

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

序	郝郑平 (4503)
南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征	安俊琳, 朱彬, 李用宇 (4504)
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析	翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 王亘, 翟友存 (4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析	杨辉, 朱彬, 高晋徽, 李用宇, 夏丽 (4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算	崔虎雄 (4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响	韩丽, 王幸锐, 何敏, 郭卫广 (4535)
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策	黄碧捷 (4543)
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究	段菁春, 彭艳春, 谭吉华, 郝吉明, 柴发合 (4552)
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价	李雷, 李红, 王学中, 张新民, 温冲 (4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估	张银, 王秀艳, 高爽 (4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究	王浙明, 徐志荣, 叶红玉, 许明珠, 王晓星 (4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险	谭冰, 王铁宇, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征	崔如, 马永亮 (4585)
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价	曾培源, 李建军, 廖东奇, 涂翔, 许玫英, 孙国萍 (4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价	陈小开, 程赫明, 罗会龙 (4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究	何万清, 聂磊, 田刚, 李靖, 邵霞, 王敏燕 (4605)
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价	房增强, 甘平, 杨乐, 戴子瑜, 祁世鸿, 贾建丽, 何绪文 (4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征	甘平, 杨乐巍, 房增强, 郭淑倩, 于妍, 贾建丽 (4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究	杜平, 王世杰, 赵欢欢, 伍斌, 韩春媚, 房吉敦, 李慧颖, 细见正明, 李发生 (4627)
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响	胡林, 邱兆富, 何龙, 宴颖, 吕树光, 隋倩, 林匡飞 (4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律	陈锡超, 罗茜, 陈虎, 魏孜, 王子健, 许科文 (4642)
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价	陈峰, 徐建芬, 唐访良, 张明, 阮东德 (4649)
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性	郭斌, 律国黎, 任爱玲, 杜昭, 邢志贤, 韩鹏, 高博, 刘淑娅 (4654)
新型生物滴滤填料性能评价	梅瑜, 成卓韦, 王家德, 活泼 (4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究	张超, 赵梦升, 张丽丽, 陈建孟 (4669)
BF 和 BTF 工艺去除 DCM 性能比较	潘维龙, 於建明, 成卓韦, 蔡文吉 (4675)
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究	王家德, 郑亮巍, 朱润晔, 俞云锋 (4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究	朱润晔, 郑亮巍, 毛玉波, 王家德 (4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究	蔡道飞, 黄维秋, 王丹莉, 张琳, 杨光 (4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙炔废气的研究	沙昊雷, 杨国靖, 夏静芬 (4701)
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究	杜娟, 栾志强, 解强, 叶平伟, 李凯, 王喜芹 (4706)
内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析	吴宏章, 黄维秋, 杨光, 赵晨露, 王英霞, 蔡道飞 (4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究	李靖, 王敏燕, 张健, 何万清, 聂磊, 邵霞 (4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学	陈长伟, 于艳科, 陈进生, 何焜 (4724)
KrBr ⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体	赵洁, 刘玉海, 韦连梅, 叶招莲, 张善端 (4734)
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究	颜鲁春, 刘杰民, 付慧婷, 孙媛, 林文辉 (4743)
挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究	江梅, 张国宁, 任春, 邹兰, 魏玉霞 (4747)
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善	江梅, 张国宁, 邹兰, 魏玉霞, 张明慧 (4751)
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究	王铁宇, 李奇峰, 吕永龙 (4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究	王强, 周刚, 钟琪, 赵金宝, 杨凯 (4764)
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估	牟桂芹, 隋立华, 郭亚逢, 马传军, 杨文玉, 高阳 (4771)
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展	谢军飞, 李延明 (4779)
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究	刘昌新, 王宇飞, 郝郑平, 王铮 (4787)
《环境科学》第34卷(2013年)总目录	(4792)
《环境科学》征订启事 (4717) 《环境科学》征稿简则 (4742) 信息 (4528, 4626, 4693, 4700)	

基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究

何万清, 聂磊, 田刚, 李靖, 邵霞, 王敏燕

(北京市环境保护科学研究院, 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)是 PM_{2.5} 和臭氧生成的重要前体物之一, 而 VOCs 组分不同, 对大气反应的贡献也不同. 烹调油烟排放的 VOCs 作为大气中 VOCs 的重要来源之一, 其化学成分随所选用的食用油种类、食品种类、烹调方式、加热温度等的不同有很大差异. 从对食用油的烧杯加热实验入手, 简化模拟烹调油烟发生情景, 以油温和油品为变量, 采用 Tenax 吸附管采样, 热脱附-气相色谱-质谱法(GC-MS)对不同油品在不同温度下加热产生的 VOCs 进行组分分析, 根据谱库检索和图谱解析, 利用面积归一化的半定量法, 对各条件下油烟 VOCs 的具体组分进行了初步的定性和定量.

关键词: 烹调油烟; VOCs; 组分; 定性和定量; GC-MS

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4605-07

Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS

HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, LI Jing, SHAO Xia, WANG Min-yan

(National Urban Environmental Pollution Control Engineering Research Center, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are key precursors of ozone and secondary organic aerosols in air, and the differences in the compositions of VOCs lead to their different contribution to atmospheric reaction. Cooking oil fume is one of the important sources of atmospheric VOCs, and its chemical compositions are distinct under different conditions of oil types, food types, cooking methods and heating temperatures etc. In this study, the production of cooking oil fume was simulated by heating typical pure vegetable oils (peanut oil, sunflower oil, soybean oil, olive oil and blend oil) at different temperatures in beakers to investigate the chemical compositions of VOCs. The emitted VOCs were sampled with a Tenax adsorption tube and analyzed using GC-MS after thermal desorption. According to spectral library search and map analysis, using area normalized semi-quantitative method, preliminary qualitative and quantitative tests were conducted for the specific components of VOCs under different conditions.

Key words: cooking oil fume; volatile organic compounds(VOCs); chemical composition; qualitative and quantitative; GC-MS

烹调油烟是指食物烹饪和食品生产加工过程中挥发的油脂、有机质及热氧化和热裂解产生的混合物^[1,2]. 从形态组成上看, 主要由气溶胶(颗粒物)和气相物质组成, 其中气溶胶主要以液体气溶胶和固体气溶胶形态存在, 粒径在 0.010 ~ 10 μm 之间, 可长时间悬浮于空气中^[3~6], 黏度较大, 但通过烟机等设备的初级处理, 大部分的气溶胶被吸附或收集起来, 危害不大. 气态污染物主要是一些挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs), 是居室空气的主要污染物之一, 同时也是气味的主要来源, 其组成十分复杂^[7].

目前在城市大气污染源中, 餐饮服务性行业油烟污染和工业污染源及汽车尾气污染一并成为主要的污染源. 城市的环境污染投诉中餐饮服务行业油烟污染投诉占总投诉量的 50% 左右^[8]. 餐饮油烟对大气环境的影响是多方面的. 首先它是 PM_{2.5} 的直接排放源; 其次油烟中含有多种挥发性有机物, 可以与环境中的氮氧化物发生反应, 增强大气的氧

化性, 会导致以臭氧超标为特征的光化学污染事件, 并加速二次颗粒物的形成; 再次, 油烟的排放还会影响大气能见度^[9].

此外, 油烟中的 VOCs 所表现出的毒性、刺激性、致癌作用和具有特殊的气味能导致人体产生种种不适反应, 并对人体健康造成极大的危害. 流行病学调查资料和动物实验表明, 它是肺癌发生的可疑因子^[10~12]. 新加坡学者报道^[13], 厨房经常充满油烟雾是新加坡非吸烟女性过敏性鼻炎和其他呼吸系统症状的危险因素, 并对非吸烟女性的肺功能有影响, 每周参加 3 次以上烹调的非吸烟女性的 FEV1 明显降低. 周亚美^[14]、陈华等^[15]的研究发现, 烹调油烟能影响有机体的细胞免疫、巨噬细胞功能、抗肿瘤效应、免疫监视功能, 从而使免疫功能下降.

收稿日期: 2013-07-01; 修订日期: 2013-08-19

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8112015)

作者简介: 何万清(1983~), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: wanqing888@126.com

叶琳等^[16]对 154 名宾馆从业人员的健康状况进行了调查,得出结论:烹调油烟可抑制职业接触人群的体液免疫功能。

近年来,国内外对餐饮源的排放特征也做了一些研究^[17~24],但对餐饮源 VOCs 的污染规律研究还不够深入。烹调油烟排放组分复杂,影响因素众多,不同食材、不同加热温度、不同油品种类、或不同烹调方式等对 VOCs 的组分都有影响。因此本实验通过烧杯加热食用油来简化模拟实际烹饪过程,并通过控制油温和油品的方式来模拟烹炒和煎炸过程,对烹调油烟中的 VOCs 进行单独采样,采用吸附/热脱附-GC-MS 法^[25]对不同种类的食用油在不同设定温度下加热排放的 VOCs 化学组分进行鉴定和比较分析,研究油温和油品对 VOCs 排放组分的影响。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和材料

1.1.1 实验仪器

Agilent 7890 A 气相色谱仪:美国 Agilent 公司; Agilent 5975C 质谱检测器:美国 Agilent 公司; Unity series2 热脱附仪:英国 Markes 公司; Ultra series2 自动进样器:英国 Markes 公司; TC-20 Tube Conditioner:英国 Markes 公司; 油烟发生装置(非标)。

1.1.2 实验材料

根据商场和超市食用油销售调研情况,选择食品烹饪中常用的调和油、大豆油、葵花籽油和花生油作为研究试材,同时选取国外使用较多的橄榄油进行中外对比研究,具体使用材料如下:鲁花 5S 压榨一级花生油;多力 100% 纯正葵花籽油;金龙鱼精炼一级大豆油;金龙鱼第二代食用调和油;欧丽薇兰特级初榨橄榄油。

1.2 样品采集

1.2.1 采样流程

用密闭铁皮箱、双层铁皮电炉、温控系统组建食用油加热温度控制装置,装置的一侧用鼓风机鼓入一定流量($40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)的环境空气,使箱体内部的气体混合均匀。设定 5 个油烟发生温度,分别为 130、160、190、220、260℃^[26],每个温度采集 5 个

样品。采样高度 1.5 m,距离油面 0.5 m,加热油量为 150 g 新的食用油,采样流量为 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

首先调试实验装置系统,测试实验装置的密闭性。确保实验系统密闭无泄漏后,在烧杯正上方约 0.5 m 处的采样口装上干净的不锈钢金属滤筒,开启电源,开始加热,加热产生的油烟气先经过金属滤筒过滤,然后用大气采样仪抽取油烟气样品进入内填充 Tenax 吸附剂的吸附管中,并同时采集环境空气样品以测量环境空气本底值,每个样品吸附 10 min,采样流程如图 1 所示。每次采集样品前,将吸附管老化 30 min,老化后进行吸附管的空白实验测试,确保老化后的吸附管空白在 0.1% 以下。

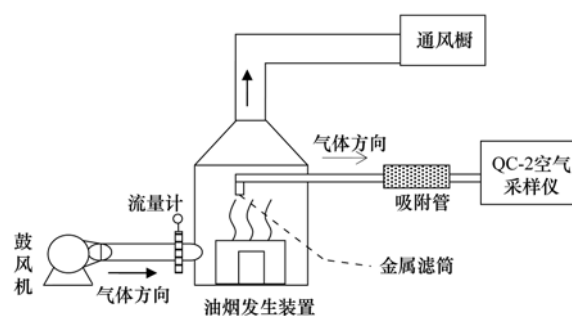


图 1 采样流程示意

Fig. 1 Flow chart of sampling

1.2.2 采样时间方案

本研究中油烟 VOCs 的采样时间方案为固定时间的不等间隔采样。将食用油加热到 $T_{\text{设}}$,并保持在 $T_{\text{设}} \pm 5^\circ\text{C}$,由于食用油加热升温过程迅速,通过前期的实验摸索,食用油最晚在加热 30 ~ 40 min 后可达 $T_{\text{设}}$ 并稳定。通过前期吸附管穿透实验,发现在 260℃ 条件下加热,吸附管可以采集样品 30 min 而不被穿透^[27]。但为了捕捉前期加热升温过程 VOCs 的变化情况,设定前期升温过程采样间隔较为密集,且采样时间设置为 10 min。因此在食用油总共加热的 120 min 内,从 $t=0$ 食用油加热开始到 $t=10 \text{ min}$ 为采集的第一个样品(Sample 1),之后每间隔 5 min 采集 Sample 2 和 Sample 3;加热温度达到稳定后,每间隔 30 min 再采集 Sample 4 和 Sample 5,每个样品的采集时间均为 10 min。采样时间设计方案如图 2。

1.3 样品分析

本研究参照美国 EPA TO-17^[25]的方法采集和



图 2 采样时间方案轴

Fig. 2 Sampling timeline

分析烹调油烟中 VOCs 的组分. 实验过程中采用 Tenax 吸附管采集 VOCs 气体, 采集好的吸附管放入自动进样器中, 进行热脱附-GC-MS 分析.

1.3.1 二级热解析工作过程及条件

本实验热脱附采用的是自动进样器的二级热解析, 其解析过程和条件如下: 以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量在 150°C 条件下先预吹扫 1 min, 然后以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量在 250°C 条件下进行吸附管解析, 解析时间为 5 min, 解析出的样品气体迅速进入冷阱并在 -10°C 下冷冻, 最后以 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量在 300°C 条件下将冷阱中的气体解析出来进入 GC-MS 仪器分析. 本实验 Tenax 吸附管的吸附解吸效率可达 99% 以上, 完全满足实验精度需求.

1.3.2 气相色谱的工作条件

色谱柱: DB-5ms, $60 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 1.00 \mu\text{m}$ (膜厚); 载气: 高纯氦气 (99.999%); 进样口温度 250°C ; 接口温度 280°C ; 程序升温: 采用三级程序升温, 40°C 保留 5 min, 以 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 150°C , 再以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250°C , 最后 250°C 停留 5 min, 全程运行 48.333 min.

1.3.3 质谱的工作条件

离子源温度 150°C ; 四级杆温度 230°C ; 电子倍增器电压 1329 V; 恒流模式: $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 离子扫描方式: 全扫描; 扫描范围: $35 \sim 300 \text{ u}$, $0 \sim 4 \text{ min}$ 溶剂延迟.

1.4 数据分析

由于油烟 VOCs 成分复杂有上百种之多, 而且随着加热温度, 油品种类及烹饪方式等的不同又发生变化. 目前, 国内配置的标气以单一组分为主, 美国 EPA 的 TO-14 和 TO-15 的混合标气达 50 多种, 但从种类和数量上都不能与油烟 VOCs 的种类相匹配. 因此本研究采用 NIST 库匹配度法定性和面积归一化法、甲苯等效换算来定量分析油烟中 VOCs, 获得一个相对的定量结果.

1.4.1 定性方法

本研究利用 NIST 库 (NIST08) 检索进行定性. 在样品总离子流图中对每个谱峰的质谱图与 NIST08 中标准质谱图相比较, 匹配度大于 85% 的质谱图, 并且排前 3 位的均为同一种物质或同分异构体的, 则可定性为该种物质; 小于 85% 的, 认为不能确定.

1.4.2 定量方法

本研究利用甲苯峰面积做参照定量计算油烟中的 VOCs. 首先确定甲苯质量与峰面积的对应关系.

取 6 支 Tenax 吸附管, 注入相同体积的浓度为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的甲苯标液, 并在氦气流中吸附 5 min. 将吸附有甲苯标液的吸附管放入热脱附仪, 进行热脱附-GC-MS 检测, 获得单位质量的甲苯峰面积, 取平均值. 以甲苯质量计, 则油烟中 VOCs 的各组分的峰面积与甲苯峰面积的比值即为油烟 VOCs 的质量.

GC-MS 测得的油烟 VOCs (以甲苯质量计) 各组分的浓度计算公式如下:

$$c_i = \frac{M_i}{10 \text{ min} \times 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}}$$

式中, c_i 为油烟 VOCs 各组分的浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; M_i 为油烟 VOCs 各组分的面积 (以甲苯质量计), μg .

2 结果与讨论

图 3 为一个油烟 VOCs 样品由 GC-MS 仪器分析得到的总离子色谱图.

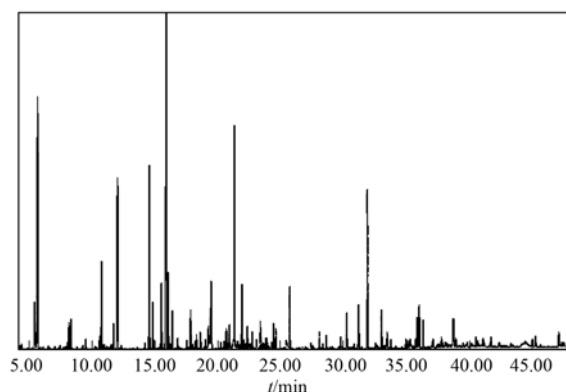


图 3 油烟 VOCs 的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram chart of VOCs in oil fume

从图 3 可见, 油烟 VOCs 样品的总离子流图峰型清晰, 分离清楚, 表明本研究采用的热脱附-GC-MS 方法能够很好地分离这些化合物. 从中可见, 食用油在加热条件下产生的油烟 VOCs 化合物种类很多, 并且低分子化合物的种类和含量相对高分子化合物要多. 经分析发现 260°C 下化合物种类可高达 170 种, 其中可以用 NIST 库确定的化合物种类的超过一半以上, 单个物种的质量浓度占总检出 VOCs 的 0.1% 以上.

2.1 温度变化对油烟 VOCs 组分的影响

油烟 VOCs 的成分非常复杂, 并且随加热温度的不同也有很大差异. 下面以葵花籽油为例, 对 5 种典型食用油在不同温度下加热产生的油烟 VOCs 的组分进行分析. 对葵花籽油在 5 个温度下加热产生的油烟 VOCs 进行 GC-MS 分析, 其中可确定的有机物的名称和质量浓度如表 1 所示. 可确定的有机

物种类由 130℃ 的 41 种上升到 260℃ 的 86 种,化合物种类有烷烃、烯烃、芳香烃、醛、酮、醇、酸酯、少量的呋喃和卤代烃(见表 2). 由表 2 可以看出,葵花籽油油烟 VOCs 的主要成分为醛酮和烷烃,其

次是烯烃和醇类化合物. 其中,烷烃、烯烃、醛、酮和醇的种类都随着加热温度的升高而增加,而芳香烃和酸酯在 130℃ 的低温和 260℃ 的高温时种类多,中间温度产生的有机物种类反而少.

表 1 葵花籽油油烟 VOCs 检出的化合物种类及质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Types and concentrations of compounds detected in sunflower oil fume by GC-MS / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

化合物名称	加热温度/℃				
	260	220	190	160	130
己醛	272.9	185.1	132.5	95.7	34.8
正戊烷	223.7	187.5	165	99.6	37.3
正庚烷 + 戊醛	191.2	113.5	81.7	49.1	17.3
2-庚烯醛	169	86.5	40.1	22.2	8.4
1-戊醇	160.3	87.4	30.8	10.1	3.1
正辛烷	127.1	64.1	20.9	—	—
2,4-癸二烯醛	122.1	84.4	36	21.2	9.1
2/3-辛烯	53.4	22.4	11.3	—	—
庚醛	51.4	17.9	8.7	4.1	—
1-辛烯	46.4	9.2	3.2	—	—
3-羟基辛烯	46.3	17.4	8.3	5.7	—
壬醛	41.8	27.5	17.3	12.8	4.9
丙烯醛	38.1	15.5	11.1	4.6	1.9
甲苯	35.5	7.1	6.2	6	10.8
2,4-癸二烯醛	32.9	25.5	13.6	8.7	3.1
2-十一烯醛	29.1	13.3	4.9	3.2	2.8
2-己烯醛	28.3	17.9	9.6	5.7	2
2/3-辛烯	26.5	10.8	4.4	1.9	—
2-癸烯醛	26.3	13.2	6.7	3.7	2.9
1 个碳的双酯类	25.6	31.4	21.6	20.8	24.4
正己烷	22.5	8	3.9	1.7	—
丁醛	22.1	8.9	5.5	3.1	—
辛醛	20.4	9.9	5.6	4.4	—
十五烷	20.2	18.4	13.5	13.1	11.5
2-辛烯醛	19.6	10.2	4.5	3	—
十六烷	19.2	—	—	—	—
2-乙基己醇	19.2	18.9	14.8	14.3	14.4
1-庚烯	18.9	4.5	1.5	—	—
棕榈酸	16.8	—	—	—	4.6
丁氧基丙醇	14.9	23.7	24.7	—	2
3/6-十二烯	14.6	3.9	—	—	—
4-庚烯醛	14.1	2.2	—	—	—
2-戊基呋喃	13.7	9.5	6.9	3.7	—
丁基环戊烷	13	5.6	—	—	—
丁基苯	12.7	—	—	—	—
二甲苯	12.1	1.7	1.9	1.4	5.4
癸醛	11.3	10.9	6.5	5.2	3.7
1-十六醇	10.5	8.7	5.9	6.9	12.6
乙苯	10.3	1.9	2.2	—	4
1-丁醇	10.2	4.4	2	—	—
其他	180.8	78.7	41.9	51.4	58.5
不确定	368.8	136.5	48.5	49.4	65.5
合计	2 613.9	1 404.1	823.3	532.6	344.7

由表 1 可知,随着加热温度的升高,葵花籽油产生的油烟 VOCs,其总质量浓度由 130℃ 的 344.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 迅速增加到 260℃ 的 2 613.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,大部

分的有机物质量浓度也随着温度的升高而迅速增加. 其中,己醛、正戊烷、正庚烷 + 戊醛、1-戊醇、2,4-癸二烯醛、壬醛、丙烯醛、甲苯、2-十一烯醛、

2-己烯醛、2-癸烯醛、16 个碳的双酯类、十五烷、2-乙基己醇、二甲苯、癸醛、1-十六醇、十四烷、邻苯二甲酸二丁酯、香叶基丙酮、5-烯-6-甲基-2-庚酮、1-十二醇、十七烷、二氯苯和苯酚这 25 种有机物为主要有机物,在 5 个温度下都被检出,占总检出有机物的 70% 以上.

表 2 葵花籽油油烟 VOCs 中有有机物的分类分布

Table 2 Distribution of different species of VOCs emitted by sunflower oil during cooking									
温度/℃	烷烃	烯烃	芳香烃	醛	酮	醇	酸酯	呋喃	卤代烃
260	13	15	7	20	7	11	6	2	3
220	10	8	3	18	5	8	3	2	1
190	8	5	3	16	2	7	3	1	1
160	5	3	3	16	3	5	5	1	1
130	4	1	9	12	3	6	5	0	1

其他 4 种食用油在不同温度下加热产生的油烟 VOCs 的组分变化与葵花籽油的相似,均随着加热温度的升高,有机物种类和质量浓度也增加;在组成分布上,也是以醛酮和烷烃为主,其次是烯烃和醇类化合物,含有少量的呋喃和卤代烃.

2.2 油品种类对油烟 VOCs 组分的影响

表 3 260℃下 5 种典型食用油油烟 VOCs 中有有机物的分类分布

Table 3 Distribution of different species of VOCs emitted by five cooking oils heated at 260℃										
油品	温度/℃	烷烃	烯烃	芳香烃	醛	酮	醇	酸酯	呋喃	卤代烃
葵花籽油	260	13	15	7	20	7	11	6	2	3
花生油	260	13	13	6	23	7	12	6	3	2
大豆油	260	12	19	5	25	8	14	5	2	1
调和油	260	12	18	4	26	7	10	2	1	1
橄榄油	260	15	23	5	24	5	10	9	2	1

油品种类不同,同一温度下加热产生的油烟 VOCs 的组分也有所不同. 下面以 260℃ 的加热温度为例,对 5 种典型食用油产生的油烟 VOCs 的组分进行分析. 5 种典型食用油在 260℃ 下加热产生的油烟 VOCs 中各类有机物的种类和质量浓度分别如表 3 和图 4 所示.

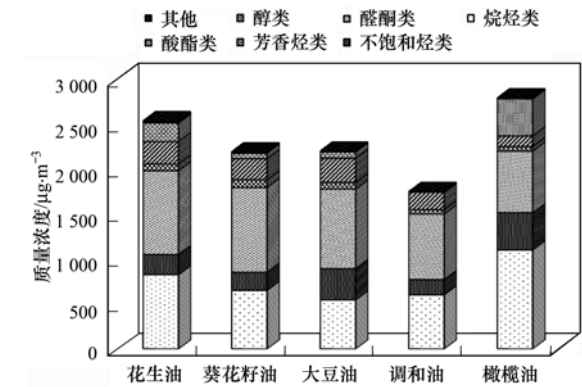


图 4 5 种典型食用油在 260℃ 下加热产生的油烟 VOCs 的质量浓度比较

Fig. 4 Comparison of VOCs emitted by five different oils heated at 260℃

由结果可知,在 260℃ 下加热,5 种食用油油烟 VOCs 的排放浓度顺序为:橄榄油 > 花生油 > 葵花籽油 > 大豆油 > 调和油. 考虑到 5 种食用油在 260℃ 下的油烟 VOCs 的组分种类太多,有八九十种,因此将 260℃ 温度下加热 5 种食用油产生的 VOCs 化合物按质量浓度从大到小排列列出,排名

前 10 位的有机物有部分重复,全部 21 种,这些有机物的名称、沸点及质量浓度如表 4 所示.

由表 4 可见,这些有机物的沸点都在 260℃ 以内,260℃ 温度下 5 种食用油油烟 VOCs 排名前十的有机物种类有所差异. 花生油和橄榄油中棕榈酸的质量浓度较大;大豆油的柠檬烯要远大于其他 4 种食用油;大豆油和调和油产生的有毒物质丙烯醛要明显大于其他 3 种食用油.

3 结论

(1)通过对热脱附-GC-MS 法分析条件的优化,实现了油烟 VOCs 组分的良好分离和分析,初步分析出不同种类食用油在不同加热温度下产生的油烟 VOCs 的主要组成成分.

(2)5 种典型食用油在各温度下加热,产生 VOCs 的化合物种类和质量浓度变化具有一定规律性. 随设定温度的提高,VOCs 化合物种类增多,各化合物的质量浓度大都随着加热温度的升高而增加.

(3)5 种典型食用油在各温度下加热,产生

表 4 260℃下各油品排名前 10 的 VOCs 有机物名称及质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 List of top 10 compounds of VOCs and their concentrations emitted by five cooking oils heated at 260℃/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

化合物名称	油品种类					沸点/℃
	花生油	葵花籽油	大豆油	调和油	橄榄油	
正庚烷	299.1	191.2	161.7	206.6	384.5	98.4
戊醛						103
正辛烷	222	127.1	89.4	156	466.3	125~126
己醛	251.1	272.9	238.5	163.2		128.8
正戊烷	160.2	223.7	188.5	167.3	71.8	36.1
2-庚烯醛	146	169	123.5	78.6	—	90~91
1-戊醇	124.7	160.3	113.3	71.4	—	137.8
棕榈酸	142.9	—	—	—	294	271.5
壬醛	69.6	—	—	47.2	104.8	190~192
2,4-癸二烯醛	67	122.1	78.2	—	—	104
庚醛	64.1	51.4	—	—	65.9	152.8
丙烯醛	—	—	53.2	61.7	—	52.5
1-戊烯-3-醇	—	—	47.5	46.8	—	114~115
2-辛烯	—	53.4	—	—	—	125.2
1-辛烯	—	46.4	—	—	—	121.3
柠檬烯	—	—	140.6	—	—	175~176
2,4-庚二烯醛	—	—	—	39.2	—	84~84.5
2-十一烯醛	—	—	—	—	100.8	229
1-庚烯	—	—	—	—	92.4	93.6
2-癸烯醛	—	—	—	—	84.7	229~231
油酸乙酯	—	—	—	—	67.5	207

VOCs 的化合物的类别有烷烃、烯烃、芳香烃、醇类、醛类、酮类、酸类和酯类,大都以醛酮类和烷烃类为主,含极少量的卤代烃和呋喃,不含有稠环杂环类的复杂化合物。

4 展望

烹调油烟 VOCs 的有机物种类是一个很复杂的体系,并且随加热温度、油品、烹饪方式或食材的变化会有一些的变化。若要以单个物种为单位进行化学组分分析研究,不太现实。因此,下一步工作,可以在本研究结果的基础上,选择排放浓度大,对人体健康和大气环境影响大的 VOCs 物种,寻找相应的标准物质和采用标准曲线方法来精确地定量分析。

参考文献:

[1] 牛晓明. 饮食业油烟污染现状分析与对策[J]. 科技情报开发与经济, 2006, 16(1): 156-158.

[2] 徐鹏飞. 预防餐饮油烟污染利国利民[J]. 环境保护, 2008, (8): 72.

[3] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁-C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils [J]. Environment Science & Technology, 2002, 36(4): 567-575.

[4] 程希, 季学李. 烹调油烟污染及其净化技术探讨[J]. 环境保护, 2001, (6): 15-16.

[5] 段玉环, 谢超颖, 方恒. 餐饮业油烟污染及治理技术浅议

[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(11): 67-69.

[6] See S W, Balasubramanian R. Risk assessment of exposure to indoor aerosols associated with Chinese cooking [J]. Environmental Research, 2006, 102(2): 197-204.

[7] 廖雷, 钱公望. 烹调油烟的危害及其污染治理[J]. 桂林工学院学报, 2003, 23(4): 463-468.

[8] 施巍, 丁勤栋, 苏静. 餐饮服务性行业油烟无组织排放核算方法的研究[A]. 见: 中国环境保护优秀论文集[C]. 北京: 中国环境科学学会, 2005. 1842-1846.

[9] 郭如海. 警惕污染城市大气的“隐蔽凶手”: 厨房外排油烟(雾)[J]. 华东科技, 2000, (6): 35.

[10] 龙理良, 陈锋, 贺性鹏, 等. 烹调油烟对大鼠的急性毒性研究[J]. 南华大学学报(医学版), 2003, 31(3): 267-268, 299.

[11] 赵金明, 宿飞, 周少琴. 烹调油油烟的潜在致癌性实验研究[J]. 卫生研究, 2002, 31(1): 21-23.

[12] 刘中文, 孙咏梅, 裘著革. 烹调油烟雾中有机成分的分析[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(9): 1046-1048.

[13] Ng T P, Tan W C. Epidemiology of allergic rhinitis and its associated risk factors in Singapore[J]. International Journal of Epidemiology, 1994, 23(3): 553-558.

[14] 周亚美. 食用油烟对健康的影响[J]. 上海环境科学, 1997, 16(2): 35-36.

[15] 陈华, 叶舜华, 扬铭鼎, 等. 吸入烹调油烟对机体免疫功能的影响[J]. 预防医学情报杂志, 1990, 6(5): 148.

[16] 叶琳, 王春华, 吕毅, 等. 烹调油烟对职业接触人群免疫功能及遗传学指标的影响[J]. 吉林大学学报(医学版), 2002, 28(6): 610-612.

- [17] Ho S S H, Yu J Z, Chu K W, *et al.* Carbonyl emissions from commercial cooking sources in Hong Kong[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, **56**(8): 1091-1098.
- [18] Chiang T A, Wu P F, Wang L F, *et al.* Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbon content of fumes from heated cooking oils produced in Taiwan[J]. *Mutation Research*, 1997, **381**(2): 157-161.
- [19] To W M, Yeung L L, Chao C Y H. Characterisation of gas phase organic emissions from hot cooking oil in commercial kitchens [J]. *Indoor Built Environment*, 2002, **9**: 228-232.
- [20] Zhao Y L, Hu M, Slanina S, *et al.* Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking[J]. *Environment Science & Technology*, 2007, **41**(1): 99-105.
- [21] 吴芳谷, 汪彤, 陈虹桥, 等. 餐饮油烟排放特征[A]. 见: 中国颗粒学会 2002 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会会议论文集[C]. 2002.
- [22] 温梦婷, 胡敏. 北京餐饮源排放细粒子理化特征及其对有机颗粒物的贡献[J]. *环境科学*, 2007, **28**(11): 2620-2625.
- [23] 冯艳丽, 黄娟, 文晟, 等. 餐馆排放油烟气中羰基化合物浓度及分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(2): 66-68, 76.
- [24] 张春洋, 马永亮. 中式餐饮业油烟中非甲烷碳氢化合物排放特征研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(8): 1768-1774.
- [25] USEPA, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes [EB/OL]. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>. Compendium Method TO-17.
- [26] 骆霄. 烹调油烟的排放特征研究[D]. 北京: 北京市环境保护科学研究院, 2010. 20-21.
- [27] 何万清, 田刚, 聂磊, 等. 烹调油烟中挥发性有机物的排放初探[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 2973-2978.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr [*] Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人