

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2019.0300

包亦妹, 王斌, 邓也, 等. 2020. 成都市典型有机溶剂使用行业 VOCs 组成成分谱及臭氧生成潜势研究[J]. 环境科学学报, 40(1): 76-82

Bao Y S, Wang B, Deng Y, et al. 2020. Source profiles and ozone formation potential of VOCs emitted from typical industries using organic solvents in Chengdu [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 40(1): 76-82

成都市典型有机溶剂使用行业 VOCs 组成成分谱及臭氧生成潜势研究

包亦妹¹, 王斌^{1,*}, 邓也², 周子航²

1. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065

2. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610072

摘要:选取成都市 5 大典型有机溶剂使用行业——包装印刷业、人造板制造业、家具制造业、制鞋业和化学品制造业具有代表性的 15 家企业测定挥发性有机物 (VOCs) 排放组分, 并对其不同组分的臭氧生成潜势 (OFP) 进行分析。研究表明: 不同行业排放的 VOCs 之间存在较大差异, 包装印刷业和人造板制造业主要排放含氧 VOCs (OVOCs), 家具制造业主要排放芳香烃和 OVOCs, 制鞋业和化学品制造业主要排放 OVOCs、芳香烃和烷烃; 芳香烃是化学反应活性最强的组分, 对臭氧的生成贡献普遍较大, 其中贡献最大的邻二甲苯及间二甲苯的 OFP 值分别为 $92.13 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $89.65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 二者占总 OFP 的 40%; 五大典型有机溶剂使用行业中, 家具制造业对 O_3 生成的贡献最大, OFP 贡献率为 34.59%。

关键词: VOCs; O_3 ; 有机溶剂; 组成成分谱; 特征 VOCs; 臭氧生成潜势

文章编号: 0253-2468(2020)01-76-07

中图分类号: X51

文献标识码: A

Source profiles and ozone formation potential of VOCs emitted from typical industries using organic solvents in Chengdu

BAO Yishu¹, WANG Bin^{1,*}, DENG Ye², ZHOU Zihang²

1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065

2. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072

Abstract: The emitted volatile organic compounds (VOCs) were measured in 15 representative factories from five typical industries using organic solvents in Chengdu, including packaging-printing, wood-based panel manufacturing, furniture manufacturing, shoemaking, and chemical manufacturing. The ozone formation potential (OFP) of different VOCs were analyzed. The results show that the emitted VOCs varied widely among different industries. The packaging-printing and wood-based panel manufacturing industries mainly emitted oxygenated VOCs (OVOCs). The furniture manufacturing industry mainly emitted aromatic hydrocarbons and OVOCs. The shoemaking and chemical manufacturing industries mainly emitted OVOCs, aromatic hydrocarbons and alkanes; Aromatic hydrocarbons, as the most active VOCs, generally made great contributions to the ozone formation. The OFP values of o-xylene and m-xylene, which were the largest contributors, were 92.13 and $89.65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, together accounting for 40% of the total OFP; Among the five typical industries using organic solvents, the furniture manufacturing contributed the most to the ozone formation, accounting for 34.59% of the total OFP.

Keywords: VOCs; O_3 ; organic solvents; source profiles; characteristic VOCs; ozone formation potential

1 引言 (Introduction)

随着我国城市化建设进程的加快, 成都市臭氧污染形势日益严峻 (吴错等, 2017; 郝伟华等, 2018), 据文献显示, 成都市 2015 年 O_3 日最大 8 h 平均浓度是全国日最大 8 h 平均浓度的 1.37 倍, 年度臭氧超标天数是 2013 年的 2 倍 (张青等, 2017);

2017 年《成都市环境质量公报》指出成都市的臭氧污染程度日益加重, 且由中心城区向郊区新城 (尤其是西北部) 呈现连片污染的扩散趋势。近地面臭氧不仅是光化学烟雾等大气污染物的重要组成部分, 超标的臭氧对人体健康及动植物生长发育也有严重影响 (闫静, 2013)。挥发性有机物 (VOCs) 作为近地面臭氧 (O_3) 的重要前体物 (Ran et al., 2011), 种

收稿日期: 2019-06-10

修回日期: 2019-07-17

录用日期: 2019-07-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (No.2018YFC0214005)

作者简介: 包亦妹 (1994—), 女, E-mail: kzbyz@qq.com; * 责任作者, E-mail: wangbin@scu.edu.cn

类繁多、成分复杂,广泛污染大气环境并且影响人体健康,其中人为源排放的 VOCs 贡献更为巨大 (Guo *et al.*, 2004; 陆思华等, 2006)。

近年来,有不少学者对中国 VOCs 污染源成分谱进行研究。Wei (2008) 统计得出中国 2005 年工业溶剂使用源的排放贡献占比为 28.6%; Kurokawa (2013) 统计表明中国 2000—2008 年溶剂使用源的排放量占人为源排放总量的 23% ~ 38%; 毛攀 (2016) 通过统计多个学者对中国 1990—2008 年 VOCs 排放源清单的研究结果,发现溶剂使用源的贡献比例在逐年上升。以上研究均可表明工业有机溶剂源已成为我国 VOCs 的重要排放源之一。由于有机溶剂行业涉及的行业类别和工艺过程较为复杂、原辅材料种类数量较为庞大 (莫梓伟等, 2015; 赵锐等, 2018), 全国各个省市对单个典型有机溶剂使用行业的研究尚不全面,对该行业的系统研究案例更为稀少,对京津冀 (Yuan *et al.*, 2010; 莫梓伟等, 2015; 周阳等, 2018) 和珠江三角洲 (余宇帆, 2012; Zheng *et al.*, 2013; 莫梓伟等, 2014; 陈小方等, 2018; 于广河等, 2018) 等工业发达地区的研究较多,对成都市的研究并不全面。本研究旨在对成都市五大典型有机溶剂使用行业排放的 VOCs 组分进行分析,并且研究各行业及各 VOCs 组分对臭氧生成的影响及贡献,为今后政府对成都市臭氧的系统性研究及治理提供更为系统科学的理论依据。

2 实验与方法 (Experiments and methods)

2.1 样品选择

根据作者参与的成都市污染源调查,2018 年成都市有机溶剂使用源的排放量占污染物总排放量的 31.2%,为排放占比较大的排放源。本研究着重选取成都市 5 个典型有机溶剂使用行业——包装印刷业、人造板制造业、家具制造业、制鞋业和化学品制造业,并在 5 大行业中按照规模选取大型、中型、小型企业各 3 家,共计 15 家企业,分别监测其所有生产线的 VOCs 排放。本研究所选企业同规模企业中知名度较高,生产工艺成熟,生产工序完整,生产状况稳定良好,在成都市具有一定代表性。企业所属类别及规模信息详见表 1。

2.2 采样方法

本研究使用真空箱气袋采样法对样品进行采集,以《固定污染源废气挥发性有机物的采样-气袋法》(HJ-732—2014) 为理论依据,采样气袋的容积

为 1.5 L。源排放废气样品均采集于园区工厂内,采样过程中,企业生产设备正常运行,工厂处于正常生产状态。有组织排放样品在排气筒烟囱处均匀采样,采样时间约 50 min; 无组织排放样品在生产车间主要 VOCs 排放工艺处均匀采样,采样时间约 20 min。监测频次为 1 d,每天监测 1 次。

表 1 采样企业所属类别及企业规模
Table 1 Category and size of sampling enterprises

企业编号	所属行业类别	企业规模	所处位置	主要生产车间
#1	包装印刷	大	新都区	
#2	包装印刷	中	双流区	胶印、制印、包装等
#3	包装印刷	小	双流区	
#4	人造板制造	大	双流区	
#5	人造板制造	中	彭州市	热压、扎压、压板、抛光等
#6	人造板制造	小	彭州市	
#7	家具制造	大	彭州市	
#8	家具制造	中	新都区	喷漆、面漆、粘合、包装、压板等
#9	家具制造	小	崇州市	
#10	制鞋	大	崇州市	
#11	制鞋	中	崇州市	注塑、喷漆、PV 等
#12	制鞋	小	双流区	
#13	化学品制造	大	崇州市	
#14	化学品制造	中	双流区	底漆、面漆、投料等
#15	化学品制造	小	邛崃市	

2.3 分析方法

气体样品分析参考美国环保署 (USEPA) 推荐的 TO-14 方法,样品使用 Entech 7100 三级冷阱预浓缩仪,将样品浓缩到检测器的检测范围之内,同时脱除样品中 CO_2 和 H_2O 。经预浓缩后采用 DB-624 色谱柱对样品进行分离,最后使用 PE680/SQ8C (USA) 气相色谱-质谱联用仪对化合物进行定性定量的检测分析。

3 结果与分析 (Results and analysis)

3.1 各行业 VOCs 组成成分谱

本研究共检测出 5 大典型行业排放 VOCs 65 种,其中烷烃 28 种、烯-炔烃 8 种、芳香烃 14 种、OVOCs 11 种、卤代烃 4 种,具体成分如表 2 所示。

由于 5 大行业所选企业规模均为大、中、小 3 种,将 5 大行业的 VOCs 排放浓度分别统计,如图 1 所示,比较可得,VOCs 排放贡献最大的行业为家具制造业,贡献的 VOCs 排放浓度为 $47118.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,排放贡献第二大的行业为化学品制造业,排放浓度

表 2 VOCs 分析组分汇总

Table 2 VOCs analysis component summary

序号	组分名称	序号	组分名称	序号	组分名称
1	丙烷	23	2-甲基庚烷	45	3-乙基甲苯
2	正丁烷	24	3-甲基庚烷	46	2-乙基甲苯
3	异丁烷	25	正壬烷	47	4-乙基甲苯
4	正戊烷	26	正癸烷	48	1,2,3-三甲基苯
5	异戊烷	27	正十一烷	49	1,2,4-三甲基苯
6	环戊烷	28	正十二烷	50	1,3,5-三甲基苯
7	正己烷	29	顺-2-丁烯	51	乙醇
8	2,2-二甲基丁烷	30	反-2-丁烯	52	丙烯醛
9	2,3-二甲基丁烷	31	1,3-丁二烯	53	丙酮
10	2-甲基戊烷	32	1-戊烯	54	异丙醇
11	3-甲基戊烷	33	顺-2-戊烯	55	2-丁酮
12	环己烷	34	反-2-戊烯	56	乙酸乙烯酯
13	甲基环戊烷	35	异戊二烯	57	乙酸乙酯
14	正庚烷	36	正己烯	58	环己酮
15	2,3-二甲基戊烷	37	苯	59	4-甲基-2-戊酮
16	2,4-二甲基戊烷	38	甲苯	60	乙酸异丁酯
17	2-甲基己烷	39	乙苯	61	乙酸正丁酯
18	3-甲基己烷	40	间二甲苯	62	二氯甲烷
19	甲基环己烷	41	邻二甲苯	63	1-氯乙烷
20	正辛烷	42	对二甲苯	64	1,2-二氯乙烷
21	异辛烷	43	丙苯	65	三氯乙烯
22	2,3,4-三甲基戊烷	44	异丙苯		

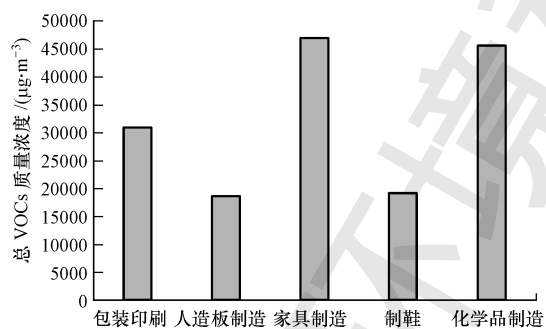


图 1 典型有机溶剂使用行业 VOCs 排放浓度

Fig.1 VOCs emission concentration in typical organic solvent users

为 $45706.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,人造板制造业和制鞋业的 VOCs 排放贡献相差无几,通过计算可得,家具制造业排放的 VOCs 浓度是人造板制造业的 2.5 倍.由于样品不是同时采集、受工况和排放速率影响较大且各个企业环境本底浓度具有一定差异,导致排放浓度无法较为科学的反映各行业的 VOCs 排放量,现对监测数据进行后续处理.

不同样品的排放速率不同,导致样品的检测浓

度存在一定差异,为了消除排放速率带来的浓度影响,得到较为准确且能够反映典型有机溶剂使用行业的 VOCs 组成成分特征谱,需要对各种样品的浓度进行归一化处理.本研究将用各个样品中每个组分 VOCs 浓度占该样品总 VOCs 浓度的百分比来对其组成成分谱进行表征,称为浓度质量百分比,并将各种工艺排放的 VOCs 分为烷烃、烯-炔烃、芳香烃、OVOCs 和卤代烃 5 个类别进行组成成分百分比的分析.图 2 反映了 15 家企业 5 大类别 VOCs 组成成分的排放百分比.

由图 2 可以看出 3 家包装印刷企业(#1、#2、#3 包装印刷)排放的有机物主要为 OVOCs,其中#3 企业排放的 OVOCs 占总排放成分的 80.9%;3 家人造板制造企业(#4、#5、#6 人造板制造)排放的主要有机物为 OVOCs,其中#4 及#5 人造板制造企业还排放少量的烷烃;家具制造企业排放占比较大的有机物为芳香烃和 OVOCs,其中 2 家家具制造企业(#7、#9 家具制造)排放的芳香烃较多,分别占排放总量的 44.4%和 62.7%,#8 家具制造企业排放的 OVOCs 较多,占排放总量的 63.3%;制鞋企业则排放较多的

烷烃、芳香烃和 OVOCs,3 家企业的排放差异较大,其中#10 制鞋企业排放较多的烷烃和 OVOCs,#11 制鞋企业排放较多的为芳香烃,芳香烃排放量占总排放量的 70.8%,#12 制鞋企业则排放较多烷烃和芳香烃;3 家化学品制造企业的排放差异也较为显

著,其中#13 化学品制造企业排放较多的为烷烃和芳香烃,#14 化学品制造企业排放较多的为芳香烃和 OVOCs,#15 化学品制造企业排放最多的有机物为芳香烃。

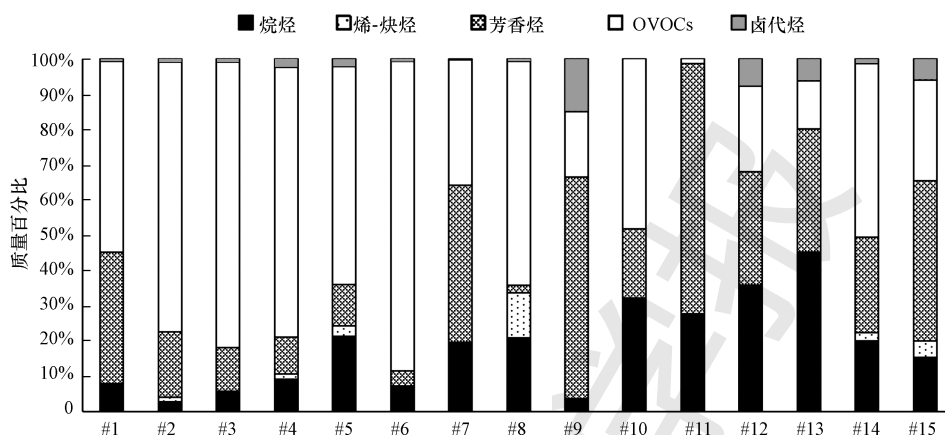


图 2 15 家企业 VOCs 组成成分谱

Fig.2 VOCs Source profiles of 15 enterprises

将每一行业 3 种规模企业排放的 VOCs 综合如图 3 所示,可以得到包装印刷行业主要排放 OVOCs 和芳香烃,其中排放的 OVOCs 最多,达到总排放量的 66.7%,这与莫梓伟(2014;2015)对北京市和珠江三角洲、周阳(2018)对天津市包装印刷行业样品 VOCs 排放组成研究结果类似;人造板制造行业排放的 OVOCs 最多,可占总排放量的 73.2%,也有少量烷烃(14.3%)排放,赵锐(2017)曾经对成都市的人造板行业 VOCs 排放做过系统性研究,他得出该行业排放的主要有机物是 OVOCs 和芳香烃,本文与其得到的结果略有不同,可能是由于本文挑选的企业均进行了有效的涂料管控,用酯类和酮类物质作为稀释剂和清洗剂较好地代替了苯系物溶剂,控制了苯和甲苯等芳香烃的使用,导致芳香烃的排放数量大幅度减小,排放的污染物主要为 OVOCs;家具制造行业主要排放芳香烃和 OVOCs,二者比例之和可占总排放量的 77.8%,这与 Zheng(2013)对珠江三角洲、莫梓伟(2014;2015)对北京市和珠江三角洲、赵锐(2017)对成都市家具制造行业样品 VOCs 排放组成研究结果类似;制鞋行业主要排放的 OVOCs、烷烃和芳香烃,分别占据总排放量的 33.5%、32.7%和 31.0%,这与 Zheng(2013)对珠江三角洲制鞋业样品 VOCs 排放组成研究结果类似;化学品制造行业排放的烷烃和芳香烃较多,分别贡献了 36.3%和 34.0%的排放量,由于化学品制造行业包括

了涂料制造和油墨制造等工业,工艺种类繁多且复杂,研究较少,对整个行业暂无系统性研究。而且以往大多数研究(Liu *et al.*, 2008; Yuan *et al.*, 2010; 田亮等, 2017)并未将 OVOCs 考虑其中进行分析,导致得出的行业 VOCs 组成成分谱有很大不确定性,本文与其所得结果差异较大,无法进行系统的比较。

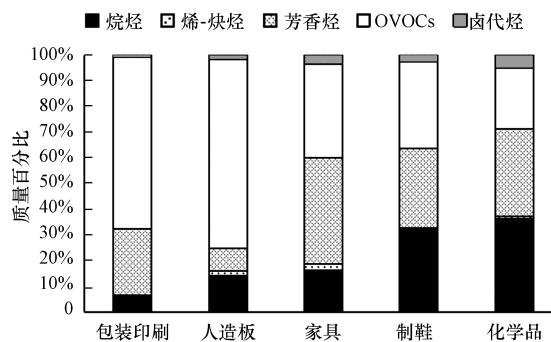


图 3 典型有机溶剂使用行业 VOCs 组成成分谱

Fig.3 VOCs Source profiles of typical organic solvent users

3.2 各行业特征 VOCs 组分比较

表 3 由高到低列举了各行业质量百分数占比大于 5% 的特征排放组分,以比较各行业的特征 VOCs 并作出分析。包装印刷行业的 VOCs 主要来源于生产中使用的油墨、稀释剂、胶黏剂、润版液及清洗剂等原辅材料(蔡宗平等, 2013; 王家德等, 2018)。由表 3 可见,该行业主要产生的特征 VOCs 有乙醇、乙酸

乙酯和异丙醇,其中质量百分比最大的成分为乙醇,占比为36.5%。据资料显示(王家德等,2018),乙醇主要用作水性油墨、润版液的稀释剂,乙酸乙酯作为粘合剂在溶剂型油墨中大量存在,异丙醇主要

用作胶黏剂的稀释剂,在包装印刷 VOCs 排放中大量存在。该结果与王家德(2018)检测出的该行业特征 VOCs 组成成分类似。

表3 各行业特征 VOCs

Table 3 Characteristics VOCs of various industries

行业	特征 VOCs
包装印刷业	乙醇(36.5%)、乙酸乙酯(11.8%)、异丙醇(11.0%)、邻二甲苯(8.4%)、对二甲苯(6.0%)、间二甲苯(6.0%)、丙酮(5.4%)
人造板制造业	乙醇(33.7%)、乙酸乙酯(20.4%)、异丙醇(13.4%)
家具制造业	乙酸乙酯(17.3%)、邻二甲苯(10.0%)、乙醇(9.5%)、间二甲苯(9.0%)、对二甲苯(9.0%)、甲苯(6.8%)、异丙醇(6.3%)、乙苯(5.1%)
制鞋业	甲苯(20.5%)、2-甲基戊烷(13.5%)、2-丁酮(8.9%)、异丙醇(8.7%)、邻二甲苯(7.3%)、丙酮(6.4%)、2,2-二甲基丁烷(5.7%)、乙酸乙酯(5.5%)
化学品制造业	2-甲基戊烷(16.7%)、甲苯(14.0%)、乙酸乙酯(10.1%)、3-甲基戊烷(8.6%)、邻二甲苯(6.4%)、间二甲苯(6.1%)、对二甲苯(6.1%)、乙醇(5.7%)

人造板是木材等原料经过一定加工成刨花或木纤维,施加(或不施加)胶黏剂而制成的一种工业制品(沈隽等,2006),人造板制造涉及排放 VOCs 的工艺过程主要有贴面、刨花、热压和抛光等加工过程中胶黏剂和涂料等化学品的使用(于海霞等,2012)。由表3可见,该工艺主要排放 OVOCs,其中乙醇、乙酸乙酯和异丙醇的排放量最多,分别为33.7%、20.4%和13.4%。人造板制造业排放的主要有机物与包装印刷业有很多相同之处,乙醇作为重要的化工产品和原料在工业溶剂中十分常见,异丙醇和乙酸乙酯用于生产粘合剂和胶黏剂等,导致以上3种有机物在该工艺过程中挥发较多,造成较大的 VOCs 排放贡献。

家具制造的涂装工艺过程主要包括底涂、色漆、面漆及烘干等过程,清洗剂、稀释剂等有机溶剂的大量使用将造成大量的 VOCs 排放(赵锐等,2018)。由表3可见,家具制造工艺过程产生的特征有机物种类较多且占比较为平均,其中排放量最大的有机物为乙酸乙酯,占总排放量的17.3%,苯系物也占有高达40.0%的比例。乙酸乙酯广泛运用于粘合剂中,在涂装工艺过程中的挥发量相对较高,苯系物普遍存在于底漆涂装、面漆涂装等工艺过程中(洪沁等,2017),成为该行业的主要特征污染物。该结果与洪沁(2017)检测出的该行业特征 VOCs 组分主要为苯系物结果类似。

制鞋行业主要排放 VOCs 的工艺过程有注塑、喷漆、胶涂、定型等,所用的黏合剂、处理剂和清洗剂都是富含 VOCs 的有机溶剂(刘玲英等,2012;徐

志荣等,2016)。由表3可见,制鞋行业的烷烃、芳香烃、OVOCs 排放量都较为平均,其中排放量最大的有机物为甲苯,占总排放量的20.5%。据资料显示,甲苯主要存在于刷胶、定型、喷漆和包装工艺过程,挥发较高,2-丁酮和丙酮广泛存在于贴底成型等工艺使用的黄胶、白胶等原辅材料中(吴洪杰等,2013)。该结果与赵锐(2017)研究结果类似,该行业排放量最高的化合物均为甲苯,与吴洪杰(2013)检测出来的该行业特征 VOCs 组成成分类似。

本文选取的化学品制造企业主要生产涂料和油墨,由表3可见,所排的特征污染物种类较多且所占比例较为平均,烷烃、芳香烃和 OVOCs 的排放贡献占据了总排放量的90%以上。其中排放量相对较高的有机物为2-甲基戊烷、甲苯和乙酸乙酯,分别占总排放量的16.7%、14.0%和10.1%。以上几种有机物都是化工品制造中较为常用的有机溶剂,常存在于粘合剂中,造成 VOCs 排放较大。

3.3 臭氧生成潜势分析

臭氧生成潜势(OFP, Ozone formation potential)是衡量大气 VOCs 对臭氧生成贡献的重要指标(李洁等,2018),本研究选择了最大增量反应活性法(MIR)对典型有机溶剂行业的臭氧生成趋势进行研究分析,用 OFP 的数值大小评估行业及其特征 VOCs 组分对臭氧生成潜势的影响大小,并筛选出影响最大的 VOCs 组分。OFP 计算公式如下所示:

$$OFP_i = [VOCs_i] \times MIR_i \quad (1)$$

式中, OFP_i 为 i 组分的臭氧生成潜势 ($mg \cdot m^{-3}$); $[VOCs_i]$ 为实际观测的 i 组分大气环境浓度

($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); MIR_i 为组分 i 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数 ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 以每克 VOCs 生成的臭氧量计算), 该系数取自 Carter 团队 (Carter *et al.*, 2010) 的研究成果。

经计算得到 5 大行业臭氧生成贡献如表 4 所示, 可以看出, 虽然 OVOCs 的排放浓度最高, 但除人造板制造行业外, 其他 4 大行业中芳香烃对 O_3 的生成贡献最大, 芳香烃在工艺生产过程的原辅材料中较为常见, 且芳香烃的 MIR 系数普遍偏大 (间二甲苯、邻二甲苯和甲苯等), 是化学反应活性最强的组分。OVOCs 也是一种不容忽视的贡献源, 人造板制造行业 OVOCs 的 OFP 值位居行业第一, 包装印刷业和家具制造业的 OVOCs 对 O_3 生成贡献位居第二。

表 4 典型有机溶剂使用行业 OFP 值

行业类型	烷烃	烯-炔烃	芳香烃	OVOCs	卤代烃
包装印刷业	2.41	1.54	55.40	23.05	0.02
人造板制造业	3.24	3.44	9.12	14.69	0.05
家具制造业	9.90	10.66	123.37	15.28	0.10
制鞋业	10.58	0.41	34.92	6.79	0.03
化学品制造业	25.36	6.61	93.77	9.71	0.14

表 5 列出了对 O_3 生成贡献排名前 10 的特征 VOCs, 苯系物对 O_3 生成的影响较为显著, 排名前十苯系物的 OFP 贡献率共为 67.1%, 其中影响居前两位的特征 VOCs 分别为邻二甲苯和间二甲苯, 二者的 OFP 值分别为 $92.13 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $89.65 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 占总 OFP 的 20.0% 和 19.5%, 其次为甲苯和对二甲苯, OFP 贡献率分别为 13.9% 和 11.7%。特征 VOCs 的 OFP 贡献率与浓度百分比并无直接关系, 虽然乙酸乙酯浓度占比较大, 由于 MIR 系数较小, 对 O_3 生成并无显著影响。

表 5 O_3 生成贡献前十特征 VOCs

序号	有机物种类	MIR/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	OFP/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	OFP 贡献率	浓度 百分比
1	邻二甲苯	7.64	92.13	20.0%	7.3%
2	间二甲苯	9.75	89.65	19.5%	5.6%
3	甲苯	4.00	64.09	13.9%	9.7%
4	对二甲苯	5.84	53.70	11.7%	5.6%
5	乙醇	1.53	39.05	8.5%	15.5%
6	2-甲基戊烷	1.50	17.61	3.8%	7.1%
7	乙酸乙酯	0.63	13.53	2.9%	13.0%
8	3-甲基戊烷	1.80	10.39	2.3%	3.5%
9	乙苯	3.04	9.29	2.0%	1.9%
10	顺-2-丁烯	14.24	8.08	1.75%	0.34%

图 4 表示了 5 大典型有机溶剂使用行业的 OFP 贡献率, 由图可以看出家具制造行业的 OFP 贡献率最高, 达到 35%, 由于家具制造业排放的苯系物有 39.8% 的占比, 且苯系物的 MIR 值较高, 化学反应活性较强, 导致该行业对臭氧的生成贡献最大; 其次是化学品制造业、包装印刷业和制鞋业, 分别有 29%、18% 和 11% 的贡献; 人造板制造业的 OFP 贡献最少, 由于人造板制造业主要排放乙醇、乙酸乙酯和异丙醇, 共占总排放量的 67.5%, 这 3 种有机物的 MIR 值较小, OFP 贡献百分比仅占 5 大行业的 7%。

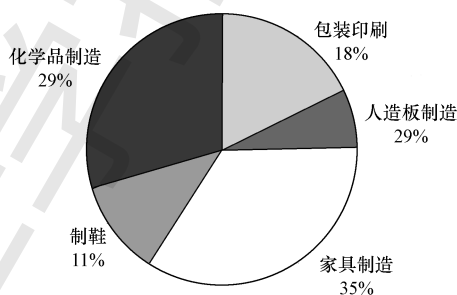


图 4 典型有机溶剂使用行业 OFP 贡献率

Fig. 4 OFP contribution rate of typical organic solvent users

3.4 不确定性分析

溶剂选择的多样性导致不同地区的成分谱差异较大。不同有机溶剂品牌多样且成分复杂, 在今后的研究中进行全面调查以便选择更具有代表性的有机溶剂种类十分必要。不同地区使用溶剂的规范标准差异也会导致溶剂生产的差异, 从而导致成分谱的差异。

采样过程的不确定性导致不同地区的成分谱差异较大。在采样过程中, 采样时间以及采样过程的不规范都会导致采样样品之间存在差异。露天采样过程中, 环境空气及天气因素也存在一定影响。采集单个样品相比于采集 2~3 组平行样品, 增大了随机误差对测定结果的影响。在今后研究中, 应尽可能减小采样过程的不确定性造成的结果差异。

4 结论 (Conclusions)

1) 不同行业排放的 VOCs 之间有一定差异, 包装印刷业和人造板制造业主要以排放 OVOCs 为主, 家具制造行业主要排放芳香烃和 OVOCs, 制鞋业和化学品制造业主要排放 OVOCs、芳香烃和烷烃。OVOCs 逐渐成为溶剂使用源排放的主要部分, 而以

往研究多数忽略 OVOCs 的检测和研究,在今后的研究应提高重视。

2) 包装印刷业和人造板制造业排放的特征 VOCs 均为乙醇、乙酸乙酯和异丙醇,家具制造业主要排放以邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和甲苯为首的苯系物(39.8%),制鞋行业排放的特征 VOCs 为甲苯,化学品制造业排放的芳香烃(32.6%)和烷烃(25.3%)比例较为平均。

3) 芳香烃是化学反应活性最强的组分,对臭氧的生成贡献率普遍较大,其中贡献最大的邻二甲苯和间二甲苯的 OFP 值分别为 $92.13 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $89.65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,二者占总 OFP 的 40%。五大典型有机溶剂使用行业中,家具制造业的贡献率最高,高达 35%,OFP 贡献第二高的行业为化学品制造业,贡献率为 29%,人造板制造业的 OFP 贡献最少,仅占五大行业的 7%。要想控制臭氧的产生量,控制苯系物的排放必不可少。

责任作者简介:王斌(1964—),男,硕士,副教授,主要从事环境监测与大数据分析。E-mail:wangbin_scu@qq.com。

参考文献(References):

蔡宗平,蔡慧华. 2013. 印刷行业 VOCs 排放特征研究[J]. 环境科学与管理,38(8):166-172

Carter W P L. 2010. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales[R]. California Air Resources Board Contract No. 03-318, 06-408, and 07-730. Available at: <http://www.cert.ucr.edu/wcarter/SAPRC>

陈小方,张伟霞,陈柄旭,等. 2018. 江门市人为源挥发性有机物排放清单[J]. 环境科学,39(2):600-607

Guo H, Wang T, Simpson I J, et al. 2004. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. Atmospheric Environment, 38(27):4551-4560

郝伟华,王文勇,张迎春,等. 2018. 成都市臭氧生成敏感性分析及控制策略的制定[J]. 环境科学学报,38(10):3894-3899

洪沁,常宏宏. 2017. 家具涂装行业 VOCs 污染特征分析[J]. 环境工程,35(5):82-86

Junyu Zheng, Yufan Yu, Ziwei Mo, et al. 2013. Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. Science of the Total Environment, 456-457:127-136

Kurokawa J, Ohara T, Morikawa T, et al. 2013. Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008; Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(21):11019-11058

李洁,谢轶箭. 2018. 南京市汽车维修行业 VOCs 成分谱及臭氧生成

潜势[J]. 中国环境管理干部学院学报,28(5):75-77

刘玲英,蔡慧华,罗超. 2012. 制鞋行业挥发性有机化合物 VOCs 排放特征研究[J]. 广东化工,39(6):288-290

Liu Y, hao M, Fu L, et al. 2008. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Past I [J]. Atmospheric Environment, 42(25):6247-6260

陆思华,白郁华,张广山,等. 2006. 大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人为来源研究[J]. 环境科学学报,5:757-763

毛攀. 2016. 江苏省人为源挥发性有机物排放清单及源谱研[D]. 南京:南京大学

莫梓伟,陆思华,李悦,等. 2015. 北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分特征[J]. 中国环境科学,35(2):374-380

莫梓伟,邵敏,陆思华. 2014. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. 环境科学学报,34(9):2179-2189

Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. 2011. VOC reactivity and its effect on ozone production during the HaChi summer campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(10):4657-4667

沈隽,刘玉,张晓伟,等. 2006. 人造板有机挥发物(VOCs)释放的影响及研究[J]. 林产工业,33(1):5-9

田亮,魏巍,程水源,等. 2017. 典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势[J]. 安全与环境学报,17(1):314-320

王家德,吕建璋,李文娟,等. 2018. 浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数[J]. 环境科学,39(8):3552-3556

Wei W, Wang S, Chatani S, et al. 2008. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. Atmospheric Environment, 42:4976-4988

吴错,康平,王占山. 2017. 成都市臭氧污染特征及气象成因研究[J]. 环境科学学报,11(37):4241-4252

吴洪杰,刘玲英,蔡慧华,等. 2013. 珠江三角洲制鞋行业挥发性有机化合物排放系数研究[J]. 中国环境监测,29(4):74-78

徐志荣,姚轶,蔡卫丹,等. 2016. 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数[J]. 环境科学,37(10):3702-3707

闫静. 2013. 盆地气候条件下成都市城区臭氧污染特性研究[D]. 成都:西南交通大学

于广河,朱乔,夏士勇,等. 2018. 深圳市典型工业行业 VOCs 排放谱特征研究[J]. 环境科学与技术,41(S1):232-236

于海霞,郑洪连,方崇荣,等. 2012. 人造板 VOCs 检测方法 with 限量规定[J]. 浙江林业科技,32(2):65-70

余宇帆. 2012. 珠江三角洲地区典型工业 VOCs 源排放成分谱研究[D]. 广州:华南理工大学

Yuan B, Shao M, Lu S, et al. 2010. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 44:1919-1926

张青,宫正宇,孟晓艳,等. 2017. 成渝地区臭氧污染特征分析[J]. 环境科学与技术,40(S1):9-11

赵锐,黄络萍,张建强,等. 2018. 成都市典型溶剂源使用行业 VOCs 排放成分特征[J]. 环境科学学报,38(3):1147-1154

周阳,姚立英,张丽娜,等. 2018. 基于大气化学机制的天津市重点行业 VOCs 化学物种谱研究[J]. 中国环境科学,38(7):2451-2460