

doi: 10.19969/j.fxcsxb.22032402

典型石化区大气颗粒物中邻苯二甲酸酯的污染特征和暴露风险评估及影响因素分析

李琪琪^{1,2,3}, 曾源^{4*}, 樊芸^{3,5}, 陈社军⁴, 麦碧娴^{1,2,3}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 华南师范大学 环境学院 广东省化学品污染与环境安全重点实验室 教育部环境理论化学重点实验室, 广东 广州 510006; 5. 中国科学院 水生生物研究所 淡水生态与生物技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430072)

摘要: 邻苯二甲酸酯(PAEs)是重要的塑化剂,也是石化行业排放的潜在污染物。然而,目前关于石化企业PAEs的污染研究很少,限制了对其潜在风险的认识。该研究对海南(HNPB)和广东(GDPB)两个典型石化基地周边大气颗粒物中的PAEs进行分析。结果表明, HNPB的PAEs污染程度高于GDPB,但两者均普遍低于我国大部分城市的污染水平; PAEs浓度较高的区域主要分布于石化企业和港口周边,主要企业的PAEs年排放量为0.48~191 kg,排放量与企业类型密切相关;两个石化基地周边人群经呼吸途径暴露于PAEs的风险均远低于风险阈值;用途和理化性质相似以及在工业品中共存是大气颗粒物中PAEs单体之间呈现良好相关关系的主要原因;温度、相对湿度和风速是影响大气PAEs浓度的重要气象因素。研究结果为进一步认识石化企业周边大气污染状况和潜在风险提供了依据。

关键词: 石化基地; 大气总悬浮颗粒物; 邻苯二甲酸酯; 排放量估算; 健康风险评估

中图分类号: O657; TQ414.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2022)08-1130-08

Phthalates in Atmospheric Particulate Matter at Typical Petrochemical Regions of Southern China: Pollution Characteristics, Risk Assessment and Influencing Factors

LI Qi-qi^{1,2,3}, ZENG Yuan^{4*}, FAN Yun^{3,5}, CHEN She-jun⁴, MAI Bi-xian^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety & MOE, School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 5. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: The petrochemical industry is one of the pillar industries in China. The pollutants, such as phthalates(PAEs), may be emitted into the atmosphere during the plastic production of the petrochemical industry. PAEs are one of the important plasticizers in the plastic industry, which are considered to be endocrine-disrupting chemicals for humans. However, few studies focus on the pollution of PAEs in the petrochemical industry, and there is limited understanding of the potential risks. In this study, PAEs in atmospheric particulate matter (TSP) at two petrochemical regions of Hainan (HNPB) and Guangdong (GDPB) provinces were analyzed. The results showed that the pollution level of PAEs in HNPB was significantly higher than that in GDPB, but both levels were generally lower than those in most cities in China. High PAEs concentrations in TSP were generally associated with

收稿日期: 2022-03-24; 修回日期: 2022-05-03

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金联合基金(2021A1515110400); 有机地球化学国家重点实验室开放基金(SKLOG202001); 国家重点研发计划(2019YFC1804502)

* 通讯作者: 曾源, 博士, 助理研究员, 研究方向: 大气有机污染物污染及健康风险, E-mail: yuan.zeng@m.scnu.edu.cn

the plastic industry, paper mill and ports. The average emissions of \sum PAEs for the major enterprises at two petrochemical regions were estimated using a simplified dispersion model, and the mass ranged from 0.48 to 191 kg for enterprises. The emissions mainly depended on the enterprise types. Health risks of humans for PAEs exposure were all under acceptable levels at two petrochemical regions. The correlations of PAEs in TSP largely depended on their similar applications and the coexistence in industrial products. Temperature, relative humidity and windspeed were the important meteorological factors influencing the concentrations of TSP-bound PAEs. This study is significant in providing the pollution characteristics, emissions, and influencing factors of TSP-bound PAEs at the petrochemical regions.

Key words: petrochemical region; total suspended particulates; phthalates (PAEs); emission estimation; health risk assessment

石化行业是我国的支柱产业之一, 2019年我国规模以上的石化企业数量超过2万家^[1]。在生产过程中, 石化企业会排放大量的污染物, 如氮氧化物和硫氧化物、挥发性和半挥发性有机污染物等, 造成了大气污染^[2-3]。除石油提炼外, 石化企业同时还进行石油下游产品, 如塑料制品、橡胶和化肥等的生产和加工。邻苯二甲酸酯(PAEs)是目前塑料工业中使用最广泛的塑化剂, 被用于塑料、树脂和橡胶产品的生产中, 以提高产品的可塑性和强度^[4-5]。然而, 由于PAEs是以非化学键合的方式加入至塑料产品中, 因此容易在生产和使用过程中释放, 进入到周围环境。目前, PAEs已在各类环境介质如大气、水体和土壤中大量检出^[6-7]。作为一类典型的环境内分泌干扰物, PAEs具有神经和生殖毒性, 部分单体还具有致癌性^[6-8], 已有6种PAEs单体被美国环保局(US EPA)列为优先控制污染物^[9-10]。

目前, 有关石化企业周边大气污染的相关研究主要集中于挥发性有机污染物, 而对于PAEs等半挥发性有机污染物则缺乏了解, PAEs的污染状况以及影响PAEs大气浓度的相关因素还有待研究和探讨。本研究选取海南省(HNPB)和广东省(GDPB)两个石化基地, 采集周边大气总悬浮颗粒物(TSP)样本, 对24种PAEs进行了分析。调查了这两个石化区周边大气环境中PAEs的浓度水平、空间分布和组成特征, 并根据模型进行了排放量估算; 同时探究了PAEs的主要来源和浓度影响因素, 为深入认识石化企业周边大气环境的污染状况及其潜在风险提供了依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

TSP样品分别采集于HNPB和GDPB, 在两地主要企业(ENT-1~ENT-8)的周边分别设置15个(H1~H15)和8个(G1~G8)采样点(表1、图1), 用武汉天虹TH-1000H型空气颗粒物采样器采集TSP样品。HNPB夏季和冬季样品的采样时间分别为2018年7月和2019年3月, GDPB样品的采集时间为2020年1月。采样流速为1.0 m³/min, 每个样品采集时间为24 h, 共获得样品140个。样品采集后用锡箔纸包裹, 放入密封袋中, 于-18℃下低温保存。

1.2 样品处理与仪器分析

本研究涉及的目标污染物及氘代内标如表2所示。TSP样品加入替代内标(DEP-D₄、DBP-D₄、DEHP-D₄和DNOP-D₄)后使用丙酮-正己烷混合溶剂(体积比1:1)于60℃下索氏抽提48 h。提取液浓缩至1 mL, 用硅胶柱(CNWBOND ultraclean Si, 6 mL, 1 g)进行样品净化。将样品载入硅胶柱中, 依次用5 mL正己烷和5 mL正己烷-二氯甲烷(体积比1:1)进行洗脱, 得第一组分(备用); 再用8 mL乙酸乙酯-正己烷(体积比7:3), 洗脱得第二组分(目标物组分)。洗脱液氮吹浓缩至近干, 加入仪器内标(DIBP-D₄和DCHP-D₄), 用异辛烷定容至300 μL。采用GC-MS(Shimadzu, GCMS-QP 2020, Japan)对目标污染物进行分析, 具体仪器条件参照已有文献^[11]。

表1 两个石化基地主要企业的产品类型

Enterprise	Major product
ENT-1	汽油、柴油、航煤、工业溶剂(苯、甲醇和石油脑等)、聚丙烯和苯乙烯
ENT-2	汽油抗爆剂、汽油催化剂、柴油添加剂和工业溶剂
ENT-3	汽油、煤油、柴油和工业溶剂
ENT-4	高端润滑油、基础油、导热油、绝缘油和溶剂油
ENT-5	苯二甲酸、聚酯切片和瓶片、涤纶短纤、化纤原料和工业溶剂
ENT-6	造纸厂
ENT-7	汽油、柴油、汽油粘度改进剂、汽油清净剂和柴油润滑性改进剂
ENT-8	聚乙烯、聚丙烯、丁二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物

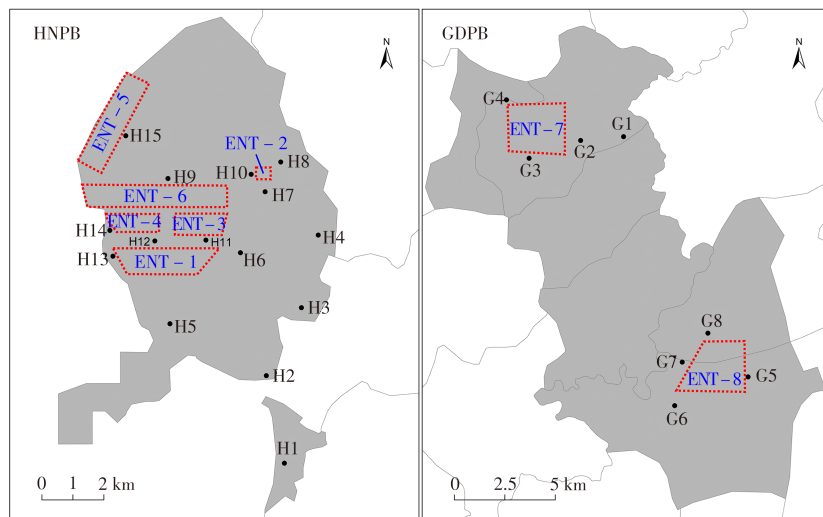


图 1 采样地图

Fig. 1 Sampling map in the HNBPB and GDPB regions

表 2 目标化合物及氘代内标*

Table 2 Target compounds and deuterium-labelled internal standards*

Compound(化合物)	CAS No.	Solubility (溶解度, mg/L)	Saturated vapor pressure (饱和蒸气压, Pa)
Phthalates(邻苯二甲酸酯)			
Dimethyl phthalate(DMP, 邻苯二甲酸二甲酯)	131-11-3	2 014	0.411
Diethyl phthalate(DEP, 邻苯二甲酸二乙酯)	84-66-2	287	9.91×10^{-2}
Diisopropyl phthalate(DIP, 邻苯二甲酸异丙酯)	605-45-8	90.3	0.351
Diallyl phthalate(DAP, 邻苯二甲酸二烯丙基酯)	131-17-9	43.3	0.155
Di- <i>n</i> -propyl phthalate(DnPP, 邻苯二甲酸二正丙酯)	131-16-8	38.0	1.76×10^{-2}
Dibutyl phthalate(DBP, 邻苯二甲酸二正丁酯)	84-74-2	2.35	2.68×10^{-3}
Diisobutyl phthalate(DIBP, 邻苯二甲酸二异丁酯)	84-69-5	5.06	0.313
Bis(2-methoxyethyl) phthalate(DMEP, 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯)	117-82-8	1 737	3.04×10^{-2}
Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate(BMPP, 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯)	146-50-9	2.49×10^{-2}	5.71×10^{-3}
Bis(2-ethoxyethyl) phthalate(DEEP, 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯)	605-54-9	173	2.31×10^{-2}
Dipentyl phthalate(DPP, 邻苯二甲酸二戊酯)	131-18-0	0.179	2.72×10^{-2}
Butyl phthalyl butyl glycolate(BBG, 丁基邻苯二甲酰羟乙酸丁酯)	85-70-1	2.14	2.23×10^{-3}
Di- <i>n</i> -hexyl phthalate(DnHP, 邻苯二甲酸二己酯)	84-75-3	1.15×10^{-2}	1.87×10^{-3}
Benzyl butyl phthalate(BBP, 邻苯二甲酸丁基苄基酯)	85-68-7	0.949	1.10×10^{-3}
Bis(2- <i>n</i> -butoxyethyl) phthalate(DBEP, 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯)	117-83-9	1.68	1.26
Dicyclohexyl phthalate(DCHP, 邻苯二甲酸二环己酯)	84-61-7	4.10×10^{-2}	2.95×10^{-4}
Diphenyl phthalate(DPHP, 邻苯二甲酸二苯酯)	84-62-8	3.04	5.17×10^{-4}
Di- <i>n</i> -heptyl phthalate(DHPP, 邻苯二甲酸二庚酯)	3648-21-3	1.83×10^{-3}	7.19×10^{-4}
Bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)	117-81-7	1.13×10^{-3}	1.89×10^{-5}
Di- <i>n</i> -octyl phthalate(DNOP, 邻苯二甲酸二正辛酯)	117-84-0	4.24×10^{-4}	1.33×10^{-5}
Dibenzyl phthalate(DBzP, 邻苯二甲酸二苄酯)	523-31-9	0.30	1.39×10^{-4}
Dinonyl phthalate(DNP, 邻苯二甲酸二壬酯)	84-76-4	1.74×10^{-5}	6.51×10^{-4}
Diundecyl phthalate(DUP, 邻苯二甲酸十一烷基酯)	3648-20-2	1.61×10^{-7}	3.55×10^{-6}
Didodecyl phthalate(DIDP, 邻苯二甲酸十二烷基酯)	2432-90-8	1.55×10^{-8}	9.12×10^{-7}
Deuterium-labelled internal standards (氘代内标)			
Diethyl phthalate - D ₄ (DEP - D ₄ , 邻苯二甲酸二乙酯 - D ₄)	93952-12-6		
Di- <i>n</i> -butyl phthalate - D ₄ (DBP - D ₄ , 邻苯二甲酸二正丁酯 - D ₄)	93952-11-5		
Bis(2-ethylhexyl) phthalate - D ₄ (DEHP - D ₄ , 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 - D ₄)	93951-87-2		
Di- <i>n</i> -octyl phthalate - D ₄ (DNOP - D ₄ , 邻苯二甲酸二正辛酯 - D ₄)	93952-13-7		
Diisobutyl phthalate - D ₄ (DIBP - D ₄ , 邻苯二甲酸二异丁酯 - D ₄)	358730-88-8		
Dicyclohexyl phthalate - D ₄ (DCHP - D ₄ , 邻苯二甲酸二环己酯 - D ₄)	358731-25-6		

* the physicochemical properties were estimated using US EPA EPI v4.1 program at 25 °C (化合物的理化性质使用 US EPA EPI v4.1 程序计算获得, 数据均为 25 °C 下的计算结果)

1.3 污染物的空间分布模拟及排放量估算

污染物的空间分布采用 ArcGIS 10.6 软件进行模拟, 模拟浓度基于各采样点样品的浓度均值, 通过 Kriging 插值法获得 DBP、DIBP、DEHP 以及 PAEs 总浓度 (\sum PAEs) 在 HNBPB 和 GDPB 的空间分布图, 具

体方法参照已有文献^[12]。通过简化的高斯扩散模型, 估算HNPB和GDPB两地主要企业(表1)PAEs的年排放量, 公式为 $e = c \times u \times \Delta y \times \Delta z$, 其中 e 为PAEs的排放速率(g/day), c 为采样点 Σ PAEs的浓度(pg/m^3), u 为采样期间的平均风速(m/s), Δy 和 Δz 分别为采样点与企业间的距离(m)和采样器距离地面的高度(m)。计算过程中, 使用Oracle Crystal软件运行Monte Carlo模拟(模拟运行5 000次), 获得排放量估算结果的不确定性。对有多个采样点的目标企业, 将各采样点计算结果进行平均, 作为目标企业的排放量。

1.4 暴露风险评估模型

本研究采用US EPA暴露风险评估模型计算两个石化基地不同人群(儿童、青年和成人组)通过呼吸途径摄入PAEs的终身日暴露剂量(LADD, $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), 以及6种具有US EPA参考剂量的PAEs(DMP、DEP、BBP、DBP、DEHP和DNOP)所产生的累积暴露风险。使用Monte Carlo模拟评估结果的不确定性, 模拟次数为5 000次。具体评估参数参考已有文献^[13]。

1.5 质量保证与质量控制

每个采样点样品采集过程中, 使用干净滤膜作为野外空白(共4个)。每批实验处理过程中伴随2个流程空白进行前处理和分析。仅DBP、DIBP和DEHP在空白样品中检出。替代内标的回收率分别为DEP-D₄: (69.8 ± 22.1)%, DBP-D₄: (101 ± 23.6)%, DEHP-D₄: (102 ± 21.0)%和DNOP-D₄: (106 ± 21.9)%。仪器检出限为0.001~0.881 ng/m^3 , 方法检出限为0.01~6.45 ng/m^3 。本实验最终结果均通过回收率和空白校正。

2 结果与讨论

2.1 PAEs的浓度水平及组成

HNPB各采样点 Σ PAEs的浓度范围为13.9~368 ng/m^3 (中值 = 147 ng/m^3), 显著高于GDPB的浓度水平(1.24~168 ng/m^3 , 中值 = 51.0 ng/m^3 , $p < 0.001$), 表明该石化基地可能具有相对较强的PAEs工业排放(表3)。本小组之前研究的广州某石化企业周边PAEs的污染水平(56.9~528 ng/m^3 , 中值140 ng/m^3)与HNPB相当, 高于GDPB的污染程度^[11]。相比于我国其他城市报道的浓度水平(43.8~953 ng/m^3), 本研究中两个石化基地PAEs的整体污染程度相对较低, 但均高于欧美国家的浓度水平(3.12~40.0 ng/m^3)^[11]。

目标污染物在GDPB样品中具有较高的检出, 检出率高于50%的单体约占总量的58%, 高于HNPB的检出率(33%), 暗示了GDPB所使用的PAEs工业品种类更为多样, 污染状况相对较为复杂。由表3可知, DEHP是两个石化基地最主要的PAEs单体, 其在HNPB的浓度水平约为GDPB的3.7倍, 但该污染物在GDPB的浓度占比(63.6%)却明显高于HNPB(41.3%), 这表明DEHP可能是GDPB工业上主导使用的邻苯二甲酸酯类塑化剂。DIBP和DBP也有相对较高的污染水平。GDPB的DBP平均浓度(14.7 ng/m^3)约为HNPB的2.3倍, DIBP在两地的浓度水平则较为接近, 约为22.0 ng/m^3 。DIBP是DBP的重要替代品, 二者的浓度比值(DBP/DIBP)可一定程度上反映这两种PAEs的使用情况。DBP/DIBP的范围在GDPB为0.13~1.70(中值0.67), 显著高于HNPB的比值范围(0.01~2.19, 中值0.27, $p < 0.001$)。这表明在HNPB的工业中, DIBP对DBP具有更高的替换程度。其它PAEs单体的污染水平相对较低, HNPB和GDPB两地 Σ_{21} PAEs的浓度均值分别为1.45 ng/m^3 和0.532 ng/m^3 。对于季节差异, DBP和 Σ_{21} PAEs在HNPB表现出冬高夏低的趋势($p \leq 0.022$); DIBP和DEHP则无明显的季节性差异, 这可能与这两种污染物在该区域具有较强且集中的排放源有关。

表3 HNPB和GDPB大气TSP中PAEs的浓度水平
Table 3 Concentrations of PAEs in atmospheric TSP of HNPB and GDPB (ng/m^3)

Location	Data ^a	DBP	DIBP	DEHP	Σ_{21} PAEs ^b	Σ PAEs ^c
HNPB	Avg ± SD	6.14 ± 7.59	22.7 ± 25.0	113 ± 95.4	1.45 ± 1.70	144 ± 94.0
	Med	3.78	25.0	132	1.27	147
GDPB	Avg ± SD	14.7 ± 16.1	21.5 ± 19.1	29.2 ± 31.5	0.532 ± 0.207	65.92 ± 41.9
	Med	11.7	16.0	15.4	0.470	51.0

a. Avg: mean, SD: standard deviation, Med: median; b. Σ_{21} PAEs: the total concentrations of 24 PAE congeners excepted DBP, DIBP and DEHP; c. Σ PAEs: the total concentrations of PAEs

2.2 PAEs的空间分布及排放量估算

利用 ArcGIS 软件, 对 HNPB 和 GDPB 两个石化基地大气 PAEs 浓度的空间分布进行预测。HNPB 的西北部区域是石化企业主要集中地(H9、H11~H15)。DBP、DIBP 和 DEHP 均在该区域出现了不同程度的浓度峰值(图 2), 表明石化工业对该基地大气 PAEs 具有明显的排放贡献。DIBP 和 DEHP 在该石化基地的东南部区域也有较高的浓度(H1~H4)。已有研究发现, 柴油燃烧颗粒物中含有大量的 PAEs, 主要包括 DEP、DBP 和 DEHP 等^[14-15]。而该区域是 HNPB 的主要港口, 来往船只较多, 故推测高浓度的 DIBP 和 DEHP 可能与港口船只的航行排放有关。

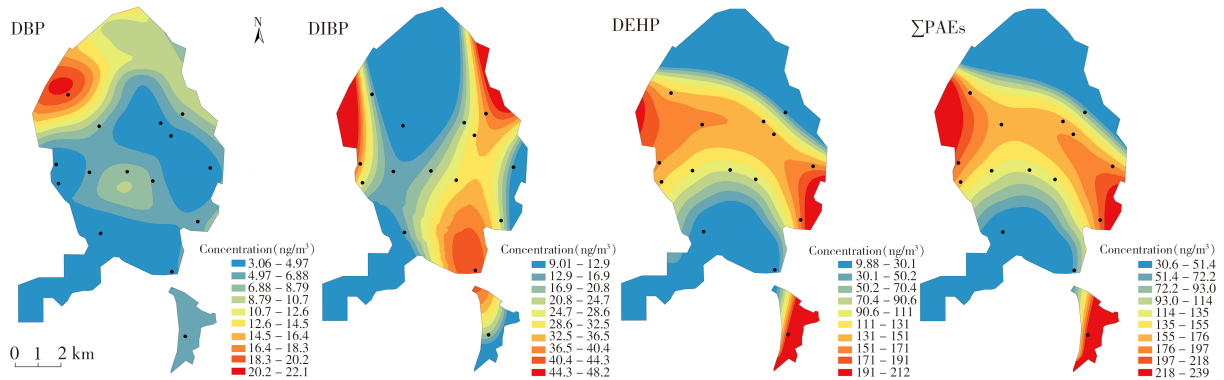


图 2 HNPB 区域 TSP 中主要 PAEs 以及 Σ PAEs 的 Kriging 插值空间分布图

Fig. 2 Spatial distributions of major PAEs and Σ PAEs of TSPs in HNPB constructed by the Kriging interpolation method

对于 GDPB, DBP 和 DIBP 浓度较高的区域位于西北部(G2 和 G3), 靠近 ENT-7 和居民区(图 3)。这表明 DBP 和 DIBP 的较高浓度除了来自石化企业的贡献外, 还可能来自居民的生活排放(如装修等)。DEHP 浓度最高的区域主要位于 ENT-8 的下风向位置, 表明塑料产品的生产过程可能是该基地 TSP 中 DEHP 的重要来源。在 ENT-7 的下风向位置, DEHP 的浓度也相对较高, 暗示了石化企业具有一定的排放贡献。

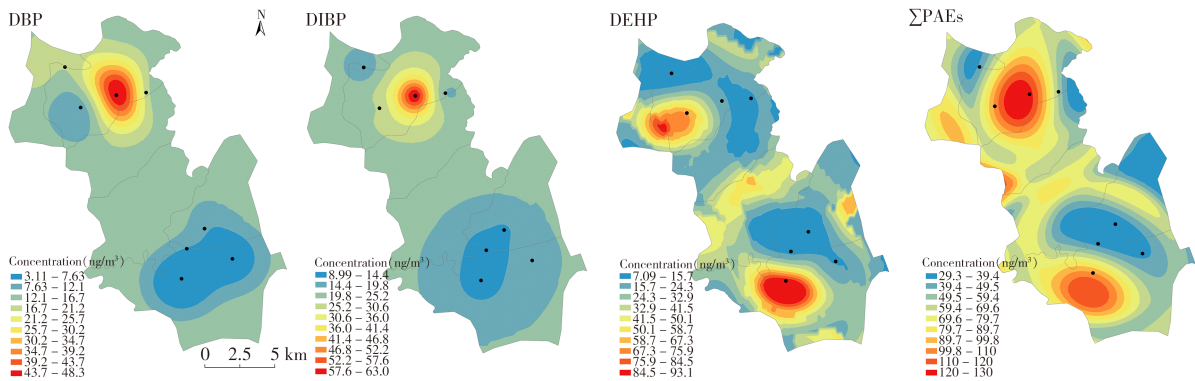


图 3 GDPB 区域 TSP 中主要 PAEs 以及 Σ PAEs 的 Kriging 插值空间分布图

Fig. 3 Spatial distributions of major PAEs and Σ PAEs of TSPs in GDPB constructed by the Kriging interpolation method

本研究还对两个石化基地主要企业的 PAEs 年排放量进行了估算。结果显示, HNPB 各企业 PAEs 的年排放量为 0.48~191 kg, 以 ENT-6(造纸厂)的 PAEs 年排放量最高, 均值为 191 kg/yr, 其次是 ENT-4(138 kg/yr)(图 4)。PAEs 在造纸工业中被用作消泡剂, 能有效降低水的表面张力, 阻止泡沫形成^[16-17]。在后续造纸废水的处理中, 残留的 PAEs 可能会随着曝气过程而排放到周围的大气中, 致使该企业具有较高的 PAEs 排放量。ENT-4 石化企业主要以各种润滑油、导热油和绝缘油等石油下游产品的生产为主(表 1)。在这些产品中, PAEs 是重要的添加剂, 可以降低油类产品的粘度, 改善其流动性^[17]。ENT-1 和 ENT-5 除了进行石油提炼外, 还进行塑料产品的加工和生产。这两个企业相对较高的 PAEs 排放量可能与塑料生产过程中 PAEs 的添加使用有关。ENT-2 和 ENT-3 则主要以石油的提炼以及油类产品添加剂的生产为主, 其 PAEs 的排放量相对较低(均值小于 0.8 kg/yr)。GDPB 的 ENT-7 和 ENT-8 的 PAEs 年排放量均较高, 均值分别为 184、71 kg/yr, 可能主要来自汽油改进剂、清洁剂和

润滑剂的生产以及塑料加工过程的排放。

2.3 PAEs的暴露风险评估

鉴于石化企业具有一定的PAEs排放贡献,本研究进一步评估了HNPB和GDPB两个石化基地周边人群经呼吸途径摄入PAEs的LADD。在HNPB,儿童、青年和成人3类人群PAEs的LADD显著高于GDPB,约为后者的2.2倍,这表明HNPB周边人群具有相对较高的PAEs暴露程度(图5)。对于人群差异,HNPB和GDPB两基地成人的LADD最高(均值分别为 $17.5 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $7.85 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$),分别为儿童和青少年的9倍和2倍。相比于我国其他城市,如天津($252 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)、西安($174 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)和哈尔滨($93.4 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$),两个石化基地周边人群PAEs的整体LADD相对较低^[18-20]。对于暴露危害,两个石化基地不同人群暴露于6种PAEs的LADD均远低于其相应的参考剂量值(RfD)(约为 $100 \sim 4 \times 10^8$ 倍)。由6种PAEs所产生的危害指数(HI)均在0.001以下,低于美国药品食品监督管理局的风险标准($\text{HI} \geq 1$)。因此,在HNPB和GDPB两地,由目标PAEs所导致的健康风险相对较低。

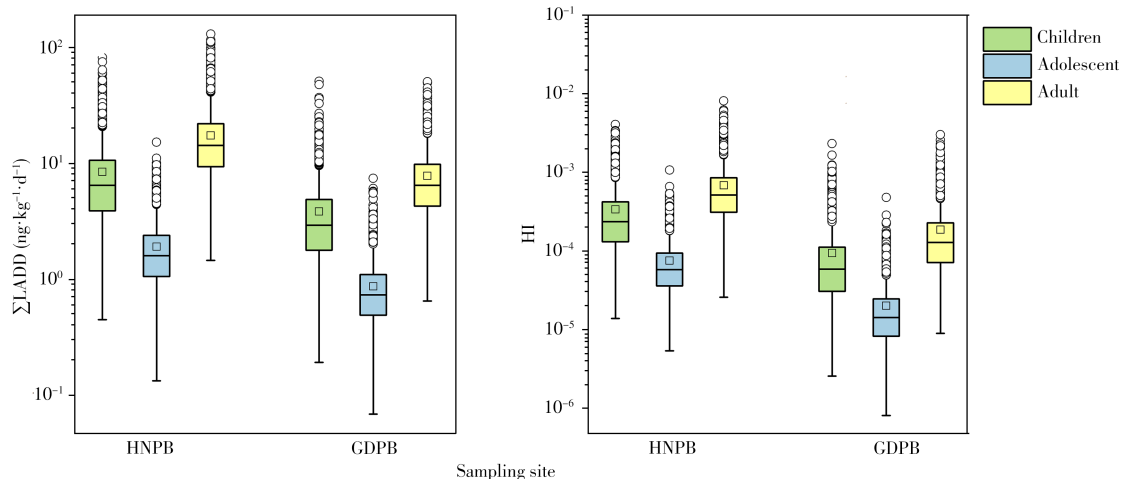


图5 HNPB和GDPB两地人群通过呼吸途径暴露PAEs的LADD和危害指数

Fig. 5 The LADD and HI induced by PAEs via inhalation for children, adolescent, and adult in HNPB and GDPB

2.4 PAEs的相关关系

在HNPB,污染物中DBP、DIBP和DnHP与DNP之间呈现良好的相关关系($r = 0.339 \sim 0.667$, $p < 0.01$)(图6)。DIBP是DBP的重要替代品,二者均为低分子量的PAEs,在工业上主要作为增塑剂用于聚氯乙烯和树脂等塑料的加工^[21]。同时,这两种PAEs也常被添加于油漆和指甲油等产品的溶剂中,用于提升涂层的延展性^[22]。DnHP也是低分子量的PAEs,Orecchio等^[23]研究发现,DnHP在市售商业水性涂料中的检出率为100%。DNP则为高分子量的PAEs,是DEHP的替代品之一,主要用于乙烯基树脂中^[22]。DMP与DIDP也呈现较好的相关关系($r = 0.549$, $p < 0.001$),二者广泛运用于油漆和塑料工业中^[22]。

相比于HNPB,GDPB各污染物单体之间的相关程度更高,暗示了该采样区域可能具有较为集中的PAEs排放。DEP、DnPP、DBP、DIBP、BBP和DnHP等低分子量PAEs之间具有较好的相关性($r = 0.389 \sim 0.784$, $p < 0.05$)。低分子量的PAEs除了在塑料产品中广泛使用外,也凭借其较好的流动性被用于个人护理品、涂料、粘合剂以及杀虫剂中^[22]。此外,低分子量的PAEs之间具有较好的相关关系也可能与这些化合物的沸点相近,环境行为相似有关。DEHP、DBEP和DNOP 3种污染物之间也具有较好的相关性($r = 0.466 \sim 0.862$, $p < 0.001$)。DEHP和DBEP在乙烯基树脂合成工业中均有应用,这可

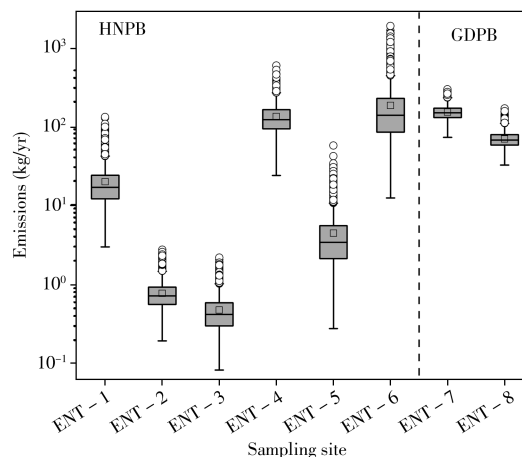


图4 两个石化基地主要企业的PAEs年排放量
Fig. 4 The yearly emission of TSP-bound PAEs for the major enterprises in HNPB and GDPB

能是二者浓度在该区域呈现良好相关的原因。Meng 等^[24]也发现, DEHP 和 DBEP 浓度在室内空气中具有强相关, 表明二者具有相似的来源。DNOP 则是 $C_6 \sim C_{10}$ 的 PAEs 工业品的成分之一, 占比约为 20%^[9]。工业品中的共存关系可能是 DNOP 与 DEHP 和 DBEP 呈现较好相关关系的主要原因。

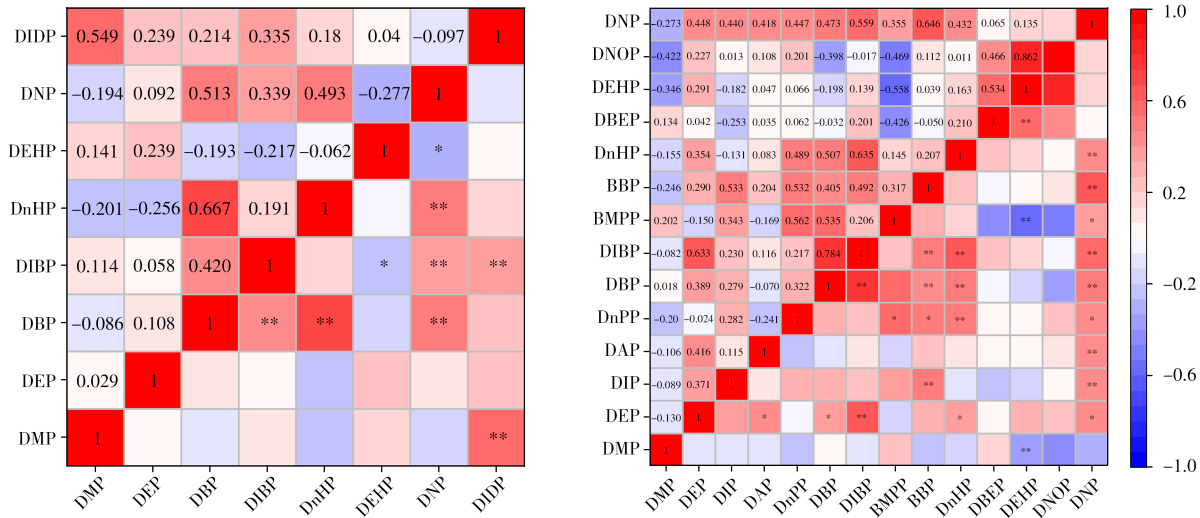


图 6 PAEs 单体间的 Spearman 相关关系热图

Fig. 6 Heatmap for the Spearman's correlation coefficients among individual PAEs
left: HNPB, right: GDPB; * $p < 0.05$, ** $p < 0.001$

2.5 气象条件对 PAEs 浓度的影响

气象条件是影响大气颗粒物中 PAEs 浓度的因素之一。相关性分析结果显示, 温度与低分子量 PAEs (DEP、DIP 和 DBP) 的浓度之间主要呈现负相关 ($r = -0.242 \sim -0.384$, $p < 0.05$), 而与 DEHP 和 DNP 等高分子量 PAEs 则呈正相关关系 ($r = 0.352 \sim 0.605$, $p < 0.01$) (表 4)。温度可以通过影响 PAEs 的气粒相分配过程, 改变污染物在颗粒相中的浓度。高温条件有利于促进 PAEs 从各类环境介质中挥发进入气相, 并通过再分配过程进入大气颗粒物中, 特别是对于高分子量的 PAEs。然而, 对于低分子量的 PAEs, 由于其沸点较低, 高温条件下也易从大气颗粒物中挥发, 降低其在颗粒相中的浓度^[8]。

表 4 气象条件与 TSP 中 PAEs 浓度之间的 Spearman 相关关系表

Table 4 Spearman correlation coefficients between meteorological factors and PAE concentrations in TSP

Meteorological factor(气象条件)	DMP	DEP	DIP	DAP	DnPP	DBP	DIBP	BMPP
Temperature(温度)	0.254**	-0.242*	-0.384*	0.006	0.223	-0.292**	0.047	-0.029
Relative humidity(相对湿度)	-0.570**	0.231*	-0.308	-0.046	-0.247	0.260**	-0.043	-0.127
Wind speed(风速)	-0.308**	0.237*	0.034	0.023	-0.591**	0.311**	0.016	0.025
Solar radiation(太阳辐射)	0.182	-0.052	-0.062	-0.010	0.043	-0.162	0.067	0.386*
	BBP	DnHP	DBEP	DEHP	DNOP	DNP	DIDP	Σ PAEs
Temperature	0.204	0.226*	0.142	0.352**	-0.170	0.605**	-0.362*	0.406**
Relative humidity	-0.075	-0.061	0.003	-0.337**	-0.212	-0.659**	-0.596**	-0.341**
Wind speed	0.042	-0.142	-0.053	-0.251**	-0.142	-0.506**	0.206	-0.234**
Solar radiation	0.166	0.024	0.040	0.255**	-0.138	0.492**	-0.095	0.291**

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

对于相对湿度, 大部分 PAEs (DMP、DEHP、DNP 和 DIDP) 的浓度与其呈负相关关系 ($r = -0.337 \sim -0.659$, $p < 0.01$)。这可能是高湿度条件下的降雨过程对颗粒态污染物的清除作用, 也可能是较高的湿度条件有利于大气羟基自由基的形成, 从而通过大气水相反应, 促进了 PAEs 的清除^[25]。DEP 和 DBP 两种水溶性较好的化合物则与相对湿度呈正相关 ($r = 0.231 \sim 0.260$, $p < 0.05$)。高湿度条件下大气颗粒物表面较厚的水膜可能有利于气相中这些水溶性较好的污染物的溶解, 增加其在颗粒相中的累积^[26]。大部分 PAEs 与风速呈负相关关系 ($r = -0.251 \sim -0.591$, $p < 0.01$), 体现了风对污染物的稀释和清除作用。对于太阳辐射, BMPP、DEHP 和 DNP 3 种化合物与其呈正相关关系 ($r = 0.255 \sim 0.492$, $p < 0.05$)。已有研究发现, 太阳辐射的增强有利于大气二次气溶胶的形成, 从而促进颗粒物的增长过程, 有利于这些 PAEs 通过吸附作用从气相转移至颗粒相中^[27-28]。

3 结 论

本研究分析了HNPB和GDPB两个石化基地TSP中PAEs的污染状况及特征,模拟了PAEs的空间分布,同时计算了主要企业的PAEs排放量,并对人群暴露风险进行了评估。此外,还探讨了气象因素对PAEs浓度的影响。结果表明,相比于GDPB,HNPB具有较为严重的PAEs污染;在HNPB,石化企业集中的区域和港口的PAEs浓度较高,GDPB则在石化和塑料加工企业周边具有相对较高的PAEs浓度。HNPB和GDPB两地主要企业PAEs的年排放量分别为0.48~191 kg和71~184 kg,周边人群经呼吸途径暴露于PAEs的风险均远低于风险阈值。PAEs之间用途和理化性质相似以及在工业品中共存是这些污染物在TSP中呈现良好相关关系的主要原因;按照具有显著性影响的化合物个数统计,温度是影响TSP中PAEs浓度的主要气象因素,其次为相对湿度和风速。

参考文献:

- [1] Dai H L, Chen J F, Yuan Q T, Liu P C. *Strategic Study of CAE*(戴厚良, 陈建峰, 袁晴棠, 刘佩成. 中国工程科学), **2021**, 23(5): 122–129.
- [2] Marquès M, Domingo J L, Nadal M, Schuhmacher M. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 730: 139122.
- [3] Hsu C Y, Chiang H C, Shie R H, Ku C H, Lin T Y, Chen M J, Chen N T, Chen Y C. *Environ. Pollut.*, **2018**, 240: 95–104.
- [4] Meng X S, Lian X H, Bai H, Niu Z Y, Xie T T, Ding Y C, Xue H Y, Ma Q. *J. Instrum. Anal.* (孟宪双, 连显会, 白桦, 牛增元, 谢堂堂, 丁友超, 薛宏宇, 马强. 分析测试学报), **2018**, 37(2): 165–173.
- [5] Wang L, Wang B, Dong H, Wu Y L, Chen L W, Hou X C, Xian Y P. *J. Instrum. Anal.* (王莉, 王斌, 董浩, 吴玉鑫, 陈立伟, 侯向昶, 洗燕萍. 分析测试学报), **2017**, 36(11): 1287–1295.
- [6] He Y, Wang Q M, He W, Xu F L. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 687: 297–308.
- [7] Hammel S C, Levasseur J L, Hoffman K, Phillips A L, Lorenzo A M, Calafat A M, Webster T F, Stapleton H M. *Environ. Int.*, **2019**, 132: 105061.
- [8] Zhou X J, Lian J L, Cheng Y, Wang X K. *Environ. Res.*, **2021**, 194: 110681.
- [9] US EPA. Phthalates Action Plan. https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf (accessed on 20 June 2021).
- [10] US EPA. Toxic and Priority Pollutants under the Cleanwater Act. <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act> (accessed on 20 June 2021).
- [11] Huang Y Q, Zeng Y, Wang T, Chen S J, Guan Y F, Mai B X. *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2022**, 29: 37737–37747.
- [12] Wang T, Ding N, Wang T, Chen S J, Luo X J, Mai B X. *Environ. Res.*, **2018**, 167: 437–444.
- [13] Nguyen T N T, Kwon H O, Lammel G, Jung K S, Lee S J, Choi S D. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 393: 122409.
- [14] Sidhu S, Gullett B, Striebich R, Klosterman J, Contreras J, Devito M. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(5): 801–811.
- [15] Tomiyasu B, Hoshi T, Owari M, Nihei Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 203/204: 775–778.
- [16] Zhao J Y, Cao J S, Zhao Y J, Zhang T, Zheng D, Li C. *J. Environ. Sci.*, **2020**, 97: 75–84.
- [17] Daniel J. *Clin. Toxicol.*, **1978**, 13(2): 257–268.
- [18] Wang J Z, Guinot B, Dong Z B, Li X P, Xu H M, Xiao S, Ho S S H, Liu S X, Cao J J. *Aerosol Air Qual. Res.*, **2017**, 17(7): 1811–1824.
- [19] Gao C J, Jia L L, Wu P R, Wu H, Guo Y. *J. Jinan Univ.* (高崇婧, 贾璐璐, 吴鹏冉, 武鸿, 郭英. 暨南大学学报), **2017**, 38(2): 93–103.
- [20] Wang Y X, Wang Y M, Dong S Y. *J. Environ. Health*(王宇希, 王艳梅, 董淑英. 环境卫生学杂志), **2019**, 9(2): 143–147.
- [21] Yost E E, Euling S Y, Weaver J A, Beverly B E J, Keshava N, Mudipalli A, Arzuaga X, Blessinger T, Dishaw L, Hotchkiss A, Makris S L. *Environ. Int.*, **2019**, 125: 579–594.
- [22] Benjamin S, Masai E, Kamimura N, Takahashi K, Anderson R C, Faisal P A. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 340: 360–383.
- [23] Orecchio S, Indelicato R, Barreca S. *Microchem. J.*, **2014**, 114: 187–191.
- [24] Meng Z Y, Wang L X, Cao B K, Huang Z S, Liu F, Zhang J P. *Build. Environ.*, **2020**, 180: 107002.
- [25] Liu Q, Liggio J, Wu D, Saini A, Halappanavar S, Wentzell J J B, Harner T, Li K, Lee P, Li S M. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(24): 14398–14408.
- [26] Anttila T, Kerminen V M, Kulmala M, Laaksonen A, O'dowd C. *Atmos. Chem. Phys.*, **2004**, 4(4): 1071–1083.
- [27] Zelenyuk A, Imre D, Beranek J, Abramson E, Wilson J, Shrivastava M. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46(22): 12459–12466.
- [28] Fankhauser A M, Bourque M, Almazan J, Marin D, Fernandez L, Hutheesing R, Ferdousi N, Tsui W G, Mcneill V F. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(9): 5385–5390.