

中国挥发性有机物污染防治政策及 对监测技术的管理需求

常杪^{1*}, 丁杉杉¹, 朱雁南¹, 陈青^{1,2}, 王世汶³

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 中国人民大学环境学院, 北京 100872;

3. 中国社科院数量经济与技术经济研究所, 北京 100732)

摘要 本文通过梳理现行的挥发性有机物污染防治政策法规和方法标准, 结合国外经验, 提出了现阶段挥发性有机物污染防治政策体系。尽管起步较晚, 但陆续实施的挥发性有机物排污收费和总量控制机制, 已经对污染物监测提出了明确的管理需求。虽然离线检测技术具有良好的灵敏度和响应度, 但使用FID和NDIR法的在线和便携仪器响应时间短、数据连续, 可以实现对挥发性有机物污染的实时追踪, 更好地满足污染预警、应急执法等环境管理新需求。

关键词 挥发性有机物; 环境管理; 监测技术

中图分类号: X510

文章编号: 1674-6252(2016)06-0050-05

文献标识码: A

DOI: 10.16868/j.cnki.1674-6252.2016.06.050

China's Pollution Prevention and Control Policy of Volatile Organic Compounds and its Management Demands for Pollutant Monitoring

CHANG Miao^{1*}, DING Shanshan¹, ZHU Yannan¹, CHEN Qing^{1,2}, WANG Shiwen³

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084;

2. School of Environment, Renmin University of China, Beijing 100872;

3. Institute of Quantitative & Technical Economics, China Academy of Social Science, Beijing 100732)

Abstract: Having reviewed the regulations, polices and standards currently in practice, this article took into consideration the international practices and drew up the policy framework for VOCs pollution prevention and control in China. In spite of a late start, the polluter pays and pollution total control mechanisms have manifested clear demands for VOCs monitoring technologies. Whilst offline monitoring methods may have better accuracy and reactivity, this article argued that the online and portable monitoring devices using the methods of FID and NDIR have short response time and data continuity, can realize the real-time monitoring of VOCs pollution, which might better fulfill the emerging requirement for environmental management of pollution early warning and emergency law enforcement.

Keywords: volatile organic compounds; environmental management; environmental monitoring technology

引言

挥发性有机物是一类物质的总称。环境保护部 2014 年发布的《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行)》对挥发性有机物的定义是: 在标准状态下饱和蒸气压较高(标准状态下大于 13.33Pa)、沸点较低、分子量小、常温状态下易挥发的有机化合物。《大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南》将挥发性有机物的主要贡献源划分为生物质燃烧源、化石燃料燃烧源、工

业过程源、溶剂使用源和移动源。大气中的细颗粒物约 50% 来自挥发性有机物等气态污染物经过复杂化学反应形成的二次粒子。不仅如此, 挥发性有机物中的脂肪烃、氯化烃、芳香烃、氯代烃、酮类、脂类以及乙二醇醚及其酯类还具有神经毒性、血液毒性、肝肾毒性和生殖遗传毒性, 并会刺激皮肤黏膜。

尽管如此, “十二五”时期中国大气污染控制的重点仍聚焦在二氧化硫、氮氧化物和工业烟粉尘三种污染物上。在当前各级政府全面实施对挥发性有机物进行管控,

资助项目: 国家科技支撑计划课题: 城镇重大环境事件脆弱性评估及防控应急技术与示范(编号: 2015BAK12B02)。

* 责任作者: 常杪(1971—), 女, 清华大学环境学院环境管理与政

策教研所所长, 副研究员, 主要研究方向为环境管理与规划、环境大数据、环境保护投融资、环保产业, E-mail: changmiao@tsinghua.edu.cn.

改善城市大气环境质量, 保障公众健康的背景下, 本文对挥发性有机物相关政策法规和标准方法进行了系统的梳理, 提出中国挥发性有机物污染防治政策体系, 并据此分析出环境管理对实验室和在线/便携监测技术的应用需求。

1 挥发性有机物污染防治的国外经验

发达国家对挥发性有机物的管控基本延续大气污染

防治的传统思路(表1), 主要包括出台相关法律法规提升政策措施的法律效力, 从污染源清单入手针对本地的产业结构和排放特征出台行业排放标准, 规范企业的排污行为, 并通过总量控制等环境管理手段推动企业减排。此外, 美国、欧盟和日本还从各自的管理需求出发, 出台了不同的监测方法标准, 为挥发性有机物的污染防治提供数据支撑。

表1 发达国家挥发性有机物管理实践

国家/地区	政策法规	管控机制	检测方法
美国 ^[1-3]	美国针对 VOCs 管控的政策法规主要包括《清洁空气修正法案》、《机动车空气污染控制法》以及各州和各区域清洁空气法规, 联邦政府制定的收费和排放限值主要以《清洁空气法》(CAA) 为主, 排放标准一般包括操作标准、一般排放标准以及保护人体健康和环境的相关标准	总体上采取分区管理的原则: 各州及各区域根据地方特点, 设定不同的行业挥发性有机物排放限制要求	气相色谱-质谱法联用(M18); 催化氧化-非分散红外线分析法(M25A); 氢火焰离子化分析法(M25B)
欧盟 ^[4,5]	欧盟针对 VOCs 管控的法律法规体系主要由包括涂料、燃料、溶剂在内的行业指令和各成员国自行制定的分类分级控制法规构成, 内容涉及各行业排放限值以及 VOCs 排放过程监控要求。主要指令为 2004/42/EC 以及欧洲生态标签(Eco-Label)	各成员国依据《大气污染物排放量最高国家标准》自行制定挥发性有机物减排及限制目标, 并定期向欧盟汇报减排工作的进展	气相色谱法; 氢火焰离子化分析法; 光离子化分析法
日本 ^[6,7]	2004 年修订的《大气污染防治法》将涂装设施以及涂装后的干燥烘干设施、化学产品制造中的干燥设施、工业清洗设施以及清洗后的干燥设施、挥发性有机化合物贮藏设施等列为挥发性有机物排放管控对象, 要求企业向所在地政府登记备案, 对排放浓度进行检测并遵守排放限值	国家总量控制(以不超标为基本要求)和区域总量控制(以达到削减排放量为目标)相结合	催化氧化-非分散红外线分析法; 氢火焰离子化分析法

综上, 美国、欧盟以及日本等发达国家对大气 VOCs 污染的防控机制总体上以多级管理为主, 在中央或联邦出台相关法规政策下, 各地方或各成员国根据当地的产业特点、地理和气象条件、社会人口等因素制定符合当地情况的大气 VOCs 污染防控管理机制。值得注意的是, 由于各国针对大气 VOCs 污染防控的起步时间不一致, 对各 VOCs 排放行业的适用性略有不同。总体上, 通过对以上发达国家对大气 VOCs 污染防控经验的梳理, 针对大气 VOCs 污染防控的多级管理模式对中国有一定的参考意义。

2 中国挥发性有机物污染防治政策体系

自 2012 年年底国务院发布《重点区域大气污染防治“十二五”规划》, 对京津冀等重点区域重点行业现役源挥发性有机物提出削减比例指标要求以来, 国家陆续出台了一系列相关的政策法规和标准方法。

在国家层面, 该体系主要由大气污染防治法、国务院出台的行动计划、大气污染防治规划、技术政策、行业污染治理方案、排污收费方法、检测方法标准构成(表2和表3)。

在法律层面, 该体系由第十二届全国人大常委会第十六次会议制定的《中华人民共和国大气污染防治法》(简称《大气污染防治法》)主导。《大气污染防治法》总

则中提出推行区域大气污染联合防治, 并提出对常规大气污染物、氨、挥发性有机物和温室气体实施协同控制。同时, 制定含挥发性有机物产品的质量标准, 并规定在生产、进口、销售和使用含挥发性有机物的原材料和产品时应当符合质量标准或要求。除针对 VOCs 标准规范类法规外, 《大气污染防治法》还规定了一系列针对 VOCs 产品生产的鼓励和处罚措施, 如对生产、销售 VOCs 含量不符合质量标准或要求的原材料和产品的, 由县级以上地方人民政府进行监管, 没收原材料、产品和违法所得, 并处货值金额一倍以上三倍以下的罚款。

在行政法规层面, 国务院在 2013 年 9 月出台了《大气污染防治行动计划》, 提出在石化、有机化工、表面涂装、包装印刷等行业实施挥发性有机物综合整治, 完成油气回收治理, 完善含挥发性有机物产品的相关限值标准, 并鼓励生产、销售和使用低挥发性有机溶剂。此外, 《大气污染防治行动计划》还鼓励企业加强挥发性有机物控制的相关技术研发及改造。在行业准入方面, 将挥发性有机物是否符合总量控制要求作为建设项目环境影响评价审批的前置条件之一。同时, 还提出将 VOCs 纳入排污费征收范围内。

在部门规章层面, 环保部、国家发改委、财政部、工信部等部委相继出台了有针对性的 VOCs 污染防治相关文件。2012 年 9 月, 由环保部、国家发改委和财

政部共同发布的《重点区域大气污染防治“十二五”规划》中提出在新建排放 VOCs 的项目中实行污染排放减量替代,提高 VOCs 排放类项目建设要求,开展重点行业治理,制定相关行业的 VOCs 排放标准等工作;2013年,环保部发布了《挥发性有机物防治技术政策》,该技术政策作为指导性文件,提出了生产 VOCs 物料和含 VOCs 产品的生产、储存运输销售、使用、消费各环节的污染防治策略和方法;2014年环保部发布了《石化行业挥发性有机物综合整治方案》,该方案提出到2017年全国石化行业的排放量削减目标,并提出开展 VOCs 污染源排查、严格建设项目环境准入、完善 VOCs 监管体系、实施 VOCs 全过程控制、建立 VOCs 管理体系等任务;2015年,工信部、财政部联合发布《重点行业挥发性有机物削减行动计划》,该计划制定了到2018年的 VOCs 削减目标,并提出实施原料替代工程、工艺技术改造工程、回收及综合治理工程等任务;2015年6月,由财政部、国家发改委、环保部发布的《挥发性有机物排污收费试点办法》规定了石油化工行业和包装印刷行业 VOCs 排污费的征收、使用和管理办法。

虽然中国对挥发性有机物的管控起步较晚,但目前形成的政策体系既包括上位法支撑,又涵盖对具体管理机制的规范要求,配套了部分技术政策和环境经济政策,为挥发性有机物污染的防治工作提供了有力的法律支撑和政策保障。此外,北京市、天津市和广东省还结合地方实际,提出了针对印刷、制鞋、汽车表面涂装、家具制造等行业的挥发性有机物排放标准,为企业控制污染物排放和环保部门执法提供了明确的依据。

3 中国挥发性有机物污染防治对监测技术的管理需求

3.1 排污收费和总量控制机制对监测的需求

挥发性有机物污染防治政策体系对污染物监测提出了明确的管理需求。其中,新出台的《挥发性有机物排污收费试点办法》要求试点征收排污费的石化和包装印刷行业企业,通过物料平衡等核算的方法确定污染物排放量。但由于每家企业使用的原辅材料和采用的工艺不同,实际监测得出的挥发性有机物排放量更为准确。新出台的《大气污染防治法》要求“产生含挥发性有机物废气的生产和服务活动,应当在密闭空间或者设备中进行”,这也将有利于企业统一收集废气,实现挥发性有机物的准确测定。

此外,目前已经实施的《石化行业挥发性有机物综合整治方案》提出,工艺废气、燃烧烟气、挥发性有机物处理设施排放废气和火炬系统等有组织废气排放的企业应逐步安装在线连续监控系统。而上海市已经率先要求石油化工、工业涂装、包装印刷等重点企业安装配有氢火焰离子检测器(FID)的在线监测设备。天津市实施的《工业企业挥发性有机物排放控制标准》也要

求“排放筒 VOCs 排放速率(包括等效排气筒等效排放速率)大于 2.5 kg/h 或排气量大于 60 000 m³/h 时须配套建设 VOCs 在线监测设备”。因此可以预见,排污收费机制将逐渐过渡到依据实际监测数据确定排放量并作为收费依据的阶段,环境管理机制对挥发性有机物监测技术的需求将更加明确。

除排污收费机制外,《大气污染防治行动计划》提出要“将挥发性有机物排放是否符合总量控制要求作为建设项目环境影响评价审批的前置条件”。鉴于目前对氮氧化物和二氧化硫的总量控制和限期治理等机制(如《京津冀及周边地区重点行业大气污染限期治理方案》)已经开始要求重点企业在烟气排放口安装污染物连续在线监测系统,对挥发性有机物的总量控制预计也将延续该思路,通过污染源在线监测为减排核算提供数据支撑,实现精细化管理。

3.2 环境风险预警和污染监管

监测技术不仅可以满足排污收费和总量控制的数据核定需求,还可以为污染源的环境风险管理提供有力支撑。由于工业过程和溶剂使用等挥发性有机物主要贡献源易出现无组织排放,且泄露的成分可能存在毒性,企业可以在石化、涂装等典型污染企业的厂界、集中地或园区设置无组织排放监控点,安装在线监测设备或配备移动监测车,对大气中的污染物浓度水平和变化趋势进行实时追踪,为环境风险预警和环境污染事故防控提供可靠依据。

另外,上海市已经出台政策,要求将挥发性有机物排放重点单位纳入区县环保部门重点监管范围,开展日常监察并加强监督性监测,对处理设施运行不正常、偷排漏排等违法行为严格执法。目前各地开展的大气污染物监督性监测等仍主要采用现场采样加实验室分析,但使用便携式的监测设备可以快速测定和判断企业厂界和周边大气中的污染物是否超过控制限值,实现现场监察,增加灵活性。例如,台湾桃园的环境执法部门在征收固定污染源空气污染防治费时,除了通过3D光学雷达技术精准定位污染企业,还携带红外线热成像分析仪在现场快速测定空气中的挥发性有机物浓度,对偷排企业现场开具罚单,追缴排污费。

便携式的监测设备还可以满足环境突发事件的现场应急监测需求。在传感器、大数据和物联网等技术快速发展的背景下,基于便携和在线监测技术的环境风险预警、应急处置和现场执法将为环境管理机制提供重要的决策支撑。综上所述,虽然中国对挥发性有机物的管控起步较晚,但现行的污染防治政策体系已经对污染物监测提出了明确的管理需求。

4 挥发性有机物的常见监测技术

挥发性有机物常见监测技术主要包括离线和在线/

便携两种, 在分析前均需要对污染物进行采样、预浓缩和分离。相比于其他气态污染物, 挥发性有机物组分复杂、源项多、排放浓度和工况差异大, 精确测定难度高^[9]。

4.1 离线监测技术

在《重点区域大气污染防治“十二五”规划》提出“加快制定完善环境空气和固定污染源挥发性有机物测定方法标准、监测技术规范以及监测仪器标准”的背景下, 环保部自 2013 年起陆续颁布了多项挥发性有机物的采样和测定方法标准, 对固定污染源废气和环境空气中挥发性有机物的采样和实验室测定方法做出了详尽的规定(表 2)。

表 2 挥发性有机物污染防治政策体系——方法标准

管控对象	方法标准
环境空气中的挥发性有机物	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱 - 质谱法
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样 - 热脱附 气相色谱 - 质谱法
污染源废气中的挥发性有机物	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附 - 热脱附 气相色谱 - 质谱法

其中, 气相色谱 - 质谱 (GS/MS) 技术是目前的主流测定法, 可在较短的时间内对多组分混合物进行定性分析, 分离效果好且灵敏度高^[9], 可以为排污收费、浓度达标监管、总量减排和环境统计等环境管理机制的有效运行提供规范化的监测技术和数据支撑。但气相色谱 - 质谱技术对操作温度和条件的要求高、检测周期长、费用高, 因此排污企业和大部分省市级以下的监测机构不具备使用条件^[8]。

4.2 在线 / 便携监测技术

科技部和环保部牵头组织和实施的国家重大科学仪器设备开发专项分别将空气中挥发性有机物在线监测设备和固定污染源废气中挥发性有机物在线和便携监测设备的开发作为研发和产业化重点。

相较于离线检测分析时间长、数据结果滞后的缺点, 在线 / 便携式监测设备响应时间短、数据连续, 主流方法使用氢火焰离子化检测器 (FID) 或催化氧化 - 非分散红外线技术 (NDIR)。其中, NDIR 法对非燃烧工艺固定污染源废气中的总挥发性有机物 (TVOC) 进行测定的技术已经于 2012 年被国际标准化组织正式认定为国际标准 ISO/FDIS 13199—2012。

为对比 FID 和 NDIR 两种主流方法在应用中的优缺点, 本文对相关文献^[9-14]进行了调研, 并参考日本环境技术协会开展“固定污染源挥发性有机化合物测定仪的调查”(表 3)。该调查于 2003 年实施, 旨在对比日本市场上销售的连续测定型总烃测定仪对芳香烃类、乙醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、含卤化合物、含氮化

合物、氟利昂类等挥发性有机物主要成分的响应度和灵敏度。

表 3 挥发性有机物测定方法标准

方法	FID	NDIR
测量原理	将采样气体导入到氢火焰处, 通过检测产生的电流测量挥发性有机物质浓度	采样气体中的挥发性有机物在催化剂处被氧化成二氧化碳后, 用非分光红外法测量二氧化碳的浓度, 转换成挥发性有机物质的浓度
适用性	测定主要由烷类、烯类以及芳烃类组成的总气态有机物的浓度	测定主要由烷烃组成的总气态有机物的浓度
使用国家	美国 (环保署标准 Method 25A) 日本	美国 (环保署标准 Method 25B) 日本 (已推广为 ISO 标准 13199—2012)
优点	对碳氢有机物响应灵敏, 线性范围宽, 稳定性强 可以测量燃烧过程中产生的挥发性有机物	对挥发性有机物各成分的响应度均可达到 90% 以上, 灵敏度高 由于不需要氢气或火焰, 使用过程更安全
缺点	所需检测条件较多, 由于需要使用氢气作为燃料以及氧气助燃, 对现场操作条件和安全要求高 氧气、水分以及含氮、氧或卤素离子的有机物会对检测造成干扰, 其中: ①废气中如含较多的氧化合物类、含氮化合物类, 监测浓度值较实际略低; ②废气中含卤化合物较多时, 氢气燃烧生成卤化氢或腐蚀性气体, 损伤检测器	二氧化碳浓度过高会对检测造成干扰, 增加测量误差, 不能用于测量燃烧过程中的挥发性有机物排放; 一氧化碳浓度过高也会干扰检测效果 废气中有含卤素化合物时, 催化氧化的燃烧、分解过程会生成卤化氢或腐蚀性气体, 损伤检测器; 可以添加卤素化合物洗涤器等前处理装置

虽然以 FID 法为主的在线监测设备越来越多地出现在国内监测市场, 但挥发性有机物防治体系中各管理机制的目标污染物不一致。例如, 行业排放标准主要针对非甲烷总烃和行业特征污染物, 而试行中的收费制度针对石化和包装印刷行业的总挥发性有机物。由于挥发性有机物不同成分的最佳检测方法不同, 污染表征和监管对象的不确定性将是在线监测技术应用的最大阻碍之一。

另外, 除石化行业的“三桶油”外, 大部分挥发性有机物污染排放企业规模小、产值低, 在当前经济下行的压力下, 企业缺乏安装在线监测设备的动力。这一方面需要环保部门出台奖惩政策提高企业违法成本, 为安装在线监测设备的企业提供补贴; 监测厂商也需要拓展服务模式, 为污染企业提供设备租赁和第三方监测等解决方案。

大气污染监测的新趋势是将在线设备通过互联网与远端监控中心连接。对挥发性有机物的监测也必将延续

该思路, 实现基于物联网和大数据的污染源和空气质量实时监控, 满足公众、企业和政府的多方需求。

5 结论

本文从总结欧、美、日对挥发性有机物的管控经验出发, 首先梳理了国家层面和地方层面发布的政策法规和标准方法, 并提出了中国挥发性有机物污染防治政策体系。虽然仍需完善, 但该体系为管控废气和空气中的挥发性有机物提供了有力的法律和政策支撑, 排污收费和总量控制机制、环境风险预警和现场执法对污染物监测技术提出了明确的管理需求。

目前主流的气相色谱-质谱(GS/MS)技术虽然具有良好的灵敏度和相应度, 但对操作温度和条件的要求高、检测周期长、费用高。而采用FID和NDIR的在线和便携监测仪器响应时间短、数据连续, 是发达国家对污染源废气和大气中挥发性有机物含量进行实时追踪的主流技术, 可以更好地满足环境风险预警、应急处置和现场执法等管理需求。

尽管如此, 当前的污染防治体系尚未统一挥发性有机物的表征物, 经济下行的压力也使企业缺乏安装在线监测设备的动力, 这些都给行业的发展增加了不确定性。为此, 环保部门应出台相应的奖惩政策, 监测厂商应开拓服务模式、提供更多样化的解决方案, 从供需两侧促进挥发性有机物监测行业的发展, 满足日益明确的环境管理需求。

参考文献

[1] CORBITT R A. Standard Handbook of Environmental Engineering[M]. New York: McGraw-Hill, 1990.

[2] Rules and Implementation Information for Architectural Coatings [EB/OL].(2016-06-30)[2016-11-01]. <https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/architectural-coatings-national-volatile-organic-compounds-emission#rule-summary>.

[3] Vexcon report[EB/OL]. (2016-03-01) [2016-11-01]. <http://www.vexcon.com/pr-voc-information.asp>.

[4] 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(13): 75-77.

[5] ISO 11890-2[EB/OL]. (2013-12-01) [2016-11-01]. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:61298:en>.

[6] 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.

[7] 中日挥发性有机物 VOCs 监测技术对比[EB/OL]. (2015-05-26) [2016-11-01]. <http://www.chndaqi.com/news/225532.html>.

[8] 李苗苗. 我国有机废气治理行业 2014 年发展综述[EB/OL]. (2015-07-15) [2016-11-01]. <http://mt.sohu.com/>

20150715/n416865843.shtml.

[9] 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 [C] // 2011 中国环境科学学会学术年会论文集 (第四卷). 北京: 中国环境科学学会, 2011.

[10] 王强, 周刚, 钟琪, 等. 固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4764-4770.

[11] Method 25B-Gaseous organic concentration-infrared analyzer[EB/OL]. (2015-09-26) [2016-11-01]. <https://www.epa.gov/emc/method-25b-gaseous-organic-concentration-infrared-analyzer>.

[12] ISO 13199: 2012[EB/OL]. (2012-10-15) [2016-11-01]. http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=53494.

[13] Method 25A-gaseous organic concentration-flame ionization[EB/OL]. (2015-09-26) [2016-11-01]. <https://www.epa.gov/emc/method-25a-gaseous-organic-concentration-flame-ionization>.

[14] 平成 15 年度環境省請負業務結果報告書 固定発生源の揮発性有機化合物測定器に関する調査業務[EB/OL].(2004-03-01)[2016-11-01]. <http://iss.ndl.go.jp/books/R100000002-I000007489894-00>.