

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.02.2014091101

何绪文, 房增强, 程言君, 等. 污染场地修复过程挥发性有机物散逸规律及浓度分布分析[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 284-292

HE Xuwen, FANG Zengqiang, CHENG Yanjun, et al. Escape pattern and concentration distribution of volatile organic compounds in the remediation process of contaminated sites[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 284-292

污染场地修复过程挥发性有机物散逸规律及浓度分布分析*

何绪文¹ 房增强^{1,2} 程言君² 于妍¹ 罗梦¹ 贾建丽^{1**}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京, 100083; 2. 轻工业环境保护研究所, 北京, 100089)

摘要 对污染场地修复过程挥发性有机物(VOCs)散逸及浓度分布进行了检测分析, 通过光离子气体检测仪(PID)现场快速监测与采样管采样气相色谱质谱分析技术相结合的方式, 进行了修复过程中VOCs散逸浓度检测, 同时利用吹扫捕集法+色谱/质谱检测分析方法进行了VOCs污染场地土壤中浓度检测. 研究了VOCs在挖掘扰动过程中的散逸行为, 并对气体中的VOCs浓度平面分布进行分析. 结果表明, 污染土壤中典型VOCs的散逸率整体上较高, 对于该污染场地土壤特质, 污染土壤扰动过程中, 1,2-二氯乙烷散逸程度最高, 苯散逸程度最低. VOCs浓度并不因距离增加而呈现明显负相关关系, 污染物在扩散过程中会出现波峰波谷的现象.

关键词 VOCs, 场地修复, 污染物散逸, 浓度分布, 安全防护.

Escape pattern and concentration distribution of volatile organic compounds in the remediation process of contaminated sites

HE Xuwen¹ FANG Zengqiang^{1,2} CHENG Yanjun² YU Yan¹
LUO Meng¹ JIA Jianli^{1**}

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing, 100083, China;

2. Environmental Protection Institute of Light Industry, Beijing, 100089, China)

Abstract: The escape and concentration distribution of volatile organic compounds (VOCs) in the remediation process of a contaminated site was investigated. The concentration measurement was carried out through the combination of PID rapid monitoring and gas chromatography mass spectrometry with sampling tube. At the same time, the VOC concentration in the soils was detected by purge & trap + chromatography/mass spectrometry method. The escape of VOCs in the remediation process of the contaminated sites and the horizontal distribution of VOCs in the air was simulated on the basis of two groups of data. The results show that the dissipation rate of typical VOCs in the contaminated soil was high. For this contaminated soil, the 1,2-dichloroethane was the highest while benzene was the lowest. The VOC escape rate concentration is not negatively related to the distance rigorously, showing wave crest and trough alternately.

Keywords: VOCs, site remediation, escape of pollutants, concentration distribution, safety protection.

我国VOCs污染场地众多、污染种类复杂^[1-3],亟需进行场地修复^[4],VOCs极易挥发且毒性大,严重威胁周围环境和人体的健康.环保工作者对其治理进行了广泛研究, Mudliar等^[5]、席劲瑛等^[6]、马超

2014年9月11日收稿.

* 环境保护公益性行业科研专项(201109017)资助.

** 通讯联系人, Tel: 13810103722; E-mail: jjianli77@126.com

等^[7]及 Lu 等^[8]分别以生物处理为基础结合其他处理方法对 VOCs 进行处理. Gil 等^[9]、Wanga 等^[10]和 Hsu 等^[11]研究了以吸附手段处理 VOCs. 然而, 不论以何种方式进行 VOCs 场地修复, 修复过程都会不可避免地造成 VOCs 的散逸扩散, 因此, 针对 VOCs 扩散的研究显得尤为重要. Tham 等^[12]验证了基于质量平衡的室内挥发性有机物的释放模型, 并在稳定态下进行了确认; Zhu 等^[13]探究了一种能预测在不同气压下 VOCs 从建筑材料扩散的综合模型; Deng 等^[14]发现从地毯释放的 VOCs 可以用空气紧邻材料和室内空气传质来描述, 并存在某种平衡. VOCs 浓度分布调查分析主要是宏观区域性的, 吕怡兵等^[15]利用气相色谱-质谱联用仪监测分析了我国大气背景点挥发性有机污染物的浓度水平与组成特征; 张靖等^[16]和王思源等^[17]分别分析了北京市大气中 VOCs 的组成, 并研究了北京市大气 VOCs 的垂直分布特征; 孙杰等^[18]对唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化进行了检测分析; 张新民等^[19]在天津郊区武清采用在线监测方法, 发现天津郊区武清环境空气中 VOCs 主要由烷烃和烯烃组成; 陈长虹等^[20]在上海市城区开展了为期一年的连续观测, 测定出 56 种 VOCs 的浓度; Colman Lerner 等^[21]用被动扩散检测器(3M-3500)取样, 用 GC-FID 进行分析, 检测了阿根廷拉普拉塔市及周围地区小企业室内的挥发性有机物; 邹桂香等^[22]对典型住宅室内空气污染状况进行调查; 王宇等^[23]研究了城市交通道路空气中 VOCs 的污染状况、变化规律和不同道路类型的浓度特点; 付强等^[24]研究了北京市车辆管制前后大气中挥发性有机污染物的变化. 但是, 关于 VOCs 场地修复现场浓度特征的相关研究较少.

VOCs 场地修复一直是重要的研究对象, 科研工作者主要针对修复技术以及区域宏观 VOCs 浓度分布及分析检测进行了大量研究, 但 VOCs 场地修复现场污染物散逸及浓度平面分布特征的相关研究甚少. 在 VOCs 污染场地修复中, 无论是原位修复还是异位修复都会很大程度地扰动土壤, 造成 VOCs 的大量散逸, 严重危害人体健康污染大气环境.

本文为了研究污染场地修复挖掘过程中挥发性有机污染物的浓度分布规律及散逸程度, 通过现场快速监测与采样管采样气相色谱质谱分析技术相结合的方式, 进行了修复过程中 VOCs 散逸浓度检测试验, 同时利用吹扫捕集法+色谱/质谱检测分析方法进行了污染场地内污染土壤中污染物浓度检测试验, 分析了修复过程中各有机物的浓度分布及散逸规律. 关于修复过程中 VOCs 散逸及浓度分布的研究, 可以为现场实施修复及安全防护提供一定指导作用, 具有重要实际意义.

1 材料与方 法

本研究依托于北京某化工厂旧址的土壤修复工程, 该厂旧址占地面积 37.0 万平方米, 为我国有机化工行业的大型生产企业, 主要产品有聚乙烯醇、聚醋酸乙烯乳液(PVA 乳液)、醋酸乙烯-烯共聚乳液(VAE 乳液)和醋酸乙烯-烯共聚树脂(EVA 树脂)等四大系列产品, 为我国最大的聚醋酸乙烯乳液、VAE 乳液和 EVA 树脂生产厂家. 场地污染调查结果表明, 该场地已受挥发性有机污染物污染, 且污染较重, 分布较广. 根据环保部及北京市环保局有关规定, 需对该场地的土壤污染进行治理. 厂址位于北京东三环, 属于暖温带半湿润大陆性季风气候, 试验采样时间为寒冷干燥的冬季, 气候气象条件在具体实施采样时进行测定. 为更合理完整准确地对挖掘过程散逸污染物进行采集, 减少其他污染方式的干扰, 选取污染区域上风向进行采样, 具体采样地址为污染旧址厂内东北部较为平坦开阔重污染区域.

1.1 现场气象条件

为实时记录污染气体采集时的气象条件, 在污染场地修复现场利用空盒气压表 DYM3 对现场的大气压进行检测, 测得气压值为 102.24 kPa. 采集实时气温为 11 °C, 大气相对湿度为 67%, 总云量为 7 成, 低云量 5 成. 利用便携式气象追踪仪 Kestrel4500、便携式风速风向仪 PH-1A 对现场实时风向风速进行测定, 测得风向为东偏北, 风速为 1.1 m·s⁻¹.

1.2 污染土壤样品收集与检测

在厂址北侧地形较为平整的重污染区, 利用对角线法进行采样^[25], 并在其对角线上均匀设 3 个采样点, 每个采样点在纵向上取两个样. 为了排除其他污染源的干扰, 本次实验主要研究修复扰动土壤表层阶段, 气体瞬时散逸和扩散的规律, 考虑到挖掘机挖斗瞬时挖掘深度大约为 0.5—1.0 m, 因此本次试验采样深度分别设为距地表 0.5 m、1.0 m. 先用取土铲将取样点稍稍进行平整, 然后用取土铲铲出一个

耕层断面,再垂直于断面进行取土,取样器取样时应保证垂直于断面,每个采样点取土深度以及采样量应尽量均匀一致,土样上下层的比例尽量保证相同.采样情况如表1所示.

采用吹扫捕集法对土壤中 VOCs 进行测定,它适用于地下水^[26]、地表水、底泥、土壤等,现场采集土样至棕色吹扫捕集瓶后密封保存,运输过程中需要密封、干燥、避光,避免与其他挥发性样品混放.该测试方法直接将样品上机进行测试,减少中间过程,避免人员操作等因素造成的挥发性组分逸散,使实验结果更加准确.用高纯氮气将挥发性有机物富集于捕集管中,加热并以高纯氮气反吹,组分进入气相色谱并分离后,利用气相色谱质谱联用仪 7980A-5975C,按气相色谱/质谱法分析 VOC 法(USEPA8260C:2006)进行检测,吹扫时间为 11 min,高纯氮气吹扫流量为 40 mL·min⁻¹.

表1 土壤采样情况

Table 1 Condition of soil sampling

样品名称	采样点	采样条件	采样方法	样品状态
土壤	1#(0.5 m、1.0 m)	晴朗土层表面干燥	瞬时	黄褐色、潮、砂壤土、无植物根系
	2#(0.5m、1.0 m)		瞬时	黄褐色、湿、重壤土、无植物根系
	3#(0.5 m、1.0 m)		瞬时	黄褐色、潮、砂壤土、无植物根系

1.3 污染气体样品收集与检测

为了合理地对因土壤修复搅动散逸的污染气体样品进行采集,相对较准确完整地反应散逸关系和浓度分布规律,根据现场实际情况选用扇形布点法^[27].三条采样线上取样点分布均为先密后疏,主采样线上布点距离分别为 1、3、5、10、15、20、25、30 m,两侧采样线上的布点距离分别为 1、3、5、10、15、20、25 m,采样高度为与人体呼吸相近高度 1.5 m.主采样线的方向设置与沿主导风风向平行,采样布点如图1所示.

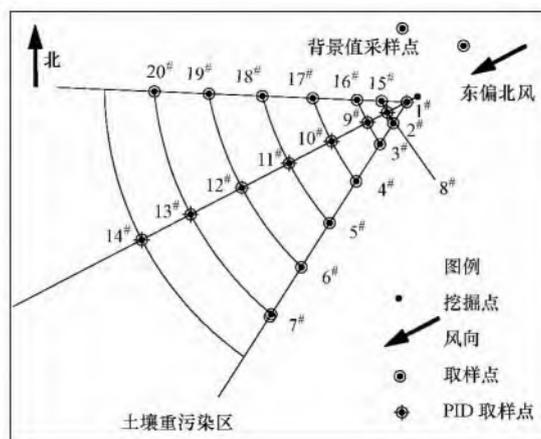


图1 VOC 取样点分布图

Fig. 1 Location of sampling sites of VOCs

比较常用的空气样品采集方法大致可以分为4种:全量空气采样法、固体吸附剂采样法、静态固相微萃取法(SPME)和活性炭纤维(ACF)采样法^[28],为了更好地揭示污染气体中各污染物的浓度,本次研究选用SPME法,采样器QC-1B连接Czmero管,采样填料包含CarbopackC/CarbopackB/CarbosieveS.在采样前需要对Czmero管洗脱、老化,保证干燥且未被污染,采样时间为20 min,采样流量为0.1 L·min⁻¹,采样高度设为1.3 m,样品需密封冷藏直至上机检测.

空气中 VOCs 的分析属于微量或痕量分析,需要对其富集浓缩,以提高方法的灵敏度,降低最小检测限.较常用的检测方法是气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、膜导入质谱法和荧光分光光度法等.本次采用光离子化检测器(PID)与固体吸附-热脱附气相色谱质谱法相结合的方法对空气中 VOCs 进行检测,现场采集样品直接上机进行测试,省掉前处理的阶段,减少中间过程,避免人员操作等因素造成的挥发性组分逸散,是国际先进的 VOC 样品分析手段,检测方法如

表 2 所示. 样品检测质控信息如表 3 所示.

表 2 气体样品中 VOCs 检测
Table 2 Detection method of VOCs in air samples

检测条件		
检测方法	固体吸附-热脱附气相色谱质谱法	
检测仪器	岛津 GC-MS 2021 plus	
热脱附条件	脱附温度	280 °C
	脱附时间	10 min
	载气流量	氮气 60 mL·min ⁻¹
色谱条件	色谱柱	DB-VRX 60 m × 0.32 mm × 1.80 μm
	载气	高纯氮(99.999%) 流速 1.0 L·min ⁻¹
	温度	程序升温, 起始温度 30 °C, 保持 2 min, 以 8 °C·min ⁻¹ 升温至 200 °C, 至所有峰出完
质谱条件	EI 源, 电子能量为 70 eV, 质量范围为 35—300 amu, 扫描时间每个峰至少 20 次扫描, 每个扫描不超过 1 s	

表 3 样品检测质控信息
Table 3 Quality control information of sample testing

项目	1,1-二氯乙烯	1,2-二氯乙烷	氯仿	苯	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯	1,1-二氯乙烷
样品浓度/(ng·mL ⁻¹)	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00
相对误差/%	-3.92	-0.37	-0.67	-0.31	-1.90	-0.76	0.60	-2.20

2 结果与讨论

2.1 土壤中 VOCs 浓度

将采集到的土壤样品, 利用高纯氮气吹扫, 高纯氮气反吹, 参照 USEPA8260C 法对土壤样品 VOCs 进行检测, 使用的检测仪器为气相色谱质谱联用仪(岛津 GC-MS 2021 plus), 检测结果见表 4. 从表 4 可以看出, 该场地被挥发性有机污染物污染严重, 其中浓度含量最高的是四氯化碳. 同时, 污染场地内有机物污染程度存在较大差异, 这可能主要与厂址内土地以前利用方式不同有关, 例如生产车间附近的土壤污染程度严重, 靠近办公区的土壤污染程度较低.

表 4 土壤中污染物浓度值¹⁾/(mg·kg⁻¹)
Table 4 Concentration of VOCs in contaminated soil/(mg·kg⁻¹)

采样点	VOC 污染物							
	1,1-二氯乙烯	1,2-二氯乙烷	氯仿	苯	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯	1,1-二氯乙烷
1#(0.5 m)	1.26	10.00	2.89	0.05L	0.05L	0.58	0.05L	0.05L
1#(1.0 m)	0.82	7.31	2.00	0.05L	0.05L	0.45	0.05L	0.05L
2#(0.5 m)	3.09	16.40	8.57	0.05L	9.32	1.42	6.14	10.00
2#(1.0 m)	0.93	9.91	4.22	0.05L	4.08	0.88	3.36	4.62
3#(0.5 m)	58.80	84.60	138.00	44.20	332.00	27.20	87.70	99.40
3#(1.0 m)	3.25	30.20	4.51	6.06	6.19	3.39	18.00	9.12
挖掘点	10.36	18.40	14.70	8.38	16.60	4.65	15.20	20.52

1) 样品状态为黄褐色、潮、砂壤土、无植物根系; 采样方法为瞬时采样. 污染场地中污染物污染程度不同, 且存在污染浓度横向纵向分布不均匀现象, 污染浓度以挖掘点计; L 表示低于检测限, 检测限为 0.05 mg·kg⁻¹. 采样时间: 2011 年 11 月 03 日, 18 时至 19 时.

2.2 气体样品中 VOCs 浓度

从气体中挥发性有机污染物含量可以看出(表 5), 挥发性有机污染物的浓度并没有随距离的增加而严格降低, 会有浓度波峰出现, 但整体上呈现出随距离增加浓度逐渐降低的趋势.

2.3 VOCs 散逸分析

VOCs 存在于土壤多孔介质中有 3 种可能状态: 溶于水中、以气体形式存在于颗粒空隙中以及吸附

于土壤固体颗粒^[29]. 正常情况下, 污染土壤中挥发性有机物在水、气及固体之间的物质交换与分配保持一个相对平衡的状态. 当有外部扰动情况施加到土壤时, 对土壤的大规模扰动打破了污染物在土壤中平衡状态. 非平衡吸附是由团聚体内小孔隙中的污染物在不流动水中的扩散引起的. 小孔隙中的扩散可划分为孔隙扩散与表面扩散两部分^[30]. VOCs 在实际的土壤迁移中, 受到很多因素的影响, 包括含水率、分配系数、达西速度、扩散速度等^[31]. 实际修复过程中, 污染物空气中初始浓度与挖掘过程中污染物逸量直接相关, 为了探索土壤中污染物的含量与挖掘过程中其导致的空气中最大污染物浓度的关系, 分别对污染土壤中 VOCs 浓度和空气中同一污染物浓度进行测定, 同时对应分析, 将挖掘点土壤中 VOCs 和空气中 VOCs 的最高检测浓度进行比较, 如图 2 所示.

表 5 气体样品中污染物浓度值¹⁾ / ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Table 5 Concentration of VOCs in air samples / ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

采 样 点	VOC 污染物							
	1,1-二氯乙烯	1,2-二氯乙烯	氯仿	苯	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯	1,1-二氯乙烷
1#	0.48	21.80	3.26	0.12	6.34	0.17	0.25	1.92
2#	0.33	5.49	0.32	9.22×10^{-2}	0.48	—	0.08	0.15
3#	0.32	22.20	0.42	0.12	5.11	0.12	0.18	2.47
4#	0.41	26.30	4.51	0.12	4.09	0.15	0.21	2.55
5#	0.30	26.50	4.11	0.15	3.76	0.15	0.22	2.14
6#	0.10	19.30	2.43	0.14	3.19	0.10	0.17	1.23
7#	0.20	15.10	1.90	9.80×10^{-2}	2.89	7.51×10^{-2}	0.11	1.04
8#	0.05	5.49	0.32	9.22×10^{-2}	0.48	—	0.08	0.15
9#	0.54	22.20	0.42	0.12	5.11	0.12	0.18	2.47
10#	0.45	26.30	4.51	0.12	4.09	0.15	0.21	2.55
11#	0.26	26.50	4.11	0.15	3.76	0.15	0.22	2.14
12#	0.19	19.30	2.43	0.14	3.19	0.10	0.17	1.23
13#	0.23	15.10	1.90	9.80×10^{-2}	2.89	7.51×10^{-2}	0.11	1.04
14#	0.24	4.79	0.34	5.93×10^{-2}	0.87	—	6.05×10^{-2}	0.18
15#	0.56	22.70	3.49	9.68×10^{-2}	3.78	9.17×10^{-2}	0.14	2.15
16#	0.31	24.50	4.04	0.15	3.05	0.12	0.16	2.37
17#	0.31	19.60	3.01	9.49×10^{-2}	2.74	7.73×10^{-2}	0.11	1.66
18#	0.14	13.70	1.68	7.54×10^{-2}	1.29	—	6.34×10^{-2}	0.89
19#	0.10	14.50	1.52	0.11	1.06	—	6.89×10^{-2}	0.76
20#	0.05	11.60	0.67	9.74×10^{-2}	0.43	—	—	0.32

注: 1) 采样方法: 吸附管; 主导风向: 东偏北风; 风速: $0.3\text{--}0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. “—”表示未检出, 检测限为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

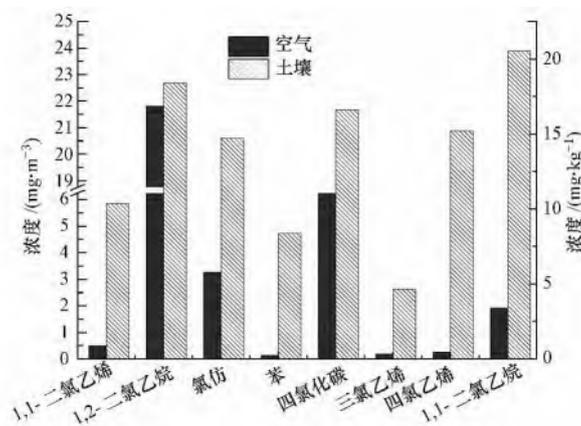


图 2 土壤中与空气中 VOCs 浓度关系

Fig. 2 Relationship of VOCs concentration in soil and air

由图 2 可以看出,在污染场地实施修复大规模挖掘扰动原始土壤的过程中,不同的 VOCs 污染物从土壤中散逸到空气中的能力不同,并且存在较大的差异.针对本次研究区域内污染物来说,扰动过程中 VOCs 从污染土壤中散逸到空气中的浓度较高,其中污染土壤中 1,2-二氯乙烷的浓度为 $18.40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,空气中 1,2-二氯乙烷的浓度为 $21.80 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,其散逸程度最高;污染土壤中苯的浓度为 $8.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,空气中苯的浓度为 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,散逸程度最低.从挥发性有机物的分子结构和大小方面分析可知,分子结构简单、分子量小、沸点低,更容易脱附散逸^[32],同时,土壤颗粒及有机质能够吸附芳香化合物这类憎水有机物^[33],有机氯及芳烃等 in 多孔介质中的扩散易收到迟滞作用^[34],这与所得的实验结果一致.但污染土壤中 1,1-二氯乙烯的浓度为 $10.36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,空气中 1,1-二氯乙烯的浓度为 $0.48 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,其散逸程度远低于 1,2-二氯乙烷,不过仍然高于苯的散逸度.由于天然土壤性质的复杂性及施工条件的不确定性,挥发性有机物在其中的散逸过程会有很多不确定性,因此在大尺度的宏观规模现场实验结果与理论实际相比较可能会存在一些微小差异.

2.4 VOCs 平面浓度分布

在污染场地修复挖掘过程中,尤其是 VOCs 污染场地,污染气体的扩散分析显得尤为重要,因为挥发性有机污染物易挥发扩散,很容易污染环境并危害到人体健康.为了较好反映污染场地修复挖掘过程中污染气体的扩散行为,实验从两方面进行,一方面对 VOCs 整体的扩散情形进行监测,另一方面具体的 VOCs 的浓度扩散情形进行监测.运用光离子化检测器(PID)便携式 VOCs 检测仪对挖掘现场的空气的总挥发性有机污染物量进行检测.将所得数据进行处理,横坐标设置为取样点到污染源的距离,纵坐标设置为污染物的浓度,做污染物浓度随距离变化分布如图 3 所示.

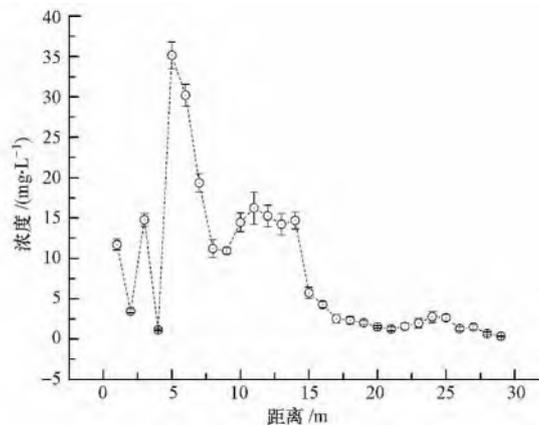


图 3 VOC 浓度随距离变化分布

Fig. 3 Change of VOC concentration with the distance

从图 3 可得出,总 VOCs 浓度随着距离增加整体呈现出下降趋势,但浓度的降低与距离增加并不具有严格负相关性,从整个污染物浓度与距离分布关系上来看,其浓度呈现出波峰波谷交替现象.产生这种情况的主要原因可能是,挖掘机在对污染土壤进行挖掘时,地表污染土壤的原始结构被破坏性地扰动,气-水-固三相原有的平衡体系被打破,使污染物迅速散逸.铲斗内向上提升的过程中,施加给铲斗内污染土壤一个向上的作用力,同时造成周围空气迅速扰动引起局部气体涡流,使得挥发性有机污染物并不只是在浓度差的作用下自由扩散.在铲斗作用力和气体作用下,导致有些挥发性有机污染物浓度最高点并不在污染土壤挖掘点.

为进一步反映污染场地修复挖掘过程中,污染物扩散浓度平面分布特征,结合气样气相色谱质谱分析结果,以便更加直观地显示场地内污染物浓度分布情况,利用气体采样点污染物浓度数据,绘制污染场地内挥发性有机污染一维平面浓度分布图.本次研究中在远离挖掘点处设置背景值采样点,用以说明污染场地内空气中 VOCs 的浓度,结果发现,在土壤未经挖掘扰动的情况下,VOCs 浓度较低且存在未检出情况,对挖掘之后 VOCs 浓度分布的影响几乎可以忽略,因此略去背景值的影响,分析数据没有扣除背景值.如图 4 所示,进一步分析挥发性有机污染物浓度平面分布.

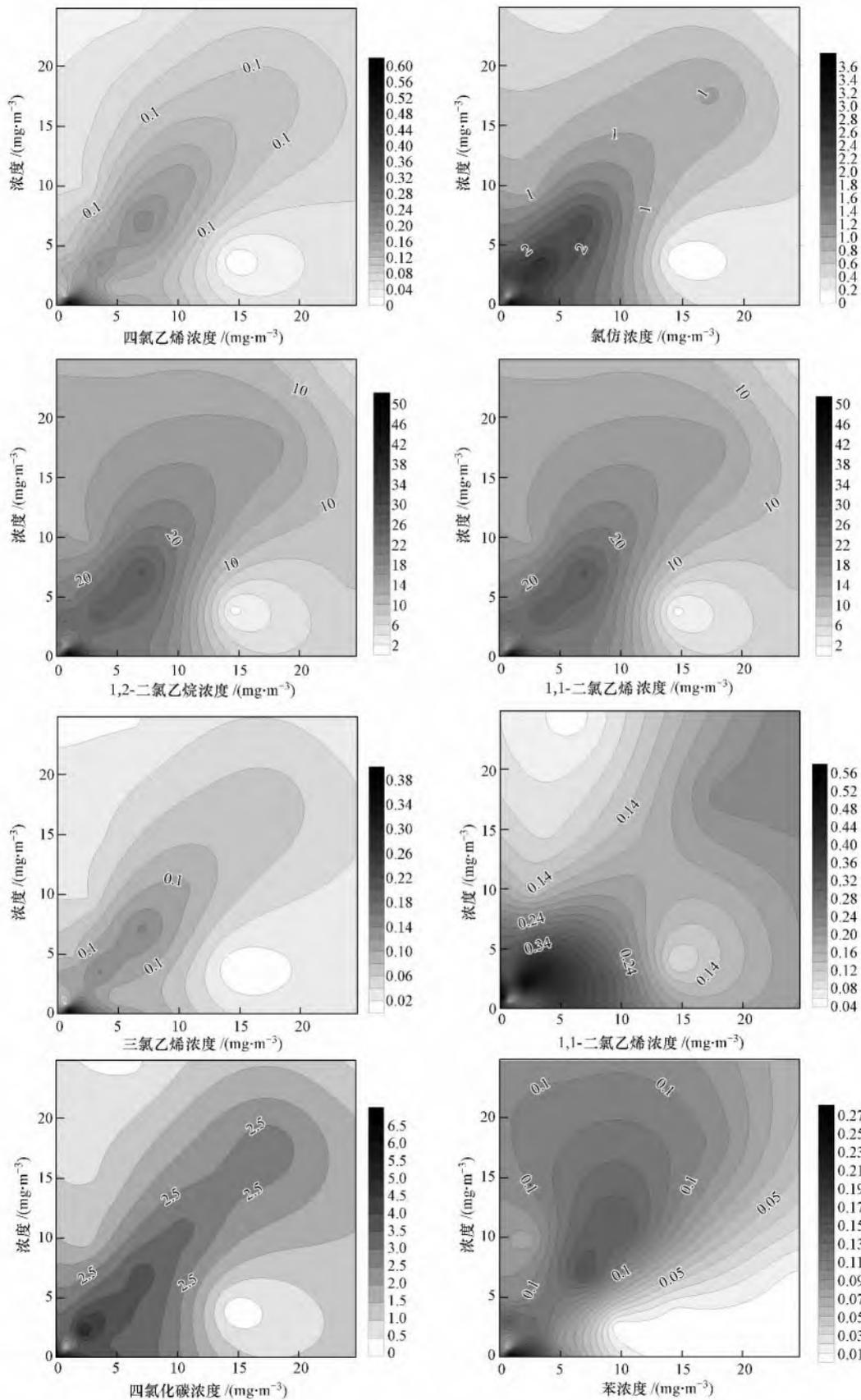


图4 VOC浓度平面分布图

Fig. 4 Horizontal distribution of VOC concentration

污染物浓度平面分布图4中,颜色越深表示挥发性有机污染物的浓度越高.从图4可知,研究区域

内各挥发性有机污染物的含量较高,各污染物均有浓度波峰值和波谷值存在的现象,整体上来说,污染物浓度随着扩散距离的增加而降低但并不存在连续性,同时可以看出,主导风向的主采样线上污染物的浓度明显地高于周围污染物的浓度,这主要是因为风速很大程度上影响挥发性有机污染物的扩散。在污染场地修复过程中,机械挖掘造成大规模的土壤扰动引起土壤结构破坏性的变动,每次挖掘存在一定的时间间隔,即挖掘行为是一个非连续扰动过程具有一定的间隔性,所以,在污染气体采样过程中污染物是以浓度不连续的污染源的形式进行散逸和扩散,造成这种现象的主要原因可能是非连续性的机械挖掘。各 VOCs 污染在主风向上的浓度分布趋势与图 3 中光离子化检测器(PID)便携式 TVOCs 检测仪对污染场地修复挖掘现场中空气的总挥发性有机污染物检测分析结果相契合。另一方面,污染气体在空气中进行自由扩散时,地面地形地貌复杂对其扩散同样产生影响,干扰到气体的自由扩散,导致修复过程中,中间挖掘环节产生的污染物扩散方式并不符合高斯烟羽模型。综合分析检测结果,可以发现在测定污染区域内,污染物浓度随着距离的增加整体呈现降低趋势但不具有严格的负相关性,主导风风向采样线上污染物浓度高于采样线周围及整个区域内污染物浓度,在整个区域内出现污染物浓度峰值和谷值的现象,主要原因可能是非连续性的挖掘导致非连续性的污染源形成,污染气体在非连续性挖掘、风速及复杂地形等综合作用下失去连续扩散性,形成浓度波峰波谷值。

3 结论

(1) 对 VOCs 污染场地修复过程的土样和气样分别进行色谱/质谱法检测分析,结果表明,污染土壤中 VOCs 的散逸率整体较高,对于该污染场地土壤特质内典型污染物来说,污染土壤扰动过程中,1,2-二氯乙烷散逸程度最高,苯的散逸程度最低。

(2) 通过 PID 检测得出,总 VOCs 浓度随着距离增加整体呈现出下降趋势,但并无严格负相关性,而是呈现出浓度值波峰波谷交替现象。对污染区域内污染物浓度平面分布进行分析,可知主导风风向上污染物浓度稍高于周围污染物浓度,污染物浓度随着距离的增加整体呈现降低趋势但不具有严格的负相关性(与 PID 结果一致)。空气中 VOCs 的浓度主要与土壤中 VOCs 含量及各污染物散逸能力有关,其中 VOCs 的散逸能力主要与该挥发性有机物的分子结构和大小相关,分子结构简单、分子量小、更容易脱附散逸,从污染土壤散逸到空气中的能力强。造成空气中 VOCs 平面浓度分布不连续的主要原因,可能是非连续性的挖掘导致非连续性的污染源形成,污染气体在非连续性挖掘、挖斗提升、主导风及复杂地形等综合作用下失去连续扩散性,形成浓度波峰波谷值。

参 考 文 献

- [1] 郑海龙,陈杰,邓文靖.土壤环境中的多氯联苯(PCBs)及其修复技术[J].土壤,2004,36(1):16-20
- [2] 李丽和,曹云者,李秀金,等.典型石油化工污染场地多环芳烃土壤指导限值的获取与风险评价[J].环境科学研究,2007,20(1):30-35
- [3] 丛鑫,朱书全,薛南冬,等.有机氯农药企业搬迁遗留场地土壤中污染物的垂向分布特征[J].环境科学研究,2009,22(3):351-355
- [4] 国家环保总局.国家环保总局发出通知要求切实做好企业搬迁过程中环境污染防治工作[J].化工环保,2004,(6):457-458
- [5] Mudliar Sandeep, Giri Balendu, Padoley Kiran, et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(5):1039-1054
- [6] 席劲瑛,胡洪营.生物过滤法处理挥发性有机气体研究进展[J].环境科学与技术,2006,29(10):106-108
- [7] 马超,梁杰,胡洪营,等.紫外-生物过滤联合工艺处理 VOCs 的研究[J].环境科学与技术,2010,33(6):80-83
- [8] Lu Yang, Liu Jing, Lu Bingnan, et al. Study on the removal of indoor VOCs using biotechnology [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/3):204-209
- [9] Gil R R, Ruiz B, Lozano M S, et al. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, (6) 245:80-88
- [10] Wanga Hongning, Tanga Mei, Zhanga Ke, et al. Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268(3):115-123
- [11] Hsu Ling-Jung, Lin Chia-Chang. Binary VOCs absorption in a rotating packed bed with blade packings [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 98(3):175-182
- [12] Tham K W, Zuraimi M S, Sekhar S C. Emission modelling and validation of VOCs source strengths in air-conditioned office premises [J].

- Environment International, 2004, 30(8): 1075-1088
- [13] Zhu Lei, Deng Baoqing, Guo Yuan. A unified model for VOCs emission/sorption from/on building materials with and without ventilation [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer 2013 67: 734-740
- [14] Deng Baoqing, Kim Chang Nyung. Physical-based double-exponential model for VOCs emission from carpet [J]. Atmospheric Environment 2004 38(24): 4085-4089
- [15] 吕怡兵, 谭丽, 滕恩江, 等. 我国大气背景点挥发性有机污染物的浓度水平与组成特征[J]. 环境化学 2013 32(3): 726-733
- [16] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究 2004 17(5): 1-5
- [17] 王思源, 邵敏, 王玮, 等. 北京市大气中 VOCs 垂直分布的航测研究[J]. 中国环境科学 2009 29(7): 679-684
- [18] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. 环境科学 2010 31(7): 1438-1443
- [19] 张新民, 柴发合, 岳婷婷, 等. 天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源[J]. 环境科学研究 2012 25(10): 1085-1091
- [20] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报 2012 32(2): 367-376
- [21] Colman Lerner J E, Sanchez E Y. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina [J]. Atmospheric Environment, 2012, 55(1): 440-447
- [22] 邹桂香, 戴友芝, 刘煜竑. 某地区室内挥发性有机物污染状况的调查研究[J]. 环境科学与技术 2008 31(8): 80-83
- [23] 王宇, 齐飞, 伦小秀, 等. 北京市道路空气中挥发性有机物时空分布规律[J]. 环境科学研究 2010 23(5): 598-600
- [24] 付强, 吕怡兵, 吕天峰, 等. 北京市车辆管制前后大气中挥发性有机污染物的变化[J]. 环境化学 2008 27(6): 826-830
- [25] HJ/T166—2004《土壤环境监测技术规范》[S]. 2004
- [26] Philip L Wylie. 吹扫捕集/5975 inert 气-质联用仪分析水中的挥发性有机化合物[J]. 环境化学 2008 27(4): 543-548
- [27] 朱韶峰, 黄吉. 大气最佳采样时间及其布点的探讨研究[M]. 环境污染与防治, 1990
- [28] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 化学工业出版社 2001
- [29] 彭胜, 陈家军, 王红旗. 挥发性有机污染物在土壤中的运移机制与模型[J]. 土壤学报 2001 38(3): 315-323
- [30] Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1237-1249
- [31] 覃邦余, 黄汉明, 李小勇. 影响污染物在土壤中运移的因素分析[J]. 科技信息 2008 34: 459-460
- [32] 孙铁珩, 李培军, 周启星, 等. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 2-255
- [33] 陈迪云, 彭燕. 憎水有机物在水/土壤、沉积物体系中吸附与解吸[J]. 化工时刊, 2001, 4: 11-15
- [34] 黄国强, 姜斌, 李鑫钢. VOCs 在土壤空隙中扩散模型的实用性[J]. 天津大学学报, 2004, 37(11): 945-948