

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM _{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估	谢元博, 陈娟, 李巍 (1)
长白山 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究	赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)
青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响	柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)
重庆市大气二噁英污染水平及季节变化	张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)
西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放	卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)
西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放	张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)
杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征	蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)
模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究	符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)
川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化	童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)
重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化	余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)
汉江上游金水河流域氮湿沉降	王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)
麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成	刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)
兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究	吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)
中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究	马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)
水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO ₂ 释放的影响	柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)
黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征	吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)
浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价	马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)
POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测	张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)
降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义	陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师麟 (123)
锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素	唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)
子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征	赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)
水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响	宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)
黄东海表层沉积物中磷的分布特征	宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)
河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究	张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)
沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制	武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)
三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析	敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)
太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价	毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)
滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究	王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)
浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术	王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)
光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究	王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)
同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究	刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)
垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究	孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)
油田区土壤石油烃组分残留特性研究	胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)
水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态	谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)
土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响	廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)
水稻土团聚体 Cu ²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化	许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)
Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响	刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)
淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌感染 2 种湿地植物的影响	马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)
太湖水质与水生生物健康的关联性初探	周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)
3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较	姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)
某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究	杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)
异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响	胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)
Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价	王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)
基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究	郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)
微囊藻毒素降解菌 <i>Paucibacter</i> sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性	游狄杰, 陈晓国, 向荟圯, 欧阳溱, 杨冰 (313)
硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究	杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)
降解纤维素产甲烷的四菌复合系	吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)
中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素	谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)
内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究	史晶晶, 耿元波 (341)
南京河流夏季水-气界面 N ₂ O 排放通量	韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)
杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响	肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)
生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究	彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)
不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究	卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)
硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用	严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)
县域尺度的京津冀都市圈 CO ₂ 排放时空演变特征	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)
保水剂性能及其农用安全性评价研究进展	李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究

杜丽娜¹, 杨帆², 穆玉峰², 余若祯^{1*}, 左剑恶³, 高俊发², 余忻³, 滕丽君³, 汤薪瑶³

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 长安大学环境学院, 西安 710061; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 采用发光细菌法测试某制药厂废水处理站工艺流程中 5 个节点废水的急性毒性。地下调节池水样 EC_{50} 为 3.44%, TU_a 为 29, LID 为 625, 为极强/高毒废水; 地上调节池水样 EC_{50} 为 2.46%, TU_a 为 41, LID 为 244, 为极强/高毒废水; 中间沉淀池水样 EC_{50} 大于 100%, $LID = 10$, 毒性较弱; 二级沉淀池和总排放出口的废水 EC_{50} 均大于 100%, 且 LID 均为 1, 无毒性。结果表明, 现有处理工艺流程有效降低了制药废水对发光细菌的急性毒性, 总排出口废水对发光细菌已经没有可见的生物毒性, 达到相关制药废水排放标准。同时发现, 低浓度废水对发光细菌的发光度不但没有抑制, 反而有一定的增强作用。

关键词: 发光细菌; 制药工业; 废水; 急性毒性; 评价

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0286-06

Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria

DU Li-na¹, YANG Fan², MU Yu-feng², YU Ruo-zhen¹, ZUO Jian-e³, GAO Jun-fa², YU Xin³, TENG Li-jun³, TANG Xin-yao³

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Environment, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Acute toxicity of wastewater from 5 nodes of technological process in the pharmaceutical factory sewage treatment station was studied by luminescent bacteria tests. The EC_{50} , TU_a and LID of the wastewater in underground regulating tanks was 3.44%, 29 and 625, respectively, indicating the water was extremely/highly toxic; for the wastewater in surface regulating tanks, the EC_{50} , TU_a and LID was 2.46%, 41 and 244, respectively, also extremely/highly toxic; for the wastewater in middle sediment tanks, the $EC_{50} > 100\%$ and LID was 10, which was moderately toxic; for the wastewater in secondary sediment tanks and the final effluents, the EC_{50} was above 100% and LID was 1, with no observed toxicity. The results indicated that the existing treatment process effectively reduced the acute toxicity of the pharmaceutical wastewater to luminescent bacteria, the effluents showed no observed toxicity to luminescent bacteria, which was lower than the relative effluent limits of pharmaceutical wastewater. The wastewater in lower concentration did not inhibit the luminosity, but enhanced the luminosity.

Key words: luminescent bacteria; pharmaceutical industry; wastewater; acute toxicity; evaluation

发光细菌法作为一种灵敏、快速、廉价的生物检测手段,普遍应用于生物毒性的测定。发光细菌受到有害物质干扰时,发光代谢受到影响,根据有害物质的种类与浓度不同,菌体发光强弱程度不同,据此以监测有害物质的毒性^[1]。早在 20 世纪 30 年代,发光细菌首先用于快速评价药物的毒性作用^[2]。随着对发光细菌的认识和理解的深入,这种毒性评价技术逐渐发展成熟,已成功用于研究苯酚衍生物和硝基苯^[3]、五氯酚钠^[4]、水环境中金属^[1]、土壤中有机污染物 2,4,6-三硝基甲苯^[5]、农药^[6]等多种物质的毒性,该法对生物毒性效应具有很好的指示作用,现已成为一种国际通用的标准毒性评价手段。早期研究发现,污染物的浓度与发光细菌的发光度呈一定的线性关系,但随着科学的发展,越来越多的研究显示,利用 Sigmoidal 模型、Weibull 或 Logit 模型等拟合出的“S”型曲线能够有

效地描述污染物的毒性,较线性拟合更加符合毒物与发光细菌作用的剂量-效应关系^[7,8]。目前,国内对应用发光细菌法评价工业废水毒性的报道较少。张秀君等^[9]在对造纸、冶炼、化工、采矿等行业的废水进行急性毒性监测时,指出发光细菌法可以较好地评价工业废水的毒性。胡莉莉^[10]利用发光细菌试验测试了 122 种工业废水得出结论,对于 COD 较高而成分未知的有机废水,利用发光细菌检测方法可以较好地评价其对生物的毒害效应。那广水等^[11]利用发光细菌法评价了排污口污水中总有机污染物的毒性作用后,明确指出,该法对工业废水中

收稿日期:2013-04-09; 修订日期:2013-05-09

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07529-006,2012ZX07501-003)

作者简介:杜丽娜(1984~),女,硕士,主要研究方向为环境生物技术以及环境毒理学, E-mail:270887034@163.com

* 通讯联系人, E-mail:yuruzhen@tsinghua.org.cn

的总有机污染物毒性的评价是准确和全面的. 而对于制药废水利用发光细菌法进行综合生物毒性评价,国内的研究更为少见. 李专等^[12]曾利用淡水发光菌对多个制药厂排水进行综合生物毒性研究,给出了毒性强弱程度排序,并分析了不同制药厂排水与水体 COD 之间的关系,指出不同制药厂排水对发光细菌的毒性与水体 COD 并无相关性. 刘锐等^[13]利用明亮发光杆菌 T_3 小种对维生素制药各工段排水进行了毒性评价,得到相应水样的半数抑制浓度,并对 TOC 与水样毒性进行相关分析,最终给出了排水处理工艺的优化建议. 季军远等^[14]利用明亮发光杆菌 T_3 小种对制药废水中可能包含的 4 类抗生素和厌氧消化中间产物进行了毒性评价,得到氨苄青霉素、林可霉素、卡那霉素和环丙沙星的半数抑制浓度依次为 3.99、5.11、4.32 和 5.63 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,厌氧消化中间产物乙醇、乙酸、丙酸、丁酸的半数抑制浓度依次为 19.40、20.71、10.47 和 12.17 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 一些发达国家从 20 世纪 70 年代起,已经开始利用发光细菌等生物,对排放废水进行生物毒性评价,并制定相关的排放标准^[15]. 在此期间,美国结合半数抑制浓度 EC_{50} ,提出了废水急性毒性的评价指标单位 TUa (acute toxic unit)^[16], TUa 与 EC_{50} 在数值上的关系为 $\text{TUa} = 100/\text{EC}_{50}$. 目前,发光细菌法已成功应用于医院^[17]、电镀^[18]等行业的废水毒性评价. 欧洲在 2000 年前后提出了最低无效应稀释度 LID (lowest inflective dilution)^[19],规定为没有观察到抑制作用的最大浓度组的稀释倍数,或者是只观察到不超过特定测试方法变异性效应的最大浓度组的稀释倍数. 它是用于排放废水管理的毒理学新概念,直观地描述了有毒的废水对受试生物不产生毒害效应所需的稀释倍数. 本研究利用发光细菌急性毒性评价制药废水在污水处理过程中的毒性削减过程,结合 EC_{50} 、LID 和 TUa ,评价不同处理阶段废水的生物毒性,以期利用生物毒性评价制药工业废水提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 水样来源

本试验水样来自某抗生素制药厂 2012 年 8 月的废水处理站废水,该厂废水的处理工艺为接触氧化法. 选取 5 个采样点分别为:①地下调节池、②地上调节池、③中间沉淀池、④二级沉淀池和⑤总出水排放口,采集废水处理工艺构筑物中的废水.

废水处理工艺流程和采样点如图 1 所示.

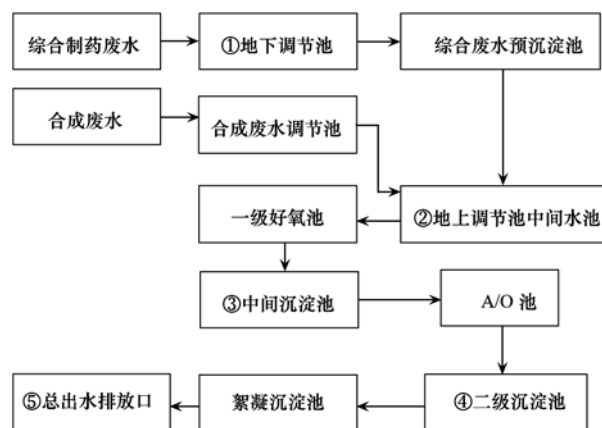


图 1 各采样点在处理工艺中的分布情况

Fig. 1 Distribution of the sampling sites in the treatment process

1.2 发光细菌

明亮发光杆菌 T_3 小种 (*Photobacterium phosphoreum* T_3 spp.), 属于海洋发光细菌, 购自中国科学院南京土壤研究所.

1.3 主要试剂与仪器

氯化钠 (NaCl , 化学纯).

冰点渗透压仪, DXY-2 型生物毒性测定仪, 真空过滤泵, 玻璃滤器, 保温箱, 4 L 玻璃膜口瓶, 封口膜, 玻璃纤维素膜等.

1.4 样品处理

水样经玻璃纤维素膜, 去除大颗粒杂质. 按照 $1.45 \text{ g}\cdot(100 \text{ mL})^{-1}$ 废水比例添加氯化钠, 相当于 $3 \text{ g}\cdot(100 \text{ mL})^{-1}$ 氯化钠溶液的冰点渗透压, 以保证明亮发光杆菌 T_3 小种细胞所需的渗透压, 避免渗透压对试验结果产生影响.

1.5 发光细菌试验

利用明亮发光杆菌冻干粉进行废水不同样品不同浓度的急性毒性研究. 样品浓度设置参照 ISO 11348-3^[20]的方法交叉等级稀释, 设置 2 个平行. 操作步骤严格参照《水质-急性毒性的测定-发光细菌法》(GB/T 15441-1995) 进行, 并根据要求, 利用 HgCl_2 对本研究所用发光细菌进行敏感性评价^[21].

根据空白样品的发光量 L_0 和样品的发光量 L_i , 计算样品的相对发光度 I_i , 即:

$$I_i(\%) = \frac{L_i}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

利用 Origin 7.5 软件绘制样品浓度与发光细菌相对发光度的关系曲线图.

1.6 毒性评价

Coleman 等^[22]根据样品浓度和发光细菌的发光

度值 EC_{50} 之间的关系,将受试物毒性进行分级,如表 1 所示.

另外,一些研究用毒性单位 TU_a 表示废水的毒

性大小,并规定 $TU_a < 0.3$ 时,排放废水对受纳水体的水生生物无急性影响; $TU_a > 0.3$,表示对环境有影响. 具体分级标准如表 2 所示^[16,23,24].

表 1 受试物毒性等级

Table 1 Toxicity ranking of test sample

EC_{50}	<25%	25% ~ 50%	50% ~ 75%	75% ~ 99%	$\geq 100\%$
毒性级别	极强	中等	有毒	轻微	无毒

表 2 工业废水生物毒性分级

Table 2 Toxicity ranking of industrial effluent

TU_a	<1.0	1.0 ~ 2.0	2.0 ~ 10.0	10.0 ~ 100.0	>100.0
毒性级别	微毒或无毒	低毒	中毒	高毒	剧毒

2 结果与讨论

2.1 废水水质分析

根据该废水处理厂常年检测结果的统计数据,合成废水的 COD 值较高,平均为 $26\,721\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,流量较小,为 $39\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,氨氮含量较高,为 $1\,760$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 综合废水 COD 值较低,平均为 $4\,006\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,流量较大,为 $1\,833\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,氨氮含量较低,为 $21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 该废水处理厂水中含有大量的抗生素和有机物,具有生物降解难、有机物含量高等特点. 本研究为随机采样,采样点废水 pH、COD 等常规理化指标测定结果如表 3 所示.

表 3 采样点废水的理化数据¹⁾

Table 3 Physicochemical properties of the test samples collected at different sites

理化指标	①地下调节池	②地上调节池	③中间沉淀池	④二级沉淀池	⑤总出水排放口
pH	6.50	6.42	7.46	6.27	6.26
COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1 958	2 668	178	112	104
冰点渗透压(H_2O 计)/ $\text{mosm}\cdot\text{kg}^{-1}$	49	52	37	33	33

1) pH 和 COD 数据为某制药厂日常监测数据,冰点渗透压为本试验测定结果

2.2 地下调节池水样分析

地下调节池是废水处理工艺的第一段工艺,调制药厂瞬时综合废水的流量,即 1 号水样. 如图 2 所示,此处废水毒性较大,浓度为 100% 时,发光细菌的相对发光度为 19.41%. 废水毒性作用范围较宽,浓度稀释至 0.07% 时,相对发光度为 103.90%. 通过计算可知,该段废水的 $EC_{50} = 3.44\%$, $TU_a = 29$, $LID = 625$. 该工艺的废水主要是制药废水,其中抗生素含量较高,对发光细菌的毒性较大,故得出的最低无效应稀释度较大. 本研究所用菌种 HgCl_2 的 $EC_{50} = 0.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,符合国标中试验菌种的敏感性要求^[21].

2.3 地上调节池水样分析

地上调节池是废水处理工艺的第二段流程,容纳了经过地下调节池处理并沉淀后的废水和一部分合成废水,即 2 号水样. 如图 3 所示,该处的废水毒性较 1 号水样毒性更大,废水浓度为 100% 时,相对发光度仅为 10.78%. 毒性作用范围较 1 号水样更加宽泛,在浓度为 0.03% 时,相对发光度为

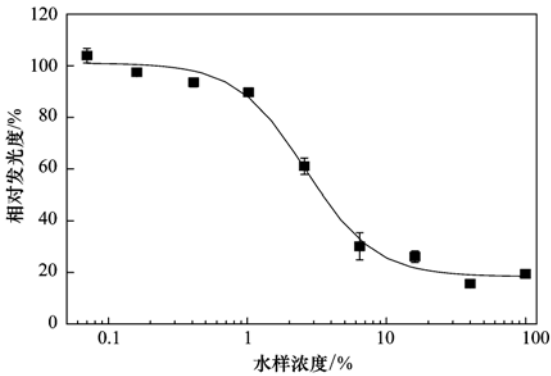


图 2 1 号水样不同浓度的发光细菌相对发光度

Fig. 2 Relative luminosity of *Photobacterium phosphoreum* T3 spp. as measured in water sample No. 1

101.30%. 通过计算可知,该段废水 $EC_{50} = 2.46\%$, $TU_a = 41$, $LID = 244$. 比较 1 号和 2 号水样的毒性数据可知,根据 EC_{50} 鉴别废水的毒性,2 号水样的生物毒性略高于 1 号,与理化指标中 COD 反映的现象一致. 由于地上调节池中混入了合成废水,污染物成分更加复杂,有可能产生联合毒性效应,对发光细菌

的影响更为明显,毒性抑制作用更大.从图3中亦可看出,此段废水在0.07%和0.16%浓度点,发光细菌的相对发光度均明显高出最低浓度.该现象推测是在一定的低浓度范围内,毒性物质与发光细菌相互作用时,具有一定的刺激效应,促使发光量增大,即低剂量兴奋作用;或者是由于废水中含有一定的营养物质,在毒性很低的情况下,营养物质促进了发光细菌的活动,导致发光亮度增大.在唐景春等^[25]的研究中也出现了相同的情况,他们认为可能是由于一些污水中含有可被微生物利用的营养物质,这些物质的存在促进了发光菌的发光活性.对于这种促进作用,目前没有研究给出具体的、确切的解释,有待日后继续深入探讨.

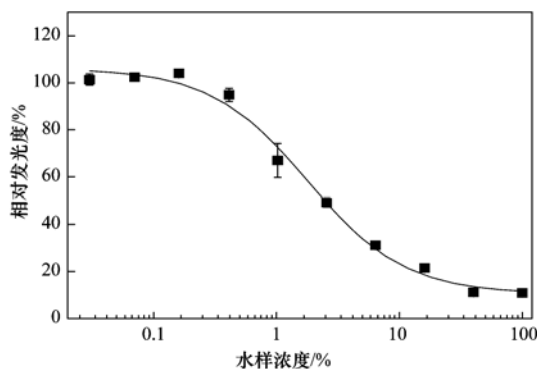


图3 2号水样不同浓度的发光细菌相对发光度

Fig. 3 Relative luminosity of *Photobacterium phosphoreum* T3 spp. as measured in water sample No. 2

2.4 中间沉淀池水样分析

地上调节池的废水经过一级好氧处理后进入中间沉淀池,即3号水样.如图4所示,在浓度为100%时,发光细菌的相对发光度已经高于50%,达到66.60%.此时的水样 $EC_{50} > 100\%$,但由于仍具有一定的毒性,故可获得最低无效应稀释度,即 $LID = 10$.经过好氧生物处理,3号水样的COD去除率达到93%,其中的有机污染物被微生物氧化分解,水质的毒性有了大幅度的削减,对发光细菌的抑制作用已经明显减弱,相对发光度明显高于1、2号,但并不是完全无毒性.该沉淀池的好氧处理过程虽然能处理部分悬浮物质,但残留的有机污染物仍然对发光细菌造成了一定的抑制作用^[26].

2.5 二级沉淀池水样分析

中间沉淀池的废水经过A/O池处理后,进入二级沉淀池,即4号水样.如图5所示,该水样作用的发光细菌相对发光度均在100%附近,且绝大部分高于100%.说明此段的废水对发光细菌已无明显

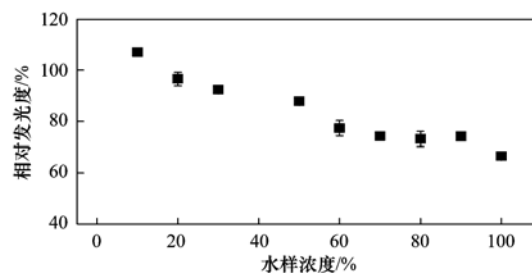


图4 3号水样不同浓度的发光细菌相对发光度

Fig. 4 Relative luminosity of *Photobacterium phosphoreum* T3 spp. as measured in water sample No. 3

的抑制效应.因此,4号水样对发光细菌作用的 $EC_{50} > 100\%$, $LID = 1$,且100%浓度废水的发光细菌相对发光度为109.90%.A/O法结合前段缺氧和后段好氧处理,降解有机污染物,并具有一定的脱氮除磷功能,提高污水的可生化性及氧化效率,结合反硝化作用完成C、N、O在生态中的循环,实现污水无害化处理.因此,从LID的测试结果可以看出,经过A/O工艺处理,完全去除了水质对发光细菌的毒性抑制作用.

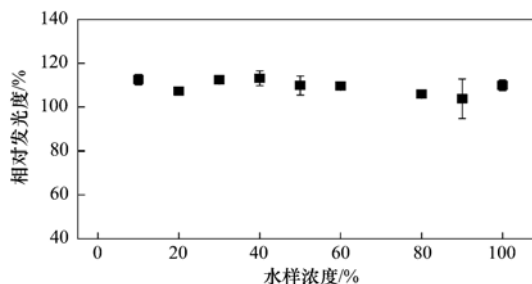


图5 4号水样不同浓度的发光细菌相对发光度

Fig. 5 Relative luminosity of *Photobacterium phosphoreum* T3 spp. as measured in water sample No. 4

2.6 最终排口水样分析

二级沉淀池的水经过絮凝沉淀池的再沉淀作用后,最终从污水处理厂的排水口排出,即5号水样.如图6所示,该水样对发光细菌的影响保持与4号水样相同的趋势,5号水样的 $EC_{50} > 100\%$, $LID = 1$.从数据和图形可见,100%浓度下的发光细菌相对发光度为103.70%,明显高于《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》(GB 21908-2008)中规定的发光细菌急性毒性标准限值,即 $HgCl_2$ 浓度为 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时相对应的发光细菌相对发光度75.25%,故总出水排放口水样已经达到排放标准^[27].

2.7 水样COD值与发光细菌相对发光度的关系

对各采样点水样的COD值与100%浓度下对

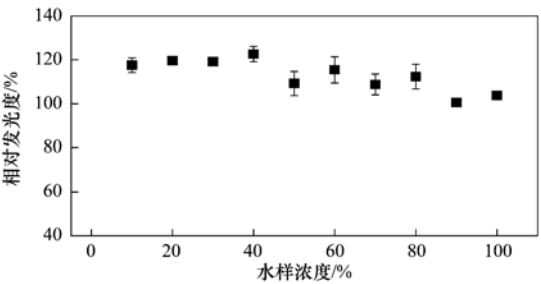


图 6 5 号水样不同浓度的发光细菌相对发光度

Fig. 6 Relative luminosity of *Photobacterium phosphoreum* T3 spp. as measured in water sample No. 5

应的发光细菌相对发光度进行比较. 相对发光度以 I 表示. 具体情况见表 4.

表 4 废水 COD 值与发光细菌的相对发光度

Table 4 COD value and the Relative luminosity of *Photobacterium phosphoreum* T3 spp. in the test samples

项目	水样				
	1	2	3	4	5
COD/mg·L ⁻¹	1 958	2 668	178	112	104
$I/\%$	19.41	10.78	66.60	109.90	103.70

从表 4 中可知,在一定情况下,随着 COD 的降低,发光细菌的相对发光度逐渐升高. 对两组数据进行拟合,发现相对发光度与 COD 值、 $\lg(\text{COD})$ 具有一定的线性关系,拟合公式分别为式 (2) 和式 (3):

$$Y = -0.04X_1 + 97.40 \quad (2)$$

$$Y = -64.41X_2 + 230 \quad (3)$$

式中, Y 为发光细菌相对发光度, X_1 和 X_2 分别为 COD 和 $\lg(\text{COD})$ 值, 公式 (2) $R^2 = 0.8696$, 公式 (3) $R^2 = 0.9412$. 根据 R^2 值可知, 相对发光度与 $\lg(\text{COD})$ 值的线性关系较好.

3 问题与建议

(1)在废水处理工艺中增加生物毒性指标,对监测废水中的污染物毒性具有良好的指示作用,但是目前我国对相关领域的研究和应用还不能构成体系.

(2)发光细菌在指示工业废水毒性时,受废水中物质成分的影响. 对于发光量不被抑制反被促进的现象还有待进一步研究.

(3)本研究仅针对于该厂夏季废水处理工艺效果,鉴于季节差异对该废水处理工艺的影响较大,故其他季节的废水处理能力有待进一步研究.

4 结论

(1)污水处理工艺节点所取 1~5 号水样对发

光细菌的毒性逐渐减弱,最终排出口对发光细菌无可见毒性抑制作用,现有废水处理工艺在夏季能够有效地降低制药废水的生物毒性.

(2)发光细菌的相对发光度与水样 $\lg(\text{COD})$ 值之间线性相关性较好,对同一生产阶段制药废水 COD 的变化具有一定的指示作用.

(3)在较低的浓度范围内,废水对发光细菌的发光反应具有促进作用,增大发光细菌的相对发光度.

参考文献:

[1] 韦东普, 马义兵, 陈世宝, 等. 发光细菌法测定环境中金属毒性的研究进展 [J]. 生态学杂志, 2008, 27(8): 1413-1421.

[2] Bulich A A, Isenberg D L. Use of the luminescent bacterial system for the rapid assessment of aquatic toxicity [J]. ISA Transactions, 1981, 20(1): 29-33.

[3] 袁星, 赵晓明, 赵元慧, 等. 硝基苯、苯酚衍生物对发光菌毒性定量构效关系研究 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(5): 426-427.

[4] 施伟, 牛军峰, 余刚. 水中五氯酚钠对发光细菌毒性测定的影响因素 [J]. 环境科学, 2004, 25(3): 44-45.

[5] Frische T. Screening for soil toxicity and mutagenicity using luminescent bacteria-A case study of the explosive 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002, 51(2): 133-144.

[6] 杨洁, 张金萍, 徐亚同, 等. 11 种农药对淡水发光细菌青海弧菌 Q67 的毒性研究 [J]. 环境污染与防治, 2011, 33(4): 20-24.

[7] 邓辅财, 刘树深, 刘海玲, 等. 部分重金属化合物对淡水发光菌的毒性研究 [J]. 生态毒理学报, 2007, 2(4): 402-403.

[8] 宋晓青, 刘树深, 刘海玲, 等. 部分除草剂与重金属混合物对发光菌的毒性 [J]. 生态毒理学报, 2008, 3(3): 237-243.

[9] 张秀君, 韩桂春. 发光细菌法监测废水综合毒性研究 [J]. 中国环境监测, 1999, 15(4): 30-41.

[10] 胡莉莉. 利用发光细菌测定污染水体的生物毒性 [J]. 中国环境监测, 1989, 5(3): 63-64.

[11] 那广水, 张月梅, 陈彤, 等. 发光细菌法评价排污口污水中总有机污染物毒性 [J]. 中国环境监测, 2010, 26(5): 63-64.

[12] 李专, 刘森, 王霞, 等. 淡水发光菌对工业废水的生物毒性研究 [J]. 中国环境监测, 2011, 27(s1): 38-40.

[13] 刘锐, 范举红, 穆春芳, 等. 制药废水的可生物降解性与生物毒性研究 [J]. 生态毒理学报, 2011, 6(5): 485-490.

[14] 季军远, 邢雅娟, 郑平. 抗生素类制药废水厌氧氧化产物急性毒性的检测 [J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4367-4372.

[15] 胡洪营, 吴乾元, 杨扬, 等. 面向毒性控制的工业废水水质安全评价与管理方法 [J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(1): 46-51.

[16] EPA 832-B-01-003, National whole effluent toxicity (WET)

- implementation guidance under the NPDES program [S].
- [17] Zgorska A, Arendarczyk A, Grabinska-Sota E. Toxicity assessment of hospital wastewater by the USE of a biotest battery [J]. Archives of Environmental Protection, 2011, **37**(3): 55-61.
- [18] Choi K, Meier P G. Toxicity evaluation of metal plating wastewater employing the microtox[®] assay: A comparison with cladocerans and fish [J]. Environmental Toxicology, 2001, **16**(2): 136-141.
- [19] ISO 11348-1-1998, Water quality-determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* [S].
- [20] ISO 11348-3-1998, Water quality-determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* [S].
- [21] GB 15441-1995, 水质急性毒性的测定发光细菌法 [S].
- [22] Coleman R N, Qureshi A A. Microtox and *spirillum volutans* tests for assessing toxicity of environmental samples [J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, 1985, **35**(4): 443-451.
- [23] 于春来. 造纸废水敏感鱼种的急性毒性研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.
- [24] 王霞, 刘杰, 李专, 等. 制浆造纸废水对水生生物急性毒性研究 [J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(6): 5-8, 14.
- [25] 唐景春, 王敏, 郑先强, 等. 化工园区污水特征分析及生物毒性研究 [J]. 中国环境监测, 2012, **28**(1): 20-24.
- [26] 张自杰, 林荣忱, 金儒霖. 排水工程下册 [M]. (第四版). 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [27] GB 21908-2008, 混装制剂类制药工业水污染物排放标准 [S].

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days	XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)
Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (30)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (100)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China	MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (108)
Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler	ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (123)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls	TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (143)
Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics	SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jin-shui, <i>et al.</i> (150)
Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea	SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)
Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments	ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (163)
Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)
Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges	AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, <i>et al.</i> (179)
Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu	MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (194)
Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra	WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (214)
Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate	SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)
Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields	HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, <i>et al.</i> (227)
Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment	TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, <i>et al.</i> (233)
Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China	LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, <i>et al.</i> (240)
Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil	XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, <i>et al.</i> (248)
Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution	LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, <i>et al.</i> (254)
Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants	MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)
Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake	ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (286)
Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (304)
Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH	YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, <i>et al.</i> (313)
Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate	YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (327)
Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China	XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)
Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China	SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)
Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer	HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (365)
Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition	LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)
Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea	YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, <i>et al.</i> (380)
County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (394)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行