

## 某工业园区大气 VOCs 污染特征及健康风险评价

赖明敏<sup>1</sup>, 吴虹<sup>1</sup>, 翟崇治<sup>2</sup>, 张丹<sup>2</sup>, 胡伟<sup>2</sup>, 吕平江<sup>2</sup>, 袁睿<sup>2</sup>, 李华春<sup>3,4</sup>

- 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067
- 重庆市生态环境科学研究院, 重庆 401147
- 重庆市挥发性有机物治理与应用评估工程技术研究中心, 重庆 401147
- 重庆市万州区生态环境监测站, 重庆 404100

**摘要:**目的 针对工业园区可挥发性有机物(VOCs)排放量大而造成大气环境污染和人体健康损害现象。以长江上游典型工业园区为研究区域,探究典型工业园区 VOCs 污染特征及对人体健康风险的影响。方法 采用苏玛罐在园区企业厂界点、环境敏感点和城区点开展 VOCs 连续监测,样品经过分析处理后得到 108 种 VOCs 物质,分析大气 VOCs 变化特征,确定臭氧(O<sub>3</sub>)生成和二次有机气溶胶贡献的优势物种,利用危害熵值(HQ)和终生致癌风险( $R_{isk}$ )评价 VOCs 的非致癌和致癌风险。结果 企业厂界点、环境敏感点和城区点总挥发性有机物(TVOCs)质量浓度均值分别为 843.57  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、321.71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 149.50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,3 个点位都表现出夜间 TVOCs 均值浓度高于日间的特点;企业厂界点、环境敏感点和城区点臭氧生成潜势(OFP)值分别为 4 507.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1 271.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 321.87  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,甲基丙烯酸甲酯是企业厂界点 OFP 值贡献最大的物种,3 个点 SOAP 的值分别为 710.61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、545.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 209.83  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,芳香烃是 3 个站点二次有机气溶胶生成潜势(SOAP)贡献最大的组分,SOAP 平均贡献率达到 88.95%。企业厂界点、环境敏感点和城区点的危害指数(HI)指数分别为 0.31、0.19 和 0.08,3 个点位均不存在非致癌风险;致癌风险评价中,苯、乙苯和二氯甲烷在 3 个点位的  $R_{isk}$  值均高于 EPA 可接受水平  $1 \times 10^{-6}$ 。结论 综上所述,园区企业厂界点的污染水平高于环境敏感点和城区点,高于调研的其他工业园区;芳香烃类是各点位二次转化能力最高的组分,贡献最高的物种是甲苯;3 个点位对暴露人群存在潜在致癌风险,各区域应将甲苯、苯、乙苯和二氯甲烷作为优先管控物质。

**关键词:**工业园区;VOCs 污染特征;二次转化能力;健康风险评价。

中图分类号:X51 文献标识码:A doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2024.0001.008

### Characteristics and Health Risk Assessment of Air VOCs Pollution in an Industrial Park

LAI Mingmin<sup>1</sup>, WU Hong<sup>1</sup>, ZHAI Chongzhi<sup>2</sup>, ZHANG Dan<sup>2</sup>, HU Wei<sup>2</sup>, LYU Pingjiang<sup>2</sup>, YUAN Rui<sup>2</sup>, LI Huachun<sup>3,4</sup>

- School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China
- Chongqing Institute of Eco-environmental Sciences, Chongqing 401147, China
- Chongqing Engineering Technology Research Center for Volatile Organic Compounds Treatment and Application Evaluation, Chongqing 401147, China
- Chongqing Ecological and Environmental Monitoring Station, Wanzhou District, Chongqing 404100, China

**Abstract:** Objective Industrial parks emit a large amount of volatile organic compounds (VOCs), which leads to atmospheric pollution and human health damage. In this paper, typical industrial parks in the upper reaches of the Yangtze River were used as the study area to investigate the characteristics of VOCs pollution in typical industrial parks

收稿日期:2022-03-05 修回日期:2022-05-18 文章编号:1672-058X(2024)01-0060-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC0214401);重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN202100818);重庆市重点研发项目(CSTC2021JXJ120007);重庆市生态环境监测中心开放基金(CQHJKFKY202204)。

作者简介:赖明敏(1996—),男,重庆市万州人,硕士研究生,从事大气污染方面研究。

通讯作者:吴虹(1985—),女,河北秦皇岛人,博士,从事大气方面工作研究。Email:350831161@qq.com

引用格式:赖明敏,吴虹,翟崇治,等.某工业园区大气 VOCs 污染特征及健康风险评价[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2024,41(1):60—67.

LAI Mingmin, WU Hong, ZHAI Chongzhi, et al. Characteristics and health risk assessment of air VOCs pollution in an industrial park[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2024, 41(1): 60—67.

and the impact of VOCs pollution on human health risks. **Methods** Suma canisters were used to carry out continuous monitoring of VOCs at factory boundary points, environmentally sensitive points, and urban points in the park. The samples were analyzed and processed to obtain 108 VOCs substances. The variation characteristics of atmospheric VOCs were analyzed and the dominant species for ozone ( $O_3$ ) generation and secondary organic aerosol contribution were identified. The non-carcinogenic and carcinogenic risks of VOCs were evaluated using hazard quotient (HQ) and lifetime carcinogenic risk ( $R_{isk}$ ). **Results** The mean mass concentrations of the total VOCs (TVOCs) for the first time at factory boundary points, environmentally sensitive points, and urban points were  $843.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $321.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , and  $149.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. All three sites showed a higher mean concentration of TVOCs at night than in the daytime. The values of ozone formation potential (OFP) at factory boundary points, environmentally sensitive points, and urban points were  $4\ 507.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1\ 271.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , and  $321.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. Methyl methacrylate was the species with the largest contribution to the OFP value at the enterprise plant boundary point. The values of the secondary organic aerosol formation potential (SOAP) at the three sites were  $710.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $545.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , and  $209.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. Aromatic hydrocarbons were the component with the largest contribution to SOAP at these three sites. The average contribution of SOAP reached 88.95%. The hazard indices at factory boundary points, environmentally sensitive points, and urban points were 0.31, 0.19, and 0.08, respectively, and there was no non-carcinogenic risk at these three sites. In the carcinogenic risk evaluation, the  $R_{isk}$  values of benzene, ethylbenzene, and methylene chloride at these three sites were higher than the EPA acceptable level of  $1 \times 10^{-6}$ . **Conclusion** In conclusion, the pollution level of factory boundary points of enterprises in the park is higher than that of environmentally sensitive points and urban points, and higher than that of other industrial parks. Aromatic hydrocarbons have the highest ability of secondary transformation at each site, and toluene has the highest contribution. These three sites present potential carcinogenic risks to the exposed population, and toluene, benzene, ethylbenzene, and methylene chloride should be prioritized as controlled substances in each region.

**Keywords:** industrial park; characteristics of VOCs pollution; secondary conversion ability; health risk evaluation

## 1 引言

近年来,大气污染防治工作以细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ )控制为主转变为  $\text{PM}_{2.5}$  与臭氧协同控制新阶段,臭氧已成为空气质量达标和持续改善的重要制约因素。挥发性有机物(VOCs)是生成臭氧的重要前体物之一,它和  $\text{NO}_x$  通过一系列化学反应生成  $O_3$ ,大幅削减 VOCs 的排放量是现阶段  $O_3$  污染防治的关键<sup>[1-3]</sup>。VOCs 不仅能够引起恶臭污染,也伴随着健康危害,可能会导致哮喘和神经系统损害等急性和慢性的健康疾病<sup>[4-6]</sup>。三氯乙烯、二氯甲烷等卤代烃被美国国家环境保护局(EPA, Environmental Protection Agency)列为具有毒性的空气污染物,人们长期吸入会产生头疼、目眩、恶心等症状<sup>[7-9]</sup>。工业园区是制造企业和服务企业的社区,园区内行业存在分布广泛,VOCs 排放量比较大且排放集中,开展园区 VOCs 污染特征及对居民健康影响的相关研究具有重要意义。

国内学者对大气中 VOCs 进行了不同角度和层面的探讨,现已有较为丰富的研究成果。李陵等<sup>[10]</sup>对西南地区大型综合性工业园区研究表明,观测站点均表现出夜晚 TVOCs 均值浓度高于白天的特征,观测期间

区域大气中的 VOCs 来源主要是医药、化学企业和工业垃圾焚烧等;秦涛等<sup>[11]</sup>对典型工业城市夏季 VOCs 特征研究发现,污染日和清洁日对比情况下,TVOCs 浓度日变化均呈夜间高白天低的趋势;VOCs 的二次有机气溶胶贡献中,芳香烃组分贡献最大;王伶俐等<sup>[12]</sup>对长三角不同功能区进行了研究,发现各区域 OFP 贡献最大的组分为芳香烃,控制甲苯、二甲苯等芳香烃可以有效地控制  $O_3$  的生成。练川等<sup>[13]</sup>评估贵阳某工业园区 VOCs 健康风险结果表明,园区芳香烃化合物非致癌总危害指数(HI)为 1.46,苯的致癌风险值(Risk)为  $1.23 \times 10^{-4}$ ,对暴露范围内的人群有一定的致癌风险。齐一谨等<sup>[14]</sup>对郑州市典型工业企业 VOCs 排放进行风险评估,苯、甲苯及乙苯等芳香烃的非致癌危害指数(HI)贡献较大;其中汽车制造和家具制造企业某日 HI 值超过了 EPA 水平值,对长期暴露人群有潜在的非致癌风险。

尽管国内学者对各类工业园区已开展较多的 VOCs 时空变化特征研究,但多数只利用园区在线监测设备点位数据结果来代表园区内的污染,对园区不同区域 VOCs 的变化特征研究比较匮乏。本文通过对园区内重点企业厂界、环境敏感区域及城区 VOCs 的监测,从 VOCs 浓度的变化特征、二次转换能力、健康风险进行分析,为改善

工业园区环境空气质量提供理论依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品采集

选取长江上游地区某工业园区作为研究对象,该园区规划管理服务面积超过 75 km<sup>2</sup>,各类企业超过 220 家,近年产值达到上千亿元;将工业园区以产业布局分为 3 个区域,以综合化工产业、医药制造等产业为主记为 A 区域;以汽车配件装备制造制造业和科技电子信息产业等产业为主记 B 区域;以钢铁冶金等产业布局为主记 C 区域,如图 1 所示。

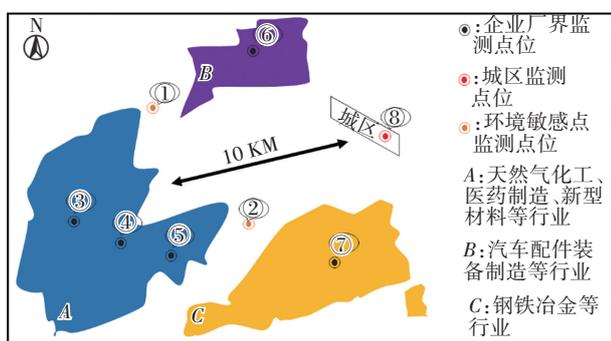


图 1 采样点位和工业区标准分区

Fig. 1 Schematic diagram of sampling points and standard zones in the industrial park

考虑园区人群聚集点的影响,采样点位①布设于 A、B 区域边界处,位于某公园中心点处;采样点②布设于 A、C 区域边界处,位于生活居住区附近。在 A 区域内布设 3 个采样点,采样点③和⑤位于 2 家天然气化工企业厂界,采样点④于某医药类企业厂界,在 B、C 区域内各布设 1 个采样点位,采样点⑥位于工业涂装企业厂界,采样点⑦位于钢铁冶金企业厂界;同时为探究大气 VOCs 远距离传输作用对周边区域的影响,在城区布设 1 个采样点。综上,采样点③~⑦代表园区企业污染,①、②代表环境敏感点污染,⑧代表园区周边城市浓度水平。

于 2022 年 7 月 21—27 日开展连续样品采集,每个监测点位每天采集 2 个样品,各区域 VOCs 监测均用 3.2L 内表面电抛光和硅烷化处理的苏玛罐(Entech, 美国)。进行采集采样时间安排在 8:00—20:00 和 20:00—次日 8:00。共获得有效样品 92 个。其他依据通则 HJ 194-2017《环境空气质量手工监测技术规范》要求执行。

### 2.2 样品分析

样品分析以 HJ 759-2015《环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法》为理论依据,参考美国环保署(EPA)推荐的 TO-15 法。使用预浓缩仪(ENTECH7200CTS-C2)对 VOCs 样品进行前处理,后

使用 GC-MS/FID 分析系统对样品中的 VOCs 进行定性定量分析。质谱仪对未知化合物采用的是全扫描(SCAN)模式,所有化合物色谱保留时间和 MS 图进行定性,通过内标法定量。分析了 108 种 VOCs,包含 29 种烷烃、11 种烯烃、13 种 OVOCs、18 种芳香烃、36 种卤代烃及 1 种炔烃。

### 2.3 质量保证

采样之前,每个苏玛罐均用高纯氮气进行 5 次以上真空清洗并抽负压,前端加限流阀确保每个罐子采样速率稳定在 3 mL/min 左右。对漏气、压力不足的罐子进行记录并换上新罐,每清洗 10 只苏玛罐随机选择 1 个进行空白检验,保证采样罐内清洁度和压力达标。在 GC-MS/FID 定性定量方面,VOCs 定量的标准工作曲线采用 6 个浓度梯度混合标样建立,浓度从低到高测定,校正过程中标准曲线的相关系数( $R^2$ )都高于 0.99。分析过程中平行样品每个区域每 10 个样品采集一个,偏差范围在 15% 左右。采集期间内,样品应放置在常温下保存,运输过程中避免暴晒,送至实验室并在 5 天内分析完毕。

### 2.4 VOCs 二次转化评价方法

VOCs 在大气中浓度普遍不高,性质活泼,能与多种污染物在一定条件下发生多种界面间的相互作用生成臭氧以及其他光化学氧化物。臭氧生成潜势(OFP)是综合衡量 VOCs 物种的反应活性对臭氧生成的指标参数,为了分析不同排放源 VOCs 物种对环境空气中的臭氧的贡献通过计算式(1)获得:

$$OFP_i = [VOC]_i \times MIR_i \quad (1)$$

式(1)中, $OFP_i$ 为 VOCs 物种  $i$  的 OFP 值,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $[VOC]_i$  为物种  $i$  的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $MIR_i$  为 VOCs 物种  $i$  的最大增量反应活性,  $MIR_i$  值取自 Carter<sup>[15]</sup> 的研究。

在大气经过一系列的氧化、吸附、凝结形成的有机气溶胶被称为二次有机气溶胶(SOA),SOAP 方法宽泛用于大气中不同 VOCs 种类对 SOA 生成的贡献<sup>[16,17]</sup>,可以通过式(2)得出:

$$SOA_{pk} = \frac{VOCs_k}{(1-F_{voc_r})} \times FAC \quad (2)$$

式(2)中, $SOA_{pk}$ 为物种  $k$  的二次有机气溶胶生成潜势,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $F_{voc_r}$  代表物种  $k$  参与反应的分数,%;  $FAC$  为 SOA 的生成系数,%; 物种参与反应的分数  $F_{voc_r}$  来源于文献研究<sup>[18]</sup>。

### 2.5 VOCs 对人体健康影响评价方法

本次研究选取 EPA 推荐的吸入性健康危害熵对人

体健康影响进行评价,该方法将污染物对人体健康影响分为致癌风险和非致癌风险<sup>[19-20]</sup>,分别用危害指数(Hazard index, HI)和终身致癌风险( $R_{isk}$ )评价 VOCs。

首先根据式(3)<sup>[21]</sup>确定暴露浓度( EC ):

$$EC = \frac{C_{air} \times ET \times EF \times ED}{AT} \quad (3)$$

非致癌物的健康风险一般用危害熵(HQ)描述,如式(4)、式(5)所示。

$$HQ = EC \times \frac{1}{RfC} \quad (4)$$

$$HI = \sum_{i=1}^N HQ_i \quad (5)$$

终生吸入致癌物质的人体健康风险( $R_{isk}$ )基于方程式(6)确定:

$$R_{isk} = EC \times IUR \quad (6)$$

式(6)中, EC 为暴露浓度;  $C_{air}$  为空气中污染物的浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; ET 为暴露时间,取 8 h/d; EF 为暴露频率,取 250 d/a, ED 为暴露持续时间,取值 25 a; RfC 为特定污染物的参考浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; IUR 为单位吸入致癌风险,取值来自 EPA 综合信息系统参考值<sup>[22-23]</sup>  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; AT 为持续作用的时间,  $AT_2$  (致癌) 为  $365 \times 70 \times 24$  h,  $AT_1$  (非致癌) 为  $365 \times 30 \times 24$  h<sup>[24]</sup>。

当 HI 大于 1 时非致癌风险可能性较大,当  $R_{isk}$  大于  $10^{-6}$  时致癌风险可能性较大。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 园区 VOCs 污染特征

监测区域采样期间 VOCs 浓度变化情况如图 2 所示,企业厂界点、环境敏感点和城区点的 TVOCs 均值依次为  $843.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $321.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $139.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。企业厂界点和环境敏感点 VOCs 组分浓度表现出卤代烃>OVOCs>芳香烃>烷烃>烯、炔烃的规律;城区点位表现出 OVOCs>卤代烃>芳香烃>烯、炔烃的变化规律。在所有监测点位,OVOCs、卤代烃和芳香烃占比较大,在企业厂界点三者占所测组分的 85.86%,在环境敏感点中三者占比 81.28%,城区点三者占比 72.59%。企业厂界点和环境敏感点卤代烃占比均最高,分别在 39.87%~65.01%、31.75%~51.15% 范围内;OVOCs 在城区点占比为最高,为 17.82%~25.55%;企业厂界点卤代烃、OVOCs 和芳香烃质量浓度均值分别为  $483.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $152.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $91.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,为环境敏感点卤代烃和 OVOCs 的( $143.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $76.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $46.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )3.4 倍、2.0 倍和 1.9 倍,为城区点位卤代烃和、OVOCs 和芳香烃的 ( $34.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $35.43$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $30.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )13.8 倍、4.3 倍和 2.9 倍。各监测点位烷烃和烯(炔)烃浓度差异不大。

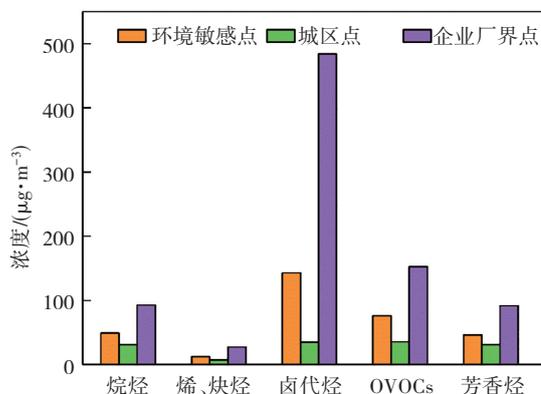


图 2 企业厂界点位、环境敏感点位及城区点位物种平均值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  
Fig. 2 Average values of pollutants at factory boundary points, environmentally sensitive points, and urban points ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

企业厂界点位、环境敏感点位以及城区点位 VOCs 组分均值浓度日夜变化情况如图 3 所示。企业厂界点、环境敏感点和城区点 TVOCs 均值浓度昼间均低于夜间。企业厂界点、环境敏感点卤代烃与 OVOCs 质量浓度日夜差别较大,卤代烃差值高达  $123.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , OVOCs 日夜均值范围差值达  $102.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。城区点日夜 OVOCs 和卤代烃日夜范围均值极为接近,分别为  $35.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $34.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,而烷烃、芳香烃和烯炔烃变化比较小。

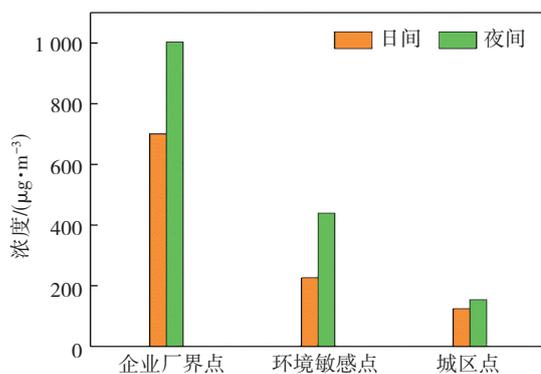


图 3 各点位 VOCs 日夜均值范围  
Fig. 3 Range of daily and nightly average values of VOCs at each point

秦涛等<sup>[11]</sup>对淄博某工业园区的研究中发现,这是夜间光化学作用减弱、边界层低、稀释或者扩散过程减缓导致污染物积累的影响,而且白天风速较大,温度较高,污染物被稀释及光化学反应有一定消耗。练川等<sup>[13]</sup>对贵阳某工业园区中的研究发现,早上各工业企业生产活动正处于启动阶段,挥发至空气中的 VOCs 相对较少,环境空气中的 VOCs 浓度未达到最高点;随着工业企业活动的时间增加,挥发到环境空气中的 VOCs

不断累积,导致 VOCs 浓度不断升高。

表 1 对比了国内其他园区与该工业园区 TVOCs 的均值浓度。在测得的物种数量相对较多的前提下,园区 TVOCs 浓度明显高于其他工业园区,TVOCs 浓度为山东淄博<sup>[11]</sup>化工园区的 1.85 倍、贵阳<sup>[13]</sup>某综合化工园区的 2.04 倍、珠三角地区<sup>[25]</sup>工业区的 6.0 倍,绍兴<sup>[26]</sup>柯桥工业园区的 6.81 倍、上海<sup>[27]</sup>汽车工业区的 3.72 倍、新疆准东某工业园区<sup>[28]</sup>和西安某工业园区的<sup>[29]</sup>的 3.85 倍和 4.18 倍。考虑园区对周边敏感点及城区的影响,研究该园区 VOCs 对空气质量和人体健康的影响具有重要意义。

表 1 该研究点位 TVOCs 质量浓度与其他工业地区和市区情况对比

Table 1 Comparison of TVOCs mass concentration at the research point with that in other industrial areas and urban areas

点位	观测类型	观测时间	物种数量	TVOCs ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
企业厂界点	工业园区内	2022-07	107	851.91
环境敏感点	工业区边界	2022-07	107	333.53
城(市)区	市区	2022-07	107	147.92
山东淄博	工业园区内	2020-07	57	460.4
连云港某工业园区	工业园区内	2018-09	72	54.51
连云港某郊区	工业区边界	2018-09	72	43.98
连云港某城区	市区	2018-09	72	52.59
贵阳	工业园区内	2016-11	13	416.69
银川	市区	2019-01	102	77.61
珠三角	工业园区内	2016-07	34	141.82
江苏绍兴	工业园区内	2020-02	108	125.00
上海	工业园区内	2019-12	46	228.91
准东	工业园区内	2015-07	73	221.14
西安	工业园区内	2020-07	70	203.50

### 3.2 园区 VOCs 对空气质量影响

为研究各点位 VOCs 对空气质量的影响,按 1.4 方法进行计算,结果如表 2 所示。

表 2 企业厂界、环境敏感区及城区 OFP 与 SOAP 统计结果

Table 2 Statistical results of OFP and SOAP in enterprise factory boundary, environmentally sensitive area, and urban area

组分	企业厂界		环境敏感区		城区	
	OFP	SOAP	OFP	SOAP	OFP	SOAP
烷烃	305.59	58.42	105.65	67.25	38.38	26.38
芳香烃	1547.33	652.19	445.50	478.73	154.11	183.45
烯、炔	908.35	-	190.68	-	38.46	-
卤代烃	587.29	-	136.27	-	17.70	-
OVOCs	1158.46	-	392.56	-	47.17	-
总计	4507.48	710.61	1271.25	545.98	321.87	209.83

监测期间内,企业厂界点、环境敏感点和城区点的 OFP 值分别为 4507.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1271.25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 321.87  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。园区 3 个站点的 OFP 值高于长三角和珠三角一些相同类型的工业地区<sup>[12,25]</sup>。芳香烃是企业厂界点、环境敏感点和城区点 OFP 贡献最高的组分,贡献率分别为 34.33%、35.05% 和 47.87%;其次是 OVOCs,贡献率分别为 25.68%、30.88% 和 14.65%;烯、炔贡献率为 20.02%、15.00% 和 11.95%;卤代烃贡献率为 13.03%、10.72% 和 5.50%;烷烃贡献率 6.78%、8.31% 和 11.85%。

企业厂界点芳香烃和 OVOCs 质量浓度占比为 10.83% 和 17.99%,但对臭氧生成的贡献率最高,主要贡献物种为甲基丙烯酸甲酯、甲苯和间二乙基苯。甲基丙烯酸甲酯增量反应活性比较高,均值浓度为 17.31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,臭氧贡献达 270.27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其二次转化贡献占比不可忽视。

由于卤代烃、OVOCs、烯、炔等物种反应分数及生成系数对 SOAP 的产率影响较小,本研究主要分析烷烃和芳香烃对 SOAP 的贡献。如表 2 所示,企业厂界点、环境敏感点和城区点的 SOAP 值分别为 710.61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、545.98  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 209.83  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;芳香烃是 3 个点位中 SOAP 贡献最大的组分,芳香烃在 3 个点位中的平均贡献率达到 88.95%,主要贡献物种依次分别为甲苯、1,3,5-三甲苯和对-二甲苯三种物质,贡献值 205.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、133.36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 91.72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,共占到该组分贡献值得 65.96%。

由此可见,芳香烃二次转换能力非常强,对臭氧和二次有机气溶胶生成的潜在威胁较大。因此,加强对园区芳香烃物质的管控,能够有效降低对大气质量的影响。

### 3.3 园区 VOCs 健康风险评估

依照 EPA 公布的现有大气有毒污染物名单,结合该研究所测得的 107 种污染物,筛选出 10 种有毒有害物质进行评价,其中包括 6 种致癌和 4 种可能致癌物质。苯、1,3-丁二烯、1,2-二氯丙烷和三氯乙烯物质被世界卫生组织癌症研究机构<sup>[30]</sup>认定为 A 类致癌物质,二氯甲烷、四氯乙烯被认定为 2A 类致癌物质,乙苯和苯乙烯被认定为 2B 类致癌物质,二甲苯、甲苯被认为 C 类致癌物质。

根据式(3)、式(4)、式(5)和式(6)的计算方法,结果如表 3 和表 4 所示。参与分析的物质其暴露浓度

( $EC_{50}$ ) 在  $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 24.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 非致癌风险熵值 (HQ) 在  $2 \times 10^{-4} \sim 0.80$ 。总危害指数 (HI) 在  $0.07 \sim 1.29$ , 相比贵阳工业园区<sup>[13]</sup>及郑州工业园区<sup>[14]</sup>的研究结果来说略低, 相比淄博工业园区的研究结果<sup>[31]</sup>来说相对较高。企业厂界点、环境敏感点位和城区点位的 HI 值分别为 0.31、0.19 和 0.08, 非致癌风险可能性较小。各点位危害指数最高的物种均为苯, 危害指数分别为 0.14、0.04 和 0.03, 远高于其他物种。

表 3 10 种物质非致癌健康风险评价

Table 3 Evaluation of non-carcinogenic health risks of ten substances

污染物	RfC ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	HQ(企业 厂界点)	HQ(环境 敏感点)	HQ(城 区点)	癌症 分类
苯	0.03	0.143 2	0.044 1	0.035 4	A
1,3-丁二烯	0.002	0.052 9	0.022 6	0.013 8	A
1,2-二氯丙烷	0.004	0.029 9	0.040 5	0.016 1	A
三氯乙烯	0.04	0.024 7	0.017 3	0.001 5	A
四氯乙烯	0.1	0.004 7	0.002 4	0.000 7	2A
二氯甲烷	0.6	0.034 5	0.034 0	0.006 1	2A
乙苯	1	0.000 9	0.001 2	0.000 4	2B
苯乙烯	1	0.000 5	0.000 4	0.000 4	2B
甲苯	5	0.001 3	0.000 5	0.000 2	C
对-二甲苯	0.1	0.014 0	0.015 5	0.005 2	C
间-二甲苯	0.1	0.004 8	0.005 9	0.001 8	C
邻-二甲苯	0.1	0.007 5	0.009 6	0.003 1	C
HI	-	0.32	0.19	0.08	-

表 4 苯、二氯甲烷和乙苯致癌风险评价

Table 4 Carcinogenic risk evaluation of benzene, methylene chloride and ethylbenzene

污染物	IUR ( $\text{m}^3/\mu\text{g}$ )	$R_{isk}$ (企业厂界点)	$R_{isk}$ (环境敏感点)	$R_{isk}$ (城区点)
苯	$7.8 \times 10^{-6}$	$1.19 \times 10^{-5}$	$3.68 \times 10^{-6}$	$2.96 \times 10^{-6}$
二氯甲烷	$1.0 \times 10^{-8}$	$5.76 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-5}$
乙苯	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.40 \times 10^{-6}$	$3.22 \times 10^{-6}$	$1.21 \times 10^{-6}$

致癌风险评价结果发现, 3 个站点  $R_{isk}$  均值都高于 EPA 可接受水平  $1 \times 10^{-6}$ , 但低于 EPA 容许的风险水平  $1 \times 10^{-4}$ , 说明各区域存在潜在的致癌风险。从物种上看, 二氯甲烷的  $R_{isk}$  值远高于苯和乙苯, 在企业厂界点、环境敏感点和城区点  $R_{isk}$  值分别为  $5.76 \times 10^{-5}$ 、 $5.68 \times 10^{-5}$  和  $1.05 \times 10^{-5}$ , 暴露浓度依次为  $90.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

$89.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $16.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。苯的暴露浓度在企业厂界点、环境敏感点和城区点的分别为  $18.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 苯在企业厂界点的  $R_{isk}$  值为  $1.19 \times 10^{-5}$ , 高于淄博市化工园区<sup>[31]</sup>的研究结果, 与长三角石化工业区致癌风险<sup>[32]</sup>研究结果一致; 乙苯计算的暴露浓度在企业厂界点、环境敏感点和城区点的数值分别为  $3.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $1.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。研究区域中的苯、乙苯和二氯甲烷均应视为该地区的有限管控物质, 应加强监管和治理, 避免对人体健康的不良影响。

### 4 结 论

(1) 企业厂界点、环境敏感点和城区点 TVOCs 均值分别为  $847.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $326.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $139.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 企业厂界点和环境敏感点污染特征表现为卤代烃 > OVOCs > 芳香烃 > 烷烃 > 烯、炔烃, 城区表现出 OVOCs > 卤代烃 > 芳香烃 > 烯、炔烃的污染特征; 卤代烃、OVOCs 和芳香烃占主要组分占比超 70%。企业厂界点、环境敏感点和城区点 TVOCs 均值呈现出白天质量浓度均低于夜间质量浓度的特点。

(2) 企业厂界点、环境敏感点和城区点总臭氧贡献 (OFP) 分别为  $4\,507.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1\,271.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $321.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 二次有机气溶胶生成 (SOAP) 贡献分别为  $710.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $545.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $209.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 高于一些长三角和珠三角地区相同的工业园区; 组分中对 OFP 贡献率最高的是 OVOC 和芳香烃, 甲苯、甲基丙烯酸甲酯和 1,3,5-三甲苯为主要贡献物质; 芳香烃是 SOAP 贡献率最高的组分, 其中苯和 1,3,5-三甲苯是 SAOP 贡献最高的两种物质, 二者对 SOAP 贡献超 40%。

(3) 企业厂界点、环境敏感点和城区点非致癌风险危害指数 (HI) 分别为 0.31、0.19 和 0.08, 均小于 EPA 接受风险水平, 对人体非致癌风险较低; 企业厂界点、环境敏感点和城区点苯、乙苯和二氯甲烷三种物质致癌风险均超过 EPA 可接受最低风险水平 ( $1 \times 10^{-6}$ ), 但在 EPA 容许的风险水平 ( $1 \times 10^{-4}$ ) 之内, 对暴露人群存在致癌风险的潜在影响, 区域应将苯、乙苯和二氯甲烷作为优先管控物质。

### 参考文献 (References):

[1] WANG J, ZHANG Y L, WANG Z, et al. Ozone episodes during and after the 2018 Chinese National Day holidays in

- Guangzhou: Implications for the control of precursor VOCs[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 114(4): 322—333.
- [2] WEI W, WANG S, HAO J, et al. Projection of anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emissions in China for the period 2010-2020[J]. *Atmospheric Environment*, 2011 45(38): 6863—6871.
- [3] JING J, XING K. Impacts of aerosol direct effects on tropospheric ozone through changes in atmospheric dynamics and photolysis rates[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(16): 9869—9883.
- [4] PENG C Y, LAN C H, W T J, et al. Investigation of indoor chemical pollutants and perceived odor in an area with complaints of unpleasant odors[J]. *Building and Environment*, 2009, 44(10): 2106—2113.
- [5] OTTO D A, HU H K, HOUSE D E, et al. Exposure of humans to a volatile organic mixture. I. behavioral assessment[J]. *Archives of Environmental Health and International Journal*, 1992, 47(1): 23—30.
- [6] TANG J, CHAN C Y, WANG X, et al. Volatile organic compounds in a multi-storey shopping mall in Guangzhou, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(38): 7374—7383.
- [7] DAI H, JING S, WANG H, et al. VOC characteristics and inhalation health risks in newly renovated residences in Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 577(15): 73—83.
- [8] JUNTARAWIJIT Y, JUNTARAWIJIT C. Cooking smoke exposure and respiratory symptoms among those responsible for household cooking: A study in Phitsanulok, Thailand [J]. *Heliyon*, 2019, 5(5): 1706—1711.
- [9] NAYEK S, PADHY P K. Personal exposure to VOCs (BTX) and women health risk assessment in rural kitchen from solid biofuel burning during cooking in West Bengal, India [J]. *Chemosphere*, 2019, 244(4): 90—98.
- [10] 李陵, 张丹, 胡伟, 等. 西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 102—113.
- LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, et al. Atmospheric VOCs pollution characteristics and health risk assessment of large-scale integrated industrial area and surrounding areas in Southwest China[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 102—113.
- [11] 秦涛, 李丽明, 王信梧, 等. 典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性[J]. *环境科学*, 2022, 43(8): 3934—3943.
- QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu. et al. Characteristics and reactivity of VOCs pollution in typical industrial cities in summer[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(8): 3934—3943.
- [12] 王伶俐, 李海燕, 陈程, 等. 长三角北部沿海城市 2018 年大气 VOCs 分布特征[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(4): 1385—1400.
- WANG Ling-rui, LI Hai-yan, CHEN Cheng. et al. Distribution characteristics of atmospheric VOCs in coastal cities of the Northern Yangtze River Delta in 2018[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(4): 1385—1400.
- [13] 练川, 周江, 陈思琳, 等. 贵阳市某工业园区环境空气中 VOCs 的污染特征与健康风险评估[J]. *环境工程*, 2018, 36(7): 161—165.
- LIAN Chuan, ZHOU Jiang, Chen Si-lin, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of VOCs in ambient air of an industrial park in Guiyang [J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(7): 161—164, 154.
- [14] 齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 等. 郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(7): 3056—3065.
- QI Yi-jing, NI Jing-wei, ZHAO Xu-dong, et al. Emission characteristics and risk assessment of VOCs from typical industrial enterprises in Zhengzhou City [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7): 3056—3065.
- [15] CARTER W P L. Vpdated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications[J]. California: University of California, 2010.
- [16] 王铁宇, 李奇锋, 吕永龙. 我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4756—4764.
- WANG Tie-Yu, LI Qi-Feng, LV Yong-Long. Study on emission characteristics and control countermeasures of VOCs in China[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4756—4764.
- [17] 李坤, 王炜罡, 杜林, 等. 芳香化合物生成二次有机气溶胶的光学性质研究进展[J]. *大气与环境光学学报*, 2020, 17(1): 29—44.
- LI Kun, WANG Wei-gang, DU Lin, et al. Optical properties of secondary organic aerosols formed from aromatic compounds: A Review [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*. 2020, 17(1): 29—44.
- [18] GROSJEAN D, SEINFELD J H. et al. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23(8): 1733—1747.
- [19] NIE E, ZHENG G, MA C. et al. Characterization of odorous pollution and health risk assessment of volatile organic

- compound emissions in swine facilities[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 223(2): 1—7.
- [20] HIEU N T, LEE B K. et al. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea[J]. *Atmospheric Research*, 2010, 98(24): 526—537.
- [21] US EPA. Office of solid waste emergency response, waste and cleanup risk assessment. Risk assessment guidance for superfund(RAGS), Volume I: Human health evaluation manual (part E, supplemental guidance for dermal risk assessment) interim[J]. 2009: 7(2): 1—34.
- [22] US EPA. (United States Environmental Protection Agency). United States Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System [EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/review-reference-dose-and-reference-concentration-processes-documen> 2022-06-12.
- [23] US EPA. (United States Environmental Protection Agency). United States Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System[EB/OL]. IRIS Assessments [https://iris.epa.gov/AtoZ/?list\\_type=alpha](https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha) 2022-06-12.
- [24] 杨丽蓉,尹伟康,张欣荣,等. 银川市大气中 VOCs 污染特征分析[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(3): 340—345.
- YANG Li-rong, YIN Wei-kang, ZHANG Xin-rong, et al. Analysis of VOCs pollution characteristics in Yinchuan's atmosphere[J]. *Journal of Ningxia University(Natural Science Edition)*, 2021, 42(3): 340—345.
- [25] 苏伟健,龙淼,陈涛,等. 珠江三角洲某工业城镇环境空气中挥发性有机物污染特征[J]. *环境工程*, 2018, 36(12): 135—139.
- SU Wei-jian, LONG Miao, CHEN Tao, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds in ambient air of an industrial town in Pearl River Delta[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(12): 135—139.
- [26] 杨盛,王其龙,郑东,等. 绍兴市柯桥区工业园区挥发性有机物污染特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(1): 67—71.
- YANG Sheng, WANG Qi-Long, ZHENG Dong, et al. Study on pollution characteristics of volatile organic compounds in Keqiao industrial park of Shaoxing City [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2022, 44(1): 67—71.
- [27] 叶露,邵菁菁,俞华明. 汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2021, 42(2): 624—633.
- YE LU, TAI Qing-qing, YU Hua-ming. Variation characteristics and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in automobile industrial area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 624—633.
- [28] 董亚媛,新疆准东工业区夏季 VOCs 污染特征研究[D]. 陕西:山西大学,2016.
- DONG Ya-yuan, Characteristics of VOCs pollution in Zhundong Industrial Zone in Xinjiang in summer [D]. Shanxi: Shanxi University, 2016.
- [29] 郑欢,毛东,解梦怡,等. 西安市某工业园夏季 VOCs 浓度特征及 O<sub>3</sub>, SOA 生成潜势[J]. *中国环境监测*, 2021, 37(6): 50—61.
- ZHENG Huan, MAO Dong, XIE Meng-yi, et al. Characteristics of VOCs concentration in an industrial park in Xi'an in summer and potential generation of O<sub>3</sub> and SOA[J]. *China National Environmental Monitoring Centre*, 2021, 37(6): 50—61.
- [30] PIERCE B A. IARC World health organization international agency for cancer research list of carcinogens in categories 1, 2, 3, and 4[M]. CA: A Cancer Journal for Clinicians, 2012.
- [31] 甘浩,徐勃,张向炎,等. 淄博市化工园区夏季环境 VOCs 污染特征及健康风险评价[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 10—25.
- GAN Hao, XU Bo, ZHANG Xiang-yan, et al. Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in a chemical industrial park of Zibo in summer[J]. *Research of Environmental Sciences*. 2022, 35(1): 10—25.
- [32] ZHENG H, KONG S, YAN Y, et al. Compositions, sources and health risks of ambient volatile organic compounds (VOCs) at a petrochemical industrial park along the Yangtze River[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 703(2): 1—12.

责任编辑:陈芳