

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016050901

刘红磊, 李艳英, 于丹, 等. 工业园区典型行业废水的理化性质及急性毒性[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2582-2591.

LIU Honglei, LI Yanying, YU Dan, et al. Physicochemical properties and acute toxicities of typical industrial effluents [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2582-2591.

## 工业园区典型行业废水的理化性质及急性毒性\*

刘红磊 李艳英 于丹 邵晓龙 张彦 李慧\*\*

(天津市环境保护科学研究院, 天津, 300191)

**摘 要** 利用理化检测和发光细菌法对天津市某工业园区内 16 家行业典型企业的进出水进行理化分析和急性毒性试验. 结果表明, 16 家企业原水水质较差, 且废水的污染特征差异明显. 发光细菌毒性试验表明, 16 家企业原水对发光细菌的急性毒性等级在重毒以上的比例占到 81.25%. 预处理后, 废水的常规指标基本上满足园区污水处理厂收水标准, 但部分企业出水中仍能检出一定浓度的非常规污染物. 预处理后, 企业废水的整体毒性得到有效削减, 低毒和中毒的比例分别达到了 25% 和 37.5%. 相关性分析实验表明, 企业原水急性毒性与各化学参数间均无相关性, 企业出水的急性毒性则与化学需氧量 ( $r = -0.589, P < 0.05$ )、总磷 ( $r = -0.566, P < 0.05$ )、镍 ( $r = -0.670, P < 0.01$ )、铊 ( $r = -0.659, P < 0.01$ )、铅 ( $r = -0.684, P < 0.01$ )、镉 ( $r = -0.678, P < 0.01$ )、六价铬 ( $r = -0.682, P < 0.01$ ) 具有显著相关性. 将理化性质与急性毒性指标有机结合起来, 能够更加全面、准确的判断工业废水水质状况. 建议在制订工业园区纳管标准时设置急性毒性指标.

**关键词** 企业废水, 发光细菌, 理化性质, 急性毒性.

## Physicochemical properties and acute toxicities of typical industrial effluents

LIU Honglei LI Yanying YU Dan SHAO Xiaolong ZHANG Yan LI Hui\*\*

(Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin, 300191, China)

**Abstract:** Physico-chemical analysis and luminescent bacteria acute toxicity assays were applied to industrial effluents from 16 enterprises in Tianjin City before and after wastewater treatment. The results indicated that the raw industrial effluents had bad quality with many toxic pollutants being inferior to standard. 81.25% raw industrial effluents presented a very high level of toxicity with relative luminosity below 50%. After wastewater treatment, the percentage of the industrial effluents with low toxicity and medium toxicity reached 25% and 37.5% respectively. Nevertheless, the effluents still contained some level of toxic substances. The correlation analysis indicates that there is no correlation between acute toxicity and physico-chemical indexes in raw industrial effluents. However, significant correlation was observed between acute toxicity and seven pollutants in the treated effluents such as chemical oxygen demand ( $r = -0.589, P < 0.05$ ), total phosphorus ( $r = -0.566, P < 0.05$ ), nickel ( $r = -0.670, P < 0.01$ ), thallium ( $r = -0.659, P < 0.01$ ), lead ( $r = -0.684, P < 0.01$ ), cadmium ( $r = -0.678, P < 0.01$ ) and hexavalent chromium ( $r = -0.682, P < 0.01$ ). It is believed that the combined physicochemical analysis and acute toxicity testing can

2016 年 5 月 9 日收稿 (Received: May 9, 2016).

\* 国家“十二五”水体污染控制与治理科技重大专项“重点流域典型工业园区水污染防治技术评估和管理制度研究”(2014ZX07504-005)资助.

Supported by the National Water Pollution Control and Management Technology Major Projects (2014ZX07504-005).

\*\* 通讯联系人: Tel: 022-87671635, E-mail: 65972736@qq.com

Corresponding author: Tel: 022-87671635, E-mail: 65972736@qq.com

improve the judgement accurately on the industrial wastewater quality.

**Keywords:** Industrial effluents, luminescent bacteria, physicochemical property, acute toxicity.

工业园区企业废水污染物成分复杂,有毒有害物质种类多、含量高,对水生态系统及人类安全造成严重威胁<sup>[1]</sup>.目前,工业园区对企业废水的监督管理主要基于对理化指标的监测和控制.然而,传统的理化指标并不能反映废水对环境的综合效应,难以满足水环境安全管理的需求<sup>[2]</sup>.相比而言,发光细菌急性毒性检测法<sup>[3-4]</sup>能够较好地反映废水污染物对生态系统的影响,比测定单一理化指标更具实际意义.该方法快速、灵敏、经济,在工业废水安全性评价方面具有较大的优越性<sup>[5]</sup>.目前,美国、德国等发达国家已经开始实施工业废水急性毒性控制,并制定了相关毒性排放标准<sup>[6-9]</sup>.我国在工业废水排放标准中急性毒性指标的应用还处于起步阶段<sup>[6]</sup>.

本文对天津某工业园区内 16 家行业典型企业废水的理化性质和急性毒性展开相关研究,旨在为了解园区企业废水污染现状、强化排污企业废水管理、评估预处理工艺提供理论支持.

## 1 材料与方 法 (Materials and methods)

### 1.1 水样采集

水样取自天津某工业园区 16 家企业的原水和出水.16 家企业的行业分布和相关产品情况列于表 1.水样采集时间为 2015 年 10 月—11 月,采集后于 4 ℃ 保存,毒性分析在 24 h 之内进行.

表 1 16 家企业的行业分布情况

Table 1 The industry distribution of 16 enterprises

| 企业编号<br>Enterprise<br>number | 企业简称<br>Enterprise<br>abbreviation | 所属行业<br>Industry | 产品<br>Product        |
|------------------------------|------------------------------------|------------------|----------------------|
| 1                            | 调料                                 | 酱油、食醋及类似制品制造     | 番茄酱、酱油、甜面酱           |
| 2                            | 乳胶                                 | 日用及医用橡胶制品制造      | 避孕套                  |
| 3                            | 自行车零件                              | 脚踏自行车及残疾人座车制造    | 自行车零部件               |
| 4                            | 新能源材料                              | 有色金属合金制造         | 电池材料                 |
| 5                            | 汽车装饰                               | 汽车零部件及配件制造       | 汽车饰条,汽车车牌,车标,汽车格栅    |
| 6                            | 原材料加工                              | 切削工具制造           | 硬质合金刀片、钻头、刀柄等        |
| 7                            | 原料药                                | 化学药品原料药制造        | 化学原料药,中西制剂药,中药,医药中间体 |
| 8                            | 日化                                 | 肥皂及合成洗涤剂制造       | 洗衣剂,洗手液,沐浴露          |
| 9                            | 水处理剂                               | 环境污染处理专用药剂材料制造   | 水处理试剂                |
| 10                           | 汽车零部件                              | 汽车零部件及配件制造       | 汽车驱动桥,盘式制动器及零部件      |
| 11                           | 汽车制造                               | 汽车整车制造           | 汽车                   |
| 12                           | 车轮                                 | 汽车零部件及配件制造       | 锻造、旋压合金车轮、模具         |
| 13                           | 中药                                 | 中成药生产            | 片剂、胶囊剂、滴丸剂、颗粒剂等.     |
| 14                           | 轮胎                                 | 轮胎制造             | 橡塑轮胎                 |
| 15                           | 电子                                 | 电力电子元器件制造        | 电子产品                 |
| 16                           | 啤酒                                 | 啤酒制造             | 啤酒                   |

### 1.2 废水水质检测

#### 1.2.1 常规污染物指标检测

常规污染物指标有 pH、悬浮物(SS)、化学需氧量(COD)、五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)、总磷(TP)、石油类、动植物油类、挥发酚、硫化物、氟化物、阴离子表面活性剂.常规指标的分析采用《水和废水分析方法(第四版)》<sup>[10]</sup>中的测定方法.

#### 1.2.2 非常规污染物指标检测

基于我国环保部 2015 年底颁布实施的 60 项行业标准,以及 1989 年提出的 68 种优先控制污染

物,结合 16 家企业废水特点,本研究筛选了 105 种非常规污染物指标,分别为甲醛、氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、苯、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、间、对-二甲苯、三溴甲烷、苯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、邻-二甲苯、二氯甲烷、异丙苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、苯胺类、水合肼、丙烯腈、甲基汞、乙基汞、吡啶、乙腈、三乙胺、多氯联苯、苯胺、对硝基苯胺、间硝基苯胺、邻硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基二正丙胺、酞酸二甲酯、酞酸二丁酯、酞酸二辛酯、苯酚、间甲酚、2,4-二氯苯酚、对氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、五氯酚、2,4,6-三硝基酚、邻硝基苯酚、对硝基苯酚、硝基苯、邻-硝基甲苯、间-硝基甲苯、对-硝基甲苯、间-硝基氯苯、对-硝基氯苯、邻-硝基氯苯、对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯、2,6-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯、萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯、氰化物、氯化物、二氧化氯、六价铬、铅、锌、铜、汞、砷、硒、镍、钡、铍、钒、钴、银、铊.检测方法参考《水和废水分析方法(第四版)》<sup>[10]</sup>及相关国家标准.

### 1.2.3 急性毒性检测

以青海弧菌 Q67 (*Vibrio qinghaiensis* sp. Q67)<sup>[11-12]</sup> 为受试生物,依据国家 GB/T15441—1995《水质急性毒性的测定发光细菌法》<sup>[13]</sup>,参照《水和废水监测分析方法》(第四版)<sup>[10]</sup>进行急性毒性测定.具体步骤:取保存在斜面的青海弧菌 Q67,接种到液体培养基中,22 ℃,180 r·min<sup>-1</sup>培养 16—18 h,离心收集菌体,制成发光强度在 200—600 万 RLU (Relative Light Units) 之间的菌悬液.将测定的样品与菌悬液混合均匀,反应 15 min 后,于酶标仪测试发光.每个样品平行测定 3 次.由测试发光值 RLU,计算样品的相对发光度:

$$\text{相对发光度}(\%) = \frac{\text{试样的 RLU}}{\text{对照的 RLU}} \times 100\% \quad (1)$$

## 1.3 废水水质评价

### 1.3.1 单因子指数评价<sup>[14]</sup>

采用单因子指数评价方法计算废水中各指标的单因子指数,分析不同行业废水水质特征.单因子指数的计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (2)$$

式中,  $P_i$  为废水样品中指标  $i$  的单因子指数;  $C_i$  为指标  $i$  的实测浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $S_i$  为指标  $i$  的参比值 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

常规污染物指标的参比值  $S_i$  参考《污水综合排放标准》(GB8978—1996)和《天津市污水排放标准》(DB12/356—2008)中的三级标准.我国尚未形成完整的非常规污染物浓度标准,因此本文根据《美国水环境质量基准》<sup>[15]</sup>及《地表水环境质量标准(GB3838—2002)》<sup>[16]</sup>确定各非常规污染物的参比值.在检测的 105 项非常规指标中,未检出或浓度低于参比值的指标有 85 项;高于参比值的污染项有 20 个,分别为:氰化物 ( $0.022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、甲醛 ( $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、二氧化氯 ( $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、三氯甲烷 ( $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、四氯化碳 ( $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、甲苯 ( $57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、乙苯 ( $130 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、苯胺类 ( $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、六价铬 ( $0.016 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、铅 ( $0.065 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、镉 ( $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、锌 ( $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、铜 ( $1.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、铁 ( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、汞 ( $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、砷 ( $0.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、镍 ( $0.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、钡 ( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、银 ( $3.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )、铊 ( $0.24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).括号内为各指标的参比值.

### 1.3.2 有机污染指数评价

目前,我国尚无工业废水有机污染评价方法.为了解行业废水的水质污染状况,本研究在有机污染指数模型<sup>[17]</sup>的基础上做了部分修改,结果如式(3)所示:

$$A = \frac{C_{\text{COD}_{\text{Cr}}}}{S_{\text{COD}_{\text{Cr}}}} + \frac{C_{\text{BOD}_5}}{S_{\text{BOD}_5}} + \frac{C_{\text{NH}_3\text{-N}}}{S_{\text{NH}_3\text{-N}}} \quad (3)$$

式中,  $C_{\text{COD}_{\text{Cr}}}$ 、 $C_{\text{BOD}_5}$ 、 $C_{\text{NH}_3\text{-N}}$  为有机污染指标  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  的实测浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $S_{\text{COD}_{\text{Cr}}}$ 、 $S_{\text{BOD}_5}$ 、 $S_{\text{NH}_3\text{-N}}$  为

有机污染指标  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  的标准值,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 参考《天津市污水排放标准》(DB12/356—2008) 中的三级标准,  $S_{\text{COD}_{\text{Cr}}}$ 、 $S_{\text{BOD}_5}$ 、 $S_{\text{NH}_3\text{-N}}$  分别为 500、300、35  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 1.3.3 重金属内梅罗污染指数评价<sup>[18]</sup>

$$\text{WQI} = \sqrt{\frac{P_{\text{max}}^2 + (\bar{P})^2}{2}} \quad (4)$$

式中, WQI 为废水中重金属的内梅罗综合污染指数;  $P_{\text{max}}$  为重金属单因子污染指数的最大值;  $\bar{P}$  为重金属单因子污染指数的算术平均值. 本研究在计算重金属内梅罗污染指数时, 采用的单因子指标有: 六价铬、铅、镉、锌、铜、汞、砷、镍、钡、银、铊, 其标准值同“1.3.1 节”.

### 1.3.4 急性毒性评价

以实验测得相对发光度表征废水的急性毒性强度, 其毒性标准根据张绮等<sup>[19]</sup> 报道的百分数等级划分, 见表 2.

表 2 发光细菌实验相对发光度毒性百分数等级

Table 2 Class standard of biological toxicity based on relative luminosity

|     | 相对发光度 ( $L$ )<br>Relative luminosity ( $L$ )/% | 相当的 $\text{HgCl}_2$ 溶液浓度 $C$<br>Equivalent concentration of $\text{HgCl}_2$ /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 毒性级别<br>Toxic grade |
|-----|--|--|---------------------|
| I   | $L > 70$                                       | $C_{\text{Hg}} < 0.07$   | 低毒                  |
| II  | $50 < L \leq 70$                               | $0.07 \leq C_{\text{Hg}} < 0.09$   | 中毒                  |
| III | $30 < L \leq 50$                               | $0.09 \leq C_{\text{Hg}} < 0.12$   | 重毒                  |
| IV  | $0 < L \leq 30$                                | $0.12 \leq C_{\text{Hg}} < 0.16$   | 高毒                  |
| V   | $L = 0$  | $C_{\text{Hg}} > 0.16$   | 剧毒                  |

### 1.3.5 废水急性毒性削减率

预处理前后企业废水的急性毒性削减率计算公式如下:

$$\text{毒性削减率}(\%) = \frac{\text{出水相对发光度} - \text{进水相对发光度}}{100\% - \text{进水相对发光度}} \times 100\% \quad (5)$$

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 企业废水水质特征分析

#### 2.1.1 废水的常规指标分析

根据各常规指标的实测含量, 依据《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 和《天津市污水排放标准》(DB12/356—2008) 中的三级标准, 对 16 家企业废水的单因子指数进行评价, 结果如图 1 所示. 由图 1(a) 可知, 大部分企业废水原水水质较差, 化学需氧量、五日生化需氧量、悬浮物、总磷等指标含量均较高. 预处理后, 除新能源材料、原料药和汽车零部件外, 其余 13 家企业出水的常规污染物浓度基本上符合国家标准, 满足园区污水处理厂收水标准(图 1(b)).

#### 2.1.2 废水的非常规指标分析

由于指标种类较多, 且存在量纲、数量级等差异, 为便于废水水质特征的分析比较, 本文采用单因子指数法对检测数据进行了标准化处理, 并对其中出现过单因子指数大于 1 的 20 项指标进行分析, 结果如图 2 所示.

如图 2(a) 所示, 预处理前, 各企业废水的污染特征差异明显. 新能源材料的镉、汽车装饰中的镍、水处理剂中的砷含量均出现了极大值, 单因子指数分别达到 150、431、115. 原料药废水中检出的非常规污染项的数量最多(12 项), 而同属于制药领域的中药企业仅砷和六价铬含量偏高, 单因子指数分别为 1.5 和 4.3. 轮胎和乳胶企业都以生胶为主要原料, 废水中的特征污染物种类较为相似, 均含有苯胺类、六价铬、锌和砷. 啤酒废水中主要含有粗蛋白、防腐剂、碱性洗涤剂物质, 营养成分较多, 有毒有害物质较少. 调料废水中苯胺的污染程度最高, 其单因子指数高达 18. 自行车零件、原材料加工、汽车装饰、汽车零

部件、汽车制造、车轮属于设备制造业,在生产过程中涉及锻造、锻压、焊接、喷涂、刨、钻等工艺,废水中含有不同浓度的锌、铅、六价铬、砷、铅、镍、铜、氰化物等污染物.

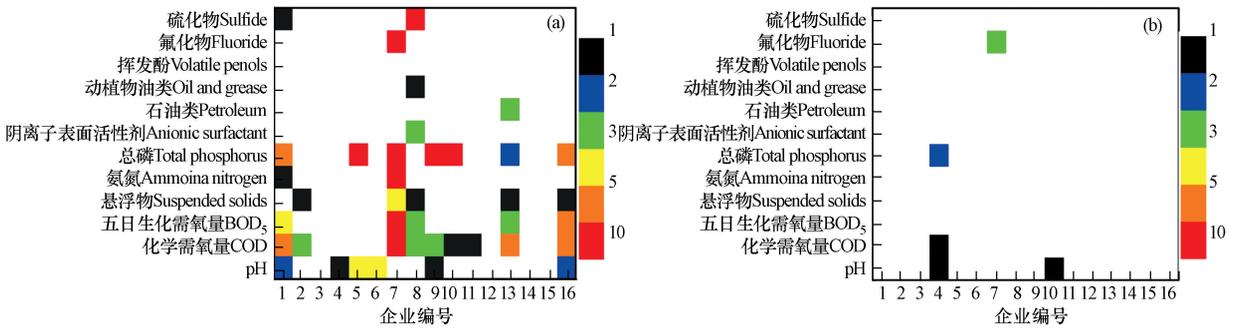


图1 16家企业废水中常规污染物的单因子评价结果

(a) 原水, (b) 出水. 色阶表示单因子评价指数, 小于1的数值未给出. 企业编号见表1, 下同.

Fig.1 Single factor index of regulated pollutants in (a) raw and (b) treated effluents. Panels are colored according to the single factor index of each regulated pollutant. Only the single factor index above 1 are displayed. Enterprise numbers are listed in Table 1.

由图2(b)可知,预处理后,50%的企业废水中的非常规污染物单因子指数下降至2以下.生产电池材料的新能源材料废水中的污染项最多(6项),镍、铁、镉、铅、六价铬的含量均高于其他废水,其中镉的单因子指数高达735.原材料加工中的氰化物、原料药中的镉、汽车零部件中的三氯甲烷以及汽车制造中的锌含量较高,单因子指数分别为8.5、40.1、13.2、31.0.除此之外,水处理剂、自行车零件、汽车零部件、电子的出水中新增了二氧化氯或三氯甲烷指标,这些污染项属废水处理过程中残留的消毒剂或消毒副产物,其对生态安全可能存在一定的负面效应.若上述污染物进入以生物处理为核心工艺的污水处理厂,不仅会影响生物处理单元的稳定性,还有可能“穿透”污水处理厂,直接泄入受纳水体,威胁环境安全.

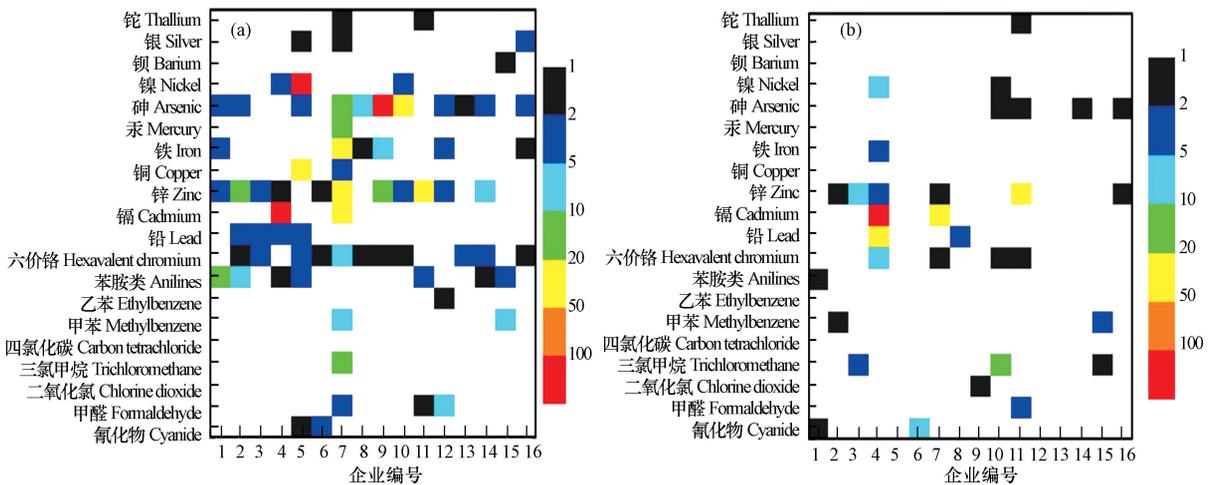


图2 原水(a)和出水(b)中非常规污染物的单因子指数

色阶代表单因子评价指数. 单因子指数小于1的数值未给出

Fig.2 Single factor index of unregulated pollutants in (a) raw and (b) treated effluents

Panels are colored according to the single factor index of each unregulated pollutant. Only the single factor index above 1 are displayed

### 2.1.3 废水的综合污染特征

从上述讨论可知,16家企业废水的主要污染物是有机类污染物和重金属类污染物.因此本研究利用有机污染指数(A)和重金属内梅罗污染指数(WQI)对企业废水的污染程度进行分析评价.

从图3(a)可知,预处理前,日化的A值高达45,有机污染负荷最高.除此之外,调料、中药、啤酒等企业的A值处于11—13之间,有机污染物的浓度也较高.新能源材料、汽车装饰、水处理剂的WQI均大于

80,其中汽车装饰的 WQI 值高达 400,重金属污染严重.相比较而言,自行车零件、原材料加工、车轮、轮胎、电子的 A 和 WQI 值较小,综合污染水平低.

如图 3(b)所示,预处理后,16 家企业出水的 A 值均下降至 1.5 以下,有机污染负荷均得到了有效削减.然而,新能源材料出水的 WQI 高达 523,远高于原水(WQI=106).汽车制造、日化的出水同样存在重金属污染严重的情况.这些企业的预处理工艺无法较好的去除废水中的污染物质,有必要对相关处理工艺采取改进措施.

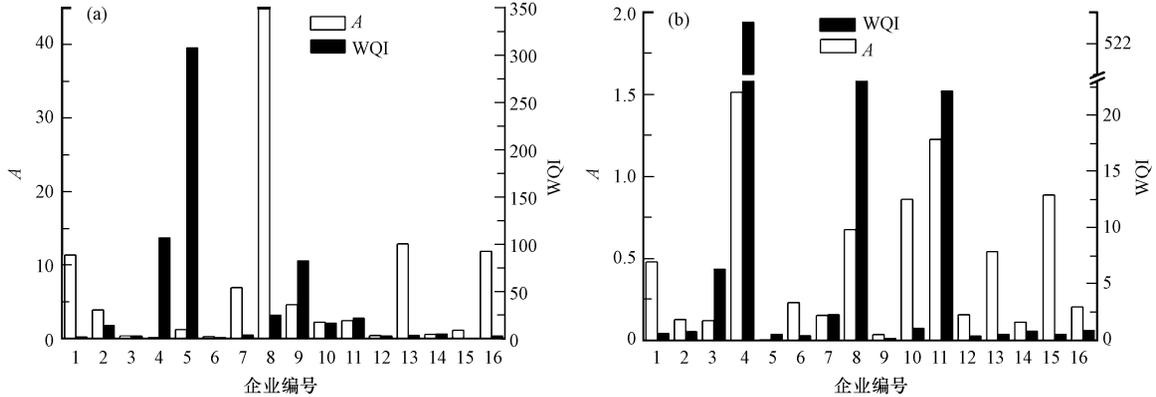


图 3 16 家企业(a)原水和(b)出水的有机污染指数(A)和重金属内梅罗指数(WQI)

Fig.3 A and WQI of (a) raw and (b) treated effluents

2.2 企业废水的急性毒性评估

为准确评估典型行业废水的急性毒性,本研究利用发光细菌法对天津某工业园区内的 16 家企业进出水的急性毒性进行了研究.

2.2.1 预处理前企业废水的急性毒性

由于原材料和生产工艺的不同,16 家企业原水中所含有的污染物不尽相同,因此对发光细菌的抑制作用也存在一定差异.16 家企业原水对发光细菌的急性毒性等级在重毒以上的比例占到 81.25%.如图 4 所示,原水毒性最强的为调料、乳胶、自行车零件,毒性等级为剧毒,比例占 18.75%;其次是新能源材料、汽车装饰、原材料加工、原料药、日化、水处理剂、汽车零部件,急性毒性表现为高毒,比例为 43.75%;毒性最低的是啤酒.同属于汽车零部件及配件制造行业的车轮、汽车装饰、汽车零部件,其废水均处于重毒-高毒水平,毒性等级相差不大.

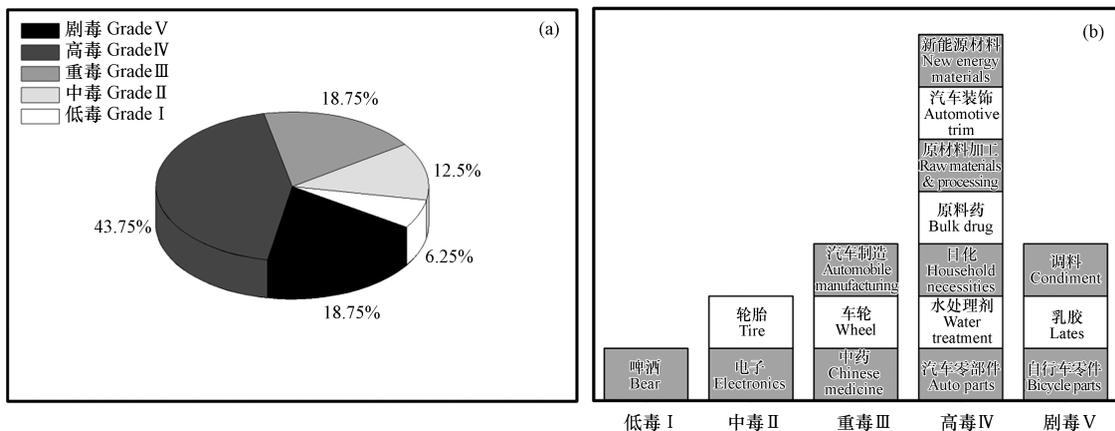


图 4 预处理前企业原水对发光细菌的急性毒性

Fig.4 Acute toxicity of raw industrial effluents to luminescent bacteria

2.2.2 预处理后企业废水的急性毒性

如图 5 所示,毒性试验结果表明,预处理后废水的整体毒性得到有效削减,重毒以上的比例降至

31.25%,低毒和中毒的比例分别提高至 25%和 37.5%.急性毒性大小依次为新能源材料>水处理剂>汽车制造>中药>调料>乳胶>汽车零部件>原料药>汽车装饰>轮胎>车轮>日化>自行车零件>电子>啤酒>原材料加工.

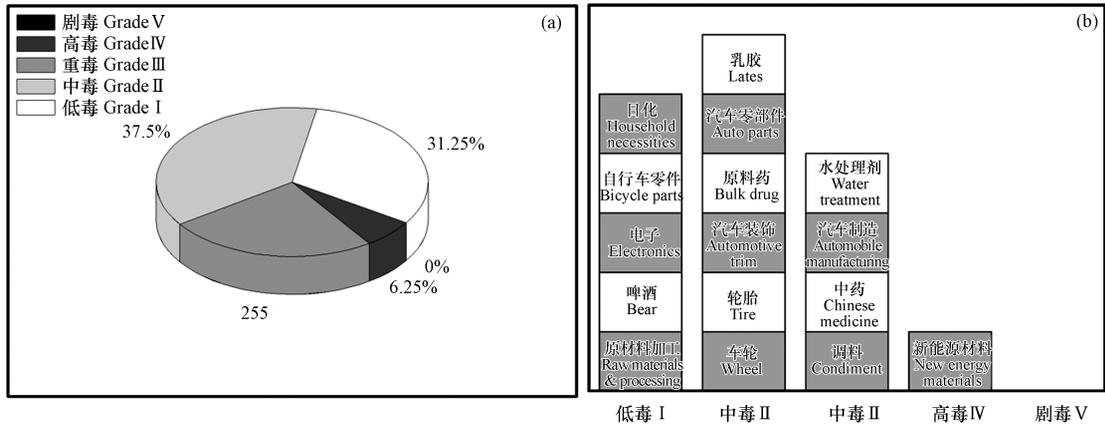


图 5 预处理后企业出水对发光细菌的急性毒性

Fig.5 Acute toxicity of treated effluents to luminescent bacteria

2.2.3 预处理前后企业废水的毒性削减情况

图 6 是预处理前后企业废水的急性毒性削减情况.对于调料、乳胶、自行车零件、汽车装饰、原材料加工、原料药、日化等企业,原水的相对发光度处于 0—1%之间,急性毒性较强;预处理后,废水毒性的削减率能达到 48%—91%,毒性去除效果显著.对于进出水污染负荷均较高的新能源材料,预处理对废水的急性毒性几乎没有作用,出水毒性削减率为 0,需要引起注意.此外,水处理剂、汽车制造、中药的预处理工艺对毒性削减效果同样不显著,出水毒性依然表现为重毒.对于电子、轮胎、啤酒,虽然出水的相对发光度较原水变化微弱,但由于企业原水本身毒性较低,出水的急性毒性也较低,均呈现低毒.

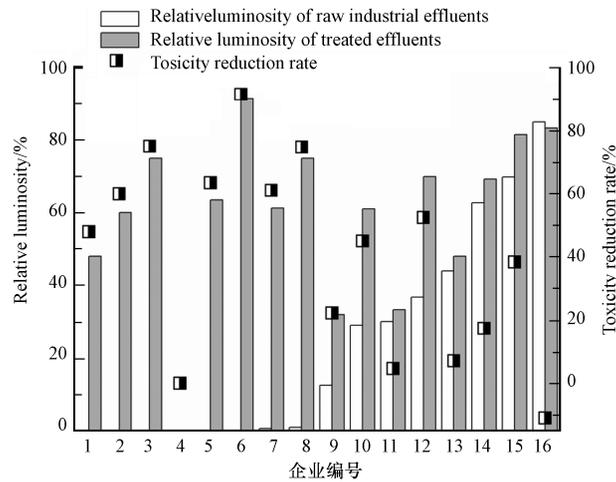


图 6 预处理前后企业废水的急性毒性削减情况

Fig.6 Toxicity reduction of industrial effluents after wastewater treatment

2.3 废水理化性质与急性毒性的关系

16 家企业废水的相对发光度与 WQI、A 之间的关系曲线如图 7 所示.A 值最高的日化进水的相对发光度仅为 0.59%,毒性等级为高毒.对于 WQI 指数均在 80 以上的新能源材料的原水和出水、汽车装饰原水以及水处理剂的原水,毒性级别也均在高毒以上.而对于自行车零件原水、原材料加工原水、汽车零部件原水、汽车制造原水、车轮原水以及水处理剂出水、中药出水,其有机污染和重金属污染水平均较低,但毒性却在重毒以上.该结果表明,急性毒性与理化分析存在一定的关联性,但也有差异.

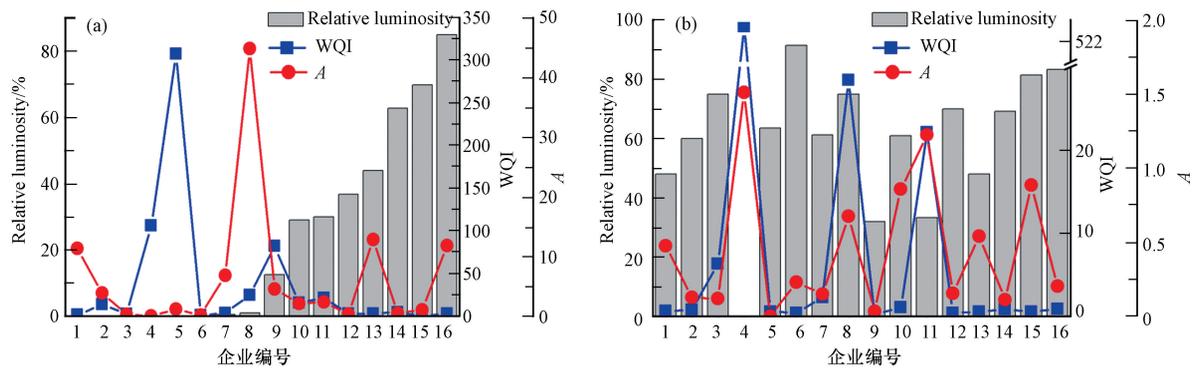


图 7 A、WQI 与相对发光度的关系曲线

(a) 原水, (b) 出水

Fig.7 The correlation curves between relative luminosity and A as well as WQI of industrial effluents (a) before and (b) after treatment

为进一步了解废水急性毒性的影响因素,本文利用 SPSS 分析软件对废水相对发光度和理化指标进行相关性分析,结果列于表 3。预处理前,进水相对发光度与理化指标之间均无相关性( $P>0.05$ )。一些研究也发现,急性毒性和理化指标在含有众多污染物的复杂样品中不具相关性,原因可能是部分样品具有刺激效应,干扰了相关性分析<sup>[20-21]</sup>。

预处理后,企业出水中有毒有害污染物的种类和浓度得到有效削减,一些影响废水急性毒性的刺激因子被去除。此时,相对发光度与 WQI、A 呈显著负相关性, Pearson 相关系数分别为  $-0.690$  ( $P<0.01$ ) 和  $-0.546$  ( $P<0.05$ )。从表 3 可知,化学需氧量、总磷、镍、铊、铅、镉、六价铬是影响工业废水急性毒性的关键指标,其与相对对发光度呈显著负相关性, Pearson 相关系数分别为  $-0.589$  ( $P<0.05$ )、 $-0.566$  ( $P<0.05$ )、 $-0.670$  ( $P<0.01$ )、 $-0.659$  ( $P<0.01$ )、 $-0.684$  ( $P<0.01$ )、 $-0.678$  ( $P<0.01$ )、 $-0.682$  ( $P<0.01$ )。由此可知,新能源材料出水中残留的高浓度镉、铅、六价铬、镍、难降解有机物、磷是造成其毒性较高的原因。对于出水仅为低毒-中毒的乳胶、自行车零件、汽车装饰、原材料加工、车轮、轮胎、电子、啤酒,废水中的镍、铊、铅、镉、六价铬均未被检出,化学需氧量和总磷含量也较低。日化和原料药出水中含有一定浓度的铅或镉,但出水毒性不高(中毒),这可能与铅或镉浓度相对较低有关。值得提出的,对于水处理剂和中药,出水中污染物种类少,浓度低,但毒性仍为重毒。原因可能是检测指标外一些未知的化学物质影响了废水的生物毒性。

上述结果表明,工业废水的化学污染程度有时不能正确反映废水毒性大小,只有将理化指标与急性毒性指结合起来分析,才能更加全面、准确的判断废水水质污染特征。

表 3 相对发光度与理化指标之间的相关性分析

Table 3 The correlation analysis between relative luminosity and physico-chemical indexes

| 污染项<br>Pollution index | 进水 Raw industrial effluents                      |                     | 出水 Treated effluents                             |                     |
|------------------------|--|---------------------|--|---------------------|
|                        | Pearson 相关性系数<br>Pearson correlation coefficient | 显著性<br>Significance | Pearson 相关性系数<br>Pearson correlation coefficient | 显著性<br>Significance |
| pH                     | -0.253   | 0.344               | -0.455   | 0.076               |
| 悬浮物                    | -0.140   | 0.605               | -0.240   | 0.371               |
| 五日生化需氧量                | -0.054   | 0.843               | -0.270   | 0.312               |
| 化学需氧量                  | -0.049   | 0.858               | -0.589*  | 0.016               |
| 氨氮                     | -0.250   | 0.350               | -0.476   | 0.063               |
| 总磷                     | -0.173   | 0.522               | -0.566*  | 0.022               |
| 阴离子表面活性剂               | -0.206   | 0.443               | 0.152  | 0.574               |
| 石油类                    | 0.232  | 0.388               | 0.204  | 0.449               |
| 动植物油                   | -0.262   | 0.327               | -0.462   | 0.455               |
| 氟化物                    | -0.210   | 0.434               | 0.056  | 0.836               |

续表3

| 污染项<br>Pollution index | 进水 Raw industrial effluents                      |                     | 出水 Treated effluents                             |                     |
|------------------------|--|---------------------|--|---------------------|
|                        | Pearson 相关性系数<br>Pearson correlation coefficient | 显著性<br>Significance | Pearson 相关性系数<br>Pearson correlation coefficient | 显著性<br>Significance |
| 挥发酚                    | 0.283  | 0.289               | -0.016   | 0.952               |
| 硫化物                    | -0.241   | 0.368               | -0.036   | 0.896               |
| 氰化物                    | -0.259   | 0.333               | 0.351  | 0.183               |
| 甲醛                     | 0.155  | 0.567               | -0.262   | 0.328               |
| 二氧化氯                   | -0.214   | 0.426               | -0.318   | 0.230               |
| 三氯甲烷                   | -0.204   | 0.449               | 0.073  | 0.788               |
| 四氯化碳                   | -0.310   | 0.242               | -0.005   | 0.986               |
| 甲苯                     | 0.060  | 0.826               | 0.198  | 0.462               |
| 乙苯                     | 0.162  | 0.550               | -0.042   | 0.876               |
| 苯胺类                    | -0.308   | 0.246               | -0.089   | 0.742               |
| 汞                      | -0.202   | 0.453               | -0.086   | 0.751               |
| 砷                      | -0.104   | 0.702               | 0.104  | 0.702               |
| 镍                      | -0.214   | 0.425               | -0.670**   | 0.004               |
| 银                      | 0.216  | 0.421               | -0.297   | 0.264               |
| 铊                      | -0.142   | 0.600               | -0.659**   | 0.005               |
| 铅                      | -0.477   | 0.062               | -0.684**   | 0.003               |
| 镉                      | -0.253   | 0.345               | -0.678**   | 0.004               |
| 铁                      | -0.210   | 0.435               | -0.480   | 0.218               |
| 锌                      | -0.207   | 0.442               | -0.331   | 0.210               |
| 钡                      | 0.407  | 0.108               | -0.154   | 0.569               |
| 铜                      | -0.225   | 0.401               | -0.479   | 0.060               |
| 六价铬                    | -0.141   | 0.602               | -0.682**   | 0.004               |
| WQI                    | -0.318   | 0.231               | -0.690**   | 0.003               |
| A                      | -0.102   | 0.707               | -0.546**   | 0.029               |

注: \* 表示  $P < 0.05$ , \*\* 表示  $P < 0.01$ .

### 3 结论 (Conclusion)

天津某工业园区内 16 家企业原水污染物成分复杂,水质较差,重毒以上的企业占 81.25%.预处理后,废水的常规指标基本上满足园区污水处理厂收水标准,但部分企业出水中仍能检出一定浓度的非常规污染物,毒性削减率低.相关性分析结果表明,化学需氧量、总磷、镍、铊、铅、镉、六价铬是影响工业废水急性毒性的关键因素,因此有必要严控这些污染物的排放.理化性质和急性毒性都只是废水污染表征的一种方式 and 手段,只有将二者有机结合起来,才能够更加全面、准确的判断工业废水水质状况.因此,工业园区在制定收水标准时应考虑纳入急性毒性指标.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 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.  
ZHOU Y X, SONG Y D, JIANG J Y, et al. Whole process control techniques and practices for toxic organics in industrial wastewaters[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011, 1(1): 7-14(in Chinese).
- [ 2 ] 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.  
LI Z, LIU M, WANG X, et al. Study on the biotoxicity of industry wastewater by luminescent bacteria[J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(s1): 38-40(in Chinese).
- [ 3 ] FARRE M, PASINI O, ALONSO M C, et al. Toxicity assessment of organic pollution in wastewaters using a bacterial biosensor[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 426(2): 155-165.
- [ 4 ] BULICH AA, ISENBERG D. Use of the luminescent bacterial system for the rapid assessment of aquatic toxicity[J]. Isa Transactions, 1980, 20(1): 29-33.

- [ 5 ] 邹叶娜, 蔡焕兴, 薛银刚, 等. 成组生物毒性测试法综合评价典型工业废水毒性[J]. 生态毒理学报, 2012, 7 (4): 381-388.  
ZOU Y N, CAI H X, XUE Y G, et al. Synthetic evaluation on toxicity of typical industrial effluents using a battery of bioassays[J]. Journal of Ecotoxicology, 2012, 7 (4): 381-388 (in Chinese).
- [ 6 ] 任春, 卢延娜, 张虞, 等. 综合毒性指标在水污染物排放标准中的应用探讨[J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 4-7.  
REN C, LU Y N, ZHANG Y, et al. Discussion on the application of comprehensive toxicity indexes to the water pollutant discharge standards[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(12): 4-7 (in Chinese).
- [ 7 ] Federal Ministry for the Environment, Nature conservation and nuclear safety, Germany. Ordinance on requirements for the discharge of waste water into waters[S]. 2002.
- [ 8 ] USEPA. Technical support document for water quality-based toxics control (EPA/505 /2-90-001) [R]. Washington DC: Office of water U, 1991.
- [ 9 ] Regulations MME. SOR/2002-222 [M]. June. 2002.
- [ 10 ] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Water and Wastewater monitoring analysis method [M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 38-47 (in Chinese).
- [ 11 ] HUANG S, WANG Z, MA M. Measuring the bioavailable/toxic concentration of copper in natural water by using anodic stripping voltammetry and *Vibrio-qinghaiensis* sp. Nov.-Q67 bioassay[J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2003, 15(2): 37-45.
- [ 12 ] WANG L J, LIU S S, YUAN J, et al. Remarkable hormesis induced by 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate on *vibrio qinghaiensis* sp.-Q67[J]. Chemosphere, 2011, 84(10): 1440-1445.
- [ 13 ] GB/T15441. 水质急性毒性的测定-发光细菌法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.  
GB/T15441. Water quality determination of the acute toxicity-luminescent bacteria test [S]. Beijing: Standards press of China, 1995 (in Chinese).
- [ 14 ] 周艳荣, 马文斋, 高振会. 唐岛湾海域营养状态及有机污染状况分析[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(A02): 70-73.  
ZHOU Y R, MA W Z, GAO Z H. Analysis on condition of nutrients and organic pollution in Tangdao Bay[J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(A02): 70-73 (in Chinese).
- [ 15 ] EPA U. National recommended water quality criteria[S]. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, 2009. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria>
- [ 16 ] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
GB 3838-2002, The surface water environment quality standard[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2002 (in Chinese).
- [ 17 ] 王华东. 水环境污染概论 [M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1984.  
WANG H. Introduction to water environment pollution [M]. Beijing: Beijing Normal University Publishing House, 1984 (in Chinese).
- [ 18 ] 吴彬, 臧淑英, 那晓东. 灰色关联分析与内梅罗指数法在克钦湖水体重金属评价中的应用[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(5): 134-137.  
WU B, ZANG S Y, NA X D. Application of grey relation analysis and Nemerow pollution index in water quality evaluation for heavy metals in Keqin Lake[J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(5): 134-137 (in Chinese).
- [ 19 ] 张绮, 王克波, 赵人铮. 发光细菌毒性试验在水质监测与评价中的应用[C]. 2006 年全国水体污染控制治理技术与突发性水污染事故应急处理体系建设高级研讨会论文集, 上海, 2006.  
ZHANG Q, WANG K B, ZHAO R Z. Application of luminescent bacteria on monitoring and assessing water [C]. Proceedings of the national academy on the water pollution control technology and emergency management system for accidental water pollution, Shanghai, 2006 (in Chinese).
- [ 20 ] 李雪梅, 柯真山, 杜青, 等. 采用淡水发光菌评估污水处理厂进出水毒性的研究[J]. 给水排水, 2010, 36(1): 130-134.  
LI X M, KE Z S, DU Q, et al. Study on the toxicity of industrial effluents before and after being submitted to wastewater treatment by freshwater luminescent bacteria[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(1): 130-134 (in Chinese).
- [ 21 ] BOLUDA R, QUINTANILLA J, BONILLA J, et al. Application of the microtox test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain) [J]. Chemosphere, 2002, 46(2): 355-369.