

孟洁, 王静, 肖咸德, 等. 有机磷农药污染地块异味污染调查与健康风险评估[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 907-918.

MENG Jie, WANG Jing, XIAO Xian-de, et al. Investigation of the Major Odor Contributors and Health Risk Assessment in the Organophosphorus Pesticide Field[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 907-918.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202012140164】

有机磷农药污染地块异味污染调查与健康风险评估

孟洁^{1,2}, 王静^{1,2}, 肖咸德^{1,2}, 张妍^{1,2}, 翟增秀^{1,2}, 李伟芳^{1*}

(1. 天津市生态环境科学研究院, 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191;

2. 天津迪兰奥特环保科技开发有限公司, 天津 300191)

摘要: 农药污染地块修复过程中频繁出现异味污染问题, 严重影响周边居民日常生活和身体健康。以往报道多集中在场地内有毒有害物质分析, 较少关注场地异味污染问题。为预测某有机磷农药场地修复过程异味污染情况, 本文以该地块7个潜在异味污染控制区为研究对象, 分析了近土壤空气异味污染程度和影响范围, 并应用气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术测定近土壤空气、土壤中挥发性有机物(VOCs)和半挥发性有机物(SVOCs), 阐明地块控制区内异味污染排放特征, 评估近土壤空气地块污染的人体健康风险。结果表明, 7个区域监测点位散发不同程度刺激性气味, 臭气浓度值范围为309~72443; 生产区异味影响范围最大, 达到3.2km; 共识别出近土壤环境空气中209种VOCs、土壤样品中246种VOCs和SVOCs, 主要包括芳香化合物、卤代物、烷烯烃和含氧有机物; 主要异味贡献物质种类包括有机硫化物、芳香化合物和含氧有机物; 7个区域近土壤空气均存在致癌风险($>1.0 \times 10^{-4}$), 5个区域存在非致癌风险, 主要致癌物质为1,4-二氯苯、苯、四氯化碳。本文开展的农药场地异味物质组分与致病致癌风险持续研究结果, 可为研究区生态环境修复和居民健康保护等提供重要依据。

关键词: 有机磷污染地块; 异味污染; 挥发性有机物; 半挥发性有机物; 气相色谱-高分辨质谱法; 排放特征; 健康风险

要点:

(1) 结合高精度色谱和异味贡献分析法进行农药异味污染物定量分析与评估。

(2) 评估发现在监测点位普遍存在高于可接受范围的人体致癌风险。

(3) 高浓度农药异味污染物与高致病致癌风险间的潜在关联不可忽视。

中图分类号: O657.63; X820.4

文献标识码: A

近几年来, 中国城市快速发展, 产业不断升级, 大量化工类污染企业逐渐搬出市区, 遗留场地土壤污染问题凸显^[1]。为此, 研究学者深入分析了污染地块土壤和地下水的污染物分布情况及其对环境的影响^[2-5], 国内外环境管理部门也制定了相关政策, 包括中国国家标准《土壤环境质量 建设用地土壤

污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)、美国《Superfund Remedy Report》^[6]、日本《Environmental Quality Standards for Soil Pollution》^[7]等, 要求重点控制土壤中有毒有害物质的含量。

农药类污染地块土壤中残留大量高浓度高毒性复合污染物, 是当前最受关注的污染土壤类型

收稿日期: 2020-12-14; 修回日期: 2021-05-13; 接受日期: 2021-10-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1806102)

第一作者: 孟洁, 硕士, 工程师, 从事恶臭物质检测方法的开发与恶臭污染源排放特征、致臭物质分析研究。

E-mail: sabrina_meng@126.com。

通信作者: 李伟芳, 博士, 教授级高级工程师, 从事大气及异味污染的形成机理、影响评估与控制管理研究。

E-mail: lwf1919@163.com。

之一^[8],在修复过程中极易产生具有刺激性气味的有机污染物,严重影响周边居民日常生活和人体健康,导致场地异味污染投诉率居高不下。因此,农药场地异味物质的识别和污染影响评价对农药污染地块修复过程中异味控制和治理具有重要的研究意义。目前,农药场地污染研究主要集中在对农药污染地块土壤、地下水和环境空气中挥发性有机污染物的残留规律及其健康风险方面。Harner等^[9]调查了阿拉巴马州的36个农业土壤中农药残留情况,其中毒杀芬和滴滴涕浓度最高。朱国繁等^[10]分析了中国农药污染场地土壤现状,发现土壤中仍存在高浓度的1,2-二氯苯、氯苯、4-氯苯胺等高风险污染物。燕云仲^[11]研究表明扰动状态会抬升环境空气中有机氯农药浓度,增大健康风险。蓬丹等^[12]阐明了有机氯场地内六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)污染特征,以及周边土壤的残留规律及其对人体健康的影响。然而,针对农药污染地块的异味污染研究尚无相关报道。

本文以某有机磷农药污染地块的潜在异味污染控制区为研究对象,通过测定近土壤环境空气样品臭气浓度,分析修复过程中异味污染程度,并利用扩散模拟技术预测扰动过程的异味污染影响范围和最小安全距离;采用气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术分析土壤及其近土壤环境空气异味物质排放特征,确定主要异味贡献物质;结合排放特征分析,对地块潜在异味污染控制区进行健康风险评估,预测修复过程的致癌和非致癌风险,以期对有机磷农药污染地块修复过程的异味污染评价、控制与治理提供理论依据和技术支持。

1 场地背景

选取某典型废弃的农药厂为研究对象。该农药厂于1958年成立,从事化工农药生产四十余年,主要生产经营甲胺磷、草甘膦、甲基对硫磷、精胺、毒死蜱、吡虫啉、敌百虫等农药以及氯碱、醚醛、氯苯等化工产品。农药厂占地面积约69000亩,场地分为南北两个区域。该厂于2007年全面停产搬迁,场地废弃,研究区域土壤未开展修复。

2 实验部分

2.1 样品采集

场区内地质地况:浅层为杂色素填土(层底高程-3.30~0.80m,稍湿且松散,含植物根茎,以黏性土为主,表层为建筑垃圾);中层为灰黄色粉质黏

土(层底高程-5.70~-3.90m,可塑至硬塑,含氧化铁);下层为灰色粉质黏土(层底高程-14.70~-4.90m,软塑至可塑);深层为灰色粉质黏土夹粉土(层底高程-16.20~-12.40m,软塑,层中夹粉土薄层)。

2.1.1 采样点位初步筛查

根据《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》(HJ 25.2—2019)要求,采用资料收集、现场踏勘及人员访谈等方式,明确初步调查共布设143个土壤监测点位,打井采集原厂区平面以下-18m土壤样品,参照《环境空气和废气总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012—2018),现场测定不同深度土壤样品的非甲烷总烃(NMHC)浓度,应用光离子化检测器(PID)和人工嗅辨,测定样品挥发性有机物(VOCs)浓度和臭气强度^[13],筛选VOCs和NMHC浓度超过100mg/m³、臭气强度 ≥ 3 的点位,并将该点位所在区域作为潜在异味污染控制区。

2.1.2 样品位置和深度的确定

根据项目组前期调研结果,在生产区(SC)、磷合成区(LHC)、中间体生产区(ZJY)、危险品储存区(CC)、包装仓库区(CK)、办公区(BG)及污水处理区(WS)的7个异味污染控制区,按照网格布点法进行采样,采样深度范围0~18m,然后经现场采样人员初筛,选取VOCs和NMHC浓度超过100mg/m³、臭气强度 ≥ 3 的采样点位作为异味研究对象,具体采样位置见图1,具体采样深度见表1。

表1 土壤采样深度

Table 1 Sampling depth

采样区域	采样深度
生产区	SC-1(0.4m), SC-2(0.5m), SC-3(1.2m), SC-4(1.4m), SC-5(2m), SC-6(2.3m)
磷合成区	LHC(2m)
中间体生产区	ZJT-1(0.5m), SC-2(1.0m), SC-3(1.5m)
危险品储存区	CC-1(0.5m), CC-2(1.0m), CC-3(1.1m), CC-4(1.3m), CC-5(1.8m), CC-6(2.5m)
包装仓库区	CK-1(0.6m), CK-2(0.8m), CK-3(1.7m)
办公区	BG(2.0m)
污水处理区	WS-1(0.5m), WS-2(1.0m)

针对土壤样品,采用挖掘、钻孔等方式采集相应深度土壤样品,每个点位采集2个平行样品,共采集土壤样品计44件,现场样品装入标准密封取样容器后放入低温(4℃)保存箱。

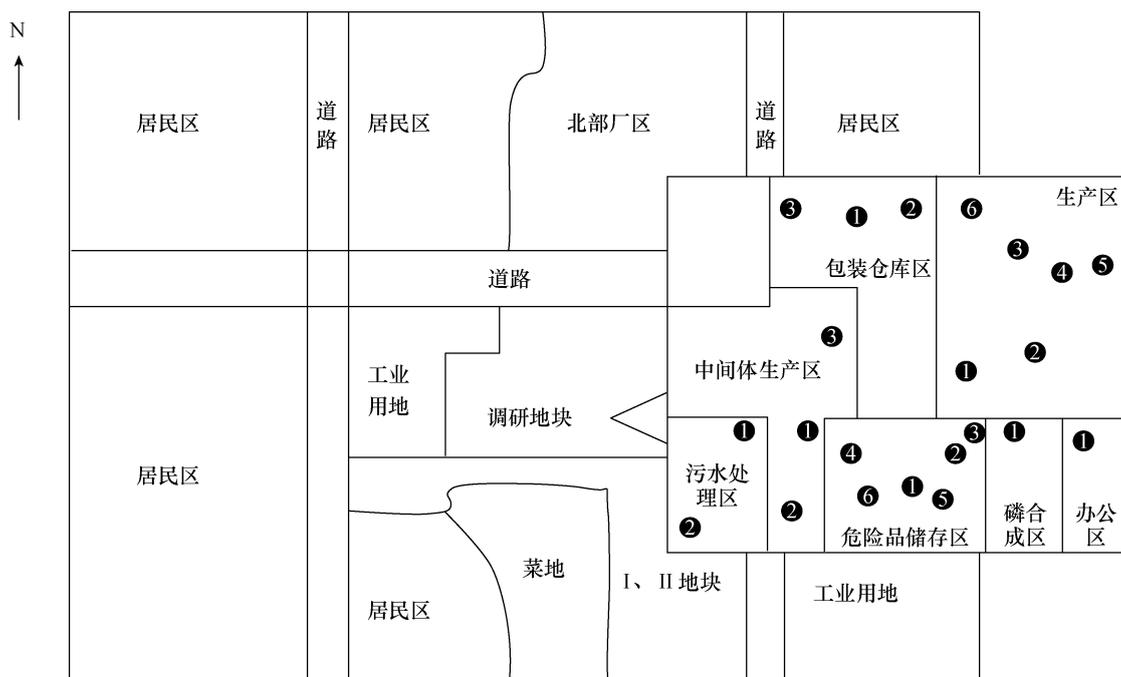


图1 采样点布置示意图

Fig. 1 Map of sampling sites

针对气体样品,根据土壤样品的采集深度,配套采集相应深度的气体样品,每个点位采集2个平行样品,共采集气体样品计44件,现场样品避光保存;采样设备为通量箱采样器^[14],采样条件为通风量4.8L/min,通量时间20min,采样速率0.033m³/h,采样体积3L。

所有土壤和气体样品均在24h内送至实验室分析。

2.2 仪器和主要试剂

气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱系统(GC-Q Exactive Orbitrap MS,美国ThermoFisher公司);三级冷阱预浓缩仪(Entech 7200,美国Entech公司);顶空瓶(1L,美国Entech公司)。高纯氦气[99.999%,埃佛罗(天津)空气制品有限公司];液氮[埃佛罗(天津)空气制品有限公司];臭氧前体混合物(PAMs)、EPA方法TO-15混合标准气体、内标气(美国林德公司);含硫化合物、蒽烯、醛、醇、酯的混合标准气体(氮气为辅助气体,上海神开气体技术有限公司)。

2.3 样品分析方法

2.3.1 土壤样品和近土壤环境空气样品组分分析

土壤样品前处理:称取10.0g处理后土壤样品于1L带有惰性化瓶盖的顶空瓶内,在50℃条件下恒温1h,放置室温后抽取顶空瓶上方气体进行上机分析。

顶空瓶上方气体和近土壤环境空气样品经过三级冷阱预浓缩系统浓缩后,进入气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱系统进行分析测试。三级冷阱预浓缩仪条件:一级捕集阱温度-40℃,预热和分析温度20℃,烘烤温度130℃,烘烤时间5min;二级捕集阱温度-40℃,分析温度150℃,烘烤温度150℃,烘烤时间35min;三级捕集阱温度-180℃,进样时间3min,烘烤时间2min,烘烤温度150℃。

气相色谱条件:进样体积100~200mL,气相色谱柱DB-5MS(60m×0.32mm×1.0μm);载气流速1.5mL/min;程序升温35℃保留5min,以5℃/min的速度升温至150℃,再以15℃/min的速度升温至260℃,保留7min;进样口温度120℃;离子源(EI)温度250℃;四极杆温度280℃;电子传输线温度300℃;采集模式为全扫描;质量数范围30~400amu;质量分辨率60000FWHM。土壤样品定性分析通过各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索来进行。环境空气样品在定性分析的同时进行了定量分析,定量内标气包括:溴氯甲烷、氯苯-d₅、对溴氟苯、1,4-二氟苯。

2.3.2 近土壤空气样品臭气浓度分析

根据《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—93)规定,臭气浓度(该指标无量纲)是指恶臭气体(包括异味)用无臭空气进行稀释,稀释到刚好无臭时所需要的稀释倍数。臭气浓度测定参考《空气质

量恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675—93)方法,将3个无臭袋中的两个充入无臭空气,第三个气袋按一定稀释比例依次向样品袋内充入无臭空气和被测样品气体,直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验。每个样品由6名嗅辨员同时测定,根据嗅辨员的个人阈值计算小组的平均阈值,并计算臭气浓度。每个样品测定平行两次。

3 结果与讨论

3.1 臭气浓度及模型评价

异味污染具有主观性和复合性特点,仪器分析方法定性定量物质范围有限,加之异味物质间存在相互作用,因此使用《空气质量恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675—93)方法得到的臭气浓度和气味描述可作为反映场地异味污染程度的参考指标,直接反映污染对人体感官造成的影响。检测近地面环境空气样品的臭气浓度结果见表2。结果表明,各点位臭气浓度范围为309~72443,其中生产区监测点位的平均臭气浓度最大,现场能够闻到明显农药味,危险品储存区也是异味污染严重区域,这可能与原企业生产和储存过程中的跑冒滴漏情况有关。

表2 各点位臭气浓度和现场气味描述

Table 2 Description of odor concentration and odor for sites

点位名称	臭气浓度	现场气味描述	点位名称	臭气浓度	现场气味描述
SC-1	5495	微弱农药味	CC-2	17378	微弱农药味
SC-2	72443	农药味	CC-3	3090	微弱农药味
SC-3	13182	强烈农药味	CC-4	72443	微弱农药味
SC-4	30902	强烈农药味	CC-5	309	有机溶剂气味
SC-5	54945	强烈农药味	CC-6	13182	柚子皮味
SC-6	22908	强烈农药味	CK-1	17378	刺激性气味
LHC-7	9772	微弱农药味	CK-2	309	有机溶剂气味
ZJT-1	1318	有机溶剂气味	CK-3	416	有机溶剂气味
ZJT-2	1318	有机溶剂气味	BG	9772	微弱农药味
ZJT-3	416	柚子皮味	WS-1	549	强烈刺激性气味
CC-1	41686	微弱农药味	WS-2	3090	刺激性臭味

为探究污染严重区域在扰动过程的潜在异味污染程度,使用AERMOD模型进行异味污染扩散模拟。AERMOD模型属于稳态高斯烟羽模型,是中国大气环境影响评价导则推荐的法规模型,同时也是其他国家和地区推荐使用的异味扩散模型^[15-16]。采用与模拟地块距离最近气象站(直线距离10km)的2018年逐日小时地面气象观测数据进行扩散模

拟,地块所在区域主导风向为东风,风速1~2m/s发生频率最高,为58.4%。异味污染评价结果使用周边环境异味浓度超过某极限值的出现频率来表征。由于中国缺乏相关标准及相关研究,本研究参照德国异味污染评价标准来评估地块异味污染影响范围^[17]。该标准规定,全年90%的时间内居民区臭气发生瞬时浓度不应超过10U/m³。其中,10U/m³相当于臭气浓度值1^[13],利用峰/均值因子将小时平均浓度转换成1s瞬时浓度^[18]。

选取平均臭气浓度值最大的生产区和危险品储存区模拟翻土过程异味影响范围,模拟结果见图2。2个区域主要影响场地西侧居民区,与主导风向一致;预测3.2km范围内超过全年10%时间的臭气发生瞬时浓度大于10U/m³,不符合标准要求,因此需要将异味防护距离设置为3.2km;同样的,西南侧距污染场地防护距离应为1.5km,北侧应为1km,其中西侧距离生产区污染场地0.5km内敏感点受影响时间超过全年20%,在修复过程中需要特别关注。危险品储存区异味防护距离需设置为西侧1.7km、西南侧0.8km、北侧0.5km,其中西侧0.4km内敏感点受影响较严重。

3.2 污染物排放特征

3.2.1 土壤中污染物

采用顶空-三级冷阱预浓缩-气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法对7个区域、44个土壤样品进行分析,共检出237种挥发性有机物(VOCs)和9种半挥发性有机物(SVOCs),包括:卤代烷烃35种,卤代芳香化合物18种,有机硫化物15种,含氧有机物33种,芳香化合物56种,烷烃60种,含硅化合物3种,蒽烯类4种,含氮化合物3种和其他类物质19种。

为了确定土壤中主要物质种类,按照检出率平均值对化合物类别进行排序,结果表明:芳香化合物平均检出率最高,达到78.3%,其中苯、甲苯、乙苯、二甲苯检出率分别为100%、100%、95.7%、92.8%;卤代烷烃平均检出率为71.3%,二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、三氯氟甲烷超过91.3%;含氧有机物平均检出率达到43.9%,2-丁酮是主要检出物质,以上结果表明土壤中仍存在大量有机磷农药生产用溶剂,可能随着场地修复工程不断逸散。此外,0,0,0-三乙基硫代磷酸酯、二苯醚具有特殊气味性质,检出率分别达到60.9%和39.1%,可能成为异味贡献物质。章霖之等^[19]利用吹扫捕集-气相色谱-质谱技术分析某农药场地土壤

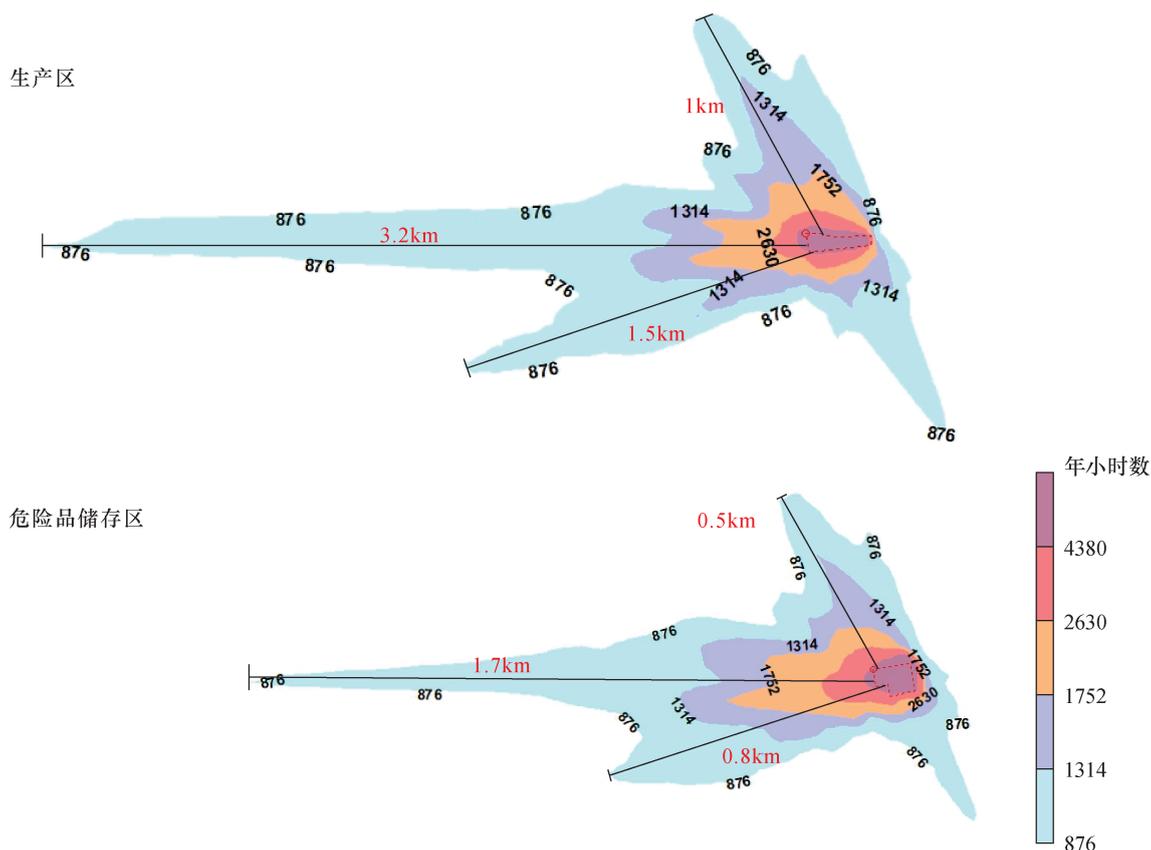


图 2 AERMOD 模拟场地生产区(SC)与危险品仓储区(CC)瞬时臭气浓度超过 $10\text{IU}/\text{m}^3$ 的年小时数

Fig. 2 Contours of annual hours with in stantaneous odor concentration over $10\text{IU}/\text{m}^3$ at SC and CC, simulated by AERMOD

VOCs,主要包括三氯甲烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯等卤代物和苯系物,与本研究结果相近,这主要是由于芳香化合物和卤代烷烯烃挥发性强,并属于农药生产过程的常用溶剂、使用量大,因而检出比例较高。污染物中除了检出 VOCs 外,还检出少量 SVOCs,主要包括对氯甲苯、二甲基四硫、苯甲酸、甲基萘、二甲基萘、邻苯二甲酸酯类,以上物质主要来源于甲胺磷、草甘膦、甲基对硫磷等有机磷农药合成中间产物及降解产物。

3.2.2 近土壤环境空气中污染物

采用顶空-三级冷阱预浓缩-气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术测定 7 个区域、22 个点位近土壤环境空气 VOCs 物质浓度水平。共检测出 209 种物质,包括:卤代烷烯烃 34 种,卤代芳香化合物 9 种,有机硫化物 16 种,含氧有机物(醇、醚、醛、酮、酯) 29 种,芳香化合物 27 种,烷烯烃 80 种,含硅化合物 3 种,萜烯类 4 种,含氮化合物 2 种以及其他类物质 5 种。本研究检出的物质种类与美国超级基金关于污染场地土壤残余物质种类

统计结果基本一致^[6]。

不同区域内各点位浓度分布不均,其浓度水平和物质种类分布情况见图 3。从总量来看,各点位 VOCs 总检出浓度(TVOCs)范围为 $81.5 \sim 52734.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,在包装仓库区、中间体合成区、危险品储存区出现 TVOCs 浓度最大值,依次为 $52847.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $18482.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $13479.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,超过了中国部分城市和部分工业区某时期的 TVOCs 含量,如 2011 年北京城乡结合区均值达到 $431.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[20];2008—2009 年天津市最高达到 $480 \mu\text{g}/\text{m}^3$,沈阳最高达到 $639.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[21];2011 年绍兴市某工业区均值达到 $348.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[22],因此,在未来修复过程中极有可能成为重要 VOCs 和异味污染来源。在各区域污染物的分布方面,生产区(SC)、危险品储藏区(CC)和包装仓库区(CK)中芳香化合物的检出浓度最高,分别为 $805.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2297.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $16373.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中贡献率最高的物质均为二甲苯。萜烯类化合物是磷合成区(LHC)检出浓度最高的物质,检出浓度为 $40.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,包括 α -萜烯、 β -萜烯和柠檬烯三种异

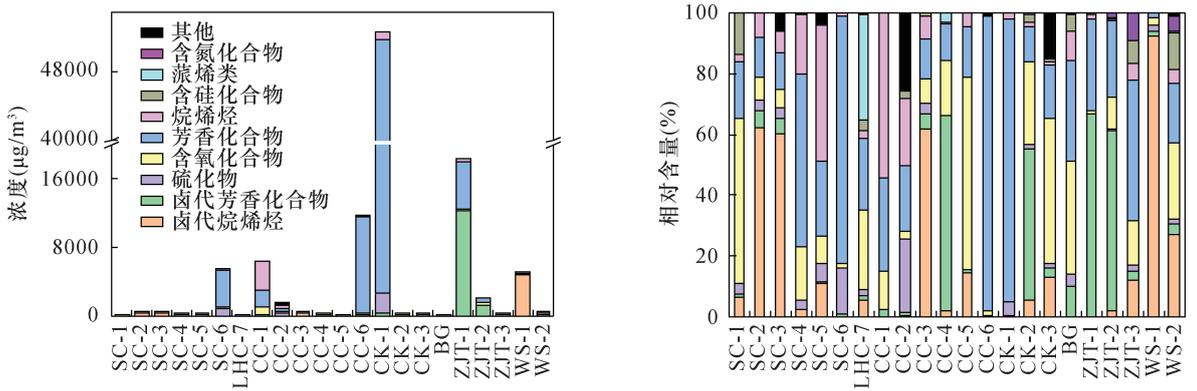


图3 各点位近土壤空气中 VOCs 浓度汇总和各类物质占总浓度比例

Fig. 3 Cumulative emission concentration of VOCs and percentage of each VOCs family in the main process units

味物质。办公区(BG)中含氧有机物的检出浓度最高为 $42.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 苯酚的贡献率最高达到了67.7%。中间体生产区(ZJT)和污水处理区(WS)检出浓度最高的物质均为卤代物, 分别为 $4566.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $2473.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

在检出物质浓度方面, 所有检出化合物中芳香化合物、卤代物和烷烯烃的检出浓度较高。这可能与早年企业生产用量有关, 因为这三类物质是农药合成所需的主要原辅料^[23]。其中, 芳香化合物的检出浓度值最高, 所有检测点位浓度范围为 $13.8 \sim 49025.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均浓度为 $3374.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 苯、甲苯、二甲苯是浓度贡献率最高物质。卤代芳香化合物检出浓度值排名第二位, 平均浓度达到 $452.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 氯苯和二氯苯是主要检出物质, 最高检出浓度分别达到 $5000.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $7264.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。卤代烷烯烃和烷烯烃也是重要的检出物质, 最高检出浓度达到 $4731.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $3515.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。此外, 硫化物和含氧有机物在各点位中均有检出, 浓度范围分别为 $0.2 \sim 2312.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $27.9 \sim 810.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 这两类物质虽然检出浓度不高, 但因其嗅觉阈值较低, 异味贡献率较高, 同样需要重点关注。在其他类物质中, 三氯硝基甲烷、甲基磷酸、 $0,0,0$ -三乙基硫代磷酸酯检出率相对较高, 分别达到22.7%、13.6%和31.8%。

根据对原厂区调研结果显示, 三氯硝基甲烷是该企业曾使用的农药生产原料且属于危险化学品, 因而在生产区和危险品仓库区均有检出; 甲基磷酸是草甘膦产品的中间产物, 主要出现在生产区; $0,0,0$ -三乙基硫代磷酸酯是原料 $0,0$ -二甲基硫代磷酸氯的水解产物, 在生产区、危险品储藏区及污水处理区均有检出。庞博等^[24]开展了农药企业

场地苯系物研究, 测定了环境空气中苯、甲苯和二甲苯浓度, 达到 $1.0 \sim 49.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 张孝飞等^[25]在农药污染场地修复过程中检出苯系物、卤代烃、氯苯类、烷烯烃、含氧有机物、二硫化碳等, 浓度范围 $23.2 \sim 280.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。相对于其他已报道的农药类污染场地 VOCs 种类和浓度, 本研究场地环境空气中 VOCs 种类较多, 浓度水平较高, 这主要由于本研究应用高灵敏气相色谱-质谱技术对近土壤空气进行分析, 该技术灵敏度和分辨率高, 能可以识别出更多 VOCs。

与土壤检测结果相比, 近土壤空气检出物质种类与土壤相当, 但二苯醚、异丁基苯、对丙基甲苯、2-丙烯基甲苯、1,2-二甲苯-4-乙烯基苯等原料, 以及1-丁氧基-2-己烯、二硫代磷酸二乙酯、二硫代羧酸二甲酯等反应副产物, 异氰酸甲酯、二氯噻吩等农药中间体未在空气样品中检出。菲克定律理论表明物质的扩散通量与垂直于扩散方向的单位面积、深度、压强、温度和浓度有关^[26], 本研究采样条件相同, 因而各物质的扩散通量仅与各点位物质浓度有关。上述10种物质的色谱峰响应值低于其他物质, 导致其扩散通量较小, 在土壤与环境空气表面扩散缓慢, 因而在近土壤环境空气中没有检出。

3.3 异味贡献分析

异味物质嗅觉阈值差异很大, 高浓度的气体并不总是对应着强烈气味。为了确定场区异味污染来源和异味贡献物质, 使用各区域环境空气样品中每种化合物的平均浓度和嗅觉阈值^[27]估算出每种物质的理论臭气浓度^[28], 异味贡献物质的评价标准为物质的理论臭气浓度值 ≥ 1 ^[29]。在缺乏嗅觉测量仪器时, 该方法可以用于初步评估异味物质造成的感官和嗅觉影响。

结果表明,有机硫化物、芳香化合物和含氧有机物是该污染地块的主要异味贡献物质。其中,生产区的贡献物质和理论臭气浓度值分别为:二甲基二硫醚(54)、二甲基三硫醚(45)、四氢呋喃(3)、间-二甲苯(11)、对-二甲苯(4)和异丙苯(2),异味贡献率共计98.3%;危险品储存区为间-二甲苯(24)、对-二甲苯(7)、苯酚(4)、己醛(2)和乙苯(2),异味贡献率总计92.9%;中间体合成区为1,4-二氯苯(6)、乙醛(4)、苯酚(2)、己醛(2)和氯苯(1),异味贡献率总计85.0%。磷合成区、包装仓库区、办公区和污水区的异味贡献来源于含硫和含氧有机物,包括硫化氢、甲硫醇、乙醛、异戊醛、己醛、四氢呋喃和苯酚,理论臭气浓度值范围1~4。

除以上物质外,5-甲基-2-氯吡啶、三氯硝基甲烷和O,O,O-三乙基硫代磷酸酯以及土壤中检出的二苯醚虽然没有嗅觉阈值信息,但其具有刺激性臭味且检出含量较高。经过嗅闻标准品确定,二苯醚具有柚子皮味,5-甲基-2-氯吡啶、三氯硝基甲烷和O,O,O-三乙基硫代磷酸酯具有特殊刺激性气味,接近污染地块气味属性,因此也属于该地块异味贡献物质。

3.4 场地修复过程异味污染暴露下的致癌和非致癌风险评估

根据美国环境保护署(US EPA)制定的综合危险度信息库(IRIS)系统对污染物致癌毒性效应进行分类,根据环境中非致癌物的吸入参考剂量(RfC)和致癌物的致癌斜率因子(SF),评估其致癌风险和非致癌风险^[30]。

致癌风险评估,使用终生致癌风险 LCR (life cancer risk)作为衡量指标,见公式(1)、(2)。

$$LCR = CDI_{ca} \times SF \quad (1)$$

$$CDI_{ca} = (C_i \times IR \times ET \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad (2)$$

式中: SF 为污染物致癌斜率因子, $kg \cdot d/mg$; CDI_{ca} 为致癌污染物暴露量, $mg/(kg \cdot d)$; C_i 为空气中第*i*个污染物的浓度, mg/m^3 ; IR 为成人呼吸速率,取 $0.66 m^3/h$; ET 为每日暴露时间,取 $8h/d$; EF 为暴露持续频率,取 $250d/a$; ED 为暴露持续时间,取 $25a$; BW 为人体质量,取 $65kg$; AT 为平均暴露时间, d (致癌风险评估取 $70d$,非致癌风险评估取 $25d$)。参数参照以往的研究报道^[31-34]。混合源的致癌风险值为各种污染物危害指数之和,暂不考虑各物质之间的协同效应和拮抗效应。

非致癌风险评估,用危害指数 HI 为衡量指标,

见公式(3)。

$$HI = CDI_{nc} / RfC \quad (3)$$

式中: RfC 为污染物的非致癌参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$; CDI_{nc} 取值同式(2)。混合源的非致癌风险为各种污染物危害指数之和。

在近土壤环境空气样品检出的219种VOCs中,30种物质属于对人类致癌或可能致癌的物质, RfC 和 SF 值见表3^[35]。其中,氯甲烷、四氯化碳、二氯一溴甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷、六氯乙烷、1,2-二氯丙烷、六氯丁二烯、苜基氯、1,4-二氯苯、乙醛、苯有明确的致癌斜率因子,对这13种物质进行致癌风险评估。致癌物也会产生非致癌风险,故计算30种物质的非致癌风险。对于致癌风险,当 LCR 数值小于 10^{-6} 时,风险在可以接受的范围内;当 LCR 数值介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间,表明存在潜在风险;当 LCR 数值大于 10^{-4} 时,代表有较大的潜在风险。对于非致癌风险, $HI_{总} > 1$ 时,表明会对人体造成非致癌健康风险;而当 $HI_{总} < 1$ 时,则不会对人体造成伤害^[36]。

表3 臭味化合物的毒理学特性

Table 3 Toxicology of the odorous compounds

化合物	RfC [$mg/(kg \cdot d)$]	SF ($kg \cdot d/mg$)	化合物	RfC [$mg/(kg \cdot d)$]	SF ($kg \cdot d/mg$)
苯	0.03	0.015	四氯化碳	0.1	0.07
甲苯	5	-	六氯乙烷	0.03	0.04
间-二甲苯	0.1	-	1,3-丁二烯	0.002	0.29
对-二甲苯	0.1	-	六氯丁二烯	-	0.078
邻-二甲苯	0.1	-	溴苯	0.06	-
1,2,3-三甲苯	0.06	-	苜基氯	-	0.17
1,2,4-三甲苯	0.06	-	1,4-二氯苯	-	0.8
1,3,5-三甲苯	0.06	-	硫化氢	0.003	-
氯甲烷	0.6	0.002	二硫化碳	0.7	-
1,1-二氯乙烯	0.2	-	甲硫醇	0.7	-
1,2-二氯乙烷	-	0.091	乙醛	0.009	-
1,2-二氯丙烷	-	0.004	四氢呋喃	2	-
二氯一溴甲烷	-	0.062	甲基异丁酮	3	-
三氯乙烯	0.003	0.046	乙腈	0.06	-
四氯乙烯	0.04	0.0021	正己烷	0.7	-

注:“-”表示没有相关记录。

各点位以8h暴露计算的终生致癌风险指数见图4a,中间体合成区所有点位、包装仓库区(CK-1)和污水处理区(WS-1)的终生致癌风险超过了 10^{-4} 的范围,表明3个区域在修复过程中存在较大潜在风险;其他区域各点位的总致癌风险均超过了 10^{-6} 的可接受范围,表明存在潜在的致癌风

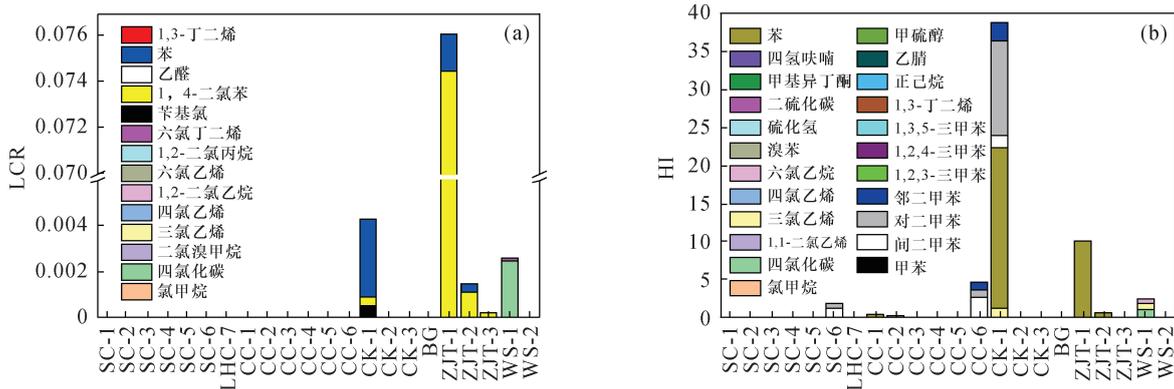


图4 以8h暴露计算的(a)终生致癌风险指数和(b)非致癌风险指数

Fig. 4 (a) Estimated lifetime cancer risks based on 8h exposure and (b) hazard index for non - cancer risk of exposure in the 22 sources

险,修复工作人员在修复过程中需要做好相应防护措施。其中,中间体合成区(ZJT-1)的致癌风险值最高,为 7.61×10^{-2} ,其次为包装仓库区(CK-1)达到 4.27×10^{-3} ,污水处理区(WS-1)为 2.58×10^{-3} 。14种致癌污染物在致癌风险构成中,1,4-二氯苯的占比最高,其次为苯和四氯化碳,表明在场区内主要的致癌物质为1,4-二氯苯、苯和四氯化碳。

各污染源场所职业暴露人员的非致癌风险值见图4b,对于非致癌风险而言,生产区、包装仓库区、中间体区、危险品储存区和污水处理区部分点位的 $HI_{\text{总}}$ 大于1,表明5个区域修复过程将对工作人员造成一定的非致癌健康风险,其中包装仓库区(CK-1)点位最高,达到38.93,中间体合成区(ZJT-1)为10.20,危险品储存区(CC-6)、生产区(SC-6)和污水处理区(WS-1)分别为4.62、1.92、2.50,其余17个采样点 $HI_{\text{总}}$ 小于1,在可接受范围内。因此,需要控制的主要非致癌风险化合物为苯、二甲苯、三氯乙烯和四氯化碳。

4 结论

本文应用臭气浓度测定和AERMOD模型模拟技术,分析了某有机磷污染地块近土壤空气的气味属性和异味污染程度;预测了该地块的异味污染影响范围,确定了最小安全距离;利用气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱系统分析了该地块内近土壤空气、土壤中挥发性有机物和半挥发性有机物的污染特征,确定了主要异味贡献物质,并探究了检出物质对人体健康的风险。结果表明,该污染地块异味污染严重(最高臭气浓度可达72443)、影响

范围广(最远可影响3.2km);近土壤环境空气和土壤中检出的污染物均高达200余种,其浓度水平高于中国相关报道;异味主要贡献物质包含有机硫化物、芳香化合物和含氧有机物;该地块VOCs和异味污染对工作人员存在较大的健康风险,主要致癌物质为1,4-二氯苯、苯和四氯化碳,非致癌物质为苯、二甲苯、三氯乙烯和四氯化碳。

本研究采用感官分析、扩散模型模拟技术、高精度色谱分析技术、理论臭气浓度和健康风险评价的多种分析、评估手段,提供了场地异味贡献物质确定和异味污染影响评估的技术思路和方法,实现了对污染场地修复过程异味污染的预测,为有效控制修复过程中的场地异味污染提供技术支撑。

5 参考文献

- [1] 盖利亚,冯文娟,丁艳梅,等.典型污染场地土壤农药含量的空间分布[J].地球与环境,2014,42(4):484-488.
Gai L Y, Feng W J, Ding Y M, et al. Spatial distribution of soil pesticide content in typical contaminated sites [J]. Earth and Environment, 2014, 42(4): 484-488.
- [2] 赵庆令,安茂国,陈洪年,等.济南市某废弃化工厂区域土壤地球化学特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2):201-208.
Zhao Q L, An M G, Chen H N, et al. Research on geochemical characteristics of soil in a chemical industrial factory site in Jinan City [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 201-208.
- [3] 邢彤,郑志侠,赵纯真,等.某氨基酸厂搬迁场地土壤重金属污染特征及健康风险评价[J].绿色科技,2020(18):57-61.
Xing T, Zheng Z X, Zhao C Z, et al. Soil heavy metal

- pollution characteristics and health risk assessment of the relocation site of an amino acid factory [J]. *Green Science and Technology*, 2020(18):57-61.
- [4] 刘媛. 电镀企业搬迁后场地调查及其环境影响评价[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4):638-644.
Liu Y. Environmental survey and impact assessment on the relocation site of an electroplate factory [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(4):638-644.
- [5] 郭观林, 王世杰, 施烈焰, 等. 某废弃化工场地 VOC/SVOC 污染土壤健康风险分析[J]. *安全与环境工程*, 2021, 28(3):162-169.
Guo G L, Wang S J, Shi L Y, et al. Health risk analysis of VOC/SVOC contaminated soil in an abandoned chemical plant[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2021, 28(3):162-169.
- [6] US EPA. Superfundremedy report fifteenth edition[M]. Charleston:Createspace Independent Publishing Platform, 2017:14.
- [7] Ministry of the Environment Government of Japan. Environmental Quality Standards for Soil Pollution[EB/OL]. Japan: Ministry of the Environment Government, 1994 [2021-12-09]. <http://www.env.go.jp/en/water/soil/sp.html>.
- [8] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展问题与展望[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3):1-6.
Luo Y M. Issues and prospects of the research progress of remediation of contaminated sites [J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2011, 23(3):1-6.
- [9] Harner T, Wideman J L, Jantunen L M M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils [J]. *Pollution*, 1999, 106(3):323-332.
- [10] 朱国繁, 应蓉蓉, 叶茂, 等. 我国农药生产场地污染土壤修复技术研究进展[J]. *土壤通报*, 2021, 52(2):462-472.
Zhu G F, Ying R R, Ye M, et al. Research progress on remediation technology of contaminated soil in pesticide production sites in China [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(2):462-472.
- [11] 燕云仲. 挖掘扰动下污染场地空气中有机氯农药分布及风险评价[D]. 阜新:辽宁工程技术大学, 2013.
Yan Y Z. Distribution and risk assessment of organochlorine pesticides in the air of polluted sites under excavation disturbance [D]. Fuxin: Liaoning University of Engineering and Technology, 2013.
- [12] 蘧丹, 姜世中, 唐阵武, 等. 废弃生产场地有机氯农药的残留与迁移特征[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4):135-144.
Qu D, Jiang S Z, Tang Z W, et al. Residues and migration characteristics of organochlorine pesticides in abandoned production sites [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4):135-144.
- [13] 王亘, 孟洁, 商细彬, 等. 国外恶臭污染管理办法对我国管理体系构建的启示[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(8):1337-1345.
Wang G, Meng J, Shang X B, et al. The enlightenment of foreign odor pollution management methods to the construction of management system in my country [J]. *Environmental Science Research*, 2018, 31(8):1337-1345.
- [14] Klenbusch M R. Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber[R]. Las Vegas Nevada USA: U. S. Environmental Protection Agency, 1986.
- [15] Capelli L, Sironi S, Rosso R D, et al. Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 79:731-743.
- [16] Wu C D, Brancher M, Yang F, et al. A comparative analysis of methods for determining odour-related separation distances around a dairy farm in Beijing, China [J]. *Atmosphere*, 2019, 10(5):231-246.
- [17] German EPA. Detection and assessment of odour in ambient air: Guideline on odour in ambient air [EB/OL] [2019-05-10]. <https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/gerueche/pdf/GOAA10Sept08.pdf>.
- [18] 张妍, 荆博宇, 王亘, 等. 恶臭污染精准模拟的峰/均值因子研究进展[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(3):428-434.
Zhang Y, Jing B Y, Wang G, et al. Research progress of peak/mean factors for accurate simulation of odor pollution [J]. *Environmental Science Research*, 2018, 31(3):428-434.
- [19] 章霖之, 王荣俊, 丁倩. 常州某农药生产场地土壤中挥发性有机物污染状况调查[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(3):68-71.
Zhang L Z, Wang R J, Ding Q. Investigation of volatile organic compound pollution in soil of a pesticide production site in Changzhou [J]. *China Environmental Monitoring*, 2012, 28(3):68-71.
- [20] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J]. *环境科学*, 2011, 32(12):3560-3565.
Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Analysis on the pollution and source of volatile organic compounds in the atmosphere of the urban-rural fringe in Beijing area [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12):3560-3565.

- [21] 曹文文,史建武,韩斌,等.我国北方典型城市大气中 VOCs 的组成及分布特征[J].中国环境科学,2012,32(2):200-206.
Cao W W, Shi J W, Han B, et al. The composition and distribution characteristics of VOCs in the atmosphere of typical cities in northern my country [J]. China Environmental Science, 2012, 32(2):200-206.
- [22] 徐锋,钱晓曙,孙志刚,等.绍兴市某工业区大气中挥发性有机物污染状况的研究[J].中国环境监测,2011,27(2):45-47.
Xu F, Qian X S, Sun Z G, et al. Study on the pollution of volatile organic compounds in the atmosphere of an industrial zone in Shaoxing City [J]. China Environmental Monitoring, 2011, 27(2):45-47.
- [23] 孙克.农药合成与分析技术[M].北京:化学工业出版社,2015.
Sun K. Pesticide synthesis and analysis technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [24] 庞博,王铁宇,杜立宇,等.农药企业场地苯系物污染风险及调控对策[J].环境科学,2013,34(7):2829-2836.
Pang B, Wang T Y, Du L Y, et al. Pollution risk of benzene series in pesticide enterprise site and control countermeasures [J]. Environmental Science, 2013, 34(7):2829-2836.
- [25] 张孝飞,邓绍坡,龙涛,等.农药污染场地修复过程中近地面大气气态污染物含量变化特征及影响因素[J].南京农业大学学报,2017,40(3):481-487.
Zhang X F, Deng S P, Long T, et al. Variation characteristics and influencing factors of atmospheric gaseous pollutants near the ground during the restoration of pesticide-contaminated sites [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2017, 40(3):481-487.
- [26] 何龙庆,林继成,石冰.菲克定律与扩散的热力学理论[J].安庆师范学院学报(自然科学版),2006,12(4):38-39.
He L Q, Lin J C, Shi B. Fick's law and the thermodynamic theory of diffusion [J]. Journal of Anqing Teachers College (Natural Science Edition), 2006, 12(4):38-39.
- [27] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [M]//Odor measurement review. Tokyo: Japan Ministry of The Environment, 2003:118-127.
- [28] Capelli L, Sironi S, Del Rosso R, et al. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(30):7050-7058.
- [29] 赵岩,陆文静,王洪涛,等.城市固体废物处理处置设施恶臭污染评估指标体系研究[J].中国环境科学,2014,34(7):1804-1810.
Zhao Y, Lu W J, Wang H T, et al. Research on the evaluation index system of odor pollution in municipal solid waste treatment and disposal facilities [J]. China Environmental Science, 2014, 34(7):1804-1810.
- [30] US EPA. Integrated risk information system (IRIS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/index.html>. 2013.
- [31] 段小丽,聂静,王宗爽,等.健康风险评价中人体暴露参数的国内外研究概况[J].环境与健康杂志,2009,26(4):370-373.
Duan X L, Nie J, Wang Z S, et al. Human exposure factors in health risk assessment [J]. Journal of Environment and Health, 2009, 26(4):370-373.
- [32] Sivret E C, Wang B, Parsi G, et al. Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values [J]. Water Research, 2016, 88:308-321.
- [33] 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.
- [34] 朱广瑾.中国人群生理常数与心理状况[M].北京:中国协和医科大学出版社,2006:219-250.
Zhu G J. Physiological constants and psychological conditions of the Chinese population [M]. Beijing: Peking Union Medical College Press, 2006:219-250.
- [35] IARC. International agency for research on cancer (IARC) [EB/OL]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> 2013.
- [36] US EPA. Risk assessment guidance for superfund volume I: Human Health evaluation manual (Part A) [R]. Washington DC: US EPA Office of Emergency and Remedial Response, 1989.

Investigation of the Major Odor Contributors and Health Risk Assessment in the Organophosphorus Pesticide Field

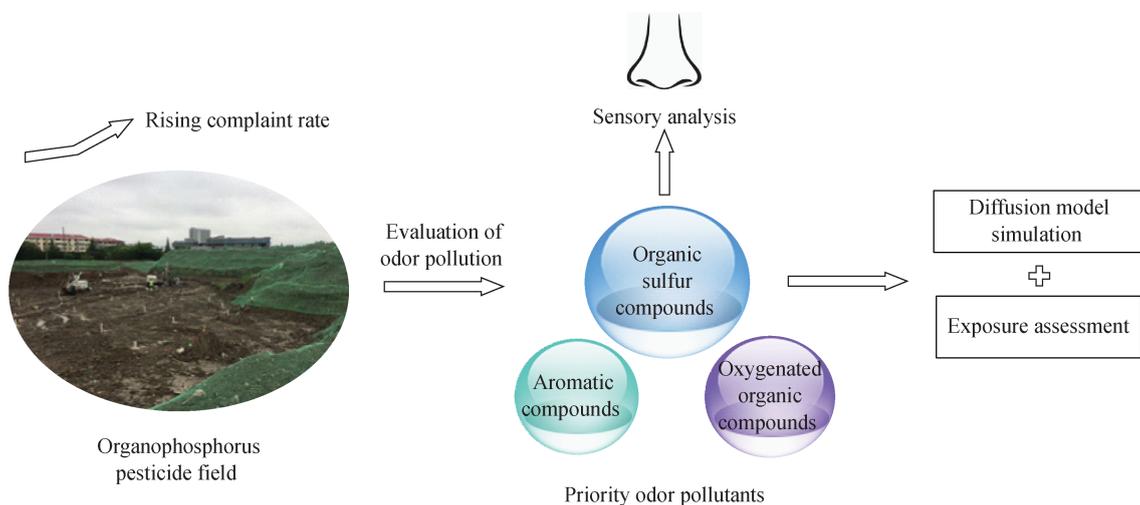
MENG Jie^{1,2}, WANG Jing^{1,2}, XIAO Xian-de^{1,2}, ZHANG Yan^{1,2}, ZHAI Zeng-xiu^{1,2},
LI Wei-fang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Odor Pollution Control, Tianjin Academy of Ecological and Sciences, Tianjin 300191, China;

2. Environmental Science and Technology Development Co., Ltd. in Tianjin, Tianjin 300191, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Quantitative analysis and evaluation of pesticide odor pollutants were carried out using high-precision chromatography and odor contribution analysis.
- (2) It was found that there was generally a human carcinogenic risk above the acceptable range at the monitoring points.
- (3) It is important to note the potential relationship between high concentrations of pesticide odor pollutants and high risk of disease and cancer.



ABSTRACT

BACKGROUND: Odorous gases, derived from organic decomposition in the soil, frequently cause odor nuisances, seriously affecting the daily life and health of surrounding residents. In the past, reports mostly focused on the analysis of toxic and hazardous substances in the site, and less attention was paid to the problem of site odor pollution.

OBJECTIVES: To predict the odor pollution of an organophosphorus pesticide site during the restoration, clarify the characteristics of odor pollution emission in the control area, and assess the human health risk of the pollution of the air near the soil.

METHODS: 7 potential odor pollution control areas were selected as the research objects, and the pollution degree and impact range of the nearby soil air odor was analyzed. Sensory analysis, gas chromatography high-resolution mass spectrometry (GC-HRMS) and reference concentrations (*RfC*) and inhalation slope factor (*SF*) were used.

RESULTS: The air near the soil in 7 areas showed different degrees of pungent odors with the odor concentration (the dilution multiple required to dilute the odor gas with odorless air to just no odor) ranging from 309 to 72443. The odor in the production area had the largest impact range, reaching 3.2 km; a total of 209 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air near the soil, and 246 VOCs and semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the soil samples were identified, mainly including aromatic compounds, halogenated substances, alkanes and oxygenated organics; the main odor contribution types included organic sulfides, aromatic compounds and oxygen-containing organic matter; 7 areas near the soil and air all had carcinogenic risks ($> 1.0 \times 10^{-4}$), and 5 areas had non-carcinogenic risks. The main carcinogens were 1,4-dichlorobenzene, benzene, and carbon tetrachloride.

CONCLUSIONS: The results of the continuous study on the analysis of odor components and the risk of disease and cancer in pesticide sites provide an important basis for the restoration of the ecological environment and the health protection of residents in the study area.

KEY WORDS: organophosphorus pesticide site; odor pollution; volatile organic compounds; semi-volatile organic compounds; gas chromatography high-resolution mass spectrometry; emission characteristics; health risk