

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, 吴方堃 (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, 吴方堃, 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 ₃ 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, 滕思江 (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 ₃ O ₄ 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 ₂ 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有机物的感官定量评价研究

刘舒乐¹, 王伯光^{1, 2*}, 何洁¹, 唐小东¹, 赵德骏³, 郭薇¹

(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:采用自制低温吸附装置和臭气袋采集了广州典型城市污水厂 6 个处理车间的空气样品. 应用热解析/气相色谱-质谱联用仪分析恶臭挥发性有机物的组成和含量, 参照国标的三点比较式臭袋法测量样品的恶臭浓度, 并针对恶臭挥发性有机物进行感官定量评价. 结果表明, ①城市污水处理厂检测出烷烃、烯烃、芳香烃等 7 大类共 70 种挥发性有机物, 其中 30 种属于恶臭挥发性有机物, 它们的浓度范围为 $0.37 \sim 1\,872.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在污泥脱水、污泥浓缩和曝气池最高; ②主成分分析可以将主要恶臭挥发性有机物分为苯系物、卤代烃、醛类、碳氢化合物和含氮、硫的挥发性有机物 5 类; ③多元线性回归分析能建立化学浓度与恶臭感官浓度的定量表达式, 计算出恶臭挥发性有机物对该厂恶臭气味的贡献率占 25%, 感官浓度的预测值和实测值拟合良好, 建立的预测方程对污水处理车间低浓度恶臭挥发性有机物的敏感度高于人鼻嗅辨的敏感度.

关键词:挥发性有机物; 恶臭污染; 感官评价; 城市污水处理厂; 主成分分析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3582-06

Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds

LIU Shu-le¹, WANG Bo-guang^{1, 2}, HE Jie¹, TANG Xiao-dong¹, ZHAO De-jun³, GUO Wei¹

(1. Department of Environmental 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: Using self-made cold-traps and gas bags, the odor samples were collected from 6 sewage treatment workshops of a typical municipal sewage treatment plant in Guangzhou City. The chemical composition and olfactory concentrations of these samples were respectively analyzed by thermal-desorption/GC-MS and triangle odor bag method. Finally, a mathematical equation was built for assessing the relationship between principal organic odorants and the olfactory concentrations. The result showing that: ① More than 70 volatile organic compounds were detected in municipal sewage treatment plant, among which were 30 malodorous volatile organic compounds (MVOs), ranging from 0.37 to $1\,872.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and appearing in sludge dewatering, thickening and aeration tank with the highest concentrations. ② Principle component analysis was used to group the target MVOs into 5 categories: benzenes, halohydrocarbons, aldehydes, hydrocarbons and S, N-containing organic compounds. ③ Multiple lineal regression analysis was used to build a quantified relationship between chemical and olfactory concentrations of MVOs. The result indicated that 25% of the odor problem of sewage treatment unit was due to MVOs. The predicted values were fitting well with measured values. The sensitivity of mathematical equation for measuring odor concentration was higher than that of human olfactory system.

Key words: malodorous volatile organic compounds (MVOs); odor; olfactory assessment; municipal sewage treatment plant; principle component analysis (PCA)

随着经济快速发展和城市化不断扩大, 城市污水处理厂排放的恶臭污染问题日益突出. 许多研究表明, 格栅、初沉池及污泥处理工艺是城市污水厂的主要恶臭源^[1]. 污水进水携带及曝气池中微生物分解产生的恶臭物质, 在污水和污泥传输的过程中散发出来^[2~4], 严重影响周边居民的身体健康和生活质量^[5, 6]. 为此, 美国在 1990 年颁布的清洁空气法中将污水处理厂排放的恶臭列入空气质量管理程序^[7].

恶臭污染的检测技术分为 2 类: 感官评价法和化学分析法. 感官评价法的评价指标是恶臭浓度 (OC), 即将恶臭样品稀释至阈值的稀释倍数^[8], 为无量纲的综合评价指标. 该评价方法具有主观性大

收稿日期: 2011-05-11; 修订日期: 2011-08-04

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: 刘舒乐 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学与应用, E-mail: liushule@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tbonque@jnu.edu.cn

和重复性差的特点^[9]. 目前我国国家环保部推荐的“三点比较式臭袋法”就是一种感官评价法. 相比之下, 化学分析法能较为精准地测量出恶臭气体的化学组成及含量水平, 但是难以对气味的感官效果进行综合判断和评价^[2]. 此外, 恶臭组分之间的相互作用以及各组分不同的混合比例都可导致感官效应不同^[10]. 因此, 如何将两者关联并进行恶臭污染定量评价, 对于环境影响评价和环境管理具有重要意义.

已有研究采用回归模型, 针对污水处理厂的 H_2S 排放特征较好地预测了环境空气的恶臭气味感官浓度^[11]. 但对于组分复杂和极为痕量的恶臭挥发性有机物(MVOCs)所形成的恶臭气味仍缺少定量评价研究^[6]. MVOCs是大气挥发性有机物(VOCs)的重要组成部分, 具有很低的恶臭气味阈值, 并对人群健康影响更严重^[12,13]. Tsai等^[14]研究了食品废物堆肥排放的乙苯、三甲胺、甲硫醚等在不同化学浓度下的嗅觉浓度和差别, 发现即使是阈值相近的物质对嗅觉系统的作用也有所区别. Blanes-Vidal等^[8]采用多元统计方法建立了35种恶臭物质与其恶臭感官浓度之间的关系. Laing等^[15]研究发现恶臭气味样品的组分越复杂, 物质之间的抑制作用越大, 其气味的整体感官浓度与主要恶臭成分的感官浓度越接近.

本研究选取广州猎德污水处理厂进行现场采样, 测量排放的MVOCs化学组分、含量水平以及其恶臭气味的感官浓度. 采用多元统计分析方法研究关键MVOC物种的化学组成、含量水平与感官浓度的相互关系, 旨在探讨将感官评价法和化学分析法两者关联的恶臭污染定量评价方法.

1 材料与方法

1.1 实验部分

1.1.1 点位描述

广州猎德污水处理厂为目前广州市规模最大的污水处理厂, 处理的污水主要为生活污水和少量工业废水. 该厂主要处理单元有提升泵房、沉砂池、生物反应池、二沉池、浓缩池、脱水机房、接触池和消毒等. 目前该厂周边发展为高尚居住区和商业办公楼用地, 因此排放的恶臭污染扰民现象日趋严重.

1.1.2 样品采集

于2010年9月8~10日对广州猎德污水处理厂进行了为期3 d的恶臭空气采集. 在各处理单元的废气排放口设置采样点位, 依次为①格栅, ②初

沉池, ③曝气池, ④生化池, ⑤污泥浓缩池和⑥污泥脱水车间. 将填充了100 mg Tenax的吸附管置于自制的液氮制冷低温采样器(约 -180°C)中, 用中流量大气采样器(武汉天虹, TH-110)在 $0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量下捕集废气中的MVOCs, 采集时间为15 min, 采样体积为4.5 L. 同时, 各点还采用3 L的气袋收集空气样品供恶臭气味感官评价. 各采样点每天在09:00、12:00和15:00用吸附管和气袋进行同步采样, 共采集了54个MVOC成分测试样品和54个感官测试样品.

1.1.3 样品检测

(1) VOCs及MVOCs的成分分析

采用二次热解吸仪(上海科创 HL-800)/气相色谱-质谱(SHIMADU QP2010Plus)联用分析仪进行定性定量分析. 样品在 180°C 进行快速热脱附, 由高纯氮气带入GC-MS系统分离鉴定. 使用PLOT色谱柱分离, 柱温升箱程序: 从 -20°C 开始以 $9^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 120°C 保留5 min, 再以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至200, 最后以 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 230°C 保留8 min. 质谱监测器采用全扫描(SCAN), 电压0.9 kV, 电离方式是EI, 扫描范围(m/z)为35~250. 采用外标法及峰面积法定量分析.

(2) 恶臭气味浓度检测

按照我国环保部GB/T 14675-93推荐的“三点比较式臭袋法”测定恶臭浓度^[16]. 嗅辨小组由6名经培训合格的研究生组成, 均无吸烟或嗅觉障碍, 4女2男, 年龄在20~25岁之间.

每位嗅辨员分发3个气袋, 其中仅有一个为未稀释或已稀释一定倍数的恶臭样品(用纯度为99.99%的氮气稀释), 嗅辨员嗅辨后挑出装有样品的气袋, 全员嗅辨结束后开始下一级稀释倍数的嗅辨. 若有判断错误, 即停止该员的嗅辨, 直至5位嗅辨员回答错误时嗅辨停止, 按国标规定计算样品的恶臭浓度.

(3) 质量控制措施

采用同批采样管, 采样前将采样管于 300°C 通高纯氮气烘烤1 h. 采样时做现场空白、实验室空白、放置10%的平行样. 采样后密封避光, 于 -20°C 存放, 48 h内完成分析.

1.2 数据分析方法

由于污染物排放受污水成分、处理工艺、环境条件(温度、湿度和风速等)影响, 导致各污染源排放的MVOC种类及浓度水平变化范围大, 难以分析. 首先, 本研究采用极差标准化, 对样品测量值进行线

性变换,将其限制在 $[0, 1]$ 区间内. 该标准化公式为:

$$x^* = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \tag{1}$$

式中, x^* 为样品测量值的标准化值, x 为样品测量值, $x_{\min}$ 、 $x_{\max}$ 分别为样品测量值的最小和最大值.

其次,为了获取一个个数较少而包含更多样品信息的综合变量,需要进行对样品化学成分的主成分分析 (PCA),将所有实测样品的化学成分归类为若干独立的主成分 (PC_n).

最后,为定量评价 MVOC 组分、浓度与恶臭感官浓度 (OC) 之间的关系,本研究采用多元线性回归

方法,计算各变量的贡献率,逐步将贡献最大的变量纳入方程. 当概率 (P) ≤ 0.05 时,得到目标回归方程. 此时, P 值表征显著性程度, R^2 反映该方程计算变量的变异大小.

2 结果与讨论

2.1 污水处理厂 MVOCs 的化学成分特征

在该厂检测出的挥发性有机物 (见表 1) 包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物、含硫有机物等 7 类共 70 种. 其中,恶臭浓度从高到低依次为脱水机房、污泥浓缩池和沉砂、曝气池,该结果与 Frechen^[1] 的调研结论相同.

表 1 污水处理厂的 VOC 浓度水平和恶臭浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Chemical and olfactory concentration of VOCs in sewage treatment workshops/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	格栅	沉砂池	曝气池	生化池	浓缩池	脱水机房
烷烃	29.14 $\pm$ 29.58	24.89 $\pm$ 20.76	28.23 $\pm$ 14.35	54.39 $\pm$ 14.35	32.39 $\pm$ 26.72	38.05 $\pm$ 1.37
烯烃	6.63 $\pm$ 5.32	0.92 $\pm$ 3.17	2.74 $\pm$ 3.93	6.82 $\pm$ 3.93	8.60 $\pm$ 4.62	5.48 $\pm$ 2.40
芳香烃	137.37 $\pm$ 88.79	79.17 $\pm$ 46.36	204.29 $\pm$ 28.58	192.25 $\pm$ 28.58	606.86 $\pm$ 205.47	1 956.06 $\pm$ 161.66
卤代烃	6.23 $\pm$ 10.99	16.31 $\pm$ 31.04	12.21 $\pm$ 7.36	13.68 $\pm$ 7.36	5.34 $\pm$ 15.76	28.82 $\pm$ 13.63
含氧有机物	10.59 $\pm$ 60.61	6.63 $\pm$ 12.86	12.32 $\pm$ 20.42	11.12 $\pm$ 20.42	33.28 $\pm$ 18.81	13.89 $\pm$ 9.20
含硫有机物	21.84 $\pm$ 14.84	13.00 $\pm$ 8.03	79.51 $\pm$ 27.2	0.00 $\pm$ 27.52	1.54 $\pm$ 0.61	10.80 $\pm$ 4.96
其他	0.00 $\pm$ 1.64	0.00 $\pm$ 0.96	0.04 $\pm$ 0.32	0.00 $\pm$ 0.32	0.00 $\pm$ 0.46	0.00 $\pm$ 0.00
VOC 总浓度	211.80 $\pm$ 210.13	140.92 $\pm$ 85.18	339.35 $\pm$ 47.67	278.25 $\pm$ 47.67	688.00 $\pm$ 240.40	2 053.11 $\pm$ 202.34
臭气浓度	195 $\pm$ 60	215 $\pm$ 165	215 $\pm$ 82	132 $\pm$ 8	256 $\pm$ 110	533 $\pm$ 118

脱水机房的恶臭气味最强,其恶臭浓度为 533 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 该点的芳香烃和卤代烃浓度为所有采样点中最高,分别高达 (1 956.06 $\pm$ 161.66) 和 (28.82 $\pm$ 13.63) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 芳香烃是污水处理中最普遍、浓度最高的物质^[17]. 污水中的苯系物主要来自于油漆和橡胶的制造、农业和工业的化学中间产物^[18]. 除苯之外的苯系物也可能大量来源于石油类溶剂,而甲苯更是工业中常用的原料和替代溶剂,在该点的浓度高达 1 872.25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[19]. 污水中的卤代烃也有很广泛的来源^[18],在 Wu 等^[5] 检测的污水处理厂空气样品中,卤代烃类物质的含量也较高. 污泥的机械压缩脱水时,水中和污泥中的这些成分,大量挥发到空气中. 同样,污泥浓缩池的苯系物和卤代烃浓度也较高. 由于此工艺先于污泥浓缩,故由活性污泥中微生物产生的丙酮,也大量挥发出来 (15.76 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[5]. 另外,在污水处理厂被广泛检出的甲硫醚主要由微生物产生,大量在曝气池检出,浓度高达 29.53 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[2,5].

在以上检出的 VOC 污染物中,有 30 种化合物属于 MVOCs (见表 2),即使它们处于检测限以下的含量水平,都可能具有较强的恶臭气味特征.

2.2 污水处理厂恶臭气味的 MVOCs 主成分分析

为研究化学组分、浓度与恶臭气味的相互关系,首先需要对所有样品的 MVOC 组分进行了 PCA 分析. 主成分中因子负荷 > 0.4 的化合物均被筛选出来 (见表 3). 可见,这些被筛选出的 20 种 MVOCs 大部分属于表 2 中阈值较低的组分,而一些阈值高的组分被淘汰掉,如苯和甲苯,嗅觉阈值分别高达 12.00 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 5.89 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,远高于其他苯系物.

如表 3 所示, PC_1 包括的物质主要是苯系物, PC_2 主要为卤代烃, PC_3 为醛类, PC_4 为烯烃和烷烃, PC_5 为含杂原子的烃类.

由此可见,PCA 方法用于污水处理厂 MVOCs 数据的分析,不仅能实现统计学上主成分的筛选,其分析结果 also 具有很强的现实意义,反映出不同类型的 MVOCs 具有不同的恶臭气味. 这与文献[8]的研究结论一致.

2.3 MVOCs 浓度与感官恶臭浓度间的回归分析

基于表 3 中的得分系数计算样品的主成分 $PC_1 \sim PC_5$,以减少变量个数. PC_n 的算法如下:

$$PC_n = \sum K_i^2 c_i \tag{2}$$

表 2 污水处理厂的 MVOCs 组成及浓度水平

Table 2 Composition and concentration of MVOCs detected in the sewage treatment plant

类别	化合物名称	化学式	浓度范围(均值) / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	恶臭物质的嗅觉阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		
				文献[20]	文献[21]	文献[22]
有机硫化物	羰基硫	COS	26.40~0.21(7.52)			
	二硫化碳 ¹⁾	CS ₂	53.69~0.27(6.90)	297.4	302	
	甲硫醚 ¹⁾	C ₂ H ₆ S	29.53~0.08(11.56)		5.9	
	二硫醚 ¹⁾	C ₂ H ₆ S ₂	137.28~1.03(87.31)	47.4	47.9	
芳香烃	苯	C ₆ H ₆	47.52~3.77(15.30)	11 596.7	12 000	
	甲苯	C ₇ H ₈	1 872.24~7.68(111.38)	5 840.6	5 890	
	乙苯	C ₈ H ₁₀	286.00~2.91(119.70)	12.5	12.9	
	苯乙烯 ¹⁾	C ₈ H ₈	34.36~0.39(11.90)			620
	间,对二甲苯	C ₈ H ₁₀	225.96~2.36(34.38)	2 127.5		
	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	65.81~1.14(12.72)		3 800	
	三甲苯	C ₉ H ₁₂	0.37~2.49(1.31)	761.51	12.9	
含氧有机物	2-丁酮	C ₄ H ₁₀ O	7.29~0.65(4.03)	22 885.2	23 400	
	乙醛	C ₂ H ₄ O	38.79~0.28(10.13)		339	
	丁醛	C ₄ H ₈ O	1.84~0.39(0.78)		27.5	26.3
	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	91.28~1.69(16.75)		9 770	
	丙醛	C ₃ H ₆ O	1.88~0.08(1.53)		22.5	
	己醛	C ₆ H ₁₂ O	2.53~1.05(1.61)	56.5	132	56.5
	二甲基丙醛	C ₄ H ₈ O	3.99~0.32(1.30)	170.01	123	
烯烃	丙烯	C ₃ H ₆	2.09~0.06(0.50)		91 200	
	2-丁烯	C ₄ H ₈	3.76~0.15(0.73)	11 772.8		
卤代烃	一氯甲烷	CH ₃ Cl	15.00~0.13(1.88)	210 633	21 400	
	三氯甲烷	CHCl ₃	3.72~0.18(1.37)		58 900	
	四氯化碳	CCl ₄	4.12~0.17(0.57)	117 031.7	120 000	
	三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	2.11~0.13(0.50)	26 333.7	26 900	
	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	3.72~0.14(0.78)	33 663.7		
烷烃	2-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	9.41~1.49(3.59)		288.6	
	环己烷	C ₆ H ₁₂	3.85~0.27(0.92)		77 600	
	癸烷	C ₁₀ H ₂₂	2.24~0.23(0.89)	4 312.4	4 370	
	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	2.07~0.50(1.10)		7 760	
	辛烷	C ₈ H ₁₈	1.05~0.15(1.22)	26 856.9	27 500	
	2,4-二甲基庚烷	C ₉ H ₂₀	1.40~0.32(0.93)	6 609.7		
乙腈	CH ₃ CN	11.16~	0.60(6.81)	166 000		

1) 为国标《GB 14554-93 恶臭污染物排放标准》^[23]规定控制的物种

式中, K_i 为表3第 n 个主成分中第 i 种MVOC各化合物的得分系数, c_i 为第 n 个主成分中第 i 种MVOC的化学浓度.

根据文献[2]恶臭感官强度与其化学组分浓度之间为对数关系,故对恶臭浓度取自然对数.并以 PC_n 为自变量,样品恶臭浓度(OC)的自然对数($\ln OC$)作为因变量进行逐步的多元线性回归分析,得到的回归方程为:

$$\ln OC = 5.484 + 2.655PC_1 - 4.503PC_2 \quad (3)$$

$(P < 0.05, R = 0.50, R^2 = 0.25)$

式中, $\ln OC$ 为恶臭浓度的自然对数值.

主成分 PC_1 和 PC_2 通过了统计分析($P < 0.05$),被用于估算恶臭浓度.事实上已有研究报道,地表水经常受到来源于工业和农业的芳香烃和卤代烃污染,因而进入城市污水处理厂的污水也在

转移和湍流过程中将其大量释放^[24].采样点广州猎德污水处理厂所处的广州市,经济繁荣,周边的工农业都非常发达,广泛使用的工农业药剂成为该厂恶臭的重要来源之一.这一方程显然提供了一条简单而客观的途径来评估污水处理厂的恶臭感官浓度,它意味着只需通过少数几种有机物的化学成分检测,便能计算相应的恶臭浓度,提高了感官指标检测的可重复性和可操作性.

从 $P < 0.05$ 可知,建立的模型具有良好的统计学意义. R^2 为0.25意味着该方程可解释25%的变量信息.根据文献[8,25~27]对污泥恶臭的研究结果,有68%的恶臭变量信息可由 H_2S 浓度解释.可见有机恶臭对污水处理厂恶臭强度的影响比硫化氢小,但由于其强烈的相互作用和对气味特征的影响,仍起到不可忽略的作用.

表3 污水处理厂 MVOCs 化学浓度的主成分分析 (PCA) 结果
Table 3 Principle component analysis (PCA) result of the chemical concentrations of MVOCs in sewage treatment workshops

主成分	变量累积 贡献率/%	重要恶臭物质	得分 系数	成分类型
PC ₁	23.6	乙苯	0.285	苯系物
		间、对二甲苯	0.275	
		邻二甲苯	0.294	
PC ₂	44.5	三氯甲烷	0.299	卤代烃
		四氯化碳	0.299	
		三氯乙烯	0.288	
		四氯乙烯	0.255	
PC ₃	59.9	乙醛	0.424	醛类
		丙醛	0.334	
		丁醛	0.394	
PC ₄	72.4	2-丁烯	0.411	碳氢化合物
		2-甲基戊烷	0.478	
		2,4-二甲基庚烷	0.379	
PC ₅	80.7	甲硫醚	0.515	含氮、硫的 挥发性有机物
		乙腈	-0.652	

2.4 恶臭气味感官浓度的预测及验证

在该污水厂采集了 10 个未知的污染源 MVOCs 样品用于验证该方程的预测能力. 将未知样品的化学浓度代入方程 (3) 计算其 lnOC, 然后与实测的 lnOC 相比较, 结果如下图 1 所示. 比较分析表明, 两者的拟合度良好, R^2 达到 0.66, 验证了本研究建立的回归方程可较好地用于污水处理厂感官恶臭浓度的预测.

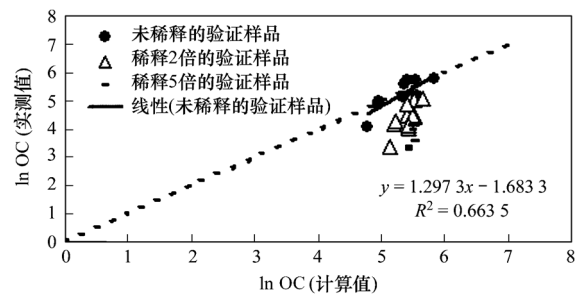


图1 污水处理车间恶臭浓度实测值与计算值的比较分析
Fig.1 Comparison between predicted and measured odor concentrations of MVOC samples taking from sewage treatment workshops

将用于验证的 10 个污染源 MVOCs 样品分别稀释至 2 倍和 5 倍后, 代入方程 (3) 计算 lnOC, 并与实测的 lnOC 相比较 (图 1). 结果发现, 计算值稍高于实测值, 两者的差距随稀释倍数的提高而增大. 这是因为样品中的部分 MVOCs 在经过稀释后最终低于或更加接近其恶臭阈值, 使人鼻对恶臭气味的识别度降低. 可见该方程对污染源恶臭强度的敏感度高

于人鼻的敏感度, 原因是它综合考虑了人鼻阈值高的卤代烃对整体恶臭气味的影响.

虽然污水厂进水水质、气象条件等客观因素的变化, 会使得各污水处理单元排放的 MVOC 浓度和恶臭强度发生变化, 从而导致预测结果尚存在一定的不确定性. 但是, 本文借助 MVOCs 的化学分析和多元统计分析的手段, 避免了复杂而主观的人工嗅辨, 为快速实现污水处理厂恶臭浓度的评估提供了一种有效而可操作性强的途径.

3 结论

(1) 本研究采用低温吸附/热解吸/GC-MS 联用的分析技术检测出污水处理厂 30 种 MVOC 成分. 污泥处理单元与曝气池具有最高的 MVOC 浓度和恶臭浓度.

(2) 主成分分析可将样品复杂的化学成分分为 5 个不同类别的综合变量. 对这 5 个综合变量进行多元线性回归分析发现, 芳香烃和卤代烃对污水处理厂的恶臭浓度影响最大, 这与该厂的实际情况相符.

(3) 本研究建立的回归方程能较好地预测污水厂恶臭浓度, 预测值和实测值的拟合度良好, R^2 达到 0.66. 该方程对低浓度恶臭挥发性有机物的敏感度高于人鼻嗅辨的敏感度.

参考文献:

[1] Frechen F B. Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany [J]. Water Science and Technology, 1988, 20(4):261-266.

[2] Gostelow P, Parsons S A, Stuetz R M. Odour measurements for sewage treatment works[J]. Water Research, 2001, 35(3):579-597.

[3] Wilson G E, Schroeffer T W, Huang J Y C. Atmospheric sublayer transport and odor control [J]. Journal of the Environmental Engineering Division, 1980, 106(2):389-401.

[4] Mayer G J, Cheng I S, Pau P, et al. Emissions of air toxics from wastewater treatment plants [J]. Water Environment Research, 1994, 66(2):140-144.

[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] 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.

[7] Bowker R P G, Smith J M, Webster N A, et al. Design manual: odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment [M]. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1989.

[8] Blanes-Vidal V, Hansen M N, Adamsen A P S, et al. Characterization of odor released during handling of swine slurry:

- Part I. Relationship between odorants and perceived odor concentrations[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(18): 2997-3005.
- [9] Yamanaka T, Sagara K, Kotani H, *et al.* Psychological bias caused by notification of odor name in sensory evaluation test of odor[J]. *Building and Environment*, 2009, **44**(7): 1350-1355.
- [10] Shareefdeen Z, Herner B, Webb D, *et al.* An odor predictive model for rendering applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, **113**(2): 215-220.
- [11] Koe L C C. Hydrogen sulphide odor in sewage atmospheres[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1985, **24**(3): 297-306.
- [12] Brownlee B G, Kenefick S L, MacInnis G A, *et al.* Characterization of odorous compounds from bleached Kraft pulp mill effluent[J]. *Water Science and Technology*, 1995, **31**(11): 35-40.
- [13] Preti G, Gittelmann T S, Staudte P B, *et al.* Letting the nose lead the way malodorous components in drinking water[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, **65**(15): 699A-702A.
- [14] Tsai C J, Chen M L, Ye A D, *et al.* The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(35): 8246-8251.
- [15] Laing D G, Eddy A, Best D J. Perceptual characteristics of binary, trinary and quaternary odor mixtures consisting of unpleasant constituents[J]. *Physiology and Behavior*, 1994, **56**(1): 81-93.
- [16] 沈阳环境科学研究所. GB/T 14675-1993 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法[S]. 1993.
- [17] 路鹏, 苏昭辉, 王亘, 等. 填埋场大气中化合物分析与恶臭指示物筛选[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 936-942.
- [18] Li Q L, Ma X X, Yuan D X, *et al.* Evaluation of the solid-phase microextraction fiber coated with single walled carbon nanotubes for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in aqueous samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(15): 2191-2196.
- [19] Escalas A, Guadayol J M, Cortina M, *et al.* Time and space patterns of volatile organic compounds in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2003, **37**(16): 3913-3920.
- [20] Filipy J, Rumburg B, Mount G, *et al.* Identification and quantification of volatile organic compounds from a dairy[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(8): 1480-1494.
- [21] Schiffman S S, Bennett J L, Raymer J H. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2001, **108**(3): 213-240.
- [22] Cai L S, Koziel J A, Lo Y C, *et al.* Characterization of volatile organic compounds and odorants associated with swine barn particulate matter using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1102**(1): 60-72.
- [23] 天津市环境保护科研所. GB 14554-1993 恶臭污染物排放标准[S]. 1993.
- [24] Nikolaou A D, Golfinopoulos S K, Kostopoulou M N, *et al.* Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece[J]. *Water Research*, 2002, **36**(11): 2883-2890.
- [25] 王灿, 胡洪营, 席劲瑛. 城市污水处理厂恶臭污染及其评价体系[J]. *给水排水*, 2005, **31**(9): 15-19.
- [26] 席劲瑛, 胡洪营, 罗彬, 等. 城市污水处理厂主要恶臭源的排放规律研究[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(21): 99-103.
- [27] 陈刚, 曲献伟, 许太明. 污水处理厂恶臭污染物控制[J]. *给水排水*, 2005, **31**(9): 22-24.

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 ₃ 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 ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO 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 ₄	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 ₃ O ₄ 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 ₂ 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. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内 外 公 开 发 行