

制药废水的可生物降解性与生物毒性研究

刘锐¹, 范举红¹, 穆春芳^{1,3}, 蔡强¹, 袁星³, 陈吕军^{1,2,*}

1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 嘉兴 314006

2. 清华大学环境学院, 北京 100084

3. 东北师范大学城市与环境科学学院, 长春 130024

摘要: 制药废水有机物含量高, 难生物降解成分多, 有些成分可抑制污泥活性或具有生物毒性。以某制药企业维生素生产的 7 个工段(W1~W7)的排放废水为研究对象, 用摇瓶试验评价了各工段废水的可生物降解性能, 用瓦勃氏呼吸仪测试了各工段废水对污泥活性的抑制作用, 用发光菌急性毒性试验评价了各工段废水经好氧生物处理前后的生物毒性变化。研究结果表明, 各生产工段废水的可生物降解性和生物毒性差别显著。各废水中难降解有机碳(TOC)占总 TOC 的比例最高超过 90% (W5 和 W6), 最低则小于 10% (W4 和 W7)。各工段废水发光菌急性毒性 EC₅₀ 的最大值(W4)与最小值(W3)之间相差 500 倍以上。经过好氧生物处理, W2、W4 和 W7 工段废水中的有机污染物和毒性都得到高效去除; W5 工段废水中 TOC 未减少但是毒性得到削减; 而 W1 和 W3 工段废水的 TOC 虽得到削减但是毒性未减小; W6 工段废水不仅 TOC 未减少, 且毒性上升, 对污泥呼吸活性产生了抑制作用。因此, 建议 W6 工段废水不直接进入好氧生物处理系统, W1 和 W3 工段废水应在好氧生物处理前后采取必要的脱毒措施。

关键词: 制药废水; 可生物降解性; 污泥呼吸活性; 生物毒性

文章编号: 1673-5897(2011)6-485-06 中图分类号: X171.5; X522 文献标识码: A

Study on Biodegradability and Biototoxicity of Pharmaceutical Wastewater

Liu Rui¹, Fan Juhong¹, Mu Chunfang^{1,3}, Cai Qiang¹, Yuan Xing³, Chen Lvjun^{1,2,*}

1. Department of Environmental Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006 China

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. College of Urban and Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

Received 9 July 2010 accepted 11 October 2010

Abstract: Pharmaceutical wastewaters contain high content of organic pollutants, most of which are refractory, and some of which are inhibitory to the activity of activated sludge respiration or toxic to bio organisms. Using wastewater from seven processing units (denoted as W1~W7) in a vitamin synthesis manufacturer as the study object, a flask test was carried out to determine the biodegradability of wastewater, a Warburg respirometer was used to determine the inhibition to the sludge respiration activity induced by wastewater, and a luminescent bacteria test was carried out to determine the acute biototoxicity of wastewater before and after aerobic biological treatment. Results revealed that the biodegradability and biototoxicity of wastewater from seven processing units greatly differed among each other. The ratio of non biodegradable organic carbon to total organic carbon (TOC) varied from over 90% (W5 and W6) to below 10% (W4 and W7). Median effect concentration (EC₅₀) to the luminescent bacteria differed 500 times between wastewater from W4 (maximum value) and W3 (minimum value). Aerobic biological treatment was

收稿日期: 2010-07-09 录用日期: 2010-10-11

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAC02A16); 钱江人才计划; 嘉兴市科技计划项目(2010AZ1034)

作者简介: 刘锐(1973), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为水污染防治和生态毒理学, E-mail: liunuitsinghuazj@gmail.com;

*通讯作者(Corresponding author), E-mail: chenlj@mail.tsinghua.edu.cn

effective to remove both TOC and biotoxicity in wastewater from three units (W2, W4 and W7), only effective to reduce toxicity but not TOC at one unit (W5), effective to remove TOC but ineffective to reduce biotoxicity at two units (W1 and W3), and effective to remove neither TOC nor biotoxicity at one unit (W6). Biotoxicity of wastewater from W6 even increased after the aerobic biological treatment and started to show inhibition to sludge respiration activity. It is proposed that wastewater from W6 should not be discharged directly into biological treatment systems, and wastewater from W1 and W3 should be detoxified before or after the biological treatment.

Keywords: pharmaceutical wastewater; biodegradability; sludge respiration activity; biotoxicity

制药废水是我国水环境的主要工业污染源之一。制药工业占全国工业总产值的 1.7%, 废水排放量占全国工业废水排放总量的 2%。我国目前有医药企业近 4 700 家, 可生产近 1 500 种化学原料药, 总产量约 80 万 t, 2009 年医药工业生产总值突破 1 万亿元, 成为全球最大的化学原料药生产和出口国^[1]。制药废水中有机物含量高, 组成复杂, 难生物降解和有毒有害成分多^[2], 治理难度大且处理成本高, 是废水治理中的难点和重点。采用生化法对此类废水进行处理, 出水 COD 往往难以达到排放标准, 且残存的含苯环、杂环的有机物和各种有机溶剂等会危害人体健康和生态系统。由于制药生产涉及的环节较多, 各环节排放废水的水质差异较大, 对制药生产各环节废水分质预处理比混合后再处理, 往往能获得更好的出水水质。目前, 国内外针对制药废水的有机物污染特性、生物毒性影响以及综合去除工艺已有一些研究报道, 但绝大多数的报道仅针对制药生产混合废水进行了研究, 尚缺乏针对制药生产各环节产生的废水进行细化研究, 从而有针对性地对制药废水进行分类预处理的研究报道。

某制药企业的生产废水采用好氧生物工艺进行处理, 本研究以该企业维生素生产过程中排放的废水为对象, 考察了各工段排放废水的可生物降解性, 及其对污泥呼吸活性的抑制作用, 并且考察了废水经好氧生物工艺处理前后的生物毒性变化, 在此基础上解析了各工段废水中具有生物毒性的物质的可生物降解性能, 评价了生物处理工艺在去除各工段废水中总有机物和生物毒性物质中的作用, 对该企业各工段废水的排放与处理方式提出了改进建议。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 试验用水

该制药企业的维生素生产分为 7 个工段, 本文分别以 W1~W7 来标记。生产工艺原理为: 以醛、酮类物质为原料, 经缩合、环合制得维生素前体, 再

通过一系列化学合成反应制得维生素。各工段排放废水的主要水质指标和有机污染物成分(由清洁生产物料衡算得出)如表 1 所示。

表 1 维生素生产各工段的排放废水水质
Table 1 Quality of wastewater from each unit of vitamin production

工段 编号	总有机碳 (TOC) 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	盐度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	主要污染物成分
W1	27 200	0.6	5.5	丙酮、甲醛、丁酮醇
W2	1 700	2.1	6.0	甲醛、丙酮
W3	8 000	232.4	14.0	氯乙酸钠、高沸有机物、吡啶
W4	2 400	20.4	6.5	二氯甲烷
W5	26 900	215.5	3.0	甲基乙烯酮、甲醛
W6	6 900	203.1	6.0	甲基乙烯酮、 Ca^{2+}
W7	1 700	204.7	6.5	醚类溶剂

1.2 分析方法

1.2.1 总有机碳(TOC)浓度的测定

各工段废水中 TOC 浓度利用 TOC 分析仪(日本岛津 TOG V_{CSN})测定。因该企业进入生化处理系统前, 先经平流隔油池去除有机溶剂, 为模拟实际水质, 水样测定前充分静置去除悬浮有机层。同时, 为保护 TOC 分析仪, 样品经 0.45 μm 混合纤维素酯微孔滤膜过滤。由于水相中悬浮颗粒很少, 因此, 可粗略认为所测溶解态有机碳浓度等同于样品的总有机碳浓度。

1.2.2 可生化性的测定

研究化学物质或废水的生物降解性能的常用方法是摇瓶试验, 该法可直观反映出废水中有机物的可矿化程度, 已成功应用于各类污染物及废水的生物降解性能的研究中^[3-5]。具体操作步骤如下: 向 1 L 纯水(纯净水经过 MilliQ 纯水机精制)中分别加入 3 mL 磷酸盐缓冲浓缩液、22.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸镁溶液、0.25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铁溶液和 27.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙溶液, 配制成稀释水; 用稀释水将各工段废水稀释至

TOC 浓度为 $90 \sim 130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 至 7.0 ± 0.5 ; 接种污泥取自该制药企业污水处理站好氧池, 静置沉淀去除上清液后, 用稀释水洗涤 3 次, 调整悬浮固体质量浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 取稀释后水样 300 mL 注入 500 mL 锥形瓶中, 加入 5.0 mL 接种污泥, 透气纱布封口, 于 30°C 恒温水浴中振摇充氧, 另取 300 mL 稀释水加入 5.0 mL 接种污泥作空白对照。监测上清液的 TOC 浓度变化。预备试验表明, 绝大多数试验废水 15 d 内生物降解趋近完全。因此将降解 15 d 后废水中残留 TOC 近似为难降解 TOC (TOC_{NB}), 利用 TOC_{NB} 占总 TOC 的百分比评价废水的难降解程度。

1.2.3 污泥呼吸活性抑制试验

瓦勃氏呼吸仪试验是评价化学物质或废水对污泥呼吸活性抑制效应的常用方法^[6,7]。该法利用压差技术测定活性污泥在利用有机物及内源呼吸时耗氧量的变化, 通过对有机物生化呼吸线与内源呼吸线的比较和分析, 判断有机物或废水是否在生化过程中对污泥活性产生抑制效应。用 1.2.2 节所述方法配制的稀释水将水样稀释至 TOC 浓度约 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用 SKW 3 型瓦勃氏呼吸仪(上海工大工贸总公司), 在恒温水浴 25°C 时测试^[8]。

1.2.4 发光菌急性毒性试验

发光菌急性毒性试验快速、简便、灵敏, 是评价有机物或废水生物毒性的常用且有效的方法^[9,10]。发光菌在正常状态下, 体内荧光素在有氧参与时, 经荧光酶作用产生荧光, 而当受到外界因素影响, 如有毒化合物的胁迫时, 其发光减弱, 且减弱程度与毒性强弱呈线性相关^[11]。

本试验所用菌种为明亮发光菌 T_3 变种(购自中国科学院南京土壤所), 发光细菌冻干粉剂的复苏和前培养等过程详见文献^[11]。待测废水经 $0.45 \mu\text{m}$ 混合纤维素酯滤膜过滤后, 用 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液稀释成 5 个以上的浓度梯度, 各取 2 mL 加入测试管中, 加入 0.5 mL 菌悬液, 混匀, 20 min 后用 BHP9511 型毒性测试仪(北京滨松光子技术有限公司)检测发光强度, 计算发光抑制率。每组浓度做 3 个平行测试, 同时以 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液代替废水作空白对照。发光菌的半数影响浓度 EC_{50} 采用统计分析软件 SPSS17.0 中的概率分析程序计算。

2 结果(Results)

2.1 各生产工段排放废水的可生化性

各生产工段排放废水的生物降解曲线如图 1 所

示。可见, 各工段废水的生物降解性存在较大差异。W5 和 W6 工段排放废水较难生物降解, 污泥接触培养 15 d 后, TOC_{NB} 仍占 TOC 的 90% 以上, TOC 未有明显去除。W2 工段排放废水中, 可降解 TOC 与难降解 TOC 的比例相当, 污泥接触培养 15 d 后, TOC_{NB} 占 TOC 的 48%, 即 52% 的 TOC 得到去除。W1 和 W3 工段排放废水的生物降解性较好, 污泥接触培养 15 d 后, TOC_{NB} 分别占 TOC 的 29% 和 19%, 即 70% 以上的 TOC 得到去除。W4 和 W7 工段废水则基本可完全生物降解, 污泥接触培养 15 d 后, TOC_{NB} 在 TOC 中所占比例小于 10%。

2.2 各生产工段排放废水的污泥呼吸活性抑制作用

各生产工段排放废水的瓦勃氏呼吸仪测试结果如图 2 所示。可生物降解或易生物降解的 W1、W2、W3、W4 和 W7 工段排放废水的生化呼吸线始终在内源呼吸线之上; 难生物降解的 W5 工段排放废水的生化呼吸线在试验初期略高于内源呼吸线, 随着试验时间的延长, 与内源呼吸线有接近的趋势。上述工段排放废水对污泥均未呈现呼吸活性的抑制作用。与之相比, 难生物降解的 W6 工段排放废水的生化呼吸线在试验初期与内源呼吸线基本重合, 在 28 h 后低于内源呼吸线, 表现出了对污泥呼吸活性的抑制效应。

2.3 各生产工段排放废水的生物毒性作用

各工段废水好氧处理前后对发光菌的急性毒性的浓度效应关系如图 3 所示。工段排放废水性质不同, 曲线的形状和斜率也有所不同。生物降解前(图 3a), W3 和 W7 工段废水的曲线较陡, 10% ~ 90% 发光抑制率的浓度跨度小于 3 倍; W1 和 W2 工段废水的曲线较缓, 10% ~ 90% 发光抑制率的浓度跨度超过 20 倍; W4、W5 和 W6 工段废水的曲线坡度介于上述两者之间。生物降解后(图 3b), W4 和 W7 工段的原水样及各稀释倍数下的稀释水样均未检出发光菌毒性, 仅在 W5 工段的原水样中检出了 38% 的发光抑制率, 其各稀释倍数下的稀释水样均未检出发光菌毒性; W1 和 W2 工段废水的曲线向高浓度方向(毒性减弱方向)移动, 且曲线坡度变陡; W3 工段废水的曲线略向高浓度方向(毒性减弱方向)移动, 曲线坡度保持陡峭; W6 工段废水的曲线向低浓度方向(毒性加强方向)移动, 曲线坡度基本不变。

由发光菌急性毒性的 EC_{50} 可知, 好氧处理前, W3 工段排放废水毒性最强, EC_{50} 为 $0.744 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以单位体积样品中所含 TOC 质量计), 要稀释 10 000 倍以上才可以使原水降至半数影响浓度以下;

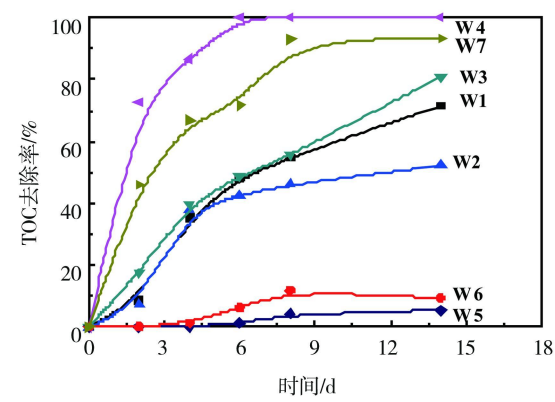


图 1 维生素生产各工段排放废水的生物降解曲线

Fig. 1 Biodegradation curves of wastewater from each unit of vitamin production

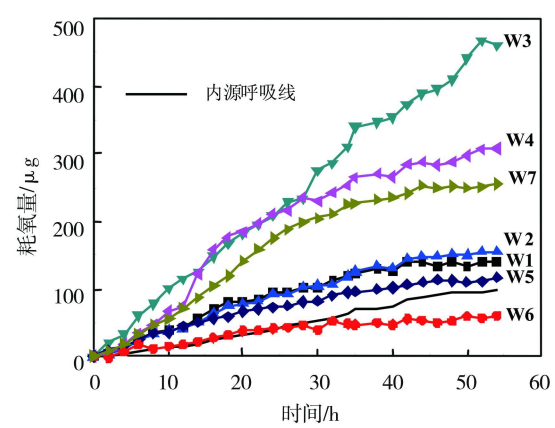


图 2 处理维生素生产各工段排放废水的活性污泥的生化呼吸线

Fig. 2 Respiration curves of activated sludge for treatment of wastewater from each unit of vitamin production

表 2 各工段排水的污染特性

Table 2 Comparison of pollution characteristics of wastewater from each processing unit

工段 编号	TOC _{NB} / TOC 值 / %	污泥呼吸 活性抑制	好氧处理前			好氧处理后					
			EC ₅₀ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	至 EC ₅₀ 所需稀 释倍数	毒性 级别	EC ₅₀ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	至 EC ₅₀ 所需稀 释倍数	单位 TOC 浓度的毒性变化		排水总毒性变化	
								好氧处理前后 EC ₅₀ 比值	毒性变化 评价	好氧处理前后 至 EC ₅₀ 所需稀 释倍数比值	毒性变化 评价
W 1	29	—	42.6	638	剧毒	23.3	332.6	1.8	基本不变	1.9	基本不变
W 2	48	—	3.79	459	剧毒	13.1	63.5	0.3	↓(剧毒)	7.2	↓
W 3	19	—	0.744	10 817	剧毒	1.06	1 446	0.7	基本不变	7.5	↓
W 4	0	—	373	6.4	剧毒	ND *	ND *	∞	↓(无毒)	∞	↓
W 5	94	—	12.2	2 203	剧毒	IH *	ND *	∞	↓(中毒)	∞	↓
W 6	91	+	264	26	剧毒	69.0	90.2	3.8	↑(剧毒)	0.3	↑
W 7	7	—	79.8	21.7	剧毒	ND *	ND *	∞	↓(无毒)	∞	↓

注: ND * 表示未检出(原水的发光抑制率低于 10%); IH * 表示原水的发光抑制率为 38%。

图 3 维生素生产各工段排放废水对发光菌急性毒性的浓度-效应曲线

(a) 好氧生物处理前; (b) 好氧生物处理后

Fig. 3 Concentration response curves between inhibition of luminescence of Photobacterium phosphoreum and astewater from each unit of vitamin production. (a) before aerobic biological treatment; (b) after aerobic biological treatment

W4 工段排放废水毒性最弱, EC_{50} 为 $373 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 原水仅需稀释 6.4 倍就可小于半数影响浓度。好氧处理前, 各工段废水之间毒性差异很大, EC_{50} 的最大值(W4)与最小值(W3)之间相差 500 倍以上; 考虑到原水中有有机污染物浓度, 按稀释至小于半数影响浓度时所需最小稀释倍数计算, 则 W4 与 W3 排放废水的差异超过 1 500 倍。

3 讨论(Discussion)

姜斌等^[12]根据废水对发光菌的发光抑制率(抑光率), 对废水毒性分级: 抑光率 $< 30\%$ 时, 低毒; $30\% \leq$ 抑光率 $< 50\%$ 时, 中毒; $50\% \leq$ 抑光率 $< 70\%$ 时, 重毒; $70\% \leq$ 抑光率 $< 100\%$ 时, 高毒; 抑光率为 100% 时, 剧毒。采用该毒性等级划分方法, 本试验所有工段排放废水均属于剧毒, 这与姜斌对制药废水的评价结果一致^[12]。经过好氧生物降解后, W4 和 W7 工段废水的毒性减弱至无毒; W5 工段废水的毒性减弱为中毒; W1、W2、W3 和 W6 工段废水仍然属于剧毒, W6 工段废水的毒性甚至有所增强。

各生产工段排放废水的生物降解性与生物毒性测试结果汇总见表 2。 EC_{50} 表征废水对半数发光菌造成影响所需的 TOC 浓度, 其数值越低, 表明单位 TOC 浓度的毒性越强。水样稀释至 EC_{50} 所需稀释倍数由废水的 TOC 浓度除以 EC_{50} 计算得出, 该值可反映废水的总毒性, 数值越高, 废水总毒性越大。考虑到发光菌急性毒性试验的测试误差, 生物降解前后的 EC_{50} 或水样稀释至 EC_{50} 所需稀释倍数变化为 $1/2 \sim 2$ 倍时, 则认为毒性变化不大。从汇总结果分析, 各工段排放废水的污染特性如下:

W1 工段排放废水中可生物降解的 TOC 约占 71%, 难生物降解的 TOC 约占 29%, 对污泥呼吸活性无抑制作用, 发光菌毒性较强; 经好氧生物处理后, 单位 TOC 浓度表现出的毒性和排放废水总毒性基本不变, 降低幅度低于可生物降解 TOC 在总 TOC 中所占比例, 这表明, 经好氧生物处理前 W1 工段的原废水中生物毒性主要来自难生物降解组分, 故可生物降解组分去除后并未明显改变废水的毒性。由表 1 可知, W1 工段排放废水主要含有甲醛、丙酮和丁酮醇, 其中甲醛和丁酮醇较难生物降解, 可能是主要的致毒物质。

W2 工段排放废水中可生物降解的 TOC 约占 52%, 难生物降解的 TOC 约占 48%, 对污泥呼吸活性无抑制作用, 发光菌毒性较强; 经好氧生物处理后, 单位 TOC 浓度表现出的毒性下降, 但依然属于

剧毒, 排放废水总毒性锐减至原水的 $1/7$, 减少幅度远高于可生物降解的 TOC 在总 TOC 中所占比例, 表明, 经好氧生物处理前 W2 工段原废水中的生物毒性主要来自可生物降解组分。由表 1 可知, W2 工段排放废水中主要含有甲醛和丙酮, 丙酮生物降解性较好, 甲醛可生物降解性较差, 两者可能分别是 W2 工段排放废水中易降解和难降解组分的生物毒性的重要来源物质。

W3 工段排放废水中可生物降解的 TOC 约占 81%, 难生物降解的 TOC 约占 19%, 对污泥呼吸活性无抑制作用, 发光菌毒性较强; 经好氧生物处理后, 单位 TOC 浓度表现出的毒性基本不变, 排放废水总毒性降至原水的 $1/7$, 降低幅度与可生物降解 TOC 在总 TOC 中所占比例基本一致, 表明, 经好氧生物处理前 W3 工段原废水中生物毒性来自可生物降解与难生物降解 2 种组分, 且二者毒性强度相当。W3 排放废水中的氯乙酸钠和吡啶类物质可能是主要致毒物质。氯乙酸钠具有腐蚀性和刺激性; 而吡啶具有致癌和生物抑制作用, 且经过系统的生物处理流程也不能被完全去除^[13]。

W4 和 W7 工段排放废水中可生物降解的 TOC 约占 90% 以上, 对污泥呼吸活性无抑制作用, 发光菌毒性较强; 经好氧生物处理后, 废水无生物毒性检出, 这表明, 经好氧生物处理前 W4 和 W7 工段原废水中的生物毒性主要来自可生物降解组分。

W5 工段排放废水中可生物降解的 TOC 仅占 6%, 难生物降解的 TOC 占 94%, 对污泥呼吸活性无抑制作用, 发光菌毒性较强; 经好氧生物处理后, 单位 TOC 浓度表现出的毒性和排放废水总毒性都大幅度减弱。这表明, W5 原废水中毒性组分经好氧生物降解后虽未彻底矿化, 但分子结构已发生改变, 故水体的生物毒性明显减弱。结合表 1 结果分析, W5 工段废水的毒性变化可能是甲基乙基酮的部分分解所致。

W6 工段排放废水中可生物降解的 TOC 约占 9%, 难生物降解的 TOC 约占 91%, 对污泥呼吸活性无抑制作用, 发光菌毒性较强; 经好氧生物处理后, 对污泥呼吸活性表现出抑制作用, 且单位 TOC 浓度表现出的毒性和排放废水总毒性均有所增强。发光菌是比较敏感的生物^[14], 振荡培养试验后期, 水样 pH 值下降到 5 以下, pH 值过低也可能是导致废水对活性污泥和发光菌产生毒性的原因。

综上所述, 将可生化性摇瓶试验、瓦勃氏呼吸仪

试验和发光菌急性毒性试验这 3 者的结果结合, 可有效评价废水的可生物降解性、对污泥呼吸活性的抑制作用和综合生物毒性, 为废水处理排放的管理提供科学的指导。本文对某制药企业维生素生产的 W1~W7 工段排放废水的研究结果表明: 各工段排放废水的可生化性、对污泥呼吸活性的抑制作用和生物毒性差异很大, 同时也导致了好氧生物处理在去除各工段废水中的污染物和改变废水的毒性方面所起的作用呈现出很大差异。好氧处理对很多工段(W2、W4 和 W7) 废水中的有机污染物和毒性都起到了高效去除的作用; 局部工段(W5) 排放废水经好氧处理后, 废水中 TOC 浓度虽未减小, 但废水毒性得到削减; 然而, 也有部分工段(W1 和 W3) 废水经好氧处理后, TOC 得到削减, 但毒性未减少; W6 工段废水经好氧处理后, TOC 浓度不仅未减小, 毒性还有所上升, 对污泥呼吸活性产生了抑制作用。因此, 建议 W6 工段排放废水在进入好氧生物处理前, 应进行单独预处理以提高废水的可生化性, 并在生物处理过程中, 缓冲 pH 值以减少对污泥活性的抑制; 当毒性削减也作为减排目标时, W1 和 W3 工段排放废水应采取必要的脱毒措施。

通讯作者简介: 陈吕军(1965—), 男, 环境工程博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水污染控制和环保产业规划。

参考文献:

- [1] 郭薇. 制药业如何面对减排大考? [N]. 中国环境报, 2011-04-06(1)
- [2] 祁佩时, 李欣, 韩洪彬, 等. 复合式厌氧好氧反应器处理制药废水的试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(12): 1721-1723
Qi P S, Li X, Han H B, et al. Treatment of pharmaceutical wastewater by combined anaerobic aerobic reactors [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(12): 1721-1723 (in Chinese)
- [3] Cripe C R, Walker W W, Pritchard P H, et al. Shake flask test for estimation of biodegradability of toxic organic substances in the aquatic environment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1987, 14(3): 239-251
- [4] Means J L, Anderson S J. Comparison of five different methods for measuring biodegradability in aqueous environments [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1981, 16(3): 301-315
- [5] Mueller J G, Middaugh D P, Lantz S E, et al. Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: Chemical and biological assessment [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57(5): 1277-1285
- [6] 韩庆莉. 应用瓦勃氏技术研究工业污水的可生化性 [J]. 环境保护科学, 1994, 20(2): 60-65
Han Q L. Study on the degradability of industrial waste water by using Warburg test technique [J]. Environmental Protection Science, 1994, 20(2): 60-65 (in Chinese)
- [7] Baird R, Carmona L, Jenkins R L. Behavior of benzidine and other aromatic amines in aerobic wastewater treatment [J]. Water Pollution Control Federation, 1977, 49(7): 1609-1615
- [8] 何苗. 杂环化合物和多环芳烃生物降解性能的研究 [D]. 北京: 清华大学, 1995: 54
He M. A study on biodegradability of heterocyclic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Beijing: Tsinghua University, 1995: 54 (in Chinese)
- [9] Kelly C J, Tumsaroj N, Lajoie C A. Assessing wastewater metal toxicity with bacterial bioluminescence in a bench scale wastewater treatment system [J]. Water Research, 2004, 38(2): 423-431
- [10] Pintar A, Besson M, Gallezot P, et al. Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet air oxidation [J]. Water Research, 2004, 38(2): 289-300
- [11] 袁星, 郎佩珍, 洪晖, 等. 应用发光菌测定有机化合物的毒性 [J]. 环境化学, 1994, 13(3): 255-258
Yuan X, Lang P Z, Hong H, et al. Determination of toxicity of chemicals to photoluminescent bacteria [J]. Environmental Chemistry, 1994, 13(3): 255-258 (in Chinese)
- [12] 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, 29(3): 21-23
Jiang B, Zhang D F. Study on biological poisonous intensity of industrial waste water in different kinds of industry [J]. Environmental Protection Science, 2003, 29(3): 21-23 (in Chinese)
- [13] 蔡伊秋, 程静, 张超杰, 等. 氮杂环化合物 2 甲基吡啶在缺氧条件下影响因素研究 [J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 39-42
Cai Y Q, Cheng J, Zhang C J, et al. Study on influence factors of nitrogenous heterocyclic compound dimethylpyridine under anoxic conditions [J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(1): 39-42 (in Chinese)
- [14] 黄正, 王家玲. 发光细菌的生理特性及其在环境监测中的应用 [J]. 环境科学, 1995, 16(3): 87-90
Huang Z, Wang J L. Physiological properties of luminescent bacteria and its application in environmental monitoring [J]. Environmental Science, 1995, 16(3): 87-90 (in Chinese)