

百方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM_{2.5} 污染特征及其对能见度的影响 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM_{2.5} 中重金属污染特征 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素:以宁波市小浞江为例 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较:以贵州三座水库为例 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb²⁺ 的去除 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb²⁺ 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A²/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N₂O 排放的影响 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N₂O) 分布和释放 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估

孟洁^{1,2}, 翟增秀^{1,2}, 荆博宇^{1,2}, 崔焕文³, 王亘^{1*}

(1. 天津市环境保护科学研究院, 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191; 2. 天津迪兰奥特环保科技有限公司, 天津 300191; 3. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

摘要: 为了深入了解工业园区恶臭污染情况、保障工业园区工作人员的工作环境安全, 以珠海市某工业园区为分析对象, 采集园区内涉及 8 种行业类型、14 个工业恶臭源的主要工艺流程中通过有组织方式排放的恶臭废气, 分析了 14 个排放源的恶臭 VOCs 排放特征, 测定了感官臭气浓度, 应用理论臭气强度法确定了各排放源的特征恶臭物质, 并对各排放源的恶臭废气进行了致癌和非致癌风险评估。结果表明: ① 14 个排放源排放的物质种类相同、含量差异较大, 纤维和电池制造及烃类、酸酐、酯类和溶剂合成的恶臭 VOCs 排放以烷烃为主; 炼油源、PTA 合成源和乳胶合成源废气中苯及苯系物含量最高; 酯类化合物是活性炭加工、树脂合成源和喷涂源废气排放的主要物质; 陶瓷制造源和添加剂合成源排放的废气以羰基化合物和硫化物为主; ② 14 个排放源的废气均具有较为强烈的感官刺激性, 润滑油添加剂合成和乳胶类合成排放的废气感官刺激性最严重。其中, 添加剂合成源的特征恶臭物质为乙硫醇、乙硫醚、正丁醇和甲苯, 乳胶合成源的特征恶臭物质为苯乙烯、丙苯、异丙苯、丙烯酸丁酯和 1,3-丁二烯; ③ 14 个排放源恶臭废气的终生致癌风险 LCR 值范围为 $3.06 \times 10^{-7} \sim 1.06 \times 10^{-2}$, 其中炼油源、PTA 合成源、酯类合成源和乳胶合成源排放废气存在较大潜在风险; 非致癌风险 HI_总 值范围为 0.02 ~ 51.66, 其中乳胶合成、酯类合成、炼油、PTA 合成和纤维制造存在一定的非致癌健康风险。乳胶合成源、酸酐合成源和树脂合成源厂界均存在潜在致癌风险。

关键词: 工业园区; 恶臭污染; 排放特征; 特征恶臭物质; 健康风险

中图分类号: X511; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-3962-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901257

Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources

MENG Jie^{1,2}, ZHAI Zeng-xiu^{1,2}, JING Bo-yu^{1,2}, CUI Huan-wen³, WANG Gen^{1*}

(1. State Key Laboratory on Odor Pollution Control, Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China; 2. Environmental Science and Technology Development Co., Ltd., in Tianjin, Tianjin 300191, China; 3. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: Odor pollution has a high complaint rate with strong public concern, and industrial production is an important source of this type of pollution in China. To understand odor pollution in industrial parks and to protect the safety of work environments, samples were collected from 14 industrial odor sources and then were analyzed for odorous volatile organic compounds (VOCs) and odor concentration. Based on the field data, the main compounds causing odor were assessed and identified. The cancer and non-cancer risk of odor exposure were correspondingly estimated by the health risk model. These following results were noted. ① The substances discharged from 14 sources were the same, but the content varied greatly. Alkanes and alkenes are the major odorous compounds of fibers and batteries manufacturing and in the synthesis of hydrocarbons, anhydrides, esters, and solvents. Benzene and benzene series in waste gases from refineries, purified terephthalic acid (PTA), and latex sources were the highest. Esters are the main pollutants emitted from activated carbon processing, resin synthesis, and spraying. Carbonyl compounds and sulfides are the main exhaust gases from ceramic manufacturing and additive synthesis. ② Exhaust gases from 14 sources caused strong irritation. The synthesis of lubricating oil additives and latex sources result in severe olfactory stimulation. Ethyl mercaptan, ethyl sulfide, n-butanol, and toluene were the major odorous compounds of lubricating oil additives sources. Styrene, propylbenzene, cumene, butyl acrylate, and 1,3-butadiene were the major odorous compounds of latex sources. ③ The carcinogenic risk levels for 14 sources ranged from 3.06×10^{-7} to 1.06×10^{-2} , expressed as life cancer risk (LCR). Refinery, PTA, ester, and latex sources had the highest carcinogenic risk among the 14 emission sources. The non-carcinogenic risk levels for the 14 sources ranged from 0.02 to 51.66, expressed as hazard index (HI). The total HI of latex synthesis, ester synthesis, petroleum refining, PTA synthesis, and fiber manufacturing has certain non-carcinogenic health risks. Factory boundaries for latex, anhydrides synthesis, and resin synthesis sources have potential carcinogenic risk.

Key words: industrial park; odor pollution; emission characteristics; odorous substances; health risks

恶臭污染是典型的扰民污染, 通过嗅觉感官引起人心理上的厌恶感, 已经成为我国社会环境事件

收稿日期: 2019-01-30; 修订日期: 2019-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21577096); 国家重点研发计划项目(2016YFC0700603-003)

作者简介: 孟洁(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为恶臭物质检测方法开发与污染成因分析, E-mail: sabrina_meng@126.com

* 通信作者, E-mail: wanggen1978@126.com

的重要热点问题。除硫化氢、氨等无机物外, 大部分恶臭物质同时也是挥发性有机污染物^[1]。大多恶臭排放源来自于人为源, 主要包括污水处理、垃圾填埋等市政设施和石油、化工、食品等生产企业^[2-6]。据统计, 石油化工、制药、橡胶加工等行业是我国恶臭污染的主要投诉对象^[7]。

近几年来, 典型行业的恶臭污染排放特征受到广泛研究, 目前的研究主要集中在垃圾填埋场、污水处理厂、制药、石油化工等市政设施和工业企业, 芦荟杰^[8]研究了典型生活垃圾处理设施恶臭排放, 并利用阈稀释倍数法确定了恶臭污染的主要贡献物质; Chen 等^[9]针对大型污水处理厂的硫化氢排放特征进行研究; 王东升等^[10]分析了生物发酵制药行业的异味污染特征; 韩博等^[11]选择制药、炼油等 6 个不同类型的工业恶臭源分析了恶臭污染排放特征。

工业生产过程中会排放大量的苯系物、硫化物、酯类和醛类等恶臭物质, 对人体感官造成非常强烈的刺激, 甚至还具有毒性, 而这些有毒有害物质通过呼吸道、皮肤等进入人体, 导致各种急慢性健康疾病, 甚至可能伴随致癌风险^[12]。郭斌等^[13]发现青霉素发酵尾气对人体存在致癌风险, 黄岑彦^[14]研究了污水处理厂排放的 9 种物质的健康风险评估, 方晶晶等^[15]发现垃圾中转运过程中散装运输操作方式对作业人员和周边人群可能造成较大健康影响。目前已有研究多侧重于污水、垃圾、制药等恶臭源的健康风险评估, 少有分析工业园区内恶臭污染排放特征和评价健康风险。

为了了解工业园区恶臭污染排放情况, 评价园区内典型行业恶臭废气的健康风险, 本文选择珠海某工业园区为研究对象, 该地区主要分为石油化工区和精细化工区, 入驻产业包括精对苯二甲酸 (PTA)、润滑油及添加剂、合成树脂、天然气副产

品加工利用、新能源电池材料、功能高分子材料、特种橡胶、聚氨酯和特种助剂等。因此, 本研究选择 8 类典型工业恶臭污染源、14 个企业为研究对象, 采集了各个源工艺流程中通过有组织方式排放的废气。结合仪器分析和感官测试方法, 分析测定了其中主要的恶臭 VOCs 物质和废气的感官臭气浓度。对选定行业分析了源成分谱, 深入研究恶臭污染源的感官刺激性和特征恶臭物质, 并对 14 个污染源排放的恶臭废气进行健康风险评价, 以期为今后制定恶臭污染的治理和控制措施提供有针对性地科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在珠海某工业园区, 以区内连续生产的常见工业恶臭源为研究对象, 在企业内工艺流程中的有组织源排气筒或排气筒下部预留检测口, 设置采样点采集样品。共选择 8 种行业 (纤维制造、陶瓷制造、煤炭加工、电池生产、家具制造、化工合成、石油化工和化工生产)、14 个点位, 所有源为连续排放, 在各采样点位进行 1 次采样, 每次每点采集 2 个气体样品, 污染源采样点位及样品情况如表 1 所示。

样品气体采集 5 min, 每点采集 2 个平行样品, 气袋样品采集步骤如下: 将 Tedlar 采样袋放在合适大小的采样桶内, 采样桶可以模拟真空系统。抽真空泵和采样桶连接, Tedlar 采样袋通过一根内径 6 mm 的特氟龙管和外界大气相通, 打开泵气体就会采集进气袋中, 记录采样有关数据。

1.2 样品气体分析

不同类型的恶臭气体采用不同的预处理、分析方法。有机硫化物、酯类化合物、醇类化合物、苯及苯系物和烷烯烃使用三级冷阱预浓缩配合气相色谱

表 1 污染源样品采集清单

Table 1 Descriptions of the sampling sources

编号	排放源类型	主要产品或工艺	有组织源位置	废气处理工艺	高度 /m	臭气浓度标准限值(无量纲)
1	纤维制造	氨纶丝	车间工艺排口	喷淋 + 活性炭	30	15 000
2	陶瓷制造	军用陶瓷	车间工艺排口	水喷淋	20	6 000
3	活性炭加工	汽车尾气处理用活性炭	车间工艺排口	RTO	50	40 000
4	电池制造	四氧化三钴	萃取车间排口	催化燃烧	15	2 000
5	喷涂	家具的喷漆烤漆	喷漆车间排口	活性炭吸附	20	6 000
6	树脂合成	环氧树脂	树脂车间排口	热力焚烧	50	40 000
7	炼油	汽油及石油炼制副产品	车间工艺排口	RTO	10	10
8	添加剂合成	润滑油硫系添加剂	调和车间排口	水喷淋	5	10
9	烃类合成	烃类物质 (丁烷、戊烷、苯和甲苯等)	车间工艺排口	热力焚烧	40	20 000
10	PTA 合成	精对苯二甲酸 (PTA)	车间工艺排口	洗涤	28	6 000
11	酸酐合成	邻苯二甲酸酐	车间工艺排口	热力焚烧	35	15 000
12	酸酯合成	乙二醇对苯二甲酸己二酸酯	聚酯车间排口	水喷淋	30	15 000
13	溶剂合成	甲醛和异丙醇	车间工艺排口	热力焚烧	17	2 000
14	乳胶合成	羧基丁苯乳胶	车间工艺排口	生物滴滤 + UV 光解 + 活性炭吸附	25	6 000

谱质谱仪 (GC/MS) 测定. 羰基化合物使用 2,4-二硝基苯肼衍生管 (DNPH) 富集联合高效液相色谱法 (HPLC) 测定.

1.2.1 三级冷阱预浓缩-气相色谱质谱法

样品气体经过三级冷阱预浓缩系统浓缩, 脱除水蒸气、CO₂、N₂ 和 O₂ 后, 进入气相色谱质谱联用仪 (GC/MS) 进行分析测定. 三级冷阱预浓缩仪型号为 Entech 7100 (美国 ENTECH 公司), 一级捕集阱温度 -150℃, 预热和分析温度 20℃, 烘烤温度 130℃, 烘烤时间 5 min; 二级捕集阱温度 -20℃, 分析温度 150℃, 烘烤温度 150℃, 烘烤时间 35 min; 三级捕集阱温度 -180℃, 进样时间 3 min, 烘烤时间 2 min, 烘烤温度 150℃.

GC/MS 的型号为 Agilent 7890A-5975C (美国 Agilent 公司), 测试条件: 气相色谱柱 DB-5MS (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm); 高纯氦气 (纯度大于 99.999%); 载气流速 1.5 mL·min⁻¹; 程序升温 35℃ 保留 5 min, 以 5℃·min⁻¹ 的速度升温至 150℃, 再以 15℃·min⁻¹ 的速度升温至 220℃, 保留 7 min; 进样口温度 100℃; 离子源温度 230℃; 四极杆温度 280℃; 扫描范围 15~300 u; 扫描周期 0.2 s·scan⁻¹; 全扫描和选择离子扫描模式. 样品定性通过各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索来进行, 定量使用内标法, 内标物包括溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5 和对溴氟苯, 半定量以甲苯计.

1.2.2 2,4-二硝基苯肼衍生-高效液相色谱法

使用 Waters 2695 高效液相色谱仪, 检测器为紫外分光光度计, 检测波长 360 nm, 色谱柱 C18 (4.6mm ID × 25 cm, 5 μm), 流动相为水和乙腈, 恒流测定, 流速 0.8 mL·min⁻¹, 水相 40% 和乙腈 60%, 进样量 20 μL.

1.3 臭气浓度测定

臭气浓度测定参考我国《空气质量恶臭的测定三点比较式臭袋法》(GB/T 14675-93) 的方法^[16]. 本实验室建有专业嗅觉实验室, 符合我国《恶臭嗅觉实验室建设技术规范》(HJ 865-2017), 所有嗅辨员均具备嗅辨资质, 具有嗅辨员资格证书.

1.4 基于阈稀释倍数的理论臭气浓度测定

恶臭物质嗅阈值差异很大^[17], 高浓度的恶臭气体并不总是对应着强烈的气味. 依据恶臭物质浓度 (c_i , mg·m⁻³) 和嗅阈值 (OT_{*i*}, mg·m⁻³), 可采用公式(1)和(2)估算出每种恶臭物质和混合气体的理论臭气浓度 $c_{od,i}$ 和 c_{od} (无量纲)^[18], 主要特征恶臭物质的评价标准为物质理论臭气浓度值大于等于 1^[19]. 在缺乏嗅觉测量仪器时, 该方法可以用于初

步评估恶臭化合物造成的感官和嗅觉影响.

$$c_{od,i} = \frac{c_i}{OT_i} \quad (1)$$

$$c_{od} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{OT_i} \quad (2)$$

1.5 致癌和非致癌风险评估

根据 US EPA 制定的综合危险度信息库 (IRIS) 系统对恶臭污染物致癌毒性效应进行分类, 根据环境中非致癌物的吸入参考剂量 (RfC) 和致癌物的致癌斜率因子 (SF), 评估其致癌风险和非致癌风险^[20].

致癌风险评估, 使用终生致癌风险 LCR (Life cancer risk) 作为衡量指标, 见公式(3)和(4).

$$LCR = CDI_{ca} \times SF \quad (3)$$

$$CDI_{ca} = \frac{(c_i \times IR \times ET \times EF \times ED)}{365 \times BW \times AT} \quad (4)$$

式中, SF 为污染物致癌斜率因子, kg·d·mg⁻¹; CDI_{ca} 为致癌污染物暴露量, mg·(kg·d)⁻¹; c_i 为空气中第 i 个污染物的浓度, mg·m⁻³; IR 为成人呼吸速率, 取 0.66 m³·h⁻¹; ET 为每日暴露时间, 取 8 h; EF 为暴露持续频率, 取 250 d·a⁻¹; ED 为暴露持续时间, 取 25 a; BW 为人体质量, 取 65 kg; AT 为平均寿命, a (致癌风险评估 70 a, 非致癌风险评估取 25 a). 以上参数参考国家标准和以往的研究报道取值^[21-24]. 混合源的致癌风险值为各种污染物危害指数之和, 暂不考虑各物质之间的协同和拮抗效应.

非致癌风险评估, 用危害指数 HI 为衡量指标, 见公式(5).

$$HI = CDI_{nc}/RfC \quad (5)$$

式中, RfC 为污染物的非致癌参考剂量, mg·(kg·d)⁻¹; CDI_{nc} 取值同式(4)中 CDI_{ca}. 混合源的非致癌风险为各种污染物危害指数之和.

2 结果与讨论

2.1 各类排放源恶臭污染物组成和浓度

根据仪器分析结果, 得到各源生产过程中通过有组织方式排放的恶臭物质浓度水平, 共检测出 45 种挥发性有机物, 其中硫化物 4 种、羰基化合物 4 种、酯类化合物 6 种、醇类化合物 4 种、苯系物 14 种和烷烯烃 13 种, 释放的恶臭 VOCs 总浓度为 (0.4629 ± 0.1297) ~ (40.7121 ± 2.0107) mg·m⁻³. 苯酚合成、乳胶合成和树脂合成的恶臭 VOCs 浓度相对较高, 容易造成严重的污染. 据现场调查结果, 苯酚合成企业的生产线管路泄漏且处理设施老化, 造成 VOCs 排放浓度较高, 达到

(40.7121 ± 2.0107) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 乳胶合成企业废气治理效果较差, 废气排口的异味仍然强烈刺激, VOCs 浓度为(14.4259 ± 2.3674) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 树脂合成企业的废气收集能力强, 但治理效果较差, 导致 VOCs 排放浓度较高, 达到(10.6150 ± 3.1146) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

除浓度差别外, 各排放源检出的化合物组成也有显著差别. 其中润滑油添加剂合成过程, 由于主要原料为硫磺和酯类物质, 废气以排放含硫化物为主, 废气中硫化物浓度达到(6.8170 ± 1.8571) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 如表 2 所示. 苯系物是 PTA 合成和炼油过程常见的原料, 因而废气中苯系物含量最高, 分别为(1.2740 ± 0.2268) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和(2.6077 ± 0.5183) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 活性炭加工的主要原料为木屑和酸, 木屑中含有大量醇类物质, 因而废气中酯类化合物含量最高, 达到(0.9769 ± 0.1551) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 树脂合成的原材料为酯类物质, 废气中检出浓度也较高, 达到(6.9842 ± 1.6690) $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 烷烯烃在大部分源中也有不同程度地检出.

2.2 排放源恶臭 VOC 成分谱特征

通过对每类化合物的浓度平均值进行累加, 得到各排放源恶臭 VOCs 的总浓度和组成, 如图 1 所示. 纤维和电池制造及烃类、酸酐、酯类和溶剂合成的恶臭 VOCs 排放以烷烯烃为主, 质量分数分别达到 71.44%、57.28%、97.83%、93.82%、96.26% 和 35.85%; 酯类合成源烯烃含量最高, 1,3-丁二烯的质量分数达到 64.64%; 纤维和电池制造、酸酐和溶剂合成排放的废气中以正癸烷和十二烷为主.

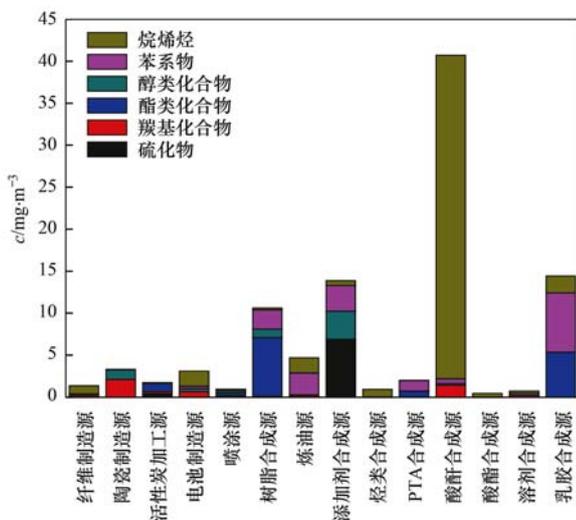


图 1 各工业源排放的恶臭物质浓度

Fig. 1 Odor concentration measured in the 14 odor sources

炼油源、PTA 合成源和乳胶合成源中苯及苯系物含量最高, 质量分数分别达到 53.58%、63.48%

和 43.90%; 三类源的恶臭 VOCs 排放均以苯乙烯为主, 质量分数为 30.28%、24.98% 和 33.23%; 其中 PTA 合成源中苯的含量也比较高, 达到总质量浓度的 38.27%. 除以上 3 个源外, 树脂合成源和添加剂合成源的苯及苯系物含量也比较高, 废气中以甲苯含量为主, 分别达到 19.43% 和 20.32%; 溶剂合成源排放的废气中苯及苯系物含量达到 27.21%, 苯、甲苯和二甲苯等多种物质均有检出, 这与韩博等^[11]的研究结果类似.

活性炭加工和树脂合成源废气中以酯类化合物质量分数最高, 分别达到 55.75% 和 64.29%, 其中活性炭加工源以乙酸甲酯排放为主, 树脂合成源以丙烯酸甲酯为主, 排放的主要物质与原料选择和使用有关. 喷涂源、PTA 合成源和乳胶合成源排放的恶臭 VOCs 中酯类化合物的含量较高, 主要排放物质分别为乙酸乙酯(质量分数为 35.27%, 下同)、乙酸甲酯(35.27%) 和乙酸丁酯(29.67%), 其中, 喷涂源的分析结果与谭赞华^[25]等的研究类似.

陶瓷制造源排放的废气以羰基化合物为主, 质量分数为 64.27%, 其中甲基乙基酮含量最高. 溶剂合成源的恶臭 VOCs 中羰基化合物达到 30.21%, 乙醛含量最高. 活性炭加工源和添加剂合成源中有硫化物检出, 分别检出甲硫醚、乙硫醇和乙硫醚, 占总质量浓度的 24.25%、48.98% 和 7.40%, 其中添加剂合成源的分析结果与翟增秀^[4]等的研究类似.

2.3 臭气浓度分析

恶臭污染具有主观性和复合性特点, 仪器分析方法定性定量物质范围有限, 加之恶臭物质之间存在相互作用, 因此, 使用感官测试方法得到的臭气浓度值更能反映出污染源的恶臭污染特征和对敏感点的污染程度. 参照我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) 的规定^[26], 每个恶臭源臭气浓度结果如图 2 所示.

根据臭气浓度测定结果显示, 树脂合成、汽油石油炼制、添加剂生产、酸酯类合成和乳胶类合成超过臭气浓度标准限值见图 2(b), 表明 5 个行业排放的废气具有严重的感官刺激, 需要有效控制排放. 润滑油添加剂生产和乳胶类合成是 14 个源中感官刺激最强的 2 个. 通过实地调研发现, 该润滑油添加剂的合成需要包括硫磺和石灰等主要原料以及含苯系物等辅料, 在加热反应过程伴随着大量的硫化物、苯系物和醇类物质排放, 是重要的恶臭污染源, 通过仪器分析结果显示, 该排放源排放的有机硫化物总浓度达到 $6.8170 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 可能是造成该排放源臭气浓度高的原因. 在乳胶类合成

表 2 各采样点位样品气体检出的各种恶臭物质浓度¹⁾/mg·m⁻³
Table 2 Concentrations of the odor compounds in the samples/mg·m⁻³

化合物	纤维制造源	陶瓷制造源	活性炭加工源	电池制造源	喷漆源	树脂合成源	炼油源	添加剂合成源	烃类合成源
硫化物	乙硫醇	n. d.	5.772 ± 1.023 3	n. d.					
	甲硫醚	n. d.	n. d.	0.425 0 ± 0.102 1	n. d.	0.078 5 ± 0.012 5	n. d.	n. d.	n. d.
	二硫化碳	0.001 2 ± 0.000 8	n. d.	0.018 0 ± 0.009 5	n. d.				
羰基化合物	乙醛	n. d.	1.027 0 ± 0.824 3	n. d.					
	丙酮	0.1870 ± 0.0220	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.117 8 ± 0.040 2	n. d.	n. d.
	甲基乙基酮	0.017 2 ± 0.002 1	0.007 2 ± 0.002 1	0.141 0 ± 0.058 1	0.488 9 ± 0.133 2	0.076 5 ± 0.009 8	0.011 4 ± 0.008 6	0.025 8 ± 0.010 3	0.041 0 ± 0.023 3
酯类化合物	甲基丙基酮*	0.006 7 ± 0.003 1	2.124 6 ± 1.013 0	0.094 6 ± 0.016 7	0.180 5 ± 0.025 5	0.096 7 ± 0.008 9	0.022 8 ± 0.010 2	0.060 9 ± 0.025 8	0.056 0 ± 0.023 9
	乙酸甲酯	0.000 9 ± 0.000 1	n. d.	0.003 1 ± 0.000 2	n. d.				
	乙酸乙酯	0.005 9 ± 0.000 2	n. d.	0.974 1 ± 0.154 2	n. d.	n. d.	2.013 7 ± 0.456 8	n. d.	n. d.
醇类化合物	乙酸仲丁酯*	0.002 4 ± 0.000 9	n. d.	n. d.	0.000 5 ± 0.000 1	0.340 5 ± 0.090 1	n. d.	0.018 5 ± 0.008 9	0.000 5 ± 0.000 1
	乙酸丁酯	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.6	0.160 0 ± 0.080 9	n. d.	n. d.
	丙烯酸甲酯*	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.4	0.318 8 ± 0.078 4	0.023 4 ± 0.010 6	n. d.
醇类化合物	丙烯酸丁酯*	n. d.	n. d.	0.002 8 ± 0.000 9	n. d.	n. d.	4.491 7 ± 1.052 9	n. d.	n. d.
	乙醇	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.000 2 ± 0.000 1	n. d.	0.040 4 ± 0.012 9	n. d.
	异丙醇	0.005 9 ± 0.001 5	1.114 4 ± 0.241 1	0.023 2 ± 0.011 2	0.262 2 ± 0.102 1	0.224 8 ± 0.102 5	0.981 1 ± 0.236 9	n. d.	0.040 0 ± 0.002 9
醇类化合物	正丁醇*	n. d.	n. d.	n. d.	0.071 4 ± 0.021 5	0.019 6 ± 0.001 5	n. d.	n. d.	n. d.
	异丁醇*	n. d.	0.023 4 ± 0.012 5	n. d.	3.290 1 ± 1.888 3				
	苯	n. d.	n. d.	n. d.	0.000 2 ± 0.000 4	0.023 7 ± 0.007 6	n. d.	n. d.	0.003 0 ± 0.000 9
苯系物	甲苯	0.020 7 ± 0.006 0	0.033 4 ± 0.004 5	0.004 8 ± 0.001 5	0.007 4 ± 0.003 8	0.003 2 ± 0.001 0	n. d.	0.065 5 ± 0.024 1	0.000 6 ± 0.000 3
	二甲苯	0.026 7 ± 0.007 5	0.023 0 ± 0.003 9	0.023 8 ± 0.012 1	0.008 0 ± 0.004 5	0.001 7 ± 0.001 2	2.062 0 ± 1.000 7	0.767 3 ± 0.102 3	2.820 0 ± 0.875 9
	乙苯	0.019 8 ± 0.013 2	0.001 0 ± 0.000 4	0.001 0 ± 0.000 8	0.011 5 ± 0.008 3	0.011 8 ± 0.005 4	0.034 9 ± 0.010 2	0.181 4 ± 0.089 3	0.039 0 ± 0.014 8
苯系物	间-二甲苯	0.043 2 ± 0.020 2	n. d.	0.005 2 ± 0.001 3	n. d.	n. d.	0.091 2 ± 0.020 5	0.060 6 ± 0.012 5	0.029 0 ± 0.006 7
	对-二甲苯	n. d.	0.001 6 ± 0.000 5	0.003 2 ± 0.001 6	0.008 5 ± 0.000 4	0.003 2 ± 0.002 5	0.030 5 ± 0.010 1	0.023 1 ± 0.010 1	0.069 0 ± 0.009 9
	邻-二甲苯	0.014 3 ± 0.004 1	0.000 8 ± 0.000 1	0.002 6 ± 0.000 8	0.009 8 ± 0.001 2	0.003 8 ± 0.000 1	0.003 1 ± 0.023 5	n. d.	0.027 0 ± 0.013 9
苯系物	苯乙烯	0.032 4 ± 0.012 1	0.000 6 ± 0.000 1	0.001 6 ± 0.000 4	n. d.	n. d.	0.026 7 ± 0.009 7	1.426 7 ± 0.258 3	0.043 0 ± 0.018 9
	间-乙基甲苯	0.002 1 ± 0.000 1	n. d.	n. d.	0.074 9 ± 0.011 5	0.000 2 ± 0.000 5	n. d.	0.013 6 ± 0.001 2	0.021 0 ± 0.004 9
	对-乙基甲苯	n. d.	0.000 2 ± 0.000 1	0.000 2 ± 0.000 1	0.034 7 ± 0.012 8	0.000 1 ± 0.000 3	n. d.	n. d.	n. d.
苯系物	邻-乙基甲苯	0.000 8 ± 0.000 5	n. d.	n. d.	0.058 9 ± 0.025 1	0.000 1 ± 0.000 1	n. d.	n. d.	n. d.
	1,3,5-三甲苯	0.001 4 ± 0.000 8	n. d.	0.000 6 ± 0.000 8	0.062 7 ± 0.024 1	0.000 2 ± 0.000 1	n. d.	n. d.	n. d.
	1,2,4-三甲苯	0.003 8 ± 0.001 1	n. d.	0.001 4 ± 0.000 8	0.014 1 ± 0.008 5	0.000 3 ± 0.000 2	n. d.	n. d.	n. d.
苯系物	异丙苯	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.000 2 ± 0.000 3	n. d.	0.069 5 ± 0.020 5	0.000 3 ± 0.000 2
	丙苯	n. d.	n. d.	n. d.	0.017 0 ± 0.004 9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

续表 2

化合物	PTA 合成源	酸酐合成源	酯类合成源	溶剂合成源	乳胶合成源	乳胶合成源 厂界	酸酐合成源 厂界	树脂合成源 厂界
苯	0.768 0 ± 0.123 8	0.041 2 ± 0.010 9	n.d.	0.021 1 ± 0.004 9	n.d.	0.021 1 ± 0.002 2	0.001 2 ± 0.000 8	0.001 7 ± 0.000 9
甲苯	0.003 0 ± 0.000 4	0.312 2 ± 0.043 3	0.000 4 ± 0.000 3	0.047 6 ± 0.007 6	0.025 1 ± 0.004 9	0.061 9 ± 0.003 3	0.009 4 ± 0.001 2	0.019 7 ± 0.011 1
乙苯	n.d.	n.d.	0.000 1 ± 0.000 2	0.027 5 ± 0.009 9	1.396 4 ± 0.459 6	0.000 3 ± 0.000 1	0.095 5 ± 0.008 8	0.161 8 ± 0.001 2
间二甲苯	n.d.	0.129 7 ± 0.073 3	0.000 1 ± 0.000 3	0.032 0 ± 0.008 8	0.067 0 ± 0.012 8	n.d.	0.003 8 ± 0.000 9	0.010 4 ± 0.009 8
对二甲苯	0.501 4 ± 0.102 3	n.d.	n.d.	0.011 5 ± 0.004 9	0.023 4 ± 0.010 5	0.012 3 ± 0.009 5	0.001 9 ± 0.001 1	0.005 0 ± 0.001 0
邻二甲苯	n.d.	n.d.	n.d.	0.022 6 ± 0.002 9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
苯乙烯	0.001 6 ± 0.000 3	0.091 4 ± 0.043 3	0.000 7 ± 0.000 1	n.d.	4.794 4 ± 0.459 3	0.017 6 ± 0.006 3	0.137 4 ± 0.002 8	0.220 8 ± 0.001 2
苯及苯系物 间-乙基甲苯	n.d.	n.d.	n.d.	0.022 6 ± 0.008 9	0.065 3 ± 0.021 2	0.005 3 ± 0.000 8	n.d.	n.d.
对-乙基甲苯	n.d.	n.d.	n.d.	0.014 0 ± 0.006 5	0.057 9 ± 0.015 9	0.005 3 ± 0.000 9	n.d.	n.d.
邻-乙基甲苯	n.d.	n.d.	n.d.	0.007 4 ± 0.001 5	0.012 2 ± 0.006 9	0.001 3 ± 0.000 5	n.d.	n.d.
1,3,5-三甲苯	n.d.	n.d.	n.d.	0.009 7 ± 0.000 4	0.009 9 ± 0.001 8	0.002 2 ± 0.001 0	n.d.	n.d.
1,2,4-三甲苯	n.d.	n.d.	n.d.	0.024 8 ± 0.009 3	0.017 1 ± 0.005 5	0.006 9 ± 0.008 5	n.d.	n.d.
异丙苯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.371 2 ± 0.012 8	0.007 4 ± 0.001 3	n.d.	0.001 7 ± 0.001 1
丙苯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.220 9 ± 0.099 9	n.d.	n.d.	0.001 3 ± 0.000 9
丙烯	n.d.	n.d.	0.146 4 ± 0.053 3	24.9 ± 4.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-丁烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-甲基-1-丙烯	n.d.	n.d.	0.016 0 ± 0.009 6	n.d.	0.190 9 ± 0.080 0	n.d.	n.d.	n.d.
1,3-丁二烯	n.d.	n.d.	0.299 2 ± 0.065 9	n.d.	1.816 8 ± 0.458 2	n.d.	n.d.	n.d.
正丁烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.051 8 ± 0.002 8	0.100 9 ± 0.020 1
正庚烷	n.d.	0.296 0 ± 0.103 3	n.d.	n.d.	n.d.	0.009 6 ± 0.006 5	n.d.	n.d.
正壬烷	n.d.	0.019 9 ± 0.001 3	n.d.	n.d.	n.d.	0.012 6 ± 0.008 9	n.d.	0.000 4 ± 0.000 3
烷烯烃 正辛烷	n.d.	0.409 7 ± 0.078 6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
正癸烷	0.000 7 ± 0.000 3	37.019 8 ± 1.103 3	n.d.	0.037 7 ± 0.003 9	n.d.	0.194 7 ± 0.052 6	0.012 0 ± 0.008 5	0.017 2 ± 0.012 1
十一烷	n.d.	338.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
十二烷	n.d.	0.410 4 ± 0.103 3	n.d.	0.196 7 ± 0.087 3	n.d.	0.730 7 ± 0.102 2	0.095 5 ± 0.002 3	0.159 1 ± 0.022 6
甲基环戊烷	n.d.	0.005 4 ± 0.001 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
甲基环己烷	n.d.	0.014 5 ± 0.010 3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
总浓度	2.000 7 ± 0.453 9	40.712 1 ± 2.010 7	0.462 9 ± 0.129 7	0.723 3 ± 0.171 4	14.425 9 ± 2.367 4	1.825 2 ± 0.232 7	0.461 0 ± 0.042 2	0.737 0 ± 0.092 6

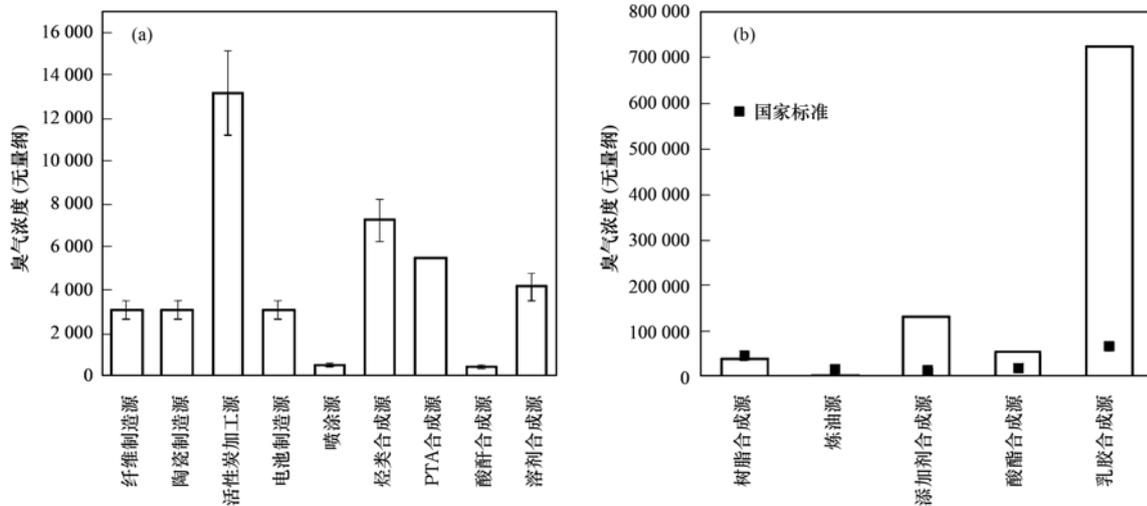


图2 各工业恶臭源排放废气臭气浓度值

Fig. 2 Map of odor concentration measured in the 14 odor sources

源附近,能够闻到强烈的汽油味和溶剂味,样品分析结果显示,酯类和苯系物质量分数分别达到37.06%和48.95%,说明这两类物质是造成恶臭污染的主要原因。

其他9个污染源的臭气浓度在549~13 182范围之间,虽然符合我国的排放标准,但仍显示出具有较强的感官刺激性,当排放源源强较大、气象条件稳定情况下,同样容易引发恶臭污染扰民事件。根据文献[27]的规定,有组织排放标准全部执行臭气浓度1 000的标准限值。若按照新标准要求,除喷涂源和酸酐类物质合成外,其他12个污染源均不能达标,说明恶臭污染治理形式依旧严峻。

2.4 各行业的特征恶臭物质

通过对每种化合物的平均浓度和嗅阈值的换算,嗅阈值如表3所示,可以得到各行业采样点的理论恶臭浓度 c_{od} ,如图3所示,不同行业的特征恶

臭物质差异较大。其中,添加剂合成源、树脂合成源、溶剂合成源、乳胶合成源和炼油源的理论臭气浓度值排在前5位。添加剂合成源的特征恶臭物质为乙硫醇、乙硫醚、正丁醇和甲苯,其中乙硫醇的 c_{od} 达到239 697;树脂合成源的特征恶臭物质依次为丙烯酸甲酯、甲硫醚、乙酸异丁酯和乙酸丁酯,其中甲硫醚和丙烯酸甲酯的 c_{od} 为9和346;溶剂合成源的特征恶臭物质为乙醛, c_{od} 为72;乳胶合成源的特征恶臭物质依次为苯乙烯、丙苯、异丙苯、丙烯酸丁酯和1,3-丁二烯,其中苯乙烯、丙苯和异丙苯的 c_{od} 分别为30、11和8;炼油源的特征恶臭物质依次为乙醛、丙烯酸丁酯、苯乙烯和异丙苯,其中乙醛的 c_{od} 为40。

纤维制造源和陶瓷制造业的特征恶臭物质均为羰基化合物,主要贡献物质分别为乙醛和甲基乙基酮。活性炭加工的特征恶臭物质为硫化物,贡献物质为甲硫醚, c_{od} 达到51。电池制造源、喷涂源、炼

表3 恶臭物质的嗅阈值^[17]

Table 3 Odor threshold of odorants

化合物	嗅阈值	化合物	嗅阈值	化合物	嗅阈值
乙硫醇	0.000 024	异丙醇	70	异丙苯	0.045
甲硫醚	0.008 3	正丁醇	0.13	丙苯	0.020
二硫化碳	0.71	异丁醇	0.036	丙烯	24
乙硫醚	0.000 13	苯	NR ¹⁾	1-丁烯	0.90
乙醛	0.002 9	甲苯	1.4	2-甲基-1-丙烯	NR
丙酮	109	乙苯	0.80	1,3-丁二烯	0.55
甲基乙基酮	1.4	间-二甲苯	0.19	正丁烷	3 107
甲基丙基酮	0.11	对-二甲苯	0.27	正庚烷	3.0
乙酸甲酯	5.6	邻-二甲苯	1.8	正辛烷	8.65
乙酸乙酯	3.4	苯乙烯	0.16	正壬烷	13
乙酸异丁酯	0.041	间-乙基甲苯	0.096	正癸烷	3.9
乙酸丁酯	0.083	对-乙基甲苯	0.044	十一烷	6.1
丙烯酸甲酯	0.013	邻-乙基甲苯	0.40	十二烷	0.83
丙烯酸丁酯	0.003 1	1,3,5-三甲苯	0.91	甲基环戊烷	6.38
乙醇	1.1	1,2,4-三甲苯	1.6	甲基环己烷	0.66

1)NR 表示没有相关报道

类合成源和酯类合成源的特征恶臭物质分别为苯系物、醇类、烷烯烃和酯类。PTA 合成源的特征恶臭物质主要为乙醛和对二甲苯，贡献率分别达到 58.60% 和 38.47%。酸酐合成源特征恶臭物质依次为烷烯烃、羰基化合物和苯系物，其中烷烯烃的 c_{od} 为 10。

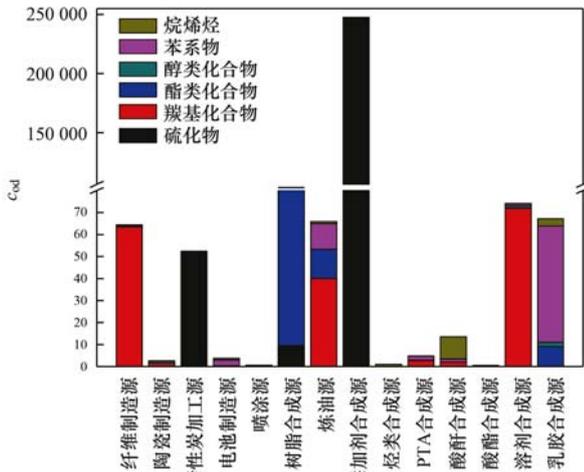


图3 各行业理论臭气浓度 c_{od} 浓度及组成

Fig. 3 Theoretical odor concentration and composition of the odorous compounds at the 14 odor sources

2.5 排放源恶臭污染暴露下的致癌和非致癌风险评估

根据 USEPA 制定的大气有毒污染物名单，在检出的 45 种 VOCs 中，10 种物质属于对人类致癌或可能致癌的物质。10 种恶臭 VOCs 的 RfC 和 SF 值用于评估致癌和非致癌风险，如表 4 所示^[28]。其中，乙醛、苯、苯乙烯和 1,3-丁二烯有明确的致癌斜率因子，对这 4 种物质采用公式(3)进行致癌风险评估。致癌物也会产生非致癌风险，采用公式(5)计算全部 10 种物质的非致癌风险。US EPA 关

于致癌风险以及非致癌风险都规定了标准限值。对于致癌风险，当数值小于 10^{-6} 时，风险在可以接受的范围内；当数值介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间，表明存在潜在风险；当数值大于 10^{-4} 时，代表有较大的潜在风险。对于非致癌风险， $HI_{总} > 1$ 时，表明会对人体造成非致癌健康风险，而当 $HI_{总} < 1$ 时，则不会对人体造成伤害^[29]。

表 4 化合物的毒理学特性

Table 4 Toxicology of the odorous compounds			
化合物	致癌分类 ¹⁾	RfC/mg·(kg·d) ⁻¹	SF/kg·d·mg ⁻¹
二硫化碳	—	7.00×10^{-1}	—
乙醛	B2	9.00×10^{-3}	7.70×10^{-3}
丙酮	D	1.05	—
苯	A	3.00×10^{-2}	2.90×10^{-2}
甲苯	D	5.00	—
乙苯	B2	1.00	—
二甲苯	C	1.00×10^{-1}	—
苯乙烯	B2	1.00	5.70×10^{-4}
三甲苯	—	6.00×10^{-2}	—
1,3-丁二烯	A	2.00×10^{-3}	2.90×10^{-1}

1) A 表示对人类致癌；B2 表示有可能致癌；C 表示对人体致癌性未归类；D 表示可能没有致癌性

炼油源、PTA 合成源、酯类合成源和乳胶合成源的终生致癌风险超过了 10^{-4} 的范围，如图 4(a) 所示，表明 4 个排放源排放的废气存在较大潜在风险；纤维制造源、陶瓷制造源、活性炭加工源、电池制造源、喷涂源、酸酐合成源和溶剂合成源的总致癌风险均超过了 10^{-6} 的可接受范围，表明存在潜在的致癌风险；树脂合成源、添加剂合成源和烃类合成源排放的废气不存在致癌风险。其中，乳胶合成源的致癌风险值最高，为 1.06×10^{-2} ，其次为炼油源，达到 1.69×10^{-3} ，高出其它源 4~5 个数量级。4 种致癌污染物在致癌风险构成中，1,3-丁二

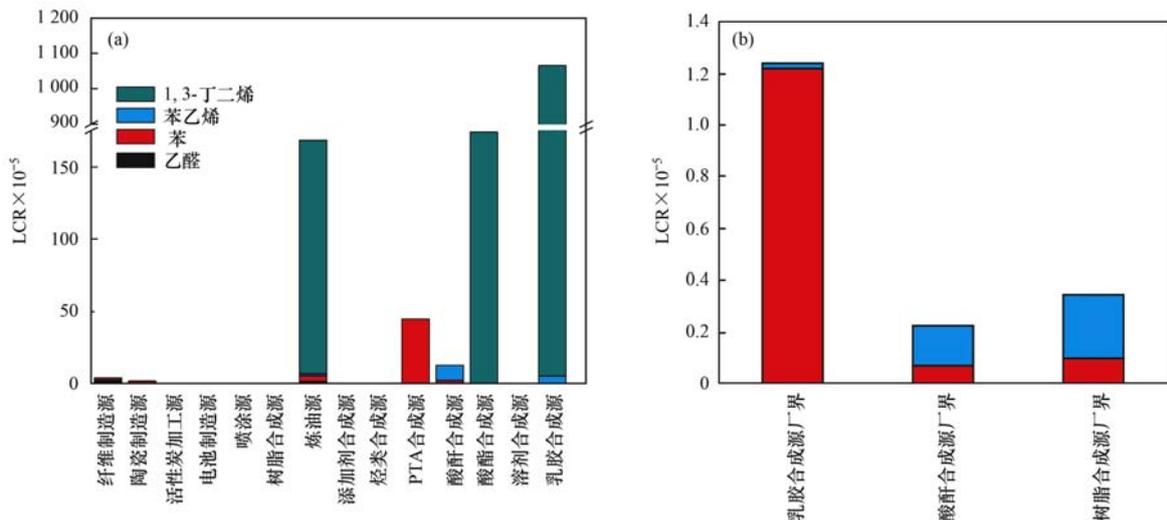


图4 以 8 h 暴露计算的污染源和厂界的终生致癌风险指数

Fig. 4 Estimated lifetime cancer risks based on 8 h exposure in the 14 sources and 3 boundaries

烯的占比最高, 其次为苯, 表明在工业园区内主要的致癌物质为苯和 1,3-丁二烯。

为了分析恶臭废气对周围居民的健康影响情况, 选择不同致癌风险级别排放源的厂界进行健康风险评估, 排放源包括乳胶合成、酸酐合成和树脂合成。结果如图 4(b) 所示, 3 个厂界均存在潜在的致癌风险。其中, 树脂合成源厂界的致癌风险程度高于排放筒废气, 这可能与周边企业的影响有关。

各污染源排放废气的非致癌风险值如图 5 所示, 对于非致癌风险而言, 乳胶合成源、炼油源、酯类合成源、溶剂合成源和纤维合成源的 $HI_{\text{总}}$ 均大于 1, 表明 5 种排放源排放的废气存在非致癌健康风险, 其中乳胶合成源最高, 达到 51.66; 其余 9 个污染源作业点 $HI_{\text{总}}$ 小于 1, 在可接受范围内。从图 5 中可以看出, 10 种恶臭污染物在非致癌风险构成中的比例大小, 需要控制的 2 种主要非致癌风险化合物为苯和 1,3-丁二烯。乳胶合成源、酸酐合成源和树脂合成源厂界的 $HI_{\text{总}}$ 均小于 1, 在可接受范围内。

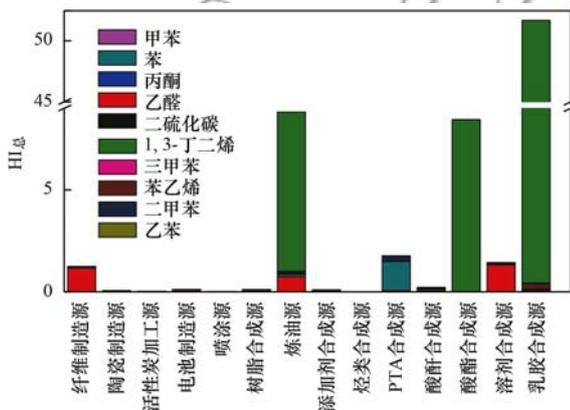


图 5 非致癌风险指数

Fig. 5 Hazard index for non-cancer risk of exposure in the 14 sources

3 结论

(1) 通过对珠海市某工业园区内 8 种行业类型、14 个工业恶臭源工艺过程排放的有组织恶臭气体的调查和采样分析, 结果发现不同工业排放源排放的物质种类相近但含量差异较大。其中, 烷烯烃是纤维和电池制造及烃类、酸酐、酯类和溶剂合成排放的主要恶臭 VOCs; 炼油源、PTA 合成源和乳胶合成源中苯及苯系物含量最高; 活性炭加工、树脂合成源和喷涂源废气中以酯类化合物质量分数最高; 陶瓷制造源、添加剂合成源排放的废气分别以羰基化合物和硫化物为主。

(2) 根据臭气浓度测定结果, 发现 5 个污染源废气的感官臭气浓度超过国家标准, 分别为树脂合

成、汽油石油炼制、添加剂生产、酸酯类合成和乳胶类合成, 其中润滑油添加剂生产和乳胶类合成排放的废气显示出非常严重的感官刺激性。

(3) 根据对各恶臭源废气理论恶臭浓度 C_{od} 的测定, 结果表明各排放源引起感官刺激的特征恶臭物质有所不同。其中, 添加剂合成源、树脂合成源、溶剂合成源、乳胶合成源和炼油源的理论臭气浓度值排在前 5 位。醛类和苯系物分别是溶剂合成和乳胶合成的主要特征恶臭物质, 添加剂合成源属于混合型恶臭源, 乙硫醇、乙硫醚、正丁醇和甲苯是此源的特征恶臭物质; 酯类和硫化物是树脂合成源的特征恶臭组分; 炼油源属于混合型恶臭污染源, 其特征恶臭物质为乙醛、丙烯酸丁酯、苯乙烯和异丙苯。

(4) 通过对特征恶臭物质的致癌和非致癌风险评估, 发现工业园区内调查的 14 个排放源中只有树脂合成源、添加剂合成源和烃类合成源排放的废气不存在致癌风险, 其余 11 个排放源存在较大致癌风险。乳胶合成源、炼油源、酯类合成源、溶剂合成源和纤维合成源存在非致癌风险。乳胶合成源、酸酐合成源和树脂合成源厂界均存在潜在致癌风险, 但不存在非致癌风险。

参考文献:

- [1] 石磊. 恶臭污染测试与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 101-102.
- [2] 杨伟华, 邹克华, 李伟芳, 等. 污水处理厂臭气浓度预测方法及愉悦度评价[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(11): 1306-1309.
Yang W H, Zou K H, Li W F, et al. Odor concentration prediction method and hedonic tone evaluation for sewage treatment plant[J]. Environmental Pollution & Control, 2018, 40(11): 1306-1309.
- [3] 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.
- [4] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 石油炼化行业恶臭气体成分谱研究[J]. 环境科学研究, 2012, 25(3): 253-258.
Zhai Z X, Zou K H, Li W F, et al. Source profiles of odors from the oil refining industry [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(3): 253-258.
- [5] 曹菁洋. 生物法净化石化化纤污水场 VOCs 及恶臭气体的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [6] 李恒庆, 宋毅倩, 由希华, 等. 鱼粉行业恶臭污染物监测与成分分析[A]. 见: 中国环境科学学会 2012 学术年会论文集[C]. 南宁: 中国环境科学学会, 2012. 707-710.
- [7] 王亘, 孟洁, 商细彬, 等. 国外恶臭污染管理办法对我国管理体系构建的启示[J]. 环境科学研究, 2018, 31(8): 1337-1345.
Wang G, Meng J, Shang X B, et al. The enlightenment of foreign odor management approaches for its establishment in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(8): 1337-1345.

- [8] 芦会杰. 典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(8): 3178-3184.
Lu H J. Odor emission characteristics and pollution evaluation from typical household rubbish disposal facilities [J]. Environmental Science, 2017, **38**(8): 3178-3184.
- [9] Chen J, Chen T B, Gao D, *et al.* Reducing H₂S production by O₂ feedback control during large-scale sewage sludge composting [J]. Waste Management, 2011, **31**(1): 65-70.
- [10] 王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 等. 生物发酵制药 VOCs 与异味治理技术研究与发展[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1990-1998.
Wang D S, Zhu X M, Yang X F, *et al.* VOCs and odors control and development in pharmaceutical fermentation industry [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1990-1998.
- [11] 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.
- [12] de Gennaro G, de Gennaro L, Mazzone A, *et al.* Indoor air quality in hair salons; Screening of volatile organic compounds and indicators based on health risk assessment[J]. Atmospheric Environment, 2014, **83**: 119-126.
- [13] 郭斌, 么瑞静, 张硕, 等. 青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3102-3109.
Guo B, Yao R J, Zhang S, *et al.* Pollution condition and Health risk assessment of VOCs in fermentation exhaust from penicillin production[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3102-3109.
- [14] 黄岑彦, 林佳梅, 佟磊, 等. 污水处理厂的挥发性有机物排放特征及健康风险评价[J]. 环境污染与防治, 2018, **40**(6): 704-709.
Huang C Y, Lin J M, Tong L, *et al.* Emission characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds from a sewage treatment plant[J]. Environmental Pollution & Control, 2018, **40**(6): 704-709.
- [15] 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.
- [16] GB/T 14675-1993, 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法 [S].
- [17] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [R]. Odor Measurement Review. Tokyo: Japan Ministry of the Environment, 2003. 118-127.
- [18] Capelli L, Sironi S, Del Rosso R, *et al.* A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(30): 7050-7058.
- [19] 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.
- [20] USEPA. Integrated risk information system (IRIS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/index.html>, 2013.
- [21] 段小丽, 聂静, 王宗爽, 等. 健康风险评估中人体暴露参数的国内外研究概况[J]. 环境与健康杂志, 2009, **26**(4): 370-373.
Duan X L, Nie J, Wang Z S, *et al.* Human exposure factors in health risk assessment [J]. Journal of Environment and Health, 2009, **26**(4): 370-373.
- [22] Sivret E C, Wang B, Parsi G, *et al.* Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values [J]. Water Research, 2016, **88**: 308-321.
- [23] 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.
- [24] 朱广瑾. 中国人群生理常数与心理状况 [M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2006. 219-250.
- [25] 谭赞华. 广东省木制家具行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究 [J]. 广东化工, 2012, **39**(1): 45-46, 76.
Tan Y H. Study on the Emission of volatile organic compounds (VOCs) from woodiness furniture manufacture industry of Guangdong [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, **39**(1): 45-46, 76.
- [26] GB 14554-1993, 恶臭污染物排放标准 [S].
- [27] 生态环境部. 关于征求国家环境保护标准《恶臭污染物排放标准(征求意见稿)》意见的函 [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201812/t20181207_680842.html, 2018-12-03.
- [28] IARC. International agency for research on cancer (IARC) [EB/OL]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/2013>.
- [29] USEPA (United States Environmental Protection Agency). Risk assessment guidance for superfund volume I; human health evaluation manual (Part A) [R]. Washington, DC: US EPA Office of Emergency and Remedial Response, 1989.

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)