

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, 宴颖, 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)	

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

(中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 结合我国“十二五”大气挥发性有机物(VOCs)污染防治要求和当前国内外相关监测管理现状, 研究分析了适合我国固定污染源废气 VOCs 排放在线监测的仪器系统结构和技术特点, 进而从系统采样预处理技术和分析测量技术两方面, 提出了符合我国固定污染源废气 VOCs 排放在线监测技术特点的发展需求。

关键词: 固定污染源; 废气; 挥发性有机物; 在线监测; 技术需求

中图分类号: X85 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4764-07

Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources

WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, ZHAO Jin-bao, YANG Kai

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: Based on atmospheric volatile organic compounds (VOCs) pollution control requirements during the twelfth-five year plan and the current status of monitoring and management in the world, instrumental architecture and technical characteristics of continuous emission monitoring systems (CEMS) for VOCs emission from stationary sources are investigated and researched. Technological development needs of VOCs emission on-line monitoring techniques for stationary sources in China are proposed from the system sampling pretreatment technology and analytical measurement techniques.

Key words: stationary source; exhaust gas; VOCs; on-line monitoring; technological need

大气污染尤其是由于细颗粒物 $PM_{2.5}$ 造成的大范围灰霾已经成为我国最突出的环境问题之一。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)不仅对人体健康具有严重的直接危害,同时作为 $PM_{2.5}$ 的重要前体物和光化学烟雾的主要组成部分,对复合大气污染的形成往往起着至关重要的作用^[1,2]。据统计,城市中的 VOCs 主要来源于固定污染源废气排放,约占整个人为排放源的 55.5%^[3-5]。产生 VOCs 的固定污染源主要包括石油化工、电子、喷涂、皮革、印刷等工业源,其特点是排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长,对区域环境影响大^[6,7]。因此,控制固定污染源废气 VOCs 的排放^[8],是降低 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度、减少灰霾天气和光化学烟雾污染,改善区域城市大气环境质量的有效手段之一;环境保护部《重点区域大气污染防治“十二五”规划》明确将 VOCs 列入大气污染防治的重点之一。

固定污染源废气 VOCs 排放控制的前提是对 VOCs 排放浓度和排放量进行科学准确的监测和评估。目前,我国针对固定污染源 VOCs 排放监测仍主要以现场手工采样回到实验室分析为主^[9],在欧美等发达国家,针对固定污染源废气 VOCs 排放监测的连续自动监测仪器已经逐步广泛应用^[10,11],在节省人力物力的同时大大提高了污染源 VOCs 监测

的准确可靠程度^[12~14]。我国国产成熟的固定污染源废气 VOCs 在线监测仪器目前还处于研制阶段,现有安装使用的污染源废气 VOCs 监测设备,大多数依赖国外进口;由于进口设备价格昂贵、服务难以及时保证,且相关仪器标准规范不健全,其在国内的推广使用程度和范围也非常有限。

1 国内外固定污染源废气 VOCs 监测管理现状

对固定污染源废气 VOCs 的监测和管理,美国环保署(EPA)早在 1970 年美国《大气洁净法案》中就提出了对 VOCs 排放的限制要求,到 1990 年修订颁布《空气清洁法修正案》(CAA-1990)^[15],制定了全面细致的工业涂料等行业固定污染源废气 VOCs 排放限值和监测管理要求。欧盟于 1996 年实施了《综合污染预防与控制指令》(1996/61/EC),指出涉及 VOCs 排放的行业主要有石油精炼、大宗有机化学品、有机精细化工、储存设施、涂装、皮革加工等,建议根据废气流量、VOCs 浓度等监测结果选择控制技术,达到控制水平;该项法规于 2008 年进

收稿日期: 2013-06-24; 修订日期: 2013-08-05

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201209050)

作者简介: 王强(1977~),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境空气和废气连续监测仪器性能检测和相关技术标准,
E-mail: wangqiang@cnemc.cn

行了修订(2008/1/EC)^[16],加严了相关要求.日本在2004年修订《大气污染防治法》加入了《VOCs 排放规则》^[17],要求对涂装、石化等6类重点污染源的9种排污设施实施 VOCs 排放的监测和控制.

我国污染源废气 VOCs 排放监测和控制起步较晚,1997 年颁布实施了《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)^[18],规定了苯等9类 VOCs 以及

非甲烷总烃的排放控制限值要求.但由于相关行业的排放标准中 VOCs 指标欠缺或不够完善,该标准在执行过程中缺乏针对性,并没有发挥有效的 VOCs 污染防治作用.近年来,随着国家对环境空气质量 VOCs 监测和管理的重视,各地方陆续出台了有关 VOCs 排放监测和控制的技术标准和规定,详见表1.

表1 我国目前具有废气 VOCs 排放监测要求的相关标准和规定

Table 1 Current standards and regulations of VOCs gas emissions in China

类型	标准名称	VOCs 监测对象
国家标准	大气污染物综合排放标准(GB 16297-1996)	苯、甲苯、二甲苯、甲醛、乙醛、丙烯醛、氯苯类、氯乙烯、光气、非甲烷总烃
	合成革与人造革工业污染物排放标准(GB 21902-2008)	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	储油库大气污染物排放标准(GB 20950-2007)	油气(非甲烷总烃)
	加油站大气污染物排放标准(GB 20952-2007)	油气(非甲烷总烃)
	橡胶制品工业污染物排放标准(GB 27632-2011)	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	石油炼制工业污染物排放标准(征求意见稿)	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	电子工业污染物排放标准(系列标准)(征求意见稿)	苯、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、非甲烷总烃、异丙醇、丙酮、二氯甲烷
地方标准	涂装工业污染物排放标准(征求意见稿)	苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲醛、苯乙烯、二氯甲烷、乙酸乙酯、总挥发性有机物
	大气污染物综合排放标准(北京)(DB11/501-2007)	环氧乙烷、1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烷、苯、氯乙烯、丙烯醛、甲醛、氯甲烷、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	炼油与石油化学工业大气污染物排放标准(北京)(DB11/447-2007)	非甲烷总烃、环氧乙烷、1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯乙烯、氯甲烷
	半导体行业污染物排放标准(上海)(DB31/374-2006)	总挥发性有机物
	生物制药行业污染物排放标准(上海)(DB31/373-2010)	苯、甲苯、二甲苯、氯苯类、非甲烷总烃
	《表面涂装(汽车制造业)挥发性有机化合物排放标准》(广东)(DB44/816-2010)	苯、甲苯、二甲苯、总挥发性有机物
行业标准	《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》(广东)(DB 44/815-2010)	苯、甲苯、二甲苯、总挥发性有机物
	《清洁生产标准-汽车制造业(涂装)》(HJ/T293-2006)	总挥发性有机物

美国、欧洲等发达国家和地区已经针对有机物的连续排放监测制定了一些法规^[19~22].美国联邦法规 40 CRF 265/266/503^[23~25]要求危险废物焚烧炉、用危险废物作燃料的锅炉和工业炉及下水道污泥焚烧装置,必须安装测定总碳氢化合物(THC)的 CEMS(continuous emission monitoring system);对聚合物工业、涂料和印刷业、有机合成工业等 VOCs 排放源提出了连续监测要求.欧盟废物焚烧指令(2000/76/EC)^[26]要求连续监测废物焚烧工厂等排放源的总有机碳(TOC).

我国现有固定污染源废气 VOCs 监测标准方法,均为利用采样装置手动收集样品后,带回实验室分析;这类方法尽管定性与定量较为准确,分析测试灵敏度较高;但相比于已经实现连续排放监测的 SO₂、NO_x 等组分,VOCs 监测频次和监测结果的时

效性明显不足,无法及时反映气体浓度变化情况;且在采样、样品储存、运输过程易导致样品损失和交叉污染;测试过程繁琐耗时,测试样品数量有限,测试成本较高;因此已有一些地方制定标准开始对一些挥发性有机物指标如非甲烷总烃、总挥发性有机物等,提出现场连续自动监测的要求.例如:北京市 DB11/501-2007 地方标准^[27]中规定,对于非甲烷总烃以及其他可以实现连续自动监测的大气污染物,如排气筒中初始排放量大于等于 10 kg·h⁻¹,应安装大气污染物连续自动监测设备;DB11/447-2007 标准^[28]中同样规定对于催化裂化单元催化剂再生装置排气筒、硫磺回收装置尾气灼烧排气筒,以及废气排放量在40 000 m³·h⁻¹及以上的燃烧、焚烧、烧焦装置排气筒,应针对其排放的特征污染物安装大气污染物连续自动监测设备.

2 固定污染源废气 VOCs 在线监测系统结构和技术比较

2.1 固定源废气 VOCs 在线监测系统结构特点

目前,应用在污染源现场的固定污染源废气 VOCs 在线监测系统(VOCs-CEMS)按照采样和测量方式划分一般可分为直接抽取测量方式、稀释抽取测量方式和直接测量方式这 3 种结构^[29].

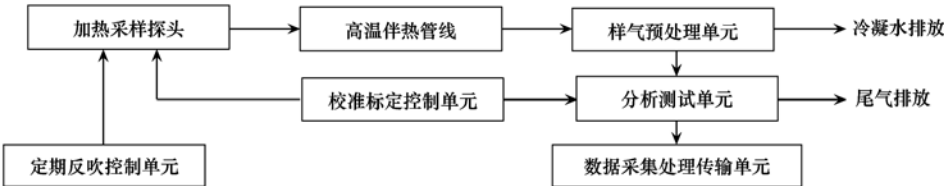


图 1 直接抽取测量式 VOCs-CEMS 系统结构简图

Fig. 1 System structure diagram of entire extractive VOCs-CEMS

(2)样品分析测试部分:样品测试分析仪。

(3)其它辅助测试部分:全系统校准单元、尾气排放单元、反吹控制单元、冷凝水排放单元。

(4)数据采集处理传输部分:采样和测试数据及系统状态参数的采集、存储、记录、计算处理以及数据上传等。

2.1.1 直接抽取测量方式

直接抽取测量式 VOCs-CEMS 系统结构主要包括 4 个部分:样品采集抽取部分、样品分析测试部分、辅助测试部分和数据采集处理传输部分,系统结构简图见图 1。

(1)样品采集抽取部分:一般包括加热采样探头、样品高温伴热传输管线、样品预处理单元(过滤、除湿)、采样泵等。

2.1.2 稀释抽取测量方式

稀释抽取测量式 VOCs-CEMS 系统结构同样包括 4 个部分:样品采集抽取部分、样品分析测试部分、辅助测试部分和数据采集处理传输部分,但与直接抽取测量方式明显不同,系统结构简图见图 2。

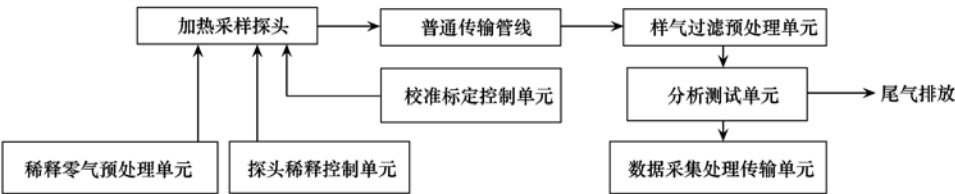


图 2 稀释抽取测量式 VOCs-CEMS 系统结构简图

Fig. 2 System structure diagram of diluted extractive VOCs-CEMS

(1)样品采集抽取部分:一般包括加热采样探头、样品传输管线、样品预处理单元(过滤)、采样泵等。

(2)样品分析测试部分:样品测试分析仪。

(3)其它辅助测试部分:全系统校准单元、尾气排放单元、稀释控制单元、稀释零气预处理单元。

(4)数据采集处理传输部分:采样和测试数据及系统状态参数的采集、存储、记录、计算处理以及数据上传等。

2.1.3 直接测量方式

直接测量式 VOCs-CEMS 系统结构主要包括 3 个部分:样品分析测试部分、辅助测试部分和数据采集处理传输部分,系统结构简图见图 3。

(1)样品分析测试部分:样品测量区域(光路)、样品测试分析仪。

(2)其它辅助测试部分:流动标气校准装置(内置或外置)、校准标定控制单元、(光源、镜面)气幕保护控制单元。

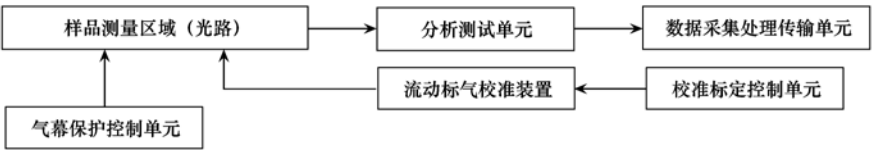


图 3 直接测量式 VOCs-CEMS 系统结构简图

Fig. 3 System structure diagram of in-suit VOCs-CEMS

(3)数据采集处理传输部分:采样和测试数据及系统状态参数的采集、存储、记录、计算处理以及数据上传等。

2.2 固定源废气 VOCs 在线监测仪器分析技术比较

固定污染源废气 VOCs 在线监测的污染物对象通常包括两大类,即 VOCs 排放总量监测和 VOCs 组分监测,使用的分析技术主要包括传感器技术、光谱技术、色谱技术、质谱技术等多种类型。常见的固定污染源 VOCs 在线监测仪器分析技术及应用监测对象和技术特点见表 2。

2.2.1 VOCs 排放总量在线监测

固定污染源废气 VOCs 排放总量在线监测比组分监测更为简单和快速,在污染源 VOCs 排放量大,特别是排放 VOCs 特征污染源已知的情况下,VOCs 排放总量监测能起到较好的污染监管控制效果。不同国家或标准用于评价 VOCs 总量的指标名称和定义有所不同,通常包括 TOC、THC、NMTHC、TVOCs 等不同形式,不同名称与特定的检测方法相关,需要进行区分,并在实际应用中根据环境管理需要和在线监测能力进行选择。

总有机碳(total organic carbon, TOC)是指气体中的以有机物形式存在的碳浓度,是欧洲常用的 VOCs 总体浓度表示方法。总碳氢化合物(total hydrocarbon, THC)也称总烃,指气体中碳氢化合物的总量。我国 HJ 604-2011 标准^[30]中定义总烃为,用氢火焰离子化检测器(FID)所测得的气态碳氢化合物及其衍生物的总量,以甲烷计。非甲烷总碳氢化合物(non-methane total hydrocarbon, NMTHC)也称非甲烷总烃,指气体中除甲烷以外的碳氢化合物总量。由于甲烷在大气有机化合物中占 70%~80%,又不参与光化学反应,对环境的影响小,且自然环境中因生物代谢所产生的甲烷远大于人为排放,因此各国对 VOCs 的排放监测和控制通常排除甲烷。总挥发性有机物(total VOCs, TVOC)的定义视具体方法或标准而定。一种情况是用指定的 VOCs 当量浓度表示 VOCs 的总量,如以苯、甲苯或丙烷计;另一种情况则是表示指定范围的单个 VOCs 浓度的总和,其本质上仍属于 VOCs 组分的监测。

2.2.2 VOCs 排放组分在线监测

固定污染源废气 VOCs 排放组分在线监测主要适用于固定污染源排放 VOCs 种类繁多,或者是个别排放特征污染物排放浓度高、危害较大以及一些特殊行业排放 VOCs 种类未知等情况。其主要的监测分析技术基本上来源于实验室检测方法,通过系

统优化和现场适用性改进将实验室检测技术实现污染源现场的在线测量(表 2)。现场 VOCs 污染物的监测分析种类与实验室分析的目标污染物种类可以达到基本相同。

3 固定污染源废气 VOCs 在线监测技术特点和发展需求

3.1 废气 VOCs 在线监测技术特点

环境空气质量 VOCs 监测分析仪器在我国应用已经比较广泛,然而在固定污染源在线监测过程中,采集测试的样品较环境空气差异很大,采样分析的环境条件相对恶劣,仪器设备将长期在高污染、高负荷的条件下运行,且污染源排放废气 VOCs 浓度较高,要求仪器的测量范围覆盖的更大;因此,固定污染源废气 VOCs 在线监测系统在长期运行稳定性和准确测试的可靠性方面均需要提出更高的要求,需要配置符合污染源监测需求的采样和分析部件。固定污染源废气 VOCs 在线监测技术特点详见表 3。

3.2 废气 VOCs 在线监测技术发展需求

3.2.1 系统采样和预处理技术

固定污染源排放废气高温、高湿、高粉尘、强腐蚀性等恶劣的环境条件是各种污染物在线监测系统所必须要面对的严峻挑战。经过工业生产过程固定污染源排放 VOCs 废气中一般含有各种固态、液态杂质,且多带有粘性;针对污染源废气复杂的监测介质,保证采集和预处理的样品不失真,保证系统监测分析的结果真实反映污染源 VOCs 排放情况是固定污染源废气 VOCs 在线监测技术发展的难点和重点。

(1)固定污染源排放废气 VOCs 通常伴随着大量的气态水分,而水不仅会造成样品在采集和传输过程中损失,更会对测量造成严重干扰。常用的冷凝除水技术在去除水分的同时,也会除掉一部分 VOCs,造成测量样品气体失真。因此,VOCs-CEMS 一般采用以下 3 种采样技术。

① 气态脱水技术。保证水分在气态状态下从样品中分离出去,这样在除去样气水分的同时不丢失 VOCs 组分,最大程度地保留待测组分的含量。该技术适用于涂装行业等排放废气湿度较大的情况。该脱水设备一般由酸性材料组成,废气中的碱性气体(NH_3)易对设备造成破坏,另外该设备的使用寿命和脱水能力以及耐高温情况(烟温 $\geq 150^\circ\text{C}$)均需根据污染源实际排放情况确定。

② 全程高温采样进样技术。全程加热能显著

表 2 常见固定污染源废气 VOCs 在线监测仪器分析技术和应用特点

Table 2 Analytical techniques and application characteristics for common on-line emissions monitoring instrument of VOCs from stationary sources			
序号	分析技术	应用监测对象	技术特点分析
1	氢火焰离子化检测(FID)	THC、TVOC、NMTHC	对碳氢有机物响应十分灵敏,线性范围宽,稳定性强,而且结构简单、使用维护方便,已广泛应用于 VOCs 总量的监测。烟气中的氧气、水分以及含氮、氧或卤素原子的有机物均会对测试造成干扰和影响
2	光离子化检测(PID)	THC、TVOC	检测器体积小、无需辅助气体,常用于现场便携仪器使用;主要用于室内环境监测、应急监测、危险/泄漏气体预警、污染源追踪中 TVOC 含量的监测分析。PID 能检测响应的 VOCs 种类和所使用的紫外灯能量有关,对不同化合物的响应系数也不同,对一些短链烷烃响应极低甚至无法检测到
3	催化氧化-非分散红外吸收(NDIR)	THC	技术稳定性和灵敏度不高,易受共存干扰物的影响,且在催化氧化过程中往往存在催化剂中毒、转化不完全、转化效率低等问题,因此目前在实际应用中并不多见
4	气相色谱(GC)-FID/PID/质谱(MSD)	THC、TVOC、NMTHC、VOCs 组分	检测灵敏度高,选择性强,可监测 TVOC 和 VOCs 单个组分,可同时分析多个组分;这一在线监测技术在欧美日韩等已有广泛应用,并在我国部分经济发达城市得到引进,取得了良好的效果。不足之处是样品检测周期相对较长,响应速度相对较慢。另外配置不同检测器其检测分析的组分数、灵敏度、选择性以及准确度和设备维护量差异较大
5	傅立叶变换红外光谱(FTIR)	VOCs 组分	检测技术成熟,检测 VOCs 种类较多,可同时分析多个组分;现场测量检测周期短,响应时间快;但其检测分析的灵敏度一般较色谱技术低,且光学器件维护成本高、维护量较大
6	差分吸收光谱(DOAS)	VOCs 组分(苯系物)	检测技术成熟,可同时分析多个组分;一般现场采取非接触式直接连续测量,无需预处理,保证气体不失真,响应时间很快,可实现测量光路区域内的在线监测;但其检测分析的灵敏度一般较色谱技术低,检测 VOCs 种类有限,目前主要是苯、甲苯等苯系物
7	离子迁移谱(IMS)	VOCs 组分	检测灵敏度高,相比于质谱技术不需要真空系统,仪器结构简单,成本较低,可测量浓度低、腐蚀性高的气体;但该技术特异性差,可测量 VOCs 种类有限,干扰化合物较多。目前,IMS 作为便携式监测仪在应急监测、食品安全监测等领域有所应用
8	调谐激光吸收光谱(TDLAS)	CH ₄ 等	检测灵敏度高,选择性强,干扰很小;现场采取非接触式直接连续测量,无需预处理,保证气体不失真,响应时间很快,实时性强,可实现测量光路区域内的线监测;该技术单一光源一般只能完成单一组分测量

表 3 固定污染源废气 VOCs 在线监测技术特点

Table 3 Characteristics for on-line emissions monitoring of VOCs from stationary sources		
序号	技术特点和需求	影响
1	采样:系统需克服烟道内样气高温、高湿、高粉尘、强腐蚀性的特点	长期稳定运行
2	采样:VOCs 组分易吸附和溶于水,采样过程易造成损失,导致测试失真	准确可靠测试
3	分析:烟气成分复杂,干扰组分多,组分浓度差异大	准确可靠测试
4	分析:测试要求尽量快速响应,结果可能参与 VOCs 治理工艺等过程控制	长期稳定运行、准确可靠测试
5	采样分析:现场工况条件复杂、变化幅度大,各种治理设施协同作用	长期稳定运行、准确可靠测试
6	分析仪器:排放 VOCs 浓度相对较高,测量范围跨度大	准确可靠测试
7	系统设备:VOCs 待测组分种类多,各行业需求差异大	监测系统的适用性

减少水蒸气的冷凝,防止样品吸附于管道。从采样探头经样品传输管线,到仪器内部的进样流路,以及流路切换阀、采样泵和检测器,全程采用高温(120~180℃)进行伴热,防止样品冷凝损失。该技术适用于石化等行业,避免降温处理后一些高沸点组分在管线中吸附损失,无法真实反映排放废气中 VOCs

的含量。该技术对伴热管线的材质、长期高温加热的稳定可靠性以及系统各部件的抗腐蚀性、系统使用寿命等方面均需严格要求。

③ 稀释采样技术。通过使用经严格预处理的干态零气对样品气体进行稀释(稀释比一般为 50~200),大大减少样品气体中的水分含量,削弱水分

的干扰和影响. 该技术适用于电子行业等排放废气 VOCs 浓度较高的情况, 避免超过仪器的测量范围. 该技术对稀释零气的质量要求较高, 对稀释比的控制需要非常精确, 且经稀释后样品气体 VOCs 含量大大降低, 对分析仪器的检测灵敏度要求较高.

(2) 固定污染源排放废气中含有的高浓度颗粒物, 长期容易造成在线监测系统采样探头和管线堵塞和磨损, 影响 VOCs-CEMS 的运行和测量, 一般在样品采集时采用惯性分离技术和定期高频反吹技术以及滤芯加热技术可有效解决废气中颗粒物的长期累积影响和对高沸点 VOCs 过滤吸附造成的损失.

(3) 固定污染源排放废气中 SO_2 、 NO_x 等形成的强腐蚀性气体更容易对 VOCs 样品采样和传输部件造成损坏, 因此, VOCs-CEMS 的采样和预处理部件应选择耐腐蚀材料和采取高温加热等措施, 降低其对设备的影响.

(4) VOCs-CEMS 采样和气体传输过程对 VOCs 组分的吸附、黏附容易造成测量失真. 有效的解决方式有 3 种: 一是从采样开始与样品接触的流路, 选择惰性的材料和器件, 包括采样探头、传输管道、过滤器和各种接头阀门等; 二是通过大流量的采样, 使样品快速通过传输管路和预处理部件, 减少吸附或者冷凝对样气的影响; 三是系统采用全程标定校准, VOCs 标准气体从采样探头处通入经系统样气测量流路进入分析仪器, 标气的吸附与样气的吸附规律抑制(大部分抵消), 通过全程标定校准的技术规避系统部件吸附等损失对测量结果的影响.

3.2.2 系统分析测量技术

固定污染源废气 VOCs 在线监测分析技术由于有环境空气 VOCs 监测分析的基础目前已经比较成熟可靠. 结合我国固定污染源 VOCs 排放浓度跨度大、监测组分多且复杂多变以及各种污染治理设施协同使用的排放监测特点, 目前从满足不同污染源 VOCs 在线监测需求的角度考虑, 在线 GC-FID/PID/MSD 分析技术以其多组分测量、极高的检测灵敏度, FTIR 分析技术以其多组分测量、快速的检测响应时间成为两种应用需求最为广泛的固定污染源废气 VOCs 在线监测分析技术.

(1) GC-FID/PID/MSD 分析技术的发展需求

① 动态吸附热解析技术. 固定污染源排放废气 VOCs 组分复杂, 浓度差异大; 采用动态吸附-快速热解析技术, 支持吸附剂填料富集采样和定量环采样两种分析模式, 通过自动选择分析模式, 在一台仪器上实现从体积分数 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 量级宽浓度范

围的样品分析.

② 二维色谱反吹技术. 通过两根色谱柱串联/并联切换, 将待测 VOCs 目标化合物与其它高沸点杂质实现有效分离, 提高了分析系统的选择性和分析效率, 避免了污染源排放废气杂质对仪器的污染, 提高仪器长期运行的可靠性.

(2) FTIR 分析技术的发展需求

① 干涉系统分辨率自适应技术. 不同的应用场合和待测对象需要不同的分辨率来达到最佳分析测量效果, 通用设计干涉系统分辨率自适应算法, 针对不同的 VOCs 测量对象, 自适应确定分辨率, 从而得到精确的测量结果.

② 高灵敏度在线 VOCs 监测分析技术. 通过实现高精度、高稳定性动镜扫描技术和高灵敏度低声红外信号探测技术获得高光谱信噪比, 进一步提高在线仪器测量光谱的准确性和重复性, 提高 FTIR 在固定污染源 VOCs 在线监测分析中的检测灵敏度, 满足低浓度 VOCs 监测分析的需求.

4 结论

按照我国环境保护“十二五”规划和中长期环保事业发展的要求, 固定污染源废气 VOCs 排放在线监测、日常监管和总量减排已经成为我国大气污染防治领域的重点工作. 目前固定源废气 VOCs 排放在线监测技术和仪器大多依赖进口; 因此, 开发研制具有自主知识产权的国产固定源废气 VOCs 排放在线监测仪器装备, 形成我国国产相关仪器设备的产业化能力已经成为当前我国污染源 VOCs 监测仪器发展的方向和趋势. 同时在此基础上, 环保部门应尽快研究、编制和发布我国固定源废气 VOCs 排放在线监测仪器的技术标准和相关技术规范, 满足各级环境监测和管理部门在固定源废气 VOCs 排放监测和监管方面的应用需求.

参考文献:

- [1] 郝吉明, 程真, 王书肖. 我国大气环境污染现状及防治措施研究[J]. 环境保护, 2012, 40(9): 17-20.
- [2] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 424-433.
- [3] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 排放源废气排放特征调查与分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11): 1158-1162.
- [4] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3560-3565.

- [5] 陈颖. 我国工业源 VOCs 行业排放特征及未来趋势研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011. 56-58.
- [6] 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): 3462-3468.
- [7] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国涂料应用过程挥发性有机物的排放计算及未来发展趋势预测[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- [8] 栾志强, 郝郑平, 王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3476-3486.
- [9] 许秀艳, 朱擎, 谭丽, 等. 水中挥发性有机物的分析方法综评[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3606-3612.
- [10] Batterman S A, Peng C Y, James B, *et al.* Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(39-40): 6015-6030.
- [11] Ras-Mallorqu M R, MarcRecasens R M, Borrull-Ballar F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2007, **72**(3): 941-950.
- [12] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [13] 杜振辉, 翟雅琼, 李金义, 等. 空气中挥发性有机物的光谱学在线监测技术[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(12): 3199-3203.
- [14] 齐文启, 孙宗光, 连军, 等. 建设项目环验收监测中的 VOC 问题分析[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(3): 28-32.
- [15] CAA-1990, the Clean Air Act Amendments[S].
- [16] Directive 2008/1/EC, Concerning integrated pollution prevention and control (Codified version)[S].
- [17] 日本环境省. VOCの排出規制制度(関係法令等)[S].
- [18] GB 16297-1996, 大气污染物综合排放标准[S].
- [19] 郭逸飞, 宋云, 孙晓峰, 等. 国外 VOCs 污染防治政策体系借鉴[J]. 环境保护, 2012, **40**(13): 75-77.
- [20] 张国宁, 郝郑平, 江梅, 等. 国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3501-3508.
- [21] 周军英, 汪云岗, 钱谊. 美国大气污染物排放标准体系综述[J]. 农村生态环境, 1999, **15**(1): 53-58.
- [22] 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: 中国环境科学学会. 2011 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷)[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011. 3225-3230.
- [23] 40 CFR Part 60, Standards of performance for new stationary sources[S].
- [24] 40 CFR Part 63, National emission standards for hazardous air pollutants[S].
- [25] 40 CFR Part 60 Appendix A Method 21, Determination of volatile organic compound leaks[S].
- [26] Directive 2000/76/EC, Directive on the incineration of waste [S].
- [27] DB11/501-2007, 大气污染物综合排放标准(北京)[S].
- [28] DB11/447-2007, 炼油与石油化学工业大气污染物排放标准(北京)[S].
- [29] 易江, 梁永, 李虹杰. 固定源排放废气连续自动监测[M]. (第二版). 北京: 中国标准出版社, 2010. 309-318.
- [30] HJ 604-2011, 环境空气 总烃的测定 气相色谱法[S].

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