

GUANGZHOU ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol.27 No.4

广州环境科学

第二十七卷 第四期



广州市环境科学学会 主办

4

2012

首届穗版内部资料优秀奖
《中文科技期刊数据库》入编期刊
《中国知识资源总库》入编期刊
《华艺线上图书馆》入编期刊

《广州环境科学》编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任 傅家谟
副 主 任 甘海章 赖光赐
委 员 王作新 刘攸弘 齐雨藻
朱锡海 陈成章 汪晋三
李萍萍 余国扬 吴政奇
吴乾钊 林锦河 骆世明
姚继业 曾凡棠 彭绍盛
主 编 甘海章
责任编辑 刘攸弘 辛东平 杨 华
黄润潮 黄卓尔 琚 鸿

主管单位 广州市环境保护局
主办单位 广州市环境科学学会
编辑出版 《广州环境科学》编辑部
地 址 广州市吉祥路 95 号
邮政编码 510030
电 话 (020)83355374
E-mail: gzhjks@126.com
印 刷 广州市天河彩佳印刷厂

广东省连续性内部资料出版物
登记证粤内登字 A 第 10070 号
内部资料 · 免费交流

目 次

水环境及污染防治

- 城市水源地突发性水污染风险评价中事故级别判定方法研究初探
..... 彭 竞 (1)
浅谈水环境应急指挥系统的设计及应用
..... 陈煜辉, 陈炳基, 刘建辉 (5)
餐饮污水作为 BOD₅ 接种液的实验研究
..... 冯小红, 李 娇 (8)

环境监测与分析

- 化学需氧量快速应急监测方法研究
..... 张虎山, 黄 玲, 陈汉石 (10)
非甲烷总烃与总挥发性有机化合物检测结果的比较
..... 叶梦西, 张展毅, 罗海鲲, 等 (14)

辐射污染及防治

- 各种辐射主要来源和相关防护措施及对策简介
..... 张虎山, 刘慧杰, 陈汉石, 等 (20)

环境管理与监督

- 广州市在用机动车排气监管工作状况分析
..... 张小雯 (22)
污染源监督性监测面对的矛盾、危机及应对措施
..... 王宇骏, 张倩华, 吴爱冬 (26)

固体废物及处理

- 废旧线路板的全组分回收
..... 丁 磊, 曹 诺, 赵 新 (30)

环境生态

- 华南地区军用土地金属元素含量水平和分布规律
..... 张虎山, 黄 玲, 陈汉石 (33)
海洋石油污染及治理措施
..... 刘慧杰, 张虎山 (35)
广州市典型行业企业挥发性有机物排放调查
..... 陈煜辉, 蔡培鑫, 陈炳基 (39)

动态信息与简讯

- 《广州环境科学》2012 年总目录 (47)

封面摄影

- 从化香雪 戴晓虹

城市水源地突发性水污染风险评价中 事故级别判定方法研究初探

彭 竞

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘 要 文章将研究重点放在城市水源地突发性水污染事故危害影响程度的级别判定,运用环境风险评价方法,围绕城市水源地突发性水污染风险评价内容,采用参数指数法,针对突发性事故分级的参数指数标准,对突发水污染事故危害程度进行分级评定。这也是水源地环境安全的关键所在,也是城市水源地安全管理体系中的关键环节。

关键词 突发性水污染 环境风险

1 风险的概述

1.1 风险的定义

风险^[1]一般指遭受损失、损伤或破坏的可能性,它存在于人类的一切活动中,不同的活动会带来不同性质的风险,如经常遇到的灾害风险、工程风险、投资风险、健康风险、污染风险、决策风险等。

1.2 环境风险的定义

环境风险^[1]是由自发的自然原因和人类活动引起的、通过环境介质传播的、能对人类社会及自然环境产生破坏、损害甚至毁灭性作用的不幸事件的概率及其后果。环境风险广泛存在于人类的各种活动中,其性质和表现方式复杂多样,不同的角度有不同的分类,如按风险源性质分类,可以分为化学风险、物理风险以及自然灾害引发的风险;按风险受体分类,可以分为人群风险、设施风险和生态风险等。

1.3 环境风险系统

由于人类对环境风险并非无能为力,因此环境风险不能简单的看作是由事故释放的一种或多种危险性因素造成的后果,而应当看成是由产生及控制风险的所有因素所构成的系统。

一个环境风险系统包括以下几项内容:

(1) 风险源 指可能产生危害的源头,因为任何风险源都有正负面反应,问题是对相关的效益和风险的权衡与取舍;

(2) 初级控制 包括对风险源的控制设备与维护管理,使之良好运作等主要与人有关的因素;

(3) 二级控制 主要是对船舶风险的自然条件的控制,美国 EPA 在危险性排序系统中定义了 5 种污染物的传播途径:地下水、地表水、空气流动、直接接触与燃烧爆炸;

(4) 目标:包括人、敏感的物种和区域环境。

1.4 环境风险评价

环境风险评价(ERA)是指对人类的各种开发行为所引起的或面临的危害对人体健康、社会经济发展、生态系统等所造成的风险可能带来的损失进行评估,并据此进行管理和决策的过程;狭义上,环境风险评价是指对有毒有害化学物质危害人类健康的影响程度进行概率估计,并提出减少环境风险的方案 and 对策。

ERA 包括紧密相连的 3 个步骤,即环境风险识别,环境风险预计,环境风险评价与对策。

环境风险识别就是根据因果分析的原则,把环境系统中能给人类社会、生态系统带来风险的因素识别出来的过程,也就是回答“哪些风险应当考虑”“引起环境风险的主要原因是什么”等问题的过程。

环境风险预计又叫做环境风险度量,是指对环境风险的大小以及事件的后果(包括事件涉及的时空范围和强度等)进行预测和度量。环境风险预计常常用定量化的方式进行,即估计不利事件发生的概率及其造成后果的严重程度,如用单位事件内不希

望出现的后果或者某种损失超过正常值或者背景值的增量来表示。

环境风险评价与对策是根据风险分析、预计的结果,结合风险事件承受者承受能力,确定风险是否可以接受,并提出减小风险的措施和行动建议与对策。

2 城镇水源地饮用水保护区风险评价体系构建

在曾经发生的水源地突发性水污染事件中,由各类事故引起的水污染事件占了80%^[2],所以必须对国内外曾经发生的突发性水污染事故进行辨析,并确定常见风险源,并在确定进行水源地风险评价的流域进行风险预测,风险预测的主要内容包括:识别风险源,风险事件类型判断,风险概率预测,判断危害程度,并根据预测结果有针对性的制定合适的风险控制预案。

2.1 风险识别

在风险识别的这个阶段,需要进行调查的主要方面有:

(1) 对水源地及其周边环境调查,收集水源地的水质状况,水文条件,气象条件、水源地保护区的划分范围,取水口以及监测点的信息等;

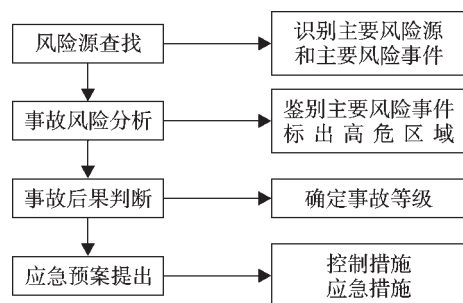


图1 事前风险预测体系

(2) 对水源地潜在的危险源进行调查,在水源地划分的保护区的范围内,通过实地调查对潜在的风险源进行分析排除,对象包括保护区内所有的固定源,流动源及移动源;

(3) 收集历史资料,查找水源地保护区内发生过的突发性水污染事件。

风险识别的主要目的是识别主要风险源和主要风险事件类型。

根据调查以及查阅文献,对国内外曾经发生的城市水源地突发性水污染事故进行分析,查找主要风险源和事故形式,并将事故的危險源进行归纳总结。由调查可知,城市水源地突发性水污染的主要危險源见表1^[3]。

表1 主要危險源种类

风 险 源	事故发生形式
工业企业	1. 由于企业的生产设备发生故障而导致的污染物泄露 2. 由于企业生产人员故意违规向水体偷排污水 3. 由于自然灾害而引发的次生灾害造成的事故排污
污水处理厂	污水处理厂的事故排污
装卸码头	工作人员操作失误导致有毒有害品泄露或直接倾翻入河
公路运输车辆	运输有毒有害品的车辆发生交通事故或泄露,从而导致有毒有害品流入水体或直接倾翻入河
航运船舶	船舶在航行、停泊或作业过程中发生的碰撞、触礁等事故后导致的运输货物泄露、倾翻或沉没以及燃油泄露等
人为破坏	恐怖袭击和人为投毒
上游来水	汛期上游污水夹带着大量污染物质流向下游,对下游水源地取水口造成威胁
潮汛水灾	感潮河段枯水期,污染物质在上游径流和下游潮流的双重作用下随水流回荡

2.2 源项分析

查出风险源后,要对风险源进行分析,分析的主要目的是对造成风险源风险的危險项目作进一步的调查分析,然后筛选出危險源,并且预测事件发生时,危險源的污染物排放量,为下一步的工作做准备。目前最常用的是定性和定量方法,定性方法主要是专家打分评价法和类比法。

类比法^[4] (Method of analogy)也叫“比较类推法”,是指由一类事物所具有的某种属性,可以推测与其类似的事物也应具有这种属性的推理方法。其结论必须由实验来检验,类比对象间共有的属性越多,则类比结论的可靠性越大。风险源的源项分析,是依据与类似的资料做统计,根据经验判断风险源造成事故后果的严重性,从而划分出重大危險源、一

般危险源以及轻微危险源。

专家打分评价法^[9]则由专家组成评价小组,一般成员为 5~7 人,对已经找出的风险源按照其危害程度、发生的可能性、符合水质标准程度、影响范围以及资源消耗率进行打分,危害程度分为严重,轻微,一般,发生的可能性分为大中小,符合水质标准程度分为严重超标,略微超标以及达标,影响范围分为大(周转社区)、中(厂界内)、小(操作者本人),资源消耗分为多、正常、少。在评价的时候,专家组所有成员对同一危险源进行统一打分,将打分所得平均值按照分数范围划分一般危险源以及重大危险源。

2.3 定量法——事故危害分级标准方法确定

根据突发性水污染事故所造成的影响范围、污染危害程度以及污染事故可控制性等,对突发的水污染事故进行分级,本论文采用的是参数指数法,定量分级标准则针对于突发性事故分级的参数指数标准来确定,评价步骤建立如下:

2.3.1 指数参数的确定

由于突发性水污染事故不同于常规水污染事故,指数参数的选择要考虑多种因素,除了要考虑常规水污染中影响水质的普通常见污染物,还要考虑到事故发生时事故排出的特定污染物,由于突发性水污染具有瞬时性和大量性的特点,又必须考虑对供水时间的影响因素,由于突发性水污染排出的特定污染物在流域水体中的性状,如味道、浊度、悬浮物等可能对人体感官造成影响,因此又必须考虑感官反映因素。

根据以上几点,本论文选择了 4 项指标建立突发性水污染事故指标评价体系,分别是“水体中存在常规污染物”、“由事故排出的特定污染物”、“对水源地供水时间可能造成的影响”、“显著的感官反应”。

2.3.2 计算公式的确定

$$Q_i=\left(\frac{S_iK_1+S_{i2}K_2+S_{i3}K_3}{K_1+K_2+K_3}\right)V \tag{1}$$

此公式中, S_{i1} 表示由事故排出的特定污染物评价因子分数, S_{i2} 表示水体中存在的常规污染物评价因子分数, S_{i3} 表示对水源地供水时间可能造成的影响评价因子分数, K_1 为由事故排出的特定污染物因子权重, K_2 为水体中存在的常规污染物评价因子权重, K_3 为水源地供水时间可能造成的影响评价因子权重, V 为显著的感官反应因子换算系数,此系数参照美国卫生委员会的观点,将是否有味道、浊度、油

脂等显著的感官因素来表示,如果“是”的话,取值为 1,“否”的话,取值为 0.5。

$$S_{i1}=\frac{P_1C_1+P_2C_2+\cdots+P_iC_i}{C_1+C_2+\cdots+C_i} \tag{2}$$

$$S_{i2}=\frac{P_{i'}C_{i'}+P_2C_2+\cdots+P_iC_i}{C_{i'}+C_2+\cdots+C_i} \tag{3}$$

公式中 P_i 表示事故排出的特定污染物各参数评价分数, C_i 表示事故排出的特定污染物各参数权重; $P_{i'}$ 表示水体中存在的常规污染物各参数评价分数, $C_{i'}$ 表示水体中存在的常规污染物各参数权重。

供水时间的参数确定,对于水源地突发污染时,到达水体的时间,与 3 个因素有关,分别是危险源与水源地的距离,以及污染物本身的性质、水体的水量,是否是感潮水域有关系。所以用定性法确定污染物对水体供水时间的影响。

2.3.3 指标所需要的水质参数

城市水源地中,根据突发性污染常见的风险源排出的污染物以及水体中普遍存在的常规污染物,选出“事故排出的特定污染物”和“水体中存在的一般污染物”的参数,由具体的突发性水污染事故来选择“事故产生的特定污染物”参数,水体中存在的一般污染物,在本论文中选取了 10 种一般污染物作为常规水质参数,十种“常规污染物”评价参数分别为 DO、五日生化需氧量、高锰酸盐指数(COD_{Mn}),硫酸盐、硝酸盐(以 N 计)、总磷(以 P 计)、Cr⁶⁺、总氰化物、v-phen、石油类。

在设定的评价标准方面,主要依据是《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《生活饮用水水质卫生规范》(卫法监[2001]161 号)中标准限值,来拟定本论文的各参数的评分标准,见表 2~表 5。

在表 2~表 5 中,参数的评价分数是 0~100,分数越高,代表污染后果越严重,0 表示几乎不存在污染。

表 2 特定污染物水质参数评分标准

特定污染物浓度	评价分数	特定污染物浓度	评价分数
>5Ci	100	<Ci	20
(2~5)Ci	70	未检出	0
(1~2)Ci	50		

注: Ci 为特定污染物标准限值。

2.3.4 各因子权重计算

根据“事故产生的特定污染物”(M1)、“水体中的一般污染物”(M2)和“对水源地供水时间可能造成的影响”(M3) 3 个指标,在突发性水污染事故时对

表 3 一般污染物水质参数评分标准

							mg/L
溶解氧(%)		BOD ₅		挥发酚		评价分数	
<10		>10		>0.1		100	
10~30		6~10		0.01~0.1		70	
30~50		4~6		0.005~0.0		50	
50~70		3~4		0.002~0.005		20	
>70		<3		<0.002		0	
石油类	总氰化物 CN	硫酸(以 SO ₄ ⁻² 计)	总镉 Cd	总磷(以 P 计)	硝酸盐(以 N 计)	COD _{Mn}	评价分数
>1.0	>0.2	>250	>0.01	>0.2	>25	>6	100
0.5~1.0	0.05~0.2	175~250	0.005~0.01	0.1~0.2	20~25	4~6	80
0.05~0.5	0.005~0.05	100~175	0.001~0.005	0.02~0.1	10~20	2~4	40
<0.05	<0.005	<100	<0.005	<0.02	<10	<2	0

表 4 对水源地供水时间可能造成的影响参数标准

污染物性质	分值	风险源与水体距离	分值	是否感潮河段	分值	污染物排放量(t)	分值
有毒难挥发	30	一级	20	是	20	>500	30
有毒易挥发	20	二级	10	否	10	200~500	20
无毒难挥发	10	准级	5			100~200	10
无毒易挥发	5					<100	5

表 5 显著感官参数标准

显著感官参数	分值
是	1
否	0.5

表 6 相对重要性标度表

标度	定 义
1	i 因素与 j 因素同等重要
3	i 因素与 j 因素稍重要
5	i 因素与 j 因素较重要
7	i 因素与 j 因素非常重要
9	i 因素与 j 因素绝对重要
2、4、6、8	为以上两判断之间的中间状态对应的标度值

事故危害的贡献程度,根据层次分析法^[5,6]相对比较性和一致性的原则,通过矩阵判断各参数因子的权重:

2.3.4.1 构建判断矩阵

对评价因子进行两两比较,判断其相对重要程度,采用萨蒂的 1~9 比例标度法,标度含义如表 6 所示,构建的判断矩阵如表 7 所示。

2.3.4.2 权重的确定

构建出判断矩阵之后,可以通过计算判断矩阵的特征值及对应的特征向量来求得各评价因子对于污染事故危害程度的贡献率——即各评价因子的权重。根据矩阵论的原理,本文采用和积法计算矩阵的特征值及对应的特征向量。计算步骤如下:

计算判断矩阵每行元素的乘积:

$$Mi=\prod_{i=1}^n m_{ij}(i=1,2,\cdots,n)$$
 (4)

则特征向量各分量为:

$$Wi=\sqrt[n]{Mi}$$
 (5)

对向量 $\overline{W}=(\overline{W}_1,\overline{W}_2\cdots\overline{W}_3)$ 即为所求权重,其中

表 7 事故危害程度判断

	M1	M2	M3
M1	1	0.2	1
M2	5	1	5
M3	1	0.2	1

$$Wi=\frac{W_i}{\sum_{j=1}^n W_j}$$
 (6)

根据上述判断矩阵及计算公式,可求得突发性污染事故各评价因子的权重,如表 8 所示。

表 8 各指标评价因子权重

	M1	M2	M3	Mi	\overline{W}	Wi
M1	1	4	1	4	1.59	0.444
M2	0.25	1	0.25	0.062 5	0.40	0.112
M3	1	4	1	4	1.59	0.444

浅谈水环境应急指挥系统的设计及应用

陈煜辉 陈炳基 刘建辉
(广州市环境监测中心, 广州 510300)

摘 要 环境应急是目前各级政府部门的重点之一,面对各类型突发环境污染事件,采用环境应急指挥系统,通过预警、监测、预测、应急处置相结合的处置模式,可以有效提高污染事件的处理效率,最大限度地减少污染事件对环境及社会造成的影响。文章通过介绍作者参加的一个广州市水环境应急指挥系统设计实例及其应用的情况,希望为同行日后设计水应急指挥系统提供参考。

关键词 环境应急 应急指挥系统 设计 应用

1 水环境应急指挥系统设计

1.1 背景

广州市的水系发达,水资源丰富,不但拥有珠江广州河段,市内还有主要的 231 条河涌,因此保护广州市水环境质量安全,保证广州市水源安全,有效应对各类广州市水环境突发环境事件,是广州市政府的一个工作重点。为此广州市环境监测部门专门设计开发了环境应急指挥系统,用于广州市水环境的预警和应急处置,在水污染事故中为政府的相关决策提供及时可靠的科学依据。

1.2 目标

水环境应急指挥系统的建设目标,是能够结合广州市环保部门现有的 GIS 数据系统,开发应急监测数据管理、危化品管理、风险源管理等功能,采用 GPS、海事宽带卫星等设备,实现环境监测船、应急指挥车和应急监控指挥中心的系统互联。应急指挥系统的建设定位于应急监测、预警监测、重大活动保障的应用,为应急监测决策提供信息支持、为广州市环境应急指挥提供技术支持。

1.3 设计思路

设计思路是环境应急指挥系统项目建设的纲领,把整个系统的功能、经济、兼容性等各方面因素都充分考虑,从而为指挥系统的建设提供一个考虑全面、操作性强的指引^[1]。广州市的环境应急指挥系

统的设计采用系统工程的思想方法把握全局,以需求为牵引,注重科学性、实用性、先进性、可扩展性和安全性,并采用先进技术和方法,务求做到平台稳定,技术先进,系统完整,结构开放,网络安全。设计思路的考虑因素包括:

(1) 实用性: 务求最大程度的满足环境监测部门业务需求,为环境监测管理人员及环境监测技术人员提供有效的技术工具。保证系统运行的稳定,数据提供准确迅速,界面友好,操作方便,功能完善,系统维护性好。系统要具有优化的系统结构和完善的数据库系统,与其他系统数据共享和协同工作能力。

(2) 标准性: 务求使整个系统的建设遵循标准化、统一化的原则,以支持系统的推广应用。系统在数据分类编码、数据格式、数据接口、软件接口和系统开发等方面需要严格执行国家与行业相应的标准和规范。

(3) 先进性: 务求使系统在技术上具有先进性,包括软、硬件的先进性、网络环境的先进性等,将现有的先进技术尽可能的应用到系统中来。

(4) 动态性: 务求系统顾及环境空间数据不断变化和增加的需要,同时充分考虑到环境保护业务发展的需要。系统根据环境数据、业务、结构等各种变化,动态的调整、优化和扩展有关的功能。

(5) 开放性: 系统采用开放性设计,可以在应用中不断由用户补充和更新功能,具备良好的与其他的数据交换和功能兼容能力。系统还需要具备统一

的软件和数据接口,以为后续系统的开发留出余地。

(6) 经济性:单纯追求先进的技术将会耗费大量的资金,对许多环境监测部门并不实际。因此系统建设需要先进性与实用性并重,在实用的基础上,以最小的投入获得最大的产出,在软件、硬件的配置方面尽量选择性能价格比较高的,在系统开发方面注重可操作性,缩短开发周期,降低开发成本。

(7) 安全性:面对网络运行环境,建立完善的安全防护机制,保证合法用户能够方便的访问数据和使用系统,阻止非法用户操作系统。同时,系统要有足够的容错能力,以保证数据的逻辑准确性和系统的可靠性。

2 水环境应急指挥系统的功能

根据项目的建设目标和原则,广州市水环境应急指挥系统的功能必须达到:可以通过数据集成、资料汇总、模型模拟,结合水文等环境要素的现场测定和即时接入,在广州市环保部门处置应急污染事件中,能够实现有效预测水污染物扩散,提前预测未来一段时间某一区域的污染物浓度变化,从而实现管理部门可以提前制定应急措施,准确处置应急污染事件。为此,广州市水环境应急指挥系统的功能最终包括如下几方面:

2.1 GIS 地理信息管理

GIS 地理信息系统是以地理空间数据库为基础,运用系统工程和信息科学的理论,科学管理和综合分析具有空间内涵的地理数据^[2],以提供管理、决策等所需信息的技术系统。通过地理信息系统,结合广州市各类环境管理信息(例如污染源信息、危险品仓库信息等),可以为应急指挥者制定决策提供直观的信息辅助。广州市水环境应急指挥系统的 GIS 地理信息管理的内容和功能包括:

2.1.1 GIS 地理信息管理内容

- (1) 珠江三角洲流域(北江、西江、东江等)电子地图;
- (2) 蕉门水道、虎门水道、横门水道等出海口电子地图;
- (3) 广州市辖区范围内的河涌、水道电子地图;
- (4) 水污染扩散模拟效果图电子地图;
- (5) 广州市河涌监测点位电子地图;
- (6) 广州市重点监控企业电子地图;

(7) 广州市危险品仓库电子地图;

(8) 广州市河涌沿线主要污染源分布电子地图。

2.1.2 GIS 地理信息管理功能

- (1) 地图的放大缩小,用于更准确地显示污染事件现场的各种地理要素;
- (2) 显示地图元素的文字标签;
- (3) 获取点击位置的图层要素(主要地理信息及经纬度等);
- (4) 可按关键字搜索各图层信息,并快速定位,加亮显示定位结果;
- (5) 数据的录入及计算,可以录入比如;
- (6) 距离测量,用于计算污染现场与周围敏感点、居民点的距离等;
- (7) 面积测量,用于模拟计算污染的范围。

2.2 应急数据管理

应急监测数据管理,主要用于保存以往开展的污染事件应急监测点位位置、监测结果、监测项目、监测方法等信息的数据库,可以供日后开展的污染事件应急监测作为布点、历史数据对照等等参考。内容和功能包括:

- (1) 监测点位基本属性管理:提供监测点基本属性管理、监测点空间信息管理、监测数据的录入等操作。
- (2) 监测点空间信息管理:包括对监测点空间地理位置的增加、删除、修改等功能。监测点的增加方式包括:GPS 定位自动增加,通过地图定位或坐标增加,或者其他方式批量增加等。
- (3) 监测数据的查询、修改、删除等管理:提供监测数据的增删查改的信息管理功能。
- (4) 条件查询和统计:通过定义监测点管理信息的查询条件,获取满足查询条件的监测点信息,并统计满足条件的监测点数量、监测点监测数据,形成统计图表。
- (5) 空间查询:通过地图的多种查询方式(框选、圆选、任意范围)查询。

(6) 应急监测项目、监测方法、仪器设备等基础库管理:建立基础信息库,提供应急监测项目、监测方法、仪器设备等基础信息的管理,提供系统基本参数设置管理。

2.3 应急决策支持管理

应急监测决策支持管理,主要是储存各化学品

特性、广州市危险源信息、各类专家库、案例库以及预测模型等,为污染事件应急监测决策的制定,提供各类的支持。主要内容和功能包括:

2.3.1 主要危化品理化特性及应急处理方法管理

(1) 化学物信息管理:编号、化学物名称、商品名称、分子式、分子量、CAS 号、化学类别、毒性类别、污染物类别、危险性类别;

(2) 理化特性:感官性状、理化性质、稳定性、反应性、腐蚀性;

(3) 健康危害性:侵入途径、健康危害;

(4) 急救措施:皮肤接触、眼睛接触、吸入、食入;

(5) 防护措施、废物处置,应急处理物品的来源,联系方式;

(6) 泄漏事故应急处理,紧急疏散距离;

(7) 燃爆特性与消防;

(8) 毒理学资料:急性毒性、亚急性和慢性毒性、三致毒性、生殖毒性;

(9) 环境标准、检测方法。

2.3.2 广州市危险源数据管理

(1) 危险源信息管理:包括通过普查确定的危险源及常贮量较大的企业信息,企业信息包含联系人、职工人数、占地面积、厂区坐标等;

(2) 危险源中储存的危险品信息:危险品名称、状态、生产量、常储量、储存位置、储存方式等及厂区平面结构图;

(3) 各河涌水道排污口信息:通过普查确定的广州市辖区范围内的河涌、水道所有排污口的信息,应包括排放污水量、排放污染物种类等;

(4) 社会信息:需要特殊保护的单位和部门,应参加应急救援的单位和部门的信息;

各项数据库都可具有查询、修改、添加、打印等功能,方便各信息的更新和输出。

2.3.3 污染区域及程度预测分析

利用现场监测的相关信息,借助计算模型,通过 GIS 表现层,为决策者提供未来特定时段内污染事故的扩散范围及安全范围,该部分的基础数据库主要包括:

2.3.3.1 案例库

根据污染事故性质类型,对污染事故案例进行分类,分为水污染事件案例、气污染事件案例等进行分类;记录的案例应包括事故发生时间、地点、监测项目及监测值、事故处理方法、现场描述及事故现场

录像等。如果有新的事故发生,还可以将此次事故的信息录入进去,既可作为事故报告直接输出,也可存进案例库作为以后事故的参考;具备文字查询功能。可按标题、关键词、内容等进行查询。

2.3.3.2 专家库

在各行各业,特别是化工、环境保护等各方面的专家,比如大学老师,教授等。

2.3.4 系统辅助应用管理

(1) 图像及影像管理:实现视频监控通过 3G 网络传到监测站,方便事故处理与指挥;

(2) GPS 定位管理:GPS 功能是为了实现传输数据和定位功能,通过接收 GPS 的数据和系统中的相应数据结合,实现数据交互。通过 GPS 模块,可实现监测船的定位,轨迹记录和回放功能;

(3) 水文仪、气象仪:能够监测流速、流量、风速、风向、相对湿度等参数,为应急监测提供必要的技术支持;

(4) 数据传输:系统通过 3G 网络实现与市环保局监控中心系统和广州市环境监测中心站系统网络通讯。可向数据中心上传水文仪,气象仪, GPS 数据。

2.3.5 模型集成

系统中集成了水污染扩散模型,能够在污染发生后预测各个断面污染物到达时间、污染物浓度快速上升时间、峰值浓度、消散时间,为污染应急指挥提供有力的支持。

3 水环境应急指挥系统应用、总结

3.1 应用

广州市水环境应急指挥系统在 2010 年建设完成并正式投入使用,由于建设目标清晰,思路明确、考虑充分,功能强大完善,因此在实际应用中取得较好的效果。该指挥系统首先在“2010 年广莞(广州-东莞)突发环境事件应急监测演习”和“迎亚运 2010 广佛肇(广州-佛山-肇庆)突发环境事件应急监测演习”中应用,得到很好的评价,之后在第 16 届广州亚(残)运环境质量保障中得到成功应用和验证,广州市环境监测部门在广州市亚(残)运举行期间,利用水环境应急指挥系统,成功处置了两起较大型的跨境水污染事件,为广州市亚(残)运的水环境质量保障立下大功。目前广州市环境监测部门正利用系统为后亚运珠三角水环境质量安全保障发挥重要作用。

(下转第 19 页)

餐饮污水作为 BOD₅ 接种液的实验研究

冯小红 李 娇

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘 要 五日生化需氧量(BOD₅)的测定涉及复杂的微生物生化过程,很多因素都对测定结果产生显著影响,其中接种液是测定 BOD₅ 的关键因素之一。文章实验研究不同浓度的未处理餐饮污水作为接种液测定 BOD₅,寻找合适的接种条件。

关键词 五日生化需氧量 接种液 餐饮污水

水样品五日生化需氧量(BOD₅)的测定涉及有机物的微生物耗氧生化降解过程。生化培养过程,微生物(主要是细菌)分解有机物,同时消耗水中溶解氧,主要影响因素包括微生物、溶解氧和水温。对于有机物含量较高的水样,生化耗氧量大,通过稀释降低浓度后培养可有效解决溶解氧的供应问题(通入空气充分曝气可使稀释水的溶解氧饱和)。因此,在水样生化需氧量的测定中,水样微生物是否匹配将直接影响生化需氧量的测定结果,确保待测水样含有足够量的对水样有机物有明显降解能力的微生物就显得尤为重要。生活污水、食品工业废水等一般富含微生物,而工业废水(如酸性废水、碱性废水)、高温废水或经过氯化处理的废水,一般不含微生物或者微生物含量很少。对于缺少微生物的水样,测定生化需氧量必须接种后才能有效进行生化培养,否则检测结果严重偏低。目前实验室常用的接种液有多种,比如城市污水、花园土浸出液、淘米水等。经过长期对未处理餐饮污水作为接种水的实验研究,笔者总结出,化学需氧量(COD)浓度在 400~500 mg/L 范围的未处理餐饮污水是一种易得、可靠的接种液,用于标准样品的生化培养效果尤为显著。

1 样品分析

水样 BOD₅ 含量的测定,依照国家标准方法“稀释与接种法”^[1]进行。

2 接种稀释水的准备

2.1 稀释水的制备

将 20 L 蒸馏水倒入塑料桶中,分别加入六水合氯化铁(0.25 g/L)、氯化钙(27.5 g/L)和硫酸镁(22.5 g/L)溶液各 20 mL,混匀后经过 8 h 曝气,敞开盖子,用两层纱布封口,置于 20 ℃ 培养箱中放置 24 h。使用当天加入 20 mL 磷酸盐缓冲溶液(磷酸二氢钾,8.5 g/L;磷酸氢二钾,21.75 g/L;七水磷酸氢二钠,33.4 g/L;氯化铵,1.7 g/L)。稀释水的 pH 值为 7.2,溶解氧含量约为 8 mg/L, BOD₅ 空白值小于 0.2 mg/L。

2.2 接种液的制备

取未经处理的餐饮污水经定性滤纸过滤后,测定滤液的 COD 含量^[2]。根据测定值加入蒸馏水稀释滤液,配制 COD 浓度分别约为 250、350、450、550、650 mg/L 的接种液。放置冰箱(4 ℃)保存 24 h,备用。

2.3 接种稀释水的制备

实验当天,每升稀释水中加入 1 mL 接种液(2.2),混匀后得到接种稀释水(pH 值为 7.2, BOD₅<1.5 mg/L)。

3 结果与讨论

将新鲜配制的 5 种不同浓度的接种稀释水装入溶解氧瓶中(6 份平行样),分别测定培养前溶解氧含量,培养 5 d 后再分别测定溶解氧含量,得到一系列空白样品的 BOD₅ 测定值(见表 1)。

表 1 数据表明,使用不同 COD 含量的接种液所得空白样品的 BOD₅ 均小于 1.5 mg/L,符合 HJ 505-2009 标准的质量控制要求^[1]。

使用不同 COD 含量的未处理餐饮污水作为接种液,稀释同一批号 BOD₅ 环境标准样品(保证值 61.8 ± 3.6 mg/L),6 次平行测定结果列于表 2。

表 1 空白样品 BOD₅ 测定结果 mg/L,n=6

接种液 COD	培养前溶解氧	培养后溶解氧	BOD ₅
246	8.69 ± 0.03	8.37 ± 0.06	0.32 ± 0.05
341	8.70 ± 0.03	8.36 ± 0.03	0.34 ± 0.02
423	8.72 ± 0.03	8.34 ± 0.04	0.38 ± 0.03
539	8.62 ± 0.02	8.01 ± 0.03	0.61 ± 0.03
658	8.59 ± 0.02	7.67 ± 0.09	0.91 ± 0.08

表 2 标准样品 BOD₅ 测定结果 mg/L,n=6

接种液 COD	标样测定值	结果比较
246	67.8 ± 1.2	不合格
341	65.7 ± 1.4	不合格
423	61.2 ± 0.5	合格
539	57.8 ± 2.0	不合格
658	56.4 ± 0.4	不合格

表 2 结果表明,餐饮污水接种液的 COD 含量过低将导致 BOD₅ 测定结果偏高,而其 COD 含量过高则会导致 BOD₅ 测定结果偏低。因此,选择未处理餐饮污水作为接种液时,控制 COD 含量是关键因素。长期的实验结果表明,当餐饮污水接种液的 COD 含量调节在 400~500 mg/L 范围时,标准样品 BOD₅ 的测定结果与保证值相符合,满足质量控制要求。

参加国家实验室定值、IERM 能力验证等 BOD 样品检测比对,使用 COD 浓度约为 400 mg/L 的未处理餐饮污水作为接种液测定考核样品 BOD₅ 含量,测定结果均符合质量控制要求(见表 3)。

使用 COD 浓度为 400~500 mg/L 的未处理餐饮污水作为接种液,测定不同类型水样品的 BOD₅,所

得结果列于表 4。样品测定结果的重现性良好,满足实验室检测质量控制要求。

表 3 比对样品 BOD₅ 测定结果 mg/L,n=3

样 品		测定值	推荐值
国家实验室定值	a 样	11.0 ± 0.2	11.0
	b 样	146 ± 3	145
CNAS 能力验证	a 样	62.1 ± 1.2	62.4
	b 样	58.7 ± 0.3	58.0

表 4 废水 BOD₅ 测定结果 mg/L,n=3

样 品	BOD ₅	样 品	BOD ₅
河 涌 水	77.7 ± 2.5	食品废水	122 ± 3
橡胶废水	50.7 ± 4.3	医疗废水	93.2 ± 5.2

4 结 论

使用 COD 浓度为 400~500 mg/L 的未处理餐饮污水作为接种液,环境标准样品 BOD₅ 的检测结果与保证值相符合,空白样品的 BOD₅ 含量及实际废水样品检测结果的重现性均符合实验室质量控制要求。未处理餐饮污水易得,处理简单,值得推广。

5 参 考 文 献

[1] 中华人民共和国环境保护部. HJ 505-2009 水质 五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀释与接种法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.

[2] 国家环境保护局. GB/T 11914-1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京:中国标准出版社,1989.

Determination of BOD₅ Using Restaurant Wastewater as Inoculum

Feng Xiaohong Li Jiao

Abstract The determination of BOD₅ involves a complex microorganism biochemical process, and many factors can significantly affect the results of the determination. The quality of inoculum is a key factor in the determination of BOD₅. In this study, untreated restaurant wastewater was used as inoculum for the determination of BOD₅, and suitable vaccination conditions were discussed.

Key words BOD₅ inoculum restaurant wastewater

化学需氧量快速应急监测方法研究

张虎山 黄 玲 陈汉石
(广州军区环境监测站, 广州 510507)

摘 要 目的:建立一种快速废水化学需氧量(COD)测定方法。方法:对国家标准方法—重铬酸盐法(GB 11914-89)的反应条件进行改良研究,选择合适条件,建立快速法;再验证快速法的敏感性和特异性,并与原标准法进行比对。结果:催化剂溶液硫酸银—硫酸溶液优于硫酸银—硫酸、磷酸混合溶液,反应溶液酸度以 10.0 mol/L 为佳;回流时间 25~35 min, COD 达峰值且趋于平稳, Cl^- 的正干扰, 用 HgSO_4 作掩蔽剂比 AgNO_3 好。以最佳条件建立的快速法, 相对偏差为 0.73%~1.69%, 相对误差为 0.75%~1.69%。与原标准法对照, 误差在 $\pm 2.0\%$ 以内。结论:对 COD 的国家标准方法进行改良, 建立了快速 COD 测定方法, 使回流时间由原来的 2 h 缩短为 30 min, 测定结果与原标准方法基本一致。

关键词 化学需氧量 快速测定 废水分析

化学需氧量(COD)是生活污水及工业废水监测主要项目之一, 是评价水质有机物污染程度的重要指标。目前国家规定的标准方法是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法^[1]。该法回流时间长, 测定速度慢, 随着经济高速发展, 监测任务日趋繁重, 为适应这种情况, 有必要对标准方法加以改进, 以达到简便、快速等目的。近年来, COD 快速法报导日益增多^[2-8]。如改变催化体系^[2], 改变反应溶液酸度^[3], 提高回流温度^[4], 改变回流方式^[5]和变换测定手段^[6-8]等。在前人研究的基础上, 本文进行了一系列试验研究, 使测定时间缩短, 化学试剂用量减少, 对饮用水源等环境的二次污染降低, 为人类健康服务, 为野外军事活动和事故应急性处理提供简便快速的监测方法和分析技术。

1 材料和方法

1.1 仪器和材料

1.8 kW 电热板; 250 mL 锥形瓶; 30 cm 蛇形冷凝管; 50 mL 酸式滴定管。

1.2 化学试剂

0.625N 重铬酸钾溶液; 0.25N 重铬酸钾标准溶液; 0.05N 硫酸亚铁铵标准溶液; 邻苯二甲酸氢钾标准溶液; 10 mg/mL Cl^- 储备液。其他试剂与标准法相同。

1.3 研究方法

(1) 对原国家标准方法——重铬酸钾法的各项测定条件进行改良研究, 包括催化剂种类、催化剂用量、最佳回流时间、试验干扰物、抗干扰试验等;

(2) 根据各项试验研究结果, 选择最佳组合条件, 建立一种新的 COD 快速测定方法;

(3) 对新的快速法进行可靠性试验, 包括准确性、精密度、回收率、检出限等。

1.4 实验室验证与应用

先在实验室进行氧化效率试验(即分辨率试验), 然后进行 COD 快速测定, 并同时与国家标准经典方法结果比较和统计分析。

2 结果

2.1 催化剂溶液种类和用量选择

据文献介绍催化剂溶液主要有 2 种, 即硫酸银—硫酸溶液和硫酸银—硫酸、磷酸混合溶液。为了考察两者的氧化效率进行了此项试验。试验中以实际废水为水样, 回流时间分别为 30 min, 结果如表 1: 硫酸银—硫酸溶液氧化效率最高, 而硫酸银—硫酸磷酸混合溶液, 其磷酸所占比例越大, 氧化效率越低。因此, 用硫酸银—硫酸溶液作为催化剂最理想。另外, 表 2 结果显示, 以 1% $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ 溶液作为催化剂时, 其用量达 15 mL 后, COD 值不再显著增加。说明在反应液中, 统一加入 15 mL 1% $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ 溶液

作为催化剂即可满足实验要求。

表 1 改变催化剂体系对同一废水 COD 结果的影响

H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ *	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4
COD(mg/L)	524	511	472	434	392

* 催化剂体积:15 mL (1%Ag₂SO₄)。

表 2 不同用量的催化剂对 COD 结果的影响

1%Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ (mL)	COD (mg/L)	COD 净增值 (mg/L)
13	565.2	—
14	589.2	24.0
15*	609.6	20.4
16	611.2	1.6
17	612.1	0.9

2.2 反应液酸度选择

由于 1%EDTA 二钠溶液比邻苯二甲酸氢钾标准溶液氧化速度缓慢,容易反映出试验效果的差异。所以,选择 1%EDTA 二钠溶液作为样品来测定。试验中取 1%EDTA 二钠溶液 10 mL,0.625N 重铬酸钾溶液 2 mL,以硫酸银-硫酸溶液 13.4、15.0、18.1 mL 进行试验,回流时间为 5、15、25、35、45 min,结果如表 3。结果显示,反应溶液酸度为 9.5 mol/L 时,随回流时间的加长 COD 值在逐渐上升,至 45 min 时,仍未达到高峰;10.0 mol/L 时到 25 min COD 已接近峰值,直到 45 min COD 值仍保持在最高水平;10.0 mol/L 时反应进行迅速,25 min 前后达到高峰,而后随回流时间延长 COD 值呈下降趋势,因此,反应溶液酸度低,则回流时间长;酸度过高,测定结果欠稳定;反应溶液为 10.0 mol/L 较为合适。

表 3 反应溶液酸度对 COD 测定结果的影响

1%Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ (mL)	酸度 (mol/L)	COD 不同回流时间(mg/L)				
		5 min	15 min	25 min	35 min	45 min
13.4	9.5	456	514	532	548	560
15.0	10.0	515	549	570	571	569
18.1	11.0	532	559	572	568	561

2.3 回流时间选择

取实际废水样 10 mL,加 0.625N 重铬酸钾溶液 2 mL,及 1%硫酸银-硫酸溶液 15 mL(10 mol/L)进行试验,测得不同回流时间的 COD 值。如表 4 所示。表明回流时间为 25~35 min 之间 COD 值最高且平

稳,说明反应已完成,且此时间内结果稳定可靠。因此,在本条件下,回流时间选定为 30 min 较合适。

表 4 反应溶液酸度(硫酸)为 10.0 mol/L 时,不同回流时间的 COD 测定值

回流时间(min)	COD(mg/L)	回流时间(min)	COD(mg/L)
5	504	25	546
10	532	30	547
15	537	35	546
20	541	40	545

2.4 干扰与抗干扰试验

废水中的氯离子对 COD 测定有干扰。为了解氯离子的干扰程度,用 COD 值为 500 mg/L 邻苯二甲酸氢钾标准水样 6 份,分别加入不同量的氯离子,以不加氯离子为对照,按选定条件进行试验,结果如表 5。

表 5 不同浓度 Cl⁻ 对 COD 测定结果的影响 mg/L

Cl ⁻	COD 测定值*	COD 净增值	Cl ⁻	COD 测定值*	COD 净增值
0	496	—	600	675	+179
100	516	+20	800	697	+201
200	545	+49	1 000	760	+264
400	612	+116			

* COD 理论值为 500 mg/L。

Cl⁻ 可产生明显的正干扰。每 100 mg/L Cl⁻ 提高 COD 值 25 mg/L 左右。为了消除干扰,分别用 AgNO₃ 和 HgSO₄ 作掩蔽剂。以含 Cl⁻ 500 mg/L 标准水样进行试验比较,结果是:125 mg/L HgSO₄ 可基本上消除干扰,而 AgNO₃ 仅有部分消除效果。所以确定仍以 HgSO₄ 作为 Cl⁻ 掩蔽剂。

2.5 综合上述最佳测定条件,建立 COD 快速测定法步骤

取 10 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶中加少量固体 HgSO₄,5 mL 0.25N 重铬酸钾溶液,慢慢加入 18.5 mL 1%硫酸银-硫酸溶液,边加边轻轻摇动,放人数粒玻璃珠,加热回流 30 min,放冷,由冷凝管上口加入 25 mL 蒸馏水,使蒸馏水通过蛇形冷凝管部进入锥形瓶。取下锥形瓶于冷水浴中冷却后,再加蒸馏水 40 mL 及 2 滴试亚铁灵指示液以 0.05N 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至终点。同时以 10 mL 蒸馏水代替水样作空白试验。硫酸亚铁铵标准溶液于每次临用前应以 0.25N 重铬酸钾标准溶液标定。结果计算与原

国家标准方法同样。

2.6 可靠性实验

2.6.1 精密度与准确度

用邻苯二甲酸氢钾标准溶液配制 3 种浓度标准

水样,用新建立的 COD 快速法反复多次测定,每次 2 个平行样。测定结果列于表 6。由此计算出:相对偏差为 0.73%~1.69%、相对误差为 0.75%~1.69%,说明快速法有较好的精密度和准确性。

表 6 不同浓度 COD 水样快速法测定的精密度和准确性

COD 水平(mg/L)	快速法测 COD 值(mg/L)							CV (%)	相对偏差 (%)	相对误差 (%)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	\bar{X}			
高(802)	805	798	796	803	797	796	779.2	0.48	0.73	0.75
中(379)	398	394	391	395	397	392	394.5	0.66	0.89	0.51
低(119)	120	119	117	120	119	119	118.0	1.31	1.69	1.69

2.6.2 回收率与检出上限

用同一废水加入不同浓度标准水样,然后测定混合液中 COD 浓度,减去原废水 COD 浓度即视为此法回收值。再与加入值比较,计算出回收率如表 7。结果表明,COD 在 900 mg/L 内,回收率在 99.2%~99.6%之间,即 100~900 mg/L 内此法可行,为保险起见,上限可定为 800 mg/L。高浓度水样,作适当稀释。

表 7 不同浓度的 COD 水样快速法回收率

COD 理论值 (mg/L)	COD 回收值 (mg/L)	COD 回收率 (%)
100	99.4	99.4
300	298.5	99.5
500	497.4	99.6
700	696.2	99.6
800	794.6	99.3
900	893.1	99.2
1 000	970.0	97.0

2.7 实验室验证与应用

2.7.1 实验室几种化合物氧化效率与原标准法比较

为了进一步了解所选定的条件是否合适,选择乙酸钠、EDTA 二钠及草酸铵等 3 种化合物,用快速法与原标准方法进行对比试验。将 3 种化合物分别配成适当浓度的水溶液,各取 10 mL,分别加 0.25N 重铬酸钾 5 mL 及 1%硫酸银-硫酸溶液 18.5 mL,回流 30 min。试验结果如表 8。3 种化合物其被氧化的难易程度不同,新的快速法能区分之,并与原国家标准法分析结果一致,其相对误差为 -1.05%~+1.77%。

2.7.2 快速法对各种废水实测结果与原标准法比较

为了解 COD 快速测定法的实际应用价值,我们对 7 种不同性质废水同时采用快速法和标准法进行

COD 测定,结果如表 9。表明两种方法相对误差在 ±2.0%以下。经 t 检验,P 值均大于 0.05~0.75,提示 2 种方法对上述 7 种废水 COD 测定结果均无显著差异。

表 8 快速法对 3 种化合物水溶液的氧化效率
与原国家标准法对照

化合物种类	COD 测定值(mg/L)		相对误差 (%)
	标准方法	快速方法	
乙酸钠	755.6	757.8	+0.291
EDTA 二钠	577.4	587.6	+1.77
草酸铵	373.2	369.3	-1.05

表 9 各种废水用快速法与国家标准法同时测定 COD 结果

废水种类	COD 平均值*(mg/L)		相对误差 (%)	P
	标准方法	快速方法		
旅业	298.2	303.4	+1.9	>0.05
餐厅	331.8	334.5	+1.0	>0.75
印染	512.4	519.7	+1.4	>0.20
化工	260.9	258.1	-1.1	>0.25
造纸	346.6	342.3	-1.2	>0.20
制药	625.0	620.0	-0.8	>0.50
酿造	1 151.0	1 156.0	+0.5	>0.10

* 样品数均为 12 个。

3 讨论

化学需要氧量(COD)是指在一定条件下,用强氧化剂处理废水时所耗氧化剂的量。而这个“一定条件”也就是标准法^[1]所规定的条件。如何才能做到在改变标准方法的条件下,既保证测定结果与标准方法相符,同时又能改变标准方法测定速度慢的缺点,这是本研究所要解决的关键。为此,我们需要参考有关资料^[2-8],从各方面进行试验比较,但收效甚微。最后从改变反应溶液的酸度入手进行探索。通过恰如其分

地加大反应溶液的酸度,提高 $K_2Cr_2O_7$ 的氧化电位,加快了反应速度,缩短了反应时间^[3]。本文把酸度由原来的 9.0 mol/L 提高到 10.0 mol/L 使回流时间由原来的 2 h 缩短为 30 min。既达到了快速的目的,又满足了测定结果与标准方法相一致的要求。研究结果显示,在其他条件不变的情况下,反应完成时间与反应溶液酸度成正比,亦即酸度越高则反应完成时间越短。但是也不能无限地提高酸度,否则会使测定结果不准。其原因有:① 酸度过高,反应太激烈,短时间内达到测定峰值后,迅速下降使测定结果不稳;② 酸度过高,空白对照所耗氧化剂越大,如酸度由 10.0 mol/L 提高到 11.0 mol/L 时,空白提高了 5 倍。亦即非因氧化底物所耗氧化剂增大,使测定结果偏低。医院废水在排放前多用液氯或次氯酸钠进行消毒,又未脱氯处理,因此医院污水中常含有一定浓度的 Cl^- ,它能与氧化剂 $K_2Cr_2O_7$ 反应消耗掉部分 $K_2Cr_2O_7$ 而使 COD 测定结果偏高。加入少量 $HgSO_4$ 可消除其干扰^[9]。也有人^[10]主张用 $AgNO_3$ 代替 $HgSO_4$,以减少对环境的二次污染,但本文试验结果表明, $AgNO_3$ 仅有部分消除效果,达不到完全消除干扰的目的。同时我们在例行监测中发现:反应溶液酸度越大,受氯离子的干扰越重。这点应引起警惕,在干扰重时可适当地多加掩蔽剂,或将水样适当稀释后再加掩蔽剂处理,以消除干扰。为了验证快速法的可靠程度我们将之在各种条件下与原标准方法进行了对比。首先在实验室内配制乙酸钠、EDTA 二钠、及草酸铵等 3 种化学性质不同的化合物水溶液进行试验。其中乙酸钠最易被氧化,EDTA 二钠次之,草酸铵最难氧化。对这 3 种化学性质及氧化本不同的化

合物用快速法与标准方法同时测定,所得 COD 值完全相符。再以现场采集的 7 种不同性质的废水进行对比试验,结果也甚满意。在各项试验中,快速法与标准方法相比较,其相对误差小于 2.0%,而测定时间缩短到原来的 1/4。本文认为,在污水例行监测中,此快速法可替代标准方法使用。

4 参考文献

- [1] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 211-213.
- [2] 姚秀芹. 化学需氧量测定方法存在问题的探讨[J]. 重庆环境保护, 1983(2): 21-24.
- [3] 赵钦勋, 王淑丽. 无汞快速法测定化学耗氧量[J]. 环境保护, 1994(11): 23-24.
- [4] 陈立波. COD 快速开管测定法研究[J]. 环境工程, 1994(1): 40-42.
- [5] Jardim WF, Rohweder J J. Chemical oxygen demand using microwave digestion[J]. Water Research, 1989, 23(8): 1069-1071.
- [6] Dasgupta PK, Petersn K. Kinetic approach to the measurement of chemical oxygen demand with an automated micro batch analyzer[J]. Analytical chemistry, 1990, 62(4): 395-402.
- [7] 袁洪志. COD 的极谱法研究[J]. 环境科学与技术, 1994(2): 26-30.
- [8] 朱俊杰, 胡娟. 示波电位滴定法测定 COD 的研究[J]. 分析科学学报, 1994(4): 44-47.
- [9] Ballinger D, Lloyd A, Morrish A. Determination of chemical oxygen demand of wastewater without use of mercury salts[J]. Analyst(London), 1982, 107(1278): 1047-1053.
- [10] Casseres LR. Determination of chemical oxygen demand using an open-tube method[J]. Water Pollution Control, 1980, 71(1): 143-145.

A Study of Rapid Emergent Measuring Method for COD

Zhang Hushan Huang Ling Chen Hanshi

Abstract Purpose: To establish a method for rapidly measuring COD in wastewater. Methods: A modification study was conducted on the basis of the reaction conditions specified in the national standards—the Dichromate Method(GB11914-89) to identify suitable conditions and establish a rapid method; then, the sensitivity and specificity of the rapid method were verified and compared with the original standard method. Results: Catalyst solution silver sulfate-sulfuric acid solution proved to be superior to silver sulfate-sulfuric acid and phosphoric acid mixed solution, and the acidity of the reaction solution was preferably 10.0 mol/L; the flow time was 25~35 min; COD reached its peak value and held steady; with the positive interference of Cl^- , $HgSO_4$ was a better masking agent than $AgNO_3$. The rapid method established using the optimum condition had a relative deviation of 0.73%~1.69% and a relative error of 0.75%~1.69%. The error compared with the original standard method was within $\pm 2.0\%$. Conclusion: The COD measuring method established by modifying the original method in the national standards shortened the backflow time from 2 h to 30 min, and the measuring results were largely consistent with the original standard method.

Key words COD rapid measuring wastewater analysis

非甲烷总烃与总挥发性有机化合物检测结果的比较

叶梦西¹ 张展毅¹ 罗海鲲¹ 李云辉¹ 陈洁¹ 何建新²

(¹广州市环境保护科学研究院, 广州 510620; ²广州菲罗门科学仪器有限公司, 广州 510620)

摘 要 通过对 NMHC 与 TVOC 的定义及现有分析方法进行比较, 创造条件对 NMHC 与 TVOC 的数值进行比较, 详细分析了 NMHC 与 TVOC 的关系及同等条件下对 NMHC 与 TVOC 的数值差异进行分析, 揭示了同等条件下 NMHC 的监测数据大于 TVOC 的监测数据的主要原因在于两者计算时选择的参比物不同。

关键词 NMHC TVOC 比较分析

在日常工作中, 经常听到作环评工作的同事和客户对环评监测因子非甲烷总烃(NMHC)与总挥发性有机化合物(TVOC)的咨询与讨论。大多认为 TVOC 的范围大于 NMHC, 因此在环评监测同时做监测因子 NMHC 和 TVOC 的调查时, TVOC 的数值理应大于 NMHC 的数值, 这与实际监测中大部份事例不相符。本文从 NMHC 与 TVOC 在定义, 分析方法及创造可比条件对 NMHC 与 TVOC 的实验数值比较 3 个方面详细地对 NMHC 与 TVOC 进行了比较, 让大多数环评工作者对认识环评监测因子 NMHC 与 TVOC 的关系提供参考。

1 NMHC 与 TVOC 的定义详述

1.1 非甲烷总烃的定义

非甲烷总烃(NMHC), 按《大气污染物综合排放标准详解》中定义为: 指除甲烷以外所有碳氢化合物的总称, 主要包括烷烃、烯烃、芳香烃和含氧烃等组分。烃类物质在通常条件下, 除甲烷外多以液态或固态存在, 并依据其分子量大小和结构形式的差别具有不同的蒸气压, 因而作为大气污染物的非甲烷总烃, 实际上是指具有 C2~C12 的烃类物质。而《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T 38-1999)中的定义为: 指除甲烷以外的碳氢化合物(其中主要是 C2~C8)的总称^[1]。在规定的条件下所测得的非甲烷总烃, 是对于气相色谱氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷外碳氢化合物总量, 以碳计。《环境空气中总烃的测定气相色谱法》总

烃是指在本标准规定条件下, 用氢火焰检测器所测得气态碳氢化合物及其衍生物的总量, 以甲烷计, 从中扣除甲烷, 就是 NMHC 了^[2]。

1.2 TVOC 的定义

总挥发性有机化合物(TVOCs, Total Volatile Organic Compounds), 按美国 ASTM D 3960-98 标准将其定义为: 任何能参加大气光化学反应的有机化合物。美国联邦环保署(EPA)的定义为: 挥发性有机化合物是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外任何参加大气光化学反应的碳化合物。世界卫生组织(WHO, 1989)对总挥发性有机化合物的定义为: 熔点低于室温而沸点在 50~260 °C 之间的挥发性有机化合物的总称。我国《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002)^[3]和《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB 50325-2010)^[4]将其定义为: 利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样, 非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析, 保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。广东省地方标准《家具制造行业挥发性有机化合物排放标准》(DB 44/814-2010)规定在 101 325 Pa 标准大气压下, 任何沸点低于或等于 250 °C 的有机化合物, 简称 VOCs^[5]。常见的 TVOC 种类有烷烃/环烷烃、芳香烃、烯烃、醇、酚、醛、酮、萜烯、烃类、卤代烃、氧烃和氮烃、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等。

从上面对 NMHC 同 TVOC 的定义比较, 我们知道, 总挥发性有机化合物(TVOCs)和非甲烷总烃

(NMHC)是两个不同的概念,多数情况它们所描述的范围一致、定义上总挥发性有机化合物所涵盖的范畴大于非甲烷总烃,正因为如此,在做同一项目的不同两个监测因子 TVOC 和 NMHC 时,数值上前者要大于后者令人信服,但实验数据并非如此。本文的主要目的就是解决两者的大小比较问题。

2 NMHC 与 TVOC 的分析方法比较

2.1 NMHC 的分析方法

我国目前对 NMHC 的分析测定有以下几个分析方法:①《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法》(HJ/T 38-1999);②《环境空气总烃的测定气相色谱法》(HJ 604-2011);③《有机污染物的监测总烃及非甲烷烃气相色谱法》(空气和废气监测分析方法第四版)。这几个方法的共同原理是:用双柱双氢火焰离子化检测器气相色谱仪,注射器直接进样,用氢火焰检测器所测得气态碳氢化合物及其衍生物的总量,以甲烷计,扣除甲烷的含量,就是 NMHC 了。

2.2 TVOC 的分析方法

目前对 TVOC 的分析方法有:①《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002);②《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB 50325-2010);③《家具制造行业挥发性有机化合物排放标准》(DB 44/814-2010)、《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》(DB 44/815-2010)^[6]、《表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准》(DB 44/816-2010)^[7]、《制鞋行业挥发性有机化合物排放标准》(DB 44/817-2010)^[8]。这几个分析方法的共同测定原理是:用氢火焰离子化检测器气相色谱仪对 Tenax-TA 吸附管富集采样后的吸附管通过热解吸装置导到气相色谱仪,分析测定吸附组份各化合物的含量然后求和,未知化合物以甲苯计,求和的值就是 TVOC 值。

从上面对 NMHC 同 TVOC 的分析方法的比较,可以看出,在分析方法上,两者都是以氢火焰检测器检测气态碳氢化合物及其衍生物,从这点上看,两者的范围又是一致的。不同的是做 NMHC 气相色谱出的是一个总峰,而做 TVOC 出的是各个不同化合物的单峰。NMHC 是用玻璃注射器采集的一个瞬间样品,而 TVOC 测定是某一段时间连续采样的富集样品。正因为两者采集的样品和定量方法的不同,虽

然监测的是同一地点,但两种检测结果实际上没有严格计量意义上的可比性。在大型的环评监测中,一天中有不同的时段和连续多天的监测频率,这样 TVOC 和 NMHC 的数值的大小比较具有倾向性。下面我们就创造可比条件对 TVOC 与 NMHC 数值大小进行详细分析。

3 等浓度下 NMHC 与 TVOC 的数值比较

以下实验从配制苯、甲苯、间二甲苯混合标准气体和实际采样的环境空气创造等浓度条件对 NMHC 和 TVOC 的实验浓度数值进行对比分析。

3.1 TVOC 与 NMHC 描述同一浓度标准气体的数值比较

3.1.1 仪器

HP 5890 Series II 气相色谱仪配气体进样器和 FID 检测器,HP 3365 化学工作站。

二次快速热解吸仪:Auto TDS-III 型,北京踏实科贸有限责任公司。

BTH-10 型活化仪:北京踏实科贸有限责任公司。

Tenax-TA 吸附管:北京劳动保护研究所。

3.1.2 色谱条件

3.1.2.1 TVOC 分析条件

色谱柱:AE.2.5%有机皂土+2.5%DNP,4 m×1/8,兰州安泰;氮气流量:30 mL/min,空气流量:300 mL/min,氢气流量:25 mL/min;进样口温度:200℃,柱温:78℃,检测器温度:200℃。

3.1.2.2 NMHC 分析条件

色谱柱:ATEO.玻璃微球色谱柱(做总烃用),1 m×1/8,兰州安泰;氮气流量:30 mL/min,空气流量:300 mL/min,氢气流量:25 mL/min;进样口温度:200℃,柱温:120℃,检测器温度:200℃。

色谱柱:ATEO.GDX-104(做甲烷用)2 m×1/8,兰州安泰;氮气流量:30 mL/min,空气流量:300 mL/min,氢气流量:25 mL/min;进样口温度:200℃,柱温:30℃,检测器温度:200℃。

3.1.3 热解吸条件

二次解吸温度:260℃;二次解吸时间:2 min;二次进样时间:40 s;传输线温度:100℃。

3.1.4 Tenax 吸附管活化

Tenax 吸附管在使用前应通氮气加热活化,活化时间不小于 30 min,活化至无杂质峰。

3.1.5 标准样品

本实验用的标准样品为广州市卓正气体有限公司提供,各化合物浓度如下表 1:

表 1 标准气体中各化合物的浓度

化合物	浓度(ppm)	浓度(mg/m ³)
苯	105	365.625
甲苯	101	414.820
间二甲苯	119	563.125

* 甲烷标准气体的浓度为 115 ppm(82.14 mg/m³)

3.1.6 实验方法与步骤

按照上述 3.1.2 给出的仪器及分析条件,调节好色谱仪 HP 5890 的各个参数,分别进行 NMHC 和 TVOC 的实验分析。

TVOC 和 NMHC 描述同一测定气体的 2 个不同指标,由上述分析得知,两种检测结果没有严格计量意义上的可比性。基于都以质量浓度(mg/m³)为单位,以下我创造了一个等同条件让它们具有可比性做了一系列实验。用表 1 给出的三种化合物于 100 mL 玻璃注射器中,依次稀释 2 倍、5 倍、10 倍、25 倍、50 倍、100 倍、200 倍、500 倍组成 8 个点的浓度系列。用顶空进样器将它们依次分别导入总烃空柱中测总烃数据,导入 AE.2.5%有机皂土 +2.5%DNP,4 m×1/8 色谱柱中测 TVOC 数据,各用各自的分析方法。苯、甲苯、间二甲苯按照 1 的定义和 2 的分析方法,既是 NMHC,又是 TVOC,因此就创造了同一浓度的气体用 NMHC 和 TVOC 2 个指标进行描述,解决了样品同一性问题。给定气体中无甲烷,测得的总烃数据就是该组份的 NMHC 数据。测得的实验数据见表 2。

表 2 NMHC 和 TVOC 描述同一浓度苯、甲苯、间二甲苯混合标气的实验数据

对表 1 气体的稀释倍数	标准气体 (mg/m ³)	NMHC(以甲烷计)		TVOC (mg/m ³)
		峰面积	浓度 (mg/m ³)	
500	2.687 14	27 367	6.050 36	2.687 14
200	6.717 85	48 344	10.683 8	6.717 85
100	13.435 7	83 562	18.462 8	13.435 7
50	26.871 4	148 448	32.795 0	26.871 4
25	53.742 8	294 601	65.077 5	53.742 8
10	134.357	739 863	163.428	134.357
5	268.714	1 398 063	308.812	268.714
2	671.785	3 326 277	734.720	671.785

标准气体浓度为苯、甲苯、间二甲苯浓度之和, NMHC 的浓度由 ATEO.玻璃微球色谱柱中甲烷的标准曲线计算面得(该柱中甲烷的标准曲线为: $y=4527.3x-24.81,R^2=1$)。TVOC 的浓度为苯、甲苯、二甲苯的浓度求和。

用上表中标准气浓度对 NMHC 的浓度和 TVOC 的浓度数据进行相关性分析,见图 1。

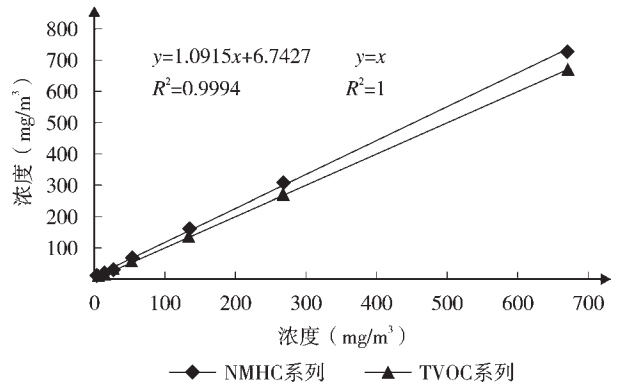


图 1 NMHC 和 TVOC 的浓度分别与苯,甲苯,间二甲苯浓度之和的相关性

由上图得知,苯、甲苯、间二甲苯三种化合物比例恒定,无论浓度怎样变化,测到的 NMHC 数值总是位于同浓度点测得的 TVOC 数值之上,明显看到用 NMHC 和 TVOC 描述同一浓度点苯、甲苯、间二甲苯混合气时 NMHC 的实测数值大于 TVOC 的实测数值。本次分别用单标气体苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯按上述方法做 NMHC 和 TVOC 的浓度对各自单标气体的浓度的相关图,得到每一个的 NMHC 的实测数据都大于 TVOC 的实测数据。因此,无论苯、甲苯、二甲苯、乙苯中的一种或多种物以任何比例混合,对其做 NMHC 和 TVOC 两个指标,NMHC 的实测数值都是大于 TVOC 的实测数值的。NMHC 与 TVOC 有人基于 FID 的检测原理提出有效碳这一概念建立它们间的等量关系有待研究^[9]。环境空气中苯系物是其有机化合物的主体,因此,同一点的 NMHC 和 TVOC 2 个指标,可以推断出 NMHC 的实测数值(以甲烷计)应是大于 TVOC 的实测数值的,下面我用实验数据验证这一推断。

3.2 环境空气中 NMHC 与 TVOC 的数值比较

环境空气做 NMHC 和 TVOC,按方法《环境空气总烃的测定气相色谱法》(HJ 604-2011)和《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002),NMHC 和 TVOC

的范围一致。只需将做 NMHC 分析的瞬时样转化成一段时间内的平均样, 就可以同该段时间内的 TVOC 数值进行等同条件比较。

在广州市环境保护科学研究院大楼 10 楼顶天台东边布采样点 1# 和西边布采样点 2#。在 1# 和 2# 点分别在 9:00~9:30、11:00~11:30、14:00~14:30、16:00~16:30 4 个时间段进行气体采集。用 TH-110C(吹气采样)采样仪以 0.1 L/min 的速率向洁净的采样袋(3 L)吹气采样 30 min, 得到 3 L 环境空气做 NMHC 用。用 TH-110B(抽气采样)采样仪以 0.3 L/min 的速率向 Tenax TA 吸附管中采样 30 min, 做 TVOC 用。分别记下各采样时段的气温、气压。1# 点做 NMHC 的 4 个样品分别命名为 N₁₋₁、N₁₋₂、N₁₋₃、N₁₋₄, 做 TVOC

的 4 个样品分别命名为 T₁₋₁、T₁₋₂、T₁₋₃、T₁₋₄; 2# 点做 NMHC 的 4 个样品分别命名为 N₂₋₁、N₂₋₂、N₂₋₃、N₂₋₄, 做 TVOC 的 4 个样品分别命名为 T₂₋₁、T₂₋₂、T₂₋₃、T₂₋₄。由于吸附管是 30 min 累积采样, 本法中 30 min 采气袋采样就是 30 min 的平均样, 这样就创造了可比条件对 NMHC 和 TVOC 进行对比分析。实验数据如下:

说明: 表 3 中的总烃与甲烷数据按各自的标准曲线计算而来, 表 4 中苯、甲苯、对、间、邻二甲苯按各自的标准曲线计算而来, 未知 VOC 是指出峰但未定性的化合物, 浓度以甲苯的标准曲线计算而来, TVOC 的浓度为苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯及未知 VOC 的浓度之和。

表 3 采样气体做 NMHC 的峰面积与浓度

名称	峰面积				浓度(mg/m ³)		
	总烃 +O ₂	O ₂	总烃	CH ₄	总烃	CH ₄	NMHC(以 CH ₄ 计)
N ₁₋₁	14 674	4 355	10 319	6 964	2.051	1.275	0.78
N ₁₋₂	13 696	4 355	9 341	6 778	1.847	1.234	0.61
N ₁₋₃	15 175	4 355	10 820	6 921	2.156	1.265	0.89
N ₁₋₄	15 622	4 355	11 267	7 186	2.249	1.323	0.93
N ₂₋₁	14 533	4 355	10 178	6 556	2.022	1.186	0.84
N ₂₋₂	15 239	4 355	10 884	7 954	2.169	1.490	0.68
N ₂₋₃	14 733	4 355	10 378	8 156	2.064	1.534	0.53
N ₂₋₄	14 567	4 355	10 212	7 374	2.029	1.364	0.67

表 4 采样气体做 TVOC 各组份的峰面积与浓度

名称	峰面积			浓度(mg/m ³)		
	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
T ₁₋₁	16 669	6 342	3 412	0.005	0.002	0.001
T ₁₋₂	19 433	11 253	4 751	0.005	0.003	0.001
T ₁₋₃	18 187	30 688	8 170	0.005	0.007	0.002
T ₁₋₄	15 460	16 110	3 607	0.004	0.004	0.001
T ₂₋₁	14 732	17 182	8 424	0.004	0.004	0.002
T ₂₋₂	38 955	37 754	7 396	0.011	0.009	0.002
T ₂₋₃	38 465	34 377	9 257	0.011	0.008	0.002
T ₂₋₄	32 108	34 068	5 973	0.009	0.008	0.001

名称	峰面积				浓度(mg/m ³)		
	苯	甲苯	未知 VOC	未知 VOC(以甲苯计)	苯	甲苯	TVOC
T ₁₋₁	37 115	136 388	298 677	0.046	0.006	0.021	0.080
T ₁₋₂	44 058	88 492	236 835	0.037	0.008	0.014	0.067
T ₁₋₃	41 700	90 332	249 800	0.039	0.007	0.014	0.074
T ₁₋₄	63 686	94 143	356 089	0.055	0.011	0.015	0.090
T ₂₋₁	58 113	75 305	414 991	0.064	0.010	0.012	0.096

续表 4

名称	峰面积				浓度(mg/m ³)		
	苯	甲苯	未知 VOC	未知 VOC(以甲苯计)	苯	甲苯	TVOC
T ₂₋₂	41 656	173 582	225 570	0.035	0.007	0.027	0.090
T ₂₋₃	31 731	92 583	291 109	0.045	0.005	0.014	0.086
T ₂₋₄	44 172	102 984	352 292	0.055	0.008	0.016	0.097

将表 3 中的 NMHC 数据和表 4 中的 TVOC 数据做柱形分析,见图 2。

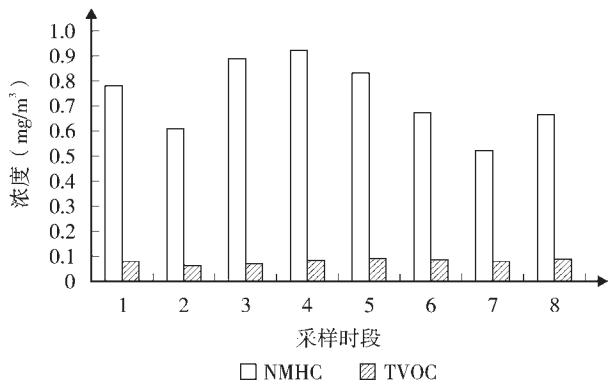


图 2 采样气体 NMHC 和 TVOC 的浓度柱形图

1、2、3、4 分别为 1# 4 个时段的数据;5、6、7、8 分别为 2# 4 个时段的数据。

从上面柱形图中我们明显看出,同一地点同一采样时段的环境空气 NMHC 的实验数值明显大于 TVOC 的实验数值。

4 结论

NMHC 和 TVOC 由于样品采集(NMHC 是瞬时样、TVOC 是累时样),计量基准(NMHC 以甲烷计、TVOC 以甲苯计),定量方法(NMHC 以总峰定量、TVOC 以单峰求和)的不同,两种检测结果没有严格计量意义上的可比性。基于都以质量浓度(mg/m³)为单位,同等条件下的数据比较具有倾向性,就是等同样品条件下,NMHC 的监测数值大于 TVOC 的监测数值。有人认为 TVOC 由于有解析效率^[10]而导致有机物吸附采样脱附解吸后的量少于直接从柱头进样的量,导致 TVOC 数据偏低,其实没有必要担心,因为我们的计算是以标准样品同样的吸附解吸做的曲线计算的,不是以柱头直接进样做的曲线计算的。做环境空气的两个指标,虽然存在瞬时样和累时样的不对等,但大多数情况下,环境空气较稳定,瞬间样能反映一段时间内的空气质量,因此在做两个指标

时,大家都不经意的就会进行比较。由于本次做了大量两支 Tenax TA 吸附管串联实验,后一支采样管的色谱图同空白采样管差不多,这样可以断定第一支吸附管完全吸附了采样气体中的有机化合物而排除吸附效率低导致测得 TVOC 数据偏低的这一影响因素。对于同一地点实验数值 NMHC 多数情况下大于 TVOC,通过上面的对比分析,不是由于做 TVOC 有解吸效率问题导致数据偏低,不是瞬时样与累时样不对等而无法比较,也不是吸附管的吸附效率问题导致数据偏低,而主要是由于做这两个指标各自用的计算参比物决定的。NMHC 计算是以甲烷计,TVOC 计算是各已知化合的浓度之和,再加上未知化合物以甲苯计算得到的浓度。另一个因素是做实际样品时某些化合物的量大小单个出峰低于方法的检出限而未能计入 TVOC 的计算导致数据偏低,而在做 NMHC 时由于是出一个总峰,虽然单个化合物的量小但数目多反而能检到。对于现实监测中少有的 TVOC 实验数值大于 NMHC 数值的,原因在于该采样点位于有机废气污染源内,做 NMHC 的某一瞬间采样时偶尔采到低值。

5 参考文献

[1] 国家环境保护总局. HJ/T 38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,1999.

[2] 中华人民共和国环境保护部. HJ 604-2011 环境空气 总烃的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2011.

[3] 国家质量监督检验检疫总局,卫生部,国家环境保护总局. GB/T 18883-2002 室内空气质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[4] 中华人民共和国住房和城乡建设部,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 50325-2010 民用建筑工程室内环境污染控制规范[S]. 北京:中国标准出版社,2011.

[5] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局. DB 44/814-2010 家具制造行业挥发性有机化合物排放标准[S/OL]. [2010-11-01].

- [6] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局. DB 44/815-2010 印刷行业挥发性有机化合物排放标准[S/OL]. [2010-11-01].
- [7] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局. DB 44/816-2010 表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准[S/OL]. [2010-11-01].
- [8] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局. DB 44/817-2010 制鞋行业挥发性有机化合物排放标准[S/OL]. [2010-11-01].
- [9] 余益军,戴玄吏,王荣俊,等. 化工园区空气中非甲烷总烃与挥发性有机物的定量关系[J]. 化工环保,2005,30(5):454-457.
- [10] 叶梦西,巫静,罗海鲲,等. 图像法探讨Tenax TA 吸附/二次热解吸气相色谱法测定苯系物的解吸效率变化的机理[J]. 杭州化工,2012,42(1):32-37.

Comparison between the Monitoring Results of NMHC and TVOC

Ye Mengxi Zhang Zhanyi Luo Haikun Li Yunhui Chen Jie He Jianxin

Abstract This paper explains the relation between non-methane hydrocarbons(NMHC) and total volatile Organic compounds (TVOCs) by their definitions and analytical methods. In the creation of the same conditions, the numerical difference between NMHC and TVOCs is analyzed in detail. It is revealed that the main reason that NMHC monitoring data is larger than TVOC monitoring data lies in the different reference compounds used in the calculations.

Key words non-methane hydrocarbons total volatile organic compounds comparative analysis

(上接第 7 页)

3.2 总结

水环境应急指挥系统需要的信息面广,需要大量的基础数据支持,因此在系统设计的时候,不但需要充分考虑目前的情况,更要留有余地,为日后系统添加更多类型的数据留有接口;同时环境应急指挥系统的信息、数据均是不断累积更新的,在使用的过程中,应当不断的更新数据,提高系统的生命力。此外,水环境应急指挥系统的设计应该考虑到“平战结合”,在发生环境应急事故时,系统可作为应急决策的支持系统,在日常办公中,系统则可以作为环境监

测站的数据中心和资料库,可以在系统中查询到各类监测基础数据以及应急基础数据,更充分的发挥系统的作用。

4 参考文献

- [1] 姚敏德,钱文杰,王强. 基于 GIS 的苏州工业园区环境应急指挥系统[C]//2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷). 北京:中国环境科学学会,2010:2004-2116.
- [2] 魏毅峰. 突发环境事件应急指挥系统框架设计[J]. 湖北广播电视大学学报,2011,31(10):158.
- [3] 刘国庆. 突发环境事件应急指挥系统的设计与研究[J]. 信息网络安全,2006(6):54-56.

Introduction to the Design and Application of Emergency Response Control System for Aqua Environment

Chen Yuhui Chen Binji Liu Jianhui

Abstract Currently, environmental emergency response is one of the top priorities of governmental departments at different levels. An environmental emergency response control system includes systems of advance warning, monitoring, prediction, and response. Application of the environmental emergency response control system for different emergent environmental pollution events can significantly improve the response effectiveness and minimize adverse environmental and social impact. The thesis is based on a case of design and application of an emergency response control system for the aqua environment in Guangzhou for the purpose of providing reference for future designs of the same type of control system.

Key words environmental emergency response environmental emergency response control system design application

各种辐射主要来源和相关防护措施及对策简介

张虎山 刘慧杰 陈汉石 余黛诺
(广州军区环境监测站, 广州 510507)

摘 要 文章对辐射的概念、分类、主要来源、环境污染、健康危害、防护措施进行了一些阐述。核辐射是电离辐射中危害最大的特殊形式, 电磁辐射是非电离辐射中值得关注的主要形式。对电离辐射和电磁辐射的主要来源和日常设备进行了分析归纳, 以方便大家理解和认识辐射来源。在指出辐射环境污染和健康危害的同时, 提出了“普及知识、公众参与, 严格标准、落实制度, 政府主导、防患事故。”的综合防护对策, 并重点就个人防护方法进行了研究整理。文章对普及辐射知识、提高辐射防护意识和掌握基本的防护手段等三个方面将起到积极作用。

关键词 核辐射 电离辐射 电磁辐射 辐射防护

随着核能、放射源和射线装置在发电、工业生产、核医学和军事领域的广泛应用, 电离辐射的负面作用越来越受到国际社会的高度关注; 另外, 电磁技术在通讯、电力、雷达和家电行业全面普及, 其所带来的电磁辐射问题也开始让老百姓忐忑不安。去年日本福岛核危机更是引发了全球核恐慌。我国核电站、核能利用和电磁技术正处于大力发展时期, 也面临着辐射安全问题的严峻挑战。因此, 对核能利用和电磁技术发展的同时, 应大力加强辐射知识普及、防护技术研究和核事故应急处理模拟训练, 以减少环境辐射污染和核灾害。普及老百姓辐射防护知识、常识, 消除盲目恐惧心理, 促进社会和谐稳定。本文对辐射类型、主要来源、健康危害及其防护措施进行一些阐述, 以普及辐射知识, 提高公众辐射防护意识。

1 辐射概念与分类

辐射是指以波或粒子的形式向周围空间或物体发射并在其中传播能量的过程。按其发射形式, 辐射可分为粒子辐射、射线辐射、电磁波辐射、热辐射、声辐射等多种形式; 按其辐射对象是否产生电离效应可分为电离辐射和非电离辐射两大类。

电离辐射是指通过直接或间接作用使物质电离的辐射。如核设施、放射源、射线装置等产生的 α 粒子、 β 粒子、 γ 射线、 X 射线和中子等都属于电离辐射。 α 粒子实际上是氦原子核, 它的穿透力小, 只要用一张纸就能挡住, 但其电离作用大, 一旦吸入体

内, 危害极大, 是典型的内照射粒子。 β 粒子实际上是高速电子流, 有一定的穿透力, 皮肤沾上后可明显烧伤皮肤深层, 但电离作用比 α 粒子小得多, 即使进入人体, 危害也比 α 粒子小很多。 γ 射线来源原子核本身激发跃迁或 γ 衰变, 是一种光子流, 它是一种短波, 其穿透力极强, 能穿透人体和建筑物, 可危害的距离很远。 X 射线其性质与 γ 射线类似。中子极不稳定, 可自发地产生 β 衰变并伴有 γ 或 X 射线, 其防护更难。核辐射是电离辐射中危害最大的一种形式, 在宇宙和自然界中也有许多物质能产生放射性污染, 一般情况剂量很小, 危害不大, 但在核爆炸、核电站或核动力潜艇事故泄露大量放射性物质时, 会产生很大范围的人员伤亡、严重的生物灾害和持久的环境污染。核辐射是当今世界倍受关注的环境污染之一。

非电离辐射是指不具有足够能量将物质原子或分子电离化的一些辐射, 即辐射对象不产生电离效应。如紫外线、红外线、电磁波(射频)、电磁场(工频)和微波等都属于非电离辐射, 其中, 电磁辐射是非电离辐射的主要形式, 它是变化的电场和变化的磁场相互作用而产生的一种能量流, 一般特指频率在 100 KHz 以上电磁波, 如无线发射台、高压线、变电站、手机、电脑、电视机、功放机、电视塔、雷达站、卫星发射站、微波炉等设备所产生的辐射均属于电磁辐射。电磁波(射频)的辐射强弱与其频率、波长或光子能量有关, 电磁场(工频)的辐射强弱与电场、磁场

强度有关。从危害严重程度讲,放射源、 γ 射线、 x 射线等电离辐射的危害远远大于雷达、微波、变电站、手机等电磁辐射。

2 辐射的主要来源

电离辐射主要来源于宇宙射线、地壳中天然放射性核素和人类核能核技术应用中产生的人工电离辐射源。宇宙射线到地面的辐射强度一般很低,主要受海拔高度、纬度和太阳活动等影响,对此,航天领域研究较多,普通大众无需太多关注。地壳中天然放射性核素主要存在于天然大理石和花岗岩中,常见的有 ^{232}Th 、 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{40}K 、 ^{87}Rb 、 ^{138}La 、 ^{147}Sm 、 ^{176}Lu 等放射性核素。天然放射性核素辐射对人类的危害主要发生在火山喷发、地震和采矿、冶炼、建筑装修、矿石宝石贮存等情况。对此,人们应给予适度重视,减少不必要的污染。人工电离辐射源是我们关注的重点,它是指常用的各种放射源和射线装置。包括军事训练用校验源(如防化兵用的钴-60、铯-137、钾-40等)、科研机构和工业上用的放射源(如加速器、中子源、无损探伤仪、示踪剂、同位素等)、治疗用射线装置(如CT扫描仪、伽马刀、核磁共振、 x 光机、碎石机和钴-60治疗机等)。另外,大型核电站和军事上使用的核武器、核潜艇也是人工电离辐射源,只是赋予特殊用途而已,其放射性核物质及设备的管理和控制十分严格,只有在发生核泄漏事故时才会造成核辐射,平时对外辐射剂量很小,不会造成健康危害。当然一旦发生事故,往往造成严重的核灾难或核危机。

电磁辐射主要来源于:①通讯设备,如广播、电视发射台、地面卫星站、手机、寻呼机、对讲机、子母机、信号塔、交换机、总机等通讯工具和场所;②电力设备,如高压输电、高压变压器、变电站、发电房、电闸等;③雷达设备,如雷达波接收装置、放射装置、信号台、航空航海指挥塔等;④家电设备,如微波炉、热疗机、磁疗机、大功率电视机、电磁炉、电烤箱、电磁打火设备等;⑤工业或医用电磁设备,如火力发电站、热合机、高频冶炼、巨型计算机、医院热疗机、B超、彩超、磁共振成像设备等;⑥电火花设备,如电气化机车、电车、汽车电打火器等。以上人工电磁辐射可以从设备功率、使用频率、居住距离上加以控制和防护。而太阳紫外线、地球热辐射和雷电等天然电磁辐射是不可控制的,只能进行适当的个体防

护,以减轻危害。

3 辐射防护

辐射可以产生严重而持久的环境污染,其放射性物质可以污染大气、海洋、地下水、土壤、农作物、蔬菜水果,在动植物体内蓄积,造成食品污染或进入人体。对人体的危害很大,可以产生皮肤烧伤、眼睛白内障、白血病、胎儿畸形、孕妇流产、性功能衰退、男性精子减少、脱发、老人植物神经功能紊乱、免疫力下降、癌症。因此,加强辐射全面防护十分重要,对此,当前我国辐射防护应“以预防为主,多法并举”的方针,即要做到“普及知识、公众参与,严格标准、落实制度,政府主导、防患事故。”

3.1 大力普及辐射知识,引导公众积极参与

辐射专业性很强,中国老百姓缺乏辐射相应知识,有人甚至连基本的常识也不懂,十分需要大众化知识普及。首先要求辐射科研、教学、监测领域的专家教授编写出版辐射科普教材,并走进广大民众中,深入浅出地讲授辐射知识,传播防护方法,消除“谈核色变”的恐惧心理,正确认识利用核和电磁技术给人类带来的好处。其次,要利用电视、广播、报纸、公益性广告宣传辐射防护小常识;其三,在中小学课本案例中加入辐射知识和防护实例,确保下一代有足够的常识来认知核和电磁技术使用的利与弊。

3.2 建立健全辐射事故应急机制,预防核灾难

在全国、全军要尽快建立辐射事故应急救援指挥体系,明确各级职责。培训专业骨干,建立辐射专家库。开展辐射普查,摸清底数,对核设施、放射源、射线装置和装备逐个登记造册,建立全军或全国辐射信息数据库系统,完善各级辐射监测监督机构,加强辐射装备监测督查工作,落实技术防护硬措施。制订应急预案,定期开展演练。切实提高辐射应急监测能力和事故紧急救援能力,消除重大核事故,维护社会安全稳定。

3.3 控制个人行为方式,加强个人防护

个人防护重在行为方式和生活习惯养成。①在工作、训练中对需接近放射源和放射装置的个体,应严格落实距离防护和屏蔽防护措施,使用后的放射源要密封,双人双锁管理,尽量减少累积剂量,一旦发生泄露应立即启动应急预案,同时,采取隐蔽、转

(下转第 29 页)

广州市在用机动车排气监管工作状况分析

张小雯

(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘 要 广州以创建国家环保模范城市和承办 2010 年亚运会为契机,通过印发《广州市机动车排气污染防治工作方案》,全面部署机动车排气污染防治工作,并逐步形成多方位的排气监管制度和措施,为广州市全面实施机动车排气监管和完善 I/M 制度打下了良好基础。

关键词 机动车 I/M 制度 环保标志 简易工况法

近年,广州市以创建国家环保模范城市(以下简称创模)、承办 2010 年亚运会等为契机,全面部署了广州市机动车排气污染防治工作,使广州市机动车排气监管各项工作得到了稳步推进。其基本思路是以环保标志为抓手,通过修订《广州市机动车排气污染防治规定》(以下简称防治规定)、推进简易工况法的实施、加强信息化建设、强化与完善 I/M 制度等各项措施,逐步实现全市机动车排气的全方位监管工作。

1 创模和承办 2010 年亚运为机动车排气监管工作带来了良好机遇

1.1 印发《广州市机动车排气污染防治工作方案》,全面部署机动车排气监管工作

为推动机动车排气监管体系的建立与完善,2005 年市环保局利用广州创模这一契机,广州市政府印发了《广州市机动车排气污染防治工作方案》(以下简称方案),对全市机动车排气监管各项工作进行了全面部署。方案共包括了新车源头污染控制、在用车污染控制、高排放车辆淘汰、法规体系建设、防治能力建设等 5 个子方案,涉及的内容包括提前实施国Ⅲ标准、实施简易工况法排气检测、加强信息化建设、完善法规体系、加强道路和用车大户抽检、建立黑烟举报制度和义务监督员制度、建立环保标志管理制度、加强外地车辆监管等各个方面,明确了政府各部门在相关工作中的职责与职能,涉及的部门包括环保、公安、交委、质监、法制、经贸、物价、财政、市政、环卫等十多个部门。

1.2 修订《广州市机动车排气污染防治规定》,为机动车排放监管工作提供法律保障

立法是做好监管工作的基础与保障。早在 1997 年广州市就出台了第一部机动车排气污染防治法规——《广州市机动车排气污染防治规定》,2007 年又根据方案要求,对防治规定进行了重新修订,修订后的防治规定涉及的内容广,基本包含了 I/M 体系的各个方面(见表 1),这为健全和完善广州市 I/M 制度打下了良好基础。

1.3 发挥协调机制作用,为机动车排气监管营造更好的工作氛围

为加强机动车排气监管工作,1997 年广州市成立了由市长挂帅、市政府秘书长和市环保局局长任副组长、相关部门一把手为成员的广州市机动车排气污染防治协调领导小组及由相关部门具体负责人参加的机动车排气污染防治协调办公室(以下简称协调办),并由市环保局负责协调办日常事务。自此广州市机动车排气监管工作建立起了良好的协调机制,广州市机动车污染防治各项工作能良好开展并得到公安、交通等部门的良好支持与配合,都得益于该协调机制的建立。

协调办成立后,广州每年至少组织召开两次机动车污染防治工作协调会议,主要解决日常工作中出现的问题,重大问题提交协调领导小组研究解决。在市政府的重视下,广州市机动车排气监管工作得到了良好发展,部门间的支持配合力度明显增强,过

表 1 《广州市机动车排气污染防治规定》主要条款内容说明

条款类别	条款包含的主要内容	涉及条款与责任部门
机制的建立	将机动车排气污染防治纳入城市总体规划,市环保局实施统一监管,建立监管协调机制,公安、交通、质监、工商、经贸等部门对执法工作予以配合	第三、四、五条,责任部门为市政府、环保、公安、交通、质监、工商、经贸等部门
信息化建设	建立机动车检测信息管理系统,为行政管理部门执法提供统一的数据信息	第六条,责任部门为环保
车辆登记	环保部门定期发布国家新车型目录,入籍登记上牌车辆执行广州市新车排放标准	第八、九条,责任部门为公安、环保
监督管理	实施聘任机动车排气义务监督员制度,实施机动车排气污染定期检查与强制维护制度,实施机动车环保标志分类管理	第七、十一、十八条,责任部门为公安、环保、质监
定期检验	营运车辆实施排气许可制度,将排气检测作为机动车安全技术检验的必要条件,明确提出无法通过维修达标车辆应强制其报废	第十二、十三、十九条,责任部门为交通、公安
维修企业管理	将排气污染控制指标纳入维修质量保证之内	第十四条,责任部门为交通、环保
其 它	包括不允许拆除、闲置或擅改机动车排气污染控制装置,燃油使用规定,检测机构的管理,抽检、黑烟举报以及处罚条例等	其它相关条款,责任部门为公安、交通、经贸、环保

去难办、想办却办不了的事情都能得到相关部门的良好支持与配合,并且大多能办成,广州市机动车排气监管工作目前已形成一种良好融洽工作氛围。

1.4 加强队伍建设,为实施机动车排气监管打下良好基础

1996 年初广州市环保局利用国家环保局广州机动车排污监控中心成立之机,通过市政府争取了 60 个机动车排气监测专职编制,并以广州市环境监测中心站原尾气队为基础,建立了监督、监理、检测 3 个专职机动车排气监管部门,监测队伍人数超过 110 人。随着机动车排气监管工作的发展,广州一些区县也在其环境监测站建立了相应的排气监管队伍,番禺区还设立了编制近 40 人的专职机动车排气监管大队,目前全市从事机动车排气监管工作的人员已接近 200 人。

1.5 环保标志核发与排气定期检验已建立良好的排气监管工作链

广州 2007 年 9 月 1 日开始对国Ⅲ车核发环保标志,2008 年 1 月 1 日开始对全市车辆核发环保标志,至 2009 年底已完成近 120 万市籍车辆,几十万外籍车辆的标志核发工作,并于 2009 年 1 月 1 日起逐步对黄标车实施限行,建立起基本的环保标志的

监管制度。2011 年 6 月广州市正式采用简易工况法实施在用车的排气定期检验工作,并将排气定期检验工作与环保标志的核发工作、机动车安全定期检验工作直接关联,至此,广州市已真正形成了一种科学、合理和有效的机动车排气监管工作机制。

1.6 加强能力建设,拓展排气监管业务范围

机动车排气监管作为广州 2010 年亚运空气质量保障行动方案中的一项重要工作,广州市政府投入了大量资金加强其能力建设,除积极推进简易工况法的实施、更新常规监测设备外,又投入近 4 000 万用于流动监测车和遥测车及相关设备的购置,到 2010 年亚运会召开前,广州就拥有 7 台机动车排气检测流动车及设备和 12 台遥测检测车及设备。随着检测技术与检测能力的不断提升,广州机动车的排气检测体系将涵盖我国在用车排放法规体系的各个方面,整体监管能力和水平也将跃上新的台阶。

2 新形势下广州机动车排气监管工作面临的问题

2.1 I/M 制度需要进一步完善

经过近 20 a 的发展,广州市机动车排气监管能力得到了较大提升,排气监管范围不断扩宽,已建立

了较为完善的监管体系,然而作为 I/M 制度一项重要内容的排气维修制度却显得乏力。虽广州市交通管理部门建立了包括维修企业资质认证及维修工作的信息化管理等一套较完善的维修管理体系,但由于其维修管理体系的重点主要放在车辆的安全、动力性能等方面,而排气维修却始终处于一种附属地位,加上部门间没有实现数据的共享,使得排气检测与排气维修处于脱节状况。

2.2 信息化建设相对滞后

近年,广州也在加强机动车排气监管的信息化建设工作,建立了黑烟举报、标志核发管理及机动车排放监督管理一期(以下简称监管一期)等信息管理系统,但由于受信息化投入经费限制,监管一期仅具备一般的数据管理、机构管理、设备管理、检测员管理等功能,有关视频监控、防舞弊措施、行政执法与管理、部门间的数据共享等目前仍在开发之中。

2.3 排气执法工作仍需加强

广州市机动车排气监管工作能取得良好成效,得益于广州市政府对机动车排气监管工作的重视,也得益于公安、交通、质监等相关部门的大力支持。但由于新的《中华人民共和国道路交通安全法》(以下简称“道交法”)于 2008 年 5 月 1 日起实施,公安交警部门不再对路检超标车辆实施处罚,而环保部门又没有有效的监管手段对道路抽检超标车辆实施有效控制,当前必须加快制定如何对道路抽检超标车辆实施有效监管的措施。

3 推进广州市机动车排气监管工作建议

3.1 以环保标志管理为抓手,建立良好的机动车排气监管链

广州市于 2008 年 12 月发布了限行公告,明确环保标志的核发与管理由环保部门负责,执法则由公安交警部门负责,即由公安交警部门在限行道路或限行区域路口设立禁行标志,对没有取得环保标志车辆或取得黄色环保标志但行驶在黄色环保标志限行区域的车辆实施处罚,这样既可发挥环保标志的监管作用,也没有违背“道交法”的有关规定,才能有效理顺环保执法与“道交法”之间的关系。

环保标志管理有了公安交警这一执法主体,环

保部门应充分发挥环保标志这一有效手段,强化环保系统的内部管理,应在实施简易工况法的基础上,进一步理顺排气检测与环保标志核发和换发的关系,通过排气检测严格把好环保标志核发关。对经道路抽检以及其它各种排气检测确认为超标的车辆,如不履行排气治理和排气处罚义务则不予换发环保标志。

3.2 积极进行部门协调,促进 I/M 体系的进一步完善

排气检测仅是一种监管手段,而不是目的。排气检测的目的是促成广大车主对车辆实施有效维修保养,保证车辆达标行驶,由此可见排气维修在机动车排气监管工作中的重要性。环保部门既要加强机动车的排气监管,也应考虑从广大车主的利益出发,促进维修企业保证排气维修质量。因此,环保部门应积极与交通部门协调,争取交通部门的支持与配合,利用目前广州交通部门建立的维修管理体系和信息化管理等条件,实现排气检测与排气维修的信息共享,也应积极与公安部门协调,保证排气执法工作的有效到位,只有将排气检测、排气维修、排气执法有效结合,才能使排气监管工作真正有效。

3.3 加强机动车排气监督管理系统建设,促进 I/M 制度的有效实施

机动车排气监管的对象是成百万的机动车,监管离不开信息化管理。简易工况法的实施,将机动车排气定期检测正式纳入环保部门管理,目前环保部门真正能良好管理的仅是检测数据和检测结果,而对超标车辆的处罚仍只能借助于公安车辆管理部门。显然缺乏信息化管理手段,不实现部门间的数据共享是行不通的。另外,广州市的机动车维修企业隶属交通部门管理,如缺乏部门间的信息共享,就无法对维修企业的排气维修质量进行监管。由此可见,加强机动车排气监督管理系统的建设,既可以有效促进 I/M 制度的形成与完善,也可以促进 I/M 制度的良好实施。

4 结束语

机动车排气监管工作是一项系统的工作,牵涉面广,监管的对象复杂,既需要得到政府及政府部门的支持,更需要得到社会和车主的理解。

Analysis of the Supervision and Control of Motor Vehicle Exhaust in Guangzhou

Zhang Xiaowen

Abstract Guangzhou took advantage of its bid for the title of a "national model city for environmental protection" and its hosting of the 2010 Asian Games to promulgate the Work Scheme on the Prevention and Treatment of Exhaust Pollution of Motor Vehicles in Guangzhou. With the release of the new regulation, Guangzhou has made comprehensive arrangements for the prevention and treatment of exhaust pollution of motor vehicles and progressively built a multifaceted exhaust supervision and control system, thereby laying a solid foundation for the supervision and control of exhaust of all vehicles in Guangzhou and for the improvement of the I/M system.

Key words Motor vehicle I/M system environmental labeling simplified operating condition method

(上接第 4 页)

表 9 突发性水污染事故指数范围及相应的事故级别

MI 值	事故级别	事故性质	表 现 形 式
>80	I	特别重大	造成水源地水质极度恶化,水质标准达不到地表水质量标准中的劣五类标准,取水口关闭 48 h 以上
40~80	II	重大	水质恶化较为严重,达不到地表水标准中的Ⅲ类水质要求,事故排除的特定污染物超标,取水口关闭 24 h 以上
20~40	III	较大	流域内部分水体水质恶化,主要水质指标不能达到Ⅲ类水质要求,取水口关闭 24 h 以内
<20	IV	一般	流域范围内水质异常,达不到水体质量标准中的Ⅲ类水质要求部分次要指标,需要经过水厂的深度强化处理

2.3.5 指数范围的划分

由上面的判断矩阵得到的指数权重及计算公式,我们将水污染事故后分为 5 个级别,如表 9 所示。

3 结语

按照“事前安全评估和事中快速应对”的原则,开展城市水源地突发性水污染风险评价研究,特别是对突发性水污染事故的危害程度进行级别判定,就能够确保突发污染事件发生后在尽可能短的时间内客观、科学、准确地评估水环境污染事件的危害性,为环保部门快速处置此类事件提供有效依据。

4 参考文献

[1] 罗岳平,邱振华,李宁,等. 美国饮用水安全阀及其评价[J]. 净水技术,2001,4(1):5-7.

[2] 杜锁军. 国内外环境风险评价研究进展[J]. 环境科学与管理,2006,31(5):192-194.

[3] 张羽. 城市水源地突发性水污染事件风险评价体系及方法的实证研究[D]. 上海:华东师范大学,2006:5-10.

[4] 张剑刚. 昆山市饮用水源地应急管理研究[D]. 上海:同济大学,2006:12-13.

[5] 陆雍森. 环境影响评价[M]. 上海:同济大学出版社,2002:12-17.

[6] 樊为刚,侯丽红. 层次分析法的改进[J]. 科技情报开发与经济,2005,15(4):153-154.

A Preliminary Study of the Methods for Determining the Class of Accidents in he Assessment of Abrupt Pollution Risks to Urban Water Sources

Peng Jing

Abstract This paper is focused on the class determination of the extent of the damage of abrupt pollution of urban water sources. The extent of the damage caused by abrupt water pollution accidents was classified and assessed using environmental risk assessment methods and the parameter index method in accordance with the parameter index standards of the classification of abrupt accidents. Such assessment is essential to the safety of the environment of water sources and is a vital link in the safety management system of urban water sources.

Key words abrupt water pollution environmental risks

污染源监督性监测面对的矛盾、危机及应对措施

王宇骏 张倩华 吴爱冬
(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘 要 污染源监督性监测是环境监管的重要手段,在经济和环保工作高速发展的今天,监督性监测也面临各种各样的矛盾和危机。文章在全面分析现阶段监督性监测所面临的矛盾与危机,提出关注监测全过程中的关键环节,并将关键点重点细化,最大程度地保证监督性监测数据的准确性,为环境管理提供有力的技术支撑。

关键词 污染源 监督性监测 应对

随着环保工作的深入,污染源监督性监测越来越重要,应用越来越广,监督性监测不同与日常的客户委托监测,它是政府部门进行环境监管的重要手段。在环保工作日益受到重视、环保与污染源企业发展日益紧密、媒体信息日益透明的今天,监督性监测质量的好坏都将对政府或企业造成直接的影响,环境监测部门作为污染源监督性监测的主体,也面临着愈来愈多的矛盾与危机,如何关注监测全过程中细节,是保证监督性监测质量的关键。

1 污染源监督性监测面对的矛盾与危机

1.1 矛盾

1.1.1 日益增长工作量与规范监测之间的矛盾

随着国家对污染源监控的重视程度越来越高,污染源的监控要求也越来越严格,因此污染源监测的数量也日益增加。目前许多的污染源均要求实施季度监测,在人力、物力有限的情况下,要按时完成所有的任务,需加班加点地进行,尤其在烟气和烟尘方面的监测,往往一条烟囱就需要耗费 2.5 h 的时间。同时,规范监测是监督性监测的生命线,规范监测意味着监测时间的保证,因此工作量增多、人力物力的限制、规范监测的时间约束成为了环境监测实验室所需要协调解决的矛盾。

1.1.2 不断推陈出新的环境标准与计量认证体系的矛盾

随着国家环境标准体系的不断完善,许多监测标准均发生了变更,根据计量认证的有关规定,监测

标准发生变更需提出申请并经过技术确认后才能使用计量认证标志。因此,往往会出现新的监测标准已实施但仍未获得计量认证方面的许可,导致监督性监测报告中个别发生监测标准变化的项目不具备合法性,对环境监管造成影响。

1.1.3 监测的瞬时性与数据合理性之间的矛盾

污染源监督性监测都是采用瞬时采样的方式,由于受人力、物力的限制,瞬时采样对于多个排污口不可避免地会对数据合理性造成影响,如处理前与处理后的问题、同一进口不同出口的问题。

1.1.4 手工监测数据与在线监测数据之间的矛盾

由于手工监测与在线监测的方法不尽相同,同时手工监测是瞬时采样,因此监督性监测出现超标时,企业方往往会以在线监测数据达标为由对监督性监测提出质疑。

1.1.5 检测设备的不断更新与评价标准滞后之间的矛盾

近年来环境监测实验室不断地对检测设备进行更新,许多更为精密的设备投入到污染源监督性监测当中,但由于新检测设备所采用的方法标准往往都不是评价标准中所指定的方法,因此限制了污染源监督性监测中方法的使用。

1.1.6 现场监测与实验室检测分离所带来的矛盾

目前许多环境监测实验室都将现场监测和实验室检测进行分离,分别由两个部门来实施,这种方式有利于监测全过程中各个环节的控制,一旦监督性监测结果出现不合理的现象,在全过程的核查中将

很难发现问题,我们日常所依赖的质量控制手段往往发挥不了作用。

1.1.7 监测报告数量庞大与审核签发的准确性之间的矛盾

监督性监测数量和频次不断增加,也带来了监测报告数量的增加,庞大的监测报告数量给报告的审核带来了压力,虽然监测报告有三级审核制度,但往往由于三级审核之间分工不明晰,前两级的审核往往流于形式,从而给授权签字人的签发报告带来了压力,一旦报告数量增多,将会影响签发报告的准确性。

1.2 危机

1.2.1 监督性监测报告决定了环境监管的有效性

监督性监测报告是环境监管十分重要的证据材料,报告的有效性往往决定了某次环境执法行动的有效性。反之,如果监督性监测出现问题,以致报告受到客户质疑,甚至一旦形成有效申诉,环境执法行动的成果将付诸东流。

1.2.2 监督性监测所面对的客户越来越专业

近年来,随着群众申诉意识的日益增强,许多污染源企业也聘任了专业知识丰富的环保管理人员,这些管理人员在从事本职工作之余,当发现监督性监测结果与意愿不符时,往往会查找相关的标准规范,查找监督性监测中存在的问题,并通过正常的途径向管理部门进行申诉,以达到推翻监督性监测结果的目的。

1.2.3 民营检测实验室的大量增加带来的冲击

随着环保监测市场的放开,越来越多的民营检测实验室进入到环保监测的领域,也开始承担起污染源监督性监测的任务,但由于民营检测实验室并没有受到环保行业更多的管理和制约,因此对环保领域的监测往往理解不到位,造成了监督性监测结果经不起推敲,从而也间接对环境监测部门造成了压力。

1.2.4 监督性监测是各类考核、绩效审计的重要依据

目前各类涉及环境保护的考核工作都离不开“污染源达标率”的指标,污染源达标率的主要支撑材料是污染源监督性监测报告,此外,对环境保护工作方面的绩效审计也是近年开展较多的一项活动,其中专项的绩效审核就必须提供相关所有的监督性监测报告,这里面涉及到监测频次、项目是否按照相

关国家评价标准的规定要求进行。

1.2.5 监督性监测所要求的时效性越来越高

由于目前环境执法不仅要求力度大,还要求处理时效高,这对于监督性监测的时间要求也提出了越来越高的要求,因此,监测除了要严格按照样品保存的时间要求进行外,还要进一步地提高监测的速度,同时在监测完成出具报告后,也要第一时间将报告送达相关监管部门,以便快速开展处理工作。

2 污染源监督性监测需关注的问题

2.1 关注污染源企业信息

如果只懂按规范进行监测,而不了解企业相关信息的监测人员就不能很好地做好污染源监督性监测工作。监测部门至少需要收集几方面的企业信息,包括企业的项目环评文件、环评批复、周边地理环境(如水系情况、敏感点等)、验收监测报告、排污口变化信息、历年监督性监测报告和重大事故的相关报告,以上信息应以动态信息库进行整理,现场监测人员应该了解处理工艺、环评批复和排污口变化等信息,这些信息有利于监督性监测过程中对现场情况的把握。

2.2 关注现场监测信息的填写

现场监测人员需认真填写现场的相关监测信息,信息将作为授权签字人签发报告的判断依据之一,同时也是应对污染源企业未来对监测结果进行申诉时的重要证据材料。现场监测信息应至少包括污染源企业的工况、各类设备的运行状况、治理设施的运行情况、样品外观的描述(颜色、气味、浮油等)、监测起止时间和外环境信息(天气、潮汐情况)。

2.3 关注现场质控手段的应用

污染源监督性监测报告往往容易在现场监测环节出现问题,因此要加强现场质控手段的应用,除了常规的现场设备校准外,现场空白等质控手段应广泛地使用到日常监督性监测当中,同时强化现场监督的工作,通过将现场监测的关键环节进行分解,然后由质量监督员不定期进行监督。此外,还应将“封瓶留影”制度广泛应用于现场采样当中,《工业污染源现场检查技术规范》(HJ606-2011)中已明确要求“采样后,除进行现场快速检测或必要的前处理外,现场采样人员应立即填制样品标签及样品封条。样

品标签应贴在样品盛装容器上,样品封条应贴在样品盛装容器封口,封条的样式应便于检测单位确认接收前样品容器是否曾被开封。采样人员和排污者代表应当在封条上签名并注明封存日期。”封瓶后再进行拍照能够增加现场证据的可信度。封瓶能够减少采样运输、交接过程中带来的不确定因素,也能给污染源企业带来更多的信心。

2.4 关注环保评价标准和监督管理规范的应用

环保评价标准和监督管理规范往往被认为主要用于监管部门,而环境监测部门更关注的检测方法,对于上述两方面内容仅作了解,甚少深入研究,更没有对评价标准和管理规范中的一些监测信息进行分析,甚至错过了重要的监测信息。这两类文件中通常隐含有监测方面的信息,包括监测频次要求、监测项目要求、监测方法要求、工况要求、适用范围要求和实施时间要求等,因此环境监测部门需在现行检测方法确认的基础上,进一步增加和完善评价方法和管理规范的确认,提取内在关键的环境监测信息,确保监督性监测工作做到位。

2.5 关注监测方法的使用

监测方法的正确使用是监督性监测报告是否有效的重要一环,主要需要关注三方面问题,一是根据《实验室资质认定评审准则》的要求,监测方法优先使用国家标准、行业标准和地方标准,尤其在有国家标准和行业标准的前提下,是不允许使用《水和废水监测分析方法》(第四版)和《空气和废气监测分析方法》(第四版);二是要充分考虑与评价标准的衔接,尽可能使用评价标准中指向的标准方法;三是要考虑检出限要能够满足评价标准的要求。如果不能满足要求,需重新选用监测方法;四是要遵循实验室资质认定的要求,规范地使用认证方法。

2.6 关注监测数据合理性问题

监测数据的合理性是监督性监测报告的关键所在,如果数据出现明显的不合理,且无法进行合理性的说明,那将导致报告无效。因此特别要关注处理前、后和进、出口数据高低问题、数据异常升高、不同项目之间数据存在明显不合理、特定行业(如污水处理厂等)的某些项目浓度不合理等。当出现此类问题,授权签字人除了从方法、质控等方面查找原因外,还要结合多方面的信息进行综合考虑,包括监测

现场工况、治理设施运转、样品表现、污水来源、污染源历史浓度范围、去年同期或上一期监测情况、特定行业的经验数值、污染源周边水系的主要污染指标浓度范围等。通过综合分析,最终确定数据合理与否的结论。

2.7 关注报告审核问题

污染源监督性监测报告均遵循三级审核的要求,但由于对三级审核的职责未作进一步的明晰,因此容易造成前两级审核不到位,或重复审核,而授权签字人则负起大而全的责任,全面地对报告进行审核,这种分工是很难应对日益增多的报告数量。因此,对于监督性监测报告应对三级审核职责进行细分,第一级审核可重点关注记录与报告的一致性、报告信息量是否齐全、核查计量单位是否准确等;第二级审核应核查实验室过程记录和质控记录,对结果合理性作出初步判断;第三级的授权签字人审核应重点从逻辑性和合理性方面进行审查。只有三级审核各司其职,才能最大程度地保障监测报告签发的准确性。

2.8 关注民营检测实验室的监测

由于愈来愈多的监督性监测由民营检测实验室来承担,作为辖区环境监测部门,应主动负责对民营检测实验室监督的责任,建立对民营检测实验室有效的质量监督机制,采用抽查、实验室间比对的对民营检测实验室进行质量考核,同时建立民营检测实验室的质量评价体系,定期对其出具的报告进行质量评价,以此作为选择民营检测实验室的重要依据。

2.9 关注愈来愈专业的投诉

随着污染源企业投诉意识的日益加强,有针对性的投诉将不断出现,客户投诉一般集中在服务态度、监测数据与企业实验室数据的差异、数据合理性、项目名称与评价标准的差异、监测方法选用、监测点位的规范性、计算方法等。环境监测部门除了需有一套完整的程序来应对有关投诉外,更重要是强化规范监测的意识,理清监测全过程的每一个环节,确保监督性监测符合要求。

3 结语

污染源监督性监测是环境监管的重要手段,监

督性监测数据达标与否将对监管企业造成直接的影响,因此规范监测是监督性监测的生命线。在环保工作日益重视的今天,从事监督性监测的监测人员需有 4 项准备,包括时刻被抽检的准备、时刻被媒体爆

光的准备、时刻被客户投诉的准备、时刻被问责的准备。同时作为监督性监测报告中最为重要的授权签字人也需有 4 种意识,包括危机意识、责任共担意识、随时应诉意识和客户是专家的意识。

Conflict and Crisis Facing Supervisory Monitoring of Pollution Sources and Countermeasures

Wang Yujun Zhang Qianhua Wu Aidong

Abstract Supervisory monitoring of pollution sources is an important measure of environmental supervision and administration. Nowadays, with the economy and environmental protection surging forward, supervisory monitoring is also facing various sorts of conflict and crisis. This paper provides a comprehensive analysis of the conflict and crisis facing supervisor monitoring in the current stag and draws attention to the key link in the total process of monitoring, and then elaborates on the key points to maximize the accuracy of supervisory monitoring data, thus providing strong technical support for environmental management.

Key words pollution sources supervisory monitoring coping

(上接第 21 页)

移、通道控制、去污、服用碘片等措施,加以控制。② 居住地选择应尽量避免避开高压线、变电站、雷达站、电视塔、电磁波发射塔、微波工作站、加速器实验场、核电站、核材加工厂等辐射场所。③ 室内装修要避免放射性污染。不用矿渣煤渣砖,不用天然花岗岩、大理石装修居室,少用含磷石膏线。④ 安置好家用电器。不要把家用电器集中摆放,更不能放入卧室,暂时不用的电器应及时断电。远离微波炉,少用微波炉,在常用的电器边上一瓶清水,有利于吸收电磁波。⑤ 注意饮食安全。被放射性污染的食物,水煮熟了也不能吃,高压过后也不食用,因为放射性物质减少靠自然半衰期衰减,与加热加压无关。另外,红色水果、绿色蔬菜、绿茶、海带、半胱氨酸、黑芝麻、紫菜、辣椒、维 C、碘片均有抗击电磁辐射功效,可以适

时多吃。⑥ 管好个人通讯设备。少用手机,多使用固话,少在信号弱的场所打手机,接听前等待 2~3 声,尽量用耳机听,左右交替听,多用免提接听,多发短信少打电话,儿童老人少用手机,不用手机做闹钟,少用手机上网打游戏。⑦ 做好医疗和核医学设备使用管理。医院 X 射线装置要做好辐射防护治理,除必要检查外,应尽量减少受照时间和不必要的照射,尤其是孕妇、准孕妇、哺乳母亲、幼儿、老人都是敏感人群,应尽量减少放射性接触。⑧ 注意个人卫生。外出回家后,要勤洗手、洗脸,换衣服,尤其是涉核(源)单位工作人员、医务人员、放疗病人更应防止把放射污染带回家。另外,家里可以适当养殖防辐射植物,如仙人掌、仙人球、虎尾兰、绿萝、吊兰等花卉都有很好的吸收辐射作用。

Main Sources of Radiation and Related Protective Measures and Countermeasures

Zhang Hushan Liu Huijie Chen Hanshi Yu Dainuo

Abstract This paper expounds the concept, classification, main sources, environmental contamination, health hazard and protective measures of radiation. Nuclear radiation is the most harmful special type of ionizing radiation, while electromagnetic radiation is the main type of non-ionizing radiation to be watched. In this paper, the main sources of ionizing radiation and electromagnetic radiation are analyzed and summed up to give the public a better understanding of the source of radiation. It not only identifies environmental contamination and hazards to human health caused by radiation, but also puts forth an integrated protection solution which includes "knowledge popularization, public involvement, strict standards, system implementation, government spearheading, and accident prevention". Personal protective methods are also explored in this paper. This paper will play a positive role in popularizing radiation knowledge, raising the awareness of radiation protection, and acquiring basic protective methods.

Key words nuclear radiation ionizing radiation electromagnetic radiation radiation protection

废旧线路板的全组分回收*

丁 磊 曹 诺 赵 新

(中国电器科学研究院有限公司, 广州 510300)

摘 要 随着电子工业的迅速发展,印刷线路板的产量和废弃量与日俱增,迫切需要技术成熟的回收方式对其进行回收处理。本文介绍废旧线路板的全组分回收技术,主要包括金属材料的回收以及非金属材料的回收。

关键词 废旧线路板 金属 非金属 冶金 回收

近几年内,废旧线路板(PCB)年平均增长率为 8%~9%,中国内地的增长率为 14.4%^[1]。以电子工业发达的东莞市为例,每月产生的印刷线路板、覆铜板边角料等电子废弃物达 5 000 t,广东省则超过 8 000 t^[2]。随着民众和政府环保意识的增强,推动电子废弃物的回收处理工作的展开。因此,如何处理急剧增加的电子废弃物是电子行业发展大国面临的重大问题。

PCB 是典型的电子废弃物,在自然条件影响下,有害成分通过多种渠道进入环境,造成潜在的、长期的、不可逆转性的破坏,并且 PCB 不同于生活垃圾,它含有聚氯乙烯、溴化阻燃剂等多种有毒有害物质^[4-7],若将其进行填埋、焚烧处理,对于环境的破坏不可估量。但 PCB 中又含铂、钯、金^[8-11]等稀贵金属,蕴涵巨大财富。西方等发达国家发现回收再处理废弃电子器件易对环境造成二次污染,所以大多数把污染危机转移到欠发达的国家,造成发展中国家的电子废弃物堆积如山,因此电子废弃物的回收再利用问题引发国内诸多学者的关注。

PCB 主要由基板、电阻、电容和晶体管、集成电路、引线框架材料、封装材料和引线材料组成^[12,13],内部含有大量的铜、有机树脂、铁、贵金属等物质。线路板按照绝缘材料分,有纸基板、玻璃布基板及合成纤维板;按粘接剂树脂分,有酚醛、环氧、聚酯等,可对其拆分可通过物理—破碎法拆除。据有关报道^[14],完整的废弃印刷线路板回收技术主要涵括 3 个步骤:拆卸,分离与富集,机械或化学精炼。20 世纪 90 年代以前,国外在资源化处置^[15,16] PCB 中采用高温冶金、化学湿法冶金以及电解沉淀等工艺,目标是回收其

中的金、银、铅和铜等金属。但目前国内对于 PCB 再生资源化技术仍旧十分落后,成规模经济的回收企业难以寻觅,导致大部分私营回收普遍采用焚烧 PCB 后用浓酸浸泡提取,产生大量“三废”问题,并且该“三废”不经任何措施随意掩埋或露天放置^[17,18]。这主要由于 PCB 的非金属部分的再利用附加值偏低,多以焚烧对其进行处理,另一方面,非金属部分内部含有大量添加剂成分,在自然环境下难以降解,随意丢弃对自然环境影响较大,同时造成非金属材质的浪费,所以非金属材质的回收再利用方式也日益受到重视。目前废弃电子利用现状的问题主要为:① 初期废弃电子电器贵重金属含量高,回收所带来的利润率高,但随着线路板内复合材料的含量增加,非金属所占比例越来越大,回收再利用的手段越来越简易,对环境的破坏作用影响加剧;② 现有对于处理废旧非金属粉末的技术手段与产品的报废速度无法匹配,导致堆积数量急剧增加。

所以对于广大科研工作者和政策制定者来说,需迫切寻找出 PCB 中金属和非金属部件回收再利用的有效途径。

1 金属材料回收

PCB 的回收处理方式有干法和湿法两种方式,干法冶金又称火法冶金,通过焚烧将颗粒中的树脂类分解为低分子,作为气体排出,再把金属与玻璃纤维颗粒通过冶炼厂进行相分离回收。该法对 PCB 的物理成分要求并不如化学方法那么苛刻,主要回收金属铜、金、银、钯等金属。但该法易把贵金属以氯化

* 资助课题: 国家“十二五”科技支撑计划(2011BAF11B06); 广东省科技计划项目(2011B031000009)。

收稿日期: 2012-11-17, 修改稿收到日期: 2012-12-12

物颗粒的形式排入大气,造成金属元素的浪费;再次其中无机成分(玻璃纤维)变成熔渣与金属熔融物混合,其中低熔点金属也混于其中,难于分离,导致金属不必要的浪费,同时非金属燃烧之后,其利用价值无法体现^[19]。

湿法冶金回收技术^[20]于 20 世纪 60 年代末开始于西方发达国家,传统的湿法冶金过程是使用浸出剂^[21,22](如酸或碱)将金属溶解后再提取。湿法具有灵敏性强、能耗低等特点,被广泛应用于废料中回收金属。原理是将破碎后的废弃颗粒浸入水溶液介质(如酸、碱等溶液),通过物理化学作用对其中金属或化合物提取和分离,实现金属在液相中分离的化学冶金过程。湿法与火法相比,具有工艺流程简单、提取贵金属后的残留物易于处理、废气排放少、应用范围广、经济效益显著等优点。湿法冶金主要步骤如下所示:

首先造液:经过酸或碱浸滤,将挑选分类的电子废料去除油污和夹杂物,将其碎化以便分离,期间使用王水、盐酸、硝酸或硫酸等强酸类;

其次贵金属分离富集:根据溶液中金属含量不同,设计分离和收集工艺。常用的分离富集法有溶剂萃取法、沉淀法、离子交换法;

(1) 溶剂萃取法

溶剂萃取法相对于沉淀法而言,有着厂房占地小、周期短、速度快、分离效果好等优点。其方法是将废料溶于浓硝酸,形成金的悬浮物和不溶的氧化锡、氯化铅等其他盐类。过滤后将剩余物溶于王水,再用双丁基卡必醇萃取两次,利用氯化氢洗涤萃取物,使萃取物与草酸钾水溶液搅拌生成金粉末,过滤收取^[23]。

(2) 沉淀法

常采用沉淀法分离线路板中的贵金属,主要从废旧板中回收金、银、钯。首先利用 25%硝酸浸出过滤后,达到金和钯、银的分离,再在滤液中加入氯化钠,混入硝酸加热后过滤,达到钯和银的分离。

(3) 离子交换法

贵金属分离时,离子交换法工艺简单、高效、快速,环境污染小。熔池内加热溶解废旧塑料,再用含有氯化铵(NH_4Cl)、硫酸钠(Na_2SO_4)和过氧化氢(H_2O_2)的浸出液处理剩余物,溶解金、银、铂及其它有色金属,再通过离子交换器,分离贵金属^[24]。

再次贵金属的提取:经过分离、富集和净化后的富集液,采用化学还原或电解还原的方法,将贵金属从溶液中提取出来,从而达到与杂质相分离。化学还

原常用的还原剂有羟胺、氢气、甲醛以及活泼金属;最后贵金属的精炼:经过还原的贵金属呈小颗粒。精炼通常是将贵金属粉熔铸成大块,再进行电解精炼或反复沉淀法精炼。

湿法冶金处理工艺仍需攻克以下难题^[17]: ① 对于成分波动大的废旧板适应性差,不能直接用于处理成分复杂的废弃物; ② 部分金属浸出率低,特别是当金属被树脂材料覆盖或敷有焊锡时回收率更低,无法通过酸液处理包裹于陶瓷内部的贵金属; ③ 浸出液及残渣具有较强腐蚀性和毒性,如设备落后或处理工艺不当,则易引起环境污染,达不到处理废旧材料的初衷。

2 非金属材料回收

PCB 处理大多从金属元素的回收再利用方面出发,回收中产生的非金属材质作为“三废”进行填埋、焚烧处理。所以非金属材料的回收再利用也受到政府关注,使得越来越多的研发人员投入到 PCB 中非金属材料的回收再利用,现如今普遍采用的方法如下所示^[19]:

通过热解将非金属材料在隔绝空气下加热,使之转化成燃料或化工原料,工业上称之为干馏。热解法因固定成本投入高,设备耐腐蚀性要求强,设备运转能耗大,热解过程中有毒气体的排放无法控制,工业化应用不能普及。同时产品利润难以填补投入,分解后的无机物质(玻璃纤维)易于堆积在反应釜底部,造成传热不均等现象,对反应釜寿命影响较大,所以热解法多处于实验阶段,工业应用少。

化学溶液法是将 PCB 板中的交联网状的基体通过化学溶液进行分解,或水解成低分子量的线性有机物。化学溶液法侧重于研究热固性树脂的耐溶剂性,需要熟知热固性复合材料的结构和粘结剂成分,才能选择相匹配的溶液降解,因而不能应用于成分复杂的废弃电子电器线路板,从而实现大面积的工业化。

物理填充法处理非金属粉,无需改变非金属粉的表面化学状态,可用作填料使用,技术可行、无污染、处理量大和易于工业化。但后续填充材料性能与原材料相比,物理性能差,填充材料的附加值不高,缺乏市场应用前景。

PCB 板中的非金属粉末成分复杂,对其采用的无害化利用进展缓慢,尤其是通过实验阶段转向工业化进程,需要政府及多方的共同协助。

3 结语

PCB板中金属材料的使用量逐渐减少,非金属材料的使用量越来越多。因此,从经济效益的角度来看,有色金属和非金属材料的回收再利用率将越来越重要,以贵金属为主要目标的传统技术也正面临挑战。随着环境保护要求的不断提高,使得工艺技术无法满足其要求。因此,需对非金属粉的利用工艺进行更深入、广泛的研究,寻找更适合非金属粉填充利用的工艺及产品,努力实现工业化应用,解决非金属材质的再利用问题。如今也有企业利用废旧粉料填充酚醛模塑料、木塑复合材料、再生板材、改性沥青等方面,达到较为完善的处理效果,这是比较符合我国国情对于废旧粉料的处理方式。往后PCB的处理利用在管理和技术方面也需提高完善,以期将废物变成可利用资源,减少对环境和人类的危害。

4 参考文献

- [1] 吴峰. 浅论废印刷线路板综合利用的意义[J]. 环境保护, 2000(12):43-44.
- [2] 赵肖峰. 广东电子垃圾里淘“金”[J]. 再生资源研究, 2001(1):46-48.
- [3] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M]. 北京: 中央民族大学出版社, 2001:4-20.
- [4] Schmidt, C. W. Unfair trade: e-waste in Africa. Environ[J]. Health Perspect, 2006, 114:232-235.
- [5] Huo X, Peng L, Xu X. Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China. Environ[J]. Health Perspect, 2007, 115:1113-1117.
- [6] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in south-east China[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41:2730-2737.
- [7] Coby S C Wong, S C Wu, Nurdan S Duzgoren-Aydin, et al. Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China[J]. Environ Pollut, 2007, 145:434-442.
- [8] Das A, Vidyadhar A, Mehrotra S P. A novel flow sheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards[J]. Resour Conserv Recycl, 2009, 53:464-469.
- [9] Goosey M, Kellner R. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs)[J]. Circuit World, 2003, 29:33-37.
- [10] Xiang D, Mou P, Wang J S. Printed circuit board recycling process and its environmental impact assessment[J]. Int J Adv Manuf Technol, 2007, 34:1030-1036.
- [11] Barbieri L, Giovanardi R, Lancellotti I. A new environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste[J]. Environ Chem Lett, 2009, DOI: 10.1007/s10311-009-0205-2.
- [12] 周全法, 尚通明. 废电脑及配件与材料的回收利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:22-29.
- [13] 韩洁, 聂永丰, 王晖. 废印刷线路板的回收利用[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(6):11-13.
- [14] 白庆中, 王晖, 韩洁. 世界废弃印刷电路板的机械处理技术现状[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(1):84-89.
- [15] Elaine Y L, Sum. The recovery of metals from electronic scrap[J]. Journal of Metals, 1991, 43(4):53-61.
- [16] Hofmann J E. Recovering precious metals from electronics scrap[J]. Journal of Metals, 1992, 44(7):43-48.
- [17] 丘克强, 顾桁, 陈少纯. 废弃电路板金属资源特点及其湿法冶金再生技术的发展现状[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1):381-385.
- [18] Wang B K. Enthusiastically establish a system of recycling and reusing WEEE[EB/OL]. [2005-08-26].
- [19] 郭杰. 破碎-分选废弃电路板中非金属粉的资源化利用研究[D]. 上海: 交通大学, 2011.
- [20] 陈艳, 胡显智. 电子废料中贵金属的回收利用方法[J]. 中国矿业, 2006, 15(12):102-104.
- [21] Brandl H, Bosshard R, Wegmann M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2-3):319-326.
- [22] Habashi F. A short history of hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(1-2):15-22.
- [23] Hofmann J E. Recovering precious metals from electronics scrap[J]. Journal of Metals, 1992, 44(7):43-48.
- [24] 金和玉. 从电子废料中回收贵金属[J]. 金属再生, 1991(4):20-22.

Reclaim the all Components from the Waste Circuit Board

Ding Lei Cao Nuo Zhao Xin

Abstract With the development of electronic industry, the amount printed circuit boards produced and eventually scrapped has been increasing steadily, making it necessary to develop technologically mature methods to recycle and treat the scraps. This paper mainly introduces full-composition recycling technology for scrapped circuit boards, including metal and non-metal materials.

Key words scrapped circuit boards metal nonmetal metallurgy recycling

华南地区军用土地金属元素含量水平和分布规律

张虎山 黄 玲 陈汉石
(广州军区环境监测站, 广州 510507)

摘 要 经过对我区驻海南、两广、湖南、湖北等 4 个土壤采样区, 32 个采样点, 共 160 个土壤样品, 金属元素含量水平监测调查, 结果表明: 华南地区军用土地 10 种元素金属元素含量水平大小排序为 $\text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Cd}$; 且 Fe、Mg、Zn、Cr、Mn、Ti、Cd、Pb 等 8 种金属元素土壤含量均由北向南顺地域递减; 不同元素在不同地区、不同生活区、不同土质中含量水平和分布差异均较大。

关键词 营区环境 土壤监测 重金属

土壤是动植物赖以生存的基础, 其微量金属元素含量的多少直接或间接地影响动植物的生长和人类的健康。早些年国内有些省市对土壤金属元素背景值进行了一些调查研究^[1-4], 但南方区域性调研尚未见报道。本文用 ICP-EAS 法测定了我国华南地区军用土地 10 种金属元素含量, 以了解其现状水平和分布规律。

1 样品来源与测定

根据广州军区地理位置分 4 个采样区 (即海南区、两广区、湖南区、湖北区) 设 32 个采样点, 收集土样 160 份。在土壤耕作层 10 cm 处取土 1 kg, 经室内风干、研细、去除砾石杂物, 过 100 目。然后, 取混合土样 1 g 经酸消化、定溶待测。

元素测定用日产高频等离子体发射光谱仪测定

Fe、Mg、Zn、Cu、Cr、Mn、Ti、Sr、Cd、Pb 等 10 种金属元素, 光电倍增管信号由 RE-10 测光装置及 QC-5 电子计算机处理, 荧光屏显示后电传打印 4 位数。

2 结果与分析

2.1 各金属元素含量水平

从表 1 看, 各金属元素含量范围很宽, 标准差也较大, 说明各地土壤中金属元素含量水平差异很大, 用算术值 (\bar{X}) 来评价, 显然不太合理, 故选用中位数 (M) 作比较。表 1 显示, 除 Mg 外, 其它 9 种金属的中位数均低于平均值, 但与其相应的均值均在同一个数量级。若以中位数为代表值, 10 种金属在华南地区土壤中的分配顺序为: $\text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。

表 1 南方营区土壤各金属元素含量水平及与其文献比较

ppm, n=160

元素	范围	\bar{X}	SD	M	世界土壤*	辽河平原*
Fe	4 237~5 960	24 776	13 883	21 300	38 000	24 400
Mg	125~2 033	1 689	1 194	1 750	6 300	5 450
Zn	31~910	199	204	134	50~100	54.2
Cu	1.1~201	27.1	31.7	19.1	15~40	23.2
Cr	6.6~199	56.5	40.5	51.8	100~300	57.6
Mn	44~1 119	327	283	253	850	424
Ti	608~1 746	1 289	394	1 280	4 600	—
Sr	5.8~159	29.7	27.2	27.1	300	121.2
Cd	0~13.6	2.90	2.79	2.40	0.50	0.078
Pb	11.8~254	61.6	43.6	60.1	15~25	18.8

* 本栏数据来自参考文献资料[1]。

与文献比较,南方营区土壤 Mg、Mn、Ti、Sr 含量水平均低于世界土壤和辽河平原土壤含量。Cu 低于辽河平原,处于世界土壤含量下限。Fe、Cr 低于世界土壤平均值,接近辽河平原含量水平。Zn、Cd、Pb 3 种元素含量均不同程度地高于辽河平原和世界土壤上世纪 80 年代中期含量^[1]。

以上结果说明,不同地区土壤中金属含量差异很大。并且,我国南方营区土壤中 Mg、Ti、Mn、Cu、Fe、Cr、Sr 等 7 种金属含量均低于我国北方辽河平原及世界土壤平均值,而 Zn、Cd、Pb 等 3 种金属含量均不同程度地高于北方地区土壤含量水平。当然,仍低于城市土壤金属含量。

2.2 分布特征

2.2.1 不同地域分布

按地理位置将监测区域“由北向南”分 4 个区域,即湖北区、湖南区、两广区、海南区。表 2 显示,Fe、Mg、Zn、Cr、Mn、Ti、Cd、Pb 等 8 种金属元素“由北向南”递减,且有显著性意义($P<0.05$)或非常显著性意义($P<0.01$)。Cu、Sr 两元素,“湖南区”较“两广区”低,但差异无显著性($P>0.05$)。这种“含量水平顺地域递减”现象的产生,可能与南方雨水多,冲洗快,土壤金属元素沉积时间短有关^[2]。另外,沿海一带海生

生物的富集作用,加快了沿海地区土壤中金属向水体的迁移,也可能是其原因之一。

2.2.2 不同生活分布

表 3 显示,医院病区 Cu 较其它生活区高,Sr 偏低。菜地 Zn 含量偏高。其它金属在不同生活区之间差异无显著性意义($P>0.05$)。

2.2.3 不同土质分布

从各金属分析,Fe、Mg、Ti、Cd 在不同土质中含量差异较小($P>0.05$)。而 Zn、Cu、Cr、Mn、Sr、Pb 在不同土质中含量差异很大($P<0.05$ 或 0.01)。

从 5 种不同土质来看,黄土中 Cr 相对较高,Mg 偏低。粘土中 Fe、Cr 较其它土质偏高,而 Mn 较低。泥碳土中 Zn 相对较高,Sr 较低。黑钙土中 Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Cd、Pb 等 7 种元素含量相对较高,Mg、Cr、Ti 含量也居中。而砂土恰好相反,多数金属元素偏低,其中 Zn、Cu、Cr 尤为显著(表 4)。这可能与砂土成土时间短,自净速度快有关^[3]。

3 小结

本文通过对我国华南地区军用土地 10 种金属元素含量监测研究,掌握了当前含量水平和分布规律。并重点研究分析了各种土质和不同生活区各金

表 2 不同地区土壤金属元素含量差异 ppm

地区	Fe	Mg	Zn	Cr	Mn	Ti	Cd	Pb	Cu	Sr
湖北	57 518	2 033	424	95.5	805	1 746	6.21	91.3	48.2	73.8
湖南	28 208	2 030	242	60.6	360	1 407	3.21	84.3	20.8	19.3
两广	24 581	1 828	171	52.8	261	1 235	3.05	60.3	26.6	24.4
海南	13 123	628	59	16.3	167	1 207	0.92	26.9	7.3	27.0

表 3 不同生活区各金属元素含量水平 ppm

生活区域	Fe	Mg	Zn	Cu	Cr	Mn	Ti	Sr	Cd	Pb
机关生活区	2.6×10^4	1.58×10^3	194	22.4	62.6	383	1.38×10^3	40.8	3.73	71.8
普通生活区	2.4×10^4	1.55×10^3	100	16.9	48.4	298	1.14×10^3	27.6	2.75	58.8
菜 地	2.5×10^4	1.50×10^3	254	28.5	59.4	333	1.08×10^3	30.0	2.86	58.1
医院病区	2.5×10^4	1.14×10^3	173	41.0	45.4	307	0.98×10^3	20.4	2.73	69.3

表 4 不同土质各金属元素含量水平 ppm

土质种类	Fe	Mg	Zn	Cu	Cr	Mn	Ti	Sr	Cd	Pb
砂 土	19 737	1 203	82.7	9.2	25.8	260	1 267	16.4	2.3	43.0
黄 土	24 155	1 107	114	20.3	60.0	312	1 315	25.5	2.7	48.2
粘 土	28 213	1 752	225	22.9	61.7	153	1 519	19.8	3.5	61.8
泥碳土	19 430	1 896	438	15.1	36.1	239	1 233	14.0	2.1	68.5
黑钙土	27 204	1 554	410	56.9	45.3	391	1 277	46.3	3.6	85.1

海洋石油污染及治理措施

刘慧杰 张虎山

(广州军区环境监测站, 广州 510507)

摘 要 石油是海洋环境最为重要的污染物之一。它不仅威胁着海洋生态安全,而且其致癌物通过在海洋生物体内浓缩蓄积给人类也会造成严重的健康危害。严峻的海洋石油污染的现实已经使其治理工作迫在眉睫。在物理、化学及生物等各种石油污染的治理技术中,生物修复技术以其高效安全而倍受推崇。在海洋石油污染的原位环境中分离降解菌是关键环节,在目前的研究中许多菌属被分离得到,应用分子生物学方法对其降解基因及蛋白表达研究也成为了热点。微生物降解被认为是去除海洋环境石油污染的主要途径。

关键词 海洋环境 石油污染 微生物降解 防治对策

随着人口的增长、工业的发展和海上军事活动的增加,海洋受到各方面不同程度的污染和破坏,日益严重的污染给人类的生存和发展带来了极为不利的后果。其中较为严重的海洋污染有船舶运输、海洋石油开采、海上军事活动等,使海洋环境的石油污染问题日益突出。它不仅威胁着海洋生态安全,而且其致癌物通过在海洋生物体内浓缩蓄积给人类也会造成严重的健康危害。去除海洋环境的石油污染已成为了急待解决的重要课题,是海洋环境保护的重要内容之一,具有十分现实和重要的意义。

1 我国及全球海洋石油污染的现状

海洋占了地球表面积的 71%,为人们提供了丰富的生产、生活资源和空间资源,是全球生命支持系统的重要组成部分。近十年来,随着沿海河口、港湾地区经济的迅速发展,造成海洋环境污染、生态破坏等问题日益严重。海上的石油勘探与开发及航运事故中的大量溢油等庞杂的污染物进入河口、海湾和近岸海域,使得沿海海域的水质、底质和生态环境不断恶化,我国近海承受着前所未有的环境污染压力^[1]。这些有毒污染物在环境中的积累和食物链的累积效应已成为当今一大不可忽视的环境问题。目前全球面临的主要近海污染问题是石油等有机物污染、富营养化、赤潮、重金属污染、非降解垃圾污染以及放射性污染等^[2]。据统计,每年通过各种渠道泄入海洋的石油和石油产品,约占全世界石油总产量的 0.5%,

倾注到海洋的石油量达 200~1 000 万 t,由于航运而排入海洋的石油污染物达 160~200 万 t,其中 1/3 左右是油轮在海上发生事故导致石油泄漏造成的。

近年来,随着我国沿海城市的开发,使得港口码头年吞吐量逐年增加,加之港口码头水体迁移能力差,导致潮流速度减少,流向改变,水交换能力变弱,淤积速度增大,这样污染物的稀释扩散和自净作用不利,这给海洋环境带来很大的压力,近海海域石油污染亦呈增加趋势。

《2013 年中国海洋环境质量公报》显示,海水中的主要污染物是无机氮、活性磷酸盐和石油类。“全国海洋环境监测网”多年来的监测表明:我国近海水主要受石油、重金属、N、P 以及有机物的污染。石油污染的范围很广,仍是近海海域的主要污染物之一,渤海、黄海、东海、南海四个海区石油污染都不同程度的呈逐年上升趋势。随着各种有毒有害物质输入海洋越来越多,存在环境中时间较长对于该区域的生态环境及人类的健康具有潜在的威胁。

国际社会因石油问题引发的战争不断出现,1991 年的海湾战争,由于大量石油倾入阿拉伯湾,造成了海洋大面积污染,而导致海鸟死亡、赤潮频发、海洋生物受损等不可估量的损失,直到 1991 年 12 月因该海域石油污染造成的生物死亡率仍高达 50%~100%^[3]。不仅如此,据资料统计,近年来世界主要石油泄漏的事故也频频发生:2010 年 1 月 23 日美国得克萨斯州阿瑟港油轮与牵引船相撞,造成油轮

船体损坏,泄露原油数量高达1.1万桶,约170万L。2010年4月20日,英国石油公司墨西哥湾“深水地平线”钻井平台爆炸,每天有2.5~3万桶原油流入墨西哥湾,形成5180 km²的污染区,造成美国史上最大的海洋环境灾难。2010年7月16日,我国辽宁大连新港镇中石油储备库输油管道爆炸起火,据估算有1500 t原油进入海洋,受污染海域扩大到430 km²。2011年6月,中海油康菲油田出现漏油事故,在蓬莱19-3油田海域和西北部海域溢油污染面积超过5500 km²,经济损失达数十亿人民币。国土资源部最新数据显示,最近的“十一五”期间,全国发生41起海洋石油勘探开发溢油事故。由此可见,重大海洋石油污染事故屡屡发生,海洋石油污染事态极其严重。

2 海洋环境石油污染的形式及主要危害

海上石油及其产品污染是最重要的生态灾难性污染之一,石油进入海洋后,石油中的一些成分可直接挥发而进入空气;一小部分海洋表面的石油受紫外线作用可发生光化学分解,但速度极慢;而绝大部分石油要通过微生物的降解作用得到净化。进入海洋中的石油存在形式主要有3种:①漂浮在海面的油膜;②溶解分散态,包括溶解和乳化状态;③凝聚态残留物,包括海面漂浮的焦油球和沉积物中的残留物^[4]。

海洋中的这些石油每种存在形式给海洋环境和海洋生态系统均带来了严重的危害,石油在海面会形成一层油膜,隔绝大气与海水的气流交换,并减弱太阳光透入海水的能量。这种耗氧和隔绝会导致海水严重缺氧,并影响海洋光合生物的光合作用,导致鱼贝藻类死亡,海滨生物结构破坏,海鸟饲料消失。直接或间接的影响着人类的生存和可持续发展。主要表现在以下几个方面:①对人群健康产生潜在危害。石油中存在着芳烃类有机物,它们当中大部分具有潜在的致癌、致畸和致突变作用可以通过生物累积及食物链的传递作用给海洋生物体,人类通过食用,在人体内聚积而对健康带来极大危害;②影响海气系统间物质和能量的交换。由于石油污染抑制光合作用,降低溶解氧含量,破坏生物生理机能,使近海渔业年产量逐年下降。另外一方面,一旦近海水体被污染,导致养殖池无法正常换水,使恶劣的水质养殖的鱼类、贝类等海产品大量死亡,并带有异味,失去食用价值;③破坏海洋生态系统。据研究,在石

油污染严重海区,赤潮的发生频率增加,这可能与石油烃类污染有关;④制约人类社会和环境的可持续发展。石油易附着在渔网具上,加大清洗难度,降低捕捞效率,造成经济损失。

3 海洋石油污染的防治措施

目前,常用的海洋石油污染的治理方法主要有物理修复、化学修复和生物修复。

3.1 物理处理法

主要是用物理方法和机械装置消除海面及海岸带油污染,又可分为:①清污船和回收装置。回收装置种类较多,可根据海况和气象条件的不同,选用不同的装置;②围油栏。当石油泄露到海面后,首先用围油栏将其围住,防止其扩散,然后再处理、回收。围油栏具有滞油性、随波性强等性能。一般常用于港口码头;③吸油材料。具有亲油憎水性,可在其表面吸附石油,然后通过回收吸油材料方式回收石油。其原料包括高分子材料、无机多孔物质和纤维等。

3.2 化学处理法

主要包括以下几种:①燃烧法。通过燃烧将大量浮油在短时间内彻底烧净,但不完全燃烧会放出浓烟,产生大量芳烃化合物,仍会污染海洋和大气;②乳化剂。可以将油粒分散成小油滴。使其易于和海水充分混合利于降解。但只能处理低浓度油,且使用时有必要考虑其本身的毒性;③凝油剂。可将油凝聚成粘稠物形成一种回收的凝聚物的物质,用机械方法除去;④集油剂。可增加油表面张力,增加油膜厚度,然后用物理方法除去。该法需定期用药,且用量较大;⑤沉降剂。可使石油吸附沉降到海底,但这样会将油污染带到海洋底部,危害底栖生物。

3.3 生物处理法

与化学、物理方法相比,生物修复对人和环境造成的影响小,且修复费用仅为传统物理、化学修复的30%~50%^[5]。生物修复以其投入小,无二次污染的优势被视为最有前途和经济有效的环境治理方式^[6]。20世纪80年代末美国在Exxon Vadez油轮石油泄露的生物修复项目中,短时间内清除了污染,治理了环境,是生物修复成功应用的开端,同时也开创了生物修复在治理海洋污染中的应用^[7]。

目前,大多数采用的是分离海洋微生物来进行

海洋石油污染的生物修复研究。海洋石油烃降解菌早在一个世纪前就已经被分离到。最近文献综述统计有 79 个属的细菌能利用烃类物质做为唯一的碳源和能源,9 个属的蓝藻、103 个属的真菌、14 个属的海藻能降解或转化烃类物质^[8]。大多数原核降解菌是属于 α -、 β -、 γ -Proteobacteria 和 Actinomycetales 的高 GC 含量的革兰氏阳性菌^[9]。最近发现 *Bacillus*、*Geobacillus* 和 *Thermus* 也能降解烷烃,此外, *Flavobacteria* 和 *Sphingobacteria* 也从石油污染的环境分离到。在海洋环境中也生活着各种各样的石油烃降解菌。在过去的 10 a 里,分离了许多的烷烃和芳香烃类降解菌,在所分离的所有降解菌中, α -proteobacteria 和 γ -proteobacteria 占多数^[9],而对于 β -proteobacteria 中的与石油烃降解相关菌株报道的较少,这主要由于 α -proteobacteria 在港湾河口和海洋环境中占优势^[10],而 β -proteobacteria 在淡水环境中为优势菌群^[11]。

在 α -proteobacteria 中, *Sphingomonas*^[12,13]、*Rhodococcus*^[14] 和 *Novosphingomonas* 都是已经报道不但能进行石油烃的降解,而且也与大多数有机物的降解有关,说明这类细菌不但广泛存在,而且积极参与在环境中难降解有机污染物的生物降解,是环境中一类很重要的降解菌;在 γ -proteobacteria 中, *Marinobacter*^[15,16] 和 *Pseudomonas*^[17,18] 也被报道是具有 PAHs 降解能力的菌属,在 γ -proteobacteria 中, *Microbulbifer* 是另一类能够降解石油烃的菌属,它可以降解蒽蒽和萘,但目前为止,这个菌属很少被分离得到^[19]。在分离得到的其它降解菌中,拟杆菌门(*Bacteroidetes*)的鞘脂杆菌纲(*Sphingobacteria*)以及黄杆菌纲(*Flavobacteria*)^[20],放线菌门(*Actinobacteria*)的放线菌纲(*Actinobacteria*),厚壁菌门(*Firmicutes*)的芽孢杆菌纲(*Bacilli*)的细菌均有能够降解石油烃的文献报道。

近年来,随着分子生物学技术的发展^[21],按样品中 DNA 来计算微生物数目和种类的分子生态学技术得到了较大发展,克服传统培养方法的局限性,为微生物多样性的研究提供了一些有益的思路。应用分子生物学方法对于研究石油烃降解基因及蛋白表达开拓了新的领域^[22-24]。

这些方法大部分都是应用于石油烃降解单菌的降解机制方面的研究,而对于混合菌系的研究仍然显得捉襟见肘,对于系统研究海洋环境石油污染生

物修复仍然不全面。

一般认为混合菌群比单一菌株更能有效地降解石油烃类,因为石油中含有各种烷烃、芳烃以及多环芳烃等多种复杂成分,不同微生物之间的共同作用可加速油污的降解^[25]。柴油是由 C9-C20 碳链的烃类化合物组成的复杂混合物,包括烷烃、烯烃和芳香烃等,由于其组成成分复杂,被认为是研究石油生物降解的优良底物^[26]。

4 结语

海洋石油污染是当前国际上较为突出的问题,全球每天都有大小船只和油轮穿梭于各大海域中,油轮的溢油沉船事件也时有发生,这些都给海洋生态环境带来严重危害并且对人类健康和经济的可持续发展带来不利,治理海洋环境的石油污染已刻不容缓。微生物降解是去除环境中石油污染的主要途径。我们在海洋开发的同时,时刻要竖立保护海洋环境,维护生态安全的观念,加强海洋环境监测,避免石油类物质污染海洋环境,防止其对人群健康产生危害,保证海岸带的可持续发展。

5 参考文献

- [1] 苏纪兰,唐启升. 我国海洋生态系统基础研究的发展——国际趋势和国内需求[J]. 地球科学进展,2005,20(2): 139-143.
- [2] 夏立群,张红莲,简纪常,等. 植物修复技术在近海污染治理中的研究与应用[J]. 水资源保护,2005,21(1):32-35.
- [3] Jones DA, Plaza J, Watt I, et al. Long-term (1991-1995) monitoring of the intertidal biota of Saudi Arabia after the 1991 Gulf War oil spill[J]. Marine Pollution Bulletin, 1998, 36(6):472-489.
- [4] 陈尧. 中国近海石油污染现状及防治[J]. 工业安全与环保, 2003,29(11):20-24.
- [5] Hicks BN, Caplan JA. Bioremediation: a natural solution[J]. Pollution Engineering, 1993, 25(2):30-33.
- [6] Zhao HP, Wang L, Ren JR, et al. Isolation and characterization of phenanthrene-degrading strains *Sphingomonas* sp.[J]. ZP1 and *Tistrella* sp. ZP5. J Hazard Mater, 2008, 152(3):1293-1300.
- [7] Oh YS, Sim DS, Kim SJ. Effects of nutrients on crude oil biodegradation in the upper intertidal zone[J]. Mar Pollut Bull, 2001, 42(12):1367-1372.
- [8] Head IM, Jones DM, Roling WFM. Marine microorganisms make a meal of oil[J]. Nature Reviews Microbiology, 2006, 4(3):173-182.

- [9] Brito EM, Guyoneaud R, Goni-Urriza M, et al. Characterization of hydrocarbonoclastic bacterial communities from mangrove sediments in Guanabara Bay, Brazil[J]. *Res Microbiol*, 2006, 157(8):752–762.
- [10] Kirchman DL, Dittel AI, Malmstrom RR, et al. Biogeography of major bacterial groups in the Delaware Estuary[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(5):1697–1706.
- [11] del Giorgio PA, Bouvier TC. Linking the physiologic and phylogenetic successions in free-living bacterial communities along an estuarine salinity gradient[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(2):471–486.
- [12] Chen J, Wong MH, Wong YS, et al. Multi-factors on biodegradation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Sphingomonas* sp. a bacterial strain isolated from mangrove sediment[J]. *Mar Pollut Bull*, 2008, 57(6–12):695–702.
- [13] Desai AM, Autenrieth RL, Dimitriou-Christidis P, et al. Biodegradation kinetics of select polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures by *Sphingomonas paucimobilis* EPA505[J]. *Biodegradation*, 2008, 19(2):223–233.
- [14] Di Gennaro P, Rescalli E, Galli E, et al. Characterization of *Rhodococcus opacus* R7, a strain able to degrade naphthalene and o-xylene isolated from a polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil[J]. *Res Microbiol*, 2001, 152(7):641–651.
- [15] Gu J, Cai H, Yu SL, et al. *Marinobacter gudaonensis* sp. nov., isolated from an oil-polluted saline soil in a Chinese oilfield[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2007, 57:250–254.
- [16] McGowan L, Herbert R, Muyzer G. A comparative study of hydrocarbon degradation by *Marinobacter* sp., *Rhodococcus* sp and *Corynebacterium* sp isolated from different mat systems[J]. *Ophelia* 2004, 58(3):271–281.
- [17] Ma Y, Wang L, Shao Z. *Pseudomonas*, the dominant polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria isolated from Antarctic soils and the role of large plasmids in horizontal gene transfer[J]. *Environ Microbiol*, 2006, 8(3):455–465.
- [18] Arino S, Marchal R, Vandecasteele JP. Involvement of a rhamnolipid-producing strain of *Pseudomonas aeruginosa* in the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterial community[J]. *J Appl Microbiol*, 1998, 84(5):769–776.
- [19] Howard MB, Ekborg NA, Taylor LE, et al. Genomic analysis and initial characterization of the chitinolytic system of *Microbulbifer degradans* strain 2–40[J]. *Journal of Bacteriology*, 2003, 185(11):3352–3360.
- [20] Kwon KK, Lee HS, Jung HB, et al. *Yeosuana aromatorans* gen. nov., sp. nov., a mesophilic marine bacterium belonging to the family Flavobacteriaceae, isolated from estuarine sediment of the South Sea, Korea[J]. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2006, 56(Pt 4):727–732.
- [21] Bertrand H, Poly F, Van VT, et al. High molecular weight DNA recovery from soils prerequisite for biotechnological metagenomic library construction[J]. *J Microbiol Methods*, 2005, 62(1):1–11.
- [22] Giovannoni SJ, Britschgi TB, Moyer CL, et al. Genetic diversity in Sargasso Sea bacterioplankton[J]. *Nature*, 1990, 345(6270):60–63.
- [23] Ranjard L, Poly F, Nazaret S. Monitoring complex bacterial communities using culture-independent molecular techniques: application to soil environment[J]. *Research in Microbiology*, 2000, 151(3):167–177.
- [24] Bano N, Hollibaugh JT. Phylogenetic composition of bacterioplankton assemblages from the Arctic Ocean[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68(2):505–518.
- [25] Komukai-Nakamura S, Sugiura K, Yamauchi-Inomata Y, et al. Construction of bacterial consortia that degrade Arabian light crude oil[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1996, 82(6):570–574.
- [26] 田胜艳, 刘廷志, 高秀花, 等. 海洋潮间带石油烃降解菌的筛选分离与降解特性[J]. *农业环境科学学报*, 2006(S1):301–305.

Marine Petroleum Pollution and Treatment Measures

Liu Huijie Zhang Hushan

Abstract Petroleum is one of the most serious pollutants of the marine environment. It not only threatens marine ecological safety, but also poses a serious risk to human health as its carcinogens concentrate and accumulate inside marine organisms. The grim reality of marine petroleum pollution makes treatment work imperative. Among all physical, chemical and biological technologies for treating petroleum pollution, bioremediation technology is favored for its high efficiency and safety. The key step in tackling marine petroleum pollution is to isolate the degrading bacteria in the in-situ environment. In current research, many bacterial genera have been obtained through isolation, and it has become increasingly popular to use molecular biological methods to study degrading genes and protein expressions. Micro-biological degradation is considered to be the primary method for ridding the marine environment of petroleum pollution.

Key words marine environment petroleum contamination micro-biological degradation protection and treatment method

广州市典型行业企业挥发性有机物排放调查

陈煜辉 蔡培鑫 陈炳基
(广州市环境监测中心站, 广州 510030)

摘 要 近年来,大气挥发性有机物(下称 VOCs)污染受到越来越多的关注,因为它不但直接影响环境空气质量,同时与空气中的 PM_{2.5} 及 O₃ 浓度有密切关系。广州市是全国重点工业城市,为保护其环境空气质量,特对其典型行业企业的 VOCs 排放进行调查,建立 VOCs 排放清单,藉此了解 VOCs 大气污染情况,提出相关控制 VOCs 排放的建议。

关键词 典型行业 挥发性有机物 调查

1 调查范围与技术路线

1.1 调查范围

本次调查企业范围包括广州市境内的环保省控和市控重点企业,以及石油化工等 13 个重点行业。同时为了解广州市空气自动监测子站周边的 VOCs 排放企业对各子站的影响,对全市 10 个国控点 5 km 范围内的 VOCs 排放企业调查。最终确定纳入的调查的重点行业企业范围包括:

- (1) 127 家省控重点挥发性有机物排放企业;
- (2) 194 家市控重点挥发性有机物排放企业;
- (3) 10 个大气自动监测国控点周边 5 km VOC 排放企业;
- (4) 白云区制鞋行业;
- (5) 萝岗区电子制造企业;
- (6) 从化市轮胎橡胶行业;
- (7) 云埔工业区 VOC 排放企业;
- (8) 小虎岛化工区 VOC 排放企业。

1.2 技术路线

本次调查的内容包含了各重点 VOCs 排放行业企业生产环节中原辅材料、产品使用量与产量,个别行业的调查表也有材料 VOCs 含量栏目,这些最基本的原始数据是本次调查采用物料产污核算系数算出各企业排放量的基础。对于一些难以采用直接物料核算办法评估的企业,则采用排放因子法。如其中家具制造业、印刷业、玩具制造业以及汽车与船舶制

造业等 VOCs 排放量估算公式(1):

$$E_{ij} = \sum_j (P_{ij} \cdot A_{ij} \cdot EF_j) \quad (1)$$

式中, E 为 VOC 排放量; i, j 分别为地区,源类别; P 为产品产量或产值; A 为单位产量或产值消耗油漆油墨的量,汽车制造业则为单位汽车的平均上漆面积,船舶制造业为单位载重吨位耗油漆量; EF_j 为排放因子。

制鞋业、涂料与油墨生产行业、炼油与石化等行业 VOCs 排放估算公式(2):

$$E_{ij} = \sum_j (A_{ij} \cdot EF_j) \quad (2)$$

式中, E 为 VOC 排放量; i, j 分别为地区,产品类别; A 为产品产量,在加油站估算中为汽油销售量,在家用溶剂使用中为人口数,在建筑涂料使用中为建筑涂料使用量, EF_j 为排放因子。

调查技术路线如图 1。

2 调查结果

2.1 石油化工行业

2.1.1 行业概况

炼油和石油化工是指以石油和(或)天然气为原料,采用物理操作和化学反应相结合的方法,生产各种石油产品和石化产品的加工工业。根据 2007 年普查数据,广州市共有石油产品制造企业 25 家,年工业总产值 416.9 亿元,其中中石化广州分公司工业

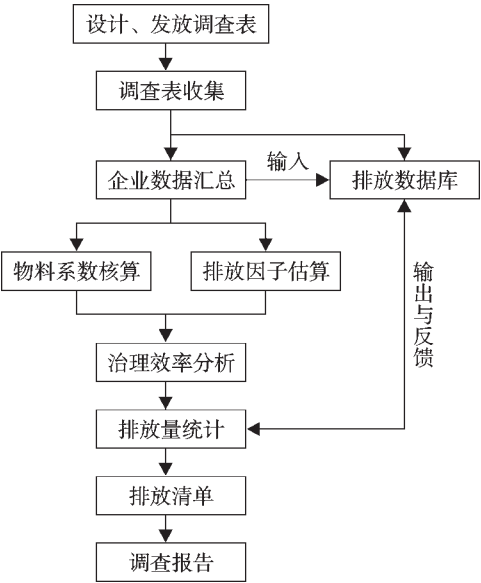


图 1 广州市重点行业企业 VOCs 排放调查技术路线图

产值 401.5 亿元;石油化工企业 90 家,主要为初级形态的塑料及合成树脂制造、合成纤维、合成橡胶及其它合成材料制造企业,年工业总产值 124.2 亿元。

石化生产过程是通过一系列的物理、化学变化完成的,生产原料和产品大多具有易燃易爆等特性,生产工艺操作复杂。从工艺上看,石化生产具有高温、高压、深冷的特点;从原材料上看,石化生产中使用的原材料(含半成品、成品)大多为挥发性有机物,易燃易爆,石油化工行业在挥发性有机物排放中的比例是比较高的^[1]。石化生产设备类型繁多,有贮罐、

计量槽、气瓶及精馏、吸收、萃取塔和反应釜(塔、器)、裂解炉等静态设备,也有压缩机、风机、输送液体的泵等动态设备,管道纵横交错,加之介质具有腐蚀性,若设备老化、长久失修,则极易发生跑、冒、滴、漏。

2.1.2 排放调查

本次共调查企业 11 间,行业总排放 VOCs 共计 2 418 t, 其中排名前 3 间的企业 VOCs 排放量占全部石化调查企业排放量的 91.3%。由于时间问题,调查未涉及排放量在全市石油产品制造企业排名第一的中石化广州分公司。

综合估算全市石油化工行业 VOCs 年排放量约为 35 100 t(估算包含中石化广州分公司)。

2.2 汽车及配件喷涂行业

2.2.1 行业概况

根据 2007 年普查数据,广州市共有 6 家汽车整车制造企业,同时还有 6 家改装汽车制造、汽车车身、挂车制造企业,年工业总产值 667.1 亿元。

汽车制造的车身涂装工艺,因普遍采用溶剂性涂料,喷漆、烘干过程产生大量有机污染物和漆雾,塑料件加工涂漆也有有机物排放。为减少污染物的排放,汽车制造公司一方面选用更优质低污染的新型涂装材料;另一方面依靠技术进步、完善工艺、强化管理,提高涂料的利用率以及采用先进的末端挥发性有机污染物处理技术。

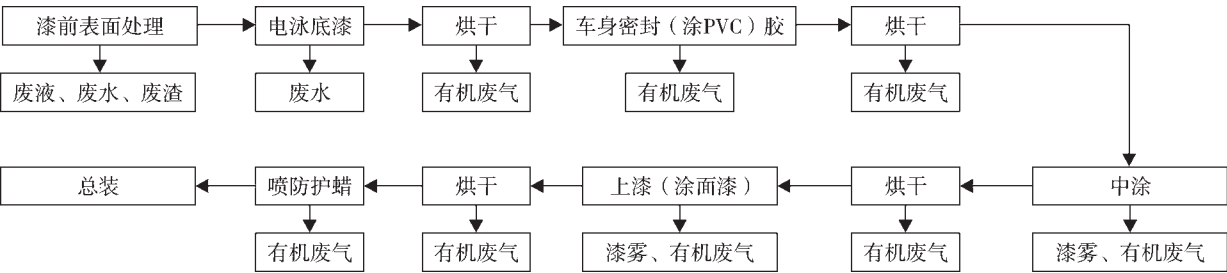


图 2 汽车涂装主要工艺

2.2.2 排放调查

本次共调查企业 132 家,行业总排放 VOCs 共计 8 608 t。调查汽车维修企业 117 间,汽车维修企业平均 VOCs 排放量 1.34 t,不同企业 VOCs 排放量较为接近,平均排放量具有统计意义。调查了汽车零部件制造企业 6 间,总 VOCs 排放量 506 t,平均

VOCs 排放量 84.33 t。

本次调查企业中,整车制造企业有 2 家企业未纳入调查范围。以被调查汽车维修企业与汽车零部件制造企业占全市相关企业总数的 10%和 20%计,估算全市汽车制造与维修行业 2011 年 VOCs 总排放量约为 17 520 t。

2.3 印刷行业

2.3.1 行业概况

印刷行业根据其生产工艺可分为凸版印刷、平版印刷、凹版印刷、孔版印刷和柔性版印刷。广东省印刷业产值占全国的 1/3,近年来已经成为中国最大

印刷基地,并正以每年 16%的速度增长。根据 2004 年广东统计年鉴资料分析,2004 年广州市印刷企业有 119 家,年产值为 32 亿元,油墨的溶剂消耗用量为 49.6 t,设备清洗用量为 275.3 t。2007 年普查数据显示,广州市共有印刷企业 873 家,产值 72.3 亿元。

各种印刷挥发性有机污染物排放特性,见表 1。

表 1 印刷过程中挥发性有机污染物排放特性

	平板印刷	凹版印刷	凸版印刷	孔板(丝网)印刷	柔性版印刷
应 用	广告、样本、包装纸、挂历、金属	塑料包装袋、复合袋、壁纸、建材	商标、标签包装盒、包装纸、不干胶	纸张、纸板、织物、容器、瓷类、罐类	柔性橡胶、弹性印版
油 墨	具备抗水性,以树脂型油墨为主,常用溶剂:乙醇、异丙醇等	采用挥发干燥的溶剂油墨,有机溶剂含量 30%~70%,主要为甲苯、醋酸乙酯等汽油型、混合型油墨,毒性小	传统溶剂油墨,溶剂主要是醇类、酯类、烃类、酮类,溶剂大都有毒,有刺激性气味	分为誊写油墨和丝网版油墨,固含量高,有机溶剂含量 10%~30%	溶剂型油墨、水性油墨和 UV 油墨
VOCs 排放	0.13 t/吨溶剂	排放量大,VOCs 成份多	0.075 t/吨溶剂	0.33 t/吨溶剂	绿色环保

2.3.2 排放调查

本次共调查企业 112 家,占全市印刷行业企业总数的 13%,VOCs 排放总量为 1 891 t。该行业企业规模差别较大,VOCs 排放量差距显著,调查中 VOCs 排放量前 5 位的企业排放总量占 112 家企业排放总量的 77%。

由于印刷行业企业规模差别较大,同时某些大型国有印刷企业由于保密原因未纳入调查范围,比较难估算全市印刷行业的 VOCs 排放总量。本次调查印刷企业数量较多,具有一定的统计价值,如简单以企业数量类推,初步估算全市印刷行业 VOCs 排放总量约为 9 520 t,估算结果的不确定性约 50%。

2.4 油漆和涂料行业

2.4.1 行业概况

根据 2007 年普查数据,广州市共有涂料生产企业 212 家,年工业产值 72.3 亿元。涂料类型主要有:① 油性涂料;② 粉末涂料;③ 腻子涂料;④ 水性涂料;⑤ UV 光固化涂料和;⑥ 建筑涂料。

2.4.2 排放调查

本次共调查企业 62 家,占行业企业总数的 29%,VOCs 排放总量为 2 808 t。排放量最大的前 5 家占全部企业 VOCs 排放总量的 67%。

由于该行业主要 VOCs 排放大户已基本纳入调查范围,估计占全市排放总量的 50%左右,测算全市油漆涂料生产行业 VOCs 排放总量为 5 630 t。

2.5 干洗行业

2.5.1 行业概况

干洗,是指用有机化学溶剂对衣物进行洗涤的一种干进干出洗涤方式。通常使用的有机溶剂包括四氯乙烯、石油溶剂等。调查发现广州市干洗类型以四氯乙烯为主,但不排除仍有使用石油溶剂作为干洗剂的作坊。

2.5.2 排放调查

本次共调查干洗店 44 家,VOCs 排放总量为 10.1 t,洗衣店平均排放 VOCs 0.23 t/家,各洗衣店排放的 VOCs 量差别不大,最大的只有 1.0 t。以全市干洗店 1 500 家总数估算,干洗行业 VOCs 排放总量为 344 t。

2.6 电子产品制造行业

2.6.1 行业概况

电子产品制造业一般可以分为电子元件及部件、印刷线路板、电真空器件、半导体制造(半导体分立器件及集成电路)、平板显示器和电子终端产品装配等几大主要部分。

目前,广州市电子产品制造业形成了以计算机、移动通信、网络、集成电路、数字电视和电子元器件为主体的产业集群。根据 2007 年普查数据,广州市通信设备、计算机及其他电子设备制造企业 900 多家。

电子元件主要的挥发性有机污染物排放来自于电子元件生产过程中清洗零部件或材料使用的一些

甲苯、二甲苯等挥发性有机物的溶剂。

线路板生产过程有机废气主要来源于大量使用的油墨及稀释、清洁用挥发性有机物,其主要成分是苯、甲苯、二甲苯。

电真空器件(CRT)生产的挥发性有机物主要来自屏玻璃有机膜涂层中甲苯及其他挥发性有机物的排放。

TFT-LCD 生产过程中要使用多种化学试剂和有机溶剂。TFT-LCD 生产排放的废气分为酸性气体、碱性气体、有机废气和有毒气体 4 种类型。主要产生于基板清洗、化学气相沉积(CVD)、光刻涂胶、刻蚀、剥离(去胶)、涂取向膜等主要工艺过程。

电子终端产品装配中挥发性有机物主要来源为清洗有机废气及产品喷漆生产过程中产生的漆雾和挥发性有机物。

2.6.2 排放调查

本次共调查企业 16 家,VOCs 总排放量为 472 t,前 3 家 VOCs 排放量最大的企业占调查企业总排放量的 69.1%。广州市电子行业企业数量不多,全行业 VOCs 排放量大致估推算为 1 500 t 左右。

2.7 制鞋行业

2.7.1 行业概况

皮革制品行业包括皮革鞣制加工、皮鞋制造、皮革服装制造、皮箱、包(袋)制造、皮手套及皮装饰制品制造等类别。鞋的制作成型要经过鞋面加工、鞋底生产、面底组合等多道工序,其中涉及到皮革加工、鞋材印染、粘胶成型、鞋底注塑、高频印刷等各个环节,生产工艺流程复杂。

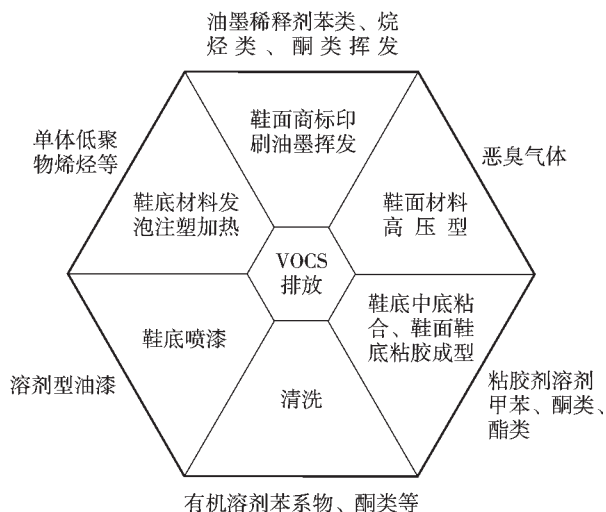


图3 制鞋行业 VOCs 排放工序

2.7.2 排放调查

本次共调查企业 34 家,VOCs 总排放量 71.2 t,平均企业排放量为 2.09 t/家。排放量最大的 5 间企业占全部调查企业排放总量的 62%。

制鞋行业以中小企业居多,经营分散,技术水平参差不齐,主要分布在白云区。本次调查范围虽已涵括广州市内主要的大型制鞋企业,但由于对全市制鞋业未有详细的统计数据,较难评估该行业的 VOCs 排放总量。通过本地的鞋用粘胶剂、稀释剂等使用量,估算该行业 VOCs 排放总量约为 500 t。

2.8 塑料制品行业

2.8.1 行业概况

塑料制品是指采用塑料为主要原料加工而成的生活用品、工业用品的统称。2006 年广东省塑料制品总产量为 680 万 t,总产值超 1 300 亿元,均约占全国的 25%,估算其中珠江三角洲地区塑料制品企业 1 800 个以上,产品产值超 1 000 亿元,分别占全省的 85%,2006 年广东省塑料制品总产量居全国首位。

目前塑料行业主要有两种生产方式,一种是废旧塑料的回收再生,另一种是新塑料及其制品的生产,其工艺流程大同小异,其中废旧塑料回收生产工艺以挤出成型为主。塑料行业两种生产方式排放 VOCs 的主要工序均是热熔和注塑工艺。从化学成分上看,塑料在热熔、注塑和烘干等过程中产生的 VOCs 主要有:苯、甲苯、乙苯、苯乙烯等。从挥发性有机物的浓度来看,新塑料生产企业与塑料回收再生企业无明显差异,但塑料回收再生企业排放的挥发性有机物种类更多、成分更复杂。

2.8.2 排放调查

本次共调查企业 27 家,VOCs 总排放量 1 990 t,平均企业排放量为 73.7 t/家。排放量最大的 5 间企业占全部调查企业排放总量的 72.8%。调查已涵括广州市内主要的大型塑料制品企业,估算全市塑料制品行业 VOCs 排放总量约为 2 985 t。

2.9 化学品制造业

2.9.1 行业概况

化学原料及化学制品制造业行业 VOCs 的来源主要有:化学反应中产生的副反应和反应进行不完全所产生的废气;产品加工和使用过程中产生的废气;生产技术路线及设备陈旧落后;“跑、冒、滴、漏”

等;操作失误、指挥不当、管理不善等;排放的正常气体经过化学反应生成有害气体等。

2.9.2 排放调查

本次共调查企业 26 家,VOCs 总排放量为 1 097 t,平均企业排放量为 42.2 t/家。排放量最大的 5 间企业占全部调查企业排放总量的 63%。

该行业细分行业较多,无法准确估算全市范围内的 VOCs 排放总量,以本次调查已涉及该类企业总数的 10%为前提,按权重估算全市 VOCs 化学品制造业排放估算总量为 10 100 t。

2.10 家具制造行业

2.10.1 行业概况

家具制造业按产品分类主要有木制家具、软体家具、金属家具、塑料家具和玻璃家具 5 类。2007 年普查数据显示,广州市木质家具生产企业 469 家,工业产值为 29.05 亿元。

木质家具生产中的有机废气主要来源于涂料中溶剂和辅料中有机成分的挥发,其中油漆喷涂是主要的污染环节。家具生产的喷漆车间设有密闭的喷漆室,为减少喷漆过程污染物的排放,喷漆室安装水幕吸收漆雾装置,吸收漆雾后的气体再经吸附处理后通过排气筒排放。

其他排放有机气体还包括调漆过程和干燥过程,在此过程中由于有机溶剂的挥发,产生有机废气排放,目前多数企业对这些环节排放的有机挥发性污染物控制不够。木制家具生产产生的挥发性有机物主要污染物为:甲苯、二甲苯、甲醛、酚类、漆雾及其他 VOCs^[2]。

2.10.2 排放调查

本次共调查企业 25 家,VOCs 总排放量为 250 t,平均企业排放量为 10.0 t/家。排放量最大的 5 间企业占全部调查企业排放总量的 84.4%。

以行业数量及企业规模推算,全市家具制造业年排放 VOCs 总量约为 3 680 t。

2.11 人造板制造行业

2.11.1 行业概况

人造板制造行业是指用木材及其剩余物、棉秆、甘蔗渣和芦苇等植物纤维为原料,加工成符合国家标准的胶合板、纤维板、刨花板、细木工板和木丝板等产品的生产,以及人造板二次加工装饰板的制造。根据 2007 年普查数据,广州市共有各类人造板生产

企业 117 家,工业总产值 27.1 亿元。

2.11.2 排放调查

本次共调查企业 7 家,VOCs 总排放量为 664 t。参照相关资料与本调查企业规模及排放量数据,估算全市该类型行业排放 VOCs 总量约为 1 810 t。

2.12 轮胎及橡胶制品行业

2.12.1 行业概况

目前,广州市橡胶制品工业以轮胎制品企业、乳胶制品企业和其它橡胶制品企业为主体。据 2007 年普查数据,全市各类橡胶制品企业共计 329 家。

橡胶制品的主要原料是生胶、各种配合剂以及作为骨架材料的纤维和金属材料,橡胶制品的基本生产工艺过程包括塑炼、混炼、压延、压出、成型、硫化等基本工序。

橡胶制品工业生产废气主要产生于下列工艺过程或生产装置:炼胶过程中产生的有机废气;纤维织物浸胶、烘干过程中的有机废气;压延过程中产生的有机废气;硫化工序中产生的有机废气;树脂、溶剂及其它挥发性有机物在配料、存放时产生的有机废气。

2.12.2 排放调查

本次共调查企业 10 家,VOCs 总排放量为 330 t。参照相关资料与本调查企业规模及排放量数据,估算全市该类型行业排放 VOCs 总量约为 2 950 t。

2.13 工业涂装行业

2.13.1 行业概况

工业涂装工业与汽车及配件生产企业涂装的生产工艺类似,涂装工艺可以简单归纳为:前处理→喷涂→干燥或固化→三废处理。近年来,由于家电行业、日用五金、钢制家具、铝材构件、电器产品、汽车工业等领域的蓬勃发展,使涂装事业有了明显的进步,在涂装生产线中还出现了智能化的喷涂机器人。广州的大型工业涂装企业主要是造船业和集装箱制造企业。

2.13.2 排放调查

本次共调查企业 11 家,VOCs 总排放量为 7 440 t。其中排放量最大的前 3 间企业 VOCs 排放占调查企业排放总量的 96.0%。

该行业 VOCs 排放呈现为大企业集中排放特征,通过相关统计数据的类比分析,估算全市该行业 VOCs 排放总量为 12 300 t。

3 调查结果分析

3.1 重点行业 VOCs 排放

全市 13 个主要 VOCs 排放行业中的 516 间企业 VOCs 总排放量为 28 049 t,依据相关的统计数据和不同的测算方法,估算全市 13 个行业总排放量为 103 939 t。本次调查未包括油品 / 溶剂储运和建筑装饰行业,按 2007 年的污普数据和油气回收研究成果,估算这两个行业的排放量为 7 895 t 和 10 200 t。估算出全市 15 个重点行业 VOCs 排放重量约 122 034 t。

13 个重点行业的调查 VOCs 排放量与估算排放量,见表 2、图 4。

表 2 广州市重点行业 VOCs 排放调查统计

序号	行 业	调查排放量 (t)	行业估算排放 (t)
1	石油及化工行业	2 418	35 100
2	汽车及配件喷涂行业	8 608	17 520
3	工业涂装企业	7 440	12 300
4	化学品制造业	1 097	10 100
5	印刷行业	1 891	9 520
6	油漆和涂料行业	2 808	5 630
7	家具制造业	250	3 680
8	塑料制品企业	1 990	2 985
9	轮胎及橡胶制品企业	330	2 950
10	人造板制造企业	664	1 810
11	电子产品制造业	472	1 500
12	制鞋行业	71.1	500
13	干 洗 业	10.1	344
	合 计	28 049.2	103 939

3.2 与其他城市比较

国内目前已建立较为全面的 VOCs 排放清单城市主要是北京和上海,其中上海市的 VOCs 排放清单一直处于持续更新中,清单更为详实。图 5 是两地石油化工、等重点行业排放比例比较图。

上海市工业源 VOCs 总排放量大约为广州市的 2 倍。广州市工业源 VOCs 排放量最大的行业为石油及化工行业,其次是汽车及工业涂装行业,与上海市工业源 VOCs 排放一致,二者所占比例不同的主要原因是上海市有两家大型炼油企业,占该市 VOCs 总排放量比例非常高。在汽车及工业涂装行

业,广州市的总排放量稍高于上海,但所占行业比例却接近后者的 3 倍。广州地区的包装印刷业发达,总排放量与所占比例均高于上海。

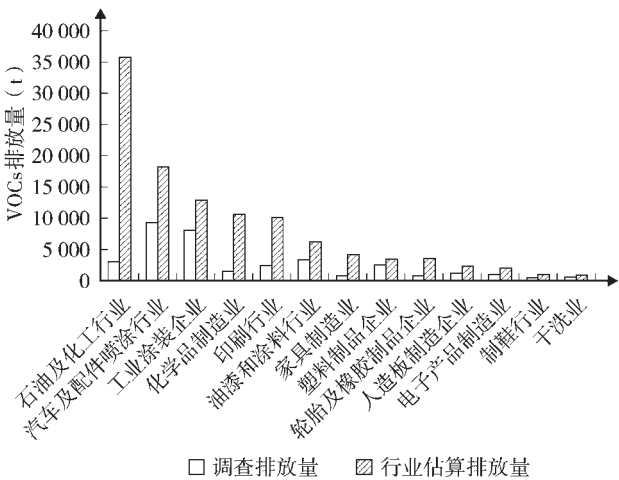


图 4 广州市 13 个重点行业 VOCs 排放情况

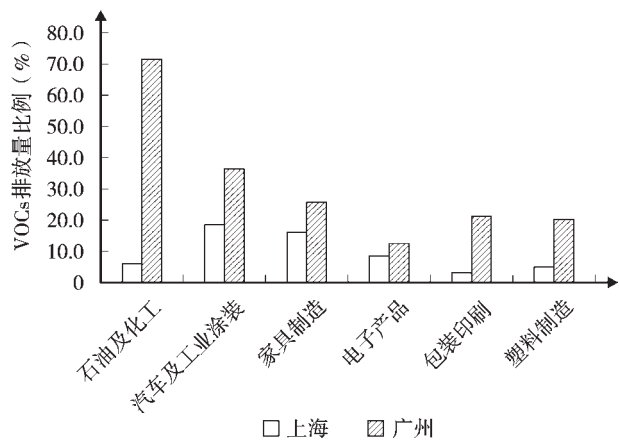


图 5 上海市与广州市 6 个行业 VOCs 排放比例

3.3 局地 VOCs 排放强度分析

局部区域 VOCs 企业排放可能对城市环境空气自动监测子站监测造成影响,从而导致城市 VOCs 监测数据出现异常情况。本次调查 VOCs 企业涵括了广州市自动监测 10 国控点周边 5 km 范围内的 VOCs 排放企业,旨在了解各国控点所在区域内企业排放 VOCs 的总强度,评估因企业 VOCs 排放造成自动监测数据异常的风险。

广州市 10 个自动监测子站所在位置见图 6。

各子站所在区域 VOCs 企业排放强度见表 3。

按距离子站距离与企业排放量评估,有 3 个自动监测子站可能受到固定污染源 VOCs 排放的直接影

响。其中 6# 子站广东商学院周边企业 1 家;7# 子站市 86 中 3 家;9# 子站花都师范周边企业 2 家。

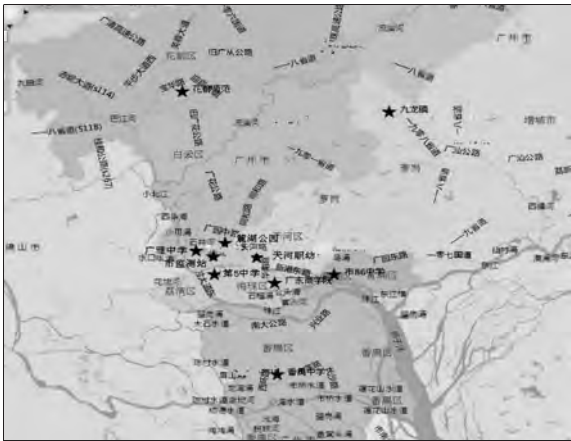


图 6 广州市空气自动监测国控点示意

表 3 国控点周边企业 VOCs 排放情况

子站 序号	国控点名称	区域内 VOCs 强度(t)	企业数量 (家)	风 险 企业数
1	广雅中学	80	8	无
2	第 5 中学	885	74	无
3	市监测站	—	—	—
4	天河职幼	125	95	无
5	麓湖公园	318	25	无
6	广东商学院	63	25	1
7	市 86 中	2 226	75	3
8	番禺中学	109	10	无
9	花都师范	3 931	18	2
10	九龙镇	—	—	—

4 结论和建议

4.1 结论

通过本次调查,获知 13 个重点行业共计 516 企业 VOCs 总排放量测算为 28 049 t,行业估算总排放量为 103 939 t。建筑装饰行业未进行抽样调查,通过全市的统计数据和排放因子估算全市该行业排放量约 10 200 t;油品 / 溶剂运输储存行业 VOCs 排放量参考“加油站油气回收调查”测算方法和结论,估算该行业的 VOCs 排放总量为 7 895 t。这 15 个行业基本涵盖了全市主要的 VOCs 排放企业,估算总排放量为 122 034 t。

调查结果显示,行业 VOCs 排放量大小顺序依

次是:石油及化工行业、汽车及配件喷涂行业、工业涂装企业、化学品制造业印刷行业、印刷行业、油漆和涂料行业、家具制造业、塑料制品企业、轮胎及橡胶制品企业、轮胎及橡胶制品企业、人造板制造企业和电子产品制造业制鞋行业。在排放量最大的前 6 个行业中,每个行业 VOCs 排放量最大的前 5 家企业排放 VOCs 总和都占该行业排放量比例的 60% 以上,表现出了 VOCs 排放面广,但排放量集中的特点。

对 VOCs 排放企业的处理设施调查结果显示,广州市范围内的 VOCs 排放企业相当部分未采取排放削减治理技术,有近 50% 的企业采用吸附和吸收方法,由于监管与企业成本控制等问题,这些企业的 VOCs 有组织排放处理效率在 10% 左右,只有少数企业采用高效的 VOCs 治理技术并运行良好,设施处理效率在 90% 以上。

4.2 建议

4.2.1 加强 VOCs 排放监管

(1) VOCs 监管最有效的手段是抓住重点行业和企业,尤其要加强对超大型的 VOCs 排放企业加强监管力度。进一步对超大型企业例如中石化广州公司等开展实地调研,全面了解 VOCs 排放环节,督促采用最有效的削减技术,在此基础上建立各重点企业的 VOC 防控指南,将有效减少全市 VOCs 排放总量;

(2) 加强区县级环保部门对 VOCs 排放企业治理设施运行情况的监督检查,推广高效的 VOC 治理技术^[9];对采用活性炭治理设施的企业要建立活性炭回收制度,推广活性炭回收和再生技术;

(3) 巩固油气回收治理成效,开展溶剂储运行业的排放治理工作;

(4) 出台支持使用水性涂料等环境政策;

(5) 根据对生物质燃料的调查监测发现,其燃烧排放的 VOCs 不容忽视,需要对此类排放开展专门研究,评价对环境影响的程度。

4.2.2 执行 VOCs 排污收费制度

积极配合省级部门开展 VOCs 排污收费,根据本地 VOCs 实际排放情况,有针对性的扩大 VOCs 排放重点行业收费范围。

4.2.3 建设系统的市级 VOCs 排放清单

用 2~3 a 时间建设包括工业源、天然源、移动源

和面源在内的系统 VOCs 排放清单。包含成分清单并可持续更新的 VOCs 源清单, 为环境空气的改善研究及污染控制提供最基础和必须的数据支撑。

4.2.4 建立年度 VOCs 排放上报统计制度

参照美国 EPA, 建立完善的 VOCs 排放上报统计制度。统一全市 VOCs 排放量上报程序, 制定专门的数据整合规则、数据审核和质量保证程序和技术导则规则。设立专门的技术小组, 不断对排放系数进行更新和修正, 充分利用最新的信息技术实现数据传输和处理的时效、资源的节约和数据的共享。

4.2.5 调整广州市省控和市控 VOCs 排放重点企业名单

调查结果显示, 目前的省控和市控重点企业名录中, 部分企业 VOCs 实际排放量很小, 而一些非重点控制企业却有相当大的 VOCs 排放, 建议参照调研结果, 更新我市的省控和市控重点 VOCs 排放企业名单。

5 参考文献

- [1] 余宇帆, 卢清, 郑君瑜, 等. 珠江三角洲地区重点 VOC 排放行业的排放清单[J]. 中国环境科学, 2011, 31(2): 195-201.
- [2] 赵建国, 罗红成, 黄碧纯, 等. 广州市工业挥发性有机物排放特征研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(2): 96-10.
- [3] 魏巍. 中国人为源挥发性有机物排放现状及未来趋势[D]. 北京: 清华大学, 2009.

Investigation on Emission of Volatile Organic Compounds by Typical Industries in Guangzhou

Chen Yuhui Cai Peixin Chen Bingji

Abstract In recent years, atmospheric volatile organic compounds (VOCs) pollution has been receiving increasing attention, because it not only directly affects the environmental air quality, but also is closely related to the level of PM_{2.5} and O₃ in the air. In order to protect the environmental air quality of Guangzhou as a key industrial city of the nation, we investigated VOCs emissions from typical enterprises in the city and established a VOCs emission list to find out more about atmospheric pollution by VOCs and to put forward suggestions for the control of VOCs emission.

Key words typical industries volatile organic compounds investigation

(上接第 34 页)

属含量差异及其成因, 为军区部队营区土地分类利用和生态保护提供直接数据, 为我国土壤金属元素环境标准的研制提供基础资料。

4 参考文献

- [1] 冯宗榴, 黄宗琛, 李增禧. 现代微量元素研究[M]. 第 1 版.

北京: 中国环境科学出版社, 1987: 339-342.

- [2] 李廷芳, 秦建侯, 邓勃. 北京平原土壤中若干元素背景含量的区域分异[J]. 环境科学学报, 1986, 6(4): 434-445.
- [3] 吴燕玉, 李彤, 谭方, 等. 辽河平原土壤背景区域特征及分布规律[J]. 环境科学学报, 1986, 6(4): 420-432.
- [4] 邓勃, 秦建侯, 李廷芳. 影响北京地区土壤元素背景值的因素分析[J]. 环境科学学报, 1989, 6(4): 446-453.

Content of Metallic Elements in Military Land in South China and Their Distribution Pattern

Zhang Hushan Huang Ling Chen Hanshi

Abstract A total of 160 soil samples were taken from 32 sampling sites in four military sampling areas in Hainan, Guangdong, Guangxi, Hunan and Hubei to determine their content of metallic elements. The results of the investigation show that the content of the ten metallic elements in military land in South China is Fe>Mg>Ti>Mn>Zn>Pb>Cr>Sr>Cu>Cd, and that the content of eight elements—Fe, Mg, Zn, Cr, Mn, Ti, Cd and Pb—steadily declines from the north to south regions. The content and distribution of the elements vary significantly in different regions and living quarters and in soils of different quality.

Key words barrack environment soil monitoring heavy metals

《广州环境科学》2012 年总目录

题 目	作者 (年. 期. 页)	题 目	作者 (年. 期. 页)
·综 述·		·环境监测与分析·	
双酚 A 生物富集与生物降解研究进展 李 睿, 陈桂珠, 谭凤仪 (2012.01.01)		电镀废水的生物毒性效应监测与分析 邱瑞桥, 朱大明 (2012.01.28)	
湖库沉积物中磷的化学形态研究综述 骆伙仁 (2012.01.06)		地表水中微量黄磷测定若干问题的讨论 冯小红, 曾维东 (2012.02.13)	
QSAR 在环境毒理学方面的应用及研究进展 曲丽华, 叶 非, 付 颖 (2012.03.01)		铜试剂亚铜光度法测定水中丁基黄原酸的干扰试验 陆春霞, 邓海韬, 岑慧贤 (2012.02.15)	
水体中抗生素类药物污染的研究进展 李松涛 (2012.03.04)		气提溶剂萃取 - 傅立叶红外光谱法测定水中油 李 莹, 杨志红, 黄卓尔 (2012.02.16)	
·水环境及污染防治·		广州市部分医用 X 射线机防护现状监测与防护对策 李锦林, 梅 茜, 胡迪琴, 等 (2012.02.18)	
膜生物反应器(MBR)在广州的应用发展探讨 邱瑞桥 (2012.01.09)		化学需氧量快速应急监测方法研究 张虎山, 黄 玲, 陈汉石 (2012.04.10)	
冰片生产过程中废水废渣的控制方法 肖和平, 刘 欣, 文淦斌 (2012.01.13)		非甲烷总烃与总挥发性有机化合物检测结果的比较 叶梦西, 张展毅, 罗海鲲, 等 (2012.04.14)	
城市水源地突发性水污染风险评价中事故级别判定方法 研究初探 彭 竞 (2012.04.01)		·环境监测与评价·	
浅谈水环境应急指挥系统的设计及应用 陈煜辉, 陈炳基, 刘建辉 (2012.04.05)		风对广州市主要污染物浓度时空变化影响分析 邱晓暖, 陈伟星, 梁桂雄 (2012.03.07)	
餐饮污水作为 BOD ₅ 接种液的实验研究 冯小红, 李 娇 (2012.04.08)		广州城区春季黑碳气溶胶污染特征初探 刘文彬 (2012.03.15)	
·环境质量与评价·		广州亚运会期间一次大气污染物积累及扩散过程的模拟分析 张金谱, 王雪梅, 申 冲 (2012.03.18)	
近岸海域水环境预测中几个关键技术问题的探讨 罗家海 (2012.02.01)		广州市农村环境监测及其评价体系初探 ——以萝峰村为例 熊春妮, 胡迪琴, 朱大明, 等 (2012.03.24)	
广州市主要河涌沉积物重金属污染状况调查 周树杰, 古 健, 黄卓尔 (2012.02.04)		广州市稀土和伴生矿放射性污染水平调查和研究 郑丝雨, 李锦林, 胡迪琴 (2012.03.27)	
广州市典型乡镇饮用水水源地环境评估研究 宋惠莹, 董天明, 辛东平 (2012.02.07)		·辐射污染及防治·	
高速公路危险品运输环境风险评价及预防对策探讨 ——以广州市花莞高速公路为例 吴敏馨, 孙 群 (2012.02.09)		各种辐射主要来源和相关防护措施及对策简介 张虎山, 刘慧杰, 陈汉石, 等 (2012.04.20)	

题 目	作者 (年. 期. 页)	题 目	作者 (年. 期. 页)
·固体废物及处理·		·环境生态·	
废旧线路板的全组分回收 丁 磊, 曹 诺, 赵 新 (2012.04.30)		海平面上升对广东沿海海岸侵蚀和生态系统的影响 覃超梅, 于锡军 (2012.01.25)	
·机动车污染与防治·		华南地区军用土地金属元素含量水平和分布规律 张虎山, 黄 玲, 陈汉石 (2012.04.33)	
广州市 2010 年道路机动车排放清单研究 姚欣灿, 黄如娜, 农加进, 等 (2012.02.20)		海洋石油污染及治理措施 刘慧杰, 张虎山 (2012.04.35)	
广州市在用机动车排气复测相关问题探讨 梁 冰 (2012.02.25)		广州市典型行业企业挥发性有机物排放调查 陈煜辉, 蔡培鑫, 陈炳基 (2012.04.39)	
广州市机动车排气监管发展状况分析 吴敏馨 (2012.03.39)		·环境风险评价·	
·环境工程·		某化工码头环境风险分析及风险防范措施 周 奔, 吴耀光 (2012.01.31)	
纤维素-甲壳素吸附剂对水体中 Pb 的去除效应研究 刘金苓, 黄 华, 刘韵达 (2012.01.16)		城市机动车污染控制对策思考 吴敏馨, 崔 侠 (2012.01.35)	
无瓣海桑模拟湿地系统中 Pb 的分布迁移及净化效应 刘金苓, 章家恩, 廖宝文, 等 (2012.01.20)		广州市 2005-2010 年道路机动车污染排放控制措施效益评估 姚欣灿, 洪 程, 农加进, 等 (2012.01.39)	
人工湿地处理技术研究概况及其在农村面源污染治理 中的应用 廖庆玉, 卢 彦, 章金鸿 (2012.02.29)		·环境信息与计算机技术·	
模拟人工湿地对生活污水中脱氮除磷的研究 刘金苓, 卢 彦, 章金鸿, 等 (2012.02.35)		环境监测数据分析系统开发技术问题及对策分析 韩 林, 尹红波, 李毓勤, 等 (2012.03.43)	
白石嶂钨矿清洁选矿的思路 董 盈, 熊振章, 刘元宝 (2012.02.39)		·环境教育·	
·环境管理与监理·		小学绿色教育校本课程的开发实践 陈惠华 (2012.01.44)	
广州亚运会辐射环境监测保障体系建立与应用 李锦林, 胡迪琴, 马卫江, 等 (2012.02.43)		·绿色教育·	
“十一五”期间广州市环境统计工作中若干问题的探讨 曾俊宁, 李 莹 (2012.02.46)		广雅小学构建三结合绿色教育模式探讨 吴育红 (2012.03.46)	
浅谈广州市污染场地环保监管对策 谢玉蓉 (2012.03.30)		·动态信息与简讯·	
珠江流域(云南部分)水污染防治“十二五”规划总体思路 与框架研究 和丽萍, 陈异晖 (2012.03.33)		广东试行差别排污收费政策改革排污费征收标准 (2012.01.12)	
广州市在用机动车排气监管工作状况分析 张小雯 (2012.04.22)		“十二五”环保产业产值将达十几万亿元 (2012.01.15)	
污染源监督性监测面对的矛盾、危机及应对措施 王宇骏, 张倩华, 吴爱冬 (2012.04.26)		PM _{2.5} 数据发布勿做“技术处理” ——环保部门要追求和捍卫真实客观数据 (2012.01.19)	
		中国实现“十二五”减排目标须城市低碳 (2012.01.38)	
		《广州环境科学》征稿启事 (2012.01.48)	
		《广州环境科学》2012 年总目录 (2012.04.47)	

CONTENTS

A Preliminary Study of the Methods for Determining the Class of Accidents in he Assessment of Abrupt Pollution Risks to Urban Water Sources	<i>Peng Jing</i> (1)
Introduction to the Design and Application of Emergency Response Control System for Aqua Environment	<i>Chen Yuhui, Chen Binji, Liu Jianhui</i> (5)
Determination of BOD ₅ Using Restaurant Wastewater as Inoculum	<i>Feng Xiaohong, Li Jiao</i> (8)
A Study of Rapid Emergent Measuring Method for COD	<i>Zhang Hushan, Huang Ling, Chen Hanshi</i> (10)
Comparison between the Monitoring Results of NMHC and TVOC	<i>Ye Mengxi, Zhang Zhanyi, Luo Haikun, et al</i> (14)
Main Sources of Radiation and Related Protective Measures and Countermeasures	<i>Zhang Hushan, Liu Huijie, Chen Hanshi, et al</i> (20)
Analysis of the Supervision and Control of Motor Vehicle Exhaust in Guangzhou	<i>Zhang Xiaowen</i> (22)
Conflict and Crisis Facing Supervisory Monitoring of Pollution Sources and Countermeasures	<i>Wang Yujun, Zhang Qianhua, Wu Aidong</i> (26)
Reclaim the all Components from the Waste Circuit Board	<i>Ding Lei, Cao Nuo, Zhao Xin</i> (30)
Content of Metallic Elements in Military Land in South Chin and Their Distribution Pattern	<i>Zhang Hushan, Huang Ling, Chen Hanshi</i> (33)
Marine Petroleum Pollution and Treatment Measures	<i>Liu Huijie, Zhang Hushan</i> (35)
Investigation on Emission of Volatile Organic Compounds by Typical Industries in Guangzhou	<i>Chen Yuhui, Cai Peixin, Chen Bingji</i> (39)