

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

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(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

石化工业园区有毒废水来源识别研究

杨茜^{1,2,3}, 于茵^{2,3}, 周岳溪^{2,3*}, 陈学民¹, 伏小勇¹, 王淼^{2,3,4}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 4. 宁夏大学土木与水利工程学院, 银川 750021)

摘要: 针对石化废水对综合污水处理厂的毒性冲击问题, 采用耗氧速率抑制试验评价不同石化废水对活性污泥的毒性, 评价对象包括石化工业园区内不同生产装置和装置内不同生产节点的废水. 试验发现废水的有机质含量与毒性效应之间没有直接的相关性, 并不能单从废水的有机质含量预测其毒性. 同时, 研究中针对活性污泥敏感性在不同批次试验之间的差异问题, 将各废水对活性污泥的毒性数据转化为标准毒性物质 3,5-二氯苯酚的浓度, 提高了数据之间的可比性. 在此基础上, 根据废水流量和对应 3,5-二氯苯酚浓度, 计算废水对应标准毒性物质质量排放负荷, 作为评价废水毒性排放贡献的指标. 对不同装置和节点石化废水的毒性贡献进行排序, 有效识别了该石化工业园区内有毒废水的产生来源, 为从生产源头控制废水毒性提供有效指导.

关键词: 石化废水; 活性污泥耗氧速率; 生产装置; 生产节点; 标准毒性物质; 质量排放负荷

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4582-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.12.022

Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park

YANG Qian^{1,2,3}, YU Yin^{2,3}, ZHOU Yue-xi^{2,3}, CHEN Xue-min¹, FU Xiao-yong¹, WANG Miao^{2,3,4}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Petrochemical wastewaters have toxic impacts on the microorganisms in biotreatment processes, which are prone to cause deterioration of effluent quality of the wastewater treatment plants. In this study, the inhibition effects of activated sludge's oxygen consumption were tested to evaluate the toxicity of production wastewaters in a petrochemical industrial park. The evaluation covered the wastewaters from not only different production units in the park, but also different production nodes in each unit. No direct correlation was observed between the toxicity effects and the organic contents, suggesting that the toxic properties of the effluents could not be predicted by the organic contents. In view of the variation of activated sludge sensitivity among different tests, the toxicity data were standardized according to the concentration-effect relationships of the standard toxic substance 3, 5-dichlorophenol on each day, in order to improve the comparability among the toxicity data. Furthermore, the Quality Emission Load (QEL) of corresponding standard toxic substance was calculated by multiplying the corresponding 3, 5-dichlorophenol concentration and the wastewater flow quantity, to indicate the toxicity emission contribution of each wastewater to the wastewater treatment plant. According to the rank list of the toxicity contribution of wastewater from different units and nodes, the sources of toxic wastewater in the petrochemical industrial park were clearly identified. This study provides effective guidance for source control of wastewater toxicity in the large industrial park.

Key words: petrochemical wastewater; oxygen consumption by activated sludge; production unit; production node; standard toxic substance; quality emission load

随着我国工业经济的发展和大型工业园区的兴建,工业废水对污水处理厂的排放负荷日益加大,水质成分也日益复杂. 对于以生物处理技术为核心的污水处理厂而言,工业废水对微生物的毒性冲击作用是制约处理出水水质改善的重要因素^[1]. 废水中的有毒物质能够抑制生物处理单元中微生物的特定功能,或者对其产生整体麻醉效应^[2],从而影响其正常代谢,导致水厂运行不稳定、出水水质降低,并进一步影响受纳水体的水环境质量^[3]. Grau 等^[4]报道了巴西一家城市污水处理厂因来水中酚类物质

的冲击造成为期6个月的运行困难,活性污泥膨胀,出水水质严重恶化. Kungolos^[5]指出制药废水等造成的生物处理单元的冲击是出水水质无法达标的主要原因之一. 在大型石化工业园区内,废水成分复杂、水质水量波动较大、有毒有机物浓度较高^[6-8],

收稿日期: 2014-05-13; 修订日期: 2014-07-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07021-005)

作者简介: 杨茜(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为污水处理与资源化, E-mail: yangqian226@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouyuexi@263.net

对综合污水处理厂的冲击更是频繁发生^[1]。

当综合污水处理厂的生物处理系统受到冲击时,现有的应急措施多为将有毒废水旁置、稀释或投加拮抗剂^[2]。然而这种被动的防御措施只能从某种程度上缓解废水中有毒物质对污水厂的影响,且存在一定的滞后性。为了从根本上解决污水处理厂面临的毒性冲击问题,必须识别有毒废水产生的石化生产装置,采取工艺改进或废水预处理等措施^[8~10],尽量使源头废水中的有毒污染物被截留或者无害化^[11, 12]。Geenens 等^[13]从 Antwerp 污水处理厂污水收集系统中采集了不同来源的工业废水,分别测试这些废水对活性污泥呼吸作用的抑制效应,最终探明对活性污泥具有毒性作用的废水来源于金属行业和印刷行业。Chen 等^[14]用发光细菌法和比耗氧速率法对石化企业各生产厂的废水进行毒性测试,识别出了毒性较大的废水;并根据有毒废水的流量和毒性单位(toxicity unit, TU)计算毒性排放负荷(toxicity emission load, TEL),通过比较各厂废水 TEL 占整个园区总排水 TEL 的比例,识别出毒性贡献较大的生产厂。虽然用发光细菌法测试废水毒性的敏感性高于耗氧速率法^[5, 15, 16],但发光细菌法采用指定的纯培养细菌进行毒性测试^[17],不能直接反映活性污泥生物毒性^[5];与之相比,采用活性污泥耗氧速率法评价废水毒性能更加真实地反映废水对生物处理单元的潜在影响。国际标准化组织、全国危险化学品管理标准化技术委员会以及经济合作与发展组织等机构已经分别制定了活性污泥耗氧速率抑制试验标准方法(ISO 8192^[18]、GB/T 21796^[19]及 OECD 209^[20])。基于活性污泥耗氧抑制试验的在线预警装置也得到了开发利用^[5, 13, 21]。

目前,关于有毒工业废水产生来源的识别研究还存在种种限制。首先,对有毒废水来源的识别层次,仅识别出产生有毒废水的工业企业,还未涉及企业内部生产装置及节点;然而,大型工业园区通常产品类型多样,生产装置繁多,不同生产环节所排放废水的组成特性和水质水量差异显著,仅识别出有毒废水来源于某个工业、企业,远不能满足有毒废水源头控制的需要。其次,活性污泥并不是稳定的纯培养体系,污水处理厂进水水质和运行条件的变化都容易引起活性污泥中微生物种群结构的变化,导致对毒性物质敏感性的不同,影响试验数据之间的可比性。此外,尽管根据废水流量和毒性单位 TU 计算的毒性排放负荷 TEL 能够较好地反映废水对污水处理厂的毒性贡献,但当废水对受试生物

的抑制率低于 50% 时,便无法计算 TU 和 TEL;在含有多股毒性低而流量大的废水的工业园区,以 TEL 为指标的评价方法难以广泛应用。

本研究考察某大型石化工业园区内生产废水对活性污泥的毒性效应,识别有毒废水的产生来源。识别对象涵盖了该园区内 10 套大型石化生产装置及其内部多个生产节点。研究中将石化废水的抑制率转化为标准毒性物质的含量,从而提高了数据之间的可比性;在此基础上,根据废水流量进一步考察各废水对应的标准毒性物质质量排放负荷(quality emission load, QEL),从而实现了针对不同废水毒性贡献的全面比较,生成该石化工业园区内废水 QEL 排序清单,以期对园区内有毒废水的源头控制提供了重要的指导依据。

1 材料与方法

1.1 废水样品的采集与保存

石化园区内生产装置和生产节点分布及其废水流量和水质数据如图 1 所示。其中,A-1、A-2 节点废水混合经预处理后汇入 A 装置总排口,B-1、B-2、B-3 节点废水汇入 B 装置总排口,E-1、E-2 节点废水汇入 E 装置总排口。A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 装置总排水与生活污水一并汇入综合污水处理厂。

采用清洁、干燥、带有螺旋盖的聚四氟乙烯采样瓶采集石化废水,保证完全装满、不留空气,旋紧瓶盖后用封口膜进一步密封瓶口。用防水胶带标记样品的名称及采集时间,然后于 4℃ 条件下避光保存,时间不超过一周。废水采集完后应尽快进行试验,试验前调节 pH 至 6.5~7.5。

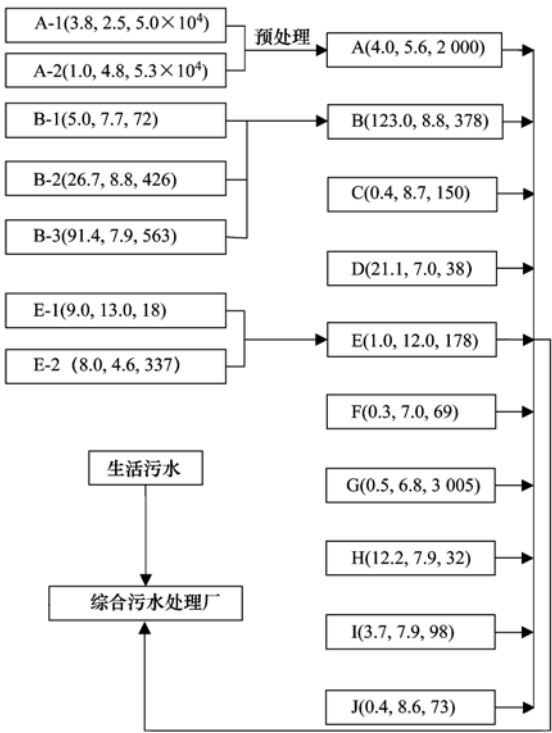
1.2 活性污泥的采集与保存

从综合污水处理厂生物处理单元曝气池出水处采集活性污泥悬浮液,然后立即在实验室进行清洗:将活性污泥悬浮液离心($4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}\times 10\text{ min}$),得到清晰的泥水界面,弃去上清,加曝气除氯的自来水重悬。以上操作重复 3 次。清洗完成后以 105℃ 烘干法测其干重。将活性污泥悬浮液 4℃ 冷藏,保存时间不超过 3 d。

试验前,根据干重测定结果,将冷藏的活性污泥悬浮液调整为浓度 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的接种液,然后持续搅拌并连续曝气,待恢复 20℃ 后用于配制试验混合液。

1.3 试剂与仪器

采用 3,5-二氯苯酚(3,5-dichlorophenol, 3,5-DCP)作为标准毒性物质^[18~20]。配置 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$



装置或节点名称后括号内的数据依次代表流量($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)、pH、COD($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),如 A(4.0, 5.6, 2 000)表明 A 装置总排水的流量为 $4.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,pH 为 5.6,COD 为 $2\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 石化园区装置和节点分布示意图及其废水流量和水质
Fig. 1 Schematic diagram of the production units and nodes with the relevant wastewater quantity and quality data in the petrochemical industrial plant

3, 5-二氯苯酚溶液 500 mL,通过加热方法促进其溶解,并在室温下定容.

采用 OECD 合成污水^[20]作为营养基质,成分如表 1 所示. 调节其 pH 至 7.5 ± 0.5 ,可于 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 避光条件下储存 1 周.

表 1 合成污水成分

Table 1 Composition of synthetic wastewater

成分	浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
蛋白胨	16.0
牛肉膏	11.0
尿素	3.0
NaCl	0.7
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2
K_2HPO_4	2.8

活性污泥耗氧速率的测定采用 Strathtox 活性污泥呼吸仪(Strathkelvin Instrument Ltd.,英国). 其测试单元包括控温水浴、内置搅拌器、样品反应管以及氧电极(Strathkelvin 1302). 氧电极内嵌于圆柱形的电极保护套底端,电极保护套的侧面划槽能保证

其插入样品反应管时及时排出瓶内气泡,从而实现严密液封. 该仪器可支持 6 个样品同步测定,其溶解氧(dissolved oxygen,DO)数据采集间隔为 0.5 s.

1.4 试验设计

试验混合液总体积为 20 mL,其中合成污水投加量为 2 mL,活性污泥接种液($4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)投加量为 8 mL(在非生物对照试验中以去离子水代替),其余 10 mL 可投加不同浓度的被测石化废水样品或标准毒性物质(3, 5-DCP). 先混合除活性污泥之外的成分,最后投加活性污泥接种液,在保持试验混合液完全混合而又不溢出泡沫的条件下曝气 30 min. 然后立即将试验混合液转移至 Strathtox 活性污泥呼吸仪的样品反应管内,插入氧电极,持续监测 10 min.

每个石化废水样品测定之前,通过不投加活性污泥的非生物对照试验,确定石化废水本身不具有放氧或耗氧的特性;该样品的每一次毒性测定试验都伴随一个相等样品投加量下对应的非生物对照试验,利用非生物对照试验结果对毒性测定结果进行校正.

每次石化废水或标准毒性物质样品测定的同时,设置不投加任何废水或有毒物质的空白对照试验,考察活性污泥的活性.

根据试验测得 DO 随时间的变化曲线,计算其线性区间内的斜率,即耗氧速率 $R[\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}]$.

被测石化废水或标准毒性物质某一浓度下对活性污泥耗氧速率抑制率 $I(\%)$ 为:

$$I = [1 - (R - R_1)/R_0] \times 100$$

式中, R 、 R_0 和 R_1 分别表示被试石化废水试验或标准毒性物质试验、空白对照试验以及非生物对照试验中测得的耗氧速率 $[\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}]$.

以废水或标准毒性物质对活性污泥的耗氧速率抑制率 I 为纵坐标,以被试石化废水样品浓度(即样品投加体积占试验混合液总体积的百分比, $\%$)的对数值或标准毒性物质浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的对数值为横坐标,绘制浓度-效应曲线,然后对数据进行直线拟合,并插值计算半抑制效应浓度(effective concentration, EC_{50}). 标准毒性物质 3, 5-二氯苯酚作用 30 min 对总耗氧速率半抑制效应浓度需在 $2 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内^[18].

根据 EC_{50} 计算结果,取其倒数计算毒性单位(toxicity unit, TU),再进一步计算毒性单位与废水排放流量的乘积,即毒性排放负荷(toxicity emission load, TEL):

$$\text{TU} = 1/\text{EC}_{50}$$

$$TEL = TU \times Q$$

式中, Q 为废水流量($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

根据标准毒性物质 3, 5-DCP 的浓度-效应曲线, 利用插值计算, 将废水对活性污泥耗氧速率抑制率 I 转化为对应标准毒性物质浓度 $c_{3, 5\text{-DCP}}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 在此基础上, 进一步计算对应标准毒性物质浓度与废水排放流量的乘积, 即对应标准毒性物质质量排放负荷 (quality emission load, QEL) ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$):

$$QEL = c_{3, 5\text{-DCP}} \times Q$$

2 结果与讨论

2.1 不同批次活性污泥接种液敏感性的差异

标准毒性物质 3, 5-二氯苯酚对活性污泥的毒性测定结果, 可以反映受试活性污泥的敏感性. 根据历次试验中不同浓度 3, 5-DCP 对活性污泥的耗氧速率抑制率分别拟合浓度-效应曲线, 结果如图 2 所示; 分别求其半效应浓度 EC_{50} , 结果如表 2 所示. 其中各测试日期内 3, 5-DCP 对不同批次活性污泥的耗氧速率半抑制效应浓度均在 $2 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 满足活性污泥耗氧速率抑制试验对受试污泥敏感性的要求. 但是, 其中最小值为 $4.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大值为 $16.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明活性污泥对毒性物质的响应表现出一定的差异. 这是因为同一污水厂内, 随着进水负荷的波动, 生物处理单元中活性污泥的代谢特征和群落结构也随之不断调整 and 变化, 从而表现出不同的生物氧化速率, 导致耗氧速率测定结果的差异^[22]. 因此, 在考察不同废水对活性污泥的毒性效应时, 有必要将不同批次活性污泥的毒性数据标准化, 求得其对应标准毒性物质 3, 5-DCP 浓度 $c_{3, 5\text{-DCP}}$, 从而提高数据之间的可比性.

表 2 3, 5-DCP 对不同批次活性污泥的毒性测试结果

Table 2 Toxicity of 3, 5-dichlorophenol on activated sludge in different tests

测试日期	$EC_{50}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
2013-08-21	5.77 ± 0.76
2013-08-23	7.71 ± 1.33
2013-08-27	8.41 ± 2.08
2013-08-30	4.59 ± 1.08
2013-08-31	16.20 ± 3.31
2013-10-31	7.84 ± 0.20
2013-11-01	5.64 ± 0.31
2013-11-27	6.87 ± 0.92

2.2 有毒废水产生装置的识别

对石化园区内各生产装置总排口废水进行活性

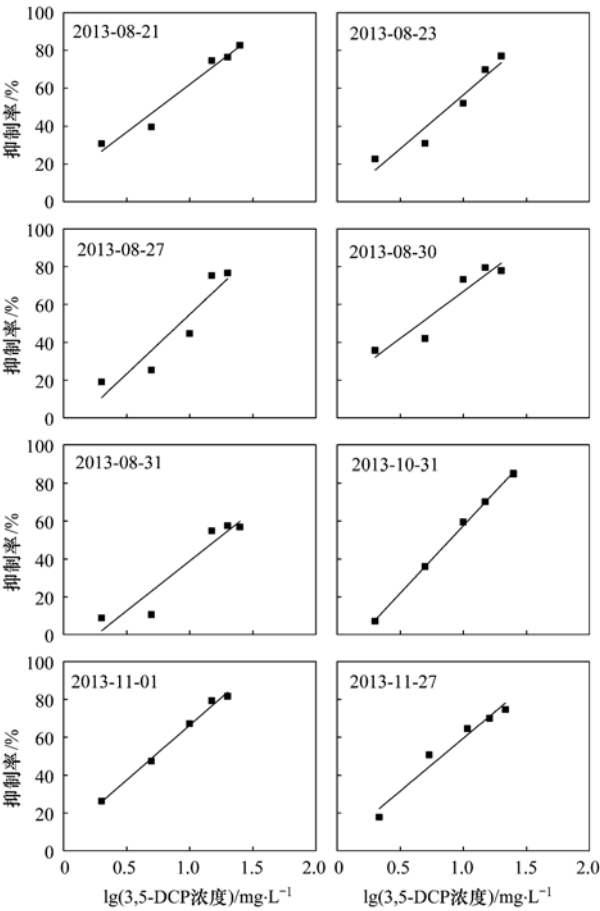


图 2 3, 5-DCP 对不同批次活性污泥的浓度效应曲线

Fig. 2 Concentration-effect curves of 3, 5-dichlorophenol on activated sludge in different tests

污泥耗氧速率抑制试验. 非生物对照试验表明, 各装置总排水均无明显的耗氧或放氧特性 (数据未给出). 根据试验结果计算废水对活性污泥毒性指标, 如表 3 所示. 其中, A、B 装置总排水对活性污泥的耗氧速率抑制率分别为 25.4% 和 24.8%, 表现出较为显著的抑制效应, 是值得重点关注的关键装置; G、H 装置总排水的抑制率低于 10%; 其它装置总排水未检测出明显毒性.

尽管根据石化废水对活性污泥耗氧速率抑制率可以初步评价废水毒性, 但考虑到不同批次污泥敏感性之间的差异, 本研究主要通过废水对应标准毒性物质 3, 5-二氯苯酚 (3, 5-DCP) 浓度来识别有毒废水, 判定关键装置. 如表 3 所示, A、B 装置总排水对应的 3, 5-DCP 浓度分别为 $1.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 与之相比, G、H 装置总排水对活性污泥耗氧速率的抑制率虽不大, 但是其对应的 3, 5-DCP 浓度却与 A、B 装置总排水的相当, 分别为 $1.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这是因为该批次受试

活性污泥的敏感性低于用于测定 A、B 装置总排水毒性的受试活性污泥(表 2)。根据不同装置总排水

对应 3, 5-DCP 浓度的计算结果,与 A、B 装置相比, G、H 装置总排水的毒性亦不容忽略。

表 3 各装置总排口废水对活性污泥毒性计算结果

Table 3 Toxicity of the effluents from the production units on activated sludge

装置名称	测试日期	I/%	$c_{3,5\text{-DCP}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	QEL(以 3, 5-DCP 计)/ $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
A	2013-08-21	25.4	1.88	7.53
B	2013-08-21	24.8	1.83	225.45
C	2013-10-31	0	0	—
D	2013-11-01	0	0	—
E	2013-10-31	0	0	—
F	2013-11-01	0	0	—
G	2013-10-31	6.7	1.94	0.97
H	2013-10-31	3.6	1.75	21.35
I	2013-10-31	0	0	—
J	2013-11-27	0	0	—

从以上结果可以看出,利用对应 3, 5-DCP 浓度对废水毒性数据进行统一化,可解决以抑制率作为毒性评价结果时因受试活性污泥敏感性差异引起的试验数据间可比性差的问题。实际上,利用标准毒性物质浓度表达毒性水平的研究已有先例。在用发光细菌法测定废水急性毒性的方法中,利用毒性较为稳定的 HgCl_2 作为标准毒性物质,将样品毒性数据统一表达为 HgCl_2 浓度^[23, 24]。这种利用标准毒性物质浓度表达样品毒性的方法,值得在活性污泥耗氧速率抑制试验中推广。

此外,对比图 1 和表 3 的结果可以看出,尽管 A 和 G 装置总排水的 COD(分别为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3\,005\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)比 B 装置总排水的 COD 高一数量级($378\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),但从对应 3, 5-DCP 浓度来看,两装置总排水对活性污泥的毒性却基本相当;H 装置总排水的 COD 虽仅为 $32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但毒性也较高;C、E、I 等装置总排水的 COD 明显大于 H 装置总排水的 COD,但却没有明显的毒性。试验结果表明,石化废水的有机质含量与毒性效应之间并没有直接的相关性,并非废水 COD 越高,对活性污泥的毒性越大,因此,并不能单从废水的有机质含量预测废水的毒性。Kungolos^[5] 利用 RODTOX 系统对希腊 Thessaloniki 污水处理厂工业废水进水进行连续 6 个月的在线监测,同样发现用短期 BOD 法测得的进水毒性效应与废水的有机质含量并不直接相关。董玉瑛等^[25] 运用发光细菌法进一步证明不同行业废水的生物毒性与其 TOC 值不存在相关性。

废水对应标准毒性物质浓度能够表达废水毒性的大小,但要表征不同废水对综合污水处理厂的毒性贡献,还需要考虑废水流量的大小。毒性排放负荷(TEL)即毒性单位 TU 与废水流量的乘积,能够

表达废水的毒性贡献,但这种方法并不能适用于所有废水的毒性评价。比如在本研究中,A、B、G、H 四套装置的总排水对活性污泥的耗氧速率抑制率均低于 50%,无法从废水浓度效应曲线中求得其半效应抑制浓度 EC_{50} ,因而不能计算其毒性单位 TU 和毒性排放负荷 TEL。然而,考虑到每个有毒废水对活性污泥的耗氧速率抑制率都可以转化为对应标准毒性物质 3, 5-DCP 浓度,利用该指标与废水流量的乘积,即标准毒性物质质量排放负荷 QEL,能够有效表达废水的毒性排放负荷。从表 3 可以看出,A、B、G、H 四套装置总排口废水的 QEL 值(以 3, 5-DCP 计,下同)分别为 7.53、225.45、0.97 和 21.35 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$,B 装置总排口废水的 QEL 值远大于其他 3 个装置。因此,B 装置是本研究范围内毒性排放贡献最高的装置,B 装置废水的水质水量波动更容易对污水处理厂的稳定运行造成影响。

综上所述,根据对应标准毒性物质浓度和质量排放负荷 QEL 综合评价石化工业园区内 10 套装置总排水对活性污泥的毒性,结果表明,A、B、G、H 四套装置的总排水对活性污泥具有显著的毒性效应,其中 A 装置总排水的毒性水平最高,而 B 装置的毒性贡献最大。石化生产装置工艺流程复杂,内部包含若干的生产节点,每个节点废水的产生量和组成特性也各不相同,其毒性排放特征差异明显。在识别关键生产装置的基础上,为了科学有效地指导石化废水有毒物质的源头控制,必须进一步深入考察生产装置内部不同节点废水的毒性,确定毒性水平及毒性贡献较大的关键节点,识别出污水厂面临的毒性冲击问题的源头。从图 1 可以看出,G、H 装置均包含单一节点,而 A、B 两装置内部包含多个节点,因此对有毒废水产生节点的识别研究主要

集中于 A、B 两装置.

2.3 有毒废水产生节点的识别

对 A、B 装置内部共 5 个生产节点的废水开展活性污泥耗氧速率抑制试验,其中非生物对照试验表明各节点废水均无明显的耗氧或放氧特性(数据未给出). A-1、A-2 节点废水浓度效应曲线如图 3 所示. 各节点废水对活性污泥耗氧速率抑制率 I 、对应 3, 5-二氯苯酚浓度 $c_{3, 5\text{-DCP}}$ 、半效应抑制浓度 EC_{50} 、毒性单位 TU、毒性排放负荷 TEL 以及标准毒性物质质量排放负荷 QEL 的计算结果如表 4 所示.

表 4 各节点废水对活性污泥毒性的计算结果

Table 4 Toxicity of the effluents from the production nodes on activated sludge							
节点名称	测试日期	$I/\%$	$c_{3, 5\text{-DCP}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$EC_{50}/\%$	TU	TEL	QEL(以 3, 5-DCP 计)/ $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
A-1	2013-08-27	99.9	55.97	0.9	111.1	422.2	212.69
A-2	2013-08-23	92.6	40.15	5.2	19.2	19.2	40.15
B-1	2013-08-30	0	0	—	—	—	0
B-2	2013-08-30	15.9	1.22	—	—	—	32.64
B-3	2013-08-31	27.9	6.17	—	—	—	563.94

从表 4 可以看出,在 A 装置中,A-1、A-2 节点废水对应 3, 5-DCP 浓度分别为 $55.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明 A-1 节点废水的毒性大于 A-2 节点废水的毒性,对 EC_{50} 和 TU 的计算结果也支持这一结论. 又因 A-1 节点废水流量占 A 装置总排水的流量比大,其毒性排放负荷 TEL(422.2)和对应标准毒性物质质量排放负荷 QEL($212.69\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)均远大于 A-2 节点废水(TEL 为 19.2 ,QEL 为 $40.15\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$). 以上数据表明,无论从废水本身的毒性水平角度,还是从毒性贡献角度考虑,A-1 节点废水都是 A 装置总排口废水毒性的最大源头,在该装置内部,应当对 A-1 节点进行优先控制.

在 B 装置中,B-3、B-2 节点废水对应 3, 5-DCP 浓度分别为 $6.17\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.22\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; B-3 节点废水和 B-2 节点废水相比毒性更大. 同时,B-3 节点废水流量为 $91.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,占 B 装置总排口废水流量的 74.3% ,其对应标准毒性物质质量排放负荷 QEL 高达 $563.94\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$,而 B-2 节点废水的 QEL 仅为 $32.64\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$,说明 B-3 节点废水的毒性贡献远大于 B-2 节点废水. 此外,B-1 节点废水对活性污泥的耗氧速率无明显抑制效应. 因此, B-3 节点废水是 B 装置总排口废水毒性的主要来源,应该给予优先控制.

2.4 各废水对应标准毒性物质质量排放负荷排序

根据对应标准毒性物质质量排放负荷 QEL,对石化工业园区内有毒废水的产生节点进行排序,结

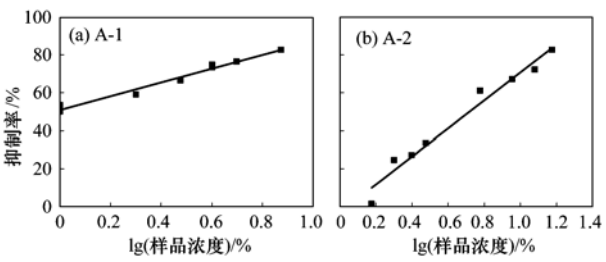


图 3 各节点废水浓度效应曲线

Fig. 3 Concentration-effect curves of the effluents from the production nodes on activated sludge

果如表 5 所示. 其中 G、H 装置仅含单一节点(图 1),故其总排口废水相当于节点废水. 从表 5 可以看出,B-3 节点废水的 QEL 最大,为 $563.94\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$,其次为 A-1($212.69\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$); B-3 和 A-1 两节点废水的 QEL 比其它节点高一个数量级以上,在整个石化园区内,这两股废水是毒性控制的关键所在.

表 5 各节点废水对应标准毒性物质质量排放负荷排序

Table 5 Rank list of the corresponding standard toxic substance's quality emission load of the toxic wastewaters from different production nodes		
序号	节点名称	QEL(以 3, 5-DCP 计)/ $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
1	B-3	563.94
2	A-1	212.69
3	A-2	40.15
4	B-2	32.64
5	H	21.35
6	G	0.97

3 结论

(1)通过活性污泥耗氧速率抑制试验发现,同来源、不同批次采集的活性污泥对同一有毒物质的敏感性存在一定差异;将不同废水的抑制率转化为对应标准毒性物质 3, 5-二氯苯酚的浓度,能够有效提高毒性数据之间的可比性. 在此基础上,结合废水流量数据考察其对应标准毒性物质质量排放负荷 QEL,能够从毒性贡献角度对废水进行综合评价,其应用范围比毒性排放负荷指标 TEL 更加广泛.

(2)石化废水的有机质含量与毒性效应之间没有直接的相关性,并不能单从废水的有机质含量预测废水的毒性。

(3)在本研究考察的石化园区内 10 套石化生产装置中,A、B、G、H 四套装置为毒性控制关键装置,其中 A-1、B-3 两节点为毒性控制关键节点。研究结果为石化废水有毒物质的源头控制提供了有效的理论指导和技术支持。

参考文献:

- [1] 张春燕. 污水厂预防冲击技术研究[D]. 大庆:大庆石油学院, 2008. 1-3.
- [2] 郑秋辉, 胡晓东. 废水生物处理中有毒物质毒性阈值影响因素分析[J]. 环境科学与管理, 2009, **34**(10): 104-107.
- [3] 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.
- [4] Grau P, Da-Rin B P. Management of toxicity effects in a large wastewater treatment plant[J]. Water Science and Technology, 1997, **36**(2-3): 1-8.
- [5] Kungolos A. Evaluation of toxic properties of industrial wastewater using on-line respirometry [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2005, **40**(4): 869-880.
- [6] Zhang J, Wang S G, Wang C, *et al.* Chemical identification and genotoxicity analysis of petrochemical industrial wastewater[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012, **6**(3): 350-359.
- [7] 张振林, 王贤慧, 王晓华, 等. 石油化工装置污染源分析[J]. 油气田环境保护, 2007, **17**(3): 29-32.
- [8] 凌敏华. 石化废水处理装置工艺改造实践[J]. 工业水处理, 2009, **29**(8): 81-83.
- [9] Eckenfelder Jr W W, Musterman J L. Treatment and pretreatment requirements for industrial wastewaters in municipal activated sludge plants[J]. Water Science and Technology, 1994, **29**(9): 79-88.
- [10] 周岳溪, 宋玉栋, 蒋进元, 等. 工业废水有毒有机物全过程控制技术策略与实践[J]. 环境工程技术学报, 2011, **1**(1): 7-14.
- [11] 王晶惠. 污水厂抗有毒污染物冲击强化处理技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009. 8-9.
- [12] Eckenfelder Jr W W, Englehardt Jr A J. Chemical/petrochemical wastewater management-Past, present and future [J]. Water Science and Technology, 1996, **34**(10): 1-7.
- [13] Geenens D, Thoeve C. The use of an on-line respirometer for the screening of toxicity in the Antwerp WWTP catchment area[J]. Water Science and Technology, 1998, **37**(12): 213-218.
- [14] Chen C Y, Huang J B, Chen S D. Assessment of the microbial toxicity test and its application for industrial wastewaters [J]. Water Science and Technology, 1997, **36**(12): 375-382.
- [15] Ricco G, Tomei M C, Ramadori R, *et al.* Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox® [J]. Water Research, 2004, **38**(8): 2103-2110.
- [16] Gutierrez M, Etxebarria J, De las Fuentes L. Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox® and activated sludge oxygen uptake inhibition[J]. Water Research, 2002, **36**(4): 919-924.
- [17] ISO/TR 15462; 2006, Water quality-Selection of tests for biodegradability[S].
- [18] ISO 8192; 2007, Water quality-Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation[S].
- [19] GB/T 21796-2008, 化学品活性污泥呼吸抑制试验[S].
- [20] OECD 209, OECD guidelines for the testing of chemicals. Activated sludge, respiration inhibition test (carbon and ammonium oxidation)[S].
- [21] 胡洪营, 赵文玉, 张凯顺, 等. 基于 OUR 的城市污水生物抑制性实时监控方法与系统[P]. 中国专利: CN102520016 A, 2012-06-27.
- [22] Chan C M, Lo W, Wong K Y, *et al.* Monitoring the toxicity of phenolic chemicals to activated sludge using a novel optical scanning respirometer[J]. Chemosphere, 1999, **39**(9): 1421-1432.
- [23] GB-T 15441-1995, 水质急性毒性的测定发光细菌法[S].
- [24] 李萍. 发光菌急性毒性测试方法的完善及其在工业废水水质监督与管理中的应用研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2012. 44-45.
- [25] 董玉瑛, 冯霄, 王宗爽. 发光细菌法测定有机工业废水综合毒性[J]. 化工环保, 2005, **25**(1): 65-67.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《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12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 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