

北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评估

刘丹^{1,2} 解强¹ 张鑫² 王海林³ 闫志勇^{1,2} 杨宏伟⁴ 郝郑平^{2*}

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境纳米材料与技术研究室,北京 100085; 3. 北京市环境保护科学研究院,北京 100037; 4. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院,呼和浩特 010022)

摘要: 采用低温固体吸附采样、热脱附-气相色谱-质谱联用的方法对北京冬季雾霾频发期空气中挥发性有机物(VOCs)进行了连续监测,对以雾霾期为标志划分的4个阶段的VOCs浓度水平与组成变化特征进行了分析研究,利用正矩阵因数分解模型(positive matrix factorization, PMF)对VOCs的可能来源进行解析,并进行了健康风险评估。结果表明,VOCs的日均浓度为 $332.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,苯系物和卤代烃在研究区域大气环境的VOCs中含量占主导地位;冬季雾霾的主要污染物排放源为溶剂/涂料使用及机动车尾气排放;区域所检出的致癌性VOCs的致癌风险均超过了EPA给出的风险限值。

关键词: 雾霾; 挥发性有机物; 源解析; PMF模型; 健康风险评估

中图分类号: X511; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)10-3693-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.10.003

Source Apportionment and Health Risk Assessment of VOCs During the Haze Period in the Winter in Beijing

LIU Dan^{1,2}, XIE Qiang¹, ZHANG Xin², WANG Hai-lin³, YAN Zhi-yong^{1,2}, YANG Hong-wei⁴, HAO Zheng-ping^{2*}

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Environmental Nano-materials and Technologies, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 4. College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

Abstract: A method for determining volatile organic compounds (VOCs) by cryogenic dynamic adsorption in solid adsorbent tubes, subsequent thermal desorption with cryofocusing in a cold trap and analysis by gas chromatography and mass spectrometry was adapted for continuous ambient air monitoring. VOCs pollution characteristics and health risk assessment (HRA) were researched in detail. Moreover, the sources apportionment was reliably analyzed by positive matrix factorization (PMF) model. The results showed that the average concentration of VOCs was $332.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ per day, the concentrations of aromatic hydrocarbon and halo hydrocarbon were remarkably high compared to the other VOCs. Particularly, the PMF analysis results revealed that solvent/paint use emission, biomass or coal combustion and motor vehicle exhaust emissions were the main pollutants emission sources. Additionally, the cancer risk index of all carcinogenic substances was higher than the suggested value of USEPA (1×10^{-6}), which could cause potential harm to human health.

Key words: haze; volatileorganic compounds (VOCs); Source Apportionment; PMF Model; health risk assessment(HRA)

挥发性有机污染物(VOCs)是对流层臭氧(O₃)和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物^[1,2],挥发性有机物不但主导大气光化学烟雾的反应进程,而且其大气化学反应产物是细颗粒物的重要组成部分,从而造成光化学烟雾、O₃浓度升高、灰霾天气次数增加等一系列环境问题^[3~5]。近几年北京雾霾频发,恶劣的空气条件给人们的生活、工作和学习造成了诸多困扰,尤其是由雾霾引发的健康问题日益凸显。在雾霾频发期,呼吸道和心血管等疾病的发病率明显升高^[6~8],这让人们越来越重视VOCs所带来的潜在危害以及VOCs的来源等问题。

VOCs所带来的健康问题也引起了国内外许多

学者的重视,李雷等^[9]对广州中心城区环境空气中VOCs进行健康风险评估,结果显示对暴露人群不存在非致癌风险,但苯存在较大的致癌风险;周裕敏等^[10]对北京城乡结合地环境空气中VOCs进行健康风险评估,结果显示非致癌风险值在安全范围内,但苯的致癌指数超过了致癌风险值;国内外对环境大气的研究结论表明,VOCs对环境对人体均

收稿日期: 2016-05-03; 修订日期: 2016-05-30

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201409016, 201309073); 国家自然科学基金重点项目(21337003); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05050200)

作者简介: 刘丹(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气与污染源VOCs的监测分析, E-mail: liudanuf@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zpinghao@rcees.ac.cn

具有潜在危害,且 VOCs 的来源分布具有强烈的地域特征。

为有效对城市挥发性有机物进行污染控制减排,就要对 VOCs 的来源有明确的认识,受体模型是基于受体环境大气 VOCs 的浓度及组成等观测数据来解析大气 VOCs 的来源的一类源解析模型^[11],所以国内外很多学者将受体模型用于区域和城市大气 VOCs 的污染来源解析,主要包括化学质量平衡法(chemical mass balance, CMB)、因子分析法(factor analysis, FA)、正定矩阵因子分析法(positive matrix factor analysis, PMF)等。CMB 模型需要精确的源信息,而源信息存在地区差异,也会随时间改变^[12]。因子分析法要求数据量大,有时解析出的载荷和成分谱为负值,与实际情况不相符。正矩阵因数分解(positive matrix factorization, PMF)受体模型能够同时确定污染源剖面和贡献,而不需要预先知道源成分谱^[13],且限制因子矩阵值为非负,可避免出现无实际意义的负值^[14],所以得到了许多学者的青睐。Sarkhosh 等^[15]利用 PMF 模型对伊朗德黑兰的 VOCs 进行了来源分析,发现 VOCs 有 5 个来源,分别为汽车尾气占 61%,燃油蒸发占 12%,城市天然气占 17%,生物源占 8%,工业溶剂源占 2%。Suwattiga 等^[16]运用 PMF 模型对泰国曼谷环境空气进行了源解析,结果显示曼谷汽油汽车尾气占 21%,柴油车尾气占 2%,燃料挥发 12%,燃油锅炉烟气 22%,溶

剂挥发占 8%,生物质燃料燃烧占 19%,烹饪烟气占 2%,市政废物处置废气占 4%,来源不明的占 7%。由此可见,PMF 受体模型已经成功地运用于挥发性有机物的源解析研究中。

本研究通过对北京冬季供暖后的大气进行连续监测,对雾霾频发期环境大气中的挥发性有机物进行组成特征、浓度水平和健康风险等潜在环境危害的分析并运用 PMF 模型对污染物进行来源解析,以期在环境的规划和管理中有针对性地采取 VOCs 控制措施。

1 材料与方法

1.1 采样点与采样时间的选择

采样点位于中国科学院生态环境研究中心环境生态楼 4 层楼顶,高 18 m。采样点周围无明显污染源,采样点距北五环约 2 km,主要为中高层建筑物,人口密度较大,是一个商业和居民混合区,能够较好地代表城区环境空气中 VOCs 的污染状况。

由于冬季供暖后空气质量会发生明显改变,所以样品采集从 2015 年 11 月 10 日开始,连续监测至 2016 年 1 月 13 日,采样时间均为每天 12:00 及 18:00 左右。期间,共监测到雾霾红色预警 1 次,黄色预警 1 次,蓝色预警 1 次,监测到雾霾天气 16 d。共得到有效样品数 46 个。整个监测期可分为 4 个阶段,以雾霾作为分隔标准,如表 1 所示。

表 1 监测期阶段分隔情况

Table 1 Monitoring period of phase separation

阶段	起始时间	结束时间	空气质量情况
阶段一	2015 年 11 月 19 日	2015 年 12 月 14 日	雾霾期,冬季供暖初期,只在雾霾天气进行采样,期间红色预警 1 次
阶段二	2015 年 12 月 15 日	2015 年 12 月 18 日	非雾霾期,空气质量优良
阶段三	2015 年 12 月 23 日	2016 年 1 月 3 日	雾霾期,期间黄色预警 1 次,蓝色预警 1 次
阶段四	2016 年 1 月 4 日	2016 年 1 月 13 日	非雾霾期,空气质量优良

1.2 主要仪器与试剂

采样装置:不锈钢吸附采样管(Makes 公司,管长 90 mm,外径 6.4 mm),QC-2 型大气采样器(北京市劳动保护研究所)。预处理及分析所用的仪器:固相热脱附仪(Makes UNITY Series 2),6890GC/5973NMSD 联用仪(Agilent 公司)。所用的标准气体:高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),高纯氮气(纯度 $\geq 99.99\%$),EPA TO-15 混合标准气体(Scott 公司),苯系物标气(苯、甲苯、乙苯、丙苯、异丙苯、邻,间,对-二甲苯、邻,间,对-二乙苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯) 10×10^{-6} ,北京海谱气体有限公司生产。

1.3 样品采集和分析方法

采样前,大气采样仪用皂膜流量计校准流量计流量。采集空气样品时在采样管的进气端以聚四氟乙烯管连接一根装填有碘化钾(KI)和无水硫酸钠(Na_2SO_4)的玻璃管,采样管另一端与采样器相连,调整距楼顶地平面高度 1.5 m 左右。碘化钾是用来吸收大气中的臭氧,降低 O_3 的干扰^[17],无水硫酸钠用来吸收采样气流中的水分^[18,19]。无水硫酸钠事先在 550℃灼烧 4 h,冷却后放置在干燥器内保存备用。采样完毕,将采样管用聚四氟乙烯套管密封,铝箔包裹,再用密封袋密封,带回实验室分析测定。不及时处理的,放入 4℃冰箱存放,存放时间不超过 3

d. 记录采样流量、时间、温度、湿度等数据。

Markes 热脱附仪条件: 采样管在室温下用高纯氮气(99.999%)作载气,流量 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 吹扫 2 min. 聚焦冷阱温度保持 -3°C , 加热采样管至 270°C , 热脱附解析样品 3 min, 流量 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 将待测组分转移到内置冷阱的捕集管中. 加热聚焦冷阱, 以最快速率升温到 300°C , 待测组分脱附并注入气相色谱进行分离, 冷阱脱附时间 3 min, 流量 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

GC/MS 分析条件: 以初始炉温 35°C , 保持 5 min; 然后以 $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 120°C , 最后以 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 220°C , 保留 10 min. 色谱柱为 DB-5 不分流进样. 样品进样体积为 500 μL . 高纯氮气(99.999%)做载气, 柱流量 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 电离方式为电子轰击(EI), 以全扫描(SCAN)模式操作, m/z 扫描范围为 35 ~ 350 u.

定性和定量: 分析实际样品时, 参考标准物质出峰时间和保留时间, 根据未知化合物的质谱图同 NIST05 谱库中标准谱图的匹配度定性. 化合物使用外标定量方法根据色谱峰面积进行定量. 本研究标准曲线采用 5 点绘制, 浓度分为 100×10^{-9} 、 300×10^{-9} 、 500×10^{-9} 、 800×10^{-9} 、 1000×10^{-9} , 每月重新绘制一次, 并将中间一个浓度与标气理论浓度值对比, 各目标物的相对标准偏差均小于 15%, 同

时对每批样品设置实验室空白和各采样点空白, 保证整个实验结果的准确性和精密性。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 的物质组成和浓度特征

2.1.1 VOCs 物质组成

观测期间, 共检出挥发性有机物 200 余种, 并对其中 66 种物质进行了定性定量分析, 包括烷烃 4 种, 苯系物 15 种, 含氧烃 10 种以及卤代烃 37 种, 具体 VOCs 物质名称和归类如表 2 所示.

图 1 是研究区 4 个观测阶段的 VOCs 中主要组分烷烃、含氧烃、卤代烃和苯系物所占的质量分数. 阶段一中烷烃、含氧烃、苯系物和卤代烃的占比分别为 4.29%、24.79%、38.81% 和 32.11%; 在现有定性定量分析的基础上, 阶段二中未检出烷烃, 含氧烃、苯系物和卤代烃的占比分别为 42.75%、34.59% 和 22.66%; 阶段三中各组分的占比分别为 1.57%、32.69%、44.60% 和 21.13%; 阶段四中同样未检出烷烃, 其余各类别占比为 41.20%、33.04% 和 25.75%. 由上述数据可得, 4 个阶段中, 处于雾霾期的阶段二、四各类 VOCs 占比具有同种占比特征: 含氧烃 > 苯系物 > 卤代烃; 而处于非雾霾期的阶段一和阶段三各类 VOCs 占比特征基本相同: 苯系物 > 含氧烃 > 烷烃.

表 2 检出物质组成

Table 2 Composition of materials detected

化合物种类	具体物质名称
卤代烃	二氯二氟甲烷、二氯四氟乙烷、氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、氯乙烷、三氯氟甲烷、1,1-二氯乙烯、1,1,2-三氯三氟乙烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、顺式-1,2-二氯乙烯、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、顺式-1,3-二氯丙烯、反式-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二溴乙烷、氯苯、1,1,2,2-四氯乙烷、间二氯苯、对二氯苯、邻二氯苯、1,2,4-三氯代苯、六氯-1,3-丁二烯、苯基氯、三溴甲烷、二溴甲烷、反-1,2-二氯乙烯、溴二氯甲烷、溴乙烯、3-氯丙烯
苯系物	苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、4-乙基甲苯、异丙苯、丙苯、间二乙苯、对二乙苯、邻二乙苯
含氧烃	丙酮、乙酸乙酯、4-甲基-2-戊酮、叔丁基甲醚、四氢呋喃、醋酸乙烯酯、1,4-二氧己环、异丙醇、2-丁酮、2-己酮
烷烃	环己烷、正庚烷、正己烷、2,2,4-三甲基戊烷

2.1.2 VOCs 的浓度水平

在 TO-15 及苯系物标气定量的基础上, 确定大气的浓度水平. 在整个观测期间, VOCs 质量浓度的日均值为 $332.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 变化范围为 $64.20 \sim 1016.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中卤代烃 $90.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 苯系物 $166.57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 含氧烃 $74.03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烷烃 $1.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 所占比例依次是: 27.11%、50.12%、22.28%、0.49%, 从污染物质量浓度看, 苯系物和卤代烃是本地区大气环境中含量最高的挥发性有

机物.

4 个阶段 VOCs 质量浓度日均值分别为 461.61 、 208.63 、 374.74 、 $228.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 变化范围分别为 $191.46 \sim 1016.70$ 、 $64.20 \sim 385.04$ 、 $87.94 \sim 592.97$ 、 $69.90 \sim 462.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 阶段二 66 种 VOCs 质量浓度日均值的平均值相比于阶段一的 VOCs 平均浓度水平降低了 54.80%, 阶段三较阶段二升高了 79.62%, 阶段四较阶段三降低了 39.13%. 比较 4 个阶段 VOCs 的日均值变化可知, 4

个阶段的质量浓度日均值的大小关系为：阶段二 < 阶段四 < 阶段三 < 阶段一。图 2 为 4 个阶段 VOCs 质量浓度日均值与各阶段空气质量指数 (AQI) 平均值的对比。经对比表明雾霾期的 VOCs 浓度要明显高于非雾霾期，这也进一步说明了 VOCs 在灰霾等的形成过程中起的重要作用。

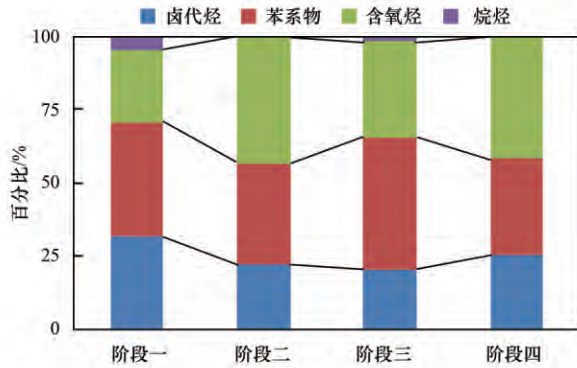


图 1 观测期间各 VOCs 种类的占比变化

Fig. 1 Ratio changes of every VOCs species during the sampling period

各阶段物质浓度排名前 10 的化合物如图 3 所示。除阶段一外，2-己酮均为检出浓度最大的化合物，各阶段中苯系物的浓度都比较高。处于雾霾期的阶段二和阶段四检出的物质组分较多，几乎检出了所有现有的定性定量物质；而非雾霾期的阶段一和阶段三均有物质未检出，且未检出的物质大致相同，有 1,2-二氯丙烷、反-1,3-二氯丙烷、四氯乙烯、二溴氯甲烷、对二甲苯、间二甲苯、1,4-二氧六环、正己烷和正庚烷等。可见，雾霾期大气中的 VOCs 物质组分明显增多，从而表明导致灰霾天气的源排放物质增多，且大气扩散条件较差造成了污染物质的积累。

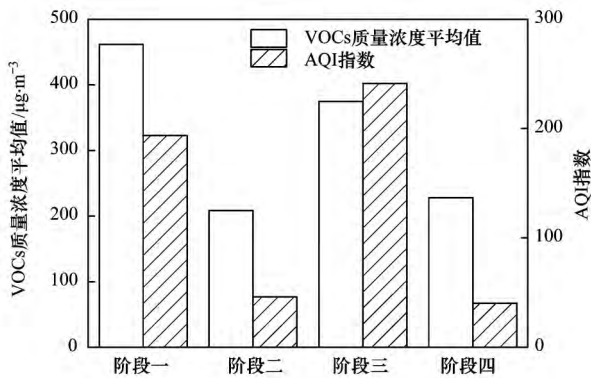


图 2 4 个阶段 VOCs 质量浓度的平均值

Fig. 2 Average daily mass concentrations of VOCs in 4 stages

2.2 VOCs 来源分析

大气中挥发性有机污染物的来源比较复杂，为

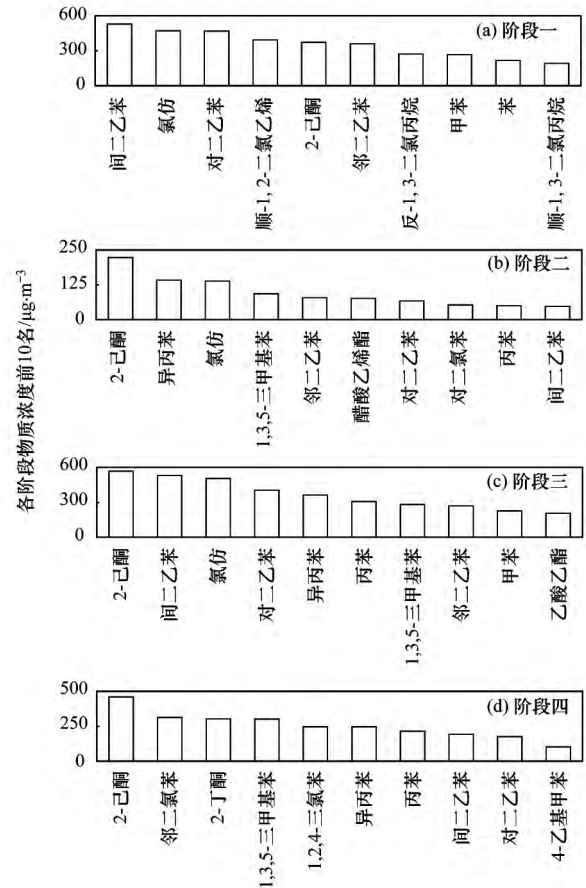


图 3 各阶段物质浓度排名前 10 的化合物

Fig. 3 Top 10 compounds of VOCs concentration in four stages

了有效控制大气 VOCs 污染，就需要了解污染源排放对环境造成的影响，本研究对雾霾期间 4 个阶段大气中比较典型的 37 种 VOCs 进行了 4 因子的 PMF 源解析。

如图 4 所示，阶段一的因子 1 中贡献较大的物种以氯仿、正己烷为主，苯、乙酸乙酯、异丙醇等的贡献也很明显。氯仿可用作脂肪、树脂、橡胶等的溶剂^[20]，乙酸乙酯也主要用作工业的稀释剂和溶剂^[21]，正己烷和苯等有机物也经常用在涂料和其他工业中^[22]，所以因子 1 可认为是溶剂/涂料使用源。因子 2 主要贡献物种为甲苯、乙基苯及间、对二甲苯 (TEX) 等苯系物，烷烃也有一定的贡献。烷烃和单环芳烃是交通排放的主要污染物^[23-25]，且采样时间为交通早晚高峰期，所以因子 2 为机动车尾气排放源。因子 3 的主要物种为二氯丙烷、二氯苯、二溴氯甲烷等卤代化合物。由于采样所处位置位于 2 家科研院所及 4 所高校密集区，且该源只是单一卤代烃较高，所以推测可能来自监测点所在科研单位的氯代烃类溶剂的使用挥发，因此因子 3 定义为

特殊源-科研溶剂使用. 因子4以1,3-二氯丙烯、4-乙基甲苯、三甲苯及二乙基苯等为主. 这些物种均

为工业源排放的 VOCs 特征组分,常来自于制鞋、家具、羽毛类产品、印刷、家居和其它一些工业生

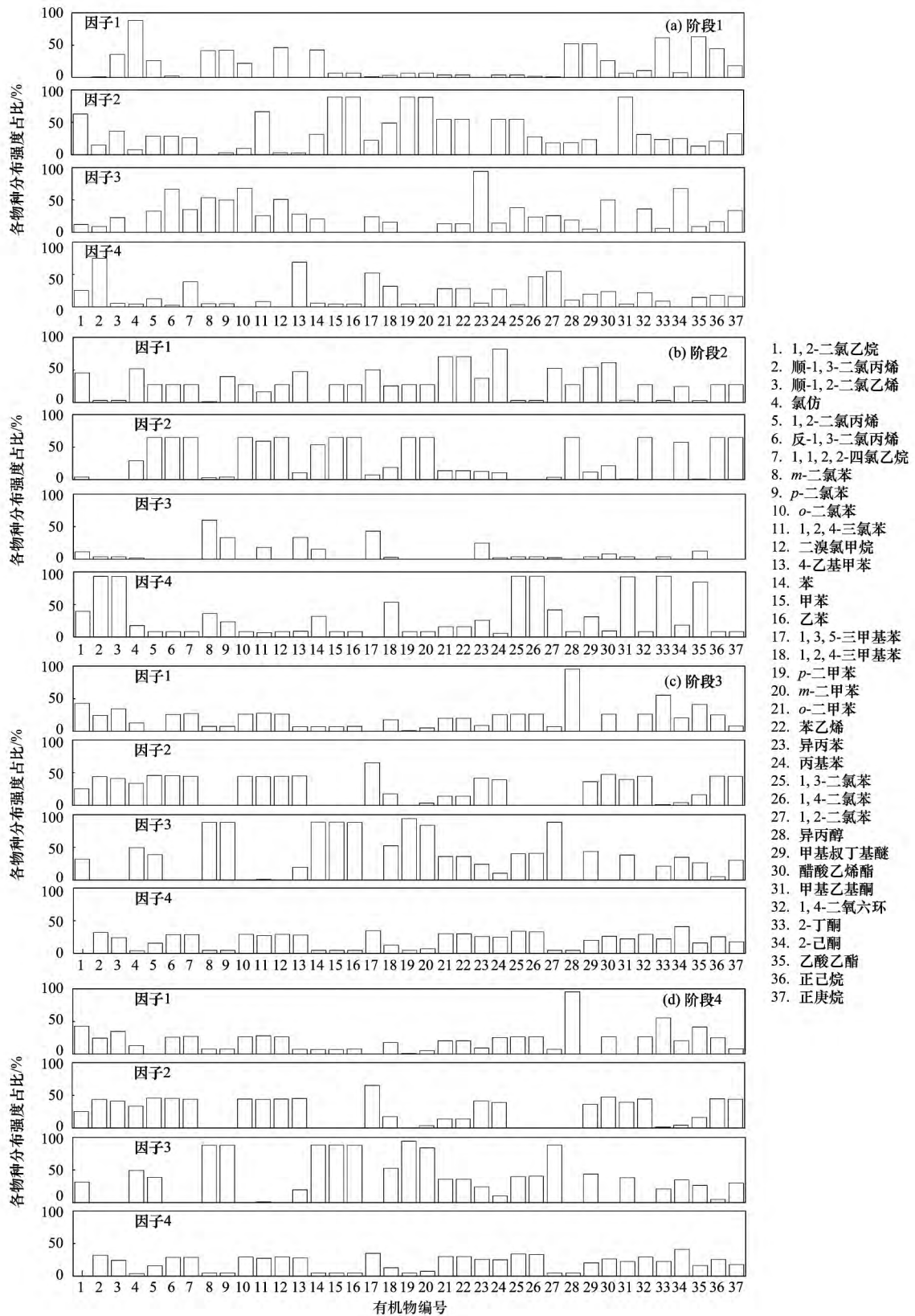


图4 各阶段的 PMF 模型解析结果

Fig. 4 PMF model analytical results at each stage

产过程^[26,27],所以因子4为工业源.图5(a)为阶段一各排放源的贡献率,其中溶剂/涂料使用排放源为19.6%,机动车排放源为32.1%,科研溶剂使用源为23.6%,工业源为24.7%.

阶段二中因子1为工业源,体现在大量的苯系物和含氧烃的贡献;因子2中BTEX、卤代烃和烷烃等的贡献都比较明显,所以认为因子2为机动车尾气排放源;因子3中排放物种不具有典型性,为不确定源;因子4中贡献率较大的1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、2-丁酮等有机污染物经常来自与木制家具制造、印刷、干洗等行业^[10,20,28],所以因子4为溶剂/涂料使用源.阶段二各排放源排放贡献率[见图5(b)]为溶剂/涂料使用排放源为24.5%,机动车排放源为31.2%,工业源为37.2%,不确定

源为7.1%.

阶段三中因子1以异丙醇、2-己酮、乙酸乙酯等为特征污染物,所以因子1为溶剂/涂料使用挥发源;因子2卤代烃单一贡献较大,为科研溶剂使用源;因子3有丰富的BTEX及少量烷烃,故认为是机动车排放源;因子4不具有典型性,为不确定源.阶段三各排放源贡献率[见图5(c)]为溶剂/涂料使用排放源17.7%,机动车排放源26.0%,科研溶剂使用源为35.8%,不确定源为20.4%.

阶段四[见图5(d)]中因子1为溶剂/涂料使用排放源,贡献率为19.1%,因子2为机动车尾气排放源,贡献率为31.1%,因子3和因子4都可能来自家具制造、印刷和其他一些工业生产过程,所以都认为是工业源,贡献率各为25.9%和23.9%.

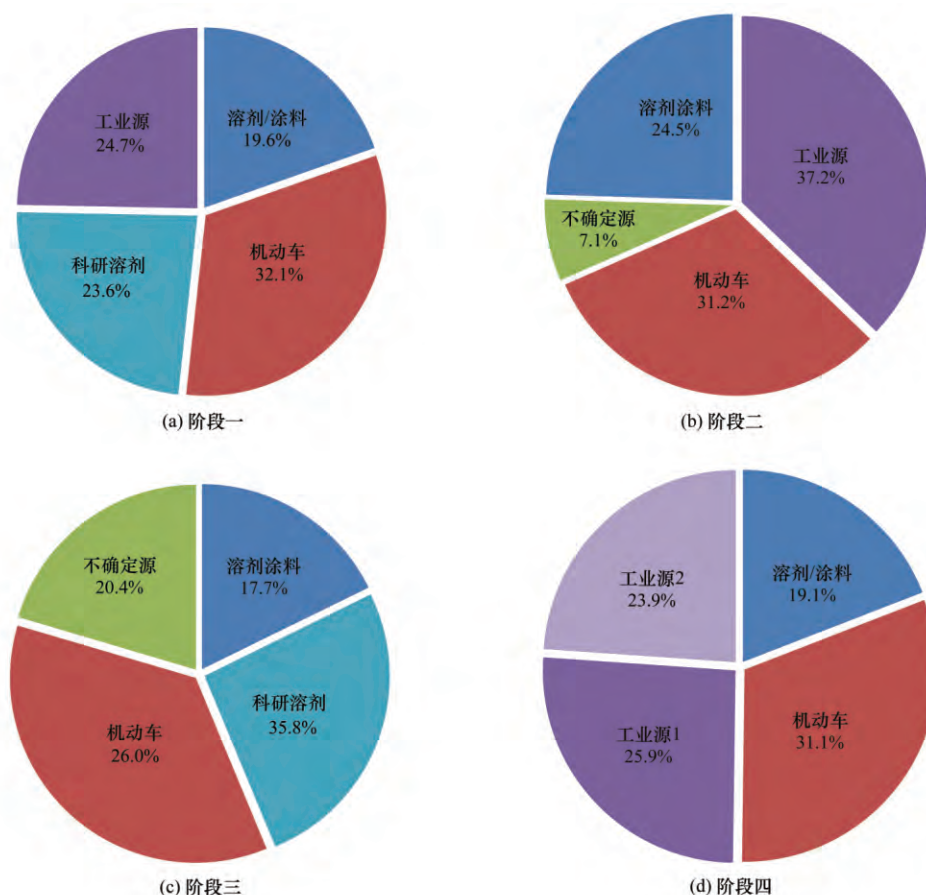


图5 4个阶段的因子贡献率

Fig. 5 Factor contributions in different stage

通过对4个阶段大气污染物的来源解析,发现在非雾霾期(阶段二、四)主要的VOCs贡献因子为机动车尾气排放.采样所处地区存在油漆喷涂、旧家具回收等行业,所以存在一定的溶剂和涂料的使用排放,且占比稳定.阶段四中工业源占比很大,而该地区周围并没有化工相关企业,加之该时间段内

风速较大,且检测出的VOCs浓度不高,所以推测可能来自于其他区域的传送.在雾霾期(阶段一、三)科研溶剂的使用也是污染的来源之一,这是由于该阶段空气常处于静稳状态,不利于污染物的扩散,加之密集的科研单位分布,导致科研溶剂用量增大,从而使科研溶剂使用源的质量浓度占比明显上

升. 所以在进行科学实验的过程中, 要加强关注对尾气的处理.

2.3 健康风险评价

健康风险评价是描述人类暴露于环境危害因素后, 出现不良健康效应的特征, 通常分为致癌风险评价和非致癌风险评价. 美国国家科学院于 1983 年提出健康风险评价四步法, 即危害鉴定 (hazard identification)、剂量-反应关系评价 (dose-response assessment)、暴露评价 (exposure assessment) 和风险特征分析 (risk characterization), 目前该方法已是国际公认的健康风险评价方法^[29]. 根据本研究所检测的 66 种挥发性有机物的浓度及美国 EPA 有毒有害污染物名单, 选取 22 种污染物进行健康风险的评价. 本研究所采用的评价方法见文献 [10].

由表 3、表 4 可以看出, 阶段一和阶段三各污染物的 CDI 值及非致癌与致癌风险指数明显偏高. 阶段一至四的非致癌风险指数变化范围分别为 $4.21 \times 10^{-4} \sim 1.80$ 、 $7.34 \times 10^{-5} \sim 2.18 \times 10^{-1}$ 、 $1.90 \times$

$10^{-5} \sim 5.43 \times 10^{-1}$ 和 $8.04 \times 10^{-5} \sim 1.82 \times 10^{-1}$. 对于非致癌风险, 当风险指数未超过 1 时, 不会对人体造成明显伤害, 但在阶段一中顺-1,2-二氯乙烯明显超过了这一限制, 而在其他阶段该化合物的风险指数也很高. 顺-1,2-二氯乙烯用于配制清漆和橡胶溶液等, 这与该地区存在油漆喷涂、旧家具回收等行业有关, 需引起重视. 对于致癌风险, EPA 指出一般人可接受的致癌风险上限为 1×10^{-6} , 美国职业安全与健康署 (OSHA) 建议可接受的致癌风险为 1×10^{-3} . 由表 4 可以看出, 4 个阶段中 1,2-二氯乙烷、苯、顺-1,3-二氯乙烯、反-1,3-二氯乙烯、四氯乙烯、1,4-二氧六环等物质均超过了 EPA 给出的风险限值, 说明冬季有利于这些污染物的产生且不利于扩散, 同时也增大了人体的长期日摄入量. 同时也说明了雾霾对人体的健康产生了明显影响, 长期暴露易对暴露人群健康造成危害, 存在较大的致癌风险, 需采取一定的措施控制污染物的排放, 确保区域内居民的身体健

表 3 各阶段挥发性有机污染物长期日摄入量

Table 3 Chronic daily intake (CDI) of VOCs in different stages

污染物	长期日摄入量/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$			
	阶段一	阶段二	阶段三	阶段四
1,2-二氯乙烷	1.31×10^{-3}	1.87×10^{-4}	1.07×10^{-3}	9.43×10^{-5}
苯	1.99×10^{-3}	6.68×10^{-4}	1.39×10^{-3}	—
顺-1,3-二氯乙烯	1.76×10^{-3}	4.35×10^{-4}	2.21×10^{-4}	3.09×10^{-4}
反-1,3-二氯乙烯	2.50×10^{-3}	—	2.69×10^{-4}	—
四氯乙烯	1.11×10^{-3}	—	9.44×10^{-4}	—
1,4-二氧六环	5.50×10^{-5}	—	—	—
甲苯	2.44×10^{-3}	—	1.78×10^{-3}	—
乙苯	1.46×10^{-3}	—	5.43×10^{-4}	8.04×10^{-6}
异丙苯	1.36×10^{-3}	2.24×10^{-3}	2.86×10^{-3}	1.81×10^{-3}
对二甲苯	1.02×10^{-3}	—	2.21×10^{-4}	—
间二甲苯	8.26×10^{-4}	—	1.31×10^{-4}	—
邻二甲苯	7.89×10^{-4}	1.92×10^{-4}	6.00×10^{-4}	3.40×10^{-4}
苯乙烯	7.74×10^{-4}	1.88×10^{-4}	5.87×10^{-4}	3.33×10^{-4}
对二氯苯	9.97×10^{-4}	8.35×10^{-4}	6.78×10^{-4}	6.40×10^{-4}
邻二氯苯	1.58×10^{-4}	—	—	2.30×10^{-3}
1,2,4-三氯苯	2.05×10^{-4}	1.93×10^{-4}	1.24×10^{-4}	1.82×10^{-3}
氯仿	4.33×10^{-3}	2.18×10^{-3}	3.97×10^{-3}	6.48×10^{-4}
1,2-二氯丙烷	2.78×10^{-4}	—	4.98×10^{-5}	—
顺-1,2-二氯乙烯	3.61×10^{-3}	3.53×10^{-4}	1.09×10^{-3}	—
乙酸乙酯	1.40×10^{-3}	4.05×10^{-4}	1.63×10^{-3}	3.43×10^{-4}
2-丁酮	1.67×10^{-3}	4.40×10^{-5}	2.53×10^{-4}	2.23×10^{-3}
正己烷	2.95×10^{-4}	—	1.33×10^{-5}	—

3 结论

(1) 采样地区观测期间内 66 种 VOCs 质量浓度日均值的范围为 $64.20 \sim 1016.70 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 4 个阶

段的日平均值大小关系为: 阶段二 < 阶段四 < 阶段三 < 阶段一. 阶段二、四各类 VOCs 占比具有同种比例特征: 含氧烃 > 苯系物 > 卤代烃 > 烷烃; 阶段一和阶段三各类 VOCs 占比特征基本相同: 苯系物

表 4 各阶段健康风险评估

Table 4 Health risk assessment of different stages

污染物	非致癌风险				致癌风险			
	阶段一	阶段二	阶段三	阶段四	阶段一	阶段二	阶段三	阶段四
1,2-二氯乙烷					1.19×10^{-4}	1.70×10^{-5}	9.73×10^{-5}	8.58×10^{-6}
苯	4.98×10^{-1}	1.67×10^{-1}	3.48×10^{-1}	—	6.97×10^{-5}	2.34×10^{-5}	4.88×10^{-5}	—
顺-1,3-二氯乙烯	5.86×10^{-2}	1.45×10^{-2}	7.37×10^{-3}	1.03×10^{-2}	1.76×10^{-4}	4.35×10^{-5}	2.21×10^{-5}	3.09×10^{-5}
反-1,3-二氯乙烯	8.34×10^{-2}	—	8.97×10^{-3}	—	2.50×10^{-4}	—	2.69×10^{-5}	—
四氯乙烯	1.84×10^{-1}	—	1.57×10^{-1}	—	2.32×10^{-6}	—	1.98×10^{-6}	—
1,4-二氧六环	1.83×10^{-3}	—	—	—	5.50×10^{-6}	—	—	—
甲苯	3.05×10^{-2}	—	2.23×10^{-2}	—				
乙苯	1.46×10^{-2}	—	5.43×10^{-3}	8.04×10^{-5}				
异丙苯	1.36×10^{-2}	2.24×10^{-2}	2.86×10^{-2}	1.81×10^{-2}				
对二甲苯	5.12×10^{-3}	—	1.11×10^{-3}	—				
间二甲苯	4.13×10^{-3}	—	6.56×10^{-4}	—				
邻二甲苯	3.94×10^{-3}	9.58×10^{-4}	3.00×10^{-3}	1.70×10^{-3}				
苯乙烯	3.87×10^{-3}	9.38×10^{-4}	2.94×10^{-3}	1.66×10^{-3}				
对二氯苯	1.25×10^{-3}	1.04×10^{-3}	8.48×10^{-4}	7.99×10^{-4}				
邻二氯苯	1.76×10^{-3}	—	—	2.56×10^{-2}				
1,2,4-三氯苯	2.05×10^{-2}	1.93×10^{-2}	1.24×10^{-2}	1.82×10^{-1}				
氯仿	4.33×10^{-1}	2.18×10^{-1}	3.97×10^{-1}	6.48×10^{-2}				
1,2-二氯丙烷	6.94×10^{-2}	—	1.25×10^{-2}	—				
顺-1,2-二氯乙烯	1.80×10^0	1.77×10^{-1}	5.43×10^{-1}	—				
乙酸乙酯	1.56×10^{-3}	4.50×10^{-4}	1.81×10^{-3}	3.81×10^{-4}				
2-丁酮	2.79×10^{-3}	7.34×10^{-5}	4.22×10^{-4}	3.72×10^{-3}				
正己烷	4.21×10^{-4}	—	1.90×10^{-5}	—				

> 含氧烃 > 烷烃。

(2) 通过对污染物进行 PMF 模型源解析,发现导致该地区冬季雾霾的主要污染物排放源为溶剂/涂料使用及与机动车尾气排放。得出各阶段的污染来源情况如下: 阶段一溶剂/涂料使用排放源 19.6%, 机动车排放源 32.1%, 科研溶剂使用源 23.6%, 工业源 24.7%; 阶段二溶剂/涂料使用排放源 24.5%, 机动车排放源 31.2%, 工业源 37.2%, 不确定源 7.1%; 阶段三溶剂/涂料使用排放源为 17.7%, 机动车排放源 26.0%, 科研溶剂使用源 35.8%, 不确定源 20.4%; 阶段四溶剂/涂料使用排放源 19.1%, 机动车尾气排放源 31.1%, 工业源各为 25.9% 和 23.9%。

(3) 对于非致癌风险,各阶段中顺-1,2-二氯乙烯的指数明显偏高,与该地区存在油漆喷涂、旧家具回收等行业有关。对于致癌风险四个阶段中 1,2-二氯乙烷、苯、顺-1,3-二氯乙烯、反-1,3-二氯乙烯、四氯乙烯、1,4-二氧六环等物质均超过了 EPA 给出的风险限值,说明在冬季雾霾期大气存在较大的致癌风险,应当采取措施。

参考文献:

[1] Hatfield M L, Huff Hartz K E. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(13): 2211-2219.

[2] Zhao Y L, Hennigan C J, May A A, *et al.* Intermediate-volatility organic compounds: a large source of secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(23): 13743-13750.

[3] Hung-Lung C, Jiun-Horng T, Shih-Yu C, *et al.* VOC concentration profiles in an ozone non-attainment area: a case study in an urban and industrial complex metropolplex in southern Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(9): 1848-1860.

[4] McNeill V F. Aqueous organic chemistry in the atmosphere: sources and chemical processing of organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1237-1244.

[5] Millet D B, Baasandorj M, Hu L, *et al.* Nighttime chemistry and morning isoprene can drive urban ozone downwind of a major deciduous forest [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(8): 4335-4342.

[6] Afroz R, Hassan M N, Ibrahim N A. Review of air pollution and health impacts in Malaysia [J]. *Environmental Research*, 2003, **92**(2): 71-77.

[7] Li M N, Zhang L L. Haze in China: current and future challenges [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **189**: 85-86.

[8] Bigazzi A Y, Figliozzi M A, Luo W T, *et al.* Breath biomarkers to measure uptake of volatile organic compounds by bicyclists [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(10): 5357-5363.

[9] 李雷,李红,王学中,等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4558-4564.

Li L, Li H, Wang X Z, *et al.* Pollution characteristics and

- health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4558-4564.
- [10] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds in urban-rural juncture belt area [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [11] Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, **37**(1): 23-35.
- [12] Clarke K, Redon N, Romain A, *et al.* Chemical mass balance model applied to an olfactory annoyance problematic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(20): 12118-12125.
- [13] 郑玫, 张延君, 闫才青, 等. 中国 PM_{2.5} 来源解析方法综述 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2014, **50**(6): 1141-1154.
Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, *et al.* Review of PM_{2.5} source apportionment methods in China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2014, **50**(6): 1141-1154.
- [14] Hopke P K. Recent developments in receptor modeling [J]. *Journal of Chemometrics*, 2003, **17**(5): 255-265.
- [15] Sarkhosh M, Mahvi A H, Yunesian M, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds in Tehran, Iran [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, **90**(4): 440-445.
- [16] Suwattiga P, Limpaseni W. Seasonal source apportionment of volatile organic compounds in Bangkok ambient air [J]. *Science Asia*, 2005, **31**(4): 395-401.
- [17] Helmig D. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(21): 3635-3651.
- [18] Srivastava A, Joseph A E, Patil S, *et al.* Air toxics in ambient air of Delhi [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(1): 59-71.
- [19] Baldasano J M, Delgado R, Calbó J. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(3): 405-412.
- [20] 南淑清, 梁晶, 张丹, 等. 郑州市环境空气中 VOCs 的空间分布及源解析 [J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(3): 119-124.
Nan S Q, Liang J, Zhang D, *et al.* VOCs in ambient air of Zhengzhou city: spatial distribution and source apportionment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(3): 119-124.
- [21] Wei W, Cheng S Y, Li G H, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 358-366.
- [22] 杨辉, 朱彬, 高晋徽, 等. 南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
Yang H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Source apportionment of VOCs in the northern suburb of Nanjing in summer [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4519-4528.
- [23] Wu F K, Yu Y, Sun J, *et al.* Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **548-549**: 347-359.
- [24] Cao X Y, Yao Z L, Shen X B, *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 146-155.
- [25] Bolden A L, Kwiatkowski C F, Colborn T. New look at BTEX: are ambient levels a problem? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(9): 5261-5276.
- [26] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**(D11): D11304.
- [27] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [28] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3560-3565.
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Pollution and source of atmospheric volatile organic compounds in urban-rural juncture belt area in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3560-3565.
- [29] 化勇鹏. 污染场地健康风险评价及确定修复目标的方法研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2012. 10-11.
Hua Y P. A study of health risk assessment on contaminated sites and method of remediation goal calculation in China [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012. 10-11.