

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

序 郝郑平(3461)

我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究 王海林,张国宁,聂磊,王宇飞,郝郑平(3462)

我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨 陈颖,李丽娜,杨常青,郝郑平,孙汉坤,李瑶(3469)

工业固定源 VOCs 治理技术分析评估 栾志强,郝郑平,王喜芹(3476)

工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究 江梅,张国宁,魏玉霞,邹兰,张明慧(3487)

台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准 栾志强,王喜芹,郑雅楠,刘平(3491)

国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究 张国宁,郝郑平,江梅,王海林(3501)

挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析 刘昌新,王宇飞,王海林,郝郑平,王铮(3509)

民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征 李兴华,王书肖,郝吉明(3515)

北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探 王琴,邵敏,魏强,陈文泰,陆思华,赵越(3522)

北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析 孙杰,王跃思,吴方莛(3531)

上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析 崔虎雄,吴迺名,高松,段玉森,王东方,张懿华,伏晴艳(3537)

长沙大气中 VOCs 研究 刘全,王跃思,吴方莛,孙杰(3543)

佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征 马永亮,谭吉华,贺克斌,程远,杨复沫,余永昌,谭赞华,王洁文(3549)

深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析
..... 黄爱葵,李楠,Alex Guenther,Jim Greenberg,Brad Baker,Michael Graessli,白建辉(3555)

北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析 周裕敏,郝郑平,王海林(3560)

北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价 周裕敏,郝郑平,王海林(3566)

城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征 周咪,王伯光,赵德骏,张春林,古颖纲(3571)

城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究 何洁,王伯光,刘舒乐,赵德骏,唐小东,邹宇(3577)

城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究 刘舒乐,王伯光,何洁,唐小东,赵德骏,郭薇(3582)

植物释放挥发性有机物(BVOC)向二次有机气溶胶(SOA)转化机制研究 李莹莹,李想,陈建民(3588)

NO₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究 盖艳波,葛茂发,王炜罡(3593)

3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究 王天鹤,刘泽,葛茂发,王炜罡(3599)

水中挥发性有机物的分析方法综评 许秀艳,朱擎,谭丽,梁宵,张颖,滕恩江(3606)

新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs 李想,陈建民(3613)

大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究 王艳君,郑晓玲,何鹰,张栋,王保栋(3617)

全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物
..... 周庆华,仓怀文,鞠帮玉,李林,杜永斋,陈创,侯可勇,李京华,王卫国,李海洋(3623)

膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs
..... 花磊,吴庆浩,侯可勇,崔华鹏,陈平,赵无垠,谢园园,李海洋(3628)

工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究 田秀英,蔡强,叶朝霞,郭威,卢岩文,张永明(3635)

电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究 卜凡阳,文晓刚,万梅,刘锐,蔡强,陈吕军,张永明(3641)

工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析 吴彬,张红燕,陆林光(3647)

硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体 王喜芹,李凯,魏冰,栾志强(3653)

氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能 李东艳,刘海弟,陈运法(3657)

蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究 韩忠娟,罗福坤,李泽清(3662)

混合气体直接吸附分离回收过程研究 王红玉,羌宁,胡瑕(3667)

生物滴滤降解氯苯废气的实验研究 周卿伟,朱润晔,胡俊,张丽丽,陈建孟(3673)

复合吸收技术净化复杂工业有机废气 陈定盛,岑超平,唐志雄,方平,陈志航(3680)

烘房 VOCs 废气治理技术路线探析 李泽清,罗福坤(3685)

Co₃O₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化 闫清云,李新勇,肇启东,曲振平(3689)

Si 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs 邹学军,李新勇,曲振平,王疆疆(3694)

基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(3699)

膜分离法处理加油站油气研究 朱玲,陈家庆,张宝生,王建宏(3704)

机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟 陈家庆,张男,王金惠,朱玲,尚超(3710)

《环境科学》第 32 卷(2011 年)总目录 (3717)

《环境科学》征稿简则(3679) 《环境科学》征订启事(3684) 信息(3554, 3616, 3622, 3672)

城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究

何洁¹, 王伯光^{1,2*}, 刘舒乐¹, 赵德骏³, 唐小东¹, 邹宇¹

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 广东省普通高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632; 3. 广州市水务工程建设管理中心, 广州 510640)

摘要: 建立液氮浓缩采样/热解析脱附/GC/MS 联用分析方法, 测量了广州猎德污水处理厂 6 个不同处理单元及 2 个周边环境点中挥发性卤代有机物的组分及含量水平, 研究了其排放特征及影响因素。结果表明, 8 个采样点共检测出 19 种挥发性卤代有机物, 包括 11 种卤代烷烃、3 种卤代烯烃及 3 种卤代芳香烃、2 种卤代酸酯等, 平均检出浓度范围为 n. d. ~ 33.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 总浓度均值范围为 34.91 ~ 127.74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。CH₂Cl₂、CHCl₃、CFC-12、C₂H₄Cl₂、CFC-11、C₂HCl₃、C₂Cl₄ 是污水处理厂主要的挥发性卤代有机物, 它们主要由污水中相应物质挥发而来。脱水机房挥发性卤代有机物浓度最高, 提升泵房次之, 污泥浓缩池最低; 研究还发现, 提升泵房、曝气池及生化池的挥发性卤代有机物排放过程中受温度、湿度因素影响明显。

关键词: 挥发性有机物; 卤代物; 源排放特征; 城市污水处理厂; 影响因素

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3577-05

Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant

HE Jie¹, WANG Bo-guang^{1,2}, LIU Shu-le¹, ZHAO De-jun³, TANG Xiao-dong¹, ZOU Yu¹

(1. Department of Environment Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangzhou Water Project Construction Management Center, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A low enrichment method of using Tenax as absorbent and liquid nitrogen as refrigerant has been established to sample the volatile halogenated organic compounds in Guangzhou Liede municipal wastewater treatment plant as well as its ambient air. The composition and concentration of target halogenated hydrocarbons were analyzed by combined thermal desorption/GC-MS to explore its sources profile and impact factors. The result showed that 19 halogenated organic compounds were detected, including 11 halogenated alkanes, 3 halogenated alkenes, 3 halogenated aromatic hydrocarbons and 2 haloesters, with their total concentrations ranged from 34.91 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ to 127.74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and mean concentrations ranged from n. d. to 33.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Main pollutants of the studied plant were CH₂Cl₂, CHCl₃, CFC-12, C₂H₄Cl₂, CFC-11, C₂HCl₃ and C₂Cl₄, they came from the wastewater by volatilization. Among the six processing units, the dehydration room showed the highest level of halogenated organic compounds, followed by pumping station, while the sludge thickener was the lowest. The emissions from pumping station, aeration tank and biochemical pool were significantly affected by temperature and humidity of environment.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); halogenated compound; source profile; municipal wastewater treatment plant; impact factors

挥发性卤代有机物 (volatile halogenated organic compounds, VHCs) 是大气环境中常见的有机污染物, 广泛来源于各种人类活动。它们具有较强的毒性, 长期接触可严重危害人体健康, 引发致癌效应^[1~3]。研究表明, 它们不仅是大气光化学反应的重要前体物, 可与其它挥发性有机物一起导致光化学烟雾污染发生, 许多还是重要的温室气体或臭氧消耗化合物, 具有破坏平流层臭气和影响对流层气候的双重效应^[4~6]。

国内外已对 VHCs 的来源进行了不同程度研究, 普遍认为海洋排放是卤代烃最主要的天然

源^[7,8], 而化工生产、金属产品清洗及其他溶剂使用等则是卤代物主要的人为来源^[1,4]。然而, 在我国工业快速发展地区, 城市污水处理厂正发展为城市中一类重要的空气污染源, 越来越受到关注。VHCs 是污水处理厂排放到环境空气中的主要有害化合物种类之一^[9], 但目前尚未得到足够的重视, 导致该类

收稿日期: 2011-05-11; 修订日期: 2011-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40975077); 广州市环境保护局科技项目; 广州市水务局科技项目; 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 (北京大学) 开放课题项目

作者简介: 何洁 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学与应用, E-mail: hejie198611@ yahoo. com. cn

* 通讯联系人, E-mail: thongue@ jnu. edu. cn

源的 VHCs 排放清单经常被“遗漏”或“低估”。

为此,本研究建立液氮浓缩采样/热解析/GC/MS分析方法,选取广州市典型的城市污水处理厂进行现场采样,探讨不同处理单元 VHCs 的排放特征,分析其来源及相关影响因素,旨在为完善该类污染物的源排放清单及污染防治对策提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 采样点位介绍

猎德污水处理厂是广州市目前规模最大的一座城市污水处理厂,以处理生活污水为主,目前的处理规模为 $120 \text{ 万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。采用 AB 工艺、组合交替式活性污泥法工艺和改良 A/A/O 等 3 种工艺。排放挥发性有机污染物的主要处理单元为提升泵房、沉砂池、曝气池、厌氧生化池、污泥浓缩池及污泥脱水机房。为了研究 VHCs 在污水处理过程中的排放源,本实验在以上处理单元均设置一个采样点,采集废气样品,同时在污水处理厂的周边环境采集环境空气样品。

采样点的具体情况为:首先在厂区的上风向约 480 m 处及下风向厂区边界 160 m 处分别设置 1 号背景点、2 号厂边界受体点,离地面 1.2 m 处采集空气样品;其次,污染源排放口的废气采集点位设置在 3 号粗格栅、4 号沉砂池、5 号曝气池、6 号厌氧生化池、7 号污泥浓缩车间和 8 号污泥脱水机房。

1.2 样品采集方法

于 2010 年 9 月 7 ~ 10 日对广州市猎德污水处理厂进行采样。采用填充 100 mg Tenax 的吸附管置于自制的液氮低温(约 -180°C)制冷器中,用小流量大气采样器(武汉天虹,TH-110)在 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量下采集 15 min,采样总体积为 4.5 L,采样时间为每天的 09:00、13:00、15:00、17:00 点。共采集有效样品 60 个。样品采集同时监测气象条件,采样期间天气晴朗,室外环境温度范围为 $30.4 \sim 39.4^\circ\text{C}$,主导风向为东南风,平均风速 $1.23 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,平均相对湿度 43.7% ~ 75.6%。

1.3 样品检测方法

吸附管样品是由二次热解吸仪(上海科创 HL-800)/气相色谱-质谱(SHIMADU QP2010Plus)组成的分析系统进行定性定量分析。样品在 200°C 热脱附,由高纯氮气带入 GC-MS 系统分离鉴定。色谱柱为 PLOT 柱,色谱柱起始温度为 -20°C ,以 $9^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 120°C ,保留 5 min,再以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 200°C ,最后以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

的速度升温至 230°C ,保持 8 min。质谱检测器采用全扫描(SCAN)模式,电压 0.9 kV,电离方式是 EI,扫描范围(m/z)为 35 ~ 250。卤代烃中的一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯采用外标法定量,其它化合物以四氯乙烯为标准相对定量。

1.4 质量控制与保证

采样前用智能电子皂膜流量计(武汉天虹,TH-ZM8)校准采样器流量,采样前后流量误差范围 $<5\%$ 。采样前吸附管在 300°C 下通 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯氮气老化 2 h,空白管及空白样品中各目标化合物检出含量均 $<5\%$ 。

在采样管前端连接装有无水硫酸钠的玻璃管,以除去空气中水分的影响。

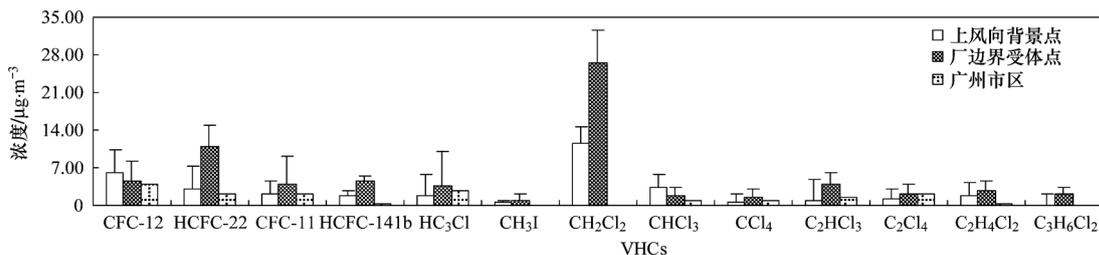
设置实验室空白、现场空白和平行样,且数量不低于样品总量的 20%。平行样品之间相对误差少于 20%。

2 结果与讨论

2.1 背景点及厂边界受体点大气环境的 VHCs 组成和含量水平

本研究背景点共检测出 12 种 VHCs,包括一氯甲烷(CH_3Cl)、碘甲烷(CH_3I)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、三氯甲烷(CHCl_3)、四氯化碳(CCl_4)、1,2-二氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)等 6 种氯代烷烃;三氯乙烯(C_2HCl_3)及四氯乙烯(C_2Cl_4)2 种氯代烯烃;有二氯二氟甲烷(CFC-12)、二氟氯甲烷(HCFC-22)、三氯氟甲烷(CFC-11)、1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)4 种氟氯烃(图 1)。VHCs 总浓度为 $34.91 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,各化合物检出范围为 $0.68 \sim 11.53 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。与 Chan 等^[10]的研究相比较,本研究背景点多检测出 CH_2Cl_2 ,且浓度高达 $11.53 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、 CHCl_3 及 CH_3I 浓度水平明显较高;CFC-12、HCFC-22 及 HCF-141b 浓度水平略高,其它化合物浓度则差别不大。该点中 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 及 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 可能来源于溶剂挥发或是工业排放。CFC-12、HCFC-22 及 HCF-141b 浓度较高的可能原因是本研究采样期间天气炎热,空调使用导致空气中 CFCs 及 HCFs 含量升高,而 Chan 等的研究在 3 月份进行采样,采样期间温度较低,空调使用较少。 CH_3I 一般被认为主要来自自然源,背景点置于开阔的草地中,前方是一大片树林,因此该点 CH_3I 可能来自土壤或植物释放过程^[11]。

厂边界受体点总 VHCs 平均浓度为 $72.64 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,比背景点多检测出 1,2-二氯丙烷($\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$)。在所检测出的化合物中,除 CHCl_3 及 CFC-12 外,其它 VHCs 在受体点浓度比背景点高



广州市区平均浓度数据引自文献[10]

图1 背景点及受体点主要VHCs的浓度水平

Fig.1 Content level of main VHCs in reference area and receptor

1.50~4.25倍。此外,与Chan等^[10]的研究对比,本研究污水处理厂边界点各种VHC浓度均高于广州市区空气中相应浓度,可见厂边界受体点确实受到了污水处理厂的影响。

2.2 污水厂各处理单元VHCs的排放特征

2.2.1 各处理单元的VHCs总浓度水平比较

在多个处理单元均能检测出的化合物有13种,

如图2所示,它们在6个处理单元的平均浓度范围为n.d.(未检出)~33.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。6个处理单元的总VHCs平均浓度从高到低排序为:污泥脱水机房(127.74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 提升泵房(119.06 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 曝气池(110.74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 厌氧生化池(87.07 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 沉砂池(64.76 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 污泥浓缩池(64.70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。

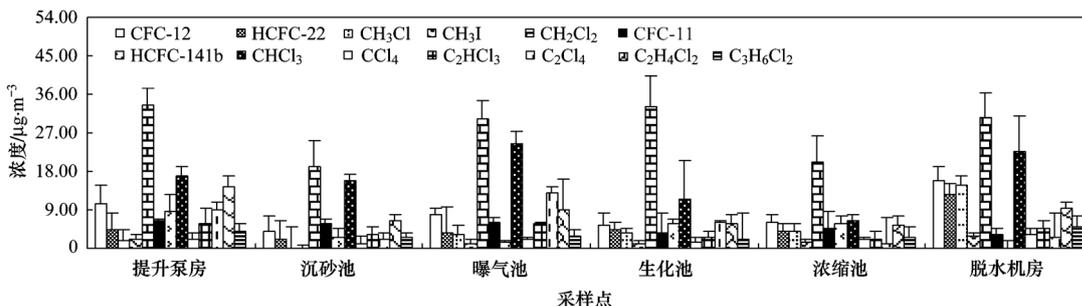


图2 不同污水处理单元主要VHCs的浓度水平

Fig.2 Content level of main VHCs in the six processing units

挥发性有机物浓度与污水处理过程密切相关,一般来说进水区间及污泥处理车间浓度相对较高。污泥脱水机房浓度高的原因是剩余污泥在离心脱水过程被剧烈搅动^[12],使得VHCs被充分释放到空气中。提升泵房中VHCs含量仅次于脱水机房,该点属于进水区间,原水中的卤代物还未得到处理,因此排放浓度较高。曝气池排放的VHCs浓度稍低于提升泵房,其污染物主要是在曝气过程随污水搅动而被释放至空气中。但是,由于进水格栅和沉砂池的处理作用,使得废水中的污染物得到了部分去除,因此曝气池排放的VHCs浓度低于提升泵房。厌氧生化池的VHCs主要来源于污水厌氧过程及废水的排放,其排放的VHCs浓度低于曝气池。沉砂池和污泥浓缩池均是污水处理厂中重要的恶臭源^[13],但本研究结果表明沉砂池及污泥浓缩池的VHCs排放比其他处理单元要低。

2.2.2 各处理单元VHCs主要成分及来源分析

VHCs在各处理单元的含量百分比如图3所示,在6个处理单元含量均较高的VHCs有 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、CFC-12、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、CFC-11、 C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 ,占各处理单元总VHCs的69.69%~86.74%。其中含量最高的是 CH_2Cl_2 及 CHCl_3 ,它们的浓度范围分别为18.91~33.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、6.37~24.32 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,含量百分比范围为23.87%~38.96%、9.85%~24.19%。

上述化合物在提升泵房中浓度均较高。有研究表明,这些物质普遍存在于工业废水中^[14],它们一般用作溶剂、生产助剂、发泡剂或清洗剂,尤其是 C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 被认为是工业源的分子标志物^[15]。 CHCl_3 、 C_2Cl_4 还存在于生活污水中,分别来自自来水消毒及干洗过程^[16]。猎德污水处理厂处理7.1%以上的工业废水和83%以上的生活污水,因此判断

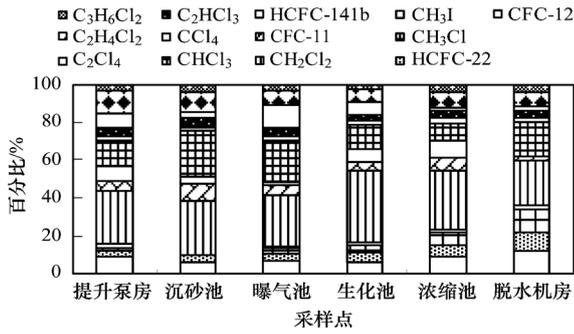


图3 各处理单元 VHCs 的含量百分比

Fig.3 Proportions of VHCs in different processing unit

上述化合物可能直接由污水中相应物质挥发而来。值得注意的是,虽然 CCl_4 含量比例仅为 1.62% ~ 2.57%,不是主要 VHCs,但由于它广泛用作工业原料,同时具有大气寿命长(23 ~ 26 a)^[6],对人体健康危害大^[5]的特点,因此应受到关注。本研究中 CCl_4 在各处理单元都能稳定检出,且浓度变化不大。

CH_3Cl 在污泥浓缩车间及污泥脱水机房含量较高,含量比例为 6.29% 和 11.60%,浓度分别为 $4.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $14.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。分析发现 CH_3Cl 在 3 号点中浓度较低,4 号未检出,而在 5 号之后,检出浓度依次增大,可能原因是原水中虽含有少量 CH_3Cl ,但其挥发性较强^[17],因此在进水及沉砂过程中被去除得快。但有研究表明,在白腐菌作用下可产生数量可观的 CH_3Cl ,而白腐菌是废水处理中广泛应用的一种菌种^[18]。因此,后几个处理单元中 CH_3Cl 有可能是在生物处理过程中生成的。

此外,在个别处理单元还检测出一些其它化合物。提升泵房检测出(Z)-1, 2-二氯乙烯,平均浓度为 $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。但在后面的单元均未检出,可能原因是,原水中(Z)-1, 2-二氯乙烯浓度不高,容易得以去除。在曝气池空气中检测出氯苯、间二氯苯及对二氯苯这3种氯代芳香烃,浓度分别为 1.66、1.10、 $3.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,曝气过程可能是促使该点废水中挥发性较低的氯代芳香烃释放至空气中的主要原因。厌氧生化池废气中含有浓度为 0.83 和 $0.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的三氯乙酸庚酯及氯乙酸庚酯。有研究认为,污水及污泥中 VHCs 可在污水处理过程形成,尤其是厌氧处理单元,因此本研究生化池中卤代酸酯类化合物很可能是在厌氧生化过程中产生^[19]。

2.3 污水处理厂 VHCs 排放的影响因素分析

研究发现温度和湿度(RH)对该污水处理厂 VHCs 排放的影响较为明显。Chern 等^[17]曾指出在水温及空气湿度恒定的条件下,升高大气温度可提

高有机物在气相中的浓度,且亨利系数小的有机物尤为明显。相反,在水温及气温恒定的情况下,提高空气相对湿度,情况亦然。

图4(a)、4(b)分别显示的是9月8日提升泵房、曝气池中 VHCs 浓度随温、湿度变化情况。当日环境温度较为稳定($32.1 \sim 35.0^\circ\text{C}$),相对湿度变化则较大($52.0\% \sim 67.4\%$)。选择 CHCl_3 和 CCl_4 是因为它们具有较高的检出率,且在稳定检出的物质中分别具有最低和最高的亨利系数^[17],可代表挥发性不同化合物。研究结果表明,两处理单元的总 VHCs 浓度与 CCl_4 浓度均随温度变化明显,而亨利系数较小的 CHCl_3 则随湿度变化更明显。值得注意的是,曝气池中 VHCs 与 CCl_4 的最高浓度均出现在 15:00,可能原因是虽然 13:00 时大气环境温度达到最高,但污水接受的热量可能不如 15:00 时大,有研究表明,有机物的挥发随着污水接受的热量增大而增强,同时曝气池置于室外,有机物挥发还受光照、风速等条件的影响^[20,21]。

厌氧生化池加罩处理,因此受光照、风速及外环境湿度影响较小。图4(c)为9月10日厌氧生化池排气口废气中卤代物在不同时段的变化情况,9月10日是采样期间气温($32.9 \sim 39.4^\circ\text{C}$)变化最大的

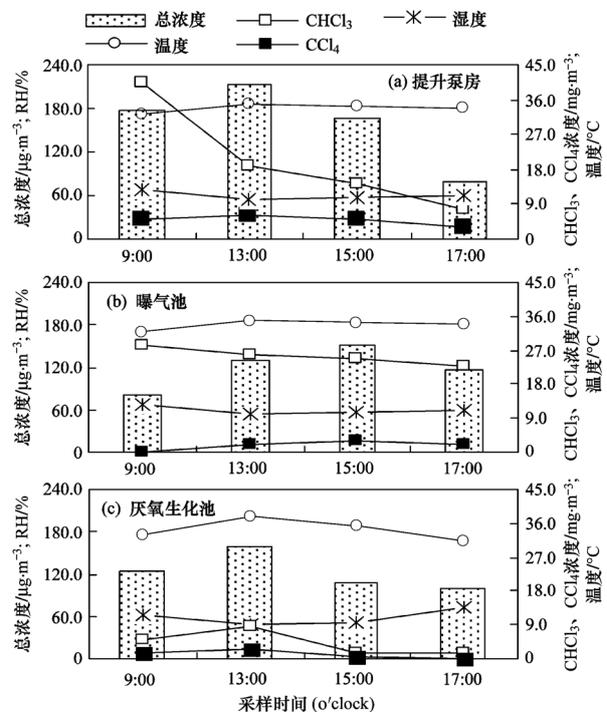


图4 温湿度对 VHCs 总浓度、 CHCl_3 、 CCl_4 浓度的影响分析

Fig.4 Impact of RH and T on the concentrations of total VHCs, CHCl_3 and CCl_4

一天. 与提升泵房、曝气池不同, 厌氧生化池废气中总 VHCs、 CHCl_3 、 CCl_4 均呈现一致变化趋势, 且与温度变化相似, 因此最高浓度出现在中午, 其次为早上, 而下午 17:00 时最低. 可见加罩密封处理使厌氧生化池废气中卤代物浓度主要受温度影响.

3 结论

(1) 采用冷浓缩/热解析/GC/MS 技术, 在广州市猎德污水处理厂 6 个处理单元共检测出 19 种 VHCs, 总浓度范围为 $34.91 \sim 127.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 不同处理单元的总浓度均值大小表现为: 脱水机房 > 污水提升泵房 > 曝气池 > 厌氧生化池 > 沉砂池 > 污泥浓缩车间.

(2) CH_2Cl_2 、 CHCl_3 是最主要的污染物, 浓度范围分别为 $11.06 \sim 33.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $1.14 \sim 24.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 主要的 VHCs 还有 CFC-12、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、CFC-11、 C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 等 5 种, 它们主要由污水中相应物质挥发而来.

(3) 不同处理单元受气象条件影响不同, 总的来说提升泵房、曝气池及厌氧生化池 VHCs 浓度随大气环境温度升高而增大, 挥发性极强的卤代物也呈现同一特征, 但对于亨利系数小的卤代烃, 其在提升泵房及曝气池受湿度影响大, 呈现出随湿度降低而浓度减小的趋势.

参考文献:

- [1] Jakubowska N, Zygmunt B, Polkowska Z, *et al.* Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, **1216**(3): 422-441.
- [2] Sexton k, Adgate J L, Rmaachandran G, *et al.* Comparison of personal indoor and outdoor exposures to hazardous air pollutants in three urban communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(2):423-430.
- [3] 王少彬, 唐孝炎. 北京地区大气中卤代烃含量的初步确定 [J]. *环境科学学报*, 1993, **13**(2):1237-134.
- [4] Kim K H, Shon Z H, Nguyen H T, *et al.* A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(7):1369-1382.
- [5] Reimanna S, Vollmera M K, Folinia D. *et al.* Observations of long-lived anthropogenic halocarbons at the high-Alpine site of Jungfrauoch (Switzerland) for assessment of trends and European sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **391**(2-3): 224-231.
- [6] World Meteorological Organization. Scientific assessment of ozone depletion[R]. *Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52*, 2010, Geneva, Switzerland.
- [7] Latumus F, Wiencke C, Kloser H. Antarctic macroalgae-sources of volatile halogenated organic compounds [J]. *Marine Environmental Research*, 1996, **41**(2): 169-181.
- [8] Roy R. Short-term variability in halocarbons in relation to phytoplankton pigments in coastal waters of the central eastern Arabian Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, **88**:311-321.
- [9] Cheng W H, Hsu S K, Chou M S. Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan; Legal regulations and costs of control [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, **88**(4):1485-1494.
- [10] Chan C Y, Tang J H, Li Y S, *et al.* Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(38):7331-7345.
- [11] Muramatsu Y, Yoshida S. Volatilization of methyl iodide from the solid-plant system [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(1):21-25.
- [12] 刘锴, 白登明. 污水处理系统臭气污染问题的研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, **5**(5):38-42.
- [13] Capelli L, Sironi S, Renato D R, *et al.* Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors [J]. *Water Research*, 2009, **43**(7): 1977-1985.
- [14] Oskouie A K, Lordi D T, Granato T C, *et al.* Plant-specific correlations to predict the total VOC emissions from wastewater treatment plants[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(19): 4530-4539.
- [15] Dimmer C H, McCulloch A, Simmonds P G, *et al.* Tropospheric concentrations of the chlorinated solvents, tetrachloroethene and trichloroethene, measured in the remote northern hemisphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(7):1171-1182.
- [16] Escalas A, Guadayol J M, Cortina M, *et al.* Time and space patterns of volatile organic compounds in a sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 2003, **37**(16): 3913-3920.
- [17] Chern J M, Yu C F. Volatile organic compound emission from diffused aeration systems; experiment and modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Reserch*, 1999, **38**(5): 2156-2159.
- [18] Moore R M, Gut A, Andreae M O. A pilot study of methyl chloride emissions from tropical wood rot fungi [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(2): 221-225.
- [19] Shomar B. Sources of adsorbable organic halogens (AOX) in sludge of Gaza[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(7):1130-1135.
- [20] Atasoya E, Döeroglub T, Kara S. The estimation of NMVOC emissions from an urban-scale wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 2004, **38**(14-15):3265-3274.
- [21] Wu B Z, Feng T Zh, Sree U, *et al.* Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **576**(1):100-111.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAI Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《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)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

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:hjcx@rcees. ac. cn http://www. hjcx. 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:hjcx@rcees. ac. cn http://www. hjcx. 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail:journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行