

· 专论与综述 ·

国内外 VOCs 排放管理控制历程

林立 鲁君 马英歌 张心良
(上海市环境科学研究院 上海 200233)

摘要:介绍了挥发性有机污染物(VOCs)的定义、来源和危害,回顾了国内外 VOCs 监测技术、观测浓度、排放标准及规范,概括了欧美等发达国家宏观层面上的 VOCs 排放管理控制战略、经验及效果。建议我国建立 VOCs 在线监测网络,开展 VOCs 排放清单计算工作,进一步加强机动车尾气排放 VOCs 控制,初步制定宏观层面的 VOCs 总体控制战略,以及 VOCs 行业排放标准和法律法规。

关键词:挥发性有机污染物; 污染物排放; 污染控制

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2011)05-0012-05

Reviews of VOCs Control at Home and Abroad

LIN Li, LU Jun, MA Ying-ge, ZHANG Xin-liang
(Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233, China)

Abstract: The definition, origin and danger of volatile organic pollutants (VOCs) were reviewed. It summarized monitoring technology, observation concentration, emissions standards and specifications for VOCs at home and abroad as well as emissions control strategy and management experience of VOCs in Europe, America and other developed countries. Suggestion was made to establish China's online monitoring network, to calculate VOCs emissions, to strengthen control for VOCs emissions exhausted by vehicle, to design VOCs control strategy, and to set up VOCs industry emissions standards and regulations.

Key words: VOCs; Pollutant discharge; Pollution control

目前在大气污染控制领域,挥发性有机污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs)越来越受到世界各国的普遍重视。VOCs 种类繁多,是城市光化学烟雾的前驱物质,个别 VOCs 物质具有有毒、有害及致癌作用,对人体健康造成很大的危害。随着我国工业的不断发展, VOCs 在城市中产生的污染问题日趋严重,造成光化学烟雾、O₃ 浓度升高、灰霾天气次数增加等环境问题。因此,对 VOCs 的控制是我国当前为保护环境及人民身体健康而亟待解决的问题。我国大气污染过去主要以“煤烟型”为主,一直以来工作重心集中在控制 SO₂、NO_x 和颗粒物 PM₁₀ 上,对于 VOCs 仅有一些行业标准规定了几类特别化合物如甲苯等的排放限值,而缺乏完善的 VOCs 排放标准、控制对策及体系。欧美等发达国家早在 20 世纪 90 年代前后就制定了一系列 VOCs 减排控制目标及对策,并取得了一定的成

效。此外,我国港台地区、北京和广州的 VOCs 控制也卓有成效,而其他地区对于 VOCs 控制方面的工作仍在起步阶段,特别是在标准、法规、政策实施管理过程中还存在很多问题,有的地区甚至是空白。通过对国内外 VOCs 排放控制对策及效果的回顾,能为我国进一步制定 VOCs 减排目标、排放标准、监测规划及控制对策提供有力的依据。

1 VOCs 基本情况概述

1.1 VOCs 的定义

VOCs 的定义有多种。美国国家环保署(Environmental Protection Agency, EPA)对 VOCs 的最新定义为任何一种参加大气光化学反应的含碳化合

收稿日期: 2010-11-22; 修订日期: 2011-05-12

作者简介: 林立(1985—)女,上海人,助理工程师,硕士,从事大气化学、大气气溶胶及大气污染控制工作。

物,其中不包括 CO、CO₂、碳酸、碳酸盐、金属碳化物及碳酸铵;欧盟官方将 VOCs(2004/42/CE)定义为在标准大气压(即 101.3 kPa)下初始沸点不高于 250 °C 的有机化合物;而我国《室内空气质量标准》(GB/T 18883 - 2002)中对总挥发性有机物 TVOC 作出了相关定义,指在气相色谱分析中从正己烷(bp. 69 °C)峰到正十六烷(bp. 287 °C)峰之间的所有化合物。

1.2 VOCs 的来源

VOCs 的来源主要分为自然源和人为源。自然源主要来自于植物排放,人力无法控制;人为源大致可以分为流动源(机动车)、燃烧过程、石化工业源、室内装修材料挥发等。世界各国的 VOCs 排放源及分担率既存共有性,又稍有不同。根据《联合国气候变化框架公约》(UNFCCC)的统计,日本 VOCs 排放的人为源主要分为流动源(10%)和固定源(90%),其中流动源主要是汽车尾气排放,而固定源包括各类工业制造过程(石化行业为主)、涂装、印刷溶剂挥发、储运、加油站等^[1];美国 VOCs 的排放主要来自于机动车、工业过程及溶剂挥发^[2];我国台湾地区 2000 年统计 VOCs 的排放主要是工业(43%)、车辆(23%)及一般排放(34%)^[3];泰国 VOCs 的来源主要是工业源和机动车,全国 40% 的臭气投诉与 VOCs 排放有关^[4];2003 年我国珠江三角洲地区年 VOCs 排放构成为交通源(60.10%)、含 VOCs 的产品(17.80%)、工业源(10.60%)和能源(0.5%)^[5];2003 年上海面源 VOCs 排放量占全市总量的 51.2%,在全市 14 类大气 VOCs 面源中,涂料和成品油储运排放是 O₃ 污染的重要来源,O₃ 生成贡献率分别为 75.1% 和 7.9%^[6]。由此可见,机动车、工业过程及涂装、印刷溶剂挥发是世界 VOCs 排放的普遍重要来源,这也为我国开展 VOCs 监测与控制工作提供了依据和切入点。

1.3 VOCs 的危害

VOCs 对人体的影响主要为气味、感官、黏膜刺激和其他系统毒性导致的病态及基因毒性和致癌性^[7]。多数 VOCs 具有毒性和恶臭气味,当在环境中达到一定浓度时,短时间内可使人感到头痛、恶心、呕吐,严重时会出现抽搐、昏迷,并可能造成记忆力衰退,伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。部分 VOCs 已被列为致癌物,特别是苯、甲苯及甲醛,会对人体造成很大的伤害^[8]。

2 国内外 VOCs 的监测

2.1 国内外 VOCs 监测技术

目前,国内外常规大气 VOCs 的采集主要有 SUMMA 罐、固体吸附(固相微萃取 SPME、活性炭纤维 ACF 吸附解吸等^[9])、采样袋等手段^[10]。现场采集的样品带回实验室分析,分析方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱/质谱联用分析技术(GC/MS)、高效液相色谱分析技术(HPLC)、傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、非色散红外分析技术^[11]、差分光学吸收光谱法^[11]、调谐二极管激光吸收光谱法(TDLAS)^[11]、荧光光谱法、反干涉光谱法、离子色谱法等^[10]。

基于上述基础分析方法,发展了一系列 VOCs 现场在线分析仪及便携带手持式检测仪。VOCs 自动在线监测已商业化,并逐步应用于 VOCs 污染状况的长期监控分析,该方法在国外主要用于有毒有害物质监测和臭氧前驱体监测^[12]。与此同时,面对环境突发事件日益增多的局面,便携式气相色谱仪、便携式 FID/PID 检测器、便携式气质联用仪及便携式傅里叶变换红外光谱仪也被广泛用于环境突发事件的 VOCs 监测^[13]。

2.2 国内外城市 VOCs 监测数据比较

目前世界各国都极为关注 VOCs 污染问题,开展了大量监测与研究。表 1 列举了国内外一些城市 VOCs 的监测物种及数据,北京各 VOCs 组分的监测数据相对较低,原因是 2008 年奥运会期间,北京实施了一系列空气污染控制措施,限制机动车是其中重要一条,而交通源则是 VOCs 的重要来源之一。事实证明,采取相关的控制措施,可以有效降低大气中的 VOCs 浓度。

表 1 国内外各城市 VOCs 监测数据
Table 1 VOCs monitoring data of urban cities
at home and abroad

VOCs 组分	体积分数 $\varphi/10^{-9}$			
	北京 ^[14]	圣地亚哥 ^[15]	大阪 ^[16]	伦敦 ^[17]
甲苯	4.3	21.8	31.1	2.2
3-甲基戊烷	3.5	2.8	3.1	
异戊烷	3.4	14.2	10.6	2.6
苯	2.5	6.0	5.1	1.1
异丁烷	2.1	27.0	5.1	1.4
1-丁烯	1.1	2.4		0.2
丙烯	1.5	8.0	6.1	1.4
1,2,4-三甲苯	0.7	3.1	2.9	

续表

VOCs 组分	体积分数 $\varphi/10^{-9}$			
	北京 ^[14]	圣地亚哥 ^[15]	大阪 ^[16]	伦敦 ^[17]
间、对 - 二甲苯	1.2	10.3	7.7	
乙苯	1.0		3.8	
丙烷	1.8	137.5	8.9	2.0
2 - 二甲基戊烷	0.7	4.8	3.9	
邻二甲苯	0.6	3.8	2.8	0.4
正丙苯	0.1			
正己烷	0.7	4.1	5.5	0.2
1,3 - 丁二烯	0.3	1.5		
正戊烷	0.8	6.6	7.7	0.6
1,3,5 - 三甲苯	0.3	1.4	1.2	
环戊烷	0.5			

3 国内外 VOCs 的控制现状

3.1 欧美等发达国家对 VOCs 的控制

美国 VOCs 控制的主要依据为 1990 年颁布的《清洁空气修正法》(CAAA1990) 及《国家环境空气质量标准》(NAAQS)。1970 年,自 CAAA 控制与 VOCs 密切相关的 O₃ 浓度后,1970 年—1993 年间 VOCs 的排放量降低了 38%。1990 年 CAAA 明确提出对 VOCs 控制(VOCs、NO_x RACT 合理可得的控制技术及 SCAQMD 收费制度),分“两步骤”控制大气污染物,首先控制汽车排放的 VOCs、NO_x,然后控制工业挥发性有机污染物,同时根据大气中的 O₃ 浓度采取地区臭氧分级控制措施,要求 O₃ 浓度不合格的地区递交 15% VOCs 削减计划。在这些控制措施的共同作用下,美国 1990 年—2005 年 VOCs 的减排量高达 55%^[2]。此外,针对工业区设备管线组件无组织排放的 VOCs,美国 EPA 颁布了泄漏检测和泄漏排放定量估算标准。1990 年 CAAA 规定石化和化工企业必须实施泄漏检测与修复计划(Leak Detection and Repair,LDAR),该规定实施后,石化和化工企业 VOCs 排放量分别降低了 63% 和 56%^[18]。

日本国内有关 VOCs 的法规主要有 3 种:2005 年修订、执行并于 2010 年 4 月开始实施 VOCs 排放设施的排放标准;2000 年强化了《恶臭防止法》的法则;1998 年《工业安全与卫生法》制定了工作环境标准。此外,日本还有自发的团体和协会协调并促进企业进行 ISO 14000 认定,遵守《化学物质排出把握管理促进法》(PRTR 法)。日本的《大气污染防治法》提出 2010 年 VOCs 在 2000 年基准上固定源减排 30%。在印刷等高 VOCs 挥发的企业,

日本要求当企业规模达到一定程度时必须安装 VOCs 处理、回收再利用装置,通过客户监督及 ISO 14000 的上、下厂家延续效应,严格控制该固定源的 VOCs 排放量。以上措施不仅保护了环境(基本达到规定的减排目标)和人民身体健康,还为企业节约了经济成本,达到了双赢的效果^[19]。

欧盟 1999 年《哥德堡议定书》关于限制特定活动及设备所使用有机溶剂产生排放的理事会指令中,提出 2010 年 VOCs 在 1990 年基准上减排 60%。德国要求 VOCs 的质量浓度和回收率(AIR)分别为 0.15 g/m³ 和 99.99%,并于 2001 年实施的《联邦排放防治法》政令第 31 条中指出,2010 年 VOCs 在 1990 年基准上减排 70%。1990 年英国实施的《环境保护法案》确立了 2010 年在 1990 年基准上减排 30% 的目标^[20]。其他一些经济发展较快的国家和地区也开始制定限制 VOCs 排放的法规及目标。图 1 和图 2 描述了世界发达国家在实施 VOCs 控制措施后 10 年内所达到的效果,由图可见,各国对 VOCs 的控制成效显著^[1]。

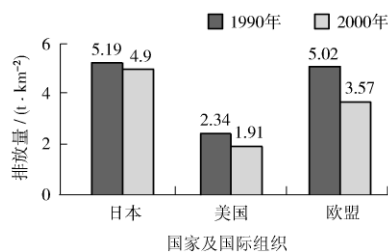


图 1 单位面积 VOCs 排放量

Fig. 1 VOCs emissions per unit area

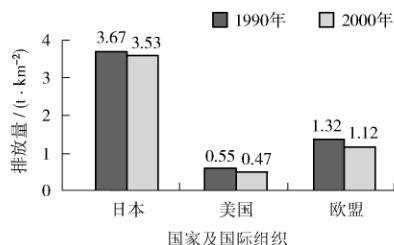


图 2 单位面积溶剂挥发产生的 VOCs 排放量

Fig. 2 VOCs emissions per unit area of volatile solution

3.2 发展中国家对 VOCs 的控制

发展中国家对于 VOCs 排放量的控制工作虽起步较晚,但也在积极进行中。例如泰国于 2006 年 3 月开展了 VOCs 环境排放标准的研究计划,

2007年,泰国《国家环境空气质量标准》颁布了9种VOCs标准,并于2008年完成了具体细化的排放清单^[4]。

3.3 国内VOCs的控制现状

3.3.1 我国港台地区对VOCs的控制

我国港台地区在VOCs控制方面的工作卓有成效。我国台湾地区^[3]与上海的情况类似,2000年NMHC(非甲烷总烃)总排放量为889400t, VOCs主要排放源为工业和机动车。在此背景下,其VOCs控制目标分为两个方面:①控制THC/NMHC(总碳氢化合物/非甲烷总烃),通过降低O₃浓度来改善区域空气质量;②控制个别VOCs物种,推动HAPs(有毒大气污染物)的控制,以保护人民身体健康。为完成这两项目标,台湾地区配套了相应的排放标准及管理办法。如1997年制定发布的《挥发性有机物空气污染管制及排放标准》(2002年10月更新)、《干洗作业空气污染防制设施管制标准》、《半导体制造业空气污染管制及排放标准》、《加油站油气回收设施管理办法》等,相应的行政管理措施有排污许可证制度、VOCs石化行业红外仪遥测监测、VOCs稽查、检查及申报制度、减量鼓励制度等。此外,在台湾中部工业区,石化企业紧跟美国开展了设备管线组件和储罐的泄漏排放控制试点,并计划推行实施LDAR^[21]。

我国香港地区VOCs的减排目标为2010年在1997年的基础上降低55%。主要控制措施中最为突出的一项是规定建筑漆料/涂料、油墨及6大指定消费品的VOCs含量,推广低VOCs含量溶剂(如水性涂料等)的使用,并号召市民认准商品标签,参与并协助VOC减排^[22]。

3.3.2 其他城市VOCs的控制措施

我国相继颁布了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)、《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996),对14类VOCs规定了最高允许排放浓度、最高允许排放速率和无组织排放限值,明确限制居住区大气及生产车间空气中部分有机恶臭污染物的最高允许浓度,并制定了严格的工业排放标准。2000年通过的《中华人民共和国大气污染防治法》也有专门章节对有机物污染防治进行了严格的法律规定,使有机物污染的排放监督管理和控制逐步走向有序化。

北京制定了地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007),其中包含一系列与

VOCs控制密切相关的规定。具有地方特色的标准还包括《储油库油气排放控制和限值》(DB 11/206-2003)、《油罐车油气排放控制和检测规范》(DB 11/207-2003)、《加油站油气排放控制和限值》(DB 11/208-2003),在《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB 11/447-2007)中详细规定了对设备管线组件挥发性有机物泄漏的控制。

广州开展了机动车排气污染防治工作,制定了油气回收综合治理方案,在印刷涂料行业推行清洁生产,调动市民参与的积极性,并于《广州市2008—2010年空气污染综合整治实施方案》中发布了《控制重点行业挥发性有机物排放通告》。

我国其他地区也在努力尝试开展VOCs控制工作。如江苏省从2010年起开展了灰霾污染监测,除了常规的SO₂、NO₂、PM₁₀监测外,还增加了VOCs等指标,构建包含农村、乡镇和主要城市的区域环境空气质量监测网络。

4 建议与展望

对于我国而言,VOCs的控制正处于起步阶段,可控的幅度较大,虽然制定了相关的排放标准及控制措施,但具体落实仍存在很多问题。发达国家及我国港台地区的VOCs减排管理措施可在国内借鉴并实施,应能起到良好的效果。我国在机动车尾气控制方面已经开展了大量工作,可以借鉴美国的“两步骤”经验,将下一步的工作重点定为控制工业制造过程、涂装溶剂及油品储运过程中挥发的有机污染物。

(1) 建立VOCs在线监测网络(利用红外仪),开展VOCs排放清单计算工作,确保VOCs排放源谱、分担率的正确性,为减排目标的确定提供有力依据;

(2) 参照国内外管理经验,初步制定我国宏观层面VOCs总体控制战略,针对VOCs重点排放行业制定措施,由易到难,关注主要问题,将VOCs减排工作落到实处;

(3) 进一步加强对机动车尾气排放VOCs的控制,加快实施加油站VOCs挥发控制措施;

(4) 引进国外先进技术,如油品储运及工业过程中的VOCs蒸气回收技术、LDAR设备泄漏检测与修复技术、低VOCs含量溶剂(如水性溶剂)的研发与应用、清洁生产技术等,将VOCs减排工作提升到新的高度;

(5) 制定适合我国的 VOCs 行业排放标准、法律法规、奖惩政策等;

(6) 管理部门应加强对 VOCs 排放量大的各类工业区的监督与管理工作。

[参考文献]

- [1] ISHIMARU Y, OGAWA S. Topics of revised air pollution control law on volatile organic compound (VOC) regulation and emission control of VOC[J]. 技术解说-1, 25-32.
- [2] BACHMANN J. Air today, yesterday, and tomorrow (an air quality management primer) [R]. Washington D. C.: USEPA, 2008.
- [3] 曾昭衡, 林文印. 都市挥发性有机污染物减量及管制策略 [R]. 台北: 生态台北城空气污染减量与防治研讨会, 2003.
- [4] WARAPETCHARAYUT P, SUWANATHADA P, THERAMONGKOL P, et al. Development of environmental and emission standards of volatile organic compounds (VOCs) in Thailand, PCDO3-101 ISBN9789742866907 [R]. Bangkok, 2009.
- [5] 广东省环境保护局. 珠江三角洲区域空气管理报告 [R]. 广州: 广东省环境保护局, 2008.
- [6] 李锦菊, 伏晴艳, 吴诒名, 等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O₃ 的影响 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 54-57.
- [7] 陈君华, 陈旺洁, 斯倩倩. 挥发性有机化合物(VOCs)的控制技术 [J]. 资治文摘(管理版), 2009(6): 186-187.
- [8] 张琦, 卞金良. 浅议挥发性有机化合物 VOCs 净化方法的应用 [J]. 硅谷, 2008(13): 14.
- [9] 郑小萍. 环境空气中 VOCs 的监测技术新进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(3): 15-17.
- [10] 徐锋, 钱晓曙, 孙志刚. 便携式 GC/MS 热脱附法直接测定环境空气中挥发性有机物 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 48-54.
- [11] 杜振辉, 瞿雅琼, 李金义, 等. 空气中挥发性有机物的光谱学在线监测技术 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3199-3203.
- [12] 孙焱婧, 刘娟, 伏晴艳, 等. 环境空气中 VOCs 在线监测法与 SUMMA 罐采样气相色谱-质谱法比对研究 [J]. 中国环境监测, 2009, 25(3): 23-28.
- [13] 周灿平, 裴冰. 环境突发事件中挥发性有机物监测仪器解析 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 69-70.
- [14] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(1): 10-16.
- [15] CHEN T Y, SIMPSON I J, BLAKE D R, et al. Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality [J]. Geophysical Research Letters, 2001(28): 2193-2196.
- [16] TSUJINO Y, KUWATA K. Sensitive flame ionization detector for the determination of traces of atmospheric hydrocarbons by capillary column gas chromatography [J]. Journal of Chromatography, 1993(642): 383-388.
- [17] DERWENT R G, DAVIES T J, DELANEY M, et al. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996 [J]. Atmospheric Environment, 2000(34): 297-312.
- [18] USEPA. Leak detection and repair a best practices guide [S].
- [19] 伊藤忠商事有限公司. 在日本的 VOC 对策和概论 [R]. 上海: 伊藤忠商事有限公司东洋纺 AC 装置事业部, 2010.
- [20] 张济宇. 世界各国对排放 VOC 浓度的规定 [J]. 石油化工环境保护, 2000(3): 64.
- [21] CHIA-HSIEN Y, JAO-JIA H. Volatile organic compounds (VOCs) emission characteristics and control strategies for a petrochemical industrial area in middle Taiwan [J]. Journal of Environmental Science and Health (Part A), 2009(44): 1424-1429.
- [22] 香港特别行政区政府环境保护署. 挥发性有机化合物与烟雾 [EB/OL]. (2011-04-13) http://sc.epd.gov.hk/gb/www.epd.gov.hk/epd/tc_chi/environmentinhk/air/prob_solutions/vocs_smog.html.

• 征订启事 •

欢迎订阅 2012 年《环境科技》

中国科技核心期刊 邮发代号: 28-179

《环境科技》是由江苏省环保厅主管, 江苏省环境科学研究院、江苏省徐州市环境监测中心站联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科学技术类期刊, 为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。国内统一刊号: CN32-1786/X, 国际标准刊号: ISSN 1674-4829。以直接为环境污染防治实践服务为宗旨, 重点报道环境科学最新实用技术、科研成果、治理开发及国内外最新信息与动态, 内容涉及水、气、声、固等污染处理技术及清洁生产、生态保护等实用技术的推广应用。

常设栏目有研究报告、污染防治、环境评价与规划、专论与综述、环境管理、环保论坛等, 从多角度向读者介绍国内外环境保护新成果、新技术、新动态、新经验等。

本刊为双月刊, 大 16 开国际标准版, 80 页, 每逢双月 25 日出版。国内订价(含邮费) 订价 15 元/期, 全年 90 元。

邮局汇款: 收款人: 《环境科技》编辑部

地址: 徐州市黄河南路 60 号

邮编: 221002

电话: 0516-85635681 85635682

传真: 0516-85737126

电子信箱: jshjkj@126.com

银行汇款: 户名: 徐州市环境监测中心站

开户行: 交行徐州分行营业部

账号: 323600660018170702621