

• 环境预警 •

doi 10.3969/j.issn.1674-6732.2010.01.002

空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评价

胡冠九, 穆 肃, 张祥志, 周春宏

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘 要: 为了了解南京某县空气中挥发性有机污染物 (VOCs) 的污染状况, 采用苏码罐采样-气相色谱-质谱法分析了该县不同功能区空气中的 VOCs, 探讨了其可能来源并采用国际公认的评价模型, 对空气中的 VOCs 进行了健康风险评价。

关键词: 挥发性有机物; 健康风险评价; 空气

中图分类号: X820.4

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2010)-01-0005-04

Current Situation with Volatile Organic Compounds Pollution in Air and Health Risk Assessment

HU Guan-jiu, MU Su, ZHANG Xiang-zhi, ZHOU Chun-hong

(Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: Volatile organic compounds (VOCs) in air in different environmental function zones of a county in Nanjing were analyzed with Summar canister sampling-Gas chromatography-Mass spectroscopy and possible pollution sources were pinpointed. The assessment of health related risks of the VOCs from air was conducted using an internationally recognized evaluation model.

KEY WORDS: volatile organic compounds; health risk assessment; air

挥发性有机化合物 (VOCs) 是在标准状态 (273 K, 101.3 kPa) 下蒸气压大于 0.13 kPa 的有机物, 是除颗粒物外第二大分布广泛和种类繁多的气体排放物, 其危害主要为部分具有毒性和致癌性, 参与光化学烟雾反应以及参与大气中二次气溶胶的形成。空气中 VOCs 的污染已成为国内外关注的焦点。

采用苏码罐采集了南京市某县环境空气中的 VOCs, 用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 分析其组成和含量, 并参照 1983 年美国科学院公布并后来为国际所公认的四步法^[1], 对检出的 VOCs 进行了健康风险评价。

1 材料与方 法

1.1 样品采集方法

在南京市某县不同区域共布设 9 个空气采样点, 分别为: (1) 县城镇 不同功能区如商业区、工业区、居住区, 其中商业区、工业区各布设 1 个采样点, 分别记为 A1、A2; 居住区布设 2 个采样点 (A3、A4); (2) 典型乡镇 布设 1 个点 (A5); (3) 典型农田区域 不同乡镇的农田上空布设 2 个点 (A6、A7); (4) 重

点工业污染源附近 布设 2 个点 (A8、A9)。

苏码罐 (硅烷化) 使用前在专用的罐清洗装置上 (2100 B 型, 美国 Nutech 公司) 清洗, 样品采集前, 用真空泵将清洁的苏码罐抽至真空度 250 Pa 以下, 并保证罐中有一定湿度。采样时, 用流量阀控制采集 2~10 h 的空气样品。

1.2 分析方法

参照美国 EPA TO-15 方法^[2], 用 GC-MS 方法分析 VOCs, 所用仪器为 GC-MS 仪 (美国 Varian 公司, Saturn 2200 离子阱型, 带 SPT 预冷冻浓缩系统)。校准气体由 EPA 524 (54 种成分, 200 mg/L, 美国 Supelco 公司) 液态标准溶液稀释并气化, 用动态稀释仪 (2200 A 型, 美国 Nutech 公司) 在清洁并抽成高真空的钢罐中配制而得, 体积分数在 1×10^{-8} 左右。所用内标为 4-溴氟苯 (BFB), 替代物为甲苯-D&I, 2-二氯苯-D4。分析条件如下: SPT 浓缩阱捕集温度 -160 °C; 捕集样品流速

收稿日期: 2009-06-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 优控污染物的监测技术系统 (2007AA061602)

作者简介: 胡冠九 (1969-), 女, 研究员级高级工程师, 硕士, 从事环境监测与管理工作。

20 mL/m³ 捕集时间 10 m³; SPT 浓缩阱脱附温度 250℃; 脱附时间 1 m³; 色谱柱为 DB-5ms 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 1.0 μm); 色谱条件为从 35℃ 以 8℃/m³ 升温至 180℃, 保持 10 m³, 再以 10℃/m³ 升温至 220℃, 保持 2 m³; 质谱条件为离子源温度 200℃, 离子源能量 70 eV; 扫描时间 0.45 s; 扫描范围 37~260 amu。

进样分析不同体积的工作标准气体以绘制校准曲线, 同时加入替代物 BFB 和内标。用平均相对响应因子、内标法对实际样品进行定量。

1.3 质量保证与质量控制

样品采集后应在 20 d 内分析。取曲线当中一点进样分析, 用于确认校准曲线的有效性, 每个目标化合物和替代物的相对偏差要 ≤ 30%, 内标物和替代物定量离子的峰面积不得低于前一次校准的 30%, 或初始校准的 50%。分析每一批样品前, 或在高浓度样品的分析后紧接着分析低浓度样品时, 必须做实验室空白, 确保空白中的目标化合物不超过方法检出限, 对于实验室常用溶剂如二氯甲烷、丙酮等允许的体积分数为 1 × 10⁻⁹。每次测试的内标化合物的响应值与制作校准曲线分析时的响

应值之间的相对偏差应小于 40%。替代物的回收率为 60% ~ 130%。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 含量分析

本方法检出限为 0.5 μg/m³, 替代物的回收率为 93.7% ~ 96.2%, 满足空气中痕量 VOCs 分析要求。该县所有测点中, 单个 VOCs 组分质量浓度范围为 ND ~ 768.0 μg/m³, 质量浓度最高的组分是在 A3 测点测得的顺-1,2-二氯乙烯 (质量浓度为 768.0 μg/m³); 在 A7 测点测得的卤代烃总浓度最高, 可能存在卤代烃的污染源。VOCs 的总质量浓度范围为 80.0 ~ 1792 μg/m³, 质量浓度最高的测点为 A3。在检出的 VOCs 中, 主要为苯系物和卤代烃。在全部测点中均检出的 VOCs 有 8 种。

对照美国居住区空气有毒污染物监测项目 (UAT) 33 种物质名单, 该县空气检出的 VOCs 中, 有 5 种 (二氯乙烯、苯、四氯化碳、四氯乙烯、三氯乙烯) 是 UAT 上的物质, 除了三氯乙烯、四氯乙烯外, 其余物质在多数测点的浓度高于美国空气毒物本底的估计浓度, 详见表 1。

表 1 美国居住区有毒污染物监测项目 (UAT) 中所列指标在南京某县的检出情况

μg/m³

区域	ρ(1,1-二氯乙烯)	ρ(反-1,2-二氯乙烯)	ρ(顺-1,2-二氯乙烯)	ρ(苯)	ρ(四氯化碳)	ρ(四氯乙烯)	ρ(三氯乙烯)
A1	23.2	16.2	25.9	9.3	31.1	ND	ND
A2	26.4	ND	615.2	10.6	ND	ND	ND
A3	70.3	7.2	768.0	11.7	19.4	ND	ND
A4	55.5	ND	ND	2.0	1.9	33	ND
A5	14.1	ND	ND	5.3	35.2	ND	ND
A6	56.7	30.5	ND	7.1	14.8	ND	ND
A7	44.1	ND	732.9	9.4	220.3	ND	3.1
A8	77.6	5.6	86.6	7.3	38.7	ND	ND
A9	50.5	7.6	ND	34.3	7.7	ND	ND

注: ND 表示未检出。

2.2 苯系物 (BTEX) 评价

通过对 9 个监测点的 BTEX 均值分析, 发现该县苯的平均质量浓度 (10.8 μg/m³) 低于其他城市 (香港 13 μg/m³、马尼拉 13 μg/m³、曼谷 19 μg/m³)^[3,4], 也低于英国环境空气中苯的近期标准年均值 (16 μg/m³); 甲苯的质量浓度与伦敦的接近, 高于马尼拉、曼谷、汉堡、悉尼, 低于罗马、香港; 而乙苯、二甲苯的质量浓度则普遍高于其他

城市。美国 EPA 建议在环境空气中, 苯的短期 (30 m³) 暴露标准为 30 μg/m³, 在该县的 9 个空气测点中, 除 A9 的苯质量浓度达到 34.30 μg/m³ 外, 其余测点苯质量浓度均小于 30 μg/m³, 短期暴露对人体无碍。

一般机动车排气所造成的 BTEX 比值 [ρ(苯)/ρ(甲苯)/ρ(乙苯)/ρ(二甲苯)] 为 3:4:1:4 或 3:5:1:3 (美国林肯隧道); 美国新泽西州的 3 个

测点 BTEX 比值为 3:14:1:4:4:11:1:3:7:11:1:3 与香港几个测点的 BTEX 比值类似^[4], 而该县所有测点的 BTEX 比值在 (0~1.0):(0.1~2.4):1.0:(2.4~4.9), 与上述报道值均不同。因为气候、地形、机动车燃料类型、建筑物的朝向及分布、工业、道路等诸多因素均影响着该县 BTEX 的比值规律, 单纯来自交通的 BTEX 污染不显著。

在该县 9 个测点中, 除 A9 和 A4 两个人为因素较大的测点外, 其余 7 个测点甲苯、乙苯、二甲苯之间相关性较好, 相关系数在 0.87~0.98 ($p < 0.05$), 说明它们的来源相似, 而苯与其他苯系物的相关性则较差。甲苯、乙苯、二甲苯主要来源于交通排放、涂料和工业溶剂, 苯则主要来源于交通排放。苯与其他苯系物的相关性较差说明该县的苯系物不只来自单一的污染源。

2.3 VOCs 健康风险评价

2.3.1 健康危害模型

美国科学院定义的化学致癌物健康危害风险模型为: $R_{ig}^c = [1 - \exp(-D_{ig}Q_{ig})] / 70^{51}$ 。式中, R_{ig}^c ——化学致癌物 i 经食入途径所带来健康危害的平均个人致癌年风险, a^{-1} ; D_{ig} ——化学致癌物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量, $mg/(kg \cdot d)$; Q_{ig} ——化学致癌物 i 经食入途径的致癌强度系数, $mg/(kg \cdot d)$; 70——人类平均寿命, a 。其中饮水途径的单位体重日均暴露剂量为: $D_{ig} = 2.2 C_i / 70$ 。式中, 2.2——成人平均每日饮水量, L ; C_i ——化学致癌物或非化学致癌物 i 的实际质量浓度, mg/L ; 70——人均体重, kg 。

非化学致癌物健康危害风险模型为: $R_{ig}^n = (D_{ig} \times 10^{-6} RfD_{ig}) / 70$ 。式中, R_{ig}^n ——非化学致癌物 i 经食入途径所带来健康危害的个人平均年风险, a^{-1} ; RfD_{ig} ——非化学致癌物 i 经食入途径的参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$; 70——人类平均寿命, a 。

2.3.2 VOCs 暴露量计算

空气中 VOCs 主要通过呼吸途径进入人体内部器官。某 VOC 终生日均暴露剂量按以下公式计算: $D_{ig\text{吸入}} = 0.63 \times C_i \times IR \times ET_{\text{吸入}} \times ED / (BW \times LT)^{61}$ 。式中: $D_{ig\text{吸入}}$ ——空气中某挥发性有机物 i 经呼吸途径的终生日均暴露剂量, $mg/(kg \cdot d)$; 0.63——人体对空气中 VOC 的吸收系数^[7]; C_i ——空气中某 VOC 的质量浓度, mg/m^3 ; IR ——呼吸速率, m^3/h 。室外中等活动强度取 $1.5 m^3/h$ 。

$ET_{\text{吸入}}$ ——日均吸入暴露时间, h/d 。根据实际暴露时间, 取 $2 h/d$ 。 ED ——终生暴露天数, d 。 $ED = \text{年平均暴露天数} (d/a) \times \text{平均寿命} (a)$, 年平均暴露天数取 $150 d/a$ (成人)、 $100 d/a$ (儿童), 平均寿命取南京市成年男性和女性的平均寿命 77.90 岁 (根据南京市 2007 年国民经济和社会发展统计公报); BW ——平均体重, 取江苏省成人平均体重 $61.6 kg$ 。儿童取 $15 kg$ 。 LT ——预期寿命, d 。以平均寿命计, 南京市居民平均寿命为 $77.90 a \times 365 d$ 。

2.3.3 VOCs 健康风险

根据国际癌症研究机构 (IARC) 的分类体系, 确定本研究中的 VOCs 属于化学致癌物还是非化学致癌物。化学致癌物致癌强度系数 (Q_{ig}) 和非化学致癌物致健康风险的参考剂量 (RfD_{ig}) 均根据美国 EPA 公布的有毒物质暴露途径参考剂量值确定^[8,9]。

经计算, 在该县 9 个空气采样点中, 致癌性 VOCs 如苯、三氯乙烯和四氯乙烯的风险值为 $10^{-8} \sim 10^{-7}/a$ 。非致癌物 VOCs 的风险值平均为 $10^{-12} \sim 10^{-9}/a$ 均远低于国际辐射防护委员会 (ICRP) 推荐的最大可接受值 ($5.0 \times 10^{-5}/a$ 即每年每千万人口中因饮用水中各类污染物而受到健康危害或死亡的人数不能超过 500 人), 对人群健康的危害性极小。在空气吸入途径下的 VOCs 对儿童健康危害的风险约是成人的 3 倍。

3 结论

采用苏码罐采样-气相色谱-质谱法分析了南京某县空气中的挥发性有机物, 将其中苯系物的含量与国外其他城市作了比较, 探讨了其可能来源。采用国际公认的方法, 对空气中挥发性有机物的人体健康风险进行了评价。结果表明, 该县空气中二氯乙烯、苯、四氯化碳浓度超过美国空气毒物本底的估计浓度。该县单纯来自交通排放的 BTEX 污染不显著, 甲苯、乙苯、二甲苯的污染来源相同, 而苯则不同, 苯的短期暴露对人体健康无碍。致癌性 VOCs 如苯、三氯乙烯和四氯乙烯的风险值和非致癌物的风险值均远低于国际辐射防护委员会 (ICRP) 推荐的最大可接受值, 对人群健康的危害性极小。但污染物对儿童的健康风险值得关注。

(下转第 43 页)

区域非点源污染基础信息库。成功地实现了流域的空间参数化过程,将参数化过程中提取的模型参数纳入到数据库中统一管理,按照模型要求建立了数据库字段和参数内容的对应表,解决了模型运行时众多离散单元的自动赋值问题。实现了 SWAT 模型在圩区中的应用,采用虚拟水库控制技术解决了 SWAT 模型在控制出流的圩区中的应用弊端。

本次研究是 SWAT 模型在太湖流域典型圩区应用中的一个尝试,其在流域非点源模拟方面相当成熟,但不可避免地在模拟圩区时有一定的局限。这有待今后对模型原程序进行改进,完善其水文子模块,建立更适合于圩区的非点源污染负荷模型。

[参考文献]

- [1] 王腊春,彭鹏,周寅康,等. 湿润地区平原圩区产流机制研究[J]. 南京大学学报, 1997, 33(1): 156-160
- [2] 詹红丽. 大型圩区水环境随机模拟模型及应用研究[D]. 南京: 河海大学, 2005
- [3] 曾德付. 基于 GIS 下太湖流域典型圩区农业非点源污染研究[D]. 南京: 河海大学, 2005.
- [4] 秦福来. 基于 SWAT 模型的非点源污染模拟研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2006
- [5] 代俊峰, 崔远来. SWAT 模型及其在灌区管理中的应用前景[J]. 中国农村水利水电, 2006 (06): 34-39
- [6] 王中根, 刘昌明, 黄友波. SWAT 模型的原理结构及应用研

- 究[J]. 地理科学研究, 2003 22(1): 79-87.
- [7] 万超. 潘家口水库上游流域面源污染的模拟研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.
- [8] VIEUX B E, NEEDHAM S. Non-point pollution model sensitivity to grid-cell size[J]. Journal of Water Resources Planning and Management 1993, 119(2): 141-157.
- [9] NEITSCH S L, ARNOLD J R, KNIRY J R, et al. Soil and water assessment tool user's manual version 2000[J]. Agriculture Research Service and Blackland Research Center 2001: 1-400
- [10] DANIEL E S, MICHAEL W, MICHAEL D S, et al. Modeling phosphorous loading for the lake eucha basin[D]. Biosystems and Agricultural Engineering Department of Oklahoma State University, 2001
- [11] DILL, SRINIVASAN M R, ARNOLD J G, et al. ArcView interface for SWAT 2000 user's guide[M], 2002
- [12] JAYAKRISHNAN R, SRINIVASAN R, SANTHIGI, et al. Advances in the application of the SWAT model for water resources management[J]. Hydrological Processes, 2005, 193(3): 749-762.
- [13] 樊明兰. 基于 DEM 的分布式水文模型在中尺度径流模拟中的应用研究[D]. 成都: 四川大学, 2004
- [14] 郭太英. 基于 DEM 的分布式水文模型的研究与应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [15] 张珂. 基于 DEM 栅格和地形的分布式水文模型构建及其应用[D]. 南京: 河海大学, 2005

(上接第 7 页)

[参考文献]

- [1] National Research Council. Risk assessment in the Federal Government managing the process[M]. Washington DC: National Academy Press 1983.
- [2] U. S. EPA Method Compendium Method TO-15 Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography Mass Spectrometry[S]. 1999.
- [3] LEE S C, CHIU M Y, HO K F, et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong[J]. Chemosphere, 2002, 48(3): 375-382
- [4] EDGERTON S A, HOLDREN M W, SMITH D L, et al. Inter-urban comparison of ambient volatile organic compound concentrations in U. S. cities[J]. Journal of Air Pollution and Control Association, 1989, 39: 29-732

- [5] 许川, 舒为群, 罗财红, 等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2007, 20(5): 57-60
- [6] 马进军, 朱宏亮, 赵三平, 等. 某再生水景观瀑布的挥发性有机物健康风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(7): 604-608.
- [7] 何星海, 马世豪, 潘小川, 等. 再生水道路降尘化学污染物的健康风险评估研究. 环境科学, 2007, 28(6): 1290-1294.
- [8] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs programme on the evaluation of carcinogenic risks to humans [R/OL] [2009-05-03]. <http://monographs.iarc.fr/>
- [9] Integrated Risk Information System. Database developed and maintained by the USEPA, Office of health and environmental assessment, environmental criteria and assessment office, Cincinnati OH [R/OL] [2009-05-03]. <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>