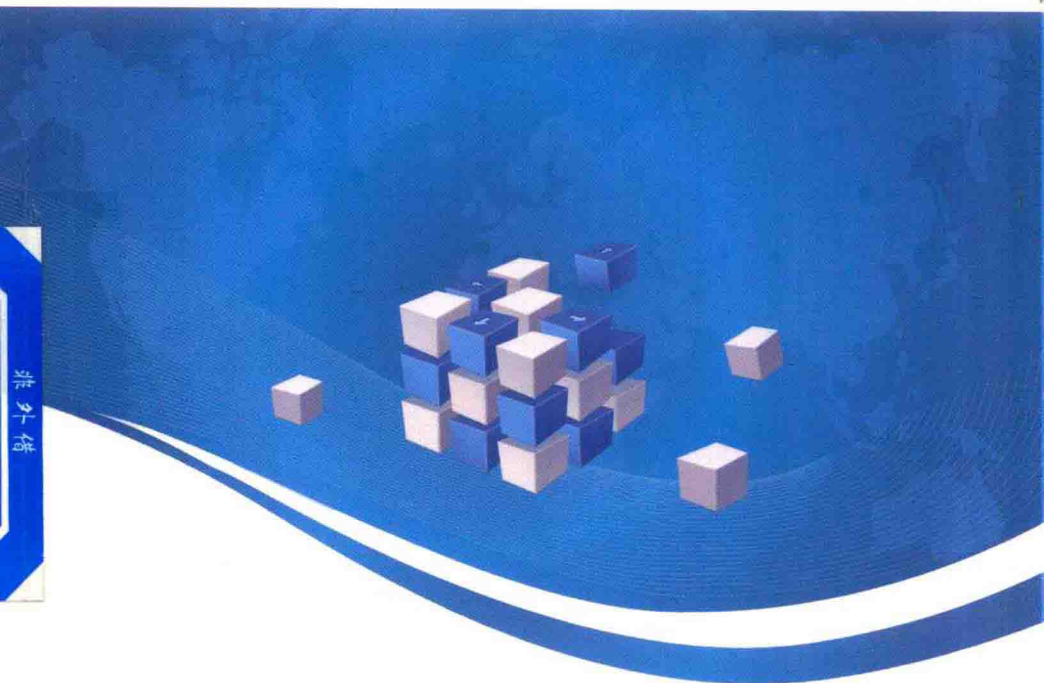


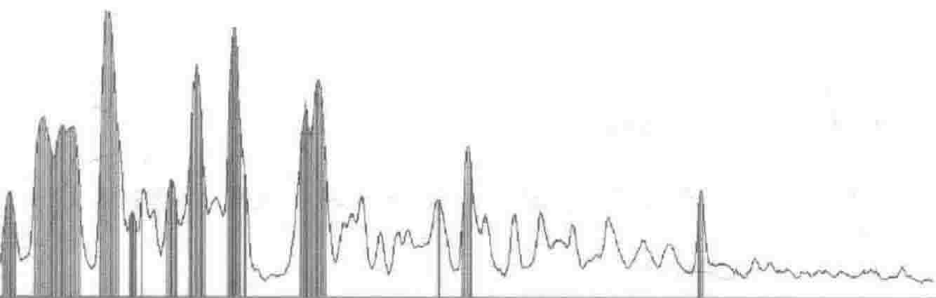
# VOCs概况及案例研究

赵英杰 赵俊杰 寿幼平 ◇ 主 编



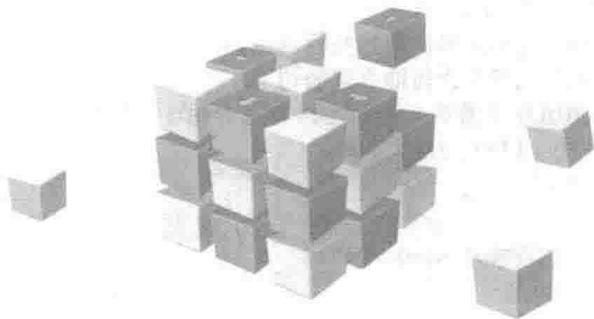
非  
外  
借

 科学技术文献出版社  
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS



# VOCs概况及案例研究

主 编 赵英杰 赵 燕 秦力平  
副主编 乔建哲 董世 王 宁  
张 騄 刘博 图书馆



科学技术文献出版社  
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS

· 北京 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

VOCs概况及案例研究/ 赵英杰, 赵俊杰, 寿幼平主编. —北京: 科学技术文献出版社, 2018.2

ISBN 978-7-5189-3947-3

I. ①V… II. ①赵… ②赵… ③寿… III. ①原油—挥发性有机物—空气污染控制—研究 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 028371 号

## VOCs概况及案例研究

策划编辑: 丁芳宇 责任编辑: 李鑫 责任校对: 张叫喙 责任出版: 张志平

出版者 科学技术文献出版社  
地址 北京市复兴路15号 邮编 100038  
编务部 (010) 58882938, 58882087 (传真)  
发行部 (010) 58882868, 58882874 (传真)  
邮购部 (010) 58882873  
官方网址 [www.stdp.com.cn](http://www.stdp.com.cn)  
发行者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销  
印刷者 北京虎彩文化传播有限公司  
版次 2018年2月第1版 2018年2月第1次印刷  
开本 880×1230 1/32  
字数 96千  
印张 5  
书号 ISBN 978-7-5189-3947-3  
定价 60.00元



版权所有 违法必究

购买本社图书, 凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

# 前 言

-PREFACE-

交通运输部天津水运工程科学研究院(简称“天科院”)成立于1974年,是交通运输部直属正局级科研事业单位,坐落于天津市滨海新区核心区,拥有1个本部2个基地,总占地面积41万平方米,科研用房和实验室总建筑面积16万平方米。

天科院下设15个科研中心和3个科技企业,拥有港口水工建筑技术国家工程实验室、国家水路绿色建设与灾害防治国际科技合作基地、国家水运工程检测设备计量站3个国家级平台,工程泥沙、水工构造物检测诊断与加固技术、水路交通环境保护3个交通运输行业重点实验室,以及天津市水运工程测绘技术重点实验室等4个部省级重点实验室,建有天津市交通运输行业环境监测中心站和博士后科研工作站。

近年来,天科院致力于港口VOCs的源解析及危害研究,在对现有科研成果整理的基础上,编写了本书。本书共分两篇,第一篇VOCs概述,系统地介绍了VOCs的定义、分类、来源、危害、研究现状、采样方法、分析方法、回用技术。第二篇为VOCs案例

研究，从实验方法、实验设备、实验结果 3 个方面入手，以原油作为代表性货种，对其 VOCs 的组分及其危害进行了分析。

本书内容全面，专业性强，适合从事环境空气中挥发性有机物的研究人员参考阅读。

2018 年 2 月

## 目 录

-CONTENTS-

第一篇 VOCs 概述.....	1
第一章 总论.....	1
1.1 VOCs 定义.....	1
1.2 VOCs 分类.....	3
1.3 VOCs 来源.....	5
1.3.1 大气 VOCs 人为源成分谱.....	5
1.3.2 大气 VOCs 的来源解析.....	8
1.4 VOCs 对人体的危害.....	16
1.5 VOCs 在对流层大气化学中的作用.....	17
1.6 VOCs 的研究现状.....	20
1.6.1 大气 VOCs 的采样和分析方法.....	20
1.6.2 大气 VOCs 的浓度组成和时空分布.....	22
1.6.3 大气 VOCs 的化学反应活性评估.....	26
参考文献.....	31
第二章 VOCs 采样和分析方法.....	39
2.1 空气中 VOCs 的采样方法.....	39
2.1.1 容器捕集法.....	39

2.1.2 固体吸附剂采样法 .....	39
2.1.3 固相微萃取法 (SPME) .....	40
2.2 VOCs 的分析方法 .....	41
2.2.1 分光光度法 .....	41
2.2.2 色谱法 .....	42
2.2.3 荧光及其传感器法 .....	45
2.2.4 其他检测方法 .....	46
2.3 VOCs 检测的国标方法 .....	46
2.3.1 VOCs 排放标准 .....	46
2.3.2 VOCs 测定标准 .....	48
参考文献 .....	52
第三章 VOCs 的回用技术 .....	53
3.1 VOCs 处理技术概述 .....	53
3.1.1 燃烧法 .....	53
3.1.2 氧化法 .....	56
3.1.3 生物法 .....	59
3.1.4 吸附法 .....	63
3.1.5 吸收法 .....	65
3.1.6 冷凝法 .....	66
3.1.7 膜分离法 .....	67

3.2 港口航运 VOCs 废气的处理方法选择 .....	71
参考文献 .....	83
第二篇 案例研究——基于 GC-MS 的原油挥发性气体 (VOCs) 的分析测试研究 .....	85
第四章 GC-MS 方法测定原油组分 .....	85
4.1 材料与方法 .....	85
4.1.1 试剂及主要仪器设备 .....	85
4.1.2 标准溶液的配制 .....	86
4.1.3 分析条件 .....	86
4.1.4 样品的处理 .....	87
4.1.5 总离子流量图及内标物控制 .....	92
4.2 多环芳烃浓度 .....	96
4.3 正构烷烃浓度 .....	101
4.4 原油中的诊断比值分析 .....	103
第五章 原油挥发性油气组分测定 .....	111
5.1 样品的采集 .....	111
5.2 样品分析方法的选取 .....	115
5.2.1 实验部分 .....	115
5.2.2 数据处理 .....	117
5.3 VOCs 的组分特征 .....	119



5.4 含氧有机物的分布特征 .....	123
5.5 含氮硫化合物的分布特征 .....	131
5.6 碳氢化合物 .....	133
第六章 石油源 VOCs 排放的健康风险评估 .....	141
6.1 评估模型 .....	141
6.1.1 非致癌风险评估模型 .....	141
6.1.2 致癌风险评估 .....	142
6.1.3 参数选择 .....	142
6.2 风险表征 .....	144

# 第一篇 VOCs 概述

## 第一章 总 论

### 1.1 VOCs 定义

VOCs 是挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds)的英文缩写,目前,对于 VOCs 没有统一的定义,美国 ASTM D3960—98 标准将 VOCs 定义为任何能参加大气光化学反应的有机化合物;美国联邦环保署(EPA)将挥发性有机化合物定义为除 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的碳化合物;世界卫生组织(WHO, 1989)对总挥发性有机化合物(TVOC)的定义为,熔点低于室温而沸点在 50~260℃的挥发性有机化合物的总称。有关色漆和清漆通用术语的国际标准 ISO 4618/1—1998 和德国 DIN 55649—2000 标准对 VOCs 的定义是,原则上,在常温、常压下,任何能自发挥发的有机液体或固体。同时,德国 DIN 55649—2000 标准在测定 VOCs 含量时,又做了一个限定,即在通常压力条件下,沸点或初馏点低于或等

于 250℃的任何有机化合物。巴斯夫公司则认为，最方便和最常见的方法是根据沸点来界定哪些物质属于 VOCs，而最普遍的共识认为 VOCs 是指那些沸点等于或低于 250℃的化学物质。所以沸点超过 250℃的那些物质不归入 VOCs 的范畴，往往被称为增塑剂。

上述各类定义，侧重点各不相同。例如，美国的定义，对沸点和初馏点不作限定，强调参加大气光化学反应，不参加大气光化学反应的叫豁免溶剂，如丙酮、四氯乙烷等。而世界卫生组织和巴斯夫则对沸点或初馏点做出限定，不管其是否参加大气光化学反应。国际标准 ISO 4618/1—1998 和德国 DIN 55649—2000 标准对沸点初馏点不做限定，也不管是否参加大气光化学反应，只强调在常温、常压下能挥发进入空气中。

在我国，VOCs 是指常温下饱和蒸汽压大于 70 Pa、常压下沸点在 260℃以下的有机化合物，或者在 20℃条件下蒸气压大于或等于 10 Pa 具有相应挥发性的全部有机化合物。我国的定义与国际标准和德国较为类似，强调的是常温、常压下能挥发的有机物。

综上所述，可将这些 VOCs 的定义分为两类：一类是普通意义上的 VOCs 定义，只说明什么是挥发性有机物，或者是在什么条件下是挥发性有机物；另一类是环保意义上的定义，即会产生危害的那一类挥发

性有机物。从环保意义上说,挥发和参加大气光化学反应这两点是十分重要的,不挥发或不参加大气光化学反应就不构成危害。因此,本书重点论述的是环保意义上的 VOCs。

## 1.2 VOCs 分类

VOCs 按其化学结构,可以进一步分为:烷烃类、芳烃类、酯类、醛类和其他等,目前已鉴定出的有 300 多种。最常见的有苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、三氯乙烯、三氯甲烷、三氯乙烷、二异氰酸酯(TDI)、二异氰甲苯酯等。

WHO 根据沸点对 VOCs 进行分类,其具体分类列于表 1.2.1。

表 1.2.1 WHO 对 VOCs 的分类

沸点	名称	VOCs 举例与沸点
沸点 <50℃	高挥发性有机化合物(WOC)	甲烷(-161℃)、甲醛(-21℃)、甲硫醇(6℃)、乙醛(20℃)、二氯甲烷(40℃)
50℃≤ 沸点 <260℃	挥发性有机物(VOC)	乙酸乙酯(77℃)、乙醇(78℃)、苯(80℃)、甲乙酮(80℃)、甲苯(110℃)、三氯乙烷(113℃)、二甲苯(140℃)
260℃≤ 沸点 <400℃	半挥发性有机化合物(SVOC)	邻苯二甲酸二丁酯(340℃)
沸点≥ 400℃	颗粒状有机化合物(POM)	苯并芘、多氯联苯

VOCs 排放源非常复杂，从大类上分，主要包括自然源和人为源。自然源主要为植被排放、森林火灾、野生动物排放和湿地厌氧过程等，目前仍属于非人为可控范围；人为源可以分为工业源、交通源、农业源、生活源。VOCs 的分类如下，不同来源 VOCs 气体的组成和特征差异较大，并且不同 VOCs 源的 VOCs 排放量也不相同，根据来源的分类，列于表 1.2.2。

表 1.2.2 VOCs 来源分类

类别	子类别	典型行业	
工业源	化工产品生产和储运	炼油、烧焦、合成制药、合成橡胶、汽油补给	
	有机溶剂使用	油漆、表面喷涂、干洗、溶剂脱脂、油墨印刷、冶金铸造	
	化石燃料燃烧		
	食品加工	屠宰、肉类加工、水产加工	
	废物处理	污水处理、垃圾填埋与焚烧	
人为源	交通源	交通工具排放	
	农业源	畜禽养殖	养鸡、养猪、养牛
	生活源	室内装修	
	自然源	森林火灾、野生动物排放等	

## 1.3 VOCs 来源

### 1.3.1 大气 VOCs 人为源成分谱

VOCs 的主要人为源包括固定源和移动源，固定源中又包括生活源和工业源等；移动源是指汽车、轮船、飞机等各种交通运输工具的排放。

生活源 VOCs 排放对象复杂，包括建筑装饰、油烟排放、垃圾焚烧、秸秆焚烧、服装干洗等。其中，建筑装饰、垃圾焚烧、秸秆焚烧等只能从源头进行控制。建筑装饰减少 VOCs 排放主要通过使用环保涂料解决；无组织的垃圾焚烧和秸秆焚烧等主要通过立法进行限制，另外可以通过农村家庭炉灶改造提高秸秆燃烧效率。餐饮油烟可以通过末端控制进行净化。服装干洗则主要在于设备的改进，通过推行密闭干洗机，使含 VOCs 的溶剂密闭运行，可起到很好的减排作用。

工业源 VOCs 排放所涉及的行业众多，具有排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长等特点，对局部空气质量的影响显著。另外，工业源通过管理和控制可以获得较明显改善，特别是工业源中的重点工业行业，由于产生的 VOCs 占比较大，一般为有组织排放、浓度高、易于收集和处理，且有较为成熟的治理技术。

不同区域大气 VOCs 化学组成和活性的差异取决于其来源。VOCs 人为源排放较为复杂，尤其是在人

口聚集的城市。为制定科学有效的 VOCs 控制对策，开展城市大气 VOCs 来源研究非常有必要。在源成分谱研究方面，国内外的研究者已开展了大量的研究工作，并取得了不少的研究成果，积累了大量的源成分谱资料。这些研究工作主要集中在源样品的采集方法和技术、样品的分析技术等，同时，所研究的源种类范围越来越广，所分析的物种也越来越多，目前共已分析出 300 多种。但是在源成分谱研究方面还存在很多不足之处，这些不足主要包括①VOCs 成分复杂、活性高、分析技术等原因的限制，较难准确定量分析目标物种；②由于缺乏标准和统一的分析方法，不同的方法所得到的结果往往不具备可比性；③对于源类的特征及建立源成分谱方法的研究还不充分，可用的资料还比较少；④VOCs 污染源成分谱不是对某一具体排放源的测定结果，所采集的源样品的代表性不足；⑤对于同一类型不同种类的排放源，如何取得这类排放源的区域性典型成分谱还需要深入研究。我国对源成分谱的研究工作还十分有限，在对源类的认识、采集技术、分析技术、源成分谱的建立方法等方面还有大量工作要做。

源成分谱不仅是掌握大气 VOCs 排放源的基础，更是解析大气 VOCs 来源的必要信息。源成分谱数据来自有限的源样品分析，其源谱数据的稳定性和代表性都会对源解析结果产生影响。源谱工作也是建立

VOCs 排放清单的基础。建立有关物种排放的 VOCs 源清单时, 需要采集当地的排放源以获得源成分谱来得到基于物种的详细源清单。应用这一方法, 一些研究已经得到了基于物种的源清单。

目前, 美国 CARB( California Air Resources Board ) 已经逐步建立了模型排放数据系统(MEDS), 这个源成分谱数据库包括了汽车尾气、汽油挥发、液体汽油、汽油蒸气、涂料溶剂、天然气、石油液化气、天然源共 8 类 23 种 VOCs 排放源。建立的源成分谱中针对了不同类型源的各个方面。例如, 机动车尾气的源成分谱, 就包括隧道测试、标准工况测试、不同车型测试, 以及一些机动车特殊行驶状态下, 如冷、热启动、匀速行驶等方面的测定。对于汽油的挥发不仅考虑了机动车的热蒸发和行驶过程中的泄漏, 还对冬季和夏季使用的不同汽油进行了测定, 并根据实际的销售量加权平均后得到了相应的源成分谱。源谱中包含 60 种物种, 其中有 2 种卤代烃。这些源谱已被美国环保局推荐并为多项源解析研究所采用<sup>[1-3]</sup>。Fujita 等对美国加州和德克萨斯区大气 VOCs 的来源进行分析, 建立了 10 类共 13 种源成分谱<sup>[4]</sup>。源谱中测定的物种包括 73 种碳氢化合物和 9 种含氧化合物。1998 年 Lewis 等为了统一 CMB 模型与源清单建立的物种标准, 推荐 55 种 PAMS ( Photochemical Assessment Monitoring Station ) 碳氢化合物作为源成分谱的目标化合物。Scheff<sup>[5]</sup>等在研究美国新泽西州的交通区和工业



区的 VOCs 来源时, 根据当地实际情况建立了机动车尾气、石油化工、汽油挥发、溶剂使用等源成分谱; 选择了在环境大气中普遍存在的 23 种 VOCs 物种作为建立源谱的特征物种, 这些物种高于分析的检测限易被检测到且多是有毒物质。Vega 等在建立墨西哥城的源成分谱时, 主要针对机动车尾气隧道排放、汽油热蒸发、LPG、干洗、涂料生产、沥青铺道和垃圾填埋等过程的排放物质<sup>[1]</sup>。Na 等在研究韩国 VOCs 源成分谱时, 针对 45 种 C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> 的 NMHCs 物种建立了包括机动车尾气、溶剂使用、汽油蒸发、天然气和 LPG 泄露的源成分谱, 并对不同季节的汽油蒸气分别建立了源成分谱, 使得源成分谱更加细化<sup>[2]</sup>。近年来, 中国 VOCs 源谱研究也在陆续展开, 北京大学绍敏等针对北京和珠江三角洲建立了包括流动源(机动车)、固定源(电厂、生物质燃烧、焦化厂、石化工厂等)和散逸源(溶剂使用、汽油挥发、天然气泄露等)等一系列人为源排放源谱, 包含了 50 多种 NMHCs 物种<sup>[3-5]</sup>。

### 1.3.2 大气 VOCs 的来源解析

#### (1) 大气 VOCs 人为源标识物种

大气 VOCs 排放源标识物种, 是指某类污染源区别于其他排放源的特征物种。这些物种反映的是特殊污染源的信息, 只代表某一类排放源而不代表其他的源; 其化学性质稳定, 在传输过程中能保持原有的状