

· 管理与改革 ·

我国空气中挥发性有机物标准体系建设的对策和建议

李宁, 王倩, 杜健, 郭健

(环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要: 介绍了挥发性有机物(VOCs)的界定与危害,以及美国、欧盟、日本VOCs的排放标准、控制经验、效果、气体标准样品研究现状等。分析了我国VOCs的污染、标准体系建设、标准样品等研究现状及存在的问题,提出我国应建立VOCs筛选优控名单、制定并完善行业排放标准和监测方法体系,以及开展VOCs气体标准样品研究等相关对策和建议。

关键词: 挥发性有机物; 排放标准; 气体标准样品; 环境空气

中图分类号: X-65 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2014)01-0001-04

Countermeasures for System Building of VOCs Standards in Air

LI Ning, WANG Qian, DU Jian, GUO Jian

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, the definition and danger of volatile organic pollutants were introduced. Emissions standards, control strategy and management experience of VOCs in America, Europe and Japan were also described. The situation and problems of emissions characterization, emissions standards and management of VOCs in China were discussed. Suggestions were made to screen of optimal control list, to revise emissions standards and to develop VOCs gas standards.

Key words: VOCs; Emissions standards; Gas standards; Ambient air

0 引言

随着我国经济建设的快速发展,以煤炭为主的能源消耗大幅攀升,机动车保有量急剧增加,经济发达地区氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)排放量显著增长,灰霾天气不断加剧。2012年8月23日,环保部发布《2012年上半年环境保护重点城市环境空气质量状况》指出,上半年仅有1个城市(海口)环境空气质量达到一级标准,有33个城市环境空气质量超标,其中有26个城市的可吸入颗粒物(PM_{10})浓度超标。如何治理 PM_{10} 和臭氧(O_3)污染将成为推进我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)实施必须解决的突出问题。而由于VOCs是形成 PM_{10} 和 O_3 污染的前体物,要控制 PM_{10} 和 O_3 浓度,改善环境空气质量,VOCs的监测和控制势在必行。

1 VOCs的界定与危害

目前,各国对VOCs的界定尚不统一。2002年

我国《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002)^[1]确定总挥发性有机物(TVOC)指气相色谱分析中从正己烷峰到正十六烷峰之间的所有化合物;欧盟将VOCs定义为标准大气压下初始沸点低于250℃的有机化合物;世界卫生组织(WHO)将TVOC定义为熔点低于室温而沸点在50℃~260℃之间的挥发性有机化合物的总称;美国国家环保局将VOCs定义为任何一种参加大气光化学反应的含碳化合物,其中不含 CO 、 CO_2 、碳酸、碳酸盐、金属碳化物及碳酸氨。这些定义侧重点不同,前三者是其物理化学性质上的定义,而后者则强调了其环境危害,说明美国非常重视VOCs的光化学效应。

收稿日期:2013-11-04;修订日期:2014-01-08

基金项目:环保公益性科研专项基金资助项目(201309013);
国家重大科技专项基金资助项目(2012YQ06002703)

作者简介:李宁(1976—),女,河北晋州人,高级工程师,硕士,从事气体标准样品制备和分析测定技术研究。

VOCs 在对流层受强烈的太阳紫外线照射后发生光化学反应生成臭氧、醛、酮、酸、过氧乙酰硝酸酯等二次污染物,参与光化学反应过程的一次污染物和二次污染物形成光化学烟雾,导致 PM_{10} 和 O_3 浓度增高,可形成灰霾天气。多数 VOCs 具有毒性和恶臭气味,部分 VOCs 具致癌、致畸、致突变性。

2 国外 VOCs 污染控制现状

美国早在 1990 年颁布的《清洁空气修正法》(CAA 1990) 提出要重点控制的有毒、有害污染物 189 种,其中有机物污染物 167 种,并提出分两步控制大气污染物,其一控制汽车排放的 VOCs,其二控制工业区的 VOCs,要求 O_3 浓度不合格的地区递交 VOCs 削减 15% 的计划。美国在 1990 年—2005 年 VOCs 的减排量高达 55%。

欧盟在 1996 年公布了《关于完整的防治和控制污染的指令》(1996/61/EC),对包括石油炼制、有机化学品、精细化工、储存、涂装、皮革加工等 6 大类 33 个行业制订了 VOCs 的排放标准。1999 年《歌德堡议定书》关于限制特定活动及设备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%。欧洲战略环境影响评价指令(European Directive 2001/42/EC)对建筑和汽车等特定用途的涂料设定 VOCs 的排放限制。2005 年,欧委会提出了一份为期 15 a 的提升欧盟空气质量计划——“欧洲洁净空气计划”,其核心是实施一系列减少重要污染排放的目标,其中臭氧前体物是主要控制的污染物之一。此外,欧盟还根据 VOCs 的毒性实行了分级管理,高毒性 VOCs 排放不超过 5 mg/m^3 ,中毒性不超过 20 mg/m^3 ,低毒性不超过 100 mg/m^3 [2]。

日本 2006 年实施的《大气污染防治法》提出 2010 年 VOCs 在 2000 年基准上固定源减排 30% [3]。

为配合上述法规的实施,美国、欧盟、日本也筛选出了相应的 VOCs 污染因子,并建立了针对挥发性有机污染物的分析方法。国际标准化组织已发布的“室内环境与作业场所空气——通过吸附管/热解吸/毛细管气相色谱法采集和分析挥发性有机污染物”分析方法标准,覆盖烷烃类、芳香烃类、卤代烃类、酯类、酮类、醇类等大部分 VOCs。美国国家环保局对空气和废气中有毒有机物(TO)监测发

布了 15 个 TO 系列分析方法标准 [4]。美国、欧盟、日本等国家和组织分别制定了各自的臭氧前体物监测项目。美国和日本等国家也研制出针对不同分析方法和控制要求的 VOCs 气体标准样品 [5-10]。

3 国内 VOCs 污染研究现状及问题

我国京津冀、长江三角洲、珠江三角洲等区域城市空气中 VOCs 主要是挥发性烷烃、烯烃、芳香烃,主要来源为汽车尾气和工厂排放,污染程度基本接近国外典型污染城市 20 世纪 80 年代中期水平,急需国家建立相关法规进行有效控制。

近几年,我国部分地区也陆续开展了城市空气中 VOCs 的监测及来源研究工作 [11-14]。张靖等 [15] 指出 2002 年—2003 年在北京市大气中检测出 108 种 VOCs,主要成分是苯系物和卤代烃,总 VOCs 平均质量浓度为 $(163.7 \pm 39.0) \mu\text{g/m}^3$ 。邵敏等 [16] 2002 年—2003 年研究表明 VOCs 是城市大气化学过程中的关键前体物,其中在大气 VOCs 的混合比中大约仅占 15% 的烯烃化合物贡献了大约 75% 的大气化学活性。吴方堃等 [17] 2008 年检测奥运期间北京大气中芳烃对大气中 O_3 生成贡献最大(47%)。戴军升 [18] 2010 年在上海交通干线空气中检出 71 种 VOCs,以烷烃和芳香烃所占比例最高,甲苯的最高质量浓度为 $18 \mu\text{g/m}^3$ 。魏恩棋等 [19] 指出 2008 年—2009 年天津大气中检测出 62 种 VOCs,其中芳香烃类化合物占 45%。王新明等 [20] 指出 1996 年广州市环境空气中的 VOCs 主要为苯系物和烷烃,可能与汽车尾气有关。杭维琦等 [21] 2001 年在南京环境空气中检出芳烃 39 种,烯烃 51 种。邹世春等 [22] 检测了垃圾填埋场周围的 VOCs,给出了垃圾填埋场应边倾倒地掩埋的建议。韩博等 [23] 检测了天津滨海新区工业污染源的 VOCs 含量,指出了 6 个行业的 VOCs 排放特征。岳婷婷等 [24] 分析了 2006 年天津武清区光化学污染特征,结果表明邻二甲苯的臭氧生成潜势最高。吕怡兵等 [25] 指出我国大气背景点的 VOCs 相比其他国家处于较低水平。

PM_{10} 来源广泛,成因复杂,既有因燃煤、机动车、扬尘、生物质燃烧等直接排放的颗粒物,又有从空气中 VOCs 等污染物经过复杂的化学反应形成的二次颗粒物。研究表明,VOCs 经光化学反应形成的二次气溶胶占 PM_{10} 的 25%~35% [26],是 PM_{10} 的重要组成部分。

VOCs种类繁多,不同物质对 O_3 和颗粒物生成的贡献率不同,毒性也不同。而且VOCs主要来源是机动车排放和工业排放,属于移动、不定时排放,其污染状况随时间和空间的变化波动很大。虽然我国的科研工作者已经开展了一些VOCs检测和研究工作,获得了一些科研数据,但是由于VOCs监测尚未纳入常规监测体系,亦未进行系统性VOCs污染状况普查,从而无法获取污染行业排放VOCs源清单数据,也不能对城市空气中VOCs污染现状进行全面评价。同时,由于缺乏VOCs污染组成特征、排放量以及污染状况全面、系统、准确的统计数据和分析,也妨碍了我国VOCs优控名单的确定。

4 我国VOCs排放标准及控制现状

2010年国务院转发环保部等9大部委联合发布的《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》[国办发(2010)33号],首次正式提出了开展VOCs防治工作要求。2012年新发布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)增设了 $PM_{2.5}$ 浓度限值和 O_3 8h平均浓度限值。在《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中对氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、氯苯类、硝基苯类、苯胺类、丙烯醛、丙烯腈以及酚类和甲醛的排放浓度进行了限制,但未涉及城市空气中含量较高且易造成 O_3 和光化学烟雾污染的挥发性烷烃、烯烃以及具有致癌致畸影响的挥发性卤代烃的控制要求。《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)规定了氨、三甲胺等8种恶臭污染物的一次最大排放限制,复合恶臭物质的臭气浓度限值及无组织排放源的长界浓度限值,但只是限定了8种恶臭污染物特别是硫化物和胺类,还有大量恶臭污染物未加以控制。

此外,VOCs重点排放行业的控制标准尚不完善。目前虽然炼焦炉、饮食、储油库、汽油运输、加油站、合成革与人造革、橡胶制品等行业对部分VOCs作了排放限制,但其他VOCs重点排放行业如石油、有机化工、制药、涂料等行业的排放标准尚需建立完善。

5 我国VOCs监测方法及标准样品研究现状

我国VOCs分析方法的制订正处于起步阶段,现有的VOCs的分析方法有《环境空气 苯系物的

测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》(HJ 583-2010)《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》(HJ 584-2010)《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 645-2013)和《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644-2013),以及《空气和废气监测分析方法》中挥发性卤代烃的测定和挥发性有机物的测定。VOCs的采样方式主要有SUMMA罐、固体吸附、采样袋等;主要测定仪器有气相色谱仪、气质联用仪、傅立叶红外仪等;监测模式有离线和在线,同时还有应对突发事件的临时检测。已颁布的分析方法所涵盖的VOCs仅有几十种,还不能应对环境空气中VOCs污染监测,针对不同行业污染源、环境空气,应用不同采样方式、仪器设备的VOCs标准分析方法体系仍需进一步完善。

我国VOCs气体标准样品^[27-33]研究起步晚,主要包含苯系物7种、卤代烃22种、氟氯烃、1,3-丁二烯等。经过近几年不懈努力,已有22种组分挥发性有机物气体标准样品的制备技术取得突破。但与国际权威标准气体研究机构或是标准气体研制厂商相比,我国VOCs气体标准样品研制技术还存在较大的差距,主要体现在多组分数量高达几十种的混合气体标准样品还未研制,低浓度的气体标准样品的制备技术还未能突破等。

6 对策和建议

6.1 筛选并提出我国VOCs优控名单

以113个环保重点城市为基础,结合VOCs行业污染特点,参照国外VOCs污染因子,开展城市环境空气中VOCs污染组成特征、实时污染水平调查,掌握排放特征和规律;开展重点行业VOCs排放清单和浓度水平调查。基于调查结果,结合VOCs对人体健康及环境的危害,筛选出适合中国国情的大气中VOCs污染优先控制名单。

6.2 完善VOCs排放控制标准体系

针对石油、有机化工、涂料、制药、印刷、半导体等重点VOCs排放行业,制订有针对性的、符合行业监管需要的行业性大气污染物排放标准,实行分区分级控制。以改善空气质量为目标,结合VOCs与 O_3 、 PM_{10} 的关系设定总体减排目标,并确定各区域、行业的减排任务。

6.3 建立 VOCs 监测方法体系

开展环境空气中 VOCs、工业区 VOCs 污染源监测方法和技术的研究,按照空气自动监测、污染源在线监测等 VOCs 检测特点,建立满足多种检测需求的 VOCs 监测方法,进而建立完善的、符合环境管理要求的 VOCs 分析方法。

6.4 开展 VOCs 气体标准样品研究

加大 VOCs 气体标准样品的研究力度。针对我国 VOCs 污染现状,研究分别适用于环境空气和污染源的不同组分、不同浓度水平的气体标准样品,以及具有自主技术特点的多组分 VOCs、臭氧前体物制备技术,以摆脱 VOCs 监测依赖进口标准样品的现状,全面满足 VOCs 监测对环境标准样品的需求,进而保证我国 VOCs 监测数据的准确性和可溯源性。

[参考文献]

- [1] 国家质量监督检验检疫总局,卫生部,国家环境保护总局. GB/T 18883-2002 室内空气质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [2] 王海林, 张国宁, 聂磊, 等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3462-3467.
- [3] 林立, 鲁君, 马英歌, 等. 国内外 VOCs 排放管理控制历程[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(5): 12-16.
- [4] 李宁, 王倩, 郭健, 等. 氮气中六种氯代烷烃混合标准气体的研制色谱[J]. 2010, 28(5): 521-524.
- [5] SCHMIDT W P, ROOK H L. Preparation of gas cylinder standards for the measurement of trace levels of benzene and tetrachloroethylene[J]. Anal Chem, 1983, 55: 290.
- [6] SCHIC B, RISSE U, KETTRUP A. Generation of test gases from volatile and semivolatile organic compounds (VOC/SVOQ) [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 364: 709.
- [7] RHODERICK G C. Development of a fifteen component hydrocarbon gas standard reference material at 5 nmol/mol in nitrogen [J]. J Anal Chem, 1997, 359: 477.
- [8] RHODERICK G C, ZLELLNSKI W L. Gas standards containing halogenated compounds for atmospheric measurements [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(13): 2849.
- [9] RHODERICK G C, MILLER W R. Development of hydrocarbon gas standards [J]. J Chromatogr, 1993, 653: 71.
- [10] RHODERICK G C, YEN J H. Development of a NIST standard reference material containing thirty volatile organic compounds at 5 nmol/mol in Nitrogen [J]. Anal Chem, 2006, 78: 3125-3132.
- [11] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2-3): 392-399.
- [12] 漏嗣佳, 朱彬, 廖宏, 等. 中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响[J]. 大气科学学报, 2010, 33(4): 451-459.
- [13] 王雪松, 李金龙. 人为源排放 VOC 对北京地区臭氧生成的贡献[J]. 中国环境科学, 2002(6): 501-505.
- [14] 屈玉, 安俊岭, 周慧, 等. 人为和生物排放量对春季东亚地面臭氧的协同贡献[J]. 大气科学, 2009, 39(4): 701-713.
- [15] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 1-5.
- [16] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源[J]. 中国科学: 地球科学, 2005, 35(增刊1): 123-130.
- [17] 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.
- [18] 戴军升. 上海市交通干线空气中挥发性有机物组成及变化规律研究[J]. 环境保护科学, 2011, 37(1): 4-6.
- [19] 魏恩棋, 时庭锐, 李利荣, 等. 天津市大气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测, 2010, 26(4): 4-8.
- [20] 王新明, 盛国英, 傅家谟, 等. 广州市大气中挥发有机物组成特征[J]. 广州环境科学, 1998, 13(2): 6-9.
- [21] 杭维琦, 薛光璞. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 14-16.
- [22] 邹世春, 张淑娟, 张展霞, 等. 垃圾填埋场空气中微量挥发性有机物的组成和分布[J]. 中国环境科学, 2000, 20: 77-81.
- [23] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 天津滨海新区工业源 VOCs 及恶臭物质排放特征[J]. 中国环境科学, 2011, 31(11): 1776-1781.
- [24] 岳婷婷, 柴发合, 张新民, 等. 天津武清地区夏季臭氧光化学研究[J]. 环境科学研究, 2009, 22(1): 23-27.
- [25] 吕怡兵, 谭丽, 腾恩江, 等. 我国大气背景点挥发性有机物的浓度水平和组成特征[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 726-732.
- [26] COOKER D R, MADER B T, KAIBERE M, et al. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. *m*-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation systems [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 6073-6085.
- [27] 刘涛, 王倩, 樊强, 等. 1,3-丁二烯气体标准样品的研制[J]. 中国环境监测, 2011, 27(6): 40-45.
- [28] 田文, 李宁, 樊强, 等. 环境气体标准样品综述[J]. 中国标准化, 2011(4): 23-26.
- [29] 周卉, 董志仪, 包珠娣, 等. 氮气中乙烯、丙烯、乙炔、1,3-丁二烯、一氯甲烷、氯乙烷、乙烯基乙炔混合气体标准样品的研制[J]. 低温与特气, 2010(3): 27-33.
- [30] 刘涛, 樊强, 王倩, 等. 氮气中苯乙烯气体标准样品的研制[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(10): 110-113.
- [31] 李宁, 郭健, 王倩, 等. 趋势分析法评价苯系物标准气体的时间稳定性[J]. 中国环境监测, 2012(5): 130-133.
- [32] 胡树国, 韩桥, 金美兰, 等. 注射重量法制备乙醇气体标准物质的不确定度[J]. 化学分析计量, 2007, 16(3): 11-14.
- [33] 吴忠祥, 彭洪俊, 田文, 等. 氮气中苯系物(高压)标准气体的研制[J]. 低温与特气, 2001, 19(4): 29-31.