

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM _{2.5} 时空演变过程	罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)
西安市PM _{2.5} 健康损害价值评估	魏国茹,史兴民 (3014)
河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析	江琪,王飞,孙业乐 (3022)
南京北郊秋季PM _{2.5} 碳质组分污染特征及来源分析	徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)
临安夏季霾和清洁天气PM _{2.5} 化学组成特征比较	梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)
盘锦市秋冬季节PM _{2.5} 中碳组分特征及来源解析	张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)
南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应	黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)
夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量	李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)
太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源	叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)
杭州地区大气CO ₂ 体积分数变化特征及影响因素	浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)
典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征	景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)
地级市域工业VOCs排放源产排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例	胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)
青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价	郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)
轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究	黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)
南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价	田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金花,李慧明 (3118)
西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析	石栋奇,卢新卫 (3126)
三峡库区主要河流秋季pCO ₂ 及其影响因素	罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)
泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素	寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)
生物滞留对城市地表径流磷的去除途径	李立青,刘雨倩,杨佳敏,王娟 (3150)
淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系	杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)
抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系	李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)
蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响	王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)
生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响	徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)
Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能	张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)
Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制	李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)
铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制	康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)
铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验	蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)
制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法	仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)
电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响	陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)
不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求	李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)
基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响	张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)
采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除	付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)
间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性	高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)
基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析	洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)
纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响	苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)
气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响	张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)
活性污泥胞外多聚物提取方法的比较	孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)
耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性	蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)
PFOS前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性	赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)
采油井场土壤微生物群落结构分布	蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)
铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征	王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)
广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险	郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)
邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析	杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)
成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素	李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性	赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)
塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系	安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)
高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制	唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)
施硼对水稻幼苗吸收和分泌砷的影响	朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)
不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析	胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)
南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估	赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)
三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析	程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)
人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性	时红蕾,王文昌,李倩 (3434)
COD/SO ₄ ²⁻ 对青霉素菌渣厌氧消化影响	强虹,李玉友,裴梦富 (3443)
果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征	何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)
曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH ₃ 挥发的影响	庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)
《环境科学》征订启事(3141)	
《环境科学》征稿简则(3202)	
信息(3229, 3433, 3451)	

典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征

景盛翱¹, 王红丽^{1*}, 朱海林^{1,2}, 杨强³, 卢滨³, 夏阳³, 余传冠⁴, 陶士康¹, 李莉¹, 楼晟荣¹, 黄成¹, 唐伟³, 井宝莉³

(1. 上海市环境科学研究院国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 3. 杭州市环境保护科学研究院, 杭州 310014; 4. 淳安县环境保护监测站, 杭州 311700)

摘要: 基于长三角典型城市大气 VOCs 排放清单识别的 8 个 VOCs 主要排放行业, 选择 11 家代表性企业, 实测研究了 VOCs 治理装置、排放现状、排放组成特征, 并计算相关行业排放的臭氧生成潜势。结果表明, 不同净化技术对非甲烷总烃 (NMHC) 的去除效率差异大, 存在净化后浓度增加的现象, 目前的环保装置对废气的处理有待优化。本次采样的大部分企业存在 NMHC、苯、甲苯、二甲苯超标现象, 其中甲苯的超标情况最严重。对于筛选的 8 个主要行业, 芳香烃和含氧 VOCs, 是最主要的排放化合物, 芳香烃是对臭氧生成贡献最大的化合物。在不同行业中, VOCs 组成存在显著差异, 因此在制定 VOCs 减排控制措施时, 应优先减排对臭氧生成贡献大的行业。

关键词: 挥发性有机物 (VOCs); 工业源; 治理装置; 排放现状; 组成特征

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3090-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709267

Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources

JING Sheng-ao¹, WANG Hong-li^{1*}, ZHU Hai-lin^{1,2}, YANG Qiang³, LU Bin³, XIA Yang³, YU Chuan-guan⁴, TAO Shi-kang¹, LI Li¹, LOU Sheng-rong¹, HUANG Cheng¹, TANG Wei³, JING Bao-li³

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Hangzhou Institute of Environmental Sciences, Hangzhou 310014, China; 4. Environmental Monitoring Station of Chun'an County, Hangzhou 311700, China)

Abstract: The status of treatment equipment, the emission characteristics, and the ozone formation potential (OFP) of volatile organic compounds (VOCs) for 11 typical enterprises, which were categorized into the 8 major VOC emission industries identified by the emission inventory of a typical city in the Yangtze River Delta, are discussed in this paper. There was a large difference in the removal efficiency of non-methane hydrocarbon (NMHC) between different treatment techniques, and even an increase in concentration occurred after some of the treatments. The current treatment equipment for VOCs needs further optimization. The emissions of NMHC, benzene, toluene, and xylene in most of the surveyed enterprises exceeded their corresponding standards, with toluene the worst offender. The most abundant compounds in the eight emission industries were aromatic hydrocarbons and oxygenated VOCs, whereas aromatic hydrocarbons contributed the most to ozone formation potential. There were large differences in emission characteristics of VOCs from different industries. Priority should be placed on the industries that have large OFP when control strategies of VOCs are considered.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); industry source; treatment equipment; emission status; emission characteristics

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是大气化学转化的主要参与者^[1,2], 是大气复合污染的关键前体物^[3], 是我国当前区域性大气复合污染的主要贡献者之一^[4,5]。

VOCs 的排放来源分两类: 天然源和人为源, 天然源主要来源于陆地植被的次生代谢反应, 人为源包括移动源、固定燃烧源、工艺过程源、溶剂使用源和机动车排放等。工业源废气排放是城市中 VOCs 的主要来源, 约占人为排放源的 55.5%^[6-8]。产生 VOCs 的典型工业源, 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^[9,10]。本研究的典型工业源包括溶剂使用源和工艺过程源, 这两者与道路机动车排放和生物质燃烧的差异在于前者排放环节复杂、不同工艺原辅料差异大、排放相对分散^[11]。

企业为控制 VOCs 的排放, 安装 VOCs 治理装置

收稿日期: 2017-09-28; 修订日期: 2018-01-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0202201); 上海市重大环保科研项目 (2017-02); 上海市科委科技攻关项目 (16DZ1204604); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21407107)

作者简介: 景盛翱 (1982 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气挥发性有机物测量及来源, E-mail: jingsa@saes.sh.cn

* 通信作者, E-mail: wanghl@saes.sh.cn

是最主要方法之一. 近年来,许多研究^[12~16]根据外界环境(温度、相对湿度)、治理技术自身特点、VOCs 排放浓度和排放特征等因素,探讨了不同治理技术对 VOCs 的治理效果.但以上治理技术是基于实验室条件下完成的,与实际情况必然存在一定差别.本研究基于长三角典型城市大气 VOCs 排放清单识别出的橡胶鞋制造、化纤织物染整精加工、箱包布生成、设备制造、金属表面处理与预热、其他纸制品制造、家具制造以及橡胶制品等 8 个 VOCs 主要排放行业,开展 29 家企业的现场调研,在其中选取 11 家代表性强且具备测试条件的企业,对企业的 24 套生成装置进行了 VOCs 及 NMHC 的排放测试.根据实测结果分析了:典型工业源 VOCs 污染源排放水平;VOCs 排放特征及其对臭氧生成的影响;环保处理装置对污染物排放的治理效果,以期为制定特定区域典型行业大气污染防治措施提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 检测地点

本研究基于长三角典型城市大气 VOCs 排放清单,筛选橡胶鞋制造、化纤织物染整精加工、箱包布、设备制造、金属表面处理与预热、其他纸制品制造、家具制造与涂装和橡塑制品等共 8 个重点行业,选取

了 11 家企业开展 VOCs 排放采样测试,采样点设在在治理设备前、后排气筒规范采样口,同时现场调研企业对废气的处理工艺. 2016 年夏季采样,采样时废气治理设备均正常工作,生产负荷在 30%~60%. 本研究采样情况见表 1.

1.2 采样方法

使用 Summa 罐采集 VOCs 样品,采样时间为 30 min. 同步在有组织排放的进出口采用 GC-FID(非甲烷总烃自动分析仪)在线测试废气中的 NMHC. 采样方法参照 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》、HJ 759-2014《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》和 HJ 759-2015《环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法》.

1.3 分析方法

Summa 罐采集的 VOCs 样品在储存 2 周内完成实验室分析,采用 GC-FID/MS(气相色谱-氢火焰离子/质谱)挥发性有机物检测系统(TH_PKU-300)分析 VOCs 组分. 采用 PAMS、TO-15 以及含氧 VOCs(OVOCs)标准气体(美国 Spectra Gases 公司)进行定量和定性,共 106 种物质,具体包括 28 种烷烃、11 种烯烃、1 种炔烃、17 种芳香烃、28 种卤代烃、20 种 OVOCs 以及乙腈等.

表 1 VOCs 样本采集和因子分析

Table 1 Summary of samples collected and factors analyzed							
测试企业	行业分类 ¹⁾	测试环节	NMHC 样品数/个		VOCs 样品数/个		
			进口	出口	进口	出口	
家具制造	2 家合资企业	溶剂使用-表面涂层-家具制造	水性底漆喷漆	2	2	2	2
			水性面漆喷漆	1	1	1	1
轮胎生产	1 家合资企业	工艺过程-石油化工业	硫化	1	1	1	1
			混炼	1	1	1	1
金属表面处理与预热	2 家私营企业	溶剂使用-表面涂层	涂布 + 调漆房	2	2	2	2
			涂布 + 脱附 + 烘房	1	1	1	1
			涂布	1	1	1	1
			PVC 涂层	1	1	1	1
箱包布制造	1 家私营企业	工艺过程-石油化工业-塑料人造革、合成革制造	PU 涂层	1	1	1	1
			印花	1	1	1	1
			PVC 压延	1	/	1	/
设备制造	1 家上市企业	溶剂使用-表面涂层	油性底漆喷涂	2	2	2	2
装饰纸制造	1 家上市企业	溶剂使用-表面涂层	浸渍纸混合 + 烘干	1	1	1	1
			装饰纸烘干	1	1	1	1
化纤织物染整精加工	2 家私营企业	工艺过程-石油化工业	配胶	1	1	1	1
			定型	1	1	1	1
			涂层	1	1	1	1
			染整	/	1	/	1
橡胶鞋制造	1 家私营企业	溶剂使用-表面涂层	上胶	/	/	1	/
			硫化	/	/	1	/
合计			20	20	22	20	

1) 参照《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南》的源分类方法

2 结果与讨论

2.1 VOCs 治理装置现状

2.1.1 调研企业治理技术分布

工业源有机废气涉及行业众多,污染物种类繁多,组成复杂. 其中主要的化合物种类有烃类(烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃)、卤代烃类、醇醚类、醛酮类、酯类、胺类、腈类等有机化合物,其中工业排放量最大的物质为芳烃类和卤代烃类. 在目前实际应用中,根据 VOCs 的组成以及不同排放特点应生出多种的治理技术,但没有技术占绝对优势,且有多种技术串联使用的情况^[17].

本次调研 11 家企业的 24 套生成装置,共 19 套废气处理装置,涉及 9 种净化技术,包括活性炭、喷淋、生物喷淋、水幕-活性炭串联、水喷淋-臭氧串联、水喷淋-活性炭棉-紫外光催化串联、催化燃烧、低温等离子以及低温等离子-水喷淋串联等. 这 9 种净化技术主要涉及活性炭、等离子、喷淋以及催化燃烧四大类. 图 1 是本次调研企业的治理技术分布,可见活性炭和低温等离子是调研企业使用较多的 VOCs 净化技术,其次应用较多的为喷淋、水幕-活性炭、催化燃烧等. 通过对比表 2 涉及的主要 VOCs 治理技术应用范围,可见这 5 种应用较多的净化技术在企业中大致适配.

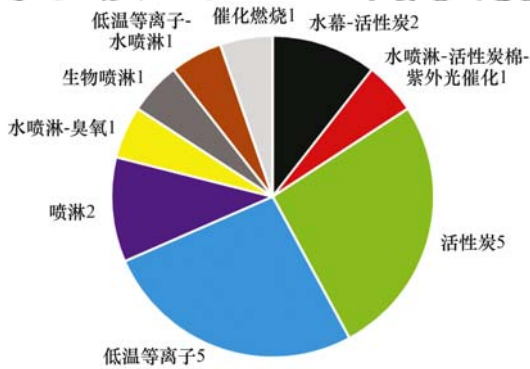


图 1 调研企业的治理技术分布

Fig. 1 Distribution of treatment techniques

2.1.2 治理技术质量浓度去除效率

基于有效测试样本计算了各环保装置对 NMHC 的去除效率,如图 2 所示. 不同环保装置对 NMHC 的去除效率差异较大. 本研究中,去除效率最好的是活性炭吸附装置,去除率高达 98% 左右,去除效率最低的是水幕-活性炭处理装置,出口浓度是进口浓度的 3 倍之多. 本研究调研企业环保装置中,约一半的净化技术对 NMHC 无明显去除效率,近三分之一装置出口 NMHC 浓度甚至高于进口浓度.

表 2 主要 VOCs 治理技术应用范围^[9, 18]

Table 2 Application of major techniques for VOCs removal	
治理技术	应用范围
活性炭吸附	浓度较高、组分简单、并且具有回收价值的 VOCs 治理,如涉及有机溶剂生产和使用的相关行业以及加油站油气回收
水幕-活性炭	家具制造和金属表面处理涂装等
低温等离子	有气味及低浓度 VOCs,如橡胶废气、食品废气等
喷淋洗涤	水溶性的有机废气或含有酸碱性质物质的气体
催化燃烧	风量较小、浓度适中、排放稳定的 VOCs 治理,如漆包线、汽车、加点、设备制造的喷涂或印刷等行业

活性炭吸附严格意义上讲并不是一种符合清洁生产的技术,因为活性炭定期更换和危险废弃物处置的问题,但是由于一次投资成本低、见效快的优势,目前仍有大量使用. 本研究测试的 5 组活性炭吸附装置对 NMHC 的去除效率差异很大,去除效率变化范围为 -46% ~ 98% (负值代表处理装置出口浓度高于进口浓度). 可见,即使使用同种处理技术,由于不同行业生产过程中存在原辅料、工艺技术和现场环境等方面的不同,处理效果相差很大. 活性炭处理效率还受活性炭性质、使用时间以及运行维护的影响,当活性炭技术的处理效率不高或存在负值时,应对活性炭进行再生或者更换活性炭,以便达到良好的去除率.

出口浓度高于进口浓度的原因除了装置运维不到位外,还有净化技术本身的原因,如等离子净化可能将污染物氧化为小分子的 VOCs,从而导致出口浓度变高,所以企业在选择净化技术时应本身废气组成清楚掌握.

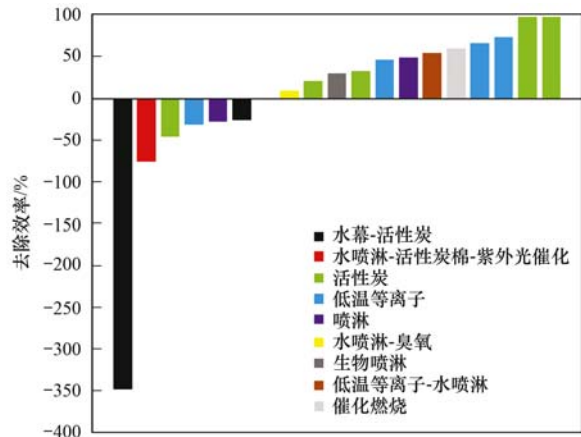


图 2 不同净化技术对 NMHC 的去除效率

Fig. 2 Removal efficiency of NMHC by different treatment techniques

2.2 典型工业源 VOCs 排放现状

2.2.1 NMHC 排放现状

调研企业排放的废气中 NMHC 的质量浓度变化范围较大,如图 3 所示. 橡胶制品行业样品按文献[19]标准,2 个 NMHC 样本中 1 个超标,超标 2.0 倍;其他 18 个 NMHC 样品按文献[20]标准,其中有 3 个样品超标,最大超标 4.6 倍;考虑到标准收严的趋势,参照文献[21]的标准限值,则 18 个样品中 5 个超标,超标率为 28%,最大超标高达 11 倍.

图 3 同时展示了废气中 NMHC 质量浓度与去除效率的关系. 从中可见,进口废气浓度对各种治理技术的处理效果有较大影响. 总体而言,随着进口 NMHC 浓度升高,废气的净化效率呈上升趋势. 当进口废气浓度偏低时,处理效率也低. 可能原因是质量浓度偏低会影响吸附反应、吸收反应或者化学反应速率,在一定反应时间内,有机物转化速率下降,从而影响去除效率. 说明目前的环保装置对低浓度废气的净化存在一定问题.

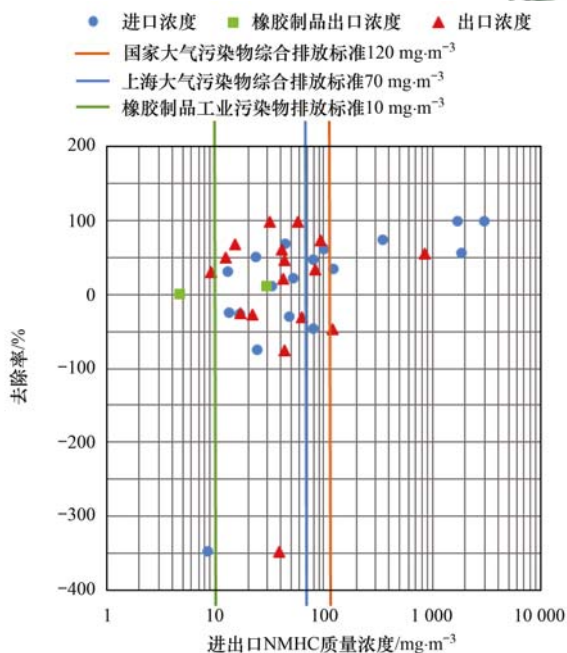


图 3 去除率与进出口 NMHC 质量浓度间的关系

Fig. 3 Relationship between removal efficiency and inlet/outlet NMHC concentration

2.2.2 苯系物排放现状

基于企业排放 VOCs 中组分的测量结果,依据文献[19, 21, 22]中相关污染物的排放标准后可知,苯、甲苯、二甲苯以及苯系物等物质均存在超标现象,不同污染物超标率如图 4 所示,甲苯和 NMHC 的超标情况最严重,超标率均为 30%,其次为苯系物(25%)和苯(10%). 不同参数的最大超标

倍数由图 5 可见,其中苯系物的最大超标倍数超过 80 倍,甲苯的最大超标倍数接近 40 倍,(同一样品来自某染整企业的配胶环节),苯和 NMHC 最大超标倍数分别为 4 倍、11 倍,二甲苯的最大超标倍数可忽略不计.

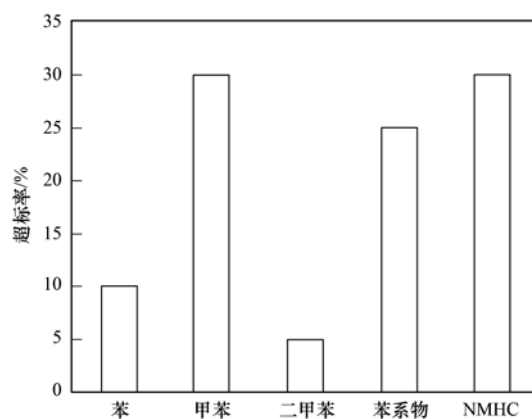


图 4 出口污染物超标率

Fig. 4 Exceedance rate of different pollutants

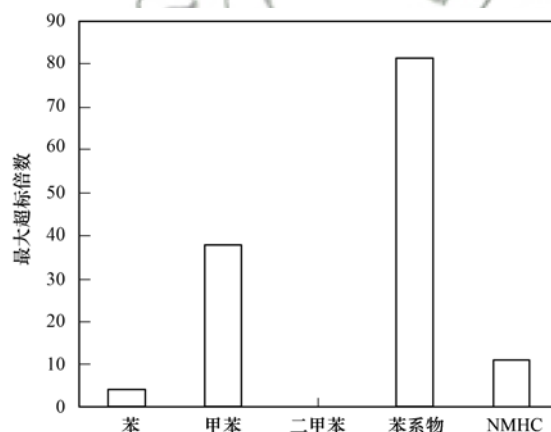


图 5 出口污染物最大超标倍数

Fig. 5 Maximum multiples of exceedances of different pollutants

2.3 不同行业 VOCs 排放特征

2.3.1 VOCs 组成特征

基于 42 组测试样品,研究了长三角典型城市重点行业 VOCs 排放组成特征. 如图 6 所示,对于本研究筛选的 8 个重点行业而言,芳香烃和含氧 VOCs 是最主要的排放物质,其次是烷烃、烯烃、卤代烃和炔烃.

不同行业的 VOCs 组成特征存在一定的差异. 橡胶鞋制造是 8 个重点行业中烷烃含量最高的行业,占比超过 60%,其次为含氧 VOCs(20%). 对于化纤织物染整加工、箱包布、金属表面处理和预热、其他纸制品制造排放的废气,芳香烃贡献最大,其次是含氧 VOCs,化纤织物染整加工的芳香烃占比最大(70%). 对于设备制造、家具制造与涂装以及

橡塑制品排放的含氧 VOCs 最丰富,其次是芳香烃物质,橡塑制品行业含氧 VOCs 所占比例最高(80%)。

王红丽等^[23]对溶剂使用源排放 VOCs 组成特征的研究结果表明,可定量的 VOCs 组分主要是芳香烃和含氧 VOCs,且对不同行业的排放特征得出结论,本研究的结论与该研究相符。

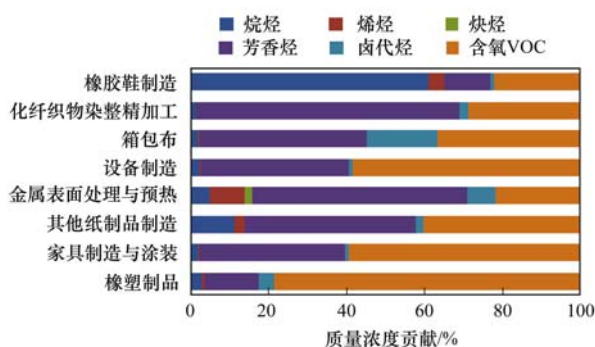


图6 VOCs重点行业排放组成特征

Fig. 6 Characteristics of emissions of VOCs by key industries

2.3.2 不同行业 VOCs 排放对臭氧生成的影响

本研究采用臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 作为定量评估 VOCs 化学组分对臭氧污染生成贡献的指标。OFP 广泛应用于评估在臭氧生成过程中 VOCs 组分的作用,每组独立的 VOCs 组分的臭氧生成潜势可以通过将其排放量乘以最大反应增量 (maximum increment reactivity, MIR) 因子计算出来^[24]。最大反应增量由 Carter 等^[25]经过测试获得,用于区分 VOCs 组分在臭氧生成对 VOCs 最为敏感的环境下 (most sensitive to VOCs emissions), 每增加一单位 VOCs, 臭氧产量的增加量,其单位为 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 O_3/VOC 计)。

对于每种组分的臭氧生成潜势,具体计算方法如下:

$$\text{OFP}_i = E_i \times \text{MIR}_i$$

式中, E_i 代表 VOCs 排放量清单中某种化学组分总排放量, MIR_i 为该种化学组分的 MIR 因子; OFP_i 则为计算出的该种化学组分的臭氧生成潜势^[26]。

本研究基于不同 VOCs 的最大增量反应活性 (MIR) 计算不同物质的臭氧生成潜势 (OFP), 在此基础上计算了不同污染源单位 VOCs 排放量的 OFP, 用以评估不同 VOCs 污染源的相对排放活性。该值越大即说明削减相同量的 VOCs, 该行业的减排对臭氧污染的改善潜力收效更好。

不同行业 VOCs 的臭氧生成潜势如图 7 所示, 芳香烃为臭氧生成潜势最大的物质, 其次是含氧

VOCs。对 VOCs 和臭氧进行控制时, 首先从芳香烃和含氧 VOCs 入手。不同行业单位减排对臭氧控制的成效存在较大差异, 金属表面处理与预热、其他纸制品制造、家具制造与涂装以及化纤织物染整加工的单位排放活性相对较大, 说明控制上述行业 VOCs 的减排对臭氧改善的成效显著, 应优先削减上述行业的 VOCs 排放。田亮等^[27]所研究的典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势所得出的家居制造表面涂层和其他纸制品制造的 OFP 高, 与本研究结论相符合。

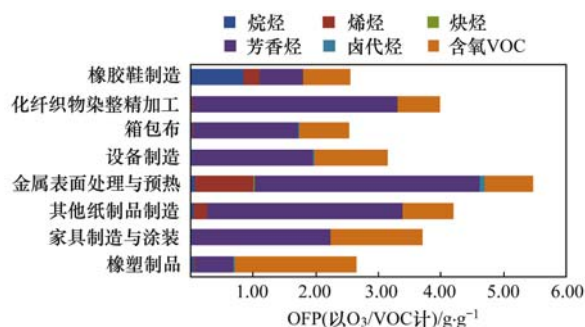


图7 VOCs重点行业单位排放量对臭氧的生成潜势

Fig. 7 Contribution of VOCs species in OFP of key industries

3 结论

(1) 不同技术对 NMHC 的去除效率差异较大, 一半的净化技术对 NMHC 无去除效率, 存在净化后 NMHC 浓度增加现象。目前的环保装置对低浓度的废气处理效果有待优化。

(2) 调研企业排放的 NMHC 与苯系物均存在超标现象。NMHC 的超标率为 30%, 最大超标倍数为 11 倍; 苯系物的超标率为 25%, 最大超标倍数超过 80 倍; 苯的超标率为 10%, 最大超标倍数为 4 倍; 甲苯的超标率为 30%, 最大超标倍数接近 40 倍; 二甲苯超标率为 5%。

(3) 对于 8 个重点行业而言, 不同行业的废气组成特征有差异, 芳香烃和含氧 VOCs 是最主要的排放物质; 本地区制定臭氧减排控制政策时, 建议优先控制金属表面处理与预热、其他纸制品制造、家具制造与涂装和化纤织物染整加工行业的废气排放。

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 郝吉明, 吕子峰, 楚碧武, 等. 大气二次有机气溶胶污染特征及模拟研究[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
Hao J M, Lv Z F, Chu B W, et al. Characterization, experimental study, and modeling of atmospheric secondary organic aerosol[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [3] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics:

- from air pollution to climate change (2nd ed.) [M]. New York: Wiley-Interscience, 2006.
- [4] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, *et al.* Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(34): 4199-4208.
- [5] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al.* Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(1): 512-518.
- [6] 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): 1558-1562.
- Xi J Y, Wu J L, Hu H Y, *et al.* Investigation of industrial VOCs emission sources and analysis for their emitting characteristics [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(11): 1558-1562.
- [7] 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.
- Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Pollution and source of atmospheric volatile organic compounds in urban-rural juncture belt area in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3560-3565.
- [8] 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.
- Chen Y. Study on current and future industrial emissions of volatile organic compounds in China [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011. 56-58.
- [9] 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.
- Wang H L, Zhang G N, Nei L, *et al.* Study on control and management for industrial volatile organic compounds (VOCs) in China [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3462-3468.
- [10] 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.
- Wei W, Wang S X, Hao J M. Estimation and forecast of volatile organic compounds emitted from paint uses in China [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2809-2815.
- [11] 王红丽, 杨肇勋, 景盛翱. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- Wang H L, Yang Z X, Jing S A. Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of industrial processing and solvent use emissions: a review [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2617-2628.
- [12] He Z G, Li J J, Chen J Y, *et al.* Treatment of organic waste gas in a paint plant by combined technique of biotrickling filtration with photocatalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **200-202**: 645-653.
- [13] Chiang Y C, Chiang P C, Huang C P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon [J]. *Carbon*, 2001, **39**(4): 523-534.
- [14] Berenjian A, Chan N, Malmiri H J. Volatile organic compounds removal methods: a review [J]. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 2012, **8**(4): 220-229.
- [15] Gupta V K, Verma N. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**(14): 2679-2696.
- [16] Das D, Gaur V, Verma N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber [J]. *Carbon*, 2004, **42**(14): 2949-2962.
- [17] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(11): 1955-1960.
- Xi J Y, Wu J L, Hu H Y, *et al.* Application status of industrial VOCs gas treatment techniques [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(11): 1955-1960.
- [18] 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.
- Luan Z Q, Hao Z P, Wang X Q. Evaluation of treatment technology of volatile organic compounds for fixed industrial resources [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3476-3486.
- [19] GB 27632-2011, 橡胶制品工业污染物排放标准 [S].
- GB 27632-2011, Emission standard of pollutants for rubber products industry [S].
- [20] GB 16297-1996, 大气污染物综合排放标准 [S].
- GB 16297-1996, Comprehensive emission standard of air pollutants [S].
- [21] DB 31/933-2015, 大气污染物综合排放标准 [S].
- DB 31/933-2015, Integrate emission standards of air pollutants [S].
- [22] DB 33/962-2015, 纺织染整工业大气污染物排放标准 [S].
- DB 33/962-2015, Emission standard of air pollutants for dyeing and finishing of textile industry [S].
- [23] 王红丽, 景盛翱, 王倩, 等. 溶剂使用源有组织排放 VOCs 监测方法及组成特征 [J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(10): 1433-1439.
- Wang H L, Jing S A, Wang Q, *et al.* Measurement and characterization of emissions of volatile organic compounds in solvent use [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(10): 1433-1439.
- [24] Zheng J Y, Shao M, Che W W, *et al.* Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(22): 8580-8586.
- [25] Carter W P L. Reactivity estimates for selected consumer product compounds [R]. California: Center for Environmental Research and Technology, College of Engineering, University of California, 2008.
- [26] 区家敏. 珠江三角洲 VOCs 排放来源识别、验证与基于反应活性的控制对策研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014. 42-59.
- Ou J M. Characterization and validation of volatile organic compounds (VOCs) emission sources and reactivity-based control strategy in the Pearl River Delta region [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014. 42-59.
- [27] 田亮, 魏巍, 程水源, 等. 典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势 [J]. *安全与环境学报*, 2017, **17**(1): 314-320.
- Tian L, Wei W, Cheng S Y, *et al.* Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from the use of solvents in typical industry [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(1): 314-320.

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i>	(3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min	(3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le	(3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i>	(3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i>	(3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i>	(3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun	(3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i>	(3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i>	(3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i>	(3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i>	(3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City	HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can	(3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i>	(3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun	(3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i>	(3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qi, LU Xin-wei	(3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue	(3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i>	(3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i>	(3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i>	(3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i>	(3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i>	(3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i>	(3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i>	(3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i>	(3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i>	(3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i>	(3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i>	(3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i>	(3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i>	(3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor	FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i>	(3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i>	(3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i>	(3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion	SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang	(3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i>	(3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping	(3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i>	(3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil	ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i>	(3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i>	(3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i>	(3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i>	(3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i>	(3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i>	(3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin	ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i>	(3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin	AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i>	(3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i>	(3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i>	(3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland	HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i>	(3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i>	(3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i>	(3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian	(3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-you, PEI Meng-fu	(3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i>	(3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure	PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i>	(3460)