

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCES

Vol.21 No.2

广州环境科学

第二十一卷 第二期



广州市环境科学学会 主办

2

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

综述

我国大气颗粒物表征研究进展

..... 吴成宝, 胡小芳, 王 飞, 等(1)

水环境重金属络合容量研究进展

..... 江志华(5)

生物脱氮除磷技术及其发展趋势

..... 金 杭, 王淑梅(9)

低温菌去除污染物的研究现状

..... 李亚选, 张晓玲, 姜安玺, 等(14)

水环境与污染防治

浮床种植观赏植物净化富营养化水体的试验

..... 曾俊宁, 林东教, 李 莹(19)

大孔树脂对邻苯二甲酸的吸附研究

..... 张海珍(23)

大气环境与污染防治

载甲苯活性炭微波脱附再生试验

..... 梅向阳, 普红平, 黄小凤, 等(27)

广东省火电厂烟气脱硫除硝案例初步技术分析

..... 黄谦德(30)

广州市李坑垃圾焚烧发电厂区域二噁英背景调查

..... 章 红, 吕瑞娟, 凌维靖, 等(33)

固体废物及处理

用超临界水技术处理固体废弃物的发展现状

..... 杜皓明, 欧志阳(36)

环境生态

大气污染的植物修复及其机理研究的进展

..... 李 玫, 章金鸿(39)

环境法规

关于构建我国环境纠纷仲裁制度的法律思考

..... 张明涛, 赵 静(44)

动态与信息简讯

国家环保总局创模考察组肯定广州创模工作..... (35)

封面摄影

晨露江风

林晓东

水环境重金属络合容量研究进展*

江志华

(国家海洋局南海环境监测中心, 广州 510300)

摘 要 水环境中广泛存在的配位体是控制重金属存在形态的关键因素之一。文章综述了水环境重金属络合容量的测定方法及其影响因素和最新的研究进展, 分析了目前存在的问题, 并对络合容量的研究进行了展望。

关键词 络合容量 重金属 水环境

重金属是不可降解污染物质, 在水体中的存在形态对其毒性、生物有效性和迁移转化过程等均有重要影响。自然水体中种类繁多的配位体能明显地改变重金属在水中的化学形态, 在估计重金属对水环境的影响时, 需要考虑其存在形态^[1]。络合容量 (Complexation/Complexing Capacity, 简作 CC) 是研究重金属存在形态的实用参数, 是研究水环境重金属污染的一个重要水质指标^[2]。本文对水环境重金属络合容量的研究方法和研究新进展进行综述。

1 络合容量的概念和研究意义

1.1 络合容量概念

络合容量表示天然水体对重金属的总络合能力, 它不考虑水中络合剂的种类, 而只考虑其对重金属能产生络合作用的配位体总量^[3]。络合反应的条件稳定常数表示金属与水中各种配体在自然条件下络合反应的总稳定常数, 它是以体系总络合程度为基准的各个配位体络合反应稳定常数的加权平均值。自 20 世纪 90 年代以来, 国外有的文献开始用 trace metal complexing (nature) ligand concentrations (痕量金属络合剂浓度) 来代替 complexation/complexing capacity。国内目前还是使用络合容量这一传统概念, 本文仍采用络合容量这一术语。

1.2 研究意义

许多研究工作证实: ① 水体中重金属的存在形态与生态效应之间有着十分密切的关系, 对于同一种金属, 不同的存在形态对生物的有效性不

同; ② 重金属对水生生物的有效性和毒性, 并不取决于其在水体中的总量, 而是取决于水体中生物有效态重金属的含量; ③ 重金属在水体中的迁移、转化过程也受其存在形态的影响。这使得对水体中重金属存在形态的研究, 成为生物地球化学、环境化学和海洋化学等学科研究中的热点和难点问题^[1-3]。

通过水化学模型的热力学计算或对水样进行实测可以预测水体中金属的形态分配。由于水体中溶解物质种类和含量极其复杂, 要进行定量计算几乎是不可能的; 水体中重金属的总浓度极低, 实际进行形态分析还有一定的困难, 结果的相对误差会比较大。因此, 从实用角度出发, 提出了络合容量的概念, 表示天然水体对金属的总络合能力。络合容量是研究水环境重金属污染的一个重要水质指标, 对于研究重金属在水环境中的生物地球化学行为有一定的意义。

2 络合容量的测定方法

测定络合容量的方法比较多, 按其测定原理可分为两大类^[4]。第一类是测定金属络合物 (ML), 即向水样中加入过量的金属离子 (M), 使全部配位体 (L) 均与金属络合, 测定所生成的 ML, 从而直接求出配位体总量, 即 CC。属于此类的具体方法有: 离子交换法、溶解度法和渗析法等。第二类是用金属去滴定水样中的配体, 测定水样中游离金属离子的浓度, 得到滴定曲线, 求出 CC。属于此类的具体方法有: 伏安法、离子选择电极法、生物响应法和荧光猝灭法等。目前应用较广的是伏安法和离子交换法。

* 基金项目: 国家海洋局南海分局科学技术局长基金 (0540) 资助
收稿日期: 2005-12-21, 修改稿收到日期: 2006-02-08

Van den Berg 在测定水体络合容量方面做了较多工作^[4-7],提出了数据处理的 Van den Berg 方程,络合容量测定的 δ - MnO_2 离子交换法和阴极溶出伏安法,为络合容量的研究作了较大贡献。

2.1 伏安法

伏安法是普遍使用的一类方法,包括各种伏安法,如阳极溶出伏安(ASV)、微分脉冲阳极溶出伏安(DPASV)和阴极溶出伏安(CSV)法等。伏安法对水中的金属测定具有很高的灵敏度,常用来测定游离的和不稳定的络合态金属,其中 ASV 法应用最广泛。

ASV 法假定金属和配体形成 1:1 络合物,用 ASV 法测定了一系列游离金属离子浓度后,再根据加入的总金属浓度即可作图求出络合容量和稳定常数。ASV 法只能测出强配位体的络合容量,在测量极低浓度水体(如大洋水)时误差较大。Van den Berg 等^[4]提出了阴极溶出伏安法(CSV),大大提高了溶出伏安法测量的灵敏度。该法的实验依据是:当加入一定量的配体(邻苯二酚)后,邻苯二酚和 M 会形成络合物,并吸附在电极上,当进行阴极扫描时,依据还原峰电流大小即可测定邻苯二酚-金属络合物及无机金属总量^[4-5]。此法可能是目前测定络合容量最灵敏的方法,国外应用得较多^[4,6-8]。目前选用的竞争配位体种类比较有限,如 Van den Berg 用邻苯二酚^[4]和 8-羟基喹啉^[6],Campos 等^[7]用水杨酸醛肟。

2.2 离子交换法

离子交换法最初是往水样中加入一种阳离子交换树脂,使水中的金属和配位体络合平衡发生移动,即金属离子在树脂和配位体之间的分配依赖于配位体浓度、树脂量以及络合稳定常数和树脂上的分配系数,由此即可确定络合容量及条件稳定常数。这一方法除了可以测常见重金属的络合容量外,还可以测一些放射性元素的络合容量,如 Claude Fortin^[9]用 Dowex 50WX8 树脂作离子交换剂,测定了弱放射性废水对 ^{60}Co 和 ^{109}Cd 的络合容量。阳离子交换树脂测出的一般是水样中强配位体的络合容量。

1979 年, Van Den Berg^[10]提出用弱的无机离子交换剂 δ - MnO_2 代替合成树脂,它可以测定弱配位体浓度。刘莲生等^[11,12]提出用采样点的沉积物作离子交换剂,并用具有更普遍意义的液-固界面分级离子、配位子等温式代替 Langmuir 等温式进行理论处理,来测定水体的络合容量。

2.3 离子选择电极法

离子选择电极可直接测定水中游离金属离子的活度^[13],由此提出离子选择电极法(ISE),其操作方法与 ASV 法类似。从理论上讲,离子选择电极测出的是离子的活度,是研究络合容量和条件稳定常数的好方法,但由于难以制得灵敏的离子选择电极,使该方法灵敏度不够高,测定结果不够理想,使用的不多。

2.4 其他方法

溶解度法曾经广泛用于络合容量的测定中^[14],但由于这种方法严重破坏了水样,测定结果明显偏离真实值,基本上被淘汰了。螯合树脂法可测定水中金属的强络合容量,但这就使测定结果偏低,使用不多。荧光猝灭法^[14]测出的只是水样中腐植质的络合容量,对研究腐植质的络合性质很有意义,在测定水样总络合容量时很少采用。

生物响应法是根据水中金属离子浓度对生物的毒性关系来测定络合容量。该法具有很高的灵敏度,其结果可直接用于生态效应研究。由于水环境中众多因素对生物的致毒效应均有影响,使该法测定的结果不具代表性,并且生物的培养周期长,操作比较繁琐,这种方法也较少采用。

其它方法,如催化动力法,凝胶过滤法,渗析法等,只在个别文献中报导过,实际很少采用。

3 影响络合容量测定的因素

3.1 不同测定方法所测定的“未络合金属”的形态组成不同

ASV 是以游离的金属离子加上不安定的络合物(包括不安定的胶体)算作未络合金属,而以安定的络合物(包括安定的胶体)算作络合金属;螯合树脂法是以溶解态的全部算作未络合金属,以胶体态全部(包括可溶解的最强螯合物)算作络合金属;生物响应法基本是游离的金属离子;溶解度法是游离金属加弱络合物;离子交换法是游离金属离子;渗析法是游离金属加小分子形式络合物,适于测大分子量配位体。一般来说,测定同一水样的络合容量,结果以离子选择电极法、生物响应法和离子交换法最高,ASV 法和溶解度法次之,螯合树脂法最低。

3.2 水样处理方式的影响

水样过滤与否,及采用多大孔径的滤膜过滤,对

结果均有影响^[15]。在水样处理中,一般分 3 种情况:

① 水样不过滤直接测定,测出的络合容量中包括悬浮颗粒物的吸附容量;② 对水样过滤,但选用的滤膜孔径不同,络合容量亦不同,孔径愈小,络合容量愈低,一般采用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤水样;③ 采用过滤分级,可求得不同分子量级分的络合容量。

3.3 pH 值的影响

水中的 H^+ 会与金属离子竞争配位体的结合位, pH 值低时金属会从络合物中解离出来, pH 值高时虽会促进金属络合物的生成,但可能会使金属离子发生水解反应,干扰络合反应。在实际测量中,一般是在水样的原始 pH 值下测定。在海水的络合容量测定中,不需要加入支持电解质,一般不存在 pH 值改变的问题。

3.4 其它阳离子的影响

水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子也会与配位体生成络合物,虽然这些阳离子与水中配位体络合的条件稳定常数较小,但它们在水中的浓度远比重金属高,因而占据了一定的络合位置。 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 能与水中配体生成较稳定的络合物,但在自然水体中, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 大部分水解成胶体,游离态含量很低,实际影响不大。

3.5 参考金属的选择

过渡金属(如 Cu、Pb、In 等)中,除汞和铊外,铜居于强络合金属的首位^[3,16-19]。在研究天然水体络合容量时,一般选铜做参考金属,测定结果称为表观铜络合容量(Apparent Copper Complexation Capacity, 简作 ACuCC)。铜的代表性主要表现在:① 铜的使用较广泛,是普遍存在的重金属污染物;② 铜对水生生物既是必需的微量元素,又是最毒的金属之一;③ 铜与自然配位体有较强的亲合力;④ 在海水中,比铜络合能力更强的金属易水解或与氯离子形成稳定络合物;⑤ 铜与水中有机物络合速度快;⑥ 铜的分析比较容易。

4 络合容量与其它有机物参数的关系

一般认为,自然水体络合容量主要是由水中的有机物构成,国内外研究者对自然水体的络合容量与其它有机物参数的关系都做过一些研究。

Zhou Xiangliang 等^[20]通过中型围隔实验研究发

现水中 DOC(溶解有机碳)和配位体均来自于浮游植物代谢物。陈若墩等^[21]对英格兰北部天然水体对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的络合容量研究发现络合容量的大小与表征该处水中腐殖质含量水平的 DOC 和色度的大小趋势一致。Pardo 等^[22]用 DPASV 法研究了西班牙 Pisuerga 河的 CuCC,发现 CuCC 与 COD 显著相关,而与 DOC 无相关性。Mohan 等^[23]用 DPASV 法测定了英格兰一些饮用水和污水的 CuCC,发现 CuCC 与 COD 有较好的相关性,用水样的 CuCC 估算出来的 COD 是标准方法测出的 88%~102%。Arce 等^[24]用 DPASV 法研究了西班牙 Anllons 河上 2 个站点 CuCC 的季节变化,发现随着季节变化,CuCC 没有显著的突变,河水的 DOC 与 CuCC 有较好的相关性,河水流速对 CuCC 有轻微的负影响。Michael Gardner 等^[25]研究表明,英格兰一些淡水的 CuCC 与 DOC 和颜色间没有相关性,河口水的 CuCC 与 DOC 不相关,但与颜色(对 400 nm 波长光的吸收,表征腐殖质的含量)有较好的相关性;污水的 CuCC 与 DOC 和颜色均有较好的相关性。

这些研究表明,不管是淡水还是海水,水体的络合容量与其它有机物参数之间关系复杂,尚没有一致的结论,其关系还需进一步研究。

5 络合容量研究的新动向和存在的问题

20 世纪 70~80 年代是对络合容量测定方法研究最多的时期,各种测定方法基本上是在这一时期建立起来的,随着研究的深入,伏安法和离子交换法逐渐得到普遍的认可。进入 20 世纪 90 年代后,虽然有一些研究者继续在络合容量测定的技术方法上进行探索,大多数的研究是侧重于络合容量的应用。国内较早地将络合容量用于环境容量研究,而国外则较多地用于重金属毒性和形态及建立重金属的水环境基准等方面的研究。随着生物配体模型(BLM)的提出^[26],为络合容量在重金属的水环境基准方面的应用铺平了道路。

虽然络合容量研究已取得了丰硕的成果,但还存在不少问题和挑战,主要体现在:

1) 不同方法测定的结果可比性较差。目前应用比较多的方法是 ASV 法、离子交换法、CSV 法和 ISE 法,这些方法各有优缺点,其结果的可比性不好。

2) 络合容量与 COD、DOC 等参数的关系复杂,不同的研究者得到的结果不同,有时候是相互矛盾

的,需要进一步的研究。

3) 目前使用的测定方法,操作还是比较烦琐,工作量很大,难以对大量样品进行测定。这就使络合容量作为一项水质参数得不到广泛的应用,因而研究更为简便实用的测定方法,是当务之急。

4) 自然水体的络合容量在多大的数值范围内才比较合适,目前研究的还不够。水体的络合容量越大,对有毒金属的解毒能力越强,但同时也会阻碍生物对 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等必需元素的摄取,影响生物生长。

6 展望

由于需要获得重金属在水环境中的存在形态数据,络合容量仍是环境化学、生物地球化学、海洋化学等学科今后研究的重要内容。在对水环境重金属络合容量的研究中,测量方法仍是今后研究的重要内容,尤其是离子选择电极法,是需要重点研究的方法,一旦测量重金属的离子选择电极获得突破,这一方法也将成为主流方法。另外,自然水体络合容量的构成要素及其变化也是研究的重要内容。而拓展络合容量在环境化学、生物地球化学、海洋化学等学科中的应用,将提升络合容量的研究价值,也是络合容量研究的重要方向。

7 参考文献

- [1] Thomas A Neubecker, Herbert E Allen. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Res.*, 1983, (17): 1~14
- [2] 张正斌, 刘莲生. 海洋物理化学. 北京: 科学出版社, 1989. 433~450
- [3] 魏金玺. 天然水中金属的络合容量及其测定. 海洋湖沼通报, 1989, (2): 64~75
- [4] Constant M G Van den Berg. Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complexions. *Marine Chemistry*, 1984, (15): 1~18
- [5] Constant M G Van den Berg, John R Donat. Determination and evaluation of copper complexation by ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows. *Analytic Chimica Acta*, 1992, (257): 281~291
- [6] C M G Van den Berg, M Nimmo, P Daly. Effects of the detection window on the determination of organic copper speciation in estuarine waters. *Analytic Chimica Acta*, 1990, (232): 149~159
- [7] M Lucia A M Campos, Constant M G Van den Berg. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. *Analytic Chimica Acta*, 1994, (284): 481~496
- [8] S C Apte, M J Gardner, J E Ranvencroft, et al. Examination of the range of copper complexing ligands in natural waters using a combination of cathodic stripping voltammetry and computer simulation. *Analytic Chimica Acta*, 1990, (235): 287~297
- [9] Claude Fortin, Francois Caron. Complexing capacity of low-level radioactive waste leachates for ^{60}Co and ^{109}Cd using an ion-exchange technique. *Analytica Chimica Acta*, 2000, (410): 107~117
- [10] C M G Van den Berg, J R Kramer. Determination of capacities in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. *Analytic Chimica Acta*, 1979, (106): 113~120
- [11] 刘莲生, 张正斌, 王修林. 测定天然水中配位体络合容量和表观稳定常数的一种新方法. 科学通报, 1989, (7): 510~513
- [12] 刘莲生, 张正斌, 王修林, 等. 沉积物离子交换法直接测定黄河口水体中溶解有机物的络合容量. 海洋与湖沼, 1990, 21(3): 255~266
- [13] Alberto Zinrino, David A VanderWeele, Stuart L Belli, et al. Direct measurement of $\text{Cu}(\text{II})$ aq in seawater at pH 8 with the jalpaite ion-selective electrode. *Marine Chemistry*, 1998, (62): 173~184
- [14] David K Ryan, James H Weber. Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. *Anal Chem*, 1982, (54): 986~990
- [15] 赵卫红, 张正斌, 王江涛. 黄河、长江和钱塘江水样不同过滤液与铅吸附络合反应动力学的初步研究. 青岛海洋大学学报, 1999, (增刊): 103~108
- [16] A Iglesias, R Lopez, S Iol, et al. Analysis of copper and calcium-fulvic acid complexation and competition effects. *Water Research*, 2003, (37): 3749~3755
- [17] Qingguo Wu, Simon C Apte, Graeme E Batley, et al. Determination of the mercury complexation capacity of natural waters by anodic stripping voltammetry. *Analtica Chimica Acta*, 1997, (350): 129~134
- [18] Stuart H Laurie, Robert H Byrne. Use of cadmium to determine complexing capacity and conditional stability constants of other metal-ligand systems VIA anodic stripping voltammetry. *Polyhedron*, 1995, 14(13): 1759~1763
- [19] S Mounier, L D Lacerda, R V Marins, et al. Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, sepetiba bay, brazil. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, (67): 519~525

(下转第 43 页)

- [32] Sandermann H. High plant metabolism of xenobiotics: The green liver concept. *Pharmacogenetics*, 1994, (4): 225~241
- [33] Schoor J L, Light L A, McCutcheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 318~323
- [34] Kas J, Burkard J, Demnerova K, et al. Perspectives in biodegradation of alkanes and PCBs. *Pure Appl Chem*, 1997, 69: 2357~2369
- [35] Gordon M, Choe N, Duffy J, et al. Phytoremediation of trichloroethylene with hybrid poplars. *Environ. Health Perspect*, 1998, 106(suppl 4): 1001~1004
- [36] Anderson T A, Walton B T. Comparative fate of [¹⁴C] trichloroethylene in the root zone of plants from a former solvent disposal site. *Environ Toxicol Chem*, 1996, 12: 2041~2047
- [37] Salt D E, Smith R D, Raskin I. Phytoremediation annu rev plant physiol. *Plant Mol Biol*, 1998, 49: 643~668
- [38] Chaudiere J, Ferrari-Iliou R. Intracellular antioxidants: from chemical to biochemical mechanisms. *Food Chem Toxicol*, 1999, 37: 949~962
- [39] 陶福祿, 冯宗炜. 植物对酸沉降的净化缓冲作用研究综述. *农村生态环境*, 1999, 15(2): 46~49
- [40] 李凌浩, 林鹏, 何建源, 等. 森林降水化学研究综述. *水土保持学报*, 1994, 8(1): 84~96
- [41] 刘培桐, 薛纪渝, 王华东. 环境学概论. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1995. 22~23
- [42] Macek T, Mackova M, Kas J. Exploitation of plant for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances*, 2000, 18: 23~34
- [43] Hewitt N. Trees are City Cleaners. [s.l.]: Sylva, 2003. 1~2

Progress in the Mechanisms for Phytoremediation of Air Pollution

Li Mei Zhang Jinhong

Abstract As a safe and reliable technology for the treatment of air pollutants, phytoremediation has been of great interest in the past years. The main mechanisms for phytoremediation of air pollutants were reviewed, such as adhere, absorption, assimilation, degradation and transformation. The impacting factors and disadvantages of phytoremediation, and the main topics need to be further investigated were also discussed.

Key words air pollution phytoremediation mechanism

(上接第 8 页)

- [20] Xianliang Zhou, David E Slauenwhite, Robert J Pett, et al. Production of copper-complexing organic ligands during a diatom bloom: tower tank and batch-culture experiments. *Marine Chemistry*, 1989, (27): 19~30
- [21] 陈若墩, A M Gunn. 英格兰北部天然水体对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的络合容量. *同济大学学报*, 1991, 19(3): 363~366
- [22] R Pardo, E Barrado, M Vega, et al. Voltammetric complexation capacity of waters of the pisuerga river. *Wat Res*, 1994, 28(10): 2139~2146
- [23] S Venkata Mohan, S Jayarama Reddy. Determination of organic matter in water using organo-metal complexes. *Wat Res*, 2000, 34(15): 3761~3764
- [24] Juan M Antelo Florencio Arce, Francisco J Penedo. Effect of seasonal changes on complexing of Cu(II) by dissolved organic matter in river. *Wat Res*, 1998, 32(9): 2714~2720
- [25] Michael Gardner, Sean Comber. Copper complexation capacity in waters and effluents—limitations of using DOC or colour as general predictors. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2003, 15(1): 1~5
- [26] Paul R Paquin, Joseph W Gorsuch, Simon Apte, et al. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 2002, (133): 3~35

Progress in Research on the Complex Capacity of Ligands for Heavy Metals in Natural Water

Jiang Zhihua

Abstract The ligands are the key factor controlling the speciation of heavy metals in natural water. The measurement of the ligands complex capacity, influence factors, and the progress in research on complex capacity of ligands for heavy metals in natural water are reviewed. The problems in the complex capacity research are discussed.

Key words complex capacity heavy metals natural water

生物脱氮除磷技术及其发展趋势

金杭¹ 王淑梅²

(¹ 广东佛山市博意建筑设计院有限公司, 广东 佛山 528312;

² 哈尔滨工业大学深圳研究生院城市与土木工程学科部, 广东 深圳 518055)

摘 要 文章系统地概述了废水生物脱氮除磷的机理, 分析了城市污水生物脱氮除磷的成熟工艺技术, 阐明 A²O 系列、SBR 系列和氧化沟系列的工艺流程和脱氮除磷的作用, 探讨了城市污水生物脱氮除磷技术在碳源需求、短程生物脱氮和反硝化聚磷菌等方面的发展趋势。

关键词 城市污水 脱氮除磷 聚磷菌

环境污染和水体富营养化问题的尖锐化迫使越来越多的国家和地区制定严格的氮、磷排放标准, 这也使污水脱氮除磷技术一度成为污水处理领域的热点和难点。我国现有的城市污水处理厂长期以来主要是针对碳源污染物的去除, 忽视了对导致水体富营养化的主要营养盐氮、磷的去除。城市污水经常规活性污泥法等二级处理后, 虽然 BOD₅ 去除率可达 90% 以上, 但脱氮率一般仅为 20%~50%, 除磷率为 20%~30%。出水总氮和总磷含量大大超过了富营养化的临界浓度, 所以必须进行脱氮除磷处理。因此研究和开发高效、经济的生物脱氮除磷工艺成为当前研究的热点。本文系统地概述了生物脱氮除磷的机理, 分析了生物脱氮除磷技术的现状, 探讨了生物脱氮除磷技术的发展趋势。

1 生物脱氮除磷的原理

污水生物脱氮的基本原理是: 在好氧条件下通过硝化反应先将氨氮氧化为硝酸盐, 再通过缺氧条件下的反硝化反应将硝酸盐异化还原成气态氮从水中去除^[1]。由此而发展起来的生物脱氮工艺大多将缺氧区和好氧区分开, 形成分级硝化反硝化工艺, 以便硝化与反硝化能够独立地进行。

近年来, 一些研究者观察到一些超出传统生物脱氮理论的新现象, 如: 将好氧硝化过程控制在亚硝酸盐阶段, 然后在缺氧条件下进行直接反硝化的亚硝酸盐型生物脱氮^[2-4]; 在一定的条件下, 硝化和反硝

化可以在同一个反应器内完成同时硝化和反硝化^[5]、异养硝化^[6]、厌氧氨氧化^[7]等。对于这些现象可以从微环境理论和生物学角度进行解释。微环境理论主要从物理学角度研究活性污泥和生物膜在微环境中的各种物质(如 DO、有机物、NO₃⁻N 和 NO₂⁻N 等)传递的变化, 各类微生物的代谢活动及其相互作用, 从而导致微环境中物理、化学和生物条件或状态的改变。在宏观环境中微好氧状态时, 由于氧扩散的限制, 在微生物絮体内产生溶解氧梯度, 也就形成了不同的微环境^[8]。从生物学角度解释不同于传统的理论, 微生物学家发现了异养硝化菌和好氧反硝化菌, 甚至在完全厌氧的条件下发生硝化作用。有些好氧反硝化菌同时也是异养型硝化菌^[9], 它们能够在好氧条件下直接将氨转化为最终的气态产物。以上这些现象的发现为研究者研究新的生物脱氮理论和开发新的生物脱氮工艺指引了方向。

污水生物除磷是通过厌氧段和好氧段的交替操作, 利用活性污泥的超量吸磷特性, 使细胞含磷量相当高的细菌群体能够在处理系统的基质竞争中取得优势, 剩余污泥的含磷量达到 3%~7%, 进入剩余污泥的总磷量增大, 处理出水的磷浓度明显降低。生物除磷的过程可简单概括如下^[10]:

在厌氧条件下, 兼性细菌将溶解性 BOD₅ 转化为低分子挥发性有机酸(VFA)。聚磷菌吸收这些 VFA 或来自原污水的 VFA, 并将其运送到细胞内, 同化成胞内碳源存储物(PHB/PHV), 所需能量来源于聚

磷水解以及糖的酵解,维持其在厌氧环境生存,并导致磷酸盐的释放。

在好氧条件下,聚磷菌进行有氧呼吸,从污水中大量地吸收磷,其数量大大超出其生理需求,通过 PHB 的氧化代谢产生能量,用于磷的吸收和聚磷的合成,能量以聚合磷酸盐的形式存储在细胞内,磷酸盐从污水中得到去除;同时合成新的聚磷菌细胞,产生富磷污泥,将产生的富磷污泥通过剩余污泥的形式排放,从而将磷从系统中除去。

近年来,研究者发现了一种“兼性厌氧反硝化除磷细菌”(DPB)^[11],可以在缺氧条件下利用 NO_3^- 作为电子受体氧化胞内贮存的 PHA,并从环境中摄磷,实现同时反硝化和过度摄磷。兼性反硝化菌生物摄磷作用的被确认,不仅拓宽了磷的去除途径,而且更重要的是这种细菌的摄/放磷作用将反硝化脱氮与生物除磷有机的合二为一。与传统好氧生物除磷相比,系统对 COD 的需求减少 50%^[12,13]。目前,在不同环境条件下反硝化除磷菌的诱导增殖与代谢途径

变化规律以及系统中 DPB 菌群演化数量的判定和调控方式等都是亟待研究的课题。

2 生物脱氮除磷的工艺

生物脱氮除磷技术由于具有同时脱除碳、氮、磷,且处理成本低等优点而得到广泛应用。各国学者根据厌氧、缺氧、好氧等池子的大小、排列、数量增减以及混合液循环和回流方式的变化,开发出了一系列生物脱氮除磷工艺和技术。目前比较成熟的生物同时脱氮除磷工艺分为以下几种系列: A^2/O 系列、SBR 系列和氧化沟系列。

2.1 A^2/O 系列

在脱氮工艺的研究中,Barnard 发现在第一缺氧池存在厌氧区时,系统具有明显的除磷效果。为了强化这种效果,在工艺的最前端加入 1 个厌氧段,形成所谓的 Bardenpho 工艺(在美国称 5 阶段 Phoredox 工艺),并于 1978 年正式提出,见图 1。



图 1 Bardenpho 工艺流程

Barnard 工艺本身也具有同时脱氮除磷的功能,但 Bardenpho 工艺在缺氧池之前增设了一个厌氧池,保证了磷的释放,从而保证了聚磷菌在好氧条件下有更强的吸收磷的功能,提高了除磷效率。该工艺进水和回流污泥在厌氧池混合接触,从而促进发酵作用和磷释放的进行^[14]。该工艺泥龄较长,一般设计值取 10~20 d,为达到污泥稳定,泥龄值还可以取得更长,增加了氮氧化的能力。该工艺的缺点是污泥回流携带的硝酸盐回到厌氧池会对除磷有明显的不利影响。且受水质影响较大,对于不同的污水除磷效果不稳定。该工艺的意义在于首次把生物脱氮和除磷 2 种功能结合于 1 个系统,由此开创了生物同时脱氮除磷工艺研究的新时代。Deakyne, Patel 和 Krichen 认为,Bardenpho 工艺第二缺氧池的存在有可能造成微生物在吸磷后再次释磷,由于这种释磷缺乏能量吸收,故不可能在其后的好氧池中大量吸磷。进一步把第二级缺氧池和第二级好氧池取消,上述工艺即成为

A^2/O 工艺亦称为改进的 Phoredox 工艺,见图 2。



图 2 A^2/O 工艺流程

A^2/O 工艺的优点是工艺流程简单,厌氧、缺氧、好氧交替运行,可以达到同时去除有机物、脱氮、除磷的目的,同时能够抑制丝状菌生长,基本不存在污泥膨胀问题。 A^2/O 工艺的总水力停留时间少于其它同类工艺,并且不需外加碳源,缺氧、厌氧段只进行缓慢搅拌,运行费用低。缺点是除磷效果受到污泥龄、回流污泥中的溶解氧和 NO_3^- -N 的限制,不可能十分理想;同时由于脱氮效果取决于混合液回流比, A^2/O 工艺的混合液回流比不宜太高($\leq 200\%$),脱氮效果不能满足较高要求。

为了使厌氧反应池不受回流污泥中硝酸盐浓度的影响,Marais 研究小组推出了开普顿大学工艺(UCT),见图 3。在该工艺中,污泥回流(R)和混合液回流(r2)进入缺氧反应池,而混合液回流(r1)进入厌氧反应池,因此,只要控制混合液回流(r2)量,使 r2 中的 NO_3^--N 在缺氧反应池中被完全或接近于完全还原,就能达到不论进水中 TKN(总凯氏氮)/COD 如何变化,厌氧反应池中磷的释放不受 NO_3^--N 的影响的目的。



图 3 UCT 工艺流程

然而,进水中 TKN/COD 比值是个变化值,在实际运行时,难以掌握进水 TKN/COD 来调整回流(r2)量,于是 UCT 法做了修正,即为 M-UCT 法,见图 4。



图 4 M-UCT 工艺流程

M-UCT 工艺将 UCT 工艺中缺氧池一分为二,污泥回流(R)进入第一缺氧池,混合液回流(r2)进入第二缺氧池,混合液回流(r1)从第一缺氧反应池进入厌氧池。这样就不必严格控制混合液回流 r2 量。因为即使进入第二缺氧反应池的 NO_3^--N 不能完全被还原,也不会影响厌氧池中磷的释放。但由于增加了缺氧段向厌氧段的回流,其运行费用较高,而且,进入第一缺氧池的回流污泥实际上只有一小部分由混合液回流 r1 运至厌氧池,其余大部分未经释磷直接进入后续工艺,即在所排出的剩余污泥中只有一小部分经历了完整的释磷、吸磷全过程,其实际除磷效果可能因此而大受影响。

JHB(Johannesburg 约翰内斯堡)工艺在回流污泥进入厌氧段之前,附设了 1 个缺氧池,回流污泥携带的硝酸盐利用污泥本身的碳源得到还原,故避免了硝酸盐对厌氧释磷的不利影响,同时使所有的污泥都经历完整厌氧释磷和好氧吸磷过程,因而能够保证较好的除磷效果,见图 5。



图 5 JHB 工艺流程

2.2 SBR 系列

SBR 是一个间歇式的活性污泥系统,活性污泥

的曝气、沉淀、出水排放和污泥回流均在同一池子中完成,可通过双池或多池组合运行实现连续进出水。SBR 的运行一般按进水、曝气、沉淀、排水、闲置 5 个工序,依次在同 1 个 SBR 反应池中周期性进行。通过调整运行周期以及控制各工序的时间的长短,可实现对氮、磷等营养物的去除。SBR 最早由美国 Irvine 在 20 世纪 70 年代初开发的,80 年代初出现了连续进水的间歇式循环延时曝气活性污泥工艺(ICEAS),随之 Goranzy 教授开发了循环式活性污泥工艺(CASS)和周期循环式活性污泥工艺(CAST),90 年代比利时的 SEGHERS 公司又开发了一体化活性污泥工艺(UNITANK)系统,把经典 SBR 的时间推流与连续系统的空间推流结合了起来^[19]。

2.2.1 CAST 工艺

CAST 工艺实际上是一种循环 SBR 活性污泥法,反应器中活性污泥不断重复曝气和非曝气过程,生物反应和泥水分离在同 1 个池内完成,见图 6。CAST 系统组成包括:选择器、厌氧区、曝气区、污泥回流/剩余污泥排放系统和滗水装置。CAST 工艺通过设置选择器、预反应区和污泥回流等措施可以起到控制污泥膨胀、增大有机物的去除率和除磷脱氮的作用,同时通过多个反应器的组合创造了静止沉淀的条件。

2.2.2 UNITANK 系统

UNITANK 系统集合了 SBR 和传统活性污泥法的优点,一体化设计,不仅具有 SBR 系统的主要特点,还可以象传统活性污泥法那样在恒定水位下连续运行^[16,17]。UNITANK 系统的主体是 3 个被间隔成



图6 CAST脱氮除磷工艺流程

3个单元的矩形反应池,见图7。3个池之间水力连通。每池都设有曝气系统,外侧的2个池设有出水堰和剩余污泥排放口,它们交替作为曝气池和沉淀池。污水可以进入3个池中的任何1个,采用连续进水,周期交替运行。通过调整系统的运行,可以实现处理过程的时间及空间控制,形成好氧、厌氧或缺氧条件,适当地增大水力停留时间,可以实现污水的除磷脱氮。

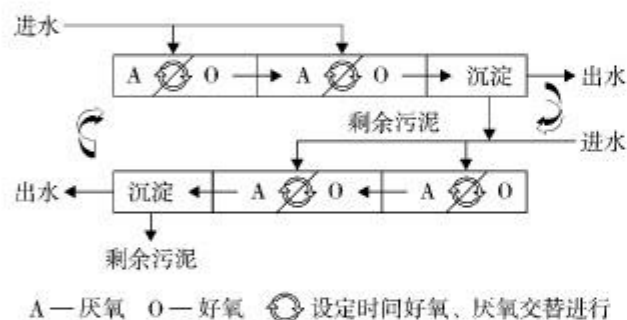


图7 UNITANK脱氮除磷工艺流程

UNITANK的脱氮除磷不够稳定,在切换至曝气池时,将缺乏厌氧过程,此时只可能依靠曝气池内的同时硝化和反硝化脱氮,除磷也只能依靠微环境的厌氧和好氧。此外,系统的反硝化能力取决于厌氧搅拌的反应池内的硝态氮含量,聚磷菌不能在连续的厌氧-好氧条件生长。系统的脱氮除磷与切换周期有很大的关系。

2.2.3 MSBR工艺

改良的序批式间歇反应器工艺(MSBR)见图8,是20世纪80年代初期发展起来的,它综合了Bardenpho, A²/O工艺,氧化沟及CAST等脱氮除磷工艺的特点,系统在实际运行中显出了良好的处理能力和运行稳定性^[18,19]。其缺点是工艺较复杂,反应池多,需要2个SBR池才能运行,另外回流系统多,能耗大。

2.3 氧化沟工艺

丹麦KRUGER公司开发了T型(3沟式)氧化

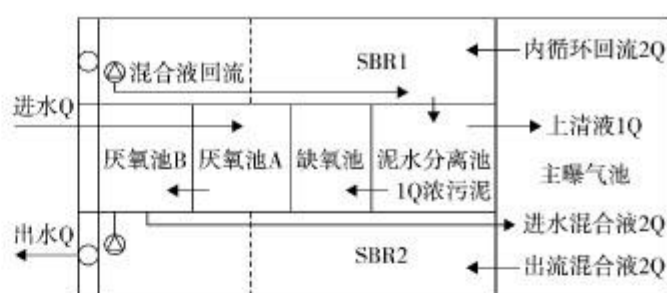
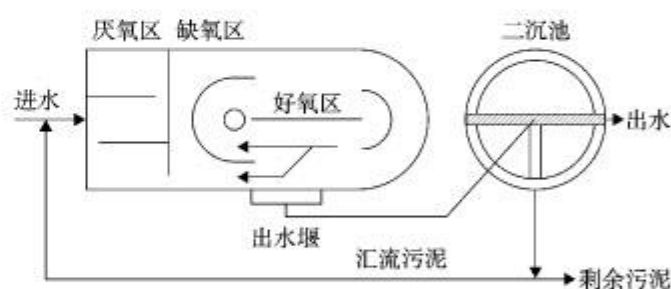


图8 MSBR脱氮除磷工艺流程

沟,D型(双沟式)和DE型氧化沟系统,实现了氧化沟技术对城市生活污水的生物脱氮除磷。1993年,荷兰DHV公司和美国EMICO公司联合开发带预反硝化的Carrousel 2000型氧化沟(Carrousel DenitIR A²/C)工艺,是将A²/O工艺与氧化沟结合在一起的脱氮除磷新工艺,见图9。这种Carrousel工艺的最大优点是利用氧化沟原有的渠道流速,可实现硝化液的高回流比,以达到较高度度的脱氮效率,同时无需任何回流提升动力。前置厌氧池,又达到了同时除磷脱氮的目的^[20,21]。

图9 卡鲁塞尔 DenitIR A²/C 工艺流程

邓荣森等^[23]报道了进行一体化氧化沟的生物除磷实验研究,其工艺是在一体化氧化沟之前增加1个厌氧生物选择器,实验结果表明HRT及MLSS对除磷效率的均有影响。

刘俊新和夏世斌^[24]开发了立体循环一体化氧化沟工艺对城市污水具有很好的脱氮效果,与常规氧化沟工艺相比能节省50%的占地面积并可节省30%的运行费用。

3 生物脱氮除磷技术的发展趋势

当今世界,污水排放标准的不断收紧是目前世界各国的普遍发展趋势,以控制富营养化为目的的氮、磷脱除已成为世界各国主要的奋斗目标。我国对生物脱氮除磷技术的研究起步较晚,投入的资金也

十分有限,研究水平仍处于发展阶段。随着近代生物学的发展以及人们对生物技术的掌握,除磷脱氮技术由以单纯的工艺改革向着以生物学特性研究、促进工艺改革的方向发展,以达到高效低耗。主要表现在以下几个方面:

1) 系统中^[23]硝化菌与聚磷菌间的矛盾主要在于泥龄。由于快速生物降解 COD 理论的发展,人们逐渐认识到反硝化菌与聚磷菌间的矛盾主要是由基质竞争引起的,所以有研究者将工作的重点转移到对碳源需求的研究上:一是通过改进工艺将除磷和脱氮在空间和时间上分开,分别设置厌氧、缺氧、好氧环境来满足脱氮和除磷要求;一是寻找快速可替代有机碳源,使反硝化速率加快,脱氮效率提高。目前已有研究者在研究如何采用生物技术将城市污水的初沉污泥这种潜在的碳源高速、高效地转化为快速有机碳源,达到提高污水除磷脱氮效果和废物利用的双重目的。

2) 短程生物脱氮法由于具有节能、节约外加碳源、缩短水力停留时间和减少剩余污泥排放量等优点受到关注。利用微生物动力学特性的固有差异而实现亚硝酸菌和硝酸菌的动态竞争与选择,尤其是通过降低溶解氧实现短程硝化的控制是对传统生物脱氮处理的深化,但对活性污泥的沉降性能和污泥膨胀、低溶解氧下同步硝化与反硝化等问题,有待于进一步研究与完善。

3) 在一般系统中,提高除磷效率往往伴随着脱氮率的下降,因此有研究者设想如果将反硝化与除磷这两个需碳源的过程合二为一,即在缺氧环境下利用亚硝酸盐作为电子受体,同时进行反硝化和超量聚磷,这样可大大减少碳源需求量。已有研究者观察到这种现象,并认为存在反硝化聚磷菌(DNPAO)可同时进行反硝化作用和超量聚磷,但在不同环境条件下,DNPAO 的诱导增殖与代谢途径的变化规律等仍有待研究。

4 参考文献

- [1] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术. 北京:中国建筑工业出版社,1996. 243~246
- [2] 施永生. 亚硝酸型生物脱氮技术. 给水排水,2000,26(11):21~24
- [3] 徐冬梅,聂梅生. 亚硝酸型硝化的试验研究. 给水排水,1999,25(7):37~39
- [4] 郑平,徐向阳,胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术. 北京:科学出版社,2004
- [5] Elisabeth V M, Paul L, Jürg K. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactions. Wat Res, 1996, 30(2):277~284
- [6] Kuenen J C, Roberston L A. Combined nitrification-denitrification process. FEMS Microbiol Rev, 1994, 15(2):109~117
- [7] 王建龙. NH_4^+ 的厌氧氧化. 生命的化学, 1997, 17(6):37~38
- [8] 曹国民, 赵庆祥. 单级生物脱氮技术的研究进展. 中国给水排水, 2000, 16(2):20~24
- [9] Van Neil E W J. Nitrification by heterotrophic denitrifiers and its relationship to autotrophic nitrification. Delft: Ph D thesis. Delft University of Technology, 1991
- [10] 姜玉生, 谢水波, 何少华. 废水生物脱氮除磷原理与应用. 长沙:国防科技大学出版社, 2002
- [11] 王春英, 隋军, 赵庆良. 反硝化聚磷机理试验. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(6):65~68
- [12] Šorm R, Bortone G, Saltarelli R, et al. Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal activated sludge system. Wat Res, 1996, 30(7):1573~1584
- [13] Kubat. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integrated of denitrification in a two-sludge system. Wat Sci Tech, 1996, 30(7):1702~1710
- [14] 俞辉群. 水和废水技术研究. 北京:中国建筑工业出版社, 1992. 585~594
- [15] 王凯军, 宋英豪. SBR 工艺的发展类型及其应用特性. 中国给水排水, 2002, 18(7):23~26
- [16] Feyaerts M, Van Steenberghe K, Vriens L, et al. Biological nutrient removal of municipal wastewater with a UNITANK-demo-plant: 6th Forum Applied Biotechnology. [s.l.]: Med Fac Landbouww Univ Gent, 1995
- [17] Vriens L. The UNITANK systems for enhanced biological nutrient removal from wastewaters. Water, 1990, 52(1):282~290
- [18] 罗万申. 新型污水处理工艺-MSBR. 中国给水排水, 1999, 15(6):22~25
- [19] 王闯, 杨海真. 改进型序批式反应器(MSBR)的试验研究. 中国给水排水, 2003, 19(5):41~43
- [20] 黄祖安. Carrousel 氧化沟脱氮除磷工艺的运行控制. 中国给水排水, 2003, 19(12):101~102
- [21] 何文远, 杨海真. 城市污水脱氮除磷工艺的比较分析. 华中科技大学学报(城市科学版), 2003, 20(1):85~87
- [22] 邓荣森, 谭显春, 焦斌权. 一体化氧化沟的除磷试验研究. 给水排水, 2000, 26(1):14~17
- [23] 林燕, 杨永哲, 袁林江, 等. 生物除磷脱氮技术的研究动向. 中国给水排水, 2002, 18(7):20~22

(下转第 29 页)

2.1.4 影响载甲苯活性炭脱附率的正交实验

选取 4 个因子进行了正交实验。它们分别是活性炭量、载气流速、微波功率、辐照时间。为了更好地反应各个因子与脱附率的关系，实验分别选取了 2 组不同条件下的实验数据作为对比。因素水平安排如表 1 所示。

表 1 因素对脱附率的影响正交实验因素水平

因素	A 活性炭量 g	B 氮气线速度 mL/min	C 辐照时间 s	D 微波功率 W
水平 1	5	0	60	350
水平 2	8	300	120	500
水平 3	10	400	180	700

实验结果由图 6 可以看出,如果只以脱附率为衡量指标的话,最佳的再生工艺条件为 C3D2B2A3,即再生的优化条件大致为:微波功率为 500 W;载气流速为 300 mL/min;活性炭量为 10 g;辐照时间 180 s。

3 结论与建议

综合以上研究，对载甲苯活性炭微波再生可以得到以下结论：

- 1) 由实验可以看出来，饱和活性炭的脱附、甲苯蒸气的回收受到载气流速、微波功率、辐射时间及活性炭量影响较大。
- 2) 载甲苯活性炭的微波再生法具有设备简单，

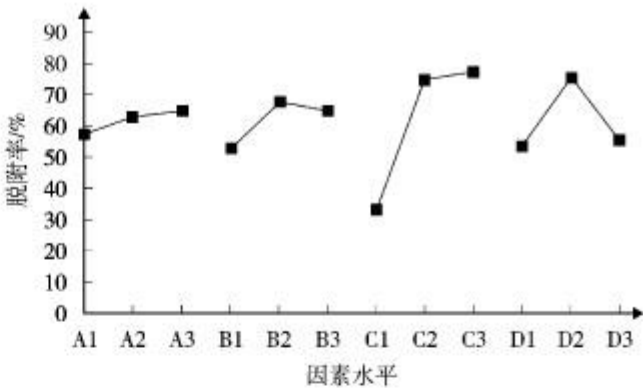


图 6 因素与脱附率的关系

再生时间短,操作简单,活性炭损耗低,再生后活性炭活性较好,甲苯回收率较高的优点,是一种具有广泛的应用前景的新技术。

3) 本实验所得最佳工艺条件是：微波功率为 500 W;载气流速为 300 mL/min;活性炭量为 10 g;辐照时间为 3 min。

4 参考文献

[1] 王学谦, 宁平. 活性炭吸附硫化氢及微波辐照解吸研究. 环境污染与防治, 2001, 23(6): 23-25

[2] 周渔昆. 微波技术在废气脱硫中的应用. 化工环保, 1994, 14(3): 148-152

[3] 王宝庆. 载乙醇活性炭在微波场中的升温行为研究. 安全与环保, 2003, 2(3): 40-43

[4] 唐志红, 朱文魁. 活性炭再生技术. 煤化工, 2004, 2(1): 86-91

Regeneration of the Active Carbon Loaded with Toluene by Microwave Heating

Mei Xiangyang Pu Hongping Huang Xiaofeng Yuan Yougang Qian Wenmin Zhang Bin

Abstract Regeneration of the active carbon loaded with toluene by microwave heating was tested. The conditions of 500 W of microwave, 300 mL/min of carrier gas, and 3 min of radiant time are submitted for 10 g of carbon.

Key words microwave active carbon toluene regeneration recycle

(上接第 13 页)

Biological Removal of Nitrogen and Phosphorus from Municipal Sewage

Jin Hang Wang Shumei

Abstract The mechanisms for simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from municipal sewage, and the processes of A²O, SBR and oxidation puddle are reviewed. The development in research on carbon source demand, short stage bio-removal of nitrogen, and phosphorus accumulation bacteria are discussed.

Key words municipal sewage removal of nitrogen and phosphorus phosphorus accumulation bacteria

低温菌去除污染物的研究现状*

李亚选¹ 张晓玲² 姜安玺³ 孟雪征⁴ 韩晓云³

(¹广东省建筑设计研究院市政分院, 广州 510010; ²哈尔滨工业大学航天学院, 哈尔滨 150001;

³哈尔滨工业大学市政环境学院, 哈尔滨 150090; ⁴北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022)

摘要 低温菌在自然界的分布非常广泛,低温菌由于具有特殊的遗传背景和代谢途径,能够产生适合低温环境且具有特殊功能的各种酶类及其它活性物,从而使低温菌在寒冷环境条件下表现出其他微生物无法替代的生物活性。文章在分析、总结国内外有关低温菌低温环境条件下去除污水中不同污染物的研究基础上,认为低温菌在寒冷地区污水治理领域具有广阔的应用前景。

关键词 低温 低温菌 污染物

细菌广泛存在于大自然生态系统中,根据其温度生长特性,可将其分为高温菌(最低生长温度为30℃,最适生长温度为50~60℃,最高生长温度为70~80℃)、中温菌(最低生长温度为10℃,最适生长温度为25~37℃,最高生长温度为45~50℃)和低温菌(最低生长温度为-5~0℃,最适生长温度为15~20℃,最高生长温度为25~30℃)。其中低温菌又可分为嗜冷菌(最高生长温度不超过20℃、最适生长温度在15℃以下、在0℃可生长繁殖)、耐冷菌(最高生长温度高于20℃、最适生长温度在15℃以上、在0~5℃可生长繁殖)。目前,国内外对低温菌研究主要集中于低温菌的分子生物学研究领域,而对低温菌在污染物去除的工程应用方面研究相对较少。研究低温菌对污染物的去除不仅具有一定的理论意义,同时更为低温菌的进一步开发及其在污水处理中的工程应用提供广阔的前景。

1 低温菌对不同污染物的去除

1.1 对城市生活污水中COD的去除

在污水处理系统中,COD由于具有良好的相关性且测定简易快速,因此在工程实际中常常被用来衡量工艺处理效果的好坏。由于城市生活污水处理通常采用生物处理方法,而生物处理受周围环境温度影响较大,在实际工程中,当水温低于10℃时,常

常出现活性污泥沉降性能和吸附能力变差的现象。这主要是由于低温环境条件下中温菌所分泌的酶对底物分子的亲和力降低,酶的催化能力下降,生理代谢活性也随之降低。中科院生态环境研究中心的吴成强等^[1]研究发现,低温环境和常温环境下的污泥沉降指数(SVI)分别为250、65 mL/g,低温环境条件下运行时活性污泥所携带的负电荷少,具有更高的亲水性,同时胞外分泌物含有更多的粘性物质,因此污泥难于压缩与沉降。哈尔滨建筑工程学院的张自杰等^[2]认为当水温低于5℃时,温度对活性污泥的净化功能影响较大,因为当水温降低时,酶的催化作用减弱、细菌和微生物的代谢功能减小,生化反应速度随之降低,吸附在活性污泥表面上的有机物被水解和被摄入体内的速度减慢,在一定程度上降低了被多糖类粘液层包覆的微生物的表面活性。因此在工程实际运行过程中,人们通常采用保温升温、降低污泥负荷、增加污水停留时间、增大污泥回流量等来确保出水达标排放,但这无疑增加运行费用。哈尔滨工业大学姜安玺等^[3]率先采用生物强化方法,通过从低温自然环境中筛选出耐低温菌,并经过优化组合成低温复合高效菌群,然后采用将低温复合高效菌群直接投加到生活污水中,或将得到的低温高效复合菌群固定在生物载体聚氨酯泡沫上后投加到水中,从而使城市生活污水在低温环境条件下的COD

* 基金项目: 黑龙江省自然科学基金(E01-22)资助项目;哈尔滨市科技攻关项目(2003AA4CS122);
水质科学与水环境恢复工程,北京市重点实验室基金资助项目

收稿日期: 2005-02-16, 修改稿收到日期: 2006-03-13

去除率大大提高,从而降低低温污水生物处理的成本,为寒冷地区的污水处理开辟了新的道路。

1.2 对污水中氮和磷的降解

通常情况下,污水中一般含有较多的氮和磷,它们是导致水体富营养化的主要原因。目前生物方法依然是去除污水中氮和磷的主要方法。大量的研究表明,硝化细菌最适宜的生长温度为 25~30℃。当温度小于 15℃时硝化速度明显下降,硝化细菌的活性也大幅度降低^[4];重庆大学环境科学系的张代钧等^[5]研究发现:当温度为 0~10℃时,温度条件对硝化作用有非常大的影响,而当温度大于 10℃后,其对硝化作用的影响已不明显,但温度在 0~30℃时,出水总氮浓度有随温度升高而逐渐降低。对于磷的去除方面,广州市市政工程设计研究院的陈贻龙^[6]研究认为:温度对除磷的影响主要是影响发酵菌的产酸。在低温环境条件下,虽然积磷菌生长速率会减慢,但温度对生物除磷影响较小。在 8~13℃低温的条件下,低分子有机碳源的可获得性是影响生物除磷系统启动和处理效果的关键因素。当污水中挥发性脂肪酸 >80 mg/L 时可以快速启动生物除磷系统,当挥发性脂肪酸 >50 mg/L 时可以维持生物除磷系统的正常运行^[7],正是由于低温对细菌活性的影响,使低温环境下氮和磷的去除变得尤为困难。2000 年 Chevalier 成功地从南极和北极分离到 4 株耐冷的丝状蓝细菌(*cyanobacteria*),该菌在低温环境条件下对氮和磷有较高的去除率,从而为低温环境下污水中氮和磷的去除提供了新的思路^[8]。姜安玺教授率先通过对低温环境条件下的活性污泥进行长期驯化培养,筛选出低温高效硝化菌和聚磷菌,并通过自主开发反应装置,使低温环境条件下总氮、总磷去除率分别达到了 60%、85%,从而为低温环境条件下污水中氮、磷去除的工程应用打下基础。

1.3 对阴离子表面活性剂(LAS)的降解

合成洗涤剂在工农业生产及家庭生活的应用广泛,LAS 污染已是污水处理的一大课题。微生物法是最适宜除去有机化合物和 LAS 的方法,而大多数 LAS 生物降解实验都是在中温条件或者稍高温条件下进行^[9],但低温环境中同样存在由于 LAS 而造成的污染,因此低温菌对 LAS 污水去除的研究显得尤为必要。由于 LAS 对温度具有敏感性,不仅会使污水的粘度增加,而且会降低微生物的活性,因此低

温环境条件下的 LAS 废水处理具有一定难度。R. Margesin 等^[10]利用低温菌在 10℃下对 LAS 进行降解,实验选定 6 种浓度,测定了温度、浓度和培养时间对降解效果的影响,试验结果表明,低温菌在 5~30℃范围内可完全降解 2 000 mg/L 的 LAS;而当浓度为 1 000~2 000 mg/L 时,经过 72 h 后,LAS 的含量已低至无法检出,这充分显示出了低温菌在低温环境条件下进行 LAS 降解的可行性。目前姜安玺教授正采用生物强化方法,通过从寒冷地区筛选低温 LAS 高效菌,并将该高效菌直接运用于污水处理当中,经过试验效果良好,在 4℃的环境条件下 LAS 的去除率可达到 88%,从而为在低温环境下处理 LAS 污水开辟了新的道路。

1.4 对氯酚类物质的降解

目前利用生物法对氯酚进行生物降解的研究大多数都是在室温(20~30℃)下进行的,而地表水及地下水的温度通常比室温低,因此,如何有效地进行低温环境条件下含酚废水的处理成为众多科研工作者研究的内容。Baker、Trevors 和 Pignatello 等通过试验得出结论:低温菌中的一些菌种能够降解低温土壤、沉积物 and 水中各种构型的氯酚^[11-13];Kotturi 则证明了假单胞菌 *pseudomonas putida* 对苯酚有相当的降解能力^[14];而 Jarvinen 等^[15]自 1988 以来进行了氯酚类的好氧和厌氧的生物降解的研究,他们在一些长期处于低温下的分批培养箱中观察到了氯酚的降解现象,并把这种从地下水中分离到的耐冷高效氯酚降解菌用于好氧流化床系统,以用于净化地下水中的氯酚污染。实验结果表明,5~7℃、氯酚负荷为 740 mg/(L·d)时,氯酚去除率达 99.9%,并且其年运行费用仅为中温条件下进行生物降解费用的 40%。

目前的实验结果表明,在自然生态系统中所存在的低温菌对五氯酚只具有相对较低的矿化率^[16]。要想在低温下有效地降解五氯酚必须通过基因工程技术人为改造自然菌。将低温环境条件下能够降解五氯酚的低温菌种体内可能存在的用来控制生物降解能力的遗传控制密码转录到中温菌体内,从而使中温菌无论在中、低温环境条件下对酚类都具有较强的生物降解性能^[17]。

1.5 对油烃类的降解

由于石油烃类的污染物中含有很多不溶于水的物质,且在低温环境条件下甚至呈固态存在,这就

使正常的中温微生物在这种较低自然环境温度下很难发挥其作用。有资料表明低温菌在低温条件下对各种土壤、水域及海洋系统中的石油烃类污染有生物修复作用^[18]。20世纪80年代初Atlas、Bossert和Leahy的研究结果表明:从土壤、淡水和海洋系统中分离的微生物能够广谱利用自然环境中存在的各种石油烃类污染物,并将其作为唯一的能源和碳源^[19-21]加以利用,从而达到降解去除油烃类污染物的目的。Westlake和Atlas等的研究表明在北极中部和北部分离得到的嗜冷菌在冷环境中可分解原油^[22]。随后Cooneyney分离筛选出了1株Q15菌株(*Rhodococcus* sp.),并利用该低温菌株*Rhodococcus* sp进行了低温下降解柴油燃料^[23]的试验,结果证明*Rhodococcus* sp在低温环境条件下具有较高去除柴油燃料的能力,该菌在0和5℃条件下能够高效降解多种短链烷烃及十六烷、二十八烷、三十二烷及一种环己烷衍生物等,其中该菌对短链烷烃的矿化作用强于长链烷烃;利用色谱-质谱联用法检测十二烷和十六烷的代谢中间产物表明,Q15氧化链烷烃可通过末端氧化途径和亚末端氧化途径完成,PCR和核酸序列分析发现Q15含有1个与*Rhodococcus erythropolis* the A基因同源的脂肪族醛脱氢酶基因,Q15含有2个分别为90和115 kb($1\text{ b}=10^{-22}\text{ m}^2$)的大质粒,尽管在5和25℃下90 kb质粒可增强一些链烷烃的矿化作用并有利于在有柴油存在的条件下生长,但它们对链烷烃的矿化不是必需的,Cooneyney认为这类微生物之所以能够降解油烃类,其原因可能是由于其具有在低温下同化这类混合物的其他生理特性。

1.6 对脂肪类物质的降解

低温菌之所以引起人们的注意,最初主要是由于在食品的低温保鲜过程中由于微生物的作用而使食品腐败,特别是在乳品及肉类食品的冷藏贮存过程中,能够分解脂肪的低温菌使乳品和肉类食品变质而造成了经济上的巨大损失,于是人们开始研究这类微生物。1990年Feller等^[24]从南极海水中分离到4株适冷莫拉氏菌(*Moraxellasp*),经过测定该菌的脂肪酶活力发现该菌在低温环境条件下具有较高的酶活力,从而保证了该菌在低温环境条件下能够对底物脂肪具有降解能力。1992年Johnson等从牛奶中分离到1株在低温下能够降解甘油三羧酸酯的

假单胞菌,它所编码的脂肪酶基因如今已被克隆并在大肠杆菌中得到表达^[25]。除此之外Choo和Tan也克隆到了类似的编码——冷适应脂肪酶的基因^[26,27]。虽然能够分解脂肪的低温菌在食品的低温保鲜方面造成了一定的经济损失,但正是它这种能在低温环境条件下分解利用脂肪的特点,启发了环境工程领域的研究者利用低温菌处理低温屠宰厂废水和乳制品废水,并为其在工程应用方面提供新的思路。上海交通大学生命科学技术学院与日本日立化成公司^[28]从5种活性污泥或土壤中驯化分离了6种菌,研究结果表明它们在低温下(5~10℃)对含低浓度(100×10^{-6})植物类油脂的降解能力不一,其中编号为C2和X1的2种菌在24h内的去除率分别可达到92.80%和95.49%。其中菌株C2的生长条件为pH值6~9,温度0~35℃;生长适宜条件为:pH值7~8,温度15~30℃;菌株X1可生长条件为pH值6~9,温度0~40℃;生长适宜条件为:pH值7~8,温度15~35℃。对于利用低温菌进行脂肪类物质的降解的研究以及工程应用还有待科研工作者做更进一步的工作。

1.7 对硫酸盐废水的处理

目前,用生物法处理硫酸盐废水的温度条件通常保持在30℃左右,而对于低温环境条件下硫酸盐废水去除情况的研究很少。Isakaen研究了低温环境下硫酸盐的还原情况,他对2种分别从常冷的南极洲和温度季节性交替的丹麦分离到的耐冷硫酸盐还原菌进行了研究。结果证明从丹麦分离的低温菌在18~19℃时具有最强代谢能力,从南极分离的低温菌却在12℃时具有最强代谢能力^[29];而中温的硫酸盐还原菌其最适温度为34℃左右^[30]。Aabdollahi、Isaksen和Westrich的研究则证明耐冷的硫酸盐还原菌最佳代谢温度为10℃左右^[31-33]。这些研究证明了硫酸盐在低温下也是可以被还原的。如果将这些从低温环境中分离得到的硫酸盐还原菌用来处理硫酸盐废水,必能发挥其在低温条件下代谢能力高的优势,从而节省硫酸盐废水保温或加温带来的昂贵费用。

1.8 对芳香烃类物质的降解

普遍存在于环境中的多环芳香烃类比较难分解,而且这些烃类物质中的大部分物质都对微生物有抑制作用,能使菌体蛋白质凝聚变性,从而造成菌体生长受阻甚至死亡。但有资料表明自然界中存在

能降解这类化合物的低温菌。Churchill 分离到 1 种能够降解三环、四环芳香脂肪烃类化合物的耐冷分支杆菌^[34]。Kanalý 也得到 1 种能够降解高分子多环芳香烃低温菌^[35]。Whyte 的研究证明降解多环芳香烃类有关的基因是位于质粒上的^[36]。不久 Kolenc 得到了 1 个降解甲苯的质粒, 这种质粒在 0℃条件下能在低温菌中表达^[29]。有报道称当甲苯降解质粒 pWWO 被成功地从嗜温菌 *P.putide* 转移到低温菌 *P.putide* 后, 甲苯降解基因在低温下能够得以表达, 且在 0℃时仍可进行甲苯物质生物降解^[16]。

2 应用前景展望

我国华北、东北、西北地区冬季气候寒冷漫长, 冰冻期长达 3~6 个月; 而北部边陲地区最低气温可达到 -30℃以下。低温菌在低温环境条件下所拥有的这种普通微生物无法替代的活性优势为未来低温菌的开发和工程应用提供了广阔的前景, 同时也为进一步降低寒冷地区污水处理项目投资、节约项目运行费用打下良好的基础, 并最终为寒冷地区污水处理事业的发展起到巨大的推动作用。

3 参考文献

- [1] 吴成强, 杨金翠, 杨敏. 运行温度对活性污泥特性的影响. 中国给水排水, 2003, 19(9): 5~7
- [2] 张自杰, 戴爱临. 国内城市污水低温生物处理试验. 环境工程, 1984, (2): 19~22
- [3] 姜安玺, 何丽荣, 韩晓云. 几种固定化耐冷菌载体的比较研究. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(4): 412~415
- [4] 郝红元, 郝红英, 王伟. A/O 工艺影响因素的研究. 给水排水, 2003, 29(4): 12~14
- [5] 张代钧, 卢培利, 陈丹琴. 传统活性污泥法 COD 去除及脱氮改造的模拟. 环境科学学报, 2002, 22(4): 448~454
- [6] 陈貽龙. 污水生物除磷影响因素及其对策. 中国市政工程, 2001, 93(2): 58~60
- [7] 吉芳英, 袁春华, 许晓毅. 低温条件下生物除磷系统的强化启动和运行. 重庆环境科学, 2003, 25(10): 4~8
- [8] P Chevalier. Nitrogen and phosphorus removal by high latitude matforming cyanobacteria for potential use in tertiary wastewater treatment. Appl Phycology, 2000, 12(2): 105~113
- [9] J R Marchesi, N J Russell, G F White, et al. Effects of surfactant adsorption and biodegradability on the distribution of bacteria between sediments and water in a freshwater microcosm. Appl Environ Microbiol, 1991, 57: 2507~2513
- [10] R Margesin, F Schinner. Biodegradation of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate at low temperatures. International Biodeterioration & Biodegradation, 1998, 41: 139~143
- [11] M D Baker, C I Mayfield. Degradation of chlorophenols in soil sediment and water at low temperatures. Water Res, 1980, 14(9): 1765~1771
- [12] J T Trevors. Effect of temperature on the degradation of pentachlorophenol by pseudomonas species. Chemosphere, 1982, 11(2): 471~475
- [13] J J Pignatello, L K Johnson. Response of the microflora in outdoor experimental streams to pentachlorophenol: environmental factors. Can J Microbiol, 1986, 32(1): 38~46
- [14] L G Whyte. Assessment of the biodegradation potential of psychrotrophic microorganisms. Canadian Journal of Microbiology, 1996, 42: 99~106
- [15] T K Jarvinen, E S Milln, J A Puhakka. High rate bioremediation of chlorophenol contaminated groundwater at low temperatures. Environ Sci Technol, 1994, 28(13): 2387~2392
- [16] C S Orser, C C Lange. Molecular analysis of pentachlorophenol degradation. Biodegradation, 1994, 5(1): 277~288
- [17] S Kurdela, H Lenvaslahti. Cloning nucleotide sequence and characterization of genes encoding naphthalene dioxygenase of pseudomonas putida strain NCIB9816. Gene, 1988, 73(2): 355~362
- [18] W S Westlake, A Jobson, R Phillippe. Biodegradability and crude oil composition. Microbiol, 1974, 20(3): 915~928
- [19] R M Atlas. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microbiol Rev, 1981, 45(1): 180~209
- [20] I Bossert, R Bartha. Petroleum Microbiology. New York: Macmillan Publishing Co, 1984. 435~475
- [21] J G Leahy, R R Colwell. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiol Rev, 1990, 54(1): 305~315
- [22] D W Westlake, A Jobson. Biodegradability and crude oil composition. Can J Microbiol, 1974, 20(3): 915~928
- [23] L G Whyte, J Hawari. Biodegradation of variable chain length alkanes at low temperatures by a psychrotrophic rhodococcus sp. Appl Environ Microbiol, 1998, 64(7): 2578~2584
- [24] Feller G. Thermophilic sulfate reducing bacteria in cold marine sediment. FEMS Microbiology Letters, 1990, 66: 239~244
- [25] L A Johnson, I R Beacham, I C MacRae, et al. Degradation of triglycerides by a pseudomonad isolated from milk: molecular analysis of a lipase encoding gene and its expression in escherichia coli. Appl Environ Microbiol, 1992, 58(5): 1776~1779
- [26] D W Choo, T Kurihara, T Suzuki, et al. A cold-adapted lipase of an alaskan characterization. Appl Environ Microbiol, 1998, 64(2): 486~491

- [27] Y Tan, K J Miller. Cloning, expression and nucleotide sequence of a lipase gene from *Pseudomonas fluorescens* B52. *Appl Environ Microbiol*, 1992, 58(4): 1402~1407
- [28] 陈熹兮, 李宝, 李道荣. 低温微生物及其在生物修复领域中的应用. *自然杂志*, 2001, 23(3): 163~167
- [29] M F Isakaen. Adaptation of psychrophilic and psychrotrophic sulfate-reducing bacteria to permanently cold marine environments. *Appl Environ Microbiol*, 1996, 62(2): 408~414
- [30] 王爱杰. 产酸脱硫反应器中硫酸盐还原菌的生态学研究: [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学图书馆, 2000
- [31] H Abdollahi, D B Nedwell. Seasonal temperature as a factor influencing bacterial sulfate reduction in a saltmarsh sediment. *Microb Ecol*, 1979, (5): 73~79
- [32] M F Isaksen. Thermophilic sulfate reducing bacteria in cold marine sediment. *FEMS microbiol Ecol*, 1994, 113(1): 215~220
- [33] J T Westrich, R A Berner. The effect of temperature on rates of sulfate reduction in marine sediments. *Geomicrobiol*, 1988, (6): 99~117
- [34] S A Churchill, J P Harper, P F Churchill. Isolation and characterization of a mycobacterium species capable of degrading three and four ring aromatic and aliphatic hydrocarbons. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65(2): 549~552
- [35] Roberty A Kanaly, Harayama. Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *Bacteriol*, 2000, 182(10): 2059~2067
- [36] L G Whyte, L Bourbonni, C W Greer. Biodegradation of petroleum hydrocarbons by psychrophilic *Pseudomonas* strains possessing both alkane (alk) and naphthalene (nah) catabolic pathways. *Appl Environ Microbiol*, 1997, 63(10): 3719~3723

Application of Cold-Adapted Microorganisms in the Treatment of Sewage at Low Temperature

Li Yaxuan Zhang Xiaoling Jiang Anxi Meng Xuezheng Han Xiaoyun

Abstract Cold-adapted microorganisms which have special genetic background and metabolic channels are widely distributed in the nature at low temperatures. The cold-adapted microorganisms can produce a lot of active substances, and show unique characters in many areas at low temperatures. Treatment of pollutants in sewage with cold-adapted microorganisms at low temperatures is discussed, and it is concluded that the cold-adapted microorganisms have great and bright potential in application to sewage treatment in cold areas.

Key words low temperature cold-adapted microorganisms contamination

(上接第 4 页)

- 研究, 2000, 13(1): 1~5
- [37] W E Wilson, Judith C Chow, Candis Claiborne. Monitoring of particulate matters outdoors. *Chemosphere*, 2002, (49): 1009~1043
- [38] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Source fine organic aerosol neonatal stands catalyst equipped automobile and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci & Technol*, 1993, 27: 636~651
- [39] Simcik M F, Eisenreich S J, Licy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmosphere Environment*, 1999, 33: 5071~5079
- [40] 杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 大气颗粒物中多环芳烃的源解析方法. *环境监测管理和技术*, 2002, 14(4): 10~14
- [41] 祁士华, 盛国英, 傅家谟, 等. 澳门大气气溶胶中多环芳烃的源解析尝试. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 118~122
- [42] 杨旭曙, 王正萍, 宋艳涛. 城市交通干道区颗粒物中多环芳烃的源解析研究. *环境科学与技术*, 2004, 27(6): 50~51
- [43] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化. 北京: 科学出版社, 1989. 74

Progress in Characterization Research on Airborne Particulates in China

Wu Chengbao Hu xiaofang Wang Fei Pan Zhifeng

Abstract The progress in research on the characterization of airborne particulates in China has been discussed, mainly including basic characteristic, chemical components and their present state, toxicology and source apportionment of airborne particulates. The research tendency was also discussed.

Key words airborne particulates basic characteristic toxicology source apportionment fractal dimension

浮床种植观赏植物净化富营养化水体的试验

曾俊宁¹ 林东教² 李莹¹

(¹广州市环境监测中心站, 广州 510030; ²华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要 文章选择风车草、彩叶草和茉莉等观赏性植物对富营养化鱼塘水进行漂浮种植试验, 观察植物的生长适应情况, 评价供试植物对水样中 COD、N、P 等污染物的净化效果。结果表明, 风车草和彩叶草可以正常生长, 但茉莉的生长适应能力较差; 3 种植物对富营养化水样均有较好的净化效果, 其中风车草效果最佳。

关键词 风车草 彩叶草 茉莉 漂浮种植 富营养化水体

利用植物治理富营养化水体, 已受到水体污染治理工作者的广泛关注。研究表明, 水花生、水葫芦和凤眼莲等水生植物用于治理富营养化水体, 净化效果较好^[1-3], 而丝瓜、水稻、美人蕉等陆生草本和藤本植物对富营养化水体也有比较好的净化效果^[3-5], 而且还可取得较好的经济效益。针对污染水体的水质情况, 选配适宜的植物种群, 设计合理的栽培方案是污染水体植物治理技术的重要内容。本文选择风车草、彩叶草和茉莉等观赏性植物, 对富营养化鱼塘水进行缸内静态漂浮种植试验, 观察植物的生长适应情况, 评价所选植物对富营养化水体的净化效果。

1 材料与方法

1.1 供试植物

风车草 (*Cyperus alternifolius*)、彩叶草 (*Coleus blumei*) 和茉莉 (*Jasminum sambac*) 等供试植物均购自华南农业大学苗圃 (土培苗, 苗高 10~15 cm), 经去土洗根后置于定植杯内用营养液水培 2 周 (苗高 20~30 cm), 再经过供试水样 28 d 适应性培养后用于定植试验。

1.2 供试水样

供试水样取自广州市某高校内鱼塘, 水质分析结果为: pH 值 6.5~8.5, 化学需氧量 (COD) 100~160 mg/L, 总氮 20~30 mg/L, 氨氮 15~18 mg/L, 总磷 0.8~1.8 mg/L, 严重超出《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中 V 类水质标准。

1.3 栽培试验与评价方法

在 120 L 的圆形陶缸 (直径约 80 cm) 内盛放 100 L 供试水样, 每缸水面漂浮 1 块长 42 cm、宽 36 cm、厚 5 cm 的聚苯乙烯泡沫板用作栽培定植浮床 (均匀布设 4 个定植孔)。供试植物苗经水样适应性培养后, 选取长势大概一致的植物苗用塑料杯定植于浮床, 每一品种定植 3 缸 (每缸 4 株)。以上覆泡沫板的 3 缸水样为对照组。所有试验均在温室内完成。

试验周期为 28 d, 其间每隔 7 d 加少量自来水补充蒸发的水分, 以保持缸内水样体积基本稳定。试验期间, 2 d 1 次测定水样 pH 值、溶解氧 (DO) 和化学需氧量, 连续测定 4~5 次; 每 7 d 取水样 1 次, 测定电导率 (EC)、总氮、氨氮、硝酸盐氮、总磷和溶解性磷酸盐。每次取水样 100 mL (取样前搅动多次使缸内水样混合均匀)。试验结束时, 称取植株鲜重后放入烘箱 105 °C 杀青 30 min, 再 75 °C 烘干后称取干重。

2 结果与讨论

2.1 供试植物的生长适应性

在适应性培养期内 (28 d), 3 种供试植物的长势均较缓; 定植试验期间, 风车草和彩叶草长势开始转旺, 鲜重均增加较快, 水中根系也比较发达, 而茉莉长势仍然较缓, 与初种时相比没有十分明显的变化, 水中根系也不甚发达。

浮床定植试验前, 选取部分长势大概一致的供

试植物植株测得初种时鲜重与干重, 试验期末再取供试植物测量重量变化, 结果列于表 1。结果表明, 风车草和彩叶草, 特别是前者比较适合于富营养化鱼塘水浮床栽培。

表 1 供试植物试验期间重量变化 g

	初种时重量		试验期末重量	
	湿重	干重	湿重	干重
风车草	480 ± 40	46.4 ± 5.8	910 ± 40	132.6 ± 18.4
彩叶草	120 ± 5	4.2 ± 0.7	420 ± 5	5.6 ± 0.6
茉莉	100 ± 5	20.8 ± 6.7	130 ± 5	26 ± 4.8

注: 表中数据为组内 3 缸同种植物重量的平均值与标准偏差

2.2 水样 DO、EC 和 pH 值的变化情况

DO 是评价水质的重要指标之一, 反映水体中耗氧有机物(生物化学过程)和还原性无机物的耗氧程度。图 1 是试验期间各试验组缸内水样 DO 前 10 天的变化情况(同组 3 缸水样监测结果平均值, 下同)。

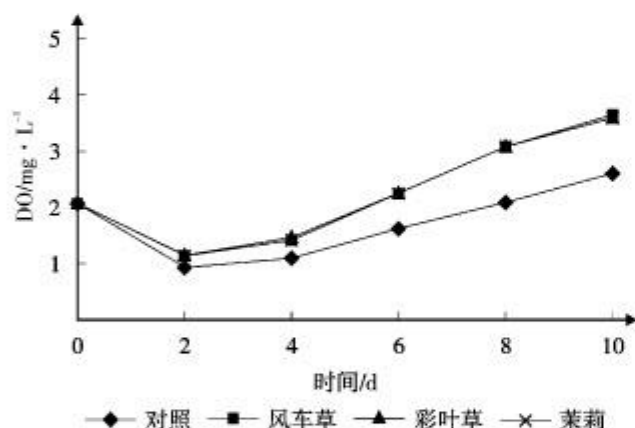


图 1 试验期间各组水样 DO 的变化情况

图 1 结果表明, 植物组水样与对照组水样的 DO 日变化曲线都呈现先降后升的趋势。栽培植物水样所含 DO 浓度值比对照水样高。供试水样 DO 出现先降后升的现象, 可能是由于水样从天然氧化塘取回陶缸加浮板覆盖后原来开放式大气复氧过程受到限制, 而初期水中原有微生物生化耗氧活动未受影响, 以致水样 DO 有所下降(第 2 天 DO 降至最低值), 后随耗氧有机物浓度下降 DO 出现快速回升(供试水样复氧后不再测定后 18 天 DO)。

图 2 和图 3 是试验期间水样 EC 和 pH 值的变化情况。从图 2 可以看出, 水样 EC 整体上随着试验天数增加而呈下降趋势, 但在第 21 天出现一个峰值, 原因不是很清楚, 可能是微生物死亡尸体腐烂释出矿物质所致。水样 EC 下降与矿物质被吸附和植

物吸收有关, 其中栽培风车草导致水样 EC 下降速率较大(尤其是试验后期)。图 3 结果表明, 3 种供试植物对水样的 pH 值影响不大。

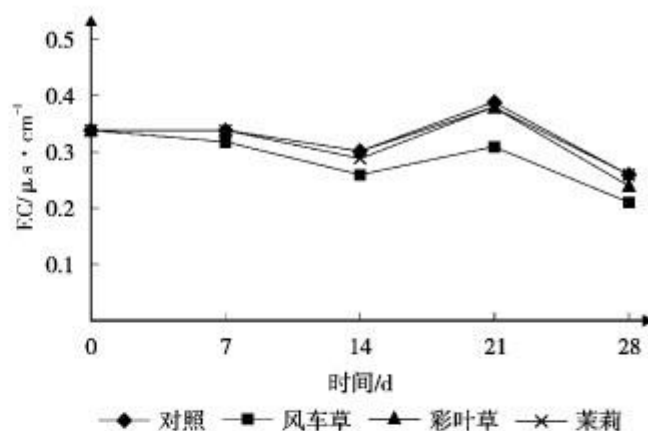


图 2 试验期间各组水样 EC 的变化曲线的变化情况

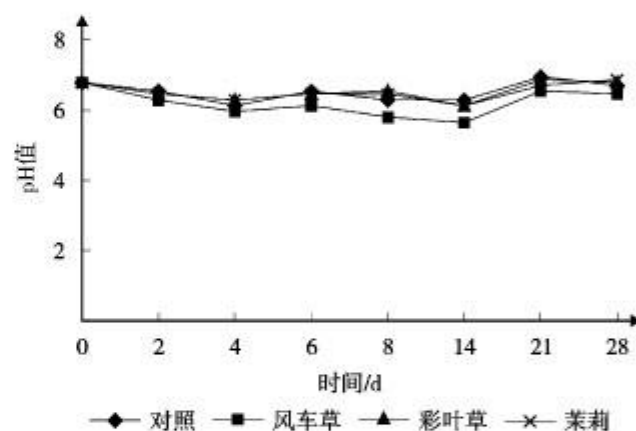


图 3 试验期间各组水样 pH 值的变化情况

2.3 水样 COD 的变化情况

试验期间各试验组水样 COD 的变化情况见图 4。本文工作因故未能取得水样五日生化需氧量(BOD_5)的监测数据。但鱼塘水中耗氧物以有机物为主, 根据图 4 所示 COD 的变化曲线仍可对水样中耗氧有机物含量的变化情况作出有效判断。即 2 d 后水样中耗氧物含量(主要是有机物)开始快速下降, 从第 6 天开始植物水样中耗氧物含量下降幅度明显比对照水样大, 这与图 1 中水样 DO 的变化情况是相符的。栽培 3 种供试植物均有助于提高 COD 去除效率, 栽培 8 天后鱼塘水样 COD 已优于地表水 II 类水质标准(GB 3838-2002), 效果显著。邓辅唐等^[9]用宝象河污水静态养殖香蒲、水芹菜等水生植物, 3 d 后 COD 的去除率为 37%~50%。本文对照水样 COD 也呈较大幅度下降, 原因可能是微生物在温室环境中能较好繁殖, 大量消耗有机质所致(具体机理有待

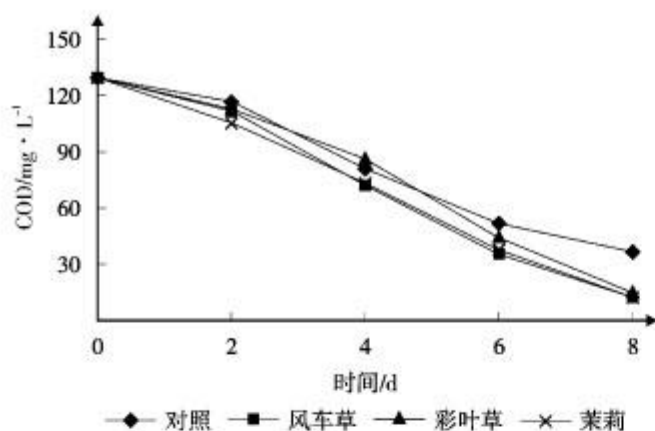


图 4 试验期间各组水样 COD 的变化情况

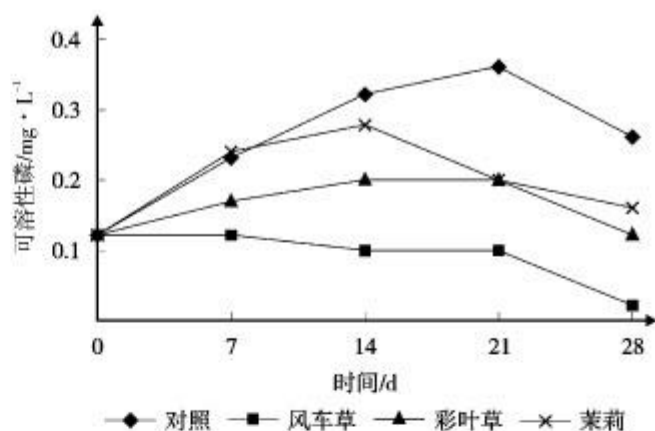


图 6 试验期间各组水样可溶性磷酸盐的变化情况

日后补充试验求证)。

2.4 水样中磷浓度的变化情况

磷是引起水体富营养化的重要因素。由图 5 可知,栽培植物有助于加速去除总磷,特别是风车草,栽培 28 d 后总磷可降到地表水 III 类标准 (GB 3838-2002)。邓辅唐等^[6]水生植物静态养殖试验表明,河道污水总磷的去除率可达 43%,与本试验风车草的除磷效果相当。

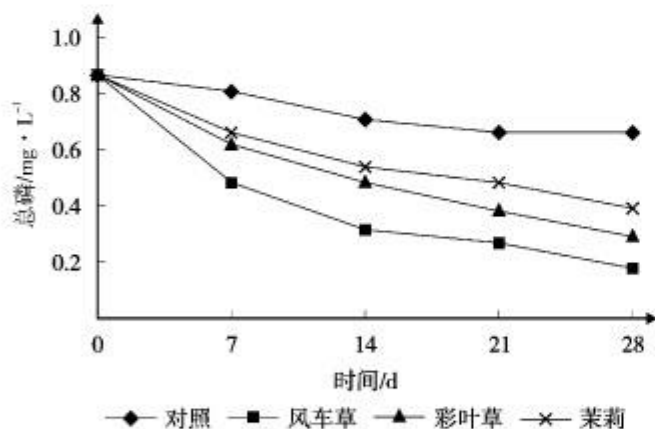


图 5 试验期间各组水样总磷的变化情况

图 6 结果表明,除风车草水样外,其它试验组水样中可溶性磷酸盐呈现先升后降趋势,而且升幅较大。可溶性磷酸盐出现先升后降这种现象,其原因目前尚未清楚,初步分析可能是由于颗粒态磷被微生物分解释出所致(风车草吸收可溶性磷酸盐速率较快,故没出现可溶性磷浓度上升现象),具体机理有待进一步深入研究。

2.5 水样中氮浓度的变化情况

供试鱼塘水样总氮浓度较高,但由于微生物的作用会自然缓慢下降。图 7 结果表明,栽培植物大幅度

加快水样总氮下降速率,风车草、彩叶草和茉莉的总氮去除率分别为 68.6%、62.3%和 44.9%。邓辅唐等^[6]水生植物静态养殖试验的总氮去除率在 35%~52%。袁东海等^[7]用石菖蒲、灯心草和蝴蝶花等挺水植物构建的人工湿地(5 d 滞留时间)处理生活污水,总氮的去除率分别为 77.77%、71.17%和 66.38%。可见,无论是植物浮床还是植被人工湿地对富营养化水体总氮都有较好的治理效果。

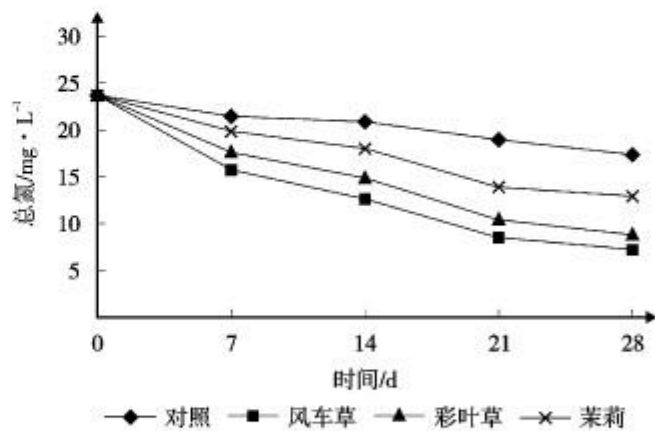


图 7 试验期间各组水样总氮的变化情况

图 8 和图 9 分别是试验期间供试水样氨氮和硝酸盐氮的变化情况。由于微生物的硝化/反硝化作用,各组水样 7 d 后氨氮均快速下降,而硝酸盐氮含量上升。植物从水中直接吸收氮素不是植物去除水中氮的主要途径^[7,8],其作用主要表现在促进根系微生物硝化/反硝化作用、与微生物的协同作用以及促进相关酶的活性等几个方面。风车草水样中氨氮的削减速率最快(见图 8),表明风车草生物量大、根系丰富有利于促进氨氮的微生物硝化/反硝化过程;供试植物均明显促进反硝化过程(见图 9),其中彩叶草水样硝酸盐氮升幅最小。植物在微生物

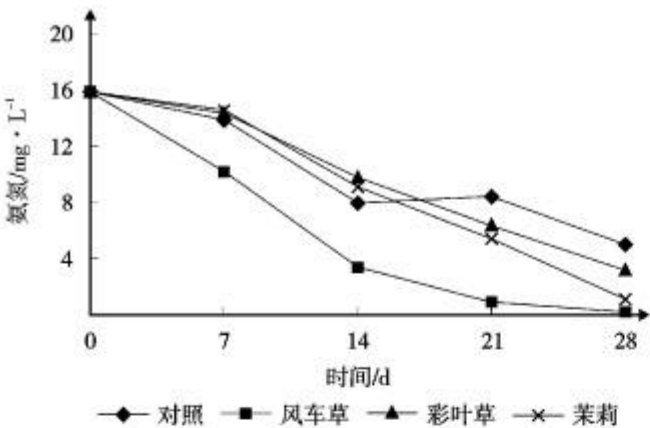


图8 试验期间各组水样氨氮的变化曲线

硝化 / 反硝化过程中所起的作用较为复杂, 详细机理有待深入研究。

3 小结

本试验结果表明, 浮床种植风车草、彩叶草和茉莉等陆生草本和木本植物对富营养化鱼塘水均有较好的治理效果, 有效促进水体自净过程(水质改善情况见表2)。

表2 试验前后水样水质比较 mg/L (EC 为 $\mu\text{s}/\text{cm}$)

		DO [*]	COD [*]	总磷 ^{**}	总氮 ^{**}	总氮 ^{**}	EC ^{**}
对照水样	开始	2.09	130	0.87	23.6	15.8	0.34
	期末	2.58	37.0	0.66	17.3	5.08	0.26
	改善	0.49	93.0	0.21	6.30	10.7	0.08
风车草水样	开始	2.09	130	0.87	23.6	15.8	0.34
	期末	3.63	12.2	0.18	7.40	0.34	0.21
	改善	1.54	118	0.69	16.2	15.5	0.13
彩叶草水样	开始	2.09	130	0.87	23.6	15.8	0.34
	期末	3.61	12.3	0.29	8.94	3.23	0.24
	改善	1.52	118	0.58	14.7	12.6	0.10
茉莉水样	开始	2.09	130	0.87	23.6	15.8	0.34
	期末	3.61	15.3	0.39	13.0	1.14	0.26
	改善	1.52	115	0.48	10.6	14.7	0.08

注: * 期末数据为第8天测试结果; ** 期末数据为第28天测试结果。

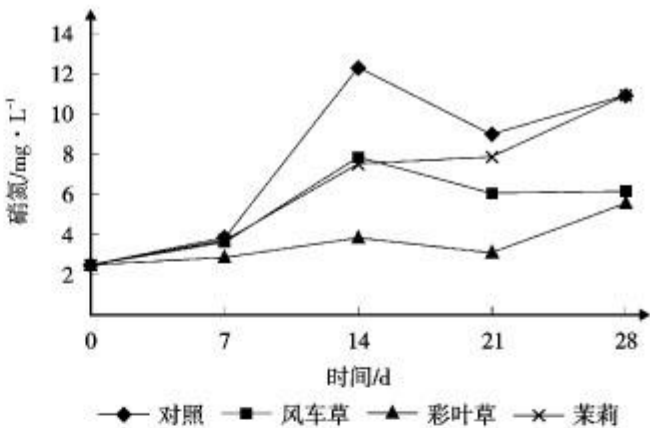


图9 试验期间各组水样硝酸盐氮的变化曲线

风车草和彩叶草比茉莉表现出更强的生长适应能力, 即草本植物更适宜用于治理富营养化水体。风车草和彩叶草是多年生草本植物, 有经济价值(观赏性植物), 特别是风车草, 生长适应能力强, 治理效果较好, 值得进一步开展富营养化水体净化治理工程研究(如应用于构建人工湿地、植物浮床, 美化水域景观和净化污水)。

4 参考文献

[1] 许航, 陈焕壮, 熊启权, 等. 水生植物塘脱氮除磷的效能及机理研究. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(4): 69-73

[2] 戴全裕, 张珩, 戴玉兰, 等. 丝瓜对食品废水的净化功能及经济效益. 城市环境与城市生态, 1994, 7(4): 8-12

[3] 戴全裕, 蒋兴昌, 汪耀斌. 太湖入湖河道污染物控制生态工程模拟研究. 应用生态学报, 1995, 6(2): 201-205

[4] 宋祥甫, 邹国燕, 吴伟明, 等. 浮床水稻对富营养化水体中氮、磷的去除效果及规律研究. 环境科学学报, 1998, 18(5): 490-494

[5] 李芳柏, 吴启堂. 无土栽培美人蕉等植物处理生活废水的研究. 应用生态学报, 1997, 8(1): 88-92

[6] 邓辅唐, 孙珮石, 邓辅商, 等. 几种水生植物对滇池入湖河道水的净化性能研究. 贵州环保科技, 2005, 11(3): 7-9

[7] 袁东海, 高士祥, 任全进, 等. 几种挺水植物净化生活污水总氮和总磷效果的研究. 水土保持学报, 2004, 18(4): 77-80

[8] 黄亚, 傅以钢, 赵建夫. 富营养化水体水生植物修复机理的研究进展. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊): 379-383

Treatment of Eutrophicated Water by Floating Culture Plants

Zeng Junning Lin Dongjiao Li Ying

Abstract Cyperus alternifolius, coleus blumei and jasmiumm sambac were cultured in a floating bed for the treatment of eutrophicated water, and changes in the concentrations of COD, N, and P in the tested water samples have been measured. The cyperus alternifolius and coleus blumei grew well in the eutrophicated water, however, the growth of jasmiumm sambac was restrained. The results show that floating culture of all the plants tested can improve the treatment of eutrophicated water, especially in the case of cyperus alternifolius.

Key words cyperus alternifolius coleus blumei jasmiumm sambac floating culture eutrophicated water

大孔树脂对邻苯二甲酸的吸附研究

张海珍

(河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘 要 研究了 XDA-200 大孔树脂对水溶液中邻苯二甲酸的吸附。结果表明 XDA-200 树脂对水溶液中的邻苯二甲酸吸附速度很快,30 min 内基本达到平衡,其后达到完全平衡的吸附进程非常缓慢。树脂对邻苯二甲酸的吸附量随质量浓度增加而增加。pH 值降低,有利于邻苯二甲酸在溶液中以分子态存在,易于树脂吸附。邻苯二甲酸的吸附均满足 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程。泄漏点与进水浓度和流速均有很大关系。

关键词 大孔树脂 邻苯二甲酸 吸附

邻苯二甲酸是主要的化工原料,但在生产邻苯二甲酸排放的废水中含有浓度很高的邻苯二甲酸(约 7 000 mg/L)需要进行处理。国内外文献报道的有机化工废水处理方法很多,其中,吸附法作为一种低能耗的固相萃取分离方法受到重视并在工业上已有广泛应用。特别是 20 世纪 80 年代以来,随着超高交联大孔吸附树脂合成技术的发展,具有多功能基团和优良孔结构的新型大孔树脂使吸附分离技术在水污染治理领域得到了广泛的应用^[1]。大孔吸附树脂在应用中表现出以下特点:①应用范围宽,实用性好;②吸附效率高,脱附再生容易;③性能稳定,使用寿命长;④有利于综合利用,可实现废弃物资源化;⑤工艺简单,操作方便,能耗低。本文采用 XDA-200 新型超高交联聚苯乙烯大孔吸附树脂对邻苯二甲酸的静态相吸附平衡进行了研究,为树脂吸附法在邻苯二甲酸生产废水处理中的应用进行了初步理论探索。

1 实验

1.1 实验仪器及材料

1.1.1 材料

邻苯二甲酸,纯度 >99.8%,其基本性质见表 1; XDA-200 大孔树脂(西安蓝晓科技有限公司),其基本理化性质见表 2。

1.1.2 仪器

SHA-B 水浴恒温振荡器(江苏金坛中大仪器厂);752N 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器

表 1 邻苯二甲酸在 298 K 时的基本物理化学性质

吸附质	pka	Cs/mg·mL ⁻¹	λmax/nm
邻苯二甲酸	2.89	68	275

表 2 XDA-200 大孔吸附树脂的主要性能指标

外观	含水量 %	湿真 密度 g/mL	湿视 密度 g/mL	比表 面积 m ² /g	平均 孔径 nm
深棕色不透 明球状颗粒	50~60	1.05~1.15	0.65~0.75	≥800	2.5~3.5

有限公司);FA1004 电子分析天平(上海恒平科学仪器有限公司);玻璃吸附柱(自制)。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂预处理

将树脂依次用无水乙醇、4%盐酸溶液、蒸馏水、4%NaOH 溶液、蒸馏水洗涤至中性,以除去其中所含的致孔剂、催化剂、溶剂等杂质。树脂烘干至恒重,放入干燥器内备用^[2]。

1.2.2 静态吸附实验

1.2.2.1 不同时间对邻苯二甲酸浓度的影响

准确配制 40、50、80、90、100 mg/L 的邻苯二甲酸水溶液。取 5 个 250 mL 锥型瓶,各加入干燥的树脂 0.25 g,然后各加入质量浓度为 40、50、80、90、100 mg/L 的邻苯二甲酸溶液 100 mL,控制环境温度分别为 303、313、323 K,以 150 r/min 的振荡速度在恒温振荡器上振荡,按不同时间分别取样,用紫外可

见分光光度计检测溶液中邻苯二甲酸的质量浓度。考察不同时间对邻苯二甲酸浓度的影响^[2-5]。

1.2.2.2 不同邻苯二甲酸溶液起始质量浓度对吸附量的影响

准确配制 40, 50, 80, 90, 100 mg/L 的邻苯二甲酸溶液, 取 5 个 250 mL 锥形瓶, 各加入干燥的树脂 0.25 g, 分别加入不同质量浓度的邻苯二甲酸溶液 100 mL, 控制环境温度分别为 303、313、323 K, 以 150 r/min 的振荡速度在恒温振荡器上振荡, 振荡 24 h 以上。吸附平衡后用紫外可见分光光度计检测其质量浓度, 考察不同邻苯二甲酸溶液起始质量浓度对吸附量的影响并绘制吸附等温线。平衡吸附量用下式计算

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (1)$$

Q_e 为平衡吸附量 (mg/g), C_0 为溶液的初始质量浓度 (mg/L), C_e 为吸附平衡后溶液的质量浓度 (mg/L), V 为溶液的体积 (L), M 为树脂重量 (g)^[2-5]。

1.2.2.3 pH 值对吸附量的影响

准确配制 80 mg/L 的邻苯二甲酸溶液, 取 5 个 250 mL 锥形瓶, 各加入干燥的树脂 0.25 g, 分别加入邻苯二甲酸溶液 100 mL, 用 4% 的稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 值分别为 4、5、7、8、9, 控制环境温度为 303 K, 其余同 1.2.2.2, 考察不同 pH 值对吸附量的影响。平衡吸附量的公式同上^[2]。

1.2.3 动态吸附实验

将预处理后的树脂用乙醇浸泡, 用蒸馏水洗脱至无醇味后, 量取 10 mL 湿树脂装入底部塞有海绵的玻璃吸附柱内。邻苯二甲酸废水由实验室自行配制。废水以一定的流速自上而下通过树脂层, 取样分析不同时段吸附柱流出液中邻苯二甲酸的浓度。邻苯二甲酸的浓度由紫外可见分光光度计来检测。考察邻苯二甲酸浓度、流速等因素对树脂吸附性能的影响, 以确定最佳吸附条件。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附实验结果

2.1.1 不同时间对邻苯二甲酸浓度的影响

如图 1~图 3 所示, 随着吸附时间的延长, 浓度随时间逐渐减少。XDA-200 树脂对水溶液中的邻苯二甲酸吸附速度很快, 30 min 内基本达到平衡, 其后达到完全平衡的吸附进程非常缓慢。这是因为在较

短的吸附时间内树脂对邻苯二甲酸的吸附还未达到饱和, 吸附速度快, 而后树脂表面已吸附了大量邻苯二甲酸, 因此随时间的延长吸附量的变化趋于平缓, 直至吸附达到饱和。

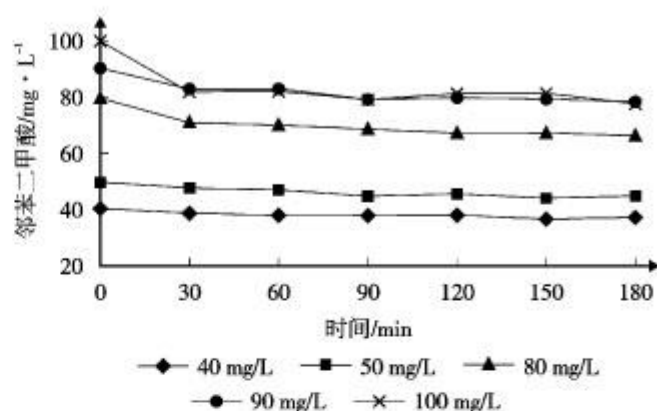


图 1 303 K 时浓度随时间的变化

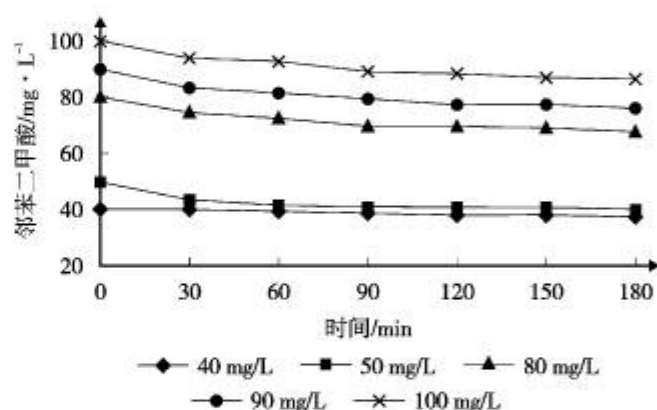


图 2 313 K 时浓度随时间的变化

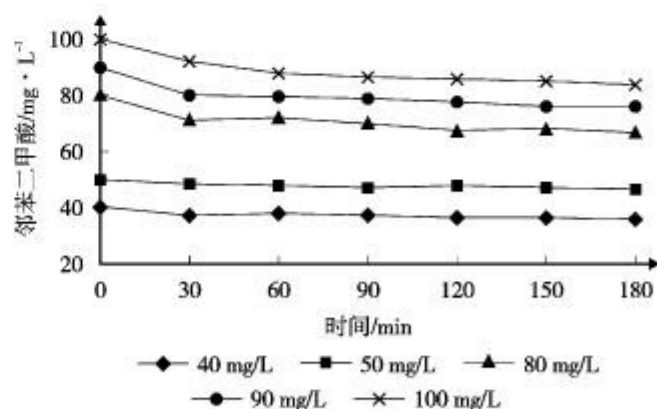


图 3 323 K 时浓度随时间的变化

2.1.2 不同邻苯二甲酸溶液起始质量浓度对吸附量的影响

树脂对邻苯二甲酸的吸附量也受邻苯二甲酸起始质量浓度的影响, 图 4 表示了在不同温度下树脂对邻苯二甲酸的吸附量随质量浓度的变化情况。树脂对邻苯二甲酸的吸附量都随质量浓度增加而增加。

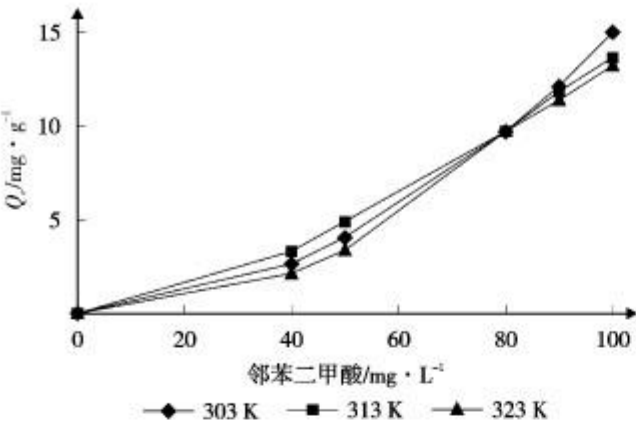


图 4 起始质量浓度对吸附量的影响

2.1.3 pH 值对吸附量的影响

由图 5 可知:pH 值降低,有利于邻苯二甲酸在溶液中以分子态存在,从而易于树脂吸附。

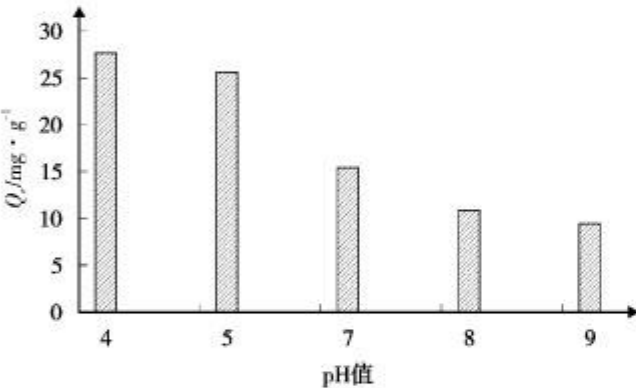


图 5 不同 pH 值对吸附量的影响

2.1.4 静态平衡吸附等温线

根据静态平衡吸附实验测定的平衡浓度 C_e , 计算得到其平衡吸附量 Q_e , 作出不同温度下的吸附等温线。由图 6 可知, 对邻苯二甲酸而言, 其吸附平衡量 Q_e 随平衡浓度 C_e 的增加而增大。根据 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程对上述等温线进行拟合, 结果见表 3 和表 4。

Freundlich 方程:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

其中 n 和 K_f 为 Freundlich 常数。 K_f 反映了吸附量的大小, n 描述了等温线的变化趋势, $n > 1$ 时为优惠吸附。

Langmuir 方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

式中 K_L 为吸附系数, Q_m 为单分子层饱和吸附量。

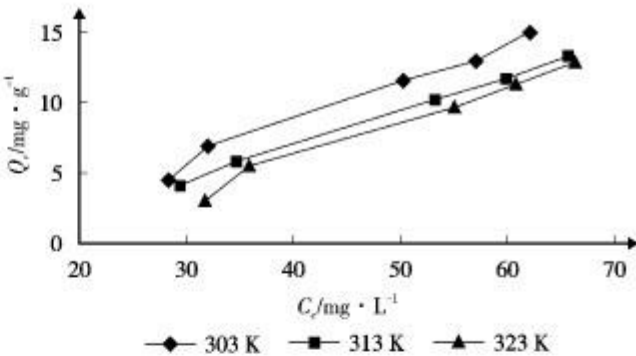


图 6 不同温度下邻苯二甲酸溶液静态平衡时吸附等温线

表 3、表 4 表明:在一定浓度、温度范围内邻苯二甲酸在 XDA-200 树脂的吸附都符合 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型。从表 3 中可以看出, K_f 随着温度的升高而减小, 说明了在一定的温度范围内降低温度有利于吸附。此外 n 值表明, XDA-200 对邻苯二甲酸的吸附, 均不属于优惠吸附。

表 3 邻苯二甲酸 Freundlich 吸附等温线方程

温度 K	拟合区间 mg/L	K_f	n	吸附等温线方程	R^2
303	40~100	0.140	0.885	$\ln Q_e = 1.1305 \ln C_e - 1.9675$	0.999 1
313	40~100	0.083	0.824	$\ln Q_e = 1.2134 \ln C_e - 2.4854$	0.998 2
323	40~100	0.043	0.734	$\ln Q_e = 1.362 \ln C_e - 3.1519$	0.999

表 4 邻苯二甲酸 Langmuir 吸附等温线方程

温度 K	拟合区间 mg/L	Q_m	K_L	吸附等温线方程	R^2
303	40~100	73.53	0.003	$C_e/Q_e = 0.0136 C_e + 4.9907$	0.978 4
313	40~100	38.02	0.004	$C_e/Q_e = 0.0263 C_e + 6.6014$	0.969 4
323	40~100	21.60	0.006	$C_e/Q_e = 0.0463 C_e + 8.1421$	0.998 9

2.2 动态吸附实验结果

2.2.1 浓度对树脂吸附的影响

将邻苯二甲酸废水的浓度分别配制成 2 007、4 009、5 003 mg/L。由静态实验可知 pH 值降低, 有利于树脂吸附邻苯二甲酸。因此本实验 pH 值调为 2, 控制环境温度为室温, 流速为 3 BV/h (BV:树脂床体积, 本次实验中 1 BV=10 mL) 进行动态吸附, 考察浓度对树脂吸附的影响。吸附结果见图 7。

从图 7 可知泄漏点与进水浓度有很大关系。进水浓度增大, 泄漏点提前, 处理水量也会相应的下降。

2.2.2 流速对树脂吸附的影响

将浓度为 4 161 mg/L 的邻苯二甲酸模拟废水通

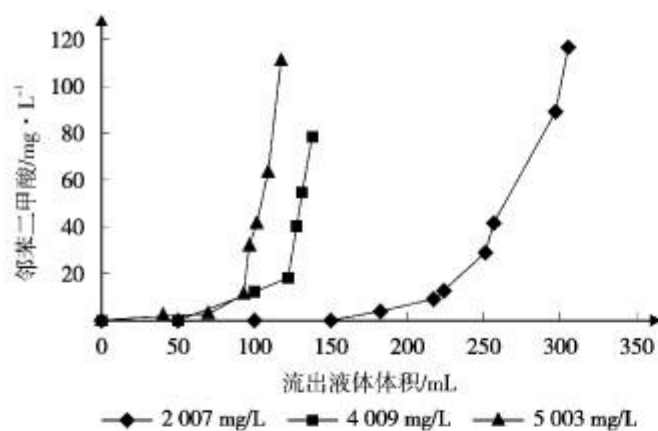


图7 浓度对树脂吸附的影响

过树脂层,控制流速为 15、30、45 mL/h, pH 值调为 2, 温度为室温,考察流速对树脂吸附效果的影响,以确定最佳操作流速。结果见图 8。

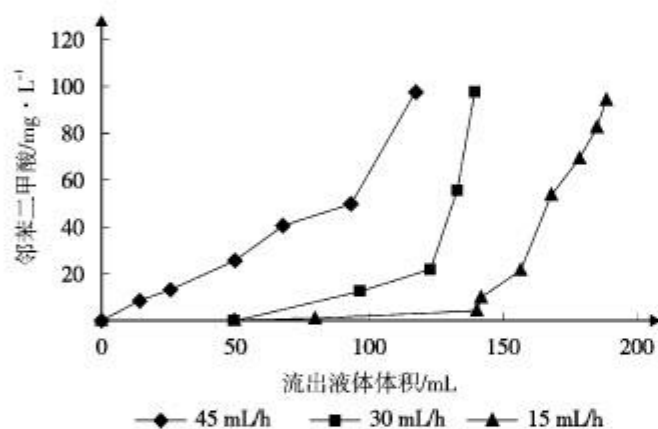


图8 流速对树脂吸附的影响

从图 8 可知,吸附流速增大时,树脂的吸附量减小。45 mL/h 几乎很快就开始泄漏。这是因为邻苯二甲酸不能进行充分的膜扩散和粒扩散就流出树脂层,导致泄漏点提前,使得大孔树脂的工作吸附量下降。虽然低流速时树脂工作吸附量大而稳定。但在实际应用中必须考虑单位时间的处理能力,最佳吸附流速为 30 mL/h^[9]。

3 结论

1) 随着吸附时间的延长,邻苯二甲酸的浓度随时间逐渐减少,30 min 内基本达到平衡。

2) 树脂对邻苯二甲酸的吸附都随起始质量浓度增加而增加。

3) pH 值降低,有利于邻苯二甲酸在溶液中以分子态存在,从而易于树脂吸附。

4) 在一定浓度、温度范围内邻苯二甲酸在 XDA-200 树脂上的吸附都符合 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型。 K_f 说明了在一定的温度范围内降低温度有利于吸附, n 值表明,XDA-200 对邻苯二甲酸的吸附,均不属于优惠吸附。

5) 泄漏点与进水浓度和流速均有很大关系。进水浓度增大,泄漏点提前;进水流速增大,泄漏点也会提前。

4 参考文献

- [1] 王穆君,孙越,周玮,等.大孔树脂对水溶液中邻苯二甲酸的吸附行为及其热力学研究.离子交换与吸附,2004,20(6):533~540
- [2] 王海玲,陈金龙,张全兴.树脂吸附法处理硫化促进剂 CA 生产废水的研究.环境污染治理技术与设备,2003,4(10):43~47
- [3] 陈一良,潘丙才,孟凡伟,等.苯酚及对硝基酚在大孔树脂上吸附等温线的研究.离子交换与吸附,2004,20(3):205~313
- [4] 高俊刚,崔岳,王红,等.MMA-DVB 大孔树脂对二氯苯酚等的吸附性能.河北大学学报(自然科学版),2004,24(4):377~381
- [5] 乐清华,吴凡,徐菊美,等.大孔树脂吸附苯肼的静态相平衡研究.离子交换与吸附,2003,20(2):158~144
- [6] 徐莉,马洪涛,邓国才,等.大孔树脂吸附法处理模拟邻苯二甲酸生产废水的研究.离子交换与吸附,2000,16(1):66~71

Study on the Adsorption of O-phthalic Acid by Macroreticular Resin

Zhang Haizhen

Abstract The adsorption of o-phthalic acid by XDA-200 was tested in a static experiment. The results show that the adsorption of o-phthalic acid from aqueous solution to the macroreticular resin is quick, and an adsorption balance can be established between the aqueous and solid phases within 30 minutes, and the balance is agreed with the Freundlich and Langmuir adsorption isotherm.

Key words macroreticular resin o-phthalic acid adsorption

载甲苯活性炭微波脱附再生试验

梅向阳 普红平 黄小凤 袁友刚 钱文敏 张斌

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要 研究了利用微波对载甲苯饱和活性炭的辐照再生。从甲苯的脱附和回收率2个方面探讨了活性炭再生的工艺条件。得出工艺的最佳条件:微波功率为500 W、载气流速为300 mL/min、辐射时间3 min、活性炭量为10 g。

关键词 微波 活性炭 甲苯 再生 回收

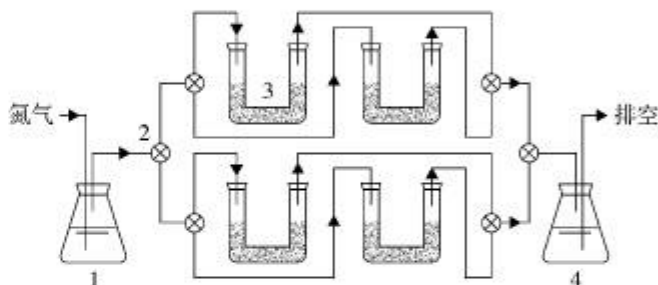
应用活性炭吸附法处理含甲苯废气, 活性炭吸附饱和后, 需要通过使吸附在活性炭上的物质脱附或者分解进行再生, 才能重新投入使用。目前活性炭再生的方法可以分为分解和脱附两大类。分解是通过一定的方法分解吸附质实现再生的方法, 这种方法技术要求比较高, 而且不能回收有用的吸附质, 在能源上造成了一定的浪费。脱附是通过降低压力、提高温度和使用化学药剂等方法来实现脱附的。它不仅能有效地回收有用的吸附质, 而且操作比较简单, 一次性的投资比较少。但是它存在使用的体系有限的缺点。利用微波再生活性炭, 和传统的技术比较, 它具有快速、高效、资源回收利用率高、不会造成二次污染、成本低等显著的优点。本实验利用微波再生载甲苯活性炭, 以活性炭的脱附率和甲苯蒸汽的冷凝回收率作为主要研究对象, 探索载甲苯饱和活性炭的微波再生最优工艺条件。

1 实验装置和流程

1.1 饱和活性炭的制备装置和过程

图1是实验饱和的活性炭(化学纯、木质、0.2 mm目)的制备装置图。实验所采用的载甲苯活性炭是采用动态吸附的方法进行饱和的。方法如下, 把经过酸泡、水洗、在100℃下活化, 然后放入干燥箱冷却干燥好的活性炭置于U型管(内径4 cm)中, 以氮气作为载气将甲苯溶液吹出, 形成流动的甲苯蒸气, 使活性炭暴露在甲苯蒸气中, 室温下进行动态的活性炭吸附。连续通气2 d, 活性炭达到饱和。我们采用将装有活性炭的U型管进行串联的方式, 以保证

每一个U型管中甲苯蒸气浓度一致, 使活性炭的吸附充分^[1]。



1-装甲苯的锥形瓶 2-三通管

3-U型管(内装有活性炭) 4-吸收瓶(内装酒精)

图1 饱和活性炭的制备

1.2 载甲苯活性炭的再生装置和过程

图2是载甲苯活性炭的再生装置图。把格兰士WP700型微波炉上部中间钻一个约直径为3 cm的孔, 把长约30 cm的石英玻璃管如图2所示, 插入微波炉的孔中。微波由右向左发射, 氮气经过流量计从置于微波炉中的石英管反应器的底部通入。脱附的高温甲苯蒸气和氮气一起进入置于放有冰水的恒温水槽的U型管中进行降温冷凝, 剩余的气体再通入装有酒精的锥形瓶中, 被吸收后的余气直接排空。

2 实验结果与讨论

2.1 各因素对甲苯脱附率的影响

2.1.1 不同活性炭量下甲苯脱附率与脱附时间的变化

将5、8、10 g左右的新鲜活性炭(干燥失重15%)吸附饱和, 称重, 吸附饱和后的活性炭量(其装填高

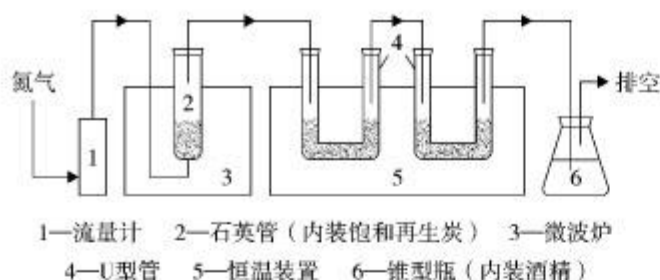


图2 再生装置

度分别约为3、5和6 mm)减去新鲜活性炭量所得到的值再除以新鲜活性炭量即为活性炭的单位吸附量,饱和载甲苯活性炭的单位吸附量为84 mg/g。在500 W的微波功率下,载气流量为60 mL/min,将饱和的活性炭置于再生反应器中进行再生,每隔1 min对活性炭进行1次称重,直到活性炭的重量减少到与新鲜活性炭量相接近为止。活性炭中的甲苯脱附率与脱附时间的变化关系曲线如图3所示。从图中可以看出,10 g的活性炭样品随脱附时间的增加,甲苯脱附率增加最急剧,且当甲苯脱附率接近100%的时,所经历的时间短。可见,活性炭量越大,甲苯脱附率增加得越急剧,甲苯脱附率增加到接近于100%所经历的时间越短;活性炭量越小,甲苯脱附率增加趋势越平缓,并且所需要的时间比较长。产生这样的现象和微波分布不均、局部吸热差异有关^[2]。

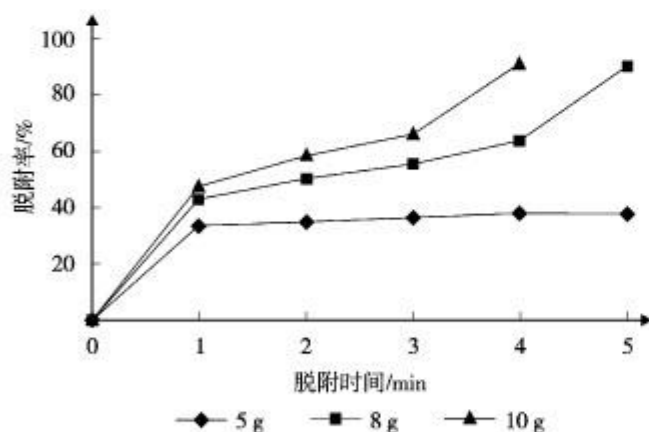


图3 不同饱和活性炭甲苯脱附率与时间的关系

2.1.2 不同功率下活性炭中甲苯脱附率与脱附时间的变化

称取8 g左右的新鲜活性炭,将其吸附饱和后,在载气流量为60 mL/min的条件下置于再生反应器中进行再生,分别考察微波功率为500 W和700 W时甲苯脱附率随脱附时间的变化关系,如图4所示。由图4可知,微波功率越大,单位质量活性炭吸收微波能也多,活性炭温度升高也快,活性炭中甲苯脱附

率增加也快。在大的微波功率下进行再生实验,可缩短脱附的时间;但功率越大,活性炭的温度升高会更高,更容易引起活性炭的燃烧,活性炭的损失将增加,因此要综合考虑微波功率对再生实验的影响^[3]。在对再生的时间要求不是很严格的时候,可以采用500 W微波辐射作为再生载甲苯活性炭的功率。

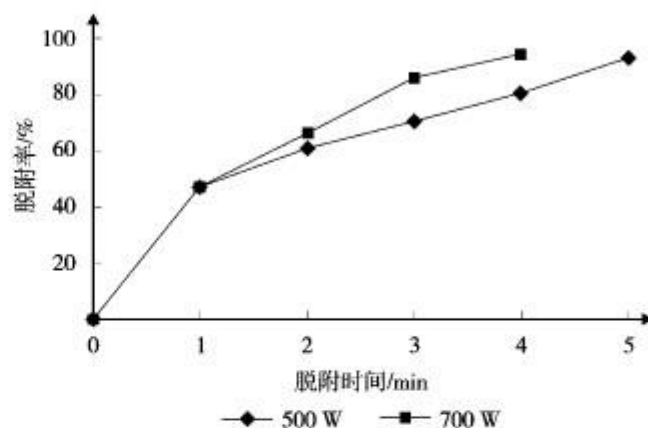


图4 不同微波功率下脱附率和脱附时间的关系

2.1.3 不同载气流量下活性炭中甲苯脱附率与脱附时间的变化

将3份8 g左右的新鲜活性炭经吸附饱和后,在微波功率为500 W的条件下置于再生反应器中的甲苯脱附率与脱附时间的变化关系曲线如图5所示。图5表明了载气流量越大,活性炭中的甲苯脱附越快,脱附效果越好,再生之后,其吸附量可以达到原来的90%即75.6 mg/g,此时甲苯残留量为8.4 mg/g。在此,活性炭在微波场中辐射升温时,由于载气的通入,不可避免要带走一部分热量,但同时甲苯的蒸气分压将降低,这是变压吸附的基础^[4]。这2个影响因素是相互矛盾的。从实验的结果来看,甲苯蒸气分压的降低比温度的升高作用更明显。

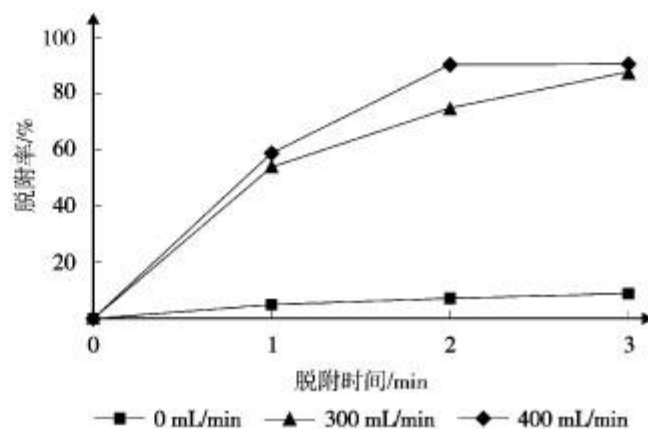


图5 不同载气流量下甲苯脱附率与时间的关系

2.1.4 影响载甲苯活性炭脱附率的正交实验

选取 4 个因子进行了正交实验。它们分别是活性炭量、载气流速、微波功率、辐照时间。为了更好地反应各个因子与脱附率的关系，实验分别选取了 2 组不同条件下的实验数据作为对比。因素水平安排如表 1 所示。

表 1 因素对脱附率的影响正交实验因素水平

因素	A 活性炭量 g	B 氮气线速度 mL/min	C 辐照时间 s	D 微波功率 W
水平 1	5	0	60	350
水平 2	8	300	120	500
水平 3	10	400	180	700

实验结果由图 6 可以看出,如果只以脱附率为衡量指标的话,最佳的再生工艺条件为 C3D2B2A3,即再生的优化条件大致为:微波功率为 500 W;载气流速为 300 mL/min;活性炭量为 10 g;辐照时间 180 s。

3 结论与建议

综合以上研究，对载甲苯活性炭微波再生可以得到以下结论：

- 1) 由实验可以看出来，饱和活性炭的脱附、甲苯蒸气的回收受到载气流速、微波功率、辐射时间及活性炭量影响较大。
- 2) 载甲苯活性炭的微波再生法具有设备简单，

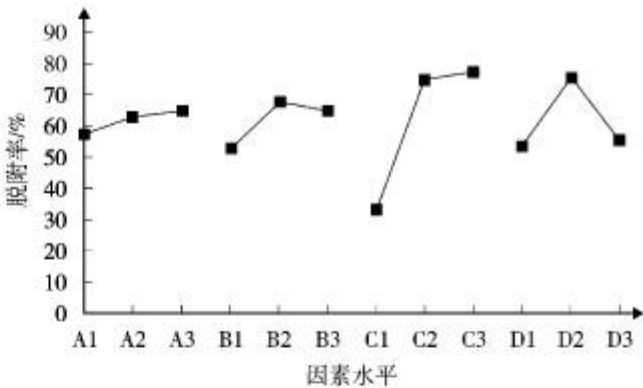


图 6 因素与脱附率的关系

再生时间短,操作简单,活性炭损耗低,再生后活性炭活性较好,甲苯回收率较高的优点,是一种具有广泛的应用前景的新技术。

3) 本实验所得最佳工艺条件是：微波功率为 500 W;载气流速为 300 mL/min;活性炭量为 10 g;辐照时间为 3 min。

4 参考文献

[1] 王学谦, 宁平. 活性炭吸附硫化氢及微波辐照解吸研究. 环境污染与防治, 2001, 23(6): 23-25

[2] 周渔昆. 微波技术在废气脱硫中的应用. 化工环保, 1994, 14(3): 148-152

[3] 王宝庆. 载乙醇活性炭在微波场中的升温行为研究. 安全与环保, 2003, 2(3): 40-43

[4] 唐志红, 朱文魁. 活性炭再生技术. 煤化工, 2004, 2(1): 86-91

Regeneration of the Active Carbon Loaded with Toluene by Microwave Heating

Mei Xiangyang Pu Hongping Huang Xiaofeng Yuan Yougang Qian Wenmin Zhang Bin

Abstract Regeneration of the active carbon loaded with toluene by microwave heating was tested. The conditions of 500 W of microwave, 300 mL/min of carrier gas, and 3 min of radiant time are submitted for 10 g of carbon.

Key words microwave active carbon toluene regeneration recycle

(上接第 13 页)

Biological Removal of Nitrogen and Phosphorus from Municipal Sewage

Jin Hang Wang Shumei

Abstract The mechanisms for simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from municipal sewage, and the processes of A²O, SBR and oxidation puddle are reviewed. The development in research on carbon source demand, short stage bio-removal of nitrogen, and phosphorus accumulation bacteria are discussed.

Key words municipal sewage removal of nitrogen and phosphorus phosphorus accumulation bacteria

广东省火电厂烟气脱硫除硝案例初步技术分析

黄谦德

(广东工业大学, 广州 510090)

摘 要 简要地回顾了广东省火电厂烟气脱硫的历程, 结合部分案例, 对其除尘脱硫技术进行了初步分析。对某电厂燃煤机组“脱硫除硝”示范工程进行了简单介绍。

关键词 除尘 脱硫 除硝 硫硝同除

1 回顾及认识

我省火电厂烟气污染控制, 是从除尘开始的, 由较小型热电厂简单的麻石塔发展到普遍使用电除尘器。近 10 年来, 一些电厂积极地安装烟气脱硫装置, 循环流化床锅炉发电机组也已投产。回顾这一段历程, 笔者初步体会到, 火电厂烟气脱硫, 有它自身的一些特点:

1) 火电厂烟气的成分及其性质参数因煤种不同而有很大差异, 必须有过细的调查研究和精确的仪器检测分析, 才能根据准确的原始数据选出正确的脱硫工艺。对于煤种时有改变的中小型机组, 调研的准确性更显重要。

2) 烟气脱硫系统设备繁多而且复杂, 自动化控制和技术管理要求很高, 单位投资较高。因此, 需要投入大量的、“兵种齐全”的智力进行科学研究、设计和运行管理。我国电厂烟气脱硫的技术总体水平目前还比较落后, 在引进技术的同时, 要大力培养自己的技术队伍和管理队伍。

3) 欧美和日本的火电厂烟气脱硫、除硝工程, 已经主要由独立的公司承建, 民营环保企业进入市场, 市场也比较规范, 值得我们借鉴。

以上特点, 对烟气除硝也基本上是适用的。

目前, 我省已经运行的火电机组烟气脱硫装置, 石灰石湿法洗涤已成为主导。其他如烟气循环流化床法, 炉内喷钙法, 烟道喷射荷电石灰法, 海水脱硫法等等, 也有不同规模的应用。近年来, 燃烧无烟煤或混合煤的循环流化床锅炉投入了运行。在硫硝同

除方面, 广州某电厂最近已规划建设燃煤机组“脱硫除硝”示范工程。

由于作者在考察、评议时未获得设备技术参数和操作技术条件等详细数据, 这个技术分析只是初步的, 难免有片面性和错误。

2 除尘

20 世纪 80 年代中、后期, 我省有一部分较小型的热电厂(包括个别 50 MW 发电机组)锅炉, 仍采用旋风水膜除尘器(麻石塔)除尘。这种湿式除尘技术不能解决微尘、硫酸烟雾和气溶胶 SO_3 的污染, 除尘废水排放又污染城区河段。

10 多年前, 我省火电厂安装电除尘器的进展较缓慢, 主要原因是设备购置费较高, 而除尘效率则与投资较少的文丘里麻石塔相近。随着高层建筑物的兴起, 电除尘产出的粉煤灰供不应求, 也促进了电除尘器的安装。如果从粉煤灰中分选出玻璃微珠, 或加工成高级过滤材料、隔声材料等, 经济效益更高。

2005 年起, 我国已要求新建火电厂的粉尘排放浓度 $\leq 50 \text{ mg/m}^3$ 。现有的干式电除尘器很难经济地达到这个要求, 用“干式”或“半干式”脱硫的火电厂, 袋式除尘器或电-袋组合式除尘器是发展方向。我省已有 35~85 t/h 燃煤锅炉使用袋式除尘器的工程实例, 国内应用袋式除尘器的最大规模是 200 MW 发电机组。袋式除尘器的烟尘排放浓度, 一般可以达到 $\leq 30 \text{ mg/m}^3$ 。

3 脱硫

3.1 湿法洗涤脱硫

我省连州、广州已有几家电厂引进湿法洗涤脱硫技术,并投入了运行,单机容量为 125 kW。其应用状况和存在问题简述如下:

1) 吸收塔的内衬采用玻璃鳞片或橡胶,与 316 L 不锈钢相比,降低了造价。

2) 石膏矿浆采用水力旋流器预分离,随后采用高真空度带式过滤机,石膏滤饼含水 $\leq 10\%$,免去了烘干作业。但是,这种过滤机价格高、动力消耗大。

3) 未强调使用优质、不含氟石灰石,缺乏废液抽出量的计算经验。废液含 SS、COD 较高,曝气、絮凝处理是必要的,但是在我省已经安装此类脱硫装置的电厂重视不够。

4) 湿法洗涤脱硫排烟温度低,烟气中的气溶胶 SO_3 又较难除去,因此,“酸结露”造成腐蚀和烟囱排烟扩散不良,成为它的重大缺点。在较低温度的潮湿烟气中,“酸结露”的可能性相应增大。国内外电厂普遍设置气气换热器(GGH)使“脱硫塔”进气冷却,同时使尾气再加热,然后用烟囱排放。连州电厂采用尾气再加热,广州瑞明电厂则采用 GGH。

我省原有电厂的烟囱防腐能力较差,重新设置防腐层施工困难或费用昂贵,成为老电厂应用洗涤脱硫技术的障碍。德国 Sarberg-Holter 电厂 707 MW 和 800 MW 机组,脱硫后的潮湿烟气含 SO_2 约 540 mg/m^3 。该电厂有 14 座高 100 m 的冷却塔,用它们代替烟囱后,烟气在冷却塔内上升过程中受水滴洗涤而补充脱硫,排烟的 SO_2 浓度仅为烟囱排放时的 1/12。这种用冷却塔代替烟囱排放的方法,对于不设 GGH 和烟囱的新建电厂可能有参考意义。

3.2 干法及半干法脱硫

3.2.1 炉内喷钙法

炉内喷钙法由广州粤首工程公司购买国内的催化剂技术开发而成,将石灰石磨细至 $76 \mu\text{m}$,加入少量含催化剂的添加物组成脱硫剂,喷入锅炉燃烧区的上部。粤首工程公司这种有自主知识产权的技术,已在广州石油化工总厂、广州恒运热电厂等企业应用于 50 MW、210 MW 燃煤机组,煤含硫通常为 0.8% 左右。根据监测结果,脱硫率一般为 60%~65%。此法投资节省,锅炉无须改造,占地面积很少,可用于场地不够充足、机组剩余服务时间较短的电厂。

笔者曾参与现场检测,其瞬时脱硫率与脱硫剂

加料量的均匀性有密切关系。对现场采集的脱硫剂试样进行了筛析, $80 \mu\text{m}$ 颗粒占 90%; $45 \mu\text{m}$ 所占比例很小,今后可以设法磨得更细些,使气-固反应界面大幅度提高。

在我国下关电厂,炉内喷钙脱硫后的含尘烟气,在尾部烟道增湿,进行第二次脱硫,总脱硫率可达到 75%~80%。但是,其投资、场地和动力消耗有所增加。

3.2.2 烟道喷射荷电石灰法

广州造纸集团引进美国技术,用于自备热电站锅炉烟气脱硫,单机容量折合发电量为 50 MW,煤含硫 0.6% 左右。烟气经过电除尘器预除尘回收粉煤灰后,在烟道中喷射荷电的、干燥的石灰粉末。喷射烟道中石灰与粉煤灰的质量比约为 65:35,生成含有硫酸钙和亚硫酸钙的脱硫灰,用袋式除尘器回收。经过调试,由中国工程师改进,已经正常生产,脱硫率接近 70%。

3.2.3 烟气循环流化床法

由德国鲁奇公司首创,烟气经过预除尘回收粉煤灰后,进入脱硫塔,与消石灰及适量水进行反应,生成含有硫酸钙和亚硫酸钙的脱硫灰,用精细除尘器回收。脱硫塔内固体物质的含量高达 600 g/m^3 以上,以便有足够大的气-固接触表面。广州恒运热电厂的 $1 \times 210 \text{ MW}$ 燃煤机组,引进此技术,脱硫率可维持 85% 左右。该厂场地不足,第 1、第 2 电除尘器负担很重,对排尘达标有一些不利影响。此外,第 2 电除尘器所得的脱硫灰渣含亚硫酸钙较高,需要寻找合理的利用途径。2003 年,笔者参加了该脱硫系统第 1 电除尘器的检测。该电除尘器按照宽极距、电源输出额定电压 72 kV 设计,集尘极总面积余量不大。满负荷运行、各电场电压在 50 kV 左右时,测得的尘粒“平均有效驱进速度”较低,为 8 cm/s ,没有发挥出较高电源电压、宽极距的优势。今后,在场地狭小的条件下,电场参数最好通过方案对比来优选。

3.3 循环流化床锅炉脱硫

我省首批循环流化床锅炉发电机组已在新会、梅县等地投产,最大单机 150 MW。通常以无烟煤或热值较低的混合煤为燃料,其中加入细粒石灰石(脱硫剂)。此法的脱硫率,与煤含硫及石灰石加入量有很大关系,一般为 70%~85%。由于炉膛温度一般为 850°C 左右,产生的氮氧化物较少,这是一个优点。但是此法脱硫灰渣产出率很高,除尘器负担很重。

循环流化床锅炉比较适用于坑口电厂,脱硫灰渣可用于回填矿井的采空区。对于非坑口电厂,可考虑配套烟气石灰石湿法洗涤脱硫,石灰石不再加入燃煤中,以便节省石灰石用量和减轻锅炉的磨损。

4 除硝及硫硝同除

我省已经开征氮氧化物排污费,但是目前还没有自主的除硝技术,应以脱硫为前车之鉴。

高温燃烧所得烟气中的氮氧化物(NO_x),95%以上呈NO形态存在。NO不溶于水、在气相中氧化反应速度缓慢,目前主要借助气相还原反应将其转化为氮气排放。以氨气或尿素为还原剂的热力除硝,转化率不高(40%~60%),过剩氨气产生二次污染,不是我省电厂烟气除硝的发展方向。选择性催化还原法(SCR)成为目前主要的燃烧烟气除硝方法,烟气中同时存在 NO_x 和 SO_2 时,此法可用氨气或尿素水溶液作还原剂, V_2O_5 为催化剂,人造金红石为载体。

近年来,电厂锅炉已开始采用“硫硝同除”(SNOX)的技术。国外已实施的方案有联合法和分步催化法,广州市某电厂计划建造联合法的示范工程。

4.1 湿法洗涤脱硫——SCR 联合法*

德国 Energie und Wasserversorgung 电厂在3台机组上安装了此种联合装置,燃煤含硫约1%,单机烟气量 $20 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 。湿法洗涤脱硫尾气温度为70~75℃,加热至320℃并混入氨气后进入SCR催化反应器。除硝尾气通过换热器冷却至80~90℃,排

入烟囱。此方案部分利用了NO的氧化热,脱硫率约90%~95%,设计除硝率92%。

4.2 分步催化法 SNOX**

经过精细除尘至含尘 $< 10 \text{ mg/m}^3$ 的烟气,先用SCR法除硝,然后用催化法回收硫酸。丹麦Vendsyssel电厂在 $1 \times 305 \text{ MW}$ 机组上安装了这种装置。燃煤含硫1.6%,SCR进气温度加热至385℃,尾气用蒸汽稍为加热后进入催化法制硫酸系统,最终排放废气温度为100℃。脱硫率93%,除硝率 $> 90\%$,SNOX系统的运行使电厂热效率只降低0.2%。

4.3 SCR-湿法洗涤脱硫联合法

最近,广州某电厂借鉴福建省的经验, $2 \times 125 \text{ MW}$ 机组硫硝同除工程启动。该厂用煤含硫0.8%~1%,锅炉烟气在烟道喷入氨气,在催化剂存在下,使 NO_x 还原成氮气。除硝后的尾气,进入电除尘器。除尘尾气由风机引入湿法洗涤脱硫系统。该湿法洗涤脱硫系统及其废水处理工艺设计规范,鉴于GGH故障多,不予设置。设计总除硝率90%,脱硫率 $> 90\%$ 。这个方案的主要缺点是,烟气进入烟囱时温度只有51℃,厂内没有高大的冷却塔可供利用,只好对原有烟囱进行防腐处理。该工程脱硫除硝系统的单位投资为800元/kW。投产后,年削减4120t SO_2 、2821t NO_x 、94t烟尘,有利于黄埔区大气质量的改善。

电厂用煤可能含有铅、汞、氟、砷,关于它们的污染及对策研究,值得重视。

Removal of Sulfur Dioxide and Nitrogenous Oxides from the Stack Gas of Power Plant

Huan Qiande

Abstract The historical development in sulfur removal from the stack gas of power plant in Guangdong has been reviewed. A model project for coal-burning power plant is introduced on the removal of sulfur dioxide and nitrogenous oxides from the stack gas.

Key words dust trapping sulfur removal removal of nitrogenous oxides removal of sulfur dioxide and nitrogenous oxides

注:资料来源于 * NO_x Control technology data, EPA Sourcebook EPA/600/2.91/029

** Initial operating experience of the SNOX process, David J. Collins ABB Environmental, Systems, EPA Research and development EPA-600/R-93-064d

广州市李坑垃圾焚烧发电厂区域二噁英背景调查

章 红 吕瑞娟 凌维靖 汤克敏
(广州市环境保护科学研究所, 广州 510620)

摘 要 文章通过对尚未投入运行的广州市李坑生活垃圾焚烧发电厂所在区域的大气、土壤、植物中的二噁英类环境背景情况进行调查分析,初步了解该区域二噁英的背景情况。

关键词 二噁英 背景值 大气 土壤 植物

由于生活垃圾成份较复杂、且性质具有多样性和不均性,因此在生活垃圾的焚烧过程中将会发生许多化学反应,产生多种二次污染物质,按照其污染物性质的不同,可将其分为颗粒物、酸性气体、重金属和有机污染物 4 类,其中毒性最强的是有机污染物中的二噁英类物质^[1]。二噁英生成温度为 300~700 ℃,分解温度大于 700 ℃^[2],极难溶于水,可溶于大部分有机溶剂,是一类非常稳定的亲脂性化合物,对土壤和底泥具有强烈的亲和性,二噁英易积累于生物体内的脂肪组织中,不易被降解和排出,世界卫生组织国际癌症研究中心将其确定为一级致癌物。为了解广州市李坑生活垃圾焚烧发电厂建设前二噁英类环境背景值的现状情况,我们于 2005 年 8~9 月期间,对广州市李坑生活垃圾焚烧发电厂所在区域的大气、植物、土壤中的二噁英类环境背景情况进行了调查。

1 调查区域概况及调查范围

广州市李坑垃圾焚烧发电厂位于白云区太和镇永兴村丘陵山地的西缘,地势由东北向西南倾斜,座落在向西北开敞的一个山谷的底部,东南及南侧山丘以马毛松-麻占相思-芒萁-野牡丹群落、马尾松-黎蒴-桃金娘-芝萁群落为主,植被覆盖率达 85% 以上;西北侧的农田以种植蔬菜为主;东北侧的白云果树良种繁育场种植有荔枝、龙眼、芒果等果树苗木;村庄道路旁以人工栽培植物为主,有大叶榕、木麻黄等。

该地区常年主导风向冬季为北风、夏季为东南风,年降雨量为 1 700 mm。厂区东南侧为已封场的

李坑生活垃圾填埋厂,目前周围没有较大的工业污染源,居民生活所使用的燃料以液化石油气为主。

调查范围是以厂区为中心 4 km × 4 km 的区域,采样点位于厂区的西北、北方向,具体位置见表 1。

表 1 监测点位置及监测项目

采样点	距厂方位	距厂距离 km	监测项目
1 [#] 永兴村	西北	1 500	大气、植物、土壤
2 [#] 石湖村	北	2 000	大气、植物、土壤
3 [#] 李坑填埋厂	—	—	大气

2 调查方法

大气采样方法使用武汉天虹生产的 TH-1000C 智能大容量总悬浮微粒采样仪器,流量为 1.05 m³/min,采样时间 20~24 h,采样体积介于 1200~1300 m³ 标况体积,大气采样时的气象条件见表 2;植物采集多点混合样品,分别为龙眼树叶(永兴村)和大叶榕树叶(石湖村);土壤分别在永兴村、石湖村采集 5 点混合样品。

表 2 大气采样点处的气象资料

采样点	风向	风速 m/s	气压 Pa	气温 ℃
1 [#] 永兴村	N	0.6	1 000.54	35.0
	N	5.5	1 000.34	34.0
	E	1.6	1 003.70	31.5
2 [#] 石湖村	N	0.8	1 000.50	33.4
	NW	3.5	1 000.30	34.4
	W	0.1	1 005.00	30.2
3 [#] 李坑填埋厂	N	0.2	1 003.70	29.6
	S	0.2	1 006.30	31.2
	S	0.2	1 006.30	31.3

对所采集的样品在采集完成后,使用铝箔包裹,避光、冷冻保存,需前处理的样品经前处理后添加 15 中 $^{13}\text{C}_{12}$ -2378 位取代的二噁英同位素内标,索氏抽提 24 h,旋转蒸发浓缩至 3~5 mL,完成制备的样品。

前处理 GC/MS 的分析条件是:GC 石英毛细管气相色谱柱(Rtx-2330,Restec 公司),液膜厚度 0.1 μm ,柱温程序:90 $^{\circ}\text{C}$ (1.5 min),25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 180 $^{\circ}\text{C}$,3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 260 $^{\circ}\text{C}$ (25 min)。MS 离子化方式 EI 源,离子化电压 37 eV,离子化电流 650 μA ,加速电压 8 000 V,离子源温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 。

二噁英异构体多达 210 种,并且通常在环境样品中以痕量水平存在,因此检测难度较大,成本较高,本调查只测定其中的 17 种异构体。二噁英的所有分析都是在高分辨气相色谱、高分辨气相质谱上完成的,所使用的 HRCCHRMS 由英国质谱公司生产。按照大气、土壤、植物监测分析方法的要求,毒性当量浓度为实测浓度与该异构体的毒性当量因子 TEF 的乘积,17 种异构体及其毒性当量因子见表 3。

表 3 17 种异构体的毒性当量因子

二噁英异物体名称	毒性当量因子
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

3 调查结果

本调查共完成了 17 个样品的采集与分析,其中 9 个大气样品、4 个土壤样品、4 个植物样品,经分析

测试各样品 17 种异构体的浓度,再计算其毒性当量,各测点二噁英毒性当量结果*见表 4~表 6。

表 4 环境空气中二噁英毒性当量 pg/m^3

采样点	二噁英毒性当量	二噁英毒性当量平均值
1 ^o 永兴村	0.083	0.139
	0.155	
	0.179	
2 ^o 石湖村	0.077	0.095
	0.159	
	0.049	
3 ^o 李坑填埋厂	0.040	0.054
	0.069	
	0.054	

表 5 土壤样品中二噁英毒性当量 ng/kg

采样点	二噁英毒性当量	二噁英毒性当量平均值
1 ^o 永兴村	1.896	2.472
	3.048	
2 ^o 石湖村	1.546	2.429
	3.12	

表 6 植物样品中二噁英毒性当量 ng/kg

采样点(样品名)	二噁英毒性当量	二噁英毒性当量平均值
1 ^o 永兴村(龙眼树)	17.957	15.068
	12.178	
2 ^o 石湖村(大叶榕)	3.369	4.001
	4.633	

3.2 调查结果分析

3.2.1 环境空气背景结果分析

从表 4 的大气环境背景值调查结果分析,在调查区域内 3 个测点的大气中二噁英毒性当量的平均值为 0.054、0.095 和 0.139 pg/m^3 ,由于我们国家目前尚无二噁英环境空气背景浓度值资料,查阅文献[3],目前各主要国家郊区和城市的环境空气背景中二噁英毒性当量均值分别为:美国城市区域为 0.10~0.09 pg/m^3 ,德国城市区域背景值为 0.09~0.12 pg/m^3 ,日本城市区域背景值为 1.02~0.82 pg/m^3 ,美国农村区域背景值为 0.025~0.070 pg/m^3 ,德国郊区背景值为 0.09 pg/m^3 ,日本农村区域背景值为 0.07 pg/m^3 ,可见调查区域的二

注: * 数据来源于中国科学院大连化学物理研究所现代分析中心分析检测报告

噁英背景浓度值水平不高,环境背景浓度值与目前发达国家相当。

由于大气的环境背景情况受风向、风速、季节等环境因素的影响,具有较大的波动性和瞬时性,因此,并不能代表区域周围的二噁英环境背景值优于国内或国外水平,有待于我们进一步探讨和研究。

3.2.2 土壤背景结果分析

土壤中的二噁英主要来源于大气沉降,且土壤污染反映的是多年的累积结果。土壤中的二噁英浓度值暂无国家环境质量标准,参考荷兰和德国的有关土壤二噁英浓度参考值,德国 1991 年提出土壤中含量的参考值为 5 ng/kg 以下,从表 5 可以看出,在区域土壤环境背景值调查中的二噁英含量为 2.429~2.472 ng/kg,符合德国土壤中含量的参考值,表明本区域土壤中的二噁英含量处于较低的水平。

3.2.3 植物背景结果分析

从表 6 所调查的龙眼和大叶榕叶片中二噁英的情况看,二噁英毒性当量在 4.001~15.068 ng/kg,由于不同植物的生长季节,多年生或一年生、落叶情

况、叶片疏水性的不同,植物的可比性较差,因此本文不对本区域的植物背景进行比较,留待今后深入探讨。

4 结论

通过对广州市李坑生活垃圾焚烧发电厂所在的白云区太和镇永兴村、石湖村的二噁英环境背景资料分析,该区域内的二噁英环境空气背景值、土壤背景浓度值与发达国家相当,但由于大气中背景调查受风向、风速、季节等环境因素的影响,具有较大的波动性和瞬时性,因此该区域的二噁英环境背景值水平,有待于进一步深入探讨和研究。

5 参考文献

- [1] 张益,赵由才.生活垃圾焚烧技术.北京:化学工业出版社,2000. 257~276
- [2] 赵由才.生活垃圾资源化原理与技术.北京:化学工业出版社,2002. 3~5
- [3] 唐景春.国外二噁英污染及有关标准.城市环境与城市生态,2001,14(1):30~32

Investigation of Dioxins Levels Around Likeng Garbage-Burning Power Plant in Guangzhou

Zhang Hong Lu Ruijuan Ling Weijing Tang Kemin

Abstract The levels of dioxins in the air, soil, and plants around Likeng garbage-burning power plant in Guangzhou have been investigated before the power plant is running.

Key words dioxin back ground air soil plant

国家环保总局创模考察组肯定广州创模工作

17 至 18 日,国家环保总局张力军副局长一行对广州创模工作进行了实地考察,充分肯定了广州创模所取得的成绩,指出:广州作为 1 000 多万人口的特大城市,经过 8 年的努力,创模工作取得明显成效,广州的创模在全国起到示范和带头作用,广州的今天,就是全国的明天,广州的创模将在国际上产生重大影响。主要包括:① 广州市委、市政府对创模工作高度重视,把创模工作作为城市全面、协调和可持续发展的载体,将创模的着眼点和着力点放在最大程度提高广大群众身边的环境质量上,建立起高效的创模运作机制。② 大力调整、优化经济产业结构,坚持走新型工业化道路,制定老城区“退二进三”产业调整计划,通过环境优化促进经济增长。③ 环境基础设施建设能力明显提高。通过实施“青山

绿地、蓝天碧水、固体废物和城市垃圾处理、节水和宜居”等七大工程,建设了大量的城市环境基础设施,使得多项环境指标达到了国内一流水平。④ 珠江广州河段综合整治工作措施非常得力,通过多年坚持不懈的河涌整治和污水处理工程建设,珠江水质明显好转,整治成效显著。⑤ 机动车排气污染治理在全国起到很好的示范作用。广州市颁布了全国第一部机动车污染控制的地方法规;全市有 5 811 辆公交车、9 770 辆出租车使用 LPG;机动车路检合格率从 2 000 年的 74.8% 上升到 2005 年的 85.4%。⑥ 注重城中村河涌截污、道路建设、供排水管网建设、公共卫生设施建设、生态环境建设和“六乱”整治、村容村貌及绿化美化等整治,城中村环境综合整治效果较好。(市环保局办公室)

摘自《广州环保网》2006-06-21

用超临界水技术处理固体废弃物的发展现状

杜皓明¹ 欧志阳²

(¹广州市环境保护工程设计院有限公司, 广州 510115; ²广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘 要 超临界水(SCW)是良好的化学反应介质。文章综述了超临界水技术在固体废弃物处理方面的发展和应用,并讨论了超临界水氧化技术存在的问题。

关键词 超临界水 固体废弃物 发展

当温度和压力分别达到 374.2 ℃ 和 22.1 MPa 时,水的性质会发生很大的改变,超过这个温度压力点的水被称为超临界水(supercritical water, SCW), SCW 作为一种新的化学反应介质得到了人们的广泛关注,它具有常态下有机溶剂的性能,使得有机物在其中的反应成为均相反应,根本上解决了传质阻力问题,从而在短时间(1 min)内就能将有机物质和还原性无机物质分解为无害小分子物质如水、二氧化碳和氮气等,分解率在 99% 以上。而且无机盐类在超临界水中溶解度很低,使得物料中的无机盐类易于分离,为反应过程一体化的实现提供了有利条件。SCW 技术在废弃物的处理方面的应用主要包括废弃物在超临界水中的分解和氧化,超临界水分解主要用于废弃物或单体的回收,而超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)^[1]主要用于含难降解有机物质的废弃物的处理,且当有机物含量达到 2% 时,可以依靠有机物氧化过程所放出的热来维持反应所需温度,实现自热^[2-4]。与焚烧、填埋等传统废弃物处理方法相比,SCW 具有无二次污染、效率高、适用范围广等优点。

1 研究与应用现状

1.1 用 SCW 处理受污染土壤

用 SCW 处理受污染的土壤,是通过 SCW 萃取和 SCWO 2 个步骤进行的,由于 SCW 介于液体与气体之间的流体性质,土壤中的有机物和重金属等污染物几乎都能被萃取出来,然后经过 SCWO 达到净化的目的。一般来说土壤可以恢复原状,而且应用

SCW 可采用搬运装置、设备进行现场处理。

废弃物的焚烧装置周围的土壤易于被排放的含有二噁英类物质的飞灰污染,二噁英类物质属自然界极难分解物质,用 SCW 处理被二噁英类物质污染的土壤,即让高温、高压水流经土壤,使其中的二噁英类物质被萃取出来,达到土壤无害化的目的,萃取液经冷却等步骤分离为水相和含浓缩二噁英类物质的液相,其中的水相供给萃取槽循环使用,浓缩液相则在超临界状态下被完全分解。Kronholm Juhani 等^[5]用 2 段式装置模拟从被多环芳烃和甲苯污染的海沙中萃取出有机污染物并用 SCWO 法处理。将 4.5 g 海沙样品置于容积为 3.3 mL 的过热水萃取管状容器中进行萃取分离,含有机物的出水进入氧化反应室中,以 H₂O₂ 作氧化剂,多环芳烃的降解率为 97.0%~99.9%,中间产物主要由甲苯生成,包括苯甲醛、苯甲酸、苯酚等。对于实际的环境样品,由于污染物的复杂性,加之该装置的萃取效率只能达到 70%~80%,还要进一步加大研究力度。而装置的扩大化也必将在加压、加热和耐腐蚀合金材料等方面的使用,使成本大大增加。

1.2 用 SCW 处理废塑料

用 SCW 处理废塑料可以在回收有价值的产品的同时解决能源和废塑料堆积等问题。废塑料在 SCW 中的反应主要分为 SCW 裂解和 SCW 部分氧化,区别在于是否添加氧化剂。在聚乙烯(PE)的 SCW 裂解反应中加入 D₂O、H₂O¹⁸(D 叫做氘,是 H 的同位素)作为示踪剂,氢原子参与了产生裂解油的反应,而氧原子则参与了生成气体和其它液相产物的

反应,SCW 在裂解反应中可以供氢供氧,较普通裂解有着很大的优势^[6]。用 SCW 回收塑料分解的单体原料始于上世纪 90 年代,尼龙、聚氨酯、聚酯(PET、PBT)等极性塑料的分解率和回收率都可以达到 100%,而且不用添加催化剂。

Yukitoshi Takeshita 等^[7]研究了聚氯乙烯(PVC)在近 / 超临界水中的分解反应,在 300 °C 的条件下,PVC 中的氯都以盐酸的形式溶于水中,没有有害的含氯化合物的产生,在 250~350 °C 之间的最终残留物为多烯烃,而其他低分子有机产物(如芳香族、脂肪族)则以气体和液体形式存在,超过 350 °C 时,生成丙酮、酚、苯及其衍生物,最终残留物的燃烧焓为 9 270 kcal/kg,接近煤和焦炭的燃烧焓,可以开发成为燃料。聚丙烯(PP)在 SCW 中分解可得到低分子的油状物。PP 在热解过程中可达到 100% 的分解率,而 SCW 分解过程分解率只达到 63%^[8],反应时间超过 2.5 h 时,可以得到 90% 以上的收率,而且油品质变好^[9],反应温度和反应时间都是重要的参数,而压力条件会抑制某些产物的生成。苏晓雨等^[10]发现 PE 可以在 SCW 中快速降解,油收率达 90%,轻质油的产率随温度的升高和反应时间的增长而增加。Watanabe 等^[11]比较了聚乙烯和正十六烷在 SCW 和氩气(0.1 MPa)中的分解,结果正十六烷在 2 种介质中的反应差别不大,而对于聚乙烯则有很大区别,可能是由于反应相的不同而造成的。Hideo Sakurada 等^[12]进行了 PE、PP 在 SCW 中油化的中试试验,处理量为 0.5 t/d,反应压力均 25 MPa,反应时间为 2 min,反应温度分别为 752 和 773 K,得到 86% 和 75%~80% 的油化率,整个装置运行良好。聚苯乙烯(PS)在 SCW 中可以被降解为苯的油状衍生物,反应效率在前 30 min 内达到最高,可以将分子量削减 98% 左右,之后逐渐变慢,添加剂会促进反应进行^[13]。Lilac 等^[14]以氧气为氧化剂,苯乙烯占生成物总质量的 89%~97%,不加氧化剂时,苯乙烯生成率降低。多数学者采用的反应器为镍合金、钴合金和不锈钢材料制成的高压反应釜或反应管,但容器的腐蚀问题仍然存在。

1.3 生物质的 SCW 处理

生物质由木质素、纤维素、半纤维素等有机物组成,分布广泛且可再生,其生长过程中吸收的 CO₂ 与其燃烧时所产生的 CO₂ 在总量上相当,可以实现 CO₂ 近零排放,缓解温室效应。生物质制氢无疑是

21 世纪最具潜力的能源再生技术之一,作为绝对的绿色溶剂,SCW 在这方面得到广泛的关注。

Minowa 等^[15]以镍为催化剂,在 623 K 和 18 MPa 的亚临界水中加入纤维素得到富氢气体。在无催化剂条件下的 923 K 和 25 MPa 连续超临界水系统中,加入锯屑/CMC(羧甲基纤维素)可得到含氢 21% 的气体。西安交通大学开发了连续反应式 SCW 生物质制氢的实验装置,运行良好^[16]。任辉等^[17]以杨树木屑和少量 CaO 为进料,Ca/C 摩尔比为 0~0.56,发现 Ca/C 摩尔比和温度对木屑转化的影响较大,氢气产率最高达到 6.9 mmol/g。曲先锋等^[18]对生物质(稻秆)在超临界水中热解行为以及热解产物分布随反应温度、压力以及停留时间的变化规律进行了初步探索,发现气体收率随温度、压力升高而增加,油收率则随温度升高先增加后减少,随压力升高而增加。纤维素混合物在 500~650 °C 的温度范围内的 SCW 中的气化率随着温度的升高明显增大,在温度为 550 °C 时出现氢气含量的最高值,氢气的百分含量随着纤维素浓度的升高而降低^[19]。Sasaki Mitsuru 等^[20]将纤维素加入到 SCW 中,使其迅速水解,回收了葡萄糖、果糖、纤维二糖等物质。在 25 MPa,290~400 °C 条件下,水解产物的产率为 75%,这比在近临界水中高了很多。由于葡萄糖等物质的转化率始终比纤维素水解速度要快,所以高的水解产物的产率难以获得,只有在临界点附近,水解速率回跳升至很高,超过了葡萄糖等物质的转化率,说明用 SCW 回收葡萄糖等物质是可行的。Kim Ick-Cheun 等^[21]采用连续反应装置,在 30 MPa,400 °C 条件下的 SCW 分解纤维二糖的实验中,尝试着加入硫酸盐作催化剂,得到了比在纯 SCW 中更好的效果。

1.4 用 SCWO 处理市政污泥

首条 SCWO 技术处理城市污水污泥的作业线于 2001 年在美国得克萨斯州的哈灵根水厂启动,同年 8 月第 2 条作业线投入使用,总处理量 132.5 t/d。污泥经初步浓缩含固率达到 6%~9%,再进行以氧气为氧化剂的 SCWO 处理。以单位干污泥计,包括燃气加热、高压泵加压、氧气产品购买以及所有操作费用约为 100 美元/t,终端固体物质处理约为 80 美元/t,合计 180 美元/t,用于农田和掩埋处理费为 295 美元/t。废热和 CO₂ 产品可以出售,净操作费用可降至 60 美元/t^[22]。反应过程的预热和发电过程气

体的释放是值得注意的 2 个方面,在能源节约和过量氧气的回收方面被建议改进^[23]。

1.5 用 SCW 处理其它废物

SCW 在处理废弃物方面的优势使它成为垃圾处理的最佳候选方案之一。Goto Motonobu 等^[24]用近 / 超临界水氧化法处理兔子的食物,反应分别在 473~623 K 条件下的序批式反应器中和 473~573 K 条件下的半连续式反应器中进行,得到了葡萄糖、有机酸等可溶物质和一些不溶物质。在序批式反应器中可溶性物质最多达到 50%,有机酸主要是乙酸和乳酸,乙酸的最大产率为 2.6%,乳酸为 3.2%,在 523 K 时,葡萄糖产率达到最高为 33%。在半连续式反应器中,葡萄糖产率分别为 11.5%(473 K)、3.9%(523 K)和 8.7%(573 K)。Quitain Armando T 等^[25]研究了具有代表性的蛋白质类物质在 623 K, 16.5 MPa 条件下的水中的氧化分解反应,得到了乙酸、甲酸、丙酸、丁二酸和乳酸等低分子量羧酸。在以上条件下每 g 的干鱼内脏可以得到 26 mg 的乙酸,用过氧化氢作氧化剂则能得到 42 mg。以葡萄糖作为反应物,乙酸产率为 29 mg/g。另外还讨论了产物中乳酸的回收问题。Chien Yi-Chi 等^[26]在 SCW 中加入 NaOH,以废弃的印刷电路板为研究对象,结果印刷电路板树脂基体中的溴由于钠离子的存在而被转移出来,在反应的固体残留物中发现了铜的氧化物和氢氧化铜,说明铜没有参与溴的转移。SCWO 还被用于宇航器废物、危险废物等的处理。

2 SCW 技术存在的问题

2.1 腐蚀问题

在超临界条件下,由于高温、高压、高浓度的溶解氧、反应中产生的活性自由基、强酸或某些盐类物质,都加快了反应设备的腐蚀。对世界上已有的主要耐腐蚀合金的试验表明,不锈钢、镍基合金等高级耐腐蚀材料在超临界水氧化中都要受到不同程度的腐蚀。目前主要通过研制新型的耐压耐腐蚀材料、优化反应器等措施,同时通过加入催化剂或更强的氧化剂,来降低超临界反应的压力和温度,从而减轻对反应设备的腐蚀。

2.2 盐沉积问题

无机物在超临界条件下的溶解度很小,反应过程

中沉积下来的盐会堵塞反应设备或管道,可以采用优化反应器和对高含盐体系预处理来缓解盐沉积。

2.3 其他

由于反应需在高温、高压下进行,对容器耐温耐压的要求相对较高,一次性投资成本较大。而随着逐渐的工业化,大型加压泵与加热系统的能耗、安全操作等问题也应该得到充分的重视。

3 结语

随着 SCW 技术研究的深入,高温、高压条件下耐腐蚀新材料的开发,以及工艺系统的优化设计,SCW 技术的优势会更加明显,所需的运行费用将会大大降低,大规模工业化也必将实现。

4 参考文献

- [1] Modell M. Processing methods for the oxidation of organic in supercritical water. US,4338199. 1982
- [2] 刘碧云,周培疆,吴振斌. 超临界水氧化技术处理有机废水的研究. 环境科学与技术,2004,27(增刊):156~158
- [3] 漆新华,庄源益. 超临界流体技术在环境科学中的应用. 北京:科学出版社,2005
- [4] 杨旭,徐明仙,林春绵. 超临界水的物理化学性质. 浙江工业大学学报,2001,29(4):386~390
- [5] Kronholm Juhani, Kuosmanen Teemu, Hartonen Kari, et al. Destruction of PAHs from soil by using pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation. Waste Management, 2003, 23(3): 253~260
- [6] 袁兴中,曾光明,李彩亭,等. 废塑料裂解制取液体燃料新技术. 北京:科学出版社,2004
- [7] Yukitoshi Takeshita, Kiyoshi Kato, Kazue Takahashi, et al. Basic study on treatment of waste polyvinyl chloride plastics by hydrothermal decomposition in subcritical and supercritical regions. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, 31(2): 185~193
- [8] 孟令辉,黄玉东,张妍,等. 聚丙烯的热分解与超临界水分解对比实验研究. 材料科学与工艺,2003,11(3):311~314
- [9] 王军,沈美庆,宫艳玲,等. 聚丙烯在超临界水中的降解反应初探. 高分子材料科学与工程,2004,20(2):65~68
- [10] 苏晓丽,赵玉龙,张荣,等. 超临界水中聚乙烯油化的研究. 燃料化学学报,2004,32(6):752~755
- [11] Watanabe Masaru, Hirakoso Hideyuki, Sawamoto Shuuhei, et al. Polyethylene conversion in supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids. 1998, 13(1-3): 247~252
- [12] Hideo Sakurada, Kazuaki Kimura, Hirotoishi Horizoe. Special

(下转第 48 页)

- 1999(3):31~32
- [2] 张苏飞,杨为民. 试论建立我国环境纠纷的仲裁机构. 武汉科技大学学报(社会科学版),2005(2):64~67
- [3] 张文显. 法理学. 北京:高等教育出版社,2002. 340~343
- [4] 戚道孟. 国际环境法. 北京:中国方正出版社,2004. 160~161
- [5] 张建华. 仲裁法. 北京:中国法制出版社,2002. 38,41~45, 84,88
- [6] 吕忠梅. 环境法新视野. 北京:中国政法大学出版社,2000. 295~296
- [7] 齐树洁,林建文. 环境纠纷解决机制研究. 厦门:厦门大学出版社,2005. 416~420

On the Establishment of Legal Arbitration System for Environmental Dispute in China

Zhang Mingtao Zhao Jing

Abstract With the development of economy, environmental problems and environmental dispute have been increasing day by day. However, the legal system in China at present is not sufficient to solve the problems in environmental dispute. After analyzing the feasibility of introducing arbitration for environment dispute, the establishment of legal arbitration system is discussed.

Key words environmental dispute legal arbitration the way of solution

(上接第38页)

- Issue: environmental protection technology. Mitsubishi Juko Gihō. 1997. 34(3):170~173
- [13] 陈克宇,汪贺娟,陶巍. 在超临界水中聚苯乙烯泡沫的降解. 环境科学与技术,1998,(3):19~21
- [14] Lilac W D, Lee S. Kinetics and mechanisms of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation. Adv Environ Res, 2001, (6):9~16
- [15] Minowa T, Inoue S. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. Ren-ewable Energy, 1999, 16(14):1114~1117
- [16] 郝小红,郭烈锦. 超临界水生物质催化气化制氢实验系统与方法研究. 工程热物理学报,2002,23(2):143~146
- [17] 任辉,张荣,王锦凤,等. 废弃生物质在超临界水中转化制氢过程的研究. 燃料化学学报, 2003, 31(6):595~599
- [18] 曲先锋,彭辉,毕继斌,等. 生物质在超临界水中热解行为的初步研究. 燃料化学学报,2003, 31(3):230~233
- [19] 毛肖岸,郝小红,郭烈锦,等. 超临界水中纤维素气化制氢的实验研究. 工程热物理学报,2003,24(3):388~390
- [20] Sasaki Mitsuru, Kabyemela Bernard, Malaluan Roberto, et al. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1-3): 261~268
- [21] Kim Ick-Cheun, Park Sang-Do, Kim Sunwook. Effects of sulfates on the decomposition of cellobiose in supercritical water. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(8): 997~1005
- [22] 黄汉生. 处理城市污水污泥的超临界水氧化法. 工业用水与废水,2001,32(6):38
- [23] Svanstrom Magdalena, Froling Morgan, Modell Michael, et al. Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 41(4):321~328
- [24] Goto Motonobu, Obuchi Ryusaku, Hirose Tsutomu, et al. Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources. Bioresource Technology, 2004, 93(3):279~284
- [25] Quitain Armando T, Faisal Muhammad, Kang Kilyoon, et al. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93(2):209~220
- [26] Chien Yi-Chi, Wang H Paul, Lin Kuen-Song, et al. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water. Water Research, 2000, 34(17):4279~4283

Treatment of Solid Wastes by Supercritical Water

Du Haoming Ou Zhiyang

Abstract Supercritical water (SCW) is an active agent. The development and application of SCW techniques in solid wastes treatment, and the problems in SCW techniques are discussed.

Key words supercritical water (SCW) solid wastes development

大气污染的植物修复及其机理研究的进展

李玫¹ 章金鸿²

(¹中国林科院热带林业研究所, 广州 510520; ²广州市环境保护科学研究所, 广州 510620)

摘 要 作为一种安全可靠的环境污染治理技术,大气污染的植物修复已成为国际大气污染研究的前沿性课题。文章对大气污染的植物修复及其机理研究进行了综述,包括植物对大气污染物的吸附、吸收、同化、降解、转化等。最后分析了目前研究中存在的问题并展望了该领域的研究方向。

关键词 大气污染 植物修复 机理

植物修复(Phytoremediation)是利用植物及其共生微生物与环境之间的相互作用对环境污染进行清除、分解、吸收或吸附,使污染环境得以恢复的科学与技术^[1]。作为一项主要用于清除环境中有毒污染物的绿色修复技术,植物修复在土壤和水体污染治理方面研究较多。然而近年来,利用植物修复技术治理大气污染尤其是近地表大气的有机污染物与无机污染物的混合污染也逐渐成为国际上大气污染研究的前沿性课题。本文主要以化学性大气污染物为主综述了国内外关于大气污染的植物修复及其机理研究,希望为城市环境污染治理、园林绿化和生态环境建设提供有益的借鉴。

1 大气污染的植物修复

植物对大气污染物有一定的吸收和净化作用,是防治大气污染的一种有效补充工具^[2]。植物修复技术是一种以太阳能为动力,利用植物的同化或超同化功能净化大气的绿色技术。由于植物的种类、群落及生态习性与功能的差异,不同的植物可在不同的时空尺度上对近地表大气污染进行修复。植物对大气污染的修复包括直接修复和间接修复。直接修复是指植物通过其地上部分的叶片气孔及茎叶表面对大气污染物的吸收与同化,而间接修复是指通过植物根系或其与根际微生物的协同作用清除干湿沉降进入土壤或水体中大气污染物的过程。Omasa等^[3]提出了具有超吸收和代谢大气污染物能力的天然或转基因的“超同化植物”(hyperassimilator)概念,超同

化植物可通过超同化作用(hyperassimilation)将大气污染物中的NO_x、SO₂等作为营养物质加以吸收与同化,从而促进自身的生长。Morikawa和Takahashi^[4]则提出了“气-气转化植物”。我国在20世纪70年代末开始这方面的研究,但还很有限^[5]。

2 大气污染的植物修复机理

大气污染的植物修复主要过程是滞留和去除。滞留过程涉及植物截获、吸附、滞留等,去除过程包括植物吸收、降解、转化、同化等。有的植物有超同化的功能,有的植物具有多过程的作用机制。

2.1 粉尘污染的植物修复

粉尘是大气主要污染物之一,近年来的许多风洞研究和野外监测都认为植物具有明显的“捕获(capture)”粉尘的功能^[6]。植物对大气中的粉尘有阻挡、过滤和吸附作用,其滞尘量的大小与树种、林带宽度、草皮面积、林带种植状况以及气象条件有关。植物滞尘的方式有停着、附着和粘着3种。叶片光滑的植物其吸尘方式多为停着;叶面粗糙、有绒毛的植物,其吸尘方式多为附着;叶或枝干分泌树脂、粘液等,其吸尘方式为粘着。叶片较多、总叶面积大、叶面粗糙多绒毛、能分泌粘性油脂或浆汁的物种,如核桃、板栗、臭椿、侧柏、华山松、刺槐、泡桐等可被选为滞尘树种^[7]。另据研究,树干对大气中颗粒物的吸附也起着重要作用^[8]。

2.2 生物性大气污染的植物修复

大气中一些微生物(如芽孢杆菌属、无色杆菌属、八迭球菌属等)和某些病原微生物都可能成为经空气传播的病原体。由于病原体一般都附着在尘埃或飞沫上随气流移动,植物的滞尘作用可以减小病原体在空气中的传播范围,并且植物的分泌物有杀菌作用,因此植物可以减轻生物性大气污染^[9]。林区大气中各种细菌数量明显低于林外大气中,据调查,林内空气中含菌量仅300~400个/m³,是林缘空地的1.0%,而后者中约为城区百货商店附近空气中的1/100 000^[10]。据研究,某些植物的叶、花、果、皮等能分泌“杀菌素”(如丁香酚、柠檬油、肉桂油等)挥发性物质,对伤寒和副伤寒病原菌、痢疾杆菌等有杀伤作用^[10]。据测算^[11],阔叶林能产生植物杀菌素2 kg/(hm²·d),针叶林产生5 kg/(hm²·d)以上,其中桧柏林、圆柏林和松树林可达30 kg/(hm²·d)。树木还能增加空气中负离子浓度,促进人体心血管和呼吸道疾病的康复^[10]。

2.3 化学性大气污染的植物修复

2.3.1 植物吸附与吸收

植物对于化学性污染物的吸附与叶片形态、粗糙程度、叶片着生角度和分泌物有关。植物枝叶表面可有效地吸附空气中的如浮尘、雾滴等悬浮物及其吸附着的气体分子、离子及固体颗粒。O₃、SO₂等可被吸附在叶片和枝干表面的粉尘中。植物还可吸附亲脂性的有机污染物,包括多氯联苯(PCBs)和多环芳烃(PAHs),其吸附效率主要取决于其辛醇-水分配系数^[12]。

植物对化学性污染物具有一定的吸收作用。据调查研究,1 hm²森林每年可吸收74 t SO₂、0.38 t NO、2.2 t CO₂^[13]。植物可有效地吸收大气中的苯、甲苯和TCE,不同植物的吸收能力存在较大差异^[14]。大多数植物都能吸收O₃,其中银杏、柳杉、樟树、夹竹桃、刺槐等10余种树木能力较强。植物还可吸收大气中的SO₂、Cl₂、HF、重金属等^[15]。SO₂通过气孔进入植物后,98%以硫酸盐的形式存在于叶中。植物吸收积累SO₂的能力与其生物的生态学特性有关,也与树冠的形状、高度、叶量、叶面积、气孔开度和植物液汁的pH值等相关。张德强等^[16]采用盆栽对比法研究了32种园林绿化植物对大气SO₂和氟化物的净化能力,表明竹节树、傅园榕等14种植物对SO₂和氟化物等具有较高吸收净化能力。鲁敏等^[17]研究发

现,在我国北方主要城市修复大气SO₂污染能力强的树种有加杨、旱柳、花曲柳。罗红艳等^[18]研究表明树木吸收、积累SO₂的能力为落叶乔木>灌木>常绿针叶树。蒋高明^[19]发现油松针叶的S含量与大气SO₂浓度之间有显著相关性。鲁敏等^[20]分析了北方主要的绿化树种对大气氯化物及氟化物的吸收净化能力,表明吸滞大气氯污染能力强的有榆树、京桃、枫杨、皂角、卫矛等,吸滞大气氟污染能力强的有榆树、花曲柳、刺槐、旱柳。植物通过气孔吸收HF,进入叶片的HF与细胞中Ca反应形成CaF₂积累。植物吸F量大小与叶片形态解剖学特性有关,如叶片覆有蜡质的树种吸HF量较少。至于重金属污染,Ko-vacs^[21]指出许多重金属累积植物都具有较大树冠和较宽叶面积。

植物的叶对污染物的吸收分别通过气孔或表皮角质层进行。对气态无机污染物而言,气孔渗透为主要路径;对疏水性极高的有机污染物,更多的是通过角质层渗透^[22]。植物叶片对污染物的吸收能力与叶龄和毛状体的多少有关,还与外源污染物的化学性质和渗透条件有关。光照条件尤其是控制叶片气孔的开闭对植物吸收污染物有较大影响^[23]。湿润的植物表面可增加对水溶性污染物的吸收。对于挥发或半挥发性的有机污染物,污染物的分子量、溶解性、蒸气压和辛醇-水分配系数等都直接影响植物的吸收。气候条件也是影响植物吸收大气污染物的因素,有研究认为植物在春、秋季对大气中PAHs的吸收能力较强^[24]。目前对于植物如何从大气中吸收重金属的机理认识较少。一旦重金属进入组织或细胞,植物体内的植物金属硫蛋白、植物螯合肽、游离的组氨酸、膜上特异性转运蛋白等将为重金属的存在形态、运输和分布起重要作用^[25]。Tommasini等^[26]研究认为植物的细胞膜上具有结合ATP的盒式转运体(ABC),它可识别共轭结合着有机污染物的氧化型谷胱甘肽或结合着金属的植物螯合肽。化学性大气污染物进入植物体后,有些通过代谢途径被代谢或转化,有些则被固定或隔离在液泡中^[27]。

2.3.2 植物的同化作用

植物能吸收大气中的硫、碳、氮等营养元素并加以同化利用,即通过气孔将CO₂、SO₂等吸入体内参与代谢,最终以有机物的形式储存在氨基酸和蛋白质中。植物还可利用专性植物体内的超氧化物歧化酶、过氧化物酶等吸收并转化O₃。在大气中多环芳

烃类污染物以固体和液体汽溶胶形式存在,它们都可被高等植物同化。不同植物之间同化大气中毒性物质的能力差异显著^[28]。同样条件下,普通枫树和胡颓子属植物对大气中苯的吸收量比桉木和榆树高数百倍,比白桑树和美洲槲高数千倍^[29]。对于大气中氮氧化合物的同化是目前研究热点之一^[29]。从植物中筛选或通过基因工程手段培育“超同化植物”将是一项具有应用前景的研究。Morikawa 等^[30]发现 *Solanaceae* 和 *Salicaceae* 2 科的植物有较高同化能力,可用来筛选“嗜 NO₂ 植物”。植物体内与 NO₂ 代谢有关的酶主要有硝酸盐还原酶、亚硝酸还原酶和谷氨酰胺合成酶,这几种酶的基因都已成功地转入受体植株中,提高了受体植株的 NO₂ 同化能力^[31]。

2.3.3 植物的代谢降解

植物降解是指植物通过代谢过程来降解污染物或通过植物自生的物质如酶类来分解植物体内外来污染物的过程。植物含有一系列代谢异生素的专性同功酶及基因,以束缚保存代谢产物^[32],直接降解有机污染物的酶有硝基还原酶、过氧化物酶、脱卤酶、漆酶等^[33]。Cay 等^[33]研究发现,在生长季由于树冠的吸收作用,可使大气中的 H⁺、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 减少 50%~70%,NH₃ 则几乎全部被吸收。Kas 等^[34]发现几种植物在无菌培养条件下可有效降解 PCBs。Gordan 等^[35]研究表明,植物中的酶可以直接降解 TCE,最后生成 CO₂ 和 Cl₂。也有研究认为植物体内的脂肪族脱卤酶可直接降解 TCE^[36]。对于一些较难降解的污染物如 PCBs,可通过转基因技术将微生物体内能降解这些污染物的基因转入植物体内提高植物降解有机污染物的能力。

2.3.4 植物的转化作用

植物转化是植物保护自身不受污染物影响的生理反应过程。植物转化需要乙酰化酶、巯基转移酶、甲基化酶、葡萄糖醛酸转移酶等多种酶类参与。植物不能将有机污染物彻底降解为 CO₂ 和 H₂O,而是经过一定的转化后隔离在液泡中或与木质素等不溶性细胞结构相结合^[37]。促使植物将有毒有害的污染物转化为低毒低害的物质是大气污染的植物修复主要研究内容之一。O₃ 是近地表大气中主要的二次污染物,可利用专性植物有效地吸收大气中的 O₃,并利用其体内的酶如超氧化物歧化酶、过氧化物酶、过氧化氢酶等和一些非酶抗氧化剂如维生素 C、维生素 E、谷胱甘肽等进行转化清除^[38]。

2.3.5 对酸雨的中和缓冲作用

植被冠层对酸雨具有阻滞、吸收和蓄存作用。植被冠层可与酸沉降发生强烈的相互作用,包括酸沉降中 H⁺ 与树叶内部阳离子交换、树叶对营养元素和某些重金属元素的吸收、酸沉降对盐基离子和分泌物的淋洗等。植物代谢物的释放和运输,蓄积在树叶表面的大气沉降物和植物分泌物的生物地球化学过程,都会影响进入森林和土壤的雨水的酸度、化学成分及含量。森林冠层对酸雨的中和缓冲作用,一是降水中 H⁺ 与叶片表面吸附的 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子进行离子交换,二是冠层叶片中淋失的弱碱与雨中强酸结合,形成硫酸盐或硝酸盐。这过程导致降水溶液中 H⁺ 的净消耗,从而造成森林冠层 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等营养离子淋失^[39]。不同类型的冠层接受的干沉降量为针叶林冠 > 阔叶林冠 > 空旷地,对湿沉降的净化缓冲能力为阔叶林冠 > 针叶林冠 > 空旷地^[40]。

3 大气污染的植物修复研究展望

植物修复能否有效地净化大气环境受到多种因素的影响,包括与植物生长条件相关的气候、土壤条件等。如何在恶劣的气候和环境条件下利用植物对大气污染进行修复是一个难题。针对不同气候环境和土壤条件,优化配置不同生态型植物将是一项能提高植物修复效果的措施^[41]。植物在不同年龄、不同季节的修复能力不同,也是植物修复应用中的一个重要限制因素。高等植物对一些对人或动物危害较大的污染物如 CO 很少吸收,而且还会由于叶绿素的光解产生一定量的 CO^[42]。植物修复还存在其它一些限制因素,如植物修复受到污染物浓度的限制(只有在植物能承受的浓度范围内植物修复才得以进行)^[43];有毒污染物极有可能在植物体中转化为毒性更强的物质^[44];某些植物的挥发性有机物(VOCs)有可能造成二次污染^[45]等。如何解决上述问题将成为今后植物修复大气污染物研究的内容。

植物修复是一项对环境友好的、技术要求相对较低的修复方法,容易为社会民众接受,而且与传统的修复技术相比,成本要低得多。大气污染的植物修复理论及技术将对城市园林绿化、环境规划和生态环境建设具有一定指导意义和应用价值。大气污染的植物修复还处于探索阶段,它涉及到植物生理学、生态学、大气化学、遗传学、环境保护学、生物工程等多学科知识的交叉和综合应用。今后有许多理论研

究和应用工作要做,如大气污染的植物修复机理、超同化植物的筛选及植物基因工程的实施、提高植物修复效率的影响因子、植物修复的环境安全性等。随着研究的深入,植物修复技术将为大气污染治理带来新希望。

4 参考文献

- [1] Amy K, Wolfe, David J Bjornstad. Why would anyone object an exploration of social aspects of phytoremediation acceptability. *Critical reviews in plant sciences*, 2002, 21(5):429~438
- [2] 单运峰. 酸雨、大气污染与植物. 北京:中国环境科学出版社, 1999. 1~185
- [3] Omasa K, Saji H, Youssefian S, et al. Air pollution and plant biotechnology prospects for phytomonitoring and phytoremediation. Tokyo: Springer-Verlag, 2002. 383~401
- [4] Morikawa H, Takahashi M. Remediation of soil, water and air by naturally occurring and transgenic plants. *Gamma Field Symposia No 39*, Japan, 2000
- [5] 刘艳菊, 丁辉. 植物对大气污染的反应与城市绿化. *植物学通报*, 2001, 18(5):577~586
- [6] Freer-Smith P H, El-khatib A A, Taylor G. Capture of particulate pollution by trees: a comparison of species typical of semi-arid areas (ficus nitida and eucalyptus globulus) with european and north american species. *Water Air and Soil Pollution*, 2004, 146: 1~15
- [7] 熊治廷. 环境生物学. 武汉: 武汉大学出版社, 2000. 74~90, 519~520
- [8] Becker J S, Bellis D, Staton I, et al. Determination of trace elements including platinum in tree bark by ICP mass spectrometry. *Fresenius. J Analyt Chem*, 2002, 368(5):490~495
- [9] Cunningham S D, Ow D W. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiol*, 1996, 110: 715~719
- [10] 叶镜中. 城市林业的生态作用与规划原则. *南京林业大学学报*, 2000, 24(增刊):13~16
- [11] 李雷鹏. 绿色植物在改善环境方面的效应初探. *东北林业大学学报*, 2002, 30(3):63~64
- [12] Trapp S, Miglioranza K S B, Mosbek H. Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implication for their environmental fate. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1561~1566
- [13] 张清敏, 胡国臣. 强化土壤生态系统净化机能的研究进展. *环境科学进展*, 1999, 7(1):18~25
- [14] Cornejo J J, Munoz F G, Ma C Y, et al. Studies on the decontamination of air by plant. *Ecotoxicology*, 1999, 8:311~320
- [15] 李汉卿, 谢文焕, 傅纯彦, 等. 环境污染与植物. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1998. 210~229
- [16] 张德强, 褚国伟, 余清发, 等. 园林绿化植物对大气二氧化硫和氟化物污染的净化能力及修复功能. *热带亚热带植物学报*, 2003, 11(4):336~340
- [17] 鲁敏, 李英杰, 齐鑫山. 植物修复大气 SO₂ 污染能力的比较. *山东建筑工程学院学报*, 2003, 18(4):44~46
- [18] 罗红艳, 李吉跃, 刘增. 绿化树种对大气 SO₂ 的净化作用. *北京林业大学学报*, 2000, 22(1):45~50
- [19] 蒋高明. 承德市油松针叶硫及重金属含量动态及其与大气 SO₂ 之间的关系. *生态学报*, 1995, 15(4):407~412
- [20] 鲁敏, 程正渭, 李英杰. 绿化树种对大气氯、氟污染物的吸附能力. *山东建筑工程学院学报*, 2005, 20(3):39~40, 79
- [21] Kristich M A, Schwarz O J. Characterization of 14C-naphthol uptake in excised roots segments of clover (*Trifolium pratense* L.) and fescue (*Festuca arundinaceae* Scrb). *Environ Monitor Assess*, 1989, 13:35~44
- [22] Bromilow R H, Chamberlain K, Evers A A. Physico-chemical aspects of phloem translocation of herbicides. *WeedSci*, 1990, 38:305~314
- [23] Treshow M. Air pollution and plant life. New York US: John Wiley & Sons, 1984. 417~45
- [24] Trapp S, Miglioranza K S B, Mosbek H. Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implication for their environmental fate. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1561~1566
- [25] Peterson P J. Plant adaptation to environmental stress; Metal pollutant tolerance. In: Fowden L, Mansfield T, Stoddart J. *Plant Adaptation to Environmental Stress*. London: Chapman & Hall, 1993. 171~188
- [26] Tommasini R, Vogt E, Fromenteau M, et al. An ABC-transporter of *Arabidopsis thaliana* has both glutathione-conjugate and chlorophyll catabolite transport activity. *Plant J*, 1998, 13: 773~780
- [27] Alkorta I, Garbisu C. Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresour Technol*, 2001, 79:273~276
- [28] Korte F, Ugrekhelidze K D, Gordeziani M, et al. Organic Toxicants and plants. *Eco-toxicology and Environmental Safety*, 2000, 47: 1~26
- [29] Omasa K, Saji H, Youssefian S, et al. Air pollution and plant biotechnology prospects for phytomonitoring and phytoremediation. Tokyo: Springer-Verlag, 2002. 383~401
- [30] Morikawa H, Takahashi M, Irifune K. Molecular mechanism of the metabolism of nitrogen dioxide as an alternative fertilizer in plants. In: Satoh K, Murata N. *Stress responses of photosynthetic organisms*. Amsterdam: Elsevier, 1998. 227~237
- [31] Takahashi M, Sasaki Y, Ida S, et al. Nitrite reductase gene enrichment improves assimilation of nitrogen dioxide in *Arabidopsis*. *Plant Physiol*, 2001, 126: 731~741

- [32] Sandermann H. High plant metabolism of xenobiotics: The green liver concept. *Pharmacogenetics*, 1994, (4): 225~241
- [33] Schoor J L, Light L A, McCutcheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 318~323
- [34] Kas J, Burkard J, Demnerova K, et al. Perspectives in biodegradation of alkanes and PCBs. *Pure Appl Chem*, 1997, 69: 2357~2369
- [35] Gordon M, Choe N, Duffy J, et al. Phytoremediation of trichloroethylene with hybrid poplars. *Environ. Health Perspect*, 1998, 106(suppl 4): 1001~1004
- [36] Anderson T A, Walton B T. Comparative fate of [¹⁴C] trichloroethylene in the root zone of plants from a former solvent disposal site. *Environ Toxicol Chem*, 1996, 12: 2041~2047
- [37] Salt D E, Smith R D, Raskin I. Phytoremediation annu rev plant physiol. *Plant Mol Biol*, 1998, 49: 643~668
- [38] Chaudiere J, Ferrari-Iliou R. Intracellular antioxidants: from chemical to biochemical mechanisms. *Food Chem Toxicol*, 1999, 37: 949~962
- [39] 陶福祿, 冯宗炜. 植物对酸沉降的净化缓冲作用研究综述. *农村生态环境*, 1999, 15(2): 46~49
- [40] 李凌浩, 林鹏, 何建源, 等. 森林降水化学研究综述. *水土保持学报*, 1994, 8(1): 84~96
- [41] 刘培桐, 薛纪渝, 王华东. 环境学概论. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1995. 22~23
- [42] Macek T, Mackova M, Kas J. Exploitation of plant for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances*, 2000, 18: 23~34
- [43] Hewitt N. Trees are City Cleaners. [s.l.]: Sylva, 2003. 1~2

Progress in the Mechanisms for Phytoremediation of Air Pollution

Li Mei Zhang Jinhong

Abstract As a safe and reliable technology for the treatment of air pollutants, phytoremediation has been of great interest in the past years. The main mechanisms for phytoremediation of air pollutants were reviewed, such as adhere, absorption, assimilation, degradation and transformation. The impacting factors and disadvantages of phytoremediation, and the main topics need to be further investigated were also discussed.

Key words air pollution phytoremediation mechanism

(上接第 8 页)

- [20] Xianliang Zhou, David E Slauenwhite, Robert J Pett, et al. Production of copper-complexing organic ligands during a diatom bloom: tower tank and batch-culture experiments. *Marine Chemistry*, 1989, (27): 19~30
- [21] 陈若墩, A M Gunn. 英格兰北部天然水体对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的络合容量. *同济大学学报*, 1991, 19(3): 363~366
- [22] R Pardo, E Barrado, M Vega, et al. Voltammetric complexation capacity of waters of the pisuerga river. *Wat Res*, 1994, 28(10): 2139~2146
- [23] S Venkata Mohan, S Jayarama Reddy. Determination of organic matter in water using organo-metal complexes. *Wat Res*, 2000, 34(15): 3761~3764
- [24] Juan M Antelo Florencio Arce, Francisco J Penedo. Effect of seasonal changes on complexing of Cu (II) by dissolved organic matter in river. *Wat Res*, 1998, 32(9): 2714~2720
- [25] Michael Gardner, Sean Comber. Copper complexation capacity in waters and effluents—limitations of using DOC or colour as general predictors. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2003, 15(1): 1~5
- [26] Paul R Paquin, Joseph W Gorsuch, Simon Apte, et al. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 2002, (133): 3~35

Progress in Research on the Complex Capacity of Ligands for Heavy Metals in Natural Water

Jiang Zhihua

Abstract The ligands are the key factor controlling the speciation of heavy metals in natural water. The measurement of the ligands complex capacity, influence factors, and the progress in research on complex capacity of ligands for heavy metals in natural water are reviewed. The problems in the complex capacity research are discussed.

Key words complex capacity heavy metals natural water

关于构建我国环境纠纷仲裁制度的法律思考

张明涛 赵 静

(昆明理工大学法学系, 昆明 650224)

摘 要 随着经济的发展和环境问题的日益严重,环境纠纷日趋增多,而我国现行的环境纠纷解决机制存在着明显的不足和缺陷,不能满足现实的需要。文章在分析了我国构建环境纠纷仲裁制度可行性的基础上,提出了构建这一制度的设想,并从几方面做了些思考。

关键词 环境纠纷 仲裁 解决途径

随着经济的快速发展、环境问题的日益严重和公民维权意识的提高,环境纠纷日趋增多,逐渐成为主要社会矛盾之一。同时,我国现行环境纠纷解决制度的不足也逐渐暴露出来,无法满足公正、高效解决环境纠纷的需要。为了解决环境纠纷、维护当事人的合法权益、维护社会稳定,构建一种新的环境纠纷解决制度已成为社会发展的需要。环境纠纷仲裁具有自愿、灵活、高效、公平等优点,为环境纠纷的解决提供了一新的思路和可能。

1 现行环境纠纷解决机制缺陷分析

客观来讲,我国现行的诸种环境纠纷解决途径有其存在价值,但随着社会经济的发展 and 环境污染与环境破坏的日益严重,它们的弊端也逐渐暴露出来,已不能很好地维护公民的合法权益和满足社会发展的需要。现行环境纠纷解决途径主要有3种:自行协商、调解、司法解决。

自行协商,即双方当事人在分清是非的基础上,本着相互谅解的精神,互相让步、签订协议,解决其争议。在理想状态下,这种环境纠纷解决途径的效果很好,效率也很高。但在现实情况中,一方面,在缺乏中间人参与的情况下,当事人双方为了最大程度地维护各自的利益,在环境损害认定、赔偿数额等方面往往存在较大的分歧,常各执一词互不相让,很难在相互谅解、妥协的基础上达成协议;另一方面,虽然在法律面前环境纠纷当事人的地位是平等的,但在现实中,两者实际上是不平等的:受害方往往处于弱

势地位,急需权利救济,而致害方则往往是经济实力强大的企业等,其行为则需要法律的约束。同时,由于环境纠纷自行协商,属于私力救济,没有法律约束力,只能依靠当事人双方(主要是致害方)的自觉履行。如果一方不履行或违背协议,则协议便失效。

调解,即在第三方的主持下,双方当事人对争议自愿、平等地进行协商,以达成协议,解决纠纷的活动^[1]。其第三人主要是环境行政机关或行使环境监督管理的其他行政机关。但环境行政机关等调解存在一定弊端:一方面是环境行政机关等的调解不能形成具体的法律权利义务关系,缺乏强制力,任何一方当事人都可以反悔且不负法律责任;另一方面,环境行政机关等的调解很可能浪费当事人的诉讼时间,使其超出诉讼期限。同时,环境行政机关等在进行调解的时候很容易受到地方保护主义的干预,影响调解公正、公平地进行,使受害方的合法权益得不到保障。

司法解决,即依据民事诉讼程序,由人民法院以判决或调解的方式解决当事人之间的纠纷。环境纠纷涉及法律、环境等方面的知识,专业性强,这就对司法人员的知识结构提出了相应的要求。而目前我国司法人员的环境科学知识却普遍缺乏,对环境纠纷的致害原因和致害过程难以作出正确的判断和推理^[2],这自然就很难保证诉讼结果的公正、公平。

2 我国构建环境纠纷仲裁制度的可行性

在构建一种新的环境纠纷解决制度之前,我们

应对这种制度本身和社会现实状况进行相应的研究,也就是研究其可行性,只有这样才能保证其适应社会的需要,充分发挥其应有的作用。笔者拟从以下4个方面分析:

2.1 依据环境纠纷的性质,环境纠纷应该属于我国《仲裁法》规定的可仲裁事项

环境纠纷主要是指因环境污染或环境破坏引起环境质量的下降进而造成他人人身权、财产权等受到损害,而在平等民事主体之间发生的民事争议^[2]。由此可见,环境纠纷是因民事权利受到侵害而产生的争议。根据我国《民法通则》的规定,当民事权利受到侵害时,侵害人应当承担民事责任,方式主要有排除妨碍、恢复原状、赔偿损失等,其中又以赔偿损失适用性最强、最为常用。总的来说,环境纠纷中的侵权人承担民事责任的形式主要是赔偿损失。赔偿损失在性质上属于财产权益纠纷。依照我国《仲裁法》规定,仲裁适用于“平等主体的公民、法人和其他组织之间发生的合同纠纷和其他财产权益纠纷”^[3],同时除外事项并不包括环境纠纷。私法奉行“法不禁止即自由”,因此,环境纠纷应属于可仲裁事项范围。

2.2 国际上的环境纠纷仲裁法律实践为我国构建此制度提供了可以借鉴的经验

环境纠纷仲裁作为一项法律制度已在许多国家得到确立。日本《公害纠纷处理法》(1970年)第3章规定公害纠纷处理程序包括:斡旋、调解、仲裁和裁定。根据美国法律规定,仲裁是常用的解决环境纠纷的法律制度之一。俄罗斯在其《联邦环境保护法》(2002年)第78条明确规定:“违反环境保护法规造成环境损害的赔偿,自愿进行或根据仲裁法院的判决进行”。此外,在国际环境争端方面,仲裁也是一项重要的争端解决途径。例如,1973年《国际防止船舶造成污染公约》、1985年《维也纳保护臭氧层公约》等国际公约都规定了国际环境争端仲裁的相关条款^[4]。

由此可见,在国际层面上,环境纠纷仲裁已经制度化、规范化,并在相关实践中得到了广泛的应用。这一切都为我国建立自己的环境纠纷仲裁制度提供了可以借鉴的经验。

2.3 国内环境纠纷仲裁实践探索为我国构建这一制度奠定了基础

虽然环境纠纷仲裁至今还未获得我国法律的明

确认可,但自1979年颁布《环境保护法(试行)》后,全国各地类似的尝试就从未间断,如苏州市环保局在市中级人民法院的业务指导下,就苏州电容器厂废水污染居民水井纠纷正式开展仲裁试点,处理效果较好^[5]。另外,2004年3月厦门将仲裁机制引入与环保有关的民事权益纠纷,此举在国内属首次。这些尝试具有两方面的意义:一方面这些实践为我国创设环境纠纷仲裁制度积累了经验,另一方面也说明环境纠纷仲裁制度具有可行性。

2.4 仲裁制度本身所具有的优点可以使其成为解决环境纠纷的理想方式之一

仲裁机构本身具有中立性,这就使它在处理环境纠纷时能够依据法律和事实作出仲裁,保证仲裁过程和结果的客观性、公正性,避免外部干扰。

仲裁具有专业性和权威性^[6]。环境仲裁的专业性满足了对相关人员法律、环境科学等方面专业知识的要求,能在正确判断事实的基础上作出公正、权威的仲裁。

仲裁具有不公开性。仲裁一般实行不公开,但当事人要求公开的例外。仲裁的不公开性避免了当事人隐私的公开,商业秘密、经营内幕等事项的泄露。

此外,仲裁一裁终局,效率高,并且还有司法保障^[7]。

3 构建我国环境纠纷仲裁制度的法律思考

目前我国环境纠纷数量剧增,且现行的环境纠纷解决机制存在缺陷,因此构建环境纠纷仲裁制度是十分必要的。关于怎样构建这一法律制度存在两种途径:一是修改《仲裁法》,规定相关的环境纠纷仲裁条款;二是以《仲裁法》为依据,制定环境纠纷仲裁法律。笔者认为,第二种方法更为可取,原因如下:修改《仲裁法》易破坏其内在的系统性,且环境纠纷的技术性强,并非修改相关条款所能解决的;制定环境纠纷仲裁法律既解决这些问题,又满足了解决环境纠纷的具体要求。关于制定环境纠纷仲裁法律,笔者认为应遵循立法规律先制定《环境纠纷仲裁条例》,待日后相关条件成熟后再制定《环境纠纷仲裁法》。关于制定《环境纠纷仲裁条例》,笔者从以下几个方面做了思考:

3.1 坚持仲裁法的基本原则

仲裁法的基本原则是指仲裁法所规定的,在仲

裁活动中仲裁机构、双方当事人和其他仲裁参与人必须遵循的基本原则。我国仲裁法所规定的基本原则包括:自愿原则;根据事实、符合法律规定、公平合理解决纠纷的原则;独立仲裁原则。

自愿原则是仲裁制度的根本原则,是仲裁制度存在和发展的基础。仲裁的自愿原则主要体现在:在法律规定的范围内当事人可以自行约定哪些事项提交仲裁;当事人可协商决定将纠纷提交哪个仲裁机构仲裁;当事人还可自主决定仲裁庭组成人员、自主约定仲裁程序等。

根据事实、符合法律规定、公平合理解决纠纷的原则是对“以事实为根据,以法律为准绳”原则的肯定和发展。即在仲裁中要坚持以事实为根据,以法律为准绳的原则,同时,在法律没有规定或规定不完备的情况下,仲裁庭可以按照公平合理的一般性原则来解决纠纷。

独立仲裁原则体现在仲裁与行政脱钩,仲裁机构独立于行政机关,与行政机关没有隶属关系,仲裁机构之间也没有隶属关系。同时,仲裁庭依法独立仲裁案件,仲裁机构以及其他行政机关、社会团体和个人不得干涉。

仲裁法的基本原则体现了仲裁法的根本价值,它是整个法律活动的指导思想和出发点,构成了仲裁法律体系的神经中枢。环境纠纷仲裁法为仲裁法的特别法,故仲裁法的基本原则对环境纠纷仲裁立法具有根本性的指导意义,是其立法的基础。

3.2 制定完善的环境纠纷仲裁程序

仲裁程序是人们进行仲裁活动所必须遵循或履行的法定的时间与空间的步骤和形式,是实现其实体权利和义务的合法方式^[6]。正当、公正的环境纠纷仲裁程序是权利的重要保障、是环境纠纷仲裁制度设计的基石。由于“重实体而轻程序”思想还未彻底消除,因此我们在进行制度设计时往往忽视程序的重要性。笔者认为,在完善环境纠纷仲裁程序方面应注意以下几点:

1) 可以规定灵活的仲裁庭组成方式。在纠纷双方当事人没有共同特别约定的情况下,仲裁机构主任可以根据纠纷的具体情况自行决定采用1人仲裁庭或3人仲裁庭,以便仲裁庭快捷、便利地解决环境纠纷。

2) 严格规定仲裁员利害关系的披露和回避制度。环境纠纷仲裁员的中立性要求其在仲裁过程中

应始终公平对待双方当事人。仲裁员本人认为与案件有利害关系或其他关系而可能影响案件的公正仲裁的,应当向仲裁机构披露并自动请求回避,仲裁机构也有义务将有关情况披露给当事人,当事人也有权依据利害关系的理由请求该仲裁员的回避。

3) 明确规定环境纠纷的归责原则和举证责任。根据《民法通则》、《民事诉讼法》和《环境保护法》规定,环境民事责任实行无过错责任原则和举证责任倒置原则。因此,在环境纠纷仲裁中我们应该明确规定适用无过错责任原则和举证责任倒置原则。

4) 规定在环境纠纷仲裁中可以灵活运用调解机制^[7]。环境纠纷仲裁机构中调解主持人是专家仲裁员,具有专业性、权威性。因此,在仲裁过程中,应允许仲裁员在尊重事实的基础上更加灵活的运用调解,以提高效率。同时实践也表明,调解具有较低的社会成本。

3.3 环境纠纷仲裁协议

仲裁协议是指双方当事人自愿将他们之间可能发生或者已经发生的争议提交仲裁机构进行仲裁的书面协议,是双方当事人之间的仲裁合意书面化、法律化的形式。在仲裁中,仲裁协议是仲裁的前提,没有仲裁协议,就不存在有效的仲裁。

仲裁协议是双方当事人仲裁合意的书面化,这表明仲裁协议只存在两方当事人,另外必须具有书面形式。但鉴于环境纠纷的复杂性和特殊性,在环境纠纷仲裁中我们应该适当扩大仲裁协议的内涵,承认以多种形式达成仲裁协议的有效性。环境纠纷仲裁的难度在于当事人如何签订仲裁协议。为了保证环境纠纷仲裁的有效进行,应允许第三方(主要是环保团体)介入仲裁协议的签订,他们既可以作为帮助人而存在,也可以作为代理人而存在。同时对于仲裁组织、企业联合会和行业协会、企事业单位所达成的仲裁承诺,只要对方当事人同意仲裁,即视为签订仲裁协议。这主要是为了避免环境纠纷发生后,说服企业参加仲裁的困难。

3.4 环境纠纷仲裁适用范围

仲裁适用范围也称仲裁对象,它是指仲裁作为一种解决纠纷的方式,可以解决哪些纠纷,不能解决哪些问题。由此可见,并不是任何纠纷都可以适用仲裁的,也存在例外情况。任何纠纷要具有可仲裁性,必须具备3个要件:一是可仲裁性的基础:财产关

系;二是可仲裁性的主体要件:平等主体^[1];三是纠纷具有可处置性。

财产关系是纠纷可仲裁的基础,需要从仲裁程序的角度进行理解:财产关系具有可在私权利范围内独立处理的特性,有排除公权力干涉的可能;财产关系的客体可与主体分离,第三方能公平判断改变主客体之间的关系,并可以实际执行;财产纠纷由民间仲裁解决不致损害国家权力。

与实体法的研究有所不同,可仲裁性角度的主体平等主要从以下几方面理解:主体平等是形成仲裁协议的前提;当事人的平等地位是仲裁第三方存在的基础,是第三方公平判断的基础;平等是仲裁程序完整的条件;构成可仲裁性的平等主体是严格意义上的平等主体。

纠纷具有可处置性,是指当事人对纠纷事项在法律允许的范围内自由处分。仲裁的基础源于双方当事人合意选择。对纠纷当事人意志的尊重,是仲裁的本质特征,同时仲裁也不具有司法审判那样的强制色彩,不能涉及非处分性的权利,因而仲裁适用于解决可处置性纠纷。

由上可知,并不是任何环境纠纷都可以仲裁,只有符合上述 3 个要件的环境纠纷才可以仲裁。因此,笔者认为,环境纠纷仲裁适用于平等主体的公民、法人和其他组织之间因环境污染或环境破坏引起环境质量下降而发生的具有可处置性的财产权益纠纷。

3.5 环境纠纷仲裁的管辖

仲裁管辖,是指仲裁机构根据法律的规定和当事人的授权所享有的,对当事人之间的纠纷事项进行审理并作出有拘束力裁决的权限。仲裁庭是仲裁管辖权的主体。仲裁机构对纠纷进行管辖的唯一依据是有效的仲裁协议。《仲裁法》第六条规定,“仲裁委员会应当由当事人协议决定。仲裁不实行级别管辖和地域管辖。”同时《仲裁法》第十条还规定,“仲裁委员会可以在直辖市和省、自治区人民政府所在地的市设立,也可以根据需要在其他设区的市设立,不按行政区划层层设立。”

关于环境纠纷仲裁的管辖,学术界和实务界存在两种不同意见:一是主张环境纠纷仲裁不实行级别管辖和地域管辖,完全由当事人双方协商提交哪一个环境纠纷仲裁机构;二是主张地域管辖,对跨区域的环境纠纷,由共同上一级仲裁机构管辖。笔者赞

成后一观点。根据我国《仲裁法》规定,仲裁不实行级别管辖和地域管辖。这一规定有其合理性,但如不加以思考就机械照搬到环境纠纷仲裁立法中则是不妥的,其忽视了环境纠纷的特殊性。环境纠纷因环境污染或环境破坏而产生,具有很强的地域性。如果允许当事人意思自治,可以自由选择仲裁管辖,则将会为环境取证、鉴定、监测等活动的进行造成极大的不便,进而可能直接影响到仲裁结果的公正性。因此,笔者认为环境纠纷仲裁应实行地域管辖,以环境污染或环境破坏的实施地或危害结果发生地进行管辖为妥;对于跨区的,由实施地和危害结果发生地的共同上一级环境纠纷仲裁机构管辖。

3.6 环境纠纷仲裁机构应具有中立性

仲裁是双方当事人之间通过协议认可的、具有民间性质的纠纷解决途径,反映在机构设置上仲裁机构则具有中立性,无隶属关系。仲裁机构具有中立性、没有隶属关系,主要是指仲裁机构与行政机关不具有隶属关系。仲裁机构之间也不具有这种隶属关系,它们依照法律和仲裁规则彼此独立仲裁。仲裁机构具有中立性是由其自身特性决定的:仲裁协议具有私人契约性质,当事人双方自愿约定将纠纷交由双方信任的第三人公平解决,这当然排除了法院的管辖和行政力的干涉,自然也就排除了行政隶属关系;仲裁机构之间不能具有隶属关系,应具有独立性,否则就违背了仲裁的民间性质。

《仲裁法》第八条规定:“仲裁依法独立进行,不受行政机关、社会团体和个人的干涉”。仲裁机构应具有独立性、中立性,不隶属于任何单位或组织。地位的中立性保证了仲裁的客观性、公正性。如果仲裁机构不具有中立性,隶属或依附于其他的单位和组织,那么它在仲裁时就很可能受到外来力量的影响,仲裁结果的公正性就会降低甚至失去。因此,环境纠纷仲裁机构应保持中立性,不隶属或依附于任何单位或组织。

此外,环境纠纷仲裁机构应通过一定的程序和方式积极聘请一些素质高、专业知识丰富、责任心强的环境科学、环境法学方面的专家学者、律师兼任仲裁员,以增强环境纠纷仲裁机构的专业性和权威性。

4 参考文献

- [1] 林汉沂. 建立环境纠纷仲裁制度的构想. 中国环境管理,

- 1999(3):31~32
- [2] 张苏飞,杨为民. 试论建立我国环境纠纷的仲裁机构. 武汉科技大学学报(社会科学版),2005(2):64~67
- [3] 张文显. 法理学. 北京:高等教育出版社,2002. 340~343
- [4] 戚道孟. 国际环境法. 北京:中国方正出版社,2004. 160~161
- [5] 张建华. 仲裁法. 北京:中国法制出版社,2002. 38,41~45, 84,88
- [6] 吕忠梅. 环境法新视野. 北京:中国政法大学出版社,2000. 295~296
- [7] 齐树洁,林建文. 环境纠纷解决机制研究. 厦门:厦门大学出版社,2005. 416~420

On the Establishment of Legal Arbitration System for Environmental Dispute in China

Zhang Mingtao Zhao Jing

Abstract With the development of economy, environmental problems and environmental dispute have been increasing day by day. However, the legal system in China at present is not sufficient to solve the problems in environmental dispute. After analyzing the feasibility of introducing arbitration for environment dispute, the establishment of legal arbitration system is discussed.

Key words environmental dispute legal arbitration the way of solution

(上接第38页)

- Issue: environmental protection technology. Mitsubishi Juko Gihō. 1997. 34(3):170~173
- [13] 陈克宇,汪贺娟,陶巍. 在超临界水中聚苯乙烯泡沫的降解. 环境科学与技术,1998,(3):19~21
- [14] Lilac W D, Lee S. Kinetics and mechanisms of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation. Adv Environ Res, 2001, (6):9~16
- [15] Minowa T, Inoue S. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. Ren-ewable Energy, 1999, 16(14):1114~1117
- [16] 郝小红, 郭烈锦. 超临界水生物质催化气化制氢实验系统与方法研究. 工程热物理学报, 2002, 23(2):143~146
- [17] 任辉, 张荣, 王锦凤, 等. 废弃生物质在超临界水中转化制氢过程的研究. 燃料化学学报, 2003, 31(6):595~599
- [18] 曲先锋, 彭辉, 毕继斌, 等. 生物质在超临界水中热解行为的初步研究. 燃料化学学报, 2003, 31(3):230~233
- [19] 毛肖岸, 郝小红, 郭烈锦, 等. 超临界水中纤维素气化制氢的实验研究. 工程热物理学报, 2003, 24(3):388~390
- [20] Sasaki Mitsuru, Kabyemela Bernard, Malaluan Roberto, et al. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1-3): 261~268
- [21] Kim Ick-Cheun, Park Sang-Do, Kim Sunwook. Effects of sulfates on the decomposition of cellobiose in supercritical water. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(8): 997~1005
- [22] 黄汉生. 处理城市污水污泥的超临界水氧化法. 工业用水与废水, 2001, 32(6):38
- [23] Svanstrom Magdalena, Froling Morgan, Modell Michael, et al. Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 41(4):321~328
- [24] Goto Motonobu, Obuchi Ryusaku, Hirose Tsutomu, et al. Hydrothermal conversion of municipal organic waste into resources. Bioresource Technology, 2004, 93(3):279~284
- [25] Quitain Armando T, Faisal Muhammad, Kang Kilyoon, et al. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93(2):209~220
- [26] Chien Yi-Chi, Wang H Paul, Lin Kuen-Song, et al. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water. Water Research, 2000, 34(17):4279~4283

Treatment of Solid Wastes by Supercritical Water

Du Haoming Ou Zhiyang

Abstract Supercritical water (SCW) is an active agent. The development and application of SCW techniques in solid wastes treatment, and the problems in SCW techniques are discussed.

Key words supercritical water (SCW) solid wastes development

CONTENTS

Progress in Characterization Research on Airborne Particulates in China
..... *Wu Chengbao, Hu xiaofang, Wang Fei, et al*(1)

Progress in Research on the Complex Capacity of Ligands for Heavy Metals in Natural Water
..... *Jiang Zhihua*(5)

Biological Removal of Nitrogen and Phosphorus from Municipal Sewage
..... *Jin Hang, Wang Shumei*(9)

Application of Cold-Adapted Microorganisms in the Treatment of Sewage at Low Temperature
..... *Li Yaxuan, Zhang Xiaoling, Jiang Anxi, et al*(14)

Treatment of Eutrophicated Water by Floating Culture Plants
..... *Zeng Junning, Lin Dongjiao, Li Ying*(19)

Study on the Adsorption of O-phthalic Acid by Macroreticular Resin
..... *Zhang Haizhen*(23)

Regeneration of the Active Carbon Loaded with Toluene by Microwave Heating
..... *Mei Xiangyang, Pu Hongping, Huang Xiaofeng, et al*(27)

Removal of Sulfur Dioxide and Nitrogenous Oxides from the Stack Gas of Power Plant
..... *Huan Qiande*(30)

Investigation of Dioxins Levels Around Likeng Garbage-Burning Power Plant in Guangzhou
..... *Zhang Hong, Lu Ruijuan, Ling Weijing, et al*(33)

Treatment of Solid Wastes by Supercritical Water
..... *Du Haoming, Ou Zhiyang*(36)

Progress in the Mechanisms for Phytoremediation of Air Pollution
..... *Li Mei, Zhang Jinhong*(39)

On the Establishment of Legal Arbitration System for Environmental Dispute in China
..... *Zhang Mingtao, Zhao Jing*(44)