

张香蕊,魏巍,李国昊,等.京津冀地区典型石化园区 VOCs 排放特征及影响评价 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2423-2433.

Zhang X R, Wei W, Li G H, et al. Emission characteristics and influences assessment of volatile organic compounds from a typical petrochemical park in the Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2423-2433.

## 京津冀地区典型石化园区 VOCs 排放特征及影响评价

张香蕊<sup>1,2</sup>,魏巍<sup>1,2</sup>,李国昊<sup>2,3</sup>,白画画<sup>2,3</sup>,刘晓宇<sup>2,3</sup>,吕喆<sup>2,3\*</sup> (1.北京工业大学环境科学与工程学院,区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124; 2.城市大气挥发性有机物污染防治技术与应用北京市重点实验室,北京 100037; 3.北京市生态环境保护科学研究院,国家城市环境污染控制工程技术研究中心,北京 100037)

**摘要:**以京津冀地区某石化园区为研究对象,选取园区内 5 个代表性点位进行采样并分析,识别了该区域内 85 种挥发性有机物(VOCs)的排放特征,评估其对环境及健康的影响.研究发现,5 个点位总挥发性有机化合物(TVOCs)浓度为 546.0~4472.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,烷烃和烯烃是主要组成部分,芳香烃和卤代烃次之.对比各点位 VOCs 组分的日变化发现谷峰出现的时间有所差异,且各点位的特征物种不同.合成橡胶区 OFP 最高(13239.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),烯烃对 O<sub>3</sub> 生成的贡献最高(62.8%~90.5%),其次是烷烃(3.8%~34.8%)和芳香烃(2.2%~22.1%).除此之外,仅合成橡胶区发生恶臭污染,1,3-丁二烯(0.68)、正己烷(0.30)是产生恶臭的主要 VOCs 物种.通过使用 US EPA 方法评估各点位健康风险,发现合成橡胶区域非致癌风险及炼油区致癌风险高于其他点位.

**关键词:**挥发性有机化合物(VOCs); 石化园区; 臭氧生成潜势; 恶臭污染; 健康风险

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2423-11

**Emission characteristics and influences assessment of volatile organic compounds from a typical petrochemical park in the Beijing-Tianjin-Hebei Region.** ZHANG Xiang-rui<sup>1,2</sup>, WEI Wei<sup>1,2</sup>, LI Guo-hao<sup>2,3</sup>, BAI Hua-hua<sup>2,3</sup>, LIU Xiao-yu<sup>2,3</sup>, LYU Zhe<sup>2,3\*</sup> (1.Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, College of Environment Sciences and Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.Beijing Key Laboratory of Urban Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution Control and Application, Beijing 100037, China; 3.National Engineering Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing Municipal Research Institute of Eco-Environmental Protection, Beijing 100037, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2423~2433

**Abstract:** We chose a petrochemical park in Beijing-Tianjin-Hebei as the research target, and five representative sites were selected for sampling and analysis. 85 volatile organic compounds (VOCs) were detected and their impacts on the environment and health were evaluated. The results showed that the concentration of total volatile organic compounds (TVOCs) were 546.0~4472.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , in which alkanes and alkenes were the dominant group, followed by aromatics and halocarbons. Compared with the diurnal variation of VOCs components at each site, the time of peak and valley values appearing were different, and the typical species were different. Additionally, OFP in the synthetic rubber area was the richest (13239.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). The contribution of alkenes to OFP was the highest (62.8%~90.5%), followed by alkanes (3.8%~34.8%) and aromatics (2.2%~22.1%). Otherwise, only the synthetic rubber area was polluted by odor, 1,3-butadiene (0.68) and n-hexane (0.30) were the main VOCs species that produced odor. Moreover, the health risk associated with each site was assessed by the US EPA method, indicating that the non-cancer risk of synthetic rubber and cancer risk of oil refining were higher than those of other sites.

**Key words:** volatile organic compounds(VOCs); petrochemical park; ozone formation potential; odor pollution; health risk assessment

近年来,我国先后制定并实施了《大气污染防治行动计划》、《打赢蓝天保卫战三年行动计划》和《减污降碳协同增效实施方案》等,环境空气质量明显改善.结合《2023 中国生态环境状况公报》,与 2013 年相比,二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)、可吸入颗粒物(PM<sub>10</sub>)、细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)、一氧化碳(CO)浓度分别降低了 77.5%、50.0%、55.1%、58.3%、60.0%,但是不少地区臭氧(O<sub>3</sub>)浓度却呈现波动上升的趋

势<sup>[1]</sup>.2023 年,全国以 O<sub>3</sub> 为首要污染物的超标天数排名第一,占总超标天数的 40.1%,高于占比 35.5%的 PM<sub>2.5</sub>,其中京津冀及周边地区“2+26”城市 O<sub>3</sub> 污染情况尤为突出,O<sub>3</sub> 浓度为各重点区域最高,该区域所有城市 O<sub>3</sub> 浓度均未达标,半数城市 O<sub>3</sub> 浓度同比上升(0.6%~8.6%).因此,臭氧污染防治迫在眉睫.挥发性

收稿日期: 2024-10-10

\* 责任作者, 副研究员, lyuzhe@cee.cn

有机化合物(VOCs)作为  $O_3$  重要前体物,不仅可以通光化学反应生成  $O_3$  影响空气质量,另外,VOCs 中的芳香烃、卤代烃和含氧化合物(OVOC)会通过呼吸道进入肺部,造成心血管等疾病,产生致畸、致癌等影响,对人类健康构成威胁<sup>[2-3]</sup>.我国人为源 VOCs 主要来自工业源、不完全燃烧、溶剂使用等,其中,工业源 VOCs 排放占据首位(46%)<sup>[4]</sup>.石油及相关行业作为重要的工业源之一,已超越道路车辆的贡献,成为中国 VOCs 的最大工业排放源,占全国工业源 VOCs 总排放量的 25.1%<sup>[5]</sup>,石油化工等行业中 VOCs 的高浓度排放已成为环境保护的重要挑战.

目前已有较多学者对石化园区 VOCs 开展研究.在排放特征方面,张晓旭等<sup>[6]</sup>对四川某石化园区大气中 119 种 VOCs 的组成特征及空间分布进行了研究,结果表明,该石化园区大气中烷烃、烯烃及 OVOC 占据主导地位,且不同种类的 VOCs 在 0~50m 高度范围内的分布特征不同.李鸥阳等<sup>[7]</sup>对济南地区石化企业大气中 13 种醛酮化合物的排放特征进行了研究,发现不同季节下醛酮化合物的前 3 种优势物种均为甲醛、乙醛和丙酮,但不同醛酮化合物浓度占比存在差异,并且在每个季节都有明显的日变化.Lv 等<sup>[8]</sup>对山东一本地炼油厂 VOCs 进行研究,建立排放清单,显示储罐是最大的污染源,并确定了各种工艺和排放源的逸散性和有组织排放特征.在环境影响方面,Wei 等<sup>[9]</sup>利用箱式模型对华北地区某大型石化企业内部光化学污染的特征、形成及影响进行探究,模拟结果表明,该地区的  $O_3$  污染主要由高浓度前体物导致而非气象因素,且对  $NO_x$  更为敏感.张玉兰等<sup>[10]</sup>对徐圩新区石化园区及周边生活区 VOCs 进行采样,确定乙烯、丙烯、间/对-二甲苯为  $O_3$  生成贡献较高的物种,燃烧源、溶剂涂料源、机动车尾气等是  $O_3$  生成的主要来源.在健康影响方面,Zheng 等<sup>[11]</sup>对长江中游典型石化园区 VOCs 的健康风险进行了研究,发现丙烯醛和 1,3-丁二烯具有最高的健康风险,并利用 PMF 模型和传统方法评估了特定源的健康风险.Feng 等<sup>[12]</sup>评估了中国北方某炼油厂 VOCs 的健康风险,发现丙烯醛具有最高的非致癌性风险,卤代烃和芳香烃是主要的致癌物质,占总致癌风险值的 97.4%.尽管如此,关于石化园区 VOCs 的研究仍存在局限性,现有研究多关注石化园区整体或某单一生产工艺 VOCs 排放,对石化园区内不同

装置区 VOCs 排放的对比研究较少.此外,关于恶臭污染等健康影响方面研究也较为缺乏.

本研究以京津冀地区某典型石化园区作为研究区域,选取涵盖炼油区、合成橡胶区、合成树脂区、有机化学品区及生活区共 5 个代表性区域进行采样,揭示不同装置区域 VOCs 的排放特征和特征污染物,并评估了不同区域 VOCs 排放对环境与健康的影响.本研究为制定有效的 VOCs 减排措施提供科学依据,对于推动石油化工行业的可持续发展具有重要意义.

## 1 材料与方法

### 1.1 采样地点

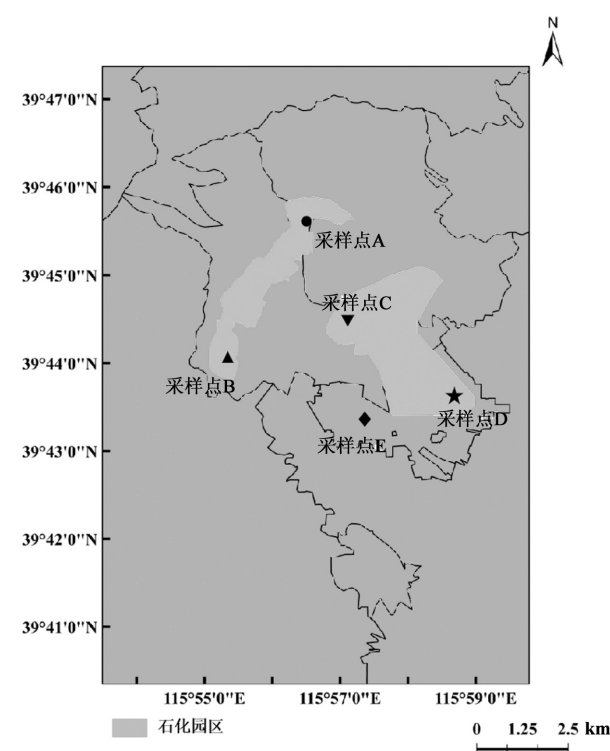


图 1 采样点位示意

Fig.1 Schematic diagram of sampling sites

表 1 采样点位置具体信息

Table 1 Sampling sites location information

采样点	位置	所在区域	样品数
A	航煤罐区	炼油区	75
B	顺丁装置	合成橡胶区	75
C	东方有机厂 地面火炬	合成树脂区	75
D	1-己烯装置	有机化学品区	75
E	生活区	生活区	75

本研究选取京津冀地区某石化园区作为研究区域,该石化园区是京津冀区域内规模最大的现代石油化工联合企业,包括炼油、储运、合成橡胶、合成树脂、有机化学品、生活等区域.涉及生产装置 63 套、辅助装置 68 套,可生产 116 个品种的石油化工产品.为更加全面研究石化园区的污染情况大的排放源,分析不同装置区域 VOCs 排放对环境及健康的影响,本研究选取炼油区(航煤罐区)、合成橡胶区(顺丁装置)、合成树脂区(东方有机厂地面火炬)、有机化学品区(1-己烯装置)以及生活区作为监测对象,所选生产区域产品类型差异较大,VOCs 排放浓度较高,位置较为分散(图 1),详细信息如表 1 所示.

### 1.2 样品采集和分析

本次共采集分析 6 类,共 85 种 VOCs 组分,其中烷烃 23 种、烯烃 10 种、卤代烃 30 种、芳香烃 15 种、OVOC6 种和其他 1 种.本研究按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)<sup>[13]</sup>中规定,在排放源下风向设置监控点,同时在排放源上风向设参照点.基于全量空气采样法对 VOCs 开展无组织采样,使用抛光硅烷化处理的 Summa 采样罐(3.2L,美国 ENTECH 公司)负压式被动采集 VOCs 样品.实行连续 1h 的采样,采集时段为 6~8 月,每月采集 5d,每天 5 个时段(7:00~8:00、10:00~11:00、13:00~14:00、15:00~16:00、18:00~19:00)进行采样,共 375 个样品.为保证采样匀速进行,期间使用限流阀(CS1200 系列,美国 ENTECH 公司)<sup>[14]</sup>,采样流量为 3.2L/h.

参照美国 EPA 推荐 TO-15 技术方法进行 VOCs 样品的分析,三步自动预浓缩-GC-MS 系统对物质进行定性和定量分析.首先,通过 Entech 7100 型预浓缩系统(美国 ENTECH 公司)进行样品的低温预浓缩,通过三个低温冷阱来聚焦目标分析物,同时去除水、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等.之后,目标分析物被反吹入 GC-MS 系统,通过 Agilent 6890 气相色谱(GC)和 Agilent 5973 四极杆质谱检测器(MSD)联用进行 VOCs 物种定量分析.采用美国 Spectra Gases 的 PAMS(57 种化合物)标气和 TO-15(57 种)标气对样品进行标定及定量分析,确保各化合物的标准工作曲线决定系数(R<sup>2</sup>)大于 0.99.

### 1.3 数据质量控制

为保证监测数据的准确性有效性,采样和分析过程中严格执行相关标准规范中规定的质量保证(QA)和质量控制(QC)措施<sup>[15]</sup>.Summa 罐参照 TO-15 提供的方法使用高纯氮气(99.99%)清洗 3~4 次,每清洗一批采样罐(10~20 个),随机选取 1~2 个采样罐进行清洗空白检验.采集完成的样品避光储存并运输至实验室于 48h 内完成分析,以避免 Summa 罐内的吸附转化损失.样品分析过程中,在正式建立工作曲线和每批样品分析前进行 GC-MS 系统运行检查,每日对工作曲线中间 1 个浓度水平、每月对 4 个浓度水平的混合标准样品进行测定,定量结果与配气理论浓度值偏差范围小于 30%(美国 EPA TO-15 方法).在日校准的基础上测定样品空白,若空白分析结果满足质量控制的可接受标准,即可开始样品分析.

### 1.4 VOCs 影响评价方法

1.4.1 臭氧生成潜势(OFP)计算 VOCs 是 O<sub>3</sub> 生成的重要前体物,本研究采用最大增量反应活性(MIR)法计算不同 VOCs 物种对 O<sub>3</sub> 的生成贡献,即臭氧生成潜势(OFP),得到 O<sub>3</sub> 形成的优先控制排放源、排放组分和物种,其计算公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \cdot [\text{VOCs}]_i \quad (1)$$

式中:OFP<sub>i</sub> 为物种 i 的臭氧生成潜势,μg/m<sup>3</sup>;[VOCs]<sub>i</sub> 为物种 i 的平均浓度,μg/m<sup>3</sup>;MIR<sub>i</sub> 为物种 i 的最大增量反应性,本文中 MIR 参考文献[16].

1.4.2 恶臭污染分析 恶臭是指所有刺激人体嗅觉器官、引起不愉快以及损坏生活环境的气体物质.引起人嗅觉感觉最小刺激的物质浓度(或稀释倍数)称为人的嗅觉阈值.对于某种物质而言,其嗅觉效果由其浓度和嗅觉阈值共同决定<sup>[17-18]</sup>.本研究通过采用感官定量评价法计算不同 VOCs 对恶臭污染的影响,有效控制恶臭污染.其计算公式如下:

$$M_i = \frac{[\text{VOCs}]_i}{O_i} \quad (2)$$

式中:M<sub>i</sub> 为物种 i 的恶臭指数;[VOCs]<sub>i</sub> 为物种 i 的质量浓度,μg/m<sup>3</sup>;O<sub>i</sub> 为物种 i 的恶臭阈值,μg/m<sup>3</sup>.O<sub>i</sub> 参考 Nagatahe 等的研究结果<sup>[19]</sup>.当 M<sub>i</sub>>1 说明存在恶臭污染,M<sub>i</sub><1 则不存在恶臭污染<sup>[20]</sup>.

1.4.3 健康风险评价 除食入和皮肤接触外,吸入是人体接触空气污染物的最重要途径.本研究使用

US EPA 的标准方法评估了与吸入有关的 VOCs 的健康风险.其计算公式如下:

$$EC_i = \frac{[VOCs]_i \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{AT} \quad (3)$$

式中: $EC_i$  为物种  $i$  暴露浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $[VOCs]_i$  为物种  $i$  的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $ET$  为日均暴露时间,  $8\text{h}/\text{d}$ ;  $EF$  为暴露频率,  $250\text{d}/\text{a}$ ;  $ED$  为暴露周期持续时间,  $20\text{a}$ ;  $AT$  为平均暴露时间,  $\text{h}$ ; 非致癌风险设为  $25 \times 365 \times 24\text{h}$ , 致癌风险设为  $70 \times 365 \times 24\text{h}$ , 相关参数参考文献[21].

本文以危害指数(HI)进行非致癌风险评估,公式如下:

$$HQ_i = \frac{EC_i}{Rfc_i} \quad (4)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (5)$$

式中: $HQ_i$  为毒性 VOCs 物质  $i$  的危害指数,无量纲; $Rfc_i$  为污染参考浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 相关数值参考美国环保局综合风险信息系统(IRIS)[22];  $HI$  为多种毒性 VOCs 物质的危害指数之和.有研究表明,当  $HI > 1$  时,人群暴露在此环境中可能会有非致癌风险,当  $HI < 1$  时,非致癌风险较小[23].

本文以终身致癌风险值(LCR)评估其致癌风险.具体公式如下:

$$LCR_i = EC_i \cdot IUR_i \quad (6)$$

式中: $LCR_i$  为毒性 VOCs 物质  $i$  的终身致癌风险值,无量纲; $IUR_i$  为单位吸入致癌风险值,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其值来自美国环保局综合风险信息系统(IRIS)[22].有研究表明,当  $LCR > 1 \times 10^{-4}$  时,被认为有“确定致癌风险”;当  $1 \times 10^{-6} < LCR < 1 \times 10^{-4}$ , 被认为有“可能致癌风险”;当  $LCR < 1 \times 10^{-6}$  时,被认为“可忽略致癌风险”[24].

## 2 结果与讨论

### 2.1 VOCs 浓度及组分变化特征

根据 2019 年 6~8 月的观测结果,A、B、C、D 和 E 点的总挥发性有机化合物(TVOC)平均浓度分别为 1203.2, 4472.2, 816.9, 679.0 和  $546.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其浓度在石化区相关研究范围内[25].虽然距离较近,但由于周边不同装置的污染排放,TVOC 浓度最大差异达 7 倍左右(生活区除外).图 2 对比 5 个点位各 VOCs 类别的浓度和比例,从整体上看,5 个点位

VOCs 排放均以烷烃和烯烃为主,占总浓度的 70% 以上.A、B 点烷烃占比最高,分别为 53.4%及 70.7%,其次为烯烃(28.1%、17.6%),这主要是由于这两个点位分别位于炼油区和合成橡胶区,受到汽油及原材料挥发的影响.而 C、D 点,烯烃浓度占比要高于烷烃,占比分别为 36.6%和 48.6%.同时,芳香烃、卤代烃和 OVOC 浓度也较高,对环境污染有重要贡献,尤其是 C 点 OVOC 占比达到 15.1%,明显高于其他点位.在对华北地区某石化园区延迟焦化装置、催化裂化装置、乙烯装置等 VOCs 的排放特征研究中[26],与本研究 VOCs 的组成占比有所不同,归因于周边生产设备不同有关,但烷烃和烯烃仍然为最重要的组成成分,是石化相关工艺生产和排放的主要副产物.E 点作为生活区 VOCs 浓度低于本研究中其他点位,但高于北京城区,在关于北京城区的研究中 VOCs 组成为 OVOC(40.1%)、烷烃(39.3%)、芳烃(11.7%)、烯烃(5.8%)等[27],与本研究中的 E 点 VOCs 组成占比完全不同.然而,值得注意的是 E 点的 VOCs 组成与 D 点相似,可能是由于 E 点更靠近 D 点,且周边没有较大的 VOCs 排放源,受扩散的影响导致.

图 3 显示了 VOCs 组分的日变化,可以看出各点位谷峰出现的时间有所差异,这可能是受到周边固定排放源排放影响所导致.在 A、B 点,TVOCs 浓度呈现出与占比最大的物种烷烃相同变化趋势,在中午时段受气象因素的影响,浓度下降,但由于监测点周围的排放源、温度、湿度、光照强度等因素的差异,导致达到最低的時刻有所差异.烯烃、芳香烃、卤代烃、OVOC 的浓度变化基本保持在一个稳定的水平,是因为排放强度的影响要大于气象因素,这与在长三角和沈阳某石化区观察到的结果一致[24,28].不同的是,在 C 点,OVOC 在午后出现升高且达到峰值,芳香烃在 10:00 前后达到峰值.此外,在 D 点的芳香烃、卤代烃出现了不规律的高值,这均可能是受到当地工业过程无组织强烈排放的影响.而 E 点与其他点位相比更为接近主干道,受到早晚高峰交通排放的影响显著,除烯烃受到附近污染物的传输影响变化幅度较小外,其他组分浓度均在 07:00 及 18:00 前后达到高峰,在中午时段降到低谷,更接近“双峰一谷”的变化规律,与以往的研究结果相似[29-30].

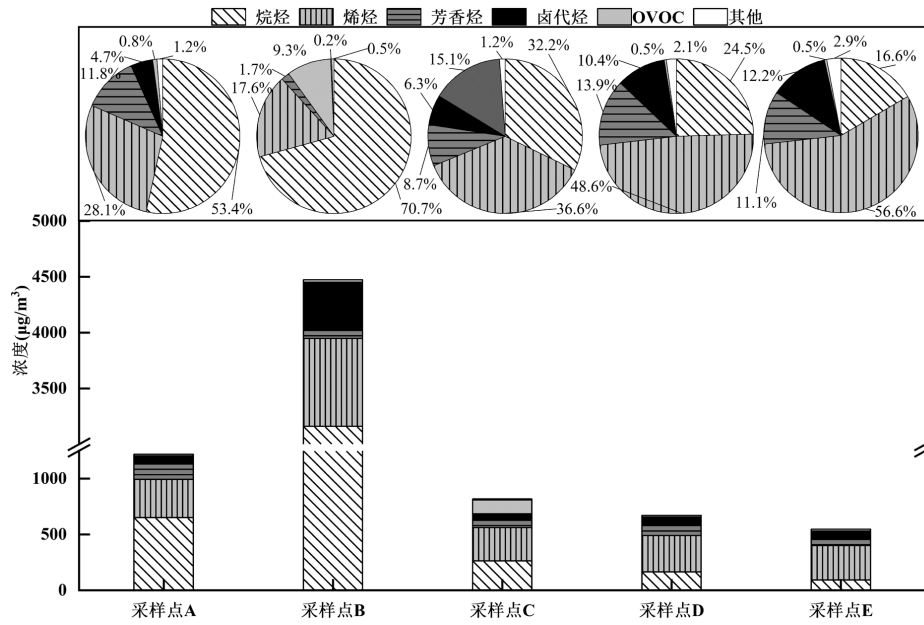


图2 各点位 VOCs 组分的浓度和占比

Fig.2 The concentration and proportion of VOCs groups at each site

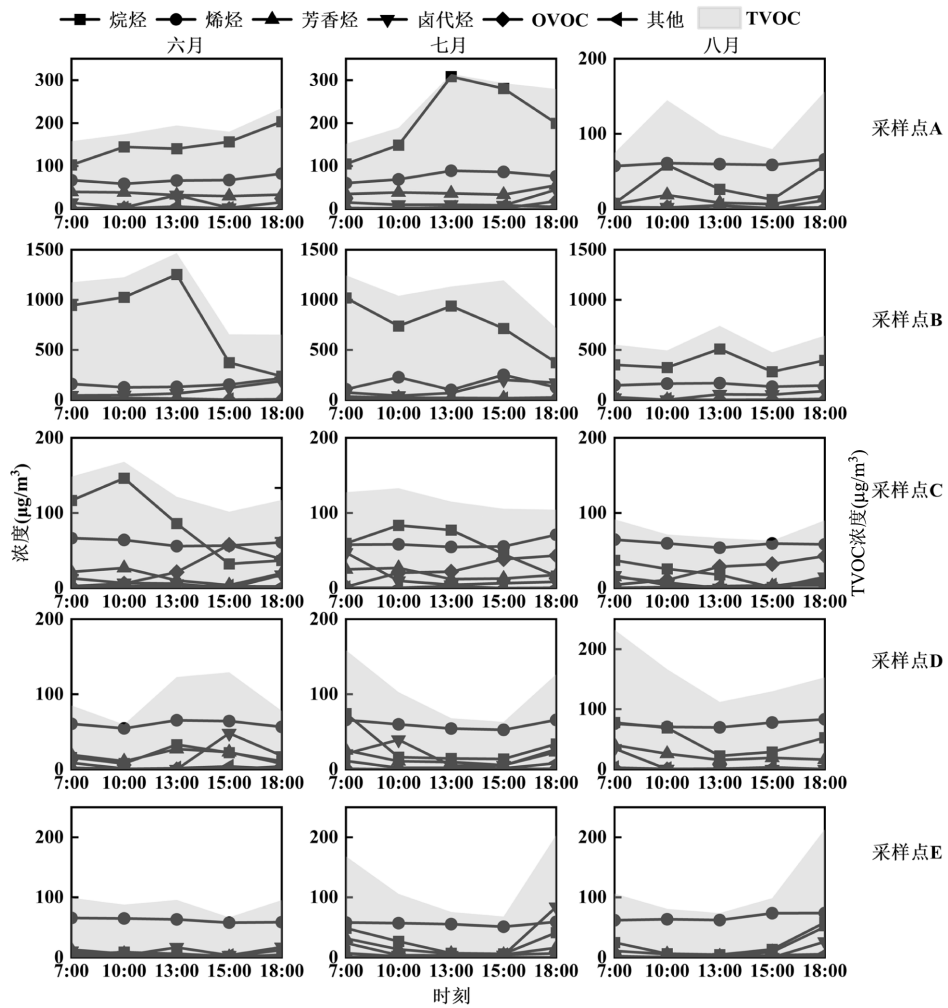


图3 6~8 月份各点位 VOCs 组分日变化

Fig.3 Diurnal variation of VOCs groups from June to August at each site

## 2.2 典型污染物特征

工业地区污染物的特征比城市和郊区更为复杂,且不同点位的差异较大.为了更全面地描述每个采样点的 VOCs 排放特征,各点位的主要特征污染物浓度及占比如图 4 所示. A 点的烷烃类化合物中,占比较大的为异丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、甲基环戊烷、3-甲基环戊烷,组成烷烃类挥发性有机物的前三种烷烃累计占比 25.1%,C2-C5 的烷烃主要来源于机动车尾气和汽油挥发<sup>[31]</sup>,其中异丁烷是液化石油气(LPG)的主要成分,异戊烷、正戊烷则是汽油挥发的关键示踪物种<sup>[32]</sup>.3-甲基戊烷是汽油尾气的示踪剂,甲基环戊烷被报道为柴油蒸发的示踪剂<sup>[11]</sup>.烯烃中,占比较大的物种为乙烯(19.0%),其主要来自汽车尾气排放以及石油化工行业排放<sup>[33]</sup>.因此,A 点 VOCs 主要受周边无组织排放影响.这与 Shen 等<sup>[34]</sup>的研究较为相似,但在山东某炼化厂的研究中,顺-2-丁烯(13.9%)、正戊烷(12.4%)、异戊烷(7.5%)、甲苯(5.6%)为主要污染物<sup>[8]</sup>,这可能是由于储罐类型以及产品类型不同导致. B 点位于顺丁橡胶装置北侧,受到周边合成橡胶装置的影响,主要特征污染物为正己烷(39.0%)、甲基环戊烷(10.6%)、环己烷(10.6%)、1,3-丁二烯(8.4%)、一氯甲烷(8.1%).其中,正己烷是石油中天然存在的一种碳氢化合物,也是石油醚和石脑油的主要成分之一;环己烷可用作橡胶、涂料、清漆的溶剂;1,3-丁二烯作为单体用于顺丁橡胶的生产,在美国,大约 60%的 1,3-丁二烯被用于合成橡胶的生产<sup>[35]</sup>;一氯甲烷作为合成橡胶的原料同时也可作为溶剂. C、D 点最丰富的物种仍为乙烯(28.3%、35.0%),乙烯作为合成纤维、合成橡胶、合成树脂、合成乙醇的基本化工原料,在有机厂及 1-己烯生产过程中逸散是不可避免的,三大合成材料的基本原料之一的丙烯也有较高的占比(6.8%、8.0%).而在 C 点 2-丁酮占比仅次于乙烯、正己烷位于第三(15.1%),它是一种重要的溶剂,其性能与丙酮相似,具有非常高的溶解能力,一些天然物质、塑料和树脂可以溶解在 2-丁酮中,因此其在合成树脂区有较高的浓度<sup>[36]</sup>.与其他点位相比,D 点中的氯仿(5.4%)、苯(5.0%)占比较高.在工业中,氯仿因优异的溶解性和挥发性成为化学反应和生产过程中的理想溶剂,且氯仿和苯均为化工原料<sup>[37]</sup>.值得注意的是,乙烯(43.8%)、丙烯(9.9%)和正己烷(5.4%)在生活区

中所占的比例最高,与 D 点相似,更加印证前文中的观点,E 点主要受到 D 点扩散传输的影响.

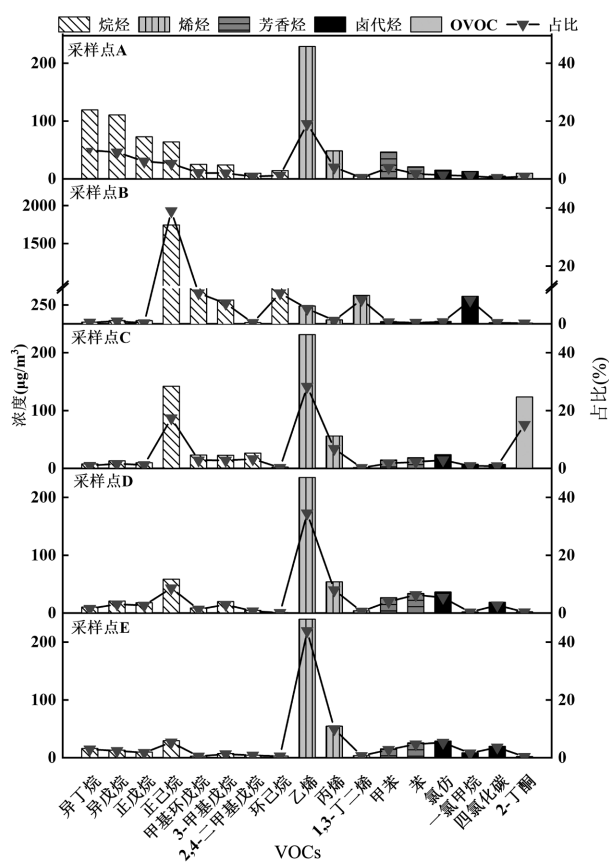


图 4 各点位特征物种浓度及比例

Fig.4 Concentration and proportion of typical species at each site

## 2.3 环境影响

利用臭氧生成潜势(OFP)评价污染物对该地区 O<sub>3</sub> 形成的贡献.结合观察期 VOCs 的平均浓度,各点位的 OFP 贡献如图 5 所示.OFP 最高的前 10 种物质对 O<sub>3</sub> 形成的贡献总和在每个点位达到 85%以上,监测期间各采样点的 OFP 区间为 3251.8~13239.8µg/m<sup>3</sup>,其中 B 点最高,其他点位均低于 5000µg/m<sup>3</sup>.由于石化行业排放较为复杂,不同装置区排放差异较大,OFP 差异在几十到几万不等,本研究在其他相关研究范围内<sup>[23,26,38]</sup>.比较 5 个点位之间的 OFP,发现烯烃对 O<sub>3</sub> 的贡献最高(62.8%~90.5%),其次是烷烃(3.8%~34.8%)和芳香烃(2.2%~22.1%),卤代烃、OVOC 和其他对 O<sub>3</sub> 的贡献较小,这与李石等<sup>[39]</sup>在北方原油加工石化企业的发现较一致.由于排放量大且化学反应性较高,烯烃在各点位中对 O<sub>3</sub> 生成的贡献显著.Zhang 等<sup>[40]</sup>通过分析不同炼油生产装置、基础化工装置等 VOCs 的 OFP 贡献,结果表明烯烃

对臭氧生成影响最大,程水源等<sup>[41]</sup>、Feng 等<sup>[24]</sup>同样认为烯烃是石化区域内活性较强的物种.在 A、D、E 中乙烯(42.1%~66.2%)、丙烯(11.5%~19.5%)、1-丁烯(2.7%~10.3%)贡献最大,B 点 1,3-丁二烯(35.6%)、乙烯(16.0%)和 C 点乙烯(57.3%)、丙烯(17.9%)对 O<sub>3</sub> 生成有重要贡献.C 点由于受到周边装置的影响,2-丁酮具有较高浓度,使其对 O<sub>3</sub> 生成的贡献仅次于乙烯和丙烯.烷烃表现出较低的反应性,只有正己烷和甲基环戊烷因排放浓度高在 B、C 点

OFP 贡献排名前五,其他烷烃类贡献较小.而芳香烃恰好相反,相比于烷烃来说尽管浓度较小,但由于较大的 MIR 值,使得间二甲苯、甲苯、苯等仍有较显著的贡献.为了有效控制 VOCs 排放,必须同时考虑排放浓度和组分的反应活性.从 VOCs 组成来看,乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、1-丁烯等烯烃对 OFP 的影响最大,应优先控制以上物种以降低 OFP,同时,合成橡胶区 OFP 贡献远高于其他点位,应重点加强对合成橡胶区域 VOCs 浓度排放控制,以减少 O<sub>3</sub> 生成.

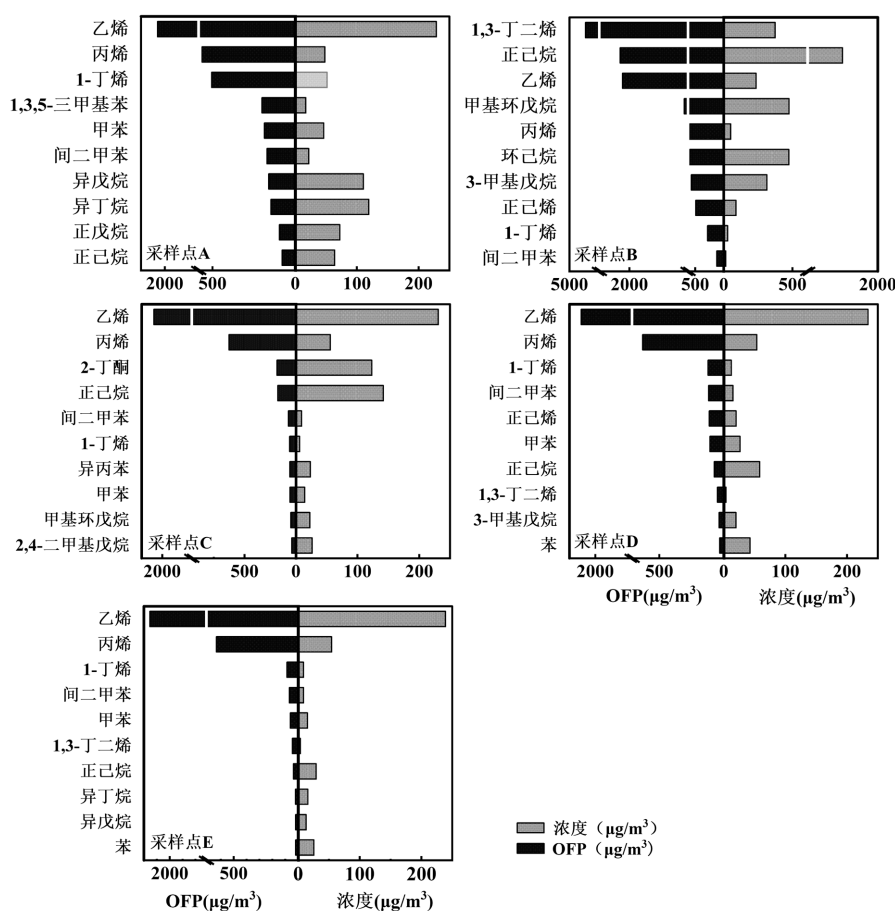


图5 各点位 OFP 贡献 TOP10 物种

Fig.5 The top10 VOCs for ozone formation potential at each site

## 2.4 VOCs 的健康影响

2.4.1 恶臭污染分析 图 6 为各点位 43 种组分的恶臭指数,整体来看,B(1.66)>C(0.77)>A(0.76)>D(0.30)>E(0.25),仅有 B 点恶臭指数大于 1,说明仅 B 点发生恶臭污染.在李陵等<sup>[42]</sup>研究中,天然气化工、基础化工片和园区中居民生活区恶臭指数分别为 1.5, 1.6, 0.28,与本研究相比,B 点恶臭污染处于高值区,A、C、D 点相对较低,生活区较为相似.从 VOCs 组分来看,5 个点位各组分恶臭指数均未超过 1,恶臭

污染发生风险较小.在 B 点,1,3-丁二烯(0.68)、正己烷(0.30)、3-甲基戊烷(0.22)、异丙苯(0.12)是产生恶臭的主要 VOCs 物种.尽管 1,3-丁二烯、正己烷、3-甲基戊烷恶臭阈值较高,但由于 B 点这几种组分浓度较大,使得其存在恶臭发生的风险.同时,由于异丙苯恶臭阈值较低,在 B 点排放浓度较小的情况下,异丙苯仍然发生恶臭污染,且在其他 4 个点位中异丙苯均有较高的贡献(24.7%~67.8%).除此之外,间二甲苯在 A 点的恶臭指数大于 0.1,且在 D、E 点的恶臭

污染中有较大贡献(25.7%、18.0%),因此,在减轻或消除恶臭污染时,应该着重关注 B 点所在的合成橡胶

区域,同时优先管控 1,3-丁二烯、正己烷、3-甲基戊烷、异丙苯、间二甲苯等组分.

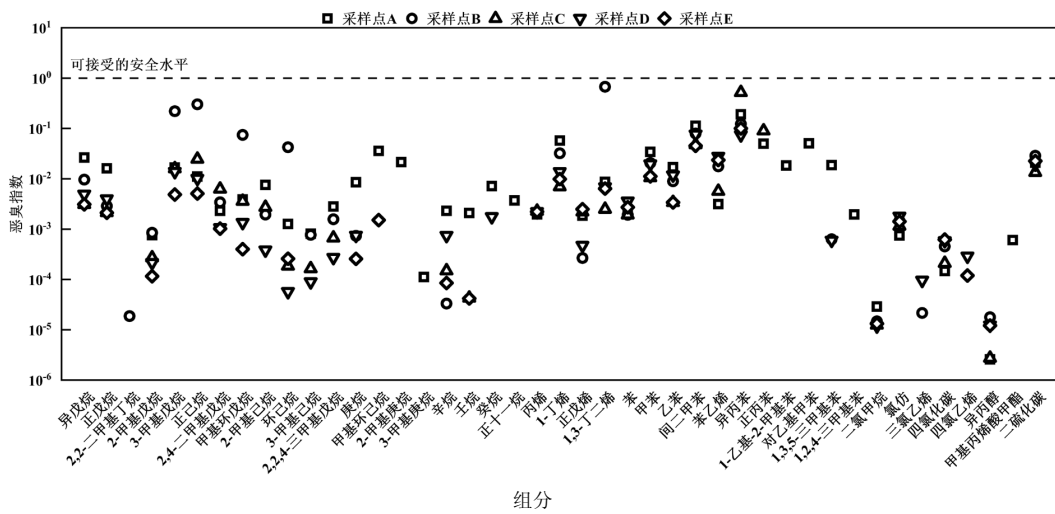


图 6 各点位 VOCs 的恶臭指数  
Fig.6 Odor index of VOCs at each site

2.4.2 健康风险评估 如图 7 所示,本研究共计算 6 种烷烃、2 种烯烃、9 种芳香烃、10 种卤代烃和其他 1 种,共 28 种 VOCs 的危害指数.整体来看,5 个点位的 HI 为:B(35.70)>A(2.49)>D(0.93)>E(0.63)>C(0.42),表明 B、A 点产生非致癌的慢性健康风险较大,而 D、E、C 点不会产生此风险.在检测出的物质中,B 点中的 1,3-丁二烯(34.18)和 A 点中的 1,1,2-三氯乙烷(1.26)危险指数超过安全阈值,分别占比 95.8%、50.7%,是产生非致癌风险的主要

VOCs 物种,长期暴露其中可能对人体健康造成危害.B 点中的一氯甲烷(0.74)的危险指数尽管在安全范围内,但在不利天气环境下或者工况不佳时可能会导致危害指数上升.除此之外,5 个点位中的 1,3-丁二烯和苯,A 点中的 1,2-二氯丙烷、壬烷,B 点中的正己烷,D 点中的三氯乙烯的 HI 均超过 0.1,同样需要注意.综上所述,1,3-丁二烯、1,1,2-三氯乙烷、一氯甲烷具有较高非致癌风险,应着重关注其来源和排放.

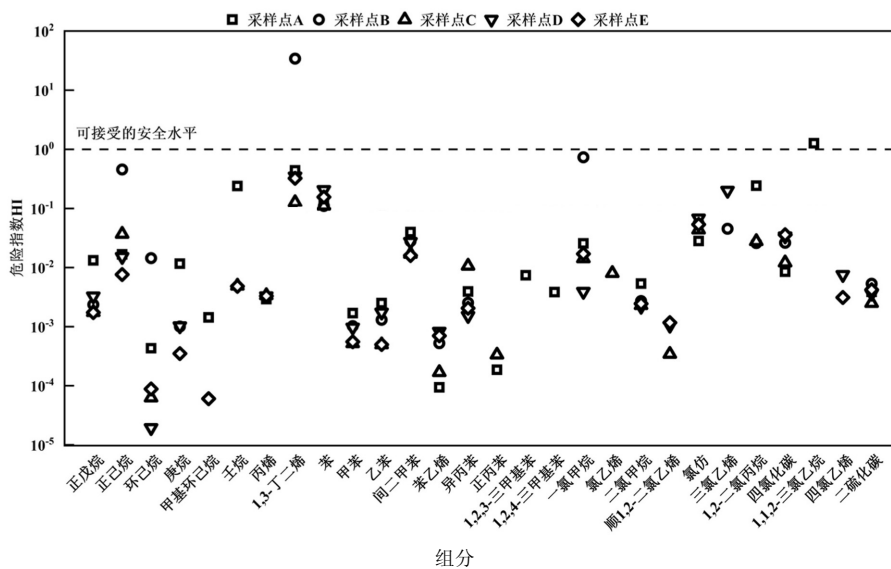


图 7 各点位 VOCs 的危害指数  
Fig.7 Hazard index of VOCs at each site

图 8 共计算了 12 种 VOCs 组分的终生致癌风险,包括 1 种烯烃,2 种芳香烃,9 种卤代烃.结果发现,A 点( $2.4 \times 10^{-3}$ )、B 点( $2.0 \times 10^{-3}$ )、C 点( $1.1 \times 10^{-3}$ )、D 点( $1.0 \times 10^{-3}$ )、E 点( $1.1 \times 10^{-3}$ )的 LCR 均大于  $1 \times 10^{-4}$ ,存在一定的致癌风险,工人在日常工作中需做好防护.从组成成分来看,由于较高的浓度,B 点中的 1,3-丁二烯( $7.3 \times 10^{-4}$ )LCR 大于  $1 \times 10^{-4}$ ,存在确定致癌风险.而二氯甲烷因为较大的 IUR 导致其在每个点位

中均存在致癌风险( $9.4 \times 10^{-4} \sim 2.3 \times 10^{-5}$ ).同时,5 个点位中的氯仿( $2.3 \times 10^{-4} \sim 5.5 \times 10^{-5}$ )由于较大的浓度和 IUR,导致 LCR 大于  $1 \times 10^{-5}$ ,具有可能致癌风险.除此之外,苯、一氯甲烷、氯乙烯、1,2-二氯丙烷的 LCR 均有超过  $1 \times 10^{-5}$  的点位,具有可能致癌风险,且苯和氯乙烯被 IARC 认定为 1 类致癌物.综上,为保证园区内人群身体健康,应严格控制 1,3-丁二烯、二氯甲烷、氯仿、苯、氯乙烯等排放,降低健康风险.

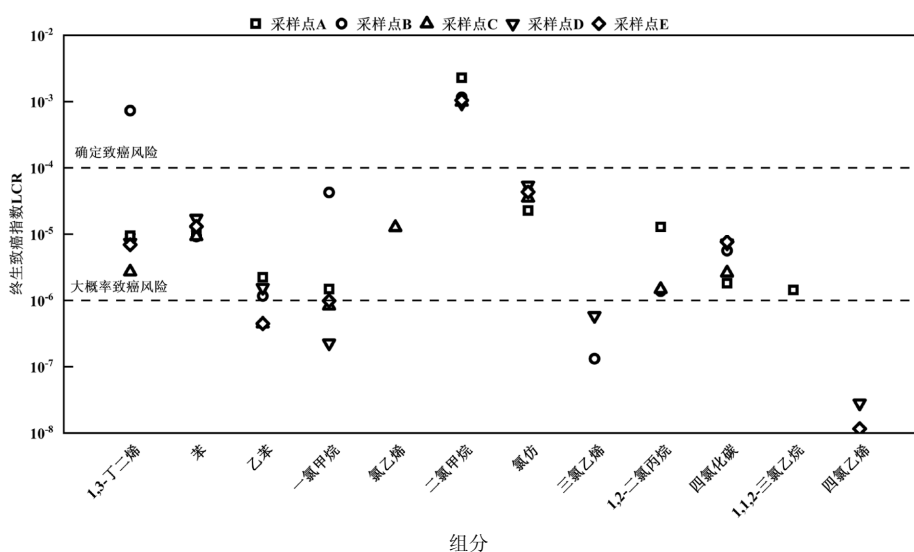


图 8 各点位 VOCs 的终生致癌风险

Fig.8 Lifetime cancer risk of VOCs at each site

### 3 结论

3.1 石化园区 TVOCs 的浓度范围在  $546.0 \sim 4472.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  之间,合成橡胶区 TVOCs 浓度最高,生活区最低.烷烃和烯烃是 VOCs 的主要组成部分,其浓度占比超过总浓度的 70%,其次芳香烃和卤代烃.由于工艺特点、排放源强度及环境条件等多种因素的综合影响,各点位 VOCs 组分的日变化谷峰出现的时间有所差异.

3.2 炼油区以 C2-C5 的烷烃(25.1%)和乙烯(19.0%)为主,合成橡胶区域则主要为正己烷(39.0%)、甲基环戊烷(10.6%)、环己烷(10.6%),合成树脂区和有机化学品区最丰富的物种仍为乙烯(28.3%、35.0%).每个点位的特征污染物多受周边生产工艺的影响,大多为动静密封点等无组织排放造成.

3.3 合成橡胶区的 OFP 最高( $13239.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),其他均低于  $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .烯烃对  $\text{O}_3$  的贡献最高(62.8%~

90.5%),其次是烷烃(3.8%~34.8%)和芳烃(2.2%~22.1%).其中,乙烯、丙烯、1-丁烯、正己烷、间二甲苯等是不同点位中影响  $\text{O}_3$  形成的 VOCs 关键活性物种.

3.4 区域内仅合成橡胶区发生恶臭污染,1,3-丁二烯(0.68)、正己烷(0.30)、3-甲基戊烷(0.22)、异丙苯(0.12)是产生恶臭的主要 VOCs 物种,且异丙苯在其他 4 个区域内均有较高的贡献(24.7%~67.8%).炼油区、合成橡胶区存在非致癌风险,1,1,2-三氯乙烷(50.7%)、1,3-丁二烯(95.8%)分别为两个区域主要污染物.5 个点位均存在致癌风险,1,3-丁二烯、二氯甲烷、氯仿、苯、氯乙烯等为主要致癌物质.

3.5 根据上述研究结果,该石化园区应重点关注合成橡胶区废气无组织排放,大力减少此区域 VOCs 排放.同时,加大对乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、异丙苯、1,1,2-三氯乙烷等的来源调查,并严格管控排放途径,以减少对环境及健康的影响.对于 VOCs 的污染防

治,重点关注动静密封点、储罐、装载、污水等无组织排放问题,从源头和过程工艺方面采取有效手段减少无组织排放。

#### 参考文献:

- [1] Wang X Q, Zhang T S, Xiang Y, et al. Investigation of atmospheric ozone during summer and autumn in Guangdong Province with a lidar network [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,7751:141740
- [2] 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.
- [3] Smith M T, Zhang L. Biomarkers of leukemia risk: benzene as a model [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1998,106(suppl 4):937-946.
- [4] Wang B, Li Z, Liu Z, et al. Characteristics, secondary transformation potential and health risks of atmospheric volatile organic compounds in an industrial area in Zibo, East China [J]. *Atmosphere*, 2023,14(1):158.
- [5] Han D, Gao S, Fu Q, et al. Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM<sub>2.5</sub>? [J]. *Atmospheric Research*, 2018,209:123-130.
- [6] 张晓旭,陈勇,李佳,等.某石化工业园区大气中挥发性有机污染特征及其垂直分布研究 [J]. *四川环境*, 2021,40(4):106-114.  
Zhang X X, Chen Y, Li J, et al. Study on characteristics and vertical distribution of VOCs pollution in a petrochemical industry park [J]. *Sichuan Environment*, 2021,40(4):106-114.
- [7] 李鸥阳.典型石化企业附近大气中含氧挥发性有机物污染特征研究 [D]. 济南:山东建筑大学, 2023.  
Li O Y. Study on the pollution characteristics of oxygen-containing volatile organic compounds in the atmosphere near typical petrochemical enterprises [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2023.
- [8] Lv D, Lu S, Tan X, et al. Source profiles, emission factors and associated contributions to secondary pollution of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a local petroleum refinery in Shandong [J]. *Environmental Pollution*, 2021,274:116589.
- [9] Wei W, Yao B, Yang X, et al. Severe photochemical pollution was found in large petrochemical complexes: A typical case study in North China [J]. *Environmental Pollution*, 2024,344:123343.
- [10] 张玉兰,张晗,孙学建,等.典型石化园区 VOCs 污染特征及臭氧生成潜势 [J]. *资源节约与环保*, 2024,(1):83-89.  
Zhang Y L, Zhang H, Sun X J, et al. Characteristics of VOCs pollution and ozone generation potential in typical petrochemical parks [J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2024,(1):83-89.
- [11] 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.
- [12] Feng Y, Ding D, Xiao A, et al. Characteristics, influence factors, and health risk assessment of volatile organic compounds through one year of high-resolution measurement at a refinery [J]. *Chemosphere*, 2022,296:134004.
- [13] HJ/T 55-2000 大气污染物无组织排放监测技术导则 [S].  
HJ/T 55-2000 Technical guideline for fugitive emission monitoring of air pollutants [S].
- [14] Lv Z, Liu X, Wang G, et al. Sector-based volatile organic compounds emission characteristics from the electronics manufacturing industry in China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021,12(7):101097.
- [15] GB/T 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 [S].  
GB/T 759-2015 Ambient air-Determination of volatile organic compounds-Collected in canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry [S].
- [16] Carter W P L. Development of a condensed SAPRC-07chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(40):5336-5345.
- [17] Xue S, Ding W, Li L, et al. Emission, dispersion, and potential risk of volatile organic and odorous compounds in the exhaust gas from two sludge thermal drying processes [J]. *Waste Management*, 2022,138:116-124.
- [18] Hu R, Liu G, Zhang H, et al. Odor pollution due to industrial emission of volatile organic compounds: A case study in Hefei, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020,246:119075.
- [19] Nagata Y, Takeuchi N. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [J]. *Odor Measurement Review*, 2003,118:118-127.
- [20] 王亘,翟增秀,耿静,等.40种典型恶臭物质嗅阈值测定 [J]. *安全与环境学报*, 2015,15(6):348-351.  
Wang G, Zhai Z X, Geng J, et al. Testing and determination of the olfactory thresholds of the 40kinds of typical malodorous substances [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015,15(6):348-351.
- [21] Jia H, Gao S, Duan Y, et al. Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021,208:111474.
- [22] EPA U S. Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual.Part F, Supplemental guidance for inhalation risk assessment [R]. Washington DC, 2009.
- [23] 赵兰兰,崔阳,郭利利,等.山西某典型焦化厂 VOCs 无组织排放特征、臭氧生成潜势和健康风险评估 [J]. *环境化学*, 2025,44(3):1111-1118.  
Zhao L L, Cui Y, Guo L L, et al. Fugitive emission characteristics, ozone formation potential and health risk assessment of VOCs in a typical coking plant in Shanxi [J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(3):1111-1118.
- [24] Feng Y, Xiao A, Jia R, et al. Emission characteristics and associated assessment of volatile organic compounds from process units in a refinery [J]. *Environmental Pollution*, 2020,265:115026.
- [25] 冯云霞.石化工业区 VOCs 排放特征及其对二次污染形成的贡献 [J]. *石油炼制与化工*, 2022,53(6):8.  
Feng Y X. Characteristics of VOCs emissions from a petrochemical industrial area and associated contribution to secondary pollution [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2022,53(6):8.
- [26] 韩旭,马苏甜,王伟,等.典型石化园区 VOCs 排放特征及其风险

- 评价 [J]. 石油炼制与化工, 2024,55(6):122-129.
- Han X, Ma S T, Wan W, et al. Emissions characteristics and risk assessment of in a typical petrochemical industrial Parks [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2024,55(6):122-129.
- [27] Liu C, Xin Y, Zhang C, et al. Ambient volatile organic compounds in urban and industrial regions in Beijing: Characteristics, source apportionment, secondary transformation and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,855:158873.
- [28] Zhang Y, Li R, Fu H, et al. Observation and analysis of atmospheric volatile organic compounds in a typical petrochemical area in Yangtze River Delta, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018,71: 233-248.
- [29] 孙 喆,刘书同,张 红,等.合肥市工业园区秋季 VOCs 组分特征及其源解析 [J]. *大气与环境光学学报*, 2024,19(2):185-198.
- Sun Z, Liu S T, Zhang H, et al. Component characteristics and source analysis of VOCs in autumn in Hefei industrial park [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2024,19(2):185-198.
- [30] Cao X, Yi J, Li Y, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in an industrial area at the Zhejiang-Shanghai Boundary, China [J]. *Atmosphere*, 2024,15(2):237.
- [31] 徐晨曦,陈军辉,姜 涛,等.成都市区夏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(12):5316-5324.
- Xu C X, Chen J H, Jiang T, et al. Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds pollution in summer in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2020,41(12):5316-5324.
- [32] Sun J, Shen Z, Zhang Y, et al. Urban VOC profiles, possible sources, and its role in ozone formation for a summer campaign over Xi'an, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26: 27769-27782.
- [33] Song M, Tan Q, Feng M, et al. Source apportionment and secondary transformation of atmospheric nonmethane hydrocarbons in Chengdu, Southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018,123(17):9741-9763.
- [34] Shen L J, Xiang P, Liang S W, et al. Sources profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in a typical industrial process in Wuhan, Central China [J]. *Atmosphere*, 2018,9(8):297.
- [35] Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). Toxicological profile for 1,3-Butadiene. Atlanta [EB/OL]. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>, 2012.
- [36] Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). Toxicological profile for 2-Butanone. Atlanta [EB/OL]. US Department of Health and Human Services, Public Health Service <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>, 2020.
- [37] Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). Toxicological profile for Benzene [EB/OL]. US Department of Health and Human Services, Public Health Service.<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>, 2007.
- [38] 肖 凯,张晓伟,郝志飞,等.焦化厂非常规污染物排放特征及臭氧生成潜势分析 [J]. *环境污染与防治*, 2022,44(4):494-500.
- Xiao K, Zhang X W, Hao Z F, et al. Emission characteristics of unconventional pollutants and analysis of ozone formation potential in coking plant [J]. *Environmental Pollution and Prevention and Control*, 2022,44(4):494-500.
- [39] 李 石,孙 慧,高少华,等.石化企业挥发性有机物与环境空气中臭氧、二次有机气溶胶关系分析 [J]. *化工进展*, 2018,37(5):2023-2028.
- Li S, Sun H, Gao S H, et al. Relationship analysis between VOCs from petrochemical enterprise and O<sub>3</sub>, SOA in the air [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018,37(5):2023-2028.
- [40] Zhang Z, Yan X, Gao F, et al. Emission and health risk assessment of volatile organic compounds in various processes of a petroleum refinery in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018,238:452-461.
- [41] 程水源,李文忠,魏 巍,等.炼油厂分季节 VOCs 组成及其臭氧生成潜势分析 [J]. *北京工业大学学报*, 2013,39(3):438-444,465.
- Chen S Y, Li W Z, Wei W, et al. Refinery VOCs seasonal composition and analysis of ozone formation potential [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013,39(3):438-444,465.
- [42] 李 陵,胡 伟,吕平江,等.工业园区挥发性有机物及其致臭物质污染特征和来源解析 [J]. *环境科学*, 2024,45(9):5168-5178.
- Li L, Hu W, Lv P J, et al. Pollution characterization and source apportionment of volatile organic compounds and their odor-causing species in industrial parks [J]. *Environmental Science*, 2024,45(9): 5168-5178.

**作者简介:** 张香蕊(2000-),女,河北省黄骅市人,北京工业大学硕士研究生,主要研究方向为大气污染防治.发表论文1篇.zxr05162000@163.com.