

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究

周博宇¹, 刘旺³, 王伯光^{1,2*}, 周咪¹, 黄青^{1,2}, 周磊^{1,2}

(1. 暨南大学理工学院环境工程系, 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. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 选取广东某大型炼油厂废水处理站进行现场采样, 采用 PFPH 衍生化-GC/MS 联用技术分析挥发性羰基化合物 (oVOCs) 的组成特征和含量水平, 研究了其源排放特征、化学反应活性。结果表明, 在该废水处理站大气中共检测出 20 种挥发性羰基化合物, 各化合物的浓度范围为 0 ~ 68.80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各废水处理单元 oVOCs 总浓度均值为 $(253.02 \pm 124.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。背景校正后的质量浓度表明, 各废水处理单元的大气中 14 种挥发性羰基化合物均占到总含量的 90% 以上, 其中己醛含量最高, 浓度均值达到 $(44.74 \pm 20.89) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其次是 2-丁酮和乙醛, 浓度均值分别达到 $(30.47 \pm 12.94) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(23.51 \pm 14.57) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。通过计算化学活性和大气寿命筛选出分子标志物, 并建立了废水处理站的 oVOCs 源成分谱。

关键词: 石油炼化; 废水处理; 挥发性羰基化合物; 分子标志物; 化学反应活性; 源成分谱

中图分类号: X512 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2560-05

Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery

ZHOU Bo-yu¹, LIU Wang³, WANG Bo-guang^{1,2}, ZHOU Mi¹, HUANG Qing^{1,2}, ZHOU Lei¹

(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. South China Institute of Environmental Science, Guangzhou 510655, China)

Abstract: An observation was conducted at the wastewater treatment plant in a refinery in Guangdong province, using the PFPH-GC/MS method to analyze the composition and the concentration of volatile carbonyl compounds. The emission characteristics and the atmospheric chemical reactivity of these compounds were also studied. The results showed that 20 kinds of carbonyl compounds were detected with a concentration range of 0 to 68.80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The mean value of total concentration in all processing unit was $(253.02 \pm 124.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Background corrected concentrations showed that for each of the 6 treatment units of the plant, over 90% of the volatile carbonyl emissions were contributed by 14 of the 20 volatile carbonyl compounds, among which aldehyde was the most abundant with an average concentration of $(44.74 \pm 20.89) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, followed by 2-butanone and acetaldehyde with average concentrations of $(30.47 \pm 12.94) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $(23.51 \pm 14.57) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Several molecular markers were identified based on the analysis of the chemical activities and atmospheric lifetimes of the 20 carbonyl compounds. Finally, a source profile was established for the plant.

Key words: petroleum refining; wastewater treatment; volatile carbonyl compounds (oVOCs); molecular markers; chemical reactivity; source profile

挥发性羰基化合物 (oVOCs) 是挥发性有机化合物 (VOCs) 的重要组成部分, 主要包括甲醛、乙醛和丙酮等化合物。大多数 oVOCs 具有强烈的刺激性和毒性, 会刺激眼睛、鼻子、上呼吸道, 引起恶心、头疼、疲倦及口渴等症状^[1], 引发哮喘, 更甚者将引起人类的致癌、致畸、致突变等^[2,3]。作为大气光化学反应的前体物, 它们对臭氧及 PM_{2.5} 等细颗粒物的形成具有重要作用^[4]。oVOCs 来源复杂, 既有众多的一次来源, 又有重要的二次来源^[5~7]。目前, 已有许多研究报道了大气环境中 oVOCs 的组成特征和时空变化规律^[8,9], 但是关于它们的具体来源研究仍很薄弱。

石油炼化行业是国民经济的重要支柱产业, 对

于保障国家能源安全、支撑国民经济快速发展具有举足轻重的作用, 但其在生产过程中将排放出大量的 VOCs 污染物, 其对周围大气环境和人群健康的影响日益突出^[10]。石油炼化生产中的 VOCs 排放过程极为复杂, 排放方式包括有组织排放和无组织排放; 无组织排放又包括储罐呼吸、生产装置泄漏和废水处理过程逸散等^[11]。其中, 废水处理系统运行过程中排放大量的气态含氧有机物, 它们包括醇、

收稿日期: 2012-11-15; 修订日期: 2013-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40975077); 国家自然科学基金-广东省联合基金重点项目 (U1201232)

作者简介: 周博宇 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: tmac3240@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: tbongue@jnu.edu.cn

酚、醛、酮、醚、酯以及有机酸等^[12]。国内外针对石油炼化行业废水中苯系物和卤代烃等气态污染物的测定方法和污染控制进行了相关研究^[13~15],但是,仍缺乏关于 oVOCs 的排放机制和排放特征的研究。目前我国尚没有石油炼化行业废水站中 oVOCs 的源成分谱和排放清单,难以对该类大气污染物实施有效控制。

为此,本研究选取典型的炼油厂废水处理站进行现场采样,检测 oVOCs 的组成和含量,探讨各废水处理单元 oVOCs 的排放特征,分析分子标志物并建立源成分谱;这对研究我国石油炼化行业废水处理过程的 oVOCs 排放特征和排放清单具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

氮气吹干浓缩仪(DN-12A,天津东康科技有限公司);便携式低流量空气采样器(TWH-300H,江苏银河科技有限公司);智能电子皂膜流量计(TH-ZM8,武汉天虹科技有限公司);分析天平(FA-2104N,上海民析精密科学仪器有限公司);气相色谱质谱联用仪(GC-MS 2010plus,日本岛津公司)。

正己烷(色谱纯);Tenax Ta(60/80目,上海安谱公司);PFPH(97.0%,美国Alfa公司);20种oVOCs的纯品(美国Chemistry Service公司),包括甲醛、乙醛、丙醛、丙酮、丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、丁醛、2-丁酮、戊醛、异戊醛、己醛、环己酮、庚醛、辛醛、苯甲醛、壬醛、癸醛、乙二醛和甲基乙二醛。采样管自制,具体制作过程详见文献[16]。

1.2 采样点位和时间

选取的炼油厂位于广东省惠州市大亚湾,其单套装置规模达 $1.2 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,为国内目前最大单套规模。其废水处理站在该厂最南面,临近大亚湾海域。废水站的设计处理能力为 $1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,处理达标后的废水通过管道排入大亚湾海底。废水处理工艺流程如下:进水→调节中和→斜板隔油→涡凹气浮→溶气气浮→生化处理→MP-MBR→臭氧氧化→生物活性炭吸附→消毒→出水。污泥处理过程则包括:油泥分离→污泥生物修复→污泥浓缩→污泥消化→最终处置。

本研究于2011年9月17~20日在废水处理站的6个废水处理单元废气排放口及2个厂区周边环境点采集空气样品。各具体点位如下:厂区上风向边界150 m处设为背景点(1号);厂区下风向边界

100 m处设置污染物混合后的环境敏感点(2号);一级生化池(3号);二级生化池(4号);MBR生物膜处理池(5号);油泥池(6号);污泥池(7号);污泥浓缩池(8号)。同步采集各点位的空气样品,采样频率均为3次/日,具体采样时间为09:00~12:00、12:00~15:00和15:00~18:00,共采集到96个有效样品。采样期间天气晴朗,室外温度范围27~36℃,白天的主导风向为东南风,平均风速 $2.75 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,平均相对湿度60%~68%,属于容易发生污染事件的典型天气条件。

1.3 采样方法与预处理

通过低流量采样泵将空气抽入采样管,采样流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,每个样品连续采集3 h,采样过程中采样管用锡箔纸包裹,避光采样。样品采集后,硅胶管密封采样管两端,用锡箔纸包裹好装入密封袋常温干燥保存。

将样品管保存3 d后用4 mL正己烷将目标化合物缓慢洗脱至带刻度的玻璃试管(5 mL)中,再用氮气吹干仪浓缩体积至1 mL后定容,最后装入细胞瓶密封后低温放置待测。

1.4 仪器工作条件

采用日本岛津公司生产的气相色谱/质谱联用仪(GC/MS 2010plus)进行样品分析。质谱检测器采用EI源,电子轰击能量为70 eV,全扫描(Scan)模式进行定性和定量分析,扫描范围(m/z)为50~450 u,柱温程序详见文献[17]。

1.5 定量分析方法

通过对不同浓度的oVOCs混合标样进行GC/MS分析,计算浓度和峰面积响应的线性回归方程,建立20种oVOCs的外标工作曲线,所有目标化合物的相关系数均在0.99以上。

2 结果与讨论

2.1 废水处理站周边环境 oVOCs 的组成特征和含量水平

在废水处理站周边的1号背景点和2号环境敏感点共检出20种oVOCs,它们的组成类似,但含量差别明显,如图1。总体而言,本研究在1号背景点测得oVOCs成分的浓度范围为 $0.01 \sim 13.75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,oVOCs总浓度均值为 $(69.21 \pm 29.41) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,稍高于珠江三角洲地区秋季的大气环境背景值^[18]。1号背景点大气中oVOCs主要来源于上风向香港、深圳等周边地区空气污染物的长距离传输及其大气光化学反应形成的二次产物。2号

环境敏感点 oVOCs 成分的浓度范围为 $0.08 \sim 17.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 总浓度均值为 $(80.13 \pm 33.68) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相比较于 1 号背景点浓度略高。值得注意的是, 2 号环境敏感点的乙醛、丙酮、2-丁酮、丙醛、丁醛和己醛含量水平明显高于 1 号背景点, 它们是该废水站直接排放的 oVOCs 特征污染物。然而, 本研究发现在 1 号背景点也有部分 oVOCs 浓度略高于 2 号环境敏感点, 但均具有低浓度分布特征, 如甲基丙烯醛 (MACR)、异戊醛、巴豆醛、戊醛、环己酮、庚醛、辛醛、壬醛和癸醛等, 它们可能在 2 号环境敏感点与废水站排放的还原性 VOCs 发生反应而被消耗。

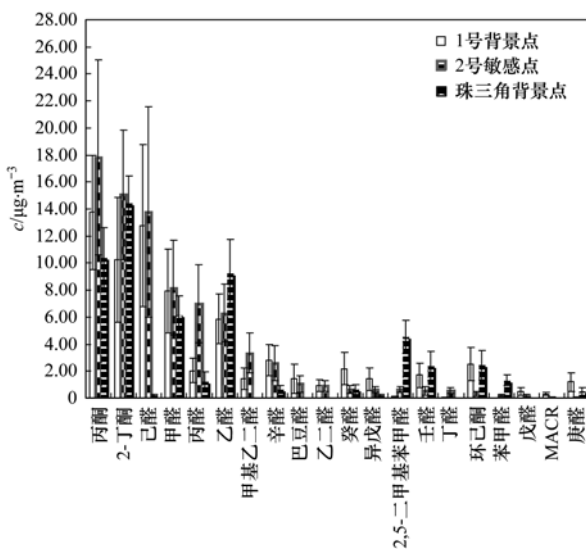


图1 炼油厂废水处理站周边大气环境中 oVOCs 平均浓度

Fig. 1 Mean value of oVOCs at ambient sampling sites in the wastewater treatment plant of the oil refinery

2.2 各废水处理单元排放的 oVOCs 组成及浓度水平

废水处理单元共检出 20 种 oVOCs, 包括丙酮、2-丁酮、环己酮 3 种酮类及甲醛、乙醛、己醛等 17 种醛类 (如图 2)。各化合物浓度变化范围在 $0 \sim 68.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 总浓度均值为 $(312.5 \pm 62.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。各处理单元排放口的 oVOCs 总浓度水平明显高于 1 号背景点和 2 号环境敏感点, 高出约 2 ~ 5 倍。由图 2 可知, 油泥池排放的污染物总浓度最高, 均值达到 $(422.2 \pm 41.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 主要污染物为甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、2-丁酮和己醛, 它们占 oVOCs 总浓度的 70.82%。油泥池中发生的主要反应是污泥和油水的分离, 污泥中有机质在厌氧微生物的作用下会产生大量带有刺激性气味的 VOCs^[19]。其余各废水处理单元的 oVOCs 排放浓度从高至低依次为二级生化池、一级生化池和污泥浓

缩池, 它们的总浓度均值分别为 $(367.6 \pm 42.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(296.8 \pm 38.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(281.9 \pm 35.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。与其他单元比较而言, 一级生化池排放的辛醛浓度明显偏高, 占 oVOCs 总浓度的 9.20%, 其主要来源于石油烃类成分在生化处理过程中的降解产物^[20]。在废水处理单元中, oVOCs 总浓度最低的是 MBR 生物膜池, 均值为 $(242.2 \pm 36.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 原因是生物膜上的微生物菌群在自养过程中将部分挥发性有机污染物去除^[21]。

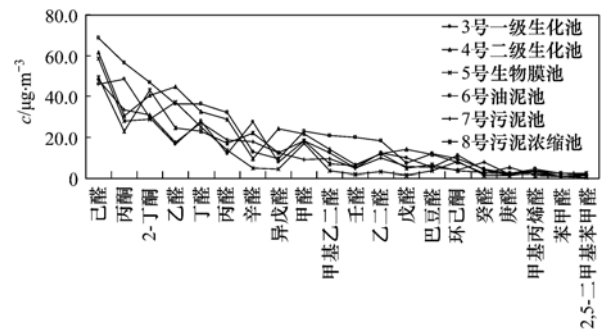


图2 各废水处理单元的 oVOCs 组成及含量水平分布

Fig. 2 Composition and content of oVOCs in all processing units

2.3 oVOCs 的分子标志物分析

2.3.1 oVOCs 主要成分分析

为了表征该废水处理站的 oVOCs 排放特征, 本研究将各处理单元废气排放口的检出浓度扣除 1 号背景点浓度, 然后计算各具体成分占相应废水处理单元排放 oVOCs 的质量分数, 筛选出含量相对较高的 oVOCs 成分作为源排放的主要成分。由图 3 可见, 该废水处理站排放的 oVOCs 包括甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、2-丁酮、丁醛、甲基丙醛、巴豆醛、异戊醛、戊醛、己醛、环己酮、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛、乙二醛和甲基乙二醛, 共计 20 种, 它们在各点位的检出率为 0 ~ 100%; 其中甲基丙烯醛、苯甲醛和 2,5-二甲基苯甲醛测得的浓度水平相对较低, 且其检出率低于 50%, 因此在本研究中不将其视为主要的挥发性碳基化合物成分。根据图 3 可以看出, 甲醛、乙醛、丙醛、丙酮、丁醛、2-丁酮、异戊醛、戊醛、巴豆醛、己醛、环己酮、辛醛、乙二醛和甲基乙二醛在该废水处理站为含量较高的 14 种化合物, 它们在 MBR 生物膜池、污泥浓缩池、一级生化池、污泥池、油泥池和二级生化池 6 个废水处理单元所占质量分数分别为 96.55%、93.78%、95.20%、93.06%、91.87%、95.42%; 这 14 种化合物是该炼油厂废水处理站排放的 oVOCs 主要成分。

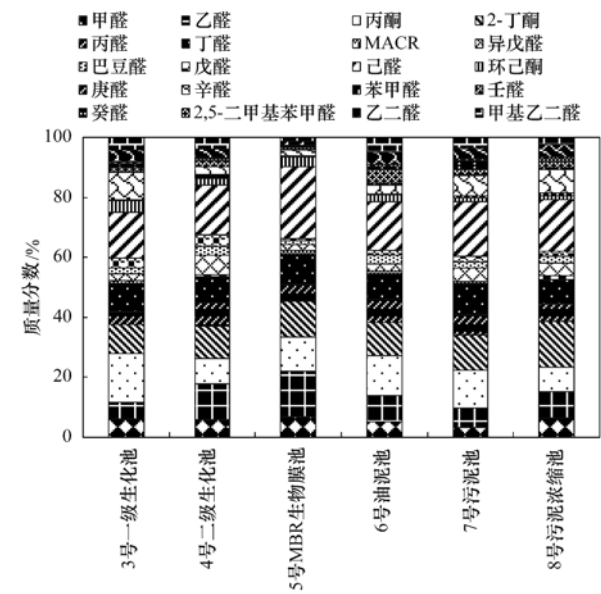


图3 各废水处理单元的oVOCs组成及百分比权重分布

Fig. 3 Composition and the weight percent of oVOCs in different processing unit

2.3.2 oVOCs 的化学活性分析

为了筛选出该废水处理站的oVOCs分子标志物,本研究采用计算大气·OH消耗速率(L_{OH})的方法分析了该废水处理站排放oVOCs的化学活性,具体计算方法见文献[22].

由图4可见,甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、巴豆醛、异戊醛、己醛和辛醛的化学活性贡献较大,其反应活性贡献率共计90.87%;其中,戊醛、巴豆醛和异戊醛因为排放浓度较低且大气寿命不长,在本研究不将其视为分子标志物.虽然2-丁酮和丙酮的反应活性贡献较低,但由于它们的排放浓度高,并具有较长的大气寿命,能够在城市或区域尺度进行传输^[23].因此,本研究将甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、丙酮、2-丁酮、己醛和辛醛作为分子标志物.

2.3.3 oVOCs 分子标志物相关性分析

为探讨各废水处理单元排放的oVOCs对环境敏感点的影响,运用皮尔逊相关性分析方法研究了2号环境敏感点与各废水处理单元排放的oVOCs分子标志物之间的相关性.结果表明,环境敏感点与各废水处理单元排放的oVOCs之间具有良好的相关性,相关性系数范围为0.5376~0.8114, $P < 0.01$,相关性显著,这说明筛选出的分子标志物能较好地反映源排放与环境敏感点之间的密切关系.

2.4 oVOCs 成分谱的建立

将筛选出来的8种oVOCs分子标志物和其他成分(包括异戊醛、戊醛、巴豆醛、环己酮、乙二醛

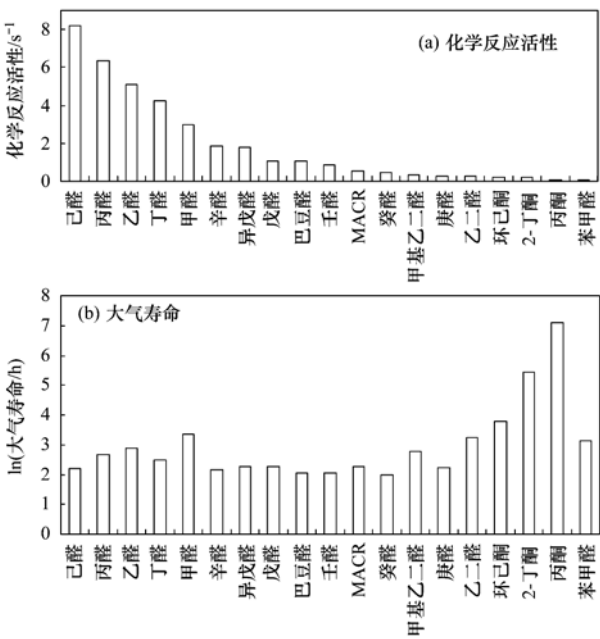


图4 废水站oVOCs的化学反应活性分析

Fig. 4 Analysis of the chemical reactivity and atmospheric lifetime of oVOCs in the wastewater treatment plant

和甲基乙二醛)的平均浓度求和,然后采用文献[24]方法进行归一化处理,把各组分的质量浓度转化为无量纲的质量分数;获得该废水处理站的oVOCs成分谱^[25].

由图5可见,炼油厂废水站oVOCs成分谱的特征为:甲醛(6.47%)、乙醛(9.34%)、2-丁酮(12.10%)、丙酮(12.43%)、丙醛(6.47%)、丁醛(8.51%)、己醛(17.77%)、辛醛(4.90%),其他(22.43%);其中,醛类、酮类分子标志物分别占53.46%和24.53%.

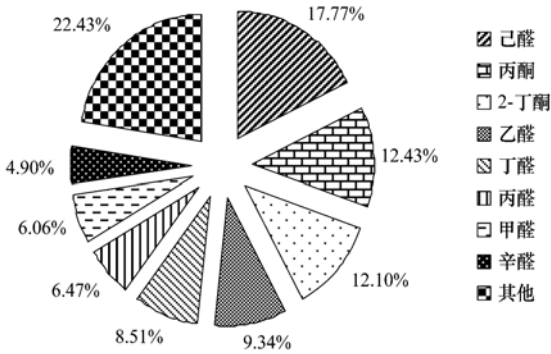


图5 炼油厂废水处理站的oVOCs成分谱

Fig. 5 Source profile of oVOCs in the wastewater treatment plant of the oil refinery

3 结论

(1)在南方某大型炼油厂废水处理站大气中共检测到20种oVOCs.各处理单元检出的oVOCs总

浓度由高至低为:6号油泥池>4号二级生化池>3号一级生化池>8号污泥浓缩池>7号污泥池>5号生物膜池>2号环境敏感点>1号背景点。

(2)通过计算各成分占oVOCs的质量分数,分析了废水处理站oVOCs主要成分,并结合化学反应活性排序,筛选出了废水处理站的oVOCs分子标志物。它们为甲醛、乙醛、丙醛、丙酮、丁醛、2-丁酮、己醛和辛醛。

(3)基于oVOCs主要成分和分子标志物的质量分数,建立了该炼油厂废水处理站的源成分谱,其组成特征为:甲醛(6.47%)、乙醛(9.34%)、2-丁酮(12.10%)、丙酮(12.43%)、丙醛(6.47%)、丁醛(8.51%)、己醛(17.77%)、辛醛(4.90%)。

参考文献:

- [1] Andreini B P, Baroni R, Galimberti E, *et al.* Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan[J]. *Microchemical Journal*, 2000, **67** (1-3): 11-19.
- [2] Delfino R J. Epidemiologic evidence for asthma and exposure to air toxics: Linkages between occupational, indoor, and community air pollution research[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110**(S4): 573-589.
- [3] Leikauf G D. Hazardous air pollutants and asthma[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110**(S4): 505-526.
- [4] Lary D J, Shallcross D E. Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105**(D15): 19771-19778.
- [5] Cetin E, Odabasi M, Seyfioglu R. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **312**(1-3): 103-104.
- [6] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(9): 1716-1728.
- [7] 胡平, 文晟, 魏世龙, 等. 广州万顷沙大气中醛酮类化合物的污染特征与来源分析[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(6): 1387-1391.
- [8] Lü H X, Cai Q Y, Wen S, *et al.* Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(17): 3523-3529.
- [9] Lü H X, Cai Q Y, Wen S, *et al.* Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**(3): 363-372.
- [10] 曹磊. 化工企业无组织排放废气的危害与防治[J]. *污染防治技术*, 2006, **19**(5): 50-59.
- [11] 李克勤, 王栋成, 林国栋, 等. 化工项目无组织排放环境影响评价技术研究与应用[J]. *山东化工*, 2010, **39**(8): 25-29.
- [12] 沈迪新, 胡成南. 挥发性有机化合物污染的净化技术[J]. *中国环保产业*, 2002, (12): 33-35.
- [13] Wen H C, Ming S C. VOC emission characteristics of petrochemical wastewater treatment facilities in southern Taiwan[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2003, **38** (11): 2521-2535.
- [14] 王明健, 李歆. 污水厂生物过滤除臭工艺及工程设计[J]. *西南给排水*, 2009, **31**(6): 6-9.
- [15] 戴晓波. 应用BP神经网络定量估算石化炼油废水处理中挥发的VOCs[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [16] 李剑, 冯艳丽, 谢春娟, 等. 大气中羰基化合物GC/MS分析方法[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(4): 890-896.
- [17] 周咪, 王伯光, 赵德骏, 等. 城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3571-3576.
- [18] 吕万明. 珠江三角洲大气挥发性羰基化合物的时空分布特征研究[D]. 广州: 暨南大学, 2007.
- [19] 陆文龙, 崔广明, 陈浩泉, 等. 微生物除臭剂对污泥和生活垃圾臭气抑制效果的中试研究[J]. *环境卫生工程*, 2012, **20**(2): 23-25.
- [20] 杨俊晨, 黄丽坤, 袁中新, 等. 哈尔滨某污水处理厂挥发性有机物种分析[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2011, **28** (2): 246-250.
- [21] 王锋, 冯超群, 李定宁. 生物氧化技术除臭在污水处理厂中的应用[J]. *中外能源*, 2011, **16**(4): 97-100.
- [22] 唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 169-172.
- [23] Shao M, Wang B, Lu S H, *et al.* Effects of Beijing Olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(2): 514-519.
- [24] 王伯光, 周炎, 冯志诚, 等. 皮革厂颗粒相污染物中有机成分谱的研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 993-996.
- [25] 唐小东, 王伯光, 赵德骏, 等. 城市污水处理厂的挥发性恶臭有机物组成及来源[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(4): 576-583.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《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)

2013年7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行