

填埋场大气中化合物分析与恶臭指示物筛选

路鹏^{1,2}, 苏昭辉², 王亘³, 戴志锋^{1,2*}, 张宗正², 余长康², 刘竞^{2*}, 王志茹⁴, 秦莉⁵, 聂志峰⁵

(1. 清华大学固体废物处理与环境安全教育部重点实验室, 北京 100084; 2. 北京市环境卫生设计科学研究所, 北京 100028; 3. 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191; 4. 北京市朝阳区生活垃圾无害化处理中心, 北京 100018; 5. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 填埋场恶臭已成为城市周边的重要污染源, 在前期研究确定了填埋场内主要恶臭污染点基础上, 为了进一步分析恶臭污染扩散过程的化学物质组成并寻找特异指示性化合物, 利用 GC-MS 方法分析了填埋场作业面下风向不同扩散距离的大气恶臭污染物质谱, 并对各监测点的物质谱的相似性进行比较。结果表明, 以单环芳烃、烷烃和卤代烃类为代表的 19 种物质为填埋场大气中的共有化合物; 通过对各监测点样品物质谱的相似性分析, 发现下风向化合物组成受填埋作业面化合物组成的明显影响, 并确定以间二甲苯作为填埋场恶臭污染的标志化合物。

关键词: 填埋场; 恶臭; 化合物; 分析; 指示物

中图分类号: X512 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-0936-07

VOCs Analyzing and Odor Indicator Selecting in Ambient Air of Landfill Area

LU Peng^{1,2}, SU Zhao-hui², WANG Gen³, DAI Zhi-feng^{1,2}, ZHANG Zong-zheng², YU Chang-kang², LIU Jing², WANG Zhi-ru⁴, QIN Li⁵, NIE Zhi-feng⁵

(1. Key Laboratory for Solid Waste Management and Environment Safety, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Beijing Environmental Sanitation Engineering Research Institute, Beijing 100028, China; 3. Environmental Protection Key Laboratory of Odor Pollution Control, Tianjin 300191, China; 4. Domestic waste hazard Free Treatment Center of Chaoyang District, Beijing 100018, China; 5. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: The odor pollution of landfill is one of seriously pollutions in city ambient area. Main pollution points in the landfill area have been detected by preliminary research. For a particular purpose to recover the materials changing in odor dispersion process and to find out odor indication material, GC-MS method was used to detect materials in the different site at down wind direction. Then, similarity coefficient of VOCs (volatile organic compounds) composition between every two site were calculated and compared to look for changing regular of odor pollution in diffusion process. The odor pollution indicator material has been found in the materials that appeared in down wind direction of operation area and compared its' olfaction threshold. The results show that: there have 19 types of common materials in the landfill area, including monoaromatics, alkanes and halogenated compounds; Materials in the air of operation area site has marked influence on down windward direction air of landfill, and *m*-xylene has been selected as odor pollution indicator of landfill air by this research.

Key words: landfill; malodor; compound; analysis; indicator

恶臭污染是世界上的七大公害之一, 填埋场恶臭日益成为社会关注的焦点。本课题组对填埋场恶臭污染强度分布规律的研究证明: 作业面 (operation area) 是填埋场内的首要恶臭污染源, 污染强度沿作业面下风向方向逐渐降低^[1]。

对于填埋场大气环境中化学物质组成, 国内外学者做过的研究发现: 生活垃圾填埋场场界范围内及周边地区大气环境中的化合物组成与影响因素复杂^[2~8], 与城市大气污染物构成存在着明显的不同^[9, 10], 其中, 苯系物对于填埋场的恶臭污染具有一定的代表性^[2, 3, 11, 12]。目前, 恶臭污染判别与描述方法主要依靠人工嗅辨, 存在着一定的主观性与不确定性。能否借鉴食品检测中以大肠菌群作为单

一指标, 描述环境中微生物状况的方法, 选择填埋场大气中的某种恶臭指示物质, 以其浓度表示填埋场恶臭污染的强度, 无论从研究还是控制的角度均具有重要的意义。

本研究的主要目的是通过对填埋场及周边环境大气采样, 分析各采样点的物质构成与相似性, 进而筛选确定填埋场恶臭污染的指示物, 以期为进一步

收稿日期: 2010-04-19; 修订日期: 2010-06-10

基金项目: 清华大学固体废物处理与环境安全教育部重点实验室开放基金项目 (SWMES 2009-12); 北京市公益院所改革与发展重点学科建设项目

作者简介: 路鹏 (1969 ~), 男, 博士, 主要研究方向为固废处理技术, E-mail: lupeng531@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zfdai@mails.gucas.ac.cn; liujing@bjhks.org

的恶臭污染研究提供衡量判断的客观标尺。

1 材料与方法

1.1 采样位置

选择北京正在运行的某大型生活垃圾填埋场,其设计处理规模1 000 t/d,设计使用寿命 23 a,总占地面积 70 hm²,2002 年 12 月开始填埋生活垃圾,已运转 7 a。采样日期为 2009 年 3 月 18 日,采样时段为 11:00 ~ 13:00,风向东南,风速 2 m·s⁻¹,采样高度为距地面 1.5 m,气压 100 kPa,气温 27℃,相对湿度 10%。根据该填埋场恶臭污染实际状况选择了 6 个样点进行采样,分别为场内渗滤液提升井边(距井口 5 m 范围内)、填埋堆体边坡和作业面下风向 3 个不同距离的点(图 1)。

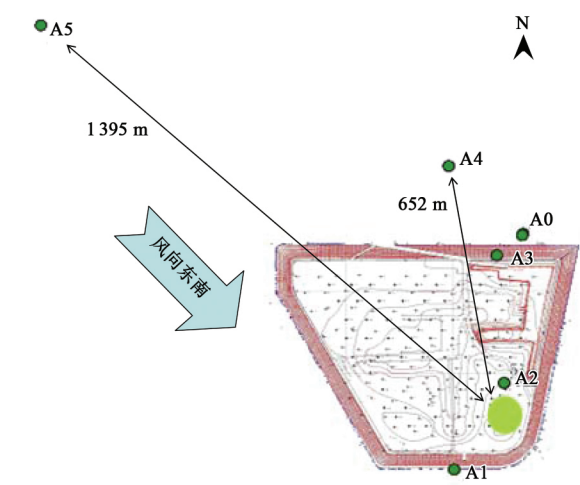


图 1 填埋场大气样品收集点示意

图 1 中,A1 为渗滤液提升井边,A0 为填埋气收集管口,沿着作业面恶臭扩散的方向分别设置了 A2、A4、A5 号 3 个采样点,距填埋作业面的直线距离分别为作业面、652 m 和 1 395 m。A3 采样点位于填埋堆体边坡上。

1.2 分析方法

采用 SOC-01 型采样装置(天津迪兰奥特环保科技有限公司生产)对填埋场环境大气取样,将采样袋放入密闭采样桶内,与采样桶的进气口连接,用真空泵抽取采样桶内的空气使其为负压,为平衡采样桶内的压力,样品气体通过进气口进入到专用采样袋内。样品在采集后 8 h 内完成气质联仪(GC/MS)分析。

委托国家环境保护恶臭污染控制重点实验室依

据 EPA TO-14 标准对采集的环境气体样品进行全分析。采用 Entench 7100 型预浓缩仪对气体样品进行浓缩,低温冷阱浓缩条件见表 1。

表 1 低温冷阱浓缩条件

Table 1 Concentration condition of cold trap		
一级冷阱	二级冷阱	三级冷阱
进样体积 400 mL	捕集阱温度 -20 ℃	捕集温度 -160 ℃
捕集阱温度 -150 ℃	预热温度 20 ℃	进样时间 2 min
预热温度 20 ℃	解析温度 180 ℃	烘烤时间 2 min
解析温度 20 ℃	解析时间 3.5 min	
烘烤温度 130 ℃	烘烤温度 190 ℃	
烘烤时间 5 min		

采用 Agilent 7890A 型气相色谱仪对解吸后的样品进行分析,分析条件为:色谱柱 DB-5 ms(60 m × 0.32 mm × 1.0 μm);载气 He(99.999%),1.5 mL/min;进样口温度 100 ℃;初始柱温 35 ℃;程序升温 5 ℃/min 升温到 150 ℃,维持 0 min;以 15 ℃/min 升温到 220 ℃,在此温度下维持 7 min,色谱总时间为 34.667 min;

质谱分析用 Agilent 5975C 型质谱仪,分析条件为:接口温度 280 ℃;EI 源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;扫描方式 Scan 和 SIM 同时扫描;质量范围 15 ~ 300 u;定量方式 内标法,选择离子定量;分析所使用的标准物质见表 2。以溴氯甲烷、二氟苯、氯苯 D5、溴氟苯为内标物。上述内标物在气相色谱图中保留时间依次分别为:9.79、12.38、19.61 和 22.917 min。

表 2 分析时采用的标准物质(44 种)

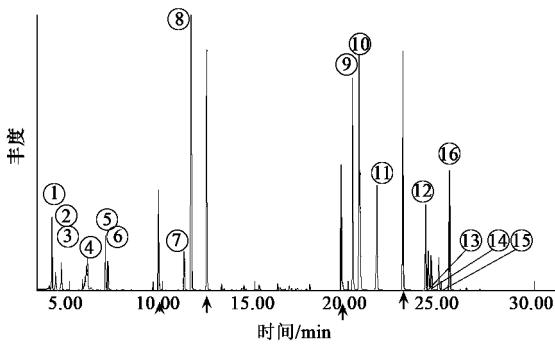
Table 2 Standard materials in GC-MS analyzing (44 materials)			
物质名称	物质名称	物质名称	物质名称
硫化氢	1,1-二氯乙烷	1-溴-2-氯乙烷	对二甲苯
氯乙烯	1,2-二氯乙烷	顺-1,3-二氯丙烯	间二甲苯
甲硫醇	三氯甲烷	二甲二硫醚	苯乙烯
溴甲烷	1,1,1-三氯乙烷	反-1,3-二氯丙烯	邻二甲苯
氯乙烷	1,2-二氯乙烷	甲苯	1,1,2,2-四氯乙烷
乙硫醇	苯	1,1,2-三氯乙烷	溴氟苯(内标)
1,1-二氯乙烷	四氯化碳	四氯乙烯	1,3,5-三甲苯
溴氯甲烷(内标)	二氟苯(内标)	1,2-二溴乙烷	1,2,4-三甲苯
甲硫醚	三氯乙烯	氯苯 D5(内标)	1,3-二氯苯
二氯甲烷	乙硫醚	氯苯	1,4-二氯苯
二硫化碳	1,2-二氯丙烷	乙苯	1,2-二氯苯

将采回的样品进行 GC-MS 分析,通过比较不同样点物质种类与浓度变化规律筛选填埋场恶臭污染指示化合物。

2 结果与分析

2.1 各采样点化合物分析结果

本次监测从 5 个监测点共分离出 145 种不同的化合物(因篇幅限制,另撰文发表),以 6 号采样点(下风向 652 m)的大气样品为例(图 2),色谱图上明显的物质峰有 16 个(GC-MS 分析结果有 51 种物质,未全列出),以苯、1,4-二甲基苯、1,3-二甲基苯、1,2-二甲基苯、1-乙基-3-甲基-苯、1-乙基-2-甲基-苯、1,3,5-三甲苯、1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯,共计 9 种单环芳烃为主. 另外,还含有二氟二氯甲烷、1,3-丁二炔、丁烷、戊烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷这 5 种卤代烷和烷烃,以及典型的含硫恶臭化合物二硫化碳(表 3).



向上箭头指示处为内标物峰
图 2 作业面下风向 652 m 处大气环境中 VOCs 的 SIM 扫描图

Fig. 2 Gas chromatographs of volatile organic compounds in air environment at sampling site of 652 m down wind from operation area

表 3 下风向监测点检出的部分化合物(A4 距作业面 652 m)

Table 3 Main volatile organic compounds in air environment at sampling site of 652 m down wind from operation area

编号	保留 时间/min	中文名	英文名	CAS 号	相似度/%	含量 /mg·m ⁻³
1	4. 061	二氟二氯甲烷	dichlorodifluoromethane	000075-71-8	90	—
2	4. 26	1,3-丁二炔	1,3-butadiyne	460-12-8	53. 6	—
3	4. 562	丁烷	butane	000106-97-8	62	—
4	5. 968	戊烷	pentane	000109-66-0	94	—
5	6. 917	二氯甲烷	methylene chloride	000075-09-2	94	0. 008
6	7. 07	二硫化碳	carbon disulfide	000075-15-0	83	0. 003
7	11. 174	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloro-ethane	000107-06-2	93	0. 013
8	11. 535	苯	benzene	000071-43-2	95	0. 031
9	20. 569	1,4-二甲基苯	1,4-dimethyl-benzene	000106-42-3	97	0. 084
10	20. 631	1,3-二甲基苯	1,3-dimethyl-benzene	000108-38-3	97	0. 086
11	21. 538	1,2-二甲基苯	1,2-dimethyl-benzene	000095-47-6	97	0. 044
12	24. 145	1-乙基-3-甲基-苯	1-ethyl-3-methyl- benzene	000620-14-4	94	—
13	24. 289	1-乙基-2-甲基-苯	1-ethyl-2-methyl- benzene	000611-14-3	93	—
14	24. 451	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethyl-benzene	000108-67-8	95	0. 003
15	24. 852	1,2,3-三甲苯	1,2,3-trimethyl-benzene	000526-73-8	91	—
16	25. 433	1,2,4-三甲苯	1,2,4-trimethyl-benzene	000095-63-6	91	0. 020

在多数(4 个及以上)监测点普遍出现的物质为 31 种(表 4),其中,2-甲基-丁烷、苯、丁烷、乙苯、己烷、异丁烷、甲基-环戊烷、邻二甲苯、戊烷、对二甲苯和甲苯这 11 种物质在 6 个监测点均出现,单环芳烃类达 5 种. 1,2-二氯乙烷、间二甲苯、3-甲基-己烷、3-甲基-戊烷、庚烷、甲基-环己烷、辛烷和丙烯这 8 种物质在 5 个监测点出现. 以上 19 种化合物均在 A2、A3、A4、A5 采样点出现. 可以认为是填埋场环境大气的特征化合物. 其中,苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、甲苯和间二甲苯这 6 种物质是明显带有异味的物质,在填埋场大气环境中(A1、A2、A3、A4、A5 监测点)普遍存在,因此可以得出填埋场可检测到的

异味有机化合物以单环芳烃为主.

从表 5 可以看出填埋气中所含有的化学物质种类数最多,其次是边坡,然后是作业面附近. 沿作业面下风向,随臭源点污染扩散距离增加 A2、A4、A5 点检出物质数量呈现下降态势. 作业面附近(A2 样点)与下风向 652 m 处共有的物质数量最多.

含硫化合物除硫化氢外,还有二硫化碳、1-甲硫基-丙烷、1-丙硫醇、2-甲硫基-丁烷、2-丁硫醇、2-丙硫醇、二甲二硫、甲硫醚、乙硫醇共 9 种物质,其中,二硫化碳分别在 A1、A2、A4 这 3 个点出现,硫化氢在 A0、A2 点出现. 其它物质各自分别出现于某一个监测点.

含氯的有机化合物有 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、1,2-二氯丙烷、1-氯-1,1-二氟-乙烷、氯乙烯、二氟二氯甲烷、1-氯-1-氟-乙烷、(Z)1,2-二氯乙烯、一氟二氯甲烷、氯丙烷、三氯甲烷、三氯氟甲烷共计 12 种。其中,1,2-二氯乙烷在 A1、A2、A3、A4、A5 共 5 个监测点检出,二氯甲烷在 A1、A2、A4、A5 共 4 个监测点检出,1,2-二氯丙烷在 A0、A2、A4 共 3 个点检出,其余含氯化合物均在单一监测点单独检出。

表 4 多个监测点共同出现的化合物¹⁾(4 个及以上)
Table 4 Common materials appeared on testing places(4 and more than 4 places)

序号	中文名	英文名	A0	A1	A2	A3	A4	A5	累计出现次数
1	2-甲基-丁烷	2-methyl-butane	1	1	1	1	1	1	6
2	苯	benzene	1	1	1	1	1	1	6
3	丁烷	butane	1	1	1	1	1	1	6
4	乙苯	ethylbenzene	1	1	1	1	1	1	6
5	己烷	hexane	1	1	1	1	1	1	6
6	异丁烷	isobutane	1	1	1	1	1	1	6
7	甲基-环戊烷	methyl-cyclopentane	1	1	1	1	1	1	6
8	邻二甲苯	<i>o</i> -xylene	1	1	1	1	1	1	6
9	戊烷	pentane	1	1	1	1	1	1	6
10	对二甲苯	<i>p</i> -xylene	1	1	1	1	1	1	6
11	甲苯	toluene	1	1	1	1	1	1	6
12	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloro-ethane		1	1	1	1	1	5
13	间二甲苯	1,3-dimethyl-benzene		1	1	1	1	1	5
14	3-甲基-己烷	3-methyl-hexane	1		1	1	1	1	5
15	3-甲基-戊烷	3-methyl-pentane	1		1	1	1	1	5
16	庚烷	heptane	1		1	1	1	1	5
17	甲基-环己烷	methyl-cyclohexane	1		1	1	1	1	5
18	辛烷	octane	1		1	1	1	1	5
19	丙烯	propene	1		1	1	1	1	5
20	1,2,4-三甲苯	1,2,4-trimethyl-benzene	1	1			1	1	4
21	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethyl-benzene		1	1	1	1		4
22	1-乙基-3-甲苯	1-ethyl-3-methyl-benzene		1	1		1	1	4
23	α 蒎烯	1R-alpha-pinene	1	1	1	1			4
24	2-甲基-1-丙烯	2-methyl-1-propene	1	1		1	1		4
25	2-甲基-己烷	2-methyl-hexane		1	1		1	1	4
26	2-甲基-戊烷	2-methyl-pentane			1	1	1	1	4
27	乙酸丁酯	acetic acid butyl ester		1	1		1	1	4
28	二氯甲烷	chloride methylene		1	1		1	1	4
29	乙醇	ethyl alcohol			1	1	1	1	4
30	己醛	hexanal			1	1	1	1	4
31	丙苯	propyl-benzene		1	1		1	1	4

1) A0 为填进气收集管口,A1 为滤液井,A2 为作业面,A3 为边坡,A4 为下风向 652 m,A5 为下风向 1 395 m

表 5 任意 2 个监测点之间共有物质数及监测点含有的化学物质总数
Table 5 Numbers of common species between two different samples and total species in every sampling sites

监测点位置	编号	A0	A1	A2	A3	A4	A5	物质总数
填埋气收集管口	A0	—	14	25	30	24	19	80
滤液井	A1		—	26	19	23	19	31
作业面	A2			—	31	39	30	55
边坡	A3				—	26	22	64
下风向 652 m	A4					—	30	51
下风向 1 395 m	A5						—	33

2.2 任意 2 个采样点之间物质谱的相似性分析

借用生态学中常用的相似性系数来比较不同采

样地点物质谱的相似性^[13],采用 Sprenson 系数进行相似性计算,即: $S_c = \frac{2a}{b + c}$

式中, S_c 为相似性系数, a 为 2 个采样点的共有化合物种数, b 和 c 分别为 2 个采样点的各自拥有的化合物种数.

通过计算各监测点样品之间的相似性系数可以明显看到(表 6):A2 与 A4 样品的物质谱之间具有最大的相似性,然后是 A4(下风向 652 m)与 A5(下风向1 395 m)之间,A2(作业面附近)与 A5(下风向

1 395 m)排在第 3 位. 可以证明作业面的物质组成对下风向物质组成具有最直接的影响,进一步验证了课题组前期的研究结论^[1]. 再向下排序,A1(滤液井)与 A2 之间、A1 与 A5 之间、A1 与 A4 之间相似性系数 > 1,可以看出渗滤液提升井对填埋场大气污染也有着较明显的贡献,但影响次于作业面. 此外,边坡与作业面之间的相似性也较大.

表 6 任意 2 个监测点之间物质谱相似系数¹⁾
Table 6 Coefficient of similarity of species every two samples

监测点	编号	A0	A1	A2	A3	A4	A5
沼气收集管口	A0	—	0. 34	0. 59	0. 71	0. 58	0. 51
滤液井	A1		—	1. 53 *	0. 67	1. 28 *	1. 46 *
作业面	A2			—	1. 09 *	2. 79 **	2. 14 **
边坡	A3				—	0. 83	0. 83
下风向 652 m	A4					—	2. 50 **
下风向 1 395 m	A5						—

1) * 表示相似性系数超过 1, **表示相似性系数超过 2

2.3 指示化合物筛选

前期研究表明,填埋场恶臭强度沿作业面向下风向地区有逐渐降低的趋势^[1],监测点物质组成相似性分析表明:作业面(A2)与下风向 652 m(A4)及 A5(下风向1 395 m)之间具有最大的相似性;同时,依据前期研究结果,A2、A4、A5 监测点恶臭强度是顺次逐渐下降的,三点处在恶臭强度逐渐降低的方向. 主要

针对物质在这 3 个点的浓度梯度变化进行比较,其余各点仅为参照. 受仪器检测限及标物限制,课题组仅对硫化氢、氯乙烯、二氯甲烷、二硫化碳、乙硫醇、1,2-二氯乙烷、苯、1,2-二氯丙烷、二甲二硫、甲苯、乙苯、对二甲基苯、间二甲基苯、邻二甲基苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯 16 种化合物进行比较,并列出各类化合物检知嗅阈^[14],进行比对(表 7).

表 7 填埋高强度臭源(作业区)不同距离的 VOCs 梯度变化¹⁾/mg·m⁻³
Table 7 Concentration changing of main volatile organic compounds in air environment at different sampling site at down wind direction from operation area/mg·m⁻³

序号	中文名	英文名	A0	A1	A2	A3	A4	A5	检知嗅阈
1	硫化氢	hydrogen sulfide	39. 100		0. 139				0. 000 6
2	氯乙烯	chloride ethene	18. 200						—
3	二氯甲烷	chloride methylene			0. 010		0. 008	0. 005	—
4	二硫化碳	carbon disulfide		0. 008	0. 004		0. 003		0. 712 5
5	乙硫醇	ethanethiol	0. 970						0. 000 008 7
6	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloro-ethane	0. 741	0. 013	0. 042		0. 013	0. 018	—
7	苯	Benzene	8. 600	0. 014	0. 022	0. 025	0. 031	0. 020	9. 401 8
8	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloro-propane	0. 107						—
9	二甲二硫	dimethyl disulfide			0. 008				0. 009 2
10	甲苯	toluene	6. 250	0. 081	0. 260	0. 059	0. 070	0. 636	1. 355 4
11	乙苯	ethylbenzene	18. 500	0. 073	0. 152	0. 159	0. 034	0. 162	0. 804 5
12	对二甲基苯	<i>p</i> -xylene	32. 800	0. 190	0. 331	0. 242	0. 084	0. 164	0. 274 5
13	间二甲基苯	<i>m</i> -xylene		0. 193	0. 336	0. 246	0. 086	0. 166	0. 195 8
14	邻二甲基苯	<i>o</i> -xylene	2. 890	0. 104	0. 138	0. 147	0. 044	0. 047	1. 798 2
15	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethyl-benzene			0. 002	0. 006	0. 003		0. 910 7
16	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethyl-benzene		0. 023	0. 021		0. 020	0. 003	0. 642 9

1) 表格中空缺表示该物质浓度低于检出限,嗅阈依据加藤龙夫等^[14]测定的结果;“—”表示该物质未标定嗅阈;物质按色谱出峰先后排序

在所有定量检测的单环芳烃中,苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯均具有明显的特征性气味,但在监测中大气环境中的苯、甲苯、乙苯和邻二甲苯的浓度均低于检出限(表 7)。同时,由于间二甲苯的检出限较低(0.1958 mg/m^3),因此,选取间二甲苯作为填埋场恶臭污染指示物。

研究中发现填埋气收集管口中的单环芳烃浓度远远高出其余监测点,因此,堆体内部的填埋气是这些 VOCs 物质的最原始来源。而 Chiriac 等^[15]长期研究结果表明暴露的作业面是填埋堆体内部 VOCs 释放的重要出口。该结论同样支持了研究小组得出的填埋作业面是恶臭强度最大的污染源点的前期研究结果^[1]。

3 讨论

关于恶臭污染指示物筛选的原则,课题组认为至少应包括 4 个方面,首先要求备选化合物在填埋场周边环境大气组成中具有代表性;其次,备选化合物结构具有一定的稳定性,在大气环境中降解时间较长,传布距离远;再次,备选化合物的嗅阈相对较低,人的嗅觉敏感;最后,备选化合物的毒性较大,对人体会造成一定的危害。筛选方法首先是比较作业面下风向各点大气环境化合物中的共有物质。然后再分析这些物质在不同传递距离上的浓度变化,挑选便于进行定量分析的物质。再根据其嗅阈最终确定指示化合物。

首先,实验分析结果支持苯系物是填埋场大气中重要化合物的观点,苯系物是填埋场大气环境中的标志性物质。Dincer 等^[9]通过对土耳其填埋场大气中 VOCs 物质研究发现:单环芳烃和卤代烃是填埋场的代表性物质,其组成与城市 VOCs 物质组成有明显差异,这种差异性突出表现在苯与甲苯的比率上;国内研究结果表明填埋场大气环境中单环芳烃的浓度远远高于城市道路车辆高峰期空气中同类 VOCs 污染物浓度,其检测结果相差一个数量级^[16]。徐捷等^[2]在分析了填埋场大气中 14 种 VOCs 物质后,发现苯、甲苯等单环芳烃类占总 VOCs 的比例高达 49.3%,其浓度与甲烷的浓度的趋势一致。邹世春等^[3]研究发现填埋场大气中以苯及苯的烷基取代物最多,除了萘与 2-甲基萘以外,单环芳烃有 30 种,占了检出物质总数的一半。Kim 等^[11]对韩国 4 个生活垃圾填埋场的填埋气检测也能得出同样的结论,他们发现含硫化合物浓度低于填埋气中的苯系物。Saral 等^[17]研究发现硫化物造成填埋场周边恶

臭污染的概率较低。同时,国内外研究结果均显示,虽然冬季的 VOCs 浓度比夏季低 1~2 个数量级,但是不论是冬季还是夏季,苯系物均为占优势的 VOCs 物质^[12, 18]。本实验也支持上述结果。苯系物在填埋场 VOCs 组成中占有重要地位,其代表性已成为不争的事实。

其次,苯系物是较难降解的化合物,相对分子质量 > 29。由于比空气重,具有贴地传播特性,不易向上扩散,容易造成周边地区的污染。同时,现有的技术条件下能够被定量检测,也使得其作为污染指示物具有可操作性。

再次,研究涉及的单环芳烃中,苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯均具有明显的特征性气味的化合物。在填埋场 VOCs 物质中,苯、甲苯与二甲苯浓度之间具有极高的相关性,揭示了 3 类苯系物产生机制上的相似性^[19]。这从理论上支持了选取苯、甲苯与二甲苯 3 类苯系物中的某一种化合物用做填埋场恶臭指示物质的方法。虽然甲苯是公认的填埋气含有的特征物质^[20],但是由于它的检出限相对较高(表 7),除填埋气收集口(A0)浓度高于嗅阈值外,其它各监测点均低于嗅阈,因此不适合作为恶臭污染的指示物质。进一步从浓度变化上看,二甲苯有随着扩散距离增加浓度降低的趋势,而苯、甲苯、乙苯的浓度下降趋势不明显。同时,间二甲苯在所有检出的苯系物中具有最低的嗅阈,容易被人感知。

最后,填埋场的苯系物不仅在 VOCs 总量上占优势,而且对人体危害较大,其中苯、甲苯、乙基苯与二甲苯(BETX)已经成为填埋场对人体健康风险评价的重要指标^[21]。

综上所述,并根据本研究所获得的结果,填埋场大气环境中的间二甲苯符合恶臭指示物筛选原则,可以作为恶臭污染指示化合物。由于恶臭污染具有瞬时性与阵发性的特征,因此,在进一步的研究中设计不同监测时段采样,可获得更加丰富的数据,有利于对 VOC 扩散状况的综合评价。

4 结论

(1)通过对填埋场大气样品分析与比较,发现以单环芳烃为代表的 19 种化合物是填埋场环境大气中的共有 VOCs 物质。

(2)各监测点大气样品检出物质的相似性分析结果支持填埋场作业面是填埋场恶臭污染主要来源的观点。

(3)发现间二甲苯对填埋场大气恶臭污染具有明显代表性,可以作为填埋场恶臭污染指示化合物.

参考文献:

[1] 路鹏,吴世新,王桂琴,等. 利用电子鼻与 GIS 技术确定填埋场内恶臭污染源[A]. 见: 包景岭,邹克华. 恶臭污染管理与防治技术进展 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 2010.

[2] 徐捷,吴诗剑,夏凡,等. 垃圾填埋场挥发性有机物研究[J]. 环境科学与技术, 2007, **30**(4): 48-50.

[3] 邹世春,张淑娟,张展霞,等. 垃圾填埋场空气中微量挥发性有机物的组成和分布[J]. 中国环境科学, 2000, **20**(1): 77-81.

[4] 沈培明,陈正夫,张东平,等. 恶臭的评价与分析[M]. 北京: 化学工业出版社,2005.

[5] 邹世春,郭洪中,张淑娟,等. 垃圾填埋场空气中微量挥发性有机污染物的分析[J]. 环境科学, 2000, **21**(2): 70-74.

[6] Urase T, Okumura H, Panyosaranya S,*et al.* Emission of volatile organic compounds from solid waste disposal sites and importance of heat management[J]. Waste Management Research, 2008, **26**(6): 534-538.

[7] Liu Q, Li M, Chen R, *et al.* Biofiltration treatment of odors from municipal solid waste treatment plants[J]. Waste Management, 2009, **29**(7): 2051-2058.

[8] Pierucci P, Porazzi E, Martinez M P, *et al.* Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant[J]. Chemosphere, 2005, **59**(3): 423-430.

[9] 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**(1-2): 222-229.

[10] 盛国英,傅家谟,成玉,等. 粤港澳地区大气中有机污染物初步研究[J]. 环境科学, 1999, **20**(4): 6-11.

[11] Kim K H, Choi Y J, Jeon E C, *et al.* Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(6): 1103-1112.

[12] Kim K H, Shon Z H, Kim M Y, *et al.* Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **150**(3): 754-764.

[13] 张懿锂 张雪梅. 植物区系地理研究中的重要参数——相似性系数[J]. 干旱区研究, 1998, **15**(1): 59-63.

[14] 加藤龙夫, 黑石智彦, 重田芳广著,董福来等译. 恶臭的仪器分析[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

[15] Chiriac R, Carr 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.

[16] 陆思华,白郁华,陈运宽,等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**(2): 127-130.

[17] Saral A, Demir S. Yildiz S, Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modelling approach[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(1): 338-345.

[18] 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.

[19] Dincer F, Muezzinoglu A. Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(22): 4210-4219.

[20] Rasi S, Veijanen A, Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants[J]. Energy, 2007, **32**(8): 1375-1380.

[21] Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **176**(1-3): 870-877.