ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

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

双效期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第32卷 第12期
2011年12月15日

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,吴方堃(3531)
上海城区典型污染过程VOCs特征及臭氧潜势分析…… 崔虎雄,吴迓名,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,吴方堃,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,谭赟华,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)
NO_3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,赵无垛,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)
Co_3O_4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TiO_2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的研究 …… 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)

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[1,2], 文晓刚[3], 万梅[2], 刘锐[2*], 蔡强[2], 陈吕军[2,4], 张永明[1]

(1. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234; 2. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 嘉兴 314006; 3. 嘉兴学院机电学院, 嘉兴 314000; 4. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要:开发了一套以光离子化传感器(PID)为核心的电子鼻系统,用于污染土壤中挥发性氯代烃的快速检测. 用气相色谱(GC)分析评价了预处理管对苯系物等干扰物质的去除效果;用标准气体发生装置发生不同浓度的四氯乙烯和三氯乙烯气体,比较评价了电子鼻与 GC 检测结果的吻合程度及测试重现性. 在此基础上,选取我国长三角地区三类典型水稻土进行模拟污染土壤的通风净化实验,评价了电子鼻系统用于实时监测挥发性氯代烯烃污染土壤修复进程的可行性. 结果表明:①采用 RAE-SEP 卤代烃分离管进行预处理,甲苯、乙苯等苯系干扰物的去除率可达 80% ~97%,而四氯乙烯和三氯乙烯等挥发性氯代烃的选择性透过率高于 90%;②电子鼻对不同浓度四氯乙烯和三氯乙烯气体的定量检测结果与 GC 结果相近,线性拟合斜率为 1.012,相关系数 $R^2 > 0.99$;③电子鼻对三类典型土壤通气脱附过程中污染物浓度的变化趋势的实时监测结果与 GC 检测结果基本一致,判定系数 $R^2 > 0.99$($n = 47$). 因此,该电子鼻系统有望用于挥发性氯代烯烃污染土壤的快速检测,提高污染场地的风险评估和修复效率.

关键词:电子鼻;三氯乙烯;四氯乙烯;土壤污染;土壤修复

中图分类号:X833 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2011)12-3641-06

Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil

BU Fan-yang[1,2], WEN Xiao-gang[3], WAN Mei[2], LIU Rui[2], CAI Qiang[2], CHEN Lü-jun[2,4], ZHANG Yong-ming[1]

(1. College of Life and Environmental Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. Department of Environmental Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 3. Mechanical and Electrical Engineering College, Jiaxing University, Jiaxing 314000, China; 4. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: An electronic nose principally composed of a photo ionization detector (PID) was developed for rapid detection of volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs) in contaminated soil. Removal of interference gas such as benzene homologues with a pre-filtration tube was analyzed with gas chromatography (GC). A standard gas generator was applied to generate different concentrations of perchloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) gas, with which the determine precision and reproducibility of the electronic nose were evaluated by comparison with GC. Finally, simulated contamination soil with three typical paddy soils in Yangtze river delta region were used for ventilation purification experiments, the change of VCHs concentrations in the ventilation gas was monitored, based on which the applicability of the electronic nose was evaluated for on-line detection of the on-going of the ventilation purification process. Results showed that a halogenated hydrocarbon RAE-SEP tube was effective to remove interference gas, with 80%-97% of benzene homologues such as benzene and ethyl benzene being removed while more than 90% of VCHs passed through. With PCE or TCE gas, a linear dependence was derived between the data determined with the electronic nose and GC, the linear slope being 1.012 and $R^2 > 0.99$. The electronic nose showed data consistent with GC ($R^2 > 0.99$, $n = 47$) when applied for monitoring the remediation progress in a soil ventilation process. The electronic nose is therefore possibly applicable for rapid determination of soil pollution by VCHs, improving the efficiency of pollution diagnosis and remediation.

Key words: electronic nose; trichloroethylene(TCE); perchloroethylene(PCE); soil contamination; soil remediation

近年来,随着我国经济结构调整,城市化进程加速,大量重污染企业面临关停并转迁的境遇,土壤污染成为其遗留场地在转型利用过程中亟需解决的环境问题. 三氯乙烯(trichloroethylene,TCE)、四氯乙烯(perchloroethylene, PCE)等作为氯代溶剂被广泛应用于金属加工、电子、干洗等行业,成为土壤环境中最为广泛的一类污染物[1~3]. 土壤真空抽取法(soil vapor extraction,SVE)和土壤通风法是清除土壤中三氯乙烯、四氯乙烯等挥发性有机污染物进行土壤原位修复的有效方法[4~6]. 运行过程中,现场快速监

收稿日期:2011-05-11;**修订日期**:2011-07-24

基金项目:科技部国际科技合作项目(2008DFA91300);环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(清华大学)开放课题项目(10K11ESPCT)

作者简介:卜凡阳(1986 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤与地下水挥发性氯代烃快速检测与高效修复,E-mail:bufanyang1986@163.com

* 通讯联系人, E-mail:liuruitsinghuazj@gmail.com

测污染浓度变化和分布,有助于把握修复进程,及时调整净化操作条件,使修复费效比降至最低[7~9]. 传统 SVE 修复过程中污染物浓度变化多为气相色谱(gas chromatography, GC)检测[10],存在设备昂贵、检测周期长,无法实现在线检测等不足.

电子鼻是一种模拟生物嗅觉系统,通过气体传感器阵列对某种或几种挥发性物质产生响应,经信号采集电路系统和 PC 机处理转换为可视信号的新兴技术,以其操作简单、便携、快速,且可实现在线监测等优点在环境速测领域受到国内外学者的广泛关注[11~14]. 目前,电子鼻在环境领域主要用于空气中恶臭或 H_2S、SO_2、CO、NO_2、H_2、CH_4、C_2H_2 等常见有害气体的检测,在土壤中挥发性氯代烃污染的检测方面尚鲜有报道.

本研究开发了一套以 PID 传感器为核心的电子鼻系统,用于土壤中挥发性氯代烯烃快速实时检测. 在评价预处理系统对干扰物质的去除效果和电子鼻检测精度与重现性的基础上,考察了电子鼻用于我国长三角地区三类典型水稻土通风净化试验过程中实时监测的有效性,旨在为我国污染场地的风险评估与场地修复提供快速检测技术支撑.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验用仪器:气相色谱仪(SHIMADZU GC-2014,配置 ECD、FID 检测器);电子鼻(iSA-M2,自主研发);标准气体发生器(GASTEC PD-1B);DHG-9240 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏);AL204-IC 电子天平(Mettler-Toledo).

实验用试剂:三氯乙烯(trichloroethylene,TCE),四氯乙烯(perchloroethylene, PCE),四氯化碳(carbon tetrachloride, CT),甲苯(methylbenzene),乙苯(ethyl benzene),氯苯(chlorobenzene),二甲苯(dimethylbenzene xylene),均为分析纯.

土壤样品为长三角地区典型水稻土,分别采自浙江省嘉兴市的林埭镇、双桥镇和七星镇,根据中国土壤数据库分别命名为粉泥田、青紫泥和黄斑田[15].

1.2 实验方法

1.2.1 氯代烃分离管性能评价实验

选用美国 RAE 公司的 RAE-SEP 卤代烃分离管去除气体样品中苯系物等 PID 干扰物质. 为考察卤代烃分离管对挥发性氯代烃和干扰物质的分离效果,用标准气体发生装置产生固定浓度的甲苯、乙苯、二甲苯、氯苯等常见苯系物与 PCE、TCE、CT 等常见挥发性有机物的混合气体,用 GC 对混合气体通过卤代烃分离管前后的组分和浓度进行检测.

1.2.2 电子鼻定量性能评价实验

将盛装有 TCE、PCE 液体的扩散管放入恒温 40℃的标准气体发生装置扩散室内,用高纯空气作稀释气体,稀释气流量分别控制于 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.6、2.0 $L\cdot min^{-1}$. 用 GC 和电子鼻同时检测发生气体浓度,每个浓度分别各测定 3 次.

1.2.3 土壤通气脱附过程的监测试验

长三角地区经济发达,人口密集,氯代烯烃使用量大面广,土壤污染严重. 本研究土壤样品选择长三角地区的 3 类典型水稻土:青紫泥、黄斑田、粉泥田. 3 类土壤在有机碳含量、土壤孔结构差异、平均孔径等理化性质差异较大. 将采集土样于室温风干、碾碎、过 2 mm 土壤筛后,盛放于带盖广口瓶中备用. 将 3 种风干土壤调制成一定含水量的湿润土壤,分别取适量放入玻璃容器内,随后加入 PCE 纯液体,用带有 PTFE 垫子的旋盖密封保存半个月.

将制备的 3 组污染土壤样品各取 5 g 左右放入玻璃柱内(填充高度约 5 cm),迅速连接在如图 1 所

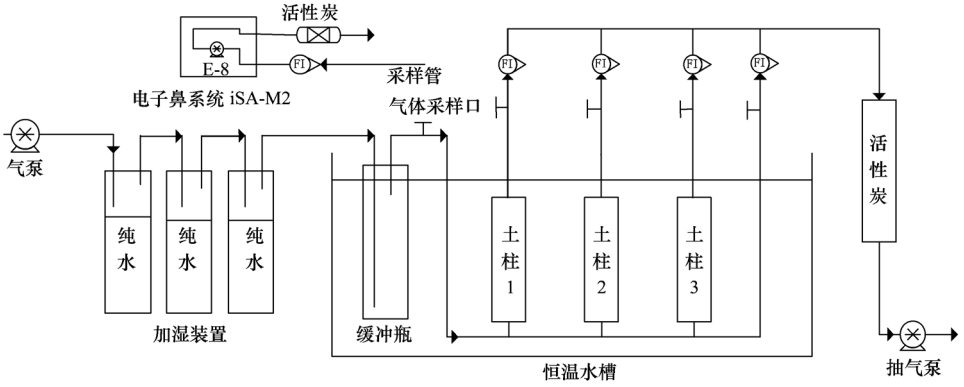


图 1 土壤通气脱附试验装置示意

Fig. 1 Photo of soil ventilation desorption device

示的通气脱离实验装置上. 打开气泵,通环境空气,设定流量为 0.1 L·min^{-1}. 通气大约 1 min 待气流均匀稳定后,用电子鼻和 GC 同时对出口处的脱离气体浓度进行实时检测,连续监测 30 h 以上. 为了防止脱离实验中土壤含水率的变化,将通入气体通过 3 段洗气装置和 1 个缓冲瓶,保证通入气体的湿度稳定在 98% 以上.

1.2.4　气相色谱分析条件

挥发性氯代烃检测条件:进样量 200 μL;分流比 1∶200;进样口温度 200 ℃;检测器温度 250 ℃;色谱柱初始温度 40 ℃,以 10 ℃·min^{-1}升至 100 ℃. 配置 ECD 检测器.

苯系物检测条件:进样量 200 μL;分流比 1∶20;进样口温度 180 ℃;检测器温度 220 ℃;色谱柱初始温度 40 ℃,以 10 ℃·min^{-1}升至 100 ℃. 配置 FID 检测器.

标准曲线的制作:采用外标法,在上述检测条件下,利用标准气体发生装置配以不同型号扩散管分别在 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.6、2.0 L·min^{-1}流量下对目标化合物发生特定浓度的标准气体样品. 采用1 000 μL 气体采样针进行手动进样,进样量 200 μL,每个浓度条件下做 6 组平行样,经批处理后生成标准曲线.

定性与定量方法:在特定检测条件下,每种化合物均有特定的出峰时间,将检测未知化合物的出峰时间与标准曲线中化合物的出峰时间进行比较,从而对气体样品中的化合物种类进行定性;同时,通过对目标化合物在上述检测条件下的峰面积进行自动积分,从而对其进行准确定量.

2　结果与讨论

2.1　电子鼻系统

电子鼻系统和传感器阵列如图 2 所示.

电子鼻主要分为前处理装置、传感器阵列和控制软硬件三部分. 前处理部分主要由微滤膜、干燥管以及卤代烃分离管构成,其中微滤膜用于防止气体中的颗粒物进入电子鼻系统堵塞管路;干燥管用于消除湿度对电子鼻响应的影响;卤代烃分离管用于去除苯系物等干扰物质. 传感器阵列采用 1 个 10.6 eV 的光离子化传感器(PID)和 3 个日本费加罗(Figaro)公司生产的厚膜金属氧化锡传感器. 其中,PID 用于 PCE、TCE 等烯烃的定量测定,3 个氧化锡传感器用于不同 VCHs 的定性鉴别测定.

电子鼻采气流程如下:用流量计控制气体流量,

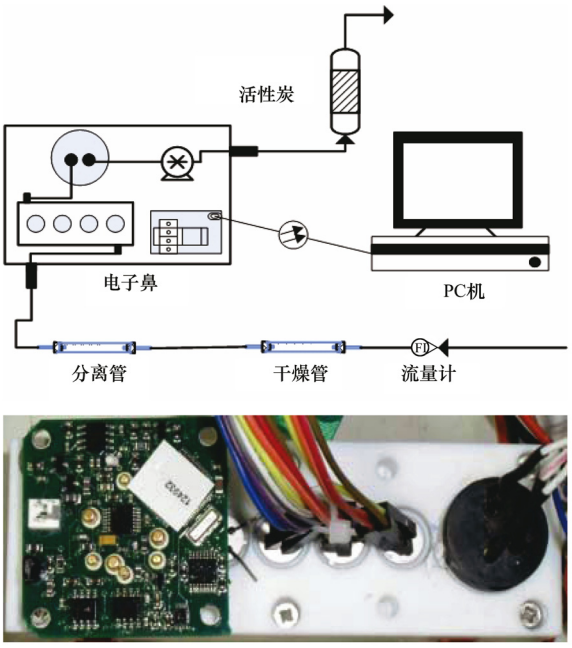


图 2　电子鼻系统与传感器阵列

Fig. 2　Photo of electronic nose system and sensor array

使待测气体依次经干燥管、分离管等预处理后进入气室;气室内各传感器与待测气体接触后产生电信号,信号经电路系统处理后发送至 PC 机,生成实时在线检测图像和数据文本;最后,气体流经温湿度传感器气腔、抽气泵、活性炭吸附柱后排入大气. 电子鼻一个检测周期大致可以分为:稳定基线、气体吸附、吸附稳态、脱附走平 4 个过程,其中稳定基线约 2 min,气体吸附到吸附稳态约 3 min,基线走平约 5 min,共计约 10 min.

电子鼻数据分析方法:用 Matlab 7.0 软件对传感器响应信号进行特征提取,即用传感器响应的最大值减去基线值($V_{max} - V_0$),从而对传感器响应值进行降维处理. 所得特征值数据用 Origin 软件进行数据分析.

2.2　前处理对干扰物质的去除效果研究

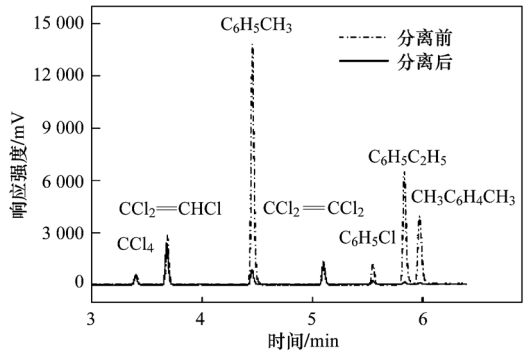
土壤中常见挥发性有机污染物电离电位如表 1 所示. 除三氯甲烷、四氯化碳等挥发性氯代烷烃的电离电位在 11.0 eV 以上外,挥发性氯代烯烃(volatile chlorinated olefins)和苯系物(benzene series)的电离电位均在 10.6 eV 以下. 本研究采用 10.6 eV PID 传感器,除对挥发性氯代烯烃有响应外,对苯系物也有响应[16,17]. 采用 RAE-SEP 卤代烃分离管选择性透过挥发性卤代烃气体,而吸附截留除卤代烃以外的其它有机气体,有望去除苯系物等对挥发性氯代烃检测的干扰. 混合气体经卤代烃分离管处理前后的

气相色谱图如图 3 所示. CCl_4、C_2HCl_3、C_2Cl_4 等挥发性氯代烃通过分离管后,气体浓度基本没有减少,透过率达 90% 以上. 而乙苯和二甲苯则几乎没有通过,吸收率高达 97%;氯苯的吸收率虽然不如乙苯和二甲苯高,但也达到了 80% 以上,同样对甲苯的吸收率也在 90% 以上. 由此可见,卤代烃分离管可以有效去除苯系物等干扰物质,同时选择性透过 PCE、TCE 等挥发性氯代烯烃. 挥发性氯代烷烃 CCl_4 等透过率虽然较高,但由于在 10.6 eV PID 传感器上没有响应,因此不影响试验过程中 PCE 的定量检测.

表 1 各挥发性有机物的电离电位

Table 1 Ionization potential of VOCs

化合物	分子式	电离电位 /eV
顺-1,2-二氯乙烯	CHCl = CHCl	9.65
三氯乙烯	CCl_2 = CHCl	9.45
四氯乙烯	CCl_2 = CCl_2	9.32
苯	C_6H_6	9.24
甲苯	$C_6H_5CH_3$	8.82
乙苯	$C_6H_5C_2H_5$	8.76
三氯甲烷	CCl_3	11.37
四氯化碳	CCl_4	11.47



化合物	标准气体浓度/mg·m^{-3}	吸收率/%
C_2Cl_4	144.72	7.5
$C_6H_5C_2H_5$	98.01	97.9
$C_6H_4(CH_3)_2$	143.42	97.7
CCl_4	158.47	6.8
C_2HCl_3	207.36	7.1
$C_6H_5CH_3$	270.17	93.5
C_6H_5Cl	29.25	80.9

图 3 分离管分离效果

Fig. 3 Separation effect of RAE-SEP TUBES

2.3 电子鼻的检测精度与重现性研究

电子鼻与 GC 对不同浓度的 TCE、PCE 标准气体检测结果如表 2 所示. 电子鼻与 GC 测试结果非常接近,2 组数据进行线性拟合,斜率为 1.012,相关系数 $R^2 > 0.99$,相对标准偏差 1% ~8%. 上述结果表明电子鼻对氯代烯烃定量检测具有较好的精度和重现性.

表 2 GC 与电子鼻对标准气体的检测结果[1)]

Table 2 Detection results of standard gas using GC and electronic nose

流量	GC 检测/mg·m^{-3}		电子鼻检测/mg·m^{-3}	
/L·min^{-1}	PCE	TCE	PCE	TCE
0.2	412.9 ±3.21	126.7 ±3.7	420.5 ±3.87	122.3 ±3.16
0.4	204.9 ±5.91	65.1 ±1.99	198.8 ±4.29	64.2 ±1.86
0.6	139.4 ±5.89	43.2 ±2.21	137.5 ±5.2	43.1 ±1.93
1.0	84.7 ±4.65	25.9 ±2.06	82.7 ±3.79	24.5 ±1.67
2.0	44.3 ±1.91	14.3 ±0.72	43.4 ±2.25	13.5 ±0.71

1) 拟合公式 $y = 1.012x - 0.131$, $R^2 = 0.99$

2.4 电子鼻用于土壤通风净化进程监测的适用性研究

通气脱附检测试验结果如图 4 所示. 对于 3 类土壤,电子鼻和 GC 检测的土壤污染物脱附趋势基本一致:脱附气体浓度在通气初期的 200 min 内气体浓度急剧下降,由几千mg·m^{-3}降至几百mg·m^{-3};通气 500 min 后气体浓度下降至较低浓度,继续通气对脱附气体浓度的影响很小,浓度随通气时间变化非常缓慢.

因为土壤中含有以高密度非水相液体(dense non-aqueous phase liquids, DNAPL)形式存在的 PCE 液体,在通气初期液态 PCE 迅速蒸发,这时脱附气体浓度较高,污染物去除效率较高;在液态 PCE 完全蒸发后,脱附的 PCE 主要为强力吸附于土壤矿物和土壤有机碳的部分,这时脱离气体浓度变化很小,即使增加通气量,污染物去除效率也很低[18~20],污染物浓度随时间变化非常缓慢,出现拖尾现象.

SVE 修复过程中气体污染物浓度变化趋势与土壤通风净化模拟过程极为相似. 最初的 t_0 天内,真空抽取去除的 VOCs 气体浓度几乎保持不变,主要来源于土壤颗粒间液体污染物的蒸发,因此能高浓度高效率地得以去除. 之后,土壤颗粒表面有机物上吸附的 VOCs 开始解附,气体浓度 c 以指数速度减少:$c = A(t - t_0)^{-n}$. 此后,那些强力吸附于土壤颗粒微细孔中的污染物将在很长的时间里一点点地解附释放. 土壤真空抽取到达此阶段后,即使再延长净化时间,有机物的去除率也不会得到太大的提高;反而是,单位去除率的运行费用会显著增加,经济性变差[21~23]. 因此,及时把握终点,防止能源的浪费显得尤为关键.

真空抽提修复过程中,通气流量是影响污染物净化时间和去除效率的关键影响因素,气体流量越大所需的净化时间越短. 但污染物去除率并不与通

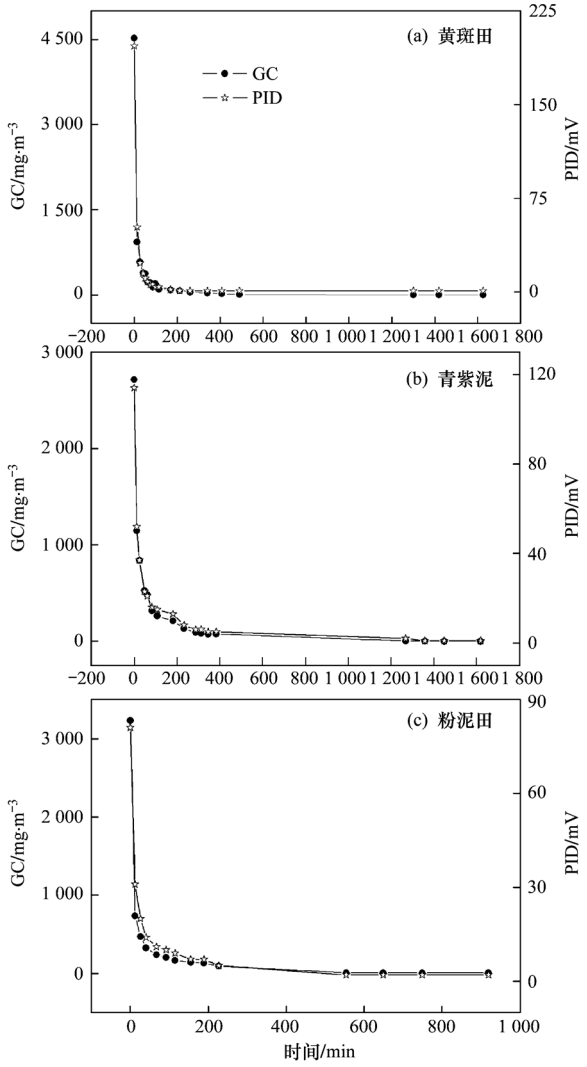


图 4　黄斑田、青紫泥、粉泥田 PCE 脱离气体浓度实时检测

Fig. 4　Real-time detection of the PCE concentrations in the process of desorption for Huangban soil, Qingzi soil, Fenni soil

气流量成正比,当通气流量达到一定程度后,污染物去除率不再显著增加[24,25]. 修复过程中依据脱附气体浓度变化情况及时调整通气流量,在减少能源浪费的前提下,达到最佳的净化效果是必要的.

基于以上结论,将该电子鼻用于不同污染土壤真空抽提过程挥发性氯代烯烃的实时监测,对于及时把握净化终点,根据实时反馈数据进行运行参数的调整和工艺优化,使得修复过程中的费效比最低是可行的.

2.5　GC 与电子鼻拟合度分析

将图 4 中 GC 与电子鼻的检测结果($n=47$)进行线性拟合,结果如图 5 所示,2 组数据拟合后判定系数 $R^2>0.99$,有 99% 的样本检测点散落在了样本回归线上,表明电子鼻能够较好地描述土壤修复过程中污染物的浓度变化趋势.

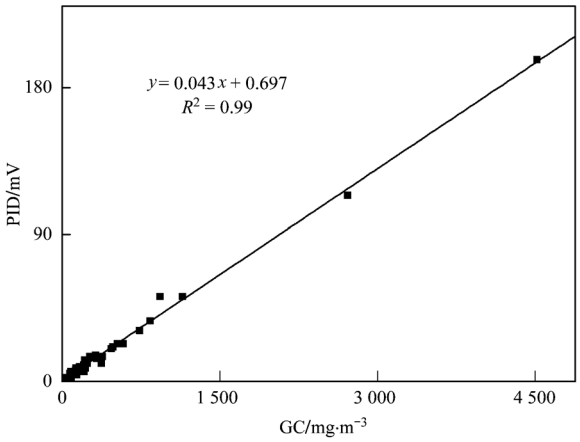


图 5　GC 与电子鼻检测线性拟合图($n=47$)

Fig. 5　Linear fitting of data with GC and electronic nose ($n=47$)

3　结论

(1) 卤代烃分离管对气体中二甲苯、乙苯等干扰物质去除率可达 97% 以上;对氯苯的去除率虽然不如乙苯和二甲苯高,但也达到了 80% 以上;对甲苯的吸收率也在 90% 以上. 分离管对 PCE、TCE 几乎无影响,透过率达 90% 以上. CCl_4 虽透过率较高,但 PID 传感器对其没有响应,因此不影响试验过程中 PCE 的定量检测.

(2)利用电子鼻与 GC 对不同浓度下的 TCE、PCE 气体进行定量检测,相关性较好,线性拟合的斜率为 1.012,相关系数 $R^2>0.99$,相对标准偏差 1%~8%.

(3) 采用电子鼻与 GC 同时对 3 类土壤通气脱附气体浓度进行检测,2 种检测方法对 3 类土壤的污染物浓度变化的检测趋势基本一致,线性拟合相关系数 $R^2>0.99$($n=47$),有 99% 的样本检测点散落在了样本回归线上,表明电子鼻能够较好地描述土壤修复过程中污染物的浓度变化趋势,根据实时检测数据对污染过程进行参数优化和工艺改进是可行的.

参考文献:

[1] Kobayashi T, Shimizu Y, Urano K. Estimation of adsorbed amounts of volatile chlorinated organic compounds to wet soil based on the properties of the compounds and soils[J]. Science of the Total Environment, 2003, **301** (1-3): 215-223.

[2] Jendrzejewski N, Eggenkamp H G M, Coleman M L. Characterisation of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: scope of application to environmental problems[J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**

(9-10): 1021-1031.

[3] 李金惠,马海斌,夏新,等. 有机污染土壤通风去污技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2001,**2**(4): 39-48.

[4] 刘少卿,姜林,黄喆,等. 挥发及半挥发有机物污染场地蒸汽抽提修复技术原理与影响因素[J]. 环境科学,2011,**32**(3): 825-833.

[5] Anderson W C. Innovative site remediation technology, volume 8: Vacuum vapor extraction [M]. American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, Md. U.S.A, 1993.

[6] Takeshi K. Study of vapor extraction method for purifying volatile chlorinated organic compounds contaminated soil [D]. Japan: Yokohama National University, 2004.

[7] Nobre M M M, Nobre R C M. Soil vapor extraction of chlorinated solvents at an industrial site in Brazil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **110**(1-3): 119-127.

[8] Yoon H, Oostrom M, Wietsma T W, *et al*. Numerical and experimental investigation of DNAPL removal mechanisms in a layered porous medium by means of soil vapor extraction[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, **109**(1-4): 1-13.

[9] Zhao L, Zytner R G. Estimation of SVE closure time[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(1-2): 575-581.

[10] 殷甫祥,张胜田,赵欣,等. 气相抽提法(SVE)去除土壤中挥发性有机污染物的试验研究[J]. 农业环境科学学报,2010, **29**(8): 1495-1501.

[11] De Cesare F, Pantalei S, Zampetti E, *et al*. Electronic nose and SPME techniques to monitor phenanthrene biodegradation in soil [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, **131**(1): 63-70.

[12] Ameer Q, Adeloju S B. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, **106**(2): 541-552.

[13] Baby R E, Cabezas M, De Reca Walsöe E N. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, **69**(3): 214-218.

[14] Krantz-Rülcker C, Stenberg M, Winquist F, *et al*. Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **426**(2): 217-226.

[15] 施建平,潘贤章. 中国土种数据库[EB/OL]. 2010.10.09. http://www.soil.csdb.cn/page/showItem.vpageid=cn.csdb.soil.soiltype.soilClass/20#.

[16] Cavalcante R M, de Andrade M V F, Marins R V, *et al*. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil [J]. Microchemical Journal, 2010, **96**(2): 337-343.

[17] Je Ch, Stone R, Oberg S G. Development and application of a multi-channel monitoring system for near real-time VOC measurement in a hazardous waste management facility [J]. Science of the Total Environment, 2007, **382**(2-3): 364-374.

[18] Høier C K, Sonnenborg T O, Jensen K H, et al. Experimental investigation of pneumatic soil vapor extraction[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2007, **89**(1-2): 29-47.

[19] Qin C Y, Zhao Y S, Zheng W, *et al*. Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **176**(1-3): 294-299.

[20] 孙铁珩,李培军,周启星. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京: 科学出版社,2005.2-3.

[21] Chai J C, Miura N. Field vapor extraction test and long-term monitoring at a PCE contaminated site[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **110**(1-3): 85-92.

[22] Namkoong W, Park J S, Van der Gheynst J S. Effect of gas velocity and influent concentration on biofiltration of gasoline off-gas from soil vapor extraction[J]. Chemosphere, 2004, **57**(7): 721-730.

[23] Rahbeh M E, Mohtar R H. Application of multiphase transport models to field remediation by air sparging and soil vapor extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1-2): 156-170.

[24] 贺晓珍,周友亚,汪莉,等. 土壤气相抽提法去除红壤中挥发性有机污染物的影响因素研究[J]. 环境工程学报,2008, **2**(5): 679-683.

[25] 卢中华,裴宗平,鹿守敢,等. 通风速率对土壤中四氯化碳污染物去除效率的影响研究[J]. 农业环境科学学报,2011, **30**(1): 55-59.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 32 No. 12

Dec. 15, 2011

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, *et al.* (3462)

Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution ····· CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, *et al.* (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, *et al.* (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, *et al.* (3491)

Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control ····· ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, *et al.* (3501)

VOCs Tax Policy on China's Economy Development ····· LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, *et al.* (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, *et al.* (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, *et al.* (3537)

Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City ····· LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, *et al.* (3543)

Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City ····· MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, *et al.* (3549)

Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen ····· HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, *et al.* (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, *et al.* (3571)

Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant ····· HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, *et al.* (3577)

Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds ····· LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, *et al.* (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, *et al.* (3599)

An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water ····· XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, *et al.* (3606)

Determ Ination 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, *et al.* (3617)

Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array ····· ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, *et al.* (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, *et al.* (3628)

Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose ····· TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, *et al.* (3635)

Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil ····· BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, *et al.* (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, *et al.* (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, *et al.* (3673)

Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption ····· CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, *et al.* (3680)

Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven ····· LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)

Fabrication of Co_3O_4 Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene ····· YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, *et al.* (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, *et al.* (3694)

Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on *in-situ* Experiment ····· JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, *et al.* (3699)

Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology ····· ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, *et al.* (3704)

CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process ····· CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, *et al.* (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：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：70.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国 内 外 公 开 发 行