

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

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 (3461)
我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究	王海林, 张国宁, 聂磊, 王宇飞, 郝郑平 (3462)
我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨	陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (3469)
工业固定源 VOCs 治理技术分析评估	栾志强, 郝郑平, 王喜芹 (3476)
工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究	江梅, 张国宁, 魏玉霞, 邹兰, 张明慧 (3487)
台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准	栾志强, 王喜芹, 郑雅楠, 刘平 (3491)
国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究	张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林 (3501)
挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析	刘昌新, 王宇飞, 王海林, 郝郑平, 王铮 (3509)
民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征	李兴华, 王书肖, 郝吉明 (3515)
北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探	王琴, 邵敏, 魏强, 陈文泰, 陆思华, 赵越 (3522)
北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析	孙杰, 王跃思, 吴方堃 (3531)
上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析	崔虎雄, 吴廷名, 高松, 段玉森, 王东方, 张懿华, 伏晴艳 (3537)
长沙大气中 VOCs 研究	刘全, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (3543)
佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征	马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 程远, 杨复沫, 余永昌, 谭赞华, 王洁文 (3549)
深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析	 黄爱葵, 李楠, Alex Guenther, Jim Greenberg, Brad Baker, Michael Graessli, 白建辉 (3555)
北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3560)
北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3566)
城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征	周咪, 王伯光, 赵德骏, 张春林, 古颖纲 (3571)
城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究	何洁, 王伯光, 刘舒乐, 赵德骏, 唐小东, 邹宇 (3577)
城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究	刘舒乐, 王伯光, 何洁, 唐小东, 赵德骏, 郭薇 (3582)
植物释放挥发性有机物 (BVOC) 向二次有机气溶胶 (SOA) 转化机制研究	李莹莹, 李想, 陈建民 (3588)
NO ₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究	盖艳波, 葛茂发, 王炜罡 (3593)
3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究	王天鹤, 刘泽, 葛茂发, 王炜罡 (3599)
水中挥发性有机物的分析方法综评	许秀艳, 朱擎, 谭丽, 梁宵, 张颖, 滕思江 (3606)
新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs	李想, 陈建民 (3613)
大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究	王艳君, 郑晓玲, 何鹰, 张栋, 王保栋 (3617)
全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物	 周庆华, 仓怀文, 鞠帮玉, 李林, 杜永斋, 陈创, 侯可勇, 李京华, 王卫国, 李海洋 (3623)
膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs	 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋 (3628)
工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究	田秀英, 蔡强, 叶朝霞, 郭威, 卢岩文, 张永明 (3635)
电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 蔡强, 陈吕军, 张永明 (3641)
工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析	吴彬, 张红燕, 陆林光 (3647)
硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体	王喜芹, 李凯, 魏冰, 栾志强 (3653)
氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能	李东艳, 刘海弟, 陈运法 (3657)
蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究	韩忠娟, 罗福坤, 李泽清 (3662)
混合气体直接吸附分离回收过程研究	王红玉, 羌宁, 胡瑕 (3667)
生物滴滤降解氯苯废气的实验研究	周卿伟, 朱润晔, 胡俊, 张丽丽, 陈建孟 (3673)
复合吸收技术净化复杂工业有机废气	陈定盛, 岑超平, 唐志雄, 方平, 陈志航 (3680)
烘房 VOCs 废气治理技术路线探析	李泽清, 罗福坤 (3685)
Co ₃ O ₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化	闫清云, 李新勇, 肇启东, 曲振平 (3689)
Si 掺杂 TiO ₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs	邹学军, 李新勇, 曲振平, 王疆疆 (3694)
基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究	贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌 (3699)
膜分离法处理加油站油气研究	朱玲, 陈家庆, 张宝生, 王建宏 (3704)
机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟	陈家庆, 张男, 王金惠, 朱玲, 尚超 (3710)
《环境科学》第 32 卷 (2011 年) 总目录	(3717)
《环境科学》征稿简则 (3679) 《环境科学》征订启事 (3684) 信息 (3554, 3616, 3622, 3672)	

国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究

张国宁¹, 郝郑平², 江梅¹, 王海林²

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:对美国、欧盟、日本的固定源 VOCs 排放控制法规和标准进行了研究, 提出了我国 VOCs 排放控制及其标准制订建议. 笔者认为, 应从健全 VOCs 排放标准体系、创新 VOCs 排放控制思路、提高 VOCs 排放控制效率、统一 VOCs 监测考核方法几方面入手, 借鉴国外成功的环境管理思路和经验, 以及相应法规、标准要求, 走出一条适合我国的简便高效的 VOCs 控制之路.

关键词:固定源; VOCs; 排放控制; 标准体系; 控制效率; 监测方法

中图分类号: X32; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3501-08

Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control

ZHANG Guo-ning¹, HAO Zheng-ping², JIANG Mei¹, WANG Hai-lin²

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: By investigating volatile organic compounds (VOCs) emission control regulations and standards of the United States, the European Union and Japan, the suggestions on VOCs emission control and standards formulating in China were presented. Referencing foreign successful environmental management approach and experience, as well as the corresponding regulations and standards, the author believed that China can find a simple and highly effective way for controlling VOCs, through establishing the emission standards system, innovating VOCs emission control approach, improving VOCs emission control efficiency and unifying VOCs monitoring methods.

Key words: stationary sources; volatile organic compounds (VOCs); emission control; standards system; control efficiency; monitoring methods

我国的大气污染表现为典型的复合污染特征, 不仅传统的大气污染问题(颗粒物、SO₂、NO_x等)尚未根本解决, 新的挥发性有机物(VOCs)污染问题也日益突出, 在典型城市或城市群出现的光化学烟雾、大气灰霾等环境问题就是其反映. 另外在邻近 VOCs 排放源的一些区域还出现了人群健康损害(如中毒、致癌), 以及臭味扰民等问题.

与环境污染形势的变化相比, 我国的环境管理相对滞后, 对 VOCs 的控制尚处于起步阶段, 亟需建立完善相关的环保政策、法规、标准要求. 在这方面美国、欧盟、日本等国家和地区较早开展了 VOCs 排放控制工作, 具有清晰的 VOCs 控制思路、成熟的环境管理经验, 其法规、标准要求值得借鉴.

1 美国固定源 VOCs 排放控制法规与标准

1.1 固定源 VOCs 排放标准体系

美国空气污染控制的最终目标是达到环境空气质量标准, 其主要手段就是根据《清洁空气法》(CAA)的规定, 对污染源实行排放限制, 排放限制包括排放标准, 以及为减少污染排放而对污染源所作的任何规定. 排放限制的核心是排放标准, 它是按

照立法程序制定、发布、实施的, 是典型的技术法规.

美国环境保护署(USEPA)制订的固定源大气污染物排放标准分为两类, 一类是针对基准污染物(Criteria Pollutants, 就是环境空气质量标准中规定的污染物)的新源特性标准(NSPS), 列入联邦法规典 40 CFR 60 部分^[1]; 另一类是针对 189 种空气毒物(Air Toxics, 近几年有修订)的危险空气污染物国家排放标准(NESHAP), 列入联邦法规典 40 CFR 63 部分^[2]. 无论是 NSPS 标准, 还是 NESHAP 标准, 它们均是基于污染控制技术而制订的, 只是对应污染物不同, 选择了不同层次的控制技术, 例如 NSPS 是基于最佳示范技术(BDT), 而 NESHAP 则是基于最大可达控制技术(MACT), 显然后者更加严格.

美国固定源大气污染物排放标准体系的特点, 是根据行业分类, 以及排放源类型的差异, 分门别类加以制订. 由于行业、源类的划分极为详细, 针对性很强, 能够有效控制排污企业或设施的特征污染物排放(既包括常规污染物, 也包括 VOCs、重金属等

收稿日期: 2011-06-19; 修订日期: 2011-07-18

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAK04A04)

作者简介: 张国宁(1973~), 男, 副研究员, 主要研究方向为大气、噪声领域环境标准研究与制订, E-mail: zhanggn@craes.org.cn

有毒污染物),加之限值有可行技术做依托(BDT 技术、MACT 技术),保证了标准的可实施性,因此排放标准的污染控制效果非常明显。

具体到 VOCs 排放控制,涉及这类污染物的行业很多,如炼油、石化、精细化工(杀虫剂、涂料、染料颜料等杂项有机化学品)、油品储运、制药、表面涂装、出版印刷、铸造、服装干洗等,都制订有行业排放标准。在排放标准中又根据排放源类型的不同,分工艺排气(process vents)、设备泄漏(equipment leaks)、废水挥发(wastewater emission)、储罐(storage vessels)、装载操作(transfer operations)5类源,分别规定了排放限值或工艺设备、运行维护要求(图1)。因 VOCs 物质的易挥发特性,决定了其无组织逸散排放(如设备泄漏、储罐损失、废水挥发等)较多,在石化等一些行业,甚至 70% 以上的 VOCs 排放来自无组织逸散,因此美国固定源大气污染物排放标准对这类排放格外重视,从工艺源头予以控制。

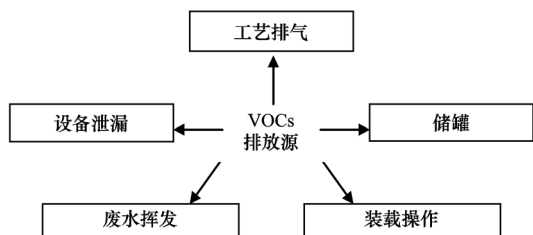


图1 美国 VOCs 排放标准的源类划分

Fig.1 Source categories in VOCs emission standards of USA

1.2 工艺排气的 VOCs 排放控制要求

针对有组织的工艺排气中的 VOCs 排放,在 NSPS 和 NESHAP 标准中都有所限制。在 NSPS 标准中,通常控制的是 TOC(总有机化合物,扣除甲烷、乙烷)综合性指标,一般要求 TOC 削减率不低于 98%,或者排放浓度限值为 20 ppmv。在 NESHAP 标准中,则控制的是总有机 HAPs(189 种 HAPs 物质中的有机部分,约 131 种)指标,要求削减 98% 以上或排放浓度低于 20 ppmv。

1.3 设备泄漏的 VOCs 排放控制要求

输送 VOCs 物质(可能是气体,也可能是液体)的泵、压缩机等设备,以及阀门、法兰等管线组件,因长期使用后填料密封、垫圈等处损坏,VOCs 泄漏量会显著增加,对此 USEPA 实施了“泄漏检测及维修(LDAR)计划”的控制策略。

LDAR 最主要的原则就是“定期检测、及时维修”,通常采用便携式的 VOCs 检测仪器(如火焰离子化 FID、光离子化 PID、非分散红外 NDIR 等检测

设备)对泄漏源进行 VOCs 浓度测定,若超过某筛选值(screen value),则要求在规定期限内(最迟不超过 15 d)修复。设备泄漏检测采用 USEPA Method 21 的标准方法^[3],一般每季度检测一次。泄漏限值 I 阶段为 10 000 ppmv,II 阶段为 500 ppmv,III 阶段则采取了一种激励机制^[4],如超过 500 ppmv 的检出频率很低(如 <1%,甚至 <0.5%),相应检测频次可延长至每半年一次,或每年一次,反之(如检出频率 >2%)则要增加检测频次至每月一次,如图 2 所示。

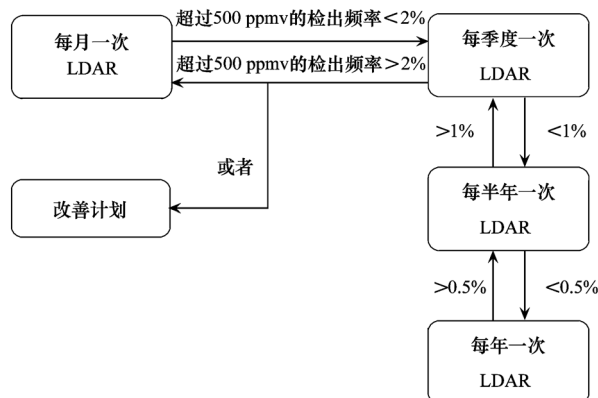


图2 泄漏检测及维修(LDAR)计划的激励机制

Fig.2 Incentive mechanism in LDAR program

如果采用被证明为无泄漏或泄漏量极微的设备或管线组件,如双轴封/无轴封式泵、隔膜阀等,则可免除定期检测的负担。

1.4 储罐的 VOCs 排放控制

贮存 VOCs 物质的储罐不可避免存在着呼吸损失(breathing loss)和工作损失(working loss)。根据储罐容积和储存物料蒸气压的不同,USEPA 要求 VOCs 储罐采用压力罐、浮顶罐、固顶罐或其他等效措施,图 3 是美国标准、我国台湾标准,以及北京市地方标准各自的管控范围比较。

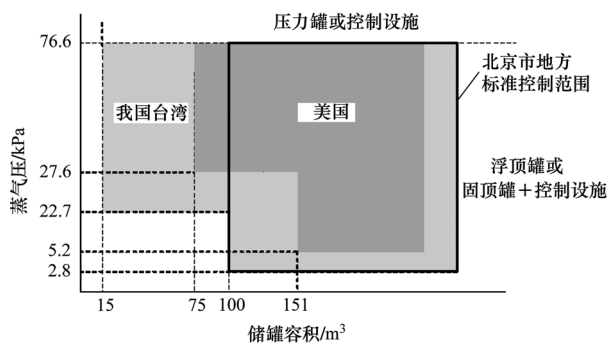


图3 美国、我国台湾及北京市标准管控的储罐范围

Fig.3 Controlled vessels in emission standards of USA, Taiwan and Beijing of China

压力罐由于采用高压设计,故不会有逸散发生.浮顶罐依其浮顶型式可分为内浮顶及外浮顶,浮顶与罐壁之间安装封气设备,若密封设备良好,可达到有效的控制效果.对浮顶罐要求采用高效密封方式,如液体镶嵌式密封、机械式鞋形密封、双封式密封等,并规定了运行及检查要求.至于固顶罐则应装设密闭排气系统连通至污染控制设备,达到与前述 VOCs 点源(工艺排气)相同的排放控制要求(削减效率或排放浓度).

1.5 装载设施的 VOCs 排放控制

按装载操作方式的不同,有顶部装载(溅洒式、浸没式)和底部装载两种,装载过程会有 VOCs 蒸气从罐车中被置换出来排入大气.该 VOCs 气体可经蒸气收集系统收集,并输送至污染控制设备处理后排放,此时的 VOCs 控制与工艺排气(VOCs 点源)相同.

VOCs 气体也可回流至与储罐相连的蒸气平衡系统.蒸气平衡系统是指在装载设施与储罐之间设置的气相连通系统,该系统收集装载操作产生的蒸气返回至发料储罐或与发料储罐蒸气空间连通的其它储罐,实现与出料体积的平衡.

1.6 废水挥发的 VOCs 排放控制

生产和使用 VOCs 物质的排污企业或设施,其工艺过程不可避免会有一定量的 VOCs 物质溶入到废水中,并在废水的输送、处理、储存过程中挥发出来.

对于废水挥发的 VOCs 排放控制,USEPA 建议的最佳控制技术有:①浮动顶盖;②液面 10 cm 处的挥发性有机物 < 300 ppmv;③密闭式固定覆盖及气体回收系统,其回收及破坏总效率需达 95% 以上.通常要求废水收集系统采取措施(如密闭管道、水封、加盖等)与环境空气隔离.对废水处理、储存设施,检测液面上 VOCs 浓度,如 > 300 ppmv 则要求加盖密闭并收集气体净化处理.

2 欧盟固定源 VOCs 排放控制法规与标准

2.1 固定源 VOCs 排放标准体系

欧盟环保标准大多以指令(Directives)的形式发布.欧盟固定源 VOCs 排放控制主要包括通用指令(有机溶剂使用指令 1999/13/EC、涂料指令 2004/42/CE)和行业指令(汽油贮存和配送指令 94/63/EC、综合污染预防与控制指令 96/61/EC、2008/1/EC)2 类.同时,各成员国为加强对单项 VOCs 物质的管制,还实施了分级控制标准.

2.2 有机溶剂使用指令 1999/13/EC

1999/13/EC 指令^[5]规定了 20 种有机溶剂使用装置和活动的 VOCs 排放限值.工业生产中大量使用有机溶剂,通过制订排放限值,控制某些活动和装置在使用有机溶剂过程中的 VOCs 排放是欧盟减少 VOCs 排放的主要手段.指令包括了有组织排放限值(废气中 VOCs 的浓度)和无组织排放限值(使用溶剂量的百分比).排污企业或设施可通过安装污染控制设备,或采用低 VOCs 溶剂等措施达到标准要求.

对于经排气筒的 VOCs 有组织排放,包括收集后直接排放(例如涂装车间的通风)和净化处理后排放(例如烘干机 VOCs 废气的蓄热燃烧)2 种情形,按溶剂使用工艺(如汽车制造涂装、印刷、涂料油墨制造、干洗等)的不同,规定的 VOCs 排放质量浓度(以 C 计)从 20 ~ 150 mg·m⁻³不等.

由于作为溶剂,VOCs 不会发生化学改变,且工艺过程不会反应生成 VOCs,因此很适合进行物料衡算,即除了回收装置回收的 VOCs、净化设备破坏掉的 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).为此 1999/13/EC 指令根据 VOCs 环境归宿的不同,建立了一套基于物质平衡的 VOCs 排放总量控制方法,并据此提出了逸散率(%)和单位产品排放量(g·kg⁻¹,VOCs 排放量与溶剂使用量的比值;或者 g·m⁻²,VOCs 排放量与涂装面积的比值)指标.目前欧洲通过推行溶剂管理计划(solvent management plan)在众多行业实施了这套管理方法.

2.3 涂料指令 2004/42/CE

2004/42/CE 指令^[6]是从产品源头规定了建筑涂料、汽车涂料中的 VOCs 含量(g·L⁻¹).除工业生产活动可对排污企业或设施实施 VOCs 排放(有组织排放、无组织排放)管控外,对于建筑与市政工程、消费类产品(发胶、空气清新剂等)等,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,才能降低这类民用源的 VOCs 排放量.

另一方面,对汽车涂料等工业涂料规定 VOCs 含量限值,要求工业企业采用清洁的原材料,实现清洁生产,也有助于工业生产活动 VOCs 排放控制目标的落实,可见 2004/42/CE 与 1999/13/EC 配合使用,实现了“一头一尾、双管齐下”的 VOCs 排放管理.

2.4 油品储运指令 94/63/EC

94/63/EC 指令^[7]是为了防止油品贮存和配送

过程的 VOCs 污染而制订的. 要求储油库采取措施减少蒸发损失, 配送过程(油品装入罐车, 运至加油站)要进行油气回收.

对于储油库储罐, 要求采用一级密封或二级密封的内浮顶罐、外浮顶罐, 减少蒸发损失 90% 或 95% 以上, 使用固顶罐则要求连接到油气回收装置, 任何 1 h 平均的油气排放浓度不超过 $35 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. 储油库的发油过程, 要求收集从罐车内置换出的蒸气, 通过密闭管线输送至油气回收装置. 在油罐车向加油站卸油时, 应收集从储罐置换出的油气并存留于罐车内直至下次装油.

2.5 综合污染预防与控制指令 96/61/EC、2008/1/EC

除大型燃烧装置(2001/80/EC)、废物焚烧(2000/76/EC)、以及 VOCs 排放控制(1999/13/EC、94/63/EC)外, 欧盟将工业点源的污染物排放纳入综合污染预防与控制(IPPC)指令^[8~9]进行多环境介质(水体、大气、土壤、噪声等)的统一管理. 如果说前三项是针对通用操作或设备的要求, IPPC 指令则是对典型行业的要求. 它将工业生产活动划分为能源工业、金属工业、无机材料工业、化学工业、废物管理以及其它活动 6 大类共 33 个行业, 涉及 VOCs 排放的主要行业包括石油精炼、大宗有机化学品、有机精细化工、储存设施、涂装、皮革加工等.

IPPC 指令通过颁发许可证来实现对上述活动的控制, 由欧盟各成员国的环境管理部门具体负责. 许可证中规定有污染排放限值(废水、废气、噪声、固废等), 以及一些等效的技术参数或工艺措施. 这些排放限值、等效参数或技术措施必须在不妨碍环境质量达标的前提下, 基于最佳可行技术(BAT). BAT 技术的实质是在运营成本和环境效益之间取得平衡.

为配合 IPPC 指令以及许可证制度的实施, 根据各成员国和工业部门信息交流的成果, 欧盟委员会出版了 33 份行业 BAT 参考文件(BREF). 以欧盟发布的 BREF 为指导, 各成员国结合本国的法律传统以及工业污染控制实践, 将其转化为本国的标准.

在涉及 VOCs 控制的 BAT 指南文件^[10]中, 建议根据废气流量、VOCs 浓度选择控制技术, 以及达到的控制水平(效率)见图 4. 通常燃烧法的 VOCs 去除率很高($> 98\% \sim 99\%$), 可使排放浓度低于 $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 吸附法、吸收法、冷冻法的 VOCs 去除率在 95% 以上, 通常排放浓度可控制在 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下. 冷凝法一般只适用于高浓度的有机废气.

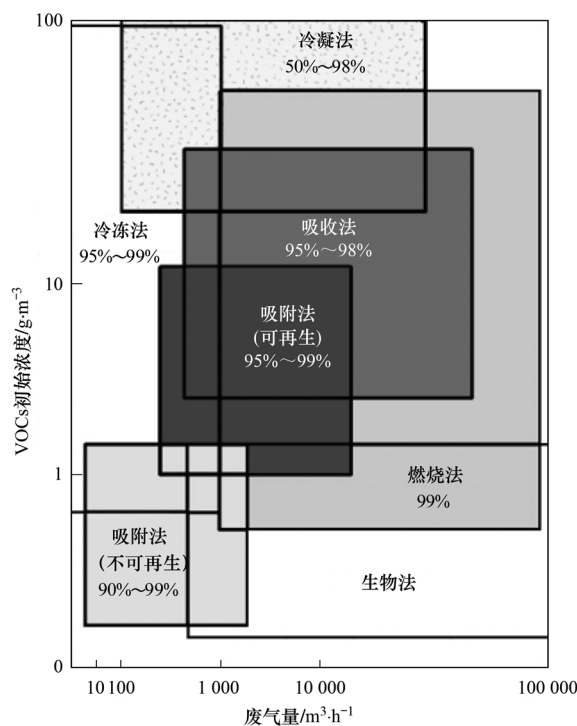


图4 VOCs 控制技术选择

Fig.4 Selection of VOCs control techniques

2.6 VOCs 分级控制标准

由于污染物种类繁多, 行业排放情况复杂, 不可能针对每个行业都制订专项排放标准, 排放标准也不可能涵盖所有的污染物(通常规定特征污染物, 或用综合性指标表征一类污染物, 如 TOC、臭气浓度), 因此欧洲一些国家, 如德国、英国、荷兰等, 创新性地建立了污染物排放分级控制标准, 即按污染物的健康毒性(如致癌性、感官刺激性)或其他环境危害(臭氧生成潜势、温室效应)大小, 实施分类分级控制, 这样既提高了污染物排放标准的制订和实施效率, 保证了监控体系的严密, 又极大地适应了环境管理需求的不断变化.

以 VOCs 排放为例, 按 VOCs 健康毒性的大小, 如国际癌症研究机构(IARC)关于致癌性的分类、职业卫生的 MAC 值(最高允许浓度)或 TWA 值(8 小时时间加权平均允许浓度)等, 将其分为 3 类: 第一类 VOCs, 如丙烯腈、苯、环氧乙烷、1, 3-丁二烯、1, 2-二氯乙烷、氯乙烯等, 为高毒害, 排放标准控制在 $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 第二类 VOCs, 如甲醛、乙醛、酚类、苯胺、硝基苯、氯甲烷等, 为中等毒害, 排放标准控制在 $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 第三类 VOCs, 如甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯、甲醇、丙酮等, 为低毒害, 排放标准控制在 $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 其他污染物, 如重金属、无机气态污染物、

颗粒物等亦采取了同样的控制方法。

图 5 是英国关于 VOCs 的分类方法^[11],考虑了健康风险(致癌性、吸入或摄入毒性)、光化学臭氧

生成潜势、平流层臭氧耗损潜势,以及全球变暖潜势,对 500 多种 VOCs 物质进行了分类,分为高毒害、中等毒害和低毒害 3 类。

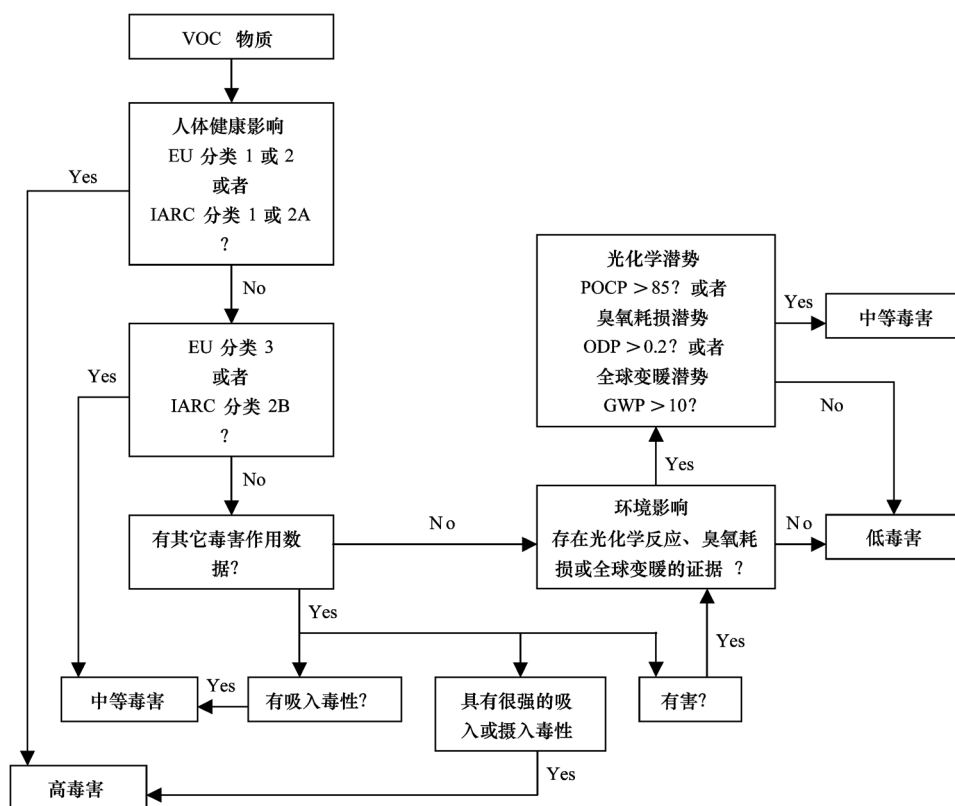


图 5 VOCs 分类路线图

Fig. 5 Categorisation decision tree for VOCs

3 日本固定源 VOCs 排放控制法规与标准

3.1 固定源 VOCs 排放标准体系

日本固定源大气污染物排放标准的综合性特征非常明显,基本是按污染物项目统一规定排放限值,其中一些项目(如烟尘、 NO_x 、VOCs 等)进一步区分了源类,类似我国的《大气污染物综合排放标准》。管制的污染物项目包括: SO_2 (按地区实行 K 值控制,根据环境质量要求、排气筒有效高度确定 SO_2 许可排放量,同时配合燃料 S 含量限制)、烟尘、粉尘(含石棉尘)、有害物质(包括 Cd 及其化合物、 Cl_2 、HCl、氟化物、Pb 及其化合物、 NO_x)、挥发性有机物(VOCs)、28 种指定物质,以及 234 种空气毒物(其中 22 种需要优先采取行动,目前完成了苯、三氯乙烯、四氯乙烯、二噁英 4 项)。

日本的 VOCs 排放控制起步较晚。日本于 2004 年修订了《大气污染防治法》,增加了新的一章

《VOCs 排放规制》,2005 年发布了施行令(政令)、施行规则(省令)和 VOCs 测定方法(环境省公告),要求自 2006 年 4 月 1 日起对 6 类重点源的 9 种排污设施实施 VOCs 排放控制^[12]。

3.2 VOCs 排放控制要求

日本控制的 6 类 VOCs 重点源为:化学品制造、涂装、工业清洗、粘接、印刷、VOCs 物质贮存,可见与欧美的分行业制订标准进行控制不同,日本对 VOCs 排放行业的工艺特点进行了归纳,确定了 6 种通用工艺类型重点控制,能够涵盖大部分 VOCs 排放源。这 6 类源的 VOCs 排放限值从 400 ~ 60 000 ppmv(以 C 计)不等,测定方法为非分散红外法(NDIR)或火焰离子化法(FID)。

对于 VOCs 中的毒性物质,日本对苯、三氯乙烯、四氯乙烯区分现有源和新污染源,分别规定了排放限值,但它们属于 234 种空气毒物的管理框架下,与 VOCs 控制的出发点不同。

4 国外 VOCs 排放控制法规与标准对比研究

上述研究表明,美国、欧盟、日本的 VOCs 排放控制思路与法规、标准要求既有共通之处,有些也带有明显的国家或地区特色,其中共性是主要的,差异是次要的,一般仅表现在操作层面。

4.1 VOCs 排放控制的共性特征

各国 VOCs 排放控制的共性表现在以下 3 个方面。

(1) 都重视合理划分 VOCs 排放行业及源类,紧密结合行业特色、源类特点,提出有针对性的排放控制要求(如排放限值、技术规定等)。

美国严格按行业制订标准,在行业中又进一步区分源类(工艺排气等 5 类源),分门别类予以详细规定。欧盟无论是有机溶剂使用的通用指令、还是分行业控制的 IPPC 指令及其 BAT 指南文件,都是按行业、工艺的不同分别提出控制要求的。日本虽然没有制订具体 VOCs 排放行业的标准,但对各行业涉及 VOCs 的工艺操作进行了系统归纳,识别出 6 类共性的操作类型,可见也是区分源类的。

按行业或源类制订标准的明显优势在于管控对象、管理要求非常明确,避免了按综合标准没有明确针对的行业,企业污染治理自发性不强,主要依赖环保部门执法监督能力(企业是否纳入监管、管控哪些污染物项目)的被动局面。

(2) 除了传统的有组织排放控制外,都考虑到 VOCs 物质的易挥发特性,重视对 VOCs 无组织逸散排放的控制。

美国 5 类源的划分,其控制重点是 4 种逸散源,这一方面是因为有组织排放一贯受到重视,而无组织逸散容易被忽略,另一方面也是因为在美有组织排放控制很严格,排放量被大幅削减,逸散排放量显得异常突出。欧盟对逸散排放也非常重视,提出了基于物料衡算的逸散率指标、单位产品排放量指标,油品储运的工艺控制要求,以及源头控制的涂料 VOCs 含量限制,在 IPPC 指南文件中控制储罐、设备管线泄漏等无组织逸散的 BAT 技术是与工艺排气控制同等重要的内容。

重视 VOCs 的无组织逸散控制,就抓住了重点,提高了 VOCs 污染控制的效率。

(3) 都特别重视对 VOCs 综合性指标的控制,以总体削减 VOCs 排放量,解决光化学烟雾、灰霾、温室效应等大尺度环境问题。

个别 VOCs 物质的毒性很强,会造成局地环境

污染、人群健康损害。但作为一个总体,社会更加关注于它们对大气氧化性、细粒子、全球变暖等的影响,因此通过综合性指标予以控制,如美国的 TOC 限值、欧盟的 NMHC 限值、日本的 VOCs 限值等。

综合性指标涵盖污染物种类多,具有较高的污染控制效率,监测通常简便易行,受到各国环保部门的偏爱,因而在环境管理中被广泛应用。

4.2 VOCs 排放控制的差异性

除上述共性特征外,各国结合自身的社会技术条件、管理制度设计、法律传统等,在实践中也形成了一些差别化的管控方式和经验做法。

(1) VOCs 排放控制是统一纳入行业标准体系,还是成为一个相对独立的管控领域,各国做法不同。前者如美国,行业污染物排放标准涉及很多污染物,VOCs 控制是其中的一部分内容;后者如日本,VOCs 控制与其他污染物控制按照《大气污染防治法》分属不同的管控领域。欧盟对 VOCs 排放控制的管理思路处于美国、日本两者之间,既有按行业的多种污染物的统一管理,如 IPPC 指令,也有对 VOCs 的专项管理,如有机溶剂使用指令。

(2) 在管控方式的选择上呈现多样化,明显带有国家或地区特色,这从各国使用的多种 VOCs 控制指标上就有所反映,如排放浓度指标、削减率指标、泄漏筛选值指标、逸散率指标、单位产品排放量指标、涂料 VOCs 含量指标,有些还延伸到对工艺设备、运行维护提出要求。同样是对逸散排放进行控制,美国强调对工艺设备进行管控,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,可见选择何种管控方式,相应配套哪些简便有效的控制指标,需要依各国法律、经济、技术和行政管理的现实条件而定。

(3) 在排放控制水平上,一般是基于可行污染控制技术(包括清洁生产技术、末端治理技术)确定合理的限值,如美国、欧盟、日本的 VOCs 限值标准大多如此。但也不排除考虑环境风险,根据其健康与生态毒性的大小,实施“一刀切”的控制方法,如在一些欧洲国家实施的 VOCs 分级控制标准。

5 对我国 VOCs 排放控制及其标准制订的建议

以国务院办公厅转发环境保护部等部门《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》(国办发[2010]33 号)为标志,我国 VOCs 污染控制步入环境保护工作的主战场,VOCs 作为重点污染物已在一些重点区域、重点行业开始了全

面防控工作,其中北京、上海、广东等地方 VOCs 控制走在全国前列,通过制订一系列标准,明确了 VOCs 控制要求。

以此为契机,我国的 VOCs 排放控制及其标准制订应借鉴美国 VOCs 五类源的成功管理框架、欧盟有机溶剂的通用控制要求(特别是基于物料平衡的 VOCs 总量控制方法)以及分类分级的排放标准控制思路、日本按工艺操作的共性特征简化管理的有益经验,走出一条适合我国 VOCs 控制的简便高效之路。为此提出如下建议。

5.1 健全我国 VOCs 排放标准体系

建立“行业+通用”的 VOCs 排放标准体系。针对石油、有机化工、农药、制药、涂料与涂装、印刷包装、半导体及电子产品制造、制鞋、皮革、人造板材、家具制造、动植物油萃取、服装干洗等典型 VOCs 排放行业,制订有针对性的行业性大气污染物排放标准。这些行业应注意对 VOCs 废气的收集,将目前普遍存在的生产过程的 VOCs 无组织逸散,转变为有组织排放加以控制。

针对 VOCs 污染源的特点,除行业特征污染排放外,还有一些共性的污染控制问题,如有机溶剂储罐、设备管线泄漏、废水池挥发等,它们的排放量占 VOCs 排放的大部分(这与 VOCs 物质的挥发特征密切相关),具有很强的行业共通性,应制订行业通用 VOCs 排放设备的大气污染物排放标准。目前与之配套的《挥发性有机物泄漏和逸散排放的测定方法》已在全国征求意见。

标准体系的建立不可能一蹴而就,应开展排放清单研究^[13,14],从重点源优先削减的原则出发,制订 VOCs 排放标准制订工作计划,分轻重缓急制订各项标准。

5.2 创新 VOCs 排放标准控制思路

根据国外成熟经验,应按 VOCs 的健康毒性或其他环境危害大小,实施 VOCs 的分类分级控制,这样既兼顾了 VOCs 物质复杂多样的特点,又保证了标准监控体系的严密。

在控制指标上,除排放浓度指标外,还有总量控制指标(基于物料衡算的方法,反映了 VOCs 的挥发特征)、削减效率指标(反映了控制技术的减污效能)、厂界监控浓度指标等,应深入研究各种控制指标的优缺点和局限性,根据行业 VOCs 排放特点,选择可有效控制污染、同时又便于监督执法的指标或指标组合。

传统的污染控制偏好于末端排放的控制方法,

由于 VOCs 的易挥发特点,必须延伸到对使用的原材料、工艺设备的控制,如低 VOCs 含量的有机溶剂、储罐密封方式要求、设备泄漏检测与维护等。事实证明,针对 VOCs 这类逸散排放较多的情形,有时制订排放限值操作性较差,必须依靠诸如原材料中有害因素限量,以及关于工艺设计、设备、工艺操作或运行维护等的技术规定,才能获得良好的控制效果。可见,排放标准不可单纯理解为限值标准,从广义上讲,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。

5.3 提高 VOCs 排放标准控制效率

由于 VOCs 是一大类物质,涵盖的物质种类非常多,排放标准要通过一种简单有效的方式进行控制,需要更加重视综合性污染物项目的设置及其方便快捷的监测,如美国的 TOC 项目、泄漏检测仪器的综合响应值,我国及欧盟的 NMHC 项目,针对感官响应的臭气浓度项目等,以提高 VOCs 的控制效率。除高毒害的 VOCs 物质外,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。国外标准对此的处理方法是,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,则可用综合性指标(如 TOC、NMHC)进行控制。

无论是有组织排放监测,还是逸散源监测,都要重视利用先进的监控技术手段,开发出准确、便携、可快速响应的 VOCs 监测方法及检测仪器,及时掌握排污状况,便于环境管理。

5.4 统一 VOCs 监测考核方法

对 VOCs 排放浓度/排放量的监测核算工作,是 VOCs 排放控制的基础,必须建立在统一的 VOCs 监测考核方法之上,数据才具有可比性、代表性。当前应重点明确我国 VOCs 的定义及涵盖范围、监测规范、分析方法、排放量核算方法等。

各国对 VOCs 的定义不完全相同,既有学术上按蒸气压、沸点定义的,也有从污染控制角度指所有以气态方式存在于或排放到空气中的有机物;既有按监测方法指 PID、FID 等检测器有明显响应的有机物(直接进样法)或保留时间在一定范围内的有机物(色谱柱分离法),也有从环境化学角度单纯指参与大气光化学反应的有机物。在我国开展 VOCs 控制之初,当务之急是要明确我国 VOCs 的定义及涵盖范围。其他诸如监测规范、分析方法、排放量核算方法(排放系数法,如美国 AP-42;物料衡算法,如欧盟有机溶剂使用指令;模型方法等)也需要统一。

参考文献:

- [1] 40 CFR Part 60, Standards of performance for new stationary sources[S].
- [2] 40 CFR Part 63, National emission standards for hazardous air pollutants[S].
- [3] 40 CFR Part 60 Appendix A Method 21, Determination of volatile organic compound leaks[S].
- [4] 40 CFR Part 63 Subpart H, National emission standards for organic hazardous air pollutants for equipment leaks[S].
- [5] Directive 1999/13/EC, Limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations[S].
- [6] 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].
- [7] Directive 94/63/EC, Control of volatile organic compound (VOC) emissions resulting from the storage of petrol and its distribution from terminals to service stations[S].
- [8] Directive 96/61/EC, Concerning integrated pollution prevention and control[S].
- [9] Directive 2008/1/EC, Concerning integrated pollution prevention and control (Codified version)[S].
- [10] European Commission. Integrated pollution prevention and control (IPPC) reference document on best available techniques in the large volume organic chemical industry [R]. Seville: European IPPC Bureau (EIPPCB), 2003.100-103.
- [11] AEA Technology. The categorisation of volatile organic compounds (DoE/HMIP/RR/95/009) [R]. Rotherham: Environment Agency of England & Wales, 1995.16-18.
- [12] 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>.
- [13] 刘金凤, 赵静, 李湉湉, 等. 我国人为源挥发性有机物排放清单的建立[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(6): 496-500.
- [14] 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.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《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)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内 外 公 开 发 行