

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

序	郝郑平(4503)
南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征	安俊琳,朱彬,李用宇(4504)
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析	翟增秀,邹克华,李伟芳,王亘,翟友存(4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析	杨辉,朱彬,高晋徽,李用宇,夏丽(4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算	崔虎雄(4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响	韩丽,王幸锐,何敏,郭卫广(4535)
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策	黄碧捷(4543)
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究	段菁春,彭艳春,谭吉华,郝吉明,柴发合(4552)
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价	李雷,李红,王学中,张新民,温冲(4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估	张银,王秀艳,高爽(4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物(VOCs)排放特征研究	王浙明,徐志荣,叶红玉,许明珠,王晓星(4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险	谭冰,王铁宇,庞博,朱朝云,王道涵,吕永龙(4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物(VOCs)排放特征	崔如,马永亮(4585)
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价	曾培源,李建军,廖东奇,涂翔,许玫英,孙国萍(4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价	陈小开,程赫明,罗会龙(4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究	何万清,聂磊,田刚,李靖,邵霞,王敏燕(4605)
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价	房增强,甘平,杨乐,戴子瑜,祁世鸿,贾建丽,何绪文(4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征	甘平,杨乐巍,房增强,郭淑倩,于妍,贾建丽(4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究	杜平,王世杰,赵欢欢,伍斌,韩春媚,房吉敦,李慧颖,细见正明,李发生(4627)
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响	胡林,邱兆富,何龙,窦颖,吕树光,隋倩,林匡飞(4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律	陈锡超,罗茜,陈虎,魏孜,王子健,许科文(4642)
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价	陈峰,徐建芬,唐访良,张明,阮东德(4649)
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性	郭斌,律国黎,任爱玲,杜昭,邢志贤,韩鹏,高博,刘淑娅(4654)
新型生物滴滤填料性能评价	梅瑜,成卓韦,王家德,活泼(4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究	张超,赵梦升,张丽丽,陈建孟(4669)
BF 和 BTf 工艺去除 DCM 性能比较	潘维龙,於建明,成卓韦,蔡文吉(4675)
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究	王家德,郑亮巍,朱润晔,俞云锋(4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究	朱润晔,郑亮巍,毛玉波,王家德(4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究	蔡道飞,黄维秋,王丹莉,张琳,杨光(4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙炔废气的研究	沙昊雷,杨国靖,夏静芬(4701)
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究	杜娟,栾志强,解强,叶平伟,李凯,王喜芹(4706)
内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析	吴宏章,黄维秋,杨光,赵晨露,王英霞,蔡道飞(4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究	李靖,王敏燕,张健,何万清,聂磊,邵霞(4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学	陈长伟,于艳科,陈进生,何焜(4724)
KrBr ⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体	赵洁,刘玉海,韦连梅,叶招莲,张善端(4734)
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究	颜鲁春,刘杰民,付慧婷,孙媛,林文辉(4743)
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	江梅,张国宁,任春,邹兰,魏玉霞(4747)
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善	江梅,张国宁,邹兰,魏玉霞,张明慧(4751)
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究	王铁宇,李奇锋,吕永龙(4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究	王强,周刚,钟琪,赵金宝,杨凯(4764)
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估	牟桂芹,隋立华,郭亚逢,马传军,杨文玉,高阳(4771)
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展	谢军飞,李延明(4779)
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究	刘昌新,王宇飞,郝郑平,王铮(4787)
《环境科学》第34卷(2013年)总目录	(4792)
《环境科学》征订启事(4717) 《环境科学》征稿简则(4742) 信息(4528, 4626, 4693, 4700)	

废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物 (VOCs) 排放特征研究

王浙明¹, 徐志荣^{1*}, 叶红玉¹, 许明珠¹, 王晓星²

(1. 浙江省环境保护科学设计研究院, 杭州 310007; 2. 杭州环保科技咨询有限公司, 杭州 310003)

摘要:以浙江省湖州某镇的废旧有机玻璃裂解再生行业污染整治为例,通过选取 4 家具有代表性的废旧有机玻璃裂解再生企业,对其整治后排放的工艺废气和厂界空气中特征污染物浓度进行监测,分析其与国内外现有标准限值的符合性,并评估其厂界特征污染物产生的人体健康风险,为建立该行业地方污染物排放标准提供依据。结果表明,废旧有机玻璃再生行业排放废气成分主要为甲醇和甲基丙烯酸甲酯,且后者存在超标的情况;虽然厂界空气中的臭气浓度基本超过了现行的国家标准,但其特征污染物基本不会对人体健康产生较大的危害。另外,根据现有企业的实际情况,以较先进治理技术为依据,并参考国内外相关标准的基础上,建议该行业地方标准中甲醇、甲基丙烯酸甲酯及臭气浓度指标现有/新建(无组织)限值分别为 45/30(0.5) $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、30/25(0.5) $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 1 000/800(20)。

关键词:废旧有机玻璃再生利用;挥发性有机物;甲基丙烯酸甲酯;臭气浓度;排放特征;甲醇

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4571-06

Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry

WANG Zhe-ming¹, XU Zhi-rong¹, YE Hong-yu¹, XU Ming-zhu¹, WANG Xiao-xing²

(1. Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China; 2. Hangzhou Huanbao Keji CO., Ltd., Hangzhou 310003, China)

Abstract: In the present study, the main source and characteristics of volatile organic compounds (VOCs) released from recycled waste polymethyl methacrylate (PMMA) in Zhejiang province was analyzed quantitatively and qualitatively. Based on those results, the internationally recognized evaluation model of health risk assessment was adopted in the preliminary assessment of the health risk of those VOCs. The results showed that methanol (MeOH) and methyl methacrylate (MMA) were the main pollutants. Emission from part of enterprises exceeded the national standards in MeOH and MMA, especially for fugitive emissions of odor concentration. Moreover, health risk value of fugitive emissions was very low and did not cause harm to human health. Additionally, to better accelerate industrial upgrading and environment pollution treatment, the emission limits of MeOH, MMA and odor concentration were suggested and the values of existing/new (fugitive emission) limitations were 45/30(0.5) $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 30/25(0.5) $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, and 1 000/800(20), respectively.

Key words: waste polymethyl methacrylate recycling industry; volatile organic compounds (VOCs); methyl methacrylate (MMA); odor concentration; source profile; methanol

有机玻璃,化学学名为聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA),是通过甲基丙烯酸甲酯聚合而成的高透明、无定形的热塑性材料。其不仅因具有极好的透光性、良好的介电性、电绝缘性、耐热耐寒性、耐溶剂性等优点,而且具有易加工和后加工性能,可通过浇铸、注塑、挤出、热定型等方式加工成型。广泛地应用于汽车、医学、广告、航空、通讯及建筑等领域。

近几年,我国对 PMMA 的消费量逐年增加,已成为世界上最大的 PMMA 消费国。据统计,2010 年我国消耗初级形状的 PMMA 量为 40.1 万 t(其中 50% 以上从国外进口),预计到 2015 年需求量可高达 56.6 万 t^[1]。高消费量促使了我国废旧有机玻璃

裂解再生 PMMA 行业迅速发展。据不完全统计我国目前仍有约 500 余家的裂解生产 PMMA 的小私营或乡镇企业,分布在华东、华南、华北等地^[1]。这些企业生产经营粗放,清洁生产意识淡薄,工艺废气多数不经处理直接排放,造成周边环境急速恶化,严重影响企业周边的居民日常生活。

由于废旧有机玻璃裂解再生行业近些年才开始兴起,因此国内针对其工艺废气污染物排放、治理

收稿日期: 2013-01-09; 修订日期: 2013-03-06

基金项目: 浙江省科技计划项目(2008C13053); 环境保护公益性行业科研专项(201209052)

作者简介: 王浙明(1972~),男,高级工程师,主要研究方向为环境标准研究和制修订, E-mail: wzhem@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: zhirong_x@gmail.com

等的研究较少^[2~5],也无相应的行业污染物大气排放标准. 目前,该行业主要援用《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)和《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93). 随着企业的集聚、空气环境质量的日益恶化以及人民群众环保意识的逐渐增强,对该行业所排放废气引起恶臭、环境污染物问题的群众投诉、环境纠纷事件日益增多. 浙江湖州某镇的恶臭污染问题尤为突出,曾在2008年被浙江省政府列为11个省级督办的重点环境问题^[6]. 经过3a的努力整治,该镇废旧有机玻璃裂解废气排放量大幅减少,区域环境质量得到明显改善^[7]. 本研究在此基础上,以制订废旧有机玻璃裂解再生行业大气污染物排放地方标准为出发点,通过选取湖州某镇

上具有典型性的企业为对象,监测分析其所排放工艺废气(有组织源)和厂界周边空气(无组织源)中的特征污染物,分析特征污染物可能产生环境危害,并结合特征污染物国内外相关标准,以期为该行业相关标准、法律法规、政策的制订及今后环境监管、环境评价、污染防治等工作提供客观依据.

1 废旧有机玻璃再生行业工艺流程及排污节点

浙江省湖州某镇废旧有机玻璃再生行业主要包括裂解、精馏及制板三大工序. 其中裂解和精馏属于生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)工序,制板属于产品加工工序. 其整体生产工艺流程和排污节点如图1所示.

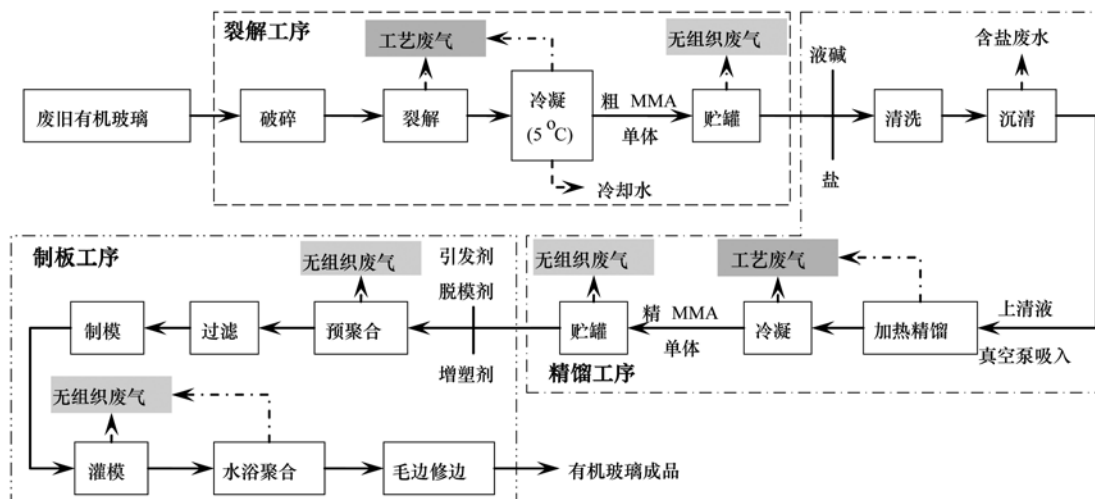


图1 废旧有机玻璃再生行业工艺流程及排污节点

Fig. 1 Production process and pollution discharge node in waste PMMA recycling industry

从图1中看出,废旧有机玻璃再生行业工艺废气来源于裂解、加热精馏、冷凝这3个生产过程. 其中裂解主要是裂解过程中产生的废气,冷凝主要是冷凝尾气,加热精馏主要是减压精馏时真空泵尾气. 这些废气的主要成分是MMA单体及温度过高时产生无规则断链后形成的副产物,如甲醇(MeOH)、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯(MA)等^[8,9]. 废气主要排放点为裂解炉投料口、冷凝器出口及真空泵. 另外,上述过程中易产生些无组织废气,如裂解出渣时由于裂解炉温度较高,出渣口有大量混合气体排出. 此外,整个生产过程中还有一些无组织废气排放,如贮罐、预聚合、灌模及水浴聚合等过程.

2 材料与方法

2.1 采样点位

采样区域设在行业集聚的湖州某镇,选取4家规模较大的废旧有机玻璃再生企业为研究对象,分别简称F、H、L、S企业. 4家企业中2家含制板工序,除F企业外其余企业排气筒高度均超过15m,其中L企业高于25m,表1为列举了各监测企业的相关信息. 生产工艺废气采样点设置在废气处理设施总排放口. 与此同时,在企业周边布置了3个点位监测企业厂界无组织废气排放情况,样品采集过程中制板工序正常运行. 基于前期的文献调研结果和环评监测数据,选定有机废气监测特征指标为甲醇、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯,综合指标为臭气浓度,特征指标相关物化性质如表2所示.

2.2 样品采集及分析方法

于2010年10月(温度22~26℃)对4家废旧有机玻璃裂解再生企业进行样品采集. 采集一个生产周期,周期内采样3次. 其中,甲醇通过吸收液采

表 1 监测企业基本情况

Table 1 Description of the sampling sources				
企业名称	生产工艺	生产规模 /t·a ⁻¹	废气污染物产生量 /t·a ⁻¹	废气污染治理措施
F 企业	裂解、精馏工序	粗 MMA:3 000	198.3	针对裂解和精馏工序,企业主要采用冷凝与焚烧 废气处理工艺 ^[5] ,其主要工艺流程如下。 裂解工序: 裂解废气→冷凝→水封→止回阀阻燃器→裂解炉 燃烧+裂解炉燃煤烟气→引风机→水膜除尘→脱 硫→烟囱排放 精馏工序: 精馏废气→真空泵→冷凝→水封装置→止回阀阻 燃器→锅炉燃烧→水膜除尘→脱硫→烟囱排放
		精 MMA:2 500	26.5	
H 企业	裂解、精馏和制板工序	粗 MMA:2 000	132.2	
		精 MMA:1 800	19.1	
		板材:900	—	
L 企业	裂解、精馏工序	粗 MMA:5 000	330.5	
		精 MMA:4 500	47.7	
S 企业	裂解、精馏和制板工序	粗 MMA:1 800	119.0	
		精 MMA:1 500	15.9	
		板材:600	—	

表 2 监测企业废气有组织排放浓度、物化性质及相关标准¹⁾/mg·m⁻³

Table 2 Intentional emissions from waste PMMA recycling industry/mg·m ⁻³										
名称	物化性质				监测数据				相关标准	
	IARC	RfD	LD ₅₀ (rat)	OT	F 企业	H 企业	L 企业	S 企业	中国	美国
MeOH	—	0.5	1 870	13.1~26 840.0	22.3~131	1.27~4.03	<0.80 ⁹⁾ ~0.96	<0.80 ⁹⁾	190 ²⁾ 80 ³⁾ 25 ⁴⁾	260 ⁷⁾
MA	3 类	—	277	70~70	<0.04 ⁹⁾	<0.04 ⁹⁾	<0.04 ⁹⁾	<0.04 ⁹⁾	20 ⁴⁾	35 ⁷⁾
MMA	3 类	1.4	7 872	0.205~1.394	52.4~758	3~51.6	1~2.76	0.35~22.8	100 ⁴⁾	410 ⁷⁾
臭气浓度 (无量纲)	—	—	—	—	5 495~5 495	1 318~3 090	309~741	132~234	6 000/2 000 ⁵⁾ 3 000/1 000 ⁶⁾	9 000/3 000 ⁸⁾

1) IARC 为国际癌症研究中心; 3 类为对人体致癌性尚未归类的物质或混合物; RfD 为参考剂量,mg·(kg·d)⁻¹,引自 IRIS 数据库^[11]; LD₅₀(rat) 为大鼠半致死剂量; OT 为嗅觉阈值 (Odor Threshold)^[12]; 2) 为大气污染综合排放标准 (GB 16297-1996) 中新源限值; 3) 为北京市大气污染物综合排放标准 (DB 11/501-2007) 中新源限值; 4) 为工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素 (GBZ 2.1-2007) 中时间加权平均容许浓度 (PC-TWA); 5) 为恶臭污染物排放标准 (GB 14554-93) 限值; 6) 为天津市恶臭污染物排放标准 (DB 12/-059-95) 限值; 7) 为美国 EPA OSHA PEL 限值^[13]; 8) 为美国旧金山大气污染控制恶臭条例限值,引自文献^[14]; 9) 为低于检出限

集,采集和分析方法参照文献^[10];丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯参照《工作场所空气有毒物质测定 不饱和脂肪族类化合物》(GBZ/T 160.64-2004)采集与分析测定;臭气浓度则参照《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》(GB/T 14675-1993)采集与分析测定。样品的采集和分析测定工作均委托于浙江省环境监测中心。

3 结果与讨论

3.1 VOCs 有组织排放特征

4 家废旧有机玻璃裂解再生企业有组织废气排放情况如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,4 家废旧有机玻璃裂解再生企业所排放的废气中 MA 含量已低于检出下限,可认为实现无害排放。而对于其他 3 项指标,排放浓度存在明显的波动。其中 F 企业废气浓度最高,MeOH 和 MMA 含量分别高达 131 mg·m⁻³ 和 758 mg·m⁻³,臭气浓度也高达 5 495; S 企业废气排放检

出浓度最低,MeOH 低于检出下限,MMA 最低仅为 0.35 mg·m⁻³,臭气浓度最低仅为 132。

比较我国现行的标准,除 MA 和 MMA 两项指标尚无排放标准外,4 家企业排放废气中 MeOH 符合我国国家标准《大气污染综合排放标准》(GB 16297-1996)相关要求;臭气浓度除 F 企业外符合我国国家标准《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)的限值要求。但 F 企业中的 MeOH 和 H 企业臭气浓度不能完全满足北京和天津相关地方标准的要求,也超过了美国的标准。

此外,根据报道^[15,16],对于国家标准未规定排放浓度限值的污染因子,可依据 USEPA 工业环境实验室推算的环境目标值 (multimedia environmental goals, MEG)。它包括周围环境目标值 (ambient MEG, AMEG) 和排放环境目标值 (discharge MEG, DMEG)。其估算公式分别如下:

$$AMEG_{AH} = 0.01 \times [(8 \times 5)/(24 \times 7)] \times$$
$$\text{阈限值} \times 10^3 = \text{阈限值} \times 10^3/420 (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (1)$$

$$DMEG_{AH} = 45 \times LD_{50} (\mu g \cdot m^{-3}) \quad (2)$$

式中,AH 为空气; 阈限值为美国政府卫生专家会议 (ACGIH) 制定的车间空气容许浓度,采用 8 h 时间加权平均浓度,mg·m⁻³; LD₅₀ 为半致死剂量.

根据公式(2)可计算出 MA 和 MMA 的排放质量浓度限值分别为 12.47 mg·m⁻³ 和 354.24

mg·m⁻³. 与企业实际排放废气浓度相比,F 企业的 MMA 存在超标的情况,这可能是由于 F 企业生产工艺和废气治理工艺中仅采用一级冷凝所造成的.

3.2 VOCs 无组织排放特征

表 3 为 4 家废旧有机玻璃裂解再生企业厂界无组织废气排放情况.

表 3 监测企业厂界无组织排放情况及 HI 值

Table 3 Fugitive emissions from waste PMMA recycling industry and HI evaluation						
企业名称	MeOH/mg·m ⁻³	MA/mg·m ⁻³	MMA/mg·m ⁻³	臭气浓度(无量纲)	HI/a ⁻¹	
F 企业	1	0.068 ~ 0.14	<0.003 ¹⁾	0.02 ~ 0.6	33 ~ 87	6.32 × 10 ⁻⁹ ~ 3.94 × 10 ⁻⁷
	2	<0.06 ¹⁾	<0.003	0.03 ~ 0.26	29 ~ 45	
	3	<0.06 ~ 1.11	<0.003	7.46 ~ 15.8	49 ~ 93	
	均值 ²⁾	0.18	0.0015	3.84	56	
H 企业	1	<0.06 ~ 0.13	<0.003	0.02 ~ 0.06	34 ~ 40	2.53 × 10 ⁻⁸ ~ 4.58 × 10 ⁻⁸
	2	<0.06	<0.003	0.04 ~ 0.09	40 ~ 54	
	3	<0.06	<0.003	0.18 ~ 1.12	28 ~ 59	
	均值	0.04	0.0015	0.27	41	
L 企业	1	<0.06	<0.003	0.83 ~ 1.21	15 ~ 35	1.78 × 10 ⁻⁸ ~ 2.56 × 10 ⁻⁸
	2	<0.06 ~ 0.28	<0.003	0.04 ~ 3.0	14 ~ 48	
	3	<0.06 ~ 0.18	<0.003	0.29 ~ 0.89	21 ~ 45	
	均值	0.08	0.0015	0.87	32	
S 企业	1	<0.06 ~ 0.13	<0.003	0.27 ~ 0.55	30 ~ 80	4.61 × 10 ⁻⁹ ~ 2.59 × 10 ⁻⁸
	2	<0.06	<0.003	0.31 ~ 0.85	26 ~ 49	
	3	<0.06 ~ 0.06	<0.003	0.51 ~ 0.89	19 ~ 41	
	均值	0.04	0.001 5	0.54	40	
我国相关标准	12 ³⁾	—	—	20 ⁵⁾	—	
	1.0 ⁴⁾					

1) 为低于检出限; 2) 低于检出限时按 1/2 最低检出限的数值参加均值计算; 3) 为大气污染综合排放标准(GB 16297-1996)中新源限值; 4) 为北京市大气污染物综合排放标准(DB 11/501-2007)中新源限值; 5) 为恶臭污染物排放标准(GB 14554-93)限值

从表 3 中看出,4 家企业中 MeOH 和 MA 的厂界无组织排放浓度较低,其中 MA 完全低于检出限,而 MeOH 近 70% 监测结果低于检出限,其最高检出浓度为 1.1 mg·m⁻³. 而 MMA 则完全检出,最低浓度为 0.02 mg·m⁻³,最高浓度可达 15.8 mg·m⁻³. 另外,监测的 4 家企业厂界无组织臭气浓度介于 14~93,平均浓度为 42.44. 相较与我国现行的排放标准,MeOH 完全达到国家标准限值的要求,但个别点位仍超过北京市地方标准限值的要求;而臭气浓度则绝大多数超过国家和天津市的标准限值要求,仅部分点位符合要求.

另外,暂无排放标准的 MA 和 MMA,可根据《大气污染物综合排放标准详解》^[17] (以下简称《详解》)中的规定计算其环境空气质量标准. 计算公式如下:

$$\ln C_m = 0.470 \ln C_{生} - 3.595 \text{ (有机化合物)} \quad (3)$$

式中, C_m 为环境质量标准一次值,mg·m⁻³; C_生 为工业场所有害因素职业接触限值,mg·m⁻³.

根据表 2 中的数据,计算出 MA 和 MMA 的环境空气质量限值分别为 0.11 mg·m⁻³ 和 0.24 mg·m⁻³. 比较可知,4 家企业无组织排放的 MA 完全达标,而 MMA 均值浓度超过标准,仅有少数点位监测值符合要求,如 H 企业中的 2 个点位. 此外,也可根据公式(1)估算其 AMEG_{AH},按照美国的阈限值计算,MA 和 MMA 的 AMEG_{AH} 分别为 0.083 mg·m⁻³ 和 0.977 mg·m⁻³. 该 MA 的估算限值虽严于《详解》中的估算值,但是 4 家企业无组织排放的 MA 浓度符合要求. 相比较 MMA 估算值较宽松,但 F 企业均值仍超过 AMEG 的估算值,其余企业虽然均值符合要求,但部分点位浓度仍有超过该估算限值.

3.3 VOCs 健康风险评价

厂界无组织排放废气所产生的健康风险评价采用美国联邦政府的危险评价管理体系^[18],并参照 IARC 的分类系统将其分为非致癌风险评价和致癌风险评价. 本研究中 3 种特征污染物均为非致癌物

质,故直接采用非致癌风险评价,通常以危害指数 (HI) 表征,其计算公式如下:

$$HI_j = CDI_j / RfD_j \times 10^{-6} \quad (4)$$

式中, CDI_j 为某种 VOCs 的长期日摄入量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; $\times 10^{-6}$ 为与 RfD 相对应的假设可接受的危险度水平; RfD_j 为某种 VOCs 的参考剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 详见表 2。

考虑到厂界无组织排放主要通过呼吸途径进入人体,因此 CDI 的计算公式如下^[19,20]:

$$CDI_j = c_j \times IR \times ED \times EF / (BW \times AL) \quad (5)$$

式中, c_j 为某种 VOCs 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; IR 为吸入空气量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; ED 为暴露时间, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; EF 为暴露频率, a ; BW 为平均体重, kg ; AL 为平均寿命, a 。

根据实际情况,主要接触 VOCs 人员为企业员工,不将孩子与老人考虑在内,并做如下假设:暴露频率为 30 a; 暴露时间为除去法定节假日的正常工作时间 (250 d), 按 $8 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$ 计算; 吸入空气质量为 $19 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ^[21]; 平均体重为 62.7 kg ^[22]; 平均寿命为 70 a; 人对 VOCs 的吸收率取值 0.63 ^[23]。考虑到 MA 厂界浓度低于检出限,且无 RfD 值,未在评价中对其计算。经计算,非致癌风险评价结果如表 3 所示。

从表 3 可知,4 家企业产生的无组织排放废气非致癌风险值介于 $4.61 \times 10^{-9} \sim 3.94 \times 10^{-7} \text{ a}^{-1}$ 之间,远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受水平 $5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$ (按 70 a 计算)^[24],也低于瑞典环境保护局、荷兰建设和环境部推荐的最大可接受水平 $1 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ (按 70 a 计算)^[25]。这意味着废旧有机玻璃裂解再生产生无组织废气对人体健康危害较小。但不能忽略超标浓度的臭气产生的健康危害。作为由多种成分构成的混合物臭气,其所含的某些恶臭物质如苯系物、酚类等不仅具有恶臭作用,而且能对人体产生毒害作用^[26]。

3.4 对制订地方行业标准的启示

从上述的结果可知,废旧有机玻璃裂解再生行业工艺废气和无组织废气主要为 MeOH 和 MMA,且无组织废气产生的人体健康影响较低,但是臭气浓度仍超国家标准。因此,在地方行业标准制订中可将 MeOH、MMA 和臭气浓度列为污染物控制项目。

在污染物排放限值方面,作为地方行业标准首先要严于国家的综合排放标准,要以先进清洁生产技术和污染治理技术为导向,鉴于目前国家两项综合排放标准制订年代久远,可借鉴近些年颁布实施

的地方标准及国外相关先进标准为依据。其次是能结合地方实际情况,能有效促进企业淘汰落后工艺和设备,实行清洁生产和节能减排。

基于上述情况,建议 MeOH 有组织排放限值参考北京市《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007)新源限值的 1/2 (即 $40 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 为基准值,初步设定现有和新源企业分别以 $45 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 为排放限值。结合地方企业实际尾气排放的调研结果,能满足新源要求的企业占调研企业总数的 78%,满足现源要求的企业占调研企业总数的 89%,表征着绝大多数企业能达到该标准限值的要求。而在无组织排放方面,由于长期接触 MeOH 能引起皮肤炎,损害视觉,甚至能引起肾、心脏等器官损害;故参考俄罗斯环境空气质量标准^[27] (MeOH 日平均最高允许浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$),设定其无组织排放浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

对于 MMA,因其具有强辣味且检出嗅觉阈值仅为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[28],又是影响厂界臭气浓度的重要因素^[4],需对其加严要求。建议无组织排放限值取值为 AMEGAH 估算值的 1/2,即 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$;有组织排放限值根据实际企业排放情况,选择先进企业排放浓度为依据,建议现有和新建企业限值分别为 $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。根据实际调研结果,能满足新源要求的企业占调研企业总数的 61%,能满足现源要求的企业占调研企业总数的 72%,意味着大部分企业能达到该标准限值,经过技术改进后也能满足新源限值的要求。

至于臭气浓度限值方面,考虑到近年群众在对恶臭方面投诉日益增多,对良好空气质量的诉求日趋强烈,因此需要对臭气浓度指标进行加严。结合企业实际排放情况,建议有组织排放臭气浓度现有企业为 1 000 (无量纲),新建企业为 800 (无量纲);而无组织排放臭气浓度仍选用国家恶臭污染物排放标准 GB 14554-93 中规定值,即 20 (无量纲)。

4 结论

(1) 4 家废旧有机玻璃裂解再生行业排放的工艺废气中甲醇、甲基丙烯酸甲酯以及臭气浓度会存在超标的情况。无组织排放废气中臭气浓度基本超过国家标准限值要求。

(2) 无组织排放废气的健康风险评价表明 4 家企业无组织废气对人体健康影响较小,符合国际辐射防护委员会的要求。

(3) 建议地方行业标准限值如下:甲醇现有/新

建(无组织)为 $45/30(0.5) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 甲基丙烯酸甲酯现有/新建(无组织)为 $30/25(0.5) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 臭气浓度现有/新建(无组织)为 $1\ 000/800(20)$ (无量纲)。

参考文献:

- [1] 周春艳, 姜月伟, 徐兵. 国内聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的生产及市场[J]. 塑料工业, 2011, **39**(9): 5-8.
- [2] 王俊香. 废旧有机玻璃裂解制备甲基丙烯酸甲酯及其应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2004. 9-10.
- [3] 韩旭. 活性炭吸附消除 PMMA 裂解工艺废气的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011. 2-4.
- [4] 王晓星. 废旧有机玻璃再生利用行业大气污染物控制标准研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011. 10-11.
- [5] 顾震宇, 陆建海, 范海燕, 等. 冷凝与焚烧治理废旧有机玻璃再生工艺废气的工程应用研究[J]. 能源与工程, 2011, (3): 30-34.
- [6] 浙江省环境保护厅. 浙江省人民政府关于印发“811”环境保护新三年行动实施方案的通知(浙政发[2008]7号)[Z]. 2008.
- [7] 浙江省环境保护厅. 关于“811”环境保护新三年行动完成情况的报告[EB/OL]. http://www.zj.gov.cn/art/2012/7/26/art_12895_39516.html.
- [8] Kaminsky W, Eger C. Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, **58**: 781-787.
- [9] Popescu V, Vasile C, Brebu M, *et al.* The characterization of recycled PMMA[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, **483**(1-2): 432-436.
- [10] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 593-595.
- [11] USEPA. Integrated risk information system (IRIS)[EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/>.
- [12] Ruth J H. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances; a review[J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1986, **47**(3): 142-151.
- [13] USDOL. Occupational Safety & Health Administration (OSHA)[EB/OL]. <http://www.osha.gov/index.html>.
- [14] 杨光壁, 王延吉, 王鸿志. 国外的恶臭控制标准[J]. 上海环境科学, 1991, **10**(12): 14-17, 22.
- [15] 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]. 环境污染与防治, 2007, **29**(6): 472-474.
- [16] 吕平毓, 米武娟. 多介质环境目标值在环境评价中的应用[J]. 人民长江, 2012, **43**(1): 59-62.
- [17] 国家环境保护局科技标准司. 大气污染物综合排放标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [18] National Research Council. Risk assessment in the federal government: managing the process [M]. Washington, DC: National Academy Press, 1983.
- [19] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [20] Guo H, Lee S C, Chan L Y, *et al.* Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments [J]. Environmental Research, 2004, **94**(1): 57-66.
- [21] 王叶晴, 段小丽, 李天昕, 等. 空气污染健康风险评价中暴露参数的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(2): 104-108.
- [22] 段小丽, 聂静, 王宗爽, 等. 健康风险评价中人体暴露参数的国内外研究概况[J]. 环境与健康杂志, 2009, **26**(4): 370-373.
- [23] 段小丽, 黄楠, 王贝贝, 等. 国内外环境健康风险评价中的暴露参数比较[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(2): 99-104.
- [24] 胡冠九, 穆肃, 张祥志, 等. 空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评价[J]. 环境监控与预警, 2010, **2**(1): 5-7, 43.
- [25] 孟宪林, 王晓红, 姜曼曼. 某煤炭资源型城市大气污染物健康风险评价[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, **44**(6): 41-44.
- [26] 包景岭, 李伟芳, 邹克华. 浅议恶臭污染的健康风险研究[J]. 城市环境与城市生态, 2012, **25**(4): 5-7.
- [27] 王道, 程水源. 环境有害化学品实用手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007. 207-208.
- [28] Verschuere K. Handbook of environmental data on organic chemicals[M]. (2nd ed) New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1983. 860-861.
- [29] 《浙江省生物制药行业污染物排放标准》编制组. 《生物制药行业污染物排放标准》编制说明[R]. 2012. 68-69.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr * Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行