

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023080701

CSTR:32061.14.hjhx.2023080701

翟增秀, 李伟芳, 李佳音, 等. 有机磷农药污染地块有机物质组成特征与异味物质识别[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 164-173.

ZHAI Zengxiu, LI Weifang, LI Jiayin, et al. Composition characteristics of organic matter and identification of odorous substances in organophosphorus pesticide-contaminated land[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 164-173.

有机磷农药污染地块有机物质组成特征与异味物质识别*

翟增秀^{1,2,3} 李伟芳^{1,2**} 李佳音^{1,2,3} 杨伟华^{1,2,3} 肖咸德^{1,2,3} 王静^{1,2,3}

(1. 天津市生态环境科学研究院, 天津, 300191; 2. 国家环境保护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开发有限公司, 天津, 300191)

摘要 农药污染地块异味问题凸显, 准确识别异味物质是地块治理修复的重要科学依据. 采用顶空-气相色谱高分辨质谱法对有机磷农药污染地块土壤中的挥发性及半挥发性有机物进行检测, 综合检出物质的嗅觉阈值、浓度水平、检出率及挥发性等4个指标, 通过综合评分法进行异味物质筛选, 并结合异味物质的气味安全等级提出有机磷农药污染地块优先控制异味物质. 结果表明, 有机磷农药污染地块共检出有机污染物354种, 其中以烷烃、苯系物、卤代烃、含氧有机物以及硫化物为主(占比之和在90%以上). 通过综合评分法筛选出47种潜在异味物质, 包括10种含氧有机物、9种含硫有机物、16种芳香化合物、9种卤代烃、2种含氮化合物和1种其他物质(O,O,O-三乙基硫代磷酸酯). 根据47种潜在异味物质气味安全等级评价结果, 将气味安全等级为A级的8种物质(乙硫醇、三甲胺、戊醛、四氢呋喃、乙醛、甲硫醇、异丙苯和甲硫醚)列为有机磷污染地块优先控制异味物质.

关键词 有机磷农药, 污染地块, 有机污染物, 异味物质筛选.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Composition characteristics of organic matter and identification of odorous substances in organophosphorus pesticide-contaminated land

ZHAI Zengxiu^{1,2,3} LI Weifang^{1,2**} LI Jiayin^{1,2,3} YANG Weihua^{1,2,3}
XIAO Xiande^{1,2,3} WANG Jing^{1,2,3}

(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 The odor pollution in pesticide contaminated sites is prominent, and the accurate identification of odorants provides important scientific basis for site remediation. In the study, a comprehensive scoring method was established and applied to screen odorants in the light of olfactory threshold, concentration, detection rate, and volatility based on the analysis results of volatile and semi volatile organic compounds by headspace-gas chromatography high resolution mass spectrometry in organophosphorus pesticide contaminated sites. The optimal odorants controlled of organophosphorus pesticide contaminated sites were proposed combined with the odor safety grade. A total of 354 organic pollutants were detected in organophosphorus pesticide contaminated sites, among which alkanes, alkenes, aromatic compounds, halogenated compounds,

2023年8月7日收稿(Received: August 7, 2023).

* 国家重点研发计划(2019YFC1806101)资助.

Supported by the National Key Research and Development of China(2019YFC1806101).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: liweifang@taes.org

oxygenated compounds, and sulfur compounds were the main pollutants (the sum of which accounted for more than 90%). 47 potential odorants were screened by the comprehensive scoring method, including 10 oxygenated compounds, 9 sulfur compounds, 16 aromatic compounds, 9 halogenated compounds, 2 nitrogen compounds and 1 other compound (O,O,O-Triethylphosphorothioate). According to the results of odor safety grade evaluation of 47 potential odorants, 8 odorants with odor safety grade A (ethanethiol, trimethylamine, pentanaldehyde, tetrahydrofuran, acetaldehyde, methanethiol, isopropylbenzene and dimethyl sulfide) were listed as priority control odorants in organophosphorus pesticide contaminated sites.

Keywords organophosphorus pesticides, contaminated site, organic pollutants, odorous substances screening.

异味是农药、化工等有机污染场地再开发过程中面临的突出环境问题,也是污染地块治理修复的难点^[1-3]。近年来,随着城市快速发展和产业升级的需要,大批农药企业逐渐停产、遗弃或搬迁,遗留下的工业污染场地,多数存在高污染高风险问题。我国农药产量 50% 以上为有机磷农药,自 2006 年以来,随着高毒农药削减计划的实施,甲胺磷、对硫磷等高毒有机磷品种全部停止生产和使用,导致大批有机磷农药污染场地遗留^[4]。农药行业作为主要的异味污染贡献行业,其生产过程中涉及的原辅材料、中间体、产品及降解产物,经过跑冒滴漏或泄露事故等方式进入场地土壤及地下水环境,导致退役后的农药场地成为新的异味污染源^[5-6]。在修复过程中,原本藏匿在土壤中具有刺激性气味的物质被释放出来,导致修复现场异味强烈,对施工人员和周边居民产生严重影响,引发群体投诉事件。

国内外土壤管控污染物的确定主要考虑物质的健康风险,典型污染物包括有机溶剂类、氯代有机物、持久性有机物和重金属类。美国对全国化工、农药、垃圾填埋等大约 600 个污染地块进行分析测定,结合健康风险评价方法,确定了 275 种优先控制污染物^[7]。2013 年,荷兰修订发布《土壤修复通令》,规定了金属(13 种)、无机物(3 种)、芳香烃(7 种)、多环芳烃(1 种)、氯代烃(28 种)、农药(17 种)和其他物质(14 种)共 6 大类 83 种土壤干预值标准^[8]。欧盟梳理工业生产与服务场地、工业废物处置场、市政废弃物处置场等十大类污染场地调查结果,确定氯代苯、芳香烃、酚类、氰化物、重金属等 33 种优先控制污染物^[9]。我国《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600—2018)规定了保护人体健康的建设用地土壤污染风险筛选值和管控值,基本项目包括 7 种重金属、27 种挥发性有机物和 11 种半挥发性有机物^[10]。然而,很多污染场地经过治理修复后,仍然存在刺鼻的气味,成为场地再开发过程中面临的难题,由于不同污染地块异味化学物质差异大,种类复杂多样,导致土壤异味污染物的检测和识别存在一定困难。农药场地土壤环境基质复杂,存在很多非常规污染物,当前关于农药污染地块土壤中异味物质识别的研究较少,已有研究也仅仅是对某个污染地块进行研究,难以体现有机磷这类农药污染地块的异味物质特点,孟洁等^[4]对某典型有机磷污染地块进行了异味污染程度调查研究,马妍等^[11]针对某有机磷和有机氯复合污染场地进行了异味物质筛查,筛查指标只是考虑了物质浓度和嗅阈值。

异味物质除了硫化氢、氨等少数无机物外,绝大多数为有机物,多数异味物质在非常低的浓度下就会发出较强气味,嗅阈值的体积分数达到 10^{-9} ^[12-13]。本研究以 6 个典型有机磷农药污染地块为研究对象,采用高分辨质谱法检测土壤中挥发性及半挥发性有机物,综合考虑检出物质的嗅觉阈值、浓度水平、检出率及挥发性等 4 个指标,建立异味物质综合评分筛选方法,筛选出优控异味物质,以期农药污染地块异味管控和修复提供科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 点位设置

地块污染来源与过去生产的农药产品、使用的原辅料以及中间体具有一定关系。有机磷农药产品众多,不同产品使用的原辅料有差别,产生的污染物也存在一定差别。为体现样品的代表性,本研究选

取了江苏、河北、天津和山东等地 6 个典型有机磷农药污染地块为研究对象,涉及到了 22 种有机磷农药产品,基本涵盖了我国有机磷农药主要产品类型,于 2020 年 6—8 月进行了样品采集。

根据 HJ25.2—2019^[14] 要求,采用资料收集、现场踏勘及人员访谈等方式对污染地块进行初步调研,根据调研结果设置土壤监测点位,打井采集原厂区地面以下 18 m 土壤样品,现场采用便携式非甲烷总烃气相色谱分析仪和光离子化检测器(PID)测定样品的非甲烷总烃(NMHC)和 VOCs 浓度,采用人嗅辨测定臭气强度,筛选出 NMHC ≥ 100 mg·m⁻³、VOCs ≥ 100 mg·m⁻³ 或臭气强度 ≥ 3 级的区域作为异味分布区域^[15],各污染地块异味区域见表 1。对确定的异味区域按照网格布点法进行采样,采样深度范围 0—18 m,经现场采样人员初筛,选取 VOCs 和 NMHC 浓度超过 100 mg·m⁻³ 或臭气强度 ≥ 3 级的采样点位作为异味研究对象,各地块样品信息见表 1。

表 1 各地块基本信息、主要异味区域及样品量

Table 1 Main products and raw materials of different venues

省份 Province	地块编号 Land number	主要产品 Main products	主要异味区域 Main odor areas	样品数量 Sample size
江苏	A	甲胺磷、草甘膦、精胺、对硫磷、联苯二氯苄	生产区、中间体生产区、危险品储存区、包装仓库区、污水处理区	23
河北	B	辛硫磷、哒嗪硫磷、乙基氯化物	生产区、中间体生产区、危险品储存区、污水处理区	18
天津	C	敌敌畏、对硫磷、甲拌磷、丁硫磷、辛硫磷、杀螟硫磷	生产区、污水处理区、包装仓库区	12
	D	氧化乐果、三氯化铝、三氯化磷	生产区、中间体生产区、原辅料仓库	12
山东	E	辛硫磷、毒死蜱、三唑磷、氯化物	生产区、危险品储存区、污水处理区	8
江苏	F	草甘膦、除草剂、疫霜灵、丙溴磷	生产区、污水处理区	6

1.2 样品采集及检测方法

1.2.1 采样方法

污染地块风险管控和修复监测介质以土壤为主,因此本研究选择监测介质为土壤,采样方法参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166—2004)和《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》(HJ1019—2019)。

1.2.2 检测方法

根据前期对农药行业及实际场地的调研结果,农药场地有机污染物组成复杂,具有种类多、嗅阈值低、同分异构现象普遍、物质极性差异大等特点,常规有机物分析方法存在灵敏度不够、基质干扰大、共流出严重、未知组分难以确认等问题。本研究基于高分辨质谱具备超高分辨率、可实现物质精确质量数的测定功能,建立顶空前处理和气相色谱高分辨质谱法(Orbitrap GC-MS, Thermo Fisher Scientific),实现对低嗅阈物质的高灵敏检测识别。

顶空前处理方法:将处理后的土壤样品放置于 1 L 硅烷化大体积顶空瓶(美国 ENTECH)内,加热平衡温度 60—90 °C,平衡时间 50—90 min。取 100—200 mL 顶空瓶上方气体后进行冷阱预浓缩处理。

气相色谱高分辨质谱仪:进样体积 100—200 mL,气相色谱柱 DB-5MS(60 m \times 0.32 mm \times 1.0 μ m);载气流速 1.5 mL·min⁻¹;程序升温 35 °C 保留 5 min,以 5 °C·min⁻¹ 的速度升温至 150 °C,再以 15 °C·min⁻¹ 的速度升温至 220 °C,保留 7 min;进样口温度 100 °C;离子源(EI)温度 250 °C;四极杆温度 280 °C;电子传输线温度 300 °C;采集模式为全扫描,质量数范围 30—400 amu;质量分辨率 60000 FWHM。样品定性通过各有机物的保留时间和谱图库中标准质谱图检索来进行,定量使用内标法,内标气包括溴氯甲烷、氯苯-d5、对溴氯苯、1,4-二氟苯。无法定量的污染物按甲苯计算因子计算浓度。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 有机物质组成分析

根据高分辨质谱法检测分析,6 块典型有机磷农药污染地块共检出有机物 354 种。检出物质以烷烃、苯系物、卤代烃、含氧有机物以及硫化物为主(图 1),这几类物质种数占比之和在 90% 以上,其

中含氧有机物组成较为复杂,涵盖了醇、醛、酮、酯、醚、酯等多种物质. 检出物质的嗅阈值差别很大,根据表 2 对物质嗅阈值的分级,烷烯烃虽然检出的物质最多,但此类物质嗅阈值较高,对异味的贡献较低;含氧有机物中的醛类、酯类等物质嗅阈值较低,易产生异味污染;含硫化合物,嗅阈值低,气味特征明显,但目前由于没有土壤含硫化合物的标准检测方法和管控值,缺乏对该类物质的关注;含氮化合物虽然占比不高,但这类物质的嗅阈值也较低,如有机胺类是需要重点关注的一类典型异味物质. 已有研究由于受检测方法的限制,对农药污染地块有机污染物的分析主要集中于苯系物和卤代烃,对于低阈值的含硫化合物、胺类以及含氧有机物的关注较少. 例如,章霖之等^[2]的调查显示农药场地土壤中的挥发性有机物主要为卤代物和苯系物,张孝飞等^[3]在农药污染地块修复过程中检出率高于 75% 的污染物主要为苯系物和卤代烃.

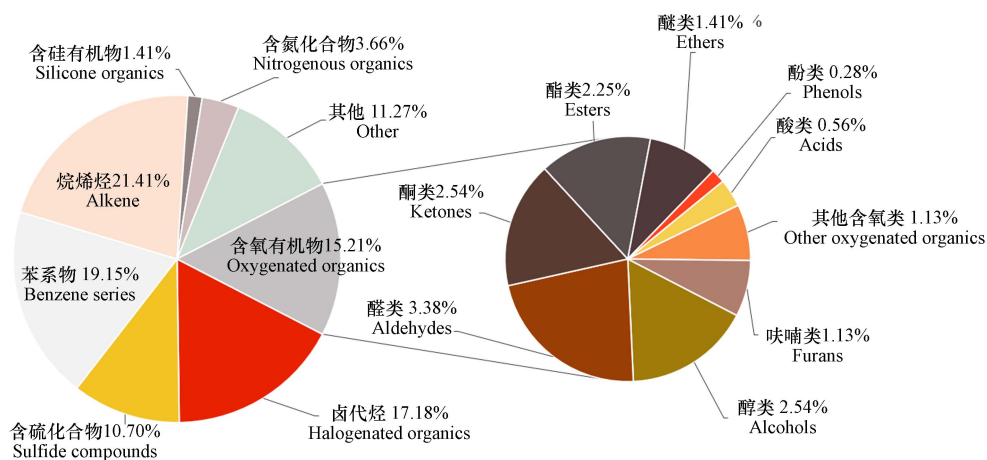


图 1 有机磷农药地块污染物种类比较

Fig.1 Comparison of pollutant types in organophosphorus pesticide plots

表 2 物质嗅阈值划分

Table 2 Substance olfactory threshold division

物质分类 Substance category	嗅阈值区间 Olfactory threshold interval	阈值划分 Threshold partitioning
卤代烃	10^{-1} — 10	高嗅阈值
烷烯烃	10^{-1} — 10	
苯系物	10^{-3} — 1	
酯类	10^{-3} — 1	中高嗅阈值
醇类	10^{-3} — 10	
胺类	10^{-4} — 10^{-2}	中低嗅阈值
含硫化合物	10^{-6} — 10^{-3}	低嗅阈值
醛类、醚类	10^{-5} — 10^{-3}	

2.2 检出率分析

虽然检出物质高达 300 余种,但其中有 169 种物质的检出次数仅为 1 次,即仅在某地块某区域的某一频次有检出,不具有代表性,因此未纳入异味物质筛选名单. 表 3 为有机磷农药污染地块检出率前 20 名物质,主要物质种类为苯系物(7 种)、卤代烃(9 种)、硫化物(3 种),其他物质(1 种),其中共有 18 种物质的检出率在 50% 以上,甲苯、氯苯、二氯甲烷、二甲苯等物质,在农药生产中常作为有机溶剂使用,是农药污染地块普遍存在的污染物^[16-18]. 张焱鑫等^[18]在某农药场地检出 215 种 VOCs,其中氯苯、二氯苯、甲苯和对二氯苯的检出率较高,章霖之等^[2]在某农药场地主要检出苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三氯甲烷. 张孝飞等^[3]筛选出了某农药地块检出率在 75% 以上的污染物,主要为苯乙烯、甲苯、乙苯、二氟二氯甲烷、三氯甲烷、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、氯代甲苯、二硫化碳等,其中多数物质与本研究较为一致,如甲苯、乙苯、二氯苯、二硫化碳等,为农药地块普遍存在的污染物. O₃O₂O-三乙基硫代

磷酸酯的检出率 57.78%, 该物质是有机磷农药产品生产原料 O,O-二甲基硫代磷酰氯的水解产物, 在农药残留中常被检出^[19], 在其他化工污染地块还未见报道, 应为有机磷农药场地特征污染物。

表 3 检出率前 20 名的物质

Table 3 Top 20 substances with detection rates

物质 Substance	检出率/% Detection rate	物质 Substance	检出率/% Detection rate
甲苯	88.89	三氯乙烯	60.00
氯苯	84.44	1,4-二氯苯	60.00
二氯甲烷	82.22	羰基硫	57.78
邻二甲苯	82.22	对乙基甲苯	57.78
对二甲苯	80.00	O,O,O-三乙基硫代磷酸酯	57.78
乙苯	77.78	二氯二氟甲烷	55.56
三氯甲烷	75.56	1,1,2-三氟三氯乙烷	55.56
三氯一氟甲烷	75.56	1,2-二氯乙烷	53.33
苯	71.11	二硫化碳	48.89
间二甲苯	64.44	二乙基二硫	48.89

2.3 典型异味物质分析

表 4 列出了有机磷农药污染地块检出的典型低嗅阈值物质, 主要为有机硫化物、醛类、胺类. 这些物质在已有农药场地污染特征研究中还鲜有报道, 但却是农药污染地块异味管控需要重点关注的物质. 从嗅阈值来看, 多数物质的嗅阈值在 $10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 水平, 部分物质在 10^{-3} — $10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 水平, 个别物质在 $10^{-5} \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 水平, 嗅阈值极低, 当土壤中的这些物质释放到空气中, 产生异味污染的风险性极大. 从浓度水平看, 这些物质的浓度差异较大, 浓度最高的物质为二乙基二硫. 从检出率来看, 仅羰基硫的检出率超过了 50%, 其他物质的检出率并不高, 主要原因是这些物质可能来源于不同的有机磷农药产品使用的原辅料、中间产物或者降解产物, 胺类物质主要来源于有机磷农药产品使用的原辅料, 如三乙胺是草胺磷和丙溴磷产品的原辅料; 三甲胺是丙溴磷和对硫磷产品的原辅料. 有机硫化物主要为农药合成的中间体或降解产物, 甲硫醇用作有机合成中间体, 主要用于合成材料、农药和医药等方面; 二乙基二硫是杀菌剂乙蒜素的中间体, 乙硫醇是用于合成甲拌磷农药的中间体. 醛类物质可能来源于含氧原辅料产生的降解产物.

表 4 典型气味物质

Table 4 Typical odor substances

物质 Substance	嗅阈值/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) Olfactory threshold	检出率/% Detection rate	最大浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Maximum concentration	物质 Substance	嗅阈值/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) Olfactory threshold	检出率/% Detection rate	最大浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Maximum concentration
羰基硫	1.48×10^{-1}	57.78	0.0035	噻吩	1.90×10^{-3}	17.78	0.0004
甲硫醇	1.50×10^{-4}	17.78	0.0005	乙醛	2.95×10^{-3}	42.22	0.0150
甲硫醚	8.32×10^{-3}	33.33	0.0009	正丁醛	2.16×10^{-3}	6.67	0.0003
乙硫醚	1.00×10^{-4}	20.00	0.0590	戊醛	1.40×10^{-3}	6.67	0.0002
乙硫醇	2.41×10^{-5}	6.67	0.0002	正己醛	1.10×10^{-3}	4.44	0.0010
二硫化碳	7.14×10^{-1}	48.89	0.0581	异丁醛	1.13×10^{-3}	15.56	0.0012
二甲二硫	9.25×10^{-3}	44.44	3.9049	苯甲醛	8.50×10^{-2}	22.22	0.0006
甲基乙基硫	2.20×10^{-2}	15.56	0.0040	甲胺	4.85×10^{-2}	4.44	0.0053
甲基乙基二硫	6.20×10^{-2}	28.89	0.1462	三甲胺	8.44×10^{-5}	6.67	0.3060
二乙基二硫	1.09×10^{-2}	48.89	4.9110	三乙胺	5.40×10^{-3}	4.44	0.0040
二甲基三硫	7.30×10^{-3}	17.78	0.0295	噻吩	1.90×10^{-3}	17.78	0.0004

2.4 异味物质筛选

2.4.1 筛选方法

本研究采用综合评分法进行有机磷农药污染地块的异味物质筛选。综合评分法可涵盖多种要素, 计算方法简易, 是目前应用最广泛的污染物筛选方法之一。筛选指标的选择是评分系统是否合理的重要因素。本研究异味物质筛选遵循以下筛选原则: (1) 检出率高, 在农药污染地块广泛存在的污染物; (2) 嗅阈值较低, 具有明显气味特征的物质; (3) 挥发性, 具有一定挥发性的物质才能扩散到鼻黏膜而被嗅觉细胞感受; (4) 暴露浓度水平, 物质浓度越高其暴露影响也越大。

本研究以嗅阈值、物质浓度、检出率和挥发性为筛选指标, 根据文献和场地调研中获得的数据分布情况, 对各指标进行分级赋值, 见表 5。

表 5 筛选指标及赋分标准

Table 5 Scoring criteria for screening indicators

分值 Score	嗅阈值/(mg·m ⁻³) ¹⁾ Olfactory threshold ¹⁾	浓度水平/(mg·kg ⁻¹) Concentration level	检出率/% Detection rate	挥发性/kPa ²⁾ Volatility ²⁾
1	>100	0—0.1	0—20	<10 ⁻⁵
2	1—100	0.1—1	20—40	10 ⁻⁵ —1
3	10 ⁻² —1	1.0—10	40—60	1—10
4	10 ⁻³ —10 ⁻²	10—100	60—80	10—100
5	<10 ⁻⁴	>100	80—100	>100

1) 嗅阈值数据来源: 参考日本测定的 223 种化学物质嗅阈值数据表^[20]和《化合物嗅阈值汇编》^[21]。2) 挥发性数据来源: 本研究采用 25 °C 下的蒸气压值表示挥发性大小, 查询 ChemicalBook、化源网等网站以及数据库、ChemBlink 化学品数据库等相关数据库。

1) Source of olfactory threshold data: Refer to the olfactory threshold data table of 223 chemical substances measured in Japan^[20] and the "Compilations of odour threshold values in air, water and other media"^[21]. 2) Volatility data source: This study used vapor pressure values at 25 °C to represent the magnitude of volatility. The data was obtained from websites such as ChemicalBook and Chemsrce, as well as related databases such as ChemiSpider database and ChemBlink chemical database.

上述指标对异味影响的重要程度不同, 4 种指标之间的重要程度排序: 嗅阈值>物质浓度>挥发性>检出率, 采用模糊层次分析法(AHP 法)确定各指标的权重系数, 并建立综合评分模型, 见式(1), 运用公式计算每种污染物的综合得分, 根据分值大小对物质进行排序。

$$Y_{\text{得分}} = 0.38 \times r_{\text{嗅阈值}} + 0.33 \times r_{\text{浓度}} + 0.18 \times r_{\text{挥发性}} + 0.1 \times r_{\text{检出率}} \quad (1)$$

式中, r 为污染物各筛选指标的分值, 分值从表 5 中查询; $Y_{\text{得分}}$ 为污染物的综合得分, 得分越高, 表示该物质潜在异味风险越大。

2.4.2 筛选结果

综合得分排在前 50 名的物质如表 6 所示, 包括芳香烃 16 种, 含硫化合物 10 种, 含氧有机物 9 种, 卤代烃 9 种, 烷烃 3 种, 含氮化合物 2 种, 其他 1 种。其中烷烃嗅阈值处于高嗅阈值区间, 不易产生异味, 而且已有研究表明烷烃主要来自土壤微生物产物, 它们为微生物的脂质碎片或是热解过程中由长链烷烃断裂而来, 通常植物的贡献占主导地位^[22-23], 与农药生产没有直接关系, 将甲基环己烷、2-甲基己烷和异丁烷 3 种烷烃排除, 剩余的 47 种物质作为有机磷农药场地潜在异味物质, 包括 16 种芳香化合物、9 种硫化物、9 种含氧有机物、9 种卤代烃、2 种含氮化合物和 1 种其他物质(O,O,O-三乙基硫代磷酸酯)。这 47 种物质中有 16 种物质(9 种卤代烃和 7 种芳香化物)为 GB36600 里的管控物质, 而硫化物、含氧有机物、有机胺等 31 种典型异味物质并不在标准管控范围内, 是对已有管控污染物的一个重要补充。马妍等^[11]对某有机磷和有机氯农药复合污染地块进行的检测结果显示甲硫醚、二甲二硫、甲苯和三氯乙烯是该地块的主要异味物质。孟洁等^[4]对某有机磷农药污染地块异味污染调查结果显示, 该地块生产及危险品储存区的主要异味物质为二甲二硫、二甲基三硫、乙醛、己醛、四氢呋喃、二甲苯、1,4-二氯苯和氯苯。本研究筛选出的 47 种潜在异味物质涵盖了上述研究中除二甲基三硫外的所有物质, 说明本研究筛选结果具有一定的代表性, 能够为有机磷农药污染地块异味治理和异味物质识别提供基础数据参考。同时需要说明的是, 该潜在异味物质名录是基于 6 个有机磷农药地块 22 种农药产品的基础上获得的, 在后续研究中会进一步验证和补充。

表 6 综合得分前 50 名的物质

Table 6 Top 50 substances with comprehensive scores

排名 NO.	物质 Substance	得分 Scores	排名 NO.	物质 Substance	得分 Scores	排名 NO.	物质 Substance	得分 Scores
1	二甲二硫	3.51	18	2-丁醇	2.54	35	1,2,4-三甲苯	2.18
2	乙醛	3.43	19	1,4-二氯苯*	2.53	36	间乙基甲苯	2.15
3	乙硫醚	3.21	20	邻二甲苯*	2.49	37	O,O,O-三乙基硫代磷酸酯	2.13
4	对二甲苯*	3.17	21	甲苯*	2.47	38	2-甲基己烷	2.12
5	乙苯*	3.03	22	二氯甲烷*	2.46	39	三甲胺	2.09
6	甲硫醚	3.01	23	乙硫醇	2.44	40	1,2-二氯苯*	2.08
7	异丁醛	3.00	24	萘*	2.43	41	四氢呋喃	2.07
8	间二甲苯*	2.96	25	邻乙基甲苯	2.43	42	对二乙苯	2.06
9	二硫化碳	2.89	26	间二乙苯	2.42	43	异丁烷	2.05
10	羰基硫	2.83	27	2-丁酮	2.41	44	氯甲烷*	2.05
11	三氯甲烷*	2.71	28	乙酸甲酯	2.37	45	噻吩	2.00
12	乙腈	2.65	29	四氯乙烯*	2.36	46	甲硫醇	1.98
13	苯*	2.64	30	甲基环己烷	2.30	47	1,2-二氯乙烷*	1.95
14	氯苯*	2.63	31	苯甲醛	2.29	48	戊醛	1.95
15	四氯化碳*	2.62	32	1,3,5-三甲苯	2.25	49	正己醛	1.93
16	对乙基甲苯	2.56	33	1,2,3,4-四甲基苯	2.22	50	异丙苯	1.90
17	二乙基二硫	2.55	34	甲基乙基二硫	2.20			

注: *表示GB36600中规定的风险管控物质。Note: * indicates the risk control substance specified in GB36600.

2.4.3 气味安全等级与优控异味物质

异味物质的嗅觉阈值通常低于健康风险值,即人闻到物质的气味时不一定会对人体健康造成危害。气味安全等级从气味角度衡量物质的安全性,在一定程度上表明了某种物质潜在的异味风险。气味安全等级是根据气味安全系数大小进行的等级划分,气味安全系数的计算方法见公式(2):

$$\text{气味安全系数} = \text{物质的健康风险阈值} / \text{物质的嗅觉阈值} \quad (2)$$

气味安全等级可划分为5级^[24],如表7所示,A类物质在健康阈限值浓度下会发出最强烈的异味警告,而E类物质在健康阈限值浓度几乎是无味的。为验证不同物质的潜在异味风险,对表6中的物质进行了气味安全等级划分,可用于污染地块修复优控异味物质的选择。如表8所示,清单中有30种物质能够计算气味安全系数,通过等级划分,其中8种物质属于气味安全等级分级中的A级,在未产生健康风险之前,就已经造成了明显的异味污染,因此,乙硫醇、三甲胺、戊醛、四氢呋喃、乙醛、甲硫醇、异丙苯和甲硫醚等8种物质列为有机磷农药污染地块需要重点关注的优控异味物质。

表 7 气味安全等级^[24]Table 7 Odor safety level^[24]

气味安全等级 Odor safety level	气味安全系数 Odor safety factor	注释 Note
A	>550	超过90%不敏感的人能够感觉到该物质阈限值浓度下的气味
B	26—550	50%—90%不敏感的人能够感觉到该物质阈限值浓度下的气味
C	1—26	少于50%不敏感的人能够感觉到该物质阈限值浓度下的气味
D	0.18—1	10%—50%敏感的人能够感觉到该物质阈限值浓度下的气味
E	<0.18	少于10%敏感的人能够感觉到该物质阈限值浓度下的气味

表 8 潜在异味物质气味安全等级比较

Table 8 Comparison of odor safety levels of superior controlled substances

序号 No.	物质 Substance	嗅阈值/(mg·m ⁻³) Olfactory threshold	健康风险阈值/(mg·m ⁻³) Health risk value	气味安全系数 Odor safety factor	气味安全等级 Odor safety level
1	乙硫醇	2.41×10 ⁻⁵	300	12431419.08	A
2	三甲胺	8.44×10 ⁻⁵	24	284360.19	A
3	戊醛	1.40×10 ⁻³	192.24	137314.29	A
4	四氢呋喃	2.40×10 ⁻³	300	125000.00	A
5	乙醛	2.95×10 ⁻³	45	15254.35	A
6	甲硫醇	1.50×10 ⁻⁴	1	6651.77	A
7	异丙苯	4.51×10 ⁻²	268.29	5952.48	A
8	甲硫醚	8.32×10 ⁻³	28	3364.77	A
9	间二甲苯	1.94×10 ⁻¹	50	257.31	B
10	1,3,5-三甲苯	9.12×10 ⁻¹	228.07	250.02	B
11	2-丁醇	7.28×10 ⁻¹	165.45	227.27	B
12	二甲二硫	9.25×10 ⁻³	2	216.18	B
13	2-丁酮	1.42	300	211.81	B
14	对二甲苯	2.75×10 ⁻¹	50	181.89	B
15	乙苯	8.06×10 ⁻¹	100	124.11	B
16	1,4-二氯苯	7.30×10 ⁻¹	30	41.10	B
17	甲苯	1.36	50	36.84	B
18	乙酸甲酯	5.62	200	35.57	B
19	四氯乙烯	5.70	200	35.08	B
20	邻二甲苯	1.80	50	27.76	B
21	1,2-二氯苯	4.20	50	11.90	C
22	氯苯	4.50	50	11.11	C
23	二硫化碳	7.14×10 ⁻¹	5	7.00	C
24	乙腈	23.8	30	1.26	C
25	三氯甲烷	20.3	20	0.99	D
26	苯	9.42	6	0.64	D
27	四氯化碳	31.6	15	0.47	D
28	氯甲烷	157	60	0.38	D
29	二氯甲烷	607	200	0.33	D
30	1,2-二氯乙烷	25.0	7	0.28	D

注: 健康风险阈值参考GBZ2.1—2019职业危害接触值, 该标准中没有的, 参考美国政府工业卫生学会(ACGIH)发布的健康风险阈值。

Note: The health threshold refers to GBZ2.1—2019 occupational hazard exposure values. If not included in this standard, the health risk threshold limit values published by the American Association of Government Industrial Hygiene (ACGIH) should be referred to.

3 结论(Conclusion)

(1) 有机磷农药污染地块共检出 354 种有机污染物, 物质组成复杂, 涵盖了烷烯烃、苯系物、卤代烃、含氧有机物、有机硫化物、含氮化合物等多类物质, 甲苯、氯苯、二氯甲烷、二甲苯等物质检出率在 80% 以上, 是农药污染地块普遍存在的有机污染物, 含氧有机物、有机硫化物和含氮化合物的嗅阈值较低, 产生异味污染的风险较大。

(2) 以嗅阈值、浓度水平、检出率和挥发性为筛选指标, 建立综合评分模型, 对有机磷污染地块检测出的有机污染物进行量化评估, 筛选出 47 种潜在异味物质, 包括 10 种含氧有机物、9 种含硫有机

物、16种芳香化合物、9种卤代烃、2种含氮化合物和1种其他物质(O,O,O-三乙基硫代磷酸酯)。

(3)对47种潜在异味物质进行气味安全等级划分,将气味安全等级为A级的乙硫醇、三甲胺、戊醛、四氢呋喃、乙醛、甲硫醇、异丙苯和甲硫醚等8种物质列为有机磷污染地块优先控制异味物质。

参考文献 (References)

- [1] 刘芬芬,孙小华,丁力,等. 搬迁企业原址场地土壤挥发性有机物污染特征——以北京某搬迁化工厂为例[J]. *城市地质*, 2021, 16(1): 18-24.
LIU F F, SUN X H, DING L, et al. Characteristics of soil volatile organic compound pollution in the original site of relocated enterprises—A case study of a relocated chemical plant in Beijing[J]. *Urban Geology*, 2021, 16(1): 18-24 (in Chinese).
- [2] 章霖之,王荣俊,丁倩. 常州某农药生产场地土壤中挥发性有机物污染状况调查[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(3): 67-71.
ZHANG L Z, WANG R J, DING Q. Investigation of volatile organic compounds contamination in soil of a pesticide production site in Changzhou[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(3): 67-71 (in Chinese).
- [3] 张孝飞,邓绍坡,龙涛,等. 农药污染场地修复过程中近地面大气气态污染物含量变化特征及影响因素[J]. *南京农业大学学报*, 2017, 40(3): 481-487.
ZHANG X F, DENG S P, LONG T, et al. Variation characteristics and influence factors of near ground atmospheric gaseous pollutants during the remediation process of typical pesticide site[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2017, 40(3): 481-487 (in Chinese).
- [4] 孟洁,王静,肖威德,等. 有机磷农药污染地块异味污染调查与健康风险评估[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6): 907-918.
MENG J, WANG J, XIAO X D, et al. Investigation of the major odor contributors and health risk assessment in the organophosphorus pesticide field[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 907-918 (in Chinese).
- [5] AKDENIZ N, JACOBSON L D, HETCHLER B P. Health risk assessment of occupational exposure to hazardous volatile organic compounds in swine gestation, farrowing and nursery barns[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2013, 15(3): 563-572.
- [6] 谭冰,王铁宇,李奇锋,等. 农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策[J]. *环境科学*, 2014, 35(6): 2272-2280.
TAN B, WANG T Y, LI Q F, et al. Risk assessment and countermeasures of BTEX contamination in soils of typical pesticide factory[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(6): 2272-2280 (in Chinese).
- [7] US EPA. Superfund remedy report fifteenth edition[M]. Charlestone: Createspace Independent Publishing Platform, 2017: 14.
- [8] 魏旭. 荷兰土壤污染修复标准制度述评[J]. *环境保护*, 2018, 46(18): 73-77.
WEI X. Review of soil pollution remediation standards of Netherlands[J]. *Environmental Protection*, 2018, 46(18): 73-77 (in Chinese).
- [9] 马杰. 我国挥发性有机污染地块调查评估中存在的问题及对策建议[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(1): 3-7.
MA J. Problems and suggestion for investigation and risk assessment of sites impacted by volatile organic compounds in China[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(1): 3-7 (in Chinese).
- [10] 中华人民共和国生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019(in Chinese).
- [11] 马妍,郑红光,史怡,等. 典型农药污染地块土壤中异味物质的筛查与分布特征研究[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(6): 1482-1489.
MA Y, ZHENG H G, SHI Y, et al. Screening and distribution characteristics of odorous substances in soil of typical pesticide-contaminated site[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(6): 1482-1489 (in Chinese).
- [12] KAMARULZAMAN N H, LE-MINH N, FISHER R M, et al. Quantification of VOCs and the development of odour wheels for rubber processing[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 154-168.
- [13] CAPELLI L, SIRONI S, ROSSO R, et al. Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 79: 731-743.
- [14] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则: HJ 25.2—2019[S]. 2019.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for monitoring during risk control and remediation of soil contamination of land for construction: HJ 25.2—2019[S]. 2019(in Chinese).
- [15] 农药污染地块土壤异味物质识别技术指南: T/LLHT 027—2021[S].
- [16] 翟增秀,孟洁,刘绿叶,等. 某复合化工污染场地不同介质有机污染特征层次分析[J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1603-1615.
ZHAI Z X, MENG J, LIU L Y, et al. Hierarchical analysis of the pollution characteristics of organic matter in different media in a compound chemical contaminated site[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1603-1615 (in Chinese).

- [17] 廖高明, 马杰, 谷春云, 等. 污染场地卤代烃非生物自然衰减研究进展 [J]. 环境科学研究, 2021, 34(3): 742-754.
LIAO G M, MA J, GU C Y, et al. Research progress on abiotic natural attenuation of halogenated hydrocarbons at contaminated sites[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(3): 742-754 (in Chinese).
- [18] 张焱鑫, 孙佳薇, 席劲瑛, 等. 农药行业污染场地挥发性有机物释放能力及其评价方法研究 [J]. 环境科学学报, 2022, 42(3): 450-456.
ZHANG Y X, SUN J W, XI J Y, et al. Estimation of VOCs emission capacity of contaminated sites in the pesticide industry[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(3): 450-456 (in Chinese).
- [19] 陈焯, 刀谓, 谭丽, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中 5 种农药残留量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51(8): 1174-1177.
CHEN Y, DAO X, TAN L, et al. GC determination of residual amounts of 5 pesticides in water with headspace solid-phase microextraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2015, 51(8): 1174-1177 (in Chinese).
- [20] NAGATA Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method[R]. Tokyo: Japan Environmental Sanitation Center, 2003: 118-127
- [21] (荷)里奥·范海默特著. 化合物嗅觉阈值汇编 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
VAN GEMERT L J. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. Beijing: Science Press, 2018(in Chinese).
- [22] 陈秋宇, 吴应琴, 雷天柱, 等. 基于 Py-GC-MS/MS 技术的高寒草原土壤有机质不同组分指纹特征研究 [J]. 生态学报, 2018, 38(8): 2864-2873.
CHEN Q Y, WU Y Q, LEI T Z, et al. Study on the fingerprints of soil organic components in alpine grassland based on Py-GC-MS/MS Technology[J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38(8): 2864-2873 (in Chinese).
- [23] 王雪悦. 崇明岛东部不同年代围垦区土壤有机质稳定性及其制约机制 [D]. 上海: 华东师范大学, 2022.
WANG X Y. Stability of soil organic matter and its controlling mechanism for typical areas reclaimed in different ages in eastern Chongming Island[D]. Shanghai: East China Normal University, 2022 (in Chinese).
- [24] 李伟芳. 异味污染的感官表征与暴露评估方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
LI W F. Sensory characterization and exposure assessment method of odor pollution[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020(in Chinese).