

# 挥发性有机物 监测技术

孙也 编著 朱天乐 主审

非外借



化学工业出版社

# 挥发性有机物 监测技术

孙也 编著 朱天乐 主审



化学工业出版社

北京

本书较为系统地介绍了挥发性有机物（VOCs）离线和在线监测技术，并力求反映国内外挥发性有机物环境监测技术最新进展。主要内容包括：绪论、挥发性有机物监测标准方法和监测技术指南分析、挥发性有机物分析技术基础、挥发性有机物离线监测技术、挥发性有机物在线监测技术和挥发性有机物监测未来发展趋势等。

本书可供挥发性有机物监测、管理和监测技术研发人员参考，也可作为环境监测课程的教学参考书。

#### 图书在版编目（CIP）数据

挥发性有机物监测技术/孙也编著. —北京：化学工业出版社，2018.9

ISBN 978-7-122-32195-4

I. ①挥… II. ①孙… III. ①挥发性有机物-监测  
IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 091580 号

---

责任编辑：满悦芝 郎红旗  
责任校对：王素芹

文字编辑：向东  
装帧设计：张辉

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 17½ 字数 313 千字 2018 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：88.00 元

版权所有 违者必究

# VOCs

## 前言

挥发性有机物(VOCs)不仅直接危害人体健康,也是臭氧和灰霾的重要前体物。近年来,臭氧已经成为部分城市夏秋季的首要污染物,这一发展态势已引起政府和公众的高度关注。为满足新的环境保护要求,我国近年来先后发布了《重点行业挥发性有机物削减行动计划》《“十三五”节能减排综合工作方案》和《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》等政策,挥发性有机物管控进入实质性推进阶段。

挥发性有机物的可靠监测有利于摸清挥发性有机物排放量和排放特征,研究挥发性有机物扩散传输和化学转化是挥发性有机物管控的重要支撑。挥发性有机物组分复杂,监测技术种类繁多,本书力图涵盖现有的污染源和环境空气挥发性有机物监测技术以及未来挥发性有机物监测发展趋势。内容包括采样技术、预处理技术、离线监测技术、在线监测技术以及环境空气挥发性有机物监测网络和园区挥发性有机物监测综合解决方案等。本书由北京航空航天大学孙也编著,朱天乐主审。相信本书的出版不仅可供挥发性有机物监测领域的研发、技术、管理人员借鉴,也会对挥发性有机物相关领域的技术和工程人员有参考价值,本书也可作为环境监测课程的教学参考书。

由于本书涉及内容较多,难免有不足之处,敬请读者批评指正。

本书的出版得到美国能源基金会“创蓝”中国清洁空气政策、技术与市场展望项目的支持。化学工业出版社编辑为本书付出了辛勤劳动,相关专家和研究生在本书的写作过程给予了很大的帮助,在此一并表示感谢。

孙也

2018年9月

# VOCs

## 目 录

### 第 1 章 绪论

1.1 VOCs 的来源与危害 .....	2
1.1.1 VOCs 的来源 .....	2
1.1.2 VOCs 的危害 .....	5
1.2 VOCs 相关标准及控制对策 .....	6
1.2.1 VOCs 控制的管理对策 .....	7
1.2.2 VOCs 控制的技术对策 .....	15

### 第 2 章 VOCs 监测标准方法和监测技术指南分析

2.1 国外 VOCs 监测标准方法和监测技术指南分析 .....	32
2.1.1 美国环保局 VOCs 监测标准方法体系 .....	32
2.1.2 欧盟环保署 VOCs 监测技术指南 .....	40
2.1.3 国际标准化组织 VOCs 监测技术指南 .....	45
2.2 我国 VOCs 监测标准方法和监测技术指南分析 .....	46
2.2.1 国家 VOCs 监测标准方法体系和技术指南 .....	46
2.2.2 地方 VOCs 监测标准方法体系和技术指南 .....	49
2.3 VOCs 监测的市场需求 .....	50

### 第 3 章 VOCs 分析技术基础

3.1 色谱分析技术 .....	54
3.1.1 气相色谱 .....	55

3.1.2	高效液相色谱	82
<b>3.2</b>	<b>光学分析技术</b>	<b>85</b>
3.2.1	傅里叶红外光谱	85
3.2.2	差分吸收光谱	88
3.2.3	非分散红外光谱	91
<b>3.3</b>	<b>质谱分析技术</b>	<b>94</b>
3.3.1	质谱分析原理	94
3.3.2	质谱仪的基本结构	95
3.3.3	四极杆质谱	104
3.3.4	飞行时间质谱	107
3.3.5	离子阱质谱	109
<b>3.4</b>	<b>传感器分析技术</b>	<b>110</b>
<b>3.5</b>	<b>化学法分析技术</b>	<b>112</b>

## 第4章 VOCs 离线监测技术

<b>4.1</b>	<b>VOCs 采样技术</b>	<b>113</b>
4.1.1	全气体采样	114
4.1.2	吸附剂采样	121
4.1.3	低温捕集采样	125
4.1.4	衍生化采样	126
4.1.5	固相微萃取采样	127
<b>4.2</b>	<b>VOCs 样品前处理技术</b>	<b>128</b>
4.2.1	溶剂解吸法	128
4.2.2	热脱附法	129
4.2.3	低温预浓缩-热解吸法	130
<b>4.3</b>	<b>活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱监测技术</b>	<b>131</b>
4.3.1	样品采集	131
4.3.2	样品解吸	132
4.3.3	样品分析	132
<b>4.4</b>	<b>固体吸附/热脱附-气相色谱监测技术</b>	<b>133</b>

4.4.1	吸附管准备	134
4.4.2	样品采集	135
4.4.3	样品脱附	136
4.4.4	样品分析	137
<b>4.5</b>	<b>罐采样/气相色谱-质谱监测技术</b>	<b>142</b>
4.5.1	采样点的选择	143
4.5.2	苏玛罐的准备	143
4.5.3	样品采集	145
4.5.4	标准气体配制	145
4.5.5	样品预浓缩	146
4.5.6	样品分析	148
<b>4.6</b>	<b>吸附管采样/甲醇洗脱-高效液相色谱监测技术</b>	<b>149</b>
4.6.1	吸附管准备	150
4.6.2	采样环境的确定	150
4.6.3	样品采集与处理	150
4.6.4	样品分析	151
<b>4.7</b>	<b>DNPH 衍生化-高效液相色谱监测技术</b>	<b>153</b>
4.7.1	采样点的选择	153
4.7.2	采样柱准备	153
4.7.3	样品采集	153
4.7.4	样品洗脱	155
4.7.5	样品分析	155
<b>4.8</b>	<b>VOCs 总量气相色谱监测技术</b>	<b>157</b>
4.8.1	采样点的选择	157
4.8.2	样品的采集	158
4.8.3	样品分析	159

## **第5章 VOCs 在线监测技术**

<b>5.1</b>	<b>VOCs 在线监测目的和特点</b>	<b>161</b>
<b>5.2</b>	<b>VOCs 在线监测系统构成</b>	<b>163</b>

5.2.1	直接抽取在线监测系统	164
5.2.2	富集采样在线监测系统	165
5.2.3	膜进样在线监测系统	168
5.2.4	直接测量在线监测系统	169
<b>5.3</b>	<b>VOCs 总量在线监测技术</b>	<b>171</b>
5.3.1	VOCs 总量监测对象	171
5.3.2	FID 在线监测技术	174
5.3.3	PID 在线监测技术	183
5.3.4	NDIR 在线监测技术	186
<b>5.4</b>	<b>VOCs 组分在线监测技术</b>	<b>188</b>
5.4.1	苯系物在线监测技术	188
5.4.2	有机硫在线监测技术	195
5.4.3	含氧有机物在线监测技术	197
5.4.4	卤代烃在线监测技术	200
5.4.5	臭氧前体有机组分在线监测技术	202
5.4.6	过氧乙酰硝酸酯在线监测技术	236
<b>5.5</b>	<b>便携式 VOCs 监测技术</b>	<b>238</b>
5.5.1	便携式电化学传感器有毒气体检测仪	238
5.5.2	便携式光离子化检测仪	239
5.5.3	便携式火焰离子化检测仪	240
5.5.4	便携式气相色谱仪	242
5.5.5	便携式气相色谱-质谱联用仪	244
5.5.6	便携式质谱仪	246
5.5.7	便携式傅里叶红外光谱分析仪	247
5.5.8	VOCs 环境应急监测技术保障体系	249

## **第 6 章 VOCs 监测未来发展趋势**

6.1	VOCs 监测发展需求及路线	251
6.2	VOCs 监测技术发展趋势	254
6.3	环境空气 VOCs 监测网络	255



6.4 园区 VOCs 监测综合解决方案 .....	257
6.4.1 综合解决方案概述 .....	257
6.4.2 综合解决方案案例 .....	257
6.5 “环保管家”第三方运维解决方案 .....	261

**附录**

附录 1 57 种挥发性有机物（原 PAMS 物质） .....	265
附录 2 13 种醛、酮类物质（OVOCs） .....	267
附录 3 其他挥发性有机物（部分 TO-15） .....	267

**参考文献**

1. 《中华人民共和国大气污染防治法》, 2015.8.17.

2. 《环境空气质量标准》(GB 3095-2012), 2012.6.1.

3. 《工业企业设计卫生标准》(GBZ 1-2010), 2010.12.1.

4. 《环境影响评价技术导则 大气环境》(HJ 2.2-2018), 2018.8.1.

5. 《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ 663-2019), 2019.12.1.

6. 《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822-2019), 2019.12.1.

7. 《恶臭污染物排放标准》(GB 14675-1997), 1997.12.1.

8. 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996), 1996.12.1.

9. 《大气污染治理工程技术导则》(HJ 2000-2010), 2010.12.1.

10. 《大气污染治理案例》(HJ 2001-2010), 2010.12.1.

11. 《大气污染治理案例》(HJ 2002-2010), 2010.12.1.

12. 《大气污染治理案例》(HJ 2003-2010), 2010.12.1.

13. 《大气污染治理案例》(HJ 2004-2010), 2010.12.1.

14. 《大气污染治理案例》(HJ 2005-2010), 2010.12.1.

15. 《大气污染治理案例》(HJ 2006-2010), 2010.12.1.

16. 《大气污染治理案例》(HJ 2007-2010), 2010.12.1.

17. 《大气污染治理案例》(HJ 2008-2010), 2010.12.1.

18. 《大气污染治理案例》(HJ 2009-2010), 2010.12.1.

19. 《大气污染治理案例》(HJ 2010-2010), 2010.12.1.

20. 《大气污染治理案例》(HJ 2011-2010), 2010.12.1.

21. 《大气污染治理案例》(HJ 2012-2010), 2010.12.1.

22. 《大气污染治理案例》(HJ 2013-2010), 2010.12.1.

23. 《大气污染治理案例》(HJ 2014-2010), 2010.12.1.

24. 《大气污染治理案例》(HJ 2015-2010), 2010.12.1.

25. 《大气污染治理案例》(HJ 2016-2010), 2010.12.1.

26. 《大气污染治理案例》(HJ 2017-2010), 2010.12.1.

27. 《大气污染治理案例》(HJ 2018-2010), 2010.12.1.

28. 《大气污染治理案例》(HJ 2019-2010), 2010.12.1.

29. 《大气污染治理案例》(HJ 2020-2010), 2010.12.1.

30. 《大气污染治理案例》(HJ 2021-2010), 2010.12.1.

31. 《大气污染治理案例》(HJ 2022-2010), 2010.12.1.

32. 《大气污染治理案例》(HJ 2023-2010), 2010.12.1.

33. 《大气污染治理案例》(HJ 2024-2010), 2010.12.1.

34. 《大气污染治理案例》(HJ 2025-2010), 2010.12.1.

35. 《大气污染治理案例》(HJ 2026-2010), 2010.12.1.

36. 《大气污染治理案例》(HJ 2027-2010), 2010.12.1.

37. 《大气污染治理案例》(HJ 2028-2010), 2010.12.1.

38. 《大气污染治理案例》(HJ 2029-2010), 2010.12.1.

39. 《大气污染治理案例》(HJ 2030-2010), 2010.12.1.

40. 《大气污染治理案例》(HJ 2031-2010), 2010.12.1.

41. 《大气污染治理案例》(HJ 2032-2010), 2010.12.1.

42. 《大气污染治理案例》(HJ 2033-2010), 2010.12.1.

43. 《大气污染治理案例》(HJ 2034-2010), 2010.12.1.

44. 《大气污染治理案例》(HJ 2035-2010), 2010.12.1.

45. 《大气污染治理案例》(HJ 2036-2010), 2010.12.1.

46. 《大气污染治理案例》(HJ 2037-2010), 2010.12.1.

47. 《大气污染治理案例》(HJ 2038-2010), 2010.12.1.

48. 《大气污染治理案例》(HJ 2039-2010), 2010.12.1.

49. 《大气污染治理案例》(HJ 2040-2010), 2010.12.1.

50. 《大气污染治理案例》(HJ 2041-2010), 2010.12.1.

51. 《大气污染治理案例》(HJ 2042-2010), 2010.12.1.

52. 《大气污染治理案例》(HJ 2043-2010), 2010.12.1.

53. 《大气污染治理案例》(HJ 2044-2010), 2010.12.1.

54. 《大气污染治理案例》(HJ 2045-2010), 2010.12.1.

55. 《大气污染治理案例》(HJ 2046-2010), 2010.12.1.

56. 《大气污染治理案例》(HJ 2047-2010), 2010.12.1.

57. 《大气污染治理案例》(HJ 2048-2010), 2010.12.1.

58. 《大气污染治理案例》(HJ 2049-2010), 2010.12.1.

59. 《大气污染治理案例》(HJ 2050-2010), 2010.12.1.

60. 《大气污染治理案例》(HJ 2051-2010), 2010.12.1.

61. 《大气污染治理案例》(HJ 2052-2010), 2010.12.1.

62. 《大气污染治理案例》(HJ 2053-2010), 2010.12.1.

63. 《大气污染治理案例》(HJ 2054-2010), 2010.12.1.

64. 《大气污染治理案例》(HJ 2055-2010), 2010.12.1.

65. 《大气污染治理案例》(HJ 2056-2010), 2010.12.1.

66. 《大气污染治理案例》(HJ 2057-2010), 2010.12.1.

67. 《大气污染治理案例》(HJ 2058-2010), 2010.12.1.

68. 《大气污染治理案例》(HJ 2059-2010), 2010.12.1.

69. 《大气污染治理案例》(HJ 2060-2010), 2010.12.1.

70. 《大气污染治理案例》(HJ 2061-2010), 2010.12.1.

71. 《大气污染治理案例》(HJ 2062-2010), 2010.12.1.

72. 《大气污染治理案例》(HJ 2063-2010), 2010.12.1.

73. 《大气污染治理案例》(HJ 2064-2010), 2010.12.1.

74. 《大气污染治理案例》(HJ 2065-2010), 2010.12.1.

75. 《大气污染治理案例》(HJ 2066-2010), 2010.12.1.

76. 《大气污染治理案例》(HJ 2067-2010), 2010.12.1.

77. 《大气污染治理案例》(HJ 2068-2010), 2010.12.1.

78. 《大气污染治理案例》(HJ 2069-2010), 2010.12.1.

79. 《大气污染治理案例》(HJ 2070-2010), 2010.12.1.

80. 《大气污染治理案例》(HJ 2071-2010), 2010.12.1.

81. 《大气污染治理案例》(HJ 2072-2010), 2010.12.1.

82. 《大气污染治理案例》(HJ 2073-2010), 2010.12.1.

83. 《大气污染治理案例》(HJ 2074-2010), 2010.12.1.

84. 《大气污染治理案例》(HJ 2075-2010), 2010.12.1.

85. 《大气污染治理案例》(HJ 2076-2010), 2010.12.1.

86. 《大气污染治理案例》(HJ 2077-2010), 2010.12.1.

87. 《大气污染治理案例》(HJ 2078-2010), 2010.12.1.

88. 《大气污染治理案例》(HJ 2079-2010), 2010.12.1.

89. 《大气污染治理案例》(HJ 2080-2010), 2010.12.1.

90. 《大气污染治理案例》(HJ 2081-2010), 2010.12.1.

91. 《大气污染治理案例》(HJ 2082-2010), 2010.12.1.

92. 《大气污染治理案例》(HJ 2083-2010), 2010.12.1.

93. 《大气污染治理案例》(HJ 2084-2010), 2010.12.1.

94. 《大气污染治理案例》(HJ 2085-2010), 2010.12.1.

95. 《大气污染治理案例》(HJ 2086-2010), 2010.12.1.

96. 《大气污染治理案例》(HJ 2087-2010), 2010.12.1.

97. 《大气污染治理案例》(HJ 2088-2010), 2010.12.1.

98. 《大气污染治理案例》(HJ 2089-2010), 2010.12.1.

99. 《大气污染治理案例》(HJ 2090-2010), 2010.12.1.

100. 《大气污染治理案例》(HJ 2091-2010), 2010.12.1.

101. 《大气污染治理案例》(HJ 2092-2010), 2010.12.1.

102. 《大气污染治理案例》(HJ 2093-2010), 2010.12.1.

103. 《大气污染治理案例》(HJ 2094-2010), 2010.12.1.

104. 《大气污染治理案例》(HJ 2095-2010), 2010.12.1.

105. 《大气污染治理案例》(HJ 2096-2010), 2010.12.1.

106. 《大气污染治理案例》(HJ 2097-2010), 2010.12.1.

107. 《大气污染治理案例》(HJ 2098-2010), 2010.12.1.

108. 《大气污染治理案例》(HJ 2099-2010), 2010.12.1.

109. 《大气污染治理案例》(HJ 2100-2010), 2010.12.1.

# VOCs

## 第1章 绪 论

大气环境保护事关人民群众根本利益，事关经济持续健康发展，事关全面建成小康社会，事关实现中华民族伟大复兴的中国梦。当前，我国大气污染形势严峻，随着城市化工业化进程加快，我国能源消耗量以及工业副产物的产量呈快速增长态势，高强度的工业活动和粗放的生产方式导致了颗粒物、二氧化硫（ $\text{SO}_2$ ）和氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）等各类大气污染物的大量排放。《大气污染防治行动计划》实施以来，全国环境空气质量持续改善，京津冀、长三角、珠三角等重点区域  $\text{PM}_{2.5}$  浓度下降 30% 以上，二氧化硫（ $\text{SO}_2$ ）、二氧化氮（ $\text{NO}_2$ ）、可吸入颗粒物（ $\text{PM}_{10}$ ）浓度也大幅下降。然而，我国大气污染形势近几年出现了新的特征，近地面臭氧浓度和有机气溶胶浓度上升趋势明显，以臭氧为特征的光化学烟雾污染及  $\text{PM}_{2.5}$  引起的雾霾等极端大气复合污染事件在我国部分区域和城市地区时有发生，污染形势不容乐观。目前已有大量的研究表明挥发性有机物（volatile organic compounds, VOCs）是臭氧和有机气溶胶的重要前体物之一，近年来我国 VOCs 排放量仍呈增长趋势，VOCs 对大气环境影响日益突出。要想有效控制大气中臭氧和有机气溶胶污染，降低大气中 VOCs 浓度是关键。

近年来，我国为进一步改善环境空气质量，打好蓝天保卫战，已将挥发性有机化合物列为继颗粒物、二氧化硫（ $\text{SO}_2$ ）和氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）之后重点防控的大气污染物，同时鉴于 VOCs 对人体健康、区域空气质量和区域大气复合污染的重要影响，已全面加强 VOCs 污染防治工作，并逐步将 VOCs 纳入大气污染物控制体系。特别是近几年来，重点区域 VOCs 污染防治体系已基本建立，石化等重点行业已开始实施 VOCs 综合整治，国家也通过环保税的征收来激励相关行业的 VOCs 减排。未来对于 VOCs 污染的防控和治理会越来越严格，治理 VOCs 的新征程将全面开启。

挥发性有机化合物通常是一类具有挥发性的有机化合物的统称，国际上目前无

统一的定义。世界卫生组织（WHO）从挥发性角度将其定义为在气压 101.32kPa 下，沸点在 50~250℃ 的有机化合物的总称。美国国家环境保护局（简称为美国环保局，EPA）从反应性定义为所有参加大气光化学反应的含碳化合物（金属碳化物、金属碳酸盐、CO、CO<sub>2</sub>、碳酸和碳酸铵除外）。欧盟 2001/81/EC 指令中将 VOCs 定义为：除甲烷以外，任何能在光照下和氮氧化物发生反应的自然源和人为源排放的有机化合物。大气挥发性有机化合物组成十分复杂，由于分析技术及研究目标不同，出现了很多 VOCs 相关的概念，如非甲烷总烃（NMHC）、非甲烷有机气体（NMOG）、总有机碳（TOC）、活性有机气体（ROG）、含氧有机物（OVOCs）等。

我国之前通常采用世界卫生组织的定义，2017 年 9 月 14 日印发的《“十三五”挥发性有机污染防治工作方案》中将 VOCs 定义为参与大气光化学反应的有机化合物，包括非甲烷烃类（烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等）、含氧有机物（醛、酮、醇、醚等）、含氯有机物、含氮有机物、含硫有机物等。由于 VOCs 构成和特性千差万别，因此 VOCs 分类方法较多。按照物质化学结构进行分类，可分为八类：烷类、烯类、芳香烃类、卤代烃类、醛类、酮类、酯类和其他物质。按照其挥发性强弱，可分为极易挥发性有机物（VVOCs）、挥发性有机物（VOCs）、半挥发性有机物（SVOCs）；通常 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 为 VVOCs，C<sub>7</sub>~C<sub>16</sub> 为 VOCs，C<sub>16</sub>~C<sub>28</sub> 为 SVOCs。代表性的挥发性有机物如表 1-1 所示。

表 1-1 代表性的挥发性有机物

分 类	代表性挥发性有机物
烷类	正己烷( <i>n</i> -hexane)、环己烷(cyclohexane)、正戊烷( <i>n</i> -pentane)
烯类	1,3-丁二烯(1,3-butadiene)、丙烯(propylene)、丁烯(butylene)
芳香烃类	苯(benzene)、甲苯(methylbenzene)、二甲苯(dimethylbenzene)
卤代烃类	二氯甲烷(dichloromethane)、四氯化碳(carbon tetrachloride)
醛类(含氧)	甲醛(formaldehyde)、乙醛(acetaldehyde)
酮类(含氧)	丙酮(acetone)、丁酮(2-butanone)、环己酮(cyclohexanone)
酯类(含氧)	乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸正丁酯( <i>n</i> -butyl acetate)
其他物质	甲硫醇(methyl mercaptan)、二甲二硫(methyl disulfide)、乙醚(ether)

## 1.1 VOCs 的来源与危害

### 1.1.1 VOCs 的来源

VOCs 作为主要大气污染成分之一，其来源十分广泛，一般将 VOCs 的来源分为天然源和人为源两类。天然源属于不可控源，包含植被排放、野生动物排放、森

林火灾、沼泽的厌氧过程等生态活动。人为源比较复杂，主要来自人类生产生活过程中的不完全燃烧以及有机产品的挥发等情况，包括机动车尾气排放、油气挥发、有机溶剂使用、各种工艺过程、石油冶炼、油气储存和运输等。

就全球范围而言，天然源排放 VOCs 的总量远高于人为源排放量。而我国，通常人为源与自然源的排放量相差不多，在一些工业源丰富的地区，VOCs 人为排放量还会远高于天然源排放量。

### (1) VOCs 的天然源

天然源排放主要包括植物释放、森林草原火灾、火山喷发等，其中森林和灌木林是最主要的自然排放源，天然排放源的特点是 VOCs 的排放量会随着季节和地点的不同而不同，基本为不可控源。全球天然源 VOCs 的主要代表物为异戊二烯、甲基丁烯醇、 $\alpha$ -蒎烯和  $\beta$ -蒎烯等，均属植物生态排放。我国植被 VOCs 的排放中，异戊二烯和单萜烯是最主要的排放物，有研究对我国植被 VOCs 的排放量进行了估算，估计出全国植被 VOCs 年排放量约为 13.23Tg (1Tg=10<sup>12</sup>g)，其中异戊二烯、单萜烯、其他 VOCs 分别为 7.77Tg、1.86Tg、3.60Tg。

### (2) VOCs 的人为源

VOCs 的人为源排放涉及广泛且复杂，大致可以分为固定源、移动源和无组织排放源三大类，不同 VOCs 排放源分类和典型排放过程见表 1-2。

表 1-2 不同 VOCs 排放源分类和典型排放过程

VOCs 排放源	类别	子类别	典型排放过程
人为源	工业源	产品生产	炼油、炼焦、化学品制造、合成制药、食品加工等行业的产品生产过程
		溶剂使用	油漆、表面喷涂、干洗、溶剂脱脂、油墨印刷、人造革生产、胶黏剂使用、冶金铸造等
		废物处理	污水处理、垃圾填埋与焚烧
		存储运输	含 VOCs 原料和产品的储存、运输
		燃料燃烧	煤燃烧、生物质燃烧
	交通源	交通运输	交通工具尾气排放
	农业源	畜禽养殖	养鸡、养猪、养牛等
		农田释放	作物和土壤释放
生活源	产品使用	室内装修、家具释放、日化用品等	
自然源	—	—	植物释放、森林火灾、火山喷发

人为源排放 VOCs 对人类和环境的影响比天然源大得多。一方面由于人为源往往在生活区域，与人的活动息息相关，与人直接接触；另一方面，人为源具有排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长、波动大等特点，对人生存的区域

环境影响非常大。

固定源 VOCs 排放所涉及的行业众多，涵盖生产资料的方方面面。基于 VOCs 物质的流动过程，从源头进行追踪，可以将工业源 VOCs 的排放划分为四大产污环节：① VOCs 产品的生产过程环节，如石油炼制、石油化工、煤化工、有机化工等；② 含 VOCs 产品的储存、运输和营销环节，包括原油的转运与储存、生产过程油品（溶剂）的储存与转运以及使用过程油品（汽油/柴油）的转运/储存/销售环节；③ 以含 VOCs 产品为原料的生产过程环节，如涂料生产、油墨生产、高分子合成、胶黏剂生产、食品生产、日用品生产、医药化工、轮胎制造等；④ 含 VOCs 产品的使用过程环节，如装备制造业涂装、半导体与电子设备制造、包装印刷、医药化工、塑料和橡胶制品生产、人造革生产、人造板生产、造纸行业、纺织行业、钢铁冶炼行业等，其中装备制造业涂装又涵盖所有涉及涂装工艺的行业，如机动车制造与维修、家具、家用电器、钢结构、金属制品、彩钢板、集装箱、造船、电器设备等众多行业；移动源主要包括机动车、轮船和飞机等交通工具产生的废气和工程机械等非道路移动源的排放；无组织源主要包括生物质燃烧、溶剂泄漏或有机溶剂挥发等。据统计，目前全球最大的人为排放源为交通运输，第二大排放源为溶剂使用。

近年来随着我们国家未来经济的高速增长等因素，我国人为源 VOCs 的排放量是逐年增加的，预计未来的较长一段时间内，我国 VOCs 的排放总量仍将以一定的速率增长。早在 2002 年，Klimonteta 运用排放因子法，首次编制了 1990～2020 年的中国省级水平的非甲烷挥发性有机物（NMVOCs）排放清单，排放源包括固定燃烧源、炼油加工、化学工业、溶剂使用源、涂料使用、交通运输、废物处理和混杂源 8 类，估算了 16 种 NMVOCs 的排放量，合计 2000 年的中国排放量为 15.628Tg，并预计中国 2020 年的排放量会增长到 18.2Tg。实际上，我国 VOCs 的排放呈区域性的特点，高排放量与经济发展有密切关联，VOCs 高排放地区主要集中在长江三角洲、珠江三角洲、京津冀和东南沿海等地区，重点地区包括京津冀及周边、长三角、珠三角、成渝、武汉及其周边、辽宁中部、陕西关中、长株潭等区域，涉及北京、天津、河北、辽宁、上海、江苏、浙江、安徽、山东、河南、广东、湖北、湖南、重庆、四川、陕西 16 个省（市），各重点地区的 VOCs 排放由于区域行业状况差异而具有不同的特点。目前研究人员通过源解析模型法等 VOCs 源解析方法来评估城市或重点地区的 VOCs 来源，结果表明，我国 VOCs 排放以石化、化工、包装印刷、工业涂装等重点行业排放以及机动车、油品储运销等交通源 VOCs 排放为主，应作为重点行业重点管控。

除了上述 VOCs 的人为源和自然源以外，区域 VOCs 污染的另一个来源是外界 VOCs 的迁移。由于大气的流动性比较强、空气质量效应等原因，VOCs 分子会随着大气进行地区间的迁移活动，从而为区域 VOCs 的排放特征、时空分布规律及来源增添了一定的不确定性。

### 1.1.2 VOCs 的危害

VOCs 是大气对流层非常重要痕量组分，也是重要的大气污染物之一，其组分十分复杂，包括成百上千种不同的物质。VOCs 对环境及人类健康会产生直接和间接的危害，主要有以下几个方面：第一，多种 VOCs 具有毒性、致癌性，直接影响人体健康。第二，VOCs 在紫外线照射条件下，与  $\text{NO}_x$  发生光化学反应会生成  $\text{O}_3$ ，增强了大气的氧化性。第三，VOCs 还是二次有机气溶胶（secondary organic aerosol, SOA）的重要前体物之一，芳香烃类化合物是生成二次气溶胶的主要物质。全球每年大约 70% 的有机气溶胶均为二次气溶胶，总含量约为 150Tg，而其中 VOCs 转化生成的二次有机气溶胶在细颗粒有机物质量浓度中占 30%，甚至更高，从而间接影响人体健康。第四，VOCs 转换生成的  $\text{O}_3$  再次参与大气化学反应，生成硫酸盐及硝酸盐，进一步促进二次有机气溶胶的生成，对大气环境和人体健康造成损害。第五，部分含卤素的 VOCs 在进入大气平流层后，在紫外线的照射下，会引发一系列链式化学反应，消耗大气层中的臭氧，造成臭氧层空洞，进而影响全球环境。

#### (1) VOCs 的直接危害

VOCs 对人身健康有极大的危害。VOCs 中大多组分具有毒性并且散发出恶臭气味，当其在环境中浓度达到一定值时，短时间内便可以使人头痛、恶心、呕吐，严重时甚至会发生抽搐、昏迷以及记忆力衰退。VOCs 可对眼、鼻、咽喉等部位造成刺激。例如引起眼部干燥且有刺痛感，频繁眨眼并且流泪；鼻咽部位感到鼻塞、干燥且刺痛、嗅觉不灵敏、流鼻血，此外出现咳嗽及声音沙哑等症状；咽喉部位会充血、引发炎症；皮肤感到干燥、瘙痒、刺痛、出现红斑等。

VOCs 含量过高时会导致过敏性肺炎、神经机能失调以及痴呆。长时间在无保护措施的情况下暴露于高浓度 VOCs 中，致癌和白血病概率会大幅升高。有关数据显示：当 VOCs 浓度低于  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$  时，对人体基本无影响；当 VOCs 浓度在  $0.2\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$  时，短时间内也不会对人体造成危害，但可能会产生刺激和不适；当 VOCs 浓度在  $3\sim 25\text{mg}/\text{m}^3$  时，人体会感受到刺激和不适，可能会感到头痛；当 VOCs 浓度大于  $25\text{mg}/\text{m}^3$  时，对人体产生明显毒性，由于某些 VOCs 具有渗透、脂

溶及挥发等物理特性，会导致呼吸道、消化系统、神经系统及造血系统等发生病变。

室内空气中 VOCs 的存在更是危及人身健康，目前已确认的超过 900 种室内化学物质以及生物性物质当中，VOCs 占 350 种以上 ( $>0.000536\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，以碳计)，其中多种物质具有神经毒性、肝脏毒性以及肾脏毒性，具有致癌性或致突变性的超过 20 种，会对血液成分和心血管系统造成损害。不可忽视的是，当多种 VOCs 共存于同一空间时，其造成的毒性作用往往成倍增大。

同时 VOCs 的存在对植物的危害也很大，VOCs 污染物对植物的危害通常发生在叶片上，常见的毒害植物的 VOCs 有过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 和乙烯。PAN 侵害叶片气孔周围的海绵状薄壁细胞，使叶子背面呈银灰色或古铜色，影响植物的生长，降低植物对病虫害的抵抗力。有报道称，牵牛花在 PAN 浓度为  $0.005 \times 10^{-6}$  的空气中暴露 8h 就会受到影响，最容易侵害其幼叶。

## (2) VOCs 的间接危害

城市地区高浓度的臭氧和二次细颗粒物的形成都与 VOCs 的光化学反应过程有关。在世界上许多城市，大气臭氧的生成都是受 VOCs 控制的大气化学过程。部分 VOCs，如卤代烃类，会与臭氧发生循环链式反应，破坏臭氧层，影响全球环境。同时，VOCs 经过一系列反应生成二次有机物，某些二次有机物会形成二次有机气溶胶 (SOA) 即为  $\text{PM}_{2.5}$  的重要组成成分。多种 VOCs 会影响对流层的  $\text{O}_3$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  等气体，具有一定温室效应，其中氢氟氯碳化物本身即为温室气体，其全球增温系数高达几百甚至几千。

大气中 VOCs 发生光化学反应也会生成臭氧，臭氧对环境和人体会造成多种危害。当空气中的  $\text{O}_3$  浓度较高时，会对人的眼、鼻、咽喉等器官造成刺激，导致哮喘等慢性呼吸道疾病。臭氧也会直接导致农作物减产。此外，臭氧再次参与大气化学反应，导致硫酸盐和硝酸盐的生成，且对  $\text{PM}_{2.5}$  的形成有促进作用。

在对环境和人体健康具有危害的同时，还需要注意到，由于基本上所有的 VOCs 都具有易燃、易爆的特性，在高温、高压的环境中，给工业生产带来较大的安全隐患。

## 1.2 VOCs 相关标准及控制对策

近年来，随着世界工业经济的持续发展和能源资源的大量消耗，导致全球 VOCs 排放量逐年增长，大气环境质量改善的任务日益紧迫，挥发性有机物的污染和控制问题越来越在全球范围内受到重视。早在 20 世纪 70 年代，世界各国就对毒

害性 VOCs 排放限值和治理制定了相关法律法规，而且标准历经修订日趋严格。我国 VOCs 控制尚处于起步阶段，但我国 VOCs 排放量巨大，排放标准和相关管理办法的建立和不断完善具有重要意义。近几年，VOCs 控制政策密集出台，VOCs 控制技术也遍地开花。政策标准的不断完善和控制技术的不断提高是大气 VOCs 监管和控制的有效手段。

## 1.2.1 VOCs 控制的管理对策

### 1.2.1.1 美国管理对策

历史上 VOCs 首次引起人们的关注始于 1940 年美国洛杉矶发生的人类历史上首次 VOCs 参与引发的光化学烟雾事件，研究发现该地区汽车尾气排放的 VOCs 和  $\text{NO}_x$  是重要的光化学烟雾前体物。因此，美国成为第一个立法管控 VOCs 排放的国家。美国采取多层次管理手段进行 VOCs 管控，相继颁布了《国家环境政策法》(NEPA)、《清洁空气法》(CAA)、《清洁空气州际法规》(CAIR)、《新污染源排放标准》(NSPS) 和《环境空气质量标准》(NAAQS) 等。

美国 VOCs 管控体系示意图如图 1-1 所示，主要方案如下：以《清洁空气法》的规定为基本依据，利用 EPA 制定和颁布限制 VOCs 污染排放的一系列标准，指导全国执行 VOCs 排放限值，并颁布相应的法规配合法律的实施。美国对 VOCs 管理奉行整体主义，采取分区管理的原则，其管理手段也是多层次的。第一，以有毒有害空气污染物名录为主线，开展针对 VOCs 的全生命周期污染控制；具体做法为：依托 CAA，发布重点控制名录和主要污染源名单，进行源头削减、过程控制和终端治理等全方位系统控制。第二，奖惩分明，使违法成本大于守法成本；政府对排放 VOCs 的排放源区分对待，依法对排放源进行奖惩，即排放源不守法就造成一定的经济损失，守法就会带来一定的经济收益，由此达到有计划、有步骤地减排 VOCs。第三，在经济惩罚的基础上，追究民事和刑事责任；规定 VOCs 排放

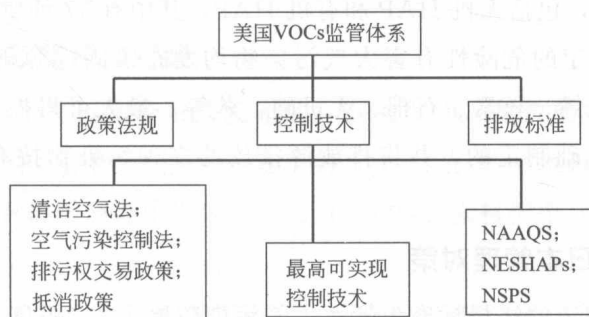


图 1-1 美国 VOCs 管控体系示意图



量必须达标，下一年度才可以申请排放许可权；企业每年必须签署守法证书，遵守许可证中有关规定，否则，追究法人相应的民事和刑事责任。

1990年CAA明确提出对VOCs控制，在原有的VOCs限值基础上增加了有害大气污染物质的限值，分两步控制大气污染物。首先控制汽车排放的VOCs，然后控制工业挥发性有机污染物，同时根据大气中的臭氧浓度采取地区臭氧分级控制措施，要求臭氧浓度不合格的地区递交削减计划。此外，为适应各区的环境基准，规定了合理可行控制技术（RACA）、最佳可行控制技术（BACA）和最低可达排放速率（LAER）。针对工业区设备管线组件无组织排放的VOCs，美国EPA颁布了泄漏检测和泄漏排放定量估算标准。1990年CAA规定石化和化工企业必须实施泄漏检测与修复计划（LARD）。

美国大气污染物排放标准将常规污染物与有害大气污染物分开进行控制。其中，常规污染物包括有机物（VOCs）、PM、CO、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、Pb、酸性气体（氟化物、HCl）等。美国对VOCs的排放作了详细的规定。首先，涉及这类污染物的行业都制定有行业排放标准，包括炼油、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，不仅颁布了大家电、船舶制造和汽车等大型涂装行业的VOCs排放标准，而且对金属线圈和标签等小型的涂装行业也制定了相应的VOCs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、设备泄漏、废水挥发、储罐、装载操作五类源，分别规定了排放限值、工艺设备和运行维护要求。

有害大气污染物是指能够引起或预测能够引起死亡率增加或能使严重的、无法治愈的、致人伤残的疾病增加的污染物。美国EPA针对187种有害大气污染物名单制定了有害大气污染物排放标准（National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, NESHAPs），分为两个法规号CFRPART 61（即通常所说的NESHAPs）和CFRPART 63（即通常所说的最大可得控制技术标准），187种有害大气污染物（HAP），包括无机HAP和有机HAP，其中有97种属于挥发性有机物。NESHAPs对于特定的危险性有害大气污染物均发布了固定源排放标准，包括氦气、铍、汞、氯乙烯、核素、石棉、无机砷、苯等。最大可得控制技术（MACT）标准是以技术为基础制定的，并将排放源排放的多种污染物按有机HAP和无机HAP统一控制。

### 1.2.1.2 日本管理对策

日本控制VOCs的法规标准包括《大气污染防治法》《恶臭防治法》《工业安全与卫生法》等。2004年5月，日本《大气污染防治法》部分修订，新增《VOCs