

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	《环境科学》征稿简则(5039)
信息(4782, 4979, 5056)	

郑州市碳素行业无组织 VOCs 排放特征分析及健康风险评价

张轶舜¹, 王佳², 韩士杰¹, 何瑞东¹, 陈永阳¹, 靳孟洁¹, 赵庆炎¹, 张瑞芹¹, 燕启社^{1*}

(1. 郑州大学化学与分子工程学院, 环境科学研究院, 郑州 450001; 2. 郑州大学公共卫生学院, 郑州 450001)

摘要: 选择郑州市3家典型碳素企业, 研究了不同功能区的挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)的排放特征及其臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP), 并利用美国环保署(EPA)的健康风险评价模型对碳素行业排放的VOCs的健康风险进行了初步评价。结果表明, 3家企业生产区VOCs质量浓度在89.77~964.60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 管理区在51.46~121.59 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 萘和二硫化碳是碳素企业厂区内浓度最高的污染物; 生产区VOCs的臭氧生成潜势在75.42~1416.73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 管理区在65.32~202.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 主要来自于芳香烃和烯烃的贡献。生产区VOCs致癌健康风险(Risk)为 $3.5 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-3}$, 管理区为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 9.4 \times 10^{-5}$, 高于EPA推荐的最大可接受水平(10^{-6}); 生产区VOCs非致癌健康风险危害指数(hazard index, HI)为 $3.2 \sim 1.4 \times 10^2$, 管理区为 $4.3 \times 10^{-1} \sim 3.8$, 除企业甲的管理区外均大于1, 可能会对暴露人群的健康造成致癌和非致癌危害。

关键词: 碳素行业; 无组织VOCs; 排放特征; 臭氧生成潜势(OFP); 健康风险

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4847-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201905048

Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou

ZHANG Yi-shun¹, WANG Jia², HAN Shi-jie¹, HE Rui-dong¹, CHEN Yong-yang¹, JIN Meng-jie¹, ZHAO Qing-yan¹, ZHANG Rui-qin¹, YAN Qi-she^{1*}

(1. Research Institute of Environmental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. College of Public Health, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The three typical carbon enterprises in Zhengzhou were selected as research targets, and the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) and their ozone formation potential (OFP) in different functional areas were studied. The US Environmental Protection Agency (EPA) health risk assessment model was used to evaluate the health risks of VOCs emitted by the carbon industry. The results showed that the concentration of VOCs in the production areas of the three research enterprises was between 89.77-964.60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the management area was between 51.46-121.59 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Naphthalene and carbon disulfide were at the highest concentrations in the carbon plants. The ozone formation potential of VOCs in the production area was between 75.42-1416.73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and in the management area was between 65.32-202.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, mainly from the contribution of aromatic hydrocarbons and olefins. The carcinogenic health risk (Risk) of VOCs in the production area was $3.5 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-3}$, and in the management area was $2.0 \times 10^{-5} \sim 9.4 \times 10^{-5}$, which was higher than the maximum acceptable level recommended by the EPA (10^{-6}). The non-carcinogenic health risk index (HI) of the VOCs in the production area was $3.2 \sim 1.4 \times 10^2$, and in the management area was $4.3 \times 10^{-1} \sim 3.8$, except for the management area of the first enterprise, which was greater than 1, which may expose the workers. These health factors cause cancer and non-carcinogenic hazards.

Key words: carbon industry; unorganized VOCs; emission characteristics; ozone formation potential(OFP); health risks

VOCs是挥发性有机物的统称, 主要包括脂肪族和芳香族的各种烷烃、烯烃、含氧烃(OVOC)和卤代烃等。在光照下, VOCs可与氧化物质发生化学作用, 形成臭氧和二次有机气溶胶^[1]。许多VOCs都是危害性空气污染物(HAPs)^[2], 刺激人体器官, 甚至致畸、致癌和致突变, 对人体健康构成直接威胁^[3,4]。例如, 长期暴露在苯、甲苯、乙苯和二甲苯中会造成中枢神经系统、呼吸系统和循环系统的损害^[5~7]。同时, VOCs又是PM_{2.5}的先导因子之一^[8]。2011年, VOCs被列入“十二五”期间大气污染重点控制对象^[9]; 2015年, 我国提出了“十三

五”的环境治理目标, 要求到2020年全国地级以上主要城市的空气质量优良率要大于80%, 在重污染区域要推进VOCs的治理, 通过重点区域、重点行业的治理, 使全国的VOCs排放量下降10%^[10]。

本研究中的碳素企业生产的碳素制品是一种以碳元素为主的非金属固体材料, 广泛应用于工业活动中。碳素的生产需大量使用石油化工和焦化行业

收稿日期: 2019-05-07; 修订日期: 2019-05-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212400)

作者简介: 张轶舜(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境污染与防治, E-mail: zhangyishunzhu@163.com

* 通信作者, E-mail: yanqishe@zzu.edu.cn

的副产物为原料^[11],易释放出大量 VOCs,属高污染行业.郑州市是中国重要的碳素制品生产基地,近年来碳素行业发展迅猛.据统计,郑州市碳素企业的年产量在 2009 ~ 2016 年保持高速增长,从 280.5 万 t 增长到 601.2 万 t. 目前,我国已针对中国不同排放源的 VOCs 排放特征进行了研究,包括机动车^[12]、石油精炼厂^[13]和制药行业^[9]等,同时对北京^[14]、南京^[15]和郑州^[16]等地空气中的 VOCs 进行了分析.闻天依^[17]介绍了电碳行业生产过程中污染物对大气环境的影响和沥青烟的防治措施等.然而迄今为止,对郑州市典型碳素行业 VOCs 排放特征及健康评价尚未见报道.

因此,在本研究中,选择郑州市 3 家典型的碳素企业来进行现场采样并分析,旨在:①研究郑州市典型碳素企业不同功能区中 VOCs 的浓度及其排放特征;②评估郑州市典型碳素厂区 VOCs 反应性并计算其 OFP;③计算郑州市典型碳素企业不同功能区中 VOCs 带来的健康风险.本研究以期后续制定 VOCs 行业排放标准及为环境管理部门开展大气污染控制提供一定的理论依据和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究选择郑州市 3 家典型碳素制品企业,分别为甲厂、乙厂和丙厂.根据企业厂区的建筑布局和功能,将甲、乙两家企业分为以负责生产的生产区(Ⅰ和Ⅲ),包括煅烧车间、焙烧车间、混捏成型和污水处理设施等,和以管理为主的管理区(Ⅱ和Ⅳ),包括办公楼、食堂和员工宿舍等.企业丙厂区面积较小,仅含生产区Ⅴ.3家企业的基本信息如

表 1 所示.为了采集具有代表性的 VOCs 样品,根据企业厂区的建筑布局,参考《固定源污染废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)和《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000),采用真空箱气袋采样器(青岛动力伟业环保设备有限公司,动力 DL-6800 型)和容量 1 L 的氟膜采样袋(E-switch)进行气袋采样.厂区俯视图和采样点设置如图 1 所示.

根据标准要求,在对无组织排放实行采样时,实行连续 1 h 的采样,尽量避开光照较强的中午时段.同时,在无组织排放监测中所测得的监控点的浓度值将不扣除低矮排气筒所做的贡献值.生产区采样点位选择在无组织排放源的下风向且距离排放源 10 m 范围内,管理区采样点位选择在办公室等地点的下风向,每个区域包含 4 个采样点位,每个点位采集有效样品 1 组并检测 3 次.采样时枪头高于地面 1.5 m 以上,反复抽气、排气循环 3 次以上.



图 1 采样点位选取及分区示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling point selection and partitioning

表 1 郑州市 3 家典型碳素企业基本信息

Table 1 Basic information on three typical carbon enterprises in Zhengzhou

项目	甲厂	乙厂	丙厂
年产量/t	5.2E+04	6.0E+04	4.8E+04
环保设备	水喷淋+干法 SCR+双碱脱硫+湿电除尘	水喷淋+石灰石膏脱硫+湿电除尘	水喷淋+双碱脱硫+湿电除尘
石油焦成分/%	含水量:9.2	含水量:9.9	含水量:10.0
	挥发分:11.2	挥发分:10.6	灰分:0.2
	灰分:0.3	硫分:4.1	挥发分:11.0
	硫分:3.4	灰分:0.4	硫分:2.0
沥青成分/%	含水量:0.1	含水量:0.2	含水量:0.1
	挥发分:55.2	挥发分:54.9	挥发分:54.8
	灰分:0.1	灰分:0.1	灰分:0.1

1.2 VOCs 组分分析

参考《环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱质谱法》(HJ 759-2015)及美国 EPA 的 TO-15 的方法,利用低温预浓缩系统(Nutech 8900DS,

USA)和 GC-MS(Agilent, 7890A/5975C)对样品进行分析.低温预浓缩系统的三级冷阱温度分别是:−150、−20 和 −165℃.

本次共测量了 104 种 VOCs 物质,包括 28 种

烷烃、10 种烯烃、17 种芳香烃、35 种卤代烃、13 种 OVOC 和二硫化碳。样品被纯度为 99.999% 的氮气携带并通过 DB-624 的毛细管柱 ($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.4\text{ }\mu\text{m}$, Agilent Technologies, USA)。柱子的升温程序如下: 40°C 保持 3 min, 后以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 90°C , 再以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 130°C , 最后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升到 200°C , 并保持 5 min。

1.3 质量控制

质量控制可以确保研究的真实可靠性。在本研究中, 所选企业均可以代表郑州市碳素企业的平均水准。在采样之前, 检查采样设备完好无损后将采样袋内通入高纯度氮气清洗 3 次以上, 确保袋内无残留物, 并在每次采样前, 均事先准备一个实验室和现场空白样, 空白样的运输、储存和分析等与样品保持一致。采样时严格按照采样标准进行采样并记录, 每个点位采集时长均超过 1 h。采样结束后, 立即用黑色遮光袋包裹样品, 放入恒温箱中, 确保运输过程中避光、恒温保存。采集结束后, 将样品在 8 h 内分析完毕, 如逾期未检测, 则该样品作废。

使用 PAMS (Linde Electronics 和 Specialty Gases Inc, USA) 和 TO-15 (Linde Electronics 和 Specialty Gases Inc, USA) 的稀释混合标准气体构建 104 种 VOCs 的校准曲线, 标准曲线的体积分数分别为 1.25×10^{-9} 、 2.5×10^{-9} 、 5×10^{-9} 、 10×10^{-9} 、 15×10^{-9} 和 20×10^{-9} , 大多数 VOCs 标准曲线的相关系数 (R^2) 高于 0.99。通过稀释含有溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5 和 1-溴-4-氟苯的内标标准气体 (Linde Electronics 和 Specialty Gases Inc, USA) 获得体积分数为 12.5×10^{-9} 的内标物进行定量测量。在分析样品之前需进行空白试验, 目标化合物均低于检出限或未检出。样品分析时, 每 24 h 分析一个 400 mL 标准品, 确保每个相应因子的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 都小于 30%; 每分析 10 个样品后就插入一次平行样试验, RSD 小于 30%。本研究分析的 104 种 VOCs 的检出限如表 2 所示。

1.4 数据分析

1.4.1 无组织排放 VOCs 的 OFP 计算

采用最大增量反应活性 (MIR) 系数法分析郑州市典型碳素企业无组织排放 VOCs 的 OFP, 定义公式如下:

$$\text{OFP}_i = c_i \times \text{MIR} \quad (1)$$

式中, OFP_i 为某种 VOC 的臭氧生成潜势, 单位 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; c_i 为实际检测的某种 VOC 的质量浓度; MIR 为 VOCs 物种的最大增量反应活性。

1.4.2 健康风险评估计算

健康风险评估是 20 世纪 80 年代以后兴起的环境风险评估的热点, 美国国家科学院于 1983 年提出的风险评估和风险管理范例以风险度作为评价指标, 把环境污染与人体健康联系起来, 定量描述一个人在被污染的环境中暴露时受到危害的风险^[18,19]。EPA 的风险评估方法根据物质的致癌性来评估环境中有害污染物的致癌和非致癌风险^[20,21]。

在该研究中, 根据 EPA 的超级基金计划^[18,19], 暴露浓度 (EC) 计算公式如下:

$$\text{EC} = \frac{\text{CA} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT}} \quad (2)$$

式中, EC 为污染物暴露浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; CA 为污染物在空气中浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 本研究针对的主要人群为企业的工作人员, 因此暴露时间 ET 取 $8\text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$; EF 为暴露频率, 去除法定节假日, 取 $250\text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 为暴露周期, 取 30 a; AT (致癌) 为暴露者平均寿命, 取 $70 \times 365 \times 24\text{ h}$; AT (非致癌) 为暴露者平均暴露时间, 取 $\text{ED} \times 365 \times 24\text{ h}$ 。

致癌风险用 Risk 表示, 当 $\text{Risk} > 10^{-6}$ 时, 代表具有明显的癌症风险^[18]; 使用危害指数 (hazard index, HI) 表示非致癌健康风险, 当 $\text{HI} < 1$ 时, 则没有明显的不良健康影响风险; $\text{HI} > 1$ 时, 对人体有非致癌风险^[18]。计算公式如下:

$$\text{Risk} = \text{EC} \times \text{IUR} \quad (3)$$

$$\text{HI} = \frac{\text{EC}}{\text{Rfc}} \quad (4)$$

式中, Rfc 为污染物参考剂量, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; IUR 为吸入单元风险, $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$ 。IUR 和 Rfc 取值参考 EPA 的综合风险信息数据库 (IRIS) 数据库中的推荐值^[22,23]。

2 结果与讨论

2.1 无组织 VOCs 化学组成分析

碳素企业各区域 VOCs 的质量浓度及其百分比如表 3 所示, 生产区分别为 251.36、89.77 和 $986.82\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 管理区分别为 $121.59\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $51.46\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 与 Shao 等^[24] 研究的长三角工业区相近。管理区的 VOCs 浓度明显较生产区低, 大约只有生产区的 50%。

由于不同企业的生产强度、生产效率、建筑布局及厂区面积的不同, 排放区域的排放强度也存在差异, 其组分也有所不同。因此将各 VOCs 组分归一化后可得到每类 VOCs 占总 VOCs (TVOC) 的质量分数, 从而可对比不同企业功能区之间 VOCs

表 2 104 种 VOCs 的检出限
Table 2 Detection limit of 104 VOCs

类别	VOCs	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	VOCs	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	VOCs	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
烷烃	丙烷	2.08E-01	环戊烷	4.14E-01	甲基环己烷	8.37E-01
	异丁烷	3.99E-01	2,4-二甲基戊烷	9.75E-01	2,3,4-三甲基戊烷	9.00E-01
	正丁烷	6.20E-01	甲基环戊烷	6.15E-01	2-甲基庚烷	1.04E+00
	异戊烷	5.09E-01	2-甲基己烷	8.82E-01	3-甲基庚烷	8.12E-01
	正戊烷	5.47E-01	环己烷	3.11E-01	辛烷	8.44E-01
	2,2-二甲基丁烷	4.73E-01	2,3-二甲基戊烷	5.30E-01	壬烷	4.67E-01
	2,3-二甲基丁烷	6.72E-01	3-甲基己烷	8.23E-01	正癸烷	4.55E-01
	2-甲基戊烷	6.70E-01	2,2,4-三甲基戊烷	7.71E-01	正十一烷	1.89E+00
	3-甲基戊烷	6.01E-01	庚烷	5.23E-01	十二烷	3.22E+00
	正己烷	4.04E-01				
烯烃	1-丁烯	1.54E+00	1-戊烯	8.74E-01	顺-2-戊烯	3.22E-01
	1,3-丁二烯	2.84E-01	反-2-戊烯	5.93E-01	1-己烯	9.43E-01
	反-2-丁烯	1.10E+00	异戊二烯	5.38E-01	4-甲基-1,3-戊二烯	2.01E+00
	顺-2-丁烯	1.19E+00				
芳香烃	苯	4.30E-01	异丙苯	1.86E+00	1,2,3-三甲基苯	1.81E+00
	甲苯	6.17E-01	丙苯	1.10E+00	间-二乙基苯	1.50E+00
	乙苯	6.29E-01	间-乙基甲苯	1.01E+00	对-二乙基苯	1.53E+00
	间/对-二甲苯	6.68E-01	对-乙基甲苯	5.86E-01	萘	2.18E+00
	邻-二甲苯	7.79E-01	1,3,5-三甲基苯	6.86E-01	四氯乙烯	6.35E-01
	苯乙烯	1.59E+01	邻-乙基甲苯	1.26E+00		
卤代烃	二氯二氟甲烷	4.45E-01	反-1,2-二氯乙烯	5.81E-01	一氯二溴甲烷	8.63E-01
	1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷	6.85E-01	三氯甲烷	3.95E-01	1,1-二溴乙烷	7.22E-01
	氯甲烷	2.14E-01	1,1,1-三氯乙烷	4.76E-01	氯苯	4.57E-01
	氯乙烯	2.23E-01	四氯化碳	4.26E-01	溴仿	5.87E-01
	溴甲烷	3.64E-01	1,2-二氯乙烷	2.97E-01	1,1,2,2-四氯乙烷	4.09E-01
	氯乙烷	3.76E-01	三氯乙烯	8.32E-01	间-二氯苯	1.14E+00
	三氯一氟甲烷	4.37E-01	1,2-二氯丙烷	4.26E-01	对-二氯苯	9.90E-01
	1,1-二氯-乙炔	2.87E-01	一溴二氯甲烷	7.62E-01	苄基氯	9.71E-01
	1,2,2-三氯-1,1,2-三氯乙烷	5.35E-01	顺-1,3-二氯-1-丙烯	9.26E-01	邻-二氯苯	9.71E-01
	二氯甲烷	6.62E-01	反-1,3-二氯丙烯	7.76E-01	1,2,4-三氯苯	2.79E+00
	顺-1,2-二氯乙炔	7.95E-01	1,1,2-三氯乙烷	6.20E-01	六氯丁二烯	2.18E+00
	1,1-二氯乙炔	5.04E-01	四氯乙烯	6.35E-01		
	乙醇	1.17E+00	乙酸乙烯酯	9.78E-01	甲基丙烯酸甲酯	9.70E-01
	2-丙烯醛	3.74E-01	2-丁酮	4.97E-01	1,4-二恶烷	6.92E-01
	丙酮	2.74E-01	乙酸乙酯	1.28E+00	4-甲基-2-戊酮	9.63E-01
OVOC	异丙醇	5.95E-01	四氢呋喃	3.94E-01	2-己酮	2.23E+00
	甲基叔丁基醚	5.29E-01				
硫化物	二硫化碳	2.53E-01				

组成上的差异. 从表 3 中可见, 不同厂区之间的 VOCs 组成存在差异. 企业甲的 I 和 II 两块区域, 其 VOCs 组分中含量最多的是硫化物, 占比在 40% 左右, 烷烃和芳香烃的贡献分别达到 21.19%、21.96% 和 18.82%、13.39%. 企业乙中, III 的化物依然是主要的污染物, 占比达到 33.27%, 其次是卤代烃和烷烃, 分别为 29.96% 和 16.80%, 而 IV 中的硫化物为 12.09%, IV 的主要污染物类型为芳香烃(29.80%) 和卤代烃(25.52%). 企业丙的 VOCs 组成与甲乙差别较大, V 中的芳香烃占据绝对优势, 达到 81.55%, 烷烃占 14.15%, 其余组分占比较小.

对比 3 家碳素企业中无组织 VOCs 的成分后发现, 厂区内主要的 VOCs 为硫化物和芳香烃, 烷烃和卤代烃也占有一定比例, OVOC 和烯烃较少. Stroup-Gardiner^[25] 分析了沥青经过高温加热后挥发的 VOCs 组分, 发现芳香烃、硫化物是其 VOCs 的主要成分, 同时, 煅烧原料石油焦也含有大量芳香烃, 在受到高温时排放出大量的芳香族化合物. Chin 等^[26] 的研究表明, 二硫化碳随化学工业排放是其硫化物主要的人为来源, 同时, 作为燃料的工业用天然气中含有 H₂S 杂质, 在高温下可能与有机物进行反应转化为二硫化碳, 因此煤沥青的融化和燃料的使用是碳素企业厂区中二硫化碳的主要来

源。烷烃和卤代烃则主要来自化石燃料的燃烧^[27]。要来自重型柴油车和燃烧过程，而酯和酮在工业过程^[28]中指出 OVOC 中不同物种的来源不同，醛主 程中非常丰富。

表 3 郑州市典型碳素企业无组织排放 VOCs 的含量

Table 3 Content of unorganized VOCs in typical carbon enterprises in Zhengzhou										
VOCs 种类	企业甲生产区 (I)		企业甲管理区 (II)		企业乙生产区 (III)		企业乙管理区 (IV)		企业丙生产区 (V)	
	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数 /%	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数 /%	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数 /%	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数 /%	质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	质量分数 /%
烷烃	53.26	21.19	26.70	21.96	15.08	16.80	9.65	18.76	139.59	14.15
烯烃	16.17	6.43	10.95	9.00	1.89	2.10	1.69	3.29	4.69	0.48
芳香烃	47.31	18.82	16.28	13.39	9.14	10.19	15.33	29.80	804.75	81.55
卤代烃	21.12	8.40	10.53	8.66	26.89	29.96	13.13	25.52	21.85	2.21
OVOC	11.87	4.72	9.89	8.14	6.91	7.69	5.43	10.54	11.75	1.19
硫化物	101.63	40.43	47.24	38.85	29.86	33.27	6.22	12.09	4.19	0.42
TVOC	251.36	100.00	121.59	100.00	89.77	100.00	51.46	100.00	986.82	100.00

2.2 无组织 VOCs 成分特征分析

为了明确各区域污染物的物种，本研究继续深入探究其成分特征。郑州市碳素企业无组织排放 VOCs 的化学组成如图 2 所示。

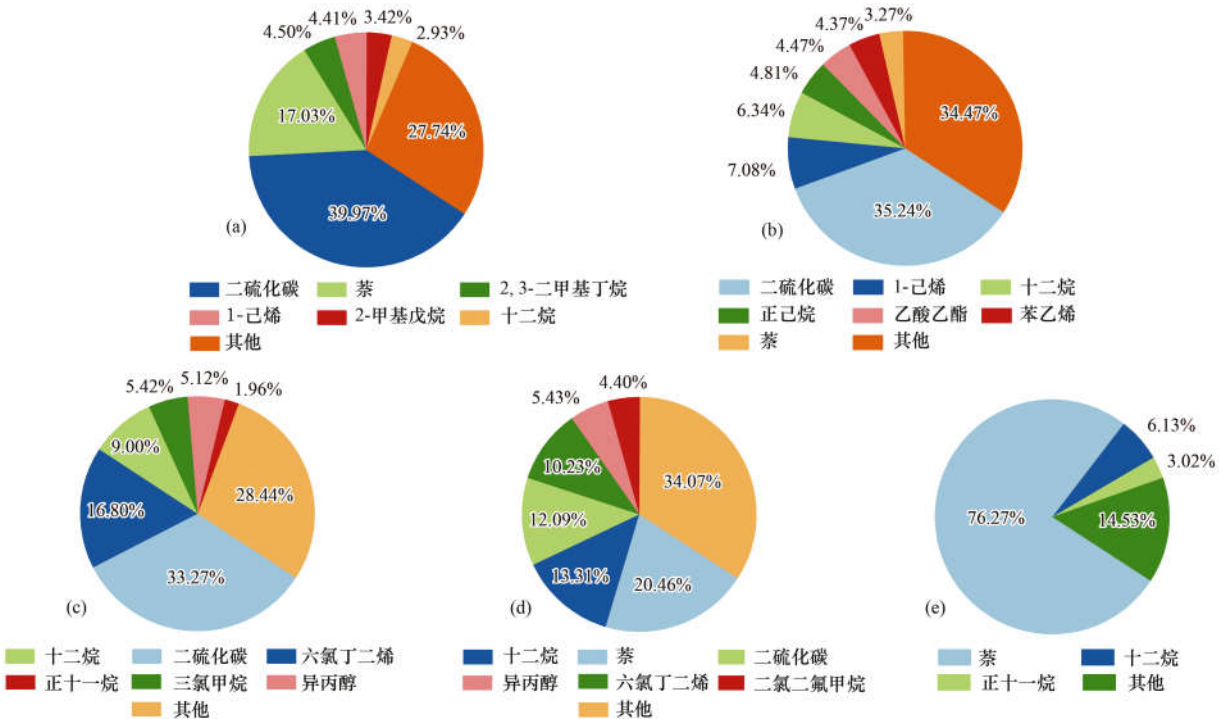
I 的主要污染物为二硫化碳，占 39.97%；萘的浓度仅次于二硫化碳，占比达到 17.03%；2,3-二甲基丁烷和 1-己烯分别占 4.50% 和 4.41%。II 中二硫化碳贡献了该区域 VOCs 总浓度的 35.24%；之后是 1-己烯、十二烷、正己烷和乙酸乙酯，分别占 7.08%、6.34%、4.81% 和 4.47%。

III 的主要污染物也是二硫化碳，与 I、II 相同，在 III 中占 33.27%；六氯丁二烯作和三氯甲烷作为该区域中卤代烃的代表，在 III 中的占比分

别达 16.80% 和 5.42%；十二烷和正十一烷分别贡献了 9.00% 和 1.96%；异丙醇的含量在 OVOC 里最高，占 5.12%。IV 中污染物占比最高的是萘，占 20.46%；受 III 的影响，十二烷、二硫化碳、六氯丁二烯和异丙醇也是 IV 中比较突出的污染物，分别占 13.31%、12.09%、10.23% 和 5.43%。

V 中含量较高的 VOCs 是芳香烃和烷烃，其中萘的占比达 76.27%；之后是十二烷和正十一烷分别占 6.13% 和 3.02%。

3 家企业燃料和原料的成分组成如表 1 所示。表 3 显示碳素厂区内存在大量芳香烃 VOCs，其中萘的占比在 17.03% ~ 76.27% 之间，与 Liu 等^[29]关



(a) 企业甲生产区 (I)；(b) 企业甲管理区 (II)；(c) 企业乙生产区 (III)；(d) 企业乙管理区 (IV)；(e) 企业丙生产区 (V)

图 2 郑州市碳素企业无组织排放 VOCs 的化学组成

Fig. 2 Chemical composition of unorganized VOCs from carbon enterprises in Zhengzhou

于无烟煤和沥青燃烧后废气中的 VOCs 组成的研究相似. Kitto 等^[30]的研究表明, 萘会随着沥青温度的升高而释放; Cui 等^[31]的研究表明, 萘是最易从沥青材料中挥发的多环芳烃. 由于石油焦成分主要为芳香烃, 因此苯、甲苯、对-二甲苯、间/对-二甲苯和苯乙烯在碳素厂区中也比较常见. OVOC 中主要存在的是乙酸乙酯和异丙醇, 由于碳素在生产中不涉及有机溶剂的使用, 因此石油焦内大分子的裂解可能是乙酸乙酯和异丙醇的主要来源. 六氯丁二烯是厂区内含量最丰富的卤代烃, 可能来自化石燃料的燃烧和原料中含氯组分的裂解. 2-甲基戊烷和 2,3-二甲基丁烷在点位 D(废水处理设施)中比较突出, 可能与废水处理装置有关, 与 Zhang^[32] 的研究一致. 正癸烷, 正十一烷和十二烷等重质烷烃也有着一定的占比, 这些重质烷烃是典型的柴油蒸发和沥青使用的副产物^[29], 此外, 由于运输需要, 厂区内活跃着许多重型机械(如货车、叉车和起重车等), 厂区内较多的重质烷烃和 2-甲基戊烷可能受到柴油车和汽油车尾气的干扰, 这与 Liu 等^[29] 和

Bari 等^[33]的研究吻合.

2.3 无组织 VOCs 的臭氧生成潜势

对各区域中的 VOCs 进行归一化处理后, 计算出各区域贡献 OFP 的 VOCs 并归类, 得到每类 VOCs 对各区域总 OFP 贡献率. 5 部分区域 VOCs 的 OFP 及其贡献率如表 4 所示, 其中生产区为 188.25、75.42 和 1416.73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 管理区为 202.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 65.32 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

II 中烯烃对 OFP 的贡献最高, 为 40.63%, 其次为芳香烃, 烷烃和 OVOC; 由于 I、III、IV 和 V 中芳香烃浓度较高, 因此芳香烃成为该 4 处区域 OFP 贡献最高的组分, 分别为 34.22%、40.73%、49.23% 和 86.15%. 质量浓度占比仅占 0.48% ~ 9.00% 的烯烃对 OFP 的贡献达 2.93% ~ 40.63%, 这是因为烯烃的 MIR 值远远高于烷烃, 是大气化学反应活性最强的组分, 烷烃虽然所占质量分数较高, 但其大气反应活性较弱, 并不是 OFP 的主要贡献者, 这与李用宇等^[15]的研究结果一致.

表 4 郑州市典型碳素企业无组织排放 VOCs 的 OFP 及贡献率

Table 4 OFP of unorganized emission of VOCs in typical carbon enterprises in Zhengzhou and their contribution rate										
VOCs 种类	企业甲生产区(I)		企业甲管理区(II)		企业乙生产区(III)		企业乙管理区(IV)		企业丙生产区(V)	
	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%	OFP / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	贡献率 /%
烷烃	45.52	24.18	32.14	15.88	10.54	13.97	7.92	12.13	109.09	7.70
烯烃	63.63	33.80	82.24	40.63	6.38	8.46	11.07	16.94	41.51	2.93
芳香烃	64.42	34.22	75.30	37.20	30.72	40.73	32.16	49.23	1220.51	86.15
卤代烃	0.09	0.05	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.14	0.01
OVOC	14.57	7.74	12.65	6.25	27.76	36.81	14.16	21.68	45.48	3.21
硫化物	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
总计	188.25	100.00	202.42	100.00	75.42	100.00	65.32	100.00	1416.73	100.00

2.4 健康风险评价

本研究针对郑州市典型碳素企业厂区内浓度较高的 22 种有毒 VOCs 进行健康风险评价. 其中可能引起致癌风险物质共 7 种, 包括: 苯、萘、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、六氯丁二烯和苊基氯, 可能引起非致癌风险物质共 21 种, 包括: 二硫化碳、苯、萘、甲苯、间/对-二甲苯、1,2,4-三甲基苯、苯乙烯、乙苯、氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、正己烷、环己烷、1,1-二氯乙烯、四氯乙烯、六氯丁二烯、2-丙烯醛、2-己酮、四氢呋喃和甲基叔丁基醚.

郑州市典型碳素企业厂区内无组织排放 VOCs 的致癌健康风险值如表 5 所示. 其中生产区为 $3.5 \times 10^{-5} \sim 2.8 \times 10^{-3}$, 管理区为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 9.4 \times 10^{-5}$, 生产区高于管理区, 且均高于 EPA 的可接受水平(10^{-6}), 表明郑州市典型碳素企业厂内具有一定致癌风险. 其中除 III 外, 各区域 Risk 最高的致癌

物均为萘, III 中三氯甲烷的 Risk 最高. HI 值如表 6 所示. 其中生产区在 $3.2 \sim 1.4 \times 10^2$ 之间, 管理区在 $4.3 \times 10^{-1} \sim 3.8$ 之间, 除 II 外其他区域 HI 均大于 1, 表明非致癌风险同样普遍存在于郑州市典型碳素企业中, 贡献最突出的是 2-丙烯醛和萘. 整体来看, 在郑州市典型碳素企业的厂区内, 每个区域都有较强的致癌风险, 由于萘和 2-丙烯醛的含量较高, 存在一定的非致癌风险.

当前国内企业对于 VOCs 的控制绝大多数集中在有组织处理上, 对无组织 VOCs 的处理不够重视. 如胡旭睿^[34]调查了秦皇岛市工业 VOCs 排放源的控制技术应用现状, 发现截止到 2018 年, 秦皇岛市的工业企业中仅有不足 20% 的企业安装了 VOCs 处理装置且全部针对有组织 VOCs. 目前, 我国针对无组织排放废气的控制方式主要为厂界无组织排放监控浓度限值, 如《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996), 但依旧缺少无组织排放源强的

表 5 郑州市典型碳素企业致癌健康风险值

Table 5 Carcinogenic health risk value of typical carbon enterprises in Zhengzhou

VOC 物种	IUR /($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ⁻¹	Risk				
		企业甲生产区(Ⅰ)	企业甲管理区(Ⅱ)	企业乙生产区(Ⅲ)	企业乙管理区(Ⅳ)	企业丙生产区(Ⅴ)
苯	7.8E-06	n. d ¹⁾	n. d	3.0E-07	n. d	2.6E-06
萘	3.4E-05	4.5E-05	1.3E-05	3.8E-07	8.6E-05	2.8E-03
三氯甲烷	2.3E-05	1.6E-06	4.0E-06	2.0E-05	n. d	n. d
1,2-二氯乙烷	2.6E-05	n. d	1.6E-06	8.1E-06	3.9E-07	5.3E-06
四氯乙烯	5.9E-06	n. d	1.4E-06	n. d	n. d	n. d
六氯丁二烯	2.2E-05	n. d	n. d	8.8E-06	6.9E-06	n. d
苯基氯	4.9E-05	n. d	n. d	n. d	7.4E-07	n. d
总计	/	4.6E-05	2.0E-05	3.5E-05	9.4E-05	2.8E-03

1) n. d 表示无结果, 下同

表 6 郑州市典型碳素企业非致癌健康风险值

Table 6 Hazard index values of typical carbon enterprises in Zhengzhou

VOC 物种	Rfc/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	HI				
		企业甲生产区(Ⅰ)	企业甲管理区(Ⅱ)	企业乙生产区(Ⅲ)	企业乙管理区(Ⅳ)	企业丙生产区(Ⅴ)
二硫化碳	7.0E+02	5.2E-02	1.1E-02	1.1E-02	1.3E-03	6.5E-04
苯	3.0E+01	n. d	n. d	3.0E-03	n. d	2.6E-02
萘	3.0E+00	1.0E+00	3.1E-01	6.6E-03	2.0E+00	6.4E+01
甲苯	5.0E+03	n. d	6.7E-05	3.0E-04	4.1E-05	1.3E-04
间/对-二甲苯	1.0E+02	2.8E-03	3.4E-03	5.1E-03	7.0E-04	3.6E-03
1,2,4-三甲基苯	6.0E+01	n. d	n. d	n. d	2.0E-03	1.2E-01
苯乙烯	1.0E+03	1.4E-04	7.8E-04	n. d	3.3E-05	1.3E-03
乙苯	1.0E+03	n. d	3.0E-04	n. d	n. d	n. d
氯甲烷	9.0E+01	1.5E-03	n. d	1.8E-04	n. d	n. d
三氯甲烷	9.8E+01	1.6E-03	4.2E-03	2.0E-02	n. d	n. d
1,2-二氯乙烷	2.4E+03	n. d	5.9E-05	2.3E-04	1.5E-05	2.0E-04
1,2-二氯丙烷	4.0E+00	n. d	6.7E-02	8.3E-02	9.6E-03	n. d
正己烷	7.0E+02	1.2E-03	3.2E-03	n. d	n. d	5.6E-04
环己烷	6.0E+03	n. d	n. d	n. d	n. d	3.4E-05
1,1-二氯乙烯	2.0E+02	n. d	n. d	6.0E-03	n. d	n. d
四氯乙烯	4.0E+01	n. d	1.4E-02	n. d	n. d	n. d
六氯丁二烯	9.0E+01	n. d	n. d	1.0E-02	8.1E-03	n. d
2-丙烯醛	2.0E-02	3.6E+00	n. d	3.1E+00	1.8E+00	7.5E+01
2-己酮	3.0E+01	n. d	n. d	7.1E-04	n. d	n. d
四氢呋喃	2.0E+03	n. d	1.4E-02	n. d	3.2E-05	n. d
甲基叔丁基醚	3.0E+03	2.0E-04	2.8E-05	n. d	n. d	3.8E-05
总计	/	4.7E+00	4.3E-01	3.2E+00	3.8E+00	1.4E+02

估算和排放系数, 无组织排放源清单有待完善. 本研究可为郑州市制定碳素行业无组织 VOCs 相应管控措施提供依据, 完善本地化排放清单.

2.5 不确定性分析

需要指出的是, 碳素在生产过程中需不断向窑炉内填料, 包括石油焦、煅后焦和煤沥青, 因此在填料口开启时会有大量 VOCs 逸散出来, 这可能影响本研究 VOCs 的排放特征. 本研究与前人研究的其他行业无组织 VOCs 排放特征相比, 检测了 104 种 VOCs, 物种更全面; 采取在厂区内多处布点取平均值的方法, 减少了因气象因素带来的误差; 单一样品采集时间较长, 保证采集到的样品的化学性质已稳定, 其成分不会在短时间内产生显著变化. 但本研究选择的企业相对较少, 无组织 VOCs 的排

放特征受企业自身情况影响较大, 具有一定的不确定性, 后续研究应增加企业数量, 针对碳素制品不同的用途分类, 补充和更新郑州市碳素行业无组织 VOCs 的排放特征. 同时, 不确定性也是风险评价中不可避免存在的. 一些研究人员已经提出, 在复杂的混合物中可能会出现混合物之间的相互影响, 如拮抗, 协同或加成效应. 由于没有关于这些混合物相关效应的信息, 因此本研究中未考虑这些因素.

3 结论

(1) 碳素行业不同功能区之间无组织 VOCs 的化学组成相似, 排放强度有差异. 企业甲和乙无组织排放 VOCs 中主要为硫化物 (12.09% ~

39.97%)、芳香烃(10.19%~29.80%)和烷烃(16.80%~21.96%),企业丙中主要为芳香烃(81.55%)和烷烃(14.15%)。生产区(I、III和V)和管理区(II、IV)这5个区域VOCs的质量浓度分别为251.36、89.77、986.82、121.59和51.46 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,管理区受生产区影响,排放强度约是生产区的50%。

(2) 本文研究的104种VOCs中,二硫化碳、萘和十二烷等在碳素企业中普遍存在且含量较高。由于原料、燃料和厂区分布的不同,不同厂区之间也存在一定差异。2-甲基戊烷和2,3-二甲基丁烷在企业甲中含量较高,企业乙中六氯丁二烯占比较大,企业丙中重质烷烃较多。

(3) 郑州市典型碳素企业无组织排放VOCs的OFP在65.32~1416.73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间,不同区域的VOCs对OFP贡献略有不同。烯烃和芳香烃对企业甲(生产区I和管理区II)OFP的贡献较大,分别占33.80%、40.63%和34.22%、37.20%,企业乙(生产区III和管理区IV)中OFP贡献较大的则为芳香烃和OVOC,占40.73%、49.23%和36.81%、21.68%,企业丙(生产区V)中芳香烃(86.15%)和烷烃(7.70%)是该厂区最活跃的组分。

(4) 本研究针对22种含量较高的有毒VOCs,计算了其Risk和HI,发现郑州市典型碳素企业厂区内总Risk在 2.0×10^{-5} ~ 2.8×10^{-3} 之间,总HI在 4.3×10^{-1} ~ 1.4×10^2 之间。其中生产区Risk值为 3.5×10^{-5} ~ 2.8×10^{-3} ,HI为 $3.2\sim 1.4\times 10^2$;管理区Risk为 $2.0\times 10^{-5}\sim 9.4\times 10^{-5}$,HI为 $4.3\times 10^{-1}\sim 3.8$ 。各区域Risk均大于 10^{-6} ,除企业甲的管理区外HI均大于1,普遍存在较高的致癌风险与非致癌风险,会对暴露人群造成危害。其中萘是导致Risk偏高的首要污染物,而2-丙烯醛则贡献了大多数的HI,应加强对郑州市碳素企业无组织排放VOCs的控制。

参考文献:

- [1] Ramírez N, Cuadras A, Rovira E, *et al.* Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site [J]. *Environment International*, 2012, **39**(1): 200-209.
- [2] USEPA. The clean air act amendments of 1990 list of hazardous air pollutants [EB/OL]. <https://www3.epa.gov/airtoxics/orig189.html>, 2016-02-24.
- [3] Axelsson G, Barregard L, Holmberg E, *et al.* Cancer incidence in a petrochemical industry area in Sweden [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(20): 4482-4487.
- [4] Colman Lerner J E, Sanchez E Y, Sambeth J E, *et al.* Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **55**: 440-447.
- [5] Alghamdi M A, Khoder M, Abdelmaksoud A S, *et al.* Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2014, **7**(4): 467-480.
- [6] Chen W H, Chen Z B, Yuan C S, *et al.* Investigating the differences between receptor and dispersion modeling for concentration prediction and health risk assessment of volatile organic compounds from petrochemical industrial complexes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **166**: 440-449.
- [7] Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 870-877.
- [8] 王铁宇, 李奇峰, 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): 4756-4763.
Wang T Y, Li Q F, Lü Y L. Characteristics and countermeasures of volatile organic compounds (VOCs) emission in China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4756-4763.
- [9] 何华飞, 王浙明, 许明珠, 等. 制药行业VOCs排放特征及控制对策研究——以浙江为例 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(12): 2271-2277.
He H F, Wang Z M, Xu M Z, *et al.* Studies on the emission characteristics and countermeasures of VOCs from pharmaceutical industry—based on Zhejiang province [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(12): 2271-2277.
- [10] 柴发合. 中国未来三年大气污染治理形势预判与对策分析 [J]. *中国环境监察*, 2019, (1): 29-31.
- [11] 宋泉山. 介休市大力发展碳素行业前景分析 [J]. *山西科技*, 2015, **30**(2): 20-21.
Song Q S. Prospect analysis on the development of the carbon industry in Jiexiu city [J]. *Shanxi Science and Technology*, 2015, **30**(2): 20-21.
- [12] Wang H L, Jing S A, Lou S R, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of on-road vehicle emissions in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 253-261.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季VOCs及其光化学特征观测研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
Li Y Y, Zhu B, An J L, *et al.* Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 2933-2942.
- [16] 南淑清, 张霖琳, 张丹, 等. 郑州市环境空气中VOCs的污染特征及健康风险评价 [J]. *生态环境学报*, 2014, **23**(9): 1438-1444.
Nan S Q, Zhang L L, Zhang D, *et al.* Pollution condition and health risk assessment of VOCs in ambient air in Zhengzhou [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23**(9): 1438-1444.
- [17] 闻天衣, 林永波. 电碳行业大气特征污染物及防治措施 [J].

- 环境科学与管理, 2011, **36**(2): 176-178.
- Wen T Y, Lin Y B. Electrical carbon air character pollutants and prevention measure [J]. Environmental Science and Management, 2011, **36**(2): 176-178.
- [18] USEPA. Risk assessment guidance for superfund (RAGS), volume I human health evaluation manual (Part F, supplemental guidance for inhalation risk assessment) [EB/OL]. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/partf_200901_final.pdf, 2015-09-30.
- [19] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: volume I: human health evaluation manual supplemental guidance "standard default exposure factors": interim final [EB/OL]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-11/documents/OSWERdirective9285.6-03.pdf>, 2015-11-02.
- [20] Hieu N T, Lee B K. 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** (2-4): 526-537.
- [21] Li H M, Wang Q G, Shao M, *et al.* Fractionation of airborne particulate-bound elements in haze-fog episode and associated health risks in a megacity of southeast China [J]. Environmental Pollution, 2016, **208**: 655-662.
- [22] USEPA. Dose-response assessment for assessing health risks associated with exposure to hazardous air pollutants [EB/OL]. <https://www.epa.gov/fera/dose-response-assessment-assessing-health-risks-associated-exposure-hazardous-air-pollutants>, 2018-06-18.
- [23] USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)-Generic Tables. [EB/OL]. <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>, 2018-11-30.
- [24] Shao P, An J L, Xin J Y, *et al.* Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Research, 2016, **176-177**: 64-74.
- [25] Stroup-Gardiner M, Lange C R. Comparison of laboratory-generated and field-obtained HMA VOCs with odour potential [J]. International Journal of Pavement Engineering, 2005, **6** (4): 257-263.
- [26] Chin M, Davis D D. Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1993, **7**(2): 321-337.
- [27] Bari A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in communities of the Athabasca oil sands region: sources and screening health risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2018, **235**: 602-614.
- [28] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China [J]. Atmospheric Environment, 2016, **143**: 209-217.
- [29] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [30] Kitto A M, Pirbazari M, Badriyha B N, *et al.* Emissions of volatile and semi-volatile organic compounds and particulate matter from hot asphalts [J]. Environmental Technology, 1997, **18**(2): 121-138.
- [31] Cui P Q, Zhou H G, Li C, *et al.* Characteristics of using layered double hydroxides to reduce the VOCs from bituminous materials [J]. Construction and Building Materials, 2016, **123**: 69-77.
- [32] Zhang Z J, Wang H, Chen D, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **584-585**: 1162-1174.
- [33] Bari A, Kindzierski W B. Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, **631-632**: 627-640.
- [34] 胡旭睿, 虎啸宇, 王灿. 地级市域工业 VOCs 排放源产排特性及其控制技术应用现状: 以秦皇岛市为例 [J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3096-3101.
- Hu X R, Hu X Y, Wang C. Characteristics of industrial VOCs emission sources and control technology application in a prefecture-level city region-based on Qinhuangdao city [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3096-3101.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)