

· 管理与改革 ·

汽车修理养护企业挥发性有机物排放控制标准探讨

徐建芬 唐访良 阮东德

(杭州市环境监测中心站 浙江 杭州 310007)

摘要:通过对汽车修理养护企业喷漆废气排放现状进行调查分析,指出中国目前适用于控制汽车修理养护企业废气排放的标准《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)在实际运用中存在的问题。依据《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》(GB/T 3840-1991)、《大气污染物综合排放标准详解》、《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》(GBZ 2.1-2007)、《工业企业设计卫生标准》(TJ 36-1979)、美国环保局多介质环境模型等,用不同方法计算汽车修理养护企业排放的废气中几种挥发性有机物的排放浓度和排放速率限值,并对监测结果进行评价分析,提出编制汽车修理养护企业废气排放控制标准的建议。

关键词:挥发性有机物;排放速率;控制标准;汽车修理养护企业;废气

中图分类号:X-652 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2012)04-0001-05

Discussion on Volatile Organic Substance Emission Control Standard of Vehicle Repair and Maintenance Company

XU Jian-fen, TANG Fang-liang, RUAN Dong-de

(Hangzhou Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310007, China)

Abstract: The problem was discussed on "Integrated emission standards of air pollutants" (GB 16297-1996) in practical application, used in China to control exhaust gas emission of vehicle repair and maintenance company. In this standard, the controlled environmental factor didn't contain the main pollution agents of exhaust gas emission, without controlling the emission of Total Volatile Organic Compounds (TVOC) which would affect atmospheric environment quality. Based on "Technical methods for making local emission standards of air pollutants" (GB/T 3840-1991), "Occupational Exposure Limit for Hazardous Agents in the Workplace" (GBZ 2.1-2007), "Hygienic Standards for the Design of Industrial Enterprises" (TJ 36-1979), and USEPA multilayered medium environmental model, the study calculated the limit value of emission concentration and emission rate of several volatile organic substances of exhaust gas discharged by vehicle repair and maintenance company with different methods. The data was analyzed to make suggestion on drafting standard for exhaust gas emission of vehicle repair and maintenance company.

Key words: Volatile organic substance; Emission rate; Control standard; Vehicle repair and maintenance company; Waste gas

近年来,随着国民经济的飞速发展和人民生活水平的提高,汽车保有量急剧增长。相应的汽车修理养护服务需求不断扩大,汽车修理养护企业扩展势头迅猛。汽车修理养护企业类型有品牌4S店、综合修理厂、快修(连锁)店和专项修理店等,一般4S店和综合修理厂都配有喷漆烤漆房,开展喷漆烤漆维修业务。喷漆烤漆工艺产生的废气含多种

有毒有害挥发性有机物。这些挥发性有机物(VOCs)对人体造血机能的危害极大,是诱发再生障碍性贫血和白血病(俗称血癌)的主要原因之一,其中芳香族化合物如苯、甲苯、苯乙烯等还能

收稿日期:2011-08-10;修订日期:2012-04-27

作者简介:徐建芬(1963—),女,浙江青田人,高级工程师,学士,从事环境监测工作。

使人体细胞产生畸变、癌变。VOCs 进入大气后和空气中的 NO₂ 在阳光作用下二次反应,形成光化学污染,是形成灰霾天气的原因之一。目前我国 VOCs 控制处于起步阶段^[1],个别地区确定了 VOCs 排放清单,其中大气 VOCs 面源中涂料是最重要来源之一,O₃ 生成贡献率达 75.1%^[2]。因此,环保管理部门应对汽车修理养护企业的有机污染物排放控制引起重视。

1 汽车修理养护企业废气排放现状

浙江是汽车消费大省。据统计,2010 年底杭州市区汽车的保有量就达到了近 70 万辆,相应的汽车修理养护企业数量随之增加,遍布城区。杭州市区(不包括余杭、萧山)有近 400 家汽修企业,其中 4S 店和综合汽修厂占了汽车修理养护企业的 90% 以上,有 300 多家。这些企业都拥有喷烤漆房,排放的挥发性有机物总量应引起足够的重视。

《汽车涂料中有害物质限量》(GB 24409-2009)中规定,溶剂型汽车涂料中溶剂苯的含量

≤0.3%,甲苯、乙苯、二甲苯(以下简称三苯)总量 ≤40%。如果生产企业严格执行国家标准,汽车涂料本身苯含量并不高,三苯的含量相对较高。汽车涂料需稀释后使用,稀释剂主要成分有苯、醇、酮、酯类。涂料和稀释剂中含有的大量有机物导致喷烤漆工艺排放的废气成分复杂。为服务便利,大部分 4S 店和综合汽修厂与居住区相邻,而排气筒高度大多在 15 m 以内,排放的废气对人的嗅觉感官和健康影响较大。

目前,我国环境排放标准中所控制的有机物种类有限^[3]。环境保护管理部门在汽车修理养护企业验收监测和排污申报监测中,通常依据《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)选择三苯为主要污染因子。日常监测中发现,随着环保型汽车漆和稀释剂的广泛应用,喷烤漆废气中除了含三苯外,一些排放标准未规定浓度限值的有机物浓度也非常高。现选取当地 12 家汽车修理养护企业,对其排放废气中的主要污染物进行定性定量分析,监测结果见表 1。

表 1 汽车修理养护企业废气监测结果^①

Table 1 Results of exhaust gas monitoring from vehicle repair and maintenance company^①

序号	排气筒高度 h/m	监测项目	苯	甲苯	二甲苯	乙酸丁酯	乙苯	苯乙烯	环己酮
1	3	排放质量浓度	49.8	12.2	4.47	24.7	1.16	—	15.4
		排放速率	0.93	0.23	8.4×10^{-2}	0.46	2.2×10^{-2}	—	0.29
2	5	排放质量浓度	1.36	0.28	2.54	5.10	0.69	—	0.23
		排放速率	9.9×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.9×10^{-2}	3.7×10^{-2}	5.0×10^{-3}	—	1.7×10^{-3}
3	5	排放质量浓度	0.76	0.36	0.66	2.82	0.34	—	—
		排放速率	1.6×10^{-3}	7.5×10^{-4}	1.4×10^{-3}	5.8×10^{-3}	7.0×10^{-4}	—	—
4	8	排放质量浓度	0.29	0.11	1.29	7.4	0.41	—	—
		排放速率	2.6×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	6.7×10^{-2}	3.7×10^{-3}	—	—
5	10	排放质量浓度	1.6	0.85	9.67	14.4	2.72	14.7	—
		排放速率	8.0×10^{-3}	4.3×10^{-3}	4.8×10^{-2}	7.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	7.4×10^{-2}	—
6	15	排放质量浓度	0.14	11.7	13.3	18.9	9.59	—	—
		排放速率	1.4×10^{-3}	0.11	0.13	0.18	9.3×10^{-2}	—	—
7	15	排放质量浓度	0.65	0.27	1.35	3.32	0.6	0.19	—
		排放速率	4.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}	8.8×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.9×10^{-3}	1.2×10^{-3}	0
8	15	排放质量浓度	0.63	0.75	13.4	65.2	6.98	0.60	1.45
		排放速率	6.2×10^{-3}	7.4×10^{-3}	0.13	0.65	6.9×10^{-2}	5.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}
9	15	排放质量浓度	7.41	116	57.7	51.7	—	—	2.76
		排放速率	4.9×10^{-2}	0.77	0.38	0.34	—	—	1.8×10^{-2}
10	15	排放质量浓度	3.29	53.5	24.6	51.7	—	—	2.76
		排放速率	2.2×10^{-2}	0.36	0.16	0.34	—	—	1.8×10^{-2}

续表

序号	排气筒高度 h/m	监测项目	苯	甲苯	二甲苯	乙酸丁酯	乙苯	苯乙烯	环己酮
11	20	排放质量浓度	1.06	0.31	1.31	5.15	0.34	—	0.19
		排放速率	4.4×10^{-3}	1.3×10^{-3}	5.5×10^{-3}	2.2×10^{-2}	1.4×10^{-3}		8.0×10^{-4}
12	20	排放质量浓度	0.76	0.29	2.92	12.7	0.71	0.11	0.50
		排放速率	3.8×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	6.4×10^{-2}	3.6×10^{-3}	5.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}

①排放质量浓度单位: mg/m^3 ; 排放速率单位: kg/h 。

由表1可见,所有被测企业排放废气中乙酸丁酯浓度都较高,大部分企业排放的废气中乙酸丁酯的含量远大于三苯的含量,比例最高的甚至占定量监测有机物总量的77.9%,乙苯、苯乙烯、环己酮等也常有检出。

2 目前一些排放控制标准存在的问题和标准限值的计算

2.1 目前相关排放控制标准存在的问题

国家颁布的大气污染物排放标准中,适用于汽车修理养护企业的标准只有《GB 16297-1996》,标准中仅规定了三苯的排放浓度和排放速率限值。从表1监测结果可知,喷烤漆工艺排放的废气中,除三苯外的挥发性有机物检出浓度也很高。

《GB 16297-1996》仅考虑了挥发性有机物单一指标限值,对总VOCs的标准限值没有作出要求,而高浓度的总VOCs对人体和大气环境影响极大。2010年广东省发布的《表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准》(DB 44/816-2010),对表面涂装(汽车制造业)的挥发性有机物排放限值作出了规定。对新污染源,烘干室排放的总VOCs限值为 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$,其他排气筒排放的总VOCs限值为 $90 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。汽车修理养护企业喷烤漆工艺与汽车制造业表面涂装工艺排放的废气性质相近。参考《DB 44/816-2010》标准,仅对汽修企业排放的废气中的7种VOCs总量进行统计,表1中排放质量浓度超过 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的企业就达5家,超过 $90 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的也有3家。若加上其他酮类、酯类、醚类的量,总VOCs超标企业会更多。而一般汽车制造业处于工业区,治理设施和排气筒高度都比较规范,对处于居住区、排气筒高度又低的汽修企业,排放浓度控制标准应更加严格。

2.2 标准限值的计算

《大气污染物综合排放标准详解》(以下简称

《详解》)对排放速率限值计算作了说明。参照有关标准、资料,对废气中检出的国家标准未规定限值的污染因子进行排放速率和排放浓度限值计算。

2.2.1 排放速率限值的计算

《详解》中说明《GB 16297-1996》排放速率计算依据是《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》(GB/T 3840-1991),而《GB/T 3840-1991》规定污染物允许排放速率 Q 选用下式计算:

$$Q = C_m R K_e \quad (1)$$

《GB/T 3840-1991》中浙江的地区序号为5,排气筒有效高度为15 m、20 m时,二类区的排放系数 R 为6和12,按新建企业, K_e 选0.85。但该标准没有对空气质量标准(GB 3095)二级标准和卫生标准(TJ 36)未规定限值的大气污染物 C_m 取值作出说明。依据《详解》中对 C_m 取值的说明,采用两种方法计算排放速率。

方法1:《详解》中提到 C_m 取值“一般按环境空气质量标准(GB 3095)规定的二类地区任何一次浓度限值取值;该标准中未规定浓度限值的大气污染物,按卫生标准(TJ 36)规定的居住区一次最高允许浓度限值取值”“国内无相应标准的参考国外同类标准取值”。与《环境影响评价技术导则 大气环境》(HJ 2.2-2008)中对污染物环境空气质量标准限值的选用要求基本相同。根据这一原则,苯乙烯的 C_m 值取《工业企业设计卫生标准》(TJ 36-1979)中居住区一次最高允许质量浓度限值 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$,乙苯、乙酸丁酯、环己酮采用前苏联居民区大气中有害物质的最大允许质量浓度值,分别为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.06 \text{ mg}/\text{m}^3$,计算得出排放速率限值。

方法2:《详解》提到“少数国内外均无环境质量标准和卫生标准的污染物项目,则以车间卫生标准按下列计算式计算。”

$$\ln C_m = 0.0426 \ln C_{\text{生}} - 0.28(\text{脂芳族和芳香烃}) \quad (2)$$

式中: $C_{\text{生}}$ ——生产车间允许质量浓度限值。
 《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》(GBZ 2.1 - 2007) 中, 苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、环己酮的工作场所时间加权平均允许质量浓度分别为 50 mg/m^3 、 100 mg/m^3 、 200 mg/m^3 和 50 mg/m^3 , 计算得出 C_m 值和排放速率限值见表 2。

表 2 排放速率限值计算结果
 Table 2 Limit value calculation of exhaust emission rate

污染物	排气筒高度 h / m	《GB 16297 - 1996》中最高允许排放速率二级标准值 $v / (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	最高允许排放速率计算值 $v / (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	
			方法 1	方法 2
苯	15	0.50		
	20	0.90		
甲苯	15	3.1		
	20	5.2		
二甲苯	15	1.0		
	20	1.7		
苯乙烯	15		0.05	4.6
	20		0.10	9.2
乙苯	15		0.10	4.7
	20		0.20	9.4
乙酸丁酯	15		0.50	4.8
	20		1.00	9.6
环己酮	15		0.30	4.6
	20		0.60	9.2

当排气筒低于 15 m 时, 依据《GB 16297 - 1996》中规定, 其排放速率标准值按标准中 7.3 的外推计算结果再严格 50% 执行。计算结果表明, 以《GB 16297 - 1996》评价表 1 监测结果, 有 3 家企业共 6 个指标超标; 同时用《GB 16297 - 1996》标准限值和方法 1 计算的排放速率限值评价有 6 家企业 12 个指标超标; 而用《GB 16297 - 1996》和方法 2 计算的排放速率限值评价监测结果, 有 3 家企业共 8 个指标超标。但用方法 1 计算的乙酸丁酯、乙苯、苯乙烯、环己酮这几种国内无相应标准的污染物排放速率限值明显比《GB 16297 - 1996》中与之毒性相近或毒性更大的污染物标准限值低, 控

制标准偏严。认为用方法 2 计算的排放速率限值更符合我国污染物排放控制现状要求。

2.2.2 排放浓度限值的计算

对国家标准未规定排放浓度限值的污染因子, 文献[4]提出依据美国环境保护局工业环境实验室推算的排放环境目标值 (DMEG) 定值。以对健康影响为依据的空气介质排放环境目标值 (DMEG_{AH} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 用下式计算:

$$\text{DMEG}_{\text{AH}} = 45 \times \text{LD}_{50} \quad (3)$$

LD_{50} 为大鼠经口半致死量, 不同资料提供的 LD_{50} 值不同, LD_{50} 值参照化验室网站提供的数据, 计算结果见表 3。

表 3 排放浓度限值推导结果
 Table 3 Limit value deduction of exhaust emission concentration

污染物	$\omega(\text{LD}_{50}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	《GB 16297 - 1996》中最高允许排放浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	空气介质排放环境目标推导值
			(DMEG_{AH}) $\rho / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
苯	3 306	12	149
甲苯	5 000	40	225
二甲苯	5 000	70	225
苯乙烯	3 500		158
乙苯	5 000		225
乙酸丁酯	13 100		590
环己酮	1 535		69

由表3可见,由空气介质环境目标值推导公式计算的排放浓度限值与《GB 16297-1996》中限值比明显偏高,也就是说控制标准偏宽。苯的 LD_{50} 值即使选有资料提供的 930 mg/kg ,得出的排放质量浓度限值也有 42 mg/m^3 ,远比《GB 16297-1996》中的 12 mg/m^3 高。甲苯计算出的 $DMEG_{AH}$ 值是《GB 16297-1996》中甲苯最高允许排放浓度的5倍多。因此,不能仅依据化合物的半致死量推导出的 $DMEG_{AH}$ 确定排放限值,在实际运用中还应综合考虑其致癌、致畸、致突变等性质及污染物排放控制现状合理定值,达到控制污染物排放,保护环境的目的。

3 措施和建议

近年来,一些省市根据本地区工业生产特点,针对特定行业制定了一些地方标准,用于某一行业的大气污染物排放控制。对改善区域大气环境质量,促进行业工艺和污染治理技术的进步发挥了积极作用。鉴于我国目前还没有针对汽车修理养护

企业挥发性有机物污染排放控制标准,建议环境管理部门通过对不同汽车漆、稀释剂中挥发性有机物种类的调查,依据其毒性,规定含量限值,从源头控制挥发性有机物的排放;通过实际监测,确定排放废气中主要污染物种类及排放浓度,计算排放浓度限值。除对毒性较大的污染物规定排放标准限值外,考虑挥发性有机物总量控制,尽快制定汽车修理维护行业的挥发性有机物排放标准,有效控制污染物排放。

[参考文献]

- [1] 林立,鲁军,马英哥,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.
- [2] 李锦菊,伏晴艳,吴迺名,等. 上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O_3 的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 54-57.
- [3] 胡冠九. 浅谈环境有机污染物监测发展趋势[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(3): 18-21.
- [4] 何新春,徐福留. 环境影响评价中部分标准存在的问题及对策[J]. 环境污染预防, 2007, 29(6): 473-474.

· 简讯 ·

科学家警告:全球珊瑚礁正快速减少

人民网消息 全球2600名全球顶级海洋科学家发出警告:珊瑚礁正在全球范围内大面积减少。他们呼吁立即采取措施减缓气候变化以保护现存的珊瑚礁。

珊瑚礁是全球众多沿海居民食物的来源,并为他们创造了大量工作机会。作为旅游观光景点,带来了可观的收入;作为自然防波堤,珊瑚礁阻挡了海浪和飓风的侵入。

该警告是近日参加国际珊瑚礁专题论坛的专家联合发出的。专家们呼吁采取措施抑制由于海水温度升高、海水酸化、过度捕捞和污染而带来的不断扩大的危害。会议召集人特瑞·休格斯(Terry Hughes)认为“我们现在还有很多机会去抑制气候变化,但是这些机会是稍纵即逝的。”另一位资深研究者杰瑞米·杰克森(Jeremy Jackson)表示,在过去的几十年内,全球的珊瑚礁消失十分严重。比如在加勒比海岸,过去35年之内损失了75%~85%的珊瑚礁。即使澳洲的大堡礁,作为全球保护最好的珊瑚礁,在过去50年内也折损了50%。

杰克森表示气候变化不止影响了珊瑚礁,同时还引起了许多其他自然问题,如干旱、农业歉收、海平面迅速提高等等,这些问题给社会带来了极大的隐患。“这些事实意味着有利于珊瑚礁的措施将对人类极其重要,人类应该清醒过来,认识到这一点。珊瑚礁的未来其实不仅仅涉及到海洋,更与人类生存紧密相关。”

其他的资深研究者也强调很多问题如不合理的土地发展方案、过度渔猎等等都需要引起重视。

根据此前发布的一份报告,当前亚洲珊瑚礁三角区85%的珊瑚礁受到人类活动的直接威胁,这些人类活动包括海岸开发、污染、过度捕鱼等等。亚洲珊瑚礁三角区涵盖印尼、马来西亚等众多区域,占全球珊瑚礁总量的30%,海域里一共生存着3000多种鱼类。

国际礁石研究会的主席罗伯特·利奇蒙德(Robert Richmond)强调能够对当前数不清的问题达成统一的结论具有重要的意义,他还认为这有利于全球科学家联合起来寻找最佳解决方案。

“科学家们做的各种研究表明目前我们面临着问题。我们就像一名医生,但现在还是在诊断病情,并没有开出一个有效处方。我们必须更加积极地参与到解决这一问题的过程中,给政府官员们开出成功的药方。”

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-07-17