

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol.27 No.1

广州环境科学

第二十七卷 第一期



广州市环境科学学会 主办

1

2012

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
《华艺线上图书馆》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 林锦河 骆世明
姚继业 曾凡棠 彭绍盛
主 编 甘海章
责任编辑 刘攸弘 辛东平 杨 华
黄润潮 黄卓尔 琚 鸿

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: gzhjkk@126.com
印 刷 广州市天河彩佳印刷厂

广东省连续性内部资料出版物
登记证粤内登字A第10070号

内部资料·免费交流

目 次

综述

- 双酚 A 生物富集与生物降解研究进展 李 睿, 陈桂珠, 谭凤仪 (1)
湖库沉积物中磷的化学形态研究综述 骆伙仁 (6)

水环境及污染防治

- 膜生物反应器(MBR)在广州的应用发展探讨 邱瑞桥 (9)
冰片生产过程中废水废渣的控制方法 肖和平, 刘 欣, 文淦斌 (13)

环境工程

- 纤维素-甲壳素吸附剂对水体中 Pb 的去除效应研究 刘金苓, 黄 华, 刘韵达 (16)
无瓣海桑模拟湿地系统中 Pb 的分布迁移及净化效应 刘金苓, 章家恩, 廖宝文, 等 (20)

环境生态

- 海平面上升对广东沿海海岸侵蚀和生态系统的影响 覃超梅, 于锡军 (25)

环境监测

- 电镀废水的生物毒性效应监测与分析 邱瑞桥, 朱大明 (28)

环境风险评价

- 某化工码头环境风险分析及风险防范措施 周 奔, 吴耀光 (31)
城市机动车污染控制对策思考 吴敏馨, 崔 侠 (35)
广州市 2005-2010 年道路机动车污染排放控制措施效益评估 姚欣灿, 洪 程, 农加进, 等 (39)

环境教育

- 小学绿色教育校本课程的开发实践 陈惠华 (44)

动态信息与简讯

- 广东试行差别排污收费政策改革排污费征收标准 (12)
“十二五”环保产业产值将达十几万亿元 (15)
PM_{2.5} 数据发布勿做“技术处理”——环保部门要追求和捍卫真实客观数据 (19)
中国实现“十二五”减排目标须城市低碳 (38)
《广州环境科学》征稿启事 (48)

封面摄影

- 夏荷 戴晓虹

双酚 A 生物富集与生物降解研究进展

李睿^{1,2} 陈桂珠² 谭凤仪^{3,4}

(¹广州市环境保护科学研究所, 广州 510620; ²中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275;

³香港城市大学生物及化学系, 香港; ⁴福田-城大红树林研发中心, 广东深圳 518040)

摘要 双酚 A 作为一种环境内分泌干扰物, 在环境中广泛存在, 使生物和人类的持续生存和繁衍受到潜在的威胁。文章综述了双酚 A 生物毒性、生物富集和生物降解等方面的研究进展, 提出了双酚 A 研究过程中存在的困难和研究方向。

关键词 双酚 A 生物毒性 生物富集 生物降解

双酚 A(BPA)又名 4-二羟基二苯基丙烷(C₁₅H₁₆O₂), 被认为是一种环境内分泌干扰物。BPA 可从包装容器、食品袋、塑料制品渗入食物、饮料而直接进入人体内, 干扰人体内分泌系统的正常功能, 对人体健康产生不良的影响。Zafra 等^[1]对 8 位牙病患者牙齿处理之后 1 h 的唾液中 BPA 进行了测定, 发现牙齿密封胶中的 BPA 可以进入患者口腔和唾液中, BPA 浓度达 15.3~30.9 μg/L。Mao 等^[2]报道了我国各 10 名男性和女性健康自愿者尿液中 BPA 平均浓度分别高达 1.22 和 1.29 mg/L。Chang 等^[3]报道了 BPA 从塑料容器溶入水中浓度范围在 0.7~78.5 μg/L 之间。Maragou 等^[4]检测出灌装牛奶样品中 BPA 浓度范围在低于检出限 1.7 ng/g 到 15.2 ng/g 之间。

BPA 可以通过塑料垃圾的淋溶进入土壤, 还可以通过地表径流、生活污水和工业废水进入水体, 在水生生态系统中迁移转化。水生动植物对水体中的 BPA 进行富集, 再通过食物链将 BPA 间接转移给其他生物及人类, 从而对生物及人类的生殖系统、免疫系统、神经系统造成不良的影响。日本卫生部对全国 25 个自来水管厂的自来水中的内分泌干扰物质进行了调查, BPA 从自来水管材中溶出致使自来水也检测出了微量的 BPA(0.1 μg/L 以下)^[5]。欧洲易北河检测到的 BPA 浓度范围在 0.009~0.78 μg/L 之间^[6]。西班牙格拉纳达市和梅利利亚市城市废水中 BPA 含量为 0.02~0.50 μg/L^[7]。Rigol 等(2002)^[8]报道西班牙纸再循环处理水中 BPA 最高浓度达到 110 μg/L。李正炎等学者^[9]还研究了韩国西瓦湖内外各环境介质, 包括

表层水体、悬浮物、间隙水和沉积物中 BPA 的浓度分布。BPA 在上述介质中的浓度分别为 13.0~50.4 ng/L, 3.2~8.5 ng/L, 85~280 ng/L 和 1.3~11.2 ng/g。我国天津海河表层水中 BPA 最高浓度达到 8.30 μg/L^[10]。环境中高浓度的 BPA 主要存在于垃圾填埋处理场的渗滤液中^[11]。Yamamoto 等学者^[12]报道了日本垃圾填埋渗滤液中 BPA 浓度范围在 1.3~17 200 μg/L 之间, 中间浓度为 269 μg/L。中国广州大田山垃圾填埋场的垃圾渗滤液中 BPA 浓度为 17~2 923 μg/L^[13]。由此可见, BPA 在环境中广泛分布, 对人类、水生生物健康存在潜在威胁。

1 BPA 生物毒性研究

1.1 致癌性

BPA 与雌激素受体具有一定亲和力, 可增加体内雌激素的实际负荷量, 以致乳腺癌、卵巢癌及子宫内膜癌等与雌激素相关的肿瘤发病率呈现上升的趋势。BPA 能诱导人类乳腺癌细胞 MCF-7 的孕酮受体表达并刺激 MCF-7 细胞增殖, BPA 还可抑制内源性雌激素耗尽所诱导的前列腺癌 PC-3 细胞, 乳腺癌细胞株 T47D 细胞和 PEO₄ 卵巢癌细胞的凋亡作用^[14-20]。

1.2 免疫毒性

免疫系统是环境内分泌干扰物作用的潜在靶位, BPA 作为一种环境内分泌干扰物, 对生物具有一定的免疫毒性。根据尹大强等学者的研究表明,

BPA能明显地促进鲫鱼淋巴的细胞增殖,对鲫鱼具有潜在的免疫毒性^[21]。

1.3 生殖毒性

BPA对雌性动物和雄性动物均具有生殖毒性。在典型的人体BPA暴露水平(2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重)下,怀孕小鼠所产的幼鼠出生后生长速率加快,发情期提前^[22]。BPA还可使幼雌SD大鼠子宫湿重增加,平滑肌厚度增加,宫腔上皮高度也增加,还使阴道开口时间提前,并有明显的剂量效应关系,进一步在体内证实了BPA具有雌激素样作用,为弱雌激素样效应^[23]。BPA对雄性动物的生殖系统也有一定的影响。当水体中BPA浓度达到1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,即可对腹足类 *Nucella lapillus* 雄性个体的生殖系统产生不良影响^[24]。孕鼠经极低水平(2 $\mu\text{g}/\text{kg}$)BPA染毒就可使雄性小鼠前列腺增大30%^[25]。BPA能够引起雄性动物睾丸中的支持细胞与生精细胞发生分离,各级生精细胞趋向于远离位于基底膜的支持细胞而杂乱地分散于曲细精管的管腔中,从而减弱了支持细胞对生精细胞的作用,影响精子的发生发育^[26]。BPA还可抑制雄性动物睾丸中Leyding细胞(合成和分泌睾酮的细胞)的功能,导致生精细胞周围不能形成高浓度睾酮,最终导致生精障碍^[27]。

1.4 发育与胚胎毒性

研究表明,BPA对生物还具有发育与胚胎毒性。当鹌鹑蛋中的BPA浓度达到200 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时其孵化出来的个体会发生输卵管畸形^[28]。梁增辉等学者在畸形青蛙的水样浓集物中检出了内分泌干扰物BPA^[29]。BPA还对大鼠胚胎中的中脑细胞分化和存活具有抑制作用^[30-32]。

2 双酚A生物富集研究

BPA具有一定的被水生生物富集的潜力^[33]。Lindholst等学者^[34]报道了当虹鳟鱼暴露于100 $\mu\text{g}/\text{L}$ BPA时,BPA在虹鳟鱼肝和肉中的BCF为10.8和2.2。Heinonen等学者^[35]发现BPA在低温下可以被淡水蛤 *Pisidium amnicum* 生物富集,其BCF为110~114。Honkanen等学者^[36]在研究BPA在不同温度下对鲑鱼(*Salmo salar* M. Sebago)卵的毒性动力学中,发现BPA的浓缩系数亦较低(25~66)。Ishihara和Nakajima于2003年^[37]报道了海洋藻种 *Nannochloropsis* sp. 对培养基中的BPA有46%的富集率,而浮游动物

Artemia sp.和 *Brachionus* sp.对BPA只有5和6%的富集率;当将这两种浮游动物与 *Nannochloropsis* sp. 分别混合培养在添加了BPA的培养基中时,40%以上的BPA被浮游动物富集,约10%的BPA被藻细胞富集,表明BPA可以通过藻类在浮游动物中富集。因此,BPA通过藻的富集进入水生食物链并进一步生物放大而危害生态系统健康和平衡的潜在危害不容忽视。

3 双酚A生物降解研究

3.1 细菌对双酚A的生物降解

环境中许多能够降解BPA的细菌分离自土壤^[38]、河水^[39-42]和污水处理厂^[43,44]。Kang等^[40]发现从河水中分离的大部分细菌可以降解BPA,但只有两个菌种(*Pseudomonas* sp.和 *Pseudomonas putida* strain)对BPA具有很高的生物降解能力(大约90%)。此外,分离自河水的 *Streptomyces* sp. Strain在10 d内对BPA的生物降解率超过90%^[42]。Kang等学者^[41]的进一步研究表明细菌总数和温度可影响BPA的生物降解,在同一温度下,细菌数越多,BPA的生物降解越快,随着温度(4 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$)的升高,BPA的降解速率也会提高。然而,Klecka等学者^[45]则报道BPA的生物降解与细菌数无关。另外,BPA的生物降解作用在有氧条件和厌氧条件之间存在明显的差异。Kang等学者^[40]报道在有氧条件下BPA可被快速生物降解,而在厌氧条件下BPA很难被降解。Ronen等学者^[46]亦报道,即使培养3个月,BPA在厌氧淤泥中都不能被降解。这些结果表明厌氧细菌对BPA不具有生物降解能力。细菌对BPA的代谢产物亦曾被报道过。Lobos等^[43]从富含BPA的污泥中分离出一种革兰氏阴性菌——MV1。MV1可以利用BPA作为唯一的碳源和能源。MV1降解BPA有两条代谢途径:主要代谢途径,BPA的代谢产物主要是4-羟基安息香酸和4-羟基苯乙酮;次要代谢途径,BPA的代谢产物主要是2,2-(4-羟基苯基)-1-丙醇和2,3-(4-羟基苯基)-1,2-丙二醇。

3.2 真菌对双酚A的生物降解

Chai等学者^[47]在研究中发现4种真菌(*Fusarium sporotrichioides* NFRI-1012, *Fusarium moniliforme* 2-2, *Aspergillus terreus* MT-13和 *Emericella nidulans* MT-98)可有效降解BPA。白腐担子菌产生的过氧化

物酶(MnP)和漆酶亦被报道具有降解 BPA 的能力^[48,49]。Hirano 等学者^[48]发现 BPA 可被 MnP 代谢为苯酚,4-异丙烯基苯酚,4-异丙基苯酚和己雌酚。Uchida 等学者^[49]报道了从担子菌 *Trametes villosa* 中纯化出的漆酶对 BPA 的代谢产物为 4-异丙烯基苯酚和一个 BPA 二聚物 5,5'-2-[1-(4-羟苯基)-1-甲基-乙基]-联苯-2,2'-二醇。

3.3 鱼类对双酚 A 的生物降解

Lindholst 等学者^[50]研究了虹鳟鱼(*Oncorhynchus mykiss*)对 BPA 的吸收、代谢和排泄,结果表明 BPA 在虹鳟鱼血浆中的半衰期为 3.75 h,血浆中 BPA 葡萄糖苷酸化的降解产物的浓度约为 BPA 浓度的 2 倍。Lindholst 等学者^[51]通过研究进一步发现斑马鱼(*Danio rerio*)可将 BPA 代谢为 BPA 硫酸盐和 BPA 葡萄糖醛酸。Yokota 等学者^[52]也报道了 BPA 可以被鲤鱼(*Cyprinus carpio*)代谢为 BPA 葡萄糖苷酸。

3.4 植物对双酚 A 的生物降解

目前,BPA 的糖基化被认为是植物代谢 BPA 的重要途径。Nakajima 等学者^[53]发现添加到烟草 BY-2 细胞悬浮培养液中的 10 mg/L BPA 在 2.5 h 以后被细胞完全吸收利用,主要的 BPA 代谢物之一为 BPAG(4,4'-异亚丙基二酚-O-β-D-吡喃葡萄糖苷)。Nakajima 等学者^[54]进一步报道了其他几种烟草 BY-2 细胞代谢 BPA 的糖基化产物。研究发现植物中的氧化酶如过氧化物酶和多酚氧化酶亦可参与 BPA 的代谢^[55-57]。

3.5 浮游生物对双酚 A 的生物降解

藻类对有机物的降解被认为是藻类所具备的兼性化能有机营养功能作用的结果^[58]。许多学者利用藻类降解有机污染物^[59-61],结果表明藻类具有从污水中去除有机污染物的潜力。目前,国内外关于浮游藻类和浮游动物降解 BPA 及其代谢产物的报道较少。Hirooka 等学者^[62]于 2003 年报道了 *Chlorella fusca* var. *vacuolata* 和 *Anabaena variabilis* 在光照条件下 120 h 时对 40 μM BPA 的去除率分别为 85%和 22%,而在黑暗条件下这两种藻对 BPA 去除率大幅降低(23%和 0)。Hirooka 等学者^[63]于 2005 年进一步发现, *Chlorella fusca* var. *vacuolata* 在连续光照(18 W/m²)下 168 h 对 10~80 μM BPA 的去除率达到 95%以上,在 8h:16h 的光暗条件(光强为 18 W/m²)下 168 h

对 40 μM BPA 的去除率也能达到 90%,并且单羟基 BPA 被确定为该藻种对 BPA 降解的中间产物。Nakajima 等学者^[64]利用 8 种淡水藻种去除培养基中添加的 BPA,发现 *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Scenedesmus acutus* 和 *Coelastrum reticulatum* 可以将 BPA 代谢为 BPAGlc(BPA-mono-O-β-D-吡喃葡萄糖苷),而 *Scenedesmus quadricauda* 则将 BPA 代谢为 BPAGal(BPA-mono-O-β-D-吡喃乳糖苷)。作者亦通过研究发现 *Cyclotella caspia* 和 *Stephanodiscus hantzschii* 两种海洋藻种对 BPA 具有一定的去除能力^[65,66]。对于浮游动物,Ishihara 和 Nakajima^[37]报道了浮游动物(*Arterima* sp. 和 *Brachionus* sp.)对 BPA 的培养基去除率低于 20%,但利用藻类与这两种浮游动物的混合培养和 BPA 通过它们食物链的富集,培养基去除率可达到 90%。

4 结束语

作为一种环境内分泌干扰物,BPA 在环境中广泛存在。BPA 具有致癌性、免疫毒性、生殖毒性、发育与胚胎毒性,BPA 对环境的污染使生物和人类的持续生存和繁衍受到潜在的威胁。目前,BPA 在食物链中的迁移转化途径和机理,以及被生物体的降解途径和中间代谢产物至今还不是很清楚。中间代谢产物的鉴定仍是研究中遇到的难题。BPA 在环境和生物中的迁移转化机理研究、BPA 中间代谢产物对环境的污染和对生物的内分泌干扰作用的研究均是今后 BPA 生物富集及生物降解研究中很好的研究方向。

5 参考文献

- [1] Zafra A, Del Olmo M, Pulgar R, et al. Determination of bisphenol-A and related compounds in Human Saliva by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chromatographia*, 2002, 56:213-218.
- [2] Mao L, Sun C, Zhang H, et al. Determination of environmental estrogens in human urine by high performance liquid chromatography after fluorescent derivatization with p-nitrobenzoyl chloride[J]. *Anal. Chim. Acta.*, 2004, 522:241-246.
- [3] Chang C M, Chou C C, Lee M R. Determining leaching of bisphenol A from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta.*, 2005, 539:41-47.
- [4] Maragou N C, Lampi E N, Thomaidis N S, et al. Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid

- chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatogr. A, 2006, 1129: 165-173.
- [5] 胡建英, 杨敏. 自来水及其水源中的内分泌干扰物质[J]. 净水技术, 2001, 20(3): 3-6.
- [6] Fromme H, Küchler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. Water. Res., 2002, 36: 1429-1438.
- [7] Vilechez J L, Zafra A, González-Casado A, et al. Determination of trace amounts of bisphenol F, bisphenol A and their diglycidyl ethers in wastewater by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta., 2001, 431: 31-40.
- [8] Rigol A, Latorre A, Lacorte S, et al. Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatogr. A., 2002, 963: 265-275.
- [9] 李正炎, Donghao Li. 西瓦湖中壬基酚和双酚 A 的污染特征[J]. 青岛海洋大学学报, 2003, 33(6): 847-853.
- [10] Jin X, Jiang G, Huang G, et al. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring[J]. Chemosphere, 2004, 56: 1113-1119.
- [11] Filho I D N, Von Mühlen C, Schossler P, et al. Identification of some plasticizers compounds landfill leachate[J]. Chemosphere, 2003, 50: 657-663.
- [12] Yamamoto T, Yasuhara A, Shiraishi H, et al. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates[J]. Chemosphere, 2001, 42: 415-418.
- [13] Li X L, Lin L, Zou S C, et al. Determination of bisphenol A in landfill leachate by solid phase microextraction with headspace derivatization and gas chromatography-mass spectrophotometry[J]. Chin. J. Anal. Chem., 2006, 34(3): 325-328.
- [14] 马春艳, 郭丽丽, 梁前进, 等. 双酚 A 和 17 β -雌二醇对人乳腺癌细胞生长的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 408-411.
- [15] 朱毅, 舒为群, 卓鉴波, 等. 双酚 A 体外类雌激素活性评价及其作用机制的初步研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(4): 20-25.
- [16] 余增丽, 张立实, 程微波. 双酚 A 对 PEO₄ 卵巢癌细胞凋亡的影响及其作用机制研究[J]. 西部医学, 2003a, 1(1): 3-4.
- [17] 余增丽, 张立实, 吴德生. 双酚 A 等化学物对耗尽内源性雌激素诱导 T47D 细胞凋亡的影响[J]. 中华预防医学杂志, 2003b, 37(5): 395-397.
- [18] 余增丽, 张立实, 徐培渝, 等. 三种增塑剂对乳腺癌细胞株 MCF-7 增殖的影响[J]. 中华预防医学杂志, 2003c, 37(3): 150-153.
- [19] 余增丽, 张立实, 吴德生. 环境干扰物对卵巢癌细胞株 PEO₄ 增殖的影响[J]. 中国公共卫生, 2002a, 18(12): 1409-1411.
- [20] 余增丽, 张立实, 吴德生. 三种环境内分泌干扰物对前列腺癌细胞 PC-3 增殖的影响[J]. 环境与职业医学, 2002b, 19(6): 344-347.
- [21] 尹大强, 胡双庆, 朱坤宁, 等. 双酚 A 和几种天然激素对鲫鱼淋巴细胞增殖的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 392-396.
- [22] Howdeshell K L, Hotchkiss A K, Thayer K A, et al. Exposure to bisphenol A advances puberty[J]. Nature, 1999, 401: 763-764.
- [23] 黄毅娜, 程微波, 徐培渝, 等. 子宫营养试验检测双酚 A 的雌激素样活性[J]. 癌变畸变突变, 2002, 14(4): 234-237.
- [24] Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Tillmann M, et al. Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens[J]. Ecotoxicology, 2000, 60: 203-221.
- [25] 吴永宁. 环境化学信号传递在环境化学品内分泌干扰效应中的作用[J]. 国外医学卫生学分册, 2000, 27(2): 69-72.
- [26] 邓茂先, 吴德生, 詹立. 环境雌激素双酚 A 的生殖毒理研究[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(3): 134-136.
- [27] 逢兵, 吴向东, 任道凤, 等. 双酚 A 对大鼠睾丸 Leyding 细胞的毒性作用[J]. 卫生毒理学杂志, 2000, 14(3): 173-174.
- [28] Halldin K, Bergman A. Distribution of bisphenol A and bisphenol A in quail eggs, embryos and laying birds and studies on reproduction variables in adults following in vivo exposure[J]. Arch. Toxicol., 2001, 75: 597-603.
- [29] 梁增辉, 何世华, 孙成均, 等. 引起青蛙畸形的环境内分泌干扰物的初步研究[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(6): 419-421.
- [30] 裴新荣, 李勇, 龙鼎新, 等. 双酚 A 对小鼠早期胚胎发育毒性的体外实验研究[J]. 中国生育健康杂志, 2003, 14(1): 34-37.
- [31] Kim H S, Han S Y, Yoo S D, et al. Potential estrogenic effects of bisphenol-A estimated by in vitro and in vivo combination assays[J]. J. Toxicol. Sci., 2001, 26(3): 111-118.
- [32] Susan C N, Frederick S, Kristina A, et al. Relative binding affinity-serum modified access (RBA-SMA) assay predicts the relative in vivo bioactivity of the xenoestrogens bisphenol A and octylphenol[J]. Environ. Health. Perspect., 1997, 105: 70-76.
- [33] Staples C A, Dorn P B, Klecka G M, et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A[J]. Chemosphere, 1998, 36(10): 2149-2173.
- [34] Lindholst C, Pedersen K L, Pedersen S N. Estrogenic response of bisphenol A in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Aquat. Toxicol., 2000, 48: 87-94.
- [35] Heinonen J, Honkanen J, Kukkonen J V K, et al. Bisphenol

- A accumulation in the freshwater clam *Pisidium amnicum* at low temperatures[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2002, 43:50–55.
- [36] Honkanen J O, Heinonen J, Kukkonen J V K. Toxicokinetics of waterborne bisphenol a in landlocked salmon (*Salmo salar* M. *sebago*) eggs at various temperatures[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2001, 20:2296–2302.
- [37] Ishihara K, Nakajima N. Improvement of marine environmental pollution using eco-system; decomposition and recovery of endocrine disrupting chemicals by marine phyto- and zooplanktons[J]. J. Mol. Catal. B., 2003, 23:419–424.
- [38] Sasaki M, Maki J I, Oshiman K I, et al. Biodegradation of bisphenol A by cells and cell lysate from *Sphingomonas* sp. strain AO1[J]. Biodegradation, 2005, 16:449–459.
- [39] Ike M, Jin C S, Fujita M. Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment[J]. Water Sci. Technol., 2000, 42:31–38.
- [40] Kang J H, Kondo F. Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2002, 43:265–269.
- [41] Kang J H, Kondo F. Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of bisphenol A in river water[J]. Chemosphere, 2002, 49:493–498.
- [42] Kang J H, Ri N, Kondo F. *Streptomyces* sp. strain isolated from river water has high bisphenol A degradability[J]. Lett. Appl. Microbiol., 2004, 39:178–180.
- [43] Lobos J H, Leib T K, Su T M. Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1992, 58:1823–1831.
- [44] Spivack J, Leib T K, Lobos J H. Novel pathway for bacterial metabolism of bisphenol A[J]. J. Biol. Chem., 1994, 269:7323–7329.
- [45] Klecka G M, Gonsior S J, West R J, et al. Biodegradation of bisphenol A in aquatic environments: river die-away[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2001, 20:2725–2735.
- [46] Ronen Z, Abeliovich A. Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A[J]. Appl. Environ. Microbiol., 2000, 66:2372–2377.
- [47] Chai W, Handa Y, Suzuki, et al. Biodegradation of bisphenol A by fungi[J]. Appl. Biochem. Biotechnol., 2005, 120:175–182.
- [48] Hirano T, Honda Y, Watanabe T, et al. Degradation of bisphenol A by the lignin-degrading enzyme, manganese peroxidase, produced by the white-rot basidiomycete[J]. Biosci. Biotechnol. Biochem., 2000, 64:1958–1962.
- [49] Uchida H, Fukuda T, Miyamoto H, et al. Polymerization of bisphenol A by purified laccase from *Trametes villosa* [J]. Biochem. Biophys. Res. Commun., 2001, 287:355–358.
- [50] Lindholst C, Pedersen S N, Bjerregaard P. Uptake, metabolism and excretion of bisphenol A in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Aquat. Toxicol., 2001, 55:75–84.
- [51] Lindholst C, Wynne P M, Marriott P, et al. Metabolism of bisphenol A in zebrafish (*Danio rerio*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in relation to estrogenic response[J]. Comp. Biochem. Physiol. C, 2003, 135:169–177.
- [52] Yokota H, Miyashita N, Yuasa A. High glucuronidation activity of environmental estrogens in the carp (*Cyprinus carpio*) intestine[J]. Life Sci., 2002, 71:887–898.
- [53] Nakajima N, Ohshima Y, Serizawa S, et al. Processing of bisphenol A by plant tissues: glucosylation by cultured BY-2 cells and glucosylation/translocation by plants of *Nicotiana tabacum* [J]. Plant cell. Physiol., 2002, 43:1036–1042.
- [54] Nakajima N, Ohshima Y, Edmonds J S, et al. Glycosylation of bisphenol A by tobacco BY-2 cells[J]. Phytochemistry, 2004, 65:1383–1387.
- [55] Xuan Y J, Endo Y, Fujimoto K. Oxidative degradation of bisphenol A by crude enzyme prepared from potato[J]. J. Agric. Food Chem., 2002, 50:6575–6578.
- [56] Yoshida M, Ono H, Mori Y, et al. Oxygenation of bisphenol A to quinines by polyphenol oxidase in vegetables[J]. J. Agric. Food Chem., 2002, 50:4377–4381.
- [57] Sakuyama H, Endo Y, Fujimoto, et al. Oxidative degradation of alkylphenols by horseradish peroxidase[J]. J. Biosci. Bioeng., 2003, 96:227–231.
- [58] 阎海, 叶常明, 雷志芳, 等. 蛋白核小球藻与 DEP 的相互作用[J]. 环境科学, 1995, 16(1):23–25.
- [59] Warshawsky D, Cody T, Radike M, et al. Biotransformation of benzo[α]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic analogs by several green algae and other algal species under gold and white light[J]. Chem.-Biol. Interact., 1995, 97:131–148.
- [60] Safonova E, Kvitko K, Kuschik P, et al. Biodegradation of phenanthrene by the green alga *Scenedesmus obliquus* ES-55[J]. Eng. Life Sci., 2005, 5(3):234–239.
- [61] Yang S, Wu R S S, Kong Y C. Biodegradation and enzymatic responses in the marine diatom *Skeletonema costatum* upon exposure to 2, 4-dichlorophenol[J]. Aquat. Toxicol., 2002, 59:191–200.
- [62] Hirooka T, Akiyama Y, Tsuji N, et al. Removal of hazardous phenols by microalgae under photoautotrophic conditions[J]. J. Biosci. Bioeng., 2003, 95:200–203.
- [63] Hirooka T, Nagase H, Uchida K, et al. Biodegradation of bisphenol A and disappearance of its estrogenic activity by

湖库沉积物中磷的化学形态研究综述

骆伙仁

(广州市环境监察支队天河大队, 广州 510665)

摘要 磷是引发江河湖泊水体富营养化的重要因子之一。本文综述了近年来湖库沉积物中磷的形态分布、形态转化及其影响因素等相关研究成果。

关键词 磷 化学形态 沉积物 湖库

磷是湖泊生态系统中初级生产力的主要营养因子之一,但磷过多可导致湖泊水体富营养化。富营养化湖泊的水质改善措施往往集中于减少外源磷的负荷,然而,沉积物磷的释放可延缓或抵消这些措施的实际效果。沉积物磷的释放过程取决于物理、化学和生物等诸多因素,在不同环境条件下,其释放机制是不同的。一般认为富氧条件促进沉积物对磷的吸附,而缺氧则有利于磷的释放^[1]。上覆水中的磷可为铁铝水化物、粘土矿物、磷灰石或有机质所吸附和固定而转入沉积物。

沉积物中的磷,形态及其丰度各异。本文对湖库沉积物中磷的来源、形态构成、形态转化及其影响因素等进行分析。

1 湖库沉积物中磷的来源

湖库沉积物中磷的来源主要有以下 4 种途径:

- ① 自然来源。陆域含磷矿物质,风化后通过雨淋随径流进入水体;
- ② 工业废水。磷矿开采、磷化工(如磷肥、洗涤剂)、动物屠宰场排放大量的含磷废水;
- ③ 生活污水;
- ④ 农田径流^[2]。

2 湖库沉积物中的磷形态

沉积物磷的形态可分无机磷和有机磷,其中无机磷按其可交换或提取溶出情况可分为弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、可还原态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)等 4 种形态。总体上以金属氧化物结合态磷、有机磷和钙结合态磷占主要比例,可还原态磷和弱吸附态磷仅占很少部分^[3]。

2.1 弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)

弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)主要包括间隙水磷和从碳酸钙及死亡的生物细胞体上释放的磷,可直接通过再悬浮或渗透转移到上覆水中,直接参与生态系统循环,是沉积物中最具活性、变化范围较大的一类磷形态。

2.2 可还原态磷(BD-P)

可还原态磷(BD-P)对氧化还原电位极为敏感,随沉积物氧化还原电位(E_h)的变化而转变,当 E_h 降低时, Fe^{3+} 被还原而溶解,结合磷被释放出来,进入间隙水。可还原态磷是沉积物中潜在活性磷和生物可利用性磷的重要组分。

2.3 金属氧化物结合态磷(NaOH-P)

NaOH-P 主要是指与 Fe 和 Al 结合,并能与 OH^- 、有机配体等相交换的磷。在泥水界面出现厌氧情况时,如由于水华大面积暴发及随后死亡藻类的有机分解,水中溶解氧大量消耗,泥水界面呈现厌氧状态,这部分磷可溶解释放到水体中。沉积物中 NaOH-P 可溶解释放到水体被藻类所利用。 NaOH-P 在一定程度上与人类活动相关,大量的含磷废水排入湖泊中,被水中 Fe^{2+} (Fe^{3+})、 Al^{3+} 等金属离子吸附沉降而累积于沉积物中。

2.4 钙结合态磷(HCl-P)

钙结合态磷(HCl-P)主要包括难溶性的磷酸钙矿物,比如羟基磷灰石、过磷酸钙等。这部分磷在沉积物中稳定性较高,是早期成岩过程的最终产物之

一,但易受 pH 值的影响。

2.5 湖泊沉积物中磷形态分布

泉州地区湖泊(秋中湖、东湖、西湖)沉积物磷的形态检测数据(2008年)列于表1,形态含量比例关系为 $\text{NaOH-P} > \text{BD-P} > \text{HCl-P} > \text{NH}_4\text{Cl-P}$ 。

表1 泉州地区各湖泊沉积物中不同形态磷的含量 mg/g

泉州地区各湖泊	秋中湖	东湖	西湖
$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	0.07	0.10	0.08
BD-P	0.24	0.84	0.40
NaOH-P	1.24	1.95	0.86
HCl-P 含量	0.22	0.17	0.11
残磷含量	0.07	0.11	0.09
总磷含量	1.74	3.17	1.54

3 湖泊水体沉积物磷形态转化过程及其影响因素

中国东部浅水湖泊表层沉积物中磷源与水体相比是相当大的^[4],只要有少量的沉积物磷释放就可以对水体磷酸盐浓度产生显著影响。浅水湖泊表层沉积物间隙水中溶解态磷酸盐易通过沉积物再悬浮的扰动而扩散进入上覆水体,在内源磷释放过程中扮演重要角色^[5]。长江中下游太湖、巢湖和龙感湖等湖泊沉积物间隙水中,羟基磷灰石的沉淀过程不是溶解态磷酸盐浓度的控制因素;在某些磷负荷较高的湖泊沉积物或者还原性沉积物中,蓝铁矿的形成有可能会影响磷酸盐浓度。纯粹的磷酸盐矿物的沉淀/溶解过程并不是这3个浅水湖泊沉积物/水界面的磷迁移转化的主要控制因素^[6]。水体沉积物及间隙水中磷形态转化过程除了受羟基磷灰石、磷铝石、红磷铁矿和蓝铁矿等矿物以及密切相关的无定形水合物相态的沉淀/溶解反应影响外,还应涉及以下几条主要途径。

3.1 氧化/还原条件与铁结合态磷的溶解或解吸

沉积物/水界面的Fe/Mn循环受到环境氧化-还原条件的影响,沉积物中铁结合态磷会因为铁的还原溶解而释放。即使是无定形铁/铝氧化物表面的吸附态,氧化-还原条件改变时磷也能被解吸出来。太湖的研究表明,悬浮物沉降过程中铁结合态磷发生形态转化,成为藻类生长的磷营养源^[7]。浅水湖泊沉积物氧化/还原反应因微生物介入而使得有关界

面磷的释放作用机制更为复杂,有待进一步研究。

3.2 pH值与钙/铁结合态磷的溶解或解吸

一般来说,pH值的降低会引起钙磷酸盐与碳酸钙共沉淀的溶解。实验表明表层沉积物磷的释放受上覆水pH值控制,因此湖泊下层水体的酸化将会导致磷酸盐的释放,而这一过程不需要氧化-还原电位变化或氧的损耗。东部浅水湖泊不同类型沉积物(主要是磷形态比例、有机质含量、活性铁铝含量等存在差异)在经历pH值变化时表现出不同的磷释放模式^[8]。Fe-P/Ca-P比值小于0.5的沉积物在较低pH值时磷的释放强度较大,而Fe-P/Ca-P比值较高的沉积物在较高pH值时磷的释放强度也较大。黄清辉^[9]提出沉积物中Fe-P/Ca-P比值可作为鉴别酸化或碱化引起的磷释放的简单指数,尽管沉积物中磷的不同释放模式可能在很大程度上取决于活性铁铝和有机质的含量。

3.3 有机磷的矿化

铁锰结合态磷的迁移是贫营养湖泊中磷释放的最重要机制,而近期沉积的活性有机磷组分却是富营养湖泊磷释放的主力。沉积物有机磷多数以磷酸酯(包括肌醇六磷酸)、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类以及一些未知的化合物等形态出现,其中肌醇六磷酸是沉积物中有机磷的重要形态,含量约在30~150 $\mu\text{g/g}$ 范围。在需氧或厌氧降解过程中肌醇六磷酸被有效地矿化成无机磷,矿化程度和速率与氧化还原条件极为相关。沉积物中肌醇六磷酸的来源与归宿仍是个谜,但是沉积物中含活性肌醇六磷酸酶的细菌的存在意味着细菌的积极参与。有机质的沉积和降解是控制沉积物孔芯中磷酸盐分布的主要机制。

王雨春等^[9]发现深水红枫湖的沉积磷在最终埋藏前可能发生非常剧烈的形态转化和再迁移,尤其是有机磷和铁结合态磷的成岩改造可能是湖泊系统磷循环质量平衡的重要方面。李军等^[10]在太湖、五里湖研究中发现,沉积物在早期成岩作用过程中,湖泊内源自生有机质发生降解时优先释放有机磷;而铁结合态磷在氧化/还原条件变化的情况下,能够通过沉积物/水界面被再次释放到水体中去。另外,黄清辉等^[11]在对我国东部太湖、巢湖和龙感湖等浅水湖泊的研究中发现,沉积物中酸可提取有机磷的释放可能是导致湖泊富营养化的重要过程之一。滑丽萍等^[12]

在对北方湖泊白洋淀的研究中也提出类似看法。

3.4 微生物的作用

细菌等微生物在沉积物磷的释放与固定中可起重要作用。沉积物细菌或沉水植物根系对磷的吸收、贮存和释放(包括铁结合态磷的厌氧释放)起重要作用。

夏学惠等^[13]认为微生物在滇池沉积物磷的循环过程中起了重要作用。乳酸菌对不溶性磷酸盐的分解,使湖泊中可溶磷含量增高;而聚磷菌对磷元素的富集以及聚磷菌死亡后发生有机磷的矿化作用,是湖泊中水合磷酸盐矿物沉积的重要途径。邹迪等^[14]研究发现附生假单胞菌的存在能促进铜绿微囊藻的生长,并可以将微囊藻不易直接吸收的磷形态(如 β -甘油磷酸钠、磷酸钙和卵磷脂等)转化为磷酸盐等物质供微囊藻利用,碱性磷酸酶在微囊藻和 X 菌利用大分子有机磷的过程中起重要作用。

此外,浅水湖泊中水生生物状况、风浪扰动状况对沉积物中磷的地球化学行为有至关重要的影响;而光照强度通过影响底栖藻类吸收沉积物释放磷的过程而限制了其进入上覆水中。

4 我国湖泊磷形态分析动态

过去5年中,在国家重点基础研究和计划与中国科学院知识创新工程重大项目支持下,湖泊富营养化问题特别是与磷形态相关研究达到空前的热度。从地域上看,以长江中下游浅水湖泊特别是太湖、巢湖、龙感湖和武汉东湖的相关研究比较突出^[4,11,15,16,17]。中国西部、南方和北方的湖泊研究,包括云贵高原浅水湖泊、云南滇池和洱海,深水湖泊贵州红枫湖和百花湖,福建山区深水库和北京密云水库等^[18-22]。不同污染状况和生态系统状况(草型、藻型)的湖区沉积物中磷的地球化学形态及其分布存在较大的差异^[23]。

目前国内湖泊磷形态的分析方法基本上是参考国外研究中发展的方法,没有新突破。由于不同的分级分离方法得到的磷形态不一致,因此各个湖泊沉积物的磷形态可比性不够强。可喜的是,朱广伟和秦伯强对SEDEX连续提取改进方案在实际应用中的一些问题进行了探讨,提出水系沉积物标准物质GSD-12可以考虑作为淡水水体沉积物磷形态分级的标准物质。如果需要探讨钙质沉积物中磷成岩

过程或环境地球化学意义,可能SEDEX法及其改进方案比较适合;而探索有机磷形态在水体富营养化过程中所起作用,可能EDTA法比较合适;探索磷形态来源的话,可能SMT法比较合适,如太湖、巢湖和龙感湖沉积物中主要磷形态百分比分布情况。

综上所述,磷是引发江河湖泊发生富营养化的重要因子之一。近年来对水体中磷素含量特征尤其湖库沉积物中磷形态的分布研究不断深入。为了弄清沉积物中磷的形态及其相对丰度,磷形态在不同水体沉积物中的分布、比例,与水体富营养化之间的关系,进而深入揭示富营养化问题的本质,有待进一步系统研究各地区湖泊富营养化发生机制,进一步研究水体的净化效应,为湖泊富营养化的治理提供依据。

5 参考文献

- [1] 付永清,周易勇. 沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义[J]. 湖泊科学,1999,11(4):376-381.
- [2] 潘建明,陈建芳. 南海海域海水中形态磷的化学分布特征[J]. 海洋学报,2004,26(1):40-47.
- [3] 俞林伟,谭镇,钟萍,等. 广州市流花湖表层底泥磷的形态与生物可利用性[J]. 城市环境与城市生态,2006,19(2):14-16.
- [4] 朱广伟,秦伯强,高光,等. 长江中下游浅水湖泊沉积物中磷的形态及其与水相磷的关系[J]. 环境科学学报,2004(3):381-388.
- [5] 黄清辉,王磊,王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态[J]. 湖泊科学,2006,18(3):199-206.
- [6] 黄清辉. 浅水湖泊内源磷释放及其生物有效性—以太湖、巢湖和龙感湖为例[D]. 北京:中国科学院研究生院,2005.
- [7] 孙晓杭,张昱,杨敏,等. 太湖悬浮物磷的形态分布特征[J]. 安全与环境学报,2005,5(4):19-22.
- [8] Huang Q H, Wang L J, Wang C X, et al. Phosphorus release in response to pH variation in the lake sediments with different ratios of iron-bound P to calcium-bound P[J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2005, 17(2): 55-61.
- [9] 王雨春,马梅,万国江,等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史[J]. 湖泊科学,2004,16(1):21-27.
- [10] 李军,刘丛强,王仕禄,等. 太湖五里湖表层沉积物中不同形态磷的分布特征[J]. 矿物学报,2004(4):405-410.
- [11] 黄清辉,王东红,王春霞,等. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J]. 中国环境科学,2003,23(6):583-586.
- [12] 滑丽萍,李贵宝,华洛,等. 不同芦苇生境下白洋淀底泥磷形态分析研究[J]. 南水北调与水利科技,2005,3(2):

膜生物反应器 (MBR) 在广州的应用发展探讨

邱瑞桥

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘要 随着广州市南沙开发区小虎岛污水处理厂、广州京溪污水处理厂相继建成投产使用,应用膜生物反应器(MBR)污水处理工艺新建污水处理厂在广州已经成为发展的趋势,相对广州猎德污水厂 A-B 法工艺,大坦沙污水处理厂 A²O 工艺,MBR 工艺有其明显的优势及发展前景。本文将从 MBR 工艺的原理,MBR 工艺的优势,探讨 MBR 工艺在广州的发展前景。

关键词 膜生物反应器(MBR) 原理 优势 发展趋势

膜生物反应器(MBR)是一种由膜分离单元与生物处理单元相结合的新型水处理技术^[1],它以膜组件取代二沉池,从而在生物反应器中保持高活性污泥浓度来减少污水处理设施占地,并通过保持低污泥负荷减少污泥量。目前膜生物反应器已应用于美国、德国、法国和埃及等十多个国家,规模从 6 000 m³/d 至 13 000 m³/d 不等^[2]。我国对 MBR 的研究时间短暂,但进展十分迅速。近十年来,许多高校与研究所加入了 MBR 的开发研究工作,目前,应用于污水处理的实际案例已经很多。国内对 MBR 的研究大致可分为几个方面:①探索不同生物处理工艺与膜分离单元的组合形式,生物反应处理工艺从活性污泥法扩展到接触氧化法、生物膜法、活性污泥与生物膜相结合的复合式工艺、两相厌氧工艺;②影响处理效果与膜污染的因素、机理及数学模型的研究,探求合适的操作条件与工艺参数,尽可能减轻膜污染,提高膜组件的处理能力和运行稳定性;③扩大 MBR 的应用范围,MBR 的研究对象从生活污水扩展到高浓度有机废水(食品废水、啤酒废水)与难降解工业废水(石化污水、印染废水等),但以生活污水的处理为主^[3]。据此,本文的目的在于讨论我国膜生物反应器在废水处理中与传统处理工艺相比的优点,并探讨该技

术在广州的发展前景。

1 MBR 的优点

与传统生化水处理技术相比,MBR 具有以下主要特点:处理效率高、出水水质好;设备紧凑、占地面积小;易实现自动控制、运行管理简单^[2]。在 MBR 的特点中,良好的出水水质与较低的污泥产率最受关注。

1.1 良好的污染物去除效果

MBR 在我国的研究始于 1993 年,研究者对分离式 MBR、抽吸淹没式 MBR、重力淹没式 MBR 与传统生物处理工艺在城市污水处理方面进行的比较研究表明:各种 MBR 的出水水质均优于传统生物处理工艺,经 MBR 处理后的生活污水,COD、BOD₅、浊度都很低,大部分细菌、病毒被截留,出水水质已达到或优于建设部《生活杂用水水质标准》(CJ25.1-89),可直接作为楼房中水回用、城市园林绿化、扫除、消防等用水。并且膜的截留作用防止了硝化细菌的流失,给生物反应器内的高浓度硝化细菌的保持创造了有利的条件,从而大大提高了硝化效率^[3]。广州新建两家膜生物反应器(MBR)工艺污水处理厂进出水质情况如表 1 所示:

表 1 MBR 工艺污水处理厂水质情况

mg/L (pH 值除外)

污水处理厂	进水水质						出水水质					
	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	TP	pH 值	COD	BOD ₅	SS	NH ₃ -N	TP	pH 值
广州南沙区小虎岛污水处理厂	273	130	83	33.6	2.23	7.6	29.6	11	8	0.18	0.4	7.1
广州京溪污水处理厂	133	63.6	66	26.2	1.92	7.2	16.4	5.4	8	0.2	0.37	7

从表1水质结果看,两家污水处理厂的出水水质均达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级标准(小虎岛B标准,京溪A标准)和广东省《水污染物排放限值》(DB44/26-2001)第二段一级标准,污染物去除效果好。

在我国,除了应用在生活污水外,MBR同时应用于工业废水处理。国内多项研究结果都表明:MBR对各种高浓度有机废水与难降解废水的 COD_Cr 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、SS、浊度等都达到良好的去除效果^[9]。

1.2 污泥产率低

活性污泥法是城市污水和工业废水处理应用最广泛的生物处理方法,它把废水中的有机污染物转化为生物体、 CO_2 和 H_2O 的同时,产生大量的剩余污泥。目前剩余污泥的处理与处置已成为污水处理厂能否正常运行的制约因素之一,它的费用占到污水处理厂总运行费用的25%~40%,甚至高达60%^[4]。目前广东省1d产生5000多t污泥,这些污泥数量大,成分复杂。因此,从源头减少污泥的产生量就显得非常必要和关键,这些因素推动和促进了具有剩余污泥量少特点的MBR技术的开发及研究。

理论上讲,膜生物反应器能将污泥完全截留在生物反应器内,实现不排泥操作——污泥零排放^[5]。1991年,在MBR处理生活污水的小试中,Chaize和Huyard首次研究了MBR对污泥产率的影响,在SRT为50d和100d时,污泥产量大大减少,他们认为这是低F/M比例和较长污泥龄的结果^[6]。目前研究的各种MBR都尽量使污泥产率趋向于零,达到不排放污泥的目的。

2 膜生物反应器运行的影响因素

膜生物反应器由膜分离单元与生物处理单元组成,因此影响MBR稳定运行的因素不仅包括常规生物动力学参数:容积负荷、污泥浓度、污泥负荷等,还包括膜分离的相关参数:膜的固有性质(膜材料、膜孔径、荷电性等)、滤液的性质、操作方式、反应器的水力学条件等。其中生物动力学参数主要影响MBR的处理效果,膜分离参数主要影响MBR的处理能力^[9]。

2.1 影响MBR稳定运行的生物动力学参数

2.1.1 有机负荷

研究表明:好氧MBR出水受容积负荷与水力

停留时间(HRT)的影响较小,而厌氧MBR出水受冲击负荷与HRT的影响较大。近年来的研究比较发现:在好氧MBR中,污泥浓度随容积负荷的增加迅速升高,有机物去除速率加快,污泥负荷基本保持不变,从而抑制出水水质的恶化;而在厌氧MBR中,污泥浓度升高缓慢,污泥负荷与容积负荷几乎呈正相关关系,因此厌氧MBR出水水质易受容积负荷的影响^[7]。

2.1.2 污泥浓度

污泥浓度是MBR系统的重要参数,不仅影响有机物的去除能力,还对膜通量产生影响。许多研究都表明污泥浓度与溶解性微生物产物是影响膜通量的重要参数。近年来研究成果表明:一定条件下污泥浓度越高,膜通量愈低。

2.2 膜分离的参数

在保证出水水质的前提下,膜通量应尽可能大,这样可减少膜的使用面积,降低基建费用与运行费用,因此控制膜污染,保持较高的膜通量,是MBR研究的重要内容。

2.2.1 膜的选择

现有膜材料可分为有机膜和无机膜两种。由于较高的投资成本限制了无机膜在我国的广泛应用,国内MBR曾普遍采用有机膜,常用的膜材料为聚乙烯、聚丙烯等。分离式MBR通常采用超滤膜组件,截留分子量一般在2~30万。截留分子量越大,初始膜通量越大,但长期运行膜通量未必越大。张洪宇进行无机膜的通量衰减实验表明:0.2 μm 的膜比0.8 μm 的膜更适合于MBR^[8]。何义亮用PES平板膜组件进行膜通量衰减规律研究发现^[9]:在该实验条件下,膜初始通量衰减主要是由于浓差极化引起,膜截留分子量愈小,通量衰减率愈大;膜长期运行的通量衰减主要是由于膜污染引起,膜截留分子量愈大,通量衰减幅度愈大,化学清洗恢复率愈低。

对于淹没式MBR,既可用超滤膜,也可使用微滤膜。由于膜表面的凝胶层也起到了过滤作用,在处理生活污水时,微滤膜与超滤膜的出水水质没有明显差别,因此淹没式MBR多采用0.1~0.4 μm 微滤膜。

2.2.2 操作方式的优化

当膜选定后,其物化性质也就确定了,因此,操作方式就成为影响膜污染的主要因素。为了减缓膜污染,反冲洗是维持分离式MBR稳定运行的重要

操作。

不仅污泥浓度、混合液粘度等影响膜通量,混合液本身的过滤性能,如活性污泥性状、生物相也影响膜通量的衰减^[10]。有研究表明:粉末活性炭(PAC)与絮凝剂的加入有助于改善泥水分离性能,形成体积更大、粘性更小的污泥絮体,减少了膜堵塞的机会。但絮凝剂的过量加入会造成污泥活性受到限制,影响反应器的处理能力和处理效果^[8]。

2.3 能耗

能耗是污水处理工艺的一个重要评价指标,直接关系到处理方法的可行性。目前,常规分离式 MBR 运行能耗为 3~4 kW·h/m³,淹没式 MBR 运行能耗为 0.6~2 kW·h/m³,远高于活性污泥法 0.3~0.4 kW·h/m³,较高的运行费用是 MBR 推广应用中遇到的主要问题。许多研究表明:能耗是造成 MBR 运行费用高的主要原因。国内学者张绍园分析了分离式 MBR 的能耗组成:泵的热能损失、曝气能耗、管道阻力能耗、膜组件能耗和回流污泥水头损失能耗,其耗能大小依次为:膜组件>泵>曝气>管道>回流污泥,膜组件能耗占总能耗的 40%~50%,真中 80%用于膜过滤的能量以热能的方式散发^[11]。通常研究者都认为分离式膜生物反应器的能耗问题实质是膜污染问题。

3 膜生物反应器在广州市范围污水处理中的应用

近一两年,膜生物反应器在广州已进入实际应用阶段。广州市污水治理有限责任公司投资 58 060.98 万元人民币,在广州市白云区沙太北路以东、犀牛南路以北地段建设广州市京溪污水处理厂工程。本工程总用地面积 18 309.6 m²,污水处理规模为 10 万 t/d,纳污范围包括沙河涌上游流域的左、右支流及南湖流域,总纳污面积 15.7 km²。项目采用在生活污水处理领域先进的膜生物反应器(MBR)污水处理工艺,在设计上采用全地理式设计,污水处理的主要工艺池体及构筑物设于地下,地上作绿化景观,项目处理后的尾水就近排入沙河涌左支流作为沙河涌的景观补水来源。广州南沙开发区小虎岛污水处理厂工程位于广州市南沙区黄阁镇小虎岛东南部小虎大道南侧,规划建设总用地面积约 17 万 m²。项目总建设规模为日处理工业污水能力为 4 万 t/d,本工程污水处理工艺流程为粗格栅及提升泵站—细格栅及曝气沉

砂池—匀质池—水解酸化池—接触氧化池—中间沉淀池—膜生物反应池—活性炭吸附罐—监测池—出水,其中膜生物反应池内膜组件系统选用进口产品。

4 结论

广州已经发展成为人口数量超 1 000 万的大城市,城市的发展带来污水量大量增加,传统的污水处理工艺虽然也能达到较好的处理效果,但是存在占地多,污泥产生量大,污泥处理难度较大等特点,而膜生物反应器技术以其优质的出水水质、污泥量少被认为是具有目前较好经济、社会和环境效益的污水处理技术。尽管还存在较高的运行费用问题,但随着膜制造技术的进步,膜质量的提高和膜制造成本的降低,MBR 的投资也会随之降低。如聚乙烯中空纤维膜,新型陶瓷膜的开发等已使其成本比以往有很大降低。另一方面,各种新型膜生物反应器的开发也使运行费用大大降低,如在低压下运行的重力淹没式 MBR、厌氧 MBR 等与传统的好氧加压膜生物反应器相比,其运行费用大幅度下降。因此,从长远的观点来看,膜生物反应器在广州水处理中应用范围必将越来越广。在水环境标准日益严格的今天,MBR 已显示出其巨大的发展潜力,将是新世纪替代传统废水处理技术的有力竞争者。

5 参考文献

- [1] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 冯子和. 膜生物反应器技术(MBR)在石化工业废水中的应用[J]. 民营科技,2010(8):61.
- [3] 郑祥,魏源送,樊耀波,等. 膜生物反应器在我国的研究进展[J]. 给水排水,2002,28(2):105-110.
- [4] 魏源送,樊耀波. 污泥减量技术的研究及其应用[J]. 中国给水排水,2001,17(7):23-26.
- [5] 章祖良. MBR 膜生物反应器在污水处理中的发展及应用[J]. 科技资讯,2011(4):148.
- [6] Chaize S, A Huyard. Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment sludge production and modelling approach[J]. Wat Sci Tech, 1991, 23: 1591-1600.
- [7] 孟耀斌. 分置式膜生物反应器处理生活污水的抗冲击负荷能力[J]. 环境科学,2000,21(5):22-26.
- [8] 张洪宇. 陶瓷膜-生物反应器处理生活污水的研究[J]. 南京化工大学学报:自然科学版,2000,22(2):39-42.
- [9] 何义亮. 厌氧超滤膜生物反应器截留分子量研究[J]. 中国给水排水,1999,15(9):10-12.

[10] 罗虹. 膜生物反应器内泥水混合液可过滤性的研究[J]. 城市环境和城市生态, 2000, 13(1):51-54.

[11] 张绍园. 膜分离与生物降解组合工艺处理受污染水研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2000.

Tudy on Application and Development of MBR in Guangzhou

Qiu Ruiqiao

Abstract With the Tiger Island sewage plant in Guangzhou Nansha Development Zone and Jixi sewage plant have been built and put into use, to build the plants with the application of Membrane Bioreactor(MBR) now is becoming a trend in Guangzhou. Compared to the A/B process of Liede sewage plant and A²/O process in Datansha sewage plant, the MBR process has its significant advantages and development prospects. This paper investigates the development prospects of MBR process in Guangzhou from its principles and advantages.

Key words Membrane Bioreactor(MBR) principles advantages development prospects

广东试行差别排污收费政策改革排污费征收标准

近日从广东省环保厅获悉,2011年,广东省排污费征收解缴入库额达104 500.3万元,比2010年增长0.47%。全省排污费开单金额95 086.0万元,比2010年增长1.0%,其中废气类位居首位,达56 141.5万元,占总开单金额的59.0%;污水类25 159.2万元,占总开单金额的26.5%;噪声类12 051.5万元,占总开单金额的12.7%;固废类145.2万元,占总开单金额的0.2%。

广东省环保厅为认真落实广东省重金属污染综合防治“十二五”规划,2012年将和省物价部门积极协调,努力推动广东省重金属污染因子的排污费征收标准改革工作,确保广东省按时完成“十二五”重金属污染减排任务。

火电等行业成征收重点

广东省环保厅在回复环境保护部环境监察局时,公开发布了排污收费工作情况。

广东省排污费开单金额前5名的重点行业依次为:火力发电、餐饮娱乐、造纸、印染和钢铁行业,这5个行业2011年排污费开单额共计42 935.3万元,占全省排污费总开单金额的45.2%。

全省排污费征收开单额前10名的地级市依次为:广州市(11 643.5万元),佛山市(9 599.2万元),东莞市(8 553.1万元),汕头市,江门市,湛江市,深圳市,韶关市,茂名市,肇庆市这10个地级市2011年排污费开单金额共计68 256.6万元,占全省排污费总开单金额的71.8%。

2011年全省欠缴金额2 786.9万元,比2010年减少3 039.1万元;欠缴率2.9%,比2010年降低3.3个百分点。全省21个地级市,除汕头、江门、惠州之外(三市欠缴率低于10%),其余18个地级市欠缴率均低于4%。

国家规定,从2003年起对直接排放污染物的单位和个

体工商户征收排污费(包括污水、废气、固体废物、危险废物、噪声超标排污费),征收费用一律上缴财政,并全部专项用于环境污染防治。

主要污染物排放收费标准提高

近来PM_{2.5}引起市民持续关注,但无论从废气类排污费的征收额,以及火电、钢铁等列入排污费开单的重点行业来看,大气污染物的排放依然占广东省污染排放的大头。而在废气类排污费的构成中,前4项主要污染物分别为二氧化硫、氮氧化物、烟尘、工业粉尘,这4项污染物开单金额合计占废气类开单金额的95.5%,反映大气污染治理的形势依然严峻。

广东省环保厅有关负责人透露,下一阶段,广东将积极推进氨氮、氮氧化物、油气等污染因子排污费征收标准改革。在全省2010年二氧化硫、化学需氧量征收标准翻倍并试点实行差别收费的基础上,继续推进“十二五”新增两项减排污染因子氨氮、氮氧化物排污费征收标准的改革工作;制定广东省内储油库在储存、收发汽油过程中的油气排放及加油站在加、储、卸汽油过程中的油气排污费征收标准,并试点实行差别排污费政策。

广东省环保厅相关负责人表示,目前,在城市餐饮业排放油烟,以及家具制造、包装印刷、表面涂装等行业排放的工业挥发性有机化合物的排污核定方面,全省各地(市)都处于摸索阶段,尚未真正开展排污收费工作,主要原因在于缺乏有力的技术支撑。广东省环保厅建议加快制定家具制造、包装印刷、表面涂装(企业制造业)、制鞋等行业的工业挥发性有机化合物的排污系数,通过统一制定简单、易行、可执行的排污系数,扩大排污费征收面,促进相关行业整治提升,改善区域大气环境质量。

冰片生产过程中废水废渣的控制方法

肖和平 刘欣 文淦斌
(广州市佳境水处理技术工程有限公司, 广州 510700)

摘要 本文结合国内某大型冰片生产企业的污染物治理情况,在分析冰片生产过程中污染物的产生情况的基础上,提出了冰片废水废渣的控制方法,实践表明冰片生产企业的污染问题可以得到解决。

关键词 冰片 废水 废渣 污染物控制技术

冰片又称龙脑,学名 2-萜醇,是一种重要的中药原料,近年来在香料、食品、日用化工、化妆品等行业也有广泛的应用^[1-3]。

冰片原为天然产品,从龙脑香树中提炼得到,但由于资源稀缺,目前基本上通过人工合成的方法制取。合成过程中产生了大量的废酸水、废碱水和废渣。这些废水废渣成分复杂,污染物浓度高、处理难度大^[4],是困扰所有冰片生产企业特别是小规模企业的最大难题^[5]。本文结合国内某大型冰片生产企业的污染物治理情况,提出了冰片生产过程中污染物

的控制方法,有效地解决了冰片生产过程中废水废渣的产生和排放。

1 冰片生产的工艺过程及污染情况分析

1.1 冰片的生产工艺过程

冰片有多种制备方法^[3,6-7],但目前我国大多沿用松节油中的蒎烯与草酸酯化,生成草酸龙脑脂后,在碱性条件下水解,得到粗龙脑。粗龙脑与溶剂油加热共溶,然后自然冷却析出结晶,经二次结晶提纯后得到高纯度的冰片产品,其工艺过程见图 1。

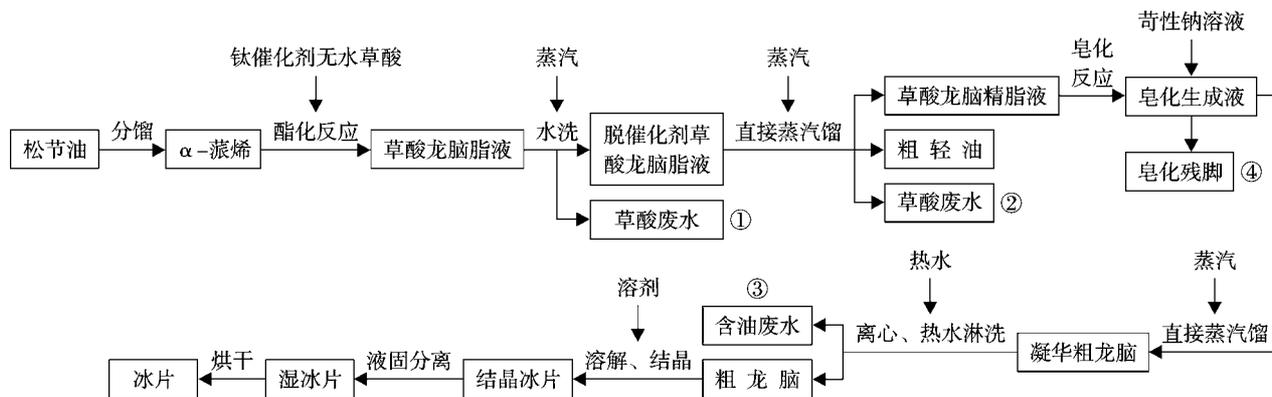


图 1 冰片生产工艺流程

1.2 冰片的污染物来源及处理现状分析

从图 1 可以看出,冰片生产过程中主要有 4 处污染物排放,分别是含催化剂的草酸废水①②、含油废水③和皂化残脚④。

1.2.1 草酸废水

草酸废水来自于草酸龙脑脂的水洗和直接水蒸汽蒸馏过程。废水中不仅含有较多的草酸和少量萜烯类浮油,还含有大量被洗涤下来的催化剂—偏钛酸($TiO_2 \cdot H_2O$),其颜色为乳白色。目前一般企业处理这种废水的方法是简单沉降后直接对外排放,但是

废水的浊度、COD 和 BOD 依然很高,无法满足排放的要求。

1.2.2 含油废水

含油废水来源于凝华粗龙脑的离心、热水淋洗过程。该废水中的油主要为葑醇和被葑醇溶解的冰片,这些油类物质与热水混合后,经离心甩出呈乳化状。这类废水目前一般企业的处理方法是放入隔油池隔油后直接对外排放,但是废水的 COD 和 BOD 非常高,无法达到排放的标准。

1.2.3 皂化残脚

皂化残脚是草酸龙脑脂与氢氧化钠皂化反应后,通过直接水蒸汽蒸馏提取冰片和挥发性物质后留在反应釜底的一种半流动胶体状废渣,主要由萜烯多聚体(重油)、草酸钠和过量的碱液包裹在一起。目前一般企业的处理方法是利用塑料编织袋包装,集中堆放一段时间后,利用自身重力挤压出部分油水后,进行填埋或交给专门的公司进行处理。这种方法会对土壤环境和地下水环境造成严重污染。

2 冰片污染物的控制方法

2.1 草酸废水的控制方法

草酸龙脑脂水洗时,按脂液:水 $\geq 1:1.5$ (w/w)的比例,将料液投入水洗锅中,用蒸汽加热至 88~90℃,同时搅拌 15 min,此后保温静止 30~45 min,这时油水可以彻底分层。由于热水对草酸有较大的溶解度,因此洗涤废水中溶解有酯化中加入的过量草酸和大量不溶于水的偏钛酸催化剂。利用这个特点,洗涤过程完成后趁热将下层废水用板框压滤机过滤,废水中的偏钛酸被截留在压滤机上,而高浓度的废酸水进入专门储池收集,自然放冷。偏钛酸经压滤、包装后返售给钛白粉企业,自然放冷的酸水可用于下批草酸龙脑脂的洗涤和皂化残脚④的中和。废酸水在不断循环洗涤过程中,草酸浓度不断增大,由于草酸的溶解度与温度密切相关,最终酸水在冷却过程中过饱和析出,析出的草酸固液分离后回收再用或出售,其处理工艺流程图见图 2。后续工序直接水蒸汽蒸馏产生的废酸水②也采用该方法进行处理。

2.2 含油废水的控制方法

凝华龙脑中除主含冰片外还含有 18% 以上的葑醇等其他醇类物,这些醇类物的熔点较低(40℃以下),冰片熔点较高(205℃以上),利用两者熔点

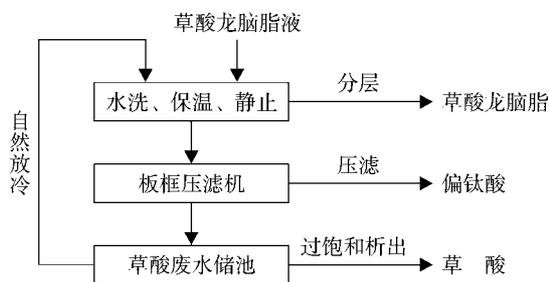


图 2 草酸废水处理工艺流程

的差异,对其热水浇淋、离心洗涤可以去除 50% 以上的醇类杂质,减轻后续冰片结晶提纯的负荷。而该过程中产生的含油废水虽然因离心甩出而被乳化,但油水密度相差比较大,在隔油池中稍加静置后油水可以实现分层。实践中含油废水经隔油后,下层水再次加热升温至 90℃ 以上用于下批凝华粗龙脑的洗涤,循环再用不会影响本工序的产品质量和洗涤效果。

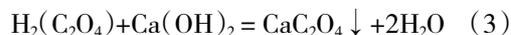
2.3 皂化残脚的控制方法

皂化工序产生的皂化残脚主要由高沸点的萜烯多聚体包裹草酸钠和过量的碱液组成,在碱性和中性环境中,其形态非常稳定。但实验发现,在 $\text{pH} \leq 3$ 的酸性水溶液中,加热至 80℃ 以上时,这种胶体态废渣极易分散,重油可以从水溶液中浮出实现油水分离,草酸钠因其溶解度较小而被析出在水相中。

在实际生产过程中,是将酸水储池的草酸废水加入到皂化反应釜中进行酸化解聚、加热分层、离心和过滤操作,最后可得到草酸钠固体和重油。此过程产生的草酸废水采用化学方法进行处理,具体如下:在废水中缓慢加入氯化钙并充分搅拌,这时废水出现大量的白色沉淀,pH 值随着氯化钙加入量的增加逐渐下降,当溶液的 pH 值降至 $\text{pH} < 1$ 时,停止加入氯化钙。此后加入石灰回调溶液至 $\text{pH} = 6 \sim 8$,静置 1 h 以上。其原理为:



将式(1)代入式(2):



从上述化学反应原理看出,引入的氯化钙似乎没有意义。但实践证明:石灰的溶解度太小,直接用石灰与草酸作用难以判断反应终点,反应也不彻底,而引入氯化钙恰好能弥补石灰的缺点。当温度为 25℃,

pH=7 时草酸钙的溶解度仅为 5×10^{-5} mol/L, 故沉淀非常彻底。下层沉淀经板框压滤后可制得高纯度的草酸钙对外出售, 上层清液可达到《污水综合排放标

准》一级排放标准。即便如此, 这部分废水也无需对外排放, 用于前工序的草酸龙脑脂洗涤。控制过程的水量平衡见图 3。

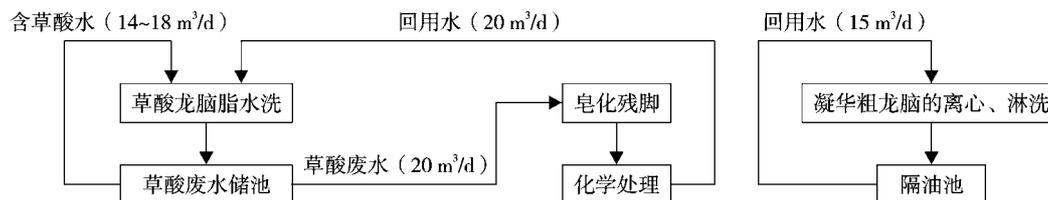


图 3 控制过程的水量平衡

3 结论

实践证明长期困扰我国冰片生产企业的污染问题是完全可以得到解决的。生产过程中排放的污染物经上述方法处理后, 几乎所有废水废渣得到了回收或再利用。即便未能控制好水量平衡, 有少量的污水过剩, 而这些污水经化学方法处理后可以满足冷却用水、清洁卫生用水、植物浇灌用水的水质要求。

经过 3 a 的生产实践表明, 该企业的冰片废水基本实现了零排放。由于解决了冰片生产中的废水废渣处理问题, 目前该企业已将冰片生产能力扩大到 1 000 t/a, 成为全球最大的冰片生产企业, 实现了企业的可持续发展。

4 参考文献

- [1] 吴茂隆, 陈小兰, 廖振欣, 等. 龙脑樟研究利用及其发展前景[J]. 江西林业科技, 2011(2): 33-35.
- [2] 巩江, 倪士峰, 骆蓉芳, 等. 食用香料成分研究进展[J]. 中国调味品, 2009, 34(3): 31-33.
- [3] 范晓丹, 丘泰球, 苏健裕. 龙脑制备方法及其药理药效研究进展[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5): 122-126.
- [4] 黄瑞敏, 吴宏海, 侯宝利, 等. 樟脑和龙脑等萜类化合物废水处理工艺[J]. 化工环保, 2002, 22(3): 158-160.
- [5] 喻真英. 冰片生产环境的治理研究[J]. 湖南林业科技, 2004, 31(1): 40-41.
- [6] 刘永根, 吴良, 李海霞. 稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化合成冰片[J]. 海南医学院学报, 2009, 15(4): 301-302.
- [7] 张东峰, 郑小燕. 不同类型固体超强酸催化合成冰片的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(5): 20-21.

Control of Waste Water and Residues in the Production of Borneol

Xiao Heping Liu Xin Wen Ganbin

Abstract The pollutants discharged from the production of borneol have been discussed by taking account of a large borneol production enterprise. The measures are suggested for the control of waste water and residues in the production of borneol.

Key words borneol waste water waste residue pollutants control technique

“十二五”环保产业产值将达十几万亿元

本报北京 3 月 31 日电(记者李禾) 环保部副部长吴晓青今日表示, “十二五”期间, 节能环保产业产值累计将达到十几万亿元, 增加值将超过环保投入, 也显示出创新产出大于治理投入的良好前景。

吴晓青说, 环保产业作为国家确定的七大战略性新兴产业之一, 是为防治污染、改善生态环境、保护资源提供物质基础和技术保障的产业。

“十一五”期间, 我国节能环保产业产值累计超过 7 万亿元, 增加值约 2 万亿元, 已接近全社会环保投入。

摘自《科技日报》2012-04-01

纤维素 - 甲壳素吸附剂对水体中 Pb 的去除效应研究

刘金苓 黄 华 刘韵达
(广州市环境保护科学研究院, 广州 510620)

摘 要 以纤维素和甲壳素为基本材料,合成了一种适用于水体 Pb 污染处理的纤维素 - 甲壳素吸附剂。研究了纤维素 - 甲壳素吸附剂投加量、吸附时间、水体 pH 值、Pb 初始浓度等条件下该吸附剂对水体中 Pb 的去除效率。同时,采用 Langmuir 模型拟合该吸附剂对水体中 Pb 的最大吸附容量。结果表明:纤维素 - 甲壳素吸附剂最佳使用条件为该吸附剂投加量 2 g/L,水体 pH 值 3~6,吸附时间 1 h 以上,该吸附剂对水体中 Pb 的最大吸附量为 50.76 mg/g,可用于 Pb 污染水体的控制。

关键词 纤维素 甲壳素 Pb 吸附

随着我国采矿、冶炼、化工和电镀等行业的迅速发展,各种重金属元素以废水排放和固体废弃物的形式进入当地的水体环境^[1-2]。重金属元素的毒性主要体现在不可降解性和生物累积效应方面,尤其是其可通过食物链进行富集,对污染水体周围居民的健康造成严重威胁^[3-4]。其中,铅是对环境危害较大的一种重金属元素,其对人体的神经系统、血液循环和生殖系统均有较强的毒性^[5-6]。传统的含铅重金属废水处理和其他金属类似,通常包括化学沉淀法、电解法、吸附法和膜分离法等^[7-8]。其中吸附法利用固相材料吸附去除水体中的重金属,具有快速高效的优势,受到研究者的广泛关注^[9]。纤维素和甲壳素均是廉价且丰富的可再生资源,由于含有各种活性反应基团,适合化学反应来改性,因此作为重金属吸附剂具有较大的应用潜力^[10-12],然而目前将两种材料进行复合进而吸附去除水体重金属 Pb 的研究尚未见报道,本研究采用纤维素和甲壳素为基体材料,合成了纤维素 - 甲壳素吸附剂。通过考察不同环境条件下该吸附剂对水体中 Pb 的去除效率,同时,采用 Langmuir 模型对其最大吸附量进行拟合,进而了解其对 Pb 的去除能力。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料为纤维素(脱脂棉)和甲壳素。试剂硝酸铅、氢氧化钠、尿素、硫脲、硫酸、盐酸均为分析纯

级。使用的实验仪器包括上海雷磁 J-3F 型 pH 计,上海浦东跃欣 101-2 型电热鼓风干燥箱,江苏太仓 HYG-A 恒温振荡培养箱,日立 Z-2000 塞曼原子吸收分光光度计(AAS)。

1.2 纤维素 - 甲壳素吸附剂的制备

将 8 g 氢氧化钠、8 g 尿素、5 g 硫脲溶于蒸馏水 100 mL,搅拌溶解形成混合溶液。加入 0.10 g 脱脂棉,搅拌 15 min,置于 -4 °C 冰箱。24 h 后取出混合物,加入 5 g 的甲壳素。搅拌 15 min 后置于冰箱 -20 °C 冷冻 48 h。取出混合物后过滤,80 °C 烘干 24 h,保存在干燥器中备用。

1.3 Pb 溶液的配制

使用分析纯 $Pb(NO_3)_2$ 配制 Pb 浓度 1 000 mg/L 的储备液,密闭低温保存以备用,配制不同 Pb 浓度溶液时取储备液稀释使用。

1.4 吸附实验

在 150 mL 的锥形瓶中加入 50 mL 适当浓度的 Pb 溶液,用 NaOH(0.1 mol/L)和 HNO_3 (1+5)调 pH,加入一定量的纤维素 - 甲壳素复合物,置入恒温振荡箱中,吸附反应在 200 rpm,25 °C 条件下进行。反应完成后将溶液抽滤,测定滤液中的残留 Pb 浓度。各不同影响因素的实际值根据实验所需进行设定。

1.5 数据计算方法

本试验中纤维素 - 甲壳素复合材料的吸附效

果采用 Pb 去除率和吸附量来衡量,其计算公式如下:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_r}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_r) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: R ——Pb 去除率, %;

Q —— t 时刻的吸附量, mg/g;

C_0 ——溶液中 Pb 离子的初始浓度, mg/L;

C_r —— t 时刻溶液中的剩余 Pb 浓度, mg/L;

V ——溶液体积, L;

m ——吸附剂质量, g。

2 结果分析

2.1 不同投加量对 Pb 去除率的影响

不同纤维素 - 甲壳素吸附剂投加量对水体中 Pb 去除率的影响结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着该吸附剂投加量的增加,水体中 Pb 的去除率相应提高,投加量达到 2 g/L 后该吸附剂对水体中 Pb 的去除率达到 95% 以上。通常来说,增加吸附剂投加量有助于水体重金属去除率的提高,然而实际使用中仍应考虑经济成本,根据本实验结果,为达到较好吸附效果和较高的去除效率,吸附剂最佳投加量为 2 g/L。

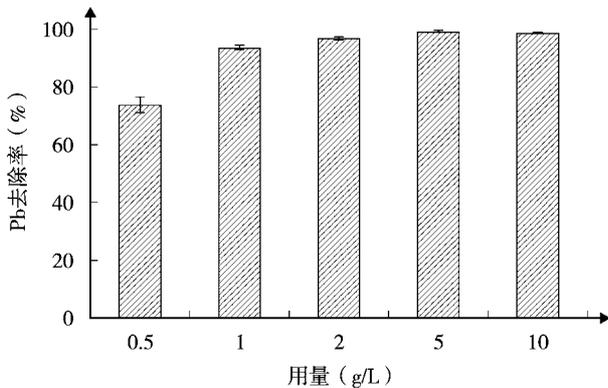


图 1 不同纤维素 - 甲壳素吸附剂投加量对水体中 Pb 去除率的影响

2.2 不同吸附时间对 Pb 去除率的影响

本实验中考察了不同吸附时间对纤维素 - 甲壳素吸附剂去除水体中 Pb 的影响(图 2)。由图 2 可知,吸附进行 0.20 h 后,纤维素 - 甲壳素吸附剂对 Pb 的去除率已经接近 80%,纤维素 - 甲壳素吸附剂对 Pb 的吸附反应非常迅速,0.40 h 后 Pb 的去除率继续上升,接近 90%。至反应进行 0.80 h 后 Pb 的去

除率已经超过 95%,而后略有上升至近 98% 的 Pb 被去除。因此,1 h 可以确定为基本的平衡吸附时间。

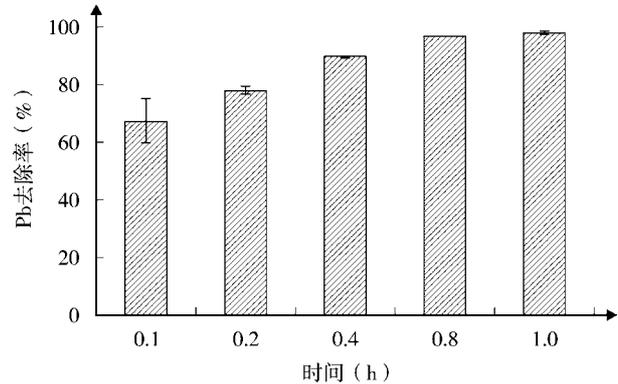


图 2 不同吸附时间对纤维素 - 甲壳素吸附剂去除水体中 Pb 的影响

2.3 不同 Pb 初始浓度对 Pb 去除率的影响

本实验中考察了不同 Pb 初始浓度对纤维素 - 甲壳素吸附剂去除水体中 Pb 的影响(图 3)。由图 3 可知,当 Pb 初始浓度在 20~120 mg/L 之间时,Pb 的去除率没有明显变化,均保持在 90% 以上,说明纤维素 - 甲壳素吸附剂的吸附性尚未饱和。初始浓度提高至 250 mg/L 时 Pb 的去除率明显下降,吸附开始饱和。特别是在 Pb 初始浓度为 20 mg/L 时,Pb 的去除率在 99% 以上,表明该吸附剂可用于低浓度的含 Pb 水体。因此,使用该吸附剂时,可以通过增加吸附次数的方式逐步降低污染水体的 Pb 浓度。

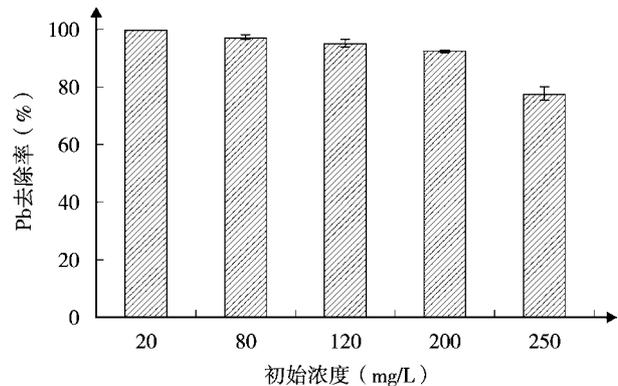


图 3 不同 Pb 初始浓度对纤维素 - 甲壳素吸附剂去除水体中 Pb 的影响

2.4 水体初始 pH 值对 Pb 去除率的影响

水体初始 pH 值对纤维素 - 甲壳素吸附剂吸附 Pb 的影响结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着溶液初

始 pH 值的升高,吸附剂去除 Pb 的效率也在提高。当 pH 为 2 时,Pb 的去除率在 70%以上。当 pH 为 3 和 4 时,Pb 的去除率达到近 90%的吸附,可见在酸度相对较强的环境里,纤维素-甲壳素吸附剂仍能吸附去除水体中的 Pb。当 pH 升至 5 和 6 时,Pb 的去除率达到近 98%。水体 pH 值会影响吸附剂表面的有机基团的状态,进而对其吸附效率造成影响。通常,当 pH 值较低时水中存在大量 H^+ ,会和重金属离子竞争吸附剂表面的结合位点,而后增加了吸附剂表面的静电斥力,进而抑制重金属离子的吸附;而 pH 值升高时会增加吸附剂表面的负电荷,pH 值升高使得 H^+ 的浓度减小,进而使得 Pb 更容易被吸附^[13]。

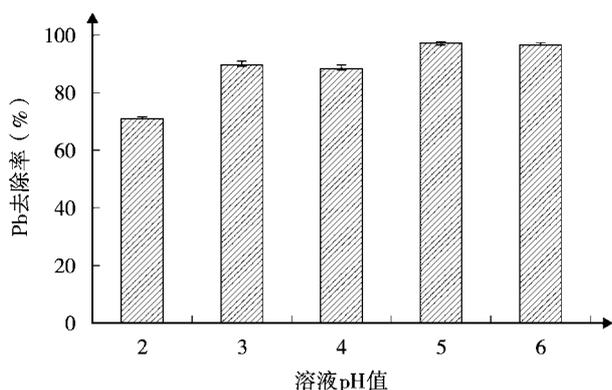


图 4 水体初始 pH 值对水体中 Pb 去除率的影响

2.5 纤维素-甲壳素吸附剂对水体中 Pb 的吸附能力

纤维素-甲壳素吸附剂对 Pb 的吸附量变化曲线如图 5 所示。随着水体中残留 Pb 的浓度升高,纤维素-甲壳素吸附剂对 Pb 的吸附量逐渐提高。在 Pb 初始浓度较低时纤维素-甲壳素吸附剂对 Pb 的

吸附量上升迅速,残留浓度超过 15 mg/L 后逐渐趋于稳定,这表明了吸附剂的吸附位点对 Pb 的吸附从不饱和到饱和的转变。对重金属吸附剂来说,吸附容量是吸附剂的一个重要特征,其在一定程度上代表了在实际应用中的潜力。因此,针对本实验的结果,采用通用的 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行模拟,获得表 1 等温方程和参数。由表 1 可知,Langmuir 和 Freundlich 等温方程对吸附过程的拟合相关系数 R^2 分别达到 0.904 9 和 0.940 9,二者均具有较好的拟合度。因此,根据 Langmuir 等温方程,可以推算纤维素-甲壳素吸附剂对 Pb 的最大吸附容量为 50.76 mg/g。甲壳素和纤维素均具有吸附去除水体重金属的良好潜力,目前许多研究已探讨了使用甲壳素和纤维素的改性合成材料去除水体重金属,开发具有广泛使用价值的重金属吸附剂^[14-16]。本研究中采用的纤维素和甲壳素低温互溶的方式,充分利用了纤维素和甲壳素吸附金属的特性,在实践中有一定的利用价值。

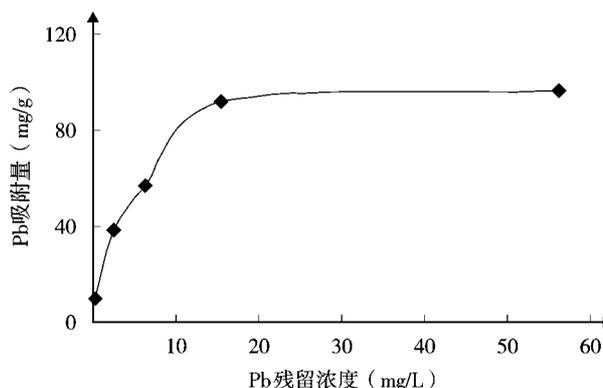


图 5 纤维素-甲壳素吸附剂对 Pb 的吸附量变化

表 1 纤维素-甲壳素吸附剂对 Pb 的吸附等温曲线和相关系数

吸附模型	线性回归式	相关系数(R^2)	吸附常数	等温式
Langmuir	$y = 0.0076x + 0.0197$	0.9049	$a=1.476, b=50.76$	$Q = \frac{50.76C_r}{0.39 + C_r}$
Freundlich	$y = 0.3862x + 1.3629$	0.9409	$n=2.589, K=22.112$	$Q = 22.112C_r^{\frac{1}{2.589}}$

3 结论

本研究筛选出一种适用于水体 Pb 污染处理的吸附剂,合成方便。纤维素-甲壳素吸附剂最佳使用条件为该吸附剂投加量 2 g/L,水体 pH 值 3~6,吸

附时间 1 h 以上,对水体中 Pb 的最大吸附量为 50.76 mg/g,可用于铅污染水体的控制。

4 参考文献

[1] Kamal M H, Azira W M, Kasmawati M, et al. Sequestration of

- toxic Pb(II) ions by chemically treated rubber(*Hevea brasiliensis*) leaf powder[J]. *Journal of Environmental Science(China)*, 2010; 22(2): 248-256.
- [2] 池年平, 罗文连, 廖熠, 等. 复合生态滤床用于重金属污染地表水体修复[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(10): 1971-1976.
- [3] Khan S, Cao Q, Zheng Y M, et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3): 686-692.
- [4] Jamil M, Zia M S, Qasim M. Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation [J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2010, 32(3): 370-378.
- [5] Tunali S, Cabuk A, Akar T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 115(3): 203-211.
- [6] Li Q Z, Chai L Y, Yang Z H, et al. Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(7): 4298-4303.
- [7] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H, et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1-2): 83-98.
- [8] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. *Journal of Environment Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [9] Wang Y H, Lin S H, Juang R S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 102(2): 291-302.
- [10] 苏海佳, 王丽娟, 谭天伟. 菌丝体 - 甲壳素水处理剂对重金属 Ni²⁺ 离子吸附性能的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(7): 5-9.
- [11] Kim D S. The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(3): 355-357.
- [12] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6709-6724.
- [13] 林芳芳, 易筱筠, 党志, 等. 改性花生壳对水中 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(7): 404-410.
- [14] Shao J, Yang Y M, Shi C G. Preparation and Adsorption Properties for Metal Ions of Chitin Modified by L-Cysteine[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(11): 2575-2579.
- [15] Kartal S N, Imamura Y. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(3): 389-392.
- [16] Musyoka S M, Ngila J C, Moodley B, et al. Synthesis, characterization, and adsorption kinetic studies of ethylenediamine modified cellulose for removal of Cd and Pb[J]. *Analytical letters*, 2011. 44(11): 1925-1936.

The Removal of Aquatic Lead by Cellulose and Chitin Complex Adsorbent

Liu Jinling Huang Hua Liu yinda

Abstract A new adsorbent based on the cellulose and chitin was synthesized. The effects of relevant factors including the pH of solution, amount of adsorbent, reaction time and initial Pb concentration on the lead removal were studied in detail. Results showed that, the optimal conditions were 2 g/L of amount, over 1 hour of reaction time, and pH at 3-6. The maximum adsorption capacity of Pb by the synthesized adsorbent was 50.76 mg/g. The adsorbent is suitable for the remediation of lead contaminated wastewater.

Key words cellulose chitin lead adsorption

PM_{2.5} 数据发布勿做“技术处理” ——环保部门要追求和捍卫真实客观数据

羊城晚报讯(记者杨辉)2012年全国环境监测工作会议10日在广州召开。环保部副部长吴晓青在会上要求,各地一定要将PM_{2.5}真实的监测数据发布出去。

吴晓青说,包括珠三角城市在内的地区,率先发布PM_{2.5}数据后,有公众对数据提出了质疑,说明环保部门的数据缺乏公信力。因此环保部门一定要成为真实客观数据的追求者

和捍卫者。如果发布的数据不真实,将会使数据失去公信力。

吴晓青表示,他在调研过程中了解到,技术人员是非常希望将真实的数据发布出去的,但一些局长考虑的问题会更多,面对的压力比技术人员更大,所以可能会做一些技术处理。

吴晓青一再强调各地环保部门要保证监测数据发布的准确、客观和中立。

摘自《羊城晚报》2012-04-11

无瓣海桑模拟湿地系统中 Pb 的分布迁移及净化效应*

刘金苓¹ 章家恩² 廖宝文³ 李 玫³

(¹广州市环境保护科学研究院, 广州 510620; ²华南农业大学农学院, 广州 510642;

³中国林科院热带林业研究所, 广州 510520)

摘 要 在温室中建立红树林植物无瓣海桑模拟湿地系统, 分别用 1 倍、5 倍和 10 倍浓度 3 种人工配制的生活污水定时定量对模拟系统污灌 4 个月, 研究重金属 Pb 的分布、迁移以及湿地系统对 Pb 污染的净化效应。结果表明, 污水中的 Pb 主要停留在土壤子系统中, 只有很少部分迁移到植物体和凋落物中, 无瓣海桑根部 Pb 含量最高; 模拟系统对污水中 Pb 的净化效果显著, 在植物-土壤-水系统中, 1 倍、5 倍和 10 倍浓度组的净化效率分别为 97.61%、87.84% 和 87.71%, 在无植物系统中, 对应组分别为 93.64%、88.17% 和 85.48%。

关键词 无瓣海桑 模拟湿地系统 Pb 分布 迁移 净化效应

红树林湿地一般位于海陆交错带, 由大气系统、陆地系统及水体系统共同作用形成的具有独特的水文、生物地球化学的生态系统^[1]。它主要由红树植物、其下土壤和水体组成, 其中红树林是主体, 主要集中于周期性遭受海水浸淹的海岸潮间带和滩涂上^[2], 是全球生产力最高的生态系统之一^[3,4], 在全球生态平衡中起着不可替代的重要作用。随着沿海城市化建设及工业的发展, 排入海湾河口区的重金属迅速增多, 使红树林湿地面临越来越多的重金属冲击。铅是对环境危害较大的一种重金属元素, 其对人的神经系统、血液循环和生殖系统均有较强的毒性^[5-6]。目前国内已有研究者对华南常见红树植物白骨壤 (*Avicennia marina*)、秋茄 (*Kandelia candel*) 和桐花树 (*Aegiceras corniculatum*) 对 Pb 的吸收与净化效应进行了研究^[7-9], 但对红树林主要造林树种无瓣海桑 (*Sonneratia apetala* Buch-Ham) 的相关研究较少。本文研究了无瓣海桑模拟湿地系统中 Pb 的分布、迁移规律, 以及整个系统对 Pb 的净化效应, 以了解利

用红树林湿地净化污水中 Pb 污染的潜在价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用无瓣海桑为一年生幼苗, 从湛江红树林苗圃运回玻璃网室中种植。种植前随机抽取同期运回的无瓣海桑幼苗 21 株作标准株。

1.2 试验设计

本试验共设 8 个处理(表 1), 每处理 3 个平行, 每个盆内装 4 kg(风干土重)取自广州新垦湿地的底泥(土壤本底情况见表 2), I-C、I-SW、I-FW、I-TW 处理分别为不灌污水(只浇灌盐度为 15‰ 的人工海水)、灌 1 倍浓度污水、灌 5 倍浓度污水和灌 10 倍浓度污水, 每盆均匀种植无瓣海桑幼苗 4 株; II-C、II-SW、II-FW、II-TW 处理分别不灌污水、灌 1 倍浓度污水、灌 5 倍浓度污水和灌 10 倍浓度污水, 盆内只盛土壤不种植物。

表 1 试验处理分组

组 别	种植无瓣海桑幼苗				不种无瓣海桑幼苗			
	I-C	I-SW	I-FW	I-TW	II-C	II-SW	II-FW	II-TW
污水浓度	不灌污水	1 倍浓度	5 倍浓度	10 倍浓度	不灌污水	1 倍浓度	5 倍浓度	10 倍浓度

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(项目编号 40876062), 国家林业科技支撑计划专题(项目编号 2009BADB2B0401); 广州市林业与园林局项目“广州南沙湿地环境效应监测”。

收稿日期: 2012-02-06, 修改稿收到日期: 2012-03-20

表 2 本底土壤化学性质

mg/kg (pH 值除外)

项目	pH 值	有机质	全氮	全磷	铜	锌	铅	镉
含量	7.97	20 620	935.10	626.24	47.98	81.28	39.87	0.56

1.3 人工合成污水的配制

参考“污水综合排放标准”配方^[10],确定 1 倍浓度人工合成污水浓度见表 3。5 倍和 10 倍浓度污水所含物质分别是 1 倍浓度污水的 5 倍和 10 倍。

1.4 处理方法

无瓣海桑于 5 月 1 日栽种玻璃网室内,生长正

常后,6 月 19 日开始浇灌污水,期间 7 次补充等量污水成分,共灌污 8 次,浇灌量为每盆 1.0 L,刚淹没土壤表层,用海盐调节盐度为 15‰,I-C 和 II-C 不浇灌污水,只浇灌盐度为 15‰的人工海水(其理化特征见表 4),10 月 22 日结束。期间经常用淡水补充因蒸发而失去的水分,使盐度保持一致。

表 3 1 倍浓度人工合成污水成分

mg/L

项目	氨氮	硝氮	有机氮	总磷	K	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr ⁵⁺	Fe
含量	40.0	1.0	10.0	10.0	50.0	5.0	5.0	2.0	1.0	0.1	1.0	0.5	30.0

表 4 人工配制盐度为 15‰海水的理化特性

μg/L (pH 值除外)

pH 值	总氮	总磷	铜	锌	铅	镉
7.02	1.38	0.30	5.69	196.68	2.35	0.20

1.5 取样方法

分别于 8 月 21 日和 10 月 22 日收集水样,并记录体积,土壤样为多点均匀采集混合样,灌污开始后定期测定,分别于 8 月 21 日和 10 月 22 日采集整株植物。试验期间,随时收集无瓣海桑凋落叶,并分组汇总。

1.6 样品分析测试方法

参照《水和废水监测分析方法(第四版)》^[11]、《中华人民共和国国家标准 GB/T 17140-1997》和《土壤农化分析(第三版)》^[12]分别对水体、土壤和植物进行分析测试分析。

2 结果与分析

2.1 湿地系统中 Pb 的迁移与分布

2.1.1 Pb 加入总量和排出量

对 2 次排出模拟系统水体的铅含量进行测定,并计算出加入和排出模拟系统铅的总量,结果见表 5。由表 5 可知,随着铅加入量的增加,种无瓣海桑处理组(I)和不种无瓣海桑处理(II)组排出水中铅浓度均不断提高,排出系统的铅总量也不断增加。试验期间,

排出系统铅的总量依次为 II-TW > I-TW > II-FW > I-FW > II-SW > I-SW > II-C、I-C。根据系统水体 Pb 的总加入量和总排出量,分别计算种植无瓣海桑处理组 I-C、I-SW、I-FW、I-TW 存留铅总量分别为 1.50 μg、7 844.47 μg、37 719.94 μg 和 76 344.15 μg,不种无瓣海桑处理组 II-C、II-SW、II-FW、II-TW 不灌污水、灌 1 倍污水、灌 5 倍污水和灌 10 倍污水处理存留铅总量分别为 -0.16 μg、7 605.80 μg、36 623.13 μg 和 73 807.79 μg,其中不灌污处理土壤系统存留铅总量为负值,说明土壤中的铅渗出,被水体带走了。

2.1.2 土壤子系统对 Pb 的吸收累积

灌污前,测定土壤铅含量为 39.87 mg/kg,灌污后,分别于 8 月 21 日和 10 月 22 日均采集土样,测定其铅含量并计算出每处理土壤铅现存量,结果如表 6。随着污水处理浓度的增大,土壤中 Pb 的净存留量显著增加。种植无瓣海桑高浓度组(I-TW)的 Pb 净存留量高于不种无瓣海桑高浓度组(II-TW),这可能是由于在无瓣海桑-土壤-水模拟湿地系统存在根际效应,根际微生物以及根系分泌物的“共代谢”协同植物根系和土壤起着积极的作用。

表5 水体加入铅总量(μg)、排出水铅含量($\mu\text{g/L}$)及排出总量(μg)

处 理	8月21日			10月22日			总加入量	总排出量
	加入量	排出浓度	排出量	加入量	排出浓度	排出量		
I-C	2.35	1.91	1.87	2.35	1.36	1.33	4.7	3.2
I-SW	4 002.35	47.69	46.82	4 002.35	115.07	113.41	8 004.7	160.23
I-FW	20 002.35	772.51	763.47	20 002.35	1 541.78	1 521.29	40 004.7	2 284.76
I-TW	40 002.35	1 164.09	1 151.35	40 002.35	2 534.80	2 509.20	80 004.7	3 660.55
II-C	2.35	2.57	2.53	2.35	2.37	2.33	4.7	4.86
II-SW	4 002.35	169.68	166.85	4 002.35	234.00	232.05	8 004.7	398.9
II-FW	20 002.35	1 319.99	1 291.34	20 002.35	2 125.52	2 090.24	40 004.7	3 381.57
II-TW	40 002.35	2 696.05	2 646.93	40 002.35	3 586.08	3 549.99	80 004.7	6 196.91

表6 土壤铅含量(mg/kg)、土壤全铅现存量(mg)及土壤净存留量(μg)

处 理	8月21日			10月22日		
	含量	现存量	净存留量	含量	现存量	净存留量
I-C	39.87	159.48	-10.46	39.86	159.46	-32.06
I-SW	40.85	163.40	3 913.37	41.81	167.25	7 760.22
I-FW	44.41	177.64	18 149.54	48.63	194.50	35 010.63
I-TW	48.78	195.12	35 627.51	57.37	229.47	69 980.44
II-C	39.87	159.49	-0.28	39.87	159.49	-0.26
II-SW	40.83	163.32	3 833.5	41.75	166.99	7 495.8
II-FW	44.51	178.05	18 561.01	48.69	194.76	35 273.13
II-TW	48.91	195.63	36 135.42	56.97	227.88	68 387.79

2.1.3 植物子系统中吸收累积的 Pb

对灌污前后无瓣海桑植株各器官 Pb 含量的测定结果见表 7。由表 7 可知,污水处理后植物各器官中 Pb 含量都显著增加,含量大小顺序为根 > 叶 > 茎, Pb 在根中含量最高,说明无瓣海桑根部具有富集重金属 Pb 的作用。红树林植物将重金属元素吸收并贮存在根部,减少了因枯枝落叶引起的二次污染和沿食物链富集重金属的可能性,进而起到净化环境的作用。

结合各组植物各器官的生物量计算出 4 个月内植物对 Pb 的净吸收量(见表 8),无瓣海桑各器官对 Pb 的净吸收量大小依次为根 > 茎 > 叶,随着处理时间的延长,各器官对 Pb 的净吸收量有所增加。根、茎、叶对铅净吸收量在两次取样中均为 I-TW > I-FW > I-SW > I-C。10 月 22 日,不灌污水、灌 1 倍浓度污水、灌 5 倍浓度污水和灌 10 倍浓度污水处理无瓣

海桑对铅的吸收总量分别为 25.83 μg 、53.09 μg 、128.48 μg 和 192.01 μg ,其中各处理的根、茎、叶的平均净吸收量分别约占总量的 35%、45%和 20%,茎对铅的吸收对无瓣海桑对铅的净吸收量贡献最大,主要原因是茎的生物量要高于根和叶的生物量。

2.1.4 凋落叶带走的 Pb

本试验期间模拟湿地系统凋落物为落叶。因此,定期收集凋落叶,汇总统计出生物量,并分析测定 Pb 含量,从而计算出凋落叶所带走 Pb 总量(见表 9)。由表 9 可知,凋落叶中总铅含量随着灌污浓度的增加而有所提高,并且同处理凋落叶中铅总量也随着灌污时间的延长而增加,说明高浓度污水对植物的生长发育有一定的毒害作用。

2.2 模拟湿地系统对污水中 Pb 的净化效应

通过计算加入系统中 Pb 的总量、被土壤和植

表 7 无瓣海桑各器官铅含量 mg/kg

时 间	处 理	根	茎	叶
试验前	—	4.13	2.44	2.82
8 月 21 日	I-C	4.06	2.44	2.94
	I-SW	4.57	2.50	2.95
	I-FW	5.29	2.50	2.96
	I-TW	5.43	2.57	2.97
	I-C	4.08	2.47	2.93
10 月 22 日	I-SW	4.55	2.55	2.95
	I-FW	5.39	2.55	2.97
	I-TW	5.77	2.58	2.99

表 8 无瓣海桑铅净吸收量 μg

日 期	处 理	根	茎	叶	总量
8 月 21 日	I-C	4.72	2.44	1.32	8.48
	I-SW	9.90	12.09	5.95	27.94
	I-FW	25.19	17.02	11.09	53.3
	I-TW	29.72	24.45	13.17	67.34
	I-C	7.75	12.89	5.19	25.83
10 月 22 日	I-SW	18.67	22.80	11.62	53.09
	I-FW	43.04	55.71	29.73	128.48
	I-TW	70.81	82.08	39.12	192.01

表 9 无瓣海桑凋落叶铅含量(mg/kg)及铅总量(μg)

日 期	处 理	总铅含量	铅总量
8 月 21 日	I-C	2.41	2.36
	I-SW	2.44	4.21
	I-FW	2.45	6.05
	I-TW	2.46	6.15
	I-C	2.43	7.54
10 月 22 日	I-SW	2.44	11.16
	I-FW	2.46	20.83
	I-TW	2.47	31.70

物吸收的量,可计算出其净化污水中 Pb 的能力,由土壤或植物中存留的 Pb 量除以由水体加入的总 Pb 量即为净化率(见表 10)。由表 10 可知,在有植物的系统中,对污水中 Pb 起净化作用的主要是土壤子系统,且随着处理污水浓度增大,起主导作用逐渐明

显。在高浓度污水处理组中,植物-土壤系统的净化率大于无植物的系统,这是因为除了植物本身对污染物的吸收作用外,在栽种植物的系统中存在一个有利于污染物降解的根际环境,根际微生物协同植物根系和根周土壤发挥着积极作用。无瓣海桑本身净化率远低于土壤,但其作为速生乔木可以不断生长并吸收污染物,且在自然界中红树林植物是高产者,红树植物-土壤-水系统对污染物修复的潜力不可低估。

表 10 模拟湿地系统对污水中 Pb 的净化效应 %

处 理	土壤净化率	植物净化率	总净化率
I-SW	96.95	0.66	97.61
I-FW	87.52	0.32	87.84
I-TW	87.47	0.24	87.71
II-SW	93.64	—	93.64
II-FW	88.17	—	88.17
II-TW	85.48	—	85.48

3 结论

(1) 人工污水加入模拟湿地系统中 Pb 主要存留在土壤子系统中(约 90%),只有少部分迁移到植物体和凋落物中。

(2) 本模拟红树林湿地系统对人工污水中重金属 Pb 的净化效率显著,平均为 91.05%,所以利用红树林湿地的净化功能处理污水中 Pb 污染具有潜在应用价值。

4 参考文献

- [1] 陈宜瑜,吕宪国. 湿地功能与湿地科学的研究方向[J]. 湿地科学,2003,1(1):7-11.
- [2] 林鹏. 中国红树林研究进展[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2001,40(2):592-603.
- [3] Ong Jin Eong. Mangroves—a carbon source and sink[J]. Chemosphere, 1993, 27(6): 1097-1107.
- [4] 廖宝文,李玫,康丽华. 红树林湿地植物生长促进菌及其应用展望[J]. 生态科学,2002,21(3):275-278.
- [5] Tunali S, Cabuk A, Akar T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 115(3): 203-211.
- [6] Li Q Z, Chai L Y, Yang Z H, et al. Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4298-4303.

- [7] 陈桂葵,陈桂珠. 模拟分析白骨壤湿地系统中 Pb 的分布、迁移及其净化效应[J]. 生态科学, 2005, 24(1):28-30.
- [8] 缪绅裕,陈桂珠. 模拟秋茄湿地系统中 Pb 的分配与迁移[J]. 中国环境科学, 1998, 18(1):48-51.
- [9] 马骅. 人工合成污水对桐花树模拟湿地的影响及湿地净化效应的研究[D]. 中山大学硕士论文, 1996.
- [10] 国家环境保护局污染管理司. 水污染防治管理手册[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1991.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京:中国农业出版社, 2000.

The Distribution Migration and Purification of Lead in an Artificial *Sonneratia Apetala* Wetland System

Liu Jinling Zhang Jiaen Liao Baowen Li Mei

Abstract An artificial mangrove *Sonneratia apetala* wetland was set up in a greenhouse, and the behavior of lead (Pb) in the wetland system was studied with *Sonneratia apetala* seedlings. The characteristics and concentrations of the synthetic wastewater were similar to normal domestic wastewater, while the nutrients and heavy metals of five-fold-concentrations and ten-fold-concentrations of wastewater was five and ten times as those in synthetic wastewater. Each pot was quantitatively irrigated with wastewater for 4 months. Results showed that, Pb in the synthetic wastewater was mainly retained in the soil subsystem, and only a small portion migrated into plants and litters. Pb content in roots was higher than that in stems and leaves. The artificial *Sonneratia apetala* wetland system showed positive effect on purifying Pb in synthetic wastewater significantly. The purification rates for SW, FW and TW were 93.64%, 88.17% and 85.48%, respectively, while in the system without plant, the corresponding purification rates were 81.18%, 85.46% and 80.96%, respectively.

Key words *sonneratia apetala* artificial wetland system Pb distribution migration purifying effect

(上接第 8 页)

- 29-32.
- [13] 夏学惠,东野脉兴,周建民,等. 滇池现代沉积物中磷的地球化学及其对环境影响[J]. 沉积学报, 2002, 20(3): 416-420.
- [14] 邹迪,肖琳,杨柳燕,等. 不同形态磷源对铜绿微囊藻与附生假单胞菌磷代谢的影响[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 118-121.
- [15] 朱广伟,高光,秦伯强,等. 潜水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. 水科学进展, 2003, 14(6):714-719.
- [16] 黄清辉,王东红,王春霞,等. 太湖梅梁湾和五里湖沉积物磷形态的垂向变化[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 147-150.
- [17] 孙晓杭,张昱,杨敏,等. 太湖悬浮物磷的形态分布特征[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(4):19-22.
- [18] 胡凯,柯鹏振,吴永红,等. 高原浅水湖泊沉积物中磷、氮形态化学研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(4): 507-511.
- [19] 王雨春,此里能布,马根连,等. 洱海沉积物磷的化学赋存形态研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005(2): 150-155.
- [20] 王雨春,万国江,王仕禄,等. 红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究[J]. 矿物学报, 2000, 20(3):273-278.
- [21] 苏玉萍,郑达贤,庄一廷,等. 南方内陆富营养化湖泊沉积物磷形态特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 362-365.
- [22] 刘浏,刘晓瑞,徐清,等. 密云水库沉积物中磷的形态和分布特征[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2):81-85.
- [23] 滑丽萍,李贵宝,华璐,等. 不同芦苇生境下白洋淀底泥磷形态分析研究[J]. 南北水调与水利科技, 2005, 3(2):29-32.

Review of Researches on Phosphorus Chemical Speciation in Lake and Reservoir Sediments

Luo Huoren

Abstract Phosphorus is one of the important factors causing the eutrophication of lake and reservoir. The researches on the chemical speciation and transformation of phosphorus in lake and reservoir sediments are reviewed.

Key words phosphorus chemical speciation sediment lake and reservoir

海平面上升对广东沿海海岸侵蚀和生态系统的影响*

覃超梅 于锡军

(环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要 全球气候变暖会引起海平面上升,海平面上升会对沿海地区的经济社会和环境造成巨大影响。本文根据《2010 年中国海平面公报》和李响等对广东沿海海平面上升的预测结果,结合 1993~2010 年广东沿海海平面上升率,研究了广东沿海相对于 2010 年到 2040 年和 2090 年时,由海平面上升造成的海岸滨线后退和海岸面积损失的影响,并进一步分析了海平面上升对广东沿海红树林、海草和湿地生态系统的影响。

关键词 广东沿海 海平面上升 海岸侵蚀 生态系统

全球气候变暖导致海平面上升,海平面上升会对沿海地区的经济社会和环境造成巨大影响^[1]。珠江三角洲地势低平,绝大部分地区海拔高度不到 1 m,其中 1/4 的土地在珠江基准面高程 0.4 m 以下,大约有 13% 的土地在海平面以下,我国受海平面上升影响最大的当属珠江三角洲^[2]。广东沿海地区生态承载力脆弱,是我国珊瑚礁主要分布地,湿地和红树林近岸海域生态系统也广泛分布。海平面上升会对广东沿海的环境造成严重的影响,因此,非常有必要研究海平面上升对广东沿海海岸侵蚀和生态系统的影响。

1 广东沿海海平面上升趋势

根据国家海洋局发布的《2009 年中国海平面公报》,2009 年中国沿海各省(自治区、直辖市)海平面均高于常年(1975~1993 年平均海平面)。其中海南升幅最大,达 113 mm;广东次之,为 93mm;其它地区升幅介于 43~80 mm 之间^[3]。根据游大伟等的研究,在考虑广东沿海的平均冰川均衡调整值的情况下,1925~2010 年广东沿海海平面上升趋势为 2.1 mm/a;在考虑全球因水库需水量引起的海平面变化量的情况下,1961~2009 年广东沿海海平面上升趋势为 2.3 mm/a;1993~2010 年广东沿海海平面上升趋势为 3.2 mm/a^[4]。

《2010 年中国海平面公报》^[5] 预测 2010 年广东省未来 30 a(即到 2040 年)海平面上升 84~149 mm。李响等^[6] 用半经验预测方法预测 21 世纪末中国近

海海平面将比 2000 年上升 280~640 mm。

2 海平面上升对广东沿海海岸的侵蚀研究

2.1 海岸侵蚀效应

海平面上升引起的海岸侵蚀效应主要反应是海滩侵蚀和海岸沙坝向岸位移。Bruun P.以公式表明了海平面上升与海滩的变化效应,并通过实验室和野外观测证实,这个公式可用来计算海滩侵蚀量及岸线后退量^[7,8]。Bruun 定律的大意是:随着海平面上升,海滩与外滨浅水区的均衡剖面呈现向上部与向陆的移动,海滨线的后退速率(R)与海平面增高(S)有关,其公式为:

$$R = \frac{L}{B+h} S \quad (1)$$

式中: R ——岸线后退速率, m;
 S ——海面相对上升量, m;
 h ——泥沙启动水深, m;
 L ——启动水深至岸线距离, m;
 B ——滩肩高度, m。

公式(1)亦可表示为

$$R = \frac{1}{\tan\theta} S \quad (2)$$

$\tan\theta \approx (B+h)/L$,是指沿着横距 L 的近滨平均坡度。砂质与砂砾海岸的坡度大部分为 1/100~1/200 间,即 $\tan\theta \approx 0.01$ 至 0.02。根据公式(2)可得 $R=50S$ 至 $100S$,表明微小的海平面上升可形成较大的海滨

* 基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(zx_200911_01)

收稿日期: 2012-01-31, 修改稿收到日期: 2012-03-20

线后退。广东沿海以珠江三角洲的泥砂质海岸居中,两侧为以砂质海岸为主,是砂岸、岩岸相间的岸段。因此,本研究取 $R=70S$ 预测海平面上升引起的海岸侵蚀效应。

2.2 海岸侵蚀预测

根据《2010年中国海平面公报》和李响等对广

东沿海海平面上升的预测结果,结合 1993~2010 年广东沿海上升率,分别取 2040 年的 12 cm 和 2090 年的 40 cm(相对于 2010 年而言)预测广东沿海未来海滩侵蚀效应。

表 1 总结了广东沿海到 2040 年海平面上升 12 cm 和到 2090 年海平面上升 40 cm 后的淹没与侵蚀后退数值。

表 1 海平面上升对广东沿海海滩的影响

海平面上升预测值 (cm)	现代海平面之海滩			海滩淹没		海岸侵蚀			综合效应			
	长 (m)	宽 (m)	高 (m)	损失面积 (m ²)	损失率 (%)	滨线后退 (m)	损失面积 (m ²)	损失率 (%)	滨线后退 (m)	损失面积 (m ²)	损失率 (%)	滨线后退 (m)
12	28 000	100~300	3.5~14.2	96 000	6.86	3.43	235 200	4.20	8.40	331 200	11.06	11.83
40				320 000	22.86	11.43	784 000	14.0	28.0	1 104 000	36.86	39.43

由表 1 的结果可知,到 2040 年和 2090 年时由海滩淹没和海岸侵蚀造成的海岸滨线后退分别是 11.83 m 和 39.43 m;造成的海岸面积损失分别是 $33.12 \times 10^4 \text{ m}^2$ 和 $110.4 \times 10^4 \text{ m}^2$ 。由此可见,海平面上升造成的海岸滨线后退和海岸面积损失比较严重,即使很小的海平面上升也会造成大量的海滩损失。

3 海平面上升对广东沿海生态系统的影响

3.1 海平面上升对广东沿海红树林生态系统的影响

根据 2001 年《全国红树林调查报告》,我国红树林主要分布在广东、广西和海南,其中以广东省面积最大,占全国总面积的 40.1%,大部分分布在湛江市区、廉江市和雷州市^[9]。

海平面上升会导致红树林生态系统的退化。据报道,20 世纪 50 年代广东全省红树林面积曾超过 2 万 hm^2 ,目前已减少一半以上。1980~2000 年 20 a 间,广东省红树林面积减少了 7 912.2 hm^2 ,其中毁林养殖占用了 7 767.5 hm^2 ,占红树林减少总面积的 98.2%;基础设施建设占用 139.4 hm^2 ,占 1.76%;其它如海平面上升造成损失 5.3 hm^2 ,占 0.04%^[10]。

根据 1980~2000 年 20 a 间海平面上升速度以及由海平面上升造成的红树林损失情况,可以推测到 2040 年海平面上升 12 cm 和到 2090 年海平面上升 40 cm 后,由于淹没与侵蚀造成的红树林损失大约分别是 12.7 hm^2 和 42.34 hm^2 。

3.2 海平面上升对广东沿海海草生态系统的影响

我国海草共有 9 属,主要分布在华南的广东、广西和海南沿海地区。广东的海草床主要分布在雷州半岛的流沙湾、湛江东海岛和阳江海陵岛等。广东省流沙湾是目前发现的海草分布面积最广的区域,共计 900 hm^2 ,主要种类有喜盐草和二药藻,优势种为喜盐草,分布面积占 98% 以上。湛江东海岛和阳江海陵岛分布面积相对较小,分别分布有贝克喜盐草和喜盐草^[10]。

广东沿海的海草床由于人为污染、不当活动等原因也面临着大面积衰落和消失的境况。破坏海草资源的主要因素有两个,一是人为因素的破坏,另一个是自然因素的破坏,海平面上升是其中一个因素。

根据广东沿海潮滩冲淤特点及资料的可利用情况,通过类比法和沉积速率法计算得到未来到 2040 年海平面上升 12 cm 和到 2090 年海平面上升 40 cm 后,由于淹没与侵蚀造成的海草损失量大约分别是 2.13 hm^2 和 7.09 hm^2 。

3.3 海平面上升对广东沿海湿地生态系统的影响

广东省海岸湿地面积分布广泛,共有 10 553.55 hm^2 ,主要类型是河口水域和浅海水域,分布在珠江口及粤西沿岸海域^[10]。

沿海湿地和红树林的变化一样,由于各种原因湿地面积大大的减少。根据广东沿海潮滩冲淤特点及资料的可利用情况,采用高程面积法和沉积速率法,计算得到未来到 2040 年海平面上升 12 cm 和到 2090 年海平面上升 40 cm 后,由于淹没与侵蚀造成

的湿地损失量大约分别是 21.19 hm² 和 70.63 hm²。

4 结论

海平面上升对广东沿海海岸侵蚀和生态系统的影响比较严重,即使很小的海平面上升也会造成大量的海滩损失以及红树林、海草和湿地生态系统的损失。根据预测结果,相对于 2010 年到 2040 年和 2090 年时由海滩淹没和海岸侵蚀造成的海岸滨线后退分别是 11.83 m 和 39.43 m;造成的海岸面积损失分别是 $33.12 \times 10^4 \text{ m}^2$ 和 $110.4 \times 10^4 \text{ m}^2$;造成的红树林损失大约分别是 12.7 hm² 和 42.34 hm²;造成的海草损失量大约分别是 2.13 hm² 和 7.09 hm²;造成的湿地损失量大约分别是 21.19 hm² 和 70.63 hm²。

5 参考文献

[1] 吴崇泽. 海平面上升对海岸带环境的影响与危害及其防治对策[J]. 灾害学, 1994, 9(1): 34-37.

- [2] 程旭华. 海平面变化及其对广东沿海环境的影响[J]. 水产科技, 2008(4): 34-35.
- [3] 国家海洋局. 国家海洋局发布《2009 年中国海平面公报》[J]. 海洋开发与管理, 2010, (2): 69.
- [4] 游大伟, 汤超莲, 陈特固, 等. 近百年广东沿海海平面变化趋势[J]. 热带地理, 2012, 32(1): 1-5.
- [5] 国家海洋局. 2010 年中国海平面公报[EB/OL]. [2011-04-22].
- [6] 李响, 张建立, 高志刚. 中国近海海平面变化半经验预测方法研究[J]. 海洋通报, 2011(5): 540-543.
- [7] 李志龙, 李志强, 陈子燊. 华南海平面变化分析及海岸的响应[J]. 海洋通报, 2009, 28(6): 7-13.
- [8] 王颖, 吴小根. 海平面上升与海滩侵蚀[J]. 地理学报, 1995, 50(2): 119-126.
- [9] 国家林业局. 全国红树林资源调查报告[R]. 2002.
- [10] 环境保护部华南环境科学研究所. 人类活动对近岸海域环境影响及经济损失分析课题研究报告[R]. 2008.

Impacts of Sea Level Elevation on the Coastal Beach Erosion and Ecosystem of Guangdong

Qin Chaomei Yu Xijun

Abstract Global warming causes sea level elevation, and makes a great impact on the economy society and environment in the coastal areas. Based on the results on Guangdong coast forecasted by '2010 China sea-level Communique' and Li Xiang, and the sea level elevation rate on Guangdong coast during 1993~2010, the impacts of sea level elevation on the coastal backing off of coast shoreline and the losing of coast area in Guangdong are discussed, and the impacts on the coastal ecosystem of mangrove, seaweed, and wetland in Guangdong are analyzed unto 2040 and 2090 in comparison with 2010.

Key words Guangdong coast sea level elevation beach erosion ecosystem

(上接第 5 页)

the green alga *Chlorella fusca* var. *vacuolata*[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2005, 24: 1896-1901.

[64] Nakajima N, Teramoto T, Kasai F, et al. Glycosylation of bisphenol A by freshwater microalgae[J]. Chemosphere, 2007, 69(6): 934-941.

[65] 李睿, 刘玉, 谭凤仪, 等. 微小环藻对双酚 A 的富集与

降解[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1101-1106.

[66] Li R, Chen G-Z, Tam N F Y, et al. Toxicity of bisphenol A and its bioaccumulation and removal by a marine microalga *Stephanodiscus hantzschii*[J]. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, 72: 321-328.

Progress in Research on the Bioaccumulation and Biodegradation of Bisphenol A

Li Rui Chen Guizhu Tan Fengyi

Abstract As an environmental endocrine disrupting chemical, bisphenol A (BPA) is a widespread environmental pollutant, threaten the sustained existence and prosperity of organisms and human being. The progress in research on the toxicity, bioaccumulation, and biodegradation of BPA was reviewed. The difficulties and development direction in research on BPA were discussed.

Key words Bisphenol A(BPA) toxicity bioaccumulation biodegradation

电镀废水的生物毒性效应监测与分析

邱瑞桥 朱大明

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘要 通过水质化学检测、鱼类急性毒性试验和蚕豆根尖微核试验对电镀污染源废水和污染鱼塘水的毒性进行监测。化学分析表明,污染源废水和鱼塘水中 COD、镍、铜、氰化物等含量均显著超标;生物监测结果表明,污染源废水和鱼塘水的鱼类急性毒性(96 h LC₅₀)分别为 1.74%和 23.95%,微核率分别为 26.4‰和 12.8‰,以铜、镍、氰化物为主的电镀废水具有很强的鱼类急性毒性,对蚕豆根尖微核率的形成具有显著影响,致突变危害性较强。

关键词 电镀废水 鱼类急性毒性 蚕豆根尖微核 死鱼事件

近年来,工业废水污染引发的死鱼事件时有发生。对死鱼事件水体污染的仲裁监测,目前习惯依据常规理化水质指标的监测结果评价水质污染状态。然而,死鱼事故处理仲裁监测实践表明,突发水体污染致鱼死亡事故,多为复杂因素综合所致,仅依据常规理化水质指标监测结果,往往难以明确判断事故水域的水质是否具有致鱼类死亡的急性毒性,而鱼类急性毒性试验结果则能提供直观的判据^[1]。

生物监测,包括急性生物毒性和生物危害性测评,在水污染事故的仲裁监测中可发挥重要的作用,特别是鱼类对突发性水质污染比较敏感,鱼类急性毒性试验结果可作为事故监测的重要判据^[2-6]。蚕豆根尖微核试验结果可用于评价污染物的致突变危害性。

本文将鱼类急性毒性试验和蚕豆根尖微核试验应用于某电镀废水污染鱼塘仲裁监测案例,对污染水体的生物急性毒性和生物危害性进行评价,作为事故污染水体化学监测的补充判据。

1 案例概况

广州市某区某村大雨冲垮鱼塘堤坝,某电镀企业废水进入鱼塘,水体混浊度加大,大量鱼开始窜游和跳跃,约 20 min 后出现死鱼;立即拉网将鱼转入清水中暂养,最后暂养鱼死亡约一半;死鱼最大个体,草鱼 4.1 kg,鳊鱼 2.6 kg,鲤鱼 1.5 kg,桂花鱼 1.2 kg,共死鱼约 1 200 kg。死鱼症状:鱼体灰白;鳞片、鳍条完整;体表无寄生虫;口腔存在呕吐物,鳃丝鲜红,鳃

盖张开;剖开腹腔,心脏出血,鱼肠粘膜充血。

死鱼事件发生后,分别在电镀企业废水排入鱼塘处和鱼塘中央处设采样点,按监测规范采集水样进行水质监测,4℃低温保存;针对电镀废水污染物,水质监测项目包括 pH 值、COD、锌、镍、六价铬、总铬、铜、铅、镉、氰化物等 10 项。在化学分析的基础上,结合鱼类急性毒性试验、蚕豆根尖微核试验,分析死鱼事件的原因,并对电镀废水可能产生的水生生态环境危害和生物致突变危害进行讨论。

2 材料与方法

2.1 鱼类急性毒性试验

2.1.1 试验生物

试验所用鱼种为斑马鱼(*Brachydanio rerio*),鲤科。购自中国水产科学院珠江水产研究所。平均体长 2.56 cm,平均体重为 0.29 g。在连续曝气的循环水中驯养 1 周以上,驯养期间无一尾鱼死亡。

2.1.2 试验器材

化学惰性材料制成的水族箱(规格一致,体积适宜),高×直径为 27 cm×20 cm 的 5 000 mL 的圆形玻璃烧杯,同一试验采用相同规格的容器;pH 计,溶解氧测定仪等。

2.1.3 试验条件

试验用清洁水为曝气 24 h 的驯养循环水;光照每天 12 h 左右;温度 21±1℃;溶解氧浓度高于空气饱和值的 80%;每天投食 1 次,至试验开始前 24 h

停止投食;驯养期间鱼的死亡率小于 5%时,才用于试验。

2.1.4 试验方法

参照国家环保总局主编的《水和废水监测分析方法》第四版,《水质、物质对淡水鱼(斑马鱼)鱼性毒性测定方法》,采用静水式鱼类急性毒性试验方法。

2.1.4.1 预试验

为了确定正式试验所需要的浓度范围(包括最大无致死浓度 LC_0 和最小全致死浓度 LC_{100}),选择较大的预试验浓度范围,0%、20%、40%、60%、80%、100%(水样的体积百分比),配比水总体积为 3 000 mL。每个容器中放 10 尾鱼(大小均匀),不设平行,设多个浓度梯度,并设一个对照组。试验持续 96 h,每天记录 2 次死鱼数,并及时将死鱼取出。根据水样的毒性大小适当调整其体积百分比。

2.1.4.2 正式试验

根据预试验得出的试验结果,在包括使鱼全部死亡的最低浓度(LC_{100})和 96 h 全部存活最高浓度(LC_0)之间选择试验浓度,设置 6~7 个或更多浓度组和 1 个空白对照组,浓度以几何级数排布,每个浓度组设 3 个平行。试验条件与预试验相同。

2.1.5 试验结果统计方法

(1) LC_{50} 的统计计算方法(寇氏统计学方法)^[2]。

(2) 安全浓度计算公式

$$S=96 \text{ h } LC_{50} \times 0.1 \quad (1)$$

式中, S 为鱼类的安全浓度,0.1 为应用系数。

(3) 毒性单位计算公式

$$TU=100\%/LC_{50} \quad (2)$$

式中, TU 为有害物质的毒性单位。

2.2 蚕豆根尖细胞微核试验

2.2.1 试验材料

蚕豆种子采用松滋青皮豆(*Vicia faba*),购自华中师范大学。

2.2.2 试验方法

2.2.2.1 染毒处理

选取籽粒饱满、大小一致的蚕豆种子,在室温下用蒸馏水浸种催芽 24 h,移入铺有湿纱布的托盘内,置 25 ℃ 的培养箱中培养。当初生根长至 2 cm 时,选择发育良好的幼苗,将其根部插入培养板的孔中,培养板置于盛满待测水样的烧杯中,使根尖完全浸入待测水样。25 ℃ 下培养 48 h 后,换入新的蒸馏水恢复

培养 24 h,同时用蒸馏水培养作阴性对照组,用浓度为 3.4×10^{-6} mol/L 的重铬酸钾溶液作阳性对照组。

2.2.2.2 固定根尖

切取根尖 1 cm,用卡诺氏固定液(甲醇:冰醋酸 = 3:1)固定 24 h,再用 95%酒精漂洗后,转入 70%的酒精中保存待用。

2.2.2.3 染色制片

用 1 mol/L HCl 在 60 ℃ 水浴锅中酸解根尖 15 min,苯酚-品红染色 20 min,压片法制片。

2.2.2.4 常规镜检

每个待测水样随机检查 4 个根尖,每个根尖在高倍镜下至少观察 1 000 个生长点的间期细胞,分别计算各监测点位的微核率并进行评价分析。

3 结果与讨论

3.1 水样的化学分析结果

鱼塘死鱼事件由电镀废水污染引发,水样的化学分析结果见表 1。废水中 COD、锌、镍、总铬、铜、氰化物等污染物含量大大超过渔业水质标准限值。电镀企业废水直接排入鱼塘,使得鱼塘水质受到严重污染,即使鱼塘中央,其水中 COD、镍、铜和氰化物等污染物含量也超标严重。

表 1 水样的化学分析结果 mg/L, pH 无量纲

水质项目	采样点		渔业水质标准限值
	电镀废水排入鱼塘处	鱼塘中央	
pH 值	7.9	7.2	6.5~8.5
COD	268	38.9	≤20*
锌	1.71	0.009	≤0.1
镍	0.428	0.059	≤0.05
六价铬	未检出	未检出	—
总铬	0.825	0.053	≤0.1
铜	2.18	0.226	≤0.01
铅	未检出	未检出	≤0.05
镉	0.002	未检出	≤0.005
氰化物	1.06	0.046	≤0.005

注: * 参照《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类标准限值。

3.2 斑马鱼急性毒性试验

斑马鱼急性毒性试验结果见表 2。结果表明,废

水排入鱼塘处、鱼塘中央的水样均对斑马鱼呈现较强的急性毒性,即使在鱼塘中央其水样的毒性仍高

达4.2个毒性单位,而在废水排入鱼塘处则高达57.5个毒性单位,安全排放浓度为0.174%。

表2 斑马鱼急性毒性试验结果

采样点	最低有影响浓度	最高浓度死亡率	LC ₅₀	95%置信限	安全排放浓度	毒性单位
废水排入鱼塘处	1.35%	100%	1.74%	1.20%~2.54%	0.174%	57.5
鱼塘中央	18.26%	80%	23.95%	18.54%~30.95%	2.395%	4.2

3.3 蚕豆根尖微核试验

蚕豆根尖微核试验结果列于表3。废水排入鱼塘处、鱼塘中央的水样,蚕豆根尖微核千分率与阴性对照组相比均有显著性差异,而且明显高于阳性对照。该电镀废水对蚕豆根尖微核千分率的形成具有显著影响,具有很强的致突变能力,属于强致突变剂。

表3 蚕豆根尖细胞的微核千分率

编号	监测点名称	微核千分率(MCN‰)		
		微核千分率 ($\bar{p} \pm s_p, \%o$)	t 值	P 值
1	阴性对照	5.6 ± 1.33		
2	阳性对照	10.2 ± 1.56	4.49	< 0.01
3	废水排入鱼塘处	26.4 ± 3.41	11.36	< 0.01
4	鱼塘中央	12.8 ± 2.32	5.38	< 0.01

3.4 死鱼原因分析

污染源废水对鱼类具有很强的急性毒性,高达57.5个毒性单位,而鱼塘中央的水样对鱼类也具有较强的急性毒性,达到4.2毒性单位。电镀废水是造成本次死鱼事件的主要原因。现场对肇事企业生产工艺和环保设施的运行情况进行调查,该企业没有对工业废水进行有效处理就直接排放,大雨致鱼塘堤坝冲垮后,大量电镀废水直接排入鱼塘,使得鱼塘的水质受到严重污染,导致死鱼事件发生。

水质化学指标检测结果显示,废水及鱼塘水中镍、铜、氰化物等污染物含量均显著超过渔业水质标准限值。镍、铜和氰化物对鱼类均具有强毒性,96 h LC₅₀分别为0.114、0.131、0.22 mg/L^[6],在废水排入鱼塘处,废水中镍、铜和氰化物的含量分别为0.428、2.18和1.06 mg/L,可以判断废水中铜的毒性最强。

3.5 企业污染源废水的致突变性

该厂废水具有较强的致突变能力,比阳性对照(3.4×10^{-6} mol/L 重铬酸钾溶液)强一倍多,直接排放会显著影响水生态系统安全,并且随食物链积累,影响人类身体健康。

4 小结

水质化学检测结果可对水体水质是否满足渔业水质标准要求作出判断,但对超标水体是否具有鱼类急性毒性不能提供明确判据。鱼类急性毒性试验结果具有直观判据的优越性,可直接了解废水的急性毒性大小,为水体污染致鱼死亡事件查明急性中毒原因,结合水质化学检测结果可查明致毒机理。本文应用鱼类急性毒性试验为电镀废水污染鱼塘致鱼死亡事件提供直接判据,为污染事故处理提供科学证据。事实上,生物监测可在工业废水生物毒性监控方面发挥作用,避免受纳水体的生态系统受到危害。

5 参考文献

- [1] 单正菊,朱承章.用鱼类急性毒性试验分析死鱼事故原因[J].中国环境监测,1999,14(5):35-37.
- [2] 李丽君,刘振乾,等.工业废水的鱼类急性毒性效应研究[J].生态科学,2006,25(1):43-47.
- [3] 姜斌,张涤非.不同行业工业废水生物毒性强度研究[J].环境保护科学,2003,6(29):21-23.
- [4] 曲克明,陈民山,马绍赛,等.几种工业废水对牙鲆仔稚鱼的急性毒性及联合毒性作用[J].海洋水产研究,2002,23(4):40-45.
- [5] 孙晓怡,王雅梅,金福杰,等.用鱼类监测工业废水毒性的研究[J].辽宁城乡环境科技,2001,21(6):28-31.
- [6] 中国水产科学研究院渔业环境保护研究室.淡水鱼类急性中毒死亡诊断方法[R].南京:江苏省渔政监督管理局,1998.

某化工码头环境风险分析及风险防范措施

周 奔 吴耀光

(广州市环境保护科学研究院, 广州 510620)

摘 要 介绍了揭阳某化工码头环境风险评价中风险源项的识别方法,利用模型对环境风险进行预测分析,并提出该化工码头风险防范措施和应急预案,为类似化工码头项目的环境风险评价提供技术参考。

关键词 化工码头 环境风险分析 防范措施

环境风险是指由自然原因或人类行为引起的、通过环境介质传播、能对人类社会及自然环境产生破坏、损害及毁灭性作用等不良事件的发生概率及其后果。建设项目环境风险评价旨在辨识与项目相关的产生突发性灾难事故的危险源,评估危险源产生突发性灾难事件的风险概率,以及事故发生后的环境影响,并制定应急方案及防治措施^[1]。石油化工码头由于其储运化工品具有易燃、易爆、有毒、有害等特性,若从设计到运行的任一环节出现问题,都可能引起火灾、爆炸、人员中毒,甚至灾害性的事故和社会事件。因此,对化工码头开展环境风险评价,提出有效的环境风险防范措施是十分必要的。本文介绍了揭阳某化工码头环境影响评价中风险源项的分析以及环境风险防范对策和应急预案。

1 项目概况

揭阳某化工码头位于榕江揭东河段,设计吞吐量为 13.2 万 t/a,主要装卸 120# 溶剂汽油、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯和乙二酸二丁酯等液体化学品。

该码头工程建设依托于榕江。榕江是粤东沿海的一条重要河流,发源于汕尾市陆河县凤凰山,自西南曲折流向东北,经揭西、普宁、揭东、揭阳市区、潮阳及汕头诸市县,至揭东县炮台镇后,折向东南经牛田洋注入南海。

该码头所处榕江揭东河段,不涉及饮用水源保护区,上下游 5 km 范围水域无水厂及取水设施。揭阳市主要水源地为榕江南河和榕江北河,距离项目

拟建址水体流向距离在 20 km 以上,项目建设不会对上游吸水口产生影响。下游由于受潮汐影响,河水盐度较大,也未设置有取水口。

2 风险源项分析

环境风险评价过程的首要任务是进行风险源项分析,其主要工作内容为通过一个工厂或工程项目的大系统分解为若干子系统,识别其中哪些物质、装置或部件具有潜在的危险来源,判断其危险类型,了解其发生事故的的概率,确定毒物释放量及其转移途径等^[2]。

2.1 危险物料识别

该码头主要从事化学品储运,在储运、装卸过程中具有潜在危险性。从各化学品物质的理化性质、环境标准、毒性等方面分析,该码头所装卸的 120# 溶剂汽油、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯等具有易燃、可燃性;乙醇、异丙醇、异戊醇、丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯等蒸气与空气可形成爆炸性混合物,遇明火、高热能引起燃烧爆炸;乙二酸二丁酯加热分解产生易燃的有毒气体。

2.2 码头运营期危险性识别

该码头的工艺过程主要包括装卸船工艺和管道运输工艺。根据化工品性质以及生产工艺分析可知,该码头运营期的主要危险因素包括有毒有害和易燃易爆物质泄漏、火灾和爆炸等。

2.3 风险特征

2.3.1 物质的风险特征

根据化工品特性分析,码头储运品的风险主要有下列特性:

易燃性:上述物质闪点均较低,且闪点与燃点相接近。

易爆性:由于上述物质闪点低,需点燃的温度和能量低,在一定的混合气体爆炸浓度范围内,很容易发生爆炸。这些可燃液体(或气体)可形成蒸汽,它们的爆炸下限低,爆炸范围宽,危险度大于1。

易积聚静电荷:上述物质电导率一般都较低,即电阻率较高,大多数都大于 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,为非静电导体,很容易产生积聚电荷,而且消散较慢。

受热易膨胀性:上述物质受热后,温度升高,体积膨胀,易造成容器和管件损坏。

毒性:上述物质均具有一定的毒性。

2.3.2 储运的风险特征

储运风险表现为泄漏,即跑、冒、漏、火灾爆炸等。火灾发生时,容易产生突沸。码头主要风险特征及原因见表1。

表1 某化工码头风险特征及原因一览

风险类型	危害	原因简析
泄漏 (跑、冒、漏)	污染地下水	储运罐及其泵、压缩、管道破损
	污染地表水	储运罐液泛、罐突沸
	污染大气	渗漏
火灾爆炸	引起火灾爆炸	操作错误
	财产损失	贮品泄漏
	人员伤亡	存在机械、高温、电气、化学原因
	污染环境	火源

2.4 重大危险源辨识

根据《重大危险源辨识》(GB 18218-2000),重大危险源是指长期或临时生产、加工、搬运、使用或贮存危险物质,且危险物质的数量等于或超过临界量的单元。根据单元内存在危险物质的数量、处理物质种类的多少,可细分为以下两种情况:

(1)单元内存在的危险物质为单一品种,则该物质的数量即为单元内危险物质的总量,若等于或超过相应的临界量,则定为重大危险源。

(2)单元内存在的危险物质为多品种时,则按下面公式计算,若满足下面公式,则定为重大危险源。

$$\frac{q_1}{Q_1} + \frac{q_2}{Q_2} + \Lambda + \frac{q_n}{Q_n} \geq 1 \quad (1)$$

式中: q_1, q_2, q_n ——每种危险物质实际存在量,t;
 Q_1, Q_2, Q_n ——与各危险物质相对应的生产场所或贮存区的临界量,t。

表2 某化工码头重大危险源识别

介质	生产场所 临界量	贮存区 临界量	运输 临界量	重大危险 源识别
汽油	2	20	900	是
甲醇	2	20	900	是
甲苯	40	100	900	是
乙醇	2	20	900	是
丙酮	2	20	900	是
二甲苯	40	100	900	是

由于该码头的环评影响评价不包括储罐区,所以按运输船只容积考虑,故该码头为重大危险源。

3 环境风险预测

3.1 火灾爆炸模型分析

火灾爆炸事故对环境的危害主要表现在火灾产生的热辐射和爆炸冲击波及造成的抛射物所导致的后果。当火灾和爆炸事故出现后还导致物质的泄漏引起不良环境后果。通过辐射通量与损失等级的相应关系,可以对火灾损失进行估算。

采用穆尔哈斯(Moorhowse)和普里恰特(Prichard)提出的经验公式计算热辐射通量。

热辐射的最大半径 $R_f(\text{m})$:

$$R_f = 2.665 \times M^{0.27} \quad (2)$$

式中: M 为可燃物质释放的质量,kg。

热辐射持续时间 $R_f(\text{s})$:

$$R_f = 1.089 \times M^{0.327} \quad (3)$$

热辐射能量释放率 Q :

$$Q = \eta H_e M / t_f \quad (4)$$

式中: H_e ——燃烧热(J/kg)。

$$\eta: \text{热辐射效率}, \eta = 0.27P^{0.32} \quad (5)$$

距火球中心 γm 处的辐射通量 $H(\text{W}/\text{m}^2)$:

$$H = QT/4\pi\gamma^2 \quad (6)$$

式中: T ——传导系数。

热辐射造成的损害可由接受热辐射能量的大小来衡量。标准的计量方法是以单位面积在接触时间内所接受能量的大小来衡量,另一种等效方法是用单位面积受到的辐射的功率大小来计算。热辐射通量对应的损害情况见表3。

表 3 热辐射通量对应的损害情况

热辐射通量 (KW/m ²)	对设备的损害	对人体的损害	危害 级别
37.5	操作设备全部损坏	1%死亡 /10 s 100%死亡 /1 min	A
25.5	在无火焰,长时间辐射下,木材燃烧的最小能量	重大损伤 /10 s 100%死亡 /1 min	B
12.5	有火焰时,木材燃烧 塑料熔化的最低能量	1度烧伤 /10 s 1%死亡 /1 min	C
4.0		20s 以上感觉疼痛	D
1.6		长期辐射,无不舒服感	E

通过模拟计算可知,该码头发生火灾事故时,运输船火灾的火球半径达到 23.7 m,在 18.6 m 半径内,操作设备全部损坏;在 18.6~21.7 m 半径内,将造成木柴燃烧;在 21.7~23.7 m 半径内,将造成人员伤害。

3.2 化学品泄漏事故分析

该码头装卸的化学品种类较多,以化学品在水中的不同形态进行划分,分析其发生泄漏事故对水体的影响。

3.2.1 苯系物泄漏影响分析

苯系物溢出后,部分油状物可能粘附在水体悬浮颗粒物中,沉积在沉积物表面,从而对底质造成影响;苯系物在水面形成油膜,油膜扫过水域后将可使浮性鱼卵和仔稚鱼、幼体生物和浮游生物及表面游泳生物都受到严重影响。

3.2.2 醇类泄漏影响分析

以甲醇为例,发生泄漏事故对榕江中的藻类和原生动动物等较小型的水生生物有一定影响;甲醇是低毒物,泄漏后由于榕江水体的稀释作用,其对渔业资源的影响相对较小,且甲醇溶于水,在经过一定时间的稀释和扩散后,不会对周围水体产生明显不良影响。

3.3 化学品泄漏的大气环境影响

化学品输送管道泄漏引起大气环境污染是该码头运营期主要的大气环境风险。该码头共有化学品输送管线 13 条,每条从码头到库区长度约 150 m,管线总长为 1 950 m,年发生故障频率约为 0.23 次,即约 5 a 才可能发生一次裂缝泄漏,而孔洞、破裂等发生几率更低。

采用多烟团模式来模拟码头化学品泄漏的大气

表 4 各类液体化工品危险性质

mg/m³

液体化工品	半致死 下限浓度	标准值
120# 溶剂汽油	10 300	450
甲 醇	—	50
乙 醇	37 620	—
异丙醇	—	700
正丁醇	20 240	200
异丁醇	—	200
异戊醇	—	200
丙 酮	12 000	450
丁 酮	23 520	600
甲 苯	20 003	100
二甲苯	5 000	100
乙酸丁酯	5 760	300
乙二酸二丁酯	—	—

环境影响,由于该码头化学品品种较多,半致死下限浓度及《工作场所有害因素职业接触限值(GBZ 2.1-2007)》标准均不同。为了有效的对环境风险事故进行管理,选取最小半致死浓度及工作场所有害因素职业接触限值进行预测分析。

化学品泄漏的大气环境影响预测结果如下:

当化学品输送管线发生破裂后,在事故响应救援处理完毕之前的 10 min 内,泄漏化学品蒸发进入环境空气中的最大落地浓度贡献值为 0.5~861.3 mg/m³,不会出现超过半致死下限浓度(最低 5 000 mg/m³)的情况,在事故现场下风向 310.5~602.1 m 范围内的化学品浓度值超过《工作场所有害因素职业接触限值(GBZ 2.1-2007)》规定的短间接接触容许浓度限值(最低 50 mg/m³),最大落地浓度贡献值出现在距离事故现场附近 234.4~647.9 m 范围内。

4 环境风险防范措施及应急预案

4.1 环境风险防范措施

码头一旦发生化学品泄漏事故,将对周边群众生命财产安全及环境造成不可估量的损失,因此,需从化工品的装卸、输送等方面加强人员管理,及时发现设备故障,杜绝一切可能的隐患,采取有效的环境风险防范措施。

(1) 加强船舶管理,从制度上规范船舶停靠码头及装卸作业流程;在船舱附近必须备好灭火器、水

带、吸油毡等消防和防油污器材,并保持良好状态,以防万一;遇有雷电当空或烟囱冒火时,要立即停止作业,关闭封舱;油船要随时保持适航性,一旦发生意外,立即离泊。

(2) 消除、控制引燃能源。加强作业工艺流程的监控,加强管道、设备的管理,防止出现大规模的泄漏事故。完善消防设施设备和器材,确保正常可靠,提高事故应急救援能力,将事故控制在初发期,减少事故造成的损失。

(3) 加强安全管理和人员培训,确保安全生产。

4.2 应急预案

码头应急预案主要针对可能发生火灾、爆炸和泄漏等风险事故造成人员生命财产损失而制定。

码头建立应急指挥部,包括救火抢险组、设备抢修组、医疗保障组、安全消防组,发生事故时统一协调,减轻或消除事故影响,做好事故善后工作。定期组织职工开展应急预案演练,提高处理突发事件能力,减少人员伤害和财产损失^[3]。

事故处理完毕后,码头应将事故原因、泄漏量、事故处理过程、污染影响范围和影响程度,向当地海

事部门和环保部门进行书面报告,按实际情况确定由泄漏事故造成的损失^[4]。

5 结语

揭阳某化工码头属中小型化工品专用码头,吞吐量不大,但由于其装卸的化工品具有易燃、易爆、有毒等危险特性,一旦发生火灾爆炸、化学品泄漏等环境风险事故,对周边居民、企事业、流域都会造成不可估量的损失。因此,需采取科学合理的环境风险评价方法对码头进行风险影响分析,并根据分析结果提出合理有效的防范措施,保障人员及环境安全。

6 参考文献

- [1] 袁业畅,王凯,汪金福. 化工建设项目环境风险评价方法探讨[J]. 湖北气象, 2005, (3): 32-35.
- [2] 胡二邦. 环境风险评价实用技术、方法和案例[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 46.
- [3] 崔小爱. 化工码头环境风险评价中的风险源项识别与防范对策[J]. 污染防治技术, 2010, 23(4): 96-100.
- [4] 张崇安,王万杰,张聃. 阜阳市港口及航道水环境风险分析及应急预案[J]. 水资源保护, 2007, 23(4): 69-70, 87.

Chemical Terminal Risk Analysis and Risk Prevention Measures

Zhou Ben Wu Yaoguang

Abstract The methods for risk source identification are discussed in environmental risk assessment of petrochemical terminals with a petrochemical terminal in Jieyang (Guangdong, China) as an example. In this case study, the environmental risks were predicted and analyzed by models, and the relevant risk precautionary measures and emergency plan were proposed, to provides a technical reference for environmental risk assessment of petrochemical terminals.

Key words chemical terminal environmental risk assessment precautionary measure

(上接第 30 页)

Monitoring and Analysis of the Bio-toxicity of Electroplating Wastewater

Qiu Ruiqiao Zhu Daming

Abstract Fish died accident occurred in a fish pond in Guangzhou because of electroplating wastewater pollution. The bio-toxicity of the electroplating wastewater and the polluted fishpond water has been monitored by chemical detection of water quality, fish acute toxicity test with *Brachydanio Rerio*, and root tip micronucleus test with *Vicia faba*. The chemical analysis results show that, the concentrations of COD, nickel, copper, and cyanide in the waste water source and fish pond water were exceed the water quality standards' requirements. The bio-monitoring results show that, the 96 h LC₅₀ values of the electroplating waste water and the central pond water were 1.74%, 23.95%, respectively, while the micronucleus frequencies were 26.4‰, 12.8‰, respectively. The electroplating waste water containing copper, nickel, and cyanide has a strong fish acute toxicity and significantly effects on the micronucleus frequencies, and enhances the risk of induced mutation.

Key words electroplating waste water fish acute toxicity micronucleus dead fish event

城市机动车污染控制对策思考

吴敏馨¹ 崔侠²

(¹广州市环境监测中心站, 广州 510030; ²广州市环境保护科学研究院, 广州 510620)

摘要 近年来,随着全国城市机动车保有量的持续增长,机动车污染物排放总量持续攀升,机动车已成为城市空气污染的第一大污染源。本文以广州为案例,分析了广州市机动车污染现状、发展趋势及 2005 年以来采取的污染控制对策,探讨了我国城市机动车污染控制对策。

关键词 城市 机动车 空气污染 控制对策

“十一五”期间,我国机动车保有量呈快速增长态势,由 1.18 亿辆增加到 1.9 亿辆,平均每年增长 10%。其中,汽车保有量由 3 088 万辆增加到 7 721.7 万辆,增加了 150%。我国已连续 2 a 成为世界汽车产销第一大国。机动车污染日益严重,已成为大气环境最突出、最紧迫的问题之一^[1]。

近年来,尽管机动车排放总量没有随着保有量的快速增长而同比增长,但其主要污染物排放仍持续上升。2006~2010 年机动车排放的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM)的年均增长率分别为 1.1%、0.9%、2.7%和 0.6%^[1]。

我国从 2000 年实现机动车第一阶段排放标准(简称国 I 标准)以来,10 a 内已实现了从国 I 标准到国 IV 标准的快速升级。2010 年全国不同排放标准的汽车污染物排放分担率见图 1^[1]。

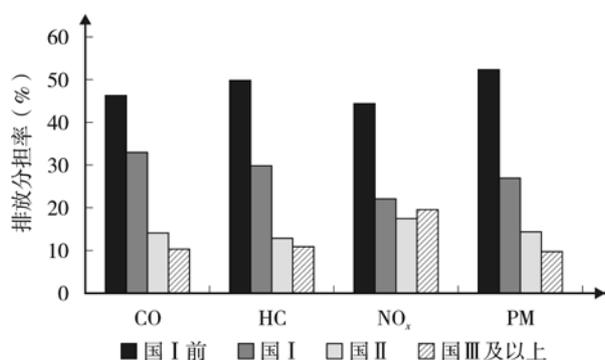


图 1 2010 年全国不同排放标准汽车的污染物排放分担率

为了进一步遏制我国机动车污染加剧的趋势,改善城市空气质量,防止发生光化学污染事故,

我国将在近期着重加强机动车环保法规和标准的制定、实施分区域的机动车污染防治政策、加强车用燃料的管理、强化在用车环保监督管理,以及积极做好示范工程等工作。本文通过对广州市机动车污染分析,探讨城市机动车污染防治对策。

1 广州市机动车污染现状与趋势

1.1 城市主要大气污染物的构成及流动污染源排放状况

城市大气中 NO_x、VOC、PM 的来源主要是工业生产、机动车及居民生活燃烧化石燃料等废气排放。城市产业结构与规模、机动车保有量与车型结构、道路交通状况与规模、民用燃料消耗等都会对 NO_x、VOC、PM 等大气主要污染物浓度产生不同程度的影响^[2]。2000 年以来,广州市通过退二进三、工业改造等措施,有效地控制和改善了广州市工业污染状况,固定源排放的 NO_x 总量趋于稳定。

《2010 年第 16 届亚运会广州空气质量保障措施研究》和《亚运空气质量保障措施与环境质量评估》分别对广州市 2006 年和 2009 年大气污染源排放情况进行了详细的研究,根据其研究结果,道路移动源和非道路移动源二氧化硫排放量合计占全市排放总量的比例分别为 23.1%和 25.8%,氮氧化物分别为 58.3%和 58.6%,可吸入颗粒物(PM₁₀)分别为 16.1%和 8.9%,颗粒物细粒子(PM_{2.5})分别为 22.4%和 19.2%,挥发性有机物(VOC)分别为 41.5%和 32.9%。2009 年全市 VOC 排放总量为 23.12 万 t,其中天然

源 5.79 万 t, 道路移动源 7.44 万 t, 工业源 5.07 万 t, VOC 相关源 3.77 万 t。

近年来广州市机动车数量增长迅速, 其中 70% 以上的汽车拥有量分布在市区。庞大的机动车数量以及道路供给总量小于机动车增量, 导致频繁出现交通拥堵的情况。机动车拥有量的增长迅速也使燃料使用量的迅速增加, 机动车尾气中污染物排放量也随之增加, 特别在人口密集和道路车流量大的区域, 污染也相对较严重。

1.2 广州市机动车保有量的增长状况

广州市交通年报统计显示, 2010 年全市机动车拥有量达 214.64 万辆, 其中汽车有 161 万辆, 机动车保有量较上年增加 9.8%, 汽车保有量较上年增加 19.3%, 而小客车保有量较上年增加达 20.9%, 其增长速度连续 10 多 a 超过 15%, 5 a 时间增加约 1.5 倍^[1]。

虽“限摩”、“禁摩”等措施有效控制和减少了广州市摩托车的保有量, 但随着经济和社会的发展, 广州市机动车保有量仍呈快速增长趋势(见图 2)。根据, 2007~2010 年广州市交通发展年报, 2006 年至 2010 年 5 a 时间, 广州市机动车保有量增长了 17.3%, 其中汽车保有量增长了 72.7%, 年均增长率达 16.2%, 小客车所占比例也从原来的 44% 增加到了 62%。

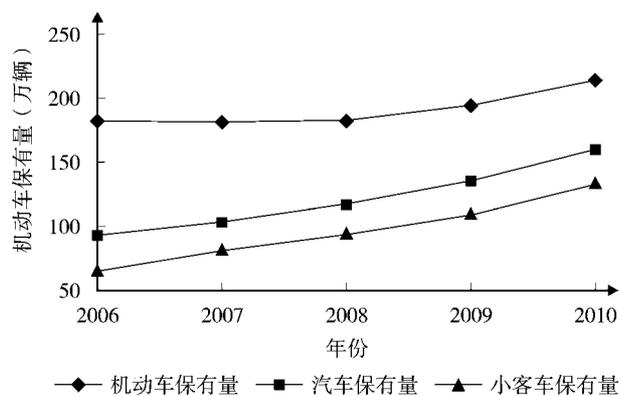


图 2 广州市 2006~2010 年机动车保有量变化

1.3 广州市机动车的构成情况

图 3 列出了截至 2010 年底, 广州市各不同排放标准汽车保有量比例情况, 从图可以看出, 国 I 标准实施前(即所谓的国 0 车辆)的汽车保有量仅占 7.5%、而国 III 及以上标准汽车的保有量达到了 55.5%, 超过总保有量的一半以上, 说明广州市目前机动车的总体排放水平较好。

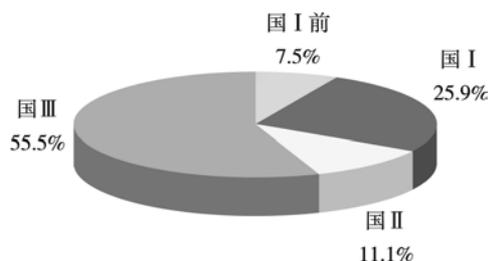


图 3 2010 年广州市按排放标准划分的汽车保有量构成

1.4 广州市各类车型排气污染物所占比例情况

图 4 给出了广州市各类车型排气污染物所占比例情况。从图 4 可以看出, 微型与小型客车排放的 CO 和 HC 所占比例最大, 而城市汽车的增加主要以小型客车为主, 也即机动车对广州市 CO 和 HC 的贡献率也将会随着机动车的快速增加而进一步增加; NO_x 和颗粒物排放方面, 以大型客车和大型货车为主, NO_x 排放所占比例分别达到了 35% 和 22%, 颗粒物排放所占比例分别为 40% 和 35%, 是广州市控制机动车 NO_x 和颗粒物排放重点。

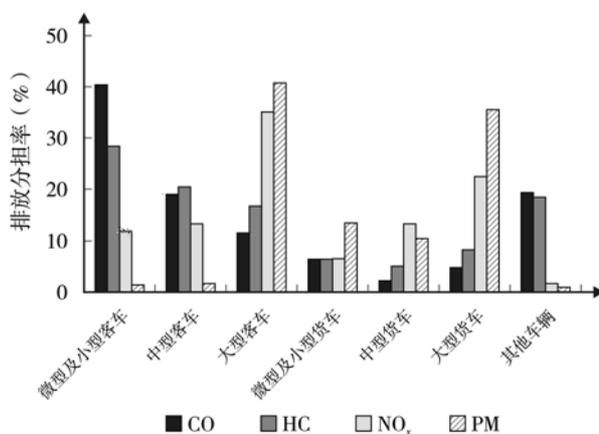


图 4 2010 广州市不同车型污染物排放分担率

我国新的大气标准将 NO_x 和颗粒物作为重点加以控制, 国家环保部机动车排污监控中心公布的数据表明, 机动车 CO、HC、NO_x 和 PM 4 种污染物的排放总量中, 黄标车分别占到了 66.1%、71.0%、74.5% 和 96.4%, 这也是我国近年来把控制大型车的 NO_x 和 PM 排放, 加快更新与淘汰黄标车作为机动车污染物排放控制重点的原因。

1.5 广州市机动车排气污染状况预测

本文在在污染源调查和普查的基础上, 建立点源、流动源和面源(天然源不计在内)排放的 NO_x、

PM₁₀ 和 VOC 排放清单,在污染源普查的基础上,以社会经济发展预测增长比率来预测未来年的点源和面源的排放量,经统计和预测,广州市 2007 年与 2015 年机动车排放 NO_x、VOC、PM₁₀ 对广州市大气环境的贡献如表 1 所示。

表 1 流动源排放对广州市大气环境的贡献 t/a

排放源	2007 年			2015 年		
	NO _x	VOC	PM ₁₀	NO _x	VOC	PM ₁₀
点 源	13.75	1.18	5.61	15.51	1.53	6.95
流动源	6.78	4.42	2.28	8.82	5.73	3.86
面 源	1.33	2.44	0.55	1.54	2.93	0.7
合 计	21.87	8.04	8.45	25.87	10.18	11.51
流动源贡献 (%)	31.01	55.00	27.03	34.07	56.25	33.51

2 广州市机动车排气污染控制措施

广州是国内开展机动车排气污染防治工作起步最早的城市之一,建立了较为完善的法制保障体系,落实了一系列机动车污染控制措施,包括提前实施国家新车排放标准,鼓励和加速淘汰老旧车辆、加强 I/M 制度建设和加强在用机动车的排放监督管理、改善公共交通等,各项工作取得了良好的成效,机动车排气污染也得到了有效的控制。各项工作取得了良好的成效,有效遏制了机动车排气污染得增长趋势。近年来主要采取了如下控制措施:

(1) 2005 年以来,提前实施国 II 和国 III 标准,车用燃油标准方面,先后推广使用了低硫车用柴油、国 III 车用燃油、国 IV 车用汽油等措施,至 2011 年底,全市国 III 标准以上汽车已占全市汽车保有量的 64.1%。

(2) 修订《广州市机动车排气污染防治规定》,修订后的《广州市机动车排气污染防治规定》增加和完善了 10 方面的主要内容,为广州市机动车排气污染防治工作提供了有力的法制保障。

(3) 2007 年开始了机动车环保标志的核发工作,并于 2009 年开始分三阶段在市中心区对黄标车实施限行,禁止未持有环保标志的本市汽车上路行驶,禁止黄标车辆在限行区域内行驶,黄标车的限行区域由原来的市中心区域扩展至部分区、县级市的中心区域,目前全市黄标车限行区域面积已达 353 km²。

(4) 加强营运车辆的排气监管,建立依托交通部门进行日常管理,环保部门监督和不定期抽查管

理模式,较好地控制了营运车辆的污染物排放。

(5) 在全市范围内开展加油站的油气回收工作,有效控制了加油站 VOC 排放。

(6) 全面落实机动车排气定期审验工作,在全市实施了简易工况法排气检测工作,并将该项工作拓展至营运车辆的定期审验工作之中。

(7) 加强能力建设,通过标志管理系统、举报冒黑烟系统、机动车排气监督管理系统的建设,提高了机动车排气的监管水平,强化了技术监管手段。

(8) 通过新闻、网路等媒体,进一步加大舆论宣传力度,扩大机动车排气污染防治工作的社会影响,提高市民认知度和支持度。

但是,随着经济和交通事业的快速发展,广州市机动车保有量急剧增加,进一步加强对交通源污染物排放控制仍是政府加强大气环境质量控制工作的重中之重。

3 广州市机动车排气控制对策建议

机动车的流动性强,污染物排放的危害面广,特别是在城市,市民长期处于机动车排气污染物的包围之中,机动车排气污染影响着每位市民的身心健康。随着机动车保有量的不断增加,机动车排气污染的影响增加,监管的挑战性也越大,如不创新思维,建立良好、长效、可行的监管机制,将给社会、市民生活以及政府部门的监管效果等造成诸多负面影响,造成城市大气环境质量的恶化,也会使广大市民在受益于经济发展带来生活水平不断提高的同时,因环境空气质量的下降,导致整体生活质量的下降。广州应结合国家的相关政策和地方监管特点,逐步、系统的建立起一种长效的监管机制。

(1) 广州应向北京、上海等城市学习,在巩固实施国 IV 标准的同时,积极推动国 V 标准的提前实施,并积极协调和推动国 V 油品的实施。

(2) 广州应以国家新大气标准实施和总量控制为契机,加快老旧高污染机动车的淘汰与更新,为全市机动车的发展腾出环境容量空间。

(3) 进一步加强机动车排气定期检验工作,通过完善机动车排放监管系统功能,规范排气定期检验制度等,进一步提高机动车排气监管技术手段和能力,使机动车排气监管工作有序化。

(4) 广州市环保部门应积极支持与协助交通部门加强城市交通建设,改善交通环境;支持发展公

交、地铁、城市轨道交通等公共交通,减少机动车的使用;通过支持建设自行车专用道路网络,增加步行道路等措施,提倡市民绿色出行。

(5) 加强队伍建设,建立专职的市、区、县级市机动车排气监管队伍,通过管理与技术的综合培训、学习,建立多层次、多方面的梯次人才队伍。

(6) 进一步完善 I/M 制度的建设,以环保标志管理和定期检验为抓手,进一步加强与公安、交通部门的工作协调,保证排气维修制度和排气监管体制的长期有效。通过体制的建设与完善,进一步提高机动车排气监管工作效率。

(7) 通过植树绿化等方式加强城市生态建设,在改善城市景观的同时,利用植被对环境空气的净化功能减小机动车排气对环境的影响。

(8) 通过推动低排放豁免、高排放收费等经济

手段,支持发展和推广新能源汽车的使用,鼓励使用低排放车辆。

(9) 加强与新闻媒体的沟通,做好舆论宣传工作,进一步扩大机动车排气污染防治工作的影响,提高社会认知度,提高市民的意识,鼓励市民积极参与,共同做好机动车排气污染防治工作。

4 参考文献

- [1] 环境保护部. 中国机动车污染防治年报(2011年)[EB/OL]. [2011-12-19].
- [2] 城市机动车空气污染评估方法(培训教材)[G]. 北京: 中国环境科学研究院大气所, 2000.
- [3] 金小山. 广州市机动车尾气污染现状及控制措施[J]. 交通节能与环保, 2009(3): 20-23.

Discussion on the City Vehicle Pollution Control in China

Wu Minxin Cui Xia

Abstract In the past years, the volume of motor vehicles in Chinese cities has been continuously grown, more and more vehicle pollutants have been emitted to the air, and the vehicle pollution has been the most important air pollution in the cities. The measures for vehicle pollution control in Chinese city are discussed, by taking Guangzhou for example.

Key words city vehicle air pollution control measures

中国实现“十二五”减排目标须城市低碳

日前,世界银行在北京发布了《中国可持续性低碳城市发展》。该报告称,中国的城市走低碳发展之路,有助于实现国家降低单位 GDP 能源强度和碳强度的目标,同时更加宜居,效率更高,更有竞争力,最终实现可持续发展。据估计,城市产生的与能源有关的温室气体占总排放量的 70%。鉴于未来 20 年中国预计将增加 3.5 亿城市居民,实行低碳发展,刻不容缓。

世界银行中国局局长罗兰德在报告发布会上说:“中国要实现‘十二五’规划把碳强度降低 17% 的指标,城市减少排放至关重要。报告提出了一个行动框架供中国的城市借鉴,有些城市已经采取这些措施来促进经济发展与低碳增长。”

报告指出,工业和发电是中国城市碳排放的主要来源,据估计这两项各占城市碳排放量的 40%,其余的 20% 则来自交通、建筑和废弃物。

报告建议说,要实现低碳增长,城市需要在多条战线同时行动。由于碳排放与城市的形态密切相关,因此影响土地利用和空间发展的措施是最重要的。空间发展还具有很强的“锁定”效应:城市一旦发展和确定了自身的形态,要想重新改造几乎是不可能的,因为建筑环境在很大程度上是不可逆

转的,改造的成本高昂。此外,城市需要建设节能效率高的建筑物和工业,需要发展可以替代私家车的交通系统,需要建立对水、污水和固体废弃物的高效管理。而且,城市需要将应对气候变化的措施纳入规划、投资决策和应急预案中。

报告还强调,需要针对具体部门的具体问题采取措施,特别是针对能源、交通以及水资源、废弃物管理等市政服务采取具体措施。报告根据中国各城市和世行项目的经验,针对这些部门提出了具体的建议。

在能源方面,报告建议城市领导人应鼓励发展清洁能源,包括通过最大限度地使用可再生能源,加强能源需求管理中市场化方式的作用。

在城市交通方面,城市应改善公共交通服务质量,促进多方式公共交通服务一体化,在条件成熟的情况下增加电动车的使用。

在水资源管理方面,城市应考虑紧凑型城市发展模式,以达到基础设施需求与抽水成本的最小化。城市须重新评估其取水策略和污水处理方式,最大限度地减少能源使用,并通过适当的定价策略加强对需求的管理。

广州市 2005-2010 年道路机动车污染排放控制措施效益评估

姚欣灿¹ 洪程¹ 农加进¹ 郭继亮¹ 张少君² 李晓玲² 周昱²

(¹广州市环境监测中心站, 广州 510030; ²清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要 广州市机动车保有量随经济发展而迅速增长,广州市相关管理部门采取了一系列措施来控制机动车污染物排放。本研究建立了广州市 2005 年和 2010 年机动车排放清单,可以看出与 2005 年机动车年排放量相比,广州市 2010 年机动车 CO、THC、NO_x 和 PM₁₀ 的年排放量分别削减了 11.0%、19.6%、9.8%和 27.2%。2010 年相对于 2005 年的减排效果除了来自期间实施的排放标准加严、油品质量改善、摩托车区域禁行等措施外,还有来自广州举办 2010 年亚运会期间实施的临时交通管制措施贡献。

关键词 机动车排放 排放清单 效益评估

广州市作为我国南方经济发达的大城市,具有摩托车比例高,老旧车辆多等特征,而近年来随着经济社会的高速发展,机动车数量特别是小轿车的数量呈现连续快速增长趋势。2005 年末至 2010 年末,广州市机动车保有量从 177.4 万辆增加到 214.6 万辆,其中汽车保有量从 76.9 万辆增加到 161.1 万辆,增幅为 109.5%,而小型客车的增长尤为迅速,摩托车保有量从 100.5 万辆减少到 53.5 万辆,减幅为 46.8%。为有效缓解机动车快速增长对城市交通出行和能源供应等带来的压力,满足市民改善环境空气质量的要求,确保 2010 年亚运会期间环境空气质量良好,广州市采取多种措施缓解交通拥堵、大力发展公共交通的同时,通过实施严格的新车排放标准、加强在用车的检查和维修、加快老旧车辆的更新淘汰等污染排放控制措施,使机动车排放污染得到了缓解。本研究通过梳理广州市近年来采取的主要机动车排放控制措施,以及分别建立 2005 年和 2010 年广州市机动车排放清单,分析广州市近年来机动车排放的主要变化情况。

1 广州市机动车排放控制主要措施梳理

1.1 建立机动车排放污染控制长效机制

为了建立机动车排放污染控制长效机制,2005 年 11 月 28 日,广州市实施了《广州市机动车排气污染防治工作方案》,对全市机动车排气污染综合防治进

行了整体规划及部署。2007 年 7 月 1 日,新修订的地方法规《广州市机动车排气污染防治规定》以及新车实施、环保标志限行等一系列的政府通告的发布实施,为机动车排放污染控制工作开展提供了法规支撑。

1.2 提前实施新车国 III 排放标准

国内外经验证明,执行严格的新车污染物排放标准是控制机动车排气污染的有效措施。为强化新车源头控制力度,经国务院批准,广州市从 2006 年 9 月 1 日起开始全面实施国 III 排放标准,其中对于装用点燃式发动机的轻型汽车的生产一致性执行时间比国家标准《轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国 III、IV 阶段)》(GB 18352.3)规定的生产一致性执行时间提前了 22 个月。至 2010 年,全市国 III 标准以上汽车约占汽车保有量的 58%。

1.3 改善车用燃油品质

为确保新车国 III 标准的顺利实施,2007 年广州市逐渐开始供应车用国 III 汽柴油,并于 2008 年 5 月 1 日起在全市全面推广使用国 III 标准车用燃油。根据广州市经贸委提供的销售数据统计,广州市 2007 年和 2008 年的汽柴油销售量如图 1 所示,2008 年国 III 汽柴油的销售比例已经超过了国 II 汽柴油,总计均达到 61.7%。为保障油品质量,广州市加强了流通领域油品质量抽查监管力度,2009 年共抽取全市 500 多座加油站经销的 700 多批次样品,经检验合

格的有 690 多批次,批次合格率约为 98.6%,流通领域销售成品油整体情况较好。

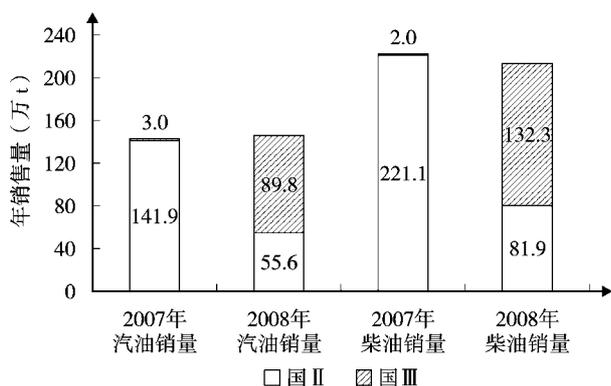


图1 广州市2007与2008年燃油统计销售量

1.4 摩托车区域限行

从上世纪80年代开始,广州市摩托车数量迅速增长,2003年摩托车拥有量超过110万辆。1998年,广州停发市区摩托车号牌,启动“限摩”行动,摩托车新车上牌数减少。2004年4月起,在部分路段、部分时间限摩,并逐渐扩大范围,同时实施提前淘汰补偿及奖励措施。2007年1月起中心城区实施摩托车限行。随着老旧摩托车的淘汰,近年来保有量呈现明显下降的趋势,如图2所示。

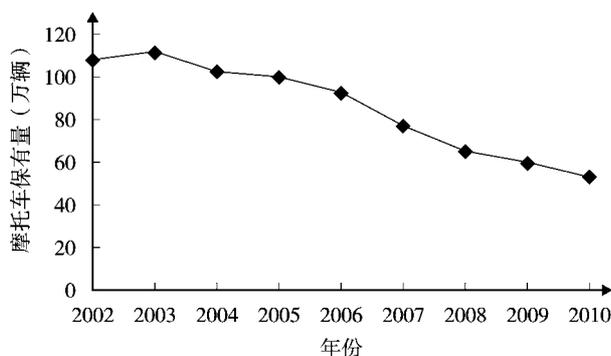


图2 2002-2010年广州市在册登记的摩托车保有量

1.5 实施环保标志限行管理及鼓励提前淘汰黄标车

国内外有关研究结果表明,车队中少量高排放车对整个车队的排放贡献较大,对老旧车特别是排放控制技术较为落后的车辆的控制显得尤为重要^[1]。为了识别车辆的排放控制水平和环保达标状况,从2007年1月1日和2008年1月1日开始,分别对国III标准新车和在用汽车核发环保标志。2009年1月

1日开始分阶段全面实施机动车环保标志管理,逐步实施区域限行管理,划定了黄标车限行时段及范围。至2010年,在中心城区260 km²区域范围全面限行黄标车。2009年12月发布广州市发布鼓励淘汰黄标车暨汽车以旧换新实施办法,鼓励高排放车的提前淘汰。2010年淘汰2.7万辆黄标车等老旧车辆。

1.6 稳步推进国家新的在用汽车排放控制标准的实施

目前,我国在用汽车排放检测方法主要有怠速法、双怠速法及工况法,其中工况法有稳态加载加速模拟简易工况法(ASM)^[2]和瞬态加载简易工况法(VMAS)^[3-5]。与双怠速及稳态工况法(ASM)相比,简易瞬态工况法(VMAS)保证车辆带有负荷进行测试^[6],能更加准确反映车辆在实际道路上的行驶工况和排放情况。2005~2010年期间,广州市先后在机动车路检、停放地抽检和年审的排气检测等工作中实施了双怠速法、不透光烟度法等新的排气检测方法。同时,加强对在用汽车简易瞬态工况法的研究和实施工作。广州市自2006年开始建立VMAS示范检测站,并于2011年6月1日起实施简易工况法的I/M制度。

1.7 亚运期间区域限行

为了缓解城市交通压力以及机动车带来的空气污染,确保广州亚运会顺利举办,借鉴北京奥运期间对机动车实施单双号限行的经验,2010年10月,广州市发布了《关于实施亚运会亚残运会机动车临时交通管理措施的通告》,先后在亚运会开幕式前和亚运期间采取了单双号限行交通管制措施,有效缓解了交通拥堵,并使空气质量得到显著改善。

2 2005年和2010年机动车排放清单建立

基于清华大学开发的MOBIEL-China模型,在调研广州市机动车保有量、活动水平和运行特征的基础上,建立了2005年和2010年广州市道路机动车排放清单。

2.1 研究方法

广州市机动车排放清单是通过基于宏观统计数据的方法建立,各车型的机动车排放量由机动车排放因子、保有量和活动水平计算得到,如式(1):

$$Q_{p,i} = \sum_p (EF_{p,i} \times VKT_p \times S_p) \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中: $Q_{p,i}$ ——机动车车型 p 的污染物 i 的年排放量,t;

$EF_{p,i}$ ——机动车车型 p 的污染物 i 的综合排放因子, g/km;

VKT_p ——机动车车型 p 的年均行驶里程, km;

S_p ——机动车车型 p 的保有量。^[7]

2.2 机动车保有量调研

根据广州市统计年鉴, 广州市 2005 到 2010 年的机动车保有量(不含三轮货车、低速货车和其他专业作业车辆)如图 3。

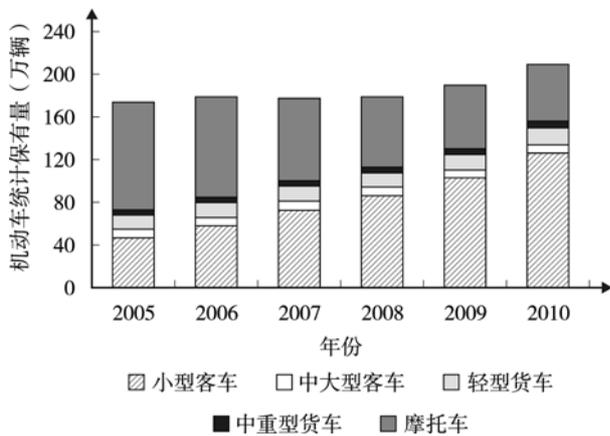


图 3 广州市道路机动车统计保有量变化趋势

然而, 年鉴统计保有量只能提供各年份的总保有量变化趋势, 而不能提供模型计算所需要的分年份分车型的保有量数据。为了获得模型计算所需要的分年份车型保有量数据, 考虑到模型年份跟机动车排放标准对应相关, 本研究结合广州市机动车排放标准的实施时间表(如表 1), 并利用广州市机动车环保标志管理系统提供的截至 2010 年 10 月的机动车分车型、燃料、登记年份的保有量信息(外扩到 2010 年年底), 并将其视同为广州道路实际行驶车辆, 对机动车的类型进行细分。

表 1 广州市机动车新车排放标准实施时间表

新车排放标准	汽油 轻型车	汽油 重型车	柴油 重型车	摩托车
国 I	2000 年 7 月	2004 年 1 月	2001 年 9 月	2004 年 1 月
国 II	2005 年 7 月	2004 年 9 月	2004 年 9 月	2006 年 1 月
国 III	2006 年 9 月	—	2006 年 9 月	—
国 IV	2010 年 9 月	—	—	—

2.3 年均行驶里程的确定

年均行驶里程是建立机动车排放清单的重要参数。与机动车保有量数据不同的是, 年均行驶里程没有直接的统计结果。为获得分车型年均行驶里程数据, 本研究通过多种途径收集相关研究团队的调研数据、文献报道及研究成果等, 并充分考虑广州市车队活动水平等实际情况。

2009 年, 清华大学通过对广州市的 4S 店、出租车公司、公交车公司和货运公司及私家车车主进行机动车年均行驶里程的调查, 收集了超过 2 万个样本, 其中 2009 年机动车行驶里程的保有量如表 2。利用清华大学对机动车燃油经济性研究结论^[8]、广州市分车型保有量及活动水平调研结果数据, 通过计算 2009 年广州市机动车汽油消耗量, 并跟实际车用消耗量进行比较, 结果如表 2。校核结果显示, 2009 年车用汽油计算消耗量和实际消耗量差别在 5% 以内, 说明调研获取的活动水平参数符合广州市实际情况。

表 2 2009 年广州市车用汽油消耗量计算与实际销量比较

车辆类型	年均行驶里程 (km)	保有量 (辆)	燃油 经济性 (L/100 km)	燃油 消耗量 (t)
汽油小型客车	20 000	974 887	9.3	1 323 702
汽油中型客车	25 000	36 425	11.4	75 782
汽油大型客车	58 000	2 334	29.6	29 251
汽油轻型货车	24 000	32 521	11.7	66 663
汽油中型货车	35 000	902	17.8	4 102
汽油重型货车	50 000	353	29.6	3 814
汽油出租车	120 000	1 152	9.3	9 385
摩托车	5 000	604 530	3.8	83 848
总计				1 596 547
实际销售量统计				1 651 500

Wang et al. (2010)^[9] 和 Huo et al. (2011)^[10] 研究显示, 中国城市机动车活动水平呈现出以下规律: 轻型乘用车近年来随私家车比例增加而年均行驶里程下降, 而公交车、出租车则随着城市公共交通发展而年均行驶里程上升。因此, 本研究参考 Huo et al. 的研究结果, 假设小型客车 2005 到 2009 年年均行驶

里程每年减少 1 000 km, 而摩托车年均行驶里程每年减少 500 km/h。而其他车型由于 2005~2009 年间保有量变化不大, 因此假设其他车型 2005~2009 年间年均行驶里程保持不变。考虑到广州市在 2010 年亚运会期间采取了临时交通管理措施, 其中对非运营车辆实施根据车牌尾号实施单双号限行。根据实际道路车流监测数据结果显示, 采取临时措施期间, 限行期间日交通流量平均减少 20%, 其中小型客车减少 33%, 而公交车上升 5%, 出租车上升 17%^[11]。因此, 本文根据临时交通管理措施的实施天数(含亚运前两次限行措施演练, 共 54 d), 根据道路交通流变化规律确定 2010 年的活动水平。

2.4 平均行驶速度调研

平均行驶速度是建立城市机动车排放因子的关键输入参数。根据广州市交通发展年度报告(简本, 2005 年)主要道路分等级、分时段机动车平均车速数据显示, 2005 年广州市城市机动车平均车速为

28.3 km/h。广州市 2009 年机动车行驶工况调研数据显示, 公交车平均行驶速度为 18 km/h, 其他车辆的平均行驶速度为 22 km/h。随着城市机动车保有量的提高, 广州市机动车拥堵情况也越来越严重; 同时, 广州市交通发展年度报告(2010 年)显示, 由于众多道路建设工程在亚运前陆续完工, 加上亚运交通管理措施的实施, 广州市 2010 年道路拥堵情况较 2009 年有了很大改善。其中, 核心区高峰小时主干道和次干道的平均车速比 2009 年提高了 18%, 快速路则提高了近 30%^[5]。因此, 综合考虑各种因素后, 本研究模型计算中使用的广州市 2010 年城市非公交车平均速度为 26 km/h, 公交车平均车速为 22 km/h。

2.5 车队综合排放因子建立

在此基础上, 综合考虑车辆登记分布、控制水平构成比例和油品使用情况等因素, 利用清华大学开发的 MOBILE-China^[11-14], 建立了广州市 2005~2010 年逐年车队综合排放因子, 其结果对比如图 4 所示。

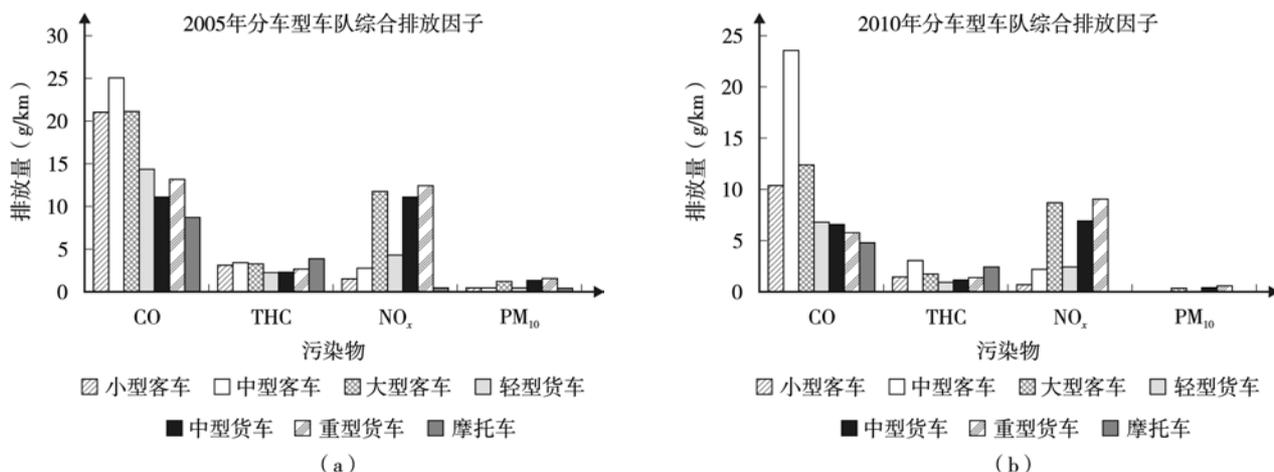


图 4 广州市 2005 年和 2010 年分车型车队综合排放因子

需要说明的是排放因子测算时, 小型客车含年鉴统计中的微型客车, 大型客车包括柴油公交车, 轻型货车包含年鉴统计中的微型货车。

3 排放量变化情况分析

机动车排放清单是各车型的机动车排放量由机动车排放因子、保有量和活动水平计算得到^[2]。根据模型计算的 2005 年、2009 年和 2010 年广州市机动车排放清单, 我们得到了广州市道路机动车排放的 CO、THC、NO_x 和 PM₁₀ 总量, 以及各污染排放削减量

和削减率如表 3 所示。

表 3 广州市机动车排放削减量及削减率

	CO	THC	NO _x	PM ₁₀
2005 年	373 000	73 400	67 500	4 600
2010 年	332 000	59 100	60 900	3 350
2010 年对 2005 年的排放削减量(t)	41 000	14 300	6 600	1 250
2010 年对 2005 年的排放削减率(%)	11.0	19.6	9.8	27.2

2005~2010 年,由于各项措施的综合实施,促进了广州市整体车队的排放控制水平得到了较高的提升;而广州在亚运期间实施的临时交通管理措施,对机动车的活动水平和运行特征有较大程度的影响。由表 4 可得,相对 2005 年,CO、THC、NO_x 和 PM₁₀ 分别减排 11%、19.6%、9.8%和 27.2%。总体上来说,广州市在 2005 年到 2010 年间采取的措施对广州市在保有量增加的背景下,对排放总量的削减取得了可观的环境效益。但值得注意的是,由于小型客车保有量的快速增加和亚运后的运行状况退步,对广州市进一步控制机动车排放污染带来了巨大的挑战。

4 结论

基于 MOBILE-China 模型建立了广州市 2005 年和 2010 年道路机动车排放的 CO、THC、NO_x、PM₁₀ 清单,跟 2005 年机动车年排放量相比,2010 年 CO、THC、NO_x 和 PM₁₀ 的年排放量分别削减了 1%、19.6%、9.8%和 27.2%。从机动车年排放量变化趋势上来看,尽管广州市机动车保有量上升,排放控制措施对排放量削减起到了显著的作用。

5 参考文献

- [1] Wu Y, Wang R J, Zhou Y, et al. On-Road Vehicle Emission Control in Beijing: Past, Present, and Future[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(1): 147-153.
- [2] 葛蕴珊, 张学敏, 韩秀坤, 等. 在用汽油车 ASM 方法测量结果影响因素研究[J]. 汽车工程, 2006 28(6): 530-533.
- [3] 农加进, 双菊荣. 机动车双怠速法与简易瞬态工况法尾气检测对比分析[J]. 环境工程, 2010, 29(增刊): 280-284.
- [4] 蔡锐彬, 陈丹青, 孙国斌, 等. 采用 VMAS 系统检测分析汽车排放物的研究[J]. 车用发动机, 2003(3): 39-42.
- [5] 葛蕴珊, 刘志华, 杨志强, 等. 汽油车简易瞬态工况污染物排放检测系统的开发[J]. 汽车工程, 2007, 29(11): 954-957.
- [6] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 18285-2005. 点燃式发动机汽车排气污染物排放限值及测量方法(双怠速法及简易工况法)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [7] Wu Y, Wang R J, Zhou Y, et al. On-Road Vehicle Emission Control in Beijing: Past, Present, and Future[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(1): 147-153.
- [8] 林博鸿. 典型区域车用能源消耗和二氧化碳排放现状与趋势分析[D]. 北京: 清华大学, 2010.
- [9] Wang H K, Fu L X, Zhou Y, et al. Trends in vehicular emissions in China's mega cities from 1995 to 2005[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(2): 394-400.
- [10] Huo H, Zhang Q, He K B, et al. Vehicle-use intensity in China: Current status and future trend[J]. Energy Policy, 2012, 43: 6-16.
- [11] Wang H K, Fu L X, Zhou Y, et al. Trends in vehicular emissions in China's mega cities from 1995 to 2005[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(2): 394-400.
- [12] 傅立新, 贺克斌, 何东全, 等. MOBILE 汽车源排放因子计算模式研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 474-479.
- [13] 何东全, 郝吉明, 贺克斌, 等. 应用模式计算机动车排放因子[J]. 环境科学, 1998, 19(3): 7-10.
- [14] 胡京南, 郝吉明, 傅立新, 等. 机动车排放车载实验及模型模拟研究[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 20-25.

The Effectiveness Evaluation of Vehicle Emission Control Measures from 2005 to 2010 in Guangzhou

Yao Xincan Hong Cheng Nong Jiajin Guo Jiliang Zhang Shaojun Li Xiaoling Zhou Yu

Abstract The vehicle population in Guangzhou has increased quickly as the local economy growing. The related administrative bureaus have taken a series of actions to control vehicle emission. This research has developed motor vehicle emission inventories of 2005 and 2010 for Guangzhou. It can be found that the CO, THC, NO_x and PM₁₀ emissions of Guangzhou in 2010 have been reduced by 11.0%, 19.6%, 9.8% and 27.2%, respectively, as compared with those in 2005. The emission reductions attribute to the adoption of stricter vehicle emission standards, fuel quality improvement, travel restriction of motorcycles, et al. The temporary transportation control strategies implemented during the 2010 Asian Games in Guangzhou also contributes to the motor vehicle emission reductions.

Key words vehicle emission emission inventory benefit evaluation

小学绿色教育校本课程的开发实践

陈惠华

(广州市荔湾区龙津小学, 广州 510150)

摘要 本文依据教育部颁发的《学校课程管理与开发指南》,结合创建绿色学校环境教育科研的实际情况,通过对课程的开发理念、目标、实施办法和评价方法等进行论述,提出在课程开发与实践中,当发现问题时注重培养学生关注人与科技、人与自然、人与社会的人文精神;在分析问题中培养学生查找资料、获取信息、筛选信息的科学态度和素养;在解决问题的实践活动中培养学生自我发展的潜能。

关键词 绿色教育 校本课程 开发 实践

随着中共中央国务院《关于深化教育改革,全面推进素质教育的决定》中提出试行国家、地方、学校三级课程的政策,校本课程便成为教育界关注的课程改革热点之一。广雅小学在严格执行国家课程和地方课程计划的同时,结合学校教育科研的实际情况,对构建校本课程进行了探索性实践,并取得了初步成效。

1 校本课程开发的理念

课程是实现教育目标的载体。学生的创新精神和实践能力是通过课程教学活动培养的。实践证明,要把素质教育推向深入,把着力点放在培养学生的创新精神和实践能力上,必须从学校的实际出发,构建符合素质教育要求的课程体系,形成国家课程、地方课程和校本课程有机结合,互相补充的课程格局^[1]。

基于学校在已有的“学校、家庭、社区教育整体优化的德育教育模式”科研工作基础上,他们以“学校教育的根本目的是以培养学生的可持续发展意识和能力”为办学理念,制定出“关注环境,持续发展,培养绿色文明人”的环境教育科研课题。探索以学校为主导,以家庭为基础,以社区为依托的绿色教育之路,构建学校、家庭、社区相结合的可持续发展的环境教育框架,开展“绿色教育在学校,绿色行动在家庭、绿色活动在社区”小学绿色教育模式的研究。其中绿色教育校本课程的开发是该科研课题的子课题之一。

绿色教育校本课程的开发注重在发现问题时,培养学生关注人与科技、人与自然、人与社会的人文精神,在分析问题中培养学生查找资料、获取信息、筛选信息的科学态度和素养,在解决问题的各项实践活动中培养学生自我发展的潜能。

1.1 确立一个中心:人文素养培养

小学环境教育是为了加强学生的环境意识,进一步认识关于人口、资源、环境、可持续发展的环境科学知识,培养学生具有科学的环境价值观和道德观,引导学生关注环境、关注社会、积极参与有关保护环境、实现可持续发展的绿色行动。

在马克思“关于人的全面发展学说”的指导下,该校以人为本推进素质教育,以可持续发展教育策略建构校本课程,以体现课程改革的基本理念,遵循学生身心发展规律,适应社会进步、经济和科学技术发展要求为前提,将培养学生人文素养定为学校校本课程开发的基本方向^[2]。

1.2 建立一个基础:注重学生生活

学生是课程的中心,发展学生的个性,注重学生的实践,坚持实践第一、感受第一和体验第一的原则,在感受和体验中培养个体独特的实践精神和创新能力。

在新世纪的课改中,十分强调课程的生命意识和生活化走向。倡导走向自然、走向社会、走向生活、走向学生自我。三类课程中对此都有明确的要求。在

国家课程中,对教中人文性的大力挖掘,对教学过程中学生个性的充分张扬的强调,以及终生学习观的建立,综合实践活动的设置都将使学习为学生一生所用,使之走向各自的成功。地方课程,在遵循课改主旨的基础上更突出地域性,与学生的生活时空进一步贴近,教学的针对性、实践性明显增强^[3]。相对于国家地方课程,校本课程更接近、也更能影响学生的生活,它是学校教育教学中学生生活中最直接的延伸。因此,校本课程走向学生生活是必须的。

以学生的生活为基础,从生活出发,引导学生理解生活的意义,生活的方式,扩展学生生活经验,丰富学生的精神世界,使学生从思想到行动,都能贴近生活,适应生活。从而解决学生生活中的问题,并创造生活,享受生活。因此,校本课程应与学生的生活紧密结合。让学生在活动中学会学习、学会生活、学会做人、学会发展,全面提高自我素质,成为新世纪的绿色文明人。

1.3 明确一个原则:在内容和形式上开放

开放可以给师生更广阔的天地。校本课程内容上的开放可以使教师更好地把握教改的实质,形式上的开放可以促进内容更趋科学、完整。在课程的开发过程中他们重视师生的自我发展、自我体验,正视学生的个人知识。重视学生的自我意识、自我体验、自我选择,张扬学生知识中的个性化,使之共同成为时代精神的建构者。根据小学生认知能力及发展规

律,注重于环境科学知识的综合性、多样性、螺旋上升形的结构性。注重与相关学科及科技活动的联系。采用互动式教学法,注重教学过程的趣味性、实践性,注重发展学生的观察能力,动手操作能力,收集信息能力和调查分析的能力^[4]。

2 校本课程的目标

2.1 总目标

校本课程的总目标是学会学习、学会生活、学会做人、学会发展。小学环境教育的目标是增强学生关心地球和人类健康的意识,培养学生对环境及环境问题的关注,建立其热爱大自然、保护大自然的行为规范,同时也获得相关的知识和技能^[5]。

2.2 具体目标

校本课程的具体目标包括:

(1) 培养学生关心我们生活的社区持续发展的生存意识,形成可持续发展的观念。

(2) 培养学生关注社会的态度,养成良好的习惯,做新世纪的绿色文明人,用实际行动去影响身边的同学、家人、朋友,倡导绿色生活。

(3) 为学生创设更多实践发展的活动情景,让学生了解自我发展的需要,激发自我发展的潜能。

(4) 培养学生积极参与社会实践活动的态度,学会交往。

各年级具体目标见表 1。

表 1 各年级环境教育校本课程的具体目标

年 级	具 体 目 标
低年级 (一、二年级)	通过在自然环境中的亲身体验来感知自然,感知社会,培养学生对大自然的审美情趣和感情。从身边的环境入手,了解自然环境、社会环境,建立起环境这个概念,从而激发其热爱环境,保护环境意识,促使其形成良好的行为习惯。
中年级 (三、四年级)	了解人与自然关系,认识人与自然是相互依存的,从而使学生尊重自然、感激自然赋予人类的一切,懂得爱护自然,就是爱护我们自己,树立环境道德观。
高年级 (五、六年级)	进一步扩大环境科学知识面,了解人口、资源、环境与可持续发展的关系,培养环境忧患意识和保护环境的责任感,树立可持续发展思想及万物共存的环境伦理观,积极参与保护环境,爱我地球家园的活动。

3 校本课程的实施

3.1 课程实施原则

3.1.1 导向性原则

始终以《教育学》、《心理学》、《环保学》等有关理

论为依据,研究目标为导向,使教师不断端正教育思想,提高信心和水平,以保证课程的正常实施,取得成效。

3.1.2 参与性原则

在进行环境教育的同时,要充分调动师生的积

极性,始终参与课题研究活动,成为实验研究的主角。增强课题研究的活力,逐步使环境教育课程模式更趋合理、科学、优化。

3.1.3 科学性原则

要从教材实际出发,培训老师,统一认识,讲究环境教育渗透学科教学的科学性、趣味性、可行性、实效性、系统性,避免零乱、拼凑、枯燥,脱离实际,在教学过程中不断探索、修正、完善和创新。

3.1.4 连续性原则

重视环境教育渗透各学科模式的层次性和连续性,研究过程中应按各阶段目标分段努力建构并实施,在反馈、实践基础上不断创新。

3.1.5 实践性原则

探索把环境教育研究成果、环境教育知识渗透到各科教学实践中去,逐步形成模式,完成课题研究任务,并逐步形成学生的环境忧患意识,培养学生保护环境的责任感。

3.2 具体内容与课时安排

各年级教学内容采用循环螺旋上升编排,包括有:

(1) 环境欣赏——体验自然环境带来的各种愉悦,激发学生热爱和尊重大自然的情感,人文环境欣赏,了解社会文明。

(2) 环境学基础知识——了解动植物对人类的重要性,动植物的生存环境和影响动植物生存的因素,生物间相互依存的生态平衡,世间万物,生命之网,保护生态。

(3) 保护地球资源——树立保护水资源,保护森林,保护动物,保护不可再生资源,保护生物多样性,渗透环境法制观念。

(4) 关注环境问题——了解由于人为因素导致的环境污染和生态破坏问题。

(5) 注重环境与健康——认识环境与健康,倡导绿色生活,树立环境道德观。

(6) 环保行为——促使个人及家庭生活方式转变和参与社会绿色活动,倡导废物减量化、资源化、无害化,节约用水、节约能源、保护野生动植物,提倡绿色消费。

每周安排一节专题课,由各班主任老师根据校本教材的相关内容安排教学。

3.3 教学方式

根据小学生认知规律,采用互动教学法,以学生

为主导,师生互动,共同学习;主要采用活动型、探究型、操作型、实验型、讨论型等的教学方式。

低年级以体验为主,如游戏、参观、表演、讲故事等。

中年级以观察为主,如考察、调查、角色表演、讨论、访问等。

高年级以思考为主,如考察、实验、分析、讨论等。

4 校本课程的评价

4.1 评价实施策略

在学习多元智能理论、多元评价策略的前提下,教师对学生在参与实践活动中的积极性、情感变化、作品成果等情况进行质性评价。通过评价发现每一个个体独立人格和独特个性的价值,肯定其实践活动中的体验和感受,激发每一个个体的创新意识,使个体的实践精神和创新意识变成自我发展的一种内驱力,并使之在其它领域的社会实践与团队合作中的价值达到最大化。

在对学生的养成教育评价上,以学生环境意识、环境行为、环境道德的培养为切入点,构建起与“小学生行为规范”和《小学生守则》为基本要求相一致的,有利于学生“可持续发展”价值观和行为、意识形成的养成教育评价标准。

4.2 评价实施过程

(1) 评价体现以人为本思想:过程评价与结果评价相结合,关注学生的个体发展,尊重和体现学生个体发展。以促进实现自身价值为最终目标。该校把对学生的评价原则定为:鼓励、鼓励、再鼓励!

(2) 评价内容的全面化:不仅关注军体技能的掌握情况,还重视学生多方面潜能的发展;不仅关注结果,还重视学生的学习过程和学习态度,尤其是不怕吃苦的精神和实践能力方面的进步与变化。

(3) 评价过程动态化:给予多次评价机会。

(4) 评价方式多样化:包括书面作业、行为观察、问题研讨、情境测验、成长记录等。例如:形象类:如大拇指、红花、盖印章、笑脸等;评语类:通过联系本、测试卷、家长联系卡等形式,用生动形象、适合于学生接受的语言评价学生。包括教师评,学生自评,学生互评,家长评;园地类:以班级为单位设计各种鼓励性、展示个性的“园地”,如:本周之星、小太阳、苹果乐园、智慧园;资料搜集类:如利用成长记录袋、

评价表等形式进行评价。把学生自己生活中的有关环保的点点滴滴集中起来,展示自己的成绩、教训、失败等。

(5) 评价主体互动化:家长、同伴、社会、教师共同参与环境教育。

(6) 多方参与机制化:要使评价不断完善,该校的校本课程开发领导小组组织教师、学生、家长、社区辅导员等对校本课程开发的过程进行评价,不断修正、完善学校开发校本课程的实施方案及教材。

(7) 对教师教学工作的评价原则是:依照以学生为主体原则、启发探索原则、民主和谐原则、成功激励原则、实践操作原则、因材施教原则、求异求优原则、积极评价原则、遵照全体全面原则等对教师的环境教育教学过程进行评价。

5 收获与思考

校本课程的开发是课改公认的一大难点。纵观该校绿色教育校本课程的开发和实践历程以及所取得的成果,归纳如下:

(1) 对学生而言——在知识技能上,学生普遍掌握了较丰富的环境知识,知识面大大拓宽;在学习方式上,学生主动搜集、学习环境知识的积极性高,真正变“要我学”为“我要学”,真正成为了学习的主人;在能力发展上,课前的资料搜集提高了学生处理信息的能力;课上的相互交流,提高了学生的语言表达能力;课外的实践活动,提高了学生的动手能力和社会交往能力等;在情感态度上,学生的学习兴趣浓厚,自主探究、团结协作的意识增强,环境意识、环保习惯也随之逐步培养,学生的综合素质明显提高。

(2) 对教师而言——在教育观念上,“以学生终身发展为本”的新理念已在教师脑中扎根,并逐步落

实在教育教学实践中;在教学方法上,绿色教育校本课程的实施,给教师提供了注重学生的主体性、学习的过程性,关注学生的个性、情感、态度的实践空间和时间;在师生关系上,绿色教育专题课架起了师生间的桥梁,使他们成为学习的伙伴,协作的朋友,民主、平等、和谐的教学氛围浓厚;在自身素质上,教师通过自编教材和校本课程的实验研究,知识水平、教学技能、科研能力等都有较大提高。

(3) 对学校而言——在课程改革方面,校本教材——《关注环境,持续发展》已编写完成(包括学生用书与教师用书),校本课程——绿色教育专题课也深受欢迎;在学校发展方面,学校的环境教育特色日益突出,通过开展丰富多采的环境教育活动,推动了学校素质教育不断发展。该校校园环境和师生的精神面貌都发生了巨大的变化,受到各级领导和社会各界的一致好评。

课程开发和实施需要一个长期积累,不断反思修正和提高的实践过程,今后,仍然要继续深入开展实践研究,推进绿色学校向纵深发展。

6 参考文献

- [1] 崔允漦. 校本课程开发:理论与实践[J]. 教育科学出版社, 2000:3-4.
- [2] 杨永华,杨华. ISO 14001 环境管理体系要战案例[M]. 广东经济出版社,2001:8-9.
- [3] 叶敏. 走出学科渗透环境教育的误区[J]. 绿色教育,2002:20-21.
- [4] 中华人民共和国教育部. 中小学环境教育实施指南[M]. 北京师范大学出版社,2003.
- [5] 国家环境保护部,中共中央宣传部,教育部,等. 全国环境宣传教育行动纲要(2011-2015). 2012:16-17.

Development and Practice of Green Education Course for Primary School

Chen Huihua

Abstract The development concept, target, implementation measures, and evaluation method have been discussed on the green education course for primary school, according to the 'School curriculum management and development guide' issued by the ministry of education, and by taking into account of the practice on green education in primary school.

Key words green education primary school course development practice

《广州环境科学》征稿启事

《广州环境科学》创刊于1985年,是由广州市环境科学学会主办的环境保护综合性科技刊物,为从事环保工作的专家、学者、科技人员、管理干部及大专院校师生,提供发表论文进行学术交流的窗口。

1 本刊欢迎下列来稿

(1)有关环境自然科学、环境社会科学、环境科学技术等方面的论文、研究报告、资料介绍等。

(2)有关国内外环境科学的发展动态、综述、专论等。

2 本刊主要栏目

专论、综述、水环境及污染防治、大气环境及污染防治、噪声及污染防治、固体废物及处理、环境监测与分析、环境管理与监理、环境与可持续发展、环境经济、环境生态、环境医学、环境法规、环境教育、环境伦理学、环境评价、环保与节能、争鸣与探讨、环境信息与计算机技术、动态与信息简讯等。

3 稿件要求和注意事项

(1)论点明确、数据可靠、层次清楚、文字准确简练。全文一般不超过6000字(包括图、表、参考文献所占篇幅),并有中英文摘要(200字以内)和关键词(3~8个)。

(2)文稿请发送电子文件(5号字体、Word格式)或提供A4纸打印件。

(3)来稿只附最必要的图表和照片。插图务求线条光洁,照片务必清晰,表格使用三线表(栏头取消斜线,省略竖分隔线)。图、表置于文内有关段落处。

(4)来稿条理分明,编号层次采用以下系统:1、2、3、……;1.1、1.2、1.3……;1.1.1、1.1.2、1.1.3……;(1)、(2)、(3)……。

(5)文中计量单位一律采用中华人民共和国法定计量单位,量和单位的使用执行GB 3100-93《国际单位制及其应用》的规定。

(6)参考文献必须源自公开出版物。本刊文后参考文献的标注体系采用顺序编码制,即引文采用序号标注,参考文献表按引文的序号排列。根据国家标准(GB/T 7714-2005)的规定,其著录格式如下:

① 专著

主要责任者.(人名1,人名2,人名3,等.如果是3位以内作者,作者的名字全部书写,人名之间用“,”分隔,最后一位的名字后不用“,”而用圆点号;4位及以上的只书写前3位的名字,人名之间用“,”分隔,最后加“等.”以下同)题名:其他题名信息[文献类型标志].其他责任者.版本项.出版地:出版者,出版年:引文页码[引用日期].获取和访问路径。

② 专著中的析出文献

析出文献主要责任者.析出文献题名[文献类型标志].析出文献其他责任者//专著主要责任者.专著题名:其他题

名信息.版本项.出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期].获取和访问路径。

③ 连续出版物

主要责任者.题名:其他题名信息[文献类型标志].年,卷(期)-年,卷(期).出版地:出版者,出版年[引用日期].获取和访问路径。

④ 连续出版物中的析出文献

析出文献主要责任者.析出文献题名[文献类型标志].连续出版物题名:其他题名信息,年,卷(期):页码[引用日期].获取和访问路径。

⑤ 专利文献

专利申请者或所有者.专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志].公告日期或公开日期[引用日期].获取和访问路径。

⑥ 电子文献

主要责任者.题名:其他题名信息[文献类型标志/文献载体标志].出版地:出版者,出版年(更新或修改日期)[引用日期].获取和访问路径。

(7)文中要分清容易混淆的外文字母(如a, α ; β , B; C, c; K, k; S, s; P, p; O, o; V, v等),注意标明字母符号的正斜体、大小写、上下标。量符号用斜体,其中矩阵、矢量符号用黑斜体,计量单位用正体。

4 稿件处理

(1)编辑部在收到稿件4个月内给予答复,恕不退稿。4个月内未收到录用通知,作者可自行处理。来稿文责自负。编辑部有权对稿件作必要的修改,必要时退请作者修改,作者若不允许本刊对文稿作文字及内容上的修改,请在来稿时声明。请勿一稿两投。

(2)为适应我国信息化建设,扩大本刊及作者知识信息交流渠道,本刊已被有关文献检索刊物和光盘出版等网络出版机构收录(见本刊封二),被录用文章作者赠送当期刊物(第一作者2本,其他作者各1本)。如作者不同意文章被网络机构收录,请在来稿时向本刊声明,本刊将做适当处理,否则视为同意。

5 稿件投寄

欢迎全国各地从事环境保护工作的专家、学者、科技人员、管理人员和大专院校师生赐稿。来稿请注明作者真实姓名、通信地址、邮编、电话、电子邮箱地址。来稿请寄:广州市吉祥路95号《广州环境科学》编辑部(邮编:510030),电子文件发至我编辑部电子邮箱:gzhjcx@126.com

电话:(020)83355374

传真:(020)83358372

CONTENTS

Progress in Research on the Bioaccumulation and Biodegradation of Bisphenol A	<i>Li Rui, Chen Guizhu, Tan Fengyi</i> (1)
Review of Researches on Phosphorus Chemical Speciation in Lake and Reservoir Sediments	<i>Luo Huoren</i> (6)
Tudy on Application and Development of MBR in Guangzhou	<i>Qiu Ruiqiao</i> (9)
Control of Waste Water and Residues in the Production of Borneol	<i>Xiao Heping, Liu Xin, Wen Ganbin</i> (13)
The Removal of Aquatic Lead by Cellulose and Chitin Complex Adsorbent	<i>Liu Jinling, Huang Hua, Liu yinda</i> (16)
The Distribution Migration and Purification of Lead in an Artificial Sonneratia Apetala Wetland System	<i>Liu Jinling, Zhang Jiaen, Liao Baowen, et al</i> (20)
Impacts of Sea Level Elevation on the Coastal Beach Erosion and Ecosystem of Guangdong	<i>Qin Chaomei, Yu Xijun</i> (25)
Monitoring and Analysis of the Bio-toxicity of Electroplating Wastewater	<i>Qiu Ruiqiao, Zhu Daming</i> (28)
Chemical Terminal Risk Analysis and Risk Prevention Measures	<i>Zhou Ben, Wu Yaoguang</i> (31)
Discussion on the City Vehicle Pollution Control in China	<i>Wu Minxin, Cui Xia</i> (35)
The Effectiveness Evaluation of Vehicle Emission Control Measures from 2005 to 2010 in Guangzhou	<i>Yao Xincan, Hong Cheng, Nong Jiajin, et al</i> (39)
Development and Practice of Green Education Course for Primary School	<i>Chen Huihua</i> (44)