

陈文泰<sup>1,2</sup> 胡崑<sup>1</sup> 薛艳<sup>1</sup> 卢兴东<sup>1,2</sup> 王鸣<sup>1</sup>

# 餐饮源挥发性有机物(VOCs)排放特征及对臭氧生成的影响

## 摘要

餐饮排放是城市地区挥发性有机物(VOCs)重要的无组织来源,由于其排放特征复杂,是大气环境研究和管理的薄弱环节.本研究采用了现场和实验模拟两种采样方式,利用2,4-二硝基苯肼(DNPH)采样柱和不锈钢罐分别采集羰基化合物和全空气样品,然后利用高效液相色谱(HPLC)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/FID)对116种组分进行定性定量分析.在此基础上,分析了餐饮源VOCs的排放特征及其影响因素.总体来看,含氧有机物(OVOCs)和烷烃是VOCs浓度的主要贡献者,但不同餐饮源的源谱特征差异较大.另外,通过比较发现食用油的种类、油的使用次数、加热方式、烹饪方式和调味料等因素会对餐饮源VOCs排放特征造成显著影响.进一步分析了不同菜系所排放VOCs的臭氧生成潜势(OFP),关键组分主要是甲醛、乙醛、丁烯醛、乙烯和丙烯等.本研究成果能够补充我国餐饮源VOCs控制所需的基础数据.

## 关键词

餐饮源;挥发性有机物(VOCs);排放特征;源成分谱;臭氧生成潜势(OFP)

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2020-07-28

资助项目 国家重点研发计划(2016YFC0202-200);国家自然科学基金(41505113)

## 作者简介

陈文泰,男,博士,研究方向为大气VOCs来源及环境效应研究.chenwentai@ies-tech.cn

胡崑(通信作者),男,硕士,研究方向为大气VOCs监测及来源研究.hukun@nuist.edu.cn

1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院/大气环境与装备技术协同创新中心/江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室,南京,210044

2 南京科略环境科技有限责任公司,南京,211800

## 0 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是臭氧(O<sub>3</sub>)和细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)的重要前体物<sup>[1]</sup>.为了实现空气质量持续改善的目标,近年来我国开展了许多针对VOCs来源的研究,其中机动车尾气、工业源及燃煤等被认为是城市大气VOCs的主要来源<sup>[2-5]</sup>.随着我国对移动源和固定源VOCs的有效管控,一些无组织排放过程对大气VOCs的影响日益凸显.餐饮源是城市地区重要的无组织源,食材和食用油等在烹饪加工过程中,会通过热氧化和热分解等化学反应生成VOCs<sup>[6-7]</sup>.Wang等<sup>[8]</sup>利用排放因子法计算出我国餐饮VOCs排放量已达到66 244.6 t/a.

近年来,我国开展了一些针对餐饮源VOCs排放特征的研究,发现其会受到多种因素的影响.菜系和菜品是影响餐饮源VOCs排放特征的重要因素.有研究发现烧烤排放的VOCs浓度远高于西式快餐、中式快餐、川菜和浙菜<sup>[9]</sup>,荤菜类排放的VOCs浓度高于素菜类<sup>[10-11]</sup>.食用油的种类、加热方式和调味料也会影响VOCs的排放特征.研究发现,烹饪过程中橄榄油排放的VOCs浓度最高,其次为花生油、葵花籽油、大豆油和调和油<sup>[12]</sup>.以燃气作为加热方式所排放的VOCs浓度是电磁炉的1.4~2.0倍<sup>[13]</sup>;烹饪过程中加入调味料后排放的VOCs浓度也会有明显改变<sup>[11,14]</sup>.此外,已有文献对餐饮源VOCs的分析大多是针对于全空气或者羰基化合物中的某一类,仅有少量研究将全空气和羰基化合物样品相结合进行分析<sup>[10,15]</sup>.

本研究针对菜系、食用油的种类、油的重复使用次数、烹饪方式及调料等影响因素,采用现场与实验模拟采样相结合的方法,综合分析了餐饮源VOCs的源成分谱、浓度水平以及相对组成,并进一步分析了不同菜系的臭氧生成潜势(OFP)以及对臭氧生成贡献的关键VOCs组分.本研究对餐饮源VOCs排放特征的分析能够为餐饮源排放清单的构建提供数据支撑,并为餐饮源VOCs控制提供科学依据.

## 1 实验仪器及研究方法

### 1.1 实验装置和采样

餐饮源VOCs采集装置如图1所示,主要部件包括不锈钢集气

罩、不锈钢油烟管路和真空隔膜泵三部分.从不锈钢油烟管路上引出支路分别连接 2,4-二硝基苯肼(DNPH)采样柱(Dikma 65913)和内壁抛光并经过硅烷化的不锈钢罐(3.2 L,Entech,USA),来采集羰基化合物和全空气样品.DNPH柱前端接碘化钾(KI)柱去除臭氧(O<sub>3</sub>).采样泵(Gilian, GilAir Plus)的采样流速设置为 800 mL/min,采样时长为 10 min.羰基化合物样品采集完成后,将 DNPH 柱密封后于 4 °C 冷藏保存.不锈钢罐在采样前用清罐仪(Entech 3100,USA)进行清洗并抽真空(内部压力 ≤ 50 × 133.322 mPa).

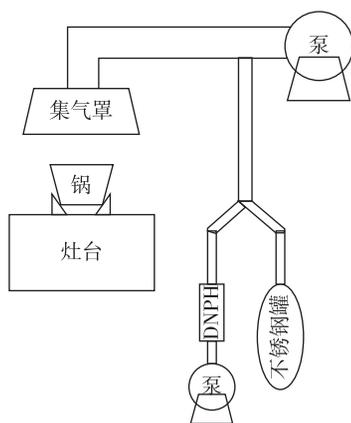


图 1 采样装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling device

本研究共采集了 61 个样品,其中餐馆现场采集 17 个样品(包括 2 个川菜、6 个家常菜(燃气灶)、5 个煎炸和 4 个烧烤).实验模拟采集 44 个样品,包括:6 个家常菜(电磁炉)样品;10 个不同的食用油种类(花生油、玉米油、菜籽油、葵花籽油和大豆油)样品;12 个玉米油和花生油重复使用次数(即 1 次油、2 次油和 3 次油)样品;6 个不同烹饪方式(爆炒、慢炒、煮汤)样品;10 个不同调料(大蒜、豆瓣酱、胡椒粒、花椒粒、生抽)样品.环境空气中也存在 VOCs,为了避免其对实验结果的影响,本研究还在每次采样前预先采集 1 个环境样品(包括 DNPH 柱和不锈钢罐),共采集了 13 个环境样品,并在计算各餐饮源 VOCs 浓度时予以分别扣除.

## 1.2 实验室分析方法

采集完成后的 DNPH 柱采用 5 mL 乙腈逆流洗脱,利用高效液相色谱仪(HPLC,Agilent Waters 1260 Infinity)进行分离,色谱柱为 C18 柱,通过紫外光(UV)检测器进行检测.流动相为去离子水、乙腈(色谱纯)和四氢呋喃的三元混合物,三者比例梯度为:

0~16 min,50%/38%/12%~46%/40%/14%;16~20 min,46%/40%/14%~40%/50%/10%;20~24 min,40%/50%/10%~40%/50%/10%;24~30 min,40%/50%/10%~5%/85%/10%,30~32 min,5%/85%/10%~50%/38%/12%.流量:1 mL/min;柱温:(25 ± 0.5) °C;检测波长为 360 nm.校准曲线的相关系数的平方 R<sup>2</sup> 均大于 0.999,仪器检测限(Method Detection Limit,MDL)计算方法见文献[16],本研究 MDL 为 0.1~0.6 μg/m<sup>3</sup>.该方法共测量 13 种羰基化合物,包括甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、丁烯醛、2-丁酮、甲基丙烯醛、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛和己醛.

全空气样品中的 VOCs 则利用北京大学自主研发的大气挥发性有机物监测系统定量分析.该系统为双气路设计,其中气路 I 使用 PLOT 柱(25 cm×0.53 mm)在 -150 °C 捕集 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 碳氢化合物(NMHCs)组分,加热汽化后利用 PLOT 柱(15 m×0.32 mm)进行分离,再利用氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector,FID)进行检测.气路 II 使用去活石英毛细管空柱(25 cm×0.53 mm)在 -150 °C 捕集 C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub> 的 NMHCs、卤代烃和含氧挥发性有机物(OVOCs)等组分,加热汽化后利用 DB-624 色谱柱(15 m×0.25 mm)进行分离,再利用四级杆质谱检测器(Mass Spectrometer,MS)进行检测.仪器检测限的计算方法、参数设置和质量控制及质量保证(QA/QC)见文献[17].本研究 MDL 为 0.01~0.38 μg/m<sup>3</sup>,精密度为 0.5%~8.6%.该方法共测量 103 种 VOCs 组分,包括 29 种烷烃、11 种烯烃、乙炔、17 种芳香烃、35 种卤代烃、7 种 OVOCs 和 3 种其他组分.

## 1.3 臭氧生成潜势

臭氧生成潜势(Ozone Formation Potential, OFP)常用于评价各 VOCs 组分生成臭氧的能力<sup>[18]</sup>,其计算公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i, \quad (1)$$

式中:OFP<sub>i</sub> 为某 VOC 组分 i 的 OFP(μg/m<sup>3</sup>);MIR<sub>i</sub> 表示某 VOC 组分 i 的臭氧最大增量反应活性(μg/μg,以每 μg VOC 产生的 O<sub>3</sub> 量(μg)计);[VOC]<sub>i</sub> 表示某 VOC 组分 i 的质量浓度(μg/m<sup>3</sup>).

## 2 结果与讨论

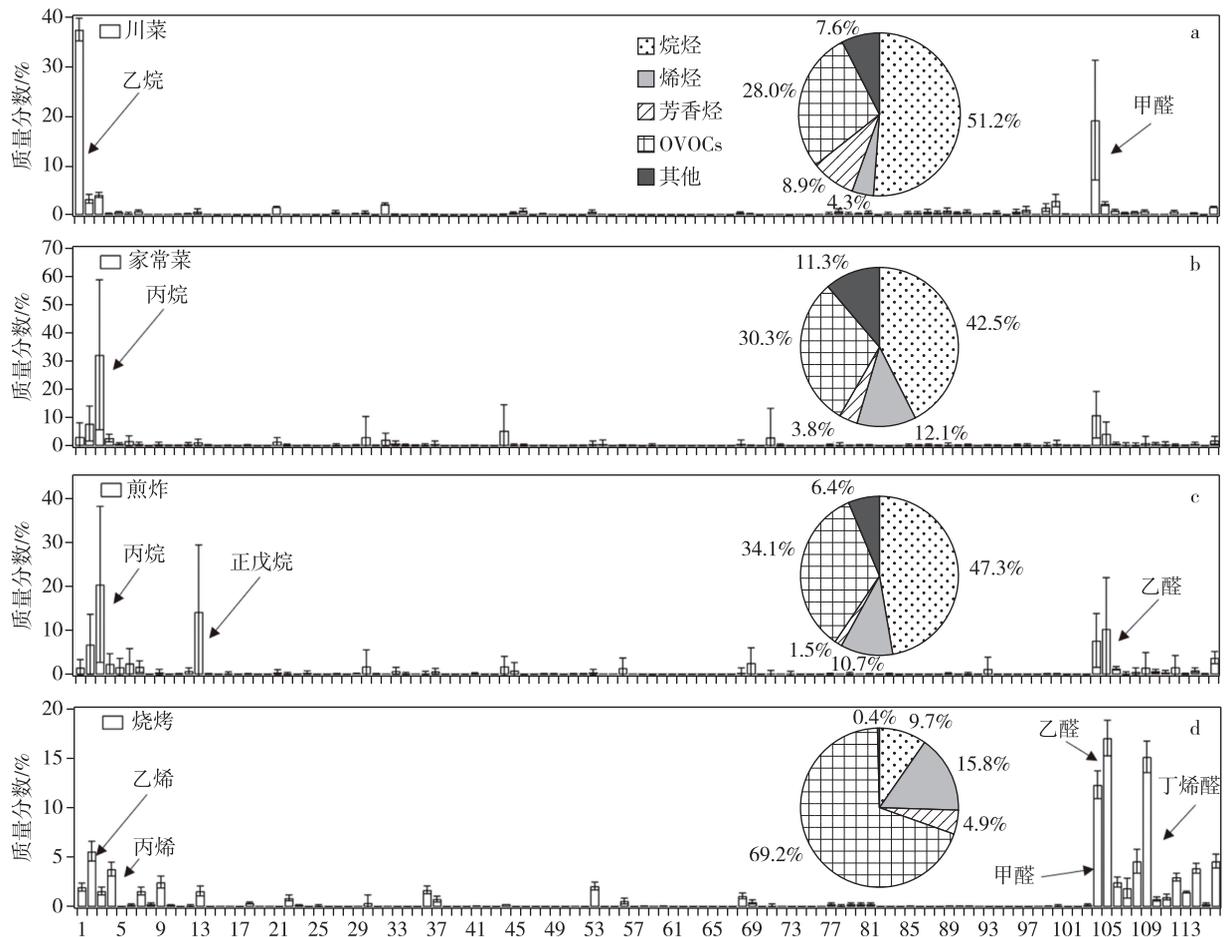
### 2.1 不同菜系所排放 VOCs 的源谱特征

图 2 展示了餐馆现场采集的不同菜系所排放 VOCs 的化学组成特征.从图 2 中可以看出,不同菜

系所排放的 VOCs 化学组成具有显著差异.烷烃是川菜、家常菜和煎炸所排放 VOCs 的主要组成,其贡献率分别为 51.2%、42.5%和 47.3%.而烧烤中主要贡献者为 OVOCs(69.2%),其次是烯烃(15.8%),烷烃仅为 9.7%.此外,OVOCs 还是川菜、家常菜和煎炸的次要贡献者,贡献率分别为 28.0%、30.3%

和 34.1%.

对于具体 VOCs 组分而言,不同菜系之间的差异更加显著.在川菜中,乙烷、甲醛和丙烷是主要贡献组分,其质量分数分别为 37.5%、19.2%和 4.1%,此外乙烯也贡献了 3.3%.家常菜所排放 VOCs 质量分数最高的组分是丙烷(32.3%)、甲醛(11.0%)和



- (1:乙烷;2:乙烯;3:丙烷;4:丙烯;5:异丁烷;6:乙炔;7:正丁烷;8:反-2-丁烯;9:1-丁烯;10:顺-2-丁烯;11:环戊烷;12:异戊烷;13:正戊烷;14:氟利昂 12;15:氟利昂 114;16:氯甲烷;17:氯乙烯;18:1,3-丁二烯;19:溴甲烷;20:氯乙烷;21:氟利昂 11;22:1-戊烯;23:反-2-戊烯;24:异戊二烯;25:2-戊烯;26:1,1-二氯乙烯;27:氟利昂 113;28:2,2-二甲基丁烷;29:二硫化碳;30:异丙醇;31:2,3-二甲基丁烷;32:二氯甲烷;33:2-甲基戊烷;34:3-甲基戊烷;35:甲基叔丁基醚;36:1-己烯;37:正己烷;38:1,1-二氯乙烷;39:乙酸乙烯酯;40:2,4-二甲基戊烷;41:基环戊烷;42:反-1,2-二氯乙烯;43:顺-1,2-二氯乙烯;44:乙酸乙酯;45:四氢呋喃;46:三氯甲烷;47:1,1,1-三氯乙烷;48:2-甲基己烷;49:环己烷;50:2,3-二甲基戊烷;51:四氯化碳;52:3-甲基己烷;53:苯;54:1,2-二氯乙烷;55:2,2,4-三甲基戊烷;56:庚烷;57:三氯乙烯;58:甲基环己烷;59:1,2-二氯丙烷;60:甲基丙烯酸甲酯;61:1,4-二氧己环;62:二氯溴甲烷;63:2,3,4-三甲基戊烷;64:2-甲基庚烷;65:反-1,3-二氯丙烯;66:3-甲基庚烷;67:甲基异丁基酮;68:甲苯;69:正辛烷;70:顺-1,3-二氯丙烯;71:1,1,2-三氯乙烷;72:四氯乙烯;73:2-己酮;74:二溴一氯甲烷;75:1,2-二溴乙烷;76:氯苯;77:乙基苯;78:间/对二甲苯;79:正壬烷;80:邻二甲苯;81:苯乙炔;82:溴仿;83:异丙基苯;84:1,1,2,2-四氯乙烷;85:正丙苯;86:间乙基甲苯;87:对乙基甲苯;88:1,3,5-三甲苯;89:癸烷;90:邻乙基甲苯;91:1,2,4-三甲苯;92:1,3-二氯苯;93:1,4-二氯苯;94:1,2,3-三甲苯;95:苯基氯;96:间二乙基苯;97:对二乙基苯;98:1,2-二氯苯;99:十一烷;100:十二烷;101:1,2,4-三氯苯;102:六氯-1,3-丁二烯;103:萘;104:甲醛;105:乙醛;106:丙酮;107:丙烯醛;108:丙醛;109:丁烯醛;110:2-丁酮;111:甲基丙烯醛;112:正丁醛;113:苯甲醛;114:戊醛;115:间甲基苯甲醛;116:己醛)

图2 不同菜系所排放 VOCs 的化学组成特征

Fig. 2 Chemical composition of VOCs emitted from cooking of different cuisines

乙烯(7.9%).在煎炸所排放的VOCs中,丙烷、正戊烷和乙醛是主要贡献组分,质量分数分别为20.4%、14.2%和10.3%.在烧烤所排放的VOCs中,主要贡献组分是乙醛(17.0%)、丁烯醛(15.1%)和甲醛(12.3%),但同时乙烯和丙烯的贡献率也不可忽视,分别达到了5.6%和3.8%.由于烧烤是直接将食材放置于炭火上加热,而木炭的燃烧会产生羰基化合物和烯烃<sup>[19-20]</sup>,可能是导致烧烤所排放VOCs中羰基化合物和烯烃贡献增加的原因.

## 2.2 食用油的品种和油的使用次数对餐饮源VOCs排放特征的影响

图3a比较了以电磁炉作为加热方式,分别利用5种食用油炸等量新鲜鸡块时的VOCs排放特征.结果表明,利用不同的食用油烹饪相同菜品时所排放的VOCs浓度水平和化学组成具有较大差异.从质量浓度水平来看,VOCs排放质量浓度最高的是花生油,达到758.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其次分别为菜籽油(367.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、玉米油(348.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、葵花籽油(344.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )和大豆油(184.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

从化学组成来看,不管使用哪种食用油,OVOCS均是炸鸡块所排放的VOCs的主要贡献者.以菜籽油炸鸡块时,OVOCS的贡献率为52.1%,低于其他4种食用油(78.2%~85.5%).而菜籽油炸鸡块所排放的C6以上烷烃的占比较高(28.7%),是其他4种食用油烷烃贡献率的7.8~27.0倍.此外,卤代烃在以玉米油和菜籽油炸鸡块所排放的VOCs中占比相对较高,分别达到了9.1%和11.1%,远高于花生油(0.6%)、葵花籽油(0.7%)和大豆油(0.6%).

在一些烹饪过程中,食用油会被重复使用,本研

究进一步分析了油的使用次数对餐饮源VOCs排放特征的影响.图3b展示了以燃气灶作为加热方式,以花生油和玉米油作为烹调用油,重复使用1~3次来炸等量新鲜鸡块时VOCs的排放特征.结果表明,食用油的使用次数会对VOCs的浓度水平和化学组成造成显著影响.从质量浓度水平上来看,以花生油作为烹调用油时,重复使用3次的花生油炸鸡块所排放的VOCs质量浓度高达62588.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,是使用1次的花生油炸鸡块(4660.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的14倍,是重复使用2次花生油(4829.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的13倍.以玉米油作为烹调用油时,也是重复使用3次的油来炸鸡块时所排放的VOCs质量浓度最高(29734.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),分别是使用1次玉米油(17795.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的2倍,是重复使用2次玉米油(5753.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )的5倍.

从化学组成来看,烷烃均是以花生油和玉米油炸鸡块所排放VOCs的主要贡献者,对食用油使用1次、2次和3次后所排放VOCs质量浓度的贡献范围分别为48.3%~81.4%和61.8%~86.2%,平均贡献率为54.2%和65.5%.在花生油和玉米油的1次和2次使用的结果中,均以C2~C3烷烃为主,质量浓度贡献范围为44.8%~76.6%.而在花生油和玉米油重复使用3次所排放的VOCs中,C2~C3烷烃的贡献率下降,C4~C5烷烃和C6以上烷烃的贡献率增加.其中,C4~C5烷烃对花生油和玉米油重复使用3次所排放VOCs的贡献率分别为48.7%和60.4%,而C6以上烷烃的贡献率则分别为16.2%和18.4%.

## 2.3 加热方式对餐饮源VOCs排放特征的影响

通过比较上节中以燃气灶和电磁炉作为加热方式,利用花生油和玉米油炸鸡块的VOCs排放特征

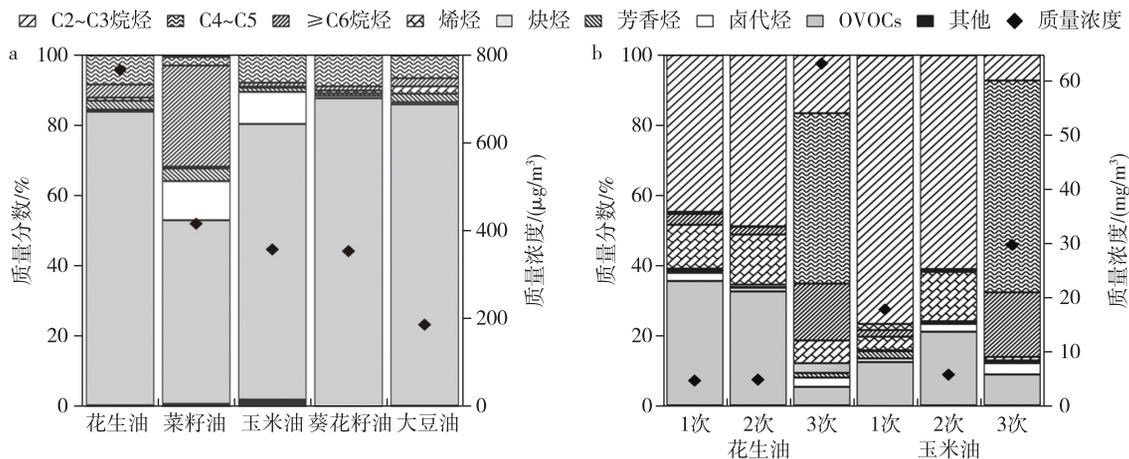


图3 食用油的种类(a)和使用次数(b)的VOCs排放特征

Fig. 3 VOCs emission characteristics influenced by oil types (a) or times of oil use (b)

时,发现以燃气灶作为加热方式的 VOCs 排放质量浓度( $10^3 \sim 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )远高于电磁炉( $10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).同时 VOCs 的化学组成也差异显著,燃气灶加热方式所排放的 VOCs 中以烷烃为主,平均贡献率大于 60%,而在电磁炉加热方式中则以 OVOCs 为主(80%).

为了比较不同加热方式对家常菜所排放 VOCs 的影响,本研究又分析了以电磁炉作为加热方式烹饪制作家常菜时所排放 VOCs 的化学组成特征.结果发现,OVOCs 是家常菜(电磁炉)的主要贡献者,贡献率为 61.4%,其次为烷烃(28.6%)和烯烃(4.2%).通过比较两种加热方式所排放出的具体 VOCs 组分质量分数发现,家常菜(燃气灶)所排放的丙烷(32.3%)和乙烷(3.2%)均达到家常菜(电磁炉)的丙烷(10.3%)和乙烷(1.1%)的 3 倍左右,同时乙烯(7.9%)和丙烯(2.8%)也是高于电磁炉的乙烯(0.8%)和丙烯(1.7%).

本研究进一步将所有采集的餐饮源样品(包括餐馆现场和实验模拟采集),根据加热方式的不同分成了燃气灶和电磁炉两大类.结果发现,两种加热方式所排放 VOCs 的质量浓度水平和化学组成差异显著.从质量浓度水平来看,以燃气灶作为加热方式所排放的 VOCs 质量浓度范围为  $613.5 \sim 101\ 998.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,平均值为  $(11\ 790.2 \pm 21\ 323.0) \mu\text{g}/\text{m}^3$ ;而以电磁炉作为加热方式所排放的 VOCs 质量浓度范围为  $128.2 \sim 2\ 257.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,平均值为  $(608.4 \pm 535.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ .以燃气灶作为加热方式所排放的 VOCs 质量浓度是电磁炉的 19 倍以上,这个比值高于  $T_0$  等<sup>[13]</sup>的研究结果.

图 4 展示了以燃气灶和电磁炉分别作为加热方式时所排放 VOCs 的化学组成特征.从图 4a 中可以看出,烷烃是以燃气灶作为加热方式所排放 VOCs

的主要贡献者,平均贡献率为 52.2%,其次分别为 OVOCs(28.5%)和烯烃(10.2%);而在图 4b 中,OVOCs 则是以电磁炉作为加热方式所排放 VOCs 的主要贡献者(66.4%),其次为烷烃(25.5%).作为燃料的液化石油气(Liquefied Petroleum Gas, LPG)和天然气(Natural Gas, NG)在餐饮烹饪过程中使用越来越普遍,其主要成分为乙烷、丙烷等<sup>[21]</sup>,因此可能导致了 C2~C3 烷烃浓度的增加,同时燃料的燃烧过程也会产生烯烃<sup>[13,22]</sup>,这可能导致了烯烃浓度的增加.另外,燃气灶加热方式是在密闭或半密闭状态的厨房内,而电磁炉则是在较为开放的环境中.随着烹饪和采样过程的持续进行,厨房内 VOCs 浓度会逐步积累,这可能进一步导致了两种加热方式所排放 VOCs 之间的差异.

#### 2.4 烹饪方式和调味料对 VOCs 排放特征的影响

为了探究烹饪方式对 VOCs 排放特征的影响,本研究选取了“西红柿+鸡蛋”的组合作为研究对象,以花生油为烹调用油,电磁炉作为加热方式,分别采用了爆炒、慢炒和煮汤的方式(图 5a).结果表明,不同的烹饪方式对餐饮源 VOCs 排放特征影响显著.从浓度水平来看,由于爆炒时加热温度较高,烹饪过程中翻炒频繁,排放的 VOCs 质量浓度达到  $2\ 110.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,远高于慢炒( $510.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和煮汤( $147.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).从化学组成来看,在 3 种烹饪方式所排放的 VOCs 中,OVOCs 均是质量浓度的主要贡献者(53.2%~77.7%),其次贡献者为烷烃(18.6%~21.2%).

调味料的使用能提升菜品的口味,是烹饪过程中的一个重要元素,也会对餐饮源 VOCs 排放特征产生影响<sup>[14]</sup>.本研究选取了“辣椒炒肉”作为典型菜品,分别以大蒜、胡椒粉、生抽、花椒粒和豆瓣酱作为调味料,以花生油为烹调用油,电磁炉为加热方式,

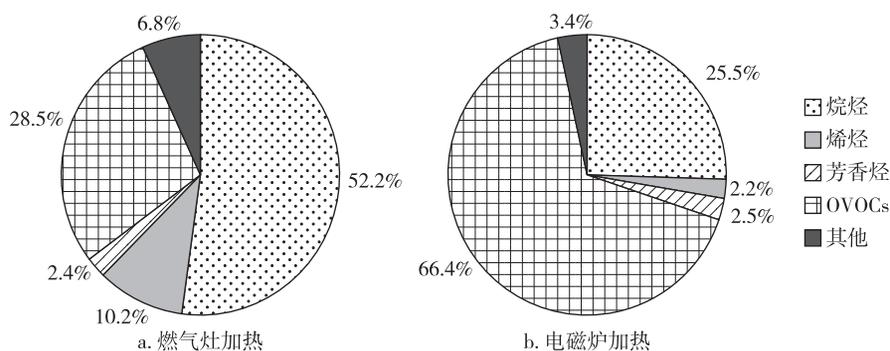


图 4 燃气灶加热(a)和电磁炉加热(b)的 VOCs 排放特征

Fig. 4 Characteristics of VOCs emission from gas cooking (a) and electric cooking (b)

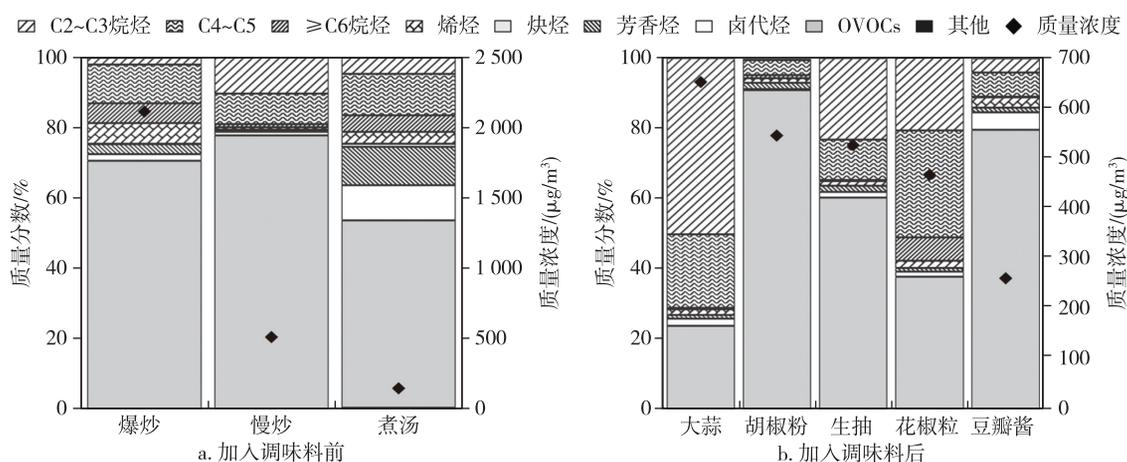


图5 烹饪方式(a)和加入调味料后(b) VOCs 的排放特征

Fig. 5 VOCs emission characteristics influenced by cooking styles (a) or seasoning (b)

相同温度下翻炒 10 min(图 5b),来分析调味料的使用对餐饮源 VOCs 质量浓度水平和化学组成的影响.从浓度水平上来看,加入大蒜后所排放的 VOCs 浓度水平最高,达到  $643.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其次分别为加入胡椒粉( $542.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、生抽( $524.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、花椒粒( $431.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和豆瓣酱( $245.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).从 VOCs 化学组成来看,OVOCs 是加入胡椒粉、豆瓣酱和生抽后所排放 VOCs 浓度的主要贡献者,质量分数分别为 91.0%、79.6%和 60.4%.烷烃则是加入大蒜和花椒粒后所排放 VOCs 浓度的主要贡献者,质量分数分别为 71.5%和 57.8%,而 OVOCs 贡献率仅为 23.8%和 37.7%.

## 2.5 不同菜系 OFP 及关键 VOCs 组分

VOCs 组分繁多,化学活性差异大.为了评估餐饮源所排放的不同 VOCs 组分对臭氧生成的影响,本研究计算了不同菜系所排放 VOCs 的 OFP(图 6).烧烤所排放 VOCs 的 OFP 最高( $51\ 925.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),其次为煎炸( $12\ 854.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、家常菜(燃气灶)( $11\ 236.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、川菜( $8\ 338.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )和家常菜(电磁炉)( $1\ 724.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),质量浓度最高值(烧烤)是最低值(家常菜(电磁炉))的 30 倍以上.从各类 VOCs 对 OFP 的贡献来看,OVOCs 对 OFP 的贡献最高,对家常菜(电磁炉)、烧烤、川菜、煎炸和家常菜(燃气灶) OFP 的贡献率分别为 78.3%、72.3%、64.3%、56.4%和 50.7%.烯烃是家常菜(燃气灶)(35.6%)、煎炸(29.3%)、烧烤(24.2%)和川菜(12.3%)的次要贡献者,而家常菜(电磁炉)的次要贡献者则是烷烃(8.6%).

图 7 展示了对不同菜系 OFP 贡献排名前十的

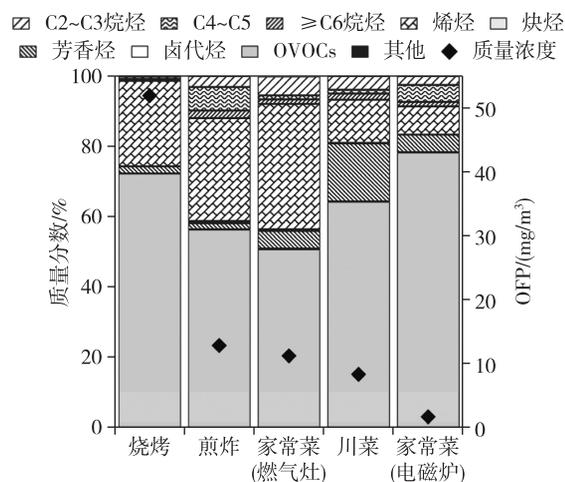


图6 不同菜系所排放 VOCs 的 OFP

Fig. 6 The OFP of VOCs emitted from cooking of different cuisines

关键 VOCs 组分.结果表明,醛类化合物和烯烃对 OFP 贡献相对较大.在川菜、家常菜(燃气灶)、煎炸和烧烤中,甲醛均是 OFP 排名第一的组分,其 OFP 分别高达  $4\ 633.5$ 、 $4\ 063.5$ 、 $3\ 378.5$  和  $9\ 654.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .而乙醛则是家常菜(电磁炉) OFP 排名第一的组分( $1\ 034.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).整体来看,家常菜(燃气灶)和煎炸 OFP 排名前三组分中均包含乙烯和丙烯,川菜 OFP 排名前三组分中仅包含乙烯,而烧烤和家常菜(电磁炉) OFP 排名前三的组分均为醛类化合物,主要是甲醛、乙醛和丁烯醛.值得注意的是,烧烤也均包含乙烯和丙烯组分,且组分排名相对靠前.而在家常菜(电磁炉)中,丙烯仅排名第六,乙烯甚至未出现在前十组分中.产生这种差异的原因可能与加热方式有关.本研究中的川菜、家常菜(燃气灶)、煎炸和烧

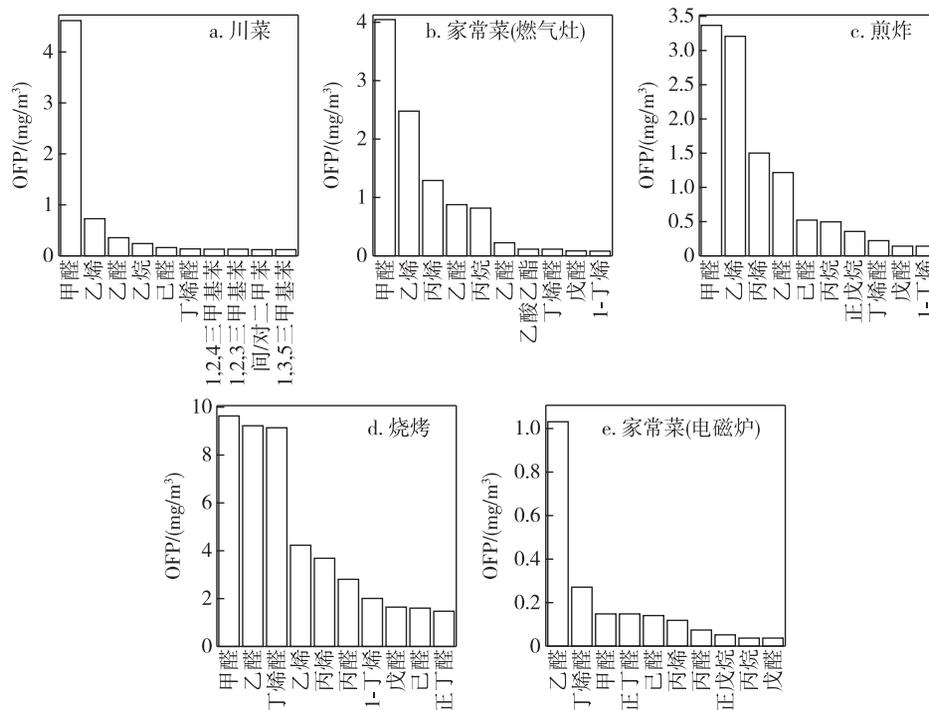


图7 不同菜系 OFP 的关键 VOCs 组分

Fig. 7 Key VOCs components by OFP emitted from cooking of different cuisines

烤均为明火加热(燃气或木炭),燃料的燃烧过程会排放出烯烃<sup>[21]</sup>,使得乙烯和丙烯的排名相对靠前。

### 3 结束语

1) 菜系会影响餐饮源 VOCs 的排放特征.OVOCs 和烷烃是川菜、家常菜、煎炸及烧烤的主要贡献者,两者之和分别贡献了 79.2%、72.9%、81.4% 和 78.9%.对于具体 VOCs 组分而言,不同菜系的差异十分显著。

2) 食用油的种类和油的使用次数会影响餐饮源 VOCs 的排放特征.利用电磁炉加热方式炸鸡块所排放的 VOCs 浓度水平依次为:花生油>菜籽油>玉米油>葵花籽油>大豆油,OVOCs 均是主要贡献者(52.1%~85.5%).利用燃气灶加热方式的花生油和玉米油炸鸡块所排放 VOCs 中,烷烃均是主要贡献者,平均贡献率为 54.2%和 65.5%.重复使用的 3 次花生油和 3 次玉米油所排放 VOCs 浓度分别是前两次使用结果的 13~14 倍和 2~5 倍。

3) 加热方式会影响餐饮源 VOCs 的排放特征.利用燃气灶加热方式的所有样品所排放 VOCs 的平均质量浓度为  $(11\ 790.2 \pm 21\ 323.0) \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,高于电磁炉的  $(608.4 \pm 535.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ .烷烃是燃气灶加热方式所排放 VOCs 的主要贡献者(52.2%),其次为

OVOCs(28.5%);而电磁炉加热方式所排放 VOCs 的主要组成则是 OVOCs(64.4%),其次为烷烃(25.5%)。

4) 烹饪方式和调味料会影响餐饮源 VOCs 的排放特征.3 种烹饪方式所排放 VOCs 浓度水平依次为:爆炒>慢炒>煮汤,OVOCs 均为 VOCs 的主要贡献者(53.2%~77.7%),其次为烷烃.加入调味料后所排放 VOCs 的浓度水平依次为:大蒜>胡椒粉>生抽>花椒粒>豆瓣酱.其中,OVOCs 是加入胡椒粉、豆瓣酱和生抽后所排放 VOCs 浓度的主要贡献者(60.4%~91.0%),烷烃则是加入大蒜(71.5%)和花椒粒(57.8%)后所排放 VOCs 浓度的主要组成。

5) 不同菜系的 OFP 及其关键 VOCs 组分差异显著.OFP 依次为:烧烤>煎炸>家常菜(燃气灶)>川菜>家常菜(电磁炉),其中 OVOCs 对 OFP 的贡献最高(50.7%~78.3%).甲醛、乙醛、丁烯醛、乙烯和丙烯等是关键 VOCs 组分。

### 参考文献

#### References

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].2版.北京:高等教育出版社,2006  
TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry [M]. 2nd ed. Beijing:

- Higher Education Press, 2006
- [ 2 ] Wang M, Shao M, Chen W W, et al. Trends of non-methane hydrocarbons (NMHC) emissions in Beijing during 2002–2013[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 14(3):85-94
- [ 3 ] 胡崑,王鸣,郑军,等.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[J]. *环境科学*, 2018, 39(2):493-501  
HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, et al. Quantification of the influence of industrial emissions on volatile organic compounds (VOCs) using PMF model: a case study of Jiangbei industrial zone in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2):493-501
- [ 4 ] Chen W T, Shao M, Lu S H, et al. Understanding primary and secondary sources of ambient carbonyl compounds in Beijing using the PMF model[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(6):3047-3062
- [ 5 ] Liu H, Man H Y, Cui H Y, et al. An updated emission inventory of vehicular VOCs and IVOCs in China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2017, 17(20):1-32
- [ 6 ] Klein F, Platt S M, Farren N J, et al. Characterization of gasphase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: cooking emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(3):1243-1250
- [ 7 ] Wang L N, Xiang Z Y, Stevanovic S, et al. Role of Chinese cooking emissions on ambient air quality and human health[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 589:173-181
- [ 8 ] Wang H L, Xiang Z Y, Wang L N, et al. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from cooking and their speciation: a case study for Shanghai with implications for China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621:1300-1309
- [ 9 ] 崔彤,程婧晨,何万清,等.北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(5):1523-1529  
CUI Tong, CHENG Jingchen, HE Wanqing, et al. Emission characteristics of VOCs from typical restaurants in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1523-1529
- [ 10 ] 郭浩,张秀喜,丁志伟,等.家庭烹饪油烟污染物排放特征研究[J]. *环境监控与预警*, 2018, 10(1):51-56  
GUO Hao, ZHANG Xiuxi, DING Zhiwei, et al. Research on emission characteristics of family cooking fume [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2018, 10(1):51-56
- [ 11 ] 高雅琴,王红丽,许睿哲,等.餐饮源挥发性有机物组成及排放特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(4):1627-1633  
GAO Yaqin, WANG Hongli, XU Ruizhe, et al. Characterization of volatile organic compounds from cooking emissions [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4):1627-1633
- [ 12 ] 何万清,聂磊,田刚,等.基于GC-MS的烹调油烟VOCs的组分研究[J]. *环境科学*, 2013(12):4605-4611  
HE Wanqing, NIE Lei, TIAN Gang, et al. Study on the chemical compositions of VOCs emitted by cooking oils based on GC-MS [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12):4605-4611
- [ 13 ] To W M, Yeung L L. Effect of fuels on cooking fume emissions[J]. *Indoor & Built Environment*, 2011, 20(5):555-563
- [ 14 ] Liu T Y, Liu Q Y, Li Z J, et al. Emission of volatile organic compounds and production of secondary organic aerosol from stirfrying spices[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600:1614-1621
- [ 15 ] 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(8):3139-3145  
XU Min, HE Wanqing, NIE Lei, et al. Atmospheric pollutant emission characteristics from the cooking process of traditional Beijing roast duck [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(8):3139-3145
- [ 16 ] 胡崑,王鸣,王红丽,等.基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析:以南京市观测为例[J/OL]. *环境科学*, 1-13 [2020-07-30]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202005224>  
HU Kun, WANG Ming, WANG Hongli, et al. Source apportionment of ambient carbonyl compounds based on PMF and source tracer ratio method: a case based on observation in Nanjing [J/OL]. *Environmental Science*, 1-13 [2020-07-30]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202005224>
- [ 17 ] Wang M, Zeng L M, Lu S H, et al. Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(23):9424-9434
- [ 18 ] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. California Air Resources Board Contract 07-339, 2009
- [ 19 ] 李兴华,王书肖,郝吉明.民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(12):3515-3521  
LI Xinghua, WANG Shuxiao, HAO Jiming. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from bio-fuel combustion in China [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12):3515-3521
- [ 20 ] 程婧晨,崔彤,何万清,等.北京市典型餐饮企业油烟中醛酮类化合物污染特征[J]. *环境科学*, 2015(8):2743-2749  
CHENG Jingchen, CUI Tong, HE Wanqing, et al. Pollution characteristics of aldehydes and ketones compounds in the exhaust of Beijing typical restaurants [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8):2743-2749
- [ 21 ] Blake D R, Rowland F S. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico city air quality[J]. *Science*, 1995, 269(5226):953-956
- [ 22 ] 李勤勤,龚道程,吴爱华,等.餐饮油烟VOCs排放特征研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(12):113-121  
LI Qinqin, GONG Daocheng, WU Aihua, et al. Emission characteristics of VOCs from commercial cooking fumes: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(12):113-121

## Characterization of volatile organic compounds (VOCs) from cooking emission and their impact on ozone formation

CHEN Wentai<sup>1,2</sup> HU Kun<sup>1</sup> XUE Yan<sup>1</sup> LU Xingdong<sup>1,2</sup> WANG Ming<sup>1</sup>

1 School of Environmental Science and Engineering/Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology/Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

2 Nanjing Intelligent Environmental Sci-Tech Company Limited, Nanjing 211800

**Abstract** Cooking emission is an important unorganized source of volatile organic compounds (VOCs) in urban areas. VOCs from cooking is still a weak link in atmospheric environment research and management, due to the complexity of their emission characteristics. In this study, VOCs were sampled in restaurant kitchens and designed cooking experiments. Carbonyl compounds and whole air samples were collected by 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and stainless steel canister, respectively. A total of 116 compounds were quantitatively analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC). The emission characteristics of VOCs from cooking were then analyzed and their influencing factors were investigated. In general, oxygenated VOCs (OVOCs) and alkanes were the main contributors to VOCs emitted from cooking, while the chemical source profiles of VOCs from different cooking sources showed significant discrepancies. In addition, we found that oil types, times of oil use, heating modes, cooking styles, and seasoning have significant impacts on cooking emission of VOCs. The ozone formation potential (OFP) of VOCs from different cuisines were then calculated. The most abundant components for OFP were formaldehyde, acetaldehyde, butyraldehyde, ethylene, and propylene. The results obtained in this study can supplement China's database of VOCs emitted from cooking.

**Key words** cooking emission; volatile organic compounds (VOCs); emission characteristics; source profiles; ozone formation potential (OFP)