

· 创新与探索 ·

上海工业区环境空气 VOCs 预警值及特征物种筛选方法研究

黄银芝¹, 高松², 盛涛², 修光利^{1*}

(1. 华东理工大学国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237;
2. 上海市环境监测中心, 上海 200235)

摘要: 在上海市大气污染物排放标准的基础上, 结合国家相关标准提出了工业区环境空气中 47 项 VOCs 指标的预警值。根据 VOCs 污染物的有毒有害性和异味特征、浓度特征和光化学活性特征, 分别定义了 T-特征污染物、C-特征污染物和 O-特征污染物, 并提出了各类特征污染物的筛选方法。将 VOCs 预警值和特征污染物筛选方法应用于上海市工业园区在线监测点, 结果显示预警值较为适用, 可以达到较好的预警目标; 特征污染物筛选结果合理, 且能从不同角度反映各站点周边污染源特征。

关键词: 挥发性有机物; 预警值; 特征污染物; 筛选方法; 上海工业区

中图分类号: X511 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2019)05-0053-04

Research on VOCs Alarm Values in Ambient Air of Shanghai Industrial Parks and Screening Methods for Typical Pollutants

HUANG Yin-zhi¹, GAO Song², SHENG Tao², XIU Guang-li^{1*}

(1. *The National Environmental Protection Chemical Process Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control in East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;*
2. *Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China*)

Abstract: The alarm values of 47 VOCs in ambient air of industrial parks were presented based on Shanghai emission standard of air pollutants and relevant national standards. Typical-pollutants T, typical-pollutants C and typical-pollutants O were defined respectively according to VOCs toxic and odor characteristics, concentration characteristics and photochemical activity characteristics. The screening methods for typical pollutants were developed. The alarm values and screening methods were applied to online monitoring in some industrial parks in Shanghai, the results showed that the alarm values were applicable and well achieved the alarm function. The screening results were reasonable and reflected from different sides the characteristics of pollution sources around the monitoring sites.

Key words: VOCs; Alarm value; Typical pollutants; Screening method; Shanghai industrial parks

由于工业区污染源的复杂性及较高的污染物排放量, 其环境空气质量尤其是挥发性有机物 (VOCs) 和恶臭 (异味) 污染状况越来越受到关注^[1-3]。工业区环境空气质量存在典型的污染特性, 现行环境空气质量标准难以覆盖工业区域主要污染物。此外, 工业区不同于污染源企业, 污染源排放标准不能完全适用于工业区环境空气质量监管。因此, 对工业区域环境空气 VOCs 建立一套预警体系很有必要。为了达到工业区环境空气污染

物高值预警及溯源等目标, 今结合国家和上海市大气污染物综合排放标准及行业标准, 研究适用于上海工业区环境空气质量的 VOCs 预警值, 并在此基

收稿日期: 2018-07-21; 修订日期: 2019-07-03

基金项目: 上海市政府“上海市工业区空气特征污染溯源”专项基金资助项目 (SHXM-00-20180402-0079)

作者简介: 黄银芝 (1983-), 女, 安徽霍山人, 工程师, 博士研究生, 主要从事工业区大气污染物研究。

* 通信作者: 修光利 E-mail: xiugl@ecust.edu.cn

础上提出工业区 VOCs 特征污染物的筛选方法。

1 工业区环境空气 VOCs 监控现状

1.1 国内外监管现状

现阶段国内外对工业区环境空气 VOCs 均无明确的控制标准。欧盟部分国家、美国及澳大利亚对工业区环境空气质量的监管主要依赖于周边居民投诉,再反向查找污染源,并鼓励居民通过拍照或记录臭味日记^[4-5]等方式收集证据。近年来,国内部分省市在工业区及其边界安装了大量环境空气在线监测装置^[6-7],开展 24 h 连续在线监控,从而实现工业区环境空气质量监管与污染源追踪。上海市各工业园区目前建设了多个环境空气在线监测站,大部分站点配置了 VOCs 监测设备,包括色谱类设备(如 Synspec GC 955、Chromatotec GC 866 和 Perkin Elmer VOCs)与色谱质谱类设备(如 TH-300B、聚光 GC3000-315L、MS 和 Chromatotec Airmo VOC&DET QMS)。检出的 VOCs 物种总计近百种,其中部分物种为恶臭污染物和有毒有害有机物,管理部门须在诸多物种中筛选出部分特征污染物重点关注。

1.2 上海工业区 VOCs 污染源结构及现有控制标准

2018 年发布的上海市《重点 VOCs 企业清单》(征求意见稿)中有 109 家企业,大部分位于工业区。清单中约 43% 的企业属于化学原料和化学制品制造业,其中,专用化学产品制造约占 17%,涂料、油墨、颜料及类似产品制造约占 16%,其他包括农药制造和合成材料制造约占 10%;约 12% 的企业属于橡胶和塑料制品业;约 7% 的企业属于金属制品业;约 7% 的企业属于印刷和记录媒介复制业;约 10% 的企业属于通用及专用设备制造业、汽车制造业;其他涉及行业包括炼油、医药、运输设备制造、电子设备制造等。根据统计结果,工业区 VOCs 污染主要集中于炼化、专用化学产品制造、涂料油墨及类似产品制造、塑料制品制造、金属制品和设备制造等行业。炼化与化工行业排放的 VOCs 物种较为复杂,涂料油墨及类似产品制造、印刷、涉涂装工艺行业等排放的污染物主要为苯系物。

上海市现有的 VOCs 污染物控制标准涵盖大气污染物综合排放(含 VOCs 指标近 40 项),恶臭污染物(含 VOCs 指标 20 项),涂料油墨(含 VOCs

指标 14 项),家具制造(苯系物、甲醛、TDI),汽车涂装(苯系物),印刷业(苯系物),船舶工业(苯系物)等方面。

1.3 工业区 VOCs 特征因子及筛选方法研究现状

特征污染物又称特征因子或典型污染物。特定行业排放的特征污染物一般指由于该行业的原辅材料、生产工艺、产品等原因产生的具有该行业典型特征的污染物。特征污染物的定义在文献中鲜有明确解释^[8]。《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)对石油化学工业废气有机特征污染物有明确释义,即石油化学工业生产过程使用或产量 ≥ 10 t/a 的原料、产品、副产品和中间产品,对照 64 种需要控制的 VOCs 确定的企业排放废气中应控制的废气有机特征污染物。环境空气虽然不常用特征因子的概念,但也有代表区域特征的环境因子^[9]。

国内外目前对特征污染物筛选方法的研究较少,主要集中于对优先控制物种的研究^[10-11]。叶代启等^[12]提出将层次分析法、综合评分法、Hasse 图解筛选法和米切值法用于特征污染物的筛选,并着重介绍了层次分析法的应用。该方法虽然可以在一定程度上对各行业的气体特征污染物进行提取,但操作较为烦琐,且筛选出的物种与国内现行标准和规范脱节。

2 上海工业区 VOCs 预警值及特征物种筛选方法

2.1 预警因子及预警值的确定

综合考虑 VOCs 物种的 PBT(持久性、生物累积性和毒性)结果、在大气中的分配比例、使用率、致癌性、恶臭性、欧盟分类等级、对二次气溶胶和臭氧的贡献、国内行业标准纳入情况、国外(主要包括美国、日本、欧盟等)标准纳入情况等因素^[13-16],以上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)和《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)中的厂界标准为基础,并结合涉及 VOCs 控制的上海市行业标准和国家标准部分行业标准中的厂界标准,共提取 VOCs 指标 47 项,其预警值见表 1。

2.2 特征污染物的筛选

工业园区空气中 VOCs 物种比较复杂,其特征污染物的筛选应考虑以下 3 个因素:污染物的有毒有害性和异味特征(Toxicity and Odor,简称 T)、污染物的浓度特征(Concentration,简称 C)、污染物对

表 1 上海工业区 VOCs 预警值的确定

Table 1 Determination of alarm values of ambient air VOCs in Shanghai industrial parks

序号	污染物	预警值	参照标准 ^①	序号	污染物	预警值	参照标准 ^①
1	NMHC	4 000	A	25	乙醛	10	A
2	VOCs	2 000	C	26	三氯乙烯	600	A
3	臭气浓度	20 ^②	B	27	苯酚	20	E
4	苯	100	A	28	苯胺类	100	A
5	甲苯	200	A	29	甲醇	1 000	A
6	二甲苯	200	A	30	硝基苯类	10	A
7	苯乙烯	420	B	31	甲醛	50	A
8	1,3-丁二烯	100	A	32	甲基丙烯酸甲酯	400	A
9	1,2-二氯乙烷	140	A	33	甲基异丁基酮	700	A
10	丙烯腈	200	A	34	环己酮	140	E
11	氯乙烯	150	D	35	乙腈	600	A
12	氯苯类	100	A	36	乙酸丁酯	500	A
13	乙酸乙酯	1 000	A	37	乙酸乙烯酯	200	A
14	氯甲烷	1 200	A	38	丙烯酸	110	A
15	二氯甲烷	2 000	C	39	丙烯酸甲酯	400	A
16	三氯甲烷	400	A	40	丙醛	260	B
17	甲硫醇	4	B	41	正丁醛	140	B
18	甲硫醚	60	B	42	正戊醛	110	B
19	二甲二硫	60	B	43	甲基乙基酮	2 000	B
20	二硫化碳	2 000	B	44	丙烯酸乙酯	400	B
21	乙苯	600	B	45	一甲胺	50	B
22	苯并(a)芘	0.008	A	46	二甲胺	60	B
23	环氧乙烷	100	A	47	三甲胺	70	B
24	丙烯醛	100	A				

①A 代表《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015), B 代表《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016), C 代表《家具制造业大气污染物排放标准》(DB 31/1059—2017), D 代表《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》(GB 15581—2016), E 代表《涂料、油墨及其类似产品制造业大气污染物排放标准》(DB 31/881—2015); ②无量纲。

臭氧和二次气溶胶生成的贡献大小(Ozone and SOA Formation Potential, 简称 O)。其中, T - 特征污染物在各类标准和规范中已有体现, 可以根据工业区 VOCs 预警值进行筛选; C - 特征污染物反映了周边污染源对环境空气污染物浓度的影响, 可以根据工业区各 VOCs 物种的体积浓度与背景浓度的比值进行筛选, 背景浓度为工业区上风向(去除静风状态)对应污染物的浓度; O - 特征污染物主要考虑对臭氧生成的影响, 可以按照各物种的臭氧生成潜势 OFP(Ozone Formation Potential)^[17] 排序进行筛选。VOCs 对 SOA 生成的影响主要集中在甲苯、二甲苯、烯烃及醛酮类物质^[8], 烯烃类物质因其较强的光化学反应活性, 在臭氧生成中已有体现, 另 3 类物质在上海市地方标准中也有体现, 故不再考虑。

3 方法适用性

3.1 工业区 VOCs 预警值的适用性

对上海市某 3 个工业园区 2017 年 VOCs 在线

监测数据超预警值的情况作统计, 结果见表 2。统计值为超预警值的天数, 某因子在 1 d 内小时均值 1 次或多次超预警值均计为 1 d。统计结果表明, 预警值较为适用, 同一指标在不同站点之间有良好的区分, 可以反映各监测点污染物浓度及周边典型污染源特征, 能达到较好的预警效果。SH - EI 站点周边工业区明显存在苯、甲苯、1,2 - 二氯乙烷和氯苯类污染现象; SH - NWB 站点周边工业区明显存在苯、甲苯和氯乙烯污染现象; SH - WI 和 SH - EB 站点周边工业区均存在一定程度的甲硫醇污染现象。

3.2 筛选方法的应用

采用上述方法对上海市某 3 个工业园区 2017 年 VOCs 特征污染物进行筛选, 用 VOCs 小时均值计算。筛选出 VOCs 监测值超过预警值 2 d 及以上的物种作为 T - 特征污染物; 体积分数年均值 > 1.5%, 且年均浓度与背景浓度比值排序前三位的污染物作为 C - 特征污染物; OFP 排序前三位的 VOCs 物种作为 O - 特征污染物, 结果见表 3。

表 2 3 个工业园区各监测点 VOCs 超预警值天数统计^①

污染物	SH-EI ^②	SH-NWB ^②	SH-WI ^②	SH-NEB ^②	SH-EB ^②	FF-NB ^②	XH-EB ^③
NMHC							6
VOCs	1	0	6	0	0	0	
苯	32	18	1	0	3	1	
甲苯	7	10	1	4	0	0	
二甲苯	1	1	2	0	2	2	
苯乙烯	2	0	0	0	0	0	
1,3-丁二烯		5	5	0	2		
1,2-二氯乙烷	20	2	0	0	1		
丙烯腈			0				
氯乙烯		15	5	0			
氯苯类 ^④	8	0	1	4	1	0	
乙酸乙酯							
氯甲烷		0	0	0	0	0	
二氯甲烷		0	0	0		0	
三氯乙烷	0	0	0	0	0		
甲硫醇	1	0	6	2	6		
甲硫醚	0		0	0	2		
二甲二硫	0	0	0	0	0		
二硫化碳	0	0	1	0	0	0	
乙苯	0		0	0	0	0	

①空白栏表示该站点设备无此监测项或未检出该物种;②设备类型为 VOCs;③设备类型为 NMHC;④转化为氯苯质量浓度计。

表 3 3 个工业园区各监测点的 VOCs 特征污染物

Table 3 Typical VOCs pollutants in monitoring sites of three industry parks

站点名称	总物种数 n/个	T-特征污染物	C-特征污染物	O-特征污染物
FF-NB	5	二甲苯	环己烷、丙烯、3-甲基戊烷	间,对-二甲苯、甲苯、丙烯
SH-EB	8	苯、二甲苯、1,3-丁二烯、甲硫醇、甲硫醚	乙烯、甲苯、正己烷	乙烯、间,对-二甲苯、甲苯
SH-NEB	8	甲苯、氯苯类、甲硫醇	1,2-二氯乙烷、三氯一氟甲烷、乙烯	1,2,3-三甲苯、甲苯、丙烯
SH-NWB	9	苯、甲苯、1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烷、氯乙烯	1,2-二氯乙烷、正己烷、甲苯	乙烯、丙烯、间,对-二甲苯
SH-EI	9	苯、甲苯、苯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯类	异丙苯、顺-2-丁烯、苯	乙烯、间,对-二甲苯、甲苯
SH-WI	10	二甲苯、1,3-丁二烯、氯乙烯、甲硫醇	丙烯、异戊烷、3-甲基戊烷、环戊烷 ^①	丙烯、乙烯、甲苯

①3-甲基戊烷与环戊烷并列排序。

筛选结果表明,T-特征污染物主要集中在苯系物、卤代烃和恶臭污染物;C-特征污染物因站点周边污染源分布不同而呈现明显差异;O-特征污染物主要集中在烯烃和苯系物。筛选结果合理,且能从不同角度反映各站点周边污染源特征。对筛选出的T-特征污染物,主要关注其超标时段特征,以加强事件溯源,预防污染事件发生;对筛选出的O-特征污染物,可对其进行常规性溯源,并对相应企业采取减排措施。T-特征污染物和O-特征污染物是环境监管的重点,C-特征污染物则有助于分析和掌握监测点周边典型污染源信息。

4 结语

研究确定了上海市工业区环境空气中 47 项

VOCs 指标的预警值,在此基础上,从污染物的有毒有害性和异味特征、浓度特征和光化学活性特征 3 个方面分别定义了 T-特征污染物、C-特征污染物和 O-特征污染物,并提出了各类特征污染物的筛选方法。将其中 20 项 VOCs 预警指标应用于上海市 3 个工业园区的 7 个在线监测点,结果表明,预警值较为适用,同一指标在不同站点之间有良好的区分,可以反映各监测点污染物浓度及周边典型污染源特征,能达到较好的预警目标。将特征污染物筛选方法应用于上海市 3 个工业园区的 6 个监测点,结果表明,T-特征污染物主要集中在苯系物、卤代烃和恶臭污染物,C-特征污染物因站点周边污染源分布不同而呈现明显差异,O-特

(下转第 68 页)