

分 类 号 X799.3

单位代号 10256

密 级 公开

学 号 ys1310201012



上海电力学院

SHANGHAI UNIVERSITY OF ELECTRIC POWER

硕 士 学 位 论 文

Dissertation for Master's Degree

生活垃圾恶臭组分源识别及恶臭药剂 精准控制研究

学 位 申 请 人 : 孙中涛

指 导 教 师 : 楼紫阳

学 科 专 业 : 化学工程与技术

化学工艺

学 位 类 别 : 工学硕士

所 属 院 系 : 环境与化学工程学院

2016 年 3 月

分 类 号 X799.3
单位代号 10256

密 级 公开
学 号 ys1310201012

上海电力学院硕士学位论文

生活垃圾恶臭组分源识别及恶臭药剂精准 控制研究

<http://www.ixueshu.com>

学位申请人： 孙中涛

指 导 教 师： 楼紫阳

学 科 专 业： 化学工程与技术

化学工艺

学 位 类 别： 工学硕士

论文定稿日期： 2016 年 3 月

上海电力学院学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：孙中涛

日期：2016年5月22日

<http://www.ixueshu.com>

上海电力学院学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海电力学院可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□，在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密☑。

（请在以上方框内打“√”）

学位论文作者签名：孙中涛

指导教师签名：

日期：2016年5月22日

日期：2016年5月22日

生活垃圾恶臭组分源识别及药剂精准控制研究

摘 要

随着城镇化的不断推进和居民生活水平的提高，生活垃圾产量急剧增加，到 2014 年达到了 1.78 亿吨，并且垃圾处理设施与居民区距离日益逼近，随之而来的是垃圾产生的恶臭问题成为民众投诉的主要诱因。而由于恶臭的复杂性和多变性，使得垃圾恶臭污染的监测、解析、评价等结果不一，导致恶臭污染的控制工作开展不顺利。为此，本文针对生活垃圾降解过程，进行了恶臭释放规律的研究，探讨了生活垃圾处理与处置各个过程下的恶臭组分，比较和建立了恶臭的监测评价方法，并有针对性的进行了恶臭的源头削减探索实验，主要的研究结果如下：

(1) 生活垃圾在厌氧和好氧状态（通气量 $50\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{kg})$ ）下，在第五天达到臭气浓度的峰值，分别为 6000 和 3000（无量纲），厌氧增加了恶臭污染的程度， H_2S 的释放主要集中在生活垃圾开始处理第 5~10 天内， NH_3 的释放主要在第 10~20 天，曝气组的 H_2S 和 NH_3 释放浓度要高于厌氧组；检测出的挥发性有机物（VOCs）主要为烃类、烯烃、炔烃、苯系物、含氧化合物、氯代苯及硫化物等。反应前 9 天各组的总挥发性有机物（TVOCs）浓度呈现上升趋势，然后开始递减。其中厌氧组 TVOCs 浓度最高可达到 $3600\text{mg}/\text{m}^3$ ，要大于曝气组（ $2000\text{mg}/\text{m}^3$ ），且含硫化物、含氧化合物和苯系物是生活垃圾降解释放 TVOCs 的主要贡献组分。

(2) 针对徐浦垃圾转运站，进行了不同区域恶臭的组分和浓度监测。共检测出 94 种恶臭污染物质，分为 5 大类：烃类（芳香烃外）、苯系物、卤代物、含氧化合物、其他（ NH_3 、 H_2S 和 CS_2 等）。其中检出浓度最高的为 NH_3 （1334~3802ppb）和烃类（131~224ppb），其次为含氧化合物

(10~100ppb)和 H_2S (15~40ppb), 而其他的 VOCs 组分的浓度都低于 1ppb。通过综合评分法筛选出徐浦中转站 20 种优先控制污染物, 分别为 H_2S , 甲苯, NH_3 , 乙苯, 邻,间,对-二甲苯, 二氯甲烷, 丙烷, 苯, 环戊烷, 丙酮, 丁酮, 乙酸乙酯, 苯乙烯, 辛烷, 环戊酮, 甲基异丁基酮, CS_2 。对比讨论臭气浓度(OC)、理论臭气浓度(TOC)、电子鼻(EN)、总物质浓度(TCC)对恶臭的评价优缺点: 在低浓度下 OC 不太适合恶臭污染的评价, 而电子鼻在科学驯化其内部传感器的前提下, 可用于部分代替人工嗅辨的检测。TOC 主要用来评价对恶臭组分对恶臭污染程度的贡献大小评价, TCC 从客观表现恶臭组分的浓度大小。

(3) 老港填埋场所有监测点的臭气浓度都高于 3500, H_2S 和 NH_3 的平均浓度为 0.24 mg/m^3 和 0.34 mg/m^3 , 检出的 VOC 组分中, 含硫化合物、含氧化合物、苯系物、烃类、其他 VOCs 组分分别占 TCC 的比例为, 16%、34%、11.4%、30%、1%。从理论臭气浓度分析, 硫化合物和含氧化合物是主要的两个恶臭贡献族。综合评分法筛选出的 11 种主要污染物质, 分别为 H_2S , 二乙基二硫醚, NH_3 , 邻-二甲苯, 甲苯, 苯, 4-乙基甲苯, 二甲基二硫醚, 乙酸乙酯, 乙苯, 1,3,5-三甲苯。

(4) 国清垃圾堆肥厂检测到臭气浓度较高, 平均值为 6062, NH_3 浓度整体低于《恶臭污染物排放标准》的二级控制标准 1 mg/m^3 , 除了在垃圾入厂坑内检测到一定浓度的 H_2S , 其他点位都没有检测到。含硫化合物和含氧化合物占绝对的恶臭贡献率, 分别为 40%和 44%。通过综合评分法筛选出 12 种优先控制污染物, 分别为: 二甲基二硫醚, 邻-二甲苯, 乙苯, 二乙基二硫醚, 苯, 甲苯, NH_3 , H_2S , 乙酸乙酯, 环己烷。

(5) 比选了苯甲酸钠、山梨酸钠、脱氢乙酸、尼泊混合金酯、硝酸钠、纳他霉素五种抑制剂和 N1 菌体、S1 菌体、粉体制剂和 EM 菌四种除臭剂, 对垃圾发酵产生恶臭的控制作用。其中, 在抑制剂的筛选中, 硝酸钠和纳他霉素对垃圾厌氧发酵速率的抑制作用最明显, 可作为垃圾处理前期的主要抑制剂, 而除臭剂的筛选结果显示, S1 和 N1 恶臭控制药剂对恶臭的去除效果较明显, 但起效慢, 因此适合用于垃圾填埋处理阶段。

关键词: 生活垃圾, 恶臭源解析, 恶臭主要组分, 药剂控制

THE ANATOMY OF MSW ODOR SOURCES AND REDUCATION OF ODOR EMISSION AT SOURCE

ABSTRACT

MSW was an important source for odor emissions, and the MSW generation rate increased greatly due to the rapid urbanization process and the special living habits of the local citizens. Odor emissions were the main cause from the local resident complaints, since a short distance was often observed between the MSW facilities, such as the rubbish bins, the waste transfer stations, vehicles and the local resident communities. Moreover, the complexity of odorous components and concentration, non-uniform of determined methodology and evaluation methodology resulted in the poor performance of odor control. In this work, the odor emission processes from MSW was investigated, and the main odor components were identified and screened from the different degradation stage of MSW. Odorants from different waste disposal facilities, i.e. Laogang Refuse landfill, Guoqing composting plant, and Xupu transfer station, were sampling and compared. Besides, the odor concentration of these disposal facilities were tested and compared. Some inhibitors were chosen for the odor emission control from the MSW by the reduction of the MSW degradation process. The detailed conclusions were show as bellows:

(1) Odor concentration from the simulated lysimeters were around 3000 and 6000 after the 5 operation days under the anaerobic and aerobic condition, respectively, while H_2S and NH_3 in anaerobic condition were lower than that in aerobic condition. H_2S was found to released from day 5 to day 10, and NH_3 was released from day 10 to day 20. The VOCs (volatile organic compounds) in biogas were mainly Alkanes, Aromatics, Oxgyenated compounds,

Chlorobenzene and sulfide. The concentration of total volatile organic compounds (TVOCs) was rising from the startup to the ninth day, and then declined, with the highest concentration of 3600 mg/m^3 in anaerobic condition and 2000 mg/m^3 in aerobic condition. According to the TOC method (theory odor concentration), Sulfide, Oxygenated compounds and Aromatics were the main components of VOCs.

(2) As the biggest transfer station, Xupu transfer station could treat 3500 ton MSW per day, and 92 species odorants were found here, including H_2S , NH_3 , alkanes, aromatics, oxygenated compounds, halogenated compounds and CS_2 . The concentration of NH_3 was the highest one (1334~3802 ppb), followed by Alkanes (131~224 ppb), Oxygenated compounds (10~100ppb) and H_2S (15~40 ppb). The concentrations of others were all less than 1 ppb. A list including 20 species of odour pollutant for priority control has been advanced, i.e. H_2S , toluene, NH_3 , ethyl benzene, o-xylene, dichloromethane, propane, benzene, m,p-xylene, cyclohexane, carbon disulfide, acetone, butane, heptane, 3-methylhexane, acetic ether, ethane, butanone, methyl isobutyl ketone, styrene.

(3) The odor concentrations of all 9 sampling points in Laogang landfill were greater than 3500 (non-dimensional), and the average concentrations of H_2S and NH_3 were 0.24 mg/m^3 and 0.34 mg/m^3 , respectively. The percentages of total chemical concentrations of individual odor families were 34% (Oxygenated compounds), 30% (Alkanes), 16% (sulfide), 11.4% (Aromatics), and 1% (others). Sulfide and Oxygenated compounds were the main contributors to the odor concentration due to their low threshold concentrations.

(4) The average odor concentration was 6062 in Guoqing composting plant of MSW. The chemical concentration of NH_3 was lower than the limited concentration under Chinese National Standards for emission of odor pollutants (GB14554-93). And H_2S was only determined in the FWDP (Fresh waste dumping pool). Sulfide and Oxygenated compounds were also the main contributors, which took 40% and 44% of the total odor concentration, respectively.

(6) The inhibitors of sodium benzoate, sodium sorbate, dehydroacetic acid, Nipagin esters, sodium nitrate, natamycin were selected to reduce the biodegradation process of the MSW, and sodium nitrate and natamycin were the

two best inhibitors for the MSW degradation during the the early stage of waste degradation. S1 and N1 have good performance for the odor control after 160 hours under the test conditions.

KEY WORDS: MSW, odor pollution, sources identification, odor control

<http://www.ixueshu.com>

目 录

1 绪论	1
1.1 课题背景	1
1.2 目前存在的问题	1
1.3 恶臭研究进展	2
1.3.1 生活垃圾恶臭组分与浓度	2
1.3.2 生活垃圾恶臭监测及评价体系	4
1.3.3 生活垃圾恶臭污染特性	8
1.3.4 生活垃圾恶臭的药剂控制	11
1.4 研究内容及意义	12
1.4.1 研究内容	12
1.4.2 研究意义	13
2 实验装置与实验方法	14
2.1 实验装置与材料	14
2.1.1 恶臭释放规律的研究	14
2.1.2 药剂源头抑制的研究	15
2.1.3 药剂控制恶臭排放的研究	17
2.2 实验分析方法	19
2.2.1 臭气浓度分析方法	19
2.2.2 VOC 分析方法	21
2.2.3 NH_3 分析方法	22
2.2.4 H_2S 分析方法	23
2.3 实验仪器列表	23
3 生活垃圾源恶臭组分及释放规律	25
3.1 结果与讨论	25
3.1.1 恶臭浓度	25
3.1.2 NH_3 和 H_2S 释放规律	27
3.1.3 VOC 释放规律	30
3.1.4 恶臭组分贡献率	36
3.1.5 曝气对垃圾降解的影响	37
3.2 本章小结	38

4 垃圾收运及处置现场恶臭源解析	40
4.1 垃圾中转站	40
4.1.2 实验过程	41
4.1.3 结果与讨论	42
4.2 填埋场	55
4.2.1 实验过程	55
4.2.2 结果与讨论	57
4.3 垃圾堆肥厂	66
4.3.1 实验过程	66
4.3.2 结果与讨论	68
4.4 本章小结	78
5 生活垃圾恶臭源头药剂的控制初步研究	80
5.1 药剂源头抑制研究	80
5.1.1 结果与讨论	80
5.2 药剂控制恶臭排放的研究	84
5.2.1 结果与讨论	84
5.3 本章小结	86
6 结论与建议	87
6.1 结论	87
6.2 建议	88
参考文献	89
致 谢	95
攻读学位期间取得的研究成果	96

1 绪论

1.1 课题背景

随着中国城镇化的不断推进,我国生活垃圾产生量也在快速的增加,截止到 2014 年,全国城市生活垃圾清运量达到 1.723 86 亿吨^[1],现阶段主要以填埋处理,现有 1955 座生活垃圾填埋场,其中 76 座填埋场日处理能力在 1000 吨以上^[1]。经过近三十年的发展,生活垃圾处理技术得到长足进步,但其引发的二次污染问题仍十分突出^[2-5]。特别是气相污染物,在整个收集、转运物流和处理处置过程中,生活垃圾将持续产生并释放强刺激性的恶臭气体,给周边环境带来巨大危害,严重影响了当地居民生活,公众反映强烈^[6-10]。根据 2013 年环保部“12369”环保举报热线统计,全国填埋场恶臭的环境案件占到总处理案件的 1.5%^[11],而全国近 1%的人口(达 1288 万)深受填埋场恶臭的影响,群众反应强烈,社会影响巨大。

生活垃圾收运及处置过程中释放的恶臭物质,主要包括 H_2S 、 NH_3 等无机组分,以及硫醇、硫醚、含氧化合物、苯系物等挥发性有机物 VOCs^[12-15]。目前国内外关于 H_2S 和 NH_3 在垃圾转运站,填埋场等垃圾处置场所的分布及浓度情况已经有了相当深度的研究,已经将其确认为垃圾产生恶臭的首要贡献组分^[16-19]。国外对于 VOCs 的研究开展较早^[20-27],近年来,国内学者也逐渐的开始了相关的研究^[10,16,28-31],主要从恶臭组分、释放规律、扩散规律、可行的处理处置方法等方面开展大量的研究。对国内 329 个城市的调查统计显示:我国绝大部分填埋场恶臭未达到《恶臭污染物综合排放标准 GB/T14554-93》中规定的厂界排放要求,如 H_2S 、 NH_3 等典型恶臭气体大都超标 10~20 倍以上。而对于微量的挥发性有机物 VOCs,目前国内标准没有专门针对生活垃圾恶臭气体的排放要求,因此对恶臭组分,尤其 VOCs 的释放规律及控制研究显得尤为重要。

1.2 目前存在的问题

由于垃圾产生恶臭的多变性,其对环境的污染难以追踪,关键的致臭组分亦模糊不清。与化工厂等可控点源及组分相对单一的恶臭源相比,生活垃圾恶臭组分复杂多变^[32-34]。鉴于我国垃圾采取混合收集方式,直接导致恶臭气体组分多、成分复杂。已发现的恶臭物质种类达 4000 多种^[35],且存在很多低于现有仪器检测限的未知微量成分;此外,不同区域、季节收集的垃圾性质不同,致使混合垃圾恶臭产气规律属地性大,恶臭组分和浓度有显著差异。

恶臭的检测和评价方法多样化,但缺乏系统性,研究结果之间的可比较性较差。例如采样方法包括苏玛罐采样、采样袋采样、采样瓶采样,吸附采样(TD、SPME 采

样),吸收法采样(NH_3 检测)等。臭气浓度的分析分为欧美的动态嗅觉仪法(动态法),在中日等东亚地区的三点比较式臭袋法(静态法)。恶臭组分的检测包括气相色谱-质谱联用(CG/MS),高效液相(HPLC),分光光度法等^[36]。由于不同采样和分析方法的精度不同,采样设备及分析仪器之间的差异性大,表征恶臭强度的指标算法、单位不一致,这些因素都导致检测结果差异性显著,可比较性差。继而导致了筛选恶臭关键组分差异大,恶臭污染的描述不准确、不具体,从而不能提出有针对性的控制手段^[32]。

现阶段,恶臭的控制工作效果不明显。目前对生活垃圾产生的恶臭控制主要采取除臭剂除臭法、物理除臭法、化学除臭法、生物除臭法等^[36]。在垃圾中转站和填埋场得到广泛使用的主要是风炮喷洒除臭药剂、燃烧氧化法和生物滤料覆盖层除臭等。但是传统的除臭方法大多是针对一种或一类异味气体进行治理,而对生活垃圾恶臭这一特殊复合臭气特性,处理效果未能达到预期。因此需要针对生活垃圾恶臭的释放规律展开相关研究,从源头摸清其释放的恶臭规律,恶臭组分的变化规律,筛选不同阶段的主要组分。并开展对恶臭高贡献度的恶臭组分的有针对性的药剂控制研究。

1.3 恶臭研究进展

随着我国经济的快速发展,全国城市生活垃圾的产生量也在逐年递增,据统计,截止到2014年,全国城市生活垃圾清运量已经高达1.78亿吨^[1]。在城市生活垃圾整个收集、运输和处理过程中,垃圾会持续产生并释放,大量的有异味、强刺激、易燃、易爆的恶臭污染物质,对运输工具经过的街道和周边的居民生活和生产带来巨大的影响^[6-10]。恶臭作为一种嗅觉公害,已成为世界上典型公害之一,且仅次于噪声而居第二位,引起了世界各国对恶臭污染问题的重视^[37]。尤其是垃圾填埋场产生的恶臭公害非常严重。

恶臭污染物质不仅会使人产生厌恶感,并且许多恶臭物质本身具有很大的毒性,危害着居民的身体健康甚至是生命。国外学者在该领域的研究相对较早,已经建立了相应的检测、分析、控制标准,并对恶臭实行专项立法,把恶臭污染作为一种独立的大气污染,并控制其排放^[38]。目前,我国对生活垃圾恶臭的释放规律,组分和控制的研究都还处于起步阶段。各种检测和分析方法在制定和完善中,相应的控制和释放标准在逐步的设立。但由于恶臭气体的产生本身具有不确定性、持续性,组分浓度复杂多变,并且臭气采集、分析方法多样,局限性较大,这些特点导致了恶臭的控制方向性不明确,只能采取笼统的,一把抓的方式进行。因此识别生活垃圾恶臭释放规律,对其组分浓度进行源解析,形成分阶段、区域、季节、垃圾组分的恶臭释放规律研究,并据此寻求恶臭治理的方法、提供治理手段逐渐成为今后的主要研究方向。

1.3.1 生活垃圾恶臭组分与浓度

1) 恶臭概述

恶臭污染物是指令人难以忍受的, 刺激嗅觉器官使人产生不愉快感觉的, 会影响人类生活环境质量的气体物质。目前已经研究了解的约有四十多万种气体具有气味的性质, 其中约一万种为重要的恶臭物质^[39]。垃圾填埋场产生的恶臭气体, 主要分为两部分, 一部分为非生物降解组分, 该部分主要来自混杂于生活垃圾的各类药剂、药品、塑料制品等的异味^[40,41], 如苯系物、卤代烃、卤代苯等组分; 二为微生物降解组分, 这一部分主要来源于垃圾中的有机物在微生物作用下的厌氧分解产物, 其中垃圾中的易降解有机物含量很高, 如高蛋白、高淀粉、高糖类物质等, 该类恶臭组分主要是含氧化合物、含硫化合物、部分烃类、有机胺等^[42,43]。影响垃圾厌氧分解产生臭气的因素很多, 主要有垃圾组成、垃圾含水量、温度、pH 等, 以及垃圾填埋方式, 垃圾填埋场的水文气象等, 这些因素是通过影响垃圾填埋层中微生物的数量和活性来影响填埋场恶臭气体的产生^[44]。这些恶臭气体, 大多表现出高挥发性、亲水性和亲脂性, 按其化学组成大致有分为以下五类^[45]:

- (1) 含硫化合物, 如 H_2S 、 SO_2 、硫醇类、硫醚类等;
- (2) 含氮化合物, 如 NH_3 、胺类、酰胺、吡啶类等;
- (3) 卤素及其衍生物, 如 Cl_2 、卤代烃等;
- (4) 烃类及芳香烃, 如烃类、烯烃、炔烃等;
- (5) 含氧有机化合物, 如醇、酚、醛、酮、有机酸等。

2) 恶臭组分和浓度

生活垃圾恶臭组分的复杂多变, 浓度随垃圾组分、处理时间、工艺的变化较大, 这些因素都增加了恶臭识别的难度, 导致目前研究的多样化, 可比较性差。

国内外大量的研究者采用 GC/MS 等技术对填埋场恶臭组成和浓度进行了分析。纪华^[43]采用 GC/MS 手段, 对北京阿苏卫填埋场的暴露垃圾源头和下风向不同距离的空气进行检测, 分析结果发现硫化物 ($6.00\sim 18.81\text{mg/m}^3$) 和胺类 ($5.30\sim 24.75\text{mg/m}^3$) 相对含量较高, 氯化物 ($0.01\sim 2.34\text{mg/m}^3$) 和苯及其衍生物 ($0.90\sim 2.13\text{mg/m}^3$) 的含量较低, 其中硫化物和胺类随距离衰弱较为明显。胡斌^[36]在杭州天子岭垃圾填埋场的各个监测点共检测到 68 种微量气体, 其中 H_2S 和 NH_3 的浓度最高, 变化范围分别是 $0.06\sim 1.7\text{mg/m}^3$ 和 $0.4\sim 2.5\text{mg/m}^3$, 其次为 VOCs 组分, 比如卤代烃、芳香族化合物、含硫化合物、挥发性脂肪酸、含氧有机物和其他烃类。芳香烃和卤代烃对总挥发性有机物 TVOC 的贡献最大, 各采样点的贡献率在 73.12%~83.65% 范围变化。张晶^[18]采用静态箱法对北京阿苏卫垃圾卫生填埋场定量检测出 30 种化合物, 与时间直线拟合相关系数相对较高的八种化合物中, 排放通量最高的为三氯氟甲烷和 2-甲基丁烷, 分别对比不同采样时间的样品, 静态箱样品的臭气强度中硫化氢和三甲胺的分担率最高。徐捷等^[13]采用美国标准的全组分分析方法 (US EPA TO-15) 检测出上海某垃圾填埋场的烯烃、苯系物、

氯代烃、醇类、酯类等 59 种恶臭物质，其中对 TVOC 浓度贡献最高的为甲基乙基酮（35.8%），其次为甲苯（16%），对二甲苯（11.7%），乙酸乙酯（10.4%），乙苯（8.7%）。

Sarkar 和 Yue 等^[46,17]研究发现，生活垃圾填埋场产生的恶臭气体中 VSC_s 的贡献率最大，包括硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和二甲二硫等五种气体，占据了总恶臭物质的 60% 以上，其中 Sarkar 的研究结果显示 VOCs 中释放最高的为四氯乙烯（9810 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），甲苯（8230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），柠檬烯（4550 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），对二甲苯（3980 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）和三氯乙烯（3680 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。Scheutz 等^[47]分析了法国波尔多垃圾填埋场的填埋气体，检测出包括 C₂-C₁₀ 的烃类、C₂-C₄ 的烯烃、卤代烃和以苯系物为主的芳香烃在内的 47 种有机恶臭组分。韩国 Kim^[48]采用 GC 检测手段对某垃圾填埋场恶臭气体中的硫化物和苯系物进行研究，发现 H₂S 在还原性硫化物中占主要地位，是硫化物浓度和通量的最敏感指标。Zou 等^[49]检测某填埋场，在夏季和冬季分别检测出 60 种和 38 种恶臭化合物，其主要是单环芳烃、烃类、卤代烃、萜烯类和其他复杂化合物。Dincer 等^[50]检测分析了土耳其某垃圾填埋场的恶臭气体，一年中共检测到 53 种恶臭物质，包括单芳香族化合物（0.09~47.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），卤代物（0.001~62.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），醛类（0.01~38.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），酯类（0.01~7.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），酮（0.03~67.60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），硫化合物（0.03~5.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）和挥发性脂肪酸 VFAs（0.05~43.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），其中醛类（主要是丙醛 38.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）和挥发性脂肪酸 VFAs（主要是甲酸 43.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）在夏季的检出浓度比其他组分高。并通过多元逐次回归法分析了恶臭强度 OU 和单一组分浓度之间的关系，发现醛、酮、酯的相关系数大于 96%。

由此可见，各机构研究结果有一定的差异，引起垃圾填埋场恶臭浓度差异的主要原因是由于不同地区的生活垃圾组分成分不同和气候差异等条件导致。

1.3.2 生活垃圾恶臭监测及评价体系

1) 恶臭测定方法

生活垃圾的恶臭放释放具有持续性、扩散范围大、浓度低气味大等特点，其释放量和扩散效果受外界环境的温度、风向、空气湿度等因素的影响较大，同时恶臭气体中的物质具有组分复杂多变，化学性质不稳定，采样和保存困难等特点，因而对恶臭的检测和分析具有一定的难度。用于恶臭检测的方法可总结为三类：仪器分析法、嗅觉分析法和电子鼻分析法。

（1）仪器分析法

仪器分析法主要用于检测恶臭气体中的组分和浓度，常用的分析方法有 GC/MS, HPLC 等。该方法具有准确度高，客观性强，重复性好的优点，现已广泛应用于垃圾填埋场的恶臭物质检测中^[51-55]。但是，仪器分析法的缺点是不能评价恶臭的污染强度，及恶臭对人嗅觉器官的刺激程度等。垃圾中转站、填埋场等生活垃圾的恶臭多为无组织释放，其恶臭物质的浓度较低，最低的在 ppb 级别，因此对垃圾恶臭组分的分析，

通常需要先进行富集浓缩的预处理。常用的预处理方法有低温多段冷阱预浓缩、吸附富集和吸收捕集三个方法。典型的低温多段冷阱预浓缩方法在美国环保署（US EPA）的 TO-14^[56]中有详细的介绍，该法是通过使用液氮对恶臭气体中的挥发性组分进行冷阱捕集来实现预浓缩。用含有一定吸附剂的采样装置对恶臭气体中的组分进行吸附的方法称为吸附富集法。常见的有热解吸管吸附和固相微萃取吸附，前者为不锈钢或者特殊玻璃材质的圆柱形采样管，内部装填一定量的对 VOCs 等组分具有吸附性能的 Tenax、Carboxen、Carbopack 等填料，采样时让恶臭气体以一定的流量通过采样管，其中的恶臭组分便被吸附在填料上。固相微萃取法是将含有 DVB/CAR/PDMS 等填料的萃取头放在恶臭气体氛围内，设置采样时间，恶臭物质会被吸附在萃取头上完成了富集过程。吸收捕集常用于 H_2S 和 NH_3 等检测分析中，样品处理时，通过含有一定吸收液的大气吸收管，通过把恶臭组分与吸收液接触反应来达到富集的目的。

预处理后样品的分析检测主要采用 GC-MS、GC-FID/PPFD/PCD/ECD、HPLC、风光光度法等精密的分析仪器进行，分析的准确度高，但费用也相对较高^[57]。随着科技的发展，仪器分析方法在组分的分离，检测器的灵敏度等方面不断的完善，该方法在恶臭组分及浓度的检测中应用的越来越广泛。该分析方法的优点是，精度高，可重复性强，数据客观真实，可连续测定，并可用于环境的自动和在线检测。缺点是，受仪器检测限影响，许多恶臭物质的存在浓度对人嗅觉器官的刺激较强但低于仪器检测限，另外仪器分析的数据不能完全表征恶臭对人直观感受^[58]。

（2）嗅觉分析法

嗅觉分析法对恶臭的分析和评价是通过人的嗅觉器官对恶臭气体的反应来进行的，该方法对恶臭的评价结果主要用臭气浓度和恶臭强度两个指标来表征^[59,60]。嗅觉分析法的优点在于，其分析结果能最直接，最直观的反应出生活垃圾恶臭的污染程度。但该法的缺点在于分析步骤复杂，耗时耗力，并且分析结果受嗅辨员的主观影响较大^[61-63]。目前常用的两种嗅觉分析方法为欧美的动态嗅觉仪法和中日等亚洲国家的三点比较式嗅袋法^[64]。这两种分析法在分析过程和输出的臭气浓度值方面存在一定的差异。三点比较式嗅袋法分析过程采用静态分析法，其臭气浓度值以稀释倍数表示，表示臭气样品用洁净空气稀释至嗅辨员无法识别时的稀释倍数，因此其输出值单位为 1（无量纲）。而动态嗅觉仪法采用动态分析法，在欧洲 CEN 的标准中（BS-EN13725:2003）对臭气浓度引入了 ou/m³ 单位^[65]，1ou/m³ 相当于 123 μg 正丁醇在 1m³ 无臭气体中产生的气味浓度，即相当于 0.040 $\mu\text{L/L}$ 的正丁醇的嗅阈值浓度。

（3）电子鼻分析法

电子鼻分析法在恶臭领域的应用刚刚起步，电子鼻一般由气敏传感器阵列、信号处理、模式识别三个模块构成，可以用来模拟人的嗅觉器官对气味分子的感知、分析和判断^[50,66,67]。电子鼻分析法的优点是操作便捷，周期短，可在数秒出结果，可广泛用

于在线和自动分析^[68]。缺点是缺少针对恶臭领域专用的电子鼻，各个传感器本身的一性不强，而且都是针对一些比较单一或浓度较纯的恶臭气体的分析^[69]，而对于生活垃圾恶臭这种本身具有非常复杂、但是主要组分又相对稳定的案例，传感器的灵敏度有待提高。

2) 评价体系的筛选

恶臭的污染程度评价主要是采用三点比较式臭袋法或动态嗅觉仪法来测定，采用臭气浓度、臭气强度、臭气指数等单一的，或者三者的简单组合指标来表征恶臭污染程度，另外研究者还常用组分检测出浓度、嗅阈值等其他指标。动态嗅觉仪法与三点比较式臭袋法相比，其分析出的臭气浓度，具有高准确度和高稳定性特点，并且该法还能够测定臭气强度，建立浓强关系式^[37]。张欢等^[70]基于我国 6 级强度表示法，按照韦伯-费希纳公式所呈现的规律建模，制定了与臭气浓度相对应的臭气强度分级表，使得恶臭污染程度的评价结果更具直观性。赵岩等^[8]在考虑物质组分浓度的同时，认为组分的嗅阈值是影响恶臭的主要因素，提出恶臭污染物质对人鼻的刺激程度是恶臭污染评价体系建立的基础。在其研究中引入了阈稀释倍数概念（恶臭物质的浓度与其嗅阈值的比值），筛选每组恶臭气体样品中阈稀释倍数大于 1 的组分（>1 意味着该组分浓度可以被鼻识别），求全部组分的阈稀释倍数和值，作为样品的理论臭气浓度值，用于恶臭污染的评价。

由于生活垃圾释放的恶臭组分多，且复杂多变，浓度范围广，组分性质差异性大，因此，单一的恶臭评价指标并不能客观真实的表征恶臭污染程度，且无法对关键致臭组分进行筛选。意识到这个关键问题，近年来越来越多的研究者把污染物的毒性、检出率、暴露状况、吸附性能、蒸汽压、扩散性等因素加入到生活垃圾恶臭评价中来，完成了恶臭污染程度的综合评价及优先污染物的筛选。基于阈稀释倍数，考虑检出频次、毒性等因素，提出了恶臭物质的筛选方法，进而建立了针对生活垃圾的恶臭污染评估指标体系。李伟芳和刘英会等^[71-72]采用综合评分法，分别选择了检出率、潜在危害指数等 9 项指标，根据专家设定的评分系统和权重，给指标数据分级赋值，求得各物质综合分值，最终筛选出一定数量的优先控制污染物。

3) 评价方法的应用

调研国内外近 10 年来 17 篇关于生活垃圾恶臭特征和组分研究数据比较完全的文献^[12-16,29-30,45,51,73]，在全面评估浓度、污染范围、出现频率、环境影响及控制标准等的基础上，确定初选的恶臭特征污染物，然后采用综合评分法筛选生活垃圾恶臭污染物的优控名单。

综合评分法采用打分的方式，对文献中生活垃圾恶臭污染物的各指标进行分级和加权赋分，再将各单项的得分进行叠加即为每一污染物的综合得分，按综合得分的多少排序，然后设定一分数线来筛选出一定数量的环境特征污染物，从而达到筛选和评

价的目的。考虑混合生活垃圾恶臭物质组分复杂，嗅阈值低等的特性，选择对区域环境影响较大的 6 个单项因子：浓度值、嗅阈值、检出率、毒性效应、饱和蒸汽压（标准状况下）、受关注程度。

表 1-1 浓度、嗅阈值、检出率赋值标准表

浓度 (ppb)	分值	嗅阈值 (ppm)	分值	检出率 (%)	分值
>10	5	10^{-6}	5	80~100	5
3~10	4	10^{-5}	4	60~80	4
0.5~3	3	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	3	40~60	3
0.15~0.5	2	0.1~0.5	2	20~40	2
<0.15	1	>0.5	1	<20	1

表 1-2 毒性、饱和大气压、受关注度赋值标准表

Score	LD ₅₀ (mg/kg)	LC ₅₀ (mg/m ³)	饱和大气压	受关注度
1	>10000	>100000	<1	0
2	5000~10000	10000~100000	1~10	1~2
3	1000~5000	5000~10000	10~100	3~4
4	100~1000	500~5000	100~1000	5~6
5	<100	<500	>1000	≥7

得到各物质的 6 项指标的得分值 (A、B、C、D、E、F) 后，引入表中各单项指标的权重系数，如下式计算综合评分：

$$\text{综合评分值} = 20\bar{A} + 20B + 20C + d\bar{D} + 10E + 10F$$

其中 $\bar{A}$ 代表各恶臭物质浓度的平均得分值，B 代表嗅阈值得分，C 代表检出率得分， $\bar{D}$ 代表各恶臭物质毒性平均得分，E 大气压，F 代表受关注程度。

依据上述的评分方法，计算得出文献中恶臭物质的综合得分。综合考虑治理可能性和经济性等因素，筛选 10 种组分作为主要控制的恶臭污染物，如表 1-3 所示：

表 1-3 垃圾处理过程恶臭优先污染物表

序号	中文名字	英文名字	嗅阈值	综合得分
1	二甲二硫醚	dimethyl disulfide	0.0022	288
2	硫化氢	hydrogen sulfide	0.00041	256
3	甲硫醇	methyl mercaptan	0.00007	241
4	萘	Naphthalene	0.0093	219
5	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethyl benzene	0.17	216
6	甲硫醚	dimethyl sulfide	0.003	208
7	甲苯	Methylbenzene	0.33	201
8	乙苯	p-xylene	0.058	201
9	对二甲苯	ethyl acetate	0.87	195
10	α -蒎烯	α -Pinene	0.18	193

1.3.3 生活垃圾恶臭污染特性

研究发现,混合生活垃圾在收运和处理处置过程中,不论是来自中转站和填埋场等不同阶段,还是来自填埋场、堆肥厂和焚烧厂等不同处理工艺的恶臭污染物质,其组分和浓度存在相对差异。另外,来自填埋场不同龄填埋单元、渗滤液池等不同小区域的恶臭,和来自不同气候等的地理位置上的大区域的恶臭污染,其恶臭组分和浓度同样存在差异。这是因为混合生活垃圾产生的恶臭污染物受垃圾组分,环境温度,作业情况过程中空气对流量的大小,以及垃圾厌氧腐败的程度等因素的影响。近几年混合垃圾恶臭研究现状如表 1-4 所示。

表 1-4 不同来源恶臭研究现状一览表

恶臭来源	污染物特征	监测标准	参考文献
中转站	四季监测出 11~93 种恶臭组分, 夏季,浓度最高的是烃类和苯系物, 秋季,没有检测出卤代物、有机硫; 检出 61 种物质,有机硫化物和苯乙烯检出率低 各类物质浓度高的为二氯甲烷、甲苯、柠檬烯、 α -蒎烯、 乙醇、丙酮	USEPA TO-15	[12]
	测出 86 种物质, H_2S 和 NH_3 的浓度远大于其他物质 组分, VOCs 中乙酸乙酯的浓度最高,其次为间二甲苯、甲 苯、苯、苯乙烯、1,2-二氯乙烷等。	USEPA TO-15&GB/T 14675-1993	[51]
	测出 14 种组分,包括酮类、酯类、苯系物、氯苯类等; 浓度由高到低的依次为甲基乙基酮、甲苯、对二甲苯、 乙酸乙酯、乙苯、邻二甲苯、苯乙烯、丙酮;	固体吸附-热脱附- 气相色谱/质谱	[45]
	测出 94 种恶臭组分,烃类、苯系物、卤代物、有机硫、 含氧物; 夏季组分浓度普遍高于春季 定量分析出 111 种恶臭物质, 倾倒区:硫化氢等含硫化合物	USEPA TO-15	[12]
填埋场	填埋区:甲苯、二硫化碳、乙醇、乙苯、乙酸乙酯; 填埋气:甲苯、乙苯、邻对二甲苯、甲硫醚 测出 22 种化合物	USEPA TO-14	[29]
	主要包括脂肪烃、单环芳烃、醚和酮等 5 类,其中甲苯、 乙苯和间,对二甲苯的浓度较高,四氢呋喃、丙烯、丙酮、 间,对二甲苯的检出率高	USEPA TO-14 &GB14678-93	[30]
	共定量检测出 35 种恶臭物质,其中苯乙烯、甲苯、二甲 苯、丙酮、甲醇、丁酮、丁醛、醋酸、二甲基硫醚、二甲基 二硫醚和氨浓度较高	USEPA TO-15	[14]
	定量出 40 种恶臭物质,硫化物、卤代物、芳香烃、烃类、	USEPA TO-15	[16]
		USEPA TO-14	[13]

堆肥场	烯烃、含氧烃等，		
	检测出 50 种 VOCs, ,其中硫化氢、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫、1,3 二甲基苯和邻二甲苯浓度较高	USEPA TO-15	[73]
焚烧厂	夏天监测出 89 种，平台检测出组分数和浓度都大于滤液，平台的臭气浓度在 100~1000 范围，而滤液在 1000~20000 范围，说明恶臭组分之间存在促进和拮抗作用。	USEPA TO-14	[29]

1) 不同阶段及工艺下的恶臭特性

在垃圾运输车、中转站等放置时间较短的生活垃圾所产生的恶臭污染物中，芳香族和含氧化合物较多，含硫有机物没有或很少。Chiriac^[19]的研究发现在垃圾填埋运输车辆和垃圾压缩过程中存在跑、冒、滴、漏现象，周围空气中的浓度相对较高的恶臭物质是芳香族化合物、四氯乙烯、庚烷、柠檬烯等。王连生、吕永^[29,51]等发现垃圾转运站臭气中 H_2S 、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫等含硫化合物的检出率极低，而乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四氯乙烯、柠檬烯等 VOCs 的检出浓度却很高。王文婷^[52]等分析上海某中转站，没有检测到含硫有机物，VOCs 中乙酸乙酯浓度最高 ($5.11 \times 10^3 \mu g/m^3$)，其次是苯系物，包括甲苯、间二甲苯、苯乙烯等。

填埋场或堆肥厂的垃圾产生的恶臭污染，其恶臭气体特性是含硫化合物占据了主导地位，而在焚烧厂浓度高的是苯系物。Yue 等^[17]发现，在填埋气中含硫化合物的浓度相对高，其中最高的是二甲二硫醚，释放速率为 $345.9 \mu g/(m^3 \cdot h)$ ，占到硫化物总浓度的 73.6%，在作业面监测浓度最高的物质是 H_2S 。段振菡^[13]的研究数据表明，北京某大型垃圾填埋场和堆肥厂作业面分别检出 66 种、40 种化合物，主要可分为硫化物、卤代物、芳香烃、烃类、烯烃、萜烯等，总浓度差异不大，但堆肥场 TVOCs 是填埋场的数倍，分别为 $11700 \mu g/m^3$ ， $2438.46 \mu g/m^3$ 。王连生^[29]进一步研究发现垃圾焚烧厂环境空气的检出物中苯系物、烃类浓度较高，卤代物、有机硫和含氧物的浓度相对较低。

硫化氢和氨气在任何阶段的浓度都很高，填埋场、堆肥厂等生活垃圾不同的处理方式区域释放的恶臭污染物差别不明显，含硫化合物、苯系物、卤代烃等都是主要的组分，但在中转站和焚烧厂释放的恶臭污染物几乎监测不到含硫有机物，而芳香族化合物及其它烃类、酯类，尤其是乙酸乙酯是该工艺首先控制的污染物。

2) 不同区域的恶臭特性

不同地区混合生活垃圾释放的恶臭物质有差异，一方面这主要是由于季节温度和垃圾组分等因素引起。有研究表明，垃圾最适降解温度为 $30 \sim 40^\circ C$ ^[74]。作者前期实验发现，夏季(8~9月)反应柱内垃圾 H_2S 和 NH_3 的产气速率和产气量明显大于春季(4~5月)，夏季分别为 8.00 、 $1.04 \mu g/mL$ ，春季为 2.80 、 $0.70 \mu g/mL$ 。王连生^[29]研究结果显示天津填埋场填埋气夏季和春季组分浓度 (mg/m^3) 对比，烃类 ($71.35 > 13.49$)、苯系物 ($8.4 > 3.8$)、卤代物 ($7.11 > 0.49$)、有机硫 ($0.74 > 0.12$)、臭气浓度 ($7328 > 2344$)，夏

季填埋气的监测出的恶臭物质组分浓度明显大于春季。另一方面不同地区居民饮食和生活习惯不同,导致生活垃圾组分不同,这也是导致恶臭组分不同的原因。王连生对天津市垃圾臭气成分分析发现垃圾转运站臭气中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚等恶臭物质的检出率极低,只有夏季有零星的结果,而郑曼英、吕永等发现广州垃圾臭气中含硫化化合物较多,这种情况主要与该地区饮食习惯中海鲜食品丰富,生活垃圾中鱼虾类残余物较多。

另外,同一垃圾处理设施中,不同单元恶臭也存在差异。在生活垃圾填埋场、焚烧厂等场所内不同的填埋单元和作业区等小区域内散发的恶臭污染物质组分和浓度存在差异,这是垃圾填埋龄,单元作业的工艺及外部环境条件等的因素影响所致。徐捷,闫凤越等^[12,30]发现垃圾填埋作业区,检出 5 种含硫化合物硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫醚,且浓度较高。Ding^[75]发现垃圾倾卸区,主要是新鲜垃圾,芳香族化合物的浓度要高。Fang J J^[16]对老港填埋场的垃圾填埋区、渗滤液储存池和污泥填埋区的恶臭污染物分析,得到填埋场封闭区域的矿化垃圾排气口处的恶臭物质,主要为含氧化合物,含硫有机物几乎没有,而污泥填埋区的氨浓度最高,VFA 和含硫化合物少,在渗滤液池监测到的恶臭物质浓度比其他采样点都小。另外,有研究者发现,焚烧厂内滤液和平台检测出的恶臭物质数相似,但滤液的臭气浓度是平台的 10 倍多,VFA 的浓度也要大的多^[73]。纪华^[43]对北京阿苏卫填埋场 H₂S 追踪研究发现,陈垃圾的填埋单元的 H₂S 浓度明显小于新鲜垃圾填入时的浓度。

随着生活垃圾中有机物的消耗,老龄或矿化垃圾填埋单元填埋气污染物质浓度偏低,且主要是醛、酮等含氧化合物,而新填入的单元,及作业面则主要控制二甲二硫醚、H₂S 等含硫物质的浓度,污泥区和中转站、填埋场、焚烧厂的渗滤液池应重点关注氨和 VFA。气候温度高的地区,生活垃圾释放的恶臭污染物质总的体积和浓度要高于气候温度低的地区,沿海海产品丰富的地区,生活垃圾处理过程中释放的恶臭物质含硫化合物相对多一些。

3) 单一垃圾组分的恶臭特性

恶臭气体,是微生物利用混合生活垃圾中可生物降解的有机物,通过好氧或厌氧降解作用产生的刺激性气体。在好氧阶段,主要产生 CO₂,在过渡和厌氧阶段,复杂的有机物质如多糖、蛋白质、脂肪等在微生物作用和化学作用下,产生复杂的气体化合物。混合生活垃圾体中不同组分,不同比例的有机物与垃圾处置过程中产生的恶臭气体组分和浓度存在一定关系。

我国城市生活垃圾,37~62%是餐厨垃圾,20%是果皮垃圾,餐厨垃圾中 90%都是有机质,因此餐厨垃圾对生活垃圾的恶臭污染贡献度最大。Lou 等^[9]探究了不同组分生物物质和垃圾产气特性之间的关系,结果发现,餐厨垃圾是混合生活垃圾降解产生恶臭气体的最主要贡献者,H₂S 和 NH₃ 的释放潜力分别为 48.4 μg/kg, 4742 μg/kg。其次是

果皮垃圾, 其 NH_3 的释放潜力达到 $3933 \mu\text{g/kg}$ 。实验中, 这两组垃圾的气体总产量及电子鼻数值明显高于混合生活垃圾、庭院垃圾、纸类。这是因为餐厨和果皮垃圾相对更容易降解。Jae-Young Ko^[76]等研究不同比例的餐厨垃圾对填埋场产气效果的影响, 实验持续 570 天, 发现餐厨垃圾总量占垃圾总量 45% 的反应组和 15% 的反应组产气量分别为 1400L 和 906L。餐厨垃圾占比 45% 的组, 其 H_2S 的释放浓度有 260 天大于 5ppmv, 其中最高为 30ppmv, 而 15% 的组只有 20 天在 5ppmv 以上, 最高 7ppmv。可见, 混合垃圾中餐厨和果皮等易腐败垃圾组分对恶臭的产生贡献大。2014 年 2 月 22 日上海市人民政府公布了《上海市促进生活垃圾分类减量办法》, 将上海市生活垃圾基本分为 4 类: 可回收物、有害垃圾、湿垃圾和干垃圾。该法规的实行, 把含水率高的餐厨垃圾分开收集, 有利于减少生活垃圾在处理处置过程中恶臭污染物的释放, 有害垃圾的分类收集也降低了有毒污染物的释放, 同时对垃圾的资源化也起到积极的作用。但是, 考虑生活垃圾组分的复杂性特点, 还应该进一步的细化垃圾的分类。

1.3.4 生活垃圾恶臭的药剂控制

传统的生活垃圾恶臭污染控制技术按照除臭机理可分为三类, 即物理法、化学法和生物法^[39]。物理法除臭的原理主要为采用相应的固体或液体制剂对恶臭组分进行吸附、吸收和掩蔽, 或通过物理手段使恶臭扩散, 浓缩去除等以达到除臭的目的。该方法主要包括掩蔽中和法吸收、吸附法等。该方法的优点在于原理简单、易操作、见效快、适用性强, 缺点在于处理效果不明显, 经济型差, 不适合大范围使用, 且存在环境二次污染问题^[77]。

化学法和生物法的除臭多通过使用药剂的手段来完成, 可以归纳为恶臭的药剂控制。化学法是通过添加一定量的化学药剂, 使其有效成分与恶臭物质发生化学反应, 去掉其致臭基团, 或通过输入能量来改变致臭组分的化学结构, 使恶臭物质转变为无味的组分以达到除臭的目的。近年来, 植物提取液用于恶臭去除的研究相对较热门, 该方法可以归为生物法, 也可以归为化学法, 因为其原理都是利用植物提取液中的化学组分与恶臭气体组分发生各种化学反应, 从而达到除臭的目的。除了使用药剂, 化学法还常借助于光催化氧化、热力燃烧等手段。该方法具有除臭效果明显, 使用范围广, 实用性强的优点, 但工艺繁杂, 能耗较大, 经济性差, 主要用于可收集控制的臭气浓度控制, 对于填埋场等无组织排放适用性较差^[78,79]。

生物法是利用了生物药剂中微生物的代谢作用, 把恶臭物质做为底物, 通过代谢活动降解为其他产物的特性, 来实现除臭的目的。常用的除臭剂, 包括酶制品除臭剂、植物除臭剂和微生物除臭剂, 其中植物除臭剂在垃圾中转站和填埋场使用最为广泛, 微生物除臭剂的研发也是近些年的热点。Negishi 等^[80]分别比较了苦丁茶、绿茶、乌龙茶和黑茶的提取液对硫醇的去除效果, 发现前者脱硫醇效果最好, 接近完全去除。Yamaaka 等^[81]同样提取了茶叶中的有效成分, 在经过碱化的预处理后, 对生活垃圾产

生的恶臭去除率效果极为明显,臭气浓度的为 90%。我国在这方面的研究较晚,目前仍处于起步阶段^[82,83]。微生物培养方面,日本琉球大学农学系比嘉照夫教授在 1982 年培养出了 EM 菌群,EM 菌对恶臭的去除效果显著,稳定性好,是目前应用最为广泛的生物除臭剂,并且存在许多以 EM 菌为基础的改良菌剂,是比较成熟的应用。Nakasakid 等^[84]通过分子生物手段和 GC-MS 技术结合的方法,发现从生活垃圾中筛选分离的 YT1 菌落,可以产生香味物质,反过来对垃圾产生的恶臭具有明显的掩蔽作用。目前,国内的研究也出现了一定的成果,罗永华、叶芬霞、王光玉等^[85,86,87]分别从垃圾填埋场、养猪场等的土壤中分离筛选出对垃圾恶臭有较好去除作用的菌落,比如巨大芽孢杆菌 CCW-Y1、热带假丝酵母 CCW-Y3、XM 菌等,其对臭气浓度、氨和硫化氢的去除率分别达到 83~86%, 80%~83%, 66.7~80.7%。

生物法除臭,尤其是生物除臭剂的使用,是目前除臭工程应用最多,使用范围最广,相对效果较好的一种方法。但是,生活垃圾恶臭具有组分复杂多变,且随温度、气候、垃圾组分、区域、时间等外界因素变化较大,目前检出的恶臭物质数量,少则数十种恶臭组分,多的有 100 多种组分,目前除臭剂多针对单一或者一类恶臭气体有较好除臭效果,但未能满足生活垃圾恶臭这一特殊复合臭气特性,因此效果欠佳。

因此课题首先研究生活垃圾恶臭的释放规律,确定不同时间段、不同空间、不同垃圾组分、不同季节、不同区域的恶臭分布情况和主要恶臭污染物质,继而有针对性,有目的的对除臭剂进行初步研发,这为后续的垃圾恶臭控制具有指导意义。

1.4 研究内容及意义

1.4.1 研究内容

本课题的主要研究内容,围绕以下两个部分展开:

1) 不同恶臭源恶臭组分的源解析:

首先通过模拟生活垃圾降解过程,追踪其所释放气体的恶臭污染程度,恶臭物质的种类,及各组分的释放量和释放速率随时间的变化规律,总结恶臭的释放规律,分析气体产生的原因;通过计算各污染物对臭气浓度的贡献度,筛选各阶段主要的致臭组分;同时考察生活垃圾在不同氧气环境下恶臭释放情况。

然后进行垃圾处置现场恶臭分析:分别对徐浦垃圾中转站,老港填埋场,青浦国清堆肥厂不同区域进行恶臭气体采样,分析对比不同区域的恶臭污染程度,污染物组分及浓度分布,筛选不同处理工艺的主要恶臭组分,及优先控制污染物。

2) 恶臭的部分药剂控制研究:

该研究分为两部分,通过实验室建立反应柱的方式完成。(1) 初步研究不同药剂对生活垃圾降解速率及恶臭释放的抑制作用,筛选效果较好的抑制剂。(2) 初步分析研究不同生物药剂对垃圾产生恶臭的去除效率,筛选出除臭效果较好的药剂。

1.4.2 研究意义

针对生活垃圾恶臭组分多变、浓度变化范围大的特点，筛选现有准确的、合适的采样和检测方法，总结和建立统一、科学的评价手段，这对于完善和确定有效的恶臭分析及评价手段具有重要意义。追踪生活垃圾厌氧发酵过程恶臭的释放规律，组分及浓度随时间的变化关系，生活垃圾产生恶臭在垃圾中转站、填埋场、堆肥厂，即生活垃圾在收集、运输、处置各个阶段的分布特征，筛选出生活垃圾降解不同阶段的主要污染物质，及垃圾处置不同工艺下对恶臭污染程度贡献大的关键组分，这对于后续的恶臭控制研究及工程应用都具有极大的作用。同时，筛选源头恶臭抑制药剂，可有效降低生活垃圾腐化速率，从而能够在垃圾收集和运输阶段降低恶臭的释放率，减少恶臭对周边设施和居民的影响。另一方面，对于已经释放出来的恶臭气体，基于垃圾降解不同阶段，主要恶臭污染物质的不同，筛选有效的除臭剂来进行有针对性的去除。完成从源头抑制和分段调控两个手段解决生活垃圾恶臭的排放。

2 实验装置与实验方法

2.1 实验装置与材料

2.1.1 恶臭释放规律的研究

1) 实验装置

实验室模拟生活垃圾降解过程，并对在曝气状态与厌氧状态下，生活垃圾降解释放的恶臭程度，组分组成及浓度进行比较。实验采用的装置如图 2-1 所示。本实验装置主体部分由 4L 的圆柱形 PVC 材质桶构成，顶部通过玻璃管连接 2 升的 Tedlar 臭气采样袋，用于收集反应产生的恶臭气体。反应器顶部另接有一个 ORP 电极，一个温度电极，用于检测反应器内部垃圾体的反应状况。曝气组反应器，在桶的底部串联 4 个微型的曝气头，与反应器外的蠕动泵连接。

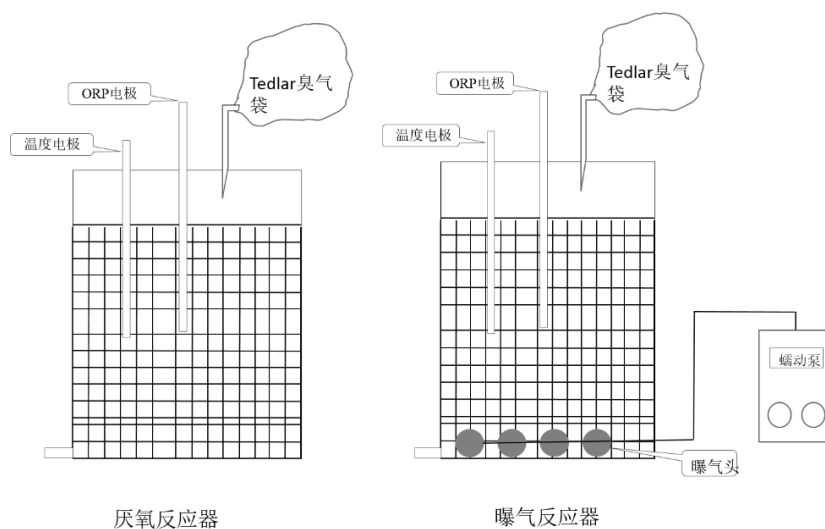


图 2-1 恶臭释放规律小型模拟反应器

2) 实验材料

本实验底物为自配的混合生活垃圾，参照 2002 年上海市容环境卫生统计数据汇总表，如表 2-1 所示。厨余垃圾取自上海交通大学闵行校区第四餐饮大楼，果皮垃圾取自上海交通大学闵行校区学生水果店，竹木（树叶）收集于校园卫生环卫车，塑料垃圾、布类、玻璃等组分取自通过上海交通大学精勤路垃圾中转站，然后经过人工筛选称重，与其他组分混合，配制实验用混合生活垃圾，厌氧组和曝气组反应器分别装填 2.1kg 和 2.2kg 自配生活垃圾。

表 2-1 上海市生活垃圾组分

垃圾组分	餐厨	果皮	塑料	纸类	竹木	布类	玻璃	金属	渣石
比例(%)	61.9	12.74	11.02	7.44	1.69	1.69	1.65	0.75	1.11

3) 实验过程

(1) 电子鼻模板的构建：分别在填埋场，中转站采集不同浓度的恶臭气体样品，通过 GB/T14675-93 三点式臭袋法进行臭气浓度的测定，以此为基础驯化 PEN3 电子鼻，建立臭气浓度模板；

(2) 以天计，定时用泰德拉臭气袋收集两个反应器内混合生活垃圾产生的恶臭气体，体积用气体流量计进行测定；

(3) 用 500ml 玻璃注射器抽取一定体积的样品，使用德国 airsense 的 PEN3 电子鼻进行臭气浓度的测定；

(4) 在进行臭气浓度测定的同时，用气相色谱针从气袋内抽取 80 μ L 的样品，打入安捷伦 7890 气象色谱（配有 PFPD 检测器）进行含硫化合物的测定；

(5) 电子鼻与气相色谱测定结束后，余下的气体样品在气体采样泵的抽气动力作用下，依次通过装填 TenaxTA 和 Carbon1000 两段填料的热解析管（用于吸附气体样品中的挥发性有机物），和装有一定浓度的 H_2SO_4 吸收液（吸收 NH_3 ）的大气吸收管，吸收过程使用气体流量计测定气体吸收体积；

(6) NH_3 浓度的测量采用采用纳什试剂分光光度法。吸附了 VOCs 的热解析管，通过 TD-GC-MS 的方法对其中的组分进行定性定量分析。使用的仪器为英国 Marks 的热脱附仪器，美国 ThermoFisher ISQ 气质联用仪；

(7) 每天记录反应器的温度，ORP 等参数，每隔 5 天测反应生活垃圾的含水率，pH 等基本参数；

2.1.2 药剂源头抑制的研究

1) 实验装置

本实验过程中采用试制反应柱模拟装置(见图 2-2)。圆筒状，内直径 20cm，高 45cm。为达到实验过程中的密封性要求，反应柱上端采用水封。反应器底部首先铺上一层碎石子，石子上面铺一层细沙，作为隔离层和缓冲层用来阻截装填的生活垃圾，以防堵住渗滤液排口，同时可让液体渗透下来，收集反应柱内的渗滤液。在反应柱的顶部留有排气孔，与 5L 的泰德拉采样袋连接。



图 2-2 源头抑制实验反应装置图

2) 实验材料

混合垃圾取自上海市杨浦区河间路的小型生活垃圾转运站。取样后，分拣出塑料袋、大块砖石、无法破碎的皮革等杂物，再将其余垃圾破碎分别混合均匀作为试验材料。垃圾的基本性质测定包括含水率、有机质含量以及 pH 等（见表 2-2）。

实验共设置 7 组反应装置，根据前期文献及市场调研，选取 6 种防腐抑制剂作为实验分析药剂，分别为苯甲酸钠、山梨酸钠、脱氢乙酸、尼泊金酯、硝酸钠和那他霉素，加入前 6 组反应装置中，其中第 7 个不加入任何药剂作为对照组。为了更好体现药剂对生活垃圾降解产生恶臭的抑制作用，药剂的添加量高于文献及产品的推荐使用量，药品的投加量约为 1%，实验进行了 30 天。

表 2-2 反应前各反应组生活垃圾性质

指标 组别	对照组	苯甲酸钠	山梨酸钠	脱氢乙酸	尼泊金酯	硝酸钠	纳他霉素
含水率(湿基)	81.10	79.21	80.37	81.60	78.89	82.31	77.46
有机物比例 (%)	42.15	40.25	45.53	41.31	41.04	38.42	49.88
pH	7.4	7.56	7.40	6.98	7.05	7.13	6.71
重量 (Kg)	4.00	4.05	4.00	3.88	4.08	3.7	4.22

3) 实验过程

(1) 每天用 5 升 Tedlar 采样袋收集 7 个反应柱内的恶臭气体用于检测。气体产量用 100ml 的玻璃注射器进行人工测量；

(2) 用 500ml 玻璃注射器抽取一定体积的样品，使用德国 airsense 的 PEN3 电子鼻进行臭气浓度的测定；

(3) 在进行臭气浓度测定的同时，用气相色谱针从气袋内抽取 80 μL 的样品，打入安捷伦 7890 气象色谱（配有 FID 检测器）进行含 CH_4 和 CO_2 的测定；

(4) 电子鼻与气相色谱测定结束后，余下的气体样品在气体采样泵的抽气动力作用下，依次通过盛装有 H_2S 吸收液和 NH_3 吸收液的大气冲击式吸收管，吸收过程使用气体流量计测定气体吸收体积；

(5) NH_3 浓度的测量采用采用纳什试剂分光光度法， H_2S 浓度的测量采用亚甲基蓝分光光度法；

(6) 实验结束后，对反应后生活垃圾的性质和渗滤液的性质进行分析。

2.1.3 药剂控制恶臭排放的研究

1) 实验装置

本实验过程中采用锥形瓶模拟实验（见图 2-3 和 2-4）。锥形瓶的容量为 3L，顶部用无味的橡胶塞密封，其中橡胶塞在中间开孔，插入玻璃管。通过玻璃管将锥形瓶内部空气与外部 2L 的泰德拉臭气收集袋连接起来。每个反应装置在实验开始前都进行严格的气体检漏工作，保证装置的气密性。由于本部分实验内容主要是对现有药剂对已经释放的恶臭控制作用研究，对垃圾本身及渗滤液的性质没有做分析，因此实验装置仅仅留有气体采样口。

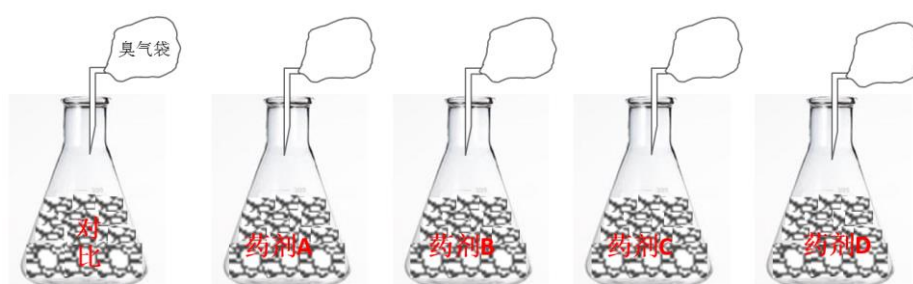


图 2-3 药剂抑制试验示意图



图 2-4 药剂抑制试验装置图

2) 实验材料

实验混合生活垃圾是参照 2012 年上海市容环境卫生统计数据汇总表进行自配（见表 2-1）。厨余垃圾取自上海交通大学闵行校区第四餐饮大楼，果皮垃圾取自上海交通大学闵行校区学生水果店，竹木（树叶）收集于校园卫生环卫车，塑料垃圾、布类、玻璃等组分取自通过上海交通大学精勤路垃圾中转站，然后经过人工筛选称重，与其他组分混合，配制实验用混合生活垃圾。

实验共设置 5 组反应，其中第 1 组为对照组，第 2~5 组为药剂组，分别考察了 4 种不同作用下的生物药剂的结果，所加药剂顺序依次为 N1 菌体（硝化杆菌属、亚硝化单胞菌）、S1 菌体（枯草杆菌、解淀粉芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、纤维单胞菌属、双氮纤维单胞菌、施氏假单胞菌、脱氮假单胞菌、沼泽红假单胞菌）、粉体制剂和 EM 菌，均为市售药剂。5 组反应的混合生活垃圾装填量都约为 2 公斤，药剂的有效投加量都为 2g/kg(垃圾)。各药剂在使用前按照厂家的说明进行活化。为了使实验达到最佳的效果，各反应锥形瓶放置在设定 35℃ 的恒温箱内。

3) 实验过程

(1) 实验开始后每 12 小时，用 2 升 Tedlar 采样袋收集 5 个锥形瓶内的恶臭气体。气体产量用 100ml 的玻璃注射器进行人工测量；

(2) 用 500ml 玻璃注射器抽取一定体积的样品，使用德国 airsense 的 PEN3 电子鼻进行臭气浓度的测定；

(3) 在进行臭气浓度测定的同时，用气相色谱针从气袋内抽取 80 μL 的样品，打入安捷伦 7890 气象色谱（配有 PFPD 检测器）进行含硫化合物的测定；

(4) 电子鼻与气相色谱测定结束后,余下的气体样品在气体采样泵的抽气动力作用下,通过盛装有 H_2SO_4 吸收液的大气冲击式吸收管吸收 NH_3 ,当天内采用次氯酸钠-水杨酸分光光度法测定氨的释放浓度,吸收过程使用气体流量计测定气体吸收体积;

(5) 反应结束后进行数据的分析与处理。

2.2 实验分析方法

本课题主要分析气态恶臭污染物,分析指标有臭气浓度、 H_2S 、 NH_3 、VOCs 等。

2.2.1 臭气浓度分析方法

臭气浓度的分析主要用了两种方法:人工嗅辨的三点比较式臭袋法(GB/T14675-93)和电子鼻法。

三点比较式臭袋法:三点比较式臭袋法测定恶臭气体浓度,是先将三只无臭袋中的二只充入无臭空气、另一只则按一定稀释比例充入无臭空气和被测恶臭气体样品,三只袋子供嗅辨员嗅辨,当嗅辨员正确识别有臭气袋后,再逐级进行稀释、嗅辨,直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验。每个样品由若干名嗅辨员同时测定,最后根据嗅辨员的个人阈值和嗅辨小组成员的平均阈值,求得臭气浓度。

其中有组织排放(污染源)恶臭气体的臭气浓度计算公式如下:

$$y = 10^x \quad (2-1)$$

式中:

y ---样品臭气浓度;

x ---小组算术平均阈值;

其中小组的算术平均阈值由个人嗅阈值 X_i 计算而来, X_i 的计算如下:

$$X_i = \frac{\lg a_1 + \lg a_2}{2} \quad (2-2)$$

式中:

a_1 ——个人正解最大稀释倍数;

a_2 ——个人误解稀释倍数。

无组织排放恶臭气体的臭气浓度计算公式如下:

$$Y = t^1 \times 10^{\alpha \cdot \beta} \quad (2-3)$$

$$\alpha = \frac{M_1 - 0.58}{M_1 - M_2} \quad (2-4)$$

$$\beta = \lg \frac{t_2}{t_1} \quad (2-5)$$

式中:

Y ——臭气浓度;

t_1 ——小组平均正解率为 M_1 时的稀释倍数；

t_2 ——小组平均正解率为 M_2 时的稀释倍数；

其中 M_1 为某一稀释倍数的平均正解率小于 1 且大于 0.58 的数值。 M_2 为某一稀释倍数平均正解率小于 0.58 的数值。

电子鼻法: 电子鼻一般由气敏传感器阵列、信号处理、模式识别三个模块构成, 可以用来模拟人的嗅觉器官对气味分子的感知、分析和判断。实验用德国 Airsence 公司的 PEN3 电子鼻, 该电子鼻内置 10 各金属氧化传感器 (参数见表 2-2-1)。电子鼻在应用前要先对传感器进行驯化以达到适用恶臭领域的检测。驯化过程, 是将一定浓度梯度的臭气样品分别进行三点比较式臭袋法分析和 PEN3 电子鼻分析。利用 Winmust 软件中自带的 PCA (Principal Component Analysis) 主成分分析法, PLS (Partial least squares method) 偏最小二乘法对电子鼻对臭气样品的检测数据进行驯化, 将三点比较式臭袋法分析数据给其赋值, 驯化成模板文件。使用该模板, PEN3 电子鼻可以用于分析测试未知弄得的臭气样品。



图 2-5 电子鼻分析图

表 2-3 PEN3 电子鼻传感器信息及运行参数

Sensors (S1-S10)		Parameters
S1	aromatic compounds	air flow rate (in or out)
S2	polar compounds and nitrogen oxides	400ml/min
S3	aromatics, ketones, aldehydes	Flush time 300s
S4	hydrogen	
S5	low polarity aromatics and alkanes	Measure time 100s
S6	methane compounds	
S7	sulphur compounds and terpenes	Total volume sucked 666ml
S8	alcohols, ketones, partially aromatics	
S9	sulphur-containing and aromatic compounds	
S10	methane at high concentration	

2.2.2 VOC 分析方法

挥发性有机物 VOCs 的分析采用吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法 (TD-GC/MS)(HJ 644-2013)。吸附管采用美国 CAMSCO 公司生产的,装填有 Tenax TA 和 Carboxen 1000 两段填料的热解析管,该混合填料可吸附绝大部分挥发性有机物质。在使用前需要先将每个热解析管用 80ml/min 的氮气吹扫,放在 350℃ 的热解析仪中进行老化 2 小时,将其中残留的杂质去除。采样时,将热解析管与气体采样袋相连,采集一定量的 VOCs。采样后将热解析管放置在热脱附仪中(英国 Marks TD-100)进行一段冷阱预浓缩热脱附。热脱附仪的运行参数为:吸附管起始温度为 30℃,吸附管脱附温度为 350℃,脱附 10 分钟,冷阱温度为-5℃,50ml/min 的氮气作为载气。浓缩后的 VOCs 气质联用分析采用安捷伦(Agilent)7890A-5975C 分析,气相色谱配有 DB-5 40m×0.32mm×1.0μm 的毛细管柱,氮气作为载气,流量为 2ml/min。升温程序为:从室温升到 30℃,停留 8 分钟,然后以 11℃/min 的速度升温至 200℃,并保持到单个样品测试结束。质谱采用离子化能量为 70eV 进行 SRM (Selective Reaction Monitor) 扫描和全扫描 (Full scan),扫描范围为 15 至 300m/z。部分组分出峰时间如图 2-2-1 所示:

试验采用内标法对 VOCs 进行定量分析,内标物为 4-溴氟苯(BFB)溶液。本实验的标准物为 4 种不同的混合标准液体,使用时进行混配。首先将各种标准液配成一系列质量浓度的标准溶液,利用液体加标器在 N₂ 的吹扫下吸附到热解析管中。在气相色谱上测出不同浓度的 VOCs 所对应的峰面积,分别求出各种 VOCs 的质量与峰面积的标准曲线。分析测试样品时,将样品的峰面积带入标准曲线,按照峰面积计算样品中各种 VOCs 的含量,然后根据采样体积算出其物质浓度。

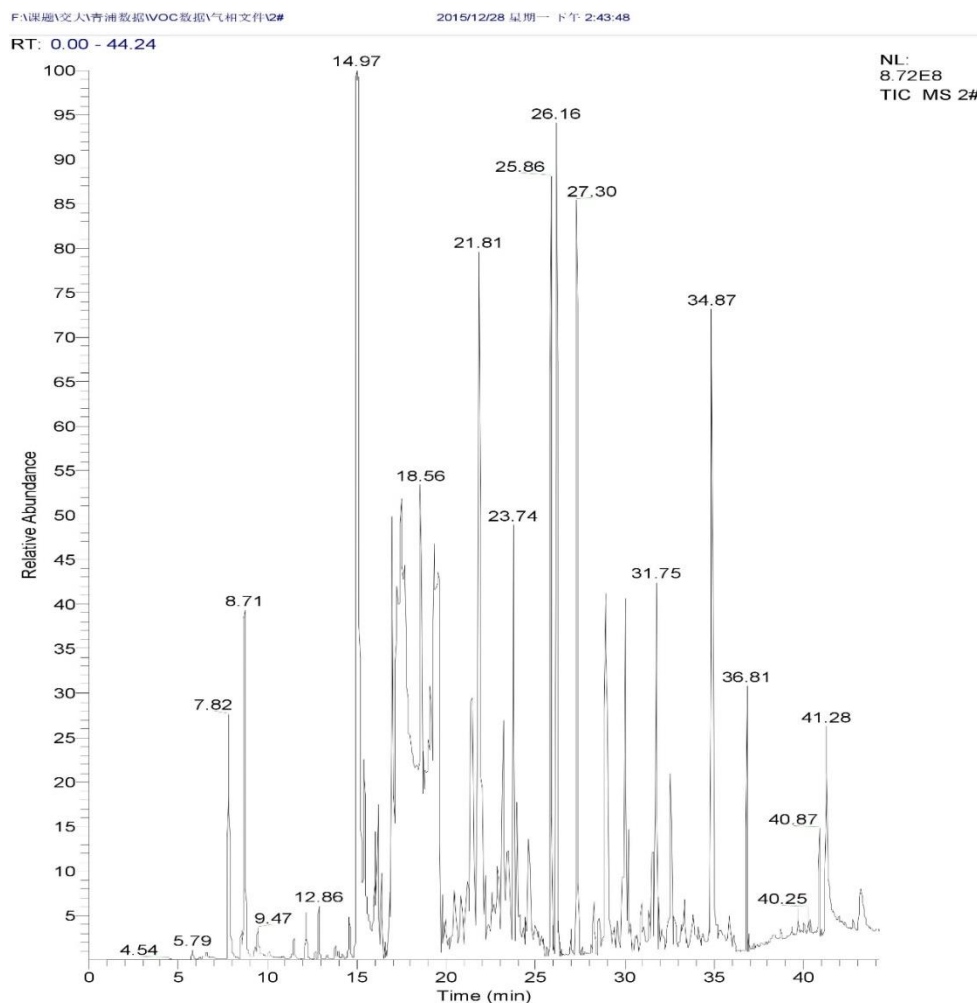


图 2-6 VOCs 气相色谱出峰图

2.2.3 NH_3 分析方法

气体中 NH_3 含量的测定采取《环境空气和废气》 氨的测定 纳氏试剂分光光度法 (HJ 533-2009) 进行测量。

将 Tedlar 臭气袋采集后的恶臭气体以 0.01 mol/L 的 H_2SO_4 溶液作为吸收液，用 10 mL 的包氏大气冲击式气体吸收管吸收，开启采样泵以 0.5 L/min~1 L/min 的流量采集一定体积的气体，将吸收液体转移至比色管中，稀释至 10 mL，分别加入 0.5 mL 酒石酸加纳溶液和纳氏试剂，显色 10 min 后于 420 nm 波长下测量其吸光度。氨的含量的计算公式是：

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{(A - A_0 - a) \times V_s \times D}{b \times V_{nd} \times V_0} \quad (2-6)$$

式中：

ρ_{NH_3} ——氨含量， mg/m^3 ；

A——样品溶液吸光度；

- A_0 ——与样品同批配制的吸收液空白的吸光度；
 a ——校准曲线截距；
 b ——校准曲线斜率；
 V_s ——样品吸收液体积，mL；
 V_0 ——分析时所取吸收液体积，mL；
 V_{nd} ——所采气样标准体积（101.325kPa，273K），L；
 D ——稀释因子。

气样标准体积 V_{nd} 由下式计算：

$$V_{nd} = \frac{V \times P \times 273}{101.325 \times (273 + t)} \quad (2-7)$$

其中：

- V ——采样体积，L；
 P ——采样时大气压，kPa；
 t ——采样温度，℃。

2.2.4 H_2S 分析方法

H_2S 含量的测量采用亚甲基蓝分光光度法(F-HZ-HJ-DQ-0147)，方法是把 Tedlar 臭气袋采集到的样品以 0.5 L/min~1 L/min 的流量通入到含有 10ml 碱性氢氧化镉悬浮液的包氏大气冲击式气体吸尿管中，采集一定体积的气体，将吸收液体转移至比色管中，稀释至 10 mL，然后依次加入显色剂和磷酸二氢钠，显色 30min，最后在 665 nm 波长下比色定量。用标准溶液制备标准曲线时，硫化氢浓度可用下式计算：

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \times D \quad (2-8)$$

式中：

- c ——空气中硫化氢浓度，mg/m³；
 A ——样品溶液的吸光度；
 A_0 ——试剂空白的吸光度；
 B_s ——标准曲线的斜率；
 D ——分析时样品溶液的稀释倍数。

2.3 实验仪器列表

本实验所用的主要仪器设备如表 2-4：

表 2-4 实验所用仪器及厂家

编号	设备及型号	厂家
1	Tedlar 采样袋 3L	大连海德仪器有限公司
2	苏玛罐 3L	美国
3	QC-1S 气体采样泵	北京劳保所
4	NH ₃ 现场分析仪	吉大小天鹅仪器有限公司
5	H ₂ S 现场分析仪	吉大小天鹅仪器有限公司
6	Entech7100A 大气预浓缩仪	美国 Entech 公司
7	热解吸管	美国 Camsco 公司
8	TP-2020 热解析仪	北京分析仪器厂
9	TD-100 热脱附仪	英国 Marks
10	THERMOFISHER ISQ 气质联用仪器	美国 Thermo 公司
11	GC-FPD	安捷伦 7890A
12	PEN3 电子鼻	德国 Airsense 公司
13	GC2010	上海天美仪器有限公司
14	小型蠕动泵	中国
15	ACO-008 电磁式空气泵	中国
16	在线温湿度检测仪	望云山温度记录仪有限公司
17	小型空气压缩机	上海空压机厂
18	DR2400 分光光度计	尤尼柯（上海）仪器有限公司
19	pHS-3C 型 pH 计	上海智光仪器仪表有限公司
20	FA1004 型电子天平	上海顺宇亨平科学仪器有限公司

3 生活垃圾源恶臭组分及释放规律

由于生活垃圾释放的恶臭具有模糊不清、复杂多变的特性。因此为了追踪生活垃圾从收集、运输到填埋处理的不同阶段，以及处理阶段不同的工艺条件下的恶臭释放规律，恶臭的组分类别，其浓度随时间的变化关系，组分间的相互关系等，本实验通过实验室模拟垃圾降解过程，每天检测反应器释放的恶臭气体的臭气浓度，VOC 组分，浓度等数据，并分析其随时间和工艺条件的变化关系，恶臭污染物对臭气浓度的贡献度，各污染物质之间的相互关系等，初步建立了城市生活垃圾恶臭源解析的数据库。这为后续的垃圾处理现场的恶臭检测、组分分析，以及恶臭控制过程提供数据支持和技术指导。

3.1 结果与讨论

3.1.1 恶臭浓度

基于前期实验数据，通过 GB/T14675-93 三点比较式臭袋法和 PEN3 电子鼻测试相结合的方式，对电子鼻的 MOS 传感器进行驯化，并且建立臭气浓度模板。经后期验证该臭气模板与人工嗅辨的结果的线性关系很好， R^2 值在 0.88~0.97 之间。小试模拟生活垃圾降解产生的恶臭气体，臭气浓度的数值是通过电子鼻代替人工嗅辨完成。臭气浓度数据随时间变化曲线如下图 3-1 所示：

图 3-1 数据显示，生活垃圾厌氧反应，从反应开始至第 5 天，臭气浓度呈逐步递升趋势，在第 5 天达到峰值，约为 60000 左右，随后随时间的推移呈现逐渐递减的趋势。该现象是由于夏季气温较高，厌氧微生物活性比春季、秋季、冬季高，有利于生活垃圾中有机物的降解，促进了恶臭污染程度的加深。好氧状态下的生活垃圾产生恶臭气体，从图中看，其臭气浓度一直低于厌氧状态，前者是后者的约 2/3。这种现象的存在，一方面是，曝气状态，抑制了厌氧细菌的活性，有利于好氧细菌的繁殖与代谢，促进垃圾中丰富的有机物快速转化成 CO_2 、 H_2O 等无臭物质，而厌氧状态，则有利于硫化物，胺类化合物等恶臭组分的生成。另一方面，持续曝气可将微生物代谢产生的致臭组分带出至环境大气中，而厌氧封闭状态容易导致恶臭物质的积累。

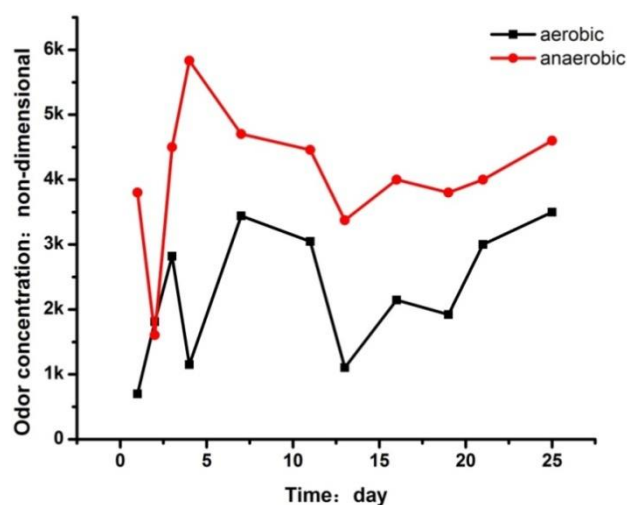


图 3-1 臭气浓度随时间变化曲线

主成分分析是考察多变量之间的相关性的一种多元分析方法，它是通过降维的手段，将原来多指标重新组合成一组新的互相无关的少数指标来代替原来的冗杂指标。本实验通过将每天收集的臭气样品的电子鼻响应值进行主成分分析，来追踪垃圾不同阶段产生的恶臭气体的臭气浓度、恶臭组分之间的关系。

从图3-2可以看出，厌氧状态，横坐标表示的是第一主成分PC1的贡献率是99.85%，纵坐标表示的是第二主成分PC2的贡献率是0.15%，两者总的贡献率为100%，说明主成分分析提取的这二个主成分可以完全代替厌氧反应每天恶臭气体的臭气浓度，恶臭组分等特征信息。厌氧反应组，除了第5天，第13天，18天和21天，这三天与其他天距离显著远以外，其余检测时间点之间没有太明显的区别，表明其余天垃圾产生的恶臭气体，其臭气浓度相近，或者恶臭组分种类或浓度相似和相近。

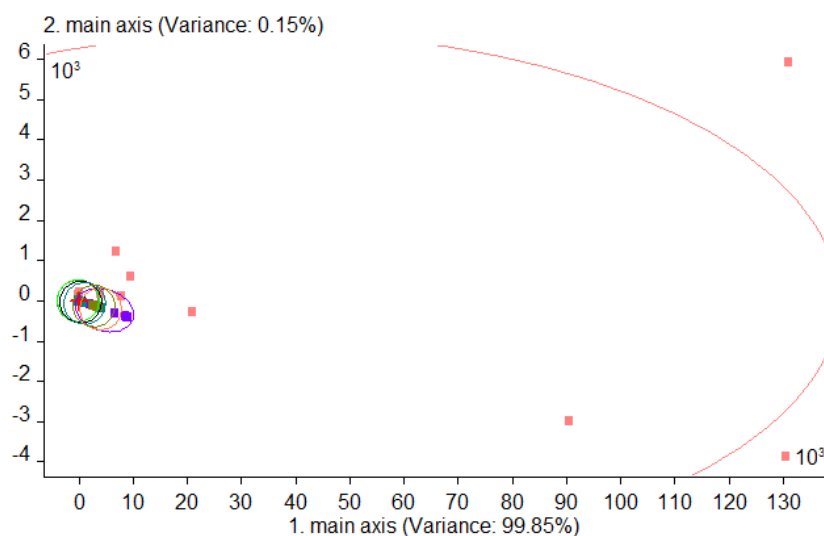


图 3-3 分析结果显示, 曝气状态, 第一主成分 PC1 的贡献率为 80.35%, 第二主成分 PC2 的贡献率为 14.91%, 两者总贡献率为 95.26%, 接近 100%, 说明这两个主成分可以几乎代替恶臭气体的臭气浓度, 恶臭组分种类、浓度等信息。分析图 3-1-1, 可知曝气状态, 25 个监测时间节点, 其臭气浓度相似, 或者恶臭组分种类, 浓度之间的差异不是很大。

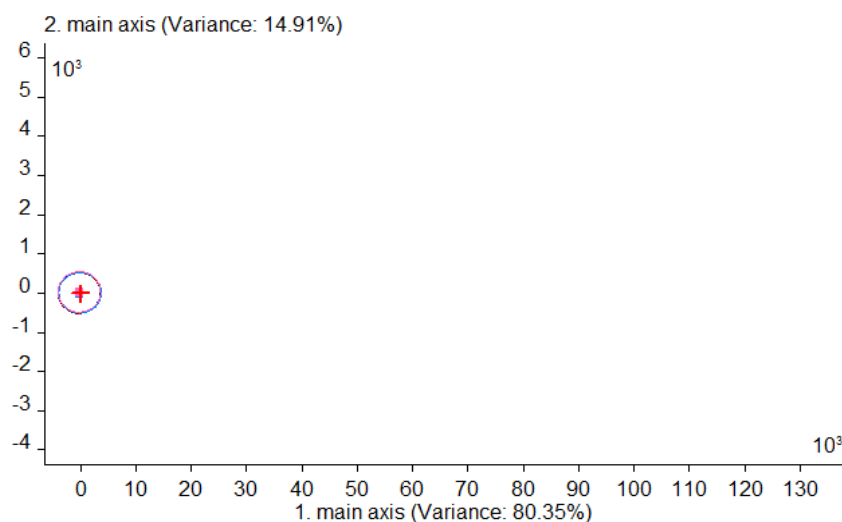


图 3-3 曝气状态每天电子鼻测试的数据 PCA 分析

3.1.2 NH_3 和 H_2S 释放规律

NH_3 和 H_2S 是生活垃圾降解过程释放的主要恶臭污染物, 也是《恶臭污染物排放标准》GB/T14554-1993 优先规定的污染物。 NH_3 和 H_2S 的监测数据如表 3-1 所示:

表 3-1 厌氧反应组硫化氢和氨监测数据

时间	硫化氢			氨		
天	浓 度 (mg/m^3)	每天产 量(ng)	累 积 产 量 (ng)	浓 度 (mg/m^3)	每天产 量(ng)	累 积 产 量 (ng)
1	0.44	281.36	281.36	0.40	225.62	225.62
2	0.61	390.86	672.23	2.98	1787.88	2013.50
3	0.53	389.49	1061.72	0.41	288.47	2301.97
4	0.60	214.57	1276.29	2.10	673.34	2975.31
5	0.56	101.29	1377.58	0.34	60.51	3035.82
6	0.60	113.36	1490.94	3.19	599.96	3635.77
7	0.87	210.13	1701.07	0.95	228.73	3864.50

8	1.85	556.31	2257.38	1.04	292.53	4157.03
11	1.38	990.25	3247.63	0.01	8.31	4165.34
13	1.07	1034.60	4282.23	0.45	617.36	4782.69
16	0.79	428.68	4710.91	2.77	1493.23	6275.93
19	0.77	417.04	5127.95	4.62	2218.30	8494.23
21	0.48	386.03	5513.98	0.34	269.33	8763.55
23	0.44	308.16	5822.14	0.74	518.75	9282.30
25	0.39	263.82	6085.96	1.33	907.38	10189.69

从表 3-1 中数据可以得到, 厌氧反应状态, 生活垃圾 H_2S 的释放速率在前 8 天呈现逐渐递升趋势, 并且在第 8 天达到最大浓度 $1.85\text{mg}/\text{m}^3$, 随后呈现递减趋势。这说明生活垃圾的 H_2S 释放主要出于收运阶段后期和填埋初期阶段。 NH_3 的产生速率在前 11 天一直在 $0.01\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内波动, 从第 11 天开始呈现递增趋势, 在第 19 天达到最高 $4.62\text{mg}/\text{m}^3$ 。受到环境温度的影响, 后几天浓度降到 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 左右, 但整体呈现上升趋势, 并且预测会持续上身一段时间。这主要是由于随着时间的推移, 生活垃圾中的 N 元素逐渐降解转移到气相中的氨。

文献中对于填埋气的产生预测多用 Scholl Canyon 模型, 该模型的产气速率与时间的关系符合动力学一级方程。王明超通过整理 Scholl Canyon 模型得出生活垃圾释放恶臭物质的一级动力学模型公式:

$$Q = Q_0 \times (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (3-1)$$

式中:

Q —恶臭物质已产生的累积量, ng;

Q_0 —恶臭物质的释放潜值, ng;

k —恶臭物质释放速率常数, $1/\text{D}$;

t —时间, D。

利用此模型对混合生活垃圾产生 H_2S 和 NH_3 的累计产量进行拟合。如图 3-4 和图 3-5 所示, H_2S 的产生速率方程为: $Q = 65127.05 \times (1 - e^{-0.02276 \times t})$; R^2 值为 0.98, 拟合度很好。根据此模拟方程可推测该厌氧反应器 2.5Kg 生活垃圾总共可释放约 65127ng 的 H_2S 。 NH_3 的产生速率方程为: $Q = 499741.01596 \times (1 - e^{-0.02998 \times t})$; R^2 值为 0.94, 拟合度很好。根据此模拟方程可推测该厌氧反应器总共可释放约 499741ng 的 NH_3 。

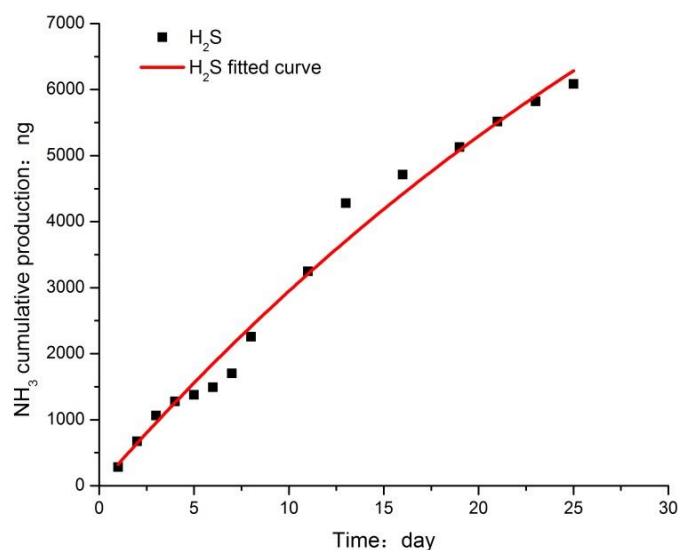


图 3-4 硫化氢拟合曲线

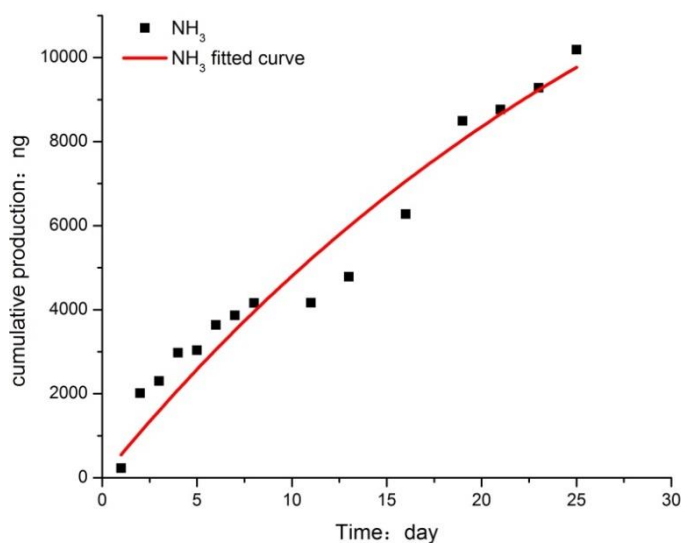


图 3-5 氨拟合曲线

对比曝气组与厌氧组 H_2S 和 NH_3 的产生速率，见图 3-6 和图 3-7，二者浓度随时间变化曲线。如图所示，在前 5 天和从 15 天开始，曝气组的 H_2S 浓度与厌氧组相当，都低于 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ，但在 5~15 天内，前者的浓度是后者的数倍，第 11 天最高为 10 倍。在前 10 天和从 20 天开始往后，曝气组的 NH_3 浓度与厌氧组差异不大，而在 10~20 天内，前者的浓度依然是后者的数倍，第 20 天最高为 6 倍。曝气量不够，生活垃圾压实密度高导致曝气不均匀，是产生这种情况的主要原因。曝气组反应器内的垃圾大部分区域

仍然处于兼氧或者厌氧状态，产生的恶臭物质被通入的少量空气带出，导致恶臭物质浓度比厌氧组更高。

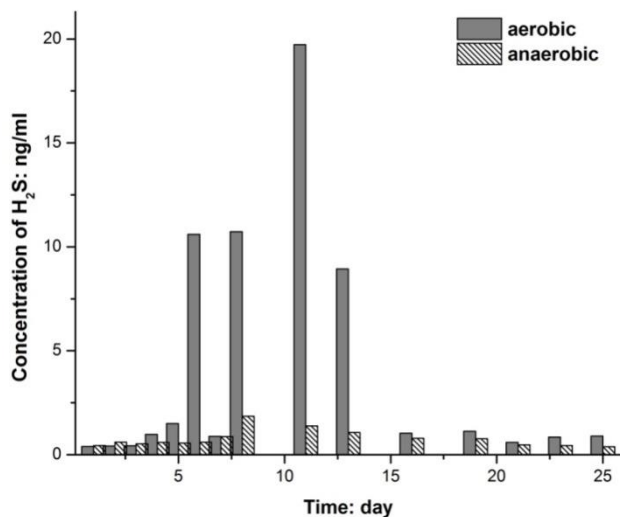


图 3-6 硫化氢浓度随时间变化

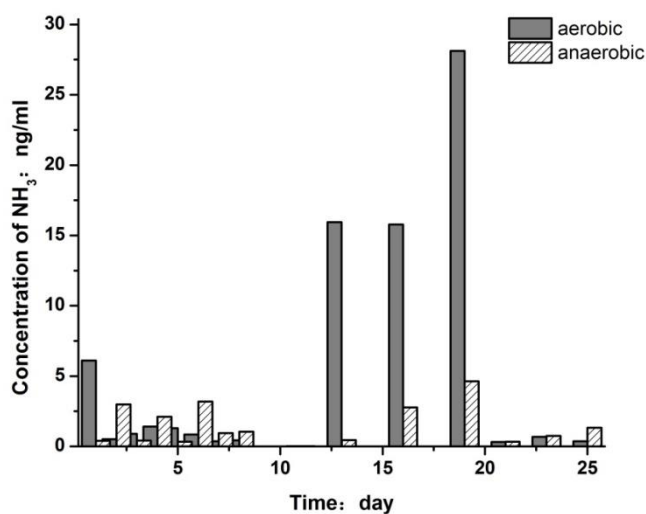


图 3-7 氨气浓度随时间变化

3.1.3 VOC 释放规律

1) TVOCs 释放规律

生活垃圾中的挥发性有机物总体可以分为两部分：（1）生物降解产物，是垃圾中有机质在微生物代谢下的产物，主要包括醛、酮、醇、酯等含氧化合物，硫醇、硫醚类含硫化合物、有机胺类，VFA 等；（2）非生物降解产物，该部分主要包括 BTEX、卤代物等，来源于生活垃圾中含有该类组分的基质不断散发。总挥发性有机物 TVOCs

(total volatile organic compounds) 是所有 VOCs 组分之和。本实验共定性分析了 36 种恶臭组分。

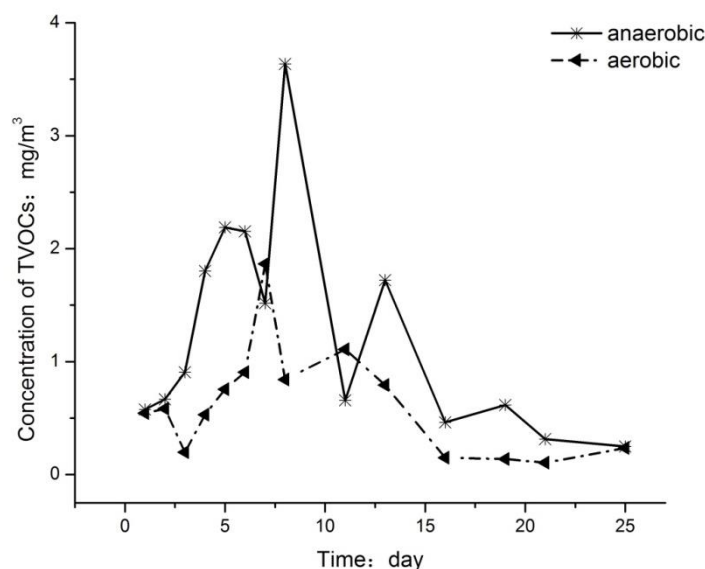


图 3-8 TVOCs 浓度随时间的变化曲线

见图 3-8, 对反应器检测的 25 天内, 厌氧组 TVOCs 浓度在 $0.5 \sim 3.5 \text{ mg/m}^3$ 范围内波动, 并呈现先升后降下的趋势。TVOCs 集中在前 10 天释放, 总释放量为 13.5 mg/m^3 , 是后 15 天的 3 倍多 (4 mg/m^3)。预测 25 天后区域平稳, 在 0.5 mg/m^3 上下波动。曝气组 TVOCs 的产生速率趋势与厌氧组相似, 25 天内, 浓度在 $0.5 \sim 2.5 \text{ mg/m}^3$ 范围内波动。好氧条件好的曝气组整体 TVOCs 产率明显低于厌氧组。这是因为在好氧条件下, 有机物降解速率加快, 倾向于转变成分子量更小的 CH_4 、 NH_3 、 H_2S 、 H_2 等物质, 导致 VOCs 的产量下降。

利用 Scholl Canyon 模型对厌氧 TVOCs 的产量进行拟合, 拟合方程为:

$Q = 10026.3 \times (1 - e^{-0.06368 \times t})$; R^2 值为 0.97, 说明拟合度比较高。预测 2.1kg 生活垃圾的厌氧反应组 TVOCs 的潜在释放量为 10026.3ng。由于曝气组采取瞬时采样方法, 因此没有释放总量的统计。

2) VOCs 组分释放规律

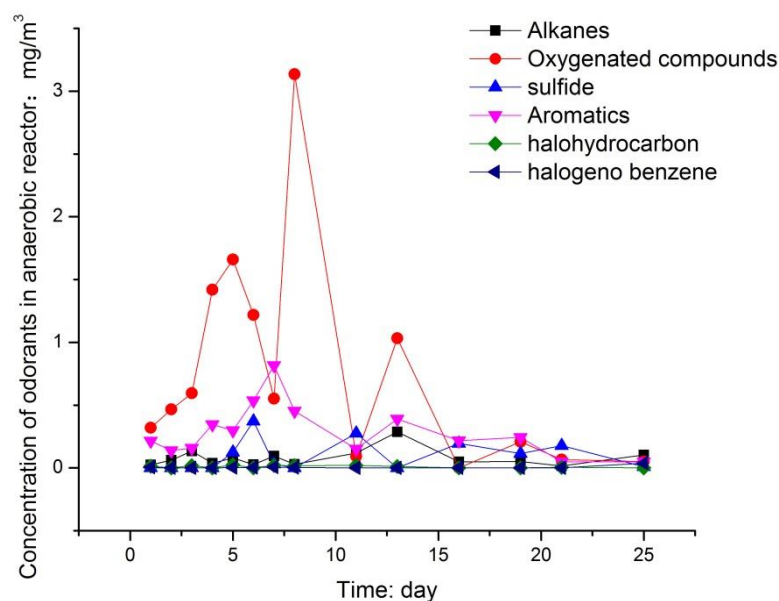


图 3-9 厌氧组各族 VOCs 浓度变化

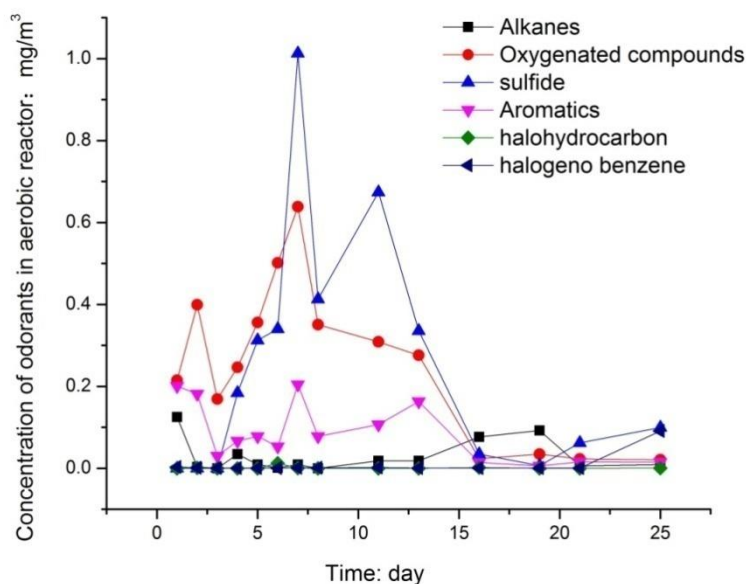


图 3-10 曝气组各族 VOCs 浓度变化

对两组反应器的 VOCs 各族浓度进行分析，做图 3-9 和图 3-10。如图显示，二组的烃类、卤代烃和卤代苯浓度变化趋势相似，在前 15 天内几乎为零，15 天后浓度开始递升，但始终低于 0.1mg/m^3 。两组的含氧化合物、含硫化合物和苯系物的浓度都远高于前三类组分，是生活垃圾降解释放 TVOCs 的主要贡献组分。分别做该三类 VOCs 组

分中单一组分占总类别组分的浓度比例图(见图 3-11 至 3-14),来进一步考察对 TVOCs 贡献大的单一组分。

(1) 厌氧组浓度最高的是含氧化合物,在第 8 天达到峰值为 $3.2\text{mg}/\text{m}^3$,接着逐渐趋于平缓,最终降至 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 。苯系物的浓度略高于含硫化合物,前者在第 8 天达到峰值为 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$,后者在第 5 天达到峰值为 $0.45\text{mg}/\text{m}^3$ 。厌氧组的所有 VOCs 组分到反应的后期,浓度变化都趋于平稳,且降到了比较低的范围 $0\sim 0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。这说明,生活垃圾厌氧降解过程,VOCs 的产生多集中于前期,即约 15 天之前。进一步分析:① 厌氧组含氧化合物中,如图 3-11 所示,乙酸乙酯的浓度始终是最高的,25 天平均浓度为 $0.58\text{mg}/\text{m}^3$ 。反应前 10 天正丁醇的浓度高于其他组分,10 天后乙酸丁酯的浓度偏高。垃圾生物降解初期处于酸化阶段,生成较多的小分子酸和醇类,导致了醇的含量比较高,生成的酸和醇类会进行一定的化学反应生成酯,所以酯的释放偏后。另外研究表明,许多多果皮和蔬菜等植物果实中多含有天然的乙酸乙酯,因此乙酸乙酯的浓度最高。② 各组分占苯系物浓度比例显示(图 3-13),垃圾厌氧降解过程苯系物中,苯的释放浓度高于甲苯、苯乙烯、乙苯、二甲苯等,其平均浓度为 $0.22\text{mg}/\text{m}^3$ 。其中在第 12 天,苯的浓度降至最低 $0.98\text{mg}/\text{m}^3$,而甲苯的浓度升至最高为 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ 。③ 厌氧反应监测出的 VOCs 中含硫化合物主要是二甲基二硫醚和二乙基二硫醚,前者平均浓度为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$,后者检出率较低,浓度最高为 $0.009\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 不同于厌氧反应组,曝气组三类主要 VOCs 族类中,组分浓度最高的是含硫化合物,其次是含氧化合物,最后是苯系物,三者都是在第 8 天达到浓度峰值,分别为 $1\text{mg}/\text{m}^3$, $0.65\text{mg}/\text{m}^3$, $0.2\text{mg}/\text{m}^3$,但整体浓度低于厌氧反应组。曝气组的反应器三类 VOCs 的释放集中在前 15 天,说明增加反应的低水平通氧量能够降低 VOCs 的释放浓度,并不能改变其释放的时间。① 曝气组含氧化合物中(图 3-12),反应前 10 天主要是乙酸乙酯的释放,其释放量占总含氧化合物的 75%,其次是乙酸丁酯 20.8%。而正丁醇的低释放量和通入氧气加速生物降解过程,缩短了酸化阶段时间有关。反应后 10 天,环戊酮的浓度有轻微的上升后又下降的趋势,峰值出现在第 16 天为 $0.58\text{mg}/\text{m}^3$ 。这是因为,有机质中的酮类是微生物与厌氧和好氧代谢的中间产物,且好氧状态抑制其的降解速率,因此曝气组反应器中垃圾处于兼氧状态下微生物代谢产生的环戊酮,在持续通入氧气的条件下减慢了降解的速率,出现了积累,导致了浓度的上升。② 曝气组苯系物中苯和甲苯仍然是主要的释放组分,但其浓度随时间的变化释放规律不明显,主要是受环境温度影响较大,因为填埋气中 BTEX 主要来自垃圾组分中含有芳香烃的塑料袋,包装盒等基质的挥发,随温度的升高,其释放量增加。③ 垃圾兼氧反应释放的含硫化合物仍然以二甲二硫醚为主,其平均浓度为 $0.24\text{mg}/\text{m}^3$,二乙基二硫醚的平均浓度为 $0.008\text{mg}/\text{m}^3$ 。

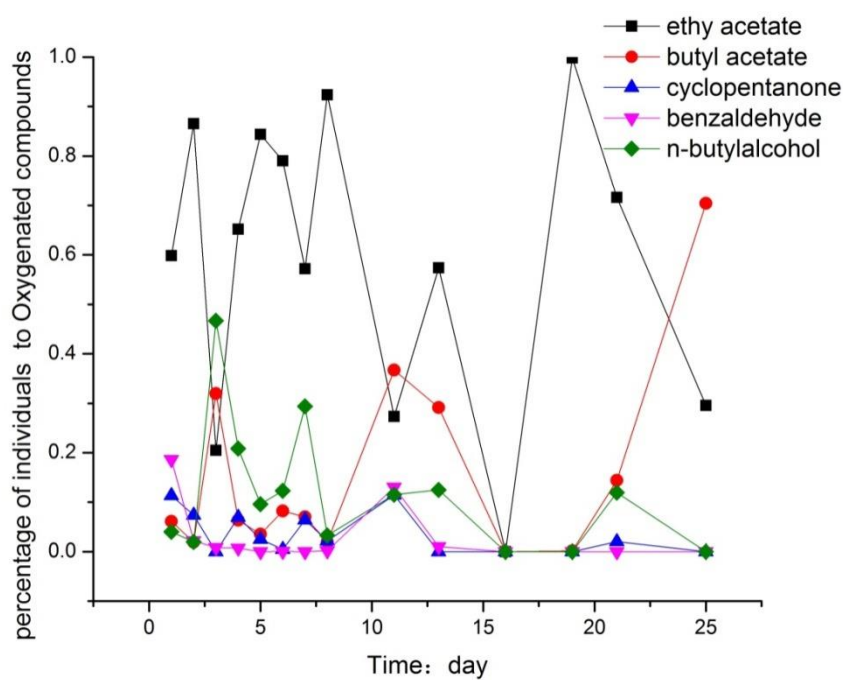


图 3-11 厌氧组组分占含氧化合物浓度比例

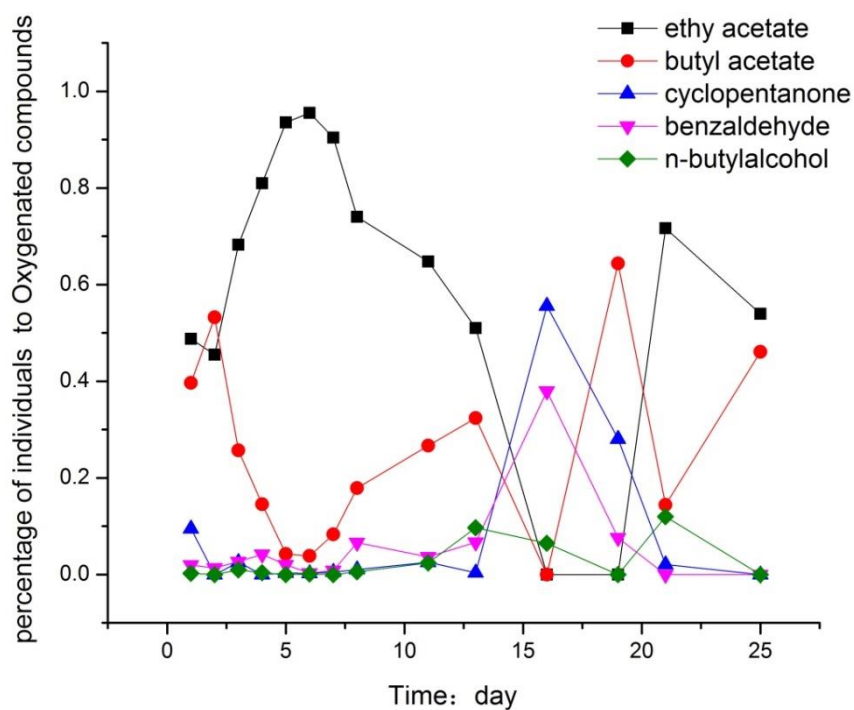


图 3-12 曝气组组分占含氧化合物浓度比例

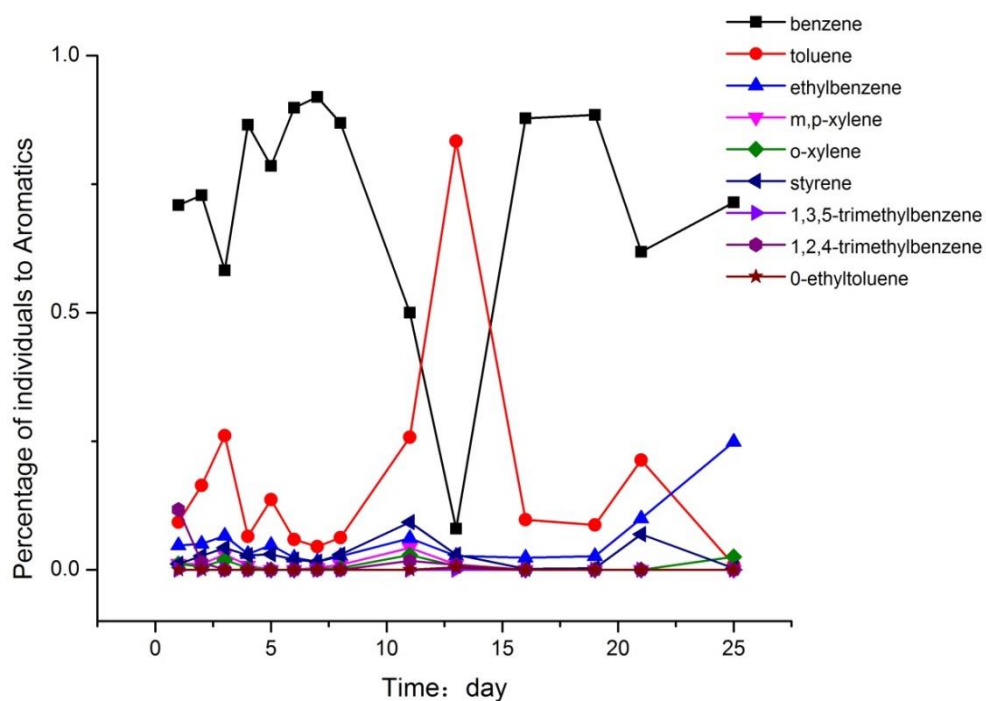


图 3-13 厌氧组组分占苯系物浓度比例

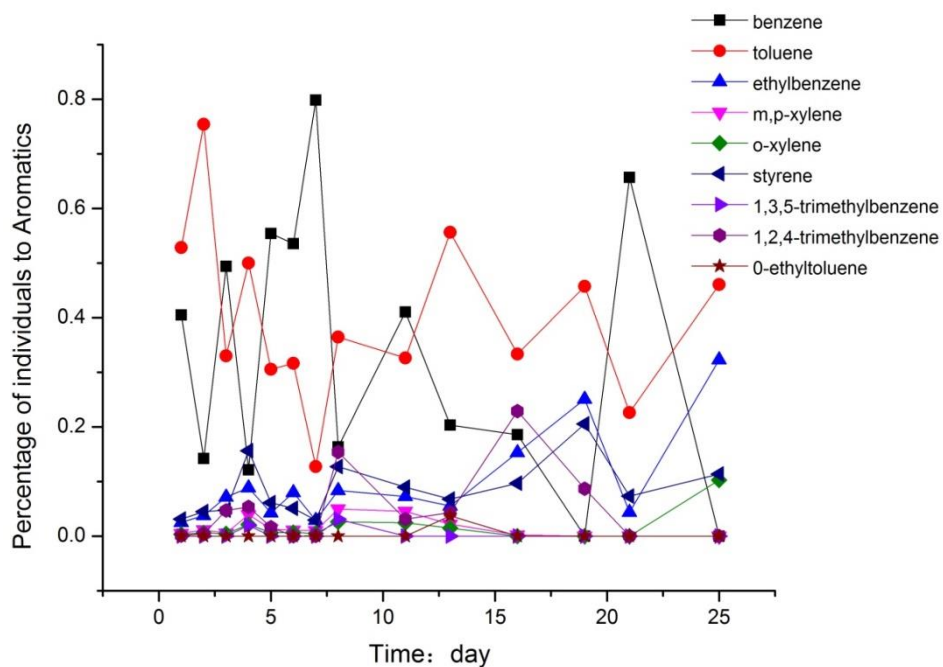


图 3-14 曝气组组分占苯系物浓度比例

3.1.4 恶臭组分贡献率

恶臭物质浓度的变化并不能完全表征恶臭污染程度的变化，单一组分占总检测物质的浓度比例也不能代表其对恶臭程度的贡献度。基于物质浓度计算的理论臭气浓度，及其各组分占理论臭气浓度的比例，可以用来分析 H_2S 、 NH_3 和 VOCs 等对恶臭污染程度的贡献度。

由图 3-15 和图 3-16 可以很明显的得出， H_2S 是厌氧和兼氧状态生活垃圾释放恶臭的主要贡献者。厌氧反应组和曝气反应组， H_2S 的贡献度都高达 90% 以上。其中厌氧组在第 5 天，含氧化合物对恶臭贡献 20%。在曝气组在第 7 天，含硫有机物（主要是二甲二硫硫醚）和含氧化合物分别贡献 10% 左右。单独分析含氧化合物的组分贡献率，乙酸乙酯的贡献率最高。虽然苯系物、烃类、卤代烃和卤代苯的物质浓度高，但由于其嗅阈值较高，因此这些组分对人体嗅觉器官的刺激比较小，恶臭的贡献度也相对较小。 NH_3 的嗅阈值较大为 1.5，但因其极高的检出浓度，并属于《恶臭污染物排放标准》中规定限排的组分，因此 NH_3 也是主要恶臭污染物之一。

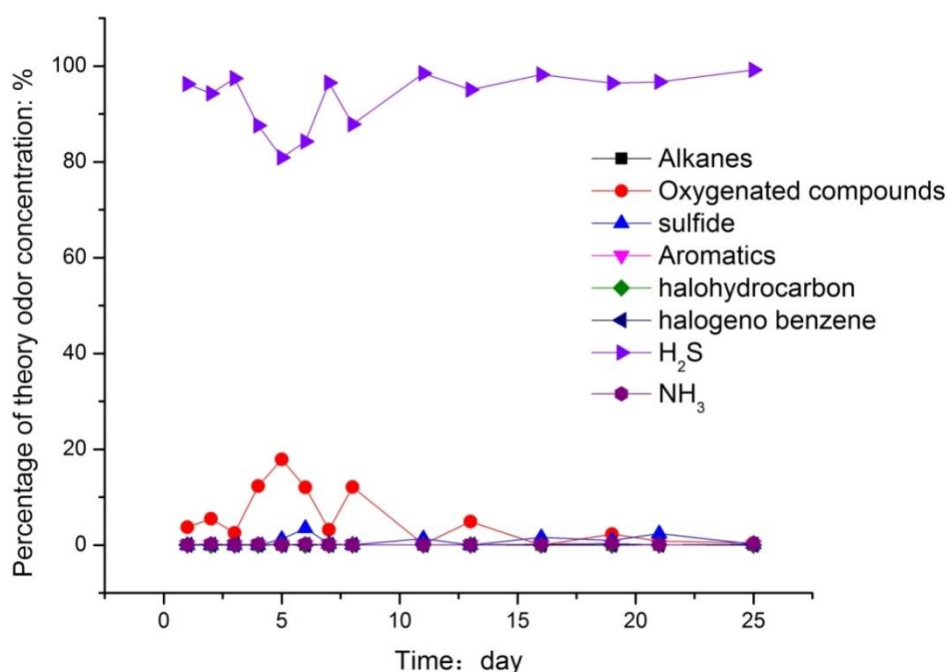


图 3-15 厌氧组各族理论臭气浓度贡献

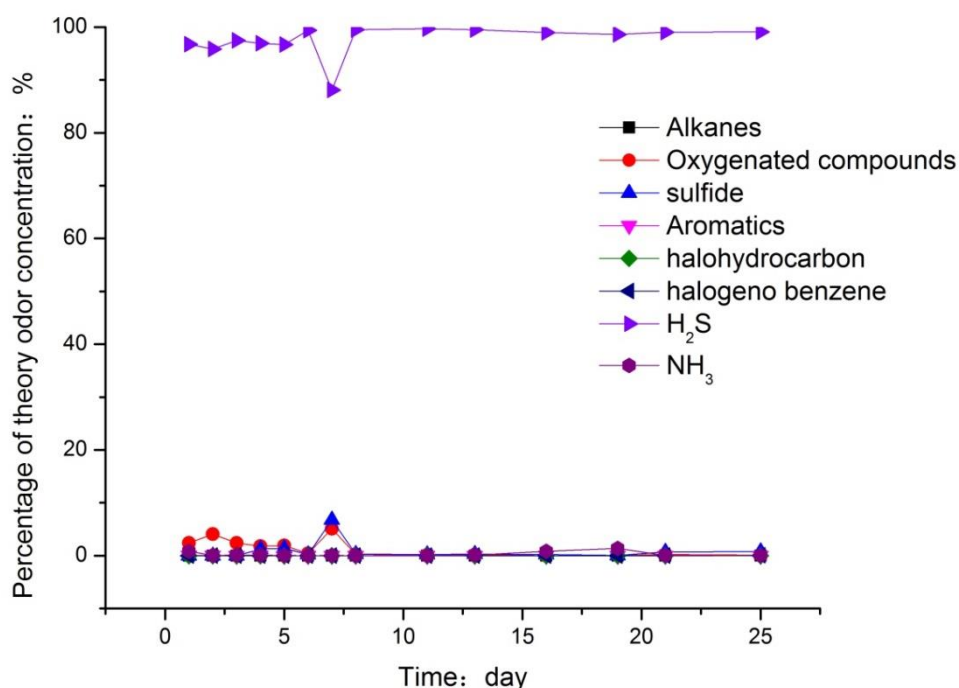


图 3-16 曝气组各族理论臭气浓度贡献率

3.1.5 曝气对垃圾降解的影响

曝气反应组通过蠕动泵进行曝气，曝气量为 50ml/(min kg)。从图 3-17 的 ORP 变化可以看出，在前 5 天，曝气组和厌氧反应组都处于兼氧状态。第 5 天开始，厌氧反应组进入厌氧状态，曝气组一直处于兼氧状态，并且从第 10 天开始，ORP 与 pH 的变化趋于平缓。考虑现实中生活垃圾中混杂着许多没有破碎的成块的塑料袋，饭盒等等难降解 PVC 材料，这些组分会阻碍垃圾桶，垃圾车厢，集装箱中的垃圾堆体与空气的接触面，因此垃圾在收运到处理初期（填埋），垃圾堆体会一直处于兼氧状态，因此研究这种状态下的微生物的种类及其新陈代谢产生的恶臭气体组分，这对后续的城市生活垃圾收运恶臭控制有重要的意义。

如图 3-19 所示，曝气组与厌氧反应组，生活垃圾堆体内温度随着环境的温度变化而变化，同时厌氧反应器的生活垃圾产气率变化同生活垃圾堆体温度的变化走势相同。可见，不论生活垃圾收运及处置过程，垃圾体与空气接触与否，温度是影响其降解速率和产气的主要因素，可考虑低成本的控温手段来收运生活垃圾。

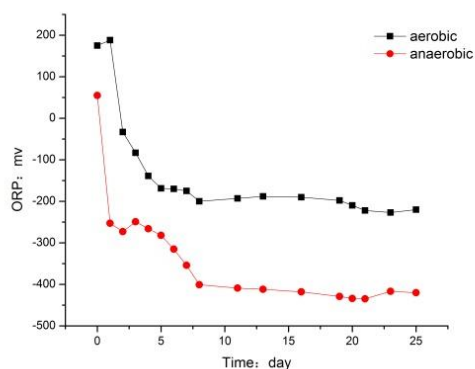


图 3-17 ORP 随时间变化

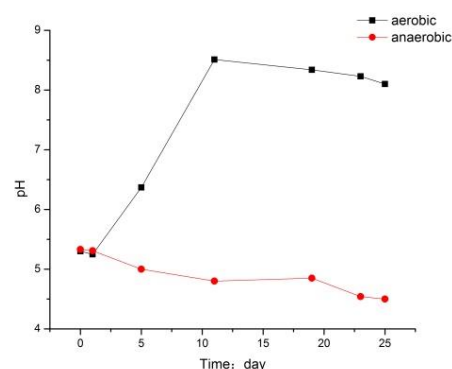


图 3-18 pH 随时间变化

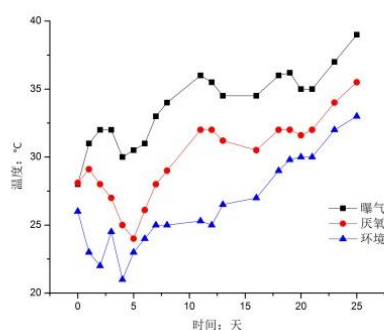


图 3-19 温度随时间变化

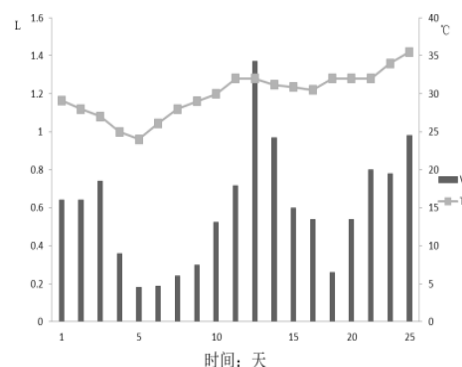


图 3-20 厌氧反应产气规律

3.2 本章小结

(1) 生活垃圾在厌氧状态下降解释放的恶臭气体，其臭气浓度是相同条件下曝气状态下的 2 倍，可以得出相对的厌氧条件会增加恶臭的污染程度；

(2) 电子鼻分析数据的主成分分析发现，厌氧状态和好氧状态的恶臭污染特征，都可以被提取的两个主成分描述，前者 PC1 贡献率为 99.85%，PC2 贡献率为 0.15%，后者 PC1 的贡献率为 80.35%，PC2 贡献率为 14.91%，进一步分析发现，各检测时间节点的恶臭物质组分种类相似。

(2) H_2S 的释放主要集中在生活垃圾开始处理的 5~10 天内， NH_3 的释放主要在 10~20 天内，曝气组的 H_2S 和 NH_3 释放浓度要高与厌氧组。

(3) VOCs 分析发现，检出挥发性有机物主要为烃类、苯系物、含氧化合物、氯代苯及硫化物等。反应前 9 天各组的 TVOCs 浓度呈现上升趋势，接着开始递减。

(4) 生活垃圾中 H_2S 、 NH_3 和 VOCs 的产生和释放符合 Scholl Canyon 模型的一级动力学方程，据此模拟方程推测出垃圾在收集、填埋到最终有机物完全转化，三者的产生量为，26050.8ng/kg，19989.6ng/kg，4010.52 ng/kg。

(5) 两个反应组的 VOCs 组分浓度显示, 含硫化合物、含氧化合物和苯系物是生活垃圾降解释放 TVOCs 的主要贡献组分。

(6) 厌氧反应组三类 VOCs 组分的浓度顺序为, 含氧化合物>苯系物>含硫化合物, 在第 8 天, 达到峰值分别为 3.2mg/m^3 , 0.8mg/m^3 和 0.45mg/m^3 , 其中含氧化合物中的乙酸乙酯和正丁醇为主要检出物, 苯系物中苯的浓度最大, 其次为甲苯、苯乙烯、乙苯和二甲苯, 含硫的挥发性有机物检出中二甲基二硫醚浓度较高为 0.1mg/m^3 , 其他组分都相对较低 $<0.01\text{mg/m}^3$ 。

(7) 厌氧反应组三类 VOCs 组分的浓度顺序为, 含硫化合物>含氧化合物>苯系物, 同样在第 8 天, 达到峰值分别位 1mg/m^3 , 0.65mg/m^3 和 0.2mg/m^3 , 但整体低于厌氧反应组, 各类主要的检出物质分别为, 二甲基二硫醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、环戊酮、苯、甲苯。

4 垃圾收运及处置现场恶臭源解析

通过前期生活垃圾降解过程的模拟研究，基本了解熟悉了垃圾收运及处理过程中恶臭的释放规律，为城市生活垃圾恶臭的研究及控制打下了一定的理论基础。为了进一步扩大对上海市生活垃圾恶臭释放规律认识，恶臭组分的识别，评估恶臭污染对周边环境，居民的生活影响，本课题选择了上海市最大的垃圾转运基地-徐浦转运基地、最大的垃圾填埋场-老港垃圾填埋及青浦生活垃圾堆肥场进行现场监测恶臭污染情况。丰富上海市生活垃圾恶臭污染源分析数据库，从而对处理现场的恶臭的控制与治理具有指导意义。

4.1 垃圾中转站

徐浦垃圾中转站是上海最大的两个转运基地之一（另一个是蕴藻浜转运基地），坐落于徐浦大桥下，毗邻黄浦江，地理坐标是东经 $121^{\circ}27'54.3''$ ，北纬 $31^{\circ}07'23''N$ 。该基地属于上海市市区生活垃圾内河集装箱化转运系统，该系统包括“一个系统、二个中转站、三个码头”，蕴藻浜中转站、新建徐浦中转站、蕴藻浜码头、徐浦码头、老港码头，其中包括两个相对独立的子系统：“徐浦-老港”子系统和“蕴藻浜-老港”子系统。因此，徐浦转运基地充分利用了上海市内发达的水系河流资源，把市内收集的生活垃圾装运到集装箱内，通过船舶运送至上海老港填埋场，每天压缩转运生活垃圾 3400 吨左右。

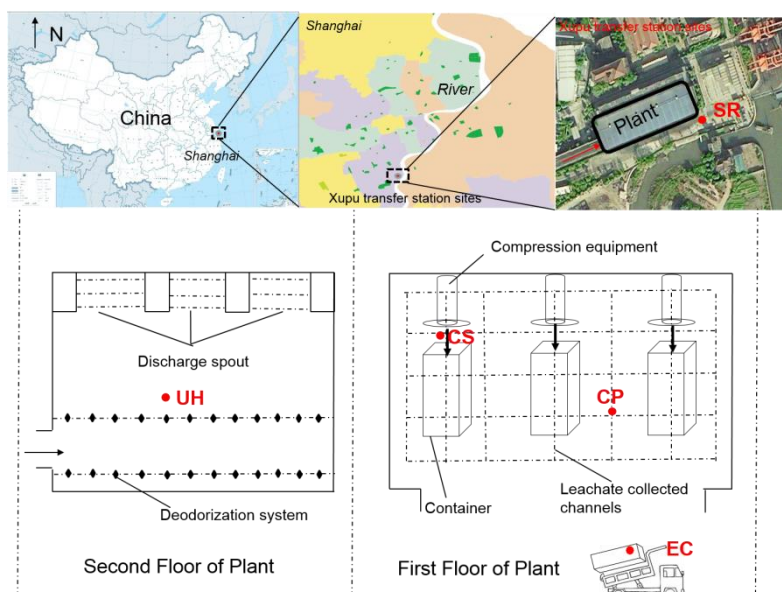


图 4-1 徐浦转运基地地理图

4.1.2 实验过程

1) 采样点设置

采样时间设置在上午 7-11 点（中转站运作高峰时间段），参照《恶臭污染物控制标准》GB/T14554-93 要求，设置五个采样点，分别是：

（1）厂区车道（SR），紧临厂区边界，作为背景值；

（2）集装箱（EC），集装箱是整个收运过程垃圾存放时间最长的点位，且保持相对密闭状态，也是运输过程“跑”、“冒”、“漏”、“滴”导致恶臭污染的主要产生源；

（3）压缩作业车间（CP），徐浦生活垃圾转运基地采取水平压缩的方式，压缩车间有明渠收集压缩出来的渗滤液，并且从二楼卸料大厅倾泻下来垃圾的过程，会增加一楼压缩车间的恶臭污染；

（4）压缩作业面（CS），伴随着压缩过程，垃圾体内部高浓度的恶臭气体会溢出，该点位是一楼恶臭污染的主要散发源；

（5）卸料大厅（UH），小区、餐饮店、学校、工厂、公共场所等垃圾收集点，通过垃圾车运送到转运基地，从卸料大厅倾倒入至一楼压缩车间，卸料大厅是第一污染点，因此在该点设置检测点位。

现场采样过程见图：



图 4-2 采样过程图

2) 采样过程

在所有准备工作就绪后，各采样点位选择作业机械正在作业时进行采样工作。臭气浓度、 H_2S 、 NH_3 、VOC 等各指标的采样步骤同 2.3 下的步骤。

臭气浓度的采样，按照《三点比较式臭袋法》GB/T14675-93 的规定，选取 10L 的采样瓶在距离地面 1.5 米高度进行瞬间采样，瞬时采样的优点在于能够抓取到臭气浓度最高的时间点；VOC 的采样过程是，用 3L 的内壁硅烷化，且在实验室内用纯净 N_2

冲洗干净并抽负压的苏码罐进行采样，同样选择距离地面 1.5 米的高度进行瞬时采样； NH_3 和 H_2S 的采样采用吸收液吸收法，现场显色。采样过程中，记录各点位的气象条件。

3) 指标分析

各指标的分析同 2.3 下的步骤。具体的测试方法信息如表 4-1:

表 4-1 测试方法和仪器信息表

测试名称	方法	仪器名称
臭气浓度	GB14554-1993 GB/T14675-1993	—
TVOC	HJ/T 55-2000	—
VOC (TO15&PAMS)	USEPA TO-15-1999	气相色谱/质谱联用仪
NH_3	GB 50325-2010 附录 G	大气采样仪
H_2S	GB 50325-2010 附录 G	大气采样仪
电子鼻	-	电子鼻

采样过程中的气象条件如表:

表 4-2 采样过程气象条件

项目 采样点	风速	气温	湿度%	大气压力 Pa
卸料大厅	静风	14.8	47	102800
压缩车间	静风	14.7	44	102800
压缩作业面	静风	14.8	44	102800
集装箱	静风	14.8	46	102800
厂区车道	静风	14.9	45	102800

4.1.3 结果与讨论

1) 恶臭污染程度分析

考虑到人工嗅辨的结果受嗅辨员的自身客观条件影响较大，及科学研究的需要，本章节还采用了另外 3 个指标，电子鼻臭度 EN (PEN3 电子鼻测量)、理论臭气浓度 TOC (所有监测到物质浓度与嗅阈值比值的求和值) 和总物质浓度 TCC (所有监测到组分的物质浓度求和值)，结果如图 4-3 所示:

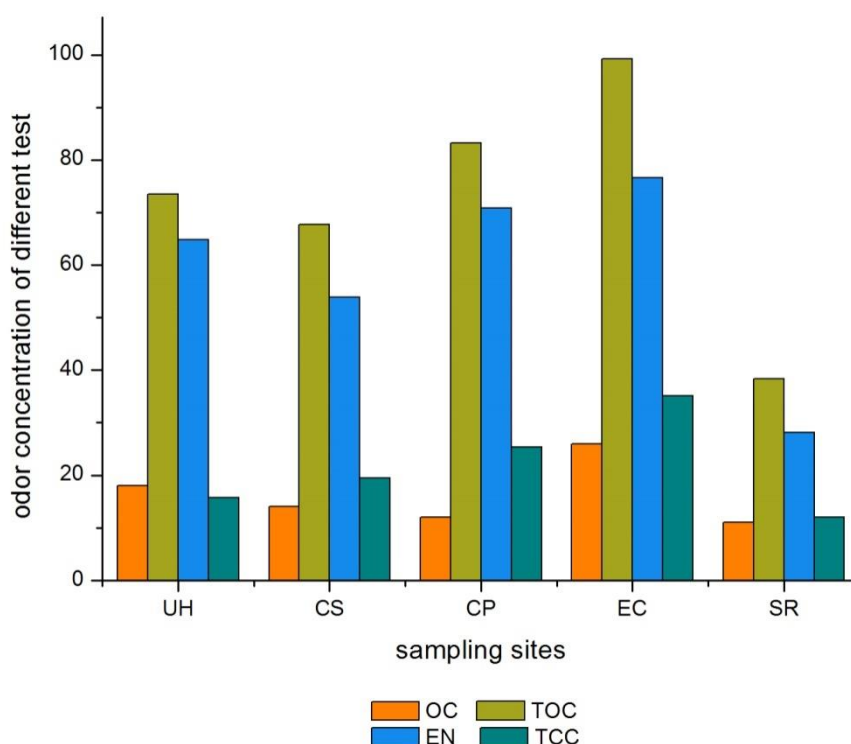


图 4-3 徐浦垃圾转运站 4 种臭气浓度指标对比

注：OC (odor concentration)—臭气浓度；TOC(theory odor concentration)—理论臭气浓度；EN(electronic nose)—电子鼻臭气浓度；TCC(total compounds concentration)—总物质浓度；

UH—卸料大厅；CS—压缩作业面；CP—压缩车间；EC—集装箱；SR—厂区车道

如图所示，除了集装箱外，所有检测点位的臭气浓度都小于 20（无量纲）。整体呈现了如下趋势：集装箱>卸料大厅>压缩作业面>压缩车间>厂区车道，但是整体差异不大。背景值（厂区车道）的臭气浓度为 10，符合《恶臭污染物排放标准》的无组织排放的一级标准，而其他点位属于有组织排放，远低于《恶臭污染物排放标准》的 70 臭气浓度限值。说明徐浦转运基地整体的恶臭污染控制效果比较明显。集装箱内部的臭气浓度数值最高为 28，表明该中转站内恶臭污染最严重的点位在垃圾集装箱及其周边位置。这主要是有两方面原因引起，一是生活垃圾从收集开始到压缩在集装箱内，再运输到填埋场，生活垃圾在集装箱内部存放的时间几乎超过 24 小时，相对较长的时间导致了垃圾释放的恶臭污染物质的逐渐积累；二是集装箱在大部分时间处于相对封闭状态，首先不利于已经产生的恶臭污染物的释放和扩散，再者缺氧的装填更有利于厌氧微生物的存活与代谢，其在代谢过程会产生更多的恶臭组分。因为集装箱几乎时刻都存储着生活垃圾，其内部恶臭去除是顽固性问题，并且在收运阶段垃圾运输车是主要的恶臭污染源，因此生活垃圾在收运阶段的控制应该优先考虑降低生活垃圾本体中有机物的降解速率。

压缩车间与压缩作业面的臭气浓度数值差别不大，该区域的恶臭污染主要是由两个原因导致，一是垃圾压缩过程恶臭污染物质受到挤压而溢出，二是压缩垃圾产生的

渗滤液随车间的明渠流淌到收集池的过程，会散发出含氧化合物、VFA 等重要的致臭物质。卸料大厅的臭气浓度仅次于集装箱，这是因为，当垃圾收运车将存放一段时间的垃圾从二楼倾倒时，垃圾堆体内早已经产生的恶臭污染物质发生了瞬间挥发的状态。但是有趣的现象发现在厂区车道点位，该监测点的臭气浓度与压缩作业面和压缩车间相当，由此推测当臭气浓度低于 20 时，三点比较式臭气袋法不适合恶臭污染的检测。

2) 表征恶臭污染指标的对比

电子鼻检测的臭度数据、理论臭气浓度和总物质浓度的数据与三点比较式嗅袋法差异较大，只有在集装箱处四种分析方法得到了统一。用 SPSS 分析软件（IBM22.0 版本）对四种恶臭污染评价指标进行相关性分析，结果如表 4-3 所示。相关性分析数据显示，臭气浓度与其他三者的相关性都比较差，与理论臭气浓度的皮尔逊系数仅为 0.555 ($n=5$, $p<0.05$)，与电子鼻的 $r=0.202$ ，与总物质浓度为 0.565。而电子鼻、理论臭气浓度和总物质浓度之间的相关性较高，电子鼻 VS 理论臭气浓度 ($r=0.813$)，电子鼻 VS 总物质浓度 ($r=0.772$)，理论臭气浓度与总物质浓度的相关性最好， $r=0.995$ ($n=5$, $p<0.05$)。

四种臭度分析指标数据都显示集装箱是徐浦转运基地恶臭污染最严重的点位。以上的结论都表明了，在低浓度的状态下，三点比较式臭袋法不适合恶臭污染的评价，而电子鼻检测的方法具有响应快、操作简单、客观因素影响小、适合大范围多点位的在线检测等优点，因而电子鼻是一种潜在恶臭污染评价人工嗅辨的替代方法。理论臭气浓度把恶臭物质的嗅阈值，这一评价物质臭不臭的关键属性考虑在内，在很大的程度上反应了恶臭污染程度，并且可用于分析致臭组分对恶臭程度的贡献度。Orzi V 等人^[20]的研究也表明，对电子鼻和 GC-MS 的检测数据进行主成分分析等一系列的数据深度处理后，可以很好的用来描述整个被检测对象的恶臭污染状况。目前电子鼻用于恶臭检测的商业化程度不高，很大程度上取决于现有的传感器不能很好的适应生活垃圾恶臭这一专属领域恶臭的特性，需要对生活垃圾的恶臭释放规律进一步研究，与电子鼻中的传感器建立相关度更高的模型。

表 4-3 四种指标的相关性分析

	OC	TOC	EN	TCC
OC	1	0.555	0.202	0.565
TOC	--	1	0.813*	0.955**
EN	--	--	1	0.772*
TCC	--	--	--	1

* Correlation is significant at the 0.05 level (1-tailed).

** Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

注：OC (odor concentration) --臭气浓度；TOC(theory odor concentration)—理论臭气浓度；EN(electronic nose)—电子鼻臭气浓度；TCC(total compounds concentration)—总物质浓度；

3) 垃圾中转站恶臭污染源解析

(1) 恶臭组分浓度及特征

对徐浦转运基地内 5 个采样点, 采用美国环保署三段冷阱预浓缩, 通入气相色谱与质谱联用的方法 (USA EPA TO-15) 进行分析, 恶臭组分共定性检测出 94 种, 由于实验室科研条件的限制及有些组分没有致臭的特性, 定量分析了 76 种组分。分析结果如表 4-4 所示:

表 4-4 徐浦转运基地污染物质汇总表

Families	Pollutants	OT(ppb)	Concentration(ppb)				
			UH	CS	CP	CT	SR
Alkanes	ethyne	NR	4.77	4.05	4.18	4.72	4.40
	propylene	13000	0.98	—	—	1.98	—
	propane	1500000	30.14	84.51	122.18	692.36	188.87
	isobutane	NR	115.86	128.99	130.92	164.52	113.54
	butylene	360	—	—	—	5.96	—
	butane	1200000	84.97	141.74	157.19	239.45	165.30
	Inverse-2-butene	NR	0.83	—	0.55	3.38	—
	shun-2-butene	NR	0.50	—	0.33	1.85	0.33
	iso-pentane	1300	16.71	—	13.66	51.02	11.04
	n-pentane	1400	6.47	—	—	—	4.54
	1-pentene	100	—	—	—	0.25	—
	isoprene	48	0.38	—	2.10	0.38	0.23
	Inverse-2-pentene	NR	—	—	0.10	—	—
	2,2-dimethyl butane	20000	0.15	0.85	0.70	5.39	0.40
	cyclopentan	NR	0.17	0.54	0.83	1.27	0.19
	2,3-dimethylbutane	420	0.25	2.60	1.90	15.52	0.85
	2-methylpentane	7000	1.68	14.20	12.53	58.08	5.11
	3-methylpentane	8900	0.98	10.57	9.06	51.83	6.80
	n-hexane	1500	1.95	13.13	40.63	79.44	9.38
	methylcyclopentane	150	—	0.00	19.31	27.73	2.28
	2,4-dimethylpentane	940	0.10	1.00	2.42	5.35	0.40
	cyclohexane	2500	4.21	5.49	14.96	6.40	1.70
	2-methylhexane	420	—	12.79	29.79	10.75	1.48
	2,3-dimethylpentane	4500	0.20	2.98	7.84	3.25	0.43
	3-methylhexane	840	0.60	8.83	22.85	9.07	1.18
	2,2,4-trimethylpentane	670	—	0.30	—	—	—
	n-heptane	670	1.17	25.09	64.06	17.96	2.58
	methylcyclohexane	150	0.58	18.97	51.66	13.26	1.78
	2,3,4-trimethylpentane	900	—	0.28	0.78	0.23	0.00
	2-methylheptane	110	0.15	3.34	10.69	2.30	0.30
	3-methylheptane	1500	—	1.50	—	1.03	0.15
Aromatic	n-octane	1700	—	—	7.37	—	—
	n-nonane	2200	0.78	1.79	0.95	0.75	0.33
	n-decane	620	1.25	3.71	2.05	1.67	0.60
	n-undecane	870	—	3.10	1.58	1.20	1.00
	1,3-butadiene	230	0.30	—	—	0.33	—
	benzene	2700	1.75	2.08	1.93	2.58	1.55
	toluene	330	17.73	23.18	22.38	21.94	10.96
	ethylbenzene	170	3.78	10.86	9.11	8.83	2.85
	m,p-xylene	41	1.55	7.90	5.81	5.26	1.75
	styrene	35	0.33	0.43	0.40	0.75	0.25
	o-xylene	380	1.10	5.37	3.66	3.38	1.28
	cumene	8.4	—	0.20	0.13	0.13	—
	n-allylbenzene	NR	0.13	0.43	0.31	0.25	0.18

	m-ethyltoluene	18	0.20	0.83	0.55	0.48	0.35
	p-ethyltoluene	8.3	0.20	0.83	0.58	0.48	0.35
	1,3,5-trimethylbenzene	170	—	0.55	0.35	0.25	0.20
	o-ethyltoluene	74	0.25	0.80	0.55	0.48	0.32
	1,2,4-trimethylbenzene	120	0.38	2.18	1.40	1.05	0.95
	1,2,3-trimethylbenzene	NR	0.30	1.23	0.73	0.60	0.48
	Freon-12	NR	5.75	9.73	4.05	30.80	2.86
	Chloro-methane	NR	3.99	67.65	41.98	86.02	10.53
Halogen compounds	trichlorofluoromethane	NR	0.38	0.45	0.48	0.68	0.38
	Methylene dichloride	160000	7.96	15.10	9.65	118.06	55.08
	trichloromethane	3800	—	1.48	—	—	—
	1,1-dichloroethane	NR	0.45	0.43	0.48	0.43	0.57
	1,2-dichloroethane	NR	6.04	7.42	4.93	7.38	3.05
	1,2-dichloropropane	NR	0.51	0.63	0.60	0.60	0.48
	trichloroethylene	666.9	—	—	—	—	0.40
Oxygenated compounds	isopropanol	26000	—	—	141.87	83.63	16.31
	acetone	42000	12.05	16.26	14.41	17.73	6.14
	2-butanone	440	1.63	3.52	4.82	2.73	1.35
	Methyl isobutyl keton	170	0.33	2.33	3.81	1.99	0.30
	Ethyl acetate	870	26.73	17.08	37.93	47.35	20.31
	Carbon disulfide	210	0.42	0.30	0.30	0.35	—
Others	Ammonia	1500	1317.65	1449.41	1651.01	1844.71	659.44
	Hydrogen sulfide	0.41	29.65	27	33	39.74	15.45

--代表没有检测出来或者低于仪器的检测线；

从表中数据可以得出，转运基地检测出的所有恶臭组分可以分为 5 类，烃类、苯系物、卤代物、含氧化合物、其他（ H_2S 、 NH_3 和 CS_2 等）。结果显示， NH_3 的浓度远高于其他组分，在 1334~3802ppb 范围内，而 H_2S 则在 15~40ppb 内。挥发性有机物（VOCs）中，丙烷、丁烷、异丁烷的平均浓度相对较高，分别为 224ppb、131ppb、158ppb，异戊醇，丙酮和乙酸乙酯的平均浓度在 10~100ppb 内，而其他所有的 VOCs 组分的浓度都低于 1ppb，比如己烷、苯、甲苯、邻、对二甲苯、二硫化碳、氟利昂等。挥发性有机物组分内，烃类、卤代物、含氧化合物和苯系物约占了总物质的 50%，其中前三者占 TVOC 的 70%~80%。

组分中 H_2S 、 NH_3 、 CS_2 、苯乙烯属于《恶臭污染物排放标准》中规定的 8 类污染物范畴，如图 4-4 至 4-7 所示。由图可知，厂区车道的四个优先控制污染物都没有超过规定的无组织排放的厂界一级标准。虽然《恶臭污染物排放标准》对厂区内部分排放没有标准限值，但是污染物超标同样对厂区内工作人员的身体健康构成威胁。因此，对转运基地内的其他点位的污染物分析得到， H_2S 和 NH_3 都超过了规定的无组织排放的一级标准（ $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ），低于二级标准（ $0.06\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1.5\text{mg}/\text{m}^3$ ）。所有点位的 CS_2 和苯乙烯的浓度都没有超过规定的无组织排放一级标准。综上分析，徐浦垃圾转运基地内，虽然臭气浓度符合国家控制标准，但是 H_2S 和 NH_3 的释放仍然是超过规定浓度限，因此后续的除臭工作，这两种组分是重点控制对象。

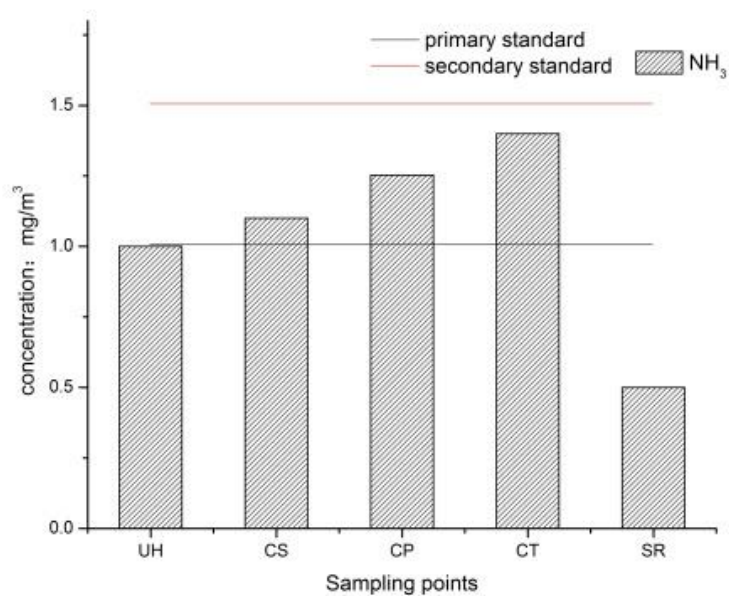


图 4-4 各采样点 NH_3 浓度

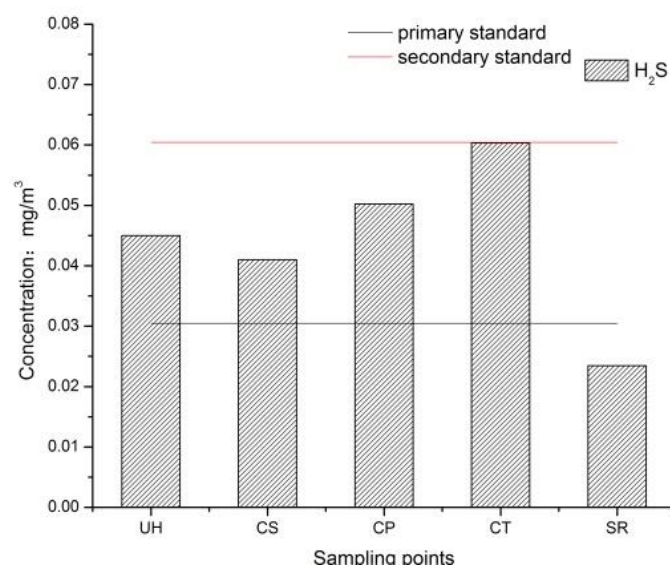


图 4-5 各采样点 H_2S 浓度

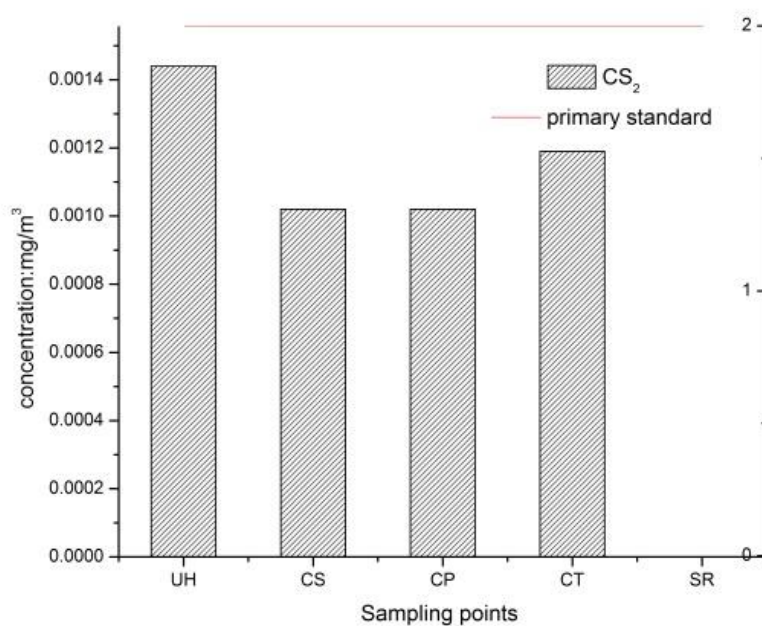
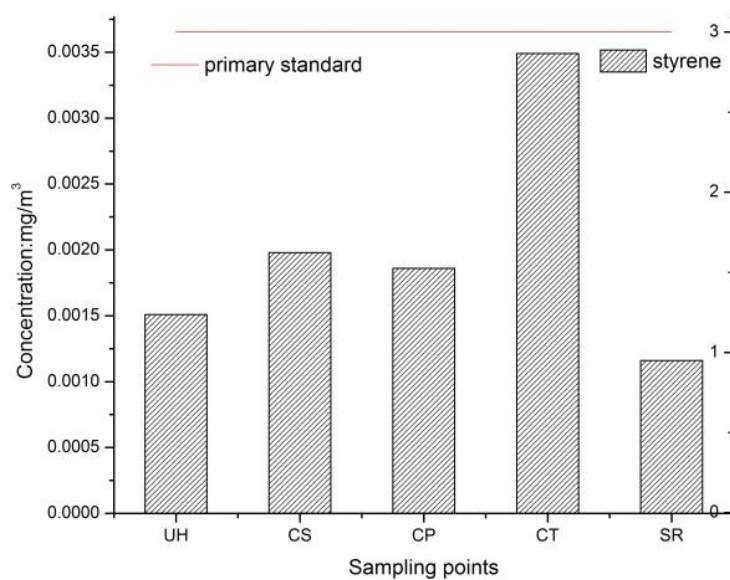
图 4-6 各采样点 CS₂ 浓度

图 4-7 各采样点苯乙烯浓度

把所有 VOCs 组分，NH₃ 和 H₂S 的浓度求和，做出 5 个采样点的各自浓度和的柱状图 4-8。

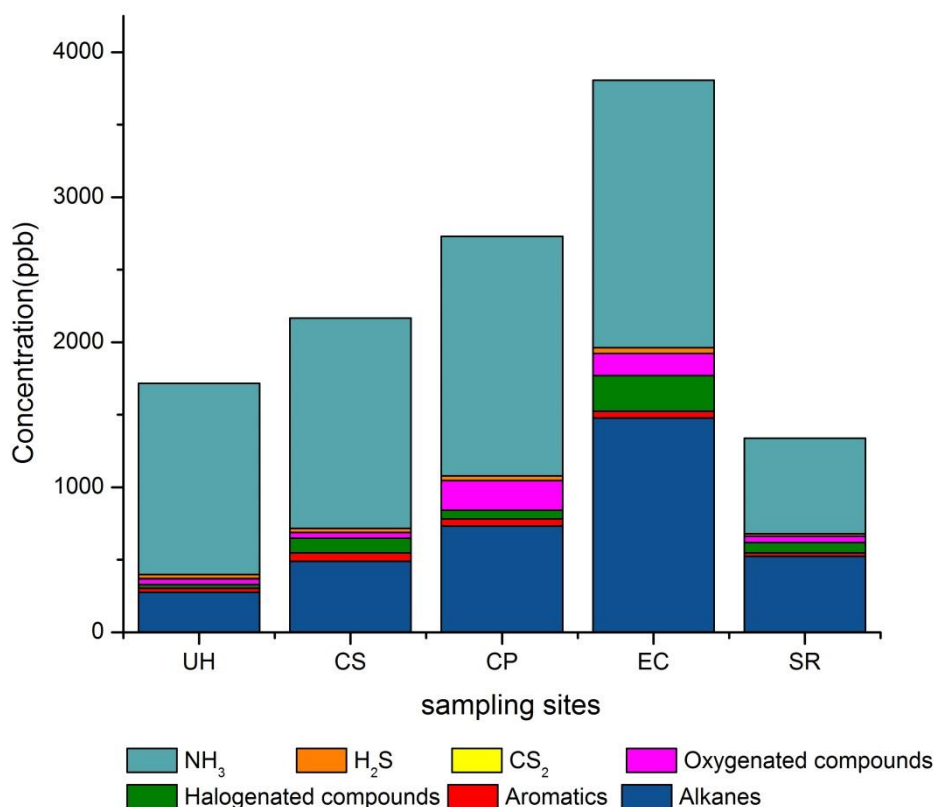


图 4-8 采样点各组浓度和值对比图

综合分析图 4-3 和图 4-8 数据可知，总恶臭组物质浓度最高的仍然在集装箱内，浓度为 3807ppb，随后是压缩作业面为 2703ppb，且 5 个采样点组分浓度和呈现如下趋势：集装箱>压缩车间>压缩作业面>卸料大厅>厂区车道。各点位的主要污染物质是烃类和氨气，其中卤代物在集装箱内占得比例比这两个组分以外的其他组分大，约有 245ppb，卤代物主要是生活垃圾中包装袋、塑料袋等塑料制品挥发到空气中来，大部分不是有机物降解的产物，因此其浓度随环境温度的变化较大。含氧化合物在压缩车间占总物质浓度的比例比其他点位要大，约占 10%，该部分中多半是挥发性脂肪酸（VFAs）和乙酸乙酯等低嗅阈值组分，因为收运阶段垃圾多处于有机物降解的酸化阶段，因此在压缩车间的恶臭控制中，除了优先控制 NH₃ 外（烃类大多是高嗅阈值或者无臭物质），VFAs 等含氧的有机物也是重要对象。

（2）组分的恶臭贡献率分析

为了更好的体现组分嗅阈值对恶臭贡献情况，分别做各组分占采样点的浓度比例和理论臭气浓度比例(图 4-9 和图 4-10)。

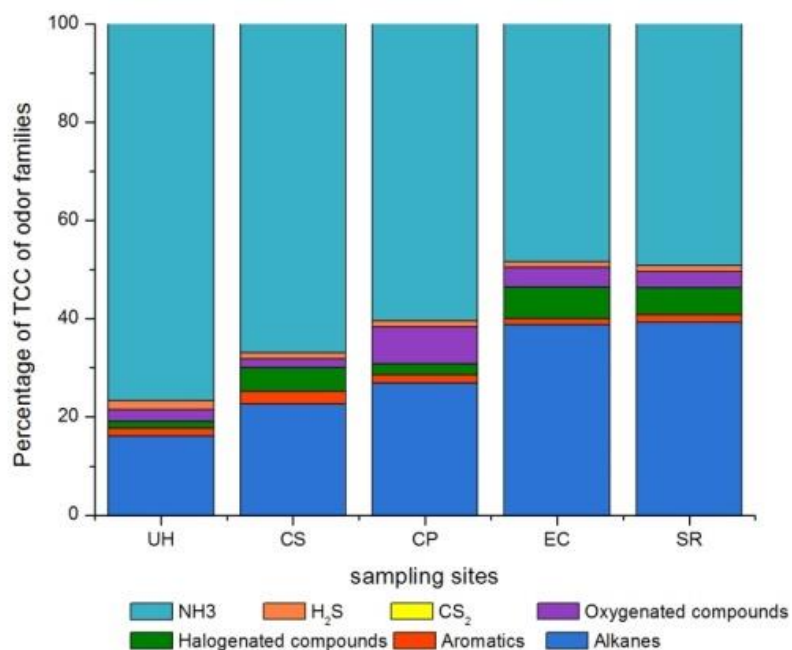


图 4-9 各组分占总浓度的比例

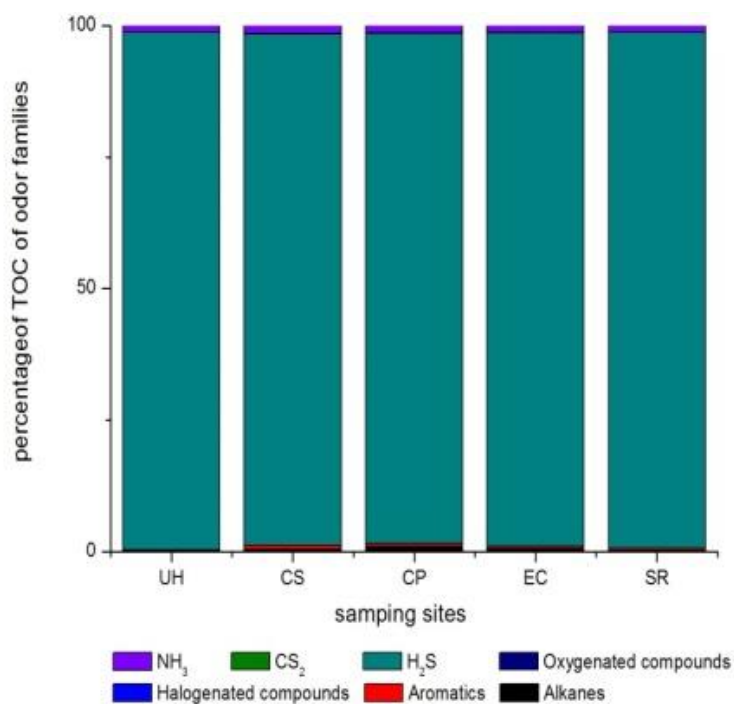


图 4-10 各组分对恶臭程度的贡献情况

如图 4-9 所示，在所有的 VOCs 组分浓度中，烃类占据了主要部分，约为 40%，其主要来源是烹饪饮食中的油脂类，食物的包装等。但是烃类中大部分组分是无臭或者嗅阈值偏高的组分，其对恶臭污染程度贡献较低，不是主要的致臭组分。由于 H₂S 的嗅阈值极低，为 0.00041ppm，在此浓度 H₂S 就能对人类的嗅觉器官产生刺激，因此

从图 4-10 能得到 H_2S 对恶臭污染程度贡献最大，超过了 95%，该阶段的硫化氢主要是由生活垃圾在垃圾运输过程中厌氧反应产生的。考虑到物质的毒性，除了 H_2S 外，对恶臭污染程度贡献较高的为含氧化合物和苯系物。

做各族物质的阈稀释倍数图，筛选重要的组分。分析图 4-11 可知，在各采样点的苯系物中甲苯的浓度最高，占绝对的主要部分，浓度范围在 12ppb~23ppb。主要的 5 个组分根据浓度由大到小依次为乙苯，间,对-二甲苯（该同分异构体在 GC-MS 谱图中分不开峰），邻二甲苯，苯。并且在各采样点都呈现了同样的趋势。含氧化合物中，在压缩车间和集装箱内，主要为异丙醇和乙酸乙酯，而在其他点位乙酸乙酯都是最高的浓度。

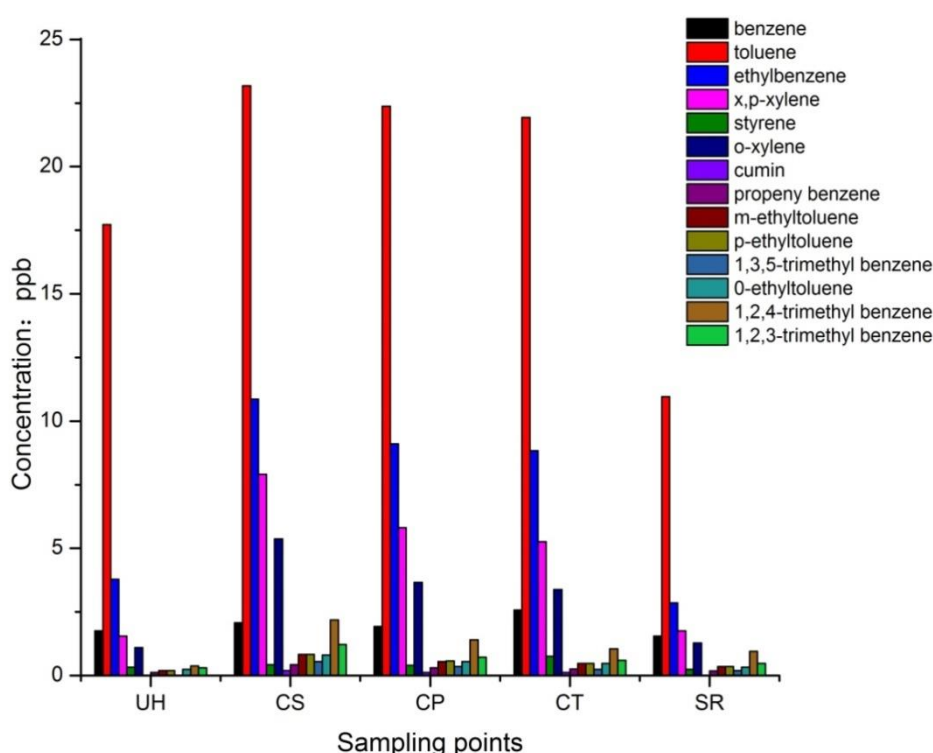


图 4-11 苯系物各组分浓度图

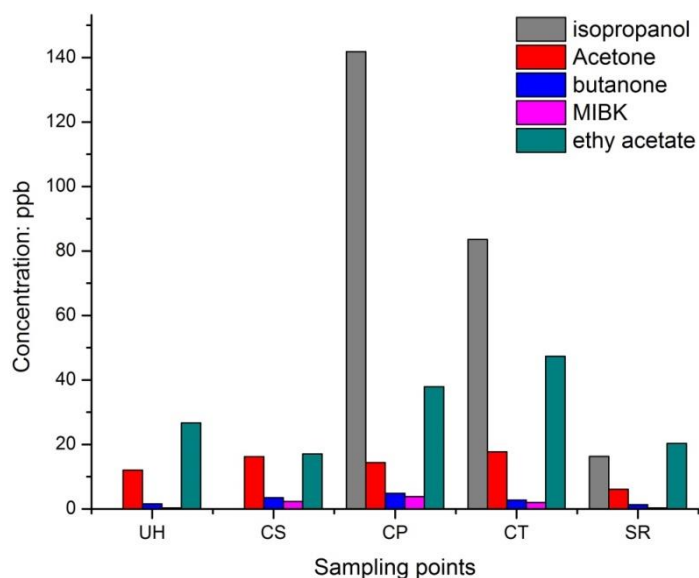


图 4-12 含氧化合物各组分浓度图

(3) 各采样点之间的内部关系

基于检测出的组分物质浓度，对 5 个采样点的恶臭组分进行 PCA 分析，分析结果可以表征各采样点之间的内部联系、各点位的关键组分，以及组分之间的相互关联性。PCA 分析的结果如表 4-5 和图 4-13 所示：

表 4-5 主成分分析贡献表

成分	初始特征值		
	方差	方差百分比	累计方差
1	33.822	50.480	50.480
2	16.109	24.044	74.524
3	9.238	13.788	88.312

由表 4-5 数据分析可知，对检出的恶臭组分浓度进行 PCA 分析，共提取出三个主成分，PC1，PC2 和 PC3，贡献度分别为 50.48%，24.044%和 13.788%，总贡献度达到 88.312%，大于 85%，因此该三个主成分可以代表全部组分的特征。为了进一步分析各组分之间的关系，做 PCA 分析的二维投影图。分析图 4-13 数据，集装箱点位的恶臭程度几乎与检测到的各物质组分成正相关，除了甲基异丁酮、1,2-二氯甲烷、三氯乙烯和正戊烷。而卸料大厅和厂区车道的距离较近，说明这两个采样点的恶臭污染程度相近，污染物组成相似，只有上述的 4 个组分与其成正相关。由于压缩车间和压缩作业面都处在同一个房间内，其恶臭组分种类和浓度相似，所以在 PCA 二维投影图中处于同一

个象限，主要的恶臭污染物是烃类、苯系物和含氧化合物，如辛烷、环己烷、苯、二甲苯、丁酮、丙酮、异戊醇、乙酸乙酯。

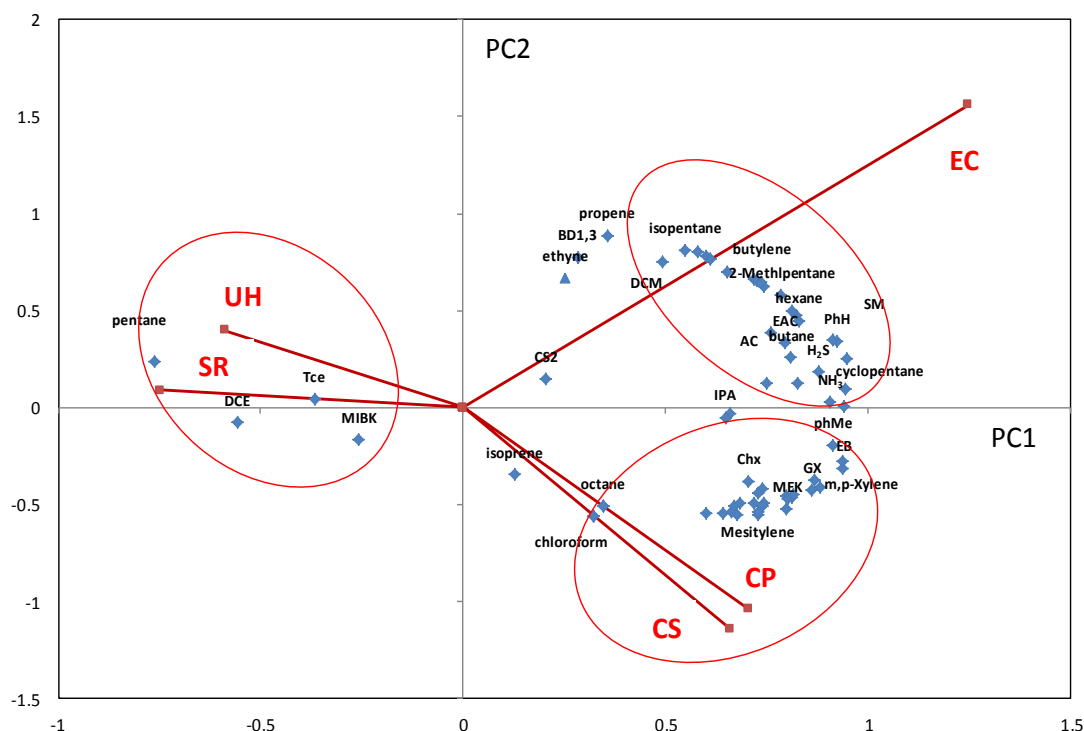


图 4-13 徐浦转运基地恶臭组分的主成分分析

注：EC—集装箱；UH—卸料大厅；SR—厂区车道；CP—压缩车间；CS—压缩作业面

4) 优先控制污染物的筛选

生活垃圾的恶臭评价方法，目前东亚地区多用三点比较式臭袋法，欧美澳地区多用动态嗅觉仪法。生活垃圾释放的恶臭物质具有组分复杂、浓度变化大、嗅阈值低等特点，因此该领域恶臭的评价和评估的研究相当缓慢，研究者多用组分浓度、臭气浓度、臭气强度和臭气指数等单一和简单组合指标来评价。近年来越来越多的研究者把污染物的毒性，检出率、暴露状况等因素加入到恶臭评估体系中来，采用综合评分法来评价恶臭污染及进行恶臭污染物优控的筛选。

综合评分法采用打分的方式，对文献中生活垃圾恶臭污染物的各指标进行分级并加权赋分，再将各单项的得分进行叠加即为每一污染物的综合得分，按综合得分的多少排序，然后设定一分数线来筛选出一定数量的环境特征污染物。考虑混合生活垃圾恶臭多组分，低浓度、阈值低等的特性，选择典型的 6 个单项因子：浓度值、嗅阈值、检出率、毒性效应、饱和蒸汽压（标准状况下）、受关注程度，作为混合生活垃圾恶臭气体特征污染物的评价指标。各指标赋值标准如下各表：

表 4-6 浓度、嗅阈值、检出率赋值标准表

浓度		嗅阈值		检出率	
浓度 (ppb)	分值	嗅阈值 (ppm)	分值	检出率 (%)	分值
>10	5	10^{-6}	5	80~100	5
3~10	4	10^{-5}	4	60~80	4
0.5~3	3	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	3	40~60	3
0.15~0.5	2	0.1~0.5	2	20~40	2
<0.15	1	>0.5	1	<20	1

表 4-7 毒性、饱和大气压、受关注度赋值标准表

Score	LD ₅₀ (mg/kg)	LC ₅₀ (mg/m ³)	饱和大气压	受关注度
1	>10000	>100000	<1	0
2	5000~10000	10000~100000	1~10	1~2
3	1000~5000	5000~10000	10~100	3~4
4	100~1000	500~5000	100~1000	5~6
5	<100	<500	>1000	≥7

得到各物质的 6 项指标的得分值 (A、B、C、D、E、F) 后, 引入表中各单项指标的权重系数, 如下式计算综合评分:

$$\text{综合评分值} = 20\bar{A} + 20B + 20C + d\bar{D} + 10E + 10F$$

其中 $\bar{A}$ 代表各恶臭物质浓度的平均得分值, B 代表嗅阈值得分, C 代表检出率得分, $\bar{D}$ 代表各恶臭物质毒性平均得分, E 大气压, F 代表受关注程度。

表 4-8 徐浦中转基地的优先控制污染物表

Serial NO.	Name	OT	CAS #	Comprehensive score
1	Hydrogen sulfide	0.00041	7783-06-4	462
2	Toluene	0.33	108-88-3	372
3	Ammonia	1.5	7664-41-7	355
4	Ethyl benzene	0.17	100-41-4	352
5	O-xylene	0.38	95-47-6	352
6	Dichloromethane	160	75-09-2	350
7	Propane	1500	74-98-6	340
8	Benzene	2.7	71-43-2	335
9	M,P-xylene	0.041	108-38-3/106-42-3	325
10	Cyclohexane	2.5	110-82-7	322
11	Carbon disulfide	0.21	75-15-0	322
12	Acetone	42	67-64-1	318
13	Butane	1200	106-97-8	310
14	Heptane	0.67	142-82-5	307
15	3-Methylhexane	0.84	589-34-4	300
16	Acetic ether	0.87	141-78-6	297
17	Ethane	1.5	110-54-3	295
18	Butanone	0.44	78-93-3	295

19	Methyl isobutyl ketone	0.17	108-10-1	295
20	Styrene	0.035	108-10-1	293

4.2 填埋场

老港填埋场坐落于上海市南汇区，距离市中心直线距离约 50 公里，自 1985 年兴建以来，老港是中国最大的卫生填埋场。工程分为一、二、三、四期，一期工程在 1991 年交付使用，日处理量为每天 3000 吨垃圾，1992 年至 1996 年运行了二期工程，当时的日垃圾处理量为 6000 吨，1998 至 1999 年完成了三期工程，日处理量已经到了 7500 吨/天。目前正在使用的是老港填埋场四期工程，承担着上海市市区约 70% 的垃圾处理量，随着上海市经济和建设快速的发展，城市生活垃圾产量正在逐年的递增，四期工程实际处理量已经高达 9000 吨/天，严重超负荷运转，这也导致了垃圾处理过程中恶臭污染的加重。本阶段研究，主要来检测老港填埋场运输系统区域，四期工程的作业区域，以及部分已经封场的一、二、三期排气孔出的恶臭分布情况。

4.2.1 实验过程

1) 采样点设置及实验过程

采样时间设置在上午 7~11 点（填埋场运作高峰时间段），参照《恶臭污染物控制标准》GB/T14554-93 要求，设置八个采样点（见图 4-14），分别是：

- （1）码头（WH-Wharf），紧临河道和办公区域，作为运输系统的检测点；
- （2）厂区车道（LA-Lane），市区的生活垃圾通过船舶运输到码头，再次装车运送到四期填埋作业区，因此老港填埋场内的道路区域也是恶臭的主要散发源；
- （3）垃圾填埋区（WLA-waste landfill area），垃圾填埋作业区是填埋最重要的恶臭污染散发源之一；
- （4）污泥填埋区（SLA-sludge landfill area），污泥填埋作业区是填埋最重要的恶臭污染散发源之一；
- （5）渗滤液储蓄池（LSP-leachate storage pool），渗滤液储蓄池储存着老港填埋场各种填埋单元收集的渗滤液，因此该部分的恶臭组分相对复杂；
- （6）渗滤液调节池（LRP-leachate regulation pool），该采样点可以检测到新鲜渗滤液释放的恶臭组分情况；
- （7）封场垃圾排气孔（WGV-waste gas vent）
- （8）封场污泥排气孔（SGV-sludge gas vent），WGV 和 SGV 采样点的设置是为了检测封场后各单元的恶臭污染程度。



图 4-14 老港填埋场采样点布置



图 4-15 老港填埋场采样现场图

本实验主要检测老港填埋场空气的恶臭污染程度，因此采样是通过一个 3L 的泰德拉采样袋和 1000ml 的玻璃注射器完成，具体采样过程如图 4-15 所示，每个采样点采样三次作为平行。采样后，气体样品立即带回实验室，24 小时内进行分析。主要分析的指标有臭气浓度、 H_2S 、 NH_3 、TVOC，及 VOC 组分和浓度。实验的分析方法在第 2 章有详细的阐述。

4.2.2 结果与讨论

1) 恶臭污染程度分析

基于前期的研究表明，通过驯化的电子鼻传感器，在其响应信号与人工嗅辨的臭气浓度进行很好的拟合后建立的可靠臭气模板的基础上，可以使用 PEN3 电子鼻代替人工嗅辨进行臭气浓度的测量。本节及后面章节的臭气浓度都是 Airsense PEN3 型号电子鼻的测试结果。

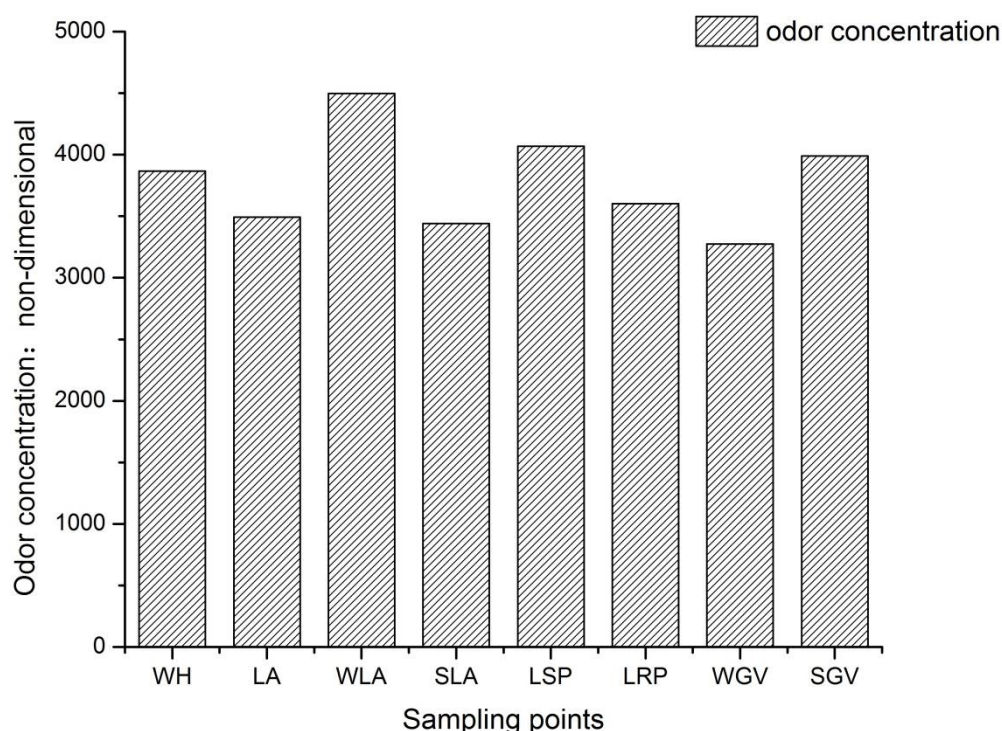


图 4-16 老港填埋场各采样点臭气浓度

WH—码头 (Wharf); LA—厂区内车道 (Lane); WLA—垃圾填埋区 (waste landfill area); SLA—污泥填埋区 (sludge landfill area); LSP—渗滤液储蓄池 (leachate storage pool); LRP—渗滤液调节池 (leachate regulation pool); WGV—封场垃圾排气孔 (waste gas vent); SGV—封场污泥排气孔 (sludge gas vent)

由于老港填埋场垃圾日处理能力大，占地面积也非常大，因此每个工作区域都可以视为一个厂区。因此从图 4-16 可以看出，老港填埋场 8 个采样点的臭气浓度都在 3500

(以上), 最高的是垃圾填埋区为 4500, 所有检测点的臭气浓度都远超出《恶臭污染物排放标准》GB/T 14554-93 的一、二、三级现有厂区的无组织排放标准, 说明老港填埋场内的恶臭污染比较严重, 且各检测点位的臭气浓度差异性不大。这种严重的恶臭污染是受天气的状况影响, 采样当天天气是阴天, 大气气压较低, 恶臭污染物更容易在大气中沉积下来。另外, 微风的状态, 也不利于垃圾产生的恶臭污染物的扩散。因此, 一方面是填埋场各单元的持续工作导致恶臭组分挥发, 另一方面低气压、微风状态的阴天天气, 是导致老港填埋场内恶臭污染严重的主要原因。虽然填埋场整体污染严重, 从数据分析还是能看出, 码头、垃圾填埋区、渗滤液储蓄池和封场污泥排气孔 4 个采样点的臭气浓度相对更高, 尤其是垃圾填埋区。

2) 恶臭污染源解析

(1) 恶臭组分浓度及特征

由于样品的损坏及检测仪器的原因, 最终分析了码头、厂区车道、垃圾填埋区、污泥填埋区、渗滤液储蓄池和封场垃圾排气口 6 个采样点的恶臭组分特征。定量分析了 H_2S 、 NH_3 , 及 VOCs 中嗅阈值较低, 毒性危险系数较高的 35 种组分。

表 4-9 老港填埋场 H_2S 和 NH_3 浓度表

点位 组分	WH	LA	WLA	SLA	LSP	WGV	一级标准	二级标准
H_2S	0.337	0.340	0.343	0.348	0.358	0.327	0.03	0.06
NH_3	0.092	0.849	0.254	0.029	0.199	0	1	1.5

注: 表中单位为 mg/m^3 , 表中一级和二级标准为《恶臭污染物排放标准》

如表 4-9 所示, 老港填埋场中 H_2S 的平均浓度高于 NH_3 的平均浓度, 分别为 $0.34\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.24\text{mg}/\text{m}^3$ 。除了厂区内车道检测出 NH_3 出现最高浓度为 $0.849\text{mg}/\text{m}^3$, 其他点位都低于 H_2S 的浓度约 10 倍, 其中垃圾封场排气孔处 NH_3 未检测到。从《恶臭污染物控制标准》分析, H_2S 的所有采样点检测到的浓度都远超无组织排放的二级排放标准 $0.06\text{mg}/\text{m}^3$, 而 NH_3 的所有采样点检测到的浓度都低于一级排放标准 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-10 老港填埋场含硫化合物浓度表

点位 组分	WH	LA	WLA	SLA	LSP	WGV	一级标准	二级标准
H_2S	0.337	0.340	0.343	0.348	0.358	0.327	0.03	0.06
二甲二硫	0.009	0	0.027	0.042	0	0.006	0.03	0.06
二乙基二硫	0.046	0.108	0.889	0.194	0.036	0.690	0.5	-

注: 表中单位为 mg/m^3 , 表中一级和二级标准为《恶臭污染物排放标准》;

二乙基二硫醚为《大气污染物综合控制标准》GB16297-1996 的控制标准;

如表 4-10 所示,老港填埋场检测出的含硫化合物除了 H_2S 还有二甲基二硫醚和二乙基二硫醚。整个填埋场含硫化合物的平均浓度为 $0.68\text{mg}/\text{m}^3$, 占总物质浓度的 16%。其中二甲基二硫醚在污泥填埋区的浓度为 $0.042\text{mg}/\text{m}^3$, 略高于排放标准的一级标准, 其他采样点都在排放控制的标准之内。对于二乙基二硫醚, 恶臭污染排放标准没有规定其排放标准, 但在《大气污染物综合控制标准》中规定了含硫化合物普遍使用的排放标准为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$, 在 6 个采样点中, 有垃圾填埋区 ($0.8890.5\text{mg}/\text{m}^3$) 和封场垃圾排气孔 ($0.6900.5\text{mg}/\text{m}^3$) 两个采样点的二乙基二硫醚的浓度超标。因此, 含硫化合物仍然是重点控制去除的对象之一。

表 4-11 老港填埋场含氧化合物浓度表

点位 组分	WH	LA	WLA	SLA	LSP	WGV	一级标准	二级标准
乙酸乙酯	0.375	5.089	0.569	0	0.929	0.044	-	-
乙酸丁酯	0.465	0	0	0	0	0	-	-
苯甲醛	0.101	0.153	0.303	0	0.072	0	-	-
正丁醇	0	0	0	0	0.188	0	-	-
环戊酮	0	0.00685	0	0.483	0	0	-	-

注: 表中单位为 mg/m^3 ;

老港填埋场共检测出含氧化合物 5 种, 包括了醛、酮、醇、酯类。虽然《恶臭污染物排放标准》和《大气污染物综合控制标准》对含氧化合物没有明确的规定其排放标准, 但是研究表明乙酸乙酯、环戊酮等是主要的致臭组分, 这主要是由于其较高的检出浓度、较低的嗅阈值和对人体器官的危险系数。含氧化合物的平均浓度为 $1.46\text{mg}/\text{m}^3$, 占总物质浓度的 34%。其中乙酸乙酯的浓度最高, 在厂区内车道检测到 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-12 老港填埋场苯系物浓度表

点位 组分	WH	LA	WLA	SLA	LSP	WGV	控制标准
苯	0.239	0.074	0	0	0.031	1.016	0.5
甲苯	0.025	0.001	0	0.069	0	0	0.3
乙苯	0.677	0	0.003	0	0	0	-
对,间二甲苯	0.003	0.001	0.001	0	0.001	0	1.5
邻二甲苯	0.003	0.004	0.016	0.012	0.003	0.001	1.5
苯乙烯	0	0	0	0	0	0	3
1,3,5-三甲苯	0.057	0	0.097	0.04	0.02	0.001	-
1,2,4-三甲苯	0.048	0.071	0.143	0	0.034	0	-
4-乙基甲苯	0.057	0	0.098	0.039	0.02	0.016	-

注：表中单位为 mg/m^3 ，表苯乙烯标准为《恶臭污染物排放标准》，其余为《大气污染物综合控制标准》GB16297-1996 的控制标准；对、间二甲苯在 GC-MS 中分不开峰；

老港填埋场共检测出 10 中苯系物（BTEX），其中苯、甲苯、二甲苯是《大气污染物综合控制标准》的优控污染物，苯乙烯属于《恶臭污染物排放标准》中控制污染物。苯在封场垃圾排气孔检出浓度较高为 $1.016\text{mg}/\text{m}^3$ ，高于控制标准 2 倍。其余组分在整个填埋场的检出浓度较低，BTEX 总浓度占总检测出物质浓度的 11.4%。研究表明填埋场恶臭气体中的苯系物不是生物降解产物，而是混合生活垃圾中的塑料袋，包装盒，餐盒等含有芳香烃化合物的组分随着垃圾处理时间的延长，慢慢挥发到大气中。因其具有毒性，可导致基因突变，引起癌症、新生婴儿畸形等，因此浓度不高的苯系物仍然是恶臭控制有优先考虑的污染物。

表 4-13 老港填埋场其他组分浓度表

族	组分	浓度 (mg/m^3)					
		WH	LA	WLA	SLA	LSP	WGV
烃类	正己烷	0.0247	0.0284	0.209	0	0.014	0.033
	环己烷	0.0247	0.0285	0.209	0	0.0143	0.033
	庚烷	0	6.95	0	0	0	0
	十一烷	0	0	0.228	0.057	0	0
	三氯乙烯	0	0	0.003	0	0.002	0.002
卤代烃	1,2-二氯乙烯	0	0	0	0.042	0	0.065
	顺 1,3-二氯丙烯	0	0	0	0	0	0
	反 1,3-二氯丙烯	0	0	0	0	0	0
	1,1,2-三氯乙烷	0	0	0	0	0.032	0
	四氯乙烯	0.016	0.029	0	0.039	0	0
	1,2-二溴乙烷	0.002	0	0	0.005	0	0
	六氯丁二烯	0.01	0	0	0.001	0	0.011
	氯苯	0.049	0.02	0.006	0	0.01	0
	1,2-二氯苯	0.005	0.001	0.146	0	0	0.001
	1,3-二氯苯	0.001	0.005	0	0	0	0.001
卤代苯	1,4-二氯苯	0	0	0.155	0.002	0	0
	苄基氯	0	0.004	0	0.007	0.022	0.028
	1,2,4-三氯苯	0	0.001	0.008	0	0	0
其他	萘	0	0.005	0.002	0	0.004	0

WH—码头 (Wharf); LA—厂区内车道 (Lane); WLA—垃圾填埋区 (waste landfill area); SLA—污泥填埋区 (sludge landfill area); LSP—渗滤液储蓄池 (leachate storage pool); WGV—封场垃圾排气孔 (waste gas vent);

各采样点烃类的平均总物质浓度 $1.27\text{mg}/\text{m}^3$ ，占填埋场所有组分总物质浓度的 30%，仅次于含氧化合物，但是烃类类中多是嗅阈值高或者没有臭味特性的组分，因此其对于恶臭污染程度的贡献率较小。各采样点卤代烃平均总物质浓度为 $0.043\text{mg}/\text{m}^3$ ，占填埋场所有组分总物质浓度的 1%。各采样点卤代苯平均总物质浓度为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，占填

埋场所有组分总物质浓度的 1.8%。卤代苯同苯系物一样，属于非生物降解组分，其浓度的变化主要随外界温度的升高而升高。

(2) 组分的恶臭贡献率分析

如上一节所讲，GC-MS 检测出的物质组分浓度对总物质浓度（TCC）的贡献率并不能代表其对恶臭污染程度的贡献率。从臭气浓度角度分析，需要考虑各物质组分的嗅阈值（OT），通过比较组分的阈稀释倍数占理论臭气浓度（各组分阈稀释倍数之和）的比值，来分析其对恶臭的贡献率。从对环境的污染程度角度分析，还需要考虑组分的毒性、检出率、蒸汽压等因素。本节先从臭气浓度角度分析，各族物质浓度的累计柱状图，和理论臭气浓度贡献率图。

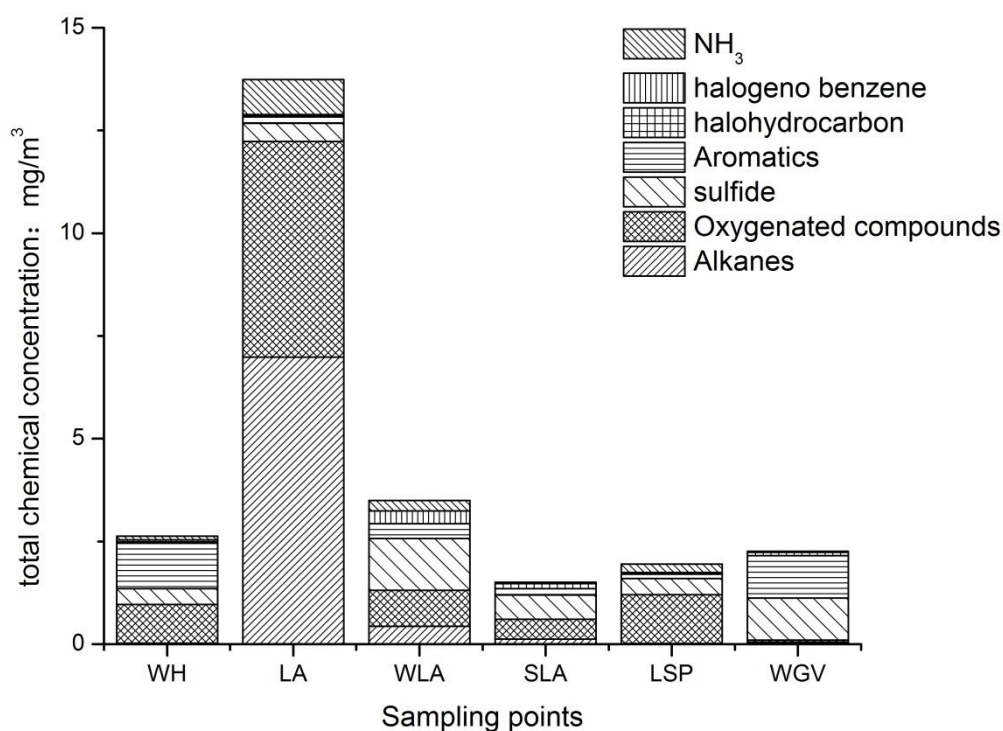


图 4-17 各采样点总物质浓度图

WH—码头（Wharf）；LA—厂区内车道（Lane）；WLA—垃圾填埋区（waste landfill area）；SLA—污泥填埋区（sludge landfill area）；LSP—渗滤液储蓄池（leachate storage pool）；WGV—封场垃圾排气孔（waste gas vent）；

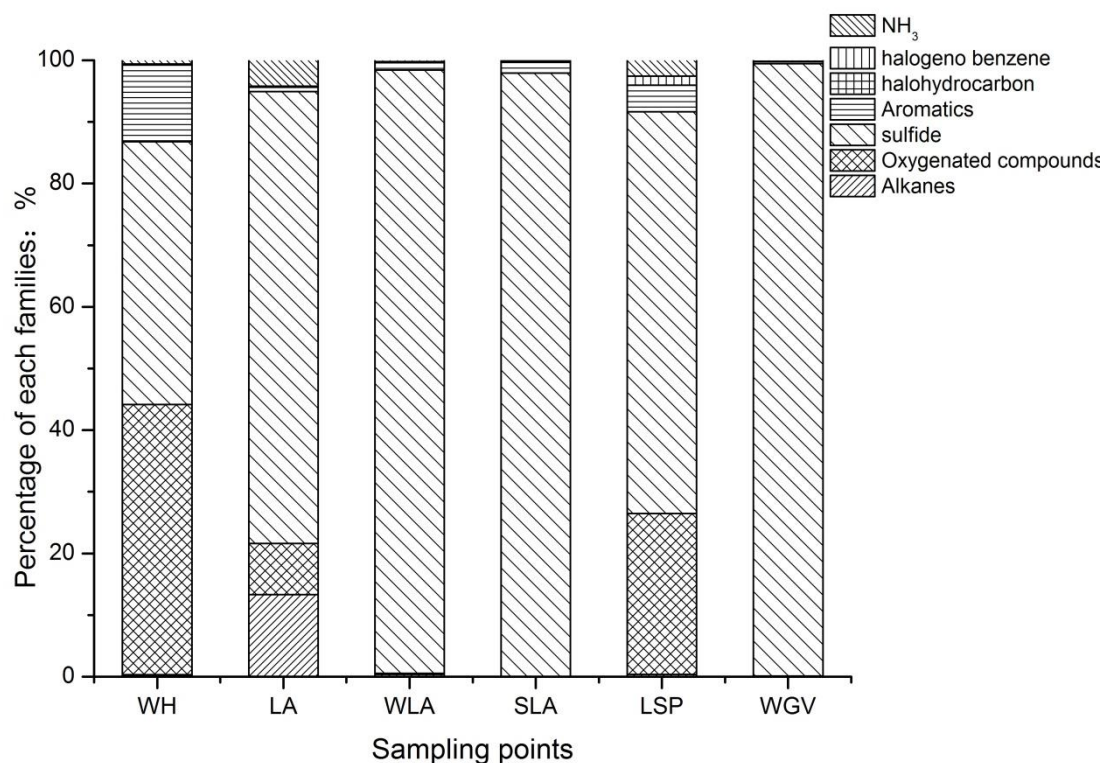


图 4-18 各采样点各族组分的恶臭贡献率图

WH—码头 (Wharf); LA—厂区内车道 (Lane); WLA—垃圾填埋区 (waste landfill area); SLA—污泥填埋区 (sludge landfill area); LSP—渗滤液储蓄池 (leachate storage pool); WGV—封场垃圾排气孔 (waste gas vent);

如图 4-17 所示,在厂区内车道出(LA)检测出最高的总物质浓度(TCC)为 $13\text{mg}/\text{m}^3$,其中烃类和含氧化合物共占了 80%,各自约占 40%,根据表 4-2-5 和表 4-2-4 的数据显示,烃类中主要是庚烷贡献了 $6.95\text{mg}/\text{m}^3$,含氧化合物中主要是乙酸乙酯贡献了 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 。但是根据图 4-2-3 臭气浓度图显示,LA 不是最臭的点位。这主要有两方面原因导致,一是从图 4-18 各采样点各族组分的恶臭贡献率图可以看出,含氧化合物和烃类对理论臭气浓度的贡献率比较小,二是采样误差所致,车道处采样是在每次有很多垃圾运输车通过时采样,抓住了组分浓度的瞬间峰值,而臭气浓度进行测定时恶臭物质已经扩散开。

分析 TCC 数据图可以发现与臭气浓度图几乎一样,进一步分析可以看出,除了 LA,其余采样点位里含硫化合物和含氧化合物所占比例也相似,两者总和都占了 50%以上,其中在渗滤液储蓄池(LSP)两者总和为 $2\text{mg}/\text{m}^3$,占了 80%。同时,从图 4-18 分析可以看出,含硫化合物和含氧化合物是主要的两个贡献族。

从图 4-18 各采样点各族组分的恶臭贡献率图,可以看到码头(WH)检测数据中,除了含硫化合物和含氧化合物,苯系物也是对恶臭的贡献也较大为 17%。装卸码头(WH)处是相对新鲜的生活垃圾,其生物降解过程多还处于酸化阶段,因此恶臭组分中含氧

及含硫化合物较多。综合分析图 4-19 含硫化合物阈稀释倍数、图 4-20 含氧化合物阈稀释倍数和图 4-21 苯系物阈稀释倍数，会发现在 WH，主要的恶臭污染物质是 H_2S ，二乙基二硫醚，乙酸丁酯，乙苯和 4-乙基苯，其阈稀释倍数分别为 541，5.5，5.6，0.85 和 0.6。

从图 4-18 各采样点各族组分的恶臭贡献率图，分析采样点 LA 可以看到主要贡献物质是含硫化合物约为 73%。除了烃类和含氧化合物外， NH_3 贡献了 5%，其浓度为 $0.85\text{mg}/\text{m}^3$ 。综合分析图 4-19 含硫化合物阈稀释倍数和图 4-20 含氧化合物阈稀释倍数，发现 LA 的主要含硫组分仍是 H_2S ，二乙基二硫醚，其阈稀释倍数分别为 546 和 13，其中二甲二硫没有检测到。含氧组分主要是乙酸乙酯，阈稀释倍数为 1.5，其他组分在该点没有检测到。

分析采样点垃圾填埋区 WLA 可以发现，含硫化合物的贡献率达到了最大值 97.8%。该区域 H_2S ，二乙基二硫醚和二甲基二硫醚都有检测到，其阈稀释倍数分别为 551,108 和 3。高浓度的含硫化合物是老港填埋场中 WLA 监测点最高臭气浓度的主要原因，同时也说明了在填埋场中生活垃圾作业面是最主要的恶臭污染源之一，应优先控制该区域的恶臭。从平面图中可以看到，污泥填埋区 SLA 和 WLA 距离相对较近，其恶臭污染程度，恶臭组分的特征也比较相似。从图 4-19 各采样点各族组分的恶臭贡献率图可以看出，含硫化合物也是主要恶臭贡献者，贡献率为 97.3%。 H_2S ，二乙基二硫醚和二甲基二硫醚都有检测到，其阈稀释倍数分别为 559,23 和 5。同时 WLA 和 SLA，都检测出了一定浓度的苯系物，其对恶臭的贡献度分别为 1.2%和 1.8%。主要组分是 4-乙基甲苯和二甲苯。

在渗滤液储蓄池 LSP 发现，除了含硫化合物对恶臭贡献 65%，含氧化合物贡献 26%，苯系物贡献 4.3%，卤代苯 1.5%， NH_3 为 2.6%。在该区域几乎检测到了所有组分，并且分布比较均匀。 H_2S ，二乙基二硫醚的阈稀释倍数分别为 576 和 4.4，二甲基二硫醚没有检测到。只有在此点位检测到正丁醇，阈稀释倍数为 1.5，乙酸乙酯检测为 0.3。苯系物中检测到浓度相对比较均一，只有 4-乙基甲苯的阈稀释倍数浓度最高为 0.2。

在封场垃圾排气孔处 (WGV)，检测到的总物质浓度较低为 $2.4\text{mg}/\text{m}^3$ ，从图 4-17 各采样点总物质浓度可以看出，主要组分为含硫化合物和含氧化合物，各站约 45%，物质浓度分别为 $1.02\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $1.03\text{mg}/\text{m}^3$ 。从图 4-18 各采样点各族组分的恶臭贡献率图可以看到，造成此点位恶臭的主要是由于含硫化合物的存在，贡献率高达 99%。苯系物中只有 4-乙基甲苯的检测浓度较高，阈稀释倍数为 0.2，其他组分浓度较低。因为苯系物都是有毒物质，所以也是属于老港填埋场优控污染物。

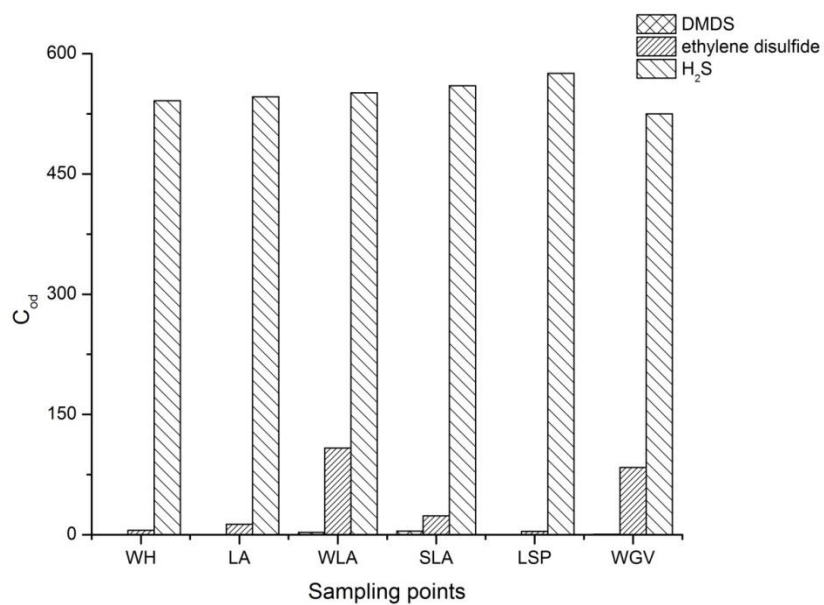


图 4-19 含硫化合物阈稀释倍数

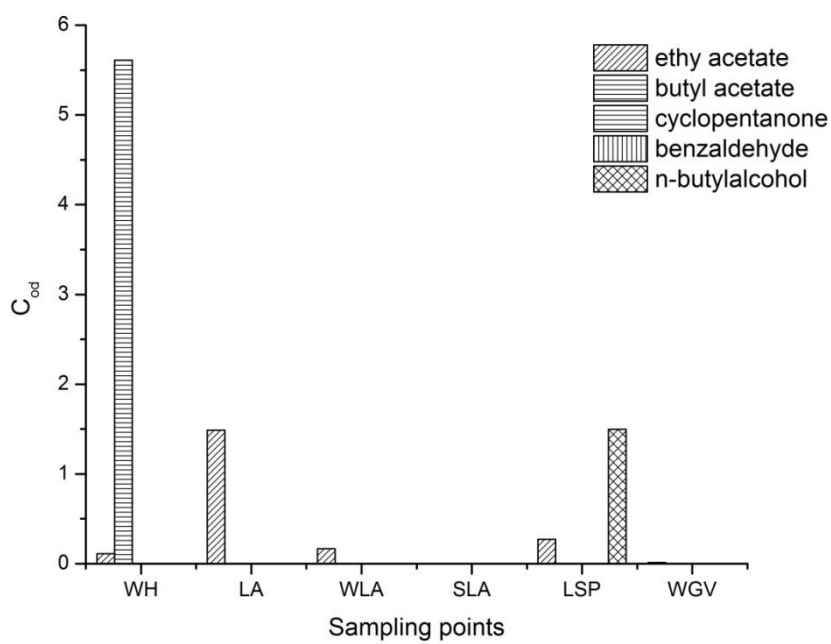


图 4-20 含氧化合物阈稀释倍数

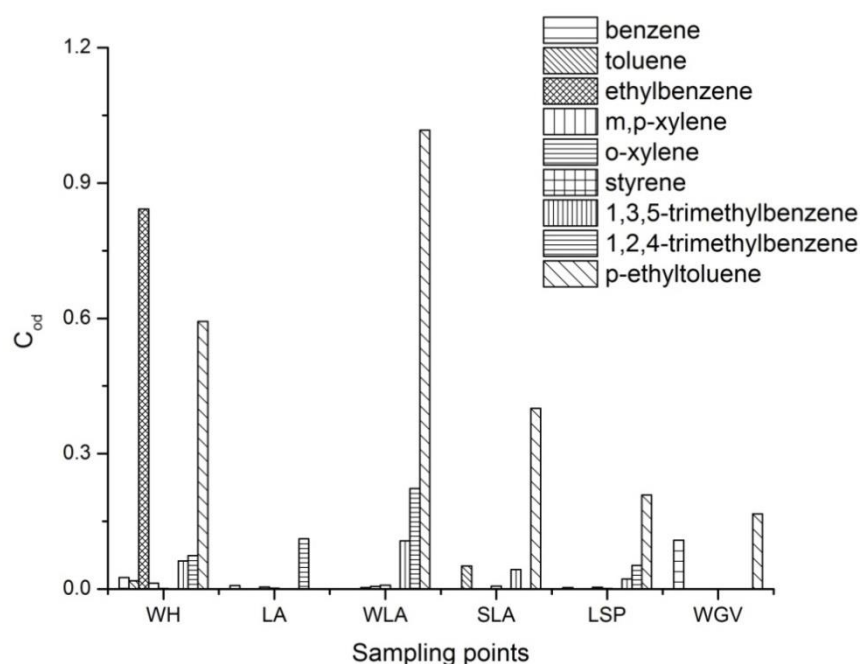


图 4-21 苯系物阈稀释倍数

3) 优先控制污染物的筛选

本节分析方法同 4.1.3 章节，选取同样的 6 个典型因子：浓度值、嗅阈值、检出率、毒性效应、饱和蒸汽压（标准状况）和受关注程度，作为老港填埋场的恶臭气体特征污染物的评价指标。分析结果如表 4-14 所示。

表 4-14 老港填埋场优先控制恶臭污染物推荐表

序号	组分	OT	CAS [#]	综合得分
1	硫化氢	0.00041	7783-06-4	480
2	二乙基二硫醚	0.002	203-805-7	397
3	氨	1.5	7664-41-7	353
4	邻-二甲苯	0.38	95-47-6	350
5	甲苯	0.33	108-88-3	343
6	苯	2.7	71-43-2	340
7	4-乙基甲苯	0.0083	622-96-8	337
8	二甲基二硫醚	0.0022	624-92-0	327
9	乙酸乙酯	0.87	141-78-6	316
10	乙苯	0.17	100-41-4	300
11	1,3,5-三甲苯	0.17	108-67-8	297

对所有组分进行综合评分法评分，得各组分的综合得分。依据综合得分值的分布，综合考虑恶臭污染的程度，污染物的其他特性等，选取分值高于 290 分的污染物为上

海市老港填埋场优先控制恶臭污染物。该结论同文献综述中结论相似，主要是分为以 H_2S 和硫醚为主的低嗅阈值组分，和以苯、甲苯为主的毒性强的苯系物组分，以及浓度较高的 NH_3 和乙酸乙酯。

4.3 垃圾堆肥厂

上海国清垃圾堆肥厂位于上海市青浦区，与昆山有一河之隔。该厂主要完成生活垃圾分拣，将可回收无机物资源进行回收，不可回收资源填埋，另外把有机物收集起来进行堆肥处理，做有机肥料。青浦垃圾堆肥厂设计的日处理量为 500 吨混合生活垃圾。其工艺流程如图 4-22 所示。

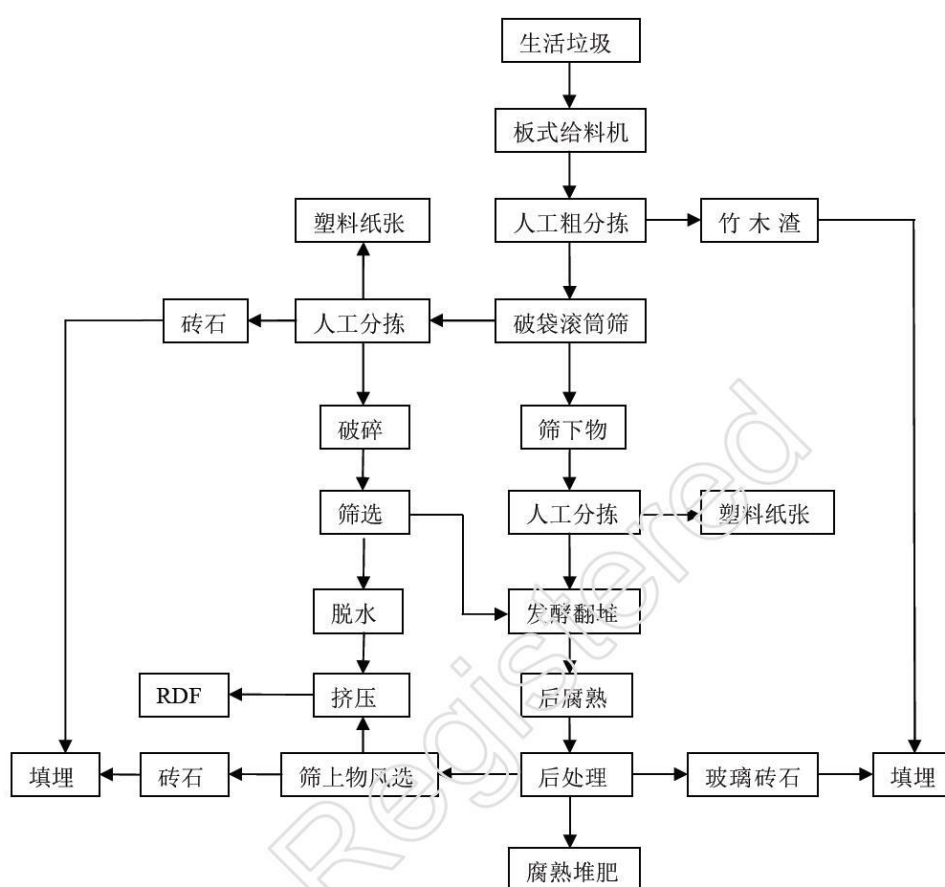


图 4-22 国清垃圾堆肥厂工艺流程图

4.3.1 实验过程

1) 采样点设置

采样时间设置在下午 2 点左右（堆肥厂运作高峰时间段），参照《恶臭污染物控制标准》GB/T14554-93 要求，设置九个采样点，分别是：

- （1）厂区车道（LA-Lane），主要是新鲜垃圾入厂卡车途径的区域；

- (2) 腐熟车间 (RP-Rotten plant); 主要用于堆积已经腐熟的生活垃圾;
- (3) 发酵车间 (FP-Fermentation plant);
- (4) 翻堆车间 (TP-Turning plant), 采用机械化翻堆设备翻堆;
- (5) 分拣车间 (SP-Sorting plant), 新鲜垃圾的机械和人工配合分拣;
- (6) 入厂垃圾倾倒坑 (FWDP-Fresh waste dumping pool), 入厂垃圾直接倾倒入在室内的约 100m^2 , 深 3m 的垃圾坑内;
- (7) 卸料与分拣车间的工人通道 (WC-Worker channel);
- (8) 办公室前广场 (SFO-Square in front of the office);
- (9) 厂区外 10 米处 (OTP-Outside of the plant);

2) 采样过程

本实验主要检测垃圾堆肥厂内的空气恶臭污染程度, 采样方法与老港填埋场采样一样, 通过一个 3L 的泰德拉采样袋和 1000ml 的玻璃注射器完成, 具体采样过程见图 4-23, 每个采样点采样三次作为平行。采样后, 气体样品立即带回实验室, 24 小时内进行分析。主要分析的指标有臭气浓度、 H_2S 、 NH_3 、TVOC, 及 VOC 组分和浓度。实验的分析方法的详细阐述在第 2 章。

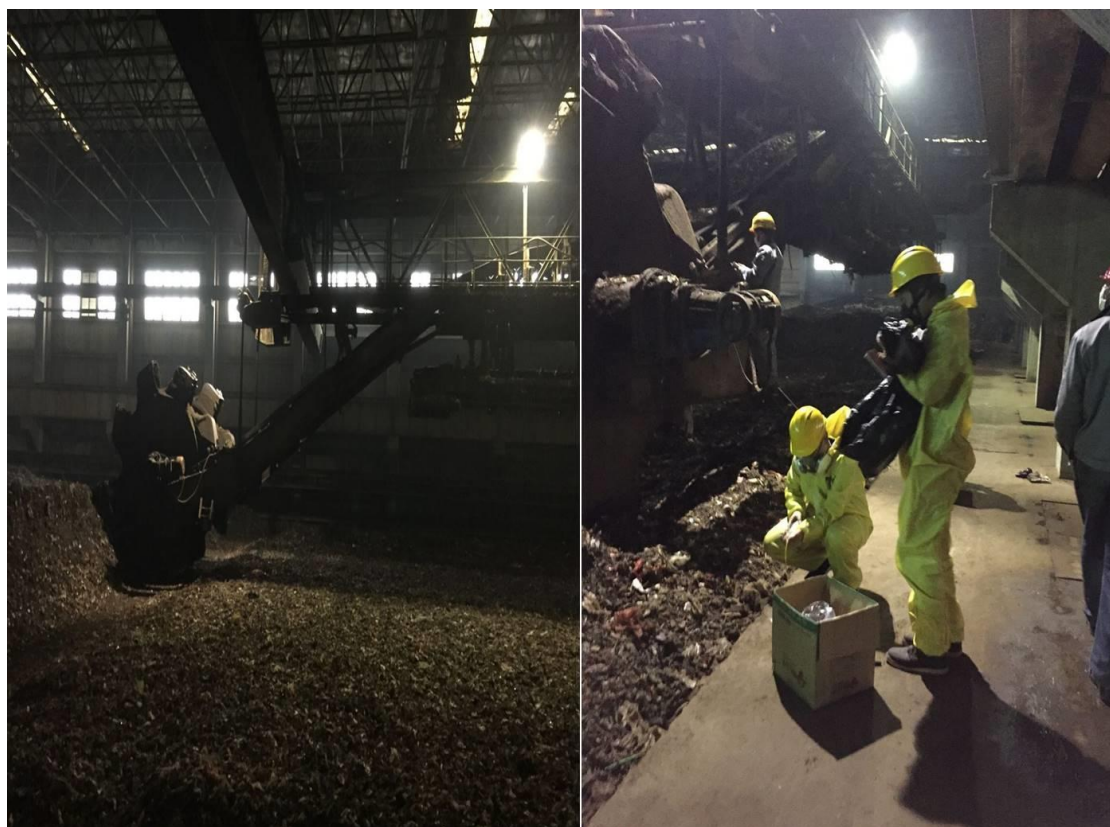


图 4-23 国清垃圾堆肥厂现场采样图

4.3.2 结果与讨论

1) 恶臭污染程度

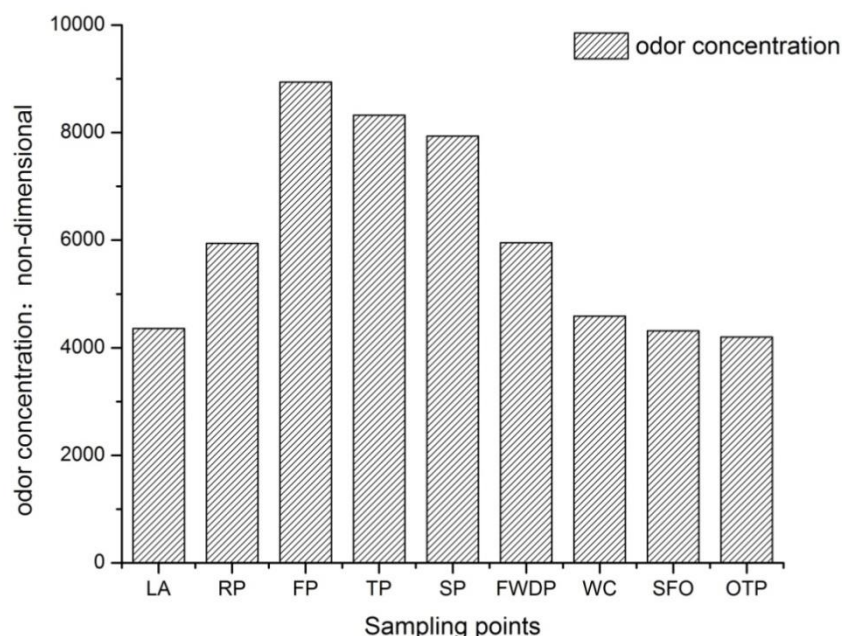


图 4-24 上海国清堆肥厂堆肥厂臭气浓度分布情况

LA—厂区内车道 (Lane); RP—腐熟车间 (Rotten plant); FP—发酵车间 (Fermentation plant); TP—翻堆车间 (Turning plant); SP—分拣车间 (Sorting plant); FWDP—入厂垃圾倾倒坑 (Fresh waste dumping pool); WC—卸料与分拣车间间的工人通道 (Worker channel); SFO—办公室前广场 (Square in front of the office); OTP—厂区外 10 米 (Outside the plant);

由图 4-24 可知,国清堆肥厂整体恶臭污染比较严重,各采样点平均臭气浓度为 6062 (无量纲)。发酵车间 (FP) 检测到最高的臭气浓度为 8943,这主要是因为在该车间工艺内垃圾处于厌氧状态的时间较长,这更有利于厌氧和兼氧微生物代谢产生恶臭污染物质。其次为翻堆车间 (TP) 和分拣车间 (SP),检出的臭气浓度值分别为 8322 和 7935。这两个车间的工艺有共同的特性,就是堆肥用的生活垃圾堆体在该工艺阶段被仪器和设备不停的翻开、处理。翻堆过程会利用传送带把垃圾输送到距离地面 5 米的高度,然后倾倒堆肥车间的另一端。随着该过程的进行,垃圾堆体中已经产生的恶臭污染物质会在短时间内扩散集聚在有限的车间空气中,导致严重的恶臭污染。不同的是两个车间的恶臭对人体嗅觉器官识别感不同,推测是污染物组分不同导致。腐熟车间 (RP) 和入厂垃圾倾倒坑 (FWDP) 的恶臭污染程度相似,其检出的臭气浓度分别为 5944 和 5955。腐熟垃圾处在垃圾堆肥后期,而刚进厂的垃圾为新鲜垃圾,虽然 RP 和 FWDP 两个区域检出的臭气浓度相近,但是其恶臭的感官不同,主要的恶臭污染物质也不同。其余的四个检测点,厂区车道 (LA),卸料与分拣车间通道 (WC),办公

室门前广场(SFO)和厂区外(OTP)的恶臭污染程度相似,臭气浓度分别为 4356, 4590, 4315 和 4200。该 4 个检测点共同的特性为采样点设置在室外的下风向,因此其检出的臭气浓度相对较低。综合分析,国清垃圾堆肥厂工艺车间内部的污染较为严重,而车间外的恶臭污染相对较轻,但整个厂区及周边的整体污染仍然相对严重。堆肥厂污染严重,治理顽固的主要原因分析有两个,一是堆肥厂的工艺多在室内,车间内部,不利于垃圾堆肥过程产生的恶臭污染物的扩散;二是由于密闭状态,堆肥厂的恶臭是逐年堆积产生的,该类恶臭的治理比较难,由于车间等建筑物与恶臭物质接触,其吸附已经饱和,普通的恶臭治理方法效果不明显。

2) 恶臭污染源解析

(1) 恶臭组分浓度及特征

① H_2S 和 NH_3 浓度特征

由于处理工艺的不同,垃圾堆肥场与填埋场的恶臭污染物组分及浓度特征有一定的差异。由表 4-15 可见,上海国清堆肥场只有在入厂垃圾倾倒坑(FWDP)内检测到 H_2S ,浓度为 $0.33\text{mg}/\text{m}^3$ 。而 NH_3 的检测结果正好相反,除了在 FWDP 和厂外 10 米(OTP)没有检测到外,堆肥场内其他点位都有检测 NH_3 的存在。其中在翻堆车间(TP)和办公室前广场(SFO)的浓度相对较高,分别为 $0.93\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.94\text{mg}/\text{m}^3$ 。这说明在垃圾堆肥厂无机污染物中主要是 NH_3 。从图 4-25 可以得到,国清堆肥厂的 NH_3 释放浓度低于《恶臭污染物控制标准》的一级控制标准 $1\text{mg}/\text{m}^3$,而唯一检测出 H_2S 的入场垃圾倾斜坑处检测浓度远高于二级控制标准 $0.06\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-15 上海国清堆肥场 H_2S 和 NH_3 检测浓度表

点位 组分	LA	RP	FP	TP	SP	FWDP	WC	SFO	OTP
H_2S	0	0	0	0	0	0.33	0	0	0
NH_3	0.45	0.48	0.70	0.93	0.68	0	0.39	0.94	0

注:表中单位为 mg/m^3 ;

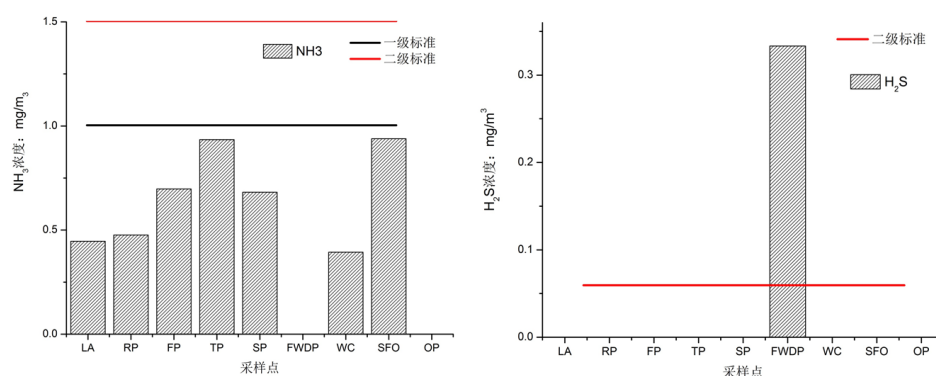


图 4-25 NH_3 和 H_2S 浓度与控制标准图

注：图中一级和二级标准为《恶臭污染物排放标准》；采样点名称缩写同上；

②VOCs 组分浓度特征

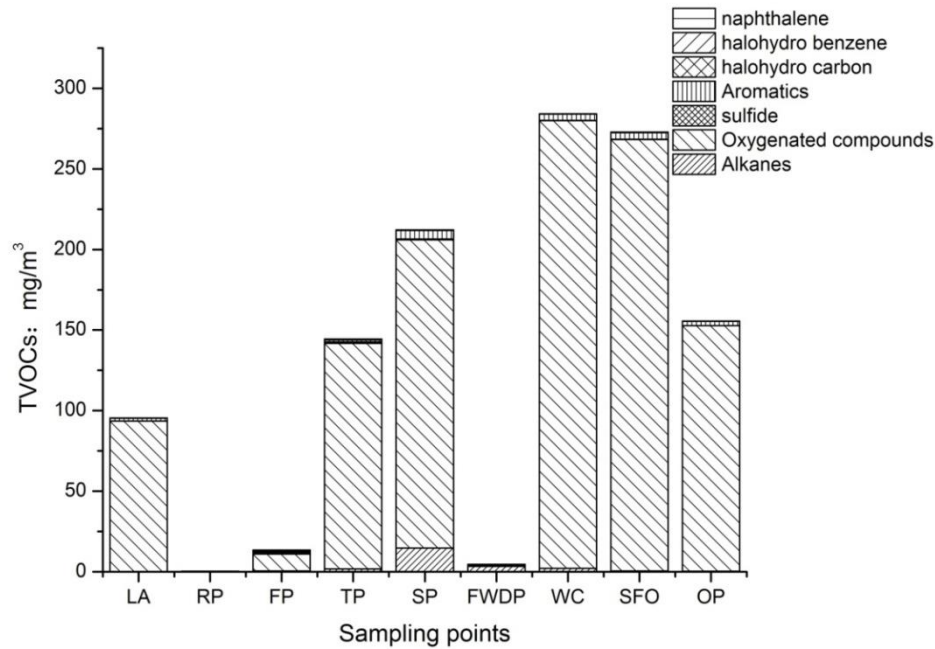


图 4-26 各采样点 TVOC 浓度

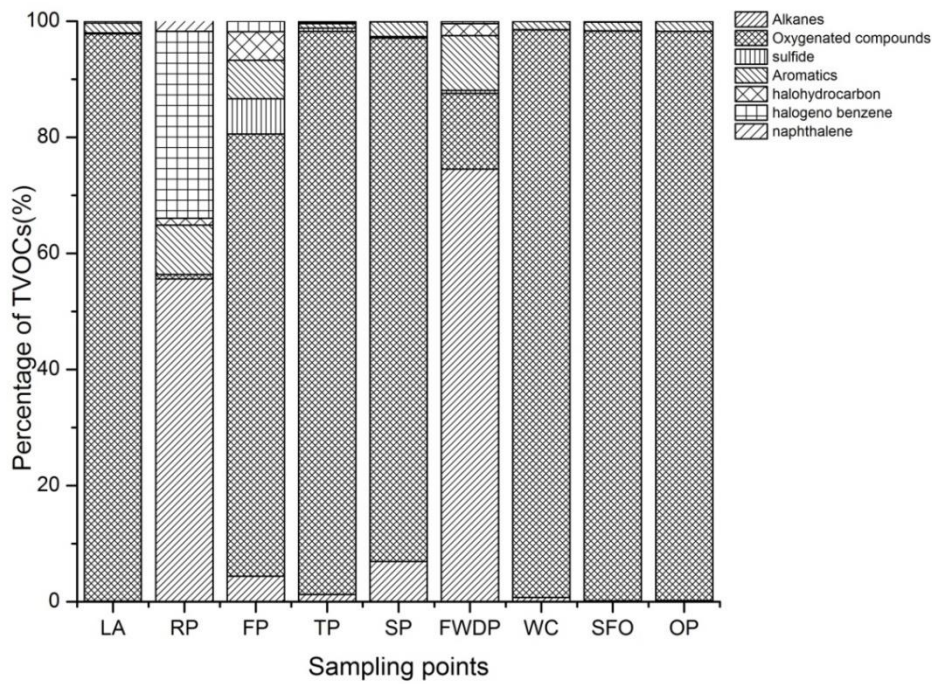


图 4-27 各采样点 VOCs 占 TVOCs 的浓度比例

从图 4-26 可见,在腐熟车间(RP),入厂垃圾倾倒坑(FWDP)和发酵车间(FP)检出的挥发性有机物总浓度与其他点位相比非常低,分别为 $0.28\text{mg}/\text{m}^3$, $4.6\text{mg}/\text{m}^3$, $13.56\text{mg}/\text{m}^3$ 。TVOCs 检出浓度最高的在 WC 采样点,为 $284\text{mg}/\text{m}^3$,其中含氧化合物贡献了 97.5%,为 $277.89\text{mg}/\text{m}^3$ 。其次为 SFO 和 SP 点,TVOC 的检出浓度都超过 $200\text{mg}/\text{m}^3$,分别为 $272\text{mg}/\text{m}^3$, $212\text{mg}/\text{m}^3$ 。而在 TP, OP 和 LA 采样点的检测浓度在 $100\sim 150\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内。与臭气浓度图结合分析,可发现,堆肥厂内 TVOCs 的浓度分布与臭气浓度的分布有比较大的差异,这也说明单恶臭污染物总浓度并不能代替恶臭污染程度这一感官指标。这主要是因为,①组分致臭能力主要是由嗅阈值决定,物质浓度与嗅阈值的比值大于 1 才会被人的鼻子感知;②恶臭组分之间存在协同与拮抗作用,有研究表明致臭的两种组分按照一定的浓度比例混合后,臭气强度呈指数降低;③另外 NH_3 , H_2S 和 VOC 的浓度不同对臭气浓度的贡献也不同,比如在 FWDP 采样点,检出的 TVOCs 浓度极低为 $4.6\text{mg}/\text{m}^3$,而 H_2S 的检出浓度为 $0.33\text{mg}/\text{m}^3$,但是该浓度的 H_2S 是其阈值的 535 倍,对人的嗅觉器官刺激非常大。

综合分析图 4-26 和图 4-27 可见,各组分占 TVOCs 的浓度百分比所示,除了腐熟车间(RP)和入场垃圾倾斜坑(FWDP)两个检测点,在堆肥厂所有检测点检测的 VOCs 中,含氧化合物浓度占 TVOCs 浓度的 75%~98%,平均检出浓度为 $126\text{mg}/\text{m}^3$,是高浓度检出挥发性有机物。烃类挥发性有机物主要在腐熟车间(RP)和入厂垃圾倾斜坑(FWDP)出检测到,其平均检出浓度为 $2.63\text{mg}/\text{m}^3$,较其他类 VOCs 浓度低,并且烃类多是不致臭组分。含硫化合物主要在发酵车间(FP),翻堆车间(TP)和分拣车间(SP)出检测到,3 处总含硫有机物浓度分别为 $0.82\text{mg}/\text{m}^3$, $0.83\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.54\text{mg}/\text{m}^3$ 。其中在 FP 出贡献较高,约 10%。苯系物在所有点位都有检出,其中在 RP, FP 和 FWDP 处占 TVOCs 浓度的比较高,约为 12%,而在其它点位约为 3%。卤代烃和卤代苯在 9 各监测点钟检出率和检出浓度都比较低,其平均检出浓度为 $0.14\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-16 国清堆肥厂含氧化合物浓度表

点位 组分	LA	RP	FP	TP	SP	FWDP	WC	SFO	OP
乙酸乙酯	92.9	0	8.3	134.2	190.9	0.07	277.2	266.5	151.9
乙酸丁酯	0	0	0	0	0	0	0	0.59	0
苯甲醛	0.19	0	0.53	0.87	0.23	0	0.34	0.31	0.18
正丁醇	0.22	0	1.5	4.9	0	0	0.39	0.32	0.26
环戊酮	0	0.002	0	0	0	0.53	0	0	0

注:表中单位为 mg/m^3 ;

各检测点的含氧化合物浓度见表 4-16。堆肥厂中,乙酸乙酯的检出率和检出浓度最高,平均浓度为 $124.66\text{mg}/\text{m}^3$,在生活垃圾入厂,分拣等工序阶段的 LA, TP, SP, WC, SFO 和 OP 等点位,其检出浓度接近或大于 $100\text{mg}/\text{m}^3$,而在垃圾开始堆肥阶段

RP, FP 等点位的检出浓度在 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 以内。这主要是因为酯类主要产生于垃圾在开始堆肥之前, 垃圾在密闭容器内处于降解的第二阶段(酸化阶段)。FWDP 检出浓度过低, 主要是因为下午采样, 当天已经过了垃圾入厂时间点, 该采样点处于非工作状态。苯甲醛和正丁醇的检出率较高, 乙酸丁酯和环戊酮的检出率很低, 其物质浓度都低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-17 国清堆肥厂含硫化合物浓度表

组分 \ 点位	LA	RP	FP	TP	SP	FWDP	WC	SFO	OP
H ₂ S	0	0	0	0	0	0.33	0	0	0
二甲二硫	0.02	0	0.11	0.13	0.15	0.03	0.04	0.01	0
二乙基二硫	0.10	0	0.70	0.69	0.38	0	0.15	0.10	0.05

注: 表中单位为 mg/m^3 ;

各检测点含硫化合物组分及浓度如表 4-17 所示。堆肥厂中检测出的含硫化合物主要为二甲基二硫醚和二乙基二硫醚, 其检出浓度整体偏低 ($<1\text{mg}/\text{m}^3$)。二乙基二硫醚的浓度高于二甲基二硫醚, 其平均检出浓度分别为 $0.31\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.07\text{mg}/\text{m}^3$, 低于《大气污染物综合控制标准》中规定了含硫化合物普遍使用的排放标准为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-18 国清堆肥厂苯系物浓度表

组分 \ 点位	LA	RP	FP	TP	SP	FWDP	WC	SFO	OP
苯	0	0	0.14	0	1.98	0.01	1.32	1.11	1.46
甲苯	0.001	0.017	0.001	0.017	0.001	0.001	0.001	0	0.005
乙苯	1.400	0	0.026	0.027	3.24	0.017	2.48	2.74	0.99
对,间二甲苯	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0
邻二甲苯	0.018	0.003	0.048	0.095	0.060	0.018	0.014	0.012	0.003
苯乙烯	0.004	0.003	0	0	0.001	0	0	0.001	0
1,3,5-三甲苯	0.073	0	0.214	0.30	0	0.190	0	0.173	0.07
1,2,4-三甲苯	0.087	0	0.251	0.413	0.110	0	0.144	0.148	0.083
4-乙基甲苯	0.072	0	0.216	0.317	0	0.196	0	0	0

各检测点其他组分及浓度如表 4-19 所示。

各检测点苯系物组分及浓度如表 4-18 所示。苯系物中检出率较高的为甲苯、乙苯、邻二甲苯 (检出率 80%以上)。而平均检出浓度最高的为乙苯, $1.12\text{mg}/\text{m}^3$, 其次为甲苯 $0.67\text{mg}/\text{m}^3$ 。苯在分拣车间 (SP) 的检出浓度最高为 $1.98\text{mg}/\text{m}^3$, 在 RP, FP, TP 等工艺车间的检出浓度很低, 在 WC, SFO, OP 等车间外检出浓度却比较高, 分别为 $1.32\text{mg}/\text{m}^3$, $1.11\text{mg}/\text{m}^3$, $1.46\text{mg}/\text{m}^3$ 。乙苯也在分拣车间 (SP) 检出浓度最高为 $3.24\text{mg}/\text{m}^3$, 在 LA, WC, SFO, OP 等车间外的检出浓度在 $0.00\sim 2.74\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内波动, 而 RP,

FP, TP 等工艺车间检出浓度非常低 ($0\sim 0.027\text{mg}/\text{m}^3$), 乙苯的浓度分布与苯的几乎一致, 有研究表明苯系物在生活垃圾处理的初期释放量较高。其中苯乙烯为《大气污染物综合控制标准》中规定的控制排放污染物, 在所有检测点的检出浓度远低于一级控制标准 $3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 4-19 国清堆肥厂其他组分浓度表

族	组分	浓度 (mg/m^3)								
		LA	RP	FP	TP	SP	FWDP	WC	SFO	OP
烃类	正己烷	0.0247	0.0284	0.209	0	0.014	0.033	0.267	0.244	0.187
	环己烷	0.0247	0.0285	0.209	0	0.0143	0.033	0.332	0.226	0.175
	庚烷	0	6.95	0	0	0	0	1.344	0	0
	十一烷	0	0	0.228	0.057	0	0	0.099	0	0
	三氯乙烯	0	0	0.003	0	0.002	0.002	0	0	0
	1,2-二氯乙烯	0	0	0	0.042	0	0.065	0	0	0
	顺 1,3-二氯丙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	反 1,3-二氯丙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,1,2-三氯乙烷	0	0	0	0	0.032	0	0	0.13	0
	四氯乙烯	0.016	0.029	0	0.039	0	0	0	0	0.008
卤代烃	1,2-二溴乙烷	0.002	0	0	0.005	0	0	0	0	0
	六氯丁二烯	0.01	0	0	0.001	0	0.011	0.054	0.025	0.019
	氯苯	0.049	0.02	0.006	0	0.01	0	0.011	0.013	0
	1,2-二氯苯	0.005	0.001	0.146	0	0	0.001	0	0	0
	1,3-二氯苯	0.001	0.005	0	0	0	0.001	0.002	0	0.002
	1,4-二氯苯	0	0	0.155	0.002	0	0	0	0	0
	苯基氯	0	0.004	0	0.007	0.022	0.028	0.1	0.083	0
	1,2,4-三氯苯	0	0.001	0.008	0	0	0	0.012	0.124	0
	萘	0	0.005	0.002	0	0.004	0	0	0	0
	其他									

其他组分的检出浓度见表 4-19, 包括烃类, 卤代烃, 卤代苯等, 其浓度检出浓度值相对较小, 并且嗅阈值较高, 因而对恶臭的贡献度也相对较小。

③ 组分的恶臭贡献率分析

前面章节已经分析, 恶臭检出组分的总物质浓度 TCC (total compounds concentration) 和臭气浓度的相关性较低 ($r=0.565$), 而理论臭气浓度和电子鼻可以部分代替臭气浓度来表征恶臭污染程度。另外, 通过计算各检出组分的阈稀释倍数, 及

其占理论臭气浓度的比例可以对比分析出对恶臭贡献交大的主要组分。做上海国清堆肥厂理论臭气浓度图 4-28，恶臭污染物组分占理论臭气浓度的比例图 4-29。

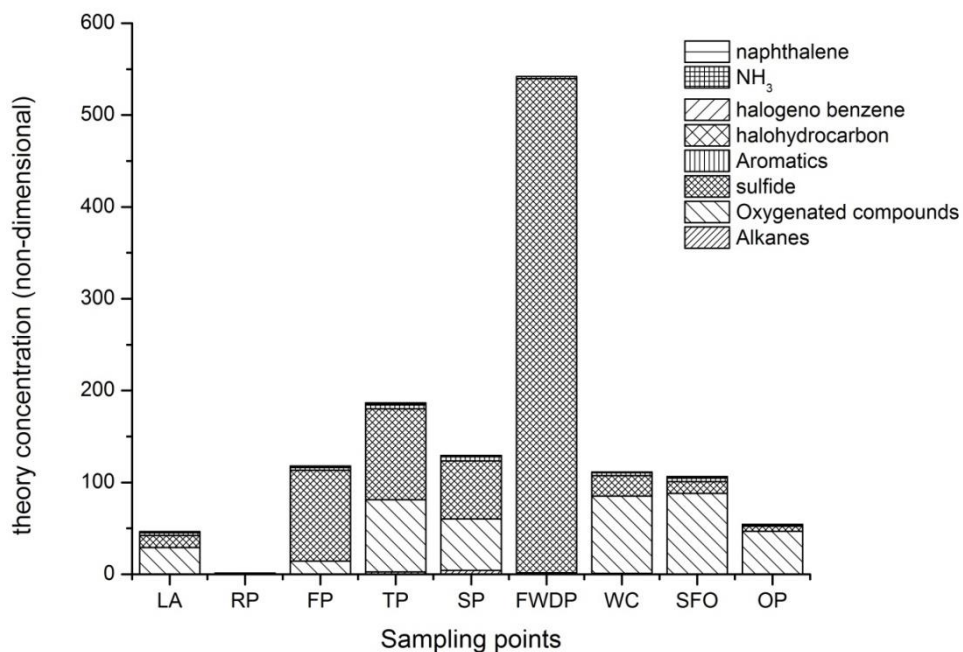


图 4-28 各采样点理论臭气浓度图

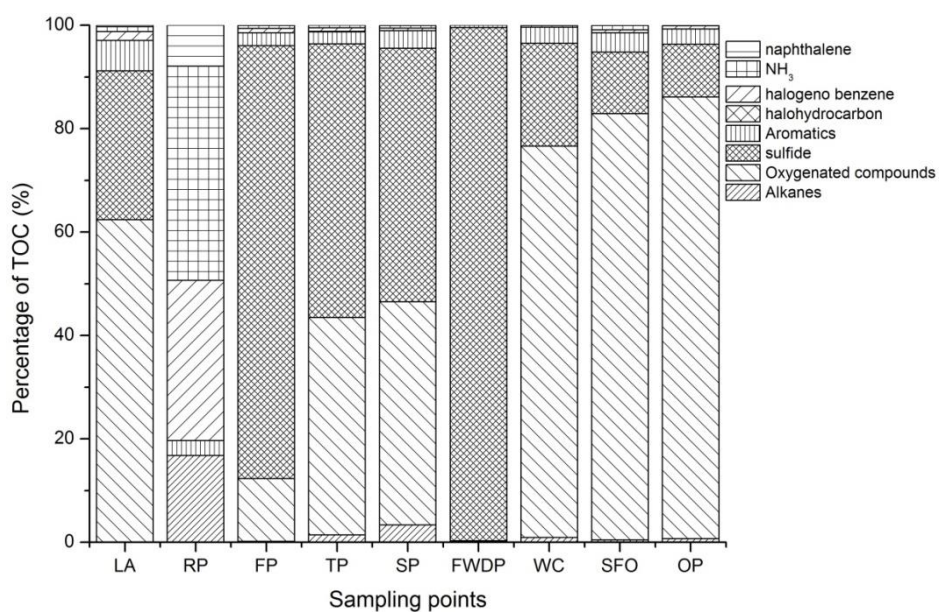


图 4-29 恶臭污染物组分占理论臭气浓度比例

综合分析图 4-24 和图 4-28，理论臭气浓度分析结果与电子鼻嗅辨结果基本相符，堆肥厂工艺车间的恶臭污染程度比车间外采样点的要严重。其中 FWDP 采样点的理论臭气浓度最高（542），RP 采样点的理论臭气浓度最低（1.15），该结论与臭气浓度分析结果不同，主要是因为前者的 H_2S 检出浓度相对较高，是其阈值的 536 倍，后者推测是由于组分之间的拮抗作用所致。FP，TP，SP 等堆肥车间内部的理论臭气浓度在 118~187 范围内，而 LA，WC，SFO，OP 等车间外采样点的理论臭气浓度在 54~100 范围内。

进一步分析各族恶臭污染物对理论臭气浓度的贡献率（图 4-29），可发现国清垃圾堆肥厂的 9 个采样点，含硫化合物和含氧化合物占绝对的贡献率，前者平均贡献率为 40%，后者为 44%。其中在 FWDP 采样点，含硫化合物对理论臭气浓度的平均贡献率达到 99%，含氧化合物的贡献率在 OP 点达到峰值为 85%。贡献率较高的其次为 NH_3 （5%），苯系物（3%）。做各族的恶臭污染物质阈稀释倍数如图 4-30，图 4-31 和图 4-32。

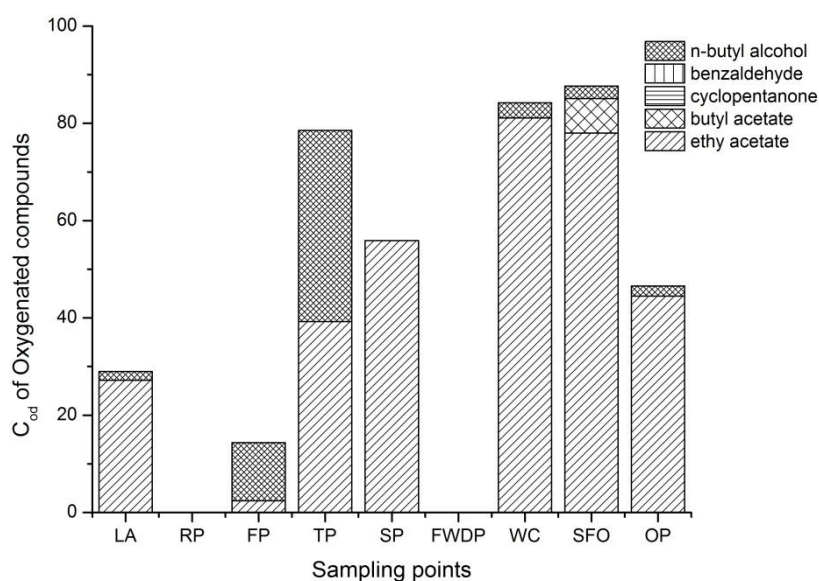


图 4-30 含氧化合物各组分阈稀释倍数

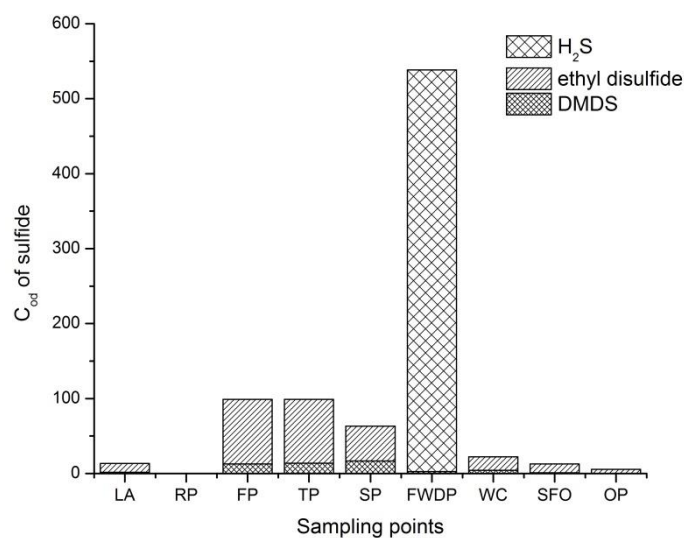


图 4-31 含硫化合物各组分阈稀释倍数

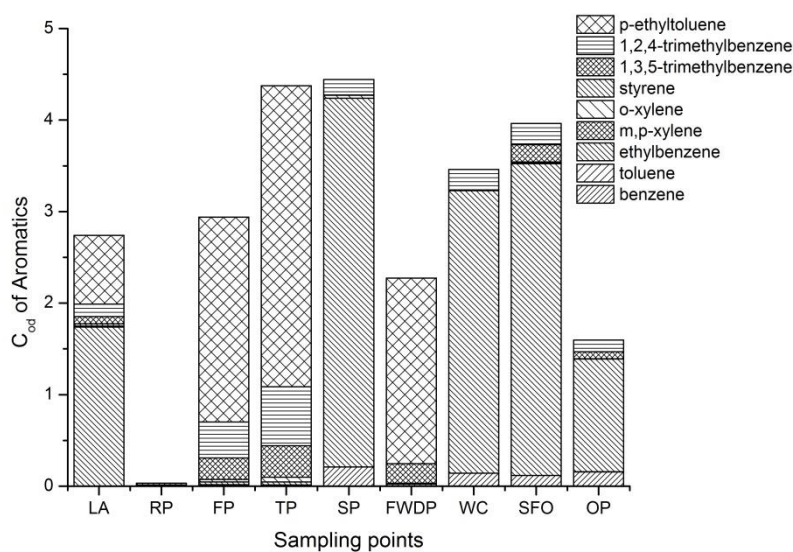


图 4-32 苯系物各组分阈稀释倍数

在 LA 采样点，含氧化合物，含硫化合物和苯系物对理论臭气浓度贡献率分别为 62%，28%和 6%，合计 96%。分析图 4-30，图 4-31 和图 4-32 数据可发现，含氧化合物中贡献率较高的是乙酸乙酯，正丁醇，其阈稀释倍数分别为 27（物质检出浓度是感官感知浓度的 27 倍）和 1.79。含硫化合物中主要的贡献者为二乙基二硫醚和二甲基二硫醚，其阈稀释倍数分别为 11.65 和 1.74，苯系物为乙苯 1.73%。由阈稀释倍数的定义决定，数值小于 1 表明检出的污染物浓度小于人鼻的感知浓度，因此其致臭性可忽略，

因此综合分析发现，在 RP 采样点 NH_3 对恶臭的污染程度贡献最大，其他组分的贡献可不计。

从 SP, TP 到 FP 采样点，含氧化合物的对恶臭的贡献呈现递减趋势（43%，42%，12%），这主要是因为生活垃圾从分拣到翻堆到后期发酵这个过程，生活垃圾的首先经过水解酸化过程，会产生大量的含氧化合物及其反应产品，后期转换为其他小分子物质。而含硫化合物对恶臭的贡献呈现递增趋势（48%，52%，83%），苯系物则平均在 3% 的贡献率。进一步分析发现，在 SP 点，主要贡献的含氧化合物为乙酸乙酯，阈稀释倍数达到了 58，含硫化合物为二乙基二硫醚和二甲基二硫醚，其阈稀释倍数值为 46 和 16，苯系物中为乙苯，其值为 4。在 TP 采样点，主要贡献的含氧化合物为乙酸乙酯和正丁醇，阈稀释倍数值为 39.27 和 39.28，主要含硫化合物为二乙基二硫醚和二甲基二硫醚（85 和 13），主要的苯系物则为 4-乙基甲苯（3）。在 FP 采样点，三类主要贡献族的关键致臭组分分别为正丁醇（11.9），二乙基二硫醚和二甲基二硫醚（86 和 14），4-乙基甲苯（2.23）。

在车间工艺外的三个检测点，WC，SFO，OP，含氧化合物对恶臭污染的贡献率都在 70% 以上，余下的是少量的含硫化合物（10%~19%）和零星的苯系物（2%~4%）。由图 4-30 可见，三个检测点的主要含氧化合物依然是乙酸乙酯，其阈稀释倍数在所有检测中都比较高，在 44~81 范围波动，另外在 SFO 首次检测出乙酸丁酯，其阈稀释倍数为 7，正丁醇也是主要污染物之一（2~3），没有检出酮类化合物。此三个采样点的含硫化合物检出浓度较低，主要是二乙基二硫醚（5~17），主要的苯系物致臭组分是乙苯（1~3.4）。

在 FWDP 中发现，检出的 VOCs 等有机组分的阈稀释倍数都小于 1，而 H_2S 的检出浓度是其嗅阈值（0.00041）的 535.6 倍， H_2S 对理论臭气浓度的贡献率高达 99%，另外该点没有检出二乙基二硫醚，二甲基二硫醚的阈稀释倍数为 2.7。

3) 优先控制污染物的筛选

上海国清生活垃圾堆肥厂的恶臭污染物筛选，采用 1.3.2 介绍的综合评分法，选取同样的 6 个典型因子：浓度值、嗅阈值、检出率、毒性效应、饱和蒸汽压（标准状况）和受关注程度，作为国清堆肥厂的恶臭气体特征污染物的评价指标。综合考虑污染物的致臭性、对人体的毒性等因素，筛选的优先控制污染物对堆肥厂环境治理具有深一层的指导意义。分析结果如表 4-20 所示。

表 4-20 国清堆肥厂优先控制恶臭污染物推荐表

序号	组分	OT	CAS [#]	综合得分
1	二甲基二硫醚	0.0022	624-92-0	371
2	邻-二甲苯	0.38	95-47-6	367
3	乙苯	0.17	100-41-4	366
4	二乙基二硫醚	0.002	203-805-7	362

5	苯	2.7	71-43-2	338
6	甲苯	0.33	108-88-3	337
7	氨	1.5	7664-41-7	332
8	硫化氢	0.00041	7783-06-4	328
9	乙酸乙酯	0.87	141-78-6	321
10	环己烷	2.5	110-82-7	305
11	苄基氯	0.041	100-44-7	302
12	正己烷	1.5	203-523-4	301

对所有组分进行综合评分法评分,得各组分的综合得分。依据综合得分值的分布,综合考虑恶臭污染的程度,污染物的其他特性等,选取分值高于 290 分的污染物为上海市堆肥厂优先控制恶臭污染物。结合表 4-8 和表 4-14 分析可见,徐浦垃圾转运站,老港填埋场与国清堆肥厂共同的优先控制污染物包括, NH_3 , H_2S , 甲苯, 乙苯, 邻二甲苯, 乙酸乙酯。徐浦垃圾中转站其他的污染物主要包括烃类(丙烷、环己烷、己烷), 酮类(丙酮、丁酮), 而老港填埋场更多的是苯系物(4-乙基甲苯、1,3,5-三甲苯)及硫醚类(二甲二硫, 二乙基二硫醚)。堆肥厂还有烃类(环己烷, 正己烷)、苄基氯等。

4.4 本章小结

(1) 徐浦垃圾转运站内,恶臭污染程度如下:集装箱>卸料大厅>压缩作业面>压缩车间>厂区车道,其中集装箱内的臭气浓度为 28(无量纲),都低于《恶臭污染物排放标准》的 70 臭气浓度限值。

(2) 用 SPSS 分析软件对臭气浓度、理论臭气浓度、总物质浓度、分析臭气浓度(电子鼻)进行分析,臭气浓度与其他三者的相关性都比较差,而臭气浓度(电子鼻)与其他两者的相关性较好。

(3) 徐浦垃圾转运站共检测出 94 种恶臭污染物质,按照化学组成可分为 5 大类:烃类、苯系物、卤代物、含氧化合物、其他(NH_3 、 H_2S 和 CS_2 等)。多数为国家控制的大气污染物质。其中检出浓度最高的为 NH_3 (1334~3802ppb) 和 烃类(131~224ppb), 其次为含氧化合物(10~100ppb) 和 H_2S (15~40ppb), 而其他的 VOCs 组分的浓度都低于 1ppb。集装箱内是检出总物质浓度最高的。各监测点的组分浓度占总物质浓度的比例相似。从各组分对理论臭气浓度的贡献情况分析, H_2S 对恶臭污染程度贡献最大,超过了 95%,

(4) 主成分分析显示,除了甲基异丁酮、1,2-二氯甲烷、三氯乙烯和正戊烷,所有组分对 EC 的贡献都比较高,而 SR 和 UH 的主要致臭组分是以上四种, CP 和 CS 的主要组分为辛烷、环己烷、苯、二甲苯、丁酮、丙酮、异戊醇、乙酸乙酯。通过综合评分法筛选出徐浦中转站 20 种优先控制污染物。

(6) 老港填埋场臭气浓度检出最高的在垃圾填埋区 (4500), 所有 8 个监测点的臭气浓度都在 3500 以上, 超出《恶臭污染物排放标准》GB/T 14554-93 的一、二、三级现有厂区的无组织排放标准。

(7) 并分析了 35 种恶臭污染物质, 其中 LA 处检出最高的总物质浓度 TCC。全区域检出的 H_2S 和 NH_3 的平均浓度为 $0.24\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.34\text{mg}/\text{m}^3$, H_2S 的浓度超过《恶臭污染物控制标准》二级排放标准, 而 NH_3 的浓度低于该一级排放标准。检出的 VOC 组分中, 含硫化合物、含氧化合物、苯系物、烃类、其他 VOCs 组分分别占 TCC 的比例为, 16%、34%、11.4%、30%、1%。

(8) 分析各组分对恶臭浓度的贡献率, 硫化合物和含氧化合物是主要的两个贡献族, 另外在垃圾装卸码头 WH, 苯系物对恶臭的贡献也较大 (17%)。通过综合评分法筛选了老港填埋场 11 种优先控制污染物。

(9) 国清堆肥厂各监测点的平均臭气浓度为 6062, 其中最高的在发酵车间出为 8943, 超《恶臭污染物排放标准》GB14554-93 规定的三级现有标准 70。

(10) 在所有检测点都检测到 NH_3 , 而 H_2S 只在 FWDP 检测出, NH_3 浓度整体低于《恶臭污染物排放标准》的二级控制标准 $1\text{mg}/\text{m}^3$, H_2S 的浓度控制标准的 5 倍。TVOCs 的检出浓度在 WC 点最高, 为 $284\text{mg}/\text{m}^3$, 其中主要为含氧化合物, 为 $277.89\text{mg}/\text{m}^3$ 。其次为 SFO 和 SP, TVOC 浓度分别为 $272\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $212\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(11) 通过做各组分对理论臭气浓度的比例, 发现垃圾堆肥厂的 9 个采样点, 含硫化合物和含氧化合物占绝对的贡献率, 前者平均贡献率为 40%, 后者为 44%。综合评分法筛选的优先控制污染物有 12 个。

5 生活垃圾恶臭源头药剂的控制初步研究

我国城市生活垃圾采取混合收集的方式，垃圾组分相对复杂，包括厨余、果皮、庭院、纸张、塑料等所有类别的垃圾，其中有机物的含量较高，呈现了“高含水率、高有机质、易腐解”等特点。因此混合收集的生活垃圾从收集、压实、转运、到填埋或堆肥的一系列过程中，始终处于腐败和降解状态，随时间的推移垃圾会释放相当量的恶臭污染物质到周围空气中，且恶臭组分非常复杂，浓度随处理阶段、工艺、气候等因素的影响较大。因此基于前期对生活垃圾收运各阶段的恶臭释放规律，典型恶臭组分识别的研究基础上，提出源头抑制和分段调控的方法来降低和解决生活垃圾恶臭的污染。所谓源头抑制，就是在生活垃圾收运的前期在垃圾中混入腐败抑制剂，减缓垃圾在填埋过程、填埋单元封场前的腐败速率，减小该阶段恶臭气体的产生量。分段调控是指，基于前期研究的垃圾降解不同阶段释放的典型恶臭污染物质，通过化学和微生物药剂的持久性协同作用来有针对性的进行恶臭去除。通过这两阶段的药剂作用，实现垃圾恶臭的污染物质的减排和控制。由于硕士学业时间的限制，本章节内容只做了部分药剂对恶臭控制的效果的初探。

5.1 药剂源头抑制研究

5.1.1 结果与讨论

1) 抑制剂对垃圾降解的作用研究

为了分析所加的腐败抑制剂对生活垃圾降解的影响，检测模拟反应柱内的有机物降解速率，垃圾降解总产气量等指标。实验结束时，反应柱内垃圾性质如表 5-1 所示。

表 5-1 反应后各反应组生活垃圾性质

指标 组别	对照组	苯甲酸钠	山梨酸钠	脱氢乙酸	尼泊金酯	硝酸钠	纳他霉素
含水率(湿基)	60.33	60.33	63.21	67.80	61.29	69.02	59.79
有机物比例 (%)	28.02	38.31	40.23	37.93	38.87	35.00	35.69
pH	6.4	3.5	4.0	3.08	6.35	5.72	6.90

综合分析表 5-1，实验前后生活垃圾中的有机物含量变化可发现，有机物降解量呈现如下趋势：对照组（33.50%）>纳他霉素（28.44%）>山梨酸钠（11.64%）>硝酸钠（8.90%）>脱氢乙酸（8.20%）>尼泊金酯（5.30%）>苯甲酸钠（4.8%）。所有加药剂

的反应组有机物的降解率都低于没有加药剂的对照组，说明这 6 种药剂对生活垃圾的降解都具有抑制作用，除了纳他霉素，其他 5 种药剂的抑制效果都比较理想，尤其尼泊金酯和苯甲酸钠的效果最明显。

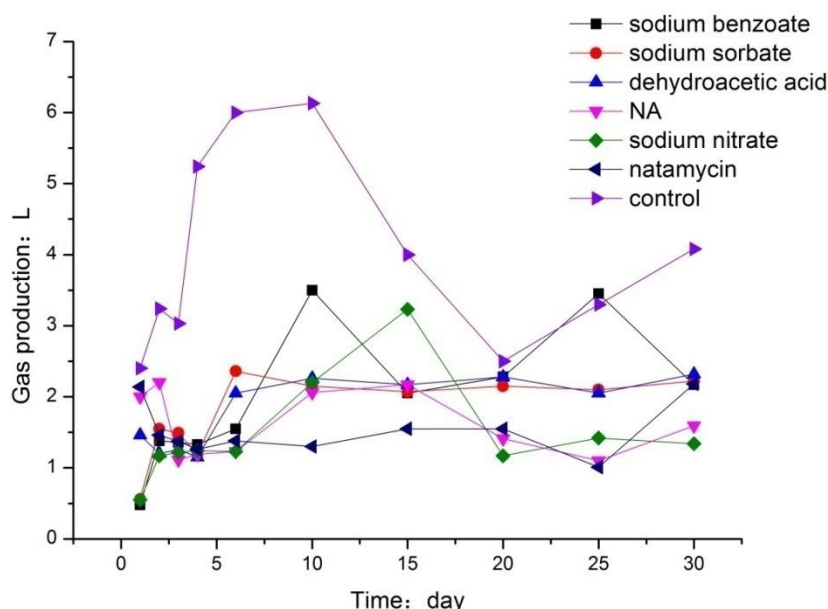


图 5-1 各反应柱的产气量

做各反应柱的产气量，见图 5-1。由图可明显的看出，从开始反应到 30 天，没有加入药剂的对照组的产气量明显高于所有加入药剂的反应组。在反应前 15 天，药剂抑制生活垃圾产气的规律最明显，对照组在第 10 天出现了产气峰值，约为 6L，约是其他 6 种药剂组产气的总量。对比分析，在前 5 天，投加药剂的 6 个柱子产气总量相当，没有太大明显不同。从第 5 天开始，纳他霉素和尼泊金酯的作用相对比较明显，这两种抑制剂都是有机物，推测高分子量的有机物或其他类物质的抑制剂对抑制生活垃圾的降解具有持续性和耐久性。另一方面，从图中可以看到苯甲酸钠、硝酸钠等无机抑制剂反应组，在 5 天后产气规律波动性比较大，效果不稳定。

2) 抑制剂对恶臭释放影响

根据第 3 章节模拟实验结果推测，臭气浓度的释放规律一般是，在前 5 天左右达到峰值，随后呈现递减的趋势，并且变化的跳跃幅度不是很大，可以忽略不计。因此，从图 5-2 依然可以看出，6 种药剂对恶臭的释放有很好的抑制作用，其中硝酸钠和纳他霉素的抑制作用比其他几种药剂都要好，基本控制在 60 以内，而其他反应组的臭气浓度在 100 上下波动。

反应开始的前 10 天，从图中可以看见在第 4 天到第 5 天，对照组的 H_2S 和 NH_3 的释放量达到最大值，分别为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $4.8\text{mg}/\text{m}^3$ 。图 5-3 显示，除了山梨酸钠反应

组,其他反应柱释放的 H_2S 浓度随后呈现了微小的递减趋势。除了山梨酸钠反应组外,其他 5 种药剂的反应组的 H_2S 释放量都低于对照组,说明此 5 种药剂对于生活垃圾降解产生 H_2S 气体具有很好的抑制作用。其中效果最好的为苯甲酸钠,其模拟反应器释放的 H_2S 浓度一直低于 $2\text{mg}/\text{m}^3$ (前 5 天也没有上升的趋势),其次为硝酸钠和尼泊金酯,虽然有波动,但从开始到检测结束,其 H_2S 的释放浓度一直在 $0\sim 7\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内波动。图 5-4 显示,反应开始的前 10 天,6 个加药剂反应组的 NH_3 释放浓度都低于没加药剂的对照组,并且 6 种药剂抑制 NH_3 释放的效果差异并不明显。15 天之后,各反应组的 NH_3 释放量呈现剧烈的增长,另外,硝酸钠、苯甲酸钠和纳他霉素反应组在第 20 天,25 天释放的 NH_3 浓度都高于对照组数倍,达到 $8\sim 10\text{mg}/\text{m}^3$ 。这是因为在有机物厌氧降解过程中,垃圾中的氮元素转换成 NH_3 是在反应的后期,并且前期由于加入的苯甲酸钠,山梨酸钠和脱氢乙酸等都是酸性防腐剂,会吸收微生物代谢产生的 NH_3 。另一方面,在 15 天以后,由于防腐剂作用的减弱,也会导致 NH_3 的急剧释放。因此我们可以看出,这 6 种防腐剂对 NH_3 的释放有抑制作用,但是不明显。

综上所述,6 种防腐剂对于抑制垃圾中有机物的降解效果都比较好,纳他霉素和尼泊金酯对抑制生活垃圾产气量作用相对比较明显,且具有持续性和耐久性。而硝酸钠和纳他霉素对垃圾释放气体的臭气浓度的抑制作用比其他几种药剂都要好,基本控制在 60 以内。苯甲酸钠、硝酸钠和尼泊金酯对 H_2S 的释放抑制效果明显。因此,可根据生活垃圾性质及产生恶臭气体组分的特性进行防腐剂的选择。

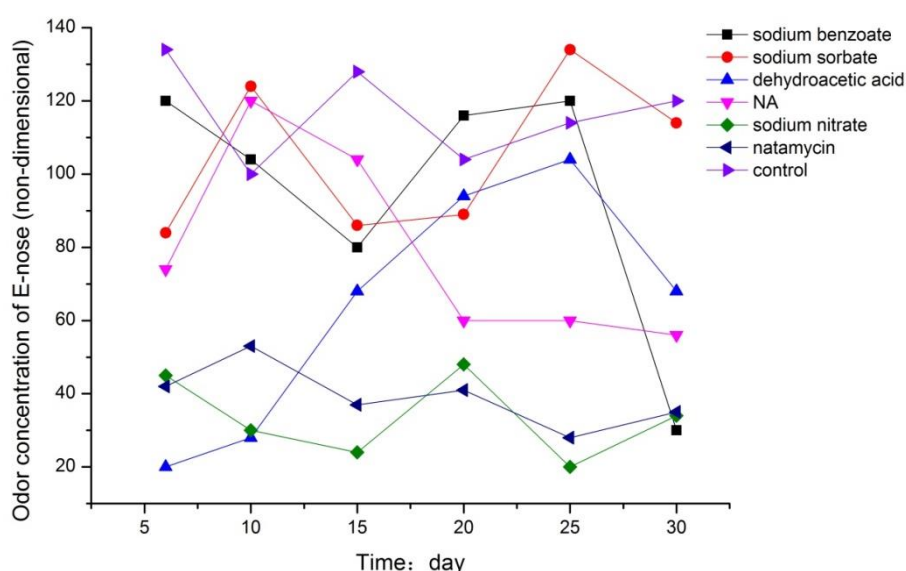


图 5-2 各反应组臭气浓度变化

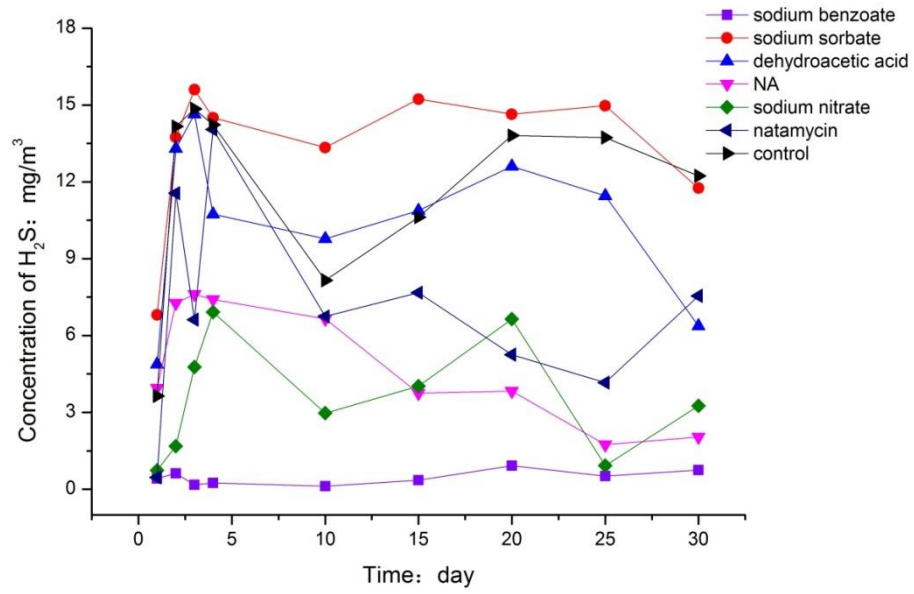


图 5-3 各反应组硫化氢浓度变化

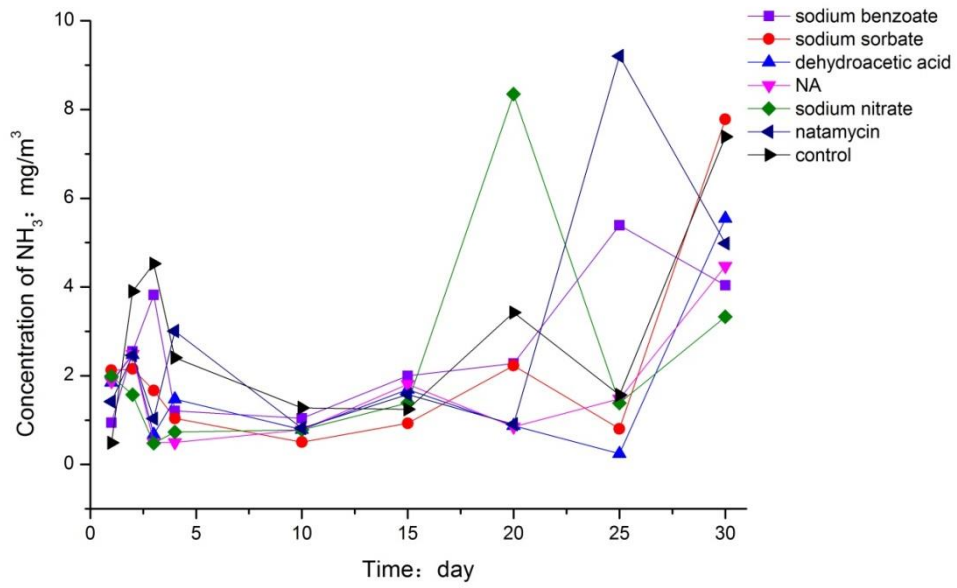


图 5-4 各反应组氨浓度变化

5.2 药剂控制恶臭排放的研究

5.2.1 结果与讨论

1) 除臭剂对恶臭的控制作用

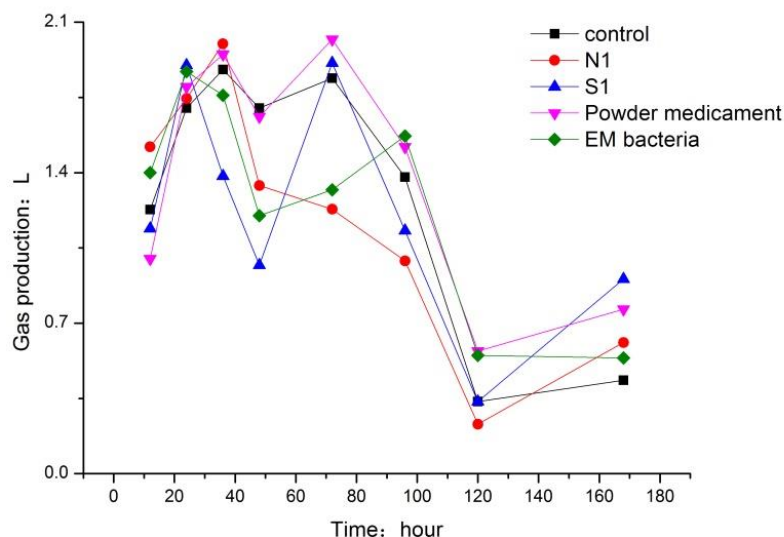


图 5-5 各反应组的产气情况对比

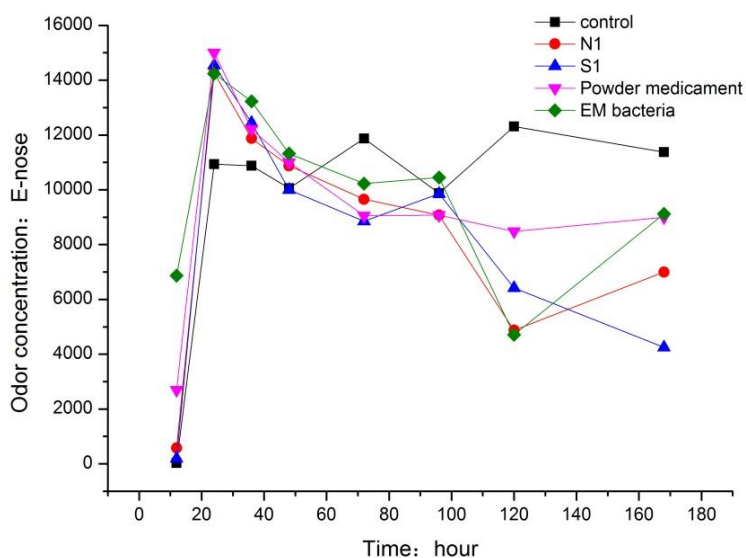


图 5-6 各反应组臭气浓度对比

如图 5-5 示, 在反应开始的前 20 小时, 各反应组的产气量呈现递增的趋势, 这部分产气量主要是垃圾堆体空隙内气体的释放。垃圾本身厌氧发酵产气在第 30 小时开始增加, 并且在第 70 小时达到峰值, 约为 2.1L。其中加入 N1, EM 菌药剂的反应组,

其产气量要低于对照组，说明这两种微生物除臭剂对生活垃圾的降解还有一定的抑制作用。从如 5-6 分析可见，在反应前 20 小时，各组反应释放的恶臭气体，其臭气浓度呈现增长的趋势。并且在前 40 小时内，对照组的臭气浓度低于所有加入药剂组，考虑原因为微生物药剂本身具有相当的气味，而电子鼻内的传感器对所有气味分子都具有响应。此后的数据显示，加入药剂的各感应组污染程度都低于对照组，说明该四种药剂对恶臭组分都具有相应的去除作用，其中效果较好的为 S1, N1 药剂。另外，除臭剂对恶臭的控制从第 90 小时开始效果才开始变得明显，这说明生物除臭对于恶臭的控制是长期的结果，不适合生活垃圾收运阶段的使用，更适合垃圾填埋或者堆肥处置阶段。

2) 除臭剂对恶臭组分的去除

由于实验阶段 VOC 检测仪器故障，该部分药剂研究只进行了 H_2S 和 NH_3 的监测研究。各反应组检测到的 H_2S 和 NH_3 的浓度与对照组比较的去除率见图 5-7 和 5-8。

由于生活垃圾降解产生 H_2S 气体主要在垃圾厌氧发酵初期阶段，而生物药剂开始作用于约 5 天以后，所以从图 5-7 可以发现，该 4 类除臭剂对 H_2S 的去除效果不是很明显。而从图 5-8 可以判断，在反应开始阶段，各反应组 NH_3 去除率在 10% 上下，这主要是因为各药剂溶液在加入时其具有一定的酸性，氨被吸收。在反应 40 小时到 80 小时阶段，随着垃圾中混合的药剂液体对 NH_3 的吸收饱和，并且生物药剂中的微生物开始降解垃圾产生的 NH_3 ，因此 NH_3 的去除率呈现逐渐增大的趋势。其中，EM 菌和粉状药剂的效果比较稳定，最高的去除率分别达到 39% 和 42%。从 160 小时开始，4 种除臭剂的作用开始明显，最高的为 S1 药剂，其去除率为 53%。综上分析，4 种除臭剂对 H_2S 的去除作用不理想，对 NH_3 的去除效果都比较好，其中 EM 菌和粉状制剂的作用比较稳定，S1 的去除率最高但不稳定。因此，EM 菌和粉状药剂可作为生活垃圾收运及填埋等处理阶段的控制药剂的进一步研究对象。

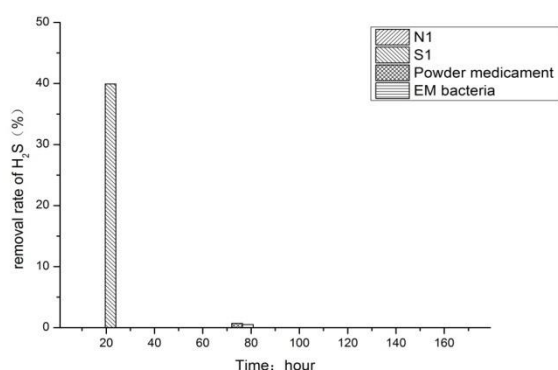


图 5-7 各反应组 H_2S 去除率对比

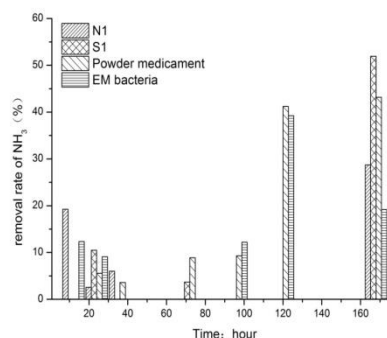


图 5-8 各反应组 NH_3 去除率对比

5.3 本章小结

(1) 六种药物抑制剂中，都很好的抑制了垃圾中有机物的降解速率，控制了垃圾的产气量，其中硝酸钠和纳他霉素对恶臭的释放控制作用比较好。

(2) 苯甲酸钠、硝酸钠和尼泊混合金酯对垃圾厌氧发酵过程 H_2S 的释放控制效果较好，六种药剂对 NH_3 的释放具有一定的抑制作用，但效果不明显。

(3) 结果显示，四种生物除臭剂对恶臭都具有一定的控制作用，其中 S1 和 N1 药剂的效果较好。另外，生物药剂对恶臭的控制是一个起效慢，持续时间长的过程，因此，适合生活垃圾填埋使用，而不是用于垃圾收运阶段。

(4) 此四类生物除臭剂对 H_2S 的去除效果不明显，而对 NH_3 的去除效果较佳，从反映初期的 10%左右，到第 5~7 天时的 39~53%。其中 EM 菌和粉状制剂的作用比较稳定。

6 结论与建议

6.1 结论

(1) 生活垃圾模拟实验结果,在厌氧状态下降解释放的恶臭气体,其臭气浓度是相同条件下曝气状态下的 2 倍,看出厌氧增加了恶臭污染程度。 H_2S 的释放主要集中在生活垃圾开始处理的 5~10 天内, NH_3 的释放主要在 10~20 天内,曝气组的 H_2S 和 NH_3 释放浓度要高与厌氧组。

(2) VOCs 分析发现,检出挥发性有机物主要为烃类、苯系物、含氧化合物、氯代苯及硫化物等。反应前 9 天各组的 TVOCs 浓度呈现上升趋势,接着开始递减。两个反应组的 VOCs 组分浓度显示,含硫化物、含氧化合物和苯系物是生活垃圾降解释放 TVOCs 的主要贡献组分。

(3) 徐浦垃圾转运站内,恶臭污染程度如下:集装箱>卸料大厅>压缩作业面>压缩车间>厂区车道,其中集装箱内的臭气浓度为 28 (无量纲),都低于《恶臭污染物排放标准》的 70 臭气浓度限值。共检出 94 种恶臭污染物质,按照化学组成可分为 5 大类:烃类、苯系物、卤代物、含氧化合物、其他(NH_3 、 H_2S 和 CS_2 等)。多数为国家控制的大气污染物质。其中检出浓度最高的为 NH_3 (1334~3802ppb)和烃类(131~224ppb),其次为含氧化合物(10~100ppb)和 H_2S (15~40ppb),而其他的 VOCs 组分的浓度都低于 1ppb。

(4) 转运站的主成分分析显示,除了甲基异丁酮、1,2-二氯甲烷、三氯乙烯和正戊烷,所有组分对 EC 的贡献都比较高,而 SR 和 UH 的主要致臭组分是以上四种,CP 和 CS 的主要组分为辛烷、环己烷、苯、二甲苯、丁酮、丙酮、异戊醇、乙酸乙酯。通过综合评分法筛选出徐浦中转站 20 种优先控制污染物。

(5) 老港填埋场臭气浓度检出最高的在垃圾填埋区(4500),所有 8 个监测点的臭气浓度都在 3500 以上,超出《恶臭污染物排放标准》GB/T 14554-93 的一、二、三级现有厂区的无组织排放标准。全区域检出的 H_2S 和 NH_3 的平均浓度为 0.24 mg/m^3 和 0.34 mg/m^3 , H_2S 的浓度超过《恶臭污染物控制标准》二级排放标准,而 NH_3 的浓度低于该一级排放标准。

(6) 填埋场检出的 VOC 组分中,含硫化物、含氧化合物、苯系物、烃类、其他 VOCs 组分分别占 TCC 的比例为,16%、34%、11.4%、30%、1%。分析各组分对恶臭浓度的贡献率,硫化物和含氧化合物是主要的两个贡献族,通过综合评分法筛选出了老港填埋场 11 种优先控制污染物。

(7) 国清堆肥厂各监测点的平均臭气浓度为 6062,其中最高的在发酵车间出为 8943,超《恶臭污染物排放标准》GB14554-93 规定的三级现有标准 70。在所有检测点

都检测到 NH_3 , 而 H_2S 只在 FWDP 检测出, NH_3 浓度整体低于《恶臭污染物排放标准》的二级控制标准 $1\text{mg}/\text{m}^3$, H_2S 的浓度控制标准的 5 倍。

(8) TVOCs 的检出浓度在 WC 点最高, 为 $284\text{mg}/\text{m}^3$, 其中主要为含氧化合物, 为 $277.89\text{mg}/\text{m}^3$ 。其次为 SFO 和 SP, TVOC 浓度分别为 $272\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $212\text{mg}/\text{m}^3$ 。通过做各组分对理论臭气浓度的比例, 发现堆肥厂的 9 个采样点, 含硫化合物和含氧化合物占绝对的贡献率, 前者平均贡献率为 40%, 后者为 44%。综合评分法筛选的优先控制污染物有 12 个。

(9) 六种药物抑制剂中, 都很好的抑制了垃圾中有机物的降解速率, 控制了垃圾的产气量, 其中硝酸钠和纳他霉素对恶臭的释放控制作用比较好。苯甲酸钠、硝酸钠和尼泊混合金酯对垃圾厌氧发酵过程 H_2S 的释放控制效果较好, 六种药剂对 NH_3 的释放具有一定的抑制作用, 但效果不明显。

(10) 实验结果显示, 四种生物除臭剂对恶臭都具有一定的控制作用, 其中 S1 和 N1 药剂的效果较好。另外, 生物药剂对恶臭的控制是一个起效慢, 持续时间长的过程, 因此, 适合生活垃圾填埋使用, 而不是用于垃圾收运阶段。此四类生物除臭剂对 H_2S 的去除效果不明显, 而对 NH_3 的去除效果较佳, 从反映初期的 10% 左右, 到第 5~7 天时的 39~53%。其中 EM 菌和粉状制剂的作用比较稳定。

6.2 建议

(1) 继续研究垃圾从收集到收运的不同阶段, 不同处理设施 (小区垃圾站、大型中转站、填埋场、堆肥厂、焚烧厂等), 不同季节气候, 地域等的生活垃圾恶臭释放规律, 丰富生活垃圾恶臭源解析数据库。

(2) 更深入的研究不同类别的除臭剂 (化学除臭剂、生物除臭剂等) 对恶臭组分的去除作用, 并针对目标明确的恶臭污染进行除臭剂进行优化或者开发。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局编, 中国统计年鉴-2015. 北京: 中国统计出版社.
- [2] 刘红梅. 城市生活垃圾焚烧厂周围环境介质中二恶英分布规律及健康风险评估研究[D].浙江大学,2013.
- [3] 黄鹏. 浅谈垃圾填埋二次污染的防治[J]. 环境科学与技术, 2005,28(02):145-146.
- [4] 师伟, 徐一沅, 郭鹏臻,等. 生活垃圾填埋场二次污染分析与防治[J]. 资源节约与环保, 2010,03(04):48-50.
- [5] 张耀庆. 垃圾燃烧发电防二次污染探索[J]. 中小企业管理与科技(下旬刊), 2014,01:317-318.
- [6] Allen M R, Alan Braithwaite A, Hills C C. Trace organic compounds in landfill gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(4):1054-1061.
- [7] 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.
- [8] 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(07):1804-1810.
- [9] Ziyang L, Mingchao W, Youcai Z, et al. The contribution of biowaste disposal to odor emission from landfills.[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, 65(4):479-484.
- [10] Lu W, Duan Z, Li D, et al. Characterization of odor emission on the working face of landfill and establishing of odorous compounds index[J]. Waste Management, 2015, 42(3):74-81.
- [11] 环境保护部. 2014 年 12369 环保热线举报案件处理情况[EB/OL].(2015-05-20). <http://www.chinaenvironment.com/view/ViewNews.aspx?k=20150520130617602>.
- [12] 徐捷,吴诗剑,夏凡等.填埋场挥发性有机物研究[J].环境科学与技术,2007, 30(4): 48-4.
- [13] 段振菡,陆文静.生活垃圾处理处置设施恶臭污染特征研究.见 (In):中国环境科学学会. 2013 中国环境科学学会学术年会浦华环保优秀论文集.昆明.
- [14] 郑玲芳,汪家骅.生活垃圾填埋场填埋气中挥发性有机物释放规律分析[J].环境污染与防治,2009,31(1):104-107.
- [15] Anna S R, Magdalena K, Elzbieta S C, et al. Analysis of odorous compounds at municipal landfill sites.[J]. Waste Management & Research the Journal of the International Solid Wastes & Public Cleansing Association Iswa, 2009, 27(10):966-975.

- [16] Fang J J, Yang N, Cen D Y, et al. Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification[J]. Waste Management, 2012, 32(7):1401-1410.
- [17] Yue D, Han B, Sun Y, et al. Sulfide emissions from different areas of a municipal solid waste landfill in China[J]. Waste management, 2014, 34(6): 1041-1044.
- [18] 张晶.典型生活垃圾填埋场恶臭污染特征研究[D].北京:清华大学,2012
- [19] Chiriac R., Morais J D A, Carre J., et al. Study of the VOC emissions from a municipal solid waste storage pilot-scale cell: comparison with biogases from municipal waste landfill site.[J]. Waste Management, 2011, 31(11):2294-2301.
- [20] Orzi V, Cadena E, D'Imporzano G, et al. Potential odour emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: Relationship with process and biological stability parameters[J]. Bioresource technology, 2010, 101(19): 7330-7337.
- [21] Scaglia B, Orzi V, Artola A, et al. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability[J]. Bioresource technology, 2011, 102(7): 4638-4645.
- [22] Chiriac R, Carré J, Perrodin Y, et al. Study of the dispersion of VOCs emitted by a municipal solid waste landfill[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(11):1926–1931.
- [23] Capelli L, Sironi S, Rosso R D, et al. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(30):7050-7058.
- [24] Gallego E, Roca F J, Perales J F, et al. Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS[J]. Waste Management, 2012, 32(12): 2469-2481.
- [25] Moreno A I, Arnâz N, Font R, et al. Chemical characterization of emissions from a municipal solid waste treatment plant.[J]. Waste Management, 2014, 34(11):2393-2399.
- [26] Anna S R, Magdalena K, Elzbieta S C, et al. Analysis of odorous compounds at municipal landfill sites.[J]. Waste Management & Research the Journal of the International Solid Wastes & Public Cleansing Association Iswa, 2009, 27(10):966-975.
- [27] Bruno P, Caselli M, Gennaro G D, et al. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers[J]. Waste Management, 2007, 27(4):539-544.
- [28] 史昕龙. 生活垃圾高效转运与污染控制技术研究[D]. 华东理工大学, 2013.
- [29] 王连生,王亘,韩萌等. 天津市城市垃圾臭气成分谱[J]. 城市环境与城市生态, 2009,22(2):19-23.
- [30] 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, 2013,35(5):854-859.

- [31] 杨伟华,张涛,邹克华,李伟芳等. 恶臭污染评价方法及来源识别研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(10): 173-176.
- [32] 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.
- [33] GB/T 14675-93., 1993. Standards on air quality - determination of odour - triangle odour bag method. Beijing: China standard press.
- [34] Pinjing, He, Jiafu, et al. Release of volatile organic compounds during bio-drying of municipal solid waste [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(5):752-759.
- [35] 胡名操.环境保护实用数据手册[M].北京:机械工业出版社,1990
- [36] 胡斌. 垃圾填埋场恶臭污染解析与控制技术研究[D].浙江大学,2010.
- [37] 张继光. 恶臭评估体系新技术研究[D].中国石油大学,2009.
- [38] GB14554-93, 恶臭物质排放标准[S].环境保护部, 1993.
- [39] 石磊.恶臭污染测试与控制技术[M].北京: 化学工业出版社, 2004:1-26.
- [40] Schlegelmilch M, Streese J, Biedermann W, et al. Odour control at biowaste composting facilities[J]. Waste Management, 2005, 25(9):917-927.
- [41] Rodica C, Jean C, Yves P, et al. Characterisation of VOCs emitted by open cells receiving municipal solid waste.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2):249-263.
- [42] 李元元. 垃圾卫生填埋场臭气排放规律及现场除臭效果和方案研究[D]. 华中科技大学, 2008.
- [43] 纪华. 垃圾填埋场恶臭气体产气机制及其动态变化研究[D]. 中国农业大学, 2004.
- [44] 蔡萱. 老港生活垃圾卫生填埋场恶臭控制措施[J]. 上海建设科技, 2015(4):65-67.
- [45] 王文婷. 生活垃圾转运站恶臭污染控制示范工程[D]. 华东师范大学, 2013.
- [46] Ujjaini S, Hobbs S E, Philip L. Dispersion of odour: a case study with a municipal solid waste landfill site in North London, United Kingdom.[J]. Journal of Environmental Management, 2003, 68(2):153-160.
- [47] Charlotte S, Peter K. Capacity for biodegradation of CFCs and HCFCs in a methane oxidative counter-gradient laboratory system simulating landfill soil covers.[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(22):5143-5149.
- [48] Ki-Hyun K. The averaging effect of odorant mixing as determined by air dilution sensory tests: a case study on reduced sulfur compounds [J]. Sensors, 2011, 11(2):1405-1417.
- [49] Zou S C, Lee S C, Chan C Y, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. Chemosphere, 2003, 51(9):1015-1022.

- [50] Dincer F, Odabasi M, Muezzinoglu A. Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography–mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1122(s 1–2):222-229.
- [51] 吕永,郑曼英.垃圾转运站恶臭污染物研究[J].*环境卫生工程*,2007,15(6):22-24.
- [52] 王文婷, 黄皇, 谢冰等. 上海市某生活垃圾中转站污染特征[J]. *城市环境与城市生态*, 2012(3):31-35.
- [53] Bruno P, Caselli M, Gennaro G D, et al. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers[J]. *Waste Management*, 2007, 27(4):539-544.
- [54] Baldasano J M, Carré J, Chiriack R, et al. Making of an analytical methodology of VOCs analysis in emissions from municipal solid waste landfills[J]. *Pollution atmosphérique*, 2002: 541-550.
- [55] Dai H, Kuroda K, Morishita K, et al. Key odor components responsible for the impact on olfactory sense during swine feces composting[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(101):2306-2310.
- [56] US-EPA, 1999a. Compendium Method TO-14, Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Cincinnati, USA.
- [57] 沈学优, 罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2002, 24(1):46-49.
- [58] 李湘中. 嗅觉测定技术的进展与恶臭污染管理政策的改进[J]. *环境科学*, 1999(2):107-109.
- [59] 沈培明,陈正夫,张东平. 恶臭的评价与分析[M]. 化学工业, 2005.
- [60] 吴希文. 动态嗅觉测试法及其精度管理[J]. *环境与可持续发展*, 2003(4):17-19.
- [61] 田秀华. 恶臭污染物的排放与监测 .城市环境与环境生态 [J], 2005, 18(5): 35-37
- [62] 肖琦,庞晓明,范辉. 影响三点比较式臭袋法测定臭气浓度的因素及其解决途径[J]. *广西科学院学报*, 2006, 22(1):497-498.
- [63] 罗皓杰,李森,方路乡. 恶臭(三点比较式臭袋法)测定中若干问题探讨[J]. *中国环境监测*, 2006, 22(6):35-36.
- [64] 李虎. 基于国际法的恶臭动态嗅觉仪研究[D]. 浙江大学, 2012.
- [65] Ms. M. Paduch. Draft European standard on determination of odour concentration by dynamic olfactometer. Edited by Jiang, Proceeding of the national workshop on Odour Measurement standardization(M). Sydney: UNSW: 1 997: 81-91.
- [66] Karak T., P. Bhattacharyya, T. Das,r.k. Paul, R.Bezbaruah, 2013. Non-segregated municipal solid waste in an open dumping ground: a potential contaminant in relation to environmental health. *International Journal of Environmental Science and Technology*.10, 503-518.

- [67] 吴文娟. 检测农产品挥发性气体的电子鼻研究[D]. 上海师范大学, 2011.
- [68] 史志存. 电子鼻及其应用研究[D]. 中国科学院电子学研究所, 2000.
- [69] 刘贺. 复合恶臭电子鼻系统设计[D]. 河北工业大学, 2014.
- [70] 张欢. 恶臭污染评价分级方法[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 24(3): 37-42.
- [71] 李伟芳. 国内恶臭污染物优先控制的筛选研究[J]. 上海环境科学, 2012, 31(1): 1-4.
- [72] 刘英会. 天津市恶臭污染优先污染物筛选研究. 第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集, 2012
- [73] 张红玉, 邹克华, 杨金兵等. 生活垃圾堆肥过程中恶臭物质分析[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2563-2567
- [74] Hartz K E, Klink R E, Ham R K. Temperature effects: methane generation from landfill samples[J]. J. Environ. Eng. Div., ASCE;(United States), 1982, 108.
- [75] Ying D, Chuanyu C, Bin H, et al. Characterization and control of odorous gases at a landfill site: A case study in Hangzhou, China[J]. Waste management, 2012, 32(2): 317-326.
- [76] Ko J Y, Phae C G, Park J S. Effect of Moisture Content on Direct Landfilling Prohibition of Organic Sludge[J]. Korean Journal of Environmental Health Sciences, 2007, 33(5): 470-477.
- [77] Zhong Zhon G Fan, Wang Ji. Municipal solid waste management & treatment (M). Beijing: China Peltro Chemical press, 2001, 243.
- [78] Shen Y. Selection of Covering Materials for Eco-engineering Restoration at Municipal Waste Landfill Sites[J]. Research of Environmentalences, 1997.
- [79] Wang Zong Ping, Tao Tao, Jin Ru Lin. Study on waste landfill leachate [J]. Environmental Science, 1999, 7(3): 32-39.
- [80] Sugahara T. Deodorization with Ku-ding-cha Containing a Large Amount of Caffeoil Quinic Acid Derivatives [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2004, 52(52): 5513-5518.
- [81] Yoshida N, Matsumoto M. Deodorant and deodorizing method: EP, EP0411206[P]. 1993.
- [82] 袁为岭, 黄传荣. 植物提取液处理恶臭气体的研究进展[J]. 化工环保, 2005, 25(6): 441-445.
- [83] 解清杰, 吴荣芳, 赵如今等. 国内植物提取液除臭剂的开发及其在污水厂的应用[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(23): 10161-10163.
- [84] Nakasaki K, Kwon S H, Tanaka H, et al. Suppression of malodor from garbage during storage periods by yeast producing fragrances[J]. Process Biochemistry, 2006, 41(9): 1932-1939.
- [85] 罗永华, 方向平, 曹渭等. 微生物除臭剂消除垃圾压缩中恶臭的效果评估[J]. 微生物学杂志, 2004, 24(5): 103-105.

- [86] 叶芬霞, 朱瑞芬, 叶央芳. 复合微生物吸附除臭剂的制备及其除臭应用[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8):254-257.

致 谢

三年的研究生生活即将结束，但这里的每一个人，每一件事，每一处的风景都给我留下了最美好和深刻的影响。这三年的时光是人生中过的最充实，生活最丰富的三年，在这里我真正的学会了很多东西，学会了怎么做科学研究，怎么独自解决问题，怎么为人处世。

在论文即将完成之际，真诚的感谢王罗春教授和楼紫阳教授，感谢两位导师在硕士期间对我生活和科研的指导、关怀和帮助。在论文的选题，课题的开展，以及论文的写作和修改过程中，两位导师以严肃的学术心态和诲人不倦的态度给予我细心的指导。在整个做课题的过程中，导师不仅教会了我如何培养科研的心态和思维，发现和解决问题的能力，写东西的技巧等等，还教会了我许多为人处世的道理。他们严谨的做事态度和孜孜不倦的工作心态将影响和激励我一生。在此谨向两位导师表示深深的敬意！

感谢课题组的战友们，师兄、师姐们在我硕士求学期间给予的热情帮助，让我更好完成课题的工作。感谢同班的同学在生活上的互相帮助。

感谢父母对我的无私奉献，是你们的支持和鼓励，是我顺利的完成了研究生的求学。

攻读学位期间取得的研究成果

- (1) **孙中涛**,楼紫阳*,王罗春. 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.
- (2) **孙中涛**,王亚琛,楼紫阳*,朱南文. Fenton 活化后污泥基炭的 H₂S 去除研究[A].第五届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集[C].,2014:7.
- (3) **Sunzhong tao**, Tai jun, Louziyang*, Wangluochun*, Fenglili, Zhouxuejun. The typical MSW odorants identification and the spatial odorants distribution in a large scale transfer station, Waste Management (Revised and Under Review)
- (4) Characterization of odor emission from MSW: Compared the monitoring result of full scale reactor and landfill.(in prepared)
- (5) 《城市餐厨垃圾收运管理与资源化技术》(参与编写),
- (6)楼紫阳,周抗寒,李安定,朱南文,黄寿强,袁海平,**孙中涛**. 一种空间站源分离尿液回收处理方法 (专利)
- (7) 楼紫阳,周抗寒,李安定,朱南文,袁海平,**孙中涛**,尹常凯.一种尿液和二氧化碳协同处理方法 (专利)

word版下载: <http://www.ixueshu.com>

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>
