

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019081203

芦会杰.生活垃圾转运站环境空气中恶臭成分分析及污染评价[J].环境化学,2020,39(11):3111-3119.

LU Huijie. Analysis and pollution evaluation of odorous components in ambient air of transfer station of municipal solid waste[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3111-3119.

生活垃圾转运站环境空气中恶臭成分分析及污染评价*

芦会杰**

(北京市城市管理研究院,生活垃圾检测分析与评价北京市重点实验室,北京,100028)

摘要 为研究垃圾转运站环境空气中恶臭成分组成特征,并对其进行污染评价,本文以北京市某一大型生活垃圾转运站为例,通过采集不同季节的环境空气样品,分别采用动态固相微萃取-气相色谱法、高效液相色谱法和冷阱富集-气质联用(GC/MS)技术对样品进行成分分析.在所采集的环境空气样品中,恶臭物质的浓度范围是383.6—2676.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.检测到的恶臭物质共有41种,可分为8类:芳香烃、烷烃、烯烃、硫化物、羰基类、醇类、酯类、挥发性脂肪酸.从检出频次及检出浓度分析,芳香烃中主要的恶臭物质为苯、甲苯和间/对二甲苯;烷烃中主要的恶臭物质为2-甲基丁烷、丙烷和戊烷;烯烃中主要的恶臭物质为柠檬烯;硫化物中主要的恶臭物质为硫化氢和二甲基硫醚;醇类主要是乙醇;酯类主要是乙酸乙酯;羰基类中主要的恶臭物质为丁醛和2-丁酮;挥发性脂肪酸中主要的恶臭物质为乙酸和丙酸.同时本研究还发现,恶臭物质的总浓度和理论臭气浓度随季节变化较为明显,两者在夏季的数值分别为2273.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和132.1,明显高于其他季节,这主要是由于温度是影响恶臭物质产生的关键因素.采用综合评分法对恶臭物质进行打分,排在前10位的恶臭物质是:硫化氢、丁醛、二甲基硫醚、乙酸、丙酸、甲苯、苯乙烯、间/对-二甲苯、柠檬烯和乙酸丁酯,可将这10种恶臭物质作为该垃圾转运站环境空气中的典型恶臭物质.

关键词 生活垃圾转运站,环境空气,恶臭,成分分析,污染评价.

Analysis and pollution evaluation of odorous components in ambient air of transfer station of municipal solid waste

LU Huijie**

(Beijing Municipal Institute of City Management, Beijing Key Laboratory of Municipal Solid Wastes Testing Analysis and Evaluation, Beijing, 100028, China)

Abstract: To investigate characteristics and pollution levels of odorous substances, ambient air samples of different seasons from a large municipal solid waste transfer station in Beijing were collected. The constituents of the air samples were analyzed by dynamic solid-phase microextraction-gas chromatography, high-performance liquid chromatography, and cold enrichment-gas chromatography-mass spectrometry. The concentration of detected odorous substances ranged from 383.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ to 2676.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in collected ambient air samples. Forty-one chemicals were detected, which were divided into the following eight categories: aromatic hydrocarbons, alkanes, olefins, sulfides, carbonyls, alcohols, esters, and volatile fatty acids. Based on the detection frequencies and concentrations, the main odorous substances in each category were given, such as, aromatic hydrocarbons: benzene, toluene, and m-paraxylene; alkanes: 2-methyl-butane, propane,

2019年8月12日收稿(Received: August 12, 2019).

*北京市科学技术委员会项目基金(Z17111000220000)资助.

Supported by the Science and Technology Commission Foundation of Beijing (Z17111000220000).

** 通讯联系人, E-mail: luhuijie.hi@163.com

Corresponding author, E-mail: luhuijie.hi@163.com

and pentane; olefins: limonene; sulfides: hydrogen sulfide and dimethyl disulfide; alcohols: ethanol; esters: ethyl acetate; carbonyls: butyraldehyde and 2-butanone; volatile fatty acids: acetic acid and propionic acid. In addition, the total and theoretical concentrations of odorous substances at different sampling times showed obvious seasonal variations, with the highest values of $2273.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 132.1 found in summer, respectively. Therefore, temperature was a key factor affecting the release of odorous substances. Using a comprehensive scoring method to evaluate their effect on the pollution levels, the top ten odorous substances were hydrogen sulfide, butyl aldehyde, dimethyl disulfide, acetic acid, propionic acid, toluene, styrene, m/p-dimethylbenzene, limonene, and butyl acetate. These ten substances could be used as typical odorous substances found in ambient air of municipal solid waste transfer stations.

Keywords: municipal solid waste transfer station, ambient air, odor, component analysis, pollution evaluation.

随着城市的迅速发展,生活垃圾固体废弃物的处置场所越来越远离市中心,垃圾转运站由此而生。垃圾转运站对垃圾进行初步集中处理的同时,引起的环境问题也必须加以重视。垃圾转运站造成的恶臭污染是当前我国居民投诉最强烈的环境问题之一^[1],近年来,我国很多城市相继发生了大面积的影响严重的恶臭污染事件。恶臭物质种类繁多,能以低浓度产生嗅觉刺激,并且恶臭污染通常是由多种恶臭物质形成的复合型污染^[2-4]。有效控制生活垃圾转运站恶臭污染具有保护城市环境、保障城市安全的重要意义。

生活垃圾转运站的主要致臭污染物可分为含硫化合物、芳香烃、羰基化合物等^[5-6]。绝大多数研究结果表明含硫化合物是生活垃圾转运站的主要致臭污染物^[7-8]。Gao 等^[9]在垃圾中转站共检出了 20 种恶臭物质,苯、甲苯、二氯甲烷等排放比例较高的物质中,1,3-丁二烯和苯的致癌风险较高,超过了可接受水平。Li 等^[10]研究了城市垃圾中转站的 14 种挥发性有机物,发现压缩是影响垃圾释放恶臭物质的关键因素,垃圾被压缩后释放的恶臭物质明显增多,其中乙酸乙酯是优势化合物,浓度为 $306 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其次是芳香烃,浓度为 $204 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。根据文献报道^[11-13],我国部分城市环境空气中某些类别的恶臭物质对暴露人群存在着较大的致癌风险,必须采取措施严格控制环境空气中恶臭物质的污染水平。除此之外,也有部分研究表明^[14-15],很多恶臭气体容易与大气中气体化学成分反应,形成二次污染物,导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的增加,最终诱发雾霾天气。关于垃圾转运站和环境空气已有不少恶臭污染报道,但针对生活垃圾转运站环境空气恶臭成分分析及污染评价的研究较少。

本研究基于北京市某大型生活垃圾转运站,采集全年的环境空气样品,分别采用动态固相微萃取-气相色谱法、高效液相色谱法和冷阱富集-气质联用(GC/MS)技术对样品进行成分分析,确定垃圾转运站环境空气恶臭成分组成特征,通过综合评分法找出转运站典型恶臭物质,以为生活垃圾转运站恶臭污染的防治与管理提供理论依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

在本研究当中,采集的环境空气样品来自北京某大型生活垃圾转运站,该转运站主要完成对垃圾的筛分,筛分后的垃圾被运到焚烧厂焚烧或被运到填埋场填埋。该转运站的占地面积约为 10000 m^2 ,日处理能力 2000 吨,年处理量约 73 万吨。

样品采集方法为:用不锈钢苏玛罐(美国 ENTECH 公司,采样罐经过硅烷化惰性处理)采集转运站空气样品,采样之前使用 Entech 3100 罐清洗系统清洗苏玛罐 6 次,并抽真空至 250 Pa 以下,连续采样,采样时间为 10 min ,控制采样流速为 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。针对醛、酮类化合物的分析,需要单独采集环境空气样品,使用填充了涂渍 2,4-二硝基苯肼的采样管采集一定体积的空气样品。

该转运站具有工艺分散、占地面积大、无组织排放等特点,为了研究转运站恶臭排放的综合情况,将整个转运站视为一个无组织排放的污染面源。参照文献^[16],在无组织排放源的下风向设置 4 个不同的

采样点,在上风向设置 1 个参照点,在距离污染源约 10 m 处.具体采样过程如下:在 2018 年 1—12 月,每月 1 次,在每个采样点每次采集 3 个恶臭样品,采样时间分别为:10:00 am、2:00 pm 和 6:00 pm,将 3 个恶臭样品的最大浓度作为该采样点样品浓度.取 4 个不同采样点恶臭样品的最大浓度作为每月一次的恶臭样品的分析浓度.全年 12 个样品用 M1—M12 表示.

1.2 样品分析

在本研究当中,挥发性脂肪酸采用动态固相微萃取-气相色谱法测定,具体分析过程参照文献[17]:将装有样品的苏玛罐连接到固相微萃取采集室一端,使用恒流低流速采样泵抽取一定体积的气体样品,同时对萃取采集室加热,待一定的萃取时间后,将萃取纤维取出并转移至进样口处解析,通过气相色谱仪分析得到萃取后的 VFAs 谱图.分析采用配 FID 检测器和色谱柱 HP-INNOWAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)的气相色谱仪,分析条件为:载气为氮气(纯度≥99.999%),载气流速 1.5 mL·min⁻¹,不分流进样;进样口温度为 280 °C,检测器温度 300 °C,起始柱温为 75 °C,以 10 °C·min⁻¹程序升温至 180 °C,保持 3 min.标准挥发性脂肪酸混合气体(1 μg·mL⁻¹和 20 μg·mL⁻¹)购于大连大特气体有限公司,采用外标法进行定量分析.

醛、酮类化合物的测定参照高效液相色谱法(HJ 683—2014),色谱柱:C₁₈柱,4.60 mm×250 mm,粒径 5.0 μm.流动相:乙腈/水.梯度洗脱,65%乙腈保持 25 min,25—35 min 内乙腈从 65%线性增加至 100%,35—40 min 内乙腈再减至 65%,保持 10 min.流速:1.0 mL·min⁻¹.检测波长:360 nm.进样量:20 μL.直接购买市售有证的醛酮类-2,4-二硝基苯胺衍生物标准溶液,根据标准色谱图各组分的保留时间定性,采用色谱峰面积外标法定量.

其他恶臭物质采用冷阱富集-气质联用(GC/MS)技术,具体分析过程参照文献[8]:用预浓缩仪自动抽取标准状态下气体样品 200 mL,采集的样品气体经过 Entech 7200 冷阱预浓缩系统浓缩,进入气相色谱质谱仪系统(Agilent 7890/5975C)进行分析测定.气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS(60 m×0.32 mm×1.0 μm),载气:氮气(≥99.999%),载气流速:1.5 mL·min⁻¹,进样方式:不分流进样,柱温:35 °C 保持 5 min,以 5 °C·min⁻¹升温至 150 °C,然后再以 15 °C·min⁻¹升温到 220 °C 保持 7 min;进样口温度 100 °C.质谱条件:离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,接口温度 280 °C,扫描范围:m/z 15—300,扫描速度 5 amu·s⁻¹,EI 源条件 70 eV,扫描模式 SIM/SCAN.使用含有 120 种恶臭物质(芳香烃 18 种,卤代烷烃类 35 种,烯烃 13 种,烷烃 28 种,醇、醛、酮、酯醚等含氧有机物共 23 种,其他含硫类 3 种)的混合标准气体(美国 Spectra Gases 公司)对标准曲线进行校准.样品定性通过各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索来进行,定量则使用内标法,内标物质为:溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5、对溴氟苯.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同采样时间恶臭物质成分分析

从全年的角度进行分析,在本研究中,检测出的恶臭物质共有 41 种.将每种物质 12 个月的平均浓度作为分析浓度.通过表 1 可以看出,检测到的芳香烃物质共有 7 种,各物质检出频次高低顺序为:甲苯、苯乙烯、邻-乙基甲苯(12 次)>间/对-二甲苯、苯(11 次)>1,2,4-三甲苯、对-二乙苯(9 次).检测到的 7 种芳香烃分析浓度最大的为间/对-二甲苯,浓度为 20.16 μg·m⁻³;其次是苯,浓度为 19.05 μg·m⁻³.类似地,在本研究中检测到的烷烃物质共有 10 种,各种物质的检出频次高低顺序为:2-甲基丁烷、戊烷(12 次)>异丁烷、2-甲基庚烷(9 次)>丙烷、甲基环戊烷、2,4-二甲基戊烷、3-甲基己烷(8 次)>辛烷、正庚烷(7 次).10 种烷烃分析浓度最大的为 2-甲基丁烷,浓度为 10.15 μg·m⁻³;其次是丙烷,浓度为 7.03 μg·m⁻³.检测到的烯烃类物质共有 5 种,各种物质的检出频次高低顺序为:柠檬烯、α-蒎烯(12 次)>1-丁烯(10 次)>丙烯、β-蒎烯(9 次).5 种烯烃类物质分析浓度最大的为柠檬烯,浓度为 15.92 μg·m⁻³,远高于检测到的其他 4 种烯烃的分析浓度.检测到的硫化物共有 4 种,硫化氢和二甲二硫醚都被检出 12 次,甲硫醇和甲硫醚都被检出 8 次.其中二甲二硫醚的分析浓度为 16.87 μg·m⁻³,硫化氢的分析浓度为 11.08 μg·m⁻³.检测到的醇类主要是乙醇,检测频次为 12 次,分析浓度为 780.6 μg·m⁻³.检测到的酯类物质有 3 种,检出频次都为 12 次,但乙酸乙酯的分析浓度最高为 23.76 μg·m⁻³.检测到的羰基类物质共

有6种,乙醛、丁醛、丙酮和2-丁酮都被检出12次,戊醛和甲醛都被检出7次.分析浓度最大的为丁醛,浓度为 $20.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;其次是2-丁酮,浓度为 $14.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.检测到的挥发性脂肪酸共有6种,乙酸和丙酸都被检出12次,丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸都被检出8次.分析浓度最大的为乙酸,浓度为 $9.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;其次是丙酸,浓度为 $6.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

表1 不同采样时间样品中各种恶臭化合物浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)Table 1 Concentration of each odorous compound in the gaseous samples at different sampling time($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

化合物类别 Compound species	恶臭成分 Odorous constituent	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
芳香烃	苯	n.d.	13.9	21.2	17.5	21.6	39.4	29.1	36.7	22.6	15.8	7.2	3.6
	甲苯	6.1	7.4	18.3	22.7	19.4	29.6	52.5	31.2	18.2	10.9	8.5	4.2
	苯乙烯	3.6	12.5	16.3	15.2	8.4	19.9	25.8	21.3	16.4	12.6	7.1	3.5
	间/对二甲苯	9.2	15.3	10.1	7.6	22.9	39.3	55.1	45.6	17.5	12.7	6.6	n.d.
	1,2,4-三甲苯	3.6	n.d.	6.3	n.d.	7.2	13.1	16.9	8.5	9.7	5.8	2.9	n.d.
	邻-乙基甲苯	5.2	4.9	5.4	8.5	7.8	17.5	15.3	21.6	10.7	8.4	6.2	2.7
	对-二乙苯	n.d.	n.d.	3.7	2.4	6.5	6.5	8.9	11.3	7.2	5.7	2.9	n.d.
	总和	27.7	54	81.3	73.9	93.8	165.3	203.6	176.2	102.3	71.9	41.4	14.0
烷烃	丙烷	n.d.	n.d.	6.2	3.5	4.6	16.2	13.7	15.9	7.8	5.3	n.d.	n.d.
	异丁烷	n.d.	1.2	1.8	3.2	2.9	4.5	5.3	8.6	4.1	2.7	n.d.	n.d.
	2-甲基丁烷	3.8	6.9	7.6	10.4	8.5	21.3	26.5	18.7	9.4	5.2	1.1	2.5
	戊烷	2.4	5.5	4.8	6.7	8.1	12.3	14.5	10.9	5.9	7.6	4.2	1.5
	甲基环戊烷	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	2.5	3.8	4.6	5.1	2.5	3.2	1.7	n.d.
	2,4-二甲基戊烷	1.4	1.8	n.d.	n.d.	4.7	5.1	3.9	6.4	3.2	2.5	n.d.	n.d.
	3-甲基己烷	n.d.	n.d.	n.d.	2.4	3.2	2.8	5.8	6.7	4.5	3.8	2.1	n.d.
	辛烷	n.d.	1.5	2.8	n.d.	n.d.	3.6	5.5	4.9	2.7	2.1	n.d.	n.d.
	正庚烷	n.d.	n.d.	n.d.	2.3	1.2	6.1	4.7	5.6	3.9	1.8	n.d.	n.d.
	2-甲基庚烷	n.d.	n.d.	2.9	1.4	1.7	5.6	6.4	4.5	2.8	2.1	1.7	n.d.
总和	7.6	16.9	26.1	31.5	37.4	81.3	90.9	87.3	46.8	36.3	10.8	4.0	
烯烃	丙烯	n.d.	n.d.	3.5	1.6	1.9	6.2	5.6	7.7	3.5	4.1	2.4	n.d.
	1-丁烯	n.d.	1.2	2.1	2.5	3.6	9.3	6.4	7.2	4.8	3.9	1.2	n.d.
	α -蒎烯	2.6	2.1	3.2	1.9	4.7	8.5	9.6	13.2	6.8	5.7	3.5	2.9
	β -蒎烯	n.d.	n.d.	2.3	3.4	4.9	6.8	5.7	9.1	4.5	5.2	3.6	n.d.
	柠檬烯	3.5	5.2	12.3	13.2	18.1	26.7	32.6	29.8	21.4	15.7	7.9	4.6
总和	6.1	8.5	23.4	22.6	33.2	57.5	59.9	67	41	34.6	18.6	7.5	
硫化物	硫化氢	4.7	6.6	5.3	13.1	12.5	24.7	16.8	19.1	9.4	9.9	5.2	5.6
	甲硫醚	n.d.	n.d.	2.5	1.6	2.5	3.6	5.8	6.9	3.2	2.1	n.d.	n.d.
	二甲二硫醚	3.9	8.5	7.8	9.1	14.7	43.2	37.8	31.5	19.4	13.6	8.7	4.2
	甲硫醇	n.d.	n.d.	1.2	1.9	1.6	3.2	5.3	4.5	2.6	1.8	n.d.	n.d.
	总和	8.6	15.1	16.8	25.7	31.3	74.7	65.7	62	34.6	27.4	13.9	9.8
醇类	乙醇	326.3	415.4	862.1	526.9	394.5	997.6	1854	2016	843.8	567.1	254.3	308.9
酯类	乙酸乙酯	6.1	7.9	9.1	16.4	36.2	44.8	51.3	49.5	30.6	18.8	9.2	5.2
	乙酸丁酯	5.5	8.3	7.4	12.1	26.6	30.7	29.2	22.7	18.8	10.9	6.5	3.6
	乙酸丙酯	7.8	6.2	8.1	10.9	19.7	21.4	26.6	27.6	15.3	12.6	9.9	6.5
	总和	19.4	14.5	24.6	39.4	82.5	96.9	107.1	99.8	64.7	42.3	25.6	15.3
羰基类	甲醛	n.d.	n.d.	4.7	1.6	1.9	4.7	6.9	3.2	2.4	n.d.	n.d.	n.d.
	乙醛	1.6	1.5	2.8	5.3	3.7	6.8	9.7	4.9	3.4	3.1	2.2	1.9
	丁醛	7.1	15.4	18.5	15.9	20.1	18.7	38.5	40.1	35.3	16.8	11.4	6.2
	戊醛	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	2.3	5.5	3.6	4.9	3.1	2.8	n.d.	n.d.
	丙酮	3.7	8.7	5.2	6.8	9.6	18.4	22.9	32.5	16.1	17.2	10.8	6.1
	2-丁酮	7.8	6.6	8.1	15.7	10.3	27.2	32.4	25.9	13.5	11.6	8.2	5.8
	总和	20.2	32.2	39.3	47	47.9	81.3	114	111.5	73.8	51.5	32.6	20.0
挥发性脂肪酸	乙酸	1.9	3.3	5.1	5.8	8.4	16.3	13.5	19.6	12.7	14.2	6.5	2.8
	丙酸	2.4	1.6	5.8	6.7	6.3	13.8	9.7	11.3	8.5	7.1	4.9	1.3
	丁酸	n.d.	n.d.	2.1	1.3	1.7	2.4	3.6	4.8	2.1	1.5	n.d.	n.d.
	异丁酸	n.d.	n.d.	1.8	2.4	1.9	6.5	5.9	5.7	3.2	3.5	n.d.	n.d.
	戊酸	n.d.	n.d.	2.6	3.2	4.8	7.9	6.1	7.3	4.5	3.6	n.d.	n.d.
	异戊酸	n.d.	n.d.	2.5	3.6	4.1	8.6	7.4	7.9	5.1	4.7	n.d.	n.d.
	总和	4.3	4.9	17.3	23	27.2	49	46.2	56.6	36.1	34.6	11.4	4.1

注:n.d. not detected.

在本研究当中,结合全年分析结果,从检出频次及检出浓度分析,芳香烃中主要的恶臭物质为苯、甲苯和间/对二甲苯;烷烃中主要的恶臭物质为 2-甲基丁烷、丙烷和戊烷;烯烃中主要的恶臭物质为柠檬烯,据文献报道^[18],柠檬烯是生活垃圾处置过程中产生的典型恶臭物质;硫化物中主要的恶臭物质为硫化氢和二甲二硫醚;醇类主要是乙醇;酯类物质主要是乙酸乙酯;羰基类中主要的恶臭物质为丁醛和 2-丁酮;挥发性脂肪酸中主要的恶臭物质为乙酸和丙酸。

2.2 不同采样时间恶臭物质总浓度分析

通过对每类化合物的浓度进行累加,得到恶臭污染物的总浓度和组成随采样时间的变化趋势,见图 1。由图 1 可以看出,随采样时间的改变,恶臭污染物的浓度变化比较明显,尤其是季节性变化非常显著。在采集的所有样品中,恶臭污染物的浓度范围是 383.6—2676.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。恶臭污染物的浓度在夏季明显高于其他季节,6 月份、7 月份和 8 月份恶臭污染物的浓度分别为 1603.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、2541.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 2676.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,将三者的平均值 2273.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 作为夏季恶臭污染物的浓度。在夏季脂肪酸的平均浓度为 50.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;芳香烃的平均浓度为 181.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;烷烃的平均浓度为 86.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;烯烃的平均浓度为 61.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;硫化物的平均浓度为 67.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;醇类的平均浓度为 1622.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;酯类的平均浓度为 101.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;羰基类的平均浓度为 102.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。8 种恶臭物质的浓度都普遍高于其他季节。夏季恶臭物质浓度大多高于其他季节,原因除了夏季高温高湿使得垃圾降解较快之外,还有夏季垃圾成分中多果蔬垃圾,使得有机物含量比例增大,造成生物降解过程活跃,产生较多恶臭物质。相反地,检测到的恶臭污染物在温度较低的月份浓度偏低,11 月份、12 月份、1 月份和 2 月份恶臭污染物浓度分别为:408.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、383.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、420.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、561.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。恶臭污染物的组成随采样时间改变也会发生改变,检测到的 8 类物质中,其中醇类物质含量最高,在采集的所有样品中,质量浓度百分比为:52.8%—80.6%。乙醇主要来源于生活垃圾中有机物的降解,尤其是厨余垃圾降解。

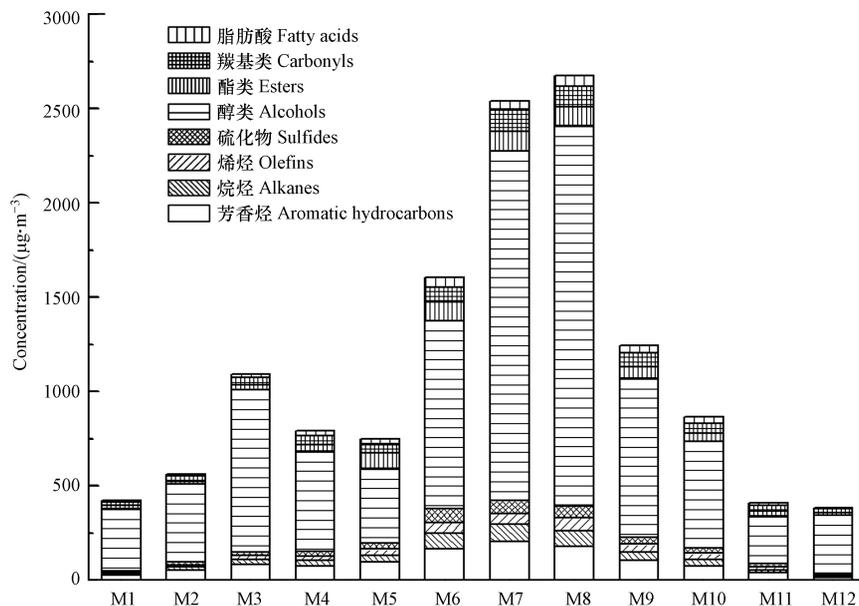


图 1 不同采样时间恶臭污染物的浓度和组成特征

Fig.1 The total concentration and composition characteristics of odorous compounds in the gaseous samples at different sampling time

2.3 不同采样时间恶臭污染评价

恶臭物质造成的恶臭污染受物质浓度高低及嗅阈值两方面的影响^[19-20]。基于两方面的影响因素,采用阈稀释倍数作为单一恶臭物质的污染评估指标。混合恶臭气体中,某种恶臭物质的阈稀释倍数越高,其在臭气中的贡献值就越大,因此,造成臭气污染的主要物质不是物质浓度最高的恶臭物质,而是阈稀释倍数最大的恶臭物质^[21-22]。阈稀释倍数的具体计算方法如公式(1):

$$D_i = C_i / C_i^T \quad (1)$$

式中, D_i 为第 i 种恶臭物质的阈稀释倍数, 无量纲; C_i 为第 i 种恶臭物质的物质浓度; C_i^T 为第 i 种恶臭物质的嗅阈值, 可参考文献[23]数据。

在本研究当中, 根据公式(1)计算检测到各种恶臭物质的阈稀释倍数, 部分计算结果见表 2。忽略阈稀释倍数 $D_i < 1$ 的恶臭物质, 大量研究表明阈稀释倍数低于 1 的物质几乎不造成恶臭污染^[18]。恶臭物质的阈稀释倍数受采样时间的影响, 这是由于在不同的采样时间, 恶臭成分的浓度差别较大。但对阈稀释倍数影响较大的是恶臭物质的嗅阈值。通过表 2 可以看出, 在采集的 12 次恶臭样品中, 其中对-二乙苯的阈稀释倍数大于 1 的有 M3—M11。硫化氢阈稀释倍数都大于 1, 最大值为 39.8。二甲二硫醚的阈稀释倍数大于 1 的有 M5—M10。乙醛、戊醛和戊酸的阈稀释倍数大于 1 的有 M4—M10。丁醛的阈稀释倍数大于 1 的有 M3—M12。乙酸的阈稀释倍数大于 1 的有 M6 和 M8。丁酸和异戊酸的阈稀释倍数大于 1 的有 M3—M10。乙酸丁酯的阈稀释倍数大于 1 的有 M5—M9。从阈稀释倍数的角度分析, 对垃圾转运站环境空气恶臭贡献较大的物质主要为: 硫化氢、戊酸、异戊酸、丁醛、丁酸、对-二乙苯等。

表 2 不同采样时间恶臭物质的阈稀释倍数

Table 2 Threshold of diluted multiples of odors at different sampling time

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
对-二乙苯	—	—	1.6	1.0	2.8	2.8	3.9	4.9	3.1	2.5	1.3	—
硫化氢	7.6	10.7	8.6	21.0	20.2	39.8	27.1	30.8	15.2	16.0	8.4	9.0
二甲二硫醚	—	—	—	—	1.6	4.7	4.1	3.4	2.1	1.5	—	—
乙醛	—	—	—	1.8	1.3	2.3	3.3	1.7	1.2	1.1	—	—
丁醛	—	—	8.4	7.2	9.1	8.5	17.5	18.2	16.1	7.6	5.2	2.8
戊醛	—	—	—	1.1	1.4	3.4	2.3	3.1	1.9	1.8	—	—
乙酸丁酯	—	—	—	—	1.7	1.9	1.8	1.4	1.2	—	—	—
乙酸	—	—	—	—	—	1.0	—	1.2	—	—	—	—
丁酸	—	—	2.8	1.7	2.3	3.2	4.8	6.4	2.8	2.0	—	—
戊酸	—	—	—	18.8	28.2	46.5	35.9	42.9	26.5	21.2	—	—
异戊酸	—	—	6.9	10.0	11.4	23.9	20.6	21.9	14.2	13.1	—	—

用阈稀释倍数加和得到的理论臭气浓度, 可看作是恶臭污染的综合评估指标, 具体计算方法如下: 对照第 i 种物质的嗅阈值 C_i^T , 利用式(1)计算各恶臭物质的阈稀释倍数 D_i ; 对前 n 项恶臭物质的阈稀释倍数做总和模型法, 如式(2)所示, 即得到样品的理论臭气浓度 OU_T 。

$$OU_T = \sum_{i=1}^n D_i \quad (2)$$

在 M1—M12 样品中, 总的理论臭气浓度计算结果随采样时间的变化趋势如图 2 所示。

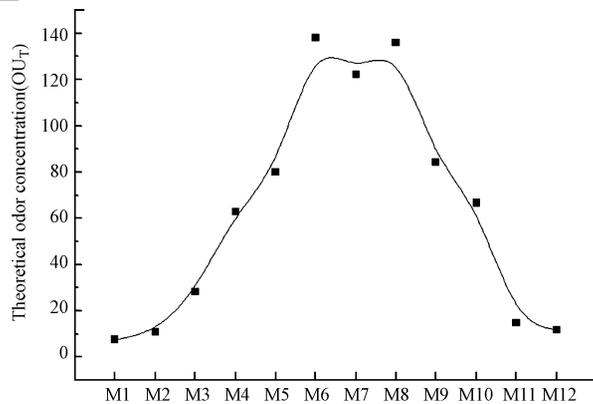


图 2 不同采样时间恶臭样品理论臭气浓度

Fig.2 The theoretical odor concentration in the gaseous samples at different sampling time

在 M1—M12 中, 恶臭样品的总的理论臭气浓度先升高后降低, 主要是由于在 M1—M12 采样过程

中,环境温度先升高后降低,温度是影响恶臭强度的关键因素.M1 的理论臭气浓度最低为 7.6,M6 的理论臭气浓度最高为 138.1,M12 的理论臭气浓度又降到 11.9.将理论臭气浓度最高的 M6 作进一步分析发现,戊酸、硫化氢和异戊酸臭阈值较低,阈稀释倍数较大,对总的理论臭气浓度贡献指数分别为 33.7%、28.9%和 17.3%.将 M6、M7 和 M8 三者的理论臭气浓度平均值 132.1 作为夏季样品的理论臭气浓度.

2.4 不同采样时间恶臭样品指标评分结果分析

在本研究当中,基于恶臭污染的独特性,综合考虑恶臭污染物的检出率、嗅阈值和物质浓度,采用指标评分法筛选主要恶臭污染物.主要恶臭污染物筛选指标赋值如表 3 所示.

表 3 主要恶臭污染物筛选指标赋值

Table 3 Evaluation of indicators of the main odorous pollutants

检出率 Frequency		嗅阈值 Threshold		物质浓度 Concentration	
分级 Classification/%	赋值 Score	分级 Classification($\times 10^{-6}$)	赋值 Score	分级 Classification($\times 10^{-9}$)	赋值 Score
100	10	10^{-6}	10	20	10
90—80	9	10^{-5}	9	20—10	9
80—70	8	10^{-4}	8	10—5	8
70—60	7	10^{-3}	7	5—3	7
60—50	6	10^{-2}	6	3—2	6
50—40	5	0.1—0.5	5	2—1	5
40—30	4	0.5—1	4	1—0.5	4
30—20	3	1—10	3	0.5—0.3	3
20—10	2	10—100	2	0.3—0.15	2
<10	1	>100	1	<0.15	1

参照表 3 的指标评分法对检出的恶臭物质进行赋值,然后计算各种恶臭物质的综合评分,评分结果见表 4.在苯类物质中,综合分值较高的是甲苯、苯乙烯和间/对-二甲苯.在检测到的 10 种烷烃类物质中,戊烷综合分值最高.在烯烃类物质中,综合分值较高的是柠檬烯、 α -蒎烯和 1-丁烯.硫化物中主要是硫化氢和二甲二硫醚综合分值较高.羰基类中丁醛综合分值最高,其次是乙醛和 2-丁酮.

表 4 恶臭污染物综合评分

Table 4 Comprehensive scores of the main odorous pollutants

序号 Number	恶臭物质 Odorous compound	分子式 Molecular formula	物质浓度分级 Concentration classification($\times 10^{-9}$)	检出率分级 Frequency classification/%	嗅阈值分级 Threshold classification($\times 10^{-6}$)	综合分值 Comprehensive score
1	甲苯	C_7H_8	4.6	92	0.33	22
2	苯乙烯	C_8H_8	2.9	100	0.035	22
3	间/对-二甲苯	$(CH_3)_2C_6H_4$	4.3	92	0.041	22
4	戊烷	C_5H_{12}	2.2	100	1.4	19
5	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	2.6	100	0.038	22
6	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	0.9	100	0.018	20
7	1-丁烯	C_4H_8	1.4	83	0.36	19
8	硫化氢	H_2S	7.3	100	0.00041	26
9	二甲二硫醚	$C_2H_6S_2$	4.0	100	0.0022	24
10	丁醛	C_4H_8O	6.3	100	0.00067	26
11	乙醛	C_2H_4O	2.0	100	0.0015	22
12	2-丁酮	C_4H_8O	4.5	100	0.44	22
13	乙酸	$C_2H_4O_2$	3.4	100	0.006	24
14	丙酸	$C_3H_6O_2$	2.0	100	0.0057	23
15	乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	6.4	100	0.87	22
16	乙酸丁酯	$C_6H_{12}O_2$	2.9	100	0.016	22
17	乙酸丙酯	$C_5H_{10}O_2$	3.2	100	0.24	22

脂肪酸中主要是乙酸和丙酸的综合分值较高.检测到的3种酯类物质的综合分值相同,说明从综合分值角度考虑,三者造成的恶臭污染程度相同.综合评分排在前十位的恶臭物质是:硫化氢、丁醛、二甲二硫醚、乙酸、丙酸、甲苯、苯乙烯、间/对-二甲苯、柠檬烯和乙酸丁酯,可将这10种恶臭物质作为该垃圾转运站环境空气中的典型恶臭物质.

3 结论 (Conclusion)

(1)本研究针对转运站环境空气样品,检出的恶臭物质共41种,可分为8大类:芳香烃、烷烃、烯烃、硫化物、羰基类、醇类、酯类和挥发性脂肪酸.从检出频次和检出浓度分析,芳香烃中主要的恶臭物质为苯、甲苯和间/对-二甲苯;烷烃中主要的恶臭物质为2-甲基丁烷、丙烷和戊烷;烯烃中主要的恶臭物质为柠檬烯;硫化物中主要的恶臭物质为硫化氢和二甲二硫醚;醇类主要是乙醇;酯类物质主要是乙酸乙酯;羰基类中主要的恶臭物质为丁醛和2-丁酮;挥发性脂肪酸中主要的恶臭物质为乙酸和丙酸.

(2)本研究针对转运站环境空气样品,在全年采集的样品中,恶臭污染物的总浓度范围是383.6—2676.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.恶臭污染物的总浓度和理论臭气浓度随季节变化较明显,两者在夏季数值分别为2273.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和132.1,要明显高于其他季节,原因除了夏季高温高湿使得垃圾降解较快之外,还有夏季垃圾成分中多果蔬垃圾,使得有机物含量比例增大,造成生物降解过程活跃,产生较多恶臭物质.在生活垃圾转运站及其周边,必须对夏季高温引发的环境空气恶臭污染高度关注,采取必要的措施控制恶臭污染.同时本研究还发现恶臭污染物的组成随采样时间改变也会发生改变,检测到的8类物质中,其中醇类物质含量最高,在所有样品中,乙醇质量浓度百分比为:52.8%—80.6%.

(3)基于恶臭污染的独特性,综合考虑恶臭污染物的检出率、嗅阈值和物质浓度,采用指标评分法筛选主要恶臭污染物.指标评分法结果显示,排在前十位的恶臭物质是:硫化氢、丁醛、二甲二硫醚、乙酸、丙酸、甲苯、苯乙烯、间/对-二甲苯、柠檬烯和乙酸丁酯.所以在本研究当中,可将以上10种物质作为垃圾转运站环境空气典型恶臭污染物.

参考文献 (References)

- [1] 包景岭,李伟芳,邹克华. 浅议恶臭污染的健康风险研究[J]. 城市环境与城市生态,2012,25(4):5-7.
BAO J L, LI W F, ZOU K H. Research status of health risk of odor pollution[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2012, 25(4): 5-7 (in Chinese).
- [2] 韩博,吴建会,王凤炜,等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. 中国环境科学,2013,33(3):416-422.
HAN B, WU J H, WANG F W, et al. Characterization of industrial odor sources[J]. China Environmental Science, 2013, 33(3): 416-422 (in Chinese).
- [3] TASSI F, MONTGROSSI G, VASELLI O, et al. Degradation of C2-C15 volatile organic compounds in a landfill cover soil[J]. The Science of the Total Environment, 2009, 407(15): 4513-4525.
- [4] 李伟芳,李昌建,曹阳,等. 天津市环境空气恶臭污染状况与典型气态污染物识别[J]. 环境科学研究,2014,27(6):567-574.
LI W F, LI C J, CAO Y, et al. Odor pollution conditions and typical gaseous pollutants in urban ambient air in Tianjin City[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(6): 567-574 (in Chinese).
- [5] 方晶晶,章骅,吕凡,等. 生活垃圾收运过程中恶臭暴露的健康风险评估[J]. 中国环境科学,2015,35(3):906-916.
FANG J J, ZHANG Y, LV F, et al. Health risk assessment of exposure to odorous pollutants emitted from the transportation process of MSW [J]. China Environmental Science, 2015, 35(3): 906-916 (in Chinese).
- [6] VILAVERTE L, NADAL M, FIGUERAS M, et al. Volatile organic compounds and bioaerosols in the vicinity of a municipal waste organic fraction treatment plant. Human health risks[J]. Environmental Science and Pollution Research (International), 2012, 19(1): 96-104.
- [7] LERNER J, SANCHEZ E, SAMBETH J, et al. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina[J]. Atmospheric Environment, 2012, 55: 440-447.
- [8] 芦会杰. 典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价[J]. 环境科学,2017,38(8):3178-3184.
LU H J. Odor emission characteristics and pollution evaluation from typical household rubbish disposal facilities [J]. Environmental Science, 2017, 38(8): 3178-3184 (in Chinese).
- [9] GAO S, BAI Z P, WANG X Y, et al. Cancer risk assessment of volatile organic compounds in an ornament market in Tianjin, China [R]. International Symposium on Public Health and Environmental Protection (PHEP), Macau, China, 2012.
- [10] LI G, ZHANG Z, SUN H, et al. Pollution profiles, health risk of VOCs and biohazards emitted from municipal solid waste transfer station and

- elimination by an integrated biological-photocatalytic flow system: A pilot-scale investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251:147-154.
- [11] 孙杰,王跃思,吴方堃,等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. *环境科学*, 2010, 31(7):1438-1443.
SUN J, WANG Y S, WU F K, et al. Concentration and change of VOCs in summer and autumn in Tangshan[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(7):1438-1443(in Chinese).
- [12] 李雷,李红,王学中,等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J]. *环境科学*, 2013, 34(12):4558-4564.
LI L, LI H, WANG X Z, et al. Pollution Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12):4558-4564(in Chinese).
- [13] 周裕敏,郝郑平,王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价[J]. *环境科学*, 2011, 32(12):3566-3570.
ZHOU Y M, HAO Z P, WANG H L. Health assessment of atmospheric volatile organic compounds in urban rural juncture belt area [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12):3566-3570(in Chinese).
- [14] 闫凤越,邹克华,李伟芳,等. 垃圾填埋场恶臭气体的指纹谱[J]. *环境化学*, 2013, 32(5):854-859.
YAN F Y, ZOU K H, LI W F, et al. Research of odor pollutant's fingerprints in ambient air of landfill area [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5):854-859(in Chinese).
- [15] 张妍,王元刚,卢志强. 我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析[J]. *环境科学*, 2015, 36(10):3603-3610.
ZHANG Y, WANG Y G, LU Z Q. Odor emission characteristics from biochemical treatment facilities of kitchen waste in China [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10):3603-3610(in Chinese).
- [16] 姬亚芹,陈丽,宫庆超,等. 恶臭排放规律及其采样和分析方法[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(3):132-136.
JI Y Q, CHEN L, GONG Q C, et al. Malodorous emission law and the method of sampling and analysis [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(3):132-136(in Chinese).
- [17] 孟洁,王亘,韩萌,等. 动态固相萃取—气相色谱法测定环境空气中挥发性脂肪酸的研究[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12):1611-1615.
MENG J, WANG G, HAN M, et al. Analysis of six volatile fatty acids in air using dynamic solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(12):1611-1615(in Chinese).
- [18] 羌宁,王红玉,赵爱华,等. 生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(2):513-519.
QIANG N, WANG H Y, ZHAO A H, et al. Odor emission rate of municipal solid waste from landfill working area [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2):513-519(in Chinese).
- [19] 赵鹏,刘杰民,伊芹,等. 异味污染评价与治理研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(1):310-325.
ZHAO P, LIU J M, YI Q, et al. Advance on the study of odor assessment and treatment [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1):310-325(in Chinese).
- [20] 孙中涛,楼紫阳,王罗春,等. 混合生活垃圾恶臭特性及评估方法研究[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(11):11-15.
SUN Z T, LOU Z Y, WANG L C, et al. Characteristics of odor emission from mixed waste and the odor evaluation process [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, 37(11):11-15(in Chinese).
- [21] 王亘,孟洁,商细彬,等. 国外恶臭污染管理办法对我国管理体系构建的启示[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(8):1337-1345.
WANG G, MENG J, SHANG X B, et al. The enlightenment of foreign odor management approaches for its establishment in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(8):1337-1345(in Chinese).
- [22] 赵岩,陆文静,王洪涛,等. 城市固体废物处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(7):1804-1810.
ZHAO Y, LU W J, WANG H T, et al. Evaluation index system of odor pollution for municipal solid waste treatment facilities [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(7):1804-1810(in Chinese).
- [23] 王亘,翟增秀,耿静,等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定[J]. *安全与环境学报*, 2015, 6:348-351.
WANG G, ZHAI Z X, GENG J, et al. Testing and determination of the olfactory thresholds of the 40 kinds of typical malodorous substances [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 6:348-351(in Chinese).