

张力元,张亚楠,钟佳浩,等.铜川市新区大气挥发性有机物季节性来源解析[J].中国环境科学,2025,45(1):93-102.

Zhang L Y, Zhang Y N, Zhong J H, et al. Seasonal source analysis of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in Tongchuan high-tech industrial development zone [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):93-102.

铜川市新区大气挥发性有机物季节性来源解析

张力元^{1*},张亚楠¹,钟佳浩¹,郭巍²,张月^{1,2},王鉴月³,吴维鹏¹,薄雅楠¹(1.长安大学水利与环境学院,陕西西安710064; 2.陕西省环境科学研究院,陕西西安710061; 3.兵器工业卫生研究所,陕西西安710065)

摘要:以汾渭平原中小城市铜川市为研究对象,采用在线监测的方法测定铜川市高新技术产业开发区大气环境VOCs组分浓度(共计115种),梳理分析高新技术产业开发区大气VOCs污染时间序列与季节性变化特征,运用PMF模型解析VOCs的主要来源,利用最大增量反应活性(MIR)法量化VOCs的臭氧生成潜势(OFP),并计算毒性VOCs的危害指数(HI)和终生癌症风险(LCR)。结果表明,监测期间铜川市高新技术产业开发区春、夏和冬季 ϕ (TVOCs)均值分别为 $(69.03 \pm 47.48) \times 10^{-9}$ 、 $(92.66 \pm 37.54) \times 10^{-9}$ 和 $(134.90 \pm 74.58) \times 10^{-9}$,各季节排名前三的组分表现一致(烷烃>烯烃>芳香烃)。PMF源解析结果显示,铜川市高新技术产业开发区大气VOCs来源以化工企业、机动车、燃烧排放为主(贡献均超过20%),但存在显著的季节性特征。OFP评估结果表明,OVOCs是各季节贡献最大的组分,主要贡献物种为乙醇、乙醛和乙烯等。春、夏和冬季VOCs经呼吸摄入致癌风险为 $1.57 \times 10^{-5} \sim 8.42 \times 10^{-5}$,非致癌风险均高于可接受水平(HI>1),表明此环境中的暴露人群存在轻微致癌和非致癌健康风险。其中,丙烯醛危害指数尤其突出(HI>1)。

关键词:铜川市高新技术产业开发区;挥发性有机物(VOCs);组分分析;来源解析;健康风险评估

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0093-10

Seasonal source analysis of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) in Tongchuan high-tech industrial development zone. ZHANG Li-yuan^{1*}, ZHANG Ya-nan¹, ZHONG Jia-hao¹, GUO Wei², ZHANG Yue¹, WANG Jian-yue³, WU Wei-peng¹, BO Ya-nan¹ (1.School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2.Shaanxi Provincial Academy of Environmental Science, Xi'an 710061, China; 3.Institute of Industrial Hygiene of Ordnance Industry, Xi'an 710065, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 93~102

Abstract: This study aims to investigate the VOCs pollution characteristics in the high-tech industrial zone of Tongchuan City, a medium-sized city in the Fenwei Plain, by using online monitoring methods to measure the concentration of environmental VOCs components (a total of 115 species) in the atmosphere of the Tongchuan High-tech Industrial Development Zone, thereby obtaining a high-resolution time series and seasonal variation patterns of atmospheric VOCs. The Positive Matrix Factorization (PMF) model was utilized to identify the primary sources of VOCs, and the Maximum Incremental Reactivity (MIR) method was applied to quantify the Ozone Formation Potential (OFP) of VOCs. Furthermore, the Hazard Index (HI) and Lifetime Cancer Risk (LCR) of toxic VOCs were calculated. The findings revealed that during the monitoring period, the average values of ϕ (TVOCs) in spring, summer, and winter were respectively $(69.03 \pm 47.48) \times 10^{-9}$, $(92.66 \pm 37.54) \times 10^{-9}$, and $(134.90 \pm 74.58) \times 10^{-9}$, with the top three components in each season being consistent (alkanes > alkenes > aromatics). PMF source apportionment results indicated that the sources of atmospheric VOCs in the development zone were primarily from chemical companies, motor vehicles, and combustion emissions (each contributing over 20%). OFP assessment outcomes revealed that OVOCs were the major contributing components in all seasons, with ethanol, acetaldehyde, and ethylene being the primary species. Health risk assessments indicated that the HI in spring, summer, and winter all exceeded acceptable levels (HI > 1), suggesting non-carcinogenic health risks to the exposed population. Acrolein, in particular, had a notably high hazard index, exceeding 1 in all seasons. The lifetime cancer risks in spring, summer, and winter were 1.68×10^{-5} , 1.57×10^{-5} , and 8.42×10^{-5} , respectively, indicating a slight carcinogenic risk in all seasons.

Key words: Tongchuan high-tech industrial development zone; volatile organic compounds (VOCs); component analysis; source analysis; health risk assessment

收稿日期: 2024-06-01

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(42207130);细颗粒物与臭氧污染协同防控“一市一策”驻点跟踪研究项目(DQGG202144);西安市创新能力强基计划-社会发展科技创新示范项目(21SFSF0002);中央高校基本科研业务费项目(长安大学)(300102293203)

* 责任作者, 副教授, zly2017@chd.edu.cn

挥发性有机物(VOCs)是形成臭氧(O₃)和二次有机气溶胶等二次污染物的协同防控的关键污染物^[1-2].在细颗粒物(PM_{2.5})浓度逐年下降的背景下,臭氧浓度不降反升,2022年全国臭氧超标的城市达92个(27.1%),O₃污染治理迫在眉睫^[3].VOCs的来源复杂多样,机动车排放、溶剂使用、燃料燃烧、工业排放、植物排放等都会产生VOCs^[4-6].长时间暴露在一定浓度的毒性VOCs环境中会导致人体呼吸、消化和神经系统等疾病,部分VOCs还存在致癌风险^[7-8].鉴于VOCs种类繁多、各物种光化学反应活性差异大及来源广泛,研究VOCs污染特征和来源成为学者们研究的热点.

目前国内关于VOCs的监测和研究主要集中在京津冀、珠三角和成渝等中心城市或重点区域.北京市城区夏季和秋季大气VOCs主要组分为烷烃、含氧挥发性有机物(OVOCs)和烯烃^[9-10],机动车尾气排放、溶剂使用和燃油蒸发是北京市VOC污染的主要贡献源^[11].珠三角和成都等地的研究表明臭氧污染日OVOCs浓度比非污染日上升幅度最高(63.1%),且城区的污染发生频率和浓度超标值均高于郊区;冬季烷烃占比最大,夏季和秋季含氧(氮)挥发性有机物占比远高于春季和冬季^[12-14].苯的致癌风险均高于安全阈值(10⁻⁶),对人体存在致癌风险^[15].但是,低线城市不同季节VOCs污染特征研究相对较少,因此中小城市VOCs污染特征和来源解析的研究对于该城市防治大气VOCs污染,进行精准治污具有重要意义.

铜川市位于汾渭平原西部,是我国大气污染防治

的重点区域.铜川市高新技术产业开发区是全市政治、经济、文化中心.2022年,铜川市高新技术产业开发区PM_{2.5}年均浓度(39μg/m³)仍高于国家空气质量二级标准,臭氧浓度(160μg/m³)也不断升高^[16],具有明显的季节性污染特征,污染治理形势严峻,但目前对铜川市臭氧和颗粒物污染的重要前体物——VOCs的污染特征、来源与季节性变化的研究相对较少.因此,本文采用长期在线监测方法,分析铜川市大气VOCs组分与来源的季节性变化特征,揭示其对二次反应和人体健康影响较大的关键组分,旨在为解决当地臭氧污染问题和改善空气质量提供支撑.

1 材料与方法

1.1 监测点位与监测时间

VOCs组分在线监测点位于铜川市高新技术产业开发区工业园区内部(108°57'15"E,34°52'22"N),周围无明显遮挡物,北侧紧邻电子商务产业园,东、南两侧紧邻汽车维修监测企业,西侧主要分布以居民区为主,区域涉VOCs工业排放企业27家,年排放量超过104.2t(图1).监测点位西侧距离延西高速约0.9km,距离G210国道约1.2km,车流量较大,其中过境大型运输车辆较多.基于前期研究、监测地区的环境特征以及特定污染物的季节性变化,以及确保环境污染物组分浓度数据具有较高的稳定性和完整性,因此,将监测时间确定为:2022年3月6日~3月15日(春季),2022年6月26日~7月6日(夏季),2023年1月2日~1月14日(冬季).

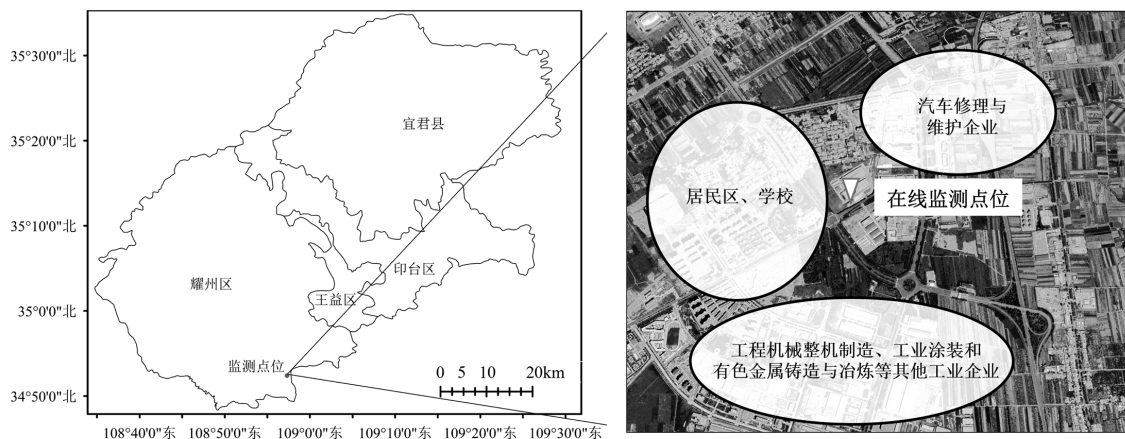


图1 VOCs监测点位示意

Fig 1 Schematic diagram of VOCs monitoring sites

1.2 监测仪器及质控措施

利用一套在线低温冷阱预浓缩和气相色谱质谱联用系统(GC-MS/FID)进行采样和样品分析该系统可以自动采集空气样品并进行在线测量,采样间分辨率为 1h^[17].采样期间严格执行质量控制与保证措施,每日通过分析标准气体进行监测设备单点校准标样,每周对仪器进行日常维护,并定期远程登陆仪器在线监测平台,检查仪器运行分析情况.

采样期间,对所有环境空气样品共定量分析 115 种 VOCs,包括 29 种烷烃、11 种烯烃、1 种炔烃、35 种卤代烃、21 种 OVOCs、1 种硫化物和 17 种芳香烃.

1.3 正定矩阵因子分解模型

正定矩阵因子分解模型(PMF)是一种基于组份的组成或指纹来量化来源对样本的贡献的多元统计分析方法.其基本原理是首先利用权重计算出各化学组分的误差,然后通过最小二乘法来确定出主要污染源及其贡献率.

本研究采用 PMF5.0 对 VOCs 进行来源解析,具体计算如公式(1):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

式中: x_{ij} 为第*i*个物种*j*的含量; g_{ik} 为污染源贡献矩阵*k*源的第*i*个样本; f_{kj} 为因子指纹谱矩阵, e_{ij} 为每个物种的残差; p 为需要解析的因子数.由于物质浓度存在误差及方法检出限的原因,式(1)中存在不确定性,一般采用目标函数(Q)来减少误差和不确定性, Q 计算见公式(2):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

式中: n 和 m 分别表示样品数量和组分数量; u_{ij} 表示第*i*个样品中组分*j*的不确定度,可以由误差比例和方法检出限确定.当物种中 VOCs 浓度高于检出限(MDL)时,采用公式(3)计算 u_{ij} ;当其低于 MDL 时, u_{ij} 采用公式(4)计算.

当各样品的含量大于相应的 MDL 时:

$$u_{ij} = \sqrt{(EF \times c)^2 + (0.5 \times MDL)^2} \quad (3)$$

PMF 模型需要输入不同属性的不确定性,当

各样品的含量小于或等于相应的方法检出限(MDL)时:

$$u_{ij} = \frac{5}{6} \times MDL \quad (4)$$

式中: c 为样品浓度; EF 为样品误差,取经验值 20%^[18].

在 PMF 输入文件中,VOCs 物种的选择有 3 个主要原则:(1)剔除超过 25%数据缺失或者低于 MDL 的 VOCs 物种;(2)剔除活性较高,在大气中较快被分解为其他化合物的 VOCs 物种;(3)剔除环境浓度较低且不是污染源的关键指示剂的 VOCs 物种.基于以上原则,本研究中共选取 39 个 VOCs 物种用于 PMF 源解析.

PMF 模型从 3 个因子递增至 6 个因子进行运行,单个因子运行 20 次,以确保主要物种(>80%)的观测与预测值的相关系数 R^2 超过 0.5.如表 1 所示, Q_i/Q_t 比值随因子数的增加而逐渐升高.当因子数从 3 增加至 4 和 4 增加至 5 时, Q_i/Q_t 增加的比例更大,而当因子数从 5 增加至 6 时, Q_i/Q_t 变化范围均低于 0.1%.因此,将因子数确定为 5.

表 1 PMF 模型不同因子模式下的 Q 值

Table 1 Q values under Different Factor Models of the PMF Model

季节	项目	因子数			
		3	4	5	6
春季	Q_i	3591.6	2862.6	2533.2	2197.5
	Q_t	3608.2	2862.8	2533.8	2198
	Q_i/Q_t	0.9954	0.9999	0.9998	0.9998
夏季	Q_i	5879	5012.6	4264.7	3755.2
	Q_t	6048.7	5034.6	4271.9	3766
	Q_i/Q_t	0.9719	0.9956	0.9983	0.9971
冬季	Q_i	4540.2	3263.2	2346.2	1701.9
	Q_t	4657.3	3326.9	2378.1	1724.2
	Q_i/Q_t	0.9749	0.9809	0.9866	0.9871

1.4 臭氧生成潜势

臭氧生成潜势(OFP)表征不同 VOCs 物种生成臭氧的潜能,是综合衡量 VOCs 物种的反应活性对臭氧生成的指标参数,用来分析不同排放源 VOCs 物种对环境空气中臭氧的潜在贡献,确定重点 VOCs 控制源.本文基于 Carter 提出的最大增量反应活性(MIR)法来计算 OFP 值,该方法考虑了不同的反应机理和 VOCs/ NO_x 比值对臭氧形成的影响^[19].具体公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i \quad (5)$$

$$\text{TOFP} = \sum_{i=1}^n \text{OFP}_i \quad (6)$$

式中: OFP_i 表示第 i 个物种的臭氧生成潜势(ppbv); MIR_i 为第 i 个物种的最大增量反应性系数; $[\text{VOC}]_i$ 为第 i 个物种的浓度(ppbv);TOFP 为测得 VOCs 的臭氧生成潜势总量(ppbv).

1.5 健康风险评价

健康风险评价是对大气污染物作用于特定人群所产生的有害健康效应进行综合定性、定量评估的过程.本研究采用 EPA 提出的针对特定场所吸入途径污染物的健康风险评价方法,通过计算危害指数(HI)和终生致癌风险(LCR)分别评估非致癌和致癌风险,具体的公式如下:

$$\text{EC} = (\text{CA} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}) / \text{AT} \quad (7)$$

式中:EC 为暴露浓度(mg/m^3);CA 为各污染物浓度(mg/m^3);ET 为暴露时间(h/d),取 8h/d;EF 为暴露频率(d/a),取 250d/a;ED 为暴露持续时长(a),取 78.2a^[20];AT 为平均生存时间(h),取 78.2×365×24h.

$$\text{HQ} = \text{EC} / \text{RfC} \quad (8)$$

$$\text{HI} = \sum \text{HQ}_i \quad (9)$$

式中:HQ 为单一污染物的危害商值,无量纲;RfC 为污染参考浓度(mg/m^3);HI 为危害指数,表示多种污染物危害商值之和.当 $\text{HI} > 1$ 时,表明人群暴露在此环境中存在非致癌风险^[20].

$$\text{LCR} = \text{EC} \times \text{IUR} \quad (10)$$

式中:LCR 为终生致癌风险值,无量纲;IUR 为单位吸入风险(m^3/mg).

本研究采用以下致癌风险评估分类:(1)当 $\text{LCR} \leq 10^{-6}$ 时,表示此环境中的致癌风险可以忽略;当 $10^{-6} < \text{LCR} \leq 10^{-4}$ 时,表示存在轻微致癌风险;当 $10^{-4} < \text{LCR} < 10^{-3}$ 时,表示存在中度致癌风险;当 $\text{LCR} \geq 10^{-3}$ 时,表示存在显著的致癌风险^[21].

本研究通过 EPA 综合风险信息信息系统获取 RfC 和 IUR 值.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度污染季节性变化特征

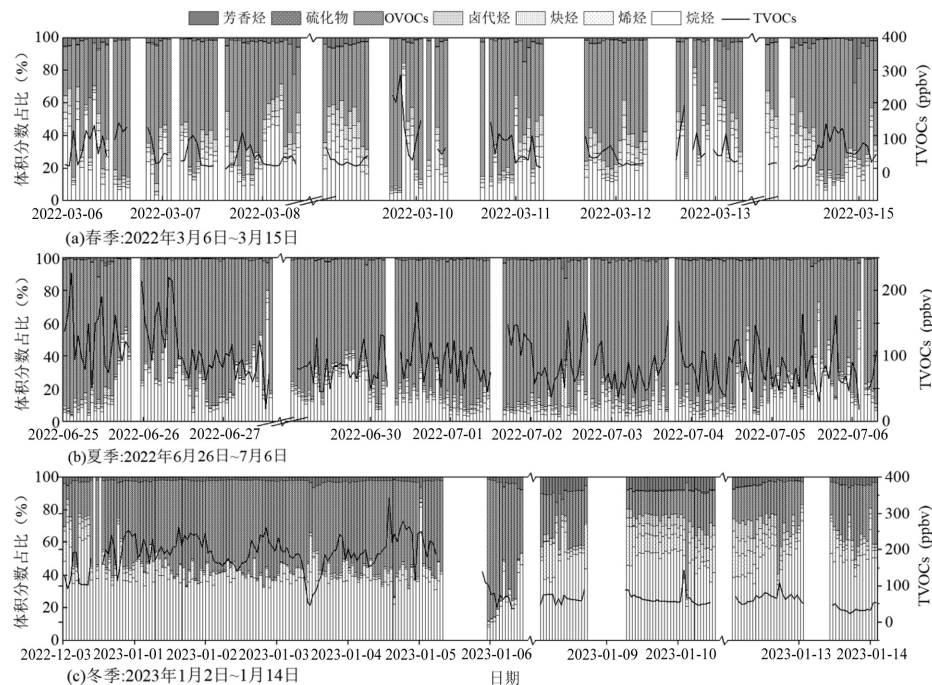


图2 不同季节 VOCs 各组分占比

Fig 2 Proportional composition of VOCs by component in different seasons

春、夏和冬季监测期间 TVOCs 体积分数均值分别为 $(69.03 \pm 47.48) \times 10^{-9}$ 、 $(92.66 \pm 37.54) \times 10^{-9}$ 、 $(134.90 \pm 74.58) \times 10^{-9}$.不同季节 VOCs 组分占比变化

明显(如图 2 所示),其中,春、夏和冬季烷烃的体积分数占比分别为 21.39%、15.51%、40.11%;烯烃占比分别为 3.72%、2.66%、5.88%;炔烃占比分别为

2.39%、0.85%、1.10%;卤代烃占比分别为 3.60%、1.78%、1.83%;芳香烃占比分别为 2.87%、1.10%、2.88%。不同季节组分占比排序基本一致,表现为:烷烃>烯烃>芳香烃。硫化物浓度变化较小,浓度占比分别为 0.19%、0.11%、0.07%。值得注意的是,各季节 VOCs 中主要成分均为 OVOCs, OVOCs 与 TVOCs 的变化趋势具有较高的一致性,其浓度占比分别为 65.85%、77.97%、48.18%,表明 OVOCs 极可能是影响 TVOCs 变化的主要成分。春、夏两季的 OVOCs 占比均高于冬季,此现象是由于春、夏季温度及辐射

强度较高,大气光氧化反应较强,油气源、植物源等一次源的挥发排放和二次氧化转化的生成贡献较大所导致。

研究区域内春、夏和冬季体积分数前 10 的物种如表 2 所示,各季节前 10 种主要贡献物种对 TVOCs 的贡献率总和均超过 80%(89.74%、93.31%和 95.75%)。各季节关键组分基本一致,主要贡献物种为 C2-C5 烷烃、乙醇、乙醛等,表明研究区域内大气环境受油气挥发和机动车尾气、化工企业排放等影响明显。

表 2 不同季节 VOCs 主要贡献物种

Table 2 Main contributing species of VOCs in different seasons

季节	体积分数前十的物种
春季	乙醇、乙烷、丙烷、丙酮、乙醛、正丁烷、乙烯、乙炔、异丁烷、甲苯
夏季	乙醇、乙烷、丙烷、丙酮、正丁烷、乙醛、乙烯、乙炔、异戊烷、异丁烷
冬季	乙醛、正丁烷、丙烷、乙烷、甲基叔丁基醚、乙醇、异丁烷、乙烯、异戊烷、正戊烷

铜川市高新技术产业开发区 VOCs 组成与国内其他城市比较数据见表 3。铜川市高新技术产业开发区 VOCs 浓度春、夏季低于湛江市等地,冬季显著高于列表中的其他城市。从组分特征来看,铜川市春季和夏季各组分占比相似,各季节 OVOCs 占比均明显高于湛江、芜湖和郑州等地,烷烃、烯烃和卤代烃均明显低于其他城市。这可能与化学分析方法或不同城市的气象条件、能源结构与产业结构的差异有关^[22]。

2.2 PMF 来源解析

PMF 解析结果中各季节各因子的物种贡献率如图 3。据此判别每个因子所代表的污染源,如下所述。

异戊二烯是植物排放的重要特征物^[29-30],因此将

异戊二烯贡献较高的因子识别为天然源。一些常绿植物和冬季仍然具有生物活性的植物可以在较低温度下继续释放一定量的异戊二烯和其他 VOCs。相对于生长旺盛的春夏季节,异戊二烯冬季排放量通常较小。

有研究表明 C8-C10 的长链烷烃来源于柴油车尾气^[31],戊烷、甲基环戊烷是汽油挥发的特征标志物种^[32],乙烷、丙烷、丁烷等短链烷烃是汽油内燃机燃烧产物^[12,33],因此识别此类成分贡献较高的特征因子为机动车排放源。在因子中贡献率较高的成分为苯系物,包括甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、苯乙烯等,这类苯系物是沥青、油漆和涂料使用行业常见的排放物种,因此将该因子归为溶剂使用源^[2,4]。

表 3 铜川市 VOCs 组成与国内其他城市比较

Table 3 Comparison of VOC composition in Tongchuan with other cities in China

监测地点	监测时间	TVOCs ($\times 10^{-9}$)	物种 数量	占比(%)							数据来源
				烷烃	烯烃	炔烃	卤代烃	OVOCs	硫化物	芳香烃	
铜川	2022 年 3 月	69.03 ± 47.48	115	21.39	3.72	2.39	3.60	65.85	0.19	2.87	本研究
	2022 年 6~7 月	92.66 ± 37.54	115	15.51	2.66	0.85	1.78	77.97	0.11	1.10	
	2023 年 1 月	134.90 ± 74.58	115	40.11	5.88	1.10	1.83	48.18	0.07	2.88	
湛江市	2018 年 5~6 月	127.5	101	36	7	0.78	2.42	52	/	1.61	[23]
上海市北部某汽车工业园	2019 年	26.5	79	50.2	9.8	6.8	10.8	/	/	22.4	[24]
芜湖市	2018 年 9 月~ 2019 年 8 月	27.86 ± 0.06	62	41.14	7.58	/	7.51	17.45	/	26.32	[25]
杭州市(光化学污染期间)	2018 年 9 月	59.5 ± 19.8	122	22.18	3.36	2.52	13.95	49.75	/	8.24	[26]
南京工业区	2018 年 9~10 月	64.3 ± 45.6	82	33	7	2	22	22	1	13	[27]
郑州市	2018 年 4 月	30.66 ± 13.60	103	35.3	5.2	/	24.1	25.3	/	10.0	[28]

注:“/”表示暂无相关数据。

丙酮、乙烯、丙烯和苯系物等是有机化工生产过程中的特征物种,卤代烃是工业卤代烃排放的重

要特征物种,最后识别以上物种贡献较高的因子为化工企业排放源^[34].

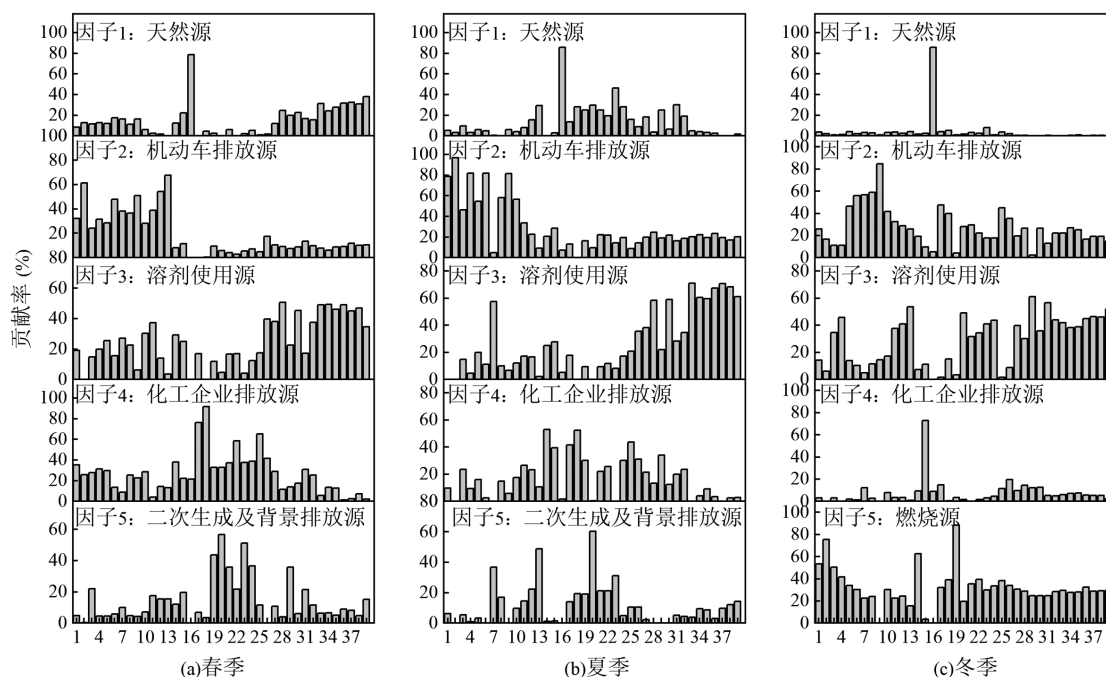


图3 铜川市各季节 VOCs 来源解析

Fig 3 Seasonal source apportionment of VOCs in Tongchuan

横坐标物种依次为:1.乙烷、2.丙烷、3.异戊烷、4.正戊烷、5.3-甲基戊烷、6.甲基环戊烷、7.2,2,4-三甲基戊烷、8.正庚烷、9.甲基环己烷、10.正辛烷、11.正癸烷、12.正十一烷、13.正十二烷、14.乙烯、15.丙烯、16.异戊二烯、17.1,2-二氯乙烷、18.氯苯、19.乙醛、20.正丁醛、21.丙醛、22.丙酮、23.2-己酮、24.苯甲醛、25.苯、26.甲苯、27.乙苯、28.间/对-二甲苯、29.苯乙烯、30.邻-二甲苯、31.异丙苯、32.正丙苯、33.间-乙基甲苯、34.对-乙基甲苯、35.1,3,5-三甲苯、36.邻-乙基甲苯、37.1,2,4-三甲苯、38.1,2,3-三甲苯、39.对-二乙苯

二次生成是春、夏季羰基化合物的主要来源,本研究将羰基化合物的贡献率较高,以及苯乙烯、正十二烷和 2,2,4-三甲基戊烷等较为混合的物种贡献较高的此类特征因子,识别为二次生成及背景排放源^[35-36].

C2-C3 烯烃、烷烃、芳香烃和 OVOCs^[37-38]是煤炭燃烧的主要排放物种,因此识别此类成分贡献较高的特征因子为燃烧源。

各季节 VOCs 源解析贡献结果如图 4 所示.结果表明,铜川市高新技术产业开发区各季节 VOCs 的最大贡献源明显不同,春、夏和冬季分别为化工企业排放源(26.85%)、机动车排放源(29.89%)和燃烧源(31.96%),表明当前铜川市高新技术产业开发区大气 VOCs 来源以化工企业、机动车、燃烧排放为主,这与研究区域产业分布特征及机动车保有量不断增长现状相符.研究区域范围内分布有焦化、水泥、工程机械整机制造、工业涂装等重点行业和汽

车修理与维护、医疗器械生产加工等大量高排放工业企业,对周边大气环境的影响不容忽视。

各季节 VOCs 源解析结果显示(图 4),不同类型排放源的贡献季节变化明显.溶剂使用源和移动源基本保持稳定,各季节贡献占比分别为 24.67%~29.01%和 18.98%~29.89%,两者也是铜川市最为突出的贡献源.研究区域机动车保有密度较高,且监测点位东侧国道和高速公路重型柴油货车车流频繁,油气挥发和尾气 VOCs 排放量大.化工企业源则受到产能周期的影响,季节性变化较大,春季和夏季生产旺季贡献达 26.85%和 17.37%,冬季则受到生产淡季和重污染天气预警防控的影响,化工企业源贡献下降至 7.44%.此外,受太阳辐射强度、温度和植被生长状态影响,天然源在春夏两季贡献较高,分别为 15.16%和 13.93%.冬季最为重要的贡献源为燃煤及生物质燃烧源,贡献高达 31.96%,这显然与采暖季煤炭燃烧取暖,尤其是城乡居民散煤燃烧密切相关。

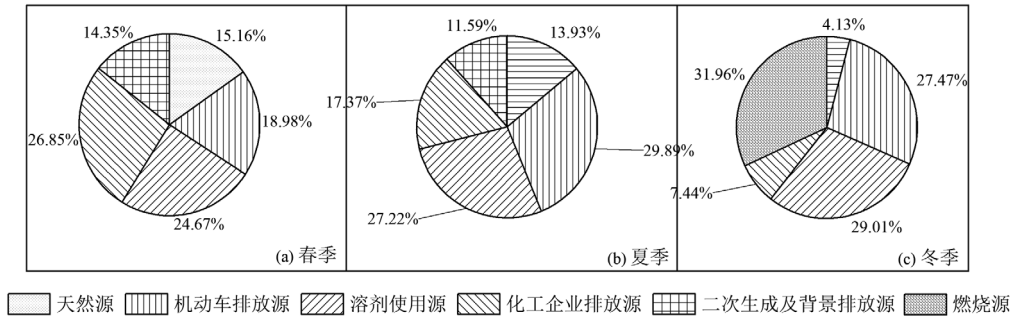


图 4 各季节不同源对 VOCs 的贡献

Fig 4 Contributions of different sources to VOCs in each season

随着中国能源结构的优化和汽车尾气相关严格政策的实施,未来化工企业排放源和溶剂使用源对空气污染的贡献可能会更加突出^[39].为改善铜川市高新技术产业开发区 O₃ 污染状况,建议对区域焦化、工业涂装、工程机械整机制造等行业企业、道路移动源作为重点进行管控,并注意冬季散煤和生物质燃烧的控制。

2.3 VOCs 臭氧生成潜势

铜川市高新技术产业开发区春、夏和冬季的 TOFP 分别为 125.20、158.23 和 533.34ppbv.其中冬季 OFP 最大,夏季次之,各季节不同组分对 TOFP 的贡献率和贡献排名前 15 的物种如图 5 所示.OVOCs

是各季节贡献最大的组分,烯烃次之,随后为烷烃、芳香烃和其它(炔烃和硫化物).OVOCs 在冬季贡献率最高,为 71.76%,烯烃在春季贡献最高,为 20.02%.春、夏季节由于气温升高、日照增强和涉 VOCs 企业生产旺盛,促进了乙醇等 VOCs 的无组织蒸发排放和光化学反应,从而增加了臭氧的生成,导致乙醇在这两个季节具有较高的 OFP.而冬季由于供暖需求,乙醛等排放量显著提升,特别是来自家庭散煤和其他燃烧活动的排放,导致了乙醛在冬季具有较高的浓度和 OFP.建议后续将 OFP 贡献较高的物种作为铜川市高新技术产业开发区大气 VOCs 污染防控优先控制物种重点关注。

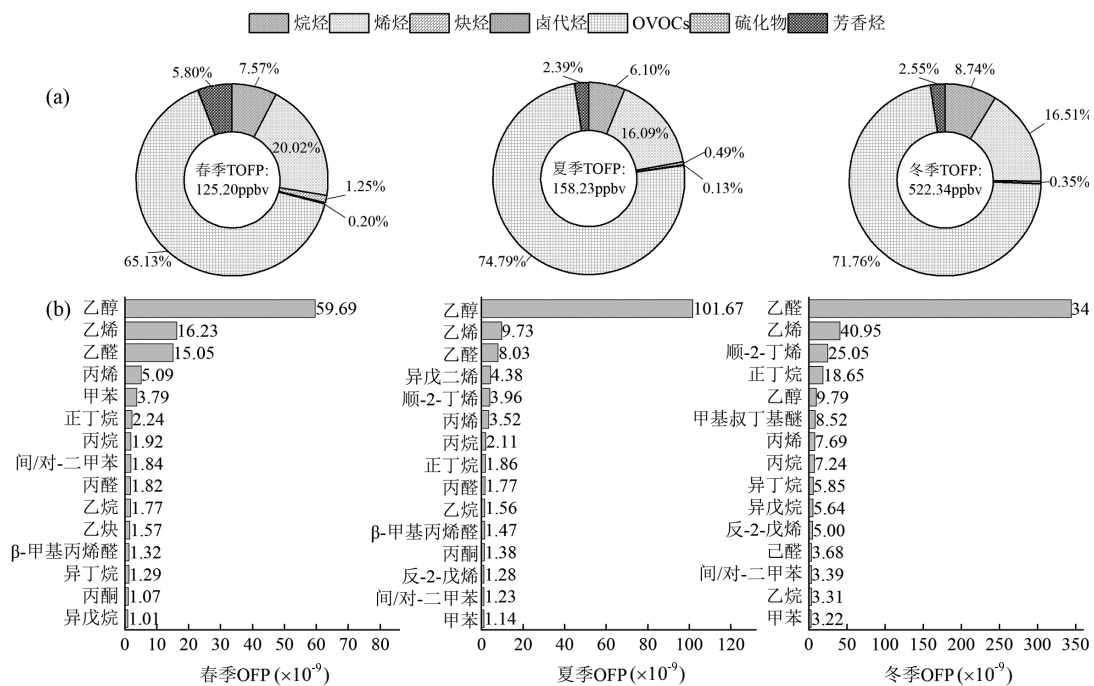


图 5 不同季节各组分对 TOFP 的贡献率和前 15 种 VOCs 的 OFP

Fig 5 Contribution rate of each component to TOFP and OFP of the top 15 VOCs in different seasons

a.各组分对 TOFP 的贡献率;b.前 15 种 VOCs 的 OFP

2.4 VOCs 健康风险评价

危害指数(HI)用来表征滞留在环境中的污染物对周边人体健康产生的非致癌慢性风险.本研究共计算3种烷烃、1种烯烃、23种卤代烃、9种OVOCs、8种芳香烃和二硫化碳共45种毒性VOCs的危害指数(图6).春、夏和冬季各毒性VOCs危害指数表现为:冬季(4.89)>夏季(2.75)>春季(1.79),低于广州典型印刷厂某车间(105.26)^[40]和京津冀郊区(5.2)^[41],高于北京市工业园区(0.20)^[42]、西南地区某工业区和市区(0.41—0.68)^[43]、海南某化工园区(春季 5.51×10^{-2} 、夏季 1.46×10^{-2})^[44].春、夏和冬季HI均高于EPA建议的可接受水平(HI>1),表明各毒性VOCs对此环境

中的暴露人群构成了不容忽视的非致癌风险.其中,丙烯醛危害指数尤其突出,单物种造成的危害指数在各季节均大于1.

本研究共评估了22种毒性VOCs的终生致癌风险(图6),包括1种烯烃、17种卤代烃、1种OVOC、3种芳香烃.各季节毒性VOCs的终生致癌风险见图6,春、夏和冬季的致癌风险分别为 1.68×10^{-5} 、 1.57×10^{-5} 、 8.42×10^{-5} ,各季节暴露风险均处于同一数量级,冬季高于春、夏季,且各季节均存在轻微致癌风险($10^{-6} < LCR \leq 10^{-4}$).其中,终生致癌风险值超过安全阈值(10^{-6})物种有氯仿、1,2-二氯乙烷、二溴乙烷、乙醛、苯、萘,应被视为优先控制物种.

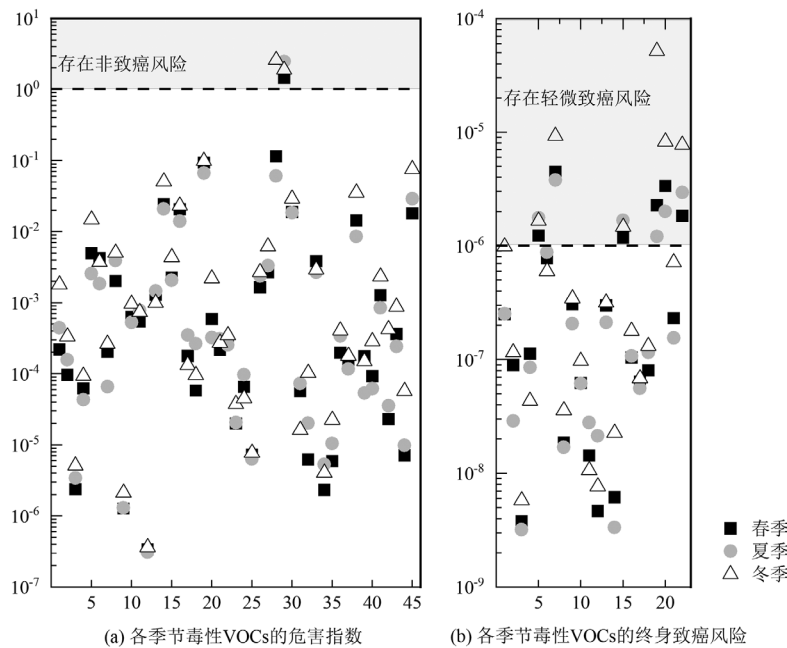


图6 各季节毒性VOCs的危害指数和终身致癌风险

Fig 6 HI and LCR of toxic VOCs across different seasons

图(a)中横坐标物种依次为:1.正戊烷、2.正己烷、3.环己烷、4.丙烯、5.二氯二氟甲烷、6.氯甲烷、7.氯乙烷、8.溴甲烷、9.氯乙烷、10.二氯甲烷、11.氯仿、12.1,1,1-三氯乙烷、13.四氯化碳、14.1,2-二氯乙烷、15.三氯乙烯、16.1,2-二氯丙烷、17.反-1,3-二氯丙烯、18.顺-1,3-二氯丙烯、19.1,1,2-三氯乙烷、20.四氯乙烯、21.二溴乙烷、22.氯苯、23.1,2-二氯苯、24.反式-1,2-二氯乙烯、25.1,4-二氯苯、26.氯化苯、27.1,2,4-三氯苯、28.乙醛、29.丙烯醛、30.丙醛、31.丙酮、32.乙酸乙烯酯、33.乙酸乙酯、34.四氢呋喃、35.甲基丙烯酸甲酯、36.2-己酮、37.二硫化碳、38.苯、39.甲苯、40.乙苯、41.间/对-二甲苯、42.苯乙烯、43.邻-二甲苯、44.异丙苯、45.萘;图(b)中横坐标依次为:1.1,3-丁二烯、2.氯乙烯、3.二氯甲烷、4.1,1-二氯乙烷、5.氯仿、6.四氯化碳、7.1,2-二氯乙烷、8.三氯乙烯、9.1,2-二氯丙烷、10.一溴二氯甲烷、11.反-1,3-二氯丙烯、12.顺-1,3-二氯丙烯、13.1,1,2-三氯乙烷、14.四氯乙烯、15.二溴乙烷、16.1,1,2,2-四氯乙烷、17.1,4-二氯苯、18.氯化苯、19.乙醛、20.苯、21.乙苯、22.萘

3 结论

3.1 春、夏和冬季监测期间,铜川市高新技术产业开发区VOCs体积分数分别为 $(69.03 \pm 47.48) \times 10^{-9}$ 、 $(92.66 \pm 37.54) \times 10^{-9}$ 、 $(134.90 \pm 74.58) \times 10^{-9}$.OVOCs占

比在三个季节中均为最高,也略高于其他城市,是影响当地TVOCs变化的主要成分.

3.2 PMF源解析结果显示,当前铜川市高新技术产业开发区大气VOCs来源以化工企业(26.85%)、机动车(29.89%)、燃烧(31.96%)排放为主,但季节性变

化明显,春、夏两季化工企业源和机动车排放源贡献突出,冬季 VOCs 则主要来自燃烧源。

3.3 OFP 评估结果表明,OVOCs 是各季节贡献最大的组分,各季节主要贡献物种为乙醇、乙醛和乙烯等。

3.4 通过健康风险评估,春、夏和冬季 HI 均高于可接受水平(HI>1),表明采样点周围暴露人群存在非致癌的慢性健康风险。其中,丙烯醛危害指数在各季节均大于 1;各季节致癌风险为 $1.57 \times 10^{-5} \sim 8.42 \times 10^{-5}$,表明各季节均存在轻微致癌风险,冬季较高。

其中,氯仿、1,2-二氯乙烷、二溴乙烷、乙醛、苯、萘终生致癌风险值超过安全阈值,需要引起重点关注。

参考文献:

- [1] Jia L, Xu Y, Duan M. Explosive formation of secondary organic aerosol due to aerosol-fog interactions [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,866:161338.
- [2] Zou Y, Yan X L, Flores R M, et al. Source apportionment and ozone formation mechanism of VOCs considering photochemical loss in Guangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,903:166191.
- [3] 生态环境部.2022 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. https://www.gov.cn/lianbo/bumen/202305/content_6883708.htm. [2023-05-30]. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2022 China Ecological Environment Status Bulletin [EB/OL]. https://www.gov.cn/lianbo/bumen/202305/content_6883708.htm. [2023-05-30].
- [4] Wu Y, Liu B, Meng H, et al. Changes in source apportioned VOCs during high O₃ periods using initial VOC-concentration-dispersion normalized PMF [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,896:165182.
- [5] Zhang Q, Sun L, Wei N, et al. The characteristics and source analysis of VOCs emissions at roadside: Assess the impact of ethanol-gasoline implementation [J]. *Atmospheric Environment*, 2021,263:118670.
- [6] 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*, 2020,703:135505.
- [7] Cheng L, Wei W, Guo A, et al. Health risk assessment of hazardous VOCs and its associations with exposure duration and protection measures for coking industry workers [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,379:134919.
- [8] Xing C, Liu C, Lin J, et al. VOCs hyperspectral imaging: A new insight into evaluate emissions and the corresponding health risk from industries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,461:132573.
- [9] 孙雪松,张蕊,王裕,等.北京市城区秋季 O₃ 污染过程 VOCs 污染特征及反应活性 [J]. *环境科学*, 2023,44(2):691-698. Sun X S, Zhang R, Wang Y, et al. Ambient VOCs characteristics and reactivity during O₃ pollution in autumn in urban Beijing [J]. *Environmental Science*, 2023,44(2):691-698.
- [10] 张蕊,孙雪松,王裕,等.北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学*, 2023,44(4):1954-1961. Zhang R, Sun X S, Wang Y, et al. Variation characteristics and Ozone formation potential of ambient VOCs in urban Beijing in summer [J]. *Environmental Science*, 2023,44(4):1954-1961.
- [11] Li Q, Su G, Li C, et al. An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,720:137536.
- [12] 张月,夏士勇,魏成波,等.深圳工业区夏秋季大气挥发性有机物来源研究 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(8):3857-3866. Zhang Y, Xia S Y, Wei C B, et al. Source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in summer and autumn in Shenzhen industrial area [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(8):3857-3866.
- [13] 陈珺,龚道程,廖彤,等.珠三角大气挥发性有机物的国庆效应及其源解析 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(7):3265-3280. Chen J, Gong D C, Liao T, et al. National Day effect and source analysis of atmospheric volatile organic compounds in the Pearl River Delta region [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(7):3265-3280.
- [14] 王成辉,陈军辉,韩丽,等.成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020,41(9):3951-3960. Wang C H, Chen J H, Han L, et al. Seasonal pollution characteristics and analysis of the sources of atmospheric VOCs in Chengdu urban area [J]. *Environmental Science*, 2020,41(9):3951-3960.
- [15] 李友平,唐娅,范忠雨,等.成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2018,39(2):576-584. Li Y P, Tang Y, Fan Z Y, et al. Pollution Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2018,39(2):576-584.
- [16] 铜川市大气污染防治专项行动领导小组办公室.铜川市环境空气质量达标规划(2023-2027 年) [EB/OL]. <http://www.tongchuan.gov.cn/resources/site/1/html/xxgk/zcwj/tcszfwj/bmwj/202307/813645.html>. [2023-06-28]. Office of the special action group for air pollution control in Tongchuan City. Tongchuan city ambient air quality compliance plan (2023-2027) [EB/OL]. <http://www.tongchuan.gov.cn/resources/site/1/html/xxgk/zcwj/tcszfwj/bmwj/202307/813645.html>. [2023-06-28].
- [17] 孟祥来,孙扬,廖婷婷,等.北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析 [J]. *环境科学*, 2022,43(9):4484-4496. Meng X L, Sun Y, Liao T T, et al. Characteristic analysis and source apportionment of VOCs in urban areas of Beijing in summer [J]. *Environmental Science*, 2022,43(9):4484-4496.
- [18] 施雨其,郑凯允,丁玮婷,等.开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2023,44(4):1933-1942. Shi Y Q, Zheng K Y, Ding W T, et al. Pollution characteristics and source apportionment of atmospheric volatile organic compounds in winter in Kaifeng city [J]. *Environmental Science*, 2023,44(4):1933-1942.
- [19] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(12):2063-2101.
- [20] 张婷,邹超,和慧,等.青岛市港区道路路边大气 VOCs 污染特征与健康风险 [J]. *环境科学学报*, 2023,43(6):141-154. Zhang T, Zou C, He H, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of ambient volatile organic compounds at roadside in Qingdao port area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023,43(6):141-154.
- [21] Li R, Yuan J, Li X, et al. Health risk assessment of volatile organic compounds (VOCs) emitted from landfill working surface via dispersion simulation enhanced by probability analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2023,316:120535.
- [22] 朱柯欣,刘立忠,刘焕武,等.大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源 [J]. *环境科学*, 2022,43(8):3944-3952. Zhu K X, Liu L Z, Liu H W, et al. Chemical reaction activity and source apportionment of atmospheric VOCs in summer in Dalian [J].

- Environmental Science, 2022,43(8):3944-3952.
- [23] 庞晓蝶,高博,陈来国,等.湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J].环境科学,2023,44(5):2461-2471.
Pang X D, Gao B, Chen L G, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in Zhanjiang in summer [J]. Environmental Science, 2023,44(5):2461-2471.
- [24] 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 L, Tai J J, Yu H M. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the automobile industrial park of Shanghai [J]. Environmental Science, 2021,42(2):624-633.
- [25] 高亢,章慧,刘梦迪,等.芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析[J].环境科学,2020,41(11):4885-4894.
Gao K, Zhang H, Liu M D, et al. Characteristics, atmospheric reactivity and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Wuhu [J]. Environmental Science, 2020,41(11):4885-4894.
- [26] 景盛翱,叶旭红,高雅琴,等.典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性[J].环境科学,2020,41(7):3076-3084.
Jing S G, Ye X H, Gao Y Q, et al. Characteristics and reactivity of VOCs in Hangzhou during a typical photochemical pollution episode [J]. Environmental Science, 2020,41(7):3076-3084.
- [27] 曹梦瑶,林煜祺,章炎麟.南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J].环境科学,2020,41(6):2565-2576.
Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing industrial area in autumn [J]. Environmental Science, 2020,41(6):2565-2576.
- [28] 张翼翔,尹沙沙,袁明浩,等.郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J].环境科学,2019,40(10):4372-4381.
Zhang Y X, Yin S S, Yuan M H, et al. Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019,40(10):4372-4381.
- [29] 孔翠丽,吴雨彤,顾瑶,等.基于化学损耗校正的青岛胶州市环境VOCs来源解析[J].环境科学,2023,44(12):6551-6563.
Kong C L, Wu Y T, Gu Y, et al. Source apportionment of ambient VOCs in Qingdao based on photochemical loss correction [J]. Environmental Science, 2023,44(12):6551-6563.
- [30] Vestenius M, Hopke P K, Lehtipalo K, et al. Assessing volatile organic compound sources in a boreal forest using positive matrix factorization (PMF) [J]. Atmospheric Environment, 2021,259:118503.
- [31] Liu Y, Shao M, Fu L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(25):6247-6260.
- [32] Song C, Liu Y, Sun L, et al. Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from gasoline- and liquified natural gas (LNG)-fueled vehicles in tunnel studies [J]. Atmospheric Environment, 2020,234:117626.
- [33] 连世泽,邓萌杰,陈楠,等.黄冈市大气挥发性有机物污染特征、来源及对臭氧生成的影响[J].环境科学,2023,44(10):5410-5417.
Lian S Z, Deng M J, Chen N, et al. Characteristics, sources, and contributions to ozone formation of ambient volatile organic compounds in Huanggang, China [J]. Environmental Science, 2023, 44(10):5410-5417.
- [34] 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 K, Wang M, Zheng J, 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.
- [35] 胡崑,王鸣,王红丽,等.基于PMF和源示踪物比例法的大气碳基化合物来源解析:以南京市观测为例[J].环境科学,2021,42(1):45-54.
Hu K, Wang M, Wang H L et al. Source apportionment of ambient carbonyl compounds based on a PMF and source tracer ratio method: a case based on observations in Nanjing [J]. Environmental Science, 2021,42(1):45-54.
- [36] 黄海滨,成海容,胡柯,等.武汉夏季光化学过程二羰基的污染特征及来源[J].中国环境科学,2023,43(10):5114-5122.
Huang H B, Cheng H R, Hu K, et al. Characteristics and sources of dicarbonyl compounds during summer photochemical pollution episodes in Wuhan [J]. China Environmental Science, 2023,43(10): 5114-5122.
- [37] Wang B, Liu Z, Li Z, et al. Characteristics, chemical transformation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) during wintertime at a suburban site in a provincial capital city, east China [J]. Atmospheric Environment, 2023,298:119621.
- [38] 胡君,王淑兰,吴亚君,等.北京怀柔O₃污染过程初始VOCs浓度特征及来源分析[J].环境科学研究,2019,32(5):766-775.
Hu J, Wang S L, Wu Y J, et al. Characteristics and source analysis of initial mixing ratio of atmospheric VOCs during an ozone episode in Huairou, Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(5):766-775.
- [39] Zeng X, Han M, Ren G, et al. A comprehensive investigation on source apportionment and multi-directional regional transport of volatile organic compounds and ozone in urban Zhengzhou [J]. Chemosphere, 2023,334:139001.
- [40] 冯旻,刘锐源,刘雷璐,等.广州典型印刷企业VOCs排放特征及环境影响和健康风险评估[J].中国环境科学,2020,40(9):3791-3800.
Feng Y, Liu R Y, Liu L L, et al. VOCs emission characteristics, environmental impact and health risk assessment of typical printing enterprises in Guangzhou [J]. China Environmental Science, 2020, 40(9):3791-3800.
- [41] Yang Y, Ji D, Sun J, et al. Ambient volatile organic compounds in a suburban site between Beijing and Tianjin: Concentration levels, source apportionment and health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2019,695:133889.
- [42] 王洁,姚震,王敏燕,等.北京市工业园区VOCs污染特征及健康风险评估案例:高新技术产业的环境影响[J].环境科学,2024,45(4):2019-2027.
Wang J, Yao Z, Wang M Y, et al. VOCs pollution characteristics and health risk assessment in typical industrial parks in Beijing: Environmental impact of high and new technology industries [J]. Environmental Science, 2024,45(4):2019-2027.
- [43] 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):102-112.
Li L, Zhang D, Hu W, 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):102-112.
- [44] 钱益斌,钟昌琴,杨安富,等.海南某化工园区大气VOCs组成、来源及健康风险[J].环境科学与技术,2020,43(5):115-123.
Qian Y B, Zhong C Q, Yang A F, et al. Characteristics, source apportionment and health risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of a chemical industrial park in Hainan [J]. Environmental Science & Technology, 2020,43(5):115-123.

作者简介: 张力元(1990-),男,陕西西安人,副教授,博士,主要研究方向为大气气溶胶演化机制、挥发性有机物排放特征.发表论文 30 余篇. zly2017@chd.edu.cn.