处理技术主要包括化学处理、物理处理和生物处理。化学处理技术应用较多的是中和沉淀、还原、氧化等。全省有19个综合利用蚀刻含铜废液的设施,大部分都采用中和沉淀、酸解生产硫酸铜的工艺。物理处理技术应用较多的是固化和各种相分离技术。水泥固化技术在焚烧飞灰处置等方面得到了广泛应用,深圳危险废物处理站开发出的有机螯合稳定剂用于危险废物的填埋处理,效果较好。萃取、油水分离、蒸馏、干燥等物理处理技术在危险废物的综合利用方面应用也较为广泛。油水分离技术是废矿物油综合利用设施常用的方法,但技术水平参差不齐,44个废矿物油综合利用设施中,有至少18个仅采用简单的沉淀、过滤处理,有的甚至仅采用隔油沉淀处理,但也有采用(活性炭)吸附、加热蒸馏、气浮等精分离技术。

危险废物焚烧处置技术的核心设备是焚烧炉。我省现有旋转窑炉2个,热解焚烧炉4个,自建固定床焚烧炉1个。焚烧温度基本能达到要求,也配置了尾气净化处理系统,但在进料系统、自动化控制、尾气检测等环节还存在较多问题。

在危险废物填埋方面,我省现已建成深圳市危险废物处理站填埋场和珠海市鸿湾工业固体废物处理中心有限公司填埋场,填埋作业方式为将危险废物预处理后,再分类分区填埋,均建有防渗系统。无论从填埋场选址、建设规模、危险废物处置类型、填埋场性质、填埋技术、污染控制等方面都基本符合国家有关要求。

1.2.5 污染防治水平

全省危险废物处置设施污染防治水平参差不齐,因处置的废物种类、污染治理投资、处置规模等的不同而异。如全省29个含铜废液综合利用设施中,有10个采取了碱液吸收去除酸雾工艺,有部分企业回收废液中的铜后,再将含铜的废液再生成线路板蚀刻母液;也有许多企业将回收成本高、价值不高的含铜废液直接排放。全省7个焚烧处置设施均有一定的尾气净化、废水治理、废渣处置措施,但处理的程度和水平不同。在尾气净化方面,急冷工艺全部采用水冷方式;除酸工艺有6个采用碱液喷淋,1个采用干式吸收;除尘工艺有6个采用布袋除尘,1个采用文丘里洗涤除尘;有6个安装了活性炭吸附装置;有4个安装了在线监测装置。从尾气治理投资来

看,从10万元至350万元不等,平均投资136万元。从尾气治理效果来看,简单的碱液喷淋不能完成将废气处理达标,焚烧处置设施普遍存在尾气超标问题。

2 危险废物管理现状与存在问题

2.1 危险废物管理能力不足,还没有形成有效的管理网络

目前,广东省环保局污控处负责实施全省危险废物的监督管理。污控处人手不足,现有广东省废物管理中心因职能问题又未能参与监督管理。全省大部分地市环保行政主管部门尚未成立或设立固体废物的管理机构,危险废物管理和技术人员匮乏。截止2004年底,全省21个地级及以上市中设有专门固体废物管理机构的只有广州市、深圳市、惠州市、茂名市等几个市,全省122个县级市、县中只有博罗县、佛山市南海区设有固体废物专门管理机构^[4]。管理人员短缺,技术力量薄弱,各地之间也没有建立相应业务联系和人才培训机制,没有形成有效的管理网络。

2.2 技术规范与标准尚不完善,处置设施规模和技术水平参差不齐

在危险废物设施建设方面,我国近年来颁布了《危险废物集中焚烧处置工程建设技术规范》(HJ/T176-2005)、《危险废物安全填埋处置工程建设技术要求》等一系列法律法规、技术规范和标准。但在设施的运营管理、监督执法、技术要求等方面仍存在着实际操作上的困难,缺少《废矿物油综合利用技术规范》、《含铜废物综合利用技术规范》等具体标准规范,不利于规范和提升行业技术水平和污染防治水平,也不利于环保部门的监管。现有危险废物处置设施其规模和技术水平相差较大,但处于同一市场环境下,存在着混乱无序竞争风险。

2.3 管理思想和管理手段落后

虽然危险废物的全过程管理理念已得到广泛认同,但缺乏具体的配套管理措施和管理手段,实际操作上还处于“两头管理”,即仅对危险废物产生者的产生量进行申报登记和处置设施进行许可证管理,对危险废物的实际流向则难以监控,而且由于企业自行申报的数据千差万别,各级环保部门又缺乏审核,造成危险废物家底不清,使得全省危险废物处置设施调查统计的危险废物实际处置量几乎是原申报

登记的危险废物产生量的 2 倍。另外,对运输行业产生的废矿物油、废铅蓄电池,缺乏有针对性的管理措施和制度,其产生源和流向监管基本属于空缺状态。《广东省危险废物转移联单管理暂行规定》已经实施多年,但全省仍有很多地方没有完全落实和实施这一规章制度。大量无证经营者和无证经营现象的存在与禁而不绝,很大程度上暴露了监管不力、管理思想和管理手段落后等问题。

2.4 处置设施建设的政策导向性不强

广东省危险废物处置设施建设市场化程度较高,截止 2004 年底,设施建设总投资达 7.35 亿元,主要来自社会自筹,投资趋向基本集中于具有较高市场利润回报率的含铜废物、含锌废物、废矿物油、有机溶剂废物等综合利用设施。危险废物填埋和焚烧处置设施投资大、投资回收期长,市场利润回报率低,设施建设进展缓慢。国家和省在税收、资金投入等方面的优惠政策导向性不强,导致设施建设的资金分布不平衡。

2.5 违法排放、无证经营现象较严重

据本次普查,广东省现已发放危险废物经营许可证 86 个,正在申领的有 24 个,尚有 26 个无证经营企业。实际上广东可能还存在更多的无证经营企业。这些企业一般工艺技术落后、污染防治措施匮乏,二次污染隐患重重。

3 危险废物污染防治对策

3.1 加快制订危险废物相关的技术政策、标准和规范

当前危险废物污染防治的首要任务是尽快完善相关法规、技术政策、标准、规范的制定、颁布和实施。遵循循环经济和危险废物全过程管理理念,从建设循环型和谐社会的角度,加快制订促进清洁生产 and 废物减量化,从源头控制危险废物的技术政策和危险废物申报登记、危险废物产生环节以及特殊危险废物的包装、贮存、标识、运输和处理的监督管理方面的实施细则。今后广东省应根据实际情况,尽快出台《广东省危险废物产生者登记指引》、《广东省危险废物包装、标识、贮存、运输工作指引》、《广东省危险废物处置行政代执行实施细则》^[4]、《含铅废物综合利用技术规范》以及废矿物油、废铅蓄电池等特殊危险废物综合利用技术政策和规范。

3.2 加强危险废物管理能力建设,形成有效的管理网络

尽快落实国家环保总局《关于印发固体废物管理中心建设工作要求的通知》(环发[2004] 80 号,2004 年 5 月 19 日),完善广东省废物管理中心管理职能,并由省政府定编定员。“中心”必须拥有一支由专业技术人员组成的高效、高素质的管理队伍,全面负责实施危险废物的法律法规、标准和制度。对危险废物实施从产生、收集、运输、贮存、综合利用到最终处置的全过程管理,使广东省危险废物管理和处理处置工作全面走向正轨,真正实现危险废物的减量化、资源化和无害化。加快“广东省固体废物管理信息系统”建设,构筑广东省固体废物管理信息平台,建立“广东省危险废物交换信息网络”^[5],定期发布信息,促进废物信息交换和实物交换,对全省的危险废物交换市场进行监督管理。同时切实保证对全省危险废物的流向监控,严格执行危险废物经营许可证制度和危险废物转移联单制度。

3.3 尽快开展全省危险废物产生源普查工作,摸清底数

危险废物处置设施的普查结果暴露了我国危险废物申报登记制度的不足,工业源危险废物数据不全,废铅蓄电池、废矿物油、废旧日光灯管、含汞电池等生活源危险废物一片空白。由于缺少危险废物产生源信息,致使危险废物转移、交换、处置等活动得不到有效的监控,污染隐患重重。当前需要尽快开展的工作就是进行危险废物产生源普查,摸清底数,建立完善的危险废物产生源档案和动态数据库系统。

3.4 开展危险废物的培训与宣传

危险废物管理起步晚,人们对危险废物的认识水平很低,危险废物管理和技术人才严重不足,是制约广东全省未来危险废物污染防治的重要因素。从危险废物管理的实际需要出发,首先要做好危险废物相关人员特别是基层管理与技术人员的教育培训;其次,要做好危险废物处置设施运营管理和技术人员的上岗培训工作;再次,要做全民宣传与危险废物知识普及,提高公众对危险废物的认识,使之主动参与危险废物的监督管理以及决策等过程。

3.5 促进国家和省固体废物规划的实施,加快危险废物处置工程建设

(下转第 33 页)

Advances of Remedying Techniques for Dioxins-Polluted Soils

Huang Weifang Wu Qunhe

Abstract As persistent organic pollutants, Dioxins can remain stable in soils for a long time. Techniques for the remediation of dioxin-contaminated soils can be categorized into bioremediation and physical-chemical remediation. Bioremediation maintains the characteristics of soils, while the physical and chemical remediation techniques destroy the basic features of soils to different extents. There are many physical and chemical remediation techniques, which have their own advantages and disadvantages. The techniques of solvent extraction, sub-critical water extraction, γ -radiolysis and zone combustion for dioxin-contaminated soils remediation, and the problems in practice were discussed.

Key words dioxins-polluted soils remediation extraction γ -radiolysis zone combustion

(上接第 23 页)

根据“省规划”，至 2010 年，全省要建设跨区域危险废物集中处置设施项目共 11 个，规划投资 30.4 亿元。其中，规划在危险废物产生量较大的珠三角地区建设 5 个以上的危险废物集中处置设施，规划在粤东、粤西和粤北地区建设 1~2 个。危险废物集中处置设施建设进展缓慢，到目前为止，实际仅完成投资 1 项，有 5 项尚处于可行性研究、环境影响评价等前期工作，其余 5 项还没有开展工作。为积极推进国家和省危险废物规划的实施，实现危险废物污染控制目标，必须采取经济、法律、政策等综合措施，加快危险废物集中处置工程建设，特别是区域性综合处置中心建设。

1) 努力促进危险废物处置设施的市场化建设。我省现已制定《广东省危险废物处置收费办法》、《广东省危险废物综合处理示范中心危险废物处置收费标准》等收费政策，为解决固体废物处理设施建设资金短缺问题提供了制度保障。处置设施的运营管理还缺乏制度上的保证。应尽快制订《广东省危险废物集中处置设施运营管理办法》等，优化投资环境，吸引有实力的专业化企业参与集中处置设施的投资建设与运营管理。

2) 积极筹措资金，创建多元化的资金投资体制。危险废物处置设施的建设与运营，特别是跨区域集中处置设施，单靠政府投资或者完全市场化都存在较大困难，可视具体情况采用完全政府投资或政府投资为主企业化运营或“BOT 模式（建设 - 运营 - 移交）”等方式。此外，调动社会、大众的力量建立起政府、银行、国内外企业和个人等多元化投资体制，建成以政府所办的机构为中心、其他投资实体所办的治理机构为辐射的危险废物综合治理网络。政府投资来源可通过罚没、社会筹资、政府拨款、以及主要危险废物产生单位缴纳危险废物处理费或税（非排污费）等设立危险废物处置专项基金和执行“行政代处置制度”等方式筹措。

4 参考文献

- [1] 石萍,殷敏,王志刚. 广东省危险废物现状及污染防治对策. 重庆环境科学, 2003, (11): 18~19
- [2] 李金惠,聂永丰,白庆中,等. 中国危险废物管理国家战略方案研究. 环境保护, 2000, (3): 3~5
- [3] 张晓东,李云燕,田贵全. 山东省危险废物处理处置战略和技术经济政策研究. 山东环境, 2000, (2): 7~11

On the Management and Disposal Facilities for the Treatment of Hazardous Wastes in Guangdong

Liu Weina Xu Guanying Zhou Shaoqi

Abstract The production and movement of hazardous wastes, construction of disposal facilities and techniques for the treatment of hazardous wastes, pollution prevention, and the management of hazardous wastes in Guangdong were discussed, and according to the hazardous waste planning, a few procedures were submitted for the problems met with in management, technique development, the construction and operation of facilities for the treatment of hazardous wastes.

Key words hazardous wastes pollution prevention treatment-and-disposal facilities

流化床锅炉溢流渣余热回收和冷渣的综合利用

朱燕云

(广州市锅炉工业公司技术中心, 广州 511495)

摘 要 介绍了流化床锅炉溢流渣余热利用和冷渣变废为宝的途径。

关键词 流化床锅炉溢流渣 余热利用 冷灰渣的综合利用

在我国,流化床锅炉兴起于上世纪70年代初。由最初的沸腾式流化床锅炉发展到近几年的循环流化床锅炉,流化床锅炉已经经历了2个阶段。据统计,目前我国运行的各种流化床锅炉约有2000多台。无烟煤发热量不高,难于燃烬,属于劣质燃料,多产于我国的华南地区。而在燃用劣质燃料时,流化床锅炉具有其它炉型不可比拟的优越性,因此我国华南地区使用流化床锅炉的情况尤其普遍。目前,我国对节能和环保越来越重视,并提出了更高的要求。为了高效地燃烧无烟煤等劣质燃料、环保地使用流化床锅炉,用户在使用流化床锅炉的过程中,必须解决好炉渣余热的回收和冷渣的综合利用问题。

1 灰渣物理显热的影响因素

流化床锅炉一般是用来燃烧劣质燃料的,这些燃料的灰份含量一般在70%左右。在燃烬的灰渣中,较大的颗粒从炉膛后部的溢流口溢出,这部分灰渣温度较高,一般在900℃左右,称为溢流渣;较细的颗粒则被烟气带走,这类细灰有的在烟道拐弯处沉积下来,有的被除尘器捕获,从而形成沉降灰;少量特大的颗粒沉积在炉膛的布风板上,定期从冷渣管排出,形成冷渣。其中溢流渣约占灰渣总量的50%~70%,并且由于其温度很高,因此这部分热量损失是很可观的,必须加以回收利用。

对于流化床锅炉,灰渣物理显热损失 q_6 的表达式^[1]如下:

$$q_6 = \frac{A^y}{Q_r} \left[\frac{a_{y1}(ct)_{y1}}{(100-c_{y1})} + \frac{a_k(ct)_k}{(100-c_k)} + \frac{a_{sh}(ct)_{sh}}{(100-c_{sh})} \right] \quad (1)$$

式中: A^y ——燃料应用基灰分(%);

Q_r ——燃料输入热量(kJ/kg);

a_{y1}, a_k, a_{sh} ——分别为溢流渣、冷渣、沉降灰中的纯灰占燃料的百分比(%);

c_{y1}, c_k, c_{sh} ——分别为溢流渣、冷渣、沉降灰的含碳量(%);

$(ct)_{y1}, (ct)_k, (ct)_{sh}$ ——分别为溢流渣、冷渣、沉降灰焓(kJ/kg)。

在一般情况下,冷渣、沉降灰的温度很低,份额少,其物理显热损失也很小,可忽略不计。故上式简化为:

$$q_6 = \frac{A^y(a_{y1}(ct)_{y1})}{Q_r(100-c_{y1})} \quad (2)$$

由于流化床燃烧混合强烈,在正常工况下,其温度分布均匀,一般在950℃左右,且变化不大。故(2)式中 c_{y1} 与 $(ct)_{y1}$ 的值相对稳定,而溢流渣份额主要与燃料的密度和粒径有关,所以 a_{y1} 的数值也相对稳定。因此可知 q_6 与燃料中的灰分 A^y 成正比,与燃料低位发热量 Q_{ar}^y 成反比。劣质燃料中燃料应用基灰分 A^y 含量一般在70%左右,这时由(2)式就可以看出,流化床锅炉燃用劣质燃料时灰渣余热回收的必要性。

2 流化床锅炉炉渣余热的回收

由于流化床锅炉灰渣物理显热损失主要是由溢流渣引起的,因此以下主要讨论如何回收利用溢流渣的余热。

2.1 利用溢流渣余热加热给水

这是当前流化床锅炉采用最多的方式,技术难度不大。我公司供某造纸厂的35 t/h流化床锅炉,用户采用这种回收方式加热锅炉给水,可以将温度从70℃升

高到 105℃左右,温升约 35℃。而溢流渣温度从 840℃降到 390℃,温降达到 450℃。试验表明,此方式可使锅炉效率提高 3%左右。对于用来加热给水的热交换器,可用一般的对流换热公式进行设计计算。即:

$$Q=k \cdot \Delta t \cdot H \quad (3)$$

式中: Q ——传热量(W);

k ——传热系数(W/(m²·℃));

Δt ——传热温差(℃);

H ——受热面积(m²)。

常用的热交换器有单管式省煤器、捆管式省煤器和沸腾式省煤器^[2]。用户可根据需要来进行选择。

2.2 利用溢流渣余热预热空气

溢流渣通过热风器,把预热后的空气送入炉膛与燃料燃烧,有利于劣质燃料的着火、稳定燃烧和燃烬。常用的热风器是吸气式气力输送热风器。这种热风器的工作原理为:利用鼓风机的吸入压头所形成的负压,把溢流渣与空气一道吸入输渣管。在管道内,高温溢流渣与冷空气直接接触传递热量,经过一定的距离,空气与溢流渣混合物进入气固分离器内,被加热的空气经鼓风机进入炉膛。分离冷却后的溢流渣被送走。此外还有其他形式的热风器,如渣封沸腾式热风器、倾斜阶梯炉栅相交流动热风器、百叶窗相交流动热风器等。这些热风器的工作原理大同小异。

2.3 利用溢流渣余热预热、干燥煤

在流化床锅炉中,可通过绞笼烘煤机来利用溢流渣的余热。溢流渣在绞笼的螺杆轴内流动,煤用绞笼输送。高温溢流渣通过螺杆轴把热量传递给煤,渣在绞笼中停留 15 min 左右就可以冷却下来,同时煤被预热和干燥。

目前在各种灰渣余热利用方案中,以捆管式省煤器与吸气式气力输送热风器 2 种方案较成功,预热干燥煤目前应用还不是很多。

3 流化床锅炉冷灰渣的综合利用

溢流渣的余热经过上述各方案利用后,就形成

冷灰渣的一种,与锅炉其它部分收集下来的冷灰渣一起面临着如何变废为宝的问题。冷灰渣的利用可分以下几个方面:

首先,灰渣可用在建筑及建材方面。流化床锅炉冷灰渣的主要化学成分是 SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO 等,可用做粘土质原料。另外流化床锅炉冷灰渣硅铝成份具有较高的活性,因此可作为建材生产的一种重要原料。它可与普通水泥按一定比例掺合制成火山灰水泥。流化床锅炉冷灰渣也可以作为生产水泥熟料的原料。例如,番禺某化工厂就把我公司生产的 1 台蒸发量为 15 t/h 流化床锅炉产生的冷渣,以 80 元/t 的价格长期卖给某家水泥厂作为熟料原料使用。冷灰渣在生产建材制品方面也可作为制砖的原料,并可用于生产陶瓷、耐火材料、渣棉等,用途非常广泛。

其次,冷灰渣可用在化学工业方面。它可用来制造 PVC 的填充料^[3]、橡胶填料。若是石煤和煤矸石燃料的灰渣则可从中提取钒或用于生产结晶氯化铝。

另外,冷灰渣在农业方面也可发挥其独特作用。对于含脱硫剂较高的灰渣,因其呈碱性,可用此种灰渣修复酸性农田、回填矿地,中和工业废料等。对于石煤渣,因其本身含有一定的钙镁,只要加入适量的磷矿粉,并利用白云石作助熔剂,便可获得符合质量要求的钙镁磷肥。

由此可见,流化床锅炉灰渣具有许多的用途。用户只要改变对流化床锅炉灰渣随便抛弃的旧习,综合考虑,总能找到一条变废为宝和提高燃料利用程度的途径,解决好了溢流渣的余热和冷灰渣的综合利用,流化床锅炉的独特优点才能更好地体现出来,同时达到经济和环保使用的目的。

4 参考文献

- [1] 刘焕彩,朱策民,林志杰,等. 流化床锅炉原理与设计(下册). 武汉:华中理工大学出版社,1988. 138~139
- [2] 毛鸿禧. 沸腾锅炉. 长沙:湖南科学技术出版社,1979. 182~187
- [3] 路春美,程世庆,王永征. 循环流化床设备与运行. 北京:中国电力出版社,2003. 216~218

Reuse of the Sludge from Fluidized-bed Boiler-furnace

Zhu Yanyun

Abstract The reuse of the waste heat of hot sludge and integrated application of cooling sludge from the fluidized-bed boiler-furnace were discussed.

Key words bypass sludge in fluidized-bed boiler-furnace reuse of waste heat integrated application of cooling sludge

化学需氧量测定中分光光度法与滴定法的比较

杨志红

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘 要 文章对水样化学需氧量(COD)测定方法中的密闭催化消解-分光光度法和回流消解-滴定法进行了比较。与回流消解-滴定法相比,分光光度法测定标准水样 COD 结果稍为偏高,但对于废水样品,2 种方法的测定结果呈良好线性相关($b=1.024$, $R^2=0.990$),整体上没有显著性差异。密闭催化消解-分光光度法有快速、节能、环保等优点,值得在环境监测工作中推广应用。

关键词 化学需氧量 密闭催化消解 分光光度法 滴定法

化学需氧量(COD)反映水样中耗氧有机污染物的含量水平,是水体耗氧有机污染物监测工作中的重要监测项目。对于污水,国家环保总局规定采用酸性重铬酸钾法测定 COD_{Mn},即在强酸并加热的条件下,用过量的重铬酸钾处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧(mg/L)表示。传统 COD 测定法,水样经回流氧化处理后,应用硫酸亚铁滴定剩余重铬酸钾(试亚铁灵作指示剂),操作简单,测定结果重现性较好,但所需样品量较多(如 20 mL),试剂用量较多(试剂有毒),分析时间相对较长,能耗较大。而密闭催化消解-分光光度法测定 COD,只需要较少的样品量(如 2 mL),试剂用量较少,样品消化能耗少,批量处理样品分析速度较快。由于密闭催化消解-分光光度法自动化程度较高,减少工作量,逐渐受到分析人员的关注^[2-3]。本文对密闭催化消解-分光光度法和传统回流消解-滴定法测定标准水样和废水 COD 进行比较。

1 实验部分

1.1 回流消解-滴定法

按国标分析法^[4](GB/T 11914-1989)操作:将已知量重铬酸钾溶液加入水样(20 mL),在强酸介质中以银盐作催化剂沸腾回流消解样品,样品放冷后以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定水样中剩余的重铬酸钾,由消耗的重铬酸钾量计算 COD 浓度。

1.2 密闭催化消解-分光光度法

1.2.1 仪器与试剂

美国 HACH 公司 45600-02 型 COD 反应器, DR/2010 型分光光度计。HACH 公司提供的 10 mL 消化管,内装 3 mL 消化液(含浓硫酸、重铬酸钾、硫酸银、硫酸汞),分低浓度(0~150 mg/L)和高浓度(0~1 500 mg/L)2 种规格。

在水样受热消化过程中,大部分有机物和还原性无机物被氧化,重铬酸被还原,消解后样品溶液中同时存在 6 价和 3 价铬离子。当待测水样的 COD 含量较低时(<150 mg/L 范围),消解后样品溶液中剩余 6 价铬离子的浓度较高,分光光度法通过测定 6 价铬离子的浓度来计算 COD 含量;当待测水样的 COD 含量较高时,通过测定消解样品中 3 价铬离子的浓度来计算 COD 含量。DR/2010 型分光光度计的分析性能见表 1。

表 1 DR/2010 分光光度计的分析性能

COD 浓度范围 mg/L	准确度 mg/L	检出限 mg/L	分析波长 nm
低浓度 0~150	± 2.7	2	420
高浓度 0~1 500	± 18	5	620

1.2.2 样品分析

取 2.00 mL 水样加入 COD 消化管中,拧紧盖子,摇动混合均匀,然后放入已预热至 150 ℃的 COD 反应器中加热处理 2 h。关闭反应器,20 min 后取出样品消化管,摇动混合均匀,放冷至室温后直接在 DR/2010 分光光度计上进行程序比色,直接读取 COD 测定值。

2 结果与讨论

2.1 分光光度法测定结果的精密度和准确度

应用密闭催化消解-分光光度法测定标准水样和实验室自配标准水样(邻苯二甲酸氢钾)中 COD, 结果见表 2。表 2 结果表明,低浓度和高浓度的样品 COD 测定结果的重现性均较好,相对标准偏差 < 2%, 符合水质监测实验室质量控制的精密度要求^[5],标准水样的测定结果也符合准确度要求^[9]。

表 2 分光光度法测定水样 COD 的分析结果(n=6)

样 品	#312011 ^a	#3110132 ^a	自配标样
示值 /mg·L ⁻¹	90.9 ± 4.0	121 ± 6	1 000 ^b
测定值(范围)/mg·L ⁻¹	92 ± 0.96 (91~94)	123 ± 1.0 (122~125)	1 017 ± 7.4 (1 008~1 023)
相对标准偏差 /%	1.0	1.1	0.73

注: a 国家环保总局标准物研究所标样; b 计算浓度。

2.2 分光光度法与滴定法对比

对国家环保局标准物研究所编号为 200137 的标准样品(233 ± 8 mg/L COD)分别用密闭催化消解-分光光度法和传统回流消解-滴定法进行测定, 结果比较于表 3。

表 3 标准样品(200137)COD 测定结果比对(n=6)

	分光光度法	滴定法
测定值(范围)/mg·L ⁻¹	236 ± 1.2(235~238)	232 ± 1.0(231~234)
相对标准偏差 /%	0.51	0.43

对表 3 进行 *t* 检验,据公式 $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2} / \sqrt{n}}$,

算得 *t* 值为 6.273,查表值 *t*_{0.05(5)}=2.571,6.273 > 2.571, 说明 2 种测定方法之间存在系统误差, 密闭催化消解-分光光度法的测定结果稍为偏高。偏高 1.7%, 仍符合水质监测实验室的质量控制要求^[5],2 种测定方法间的系统误差对测定结果影响不大。

应用密闭催化消解-分光光度法和传统回流消解-滴定法测定各种类型废水样品的 COD(包括餐厅废水、食品废水、化工废水、造纸废水、医疗废水等共 31 个水样),数据的统计结果列于表 4,数据关系散点图见图 1。图 1 结果表明,2 种分析方法的 COD 测定值具有良好的线性关系, 回归系数接近于 1, *R*² 为 0.990。对 2 组数据进行 *t* 检验,计算值 *t*(0.525)

远小于查表值 *t*_{0.05(30)}(2.042),说明 2 组数据整体上没有显著差别。

表 4 废水 COD 测定值统计结果

	滴定法	分光光度法
最高样品值 /mg·L ⁻¹	2 640	2 834
最低样品值 /mg·L ⁻¹	11.6	16
平均值 /mg·L ⁻¹	524.3	525.8
标准偏差	633.9	652.5

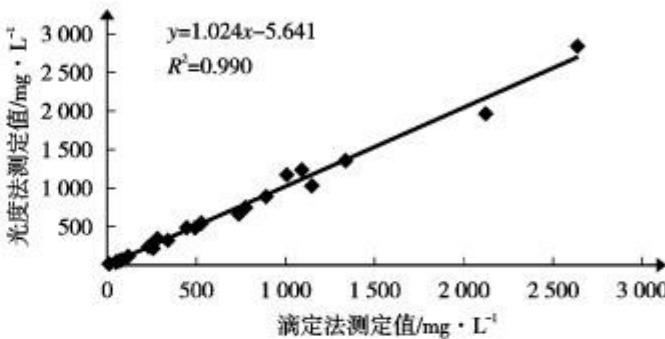


图 1 回流消解-滴定法与密闭催化消解-分光光度法测定废水 COD 线性关系

3 小结

应用密闭催化消解-分光光度法测定水样 COD, 精密度和准确度均较为理想, 符合实验室质量控制要求。与传统回流消解-滴定法相比,分光光度法测定标准水样的 COD 结果稍为偏高, 但对于废水样品,2 种方法的 COD 测定结果呈良好线性相关,整体上没有显著性差异。目前我国环境分析实验室测定 COD 多采用传统回流消解-滴定法,该法虽然重现性较好,但需要加热回流处理样品,试剂用量较大,分析时间较长,能耗大。密闭催化消解-分光光度法自动化程度较高,操作简单,分析速度较快,试剂用量少,减少二次污染,值得推广应用。

4 参考文献

[1] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 211~213
[2] 张晓红, 张霞, 赵伟. 分光光度法测定工业废水中化学需氧量. 山东化工, 2005, 34(1): 35~36
[3] 周兰影, 孟凡胜, 于连贵, 等. 利用分光光度法测定水体中的化学需氧量. 吉林农业大学学报, 2002, 24(1): 69~71
[4] GB/T 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
[5] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999. 264~265, 439~443

Comparison of Spectrophotometry and Titration for COD Measurements

Yang Zhihong

Abstract The methods of spectrophotometry and titration have been compared for the determination of COD in water samples. For standard water samples, the results obtained with the closed digestion-spectrophotometry were higher than those obtained with titration. However, for wastewater samples, the results of COD obtained with the two methods were linear with each other ($b=1.024, R^2=0.990$), the differences between the results were not evident. The results show that the precision and accuracy of COD obtained with spectrophotometry are fine. The method of spectrophotometry has the advantages of speed-measurement, safety and economization, and should be applied popularly.

Key words COD closed digestion spectrophotometry titration

(上接第 3 页)

设置低于地面 2 m 的步行架空平台。堤岸两旁垂直绿化,种植爬藤类植物,河底覆土,河道中有大量阴影区域可供鱼类休憩,并设鱼类繁殖箱,为鱼类提供良好的生存环境;② 深南路-福民路:将原来的斜坡型河堤改造为阶梯型河堤,河道两侧增设观景步行道和护栏。阶梯状的河堤设置层层错落的种植槽,引导了绿色景观在水平方向上的延展。

4 结语

在现代生态城市规划中,应根据河流在城市环境中的功能定位,以恢复河流的生机和保护流域的生态平衡为基础,通过治污、生态廊道、景观等措施,达到截污水之流、开清水之源、拓旅游之景的水环境综合整治目标,营造良好的人居环境^[6]。

实现水资源与水环境一体化要求^[7],进行可持续水环境综合整治时,应从自然性、保护性及恢复性的角度出发,对区域生态关系进行综合分析,运用多种手段来恢复已遭到破坏的生态环境,满足城市生态效益和环境效益的需要。本次治理工程中尝试使用中水给河道补水,并在河段内设置 3 段曝气区域对河水进行充氧曝气,加速河水的复氧过程,有望实现

河道不断流,提高河道的自净能力。利用中水回用补充河道用水,节约了原水,为缓解深圳市水资源缺乏起到积极作用,并能提高水的重复使用率,降低用水成本。通过对新洲河水环境的综合整治积累经验,为全面恢复深圳市河流水环境打下良好的工程基础。

5 参考文献

- [1] 翁焕新.城市水资源控制与管理.杭州:浙江大学出版社,1998
- [2] 陈吉泉.河岸植被特征及其在生态系统和景观中的作用.应用生态学报,1996,7(4):439-448
- [3] Gregory S V, F J Swanson, W A McKee, et al. An ecosystem perspective of riparian zones. BioScience, 1991, 41: 540-551
- [4] Brinson M M. Riverine forests. In: A E Lugo, M M Brinson, S Brown, et al. Forested Wetlands. Amsterdam: Elsevier, 1990. 87-140
- [5] 裘江海.河岸景观设计理念初探.水利规划与设计,2004,(3):26-28
- [6] 王树功,麦志勤,韩德婷.21 世纪水环境污染综合整治的思路探讨.环境科学动态,2002,(2):4-6
- [7] 何大伟,陈静生.我国实施流域水资源与水环境一体化管理构想.中国人口、资源与环境,2000,10(2):31-34

On the Integrated Pollution Control of Xinzhou River in Shenzhen

Shen Xiaoli Li Deyi Chen Kejian

Abstract Based on analyzing the cause for heavy pollution and ecological destruction in Xinzhou river in Shenzhen, a project of integrated pollution control has been discussed. For the goal of remedying the river ecosystem, engineering measures for integrated pollution control are also discussed.

Key words integrated water pollution control reclaimed water supplement oxygenating and exposing landscape Xinzhou river

二噁英污染土壤修复技术的研究进展

黄伟芳 吴群河

(中山大学环境科学与工程学院环境科学系, 广州 510275)

摘要 在一般环境温度下,二噁英在土壤中长期稳定存在。目前,受二噁英污染土壤的修复技术可分为微生物修复技术和物理化学修复技术。微生物修复技术和各种物理化学修复技术各有优缺点。文章具体介绍了受二噁英污染土壤的前处理-萃取,阐述了国外2个溶剂萃取及亚临界水萃取(SCWE)实验的装置与效果;以及国外2种处理技术- γ 辐射技术(γ -radiolysis)和“区域燃烧”(zone combustion)修复技术,并阐述了 γ 辐射技术的效果与优缺点,以及“区域燃烧”修复技术的装置与过程。最后,提出受二噁英污染土壤的修复研究中存在的一些问题。

关键词 二噁英 土壤 生物修复 萃取 γ 辐射技术 “区域燃烧”修复技术

美国在越战期间向热带雨林中投放的化学武器-“橙剂”中含有1种二噁英-四氯二苯并二噁英(tetra-chlorinated dibenzo-*p*-dioxin, 简称 TCDD)^[1]。我国的二噁英污染问题也日渐突出,在我国湖北省武汉东部的鸭儿湖地区、某些药厂、垃圾场附近的土壤和淤泥中都发现了超过安全含量标准的二噁英。每年沉降到陆地的二噁英类物质总量为12 t^[2]。二噁英(dioxins)包括多氯二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, 简称 PCDDs)和多氯二苯并呋喃(polychlorinated dibenzo-*p*-furans, 简称 PCDFs),两者分别有75和135个异构体。二噁英是一种持久性有机污染物。二噁英熔点为303~305℃。难溶于水,易溶于脂肪,因此会在动物体内积累,并难以排出,常随食物链逐级传递和富集。二噁英在705℃以上才开始分解。在一般环境温度下,二噁英具有超长的物理、化学或生物降解期,其在土壤和沉积物中的半衰期可达17~273 a^[3]。

1 二噁英的来源及毒性

二噁英来源广泛。例如,苯酚类除草剂等农药、用以杀灭血吸虫的五氯酚钠药剂(含有PCDDs)^[4]、造纸厂漂白废液的处理副产物中就含有二噁英;此外,垃圾与含氯化合物共同燃烧、森林火灾等自然行为、污泥堆肥等过程也会产生二噁英。污泥被施用于

土壤后,污泥中的二噁英就进入土壤,而大气沉降对土壤中的PCDDs的贡献远比污泥大。

二噁英进入人体有2种途径:一是经皮肤、粘膜、呼吸道、消化道进入体内;二是通过食物链富集进入人体,后者是最主要的途径。二噁英是亲脂物质,会富集在植物或动物体脂肪或脏器内,污染鱼、肉、蛋和奶制品。Rpppe^[5]研究发现,以下3类人群体内PCDDs和PCDFs浓度高低顺序是:渔民>普通人>不食鱼的人。可见,二噁英可随食物进入人体。在各种二噁英中,TCDD毒性最强,致癌作用最大。Flesch^[6]研究了德国汉堡一家生产杀虫剂和除草剂工厂一群女工接触二噁英(特别是2,3,7,8-TCDD)与乳腺癌死亡率之间的关系,发现接触TCDD越多的女工乳腺癌死亡率越高。

二噁英的毒性主要有:抑制肌体免疫功能;损伤人的肝、肾;危害心血管系统;影响人的生殖机能等。TCDD对生殖系统的毒性主要表现为生殖细胞毒性、胚胎发育毒性和致畸性。此外,二噁英还可以导致男性儿童雌性化,影响儿童发育。

2 受二噁英污染土壤的修复

任何污染的防治最根本、最有效的措施是“防”——即控制污染源。例如,要控制垃圾焚烧排放二噁英,应采取垃圾分类处理(特别是把含氯化合物

垃圾与其它垃圾分开)、改善焚烧炉、加强焚烧炉飞灰和烟气的净化等措施。

2.1 受二噁英污染土壤的处理原则

对于受二噁英污染的土壤,不应该盲目地、不加区别地进行处理与修复。对已经受二噁英污染的土壤,各国的处理对策大体上是:对二噁英浓度高的土壤,要进行处理,例如用热处理技术分解土壤中的二噁英,或者用水泥覆盖受污染土壤等;对二噁英浓度低的土壤,则让其中的二噁英自然降解,或者覆盖干净土壤并在上面栽植草木等^[7]。

2.2 受二噁英污染土壤的修复技术

目前大多数文献都把受二噁英污染土壤的修复技术分为热技术和非热技术2大类。本文则根据处理方法是否会改变土壤原来的理化性质(如结构、水分含量等),对修复技术进行分类。用这个分类标准,可以把修复技术分为微生物修复技术和物理化学修复技术。微生物修复技术基本不会改变土壤的理化性质,因此处理后的土壤可以用于种植;而大部分物理化学修复技术都需要把土壤加热到很高或者较高温度,或者需要向土壤加入某些化学物质后再进行处理,这样使得土壤的水分含量和结构都有可能被改变,处理后的土壤不适于种植,或者是最终变成了灰烬,而非真正的“土壤”。

2.2.1 微生物修复技术

在自然界中,某些微生物对二噁英有一定的降解作用,包括厌氧微生物和好氧微生物。

一般而言,好氧微生物只能降解低氯代二噁英,如 *Phanerochaete sordida*^[8]、Bacterial strain DBF 63^[9],好氧微生物对高氯代二噁英的降解作用并不明显;而厌氧微生物则可以通过还原脱氯来降解高氯代二噁英,如 Toshio^[10] 等从河流中分离出来的可降解 1,2,3,7,8-PeCDD 的厌氧微生物 *Dehalococcoides* sp. strain CBDB1。

好氧微生物和厌氧微生物对二噁英的降解机理不同。好氧微生物对二噁英进行的是氧化降解。厌氧微生物对二噁英进行的是还原脱氯降解,脱氯后的产物比反应物容易降解,一般说来毒性降低^[11],溶解度上升,所以生物可利用率提高^[12]。而厌氧微生物和好氧微生物结合使用,对受二噁英污染土壤的修复效果更好。Lorenz^[13] 指出,可以先用厌氧微生物对 PCDDs 进行脱氯,使其转化成低氯 CDDs,再用好氧

微生物(如白腐菌)氧化降解低氯 CDDs。

用微生物修复方法处理受二噁英污染的土壤,可以基本保持土壤原来的理化性质,但是速度相对较慢,这是微生物修复方法的一个缺点。

2.2.2 物理化学修复技术

受二噁英污染土壤的物理化学修复技术,或者需要把土壤挖出来,放入密闭容器或燃烧室中进行处理;或者需要进行前处理——例如用溶剂把二噁英萃取出来,再进一步处理。这些技术耗费的人力、物力大,成本高,对设备的要求高。因此,这些技术的推广与应用有一定的难度。物理化学修复技术包括热技术与非热技术。

在热技术中,需要把土壤加热到较高温度的处理技术有熔融法(1300℃)、高温焚烧法(1100℃)、气相氢气还原法(850℃以上)、等离子体高温分解技术、熔盐脱毒技术、原位玻璃化技术等,它们的优点是可以进行较大规模的处理;缺点是要对排气进行处理,成本高,能耗大,而且在部分热处理技术的排放气体冷却时,其中部分被分解的二噁英又会重新合成^[14]。只需把土壤加热到较低温度的处理技术有金属钠分散法(100℃以下)、低温胺(铵)分解技术(150~200℃)等。

非热技术主要利用化学试剂、电磁场等降解二噁英,主要有:化学脱氯技术^[15]、紫外光解技术^[16]、光化学脱氯、 γ 辐射技术^[17] 等。

以下具体介绍几种国外的处理技术。

2.2.2.1 萃取

在物理化学修复方法中,一般需要对受污染土壤进行前处理,例如萃取土壤中的二噁英。Nam 等^[18] 在美国加利福尼亚州的一个受二噁英污染的木材处理场进行实验,用溶剂萃取受污染土壤中的 PCDDs。实验仪器是8个不锈钢处理容器,每个容器可以装500 kg 的受污染土壤。萃取试剂是烷烃和低分子量醇的混合物。把土壤均质化后,装进处理器中至90 cm 深。萃取剂从位于处理器密封底板以上1 cm 的烧结不锈钢板流入处理器。萃取出的污染物随着萃取剂流出,在处理器顶部被收集后,再用一定技术降解收集液中的 PCDDs。Nam 等的实验结果显示,选择萃取剂的最重要的标准之一是污染物被萃取所需的平衡期(equilibration period)。碳链多于12个碳原子的烷烃不适宜作萃取剂,因为这种萃取剂的平衡期过长。此外,所选的萃取剂不能与后续处理工艺中可能

用到的试剂发生反应,以避免降低后续处理工艺的处理效果。在萃取剂中添加少量的醇可以提高萃取效率。实验显示,烷烃:醇为 5:1 的混合萃取剂的萃取效率最高。

Shunji 等^[9]用亚临界水萃取(subcritical water extraction,简称 SCWE)方法萃取受污染土壤中的二噁英。反应室是用一种叫“Hasteroy”的材料制成的,里面装有实验样品;烘箱的最高温度是 450 °C;2 个高压泵的最大压力是 40 MPa,水和溶剂分别从这 2 个高压泵中流过;所有的管道和连接处都是用“Hasteroy”制成的。萃取 4 h 后,在 350、300 和 150 °C 条件下样品中的 PCDDs 的去除率分别达到 99.4%、94.5%、60%。在不同的实验温度下,测得的实验后萃取液中的 PCDDs 量和土壤中残留的 PCDDs 量之和都小于原来土壤中的 PCDDs 总量,而且确定实验装置是无泄漏 PCDDs 的,因此,可以说明,在萃取过程中,PCDDs 发生了降解,降解过程中的主要反应是脱氯反应。在 350 °C 条件下,萃取过程只需 30 min 就能完成;然而,在低温条件下,萃取过程所需的时间就长很多。

2.2.2.2 γ 辐射技术

Kimberly 等^[17]的实验表明,钴 60 产生的 γ 辐射可以把 TCDD 转化为几乎无毒的产物。Kimberly 在含水量为 25%、TCDD 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的人为污染的标准土壤中,加入 2.5% 非离子表面活性剂,用 800 kGy 剂量的 γ 辐射处理受污染土壤。结果表明,98% 以上的 TCDD 被降解。 γ 辐射对 TCDD 的破坏是通过逐级还原脱氯来实现的,生成一组含氯较少的二噁英。 γ 辐射技术的优点是:处理成本低于焚化处理方法; γ 辐射在适中密度的土壤中的穿透能力强;能耗少。 γ 辐射技术的缺点有:当土壤中含有多于 4 个氯取代原子的二噁英同系物时,用 γ 辐射处理受污染土壤的过程中,这些同系物会转化为 TCDD 等二噁英,而且转化速率高于二噁英的被去除速率,在这种情况下, γ 辐射处理方法就无效了。

Hilarides^[20]对从美国纽约的 Love Canal 挖掘出的受 TCDD 污染土壤进行 γ 辐射处理,在 450 kGy 的 γ 辐射剂量下,接近 75% 的 TCDD 被转化。

2.2.2.3 “区域燃烧”修复技术

Eiki 等^[21]提出了一种用于修复受含氯有机化合物污染土壤的热处理方法——“区域燃烧方法”(zone

combustion),方法是利用填充层中焦炭粒子的稳定燃烧以及连续的空气流。在 Eiki 等的实验室规模试验中,受污染土壤中 98.9% 的 PCDD/Fs 被去除。一些对土壤样品的前处理,例如干燥、前团粒化和添加石灰石等,会提高处理率。处理过程是:首先,把土壤和不同质量百分比的焦炭混合并加水进行团粒化;把团粒化后的混合物填充到容器中至 1 m 深,空气从填充层底部流入填充层,用煤气喷嘴点燃填充层顶部并维持几 min;待填充层中的焦炭粒子稳定燃烧后,关闭煤气喷嘴,只让新鲜空气继续流入容器。发生焦炭燃烧的高温区域的厚度估计是几 cm,高温区域的最高温度超过 800 °C。固体粒子和空气流以及水分之间有大量的热量交换。在较上层,传递到空气的热量被再次用于增加较下层的温度,实际效果就是,高温区域以 2~3 cm/min 的速度向下层移动,PCDD/Fs 被充分分解或者挥发。

这个实验装置可以被改造成一个二维的稳定装置,从而实现连续操作。土壤、焦炭、石灰石和再生炉灰在一个圆筒型混合器中混合。团粒化后的混合物被填充到装置中,作为填充层。在装置的一端有煤气炉,填充层的顶部被煤气炉点燃,填充层从煤气炉所在端移动到另一端,这样,高温区域形成,并沿填充层移动,当高温区域移到装置尽头时,该段的燃烧完成。装置排出的废气要由烟气处理装置处理后再排放。但是由于处理过程所需的新鲜空气量大,所以排出的废气量也大,使得处理废气成本占整个处理成本的比例大。

3 讨论

1) 二噁英的污染没有其他一些土壤污染那样为人们所熟知,但是,二噁英的污染来源广泛。随着城市的发展,城市垃圾不断增多,可用于填埋垃圾的土地迅速减少,所以垃圾焚烧将被越来越广泛地应用,因此必须加强研究垃圾焚烧技术的改良,以减少二噁英的排放。苯酚类除草剂等农药的使用、含铅汽油的燃烧、烟草的燃烧等都会排放二噁英,因此,要控制这些二噁英来源,从各种源头控制二噁英污染。

2) 鉴于目前我国的经济条件,不可能对所有受二噁英污染的土壤进行修复。应制定处理与不处理的界限标准,并根据土地利用情况,对污染程度超过标准的土壤进行一定的处理,低于标准的则让二噁

英自然降解。

3) 在目前已有的受二噁英污染土壤的修复技术中,热技术的最大特点是处理量大,处理效率高;非热技术成本相对较低,能耗少。微生物修复技术基本不会改变土壤的理化性质,处理后的土壤可以用于种植;而物理化学修复技术都不同程度地破坏了土壤的质地结构等性质。因此,应根据受污染土壤量、所含二噁英浓度、处理的目的、处理后物质的利用情况等,选择合适的处理方法。

4) 目前已发现的可以有效降解二噁英的微生物不是很多,应加强这方面的研究,例如,可以从受二噁英污染土壤中筛选土著微生物,并进一步筛选出高效降解微生物。微生物修复的速度相对较慢,如何提高微生物对二噁英的降解速度也是值得进一步研究的。

5) 目前,关于受二噁英污染土壤植物修复技术的研究鲜有报道,植物修复技术已被用于某些有机污染土壤的修复,因此,受二噁英污染土壤的植物修复可能也是可行的,可以开展这方面的调查研究。

4 参考文献

- [1] Wolfe W H. Paternal serum dioxin and reproductive outcomes among veterans of operation ranch hand. *Epidemiology*, 1995, 6(1): 17
- [2] Brzuzy L P, Hites R A. Global mass balance for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(6): 1797-1804
- [3] Sinkkonen S, Paasivirta J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environment fate modeling. *Chemosphere*, 2000, 40(9-11): 943-949
- [4] 杜秀英,竺乃恺,夏希娟,等. 多氯代二苯并二噁英的微生物降解. *环境科学*, 2001, 22(3): 97-99
- [5] Rpppe C. Dietary exposure and human level of PCDDs and PCDFs. *Chemosphere*, 1992, 25(1-2): 231-234
- [6] Flesch J D, Berger J, Manz A, et al. Exposure to PCDDs and PCDFs and breastcancer mortality in a cohort of female workers of a herbicide producing plant in Hamburg FRG. *Organohalogen Compound*, 1993, (13): 381-384
- [7] 李汝雄, 龚良发. 二噁英污染物的处置对策和分解技术. *环境科学与技术*, 2001, (3): 17-20
- [8] Takada S, Nakamura M, Matsuda T, et al. Degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the white rot fungus *phanerochaete sordida* YK-624. *Application of Environmental Microbiology*, 1996, (62): 4323-4328
- [9] Kano K, Hideaki N, Hisakazu Y, et al. Genes of enzymes involved in the biodegradation of carbazole, debenzofuran, fluorene and dibenzo-*p*-dioxin. *Science and Technology*, 1997, 136(10): 9-16
- [10] Toshio M, Ryuichiro K, Michael B, et al. Degradation of 2,7-dichlorodibenzo-*p*-dioxin by wood-rotting fungi screened by dioxin degradation ability. *FEMS Microbiology letters*, 2002, 213: 127-131
- [11] Barkovskii A L, Adriaens P. Microbial dechlorination of historically present and freshly spiked chlorinated dioxins and diversity of dioxin-dechlorinating populations. *Application of Environmental Microbiology*, 1996, 62(3): 4556-4562
- [12] Schmid A B, Rothe T. Characterization of three distinct extradiol dioxygenases involved in mineralization of dibenzofuran by *terrabacter* sp strain DPO360. *Bacteria*, 1997, 179: 53-62
- [13] Lorenz A, Ulrich S, Jorg W, et al. Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes. *Nature*, 2000, 408(30): 256-259
- [14] Rghei H O, Eiceman G A. Adsorption and thermal reactions of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin on fly ash from a municipal incinerator. *Chemosphere*, 1982, 11(6): 569-576
- [15] Ide Y, Kashiwabara K, Okada S, et al. Catalytic decomposition of dioxin from MSW incinerator flue gas. *Chemosphere*, 1996, 32: 189-196
- [16] Hilmi A, Luong, John H T, et al. Applicability of micellar electrokinetic chromatography to kinetic studies of photocatalytic oxidation of dibenzo-*p*-dioxin. *Chemosphere*, 1998, 36(15): 3113-3118
- [17] Kimberly A G, Roger J H. Radiolytic treatment of dioxin contaminated soils. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995, 46(4): 1081-1084
- [18] Nam P, Kapila S, Liu Q, et al. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soils. *Chemosphere*, 2001, 43: 485-491
- [19] Shunji H, Kiyohiko W, Kazutoshi N, et al. Remediation of soils contaminated with dioxins by subcritical water extraction. *Chemosphere*, 2004, 54: 89-96
- [20] Hilarides R. The Radiolytic Degradation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin on soils: feasibility, system design and economic evaluations. *Water Environment Research*, 1995, (2): 234-240
- [21] Eiki K, Sri H, Toshikatsu T, et al. Thermal remediation of PCDD/Fs contaminated soils by zone combustion process. *Chemosphere*, 2000, 41: 857-864

Advances of Remedying Techniques for Dioxins-Polluted Soils

Huang Weifang Wu Qunhe

Abstract As persistent organic pollutants, Dioxins can remain stable in soils for a long time. Techniques for the remediation of dioxin-contaminated soils can be categorized into bioremediation and physical-chemical remediation. Bioremediation maintains the characteristics of soils, while the physical and chemical remediation techniques destroy the basic features of soils to different extents. There are many physical and chemical remediation techniques, which have their own advantages and disadvantages. The techniques of solvent extraction, sub-critical water extraction, γ -radiolysis and zone combustion for dioxin-contaminated soils remediation, and the problems in practice were discussed.

Key words dioxins-polluted soils remediation extraction γ -radiolysis zone combustion

(上接第 23 页)

根据“省规划”，至 2010 年，全省要建设跨区域危险废物集中处置设施项目共 11 个，规划投资 30.4 亿元。其中，规划在危险废物产生量较大的珠三角地区建设 5 个以上的危险废物集中处置设施，规划在粤东、粤西和粤北地区建设 1~2 个。危险废物集中处置设施建设进展缓慢，到目前为止，实际仅完成投资 1 项，有 5 项尚处于可行性研究、环境影响评价等前期工作，其余 5 项还没有开展工作。为积极推进国家和省危险废物规划的实施，实现危险废物污染控制目标，必须采取经济、法律、政策等综合措施，加快危险废物集中处置工程建设，特别是区域性综合处置中心建设。

1) 努力促进危险废物处置设施的市场化建设。我省现已制定《广东省危险废物处置收费办法》、《广东省危险废物综合处理示范中心危险废物处置收费标准》等收费政策，为解决固体废物处理设施建设资金短缺问题提供了制度保障。处置设施的运营管理还缺乏制度上的保证。应尽快制订《广东省危险废物集中处置设施运营管理办法》等，优化投资环境，吸引有实力的专业化企业参与集中处置设施的投资建设与运营管理。

2) 积极筹措资金，创建多元化的资金投资体制。危险废物处置设施的建设与运营，特别是跨区域集中处置设施，单靠政府投资或者完全市场化都存在较大困难，可视具体情况采用完全政府投资或政府投资为主企业化运营或“BOT 模式（建设 - 运营 - 移交）”等方式。此外，调动社会、大众的力量建立起政府、银行、国内外企业和个人等多元化投资体制，建成以政府所办的机构为中心、其他投资实体所办的治理机构为辐射的危险废物综合治理网络。政府投资来源可通过罚没、社会筹资、政府拨款、以及主要危险废物产生单位缴纳危险废物处理费或税（非排污费）等设立危险废物处置专项基金和执行“行政代处置制度”等方式筹措。

4 参考文献

- [1] 石萍,殷敏,王志刚. 广东省危险废物现状及污染防治对策. 重庆环境科学, 2003, (11): 18~19
- [2] 李金惠,聂永丰,白庆中,等. 中国危险废物管理国家战略方案研究. 环境保护, 2000, (3): 3~5
- [3] 张晓东,李云燕,田贵全. 山东省危险废物处理处置战略和技术经济政策研究. 山东环境, 2000, (2): 7~11

On the Management and Disposal Facilities for the Treatment of Hazardous Wastes in Guangdong

Liu Weina Xu Guanying Zhou Shaoqi

Abstract The production and movement of hazardous wastes, construction of disposal facilities and techniques for the treatment of hazardous wastes, pollution prevention, and the management of hazardous wastes in Guangdong were discussed, and according to the hazardous waste planning, a few procedures were submitted for the problems met with in management, technique development, the construction and operation of facilities for the treatment of hazardous wastes.

Key words hazardous wastes pollution prevention treatment-and-disposal facilities

双龙湖枯、丰水期交替期间水质变化评价研究

刘亚丽 段秀举 张献忠 曾 峰

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要 对双龙湖枯、丰水期交替期浮游藻类种类、数量及总氮、总磷、高锰酸盐指数、叶绿素a、透明度、浊度等指标进行监测分析,从浮游藻类营养分级标准法、优势藻类指示法及生物指标评价法和富营养化综合评价法对双龙湖营养状态进行评价,认为双龙湖丰水期初期水质优于枯水期末期,处于中营养化水平,枯水期末期处于富营养状态。研究评价枯、丰水期的水质变化规律,为加强双龙湖污染防治,改善和保持水环境提供科学依据。

关键词 丰水期 枯水期 浮游藻类 富营养化 双龙湖

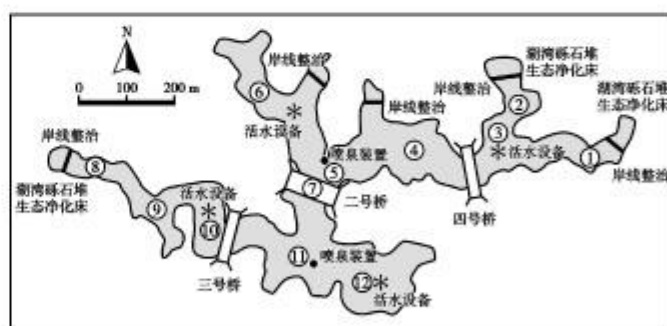
重庆渝北双龙湖属于浅水型城市湖泊。湖水面积 180 191.7 m²,库容 109.92 万 m³。这类湖泊生态系统脆弱,抗污染负荷能力较低。20 世纪 90 年代后,随着双龙湖流域人口不断增长,双龙湖成了湖边地区生产、生活污水及固体废弃物的纳污场所,在短短几年时间内演变成为严重富营养化的城市湖泊,表现为湖泊水质恶化,水中生态平衡失调,致使有害、有毒成分增多,严重影响湖泊资源的利用。2002 年对双龙湖水体监测表明属劣 V 类水体。2003 年对其进行综合治理:设环湖污水截流管;截流雨水净化入湖;湖湾整治;湖底清障;布置活水设备;人工放养鱼苗等。综合整治后双龙湖水水质明显好转,2004 年达地面水 IV 类标准。双龙湖补给水源主要是雨水,枯水期水体难以循环补充,湖水滞留时间长,加之水温变暖和适宜的光照、营养盐,促进藻类大量繁殖,水质迅速恶化。丰水期大量雨水净化入湖,富含污染物和藻类湖水得到更换,水质变好,藻类优势种改变,密度显著变少。随夏季水温高光照强,为藻类生长提供良好条件。研究这段非常时期水质变化规律可以了解双龙湖水水质周期性变化趋势,从而采取适宜措施改善水质,防治富营养化。

1 双龙湖枯、丰水期浮游植物生物评价

1.1 藻类检测试验

浮游植物是富营养化湖泊重要初级生产者,是评价湖泊富营养化的重要指标,是生态环境改变的

重要生物学参数^[1]。对浮游植物进行个体或群落生态学方面研究,并以此评价双龙湖水体富营养化状况具有重要意义^[2]。2005 年 3、4 月枯水期末,5、6 月丰水期初对双龙湖浮游植物进行 12 个点位(见图 1)每周 1 次生物监测。水样取自水面下 0.5 m。采集到的水样 4 h 内带回实验室立即进行浮游植物测定试验:取水样 1 L,加入 15 mL 鲁哥液,静置 24 h,抽去上清液,沉淀定容至 30 mL。在显微镜下观察计数,计算出蓝藻、绿藻、硅藻、隐藻、黄藻、金藻、裸藻数量、藻类密度及其种属数量。



1.2 试验结果

双龙湖藻类试验计算结果如表 1、表 2(取均值)。

1.3 双龙湖枯、丰水期浮游藻类生物评价

1.3.1 不同水期藻类密度对比

由表 1、表 2 得出图 2 可以看出:藻类密度从枯水期到丰水期变化十分明显,总体呈下降趋势。枯水

表 1 2003 年 3、4 月枯水期各采样点藻类平均密度、种属数及各部门藻类所占百分比

采样点编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
采样点名称	王家湾	植物净化床 A	四号桥	开阔水域处	金龟岛	质检站	二号桥	植物净化床 B	锦湖花园	三号桥	喷泉	堤坝
总计 / 万个·L ⁻¹	702.4	623.0	451.0	389.6	466.5	427.8	356.8	596.5	701.3	732.5	869.1	984.1
黄藻 / %	0.11	0.12	0.11	0.32	0.56	0.38	0.12	0.08	0.02	0.08	0.04	0.08
裸藻 / %	3.24	5.26	3.58	1.68	1.32	1.60	2.78	1.32	1.32	0.39	1.02	0.65
甲藻 / %	28.67	29.48	20.95	9.62	15.46	12.53	13.25	33.26	38.65	39.02	40.12	39.23
隐藻 / %	16.59	21.80	13.59	33.65	23.56	20.31	18.96	18.94	15.54	6.79	13.69	10.00
硅藻 / %	20.97	18.05	29.23	23.25	30.53	25.23	26.07	13.10	11.21	12.23	7.69	6.36
绿藻 / %	15.89	18.43	20.06	19.22	19.67	24.94	21.36	19.86	17.88	23.31	29.63	21.03
蓝藻 / %	14.43	6.47	12.22	12.05	8.63	14.41	16.51	13.35	16.32	17.79	7.58	22.63
金藻 / %	0.10	0.39	0.26	0.21	0.37	0.60	0.95	0.09	0.06	0.39	0.23	0.02
优势藻类	甲藻	甲藻	硅藻	隐藻	硅藻	硅藻	硅藻	甲藻	甲藻	甲藻	甲藻	甲藻
属数 / 属	15	16	17	18	15	16	14	17	14	15	16	15
种数 / 种	19	19	20	22	19	20	18	21	17	18	19	18

表 2 2003 年 5、6 月初丰水期初期各采样点藻类平均密度、种属数及各部门藻类所占百分比

采样点编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
总计 / 万个·L ⁻¹	686.1	510.2	316.0	384.4	372.1	336.3	297.5	548.6	433.1	379.0	409.4	446.1
黄藻 / %	0.15	0.19	0.31	4.16	3.23	0.28	0.34	0.18	0.46	0.26	0.24	0.22
裸藻 / %	2.19	3.33	1.58	0.8	0.53	0.6	2.02	0.18	0.23	0.26	0.49	0.22
甲藻 / %	0.15	0.59	0.95	0.26	0.54	0.28	0.34	4.2	8.78	0.53	0.98	2.91
隐藻 / %	43.59	22.55	16.14	32.98	33.06	14.28	3.7	8.94	5.54	0.79	13.69	13.23
硅藻 / %	20.97	38.05	48.43	31.42	32.53	38.99	48.82	46.9	40.18	52.26	39.63	38.13
绿藻 / %	18.37	28.43	30.06	19.22	16.67	34.54	34.01	35.77	37.88	32.42	37.15	36.33
蓝藻 / %	14.43	6.47	2.22	10.9	13.17	10.43	9.76	3.65	6.00	12.96	7.58	8.74
金藻 / %	0.15	0.39	0.31	0.26	0.27	0.6	1.01	0.18	0.93	0.52	0.24	0.22
优势藻类	隐藻	硅藻	硅藻	隐藻	隐藻	硅藻	硅藻	硅藻	硅藻	硅藻	硅藻	硅藻
属数 / 属	18	19	16	19	15	18	14	18	16	15	16	15
种数 / 种	23	22	20	24	19	20	18	26	19	19	20	19

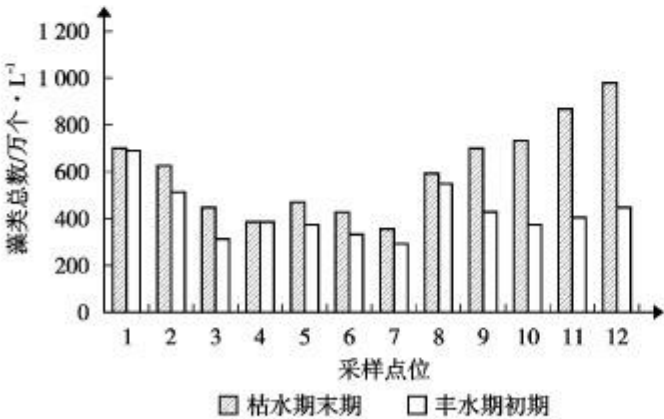


图 2 双龙湖枯、丰水期藻类密度对比

期交换水量少,水流流速缓,3 月份以后又随天气转暖为藻类的生长提供了适宜的温度和光照,导致大量藻类繁殖。随着丰水期的到来,大量经净化后的雨水补给双龙湖,富含营养和藻类的湖水得以排除,藻

类密度明显降低。尤其是 12 号点堤坝污水闸门处,藻类变化最为显著。枯水期末、丰水期初藻类平均密度均大于 10⁶ 万个/L,根据浮游藻类营养分级标准可得,双龙湖已达到中-富营养化水平。

1.3.2 不同水期藻类优势种对比

不同营养状态水体中存在不同生物种类,在优势种方面差异明显。与富营养化关系最密切的浮游植物,各门类藻类适应不同营养性水体。贫营养型湖泊中浮游植物以金、黄藻为主,中营养型湖泊中以甲、隐、硅藻类占优势,富营养型湖泊以绿、蓝藻占优势。双龙湖枯水期末优势种以甲藻占多数,其次是隐、硅藻;丰水期初优势种主要是硅藻,其次是隐藻。根据水体中优势藻类类群组成,可判断水体为中营养水平。

1.3.3 生物指标评价法评价双龙湖富营养化水平

生物指标可以简便、直接地反映水体即时状态下的浮游藻类生态现状。采用优势度(D)及丰度(d)对双龙湖枯、丰水期进行评价^[3]:

$$D=(N_1+N_2)/N$$
$$d=(S-1)/\log_2N$$

(1)

式中: N_1 为第1优势种个体数; N_2 为第2优势种个体数; N 为藻类总数; S 为出现总种数。枯水期末期: $D=0.301,d=2.265$ (采用各点平均值);丰水期初期: $D=0.248,d=2.864$ 。枯水期优势度高于丰水期,丰度小于丰水期,水质较丰水期差。总体上双龙湖藻类优势度较低,丰度较高,没有发生少数藻类占绝对优势现象。从 D 和 d 来看,双龙湖水体已为中—富营养水平。

2 双龙湖枯水期末、丰水期初水质分析评价

表3 双龙湖枯水期末水质测定结果

采样点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
总氮 /mg·L ⁻¹	2.41	2.34	2.25	1.86	1.89	1.97	1.75	2.02	2.87	2.92	4.12	3.61
总磷 /mg·L ⁻¹	0.176	0.144	0.118	0.082	0.102	0.107	0.114	0.145	0.168	0.181	0.309	0.298
高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	4.01	3.92	3.69	3.42	3.55	3.61	3.54	3.87	3.97	5.14	5.62	5.38
叶绿素a /mg·m ⁻³	50.11	30.44	29.62	22.37	28.93	22.65	21.44	24.35	41.31	59.41	72.53	82.71
透明度 /m	0.95	1.07	1.11	1.23	1.15	1.18	1.03	1.08	1.02	0.92	0.90	0.94
浊度 /NTU	4.38	3.67	3.44	3.09	3.55	3.48	3.01	3.60	3.98	4.46	6.23	5.73

表4 双龙湖丰水期初水质测定结果

采样点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
总氮 /mg·L ⁻¹	1.98	1.78	1.32	1.35	1.89	1.46	1.52	1.72	1.36	1.45	1.36	1.49
总磷 /mg·L ⁻¹	0.112	0.098	0.034	0.034	0.052	0.047	0.015	0.083	0.058	0.041	0.041	0.072
高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	3.80	3.22	2.05	2.83	2.73	2.54	2.83	2.83	2.73	2.83	3.32	2.83
叶绿素a /mg·m ⁻³	26.59	22.82	17.20	18.69	23.05	21.83	16.06	23.31	18.09	17.24	23.39	25.12
透明度 /m	1.12	1.21	1.40	1.36	1.29	1.38	1.29	1.13	1.24	1.41	1.32	1.26
浊度 /NTU	4.59	3.60	2.09	2.84	2.83	2.50	2.30	3.43	2.87	2.29	2.69	2.71

2.2 枯水期末、丰水期初水质监测分析评价

2.2.1 水质监测指标结果分析

双龙湖丰水期初水质优于枯水期末:叶绿素a、总氮、总磷、高锰酸盐指数、浊度丰水期比枯水期平均下降了53.51%、37.85%、23.15%、41.23%、38.96%,透明度增加了23.28%。双龙湖水质变化根本原因是雨期到来,净化雨水不断补充水体,大量富含营养盐、污染物质和浮游植物的湖水得以排出。

2.2.2 叶绿素a与透明度、总氮、总磷、浊度相关性分析

双龙湖叶绿素a($Chla$)与透明度(SD)之间的相关关系,两者呈明显的负相关。枯水期末相关关系: $SD=-0.004\ 2[Chla]+1.219\ 1(R^2=0.683\ 8)$;丰水期初:

2.1 枯、丰水期交替期水质监测指标测定结果

水中氮、磷营养盐含量高低与水体富营养化密切相关^[4]。对双龙湖枯水期末、丰水期初每周1次进行总氮、总磷、高锰酸盐指数、叶绿素a、透明度、浊度等指标监测。水样取自水面下0.5 m,采集到的水样于4℃下保存,并在24 h内进行各指标的测定。总氮、总磷、高锰酸盐指数、叶绿素a、透明度、浊度各指标检测试验分别采取过硫酸钾紫外分光光度法、钼锑钨分光光度法、高锰酸盐指数法、丙酮萃取分光光度法、赛氏盘法和浊度仪检测法。表3、表4为双龙湖枯、丰水期总氮、总磷、高锰酸盐指数、叶绿素a、透明度、浊度的测定结果(取平均值)。

$SD=-0.017\ 3[Chla]+1.019\ 5(R^2=0.384\ 9)$ 。

叶绿素a与总氮(TN)之间的相关关系不明显。

双龙湖叶绿素a($Chla$)与总磷(TP)呈明显的相关性,枯水期末相关关系: $[TP]=0.003\ 3[Chla]+0.03(R^2=0.866\ 4)$;丰水期初 $[TP]=0.006\ 4[Chla]-0.076\ 9(R^2=0.597\ 1)$ 。

双龙湖叶绿素a($Chla$)与浊度呈明显的正相关性,枯水期末相关关系: $[NTU]=0.045\ 6[Chla]+2.206\ 6(R^2=0.769\ 5)$;丰水期初 $[NTU]=0.139\ 8[Chla]+0.058(R^2=0.498\ 2)$ 。

双龙湖叶绿素a与总磷、透明度、浊度的相关性在枯水期末较在丰水期初显著。原因是枯水期水量交换远小于丰水期,丰富的营养盐促进藻类繁殖,叶绿素a

和浊度增高,透明度下降;雨期到来,净化雨水不断补充水体,大量富含营养盐、污染物质和浮游植物的湖水排出,与外界水量交换大,各指标变化幅度大,从而导致叶绿素a与营养盐、透明度、浊度相关程度减小。

总的来说叶绿素a与营养盐、透明度、浊度显著相关,双龙湖属于浮游藻类响应湖泊。

2.2.3 运用综合评价法评价双龙湖枯水期末、丰水期初富营养化状况

评价标准采用《湖泊富营养化调查规范》(第2版)中评分标准^[9]。确定监测点各指标分值,依下式求出总评分值:

$$M=(1/n)\sum_{i=1}^nM_i \tag{2}$$

式中 M 为湖泊营养状态评分指数值; M_i 为第 i 项评价参数的评分值(评价指标采用叶绿素a、总氮、总磷、透明度和高锰酸盐指数, n 为评价参数个数)。

根据《湖泊富营养化调查规范》,综合评价评分值为 0~20、20~50、60~100 的水体营养程度分别为贫、中、富营养。双龙湖枯水期末 12 个监测点评分值在 54.4~64.2 之间,说明枯水期末水体已处于富营养化水平;丰水期初大部分区域水体处于中营养水平,优于枯水期水质。

表 5 双龙湖各监测点富营养化程度综合评价

采样点编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
枯水期评价分值	60.6	59.0	58.8	54.4	57.1	56.2	56.8	58.6	60.2	62.1	64.2	63.6
丰水期评价分值	53.2	52.9	48.2	48.6	49.8	49.6	48.5	55.1	51.1	49.7	50.0	50.1

3 结论

1) 双龙湖枯水期末期浮游植物密度显著大于丰水期初期,优势度高于丰水期,丰度小于丰水期,水质较丰水期差。双龙湖藻类优势度较低,丰度较高,水体处于中-富营养水平。

2) 从总氮、总磷、高锰酸盐指数、叶绿素a、透明度、浊度等项水质指标看,双龙湖丰水期初水质较枯水期末期要好;根据综合评价法评价双龙湖水质,枯水期末期处于富营养状态,丰水期初期为中营养水平。

研究探讨枯、丰水期水质变化规律,采取适当措施维护双龙湖水环境:如加速湖水内循环,增强净化床净化效果,定期对植物净化床中的植物进行收割清理,对植物净化床进行停水晾晒以恢复系统活性,根据实际情况不定期地更换植物净化床中的填料,并增加净化水量,使枯水期水质得以保持;合理调整曝气设备运行工况,抑制底泥营养盐释放;及时打捞

清理湖中死亡水草和污物,控制湖泊的内源污染;严格控制污染物入湖。这些对改善、维护双龙湖水环境至关重要。湖泊治理是一项系统工程,必须治理与管理相结合以真正促进水体修复。

4 参考文献

[1] Kalchev K K, Botev I. Long-term eutrophication development in five coastal lakes of the Bulgarian black sea. *Water Science Technology*. 1999, 39(8): 1~7

[2] Moss B. Engineering and biological approach to the restoration from eutrophication of shallow lakes in which aquatic plant communities are important components. *Biofogia*, 2001, 48(6): 367~377

[3] 刘玉. 仙湖浮游藻类生态现状及其富营养化评价. *中山大学学报*, 1998, 37(10): 208~211

[4] 徐祖信. 河流污染治理规划治理与实践. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 77~79

[5] 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. 303~316

Evaluation of Water Quality in Shuanglong Lake Changing from Rainless Season to Rainfall Season

Liu Yali Duan Xiuju Zhang Xianzhong Zeng Zheng

Abstract The species composition and density, the contents of TN, TP, COD_{Mn}, Chla, transparency, and turbidity in Shuanglong lake have been evaluated with eutrophication biological evaluation methods, standard method on Phytoplankton eutrophic classes, dominant algae indicating method, biological index evaluation method, and eutrophic synthetical evaluation method. At the beginning of rainfall season, the lake water quality was obviously better than that at the end of rainless season.

Key words rainfall season rainless season phytoplankton eutrophic Shuanglong lake

宜宾市“九河”水质评价及综合分析

吕 竞¹ 王 斌¹ 杜长江² 孙佑佳² 王建平²

(¹ 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065; ² 宜宾市环境监测中心站, 四川 宜宾 644000)

摘 要 文章应用综合污染指数法和主成分分析法对 2003 年宜宾市“九河”水质监测数据进行评价和综合分析。综合污染指数评价结果表明, 粪大肠菌群、总氮、高锰酸盐指数、BOD₅ 和总磷为“九河”的主要污染因素, 长宁河、箭板河、古宋河和南广河的污染程度较其他河流严重。通过主成分分析, 分析了“九河”污染物的主要来源, 并提出了相应的防治措施。

关键词 水质分析 主成分分析 综合污染指数 宜宾市

宜宾市是岷江、金沙江和长江的汇合地, 长江流域的一个重镇。“九河”为宜宾市境内岷江、金沙江和长江的主要支流, 对其水体进行水质评价与综合分析, 可为宜宾市水资源的合理分配利用和水污染防治提供科学依据。近年来“九河”水质监测数据很多, 为了挖掘庞大水质监测数据的内涵, 本文应用综合指数法和主成分分析法对 2003 年“九河”监测数据进行评价和综合分析, 分析污染物的主要来源, 并提出相应的防治措施。

1 水质监测

“九河”为宜宾市境内岷江、金沙江和长江的一级或二级支流, 基本水文特征见表 1。

表 1 宜宾市“九河”基本水文特征

河流名称	类型	宜宾境			集雨面积 km ²	年均流量 m ³ /s	年均径流量 亿 m ³
		全长 km	内长度 km	落差 m			
金沙江支流	中都河 过境	62.5	/	972	435 ^a	11.5	3.63
	西宁河 过境	57	28.3	322	1 036	35	11
	关 河 过境	307	52	69.5 ^b	203 ^b	298	92.16
岷江支流	越溪河 过境	200	105	34 ^b	1 500 ^b	27.7	8.7
	箭板河 过境	81.6	43.6	1 400	640	21.8	6.85
长江支流	长宁河 境内	110.1	/	248.2	1 989	38.1	12.01
	古宋河 过境	73.7	63.6	692.5 ^b	754 ^b	16.3	5.14
	南广河 过境	222	162	224	3 976	111	35
	黄沙河 境内	48	/	180.6	892	12.7	4.01

注: a 为河口集雨面积; b 为宜宾境内相应数值。

2003 年“九河”水质监测, 平水期设 24 个断面, 丰水期设 30 个断面, 枯水期设 29 个断面, 共计 83 个采样断面(详略)。严格按国家环境监测技术规范进行采样, 所有样品均严格按国家环境监测标准方法进行分析。水质监测项目共计 23 项, 包括水温、pH 值、溶解氧、高锰酸盐指数、五日生化需氧量、氨氮、铅、镉、锌、阴离子表面活性剂、铜、硫化物、总磷、总氮、氟化物、粪大肠菌群、色度、挥发酚、总氯、砷、汞、六价铬、石油类。

全年监测数据构成一个 83 × 23 的数据矩阵(详略)。全年水质监测结果表明, 所有水期均未超标的指标有阴离子表面活性剂、挥发酚、汞和六价铬; 只有少数断面出现超标的指标有 BOD₅、氨氮、铅、镉和石油类; 超标较为严重的指标有总氮、粪大肠菌群、高锰酸盐指数和总磷。

2 水质评价与综合分析

2.1 “九河”水质综合污染指数评价

综合考虑国家水质评价标准、四川省水质评价标准和宜宾市具体情况, 从 23 项水质指标中去除水温、镉、锌、铜、硫化物、氟化物、色度、总氯和砷等 9 项指标, 选取其余 14 项具有代表性的污染因子进行综合污染指数评价。

均值型综合污染指数的计算公式为:

$$I_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{ij} \quad (1)$$

式中： I_k 为综合污染指数； n 为污染因子总项数； S_{ij} 为第 j 断面第 i 项污染因子的标准指数。

根据相关规定，水质评价执行《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类水质标准。 I_k 值评价分级见表 2， I_k 年均值计算结果见表 3(各水期 I_k 计算值详略)。

表 2 综合污染指数(I_k)评价分级

I_k 值	污染程度	I_k 值	污染程度
<0.2	清洁	$2 < I_k \leq 4$	重度污染
$0.2 \leq I_k < 0.5$	轻度污染	$I_k > 4$	严重污染
$0.5 \leq I_k \leq 2$	中度污染		

表 3 宜宾市“九河”综合污染指数(I_k)年均值

河流名称	I_k 年均值	河流名称	I_k 年均值
西宁河	0.357	南广河	0.552
中都河	0.408	古宋河	0.571
黄沙河	0.423	箭板河	0.583
关 河	0.446	长宁河	0.705
越溪河	0.467		

表 3 结果表明，就 I_k 年均值而言，宜宾市“九河”水质属轻度污染和中度污染，污染程度由重到轻的顺序为：长宁河>箭板河>古宋河>南广河>越溪河>关河>黄沙河>中都河>西宁河。

若考虑全年各监测水期 I_k 值(详略)，西宁河全年水质属轻度污染；南广河、古宋河、箭板河和长宁河全年水质属中度污染；越溪河、关河、黄沙

河和中都河各水期水质在轻度污染和中度污染之间变化。

2.2 “九河”水质污染因子主成分分析

通过主成分分析，可以将原来众多原变量的总方差线性分解为少数几个新变量的方差和，产生的少数新变量(即主成分)可以有效反映原来众多变量的变化关系和相互作用关系(通常要求其方差累积贡献率大于 85%)，从而达到压缩变量数目的目的。

为兼顾主成分分析结果的代表性和完整性，本文将监测值位于检测限附近、远小于地表水环境质量Ⅲ类标准的挥发酚、总氰、汞、砷和六价铬等 5 项指标去除，同时将监测数据缺失过多，且无评价标准的色度指标去除；对余下数据矩阵中缺失的极少量数据，采用数据插补法^[8]进行插补。另外，丰水期长宁河翡翠峡和古宋河 2 个断面总磷的标准指数分别为 10.2 和 3.94，超出丰水期其他断面 1~2 个数量级(笔者推测是突发事件所造成)，若直接参与主成分分析，第 1 主成分总磷的权系数将高达 0.9，这 2 个样本点对主成分贡献率明显偏大，使数据分析的代表性降低，属于异常样本点，因此这 2 组数据不参与主成分分析^[9]。在主成分分析之外，将总磷作为影响水质的一个重要因素，单独讨论。

所有监测数据进行标准化处理，转变为对应的污染物标准指数 S_{ij} ，重新构成 83×17 数据矩阵(详略)^[1,2,4]，应用 SPSS 软件进行计算，所得特征根和特征向量值见表 4 和表 5。

表 4 主成分的特征根和贡献率

主成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
特征根	0.82	0.65	0.34	0.15	0.09	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
贡献率 /%	35.9	28.4	14.7	6.7	4.2	2.6	1.9	1.5	1.3	0.8	0.7	0.6	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0
累积贡献率 /%	35.9	64.3	79.0	85.7	89.8	92.5	94.3	95.8	97.1	97.9	98.6	99.2	99.6	100	100	100	100

表 5 主成分特征向量矩阵

污染物名称	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 5	主成分 6
水温	-0.084	-0.037	0.071	0.282	0.627	-0.345
pH 值	-0.042	0.013	0.025	-0.084	0.010	-0.085
溶解氧	-0.004	0.087	-0.136	-0.211	-0.511	0.138
高锰酸盐指数	0.132	0.063	0.848	-0.280	0.026	-0.056
BOD ₅	0.080	0.022	0.310	-0.083	-0.008	0.300
氨氮	0.119	-0.012	0.100	-0.081	0.041	0.248
总铅	0.018	-0.013	-0.010	0.094	0.198	0.243
总镉	0.078	-0.045	-0.065	0.251	0.213	0.588

续表 5

污染物名称	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 5	主成分 6
石油类	0.034	0.029	0.125	-0.102	0.076	-0.151
总锌	0.002	0.005	0.010	0.009	0.022	0.005
阴离子表面活性剂	0.023	0.065	0.020	-0.025	-0.064	0.173
总铜	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
硫化物	0.000	-0.001	-0.002	0.002	-0.011	0.009
总磷	0.095	-0.043	0.307	0.826	-0.428	-0.065
总氮	0.659	-0.725	-0.087	-0.089	0.012	-0.053
氟化物	-0.021	0.064	0.062	0.045	0.239	0.472
粪大肠菌群	0.708	0.669	-0.159	0.050	0.083	-0.108

注：黑体字表示该主成分中的主要构成因子。

表 4 结果表明，前 4 个主成分的累积贡献率为 85.7%，可以综合反映原 17 个水质指标的主要信息。

表 5 结果表明，主成分 1 和主成分 2 表征的污染物为粪大肠菌群和总氮，主要是畜禽粪便和化肥流失排放所致。据宜宾市调查资料显示，在畜禽饲养规模不断增长的情况下，农田有机肥用量不升反降，造成畜禽粪便的大量堆积和流失。河流沿岸堆积的生活垃圾在河流涨水及雨水冲刷作用下进入河流，而沿河两岸农田中大量未被利用的化肥也随农田退水和地表径流进入河流。因此建议：在城镇修建污水处理厂，在农村修建小型化粪池或沼气池，避免畜禽粪便直接随地表径流进入河道；加大管理力度，杜绝随意在河岸倾倒垃圾，对生活垃圾进行必要的无害化处理。政府应根据各区域环境容量确定区域畜禽养殖规模，对规模化畜禽养殖场建立能耗低、便

于管理的厌氧处理设施，并依托规模禽养殖场，建立互利、互补型生态农业经济联合体，开展废弃物综合与循环利用，发展循环经济。减少化肥施用量，重视有机肥料的使用，保持合理的有机、无机肥料结构；采用更合理的灌溉技术，深施氮肥，减少流失；在有条件的地段建设河滨生态隔离区进一步减少农业面源污染^[5,6]。这些措施都将有利于削减进入河流水体的污染物质，降低总氮负荷。

主成分 3 中高锰酸盐指数和 BOD₅ 的权系数较高，且呈正相关。由图 1 可以发现，凡经城区后主成分 3 的得分就会有一个峰值出现，如丰水期长宁河位于珙县上游的鱼箭滩主成分 3 的绝对值是 0.52，而珙县下游翡翠峡主成分 3 的得分跃升至 4.6，增长 9 倍，这明显是城区生活污水大量输入所致。修建城市生活污水处理厂是解决这一问题的最佳方案。

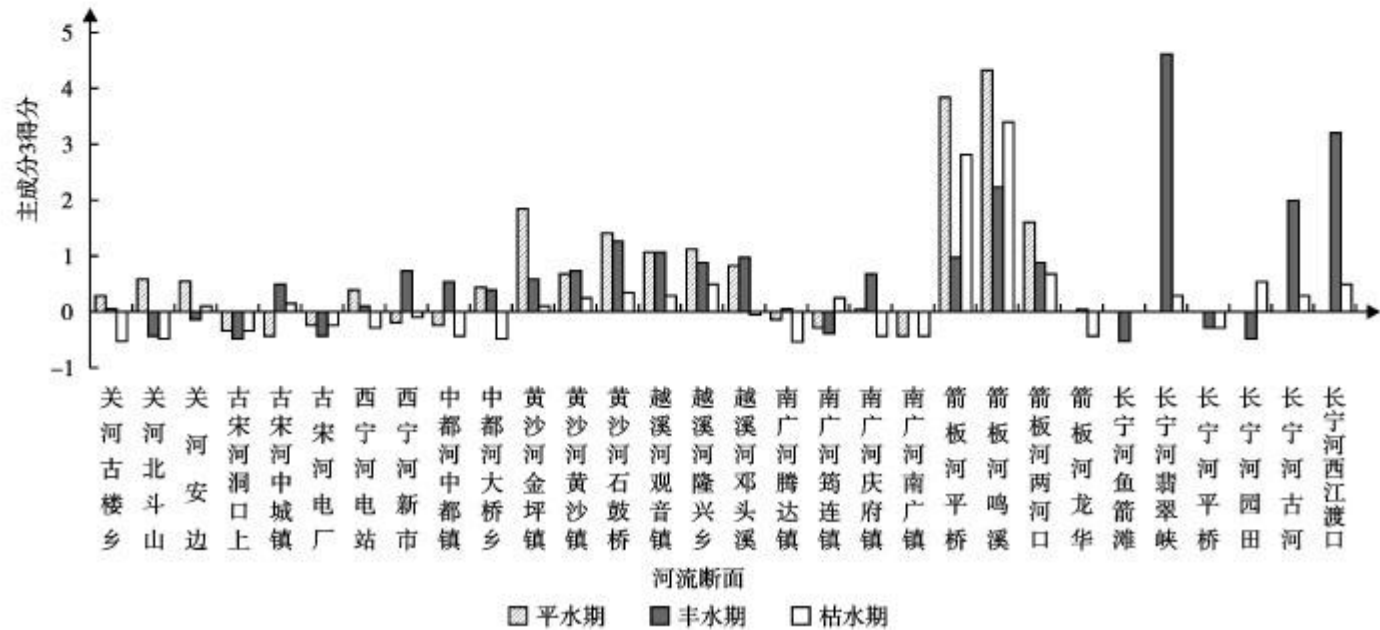


图 1 监测断面主成分 3 得分情况

总磷在主成分 4 中的权系数最大(0.826),在主成分 3 中的权系数也较大(0.307)。结合总磷的标准指数值和主成分分析结果,丰水期长宁河翡翠峡断面得分值最高,为 20.9,长宁河古河断面次之,得分值为 7.95,而其他水期各断面的得分值均小于 3。根据宜宾市主要污染企业的分布情况,可以推断位于长宁河翡翠峡和古河 2 个断面上游的珙县中正化工厂可能是磷的主要污染源。该厂排放的废水经监测磷虽未超标,但其固体废弃物堆放场占用大片土地,经过风吹雨淋,废物中的可溶性磷极易随地表径流进入水体,造成总磷超标。因此,应对堆砌的固体废弃物场采取隔离和防渗漏措施,最大限度降低总磷入河量。

主成分 5 和主成分 6 虽然所占的贡献率较小,但它们分别代表了一种独立的污染类型,对其进行分析仍有参考价值。主成分 5 中总磷、溶解氧和温度这 3 个指标所占的权系数较大,温度同总磷和溶解氧的变化方向相反,表明该主成分反映了一般情况下水体中磷污染和富营养化的程度^[9]。总磷减少是由于水温升高导致溶解氧浓度降低,浮游植物大量繁殖,对磷摄取增加所致。主成分 6 中镉和氟化物的权系数较大,且呈正相关,表明这 2 个指标的变化来源于同一污染源。根据宜宾市的实际情况,基本上可以判断这 2 个指标反映了宜宾市化工企业对“九河”水体的污染影响。氟化物主要来源于排放含氟废水的化工企业(如使用含氟表面处理剂),而镉主要来源于生产含镉电池原料及化工颜料的企业。针对这些化工企业,应严格执行污染物排放标准,减轻对“九河”水体的污染。

3 结论

宜宾市“九河”水体全年水质属于轻度污染和中度污染,污染程度由重到轻的顺序为:长宁河>箭板河>古宋河>南广河>越溪河>关河>黄沙河>中都河>西宁河。

总磷、粪大肠菌群、总氮、高锰酸盐指数、BOD₅、镉和氟化物是“九河”水体的主导性污染因子,主要污染源是畜禽粪便和农田化肥流失排放水、城镇生活污水和化工企业排放废水。采取修建城镇污水处理厂、规划区域畜禽养殖业、改进农业生产模式、对生活垃圾进行无害化处理、加强化工企业排放管理等措施将有利于有效控制“九河”水体污染。

4 参考文献

- [1] 黄胜,王斌,丁桑岚,等.主成分分析法在二滩水质监测数据综合分析中的应用实例.重庆环境科学,2003,25(2):53~56
- [2] 王晓鹏.河流水质综合评价之主成分分析方法.数理统计与管理,2001,20(4):49~52
- [3] 程毛林,李宏文.全局主成分分析模型及其在环境评价中的应用.苏州科技学院学报(自然科学版),2003,20(2):31~35
- [4] 孟生旺.用主成分分析进行多指标综合评价应注意的问题.统计研究,1992,(4):14~16
- [5] 张祥伟,王敦春.河流水质主要污染物组分识别的主成分分析.水利水电技术,1994,(6):2~5
- [6] 谷巍,韩承辉.张家河水质污染源分析.江苏环境科技,1997,(4):32~34
- [7] 周静华,宋世德,袁志发.用主成分分析法进行数值分类的一些问题.西北农业大学学报,1996,24(5):95~98
- [8] 金勇进.缺失数据的插补调整.数理统计与管理,2001,(6):47~53

Comprehensive Assessment and Integrated Analysis of Water Quality for "Nine River" in Yibin

Lu Jing Wang Bin Du Changjiang Sun Youjia Wang Jianping

Abstract In this paper, the methods of comprehensive pollution index analysis and principal component analysis were applied to analyze the water quality data base of "nine river" in 2003. The results obtained with comprehensive pollution index analysis showed that Changling river, Jianban river, Gushong river and Nanguang river were more polluted than the others in nine rivers, and the main factors, which affect water quality in "nine rivers", were excrement coliform, total kjeldahl nitrogen, potassium permanganate index, 5-days biochemical oxygen demand and total phosphate. The main sources of pollutants were analyzed with principal component analysis, and the corresponding prevention and cure measurements were put forward.

Key words water quality analysis principal component analysis comprehensive pollution index Yibin city

论固体废物污染越境转移法律、法规的完善 ——从我国的“洋垃圾”问题谈起

赵 静

(昆明理工大学法学院, 昆明 650224)

摘 要 虽然上世纪90年代我国就开始重视“洋垃圾”问题,并从法律、法规层面和政府环境管理中对境外废弃物加以控制,但“洋垃圾”问题仍得不到根本解决,仍是困扰我国经济发展和生态环境的重要问题。“洋垃圾”问题是指一国通过各种渠道向另一国输出废弃物,甚至有害危险废弃物的现象。据报道,我国将成为全球最大的垃圾倾倒国,这不能不让每个中国人担忧。文章对该问题进行思考,并提出了一些法制完善的建议。

关键字 固体废物 污染越境转移 洋垃圾 环境危害 法律完善

2002年春节,浙江台州海关查获466.66 t以废旧拉罐、废塑料薄膜为主的生活垃圾,这起“洋垃圾”非法入境案是台州港有史以来所查获的数量最多,性质最为严重的一起。记者最近在广西壮族自治区东兴中越边境采访时发现,中越界河北仑河一带走私“洋垃圾”又有所抬头,并在当地形成了“洋垃圾”收购、加工“一条龙”产业^[1]。被称为“电脑板卡回收专业镇”的广东省潮阳市贵屿镇,出现过大面积的流行肺炎,有些直接从事垃圾拆解业女工的婴儿呈现异常,甚至死亡^[2]。从沿海到内陆,都时有发现“洋垃圾”的报道,中国到处弥漫着来自外国的垃圾臭味。其实,洋垃圾问题的实质就是固体废物污染的越境转移。

1 固体废物的概念、特征及对生态的影响

现学术界对固体废物的概念争议不大,基本都沿用《固体废物污染环境防治法》(以下简称《固废法》)第七十四条的规定,所谓“固体废物”是指在生产建设、日常生活和其他活动中产生的污染环境的固态、半固态废弃物质。依此概念,固体废物包括工业固体废物、城市生活垃圾和危险废物^[3]。

固体废物与废水、废气污染环境相比,具有以下特点:①量大面广、种类繁多、性质复杂。②具有污染环境和可利用性的双重性质。③具有可转移性,处置多样性和可与环境隔离性。④固体废物对环境污染的危害,除突发性污染事故外,通常是经过比较缓

慢的过程,具有长期潜在性和迟滞性^[4]。

固体废物特点不同,所以它较废水、废气的危害方式也不同。它的危害主要表现在:大量的固体废物堆放或填埋占用了土地,而且其有害物质渗透到土壤中,改变土地的性质和结构,影响了农作物的生长,对农业造成影响;不少国家把固体废物直接倾倒入河流、湖泊、海洋,造成水体污染,影响水生生物的生态环境;再者固体废物过久的囤积会腐蚀分解,产生毒害气体危害人体健康。由于我国目前对固体废物的处理还处在低水平阶段,大量固体废物污染已经成为影响我国环境质量的一个严重问题。而“洋垃圾”的增多,无疑给我国的废物处理雪上加霜。

2 固体废物污染越境转移的产生原因及途径

2.1 固体废物污染越境转移的产生原因

2.1.1 国际废物贸易的兴起

现今随着人类社会物质财富不断的增多,同时也带来了大量的废物和垃圾。现在全世界每年产生的工业废物和生活垃圾已达到4亿t以上。由于固体废物有可再生利用的特点,有些固体废物作为某工业的原料有很好的利用价值而且廉价,符合循环经济的特点,而且发达国家政府还给予政策优惠和财政补贴,这给各国尤其是发展中国家带来了经济利益,所以国际废物贸易发展迅速。但由于固体废物无害化处置的费用高昂,常会有人为谋利而以废物进出口

贸易为名向别国转移或偷运固体废物或有害废物,这就是固体废物污染越境转移的直接原因。

2.1.2 环境代内不公平性的体现

发达国家工业高度发达的背后是大量工业废物的产生。虽然发达国家废物处理技术比发展中国家要高,但是处理废物的成本也很高,对于追求最大经济效益的他们来说,自行处理废物不合算。再者,现今发达国家重视环境问题,政府制定了严格的环保法规和环境标准来规范本国企业的生产行为,加重了企业自行处理废物的负担,而且向国外倾倒废物要比自行处理的费用低得多。在环境利己主义的驱使下,倾倒废物垃圾是某些发达国家进行国际废物贸易的动机之一,他们向发展中国家转移大量污染环境的工业废物和陈旧设备,这对发展中国家显然是不公平的。而对于发展中国家而言,由于固体废物作为工业原料可以降低生产成本,有利于经济的发展。但很多发展中国家的环保法规和各种环境标准不够严格,废物处理技术和设施简陋,进出口检疫不规范等因素使得西方国家有机可乘,在废物贸易过程中倾倒有害危险废物。不仅是工业固体废物,发达国家还把居民的生活垃圾、医疗垃圾等危险废物混入出口废物之中,更叫人无法容忍。

2.2 分析我国“洋垃圾”进口的途径

境外固体废物主要从各海关关口由两大途径进入我国。第一是正规的海关途径。我国自改革开放以来,国际贸易发展迅速,尤其国际废物贸易占有相当比重。部分企业为解决原料、设备短缺的问题,大量进口固体废物和二手设备。由于未考虑到进口量和实际需求量的比例,盲目进口造成了大量进口废物的囤积,而且催生了我国废品拆解加工行业,进口废物经简单加工就将其以新货品方式推入市场进行再利用,未考虑废弃物的使用年限和生态污染。第二是以正常货物贸易为名,非法走私境外固体废物。一些国内外不法分子为获取暴利,相互勾结,以进口工业原料设备等为名,偷梁换柱,以次充好,向国内转运有毒有害废物。国内不法企业除获取补贴外,还骗取国内的进出口退税,将不可利用的垃圾运入国内。

3 完善我国固体废物污染越境转移法律制度的对策

3.1 修改有关控制废物进口的法律规定

3.1.1 我国现有的有关固废越境转移的法律规定

20 世纪 90 年代初,我国全国人大、国务院和其他政府部门制定了一系列关于固废管理的法律法规及其部门规章。1996 年颁布实施的《固废法》第一次用法律的形式把我国的固废管理规定下来。1997 年修订的《刑法》新设了非法处置境外固体废物罪和擅自进口固体废物罪。2002 年通过的《刑法修正案》将违反海关法规,逃避海关监管,将境外固体、液态、气态运输进境情节严重的行为规定为走私废物罪,并进一步加大处罚力度。2005 年修订后的固废法将进口废物按资源化程度和环境风险高低分别制定目录,实行分类管理;加大了违法行为的处罚力度,并明确规定了要追究有关监督管理人员的行政责任及其刑事责任。

3.1.2 完善现有《固废法》中关于固体废物进口的规定

3.1.2.1 改进固体废物许可制度

固体废物进口管理虽然从规章上升到法律约束,但固废法对进口行为规定过于简单,日本在《废弃物处理法》第十五条之四之三中对废弃物的进出口的许可程序有详细规定。所以我国应该借鉴日本的法律规定,改革审查程序,实行首长负责制,固体废物的许可权收回到环保总局局长手中。对申请进口进行严格审查:申请者是否属于法定业务范围的废弃物处置业者,是否有权处理该废弃物;申请者是否拥有妥善处理该废弃物的设备、技术和设施。建立事后跟踪制度:在许可进口后,要求规范进口废物的堆放场地和利用处理过程,由有关部门对周围环境进行检测,并对进口废物的利用处理全过程到产品及其二次废物的去向实行跟踪监督,防治污染对周围环境造成影响,并且接受群众举报,发现问题立即处理。

3.1.2.2 更新进口废物名录,细化分类,实行配额制

目前走私进口废物的种类越来越多,笔者建议更新废物名录,将分类细化,杜绝新的废物的进口。对限制进口和允许进口的废物实行配额制,对于需求量不太突出的废旧原料应及时暂缓进口,减少不必要的废物进口。

3.1.2.3 强化法律责任

现有《固废法》第七十八条和八十条对违法进口者有法律规定但过于简单,而且在第六十七条未明确有关监管部门的进口废物失职的责任,所以笔者

建议要强化违法进口者和监管部门的法律责任,而且要增加承运者的连带责任。

3.2 健全国体废物进口的管理体制

由于环境管理工作出现了许多漏洞,使得国内某些企业和境外不法分子经常打着可再生利用进口废旧原料的幌子,向我国倾倒有毒有害废物。所以必须:①改变环保部门的被动地位,建立固体废物局。虽然我国废物进口需要国家环保总局的审批,但环保部门在监管中仍处于被动地位,只是通过报审单位的主动报检获口岸检查单位发现问题后的通知,赴实地检验。笔者认为应该给予环保部门更大的环境监管权,在国家环保总局下设固体废物局独立于污染控制司,专门管理固体废物的处理和废物进出口的监管工作。在各口岸派遣环境专员和海关、商检、卫检等各部门工作人员一起监督,而非接到发现问题的通知才赴实地检验。②建立部门协调委员会,杜绝有法不依,执法不严的现象。我国现行的口岸检查制度中,环保、商检、卫检、海关等部门协调不够,有些地方口岸管理松懈,把关不严,给不法厂商投机机会。笔者建议建立部门协调委员会,对各部门的执法行为进行协调管理,使管理运行机制有效而顺畅。

3.3 加强国际交流与合作

目前国际上对固体废物越境转移做出专门规定的是1989年115个国家签署的《控制危险废物越境转移及处理的巴塞尔公约》。我国已成为该公约的签署国,该公约的签署体现了世界大多数国家都主张控制固体废物的越境转移,来保护各国经济发展和人民的生存健康的权利。但仍有不足:①国际条约一般是原则性规定无法律强制力,只能靠各国自觉的配合。如果任何一个缔约国不遵守条约规定执意向另一个国家倾倒“洋垃圾”,而公约未规定违约责任,遇到问题无力处理,违法行为得不到法律制裁。②美国是唯一一个拒绝在公约上签字的发达国家。而美国发达的工业背后是大量的固体废物的产生。所以它成为“倾倒大户”,我国也成了美国的“垃圾倾倒场”。美国西海岸的2个环保组织最近发表报告说,在美国西部“回收”的电子零件中,估计有50%~80%最后运到了亚洲国家,包括中国、巴基斯坦、印度等。这些有害的“电子废物”到达目的地后,许多并没有被回收利用,而是进入了当地的河床、池

塘、沼泽地和灌溉渠。如果不对美国废物倾倒进行控制,该公约的保护力量就显得如此的微弱。

因此各个国家需要进一步加强国际交流与合作,制定具有可操作性的双边或多边协定,联合各国海关港口严查“洋垃圾”的进口。据英国《独立报》2005年3月28日报道:荷兰鹿特丹港2005年截获1艘前往中国的英国货轮,上面有超过1000t伪装好的生活垃圾。据悉,荷兰方面已经将货轮遣送回英国。再者,之所以工业化国家能够向我国倾倒垃圾,是因为他们看到我国的监管环节薄弱和政府部门的重视不够。我国政府应该熟练运用国际贸易规则,尤其是WTO中有关贸易与环境保护的规定,更加积极地参与国际贸易与环境领域的讨论和谈判。而且力争在国际废物贸易中占有利地位,对垃圾出口国家与地区进行严正交涉,更好地维护我国的环境权益。

3.4 提高我国国民的环保意识

20世纪80年代我国出现过“旧货热”,大量进口外国的二手衣服。有些国民爱不释手,认为进口的都是好东西,但却不知道洋衣服主要来自国外的垃圾站和医院。这些衣服进口到国内后,只经过简单的漂洗加工就在市场上卖,有不少细菌病毒。而沿海地区私自拆卸电子垃圾的现象严重,却没有考虑到对环境、人体健康的影响。在中国有不少人对西方物质生活的热衷向往和追求,认为穿上洋衣服,用上洋日用品能满足其虚荣心,这也给不法分子投机机会。这说明有些人思想观念落后,缺乏对环境与身体健康、社会发展关系的正确认识,缺乏对环保知识的了解。要从根本上解决“洋垃圾”问题就必须提高公民的环保意识,从思想上抵制“洋垃圾”进口,加强对国民的环保教育,开展各种宣传“洋垃圾”危害,让公民充分认识保护环境的重要性,并积极主动地进行环境保护。

4 参考文献

- [1] 刘伟,王勉.中越边境穿梭“洋垃圾”.<http://www.cenews.cn/news/2005-07-18/47455.php>
- [2] 徐岩.从环境代内不公平性看中国的“洋垃圾”问题.前沿,2004,(7):170~172
- [3] 韩德培,陈汉光.环境保护法教程.第4版.北京:法律出版社,2003

(下转第48页)

4 结论

从上文来看,在基于 VB 环境工作上设计了更为人性化的操作界面,用 VB 编写一段小程序来完成 MATLAB 不方便直接解决的数据显示和图形制作部分,较好地实现了“所想即所见,所见即所得”的编程思路,在实践中取得了良好的应用效果。由于文中详细介绍了程序创建方法,并给出了程序代码和算例,只要读者按文中的步骤创建程序,一定会在工作

中得到收益。

5 参考文献

- [1] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1994. 329~336
- [2] 方松,张宝萍,郭素珍. Excel 软件在实验室质量控制中的应用. 中国国境卫生检疫杂志,2001,24(4):240~243
- [3] 方其丰,庄少辉,陈锐强. Microsoft Excel 在实验室室内质量控制中的应用. 中国国境卫生检疫杂志,2002,25(6):360~362

Plotting the Quality Control Curve in Analytical Laboratory with MATLAB and VB

Han Bo Sun Li Hugng Yong

Abstract A program based on Visual Basic and MATLAB has been designed for the plotting of quality control curve in analytical laboratory, showing powerful performance in data processing and curve plotting.

Key words MATLAB VB quality control quality control curve

(上接第 19 页)

5 参考文献

- [1] 董凤忠. 机动车尾气的道边在线实时监测(下). 测试技术学报,2005,9:4~11
- [2] Peter McClintock. Remote sensing measurements of real world high exhaust emitters. <http://www.crao.com/reports/crcrpt-2.pdf>. 2003-11-12
- [3] ESP. 遥感技术在尾气排放中的应用. <http://www.meca.org/galleries/default-file/Chen.pdf>. 2004-04-28
- [4] US. Environmental Protection Agency. Guidance on use of remote sensing for evaluation of I/M program performance. <http://www.epa.gov/otaq/regs/im/obd/420b04010.pdf>. 2003-11-12
- [5] P M McClintock. Remote sensing history. <http://www.rsd-remotesensing.com/history1.asp>. 2003-11-12
- [6] Heropoulos, Staasi. ESP Breaks new group testing heavy duty diesel exhaust on staten island ferry. ESP Corporate Communications, 2004, (8):8~9
- [7] Jessica Chartier. ESP Signs contract with california to develop the world's first unattended remote sensing devices. ESP Corporate Communications, 2002, (9):15~16

Development of Techniques for Remote-monitoring of Vehicle Exhaust

Huang Rong Shuang Jurong Huang Xinping Nong Jiajin

Abstract The current situation, development history and trend of the techniques for remote-monitoring of vehicle exhaust have been discussed, and the current application of remote-monitoring techniques in China and USA has been compared.

Key words vehicle exhaust remote-monitoring application

(上接第 44 页)

Perfection of the Legal System to Prevent Oversea Solid Waste Pollution

Zhao Jing

Abstract The problem of foreign garbage, or solid waste pollution transferring over the boundary, is still the issue of our nation's development and environment, although the Chinese government has paid attention to it. The perfection of legal system to prevent overseas solid waste pollution has been discussed.

Key words solid waste pollution overseas transmission foreign garbage environment harm legal perfection

MATLAB 加 VB 实现实验室内质量控制图的绘制

韩波¹ 孙利¹ 黄勇²

(¹北海市环境监测中心站, 广西北海 536000; ²北海市环境信息中心, 广西北海 536000)

摘 要 应用 Visual Basic 强有力的界面设计功能和 MATLAB 的强大的计算和图形处理功能, 通过在 VB 中调用 MATLAB 的 ActiveX 方法, 实现应用系统的无缝集成, 通过程序创建和《环境水质监测质量保证手册》中的实例, 向读者展示如何运用基于 MATLAB 与 VB 编程方法, 实现质量控制中复杂的数据统计和图表的制作功能。

关键词 MATLAB VB 质量控制 质控图

质量控制图是实验室质量控制中重要的组成部分, 可以量化和形象地描绘分析误差是否处于统计控制中, 由于它具有成熟的数学理论和概率统计方法, 已在实验室质量控制中得到了广泛的应用。《环境水质监测质量保证手册》^[1] (以下简称“手册”) 对质量控制图在实验室质控中的应用主要有: 单值质控图; 均值-极差质控图; 空白值质控图; 回收率质控图。而建立质控图首先要对分析质量数据进行各项统计参数的计算, 然后绘出质控图。但是这项工作比较复杂烦琐。目前, 有文献^[2-3] 用 Excel 提供的函数功能进行处理, 显然很难实现计算与制图自动化功能。通过分析, 发现在 Visual Basic (简称 VB) 中使用 MATLAB 的方法, 在 VB 可视化对象模块中编写一小段程序代码, 即可方便地达到自动计算与制图的目的。

1 质控图制作工具选择

MATLAB 是一种著名的数值计算软件, 在矩阵运算、数值拟合上具有极强的功能。为了支持不同的专业领域的用户, MATLAB 还提供了大量的高级图形命令。通过使用这些命令, 可以很快地画出图形, 给设计人员的开发带来极大的方便。MATLAB 绘图命令中大多都是通过 M 文件编写的, 用户可以察看其中的源码, 通过适当的修改, 便可以形成自己的特殊算法。利用 MATLAB 的绘图命令, 我们可以很方便地完成各种质控图的制作。但是, MATLAB 与用户的交互界面和数据显示界面不够友好、美观, 如果采用在 VB 中调用 MATLAB 的方法, 将可以较好地

解决这些问题。为了完成 VB 与 MATLAB 的无缝连接, 我们使用了 ActiveX 技术, Matlab 6.5 for Windows 支持 ActiveX Automation 服务器协议。ActiveX Automation 是一种允许一个应用程序(客户端)去控制另一个应用程序(服务器端)的协议, 由于 VB 是支持 ActiveX Automation 客户端协议的, 因此如果已经建立了一个 ActiveX Automation 连接, 在一个 VB 程序里就可以调用 MATLAB 命令, 向 MATLAB 内传送或从 MATLAB 中接受数据了。在这个 ActiveX Automation 连接中, MATLAB 作为服务器(Server), VB 作为客户端(Client)。在机器中安装 MATLAB 后, 我们在系统注册表中会发现一个名为“Matlab.Application”的表项, 这就是 MATLAB 的 ActiveX 对象名。这样就可以在 VB 中创建 MATLAB 的对象了, 代码如下。

```
dim Matlab as Object
```

```
Set Matlab=CreateObject("Matlab.Application")
```

在 VB 中创建了 Matlab ActiveX 对象之后, 就可以使用该对象所包括的各种方法来完成对 MATLAB 的调用。Matlab.Application 共包括 5 个方法, 它们是 Execute, PutFullMatrix, GetFullMatrix, MinimizeCommandWindow, MaximizeCommandWindow。其中最主要的是: ① Execute 方法: 调用 MATLAB 执行一条由 Command 字符串决定的 MATLAB 命令, 同时返回一个字符串表示命令的执行情况。② PutFullMatrix, GetFullMatrix 方法: 完成矩阵变量在 VB 与 MATLAB 之间的传递。利用这些方法在 VB 里可以实现 MATLAB 的任何功能。

2 程序设计清单

利用 Visual Basic6.0 调用 Matlab 6.5 设计 1 个《手册》中各类质控图绘制程序界面,并在界面窗体上放置 1 个文本框、1 个标签框、3 个单选按钮和 1 个命令按钮。设计界面如图 1。



图 1 用户操作界面

其窗体代码清单如下:

```
Dim Matlab As Object
Private Sub Command1_Click()
Set Matlab=CreateObject("Matlab.Application")
Matlab.Execute(Text1.Text)
Matlab.Execute("P=1:20;p=0:0.05:20")
If Option1.Value Or Option2.Value Then
Label1.Caption="NO 测定值 x1"
Matlab.Execute("x=mean(a1);cc=std(a1);ual=x+cc")
Matlab.Execute("ucl=x+3*cc;uwl=x+2*cc;r1=a1")
Matlab.Execute("lwl=x-2*cc;lcl=x-3*cc;lal=x-cc")
If Option1.Value Then
Matlab.Execute("plot(P,r1,'*',P,r1,p,ual,'b-',p,uwl,'m-',p,ucl,'r-',p,x,'k-')")
Matlab.Execute("text(21,ucl,['ucl=',num2str(ucl)]);text(21,uwl,['uwl=',num2str(uwl)])")
Matlab.Execute("text(21,x,['cl=',num2str(x)]);text(21,ual,['ual=',num2str(ual)])")
Matlab.Execute("title('空白质控图');axis([1 25 -inf inf])")
Else
Matlab.Execute("plot(p,lcl,'r-',p,lwl,'m-'),hold on")
Call law
Matlab.Execute("title('单值与回收率质控图');axis([1 25 -inf inf])")
```

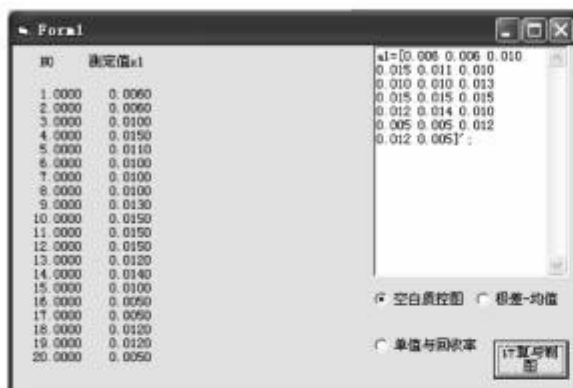
```
End If
Form1.Print Matlab.Execute("[P',a1]")
Else
Label1.Caption="NO 测定值 x1 测定值 x2 平均值 X 极差 R"
With Matlab
.Execute("for i=1:20;cc(i,:)=max(a1(i,:))-min(a1(i,:));r1(i,:)=mean(a1(i,:));end")
.Execute("cl=mean(cc);x=mean(a1(i,:));ucl=x+1.88*cl;uwl=x+2/3*1.88*cl;ual=x+1/3*1.88*cl")
.Execute("lcl=x-1.88*cl;lwl=x-2/3*1.88*cl;lal=x-1/3*1.88*cl")
Form1.Print Matlab.Execute("[P',a1,r1,cc,]")
.Execute("subplot(2,1,1)")
.Execute("plot(p,lcl,'r-',p,lwl,'m-'),hold on")
.Execute("title('均值图');axis([1 25 -inf inf])")
Call law
.Execute("subplot(2,1,2)")
.Execute("ual=cl+1/3*(3.27*cl-cl);uwl=cl+2/3*(3.27*cl-cl);ucl=3.27*cl")
.Execute("lal=cl-1/3*(3.27*cl-cl);r1=cc,x=cl")
Call law
.Execute("title('极差图');axis([1 25 0 inf])")
End With
End If
End Sub
Sub law()
With Matlab
.Execute("plot(P,r1,'*',P,r1,p,ual,'b-',p,uwl,'m-',p,ucl,'r-',p,x,'k-',p,lal,'b-')")
.Execute("text(21,ucl,['ucl=',num2str(ucl)]);text(21,uwl,['uwl=',num2str(uwl)])")
.Execute("text(21,x,['cl=',num2str(x)]);text(21,ual,['ual=',num2str(ual)])")
.Execute("text(21,lcl,['lcl=',num2str(lcl)]);text(21,lwl,['lwl=',num2str(lwl)])")
.Execute("text(21,lal,['lal=',num2str(lal)])")
End With
End Sub
```

本程序在 1 台装有 Visual Basic 6.0 和 Matlab 6.5 的计算机上调试成功,运行时,在文本框内只须输入各类质控图所要分析的测定数据即可。

3 实例应用

下面以《手册》的实例为例,各类质控图均按如下步骤操作:

- 1) 首先打开上面已建立好的用户操作程序;
- 2) 在单选钮中选择质控图类型;



- 3) 在文本框中输入测定数据;
- 4) 单击“计算与制图”按钮。

3.1 空白值质控图

用二己氨基二硫代甲酸银法测定砷,其单个空白值输入结果以及按上述步骤得出的结果,如图 2 所示。

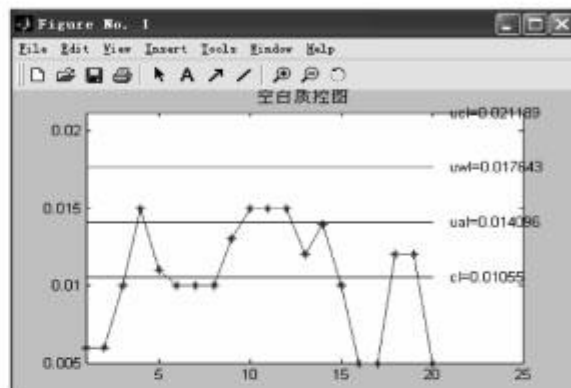


图 2 程序运行后空白值数据和图形显示结果

3.2 平均值与极差质控图

用镉试剂法测定工业废水中含镉量,每次同时对 5 mL 含镉浓度为 1 mg/L 的质控水样做双份平行测定,其数据输入结果以及按上述步骤分别得出平

均值和极差质控图的结果,如图 3 所示。

3.3 加标回收率质控图

用双硫脲法测定 20 份水样中痕量汞的单个加标回收率,数据输入结果以及质控图见图 4。

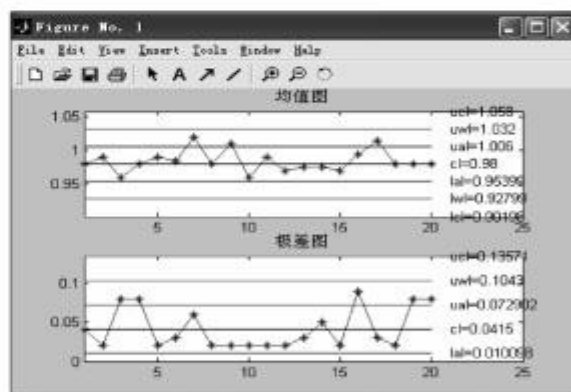
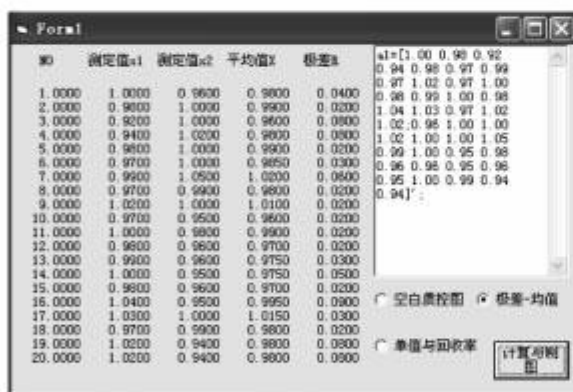


图 3 程序运行后均值与极差数据和图形显示结果

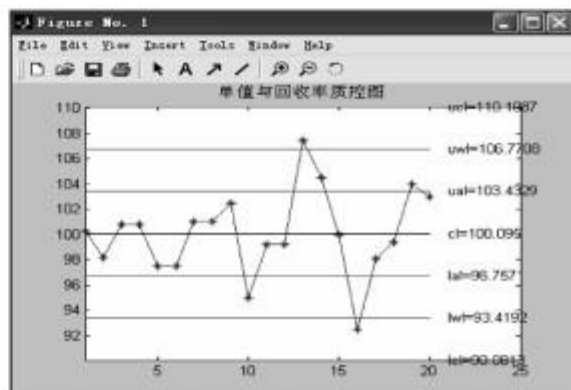
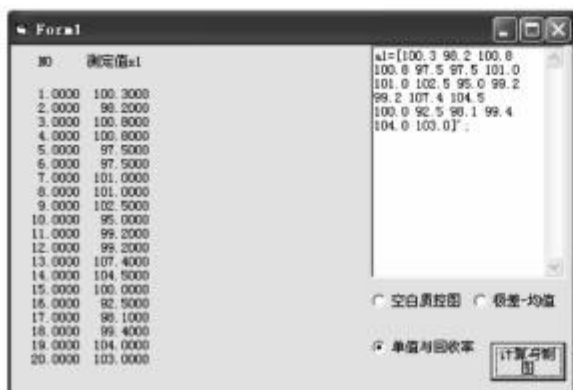


图 4 程序运行后回收率数据和图形显示结果

4 结论

从上文来看,在基于 VB 环境工作上设计了更为人性化的操作界面,用 VB 编写一段小程序来完成 MATLAB 不方便直接解决的数据显示和图形制作部分,较好地实现了“所想即所见,所见即所得”的编程思路,在实践中取得了良好的应用效果。由于文中详细介绍了程序创建方法,并给出了程序代码和算例,只要读者按文中的步骤创建程序,一定会在工作

中得到收益。

5 参考文献

- [1] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1994. 329~336
- [2] 方松,张宝萍,郭素珍. Excel 软件在实验室质量控制中的应用. 中国国境卫生检疫杂志,2001,24(4):240~243
- [3] 方其丰,庄少辉,陈锐强. Microsoft Excel 在实验室室内质量控制中的应用. 中国国境卫生检疫杂志,2002,25(6):360~362

Plotting the Quality Control Curve in Analytical Laboratory with MATLAB and VB

Han Bo Sun Li Hugng Yong

Abstract A program based on Visual Basic and MATLAB has been designed for the plotting of quality control curve in analytical laboratory, showing powerful performance in data processing and curve plotting.

Key words MATLAB VB quality control quality control curve

(上接第 19 页)

5 参考文献

- [1] 董凤忠. 机动车尾气的道边在线实时监测(下). 测试技术学报,2005,9:4~11
- [2] Peter McClintock. Remote sensing measurements of real world high exhaust emitters. <http://www.crao.com/reports/crcrpt-2.pdf>. 2003-11-12
- [3] ESP. 遥感技术在尾气排放中的应用. <http://www.meca.org/galleries/default-file/Chen.pdf>. 2004-04-28
- [4] US. Environmental Protection Agency. Guidance on use of remote sensing for evaluation of I/M program performance. <http://www.epa.gov/otaq/regs/im/obd/420b04010.pdf>. 2003-11-12
- [5] P M McClintock. Remote sensing history. <http://www.rsd-remotesensing.com/history1.asp>. 2003-11-12
- [6] Heropoulos, Staasi. ESP Breaks new group testing heavy duty diesel exhaust on staten island ferry. ESP Corporate Communications, 2004, (8):8~9
- [7] Jessica Chartier. ESP Signs contract with california to develop the world's first unattended remote sensing devices. ESP Corporate Communications, 2002, (9):15~16

Development of Techniques for Remote-monitoring of Vehicle Exhaust

Huang Rong Shuang Jurong Huang Xinping Nong Jiajin

Abstract The current situation, development history and trend of the techniques for remote-monitoring of vehicle exhaust have been discussed, and the current application of remote-monitoring techniques in China and USA has been compared.

Key words vehicle exhaust remote-monitoring application

(上接第 44 页)

Perfection of the Legal System to Prevent Oversea Solid Waste Pollution

Zhao Jing

Abstract The problem of foreign garbage, or solid waste pollution transferring over the boundary, is still the issue of our nation's development and environment, although the Chinese government has paid attention to it. The perfection of legal system to prevent overseas solid waste pollution has been discussed.

Key words solid waste pollution overseas transmission foreign garbage environment harm legal perfection

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol.21 No.1

Mar.2006

CONTENTS

- On the Integrated Pollution Control of Xinzhou River in Shenzhen
..... *Shen Xiaoli, Li Deyi, Chen Kejian*(1)
- On the Adaptability of Microorganisms to the Bio-toxicity of TCC/TCS in Waste Water Treatment
..... *Yao Liwei, Chen Qun*(4)
- Study on the Treatment for the Domestic Waste Water with a Membrane-Bioreactor
..... *Liu Zhihua, Chen Jianzhong*(7)
- Techniques for the Treatment of Waste Water Containing High Concentrations of Copper-complexes
..... *Tong Wugang, Xu Haolong*(10)
- The Application of Mixed Bacteria in Waste Water Treatment
..... *Liu Dawei, Liu Jiping*(13)
- Development of Techniques for Remote-monitoring of Vehicle Exhaust
..... *Huang Rong, Shuang Jurong, Huang Xinping, et al*(17)
- On the Management and Disposal Facilities for the Treatment of Hazardous Wastes in Guangdong
..... *Liu Weina, Xu Guanying, Zhou Shaoqi*(20)
- Reuse of the Sludge from Fluidized-bed Boiler-furnace
..... *Zhu Yanyun*(24)
- Comparison of Spectrophotometry and Titration for COD Measurements
..... *Yang Zhihong*(26)
- Advances of Remedying Techniques for Dioxins-Polluted Soils
..... *Huang Weifang, Wu Qunhe*(29)
- Evaluation of Water Quality in Shuanglong Lake Changing from Rainless Season to Rainfall Season
..... *Liu Yali, Duan Xiuju, Zhang Xianzhong, et al*(34)
- Comprehensive Assessment and Integrated Analysis of Water Quality for "Nine River" in Yibin
..... *Lu Jing, Wang Bin, Du Changjiang, et al*(38)
- Perfection of the Legal System to Prevent Oversea Solid Waste Pollution
..... *Zhao Jing*(42)
- Plotting the Quality Control Curve in Analytical Laboratory with MATLAB and VB
..... *Han Bo, Sun Li, Hugng Yong*(45)