

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)

南京工业区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,郭凤艳,刘锦(511)

某石油化工园区秋季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)

某典型石油化工园区冬季大气中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)

上海地区住宅儿童卧室室内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,林骠骑,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)

研究报告

北京市PM_{2.5}时空分布特征及其与PM₁₀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CH₄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,周徽(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)

三峡库区兰陵溪小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,刘泽璐,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凝聚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,王隽,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,关宏伟,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,鲁垠涛,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 迟菽琳,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)

《环境科学》征稿简则(584) 《环境科学》征订启事(683) 信息(799,908,934)

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*, 王荟, 朱冰清, 陈素兰

(江苏省环境监测中心, 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 南京 210036)

摘要: 为探明酿造企业厂界无组织排放 VOCs 的浓度特征、恶臭污染及健康风险, 采用便携式气相色谱-质谱仪对典型酿造企业醋厂和酒厂厂界无组织排放 VOCs 进行监测, 分析研究其 VOCs 的浓度水平和组成特征, 采用阈稀释倍数和感官测定法对 VOCs 进行恶臭分析, 并进行了健康风险评价。结果表明, 醋厂和酒厂厂界无组织排放 VOCs 的总浓度分别为 $0.968 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.293 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。醋厂排放的 VOCs 中乙酸乙酯和乙酸含量较高, 分别占总 VOCs 的 76.3% 和 13.5%。酒厂排放的 VOCs 中以乙醇和己酸乙酯为主, 分别占总 VOCs 的 56.3% 和 30.4%。含氧 VOCs 是酿造企业污染源排放的主要组分。两厂总恶臭指数均大于 1, 表明其无组织 VOCs 排放对大气环境存在恶臭污染, 且其臭气浓度均超过恶臭污染物厂界标准限值。醋厂和酒厂 VOCs 致癌风险指数分别为 2.45×10^{-6} 和 5.25×10^{-6} , 超过了 EPA 致癌风险值 (1.0×10^{-6}), 但未超过 OSHA 致癌风险值 (1.0×10^{-3}) 及 ICRP 最大可接受的风险值 (5.0×10^{-5})。

关键词: 挥发性有机物; 醋厂; 酒厂; 恶臭污染; 健康风险评价

中图分类号: X511; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0567-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201705066

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers

GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu*, WANG Hui, ZHU Bing-qing, CHEN Shu-lan

(State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China)

Abstract: Food processing plants are an important industrial source of volatile organic compounds (VOCs). Research on the unorganized emissions of VOCs to the surrounding environment from food processing plants is still quite scarce. The purpose of this study was to investigate the concentration characteristics, odor pollution, and health risk of the VOCs fugitively emitted from the brewing industry. The concentration characteristics of VOCs fugitively emitted from a typical vinegar factory and a typical distillery were detected via portable gas chromatography-mass spectrometry. The thresholds of the diluted multiple and sensory methods were also used for analyzing the VOCs. In addition, the assessment of health risk was conducted according to the US EPA evaluation model. The results show that the concentrations of the total VOCs emitted from the vinegar factory and the distillery were $0.968 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.293 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Ethyl acetate and acetic acid were the main VOCs in the atmosphere of the vinegar plant, accounting for 76.3% and 13.5% of the total VOCs, respectively. The VOCs of the distillery were mainly characterized by ethanol and ethyl acetate, which accounted for 56.3% and 30.4% of the total VOCs, respectively. Oxygen-containing VOCs were the most important component of the studied brewing industry source. The total odor indices of the VOCs emitted from the vinegar factory and the distillery were both higher than 1, which indicates that their unorganized emission of VOCs have odor pollution to the atmosphere. The odor concentrations of the vinegar factory and the distillery were also higher than the standard limit of malodorous pollutants. The results of the health risk assessment show that the carcinogenic risk indices of VOCs were 2.45×10^{-6} and 5.25×10^{-6} , respectively, which exceeded the suggested risk value by the EPA but were lower than the OSHA and ICRP values.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); vinegar factory; distillery; odor pollution; health risk assessment

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是一类重要的气态污染物。相关研究结果表明, VOCs 是参与大气光化学反应的含有机碳的主要物质, 是臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物^[1]。此外, 许多 VOCs 化学组分具有较强的毒性及致癌性, 将威胁生态环境安全和人体健康^[2]。

已有的研究表明, 工业源是 VOCs 的第一大污染源^[3]。与其他污染源相比, 工业排放具有源头多、强度高、成分复杂多变等特点, 受到了高度重视。但目前我国相关研究较少, 仅涉及到石油化

工^[4-6]、家居制造^[7-11]、印刷^[12, 13]、制药^[14-16]、制鞋^[17]等企业的 VOCs 排放。据相关研究表明, 食品加工厂产生的 VOCs 流量高、排放量大, 是重要的工业 VOCs 排放源^[18]。但目前相关研究主要集中在对食品本身的气味 (食品风味) 物质^[19-23] 和餐饮

收稿日期: 2017-05-09; 修订日期: 2017-09-04

基金项目: 江苏省环保科研课题基金项目 (2015024)

作者简介: 高占啟 (1982~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为有机污染物分析和风险, E-mail: gaozhanqi2005@163.com

* 通信作者, E-mail: hgi@jshb.gov.cn

油烟^[24]方面的研究,国内外关于食品加工工业无组织排放到周边环境 VOCs 的研究还相当缺乏,尚不能满足对其进行来源识别和解析.此外,食品加工厂排出的 VOCs 大多具有较强的异味,易造成恶臭污染,引起公众的反感和投诉,但食品企业认为其生产排放的不像化工厂那样的有毒物质,也不承认有“异味”污染,这将导致政府管理部门无法有针对性地污染控制和环境监管^[25].

江苏酿造业发达,是著名的中国醋乡和酒乡之一.本文选取江苏省典型酒厂和醋厂作为研究对象,对其厂界无组织排放的 VOCs 浓度特征、成分谱、恶臭污染和健康风险等进行分析,以期为酿造行业 VOCs 减排、恶臭污染防控措施及后续地方标准的制定提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

所研究的企业具有工艺分散、占地面积大、无组织排放种类多等特点,为了研究企业排放 VOCs 的综合情况,将目标企业整个厂区视为一个无组织排放的污染源.在大气污染物综合排放标准(GB 16297-1996)中,规定二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和氟化物的无组织排放浓度监控点设在无组织排放源下风向,规定其余大气污染物无组织浓度监控点设在单位周界外.因此,醋厂、酒厂企业无组织排放 VOCs 的浓度监控点设在企业厂界.根据《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664-2013)和《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)的要求,综合考虑气象条件、工业布局、人口分布、道路等因素,在江苏某典型醋厂、酒厂周边各确定 4 个采样点,并在上风向设置 1 个参照点.

由于 VOCs 具有较高活性,为了减少采样与分析间隔过长所带来的误差,采用 HAPSITE 便携式气相色谱-质谱仪(美国 INFICON 公司)对采集的气体样品现场分析^[26].便携式气相色谱-质谱仪定性能力强、分析速度快、检测灵敏度高,目前已被国内外许多环境监测部门、科研院所等用于日常检测和应急检测.采用 HAPSITE 便携式气相色谱-质谱仪配置的手持探头自动采集大气样品,用 TRI-BED 浓缩器浓缩样品,采样时间 2 min,采样体积 300 mL.每次采样时,随机选择采样点采集 1 个平行样.

感官臭气浓度样品使用 1.5 L 预抽真空玻璃瓶进行采样,并使用无味硅胶塞密封,避光保存,带

回嗅辨室后立即分析.

1.2 VOCs 仪器分析方法

1.2.1 仪器分析条件

HAPSITE 便携式气相色谱-质谱仪,SPB-1 色谱柱(30 m×0.32 mm×1.0 μm),仪器内置 2 种内标,其中 1 号内标为 1,3,5-三氟甲苯,2 号内标为五氟溴苯.采用 Model 4600 动态气体稀释仪(美国 Entech 公司)配置混合标准气体.

色谱条件:50℃维持 7 min,以 5℃·min⁻¹升温到 110℃,再以 15℃·min⁻¹升温到 180℃,并维持 80 s.载气为瓶装高纯氮气.

质谱条件:全扫描模式,扫描范围 45~280 u,电子能量 70 eV,扫描时间 0.94 s.

1.2.2 标准曲线的建立

采用动态气体稀释仪配制不同体积分数的 65 种 VOCs 混合标准气体(TO-15,美国 Spectra Gases 公司).对不在 TO-15 中的目标物,采用气袋配制法,背景气为高纯氮气.5 种标准气体体积分数分别为 1.0×10⁻¹⁰、5.0×10⁻¹⁰、1.0×10⁻⁹、5.0×10⁻⁹、1.0×10⁻⁸,根据设定的分析条件进行测定.根据待测组分和内标物的响应值之比与待测组分的浓度呈正比的关系进行定量,利用 HAPSITE 软件的 Calibrate 校准功能建立相应的标准曲线,得到各待测组分的回归方程.方法检出限为 0.09~2.4 μg·m⁻³,回收率 91.6%~111.9%.

1.2.3 样品分析

待测样品采用与标样分析同样的条件,得到样品的总离子流图.采用 NIST 库(美国国家标准与技术研究院)进行谱库检索,对样品中各组分进行定性;根据待测组分和内标物的响应值之比与待测组分的浓度成正比进行定量,通过回归方程计算待测组分的浓度.

1.3 感官臭气浓度测定

臭气浓度测定根据 GB/T 14675-93《空气质量恶臭的测定 三点比较式臭袋法》,先将 3 个无臭袋中的其中两个充入无臭空气,另一个则按一定稀释比例充入无臭空气和被测气体样品供嗅辨员嗅辨.当嗅辨员正确识别有臭气袋后,再逐级进行稀释、嗅辨,直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验.每个样品由 6 名嗅辨员同时测定,最后根据嗅辨员的个人阈值和嗅辨小组成员的平均阈值,求得臭气浓度.

1.4 质量控制与保证措施

HAPSITE 每工作 8 h 或重新开机后会执行自动

调谐, 以保证仪器正常工作. 在每次样品采集前, 在 HAPSITE 上运行 1 次空白样品(采自未受污染源影响的区域) 以提供环境的本底数据, 同时提供仪器的工作信息以保证实际样品采集和分析过程中仪器内部的工作压强、载气和内部标准气体的流量稳定. 内标物提供已知的保留时间和稳定的 TIC 计数, 用以判断仪器在实际样品分析过程中的运行状态.

样品采集均在企业正常生产工况下, 避免企业停产或者设备维护保养期.

嗅辨室、嗅辨员及设备符合国标 GB/T 14675-93 质控要求.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度特征

醋厂和酒厂厂界无组织排放的 VOCs 定性定量结果见表 1. 醋厂厂界大气中检测到乙酸乙酯、乙酸、苯乙醇、糠醛、丙酮等 VOCs, 总浓度为 $0.968 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 其中, 乙酸乙酯、乙酸浓度最高, 分别为 $0.739 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.131 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 如图 1 所示, 醋厂无组织排放的 VOCs 主要是酯类、酸类、酮类等,

其中酯类比重最大, 占总挥发性有机物的 70.4%. 酯类物质是醋香的主要构成物质, 主要是在食醋生产的后熟和发酵过程中形成的, 其通常具有果香或花香气味. 孙宗保等对镇江香醋的挥发性有机物检测中也发现, 酯类是镇江香醋各生产阶段检出挥发性成分中最多的一类物质^[27]. 虽然酿醋过程中, 会产生大量的酸类化合物, 但因为多数酸类化合物饱和蒸气压低, 有较强的分子间作用力, 而且有分子间氢键, 挥发性并不强, 因此本研究在醋厂周边大气中只检测到乙酸. 此外, 在醋厂厂界大气中还检测到醇类、醛类、酮类、苯系物等物质.

酒厂厂界无组织排放的 VOCs 主要来自于地缸发酵、蒸梁加曲及蒸酒过程中原辅料里面有机成分的挥发^[28], 其总浓度为 $0.233 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 由图 1 可知, 醇类占总挥发性有机物的 60.7%, 其中乙醇含量最高, 浓度高达 $0.165 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 陈颖等^[29]的研究结果表明原料发酵过程的乙醇挥发是酒类生产排出的主要挥发性有机物. 另外, 在蒸馏和储存期间, 酒中的醇和酸可通过化学反应产生酯类. 本研究结果表明酯类化合物在酒厂周边空气中含量也较高, 其浓度仅次于醇类.

表 1 醋厂和酒厂厂界无组织排放 VOCs 浓度和恶臭指数

Table 1 Concentration and odor index of the VOCs fugitively emitted from the typical vinegar factory and the distillery

类型	物质	嗅觉阈值 ^[30] / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	醋厂		酒厂	
			浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	恶臭指数	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	恶臭指数
醇	乙醇	0.980	— ¹⁾	—	0.165	0.168
	异丙醇	63.8	0.018	2.82×10^{-4}	—	—
	正丁醇	0.115	—	—	4.12×10^{-3}	0.036
	辛醇	0.014	—	—	1.46×10^{-3}	0.104
	苯乙醇	—	0.038	—	4.05×10^{-3}	—
酮	丙酮	99.6	0.088	8.84×10^{-4}	—	—
	2-戊酮	—	—	—	3.34×10^{-3}	—
	苯乙酮	—	7.56×10^{-3}	—	4.04×10^{-3}	—
酯	甲氧基乙酸乙酯	—	3.89×10^{-3}	—	—	—
	乙酸乙酯	3.13	0.739	0.236	1.06×10^{-3}	3.39×10^{-4}
	乙酸丁酯	0.076	1.38×10^{-4}	1.82×10^{-3}	4.10×10^{-3}	0.054
	己酸乙酯	—	—	—	0.089	—
酸	乙酸	0.015	0.131	2.06	1.78×10^{-3}	0.119
	丁酸	0.022	—	—	4.28×10^{-4}	0.194
	己酸	0.001	—	—	1.78×10^{-3}	1.78
醛	糠醛	—	0.016	—	—	—
	苯甲醛	—	2.67×10^{-3}	—	1.39×10^{-3}	—
苯系物	苯	8.61	0.007	8.13×10^{-4}	0.015	1.74×10^{-4}
	乙苯	0.737	0.004	5.43×10^{-3}	0.002	2.71×10^{-3}
总			0.968	2.31	0.293	2.51

1) “—”表示无相关数据或未检出

不同生产工艺排放的 VOCs 种类差异较大^[31]. 醋厂和酒厂厂界大气中检出的 VOCs 在组成、浓度

方面都有较大差异. 但在醋厂和酒厂无组织排放的 VOCs 中均检测到苯和乙苯. Lachenmeier 等^[32]的研

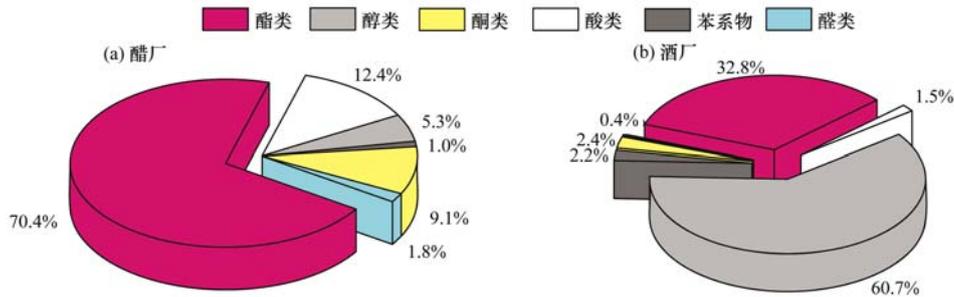


图 1 醋厂和酒厂厂界无组织排放 VOCs 的物种构成

Fig. 1 Composition of VOCs fugitively emitted from the typical vinegar factory and the distillery

究发现食物原料中苯甲酸、柠檬烯等多种物质可在食品加工过程中生成苯系物。苯、乙苯等苯系物也是食品中最常见的 VOCs 物质^[33]。酿造发酵过程复杂,相关研究表明,其无组织排放源空气中常可检测到苯、乙苯等苯系物^[28, 34]。王海林等^[3]对汽车制造、包装印刷、家具制造以及生物制药等行业挥发性有机物排放特征进行了分析,结果表明,苯系物是最常见的 VOCs,检出率最高。本研究和其他相关研究结果表明苯系物也是食品酿造业常见的 VOCs。苯和乙苯均具有一定的毒性,尤其是苯,可能会造成一定的致癌风险,因此食品酿造业无组织排放的 VOCs 也需引起关注。

醋厂和酒厂厂界无组织排放的 VOCs 中,仅有苯有相关的排放标准:《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中苯的无组织排放监控浓度限值为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,参照此标准,醋厂和酒厂无组织排放的 VOCs 浓度达到了国家的排放要求。但是醋厂和酒厂排放的 VOCs 对周边环境空气仍然存在一定的影响,时常有异味产生,引发污染投诉事件。这主要是因为我国尚无食品加工行业 VOCs 污染排放标准,对于酿造厂无组织排放的 VOCs 采用现行的废气排放标准评价难以满足保护生态环境和人群健康的基本要求。此外,酒厂和醋厂产生的 VOCs 成分复杂,现有的废气排放标准也无法对其一一限定,例如除苯外,本研究中检出的乙酸乙酯、乙醇、乙酸等其它物质均没有相应的标准限值。大多数挥发性有机物可能具有一定的毒性,醋厂和酒厂排放的酯类、酸类和醇类的浓度较大,其长期排放将会对周围居民健康造成一定的影响,应当引起重视并采取相应的设备进行处理。

2.2 厂界无组织排放 VOCs 成分谱特征

不同酿造厂或同一酿造厂生产过程排放的 VOCs 可能存在一定的差异,同时由于气象条件的变化及分析误差的存在,也使得测定结果间存在差

异。为减小由此带来的差异,同时突出此类污染的排放特征,将每种 VOC 含量除以所定量的 VOCs 的总量,进行归一化处理。归一化处理结果取算术平均值作为醋厂和酒厂厂界大气中 VOCs 成分谱(图 2)。可见,醋厂排放的 VOCs 中,乙酸乙酯和乙酸比例较高,分别占总 VOCs 的 76.3% 和 13.5%。乙酸乙酯和乙酸是食醋的主要成分,在生成过程经过挥发等途径进入环境。酒厂排放的 VOCs 中,乙醇和己酸乙酯含量较高,分别占总 VOCs 的 56.3% 和 30.4%。乙醇是酒类的主要物质,己酸乙酯是酒类的关键香味成分。可以看出,醋厂和酒厂周边大气中 VOCs 成分谱特征主要和产品相关。不同生产原料及工艺环节,造成两企业周边大气中 VOCs 成分谱组成特征差异大,可比性较差。但两者中含氧 VOCs 均最为丰富,是此两类污染源排放的主要组分,其质量分数占比分别高达 98.9% 和 94.2%。

2.3 VOCs 恶臭指数

VOCs 物质多具有异味,常引起恶臭污染。恶臭是由单一或多种化学物质通过嗅觉感官引起的心理上的厌恶感。带有恶臭的 VOCs 能够刺激人体嗅觉细胞,严重时还会影响人的神经、呼吸系统,导致疾病的发生甚至死亡。目前,恶臭污染问题已成为我国社会环境事件的主要热点问题^[35]。食品加工行业排放的恶臭物质较多,远远超过我国现行标准中 8 种受控恶臭污染物质。在本研究检测出的 VOCs 中,乙醇、正丁醇、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸、己酸、乙苯等物质属于澳大利亚、日本、韩国等国家控制的恶臭污染物。在我国,乙苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等物质也不断得到重视,已列入上海市新编制的恶臭污染物排放标准中特征污染物名单。

恶臭混合气体中,采用阈稀释倍数来表征 VOCs 各组分引起恶臭污染的潜在可能性,并作为衡量 VOCs 各组分对臭气强度贡献指标。阈稀释倍

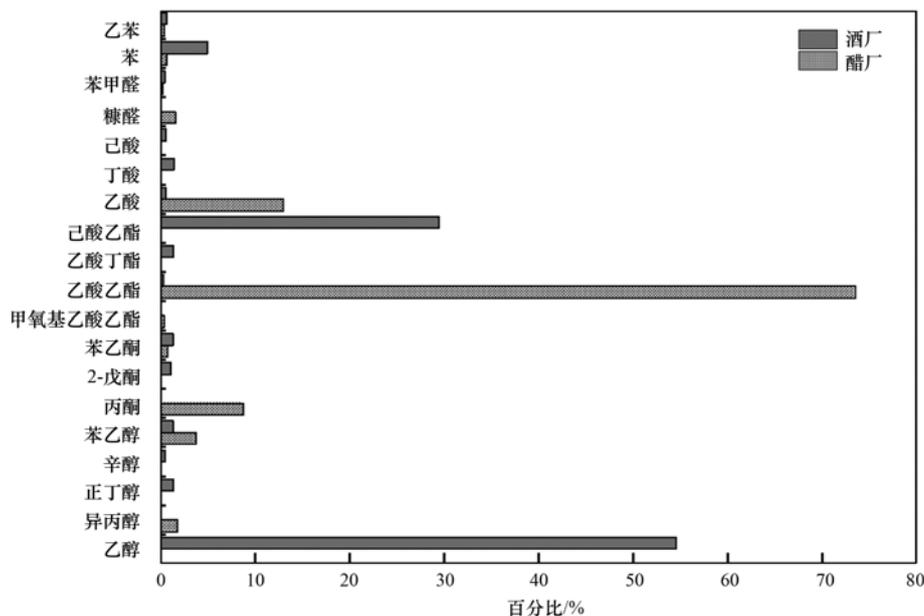


图2 酒厂和醋厂厂界无组织排放 VOCs 的成分谱

Fig. 2 Component spectrum of VOCs fugitively emitted from the typical vinegar factory and the distillery

数为恶臭气体中某种 VOC 组分的质量浓度与该组分嗅觉阈值浓度的比值, 其计算公式为:

$$M_i = \frac{c_i}{u_i} \quad (1)$$

式中, M_i 表示 VOCs 组分 i 的阈稀释倍数; c_i 为组分 i 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; u_i 为组分 i 的嗅觉阈值, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 当恶臭物质的浓度超过其嗅觉阈值时, 即 M_i 大于 1 表示存在一定程度的恶臭污染, M_i 小于 1 表示不存在恶臭污染. 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. 按照总和模型法, 混合物的臭气浓度等于各成分阈稀释倍数的总和.

从表 1 可以看出, 醋厂中醇类、酮类和苯系物恶臭指数远小于 1, 可忽略不计. 乙酸和乙酸乙酯浓度高, 嗅阈值较低, 阈稀释倍数较大, 对总臭气贡献指数分别为 89.2%、10.2%. 酒厂中酮类和苯系物的恶臭指数远小于 1, 醇类和酸类对恶臭贡献较大, 其中己酸、丁酸和乙醇嗅阈值较低, 对总臭气贡献指数分别为 70.9%、7.7% 和 6.7%, 是引起感官刺激性的主要恶臭物质. 醋厂和酿酒厂总恶臭指数均大于 1, 表明其无组织 VOCs 排放对大气环境存在恶臭污染, 可能会引起恶臭污染事件, 需要引起足够的重视.

恶臭污染具有主观性和复合性特点, 评价恶臭不仅要依靠仪器分析, 更重要的是依据人的主观感受, 即嗅觉测定法. 嗅觉测定法得到的复合恶臭气体的臭气浓度结果, 可有效反映恶臭对人的影响程

度, 更能反映出污染源的恶臭污染特征. 目前我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) 对于恶臭的感官影响控制指标为臭气浓度. 本研究采用《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB 14675-93) 分析酿造企业无组织排放的臭气浓度. 结果表明, 醋厂和酒厂臭气浓度分别为 79.3 和 21.0, 均超过《中华人民共和国大气污染防治法》中恶臭污染物厂界标准值(20), 表明其具有较重的感官刺激性, 需要进行有效的排放控制.

2.4 健康风险评价

在对酿造企业无组织排放 VOCs 浓度特征和恶臭指数分析的基础上, 采用健康风险评价模型评估 VOCs 污染对厂界暴露人群健康产生危害的风险. 目前, 常用健康风险评价方法来源于 1983 年美国国家科学院提出的健康风险评价四步法, 即危害鉴定 (hazard identification)、剂量-反应关系评价 (dose-response assessment)、暴露评价 (exposure assessment) 和风险特征分析 (risk characterization), 该方法是目前国际公认的健康风险评价方法.

空气中有害 VOCs 主要通过呼吸途径进入人体内部器官. 某 VOC(i) 终生日均暴露剂量按下列公式计算^[36]:

$$D_{ig} = 0.63 \times c_i \times IR \times \frac{ET \times ED}{BW \times LT} \quad (2)$$

式中, D_{ig} 为空气中某 VOC(i) 经呼吸途径的终生日均暴露剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; 0.63 为人体对空气中

VOCs 的吸收系数^[36]; c_i 为空气中某 VOC(i) 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; IR 为呼吸速率, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 室外中等活动强度取 $1.5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ^[36]; ET 为日均吸入暴露时间, $\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$, 根据实际暴露时间取 $4\text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$; ED 为终生暴露天数, d , $\text{ED} = \text{年平均暴露天数}(\text{d}\cdot\text{a}^{-1}) \times \text{平均寿命}(\text{a})$, 其中, 根据实际情况, 取年平均暴露天数为 $5 \times 52 = 260\text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$, 平均寿命取 76.34 岁(2015 年国民经济和社会发展统计公报); BW 为平均体重, 取江苏省成人平均体重 61.6 kg ^[36]; LT 为预期寿命, 以平均寿命计, d , $\text{LT} = 76.34(\text{a}) \times 365(\text{d})$.

非致癌风险通常以危害指数 (hazard index, HI) 表示, 定义为由于吸入途径暴露造成的长期摄入量与参考剂量的比值.

$$\text{HI} = \frac{D_{ig}}{\text{RfD}_i} \quad (3)$$

式中, RfD_i 为某 VOC(i) 的长期吸入暴露非致癌健康危害的参考剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$.

致癌风险由风险值 (Risk) 表示, 通过人体长期实际暴露浓度与致癌斜率因子的乘积来表示, 可用式(4)计算.

低剂量暴露:

$$\text{Risk} = D_{ig} \times \text{SF} \quad (4)$$

若低剂量计算值 > 0.01 时, 则按高剂量暴露计算:

$$\text{Risk} = 1 - \exp(-D_{ig} \times \text{SF}) \quad (5)$$

式中, SF (slope factor) 为污染物致癌斜率因子, $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$, 指暴露于每单位剂量所增加的致癌危险度.

应用健康风险评价模型先计算各 VOCs 物质的非致癌风险指数和致癌风险指数然后再进行加和, 忽略协同作用和拮抗作用^[37]. 因缺少乙醇、乙酸、乙酸丁酯等物质参考剂量, 故未列入计算. 我国目前还没有明确的健康风险评估标准, 参照欧美的标准, 致癌风险标准在 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 之间; 对于非致癌风险, 当风险指数未超过 1 时, 不会对人体造成明显伤害. 从表 2 可知, 醋厂和酒厂其它各物质的非致癌风险指数和总的 VOCs 的累积非致癌风险值均低于 1, 表明不会对人体产生明显的非致癌风险. 此外, 醋厂和酒厂排放的 VOCs 致癌风险值分别为 2.45×10^{-6} 和 5.25×10^{-6} , 超过了 EPA 推荐的可接受致癌风险值 (1.0×10^{-6}), 但未超过 OSHA (美国职业安全与健康署) 建议可接受的致癌风险值 (1.0×10^{-3}) 及 ICRP (国际辐射防护委员会) 推荐的最大可接受的风险值 (5.0×10^{-5}), 表明其可能对人体健康具有潜在的影响, 长期暴露可能会对暴露人群健康造成潜在的危害, 但其对暴露人群健康危害的确切关系有待今后进一步验证和研究.

表 2 VOCs 健康风险评价结果

Table 2 Health risk assessment results of VOCs

物质	HI		Risk	
	醋厂	酒厂	醋厂	酒厂
丙酮	4.39×10^{-3}	— ¹⁾	—	—
乙酸乙酯	3.68×10^{-2}	5.28×10^{-5}	—	—
正丁醇	—	1.84×10^{-3}	—	—
糠醛	0.239	—	—	—
苯甲醛	1.20×10^{-3}	6.24×10^{-4}	—	—
苯乙酮	3.39×10^{-3}	1.81×10^{-3}	—	—
苯	7.65×10^{-2}	0.164	2.45×10^{-6}	5.25×10^{-6}
乙苯	8.74×10^{-3}	8.98×10^{-3}	—	—
总和	0.370	0.177	2.45×10^{-6}	5.25×10^{-6}

1) “—”表示未有相关数据

目前, 我国没有建立完善的健康风险评价体系, 针对企业无组织排放的 VOCs 暴露及健康风险评价的研究相对较少, 目前尚未有食品加工厂无组织排放 VOCs 健康风险数据的报道. 工业区场所所含的挥发性有机物含量一般较高, 对人体的健康风险经常超过人体可接受的水平. 如潘锦等^[11]对家具制造企业密集区空气中 VOCs 健康风险评价结果表明, 该区累积致癌风险指数为 2.49×10^{-5} , 是可

接受致癌风险值 (1.0×10^{-6}) 的 25 倍. 为了进一步研究酿造食品行业无组织排放的 VOCs 所引起的健康风险, 本研究将风险指数与文献中关于南京环境空气和其他企业的相关数据进行了比较. 结果表明, 所研究的酿造企业无组织排放 VOCs 的风险指数高于南京某县环境空气^[36], 但低于石化^[38]、制药^[16, 39]、家具制造业^[11]及生活垃圾站^[40]等排放的 VOCs 的风险指数.

本研究在评价酿造企业无组织排放 VOCs 对人体的健康风险时, 因为数据的有限性等原因, 使得评价尚存在很多不确定性因素: ①本研究只考虑经呼吸暴露所带来的风险, 未考虑到经口入、皮肤接触等途径对人体造成的风险; ②污染物与人体健康之间的相关性研究还很不充分, 且大量的研究工作都是以动物为研究对象的, 对人体直接开展的研究较少. 在应用动物实验资料时, 人和动物之间、动物种属之间、动物品系之间都有差异, 究竟哪种动物更接近人很难断定; ③不同人群的健康风险水平不同, 包括不同性别、年龄和地域的人群都会存在差异, 本研究主要针对江苏省中年人群进行计算, 没有进行更详细的划分; ④多种污染物对人体的联合作用所带来的风险, 由于缺乏资料尚不能做出风险评价, 且总风险是以假设各污染物之间不存在协同和拮抗作用为前提的; ⑤模型中使用的一些参数为估计值, 有些是参照 US EPA 的数据, 它们是否适合中国人还有待进一步验证, 故该评价只是一个初步尝试.

3 结论

(1) 醋厂和酒厂周边大气中检测出多种 VOCs, 醋厂周边大气中的 VOCs 以酯类、酸类物质为主, 乙酸乙酯和乙酸含量较高; 酒厂周边大气中的 VOCs 中以醇类、酯类物质为主, 乙醇和己酸乙酯含量较高. 两企业周边大气 VOCs 成分谱可比性较差, 但两者中含氧 VOCs 均最为丰富.

(2) 醋厂和酒厂无组织排放的 VOCs 不仅存在恶臭污染, 影响环境空气质量, 且其感官臭气浓度均已超过国家标准值.

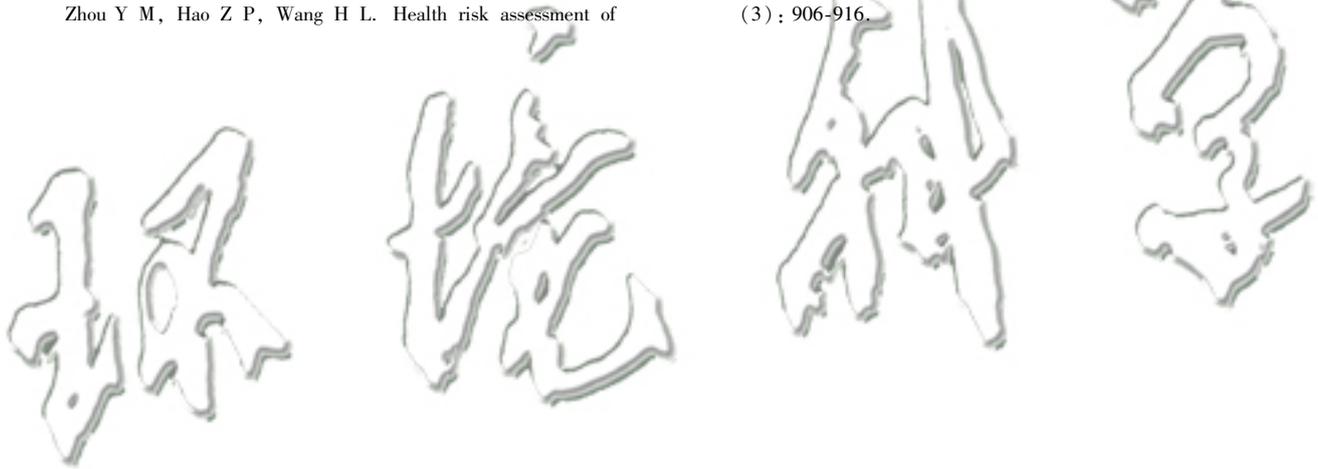
(3) 健康风险评价结果表明, 醋厂和酒厂无组织排放的 VOCs 不会对人体产生明显的非致癌风险; 其致癌风险值超过了 EPA 推荐的可接受致癌风险值, 但未超过 OSHA 建议可承受的致癌风险及 ICRP 推荐的最大可接受的风险值.

参考文献:

- [1] Kuo Y M, Chiu C H, Yu H L. Influences of ambient air pollutants and meteorological conditions on ozone variations in Kaohsiung, Taiwan[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2015, **29**(3): 1037-1050.
- [2] 刘昌新, 王宇飞, 郝郑平, 等. 基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4787-4791.
- Liu C X, Wang Y F, Hao Z P, *et al.* Study of VOCs emission prediction and control based on dynamic CGE [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4787-4791.
- [3] 王海林, 聂磊, 李靖, 等. 重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J]. *科学通报*, 2012, **57**(19): 1739-1746.
- Wang H L, Nie L, Li J, *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(7): 724-730.
- [4] 李勤勤, 张志娟, 李杨, 等. 石油炼化无组织 VOCs 的排放特征及臭氧生成潜力分析[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(5): 1323-1331.
- Li Q Q, Zhang Z J, Li Y, *et al.* Characteristics and ozone formation potential of fugitive volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industry in Pearl River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(5): 1323-1331.
- [5] 董艳平, 喻义勇, 母应锋, 等. 石油化工行业特征挥发性有机物主要成分研究[J]. *环境科学与管理*, 2016, **41**(9): 109-113.
- Dong Y P, Yu Y Y, Mu Y F, *et al.* Study on main components of VOCs from petroleum chemistry industry [J]. *Environmental Science and Management*, 2016, **41**(9): 109-113.
- [6] 郭凤艳, 刘蕊雨, 程晓娟, 等. 天津临港某石化企业 VOCs 排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2072-2079.
- Guo F Y, Liu X Y, Cheng X J, *et al.* Study on VOCs emission characteristic of a petrochemical enterprise in Tianjin Lingang [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2072-2079.
- [7] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 127-136.
- [8] 洪沁, 常宏宏. 家具涂装行业 VOCs 污染特征分析[J]. *环境工程*, 2017, **35**(5): 82-86.
- Hong Q, Chang H H. Pollution characteristics analysis of VOCs emitted from furniture painting industry [J]. *Environmental Engineering*, 2017, **35**(5): 82-86.
- [9] 姚轶, 王浙明, 何志桥, 等. 浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4080-4085.
- Yao Y, Wang Z M, He Z Q, *et al.* Pollution characteristics and emission coefficient of volatile organic compounds from woodwork-making industry in Zhejiang Province [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4080-4085.
- [10] 马荣真, 莫梓伟. 家具涂料的挥发性有机物排放特征及致癌风险估算[J]. *环境污染与防治*, 2015, **37**(9): 71-75, 91.
- Ma R Z, Mo Z W. Characteristics and carcinogenic risk of volatile organic compounds emitted from furniture paints [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, **37**(9): 71-75, 91.
- [11] 潘锦, 彭虹, 吴文威, 等. 家具制造企业密集区空气中 VOCs 污染状况及健康风险评价[J]. *环境监测管理与技术*, 2015, **27**(3): 41-44.
- Pan J, Peng H, Wu W W, *et al.* Pollution situation and health risk assessment of volatile organic compounds from dense area of furniture manufacturers [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2015, **27**(3): 41-44.
- [12] 王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 等. 包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2503-2507.
- Wang H L, Wang J H, Zhu C L, *et al.* Evaluation and selection of VOCs treatment technologies in packaging and printing industry

- [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2503-2507.
- [13] 王红丽, 景盛翱, 王倩, 等. 溶剂使用源有组织排放 VOCs 监测方法及组成特征[J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(10): 1433-1439.
Wang H L, Jing S A, Wang Q, *et al.* Measurement and characterization of emissions of volatile organic compounds in solvent use[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(10): 1433-1439.
- [14] 李嫣, 王浙明, 宋爽, 等. 化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3663-3668.
Li Y, Wang Z M, Song S, *et al.* Emission characteristics and hazard assessment analysis of volatile organic compounds from chemical synthesis pharmaceutical industry[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(10): 3663-3668.
- [15] 徐志荣, 王浙明, 许明珠, 等. 浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1864-1870.
Xu Z R, Wang Z M, Xu M Z, *et al.* Health risk assessment and ozone formation potentials of volatile organic compounds from pharmaceutical industry in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1864-1870.
- [16] 郭斌, 宋玉, 律国黎, 等. 制药企业密集区空气中 VOCs 污染特性及健康风险评估[J]. *环境化学*, 2014, **33**(8): 1354-1360.
Guo B, Song Y, Lv G L, *et al.* Pollution analysis and health risk assessment of volatile organic compounds from dense pharmaceutical production areas[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(8): 1354-1360.
- [17] 徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 等. 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3702-3707.
Xu Z R, Yao Y, Cai W D, *et al.* Pollution characteristics and emission coefficient of volatile organic compounds from shoe-making industry in Zhejiang Province [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3702-3707.
- [18] 席劲璞, 胡洪营, 武俊良, 等. 不同行业点源产生 VOCs 气体的特征分析[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(2): 134-138.
Xi J Y, Hu H Y, Wu J L, *et al.* Characteristics of VOCs emitted from point sources in different industrial sectors[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(2): 134-138.
- [19] 李玉晶, 刘玉梅. 齐洛克啤酒花品种的挥发性成分分析[J]. *中国酿造*, 2017, **36**(4): 168-173.
Li Y J, Liu Y M. Analysis of volatile components from Chinook hop[J]. *China Brewing*, 2017, **36**(4): 168-173.
- [20] 刘永明, 葛娜, 崔宗岩, 等. 葡萄酒中 8 种主要半挥发性成分的快速测定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, **7**(12): 4886-4891.
Liu Y M, Ge N, Cui Z Y, *et al.* Rapid determination of 8 major semi-volatile components in wine[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, **7**(12): 4886-4891.
- [21] 肖辉, 刘丽娟, 李冰宁, 等. 酿造食醋与配制食醋成分鉴别方法研究[J]. *食品工业科技*, 2016, **37**(17): 308-311, 359.
Xiao H, Liu L J, Li B N, *et al.* Analysis of characteristic components in fermented vinegar and blended vinegar [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, **37**(17): 308-311, 359.
- [22] 朱宏, 王爱莉, 仇菊, 等. 动态顶空结合气质联用法测定山西老陈醋发酵过程中挥发性物质的变化[J]. *中国食品学报*, 2016, **16**(1): 264-271.
Zhu H, Wang A L, Qiu J, *et al.* Changes of aroma compounds in Shanxi aged vinegar during its fermentation determined by dynamic headspace-gas chromatography[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2016, **16**(1): 264-271.
- [23] 李慧, 韩建欣, 李婷, 等. 四大名醋挥发性香气成分的测定与比较分析[J]. *中国调味品*, 2017, **42**(4): 154-158.
Li H, Han J X, Li T, *et al.* Comparative analysis and determination of volatile compounds in Chinese four famous vinegars[J]. *China Condiment*, 2017, **42**(4): 154-158.
- [24] 徐敏, 何万清, 聂磊, 等. 传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3139-3145.
Xu M, He W Q, Nie L, *et al.* Atmospheric pollutant emission characteristics from the cooking process of traditional Beijing roast duck[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3139-3145.
- [25] 胡冠九, 陈素兰, 高占敢, 等. 食品生产企业周边空气中的异味监测[J]. *环境监控与预警*, 2016, **8**(5): 1-5, 18.
Hu G J, Chen S L, Gao Z Q, *et al.* Odor monitoring in the ambient air around food industry[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2016, **8**(5): 1-5, 18.
- [26] 邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 等. 生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 1783-1791.
Shao Z Z, Zheng G D, Wang Y G, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs from a municipal solid waste composting plant [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 1783-1791.
- [27] 孙宗保. 镇江香醋挥发性成分分析及醋龄的识别研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014. 17-45.
- [28] 王刚, 魏巍, 米同清, 等. 典型工业无组织源 VOCs 排放特征[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(7): 1957-1964.
Wang G, Wei W, Mi T Q, *et al.* Characteristics of VOCs emitted from typical industrial fugitive[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(7): 1957-1964.
- [29] 陈颖, 叶代启, 刘秀珍, 等. 我国工业源 VOCs 排放的源头追踪和行业特征研究[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(1): 48-55.
Chen Y, Ye D Q, Liu X Z, *et al.* Source tracing and characteristics of industrial VOCs emissions in China[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(1): 48-55.
- [30] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method[A]. In: *Odor Measurement Review [C]*. Tokyo, Japan: Japan Ministry of the Environment, 2003. 118-127.
- [31] 王红丽, 杨肇勋, 景盛翱. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
Wang L H, Yang Z X, Jing S A. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: a review[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- [32] Lachenmeier D W, Kuballa T, Reusch H, *et al.* Benzene in infant carrot juice; further insight into formation mechanism and risk assessment including consumption data from the DONALD study[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, **48**(1): 291-

- 297.
- [33] Vinci R M, Jaxsens L, De Meulenaer B, *et al.* Occurrence of volatile organic compounds in foods from the Belgian market and dietary exposure assessment[J]. *Food Control*, 2015, **52**: 1-8.
- [34] Sanjuán-Herrítez D, de la Osa S, Pastor A, *et al.* Air monitoring of selected volatile organic compounds in wineries using passive sampling and headspace-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2014, **114**: 42-47.
- [35] 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.
- [36] 胡冠九, 穆肃, 张祥志, 等. 空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评价[J]. *环境监控与预警*, 2010, **2**(1): 5-7, 43.
Hu G J, Mu S, Zhang X Z, *et al.* Current situation with volatile organic compounds pollution in air and health risk assessment [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2010, **2**(1): 5-7, 43.
- [37] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds in urban-rural juncture belt Area[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [38] 许亚宣, 李小敏, 于华通, 等. 西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2707-2717.
Xu Y X, Li X M, Yu H T, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of hazardous air pollutants in the surroundings of three petrochemical industries in northwest China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2707-2717.
- [39] 谭冰, 王铁宇, 庞博, 等. 农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4577-4584.
Tan B, Wang T Y, Pang B, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in pesticide factory[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4577-4584.
- [40] 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, Lv 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.



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-ju, 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 Chaoju 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/GAC 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)