

我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨

江梅 邹兰 李晓倩 车飞 赵国华 李刚 张国宁*

(中国环境科学研究院 北京 100012)

摘要: 挥发性有机物(VOCs) 种类繁多, 对人体健康和生态环境危害大, 是最为复杂的一类污染物。世界各国对其定义以及控制指标有所区别, 我国的国家标准和地方标准对其也没有统一的定义, 控制指标和对应的监测方法也各有不同。通过对国内外现行 VOCs 定义和控制指标的深入分析, 提出 VOCs 的定义应根据“空气质量管理”与“污染源排放管理”关注问题的不同而有所区别; 从生产源头、工艺过程、末端排放、总量控制等不同控制途径, 建立的 VOCs 控制指标体系由 10 项指标构成; 在制订行业 VOCs 排放标准时, 应根据行业生产工艺特点、VOCs 排放方式、可能采取的控制措施等, 从中选择最有效的控制方式和指标(或指标组合)。

关键词: 挥发性有机物; 定义; 控制指标; 监测方法; 大气污染

中图分类号: X-652 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015) 09-3522-11 DOI: 10. 13227/j. hjkx. 2015. 09. 051

Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China

JIANG Mei , ZOU Lan , LI Xiao-qian , CHE Fei , ZHAO Guo-hua , LI Gang , ZHANG Guo-ning*

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences , Beijing 100012 , China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are the most complex of a wide range of pollutants that harms human health and ecological environment. However, various countries around the world differ on its definition and control indicators. Its definition, control indicators and monitoring methods of our country and local standards were also different. Based on detailed analysis of the definitions and control indicators of VOCs, the recommendations were proposed: the definition of VOCs should be different according to the different concerns between “air quality management” and “pollution emissions management”; base on different control way from production source, technological process, terminal emission, total discharge control, the control indicators system consists of 10 indicators; to formulate industry VOCs emissions standards, the most effective control way and indicators should be chosen according to characteristics of production process, way of VOCs emissions and possible control measures, etc.

Key words: volatile organic compounds; definition; control indicators; monitoring method; atmospheric pollution

近年来,我国一些地区酸雨、灰霾和光化学烟雾等区域性大气污染问题日益突出。为解决此类区域大气污染问题,我国“十二五”期间,把 NO_x 纳入总量控制指标,同时重点加强对 VOCs 的排放控制,在京津冀、长三角和珠三角等重点地区开展区域大气污染联防联控。这是我国继烟尘、二氧化硫之后,对区域性污染物、危险大气污染物实施控制的重要举措。为配合相关工作的开展,国家加强和加快了挥发性有机物(VOCs) 排放标准的制定工作。目前除综合性的国家《大气污染物综合排放标准》、《恶臭污染物排放标准》涉及 VOCs 控制外,已颁布的控制 VOCs 的国家行业排放标准有 8 项,正在制订的标准约 20 项,即将形成一个较为系统的 VOCs 控制标准体系^[1]; 北京、上海、广东、天津等省市也制定了一些控制 VOCs 的地方标准。在已颁布的国家和地方标准中对于 VOCs 定义及其控制指标各不相同,影响了对 VOCs 的有效控制。国外环保法规、标准中,出于不同考虑对 VOCs 的定义和控制指标也有所区别。本文在深入研究国内外 VOCs 相关定义

和控制指标的基础上,提出了我国 VOCs 定义和控制指标的相关建议。

1 VOCs 的定义

1.1 VOCs 定义需要考虑的因素

对 VOCs 的定义可从物理特性、健康和环境效应、监测方法等方面入手。从物理特性角度加以定义,主要应用于工业界,说明这一类物质的“可挥发性”。定义“可挥发性”,又有两种方法,一种是按照蒸气压定义,是指“常温下蒸气压大于或等于 0. 01 kPa 的有机化合物”;一种是按照沸点定义,是指“常压下沸点低于或等于 250℃ (有时指 260℃) 的有机化合物”。

在环境保护工作中,各国将 VOCs 的概念引入,但此时主要考虑的是这一类物质的健康和环境效

收稿日期: 2015-03-03; 修订日期: 2015-04-08

作者简介: 江梅(1969 ~) ,女,硕士,副研究员,主要研究方向为大气污染控制与环境标准制订, E-mail: jiangmei@ craes. org. cn

* 通讯联系人, E-mail: zhanggn@ craes. org. cn

应, 因此对定义进行了修正, 如强调它们的光化学反应性、健康毒性等, 但有时也指全部气态有机物。图 1 表示了 VOCs 物质的主要健康和环境效应, 可分为: ①臭氧污染, VOCs 参与了光化学反应, 在阳光下经由紫外线照射, 这些 VOCs 物质与大气中其它化学成分如 NO_x 反应, 形成臭氧、过氧乙酰硝酸酯等, 大气氧化性增强; ②细粒子 ($\text{PM}_{2.5}$) 污染, VOCs 作为气态前体物与大气中的氧化剂发生光化学反应后, 生成的半挥发和难挥发性有机物, 经过气-粒转化或凝结到已有颗粒物上形成的二次气溶胶^[2]。这样形成的二次气溶胶大多数在细颗粒物范围 ($<2.5 \mu\text{m}$) 不易沉降, 能较长时间滞留于空中, 对光线的散射力较强, 从而显著降低大气能见度, 形成灰霾天气; ③有毒空气污染物污染, 部分 VOCs 物质具有毒性和致癌、致畸、致突变效应, 对局部地区的人体健康影响显著; ④臭味污染, 部分 VOCs 物质具有特殊的气味, 影响人群感受, 同时多数有毒空气污染物的特殊臭味可以作为健康危害上的预警。

在实际监测工作中, 更常用的则是按照规定的监测方法, 将测量确定的某些有机物质称作 VOCs, 如按照我国固定源废气监测方法 HJ/T 38 测量得到的“非甲烷总烃”(NMHC), 按照我国《室内空气质量标准》测量得到的“总挥发性有机物”(TVOC)。前者是氢火焰离子化检测器对有机废气的综合响应, 后者则是采用非极性色谱柱, 保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。由于是根据监测方法认定的, 因此与按照物理特性、健康和环境效应定义的 VOCs 范围并不完全吻合^[3, 4]。

在确定 VOCs 定义时, 前述 3 个方面因素都应予以适当考虑。应根据不同的应用目的, 给出恰当的、有针对性的定义。

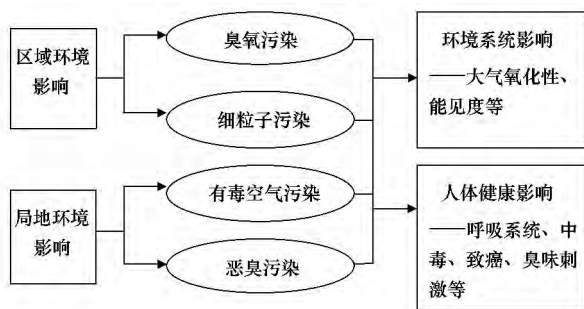


图 1 VOCs 的主要健康和环境效应

Fig. 1 Health and environmental effects of VOCs

1.2 对国内外现行 VOCs 定义的分析

美国、欧盟是开展 VOCs 控制较早的国家, 他

们针对不同的应用目的, 对 VOCs 有不同的定义, 形成了各自的体系。日本于 2004 年修订《大气污染防治法》增加了 VOCs 控制内容, 并在法律上明确了 VOCs 定义。我国尚无法定 VOCs 定义, 但在国家某些行业大气污染物排放标准以及地方大气污染物排放标准中, 从排放控制的角度也给出了一些定义。国内外现行的较为典型的 VOCs 定义见表 1。

从表 1 可知, 在环境保护工作中, 对于“空气质量管理”和“污染源排放控制”采用的 VOCs 定义差别比较大。“空气质量管理”重点关注空气质量达标 (如 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$) 那些与此相关联的具有光化学反应活性的有机物就被定义为 VOCs, 如美国 (定义 1)、欧盟 (定义 3)、日本 (定义 6) 定义基本相同, 可见大家认识是一致的。

根据“空气质量管理”的 VOCs 定义, 那些光化学反应活性低的有机物被排除在外 (除大家熟知的氟氯烃 CFCs 外, 还包括了甲烷、乙烷、二氯甲烷、1, 1, 1-三氯乙烷、丙酮、四氯乙烯、乙酸甲酯、甲酸甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯等), 这对于空气质量管理而言是合适的, 但对于污染源排放控制来说, 就不充分了。例如乙烷、二氯甲烷是石化行业控制的特征污染物, 其中二氯甲烷被国际癌症协会 (IRAC) 确认为可疑致癌物 (G2B); 四氯乙烯是干洗业控制的特征污染物, 被国际癌症协会 (IRAC) 确认为可能致癌物 (G2A); 丙酮和一些脂类是有机溶剂使用行业控制的特征污染物。因此在“污染源排放控制”上, 美国 (定义 2)、欧盟 (定义 4)、我国 (定义 8、定义 9) 都采用了另外的 VOCs 定义, 共同特点是不局限于物理特性或健康和环境效应, 与适用条件、监测、核算等挂钩, 增加了现实应用的可操作性。对比不同国家的几个定义, 美国排放控制中的 VOCs 定义最为明确具体, 说明如下。

美国在《新固定源排放标准》(NSPS) 的联邦法规典 40 CFR 60.2 中给出了适用于“污染源排放控制”的 VOCs 定义 (表 1 中定义 2), 该定义分 3 个层次: 第一个层次反映了光化学反应性, 与空气质量管理、州实施计划中的定义相同。与之相配套的空气质量监测中, 就不再包括那些光化学活性低的有机物了。第二个层次是基于测量方法 (美国分法定方法、等效方法、替代方法) 测得的有机物。例如美国 Method 18 采用“物质加和法”测得的有机物、Method 21 采用 PID、FID 等测得的设备与管线组件泄漏的有机物、Method 25 (25A、25B、25C、25D) 采用检测器“综合响应值”测得的有机物^[21]。通过测

表1 国内外较为典型的 VOCs 定义
Table 1 Definition of VOCs at home and abroad

国家	定义	出处	定义考虑的因素			说明
			物理特性	健康和 环境效应	监测方法	
美国	定义 1: 除 CO、CO ₂ 、H ₂ CO ₃ 、金属碳化物或碳酸盐、碳酸铵外,任何参与大气光化学反应的碳化合物 定义后附有 7 条补充条款,需要排除光化学反应活性可忽略的有机化合物,如甲烷、乙烷、二氯甲烷、丙酮、四氯乙烯等(52 种,不断更新中)	州实施计划(SIPs) 40CFR 51.100(s) [5]		√		控制目的明确,用于与国家环境空气质量标准(NAAQS) 配套的州实施计划(SIPs),改善空气质量
	定义 2: 任何参与大气光化学反应的有机化合物,或者依据法定方法、等效方法、替代方法测得的有机化合物,或者依据条款规定的特定程序确定的有机化合物	新固定源标准(NSPS) 40CFR60.2 [6]		√	√	用于排放控制,既关注 VOCs 的主要环境效应,又兼顾排放监测或核算的可操作性
欧盟	定义 3: 人类活动排放的、能在日照作用下与 NO _x 反应生成光化学氧化剂的全部有机化合物,甲烷除外	国家排放总量指令 2001/81/EC [7]		√		控制目的明确,改善空气质量(主要是 O ₃ 达标)
	定义 4: 在 293.15 K 条件下蒸气压大于或等于 0.01 kPa,或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物	工业排放指令 2010/75/EU [8]	√			不局限于物理特性. 在排放控制中根据适用条件不同,管控的 VOCs 范围有所不同
	定义 5: 在标准压力 101.3 kPa 下初沸点小于或等于 250℃ 的全部有机化合物	Directive 2004/42/EC [9]	√			适用于涂料产品中的 VOCs 含量限制. 规定沸点易于产品检测
日本	定义 6: 排放或扩散到大气中的任何气态有机化合物(政令规定的不会导致悬浮颗粒物和氧化剂生成的物质除外)	大气污染防治法 [10]		√		控制目的明确,针对形成细粒子和 O ₃ 的气态有机物
中国	定义 7: 利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物(TVOC)	室内空气质量标准 [4]			√	管控的 VOCs 范围基于监测方法
	定义 8: 常压下沸点低于 250℃,或者能够以气态分子的形态排放到空气中的所有有机化合物(不包括甲烷)	合成革与人造革工业排放标准 [11]	√			类似欧盟定义. 不局限于物理特性,在排放控制中指所有气态有机物
	定义 9: 在 20℃ 条件下蒸气压大于或等于 0.01 kPa,或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物	北京市大气综合排放标准、炼油与石化标准 [12,13] 天津市工业企业 VOCs 标准 [14]	√			采用欧盟定义. 不局限于物理特性,在排放控制中根据适用条件不同,管控的 VOCs 范围有所不同
	定义 10: 25℃ 时饱和蒸气压在 0.1 mmHg 及其以上,或熔点低于室温而沸点在 260℃ 以下的有机化合物,但不包括甲烷	上海市生物制药、半导体行业排放标准 [15,16]	√			按物理特性定义,但排放管控的 VOCs 范围是基于测量方法,与定义不完全对应
	定义 11: 在 101 325 Pa 标准大气压下,任何沸点低于或等于 250℃ 的有机化合物	广东省汽车涂装、家具、印刷、制鞋行业排放标准 [17~20]	√			按物理特性定义,但排放管控的 VOCs 范围是基于测量方法,与定义不完全对应

量确定 VOCs 排放在美国涉及石化、化工等行业的排放标准中大量使用,也是目前我国排放标准的主要控制方式. 第三个层次是基于特定方法核算确定的有机物. 美国几乎所有涉及涂装的排放标准中都使用了“kg·L⁻¹,以 VOCs/固体涂料计”指标(如家具涂装、汽车涂装、胶带涂装、家电涂装、金属卷材涂装、饮料罐涂装等^[22~27]),需要核算涂料、油墨、胶粘剂、稀释剂中使用的 VOCs 的量,减去回

收或处理掉的 VOCs 量,即为 VOCs 排放量。美国为此配套了 Method 24 用于确定涂料中的 VOCs 含量。这种 VOCs 核算方法在我国排放标准中将会得到越来越多的应用,国家正在制订的涂装、印刷类标准都将采取这种控制方式。事实上,北京、广东等地方先期制定的 VOCs 排放标准中已经在使用了,如汽车涂装都采用了“单位涂装面积 VOCs 排放量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)”指标^[12,17]。欧盟在《工业排放指令》附录中也给出了明确的 VOCs 排放量核算公式和方法。

由此可见,美国排放控制中的 VOCs 定义(定义 2)既重点突出,关注了 VOCs 的主要环境效应(光化学反应性),又兼顾排放控制的可操作性(通过监测或核算确定,管控范围不受 VOCs 反应活性的局限),非常适合作为排放标准的定义。欧盟以及我国现有的定义(定义 4、定义 8、定义 9),虽然也有类似表述,“特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物”或者“以气态分子的形态排放到空气中的所有有机化合物”可以涵盖 VOCs 监测、VOCs 排放量核算等不同情况,但毕竟不如美国定义直观具体、易于理解、方便操作。

应该注意,有些仅仅按照物理特性对 VOCs 进行定义,如定义 5(欧盟涂料指令)、定义 10(上海地方标准)、定义 11(广东地方标准),这对于工业生产部门对产品进行描述或检测是合适的,应用到环境保护工作中就存在很大问题,它既没有抓住环保工作重点,也不便于操作。在上海和广东的地方排放标准中,管控的 VOCs 范围实际上是基于标准规定的测量方法,与沸点、蒸气压等的规定不完全对应,因此这种定义方式不适合作为排放标准中的 VOCs 定义。

1.3 关于 VOCs 定义的建议

综上所述,用于环境法律或者空气质量管理,定义要宏观一些,重点关注 VOCs 的健康和环境效应,关注大尺度的环境问题(臭氧污染、灰霾污染),此时可定义为:VOCs 是指参与大气光化学反应的有机化合物。这样就抓住了 VOCs 污染防治的重点。美国、欧盟、日本的定义(定义 1、定义 3、定义 6)很类似,也说明这种定义方式是恰当的。

排放控制中的 VOCs 定义,则要求能够指导实际应用,因此在遵循 VOCs 宏观定义的基础上,需从排放控制的可操作性层面增加更具体的表述,可参考美国定义(定义 2),定义为:VOCs 是指参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据规定的方法

测量或核算确定的有机化合物。这种定义方式很全面,能够覆盖各行业管控的特征污染物(包括一些不具有反应活性的物质,如干洗业四氯乙烯),也体现出排放标准管控方式的特点(测量排气筒浓度、厂界浓度或设备泄漏浓度,核算单位产品或单位涂装面积 VOCs 排放量),这样排放标准的特征就通过 VOCs 定义明显表征出来了。

2 VOCs 的控制指标

2.1 各国采用的 VOCs 控制指标

美国分行业制订了很多新固定源标准(NSPS),虽然涉及的行业广泛,排放特征各有不同,但从 VOCs 控制指标看,主要有 4 种类型,见表 2。除控制指标外,美国排放标准中还有大量关于设计、设备、工艺操作或运行的技术规定,有时甚至成为标准的主体内容,如关于储罐、废水系统的挥发性有机物排放标准。

欧盟工业排放指令(2010/75/EU)中规定了 20 种有机溶剂使用装置和活动的 VOCs 排放限值,分有组织排放(控制排气中有机物浓度,以 C 计)、无组织排放(控制 VOCs 逸散率,按溶剂使用量的百分比表示)和总量排放($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, VOCs 排放量与溶剂使用量的比值;或者 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, VOCs 排放量与涂装面积的比值)3 类指标进行控制。有组织排放采用的是监测的方法;无组织排放和总量排放采用的是物料衡算的方法。涂料指令(2004/42/CE)则从产品源头规定了建筑涂料、汽车涂料中的 VOCs 含量($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),它与工业排放指令配合使用,实现了“一头一尾、双管齐下”的 VOCs 排放管理。

根据日本《大气污染防治法》以及配套的施行令(政令)、施行规则(省令)和 VOCs 测定方法(环境省公告),日本对 6 类重点源(化学品制造、涂装、工业清洗、粘接、印刷、VOCs 物质贮存)进行 VOCs 排放控制,测定排气中的有机物浓度(以 C 计),测量方法为非分散红外法(NDIR)或火焰离子化法(FID)。

我国涉及 VOCs 控制的国家及地方排放标准中,使用的控制指标较为繁杂,这与不同标准的控制思路、参考依据的国外标准等有关,见表 3,其中使用最多的是排放浓度、排放速率和厂界监控浓度这 3 项指标。在这些标准中,有对单项物质(如苯、甲醛、丙烯腈、DMF 等)提出的要求,也有对总有机物提出的要求。对总有机物的控制,以往我国主要采用“非甲烷总烃”(NMHC)进行控制,配套 HJ/T38

表 2 NSPS 标准中的 VOCs 控制指标
Table 2 Control indicators of VOCs in NSPS

类型	标准示例	VOC 控制指标	监测方法	说明
1	聚合物制造业挥发性有机物排放标准(DDD) ^[28] 合成有机化学工业空气氧化过程挥发性有机物排放标准(Ⅲ) ^[29] 合成有机化学工业蒸馏过程挥发性有机物排放标准(NNN) ^[30] 合成有机化学工业反应过程挥发性有机物排放标准(RRR) ^[31] 等	TOC 去除率 或 TOC 排放浓度	M18 采用“物质加和”方法确定 TOC 浓度(扣除甲烷、乙烷)	物料成分发生化学变化,需要确定其排放的主要成分并加以控制
2	金属家具表面涂装排放标准(EE) 汽车和轻型货车表面涂装排放标准(MM) 压敏胶带和标签表面涂装排放标准(RR) 大型器具(家电)表面涂装排放标准(SS) 金属卷材表面涂装排放标准(TT) 饮料罐表面涂装排放标准(WW)等	kg·L ⁻¹ ,以 VOCs/固体涂料计	M24 涂料、稀释剂等的 VOCs 含量分析 M25 测量排气中总气态有机物浓度,用于计算收集率、去除率	物料成分未发生化学变化,基于物料平衡,通过单位产品排放量进行控制
3	转轮凹版印刷排放标准(QQ) ^[32] 复合膜包装印刷排放标准(FF) ^[33] 磁带涂层排放标准(SSS) ^[34] 基材上聚合物涂层排放标准(VVV) ^[35] 等	VOCs 含量 VOCs 去除率	M24、M24A 涂料、油墨等的 VOCs 含量分析 M25、M25A 测量排气中总气态有机物浓度,用于计算去除率	物料成分未发生化学反应,若不能核定单位产品排放量,也可源头控制 VOCs 含量或规定处理装置 VOCs 去除率
4	合成有机化学工业挥发性有机物泄漏标准(VV) ^[36] 石油精炼厂挥发性有机物泄漏标准(GGG) ^[37] 天然气净化厂挥发性有机物泄漏标准(KKK) ^[38] 等	泄漏检测值	M21 VOCs 泄漏检测	控制设备与管线组件 VOCs 泄漏量

表 3 我国排放标准中使用的 VOCs 控制指标
Table 3 Control indicators of VOCs in national emission standards

标准名称	VOCs 控制指标		
	有组织排放	无组织排放	其他控制
大气污染物综合排放标准	排放浓度、排放速率	厂界监控浓度	—
恶臭污染物排放标准 ^[39]	排放速率	厂界监控浓度	—
饮食业油烟排放标准(试行) ^[40]	排放浓度、去除效率	—	—
储油库大气污染物排放标准 ^[41]	—	—	储罐密封方式、油气回收系统
汽油运输大气污染物排放标准 ^[42]	排放浓度、油气处理效率	泄漏检测	密闭性、液阻、气液比等关于工艺设计、设备、运行参数的规定
加油站大气污染物排放标准 ^[43]	—	—	—
合成革与人造革工业污染物排放标准	排放浓度	厂界监控浓度	—
橡胶制品工业污染物排放标准 ^[44]	排放浓度	厂界监控浓度	—
炼焦化学工业污染物排放标准 ^[45]	排放浓度	焦炉炉顶、厂界监控浓度	—
轧钢工业大气污染物排放标准 ^[46]	排放浓度	无组织排放浓度 (生产厂房门窗、屋顶、气楼等排放口处)	—
北京市大气污染物综合排放标准	排放浓度、排放速率、处理效率	厂界监控浓度	VOCs 排放总量 (汽车涂装、干洗)
北京市炼油与石油化学工业大气污染物排放标准	排放浓度	泄漏检测 储罐罐顶及废水液面 VOCs 浓度检测 厂界监控浓度	工艺设计、设备要求
北京市铸锻工业大气污染物排放标准 ^[47]	排放浓度、排放速率	无组织排放浓度 (厂界、车间或露天作业场所周边、车间内部)	—
北京市防水卷材行业大气污染物排放标准 ^[48]	排放浓度、排放速率 沥青烟总量排放限值	无组织排放浓度 (厂界、车间周边及内部)	—
天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准	排放浓度、排放速率	泄漏检测 储罐罐顶及废水液面 VOCs 浓度检测 厂界监控浓度	汽车涂装 VOCs 总排放量

续表 3

标准名称	VOCs 控制指标		
	有组织排放	无组织排放	其他控制
上海市生物制药行业污染物排放标准	排放浓度、排放速率、处理效率	厂界监控浓度	—
上海市半导体行业污染物排放标准	排放浓度、排放速率、处理效率	—	—
广东省家具制造行业挥发性有机化合物排放标准	排放浓度、排放速率	厂界监控浓度	—
广东省制鞋行业挥发性有机化合物排放标准	排放浓度、排放速率	厂界监控浓度	油墨 VOCs 含量
广东省印刷行业挥发性有机化合物排放标准	排放浓度、排放速率	厂界监控浓度	油墨 VOCs 含量
广东省表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准	排放浓度、排放速率、处理效率	厂界监控浓度	汽车涂装 VOCs 总排放量

的监测方法;但最近发布的合成革标准,以及天津地方标准,参考美国 Method 18,提出了 VOCs 总排放量控制,需要确定废气中主要有机物成分并加以定量,用“物质加和”的方法确定 VOCs 总排放量。

2.2 对 VOCs 控制指标的分析^[49,50]

从各国使用的 VOCs 控制指标看,涵盖了从生

产源头(涂料、油墨等 VOCs 含量限制)、工艺过程(工艺设计、设备、运行操作要求)到末端排放(有组织排放、无组织排放)、总量控制的全过程、全方位管理。相比而言,我国排放标准还主要是采取末端排放控制方式,以制订排放限值为主,这从我国对有组织排放、无组织排放规定了大量控制指标就可以看出,见表 4。

表 4 典型国家或地区 VOCs 控制指标汇总

Table 4 Control indicators of VOCs in typical countries or regions

国别	源头控制	工艺过程	末端排放		总量控制
			有组织排放	无组织排放	
美国	VOCs 含量	设计、设备、运行操作要求	排放浓度 $\times 10^{-6}$ 去除率/%	泄漏检测 $\times 10^{-6}$	$\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$,以 VOCs/固体涂料计
欧盟	VOCs 含量	—	排放浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	VOC 逸散率/%	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以 VOCs/溶剂计 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,以 VOCs/涂装面积计
日本	—	—	排放浓度 $\times 10^{-6}$	—	—
我国	个别标准涉及 VOCs 含量限制	个别标准涉及工艺设备要求	排放浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 排放速率/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 处理效率/%	厂界监控浓度 泄漏检测 储罐罐顶及废水液面 VOCs 浓度检测 无组织排放浓度(焦炉炉顶、车间门窗或周边等处)	个别标准采用了 总量控制指标

从生产源头对 VOCs 含量进行控制,具有两方面的优势。首先,除工业源外,现实生活中还存在着建筑与市政工程、消费类产品(化妆品、空气清新剂等)等大量民用 VOCs 排放源,不同于工业源的末端排放管控方式,对这些民用源必须采取另外的 VOCs 控制路线,即保证产品本身是清洁的、环境友好的,才能降低它们的 VOCs 排放量。其次,对某些工业源(如涂装、印刷、胶粘剂使用等)如果从原材料本身降低 VOCs 含量,实现清洁生产,有助于行业 VOCs 排放控制目标的实现,特别是在某些行业,提出排放控制指标(有组织排放、无组织排放)可操作性差,这时规定原材料 VOCs 含量是很好的选择,当然这需要根据行业具体情况而定。

从 VOCs 控制的角度对工艺过程(设计、设备、工艺操作或运行维护等)提出要求,一般是作为规定排放限值不可行条件下的一种替代选择,由于环境管理难度大,应用受到很大限制。国外对 VOCs 储罐、装载设施、含 VOCs 废水的收集与处理系统、密闭排气系统等提出了很多这样的要求,我国一些标准也引入了这样的控制思路,例如油品储运销系列排放标准,对储罐、收发油设施、油罐车密闭性、加油站油气回收系统的液阻、气液比、管线坡度等工艺设计、设备、运行参数就提出了详尽的规定,是标准的主体内容。从这个意义上讲,排放标准不可单纯理解为限值标准,也包括任何为有效控制污染所做的技术性、管理性规定,在这方面美国和欧

盟有很好的经验,这在 VOCs 无组织逸散控制中尤其重要。

对 VOCs 的末端排放进行控制是最普遍的控制方式,包括有组织排放、无组织排放两种,采用的控制指标各不相同。有组织排放通常采用排放浓度、去除率指标进行控制,我国排放标准还在此基础上普遍增加了排放速率指标。排放浓度指标的最大优势在于监测和达标评定都很容易,因此成为各国排放标准的首选指标,但缺陷也很明显,就是存在着稀释达标的可能,一般通过规定基准排气量、烟气含氧量加以避免。污染物去除率指标(有时又称削减率、处理效率、净化效率)实质是要求安装污染治理设备并达到一定的性能要求,但不利于污染物的源头削减,也增加了监测负担。由于去除率和废气初始浓度有关,一般排放浓度与去除率两者规定一项即可,排放浓度用于污染物排放较为连续稳定的情况,如果受工艺限制(周期性生产、车间通风等)或原料品质变异影响,造成排放浓度波动较大,则倾向采用去除率指标。在美国一些排放标准中,两者同时规定,则两者是“或”的关系。北京市大气综合标准,以及上海市一些标准,要求 VOCs 排放量大于某一阈值时安装净化设施,达到一定的去除率要求。

排放速率是与空气质量挂钩的一项指标,国外很少在排放标准中使用,主要用于烟囱设计。其理论依据是基于大气扩散原理,由污染物环境允许浓度(环境质量标准),考虑适当的气象扩散条件,反推一定高度排气筒在单位时间内允许的污染物排放量。由于是以单根排气筒(有时为等效排气筒或单独企业)为考核对象,仅适用于一个区域内排污设施较少的情况,不能解决区域多污染源共同影响问题。该指标在应用中发生了一些偏差,在我国个别地方标准中规定的排放速率不再与排气筒高度挂钩,统一为一个固定限值,这对小规模生产装置起不到控制作用,反而限制了大企业、大型装置的生产规模。

无组织排放较为普遍是 VOCs 排放源的特点,有时甚至成为主要的排放方式,因此各国都非常重视对 VOCs 无组织排放的控制,采取了很多办法。例如美国强调对工艺设备(设备和管线组件、储罐、装载设施、废水收集处理系统等)进行管理,欧盟重视对排放总量进行核算,我国侧重对厂界浓度进行监控。对工艺设备进行管理,目前普遍开展了设备与管线组件泄漏检测,通过便携式 VOCs 检测仪器对泄漏源进行定期检测、及时修复,取得了很好效

果;对储罐、装载设施、废水收集处理系统等其他工艺设备,主要是提出工艺技术、设备性能要求。欧盟对有机溶剂使用行业提出了 VOCs 逸散率指标,它是基于物质平衡的方法计算 VOCs 逸散排放量,以及占溶剂使用量的比例。这是因为作为溶剂,VOCs 在生产过程中不会发生化学改变,很适合进行物料衡算。目前欧盟通过溶剂管理计划(solvent management plan)在众多行业推行这套管理方法。

我国也很重视无组织排放控制,提出的控制指标更多,也很有创造性,但都集中在对最终效果的评定上。如厂界监控浓度指标,要求在企业边界处 VOCs 及其他污染物浓度达到或接近空气质量的要求,由于受气象条件、周边污染源干扰等因素影响,控制的有效性存在问题。在一些行业排放标准中,还根据各自特点,要求监测某些有代表性地点(如焦炉炉顶、储罐罐顶、废水液面上方 10 cm、车间门窗或周边等处)的污染物浓度,来表征对无组织排放的综合控制效果。监测厂界或代表点 VOCs 浓度不同的工艺阶段、气象条件、点位选择等,会造成监测数据的变异性较大,影响达标评定,有时甚至产生执法纠纷。

总量控制指标用单位产品(原料、溶剂使用量)或单位涂装面积的 VOCs 排放量表示,具有两个突出特点:一是它的综合性,将有组织排放、无组织排放纳入一个指标进行考核,表示的是总排放量,综合反映了从生产原料、工艺过程到末端排放的整体的 VOCs 控制效果,增加了企业在达标技术路线选择上的灵活性。二是它的公平性,企业生产相同或相似的产品,创造相同的社会价值,承担的环境成本就应该相同,即单位产品或单位涂装面积允许的污染物排放量相同。但该指标涉及到产品的计量,对很多排污企业、监测执法部门来说实施存在难度(产量的统计和计量较为困难,考核周期长)。

2.3 建立严密的 VOCs 控制指标体系

不同的控制指标反映了不同的污染控制思路,每项指标既具有自身的特点、优势,也都存在一定的局限性,应根据行业生产工艺特点、VOCs 排放方式、可能采取的控制措施等,选择既能有效控制污染、又便于监督执法的指标或指标组合,建立起严密的 VOCs 控制指标体系。鉴于 VOCs 的特殊性,在筛选确定适用于某个行业的 VOCs 控制指标时,需重点回答两个问题。

问题一:VOCs 排放源类型多样、数量众多,如何有效控制?

除大家熟悉的车间或生产设施排气筒排放外, 由于 VOCs 的易挥发特性, 大多数行业以无组织排放为主. 这一方面对于有条件的, 可通过设置有效的密闭通风系统, 将无组织逸散转变为有组织排放加以控制; 另一方面需要转变传统的偏好于末端排放的控制方法, 将其延伸到对使用的原材料、工艺设备进行管理, 如低 VOCs 含量的有机溶剂、储罐密封方式要求、设备泄漏检测与修复等, 实现全过程控制. 对于不同类型的排污设施和节点(如工艺排气, VOCs 物料的储存、转移与投加, 设备与管线组件泄漏, 废水液面挥发, 设备吹扫与清洗等), 采用的控制方式和控制指标各不相同, 需要有针对性的选择.

问题二: VOCs 物质种类繁多, 具有不同的健康与环境效应, 如何有效控制?

一些 VOCs 物质具有毒性、致癌性, 或者具有

特殊异味, 而作为整体则是形成光化学烟雾、灰霾的前体物. 根据国外成熟管理经验, 对于高毒害 VOCs 物质, 如苯、氯乙烯等, 需要针对单项污染物, 制订严格的排放限值, 其它 VOCs 物质, 则可用综合性项目(如 TOC、NMHC、臭气浓度)进行控制. 这是因为, 除高毒害的 VOCs 物质需要有健康危害上的特殊考虑外, 对所有 VOCs 物种都进行监测定量既不可行(时间及成本代价太大)也不必要, 因此从提高污染控制效率、解决灰霾等大尺度环境问题、监测简便易行等角度, 管理部门更偏爱综合性项目, 希望用最简单有效的方式对 VOCs 进行全面控制.

不同的控制途径, 应用不同的控制指标, 形成的 VOCs 控制指标体系见表 5(共计 10 项指标). 应注意, 这些指标不会在某一排放标准中同时出现, 要根据行业具体情况, 选择最有效的控制方式和指标.

表 5 VOCs 控制指标体系
Table 5 Control indicators of VOCs

控制途径	控制指标	监测或考核方法
原辅材料控制	涂料、油墨、胶粘剂等 VOCs 含量	监测涂料、油墨、胶粘剂中的 VOCs 含量; 或核查产品配方
工艺过程控制	工艺设计、设备、运行操作要求	工艺设计文件; 设备性能检测(如气密性); 运行参数记录; 操作规程
有组织排放	排放浓度(高毒害物质 + 综合项目)	监测污染物(或综合项目)的排放浓度, 应注意防止稀释达标
	VOCs 去除率	监测处理装置进、出口 VOCs 浓度(一般用简单的 NMHC 表示)
	排放速率(高毒害物质 + 综合项目)	监测单位时间排气量, 以及污染物(或综合项目)的排放浓度
末端排放控制	泄漏检测值	监测泄漏点的 VOCs 响应值(基于 PID、FID、红外检测器等)
	代表点(储罐罐顶、废水液面、车间门窗等处)无组织排放浓度	监测代表点的 VOCs 响应值(基于 PID、FID、红外检测器等)
	厂界监控浓度(高毒害物质 + 综合项目)	监测厂界环境空气中污染物(或综合项目)的浓度
	VOCs 逸散率	物料衡算法, 适用于 VOCs 不发生化学变化的工艺过程
排放总量控制	单位产品(原材料) VOCs 排放量	物料衡算法, 适用于 VOCs 不发生化学变化的工艺过程

2.4 配套适用的 VOCs 监测与核算方法

排放标准提出的控制指标及其限值水平应能通过技术或管理手段加以测量、核查和确认, 这是达标评定的基本要求. 对各项 VOCs 控制指标, 应建立起统一、规范的 VOCs 监测、核算方法, 保证数据的代表性、可比性.

如果排放标准中采用了 VOCs 含量指标、VOCs 逸散率指标, 或单位产品(原材料) VOCs 排放量指标, 就需要对原辅材料(涂料、油墨、胶粘剂等)中

的 VOCs 含量进行监测, 或核查产品配方. 美国环保局专门配套制订了 Method 24、24A 两个测量方法标准, 用于测量涂料、油墨中的 VOCs 含量. 在我国环保部门可采用工业部门建立的产品中 VOCs 含量测定标准, 但环保监测实验室应具备相应检测能力.

排放标准提出的工艺设计、设备、运行操作要求, 对环保部门的检查执法提出了挑战, 但有时这些技术或管理规定又是必不可少的, 特别是对于 VOCs

控制而言,很多时候制订排放限值不可行或可操作性很差(如对挥发性有机液体储罐及装载、运输设施的管理)。环保管理部门要提高业务水平,积极适应这种新的、精细化的管理要求。可采取检查工艺设计文件、运行参数记录和操作规程,检测设备性能(如密封性能)等方式证实达到了标准要求。排污企业应提高规范化运行与操作的自觉性,做好相应记录。

对排气筒监测排放浓度、排放速率或 VOCs 去除率三项指标,需要按照监测规范和测量方法的要求,采样、测量单项 VOCs 物质或综合项目的浓度、烟气量、含氧量、含湿量等参数。VOCs 综合项目反映了总 VOCs 或总有机物的排放水平,具有污染控制效率高的特点,是各国建立测量方法的首选。从方法原理上讲,又有“物质加和”方法(如美国 TOC 项目,需要确定废气中主要有机物成分并加以定量,合计得到总 VOCs 浓度)和“综合响应”方法(如我国 NMHC 项目,是用基准化合物进行标定,检测器对进样中所有有机物的综合响应值)之分。对于前者,以美国 Method 18 为代表,我国尚未建立国家统一的排放监测方法;对于后者,美国 Method 25 和我国 HJ/T 38 以及欧盟、日本的方法基本相同。应注意,在我国 HJ/T 38 中,非甲烷总烃(NMHC)是指在标准规定的条件下,氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷外碳氢化合物的总量,以碳计。由于是混合进样,只出一个色谱峰,是对所有有机物的综合响应,与化学界对“烃”(仅有碳氢两种元素组成的有机物)的界定不同,使用中经常造成混乱,建议今后明确为“非甲烷气态有机化合物”^[51]。另外,如果采用 VOCs 去除率指标,由于反映的是处理装置进、出口的变化,普遍采用简单的 NMHC 监测来代表。

在无组织排放控制中应用最广的是泄漏检测,美国 Method 21 泄漏检测方法被世界各国普遍采用,我国参考该方法建立了 HJ 733《泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则》^[52],除了泄漏源监测外,还增加了敞开液面源的监测要求,这是我们的特色。对于我国特有的代表点(储罐罐顶、废水液面、车间门窗等处)无组织排放浓度监测,则可使用与泄漏检测相同性能的检测器(如 PID、FID、红外检测器等),监测代表性地点的 VOCs 浓度。泄漏检测和代表点无组织排放浓度监测,与 HJ/T38 类似,都是对 VOCs 物质的综合响应值。厂界监控浓度指标,根据不同排放标准要求,监测的可能是单项 VOCs 物质,也可能是综合项目(TOC、

NMHC、臭气浓度等),采用的是环境空气的采样和测量方法。

与前述指标主要基于监测进行达标评定不同,VOCs 逸散率指标和总量控制指标(单位产品 VOCs 排放量)主要是基于物料衡算的方法。在涂装、印刷、粘结、清洗等有机溶剂使用行业,VOCs 不发生化学变化,非常适合进行物料衡算,即使用的 VOCs(一般按产品配方核定),扣除回收装置回收的 VOCs、净化设备破坏的 VOCs、产品中固有的以及存在于废物中的 VOCs,其他都将排放到大气中(包括残留于皮革、家具等产品中的 VOCs 的缓慢释放)。据此可计算出 VOCs 逸散率和单位产品(或单位涂装面积) VOCs 排放量。当然核算过程也需要进行必要的监测,主要是为了确定 VOCs 收集率和处理率,监测收集、处理装置进、出口 NMHC 即可。美国排放标准以及欧盟工业排放指令中都有详细的核算方法,我国应参考建立类似的 VOCs 排放量核算方法,这是执行排放标准、开展排污收费等工作的基础。

3 结论与建议

(1)“空气质量管理”与“污染源排放管理”关注的问题有所不同,相应的 VOCs 定义也应有所区别。用于空气质量管理或环境保护法律等宏观层面,重点关注臭氧、灰霾等大尺度环境问题,定义为:VOCs 是指参与大气光化学反应的有机化合物,这样就抓住了 VOCs 污染防治的重点。如仅从物理特性(蒸气压、沸点)角度定义,一方面没有契合环保工作,另一方面也不便于实际应用(管控的 VOCs 范围基于标准规定的测量方法,与沸点、蒸气压并不完全对应)。

(2)污染源排放管理中的 VOCs 定义,应在遵循 VOCs 宏观定义的基础上,从提高排放控制的可操作性层面增加更具体的表述,定义为:VOCs 是指参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。这种定义管控的 VOCs 物质全面(如光化学反应活性低,但毒性较强或有异味的 VOCs,它们可能是某些行业需要控制的特征污染物),也表征了排放标准的特征(通过监测方法或核算方法进行达标评定)。

(3)从生产源头、工艺过程、末端排放(有组织、无组织)、总量控制等不同控制途径,建立的 VOCs 控制指标体系由 10 项具体指标构成。在制订某行业 VOCs 排放标准时,应根据行业生产工艺特

点、VOCs 排放方式、可能采取的控制措施等,从中选择最有效的控制方式和指标(或指标组合)。

(4) 由于 VOCs 的易挥发特性,应特别重视对无组织排放的控制,可能需要延伸到对原材料、工艺设备进行控制,这对环境管理提出了挑战。由于 VOCs 物质种类繁多,从提高污染控制效率、解决灰霾等大尺度环境问题、监测简便易行等角度,应重视 VOCs 综合控制项目(TOC、NMHC、臭气浓度等),同时对高毒性、致癌性、刺激性的 VOCs 物质,还需要针对单项污染物提出严格排放控制要求。

(5) 对应各种 VOCs 控制指标,应配套适用的监测与核算方法。当前需要重点增补基于“物质加和”的总有机物(或总 VOCs)测量方法,以及基于物料衡算的 VOCs 总量核算方法。除现场采样、实验室分析的经典手工监测方法外,应加强对现场便携监测、连续在线监测等 VOCs 监测方法和设备的研发,采用先进监控技术手段,提高 VOCs 控制的有效性。

参考文献:

- [1] 江梅,张国宁,邹兰,等. 挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4751-4755.
- [2] 郑玫,闫才青,李小滢,等. 二次有机气溶胶估算方法研究进展[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 555-564.
- [3] HJ/T 38-1999, 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S].
- [4] GB/T 18883-2002, 室内空气质量标准[S].
- [5] 40 CFR Part 50, National primary and secondary ambient air quality standards[S].
- [6] 40 CFR Part 60, Standards of performance for new stationary sources (NSPS) [S].
- [7] Directive 2001/81/EC, National emission ceilings for certain atmospheric pollutants[S].
- [8] Directive 2010/75/EU, Industrial emissions directive[S].
- [9] Directive 2004/42/CE, Limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC [S].
- [10] 日本环境省. VOCの排出規制制度(関係法令等) [EB/OL]. <http://www.env.go.jp/air/osen/voc/seido.html>. 2015-01-26.
- [11] GB 21902-2008, 合成革与人造革工业污染物排放标准[S].
- [12] DB 11/501-2007, 大气污染物综合排放标准[S].
- [13] DB 11/447-2007, 炼油与石油化学工业大气污染物排放标准[S].
- [14] DB 12/524-2014, 工业企业挥发性有机物排放控制标准[S].
- [15] DB 31/373-2010, 生物制药行业污染物排放标准[S].
- [16] DB 31/374-2006, 半导体行业污染物排放标准[S].
- [17] DB 44/816-2010, 表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准[S].
- [18] DB 44/814-2010, 家具制造行业挥发性有机化合物排放标准[S].
- [19] DB 44/815-2010, 印刷行业挥发性有机化合物排放标准[S].
- [20] DB 44/817-2010, 制鞋行业挥发性有机化合物排放标准[S].
- [21] 陈家桂,张卿川,范丽虹. 美国固定源废气排放物 VOCs 的监测方法与启示[A]. 见: 2011 中国环境科学学会学术年会论文集[C]. 2011. 3225-3230.
- [22] 40 CFR Part 60 Subpart EE, Standards of performance for surface coating of metal furniture[S].
- [23] 40 CFR Part 60 Subpart MM, Standards of performance for automobile and light duty truck surface coating operations [S].
- [24] 40 CFR Part 60 Subpart RR, Standards of performance for pressure sensitive tape and label surface coating operations [S].
- [25] 40 CFR Part 60 Subpart SS, Standards of performance for industrial surface coating: large appliances [S].
- [26] 40 CFR Part 60 Subpart TT, Standards of performance for metal coil surface coating [S].
- [27] 40 CFR Part 60 Subpart WW, Standards of performance for the beverage can surface coating industry [S].
- [28] 40 CFR Part 60 Subpart DDD, Standards of performance for volatile organic compound (VOC) emissions from the polymer manufacturing industry [S].
- [29] 40 CFR Part 60 Subpart III, Standards of performance for volatile organic compound (VOC) emissions from the synthetic organic chemical manufacturing industry (SOCMI) air oxidation unit processes [S].
- [30] 40 CFR Part 60 Subpart NNN, Standards of performance for volatile organic compound (VOC) emissions from the synthetic organic chemical manufacturing industry (SOCMI) distillation operations [S].
- [31] 40 CFR Part 60 Subpart RRR, Standards of performance for volatile organic compound emissions from synthetic organic chemical manufacturing industry (SOCMI) reactor processes [S].
- [32] 40 CFR Part 60 Subpart QQ, Standards of performance for the graphic arts industry: publication rotogravure printing[S].
- [33] 40 CFR Part 60 Subpart FFF, Standards of performance for flexible vinyl and urethane coating and printing [S].
- [34] 40 CFR Part 60 Subpart SSS, Standards of performance for magnetic tape coating facilities [S].
- [35] 40 CFR Part 60 Subpart VVV, Standards of performance for polymeric coating of supporting substrates facilities[S].
- [36] 40 CFR Part 60 Subpart VV, Standards of performance for equipment Leaks of VOC in the synthetic organic chemicals manufacturing industry for which construction, reconstruction, or modification commenced after January 5, 1981, and on or before November 7, 2006 [S].
- [37] 40 CFR Part 60 Subpart GGG, Standards of performance for equipment leaks of VOC in petroleum refineries for which

- construction , reconstruction , or modification commenced after January 4 , 1983 , And on or before November 7 , 2006 [S].
- [38] 40 CFR Part 60 Subpart KKK , Standards of performance for equipment leaks of VOC from onshore natural gas processing plants [S].
- [39] GB 14554-93 , 恶臭污染物排放标准 [S].
- [40] GB 18483-2001 , 饮食业油烟排放标准 [S].
- [41] GB 20950-2007 , 储油库大气污染物排放标准 [S].
- [42] GB 20951-2007 , 汽油运输大气污染物排放标准 [S].
- [43] GB 20952-2007 , 加油站大气污染物排放标准 [S].
- [44] GB 27632-2011 , 橡胶制品工业污染物排放标准 [S].
- [45] GB 17671-2012 , 炼焦化学工业污染物排放标准 [S].
- [46] GB 28665-2012 , 轧钢工业大气污染物排放标准 [S].
- [47] DB 11/914-2012 , 铸锻工业大气污染物排放标准 [S].
- [48] DB 11/1055-2013 , 防水卷材行业大气污染物排放标准 [S].
- [49] 江梅,张国宁,魏玉霞,等. 工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究[J]. 环境科学, 2011 , 32(12) : 3487-3490.
- [50] 江梅,张国宁,任春,等. 挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究[J]. 环境科学, 2013 , 34(12) : 4747-4750.
- [51] 陈军,乐小亮,何娟. 非甲烷总烃测定中若干问题的研究[J]. 中国环境监测, 2013 , 29(5) : 129-131.
- [52] HJ 733-2014 , 泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则 [S].