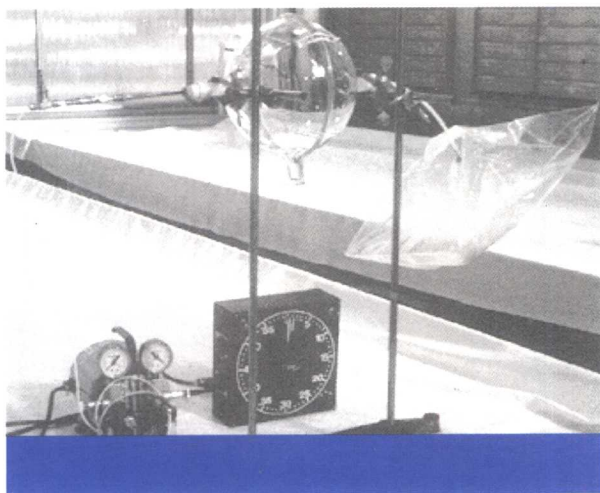


沈培明 陈正夫 张东平 等编著

恶臭的评价与分析



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

恶臭的评价与分析

沈培明 陈正夫 张东平 等编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

恶臭的评价与分析/沈培明, 陈正夫, 张东平等编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 7
ISBN 7-5025-7446-8

I. 恶… II. ①沈…②陈…③张… III. ①臭气-环境影响-评价
②臭气-环境影响-分析 IV. X512

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 076577 号

恶臭的评价与分析

沈培明 陈正夫 张东平 等编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 何 芳

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘 虹

*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 425 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7446-8

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

我很高兴能为长三角质谱界同仁合作执笔的《恶臭的评价与分析》写序。

《恶臭的评价与分析》既是作者从事恶臭科研工作的小结，又是长三角质谱界长期合作的结晶。特别要指出，在去年冬天由同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室、复旦大学分析测试中心、上海大学环境与化学工程学院三单位在同济大学共同举办了长江三角洲恶臭的分析与评价专题讨论会，会议肯定了“恶臭”是当前环境保护的热点，并认为出版《恶臭的评价与分析》专著有重大现实意义。专题讨论会追随这一热点问题进行了热烈的研讨，并为进一步修改书稿提出不少建设性的意见，为本书增添了光彩。

本书全面地介绍了恶臭评价理论、暴露评价的数学模式及此模式在城市垃圾和污水风险管理中的应用，讨论了恶臭治理原理，并详细论述了畜牧业恶臭物质的资源化问题。书中比较完整地描述了恶臭的嗅觉测定、仪器分析方法及恶臭污染源调查的采样布点技术。

同济大学污染控制与资源化研究重点国家实验室，长期以来支持长江三角洲地区的质谱学术活动，曾为中国质谱学会有机专业委员会上海分会立过一个多氯联苯研究项目，多氯联苯研究成果对长三角质谱学会《食品中危害残留物的现代分析技术》、《环境激素的分析与评价》的编写起了一定作用。《环境激素的分析与评价》一书问世后，同济大学污染控制与资源化国家重点实验室为推广环境激素分析技术继续向长江三角洲地区的质谱学会提供“雌性激素分

析”开放项目。

我支持和期待长江三角洲地区质谱界将分析领域最新成果编撰成书，愿这一系列专著的问世，为化学分析、环境保护工作者和其他科技人员提供参考新书。

顾国维

2005. 7. 18

顾国维教授：同济大学副校长，同济大学污染控制与资源化国家重点实验室主任，博士生导师

目 录

第一章 绪论	1
一、恶臭的概念	2
二、恶臭的来源	5
三、恶臭的危害	7
四、恶臭的研究历程	8
五、我国恶臭污染防控开展情况	10
参考文献	11
第二章 恶臭风险分析初探	12
第一节 恶臭的迁移	12
第二节 恶臭物质的变化	14
一、恶臭物质的光降解	14
二、生物降解	22
三、恶臭的化学转化	26
第三节 恶臭对人体健康的影响	30
一、恶臭对人体健康的影响	30
二、恶臭对人体健康危害的调查实例	31
参考文献	36
第三章 恶臭的污染源调查	37
第一节 恶臭污染源调查技术	37
一、污染源调查的目的	37
二、收集调查的资料	37
三、布点	39
四、采样量选择原则	41
五、分析测试	44
第二节 恶臭污染源调查的概况	49
第三节 恶臭污染源调查实例	52
一、水及废水中硫化物调查的目的	52
二、污染源的测试	52

三、硫化物调查结果与讨论	54
四、废水常规测试项目分析的结果	57
五、废水分析结果的数学处理	60
六、河水的恶臭与水质指标的相关性	65
七、小结	70
参考文献	71
第四章 恶臭污染暴露评价	72
第一节 恶臭污染扩散的数学模型	72
一、高斯扩散模型	72
二、计算机数学模型	75
三、恶臭扩散计算机数学模型应用实例	78
第二节 恶臭污染扩散的影响因素	80
一、气象条件对恶臭污染扩散的影响	81
二、地形地物对恶臭污染扩散的影响	88
三、其他因素	91
参考文献	95
第五章 恶臭的风险管理及其污染控制	97
第一节 恶臭风险评价与管理	97
一、恶臭的风险评价	97
二、恶臭的风险管理	99
第二节 城市污水处理的调查和评价	102
一、恶臭污染源调查	102
二、恶臭污染治理的技术改造评价	109
三、验证	111
第三节 畜牧业恶臭的污染资源化	116
一、畜牧业恶臭污染源调查的技术路线	116
二、畜牧场的恶臭源强	122
三、规模畜牧场的恶臭污染控制与资源化	123
第四节 垃圾恶臭的风险管理	131
一、城市垃圾分类及特点	131
二、垃圾处理处置方法	132
三、垃圾填埋场的恶臭污染评价	135
四、垃圾焚烧过程的恶臭控制技术要点	139
五、垃圾的清洁生产全过程	141
第五节 恶臭污染事故评价	143

一、九江恶臭污染事故	143
二、事故处理后的恶臭污染影响评价	143
参考文献	147
第六章 恶臭的感官分析	148
第一节 人类嗅觉探究	148
一、人体嗅觉器官的解剖	148
二、几种典型的嗅觉刺激理论	149
三、气味受体蛋白质与嗅觉过程	151
第二节 气味检测基础知识	153
一、物质的蒸气压及其在气液两相中的分配	153
二、物质的气味与其结构、性质的关系	154
三、人的嗅觉阈值和嗅觉疲劳	155
四、气味感觉强度与刺激强度的关系	157
第三节 气味特征的描述	159
一、浓度	159
二、强度	159
三、持久性	160
四、愉快、不愉快度	160
五、气味品质	161
六、气味的味觉和感觉	163
第四节 恶臭的感官分析方法	164
一、臭气强度法	164
二、臭气浓度法	164
三、测定方法简介	167
参考文献	182
第七章 恶臭的仪器分析	184
第一节 气相色谱法	184
一、气相色谱仪的主要检测器	185
二、分析恶臭物质适用的检测器	186
三、毛细管柱的选择	186
第二节 气相色谱-质谱法	195
一、气相色谱-质谱法进行恶臭成分分析的一般步骤	195
二、气相色谱-质谱法分析恶臭物质的仪器调谐问题	198
第三节 气相色谱-嗅觉计法	203
第四节 高效液相色谱法和离子色谱法	206

第五节 分光光度法	208
第六节 传感器和检测器	208
一、电化学传感器	208
二、金属氧化物半导体传感器	211
三、离子化检测器	211
四、红外检测器	214
五、便携式仪器选配指南	216
第七节 电子鼻	220
一、电子鼻的传感系统	220
二、鉴别系统的工作步骤	222
第八节 比色测量	223
一、比色管	224
二、自动比色测量系统	224
三、纸带和金属箔气体监测装置	225
四、斑点比色卡	225
参考文献	226
第八章 恶臭样品的采集与前处理	227
第一节 恶臭样品的采集	227
一、恶臭采样方法的分类	227
二、恶臭采样中的特殊要求	233
三、采样体积的计量	236
四、采样的效率及其影响因素	237
第二节 恶臭样品的前处理	240
一、气态样品的前处理	240
二、溶液吸收样品的前处理	241
三、吸附样品的前处理	242
四、低温冷凝浓缩样品的前处理	243
参考文献	244
第九章 环境空气中恶臭污染物的测定	246
第一节 环境空气中恶臭污染物的来源	246
第二节 环境空气中氨的测定	247
一、靛酚蓝比色法	247
二、亚硝酸盐分光光度法	250
三、离子选择电极法	253
四、离子色谱法	255

第三节 环境空气中脂肪胺类恶臭物质的测定	257
一、二甲胺的测定方法——二甲氨基二硫代甲酸铜比色法	257
二、脂肪胺类的分光光度法测定	258
三、环境空气中三甲胺的测定——气相色谱法	261
第四节 环境空气中含硫恶臭物质的测定	266
一、空气中甲硫醇的气相色谱测定方法	266
二、环境空气中二氧化硫的测定——甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光 光度法	269
三、二硫化碳的测定——二乙胺分光光度法	274
四、居住区大气中二硫化碳卫生检验法——气相色谱法	277
五、空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定——气相 色谱法	281
第五节 环境空气中醛类恶臭物的测定	288
一、空气中甲醛的测定——AHMT 分光光度法	289
二、环境空气中甲醛的测定——气相色谱法	292
第六节 钢罐采样-预冷浓缩-气相色谱-质谱测定空气中挥发性有 机物	295
一、应用范围	295
二、方法概述	298
三、仪器设备	299
四、采样前的准备	299
五、仪器方法	300
六、质控/质保	301
七、TO-17	302
参考文献	303
第十章 水体中恶臭物质的测定	304
第一节 水体的污染和恶臭物质的来源	304
第二节 恶臭物质——醛酮类物质的测定	305
一、甲醛的测定——乙酰丙酮分光光度法	305
二、水质 甲醛的测定——变色酸光度法	307
三、水中乙醛、丙烯醛的测定——气相色谱法	309
四、丙烯醛和丙烯腈——吹扫捕集气相色谱法	311
第三节 硫化物的分析	314
一、直接显色分光光度法	314
二、亚甲基蓝分光光度法	319

第四节 酚类化合物的分析	324
一、水质 苯酚-间甲等五种酚类化合物的测定——毛细管气相色谱法	325
二、酚类化合物的固相富集——气相色谱法	328
三、酚类化合物的测定——液相色谱法	329
第五节 微囊藻毒素的分析	332
一、简述	332
二、样品的制备	333
三、样品的测定	334
第六节 水中苯系物的测定	335
一、气相色谱法	335
二、顶空气相色谱法	338
第七节 水中吡啶的测定	341
一、巴比妥酸分光光度法	341
二、气相色谱法	342
第八节 脂肪酸类的检测	345
一、在水吸收溶液中 $C_1 \sim C_6$ 脂肪酸的测定	345
二、八种脂肪酸的分离和测定	345
第九节 毛细管色谱-质谱法测定水中挥发性有机物	346
一、范围与应用	346
二、方法概述	347
三、干扰和安全	348
四、仪器设备	348
五、试剂	349
六、样品的采集、保护及贮存	350
七、校正	351
八、测定步骤	351
九、精密度、准确度和方法的检测限	352
十、注意事项	352
参考文献	354
第十一章 城镇污水处理厂和垃圾填埋场排放恶臭污染物的测定	355
第一节 环境中恶臭物质含硫化化合物的测定	355
一、大气中甲硫醇的测定——对氨基二甲苯胺比色法	355
二、环境空气中硫醇的测定——气相色谱法	358

三、水质中硫化物的测定——碘量法	363
四、水质中二硫化碳的测定——二乙胺乙酸铜分光光度法	366
五、液上气相色谱法测定废水中的二硫化碳	369
第二节 环境中醛类恶臭物质的测定	370
一、环境空气中甲醛的测定——酚试剂分光光度法	370
二、环境空气中丙烯醛的测定——4-己基间苯二酚分光光度法	374
三、环境空气中乙醛的测定——气相色谱法	377
四、醛和酮的液相色谱法	381
第三节 苯胺的测定	383
一、水中苯胺的测定—— <i>N</i> -(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	383
二、大气中苯胺的测定——气相色谱法	386
三、环境空气中苯胺的测定——高效液相色谱法	389
第四节 环境空气中吡啶的测定	392
一、吡啶的测定——氯化氰-巴比妥酸分光光度法	393
二、环境空气中吡啶的测定——气相色谱法	395
第五节 胺类恶臭物质的测定	398
一、水质中三乙胺的测定——溴酚蓝分光光度法	398
二、空气中一甲胺的测定——硝基苯胺重氮比色法	400
参考文献	402
第十二章 食品中恶臭物质的测定	403
第一节 食品的腐败变质与恶臭物质的关系	403
一、食品腐败变质的实质	403
二、腐败变质食品对人体健康的影响	405
三、如何鉴定食品的腐败变质	406
第二节 水产品及其制品中恶臭物质的分析	407
一、挥发性盐基氮的测定	407
二、半微量定氮法	408
三、微量扩散法	410
第三节 不挥发性腐败胺的分析	411
一、组胺的测定	411
二、不挥发性腐败胺的测定	415
三、鱼肉类食品中三甲胺氮的测定——比色法	418
四、鱼肉类食品中三甲胺氮的测定——气敏电极法	420
第四节 吡啶的分析	422

一、二甲氨基苯甲醛比色法	422
二、气相色谱法	425
三、液相色谱法	427
第五节 黄嘌呤氧化酶的分析	428
第六节 肉、禽与水产罐头中硫化氢的测定	431
第七节 油脂中恶臭物质的分析	431
一、单油脂中酸价的测定	432
二、油脂中过氧化值的测定	434
三、油脂中羰价的测定	436
四、猪油中丙二醛测定	437
第八节 植物中恶臭物质的分析	439
一、尿素的测定——脲酶测定法	439
二、尿素的测定——二甲氨基苯甲醛比色法	441
三、脱水大蒜中挥发性有机含硫化合物的测定方法	442
参考文献	444
附录 1 探讨恶臭分析质量保证措施	445
一、恶臭实验室和实验器材的筹备	446
二、恶臭监测分析人员的培训	447
三、恶臭成分分析中的质量控制要点	449
参考文献	451
附录 2 水体中恶臭物质浓度的测定与计算	452
一、水体中恶臭物质浓度的测定	452
二、恒温后被测物质在气相中的量	452
三、恒温后被测物质在液相中的量	453
四、公式探讨	454
后记	457

第一章 绪 论

当今一个重要的环境问题——恶臭污染已引起人们的注意。在一些发达国家中，人们对恶臭投诉的比例已越来越高。如在澳大利亚，对恶臭的投诉占环境污染总投诉的 91.3%；在美国，占全部空气污染投诉的 50% 以上；在日本为仅次于噪声的第二位^[1]。图 1-1 和图 1-2 分别是加拿大亚伯特省 2002 年、新西兰首都惠灵顿 2001/2002 统计年度中污染投诉类型比例图，其中恶臭投诉占了 56% 和 69%^[2,3]。在我国，恶臭污染事故也时有发生（表 1-1），已引起有关部门的重视。

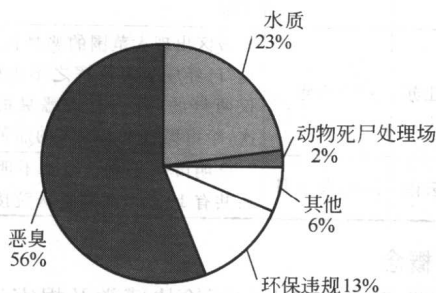


图 1-1 加拿大亚伯特省 2002 年污染投诉分类

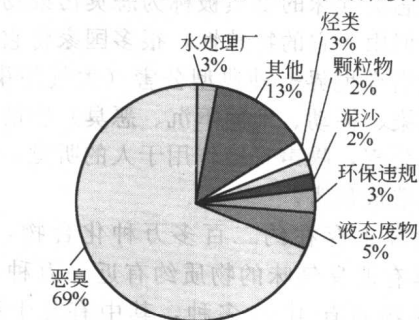


图 1-2 惠灵顿 2001/2002 年污染投诉分类

表 1-1 我国部分恶臭污染事件

上海某厂二硫化碳泄漏事件	上海	1987 年 5 月	某化纤厂玻璃纸车间发生泄漏事故,稀硫酸、二硫化碳及其他气体大量溢出,导致在场工人当场昏迷,经诊断为急性二硫化碳中度中毒
九江恶臭事件	江西	1988 年 11 月	九江市区发生大面积恶臭污染,环境大气中出现一种具有强烈刺激性的气体,其气味类似鼯鼠释放的臭味,含有烂洋葱、烂大蒜的臭味,使人呼吸困难,出现胸闷、头晕、作呕、血压降低等症状和体征;经过现场调查,于 12 月 1 日上午找到了造成此次大气污染的主要污染源:九江炼油厂废气燃烧火炬,废气中含的有机硫化物燃烧不完全,排放入大气所致
厦门路达恶臭事件	福建	1990 年	厦门路达工业有限公司擅自将黄铜铸造车间迁入市区,与该厂一路之隔的福建省体育学院从此时常受到恶臭气体的侵袭,不少师生夜里经常不能入眠,口干、喉痛、咳嗽、胸闷等病症增多,一些班级无法正常训练,大运动量项目成绩下降
南京恶臭事件	江苏	2001 年	城区出现大范围的恶臭污染。两年以来,“恶臭”已经成为南京挥之不去的“城市之痛”。仅仅两年的时间,有关恶臭的投诉已高达 1763 次,给市民带来了很大的痛苦
昆明女子中学恶臭事件	云南	2003 年 9 月	昆明市女子中学遭到不明恶臭气体袭击,前后共有 19 名学生住进医院接受治疗

一、恶臭的概念

一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快感觉及损害生活环境的气味统称为恶臭,具有恶臭气味的物质被称为恶臭污染物。恶臭是大气污染的一种形式,但由于它的特殊性,很多国家将它作为单列公害对待。恶臭已成为当今世界七种典型公害(大气污染、水质污染、土壤污染、噪声污染、振动、地面下沉、恶臭)中的一种。恶臭与噪声一样均属感觉公害,噪声直接作用于人的听觉,而恶臭直接作用于人的嗅觉给人造成危害。

迄今为止,地球上存在约二百多万种化合物,其中大约 $1/5$ 具有各种气味,具有恶臭气味的物质约有近一万种,凭人的嗅觉即可感觉到的恶臭物质有 4000 多种,其中有几十种对人的危害较大^[4]。纵观这些恶臭物质,除了氨、硫化氢等少数无机化合物

外，绝大多数是有机物。有机恶臭物质中，除了有机物必有的碳（C）及绝大多数有的氢（H）以外，硫（S）、氮（N）、氧（O）和氯（Cl）是恶臭物质中常见的组成元素。有机恶臭物质常含有羟基（—OH）、羰基（ >C=O ）、羧基（—COOH）、氨基（—NH₂）、巯基（—SH）等官能团，组成酚、醇、醛、酮、羧酸、胺、硫醇、硫醚等化合物。表 1-2 是常见恶臭物质的分类及其气味性质^[5]。

表 1-2 常见恶臭物质的分类及气味性质

分 类			主要物质	气味性质
无机物	含硫化化合物		硫化氢、二氧化硫、二硫化碳	腐蛋臭、刺激臭
	含氮化合物		二氧化氮、氨、碳酸氢铵、硫化铵	刺激臭、尿臭
	卤素及其化合物		氯、溴、氯化氢	刺激臭
	其他		臭氧、磷化氢	刺激臭
有机物	烃类		丁烯、乙炔、丁二烯、苯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、萘	刺激臭、电石臭、卫生球臭
	含硫化化合物	硫醇类	甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、二异丙硫醇、十二碳硫醇	烂洋葱臭、烂甘蓝臭
		硫醚类	二甲二硫、甲硫醚、二乙硫、二丙硫、二丁硫、二硫苯	烂甘蓝臭、蒜臭
	含氮化合物	胺类	甲胺、二甲胺、三甲胺、乙二胺、二乙胺	烂鱼臭、腐肉臭、尿臭
		酰胺类	二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、酪酸酰胺	汗臭、尿臭
		吡啶类	吡啶、 β -甲基吡啶	粪臭
		其他	吡啶、丙烯腈、硝基苯	芥子气臭
	含氧化合物	醇和酚	甲醇、乙醇、丁醇、苯酚、甲酚	刺激臭
		醛	甲醛、乙醛、丙烯醛	刺激臭
		酮和醚	丙酮、丁酮、己酮、乙醚、二苯醚	汗臭、刺激臭、尿臭
		酸	甲酸、乙酸、酪酸	刺激臭
		酯	丙烯酸乙酯、异丁烯酸甲酯	香水臭、刺激臭
		其他	甲基氯、二氯甲烷、三氯乙烷、四氯化碳、氯乙烯	刺激臭
	卤素化合物	卤代烃	甲基氯、二氯甲烷、三氯乙烷、四氯化碳、氯乙烯	刺激臭
		氯醛	三氯乙醛	刺激臭

作为大气污染的一种形式，恶臭具有相同于大气污染的一些特性，如以空气作为恶臭的传播介质、通过呼吸系统对人体产生影响等。同时，恶臭又具有以人的嗅觉感知为判断标准的特殊性，因而恶臭污染具有不同于其他污染的许多特性。

第一，恶臭物质的嗅阈值往往很低。使人感觉到某种气味存在的最小臭气物质浓度称为嗅阈值，表 1-3 列了一些典型恶臭物质用三点比较式臭袋法确定的嗅阈值。从表中可知，大多数恶臭物质的嗅阈值的体积分数达到 10^{-9} 。由于恶臭物质的浓度一旦超过嗅阈值，大都会使人觉察并感到不快，因此，恶臭污染事故中，恶臭物质的浓度往往很低，给分析测试带来一定的难度。

表 1-3 某些恶臭物质的嗅阈值 单位： 10^{-9}

物质名称	检知阈值	物质名称	检知阈值
甲硫醇	0.07	三甲胺	0.027
甲硫醚	3.0	异戊醛	0.069
二甲二硫	2.2	硫化氢	0.41

第二，恶臭污染程度与人的感觉强度并不是成线性关系。人对恶臭的感觉强度与恶臭物质浓度的关系可用 Weber-Fechner 法则描述，即人类的嗅觉强度与恶臭物质浓度的对数成比例（一定范围内）。也就是说，当某种场合的恶臭物质浓度降低 90% 时，人的感觉仅仅降低了一半。所以，即使大部分恶臭成分被除去，在人的嗅觉中并不会感到相应程度的减少或减轻。因此，对于恶臭防治效果来说，受害者并不是要求减少恶臭，而是要求没有恶臭，从这点来看，气味的彻底消除及恶臭尾气净化技术、设备的开发相对困难一些。

第三，恶臭污染往往不是单一组分，而是多种成分组成的复合臭。除了一些工厂企业原材料泄漏外，在很多情况下，我们闻到的臭味往往是由多种低浓度恶臭物质组成的复合臭度（如垃圾焚烧、下水道污水、养殖加工、石油、化工等排放的恶臭）。这种复合臭度并不是各种单一物质气味的简单叠加，而是各种气味相抵、相加、促进等多重作用结果的反映。正是这一特殊性，对一种或几种污染组分进行恶臭评价，往往无法体现恶臭污染的真正