

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, 宴颖, 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)	

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

(杭州市环境监测中心站, 杭州 310007)

摘要: 以 10 家杭州市典型企业进出口废水为调查对象, 用顶空气相色谱质谱法测定 77 种挥发性有机物 (VOCs), 分析其排放特征, 并对监测结果进行评价。结果表明, 进口废水共定量检出 22 种 VOCs, 检出质量浓度范围为 $7 \sim 3.39 \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 出口废水共定量检出 14 种 VOCs, 检出质量浓度范围为 $16 \sim 6.82 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。就行业而言, 香精香料制造企业进出口废水 VOCs 检出的质量浓度最高。以《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 三级排放标准为评价标准时, 1 号企业出口废水检出甲苯质量浓度为 $2.45 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 超过标准限值。以挥发性有机物的水介质排放环境目标值 (DMEG_{WH}) 为标准时, 3 号企业出口废水检出的正丁醇、异丙醇、丙酮质量浓度均超过它们各自的水介质排放环境目标值。

关键词: 典型企业; 废水; 挥发性有机物; 排放特征; 评价

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4649-05

Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City

CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, ZHANG Ming, RUAN Dong-de

(Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Totally 77 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in inlet/outlet wastewater of 10 typical enterprises in Hangzhou City were determined by headspace-gas chromatography-mass spectrometry, then the discharge characteristics of VOCs were analyzed, and the monitoring results were evaluated. The results indicated that 22 kinds of VOCs were detected in inlet wastewater, the range of VOCs concentrations was $7 \sim 3.39 \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, while 14 kinds of VOCs were detected in outlet wastewater, the range of VOCs concentrations was $16 \sim 6.82 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The concentrations of VOCs in inlet/outlet wastewater of flavors and fragrances manufacturing enterprises were much higher than those of other industries. When using the third class discharge standard of "integrated wastewater discharge standard" (GB 8978-1996) as the evaluation criteria, the toluene concentration detected in outlet wastewater of enterprise 1 was $2.45 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, which exceeded the standard limit. In addition, When the discharge multimedia environmental goals (DMEG_{WH}) of VOCs in water was used as the evaluation criteria, the concentrations of *n*-butyl alcohol, isopropyl alcohol, acetone in outlet wastewater of enterprise 3 exceeded their respective discharge multimedia environmental goals.

Key words: typical enterprise; wastewater; volatile organic compounds (VOCs); discharge characteristics; evaluation

大气中的挥发性有机物 (VOCs) 是城市大气光化学臭氧生成及其他大气氧化剂和有机气溶胶的重要前体物^[1]。VOCs 的成分复杂, 按其化学结构的不同, 可以进一步分为 8 类: 烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他, 它们具有较强的毒性, 长期接触可严重危害人体健康^[2]。近年来, 大气中 VOCs 的研究工作一直是众多学者的研究重点^[3-8], 然而, 以 VOCs 污染为特征的突发性水污染事故的频发, 使水中 VOCs 监测技术^[9-16] 和饮用水水源水及地下水有机污染物监测^[17-20] 也逐步成为研究热点之一, 但迄今为止国内对典型企业排放废水中 VOCs 排放特征的深入研究还鲜见报道。

杭州市主要水体如钱塘江、苕溪等既是主要饮用水源, 又是沿岸企业废水的最终排放场所, 极易暴发饮用水源 VOCs 污染事故。为此, 本研究以 10 家杭州市典型企业进出口废水为调查对象, 用顶空气

相色谱质谱法测定 77 种 VOCs, 分析其排放特征, 并对监测结果进行评价, 以期为杭城人民的饮用水安全提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2010 年 10 月 ~ 2012 年 2 月对 10 家重点企业进出口废水进行采样分析, 调查企业涉及无机酸制造、有机化学原料制造、化学试剂和助剂制造、化学农药制造、香料香精制造、化学药品原药制造等行业。各检测企业均有处理设施, 排水去向为工业废水集中处理厂和直接进入江河湖库等水环境, 受

收稿日期: 2013-07-02; 修订日期: 2013-07-30

基金项目: 杭州市环境保护科研项目 (2010013, 2011003); 杭州市社会发展科研攻关项目 (20120433B05)

作者简介: 陈峰 (1983 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究环境中有机污染物的监测与评价, E-mail: chenfeng_1218@hotmail.com

纳水体为钱塘江流域。

样品瓶采用标准 40 mL 玻璃螺旋盖小瓶,瓶盖用具有聚四氟乙烯表面的硅胶垫片。采样时,用水样荡洗采样瓶 3 次,将水样沿瓶壁缓缓倒入,使水样在瓶中自然溢出,瓶内不能有气泡,滴加盐酸使水样 $\text{pH} < 2$,要确保盐酸不含痕量有机杂质,立即盖紧盖子。所有样品均采集平行样,每批样品带现场空白。将样品放入有冰块的保温箱中,于 4°C 以下温度保存。样品运回实验室后立即分析,如不能及时分析,需置于 4°C 无有机气体干扰的区域保存,在采样后的 14 d 内分析。

1.2 标准样品与试剂

标准物质采用:①EPA 524.2 方法系列标准物质(AccuStandard 公司),包括:M-502A-R-10X、M-502B-10X 等,总计 62 种 VOCs,分别是 1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烯(E)、1,1-二氯乙烷、2,2-二氯丙烷、1,2-二氯乙烯(Z)、溴氯甲烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1-二氯丙烯、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、一溴二氯甲烷、1,3-二氯丙烯(Z)、甲苯、1,3-二氯丙烯(E)、1,1,2-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、四氯乙烯、二溴一氯甲烷、1,2-二溴乙烷、氯苯、1,1,1,2-四氯乙烷、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯、三溴甲烷、异丙苯、1,1,2,2-四氯乙烷、溴苯、1,2,3-三氯丙烷、正丙苯、2-氯甲苯、1,3,5-三甲基苯、4-氯甲苯、叔丁苯、1,2,4-三甲基苯、仲丁苯、1,3-二氯苯、4-异丙基甲苯、1,4-二氯苯、正丁苯、1,2-二氯苯、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯、萘、1,2,3-三氯苯、丙酮、二氟二氯甲烷、环己烷、氯甲烷、氯乙烷、氯乙烯、三氯一氟甲烷和溴甲烷,各化合物的质量浓度均为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;②上海试剂一厂、国药集团化学试剂有限公司、天津四友生物医学技术有限公司等公司生产的 15 种挥发性酮、醇、酯、腈类化合物的色谱纯或化学纯试剂(乙醇、异丙醇、乙腈、丙烯腈、乙酸甲酯、正丙醇、丁酮、乙酸乙酯、异丁醇、正丁醇、4-甲基-2-戊酮、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乙酸正戊酯、环己酮);③内标物采用 CLP-004-100X(AccuStandard 公司):氟苯,质量浓度为 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, M-624-SS-11-10X(AccuStandard 公司):1,2-二氯苯- d_4 ,质量浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。超纯水由美国 Millipore Milli-Q A10 超纯水系统制备。甲醇为农残级,购自美国 TEDIA;氯化钠为分析纯,购自国药集团,使用前于 400°C 的

马弗炉中活化 6 h。取一定量的①②标准物质到盛有 80 mL 甲醇的 100 mL 容量瓶中,定容至刻度配置成 77 种 VOCs 质量浓度范围为 $10 \sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的中间储备液。

1.3 样品预处理

准确移取 10.0 mL 废水样品于 22 mL 顶空瓶中,加入 3.0 g 氯化钠,立即密封,待测。

1.4 检测与质控

气相色谱仪(6890+)的色谱柱:DB-624($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$);柱流速: $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,恒定;进样口:温度 150°C ,分流进样,分流比 5:1;柱室:程序升温,起始温度 40°C ,保持 1 min;升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 45°C 保持 1 min;升温速率 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 60°C 保持 0.5 min;升温速率 $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 140°C ;升温速率 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 180°C 保持 8 min。

质谱仪(5973N)的离子源温度: 230°C ,四极杆温度: 150°C ,气质接口: 200°C ,溶剂延迟时间: 2.0 min,质量扫描范围: $29.0 \sim 350.0\text{ u}$ 。

顶空进样仪(HS 40):顶空进样瓶加热温度 80°C ;加热平衡时间 20 min;进样针温度 95°C ;进样时间 0.08 min;载气压力 15 psi;加压时间 1.0 min;传输线温度 135°C 。

质控手段主要为方法空白、样品平行以及加标回收。77 种 VOCs 的检出限范围为 $0.25 \sim 950\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。向 6 支含 3.0 g 氯化钠的 22 mL 顶空瓶中分别加入 9.95 mL 实际废水样品与 $50\text{ }\mu\text{L}$ 77 种 VOCs 中间储备液后按上述仪器条件进样测定,计算该加标条件下 6 次平行测定的相对标准偏差和加标回收率。实际废水样品中 77 种化合物的相对标准偏差为 $0.32\% \sim 13.7\%$,加标平均回收率为 $82.8\% \sim 128\%$ 。空白样品用超纯水制备,样品检测的同时完成方法空白,方法空白无 VOCs 检出。本研究数据没有用回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 企业废水 VOCs 排放特征

企业进出口废水 VOCs 含量见表 1,其排放特征主要表现为如下。

(1)检出 VOCs 种类较多,77 种 VOCs 中进口共定量检出 22 种,涉及异丙苯、环己酮、二氯甲烷、正丙醇、1,2,3-三甲苯、4-甲基-2-戊酮、异丁醇、2-丁酮、2-氯甲苯、正丁醇、异丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、乙酸丁酯、苯、甲苯、乙苯、氯苯、二溴

甲烷、1,2-二甲苯、1,3-二甲苯或1,4-二甲苯(两个化合物的色谱峰无法分离且质谱图相似),检出质量浓度范围为 $7 \sim 3.39 \times 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。出口共定量检出14种 VOCs,涉及二氯甲烷、正丙醇、1,2,3-三甲苯、4-甲基-2-戊酮、2-丁酮、正丁醇、异丙醇、乙酸甲酯、丙酮、苯、甲苯、乙苯、1,2-二甲苯、1,3-二甲苯或1,4-二甲苯,检出质量浓度范围为 $16 \sim 6.82 \times 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。除了1号和3号企业外,进口废水 VOCs 质量浓度远高于出口,厂区废水处理设施起到良好的净化作用。除了2号和8号企业外,各个企业进口废水 VOCs 均有高浓度检出应引起重视。传统的污染控制偏好于末端排放的控制方法,但由于 VOCs 的易挥发特点,应对原材料、工艺设备、厂区废水处理设施的进水端进行综合排放控制,如低 VOCs 含量的有机

溶剂、储罐密封方式要求、设备泄漏检测与维护等^[21]。本研究所调查企业进口废水 VOCs 高浓度检出且大多没储罐密封的事实表明,针对 VOCs 这类逸散排放较多的情形,有时仅仅制订排放限值操作性较差,还应依靠诸如原材料中有害因素限量,以及关于工艺设计、设备、工艺操作或运行维护等的技术规定,才能获得良好的控制效果。

(2)就行业而言,香精香料制造企业进出口废水 VOCs 检出的质量浓度最高,其次为有机化学原料制造、化学农药制造、化学药品原药制造、化学试剂和助剂制造,无机酸制造企业进出口废水无 VOCs 检出。香精香料制造企业废水中酯类、醇类、酮类的高浓度检出与香精香料采用的原材料、生产工艺等存在较大的关联。

表1 实际样品分析结果¹⁾
Table 1 Analysis of actual samples

企业代号	化合物	测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		企业代号	化合物	测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
		进口	出口			进口	出口
1	1,2,3-三甲苯	26	87	6	甲苯	1.56×10^2	ND
	1,3-二甲苯或1,4-二甲苯	7	24		异丁醇	1.21×10^4	ND
	2-丁酮	7.27×10^3	3.39×10^3		二氯甲烷	ND	27
	苯	25	16	7	丙酮	1.49×10^6	4.25×10^3
	甲苯	3.05×10^3	2.45×10^3		甲苯	1.38×10^4	ND
	乙苯	22	20		二氯甲烷	7.03×10^4	ND
	乙酸甲酯	8.29×10^3	4.89×10^3		乙酸乙酯	1.40×10^6	ND
	乙酸乙酯	6.91×10^3	ND		异丙醇	1.58×10^5	ND
2	二氯甲烷	62	54		环己酮	8.50×10^3	ND
	甲苯	66	35		氯苯	4.44×10^2	ND
3	1,2-二甲苯	1.36×10^3	ND		4-甲基-2-戊酮	2.33×10^3	ND
	1,3-二甲苯或1,4-二甲苯	1.10×10^3	ND		苯	3.38×10^2	ND
	2-丁酮	2.53×10^3	5.20×10^2		二溴甲烷	2.56×10^2	ND
	4-甲基-2-戊酮	1.32×10^4	2.68×10^3		2-氯甲苯	2.15×10^2	ND
	苯	56	ND	8	VOCs	ND	ND
	丙酮	1.78×10^5	6.82×10^4	9	甲苯	1.73×10^3	ND
	甲苯	5.86×10^3	ND		丙酮	4.63×10^4	ND
	乙苯	1.01×10^3	ND		2-丁酮	2.58×10^4	ND
	乙酸丁酯	1.27×10^3	ND		乙酸甲酯	5.42×10^3	ND
	乙酸甲酯	1.37×10^4	7.49×10^2		异丁醇	2.77×10^4	ND
	乙酸乙酯	7.52×10^4	ND		乙酸乙酯	5.78×10^4	ND
	异丙苯	24	ND		异丙醇	5.73×10^3	ND
	异丙醇	1.35×10^5	4.38×10^4		正丙醇	1.63×10^3	ND
	正丙醇	4.75×10^3	3.14×10^3		正丁醇	2.38×10^3	ND
	正丁醇	5.49×10^4	2.32×10^4	10	异丁醇	3.21×10^6	ND
4	甲苯	3.39×10^2	ND		异丙醇	3.39×10^6	ND
	丙酮	3.50×10^4	ND		正丙醇	2.88×10^6	ND
	正丙醇	8.93×10^4	ND		丙酮	5.03×10^4	ND
	异丙醇	5.61×10^4	ND		乙酸乙酯	1.65×10^5	ND
	4-甲基-2-戊酮	1.65×10^3	ND		甲苯	78	ND
	二氯甲烷	ND	55		正丁醇	3.08×10^4	ND
5	甲苯	43	ND		乙酸甲酯	3.08×10^2	ND
	异丁醇	3.63×10^4	ND				

1) ND 表示未检出

2.2 对出口废水 VOCs 监测结果的评价

目前我国废水的排放标准主要参照《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)执行,按照此标准可对出口废水中苯、甲苯、乙苯、二甲苯监测结果进行评价,苯、乙苯、二甲苯均未超过 GB 8978-1996 一级排放标准限值,而 1 号企业出口废水检出甲苯质量浓度为 $2.45 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 超过 GB 8978-1996 三级排放标准限值,其余 9 种 VOCs 暂无控制标准无法评价。

针对检出 VOCs 缺乏控制标准的现状,可参照美国环境保护署多介质环境模型进行评价^[22]。以对健康影响为依据按照式(1)计算其水介质周围环境目标值。

$$\text{AMEG}_{\text{WH}} (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.4 \times \text{LD}_{50} \quad (1)$$

式中, LD_{50} 为各化合物的半致死量(大鼠经口值),并最终按照式(2)计算水介质排放环境目标值(DMEG_{WH})。

$$\text{DMEG}_{\text{WH}} (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 5 \times \text{AMEG}_{\text{WH}} \quad (2)$$

式中, AMEG_{WH} 为水介质周围环境目标值, DMEG_{WH} 的计算结果见表 2。将 DMEG_{WH} 作为污染物排放标准限值,对典型企业出口废水检出的其余 9 种 VOCs 进行评价。结果表明,3 号企业出口废水检出正丁醇、异丙醇、丙酮的质量浓度分别为 2.32×10^4 、 4.38×10^4 、 $6.82 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,均超过它们各自的 DMEG_{WH} ,可能存在健康风险隐患。

表 2 水介质排放环境目标值

Table 2 Discharge multimedia environmental goals (DMEG_{WH}) in water

化合物	$\text{LD}_{50}/\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{DMEG}_{\text{WH}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
二氯甲烷	1 600	3.20
正丙醇	1 870	3.74
1,2,3-三甲苯	2 000	4.00
4-甲基-2-戊酮	2 080	4.16
2-丁酮	3 400	6.80
正丁醇	4 360	8.72
异丙醇	5 045	10.1
乙酸甲酯	5 450	10.9
丙酮	5 800	11.6

3 结论

(1) 77 种 VOCs 中进口废水共定量检出 22 种,检出质量浓度范围为 $7 \sim 3.39 \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 出口废水共定量检出 14 种 VOCs,检出质量浓度范围为 $16 \sim 6.82 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 就行业而言,香精香料制造企业进出口废水 VOCs 检出质量浓度最高,其次为有机化学原料

制造、化学农药制造、化学药品原药制造、化学试剂和助剂制造,无机酸制造企业进出口废水无 VOCs 检出。

(3) 按照 GB 8978-1996 对出口废水中苯、甲苯、乙苯、二甲苯监测结果进行评价,仅 1 号企业出口废水检出甲苯的质量浓度为 $2.45 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 超过 GB 8978-1996 三级排放标准限值。参照美国环境保护署多介质环境模型,对出口废水检出的其余 9 种 VOCs 进行评价,3 号企业出口废水检出正丁醇、异丙醇、丙酮的质量浓度均超过它们各自的 DMEG_{WH} 。

参考文献:

- [1] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. 环境科学, 2004, **25**(S1): 7-15.
- [2] Jakubowska N, Zygmunt B, Polkowska Z, *et al.* Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples[J]. Journal of Chromatography A, 2009, **1216**(3): 422-441.
- [3] Kim M S, Kim J H, Park H S, *et al.* Emission inventory of VOCs from mobile sources in a metropolitan region[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2006, **23**(6): 919-924.
- [4] Jelena K, Dragan A, Ivana O, *et al.* Correlation between ozone and total VOCs in printing environment[J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2011, **5**(5): 423-428.
- [5] Butler T M, Lawrence M G, Taraborrelli D, *et al.* Multi-day ozone production potential of volatile organic compounds calculated with a tagging approach [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(24): 4082-4090.
- [6] Su J H, Shao M, Lu S H, *et al.* Non-methane volatile organic compound emission inventories in Beijing during Olympic Games 2008 [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(39): 7046-7052.
- [7] 刘泽常, 张帆, 侯鲁健. 济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3656-3661.
- [8] 刘雅婷, 彭越, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2777-2785.
- [9] Chai X S, Falabella J B, Teja A S. A relative headspace method for Henry's constants of volatile organic compounds[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, **231**(2): 239-245.
- [10] 陈峰, 唐访良, 徐建芬, 等. 顶空-GC/MS 法同时测定废水中 16 种挥发性酮、醇、酯、腈类化合物[J]. 质谱学报, 2012, **33**(3): 168-174.
- [11] 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 等. 膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3628-3634.
- [12] Missaoui I, Sayedi L, Jamoussi B, *et al.* Response surface optimization for determination of volatile organic compounds in water samples by headspace-gas chromatography-mass

- spectrometry method[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2009, **47**(4): 257-262.
- [13] 许秀艳, 朱擎, 谭丽, 等. 水中挥发性有机物的分析方法综述[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3606-3612.
- [14] Shinya H, Toshiyuki T. An automated purge and trap gas chromatography-mass spectrometry system for the sensitive shipboard analysis of volatile organic compounds in seawater[J]. *Journal of Separation Science*, 2001, **24**(2): 97-103.
- [15] 陶文靖, 黄勤, 李胜生. 顶空进样-气相色谱-质谱法测定地下水中 25 种挥发性有机污染物[J]. *岩矿测试*, 2009, **29**(5): 543-546.
- [16] 孙晓慧, 吕怡兵, 谭丽, 等. 应急监测中便携式顶空/GC-MS 法测定水中 VOCs 的初步研究[J]. *环境科学研究*, 2010, **23**(12): 1511-1515.
- [17] 秦宏兵, 顾海东, 孙欣阳. 气相色谱-质谱法筛选分析太湖饮用水源水中非目标有机污染物[J]. *中国环境监测*, 2012, **28**(1): 124.
- [18] 韩方岸, 陈钧, 将兆峰, 等. 中国沿海三省主要饮用水源有机物监测[J]. *中国环境监测*, 2012, **28**(1): 60-65.
- [19] Fan C, Wang G S, Chen Y C, *et al.* Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in groundwater in Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(7): 2165-2174.
- [20] 杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋, 等. 南京市饮用水中挥发性有机污染物(VOC)的种类与水平[J]. *化学试剂*, 2006, **28**(11): 688-690.
- [21] 张国宁, 郝郑平, 江梅, 等. 国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3501-3508.
- [22] 王玉平. 有机污染物水排放标准推荐值的确定[J]. *中国环境监测*, 2007, **23**(3): 44-47.

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