

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

**2012**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO<sub>2</sub> 污染特征 ..... 王英, 李令军, 刘阳 (3685)

2008~2011年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析 ..... 杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)

沧州市大气污染特征观测研究 ..... 王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)

华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源 ..... 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)

广州市交通主干道空气中苯系物的测量 ..... 叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)

基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究 ..... 黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)

柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性 ..... 胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)

九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征 ..... 余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)

南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价 ..... 舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)

天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究 ..... 李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)

北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究 ..... 李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)

云阳宗海湖的分布与来源 ..... 张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)

南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究 ..... 孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)

三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究 ..... 张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)

江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究 ..... 单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)

人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果 ..... 汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)

潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响 ..... 魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)

人工湿地处理含盐生活污水的特性研究 ..... 高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)

催化湿式氧化法降解水中的  $\beta$ -萘酚 ..... 刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)

ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究 ..... 孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)

微波改性 MWNTs/TiO<sub>2</sub> 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究 ..... 施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)

腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究 ..... 丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)

臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究 ..... 邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)

复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究 ..... 徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)

进水比例对水解反应器出水水质的影响研究 ..... 梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)

厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究 ..... 韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)

我国城市污水处理回用调查研究 ..... 郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)

快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征 ..... 姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)

黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探 ..... 马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)

半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应 ..... 卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)

广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素 ..... 孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)

酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究 ..... 王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)

淋洗条件下砂土和粉土水盐运移过程的监测研究 ..... 付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)

空气注射修复苯污染地下水模拟研究 ..... 樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)

不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性 ..... 张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)

上海世博园后滩湿地糙足类群落特征及其对环境因子的响应 ..... 陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)

耐盐石油烃降解菌的筛选鉴定及其特性研究 ..... 吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)

高效降酚菌株 *Ochrobactrum* sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究 ..... 陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)

四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究 ..... 钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)

长期施用有机和无机肥对黑土 *nirS* 型反硝化菌种群结构和丰度的影响 ..... 尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)

三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究 ..... 何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)

多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因子研究 ..... 肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)

硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响 ..... 刘敬勇, 孙水裕 (3990)

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究 ..... 纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)

**第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文**

稻田气溶胶 NH<sub>3</sub> 和气体 NO<sub>x</sub> 排放在线测定研究 ..... 龚巍巍, 栾胜基 (4006)

一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制 ..... 文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)

基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究 ..... 孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)

涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别 ..... 丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)

人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析 ..... 曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)

基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌 ..... 林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)

消毒副产物生成的温度影响和动力学模型 ..... 张小璐, 杨宏伟, 王小任, 付静, 解跃峰 (4046)

一种厌氧微定量研究新方法 ..... 张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)

梧桐树叶作为反硝化碳源的研究 ..... 熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)

降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究 ..... 崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)

《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)

# 一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制

文晓刚<sup>1</sup>, 刘锐<sup>2</sup>, 蔡强<sup>2</sup>, 万梅<sup>2</sup>, 汤灵容<sup>2</sup>, 陈吕军<sup>2,3</sup>

(1. 嘉兴学院南湖学院, 嘉兴 314001; 2. 浙江省水质科学与技术重点实验室, 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 嘉兴 314006; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

**摘要:** 开发了一种可用于快速检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃气体的电子鼻系统。该电子鼻系统的核心检测部件为 3 个金属氧化锡传感器及一个光离子化传感器 (PID) 所构成的传感器阵列。基于对 9 类单一成分标准气体和 5 类混合标准气体的测试分析建立了气体类型识别模型, 然后通过加标实验与气相色谱法比较验证了电子鼻系统检测的有效性。结果表明: ①电子鼻中各传感器对氯代烯烃和氯代烷烃的响应有差异。PID 对氯代烷烃无响应, 对氯代烯烃有线性响应 ( $R^2 > 0.997$ )。传感器 TGS2602 对四氯化碳 (CT)、三氯甲烷 (TCM) 和 1,2-二氯乙烷 (1,2-DCA) 较为灵敏, 对前两者的定量性较好, 但对 1,2-DCA 的线性响应很差。传感器 TGS2600 和 TGS2620 对二氯甲烷 (DCM) 和 1,2-DCA 较为灵敏, 且线性响应程度好 ( $R^2 > 0.995$ )。②建立了基于传感器阵列信号的气体类型简单识别模型; 选用 PID 计算氯代烯烃浓度, TGS2602 计算 CT 和 TCM 浓度, TGS2600 或 TGS2620 计算 DCM 和 1,2-DCA 浓度。③TGS2602 对标准混合气体的响应强度小于单物质响应强度之和, 其它传感器对标准混合气体的响应强度接近于单物质响应强度之和。④电子鼻对污染水样中 DCM 和四氯乙烯 (PCE) 混合气体的检测结果与气相色谱分析值呈线性相关, 相关系数  $R^2 > 0.96$ 。

**关键词:** 快速检测; 氯代烷烃; 氯代烯烃; 电子鼻; 传感器阵列; 气体类型识别

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-4012-06

## Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene

WEN Xiao-gang<sup>1</sup>, LIU Rui<sup>2</sup>, CAI Qiang<sup>2</sup>, WAN Mei<sup>2</sup>, TANG Ling-rong<sup>2</sup>, CHEN Lü-jun<sup>2,3</sup>

(1. Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Environmental Technology and Ecology, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** An electronic nose, core detector of which was composed of three metal-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors and a photo ionization detector (PID) as a sensor array, was developed for rapid detection of volatile chloralkane and chloroalkene. A gas recognition model was developed based on test and analysis with nine of pure gas and five of mixtures, and then the electronic nose was applied to several water samples and the validity was evaluated with a gas chromatography. The results revealed that the sensor array responded differently between the chloralkane and chloroalkene. PID was less sensitive to chloralkane, while linearly responded to chloroalkene ( $R^2 > 0.997$ ). Sensor TGS2602 performed sensitive to carbon tetrachloride (CT), trichloromethane (TCM) and 1,2-dichloroethane (1,2-DCA), with a linear response to the former two but a poor linear response to 1,2-DCA. Sensors TGS2600 and TGS2620 were by far more sensitive and linearly ( $R^2 > 0.995$ ) responded to dichloromethane (DCM) and 1,2-DCA. Therefore in the final gas recognition model, PID was used to determine the concentration of chloroalkene, sensor TGS2602 was used to determine CT and TCM, sensor TGS2600 or TGS2620 was used to determine DCM and 1,2-DCA. When applied to gas mixtures, sensor TGS2602 responded less sensitive than the sum of the response to each single component, while other sensors responded equally. The electronic nose showed a determined result linearly correlated to GC ( $R^2 > 0.96$ ) as applied to samples with a mixture of DCM and perchloroethylene.

**Key words:** rapid detection; chloralkane; chloroalkene; electronic nose; sensor array; gas recognition

三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)、四氯乙烯 (perchloroethylene, PCE)、二氯甲烷 (dichloromethane, DCM)、三氯甲烷 (trichloromethane, TCM)、四氯化碳 (carbon tetrachloride, CT) 等挥发性氯代烃 (volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs) 是水体、土壤和大气中较常见的污染物, 原因是这些物质作为有机合成原料中间体和化学溶剂, 在化工、微电子、机械、纺

织、医药等行业中大量广泛应用且挥发性强, 若使用、储存或废弃过程中管理不当很容易进入环境,

收稿日期: 2012-02-14; 修订日期: 2012-04-07

基金项目: 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金项目 (10K11ESPCT); 科技部国际科技合作项目 (2008DFA91300)

作者简介: 文晓刚 (1973~), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为测试计量技术及仪器, E-mail: wengxg.thzj@gmail.com

引起污染。VCHs 具有致畸、致癌和致突变的毒性作用<sup>[1]</sup>且极易挥发,被列入“美国的 129 种优先控制污染物”和“中国 58 种水环境优先控制污染物黑名单”<sup>[2]</sup>。最近的调查结果显示,我国很多地区的大气以及土壤和地下水中均有不同程度的 VCHs 检出,并存在部分超标现象<sup>[3~5]</sup>。作为传统的 VCHs 检测手段,气相色谱(gas chromatography, GC)具有高精度和低检测限的优点,但同时也存在设备昂贵、检测费时、操作复杂以及无法实现现场检测的缺点。

电子鼻是一种将气体传感器阵列和模式识别技术相结合、模拟生物嗅觉系统以实现气体检测和识别等功能的速测仪器,具有体积小、操作简单、成本低廉、测试快速、可实现现场检测或在线监测的优点,近年来在气体监测的科研与应用领域逐步受到重视<sup>[6~8]</sup>。电子鼻在汽车尾气、可燃气体、空气恶臭速测等方面已有广泛应用<sup>[9~12]</sup>,在空气中苯系物(BTEX)和挥发性有机物(VOCs)<sup>[13~15]</sup>等有毒有害污染物的监测方面也取得了较新进展。由于缺乏挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的特异性传感器,因此目前国内外文献尚缺乏使用电子鼻进行 VCHs 速测的研究报道。

笔者在前期研究中开发了一套适于氯代烯烃气体检测的电子鼻系统<sup>[16]</sup>。本研究旨在完善上述电子鼻系统,在电子鼻原有氯代烯烃速测功能的基础上,开发氯代烷烃速测功能,以期为工业园区大气污染、地下水污染和工业用地土壤污染的挥发性氯代烷烃监测提供更有效的速测手段。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

实验用仪器:气相色谱仪(SHIMADZU GC-2014,配置 ECD、FID 检测器);电子鼻(iSA-M2,自主研发);标准气体发生器(GASTEC PD-1B)。

实验用试剂:四氯化碳(CT)、三氯甲烷(TCM)、二氯甲烷(DCM)、1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane, 1,2-DCA)、三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、甲苯、乙苯、1,3-二甲苯均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 传感器阵列的构建与电子鼻的升级改造

电子鼻由前处理装置、传感器阵列和控制软硬件组成。前处理装置和数据分析方法同前<sup>[16]</sup>。前处理部分用微滤膜去除气体中的颗粒物,用干燥管消除湿度对电子鼻响应的影响,用美国 RAE 公司的

RAE-SEP 卤代烃分离管选择性地去除苯系物等干扰物质,高效选择性透过氯代烷烃和氯代烯烃。用流量计控制气体流量,使待测气体依次经干燥管、分离管等预处理后进入聚四氟乙烯检测气腔;气腔内各传感器与待测气体接触后产生电信号,信号经电路系统处理后发送至 PC 机,生成实时在线检测图像和数据文本;最后,气体流经温湿度传感器气腔、抽气泵、活性炭吸附柱后排入大气。电子鼻一个检测周期大致可以分为:稳定基线、气体吸附、吸附稳态、脱附走平 4 个过程,其中稳定基线约 2 min,气体吸附到吸附稳态约 3 min,基线走平约 5 min,共计约 10 min。

在原有电子鼻<sup>[16]</sup>的检测气腔中,除原有的紫外灯为 10.6 eV 的美国 Baseline 光离子化传感器(photo ionization detector, PID)外,从市售传感器中筛选并增设了 3 个日本费加罗(Figaro)公司生产的厚膜金属氧化锡传感器(TGS2602、TGS2600、TGS2620),并完善电子鼻软硬件功能。PID 传感器主要用于检测氯代烯烃,对苯系物和天然气等干扰气体有响应,对烷烃无响应。TGS2602 传感器的典型响应对象气体是甲苯、乙醇、氨气和硫化氢;TGS2600 传感器的典型响应对象气体是甲烷、香烟和烹调臭味;TGS2620 传感器的典型响应对象气体是有机溶剂蒸汽和酒精。增设上述 3 个厚膜金属氧化锡传感器的目的主要是看能否用于检测氯代烷烃。

#### 1.2.2 标准气体的生成

采用 GASTEC PD-1B 型标准气体发生器产生标准浓度的气体。标准气体发生器的核心部件包括扩散管、恒温水浴和稀释气体系统(图 1)。分析纯溶剂放入扩散管中,置于恒温水浴保持一定的温度,则发生特定溶剂物质的气体浓度主要与溶剂物质的

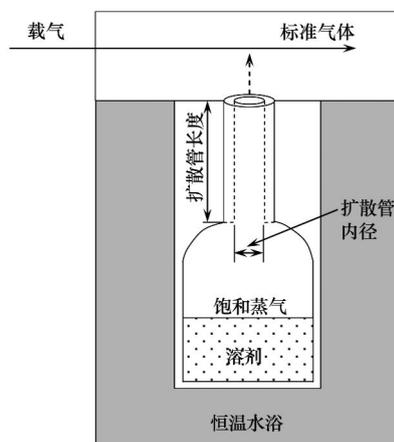


图 1 标准气体发生器原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of standard gas generator

扩散速度和稀释气体流量有关,而扩散速度只与扩散管内径与长度有关.

本研究中所用标准气体的具体发生条件如表 1 所示. 气体发生温度为 40℃,载气为高纯空气.

表 1 标准气体的发生条件和浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Generating conditions of standard gases/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

VCHs 标准气体	扩散管内径 /mm	扩散管长度 /mm	载气流量/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$									
			2	1.6	1.2	1	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
PCE	5.0	40	41.23	—	—	82.47	—	137.47	—	206.16	274.86	412.33
TCE	2.6	50	31.11	—	—	62.21	—	103.68	—	155.52	207.36	311.05
TCE	5.0	40	—	—	—	291.05	—	—	—	—	—	—
TCE	4.0	50	—	—	—	148.63	—	—	—	—	—	—
CT	2.6	50	56.61	—	—	113.22	—	188.69	—	283.04	377.39	—
DCM	1.6	50	61.60	—	102.67	—	154.01	205.34	—	—	—	—
TCM	1.6	50	39.65	—	—	79.30	—	132.22	—	198.31	264.39	—
TCM	2.6	50	—	—	—	196.50	—	—	—	—	—	—
1,2-DCA	2.6	50	30.26	—	—	60.52	—	100.86	—	151.27	201.68	—
甲苯	4.0	50	21.50	—	—	43.01	—	—	86.03	—	143.39	215.05
乙苯	6.0	30	26.92	—	—	53.80	—	—	107.59	—	179.31	268.97
1,3-二甲苯	6.0	30	—	26.87	—	—	53.80	—	—	107.57	143.42	215.14

### 1.2.3 电子鼻的气体测试过程

电子鼻对单一成分气体测试分析时,用标准气体发生器根据表 1 产生不同浓度的单一成分气体,不经过前处理装置,直接进入气体检测腔,观察 4 个传感器的输出响应规律.

电子鼻对混合成分气体测试分析时,用标准气体发生器同时发生多种 VCHs 气体的标准混合气体,经过前处理装置再进入气体检测腔,考察电子鼻各传感器的响应信号强度与单物质响应之间的关系.

### 1.2.4 电子鼻对污染水样中混合气体的测试分析

用微量进样针往纯水中滴加 PCE 和 DCM 制成混合溶液作为污染水样,取 100 mL 污染水样置于 250 mL 的顶空瓶中,盖紧盖子后上下垂直振荡,静置,用电子鼻检测液体上空气体,同时取平行 10 mL 污染水样用顶空-GC 检测. 气体的气相色谱分析方法同前<sup>[16]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 传感器阵列对单一气体的信号响应分析

各传感器对不同溶剂物质在不同气体浓度下的响应强度如图 2 所示. 各传感器的响应随溶剂物质不同而表现出较大差异. 各传感器对氯代烯烃 TCE 和 PCE 均有响应且响应强度随气体浓度升高而增大,其中 PID 检测的灵敏度优于 TGS 传感器. PID 对氯代烷烃完全没有响应,TGS2602 的信号强度随所有氯代烷烃气体浓度的增加而增大,TGS2600 和 TGS2620 对 CT 几乎无响应,对其它 3 种氯代烷烃几乎呈线性响应. 对于常见的甲苯、1,3-二甲苯和乙

苯等苯系物干扰气体,传感器 TGS2600 和 TGS2620 的信号响应相对微弱,PID 响应幅度强于氯代烯烃,而传感器 TGS2602 的响应强度极大,在实验浓度范围内传感器响应信号均在 1 100 mV 以上,浓度 200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时甚至超过了 1 600 mV.

### 2.2 传感器阵列的气体模式识别模型的初步确立

为了更好地利用传感器阵列中单个传感器的选择性所突出的响应信息,将各个传感器对不同物质的响应—浓度曲线进行回归分析,结果如表 2 所示.

PID 是把氯代烷烃与氯代烯烃、苯系物相区分的传感器,对烯烃和苯系物具有良好的定量性. 在实验浓度范围内,PID 响应强度与氯代烯烃和苯系物的气体浓度之间线性回归相关系数  $R^2 > 0.997$ . PID 对 PCE 和 TCE 的响应灵敏度略低于 1.0  $\text{mV}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ ,而对苯系物的灵敏度均高于 1.0  $\text{mV}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ .

传感器 TGS2602 是对苯系物特别敏感的传感器. 该传感器对苯系物信号响应极强,灵敏度高达 1.38 ~ 2.78  $\text{mV}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ ,实验中部分超出检出上限 2 000 mV. 该传感器对氯代烷烃 CT、TCM 和 1,2-DCA 响应幅度也较大,灵敏度高达 1.10 ~ 2.42  $\text{mV}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ . 从定量性来讲,响应幅度与 1,2-DCA 和二甲苯的浓度线性相关性很差,与其它物质浓度的线性相关性尚好 ( $R^2 > 0.920$ ).

传感器 TGS2600 和 TGS2620 对 DCM 和 1,2-DCA 的检测灵敏度远高于其它物质,两传感器响应强度与 DCM 和 1,2-DCA 浓度之间的线性回归相关系数  $R^2 > 0.995$ ,定量性好.

综上,初步确定选用 PID 指示并定量计算氯代

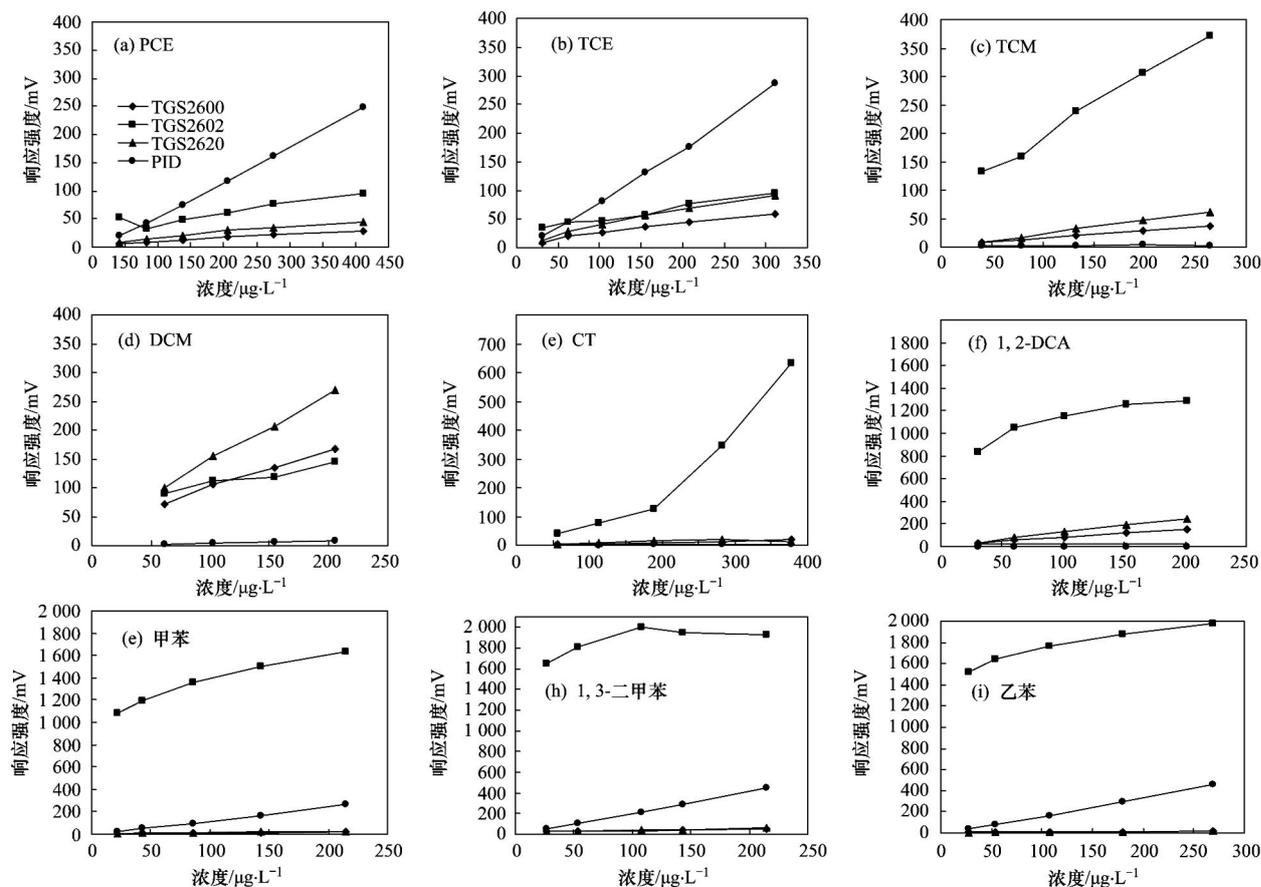


图2 传感器阵列对不同物质的浓度—响应情况

Fig. 2 Concentration-response of sensor array to each objective chemical

表2 各传感器响应幅度  $y$  (mV) 与单一物质浓度  $x$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的线性回归方程<sup>1)</sup>

Table 2 Concentration-output linear equations of each sensor for pure gas

项目	PID	TGS 2602	TGS 2600	TGS 2620
TCE	$y=0.95x-14.82$ $R^2=0.997$	$y=0.21x+27.7$ $R^2=0.970$	$y=0.17x+8.07$ $R^2=0.976$	$y=0.09x+8.33$ $R^2=0.976$
PCE	$y=0.62x-8.43$ $R^2=0.999$	$y=0.19x+21.2$ $R^2=0.980$	$y=0.06x+5.43$ $R^2=0.972$	$y=0.27x+10.95$ $R^2=0.978$
CT	—	$y=1.84x-129.3$ $R^2=0.920$	$y=0.05x-0.55$ $R^2=0.984$	$y=0.04x+3.75$ $R^2=0.517$
TCM	—	$y=1.10x+84.3$ $R^2=0.992$	$y=0.13x+2.28$ $R^2=0.997$	$y=0.23x+0.17$ $R^2=0.994$
1,2-DCA	—	$y=2.42x+852.0$ $R^2=0.852$	$y=0.71x+10.64$ $R^2=0.997$	$y=1.22x+4.84$ $R^2=0.996$
DCM	—	$y=0.34x+71.5$ $R^2=0.956$	$y=0.66x+33.87$ $R^2=0.995$	$y=1.15x+31.4$ $R^2=0.997$
二甲苯	$y=2.13x-9.60$ $R^2=0.999$	$y=1.38x+1717.9$ $R^2=0.513$	$y=0.11x+25.00$ $R^2=1$	$y=0.19x+26.00$ $R^2=1$
甲苯	$y=1.24x-6.53$ $R^2=0.999$	$y=2.78x+1069.2$ $R^2=0.967$	$y=0.07x+3.47$ $R^2=0.9948$	$y=0.09x+3.43$ $R^2=0.996$
乙苯	$y=1.71x-8.22$ $R^2=0.999$	$y=1.81x+1527.2$ $R^2=0.949$	$y=0.05x+4.24$ $R^2=0.993$	$y=0.06x+3.05$ $R^2=0.996$

1) 线性回归方程的斜率代表了各传感器对纯气体的检测灵敏度 [ $\text{mV}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ ]

烯烃浓度, TGS2602 指示并计算 CT 和 TCM 浓度, TGS2600 或 TGS2620 指示并定量计算 DCM 和 1,2-

DCA 浓度. 但是由于 TGS2602 受苯系物干扰影响非常大, 因此当 TGS2602 响应强度较大时, 首先应

确认电子鼻前处理系统有效地去除了苯系干扰物.

### 2.3 传感器阵列对混合气体的响应分析

由 2.1 节可知,传感器阵列对各 VCHs 纯气体呈现出较好的选择性和线性响应. 在此基础上,进一步研究传感器阵列对 VCHs 标准混合气体的响应

信号强度与单物质响应之间的关系,如表 3 所示. 不同浓度组合的标准混合气体,除 TGS2602 外,各传感器对各浓度组合的标准混合气体的响应强度几乎等于单物质响应强度之和,TGS2602 对标准混合气体的响应强度略小于单物质响应强度之和.

表 3 传感器阵列对混合标准气体的响应强度分析

Table 3 Concentration-response of sensor arrays to standard gas mixtures

实验分组	被测气体	浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	PID / $\text{mV}$	TGS2602 / $\text{mV}$	TGS2600 / $\text{mV}$	TGS2620 / $\text{mV}$
1	TCM	39.65	2	86	5	4
	TCE	31.11	21	42	7	11
	上述单体物质的响应强度之和		23	128	12	15
	上述物质混合气体的响应强度		23	120	14	18
2	TCM	79.30	2	206	12	15
	TCE	290.94	203	76	30	53
	上述单体物质的响应强度之和		205	282	42	68
	上述物质混合气体的响应强度		209	198	38	65
3	TCM	264.39	4	190	32	51
	TCE	207.36	188	108	37	67
	上述单体物质的响应强度之和		192	298	69	118
	上述物质混合气体的响应强度		199	216	59	110
4	TCM	196.50	2	306	23	33
	PCE	82.47	49	89	8	13
	TCE	148.63	119	722	42	69
	上述单体物质的响应强度之和		170	1 117	73	115
	上述物质混合气体的响应强度		172	978	73	116
5	TCM	196.50	2	306	23	33
	PCE	82.47	49	89	8	13
	甲苯	43.01	63	1 234	79	110
	上述单体物质的响应强度之和		114	1 629	110	156
	上述物质混合气体的响应强度		123	1 256	120	155

### 2.4 电子鼻对污染水样中混合气体测试的适用性分析

用电子鼻检测受 DCM 和 PCE 污染的水样,结果与气相色谱法比较,如图 3 所示. 电子鼻检测结

果通过如下方式计算:由 PID 的响应强度得到 PCE 的浓度值,且可得出在此 PCE 浓度下 TGS2620 所对应的响应强度;将 TGS2620 总响应强度减掉 PCE 所导致的响应强度,即为 TGS2620 对 DCM 的响应

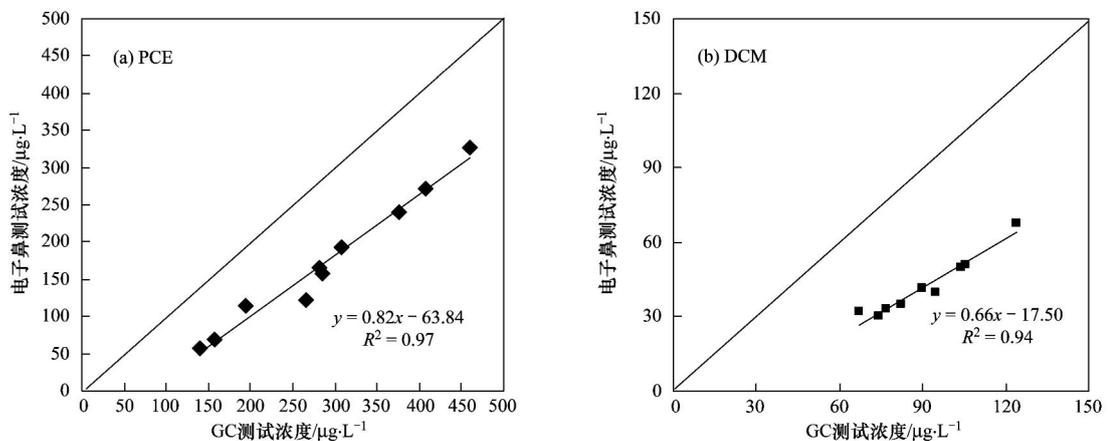


图 3 PCE、DCM 混合气体电子鼻与 GC 分析结果比较

Fig. 3 Concentration relation of GC and electronic nose for PCE and DCM detection

强度;根据 TGS2620 对 DCM 的响应线性公式推算出 DCM 浓度. PCE、DCM 的浓度电子鼻检测值与 GC 分析值呈线性相关,相关系数  $R^2 > 0.94$ . 实验结果中,电子鼻的测试值约为顶空-GC 分析值的 40%~60%,可能是由于电子鼻采用负压抽气方式进气,电子鼻的气腔因工艺问题没有完全密封而漏气所导致. 在今后的工作中,将在改善电子鼻气腔密闭性的同时,争取把送气方式由负压抽气改为正压送气,解决因外气泄露而造成待测气体稀释问题.

### 3 结论

电子鼻所用传感器阵列能够较有效地检出典型氯代烯烃和氯代烷烃. 除 TGS2602 外,各传感器对各浓度组合的标准混合气体的响应强度几乎等于单物质响应强度之和,TGS2602 对标准混合气体的响应强度小于单物质响应强度之和. 对污染水样中的 DCM 和 PCE 混合气体进行检测,电子鼻检测值与 GC 分析值的线性相关系数  $R^2 > 0.94$ .

#### 参考文献:

- [ 1 ] 田秀梅,周启星,王林山. 氯烃类污染物的生态行为与毒理效应研究进展[J]. 生态学杂志, 2005, **24**(10): 1204-1210.
- [ 2 ] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, **6**(4): 1-3.
- [ 3 ] 刘刚,盛国英,傅家谟,等. 香港大气中有毒挥发性有机物研究[J]. 环境科学, 2000, **19**(1): 61-66.
- [ 4 ] 魏恩棋,王艳丽,时庭锐,等. 鞍山市大气中挥发性有机物的污染特征研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(6): 61-64.
- [ 5 ] 万梅,刘锐,汤灵容,等. 工业区域土壤和地下水中挥发性氯代烃的污染现状与防治法规[J]. 环境工程, 2011, **29**(S1): 397-401.
- [ 6 ] Ameer Q, Adejolu S B. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, **106**(2): 541-552.
- [ 7 ] Baby R E, Cabezas M, Walsøe de Reça E N. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination [ J ]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, **69**(3): 214-218.
- [ 8 ] Krantz-Rülcker C, Stenberg M, Winquist F, *et al.* Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review [ J ]. Analytica Chimica Acta, 2001, **426**(2): 217-226.
- [ 9 ] 杨莉,王磊. 交通环境有毒气体的检测技术研究[J]. 计算机工程与应用, 2010, **46**(8): 202-204.
- [ 10 ] 余皓,徐良,林征,等. 新型多路可燃气体检测电子鼻[J]. 仪表技术与传感器, 2002, **17**(5): 46-49.
- [ 11 ] 田秀英,蔡强,叶朝霞,等. 工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3635-3640.
- [ 12 ] 方向生,施汉昌,何苗,等. 电子鼻在环境监测中的应用与进展[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(10): 112-117.
- [ 13 ] 郭霞,田森林,宁平,等. 电子鼻测定苯系物的方法研究[J]. 化工自动化及仪表, 2011, **38**(7): 802-806.
- [ 14 ] Wolfrum E J, Meglen R M, Peterson D, *et al.* Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels [ J ]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, **115**(1): 322-329.
- [ 15 ] 董志钢,李民强,罗涛,等. 用于易挥发性化学品检测的实用电子鼻算法研究[J]. 传感器与微系统, 2011, **30**(1): 29-34.
- [ 16 ] 卜凡阳,文晓刚,万梅,等. 电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3641-3646.

## CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO <sub>2</sub> in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, SHI Jun, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of $\beta$ -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO <sub>2</sub> Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol and 4-n-Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH <sub>3</sub> and Gas NO <sub>x</sub> Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloroalkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujiang Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Marteella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

# 《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)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

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

国内外公开发行人