

孟洁,王静,肖咸德,等.典型煤焦化企业无组织废气环境与健康影响评价[J].环境科学与技术,2025,48(1):179-191. Meng Jie, Wang Jing, Xiao Xiande, et al. Environmental impact and health risk assessment of unorganized waste gas in typical coal coking plants[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(1): 179-191.

典型煤焦化企业无组织废气环境与健康影响评价

孟洁^{1,2}, 王静^{2,3}, 肖咸德^{2,3}, 荆博宇^{1,2*}, 马波^{2,3},
张志扬¹, 王健壮³, 刘英会³, 李玮³,
耿静^{1,2}, 翟增秀^{2,3}, 韩萌^{1,2}

(1.天津市生态环境科学研究院,天津 300191;

2.生态环境部恶臭污染控制重点实验室,天津 300191;

3.天津迪兰奥特环保科技有限公司,天津 300191)

摘要:中国是世界最大的焦炭生产国,行业挥发性有机物排放量排名第二,且废气中含有大量有毒有害物质,危害人体健康,无组织排放控制压力大。分析行业无组织废气成分与来源及环境、健康评价可为行业大气污染防治提供有力依据。该文选取华北地区的典型焦化企业为研究对象,采集128组无组织排放样点,利用静电场轨道高分辨质谱、离子色谱和离子迁移谱技术进行无机和有机组分测定,分析行业工艺段的臭氧生成潜势和二次有机气溶胶生成潜势,基于US EPA健康风险评估模型计算物质毒理学指标对人体的健康风险,采用气味强度分析、臭气浓度测定与韦伯费希纳定律,评价无组织排放异味污染水平、建立气味轮廓图和强度-浓度关系曲线,利用理论臭气浓度分析及SPSS相关性分析以获得厂区主要气味组分。结果表明:(1)调研企业排放总浓度范围0.351~73.376 mg/m³,污染物种类主要包括芳香化合物、卤代物、烷烯烃和硫化物等,氨和硫化氢是行业企业排放的重要无机物;(2)臭氧生成潜势范围14.72~20.09 mg/m³,二次有机气溶胶生成潜势范围4.92~10.74 mg/m³,贡献较大包括芳香化合物、烷烯烃和醛类;(3)致癌和非致癌风险较大,苯、溴甲烷、苯、甲醛、四氯乙烯、1,3-丁二烯和乙腈的非致癌风险不可接受,而苯、二氯甲烷、氯乙烯是引起致癌风险的主要因子;(4)工艺段气味轮廓图的气味词包括焦油气味、臭鸡蛋味、烂白菜气味、燃烧气味、焦糊气味、煤气味和橡胶气味;(5)厂内臭气浓度排放水平12~724,建立厂内无组织污染的气味强度与臭气浓度的拟合曲线,确定“厂内无明显异味”量化指标及指标值为臭气浓度值不超过70;(6)主要气味组分包括硫化氢、异丁醛、甲基苯、苯并异噻唑、乙酸甲酯、吡喃和氯化苦等。研究显示,焦化企业无组织污染排放水平较高,对环境和健康影响较大,厂内异味明显,为保障大气环境和人体健康,应优先控制推焦过程无组织排放,重点关注管道泄漏。

关键词:煤焦化行业; 排放特征; 环境影响; 健康风险; 异味污染

中图分类号:X511 文献标志码:A doi:10.19672/j.cnki.1003-6504.1128.24.338 文章编号:1003-6504(2025)01-0179-13

Environmental Impact and Health Risk Assessment of Unorganized Waste Gas in Typical Coal Coking Plants

MENG Jie^{1,2}, WANG Jing^{2,3}, XIAO Xiande^{2,3}, JING Boyu^{1,2*}, MA Bo^{2,3},
ZHANG Zhiyang¹, WANG Jianzhuang³, LIU Yinghui³, LI Wei³,
GENG Jing^{1,2}, ZHAI Zengxiu^{2,3}, HAN Meng^{1,2}

(1. Tianjin Academy of Ecological and Environmental Sciences, Tianjin 300191, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Odor Pollution Control, Tianjin 300191, China;

3. Tianjin Sinodor Environmental Science and Technology Development Co., Ltd., Tianjin 300191, China)

Abstract: China is the world's largest producer of coke, and the industry's emissions of volatile organic compounds rank second. The waste gas contains a large number of toxic and harmful substances, which are harmful to human health and have great pressure on unorganized emission control. Analyzing the sources of unorganized waste gas pollutants and conducting health assessments can provide strong basis for air pollution prevention and control. Therefore, the typical coking enterprises in North China were selected as the research object, 128 groups of unorganized emission samples were collected, and the

inorganic and organic components were determined by using orbitrap exploris high-resolution mass spectrometry, ion chromatography and ion mobility spectrometry. The ozone generation potential and secondary organic aerosol generation potential of the industry process were analyzed. The US EPA health risk assessment model was applied to calculate the health risks of substance toxicology indicators to human. The odor intensity analysis, odor concentration determination and Weber-Fisher law were used to evaluate the odor pollution level of unorganized emission, and establish the odor profile and intensity concentration relationship curve. The theoretical odor concentration and SPSS correlation were used to obtain the main odor components. The results show that the total concentration range of emissions from the investigated enterprises was 0.351~73.376 mg/m³, and the pollutants mainly include aromatic compounds, halogenates, alkenes and sulfides, and ammonia and hydrogen sulfide were important inorganic substances. The potential range of ozone formation was 14.72~20.09 mg/m³, and the potential range of secondary organic aerosol formation was 4.92~10.74 mg/m³, and aromatic compounds, alkenes and aldehydes were main contributions. Carcinogenic and non carcinogenic risks were high, and there were unacceptable for the non carcinogenic risks, including naphthalene, methyl bromide, benzene, acetaldehyde, tetrachloroethylene, 1,3-butadiene and acetonitrile, while benzene, dichloromethane and vinyl chloride were the main factors causing carcinogenic risks. The odor words in the odor profile of the process section include tar odor, rotten egg odor, rotten cabbage odor, burning odor, burnt odor, gas odor and rubber odor. The rank of odor concentration was 12~724, the fitting curve between odor intensity and odor concentration was established for unorganized pollution, and the quantitative index value of “no obvious odor in the plant” were determined as not more than 70 for odor concentration value. The main odor components include hydrogen sulfide, isobutyraldehyde, methyl naphthalene, benzoisothiazole, methyl acetate, furan and chloropicrin. In summary, unorganized pollution emission of coking enterprises was serious, obvious odor, and great impact on the environment and health. To protect the atmospheric environment and human health, priority must be given to controlling the coke pushing process and pipeline leakage.

Key words: coking industry; emission characteristics; environmental impact; health risks; odor pollution

我国是世界上最大的焦炭生产国,焦炭产量占世界焦炭总产量的 2/3 以上^[1]。煤焦化行业为我国创造可观经济效益的同时,行业的废气污染源超标排放、监测管理薄弱等问题严重影响着大气环境^[2]。2024 年 1 月,生态环境部印发的《关于推进实施焦化行业超低排放的意见》提出了“推动实施焦化企业超低排放改造,所有生产环节的大气污染物有组织排放、无组织排放及运输过程达到超低排放要求”,并在无组织排放控制措施中明确提出“厂区无明显异味”的要求^[3]。

煤焦化行业具有废气污染物成分复杂、排放点位多、收集难度大等特点,已成为城市大气有机污染物的主要工业排放源^[4,5]。行业废气中含有苯类、酚类、多环和杂环芳烃等致癌、致畸、致突变的有害成分,存在比较严重的健康风险^[6,7]。同时,行业异味扰民问题突出,严重影响周边居民的正常生活。目前相关研究主要分析有组织污染的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)排放特征,并评价特征污染物对大气污染的影响。郭鹏等^[8]开展了不同层面的有组织 VOCs 气体样本采集和组成分析工作,获得了排放源的主要 VOCs 活性物种及其臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)贡献占比特征;朱怀亮等^[9]分析了煤焦化行业主要污染工序的排放特征,提出了行业 VOCs 末端治理路线;牟玲等^[10]开展不同生产工序苯系物排放特征及稳定碳同位素组成;邓葵

等^[11]梳理和分析了行业 VOCs 的来源、排放特征以及治理措施。然而,煤焦化行业无组织污染的排放特征研究尚有不足,环境影响和健康风险尚不明晰,行业无组织排放的异味评价方法缺失,不利于国家相关政策的推动与实施。

为此,本研究选择华北地区的 5 家大型焦化企业为研究对象,利用静电场轨道高分辨质谱技术,准确识别企业无组织排放的低浓度 VOCs,获得无组织排放特征、锁定主要污染物;全面剖析行业无组织污染的环境影响与人体健康风险;利用气味轮廓绘制、异味污染评价与气味-物质相关性分析,获得行业无组织排放的气味特点及气味强度水平,确定行业厂区异味评价指标值,找到行业无组织关键异味物质。本研究旨在为行业无组织污染监控、环境与健康危害分析和厂区异味评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

1.1.1 采样对象

全国煤焦化产能主要分布在华北、华东地区。本研究对象为华北地区的 5 家大型焦化企业,涵盖了所有典型的生产工段,主要包括炼焦、化产回收和污水处理。各企业的工艺流程基本相同,但推焦方式略有差异,企业基本情况见表 1。主要工艺流程如下:原煤

经洗煤、配煤等备煤工序后进行焦炉炭化,煤经高温干馏变成焦炭,并产生荒煤气;焦炭通过熄焦塔熄焦和凉焦台,送往筛焦炉分成各级焦炭;炼焦过程产生

的荒煤气经过冷鼓、硫铵、脱硫和粗苯等化工产品回收和深度加工,最终获得纯净煤气及粗苯、硫铵、焦油、硫酸等副产物。

表1 企业基本情况					
Table 1 Basic situation of the coking plants					
具体参数	企业1	企业2	企业3	企业4	企业5
焦炉高度/m	7.6	5.5	7.7	7.6	5.5
装煤量/(t·次 ⁻¹)	64.5	33.0	49.0	52.1	35.1
装煤方式	顶装装煤	侧装装煤	顶装装煤	顶装装煤	顶装装煤
结焦时间/h	28	23.5	28	27	26.5
炼焦温度/℃	1 050	1 050	750	1 050	960
推焦方式	半开式	封闭式	封闭式	封闭式	封闭式
焦炭产量/(万 t·a ⁻¹)	187	110	187	381	110
主要副产物	粗苯、硫铵、焦油、硫酸等	粗苯、硫铵、焦油等	液氨、粗苯、硫酸、硫铵等	粗苯、焦油、硫磺等	粗苯、焦油、硫磺、硫铵等

1.1.2 采样点位

为全面了解污染排放特征,本研究采集所有工段的无组织点位样品。采样点位包括炼焦工段、冷鼓工段、脱硫工段、硫铵工段、粗苯工段、油库及污水处理,各采样点位布设在无组织排放源和厂界下风向,符合《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822-2019)^[12]的点位选取要求。

1.1.3 样品采集

参照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)^[13]和《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017)^[14],采用气袋法采集样品。将10 L的泰德拉采样袋放入真空箱内,真空箱与抽气泵连接,采样袋通过一根内径6 mm的特氟龙管和外界大气相连,打开泵气体就会采集进气袋中,记录采样有关数据。选择往年异味投诉集中的2、3月份、采用“2天3频次”方式,在早、中、晚间进行样品采集,每次采集3个平行样,累计无组织样品128个样品。所有样品均在5 h内送至实验室分析。

1.2 排放特征分析

(1)硫化氢分析方法。气相色谱-离子迁移谱法。使用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS,德国GAS公司)分析采集样品。具体参数:色谱柱为弱极性色谱柱,长15 m,柱温45℃;负离子模式;载气为高纯氮气,载气流量100 mL/min;迁移谱漂移气体流量75 mL/min,迁移谱漂移管温度80℃。进样体积5 mL,检出限0.000 5 mg/m³,检测范围0.001~4.20 mg/m³。定性通过各物质的保留时间、迁移时间和谱库中标准迁移谱图检索来进行,定量使用校准曲线,相关性系数≥0.99。

(2)氮化物分析方法^[15]。离子色谱法。使用离子色谱仪(ICS-2100,美国Thermo Fisher公司)分析采集样品。具体参数:采用高纯氮气作为载气,使用在线甲基磺酸淋洗液自动发生器进行等度洗脱,

MSA浓度为31 mmol/L;离子柱为CS16阳离子柱,流速为1.0 mL/min,柱温为30℃;抑制器为CDRS 600阳离子型抑制器,抑制电流为91 mA;进样量为25 μL;检测器为电导检测器,检测池温度为35℃。定性通过各物质的保留时间来进行,定量使用校准曲线,相关性系数≥0.999。

(3)VOCs分析方法。三级冷阱预浓缩-气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法。样品预处理采用三级冷阱预浓缩系统Entech 7200(美国Entech公司),样品分析采用GC Orbitrap/MS(美国Thermo Fisher公司)。具体参数主要参考《环境空气65种挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2023)^[16],质量分辨率为60 000 FWHM($m/z=200$),扫描范围为 $m/z=30\sim330$ 。定性通过各物质的保留时间、准确质量数和谱库中标准质谱图检索来进行,定量使用内标法,无法定量的污染物按甲苯校正因子计算浓度。

1.3 环境影响分析

1.3.1 臭氧生成贡献分析

臭氧生成潜势(OFP)是指挥发性有机物在最佳条件下对臭氧生成的贡献,与VOCs的浓度及其反应活性有关。本研究采用最大增量反应活性(MIR)计算OFP,计算公式见式(1)。

$$OFP_i = VOC_i \times MIR_i$$

(1)

式中,OFP_i表示第*i*种VOC的臭氧生成潜势,mg/m³;VOC_i表示第*i*种VOC的排放浓度,mg/m³;MIR_i表示第*i*种VOC的最大增量反应活性。本研究中MIR值均引自文献[17]。

1.3.2 二次有机气溶胶生成贡献分析

VOCs的二次气溶胶贡献常用二次有机气溶胶生成二次有机气溶胶生成潜势(secondary organic aerosol formation potential, SOAFP)来描述,SOAFP估算方法采用目前被广泛应用的气溶胶生成系数(FAC)

法^[18,19],计算公式见式(2)。

$$SOAFP_i = VOC_i \times FAC_i \tag{2}$$

式中,SOAFP_i表示第*i*种 VOC 的二次有机气溶胶生成潜势,mg/m³;VOC_i表示第*i*种 VOC 的排放浓度,mg/m³;FAC_i表示第*i*种 VOC 的气溶胶生成系数。本研究中的 FAC 值引自文献[20]的研究成果。若本研究涉及的物质暂无测定 FAC 值的,暂不纳入计算。

1.4 健康风险评价

1.4.1 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^[21]。致癌风险评估,使用终生致癌风险 LCR(life cancer risk)作为衡量指标,见式(3)和(4)。

$$LCR = CDI_{ca} \times SF \tag{3}$$

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

式中,SF 为污染物致癌斜率因子,(kg·d)/mg;CDI_{ca}为致癌污染物暴露量,mg/(kg·d);c_i为空气中第*i*个污染物的浓度,mg/m³;IR 为成人呼吸速率,取 0.66 m³/h;ET 为每日暴露时间,取 8 h;ER 为暴露持续频率,取 250 d/a;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^[22-24]。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。

1.4.2 非致癌风险评估

非致癌风险评估,用危害指数 HI 为衡量指标见式(5)。

$$HI = CDI_{nc} / RFC \tag{5}$$

式中,RFC 为污染物的非致癌参考剂,mg/(kg·d);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。

1.5 异味污染分析

1.5.1 气味轮廓图

气味轮廓图来源于食品风味领域,用于区分不同产地、品牌等的风味特征^[25],大气环境领域尚无相关研究。本研究借鉴风味领域的气味轮廓图构建方法,制定环境领域测定方法:(1)嗅辨小组由符合 ISO 8586:2012^[26]和《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》(HJ 1262-2022)^[27]要求的 4 名人员组成;(2)嗅辨小组通过现场嗅探分析与气味属性讨论,初步确定企业排污环节的气味属性及其强度;(3)嗅辨小组在实验室再次嗅闻样品,补充气味属性,最终确定企业排污环

节的气味属性,并评价各气味属性的气味强度,重复 3 次后取平均数。其中,气味强度分为 0~5 个等级,“0”表示无气味,“1”表示似有似无刚能感受的气味,“2”表示微弱气味但能确定什么样的气味,“3”表示能够明显感受的气味,“4”表示强烈气味,“5”表示非常强烈难以忍受的气味;(4)基于以上气味属性及其强度分析结果,绘制企业排污环节的气味轮廓图。

1.5.2 臭气浓度分析

参考我国《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》(HJ 1262-2022)^[27]。将 3 个无臭气袋中的 2 个充入无臭空气,第 3 个气袋按一定稀释比例依次向样品袋内充入无臭空气和被测样品气体,直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止试验。每个样品由 4 名嗅辨员同时测定,根据嗅辨员的个人阈值计算小组平均阈值和臭气浓度。每个样品平行测定 2 次。

1.5.3 气味成分分析

理论臭气浓度测定:异味物质嗅阈值差异较大,高浓度的异味气体并不总对应着强烈的气味。依据异味气体浓度(C_i)和嗅阈值(OT_i)^[28],采用式(6)(7)估算出每种气体和混合气体的理论臭气浓度,主要致臭物质的评价标准为物质理论臭气浓度值≥1^[29]。在缺乏嗅觉测量仪器时,该方法可以用于初步评估异味化合物造成的感官和嗅觉影响。

$$C_{od,i} = \frac{C_i}{OT_i} \tag{6}$$

$$C_{od} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{OT_i} \tag{7}$$

式中,C_i表示异味物质*i*的浓度,mg/m³;OT_i表示异味物质*i*的嗅觉阈值,mg/m³;C_{od,i}表示异味物质*i*的理论臭气浓度,无量纲;C_{od}表示样品中所有异味物质理论臭气浓度总和,无量纲。

1.5.4 气味-物质相关性分析

基于 SPSS 24.0 软件,使用 Pearson 相关性系数评价气味属性与物质间关联关系。

2 结果与讨论

2.1 污染排放特征

2.1.1 氨和硫化氢

氨和硫化氢属于煤焦化行业的排放特征污染物^[30]。其中,硫化氢容易引起异味扰民,浓度过高时易引起健康危害;氨在大气中可发生中和反应产生硝酸铵、硫酸铵等二次颗粒物,是形成 PM_{2.5} 的重要组分,影响空气质量和人体健康^[31-33]。如表 2 所示,整体看来,硫化氢和氨几乎分布在厂区各生产工段,硫化氢浓度范围在 0.001~0.063 mg/m³,氨浓度范围在 0.037~

0.496 mg/m³。炼焦和冷鼓工段的硫化氢浓度偏高,炼焦、冷鼓和硫铵工段的氨浓度较高。朱怀亮等^[9]研究表明炼焦和冷鼓工段通过无组织排放硫化氢、氨、焦油等污染物,邓葵等^[11]研究发现冷鼓、脱硫、硫铵等工

段废气中含有硫化氢、氨等污染物,与本研究结果基本一致。此外,相较于硫化氢,氨的排放浓度水平更高、污染总浓度占比更大,5个企业、8个工段的平均质量分数达到32.45%。

表2 焦化企业硫化氢和氨浓度水平
Table 2 Hydrogen sulfide and ammonia concentration level in coking plants

污染物	点位	企业1 [*]		企业2		企业3		企业4		企业5	
		浓度/ (mg·m ⁻³)	质量分数/ %	浓度/ (mg·m ⁻³)	质量分数/ %	浓度/ (mg·m ⁻³)	质量分数/ %	浓度/ (mg·m ⁻³)	质量分数/ %	浓度/ (mg·m ⁻³)	质量分数/ %
硫化氢	炼焦	0.042	4.40	0.053	15.55	0.023	5.63	0.042	22.87	0.063	16.69
	冷鼓	0.013	1.62	0.062	23.36	0.012	7.57	0.016	11.95	0.019	4.75
	脱硫	0.006	5.04	0.047	27.70	0.018	3.12	0.017	16.74	0.010	1.47
	硫铵	—	—	0.058	31.81	0.008	2.10	0.019	9.51	0.012	8.47
	粗苯	0.001	1.47	0.056	27.14	N.D.	N.D.	0.011	12.81	N.D.	N.D.
	油库	N.D.	N.D.	0.033	23.21	0.021	8.69	0.019	13.03	0.034	19.15
	污水	0.003	2.18	0.039	2.93	0.023	8.92	0.018	7.74	0.019	8.51
	厂界	0.004	1.02	0.048	22.56	0.008	3.41	0.028	16.49	0.043	13.78
氨	炼焦	0.496	5.22	0.135	39.58	0.092	22.63	0.103	55.29	0.209	55.20
	冷鼓	0.303	3.82	N.D.	N.D.	0.037	24.30	0.077	58.68	0.324	82.32
	脱硫	0.260	2.08	N.D.	N.D.	0.062	10.78	0.047	46.92	0.254	35.95
	硫铵	—	—	N.D.	N.D.	0.083	21.30	0.127	63.40	0.110	77.21
	粗苯	0.201	2.56	N.D.	N.D.	0.089	37.63	0.037	43.54	0.143	88.66
	油库	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.046	18.73	0.078	53.99	0.137	76.36
	污水	0.283	2.81	0.148	11.26	0.076	29.26	0.119	50.79	0.165	75.62
	厂界	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.068	29.38	0.097	56.15	0.262	84.46

注:*企业1硫铵工段不具备采样条件;N.D.表示未检出。

2.1.2 挥发性有机物排放特征

煤焦化企业的无组织废气成分复杂,在5个企业的厂内共检出VOCs 107种,涵盖硫化物、氮化物、卤代物、醇类、酯类、醛酮类、烷烯烃、芳香化合物、呋喃类、硅化物等。其中,硫化物主要包括二硫化碳、羰基硫、噻吩类和噻唑类,分析结果与Ai等^[34]研究结果相近;芳

香化合物除了包含苯系物外,萘、蒽类、茚类等多环芳烃也是主要检出物质,分析结果与Zhang等^[35]研究结果类似。污染物检出率见表3,芳香化合物和卤代物是各工段的主要组分,检出率超过90%的物质包括三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氯三氟乙烷、二氯甲烷、二氯一氟乙烷、苯和甲苯,最高浓度分别为0.889、0.846、0.560、

表3 焦化企业检出VOCs物种及检出率
Table 3 Species and rates of VOCs detected in coking enterprises

分类	VOCs物种(检出率)
卤代物	三氯氟甲烷(100%),二氯二氟甲烷(97.5%),三氯三氟乙烷(95%),二氯甲烷(95%),二氯一氟乙烷(92.5%),二氯四氟乙烷(70.0%),溴甲烷(65.0%),氯仿(50.0%),氯甲烷(32.5%),溴氯二氟甲烷(27.5%),四氯化碳(25%),四氯乙烯(22.5%),氯乙炔(20%),二氟一氯乙烷(12.5%),溴氯二氟乙烷(7.5%),四氟二氯乙烷(5.0%),1,1-二氯乙烯(5.0%),二氯一氟甲烷(2.5%),1,2-二氯乙烷(2.5%)
烷烯烃	戊烷(37.5%),异戊二烯(27.5%),异丁烷(25.0%),2-甲基丁烷(22.5%),2,3-二甲基丁烷(20.0%),异丁烯(20.0%),正己烷(17.5%),丁烷(12.5%),丙烯(10.0%),顺-2-丁烯(10.0%),十二烷(7.5%),1-丁烯(2.5%),1,3-丁二烯(2.5%),1-戊烯(2.5%),2-甲基戊烷(2.5%),2,2,4-三甲基戊烷(2.5%),庚烷(2.5%),1,4-戊二烯(2.5%),环戊烯(2.5%)
芳香化合物	苯(100%),甲苯(95.0%),萘(75.0%),间二甲苯(47.5%),对二甲苯(42.5%),邻二甲苯(37.5%),乙苯(30%),苯乙烯(10.0%),1-甲基萘(27.5%),2-甲基萘(22.5%),4-甲基苯乙炔(20.0%),对乙基甲苯(17.5%),二氢化萘(17.5%),联苯(12.5%),2-乙基萘(10%),1,2,4,5-四甲基苯(10%),1,3,5-三甲基苯(7.5%),1,5-二甲基萘(7.5%),2,3-二甲基萘(7.5%),间异丙基甲苯(7.5%),异丙苯(5.0%),1,2,4-三甲基苯(5.0%),1,2,3-三甲基苯(5.0%),1,2,3,5-四甲基苯(5.0%),邻异丙基甲苯(5.0%),萘(5.0%),邻乙基甲苯(2.5%),1,4-二乙基苯(2.5%),1,2-二甲基萘(5.0%),1,3-二甲基萘(2.5%),1,4-二甲基萘(2.5%),1,7-二甲基萘(2.5%),1,8-二甲基萘(2.5%),1-丙基萘(2.5%),茚(2.5%)
醇类	乙醇(47.5%),异丙醇(25.0%),甲醇(2.5%),2-甲基-2-丙醇(2.5%)
醛酮类	丙酮(75.0%),乙醛(45%),异丁醛(42.5%),甲缩醛(15.0%),丙醛(2.5%),苯甲醛(2.5%),戊醛(2.5%)
酯类	乙酸甲酯(12.5%),乙酸乙烯酯(7.5%),乙酸异丙酯(2.5%),乙酸异丁酯(2.5%)
呋喃类	呋喃(10.0%),7-甲基苯并呋喃(7.5%),苯并呋喃(2.5%)
硫化物	二硫化碳(60.0%),羰基硫(25.0%),苯并[c]噻吩(15.0%),噻吩(10.0%),苯并异噻唑(15.0%),苯并噻吩(2.5%),2-甲基苯并噻吩(2.5%),2-乙基苯并[b]噻吩(2.5%)
氮化物	甲基异腈(27.5%),氯化苦(20%),乙腈(17.5%)
其他	乙酸酐(17.5%),三甲基硅醇(12.5%),四甲基硅烷(10%)

0.964、0.685、0.936和0.761 mg/m³。此外,萘、二硫化碳和丙酮检出率超过60%,也是需要重点关注的污染物。

图1展示了各企业总体排放特征与各工段的无组织排放浓度及其物质组成。分析结果表明,企业间排放特征差异较大。企业1的排放浓度最高,7个工段VOCs总浓度为73.376 mg/m³,各点位VOCs浓度范围在6.410~12.292 mg/m³,芳香化合物和卤代物浓度贡献较大,苯、甲苯、三氯三氟乙烷、三氯氟甲烷浓度较高,平均浓度分布为0.420、0.405、0.409、0.410 mg/m³。其

他企业7个工段VOCs总浓度分别为2.417、1.677、0.351和0.681 mg/m³,各点位VOCs浓度均低于1.2 mg/m³,企业4的无组织污染程度最低,工段浓度范围在0.036~0.097 mg/m³,其中二硫化碳含量较高,平均浓度为0.097 mg/m³。企业2、企业3和企业5的乙醇浓度贡献最大,平均浓度分别为0.053、0.064、0.052 mg/m³。结合企业实际情况,企业1建成时间较长、生产工艺水平较为落后,特别是半开的推焦方式导致无组织污染相对严重。

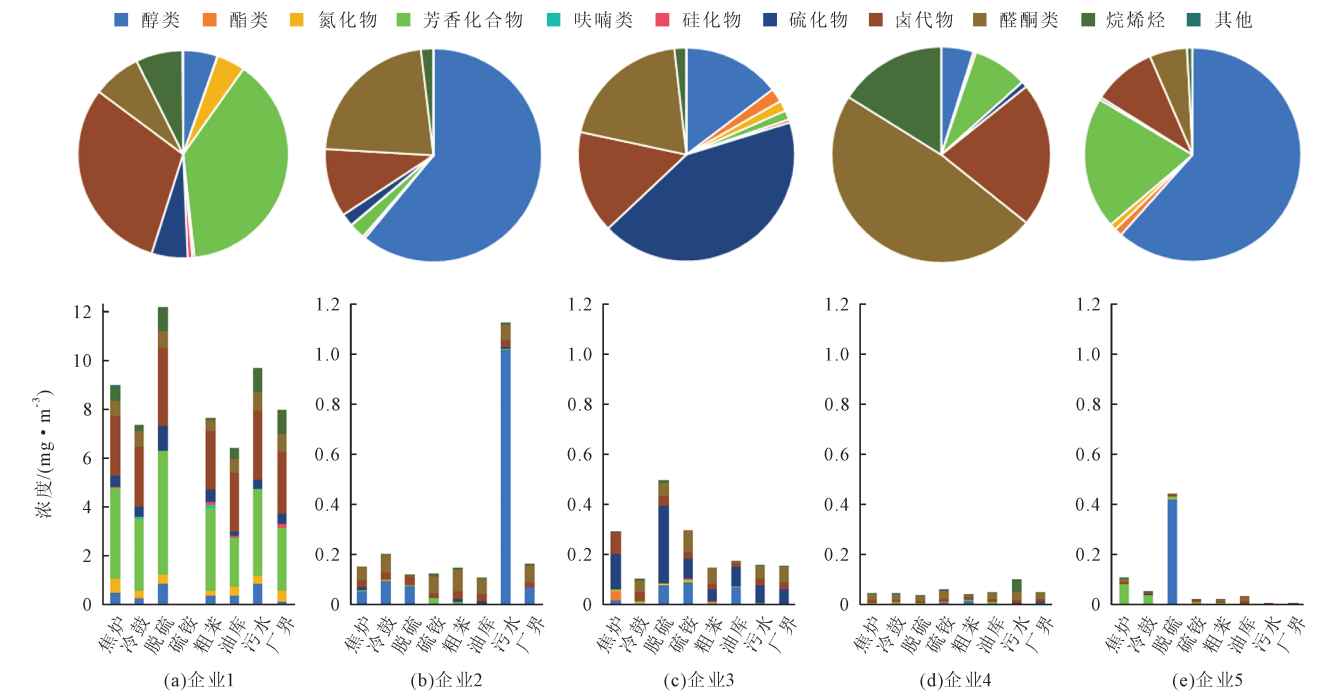


图1 焦化企业无组织废气VOCs浓度物质组成
Fig.1 Composition of VOCs for inorganization sites in coking plants

2.2 环境影响分析

2.2.1 臭氧生成潜势分析

各工段VOCs的臭氧生成潜势分析结果见图2和

表4。各工段的OFP相差不大,OFP范围在14.72~20.09 mg/m³。通过横向对比,本行业各工段OFP总量约为湖北某复合型工业园区(包括医药制造、精

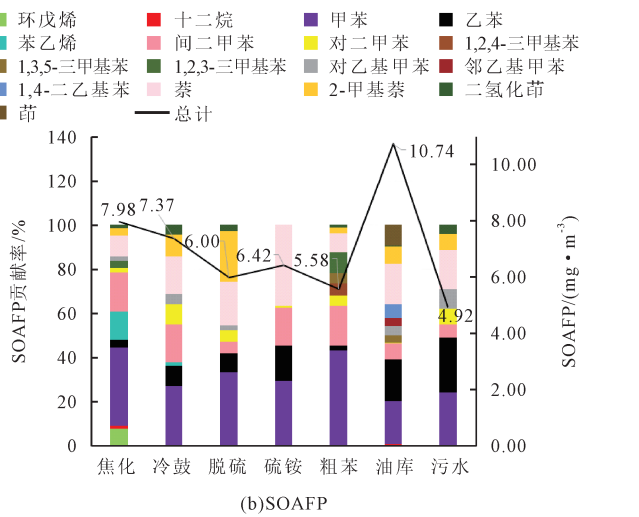
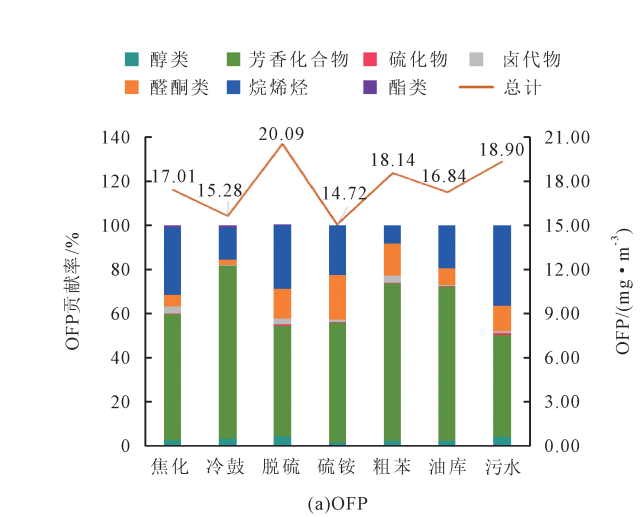


图2 焦化企业生产工段VOCs臭氧和二次有机气溶胶生成潜势分布
Fig.2 Ozone and secondary organic aerosols formation potential distribution of VOCs in coking plants

细化工、火力发电和建材加工等产业)监测期间内总量平均值的100倍^[36],约是2016–2022年南京城区大气的100倍^[37]。因此,本行业无组织废气可能存在较大的臭氧生成潜能,需要引起关注。具体的,各工段OFP的重要贡献物质种类均为芳香化合物,贡献占比达到50%~78%,其中二甲苯、甲苯、萘、对乙基甲苯的贡献较为突出,最大OFP分别为2.843、2.021、1.967和1.314 mg/m³。尽管卤代烃的质量浓度占比较高,但其对OFP的贡献较低,这与王可鑫等在煤化工园区的研究结果一致^[38]。此外,环戊烯、乙醛、异丁醛等烷烯烃和醛酮类也是重要的

活性物质。

2.2.2 二次有机气溶胶生产分析

各工段VOCs的二次有机气溶胶贡献分析结果见图2和表4。同样地,各工段的SOAFP相差不大,SOAFP范围在4.92~10.74 mg/m³。其中,油库的SOAFP最高,甲苯、乙苯和萘是主要贡献物质,累计贡献率超过50%;污水处理与油库相类似,这3种物质的累计贡献率超过60%。甲苯、苯乙烯、间二甲苯、萘和环戊烯是炼焦工段的主要贡献物质;冷鼓和硫铵工段的甲苯、间二甲苯和萘的贡献率较高;此外,2-甲基萘在脱硫工段的贡献较为突出。

表4 主要OFP和SOAFP物质		
Table 4 Main OFP and SOAFP substances		
点位	OFP前3名(贡献率)	SOAFP前3名(贡献率)
焦化	间二甲苯(16.71%),甲苯(11.88%),异戊二烯(11.35%)	甲苯(35.25%),间二甲苯(17.57%),苯乙烯(12.70%)
冷鼓	间二甲苯(16.62%),对二甲苯(16.02%),甲苯(9.36%)	甲苯(27.00%),间二甲苯(16.99%),萘(16.99%)
脱硫	邻二甲苯(9.77%),丙烯(8.66%),异戊二烯(7.74%)	甲苯(33.40%),2-甲基萘(22.95%),萘(19.70%)
硫铵	间二甲苯(15%),萘(13.37%),乙醛(12.89%)	萘(36.70%),甲苯(29.22%),间二甲苯(16.96%)
粗苯	间二甲苯(11.08%),1,2,3-三甲基苯(9.64%),甲苯(9.50%)	甲苯(42.99%),间二甲苯(17.77%),1,2,3-三甲基苯(9.68%)
油库	异戊二烯(10.96%),萘(9.66%),间二甲苯(9.19%)	甲苯(19.47%),乙苯(18.98%),萘(18.13%)
污水	异戊二烯(20.13%),邻二甲苯(7.72%),对乙基甲苯(6.71%)	乙苯(24.69%),甲苯(24.17%),萘(17.80%)

2.3 健康风险评估

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10⁻⁶~10⁻⁴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^[39]。本研究对监测到7个点位污染物进行了健康风险评估,共计31种物质可能涉及致癌或非致癌风险,其中5种物质具有SF值,对其进行致癌风险评估分析;

26种物质具有RFD值,对其进行非致癌风险评估。

致癌风险评估见表5。7个点位的总LCR值相当,LCR范围在2.96×10⁻⁴~7.27×10⁻³,表明7个点位均存在潜在的致癌风险,其中,污水的LCR值较高。苯和二氯甲烷在7个点位均有出现,LCR值分别高于10⁻⁴、10⁻⁵,表明苯具有较大的潜在风险,二氯甲烷存在一定风险。氯乙烯在炼焦、脱硫、硫铵、污水、粗苯中均有检出,其致癌风险评估贡献较高,分别约占总LCR值的90.4%、88.0%和88.1%,表明这3个工段的主要潜在致癌物质为氯乙烯。

表5 致癌风险评估		
Table 5 Carcinogenic risk assessment		
点位名称	LCR>10 ⁻⁶ 的物质	LCR _总
炼焦	苯(1.07×10 ⁻⁴),二氯甲烷(1.55×10 ⁻⁵),四氯甲烷(1.58×10 ⁻⁴),氯乙烯(2.66×10 ⁻³)	2.94×10 ⁻³
冷鼓	苯(1.19×10 ⁻⁴),二氯甲烷(1.89×10 ⁻⁵),四氯甲烷(3.13×10 ⁻⁴)	4.50×10 ⁻⁴
脱硫	苯(1.28×10 ⁻⁴),二氯甲烷(1.79×10 ⁻⁵),四氯甲烷(2.07×10 ⁻⁴),氯乙烯(2.20×10 ⁻³)	2.55×10 ⁻³
硫铵	苯(1.04×10 ⁻⁴),二氯甲烷(4.15×10 ⁻⁵),氯乙烯(6.52×10 ⁻³)	6.67×10 ⁻³
粗苯	苯(1.26×10 ⁻⁴),二氯甲烷(1.59×10 ⁻⁵),四氯甲烷(2.50×10 ⁻⁴),氯乙烯(2.95×10 ⁻³)	3.35×10 ⁻³
油库	苯(1.17×10 ⁻⁴),二氯甲烷(1.39×10 ⁻⁵),四氯甲烷(1.65×10 ⁻⁴)	2.96×10 ⁻⁴
污水	苯(1.87×10 ⁻⁴),二氯甲烷(1.14×10 ⁻⁵),1,2-二氯乙烷(2.17×10 ⁻⁴),氯乙烯(6.85×10 ⁻³)	7.27×10 ⁻³

非致癌风险评估见表6。7个点位的总HI值范围在7.26~25.66,表明7个点位均存在一定的非致癌风险,其中脱硫点位最高。焦化行业非致癌风险物质主要包括萘、溴甲烷、乙醛、苯、四氯乙烯、1,3-丁二烯等芳香化合物、醛类、卤代物,各点位间略有差异。在炼

焦、硫铵、油库、污水工段中,萘的非致癌风险贡献较高,分别达到34.16%、57.31%、62.66%和41.05%。溴甲烷是冷鼓和脱硫工段无组织废气的主要物质。综上所述,7个点位均存在较大的潜在致癌和非致癌风险,需要引起工作人员的注意。

表 6 非致癌风险评估
Table 6 Non-carcinogenic risk assessment

点位名称	HI 主要贡献物质(累计贡献率大于 90%)	HI _总
炼焦	萘(34.16%), 乙醛(29.44%), 溴甲烷(13.91%), 苯(6.41%), 四氯乙烯(6.16%)	10.42
冷鼓	溴甲烷(46.50%), 萘(28.08%), 乙醛(12.98%), 四氯乙烯(3.88%)	20.97
脱硫	溴甲烷(34.18%), 1,3-丁二烯(26.82%), 萘(21.66%), 四氯乙烯(4.54%), 乙醛(4.24%)	25.66
硫铵	萘(57.31%), 溴甲烷(22.34%), 乙醛(9.70%), 苯(3.34%)	19.34
粗苯	萘(32.76%), 溴甲烷(21.63%), 乙醛(17.25%), 苯(10.83%), 四氯乙烯(3.72%), 二氯甲烷(2.27%), 邻二甲苯(1.75%)	7.26
油库	萘(62.66%), 溴甲烷(11.23%), 四氯乙烯(9.26%), 乙醛(5.54%), 苯(4.99%)	14.61
污水	萘(41.05%), 溴甲烷(13.92%), 乙醛(11.82%), 苯(11.59%), 四氯乙烯(6.69%), 乙腈(6.46%)	10.03

2.4 异味污染分析

2.4.1 工段气味轮廓图

为了解焦化企业的异味特点,经过对 5 个企业、7 个工段和厂界的气味品质分析和讨论,4 名嗅辨员确定焦化企业厂内特征异味词包括焦油气味、臭鸡蛋味、烂白菜气味、燃烧气味、焦糊气味、煤气味和橡胶气味。嗅辨员基于以上 6 种气味对各点位无组织样品进行臭气强度分析,并绘制各工段和厂界的气味轮廓。如图 3 所示,炼焦、冷鼓和油库点位的焦油气味较

为突出,平均臭气强度分别达到 2.6、2.4 和 1.8;脱硫和硫铵工段会产生硫化物,因而臭气鸡蛋、烂白菜等硫类气味为主导气味;粗苯工艺的燃烧、焦糊、橡胶气味较为明显,平均臭气强度分别达到 1.9、1.4 和 1.6。与其他行业不同,焦化企业污水处理过程的硫化物气味不明显,但焦油气味和橡胶气味突出。5 个企业的厂界气味品质主要为焦油、燃烧和焦糊气味,结合气象条件与气味品质、强度分析结果,判断气味来自炼焦工段。

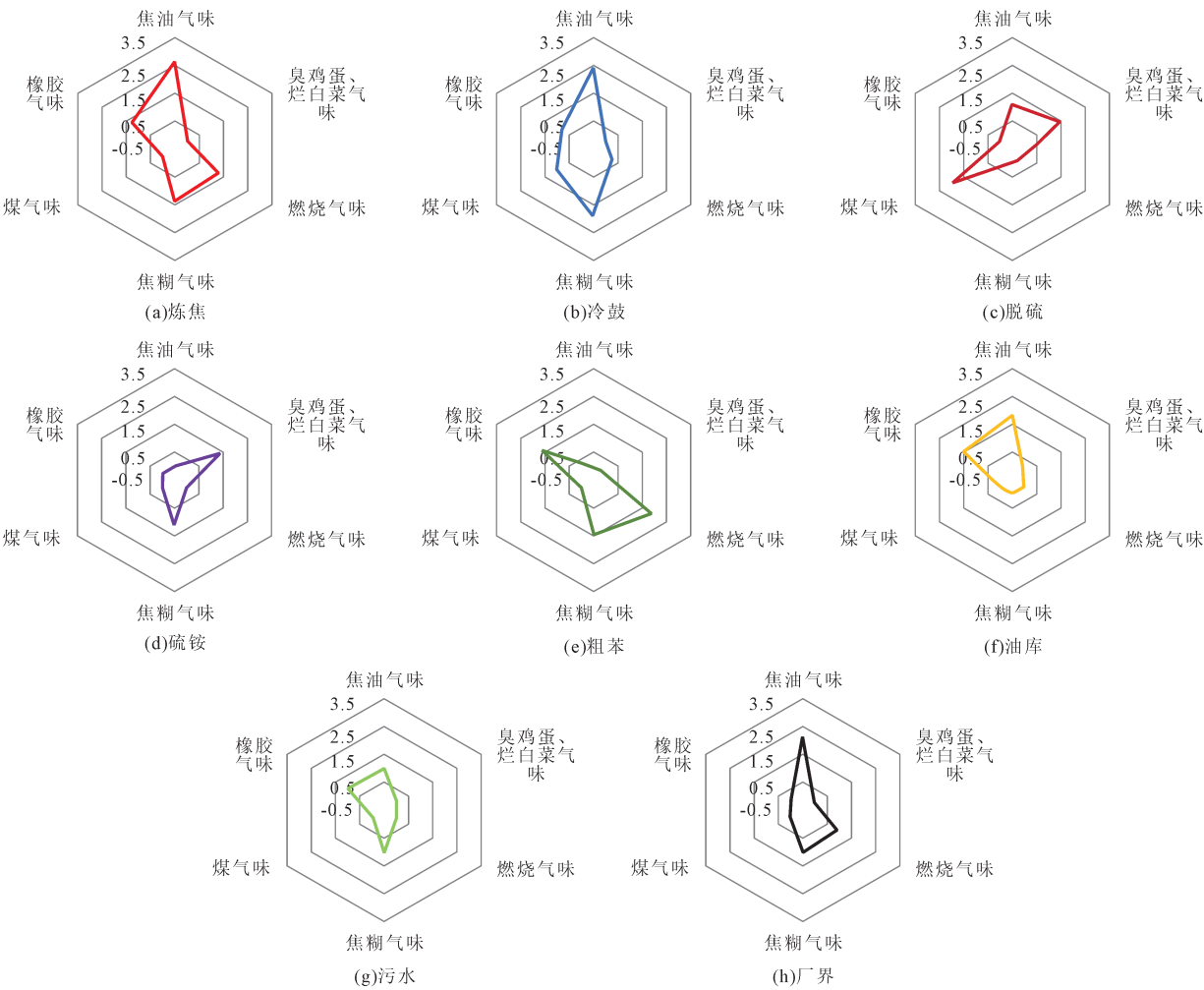


图3 焦化企业无组织点位气味轮廓图
Fig.3 Odor profiles for inorganization sites in coking enterprises

2.4.2 臭气浓度分析

焦化企业无组织点位臭气浓度范围为12~724,企业1污染程度明显高于企业2、企业3、企业4和企业5,分析结果见图4。其中,炼焦、冷鼓和脱硫的臭气浓度值较高,异味污染程度较大。焦炉炉体附近(炼焦工段)臭气浓度最大值为354,平均值为78,气味主要来源于焦炭推出过程。在化工产品回收过程中,冷鼓、脱硫、粗苯的臭气浓度最大值分别为724、628和

312,气味主要来源于管道泄漏。企业2、企业3、企业4和企业5的硫铵工段异味污染程度较小,5个企业的油库和污水处理环节的臭气浓度较低,以上3个工段的最高臭气浓度值分别为52、39和53。此外,企业厂界的臭气浓度值最大可达到131,平均值为23,参照《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993)^[40],均存在超标情况,结合现场嗅探的气味分析,主要来源于焦化工段。

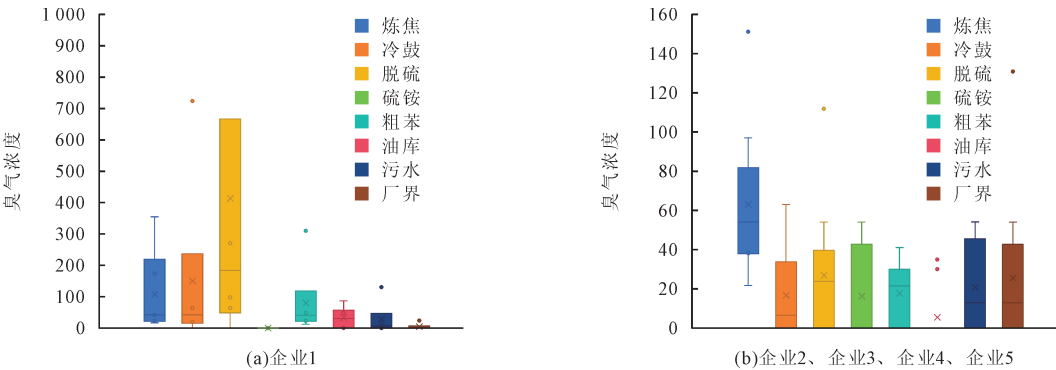


图4 焦化企业臭气浓度
Fig.4 Odor concentration in coking plants

2.4.3 厂区无异味评价指标

《关于推进实施焦化行业超低排放的意见》虽然在无组织排放控制措施中明确提出“厂区无明显异味”的要求,但由于缺乏“无明显异味”的量化指标,导致该要求难以落地执行。“无明显异味”相当于气味强度2级,即微弱气味但能确定什么样的气味,然而我国仅规定了臭气浓度测试方法^[27],气味强度的测定无法对照标准使用。为此,本研究对实际样品分别进行臭气浓度和气味强度测定,在剔除异常值后选择86个样品的气味强度与臭气浓度,利用韦伯-费希纳定律^[41]建立焦化行业无组织污染的臭气浓度对数与气味强度关系曲线。拟合结果见图5, x 轴为臭气强度, y 轴为臭气指数(臭气浓度对数),曲线 R^2 为0.88。基于拟合曲线,气味强度2级对应的的臭气浓度值为 70 ± 2 。因此,建议焦化行业的“无明显异味”量化指标值为臭气浓度不超过70。

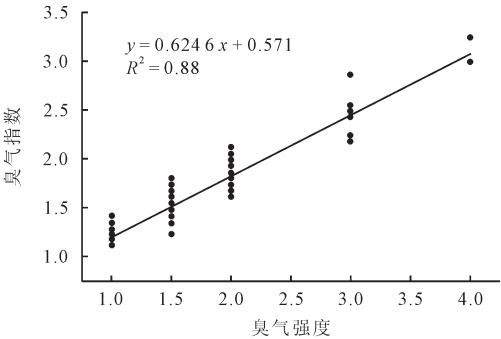


图5 焦化行业无组织污染的臭气浓度与气味强度关系曲线
Fig.5 Relationship curve between odor concentration and odor intensity of unorganized pollution in coking industry

2.4.4 气味成分分析

对5家企业、7个工段无组织点位排放的VOCs进行异味分析。基于理论臭气浓度结果,7个工段的主要致臭物质见表7。总体看来,醛类、硫化物、芳香化合物是焦化行业无组织排放的关键异味物质。对于炼焦和冷鼓工段,异丁醛、硫化氢和甲基萘的理论臭气浓度均超过50,异味贡献较大;硫化氢和醛类是脱硫和硫铵工段的重要异味物质;油库多用于储存粗苯,两工段的异味物质种类较为相近;在焦化企业的污水处理环节,醛类的气味贡献超过硫化物,与感官分析结果一致。需要注意的是,部分物质缺少嗅觉阈值信息,因而可能会遗漏部分关键异味物质。表4中仅硫化氢、二硫化碳为我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993)^[40]规定的受控物质,但从分析结果来看,一些非标准受控物质的气味贡献更大,醛类、萘类物质均不在标准受控范围内。因此,对于焦化行业恶臭物质的管控要根据其排放特征确定。

2.4.5 气味-物质相关性分析

研究工段气味属性与物质浓度间相关性分析,可以进一步挖掘各工段的主要气味组分^[42]。本研究基于各工段气味轮廓图的气味性质及其强度,建立与物质浓度的相关性,分析结果见图6。分析结果表明,焦油气味与二硫化碳($r=0.872$)、苯并异噻唑($r=0.998$)之间有显著正相关关系;燃烧气味与噻吩正相关($r=0.997$);焦糊气味与乙酸甲酯相关性较强($r=0.989$);煤气味与溴甲烷($r=0.862$)、2-甲基萘

表 7 焦化企业工段主要气味成分
Table 7 Main odorants in coking plant

点位名称	主要气味成分(理论臭气浓度)
炼焦	异丁醛(259),硫化氢(207),1-甲基萘(86),乙醛(41),2-甲基萘(34),羰基硫(9),对二甲苯(6),苯乙烯(6),异戊二烯(4),乙醇(4),异丙苯(3)
冷鼓	异丁醛(259),硫化氢(142),2-甲基萘(56),乙醛(41),1-甲基萘(32),间二甲苯(7),乙醇(5),异戊二烯(4),异丙苯(3),对二甲苯(3),羰基硫(2),甲苯(1)
脱硫	硫化氢(924),异丁醛(161),乙醛(109),2-甲基萘(66),1-甲基萘(33),异戊二烯(9),噻吩(8),间二甲苯(6),乙醇(6),对二甲苯(3),羰基硫(3)
硫铵	硫化氢(1 366),乙醛(100),1-甲基萘(97),异丁醛(86),2-甲基萘(50),噻吩(35),丙醛(33),乙醇(5),对二甲苯(4),间二甲苯(3),对乙基甲苯(3),羰基硫(2),甲苯(1),异戊二烯(1)
粗苯	硫化氢(548),乙醛(236),异丁醛(150),1-甲基萘(147),2-甲基萘(18),异戊二烯(5),乙醇(4),羰基硫(3),间二甲苯(3),异丙苯(2),对二甲苯(1)
油库	硫化氢(792),异丁醛(436),乙醛(79),1-甲基萘(19),2-甲基萘(11),茚(5),乙醇(4),异戊二烯(2),间二甲苯(2),二硫化碳(2),羰基硫(1),对乙基甲苯(1),萘(1)
污水	异丁醛(177),硫化氢(169),乙醛(93),噻吩(40),2-甲基萘(38),1-甲基萘(33),乙醇(6),间二甲苯(4),羰基硫(3),异戊二烯(2),对二甲苯(2),对乙基甲苯(1)

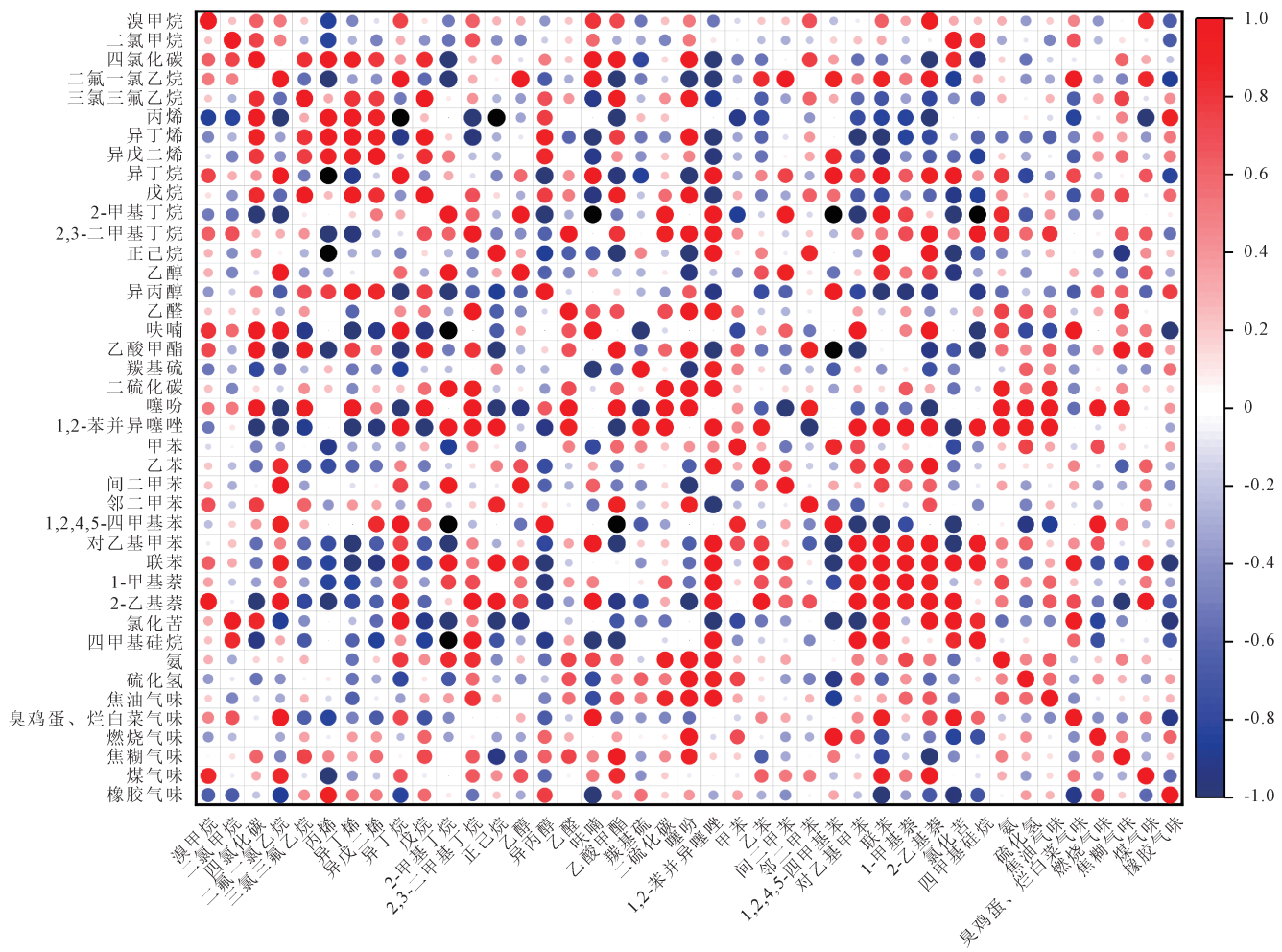


图6 焦化企业特征气味属性与物质相关性热图
Fig.6 Heatmap depicting the correlation between flavor attributes and characteristic compounds of coking plants

($r=0.979$)呈现显著性正相关;烂白菜气味与二氟一氯乙烷、呋喃、氯化苦呈现出显著性,相关系数值分别是0.982、1.000、0.952。综上所述,除气味分析结果得到的主要气味物质外,焦化行业在气味治理方面,还需关注苯并异噻唑、乙酸甲酯、溴甲烷、呋喃和氯化苦。

3 污染控制对策建议

行业无组织排放对环境空气质量与人群健康存在较大的影响。因此,建议加强源头控制与过程收集,焦炉采取正压密封、砖缝灌浆、陶瓷焊补等源头控制措施,半焦炉装煤加强煤气收集、防止外逸;改进、

加强出焦输送设施封闭和废气收集处理;建立在线监测与日常监管制度,在污染源、场区边界和环境敏感点分别设置监测设备,监测项目至少包括氨、硫化氢、有机硫化物、芳香化合物、总挥发性有机污染物等;建立异味巡查和异味控制专业化人才队伍,通过管理手段保障控制技术作用得以充分发挥。

4 结论

(1)本文基于静电场轨道高分辨质谱、离子色谱与离子迁移谱技术,识别典型煤焦化行业企业无组织排放污染物107种,主要包括氨、硫化氢、芳香化合物、卤代物、烷烯烃和少量含氧、含氮、含硫有机物。

(2)调研企业臭氧生成潜力较大,超过一些小型园区的整体水平,范围在14.72~20.09 mg/m³,主要贡献物质种类为芳香化合物;二次气溶胶生成潜势水平4.92~10.74 mg/m³,主要贡献物质为苯系物、萘类和环戊烯。行业的超低排放控制具有重要意义。

(3)调研企业各工序无组织排放LCR均高于10⁻⁴,均存在致癌风险;HI_总在7.26~25.66之间,均存在较严重的非致癌风险。造成健康风险的主要物质包括苯、二氯甲烷、氯乙烯、萘、溴甲烷、乙醛、四氯乙烯、1,3-丁二烯等。

(4)基于现场嗅探和实验室分析,获得调研企业厂内气味轮廓图,特征气味词包括焦油气味、臭鸡蛋味、烂白菜气味、燃烧气味、焦糊气味、煤气味和橡胶气味。

(5)调研企业无组织排放臭气浓度范围12~724,厂界超标情况突出;基于韦伯费希纳定律,建立厂内无组织污染的气味强度与臭气浓度的拟合曲线,确定“厂内无明显异味”量化指标,即臭气浓度值不超过70。

(6)基于理论臭气浓度评价和相关性分析,确定调研企业无组织污染的主要气味组分包括醛类、硫化物、芳香化合物以及苯并异噻唑、乙酸甲酯、溴甲烷、呋喃和氯化苦。

(7)建议焦化企业加强源头控制与过程收集,建立在线监测与日常监管制度。

[参考文献]

[1] 国家统计局,生态环境部. 中国环境统计年鉴-2021[M]. 北京:中国统计出版社, 2021.
National Bureau of Statistics. China Statistical Yearbook on Environment-2021[M]. Beijing:China Statistics Press, 2021.

[2] 郝雅琼,周奇,杨玉飞,等. 炼焦行业危险废物精准管控关键问题与对策[J]. 环境工程技术学报, 2021,11(5):1004-1011.
Hao Yaqiong, Zhou Qi, Yang Yufei, et al. Key problems and countermeasures of precise management and control of

hazardous waste in coking industry[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021,11(5):1004-1011.

[3] 生态环境部等五部委联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》[J]. 中国环境监察, 2019(5):4.
Ministry of Ecology and Environment and other five ministries and commissions jointly issued the Opinions on Promoting the Implementation of Ultra-low Emissions in the Steel Industry[J]. China Environment Supervision, 2019(5): 4.

[4] 李辉,王登辉,惠世恩. 煤化工 VOCs 治理技术应用现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2021,27(1):144-154.
Li Hui, Wang Denghui, Hui Shi'en. Application status and prospects of coal chemical VOCs treatment technology[J]. Clean Coal Technology, 2021,27(1):144-154.

[5] Li R M, Yan Y L, Peng L, et al. Segment-based volatile organic compound emission characteristics from different types of coking plants in China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2021,21(1):200145.

[6] Mu L, Feng C Y, Li Y Y, et al. Emission factors and source profiles of VOCs emitted from coke production in Shanxi, China[J]. Environmental Pollution, 2023,335:122373.

[7] Zhang X M, Wang D, Liu Y, et al. Characteristics and ozone formation potential of volatile organic compounds in emissions from a typical Chinese coking plant[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,95:183-189.

[8] 郭鹏,全纪龙,陈冰,等. 焦化生产中 VOCs 排放特征分析及精准治污建议[J]. 化工环保, 2021,41(4):485-493.
Guo Peng, Tong Jilong, Chen Bing, et al. Analysis of VOCs emission characteristics and suggestions for accurate pollution control in coking production[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021,41(4):485-493.

[9] 朱怀亮,魏冰,乔珍,等. 焦化行业 VOCs 排放特点及末端治理措施分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2023(3):55-59.
Zhu Huailiang, Wei Bing, Qiao Zhen, et al. Analysis of emission characteristics and end treatment route of coking industry VOCs[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2023(3):55-59.

[10] 牟玲,冯传阳,李杨勇,等. 煤焦化过程苯系物的排放特征及稳定碳同位素组成[J]. 中国环境科学, 2023,43(6):2806-2813.
Mou Ling, Feng Chuanyang, Li Yangyong, et al. Emission characteristics and stable carbon isotope composition of BTEX in coal coking process[J]. China Environmental Science, 2023,43(6):2806-2813.

[11] 邓葵,艾施,邓文叶,等. 煤焦化行业 VOCs 的排放特征与治理技术研究进展[J]. 新疆环境保护, 2023,45(1):48-54.
Deng Kui, Ai Ni, Deng Wenye, et al. Research progress of

- VOCs emission characteristics and treatment technology in coal coking industry[J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2023,45(1):48–54.
- [12] GB 37822–2019, 挥发性有机物无组织排放控制标准[S].
GB 37822–2019, Fugitive Emission Standard of Volatile Organic Compounds[S].
- [13] HJ/T 55–2000, 大气污染物无组织排放监测技术导则[S].
HJ/T 55–2000, Technical Guidelines for Fugitive Emission Monitoring of Air Pollutants[S].
- [14] HJ 905–2017, 恶臭污染环境监测技术规范[S].
HJ 905–2017, Technical Specification for Environmental Monitoring of Odor[S].
- [15] HJ 1076–2019, 环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法[S].
HJ 1076–2019, Ambient Air–Determination of Ammonia, Methylamine, Dimethylamine and Trimethylamine–Ion Chromatography[S].
- [16] HJ 759–2023, 环境空气 65种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱–质谱法[S].
HJ 759–2023, Ambient Air–Determination of 65 Volatile Organic Compounds–Collected in Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry[S].
- [17] 高美平,王海林,刘文艺,等. 我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响[J]. 环境科学, 2021,42(12):5698–5712.
Gao Meiping, Wang Hailin, Liu Wenwen, et al. VOCs emission characteristics of water-based architectural coatings and the influence on the atmospheric environment in China [J]. Environmental Science, 2021,42(12):5698–5712.
- [18] Carter William P L. Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications[EB/OL]. (2010–01–28) [2024–07–12]. <https://intra.engr.ucr.edu/~cater/SAPRC/MIR10.pdf>.
- [19] 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, 2013,456:127–136.
- [20] Grosjean E, Grosjean D. The reaction of unsaturated aliphatic oxygenates with ozone[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1999,32(2):205–232.
- [21] USEPA. Integrated Risk Information System[EB/OL]. (2021–11–15) [2024–07–12]. <https://www.epa.gov/iris>.
- [22] Sivret E C, Wang B, Parsi G, et al. Prioritisation of odorants emitted from sewers using odor activity values[J]. Water Research, 2016,88:308–321.
- [23] 段小丽,聂静,王宗爽,等. 健康风险评价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 Xiaoli, Nie Jing, Wang Zongshuang, et al. Human exposure factors in health risk assessment[J]. Journal of Environment and Health, 2009,26(4):370–373.
- [24] Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,176(1/2/3):870–877.
- [25] 方超,刘治国,乔潞,等. 基于感官定量描述分析法和GC–MS对山庄老酒3种香型白酒挥发性特征风味的分析[J]. 食品科学, 2023,44(10):291–299.
Fang Chao, Liu Zhiguo, Qiao Lu, et al. Analysis of volatile characteristic flavors of three aroma types of Shanzhuang Laojiu by sensory quantitative descriptive analysis and gas chromatography–mass spectrometry[J]. Food Science, 2023, 44(10):291–299.
- [26] ISO 8586:2012, Sensory Analysis – General Guidelines for the Selection, Training and Monitoring of Selected Assessors and Expert Sensory Assessors[S].
- [27] HJ 1262–2022, 环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法[S].
HJ 1262–2022, Ambient Air and Waste Gas–Determination of Odor–Triangle Odor Bag Method[S].
- [28] Yoshio Y, Nagata E. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method[J]. Journal of Japanese Air Cleaning Association, 2003,41:17–25.
- [29] 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 Yan, Lu Wenjing, Wang Hongtao, et al. Evaluation index system of odor pollution for municipal solid waste treatment facilities[J]. China Environmental Science, 2014,34(7):1804–1810.
- [30] GB 16171–2012, 炼焦化学工业污染物排放标准[S].
GB 16171–2012, Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry[S].
- [31] 王军明,赵兴亚,陈玲红,等. 氨对二次有机气溶胶光学特性的影响[J]. 浙江大学学报:工学版, 2020,54(9):1812–1818.
Wang Junming, Zhao Xingya, Chen Linghong, et al. Ammonia effect on optical properties of secondary organic aerosols [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2020,54(9):1812–1818.
- [32] 彭应登. 北京近期雾霾污染的成因及控制对策分析[J]. 工程研究, 2013,5(3):233–239.
Peng Yingdeng. Analysis of the causes of recent Beijing haze pollution and its countermeasures[J]. Journal of Engineering Studies, 2013,5(3):233–239.
- [33] 彭应登,杨明珍,申立贤. 北京氨源排放及其对二次粒子生成的影响[J]. 环境科学, 2000,21(6):101–103.
Peng Yingdeng, Yang Mingzhen, Shen Lixian. Ammonia

emission and its effects on the formation of secondary particles in Beijing[J]. Environmental Science, 2000,21(6): 101–103.

[34] Ai Q F, Gao L R, Huang D, et al. Non–target and target analysis to identify and characterize thiophenes in soil from an abandoned coking plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,460:132444.

[35] Zhang Y X, Wei C H, Yan B. Emission characteristics and associated health risk assessment of volatile organic compounds from a typical coking wastewater treatment plant[J]. Science of the Total Environment, 2019,693:133417.

[36] 王立娟,秦萌. 湖北某工业园区夏季 VOCs 特征及臭氧生成潜势分析[J]. 工业安全与环保, 2024,50(3):92–97.

Wang Lijuan, Qin Meng. Analysis of VOCs characteristics and ozone formation potential in an industrial park in Hubei Province[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2024,50(3):92–97.

[37] 张良瑜,母应锋,蔡沉辰,等. 南京市大气 VOCs 污染特征及其臭氧生成潜势分析[J]. 环境监测管理与技术, 2024,36(1):65–69.

Zhang Liangyu, Mu Yingfeng, Cai Yuanchen, et al. Analysis of pollution characteristics of atmospheric VOCs and their ozone formation potential in Nanjing[J]. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2024,36(1):65–69.

[38] 王可鑫,张鑫,纪元元,等. 煤化工产业园区挥发性有机物污染特征及其对大气复合污染的贡献[J]. 环境科学研究, 2023,36(2):294–304.

Wang Kexin, Zhang Xin, Ji Yuanyuan, et al. Characterization of ambient VOCs in a coal chemical industry park and their contribution to complex air pollution[J]. Research of Environmental Sciences, 2023,36(2):294–304.

[39] 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.

[40] GB 14554–1993, 恶臭污染物排放标准[S].

GB 14554–1993, Emission Standards for Odor Pollutants[S].

[41] 裴文明,张慧,鞠昌华,等. 基于韦伯–费希纳定律的淮南采煤沉陷水域水环境综合预警评价[J]. 煤田地质与勘探, 2020,48(3):1–7.

Pei Wenming, Zhang Hui, Ju Changhua, et al. Water environment comprehensive forewarning for waterlogged area in Huainan based on Weber–Fechner law[J]. Coal Geology & Exploration, 2020,48(3):1–7.

[42] 王洪江,赵品贞,姬庆,等. 影响蚝油气味品质的关键风味化合物的研究[EB/OL]. (2024–05–29)[2024–07–12]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039288>.

Wang Hongjiang, Zhao Pinzhen, Ji Qing, et al. Study on the Key Flavor Compounds Affecting the Odor Quality of Oyster Sauce[EB/OL]. (2024–05–29)[2024–07–12].<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039288>.