

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

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

序	郝郑平(4503)
南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征	安俊琳,朱彬,李用宇(4504)
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析	翟增秀,邹克华,李伟芳,王亘,翟友存(4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析	杨辉,朱彬,高晋徽,李用宇,夏丽(4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算	崔虎雄(4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响	韩丽,王幸锐,何敏,郭卫广(4535)
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策	黄碧捷(4543)
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究	段菁春,彭艳春,谭吉华,郝吉明,柴发合(4552)
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价	李雷,李红,王学中,张新民,温冲(4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估	张银,王秀艳,高爽(4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物(VOCs)排放特征研究	王浙明,徐志荣,叶红玉,许明珠,王晓星(4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险	谭冰,王铁宇,庞博,朱朝云,王道涵,吕永龙(4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物(VOCs)排放特征	崔如,马永亮(4585)
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价	曾培源,李建军,廖东奇,涂翔,许玫英,孙国萍(4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价	陈小开,程赫明,罗会龙(4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究	何万清,聂磊,田刚,李靖,邵霞,王敏燕(4605)
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价	房增强,甘平,杨乐,戴子瑜,祁世鸿,贾建丽,何绪文(4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征	甘平,杨乐巍,房增强,郭淑倩,于妍,贾建丽(4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究	杜平,王世杰,赵欢欢,伍斌,韩春媚,房吉敦,李慧颖,细见正明,李发生(4627)
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响	胡林,邱兆富,何龙,窦颖,吕树光,隋倩,林匡飞(4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律	陈锡超,罗茜,陈虎,魏孜,王子健,许科文(4642)
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价	陈峰,徐建芬,唐访良,张明,阮东德(4649)
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性	郭斌,律国黎,任爱玲,杜昭,邢志贤,韩鹏,高博,刘淑娅(4654)
新型生物滴滤填料性能评价	梅瑜,成卓韦,王家德,活泼(4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究	张超,赵梦升,张丽丽,陈建孟(4669)
BF 和 BTf 工艺去除 DCM 性能比较	潘维龙,於建明,成卓韦,蔡文吉(4675)
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究	王家德,郑亮巍,朱润晔,俞云锋(4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究	朱润晔,郑亮巍,毛玉波,王家德(4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究	蔡道飞,黄维秋,王丹莉,张琳,杨光(4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙炔废气的研究	沙昊雷,杨国靖,夏静芬(4701)
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究	杜娟,栾志强,解强,叶平伟,李凯,王喜芹(4706)
内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析	吴宏章,黄维秋,杨光,赵晨露,王英霞,蔡道飞(4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究	李靖,王敏燕,张健,何万清,聂磊,邵霞(4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学	陈长伟,于艳科,陈进生,何焜(4724)
KrBr ⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体	赵洁,刘玉海,韦连梅,叶招莲,张善端(4734)
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究	颜鲁春,刘杰民,付慧婷,孙媛,林文辉(4743)
挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究	江梅,张国宁,任春,邹兰,魏玉霞(4747)
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善	江梅,张国宁,邹兰,魏玉霞,张明慧(4751)
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究	王铁宇,李奇锋,吕永龙(4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究	王强,周刚,钟琪,赵金宝,杨凯(4764)
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估	牟桂芹,隋立华,郭亚逢,马传军,杨文玉,高阳(4771)
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展	谢军飞,李延明(4779)
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究	刘昌新,王宇飞,郝郑平,王铮(4787)
《环境科学》第34卷(2013年)总目录	(4792)
《环境科学》征订启事(4717) 《环境科学》征稿简则(4742) 信息(4528, 4626, 4693, 4700)	

挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征

甘平¹, 杨乐巍¹, 房增强¹, 郭淑倩¹, 于妍², 贾建丽^{2*}

(1. 北京建工环境修复有限责任公司, 北京 100045; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 我国城市工业污染场地主要受挥发性及半挥发性有机污染物(VOCs/SVOCs)的污染。挥发性有机污染物挥发性大, 在环境中容易迁移, 土壤被挖掘和扰动时, 土壤中VOCs很容易形成短时间内的相对较高浓度释放; 如果施工人员进行适当防护, 极易产生健康危害。本研究通过现场快速监测与采样管采样技术相结合, 研究污染场地修复开挖过程中气态污染物的分布规律。监测结果表明, 在场地开挖的主导风向上, 气态污染物浓度分布随距离而下降, 并呈现波峰和波谷交替出现的特征。监测结果可以用多个高斯烟团的叠加来拟合。本研究结合工业场所职业健康与安全有关限值, 推导污染土壤修复开挖现场安全区域划分的方法, 并提出相应分区的个人安全防护响应措施。

关键词: 土壤修复; 健康安全; 高斯烟团模型; 挥发性有机污染物; 现场监测

中图分类号: X511; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4619-08

Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site

GAN Ping¹, YANG Yue-wei¹, FANG Zeng-qiang¹, GUO Shu-qian¹, YU Yan², JIA Jian-li²

(1. BCEG Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100045, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Volatile and semi-volatile organic compounds (VOCs/SVOCs) are commonly identified contaminants in industrial contaminated sites in China. VOCs migrate easily in the environment due to their relatively high volatilities. When disturbed during excavation, for example, VOCs in the soil release to the air in high concentrations within relatively short period of time, jeopardizing the health of the surrounding population, if not appropriately protected. In this study, distribution of gas phase VOCs was monitored during excavation of a site remediation project, using a combined method of field testing instrument and gas phase sampling tubes. Monitoring results indicated that gas phase concentration decreased with distance, exhibiting an alternating peak-and-valley pattern in the downwind direction. The monitoring results could be stimulated using Gaussian Puff Model. Remediation site health and safety zoning method was developed combining appropriate workplace health and safety air limits and site monitoring results. Personal protection measures deemed appropriated for each safety zone were proposed.

Key words: soil remediation; health and safety; Gaussian puff model; VOCs; field monitoring

由于我国城市化进程加快, 原城市范围内的工业场地搬迁遗留的污染场地亟需再开发, 需要对污染场地进行修复^[1, 2]。我国污染场地数量多, 场地类型广泛。据统计^[3, 4], 2001~2007年间全国就有86 000个企业关停或搬迁。场地类型包括石油炼制、炼焦、化工制造、医药、金属冶炼及加工等。污染场地监测结果表明, 挥发性及半挥发性有机污染物(VOCs/SVOCs)包括石油类污染物^[5~7]、有机氯溶剂^[8, 9]、持久性有机污染物(POPs)如多氯联苯^[10~12]、多环芳烃^[13, 14]、有机氯农药^[15]、二噁英等是我国城市污染场地土壤中的主要污染物。

在污染场地中有机污染物往往在土壤中长期高浓度聚集, 在修复过程中, 一旦土壤被挖掘和扰动, 很容易形成短时间内的较高浓度释放, 导致环境和健康风险。2004年北京地铁五号线宋家庄站施工时就曾经发生过施工中污染土壤半挥发性农药熏倒工人

的事件, 2006年武汉某农药污染场地也发生开挖过程中工人中毒事件。因此, 研究遗留污染场地的修复过程中挥发污染物在空气中的分布, 用于指导施工现场的环境安全管理, 具有十分重要的意义。

由于场地修复是新型产业, 非专业的修复施工人员往往采用粗放式作业, 对环境修复施工过程中的健康安全问题认识不足。常见的误区是将修复施工的安全问题等同于建筑施工安全问题, 完全忽略环境修复施工过程中必须遵守严格的环境健康与安全管理体系(environmental health and safety, EHS)体系。非正规的修复施工现场缺乏相应的工作区域空气质

收稿日期: 2013-06-30; 修订日期: 2013-08-19

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201109017)

作者简介: 甘平(1974~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污染场地调查与修复及健康与安全, E-mail: ganping@bceer.com

* 通讯联系人, E-mail: jil@cumt.edu.cn

量监测,现场缺乏专业安全管理人员^[16],缺乏与施工工种和防护等级相对应的个人保护,对修复行业的规范化发展十分不利。

本研究以北京某化工厂场地修复现场为例,探索在污染土壤修复挖掘过程中,挥发性污染物在空气中扩散研究方法;对结果进行数学模型拟合,探讨其扩散规律;利用空气中 VOCs 扩散和分布规律制定施工安全作业区,指导施工人员相应的个人防护水平和修复施工现场安全生产。探索一套现场环境空气监测与修复施工安全管理的方法流程,以期 为修复行业规范化管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 布点方法

本实验依托于北京某化工厂旧址的土壤修复工程,现场监测土壤挖掘过程中污染气体在空气中的扩散与分布。北京市位于华北平原西北边缘,该地区气候为典型的暖带半湿润大陆性季风气候,夏季炎热多雨,冬季寒冷干燥,春、秋短促。为了保证采样的准确性,减少其他污染方式的干扰,采样现场选取在化工场内东北部的平坦开阔重污染修复现场。

为了较准确完整地反映土壤挖掘搅动过程中挥发性有机物在空气中的扩散特点,本研究采用了扇形布点法,即以挖掘机作业点为顶点,主导风向为轴线,在下风向上划出一个扇形区域作为布点范围。在主导风向及侧风向上不同距离布点,并根据现场实际情况对扇形布点法进行必要修订,具体布点见图 1。在挖掘机作业点上风向设置背景点,作为挖掘机无扰动时的污染场地空气背景值的对比。

根据现场地形条件,将扇形取样法夹角定为 30°,同时将每条采样线上的取样点布置为先密后疏。沿主导风向,设置一条采样主线,另外在主线两侧分别 30°方向,各设两条侧风向采样线。在主采样线上,离污染源的距离分别设为 1、3、5、10、15、20、25 和 30 m。两侧风向上每条采样线上的布点距离为 1、3、5、10、15、20 和 25 m。

1.4 样品分析

采用固体吸附-热脱附气相色谱质谱法,对空气中污染组分进行定量分析,准确测出挖掘现场污染

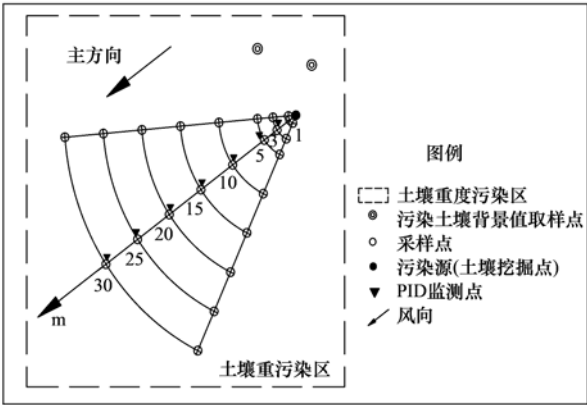


图 1 污染物采样布点示意

Fig. 1 Sampling location plan

现场监测选择晴朗的天气,采样前 3 d 没有降雨。在现场采样过程中,为了避免背景值干扰,令挖机停止作业半天;开始动工时,为避免多台挖机工作的互相干扰,只令一台挖机连续工作,将土壤挖掘并转载入运土车中,平均扬起高度为 2.5 m。同期其它挖机停止一切挖掘工作。

1.2 现场气象条件

利用便携式气象追踪仪 Kestrel4500、便携式风速风向仪 PH-1A,测得风向为东偏北,风速为 1.1 m·s⁻¹。利用空盒气压表 DYM3 对当时大气压进行测定,测得气压值为 102.24 kPa。采样时,气温为 11℃,大气相对湿度为 67%,总云量为 7 成,低云量为 5 成。

1.3 样品采集

常用气体样品的采集方法分为多孔聚合物类吸附剂(如 Tenax)富集采样法、活性炭吸附溶剂洗脱法和混合吸附剂采样法^[17]。本研究气体采样方法采用了固体吸附剂采样法。为准确反映污染物对人体的危害,将采样器的采样高度设置在与呼吸高度相近的位置,位置确定为距离污染源(开挖点) 1.4 m 处。将 22 个采样器严格按照采样点放置,同时进行采样。采样设备和采样参数如表 1。背景点为挖掘机无扰动时采集,作为污染场地空气中污染物浓度的本底值对比。

表 1 采样设备和采样参数

Table 1 Sampling equipment and sampling parameters

采样器	采样填料	采样时间	采样流量	采样高度	样品储存
采样器 QC-1B 连接 Czmero 管	CarbopackC/CarbopackB/CarbosieveS	20 min	0.1 L·min ⁻¹	1.3 m	密封、冷藏

空气的各污染物的含量,并与快速监测方法相验证。后一种分析方法采用的分析仪器和仪器参数如表 2。

表 2 样品中 VOCs 的检测
Table 2 Detection method for VOCs in air samples

项目	指标
检测方法	固体吸附-热脱附气相色谱质谱法
检测仪器	岛津 GC-MS 2021 plus
热脱附条件	脱附温度:280℃
	脱附时间:10 min
	载气流量:氮气,60 mL·min ⁻¹
色谱条件	色谱柱 LDB-VRX,60 m×0.32 mm×1.80 μm
	载气:高纯氮(99.999%),流速 1.0 mL·min ⁻¹
	温度:程序升温,起始温度 30℃,保持 2 min,以 8℃·min ⁻¹ 升温至 200℃,至所有峰出完
质谱条件	EI 源,电子能量为 70 eV,质量范围为 35~300 u,扫描时间每个峰至少 20 次扫描,每个扫描不超过 1 s

利用光离子化检测器(PID)的便携式 TVOC 检测仪,以快速地检测出空气中的 VOCs 分布^[18]. 通过 PID 分析饱和烃和不饱和烃、芳香烃、醛、酮、醚及卤代烃等 VOCs 总浓度. 采用快速监测仪器的目的是为了得到实时的施工区空气污染浓度分布,以便为施工现场提供快速管理依据^[19, 20].

1.5 数学模型选择与拟合

研究危险气体扩散的学者们提出了许多危险性气体泄漏扩散的模型,其中包括高斯(Gaussian)烟羽模型、高斯(Gaussian)烟团模型、BM 模型、Sutton 模型及 FEM3 模型等^[21~23]. BM 模型是由一系列重气体连续泄放和瞬时泄放的实验数据绘制成的计算图表组成,属于经验模型,外延性较差;Sutton 模型是用湍流扩散统计理论来处理湍流扩散问题,但在模拟可燃气体泄放扩散时误差较大;FEM3 模型适用于处理连续源泄放及有限时间的泄放,但其计算量很大,计算与模拟较为困难,且只适用于重气体的扩散. 高斯(Gaussian)模型虽然只适用于中性气体,模拟精度较差,但它可以模拟连续泄漏和瞬时泄漏两种泄漏方式,由于提出的时间比较早,实验数据多,因而较为成熟. 由于该模型操作简单,易于理解,运算量小,计算结果与实验值能较好吻合等特点,致使该模型得到了广泛的应用.

根据泄漏源的释放时间长短,污染气体扩散模型可以分为连续性和瞬时性泄漏两种情形. 相应的高斯(Gaussian)模型包括烟羽模型和烟团模型^[24]. 烟羽模型主要表述连续性泄漏,泄漏时间大于或等于扩散时间. 而烟团模型用来描述在较短时间内瞬间释放了一个污染气团,泄放时间相对于扩散时间比较短的泄漏^[25].

瞬时释放的高斯烟团模型比烟羽模型更符合挖掘机在单个挖掘动作时产生的气团在静风条件下的扩散规律. 挖掘机多次挖掘操作,形成间歇式高斯

气团;在有风条件下,气团中心随风移动. 因此对高斯烟团模型进行改进,以模拟挖掘机多次挖掘中各个气团在有风条件下的扩散和叠加. 数值拟合利用 Excel 2007 电子数据表,根据现场测定浓度、释放源高度、测定点高度等测定值,以各气团释放强度为变量,采用最小二乘法对现场监测数据进行单变量求解. 各个气团浓度曲线叠加形成模型拟合曲线.

2 结果与讨论

2.1 色谱质谱法检测数据分析

用固体吸附-热脱附气相色谱质谱法,以氮气为载气,载气流量控制在 60 mL·min⁻¹,经 10 min 的脱附时间,对在现场 22 个采样点所采集的样品进行分析,所得样品中污染物浓度值结果整理如表 3. 所采集的污染气体中,以 1,2-二氯乙烷为主要污染物,最大检测浓度在侧风向 1 m 处获得,浓度为 50.1 mg·m⁻³;下风向 5~10 m 处检测值平均达到 26.4 mg·m⁻³. 其次为四氯化碳和氯仿,最高浓度分别为 6.34 mg·m⁻³和 6.83 mg·m⁻³.

以污染源为原点,沿主导风向两侧各 30°区域内的污染物浓度分布绘制成一维平面浓度分布(图 2),以研究污染物在主风向及侧风向的扩散.

吸附管采样法测得数据时 20 min 内污染气体的平均值. 在绘制的污染物浓度分布图中(图 2),颜色越浅污染物的浓度越高. 整体而言,污染物浓度随着到原点距离的增加而降低,并且主导风向附近的污染物的浓度高于周围污染物的浓度. 在监测过程中,土壤的挖掘和扰动是挖掘机造成的,因此,挖掘过程是间断的不连续的,由此可知,污染气体是以不连续的气团的形式产生. 加上污染气体扩散时,距离地面较近且地面地形复杂,影响因素较多,导致修复过程中,由挖掘环节产生的污染物扩散方

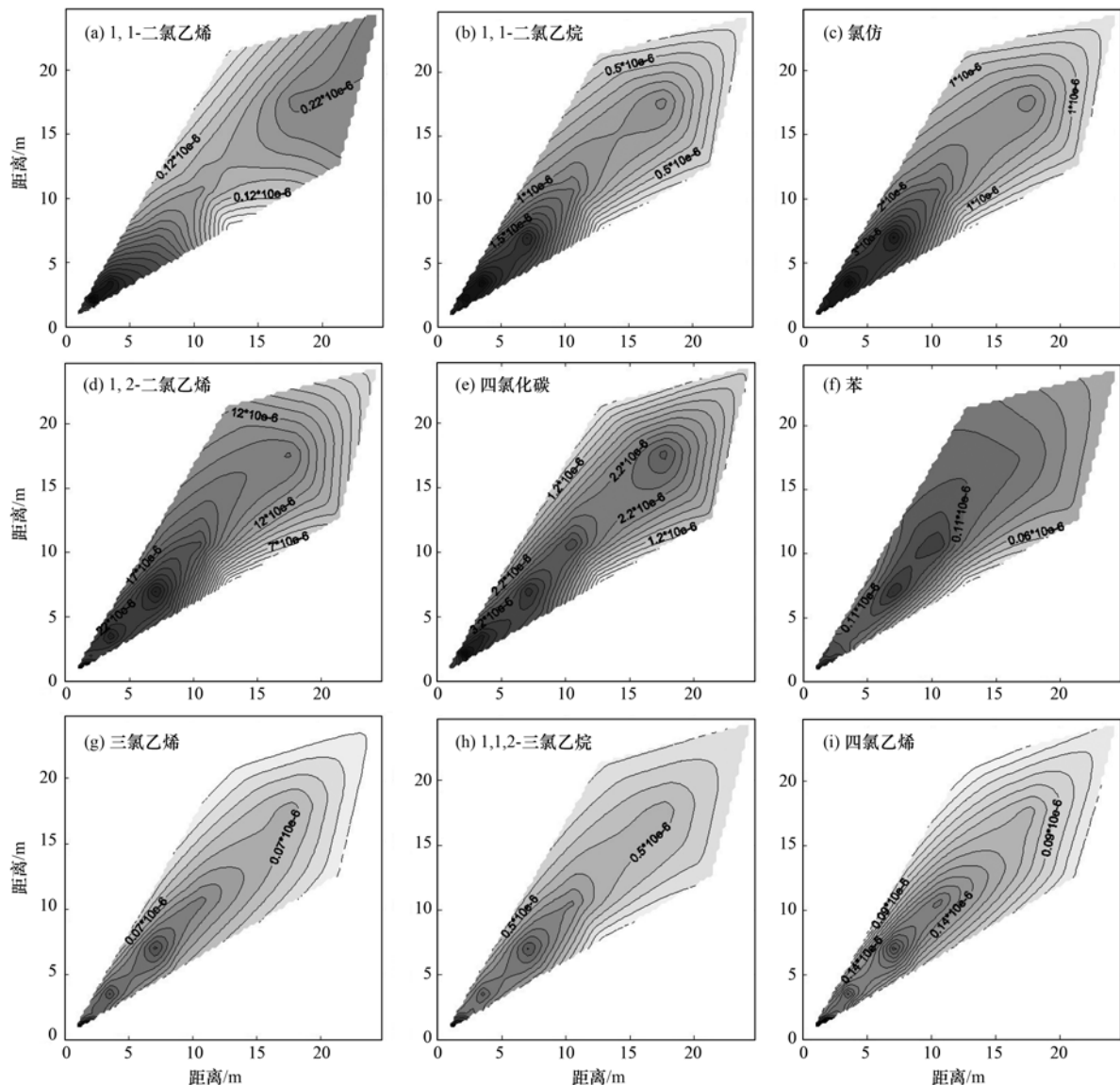


图2 污染物浓度平面分布示意

Fig. 2 Distribution of pollutant concentration

式并不完全符合高斯烟羽模型。通过观察取样区域内污染物的浓度分布图可以发现,在主导风向上有浓度峰值和谷值相互交替出现的现象,这是由于在挖掘过程形成了独立气团,污染气体空间分布应为气团自身气体扩散和随风扩散的矢量和。

2.2 PID 数据分析

污染物瞬时分布由光离子化检测器(PID, ppbRAE 3000, PGM7340)测得。光离子化检测器利用具有特定能量的紫外灯光源将有机物轰击成带电粒子(离子化),经检测器测量离子化了的电荷,并将其转化为电流信号。将化合物离子化的能量称为“电离电位(IP)”,以电子伏特(eV)计量^[20]。PID对以下含碳有机挥发性化合物和部分无机物有很强的

灵敏度:①卤代烃类、硫代烃类,不饱和烃类(如烯烃)等;②芳香类:苯、甲苯、二甲苯、萘等;③醇类:甲硫醇、丙烯醇、正丁醇、2-丁氧基乙醇等;④酮类和醛类:乙醛、醋醛、丙酮、丙烯醛等;⑤胺类:二甲基胺、二甲基甲酰胺等;⑥部分不含碳的无机气体:氨、半导体气体(如砷、硒、溴、碘)等。

光离子化检测器灵敏度和准确度均较高,可实时连续对有毒化学物进行检测。现场用PID测得数据及采样点位置如表3所示。

将所得数据作图横坐标设置为取样点到污染物的距离,纵坐标设置为污染物的浓度,得到污染物浓度随距离变化分布如图3所示。

从图3中可以发现,空气中污染物的浓度随着

表 3 便携式 PID 检测仪检测数据

Table 3 Portable PID test data			
采样点	距污染源距离 /m	VOCs 体积分数 $\times 10^{-6}$	所占最高值比例 /%
1	1	11.78	33.66
2	2	3.42	9.77
3	3	14.66	41.89
4	4	1.11	3.17
5	5	35	100
6	6	30	85.71
7	7	19.03	54.37
8	8	11.143	31.84
9	9	10.9	31.14
10	10	14.29	40.83
11	11	16	45.71
12	13	14	40.00
13	14	14.63	41.80
14	15	5.74	16.40
15	16	4.24	12.11
16	17	2.51	7.17
17	20	1.45	4.14
18	21	1.21	3.46
19	24	2.75	7.86
20	25	2.66	7.60
21	26	1.29	3.69
22	27	1.47	4.20
23	28	0.65	1.86
24	29	0.36	1.03

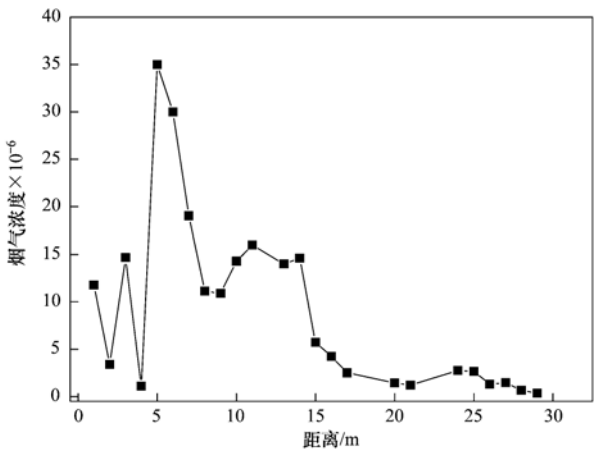


图 3 污染物浓度随距离变化分布

Fig. 3 Change of pollutant concentration with distance

与挖掘点距离的增加而整体呈现降低的趋势,最高浓度在距离挖掘机 5 m 处测得. 浓度整体呈现出波峰波谷交替的规律,波峰处的浓度随距离降低,而峰宽则逐渐增加. 根据污染气体扩散的分布规律,结合挖掘的实际情况,推测气体分布形成过程如下:在挖掘机挖掘的过程中,尤其是在土壤向翻土车倾倒的瞬间,土壤孔隙中的污染气体瞬间向空气中释放,形成污染物的气团;气团随着铲头向上的提升作用

造成空气迅速的扰动,在空气中迅速扩散;与此同时,扩散的气团在主导风的作用下,向下风向迁移. 早先生成的气团由于扩散作用,气团宽度增加而峰高逐渐衰减;后生成的气团则峰型瘦而高. 现场监测过程中产生的气团逐个叠加,形成了浓度整体下降而波峰波谷交替出现的分布规律.

2.3 高斯烟团模型拟合

鉴于现场空气监测结果呈现明显的不连续性,因而瞬时释放的烟团模型比烟羽模型更符合实际情况. 在二维平面里,假设释放源点坐标为 (x_0, z_0) ,风向沿 x 轴,单一高斯烟团模型在下风向上的数学表达式为:

$$c(x, z) = \frac{Q_0}{(2\pi)^{1.5} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma_x^2}\right] \exp\left\{-\left[\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma_z^2} + \frac{(z + z_0)^2}{2\sigma_z^2}\right]\right\} \quad (1)$$

式中, $c(x, z)$ 表示下风向某点 (x, z) 处污染气体的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); Q_0 表示污染源强,即单位时间挖掘机挖土所产生的污染物的量 (mg); σ_x 、 σ_y 、 σ_z 分别表示水平方向和垂直方向扩散系数, m ; x 表示下风向距离, m ; z 为观测点距离地面高度,实际监测过程中仪器高度为 1.4 m.

(x_0, z_0) 表示烟团中心坐标, z_0 为有效源高 (m),即污染气体释放点的高度. 挖机在挖掘的过程中释放污染物的过程包括:①挖掘的瞬间;②挖斗扬起的过程;③挖斗向运土车倾倒污染土壤的瞬间. 在过程③中,土壤瞬间松散倒落渣土车中,向空气中瞬间散发大量污染物,因此有效源高设定为运土车的高度. 按照运土车辆的一般高度,取有效源高为 2.5 m.

在实际应用中,扩散系数与大气稳定度紧密相关,根据天空观测的风速、云量、云状和日照等天气条件而定. 随着大气稳定度的增加,扩散系数减小.

水平扩散系数数学表达式为:

$$\sigma_x = \sigma_y = ax^b \quad (2)$$

垂直扩散系数数学表达式为:

$$\sigma_z = cx^d \quad (3)$$

式中, a 、 b 、 c 、 d 值的确定方法见文献[23].

PID 现场监测数据表明现场监测期间总共生成 3 个气团,在空气随风迁移和扩散,距挖掘机距离越近,气团扩散的时间较短,扩散半径较小,烟团中心浓度较高;离挖掘机距离越远,扩散半径逐渐加大而烟团中心浓度逐渐降低,如图 4 所示. 在观测点检测到的数据为多个烟团叠加的总和.

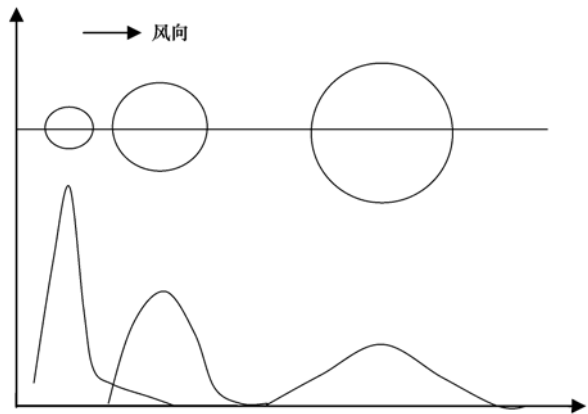


图4 烟团模式下多气团扩散过程及浓度叠加示意

Fig. 4 Schematic representation of Puff Model for multiple air mass diffusion and concentration superposition

在数据拟合过程中,将3个峰分别拟合,从图4中确定3个烟团的中心位置.利用Excel的计算功能,求不同距离处的污染物浓度.开始拟合时,赋值一个任意初值,并计算不同距离处的污染物浓度,求出计算浓度与实测浓度的误差及方差,对方差求和.利用Excel自带的单变量求解功能,设定方差和的目标值为零(最小二乘法),可变单元格为烟团的源强,通过试算,求得源强值.最终浓度为3个烟团浓度的叠加.拟合曲线见图5.

烟团数据拟合结果见表4.

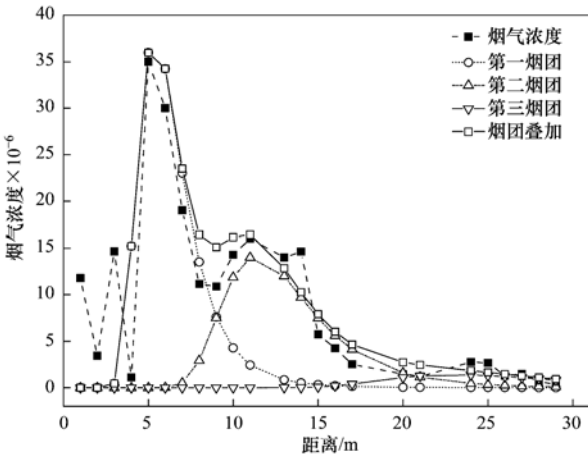


图5 烟团模式下多气团扩散的拟合曲线(PID数据)

Fig. 5 Stimulation curve of multiple air mass distribution using Gaussian Puff Model (PID data)

表4 烟团拟合结果

Table 4 Puff stimulation result

项目	第一团	第二团	第三团
烟团中心距离/m	6	13	26
烟团迁移时间/s	5	12	24
烟团源强/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$	1 500	2 600	1 400

3个烟团中心不是等距离分布,且拟合出的各烟团释放源强也不一致,这可能由于挖掘机挖掘频率、单次挖掘土量,以及风速的不确定性造成的.

影响监测点污染物浓度的因素除了挖掘机挖掘强度、挖掘频率以外,空气温度及风速等都影响污染物的扩散,在具体应用中要综合考虑.

2.4 修复施工现场风险区域的确定

污染物的扩散在大气中超过一定浓度,并持续一定时间,会给现场施工人员带来健康风险,如果不根据浓度范围采取相应的防护措施,长期工作会导致施工人员产生病理生理反应.距泄漏源越近,浓度越高,暴露时间越长,健康风险越大.对修复施工现场空气中污染物浓度分布的监测和模拟,可为健康与安全管理提供科学依据.

现场根据风险级别分区可以保证相应区域内的工作人员得到相应保护,施工和污染可以控制在特定区域内,人员及时疏散.常用的分区方式包括:①禁止区:重度污染区,本区内人员如无防护,持续暴露时间超过15 min会产生急性中毒症状;②吸入反应区:轻度污染区,本区内人员如无防护,持续工作8 h会产生中毒症状;③安全区:非污染区,工作人员在此区域工作8 h不会产生健康危害.

这3个区域的划分标准依据工业场所职业健康规定的允许暴露浓度.在施工开始之前,根据预测模型对污染物浓度分布进行预测,施工过程中根据实测结果,结合污染物可能的产生和扩散路径,对各区域范围进行相应调整.

以本研究场地为例,空气中主要污染物为1,2-二氯乙烷、四氯化碳、氯仿以及少量的苯.根据美国NIOSH工业场所职业健康毒性污染物的允许浓度,结合现场测定结果,对施工区域按照浓度划分安全区,并将相应的个人防护等级联系起来,以保护在施工区域不同工种的工作人员的施工安全,并为修复施工过程之中的突发性污染事件的个人应对提供参考依据(见表5).

为保证施工人员的健康,施工现场安全员定期测定空气中污染物浓度.在吸入反应区,当现场总VOCs浓度达到 10×10^{-6} (体积分数)时,需佩戴防毒面具进行作业;在禁止区,除了挖掘机操作人员及工长,应限制无关的工作人员进入,并随时监测污染物浓度.当现场总VOCs浓度达到 50×10^{-6} 时,需立即停止作业,采取措施降低污染物浓度,可以采取强制通风或喷洒抑制剂,直至浓度降低至 50×10^{-6} 以下才允许恢复作业.

表 5 修复场地安全区域划分

Table 5 Delineation of safe working zones for a remediation project

风险区域	对应标准	个人防护器材
安全区	PID 读数 $< 10 \times 10^{-6}$	一次性防护服; 铁头靴; 安全帽; 耳塞(如果需要); 防护眼镜; 安全背心; 施工手套
吸入反应区	$10 \times 10^{-6} < \text{PID 读数} < 50 \times 10^{-6}$	全面式正压防毒面具(带滤盒); 一次性防护服; 铁头靴; 安全帽; 安全背心; 耳塞(如果需要); 防护眼镜; 施工手套
禁止区	PID 读数 $> 50 \times 10^{-6}$	立即停止作业, 疏散工作人员, 采取措施降低污染物浓度, 直到污染物浓度恢复到可接受水平, 再进行作业

以本研究测定结果为例,在距污染源(开挖点)0~15 m 范围内,挥发性有机污染物浓度高于健康风险允许的 10×10^{-6} ,因此在此区域内的工作人员应强制佩戴防毒面具进行作业. 15 m 之外属于安全区,施工人员应根据现场实际情况做好个人防护.

污染气体的扩散范围跟污染物类型、场地地形条件,施工时气象条件、温度、风向等密切相关. 因此,在划分风险区域时,应充分考虑场地参数及气象的影响,并结合数学模型和实地监测,以保证工人安全生产. 一般根据场地风速和污染物特性估算的安全距离需要乘以一定的安全系数,以包括各种不确定性因素的影响.

3 结论

(1)以北京某化工厂场地修复现场为例,通过 VOCs 污染场地修复过程中的现场空气监测,探索了土壤挖掘扰动导致污染物在空气中扩散与分布的研究方法,并探讨其扩散规律;依据空气中 VOCs 扩散和分布规律制定施工安全作业区及风险等级划分,以指导修复施工现场安全生产.

(2)通过土壤挖掘过程中的气态污染物分布规律的研究发现,挖掘扰动加速了 VOCs 在空气中的扩散. 不连续的挖掘过程产生不连续的污染物气团,在风力的影响下在空气中扩散和传播. 污染物的浓度在主导风向上随距离而下降,并呈现浓度峰值和谷值相互交替出现的现象.

(3)挖掘过程中下风向上的气体污染物的扩散规律符合高斯烟团模型. 挖掘过程中产生的单个气团,污染气团在空气中的分布规律体现了气团自身扩散和随风扩散的矢量和,在下风向监测点处的污染物浓度为各个烟团产生的浓度的叠加.

参考文献:

[1] 国家环保总局. 国家环保总局发出通知要求切实做好企业搬迁过程中环境污染防治工作[J]. 化工环保, 2004, (6): 457.

[2] 国家环境保护部. 污染场地土壤环境管理暂行办法(征求意见稿)

见稿)[A]. 见: 2011 污染场地修复产业国际论坛暨重庆市环境科学学会第九届学术年会[C]. 重庆, 2011.

[3] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 784-794.

[4] 周友亚, 颜增光, 周光辉, 等. 制定场地土壤风险评价筛选值中关注污染物的预筛选方法[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(3): 264-269.

[5] 杨乐巍. 土壤通气-微生物降解耦合修复现场石油烃污染土壤研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.

[6] 马强, 张旭红, 林爱军, 等. 土壤石油烃污染的植物毒性及植物-微生物联合降解[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 544-548.

[7] 马强, 林爱军, 马薇, 等. 土壤中总石油烃污染(TPH)的微生物降解与修复研究进展[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(1): 1-8.

[8] 刘菲. 处理地下水中挥发性氯代脂肪烃的零价铁渗透反应格栅研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2003.

[9] 赵志强, 牛军峰, 全燮. 氯代有机化合物污染土壤的修复技术[J]. 土壤, 2000, 32(6): 288-293, 309.

[10] 涂晨, 滕应, 骆永明, 等. 电子垃圾影响区多氯联苯污染农田土壤的生物修复机制与技术发展[J]. 土壤学报, 2012, 49(2): 373-381.

[11] 潘澄, 滕应, 骆永明, 等. 多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2510-2515.

[12] 郑海龙, 陈杰, 邓文靖. 土壤环境中的多氯联苯(PCBs)及其修复技术[J]. 土壤, 2004, 36(1): 16-20.

[13] 方云, 赵秀兰, 魏源送, 等. 春冬季节对堆肥修复多环芳烃(PAHs)污染土壤的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1688-1696.

[14] 范淑秀, 李培军, 巩宗强, 等. 苜蓿对多环芳烃非污染土壤的修复作用研究[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2080-2084.

[15] 丛鑫, 朱书全, 薛南冬, 等. 有机氯农药企业搬迁遗留场地土壤中污染物的垂向分布特征[J]. 环境科学研究, 2009, 22(3): 351-355.

[16] 王晓晖, 高静, 韦慧. 环境健康安全管理体系职业认证体系及其意义[J]. 中国人力资源开发, 2010, 237(3): 101-104.

[17] 李思悦, 王慧觉, 胡玉平. 突发性大气环境污染事故的应急监测[J]. 交通环保, 2003, 24(4): 24-26.

[18] 张颀, 魏庆农, 张伟, 等. 光离子化技术发展综述[J]. 现代科学仪器, 2007, (2): 8-15.

[19] 王红军. 基于光离子化检测器(PID)传感器的便携式毒气检

- 测装置[J]. 仪表技术与传感器, 2012, (4): 50-51, 60.
- [20] 陈烈贤, 渠祁, 崔九思. 光离子化检测器及其在环境监测中的应用[J]. 分析仪器, 1993, (3): 38-42, 76.
- [21] 余琦, 刘原中. 分段烟羽模型和烟团模型在核事故应急中的应用比较[J]. 核科学与工程, 2001, 21(3): 288-292.
- [22] 何宁. 有毒气体扩散模型在事故救援中的应用[J]. 自然灾害学报, 2009, 18(5): 197-200.
- [23] 王英伟, 吴琦, 隋详, 等. 应用 Excel 模拟高斯烟团模式计算危险气体泄漏[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(5): 173-176.
- [24] 潘旭海, 蒋军成. 危险性物质泄漏事故扩散过程模拟分析[J]. 中国职业安全卫生管理体系认证, 2001, 21(3): 44-46.
- [25] 李世威, 王建强, 曾俊伟. 一种改进的放射性气体扩散高斯预估模型算法[J]. 计算机应用研究, 2012, 29(1): 123-126.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjcx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjcx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr [*] Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《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12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 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

国内外公开发行人