

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022111401

马陈焜, 王建成, 张翔, 等. 城市商业建筑地下车库挥发性有机物 (VOCs) 污染特征及健康风险评估[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1465-1473.

MA Chenhuang, WANG Jiancheng, ZHANG Xiang, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds (VOCs) in underground garages of urban commercial buildings[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(5): 1465-1473.

## 城市商业建筑地下车库挥发性有机物 (VOCs) 污染特征及健康风险评估\*

马陈焜<sup>1</sup> 王建成<sup>1\*\*</sup> 张翔<sup>1</sup> 陈荣<sup>1</sup> 胡驿巍<sup>1</sup>  
郭永杰<sup>1</sup> 张志满<sup>1</sup> 李婷<sup>2</sup>

(1. 南京大学盐城环保技术与工程研究院, 盐城, 224001; 2. 南京大学环境学院, 污染物控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

**摘要** 为研究城市商业建筑地下车库中挥发性有机物 (VOCs) 的污染特征及潜在影响, 在所选取盐城市 3 个典型商场的地下车库里进行了 VOCs 采样监测, 获得了 VOCs 浓度水平、组成和日变化特征, 评价了人体健康风险. 观测期间, 3 个地下车库在 9:00—13:00 时间段内所有样品的总挥发性有机物 (TVOCs) 平均值分别为 (2547.9±1595.2)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、(1376.7±122.7)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、(1689.1±93.1)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 在所分析的 75 种 VOCs 中 3 个地下车库 VOCs 检出率分别为 52.0%、36.0% 和 34.7%. 各地下车库所测 VOCs 占前几位的组分分别为甲苯 (30.5%—48.2%)、异丙醇 (4.5%—27.2%)、2-丁酮 (3.8%—12.4%)、甲基环戊烷 (2.2%—2.8%)、苯 (1.5%—2.6%)、1, 2-二氯乙烷 (1.7%—2.2%). VOCs 日变化浓度主要与车流量有关, 在 11:00 和 21:00 时刻出现浓度峰值, 分别为 3785.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、8694.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 健康风险评估结果表明, 3 个地下车库内所监测的 VOCs 的非致癌风险危害指数 (HI) 分别为 4.1、4.3 和 7.4, 均超过了美国环境保护局推荐的最大可接受水平 (HI=1); 苯和乙苯的终生致癌风险因子值 (Risk) 分别在 (1.2×10<sup>-4</sup>—6.2×10<sup>-4</sup>)、(3.8×10<sup>-6</sup>—2.5×10<sup>-5</sup>), 均超出了安全阈值范围 (Risk≤1×10<sup>-6</sup>), 3 个地下车库均存在一定健康风险.

**关键词** 地下车库, 挥发性有机物, 健康风险评估.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds (VOCs) in underground garages of urban commercial buildings

MA Chenhuang<sup>1</sup> WANG Jiancheng<sup>1\*\*</sup> ZHANG Xiang<sup>1</sup> CHEN Rong<sup>1</sup> HU Yiwei<sup>1</sup>  
GUO Yongjie<sup>1</sup> ZHANG Zhiman<sup>1</sup> LI Ting<sup>2</sup>

(1. Yancheng Institute of Environmental Protection Technology and Engineering, Nanjing University, Yancheng, 224001, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

2022 年 11 月 14 日收稿 (Received: November 14, 2022).

\* 江苏省卓越博士后计划 (2023ZB049) 和盐城市基础 Research 计划指令性 (面上) 项目 (YCBK2023004) 资助.

**Supported by** Jiangsu Funding Program for Excellent Postdoctoral Talent (2023ZB049) and Yancheng City Basic Research Program Directive (Top Level) Projects (YCBK2023004).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: [wjc101@sina.cn](mailto:wjc101@sina.cn)

**Abstract** To study the pollution characteristics and potential impacts of volatile organic compounds (VOCs) in underground garages of urban commercial buildings, VOCs sampling and monitoring were conducted in underground garages of three selected typical shopping malls in Yancheng to obtain the VOCs concentration levels, composition and diurnal variation characteristics, and to evaluate human health risks. During the observation period, the mean values of total volatile organic compounds (TVOCs) of all samples in the three underground garages from 9:00 to 13:00 were  $(2547.9 \pm 1595.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(1376.7 \pm 122.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(1689.1 \pm 93.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. Among the 75 types of VOCs analyzed, the detection rates of VOCs in the three underground garages were 52.0%, 36.0% and 34.7%, respectively. The top components of VOCs measured in each underground garage were toluene(30.5%—48.2%), isopropanol(4.5%—27.2%), 2-butanone (3.8%—12.4%), methyl-cyclopentane(2.2%—2.8%), benzene(1.5%—2.6%), and 1,2-dichloroethane (1.7%—2.2%). The diurnal concentration of VOCs in the underground garage was mainly related to the traffic flow, with two peak concentrations of  $3785.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $8694.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  at 11:00 and 21:00, respectively. The results of health risk evaluation showed that the non-carcinogenic risk hazard index (HI) of the VOCs monitored in the three underground garages were 4.1, 4.3 and 7.4, which exceeded the maximum acceptable level (HI=1) recommended by the U.S. Environmental Protection Agency. The lifetime carcinogenic risk factors (Risk) for benzene and ethylbenzene were  $(1.2 \times 10^{-4}—6.2 \times 10^{-4})$  and  $(3.8 \times 10^{-6}—2.5 \times 10^{-5})$ , which were beyond the safety threshold range ( $\text{Risk} \leq 1 \times 10^{-6}$ ). Health risks existed in all three underground garages.

**Keywords** underground garage, volatile organic compounds, health risk assessment.

近年来,随着我国汽车行业的发展和人们生活水平的提高,汽车保有量迅速增加,截至2022年3月底,全国汽车保有量达3.07亿辆<sup>[1]</sup>。机动车数量的激增使得城市发展空间受到限制,地上停车场已无法满足日益增长的停车需求,地下车库成为许多城市解决停车问题的主要途径。机动车尾气排放是城市大气污染的主要来源之一,在开阔的室外环境,机动车尾气能够较快扩散或被稀释,而地下车库内车辆进出频繁,往往伴随刹车、怠速、冷启动等污染物排放量较大的过程<sup>[2]</sup>,并且地下车库处于封闭半封闭状态,易造成污染物大量积累。

目前地下车库的相关研究主要关注一氧化碳、氮氧化物、颗粒物等常规气态污染物,而关于大型城市商场地下车库中挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)组分污染特征研究还较少。VOCs是大气中臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物,成分复杂,包含数百种组分,某些组分(如苯、甲苯、二甲苯)具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用,对人体健康的危害不容忽视<sup>[3]</sup>。城市商业建筑的地下车库中空气流动性较差,汽车尾气排放的VOCs不易发生扩散,某些时段人流量较大,长期暴露于高浓度VOCs环境中,人体呼吸系统、神经系统、造血系统等可能会出现慢性或急性损伤<sup>[4]</sup>。

本研究在城市商业建筑地下车库中开展75种VOCs观测实验,分析采样期间VOCs的污染特征,为地下车库的环境空气质量和健康风险评估提供基础数据。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 样品采集

本研究于2022年8—10月选取了盐城市3个大型商场的地下车库作为研究对象。3个商场均为集餐饮、购物、休闲娱乐于一体的多功能购物中心,内部包含大型时尚百货、超市、电影城、电器商场、餐饮等。地下车库A占地面积3万 $\text{m}^2$ ,停车位约2200个,建筑物年龄为11年;地下车库B占地面积0.8万 $\text{m}^2$ ,停车位约600个,建筑物年龄为5年;地下车库C占地面积1万 $\text{m}^2$ ,停车位约800个,建筑物年龄为8年。

3个地下车库VOCs污染特征对比分析实验的采样时间选取9:00—13:00时间段,该时间段为商

场工作人员上班的早高峰和午餐时段客流量高峰, 车流量较大, 该实验共采集 12 个样品, 每个地下车库分别采集 4 个样品, 具体采样时刻为 9:00、11:30、13:00, 其中 11:30 时刻采集 2 个样品, 其余时刻各采集 1 个样品; VOCs 日变化特征分析实验采样点选择面积最大、建筑年龄最长的地下车库 A, 采样时间段为 0:00—23:00, 采样频率为 2 h, 共采集 2 日 24 个样品。

本研究采用气袋法进行样品采集, 参考《固定污染源废气挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)方法<sup>[5]</sup>, 通过真空箱、采样泵等设备使样品被直接采集并储存到 PVF 薄膜气袋中。采样点选择靠近地下车库中心区域, 且避开通风处和干扰性强的地点, 如车库出入口、汽车保养店等。采样高度选择 1.2 m 左右。样品采集后避光保存, 并在 12 h 内完成分析。

## 1.2 分析方法

VOCs 样品分析采用 EXPEC 3500 Plus 型 GC-MS 分析仪, 经富集解析后进入色谱柱分离, 然后通过质谱实现定性和定量/半定量分析。吸附管采样流量为  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 样品采气量为 300 mL, 进样口温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温箱温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 吸附管解吸温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 解吸时间为 2.0 min; 气相色谱选用低热容快速气相色谱柱 (LTM,  $10 \text{ m} \times 0.1 \text{ mm} \times 0.4 \text{ } \mu\text{m}$ , Agilent, USA) 对 VOCs 组分进行分离, 高纯氮气作为载气, 柱流量为  $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 分流比为 50:1, 程序升温过程为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 1.0 min, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 再以  $40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并保持 1.0 min。质谱选择电子电离源, 质谱传输线温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 气质接口温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 离子阱温度为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 质谱扫描方式为全扫描, 扫描范围为 40—300 amu, 电子能量为 70 eV, 质谱扫描速率为  $12000 \text{ amu} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

为加强监测数据的质量控制, 本实验利用动态稀释仪将 TO15 标气进行稀释, 配制  $3.0 \times 10^{-9}$ 、 $5.0 \times 10^{-9}$ 、 $10.0 \times 10^{-9}$ 、 $20.0 \times 10^{-9}$  和  $40.0 \times 10^{-9}$  (体积分数) 的标准系列, 依次对混合标准气体从低浓度到高浓度进行分析测定, 根据目标物浓度和目标物特征离子峰面积, 用最小二乘法绘制校准曲线。各目标化合物标准曲线的  $R^2$  如表 1 所示, 均在 0.99 以上。所有 TO15 组分重现性良好, 相对标准偏差均小于 10%, 检出限在  $0.2 \times 10^{-9}$ — $0.8 \times 10^{-9}$  (体积分数)。除 TO15 组分外, 本实验还增加了 11 个组分 (丁烷、戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、十一烷、十二烷、反-2-戊烯、顺-2-戊烯), 在 NIST 谱库中检索, 利用面积归一化法进行半定量分析。每个样品做两次平行测定, 并且每批实验中均选择一个时段采集 2 个平行样作为对照组, 对照组的相对标准偏差范围在 4.5%—19.6%。

表 1 VOCs 目标化合物

Table 1 Target VOCs

类别 Types	VOCs 组分及其对应 $R^2$ VOCs components and their corresponding $R^2$
烷烃 (Alkanes)	正己烷 (0.998)、环己烷 (0.995)、正庚烷 (0.997)
烯烃 (Alkenes)	丙烯 (0.99)、1,3-丁二烯 (0.99)
芳香烃 (Aromatics)	苯 (0.999)、甲苯 (0.995)、乙基苯 (0.994)、1,2-二甲苯 (0.996)、间,对-二甲苯 (0.992)、1,3,5-三甲苯 (0.992)、1,2,4-三甲苯 (0.997)、4-乙基甲苯 (0.997)、苯乙烯 (0.995)、萘 (0.99)
OVOCs	丙酮 (0.995)、2-丁酮 (0.998)、2-己酮 (0.996)、甲基异丁酮 (0.999)、异丙醇 (0.999)、丙烯醛 (0.99)、乙醇 (0.99)、乙酸乙酯 (0.994)、乙酸乙烯酯 (0.99)、甲基叔丁基醚 (0.992)、四氢呋喃 (0.999)、甲基丙烯酸甲酯 (0.999)、1,4-二恶烷 (0.998)
卤代烃 (Halocarbons)	一氯甲烷 (0.99)、三溴甲烷 (0.998)、一溴二氯甲烷 (0.995)、1,1-二氯乙烷 (0.999)、1,1,2-三氯乙烷 (0.992)、顺式-1,2-二氯乙烯 (0.999)、顺式-1,3-二氯丙烯 (0.999)、二氟二氯甲烷 (0.99)、1,2-二氯丙烷 (0.998)、1,1,2-三氟三氯乙烷 (0.997)、溴甲烷 (0.993)、1,2-二氯乙烷 (0.999)、1,2-二溴乙烷 (0.997)、三氯氟甲烷 (0.998)、1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 (0.99)、二氯甲烷 (0.99)、1,1,2,2-四氯乙烷 (0.993)、1,1,1-三氯乙烷 (0.996)、氯乙烷 (0.99)、氯二溴甲烷 (0.995)、四氯乙烯 (0.995)、六氯-1,3-丁二烯 (0.997)、三氯乙烯 (0.999)、反式-1,3-二氯丙烯 (0.998)、氯乙烷 (0.99)、1,1-二氯乙烯 (0.997)、反式-1,2-二氯乙烯 (0.998)、氯苯 (0.998)、1,2-二氯苯 (0.997)、1,4-二氯苯 (0.995)、1,3-二氯苯 (0.997)、1,2,4-三氯苯 (0.99)、苜基氯 (0.994)、氯仿 (0.999)、四氯化碳 (0.999)
硫化物 (Sulfides)	二硫化碳 (0.99)

## 1.3 健康风险评价方法

为了衡量地下车库中 VOCs 对人体健康的影响, 本研究采用美国环境保护局 (EPA) 健康风险评估模型, 通过计算 HI (非致癌风险危害指数) 和 Risk (终身致癌风险因子值) 分别来评估 VOCs 的非致癌和终身致癌风险<sup>[6,7]</sup>。

暴露浓度计算公式如下<sup>[8]</sup>:

$$EC = \frac{CA \times ET \times EF \times ED}{AT} \quad (1)$$

式中: EC 为污染物暴露浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; CA 为空气中污染物浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; ET 为暴露时间, 取  $8\text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$ ; EF 为暴露频率, 取  $250\text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$ ; ED 为暴露持续时间, 取 30 a; AT 为平均生存时间, 其中, AT(非致癌)取  $365 \times 30 \times 24\text{ h}$ , AT(致癌)取  $365 \times 70 \times 24\text{ h}$  [8,9].

非致癌风险危害熵值计算公式如下:

$$HQ = \frac{EC}{Rfc \times 1000} \quad (2)$$

$$HI = \sum_i^n HQ_i \quad (3)$$

式中: HQ 为非致癌风险危害熵值; Rfc 为参考浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 参考数据主要来自于 EPA (<http://rais.ornl.gov>); HI 为非致癌风险危害指数, 即多种污染物危害熵值之和.

终身致癌风险因子值计算公式如下:

$$\text{Risk} = EC \times IUR \quad (4)$$

式中: Risk 为终身致癌风险因子值; IUR 为单位吸入致癌风险,  $\text{m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 VOCs 浓度水平及组成特征

观测期间各地下车库 VOCs 组分检出个数分别为 39 个、27 个、26 个, 3 个地下车库环境空气中挥发性有机物总体浓度水平 (total volatile organic compounds, TVOCs) 如图 1 所示, 9:00—13:00 时段内, 3 个地下车库所有样品 TVOCs 的平均值分别为  $(2547.9 \pm 1595.2)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(1376.7 \pm 122.7)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(1689.1 \pm 93.1)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 其中, 地下车库 A 的环境空气中 VOCs 总体浓度水平最高. 本研究对盐城市环境空气中 VOCs 浓度也进行了监测, VOCs 浓度范围在  $35.2 \times 10^{-9}$ — $75.8 \times 10^{-9}$ , 远低于地下车库中 VOCs 浓度水平.

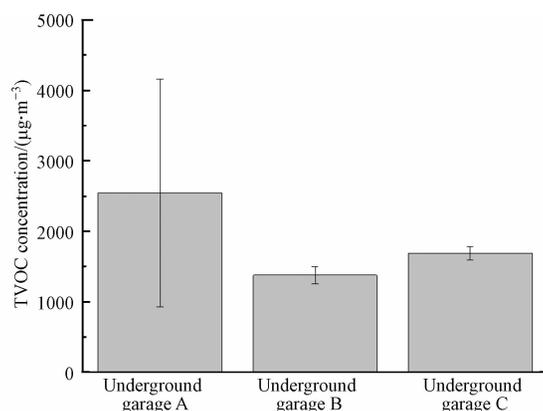


图 1 各地下车库 TVOC 浓度水平

Fig.1 TVOC concentration levels in each underground garage

根据 VOCs 组分的分子结构及其与 OH 自由基的反应活性, 将其分为烷烃、烯烃、芳香烃、含氧 VOCs (OVOCs) 和卤代烃五大类 [10]. 结合观测期间各采样点 VOCs 分类组成情况 (图 2) 来看, 芳香烃对 3 个地下车库中 VOCs 的贡献均最大, 占比分别为 37.7%、39.9% 和 54.3%; 其次是烷烃和 OVOCs, 分别占 TVOCs 浓度的 23.4%—35.2%、18.1%—35.0%; 卤代烃和烯烃的浓度占比相对较小. 张猛在对停车场中挥发性有机物的相关研究中也发现了类似组成特征, 芳香烃和烷烃在浓度占比中居主导地位 [11]. 地下车库与环境空气中 VOCs 的组成也存在差异, 盐城市环境空气中 VOCs 以 OVOCs 为主, 占比超过 60%, 其次是烷烃和烯烃 [12].

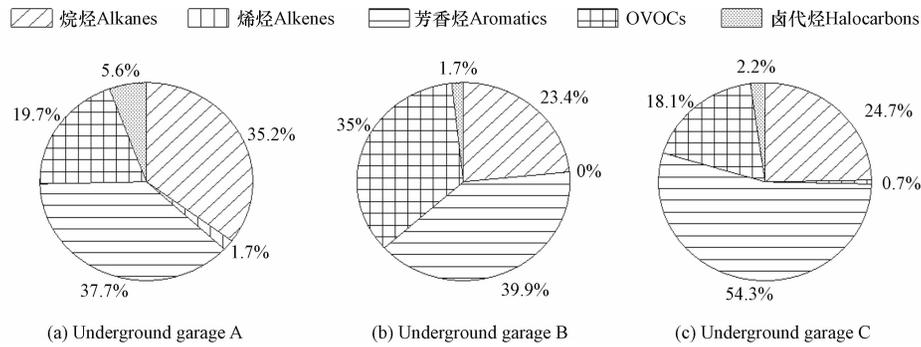


图 2 各地下车库 VOCs 分类组成

Fig.2 The classification composition of VOCs in each underground garage

如图 3 所示, 3 个地下车库中浓度前 10 位 VOCs 组分的相似性较大, 主要贡献组分包括: 甲苯、二甲苯、苯、甲基环戊烷、异丙醇、2-丁酮、1,2-二氯乙烷等, 其中, 甲苯是各地下车库浓度最高的组分, 浓度占比分别高达 30.5%、33.2% 和 48.2%, 这与张猛在地下停车场 VOCs 组分特征研究中相同<sup>[11]</sup>。

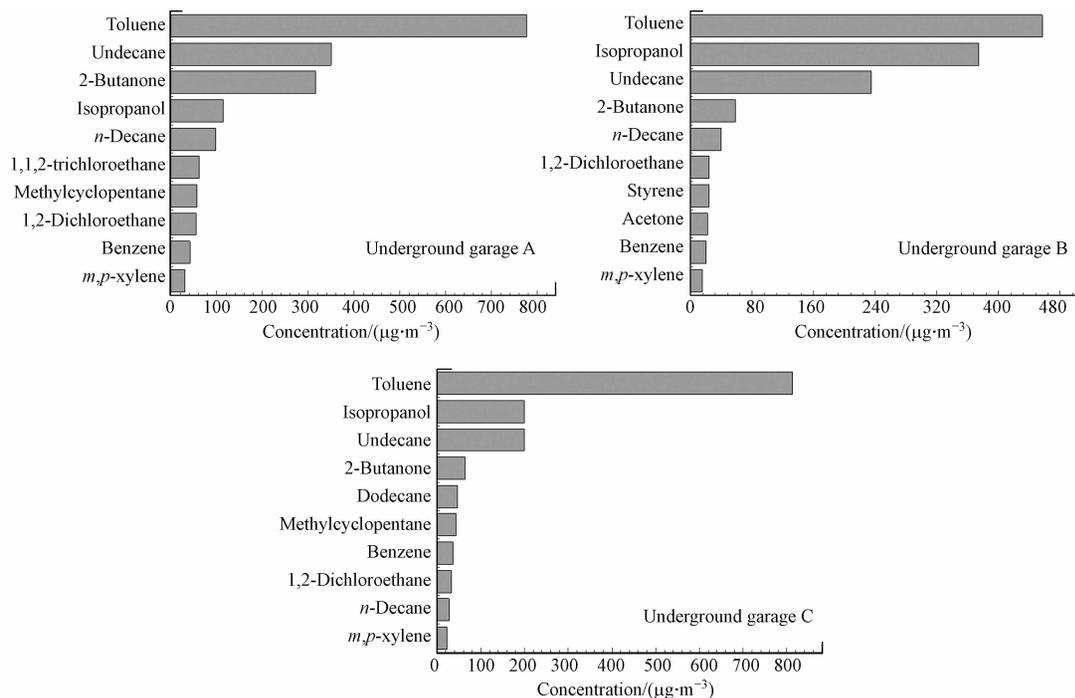


图 3 各地下车库浓度最大的前十位 VOCs 组分

Fig.3 The top ten VOCs with the largest concentration in each underground garage

由表 2 可见, 本研究与其他汽车尾气中 VOCs 组分研究结果有一定的相似特征, VOCs 主要贡献组分均存在甲苯、苯、二甲苯等芳香烃组分, 但本研究中芳香烃的浓度占比更为突出, 占比在 37.7%—54.3%, 这可能是由于地下车库内车辆大多处于低速或怠速状态。张靳杰等<sup>[13]</sup>研究发现, 汽油车低速工况下尾气中芳香烃浓度占比为 34.1%, 要大于高速工况下 (25.8%)。Cao 等<sup>[14]</sup>也报道了一致的结果, 低速或怠速状态下汽车尾气中芳香烃的贡献增大; 同时, 地下车库中汽车的启动和驻车过程也相对频繁, 汽油中芳香烃类添加较多<sup>[13]</sup>, 汽车在冷启动时燃料中的芳香烃会发生不完全燃烧并释放到空气中, 以及停车后芳香烃在引擎降至室温前也会被蒸发<sup>[2,15-16]</sup>, 从而成为地下车库中芳香烃的一大贡献源。不同于其他机动车尾气的研究, 由于本研究的待测目标化合物中缺乏乙烷、丙烷、乙烯等短链烷烃和短链烯烃组分, 可能使得这些组分的浓度贡献被低估。同时, 本研究中异丙醇、2-丁酮、丙酮等 OVOCs 组分浓度贡献相对较高, 贡献率最高分别可达 27.2%、12.4% 和 1.6%, 可能是因为某些 VOCs 组分在大气氧化剂, 如 O<sub>3</sub>、·OH 自由基等的作用下, 反应生成含氧中间体<sup>[17]</sup>, 以及可能受到地下车库内垃圾堆场中污染物扩散的影响<sup>[18]</sup>。综上, 地下车库内 VOCs 以芳香烃为主, 汽车低速或怠速行驶、冷启动和驻车等过程是导致芳香烃排放的主要来源。

表 2 不同研究中 VOCs 主要组分的比较

Table 2 Comparison of the main components of VOCs in different studies

对象 Objects	VOCs主要组分 The main components of VOCs	参考文献 References
地下车库环境样品 (Sample underground garage environment)	甲苯、二甲苯、苯、异丙醇、2-丁酮、丙酮、正癸烷、十一烷、1,2-二氯乙烷	本研究
整个运行工况的汽车尾气 (Exhaust gas from gasoline vehicles for the entire operating conditions)	甲苯、二甲苯、乙苯、正癸烷、1,2,4-三甲苯、苯	乔月珍等 <sup>[19]</sup>
	甲苯、二甲苯、C5—C6 烷烃、苯、C2—C4 烯烃	Dai等 <sup>[20]</sup>
低速工况下的汽车尾气 (Exhaust gasoline vehicle at idling conditions)	甲苯、二甲苯、异戊烷、1-丁烯、乙烯、苯	段乐军等 <sup>[15]</sup>
	乙烯、甲苯、乙烷、丙烷、苯、二甲苯	陆思华等 <sup>[21]</sup>
高速工况下的汽车尾气 (Exhaust gasoline vehicle at high speed conditions)	甲苯、二甲苯、乙炔、乙烯、正己醛、丙酮	张靳杰等 <sup>[13]</sup>
	异戊烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、正己醛	张靳杰等 <sup>[13]</sup>
	乙烷、乙烯、异戊烷、甲苯、1,2-二氯乙烷	高爽等 <sup>[22]</sup>

## 2.2 VOCs 日变化特征

本研究选取地下车库 A 进行了 VOCs 日变化特征研究,结果如图 4 所示.随着上午商场工作人员进入和午餐时段到来,地下车库内车流量不断增加,在 7:00—13:00 时段内地下车库中 VOCs 浓度整体上呈现上升趋势,并在中午 11:00 左右达到最高值,TVOCs 浓度最高为  $3785.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .从 13:00 起,车流量逐渐减少,且在车辆较少的情况下,随着车库内外空气交换,污染物浓度降低,在下午 15:00 左右,TVOCs 浓度降至  $3079.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;随着傍晚车流量高峰期的到来,从 17:00 起,VOCs 浓度再次明显上升,并在 21:00 达到峰值( $8694.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

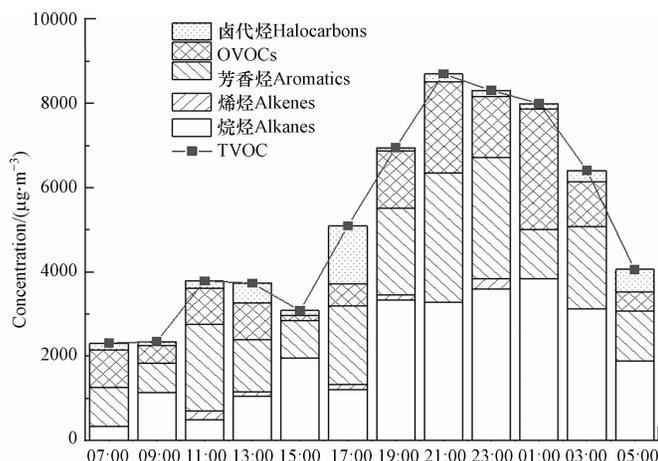


图 4 观测期间 TVOCs 浓度和不同种类 VOCs 浓度的日变化特征

Fig.4 The daily variation characteristics of TVOCs concentration and different types of VOCs concentration during the observation period

同时,在 17:00—21:00 时段内,芳香烃的浓度贡献明显增加,贡献率在 29.8%—36.5%,乔月珍等<sup>[19]</sup>和 Dai 等<sup>[20]</sup>的研究发现汽车尾气中甲苯、二甲苯等芳香烃组分的浓度贡献居于前位,并且汽车冷启动过程燃料的不完全燃烧和停车后引擎降温过程汽油的蒸发也会带来芳香烃的排放<sup>[2,15]</sup>,所以车辆频繁进出带来的尾气排放和汽油蒸发可能是该时段芳香烃浓度较高的原因.从 21:00 起,VOCs 浓度开始呈现下降趋势,但 1:00—3:00 时段内,车库内 VOCs 仍保持在较高浓度水平,可能是因为从 22:00 商场停运后虽然车流量锐减,但晚高峰期间排放的大量 VOCs 仍积累在车库内,浓度难以发生快速的下降.从 VOCs 组成来看,在 1:00 左右 OVOCs 的浓度贡献明显增大,贡献率为 35.8%,出现这一现象可能有两方面原因,一是在该时刻采样过程中,地下车库内的垃圾堆场正在进行垃圾转运,车库内异味明显,该垃圾堆场内主要为餐厨垃圾,有研究发现餐厨垃圾厂中 OVOCs 为主要释放物质<sup>[18]</sup>,OVOCs 浓度突增可能与垃圾转运过程污染物扩散有关,垃圾堆场除转运过程外其余时段均处于关闭状态;二是某些高反应活性的 VOCs 组分可能与环境中的  $\text{O}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$  自由基等氧化剂发生反应,产生氧化态的二次产

物, 导致 OVOCs 浓度升高<sup>[23]</sup>. 此外, 本文还对工作日和休息日中 17:00—21:00 时段内的 VOCs 浓度进行了对比, 结果发现, 该时段内休息日的 VOCs 平均浓度较工作日高, 高了 56.2%, 这可能与同时段内休息日的车流量明显高于工作日有关. 综上, 地下车库内 VOCs 浓度主要受到车流量的影响, 随着车流量增加, 车库内 VOCs 浓度出现明显峰值.

### 2.3 健康风险评价

环境空气 VOCs 的健康风险评价方法中, 当非致癌风险危害指数 (HI) > 1 时认为存在非致癌风险, 当终身致癌风险因子值 (Risk) >  $1 \times 10^{-6}$  时认为存在致癌风险<sup>[8]</sup>. 观测期间, 各地下车库环境空气中 VOCs 的非致癌、致癌风险评估结果如表 3 所示. VOCs 组分的非致癌风险评价中, 3 个地下车库的非致癌风险熵值 (HQ) 分别在 ( $2.1 \times 10^{-5}$ —1.8)、( $1.4 \times 10^{-4}$ —3.5)、( $8.9 \times 10^{-4}$ —6.2) 范围内, 非致癌风险危害指数 (HI) 分别为 4.1、4.3、7.4, 远高于临界值 1; 致癌风险评估结果中, 3 个地下车库内苯的风险值分别为  $1.2 \times 10^{-4}$ 、 $3.5 \times 10^{-4}$ 、 $6.2 \times 10^{-4}$ , 并且地下车库 A 中乙苯、1,1,2-三氯乙烷的风险值分别为  $2.5 \times 10^{-5}$ 、 $1.9 \times 10^{-4}$ , 均大于参考值  $1 \times 10^{-6}$ , 其中, 苯和乙苯还分别被国际癌症研究机构 (IARC) 认定为 1 类和 2B 类致癌物质<sup>[8]</sup>. 该评价中, 3 个地下车库 VOCs 浓度选择的是 9:00—13:00 时段, 结合日变化特征, 傍晚和夜间时段地下车库内 VOCs 浓度相对更大, 则其对应的 HI 和 Risk 值可能会更高. 综上, 本研究中参与分析的 VOCs 组分对人体造成了明显的潜在非致癌和致癌风险.

表 3 各地下车库 VOCs 健康风险评价

Table 3 VOCs health risk assessment of each underground garage

组分 Components	RfC	IUR	HQ			Risk		
			地下车库A Underground garage A	地下车库B Underground garage B	地下车库C Underground garage C	地下车库A Underground garage A	地下车库B Underground garage B	地下车库C Underground garage C
正己烷	0.7	—	0.005738	0.000652	0.001461	—	—	—
环己烷	6.0	—	0.000021	—	0.000892	—	—	—
苯	0.03	$7.8 \times 10^{-6}$	1.709147	3.476952	6.189932	$1.2 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$
甲苯	5.0	—	0.217777	0.000137	—	—	—	—
乙苯	1.0	$2.5 \times 10^{-6}$	0.027645	0.003574	0.006213	$2.5 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-6}$	$6.7 \times 10^{-6}$
间,对-二甲苯	0.1	—	0.010916	0.034546	0.019412	—	—	—
1,2-二甲苯	0.1	—	0.046718	—	—	—	—	—
1,3,5-三甲苯	0.06	—	0.021107	—	0.009749	—	—	—
1,2,4-三甲苯	0.06	—	0.054257	—	—	—	—	—
1,2,3-三甲苯	0.06	—	0.063806	—	—	—	—	—
苯乙烯	1.0	—	—	—	0.002545	—	—	—
2-丁酮	5.0	—	0.014437	0.002640	0.002957	—	—	—
环己酮	0.7	—	—	0.000729	0.006776	—	—	—
1,2-二氯乙烷	0.007	—	1.801733	0.782779	1.201451	—	—	—
氯苯	0.05	—	0.115255	—	—	—	—	—
1,1,2-三氯乙烷	—	$1.6 \times 10^{-5}$	—	—	—	$1.9 \times 10^{-4}$	—	—

注: “—”为缺省值. Note: “-” is the default value.

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 观测期间, 3 个大型商场地下车库环境空气中 TVOCs 浓度均处于较高水平, 所有样品平均值分别为 ( $2547.9 \pm 1595.2$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、( $1376.7 \pm 122.7$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、( $1689.1 \pm 93.1$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 3 个地下车库中 VOCs 排放以芳香烃和烷烃为主, 芳香烃在各地下车库中浓度占比均最高, 占比分别为 37.7%、39.9%、54.3%; 各地下车库中甲苯的浓度贡献均列首位, 贡献率分别为 30.5%、33.2% 和 48.2%, 汽车低速或怠速行驶、冷启动和驻车等过程可能是导致地下车库内芳香烃排放的主要来源.

(2) VOCs 日变化特征分析结果显示,地下车库内 VOCs 浓度主要与机动车活动有关,随着车流量增加, VOCs 浓度在 11:00 和 21:00 左右出现明显峰值,峰值浓度分别为  $3785.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $8694.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(3) 人体健康风险评价表明,3 个地下车库中参与分析的 VOCs 组分的非致癌风险危害指数(HI)分别为 4.1、4.3、7.4,均超过了美国环境保护局推荐的最大可接受水平(HI=1);苯、乙苯的终生致癌风险因子值(Risk)最高分别可达  $6.2\times 10^{-4}$ 、 $2.5\times 10^{-5}$ ,也超出了安全阈值范围( $\text{Risk}\leq 1\times 10^{-6}$ ),说明观测期间地下车库中的 VOCs 对人体健康构成潜在的致癌风险,需引起关注。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 中华人民共和国公安部. 全国机动车保有量突破 4 亿辆,一季度新注册登记新能源汽车 111 万辆,同比增加 138.20%[EB/OL].  
The Ministry of Public Security of the People's Republic of China. National motor vehicle fleet exceeds 400 million vehicles, 1.11 million new energy vehicles registered in the first quarter, an increase of 138.20% [EB/OL].
- [ 2 ] 白文艳. 城市商业建筑地下车库气态污染物污染特性及其影响因素研究 [D]. 西安: 长安大学, 2021.  
BAI W Y. Study on pollution characteristics and influencing factors of gaseous pollutants in urban commercial buildings underground parking garage [D]. Xi'an: Changan University, 2021 (in Chinese).
- [ 3 ] 孙丽娜, 刘刚. 环境空气中挥发性有机污染物的研究现状 [J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(10): 930-933.  
SUN L N, LIU G. Research advance in volatile organic compounds in air [J]. Journal of Environment and Health, 2011, 28(10): 930-933 (in Chinese).
- [ 4 ] TAGIYEVA N, SHEIKH A. Domestic exposure to volatile organic compounds in relation to asthma and allergy in children and adults [J]. *Expert Review of Clinical Immunology*, 2014, 10(12): 1611-1639.
- [ 5 ] 马召坤, 刘善军, 仇帅, 等. 山东省汽车喷涂行业 VOCs 排放特征研究 [J]. 环境保护科学, 2016, 42(4): 133-138.  
MA Z K, LIU S J, QIU S, et al. Characteristics of volatile organic compound emission from the automobile painting industry in Shandong Province [J]. Environmental Protection Science, 2016, 42(4): 133-138 (in Chinese).
- [ 6 ] 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(2/3/4): 526-537.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F) [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, US Environmental Protection Agency, 2009.
- [ 9 ] 甘浩, 徐勃, 张向炎, 等. 淄博市化工园区夏季环境 VOCs 污染特征及健康风险评价 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(1): 20-29.  
GAN H, XU B, ZHANG X Y, et al. Characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in a chemical industrial park of Zibo in summer [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 20-29 (in Chinese).
- [ 10 ] 马陈焜, 王章玮, 刘建军, 等. 银川都市圈大气挥发性有机物的污染特征及臭氧生成潜势初步分析 [J]. *环境化学*, 2022, 41(3): 801-812.  
MA C H, WANG Z W, LIU J J, et al. Preliminary analysis of pollution characteristics of ambient volatile organic compounds and ozone formation potential in Yinchuan metropolitan area [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(3): 801-812 (in Chinese).
- [ 11 ] 张猛. 停车场中 VOCs 组分特征研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2016.  
ZHANG M. The research of VOCs components characteristic in a parking area [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2016 (in Chinese).
- [ 12 ] 单龙, 咸月, 王磊黎, 等. 盐城市城区 VOCs 污染特征及来源解析 [J]. 中国环境监测, 2021, 37(6): 38-49.  
SHAN L, XIAN Y, WANG L L, et al. Pollution characteristics and source apportionment of VOCs in Yancheng city [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, 37(6): 38-49 (in Chinese).
- [ 13 ] 张靳杰. 武汉市机动车尾气 VOCs 和颗粒物排放特征研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.  
ZHANG J J. Study on the characteristics of volatile organic compounds and particulate matter from on-use vehicles in Wuhan [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019 (in Chinese).
- [ 14 ] CAO X Y, YAO Z L, SHEN X B, et al. On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 124: 146-155.
- [ 15 ] 段乐君, 袁自冰, 沙青娥, 等. 不同排放标准下机动车挥发性有机化合物排放特征趋势研究 [J]. 环境科学学报, 2021, 41(4): 1239-1249.  
DUAN L J, YUAN Z B, SHA Q E, et al. Investigation on the trend of emission characteristics of volatile organic compounds from motor vehicle exhaust under different emission standards [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(4): 1239-1249 (in Chinese).

- [16] 刘丽莉, 姚志良. 机动车尾气排放 VOCs 研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(3): 68-74, 103.  
LIU L L, YAO Z L. Review on study of VOCs emission from vehicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(3): 68-74, 103 (in Chinese).
- [17] 姚立, 葛茂发, 乔志敏, 等. 挥发性有机物对流层大气化学过程研究进展 [J]. *化学通报*, 2006, 69(5): 399.  
YAO L, GE M F, QIAO Z M, et al. Progresses of tropospheric chemistry of volatile organic compounds[J]. *Chemistry*, 2006, 69(5): 399 (in Chinese).
- [18] 王攀, 聂晶, 任连海, 等. 餐厨垃圾处理厂挥发性有机物释放特征 [J]. *环境污染与防治*, 2013, 35(9): 14-18.  
WANG P, NIE J, REN L H, et al. The emission characteristics of volatile organic compounds from food waste treatment plant[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2013, 35(9): 14-18 (in Chinese).
- [19] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 [J]. *环境科学*, 2012, 33(4): 1071-1079.  
QIAO Y Z, WANG H L, HUANG C, et al. Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1071-1079 (in Chinese).
- [20] DAI T Y, WANG W, REN L H, et al. Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53(1): 263-272.
- [21] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, 39(4): 507-511.  
LU S H, BAI Y H, ZHANG G S, et al. Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 2003, 39(4): 507-511 (in Chinese).
- [22] 高爽, 金亮茂, 史建武, 等. 轻型汽油车 VOCs 排放特征和排放因子台架测试研究 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(3): 397-405.  
GAO S, JIN L M, SHI J W, et al. VOCs emission characteristics and emission factors of light-duty gasoline vehicles with bench test[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(3): 397-405 (in Chinese).
- [23] 赵燕. 挥发性有机化合物大气反应机理的理论研究 [D]. 济南: 山东大学, 2009.  
ZHAO Y. Theoretical study on the atmospheric reaction mechanism of volatile organic compounds[D]. Jinan: Shandong University, 2009 (in Chinese).