

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序	郝郑平(477)
我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响	陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)
基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例	胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)
南京工业源挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估	张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)
某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种	武蕾丹,王秀艳,杨文,郭风艳,刘锦(511)
某石化工业园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析	胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)
某典型石油工业园区冬季大气中 VOCs 污染特征	毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)
杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征	卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)
秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征	虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)
浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数	杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)
汽车制造企业恶臭来源及影响分析	石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)
典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价	高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)
成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价	李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)
上海市住宅区儿童卧室中甲醛和苯系物浓度的现场检测分析	蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)
江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	夏思佳,刘倩,赵秋月(592)
江门市人为源挥发性有机物排放清单	陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)
长江三角洲 2014 年天然源 BVOCs 排放、组成及时空分布	刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)
北京城市副中心(通州区)加油站 VOCs 排放清单	黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)
公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及 VOCs 成分谱	胡志远,林骝骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)
生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究	褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)
低温等离子体-生物耦合系统对复合 CVOCs 的降解	郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)
水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价	陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)
城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征	许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)
不同通勤模式暴露于 VOCs 的健康风险评价	佟瑞鹏,张磊(663)
家具制造过程中 VOCs 的来源分析及环境健康风险评价	佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)
北京市 PM _{2.5} 时空分布特征及其与 PM ₁₀ 关系的时空变异特征	杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)
小型池塘水-气界面 CH ₄ 冒泡通量的观测	张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)
中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险	王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)
铁岭市河流氮素时空分布及源解析	杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)
基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征	刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)
宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价	徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)
巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价	吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)
广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性	蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)
内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制	郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周敏(758)
河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程	徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)
降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析	刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)
城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系	梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)
三峡库区兰陵溪流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征	张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)
基于污染评价的地下水中优控污染物筛选	赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)
硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响	陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)
活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和 Cu(II) 的去除性能	孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)
三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制	马福臻,周少奇,刘泽珩,支亮亮,周璇(828)
MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制	许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)
污水厂二级出水中难降解有机物的臭氧化特性	侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)
染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测	孟晓荣,王穗桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)
污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试	李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏泽,张杰(859)
间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响	刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)
好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响	李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)
处理垃圾渗滤液的 SBR 中微生物种群与污泥比阻	蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)
基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价	姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁根涛,于晓华(889)
西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价	刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)
开封城市土壤磷素组成特征及流失风险	白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)
电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价	尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)
上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价	孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)
四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征	迟荪琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)
硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控	李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)
电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例	严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

汽车制造企业恶臭来源及影响分析

石田立¹, 张伟霞¹, 陈小方¹, 张嘉妮¹, 梁小明¹, 范丽雅^{1,2,3,4*}, 叶代启^{1,2,3,4}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室, 广州 510006; 3. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006; 4. 广东省环境风险防控与应急处置工程技术研究中心, 广州 510006)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)是工业恶臭的重要来源之一. 本文以某汽车制造企业为研究对象, 对其产生的恶臭来源及对敏感点居民区的影响进行采样和分析. 2016 年 11 月 15 ~ 17 日, 分别采用三点比较式臭袋法和大气预浓缩仪-气相色谱(GC)-质谱(MS)联用法对该企业厂区内各个车间的排气筒、厂界和敏感点的臭气浓度和 VOCs 组分进行定性、定量分析. 结果表明, 该企业整车厂和发动机厂各个车间排气筒的臭气浓度均未超标, 发动机厂厂界的臭气浓度未超标, 但整车厂的厂界和敏感点的臭气浓度均超过标准限值. 监测共确认 54 种 VOCs 物种, 包括芳香烃、卤代烃、烷烃、烯烃、环烷烃、酮类、酯类、醚类、醇类、含硫化合物和含氧环化合物. 其中, 卤代烃种类最多, 其次是芳香烃. 由此可知, 汽车制造恶臭类代表物质主要是卤代烃和芳香烃. 根据敏感点居民区特征 VOCs 物种的质量浓度、检出嗅阈和阈稀释倍数筛选出敏感点居民区的典型恶臭物质为 1,3-丁二烯. 针对涂装车间所用涂料进行定性分析, 结果表明, 绝大部分特征 VOCs 物种均来自涂料成分. 恶臭贡献最大的 1,3-丁二烯, 在排除敏感点居民区周边其他污染源影响的情况下, 推断其来源是整车厂涂装车间的喷涂和烘干工艺所产生的. 建议企业采用含 VOCs 组分较低的环保涂料或更高处理效率的 RTO 净化装置, 以减少汽车制造过程对居民区敏感点的恶臭影响.

关键词: 工业恶臭; 挥发性有机物; 臭气浓度; 阈稀释倍数; 敏感点

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0557-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705224

Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making

SHI Tian-li¹, ZHANG Wei-xia¹, CHEN Xiao-fang¹, ZHANG Jia-ni¹, LIANG Xiao-ming¹, FAN Li-ya^{1,2,3,4*}, YE Dai-qi^{1,2,3,4}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. National Engineering Laboratory for Volatile Organic Compounds Pollution Control Technology and Equipment, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, Guangzhou 510006, China; 4. Guangdong Provincial Environmental Risk Control and Emergency Disposal Engineering Technology Research Center, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are an important source of industrial stench. This study was aimed at sampling and analyzing the stench source and its impact on the sensitive spot residential areas, concentrating on certain automobile manufacturing enterprise. The odor concentration and VOCs species of each vent stack, plant boundary, and sensitive spot in the enterprise were determined for November 15 and 17, 2016 via qualitative and quantitative analysis using the triangle odor bag method and gas pre-concentration system-gas chromatography-mass spectra. The results show that the odor concentrations of all vent stacks in the original equipment manufacturing plant and the engine plant were below the criterion level, those of the plant boundaries in the engine plant were below the limits, and those of the plant boundaries and sensitive spots in the original equipment manufacturing plant exceeded the allowed standards. A total of 54 VOCs species were identified, including aromatics, halogenated compounds, alkanes, alkene, cycloalkanes, ketones, esters, ethers, alcohols, sulfur compounds, and oxygen ring compounds. Halogenated compounds were the most abundant VOCs species, followed by aromatics. As a result, aromatics and halogenated compounds are the representative odorants in automobile making. 1,3-Butadiene and ethyl toluene were selected to be the typical odorants of sensitive spots according to mass concentration, detector odor threshold, and threshold dilution multiples of characteristic VOCs species in sensitive spots. The results show that the majority of characteristic VOCs species were from paint composition through the qualitative analysis based on paint used in coating shops. 1,3-Butadiene, which contributed the most to odor pollution, excluding the impact of other emission sources on sensitive spots, originates from spraying and drying processes of coating shops in the original equipment manufacturer. It is recommended that the enterprise should adopt environmentally friendly paints with low VOCs components or RTO purification equipment with higher processing efficiency to reduce the impact of stench on the sensitive residential areas from automobile making.

Key words: industrial stench; volatile organic compounds; odor concentration; threshold dilution multiples; sensitive point

收稿日期: 2017-05-22; 修订日期: 2017-07-19

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201409019); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41605092); 中央高校基本科研业务费专项(2017ZD083)

作者简介: 石田立(1992 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染物排放清单与空气质量模拟, E-mail: 1195263692@qq.com

* 通信作者, E-mail: fanly@scut.edu.cn

恶臭污染属空气污染的范畴,但与一般有毒有害大气污染相比,具有自身的特殊性.恶臭是通过人的嗅觉产生的一种心理上的不愉快感和厌恶感,受害者并不是要求减少恶臭,而是要求没有恶臭.很多恶臭物质在浓度很低的情况下即可被感知^[1, 2].工厂排放的恶臭气体可影响周边居民的生活,从而引起周边居民向环保部门投诉,给企业管理带来了较大的困难.研究表明,工业过程排放出大量的苯类、酚类、有机硫化物、有机氯化物等恶臭物质,都属于挥发性有机物(VOCs).典型汽车制造企业涂装废气的VOCs物种主要以芳香烃、卤代烃和羟基化合物为主,对人体感官具有强烈的刺激作用,多数还具有毒性和“三致”性^[3~6].很多恶臭物质是形成二次气溶胶粒子的重要前提物,可诱发灰霾污染,严重危害人体健康和生态环境^[7, 8].恶臭污染具有时间短、突发性等特点,易受气温、气压、风速、风向等气象条件的影响,难以捕捉,加之恶臭污染源彼此交叉、互相干扰,给恶臭污染评价带来了较大困难^[9].随着经济发展和人民生活水平的提高,恶臭污染已经成为中国工业化、城市化快速发展进程中环境管理的重点问题之一^[10].

恶臭污染往往是由多种恶臭物质的复合物所致,恶臭污染物各个组分之间可能具有叠加或者消减作用.所以无法用一种或几种恶臭污染物的质量浓度来表示恶臭污染的强度,只能用综合指标来表达^[11].VOCs种类及质量浓度通常采用气相色谱(GC)或气相色谱-质谱(GC-MS)进行测定.臭气浓度是人们对恶臭感受的度量,可通过专业嗅辨员测定^[12].嗅辨员只能给出样品整体恶臭程度的测定值,如果要了解各组分的恶臭贡献率,则需要参考各VOCs物种的阈稀释倍数.臭气浓度是根据嗅觉器官实验法对臭气气味的大小予以数量化表示的指标,用无臭的清洁空气对臭气样品连续稀释至嗅辨员阈值时的稀释倍数叫做臭气浓度,是无量纲量^[13].阈稀释倍数即恶臭气体中某种恶臭物质的质量浓度与该成分的嗅阈值浓度的比值^[14].嗅阈值是指人的嗅觉感官对某种臭味物质的最低检出限值或能感觉到的最低浓度^[15].本文统一使用检出嗅阈.在恶臭混合气体中,嗅阈值越低的物质,致臭作用越大.也就是说,恶臭物质的阈稀释倍数越高,该物质在混合臭气中贡献越大.因此,造成该混合臭气的主要物质不是质量浓度最高的恶臭物质,而是阈稀释倍数最高的恶臭物质.在恶臭污染防治与控制中,选择有效去除阈稀

释倍数最大的恶臭物质,是一种重要的恶臭防治途径^[16].

本研究主要通过对某汽车制造企业厂区内车间的排气筒、厂界和敏感点居民区进行采样,分析各采样点的臭气浓度和VOCs物种的构成.按照检出频次筛选特征VOCs物种并确认敏感点居民区的典型恶臭物质.分析敏感点居民区典型恶臭物质的来源.并对企业提出有针对性的污染防治建议措施.以期汽车制造企业臭气污染投诉处理及污染防治提供借鉴意义.

1 材料与方法

1.1 采样及方法

研究企业为某经营汽车制造的公司,该企业位于广州市南沙区,占地面积187万m²,建筑面积44万m²,产能36万辆·a⁻¹.其中第一条生产线(2006年正式投产)产能20万辆·a⁻¹;第二条生产线(2009年正式投产)产能16万辆·a⁻¹.该企业拥有发动机厂和整车厂两个厂区.

采样日期为2016年11月15~17日共3d.采样时间段为每天上午的09:00~12:00和每天下午的14:00~17:00.采样期间气温25~28℃,相对湿度60%~80%,风速1~2m·s⁻¹,主导风向是西北风(已在图1中标出),气象数据来源广州市气



①号厂区是发动机厂,②号厂区是整车厂,其中①号厂区布设点位有3个厂界点(A、B和D)和8个排气筒,②号厂区布设点位有4个厂界点(C、E、F和G)和9个排气筒,敏感点M为敏感点居民区距离厂界最近的点,G点附近的1、2、3是生产汽车零部件的公司

图1 企业采样点示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling points in the enterprise

象局。

考虑到敏感点居民区位于该企业整车厂的厂界南(F点位)附近,直线距离小于200 m且主导风向是西北风,可以推断监测时敏感点居民区主要受该企业的影响。厂区内17个排气筒采样点中,1~8号排气筒布设在发动机厂的铸造车间,9~17号排气筒布设在整车厂的涂装车间。其中10、11和16号排气筒是烘干废气,排气筒废气温度较高(排气筒废气温度如表1所示)。其他排气筒是涂装废气。为确保排气筒的最大臭气浓度、各VOCs物种的最大质量浓度及对敏感点居民区造成的最大恶臭影响,监测时涂装各车间处于正常工况、排气筒排风量处于常规状况。

臭气采样采用SOC型采样装置(天津迪兰奥特环保科技有限公司生产)。VOCs气体采样采用容积为3.2 L硅烷化处理的苏玛罐(SUMMA, ENTECH, USA)。采样结束后所有样品于当天拿回实验室进行分析,以避免VOCs成分的损失。用苏玛

罐采集环境臭气样品和排气筒臭气样品时,方法步骤和样品数量完全相同。但是在采样前苏玛罐的清洗、采样后样品浓度的稀释和仪器分析时样品进样体积等方面不相同,具体如下。①清洗:清洗前先将苏玛罐放置于80℃的特定烘箱中(北京博赛德科技有限公司),单个苏玛罐烘3 min。然后连接自动清罐仪(ENTECH, 3100型, USA)进行清洗抽真空至6.67 Pa(50 mTorr)。采集环境臭气样品的苏玛罐清洗2次,采集排气筒臭气样品的苏玛罐清洗4次。②样品稀释:环境臭气样品不经过稀释直接进行仪器分析。排气筒臭气样品经过稀释仪(ENTECH, 4700型, USA)进行稀释,稀释相应的倍数,以降低污染物的体积分数。③分析进样:环境臭气样品进样体积是400 mL,排气筒臭气样品进样体积是20 mL。排气筒臭气样品经过两大稀释过程:稀释仪的多次稀释和分析时样品进样体积的不同来降低污染物的体积分数,从而保证排气筒污染源分析结果的准确性。

表1 排气筒臭气样品臭气浓度测定结果

Table 1 Determination results of odor concentration of vent stack odor samples																	
编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
臭气浓度	54.95	9.89	26.92	7.41	752.06	314.41	131.45	1798.87	97.72	419.28	73.28	311.71	233.75	97.72	563.96	419.28	54.95
排气筒废气温度/℃	30	30	30	30	30	30	30	30	30	200	150	30	30	30	30	200	30
排气筒高度/m	15	15	15	15	22	15	15	22	56	20	15	15	15	42	60	20	15
是否超标	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否

1.2 分析方法

排气筒臭气样品和环境臭气样品的臭气浓度分析方法严格按照国家标准《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14657-93)来执行^[13]。

排气筒臭气样品和环境臭气样品中各VOCs组分的质量浓度均采用大气预浓缩仪(7200)-气相色谱(GC)-质谱(MS)联用法测定。预浓缩主机(ENTECH, 7200型, USA),采用CTD模式经三级冷阱预浓缩后除去大部分水。一级冷阱,捕集温度:−165℃,解析温度:15℃,阀温:100℃,烘烤温度:150℃,烘烤时间:5 min;二级冷阱,捕集温度:−50℃,解析温度:180℃,解析时间:3.5 min,烘烤温度:190℃,烘烤时间:15min;三级冷阱,预冷却温度:−150℃,解析时间:3 min。预浓缩后气体样品被转移至气相色谱/质谱联用仪中(Agilent 7890B-5977B)进行定性、定量分析。采用外标法进行测定,标线是采用USEPA的TO-15气体配置。TO-15包含64种各为1×10^{−6}的标准气体,主要有芳香烃、卤代烃等。色谱柱为:DB-5ms, 60 m柱长×0.32 mm内径×1 μm膜厚的毛细管柱,

载气为高纯氦气:1 mL·min^{−1}。程序升温:60℃(保持7 min)以10℃·min^{−1}升至220℃,再以20℃·min^{−1}升至280℃(保持3 min);进样口温度:140℃,溶剂延迟时间:2 min,载气流量:1.0 mL·min^{−1},分流比1:10。质谱接口温度:250℃,离子源温度:230℃。扫描方式:Scan, 3.75 min开始,扫描范围:50~300 u, 5 min开始,扫描范围:200~350 u。

2 结果与讨论

2.1 臭气浓度分析结果

从本实验团队中选取6名嗅觉合格的嗅辨员,其编号为I、II、III、IV、V、VI。嗅辨过程中要求嗅辨员应客观、公正、实事求是、不夸大、不盲从^[17]。《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14657-93)国家标准中对嗅辨员的资质要求严格。采用从本实验团队中选取嗅辨员的做法,虽然各采样点的臭气浓度分析结果不具有权威性,但在采样中严格按照标准执行,结果具有一定的参考价值。并且在文中嗅辨结果主要用作前期定性判断,后期采

用大气预浓缩仪-气相色谱(GC)-质谱(MS)联用法进一步定量分析,以保证结果的准确性.

2.1.1 排气筒臭气浓度分析结果

排气筒臭气样品以编号 7 的臭气样品为例分析计算其臭气浓度. 测试中,如果有嗅辨员回答错误时,则终止该嗅辨员继续进行实验,当有 5 名嗅辨员回答错误时实验全部终止.

计算个人嗅阈值 X_i :

$$X_i = \frac{\log_{10}a_1 + \log_{10}b_1}{2} \tag{1}$$

表 2 编号 7 的排气筒臭气样品臭气浓度测定结果¹⁾

Table 2 Determination results of odor concentration of vent stack odor sample of numbered 7

稀释倍数(a)	30	100	300	1 000	3 000	10 000	个人嗅阈值	个人嗅阈值最大
对数值($\log_{10}a$)	1.48	2	2.48	3.03	3.48	4	(X_i)	最小值
嗅辨员	I	0	×				1.74	舍去
	II	0	0	0	×		2.755	舍去
	III	0	×				1.74	
	IV	0	0	0	×		2.755	
	V	0	×				1.74	
	VI	0	0	×			2.24	

1)“0”表示每个嗅辨员每次所得的正确答案;“×”表示每个嗅辨员每次所得的不正确答案

由表 2 结果及式(1)和式(2)可知:编号 7 的排气筒臭气样品的臭气浓度是 131.45(无量纲). 参照《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)中的恶臭污染物排放标准值^[18]. 结合所有排气筒臭气样品的臭气浓度和各排气筒的实际高度,结果如表 1 所示:可知该企业厂区内 17 个排气筒的臭气浓度均未超标.

2.1.2 环境空气臭气浓度分析结果

环境臭气样品以编号 C 的臭气样品为例进行分析计算其臭气浓度. 因为环境臭气样品浓度比较低,所以其逐级稀释倍数选择 10 倍. 当稀释倍数一定时,每次实验重复 3 次. 实验进行中无嗅辨员退出^[19, 20].

计算小组平均正确率:

$$M = \frac{1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c}{n} \tag{3}$$

式中, M 为小组平均正确率; a 为答案正确的人次数; b 为答案不明的人次数; c 为答案不正确的人次数; n 为解答总数(18 人次). 1.00、0.33 和 0 为统计权重系数.

环境臭气样品臭气浓度计算:

$$y = t_1 \times 10^{\alpha \times \beta} \tag{4}$$

$$\alpha = \frac{M_1 - 0.58}{M_1 - M_2}; \quad \beta = \log_{10} \frac{t_2}{t_1} \tag{5}$$

式中, y 为环境臭气样品的臭气浓度; t_1 为小组平均正确率为 M_1 时的稀释倍数; t_2 为小组平均正确率为 M_2 时的稀释倍数;0.58 为统计权重参数.

式中, X_i 为个人嗅阈值; a_1 为个人正解最大稀释倍数; b_1 为个人误解稀释倍数. 舍去小组个人嗅阈值中最大值和最小值后,计算小组算术平均阈值(X).

排气筒臭气样品臭气浓度计算(Y):

$$Y = 10^X \tag{2}$$

式中, Y 为排气筒臭气样品的臭气浓度(无量纲); X 为小组算术平均阈值.

编号为 7 的排气筒臭气样品测定结果如表 2 所示.

编号 C 的环境臭气样品测定结果如表 3 所示.

由表 3 结果及式(4)和式(5)可知:编号 C 的环境臭气样品其臭气浓度是 25.12(无量纲). 考虑到敏感点 M 的特殊位置,根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)^[21],该企业 and 敏感点 M 所在环境空气质量功能区为二类区. 目前中国尚未建立臭气浓度的环境标准,所以敏感点 M 的臭气浓度标准限值参照《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)中的恶臭污染物厂界标准限值. 同厂界一样执行恶臭污染物厂界标准值中的二级标准^[22]. 其臭气浓度标准限值为 20(无量纲). 并结合所有环境臭气样品的臭气浓度以及 VOCs 浓度,结果如表 4 所示.

表 3 编号 C 的环境臭气样品臭气浓度测定结果

Table 3 Determination results of odor concentration of ambient odor sample of numbered C

稀释倍数	10			100		
实验次序	1	2	3	1	2	3
I	0	0	×	0	△	×
II	△	0	△	×	0	×
III	0	×	0	0	△	0
IV	△	0	0	0	×	△
V	0	×	△	0	△	×
VI	0	0	△	0	△	△
M	0.64			0.49		

1)“0”表示每个嗅辨员每次所得的正确答案;“×”表示每个嗅辨员每次所得的不正确答案;“△”表示每个嗅辨员每次所得的答案不明

表 4 环境臭气样品臭气浓度测定结果

Table 4 Determination results of odor concentration of ambient odor samples								
编号	A	B	C	D	E	F	G	M
VOCs 浓度/mg·m ⁻³	1.345 6	0.884 5	33.065 7	32.545 3	8.967 6	1.656 6	6.989 8	14.925
臭气浓度	2.72	9.92	25.12	7.41	73.28	48.28	173.78	35.89
是否超标	否	否	是	否	是	是	是	是

由表 4 可知:环境臭气样品中,发动机厂厂界 A、B、D 点位均未超标;整车厂厂界 C、E、F、G 点位及敏感点 M 都超过标准限值. 监测期间,该企业所在区域的主导风向是西北风. 由于位于该企业整车厂上风向的发动机厂厂界均未超标,而下风向的整车厂厂界均超标. 说明整车厂厂界 C、E、F、G 和敏感点 M 点位超标的原因主要是来自自身的排放,由各排气筒排放的污染物叠加造成. 而其中 G 点位附近有多个生产汽车零部件的公司,这也是 G 点位在所有环境臭气样品中臭气浓度最高的原因之一.

2.2 VOCs 物种分析结果

通过对采集的 25 个样品进行定性定量分析共确认 54 种 VOCs 物种. 其中厂区内 17 个排气筒共

有 52 种 VOCs 物种,其 VOCs 物种分析结果及检出频次如表 5 所示. 这 52 种 VOCs 物种包含芳香烃、卤代烃、烷烃、烯烃、环烷烃、酮类、酯类、醚类、醇类、含硫化合物和含氧环化合物. 其中,卤代烃种类最多,共 28 种;其次是芳香烃,共 9 种. 卤代烃成分为氟代物、氯代物和溴代物;芳香烃均为单环芳烃,包括苯、苯的同系物和苯乙烯. 酮类化合物中有丙酮、2-己酮和甲基异丁基甲酮. 烷烃中含有正庚烷和正己烷;烯烃中含有 1,3-丁二烯和丙烯. 酯类化合物中检测到乙酸乙酯和乙酸乙烯酯. 含氧环化合物包括 1,4-二氧六环和 1,4-环氧丁烷. 环烷烃、醚类化合物和醇类化合物各含有环己烷、甲基叔丁基醚、异丙醇. 此外,还有典型含硫恶臭化合物二硫化碳.

表 5 各 VOCs 物种及检出频次¹⁾

Table 5 Detection frequency and VOCs species							
物质种类	物质名称	检出频次		物质种类	物质名称	检出频次	
		①	②			①	②
芳香烃(9 种)	偏三甲苯	17	8	卤代烃(30 种)	二氯二氟甲烷	1	0
	均三甲苯	17	8		二氯四氟乙烷	0	1
	对乙基甲苯	17	8		1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷	17	8
	苯乙烯	17	6		四氯化碳	5	4
	对二甲苯	15	7		三氯甲烷	12	3
	间二甲苯	15	7		二氯甲烷	1	8
	乙苯	16	7		顺-1,3-二氯丙烯	10	7
	甲苯	8	7		反-1,3-二氯丙烯	6	2
	苯	13	7		顺-1,2-二氯乙烯	7	3
卤代烃(30 种)	氯苯	6	7	1,1-二氯乙烯	2	6	
	偏三氯苯	2	2	氯乙烯	4	1	
	邻二氯苯	12	7	溴乙烯	0	3	
	对二氯苯	13	6	烷烃(2 种)	正己烷	17	8
	间二氯苯	1	7		正庚烷	1	7
	氯化苣	17	7	烯烃(2 种)	1,3-丁二烯	1	7
	氯乙烷	17	7		丙烯	1	6
	溴甲烷	17	4	环烷烃(1 种)	环己烷	17	8
	溴己烷	1	0		酯类(2 种)	乙酸乙酯	1
	1,1,2,2-四氯乙烷	8	7	乙酸乙烯酯		1	8
	1,1,2-三氯乙烷	7	7	醚类(1 种)	甲基叔丁基醚	17	6
	1,1-二氯乙烷	1	3		含氧环(2 种)	1,4-二氧六环	6
	1,2-二溴乙烷	1	0	四氢呋喃		1	8
	1,2-二氯丙烷	17	8	酮类(3 种)	丙酮	17	8
	2,2,4-三甲基戊烷	17	7		2-己酮	1	8
	一溴二氯甲烷	9	7		甲基异丁基甲酮	1	8
	二溴一氯甲烷	2	0	醇类(1 种)	异丙醇	1	6
	三氯氟甲烷	3	4		含硫化合物(1 种)	二硫化碳	1

1) ①代表厂区内排气筒; ②代表厂界和敏感点环境空气

厂界和敏感点 8 个环境空气中共确认 49 种 VOCs 物种,其 VOCs 物种分析结果及检出频次如表 5 所示. 因为厂区内排气筒和厂界、敏感点的地理位置关系,所以厂界和敏感点环境空气中同样检测到芳香烃、烷烃、烯烃、环烷烃、酮类、酯类、醚类、醇类和含氧环化合物这类有机物. 在卤代烃和含硫化合物中,厂区内排气筒所含有的溴己烷、1,2-二溴乙烷、二溴一氯甲烷、二氯二氟甲烷和二硫化碳这 5 种物质在厂界和敏感点的环境空气中并未检测到. 各 VOCs 物种在每个排气筒中被检测到的频次如表 6 所示. 溴己烷、1,2-二溴乙烷、二氯二氟甲烷和二硫化碳都被检测到一次;二溴一氯甲烷被检测到两次. 因为这 5 种 VOCs 物种在厂区内排气筒被检测到频次很少,所以厂界和敏感点环境空气中出现这种情况是合理的. 在所有环境臭气样品检测到的 VOCs 物种中,仅有二氯四氟乙烷和溴乙烯这两种物质未在排气筒臭气样品中检测到. 这两种物质在环境空气中检出频次分别为一次和三次,且其质量浓度很低. 二氯四氟乙烷和溴乙烯都属于卤代烃. 由表 5 可知,排气筒臭气样品检出的 VOCs 物种包含多种卤代烃. 污染物在扩散过程中通过大气反应,卤原子之间的相互替代及卤原子和烷基、乙烯基的相互结合,可能会生成新的卤代烃.

2.3 特征 VOCs 物种的筛选

基于各 VOCs 物种被检出频次,遵循统计学“二八定律”^[23]筛选特征 VOCs 物种. 将排气筒臭气样品结果和环境臭气样品结果(表 5)分别进行筛选,最后分析比较两者特征 VOCs 物种的不同.

表 5 中,在 14 个及以上排气筒臭气样品中被检测到的 VOCs 物种包括偏三甲苯、均三甲苯、对乙基甲苯、苯乙烯、对二甲苯、间二甲苯、乙苯、氯化苄、氯乙烷、溴甲烷、1,2-二氯丙烷、2,2,4-三甲基戊烷、1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷、正己烷、环己烷、丙酮、甲基叔丁基醚. 以上 17 种物质可视为厂区内排气筒的特征 VOCs 物种.

间二氯苯、溴己烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、二氯二氟甲烷、二氯甲烷、正庚烷、1,3-丁二烯、丙烯、2-己酮、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、异丙醇、二硫化碳和 1,4-环氧丁烷这 16 种 VOCs 物种都仅仅被检测到一次. 各 VOCs 物种在每个排气筒臭气样品中被检测到的频次如表 6 所示. 可以看出,间二氯苯和溴己烷在 5 号排气筒臭气样品中被检出;1,1-二氯乙烷在 6 号排气筒臭气样品中被检出;其余 13 种 VOCs 物种在 11 号排气筒

臭气样品被检出.

所有 6 个及以上环境臭气样品中被检测到的 VOCs 物种如表 5 所示. 厂界和敏感点环境空气的特征 VOCs 物种不仅包括排气筒特征 VOCs 物种中除溴甲烷外的其他 16 种物质,而且还有二氯甲烷、正庚烷、1,3-丁二烯、丙烯、2-己酮、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、异丙醇、1,4-环氧丁烷这 10 种只在 11 号排气筒臭气样品中被检测到一次的 VOCs 物种(表 6). 因为 11 号排气筒位于整车厂,已知整车厂厂界 C、E、F、G 点位以及敏感点 M 的环境臭气浓度均超过标准限值. 所以这 10 种 VOCs 物种也可认为是厂界和敏感点环境空气的特征 VOCs 物种.

苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、间二氯苯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、一溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯丙烯和 1,1-二氯乙烯这 11 种物质在环境臭气样品中属于高频次检出 VOCs 物种. 考虑到厂区内排气筒的采样点个数远大于厂界和敏感点环境空气的采样点个数,所以这 11 种物质不是厂界和敏感点环境空气的特征 VOCs 物种.

综合厂区内排气筒、厂界和敏感点环境空气特征 VOCs 物种可知:汽车制造恶臭类代表物种主要是卤代烃和芳香烃.

2.4 敏感点居民区典型恶臭物质筛选

在恶臭混合气体中,典型恶臭物质需在气体样品中出现的频次较高^[24];此外,恶臭物质的阈稀释倍数越高,该物质在臭气中的贡献值越大,但也不能完全断定阈稀释倍数最高的恶臭物质对臭气的性质影响最大^[25]. 还需要考虑物质质量浓度相对较高,且化学结构具有一定的稳定性;最后,典型恶臭物质的筛选应优先选择被列入《国家污染物环境健康风险名录》^[26]中毒性较大的物质以及我国现行的《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993)^[18]中控制的 8 种恶臭物质. 所以从厂界和敏感点环境空气的特征 VOCs 物种中筛选敏感点居民区的典型恶臭物质. 结果如表 7 所示.

因为敏感点居民区属于环境空气采样,所以在敏感点所测得的各 VOCs 物种的质量浓度都普遍较低. 除 1,3-丁二烯外,其他 VOCs 物种的质量浓度都低于各自的检出阈. 1,3-丁二烯的质量浓度和阈稀释倍数最大. 按照筛选原则可知,此时 1,3-丁二烯在敏感点居民区恶臭混合气体中的致臭作用最大. 即此时敏感点居民区的典型恶臭物质是 1,3-丁二烯.

表 6 单个排气筒 VOCs 物种检出频次

Table 6 Detection frequency of VOCs species in a single vent stack

VOCs 物种	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	检测频次
偏三氯苯	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
邻二氯苯	1	0	0	0	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	1	1	1	12
对二氯苯	1	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	13
氯化苧	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
间二氯苯	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
偏三甲苯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
均三甲苯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
对乙基甲苯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
1,1,2,2-四氯乙烷	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	8
苯乙烯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
对二甲苯	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	15
间二甲苯	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	15
乙苯	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	16
氯苯	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	1	0	6
二溴一氯甲烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	2
1,1,2-三氯乙烷	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	7
甲苯	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	8
反-1,3-二氯丙烯	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	6
顺-1,3-二氯丙烯	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10
一溴二氯甲烷	1	1	0	1	0	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	9
1,4-二氧六环	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0	6
1,2-二溴乙烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
2-己酮	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
甲基异丁基甲酮	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
1,2-二氯丙烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
2,2,4-三甲基戊烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
正庚烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
环己烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
四氯化碳	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	5
苯	1	1	0	1	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	13
三氯甲烷	1	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	12
顺-1,2-二氯乙烯	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	7
1,4-环氧丁烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
乙酸乙酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
正己烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
乙酸乙烯酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
二硫化碳	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
二氯甲烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
1,1-二氯乙烷	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
甲基叔丁基醚	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
1,1-二氯乙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	2
异丙醇	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
丙酮	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
三氯一氟甲烷	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	3
二氯二氟甲烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
1,3-丁二烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
溴己烷	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
溴乙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
氯乙烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
溴甲烷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	17
氯乙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	4
二氯四氟乙烷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
丙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1

1) 首行 1~17 代表排气筒臭气样品,表中“0”代表没有检测到该 VOCs 物种;“1”代表检测到该 VOCs 物种

表 7 敏感点居民区特征 VOCs 物种的质量浓度及其阈稀释倍数

Table 7 Mass concentration and threshold dilution multiples of characteristic VOC species in sensitive spots in residential areas

物质名称	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	检出阈/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	阈稀释倍数
氯化苯	0.000 93	0.265 4	0.003 50
偏三甲苯	0.000 37	0.642 9	0.000 58
均三甲苯	0.001 58	0.910 7	0.001 73
对乙基甲苯	0.001 51	0.044 5	0.034 07
苯乙烯	0.000 57	0.162 5	0.003 49
对二甲苯	0.000 003	0.274 5	0.000 01
间二甲苯	0.000 002	0.194 0	0.000 01
乙苯	0.000 01	0.804 5	0.000 01
1,2-二氯丙烷	0.001 05	—	—
2,2,4-三甲基戊烷	0.000 07	3.4098	0.000 02
环己烷	0.005 26	9.375 0	0.000 56
正己烷	0.009 65	5.758 9	0.001 68
甲基叔丁基醚	0.000 002	—	—
1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷	0.020 01	—	—
丙酮	0.091 25	108.750 0	0.000 84
氯乙烷	0.000 51	—	—
二氯甲烷	0.000 61	607.142 9	0.000 001
2-己酮	0.044 10	—	—
甲基异丁基甲酮	0.007 16	0.446 4	0.016 03
1,4-环氧丁烷	0.002 12	—	—
乙酸乙酯	0.025 77	3.417 9	0.007 54
乙酸乙烯酯	0.003 84	0.460 7	0.008 32
异丙醇	0.158 85	8.571 4	0.018 53
1,3-丁二烯	1.058 86	0.554 5	1.909 70
丙烯	0.000 003	42.187 5	0.000 000 1
正庚烷	0.010 58	2.991 1	0.003 54

1) 检出阈依据加藤龙夫等^[27]测定的结果;“—”表示该 VOCs 物种未标定阈

2.5 恶臭物质的来源分析

恶臭物质的来源分析对认识恶臭产生机理及治理恶臭都有重要的意义. 1,3-丁二烯在 11 号排气筒臭气样品中被检测到. 11 号排气筒废气是涂装车间烘干工艺产生的,即产生的恶臭物质主要来自涂料的喷涂和烘干过程. 采用顶空进样器 (DANI HSS 86.50)-气相色谱-质谱 (GC-MS, Agilent 7890B-5977B) 联用法对涂装车间所用的 31 种涂料进行定性分析,表 8 列出成分在 15 种及以上涂料样品的分析结果,分别是 5、7、8、10 和 20 号.

从表 8 中可以看出,无论是溶剂型涂料还是水性涂料,甲苯、二甲苯、均三甲苯和偏三甲苯都在这 5 个涂料样品中. 除此之外,苯和乙苯在 5 号溶剂型涂料样品中;丙酮、乙酸乙酯、己烷和苯乙烯在

8 号溶剂型涂料样品中;庚烷在 10 号溶剂型涂料样品中,间二氯苯在 20 号溶剂型涂料中. 以上这些物质都是排气筒臭气样品中所含有的 VOCs 物种. 此外在涂料成分中还检测到一些其他的酯类、醚类、酮类和醇类物质. 1,3-丁二烯并未出现在涂料样品中,在排除敏感点居民区周边其他污染源影响的情况下,推断其来源是由于涂装车间中喷涂和烘干工艺所产生的高压、高温的特定环境,涂料成分之间各个支链的断裂和官能团的结合等各种反应生成的.

除从源头上使用低 VOCs 含量的涂料以外,还可以加强末端处理技术. 建议位于涂装车间的 11 号排气筒采用更高处理效率蓄热式热氧化器 (regenerative thermal oxidizer, RTO),进一步减少恶臭物质的排放.

表 8 部分涂料定性分析结果
Table 8 Results of qualitative analysis of some paints

5 号(溶剂型)	7 号(水性)	8 号(溶剂型)	10 号(溶剂型)	20 号(溶剂型)
1 苯	1 丙烯醛	1 丙酮	1 己烷	1 二甲苯
2 2,4-滴丁酸甲酯	2 十二烷	2 三过氧化三丙酮	2 庚烷	2 丙苯
3 甲苯	3 甲苯	3 2-丁酮	3 二丙二醇单甲醚	3 均三甲苯
4 二甲苯	4 二甲苯	4 乙酸乙酯	4 甲苯	4 水杨酸乙酯
5 均三甲苯	5 壬烷	5 丙烯醛	5 乙酰乙酸甲酯	5 丁苯
6 乙苯	6 甲基膦酸乙酯	6 二丙二醇单甲醚	6 二甲苯	6 偏三甲苯
7 3-乙氧基丙酸乙酯	7 偏三甲苯	7 己烷	7 异丙苯	7 异丙基甲苯
8 丁苯	8 癸醛	8 2-丁氧基乙醇	8 正辛醇	8 1-乙基-2,4-二甲基-苯
9 仲丁基苯	9 丙苯	9 正辛醇	9 丙苯	9 均三氯酚
10 乙酰乙酸甲酯	10 均三甲苯	10 2,4-滴丁酸甲酯	10 均三甲苯	10 萘
11 2-己氧基乙醇	11 3-乙氧基丙酸乙酯	11 甲苯	11 丁苯	11 间二氯苯
12 1-乙基-2,4-二甲基苯	12 2,2-二甲基丁烷	12 乙酰乙酸甲酯	12 仲丁基苯	12 己二酸二甲酯
13 2-硝基甲苯	13 2-丙基-1-戊醇	13 二甲苯	13 1-乙基-2,4-二甲基苯	13 二丙二醇单甲醚
14 丙二酸二乙酯	14 仲丁基苯	14 丙二酸乙酯	14 丙二酸乙酯	14 偏三氯酚
15 2-乙基己酸	15 1-乙基-2,4-二甲基苯	15 苯乙烯	15 萘	15 2-甲基萘
16 1,3-二甲基-4-乙基苯	16 辛烷	16 偏三甲苯	16 丙二酸二乙酯	
17 萘	17 乙酰乙酸甲酯	17 丙苯	17 1-甲基萘	
	18 萘	18 均三甲苯		
	19 丙二酸二乙酯	19 2-己氧基乙醇		
	20 2-甲基-萘	20 3-乙氧基丙酸乙酯		
		21 丁苯		
		22 仲丁基苯		
		23 1-乙基-2,4-二甲基苯		
		24 戊二酸二甲酯		
		25 萘		

3 结论

(1)按照国家标准《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14657-93)测定臭气样品的臭气浓度.排气筒臭气样品的臭气浓度均未超标;环境臭气样品中,发动机厂厂界的臭气浓度均未超标;而位于下风向的整车厂厂界和敏感点居民区的臭气浓度均超标.

(2)采用大气预浓缩仪-气相色谱(GC)-质谱(MS)联用法共确认 54 种 VOCs 物种.包含芳香烃、卤代烃、烷烃、烯烃、环烷烃、酮类、酯类、醚类、醇类、含硫化合物、含氧环化合物共 11 类物质.其中有机物种类较多的是卤代烃和芳香烃.

(3)根据统计学“二八定律”,按照各 VOCs 物种的检出频次筛选排气筒和环境空气的特征 VOCs 物种.排气筒特征 VOCs 物种主要是偏三甲苯、均三甲苯、对乙基甲苯、苯乙烯、对二甲苯、间二甲苯、乙苯、氯化苄、氯乙烷、溴甲烷、1,2-二氯丙烷、2,2,4-三甲基戊烷、1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷、正己烷、环己烷、丙酮和甲基叔丁基醚共 17 种物质.这 17 种有机物中除溴甲烷外其他 16 种物质

也是环境空气的特征 VOCs 物种.此外,环境空气的特征 VOCs 物种还包括二氯甲烷、正庚烷、1,3-丁二烯、丙烯、2-己酮、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、异丙醇和 1,4-环氧丁烷这 10 种仅在排气筒臭气样品中被检测到一次物质.

(4)汽车制造企业恶臭类代表物质主要是卤代烃和芳香烃,其他烯烃、烷烃、酮类和酯类占比较小,绝大多数来自涂料成分.敏感点居民区的典型恶臭物质是 1,3-丁二烯,其来源可能是在涂装车间的喷涂和烘干工艺所产生的高压、高温环境下,涂料成分之间各个支链的断裂和官能团的结合等各种反应生成的.建议企业采用含 VOCs 组分较低的环保涂料或更高处理效率的 RTO 净化装置等措施来加强恶臭物质的管理和防治.

参考文献:

[1] 耿静,李伟芳,翟增秀.国内外恶臭物质嗅阈值研究状况浅析[A].见:第四届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集[C].淄博:国家环境保护恶臭污染控制重点实验室,2012.70-73.

[2] 李伟芳,耿静,翟增秀,等.恶臭物质的嗅觉阈值与致臭机理研究概况与展望[J].安全与环境学报,2015,15(3):327-330.

Li W F, Geng J, Zhai Z X, et al. Research advances and

- prospects on the olfactory threshold of odor substance and its formation mechanism[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, **15**(3): 327-330.
- [3] 杨显万, 黄若华, 张玲琪, 等. 生物法净化废气中低浓度挥发性有机物的过程机理研究[J]. *中国环境科学*, 1997, **17**(6): 545-549.
- Yang X W, Huang R H, Zhang L Q, *et al.* Study on mechanism of purifying waste gases containing VOC in low concentration by biological method [J]. *China Environmental Science*, 1997, **17**(6): 545-549.
- [4] 孙珮石, 杨显万, 黄若华, 等. 生物膜填料塔净化有机废气研究[J]. *中国环境科学*, 1996, **16**(2): 92-95.
- Sun P S, Yang X W, Huang R H, *et al.* An approach to purification of waste gas containing organic compounds using biological trickling filter [J]. *China Environmental Science*, 1996, **16**(2): 92-95.
- [5] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征[J]. *环境科学*, 2004, **25**(S): 7-15.
- Wang B G, Zhang Y H, Shao M. Special and temporal distribution character of VOCs in the ambient air of peal river delta region[J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(S): 7-15.
- [6] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 天津滨海新区工业源 VOCs 及恶臭物质排放特征[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(11): 1776-1781.
- Han B, Wu J H, Wang F W, *et al.* Characterization of VOCs and odorous compounds from industrial sources in Binhai New Area, Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2011, **31**(11): 1776-1781.
- [7] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1438-1443.
- Sun J, Wang Y S, Wu F K, *et al.* Concentration and change of VOCs in summer and autumn in Tangshan [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(7): 1438-1443.
- [8] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(3): 416-422.
- Han B, Wu J H, Wang F W, *et al.* Characterization of industrial odor sources[J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(3): 416-422.
- [9] 杨伟华, 张涛, 邹克华, 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.
- Yang W H, Zhang T, Zou K H, *et al.* Odor pollution assessment analysis and source identified [J]. *Environmental Science and Management*, 2015, **40**(10): 173-176.
- [10] 杨雅琴, 高会旺. 青岛大气臭氧及其前体物时间变化与污染特征[J]. *气象与环境学报*, 2008, **24**(2): 1-5.
- Yang Y Q, Gao H W. Dynamics of ozone and its precursors in the atmosphere and their pollution characteristics in Qingdao, Shandong province[J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2008, **24**(2): 1-5.
- [11] 张欢, 包景岭, 王元刚. 恶臭污染评价分级方法[J]. *城市环境与城市生态*, 2011, **24**(3): 37-38, 42.
- Zhang H, Bao J L, Wang Y G. Ways of evaluation and classification of odor pollution[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2011, **24**(3): 37-38, 42.
- [12] 邓强, 李振山, 刘添添, 等. 北京市安定生活垃圾填埋场 VOCs 恶臭物质及其臭气强度[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(1): 201-209.
- Deng Q, Li Z S, Liu T T, *et al.* Odorous volatile organic compounds and their odor intensities in Anding waste sanitary landfill in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(1): 201-209.
- [13] GB/T 14675-1993, 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法[S].
- [14] 方晶晶, 章骅, 吕凡, 等. 生活垃圾收运过程中恶臭暴露的健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(3): 906-916.
- Fang J J, Zhang H, Lü F, *et al.* Health risk assessment of exposure to odorous pollutants emitted from the transportation process of MSW[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(3): 906-916.
- [15] 王亘, 翟增秀, 耿静, 等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定[J]. *安全与环境学报*, 2015, **15**(6): 348-351.
- Wang G, Zhai Z X, Geng J, *et al.* Testing and determination of the olfactory thresholds of the 40 kinds of typical malodorous substances[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, **15**(6): 348-351.
- [16] 王元刚, 邹克华, 耿静, 等. 嗅阈值及其恶臭污染控制中的应用[A]. 见: 第三届全国恶臭污染测试与控制技术暨恶臭污染物排放标准修订研讨会论文集[C]. 杭州, 浙江, 中国: 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 2009. 210-213.
- [17] 耿静, 韩萌, 王亘, 等. 臭气强度与臭气浓度间的定量关系研究[J]. *城市环境与城市生态*, 2014, **27**(4): 27-30.
- Geng J, Han M, Wang G, *et al.* Quantity relationship of odor intensity and concentration [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2014, **27**(4): 27-30.
- [18] GB 14554-1993, 恶臭污染物排放标准[S].
- [19] 王玫. 三点比较式臭袋法测定环境中臭气浓度[J]. *环境监测管理*与技术, 2007, **19**(4): 54-55.
- [20] 杨萍, 周志洪, 区晖, 等. 环境空气中臭气浓度测定的影响因素及对策[J]. *环境科学导刊*, 2010, **29**(3): 82-84.
- [21] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [22] 商细彬, 包景岭, 李伟芳, 等. 天津市环境空气中恶臭感官定量评价分析[J]. *环境科学与管理*, 2013, **38**(1): 58-62.
- Shang X B, Bao J L, Li W F, *et al.* Quantitative analysis on urban ambient air odor in Tianjin [J]. *Environmental Science and Management*, 2013, **38**(1): 58-62.
- [23] 李淑华. 浅谈二八定律在公安情报工作中的应用[J]. *中国人民公安大学学报(自然科学版)*, 2009, **15**(2): 82-85.
- [24] 赵岩, 陆文静, 王洪涛, 等. 城市固体废物处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(7): 1804-1810.
- Zhao Y, Lu W J, Wang H T, *et al.* Evaluation index system of odor pollution for municipal solid waste treatment facilities[J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(7): 1804-1810.
- [25] 包景岭, 邹克华, 王连生. 恶臭环境管理与污染控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [26] 环境保护部. 国家污染物环境健康风险名录[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [27] 加藤龙夫, 黑石智彦, 重田芳广. 恶臭的仪器分析[M]. 董福来译. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing	 HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province	 YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors	 JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes	 TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing	 YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China	 WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis	 LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China	 LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter	 ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/CAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils	 LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)