

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)	

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¹, 王世杰², 赵欢欢¹, 伍斌¹, 韩春媚³, 房吉敦¹, 李慧颖², 细见正明⁴, 李发生^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估重点实验室, 北京 100012; 2. 北京市环境保护科学研究院污染场地风险模拟与修复北京市重点实验室, 北京 100037; 3. 北京建工环境修复有限责任公司, 北京 100045; 4. 东京农工大学工学部应用化学学院, 东京 184-8588)

摘要: 采用通量箱(30.0 cm × 17.5 cm × 29.0 cm)研究砂土与黑土中苯挥发过程中的影响因素和通量变化特征. 通过模拟不同空气流速、不同温度, 并设定土壤类型、土壤含水量、初始浓度等条件, 实时监测通量箱中各层土壤气相中和土壤上方空气中苯的浓度, 来分析不同条件下苯的挥发特征. 结果表明, 砂土和黑土中苯的挥发通量分别随着土壤含水量的增加而降低, 土壤充气空隙率相近情况下, 苯在砂土中的挥发通量明显高于黑土. 空气流速在 300 ~ 900 mL·min⁻¹ 范围内, 砂土中苯挥发通量随空气流速升高而加大; 在 20 ~ 40℃ 范围内对黑土的试验结果表明, 苯挥发强度受温度影响显著. 苯挥发通量与土壤中苯浓度呈线性相关, 其可根据土壤中苯初始浓度和水溶出浓度进行预测.

关键词: 苯; 污染土壤; 挥发; 通量箱; 通量特征

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4627-08

Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics

DU Ping¹, WANG Shi-jie², ZHAO Huan-huan¹, WU Bin¹, HAN Chun-mei³, FANG Ji-dun¹, LI Hui-ying², Hosomi Masaaki⁴, LI Fa-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Beijing Key Laboratory for Risk Modeling and Remediation of Contaminated Sites, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 3. BCEG Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100045, China; 4. Department of Applied Chemistry Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 184-8588, Japan)

Abstract: The influencing factors of benzene diffusion fluxes from sand and black soil to atmosphere were investigated using a flux chamber (30.0 cm × 17.5 cm × 29.0 cm). In this study, the benzene diffusion fluxes were estimated by measuring the benzene concentrations both in the headspace of the chamber and in the soils of different layers. The results indicated that the soil water content played an important role in benzene diffusion fluxes. The diffusion flux showed positive correlation with the initial benzene concentration and the benzene dissolution concentration for both soil types. The changes of air flow rate from 300 to 900 mL·min⁻¹ and temperature from 20℃ to 40℃ resulted in increases of the benzene diffusion flux. Our study of benzene diffusion fluxes from contaminated soils will be beneficial for the predicting model, and emergency management and precautions.

Key words: benzene; contaminated soil; diffusion flux; flux chamber; flux characteristics

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)对土壤和地下水的污染是一个普遍存在的环境问题,其主要来源于固体废物填埋场、地下密封储事故性泄漏^[1-3],主要为芳香类碳氢化合物、卤代碳氢化合物及农用杀虫剂和除草剂^[4]. 土壤中的挥发性有机化合物可以通过呼吸、地下水饮用、食物摄取这3种暴露途径对人体造成健康损害. 土壤中VOCs向大气的挥发是污染场地中此类物质迁移的重要途径,也是污染场地环境与健康风险评价的重要方面^[5,6]. 由于苯具有高挥发性、高毒性等特点,并且在污染场地中苯的检出频率较高^[7],因此本研究选取苯为VOCs代表物质,研究其由土壤向大气挥发

过程的影响因素.

如何研究和预测苯以及挥发性有机物在土壤中及土-气界面的运移规律,国内外学者普遍采用数值模拟的方法^[5,8-10]. 但是,数值模拟计算往往偏差较大,因此,需要实验数据修正模型和赋值参数^[11]. 本课题组已有研究结果发现,黑土中苯的运移模型中采用简单的线性液-固吸附公式在一定时间内是合

收稿日期: 2013-07-19; 修订日期: 2013-09-03

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201109017)

作者简介: 杜平(1982~),女,助理研究员,主要研究方向为土壤中污染物质的迁移及转化特征, E-mail: duping@ craes. org. cn

* 通讯联系人, E-mail: lifs@ craes. org. cn

理的^[5],而砂土中苯的运移却需要采用非线性吸附公式才符合实验数据^[10,12].因此,预测模型与实验相结合才可能更加准确地预测土壤中苯挥发的过程.针对 VOCs 的挥发特性,以往实验室研究多采用隔离通量箱和风道试验进行研究,这两种试验方法容易导致土壤中挥发性有机化合物挥发速率的估算误差^[12],而且不具备模拟自然环境的条件.同时,有许多研究者采用气体通量箱研究和计算污染场地中 VOCs 的挥发通量^[13,14],为研究 VOCs 的挥发特征及其对环境的健康风险积累了大量有用的数据,但由于各种现场的条件差异较大,而且难以保证物质收支平衡,因此无法由个例研究推知和预测其他场地的状况.本研究在实验室中采用通量箱对土壤中苯的挥发过程进行观察^[5,10],实验过程中挥发性有机化合物苯达到了物质平衡,因此确保了实验的可靠性和可重复性;同时可以模拟风速、温度等不同的自然条件下苯的挥发特征,以期预测类似条件下 VOCs 的挥发过程提供一些数据资料.

1 材料与方法

1.1 试验材料与设备

本研究选取性状明显不同的砂土与黑土作为试验土壤,其物理性质如表 1 所示.含水量的检测采用烘干法,将已称重的土壤样品置入敞口坩埚后放入烘箱中,在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下烘干至恒重时的失重,即为土壤样品所含水分的重量.有机碳含量采用有机元素分析仪(MICRO CODER JM10, J-SCIENCE LAB Co., Ltd., 京都,日本)进行测定.比表面积通过 N_2 -BET 比表面积法进行测定(比表面积与孔隙率分析仪,QUADRASORB TM SI, v. 1.0, 美国康塔仪器公司,佛罗里达州,美国).所有样品同时准备 3 个平行样品进行试验,最终数据为 3 个平行样品的平均值.

表 1 砂土与黑土的物理性质

Table 1 Physical properties of soils used in this study

项目	砂土	黑土
土壤密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.5 ~ 1.6	0.8
土粒密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.7	2.5
有机碳含量/%	1.2	9.5
总孔隙率/ $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$	0.41 ~ 0.44	0.68
比表面积(N_2 , BET)/ $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	7.769	26.563

本研究采用通量箱对苯在土壤中以及由土壤挥发至大气的过程进行实时观察和检测.通量箱由聚丙烯制成,尺寸为 $30.0\text{ cm} \times 17.5\text{ cm} \times 29.0\text{ cm}$ (容积为 $15\,225\text{ cm}^3$),其规格符合日本工业规格(JIS)

A1901 中对固体物质中挥发性物质的挥发性模拟实验的要求.通量箱结构如图 1 所示,将土壤分层置入箱中,土壤层总深度为 20 cm,箱顶部空间高度为 9 cm,用以模拟自然条件下的土壤表层空气流动,并通过检测土壤层上部空气中苯的含量研究苯由土壤挥发至大气的过程.箱体配置有 4 个取样口:一个在顶部,用于顶部空间中气体样品的采集,其余 3 个布置在侧壁上,每个采样口之间的间隔为 5 cm,用于采集各层土壤气相样品.采样器为气密性针筒(安捷伦,帕德伯恩,德国),前端针头由不锈钢针特制而成(长 30 cm,内孔径 1 mm),钢针每隔 3 cm 有一个小孔,共 10 个小孔,可保证所取样品代表 3 个土壤层的平均浓度水平.此种钢针也用于污染土壤的制备过程.

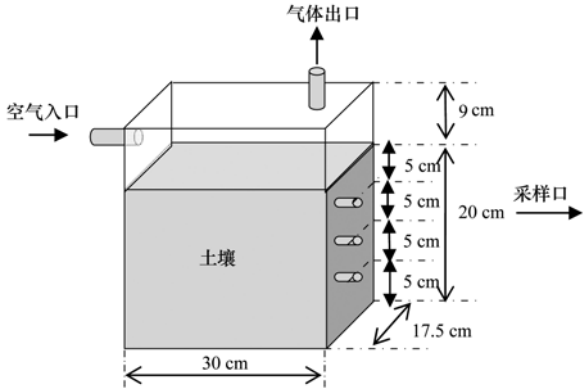


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Overview of the experimental chamber

1.2 实验方法

1.2.1 挥发试验

系列挥发试验的条件见表 2.采用上述气密性针筒和钢针将液态苯(纯度 99.8%)通过 3 个侧壁上的取样孔均匀地注入通量箱中的土壤中,然后将通量箱完全密封,静置于恒温箱中.实时监测 4 个取样孔样品中苯的浓度,经过约 24 h 后箱中土壤环境中苯浓度基本达到均一状态^[5,10],以此为试验开始时刻的土壤苯初始含量.

1.2.2 土壤中苯抽提试验

挥发试验结束时使用二硫化碳提取土壤中残留的苯,用以分析各试验系统中苯的物料收支,以确保实验数据的可靠性.利用长 30 cm、内径 2 cm 的空心钢管,由土壤表层垂直钻取各土层样品,沿通量箱中土壤表层中心线选取 3 个位置钻取样品,将 3 个土壤柱状样品各层土壤分别混合得到代表各层的土壤样品,混合均匀后取 3 g 置于试管,加入 5 mL 二硫化碳,密封后使用振动混合器(TrioHM-1, ASONE,

表 2 试验系及条件
Table 2 Experimental series

编号	土壤类型	苯初始含量 /mg·kg ⁻¹	土壤含水量 /%	空气流速 /mL·min ⁻¹	温度/℃	实验时间 /d
S1	砂土	15	0.4 ± 0.002	690	25 ~ 26	5
S2		30	0.3 ± 0.001		24 ~ 26	5
S3		50	0.4 ± 0.005		25	5
S4		50	10 ± 0.002		25 ~ 28	7
S5		50	20 ± 0.4		25	7
S6		80	0.6 ± 0.001	300 *	25	7
S7		100	0.6 ± 0.003		25	7
S8		50	0.5 ± 0.001		25	5
S9		50	0.4 ± 0.001		25	5
S10		50	0.2 ± 0.002		25	5
B1	黑土	7.5	25.0 ± 2.0	690	25	7
B2		15	25.0 ± 2.0		25	7
B3		30	25.0 ± 2.0		25 ~ 27	7
B4		50	25.0 ± 2.0		25 ~ 27	7
B5		50	10.0 ± 0.5		25 ~ 27	7
B6		50	40.0 ± 2.5		25 ~ 27	11
B7		100	25.0 ± 2.0		25	10
B8		50	25.0 ± 3.0		20	7
B9		50	25.0 ± 2.5		40	5

大阪,日本) 将试管摇动 10 min. 对试管中上层液体进行苯含量检测,结果即为土壤中苯的含量. 所有样品均同时准备 3 个平行样,最终结果为 3 个平行样品的均值.

1.2.3 土壤中苯水溶出试验

采用日本工业规格(JIS)溶出试验标准方法 K0125 检测苯的水溶出量. 首先将约 10 g 土壤置入 120 mL 的烧瓶中,放入磁性搅拌棒后将烧杯注满水,不留任何顶部空间,然后将烧瓶密封并用磁性振动仪振动 12 h. 静置数小时后,取出 10 mL 上清液制备液体样本,采用顶空进样和 GC-MS 分析(HP7694,安捷伦,德国)测定水中溶解苯的浓度. 所有样品均同时准备 3 个平行样,最终结果为 3 个平行样品的均值.

1.2.4 样品分析方法

本试验过程全部使用气密性针筒(安捷伦,帕德伯恩,德国)收集气体样品,取样 0.5 mL,用 GC-FID(GC-14A,岛津,京都,日本)对收集的样品进行分析. 气相色谱柱子为长 30 m、直径 0.32 mm、膜厚 0.25 μm 的安捷伦 HP-1 MS 柱(安捷伦,帕德伯恩,德国). 在 50℃ 等温条件下运行气相色谱,进样口与检测器的温度分别为 150℃ 和 220℃,分流比设为 9:1. 在对气体样品分析前采用气相标准制备 5 点校准曲线. 注入样品量为 0.5 mL 时,GC-FID 检测限为 3.0 mg·m⁻³. 土壤苯抽提试验中液相样品的采集使

用 10 μL 的针筒(安捷伦,帕德伯恩,德国),样品量为 2 μL,根据上述气体样品同样条件采用 GC-FID 检测. 注入体积为 2 μL 时,检测限为 0.005 mg·L⁻¹.

1.2.5 物料收支计算

进行物料收支计算时,根据浓度与时间加权法,通过通量箱顶部空气中苯的总挥发量计算苯的流流量,在实验结束时根据土壤中苯抽提试验,计算苯的残留量.

1.2.6 苯通量计算

通过计算通量箱中土壤表层苯的挥发通量来分析不同土壤类型及实验条件下苯的挥发情况. 采用方程式(1)来计算挥发通量^[1,15].

$$F_t = \frac{c_{h,t} \cdot Q}{A} \tag{1}$$

式中, F_t 系 t 时刻的挥发通量[μg·(m·s)⁻¹], $c_{h,t}$ 为时间 t 时刻顶部空气中的苯浓度[μg·m⁻³], Q 为大气流速(m³·s⁻¹), A 为土壤表面积(0.3 m×0.175 m=0.053 m²). 采用梯形法通过计算 F_t 的时间加权值求得平均通量.

2 结果与讨论

2.1 物料收支

实验过程中挥发性有机物的物料收支平衡可保证试验的可靠性和重复性. 本研究中苯的物料收支

以及试验结束时总挥发量与残留量的分配情况如图2. 从中可知,在所有试验中苯的回收率都维持较高水平,表明本研究中各系列试验的可靠性和可重复性. 同时,结果表明注入土壤中的苯在试验结束时大部分都通过挥发的形式由土壤迁移至大气中,残留在土壤中的苯只占5%~16%.

2.2 土壤含水量对苯挥发的影响

图3为砂土(S3~S5)与黑土(B4~B6)在不同含水量条件下苯挥发通量随时间变化的结果. 在试验开始后的第一天,砂土和黑土的苯挥发通量都分别表现为:土壤含水量越高,挥发量越小. 土壤气相中的扩散是苯由土壤向大气挥发的主要通道,在高含水量的土壤中,较多的苯溶解于土壤水相,使得土壤气相中苯的浓度降低,由土壤挥发至大气的苯通量也随之降低. 随着含水量较低土壤中的苯快速挥发至大气中,其挥发通量越来越低,而含水量较高土壤中的苯挥发较慢,其通量也在较长一段时间里维持较高的水平. 由图3可知,含水量为20%的砂土

试验和含水量为40%的黑土试验中,在试验持续到第9 d时仍可在通量箱顶部空间中检测到苯,而含水量较低的土壤试验中,在试验持续到第5~6 d时,已在上部空间中检测不到苯. 由此可见,土壤含水量是影响苯迁移过程及归趋的重要因素,Choi等^[14]的研究也证实了土壤含水量对土壤中VOCs的挥发和扩散过程都具有显著影响.

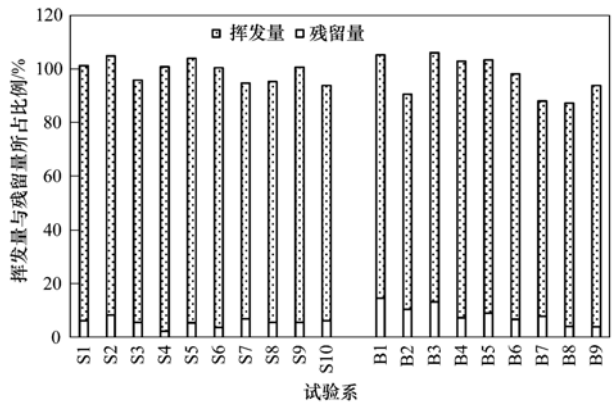


图2 试验系物料收支情况
Fig. 2 Benzene mass balance for each experiment

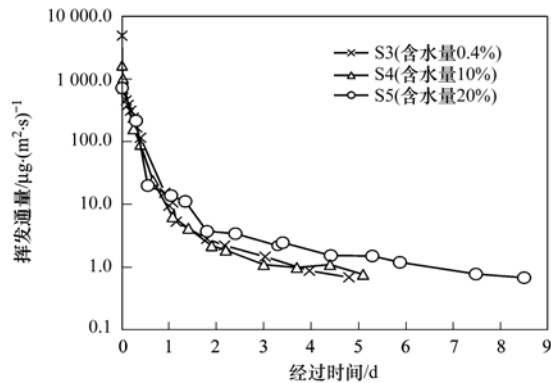
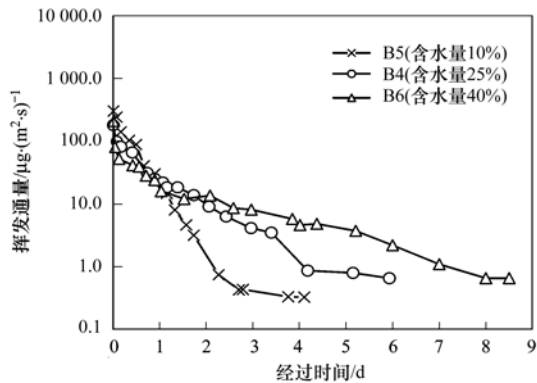


图3 砂土和黑土中苯挥发通量经时变化趋势
Fig. 3 Changes of benzene fluxes over time in sand and black soil



充气孔隙度在苯的气相扩散过程中起到了极为重要的作用^[16,17],它随着土壤含水量的升高而降低(表3),从而导致挥发通量随含水量的升高而降低. 各系列试验前4 d的平均苯挥发通量与试验期间土壤平均含水量的关系见图4. 结果表明砂土与黑土中苯的平均挥发量均受含水量的影响;黑土和砂土在充气孔隙率相近情况下,砂土中苯挥发通量明显大于黑土,说明苯的挥发

除直接受土壤含水量的影响外,还与其他机制相关. 含水量是影响土壤中挥发性有机化合物挥发的重要因素,同时其也可影响物质在土壤水相中的分配以及在土壤颗粒表面或有机质^[18]中的吸附过程等^[19~21]. 砂土与黑土的性质各异,阐明两种土壤中苯的运移及向大气挥发的过程,需要在后续工作中继续研究苯在土壤气相-液相-固相中的分配机制^[21].

表3 不同含水率时的土壤充气孔隙度

Table 3 Air-filled porosity in soils with different water contents						
项目	S3	S4	S5	B4	B5	B6
土壤含水量/%	0.4	10	20	25	10	40
充气孔隙度/cm ³ ·cm ⁻³	0.42	0.326	0.274	0.441	0.602	0.29

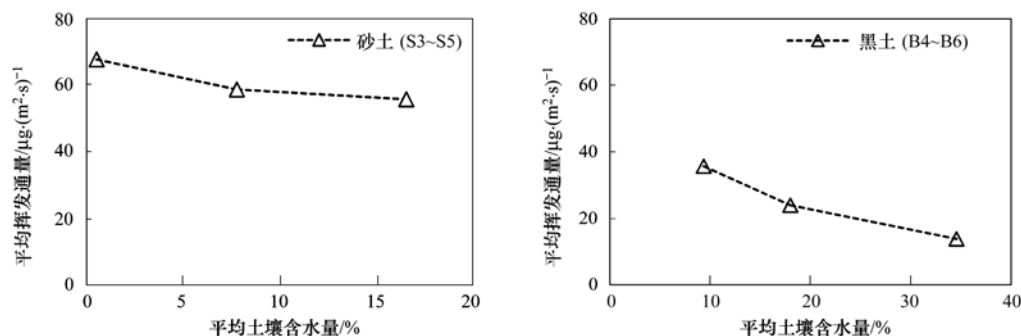


图4 不同土壤含水量条件下苯平均挥发通量的变化特征

Fig. 4 Characteristics of mean benzene flux under various soil water contents

2.3 土壤中苯初始浓度对挥发的影响

Ergas 等^[22]和 Woodlury 等^[23]的研究结果表明, 土壤中苯的浓度会影响其在土壤气液固三相中的分配, 因此, 土壤中苯的浓度对其在土壤中的挥发过程也存在明显影响. 砂土和黑土系列试验中苯初始浓度与苯平均挥发量的关系见图 5. 苯的初始浓度为实验开始前通量箱中土壤中苯浓度达到均一时的浓度, 苯平均挥发通量为试验开始时刻到第 4 d 的平均通量. 由图 5 可知, 在本研究设定的苯浓度范围内, 对两种类型的土壤而言, 土壤中苯的初始浓度与试验中苯的平均挥发通量呈线性关系. 土壤中苯水溶出浓度与平均挥发通量的关系见图 6. 砂土中的苯比黑土中的苯更易溶解于土壤中的水相, 因为苯在砂土颗粒表面的吸附量较少. 黑土有机物含量及土壤比表面积明显高于砂土, 对苯具有更强的吸附能力, 土壤中的苯吸着于黑土, 降低了苯由土壤向大气挥发的速度. 因此, 在同样条件下, 黑土中苯的平均挥发通量明显小于砂土. 同时, 根据苯平均挥发通量与土壤中苯水溶出浓度呈现线性关系的结果, 可推测一定条件下由土壤挥发至大气的通量.

综上, 在本研究各试验设定的条件下, 无论是哪

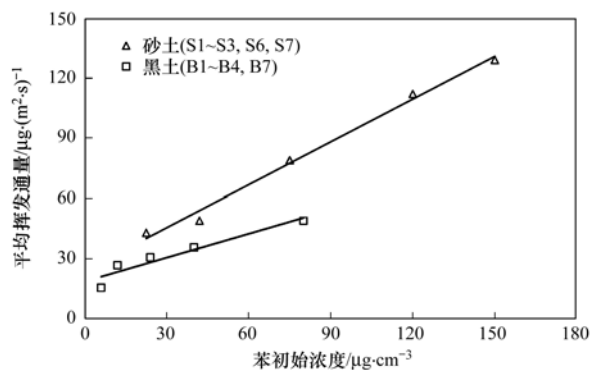


图5 苯初始浓度与平均挥发通量的关系

Fig. 5 Correlation between the original benzene concentration and the mean flux

种土壤类型, 苯的平均挥发量可通过土壤中可溶性苯浓度以及初始浓度进行推测. 尽管此结果对其它土壤类型的适用性仍需要进行深入研究, 但此结果对预测砂土和黑土中苯的挥发过程, 以及挥发性有机化合物污染土壤应急监测与预警具有意义.

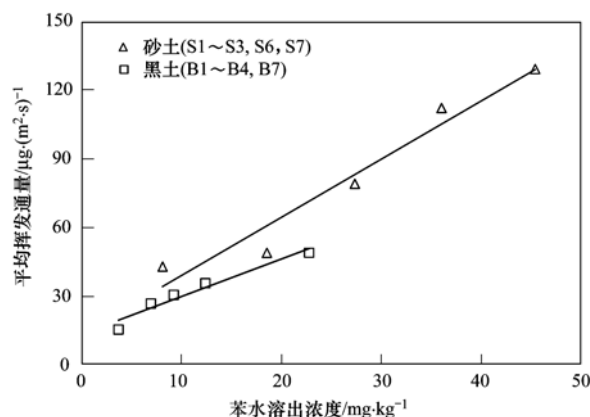


图6 苯水溶出浓度与平均挥发通量的关系

Fig. 6 Correlation between the dissolution of benzene from soil and the mean flux

2.4 空气流速对苯挥发的影响

为研究空气流速对土壤中苯挥发速率的影响, 将空气流速设定在 $300 \sim 900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (相当于空间流速 $3.8 \sim 11.4 \text{ h}^{-1}$) 范围内 (S3, S8 ~ S10), 即流速分别为 600 、 300 、 600 和 $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 对砂土进行了系列试验. 试验结果见图 7 和图 8. 图 7 为不同空气流速下, 通量箱上部空间及土壤中气相苯浓度随时间变化的趋势. 当空气流速较小时, 土壤中的苯挥发速度相对较慢, 土壤各层中和上部气体中苯的浓度随时间变化趋势较缓和. 随着空气流速的增大, 土壤中苯挥发速度提高, 土壤各层中和上部空间中苯的浓度随时间变化幅度较大. 当空气流速为 $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (试验 S10) 时, 在试验开始后的 12 h 内土壤中的苯快速地挥发出来, 使得上部空间苯的

浓度急剧变化. 这是因为空气风速越大, 土壤表层与大气形成的苯浓度差越大, 苯的挥发速度随之增大. 同样, 依据菲克第一扩散定律, 土壤下层与上层形成较大浓度差, 苯会由下层土壤更快向上层土壤扩散. 最终, 各个试验系中土壤和上部空间中苯浓度趋于较低的恒定值, 这是由于溶解在水相及吸附于土壤固相中的苯与气相苯达到平衡状态并慢慢释放^[24].

图 8 为空气流速与平均挥发通量的关系. 纵坐

标为试验开始至第 4 d 时的平均挥发通量. 在此实验范围内, 空气流速与苯平均挥发通量呈正相关, 表明空气流速直接影响土壤中苯由土壤向大气挥发的过程. 而许多隔离通量箱和风道试验研究挥发特性的结果表明, 其挥发速率主要取决于隔离通量箱中气体的流速与风道中的气体压降, 由此导致土壤中挥发性有机污染物挥发速率的估算误差^[12]. Tillman 等^[12]与 Rossabi 等^[25]的研究都表明空气流速是影响苯挥发过程的重要环境因素.

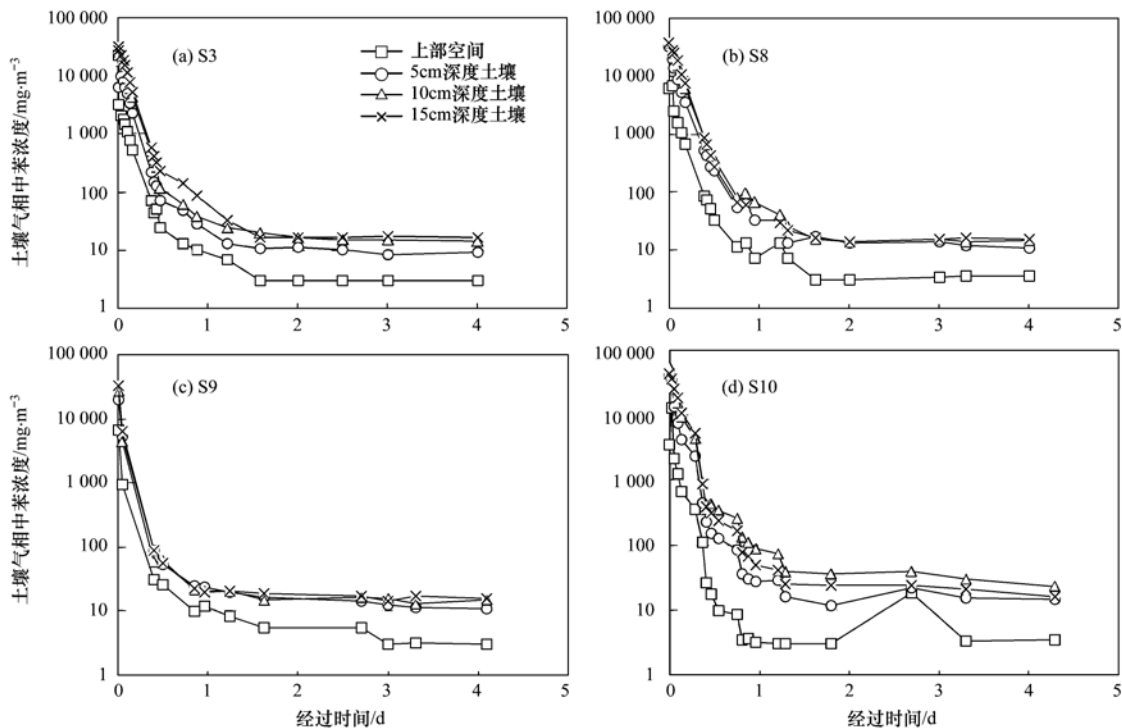


图 7 不同空气流速条件下土壤与上部空间中气相苯浓度变化趋势

Fig. 7 Change of gas phase benzene concentration with different flow rates

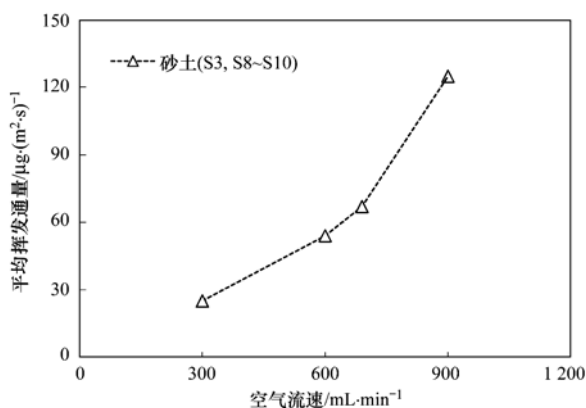


图 8 不同空气流速下平均挥发通量的变化特征

Fig. 8 Characteristics of mean benzene flux under various flow rates

2.5 温度对苯挥发的影响

本研究通过分析苯的平均挥发通量(实验开始

至第 4 d)与温度(20、25、40℃)的关系, 阐述环境温度对土壤中苯的挥发过程的影响. 实验结果如图 9 和图 10. 图 9 为不同温度条件下土壤各层及上部空间中苯浓度变化趋势. 温度为 20℃ 时, 苯浓度变化较为趋缓, 由下层土壤缓慢地向上层挥发; 当温度为 40℃ 时, 苯挥发强度明显提高, 苯浓度急剧变化. 随着温度的上升苯的平均挥发通量明显增高, 40℃ 时的苯平均挥发通量达到 20℃ 时的 3 倍(图 10). 由此结果可知, 污染场地中土壤苯的挥发速率会随着季节的不同而不同, 对生态环境和人类健康的风险也随季节变化. 有研究表明, 随着温度的上升, 土壤中苯的扩散系数呈指数升高^[26]. 而且, 温度不但影响苯的扩散过程, 同时影响苯在土壤中的其他物理过程, 如吸附过程^[1]和气-液相间分配过程^[20]. 因此, 应同时考虑苯在土壤气液固三相间的扩散与分配

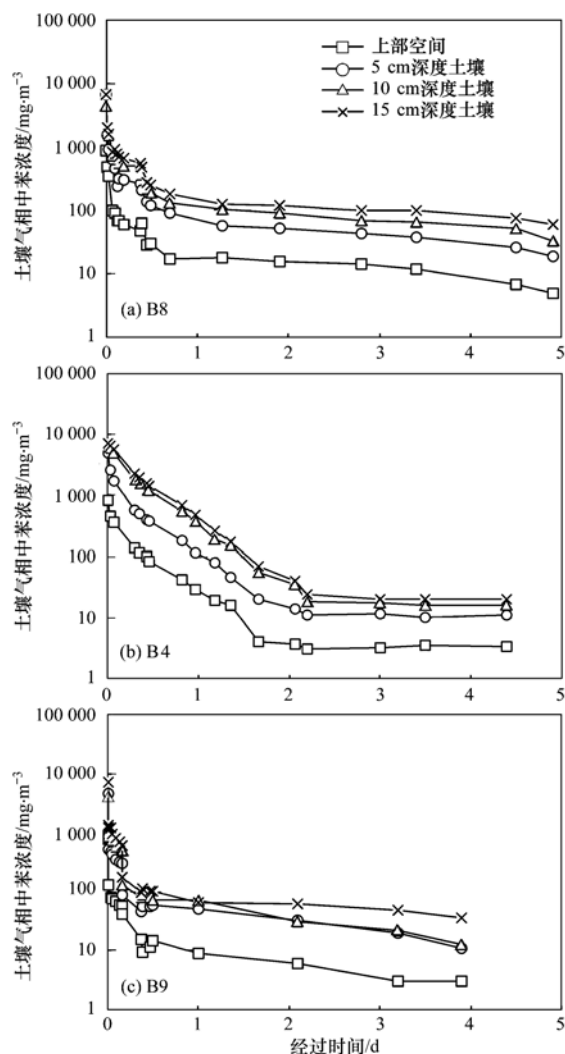


图9 不同温度下土壤与上部空间中气相苯浓度变化趋势

Fig. 9 Change of gas phase benzene concentration in headspace and soil at different temperature

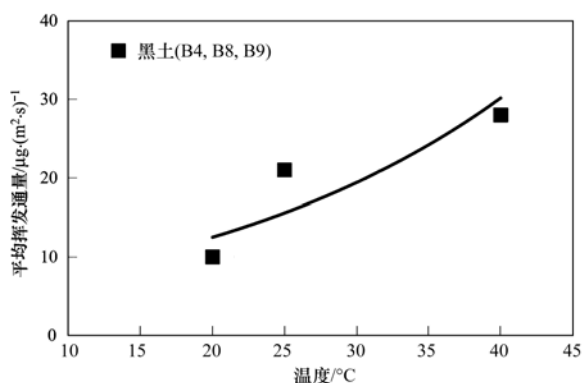


图10 不同温度下平均挥发通量的变化特征

Fig. 10 Characteristics of mean benzene flux at various temperatures

(包括苯在土壤颗粒上的吸附过程及苯在气相与液相间的分配、平衡)来阐明温度对土壤中苯挥发速率的影响。温度对苯挥发速率的影响是一系列复杂

机制共同作用的结果。

3 结论

(1)采用通量箱模拟不同自然条件下挥发性有机化合物由土壤挥发至大气的过程,得到土壤性质、土壤中苯初始浓度、空气流速、环境温度等因素对挥发过程的影响结果和通量变化特征。

(2)黑土和砂土的研究结果均表明,苯挥发通量随着土壤含水量的增加而降低,土壤中苯的挥发量与土壤中苯的初始浓度及水溶性含量显著相关。随着空气流速的提高和温度的上升,土壤中苯的挥发通量明显增大。

(3)在一定条件下,根据土壤中苯浓度及水溶出浓度可以预测其由土壤挥发至大气的通量值,对于评估土壤中挥发性有机污染物对生态环境和人体健康的风险具有一定意义,同时可为挥发性有机化合物污染土壤的应急与预警提供重要信息。

参考文献:

- [1] Shonnard D R, Bell R L. Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27** (13): 2909-2913.
- [2] 尹勇,戴中华,蒋鹏,等. 苏南某焦化厂场地土壤和地下水特征污染物分布规律研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, **31**(8): 1525-1531.
- [3] 章霖之,王荣俊,丁倩. 常州某农药生产场地土壤中挥发性有机物污染状况调查[J]. *中国环境监测*, 2012, **28**(3): 67-71.
- [4] 彭胜,陈家军,王红旗. 挥发性有机污染物在土壤中的运移机制与模型[J]. *土壤学报*, 2001, **38**(3): 315-323.
- [5] Du P, Sagehashi M, Terada A, et al. Adequacy of a simple diffusion model to predict benzene behavior in soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, **75** (6): 2147-2157.
- [6] 曹云者,李发生. 基于风险的石油烃污染土壤环境管理与标准值确立方法[J]. *农业环境科学学报*, 2010, **29**(7): 1225-1231.
- [7] Alexander M. How toxic are toxic chemicals in soil? [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29** (11): 2713-2717.
- [8] Choi J W, Tillman F D Jr, Smith J A. Relative importance of gas-phase diffusive and advective trichloroethene (TCE) fluxes in the unsaturated zone under natural conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (14): 3157-3164.
- [9] Moldrup P, Yoshikawa S, Komatsu T, et al. Review of recent progress in predicting gas transport parameters for undisturbed andisols: Campbell b dependent models for gas diffusivity and air permeability [J]. *Journal of the Japanese Society of Soil Physics*, 2003, **94**(1): 11-19.

- [10] Du P, Sagehashi M, Terada A, *et al.* Diffusion and Adsorption of Benzene in Contaminated Andosol and Sand [J]. Society of Environmental Science, 2010, **23**(6): 459-466.
- [11] You K H, Zhan H B. Comparisons of diffusive and advective fluxes of gas phase volatile organic compounds (VOCs) in unsaturated zones under natural conditions [J]. Advances in Water Resources, 2012, **52**: 221-231.
- [12] Tillman F D Jr, Smith J A. Design and laboratory testing of a chamber device to measure total flux of volatile organic compounds from the unsaturated zone under natural conditions [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, **75**(1-2): 71-90.
- [13] Reid M C, Jaffé P R. A push-pull test to measure root uptake of volatile chemicals from wetland soils [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(7): 3190-3198.
- [14] Choi J W, Smith J A. Geoenvironmental factors affecting organic vapor advection and diffusion fluxes from the unsaturated zone to the atmosphere under natural conditions [J]. Environmental Engineering Science, 2005, **22**(1): 95-108.
- [15] Reiche N, Lorenz W, Borsdorf H. Development and application of dynamic air chambers for measurement of volatilization fluxes of benzene and MTBE from constructed wetlands planted with common reed [J]. Chemosphere, 2010, **79**(2): 162-168.
- [16] Reid M C, Jaffé P R. Gas-phase and transpiration-driven mechanisms for volatilization through wetland macrophytes [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(10): 5344-5352.
- [17] Olesen T, Gamst J, Moldrup P, *et al.* Diffusion of sorbing organic chemicals in the liquid and gaseous phases of repacked soil [J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, **65**(6): 1585-1593.
- [18] 彭新华, 张斌, 赵其国. 土壤有机碳库与土壤结构稳定性关系的研究进展[J]. 土壤学报, 2004, **41**(4): 618-623.
- [19] 任文杰, 周启星, 王美娥. BTEX 在土壤中的环境行为研究进展[J]. 生态学杂志, 2009, **28**(8): 1647-1654.
- [20] Breus I P, Mishchenko A A. Sorption of volatile organic contaminants by soils (a review) [J]. Eurasian Soil Science, 2006, **39**(12): 1271-1283.
- [21] Kristensen A H, Thorbjørn A, Jensen M P, *et al.* Gas-phase diffusivity and tortuosity of structured soils [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2010, **115**(1-4): 26-33.
- [22] Ergas S J, Hinlein E S, Reyes P O, *et al.* Near surface soil vapor clusters for monitoring emissions of volatile organic compounds from soils [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, **50**(1): 118-124.
- [23] Woodbury B L, Miller D N, Eigenberg R A, *et al.* Technical note: An inexpensive laboratory and field chamber for manure volatile gas flux analysis [J]. Transactions-American Society of Agricultural Engineers, 2006, **49**(3): 767-774.
- [24] Cussler E L. Diffusion: Mass transfer in fluid systems [M]. England: Cambridge University Press, 2009. 110-121.
- [25] Rossabi J, Falta R W. Analytical solution for subsurface gas flow to a well induced by surface pressure fluctuations [J]. Ground Water, 2002, **40**(1): 67-75.
- [26] Kume K, Ohura T, Amagai T, *et al.* Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan [J]. Environmental Pollution, 2008, **153**(3): 649-657.

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