

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

**2011**

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(3461)

我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究 ..... 王海林,张国宁,聂磊,王宇飞,郝郑平(3462)

我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨 ..... 陈颖,李丽娜,杨常青,郝郑平,孙汉坤,李瑶(3469)

工业固定源 VOCs 治理技术分析评估 ..... 栾志强,郝郑平,王喜芹(3476)

工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究 ..... 江梅,张国宁,魏玉霞,邹兰,张明慧(3487)

台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准 ..... 栾志强,王喜芹,郑雅楠,刘平(3491)

国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究 ..... 张国宁,郝郑平,江梅,王海林(3501)

挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析 ..... 刘昌新,王宇飞,王海林,郝郑平,王铮(3509)

民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征 ..... 李兴华,王书肖,郝吉明(3515)

北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探 ..... 王琴,邵敏,魏强,陈文泰,陆思华,赵越(3522)

北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析 ..... 孙杰,王跃思,吴方莛(3531)

上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析 ..... 崔虎雄,吴迺名,高松,段玉森,王东方,张懿华,伏晴艳(3537)

长沙大气中 VOCs 研究 ..... 刘全,王跃思,吴方莛,孙杰(3543)

佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征 ..... 马永亮,谭吉华,贺克斌,程远,杨复沫,余永昌,谭赞华,王洁文(3549)

深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析 .....  
..... 黄爱葵,李楠,Alex Guenther,Jim Greenberg,Brad Baker,Michael Graessli,白建辉(3555)

北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析 ..... 周裕敏,郝郑平,王海林(3560)

北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价 ..... 周裕敏,郝郑平,王海林(3566)

城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征 ..... 周咪,王伯光,赵德骏,张春林,古颖纲(3571)

城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究 ..... 何洁,王伯光,刘舒乐,赵德骏,唐小东,邹宇(3577)

城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究 ..... 刘舒乐,王伯光,何洁,唐小东,赵德骏,郭薇(3582)

植物释放挥发性有机物(BVOC)向二次有机气溶胶(SOA)转化机制研究 ..... 李莹莹,李想,陈建民(3588)

NO<sub>3</sub> 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究 ..... 盖艳波,葛茂发,王炜罡(3593)

3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究 ..... 王天鹤,刘泽,葛茂发,王炜罡(3599)

水中挥发性有机物的分析方法综评 ..... 许秀艳,朱擎,谭丽,梁宵,张颖,滕恩江(3606)

新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs ..... 李想,陈建民(3613)

大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究 ..... 王艳君,郑晓玲,何鹰,张栋,王保栋(3617)

全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物 .....  
..... 周庆华,仓怀文,鞠帮玉,李林,杜永斋,陈创,侯可勇,李京华,王卫国,李海洋(3623)

膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs .....  
..... 花磊,吴庆浩,侯可勇,崔华鹏,陈平,赵无垠,谢园园,李海洋(3628)

工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究 ..... 田秀英,蔡强,叶朝霞,郭威,卢岩文,张永明(3635)

电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究 ..... 卜凡阳,文晓刚,万梅,刘锐,蔡强,陈吕军,张永明(3641)

工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析 ..... 吴彬,张红燕,陆林光(3647)

硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体 ..... 王喜芹,李凯,魏冰,栾志强(3653)

氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能 ..... 李东艳,刘海弟,陈运法(3657)

蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究 ..... 韩忠娟,罗福坤,李泽清(3662)

混合气体直接吸附分离回收过程研究 ..... 王红玉,羌宁,胡瑕(3667)

生物滴滤降解氯苯废气的实验研究 ..... 周卿伟,朱润晔,胡俊,张丽丽,陈建孟(3673)

复合吸收技术净化复杂工业有机废气 ..... 陈定盛,岑超平,唐志雄,方平,陈志航(3680)

烘房 VOCs 废气治理技术路线探析 ..... 李泽清,罗福坤(3685)

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化 ..... 闫清云,李新勇,肇启东,曲振平(3689)

Si 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs ..... 邹学军,李新勇,曲振平,王疆疆(3694)

基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究 ..... 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(3699)

膜分离法处理加油站油气研究 ..... 朱玲,陈家庆,张宝生,王建宏(3704)

机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟 ..... 陈家庆,张男,王金惠,朱玲,尚超(3710)

《环境科学》第 32 卷(2011 年)总目录 ..... (3717)

《环境科学》征稿简则(3679) 《环境科学》征订启事(3684) 信息(3554, 3616, 3622, 3672)

# 城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征

周咪<sup>1</sup>, 王伯光<sup>1,2\*</sup>, 赵德骏<sup>3</sup>, 张春林<sup>1,2</sup>, 古颖纲<sup>1</sup>

(1. 暨南大学环境工程系, 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. 广州市水务工程建设管理中心, 广州 510640)

**摘要:**选取广州市猎德污水处理厂进行为期 4 d 的现场采样, 采用 PFPH 衍生化-GC/MS 联用技术分析恶臭挥发性羰基化合物的组成特征和含量水平, 研究它们的排放特征. 结果表明, 在该污水处理厂共检测出 18 种羰基化合物, 其中具有恶臭气味的组分包括 15 种, 它们在 6 个处理车间的浓度范围为 0.39 ~ 19.92  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 总浓度均值为  $(68.66 \pm 10.05) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 采取归一化方法获得了该类污染源的恶臭挥发性羰基化合物成分谱, 并发现了分子标志物为甲醛、乙醛、丙醛、2-丁酮、丁醛和己醛, 它们占该成分谱总含量的 78.91%, 其中己醛含量最高, 浓度均值达到 11.71  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 应用恶臭面源源强的计算方法, 估算出该污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的年排放总量为 2302.33  $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$ , 各车间的排放量贡献率由高至低为: 生化池 > 浓缩池 > A 级曝气池 > 提升泵房 > 沉砂池 > 脱水机房. 由于污水处理厂的恶臭污染排放过程较为复杂, 因此在一定程度上影响了排放量估算的准确度.

**关键词:**城市污水处理厂; 挥发性羰基化合物; 恶臭污染; 分子标志物; 挥发性有机物; 源排放

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3571-06

## Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant

ZHOU Mi<sup>1</sup>, WANG Bo-guang<sup>1,2</sup>, ZHAO De-jun<sup>3</sup>, ZHANG Chun-lin<sup>1,2</sup>, GU Yin-gang<sup>1</sup>

(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. Guangzhou Water Project Construction Management Center, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A 4-day field observation was conducted at Liede sewage treatment plant in Guangzhou, using PFPH/GC/MS method to analyse the composition and the concentration of volatile carbonyl compounds, and investigate the source emission characteristics of the pollutants. The results were as follows: 18 carbonyl species were detected, which including 15 malodorous volatile carbonyls with a concentration range from 0.39  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  to 19.92  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  at six processing units. Mean value of the total malodorous volatile carbonyls was  $(68.66 \pm 10.05) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Normalization data process was used to research the source emission profile for malodorous volatile carbonyls, formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, 2-butanone, butyraldehyde and hexaldehyde were found to be molecular markers of the source emission with their percentage of total carbonyls up to 78.91%. Hexaldehyde was the most abundant carbonyl species with an average concentration of 11.71  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Using a calculation model of area source emission, it estimated that the total annual emissions of the municipal sewage treatment plant was 2302.33  $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$ , and the contribution ratio of each processing unit was in an order of biochemical reaction basin, concentration basin, grade A aeration, ascending pump room, grit basin, dewatering house. The malodorous emission of sewage treatment plant is affected by many complex factors, so there's some uncertainty on the estimate.

**Key words:** municipal sewage treatment plant; carbonyl-containing volatile organic compounds; malodor; molecular marker; volatile organic compounds; source emissions

随着我国的工业经济发展及城市化进程加快, 恶臭空气污染问题日趋严重<sup>[1]</sup>. 恶臭污染物一般具有挥发性, 其中大多数为恶臭挥发性有机物 (MVOCs)<sup>[2]</sup>, 长期接触将影响身体健康. 它们还是形成大气光化学污染(包括臭氧和灰霾等)的重要前体物<sup>[3]</sup>. 因此, 目前关于 MVOCs 污染物的研究倍受关注<sup>[4,5]</sup>. 城市空气中 MVOCs 的来源较为复杂, 包括工业废液、河流臭水、生活垃圾、食品加工和养殖场等释放的恶臭污染物. 其中, 城市污水处理厂是这些恶臭污染物的重要来源之一<sup>[6]</sup>, 成为城市居民

的投诉热点.

城市污水厂的 MVOCs 是从污水原水直接释放或由微生物对污水中有机物的分解而来<sup>[7]</sup>. 主要的 MVOCs 成分包括烃类、含氧有机物、含硫化合物、含氮化合物等 4 类<sup>[8]</sup>. 其中, 含氧有机物主要由挥发性

收稿日期: 2011-05-08; 修订日期: 2011-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(40975077); 广州市环境保护局科技项目; 广州市水务局科技项目; 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(北京大学)开放课题项目

作者简介: 周咪(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学与应用. E-mail: zhouchoumimi113@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: tbongue@jnu.edu.cn

羰基化合物组成,具有强烈的刺激性和恶臭气味特征<sup>[1]</sup>.这些挥发性恶臭羰基化合物来源于污水中生物体、蛋白质、脂肪和碳水化合物等分解过程所生成的中间体<sup>[9,10]</sup>.

国内外针对污水厂排放的 MVOCs 污染物的测量方法及污染控制措施进行了许多研究<sup>[11-13]</sup>.在日本《恶臭防止法》规定的 22 种恶臭污染物中有 8 种是醛、酮类恶臭物质<sup>[14]</sup>,并对乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、异戊醛规定了排放限值.但是,由于我国对污水厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征研究仍较为薄弱,因此我国尚未建立该类污染物的排放限定.

为此,本研究选取典型的城市污水处理厂进行现场采样,通过测量恶臭挥发性羰基污染物的组成和含量,分析源成分谱和分子标志物,估算其排放量,旨在探讨广州污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征.

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和试剂

氮气吹干仪(DN-12A,天津东康科技有限公司);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);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 2010,日本岛津公司);臭氧过滤装置(即涂布饱和碘化钾的螺旋形铜管).

色谱纯正己烷;Tenax TA(60-80目,美国);PFPH(97.0%,美国Alfa公司);18种羰基化合物的纯品(美国chemservice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.采样管的制作方法参考文献[15].采用玻璃管(8 cm×6 mm×4 mm,长×外径×内径),每根管填100 mg Tenax TA,并涂布300 μL 1 mg·mL<sup>-1</sup> PFPH 正己烷溶液,用小流量高纯氮气吹干,用锡纸包裹采样管,硅胶管密封两端,装入Teflon袋密封保存,于4℃冰箱中冷藏备用.

### 1.2 采样点位和采样时间

广州市现有47座污水处理厂,处理的污水类型包括生活污水和少量工业废水.本研究选取的广州市猎德污水处理厂为广州市目前处理规模最大的一座城市污水处理厂,位于广州市城区,附近为居民生活区和商业区,主要负责收集处理珠江前航道以北的大部分市中心区的生活污水和部分工业废水,

2010年的日处理能力达120万t,占整个广州市污水处理量的四分之一以上.目前该厂包括AB工艺、组合交替式活性污泥法工艺和改良A2/O工艺.恶臭气体的排放量与水和污泥的停留时间长有关,其排放口分布在A级曝气池、浓缩池、沉砂池、提升泵房、脱水机房、生化池.该污水厂产生的恶臭污染影响了周边的环境空气质量.

于2010年9月7~10日,本研究在距该污水厂排放区边界上风向480 m处设置背景点(1号),在距排放区边界下风向160 m处设置环境敏感点(2号),同步收集环境的大气样品.同时,在该污水厂的6个污水处理单元排放口设置采样点位:提升泵房(3号),沉砂池(4号),A级曝气池(5号),生化池(6号),污泥浓缩池(7号),污泥脱水机房(8号),各采样点排放口构筑物离地面约1.2 m,同步收集污染源排放的废气样品(如图1).环境空气样品和污染源废气样品的采样频率均为3次·d<sup>-1</sup>,共采集到124个有效样品.

由于广州的年均气温较高,近5年来的年均气温约为22.5℃,因此污水中的挥发性有机物容易挥发.本次采样期间天气晴朗,室外气温范围30.5~39.4℃,主导风向为东南风,平均风速1.23 m·s<sup>-1</sup>,平均相对湿度43.7%~75.6%,属于容易发生恶臭污染事件的典型天气条件.在此期间,该污水厂的日平均处理水量达115万t,平均水温约26℃,为正常运行状况,因此所采集样品均具有较好的代表性.

### 1.3 采样方法与预处理

通过低流量采样泵将空气抽入涂有PFPH的Tenax TA采样管,采样速率为0.1 L·min<sup>-1</sup>.为了防止臭氧与羰基化合物的衍生物发生反应,在采样管进气端连接内部涂有碘化钾的铜管(1.0 m×3.5 mm×2.5 mm,长×外径×内径).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,用锡箔纸包裹好采样管,装入Teflon袋放入棕色干燥瓶带回实验室.

将样品管放在常温下保存3 d后进行衍生化处理,然后在充满高纯氮气的手套箱中用4 mL正己烷分2次将样品管中目标化合物缓慢洗脱至带刻度的玻璃试管中,氮吹仪吹干浓缩至体积为1 mL,密封后低温放置待测.

### 1.4 GC/MS 仪器工作条件

采用Rtx-5MS(5% phenyl Methyl Siloxane, 30 m×250 μm×0.25 μm,长×外径×内径)色谱柱分离,柱温箱升温程序为:初始温度:72℃,保持1 min,

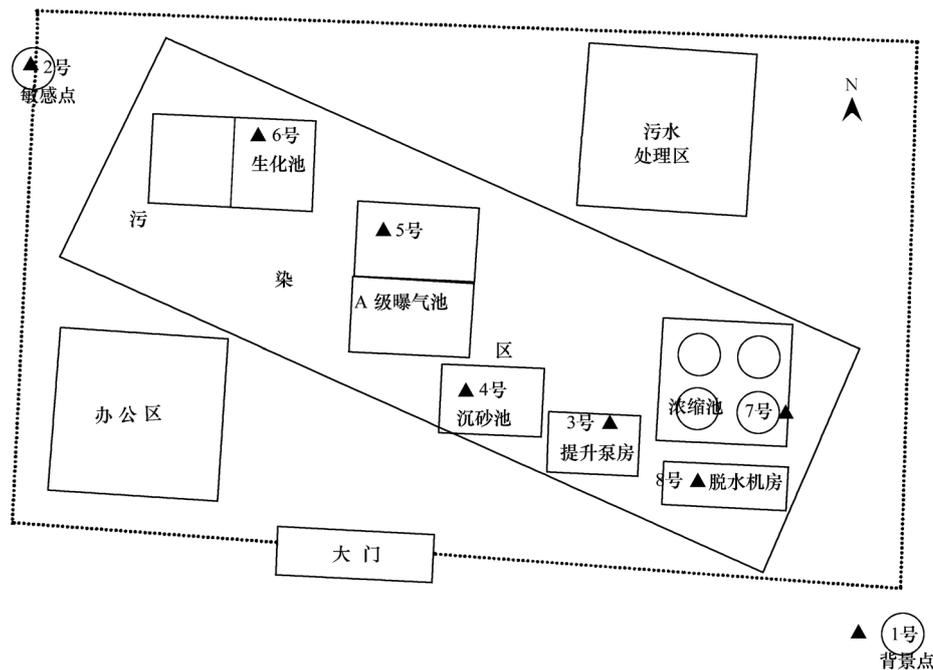


图1 采样点位示意

Fig. 1 Schematic illustration of sampling sites

然后以  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至  $110^{\circ}\text{C}$ , 再以  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至  $180^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min, 最后以  $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至  $250^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min. 整个升温程序时间为 35.05 min. 进样口温度  $275^{\circ}\text{C}$ , GC/MS 的接口温度  $290^{\circ}\text{C}$ . 载气为高纯氦气, 流速为  $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 质谱检测器采用 EI 源, 电子轰击能量为 70 eV, 全扫描模式, 扫描范围 ( $m/z$ ) 为 50 ~ 450.

### 1.5 定量分析方法

通过对 5 个不同浓度水平的挥发性羰基化合物的 PFPH 衍生物混合标样进行分析, 采用外标法建立 18 种挥发性羰基化合物的校准工作曲线, 所有目标化合物的相关系数均在 0.99 以上, 检出限在  $0.008\sim 0.028\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 污水处理厂周边环境中挥发性羰基化合物的组成和含量水平

在污水处理厂周边的 1 号背景点和 2 号环境敏感点共检测出 18 种挥发性羰基化合物, 它们的组成成分和含量差别明显 (如图 2). 总体而言, 本研究在 1 号背景点测得的各目标化合物浓度水平与其他研究报道的广州市环境空气浓度水平相当<sup>[16]</sup>, 浓度范围为  $0.00\sim 3.91\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 它们主要来源于汽车尾气、天然植被, 以及大气光化学反应. 2 号环境敏感

点所测各物质浓度范围为  $0.00\sim 4.18\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 该点位总挥发性羰基化合物浓度值 ( $21.28\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 高于 1 号背景点 ( $16.52\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 尤为值得关注的是, 2 号敏感点中甲醛、乙醛、丁醛、壬醛、己醛、2-丁酮浓度值均高于 1 号背景点, 浓度高出  $0.07\sim 2.35\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 推测它们可能是污水处理厂污染源的分子标志物. 可见, 2 号敏感点的恶臭气味与上风向污水处理厂的污染排放密切相关.

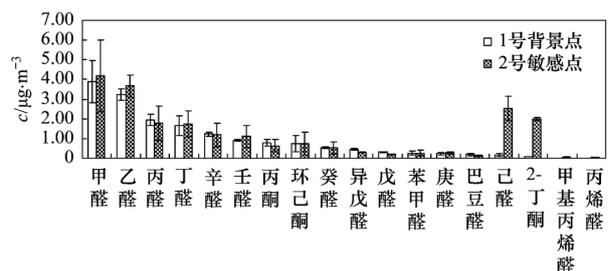


图2 污水厂周边大气环境的挥发性羰基化合物平均浓度水平

Fig. 2 Mean values of volatile carbonyls at ambient sampling sites of the sewage treatment plant

### 2.2 各污水处理单元排放的挥发性羰基化合物组成及浓度水平

在厂内各处理单元共检出 18 种挥发性羰基化合物, 包括丙酮、2-丁酮和环己酮等 3 种酮类及甲醛、乙醛等 15 种醛类 (如图 3). 各化合物浓度范围

在  $0.39 \sim 19.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  之间,总浓度均值为  $(68.66 \pm 10.05) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 其中,乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、异戊醛是日本《恶臭防止法》限定的恶臭物质<sup>[14]</sup>.

厂内污染物的总浓度水平高于环境浓度,但是,各处理单元具有不同的污染物排放特征. 污泥浓缩池排放的污染物总浓度最高,达到  $(94.33 \pm 18.86) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,主要包括甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、2-丁酮、丁醛、己醛、环己酮、辛醛,占总羰基排放浓度的 90.49%,它们来源于污泥停留时间较长以及水流湍动剧烈而引起排放的恶臭气体<sup>[7]</sup>. 其次是提升泵房和 A 级曝气池,污染物总浓度均值分别为  $(72.01 \pm 14.00) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(70.08 \pm 14.02) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 提升泵站的污水在长距离输送过程中,由于污水的水位差大引起水流强烈翻动而释放较强臭味. A 级曝气池在厌氧菌作用下则会产生大量挥发性的还原性恶臭物质,主要排放甲醛、乙醛、丙醛、2-丁酮、丁醛、己醛、环己酮、辛醛等,分别占该点位总排放浓度的 85.55% 和 86.05%. 然而,沉砂池、生化池和脱水机房的羰基化合物排放贡献较少. 本研究与德国的相关研究结论相似<sup>[17]</sup>. 可见,污水处理厂的挥发性羰基化合物主要来源于污泥浓缩池、A 级曝气池和提升泵房.

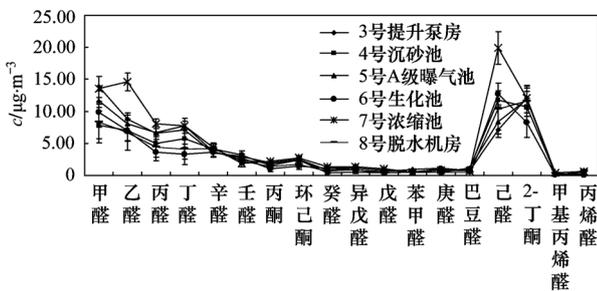


图3 各处理单元挥发性羰基化合物的平均浓度水平

Fig.3 Mean values of volatile carbonyls at all processing units

## 2.3 恶臭挥发性羰基化合物的分子标志物特征分析

### 2.3.1 恶臭挥发性羰基化合物的成分谱特征

为了突出和比较污水处理厂各处理单元排放的恶臭挥发性羰基化合物的组成特征,首先将各处理单元的检出浓度扣除相应的 1 号背景点浓度,再按文献<sup>[19]</sup>方法进行归一化处理,把各组分的质量浓度转化成无量纲的百分比,即得各处理单元的源成分谱.

由图 4 可见,该水厂排放的恶臭挥发性羰基化合物包括甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、2-丁酮、丁醛、异

戊醛、戊醛、己醛、环己酮、庚醛、辛醛、苯甲醛、壬醛和癸醛共 15 种,它们在各点位的检出率范围为 72.97% ~ 100%. 巴豆醛、甲基丙醛、丙醛测得浓度相对很低,且检出率低于 60%,因此在本研究中不将其视为恶臭挥发性羰基化合物. 甲醛、乙醛、2-丁酮、丁醛、己醛、丙醛等 6 种物质占该水厂恶臭挥发性羰基化合物总排放浓度的 78.91%,因此,它们被认为是该水厂可能的分子标志物.

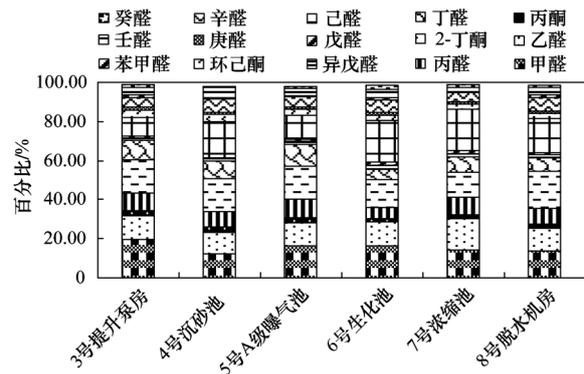


图4 污水厂各处理单元的恶臭挥发性羰基化合物成分谱

Fig.4 Source emission profiles of malodorous volatile carbonyls of all processing units in the sewage treatment plant

研究表明,这些可能的分子标志物具有明确的来源. 2-丁酮是油漆、合成树脂等的重要溶剂,而甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和己醛是常见的化学溶剂,广泛用于橡胶和增塑剂. 由于该水厂处理的污水中包含 83% 以上的生活废水及 7.1% 以上的工业废水,因此污水中含有这些恶臭物质. 一般在工业废水中含较丰富的丙酮,例如,在台湾和加拿大的污水厂研究中检测发现高浓度的丙酮<sup>[5,19,20]</sup>. 而该污水处理厂处理的工业废水量相对较少,因此测得的丙酮含量较低.

### 2.3.2 污染源分子标志物的化学活性分析

为了筛选出大气寿命较长、具有恶臭气味和大气化学作用贡献大的物种作为分子标志物,用大气 OH 自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 消耗速率 ( $L_{\text{OH}}$ ) 方法<sup>[21]</sup>分析了该水厂排放的恶臭挥发性羰基化合物的化学活性.

对于单个恶臭挥发性羰基化合物,其  $\cdot\text{OH}$  的消耗速率为:

$$L_{\text{OH}} = [\text{CAR}]_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (1)$$

式中,  $L_{\text{OH}}$  为  $\cdot\text{OH}$  的消耗速率 ( $\text{s}^{-1}$ );  $[\text{CAR}]_i$  为某物种  $i$  的大气测量浓度 ( $\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $K_i^{\text{OH}}$  为物种  $i$  与  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数 [ $\text{cm}^{-3}\cdot(\text{molecule}\cdot\text{s})^{-1}$ ].

单个物种  $i$  被  $\cdot\text{OH}$  氧化的大气寿命为<sup>[21]</sup>:

$$t_i^{\cdot\text{OH}}(\text{CAR}) = \frac{1}{K_i^{\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}]} \quad (2)$$

式中,  $t_i^{\cdot\text{OH}}(\text{CAR})$  为物种  $i$  与  $\cdot\text{OH}$  反应的大气寿命;  $[\cdot\text{OH}]$  为  $\cdot\text{OH}$  浓度, 取  $1 \times 10^6$  个  $\cdot\text{cm}^{-3}$ [21].

由表 1 可见, 己醛、甲醛、乙醛和丙醛的化学活性贡献大, 其反应活性贡献率达到 80% 以上. 另外, 虽然 2-丁酮和丁醛的反应活性贡献较低, 但由于它们的排放浓度贡献高, 并具有较长的大气寿命, 能够在城市或区域尺度进行传输[22]. 因此, 本研究将己醛、2-丁酮、甲醛、乙醛、丁醛和丙醛作为标志物.

表 1 污水厂恶臭挥发性羰基化合物分子标志物的反应活性及组成<sup>1)</sup> (298 K)

Table 1 Reactivity and composition of malodorous volatile carbonyl molecular markers of the sewage treatment plant (298 K)

项目	平均浓度 / %	$L_{\cdot\text{OH}}$ / $\text{s}^{-1}$	反应活性贡献 / %	大气寿命
己醛	16.73	1.89	23.45	9.26 h
2-丁酮	15.85	0.06	0.69	9.49 d
甲醛	15.50	1.84	22.94	1.24 d
乙醛	12.45	1.65	20.47	18.52 h
丁醛	8.52	0.05	0.65	11.57 h
丙醛	8.16	1.08	13.43	13.89 h
分子标志物合计	77.22	6.56	81.64	

1)  $\cdot\text{OH}$  浓度为 12 h 白天平均数浓度 ( $1.0 \times 10^6$  个  $\cdot\text{cm}^{-3}$ )

### 2.3.3 环境敏感点的分子标志物分析

为探讨污水厂排放的恶臭挥发性羰基化合物对环境敏感点的影响, 研究了 2 号环境敏感点的恶臭分子标志物与各污染源成分谱之间的相关性. 分析结果表明, 环境敏感点与各处理单元的成分谱具有良好的相关性, 相关性系数  $R^2$  值为 0.577 ~ 0.773,  $P < 0.01$ , 相关性显著. 可见, 筛选出的分子标志物较好地反映了源排放与环境受体之间的密切关系.

### 2.4 恶臭挥发性羰基化合物的排放量估算

目前关于恶臭面源排放量估算的方法有很多[23-26], 本研究采用面源源强的简单估算方法[26], 估算该厂恶臭挥发性羰基化合物的年排放总量, 具体如公式(3)所示.

$$G = 8760 \times (c - c_0) \times UQ_r \quad (3)$$

式中,  $G$  为恶臭挥发性羰基化合物的年排放量,  $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ;  $c$  为恶臭挥发性羰基化合物的厂内污染源浓度 (标准状况下),  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $c_0$  为恶臭挥发性羰基化合物的背景点浓度 (标准状况下);  $U$  为采样时当地平均风速, 取  $1.23 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .  $Q_r$  为第 3 类污染源强计算参数 (无量纲)[26], 由各处理单元的污水接触面积决定. 该水厂各处理单元的污水接触面积为: 3 号提升泵房 ( $1907.6 \text{ m}^2$ )、4 号沉砂池 ( $854 \text{ m}^2$ )、5 号 A 级曝气池 ( $3502.98 \text{ m}^2$ )、6 号生化池 ( $5562.675 \text{ m}^2$ )、7 号污泥浓缩池 ( $490.625 \text{ m}^2$ )、8 号脱水机房 ( $1200 \text{ m}^2$ ), 计算出  $Q_r$  值分别为: 3 号提升泵房 (0.5)、4 号沉砂池 (0.2)、5 号 A 级曝气池 (0.5)、6 号生化池 (1.0)、7 号污泥浓缩池 (0.2)、8 号脱水机房 (0.2).

计算结果表明, 排放量主要与各处理单元的处理水量及污水处理接触表面积相异有关. 该污水处理厂全年可排放  $2302.33 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ , 各处理单元年排放量分别是: 生化池 ( $796.79 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ), 浓缩池 ( $578.98 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ), A 级曝气池 ( $496.95 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ), 三者占污水厂总排放量的 81.89%; 其次是提升泵房 ( $259.35 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ), 沉砂池 ( $87.41 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ), 脱水机房 ( $82.85 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ). 己醛、2-丁酮、甲醛、乙醛、丁醛、丙醛为该污水厂排放的主要污染物, 占总恶臭挥发性羰基化合物排放量的 82.58% (如表 2).

表 2 污水厂恶臭挥发性羰基化合物的年排放量估算值

Table 2 Estimated annual emission amount of malodorous volatile carbonyls from the sewage treatment plant

化合物	排放量/ $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$	百分比率 / %	化合物	排放量/ $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$	百分比率 / %
己醛	542.99	23.58	环己酮	57.97	2.52
2-丁酮	458.80	19.93	丙酮	34.47	1.50
甲醛	323.44	14.05	异戊醛	30.88	1.34
乙醛	245.34	10.66	戊醛	21.96	0.95
丁醛	174.32	7.57	庚醛	28.36	1.23
丙醛	156.41	6.79	癸醛	21.72	0.94
辛醛	115.98	5.04	苯甲醛	14.70	0.64
壬醛	75.00	3.26	总计	2302.33	100

需要指出的是, 因为污水处理厂的恶臭物质是无组织排放, 在污染物排放过程中容易受到水温、pH、水质、池体的布局设计、厂周边建筑物的密度及

气象条件等多种因素的影响[6], 因此排放量估算尚存在一定的不确定性. 但是, 该方法是一种能合理估算出污水处理厂恶臭污染排放量的简单方法. 通过

实际调查和参数修正,可进一步估算广州城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放清单,为今后对污水处理厂的恶臭污染防治提供重要数据。

### 3 结论

(1) 在广州猎德污水处理厂的6个处理单元共检测到18种挥发性羰基化合物,其中15种为恶臭挥发性羰基化合物.各处理单元的污染物浓度总体水平由高至低为:污泥浓缩池>提升泵房>A级曝气池>沉砂池>脱水机房>下风向敏感点>上风向背景点。

(2) 分析得到了该水厂的恶臭挥发性羰基化合物成分谱,其分子标志物包括甲醛、乙醛、丙醛、2-丁酮、丁醛、己醛等6种化合物,它们主要来源于油漆、合成树脂和化学溶剂。

(3) 采用恶臭面源源强的计算方法,估算出该污水厂恶臭挥发性羰基化合物的年排放量为 $2\ 302.33\ \text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$ ,各处理单元的排放量贡献最大的是生化池,其次是浓缩池、A级曝气池,它们的排放量占整个污水处理厂年排放量的81.89%以上.己醛是该水厂年排放量最高的恶臭挥发性羰基化合物。

#### 参考文献:

- [1] 沈培明,陈正夫,张东平,等.恶臭的评价与分析[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 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.
- [3] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3.  $\text{C}_1\text{-C}_{29}$  organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. Environmental Science & Technology, 2001,35(9):1716-1728.
- [4] Gostelow P, Parsons S A, Stuetz R M. Odour measurements for sewage treatment works[J]. Water Research, 2001,35(3):579-597.
- [5] Wu B Z, Feng T Z, Sree U, *et al.* Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576(1):100-111.
- [6] 袁良松.污水处理厂恶臭污染的分析及控制[J].中国高新技术企业,2007,(8):104-104, 107.
- [7] 刘镔,白登明.污水处理系统臭气污染问题的研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(5):38-42.
- [8] 罗固源,孙永利,吉方英,等.污水生物处理系统中逸出气体的危害与控制[J].重庆大学学报(自然科学版),2001,24(6):131-133.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Atasoy E, Dogeroglu T, Kara S. The estimation of NMVOC emissions from an urban-scale wastewater treatment plant[J]. Water Research, 2004,38(14-15):3265-3274.
- [12] Stare A, Hvala N, Vrecko D. Modeling, identification, and validation of models for predictive ammonia control in a wastewater treatment plant-A case study[J]. ISA Transactions, 2006,45(2):159-174.
- [13] 杨光壁,王延吉,王鸿志,等.国外的恶臭控制标准[J].上海环境科学,1991,10(12):14-22.
- [14] 李战隆.日本增加恶臭控制物质的种类[J].广州环境科学,1995,(4):47-74.
- [15] 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.
- [16] Li 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, 2009,94:363-372.
- [17] 李志强,刘绪宗,王建利.生物除臭技术[J].中国给水排水,1999,15(9):52-54.
- [18] 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.
- [19] Quesnel D, Nakhla G. Removal kinetics of acetone and MIBK from a complex industrial wastewater by an acclimatized activated sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,132(2-3):253-260.
- [20] 杨芳,付江海,曲凤华,等.从源头治理苯酚丙酮生产废水的技术措施[J].化工科技,2009,17(6):52-54.
- [21] 唐孝炎,张远航,邵敏,等.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.169-172.
- [22] Shao M, Wang B, Lu S H, *et al.* Effects of Beijing Olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species[J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(2):514-519.
- [23] Faulkner W B, Lange J M, Powell J J, *et al.* Sampler placement to determine emission factors from ground level area sources[J]. Atmospheric Environment, 2007,41(35):7672-7678.
- [24] 谷清,汤大钢.面源模式反扩散参数研究[J].环境科学研究,2001,14(5):54-56.
- [25] 任保华.积分中值原理在面源模式计算中的应用[J].中国科学技术大学学报,1999,29(1):91-95.
- [26] 曾向东,申开莲,文志明,等.炼油厂恶臭污染物排放量的简易算法[J].炼油设计,1999,29(2):50-52.

## CONTENTS

Preface .....	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China .....	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution .....	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources .....	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry .....	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan .....	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control .....	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development .....	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China .....	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas .....	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing .....	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O <sub>3</sub> Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area .....	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City .....	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City .....	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen .....	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing .....	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area .....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant .....	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant .....	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds .....	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition .....	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO <sub>3</sub> Radicals with Three Cyclic Ethers .....	GAI Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide .....	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water .....	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device .....	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere .....	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array .....	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water .....	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose .....	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil .....	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines .....	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl <sub>4</sub> .....	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene .....	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon .....	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly .....	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream .....	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption .....	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven .....	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene .....	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO <sub>2</sub> Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs .....	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment .....	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology .....	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process .....	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

# 《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)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation ( Guoji Shudian ), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行