

环境科学导刊 (双月刊)

HUANJING KEXUE DAOKAN

第 36 卷 第 1 期 总第 170 期
2017 年 2 月 25 日出版

目 次

· 专题研究 ·

- 蓝藻厌氧发酵液对生菜产量与品质的影响 王慧姣, 汪泰, 包立, 牛婧, 张乃明 (1)
水生植物对电镀废水中重金属的修复研究 张志敏, 朱祥, 丁新泉, 王锐 (6)
山竹壳粉吸附亚甲基蓝性能研究 杨新周 (11)

· 环境保护 ·

- 松华坝水库水质变化趋势与防治措施研究 任真臻, 付伟 (18)
光伏电站植被重建与管理研究——以大理州宾川县西村光伏电站为例 赵桂英 (21)

· 环境管理 ·

- 污染场地修复治理项目环境监理工作要点解析
..... 王瑞波, 陈异晖, 和丽萍, 魏中华, 曾沛艺, 李丽娜, 吴见珣 (27)
浙江、上海环境污染第三方治理经验及对云南的启示
..... 陈远翔, 何燕, 杜旭, 杨燕平, 杨丽琼, 赵健艾, 张晓宇 (33)

· 大气污染防治 ·

- 云南省 16 个城市主城区大气 O₃ 污染特征研究 邓聪 (36)
云南近地面 O₃ 浓度的影响因素探讨 王健, 窦艳, 杨鸿亮, 邱飞, 向峰 (42)
镇江市灰霾天气与非灰霾天气下细颗粒物 (PM_{2.5}) 中无机元素分布特征分析
..... 邱坚, 霍玉玲, 郭劲秋 (46)
由室内空气质量检测数据引发的思考 何彬 (49)

· 污染防治 ·

- 遂宁市机动车 NO_x 分担率及总量分担率研究 游佐佳, 吴炳麟, 沈剑飞, 孟勤宪 (52)
高校化学实验室污染问题的现状及防治 樊安 (56)

· 污染防治技术 ·

- 含汞盐泥及土壤处理工艺技术研究 吴学勇, 张涛 (60)
氢氟酸法处理石墨酸回收研究 魏丽丹, 张文斌, 刘美多 (66)
油类分析中四氯化碳的回收利用 肖霏, 晏苹, 谭东, 张祥盛 (68)
某成型生物质锅炉技改前后大气污染物排放情况及污染防治措施探讨 曾德政 (73)

· 环境监测 ·

- 基质固相分散萃取 - 气相质谱联用法测定土壤中 19 种苯胺类物质
..... 林建, 薛晓康, 倪晓芳, 商照聪 (75)
气相色谱 - 质谱法同时测定水源水中苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸
二 (2 - 乙基己基) 酯 戴轩宇, 吴鹏 (80)
微波消解原子荧光法测定土壤中硒含量 王弋, 范仁秀 (83)
HACH 比色法测定化学需氧量预制试剂配制的探析 李明, 陈瑞娟 (86)
山地区域空气质量监测点位布设技术与方法 唐晓, 李礼, 刘芮伶, 王帅, 马琳达, 许丽萍 (91)

《环境科学导刊》发行数字期刊的声明 (5)

《环境科学导刊》征稿简则 (32)

《环境科学导刊》征订启示 (59)

封面图片: 大理南涧樱花谷 李一波 摄

期刊基本参数: CN53 - 1205/X * 1982 * b * A4 * 96 * zh * P * ¥10.0 * 2000 * 22 * 2017 - 2

ENVIRONMENTAL SCIENCE SURVEY

(Bimonthly) Vol. 36 No. 1 2017

Contents

The Influence of Cyanobacteria Anaerobic Fermentation Broth on Lettuce Yield and Quality	WANG Huijiao <i>etc.</i> (1)
Study on Phytoremediation of Heavy Metals in Electroplate Wastewater by Hydrophyte	ZHANG Zhimin <i>etc.</i> (6)
Performance of Mangosteen Shell Powder Absorbing Methylene Blue	YANG Xinzhou (11)
Trend Analysis of Water Quality and Water Pollution Control of Songhuaba Reservoir	REN Zhenzhen <i>etc.</i> (18)
Study on Vegetation Restoration and Management in Photovoltaic Power Station by the Case of Xicun Village, Bingchuan, Yunnan	ZHAO Guiying (21)
Research on Environmental Supervision of Contaminated Land Remediation	WANG Ruibo <i>etc.</i> (27)
Experiences of Third – party Management on Environmental Pollution in Zhejiang and Shanghai and the Enlightenment to Yunnan	CHEN Yuanxiang <i>etc.</i> (33)
Research on Pollution Characteristics of Ozone in the Urban Areas of Sixteen Cities in Yunnan	DENG Cong (36)
Study on the Factors Impacting Ozone Concentration at Ground Level in Yunnan Province	WANG Jian <i>etc.</i> (42)
Analysis of the Distribution of Inorganic Elements in PM _{2.5} Under both Haze and No – haze Weather Conditions in Zhejiang	QIU Jian <i>etc.</i> (46)
Consideration Inspired by the Test Data of Indoor Air Quality	HE Bin (49)
Research on the Share Rate of NO _x from Vehicles and Its Total Share Rate in Suining	YOU Zuoqia <i>etc.</i> (52)
Present Status and Pollution Control of Chemical Labs in Universities and Colleges	FAN An (56)
Research on Treatment Process of Soil Contaminated by Salt Mud with Mercury	WU Xueyong <i>etc.</i> (60)
Research on Acid Recycling of Extracting Graphite by Hydrofluoric Acid	WEI Lidan <i>etc.</i> (66)
Recycling and Reuse of Carbon Tetrachloride in the Process of Testing Oils	XIAO Fei <i>etc.</i> (68)
Gas Emission and Pollution Control of a Biomass Boiler before and after a Technical Transformation	CENG Dezheng (73)
Determination of 19 Aniline Compounds in Soil by Matrix Solid Phase Dispersion – GCMS	LIN Jian <i>etc.</i> (75)
Determination of Aniline, Tetraethyllead, Yellow Phosphorus, Dibutyl Phthalate, Di – (2 – ethylhexyl) – phthalate in Drinking Water Source by Gas Chromatography – Mass Spectrometry	DAI Xuanyu <i>etc.</i> (80)
Determination of Selenium in Soil by Microwave Digestion Atomic Fluorescence Spectrometry	WANG Yi <i>etc.</i> (83)
Determination of Prepared Reagent of Chemical Oxygen Demand (COD) by HACH Colorimetric Method	LI Ming <i>etc.</i> (86)
Technologies and Methods of Air Monitoring Site Arrangement in Mountain Areas	TANG Xiao <i>etc.</i> (91)

蓝藻厌氧发酵液对生菜产量与品质的影响

王慧姣, 汪泰, 包立, 牛婧, 张乃明

(云南农业大学资源与环境学院, 云南昆明 650201)

摘要:富营养化湖泊夏季蓝藻暴发期间大量藻浆、藻泥的处置已成为湖泊治理急需解决的问题。本研究以新鲜藻浆发酵液为供试材料, 以生菜为供试作物, 将稀释了4个浓度梯度的蓝藻厌氧发酵液作为有机肥进行浇灌盆栽试验, 并设置一个等量清水对照组, 探讨不同浓度蓝藻发酵液处理对生菜的影响。研究表明: ①相对于空白对照, 4个浓度的蓝藻发酵液均增加了生菜的株高、鲜重, 100%的发酵液施肥增加量最多; ②叶片叶绿素和可溶性糖含量随着蓝藻发酵液浓度的增加而增加; ③生菜硝酸盐含量也有一定程度的增加, 但最高增加5.01%, 均在国家标准限量范围内。

关键词:蓝藻; 富营养化; 厌氧发酵; 发酵液; 生菜种植; 影响

中图分类号: X17 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0001-05

近年来, 随着我国工农业的迅猛发展以及城市化进程的加快, 工业废水、生活污水、农业灌溉回归水中污染物排放量日益增加, 湖泊富营养化问题逐渐突出^[1]。水体的富营养化直接导致了藻类的迅猛生长, 其中以蓝藻为主, 大量的蓝藻堆积在水面, 散发出难闻的气味, 阻断水体的光合作用, 使水体贫氧恶化, 破坏水体生态系统, 而且释放藻毒素, 引起水生生物中毒, 并通过食物链进而威胁人类健康^[2-4]。同时其代谢产物具有毒性和致癌作用, 给水生动植物、人类健康和环境安全造成了较大的危害, 已对生态系统和社会经济的发展造成很大的负面影响^[5-7]。

在蓝藻暴发期, 水体富营养化严重的湖泊每天都有数以万吨的蓝藻被打捞出水面, 打捞上来的蓝藻含水量高, 含有藻毒素, 无法直接利用, 且随意堆积, 容易通过渗漏、径流重新回到水域造成二次污染。如何解决处理好这些蓝藻成为重要而紧迫的问题^[8]。

对富营养化湖泊蓝藻的治理不能只停留在收集打捞的层面, 应通过一系列科技手段实现变废为宝、化害为利, 兼顾经济、环境等多重效益, 不但能治理好受污染的环境, 同时将创造巨大的经济效益和社会效益, 也将提升我国水环境综合治理的水平, 减少水体污染程度。蓝藻作为一种生物物质, 研

究其资源化应用对解决巨量处置这一难题意义重大。因此蓝藻高附加值资源化利用的课题逐渐成为环境治理和资源开发的热点。

根据湖泊水体蓝藻暴发的实情和我国生物技术的发展水平, 蓝藻厌氧发酵成为目前快速处置蓝藻的资源化利用方式之一。关于蓝藻厌氧发酵产沼气的研究受到众多研究者的青睐, 此方面的报道和文献也很多^[9-13]。但实践证明, 由于受到发酵条件、设备工艺以及产出结果不理想等诸多因素影响, 沼气生产并不经济。在蓝藻厌氧发酵过程中产生了大量的沼液^[14,15], 虽然国内外关于一般发酵液的研究很多, 但鉴于蓝藻的特殊性, 目前, 有关蓝藻发酵液对水稻、棉花等大田作物影响的研究较多, 而其对蔬菜影响研究较少。我国是蔬菜大国, 蔬菜总产量居世界第一, 研究蓝藻发酵液对生菜产量及品质的影响, 对经济、科学有效栽培我国蔬菜有重要意义。因此, 本文以生菜为供试作物, 用蓝藻发酵沼液作盆栽试验, 探讨其对生菜生物学特性和品质的影响, 以期蓝藻发酵沼液的合理利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究供发酵的新鲜蓝藻浆采自滇池龙门藻水分离站。

自制简易厌氧发酵装置, 采用50L的大口径圆形塑料桶作为发酵罐, 在桶顶部打个小圆孔作为排气孔, 将输气管插入孔中, 并用胶带封堵周边空隙, 然后将管子另一头放入水中, 以防外界空气进

收稿日期: 2016-05-31

基金项目: 云南省社会发展科技计划 2012CA017。

作者简介: 王慧姣 (1991-), 女, 浙江长兴人, 硕士研究生, 主要从事植物与环境领域研究。

通信作者: 张乃明 (1963-), 男, 山西长治人, 博士后, 教授, 博士生导师, 主要从事农业非点源污染控制、土壤环境质量演变、设施农业与绿色食品生产等方面的研究。

入桶中。将蓝藻泥浆、活性污泥、水按照 1:1:1 的投料比投入桶中，密封桶盖，采用外加热的自动加热控制系统，在 37℃ 下进行厌氧发酵，为期 90d。

发酵液是上述蓝藻厌氧发酵的上层清液，将发酵液进行各项指标测定，营养含量见表 1。

供试作物是生菜，品种为意大利耐抽苔生菜王。

表 1 沼液中各营养成分含量

测定指标	总氮/(mg/L)	总磷/(mg/L)	pH
含量	7.94	0.32	7.91

供试盆栽土壤采自云南农业大学后山，盆栽土壤本底值见表 2。

表 2 盆栽土壤本底值

土壤类型	碱解氮/(mg/kg)	速效磷/(mg/kg)	有机质/(g/kg)	pH	EC/(us/cm)
红壤	164.5	67.78	34.02	7.01	112.5

1.2 实验方案

1.2.1 实验设计

挑选形态正常均一的生菜种子撒入花盆，当幼苗长到 5cm 左右时，进行间苗，选取长势一致的留在盆中，每盆定植 3 棵。苗龄 20d 后，分别用不同浓度的蓝藻发酵液进行浇灌，共 5 个处理 3 个重复。蓝藻发酵液每隔 4d 浇灌 1 次，每钵 400mL。沼液处理浓度梯度为 100%（处理 1）、75%（处理 2）、50%（处理 3）、25%（处理 4）。对照组施用等量的清水。处理 20d 后测定各处理生菜有关生理生化指标，并测定盆栽土壤的理化性质指标。

1.2.2 测定项目及方法

施用蓝藻发酵液 20d，测定所有处理生菜的株高和生物量；叶绿素采用叶绿素仪测定，具体方法参照《植物生理生化实验原理与技术》^[16]；可溶性糖采用蒽酮比色法测定^[17]；硝酸盐采用紫外吸收法测定^[18]。

1.2.3 数据处理

试验测试的各个指标均为 3 次重复测定的平均值，采用 SPSS 软件对不同数据进行方差分析和显著性检验，其中显著性差异 $p < 0.05$ 。数据采用 SPSS 和 Excel 统计软件处理。

2 结果与分析

2.1 不同浓度蓝藻发酵液对生菜株高的影响

由图 1 可知，蓝藻发酵液处理过的生菜株高与对照相比均有所增加。施用 100% 浓度蓝藻发酵液的处理 1 株高最大，为 14.0cm；其次处理 2 高 13.8cm；处理 3 与处理 4 株高平均值相等，都为 13.6cm。4 个处理之间差异性不明显，但与对照相比均存在显著性差异。处理 1、2、3、4 分别比对照 11.5cm 高出 21.74%、20%、18.36% 和 18.36%。表明以蓝藻发酵液作为有机肥，对生菜

生长有明显的促进作用。

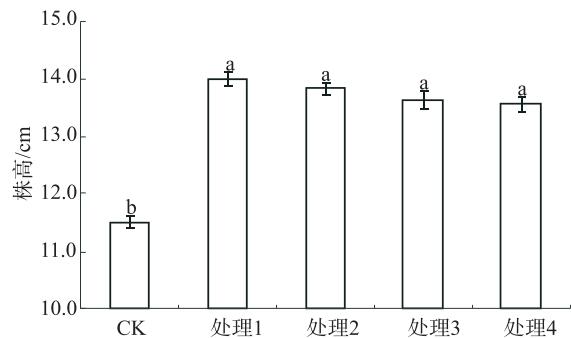


图 1 不同处理间生菜株高比较

2.2 不同浓度蓝藻发酵液处理对生菜鲜重的影响

由图 2 可知，不同处理生菜的生物量不同，其中未施蓝藻发酵液的对照仅为 67.02g，经蓝藻发酵液处理后生菜产量明显优于对照。处理 1 最大，单株重为 108.81g，比对照增产 62%；随着蓝藻发酵液浓度的降低，产量逐渐降低，处理 2、3、4 分别为 105.43g、100.58g、100.51g。各个处理间差异不显著，但与对照相比，差异性显著，分别增产 57%、50%、49%。表明蓝藻发酵液可以有效增加生菜的产量。

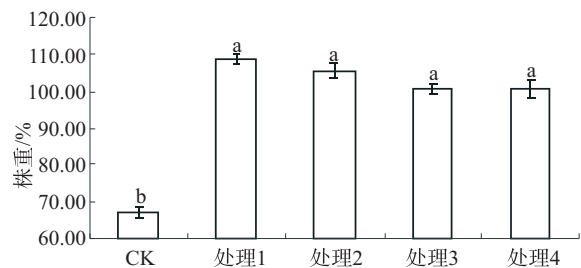


图 2 不同处理间生菜生物量比较

2.3 不同浓度蓝藻发酵液处理对生菜叶绿素含量的影响

叶绿素含量与光合作用、氮素营养有密切关系，是科学施肥、育种、光合、衰老及植物病理研

究中的重要指标。

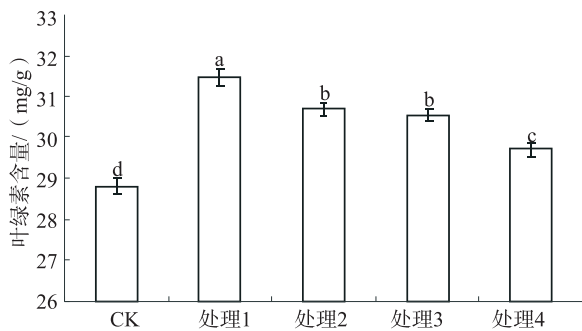


图3 不同处理间生菜叶绿素含量比较

由图3可知,蓝藻发酵液处理过的生菜与未处理过的生菜叶片叶绿素含量差异性显著。随着蓝藻发酵液浓度的降低,叶绿素含量呈逐渐降低之势,即处理1 > 处理2 > 处理3 > 处理4 > CK。处理1与其他3个处理存在明显差异,处理2与处理3不存在差异,但均与处理4存在明显差异。说明蓝藻发酵液能提高叶片叶绿素含量,且浓度越高,增进作用越明显。

2.4 不同浓度蓝藻发酵液处理对生菜植株硝酸盐含量的影响

硝态氮是植物最重要的氮源之一,也是蛋白质合成的原料。植物体内硝态氮含量可以反映土壤氮素供应情况,因此常作为施肥诊断指标。特别是叶菜类中常含有大量硝酸盐,在烹调和腌制过程中可转化为亚硝酸盐而危害健康。因此,硝酸盐含量又成为蔬菜及其加工品的重要品质指标。测定植物体内的硝酸盐含量,不仅能够反映出植物的氮素营养状况,而且对鉴定蔬菜及其加工品的品质也有重要的意义。

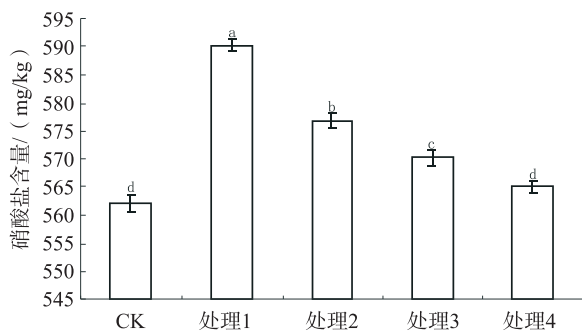


图4 不同处理间生菜硝酸盐含量比较

由图4可知,各个处理间的硝酸盐含量均存在显著差异,处理1 > 处理2 > 处理3 > 处理4。处理1最高为590.27mg/kg;处理2为576.3mg/kg;处理3为570.15mg/kg;处理4为565mg/kg。处理4与CK的562.1mg/kg之间没有差异。可以看出蓝藻发酵液

浓度越大,硝酸盐含量也越大。说明蓝藻发酵液能够提高生菜中的硝酸盐含量,但是4个处理的硝酸盐含量均低于GB19338-2003《蔬菜中硝酸盐限量》中的限量标准,且远远低于我国叶类蔬菜硝酸盐含量的总体水平2000~3000mg/kg。

2.5 不同浓度蓝藻发酵液处理对生菜可溶性糖含量的影响

植物体内的可溶性糖为光合产物,以蔗糖为主,是植物糖类运输的主要形式,是呼吸作用的物质基础、能量的原料,也是形成脂肪、有机酸、蛋白质的最初原料,故与植物体内各种代谢均有密切关系。植物的新器官、新组织都是利用糖发育而成。评价植物的营养状况,分析农产品品质等均有必要测定可溶性糖和淀粉的含量。

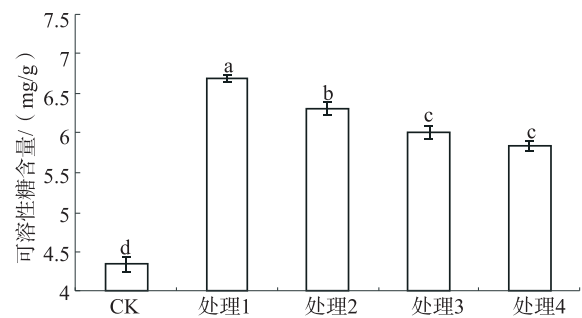


图5 不同处理间生菜可溶性糖含量比较

由图5可知,蓝藻发酵液处理过的生菜可溶性糖含量与对照相比有着明显的差异。处理1含量最高为6.69mg/g,比对照高54.15%;处理2为6.30mg/g,比对照高45.16%;处理3为6.01mg/g,比对照高38.48%;处理4为5.84mg/g,比对照高34.56%。随着4个处理蓝藻发酵液浓度的降低,可溶性糖含量也逐渐降低。处理1与处理2存在显著差异,处理2与3存在显著差异,处理3与4差异不显著。表明蓝藻发酵液能够提高生菜可溶性糖含量,且提高幅度与蓝藻发酵液浓度有关,蓝藻发酵液浓度越大,可溶性糖含量越高,从而改善了生菜品质。

3 讨论

3.1 蓝藻发酵液对生菜生长、生物学性状和产量的影响

施用蓝藻发酵液的生菜生物量及株高都显著高于对照组,说明蓝藻发酵液能促进生菜的生长,显著提高生菜生物量,与前人的研究结果一致^[19]。究其原因,一方面是因为蓝藻发酵液中本身含有一定量的氮磷营养元素,同时也含有大量的蛋白质、氨基酸、维生素等生物活性物质^[20],对生菜的生

长起到了促进作用,另一方面也有可能是蓝藻在发酵的过程中产生了某种促进植物生长的活性物质,蓝藻发酵液促进生菜生长增加产量的作用机理还有待进一步研究。

3.2 蓝藻发酵液对生菜生理特性及品质的影响

蓝藻发酵液对提高生菜叶绿素含量有显著影响,叶绿素的合成需要有 N、Mg 的参加,而蓝藻发酵液中总氮量达 7.94mg/L,并且可能是因为蓝藻对 Mg 的富集表现为主动获取^[21],使得蓝藻发酵的沼液富含了 Mg 元素,为生菜的光合作用提供了有利的条件,从而提高了叶绿素的含量。

蓝藻是原生光合作用生物,可以利用太阳能固氮,关于利用蓝藻的固氮作用生产肥料也有不少的报道^[22,23]。生菜中硝酸盐含量随蓝藻发酵液浓度的升高而增加,这与施用沼液使莴笋叶和生菜硝酸盐含量降低^[24]的结果相反。蓝藻是一个有机生物体,因此含有较氮肥更全的营养元素,蓝藻发酵液为生菜提供大量的 N 素以及其他营养元素可能是导致生菜中硝酸盐含量增加的原因,其中,100%浓度的蓝藻沼液处理生菜硝酸盐含量达到最高,但仍然没有超出国标中的限量标准,且远低于我国叶类蔬菜硝酸盐含量的总体水平,所以施用蓝藻发酵液可以为生菜提供丰富的 N 素,并且在沼液达到 100%浓度的情况下也不会对生菜的食用安全构成威胁。

蓝藻发酵液可以显著提高生菜可溶性糖含量,并且以 100%浓度蓝藻发酵液效果最好。可溶性糖在植物的新陈代谢过程中占有重要的地位,它反映了植物体内碳水化合物的运转情况,同时也是呼吸作用的基质以及光合作用储藏能量的重要形式。经蓝藻发酵液处理后的生菜可溶性含量显著增加,这是因为蓝藻发酵液中富含 N 素,蔬菜的糖分含量会随着施氮量的增加而增加^[25],同时也由于发酵液中较多的活性物质对作物的品质改善有促进作用。

4 结论

(1) 施用蓝藻发酵液能够促进生菜的生长并提高生菜生物量,不同浓度的蓝藻发酵液处理使得生菜株高增长量不同,具体范围为 21.74% ~ 18.36%;鲜重增长范围为 62% ~ 49%。

(2) 施用蓝藻发酵液后能显著提高生菜叶绿素含量,不同浓度的发酵液作用效果不同,增幅在 3.13% ~ 9.27%。

(3) 施用蓝藻发酵液可增加生菜的可溶性糖含量和硝酸盐含量,但硝酸盐含量均在安全范围内,而高浓度的蓝藻发酵液能促进生菜可溶性糖的

形成,可见施用蓝藻发酵液在增加产量的同时可以改善生菜的品质。

参考文献:

- [1] 胡萍. 蓝藻厌氧发酵产沼气的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [2] Song L. R., Sano T., Li R., et al. Microcystin production of *Microcystis viridis* under different culture conditions [J]. *Phycological Res*, 1998, 46 (1): 19-23.
- [3] 王扬才, 陆开宏. 蓝藻水华的危害及治理动态 [J]. *水产学杂志*, 2004, 17 (1): 90-94.
- [4] 陈水勇, 吴振明, 俞伟波, 等. 水体富营养化的形成、危害和防治 [J]. *环境科学与技术*, 1999, 85 (2): 11-15.
- [5] Hallegraff G. M. A review of harmful bloom and their apparent global increased [J]. *Phycological*, 1993, 32 (2): 79-83.
- [6] Sham am a Ha ider, Vijay Naithanj, V isw anathan P. N., et al. Cyanobacterial toxins A growing environmental concern [J]. *Chemosphere*, 2003, 52 (1): 1-21.
- [7] 封茂武, 吴云海. 国内外湖泊富营养化的防治对策与展望 [J]. *广州环境科学*, 2006, 21 (4): 8-11.
- [8] 宋伟, 韩士群, 周庆, 等. 蓝藻泥干发酵潜力研究 [J]. *现代农业科技*, 2009 (24): 251-253.
- [9] 徐双锁, 刘爱民, 蔡欣, 等. 稻秸与蓝藻混合厌氧发酵产沼气试验研究 [J]. *安徽师范大学学报*, 2011, 34 (3): 260-264.
- [10] 董诗旭, 董锦燕, 宋洪川, 等. 滇池蓝藻发酵产沼气的研究 [J]. *可再生能源*, 2006 (2): 16-18.
- [11] XU Rui, GAO Tianrong. Biochemical Methane Potentia of Blue - Green Algae in Biogas Fermentation Progress [J]. *Journal of Yunnan Normal University*, 2007, 27 (5): 35-38.
- [12] 翟志军, 马欢. 巢湖蓝藻产沼气的试验研究 [J]. *安徽农业科学*, 2008, 36 (12): 5084-5087.
- [13] U S Z. Primary prevention of hepatocellular carcinoma [J]. *Gastroenterol Hepatol*, 1995 (10): 674-682.
- [14] 薛延丰, 李慧明, 石志琦, 等. 蓝藻发酵沼液对青菜生物学特性和品质影响初探 [J]. *江西农业学报*, 2009, 21 (10): 59-62.
- [15] 姜继辉, 严少华, 陈巍, 等. 蓝藻沼肥对土壤的影响 [J]. *土壤*, 2010, 42 (4): 678-680.
- [16] 王学奎. 植物生理生化实验原理与技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 134-136.
- [17] 郭明, 吴翠云, 蒋卉. 响应面法优化骏枣可溶性糖提取工艺 [J]. *中国酿造*, 2012, 31 (8): 51-54.
- [18] 陕西省农业科学院黄土高原农业测试中心. 水果蔬菜及其制品亚硝酸盐和硝酸盐含量的测定: GB/T 15401-94 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995: 452-454.
- [19] 姜继辉, 严少华, 陈巍, 等. 太湖蓝藻发酵后沼渣和沼液的肥效研究 [J]. *江苏农业学报*, 2009, 25 (5): 1025-1028.
- [20] 王金花. 沼气发酵生态系统与残留物综合利用技术研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [21] 苏彦平, 杨健, 刘洪波. 太湖南泉水域水体及水华蓝藻中常量元素 Ca Na Mg K 和 Al 的特征和变化 [J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30 (3): 539-547.

- [22] 深银武, 黎尚豪. 固氮蓝藻培养和应用的的结果与展望 [J]. 水生生物学报, 1994, 17 (4).
[23] 王秀红, 沈健英, 陆貽通. 稻田施用固氮蓝藻、有机肥、化肥的肥效比较 [J]. 河南农业科学, 2006 (5).
[24] 徐卫红, 王正银, 权月梅, 等. 沼液对莴笋和生菜硝酸盐含量及营养品质的影响 [J]. 农村生态环境, 2003, 19 (2): 34-37.
[25] 薛延丰, 李慧明, 石志琦. 蓝藻发酵沼液对青菜生物学特性和品质影响初探 [J]. 江西农业学报, 2009, 21 (10): 59-62.

The Influence of Cyanobacteria Anaerobic Fermentation Broth on Lettuce Yield and Quality

WANG Hui - jiao, WANG Tai, BAO Li, NIU Jing, ZHANG Nai - ming

(College of Resource and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan 650201, China)

Abstract: The disposal of algae slurry and mud has been a serious problem that urgently needs to be solved during cyanobacteria blooming period of the eutrophic lakes each summer. Fresh cyanobacteria fermentation broth was used as the tested materials, lettuce as the tested crop, diluting four concentration gradients of cyanobacteria anaerobic fermentation broth as organic fertilizer watering pot experiment, and the same amount of water as a control group. The influence of different concentrations of slurry treatment on lettuce growth was examined. The results showed that the four solutions increased the lettuce plant height and fresh weight, among which, the 100% of fermentation broth increased the highest. The chlorophyll content and soluble sugar content rose while the concentration of fermentation broth went up. The highest content of nitrate grew 5.01% that is within the limited scope of the national standard.

Key words: cyanobacteria; eutrophication; anaerobic fermentation; fermentation broth; lettuce; influence

《环境科学导刊》发行数字期刊的声明

《环境科学导刊》，投稿及联系邮箱：ynhjkx@yies.org.cn；电话（传真）：0871-64142389；国内统一刊号：CN53-1205/X；国际标准刊号：ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据-数字化期刊群》、《中国核心期刊（遴选）数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库（全文版）》、“超星移动图书馆”等。所有被本刊录用并发表的稿件文章，将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布，并参与光盘版汇编，同时在我刊网站 Http://hjkxdk.yies.org.cn 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行，请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬，不再另付。

《环境科学导刊》编辑部

水生植物对电镀废水中重金属的修复研究

张志敏^{1,2}, 朱祥³, 丁新泉¹, 王锐^{1,2}

(1. 铜仁学院, 贵州 铜仁 554300; 2. 铜仁市创建国家环境保护模范城市办公室, 贵州 铜仁 554300;
3. 杨凌职业技术学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以菖蒲、石菖蒲、黄花鸢尾、香蒲、水芹5种水生植物为对象,对电镀废水进行绿色修复研究。在电镀废水中植物生长第20d对植物的生物量、生理特性、净化效果进行测定。结果表明:5种水生植物在重金属废水中均受到不同程度的生长胁迫,不同植物的生物量、根系活力、SOD活性、MDA含量、重金属的去除率差异明显;重金属对黄花鸢尾的胁迫不大,生长抑制率为4.72%,其耐性强,根系活力、SOD活性最大,对重金属(Cr、Zn、Mn)的净化效果最好;水芹的植物生物量不受重金属的影响,生长抑制率为-3.39%,耐性强,重金属的净化效果比较好;石菖蒲对Cr、Mn的净化效果仅次于黄花鸢尾。

关键词:水生植物;电镀废水处理;重金属去除;植物修复

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0006-05

电镀工业是近年来全球范围内公认的三大污染源之一,在生产过程中大量的重金属溶液、强碱、强酸、氰化物、氟化物等有毒有害化学物质被使用^[1,2,3]。排放出的废水,流入水环境,会引起水体重金属污染;进入食物链,会危害人类的健康及生命^[1-4]。水体重金属污染具有三个非常明显的特点:不可逆性;长期性;隐蔽性^[5-7]。

因市场需要,电镀工业的规模越来越大,排放的电镀废水量也逐年增加。如何有效处理污染水体中的有毒有害金属物质一直是国内外专家研究的重要方向。在实践中,水体重金属污染修复方法主要从两条途径考虑:①将重金属物质从受污染水体中彻底清除;②降低受污染水体中的重金属的迁移能力及生物的可利用性^[8,9]。植物修复水体重金属污染就是一项低成本、绿色环保的修复方法,它利用一些能积累或超量积累重金属的水生植物,将水体中的重金属富集到植物体内,以收割植物的方式,将重金属从水体中清理出去^[10-11]。

目前,国内外学者在水生植物对重金属的吸收及净化方面研究较多,对污染水体中植物

的耐性和抗性研究较少。因此,本研究通过水培试验的方法,以菖蒲、石菖蒲、黄花鸢尾、香蒲、水芹5种水生植物为试验材料,探讨这5种水生植物在电镀水中的生理抗性及净化效果,以期对电镀废水修复工程中筛选生理抗性强、净化效果好、富集能力强的水生植物提供一定的借鉴及参考。

1 材料与方法

1.1 材料

在对贵州省铜仁市水生植物资源、气候特征进行详细调查的基础上,结合植物的观赏及经济价值,选取以下5种水生植物为试验材料:菖蒲(*Acorus calamus*)、石菖蒲(*Acorus gramineus*)、黄花鸢尾(*Iris pseudacorus*)、香蒲(*Acorus calamus*)、水芹(*Oenanthe javanica*)。供试植物材料来自铜仁市水生植物基地及贵阳水生植物公司。

电镀水采自铜仁市某电镀加工厂,电镀废水经预处理后,将其浓度稀释一倍,以备试验使用。

表1 电镀水中重金属的原始浓度 (mg/L)

重金属	Cr	Zn	Mn
浓度	15.29	8.45	1.23

1.2 试验设计

在试验前将植物幼苗移入自来水中驯养4d,使移栽过程中受损的根系得以恢复。4d后选取生长健壮、无枯叶、长势基本一致、苗高在40cm左右的植物,用去离子水冲洗干净幼苗根系后,放置于直径

收稿日期:2016-09-01

基金项目:铜仁市环保局专项(TRCMB16-3),贵州省教育厅特色重点实验室项目(黔教合KY字[2011]005)。

作者简介:张志敏(1981-),女,河南周口人,博士研究生,副教授,主要从事植物生理、栽培及育种研究。

为25cm、高为27cm的特制黑色塑料桶内。每桶铺10cm厚基质(粗砂),基质经盐酸浸泡16h,再用超离子水漂洗4次,然后铺于桶中,用打孔塑料板将基质和桶底隔开。

试验设为对照组、实验组、CK组(不种植植物,加入4L重金属污水,进行自然修复),对照组和实验组植株分别用4L的自来水和供试电镀废水处理,每桶种植4株,3次重复。在试验期间每天保持桶中水位,试验20d时对植物和污水进行采样。

1.3 测定方法

植物总干重等于地上部干重与地下部干重之和,水样及植物中重金属元素含量(Cr、Zn、Mn)使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)测定,根系活力采用TTC法^[12]测定,超氧化物歧化酶(SOD)活力采用氮兰四唑(NBT)^[13]测定,MDA含量采用硫代巴比妥酸(TBA)法^[14]测定。

1.4 数据统计与分析

植物生长抑制率(%)=(对照生物量-重金属处理生物量)/对照生物量×100;金属的净化效果用去除率表示,计算公式为:

$$W(\%) = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100$$

式中:W表示重金属的去除率,A₀为电镀水中的初始重金属含量,A₁为采样测定的重金属含量。

试验数据采用SAS软件GML过程进行方差分析,图表使用Origin8.5绘制。

2 结果与分析

2.1 电镀废水胁迫对水生植物生物量的影响

从表2可以分析出,水生植物在电镀水中生长20d后,除水芹外均受到不同程度的生理胁迫。水芹的生长抑制率为-3.39%,并且对照和处理之间的地上干重、地下干重、总干重、R:S的值等指标无明显的差别。电镀废水对黄花鸢尾生长胁迫影响不大,其生长抑制率为4.72%,对照和处理之间除地上干重有明显的差别之外,其他的生理指标无明显的差别,特别是衡量环境胁迫对植物生长影响的R:S值,对照和处理之间差值为0.01,无差别。石菖蒲的生长抑制率为15.41%,表明石菖蒲在电镀水中的生长受到一定程度的胁迫,其表现为对照和处理之间的地上干重、总干重、R:S值有明显的差别。香蒲和菖蒲植物严重受到电镀废水的胁迫,其对照和处理之间各生理指标差异显著,尤其是菖蒲,在试验的5种植物中生长抑制率最高,为48.62%。

表2 电镀废水对水生植物生物量的影响

物种	处理	地上干重/g	地下干重/g	总干重/g	地下干重/地上干重	生长抑制率/%
菖蒲	对照(C)	57.36 ± 2.34a	35.24 ± 1.36a	92.60 ± 2.03a	0.61b	-
	处理(T)	30.45 ± 2.42b	17.12 ± 1.47b	47.57 ± 2.14b	0.56a	48.62
石菖蒲	对照(C)	64.25 ± 1.42a	43.12 ± 2.01a	107.37 ± 2.23a	0.67a	-
	处理(T)	51.58 ± 2.05b	39.24 ± 1.85a	90.82 ± 3.04b	0.76b	15.41
黄花鸢尾	对照(C)	85.24 ± 2.45a	51.23 ± 2.14a	136.47 ± 2.45a	0.60a	-
	处理(T)	80.78 ± 1.67b	49.24 ± 1.87a	130.02 ± 1.76a	0.61a	4.72
香蒲	对照(C)	71.28 ± 1.45a	37.78 ± 2.64a	109.06 ± 2.21a	0.53b	-
	处理(T)	57.89 ± 2.68b	26.87 ± 2.67b	84.76 ± 1.42b	0.46a	22.28
水芹	对照(C)	30.24 ± 1.89a	6.34 ± 0.46a	36.58 ± 1.05a	0.21a	-
	处理(T)	32.14 ± 1.35a	5.68 ± 0.39a	37.82 ± 1.28a	0.17a	-3.39

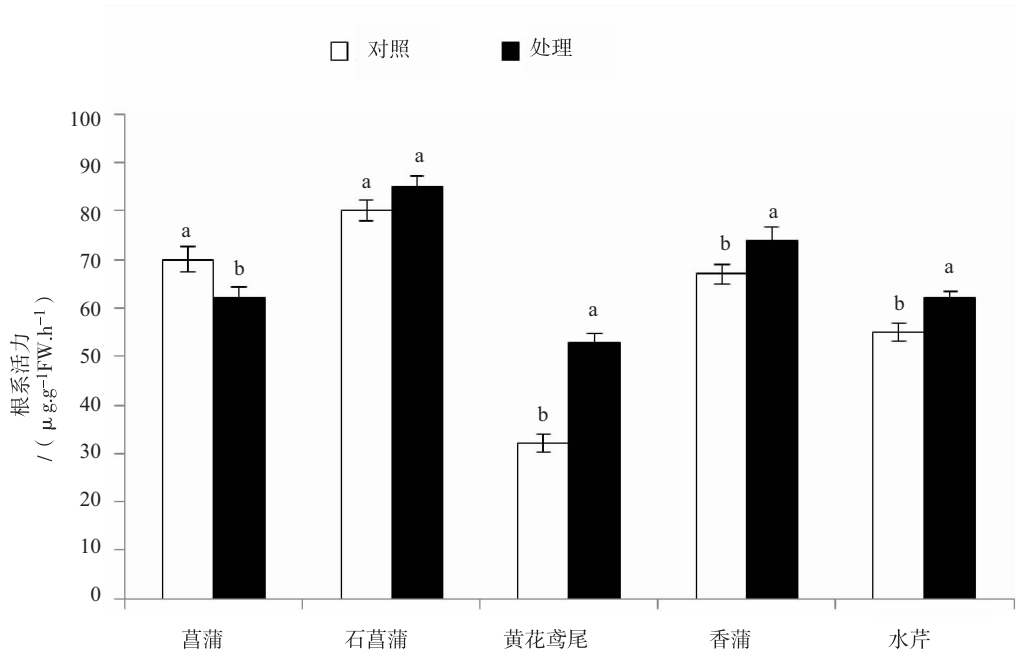
注:每个数值以平均值±标准差表示,同种植物不同处理间不同字母表示在0.05水平下差异显著。

2.2 电镀废水胁迫对水生植物生理的影响

2.2.1 根系活力的变化

根活力水平直接影响地上部的营养状况,在一定环境胁迫下根系活力增加,这可能是根系通过提高呼吸作用以适应、抵抗胁迫环境,维持植物的正常生长的结果^[15,16]。图1反映了5种水生植物在重金属废水中根系活力的情况,除菖蒲外,其它

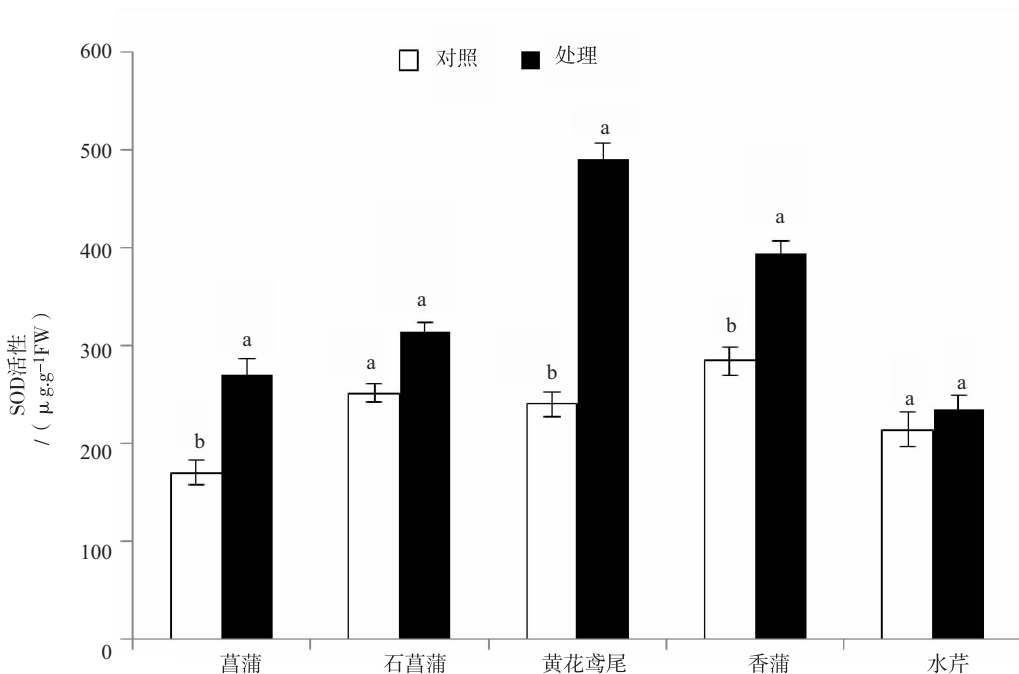
4种植物处理组的根系活力都高于对照组,这表明重金属严重影响了菖蒲的根系活力,其适应性差。黄花鸢尾、香蒲、水芹3种植物的根系活力,对照组和处理组之间存在明显的差异,说明这3种植物在电镀废水中适应性强、能抵抗重金属的胁迫。尤其是黄花鸢尾,处理组比对照组的根系活力高21μg·g⁻¹·FW。



图中竖线代表标准差 (n=3)；同种植物不同处理间不同字母表示在0.05水平下差异显著。

图1 不同水生植物根系活力的变化

2.2.2 超氧化物歧化酶 (SOD) 活性的变化



注：图中竖线代表标准差 (n=3)；同种植物不同处理间不同字母表示在0.05水平下差异显著。

图2 不同水生植物叶片中超氧化物歧化酶活性 (SOD) 的变化

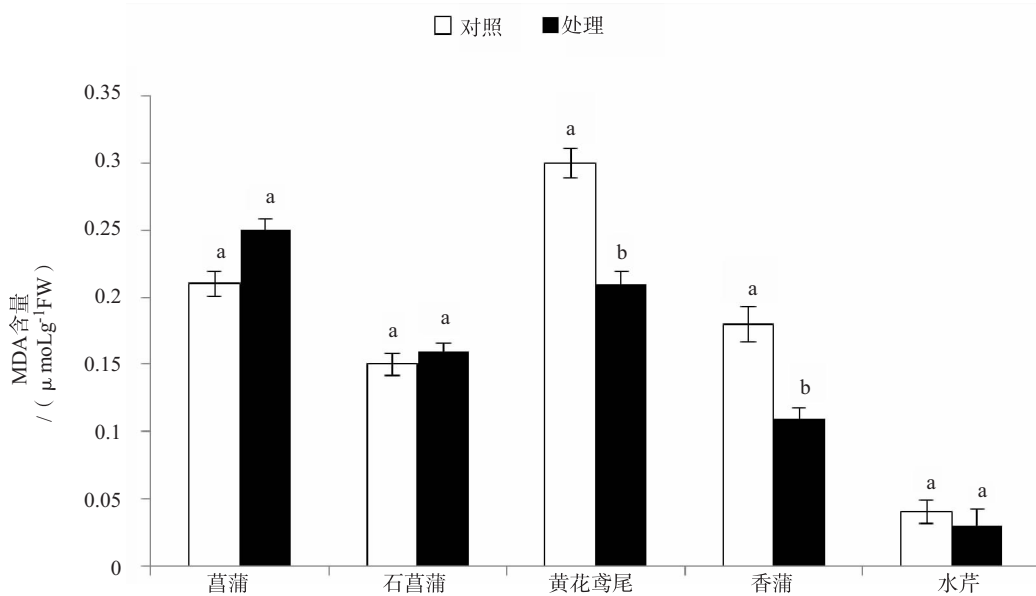
SOD 是植物体内清除活性氧的重要防御酶，具有抗自由基的作用，能防止细胞受自由基的伤害，提高植物的抗逆性^[17,18]。5 种水生植物在电镀废水中 SOD 活性与对照组相比有一定的升高，这符合植物在逆境胁迫下的表现，当胁迫环境发生

后，植物机体内会发生各种变化，以适应不良环境^[18]。除水芹外，其它 4 种水生植物的 SOD 活性，对照组与处理组之间存在明显的差别，特别是黄花鸢尾，SOD 活性比对照组高出 51.1%，其次是菖蒲和香蒲，比对照组分别高出 37%、27.9%。

2.2.3 丙二醛 (MDA) 含量的变化

MDA 含量通常作为细胞膜脂过氧化的指标, 表示过氧化程度以及植物对逆境胁迫适应性的强弱^[19]。图 3 表示 5 种水生植物在重金属污水中生长 20d 后 MDA 含量变化。黄花鸢尾、香蒲、水芹的 MDA 含量比对照组低, 分别低 30%、38.9%、

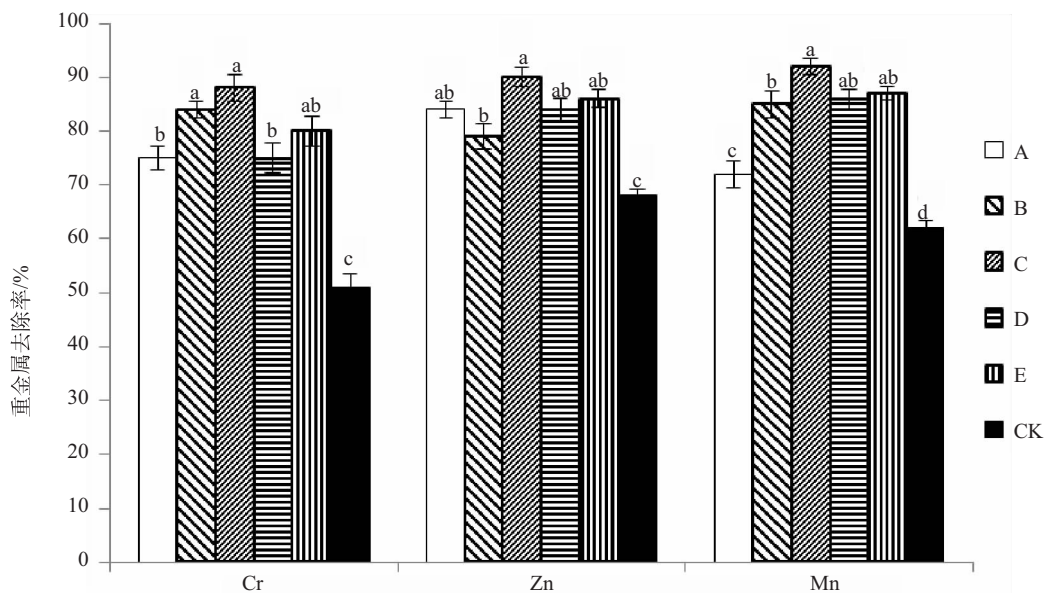
25%, 说明这 3 种植物能有效地缓解细胞膜的过氧化, 积极地调节活性氧代谢, 几乎不受重金属的影响或很少受到影响, 耐性强。菖蒲和石菖蒲处理组植物体内的 MDA 含量高于对照组, 分别高出 19%、6.7%, 表明细胞膜过氧化相对比较严重, 其植物在环境胁迫时耐性较弱。



图中竖线代表标准差 (n=3); 同种植物不同处理间不同字母表示在0.05水平下差异显著。

图3 不同水生植物丙二醛 (MDA) 的变化

2.3 水生植物对重金属的净化效果



图中竖线代表标准差 (n=3); 不同字母表示在0.05水平下差异显著, A=菖蒲, B=石菖蒲, C=黄花鸢尾, D=香蒲, E=水芹。

图4 不同水生植物对重金属的去除率

从图4中可以分析出,5种水生植物在重金属污水中生长20d后,对3种重金属都有一定的净化效果,但不同水生植物的去除效果之间以及不同重金属的去除率之间仍存在明显的差异。5种水生植物中,黄花鸢尾对Cr、Zn、Mn的去除效果最好,比CK组分别高42%、24.4%、32.6%,去除能力 $Cr > Mn > Zn$ 。石菖蒲和水芹对这3种重金属去除效果也比较显著,石菖蒲对Cr、Mn的去除效果仅次于黄花鸢尾,对Zn的去除效果,在5种植物中最差。另外,菖蒲对Cr、Zn也表现出较好的去除效果,而香蒲对Zn、Mn的去除效果较好。

3 结论

(1) 对电镀废水进行绿色修复研究发现,5种水生植物在重金属废水中均受到不同程度的生长胁迫,不同植物之间的生物量、根系活力、SOD活性、MDA含量、重金属的去除率差异明显。水芹的生长抑制率为-3.39%,黄花鸢尾为4.72%,水芹和黄花鸢尾的根系活力、SOD活性、MDA含量等指标处理组与对照组差异比较大,这说明生理指标与植物的生物量有显著的相关性。并且,这两种水生植物对重金属(Cr、Zn、Mn)的净化效果突出。

(2) 重金属胁迫下,为适应环境的变化,维持植物的正常生长,植物表现为根系活力增强,SOD活性增大,MDA含量减少,黄花鸢尾表现最为明显,处理组与对照组差异显著,根系活力增高39.6%、SOD活性增大51.1%、MDA含量降低30%。这说明水生植物具有自我调节能力,能在一定的金属胁迫下生长。

(3) 5种水生植物对3种重金属(Cr、Zn、Mn)的净化效果差异明显,黄花鸢尾对Cr、Zn、Mn的去除效果最好,去除能力 $Cr > Mn > Zn$,石菖蒲和水芹对3种重金属去除效果也比较好,石菖蒲对Cr、Mn的去除效果仅次于黄花鸢尾,对Zn的去除效果在5种植物中最差。

参考文献:

[1] 杨正亮,冯贵颖,呼世斌,等. 水体重金属污染研究现状及治理技术[J]. 干旱地区农业研究, 2005, 23(1): 119-222.
 [2] 黄明,魏彩春,陆燕勤,等. 化学分类法处理电镀生产废水[J]. 桂林工学院学报, 2003(1): 85-88.
 [3] 吕维莉,魏源文,邓智年. 植物修复技术研究进展[J]. 广西

农业科学, 2004, 35(2): 174-176.

[4] Meharg A A. The role of the Plasmalemma in metal tolerance in angiosperms [J]. *Physiol Planta*, 1993 (88): 191-198.
 [5] 何栩,吴海. 生物修复技术在重金属污染治理中的应用[J]. 化学通报, 2005(1): 36-42.
 [6] Segin N, Ozcan H K, Demir G, et al. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway [J]. *Environment International*, 2003, 29(7): 251-260.
 [7] Jalali M, Khanlari Z V. Redistribution of fractions of zinc, cadmium, nickel, copper, and lead in contaminated calcareous soil treated with EDTA [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007 (53): 519-532.
 [8] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2004 (102): 307-318.
 [9] Arwidsson Z, Johansson E, von Kronhelm T, et al. Remediation of metal contaminated soil by organic metal bolites from fungi I: Production of organic acids [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2010 (205): 215-226.
 [10] Skousen J, Sexton A, Garbutt K, et al. Acid mine drainage treatment with wetlands and anoxic limestone drains [J]. *Ecological Engineering*, 1994 (5): 433-444.
 [11] Dunbabin J S, Bowmer R H. Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals [J]. *Science of the Total Environment*, 1992 (111): 151-168.
 [12] 白宝璋,汤学军. 植物生理学测试技术[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
 [13] 邹琦. 植物生理生化实验指导[M]. 北京: 农业大学出版社, 1993: 10-26.
 [14] 刘祖棋,张石诚. 植物抗性生理学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1990.
 [15] Kuffner M, Puschenreiter M, Wieshammer G, et al. Rhizosphere bacteria affect growth and metal uptake of heavy metal accumulating willows [J]. *Plant and Soil*, 2008, 304(1): 35-44.
 [16] Liu J G, Dong Y, Xu H, et al. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetland plant species in constructed wetland [J]. *Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 947-953.
 [17] Evangelou M W H, Ebel M, Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents [J]. *Chemosphere*, 2007 (68): 989-1003.
 [18] 吴家燕,夏增绿,巴音. 紫色土壤中镉铜铅砷污染对作物根系酶活性的影响[J]. 农业环境保护, 2009, 10(6): 244-247.
 [19] 鲁福成,王明启,魏雪生,等. 逆境条件下几种蔬菜作物生理指标的变化[J]. 天津农业科学, 2001, 7(2): 6-10.

(下转第45页)

山竹壳粉吸附亚甲基蓝性能研究

杨新周

(德宏师范高等专科学校理工系, 云南 德宏 678400)

摘要: 研究了山竹壳粉吸附亚甲基蓝的吸附性能, 考察了亚甲基蓝溶液的 pH、不同初始浓度、吸附时间、温度等条件对吸附效果的影响。应用准一级动力学方程、准二级动力学方程、颗粒扩散方程模拟了山竹壳粉吸附亚甲基蓝的动力学过程, 结果表明准二级动力学方程适合描述整个吸附过程。用 Langmuir 和 Freundlich 模型模拟吸附等温线, Langmuir 方程更适合描述此吸附过程, 在 298K 下最大单层吸附量为 88.49mg/g。计算了吉布斯自由能 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0)、熵变 (ΔS^0)、吸附势 (E) 等热力学参数, ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 均 < 0 , 说明此吸附过程是一个自发进行的、放热的、趋于有序的吸附过程。

关键词: 山竹壳粉; 亚甲基蓝; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: X13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0011-07

亚甲基蓝是一种广泛应用的染料。亚甲基蓝能使人心率加快, 恶心、呕吐等, 对人和动物存在威胁^[1,2]。去除水体中亚甲基蓝是一项很有意义的工作。目前去除亚甲基蓝染料的方法主要有降解法^[3]、混凝法^[4]、氧化法^[5]、吸附法^[6]等, 其中吸附法是去除亚甲基蓝最普遍的方法, 且是一种可行、简便、高效的方法^[7]。近年来, 许多不同的吸附剂被用于研究吸附亚甲基蓝染料, 如活性炭、农业废弃物、聚合物、固体废弃物等^[8,9]。在这些吸附材料中, 活性炭是一种应用最广的吸附剂。活性炭吸附容量大、吸附速率快, 但造价昂贵、成本高。农业废弃物是一类新型的吸附材料, 来源广, 价格低廉, 吸附效果良好, 不会产生二次污染, 是具有发展前景的吸附剂^[8,9]。山竹壳是一种农业废弃物, 是一种生物质材料, 根据文献报道, 山竹壳主要用于原花青素的提取、抗氧化作用的研究^[10]、改性后进行金属离子的吸附^[11]。本文选择山竹壳作为吸附剂, 按照文献 [10] 将其原花青素提取出来, 然后将剩余的部分烘干, 用于吸附亚甲基蓝。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

1.1.1 仪器

722 型分光光度计 (上海美谱达仪器有限公司); WL-200 高速中药粉碎机 (瑞安市威力制药机械厂);

酸度计 (PHS-3c, 上海雷磁仪器厂); 超声波仪 (SK2200H, 上海科导超声仪器有限公司); 电子天平 (AR224CN, 奥豪斯上海仪器公司); 电热真空干燥箱 (ZK82J 型, 上海崇明实验仪器厂)。

1.1.2 实验材料

山竹, 购于德宏芒市农贸市场; 亚甲基蓝 (天津市扬帆化学试剂公司, AR); 乙醇 (AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 山竹壳粉的制备

山竹将其果实取出, 山竹壳晾干, 粉碎, 过 0.3mm 筛, 用无水乙醇浸泡, 超声, 将其色素及花青素提取^[10]用于其它方面, 抽滤洗涤数次, 置于烘箱中将其烘干, 得到山竹壳粉末。

1.2.2 标准曲线的制备

配制浓度为 0、0.5、1、2、3、4mg/L 的系列标准溶液, 在 $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$ 下测定其吸光度, 绘制标准曲线为 $Y = 0.2193X + 0.0203$, $R^2 = 0.9972$ 。

1.2.3 吸附实验

取一定量的山竹壳粉, 加入 100mL 一定浓度的亚甲基蓝溶液于 250mL 锥形瓶中, 调节溶液 pH 值, 加入一定量山竹壳粉, 振荡至吸附达到平衡后, 0.45 μm 滤膜过滤, 测定其吸光度。

1.2.3.1 吸附剂用量对吸附效果的影响

移取浓度为 100mg/L 的亚甲基蓝溶液 100mL 于 250mL 锥形瓶中, 调节溶液 pH 为 5 左右, 分别

加入 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0g 山竹壳粉末，置于温度为 25℃ 的振荡器中振荡 1h，用一次性针头过滤器 (0.45μm) 取样，测定其吸光度，按照式 (1) 计算其吸附率 R (脱色率)，按照式 (2) 计算其吸附剂吸附量 q_e (mg/L)。

$$R (\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad (2)$$

式中： C_0 为亚甲基蓝初始浓度 (mg/L)； C_e 为吸附后亚甲基蓝溶液浓度 (mg/L)； V 为溶液体积 (mL)； m 为吸附剂的用量 (g)。

1.2.3.2 pH 值对吸附效果的影响

移取浓度为 100mg/L 的亚甲基蓝溶液 100mL 于 250mL 锥形瓶中，利用 0.1mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液分别调节亚甲基蓝溶液 pH 值为 2、3、4、5、6、7、8、9、10，加入 0.3g 山竹壳粉末，置于温度为 25℃ 的振荡器中振荡 1h，用一次性针头过滤器 (0.45μm) 取样，测定其吸光度，按照式 (1) 计算其吸附率 R (脱色率)，按照式 (2) 计算其吸附剂吸附量 q_e (mg/L)。

1.2.3.3 吸附时间及亚甲基蓝初始浓度对吸附效果的影响

移取质量浓度为 50、100、150、200、250、300mg/L 的亚甲基蓝溶液 100mL 于 250mL 锥形瓶中，调节亚甲基蓝溶液 pH 值，加入 0.3g 山竹壳粉末，25℃ 下振荡吸附，分别在不同时段取样，测定其吸光度。按照式 (1) 计算其吸附率 R (脱色率)，按照式 (2) 计算其吸附剂吸附量 q_e (mg/L)。

1.2.3.4 吸附温度及亚甲基蓝初始浓度对吸附效果的影响

移取质量浓度为 50、100、150、200、250、300mg/L 的亚甲基蓝溶液 100mL 于 250mL 锥形瓶中，调节亚甲基蓝溶液 pH 值，加入 0.3g 山竹壳粉末，在不同温度 (25℃、40℃、55℃) 条件下振荡 60min，取样，测定其吸光度。按照式 (1) 计算其吸附率 R (脱色率)，按照式 (2) 计算其吸附剂吸附量 q_e (mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂用量的影响

山竹壳粉的加入量对吸附效果的影响如图 1 所示。山竹壳粉加入量为 0.05 ~ 0.3g，山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附率从 56.5% 递增到 99.9%；当山竹壳粉投入量为 0.3 ~ 1.0g，对亚甲基蓝的吸附率基本无变化。从图 1 中可以看出，随着山竹壳粉的

质量增加，山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附率增加，但是山竹壳粉对亚甲基蓝的单位吸附量逐渐减小。因为山竹壳粉投入量增加，山竹壳粉会聚集在一起，导致了山竹壳粉与亚甲基蓝接触的比表面积变小，减少了山竹壳粉的不饱和吸附位点。

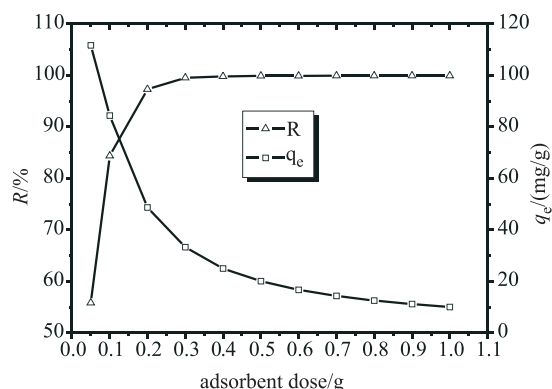


图1 山竹壳粉末用量对吸附亚甲基蓝的影响

2.2 pH 值的影响

pH 值对吸附率的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出，当溶液 pH 值为 2~5，亚甲基蓝吸附率逐渐增大；当溶液 pH 值 >5，山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附率趋于平稳。当溶液中 pH 值 = 2，山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附率最小，此时溶液中存在大量的 H⁺，亚甲基蓝染料阳离子与 H⁺ 发生竞争吸附，山竹壳粉的吸附位点被 H⁺ 占据，导致亚甲基蓝的去除率及吸附量降低。当溶液中 pH 为 3~5，亚甲基蓝的吸附率缓慢递增，当溶液 pH 为 5~10 时，亚甲基蓝吸附率呈平稳趋势。本实验中选择吸附亚甲基蓝溶液的最佳 pH 为 5。

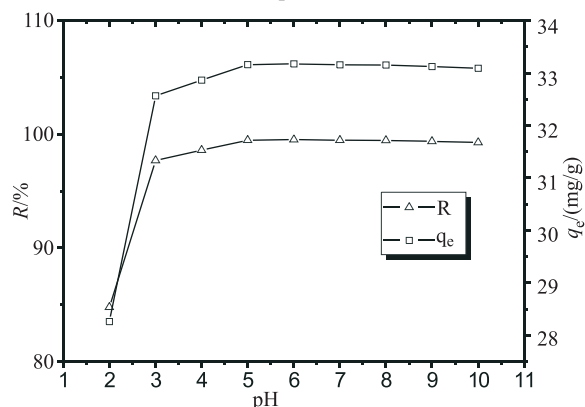


图2 pH值对亚甲基蓝吸附率的影响

2.3 吸附时间及初始浓度的影响

随着亚甲基蓝与山竹壳粉接触时间增大，山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附量迅速增大，直到吸附量变化缓慢，并趋于平稳。从图 3 中可以看出，随着亚甲基蓝的初始浓度增大，山竹壳对亚甲基蓝的吸附量趋于饱和的时间逐渐增大，亚甲基蓝初始浓度为

50 ~ 300mg/L, 接触时间为 30min 左右, 山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附量均达到最大, 趋于平稳。

2.4 温度及初始浓度对吸附效果的影响

从图 4 中可以看出, 不同初始浓度的亚甲基蓝

随着反应温度的升高, 山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附量逐渐减小, 所以本实验中选择山竹壳粉吸附亚甲基蓝的温度为 298K, 即 25℃。

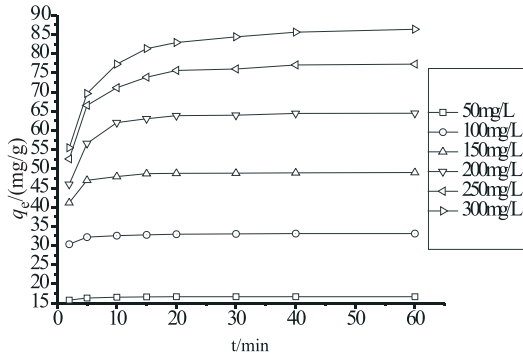


图3 吸附时间及初始浓度对亚甲基蓝吸附量的影响

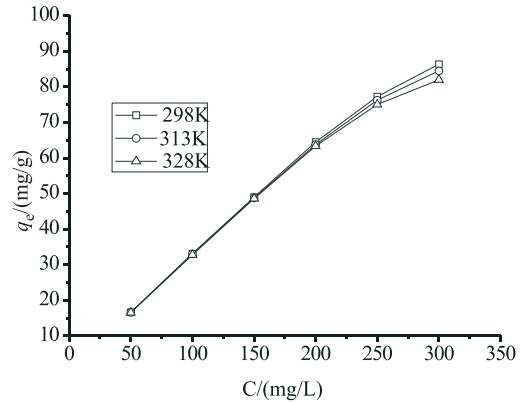
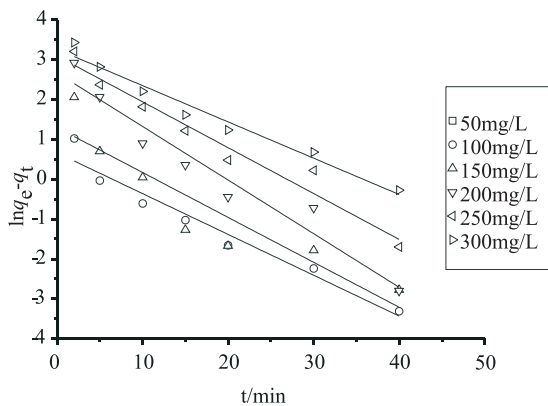
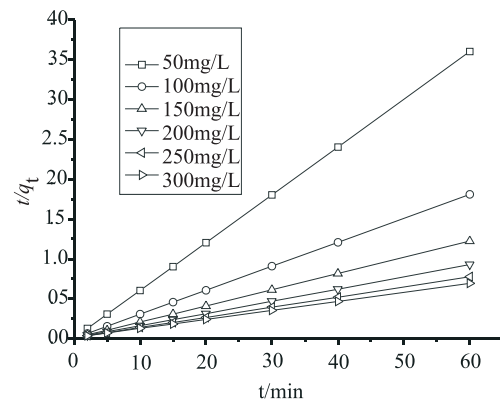


图4 吸附温度及初始浓度对亚甲基蓝吸附量的影响



(a) 一级动力学拟合曲线



(b) 二级动力学拟合曲线

图5 山竹壳粉吸附亚甲基蓝动力学拟合曲线

表1 一级和二级动力学方程拟合参数

$C_0 / (mg/L)$	一级动力学				二级动力学			
	$q_{e,exp} / (mg/g)$	$k_1 / (1/min)$	$q_{e,cal} / (mg/g)$	R^2	$q_{e,exp} / (mg/g)$	$K_2 / (1/min)$	$q_{e,cal} / (mg/g)$	R^2
50	16.65	0.1156	0.59	0.9046	16.65	0.6189	16.69	1
100	33.12	0.1024	1.74	0.955	33.12	0.1589	33.22	1
150	49.01	0.1127	2.95	0.8488	49.01	0.07925	49.26	1
200	64.48	0.1345	9.26	0.9467	64.48	0.02389	65.36	0.9999
250	77.26	0.1151	13.19	0.9583	77.26	0.01344	78.74	1
300	86.36	0.0911	15.16	0.9688	86.36	0.00869	88.49	1

2.5 吸附动力学分析

为了研究山竹壳粉对亚甲基蓝的动力学关系, 采用准一级动力学方程式、准二级动力学反应方程和颗粒扩散方程 3 种动力学模型进行模拟研究^[12]。

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \tag{4}$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \tag{5}$$

式 (3)、(4)、(5) 中: q_t 为 t 时刻山竹壳粉

对亚甲基蓝的吸附量； q_e 为吸附反应达到平衡时山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附量； k_1 、 k_2 分别为准一级动力学速率常数、准二级动力学速率常数； t 为吸附时间； k_p 为颗粒内扩散速率常数。

图5 (a) 和 (b) 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合曲线，相关系数 R^2 、 k_1 、 k_2 、 $q_{e,exp}$ 、 $q_{e,cal}$ 分别列于表1中。从图5可以看出，准二级动力学模型拟合曲线线性优于准一级动力学模型。从表1中数据可以看出，不同初始浓度的亚甲基蓝吸附动力学方程，准二级动力学方程 R^2 在 0.9999 ~ 1，而准一级动力学方程 R^2 在 0.8488 ~ 0.9688，不同初始浓度的亚甲基蓝的准二级动力学模型拟合曲线 R^2 值均优于准一级动力学方程 R^2 值。从表1中可以看出，通过准一级动力学方程得到的 $q_{e,cal}$ 远远小于通过实验得到的 $q_{e,exp}$ ，而通过准二级动力学方程得到的 $q_{e,cal}$ 和实验值 $q_{e,exp}$ 非常吻合，结合相关系数 R^2 和 $q_{e,cal}$ 值可以得出，准二级动力学模型能更准确地描述山竹壳粉吸附亚甲基蓝的过程。

从图6中可以看出，吸附过程分为两个阶段。第一条线性区域为第一阶段 ($t^{1/2} < 3.16$)，即亚甲

基蓝分子从溶液层迅速扩散到山竹壳粉表面（膜扩散）。第二条线性区域为第二阶段 ($t^{1/2} > 3.16$)，即亚甲基蓝分子通过山竹壳粉微孔进行的孔扩散过程。颗粒内扩散方程参数见表2。从表2中可以看出，亚甲基蓝浓度为 50 ~ 300mg/L， K_{i1} 远远大于 K_{i2} ，揭示山竹壳粉吸附亚甲基蓝是一个循序渐进的过程。从图6中可以看出， q_t 对 $t^{1/2}$ 作图得到的是一条不过原点的直线，所以颗粒内扩散不是山竹壳粉吸附亚甲基蓝的唯一控制步骤，表明吸附过程由液膜扩散和颗粒内扩散联合控制，其他机制也可能起到了重要的作用。

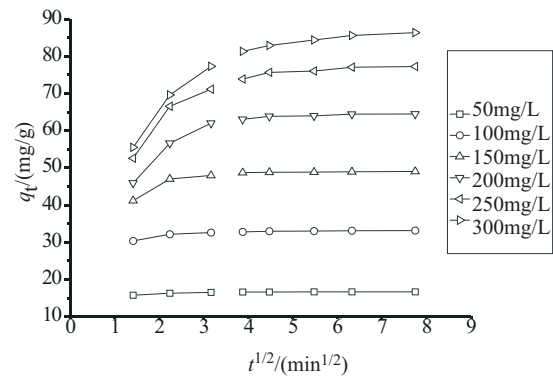


图6 山竹壳粉吸附亚甲基蓝颗粒内扩散模型拟合

表2 山竹壳粉吸附亚甲基蓝颗粒内扩散模型拟合参数

C_0 / (mg/L)	K_{i1} / (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C_1 / (mg/g)	R^2	K_{i2} / (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C_2 / (mg/g)	R^2
50	0.4391	15.19	0.9233	0.01300	16.56	0.8579
100	1.263	28.83	0.8623	0.08570	32.51	0.8446
150	3.836	36.66	0.8295	0.07010	48.48	0.9473
200	9.126	34.14	0.9518	0.3349	62.09	0.7971
250	10.49	39.60	0.9012	0.8011	71.51	0.8216
300	12.39	39.33	0.9591	1.276	77.00	0.9320

2.6 吸附等温线

在吸附过程中，吸附等温线可以判断山竹壳粉末和亚甲基蓝的相互作用形式。应用 Langmuir 和 Freundlich 这两种经典模型对 3 个不同温度下 (298K, 313K, 328K) 山竹壳粉吸附亚甲基蓝的实验数据进行分析^[12]：

$$C_e/q_e = ce/q_{max} + 1/q_{max} k_L \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

式中： q_{max} 为最大吸附量 (mg/g)； q_e 为平衡吸附量 (mg/g)； k_L 为 Langmuir 方程吸附常数 (L/mg)； K_F 为与吸附能力有关的常数 (L/mg)； n 为与温度有关的常数； C_e 为吸附平衡时亚甲基蓝溶

液浓度。

图7 (a) 和图7 (b) 分别为吸附等温线 Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合图，拟合参数列于表3中。从图7中可以看出 Langmuir 方程的线性优于 Freundlich 方程。从表3中可以看出，Langmuir 方程的 R^2 值均 > 0.995，远远优于 Freundlich 方程的 R^2 值。说明 Langmuir 模型能更好地描述山竹壳粉吸附亚甲基蓝的过程，而且可以看出山竹壳粉吸附亚甲基蓝的吸附为理想的单分子层吸附。从表3中数据可以看出 K_L 和 q_{max} 随着温度的升高而降低，说明此吸附过程可能是一个放热吸附过程。

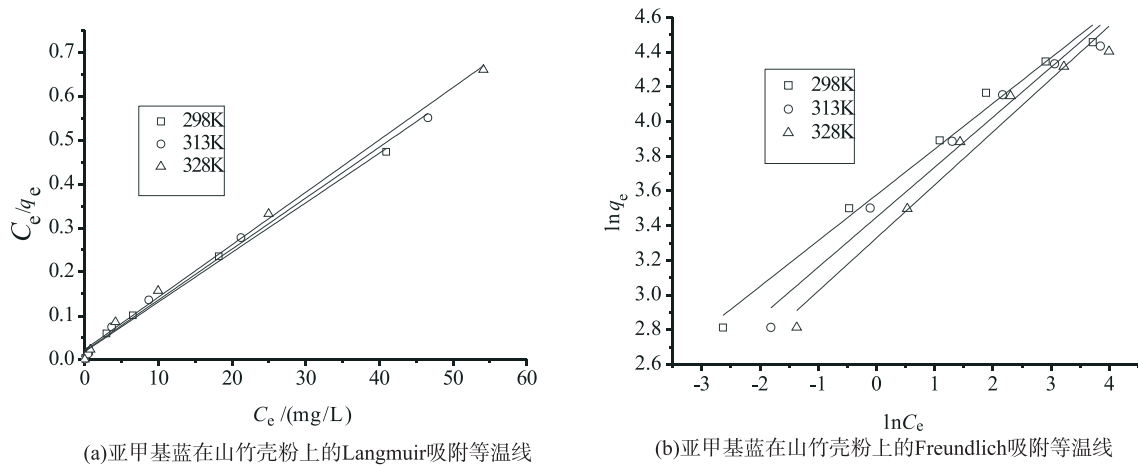


图7 山竹壳粉吸附亚甲基蓝的热力学拟合曲线

表3 热力学方程拟合参数

温度/K	Langmuir			Freundlich			
	$q_{max}/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	R_L	$K_F/(L/mg)$	$1/n$	R^2
298	88.49	0.6076	0.9953	0.003338	19.78	0.2641	0.9829
313	86.95	0.4733	0.9958	0.003336	17.78	0.2885	0.9697
328	85.47	0.3774	0.9975	0.003330	16.08	0.3061	0.9608

R_L 值用来描述吸附质与吸附剂间的吸附亲和性, 反应吸附过程好坏^[12]。 R_L 值可以通过式 (8) 计算:

$$R_L = 1 / (1 + k_L C_0) \quad (8)$$

式中: C_0 (mg/L) 为最高初始浓度; k_L 为 Langmuir 方程吸附常数 (L/mg)。

R_L 的计算结果列于表3。从表3中可以看出山竹壳粉在3个不同温度下吸附亚甲基蓝的 R_L 值均 < 1 , 通过查阅文献^[15]可知: $0 < R_L < 1$, 表明有利于吸附; $R_L = 0$, 不可逆; $R_L = 1$, 呈线性吸附; $R_L > 1$, 表明不利于吸附。山竹壳粉吸附亚甲基蓝过程中 $0 < R_L < 1$, 所以表明山竹壳粉除去水溶液中的亚甲基蓝是可行的。

Freundlich 模型中 $1/n$ 代表偏离线性程度。 $1/n < 1$ 时, 说明易于吸附; $1/n > 1$ 时, 说明难以吸附^[16,17]。从表3中可以看出, 山竹壳粉在3个不同温度下吸附亚甲基蓝 $1/n < 1$, 说明此过程是容易进行的。

2.7 吸附热力学

吸附热力学参数能够反应吸附过程中本质能级的改变, 吸附热力学参数主要包括: 吉布斯自由能 (ΔG^0 , KJ/mol), 焓变 (ΔH^0 , KJ/mol), 熵变 (ΔS^0 , KJ/mol), 吸附势 (E , KJ/mol)。这4个参数可以通过式 (9)、(10)、(11)^[13,14,17]算出:

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_d) \quad (9)$$

$$\ln (K_d) = \Delta S^0 / R - H^0 / RT \quad (10)$$

$$E = -RT \ln (C_e / C_0) \quad (11)$$

式中: K_d 为吸附分配系数, $K_d = q_e / C_e$; R 为气体摩尔常数, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为绝对温度。

以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图, 根据其拟合曲线的斜率和截距求出 ΔH^0 和 ΔS^0 。所计算出来的 ΔG^0 、 ΔH^0 、和 ΔS^0 列于表4中。

从表4数据可以看出, ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 均 < 0 , 说明山竹壳粉吸附亚甲基蓝过程是一个有序的自发的放热过程。经过查阅文献^[2], 物理吸附 ΔG^0 在 $-20 \sim 0$ KJ/mol, 化学吸附在 $-80 \sim -400$ KJ/mol^[2]。在本文中, ΔG^0 在 $-1.13024 \sim -13.4997$ KJ/mol, 说明此吸附过程是以物理吸附为主的物理化学吸附过程。从表4中数据还可以看出, 随着温度的升高 ΔG^0 的绝对值减小, 表明温度越高吸附过程自发的趋势越小。

从表4中数据可以看出 $\Delta H^0 < 0$, 即山竹壳粉吸附亚甲基蓝过程为放热反应, 和吸附等温线得到的结果一致。 $\Delta H^0 < 40$ KJ/mol, 为物理吸附过程。本文中, ΔH^0 在 $-8.9849 \sim -34.5380$ KJ/mol, 均 < 40 KJ/mol, 所以此过程以物理吸附过程为主。

从表4中可以看出, $\Delta S^0 < 0$, 说明亚甲基蓝被吸附到山竹壳粉上, 使得吸附质分子失去一些

自由度（包括但不限于平动和转动），从而引发熵减小，表明此过程是一个趋于有序的吸附过程^[17]。

表4 山竹壳粉吸附亚甲基蓝的热力学参数

初始浓度/ (mg/L)	ΔH^0 / (KJ/mol)	ΔS^0 / (J/ (mol · K)	ΔG^0 / (KJ/mol)		
			298K	313 K	328 K
50	-34.54	-71.01	-13.49	-12.04	-11.39
100	-27.25	-57.98	-9.843	-9.385	-8.077
150	-9.739	-9.42	-6.955	-6.743	-6.678
200	-11.92	-21.15	-5.665	-5.185	-5.041
250	-9.327	-19.24	-3.580	-3.329	-3.000
300	-8.985	-23.88	-1.850	-1.549	-1.130

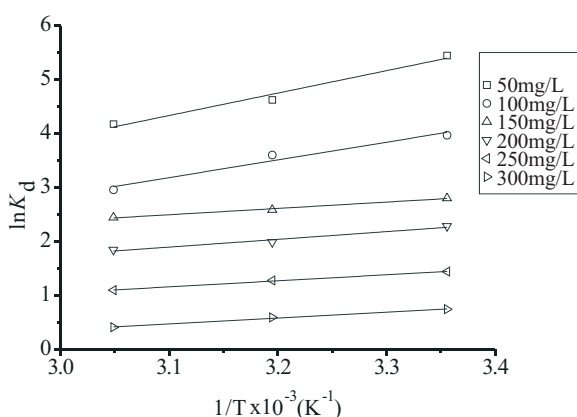


图8 山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附焓变

山竹壳粉吸附亚甲基蓝的吸附势列于表5中。可以看出，在相同温度下，随着亚甲基蓝浓度的增加，吸附势在逐渐降低。发生此现象，推断是山竹壳粉表面吸附不均匀所导致。在吸附初期，亚甲基蓝分子首先占据表面吸附势较大的位点，但是亚甲基蓝分子的表面覆盖率和微孔的填充度随着吸附量的增大而增大，因此，山竹壳粉对亚甲基蓝分子的吸附作用下降，从而其吸附势相应下降^[17]。

表5 山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附势

C_0 / (mg/L)	E (KJ/mol)		
	298K	313K	328K
50	16.22	14.90	14.41
100	12.58	12.27	11.12
150	9.727	9.666	9.752
200	8.469	8.159	8.177
250	6.489	6.418	6.283
300	4.935	4.847	4.668

3 结论

(1) 当亚甲基蓝溶液浓度为 100mg/L 时，山竹壳粉吸附亚甲基蓝的最佳条件为山竹壳粉用量为

3g/L，pH 为 5，温度为 298K，吸附时间为 30min，山竹壳粉对亚甲基蓝的吸附率可达到 99%，吸附量可达到 33.12mg/g。

(2) 通过准一级动力学及准二级动力学模型的模拟计算，准二级动力学模型更能合适地描述山竹壳粉吸附亚甲基蓝的过程。通过 Langmuir 和 Freundlich 这两种经典模型的模拟计算，Langmuir 模型能更好地描述山竹壳粉吸附亚甲基蓝的过程。通过 Langmuir 方程计算得到的 RL 值和 Freundlich 计算得到的 $1/n$ 的值，说明山竹壳粉吸附亚甲基蓝是可行的，该过程是很容易进行的。

(3) 通过计算， ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 均 < 0 ，说明山竹壳粉吸附亚甲基蓝过程是一个有序的自发的放热过程。

参考文献:

- [1] 叶存玲, 伍心妮, 王治科. 罗丹明 B 在碱化丝瓜络纤维上的吸附性能 [J]. 环境污染与防治, 2013, 35 (1): 10-15.
- [2] A. F. Hassan, A. M. Abdel-Mohsen, Moustafa M. G. Fouda. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their-composite beads on methylene blue adsorption [J]. Carbohydrate Polymers, 2014 (102): 192-198.
- [3] El-Sheekh, M. M., Gharieb, M. M., Abou-El-Souod, G. W.. Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63 (6): 699-704.
- [4] Canizares, P., Martínez, F., Jiménez, C., Lobato, J., Rodrigo, M. A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (20): 6418-6424.
- [5] Salem, I. A., El-Maazawi, M. S. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces [J]. Chemosphere, 2000, 41 (8): 1173-1180.
- [6] Peifang Wang, Muhan Cao, Chao Wang, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by amagnetic graphene

- carbon nanotube composite [J]. Applied Surface Science, 2014 (290) : 116 - 124.
- [7] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177 (1-3): 70 - 80.
- [8] Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves [J]. Desalination, 2009, 245 (1-3): 284 - 297.
- [9] 张佳, 任秉雄, 王鹏, 等. 山茶籽粉吸附亚甲基蓝的性能研究 [J]. 环境化学, 2013, 32 (8): 1539 - 1545.
- [10] 杨青. 山竹壳中原花青素的提取纯化与活性研究 [D]. 厦门: 集美大学, 2013: 12 - 15.
- [11] 黄晓东, 刘明华, 林春香. 氨基硫脲改性山竹壳对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35 (5): 24 - 27.
- [12] Zhonghui Chen, Jianan Zhang, Jianwei Fu, et al. Adsorption of methylene blue onto poly (cyclotriphosphazene-co-4, 4-sulfonyldiphenol) nanotubes: Kinetics, isotherm and thermodynamics analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014 (273) : 263 - 271.
- [13] Khan A. A., Singh R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms [J]. Colloid and Surfaces, 1987, 24 (1): 33 - 42.
- [14] Zhu L Z., Ren X G., Yu S B. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water [J]. Environment Science and Technology, 1998, 32 (21): 3374 - 3378.
- [15] Raom, Ramesh A., Rao G PC, et al. Removal of copper and cadmium from the aqueous solution by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129 (1/3): 123 - 129.
- [16] Sawatha MF, Jose R, Jaime R G. Thermodynamics and isotherm studies of biosorption of Cu, Pb and Zn by leave of saltbush [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2007, 39 (3): 488 - 492.
- [17] 杨新周. 王棕果壳粉吸附亚甲基蓝性能研究 [J]. 生物质化学工程, 2016, 50 (1): 22 - 28.

Performance of Mangosteen Shell Powder Absorbing Methylene Blue

YANG Xin-zhou

(Science and Engineering Department, Dehong Normal College, Dehong Yunnan 6784000, China)

Abstract: This paper mainly focused on the performance of mangosteen shell powder absorbing methylene blue in different pH, different initial concentration, different period, and different temperature. The quasi-order kinetic equation, quasi-second-order equation, the particle diffusion equation were applied separately to simulate the kinetics process of the absorption. The results showed that the pseudo-second kinetic equation was suitable for describing the whole desorption process. Langmuir equation and Freundlich equation were used to simulate the kinetics process of the absorption. It showed that Langmuir equation was more suitable for describing the whole desorption process. The maximum monolayer adsorption capacity was 88.49 mg/g at 298K. The ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 were less than 0 by calculating the thermodynamic parameters of Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), entropy change (ΔS^0), adsorption potential (E), which indicated that this adsorption process was a spontaneous, exothermic, nearly ordered adsorption process.

Key words: mangosteen shell powder, methylene blue; adsorption; kinetics; thermodynamics

松华坝水库水质变化趋势与防治措施研究

任真臻, 付伟

(西南林业大学经济管理学院, 云南 昆明, 650024)

摘要:松华坝水库是昆明市的主要水源地之一, 由于早些年人口数量的增加、人群活动频繁和自然灾害等, 导致水库保护区内植被破坏严重、水土流失加剧、水体自净能力降低、水质不断下降。提出迁移库区人口、控制面源污染、加强植树造林、政府建立机制、加强宣传教育等治理措施。

关键词:松华坝水库; 水质污染; 防治措施; 水生态文明

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0018-03

0 前言

继农业文明之后, 人类开始步入了工业文明时代。工业文明时期主要进行的是以高耗能产业为主的生产, 造成了资源的过度消耗和环境的污染加剧。缓解人类发展和生态系统保护之间的矛盾以及促进人与自然的和谐发展, 成为当今及未来社会发展的核心内容。为了减轻环境压力, 解决工业发展带来的相关问题, 基于生态文明概念的基础, 人类提出了水生态文明: 一种人水和谐文化伦理形态, 即人类以实现水资源可持续利用为目的, 实现经济社会和自然的和谐发展, 保障生态系统良性循环。水生态文明对于水资源保护起到支撑和指引的作用, 是未来生态文明建设的重心和方向。

在水资源方面, 与人们的生活息息相关的是我们的生活用水, 而生活用水中最受关注的是饮用水。饮用水是指可以不经处理、直接供给人体饮用的水。饮用水的水质主要取决于水源地, 水源地涵盖了提供动植物生存和城镇居民生活及公共服务用水(政府机关、企事业单位、餐饮业、旅游业等用水)取水工程的水源地域。

云南自2009年以来, 曾经历了长达三年的严重干旱, 这引起了专家们的广泛关注。云南大部分城市受山地地形的制约, 处于相对封闭的山间盆地, 很少有大江大河, 所以供水水源主要以水库为主。

作为云南省省会的昆明市, 是全国14个严重

缺水城市之一, 人均水资源量仅 300m^3 , 只有全国人均占有量的11%^[1]。昆明市主城区饮用水源地有松华坝水库、云龙水库、宝象河水库、大河水库、柴河水库、红坡—自卫村水库等6个地表水源地, 主城区水源地流域总面积达 1744km^2 , 库容量为 $8.62\text{亿}\text{m}^3$ ^[2]。在2006年实现云龙水库向昆明市引水之前, 松华坝水库担负着全市3/4以上的供水任务^[3], 是昆明市重要的饮用水源地, 被称做昆明市头上的“一碗水”^[4]。作为昆明市居民的水源, 政府历来高度重视松华坝水源保护, 对松华坝水库的水质研究具有重要的现实意义。

1 松华坝水库概况

松华坝水源保护区是我国第一个饮用水源保护区, 位于昆明市东北面的嵩明、官渡两县(区)内, 坐标东经 $102^\circ43'30''\sim 102^\circ54'10''$, 北纬 $25^\circ07'40''\sim 25^\circ17'50''$ 。松华坝水库历史悠久, 最初是用于防洪和农业灌溉, 随着昆明城市的不断发展, 1990年后主要用于城市供水, 2003年后不再进行农灌供水。经历多次大修、改建和扩建, 成为昆明城区最主要的饮用水水源, 总库容已扩大到 $2.19\text{亿}\text{m}^3$, 蓄水库容提高到 $1.05\text{亿}\text{m}^3$, 多年平均可供水量达到 $1.4\text{亿}\text{m}^3$ 。

目前松华坝水源区的总面积 629.8km^2 , 地势由东北向西南方向倾斜, 海拔 $1917\sim 2842\text{m}$, 属山地季风气候^[3]。保护区内植被类型多种多样, 森林覆盖率达到 62.97% ^[5]。

2 松华坝水库的水质变化

根据昆明市水利局的调查结果, 评价标准采用《GB3838-88 地面水环境质量标准》I类水质目标, 结果显示: 松华坝水库水质下降趋势严重,

收稿日期: 2016-07-06

基金项目: 云南省哲学社会科学基础研究基地课题“昆明市城市饮用水源地生态保护问题研究”(JD2015YB25)。

作者简介: 任真臻(1991-), 女, 黑龙江鸡西人, 硕士生。研究方向: 生态经济。

通信作者: 付伟, 讲师, 博士, 研究方向: 生态经济与可持续发展。

2000 年水质总体属于 I 类好水^[6]。

云南省水环境监测中心曾于 2002 年和 2003 年对松华坝水质进行了 3 次监测。按照《GB3838—2002 地表水环境质量标准》评价, 2002 年 9 月的水质监测结果为 V 类, 2003 年的水质监测结果为 III 类, 其中主要超标项目为总氮、总磷。总氮超 III 类水标准 0.64 倍, 总磷超 III 类水标准 0.095 倍^[7]。

2004 年的 10—12 月连续 3 个月总氮监测值都在 1.07mg/L 以上, 为 IV 类水^[4]。松华坝水库水

质逐渐向富营养化转变, 2005 年松华坝水库水质为 IV 类, 中营养^[8]。

根据云南省水环境监测中心 2012 年对昆明市松华坝水库的水质监测资料, 松华坝水库的水质在 IV 类, 中营养 (评价值在 20~50), 主要超标项目为总氮、总磷, 其次是五日生化需氧量 (BOD₅), 水质总氮超标率达 100%^[9]。丰水期、枯水期的总氮浓度均较高。

近 15 年松华坝水库水质的变化趋势如表 1 所示。

表 1 水库水质变化情况

年份	2000	2002	2003	2004	2005	2012
水质分类	I	V	III	IV	IV	IV

3 水质变化原因

3.1 人为因素

据统计, 库区内 20 世纪 50 年代人口为 3 万人, 到 21 世纪初就增长到近 8 万人, 净增了 5 万人^[3]。松华坝水源保护区共分为三级保护区, 一级保护区占地面积仅 27.02km², 但居住了 3250 人^[5]。而按照国家相关规定, 一级保护区内不得进行种植和畜牧等生产活动。人口的增加会使保护区内的资源消耗不断增加, 加速对水源保护区的破坏, 给生态环境的承载力带来巨大的负担。

3.1.1 库区面源污染严重

早些年, 松华坝库区每年化肥用量和农药用量巨大, 每年用量分别约为 6300t 和 130t^[3]。由于不合理地使用化肥农药, 以及未经处理的生活垃圾、种植固废、人畜粪便等农村固废等随意乱倒, 使大量污染物随地表径流流入库区, 导致水体污染物含量上升, 水生态环境不断恶化。

3.1.2 库区植被破坏, 水土流失严重

21 世纪初, 库区人群经济来源比较单一, 以种植和养殖为主要的收入来源, 收入较低。为了生存和提高生活质量, 保护区内乱砍乱伐、毁林开荒等情况时有发生, 导致植被破坏。随着水土流失的加剧, 土壤中氮、磷、有机质等大量流失, 致使水体富营养化严重。有关专业调查显示, 21 世纪初库区的年平均土壤侵蚀模数为 4228~31970km²/t^[3], 森林覆盖率明显下降。

3.1.3 旅游业剧增, 污染物增多

当地人为了提高收入, 大规模地发展农家乐等旅游业。由于规划无序, 设施不完善, 导致大量游

客直接涌入水源保护区, 不仅破坏了环境, 而且产生的生活垃圾间接污染了水源, 水源区生态保护负担加重。

3.2 自然灾害

连续的干旱灾害导致昆明市库塘蓄水递减, 29 条河道断流, 88 座水库干涸, 丰水期来水较少。水源涵养区不断萎缩, 水位下降, 水量不足, 导致水库中水的自净能力下降并失衡, 造成污染。

4 改善和治理松华坝水库的措施

4.1 迁移库区人口

提高水源区居民的人口素质, 加大教育培训的力度, 促进农村劳动力转移。以保护水源为导向, 发展生态农业, 在保护自然资源的前提下促进经济发展。同时, 根据实际情况, 对水源保护区内的贫困人口实施补贴, 同时加强教育引导, 使一级保护区范围内的群众自愿实施易地搬迁。

4.2 控制面源污染

在保护区内建设并推广农村生态卫生旱厕, 减少人畜粪便所产生的污染。建设垃圾清运点以及垃圾中转站, 及时将垃圾送至水源区外, 进行安全填埋。同时, 要因地制宜, 开展多种形式的减污、排污、截污和生态湿地建设。建立健全水质及生态环境监测体系, 强化对水质的监测, 以便及时处理。

4.3 加强植树造林

加大工程造林、退耕还林和封山育林的力度。在水源保护区内实行造林效益补偿机制, 将保护区内的农村劳动力转变成一支建林产业队伍, 开展人工造林, 同时加强森林管护, 建立健全森林保护体系。严厉打击、依法查处乱砍滥伐、偷砍盗伐、毁

林开荒、私挖乱采等破坏生态环境的违法行为，恢复水源保护区的生态环境。

4.4 政府建立机制

对水源保护区进行依法管理，严格执法。强化松华坝水库管理处，加大管理力度。界定松华坝水源一级保护区，采取行政、经济和法律等手段，减少污染源。加强监管，严格审批，依法合理有序地取缔旅游设施。对于未经审批的旅游设施要坚决拆除，未建成的项目要坚决停建。依法严格控制对松华坝水源保护区的污染，加大监督管理力度，采取科技措施，提高生态修复能力。

4.5 加强宣传教育

树立可持续发展的观念，进一步加强水生态文明的宣传教育工作，在水源边界区设置保护标牌，加强实地发放宣传册的力度，提高市民对水源保护重要性的认识，增强人民群众保护水源的自觉性，形成一个关心水源、保护环境的良好社会氛围。真正做到把人水和谐发展的思想和水生态文明的理念贯彻落实到水资源保护、规划和管理的全

过程^[10]。

参考文献:

- [1] 卿海丽. 昆明市松华坝水源保护区管理政策及发展生物制药企业研究 [D]. 昆明: 西南林业大学, 2011.
- [2] 柯栋. 昆明市饮用水源地环境风险与对策 [J]. 生态经济, 2007 (6): 156, 159.
- [3] 赵中昆. 松华坝库区水污染与防治研究 [J]. 云南环境科学, 2005, 24 (3): 46-47.
- [4] 张建林. 松华坝水库水源保护区的生态修复技术 [J]. 林业调查规划, 2006 (增刊): 104-106.
- [5] 朱海礁, 赵亚玲, 张敏, 等. 昆明市松华坝水源保护区冲突化解研究 [J]. 资源节约与保护, 2015 (10): 175.
- [6] 刘波. 松华坝水库泥底疏浚对其水质印象分析研究 [J]. 云南环境科学, 2003, 22 (4): 22-24.
- [7] 孔桂芬. 松华坝水库水质现状及变化趋势分析 [J]. 云南环境科学, 2006 (增刊): 116-118.
- [8] 吴秀萍. 昆明市主要供水水源地水质现状及其趋势分析 [J]. 云南环境科学, 2006 (增刊): 100-102.
- [9] 李春永. 昆明市主城区供水水源地的水质状况浅析 [J]. 低碳世界, 2013 (6): 75-77.
- [10] 左其亭, 罗增良, 赵钟楠. 水生态文明建设的发展思路研究框架 [J]. 人民黄河, 2014, 36 (9): 4-7.

Trend Analysis of Water Quality and Water Pollution Control of Songhuaba Reservoir

REN Zhen-zhen, FU Wei

(School of Economics and Management, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650224, China)

Abstract: Songhuaba Reservoir is one of the main water supplies of Kunming. Its decline in water quality has caused extensive concern of local government and residents. The factors included the population explosion, more frequently population activities, and other factors such as natural disasters in the early previous years that led to the destruction of vegetation as well as soil and water loss in the protection area. The water self-purification ability and water quality has been reducing. In terms of the above factors, the corresponding control measures would be taken to constantly improve the ecological environment of water conservation and the water quality of Songhuaba Reservoir.

Key words: Songhuaba Reservoir; water quality pollution; control measures; water ecological civilization

光伏电站植被重建与管理研究 ——以大理州宾川县西村光伏电站为例

赵桂英

(云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要:以宾川县西村光伏电站建设为研究样本, 研究光伏电站建设过程中水土流失的产生和植被恢复情况。研究表明, 以“农光互补”的政策和方法对西村光伏电站进行植被恢复, 选择种植当地适宜性强的灌木马桑 *Coriaria nepalensis*、攀援性藤本金银花 *Lonicera japonica*、草本黑麦草 *Lolium perenne L.* 等对西村光伏电站进行植被恢复, 有效地减少了水土流失, 增加了失地农民的收入。

关键词:光伏电站; 水土流失治理; 植被重建; 农光互补

中图分类号: X171.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0021-06

为获取较多的清洁能源, 我国从1996年开始大力发展光伏电站的建设。根据中国的地理条件, 我国的光伏电站聚光太阳能电池沿地面自南向北45°倾斜布设。光伏电站施工过程中, 需要砍伐影响设备运输、遮挡太阳能光伏阵列的树木, 这些地表植被遭到破坏后, 恢复较为困难, 极易形成水土流失; 在施工后期, 光伏板基础及逆变、箱变基础硬化, 光伏方阵区地表裸露, 水土流失情况严重。光伏电站植被恢复物种选择研究已非常重要。

1 光伏电站区域情况

1.1 光伏电站基本情况

大理州宾川县西村并网光伏电站位于宾川县大营镇西村以西, 距宾川县城西南面直线距离约27.5km。场址范围地理位置坐标东经100°18'24"~100°20'15.23"、北纬25°43'32.18"~25°44'20.13"。场址南北长约1.5km, 东西宽约2.1km, 地势起伏较大, 场地海拔2275m~2431.5m。项目区所在地常年平均气温18.2℃, 年最低温-6.4℃, 年最高温38.2℃; 冬春恒温, 夏秋多雨, 干湿季分明; 降雨量少, 年均降雨量556mm, 境内西部、北部、东南部平均年降雨量>800mm, 东部、南部平均年降雨量<700mm; 年日照时数长, 为2030.2~2623.9h, 居全省第四位; 平均风速7.7m/s, 风向多为S。

1.2 光伏电站建设前植被情况

1.2.1 项目区域植被分类系统

根据《云南植被》的植被区划, 宾川县西村光伏电站项目区隶属于Ⅱ亚热带常绿阔叶林区域, ⅡA西部(半湿润)常绿阔叶林亚区域, ⅡAii高原亚热带北部常绿阔叶林地带, ⅡAii-1滇中、滇东高原半湿润常绿阔叶林、云南松林区, ⅡAii-1a滇中高原盆谷滇青冈、元江栲林、云南松林亚区。

依据《中国植被》、《云南植被》和《云南森林》等重要植被专著中采用的分类系统, 遵循群落学-生态学的分类原则, 光伏电站调查范围内出现的自然植被可划分为4个植被型、5个植被亚型和7个群系, 详见表1。

1.2.2 区域主要的植物资源

西村光伏电站区域内分布的主要资源植物有以下种类(部分栽培的资源植物也包含在内):

- (1) 材用植物: 云南松、华山松、旱冬瓜等。
- (2) 淀粉植物: 薯蓣科植物等。
- (3) 药用植物: 山珠半夏、金银花、附子、板蓝根等。
- (4) 花卉和绿化植物: 马缨花、厚皮香等。
- (5) 油脂植物: 青刺尖等。
- (6) 香料植物: 柑橘、香薷属植物等。
- (7) 食用植物: 马桑、柑橘。
- (8) 野生水果及蔬菜: 密毛蕨、地石榴、大白花、老鸦泡、卵叶悬钩子等。

1.3 光伏电站建设中存在问题

1.3.1 光伏电站占地区域土地利用特点

(1) 土地利用类型多, 分布不均, 区域差异较大。西村光伏电站占地区域土地利用类型单一,

分布很不均匀。耕地主要是坡耕地、山区多分布林地。山区人少地多, 但生产条件差, 经营粗放, 土地产出率低。

表1 西村光伏电站主要自然植被类型

A. 自然起源	
I. 暖性针叶林	
(I) 暖温性针叶林	
(一) 云南松林 (Form. <i>Pinus yunnanensis</i>)	
(1) 云南松群落 (<i>Pinus yunnanensis</i> Comm.)	
II. 稀树灌木草丛	
(II) 暖温性稀树灌木草丛	
(二) 含云南松、锥连栎的灌木草丛 (Form. <i>Pinus yunnanensis</i> , <i>Quercus franchetii</i>)	
(2) 云南松、锥连栎群落 (<i>Pinus yunnanensis</i> , <i>Quercus franchetii</i> Comm.)	
III. 灌丛	
(III) 暖温性栎类萌生灌丛	
(三) 锥连栎灌丛 (Form. <i>Quercus franchetii</i>)	
(3) 锥连栎群落 (<i>Sprouted Quercus franchetii</i> Comm.)	
(IV) 暖温性石灰岩灌丛	
(四) 火棘灌丛 (Form. <i>Pyracantha</i> sp.)	
(4) 火棘-帚枝鼠李石灰岩灌丛 (<i>Pyracantha</i> sp. <i>Rhamnus virgata</i> Comm.)	
IV. 草丛	
(V) 暖温性草丛	
(五) 含西南菅草丛 (Form. <i>Themeda hookeri</i>)	
(5) 西南菅-野青茅群落 (<i>Themeda hookeri</i> , <i>Deyeuxiaarundinacea</i> Comm.)	
(六) 含鬼针草草丛 (Form. <i>Bidens pilosa</i>)	
(6) 鬼针草群落 (<i>Bidens pilosa</i> Comm.)	
(七) 含蔗茅草丛 (Form. <i>Erianthus rufipilus</i>)	
(7) 蔗茅草群落 (<i>Erianthus rufipilus</i> Comm.)	
B. 人工起源	
I. 坡耕地	
(1) 玉米地	
(2) 小麦地	
(3) 麻子地	
(4) 柑橘	
(5) 核桃	
(6) 金银花、附子等中药材	

(2) 土地制约条件多, 利用难度大。西村光伏电站占地区域的土地制约因子较多, 主要有坡度大、土质差、耕作层薄、生产力水平低等。陡坡地遭受破坏会导致大面积水土流失或会造成滑坡、泥石流等地质灾害^[3]。

1.3.2 光伏电站占地区域土地利用存在的问题

(1) 人口不断增加, 人均耕地逐年减少, 土地供求矛盾突出。大营镇还处于工业初级发展阶段, 未来建设用地需求量将呈持续增加趋势。随着人口持续增

长, 耕地的粮食供给任务也将加重, 耕地保护面临越来越大的压力。随着城乡建设逐年发展, 用地矛盾日趋突出, 同时耕地中还存在着经济作物和粮食作物争地的矛盾。在人口增长的压力下, 随着经济的不断发展, 水利、交通、电力、旅游业等基础设施的加速建设势必还将占用一定数量的耕地。

(2) 征地工作困难。西村光伏电站占地区域、占地范围涉及占用大量农林用地, 应作好土地调规工作。规划实施过程中若不能作好群众工作, 不能按照

有关规定进行补偿或补偿不到位, 很难按期完成征地和拆迁工作, 影响光伏电站工程及规划区建设。

1.3.3 光伏电站项目区水土流失现状

根据《云南省土壤侵蚀现状遥感调查报告》(2004) 资料, 通过调查了解到, 工程区水土流失类型以水力侵蚀为主, 风力侵蚀为辅, 现状水土流失形式主要为面蚀, 少数发育成侵蚀沟。工程区占地类型现状为坡耕地、草地和裸地, 总体地形坡度 $<5 \sim 24^\circ$ 。经综合分析, 本工程区内无水土流失灾害区域, 总体流失强度以中度为主, 工程区水土流失背景值为 $1602t / (km^2 \cdot a)$ 。

1.3.4 光伏电站区域水土流失影响

西村光伏电站工程建设期水土流失主要表现为: 施工过程中对原有地貌、土体结构和植被造成不同程度的破坏, 使之丧失或降低了原来所具有的保持水土的功能, 施工期间堆存表土, 若未采取防护措施, 在遇到不利气候条件的情况下, 即可产生

严重的水土流失。

2 植被重建与管理

2.1 光伏电站植被恢复措施

为有效减轻项目建设对周边环境的影响, 光伏电站区域因地制宜, 采取了乔、灌、草结合种植的植被恢复方法, 主要种植了当地常见植物物种。

根据当地自然环境条件和施工情况, 参考当地水土保持造林经验, 以立地条件为依据, 选用先进的、可行的造林技术进行设计。经过多树种、多草种的优选, 分析并借鉴邻近同类工程采用的树、草种, 选择并确定了适宜于本工程区立地条件的树种和草种。根据当地现有树草种生长状况, 选取适生于当地的树草进行植被恢复。西村光伏电站采用了灌木马桑、攀缘植物金银花、草本植物黑麦草, 其中攀缘植物金银花种植面积最大, 最大限度减轻了水土流失影响。主要造林树种生态学与林学特性见表 2。

表 2 主要水土保持树草种生物学和生态学特性

类型	树草种	科属	特点	抗性	主要用途
灌木	马桑 (<i>Coriaria nepalensis</i>)	马桑科 马桑属	灌木, 高 1.5 ~ 2.5m, 分枝水平开展, 小枝四棱形或成四狭翅, 总状花序生于二年生的枝条上, 雄花序先叶开放; 苞片和小苞片卵圆形, 膜质, 半透明, 内凹, 无毛; 萼片卵形, 边缘半透明, 上部具流苏状细齿; 花瓣极小, 卵形。	抗旱、耐贫瘠、生活力强, 尤其在岩石山、风化石山等偏碱性土壤中生长良好	生长迅速, 优良的水保树种
攀援性藤本	金银花 (<i>Lonicera japonica</i>)	忍冬科 忍冬属	属多年生半常绿缠绕及匍匐茎的灌木。适应性很强, 每年春夏两次发梢。根系繁密发达, 萌蘖性强, 茎蔓着地即能生根。喜阳光和温和、湿润的环境, 生活力强, 适应性广, 耐寒、耐旱, 在荫蔽处生长不良。生于山坡灌丛或疏林中、乱石堆、山足路旁及村庄篱笆边。	喜阳、耐阴, 耐寒性强, 也耐干旱和水湿, 对土壤要求不严, 但以湿润、肥沃的深厚沙质壤上生长最佳	绿化光伏板下空地
草本	黑麦草 (<i>Lolium perenne</i> L.)	禾本科、 黑麦草 属植物	多年生, 具细弱根状茎。秆丛生, 高 8 ~ 30cm, 基部节上生根。叶片线形, 长 5 ~ 20cm, 宽 3 ~ 6mm, 柔软, 具微毛, 有时具叶耳。	喜温, 再生能力强, 对土壤要求不严, 耐瘠薄, 耐水湿。	固土, 护坡, 植草绿化

2.2 植被重建主要物种介绍

2.2.1 金银花生物学特性

金银花, 又名双花、忍冬花, 为忍冬科忍冬属多年生半常绿藤本蔓生小灌木, 其寿命可长达百年。金银花属多年生半常绿缠绕及匍匐茎的灌木。小枝细长, 中空, 藤为褐色至赤褐色。卵形叶子对生, 枝叶均密生柔毛和腺毛。夏季开花, 苞片叶状, 唇形花有淡香, 外面有柔毛和腺毛, 雄蕊和花柱均伸出花冠, 花成对生于叶腋, 花色初为白色, 渐变为黄色, 黄白相映, 球形浆果, 熟时黑色^[1]。

2.2.2 金银花的生长条件

金银花生长泼辣旺盛, 适应性非常广泛。无论山区、平原、粘壤、沙土、盐碱地, 土壤微酸、偏碱, 都能很好地生长。金银花适应性很强, 喜阳、耐阴, 耐寒性强, 也耐干旱和水湿, 对土壤要求不严, 但以湿润、肥沃的深厚沙质壤上生长最佳, 每年春夏两次发梢。根系繁密发达, 萌蘖性强, 茎蔓着地即能生根。喜阳光和温和、湿润的环境, 生活力强, 适应性广, 耐寒、耐旱。在当年生新枝上孕蕾开花。对土壤要求不严, 酸性、盐碱地均能生长。根系发达, 生根力强, 是一种很好的固土保水植物, 山坡、河堤等处都可种植。在我国, 北起东

三省，南到广东、海南，东从山东，西到喜马拉雅山均有分布，故农谚讲：“涝死庄稼旱死草，冻死石榴晒伤瓜，不会影响金银花”。

2.2.3 金银花的水土保持能力

金银花是水土保持的先锋植物。它根系发达，生根力强，根系主要分布在10~25cm表层，根在4月—8月下旬生长最快；具有很强的耐干旱、耐贫瘠、耐水淹、耐盐碱和保持水土的能力。茎叶茂盛，茎能够蔓延覆盖地面，茎节上能产生大量不定根，能有效防止地表径流冲刷土壤。既有水土保持效应，又能增加土壤中的有机质，改善土壤物理性状。

金银花的根系特别发达，适应性极广。主根粗壮，毛细根密如蜘蛛网，丘陵山地栽植除供药用外，主要用于保持水土、恢复植被、调节气候。金银花枝条蔓生，叶面积密度大，三年生的金银花单株一般有300多个枝条，它的叶子与枝条所控制的范围以内，大风不能够刮走土壤，暴雨的雨滴也不能够溅击地面。金银花具有很强的耐干旱、耐贫瘠、耐水淹、耐盐碱和保持水土的能力。

金银花用来护坡、护堤均有很好的防护作用。2001年8月，河南省原阳县河务局（国家一级河道管理单位）在其管辖的百里黄河大堤的阳坡上，广为种植封丘农科中心的“金丰一号”金银花，并列为具有“防洪护堤”、“绿化观赏”和“增收创收”多重效用的重要工程实施项目。

2.2.4 金银花的经济价值

金银花浑身都是宝，引进种植金银花的经济回报十分丰厚。金银花的用途越来越广，开始由单一的中草药逐步向茶叶、饮料、食品和日用化工产品等方面发展。金银花的原花冲之代茶，夏秋服用，既能防暑降温、降脂减肥、养颜美容，又能清热解毒，是现代入保健养生和防疫防病的绝好佳品。近年来，金银花茶、金银花露、金银花晶、含有金银花的牙膏、以及含有金银花成分的香烟、啤酒都相继开发生产。金银花新产品不但在国内市场俏销，在国外市场上也受到了普遍的欢迎。

一亩金银花年产130~150kg金银花优质干品，按近几年市场平均价30~40元/kg计算，年可创产值3900~6000元/亩。

2.3 光伏电站植被恢复措施效果

西村光伏电站从2014年12月开始恢复植被以来，栽植攀援植物金银花约548000株，除去光伏太阳能电池板下不能种植金银花的区域，种植金银花的面积大约60.00hm²。通过这些植被恢复措施的实

施，西村光伏电站水土流失得到了一定控制，但水土流失治理的效果需要再过1~2a才可以完全显现。

2.4 光伏电站植被恢复水土保持效益分析

根据2015年12月12日验收通过的《西村光伏电站水土保持监测报告》，西村光伏电站工程扰动土地整治率达到95.63%，水土流失总治理度达到95.34%，拦渣率达到98%，土壤流失控制比达到1.09，林草植被恢复率达到98.89%，林草覆盖率达到87.11%，均达到了水土保持方案的目标值。

2.5 光伏电站“农光互补”涉及村庄社会经济情况

2014年12月—2015年8月，西村光伏电站工程共累计用工（优先雇佣失地农民）10962人次，周边村民管护金银花收入达123.78万元，西村、甸头年人均收入增加0.6万元左右，茄村年人均收入增加0.43万元左右。“农光互补”政策下的光伏电站改善了失地居民的生活条件，增加了农民收入，给农民带来了切实的收益和实惠。

表3 2011—2015年光伏电站周边居民收入变化（万元）

年度	农民人均收入情况			备注
	甸头	西村	茄村	
2011	1.02	1.01	0.47	
2012	1.15	1.09	0.50	
2013	1.21	1.17	0.51	
2014	1.27	1.23	0.54	
2015	1.87	1.83	0.97	
	增加0.6万元	增加0.6万元	增加0.43万元	

3 “农光互补”产业在光伏电站中的推广应用

3.1 “农光互补”植被恢复措施中经济作物物种研究

适合用于水土保持恢复，又有经济效益的植被恢复物种越来越受到人们的关注和追捧。在人口不断增加，人均耕地逐年减少，土地供求矛盾越来越突出的情况下，建设项目征地后的植被恢复，只有种植能够防止水土流失、提高土地附加值、增加农民收入的物种，才能解决失地农民与各级政府、各企业之间的矛盾，才能保证当地居民生活水平不会降低。因此，应该加大对这类植物物种的研究。

除了金银花，还可以广泛种植的物种如下：

紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Britt.，别名：桂荑、白苏、赤苏等；为唇形科一年生草本植物。对气候适应性强，对土壤要求不严，在排水良好的砂

质壤、粘壤土均可生长，年可间作于幼林。

连翘 *Fousythia suspensa* (Thunb.) Vahl: 为木犀科连翘属植物，别名黄花杆、黄寿丹，多年生落叶灌木，有一变型。连翘耐寒、耐旱、耐瘠，对气候、土质条件要求不高，适生范围广，实验表明：连翘可正常生长于海拔高度 250 ~ 2200m^[5]。

梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis, 别名：黄梔子、山梔、白蟾，是茜草科植物梔子的果实。常绿灌木，高达 2m。性喜温暖湿润气候，好阳光但又不能经受强烈阳光照射，适宜生长在疏松、肥沃、排水良好、轻粘性酸性土壤中，抗有害气体能力强，萌芽力强，耐修剪。

枳实 *Citrus aurantium* L.: 芸香科柑橘属酸橙或甜橙的干燥幼果，选阳光充足，土层深厚，疏松肥沃，富含腐殖质，排水良好的微酸性冲积土或酸性黄壤、红壤栽培为宜。

3.2 “农光互补”产业的扩展

西村光伏电站植被恢复措施在“农光互补”产业中属于光伏农业中的“光伏林业”，光伏农业可以推广应用到“光伏牧业”（在草原地区或放牧地区太阳能电池板下种植畜牧业的草料或在太阳能电池板下人工放养牲畜）、“光伏渔业”（在沿海光伏电站太阳能电池板下发展海产养殖）等。

同时，“农光互补”还可以延伸运用到相关的“光伏制冷”（脱水、保鲜）、“光伏制热”（烘干、加工）、城市屋顶分散式光伏、光伏提水等产业中去。因此，“农光互补”政策措施对今后光伏电站发展具有指导产业发展，促进生态效益、经济效益双赢的重大意义。

4 结论

鉴于光伏电站接收太阳能的特殊性，光伏电站的植被重建要求场内绿化宜布置不影响光伏板、不会遮挡阳光的草坪、花卉及低矮灌木，不可种植高大树种，防止遮挡阳光。因此，光伏电站植被恢复应树立人与自然和谐相处的理念，尊重自然规律，植物选择与周边景观相协调、适合当地的品种，并考虑绿化美化效果、农业经济价值；因地制宜，依据各树、草种的生态学和生物学特性，选择当地优良的树、草种；以恢复林草植被，控制水土流失，改善当地生态环境，提高土地附加值，增加农民收入为目的。根据“适地适树（草），乡土树种优先”的原则，光伏电站需要选择耐阴、耐旱、抗风、适应强、速生、经济附加值高的植物物种进行植被重建恢复。

西村光伏电站通过“农光互补”植被重建恢复措施的实施，研究筛选种植当地适宜性强的灌木马桑 *Coriaria nepalensis*、攀援性藤本金银花 *Lonicera japonica*、草本黑麦草 *Lolium perenne* L. 等对电站占地进行植被恢复，有效地减少了水土流失，并雇佣当地因光伏占地失去土地的村民种植、采收、加工金银花，增加了失地农民的经济收入。

参考文献:

- [1] 顾红波, 边振, 王迎. 两个金银花品种根系对土壤物理性状影响的对比研究 [J]. 山东林业科技, 2010 (3): 9-14.
- [2] 宋菊萍, 连振龙. 西村光伏电站水土保持方案可行性研究报告 [R]. 2013.
- [3] 宾川县土地利用规划 (2006-2020 年) [Z].
- [4] 如何利用水土流失地种植中药材 [J]. 福建省水土保持, 1990 (1): 15-17.
- [5] 唐家良, 丁德蓉. 水土保持药用植物——连翘 [J]. 中国野生植物资源, 2002 (1): 45-55.
- [6] Easan Drury, Anthony Lopez, Paul Denholm, Robert Margolis Prog. Relative performance of tracking versus fixed tilt photovoltaic systems in the USA [Z]. Photovolt, Res, Appl. 2014-12.
- [7] H. S. Mann. Revegetation of The Indian Desert [J]. Desertification Control, 1982 (6): 10-13.
- [8] 周英, 田园, 王勇. 云南省太阳能光伏发电项目水土流失特点和防治对策 [J]. 中国水土保持, 2013 (5): 35-35.
- [9] 邵翠平. 我国太阳能光伏发电现状及发展趋势 [J]. 科教前沿, 2008 (23): 41-42.
- [10] 阳晓原, 邓岚, 王小军, 等. 湛江特呈岛光伏电站项目水土保持措施评价 [J]. 广东水利水电, 2010 (7).
- [11] 姚娜, 吴薇, 程艳辉, 等. 光伏电站水土保持措施配置初探——以勐县光伏发电工程为例 [J]. 亚热带水土保持, 2014 (1).
- [12] 张飞飞, 高爱宇, 韩欣泽, 等. 基于 MC9S12XS128 的智能型太阳能个总控制系统 [J]. 硅谷, 2014 (7).
- [13] 窦伟, 许洪华, 李晶. 跟踪式光伏发电系统研究 [J]. 太阳能学报, 2007 (2): 28-29.
- [14] 庄大明, 张弓. 铜钢镱硒薄膜太阳能电池的发展现状以及应用前景 [J]. 真空, 2004 (3): 2-41.
- [15] 王瑞峰. 抢占太阳能发展制高点——超大面积中高温太阳能聚光跟踪技术介绍 [J]. 四川党的建设 (城市版), 2003 (4): 47-48.
- [16] 谭林, 庞德庆, 丁静. 黄土高原水土流失严重地区植被恢复策略分析 [J]. 林业科学研究, 2007 (4): 1-4.
- [17] 谭林, 庞德庆, 丁静. 废弃矿山植被恢复模式初探 [J]. 中国林业, 2007 (4): 1-4.
- [18] 于帝平, 霍进臣, 孙宝林, 关守增. 辽东山区水土保持生态修复中坡地种植模式探讨 [J]. 中国水土保持, 2006 (3): 22-24.
- [19] 黄凌昌, 陈超文, 鄂东海, 梁远发, 令狐昌弟, 刘国民. 木犀科苦丁茶粗壮女贞在石漠化生态治理中的种植试验与示范 [J]. 贵州科学, 2015, 33 (3): 36-40.
- [20] 尹乐, 倪晋仁. 黄土丘陵区土壤抗水蚀能力变化的动态评估

- [J]. 自然资源学报, 2007, 22 (5): 724-734.
- [21] 张科利, 彭文英, 杨红丽. 中国土壤可蚀性及其估算 [J]. 土壤学报, 2007, 44 (1): 7-13.
- [22] 吴善特, 周佩华, 郑世清. 黄土沟壑区 (III) 土壤抗冲性的研究——以天水站为例 [J]. 水土保持学报, 1993, 7 (3): 19-36.
- [23] 赵晓光, 石辉. 水蚀作用下土壤抗蚀能力的表征 [J]. 干旱区地理, 2003, 26 (1): 12-16.
- [24] 杨子生. 滇东北山区坡耕地土壤流失方程研究 [J]. 水土保持通报, 1999, 19 (1): 1-9.
- [25] 李勇, 吴钦孝, 朱显谟, 等. 黄土高原植物根系提高土壤抗冲击性研究——I. 油松人工林根系对土壤抗冲击性的增强效应 [J]. 水土保持学报, 1990, 4 (1): 1-16.
- [26] 周佩华, 武春龙. 黄土高原土壤抗冲击性的实验研究方法探讨 [J]. 水土保持学报, 1993, 7 (1): 29-34.
- [27] 汲长文. 沙棘播种育苗技术 [J]. 现代化农业, 2014 (2): 30-31.
- [28] 仇保兴. 应对金融危机与我国太阳能发展之机遇 [J]. 福建建设科技, 2009 (3): 1-4.
- [29] 乔志赞. 谈如何利用太阳能发展绿色建筑 [J]. 城市建设理论, 2011 (36).
- [30] 白志强, 张金学. 祁连山水源涵养林植被恢复生态工程的可行性研究 [Z].
- [31] H. S. Mann. 印度沙漠植被恢复问题 [Z].

Study on Vegetation Restoration and Management in Photovoltaic Power Station by the Case of Xicun Village, Bingchuan, Yunnan

ZHAO Gui-ying

(Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034, China)

Abstract: The construction of photovoltaic power station in Xicun Village, Bingchuan, was taken as an example to explore the situation of water and soil loss and vegetation restoration. The results showed that the policy of complementary between planting and photovoltaic power was applied to restore the vegetation of power station. The *Coriaria nepalensis*, *Lonicera japonica*, and *Lolium perenne* L. were selected as the vegetation species to reduce water and soil loss as well as raise the income of local dwellers.

Key words: photovoltaic power station; treatment of water and soil loss; vegetation restoration; complementary between planting and photovoltaic power

污染场地修复治理项目环境监理工作要点解析

王瑞波, 陈异晖, 和丽萍, 魏中华, 曾沛芝, 李丽娜, 吴见珣

(云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: 针对污染场地修复治理工程专业性强、技术复杂、易产生二次污染的特点, 提出环境监理在该类项目中除了执行常规的环境监理职能外, 还要发挥对修复施工中各环节技术参数判定、施工要求的监督和把关控制作用, 以确保修复目标的实现和有效防止二次污染。提出该类项目在开工前准备、修复主体工程实施、竣工验收几个阶段的环境监理工作要点。建议环境监理在污染场地调查和风险评估阶段(关停、拆迁阶段)就开始介入。

关键词: 污染场地; 修复治理; 环境监理; 要点解析

中图分类号: X328 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0027-06

0 前言

美、英等后工业化国家的环境监理起步较早, 经过近 30 多年探索和实践, 逐步形成了完善的法规、技术和标准体系^[1]。我国的环境监理起步于 1995 年“世贷”黄河小浪底项目^[2,3]。2002 年以环保总局为首六部委联合实施首批针对工程项目的环境监理试点, 青藏铁路、云南澜沧江小湾水电、西气东输管道等 13 个国家重点工程位列其中^[4-6]。在辽宁、江苏两省建设项目环境监理试点工作的基础上, 2012 年环保部将第二批试点扩大到浙江省、河南省等 11 个省区市, 我国环境监理进入快速发展阶段^[7,8]。环境监理秉承过程管理的理念, 可以减少事后管理的风险, 能较好地规避“三同时”制度在项目施工期环境管理上的不足; 环境监理的实施可以强化业主单位、施工单位的环保责任和意识, 将政府监管和市场主体的环保自律结合起来, 有效规避项目环保审批、竣工验收之间的薄弱环节^[9,10]。

随着近年城镇化和产业布局调整的加快, 大批工业企业迁出主城区, 其关停、搬迁后原址场地通常被用作城镇建设用地, 在促进土地资源优化配置的同时, 存在部分受污染场地未经风险评估和妥善修复治理就直接作为商住、农用地的情况, 类似武汉染料厂污染土地未经治理建设住宅小区, 常州常隆化工厂周边污染场地建设学校等导致群体性致病事件的情况时有发生。2014 年我国首次土壤污染状况调查显示全国土壤总超标率已达 16.1%^[11]。积极推进污染场地风

险评估和修复治理, 既是防治土壤污染的重要举措, 也是推进集约用地的重要保障, 更是保障人民群众身体健康的必然要求。我国对污染场地的关注和研究起步较晚, 法律法规层面尚未形成针对污染场地的监管体系, 自主研发修复治理技术大多停留在实验室小试、中试阶段, 针对土壤修复治理的技术和设备基本依赖进口, 该方面基础理论研究和工程实践也屈指可数, 与欧美等后工业化国家差距较大。通过污染场地修复治理工程中环境监理的指导和监督, 可以有效弥补这些方面的不足。

1 污染场地修复治理工程环境监理工作的特点和目标

1.1 特点

与其他类项目环境监理的基本作用相比, 污染场地修复治理工程的环境监理, 还要起到对修复施工各环节技术参数判定和严格把关的作用, 特别是对涉及污染土壤的清挖、转移、修复处置等过程的污染场地修复工程, 要对操作参数、施工要求进行监督和控制, 此环节是保证工程的修复效果得以实现的关键。这些都使得该类项目环境监理比其他常规项目环境监理复杂许多, 也是该类项目环境监理有别于其他工程环境监理的本质特点。故污染场地修复项目环境监理的专业性更强, 是集传统项目环境监理和修复治理施工过程控制于“一体”的双重作用过程。

1.2 目标

污染场地修复施工通常全过程涉及隐蔽工程, 还涉及专业性较强的工艺参数控制环节, 故其环境监理的工作范围、内容及深度等方面均复杂于其他类工

收稿日期: 2016-07-14

通信作者: 王瑞波 (1980-), 硕士, 工程师, 研究方向: 土壤污染治理、环境规划。

程。该类项目中环境监理要介入“施工工艺”控制,确保修复工程达到预期的修复目标;同时要通过参与各方对环境行为影响的预防、监督和控制,将项目实施过程中潜在的负面环境影响降至最低,最终实现环境效益、社会效益和经济效益的和谐统一。

2 修复施工关键环节环境监理实施要点

2.1 开工前准备阶段

该阶段修复方案和修复施工设计正在进行,修复施工尚未开展。建议环境监理在此阶段就提前介入,对方案设计和施工设计中的修复工艺技术参数设置和环保措施设计提出专业意见和建议。

2.1.1 技术方案审核

(1) 污染场地环境调查、风险评估报告审查

主要对该两个文件的合规性、技术深度进行审查:

① 委托的污染场地环境调查、风险评估机构的资质和能力是否符合《HT25.2 场地环境监测技术导则》、《HJ25.1 场地环境调查技术导则》、《HT25.3 污染场地风险评估技术导则》、《关于保障工业企业场地再开发利用环境安全的通知》(环发[2012]140号)、《HT25.4 污染场地土壤修复技术导则》等相关文件规定^[13-15]。

② 初步调查中资料收集、现场调研等环节,特别是污染活动的有关信息的收集与分析是否充分可靠;详细调查中土壤和地下水的监测方案及结果评价的可靠性和合理性;风险评估是否按照国家及地方发布的环境风险评估技术导则施行,评估报告中关于危害识别、毒性评估、暴露评估、风险表征、修复建议目标、修复前必要的监控措施是否合理、可行。以上报告均要经过专家论证或者委托第三方评估机构进行技术评估并结论可行^[16]。

③ 以上两个报告中所有涉及采样检测的应附有采样监测报告,承担采样监测的技术机构应具有相应的资质并附资质证书复印件。审查是否按要求向所在地设区市环保局进行备案和报送。

(2) 修复治理方案审查

① 场地污染详查是否足以全面反映场地的污染范围与程度。修复方案设计机构应在原有污染调查和风险评估的基础上开展污染详查,全面掌握场地污染程度、范围与纵向浓度梯度分布。应进一步核实其补充监测布点和分析数据是否足以反映场地的真实污染范围、程度与纵向浓度梯度分布。

② 污染场地修复目标设置是否合理。审查方案中修复目标是否符合相应《污染场地风险评估

报告》及项目所在地设区市环保、国土、规划等部门对污染场地治理修复目标的要求。

③ 修复方案的完整性和有效性。进一步着重从修复治理的范围及目标、技术路线与工艺流程、环境影响分析、施工组织 and 进度安排、工程和环境监理要求、验收监测方案、标准和要求、污染防治应急预案等七个方面分析修复方案的完整性和有效性。方案是否经过专家论证或者委托第三方评估机构进行技术评估并按所提出的合理意见和建议进行修改完善。是否按要求向所在地设区市环保局进行备案和报送。

(3) 修复治理施工设计文件环保审查

① 施工工艺设计及设备投入是否能达到环评文件及批复意见、污染场地风险评估报告、修复治理方案所要求的修复目标及相关要求^[17,18]。

② 施工组织设计投入的人、材、机、料是否满足环评文件及批复意见、修复治理方案、修复施工单位投标文件所要求(承诺)的工期。

③ 施工安全环保设计是否足以具体落实环评文件及批复意见、修复治理方案、工程环境、施工管理模式、现场实际情况等要求^[19,20]。

2.1.2 环境监理方案编制

因其技术和施工的特殊性,在该类项目环境监理方案编制中要重点把握好以下环节:

(1) 落实安全健康环境管理制度

着重从修复施工人员健康安全防护和二次污染防治两大环节,建立场地修复 HSE 管理制度。坚持预防为主、防治结合,控制和消除危险源,制定切实可靠的一般安全防护、接触环境污染物防护措施,为修复施工人员提供符合健康卫生安全的作业环境。二次污染防治措施和设施设置要覆盖水、气、声、固体废物等各环境要素且切实有效。确保修复施工全过程中能有效避免有毒有害气体、废水、噪声、废渣对施工人员和周围环境造成危害和二次污染。

(2) 制定场地环境监测计划

场地修复环境监理要介入“施工工艺”控制,要根据修复治理方案、修复施工工艺设计、修复施工进度计划、场地详细调查报告等设计场地环境监测计划,重点对坑底、坑壁、修复后土壤、修复后地下水等进行及时跟踪监测。设置明确的监测类型、项目、布点方法、采样频次和进度计划。确保修复施工达到修复目标值。

(3) 二次污染监测计划

二次污染监测计划应以场内和周边环境敏感目

标为重点，密切关注污染土壤清挖、运输、修复处置、堆置、回填等工序产生的废水、废气、噪声、固体废弃物、处理后土壤去向等对周围环境和环境敏感目标可能造成的二次污染环节。

2.1.3 环境保证金和支付控制

中标的修复治理施工承接单位进场开工前需缴纳环境保证金，若其严格落实修复方案、修复施工设计文件等要求的修复目标和环保措施，将施工过程中对环境的负面影响降至最低并采取积极的生态恢复与补救措施，经总环境监理工程师签字认可，保证金全部返还。否则没收保证金，用于支付对施工中破坏环境的恢复和补偿。为保证修复目标实现和加强环境监理实施效果，建议赋予环境监理工程进度款支付控制权，即由工程监理和环境监理双方负责人进行会签后方可拨付工程进度款。

2.2 修复主体工程实施阶段关键环节技术要点

2.2.1 修复施工技术参数控制

(1) 污染土壤清挖

该环节主要按照《修复治理方案》的要求，严格控制开挖顺序和坑底标高，严格禁止不按顺序开挖、挖深不足或超挖。开挖工作应紧密配合方案要求的例行采样监测。挖出土壤的转运过程要执行联单制度，需按规定的路线运至规定的修复处置区并树立标识，不得沿途洒落。基坑自检合格的基础上报请环境监理验收合格后方可进行后续施工。

(2) 污染土壤修复处置

污染土壤修复处置操作要严格按照《修复治理方案》规定的技术参数和操作规程来进行，修复处置前的破碎、筛分等预处理工序要符合要求，修复药剂要按《修复治理方案》或根据例行监测和补充监测数据分析调整的投加量进行，混匀和堆置反应时间要符合要求。作业班组要严格记录投入机械数量及运行工况，便于环境监理校核修复处置的土壤量是否有偏差。

(3) 处置后土壤回填

处置后的土壤经检测合格后方可回填，检测合格一批回填一批，并遵循在坑底验收合格、坑底药剂和装置铺设验收合格后原位回填的原则；较深的基坑要按《修复治理方案》的要求分层夯实、逐层回填。

(4) 补充采样检测

开挖过程中若发现局部区域土壤性质突变或异常，环境监理要及时下达补充采样监测通知，监测数据变化较大的要及时通知修复处置工序、及时调整操

作参数。修复处置后的土壤监测不达标，要及时对该批次及周围土壤补充监测，以便修复处置工序及时调整药剂投加量等工艺参数。另外，要定期检查检测数据的合法性和有效性，以便为后续批次土壤的修复治理调整工艺参数提供切实可行的技术依据。

2.2.2 二次污染防治

(1) 施工过程环保监督

监督和核实修复施工方的环保设施和措施、施工行为、环境管理、应急管理是否按照环评文件及批复、修复治理方案、修复工艺设计等文件中关于二次污染防治的要求执行，投标文件等关于二次污染防治的承诺等是否得到有效的落实和严格的执行。定期检查处置区硬化地面、渗滤液收集池的防渗情况；大风天气及时采取洒水抑尘措施，必要时对开挖裸露区进行覆盖并停止施工；暴雨前及时检查场区围堰、导流设施，及时预留收集池容积以容纳地表径流，防止引起周边场地污染。对于发生的二次污染事件及处理处置及时记录到监理日志和报告中，作为环境监理总报告和验收的依据。

(2) 及时开展不定期监测

重点对修复施工中容易产生二次污染的基坑开挖、污染土壤清运、破碎筛分等修复处置前处理、投药后搅拌、堆置等工段容易产生扬尘和噪声的环节，及时开展大气环境质量和噪声监测。对施工中出现施工废水外溢等异常情况，及时开展水环境监测；降雨期开展场地周边地表径流及水体水质监测。若检出超标因子，要求修复施工承担方及时采取措施，必要时下达停工整改令。坚决制止在已产生二次污染的情况下继续施工，杜绝将二次污染带入下道工序和污染周围生态环境。

2.2.3 健康安全管理

工业污染场地常涉及重金属、氰化物、挥发（半挥发）性有机物（VOCs、SVOCs）、石棉等有毒有害物质，因此该类项目各环节均要注意健康安全管理。在污染场地调查分析阶段要注意采样工作人员的安全防护，采样钻孔、钻井的通风时间。在修复施工的污染土壤开挖阶段要特别注意合理安排开挖顺序和通风扩散时间，污染土壤破碎、筛分工序要注意避免有毒、有害粉尘对操作工人健康安全的损害和周围环境的污染。

环境监理要定期、不定期加强监督、监测和检查，及时制止、纠正违章作业，对出现的紧急情况及时进行处理并按程序上报。定期检查应急措施、设施的有效性，定期督促施工单位开展应急演练。

在施工人员入场培训的基础上,根据修复施工需要定期对相关人员进行必要的补充培训。对用过的工作服(鞋)、一次性劳保用品实行“缴旧领新”,按危险废物进行处置。确保修复施工全过程严格执行HSE环境管理制度,将对施工人员安全、健康和环境的危害降至最低。

2.2.4 变更管理

修复施工中若发现部分批次土壤未能达到修复目标,应及时开展补充采样监测,在分析原因的基础上及时调整工艺参数并采取相应补救措施。对修复施工中涉及修复范围、修复目标、技术路线、工艺方案、污染治理方式及修复后土壤最终处置去向等重大调整的,应及时报原审批相关文件的环保等行政主管部门重新论证、审核和批准后方可进行后续修复施工。对于其它小范围内的调整,在不影响修复工程目标的前提下,场地责任人和修复治理施工单位应分别作出书面详细说明和承诺,作为工程验收的支撑材料。

2.3 竣工验收

(1) 确定验收对象和标准

对污染土壤清挖转移后遗留的基坑须进行坑底土壤采样检测分析,对原位修复后的土壤和地下水需进行钻探取样监测,分析修复治理方案确定的目标污染因子是否不高于修复目标值;对土壤淋洗、热脱附、气相抽提、空气注射等工艺,以修复介质中目标污染物浓度为验收指标;对生物降解、氧化还原等工艺还应考虑有毒有害中间产物;对固化稳定等降低迁移性或毒性的修复技术,以目标污染物的浸出限值为验收指标。对于异位修复后原位回填工艺,以修复目标值为验收标准,若修复后异地堆置,以潜在污染因子物浓度不对受体及其周围环境产生风险影响为验收标准。地下水若抽出处理后排入市政管道,执行《CJ343-2010 污水排入城镇下水道水质标准》;修复后原位回灌,应符合地下水修复目标值;对施工中发生二次污染区域,以二次污染的特征污染物和修复目标污染物共同作为验收指标;对切断(阻断)污染迁移(扩散)途径的工艺,以阻隔层厚度和渗透系数等工程参数作为验收指标。

(2) 协助进行修复验收现场勘察

重点进行修复范围核定、现场遗留污染痕迹识别。依据污染场地环境调查及评估报告中的点位坐标或钉桩数据等,结合修复施工过程工程监理、环境监理原始记录、日记和报告等,核实修复施工范围是否达到《污染场地修复方案》要求的范围和

面积。对场地及周边可能受到二次污染区域的表层土壤和附着物进行观察和研判,主要采用便携式监测仪器进行现场监测分析,辅以目视、嗅觉等方法,必要时进行采样送检,识别和判断修复施工现场遗留的污染痕迹。

(3) 整理提交环境监理资料

重点是汇总整理污染场地环境调查、风险评估报告、修复治理方案、修复治理施工设计文件环保审查工作记录及审查文件,修复施工过程的环境监理原始记录(如污染土壤清挖、转运和处理处置、回填土运输记录)、监理日志、修复设施运行记录、变更文件、二次污染事件处理处置等原始资料,编制和提交环境监理总报告。

(4) 协助工程验收报告审查

对参与场地修复后验收监测机构的资质和能力、验收监测方案、监测数据和提交的验收监测报告进行审查。协助场地责任人及其委托的专家委员会或第三方评估机构进行修复治理及验收报告的评审。督促场地责任人及时向所在地区市环保局申请验收及验收过程相关工作,及时提交污染场地工程验收评估报告、污染场地工程实施情况报告、工程监理和环境监理情况报告、污染场地验收监测报告等。区市环保局接到验收申请后,根据验收评估结论出具验收意见。

3 结论和建议

污染场地修复项目专业性强、技术复杂、隐蔽工程多、易产生二次污染,只依靠工程监理往往难以管控修复施工工艺参数、及时处理修复施工中遇到的技术问题和保证修复目标的实现,因此该类项目必须进行环境监理。环境监理在该类项目中除了执行其他项目常规的环境监理职能外,还要发挥对修复施工中各环节技术参数判定、施工要求的监督和把关控制作用。因此,环境监理工作团队中还要配置专业的熟悉修复治理技术的工程师。

3.1 强化污染场地开发利用监管和修复治理责任的落实机制

各地各部门要在各级政府的统一领导和部署下,落实责任、紧密配合、协同推进污染场地开发利用的监督管理。由环保、国土、农业、建设、工业、工商等行政、财政主管部门依据各自职能和职责共同推进,由污染场地所在地人民政府具体组织实施。环保部门负责组织开展辖区污染场地调查并建立污染场地清单(数据库),对已明确的污染场地实施开发利用全过程监管,对污染场地风险评估、修复治理活动进行指导和监督。国土资源部门

负责土地收储过程中的土壤环境质量监督,对受污染的场地要修复治理合格后方可收储。建设部门要强化对场地开发利用建设项目的施工许可监管,配合环保部门实施场地环境调查、风险评估和修复治理。财政部门要加大对场地开发利用监管、修复治理工作经费的保障力度。农业部门要加大对修复治理后作为农业用途场地的长效监管。

3.2 明确环境监理在修复治理施工中的地位和作用

建议环境保护行政主管部门将污染场地修复治理项目列入需要开展环境监理的项目类型名录,明确规定该类项目必须开展环境监理,并将环境监理报告列为污染场地修复类项目竣工验收的重要依据之一;加强对开展污染场地修复工程环境监理机构的统一管理,出台具体的管理办法,明确场地修复行业环境监理准入条件;从法规层面明确赋予环境监理机构指导和监管污染场地修复施工的权利,保证环境监理机构能充分、合理地行使应有权力,及时制止、纠正修复施工中修复质量和二次污染等问题。确保修复目标的实现,将修复施工中对环境的负面影响降至最低。

3.3 建立污染场地修复治理工程环境监理技术规范体系

重点从环境监理技术工作程序、内容、方法和要求方面,逐步建立统一的污染场地修复治理环境监理技术规范体系,逐步推动该类项目环境监理工作的科学化、程序化和规范化。逐步建立和完善污染场地修复治理项目环境监理技术审查制度和技术体系,规范对该类项目的环境监理方案和技术报告的审查。该类项目环境监理承担单位,应建立严格的内部质量审查制度、质量保证体系,提升技术水平、管理水平。污染场地修复治理工程的环境监理报告应全面、客观、公正地反映该类项目修复治理目标的实现程度、环保“三同时”制度的落实情况、施工期环境监测结果,环境监理单位 and 项目负责人应对环境监理结论负责。

3.4 建议环境监理介入项目提前到污染场地调查、风险评估阶段

建议将环境监理介入该类项目的时间由修复施工阶段提前到污染场地调查、风险评估阶段;对于已确认土壤受到污染的场区,甚至可以将环境监理提前到关停和拆迁环节。该环节环境监理主要审查拆迁方案合理性和拆迁单位的承接能力,制定合理的拆迁环节环境监理方案。确保在拆迁过程中,生产系统中滞留

的有毒有害原辅料、成品、半成品得以妥善处置。减少拆迁过程中有毒有害物质泄漏、不规范拆迁作业造成的次生土壤和地下水环境污染,指导和协助安全、高效地完成拆迁任务。同时做好现场和拆迁工作记录,为后续的场地调查、修复方案制定、修复治理施工等工作及其环境监理提供基础依据。

参考文献:

- [1] Swedish National Road Administration Environmental Department. National environmental programme 2002 – 2005 of the Swedish National Road Administration [Z]. National Environmental Programme, 2001 – 06 – 19.
- [2] 夏来水, 戚茜, 杨万民. 试论我国建设项目环境监理的发展及建议 [J]. 中国环保产业, 2012 (1): 35 – 38.
- [3] 张道军, 司毅铭. 小浪底工程建设环境监理模式浅析 [J]. 人民黄河, 1997, 19 (9): 45 – 47.
- [3] Zhang Daojun, Si Yiming. Analysis of the Xiaolangdi Dam Project construction environment supervision mode [J]. Yellow River, 1997, 19 (9): 45 – 47.
- [4] 吴玉华, 徐松华, 张梦浩, 等. 探讨工程环境监理总结报告的编写 [J]. 科技视界, 2011 (1): 63.
- [5] 江泉. 工业类建设项目实行环境监理的研究 [J]. 轻工设计, 2011 (4): 262 – 262.
- [6] Harker P. T. The analytic hierarchy process [Z]. 1989.
- [7] 叶宏, 胡颖铭. 建设项目环境监理的地位和作用初议 [J]. 四川环境, 2010, 29 (2): 1 – 5.
- [8] 张丽霞, 李莹. 建设项目工程环境监理工作中应关注的问题探讨 [J]. 中国新技术新产品, 2012 (7): 59 – 60.
- [9] 周闯, 张蓉, 史晓. 我国工程环境监理的发展态势及建议 [J]. 内蒙古环境科学, 2009 (1): 1 – 5.
- [10] 谢建宇, 马晓明. 工程环境监理与工程监理的比较及发展建议 [J]. 四川环境, 2007, 26 (2): 109 – 112.
- [11] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [Z]. 2014 – 04 – 17.
- [12] 李建权, 杨志强, 闪宁. 污染场地治理项目建设与监理工作中环保设备的应用 [J]. 设备监理, 2014 (2): 26 – 28.
- [13] 环境保护部环境工程评估中心. 建设项目环境监理 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [14] 中华人民共和国环境保护部. 场地环境调查技术导则: HJ25. 1 – 2014 [S].
- [15] 中华人民共和国环境保部. 场地环境监测技术导则: HJ25. 2 – 2014 [S].
- [16] 工业企业场地环境调查评估与修复工作指南 (试行) [Z].
- [17] 张保利, 杨林. 从环境监理角度看项目施工设计与环评文件的差异 [J]. 环境科技, 2010, 23 (2): 42 – 43.
- [18] 齐立新, 杨超, 吴波, 等. 建设项目环境监理 (工业类) 体系的构建和实践 [J]. 环境污染与防治, 2012, 34 (12): 105 – 109.
- [19] 尹卫萍, 唐松林. 建设项目环境监理的思考 [J]. 环境监控与预警, 2011, 3 (5): 51 – 53.
- [20] 杨洪涛, 张树深, 张岩松. 油库工程建设项目环境监理现状与实践 [J]. 现代农业科技, 2010 (9): 271 – 272.

Research on Environmental Supervision of Contaminated Land Remediation

WANG Rui-bo, CHEN Yi-hui, HE Li-ping, WEI Zhong-hua, ZENG Pei-yi, LI Li-na, WU Jian-xun
(Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034, China)

Abstract: Considering the characteristics of contaminated site engineering with highly professional, complex technology, and easily producing secondary pollution, it was proposed that environmental supervision should also play the role of identifying technical parameters, supervising, and controlling construction requirement in every process batch in order to achieve the remediation goal and effectively prevent the secondary pollution in addition to the implementation of routine environmental monitoring functions. The main points of environmental supervision were proposed during the preparative work, the main remediation process, and the final acceptance of the project. The environmental supervision should begin with the contaminated land investigation and risk assessment stage (even shutting down and dismantling of the plant).

Key words: contaminated land; remediation and restoration; environmental supervision; essential analysis

《环境科学导刊》征稿简则

《环境科学导刊》，投稿及联系邮箱：ynhjkx@yies.org.cn；电话（传真）：0871-64142389；国内统一刊号：CN53-1205/X；国际标准刊号：ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》是云南省环境保护厅主管，云南省环境科学研究院主办的学术类环境科技双月刊。刊物力求反映环境科学的研究成果、应用技术、新理论、新方法，活跃学术气氛，促进学术交流。《环境科学导刊》设置有科研专题研究、环境管理、水环境保护、高原湖泊研究、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、大气污染防治、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等栏目。欢迎广大作者惠赐文稿。为使杂志严谨、规范，特对来稿作如下要求：

1. 文章论点明确，数据准确、可靠，文约字简，以8000字以内为宜；
2. 来稿应附有200字以内的中英文摘要、关键词和英文题目；
3. 稿件需留足够行距以备修改用，并附详细地址、邮编及联系电话或E-mail地址；
4. 文内标题序号、层次按国家统一标准用阿拉伯数字连续编号；
5. 严格按《中华人民共和国法定计量单位》标称，表达量值时一律使用国际符号；
6. 附图及图内文字、字母、数字等均清晰、规范；
7. 参考文献标注齐全。

来稿文责自负，本刊编辑可作必要删改，一经选用即酌付稿酬，并赠当期刊物两本。因人力有限，来稿未录用恕不退还，1个月内未收到录用通知，作者可另行处理。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据——数字化期刊群》、《中国核心期刊（遴选）数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库（全文版）》、“超星移动图书馆”等。所有被本刊录用并发表的稿件文章，将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布，并参与光盘版汇编，同时在我刊网站 [Http://hjkxdk.yies.org.cn](http://hjkxdk.yies.org.cn) 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行，请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬，不再另付。

《环境科学导刊》编辑部

浙江、上海环境污染第三方治理经验 及对云南的启示

陈远翔¹, 何燕¹, 杜旭², 杨燕平¹, 杨丽琼¹, 赵健艾¹, 张晓宇¹

(1. 云南省环境科学研究院, 云南昆明 650034; 2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南昆明 650000)

摘要: 环境污染第三方治理当下正逐渐成为国内环境污染治理的主流趋势, 浙江省、上海市在国内较早开展了环境污染第三方治理, 取得了较好的成效。对浙江、上海的环境污染第三方治理工作进行调研, 总结其成功经验, 为云南省第三方治理市场建设提供经验借鉴与启示。

关键词: 环境污染治理; 第三方治理; 浙江; 上海; 启示; 云南

中图分类号: X32 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0033-03

0 引言

环境污染第三方治理(以下简称“第三方治理”)是排污者通过缴纳或按合同约定支付费用, 委托环境服务企业进行污染治理的新模式^[1], 由于其能够有效提升环境污染治理的效率和水平, 当下正逐渐成为环境污染治理的主流趋势。随着“十八届三中全会”《中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定》中明确提出“建立吸引社会资本投入生态环境保护的市场化机制, 推行环境污染第三方治理”, 表明了国家的治污思路已经由“谁污染、谁治理”向“污染者付费、专业化治理”转变^[2,3]。2015年初, 国务院办公厅印发《关于推行环境污染第三方治理的意见》, 对改革治污模式、吸引和扩大社会资本投入环境污染治理、促进环境服务业发展做出了明确部署。随后, 包括云南省在内的全国各省市相继发布了关于推进第三方治理的实施意见。

2016年1月, 云南省人民政府办公厅印发了《关于推行环境污染第三方治理的实施意见》(以下简称“《实施意见》”), 强力推行第三方治理。为推动云南建立第三方治理的治污新机制, 健全统一规范、竞争有序、监管有力的第三方治理市场, 本文结合浙江省、上海市的第三方治理调研情况, 总结经验, 为云南省第三方治理市场建设提供借鉴与启示。

1 浙江、上海第三方治理特征及经验

1.1 浙江省

浙江省针对第三方治理的实践工作涉及火电厂除尘脱硫脱硝、市政污水处理、垃圾处理处置、农

村生活污水治理设施运营等环境公用设施领域和排污企业污染治理、工业园区污染集中治理、重点污染源在线监控系统运维等非环境公用设施领域, 其推行方式主要包括以下3方面。

1.1.1 推进各项改革试点

在有序推进杭州、宁波等第三方治理国家试点示范的同时, 浙江深入开展了绍兴、舟山等8市县排污许可证改革试点工作, 通过建立主要污染物财政收费和排污权基本账户制度、企业刷卡排污制度等, 进一步强化了政府环保主体责任、企业治污责任, 截至2015年底, 浙江已经建成2100套刷卡排污系统, 省控以上污染源实现全覆盖, 全省以排污许可证为核心, 覆盖污染源建设、生产、关闭全过程的“一证式”管理模式正逐步形成。通过形成系统完整、权责清晰、监管有效的污染源管理新格局, 进一步提升了环境治理能力和管理水平。

1.1.2 深入推进排污权交易

作为全国首批排污权交易试点省之一, 浙江省已全面开展了排污权交易试点工作, 全省共有11个设区市的60个县(市、区)开展了试点工作, 先后制定省级相关政策和技术文件15个, 各试点市、县出台的政策、技术文件达103个, 全省的排污权交易得到了深入推进。截至2015年底, 浙江省累计排污权有偿使用和交易金额达50.65亿元, 排污权抵押贷款145.07亿元。通过不断完善排污权交易市场, 使得浙江省第三方治理取得的污染物减排量有可能计入排污企业的排污权账户, 由排污企业作为排污权的交易主体并从中获益^[4], 增强了排污企业治污的动力。

1.1.3 以银行为主体探索金融创新和金融服务

浙江省内建设银行、浦发银行、农商银行、宁波银行等积极探索了支持环境污染第三方治理的方式,相继探索了以收益权质押发放贷款等新型担保模式,推出了针对从事环保技术转让、咨询、“三废”原料供应、洗涤等业务的环保服务公司的专门贷款产品,同时推广了循环贷款方便治污企业资金安排,并对治污企业实行低于一般贷款利率政策,改善了第三方治理企业的信贷环境。

1.2 上海市

上海市第三方治理起步较早,在20世纪90年代末就有企业涉足第三方治理,时至今日,全市第三方治理企业已有150余家,产业规模达50亿元。总结上海市第三方治理发展特点,可以概括为“提高环境污染违法成本,全面激发市场主体活力”,其主要措施包括以下三点:一是上海修订了锅炉、餐饮油烟、汽车制造、印刷包装、涂料油墨、船舶制造、燃煤电厂、城镇污水处理厂、大气综合排放等大气排放标准和污水综合排放标准等20余项涉及污染物排放的地方标准^[5],形成了更为严格的污染物排放标准制度。二是全市目前已实现了占全市污染物排放总量85%的150多家重点排污企业自动连续监测网络的全覆盖,监测监察方式由传统的“人盯人”升级成了在线实时监控的“千里眼”,进一步强化了环境监管执法。三是市发改、财政、环保部门自2015年初开始,分三个阶段大幅上调了四项主要污染物的收费标准,并依据污染物排放浓度实行了分四档的差别化收费标准,同时启动实施了VOC₅排污收费差别化政策,高标准差别化收费激发了企业节能减排的积极性。三管齐下,倒逼排污企业进一步提升治污水平,从而激发了第三方治理的市场需求。

2 云南省第三方治理推行路径

此次国务院办公厅发布的《关于推进环境污染第三方治理的意见》,有三处亮点:第一,首次以高规格文件形式发布,以往关于环境污染第三方治理的文件多由环保部发布,由国务院办公厅发布有关第三方治理的文件尚属首次;第二,环境污染治理主要方面均被无死角明确覆盖,“城市污水、垃圾处理设施”、“城镇污染场地治理和区域性环境整治”、“工业园区等工业集聚区”、以及“被环境保护主管部门责令限制生产、停产整治且拒不自行治理企业”等均被纳入第三方治理范围,界定范围较以往更加宽泛,更有利于污染治理企业拓展

市场;第三,完善价格和收费政策、加大财税支持力度、创新金融服务模式、发展环保资本市场等多项措施并举,意在培育健全第三方环境污染治理市场。

在国家政策指导下,云南省结合省情实际,出台了《实施意见》,其中明确了推行第三方治理的总体要求,突出了环境公共服务、重点行业深度治理、工业园区集中治污、区域水环境综合整治、重金属污染综合治理和农村环境综合整治等重点领域,同时提出了拓展第三方治理市场规模、推动环保产业发展、创新治理机制、健全监管体系、强化政策支持等方面的具体措施。《实施意见》的发布,明确了接下来云南推行第三方治理的具体路径,但在现阶段,云南仍面临着排污企业违法成本低于守法成本、排污主体责任明晰难、环保产业基础薄弱等问题,需要在后续具体实施过程中一一解决。

3 浙江、上海第三方治理对云南的启示

“十三五”期间,推行环境污染第三方治理将作为云南省环境保护的重点工作之一,在贯彻落实省政府《实施意见》的同时,结合对浙江省、上海市的第三方治理发展情况调研分析,针对云南推行第三方治理的近期工作重点,为保障第三方治理顺利推行,提出建议。

3.1 形成倒逼机制,增强重点企业排污压力

站在环保的角度,推行第三方治理的根本措施还是要加强环境监管,如果监管力度不够,即使强行推广,企业也可能通过成立关联公司等方式进行“伪第三方治理”,最终达不到效果。因此,推行第三方治理的首要工作是强化环境监察监管,一方面是严格排污标准,在现阶段无法在短时间内形成地方排污标准的情况下,可以结合云南省生态红线划定,先期提高特定区域企业排污标准;另一方面是提高企业违法排污成本,在借鉴东部地区刷卡排污制度、排污许可证一证式管理模式等的基础上,加快推行云南排污许可证制度,探索国控、省控重点排污企业自动监控全覆盖,转被动为主动,堵塞偷排偷放漏洞。通过强化环保硬约束,激发排污企业的治污需求。

3.2 完善激励机制,激活各方参与治污活力

在采取“倒逼型”机制的同时,还需要辅以经济激励型机制。一是在严格执行新排污费征收标准的同时,按污染物排放浓度与排放限值比例,细化差别收费政策标准;二是加快推进全省排污权交

易市场建设,明晰排污者的环境容量资源使用权^[6],允许排污者在法律许可且充分发挥市场在第三方治理过程中的作用的框架范围内,到市场上交易排污权获得经济利益;三是建立污染治理收益的共享机制,允许第三方治理企业在完成治污要求的前提下,可以从其修复的环境、土地、水域、甚至是排污企业发展股权中获利^[7]。通过确保排污企业、第三方治理企业的合法利益,提高各方参与到第三方治理市场中的积极性。

3.3 强化政府引导,培育第三方治理企业和市场

在实施信贷、税收优惠政策等的同时,依托政府成立引导性的环保产业基金,大力培育和扶持一批环境污染治理企业。积极扶持、辅导、推动有条件的环保企业上市融资和“新三板”挂牌交易^[8],减少因投资者与融资者之间信息不对称所导致的潜在风险,形成一批兼具污染治理能力和融资能力的环保企业,在推动全省环保产业发展的同时,促进第三方治理市场和龙头企业的形成。

3.4 规范市场秩序,促进第三方治理市场健康发展

借鉴浙江、上海政府部门对第三方治理企业不进行行政许可、不设置门槛的做法,云南省政府部门主要做好对排污企业和第三方治理企业的监督管理和执法,用环保法律法规和提高环境标准等手段倒逼企业转型、升级,做好引导而不越位。同时,

鼓励成立第三方治理的相关行业协会,充分发挥行业协会连接政府与企业的纽带作用、以及自检自律作用。考虑到云南正处于培育第三方治理市场的初期阶段,建议形成市场培育期以公布第三方治理企业从业能力评估排名为主、黑名单制度为辅,市场成熟后严格执行第三方治理企业黑名单制度的监管形式。通过充分发挥政府、行业协会等各自作用,规范第三方治理企业的市场行为,促进第三方治理市场健康发展。

参考文献:

- [1] 国务院办公厅关于推行环境污染第三方治理的意见 [Z]. 中华人民共和国国务院公报, 2015 (3): 28 - 31.
- [2] 中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定 (2013 年 11 月 12 日中国共产党第十八届中央委员会第三次全体会议通过) [J]. 求是, 2013 (22): 3 - 18.
- [3] 任维彤, 王一. 日本环境污染第三方治理的经验与启示 [J]. 环境保护, 2014 (20): 34 - 38.
- [4] 刘喆. 新常态下的“第三方治理” [N]. 中国建设报, 2015 - 01 - 23: 007.
- [5] 陈玺撼. 第三方治污, 怎么“跑”起来 [N]. 解放日报, 2014 - 11 - 23: 007.
- [6] 陈鹏, 赵云皓, 逯元堂, 等. 环保产业市场化的政策支撑体系研究 [J]. 环境与可持续发展, 2012 (6): 33 - 35.
- [7] 谢海燕. 环境污染第三方治理实践及建议 [J]. 宏观经济管理, 2014 (12): 61 - 62, 68.
- [8] 周曙光. 让企业环保投入成为价值投资 [J]. 世界环境, 2016 (2): 46 - 48.

Experiences of Third - party Management on Environmental Pollution in Zhejiang and Shanghai and the Enlightenment to Yunnan

CHEN Yuan - xiang¹, HE Yan¹, DU Xu², YANG Yan - ping¹, YANG Li - qiong¹,
ZHAO Jian - ai¹, ZHANG Xiao - yu¹

((1. Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming Yunnan 650034, China))

Abstract: Currently, third - party environmental pollution control has become the main trend of domestic environmental pollution control. Zhejiang and Shanghai were the pioneer regions to carry out third - party environmental pollution control practices. They have obtained some achievements. This paper summarized the practices and experiences of Zhejiang and Shanghai, which would provide reference and inspiration in the third - party market building in Yunnan.

Key words: environmental pollution control; third - party management; Zhejiang; Shanghai; enlightenment; Yunnan

云南省 16 个城市主城区大气 O₃ 污染特征研究

邓 聪

(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘 要: 分析了云南省 16 个城市 2015 年全年 O₃ 质量浓度变化特征, 结果表明, 云南省 O₃ 8h 浓度超标天数达 62d, 主要发生在 3—5 月, 除了云南地处高原强紫外线照射及干旱气象因素外, 东南亚国家森林区域密集火点烟气排放也是重要原因之一。从地域分布看, 芒市和景洪等城市 O₃ 超标现象最为严重, 形成了区域型 O₃ 污染特征。相关性分析表明, NO₂ 与 O₃ 成显著负相关, 说明 NO₂ 参与的光化学反应形式是 O₃ 生成的重要方式, 日照时数较多的 5 月份促进了大气氧化能力, 局地 NO₂ 对 O₃ 生成的贡献加强, 导致这个时期 O₃ 污染现象频发。

关键词: O₃; 污染特征; 季节变化; NO₂ 相关性; 云南

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0036-06

O₃ 污染已成为我国城市空气污染的主要问题之一。人类活动排放的 NO_x 和挥发性有机物引起的大气光化学反应是导致近地面 O₃ 污染的重要原因。较高的大气 O₃ 浓度会加快材料老化, 影响人类健康, 导致农作物减产, 对生态环境造成严重的危害。O₃ 作为重要的温室气体之一, 在地球辐射平衡中扮演着重要角色, 可以对全球气候变化造成影响^[1-10]。

云南省地处我国西南云贵高原, 近年来工业快速发展及汽车保有量的迅速增加, 促使该区域空气污染特征由煤烟型向煤烟型-汽车尾气型混合污染转化, 主要体现在以高细颗粒物浓度和高 O₃ 浓度为代表的大气光化学污染几率增大, 严重影响城市空气质量和人体健康。云南高原辐射强烈, 存在较长时间的旱季 (尤其是 11 月—次年 5 月), O₃ 污染特征研究较少, 尤其是对长时间序列 O₃ 及其前体物的相关性研究较少。本研究采用 2015 年云南省 16 个城市的 O₃ 和 NO₂ 浓度的连续在线观测数据, 分析了 O₃ 时空分布及相关性, 重点对春季较高的臭氧浓度进行分析, 以期为云南省制定有效的大气污染控制政策提供科学依据。

1 实验部分

大气 O₃ 采样点位共计 40 个, 即云南省 16 个城市的环境空气自动监测站点, 包括昆明 (7 个点位)、玉溪 (3 个点位)、丽江 (3 个点位)、红河 (3 个点位)、曲靖 (2 个点位)、保山 (2 个点位)、昭通 (2 个点位)、思茅 (2 个

点位)、临沧 (2 个点位)、楚雄 (2 个点位)、文山 (2 个点位)、西双版纳 (2 个点位)、大理 (2 个点位)、德宏 (2 个点位)、怒江 (2 个点位) 和迪庆 (2 个点位)。采样点均能代表各个城区的空气质量, 采样点设在离地高约 3m, 观测时间为 2015 年 1 月 1 日—12 月 31 日。主要观测仪器采用美国热电公司生产的 49i 型紫外光度法 O₃ 分析仪, 最低检测限 1.0 μg/m³; 42i 型化学发光法 NO-NO₂-NO_x 分析仪, 最低检测限 1.0 μg/m³。两台仪器均为每天连续 24h 采样监测, 每 5min 记录 1 次数据, 每隔 15d 都进行气体流量校正及目标物标定 1 次, O₃ 分析仪采用仪器自带的 O₃ 发生器进行标定。数据处理采用 Microsoft Excel 及 Origin 软件, 剔除因仪器维护和标定、设备故障等原因造成的异常值后, 对 5min 数据进行算术平均, 得到小时均值, 在此基础上计算日均值和月均值等。气象资料均来自当地气象部门数据, 所有数据均通过数据订正。

2 结果与讨论

2.1 浓度水平

基于 2015 年环境空气污染物小时均值质量浓度数据序列, 计算了云南省 16 个城市 O₃ 8h 浓度均值, 40 个监测点位全年 O₃ 8h 平均浓度为 76.37 ± 33.21 μg/m³。16 个城市 8h O₃ 浓度超标天数总计达 62d (O₃ 标准值为 160 μg/m³), 主要发生在干燥少雨的 3—5 月及紫外辐射较强的 6—8 月, 发生 O₃ 超标污染天气的 9 个城市为: 昆明 (6d)、红河 (4d)、曲靖 (9d)、

保山(2d)、昭通(3d)、思茅(8d)、临沧(3d)、西双版纳(12d)、德宏(15d)。

图1给出了云南16个城市2015年O₃浓度的日均值变化曲线,可见16个城市在3月(24d)、4月(7d)、5月(23d)、6月(1d)、7月(5d)、8月(2d)均出现明显的O₃浓度超标污染,明显高于其他月份。从云南省气象特征分析可知,6—11月是云南地区的多雨季节,雨量充沛,日照天

数少,在一定程度上减少了O₃光化学反应产生速率,导致整体O₃浓度水平不高,本研究过程中2015年7月晴天数较多,日照充足,气温较高,因此从图1可以明显看出7月及8月绝大多数城市O₃浓度出现高峰值。3—5月属于云南地区的干燥少雨季节,持续的强烈日照为大气光化学反应形成O₃创造了有利条件,是导致此期间云南16城市O₃浓度升高的重要原因。

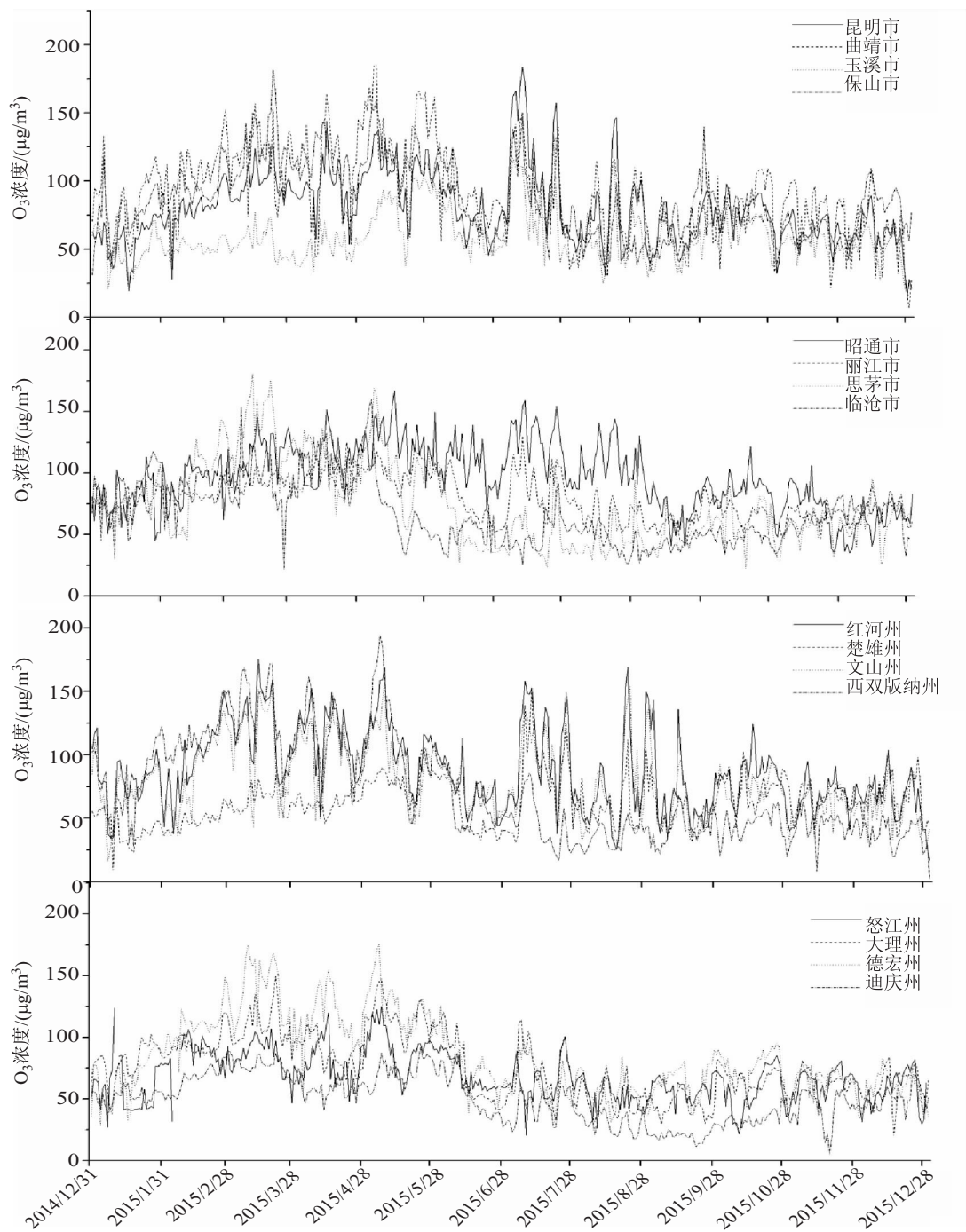


图1 云南16个城市2015年臭氧浓度日变化曲线

2.2 空间及季节分布特征

图2给出了16个城市O₃的季节平均浓度变化,16个城市O₃浓度均值的季节分布表明,春季(3—5月)O₃浓度季节平均值较高,为100.81μg/m³;其次是冬季(12月—2月),为70.52μg/m³;再次是夏季(6—8月)69.65μg/m³,与冬季相差不多;O₃浓度最低的季节是秋季(9—11月),为61.13μg/m³。出现这种季节分布特征的主要原因可能与气象因素相关,气温、大气稳定度及紫外辐射强度都对城市区域大气O₃浓度的分布有重要影响。春季气候干燥少雨,日照充足,而7、8月间较多的云量和阴雨天气造成日照不足,短波辐射通量较常年平均值减少,短波辐射

通量的这种季节差异是导致O₃浓度季节变化特征的重要原因。云南夏季多雨,日照时数低于春季,且气温随降雨而降低,导致夏季云南大部分城市O₃浓度低于春季O₃浓度。其次外来源传输对区域O₃浓度分布也有重要影响。春季东南亚毁林造田采用火烧森林方式,排放了大量烟气及O₃污染物,对下风向的云南省大部分区域都有可能造成影响。O₃的日变化主要受制于太阳短波辐射的日变化,正午太阳短波辐射通量达到最大,大气光化学反应增强,O₃峰值一般在14:00—15:00到来,2~3h的滞后一般归因于前体物的消耗和光化学反应所必须的时间,有NO_x参与的光化学反应是O₃生成的主要方式。

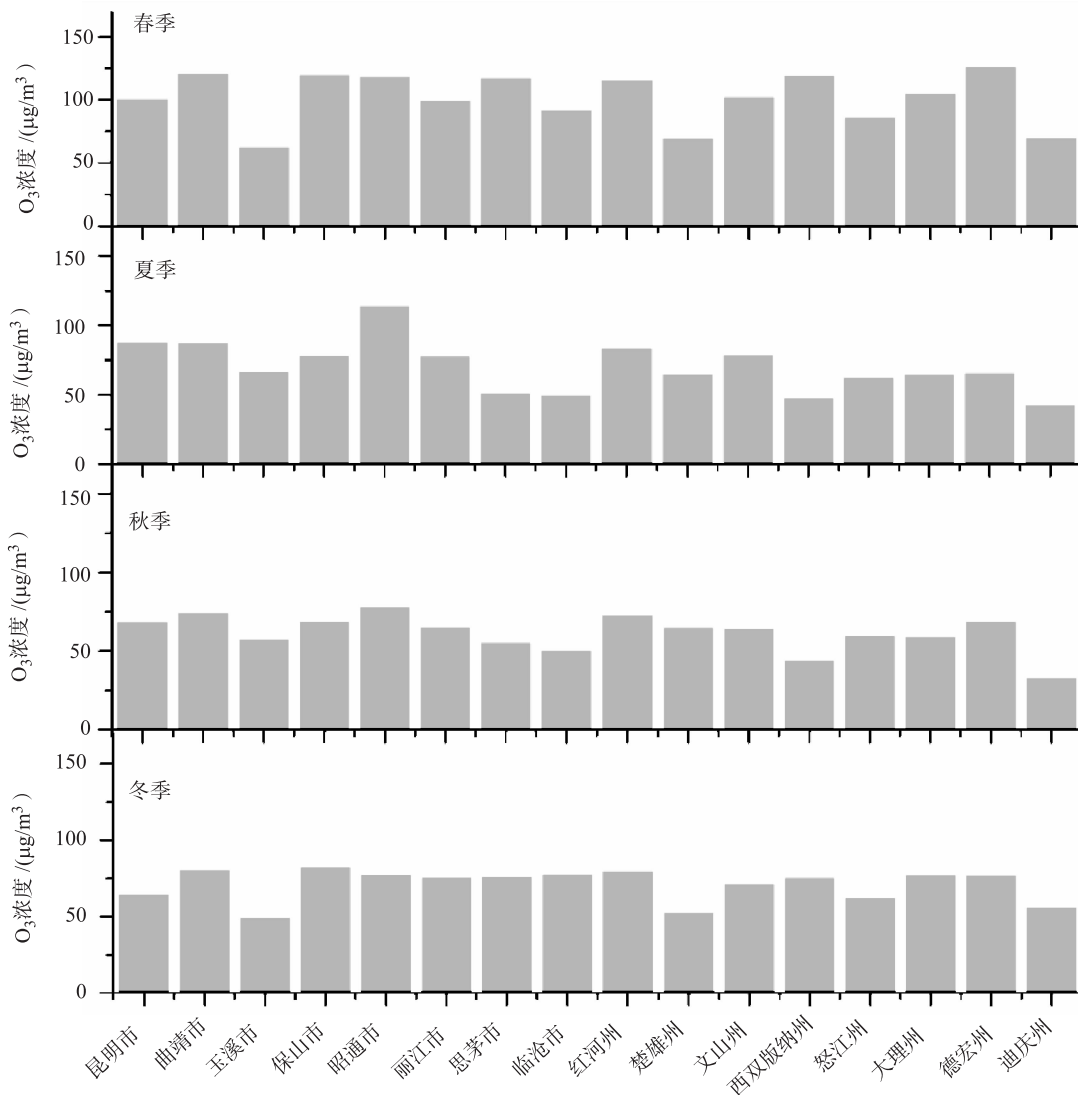


图2 云南16个城市四季臭氧浓度变化

2.3 相关性分析

对流层 O₃ 与 NO、NO₂ 的相互关系可简要概括为：人类活动排放的 NO_x，进入对流层大气中，在太阳光照射下，生成原子氧和 NO，原子氧和 O₂ 结合生成 O₃，同时大气中的 VOC_s 和 CO 等还原态物质迅速消耗 NO，O₃ 与 NO、NO₂ 处于动态平衡^[11]。气象条件是影响近地面 O₃ 浓度的最主要因素之一，是造成 O₃ 浓度昼夜变化、日际变化、季节变化、年际变化的主要原因，大气光化学反应能量来源于太阳辐射中的紫外线，因此 O₃ 浓度一般在紫外线充足的晴好天气下的白昼较高。由于阴雨天气太阳辐射通量容易发生剧烈波动，以及大量水汽的存在可能对 O₃、NO 和 NO₂ 的相互关系产生较为复杂的影响，因此本文在讨论 O₃ 与 NO_x 的相互关系时，仅使用晴天和多云天气下白昼的观测资料。

采用 Pearson 相关分析法，进一步分析气象参数—温度 (Temperature) 和太阳紫外辐射强度 (UV) 对污染物浓度的影响。表 1 中，给出了云南典型城市昆明的气象参数与 O₃、NO、NO₂ 的相关性，温度和 O₃ 在 0.05 水平上显著相关，即置信区间在 95%，紫外指数和 O₃ 则在 0.01 水平上显著相关，即置信区间在 99%，可见紫外指数与 O₃ 的联系相对于温度更加紧密，紫外辐射强度与 O₃ 显著正相关。紫外指数与 NO_x 的相关性不显著，主要原因是影响 NO_x 浓度的不仅仅是光化学反应的进行，还与机动车尾气 NO_x 的持续排放有关，但紫外指数与 NO_x 整体仍呈现正相关性。

表 1 云南城市昆明大气污染物与气象因素相关性

	Temperature	UV	O ₃	NO	NO ₂
Temperature	1				
UV	0.527	1			
O ₃	0.802 *	0.993 **	1		
NO	0.934 **	0.543	0.572	1	
NO ₂	0.926 **	0.606	0.678 *	0.941 **	1

2.4 臭氧传输来源分析

一般来说，每年 3—5 月云南西南侧的东南亚国家进行春种烧荒，会导致森林火灾，出现大量密集起火点 (如图 3 所示)，大量生物质燃烧导致颗粒物和 O₃ 浓度急剧上升，同时，印度洋西南方向进入云南的暖湿气流，将这些大气污染物输送进入云南境内，造成云南省自西南方向的昆明 (6d)、红河 (4d)、曲靖 (9d)、保山 (2d)、昭通 (3d)、思茅 (8d)、临沧 (3d)、西双版纳 (12d)、德宏 (15d) 等城市地区均出现 O₃ 污染现象。同时，昆明大气重金属在线监测数据显示，钾元素作为生物质燃烧的标识性物质，在 3 月和 4 月浓度远高于其他月份，证明了昆明地区存在生物质燃烧源颗粒物排放的外来传输源对本地大气颗粒物的贡献，从而间接说明了臭氧污染在春季存在大量的外来传输贡献。从图 4 可以看出，3 月典型近地气团均经过东南亚火点密集区域，污染物可以在近地面进行稳定的传输，从而造成云南多数城市较高的颗粒物和臭氧超标现象。2015 年春季云南省部分城市出现不同天数的臭氧超标现象主要是由于极端不利的气象条件和大量污染物随大气远程输送进入云南境内造成的。

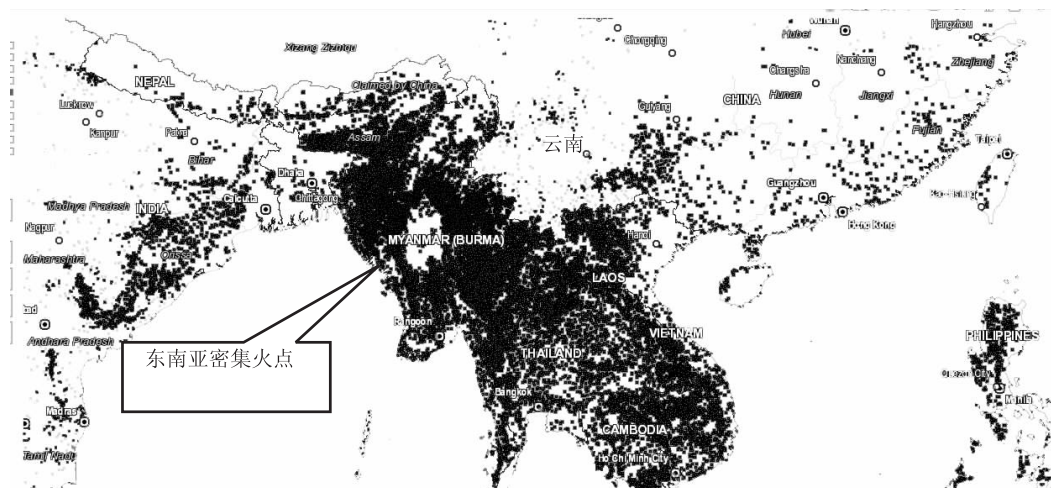


图 3 2015年3月东南亚部分国家火点分布图

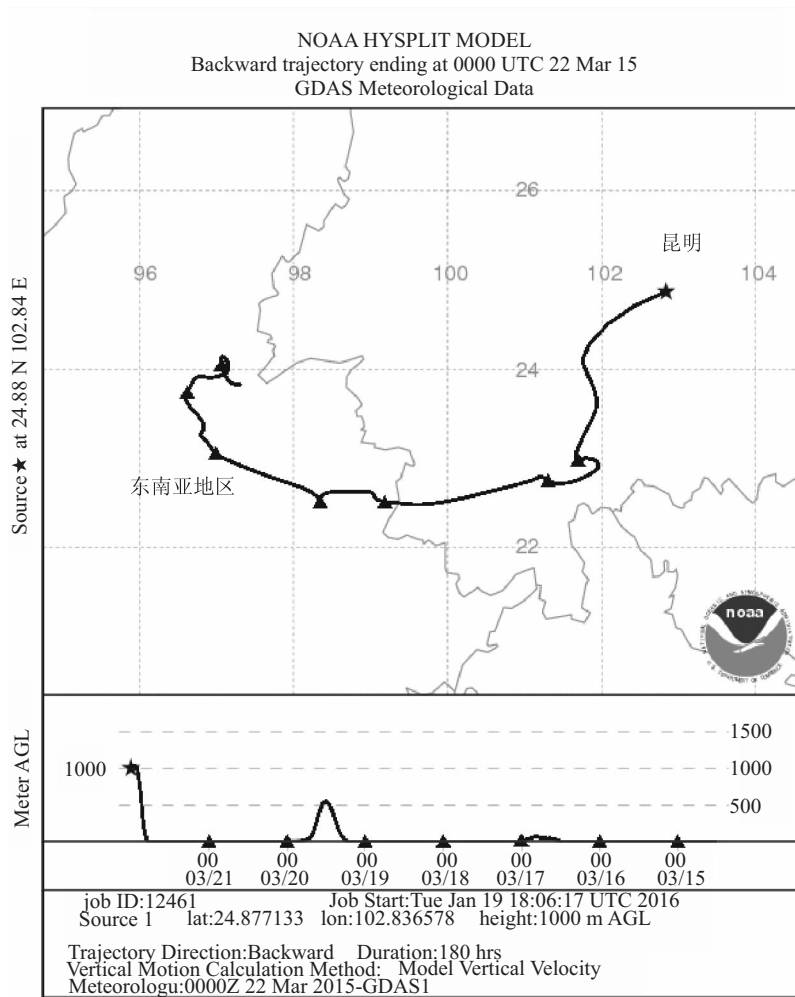


图4 2015年3月东南亚典型气团进入云南昆明地区的后项轨迹图

3 结论

(1) 对云南 40 个监测点位 O_3 观测结果进行分析发现, 2015 年云南 16 个城市的 O_3 8h 平均浓度为 $76.37 \pm 33.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 16 个城市 8h O_3 浓度超标天数总计达 62d (O_3 标准值为 $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 主要发生在干燥少雨的 3—5 月及紫外辐射较强的 6—8 月, 发生 O_3 超标污染天气的 9 个城市为: 昆明 (6d)、红河 (4d)、曲靖 (9d)、保山 (2d)、昭通 (3d)、思茅 (8d)、临沧 (3d)、西双版纳 (12d)、德宏 (15d)。

(3) 2015 年云南 16 城市大气地面 O_3 浓度的季节变化表现为春夏季较高, 秋冬季较低: 春季 (3—5 月) O_3 浓度季节平均值较高为 $100.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 其次是冬季 (12 月—2 月) 为 $70.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 再次是夏季 (6—8 月) $69.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 与冬季相差不多; O_3 浓度最低的季节是秋季 (9—11 月) 为 $61.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(4) 相关性研究表明, 气象因素中的紫外辐射与 O_3 区域污染密切相关, 夏季大气光化学反应最为强烈, 大气氧化能力最强, 局地 NO_x 对 O_3 生成的贡献最大; 春季 O_3 背景值最高, 区域污染最重, 可能与东南亚生物质燃烧等外来源有关。

参考文献:

- [1] Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34 (12-14): 2063-2101.
- [2] Wang X., Shen Z., Cao J., Zhang L., Liu L., Li J., Liu S., Sun Y. Characteristics of surface ozone at an urban site of Xi'an in Northwest China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012 (14): 116-126.
- [3] K. S. Lam, T. J. Wang, C. L. Wu, Y. S. Li. Study on an ozone episode in hot season in Hong Kong and transboundary air pollution over Pearl River Delta region of China [J]. Atmospheric Environment, 2005 (39): 1967-77.
- [4] C. Duenas, M. C. Fernandez, S. Canete, J. Carretero., E. Liger. Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast [J]. Science of the Total Environment, 2002 (299): 97-113.
- [7] 安俊琳, 王跃思, 李昕, 等. 北京大气中 NO 、 NO_2 和 O_3 浓

- 度变化的相关性分析 [J]. 环境科学, 2007, 28 (4) : 706 - 711.
- [8] 贾龙, 葛茂发, 徐永福, 等. 大气臭氧化学研究进展 [J]. 化学进展, 2006, 18 (11) : 1565 - 1574.
- [9] 姚青, 樊文雁, 黄鹤, 等. 天津夏季地面 O₃ 浓度变化规律与影响因素 [J]. 生态环境学报, 2009, 18 (1) : 12 - 16.
- [10] 韩素芹, 黄岁樑, 边海, 等. 天津市秋季臭氧浓度影响因素及相关关系研究 [J]. 环境污染与防治, 2007, 29 (12) : 893 - 895.
- [11] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.

Research on Pollution Characteristics of Ozone in the Urban Areas of Sixteen Cities in Yunnan

DENG Cong

(Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650034 , China)

Abstract: The changes of Ozone in the year of 2015 in sixteen cities in Yunnan were analyzed. The results showed that there were 62 days when their eight - hour ozone concentrations could not meet the national standard, which mainly occurred from March to May. Besides the dry weather conditions and strong ultraviolet radiation in plateau area in Yunnan, the exhaust gases due to the fire in the forests of east - Asian counties were the vital causes. Spatially, Mangshi and Jinghong were the areas with the highest ozone concentrations, which intended to form typical regional ozone pollution. The correlation analysis indicated that O₃ was significantly negatively related to NO₂ showing that ozone was generated because NO₂ was involved in the chemical reaction. The long sunlight time in May improved the oxidizing ability of the air. Regional NO₂ strengthened the chemical reaction of producing ozone, which resulted in frequently occurrence of ozone pollution in some particular regions.

Key words: ozone; pollution characteristics; seasonal changes; correlation of NO₂; Yunnan

云南近地面 O₃ 浓度的影响因素探讨

王 健¹, 窦 艳^{1,2}, 杨鸿亮³, 邱 飞¹, 向 峰¹

(1. 云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034; 2. 云南大学, 云南 昆明 650000;
3. 保山市环境监测站, 云南 保山 678000)

摘 要: 利用 2015 年云南地区 38 个国控监测站的数据对 O₃ 与颗粒物及气象要素进行分析, 结果表明: O₃ 与颗粒物浓度有一致的变化规律; 不同的气象要素与 O₃ 浓度的变化有很大差异, 其中湿度与 O₃ 浓度之间有很明显的反向变化趋势, 气温与 O₃ 有较好的一致性, 而 O₃ 与气压、风速变化的关系并不明显。

关键词: O₃; 颗粒物; 气象要素; 云南

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0042-04

0 引言

O₃ 具有很强的氧化性、极不稳定, 90% 的 O₃ 集中分布在平流层, 能够减少到达地面的紫外辐射从而对地球上的生命有保护作用; 在对流层中的 O₃ 含量虽少, 但其浓度的变化对人体健康和农作物有很大影响^[1-2]。当 O₃ 浓度较低时, 有助于降低血压, 促进新陈代谢, 增强机体的免疫力, 对一些疾病有很好的治疗效果, 还能作为消毒剂和保鲜剂。当 O₃ 浓度较高时, O₃ 会阻碍血液输氧功能, 诱发淋巴染色体畸变, 损害某些酶的活性和产生溶血反应^[3]。因此, 研究近地面 O₃ 浓度的变化对人类的生产生活有重要意义。对于近地面 O₃ 浓度变化的成因目前尚无定论, 本文就气象条件的变化与 O₃ 浓度变化进行了分析, 旨在为近地面 O₃ 变化特征研究积累基础数据。

1 监测概况

1.1 监测点位

云南省 16 个城市共 40 个国控监测点位, 如图 1 所示, 文章利用了 38 个常规站数据进行分析 (除去昆明市西山森林公园与丽江市西南郊两个背景站)。

1.2 监测数据与统计方法

利用 2015 年云南省 15 个 (除玉溪外) 城市的 O₃ 监测数据及相关气象数据, 共计天数为

365d。按《GB-2012 环境空气质量标准》中 O₃ 日最大 8h 的二级标准的浓度限值 100μg/m³ 进行 O₃ 污染的判定标准, 即当 O₃ 日最大滑动 8h 平均值 > 100μg/m³, 则当日为 O₃ 污染; 采用 Microsoft excel、ArcGIS 软件进行处理。

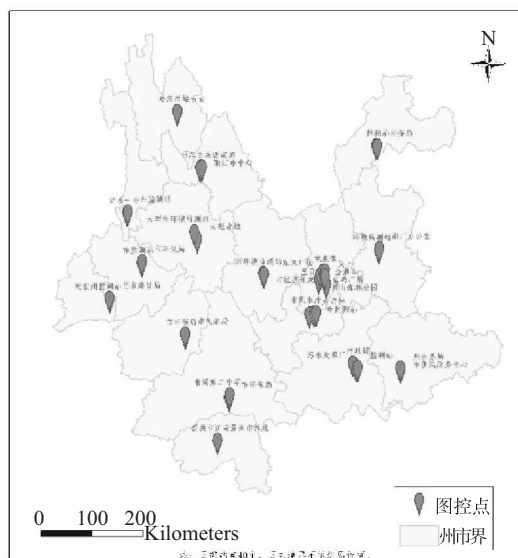


图1 云南省环境空气质量监测国控点位

2 污染特征

从图 2 中 2015 年云南 16 个城市 O₃ 8h 浓度的分布情况可以看到昭通是受 O₃ 污染天数最多的城市, 其次是曲靖、保山、蒙自、芒市。污染情况在各城市间有很大的差异性, 有的城市总的污染天数多, 但轻度污染天数比例低; 有的城市总的污染天数少, 但轻度污染的天数比例高。因此, 探究影响 O₃ 浓度变化的因素应该分城市、分区域考虑, 才能找到更客观、更接近城市实际状况的影响因子。

收稿日期: 2016-08-18

基金项目: 2016 年云南省环保厅“云南省城市大气臭氧污染成因调查”课题支持。

作者简介: 王健 (1979-), 男, 汉族, 云南昆明人, 学士, 高级工程师, 主要从事大气污染治理工作。

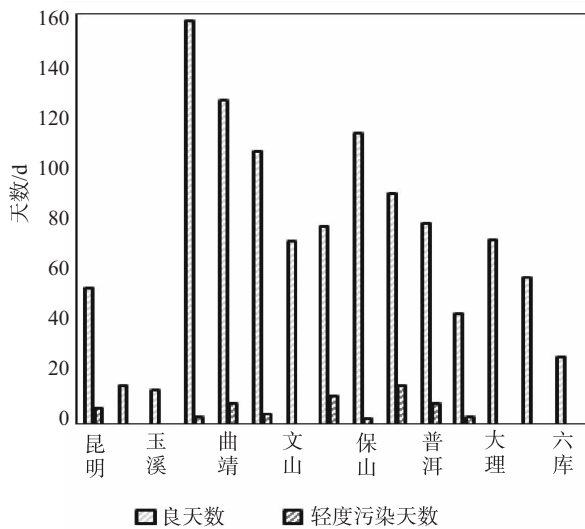


图2 2015年云南16个城市O₃污染天数分布图

3 全年相关性分析

3.1 O₃ 与颗粒物

云南地区颗粒物浓度与 O₃ 浓度变化呈正相关, 通常情况下颗粒物在空气中会减弱到近地面的太阳辐射不利于生成 O₃ 的光化学反应, 但是云南特殊的

地理位置导致了颗粒物浓度与 O₃ 浓度变化具有协同性。当以晴好天气为主时, 空气湿度普遍下降, 此时空气中的颗粒物 (如道路扬尘、地面扬尘等) 浓度增加。颗粒物含量上升能够部分减弱太阳辐射, 但云南地区海拔较高, 大部分地区海拔在 1500 ~ 2800m, 颗粒上升的浓度不足以有效地削弱太阳辐射, 而此时晴好的天气状况较阴雨天有更多的辐射到达近地面使得 O₃ 浓度升高; 云南地区受西南季风控制, 当天气以阴雨为主时, 来自孟加拉湾和印度洋的水汽使空气中的湿度含量增加, 使得颗粒物浓度与 O₃ 浓度一致变化, 同时, 云量的增加使得到达近地面的太阳辐射减少, O₃ 浓度降低。最终导致了全年颗粒物日均浓度与 O₃ 日最大 8h 浓度变化有正的相关性。其中蒙自、景洪、普洱、临沧、芒市 5 个城市 O₃ 浓度变化与 PM₁₀、PM_{2.5} 的相关性都达到了 0.5 以上, 可视为高度相关的地区。这些城市位于云南偏南偏西地区, 是西南气流首先影响到的区域, 空气中水汽含量较高容易使颗粒物沉降, 也容易形成较多的云量使得 O₃ 浓度下降, 因此在这些地区颗粒物的浓度变化与 O₃ 浓度变化有很好的一致性。

表 1 云南 16 个城市 O₃ 与颗粒物相关系数表

	昆明	楚雄	玉溪	昭通	曲靖	蒙自	文山	景洪	保山	芒市	普洱	临沧	大理	丽江	六库	香格里拉
PM ₁₀	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3	0.5	0.3	0.7	0.4	0.5	0.7	0.6	0.7	0.2	0.3	0.5
PM _{2.5}	0.3	0.3	0.0	0.1	0.2	0.5	0.2	0.6	0.4	0.5	0.6	0.5	0.7	-0.1	0.2	0.3

3.2 O₃ 与气象要素

由于玉溪市未能获取到气象数据, 文章仅对余下 15 个城市进行分析。

3.2.1 O₃ 与风速

从表 2 中可以看出城市 O₃ 的浓度变化与风速变化有弱正相关, 这与通常对污染物浓度变化的认识不一致。这是由于云南地区全年风速变化不大, 风速对 O₃ 的扩散基本无影响。有部

分研究表明近地面 O₃ 的变化与垂直方向的传输有关, 与近地面水平扩散基本没有太大关系。其中普洱在 5 月 6 日—5 月 11 日, 5 月 13 日—6 月 14 日的风速都超过 10m/s, 仍有 2d O₃ 日最大 8h 浓度达到轻度污染, 说明普洱地区近地面风速大小与 O₃ 的扩散无直接关系。也有研究表明^[4]当风速较大时在 O₃ 未消散前能被仪器检测到。

表 2 云南 15 个城市 O₃ 与气象要素相关系数表

	昆明	楚雄	昭通	曲靖	蒙自	文山	景洪	保山	芒市	普洱	临沧	大理	丽江	六库	香格里拉
气压	-0.3	-0.1	-0.4	-0.4	0.1	-0.3	0.0	-0.4	0.2	0.0	0.2	-0.2	-0.1	-0.3	-0.3
温度	0.4	0.3	0.6	0.4	0.4	0.3	0.1	0.4	0.1	-0.3	-0.3	0.1	0.2	0.4	-0.3
风速	0.2	0.0	0.1	0.3	0.3	0.3	0.0	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2
湿度	-0.5	-0.6	-0.4	-0.7	-0.6	-0.8	-0.8	-0.7	-0.8	-0.8	-0.6	-0.7	-0.3	-0.7	0.3

3.2.2 O₃ 与气压

气压的变化影响水平方向的气流输送, 通常情

况下污染物从密度高的空气向密度低的空气流动, 当局地气压下降时, O₃ 含量升高; 当局地气压上

升时, 气压下降地区的 O_3 含量下降。气压的变化也影响垂直方向的气流输送, 当处于低压时气压降低, 上升气流增强会使 O_3 浓度降低, 同时会使云量增多, 到达地面的太阳辐射减少使得 O_3 含量降低; 当处于低压时气压上升, 同时会使云量减少, 更多的太阳辐射到达地面上升气流减弱会使 O_3 浓度上升, 使得 O_3 含量降低。当处于高压时, 情况与之相反。结合云南省地区 2015 年全年气压与 O_3 的变化趋势可以看出, 本地区气压与 O_3 浓度变化没有很明显的相关性。

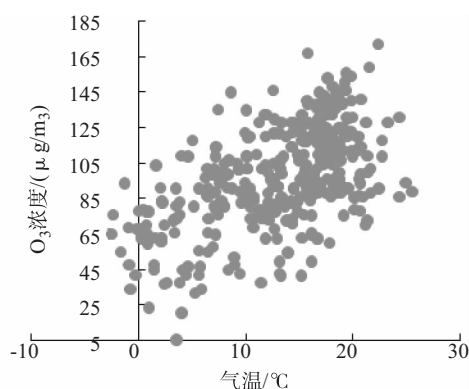


图3 昭通市 O_3 浓度与气温分布图

3.2.3 O_3 与气温

昭通、昆明、曲靖、保山、蒙自 5 个城市 O_3 浓度变化与气温的一致性较高, 相关系数都在 0.35 以上。其中昭通 O_3 浓度变化与气温有很好的正相关, 相关系数达到 0.56, O_3 的浓度随气温的增加而增加, 如图 3 所示。当地面接收到较多的太阳辐射时为 O_3 的生成提供了良好的前提条件, 此时近地面空气也被加热使得温度上升, 于是 O_3 和气温具有良好的一致性, 与其他地区的研究结果一致^[5-6]。

3.2.4 O_3 与湿度

云南地区 O_3 与湿度有很好的反相关, 除香格

里拉有很弱的正相关外, 在文山、景洪、芒市、普洱 4 个城市全年的相关系数高达 -0.8。对于这些城市而言, O_3 的浓度会随湿度的增加而下降。湿度增加产生的云量较多, 不利于太阳辐射达到地面, 同时湿度大也是降水的前体条件, 有降水时天气主要以阴雨为主, 达到地面的辐射减少更为明显, 使得 O_3 浓度降低; 当以晴好天气为主时, 到达地面辐射增加, 有利于 O_3 生产, 近地面水汽受热上升随风消散, 同样呈负相关关系。

4 结论

在云南不同地区气象因子对 O_3 浓度的影响存在差异, 但总的说来大部分城市的 O_3 浓度变化与颗粒物及气象因子保持了一致的变化规律。 O_3 浓度与颗粒物浓度变化有一致性。

O_3 与风速的变化一致性不明显, 在风速较大时, 并未表现出 O_3 浓度减少, 还有待进一步研究。

O_3 与气压的变化也没有很明显的一致性, 在不同天气系统下, O_3 的变化不同使得全年未见明显相关性。

O_3 与气温也呈一致变化, 太阳辐射增强气温上升, 有利于 O_3 浓度上升。

O_3 与湿度具有很强的负相关, 当湿度变大, 云量增加, 达到地面辐射减弱, O_3 生成减少。

参考文献:

- [1] 金明红, 黄益宗. 臭氧污染胁迫对农作物生长与产量的影响 [J]. 生态环境学报, 2003, 12 (4): 482-486.
- [2] 沈琰, 杨卫芬, 蔡惠文. 常州市典型臭氧污染天气过程及成因分析研究 [J]. 环境科学与管理, 2013, 38 (12): 173-177.
- [3] 郭远珍. 臭氧与生态环境 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [4] 王闯, 王帅, 杨碧波, 等. 气象条件对沈阳市环境空气臭氧浓度影响研究 [J]. 中国环境监测, 2015, 31 (3).
- [5] 吴有恒, 倪雷. 浅析近地面层臭氧浓度与气温的关系 [J]. 贵州气象, 2009, 33 (6): 18-19.
- [6] 刘琼. 上海地区气溶胶对近地面臭氧的影响研究 [D]. 上海: 东华大学, 2012.

Study on the Factors Impacting Ozone Concentration at Ground Level in Yunnan Province

WANG Jian¹, DOU Yan^{1,2}, YANG Hong-liang³, QIU Fei¹, XIANG Feng¹

(1. Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming Yunnan 650000, China)

Abstract: The monitoring data of 38 State - Controlled stations in Yunnan was adopted to analyze the correlation between ozone concentration and particulate matter and meteorological elements. The results showed that ozone and

particulate matter concentrations kept consistent tendency. However, ozone concentration changed dramatically with different meteorological elements. Humidity demonstrated significantly negative trend with ozone concentration, while temperature and ozone were consistent. The relationship between ozone concentration, air pressure, and wind speed was not obvious.

Key words: ozone; particulate matter; meteorological elements; Yunnan

(上接第 10 页)

Study on Phytoremediation of Heavy Metals in Electroplate Wastewater by Hydrophyte

ZHANG Zhi-min^{1,2}, ZHU Xiang³, DING Xin-quan¹, WANG Rui^{1,2}

(1. Tongren University, Tongren Guizhou 554300, China)

Abstract: The study on the green restoration of electroplating wastewater was conducted using *Acoruscalamus*, *Acorusgramineus*, *Iris pseudacorus*, *Acoruscalamus*, *Oenanthejavanica*. The biomass, physiological characteristics, and purification effect of plants were tested after electroplating wastewater for 20 days. The results suggested that these 5 kinds of hydrophytes were subjected to different degrees of growth stress in the heavy metal water. The biomass, root activity, SOD activity, MDA content, and the removal rate of heavy metals were significantly different among different hydrophytes. The stress on heavy metals to *Iris pseudacorus* was small. Its growth inhibition rate was 4.72%, the tolerance was strong, the root activity and SOD activity were the biggest, and its purification effect on heavy metals (Cr, Zn, Mn) was the best. Plant biomass of cress was not affected by heavy metals. Its growth inhibition rate was -3.39% with strong tolerance and good purification effects. The purification effect of *Acorusgramineus* on Cr and Mn was next only to that of *Iris pseudacorus*.

Key words: hydrophyte; electroplate wastewater; removal of heavy metals; phytoremediation

镇江市灰霾天气与非灰霾天气下细颗粒物 (PM_{2.5}) 中无机元素分布特征分析

邱 坚, 霍玉玲, 郭劲秋

(镇江市环境监测中心站, 江苏 镇江 212004)

摘 要: 分析了灰霾天气与非灰霾天气下的 PM_{2.5} 中的无机元素浓度特征, 结果表明 PM_{2.5} 中无机元素的质量浓度在灰霾期间高于非灰霾期, 同时灰霾与非灰霾间所测元素的分布特征基本一致, SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度所占比例较大, NH₄⁺、Ca²⁺、Cl⁻、K⁺ 浓度次之, 其他元素含量很低。主要来源为机动车尾气、秸秆焚烧、工业企业排放、施工扬尘。

关键词: 灰霾天气; 细颗粒物; 无机元素; 分布特征; 镇江市

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0046-03

1 灰霾天气的定义

霾的气象定义是悬浮在大气中的大量微小尘粒、烟粒或盐粒的集合体, 使空气浑浊, 水平能见度降低到 10km 以下的一种天气现象。霾又称大气棕色云, 在中国气象局《地面气象观测规范》中, 霾天气定义: “大量极细微的干尘粒等均匀地浮游在空中, 使水平能见度 < 10km 的空气普遍有混浊现象, 使远处光亮物微带黄、红色, 使黑暗物微带蓝色”^[1]。

苏气发 [2007] 91 号《关于采用霾的判定指标的通知》里对于霾天判断的规定: ①能见度必须 < 10.0km。②当相对湿度 > 80% 时, 记轻雾 (或雾); 当相对湿度 < 60%, 记霾。③当相对湿度在 60% ~ 80% 时, 用公式 $U' = 80 - \sqrt{2}V$ (V 是能见度, 以 km 为单位) 计算霾的湿度指标, 当观测的相对湿度小于霾的湿度指标 U' 时, 记霾; 大于等于湿度指标 U' 时记轻雾 (或雾)。

本次测试的点位均装有能见度测试仪和气象参数测试仪, 实验通过气象参数测试仪的相对湿度和能见度仪的能见度数据, 对灰霾天气进行判别。

2 实验部分

2.1 样品采集

2015 年 3 月、6 月、8 月、11 月每个月选取 10d, 用配 PM_{2.5} 切割头的武汉天虹 TH-150 中流

量采样器, 设置采样流量 100L/min, 采集大气样品。采样地点为镇江市丹徒区环境保护局楼顶, 距地约 20m, 每 24h 更换 1 次滤膜, 共采集 40d, 采集样品 80 个。

2.2 样品分析

滤膜的材质为石英滤膜, 直径为 9cm。石英滤膜分析 PM_{2.5} 中水溶性离子 Ca²⁺、K⁺、Na⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度。滤膜平衡称重后用铝箔包好, 放在信封中, 用自封袋封好。采样前后滤膜均需按上述方法平衡和称重。计算 PM_{2.5}、PM₁₀ 浓度。

无机元素分析方法: PM_{2.5} 中水溶性离子 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度分析用离子色谱法分析 (《水和废水监测分析方法》(第四版)); NH₄⁺ 用纳氏试剂分光光度法 (HJ535-2009); Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 用火焰原子吸收法 (《水和废水监测分析方法》(第四版))。

3 结果与讨论

3.1 灰霾天气季节性分布特点

从时空分布来讲, 由于各地气候及地理环境的差异, 导致灰霾产生的时间和季节分布也各不相同, 利用气象参数和能见度的资料得出了镇江市不同月份霾天的比例, 表明灰霾天气基本呈现出冬季大于夏季, 春季秋季基本持平位于冬季和夏季之间, 见表 1。冬季灰霾发生的频率比较高, 主要是由于较高的 PM_{2.5} 浓度和不利于扩散的天气条件所致。

收稿日期: 2016-07-06

基金项目: 2013 年江苏省监测科研基金项目: 气质中重金属 (铅、砷、镉、汞、六价铬) 和挥发性有机物不同分析方法的比较研究 (1321)。

作者简介: 邱坚, 汉族, 江苏省镇江市人, 镇江市环境监测中心站大气室副主任, 高级工程师, 研究方向: 环境监测。

表 1 采样期间灰霾天气统计

采样日期	能见度/km	湿度/%	灰霾 (是/否)	采样日期	能见度/km	湿度/%	灰霾 (是/否)
3.20	13.2	43.3	否	6.20	12.1	78.1	否
3.21	14.2	48.2	否	6.21	11.3	71.0	否
3.22	15.1	32.9	否	6.22	9.5	58.1	是
3.23	12.8	40.7	否	6.23	10.9	68.0	否
3.24	13.5	33.9	否	6.24	12.2	78.0	否
3.25	11.5	32.2	否	6.25	13.8	84.0	否
3.26	9.55	29.2	是	6.26	7.2	75.0	是
3.27	8.56	35.2	是	6.27	12.3	81.0	否
3.28	8.32	44.8	是	6.28	16.5	79.0	否
3.29	5.6	61.8	是	6.29	11.3	80.0	否
3 月霾天比例			40%	6 月霾天比例			20%
采样日期	能见度/km	湿度/%	灰霾 (是/否)	采样日期	能见度/km	湿度/%	灰霾 (是/否)
8.17	6.95	75.0	是	11.7	10.56	77.3	否
8.18	12.3	73.4	否	11.8	10.66	70.5	否
8.19	11.9	71.0	否	11.9	10.92	66.3	否
8.20	13.2	74.6	否	11.10	11.33	60.8	否
8.21	11.6	81.3	否	11.11	8.12	46.1	是
8.22	12.3	78.2	否	11.12	7.55	46.1	是
8.23	11	77.7	否	11.13	5.11	57.7	是
8.24	10.5	76.0	否	11.14	7.06	53.8	是
8.25	13.1	82.8	否	11.15	9.6	63.9	是
8 月霾天比例			11.1%	11 月霾天比例			55.60%

3.2 灰霾期间 PM_{2.5} 中元素的浓度特征

(1) PM_{2.5} 中无机元素的质量浓度在灰霾期间要高于非灰霾期, 同时灰霾与非灰霾间所测元素的分布特征基本一致, SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度所占比例较大, NH₄⁺、Ca²⁺、Cl⁻、K⁺ 浓度次之, 其他元素含量很低。灰霾期间和非灰霾期间相比, 其中增幅最大的为铵根离子 (NH₄⁺)、硝酸根离子 (NO₃⁻) 及氯离子 (Cl⁻)。铵根离子 (NH₄⁺) 主要来自有机物质的腐化, 与农业活动有密切关系; 硝酸根离子 (NO₃⁻) 则由机动车尾气及固定污染源排放的 NO_x 转化而来; 氯离子 (Na⁺ 和 Cl⁻) 来自秸秆焚烧和污染排放, 少部分氯离子来自氯化氨水溶性离子^[2]。

(2) [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 比值。灰霾天气的 [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 值^[3] 均 > 1, 非灰霾天气的 [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 值 < 1, 说明灰霾天气中的细

颗粒物受到机动车影响大于固定污染源的影响, 而非灰霾天气相反。

(3) 阴阳离子中比重较大的为 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻, 一般来自工业污染源排放及机动车等交通工具排放, 镇江的大型火电厂可能对 SO₄²⁻ 有一定的贡献。同时汽车尾气等石油型污染也占到较大比重, 但 [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] 值显示灰霾期间主要还是受机动车污染源影响。

(4) 6 月、11 月正是麦秸秆集中燃烧季节, 而 K⁺ 和 Cl⁻ 又是秸秆燃烧的最高排放因子^[4], 因此镇江市目前大气在一定程度上受到了秸秆燃烧的影响。主要金属成分分布情况: PM_{2.5} 中的金属成分, 其中 Ca 含量最高。而 Ca 主要可表征地壳元素, 可以从一定程度上说明受镇江市的道路施工、建筑施工的影响。

表2 采样期间灰霾天气和非灰霾天气 PM_{2.5}成分分析结果统计表

	非灰霾天气		灰霾天气	
	样品数	浓度	样品数	浓度
NH ₄ ⁺	26	4.79E-03	12	7.10E-03
F ⁻	26	1.30E-04	12	1.34E-04
Cl ⁻	26	8.32E-04	12	2.18E-03
NO ₂ ⁻	26	6.33E-05	12	9.85E-05
NO ₃ ⁻	26	5.31E-03	12	8.66E-03
SO ₄ ²⁻	26	6.18E-03	12	7.05E-03
K ⁺	26	8.12E-04	12	1.17E-03
Na ⁺	26	4.62E-04	12	6.98E-04
Ca ²⁺	26	1.43E-03	12	2.03E-03
Mg ²⁺	26	9.59E-05	12	1.71E-04

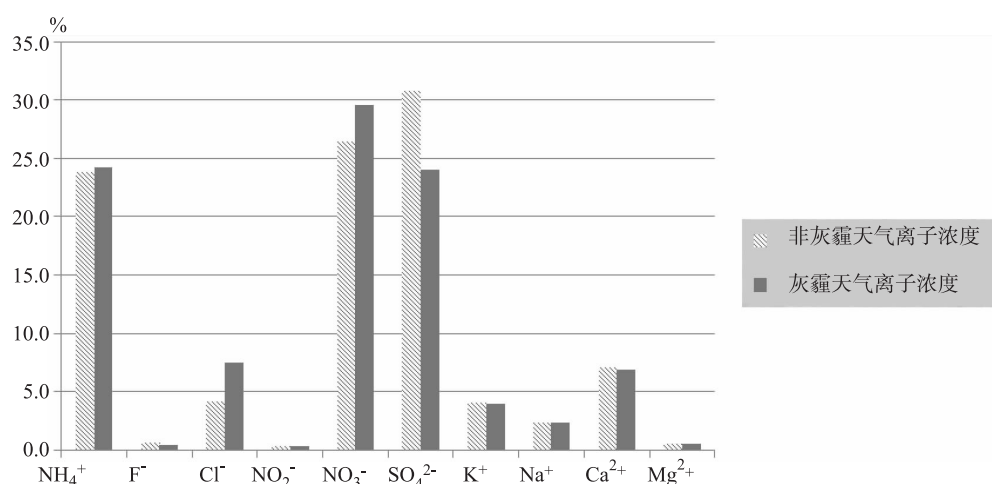


图1 灰霾天气和非灰霾天气各离子浓度占总离子浓度的比值柱状图

参考文献:

[1] 吴兑. 关于霾与雾的区别和灰霾天气预警的讨论 [J]. 广东气象, 2005, 31 (4): 3-7

[2] Turpin, B. J. and Huntzicker, J. J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQR [J]. Atmospheric Environment, 1995 (29): 3527-3544.

[3] 郭崇义, 洪伶俐. 中部近海地区 PM₁₀ 悬浮微粒之化学组成 [Z]. 第九届气胶科技研讨会, 2001.

[4] 王丹, 屈文军. 秸秆燃烧排放颗粒物的水溶性组分分析及其排放因子 [J]. 中国粉体技术, 2007 (5): 31-34.

Analysis of the Distribution of Inorganic Elements in PM_{2.5} Under both Haze and No-haze Weather Conditions in Zhenjiang

QIU Jian, HUO Yu-ling, GUO Jin-qi

(Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang Jiangsu 212004, China)

Abstract: Ten inorganic elements were monitored. The results indicated that concentrations of inorganic elements in haze days were higher than normal days. The variety of the measured elements was similar between haze and normal days. Among all detected inorganic elements, the major proportion in content was shared by SO₄²⁻ and NO₃⁻, which followed by NH₄⁺, Ca²⁺, Cl⁻ and K⁺. Other elements were little. It is showed that inorganic elements were mainly from vehicle emission, straw burning, industrial emission, and construction dust.

Key words: haze days; fine particulate matter; inorganic elements; distribution; Zhenjiang

由室内空气质量检测数据引发的思考

何 彬

(云南省建筑材料科学研究设计院, 云南 昆明 650221)

摘 要:从房屋建筑室内空气质量检测报告入手, 分析了甲醛、氨、苯、TVOC 和氡 5 种有害物质在室内空气中的存在情况和来源, 针对目前房屋建筑室内空气质量现状提出措施和对策。

关键词:室内空气质量; 甲醛; TVOC; 检测数据; 污染来源; 对策

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0049-03

随着人类社会的发展, 人们的活动越来越趋于在室内进行, 有关数据显示, 人的一生中大约有 70%~80% 的时间是在室内度过, 室内空气质量的好坏对人的身体健康影响极为显著。随着各种室内环境污染致人类患病事件的曝出, 全社会对室内空气质量越来越重视。政府对此也十分重视, 将室内空气质量纳入了房屋建筑工程质量进行监督管理, 室内空气质量检测成为工程质量监督管理的手段之一。

1 问题提出

众所周知, 我国现新建的房屋建筑, 除去政府投资项目外, 很多建设项目, 特别是住宅项目几乎都是以毛坯房形式移交产权, 房屋竣工验收时形成的室内空气状况并不是实际使用时的状况, 而对人们产生影响的室内环境是经过实施装修达到居住要求后的室内环境。为了科学客观地反映经过装修后的室内环境的实际现状, 笔者委托一专业检测公司对某装修后的房屋进行了室内空气质量检测。

1.1 检测样本概述

检测样本为民用住宅, 装修考虑到室内环境质量因素。为了减少建筑材料中有害物质释放产生的叠加效应, 该房屋采用了简约装修风格, 避免大量木作。卫生间、厨房、阳台采用高档墙砖和地砖, 卧室采用高档强化木地板, 墙、顶(为平顶)面采用双飞粉乳胶漆罩面, 仅在餐厅和入口处做了局部石膏板吊顶。一个卧室考虑室内储藏需要, 结合房间分隔, 设计了一组兼有分隔作用的墙式组合衣柜, 卧室门采用复合板套装门。室内家具沿用已使

用 5 年以上的实木(实木板材)家具。毛坯房通风空置 1a, 装修后通风空置 300d。房屋所在地为新建楼盘, 实施检测时周边房屋处在交房装修期。

1.2 检测方案设计及其结果

为获得实际居住时最不利情况下的室内空气质量数据, 检测选在当地气温较高月份, 检测当日天气晴朗, 微风。按照《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(以下简称“规范”) 环境污染物检测方法要求, 委托方将受检房屋门窗密闭 72h 后开始检测。由于卧室的功能特性, 在实际使用中, 通风不利情况下的使用时间最长, 其室内环境对人影响最大, 因此将取样点分别设置在卧室 1 和卧室 2, 室内陈设及装修等参数详见表 1。室外取样点设在该楼入口房屋主导风向上风向。按规范 I 类指标要求进行检测。

从表 1 可看出, 被测房间均 $< 50\text{m}^2$, 故各设 1 个取样点; 根据规范环境污染物检测方法要求取样检测, 检测指标为: 甲醛、苯、氨、TVOC、空气氡 5 项, 结果如表 2 所示。

从表 2 显示的检测结果看, 被测点的室内空气质量均满足规范要求。然而, 就甲醛指标一项可以看出, 室外开敞空间空气中的甲醛指标值几乎为室内指标值的 50%, 室外空气中的甲醛含量高, 与周边处于装修状态的建筑的对外释放有关。

2 问题分析

2.1 5 项指标检测结果分析

表 2 的检测结果数值来源为“室内实测数值-室外实测值”, 它反映的是室内建筑材料、家具、饰品材料释放有害物质的实际状况。从检测结果的计算方法可以看出规范控制的目标是室内材料有害物质的释放, 基于这一前提, 得出的检测结果无可厚非。就上面检测结果我们可以还原

收稿日期: 2015-07-20

作者简介: 何彬 (1966-), 女, 彝族, 广东和平人, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 城市防灾减灾、风险管理及预警。

一组室内的实测数据, 详见表3。为了区别表2 1a”、“卧室2a”, 而“室外”均为实测值, 不存在混淆, 故不参与标识。

表1 被测样本室内参数清单

样本	新增装修项目				沿用家具		
	强化地板施工面积/m ²	乳胶漆施工面积/m ²	复合板套装门施工面积/m ²	新增家具(三聚氰胺板)施工面积/m ²	实木床/张	实木书桌/张	实木书柜/个
卧室1	12.6	50.67	2	0	1	1	1
卧室2	14.4	47.34	2	13.92	1	1	1

表2 室内空气检测结果

指标	甲醛/(mg/m ³)	氨/(mg/m ³)	苯/(mg/m ³)	TVOC/(mg/m ³)	氡/(Bq/m ³)
标准(I类)	≤0.08	≤0.2	≤0.09	≤0.5	≤200
室外	0.0202	0.043	未检出	0.0045	/
卧室1	0.0369	0.078	0.0102	0.1975	/
卧室2	0.0412	0.089	未检出	0.2673	64.08

表3 室内空气检测数据

指标	甲醛/(mg/m ³)	氨/(mg/m ³)	苯/(mg/m ³)	TVOC/(mg/m ³)	氡/(Bq/m ³)
标准(I类)	≤0.08	≤0.2	≤0.09	≤0.5	≤200
室外	0.0202	0.043	未检出	0.0045	/
卧室1a	0.0571	0.121	0.0102	0.202	/
卧室2a	0.0614	0.132	未检出	0.2718	64.08

表3中数据反应的是被测房间实际的室内空气质量状况:

(1) 从检测结果可以看出, 简装方案下的房屋室内空气质量也不容乐观。首先, 虽然房屋装修采用的是减少污染的简装方案, 在装修前和装修后均有较长时间的通风释放, 且室内还配栽了虎尾兰、吊兰、芦荟等植物, 但仍在室内空气质量检测中看到了甲醛、氨等5项受控制的有害物质。其次, 虽然检测结果和实测结果的各项指标仍满足规范要求, 但实测值已经接近规范要求, 特别是甲醛的实测值, 已经构成对儿童的危害, 相关研究结果显示, 当甲醛浓度在空气中达到0.06~0.07mg/m³时, 儿童会发生轻微气喘, 且长期接触低剂量甲醛可引起慢性呼吸道疾病^[1], 甚至癌变, 其对老人、孕妇、儿童以及免疫力低下者危害更大。

(2) 从甲醛指标看, 卧室内的甲醛浓度要高于其他有害物质, 可见它是目前室内环境质量的主要影响因素; 其次是氨和TVOC, 室内检出值已超过规范允许值的1/2, 他们的存在对人的健康也是极为不利的。

(3) 检测指标“苯”和“氨”在室外均未测

到, 而在室内也是部分房间存在, 其含量远低于规范要求。

从上述结果可看出, 简约装修方案对有效控制室内有害污染物效果很明显; 室外空气中有害物质会随空气流动进入室内, 构成室内有害物质的叠加。

2.2 有害物质的来源分析

(1) 甲醛和氨在本次检测中存在广泛, 3个监测点均有测到, 且室内浓度不容低估。由于检测时段周边装修房屋多, 室内有害物随空气流动向室外的释放使得室外通风良好状况下的空气中有害物质浓度也增高, 加之室内装修自身有害物质的释放叠加, 使得房间实测甲醛和氨浓度均超过规范允许值的1/2。从装修用材情况看, 受测房间装修材料使用了人工合成的木质材料和乳胶漆, 由于甲醛是制造合成树脂、油漆、塑料和人造纤维板的原料, 因此是生产原料带入了过多的甲醛, 此外, 氨和TVOC也是存在于装修材料的生产原料中, 由他们的制成品带入室内, 释放, 存在于室内空气中。他们的存在对人类的健康构成极大的威胁。

(2) 比较卧室1和卧室2的甲醛、氨和TVOC

的浓度可以看出,卧室2的数值均大于卧室1的;再由表1所列清单可以看出,两个卧室家具陈设基本相同,存在差异的是房间面积、墙面面积以及新增家具,其中新增家具差距相对较大;由关联度分析可以得出:三聚氰胺板衣柜是卧室2有害物质甲醛、氨和TVOC的主要贡献者。

(3)本次检测中“苯”和“氨”在室外未检测到,在室内也只是分别存在与卧室1和卧室2中,不是广泛存在的有害物质。因本项目装修材料用材相同,沿用家具用材也相同,所以可以判定其来源不是被测房间的装修材料和家具,应该是来自室内饰品或相邻房间的干扰。

(4)室内空气污染来源很多,除了装修材料带来外,还有生活产生的,如抽烟、人类自身的排泄和厨房烟气污染等。本项目因被测项目尚未入住,且周边均为新交房,处于装修状态,入住率极低,因此检测反映的数据应是室内装修、装饰以及周边相邻装修、装饰活动影响的结果。

3 结语

(1)现行规范对房屋建筑工程室内空气质量的要求,着眼于对室内材料有害物质释放的控制;在室内环境评价时,应综合考虑实测指标达标情况和其他有害物质对人群的危害程度,而不仅仅局限在规范所列出的5项指标。

(2)材料有害物质对室内环境的影响是一个长期、缓释的过程;而且影响具有叠加效应,它既是浓度的叠加,也是各种危害的叠加;就目前科技和经济发展水平来看,减轻有害物质污染采取源头治理的方式更有效果,具体可以采取以下措施:①严把设计关,在设计阶段大力推广使用绿色环保的新型材料;提倡简约装修,尽量减少有害物质由建设

原材料、装修、家具和饰品材料带入;②严把建筑主体材料、装修材料和家具以及饰品进货关。杜绝伪劣和不合格、不环保产品的使用;尽可能选择绿色环保材料;③严格按照施工作业规程作业,文明作业,杜绝有害物质添加,减少有害物质的对外排放;采取有效措施,封堵、减缓材料的有害物质释放,如采用工厂加工的饰面板,减少现场涂胶、油漆作业;对木质板材采取封边措施等。此外还有一些末端治理措施也可起到一定作用,如:①加强室内通风。以往建筑门窗的漏风,从一定程度上稀释了有害物质在室内的浓度,而现在因房屋建筑门窗技术的发展以及建筑节能要求,其密封性能大大提高,使得缓慢释放的有害物质浓度在室内富集。因此需要人为加强通风换气,以稀释有害物质浓度,降低对人体的伤害;特别是新装修的房屋,应留出一段空置通风换气的空间,不宜即装即住。②在室内栽种具有吸附有害物质功能的绿色植物,如芦荟、虎尾兰、仙人掌、吊兰等植物,通过植物的吸附、吸收转化来消减、减低有害物质浓度,从而减轻对人体的伤害。③使用活性炭等吸附材料吸附和分解甲醛,以达到降低甲醛浓度、减少危害的目的。

(3)发展绿色建材应是解决室内空气质量最有效的途径。应加大科研力度,研究节能环保的新原材料来替代现有的有毒有害、不环保的原材料,从源头上降低或杜绝有害物质的带入,从而满足人们健康生活对室内环境的需求。

参考文献:

- [1] 郝严彬,薛彦. 浅论室内环境空气污染的危害与防治[J]. 能源与节能, 2011(3): 63-65, 71.
- [2] 何彬,周志军. 家装杂谈(五)新房除污绿化帮忙[J]. 建材发展导向, 2006(1): 82-84.

Consideration Inspired by the Test Data of Indoor Air Quality

HE Bin

(Yunnan Building Material Research & Design Institute, Kunming Yunnan 650221, China)

Abstract: The concentrations and sources of five poisoned matters including formaldehyde, ammonia, benzene, TVOC, and niton in indoor air were analyzed based on the indoor air quality test report. The countermeasures on controlling the matters were put forward.

Key words: indoor air quality; formaldehyde; TVOC; test data; pollution source; countermeasures

遂宁市机动车 NO_x 分担率及总量分担率研究

游佐佳, 吴炳麟, 沈剑飞, 孟勤宪
(遂宁市环境保护局, 四川 遂宁 629000)

摘要: 采用数理统计方法得到 2015 年遂宁市各类型车辆数据及其年均行驶里程; 借鉴国内典型城市机动车污染排放因子, 结合遂宁市机动车排放实际情况并加以修正, 得到了遂宁市各类型车辆排污因子; 运用公式计算出了各类型车辆 NO_x 排放量及分担率; 分析各类型车辆 NO_x 分担率, 结果表明遂宁市应重点抓好轻型汽油车、重型柴油车、轻型柴油车、公交车这四类车型的污染防治工作。

关键词: 机动车; NO_x; 分担率; 排污因子; 遂宁市

中图分类号: X502 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0052-04

分析近 5a 来遂宁市污染物总量控制四项指标, 其中氮氧化物排放具有典型的遂宁特色, 数据表明机动车氮氧化物排放占全市氮氧化物总量的近 70%, 机动车氮氧化物的减排效果决定着全市氮氧化物总量减排的完成情况。所以重点分析各种车型主要污染物排放分担率和机动车氮氧化物排放分担率, 对遂宁市有针对性地开展机动车排污控制, 完成氮氧化物总量减排, 进一步提升遂宁市大气环境质量有重要的意义。

1 全市机动车注册登记数量分析

2011—2015 年, 遂宁市机动车辆注册登记总数分别为 349304、381137、397289、433038、457625 辆, 其中摩托车的占有量最大。2011 年摩托车注册登记量达到 265964 辆, 占车辆注册登记总数的 76.1%, 达到峰值。其次小型汽油车增长速率最快, 从 2011 年的 57894 辆增长到 2015 年的 125387 辆, 年均增长率近 23%。机动车为人们生活提供便利的同时也造成了环境污染、交通拥堵等问题, 特别给全市氮氧化物减排工作带来了极大的挑战。

表 1 2011—2015 年遂宁市机动车注册登记统计表 (辆)

	2011	2012	2013	2014	2015
机动车注册登记总数量	349304	381137	397289	433038	457625
小型汽油车登记数量	57894	70357	85861	102816	125387

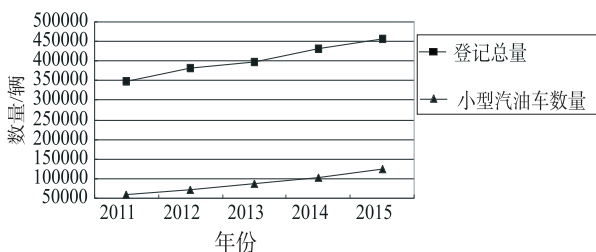


图 1 2011—2015 年全市机动车注册登记总量和小型汽油车登记数量增长曲线

2 各种车型 NO_x 排放分担率研究

计算出某一类型车辆在一年内向大气环境排放某类污染物的量, 这对研究分析各类型机动车的污染状况, 有针对性地开展机动车污染防治专项治理计划有非常重要的作用。运用公式 (1) 可以计算

各种车型 NO_x 排放量, 公式中需要知道各种车型分类数量, 每一类车型年均行驶里程, 各类车型各项污染排放因子等相关数据。计算某类车型 NO_x 排放量占 NO_x 总排放量的比例, 即为该类车型 NO_x 的排放分担率

$$EQ_{jw} = P_j \times M_j \times Ef_{jw} \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中: EQ_{jw} 表示第 j 类型车, W 种污染物的年排放量, t/a ; j 表示汽车类型; W 表示污染物类型; P_j 表示统计年份 j 类型车保有量, 辆; M_j 表示 j 类型车年平均实时里程, km/a ; Ef_{jw} 表示 j 类型车, W 种污染物的排放因子, $g/(km \cdot 辆)$ 。

2.1 统计各种车型数据

计算各种车型氮氧化物排放分担率首先应统计出每一类车型登记注册的数量。根据遂宁市车辆登记管理部门的统计数据, 将 2015 年全市机动车统

收稿日期: 2016-08-17

作者简介: 游佐佳, 工程师, 硕士研究生, 西南交通大学环境工程专业毕业, 研究方向: 大气污染防治工程。

计归类，其中轻型柴油车包括微型柴油车和轻型柴油车；重型柴油车包括载货重型柴油车、载客大型

柴油车、重型挂车数量和其他类型工程救援车数量，统计结果见表 2。

表 2 2015 年全市机动车归类统计数量 (辆)

车辆总数	微型	轻型汽油	轻型柴油	中型汽油	中型柴油	公交 (CNG)	重型柴油	出租车	摩托车
457625	2826	122561	16659	733	2328	1666	6078	1276	302198

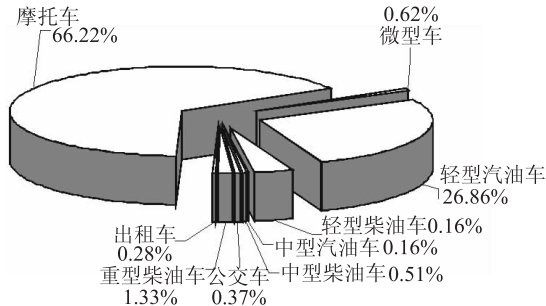


图 2 2015 年全市各种车型所占比例示意图

根据图 2 可以看出：2015 年遂宁市机动车注册登记数量中所占比例最大的是摩托车，占到 66.22%，其次是轻型汽油车占到 26.86%，两者之和占到总数的近 93%。

2.2 调查各种车型年均行驶里程

通过 1a 时间调查统计遂宁市近万余台各类型车辆，得到了车辆的基础数据信息。这里采用车辆年检时仪表盘上的累计里程数和车辆初始注册登记的时间，这样便能知道该车辆累计行驶里程数和具体行驶的年限，根据公式 (2) 可求出其年均行驶里程，经过统计可计算出全市各类型车辆年均行驶里程数见表 3。

$$\bar{L}_i = \frac{L_{Ti}}{N_i} \quad (2)$$

式中： i 表示第 i 辆车； \bar{L}_i 表示 i 辆车年均行驶里程数，km/a； L_{Ti} 表示 i 辆车总的里程数，km； N_i 表示 i 辆车总的行驶年限，N。

表 3 各类型车辆年均实时里程

车型	微型	轻型汽油	轻型柴油	中型汽油	中型柴油	公交车 (CNG)	重型柴油	出租车	摩托车
年均里程数/km	11066	16425	20351	21286	23928	52535	30658	103924	6280

2.3 机动车排放因子确定

机动车排污因子是指单辆机动车行驶单位里程或者消耗单位燃料排放污染物的量，一般以 g/km 或者 g/kg 表示，是影响机动车排污最重要的因素。一台车辆的排污因子和许多因素相关，需要综合考虑汽车的新车排放因子、劣化系数、总行驶里程、使用年限、环境温度、油料质量、维修保养情况等因素，是研究机动车排污控制的基础。清华大学根据我国城市的实际状况，以美国环保局开发的 MOBILE5 模式为基础，进行在用机动车的排放水平测

试，采用工况法实测获得了我国不同车型的基本排放水平和裂化率，再结合我国机动车营运特征，对 MOBILE5 模式参数进行修正。根据修正的模型，在 1995 年计算出了以北京市为代表的中国典型城市机动车污染物排放因子^[1,2]。由于遂宁市不具备检测试验排放因子的技术手段，因此借鉴国内外典型城市（北京市、上海市^[3]、重庆市^[4]、济南市^[5]等）车辆排放因子数据，综合遂宁市检测站采用工况法实测的检测数据，得到了代表全市各类型车辆 NO_x 排放因子。

表 4 全市各类型车辆污染排放因子

车辆类型	微型	轻型汽油	轻型柴油	中型汽油	中型柴油	公交车 (CNG)	重型柴油	出租车	摩托车
NO _x	1.99	1.01	2.43	3.69	4.07	4.8	9.12	1.93	0.1

2.4 计算各类型车辆主要污染物排放量及其分担率

根据表 2、表 3、表 4 数据，运用公式 (1) 即可计算出各类型车辆排放 NO_x 污染物的排放

量，再根据该车型排放某 NO_x 的量占有所有车型排放 NO_x 污染物排放总量的比例，即可计算出该车型排放 NO_x 污染物的分担率，计算结果见表 5。

表5 各类型车辆主要污染物排放量及分担率

车型	NO _x /t	NO _x 分担率/%
微型	62.23	1.08
轻型汽油	2033.19	35.24
轻型柴油	823.84	14.28
中型汽油	57.57	1
中型柴油	226.72	3.93
公交(CNG)	420.11	7.28
重型柴油	1699.41	29.46
出租车	255.93	4.44
摩托车	189.78	3.29
合计	5768.78	100

结果数据表明：在NO_x分担率中，轻型汽油车占35.24%，重型柴油车占29.46%，轻型柴油车占14.28%，公交车占7.28%，这四种车型占到汽车排放总量86.26%。重点控制好这四类车型NO_x的排放，对全市NO_x总量控制具有重要的意义。其中经计算得出的氮氧化物排放总量和环境统

计中氮氧化物排放总量数据是一致的，这也进一步验证了计算公式中相关参数的准确性，对遂宁市研究其它排污因子、相关污染物排放量及其分担率有极其重大的意义，为下一步有针对性地开展控制措施提供了技术支持。

3 机动车氮氧化物总量分担率计算

机动车氮氧化物总量分担率指机动车排放氮氧化物的量在该类污染物排放于环境中占的百分比。根据公式(3)即可计算出各类型污染源氮氧化物的污染分担率，详见表6，式中Q_{ti}、Q_{ai}、Q_{bi}、Q_{ci}数据来源于每年的环境统计。

$$K_i = \frac{Q_{ci}}{Q_{ti}} = \frac{Q_{ci}}{Q_{ai} + Q_{bi} + Q_{ci}} \quad (3)$$

式中：i表示年份；K_i表示i年机动车氮氧化物分担率，%；Q_{ti}表示i年氮氧化物总排放量，t；Q_{ai}表示i年工业源氮氧化物排放量，t；Q_{bi}表示i年生活源氮氧化物排放量，t；Q_{ci}表示i年机动车源氮氧化物排放量，t。

表6 2011—2015年氮氧化物排放总量、各类源排放量及分担率

年份	总量/t	工业源		生活源		机动车源	
		排放量/t	分担率/%	排放量/t	分担率/%	排放量/t	分担率/%
2011	8510	2298	27	189	2.2	6023	70.8
2012	8445	2048	24.2	199	2.3	6198	73.4
2013	8545	2074	24.3	203	2.4	6268	73.3
2014	8634	2244	26	211	2.4	6179	71.6
2015	8493	2499	29.4	225	2.6	5769	68

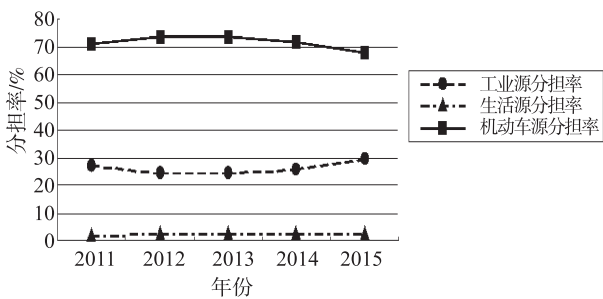


图3 2011—2015年各类源氮氧化物分担率变化趋势图

数据表明全市各类源氮氧化物分担率中，机动车氮氧化物占总排放量的近70%。具体分析近5a各类源氮氧化物分担率，工业源分担率和生活源分担率呈现整体上升趋势，而机动车源分担率在2012年达到峰值后呈现下降趋势，特别是2015年比上一年减少3.6%，这主要得益于遂宁市2015年4月起全面实行机动车环保检验。

4 结论

(1) 遂宁市机动车将继续呈现增长趋势，特别是小型汽油车还将保持两位数的持续增长。采取措施控制机动车的增长速度，提高外地转入车辆的环保准入标准，完善公共交通服务体系，加强黄标车、老旧车、高污染车辆的淘汰工作，将进一步提高全市大气环境质量。

(2) 通过数据收集调查统计，借鉴国内典型城市的主要排污因子并加以修正，计算出了2015年遂宁市各类型车辆NO_x排放量及分担率。通过数据分析重点做好轻型汽油车、重型柴油车、轻型柴油车及公交车这四类车型的控制，对全市整个机动车污染控制、大气污染物总量指标控制、大气环境质量进一步提高，有重要的现实意义。为下一步研究机动车其他典型污染物的排放奠定了基础。

(3) 通过机动车氮氧化物分担率的计算，近5a遂宁市各类源氮氧化物分担率中，机动车氮氧

化物占总排放量的近 70%，控制好机动车污染物的排放对全市完成氮氧化物总量指标和改善环境空气质量具有重要意义。从近几年机动车氮氧化物分担率变化趋势来看，2015 年下降趋势较明显，这与遂宁市 2015 年开始实施的机动车环保检测密不可分，可以推断未来一段时间全市机动车氮氧化物分担率还将持续下降。

参考文献：

[1] 付立新，郝吉明，何东全，贺克斌. 北京市机动车污染物排

放特征 [J]. 环境科学, 2000, 21 (3): 69.

[2] 郝吉明, 吴焯, 傅立新, 何东全, 贺克斌. 中国城市机动车排放污染控制规划体系研究 [J]. 应用气象学报, 2002, 13 (51): 197-198.

[3] 伏晴艳, 陈明华, 钱华. 上海市空气中 NO_x 的污染现状及分担率 [J]. 上海环境科学, 2001, 20 (S): 224-226.

[4] 赵琦, 周志恩, 陈刚才. 重庆市主城区 NO_x 污染排放及 NO₂ 分担率研究 [J]. 西南大学学报, 2007, 29 (7): 146-148.

[5] 王立柱, 隋强, 谢强, 于勇强. 济南市机动车排放因子 [J]. 交通环保, 2002, 23 (2): 18-20.

Research on the Share Rate of NO_x from Vehicles and Its Total Share Rate in Suining

YOU Zuo-jia, WU Bing-lin, SHEN Jian-fei, Meng Qin-xian
(Suining Environmental Protection Bureau, Suining Sichuan 629000, China)

Abstract: Mathematical statistics method was applied to obtain the data of various types of vehicles and their annual mileages of each type in Suining in 2015. The pollution emission factors released by other cities were adopted to amend the practical emission factors of Suining. The NO_x emission amounts of each vehicle type were calculated as well as their share rates. According to the analysis, light-duty gasoline vehicles, heavy-duty diesel trucks, light-duty diesel vehicles, and buses have accounted for the highest share rates. The future pollution control should be paid on these four kinds of vehicles.

Key words: motor vehicles; NO_x; share rate; emission factor; Suining

高校化学实验室污染问题的现状及防治

樊安

(西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要:分析了高校实验室的污染类型和存在问题,从加强环保意识教育、进行实验教学改革、统筹协调、提高硬件配置、采用现代管理手段、把“三废”处理纳入评估等方面提出了防治建议。

关键词:高校化学实验室;污染现状;防治措施

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0056-04

0 引言

改革开放以来,我国教育事业高速发展,截至2015年5月,据教育部权威数据统计,全国高等学校共计2845所,其中普通高等学校2553所(包含729所独立设置民办普通高校、独立学院及中外合作办学),成人高等学校292所。大部分高校都有规模不等的化学实验室,每一间化学实验室如果做实验,都会或多或少地产生实验室污染物。高校化学实验室虽然作为单个实验室产生的污染物数量不大,但污染物种类多、组分复杂,且大都回收处置程度较低。因此高校化学实验室做为小污染源,对环境造成的累积损害不可小觑。

近年来,国家对环保问题越来越重视,作为教书育人的大学,更应首先自律,在环境保护方面做出表率。

1 高校化学实验室污染现状

1.1 高校化学实验室污染分类

(1) 废液:高校化学实验室大多数的常规分析实验都会产生废液。废液包括剩余的样品、实验产生的残液、洗涤用水等。这些废液大多毒性很大:如Ba、As、Cd、Cr、Ni、Hg、Pb、Mn等重金属离子,如果在人体内集聚超标,会引发人体生长发育缓慢、骨骼疼痛等,严重时还会威胁到人的生命;二甲苯、氯仿等有机废液会破坏人体免疫系统,人体机能会因此失调;盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、氢氧化钠和碳酸钠等酸碱废液会引起水体pH值偏高或偏低,当pH值 <6 或 >9 时,水的自

净化能力会降低,水中的生物生长会受到影响,严重时会引起物种变异、水生物死亡。亚硝酸盐、环氧氯丙烷等,会引发人体癌变;浓酸、浓碱等化学试剂具有很强的腐蚀性。

(2) 废气:高校实验室使用的化学试剂和药品,种类有上万种之多,在实验过程中,会产生大量废气,如甲醛、二氧化碳、二氧化硫、二氧化氯、三氯化钠、 Cl_2 等。为保障实验人员的身体健康与安全,通常要求直接产生有毒有害或不明成分气体的实验要在实验室内的通风橱里进行,但是把有毒、有害气体直接排放到室外必然直接污染环境空气。这些排放到室外的有毒有害或不明成分气体可能会对周围不知情的人群造成一定程度的伤害,如眼睛刺激流泪、咽喉疼痛咳嗽、皮肤腐蚀过敏,甚至潜在的致癌风险等。

(3) 固体废弃物:主要指过期、失效的化学试剂,实验产生的固体残留物。如在实验过程中产生的用完的化学试剂瓶、打碎的玻璃器皿碎片、废试纸,配制样品时不小心多取的药品等。这些“废渣”成分复杂,特别是重金属试剂、有毒试剂如处理不当,很容易造成当地土壤和水质的污染,如果这些实验室“废渣”进入城市垃圾体系,必然会影响人民群众的身体健康。

(4) 其他污染:主要指实验室在化学实验过程中产生的噪声、微波、高频及辐射等。化学实验时会用到很多种仪器设备和种类繁多的化学试剂、药品,有的实验在实验过程中会长时间使用泵等产生噪声的设备,有的实验则要在强磁、微波、辐射等条件下才能进行。有关部门对高校实验室类环境污染源调查后发现:大部分高校实验室对实验过程中产生的电磁辐射、噪声等都不进行预防和控制,这必然会对进行实验的师生造成身体方面的伤害。

收稿日期:2016-06-17

基金项目:西北大学教改研究成果培育与推广计划项目(JX13009)资助。

作者简介:樊安(1971-),女,汉族,河南新野人,学士,工程师,主要从事实验室及教学管理工作。

1.2 存在的问题

(1) 实验中及实验完成后实验废弃物不能及时收集、分类和处理；没有专门的废水排放管道或管道腐蚀失修，致使废水直接排放，污染环境。

(2) 实验室设备、设施年久老化，使有毒物质泄露或有毒气体不能及时排放，造成人员中毒。

(3) 不少学校面对有限资金，往往偏重于给学校带来效益的投入，致使一些安全环保设施无法完全配套。如在没有排风扇、通风的窗户的实验室存放有毒、有害废弃物等。这些都给环境安全和人身安全埋下了极大的隐患。

(4) 因管理不当，造成有毒有害试剂、药品丢失，引起环境污染^[1]。

1.3 问题的成因

(1) 相关化学实验设备不齐全，管理部门对污染处理重视不够，投入经费不足。许多高校建校时间长，其早些年建设的化学实验室对环境污染方面基本未做考虑，没有专门收集废液的设施，现有的实验室排放管不能对废液进行有效的收集和和处理。相关管理部门对此重视程度不够或环保意识缺乏，实验经费预算大多用于购买实验室仪器设备、试剂及实验室装修等，对于控制实验室污染的预算经费投入很少或没有考虑。

(2) 对师生的环保教育培训不够，未养成良好的废弃物处理习惯。目前大多数高校基本制定和实施了实验室废液集中回收处理的方法和措施，但是部分实验室人员的环境意识差，自觉性较低，甚至有人认为实验室所产生的这点污染对环境没什么大的影响。而我国的一些化学教科书和实验教材对学生的环保教育也很不够，只要求学生明白实验目的、步骤和结果，而对于该实验可能给环境带来什么污染以及如何避免则没有交待^[2]。

(3) 缺乏高效的污染防治措施和相应的系统，对污染物处理缺乏统筹考虑。首先是找不到废液处理企业。因为废液处理企业数量少且处理种类不全，学校为处理实验废液需联系多家企业才能完成。其次是废液处理费用高昂。企业废弃物处理费用年年涨，一些废液处理价格甚至已远高于购买试剂的价格，费用巨大让很多高校承担不起，心有余而力不足^[3]。

(4) 高校实验室污染防治法规制度不健全。发达国家对实验室污染的管理非常重视，基本上都制定了比较完善的法律法规。比如，日本的“净化池法”、“下水道法”、“下水道紧急整顿措施

法”；德国的《联邦污染防治法》；美国的“有毒物质控制法”、“清洁水法”、“清洁空气法”、“紧急规划与社区知情权法”等。尽管国家《关于加强高等学校实验室排污管理的通知》对高校实验室排污管理进行了一定规范和加强^[4]，但我国目前专门针对实验室建设的具体标准与实验室污水污染环境的控制法规、条例仍然存在法律空白。

2 防控措施

2.1 加强环保意识教育，提高法律意识和业务素质

在学生进入实验室前，应该先在课堂上讲明在此次实验过程中会产生哪些液体和固体废弃物；要求所有的液体和固体废弃物都倒入固定地点的指定收集容器里，不能把废液和废渣混放在一起，更不能把二者混入生活垃圾中处理；在整个实验过程中除了清洗玻璃仪器的废水可以进入实验室下水管道外，其他所有液体废弃物不允许进入实验室下水管道。让学生养成良好的实验习惯，要把实验污染物按要求进行合理的处置变成实验不可缺少的一部分。

(1) 废气的防治：①完善实验室条件，在实验设计阶段就融入环保理念，对实验过程合理设计，从源头上尽可能减少对空气的污染。如：采取燃烧法、吸收法、吸附法等，在“废气”排放前加以净化，确保有良好的实验环境，保证实验室周围大气环境达标。实验过程中如会产生有毒、有害气体，要求在通风橱内进行，减少有害气体的直接排放，保证室内空气质量和实验人员身体健康。②在实验室内可以种植一些植物。如吊兰、芦荟能吸收甲醛，常春藤能吸收二氧化碳。这些绿色植物不仅有利于改善室外内空气质量，还对实验工作人员的视觉疲劳等也能起到缓解作用。

(2) 废渣的防治：对实验室“废渣”的处理应重视，要有专门的回收器皿加以回收。如实验固体生成物中有可再利用的要加以再利用，其他无害的废渣则倒入指定垃圾桶；配制溶液时不小心多取的药品不能再放回原处时，要把多余药品统一收集后放在一个回收瓶里。总之，对于固体废物的处理，一是在实验中尽量少地产生固体废物，二是在收集到一定数量后送到垃圾处理厂统一进行处理。

(3) 废液的防治：实验过程中，不可避免地要产生大量的废水，并且有些种类复杂。为此，要在各个实验室都放置收集废液的器皿。学校每月定时收集各理工科实验室实验所产生的有害废液。对

一些用量大、浓度高的有机溶剂还可回收利用,既环保,又减低实验成本。在实验室过程中,许多学生会有意或无意地将实验后的废水直接倒入下水道,针对这些现象,除了实验室管理人员指导和督促学生分类回收,严禁把未经处理的废液倒入下水道,对随意处置实验废弃物的学生,还要进行严肃批评教育,必须让学生养成良好的实验和环保习惯。

针对高校实验室存在的污染,除了学校积极建立实验室管理办法和岗位责任制度,努力提高教师、学生的防范意识和环保知识,尽力减少或避免实验室的污染外,政府部门也应从各方面给予强有力的支持,确保人民群众的健康和环境的安全。

2.2 进行实验教学改革,勇于创新教学实验

所谓“绿色化学”,主要是运用化学技术和方法减少或降低产品设计、生产和运用过程中有害化学物质的产生,使设计并生产出来的产品对环境无害,从源头上阻止污染的发生。绿色化学实验能最有效地降低化学实验室的污染,而不是污染后被动地再进行污染的治理^[5]。

(1) 尽可能设计和采用“绿色”实验。即在整个实验中,用低能耗、微量或无量、清洁少污染或无污染的实验工艺流程代替能耗高、用量多、容易产生污染的实验工艺流程,用无毒无害、少污染或无污染的化学药品代替有毒有害、重污染的化学药品,把实验过程中可能产生的污染和毒性控制到最低。

(2) 采用“微量”实验。即在微型的实验装置中以最少的试剂量获得实验信息,因为只使用了很少剂量的药品和试剂,所以有效地控制了实验废物的产生,并且实验过程所用的时间会大大缩短,这样燃、爆、毒、腐蚀等的危险性势必也会降低。采用“微量”实验,实验效果不仅不会受到影响,还因为实验剂量使用少,反应时间大幅缩短,可有效提高实验效率,减少环境污染,并降低实验开支,既经济又环保。

在大学,化学实验应大力提倡“绿色”试验、“微量”实验,同时尽可能尝试循环试验、数字化试验等。针对大学化学、化工类专业所开设实验项目本身的不合理、不科学所带来的污染问题,应根据实际情况修改为无污染或污染小的实验项目;选择绿色反应试剂或尽量使用前面实验的产物作为后面实验的反应原料。减少传统试验造成的环境污染。同时高校在进行试验时,应多发挥教学多媒体

的作用。模拟化学实验、计算机辅助教学都是实现化学实验不污染的特殊的实验方式^[6]。

2.3 加强院系间的合作,统筹协调,科学设置,力争变废为宝

众所周知,化学实验是产生各种污染的源头,直接排放实验废物,就会造成环境污染,危害人类的身心健康。因此,应该根据“统筹协调,科学设置,力争变废为宝”的原则处理实验废物。如:高校里理工科的很多院系有教学实践环节,完全可以把各实验室分类回收的各种废物集中起来交给环境工程系的学生作为治理废物实验的原料,不仅给学生提供一个治理废物的机会,经检测合格后排放,还能丰富学生实战的经验,一举多得。

2.4 加大投入,提高实验室的整体硬件配置

高校在新建实验室的过程中,要根据化学实验室会产生实验废弃物污染的特点,进行全面规划、合理布局,将废水、废气、废渣等污染物的处置充分考虑进去,必需预留一部分经费用于实验室“三废”回收、处理和环保的基础设施建设。要建立实验中心,集中治理废弃物排放较多的实验室,实现资源共享。根据“环境保护法”和“环境影响评价法”等的相关规定,配备先进的实验装置及实验检测手段,从源头上控制实验室污染。

2.5 采用现代化管理手段

利用校园网优势,在实验室之间建立信息共享。处理失效、过期的化学试剂是世界性的难题,目前解决这个问题较有效的方法就是各实验室之间合作成立区域性的试剂调配网,将用量少,容易失效、过期的试剂纳入网络,实现化学实验室间资源共享,尽量避免因统筹不够造成大量化学试剂失效^[7]。冷却水也是实验进行中很多仪器都要用到的,用量很大,以每台仪器500mL/min流量计算,每天8h就有240L冷却水直接排入下水管道,造成水资源的大量浪费,因此,把冷却水循环利用或者储存起来以备他用是很有必要的。

2.6 把“三废”处理纳入实验室评估体系

建立合理科学的实验室管理办法、制度和岗位责任制度。实验人员在实验过程中必须在思想上高度重视实验室污染带来的严重后果,规范操作,遵守规章制度。可以把有没有具体的“三废”处理措施和规定作为实验室评估的项目之一。严格执行“谁污染谁治理”的原则,减轻实验室的污染^[8]。

3 结语

高校在科研及教学水平赶超国际一流水平的同

时,也要对世界优秀大学处理实验室废弃物的先进经验加以借鉴。必须加强实验室环境安全建设,从而实现创建世界一流大学的宏伟目标,构建资源节约型、环境友好型社会。

参考文献:

- [1] 崔彩贤,田义文,李修炼,韩丽. 高校实验室环境法制问题研究 [J]. 科教文汇, 2007 (4): 137-138.
- [2] 杜娟. 高校化学实验室对环境的污染及其治理 [J]. 实验室科学, 2007 (1): 170-172.
- [3] 李芙蓉,张建民,刘凤霞,王英. 高校化学实验室废水污染防治对策 [J]. 实验室探索, 2014, 33 (11): 308-312.
- [4] 王黎虹. 高校实验室环境管理体系探讨 [J]. 当代教育, 2011 (9): 173-177.
- [5] 陈敏,卢其明,罗志刚. 化学开放实验教学绿色化的探索与实践 [J]. 实验室研究与探索, 2010, 29 (10): 362-371.
- [6] 朱小娟,李江华,仇银燕. 高校实验室环境生态文明管理体系的建设与实践 [J]. 实验室研究与探索, 2013, 32 (4): 135-138.
- [7] 郭小芳,王长征. 高校化学实验室环境污染与治理 [J]. 甘肃冶金, 2009, 31 (2): 172-175.
- [8] 王庆雨,张永利. 高等院校实验室化学污染的防治与管理 [J]. 当代化工, 2010, 39 (3): 342-345.

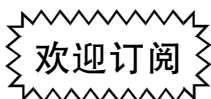
Present Status and Pollution Control of Chemical Labs in Universities and Colleges

FAN An

(Chemistry Department, North-west University, Xi'an Shanxi 710069, China)

Abstract: The pollution types and existing problems of chemical labs in universities and colleges were analyzed. Countermeasures were put forward including strengthening environmental awareness education, implementing experimental teaching reforms, improving hardware equipment, adopting modern management measure, assessing the three wastes evaluation, and ect.

Key words: chemical labs in universities and colleges; present pollution status; countermeasures



《环境科学导刊》杂志

《环境科学导刊》, 投稿及联系邮箱: ynhjkx@yies.org.cn; 电话 (传真): 0871-64142389; 国内统一刊号: CN 53-1205/X; 国际标准刊号: ISSN 1673-9655。

《环境科学导刊》(原《云南环境科学》)创刊于1982年,是云南省环境保护厅主管,云南省环境科学研究院主办,全国公开发行的环保科技期刊。本刊主要刊登环境科学学术性论文、环境科研报告及介绍环境工程应用技术的文章。主要栏目有:科研专题研究、环境管理、水环境保护、高原湖泊研究、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、大气污染防治、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等。适合所有从事环境保护工作的人员和大专院校有关专业的师生阅读,也可供规划、农、林、水、土、卫生等部门的有关人员参阅。

《环境科学导刊》为双月刊,每双月25日出版,全年定价90元。读者可通过邮局汇款到本刊编辑部或通过银行转帐到云南省环境科学研究院订阅。

邮局汇款

邮政编码: 650034

汇款地址: 昆明市西山区气象路王家坝23号

收款人: 《环境科学导刊》杂志社

电话: 0871-64142389

银行转帐

开户名: 云南省环境科学研究院

(中国昆明高原湖泊国际研究中心)

开户银行: 建行昆明市西南南路支行

帐号: 53001615637050309169

E-mail: ynhjkx@yies.org.cn

含汞盐泥及土壤处理工艺技术研究

吴学勇, 张 涛

(云南省环境科学研究院, 云南省重金属污染控制工程技术研究中心, 云南 昆明 650034)

摘 要: 盐泥汞含量极高, 直接或间接对堆场底部土壤、地下水造成了二次污染。在分析含汞盐泥的相关参数, 调研国内外含汞废物处理技术的基础上, 通过小试试验研究出一套含汞盐泥的处理技术方案, 结果表明: 采用热脱附处理方法, 处理工艺流程总体上是经济可行的; 盐泥中的汞和汞盐脱附率能达到95%以上并达到修复目标值; 脱附后, 土壤中残留的汞大部分都为残渣态, 环境风险小。

关键词: 含汞盐泥; 热解吸技术; 处理工艺

中图分类号: X78 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0060-06

0 引言

汞是常温下唯一的液态金属, 单质汞及汞的化合物特别是有机态的汞都具有较强的生物毒性, 这种毒性表现出生物富集的逐步放大作用, 因而汞被认为是最危险的污染物之一^[1], 被称为唯一的重金属类“POPs”。由联合国环境署 (UNEP) 拟定具有全球法律约束力汞公约《水俣公约》成功签署, 主要目的是减少汞对人体健康和环境风险的危害^[2]。2016年4月28日全国人大常委会关于批准2013年10月10日由中华人民共和国政府代表在熊本签署的《关于汞的水俣公约》的决定。在国家《重金属污染防治十二五规划》中, 汞同砷、铅、镉、铬一样, 是国家重点防控的5个I类重金属之一。汞污染具有高毒性、持久危害性和生物累积性, 已成为世界各国关注的环境问题之一^[3]。

云南某氯碱公司厂区盐泥堆场中堆存了大量的含汞盐泥, 盐泥中总汞浓度最高为2640mg/kg, 同时盐泥中还含有一定量的砷和镉等重金属, 若不及时进行处理, 盐泥中的汞等易进入周边地表水及地下水, 造成二次污染, 存在潜在的环境风险隐患。目前国内对

于汞污染的研究主要集中在汞在土壤的分布和形态、汞在土壤中的迁移、汞污染土壤的治理等方面, 而对于含汞盐泥处理技术报道较少。本文在调研国内外含汞废物处理技术的基础上, 通过小试试验研究出一套含汞盐泥的处理技术方案, 为含汞盐泥和汞污染土壤工程设计和工程实践提供参考。

1 含汞盐泥的来源及性质

1.1 含汞盐泥的主要来源

根据调查, 云南某氯碱公司盐泥堆场, 其占地面积约11,000m², 盐泥堆存量为82450m²。盐泥堆场深度3~4m, 总汞含量分布极不均匀, 含量变化大, 最大值2640 mg/kg, 最小值仅为0.43 mg/kg, 汞平均检出浓度为430mg/kg。盐泥主要是原化工厂长达半个多世纪水银法电解烧碱工艺生产过程中, 电解槽内食盐水中含有的钙、镁、铁、铝和硫酸盐等多种阳离子杂质因电解作用生成的。

1.2 盐泥主要参数

该场地盐泥主要成分为氧化钡 (BaO), 约占79.04%, 具体成分含量见表1。盐泥主要参数见表2。

表1 盐泥主要成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
含量/%	3.32	0.24	0.13	5.72	1.12	0.57	0.17
成分	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	SrO	灼烧量	总计
含量/%	0.02	0.01	0.04	79.04	0.55	8.92	99.86

1.3 盐泥中汞的价态分析

随着化学环境科学研究的不断深入, 人们已经

认识到重金属对环境的危害, 不仅与重金属其本身总量有关, 同时更与其形态的分布紧密相关。汞等重金属不同形态会表现出不同程度的生物毒性以及环境行为^[4]。

收稿日期: 2016-11-02

表2 盐泥主要参数

项目	容重 / (g/cm ³)	含水率 /%	有机质 /%	pH
盐泥	1.20	16.33	1.28	9.05

经分析测试可知, Hg⁰ 和 Hg²⁺ 是盐泥的主要形态, 占总汞的平均比例分别为 28% 和 47%, 说明盐泥中汞的活性非常高, 可以向大气排放汞和经雨水淋滤进入地表水和地下水, 导致大气和水体污染。

2 含汞盐泥处理工艺研究

2.1 盐泥处理技术概述

美国环保局 (United States Environmental Protection Agency, US EPA) 规定含汞有害固体废物必须要达到土地处置限制 (Land Disposal Restrictions, LDRs) 规定的安全标准才能够被填埋。现行的 LDR 标准中将含汞有害固体废物分为三类: 低浓度汞固体废物、高浓度汞固体废物和含元素汞固体废物。高浓度 (高于 260mg/kg) 汞固体废物, US EPA 推荐热修复 (比如焙烧/蒸馏) 作为最佳推荐技术。低浓度 (低于 260mg/kg) 汞固体废物, US EPA 推荐考虑其它的萃取技术 (比如酸淋滤) 或者固化技术^[5]。目前国内含汞废物处理处置技术可选择的主要有稳定化/固化、安全填埋、淋洗、低温热脱附等技术。

热解析法^[6]被大量用于固体废物和土壤中汞的污染治理。其原理是利用热能使污染介质中的汞蒸气化, 从而脱离后再收集处理的一种方法。一般的热解析系统主要包括预处理系统、物料处理单元、

热解析单元和用于处理污染物蒸气化的烟气处理系统, 目前为了节能等还伴随有热能回收技术等辅助系统。

张倩等^[7]采用热解吸技术处理万山汞矿土壤, 发现其处理效果显著, 370℃ 温度条件热脱附率可达 95.73% 左右, 土壤中总汞可以降至 1ppm 以下, 热脱附处理后汞主要以残渣态存在, 环境风险较小。

2.2 盐泥处理工艺

根据各修复技术的特点, 结合场地的污染特征, 拟采取以下修复方案:

(1) 在盐泥堆场区域的盐泥, 由于总汞浓度较高, 拟对该区域的盐泥采用热解析方案进行治理。

(2) 污染物最终去向: 热解析过程中回收的冷凝汞外送有资质单位进行处理; 热解析处置后的盐泥, 经现场堆放测试后, 如达到修复目标值, 暂时堆存, 不达标部分再次返回系统处置; 热解析过程中收集的飞灰, 低含汞飞灰 (总汞 < 18mg/kg) 暂时堆存待处置, 高含汞飞灰 (总汞 > 18mg/kg) 产生后返回热解析系统再次挥发处置; 场地水处理产生的污泥, 低含汞 (总汞 < 18mg/kg) 部分暂时堆存待处置, 高含汞 (总汞 > 18mg/kg) 部分送热解析系统处置。

2.3 含汞盐泥处理工艺说明

2.3.1 处理工艺流程

热解析技术工艺流程图见图 1。

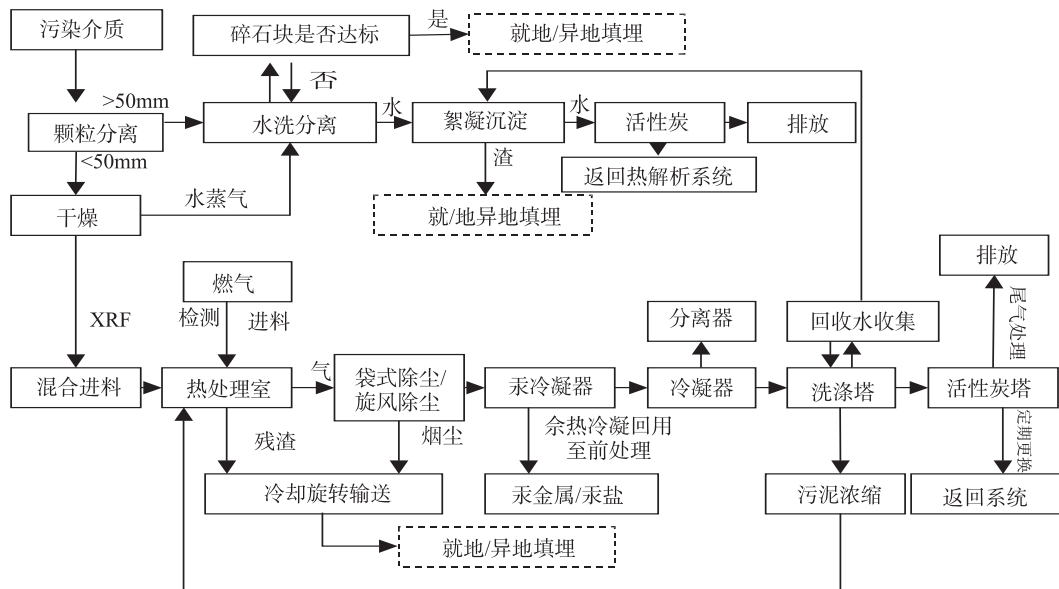


图1 热解析技术工艺流程图

2.3.2 盐泥挖掘

首先要对盐泥堆场的盐泥进行挖掘。盐泥堆场区域计划开挖深度为8~10m,使用机械分层开挖,每1m开挖一轮,所开挖出固体物质按开挖层次临时存放在预处理系统危险废物贮存库,再转运下一环节进行处理。开挖出的盐泥量估算见表3,开挖膨胀系数按1.2计,盐泥开挖量总计98940 m³,约11.89万t,干重约9.95万t。挖掘的盐泥和土壤分开堆放于预处理系统危险废物贮存库。

表3 挖掘盐泥土方量

介质	热解析土方量/m ³	数量/万t	干重/万t
盐泥	82,450	9.91	8.29
开挖膨胀系数	1.2		
合计	98940	11.89	9.95

由于盐泥堆场区的盐泥和下方混合区土壤的含水率较高,所开挖产生的渗滤液抽排至含汞废水收集池,通过管道输送至水处理系统进行处理。同时,挖出的含水率较高的盐泥或土壤利用密闭运输车,运送至预处理系统。开挖现场出口处设置车辆冲洗车间,防止运输车对厂区其他区域的污染,冲洗废水输送至水处理系统处理。贮存库低位设置渗滤液收集池,收集到的渗滤液抽送至污水处理系统进行处理。

2.3.3 预处理系统

由于盐泥的颗粒大小、含水率、汞浓度等因素直接影响后续热解析系统的效率,因此盐泥的预处理系统十分重要。预处理系统主要流程如下:初筛→振动水洗→污泥分离与沉淀→脱水。

预处理系统包括两个部分:

(1) 脱水系统:对开挖后适用热解析处理的盐泥,先经过存放间进行风干脱水,调节土壤中的多余水分低于20%,避免多余的水分影响热解析的效率。

(2) 筛分系统:对盐泥颗粒进行分离,去除盐泥中粒径>50mm的粗粒和杂物,如碎石块、废弃塑料、橡胶等,分离出来的盐泥贮存于预处理系统新建的危险废物贮存库中,检测>50mm颗粒的汞含量,如达标则运往一般固废贮存库中转贮存,最终进行就地覆盖或异地填埋。如不达标则进行水洗分离,将汞转移至液相,进行混凝沉淀后,废水进入废水贮存池,处理后循环利用;水洗后的废渣采用离心脱水机脱水后贮存于临时贮存库,废渣进行汞浓度检测,如达到修复标准,则运往一般固废贮存库中转贮存,最终进行就地覆盖或异地填埋,

否则返回预处理系统进行破碎、筛分后进行热解析或固化/稳定化处理。

经预处理后的盐泥,采用密闭皮带运输机,运送到热解析车间的进料斗,经计量称重后,由皮带运输机送至热解析系统。

预处理车间破碎机、筛分设备设置集气罩,收集系统产生的粉尘、废气引入喷淋塔水洗,废水经沉淀、过滤后,检测汞浓度是否超标,如超标则送往废水处理系统,不超标则循环利用。污泥汞含量超过260mg/kg送热解析系统处理,否则暂存待稳定化/固化处理。

2.3.4 热解析系统

热解析系统为整个工艺流程的核心部分,热解析的加热方式分为直燃式(直接加热)和非直燃式(间接加热)。直燃式是采用燃料燃烧,火焰直接接触污染土壤进行加热,通过调节进气量控制温度。非直燃式是火焰不与污染废物直接接触,对污染废物所处的容器进行加热,更容易实现温度控制,不过能耗较大。

在本项目中,考虑到直燃式加热的可操作性更强,能耗相对非直燃式低,因此选用逆流干灰式回转窑,用直燃式加热方式,即窑体内物料运动的方向同烟气流向相反,盐泥从窑体的尾部(高端)加入,助燃的空气均从窑体的头部(低端)加入,加热过程产生的烟气由窑尾排出,解析渣由窑头排出。

加热所使用燃料通常有煤、天然气和油。从成本上讲,用煤最为经济,考虑到直接用煤会导致热处理环节的气体组分复杂,本项目采用煤气发生炉产生煤气后加热的方式。发生炉煤气组成成分:CO₂、CO、H₂、CH₄和N₂,含量百分比:6.2、27.3、12.4、0.7和53.4。热值在5.0~6.5MJ/m³。

根据本项目实验室试验结果,加热至450℃以上、停留时间15min以上,盐泥中的汞和汞盐脱附率能达到95%以上并达到修复目标值。脱附温度、停留时间对汞脱附效率具有决定性影响,总汞脱附率随着温度的升高呈现增长的规律。在脱附过程的初级阶段,总汞脱附率急剧上升,当脱附温度达到500℃时,脱附率分别为97.54%,已满足目标值,脱附温度再升高,总汞脱附率基本保持恒定。

加热温度和盐泥的停留时间决定了盐泥中汞的解析效率。在加热过程中,通过旋转的方式可使盐泥充分混合,受热更加均匀。预处理后的盐泥进入

热解析系统，如果进料浓度较高，可通过适当提高加热温度和增加停留时间的方式，增加汞的解析效率。

初步估算需热解析的盐泥约 98940m³，热解析

过程中的土方衡算如表 4 所示。热解析设计温度为 450~500℃；盐泥停留时间约 15~30min。含汞盐泥连续进料，24h 连续运行，设计最大处理能力为 600t/d，稳定处理能力 20t/h。

表 4 初步估算热解析过程中的物料体积衡算

介质	总量/m ³	粒径 <50mm 的比例/%	粒径 <50mm 的土方量/m ³	估计产生飞灰比例/%	飞灰量 /m ³	剩余土方量/m ³	烟气汞渣比例	烟气汞渣量/m ³	剩余土方量/m ³
盐泥	98940	95	93993	30	28198	65795	3%	1974	63821

热解析系统主要由回转窑、除渣机及控制系统组成。盐泥经过预处理后由自动进料系统进入回转窑内，在回转窑的连续旋转下，废物在窑内不停翻动、加热、干燥、汽化和挥发。回转窑的温度控制在 500℃ 左右，解析渣由窑尾落入密闭废渣冷却器内，由水封除渣机连续排出。

回转窑的内部温度控制与调节主要由计算机对鼓风量和进料量进行调节。

由于回转窑本体与进料装置采用非刚性连接，在回转窑窑头进料口出物料可能会有少量泄漏，在窑头设置集料斗，收集到的废物返回到进料斗。

经热解析系统处理后，盐泥中的汞挥发至气态汞蒸气。处理后的盐泥需经过严格检测，判断是否达到修复目标。如达到修复目标，则转运至一般固

废贮存场临时贮存，再进行最终处置。如果没有达到修复目标，再次解析处理。

解析烟气含细颗粒粉尘，此时温度可能在 500~600℃，进入后续烟气处理系统进行分离处置。

在整个热解析系统中，在窑头、窑尾安装汞蒸气在线监测点，对汞蒸气浓度进行检测，以控制汞蒸气的无组织排放，确保汞蒸气进入烟气处理系统。为防止窑头、窑尾出现汞无组织排放，本回转窑必须保证在负压下进行操作，窑头、窑尾采用接触密封装置，并设集气罩，收集无组织废气，废气引入尾气处理系统进行处理。

预处理系统和热解析系统工艺流程图如图 2 所示。

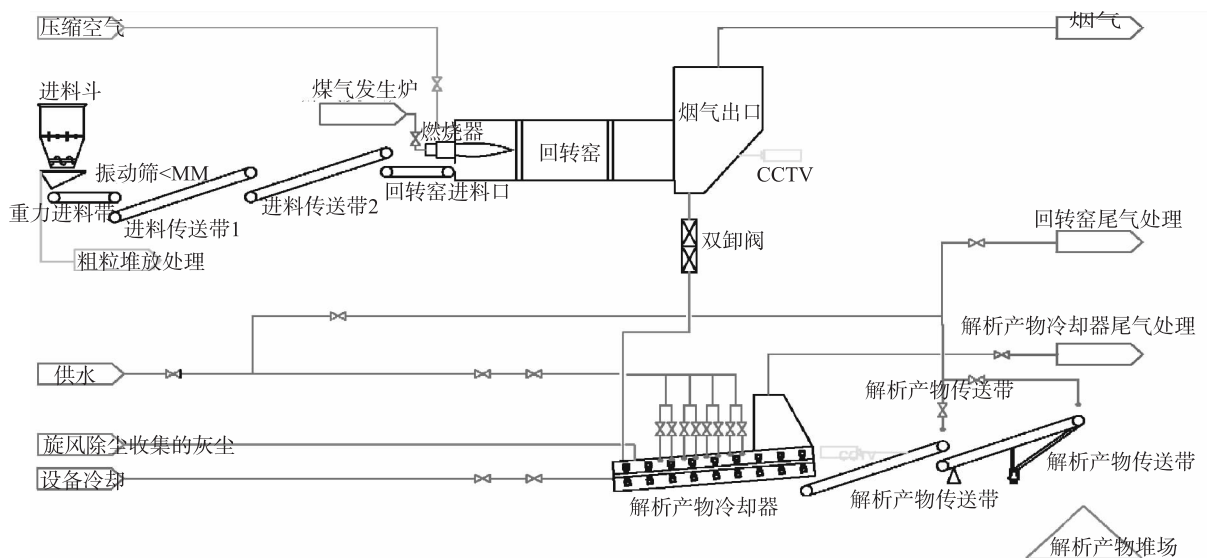


图 2 热解析前处理系统和热解析系统工艺流程图

2.3.5 烟气处理系统

(1) 旋风收尘系统

从窑尾出来的高温烟气（含汞蒸气的细颗粒粉尘飞灰），首先经过旋风除尘器去除大部分的粉

尘，再进入汞冷凝回收系统中回收汞。旋风除尘器设飞灰收集料斗和卸灰阀，采用密闭的螺旋出灰输送设备，将飞灰输送至专用的飞灰收集桶进行冷却，冷却后的飞灰贮存于临时危险废物贮存库，检

测汞含量。如 $> 18\text{mg/kg}$ ，则返回回转窑进料系统，继续热解析；如 $< 18\text{mg/kg}$ ，则暂时堆存待处置；如达到修复目标，则直接送往一般固废贮存库贮存，再进行最终处置。

(2) 汞冷凝回收系统

经旋风除尘器去除了大部分粉尘后的烟气首先通过气冷式汞冷凝系统，温度下降至 200°C 左右，液态金属汞滴至下方锥形漏斗回收，回收的金属汞临时存放在指定容器内，送有危险废物经营许可证的企业回收汞。处理后气体经过汞冷凝器后可去除绝大部分汞，不过气体中仍然会存在部分残留汞蒸气和少量含汞的悬浮颗粒物，气体随后进入水洗冷凝器以去除残留的汞蒸气，冷凝器的含汞废水流入分离器中进行汞和水的分离。冷凝过程中的余热可以回收，用于前处理的干燥系统。

(3) 布袋收尘系统

经汞冷凝回收处理后的烟气再进入到脉冲式袋式除尘器，将更细小的细颗粒富集在滤布上，通过空压机将滤布上的细颗粒吹脱至下方出口进行收集。布袋除尘器设飞灰收集料斗和卸灰阀，采用密闭的螺旋出灰输送设备，将飞灰输送至专用的飞灰收集桶进行冷却，冷却后的飞灰贮存于临时危险废物贮存库，检测汞含量。如 $> 18\text{mg/kg}$ ，则返回回转窑进料系统，继续热解析；如 $< 18\text{mg/kg}$ ，则暂时堆存待处置；如达到修复目标，则直接送往一般固废贮存库贮存，再进行最终处置。

(4) 水膜除尘系统

经布袋除尘器处理的烟气中还含有少量的粉尘、汞、砷等重金属，烟气进入到水膜除尘器中再次处理，可将烟气中的粉尘、重金属等进一步洗脱

到沉渣中，有效减少粉尘及重金属排放。水膜除尘产生的沉渣贮存于临时危险废物贮存库，检测汞含量。如 $> 18\text{mg/kg}$ ，则返回回转窑进料系统，继续热解析；如 $< 18\text{mg/kg}$ ，则暂时堆存待处置；如达到修复目标，则直接送往一般固废贮存库贮存，再进行最终处置。

(5) 脱硫系统

经处理后的烟气送进脱硫塔进行脱硫处理，脱硫剂使用碱液，可有效去除烟气中的二氧化硫，并可进一步削减粉尘及重金属等的量，运行初期产生的脱硫渣可以进一步系统循环使用，当硫含量达到限值后送临时危险废物贮存库，经检测鉴别如属于一般固废则与解析产物一起贮存，如是危险废物则送有处置资质单位进行处置。

(6) 尾吸系统

再次冷凝的废气先后经过洗涤塔和活性炭塔，去除废气中的残余汞及其它污染物（如 SO_2 和 NO_x ）后达标排放并对尾气进行在线检测，确保达到排放要求，同时对活性炭的有效性也要定期检测和更换，对失效的活性炭作危废处置，返回热解析系统处理。

尾气设在线汞监测系统，设2座活性炭吸附塔，一级活性炭塔出口烟气如达标，则直接排放，否则进二级活性炭塔进行再处理。为提高活性炭的净化效率，采用充氯活性炭进行吸附废水处理，所有热处理产生废水进水处理系统处理后回用。烟气处理系统也同样需要注意存在汞蒸气环节的监测，避免汞蒸气和含汞粉尘的无组织排放。

烟气处理系统的流程设计图如图3，图4所示。

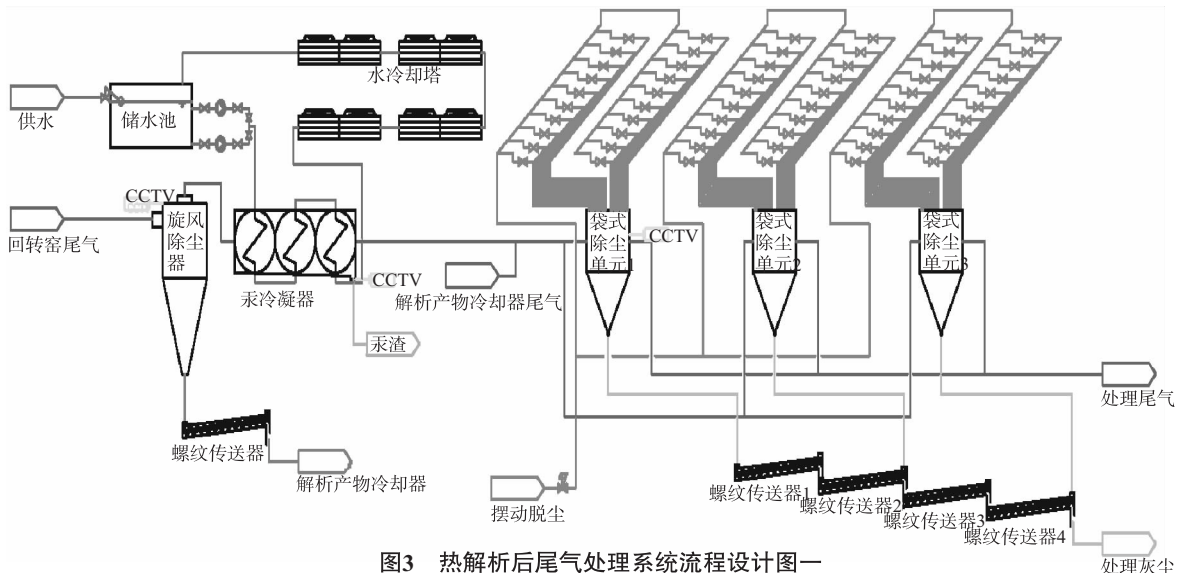


图3 热解析后尾气处理系统流程设计图一

(7) 自动控制系统

热解析系统将通过自动控制系统进行控制, 以确保在正常工况和非正常工况下均能实现人员、设备和环境的安全。该系统是基于程序逻辑控制网络建立的, 能够实现过程控制、报警、动力控制、监测、互锁以及关闭功能的反馈控

制。其中热解析系统和烟气处理系统中需在几个关键节点对汞蒸气进行在线监测。该系统包括监测、数据集成、判断、指令输出以及执行等几个部分, 通过这些部分的协同作用, 操作人员能够实现对过程的控制以及各数据的实时获取。

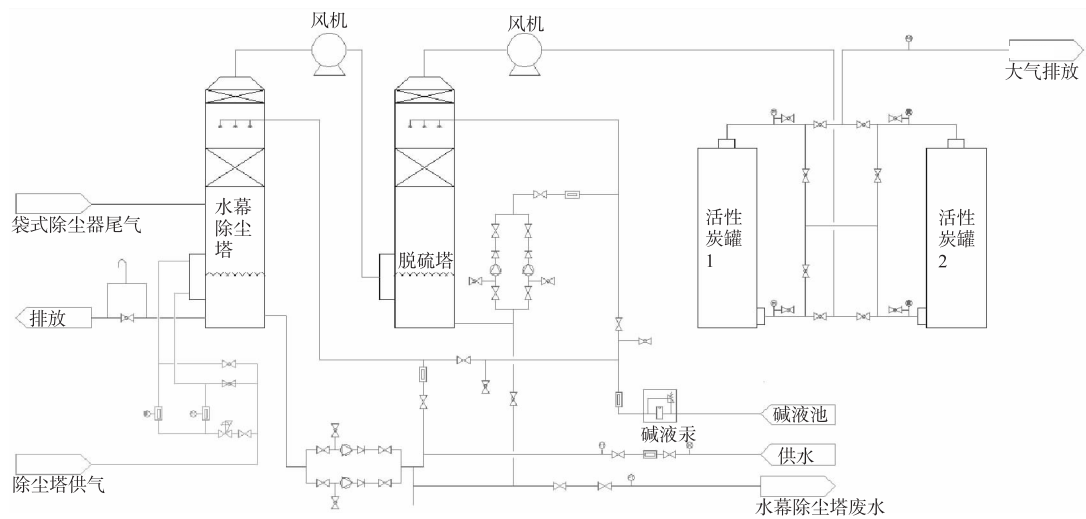


图4 热解析尾气处理系统流程设计图二

3 结论和建议

(1) 本文采用热脱附处理方法对云南某氯碱化工厂含汞盐泥和汞污染土壤进行脱汞处理研究, 处理工艺流程总体上是经济可行的。

(2) 热脱附工艺处理含汞固废或危废的最佳工艺参数为: 温度 500℃、停留时间 15min, 盐泥中的汞和汞盐脱附率能达到 95% 以上并达到修复目标值。

(3) 热脱附前土壤汞的形态以有机结合态和残渣态为主。脱附后, 土壤中残留的汞大部分都为残渣态, 环境风险小。

(4) 鉴于本研究工艺方案相关参数是建立在实验室小试的基础上, 采用直燃式加热可能存在烟尘量过大的问题, 在实际的工程设计中, 可对盐泥进行造粒或改为间接加热方式, 通过工业性试验进行验证。

参考文献:

- [1] 刘碧君, 吴丰吕, 邓秋静, 等. 锡矿山矿区和贵阳市人发中镉、砷和汞的污染特征 [J]. 环境科学, 2009, 30 (3): 907-912.
- [2] 孙阳昭, 陈扬. 从水俣病事件透视日本汞污染防治管理的嬗变 [J]. 环境保护, 2013, 41 (9): 35-37;
- [3] Schoeny R. Se of genetic toxicology data in U. S. PA risk assessment: The mercury study report as an example [J]. Environmental Health Perspectives, 1996, 104 (supplement 3): 663-673.
- [4] 王家伟, 刘钊, 宋娜. 国内外汞排放控制技术 [J]. 科技创新导报, 2015 (10): 91.
- [5] 吕雪峰, 王坚, 高月, 等. 汞污染土壤治理修复技术研究进展 [J]. 环境保护科学, 2013, 39 (2): 47-51
- [6] 张程. 含汞土壤中汞污染治理技术 [J]. 科技致富向导, 2015 (11).
- [7] 张倩, 许端平, 董泽琴, 等. 汞污染土壤热解吸处理过程中不同形态汞的温度效应 [J]. 环境科学研究, 2012, 25 (8): 870-874.

(下转第 79 页)

氢氟酸法处理石墨酸回收研究

魏丽丹, 张文斌, 刘美多

(黑龙江工业学院环境工程系, 黑龙江 鸡西 158100)

摘要: 氢氟酸法是石墨提纯中效果最好、成本最低、污染最大的方法, 实验中采取膜分离技术将氢氟酸回收再利用, 可以最大限度地利用氢氟酸, 减少环境污染。在实验中氢氟酸回收浓度与原料酸的浓度相当, 且混合酸中的大量铁离子下降明显, 因此是一种值得工业应用的方法。

关键词: 氢氟酸法; 石墨; 回收; 膜分离

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0066-02

0 引言

氢氟酸法是石墨化学提纯中最有效、最节能的方法, 可以在 100℃ 以内、液相条件下将石墨纯度提高到 99.95%^[1]。但氢氟酸法造成的污染非常严重, 因而氢氟酸作为一种卓越的脱硅剂无法使用, 如能将其回收再利用, 实现石墨企业处理剂循环利用, 就可以避免污染以及由于污染造成的环境处理的大量投资。氢氟酸不止用于石墨提纯, 还大量用于冶金、机械行业的清洗。陈文松等人总结废酸的回收方法主要有五种^[2]: 焙烧法、蒸发法、膜分离法、萃取法和化学转化法。石墨处理废水中含有多种金属离子, 张芳西等人早在 1975 年就提出了相应的解决方法^[3], 技术成熟。江慧玲在处理含氢氟酸和硝酸的实验中采取了膜分离法^[4], 混合酸与石墨提纯所用混合酸类似, 因而在实验中, 考虑到氢氟酸大量未经反应, 以 HF 分子形态存在, 且石墨提纯过程水量很大, 而膜分离法成本最低, 因此在实验中选用膜分离法作为回收酸的方法, 取得了非常好的效果。另石墨处理过程产生的氟硅酸可以使用磷肥企业的技术, 与磷肥企业产生的氟硅酸一起生产无水氟化氢和白炭黑^[5], 可以为石墨厂使用氢氟酸法提供环境保护的方法, 在提高效率的同时可以最大限度地节约成本。

1 实验结果

1.1 实验试剂及设备

实验中为尽可能与工业相联系, 试剂选用工业级氢氟酸、盐酸、硝酸, 回收酸中和、稀释后使用东曹 IC2010 型离子色谱仪进行测量, 盐酸中铁含量很高, 因此为检验膜分离对铁的去除效率使用原

子吸收光谱仪作为检测仪器。

1.2 实验过程

(1) 石墨处理过程: 200mL 聚四氟乙烯坩埚中加入 50g 石墨, 加入 3:3:3 的氢氟酸、盐酸、硝酸溶液, 酸水体积比例为 1:1, 加热至 80℃, 反应 8h 后冷却, 离心分离, 离心液使用塑料漏斗过滤, 滤液放在塑料瓶中备用。

(2) 滤液中和与稀释: 用移液枪吸出滤液 2mL, 用酸度计监测 pH 值, 用氢氧化钠溶液中和至中性, 转移至 1000mL 容量瓶中定容。

(3) 含量检测: 使用离子色谱仪测量稀释液中的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 含量, 用原子吸收光谱仪直接测定滤液中的铁含量。

1.3 结果与讨论

根据离子色谱仪的测量结果, 滤液中的 3 种酸根离子浓度在使用前和使用后的对比如表 1 所示。

表 1 稀释液、滤液、处理酸中的 3 种离子浓度

离子	稀释液中 浓度/(mg/m ³)	滤液中的实际 浓度/%	处理酸中 浓度/%
F ⁻	0.7746	3.87	5.00
Cl ⁻	1.0825	5.41	8.75
NO ₃ ⁻	1.8571	9.29	12.5

表 1 中, 处理酸为尚未使用的酸混合液, 滤液为使用后通过膜过滤后中和至中性的溶液。从表 1 中可看出, 回收的氟离子与处理酸中的氟离子浓度相近, 回收率为 77.4%, 氯离子和硝酸根离子的回收率分别为 61.8%、74.3%, 单次膜过滤的回收率可达到 70% 以上, 回收效率较高, 效果好, 避免了大量的资源浪费和废水处理投入。由于测量的主体为中性溶液中的离子, 因此需要考虑溶液中已洗脱的金属离子是否超标, 通过对金属离子中含

量最高的铁离子的监测,可以判定铁离子已被有效的过滤,浓度下降。溶液中铁离子浓度如表 2 所示。

表 2 滤液、盐酸、处理酸中的铁离子浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

离子	滤液中浓度	盐酸中浓度	处理酸中浓度
Fe^{3+}	17.7	82.7	20.7

从表 2 中可以看出,滤液中铁离子浓度较处理酸中的铁离子浓度接近,远低于盐酸中的铁离子浓度,说明在 $2900\text{mg}/\text{m}^3$ 铁离子浓度下石墨酸洗之后,铁离子含量在膜处理后与原浓度无明显差别,膜处理法在金属离子过滤方面有作用,可以将混合酸回收再次利用。

2 结论

膜分离法在氢氟酸法石墨提纯废水的回收利用上是有效的,氢氟酸回收率单次可达 77.4%,有效回收了氢氟酸,减轻了外排废水的氟浓度,减轻

了废水处理压力 and 环境污染,并且可以将已洗脱的金属离子浓度降低至处理前,作用明显,效果突出,可以作为氢氟酸法使用的有力保障。回收的氢氟酸用蒸馏法进一步浓缩,可以重新投入使用,形成氢氟酸的厂内循环,节约资源的同时可以保护环境。

参考文献:

- [1] 张然,余丽秀. 硫酸-氢氟酸分步提纯法制备高纯石墨研究 [J]. 非金属矿, 2007, 30 (3): 42-44.
- [2] 陈文松,宁寻安,白晓燕. 废酸液的资源化处理技术 [J]. 工业水处理, 2008, 28 (3): 20-22, 80.
- [3] 张芳西,周淑芬. 金属表面加工废水的处理与利用 [J]. 化学通报, 1975 (5): 25-30.
- [4] 江慧玲. 渗析法处理回收硝酸、氢氟酸的试验研究 [J]. 环境工程, 1989, 7 (3): 35-38, 42.
- [5] 陈文兴,田娟,周昌平. 利用磷肥企业副产氟硅酸制备无水氟化氢的技术 [J]. 现代化工, 2013, 33 (5): 92-94.

Research on Acid Recycling of Extracting Graphite by Hydrofluoric Acid

WEI Li - dan, ZHANG Wen - bin, LIU Mei - duo

(Department of Environmental Engineering, Heilongjiang University of Technology, Jixi Heilongjiang 158100, China)

Abstract: Using hydrofluoric acid to extract graphite is the best process with low cost and pollution and best effects. Membrane technology was applied to recycle the acid in the lab. The recycling acid had the similar concentration with the material acid. Moreover, the ferri ion decreased greatly in the mixed acid solution. The recycling process could be used in the industrial scale.

Key words: hydrofluoric acid method; graphite; recycle; membrane separation

油类分析中四氯化碳的回收利用

肖 霏, 晏 苹, 谭 东, 张样盛
(永川区环境监测站, 重庆 永川 402160)

摘 要: 环境监测分析中四氯化碳用作水中油类萃取剂, 多年来已有几种回收利用含油四氯化碳的研究方法。文章运用旋转蒸发(常压)法进行废液回收, 对标准样品的测定结果令人满意, 并验证了该方法在环境监测分析工作中的环境效益和经济效益。

关键词: 四氯化碳; 回收; 利用; 旋转蒸发(常压)法; 环境和经济效益

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0068-05

四氯化碳(carbon tetrachloride, CCl₄)为无色、不易燃的液体, 具氯仿的微甜气味, 沸点 76~77℃, 易挥发, 其蒸气有毒, 处理困难, 对环境污染大, 是破坏臭氧层的主要物质之一。实验分析中常用四氯化碳作为水中油的萃取剂, 已有不少文献对四氯化碳的回收利用进行了研究。本文通过几

种方法比较, 结合环境监测工作实际, 探索研究提高试剂回收率和回收效率的方法, 力求取得环境保护、经济效益双赢。

1 回收方法的选定

根据资料^[2-3]和实验结果, 几种回收方法比较见表 1。

表 1 含油四氯化碳几种回收方法比较

回收方法	利	弊	适宜类型
活性炭吸附	不受油分影响	二次污染	成分复杂, 较低浓度含油废液
精馏法	不受浓度限制回收液杂质较少	回收速率较慢, 不能回收标曲废液	较高浓度含油废液
蒸馏法	不受浓度限制简单易操作	回收速率较慢不能回收标曲废液	较高浓度含油废液
旋转蒸发(减压)法	不受浓度限制, 密封性好蒸发回收快, 水浴温度低	冷凝温度低(冰水)不能回收标曲废液	较高浓度含油废液
旋转蒸发(常压)法	不受浓度限制, 密封性好蒸发回收快, 常温冷凝	不能回收标曲废液	较高浓度含油废液

日常环境监测分析中废液成分较单一, 简单蒸馏可满足实验需要。由于绘制标准曲线所用四氯化碳量较少, 为提高试剂回收率和回收效率, 考虑采用旋转蒸发仪回收方法对分开收集的地表水和废水分析废液进行回收。由于减压蒸馏冷凝温度低, 不好操控, 故选用常压法进行回收。

2 四氯化碳的回收实验

2.1 实验原理

溶解于萃取剂四氯化碳中的油类物质, 其沸点通常在 200℃ 以上, 而四氯化碳的沸点为 76~77℃。利用旋转蒸发仪在恒温水浴加热条件下, 使

四氯化碳在旋转烧瓶内形成薄膜, 增大蒸发面积, 加速其扩散蒸发。同时, 在高效冷却器作用下, 迅速液化, 快速、高效回收。

2.2 仪器及试剂

4cm 石英比色皿; RE-52A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); OIL460 红外测油仪(北京·华夏科创); 7890A 气相色谱仪(Agilent Technologies)。

市售四氯化碳(天津化学试剂厂, 分析纯); 实验收集的油类萃取废液(地表水、废水、标准溶液)。

2.3 实验步骤

(1) 针对不同组分和浓度的测油废液, 分类收集含油废液。包括地表水分析废液、废水分析废液、标准曲线绘制废液。

(2) 安装旋转蒸发仪, 连接高效蛇形冷凝装

收稿日期: 2016-07-27

作者简介: 肖霏(1983-), 女, 汉族, 工程师, 理学学士。主要从事环境监测工作。

置，检查气密性。首次加液至旋转烧瓶的 2/3 处，注意操作在通风橱中进行。

(3) 水浴锅中注入纯水（防止水垢），连接旋转烧瓶，开启加热按钮，水浴温度控制在 90℃ 左右，调节适宜的旋转速度，依次对收集的地表水分析废液、废水分析废液、标准曲线绘制废液进行蒸发回收，并分别收集存放。

(4) 待旋转烧瓶内还有少量余液时，通过专门加料口加入废液，连续蒸馏。由于实验所收集的废液成分较单一，废水多为动植物油、石油类，一般无挥发性干扰杂质，故再次加料时无须停止加热和旋转，亦无须中断收集馏出液。

2.4 实验结果

对 3 种不同废液进行回收实验，结果见表 2。

表 2 旋转蒸发（常压）法回收实验结果 (mg/L)

废四氯化碳来源	处理前	处理后
地表水分析	1.88	未检出
废水分析	66.3	未检出
标准曲线绘制	44.8	8.30

结果表明，标准曲线绘制废液不能被提纯优化，可能是其中含有易挥发干扰物质，故不能回收利用。其余两种废液纯化效果较好。

3 质量验证

为进一步验证经蒸馏回收的地表水、废水分析用四氯化碳质量，特设计验证实验。

3.1 空白扫描

对市售试剂、地表水和废水分析回收试剂分别进行空白扫描，纯化后的试剂空白扫描曲线圆滑、规整，均好于市售试剂（图 1 ~ 图 4）。

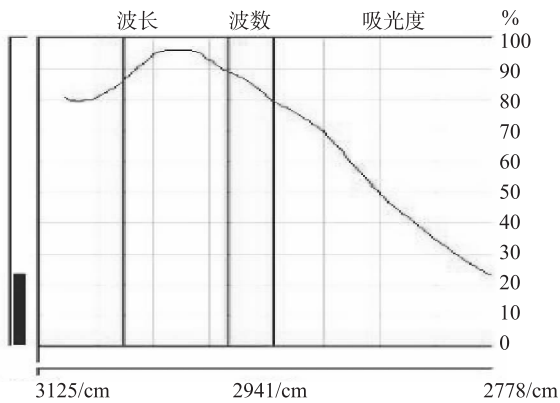


图 1 市售试剂空白扫描曲线

3.2 色谱扫描

对市售试剂、地表水和废水分析回收试剂分别进行色谱 ECD（电子捕获检测器）和 FID（氢

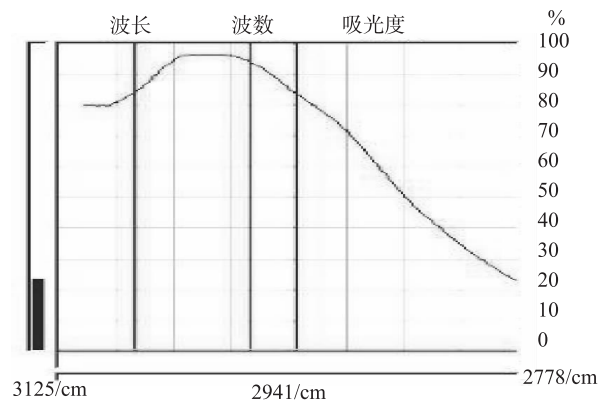


图 2 地表水分析回收试剂空白扫描曲线

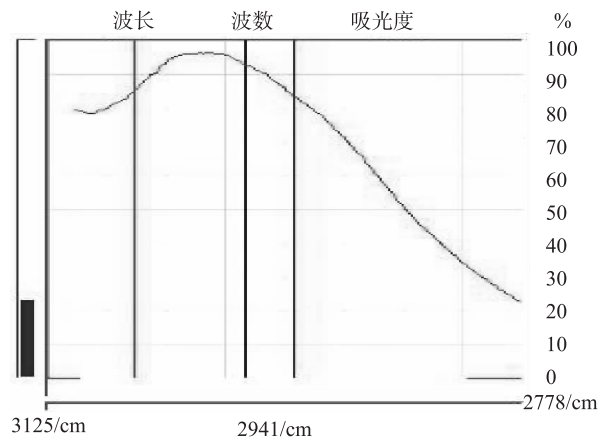


图 3 废水分析回收试剂空白扫描曲线

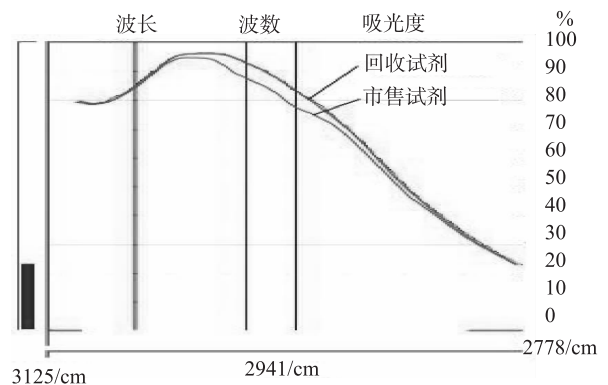


图 4 回收试剂与市售试剂空白扫描曲线对比

火焰离子化检测器）扫描，检验回收试剂的纯度和品质。

图 5 ~ 图 8 为 ECD 图谱，从图中可以看出，与市售试剂相比，回收试剂并无除四氯化碳以外的含电负性基团的物质存在。

图 9 ~ 图 11 为 FID 图谱，从图中可以看出，与市售试剂相比，回收试剂未出现其他含碳氢类化合物的杂质峰，即不含油类化合物。

由色谱 ECD 和 FID 分析结果可以得出，回收 碳进行回收利用的方法可行。试剂与市售试剂无明显区别，纯度一致，对四氯化

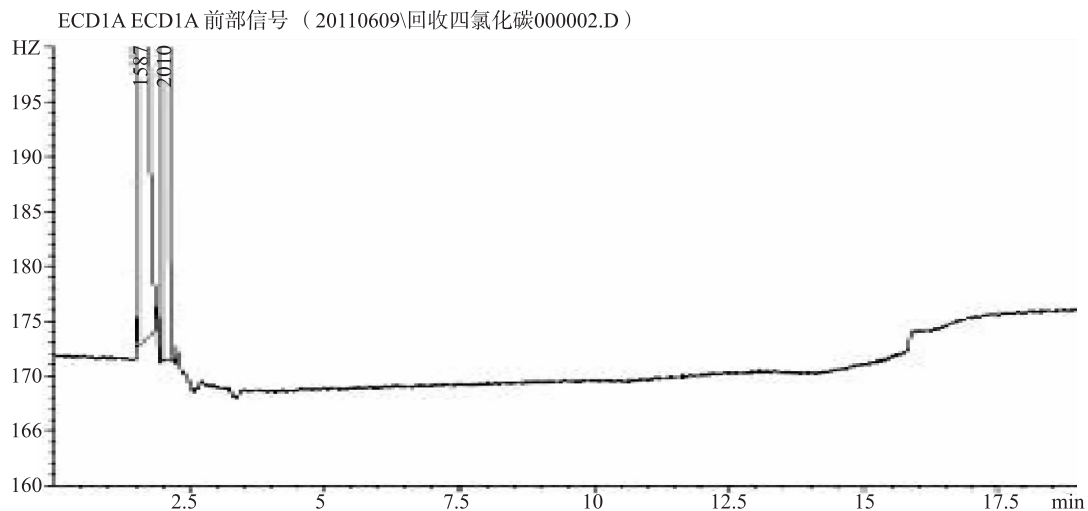


图5 空白ECD图谱

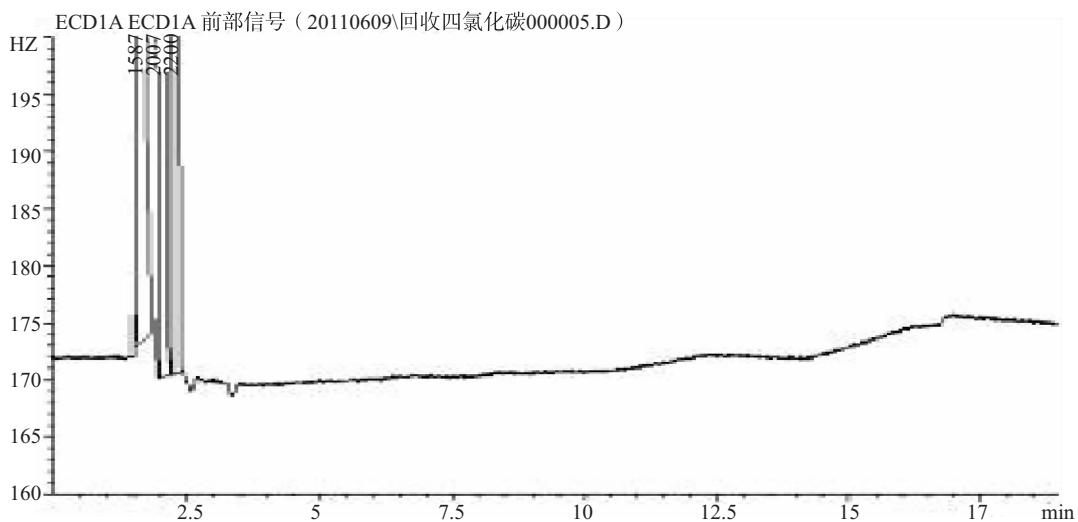


图6 市售试剂ECD图谱图

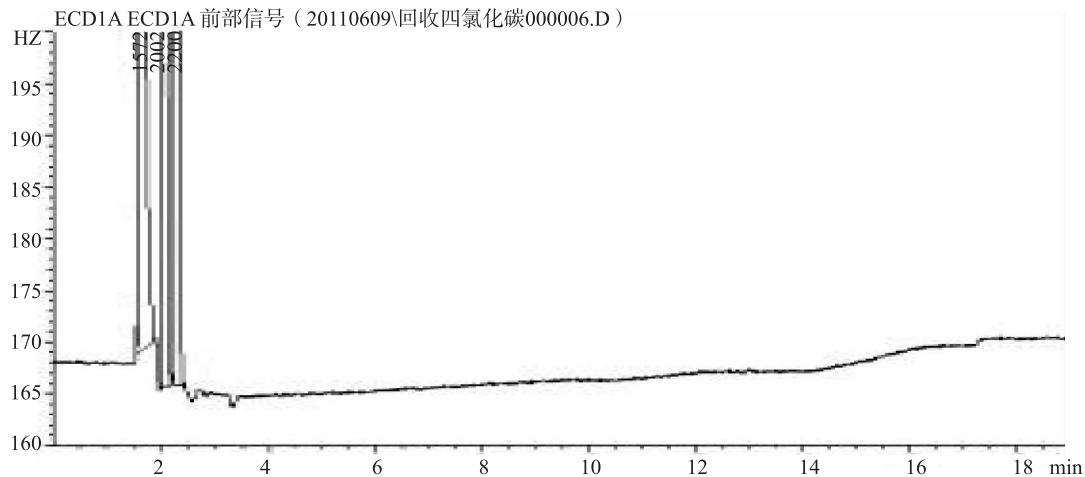


图7 地表水分析废液回收试剂ECD图谱

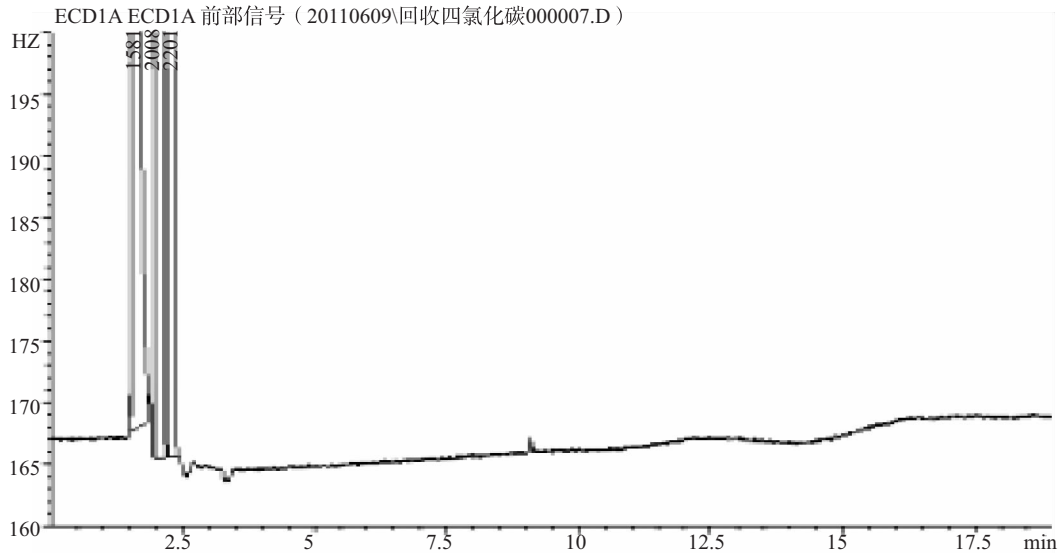


图8 废水分析废液回收试剂ECD图谱

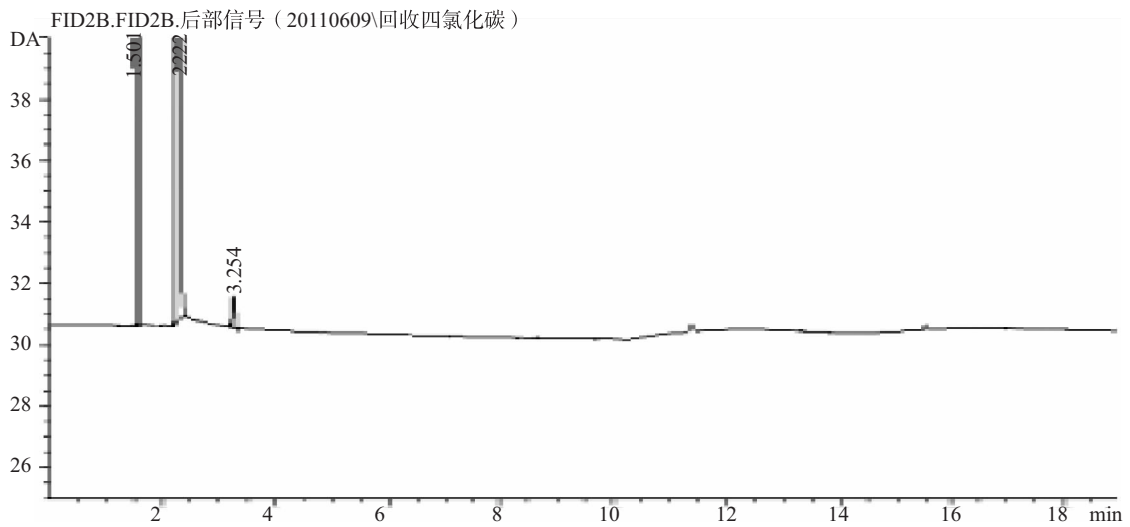


图9 市售试剂FID图谱

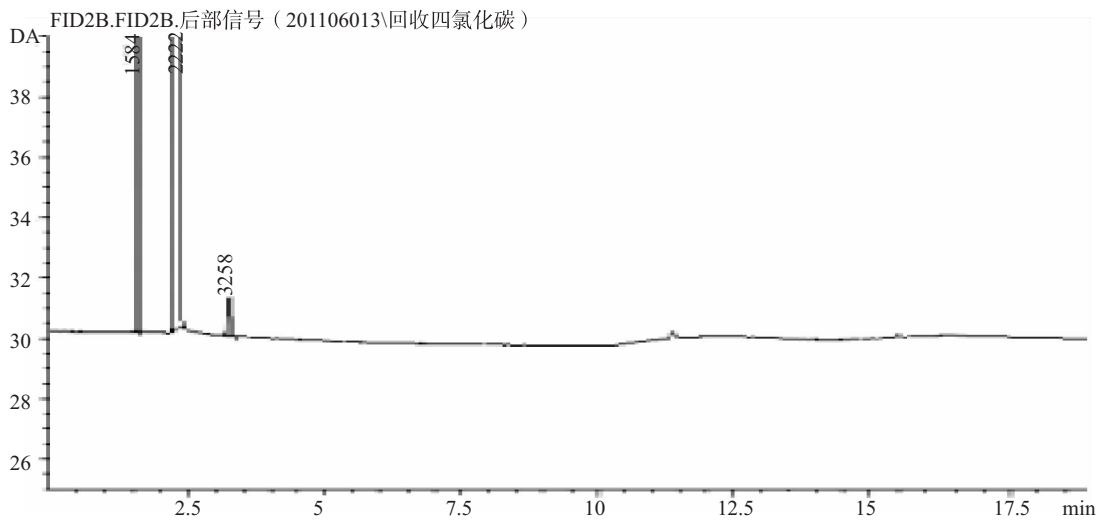


图10 地表水分析废液回收试剂FID图谱

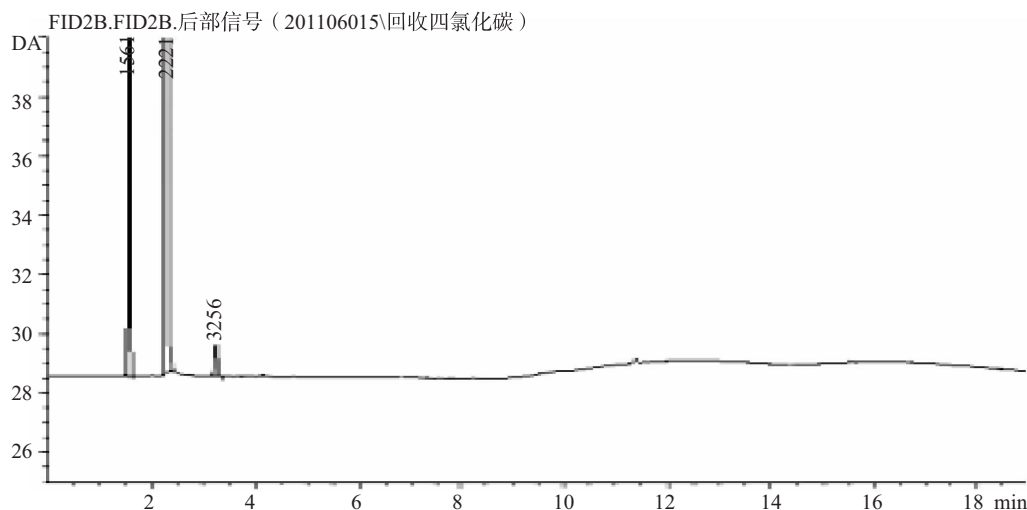


图11 废水分析废液回收试剂FID图谱

3.3 质控样测定

用市售四氯化碳和回收的四氯化碳为溶剂分别绘制标准曲线，并分别对国家标样所提供的标准样品进行质控样测定，测定结果见表3。

表3 质控样测定验证及结果比较 (mg/L)

四氯化碳来源	质控样分析结果	质控样浓度	绝对误差
市售试剂	第1次	53.0	+0.9
	第2次	52.4	+0.3
	第3次	52.5	52.1 ± 2.8
	均值	52.6	0.5
废液回收	第1次	51.9	-0.2
	第2次	51.8	-0.3
	第3次	52.4	52.1 ± 2.8
	均值	52.0	-0.1

用两种试剂测定的质控样结果均在真值 52.1 ± 2.8mg/L 内，相较于市售试剂，废液回收的四氯化碳实验误差更小，回收纯化效果好。

4 环境经济效益分析

旋转蒸发（常压）法蒸馏回收废四氯化碳的回收率可达 75% ~ 80%。每蒸馏 500mL 废液用时约 20min，大大提高了回收效率。2015 年重庆市永川区监测站全年四氯化碳用量为 150 瓶（500mL/瓶），其中标准曲线绘制与质控样测定等使用 12 瓶（单独回收），项目分析使用 138 瓶，扣除实验

耗损，实际收集项目分析废液约 90 瓶，按最低回收率 75% 计算，2015 年全年回收利用四氯化碳 67.5 瓶（净含量 33.75L，四氯甲烷密度 1.595g/cm³，净重约 53.8kg），按市场售价 85 元/瓶计算，除去回收成本约 15 元/瓶，可节约试剂经费 4725 元；按照一般废物处置费用 25 元/kg 计算，可减少四氯化碳处置费用 1345 元。由此可见采用旋转蒸发（常压）法蒸馏回收废四氯化碳，全年可减少废液处置 33.75L，节省费用 6070 元，具有较好的环境经济效益。

5 结论

(1) 由于地表水和废水分析废液回收效果一致，此两种废液可合并回收利用。

(2) 标准曲线绘制废液暂不考虑回收，单独收集存放与蒸馏余液一同送处理站处理。

(3) 旋转蒸发（常压）法蒸馏回收地表水和废水分析废四氯化碳效果明显，兼具环境效益和经济效益，在环境监测分析中可推广运用。

参考文献：

- [1] 国家环保总局. 水和废水分析方法（第四版增补版）[M]. 北京：中国环境科学出版社，2008：541-545.
- [2] 王晓燕，滕世洪. 水中油萃取剂四氯化碳的回收利用[J]. 分析仪器，2004（4）：37-39.
- [3] 刘青龙，黄雅莉. 实验室有机试剂的回收利用[J]. 中国资源综合利用，2009（1）：22-23.

(下转第 85 页)

某成型生物质锅炉技改前后大气污染物排放情况及污染防治措施探讨

曾德政

(梅州市环境监测中心站, 广东 梅州 514071)

摘要: 根据某成型生物质锅炉技改项目环境保护竣工验收资料, 对技改前后两种治理方法对大气污染物排放状况的影响进行了分析, 通过不同大气污染防治措施对比, 可知碱性+水膜除尘法除尘效果较差, 不能满足《GB13271-2014 锅炉大气污染物排放标准》中的污染物排放限值; 旋风除尘+布袋除尘法处理可以达到《GB13271-2014 锅炉大气污染物排放标准》中的污染物排放限值。

关键词: 生物质锅炉; 碱性+水膜除尘法; 旋风除尘+布袋除尘法; 大气污染物; 排放情况

中图分类号: X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0073-02

生物质能是唯一可以储存、运输的可再生能源, 是替代化石燃料的首选, 具有清洁、可再生、含S低、CO₂零排放、分布广等众多特点^[1]。生物质锅炉高效节能、燃烧洁净、大气污染物排放量低^[2], 具有广泛的应用前景。根据生物质锅炉大气污染物的排放特点, 目前生物质锅炉大气污染防治措施主要有水膜除尘法和布袋除尘法等。水膜除尘器结构简单, 一次性投资小, 但影响系统正常运行及除尘性能的因素很多^[3], 除尘效率相对较低。布袋除尘器除尘效率高, 投资和运行费用少, 性能稳定可靠, 对负荷变化适应性好, 运行管理简便^[4]。

为摸清生物质锅炉大气污染物的排放状况及大气污染防治措施的去除效果, 本研究分析了项目前后生物质锅炉采用的碱性+水膜除尘法和旋风除尘+布袋除尘法两种治理方法对大气污染物排放状况的影响, 为成型生物质锅炉大气污染防治及达标排放监管工作提供依据。

1 生物质锅炉碱性+水膜除尘法排污状况

项目技改前采用碱性+水膜除尘法进行烟气处理, 对该处理方式锅炉排放的大气污染物中烟尘、二氧化硫、氮氧化物的排放状况进行了测试分析统计, 污染物排放状况结果见表1。

表1 生物质锅炉碱性+水膜除尘法处理烟气污染物排放状况结果统计表

烟尘排放浓度/(mg/m ³)	烟尘排放速率/(kg/h)	二氧化硫排放浓度/(mg/m ³)	二氧化硫排放速率/(kg/h)	氮氧化物排放浓度/(mg/m ³)	氮氧化物排放速率/(kg/h)	含氧量/%
271	4.3	3ND	--	240	3.8	16.2
231	3.4	3ND	--	217	3.2	16.9
253	3.8	3ND	--	226	3.4	16.5

2 生物质锅炉布袋除尘法排污状况

项目技改后采用旋风除尘+布袋除尘法, 对该处理方式锅炉中烟尘、二氧化硫、氮氧化物排放状况进行了测试分析统计。为进一步摸清生物质锅炉大气污染物的排放状况, 本次研究增加了二噁英、TVOC、苯、甲苯、二甲苯等大气污染物指标项目,

污染物排放状况结果见表2。

3 分析和讨论

3.1 生物质锅炉烟气处理措施

通过比对两种不同的大气污染防治措施, 可知碱性+水膜除尘法除尘效果较差, 碱液湿法处理烟气中的氮氧化物无明显效果, 不能满足《GB13271-2014 锅炉大气污染物排放标准》中的污染物排放限值; 旋风除尘+布袋除尘法处理可以达到

《GB13271-2014 锅炉大气污染物排放标准》中的大气污染物排放标准》的规定项目烟尘、二氧化硫、氮氧化物的排放限值^[5]。

表2 生物质锅炉旋风除尘+布袋除尘法处理烟气污染物排放状况结果统计表

烟尘排放浓度 / (mg/m ³)	烟尘排放速率 / (kg/h)	二氧化硫排放浓度 / (mg/m ³)	二氧化硫排放速率 / (kg/h)	氮氧化物排放浓度 / (mg/m ³)	氮氧化物排放速率 / (kg/h)	含氧量/%
10.71	0.28	3ND	--	184	4.77	14.4
9.26	0.24	3ND	--	187	4.90	14.5
7.02	0.18	3ND	--	176	4.41	14.5
二噁英排放浓度 (ng TEQ / m ³)	TVOC 排放浓度 / (mg/m ³)	苯排放浓度 / (mg/m ³)	甲苯	间(对)-二甲苯	邻-二甲苯	含氧量/%
0.40	0.02	0.0058	0.0097	0.0041	0.0018	14.2
0.23	2.20	0.0020	0.0072	0.0021	0.0008	13.6
0.31	1.11	0.0003	0.0062	0.0025	0.0003	13.9

表3 《锅炉大气污染物排放标准》的规定项目排放限值 (mg/m³)

烟尘	二氧化硫	氮氧化物
50	300	300

3.2 生物质锅炉大气污染物的排放状况分析

为进一步摸清旋风除尘+布袋除尘法处理成型生物质锅炉烟气的排污状况,本次研究增加了《GB13271-2014 锅炉大气污染物排放标准》以外的监测指标项目。参照《GB18485-2014 生活垃圾焚烧污染控制标准》中生活垃圾焚烧炉排放烟气中二噁英污染物限值^[6],对比表2的监测结果可知,此生物质锅炉大气污染物二噁英排放强度较大,超标率为1.3~3.0倍;参照广东省地方排放标准中较为严格的挥发性有机物排放标准《DB44/814-2010 家具制造行业挥发性有机化合物排放标准》中的总挥发性有机物、苯、甲苯与二甲苯合计排放限值^[7],对比表2的监测结果知,此生物质锅炉大气污染物总挥发性有机物、苯、甲苯与二甲苯合计的排放强度较小,总挥发性有机物、苯、甲苯与二甲苯合计的最大占标率分别为3.7%、0.6%、0.04%。

4 结论与展望

从本次研究的监测结果看,采用旋风除尘+布

袋除尘法能够更好地处理成型生物质锅炉的烟尘、二氧化硫、氮氧化物,大气污染物中总挥发性有机物、苯、甲苯与二甲苯合计排放强度较小;成型生物质锅炉二噁英排放强度较大。因此制定成型生物质锅炉其他大气污染物指标的监测、排放标准和控制生物质固体成型燃料成分、制造工序标准显得尤为迫切。有国家标准作为准则,对相关成型生物质锅炉大气污染物排放状况的判断就可以规范化和标准化,也有利于成型生物质锅炉使用推广,有助于成型生物质市场往规范化、产业化的方向发展,使环境保护部门环境管理有理有据。

参考文献:

- [1] 陈正宇,张雷,陆辛,徐德民. 生物质成型燃料在我国的发展与应用[J]. 锻压技术, 2012, 10(5): 129-132.
- [2] 孙洪程,李大学. 过程控制工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 陈晓锋. 文丘里式水膜除尘器在锅炉中的应用[J]. 汕头科技, 2007(2): 45-48.
- [4] 闫现芳. 浅谈布袋除尘器的应用[J]. 能源的与节能, 2011(5): 71-72.
- [5] 锅炉大气污染物排放标准: GB13271-2014[S].
- [6] 生活垃圾焚烧污染控制标准: GB18485-2014[S].
- [7] 家具制造行业挥发性有机化合物排放标准: DB 44/814-2010[S].

(下转第90页)

基质固相分散萃取-气相质谱联用法测定 土壤中 19 种苯胺类物质

林建, 薛晓康, 倪晓芳, 商照聪

(上海化工研究院检测中心, 上海化学品公共安全技术研究中心, 上海 200062)

摘要: 采用基质固相分散萃取结合 GCMS 法, 选择弗罗里硅土为分散剂, 样品与分散剂比例为 1:4, 正己烷:丙酮 (1:1) 为洗脱剂, 建立了一种快速、准确测定土壤中 19 种苯胺类物质的方法。结果表明: 19 种苯胺类化合物的线性范围为 0.1~10mg/L, 相关系数 (R) 在 0.9973~0.9999, 3 个浓度梯度下方法平均回收率 87.3%~109%, 相对标准偏差 ($n=6$) 为 0.796%~4.91%, 方法检出限为 0.017~0.075mg/kg。该方法简便可行, 灵敏度、准确度和精密度均可以满足土壤中 19 种苯胺类物质的检测要求。

关键词: 基质固相分散萃取; 气相色谱-质谱联用法; 苯胺类物质测定

中图分类号: X83 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0075-05

苯胺类物质 (ADs) 是化工、印染和制药等工业生产重要的原料和中间体, 具有毒性和特殊的颜色、气味, 通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体后, 与 DNA、血红蛋白等结合产生加合物, 具有致癌和致突变作用^[1]。国际癌症研究机构 (IARC) 将 6 种 Ads 列为 I 类致癌物或可能的致癌物, 美国、日本等国将其列入主要监测的污染物黑名单, 在我国, 苯胺、对硝基苯胺和 2, 6-二硝基苯胺等化合物也已被纳入环境优先监测的 68 种污染物之列^[2]。苯胺类物质随着工业废水废渣进入环境, 极易在土壤中形成累积污染。

目前, 对废水中苯胺类物质的检测方法报道很多^[3-5]。由于污染土壤基质相对废水要复杂, 其前处理方法及检测手段要求更高。本文建立了基质固相分散-气质联用法同时测定土壤中 19 种苯胺类物质, 对固相吸附剂的种类、样品与吸附剂的比例及洗脱剂的种类与用量进行了研究, 采用气相色谱-质谱联用法进行检测。该方法分离效果好、灵敏度高, 而且操作简单省时、溶剂使用量少, 符合现代人们对环境分析的环境友好、健康安全、高效经济的要求。

收稿日期: 2016-06-30

基金项目: 上海市国资委企业技术创新和能级提升项目 (2016006 号, 项目名称: 工业爆炸安全防护、风险评估及处置技术服务平台)。

作者简介: 林建 (1984-), 男, 上海人, 汉族, 硕士研究生, 工程师, 从事环境影响物定性定量工作。

1 材料和方法

1.1 仪器、试剂及材料

仪器: 气相色谱-质谱联用仪 (Agilent7890A-5975C), EI 源, 带分流/不分流进样器, Agilent 质谱工作站; HP-5MS 毛细管柱, 30m×0.25mm×0.25 μ m; 旋转蒸发仪 (GG17, 上海申生科技有限公司); 马弗炉; 玻璃层析柱, 直径 1.5cm、长 20m, 柱底部自带玻璃砂芯, 上端附有 30mL 贮液杯。

试剂: 19 种苯胺类标准混合溶液, 浓度均为 1000mg/L (百灵威科技有限公司); 丙酮、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯 (AR); HC-C18 填料; 中性氧化铝 (450 $^{\circ}$ C 灼烧 4h); 弗罗里硅土 (650 $^{\circ}$ C 灼烧 4h); 无水硫酸钠 (450 $^{\circ}$ C 灼烧 4h)。

1.2 GC-MS 分析条件

HP-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m) 毛细管柱, 柱温: 40 $^{\circ}$ C 保持 2min, 10 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C, 保持 10min; 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C; 分流比: 5:1; 氦气流速: 1mL/min。离子源温度: 230; 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; 电离方式 EI 源, 电离能量 70eV; 溶剂延迟 6min。

1.3 样品前处理

土壤样品置于风干盘中, 风干 10d 后进行压碎研磨, 过 0.25mm 筛后封存于棕色磨口玻璃瓶内, 置于冰箱内 4 $^{\circ}$ C 保存。称取上述土壤样品约 5g 于玻璃研钵中, 加入 20g 已活化的弗罗里硅土, 充分研磨至土壤样品颗粒完全分散在弗罗里硅土中, 待

装柱。

在玻璃层析柱下面铺约 2cm 高的无水硫酸钠，再把上述研磨后的样品装入柱中，上端再铺一层 1cm 高的无水硫酸钠。用 10mL 正己烷预淋，再用正己烷/丙酮 (V:V 为 1:1) 30mL 淋洗层析柱，收集淋洗液于 250mL 平底烧瓶中，45℃ 下旋转蒸发至近干，氮气吹干，用丙酮定容至 10mL 待测。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件优化

2.1.1 分散剂的选择

3 种备选分散剂分别为中性氧化铝、弗罗里硅土及 HC-C18，均用 30mL 丙酮进行洗脱。添加浓度为 1mg/kg 的苯胺标准物质，其加标回收率分别为 77.7%、93.2%、85.2%，相对标准偏差分别为 3.21%、1.82%、2.52%，发现弗罗里硅土的淋洗液更加透明，杂质影响更小，因此选用弗罗里硅土作为分散剂。

2.1.2 样品与分散剂的比例

分别选取样品与分散剂比例为 1:2、1:3、1:4 及 1:5 四个梯度进行回收率实验。结果表明，当两者比例为 1:4 时回收率达到最大值，比例增加至

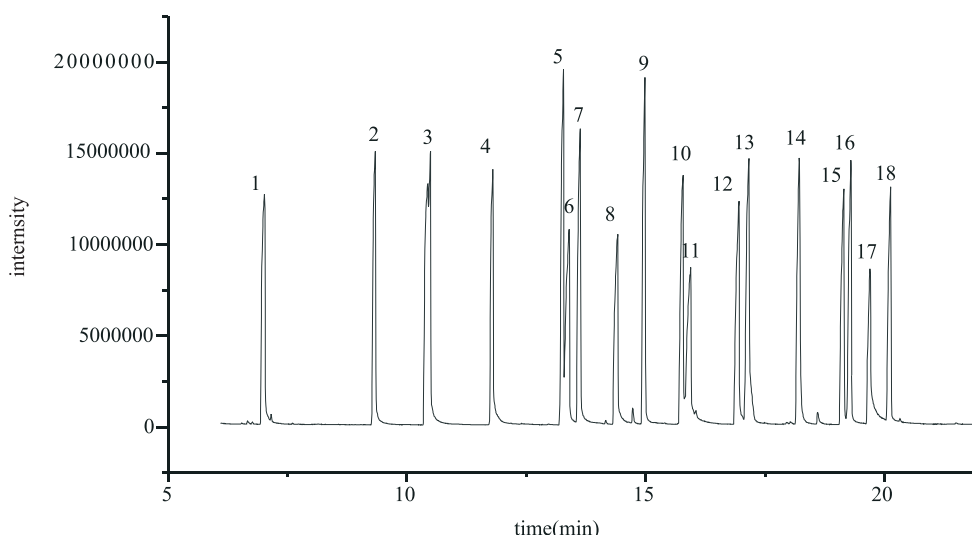
1:5 时回收率没有明显增加，因此选择样品与分散剂的比例为 1:4。

2.1.3 洗脱剂的种类与用量

分别实验了 30mL 丙酮:乙酸乙酯 (1:1)、正己烷:丙酮 (1:1)、乙酸乙酯、丙酮对苯胺的洗脱效果，结果表明：正己烷:丙酮 (1:1) 作为洗脱剂时苯胺的回收率最高。因此确定正己烷:丙酮 (1:1) 作为本次实验的洗脱剂。

2.2 标准曲线、线性范围及检出限

将 1000mg/L 的 19 种苯胺类标准混合溶液用丙酮依次稀释成 0.1mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L 的浓度梯度，按照 1.2 中的仪器条件进样分析，各组份色谱图见图 1。除 3-氯苯胺和 4-氯苯胺两个同分异构体没有分开外，其余组分均取得很好的分离效果。以各组份质量浓度 (x) 为横坐标，对应的峰面积 (y) 为纵坐标绘制标准曲线。结果表明，19 种苯胺类物质质量浓度在 0.1~10mg/L 时，与其峰面积呈良好线性关系，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算检出限，19 种苯胺类物质检出限范围在 0.017~0.075mg/kg，其线性方程、相关系数、检出限结果见表 1。



1. 苯胺; 2. 2-氯苯胺; 3. 3-氯苯胺 & 4-氯苯胺; 4. 4-溴苯胺; 5. 2, 4, 6-三氯苯胺; 6. 2-硝基苯胺; 7. 3, 4-二氯苯胺; 8. 3-硝基苯胺; 9. 2, 4, 5-三氯苯胺; 10. 4-氯-2-硝基苯胺; 11. 4-硝基苯胺; 12. 2-氯-4-硝基苯胺; 13. 2, 6-二氯-4-硝基苯胺; 14. 2-溴-6-氯-4-硝基苯胺; 15. 2-氯-4, 6-二硝基苯胺; 16. 2, 6-二溴-4-硝基苯胺; 17. 2, 4-二硝基苯胺; 18. 2-溴-4, 6-二硝基苯胺

图1 19种苯胺类化合物标准色谱图

2.3 精密度和准确度

在 5g 空白土壤样品中加入 10mg/L、20mg/L 及 50mg/L 苯胺类标准混合溶液 1mL，按照 1.3 中前处理步骤处理后，进气质联用仪定量检测，平行测定

6 次 ($n=6$)，根据测定结果计算方法的加标回收率和相对标准偏差 (RSD)，结果见表 2。结果表明，该方法测定 19 种苯胺类化合物的平均回收率在 87.3%~109%，相对标准偏差为 0.796%~4.91%。

表1 苯胺类化合物方程及检出限

目标化合物	线性范围/(mg/L)	回归方程	相关系数(R)	检出限/(mg/kg)
苯胺	0.1~10	$y = 390427x - 348389$	0.9991	0.032
2-氯苯胺	0.1~10	$y = 369330x - 530171$	0.9992	0.017
3-氯苯胺 & 4-氯苯胺	0.1~10	$y = 654345x - 638466$	0.9994	0.046
4-溴苯胺	0.1~10	$y = 175352x - 320439$	0.9987	0.020
2,4,6-三氯苯胺	0.1~10	$y = 250352x - 294937$	0.9994	0.046
2-硝基苯胺	0.1~10	$y = 166487x - 574688$	0.9986	0.057
3,4-二氯苯胺	0.1~10	$y = 278872x - 575714$	0.9989	0.075
3-硝基苯胺	0.1~10	$y = 131240x - 551395$	0.9973	0.026
2,4,5-三氯苯胺	0.1~10	$y = 229422x - 269960$	0.9988	0.032
4-氯-2-硝基苯胺	0.1~10	$y = 123164x - 522950$	0.9982	0.032
4-硝基苯胺	0.1~10	$y = 91495x - 225804$	0.9994	0.040
2-氯-4-硝基苯胺	0.1~10	$y = 103239x - 359460$	0.9994	0.063
2,6-二氯-4-硝基苯胺	0.1~10	$y = 91161x - 293261$	0.9991	0.071
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	0.1~10	$y = 223519x - 457862$	0.9999	0.038
2-氯-4,6-二硝基苯胺	0.1~10	$y = 305142x - 386542$	0.9989	0.032
2,6-二溴-4-硝基苯胺	0.1~10	$y = 587652x - 287953$	0.9990	0.049
2,4-二硝基苯胺	0.1~10	$y = 187562x - 400258$	0.9993	0.027
2-溴-4,6-二硝基苯胺	0.1~10	$y = 412352x - 378520$	0.9995	0.035

表2 精密度和加标回收率结果

目标化合物	添加浓度/(mg/L)	回收率/%	相对标准偏差/%	目标化合物	添加浓度/(mg/L)	回收率/%	相对标准偏差/%
苯胺	10	94.5	2.04	4-氯-2-硝基苯胺	10	95.8	3.68
	20	94.7	1.61		20	88.4	2.24
	50	106	2.73		50	104	3.78
2-氯苯胺	10	93.4	1.68	4-硝基苯胺	10	93.1	3.6
	20	96.4	2.09		20	92.5	1.65
	50	106	2.71		50	109	3.19
3-氯苯胺 & 4-氯苯胺	10	93.4	1.73	2-氯-4-硝基苯胺	10	96.6	2.53
	20	97.8	2.58		20	91.4	1.98
	50	104	2.71		50	100	1.95
4-溴苯胺	10	97.2	4.52	2,6-二氯-4-硝基苯胺	10	94.2	2.53
	20	92.8	2.59		20	91.4	0.939
	50	106	2.71		50	100	2.89
2,4,6-三氯苯胺	10	97	0.796	2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	10	90.6	1.75
	20	96.8	2.22		20	87.3	1.15
	50	106	2.18		50	102	2.3
2-硝基苯胺	10	97	3.86	2-氯-4,6-二硝基苯胺	10	92	2.44
	20	90.2	2.21		20	91.2	1.88
	50	102	3.18		50	97.6	2.23
3,4-二氯苯胺	10	95.2	1.11	2,6-二溴-4-硝基苯胺	10	96.2	3.69
	20	93.2	2.46		20	89.5	2.5
	50	106	2.61		50	104	2.43
3-硝基苯胺	10	104	4.7	2,4-二硝基苯胺	10	96.3	1.86
	20	90.4	4.91		20	93.9	0.836
	50	102	4.86		50	98.5	1.12
2,4,5-三氯苯胺	10	97.8	0.871	2-溴-4,6-二硝基苯胺	10	90.8	1.75
	20	93.4	2.51		20	92.6	0.963
	50	104	2.1		50	99.2	2.71

2.4 实际样品分析

按照上述前处理方法和色谱条件,对江苏省某

地区印染企业所在地5个土壤样品进行了测定,每个样品平行测定3次($n=3$),测定结果见表3。

表3 实际样品分析结果

(mg/kg)

目标化合物	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2-氯苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
3-氯苯胺 & 4-氯苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
4-溴苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2,4,6-三氯苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
3,4-二氯苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
3-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2,4,5-三氯苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
4-氯-2-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
4-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2-氯-4-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2,6-二氯-4-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2-溴-6-氯-4-硝基苯胺	ND	ND	3.58 ± 0.12	6.25 ± 0.23	ND
2-氯-4,6-二硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2,6-二溴-4-硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-二硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND
2-溴-4,6-二硝基苯胺	ND	ND	ND	ND	ND

注:ND表示低于方法检出限。

3 结论

本研究利用基质固相分散-气质联用法同时测定土壤中19种苯胺类衍生物,实现了提取和净化一步完成,所用溶剂量少,大大简化了样品的前处理过程,减少了对环境和操作人员的危害。实验结果表明,该方法灵敏度、准确度和精密度均符合土壤环境检测要求,对土壤中苯胺类物质的检测有一定的实用意义。

参考文献:

[1] 赵云芝,杨坪,钱蜀.液相色谱-串联质谱法测定水中14种苯胺类化合物[J].色谱,2015,33(5):508-513.

[2] 王超,彭涛,高愈霄,等.混合型固相萃取/超高压液相色谱法测定废水中苯胺类化合物[J].分析测试学报,2013,32(12):1415-1420.
 [3] 贺小敏,李爱民,郭丽,等.气相色谱氮磷检测器法测定饮用水中19种苯胺类化合物[J].环境科学与技术,2013,36(2):124-127.
 [4] 田立勋,戴之希,王国栋,等.同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物[J].环境科学,2015,36(2):736-742.
 [5] 曲明昕,张广龙,季宇飞,等.SPE-GC/MS法测定水中苯胺类化合物条件优化的研究[J].广州化工,2013,41(23):101-102.

Determination of 19 Aniline Compounds in Soil by Matrix Solid Phase Dispersion - GCMS

LIN Jian, XUE Xiao-kang, NI Xiao-fang, SHANG Zhao-cong

(Determination Center, Shanghai Chemical Research Institute, Shanghai 200062, China)

Abstract: A rapid and accurate method was developed for the determination of 19 aniline compounds in soil. MSPD and GCMS were employed for the analysis, florisil was selected as the extraction adsorbent, the mass ratio of sample to dispersant at 1:4, a mixture of 1:1 (V:V) acetone: hexane as eluting solvent, and 30mL eluent vol-

ume. Chromatographic column was HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) with column temperature of 40°C for 2 min, 10°C/min to 260°C for 10min, injection temperature was 260°C, split ratio was 5:1, flow rate was 1 mL/min, EI source temperature was 230°C, transmission line temperature was 280°C, ionization energy was 70 eV. The results showed that the correlation coefficient (*R*) was 0.9973 ~ 0.9999 when the concentration was among 0.1 ~ 10mg/L, the recovery rate was among 87.3% ~ 109% for three concentration series, the RSD was 0.796% ~ 4.91%, the detection limit of the 19 aniline compounds were 0.017mg/kg ~ 0.075mg/kg. The method is applicable. Its sensitivity, accuracy and prevision all met the analysis requirement.

Key words: MSPD; GC-MS; aniline compounds

(上接第 65 页)

Research on Treatment Process of Soil Contaminated by Salt Mud with Mercury

WU Xue-yong, ZHANG Tao

(Yunnan Institute of Environmental Science, Yunnan Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Kunming Yunnan 650034, China)

Abstract: Salt mud contained high content of mercury, which would pollute the soil and the underwater directly or indirectly. Thermal desorption process was studied to treat the mercury in the salt mud through analyzing the relevant parameters of salt mud and studying the disposal technologies of mercury wastes at home and abroad. The laboratory trials of the process were conducted. The results showed that the process was economically feasible in general. The desorption rate of the mercury could reach more than 95%, which could meet the restoration aims. The remnant mercury in soil was residual form with lower environmental risks.

Key words: salt mud with mercury; thermal desorption technology; process

气相色谱-质谱法同时测定水源水中苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

戴轩宇, 吴 鹏

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘 要:建立了气相色谱-质谱法同时测定水源水中苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的分析方法,与传统分析方法相比,该方法具有简便、快捷等特点。在0.010~1.00mg/L范围内线性良好,准确度高,加标回收率为89.2%~97.5%,相对标准偏差为2.1%~5.9%,方法检出限为0.0001~0.002mg/L。

关键词:气相色谱-质谱联用法;苯胺;四乙基铅;黄磷;邻苯二甲酸二丁酯;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

中图分类号: X83 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0080-03

苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯均属于(GB/T3838-2002)地表水环境质量标准中特定项目,随着国家对饮用水源水质中有毒有害物质的检测要求不断提高,这些项目也逐步被纳入饮用水源检测范围。地表水中四乙基铅的测定推荐使用双硫脲比色法,该方法特异性不强且操作较繁琐,需要使用大量有毒试剂;黄磷的测定推荐使用钼-锑-抗分光光度法,该方法特异性较差,无法避免干扰,且需要采用浓缩富集等较繁琐的操作方式^[1-3]。

四乙基铅具有脂溶性强的特点,选择特定的有机溶剂萃取可获得满意的回收率^[5],黄磷是可溶于有机溶剂的单质磷,两者在质谱中都有较好的响应。因此,本文使用GC/MS方法,对水体中痕量的四乙基铅和黄磷随同苯胺、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯一起进行测定分析,该方法具有较好的精密度和准确度,而且简单、环保,实现了对低浓度苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯样品准确的定性定量测定,且有效地提

高了水源水检测工作的效率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent6890N-5975气相色谱-质谱联用仪(美国)。

乙酸乙酯(进口农残级)、正己烷(进口农残级)、氯化钠(分析纯,经300℃干燥3h)、无水硫酸钠(分析纯)、纯水(经检验不含受检组分)。

苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯均购于百灵威公司。

1.2 水样的萃取

取250mL水样至500mL分液漏斗,再加入10g氯化钠,振荡分液漏斗使氯化钠充分溶解,然后加入10mL混合有机溶剂(乙酸乙酯:正己烷=2:1),立刻盖好塞子,置于振荡器上振荡5min,取下静置5min,然后打开分液漏斗盖,放出下层水相,将分液漏斗活塞下残留水份甩去,收集有机相经过少量无水硫酸钠去除水分,放入进样瓶中,进行分析。

1.3 标准曲线的绘制

配置苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯100mg/L的正己烷混合标准储备溶液。向50mL混合溶剂(乙酸乙酯:正己烷=2:1)中分别加入0.005、0.025、0.050、0.100、0.25、0.50mL的标准储备液得到0.010、0.050、0.100、0.200、0.500、1.00mg/L

收稿日期:2016-08-01

基金项目:江苏省南通市社会事业科技创新与示范计划项目(HS2014_030)。

作者简介:戴轩宇(1983-),女,硕士,工程师,从事环境监测工作。

的系列标准溶液。上机分析，按外标法绘制浓度-响应标准曲线。

1.4 GC/MS 分析条件

气相色谱条件。色谱柱：DB-5ms (60m × 0.32mm × 1.4μm)；色谱柱升温程序：45℃保持3min，以15℃/min的速率升至150℃，再以30℃/min的速率升至255℃，保持0.5min；载气：He，流量1.0mL/min；进样口温度260℃。

质谱条件。传输线温度280℃，离子源EI，离

子源温度230℃，四级杆温度150℃，质量数扫描范围45~260amu。

2 实验结果与讨论

2.1 色谱分离效果

采用GC/MS法进样分析苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯混合物，图1是5种化合物标准在色谱柱上的色谱图，5种化合物能完全分离，因此分析时，可以用GC/MS法进行定性定量分析。

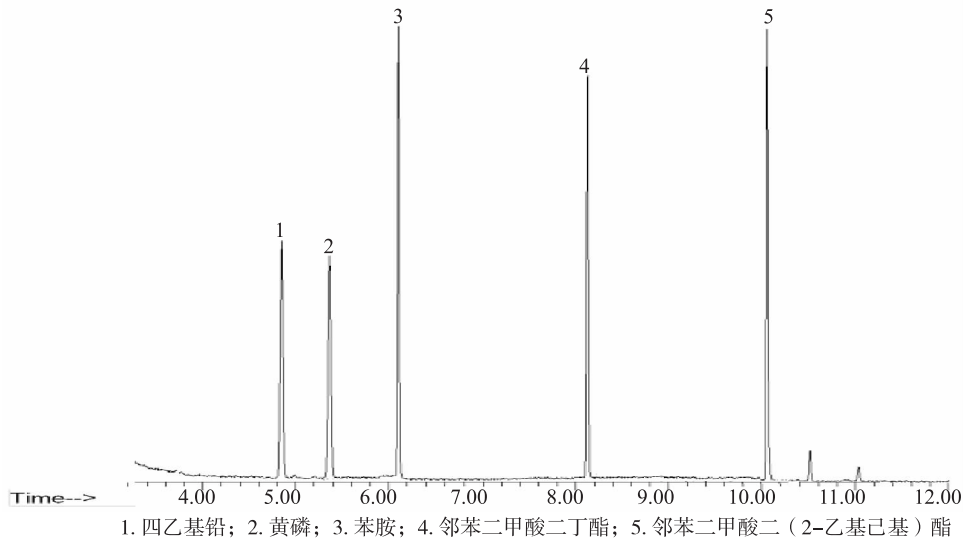


图1 四乙基铅、黄磷、苯胺、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯混合标准溶液的色谱图

2.2 标准工作曲线的线性范围和方法检出限

表3是标准曲线的结果，在0.010~1.00mg/L，5种化合物相关性系数在0.996~0.998。通过

对标准曲线中的最低浓度点分别进行7次平行测定，取3倍的标准偏差作为方法检出限，5种化合物的检出限可达0.0001~0.002mg/L。

表1 标准曲线结果

(mg/L)

	化合物	线性范围	相关系数	检出限
1	四乙基铅	0.010~1.00	0.997	0.0001
2	黄磷	0.010~1.00	0.996	0.0001
3	苯胺	0.010~1.00	0.998	0.002
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.010~1.00	0.996	0.0001
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.010~1.00	0.996	0.0004

2.3 方法的精密度、准确度

分别对浓度为0.050、0.200mg/L的空白加标水样做5次平行测定，考察方法精密度和准确度，测定结果见表2。加标回收率均值在89.2%~97.5%，相对标准偏差在2.1%~5.9%，可见本方法具有较好的准确度和精密度。

2.4 实际样品和加标回收的测定

对南通市某水源水实际水样进行分析，5种

化合物均未检出。对水源水样品进行加标实验，在水样中加入5种化合物的混合标准溶液，使水样浓度为0.010mg/L，重复测定加标样品5次，工作曲线条件下的加标回收率在89.0%~97.8%，各分析物的相对标准偏差在2.7%~6.6%。结果表明，试验方法能够满足水质监测的要求。

表2 方法精密度和准确度 (n=5)

化合物	加标水样浓度/ (mg/L)	平均回收测定量/ (mg/L)	回收率均值/%	RSD/%
四乙基铅	0.050	0.047	94.8	5.9
	0.200	0.191	95.7	3.9
黄磷	0.050	0.048	95.2	5.7
	0.200	0.192	96.0	2.7
苯胺	0.050	0.045	89.2	4.4
	0.200	0.183	91.4	3.2
邻苯二甲酸二丁酯	0.050	0.048	95.2	5.7
	0.200	0.195	97.7	4.4
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.050	0.048	96.8	4.5
	0.200	0.195	97.5	2.1

表3 加标回收测定结果

化合物	测定结果 / (mg/L)	加标水样浓度/ (mg/L)	平均回收测定量/ (mg/L)	回收率均值/%	RSD/%
四乙基铅	未检出	0.010	0.0098	97.8	6.6
黄磷	未检出	0.010	0.0096	95.6	2.7
苯胺	未检出	0.010	0.0089	89.0	3.6
邻苯二甲酸二丁酯	未检出	0.010	0.0098	97.8	5.2
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	未检出	0.010	0.0098	97.6	4.3

3 结论

本文使用气相色谱-质谱法成功地测定了水源水中苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯,该方法具有良好的准确度和精密度的,能较好地适用于水质中低浓度苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的同时测定与分析,简便快捷,实际应用效果良好。

参考文献:

- [1] 杨丽莉, 胡恩宇, 王美飞, 等. 地表水特定项目优化检测技术研究 [J]. 中国环境监测, 2011, 27 (增刊): 23-29.
- [2] 杨丽莉, 王美飞, 李娟, 等. 顶空-气相色谱-质谱法同时测定水中痕量丁基黄原酸 [J]. 中国环境监测, 2012, 28 (5): 64-66.
- [3] 地表水环境质量标准: GB 3838-2002 [S].
- [4] 水质 黄磷的测定 气相色谱法: HJ701-2014 [S].
- [5] 杨丽莉, 王美飞, 李娟, 等. 气相色谱-质谱法测定水中痕量的四乙基铅 [J]. 色谱, 2010, 28 (10): 993-996

Determination of Aniline, Tetraethyllead, Yellow Phosphorus, Dibutyl Phthalate, Di-(2-ethylhexyl)-phthalate in Drinking Water Source by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

DAI Xuan-yu, WU Peng

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong Jiangsu 226006, China)

Abstract: This paper developed a method combining with Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the determination of aniline, tetraethyllead, yellow phosphorus, dibutyl phthalate, Di-(2-ethylhexyl)-phthalate in drinking water source. Comparing this method with the traditional method, it was faster and simpler. It showed good linearity at a concentration range of 0.010 to 1.00 mg/L. The recovery rate was in the range of 89.2~97.5%, RSD in the range of 2.1~5.9%, and the detection limit in the range of 0.0001~0.002mg/L.

Key words: Gas Chromatography-Mass Spectrometry; aniline; tetraethyllead; yellow phosphorus; dibutyl phthalate; Di-(2-ethylhexyl)-phthalate

微波消解原子荧光法测定土壤中硒含量

王 弋, 范仁秀

(南阳市环境监测站, 河南 南阳 473000)

摘要:建立了硝酸、盐酸和过氧化氢消解体系, 对土壤样品进行微波消解处理, 用原子荧光法测定土壤中硒含量的方法。方法线性关系良好, 检出限低, 加标回收率 93.8% ~ 103.1%, 标准样品平行测定 7 次的相对标准偏差 < 7%, 适用于土壤样品中硒含量的测定。

关键词:微波消解; 原子荧光法; 土壤样品; 硒

中图分类号: X83 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0088-03

硒是人体必需的微量元素, 对人体有抗氧化、预防心血管疾病、增强免疫力等作用, 但摄入过量硒可引起中毒, 对人体造成皮肤损伤及神经系统异常危害^[1]。硒可经水、作物等途径影响人体健康, 土壤中硒含量的高低与人体硒营养水平密切相关, 因此准确测定土壤中硒含量具有一定的现实意义。目前测定硒的方法主要有石墨炉原子吸收法、分光光度法和原子荧光法, 分光光度法测定硒操作步骤繁琐、所需化学试剂较多且有毒, 会对分析人员造成危害; 石墨炉原子吸收法测定土壤中硒时基体干扰严重, 测定结果的灵敏度和重复性无法满足质量控制要求; 原子荧光法测定硒具有较好的灵敏度和准确度^[2]。土壤前处理一般采用电热板混酸湿法消解方法, 该方法消解酸用量大, 耗时长, 会增加测定结果的不确定性、样品受外环境污染及危害分析人员健康的可能性。微波消解具有快速简捷、受基体干扰小的优点, 大大降低了分析人员的工作强度, 已广泛应用于各种样品的前处理^[3]。本文采用微波消解土壤样品, 原子荧光法测定土壤中硒含量, 方法简便, 分析成本低, 测定结果较准确。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

AFS-2300 型原子荧光光度计, 北京海光仪器公司; 硒空心阴极灯; Milestone 型全自动微波消解装置 (配有 PTFE 消解管); DB-5A 型恒温电热板。

硝酸、盐酸、硼氢化钾、氢氧化钠试剂均为优级纯; 30% 过氧化氢、硫脲为分析纯; 硒标准储备

溶液 (100mg/L, 国家钢铁材料测试中心); GSS-4 土壤标准参考样: $(0.64 \pm 0.18) \mu\text{g/g}$, 国家地质科学院; 二次去离子水。玻璃器皿使用前需用 50% 硝酸溶液浸泡 24h 以上, 洗净备用。

1.0mg/L 硒标准溶液, 取 1.00mL 硒标准储备溶液到 100mL 容量瓶中, 加入 5mL 硝酸, 用去离子水定容至标线后混匀; 100 $\mu\text{g/L}$ 硒工作标准使用液, 取 10.0mL 硒标准溶液到 100mL 容量瓶中, 加入 5mL 硝酸, 用去离子水定容至标线后混匀^[3]。

1.2 仪器工作条件

硒灯电流 60mA; 光电倍增管负高压 270V; 原子化器高度 8mm; 载气流量 400mL/min, 屏蔽气流量 1000mL/min。本文采用 5% 硝酸作载流液, 1.0% 硼氢化钾和 0.1% 氢氧化钠混合溶液作还原剂, 载气为高纯氩气, 测试方式为标准曲线法, 积分方式为峰面积。

1.3 微波消解条件

微波快速消解仪消解程序: 第一步升温时间 5min, 消解温度室温 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2min; 第二步升温时间 5min, 消解温度 120 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2min; 第三步升温时间 4min, 消解温度 180 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20min。

1.4 样品处理

将采集的土壤样品除去泥中异物风干后, 用玻璃棒压散, 用四分法缩分, 研磨至样品通过 120 目尼龙筛, 混合备用。准确称取 0.2g 土壤样品 (精确至 0.0002g) 于微波消解罐中, 用少量去离子水浸湿后加入 4mL 硝酸、2mL 盐酸和 2mL 过氧化氢, 拧紧罐盖放入微波消解仪中按微波消解条件进行消解。消解结束冷却后将微波消解罐置于电热板上加热除酸尽干, 冷却后用少量 5% 硝酸溶液将罐内粘

收稿日期: 2016-07-20

作者简介: 王弋 (1974-), 女, 汉族, 河南省南阳市环境监测站, 本科, 工程师, 从事环境监测工作。

稠物及残液转移至 50mL 比色管中，加入 5mL 5% 硫脲溶液，用 5% 硝酸溶液定容至标线，同时做全程序空白。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和样品测定

准确移取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的硒工作标准使用液 1.00、3.00、5.00、10.00、20.0mL 到 100mL 容量瓶中，加入 10mL 5% 硫脲溶液使硒还原成四价硒，用 5% 硝酸定容至标线后摇匀，配制浓度为 1.00、3.00、5.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准系列。按上述工作条件用原子荧光法进行测定，硒在 1.00 ~ 20.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好，以质量浓度为横坐标，对应的荧光强度为纵坐标绘制标准曲线，其回归方程为 $Y = 124.187X - 8.475$ ，相关系数 $r = 0.9994$ 。

用原子荧光法测定土壤样品和空白样品消解溶液，由标准曲线得土壤消解液中硒的含量，根据消解土壤重量和消解体积计算出土壤中硒的浓度。

2.2 方法的检出限

按照试验步骤的全过程连续分析 7 个低浓度的硒标准液，得到测定结果的相对标准偏差 S 为 0.025 $\mu\text{g/L}$ 。按 $MDL = S \cdot t(n-1, 0.99)$ 计算方法检出限，当 $n = 7$ 时， t 值取 3.143，得到硒的检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ^[5]。土壤称样量 0.2000g，定容体积 50mL 时，计算出土壤中硒的最低检出浓度为 0.02 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3 消解体系选择

微波消解是通过微波辐射使密闭的微波消解罐达到较高温度和压力，从而提高消解酸的氧化能力，加快土壤样品的消解。微波消解法与电热板混酸湿法消解相比解决了酸消耗量过多、耗时长、样品易受外部污染和易挥发元素的挥发损失等问题。土壤样品消解时一般加入高氯酸或过氧化氢以破坏土壤中有机物，但高氯酸氧化性极强，微波消解中加入高氯酸易有爆炸的危险，而过氧化氢加入过多会导致消解罐内压力瞬间上升产生爆管现象，一般控制其用量不超过 4mL。在土壤消解时单独使用硝酸或盐酸所需酸量大且消解不完全，导致样品回收率低，在消解时适合二种酸混合以增强酸的氧化性。本实验选用硝酸 4mL、盐酸 2mL 和双氧水 2mL 为微波消解体系对土壤样品进行消解，消解结果表明，该消解体系能使土壤样品完全消解。

2.4 精密度和准确度

按试验步骤的全过程对 GSS-4 土壤标准参考

样进行消解后平行测定 7 次，对方法精密度和准确度进行了考察。实验结果表明，本方法测得硒均值在测定值范围内，结果可靠准确度高；7 次测定的相对标准偏差 $< 7\%$ ，表明本方法具有良好的重现性。

表 1 精密度试验

硒 (0.64 \pm 0.18) / ($\mu\text{g/g}$)	
测定值	0.51、0.48、0.55、0.49、0.52、0.54、0.57
平均值	0.52
RSD/%	6.22

2.5 加标回收率试验

称取 GSS-4 土壤标准参考样 4 份（均为 0.2000g），用移液器分别移入 100 $\mu\text{g/L}$ 硒工作标准使用液 300、500、800、1000 μL ，按试验步骤的全过程进行微波消解处理原子荧光法测定，进行加标回收试验，结果见表 2。实验结果表明，硒的加标回收率在 93.8% ~ 103.1%，加标回收率符合分析测试要求。

表 2 加标回收率试验结果 ($\mu\text{g/g}$)

样品	本底值	加标量	测定总量	回收率/%
1	0.64	0.15	0.75	93.8
2	0.64	0.25	0.87	96.9
3	0.64	0.40	1.07	104.7
4	0.64	0.50	1.16	103.1

3 结论

本文以硝酸、盐酸和过氧化氢为消解体系对土壤样品进行微波消解处理，用原子荧光法测定土壤中硒的含量。微波消解土壤样品方法操作简便，耗时短，酸用量少，消解过程中可防止样品受外部污染，减少易挥发元素的损失，同时减轻了分析人员的工作强度。实验结果表明，本方法硒的线性关系良好，加标回收率在 93.8% ~ 103.1%，方法检出限低，测定结果准确性和精密度符合仪器分析测试质量要求，可满足土壤样品中微量硒的测定。

参考文献：

- [1] 国家环境保护总局，本书编委会. 水和废水监测分析方法（第 4 版） [M]. 北京：中国环境科学出版社，2002：306-311.
- [2] 杨俊衡. 微波消解试样-原子荧光光谱法测定土壤中硒 [J]. 理化检验：化学分册，2008，44（3）：240-242.
- [3] 杨启霞，孙海燕，秦绍燕. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉 [J]. 环境科学与技术，2005，28（5）：47-48.
- [4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册（第二版） [M]. 北京：化学工业出版社，2010.

Determination of Selenium in Soil by Microwave Digestion Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Yi, FAN Ren-xiu,
(Nanyang Environmental Monitoring Station, Nanyang Henan 473000, China)

Abstract: Microwave digestion with nitric acid, hydrochloric acid, and hydrogen peroxide were established to determine the content of selenium in soil. The method demonstrated good linear relationship and low detection limit with the standard recovery rate between 93.8% and 103.1%. The relative standard deviation was less than 7% in seven times of parallel determination.

Key words: microwave digestion; atomic fluorescence spectrometry; soil sample; selenium



(上接第 72 页)

Recycling and Reuse of Carbon Tetrachloride in the Process of Testing Oils

XIAO Fei, YAN Ping, TAN Dong, ZHANG Yang-sheng
(Yongchuan Environmental Monitoring Station, Yongchuan Chongqing 402160, China)

Abstract: Carbon tetrachloride is used as extractant of oil in water in environmental monitoring and analysis. There were several recycling methods of oily carbon tetrachloride over the years. Rotating distillation (atmospheric pressure) method was applied to recycle waste liquid. The determination results of standard samples were satisfied to prove that this method was environmentally and economically beneficial.

Key words: CCl₄; Recycling; reuse; Rotating distillation (atmospheric pressure); environmental and economic benefit

HACH 比色法测定化学需氧量 预制试剂配制的探析

李明¹, 陈瑞娟²

(1. 云南省辐射环境监督站, 云南 昆明, 650034; 2. 昆明市环境监测中心, 云南 昆明, 650228)

摘要: 配制了不同浓度的预制试剂, 将自配预制试剂和购买预制试剂分别用于 HACH 比色法, 与重铬酸盐法一起测定化学需氧量, 分别对质控样、标样、盲样、低浓度水样、高浓度水样进行测定。结果表明: 在 HACH 比色法中自配预制试剂可以代替购买预制试剂进行实验室日常样品的测定分析, 具有较好的准确度和精密度, 能降低成本、提高效率。

关键词: 化学需氧量测定; HACH 比色法; 自配预制试剂; 购买预制试剂

中图分类号: X83 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0086-05

实验室化学需氧量 (COD_{Cr}) 的测定分析方法主要采用重铬酸盐法 (GB/T11914-1989)^[1-2]、美国 HACH 比色法^[3-4]。HACH 比色法准确性好、操作简单、节省试剂, 已在日常监督性监测、委托性监测、应急性监测中广泛运用。由于每月分析样品数量多, 预制试剂用量大, 因此实验室需向哈希水质分析仪器公司购买大量的预制试剂, 导致分析成本较高。为解决这一问题, 实验室参照哈希水质分析仪器公司预制试剂成分研究配置 HACH 比色法预制试剂, 省去购买程序, 降低成本, 提高分析效率。

1 实验设备及试剂

1.1 实验设备

HACH DR2800 分光光度计; DRB200 消解器; 消解管。

1.2 实验试剂

(1) 重铬酸钾 (优级纯或基准级)。

(2) 重铬酸钾标准溶液: ①浓度为 C ($1/6K_2Cr_2O_7$) = 1.000mol/L 的重铬酸钾标准溶液: 称取 49.032g 在 105℃ 干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中, 稀释至 1000mL。②浓度为 C ($1/6K_2Cr_2O_7$) = 0.050mol/L 的重铬酸钾标准溶液: 将①溶液稀释 20 倍而成。③浓度为 C ($1/6K_2Cr_2O_7$) = 0.0250mol/L 的重铬酸钾标准溶液: 将①溶液稀释 2 倍而成。

(3) 邻苯二甲酸氢钾 (优级纯或基准级)。

(4) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液: ①浓度为 C [$C_6H_4(COOH)(COOK)$] = 500mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液: 称取 0.4251g 在 105℃ 干燥 2h 的邻苯二甲酸氢钾溶于水, 稀释至 1000mL, 混均。②浓度为 C [$C_6H_4(COOH)(COOK)$] = 100mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液: 将①溶液稀释 5 倍而成。③浓度为 C [$C_6H_4(COOH)(COOK)$] = 50mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液: 将①溶液稀释 2 倍而成。

(5) 硫酸 (H_2SO_4), $\rho = 1.84g/mL$ 。

(6) 硫酸银 (Ag_2SO_4), 化学纯。

(7) 硫酸汞 ($HgSO_4$), 化学纯。

(8) 硫酸银-硫酸试剂: 向 1L 硫酸中加入 10g 硫酸银, 放置 1~2d 使之溶解并混均, 使用前小心摇动。

2 实验方法

2.1 HACH 比色法预制试剂的配制

2.1.1 高浓度预制试剂 (HR)

取浓度为 1.000mol/L 重铬酸钾标准溶液 150mL 于 1000mL 烧杯中, 开启通风厨, 在通风厨台面上向烧杯中缓缓加入 450mL 硫酸银-硫酸试剂 (按 1:3 的比例混合), 盖上表面皿, 冷却至低温, 用玻棒搅拌均匀后冷却至室温, 用刻度移液管移取其溶液 3.00mL 于消解管内, 拧上盖子, 使用时拿出直接使用。

2.1.2 低浓度预制试剂 (LR)

除了所取重铬酸钾标准溶液为 0.050mol/L, 其余配置步骤同 2.1.1。

2.1.3 超低浓度预制试剂

除了所取重铬酸钾标准溶液为 0.0250mol/L,

其余配置步骤同 2.1.1。

2.2 预制试剂测定样品步骤

(1) 目测样品, 判断其大概浓度, 根据判断的浓度选择合理浓度的预制试剂进行测定;

(2) 打开 DRB200 消解器预热至 150℃;

(3) 选择相应浓度的预制试剂, 向其加入 2.00mL 待测样品, 根据氯离子干扰情况添加适量的硫酸汞试剂, 拧紧盖子, 摇动混合均匀, 快速放入已加热至 150℃ 的 DRB200 消解器中消解处理 2h;

(4) 消解每批样品最少有 2 个空白样和 2 个质控样, 空白样是以蒸馏水代替样品, 质控样是根

据不同浓度的预制试剂选择不同浓度的邻苯二甲酸氢钾标准溶液代替样品;

(5) 消解完成后关闭反应器, 取出样品消解管, 放冷至室温后用 HACHDR2800 分光光度计进行比色, 超低量程选择程序 CODULR, 低量程选择程序 CODLR, 高量程选择程序 CODHR, 直接读取 COD_{Cr} 测定值 (单位 mg/L)。

3 实验结果分析

3.1 自配预制试剂与购买预制试剂 HACH 比色法、重铬酸盐法测定结果比较

对浓度为 50mg/L、100mg/L、500mg/L 的质控样进行测定, 测定结果见表 1 ~ 表 3。

表 1 自配超低浓度预制试剂 HACH 比色法与重铬酸盐法测定浓度 50mg/L 质控样的测定数据

名称	质控样测定次数										均值 /(mg/L)	质控样品值 /(mg/L)	相对偏 差/%	标准偏 差/(mg/L)	相对标 准偏差/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
自配超低浓度预制试剂	49	51	47	51	49	50	50	48	49	50	49	50	4.08	1.26	2.58
重铬酸盐法	50.1	50.6	49.4	49.9	50.3	51.3	49.8	50.0	51.3	49.1	50.2		2.19	0.73	1.45

表 2 自配低浓度预制试剂与购买低浓度预制试剂 HACH 比色法、重铬酸盐法测定浓度 100mg/L 质控样的测定数据

名称	质控样测定次数										均值 /(mg/L)	质控样品值 /(mg/L)	相对偏 差/%	标准偏 差/(mg/L)	相对标 准偏差/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
自配低浓度预制试剂	100	99	101	97	100	98	100	97	101	99	99	100	2.02	1.48	1.49
购买低浓度预制试剂	103	104	102	102	100	103	99	105	99	98	102	100	3.92	2.37	2.32
重铬酸盐法	99.9	99.6	101	99.1	100	99.7	99.8	99.5	99.7	99.5	99.8	100	1.20	0.50	0.50

表 3 HACH 比色法自配高浓度预制试剂与购买高浓度预制试剂测定浓度 500mg/L 质控样的测定数据

名称	质控样测定次数										均值 /(mg/L)	质控样品值 /(mg/L)	相对偏 差/%	标准偏 差/(mg/L)	相对标 准偏差/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
自配高浓度预制试剂	493	497	500	496	502	504	494	501	493	494	497	500	1.41	4.06	0.82
购买高浓度预制试剂	496	500	494	496	503	500	497	499	500	505	499		1.20	3.37	0.67

由表 1 ~ 表 3 数据可以看出: HACH 比色法自配超低浓度预制试剂、自配低浓度预制试剂、自配高浓度预制试剂测定质控样的测定值及测定平均值均在实验室质控要求范围内, 同购买预制试剂 HACH 比色法或重铬酸盐法测定值相比无明显差异。相对偏差、标准偏差、相对标准偏差表明自配

预制试剂 HACH 比色法在质控样测定方面具有较高的准确度和精密度^[5]。

3.2 自配预制试剂 HACH 比色法与重铬酸盐法对已知浓度标样测定结果

由表 4、表 5 可以看出, HACH 比色法自配低浓度预制试剂与自配高浓度预制试剂的测定值

分别为 64 ~ 68mg/L、185 ~ 192mg/L，均在标样值 64.3 ± 4.4mg/L、186 ± 9mg/L 范围内，测定均值分别为 66mg/L、188mg/L，与重铬酸盐法测定平均值 65.0mg/L、186mg/L 相近。由相对偏差、

标准偏差、相对标准偏差可知，HACH 比色法自配低浓度预制试剂、自配高浓度预制试剂在测定标样时符合实验室质控要求，具有较好的准确度和精密性。

表 4 自配低浓度预制试剂 HACH 比色法与重铬酸盐法测定已知标样的测定数据

名称	已知标样测定次数						均值/ (mg/L)	已知标样值/ (mg/L)	相对偏差/%	标准偏差/ (mg/L)	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6					
自配低浓度预制试剂	65	65	67	64	68	67	66	64.3 ± 4.4	3.03	1.55	2.35
重铬酸盐法	65.9	66.2	65.7	64.0	63.7	64.5	65.0				

表 5 自配高浓度预制试剂 HACH 比色法与重铬酸盐法测定已知标样的测定数据

名称	已知标样测定次数						均值/ (mg/L)	已知标样值/ (mg/L)	相对偏差/%	标准偏差/ (mg/L)	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	6					
自配高浓度预制试剂	186	192	188	190	185	189	188	186 ± 9	2.13	2.58	1.37
重铬酸盐法	184	186	185	186	185	187	186				

3.3 自配预制试剂 HACH 比色法与重铬酸钾法对考核盲样的测定

由表 6、表 7 可以看出，在盲样考核时，HACH 比色法自配低浓度预制试剂、自配高浓度预

制试剂同重铬酸盐法测定值相近，两种方法的测定平均值均可以通过盲样考核。表明 HACH 比色法自配预制试剂在能力验证或持证上岗的盲样考核中具有较好的准确度和精密性。

表 6 自配低浓度预制试剂 HACH 比色法与重铬酸盐法考核盲样的测定数据

名称	盲样测定次数						均值 / (mg/L)	相对偏差/%	标准偏差/ (mg/L)	相对标准偏差/%	上报数据/ (mg/L)	是否通过盲样考核
	1	2	3	4	5	6						
自配低浓度预制试剂	55	55	55	54	54	53	54	1.85	0.82	1.51	54.0	通过
重铬酸盐法	53.7	54.4	53.3	54.7	53.8	54.0	54.0	1.30	0.50	0.93		
自配低浓度预制试剂	72	72	74	73	73	72	73	1.37	0.82	1.12	72	通过
重铬酸盐法	73.0	70.8	70.8	71.4	73.2	72.0	71.9	1.81	1.06	1.47		

表 7 自配高浓度预制试剂 HACH 比色法与重铬酸盐法考核盲样的测定数据

名称	盲样测定次数						均值 / (mg/L)	相对偏差/%	标准偏差/ (mg/L)	相对标准偏差/%	上报数据/ (mg/L)	是否通过盲样考核
	1	2	3	4	5	6						
自配高浓度预制试剂	127	128	130	128	128	129	128	1.56	1.03	0.81	128	通过
重铬酸盐法	129	129	128	127	127	129	128	0.78	0.98	0.77		

3.4 HACH 比色法自配预制试剂与购买预制试剂对水样的测定

由表 8 数据可以看出,在测定低浓度水样时,HACH 比色法自配低浓度预制试剂同购买低浓度预制试剂测定结果相近,其相对偏差 1.27% ~ 3.51%,符合实验室平行样品测定质控要求。由

表 9 数据可以看出,HACH 比色法自配高浓度预制试剂同购买高浓度预制试剂测定含有大量悬浮物的高浓度水样时,测定值波动较大,但由相对偏差 0.65% ~ 8.06% 可以看出仍符合实验室平行样品测定的质控要求。HACH 比色法中自配预制试剂可以代替购买预制试剂用于水样的分析测定。

表 8 HACH 比色法自配低浓度预制试剂与购买低浓度预制试剂测定低浓度水样的测定数据 (mg/L)

名称	低浓度水样									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
自配低浓度预制试剂	76	75	59	65	80	72	75	78	73	70
购买低浓度预制试剂	73	71	55	62	78	68	71	74	70	67
绝对偏差	1.5	2.0	2.0	1.5	1.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5
相对偏差/%	2.01	2.74	3.51	2.36	1.27	2.86	2.74	2.63	2.10	2.19

表 9 HACH 比色法自配高浓度预制试剂与购买高浓度预制试剂测定高浓度水样的测定数据 (mg/L)

名称	高浓度水样						
	1	2	3	4	5	6	7
自配高浓度预制试剂	272	303	354	152	737	254	210
购买高浓度预制试剂	285	270	407	154	627	231	230
绝对偏差	6.5	16.5	26.5	1.0	55.0	11.5	10.0
相对偏差/%	2.33	5.76	6.96	0.65	8.06	4.74	4.55

4 结论及经验

(1) 在实验室的日常例行监督性监测、应急性监测、委托性监测中,用 HACH 比色法测定化学需氧量时,可以使用自配的预制试剂代替购买的预制试剂进行样品测定分析。自配预制试剂与购买预制试剂的测定结果无明显差异,具有较好的准确度和精密度,能减少购买程序,节约成本。

(2) 预制试剂的配制过程是放热过程,在配制过程中应尽量减少白色烟雾的产生,降低损耗。消解管加入消解液时,3.00mL 消解液的取样量一定要精准,保证每一批自配预制试剂取样量一致。取分析水样时,因取样量为 2.00mL,精准度要求高,要采用 2.00mL 的刻度移液管或 2mL 的大度移液管取样。

(3) 购买的低浓度预制试剂、高浓度预制试剂的理论使用范围分别为 3 ~ 150mg/L、20 ~ 1500mg/L,在实际操作过程中自配超低浓度预制

试剂、自配低浓度预制试剂、自配高浓度预制试剂最佳适用范围分别为 0 ~ 50mg/L、0 ~ 100mg/L、100 ~ 1000mg/L,当超出实际最佳适用范围时,相应的准确度和精密度会降低。

(4) 每一次样品分析都要至少 2 个空白、2 个带标质控样,必需使用同一批次配制的预制试剂,不可将两次配制的预制试剂混合使用在同一样的样品分析中。

参考文献:

- [1] 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法: GB/T 11914 - 1989 [S].
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版)(增补版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 210 - 213.
- [3] 水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法: HJ/T399 - 2007 [S].
- [4] DR2800 方法手册 [Z]. 美国: HACH 公司.
- [5] 国家环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.

Determination of Prepared Reagent of Chemical Oxygen Demand (COD) by HACH Colorimetric Method

LI Ming¹, CHEN Rui - juan²

(1. Yunnan Radiation Environmental Supervision Station, Kunming Yunnan 650034, China)

Abstract: Prepared reagents of COD with various concentrations were prepared. The HACH colorimetric method and dichromate titration were used to test COD using the self - made reagents and the reagents bought. The quality control samples, the standard samples, the blinded samples, the low concentration samples, and the high concentration samples were tested as well. The results showed that the self - made prepared reagent could replace the reagent bought. The self - made reagent was good accurate and precision with low cost and high efficiency.

Key words: chemical oxygen demand; self - made prepared reagent; buying prepared reagent



(上接第74页)

Gas Emission and Pollution Control of a Biomass Boiler before and after a Technical Transformation

CENG De - zheng

(Meizhou Environmental Monitoring Center, Meizhou Guangdong 514071, China)

Abstract: The gas emission of a biomass boiler before and after technical transformation was compared based on its data of check and acceptance material. The data showed that the previous technology of alkalinity and water film dust removal could not remove the dust fully. The dust emission could not reach the discharge standard (Emission standard of air pollutants for boiler (GB13271 - 2014)). However, after technical transformation, the cyclone dust removal and bag - type strainer were applied. The dust emission could meet the standard. The contrast of technical transformation has provided useful references for air pollution and environmental supervision.

Key words: biomass boiler; alkalinity and water film dust removal; cyclone dust removal and bag - type strainer; air pollutant; discharge

山地区域空气质量监测点位布设技术与方法

唐晓¹, 李礼¹, 刘芮伶¹, 王帅², 马琳达³, 许丽萍¹

(1. 重庆市环境监测中心, 城市大气环境综合观测与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 401147;

2. 中国环境监测总站, 北京 100012; 3. 贵阳市环境监测中心站, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 采用网格化布点监测实验、数据统计分析、空气质量模型模拟及相互结合的方法, 以重庆主城区和贵阳市为例, 对典型山地城市空气质量监测点位布设和优化进行了研究, 提出相应的点位布设及优化方案。通过总结归纳提出了山地城市空气质量监测点位布设的相关程序。

关键词: 山地城市; 空气质量; 监测点位; 布设; 优化

中图分类号: X831 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2017) 01-0091-04

0 引言

环境空气监测的目的是用尽可能少的监测点位数据, 完整、准确地反映区域的整体环境空气质量, 因此具有代表性的监测点位是准确表征空气质量状况和环境污染程度的决定性因素。现有资料表明, 绝大多数的环境空气质量监测点位布设方法和技术规范是根据全国大多数平原城市的特点制定的, 对城市的功能区分布、人口密度和点位布设条件进行了较详细的规定, 而关于山地区域空气质量监测点位布设的具体要求甚少^[1]。我国是一个多山的国家, 山地面积约占全国国土面积的 2/3, 山地城镇约占全国城镇总数的一半。山地城市有着与平原城市显著不同的地形地貌和气象特征, 污染物扩散条件和城市功能区分布等也不尽相同, 现有的《环境空气质量监测规范》(试行)中关于环境空气质量监测网点位的设置部分暂未单独对山地区域空气质量监测点位的布设提出要求^[2]。

本研究选择重庆主城区和贵阳市两个典型山地区域城市作为研究对象, 采用统计分析、数值模拟和现场实验相结合的方法, 对山地区域空气质量监测点位布设的技术方法进行筛选, 论证布点技术在山地城市的适用性; 通过对现场实验结果进行数理统计分析和数值模拟的对比分析, 利用反演验证手段, 调整并完善山地城市空气质量监测点位布设

技术方法; 研究提出相应的点位布设及优化方案, 在“十二五”空气质量监测点位工作中得到了应用, 很好地代表了两市环境空气质量水平。研究得出的空气质量监测点位布设与优化方法, 可引导或指导山地城市各级环境监测站合理科学地进行自动监测点位的调整和优化。

1 空气质量监测点位布设技术方法比选

调研分析了欧美发达国家和我国环境空气质量监测网络设计规范, 研究了我国环境空气质量监测网络设计思路与发展现状, 对空间相关分析法、法规模式法、等浓度线法、系统选择法等目前空气质量监测网的主要设计方法进行了分析评估。详细分析了重庆和贵阳两个典型山地城市的地理气候特征, 提出布点优化应综合考虑污染源和工业的分布、大气污染物的浓度分布、超标情况、人口密度和监测类型等基本原则。对聚类分析法、因子分析法、相关性分析法、物元分析法、BP 神经网络法、shannon 信息指数法、多目标规划法、综合法等空气质量监测布点技术与优化方法进行了分析筛选, 综合考虑以上各种方法的分析处理过程和适用性, 根据已有大量网格布点实测和历年监测数据的基础, 选择聚类分析法对网格监测数据进行空气监测点位布设的优化分析。

对 CALPUFF 模型、CMAQ 模型、ADMS 模型 3 种空气质量模型进行评估与比选。CALPUFF 考虑了复杂地形条件的模拟, 设置了复杂地形运算法则, 能够适合山地区域复杂地形、复杂气象条件的模拟。同时应用案例也表明, CALPUFF 具有模式易于掌握, 计算量相对较小, 特别是能够模拟复杂

收稿日期: 2016-08-15

基金项目: 环保公益性行业科研专项经费资助(项目编号: 200909010)。

作者简介: 唐晓(1982-), 女, 重庆人, 工程师, 从事大气环境监测与科研工作。

通信作者: 李礼(1983-), 男, 湖南湘潭人, 博士, 高级工程师。

地形的影响,因而很适合做山地城市空气质量模拟研究。综合考虑课题需求、模式特点,虽然 CALPUFF 在风场模拟、扩散模式、化学反应、污染物种类各方面都不是最先进的模式,但其适用面广泛、能准确模拟惰性大气物质的扩散、包含复杂地形算法,因而优先选择 CALPUFF 模型作为本课题研究的空气质量模型。

2 网格化布点监测实验

被动监测实验主要用于在城市内通过网格布点后进行大量铺片式监测,以掌握城区各区域的环境空气质量水平,监测实验的频次、工作强度等成为方法选择的重要考虑因素^[3]。研究考察多层滤膜法被动采样、碱片法测定硫酸盐化速率、被动采样管等几种野外监测实验方法,发现各种方法均能轻松便捷地实现空气质量的被动监测,且均具有非常好的代表性。综合分析各种被动监

测实验技术的特点,选择了日本绿蓝公司生产的被动监测技术。主要原因是该方法仅采用一个膜片就可同时吸收环境空气中的 SO₂、NO₂ 两种污染物,单次监测频次可控制在 10d~90d,同时膜片试剂能通过自行配置实现,具有监测数据准确可靠、价格便宜、体积小、不需要电源、适合区域性布点采样和测定等优势。

监测实验采用日本绿-蓝株式会社 HandySONOX 被动采样器。被动采样器是利用分子扩散法原理,用吸收液浸泡滤膜然后暴露在大气中进行采样。采样滤膜由 30% TEA + 10% 甘油进行浸泡制作而成,采样器暴露采样时,吸收液中 TEA 与空气中 SO₂、NO₂ 发生化学反应生成 SO₃²⁻、NO₂⁻,利用离子色谱仪定量测定样品中 SO₄²⁻、NO₂⁻ (由于 SO₃²⁻ 不稳定,添加 H₂O₂ 使 SO₃²⁻ 氧化成 SO₄²⁻),从而计算得出空气中 SO₂、NO₂ 的浓度。

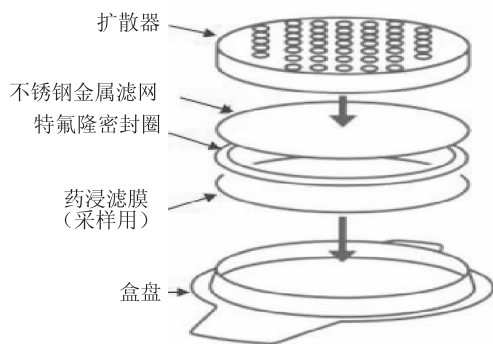


图1 日本绿-蓝株式会社HandySONOX被动采样器结构示意图

监测实验点位的选择遵循选择性加密网格布点方法,即按照大气环境污染水平、人口密度、工业布局等在城市中心区、人口密集区多布点,在城市边缘、人口较稀少的区域少布点。

采用这种方法首先将重庆主城区建成区按 4km × 4km 划分网格,然后再在中心区域加密为 2km × 2km 的网格(扣除河流、山体占地)。划分网格还侧重考虑到重庆市主城区的典型山地特征因素,即城区内分布着几个相对独立的组团,组团内城市建设基本按照山地地势分布,组团内功能区分布较为齐全,在重点组团区域内单独划分网格,同时为了解不同坡度和海拔高度空气质量的分布,选择了一个有代表性的区域进行了高度挂片实验,以研究山地城市不同坡度的空气质量特征;城市区域内不同高度的空气质量利用高层建筑不同楼层进行监测实

验。根据上述网格布点原则,将重庆市主城 501km² 建成区进行了网格划分,共设置大小网格 117 个。按照网格布点监测方案 and 实际工作情况,对 35 个 4km × 4km 网格进行了监测,其中对 18 个网格进行加密监测,共设监测点 59 个(包含现有空气质量自动监测点位)。对贵阳市,依据全市行政区划:城区(云岩区、南明区、小河区),郊区(花溪区、乌当区、白云区)和“一市三县”(清镇市、修文县、息烽县、开阳县)进行了空气质量的监测布点,共设置监测点 53 个。重庆主城区挂片监测实验共进行 7 次,贵阳市挂片监测实验共进行 10 次,每次挂片监测周期约为 30d。

3 典型山地城市的空气质量监测布点与优化

3.1 重庆主城区空气质量监测布点与优化

采用 CALPUFF 空气质量模型进行网格化模拟

分析，聚类分析与等浓度线两种方法得出的重庆主城区空气质量监测点位优化结果基本一致，共确定优化后的监测点位 15 个；与利用网格布点挂片监测实验数据直接进行聚类分析后优化得出的点位方案相比，前者包含后者大部分点位，且更为全面、科学，布局合理。前后两者具有相互检验的关系，表明所选方法均适用于空气质量监测点位的优化。

根据挂片监测数据的聚类分析与点位筛选，地统计学方法分析，以及 CALPUFF 空气质量模型的模拟分析与优化验证，比较各种方法的点位优化分析结果，对各点位所在区域的功能区划、地理位置等因素进行综合分析，最终确定重庆主城区空气质量监测点位的优化方案为 CALPUFF 模拟分析筛选出的 15 个监测点位，即天生、虎溪、白市驿、唐家沱、高家花园、礼嘉、茶园、空港、人和、鱼新街、杨家坪、南坪、宗申服务中心、新山村和解放碑。

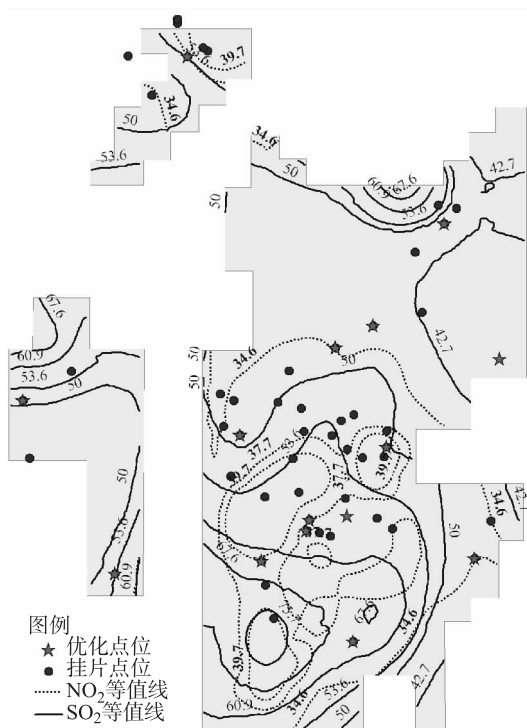


图2 重庆主城区SO₂和NO₂等值线及优化点位分布示意图

3.2 贵阳市空气质量监测布点与优化

采用 CALPUFF 空气质量模型进行网格化模拟分析，聚类分析与等浓度线两种方法得出的贵阳市城区空气质量监测点位优化结果基本一致，共确定优化后的监测点位 10 个；与利用网格布点挂片监测实验数据直接进行聚类分析后优化得出的点位方案相比，前者包含后者大部分点位，且更为全面、科学，布局合理。前后两者具有相互检验的关系，

表明所选方法均适用于空气质量监测点位的优化。

根据挂片监测数据的聚类分析与点位筛选，以及 CALPUFF 空气质量模型的模拟分析与优化验证，比较各种方法的点位优化分析结果，对各点位所在区域的功能区划、地理位置等因素进行综合分析，最终确定贵阳市城区空气质量监测点位的优化方案为 CALPUFF 模拟分析筛选出的 10 个监测点位，即花溪区（花溪西社）、乌当区（乌当区政府）、鸿边门、马鞍山、太慈桥、市环保局、白云区第二医院、冶金厅、金阳新区和小河区（小河区政府）。

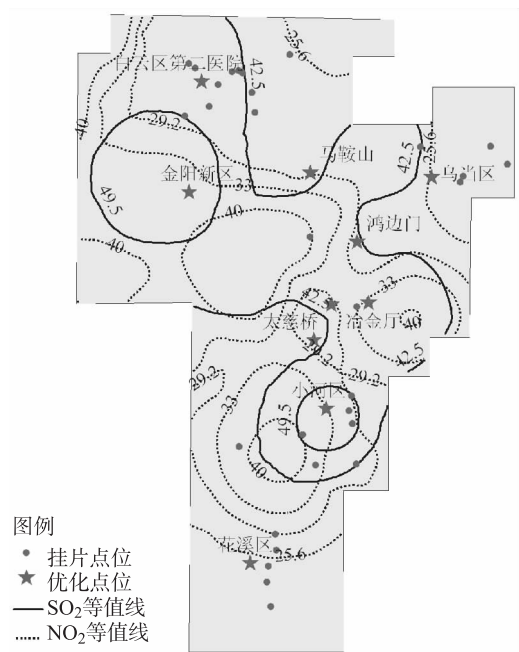


图3 贵阳市城区SO和NO等值线及优化点位分布示意图

4 山地城市空气质量监测点位布设方法

根据研究方法和结论，提出山地城市空气质量监测点位布设的相关程序：

(1) 确定研究区域范围，并收集当地相关研究资料和数据

在对山地城市空气质量监测点位布设之前，收集当地地形、气象、污染源及历史空气质量数据等相关资料，掌握研究区域的自然地理概况和社会经济发展规划，为确定监测点位提供一定的筛选机制。同时，统计研究区域的废气污染源，对源类型进行分类（点源和面源），为利用模型模拟提供一定数据基础；对历年的空气质量监测数据进行分析，结合同期的气象数据，获得历年来研究区域的空气质量变化趋势，评价山地城市的空气质量现状，并分析空气质量的未来发展变化规律。

(2) 筛选合适的采样分析技术，在研究区域

进行网格化布点监测并予以方法验证

根据当地相关研究资料和数据,筛选出符合当地经济水平、地理状况、人力物力等诸多情况的被动扩散采样技术,按照环境空气质量监测点位布设要求进行网格布点监测采样。在选择被动采样监测方法时,需要考虑采样便捷性,由于被动监测实验主要用于在城市内通过网格布点后进行大量挂片式监测,以获取城区各地点的环境空气质量水平,因此监测实验的频次、工作强度等成为方法选择的重要考虑因素。同时,被动采样所得到的数据可用于与同期城市环境空气质量自动监测点位数据的比对和验证,评价所选方法的可靠性。

(3) 利用聚类分析方法研究山地城市环境空气质量监测点位与数量

利用城市空气质量网格挂片监测数据,选择将两种聚类分析方法(层次聚类和划分聚类法)相结合的方式,首先通过凝聚分层聚类确定最佳聚类数和初步聚类结果,然后采用K-Means快速分类方法,对每一小类进一步进行聚类。聚类后的结果按照各点位所在区域的功能区划、地理位置等因素进行综合分析,用于优化城市环境空气质量监测点位。优化后的结果还需要进一步验证,如果优化点位所测浓度能代表城市的平均浓度(偏差在10%以内),则认定该优化点位方案合理。

(4) 选择CALPUFF空气质量模型进行空气污染物的区域网格化模拟,优化得出山地城市空气质量监测点位与数量

利用CALPUFF空气质量模型系统,将研究区域进行受体网格化,模拟污染物浓度随时间的空间分布。采用网格受体聚类分析或等浓度线等方法进

行代表性点位的选取,并依据不同山地城市特征对空气质量监测点位进行总体优化布局,同时还需要考察所选监测点位平均浓度与区域的整体平均浓度是否较一致,偏差在10%以内。

(5) 对比不同方法的点位优化结果,确定山地城市空气质量监测点位的优化布设方案

将网格实测数据聚类分析和CALPUFF模型模拟的优化结果进行对比,再根据研究区域的实际情况,结合当地地形地貌、经济发展、功能区划等诸多因素,最终确定山地城市环境空气质量监测点位的位置和数量。

5 结语

本研究综合运用现状调研、网格化布点实测、数理统计及模型模拟等方法,研究了重庆主城区和贵阳市两个典型山地城市的环境空气质量监测点位,并提出相应的点位布设及优化方案,在“十二五”空气质量监测点位工作中得到了应用。通过总结归纳提出了山地城市空气质量监测点位布设的相关程序,对解决山地区域和平原地区数据可比性的问题,保证空气监测点位代表性和数据真实可靠,从而提高数据分析的准确性、针对性,具有重要意义;同时,研究成果对于《环境空气质量监测规范》(试行)的补充完善具有重要参考价值和技术支撑作用。

参考文献:

- [1] 李礼,翟崇治,余家燕,等. 国内外空气质量监测网络设计方法研究进展[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 54-60.
- [2] 王帅,丁俊男,王瑞斌,等. 关于我国环境空气质量监测点位设置的思考[J]. 环境与可持续发展, 2012(4): 21-25.
- [3] 刘敏,李礼,刘建萍,等. 被动吸收采样与自动监测仪对空气中SO₂、NO₂的对比监测研究[J]. 三峡环境与生态, 2012, 34(6): 36-38.

Technologies and Methods of Air Monitoring Site Arrangement in Mountain Areas

TANG Xiao¹, LI Li¹, LIU Rui-ling¹, WANG Shuai², MA Lin-da³, XU Li-ping¹

(1. Key Laboratory for City Atmospheric Environment Integrated Observation & Pollution Prevention and Control of Chongqing, Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China)

Abstract: Chongqing urban area and Guiyang were taken as examples to carry out the study on air monitoring site arrangement in mountain area based on grid monitoring experiments, mathematical statistical analysis, and air monitoring model. The appropriate sites were arranged and optimization scheme was proposed. In the end, the process of air monitoring site arrangement in mountain areas was suggested. The relative technical guide was compiled based on the research.

Key words: mountain areas; air quality; monitoring site; arrangement; optimization