

环境空气VOCs监测技术及政策

李连涛

北京海创科学仪器有限公司, 北京

收稿日期: 2022年7月12日; 录用日期: 2022年8月11日; 发布日期: 2022年8月18日

摘要

近年随着工业化进程的加快, 我国VOCs排放量大幅上升, 导致以PM_{2.5}、臭氧等二次污染为特征的区域大气污染问题频发, 对应的VOCs监测技术也不断发展。按照VOCs监测方法的发展总结了VOCs离线监测、在线监测、走航监测等方法, 离线监测定性定量准确, 测试灵敏度较高, 但离线监测技术时间分辨率低、外界干扰因素多, 分析结果不具备实时性; 在线监测技术具有小时级别的时间分辨率, 同时减少了监测过程中外界因素造成的各种干扰, 能够对环境空气进行近实时监测; VOCs走航一种新兴的快速诊断技术, 通过对城市进行VOCs污染画像, 弄清污染物的浓度、种类、来源及其空间分布、排放规律等, 从而实现VOCs精细化管理, 差异化管控, 靶向治理, 梳理VOCs监管相关政策。

关键词

挥发性有机物(VOCs), VOCs离线监测, VOCs在线监测, VOCs走航监测

Ambient Air VOCs Monitoring Technology and Policy

Liantao Li

Beijing Haichuang Scientific Instrument Co., Ltd., Beijing

Received: Jul. 12th, 2022; accepted: Aug. 11th, 2022; published: Aug. 18th, 2022

Abstract

In recent years, with the acceleration of industrialization, China's VOCs emissions have risen sharply, leading to PM_{2.5}, ozone and other secondary pollution as the characteristics of regional air pollution frequently, the corresponding VOCs monitoring technology is also developing. According to the development of VOCs monitoring methods, summarizes the methods of offline monitoring, on-line monitoring and mobile monitoring of VOCs. Off-line monitoring is accurate in both qualitative and quantitative aspects and has high sensitivity in testing. However, offline monitoring technol-

ogy has low temporal resolution and many external interference factors, and the analysis results do not have real-time capability. On-line monitoring technology has hourly time resolution, while reducing various interference caused by external factors in the monitoring process, can carry out near real-time monitoring of ambient air. VOCs mobile monitoring is an emerging rapid diagnostic technology, through the city of VOCs pollution portrait, clarify the concentration of pollutants, types, sources and their spatial distribution, emission rules, so as to achieve VOCs fine management, differentiated control, targeted governance, combing VOCs regulatory policies.

Keywords

Volatile Organic Compounds (VOCs), VOCs Offline Monitoring, VOCs Online Monitoring, VOCs Mobile Monitoring

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

根据世界卫生组织(WHO)的定义,挥发性有机化合物(VOCs)是指在 25℃蒸汽压大于 133.32 Pa, 沸点为 50℃~260℃的各种有机化合物。VOCs 按化学结构可以进一步分为烷烃类、芳烃类、酯类、醛类等,目前已鉴定出的有 300 余种。VOCs 具有浓度低、活性强、危害大等特点,是引起区域大气臭氧超标、PM_{2.5} 重度污染的关键前体物[1],挥发性有机物按照来源主要分为人为源和自然源。自然源主要以植物的释放为主,典型物质为异戊二烯。人为源排放复杂,多来自工业生产、机械加工、有机溶剂挥发等工艺过程,具备排放量大面广,有组织/无组织排放并存等特点,管控及减排难度较大。近年随着工业化进程的加快,我国 VOCs 排放量大幅上升,导致以 PM_{2.5}、臭氧等二次污染为特征的区域大气污染问题频发。目前,对大气中挥发性有机污染物的检测手段主要分为离线检测、在线监测、走航监测三种,离线检测主要是苏玛罐采样-气相色谱/质谱(GCMS)联用分析技术、吸附剂采样-HPLC 分析技术等。在线监测技术主要有在线色谱技术(GC)、在线质谱技术(TOF、QMS 等)、以及色谱-质谱联用技术(GCMS)等。在线监测技术具有较高的时间分辨率,同时减少了监测过程中外界因素造成的各种干扰,能够对环境空气进行近实时监测。走航监测[1]技术是近几年新出现的技术,核心设备以单质谱技术为主,定点监测可结合气质联技术,通过对城市进行 VOCs 污染画像,弄清污染物的浓度、种类、来源及其空间分布、排放规律等,从而实现从区域全貌(城市)到污染区域,到污染企业甚至企业工段的精细化管理。

2. VOCs 监测技术

2.1. VOCs 离线监测

VOCs 离线监测技术成熟,我国目前 VOCs 监测相关标准以离线分析手段为主,离线监测定性与定量准确,测试灵敏度较高,但也存在明显不足,离线监测技术时间分辨率低、外界干扰因素多,分析结果不具备实时性,且不能够实时反应环境中 VOCs 浓度的变化规律,样品在采集、运输、存储过程中容易受外界干扰。

2.2. VOCs 在线监测

按照国家对挥发性有机物监测的要求,在具备条件的城市建议在城市主导风向的上风向、背景点、

VOCs 高浓度点位于下风向点位增设 VOCs 在线监测点, 在线设备可以增强臭氧前体物 VOCs 的监测能力, 可以全面掌握城市 VOCs 的分布及变化, 说清臭氧污染成因及来源, 随着 VOCs 监测行业的不断发展, 在线监测的方式已经成熟, 在线监测技术主要有在线色谱技术(可搭配不同检测器, 氢火焰离子化检测器(FID)、光离子化检测器(PID)、电子捕获检测器(ECD)等。FID 由于其可靠性、经济性等有点而应用广泛)、在线质谱技术(TOF、QMS 等)以及色谱-质谱联用技术(GCMS) [2]等。此外, 还有傅立叶红外光谱[3]、差分光学吸收光谱(DOAs)、非分散红外吸收光谱(NDIR)、离子迁移谱(IMS)、质子转移反应质谱(PTR-MS) [4]。在线监测技术具有小时级别的时间分辨率[5] [6], 同时减少了监测过程中外界因素造成的各种干扰, 能够对环境空气进行近实时监测。

2.3. VOCs 走航监测

VOCs 固定站在线监测仅能监测以某一点位为中心的一定范围内的 VOCs 变化情况, 不能够清晰的反映 VOCs 的空间分布; 在面对 VOCs 突发污染事件时, 机动力不足, 小时级的时间分辨率也不足以进行应急监测, 难以实现快速响应。

VOCs 走航系统是一种新兴的快速诊断技术, 通过对城市进行 VOCs 污染画像, 弄清污染物的浓度、种类、来源及其空间分布、排放规律等, 从而实现污染区域到污染企业甚至污染工段的精细化管理, 实现快速响应, 精准把脉, 差异化管控, 靶向治理。

VOCs 走航系统基于一台快速质谱[7] [8], 边行驶边对几百种 VOCs 进行实时监测, 车子时速 20~50 km/h, 快速全面了解区域的 VOCs 浓度水平及特征因子, 实现区域及企业画像, 锁定问题区域、问题企业及问题工段, 为 VOCs 精准管控提供技术支撑。走航要素概括如下:

- 1) 边行驶边监测(不是移动监测): 高时间分辨率, 高空间分辨率;
- 2) 地理坐标与物种及浓度要一一对应: 知道是什么物质、物质浓度及对应的位置;
- 3) 多种 VOCs 同步秒级监测;
- 4) 监测数据结果可视化。

走航监测可实现快速对区域 VOCs 污染画像和企业污染画像, 获得区域 VOCs 污染时空分布和变化规律以及企业污染排放情况, 从而实现精准溯源。可辅助企业监督监测, 利用走航监测找出重点区域、重点企业, 通过进厂排查, 找出异常工段, 同时建立企业 VOCs 特征数据库[6] [7], 梳理对臭氧生成影响较大的组分清单, 从而获得优控行业、企业清单, 在不同臭氧污染情形下实现分级管控, 助力臭氧污染削峰降频。在环境突发事件时, 及时响应, 实现对环境空气快速监测, 现场迅速出具结果, 指导现场处理处置工作。

按照“双随机、一公开”模式, 助力开展专项执法行动, 主要针对园区进行迅速普查, 通过厂区、厂界不同网格化尺度的绕行, 了解整个园区的排放情况, 快速摸排问题企业, 进厂查找问题工段, 及时发现问题并实施整改, 建立企业 VOCs 特征数据库, 提升检查能力和效率, 切实降低园区及周边环境 VOCs 浓度。

根据走航监测得到区域污染画像和企业污染画像, 将 VOCs 排放高值区域和高值企业从地图上标示出来, 并注明 VOCs 浓度和主要污染物种。建立企业分级管控制度, 一企一策, 持续降低 VOCs 污染排放。对于超标排放企业, 配合执法, 关停整顿; 对于异常排放企业(较高排放或特殊时段排放异常), 限期整改; 对于排放较低企业, 鼓励企业建立持续减排规划; 对于排放很低企业, 无需减排, 开展不定期监督性走航监测。

3. VOCs 监测相关政策梳理

为积极推进环境空气挥发性有机物监测体系和能力建设, 提升臭氧等大气污染防治工作的科学化、

精细化水平，环保部门近些年发布了多项 VOCs 监测政策，从历年政策变化也可以看出，政策的颁布和 VOCs 监测技术的发展是一致的，也经历了从离线监测到在线监测再到走航监测的变化过程。

为有效应对挥发性有机物监管，提升臭氧污染防治能力，环保部于 2017 年 12 月 26 日印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》(简称《方案》)，《方案》对重点地区的大气挥发性有机物工作提出了明确的要求，侧重离线监测，要求 78 个城市开展手工采样离线监测，其中 19 个省会级计划单列市要求开展自动监测。《方案》提到在充分考虑臭氧、PM_{2.5} 污染现状及地方监测能力的基础上，确定 2018 年在污染较重的京津冀及周边、长三角、珠三角、成渝、关中地区、辽宁中南部、武汉及周边城市开展监测，监测方式包括手工监测与自动监测，自动监测采用 GC-FID 或 GC-MS 法。

为落实《打赢蓝天保卫战三年行动计划》，生态环境部于 2019 年印发《2019 年地级及以上城市环境空气挥发性有机物监测方案》，方案相比 2018 年增加了非甲烷总烃监测指标，监测方式采用手工离线监测或自动监测，鼓励有条件的城市开始自动监测。

1) 2019 年，全国 337 个地级及以上城市均要开展环境空气非甲烷总烃(NMHC)和 VOCs 组分指标监测工作；

2) 每个城市应至少在城市人口密集区的臭氧高值区域，设置 1 个监测点位；

3) 有条件的城市，要在城市上风向或者背景点位、VOCs 高浓度点位、O₃ 高浓度点位与地区影响边缘监测点(下风向点位)增设监测点位。

生态环境部 2020 年 6 月发布《关于加强挥发性有机物监测工作的通知》环办监测函〔2020〕335 号，要求进一步强化 VOCs 监测，在原来的手工监测、自动监测的基础上更进一步要求加强 VOCs 组分监测形成光化学监测网络。

1) 全国 337 个地级及以上城市开展环境空气挥发性有机物(VOCs)监测，重点地区开展 117 种 VOCs 组分和非甲烷总烃(NMHC)监测；

2) 各地要加快完善环境空气 VOCs 监测网，加强 VOCs 组分观测和光化学监测网建设；

生态环境部为全面推进挥发性有机物有效治理和精准管控，于 2020 年 6 月发布《关于组织开展夏季臭氧污染防治强化监督帮扶工作的通知》环办执法函〔2020〕321 号，其中提到要充分利用 VOCs 走航监测先进技术，增强精准发现问题的能力，依法监督 VOCs 无组织和有组织排放情况，帮扶指导企业加快实施达标改造。走航监测做为 VOCs 有效的监管手段已经被逐步推广。

生态环境部 2020 年 6 月发布《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》，监测方式依然是手工离线监测和自动监测并行，与之前相比对走航监测也提出要求，对重点区域、重点工业园区和企业集群开展走航监测，排查突出问题，评估整治效果。

1) 加快完善环境空气 VOCs 监测网。加强大气 VOCs 组分观测，完善光化学监测网建设，提高数据质量，建立数据共享机制。已开展 VOCs 监测的城市，要进一步规范采样和监测方法，加强设备运维和数据质控，确保数据真实、准确、可靠。

2) 尚未开展 VOCs 监测的城市，要参照《2020 年国家生态环境监测方案》《关于加强挥发性有机物监测工作的通知》，抓紧加强能力建设，开展相关监测工作。

3) VOCs 排放量较大、O₃ 污染较重的城市，应优先开展 VOCs 自动监测，并实现与中国环境监测总站数据直联；

4) 开展手工监测的城市，按照中国环境监测总站统一安排的时间开展手工采样，O₃ 污染过程要加密监测频次，探索主要 VOCs 物质浓度变化及传输规律。

2020 年 7 月，生态环境部发函，《关于开展夏季挥发性有机物走航监测的通知》(监测函〔2020〕23 号)，这是国内第一项关于走航监测的国家级的政策，政策要求各省应积极争取大气污染防治资金、各省

环保专项资金, 支持 VOCs 走航监测和能力建设工作, 充分发挥第三方检测机构作用, 切实做好夏季 O₃ 污染防治攻坚支撑保障, 说明走航技术经过多年发展已经得到国家的认可并建议广泛应用。

4. 结论

VOCs 监测技术是 VOCs 监管的重要帮手。本文在前人基础上系统梳理了 VOCs 监测技术手段、发展历程及国家指导政策的变化, 对比了 VOCs 监测离线监测、在线监测、走航监测的技术差异。对了解 VOCs 监测手段及变化趋势有一定指导意义。三种技术手段相互补充构建了目前相对完善的 VOCs 监测体系, 离线监测定性与定量准确, 测试灵敏度较高, 在线监测手段具有高时间分辨率, 可实时监测等, 走航监测可以快速绘制 VOCs 污染画像, 弄清 VOCs 浓度、种类、来源及其空间分布从而实现精细化管理, 大大提高了 VOCs 日常监管及应急监测工作效率。

参考文献

- [1] Yang, N., Shao, Z.F. and Zhang, L. (2014) Mobile Vehicle-Borne Environmental Monitoring Based on Environmental Multi-Sensor Integration. *Applied Mechanics and Materials*, **522-524**, 38-43. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.522-524.38>
- [2] 林晓峰. 便携式 GC-MS 在空气中挥发性有机物应急监测的应用[J]. 清洗世界, 2019, 35(5): 28-30.
- [3] 刘文清, 谢品华, 胡肇焜, 等. 大气环境高灵敏光谱探测技术[J]. 环境监控与预警, 2019, 11(5): 1-7.
- [4] 李建权, 沈成银, 王鸿梅, 等. 质子转移反应质谱的建立与性能研究[J]. 分析化学, 2008, 36(1): 132-136.
- [5] 李悦, 邵敏, 陆思华. 城市大气中挥发性有机化合物监测技术进展[J]. 中国环境监测, 2015, 31(4): 1-7.
- [6] 张英磊, 胡春芳, 覃艳红. 基于质谱法对工业园区挥发性有机物的走航观测[J]. 广东化工, 2019, 46(9): 171, 177-178.
- [7] 霍蕾, 高伟, 苏海波, 等. 高灵敏 VOCs 在线真空紫外单光子电离飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2018, 39(2): 171-179.
- [8] 陈彦锐, 谭国斌, 麦泽彬. 利用单光子飞行时间质谱仪对塑料企业中 VOCs 的监测[J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(1): 66-73.