

王秀艳, 高爽, 周家岐, 等. 餐饮油烟中挥发性有机物风险评估 [J]. 环境科学研究 2012, 25(12): 1359–1363.

WANG Xiuyan, GAO Shuang, ZHOU Jiaqi, et al. Risk assessment of VOCs from cooking fumes [J]. Research of Environmental Sciences 2012, 25(12): 1359–1363.

餐饮油烟中挥发性有机物风险评估

王秀艳, 高爽, 周家岐, 王钊, 张银, 徐洋, 易忠芹

南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071

摘要: 餐饮油烟中的挥发性有机物(VOCs)通过参与大气化学反应、气味效应、毒性效应影响室内外环境及人体健康。分别于冬夏两季(6月和12月)用餐高峰时段对天津某中型餐馆排放油烟中VOCs进行实地监测, 通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析得出厨房油烟VOCs中主要污染物为乙醇和丙烷; 餐馆油烟去除效率不足30%, 对环境影响显著; 醛类是影响油烟排放源臭气指数的主要污染物, 油烟平均嗅阈值与丁醛嗅阈值相当; 厨房排放油烟中含氧有机物和烯烃是其光化学活性的主要贡献者, 油烟单位数浓度活性为 3.8×10^{-12} , 与正己烷相当; 厨房油烟中1,3-丁二烯、苯的致癌风险分别为 1.3×10^{-3} 和 1.6×10^{-5} , 存在较大的人群潜在致癌风险。

关键词: 餐饮油烟; VOCs; 风险评估

中图分类号: X822 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2012)12-1359-05

Risk Assessment of VOCs from Cooking Fumes

WANG Xiu-yan, GAO Shuang, ZHOU Jia-qi, WANG Zhao, ZHANG Yin, XU Yang, YI Zhong-qin

School of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) emitted from cooking fumes can affect indoor and outdoor environments and human health through chemical reactions, odor effects and toxic effects. In this study, the compositions of VOCs from cooking fumes in a medium-sized restaurant in Tianjin were monitored in summer (June) and winter (December) using the method of re-concentration-GC-MS. The results showed that ethanol and propane were the major components of VOCs from the cooking fumes. The removal rate of cooking fumes was less than 30%, so there was a significant impact on the environment. The odor index of the cooking fumes was similar to that of butyraldehyde, and aldehydes were the primary components. The reaction rate of VOCs with OH radical was calculated as 3.8×10^{-12} , which was roughly the same as that of n-hexane. The values of lifetime cancer risk (LCR) were estimated in order to conduct relevant health risk assessment under the risk assessment system of the US EPA. The results showed that there was a large potential cancer risk for 1,3-butadiene and benzene, whose LCR values were 1.3×10^{-3} and 1.6×10^{-5} respectively.

Key words: cooking fumes; VOCs; risk assessment

根据第一次全国污染源普查数据^[1], 2010年我国共有餐饮企业 175.07×10^4 家, 其中规模以上餐饮业21 595个, 占总数1.2%。2010年我国精制食用植物油产量 $3.878.54 \times 10^4$ t, 其中城镇居民平均每人每年购买食用植物油8.84 kg, 农村为6.31 kg^[1], 则居民每年消耗植物油 $1.015.57 \times 10^4$ t; 烹饪油烟 VOCs

排放因子为 $5.03 \text{ g/kg}^{[2]}$, 则每年仅家庭烹饪可产生 VOCs 5.1×10^4 t。餐饮源分布广泛, 并且多存在于人口密集的商住区内, 油烟排放量大且去除效率低, 是空气中烯烃和含氧化合物的重要来源。在大气 VOCs 控制的起步阶段加强餐饮业的油烟排放控制, 将可能是有效和及时控制商住区大气环境进一步恶化的重要举措。

油脂是由多种化合物组成, 主要成分是脂肪酸甘油酯, 常占油脂的90%以上。食用油在高温下发生水解、热聚合与热氧化聚合反应, 使油脂的成分和特征发生变化。油烟排放会对局部地区空气质量、空气氧化性和大气能见度产生影响。另外, YIN 等^[3-4]通过横断面研究和病例对照研究表明, 烹调油烟可引起脂

收稿日期: 2012-07-12 修订日期: 2012-10-24

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(201009034, 2011467004); 天津市科技支撑计划重点项目(10ZCGYSF02000)

作者简介: 王秀艳(1969-), 天津人, 副教授, 主要从事大气 VOC 污染控制及健康风险评估研究, wangsy@nankai.edu.cn。

质过氧化,使肺功能和人体免疫功能发生改变,引起染色体损伤,使患肺癌的危险性增加。流行病学调查显示,烹调油烟已成为我国妇女肺癌的主要非吸烟因素之一^[5]。在加拿大、英国、美国和丹麦等国的病例对照研究中也发现,以餐饮业厨师患肺癌、鼻咽癌和食管癌的危险性较大^[6]。

烹饪油烟排放物质对大气光化学活性和人居环境的危害是其影响室内外空气质量的主要问题。该文在天津地区选择厨房内设 5 个灶头的某中型餐饮企业进行餐馆烹饪油烟 VOCs 实地监测的基础上,分析油烟中 VOCs 排放特征,评价其气味属性、光化学活性和毒性,以期从源头上为控制空气污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

餐馆位于居民区内,为住宿餐饮混合型企业,餐厅内设座位 100 个,以北方菜品为主,周围无主要交通干道和大型停车场。

分别使用 6 L 苏码罐和配有真空泵的 8 L 聚四氟乙烯采样袋对环境点位和油烟源进行采样,同时监测风速、风向等气象数据。采样袋在采样前先用现场气体清洗 2~3 次再采集样气,采样时间约 60 s,密封进气口,带回实验室分析;苏码罐在采样前用自动清洗系统进行清洗,抽真空后备用,利用限流阀控制采样时间,采样时保持苏码罐采样口高度在 1.5 m 左右。

采样点布设:以风向为依据,在上风向三楼楼顶处设置背景采样点;在厨房炒锅上方 0.7 m 处设置厨房采样点,监测油烟产生特征;在烟道排烟口下风向 1 m 处设排烟口采样点,监测油烟排放特征。排烟口处采样泵滞后于厨房采样点 5 s 启动,以保证烟流一致性。因为风速和风向差异,冬季在距排烟口 24 m 处、夏季在距离餐厅外墙 10 m 处,分别设置环境采样点,监测油烟扩散后 $\rho(\text{VOC})$ 变化情况;在主导下风向最近住户窗前 1 m 处设置居民采样点,作为敏感点;并在餐厅用餐区设置餐厅采样点。采样点布设如图 1 所示。分别于 2010 年 12 月 18—19 日(冬季)和 2011 年 6 月 8—9 日(夏季)的中午(12:00—13:00)和晚上(18:00—19:00)用餐高峰时段采样。每个采样周期中,背景、餐厅、居民采样点各采集 1 次样品;厨房、排烟口、环境采样点每隔 15 min 采样 1 次,每处各采样 3 次。冬、夏两季合计,背景、餐厅、居民采样点各采集样品 4 个,厨房、排烟口、环境采样点各采集样品 12 个。

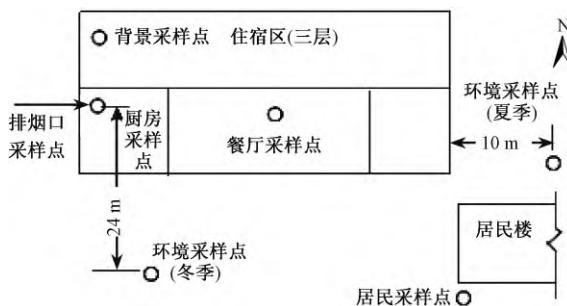


图 1 采样点布设

Fig. 1 Map of sampling sites

1.2 样品分析

VOCs 分析在美国 EPATO-44、TO-45 方法中推荐的低温预浓缩技术和气相色谱-质谱联用系统上进行^[7]。样品进行预浓缩,经三级冷阱吸附再加热解吸后进行测定。考虑到 VOCs 成分的理化特性及对大气环境的影响,使用的标准气体是含有 VOCs 混合标气和 PAM_s 标气,共 108 种。

质量保证:清洗罐所用的氮气为高纯氮;罐清洗后经抽查测试合格;样品分析前进行空白样品分析,以保证监测数据的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 组成特征分析

油烟雾是食用油及食物在高温下的热裂解产物,不同种类的食材在不同温度下的热解产物不尽相同;而且不同种类油的油烟出峰温度点也不同^[8-9]。国内研究人员对烹饪油烟进行了定性分析,或针对某类物质进行了定量分析^[10-12];国外的油烟研究^[13-14],因为饮食习惯的不同,在用油种类和烹饪方式上都与国内有很大差异;多数研究是在实验室完成的,与实地监测数据存在差异。

对天津某中型餐馆冬夏两季厨房油烟中 VOCs 采样数据进行归类、整理可知:对比标准质谱图,厨房油烟检测出 66 种 VOCs,其中烷烃 23 种、烯烃 8 种、芳香烃 14 种、卤代烃 8 种,含氧有机物 6 种,含硫化合物 6 种,柠檬烯 1 种。厨房油烟中 $\rho(\text{VOCs})$ 平均值大于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的物质见图 2;厨房油烟产生源 $\rho(\text{VOCs})$ 平均值为 $(3.241.1 \pm 1.965.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$,排烟口 $\rho(\text{VOCs})$ 平均值为 $(2.448.6 \pm 1.016.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$,各采样点 $\rho(\text{VOCs})$ 及组成如图 3 所示。排气罩效率取 80%^[15],则油烟处理装置实际去除效率为 30%,这与在沈阳中小餐馆的监测结果^[2]相同。夏天烟道的冷却截留作用低于冬季,油烟去除效率更低。

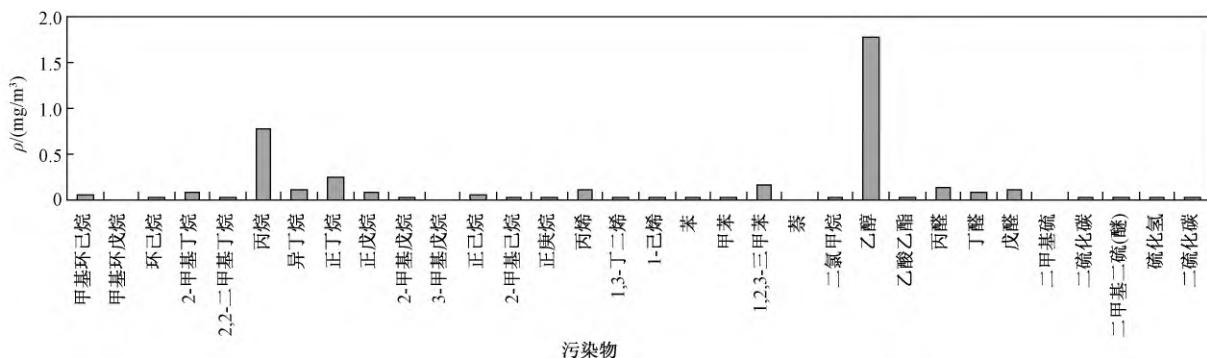


图 2 厨房油烟 VOC 中主要污染物质量浓度

Fig. 2 Mass concentrations of main species at kitchen sampling site

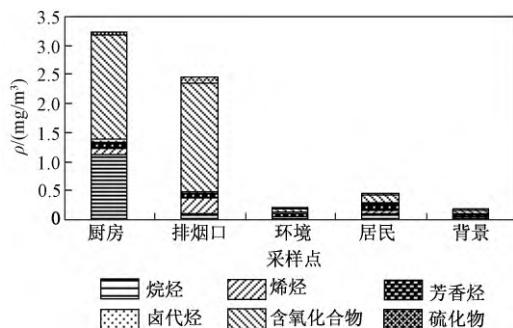


图 3 各采样点不同 VOCs 组成及分布

Fig. 3 Mass concentrations and compositions of VOCs at different sampling sites

由图 2、3 可知, 厨房和排烟口处 VOCs 中含氧有机物是最主要污染物, 所占比例均超过 55%。乙醇最多, 丙烷次之, 与在沈阳中小餐馆的监测结果相同^[2]。因为迁移转化的作用, 环境、居民、背景采样点含氧有机物所占比例明显降低, 芳香烃为这 3 个采样点夏季的主要 VOCs 物质, 冬季则是卤代物的比例最高, 芳香烃次之。排烟口 ρ (VOCs) 是背景采样点的 8 倍以上, 表明烹饪油烟对周围环境影响较大。图 3 中居民采样点 ρ (VOCs) 高于环境采样点, 分析认为是与住户排放有关。

2.2 油烟中 VOCs 恶臭指数评估

在油烟监测过程中, 对油烟臭气强度进行了主观判定并记录。以阈稀释倍数作为衡量污染物对源臭气强度贡献指标。阈稀释倍数计算公式:

$$M_i = C_i/u_i \quad (1)$$

式中: M_i 为污染物 i 的阈稀释倍数; C_i 为污染物 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; u_i 为污染物 i 的嗅阈值^[16]。

依据总和模型法, 混合气的臭气浓度为各成分阈稀释倍数之和, 各采样点污染物阈稀释倍数见图 4。

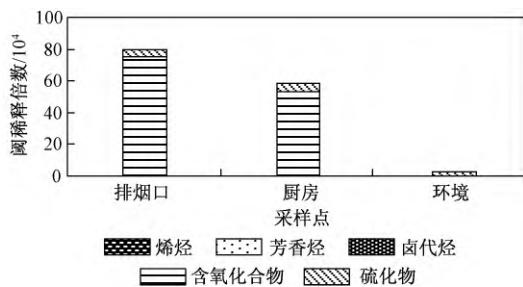


图 4 夏季各采样点污染物阈稀释倍数

Fig. 4 Odor index of species at different sites in summer

由图 4 可知, 含氧化合物是影响油烟源臭气指数的主要污染物, 影响系数达 90%, 含氧化合物中以醛类影响最大; 硫化物则是影响环境采样点臭气指数的主要污染物。夏季排烟口和厨房油烟平均嗅阈值分别为 7.57×10^{-10} 和 7.19×10^{-10} , 与丁醛 (6.7×10^{-10}) 相近; 由于烟道内滞留物的二次污染, 使夏季排烟口的恶臭指数高于厨房采样点, 并且臭气类型也发生变化, 厌恶指数明显升高, 与监测人员主观评价相符。

2.3 VOCs 光化学特性分析

烯烃和含氧化合物的光化学活性较强, 这些污染物浓度的增加是诱发光化学污染的重要原因之一, 采用 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 (L_i^{OH}) 来衡量各污染物和各类 VOCs 的化学活性^[17], 见式(2)。源的反应活性为源中各污染物活性的叠加。厨房油烟中不同种类 VOC 数浓度及其与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率的比较见图 5。

$$L_i^{\text{OH}} = C_i \times K_i^{\text{OH}} \quad (2)$$

式中: L_i^{OH} 为污染物 i 的反应速率, s^{-1} ; C_i 为污染物 i 的浓度 (c), mol/cm^3 ; K_i^{OH} 为污染物 i 与大气中 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数, $\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

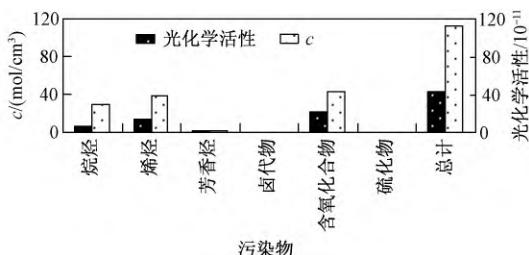


图 5 厨房油烟 VOCs 中不同污染物数浓度
和反应速率比较

Fig. 5 Comparison of concentrations and reaction rates of different VOCs species at kitchen

由图 5 可以看出, 厨房油烟 VOCs 中含氧化合物和烯烃是其光化学活性的主要贡献者。计算得出, 油烟单位数浓度活性为 3.8×10^{-12} , 与正己烷相当。光化学活性贡献前 3 位污染物依次为乙醇、丙烯和 1,3-丁二烯。

2.4 致癌和非致癌风险评估

根据美国国家环境保护局(US EPA) 制定的大气有毒污染物名单^[18], 在被检出的 66 种 VOCs 中, 有 19 种是有毒挥发性有机物, 约占检出物质的 1/3, 主要成分是卤代烃和苯系物, 其中苯、甲苯、1,3-丁二烯和二氯甲烷含量较高; 苯、丁二烯等多种致癌物对职业暴露人群具有一定的遗传损坏作用^[19-20]。厨房油烟是厨师和家庭主妇的直接暴露源, 根据 RAIS 的子系统 IRIS(integrated risk information system) 对厨房

产生油烟中污染物致癌毒性效应进行分类, 并评估其致癌风险和非致癌风险^[21]。

致癌风险评估: 用终生致癌风险(lifetime cancer risk, LCR) 作为衡量指标(见表 1)。用慢性摄入量(chronic daily intake, CDI) 作为潜在剂量评估职业慢性暴露:

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

式中: LCR 为终生致癌风险, 无量纲; SF 为污染物致癌斜率因子, $mg/(kg \cdot d)$; CDI_{ca} 为致癌污染物暴露量, $mg/(kg \cdot d)$ 。其中:

$$CDI = (C_a \times IR \times ET \times EF \times ED) / 365 \times BW \times AT \quad (4)$$

式中: C_a 为空气中污染物质量浓度, mg/m^3 ; IR 为成人的吸收速率, 取 $0.66 m^3/h$ ^[22]; ET 为每日暴露时间, 取 4 h; EF 为暴露频率, 取 300 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(致癌风险评估取 70 a, 非致癌风险评估取 25 a)。

非致癌风险评估用危害指数(hazard index, HI) 作为衡量指标。

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

式中, HI 为非致癌危害指数, 无量纲; RfC 为污染物的非致癌参考剂量, mg/m^3 ; CDI_{nc} 取值同式(4)。

混合源的非致癌风险值为源中各物质危害指数之和。

表 1 厨房油烟中污染物致癌风险

Table 1 Cancer risk of selected pollutants in cooking fume

污染物	IRIS 类别	$CDI_{ca} / (mg/(kg \cdot d))$	$SF / (mg/(kg \cdot d))$	LCR
苯(Benzene)	A	5.6×10^{-4}	0.029	1.6×10^{-5}
二氯甲烷(methylene dichloride)	B2	3.7×10^{-4}	0.0075	2.8×10^{-6}
三氯甲烷(Chloroform)	B2	7.9×10^{-5}	0.031	2.5×10^{-6}
1,3-丁二烯(1,3-butadiene)	B2	3.9×10^{-4}	3.4	1.3×10^{-3}

注: A 类为对人致癌证据充分; B2 为对人致癌性证据有限, 但对动物致癌性证据充分。

表 1 中 1,3-丁二烯的致癌风险(LCR) 超过了 10^{-4} 的限值, 表明存在较大的潜在致癌风险; 苯的致癌风险范围在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间, 表明存在潜在风险。厨房油烟中 VOCs 各污染物非致癌危害指数(HI) 之和为 0.65, 小于 1, 表明其非致癌健康风险在可接受范围内。

2.5 不确定性分析

一方面由于我国烹饪方式、菜品、油类、调料、客流量等的变化多端, 使 VOCs 浓度数据存在不确定

性; 另一方面由于人体的生理学差异(如性别、体质、遗传因素等), 使健康风险评价存在不确定性。Monte Carlo 模型是一种常用的不确定性分析方法。为了降低所有评估无法避免的不确定性, 应描述在族群中个体风险的分布。为此, 从污染物浓度和人体质量 2 个不确定因素分布中独立地抽取样本, 其中污染物浓度数据用正态分布来表征, 人体质量采用对数正态分布来表征^[23], 重复计算 5 000 次, 以表征不同工人长期暴露于烹饪油烟的可能致癌风险, 1,3-丁二烯

模拟结果如图 6 所示。

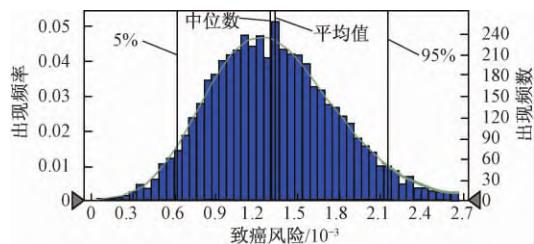


图 6 1,3-丁二烯致癌风险评估

Fig. 6 Cancer risk of exposure to 1,3-butadiene

图 6 中平均值、中位数、95% 和 5% 的值分别代表总暴露人群中平均值、中位值和上、下限值的致癌风险, 分别为 1.33×10^{-3} 、 1.31×10^{-3} 、 2.15×10^{-3} 和 6.52×10^{-4} 。由图 6 可以看出, 油烟中 1,3-丁二烯人群暴露的致癌风险基本不存在偏斜, 表明确实存在较大的人群潜在致癌风险, 需要引起高度重视。

3 结论

a) 天津某中型餐馆油烟去除效率不足 30%, 对环境影响显著。

b) 醛类是影响油烟排放源臭气指数的主要污染物, 油烟平均嗅阈值与丁醛相当。

c) 厨房产生油烟中含氧化合物和烯烃是其光化学活性的主要贡献者, 油烟单位数浓度活性为 3.8×10^{-12} , 与正己烷相当, 活性贡献前 3 位污染物依次为乙醇、丙烯和 1,3-丁二烯。

d) 厨房油烟中 1,3-丁二烯的致癌风险超过了 10^{-4} 的限值, Monte Carlo 模型的不确定性分析表明存在较大的人群潜在致癌风险; 苯的致癌风险范围在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间, 表明存在潜在风险。因此, 餐饮业排气系统应采用带有空气幕的排气罩, 以降低油烟的健康风险。

参考文献(References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中华人民共和国 2011 年国民经济和社会发展统计公报 [EB/OL]. 北京: 中华人民共和国国家统计局, 2011 [2012-06-10]. http://www.stats.gov.cn/tjgb/ndtjgb/qgndtjgb/t20120222_402786440.htm.
- [2] WANG Xiuyan, SHI Jianwu, BAI Zhipeng, et al. Measurement of VOCs emissions from cooking in the Northeast Area of China [C]// The 2nd International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering (MACE 2011). Inner Mongolia, China, IEEE Catalog Number: CFP1143K-PRT 2011: 3212–3215.
- [3] YIN Zhihua, SU Meng, LI Xuelian, et al. ERCC2, ERCC1 polymorphisms and haplotypes, cooking oil fum and lung adenocarcinoma risk in Chinese non-smoking females [J]. Journal of Experimental & Clinical BioMed Central Cancer Research, 2009, 28: 153–160.
- [4] 钟礼杰, 高玉堂, 金凡, 等. 烹调引起的室内空气污染与女性非吸烟者肺癌关系的病例对照研究 [J]. 肿瘤, 1995, 15(4): 313–317.
- [5] 高玉堂, 项永兵. 非吸烟女性肺癌危险因素的多中心协作病例对照研究 [J]. 肿瘤, 1996, 16(S2): 125–129.
- [6] LEE T, GANY F. Cooking oil fumes and lung cancer: a review of the literature in the context of the U. S. Population [J]. J Immigrant Minority Health, doi: 10.1007/s10903-012-9651-1.
- [7] U. S. Environmental Protection Agency. EPA Method TO-15: determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. Washington DC: US EPA, 1999.
- [8] CHIU H H, CHIANG H M, LO C C, et al. Constituents of volatile organic compounds of evaporating essential oil [J]. Atmos Environ, 2009, 43(36): 5743–5749.
- [9] KATRAGADDA H R, FULLANA A, SIDHU S, et al. Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils [J]. Food Chemistry, 2010, 120(1): 59–65.
- [10] 冯艳丽, 黄娟, 文晟, 等. 餐馆排放油烟中羰基化合物浓度及分布特征 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 66–68.
- [11] CHUNG T Y, EISERICH J P, SHIBAMOTO T, et al. Olatile compounds identified in headspace samples of peanut oil heated under temperatures ranging from 50 to 200 degree C [J]. J Agric Food Chem, 1993, 41(9): 1467–1470.
- [12] 骆霄. 烹调油烟的排放特征研究 [D]. 北京: 北京市环境保护科学研究院, 2010.
- [13] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(4): 567–575.
- [14] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(10): 1566–1577.
- [15] 端木琳, 崔巍, 于瑾. 公共厨房空气品质的控制 [J]. 沈阳建筑工程学院学报, 2001, 17(1): 50–52.
- [16] 包景岭, 邹克华, 王连生. 恶臭环境管理与污染控制 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2009.
- [17] GOLDAN P D, KUSTER W C, WILLIAMS E, et al. NonMethane hydrocarbon and oxy hydrocarbon measurements during the 2002 New England air quality study [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: 36–41.
- [18] U. S. Environmental Protection Agency. Draft final guidelines for carcinogen risk assessment [S]. EPA/630/P-03/001A, NCEA-F-0644A 2003.
- [19] SWEET C W, VERMETTE S J. Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 165–173.
- [20] LERNER J E C, SANCHEZ E Y, SAMBETH J E, et al. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina [J]. Atmos Environ, 2012, 55: 440–447.
- [21] U. S. Environmental Protection Agency. Integrated risk information system [S]. Washington DC: US EPA, 2011 [2012-06-10]. <http://www.epa.gov/iris>.
- [22] 王宗爽, 武婷, 段小丽, 等. 环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1171–1175.
- [23] 高爽. 恶臭污染源挥发性有机物排放特征和健康风险评估 [D]. 天津: 南开大学, 2012: 79–85.

(责任编辑: 潘凤云)