ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第6期

Vol.33 No.6

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第33卷 第6期
2012年6月15日

目 次

我国湖泊富营养化效应区域差异性分析 …… 曹金玲,许其功,席北斗,李小平,杨柳燕,江立文,魏自民,吴献花(1777)
基于"源""汇"景观格局指数的海河流域总氮流失评价 …… 孙然好,陈利顶,王伟,王赵明(1784)
云蒙湖流域土地利用变化对非点源氮污染负荷的影响 …… 孟晓云,于兴修,泮雪芹(1789)
深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律 …… 陈清武,张鸿,柴之芳,沈金灿,杨波(1795)
典型电器工业区河涌沉积物中多环芳烃的分布、来源和潜在生态风险 …… 邓代永,邱孟德,孙国萍,郭俊,张宏涛,张琴,许玫英(1801)
珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价 …… 谢文平,王少冰,朱新平,陈昆慈,潘德博,洪孝友,尹怡(1808)
扎龙湿地南山湖沉积岩芯重金属污染特征及来源判别 …… 苏丹,臧淑英,叶华香,孙丽,贾晓丹,李苗(1816)
汕头湾沉积物磷的形态分布与季节变化特征研究 …… 赵建刚,乔永民(1823)
氮磷比对东海浮游植物群落生长影响的微宇宙实验 …… 黄伟,朱旭宇,曾江宁,寿鹿,陈全震,江志兵(1832)
春季福建北部海域浙闽沿岸流消亡期浮游桡足类种类组成及其分布 …… 王彦国,林景宏,王春光,林茂(1839)
滩涂红树林种植-养殖耦合系统水产品中多环芳烃含量水平分析 …… 陈冠秋,李耀初,黄晋沐,南燕,林茂宏(1846)
四溴双酚A在5种巢湖鱼类体内的组织分布与生物浓缩因子研究 …… 杨苏文,王圣瑞,闫振广,张普青(1852)
五氯酚对稀有鮈鲫卵黄蛋白原及p53的诱导效应 … 熊力,马永鹏,张晓峥,金帮明,李伟,苏永良,毛思予,刘堰(1858)
全氟辛烷磺酸(PFOS)对斑马鱼卵黄蛋白原mRNA水平的影响 …… 程艳,崔媛,党志超,谢文平,李海山,殷缓缓,陈会明(1865)
水溶性有机物电子转移能力与荧光峰强度的关系研究 …… 陶亚,袁田,周顺桂,袁勇,庄莉,王辉宪(1871)
MIEX中试实验对二级出水中有机物去除的3DEEM解析 …… 杨建,高金华,常江(1878)
XDLVO理论解析钙离子对腐殖酸反渗透膜污染的影响机制 …… 姚淑娣,高欣玉,郭本华,包南,谢慧君,梁爽(1884)
栅藻LX1在水产养殖废水中的生长、脱氮除磷和油脂积累特性 …… 马红芳,李鑫,胡洪营,于茵,巫寅虎(1891)
氯化铁用于反硝化同步化学生物絮凝工艺研究 …… 王宏杰,董文艺,刘莉莎,韩贵超(1897)
合成氨废水短程反硝化特性研究 …… 李妍,李泽兵,马家轩,王晓毅,赵白航,李军(1902)
基于新型反应器的好氧颗粒污泥的稳定性控制 …… 李志华,杨帆,李胜,谢磊,王晓昌(1907)
采用非生长能量代谢参数表征颗粒污泥稳定性 …… 李志华,吴军,李胜,谢磊,王晓昌(1913)
酸-碱预处理促进剩余污泥厌氧消化的研究 …… 袁光环,周兴求,伍健东(1918)
小回流比条件下污泥浓度分区试验研究 …… 史思,王素兰,李瑞,邢传宏(1923)
非离子表面活性剂对污泥调理脱水效果的影响 …… 侯海攀,濮文虹,时亚飞,于文华,樊明明,刘欢,杨昌柱,李野,杨家宽(1930)
中国空气污染指数变化特征及影响因素分析 …… 李小飞,张明军,王圣杰,赵爱芳,马潜(1936)
南京3类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究 …… 张秋晨,朱彬,苏继峰,王红磊(1944)
深圳市郊区大气中$PM_{2.5}$的特征分析 …… 戴伟,高佳琪,曹罡,欧阳峰(1952)
餐饮业油烟的颗粒物分析 …… 谭德生,邝元成,刘欣,戴飞鸿(1958)
$Fe\text{-}MnO_x\text{-}CeO_2/ZrO_2$低温催化还原NO性能研究 …… 刘荣,杨志琴(1964)
自然型氨基酸及其钾盐的CO_2吸收和再生特性 …… 晏水平,陈竞翱,徐明亮,艾平,张衍林(1971)
耕作方式对紫色水稻土农田生态系统CH_4和N_2O排放的影响 …… 张军科,江长胜,郝庆菊,唐其文,程炳红,李辉,陈璐豪(1979)
垄作覆膜条件下田间氨挥发及影响因素 …… 上官宇先,师日鹏,李娜,韩坤,李会科,王林权(1987)
添加不同N源条件下典型除草剂对土壤呼吸和N_2O排放的影响 …… 孙青,史淳星,石坤,言儒斌,蒋静艳,吴以中(1994)
某石墨阳极法氯碱生产场地二噁英污染特征分析 …… 余立风,魏文侠,田亚静,吴广龙,李培中,赵丹(2000)
脱硫石膏对酸化森林土壤短期修复效果的研究 …… 罗遥,康荣华,余德祥,谭炳全,段雷(2006)
岩溶山地土壤氧化铁形态及其与成土环境的关系 …… 张治伟,朱章雄,傅瓦利,文志林(2013)
废弃尾矿库15种植物对重金属Pb、Zn的积累和养分吸收 …… 施翔,陈益泰,王树凤,李江川(2021)
铬胁迫对3种草本植物生长及铬积累的影响 …… 王爱云,黄姗姗,钟国锋,徐刚标,刘志祥,申响保(2028)
湘西花垣矿区主要植物种类及优势植物重金属蓄积特征 …… 杨胜香,田启建,梁士楚,周耀渝,邹慧成(2038)
增施CO_2对C3和C4植物根际氯氰菊酯残留浓度的影响 …… 慕楠,刁晓君,王曙光,王鹏腾,李攀峰(2046)
生物强化去除吡啶的特性及微生物种群动态变化分析 …… 乔琳,赵宏,王建龙(2052)
A/O MBR处理生活污水效率与菌群多样性的关系 …… 邝斌宇,史青,Montcho Leon Monthero,丁嫚,温东辉(2061)
石油污染土壤生物修复过程中氮循环功能基因的动态检测 …… 吴彬彬,卢滇楠,刘铮(2068)
武汉市儿童多途径铅暴露风险评估 …… 郝汉舟,陈同斌,吴基良,雷梅,田辉,祖文普,钟学斌(2075)
电子鼻预处理装置的开发及适用性研究 …… 卜凡阳,文晓刚,万梅,刘锐,陈吕军,张永明(2083)
ToxTell生物传感器在Cu^{2+}、Cd^{2+}冲击活性污泥系统分析中的应用 …… 王学江,王鑫,刘免,吴真,杨连珍,夏四清(2090)
环境样品免疫检测基质效应分析与控制 …… 盛建武,何苗,施汉昌(2095)
热等离子体熔融固化模拟医疗废物的研究 …… 张璐,严建华,杜长明,陆胜勇,李晓东(2104)
城市生活垃圾组分低温干燥特性及模型研究 …… 吴亚娟,刘红梅,陆胜勇,严建华,李晓东(2110)
厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场产气规律的研究 …… 韩智勇,刘丹,李启彬(2118)
处理垃圾渗滤液的Fe/C空气阴极MFC性能研究 …… 唐玉兰,彭漫,于燕,何亚婷,傅金祥,赵玉华(2125)
基于冗余分析的典型喀斯特山区土壤-石漠化关系研究 …… 龙健,廖洪凯,李娟,陈彩云(2131)
北京市能源消费与经济增长关系的协整检验分析 …… 陈操操,张妍,刘春兰,王海华,李铮(2139)
《环境科学》征稿简则(1877) 《环境科学》征订启事(1890) 信息(1822,1857,1896,2138)

电子鼻预处理装置的开发及适用性研究

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

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

摘要: 针对气敏传感器的信号响应受气体湿度影响较大的问题,开发了一套用于快速检测和实时监测土壤中挥发性氯代烃污染的电子鼻的预处理装置. 优选了干燥剂的材质,评价了最适干燥剂的除湿性能和对氯代烃化合物的吸附情况; 把预处理装置与电子鼻联用,通过与气相色谱(GC)检测结果的比较,评价了其用于土壤通风净化过程监测的适用情况. 结果表明:①以无水氯化钙和卤代烃分离管搭配组合的干燥装置效果最佳,湿度去除率达 99% 以上,电子鼻各传感器的基线值与对照组接近; ②上述干燥剂连续通入湿度为 75% 的空气,90 min 内湿度几乎可完全去除,120 min 内湿度去除率保持在 95% 以上,对传感器的基线影响较小. ③预处理装置未造成检测气体的吸附损耗,通入干燥预处理装置前后的挥发性氯代烃气体浓度差异只有 3% ~5%; ④在土壤通风脱附过程的检测中,通气湿度 98% 以上的情况下,预处理装置在 120 min 内对湿度去除率达 99% 以上; 电子鼻与 GC 对四氯乙烯污染物的检测结果线性拟合判定系数 $R^2 > 0.99$ ($n = 18$),表明配以干燥预处理装置的电子鼻能够较好地适用于土壤修复过程监测.

关键词:电子鼻; 土壤污染; 土壤修复; 挥发性氯代烃; 湿度

中图分类号: X830 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2012)06-2083-07

Implementation of a Pretreatment Device for an Electronic Nose

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

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

Abstract: A pretreament device was implemented for removing the interference of humidity on the baseline signal response of sensors in an electronic nose, which was used for rapid detection and real-time monitoring of volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs) pollution in soil. The desiccant material was optimized, and the humidity removal performance and adsorpiton of VCHs was studied. The pretreatment device was evaluated by both the electronic nose and gas chromatography (GC) for its applicability in monitoring the PCE concentration in the desorption gas during the soil ventilation process. The following results were obtained: ① A desiccant tube with anhydrous calcium chloride followed by a halogenated hydrocarbon separation tube was the best device, with a humidity removal rate of over 99%, and the baseline values of each sensor in the electronic nose were close to that of the control. ② The desiccant device described above could continuously remove almost all the humidity from air with 75% humidity within 90 min, and the humidity removal rate remained above 95% within 120 min, while little interference was observed on the baseline of each sensor. ③ Little adsorption was observed by the pretreatment device, the relative error being only 3%-5% between the concentration of VCHs before and after the filtration by the pretreatment device. ④When applied for monitoring the remediation progress in a soil ventilation process, 99% of humidity was removed within 120 min from air with humidity of over 98%, and the data determined with the electronic nose and GC fitted each other very well, with $R^2 > 0.99$. From the above, the pretreatment device connected with the electronic nose was considered to be applicable for monitoring the soil remediation process.

Key words: electronic nose; soil remediation; soil ventilation; volatile chlorinated hydrocarbons; humidity

近些年,随着产业结构和城乡建设布局调整,出现了许多工业企业的关停并转迁,而上述企业的原用地随着城市土地的价格攀升往往被再开发利用作商住用地,从而带来了极大的健康风险. 土壤污染成为城市区域工业企业用地在开发再利用过程中亟需解决的环境问题. 挥发性氯代烃(volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)在工业上被广泛用作有机溶剂、干洗剂、化学媒介和金属清洗剂等,使用、保存和处置过程中管理不善很容易引起土壤污染. VCHs 具有强烈的神经毒性,有些还具有潜在致癌性,由 VCHs 引

收稿日期: 2011-09-07; **修订日期**: 2011-12-12

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中挥发性氯代烃的快速检测和高效修复, E-mail: bufanyang1986@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: wenxg.thzj@gmail.com

起的土壤污染发生普遍,严重影响了健康和生态安全[1~3]. 土壤通风(soil ventilation)是清除土壤中VCHs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,如果能现场快速监测污染物浓度变化和空间分布,将有助于把握修复进程,及时调整净化操作条件,使修复费效比降低[7~10]. 与通常使用的气相色谱(gas chromatography, GC)检测法相比,以气敏传感器阵列为核心的电子鼻速测技术操作简单,便携快速,且可实现在线监测,因此受到国内外学者的关注[1~14].

卜凡阳等[15]开发了一套电子鼻系统,用于土壤中VCHs污染的快速检测. 该电子鼻的核心部件是一组传感器阵列,分别由1个光离子化传感器(英国阿尔法Alphasense,PID-A1)和3个厚膜金属氧化锡传感器(日本费加罗FIGARO,传感器型号为TGS2602\2600\2620)组成. 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的定性识别. 此外,还安装有湿度传感器,感知湿度后通过神经网络算法对上述气敏传感器的信号进行湿度干扰校正. 氧化锡传感器是采用金属氧化锡为材料制成的半导体元件,原理是半导体与吸附气体相互作用时在表面产生氧化还原反应,引起以载流子运动为特征的电阻变化,以此来检测气体的成分和浓度. 湿度会减小气敏传感器的电阻值,从而对气敏传感器的信号响应产生较大影响[16~21]. 董汉鹏等[22]考察了湿度对氧化锡系半导体乙醇传感器的影响,发现环境湿度会使半导体材料灵敏度下降,其中以氧化镧掺杂的氧化锡系乙醇传感器衰减最为严重,在相对湿度90%的环境中3×10^{-4}体积分数的乙醇信号衰减率达到30%~40%. 对于湿度,先前有报道通过在信号处理阶段用神经网络算法来补偿传感器湿气干扰,取得了较好结果,但也存在补偿算法中没有充分结合传感器自身的响应特性等缺陷[23,24],即在提取金属氧化物半导体传感器特征值的同时提取出湿度传感器的基线值和最大值,并把湿度的相对最大值(湿度传感器最大值减去基线值)也作为识别的特征值进行建模分析.

鉴于以上情况,本研究开发了一套电子鼻预处理装置,尝试通过改善电子鼻硬件配置来消除湿度的干扰. 在比较筛选干燥剂类型和配比的基础上,研究并评价了自制干燥管的干燥性能及其用于预处理目标化合物气体的效果. 在此基础上,用我国长三角地区常见的水稻土制成四氯乙烯(perchloroethylene,PCE)污染土壤,用配以预处理装置的电子鼻系统检测了该污染土壤的通风净化过程,检测结果与GC测试结果相比较,评价了预处理装置的适用性.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验用仪器:气相色谱[SHIMADZU GC-2014,配置电子俘获检测器(ECD)];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).

无机药品:无水硫酸钠(粉末状)、无水硫酸钙(粉末状)、无水氯化钙(球形颗粒状)、活性氧化铝(球形颗粒状),均为分析纯.

有机药品:三氯乙烯(trichloroethylene,TCE),四氯乙烯(perchloroethylene,PCE),顺-1,2-二氯乙烯(*cis*-1,2-Dichloroethylene,*cis*-1,2-DCE),四氯化碳(carbon tetrachloride, CT),1,2-二氯乙烷(ethanedichloride,EDC),均为分析纯.

土壤样品采自浙江省嘉兴市七星镇,根据中国土壤数据库命名为黄斑田[25].

1.2 实验方法

1.2.1 干燥剂的筛选

根据干燥剂的适用气体范围、吸水能力、干燥速度、经济性和安全性等特性,对常见的有机气体干燥剂进行筛选,选取无水硫酸钠、无水硫酸钙、无水氯化钙、活性氧化铝等4种常见有机气体干燥剂. 无水硫酸钠吸水能力大,对有机气体普遍适用,但吸水速度慢,常被用来作为预干燥剂使用;无水硫酸钙与无水硫酸钠相比,吸水速度快,价格便宜且对有机气体普遍适用,但吸水量小;无水氯化钙因其价格低廉、干燥能力强、干燥速度快且能再生而被广泛应用,主要适用于干燥烃、卤代烃、醚硝基化合物、环己胺、腈、二硫化碳等. 活性氧化铝是一种多孔性、高分散度的固体材料,有很大的表面积,机械强度大,吸湿性强,吸水后不胀不裂保持原状,无毒、无臭、不溶于水,在有机气体尤其是氯代烃气体干燥方面被广泛应用[26].

1.2.2 干燥剂的选择与干燥管的性能评价实验

标准塞/号为14/14的双口管内加满干燥剂,双口管两端用清洁球丝塞紧,防止干燥剂随气流进入管路. 将上述制备所得干燥管连接至图1所示的实验装置中. 高纯空气经两段洗气装置加湿后,以0.4 $L\cdot min^{-1}$的流速流经干燥管,用电子鼻中的湿度传感器检测干燥前后的气体湿度,每组平行测定3次取

平均值，计算干燥管对于湿度的去除效率，确定干燥剂种类和最佳搭配组合. 在此基础上，使用优选出来的无水氯化钙制备干燥管，通气流量为 0.4 $L\cdot min^{-1}$，温度 30℃. 采用三段洗气加湿连续通气考察干燥管的使用寿命. 选取 1，2-二氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、顺-1，2-二氯乙烯等 5 种常见挥发性氯代烃为目标化合物，用标准气体发生装置在特定流量下发生特定浓度的混合气体，利用气相色谱法对流经干燥管前后的气体浓度进行检测，平行测定 3 次，以此考察干燥剂对常见挥发性氯代烃浓度的影响程度.

湿度去除率计算公式：

$$d = \left[1 - \frac{(S_g - S_b)}{S_0}\right] \times 100\%$$

式中，d 为去除率(%)；S_g 为干燥后残余湿度；S_b 为高纯空气背景湿度；S_0 为加湿后空气湿度.

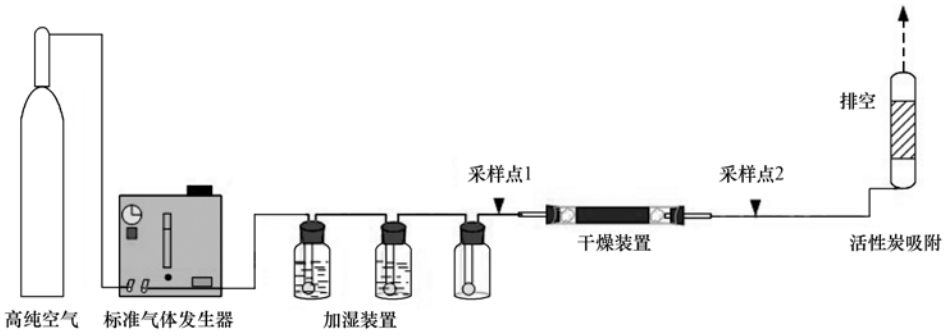


图 1　干燥实验装置示意

Fig. 1　Experimental device for drying test

1.2.3　干燥预处理装置与电子鼻联用在土壤通风净化过程中的实时监测适用性评价实验

长三角地区经济发达，人口密集，氯代烃使用量大面广，土壤污染严重. 选取长三角地区的典型水稻土黄斑田为研究对象，将采集土样于室温下风干、碾碎、过 2 mm 土壤筛后，用去离子水将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，随后加入四氯乙烯纯液体 0.5 mL，用带有 PTFE 垫子的旋盖密封保存 15 d 以上，使有机溶剂充分渗透到土壤毛细孔隙中.

取制备的污染土壤样品 5 g 左右放入玻璃柱内(填充高度约 5 cm)，迅速连接在图 2 所示的通气脱离实验装置上. 打开气泵，以 50 $mL\cdot min^{-1}$ 的流速通入空气. 通气大约 1 min 待气流基本均匀稳定后，用电子鼻和气相色谱法同时对通过预处理系统后的分离气体浓度进行实时检测，连续监测 10 h 以上. 为了防止通气脱离实验中土壤含水率发生变化，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 95% 左右.

1.2.4　VCHs 气相色谱分析条件

HP5 毛细管柱(长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.5 pm)，配以 ECD. 分析条件为：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℃.

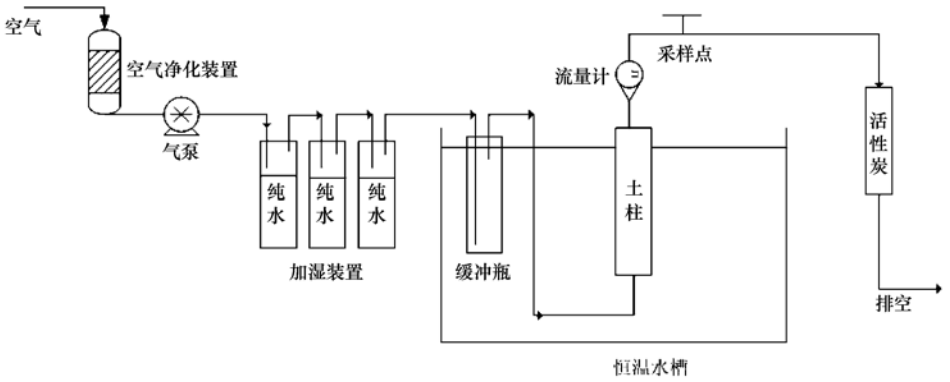


图 2　土壤通气脱附实验装置示意

Fig. 2　Soil ventilation desorption device

2 结果与讨论

2.1 最佳干燥剂及最佳组合的确定

通入高纯空气(湿度为0)和两段洗气加湿后的高纯空气(湿度65%)时电子鼻各气敏传感器的基线响应值如图3所示. PID基线漂移较小,而其余3个传感器的基线值均随湿度变化发生较大漂移,其中TGS2620漂移幅度最大.

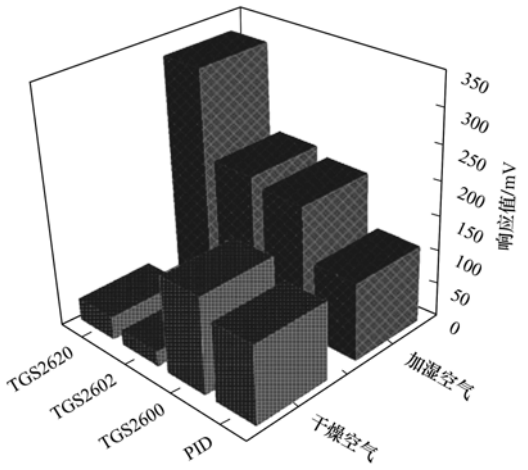
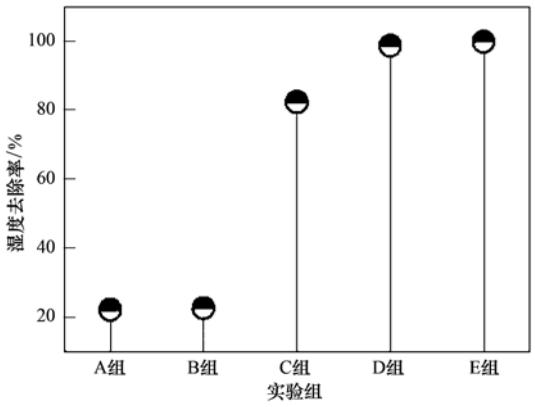


图3 湿度对基线的影响

Fig. 3 Influence of humidity on the baseline of each sensor

为消除湿度对电子鼻的影响,设计了5组不同类型的干燥管,每组的干燥剂填装体积相同. 其中,A组填装无水硫酸钠; B组填装无水硫酸钙; C组填加活性氧化铝; D组填加无水氯化钙; E组在填加无水氯化钙的基础上加装卤代烃分离管. 卤代烃分离管(北京宏昌信科技有限公司,HALOCARBON RAE-SEP TUBES)主要在前期研究[15]中用于去除苯系物等干扰物质,选择性透过VCHs气体,是电子鼻的重要组成部分. 卤代烃分离管在去除苯系物的同时,也会吸附掉一部分水分,但其干燥剂填装量少,吸附水分能力有限,影响了分离管的重复使用寿命,增加了预处理成本,因此E的实验目的主要是在纯化预处理单元前增加干燥装置,研究干燥预处理与带有纯化预处理的电子鼻系统结合后的水分去除效果,延长氯代烃分离管的重复使用寿命. A~E组干燥管的干燥效果如图4所示. 各传感器在不同干燥剂预处理条件下的湿度响应平均值如图5所示.

A、B组填装无水硫酸钠和无水硫酸钙的干燥管湿度去除效果不佳,3个氧化锡气敏传感器的基线值与高纯空气下的基线值相比均出现较大幅度的漂移,可能是由于无水硫酸钠和无水硫酸钙为粉末



A:无水 Na_2SO_4,B:无水 $CaSO_4$,C:活性 Al_2O_3,
D:无水 $CaCl_2$,E:无水 $CaCl_2$ + RAE-SEP 分离管

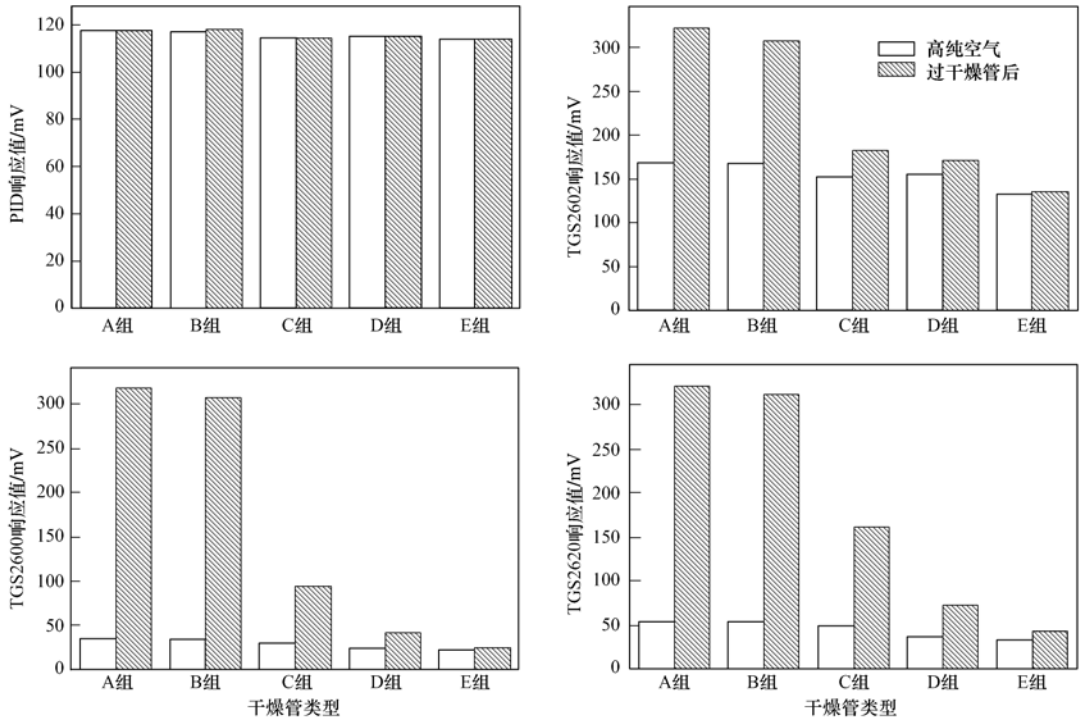
图4 各实验组湿度去除率

Fig. 4 Humidity removal rate of each test group

状填充,致使气体不能均匀通过干燥管,而是从药品与管壁之间短流通过,使得干燥管干燥效果不理想. C组填装活性氧化铝的干燥管除湿效果较A、B两组有了较大的提高,但湿度的去除仍然不够彻底,致使3个氧化锡气敏传感器的基线漂移幅度仍然较大. D组填装无水氯化钙的干燥管湿度去除率较好,高于95%,各氧化锡传感器的基线漂移幅度显著降低. D组的除湿效果高于C组,可能是由于无水氯化钙与活性氧化铝相比,具有较小的颗粒粒径,因此填充密度较大,干燥剂与气体的接触面积大、时间长的缘故. E组实验把除湿效果最好的D组干燥剂制成干燥管,搭配卤代烃分离管组成新的干燥组合,湿度去除率接近100%,各传感器基线响应值与高纯空气条件下基线值基本一致,基本解决了气敏传感器受湿度影响发生基线漂移的问题,因此确定E组为最佳搭配组合.

2.2 干燥管使用寿命及干燥过程中对象气体的浓度变化

使用图5的E干燥组合,管内的氯化钙填充量为9.64 g,填充密度为0.68 $g\cdot cm^{-3}$,填充长度92 mm. 经活性炭纯化后的空气进行三段连续加湿通气,保持初始湿度75%以上,干燥后的湿度去除效果如图6所示. 在通气初期,管路中残存部分湿气,经干燥后的空气不断吹扫,湿度在大约5 min内降至0,即湿度去除率为100%,此状态一直持续到90 min左右; 在90~120 min,湿度略有上升,但幅度较小,湿度去除率仍保持在95%以上; 120 min后,随着时间的延长,干燥剂吸附水份增多,200 min后通过干燥管的湿度急剧增加,湿度去除率显著下降. 因此,从整个实验过程各传感器响应分析,在连续通气



A：无水 Na_2SO_4，B：无水 $CaSO_4$，C：活性 Al_2O_3，D：无水 $CaCl_2$，E：无水 $CaCl_2$ + RAE-SEP 分离管

图 5　各传感器对过干燥装置前后的加湿空气的基线响应情况

Fig. 5　Baseline response of each sensor to high purity air and humid air before and after the filtration through desiccant groups A-E

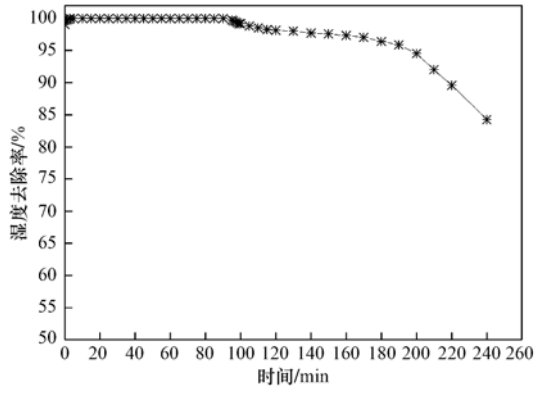


图 6　E 组干燥管不同使用时间时的湿度去除情况

Fig. 6　Change of humid removal efficiency with the filtration time by desiccant group E

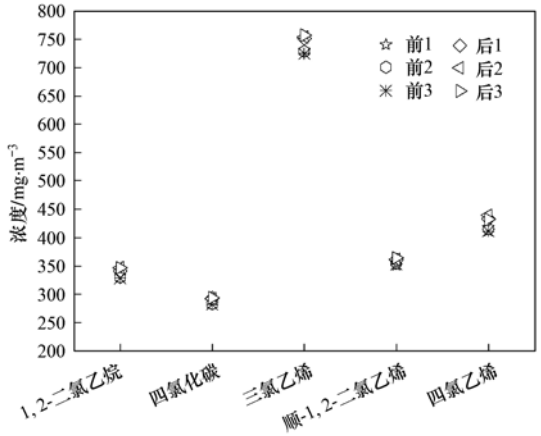


图 7　常见氯代烃气体流经 E 组干燥管前后的浓度变化

Fig. 7　Change in concentrations of typical chlorinated hydrocarbons before and after the filtration through desiccant group E

湿度为 75% 条件下干燥管寿命能维持约 120 min 左右，湿度去除率保持在 95% 以上，120 min 后 3 个气敏传感器基线值均发生不同程度漂移，其中以 TGS2600、TGS2620 最为灵敏.

采用气相色谱法对流经干燥管前后的挥发性氯代烃气体浓度进行检测，结果如图 7 所示. 各组过干燥管前后的气体浓度检测值都极为接近，偏差在 3% ~5% 之间. 因此，判定填装干燥剂对挥发性氯代烃气体浓度无影响.

2.3　干燥预处理在土壤通风净化进程中的适用性研究

土壤通气脱附过程中 PCE 的检测结果如图 8 所示. 在整个通气过程中，通气脱离装置采用环境空气作为吹扫气体，其湿度为 50% 左右；为保证通气过程中土壤湿度不发生较大变化，在装置前段采用两段洗气加湿；将两者湿度进行加和，则脱附气体湿度可达 98% 以上. 而经过干燥装置后，湿度基本

达到1%以下.

使用带有干燥预处理装置的电子鼻和使用GC得到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内急剧下降,由几千mg·m^{-3}降至几百mg·m^{-3};此后下降趋势趋于平缓;通气400 min后,气体浓度随通气时间变化非常缓慢,出现拖尾期.

图8中GC与电子鼻的检测结果($n=18$)线性拟合后判定系数$R^2>0.99$,有99%的样本检测点散落在了样本回归线上,表明电子鼻与GC检测结果吻合度高,能够较好地描述土壤修复过程中污染物的浓度变化趋势.

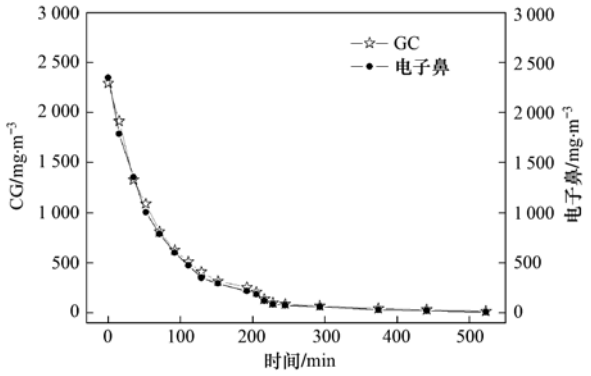


图8 土壤通气实验过程中电子鼻和气相色谱法对PCE脱离气体浓度变化的实时监测结果比较

Fig. 8 Comparison of the determined result of GC and electronic nose on PCE concentrations in the desorption gas during the soil ventilation process

3 结论

(1)使用无水氯化钙与卤代烃分离管组合的干燥装置除湿效果最好,最能解决湿度对电子鼻各传感器的基线响应干扰.该干燥装置可连续使用120 min以上,湿度去除率高于98%.干燥装置对氯代烃等气体没有吸附,过干燥管前后的气体浓度极为接近.把无水氯化钙与卤代烃分离管组合的干燥装置与电子鼻集成,用于土壤通气脱附净化过程的监测,发现通入饱和蒸汽时,干燥预处理后的气体湿度在120 min内基本位于1%以下;电子鼻与GC检测结果高度吻合,线性拟合判定系数$R^2>0.99$($n=18$).

(2)上述干燥预处理装置对于去除湿度干扰、提高电子鼻检测精度具有较好的效果,适用于土壤污染快速诊断和修复过程中挥发性氯代烃的实时监测.

参考文献:

[1] Penet S, Marchal R, Sghir A, *et al*. Biodegradation of hydrocarbon cuts used for diesel oil formulation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, **66**(1): 40-47.

[2] Gallego J R, Loredo J, Llamas J F, *et al*. Bioremediation of diesel-contaminated soils: evaluation of potential *in situ* techniques by study of bacterial degradation[J]. Biodegradation, 2001, **12**(5): 325-335.

[3] Dowd R M. Leaking underground storage tanks [J]. Environmental Science and Technology, 1984, **18**: 10-15.

[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]. Annapolis: American Academy of Environmental Engineers, 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, Walsöe de Reca 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] 卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 等. 电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 181-185.

[16] Helli O, Siadat M, Lumbreras M. Qualitative and quantitative identification of H_2S/NO_2 gaseous components in different reference atmospheres using a metal oxide sensor array [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, **103**(1-2): 403-408.

[17] Ionescu R, Vancu A, Tomescu A. Time-dependent humidity

calibration for drift corrections in electronic noses equipped with SnO_2 gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, **69**(3): 283-286.

[18] Mumya kmaz B, Özmen A, Ebeoğlu M A, *et al*. A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, **147**(1): 277-282.

[19] 傅均, 李光, 邢建国, 等. 聚苯胺/TiO_2 修饰的 QCM 气敏传感器及湿度影响研究[J]. 传感技术学报, 2011, **24**(4): 475-479.

[20] Delpha C, Siadat M, Lumbreras M. Humidity dependence of a TGS gas sensor array in an air-conditioned atmosphere [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, **59**(2-3): 255-259.

[21] 盛海强. 金属氧化物气敏传感器稳定性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.

[22] 董汉鹏, 张威. 半导体乙醇传感器的湿度影响与氧化铌的应用[J]. 传感器与微系统, 2008, **27**(3): 49-51, 57.

[23] Nimsuk N, Nakamoto T. Study on the odor classification in dynamical concentration robust against humidity and temperature changes[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008, **134**(1): 252-257.

[24] Mumya kmaz B, Özmen A, Ebeoğlu M A, *et al*. A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor responses[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2010, **147**(1): 277-282.

[25] 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#.

[26] 李鑫, 李忠, 韦利飞, 等. 除湿材料研究进展[J]. 化工进展, 2004, **23**(8): 811-815.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 6

Jun. 15, 2012

CONTENTS

Regional Heterogeneity of Lake Eutrophication Effects in China ····· CAO Jin-ling, XU Qi-gong, XI Bei-dou, *et al.* (1777)

Correlating Landscape Pattern with Total Nitrogen Concentration Using a Location-weighted Sink-source Landscape Index in the Haihe River Basin, China ····· SUN Ran-hao, CHEN Li-ding, WANG Wei, *et al.* (1784)

Impact of the Land-use Change on the Non-point Source Nitrogen Load in Yunmeng Lake Watershed ····· MENG Xiao-yun, YU Xing-xiu, PAN Xue-qin (1789)

Residue Characteristics and Distributions of Perfluorinated Compounds in Surface Seawater Along Shenzhen Coastline ····· CHEN Qing-wu, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, *et al.* (1795)

Distribution and Potential Ecological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments from Typical Electronics Industrial Zone ····· DENG Dai-yong, QIU Meng-de, SUN Guo-ping, *et al.* (1801)

Residues and Potential Ecological Risk Assessment of Metal in Sediments from Lower Reaches and Estuary of Pearl River ····· XIE Wen-ping, WANG Shao-bing, ZHU Xin-ping, *et al.* (1808)

Character and Sources Identification of Heavy Metals Contamination in Sediment from the Core Sediment in Nanshan Lake, the Zhalong Wetland ····· SU Dan, ZANG Shu-ying, YE Hua-xiang, *et al.* (1816)

Distribution Characteristics of Phosphorus Forms in Surface Sediments of the Shantou Bay in China ····· ZHAO Jian-gang, QIAO Yong-min (1823)

Microcosm Experiments on the Influence of Different N/P Ratios on Phytoplankton Community Growth in the East China Sea ····· HUANG Wei, ZHU Xu-yu, ZENG Jiang-ning, *et al.* (1832)

Species Composition and Distribution Characteristics of Pelagic Copepods in the Northern Sea of Fujian During Withdraw of Zhe-Min Coastal Current ····· WANG Yan-guo, LIN Jing-hong, WANG Chun-guang, *et al.* (1839)

PAHs Concentrations in Aquatic Products and Food Safety Evaluation in the Coupled Mangrove Planting-Aquaculture Ecological System ····· CHEN Guan-qiu, LI Yao-chu, HUANG Jin-mu, *et al.* (1846)

Tissue Distribution and Bioconcentration Factors of Tetrabromobisphenol A in Five Fishes in Lake Chaohu ····· YANG Su-wen, WANG Sheng-rui, YAN Zhen-guang, *et al.* (1852)

Induction Effects of Pentachlorophenol on Vitellogenin and p53 in Chinese Rare Minnow (*Gobiocypris rarus*) ····· XIONG Li, MA Yong-peng, ZHANG Xiao-zheng, *et al.* (1858)

Effects of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Exposure on Vitellogenin mRNA Level in Zebrafish (*Brachydanio rerio*) ····· CHENG Yan, CUI Yuan, DANG Zhi-chao, *et al.* (1865)

Relationship Between Electron Transfer Capacity and *Fluorescence Characteristics* of Dissolved Organic Matter ····· TAO Ya, YUAN Tian, ZHOU Shun-gui, *et al.* (1871)

Characterization of the Change in DOM During Municipal Secondary Effluent Treatment with Magnetic Ion Exchange Resin by 3DEEM ····· YANG Jian, GAO Jin-hua, CHANG Jiang (1878)

Reverse Osmosis Membrane Fouling by Humic Acid Using XDLVO Approach: Effect of Calcium Ions ····· YAO Shu-di, GAO Xin-yu, GUO Ben-hua, *et al.* (1884)

Growth, Removal of Nitrogen and Phosphorus, and Lipid Accumulation Property of *Scenedesmus* sp. LX1 in Aquaculture Wastewater ····· MA Hong-fang, LI Xin, HU Hong-ying, *et al.* (1891)

Iron Chloride for Simultaneous Denitrification and Chemical-Biological Flocculation Process ····· WANG Hong-jie, DONG Wen-yi, LIU Li-sha, *et al.* (1897)

Characteristic Research of Shortcut Denitrification in Synthetic Ammonia Industrial Wastewater Treatment Process ····· LI Yan, LI Ze-bing, MA Jia-xuan, *et al.* (1902)

Stability Control of Aerobic Granules Using an Innovative Reactor ····· LI Zhi-hua, YANG Fan, LI Sheng, *et al.* (1907)

Description of the Stability of Granules Using Nongrowth-related Parameters ····· LI Zhi-hua, WU Jun, LI Sheng, *et al.* (1913)

Enhancement of Anaerobic Digestion of Excess Sludge by Acid-Alkali Pretreatment ····· YUAN Guang-huan, ZHOU Xing-qiu, WU Jian-dong (1918)

Pilot Validation of Sludge Concentration Partition at Small Reflux Ratio Condition ····· SHI Si, WANG Su-lan, LI Rui, *et al.* (1923)

Influence of Non-ionic Surfactants on Sludge Dewaterability ····· HOU Hai-pan, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, *et al.* (1930)

Variation Characteristics and Influencing Factors of Air Pollution Index in China ····· LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, *et al.* (1936)

Characteristics of Aerosol Water-Soluble Inorganic Ions in Three Types Air-Pollution Incidents of Nanjing City ····· ZHANG Qiu-chen, ZHU Bin, SU Ji-feng, *et al.* (1944)

Characterization of Atmospheric $PM_{2.5}$ in the Suburb of Shenzhen ····· DAI Wei, GAO Jia-qi, CAO Gang, *et al.* (1952)

Analysis on Oil Fume Particles in Catering Industry Cooking Emission ····· TAN De-sheng, KUANG Yuan-cheng, LIU Xin, *et al.* (1958)

Low-Temperature Catalytic Reduction of NO over Fe-MnO_x-CeO_2/ZrO_2 Catalyst ····· LIU Rong, YANG Zhi-qin (1964)

CO_2 Absorption and Regeneration Performance of a Natural Amino Acid and Its Potassium Salt ····· YAN Shui-ping, CHEN Jing-ao, XU Ming-liang, *et al.* (1971)

Effects of Tillage-Cropping Systems on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Agro-Ecosystems in a Purple Paddy Soil ····· ZHANG Jun-ke, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, *et al.* (1979)

Factors Influencing Ammonia Volatilization in a Winter Wheat Field with Plastic Film Mulched Ridges and Unmulched Furrows ····· SHANGGUAN Yu-xian, SHI Ri-peng, LI Na, *et al.* (1987)

Effects of Typical Herbicides on Soil Respiration and N_2O Emissions from Soil Added with Different Nitrogen Fertilizers ····· SUN Qing, SHI Chun-xing, SHI Kun, *et al.* (1994)

Analysis of Characteristics of Dioxin Contamination in the Chlor-alkali Site that Uses Graphite Anode for Production ····· YU Li-feng, WEI Wen-xia, TIAN Ya-jing, *et al.* (2000)

Effect of Flue Gas Desulfurization Gypsum Application on Remediation of Acidified Forest Soil ····· LUO Yao, KANG Rong-hua, YU De-xiang, *et al.* (2006)

Morphology of Soil Iron Oxides and Its Correlation with Soil-Forming Process and Forming Conditions in a Karst Mountain ····· ZHANG Zhi-wei, ZHU Zhang-xiong, FU Wa-li, *et al.* (2013)

Pb, Zn Accumulation and Nutrient Uptake of 15 Plant Species Grown in Abandoned Mine Tailings ····· SHI Xiang, CHEN Yi-tai, WANG Shu-feng, *et al.* (2021)

Effect of Cr(Ⅵ) Stress on Growth of Three Herbaceous Plants and Their Cr Uptake ····· WANG Ai-yun, HUANG Shan-shan, ZHONG Guo-feng, *et al.* (2028)

Bioaccumulation of Heavy Metals by the Dominant Plants Growing in Huayuan Manganese and Lead/Zinc Mineland, Xiangxi ····· YANG Sheng-xiang, TIAN Qi-jian, Liang Shi-chu, *et al.* (2038)

Effect of CO_2 Fertilization on Residual Concentration of Cypermethrin in Rhizosphere of C3 and C4 Plant ····· MU Nan, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang, *et al.* (2046)

Bioaugmented Removal of Pyridine and the Microbial Community Dynamic Analysis ····· QIAO Lin, ZHAO Hong, WANG Jian-long (2052)

Relationship Between Sewage Treatment Efficiency and Bacterial Community Diversity in an A/O MBR ····· KUANG Bin-yu, SHI Qing, Montcho Leon Monthero, *et al.* (2061)

Dynamic Changes in Functional Genes for Nitrogen Cycle During Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil ····· WU Bin-bin, LU Dian-nan, LIU Zheng (2068)

Risk Assessment of Lead Exposure from Different Intake Pathways for Children in Wuhan City ····· HAO Han-zhou, CHEN Tong-bin, WU Ji-liang, *et al.* (2075)

Implementation of a Pretreatment Device for an Electronic Nose ····· BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, *et al.* (2083)

Copper and Cadmium Toxicities to Activated Sludge Investigated with ToxTell Biosensor ····· WANG Xue-jiang, WANG Xin, LIU Mian, *et al.* (2090)

Matrix Effect and Control of Immunoassay for Environmental Samples ····· SHENG Jian-wu, HE Miao, SHI Han-chang (2095)

Study on Vitrification of Simulated Medical Wastes by Thermal Plasma ····· ZHANG Lu, YAN Jian-hua, DU Chang-ming, *et al.* (2104)

Study on the Low Temperature Drying of Components of Municipal Solid Waste and Its Model Analysis ····· WU Ya-juan, LIU Hong-mei, LU Sheng-yong, *et al.* (2110)

Aerogenesis Evolution of the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill ····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin (2118)

Performance of Microbial Fuel Cells with Fe/C Catalyst Carbon Felt Air-Cathode for Treating Landfill Leachate ····· TANG Yu-lan, PENG Man, YU Yan, *et al.* (2125)

Relationships Between Soil and Rocky Desertification in Typical Karst Mountain Area Based on Redundancy Analysis ····· LONG Jian, LIAO Hong-kai, LI Juan, *et al.* (2131)

Energy Consumption and GDP Growth in Beijing: Cointegration and Causality Analysis ····· CHEN Cao-cao, ZHANG Yan, LIU Chun-lan, *et al.* (2139)

《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）

2012 年 6 月 15 日　33 卷　第 6 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 33　No. 6　Jun. 15, 2012

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