

典型医化园区废气和环境空气中挥发性有机物污染特征

王晖¹, 丁苗¹, 饶钦全¹, 徐方曦¹, 余彬彬^{1,2*}

(1. 台州市环境监测中心站, 浙江 台州 318000; 2. 台州学院医药化工与材料工程学院, 浙江 台州 318000)

摘要:对典型医化园区中的挥发性有机物(VOCs)污染特征进行研究,采用便携式气相色谱质谱法监测园区及周边14个点位的环境空气,大气预浓缩气相色谱质谱法监测10个点位排气筒中废气。结果表明,废气中非甲烷总烃为1.77~218 mg/m³,环境空气中甲苯、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃的质量浓度分别为0.048~0.833, 0.022~3.07, 0.011~0.312, 0.004~0.754和0.004~0.529 mg/m³;废气和环境空气中均检出含量较高的芳香烃、卤代烃、酯类、酮类等化合物,以及园区特征的氟苯类和噻吩类化合物。园区环境空气明显受到工业源VOCs污染,分布趋势为生产越密集区域VOCs值越高,经过园区后沿着风向逐渐降低,园区下风向11 km处可测到园区特征氟苯类物质。

关键词:挥发性有机物;环境空气;医化园区;污染特征

中国分类号:X830.7

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)06-0043-05

The Pollution Characteristic Study of Volatile Organic Compounds for Waste Gas and Ambient Air in A Typical Pharmaceutical and Chemical Industry Zone

WANG Hui¹, DING Miao¹, RAO Qin-quan¹, XU Fang-xi¹, YU Bin-bin^{1,2*}

(1. Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Zhejiang 318000, China 2. School of Pharmaceutical and Materials Engineering, Taizhou University, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

Abstract: A study of volatile organic compounds (VOCs) was conducted in a typical pharmaceutical and chemical industry zone (PCIZ). Portable gas chromatography with mass spectrometric detector (GC-MS) and preconcentration system with laboratory GC-MS were employed to 14 ambient air sampling sites and 10 waste gas sampling sites, which obtained from typical manufacturing enterprise. The results showed that the concentration of non-methane hydrocarbons (NMHC) in waste gas were 1.77~218 mg/m³, while the contents of toluene, dichloromethane, acetone, ethyl acetate and tetrahydrofuran in ambient air were 0.048~0.833, 0.022~3.07, 0.011~0.312, 0.004~0.754, 0.004~0.529 mg/m³, respectively. Higher concentrations of aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, esters, ketones were detected in both waste gas and ambient air, as well as the fluorinated benzenes and thiophenes, which are the characteristic compounds of PCIZ. It revealed that ambient air was polluted by VOCs exhausted from industrial sources significantly. The distribution trend showed higher concentration of VOCs in higher intensive production areas. Though the concentration of VOCs reduced with the wind direction, fluorinated benzenes, the characteristic compounds of PCIZ, could still be detected in the downwind area, which is 11 km far away from the PCIZ.

Key words: Volatile organic compounds; Ambient air; Pharmaceutical and chemical industry zone (PCIZ); Pollution characteristic

目前,工业源排放是我国挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)的主要来源,石油化工、医药化工、生物化工、精细化工等众多行业容易产生成分复杂且含量较高的VOCs。在集中排放的化工园区内,由于成分复杂、管控技术不完善、整治措施不到位等因素,更容易引起VOCs富

集,造成对周边环境的影响^[1-4]。近年来,国家已出台VOCs污染防治相关文件^[5-7],要求在重点行

收稿日期:2018-07-20;修订日期:2018-08-01

作者简介:王晖(1983—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

* 通讯作者:余彬彬 E-mail:yubinbin2004@126.com

业开展 VOCs 综合治理,包括油气回收治理等项目,力争减少 VOCs 排放和污染。因此,了解和掌握典型园区内 VOCs 真实数据有助于行业 VOCs 管控,有利于整改技术方案、风险评估和管理方法的制定和完善^[8]。现选取台州一典型医化园区,对园区环境空气和废气中 VOCs 进行监测,了解其污染特征。

1 研究方法

1.1 医化园区概况

医化园区位于东海台州湾附近,为国家级浙江省化学原料药基地的核心区块,是国内化学原料药和医药中间体产业的集聚区,目前约有 40 多家医化生产企业入驻,医化园区典型生产企业基本情况见表 1。

表 1 医化园区典型生产企业基本情况

企业	烟囱高度/m	主要产品	涉及主要 VOCs 原料
A1	15	磷系磷酸酯阻燃剂	环氧丙烷、氯化氢、甲苯、甲基环己烷、环氧氯丙烷
A2	20	原料药、中间体	低分子醇类、丙酮、氯苯、甲苯、烷烃类、丁醇、二氯甲烷等
A3	20	甾体药物	醛酮类、甲苯、吡啶、乙腈、酯类、酰胺类
A4	25	含氟精细化学品	甲苯、低分子醇类、醛酮类、溴素、卤代烃、醚类、胺类等
A5	20	医药制剂、原料药及中间体	醛酮类、甲苯、二甲苯、卤代烃、酯类、四氢呋喃、烷烃类
A6	20	医药制剂、原料药及中间体	甲苯、二甲苯、卤代烃、胺类、二氧六环、低分子醇类等
A7	20	特色原料药、制剂以及精细化学品、染料及染料中间体	乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、低分子醇类、卤代烃、醚类等
A8	15	农药熏蒸剂	甲醇、溴甲烷
A9	20	农药	甲苯、二甲苯、低分子醇类、醚类、醋酐
A10	20	噻吩衍生物	溴噻吩、2-噻吩乙醇、二氯甲烷、甲苯、丙酮、乙酸乙酯等

1.2 采样布点

环境空气的采样时间为 2017 年 6 月 18 日、6 月 28 日、7 月 25 日、7 月 28 日、7 月 29 日,监测频次为 1 次/日;废气的采样时间为 2017 年 6 月 18 日,监测时段主要以晴天偏东风为主。

对医化园区内废气排放量较大的 10 个生产企业(A1—A10)的排气筒有组织废气进行采样,在

其生产稳定的条件下,使用聚氟乙烯(FEP)薄膜制成的 1L 气袋收集有组织废气,采集一次,采样方法参照文献[9]。根据实际情况,园区内布置了 7 个环境空气点(E1—E7)和园区下风向 7 个环境空气点(E8—E14),环境空气现场采样 100 mL 并实时监测,废气和环境空气采样点见图 1(a)(b)。

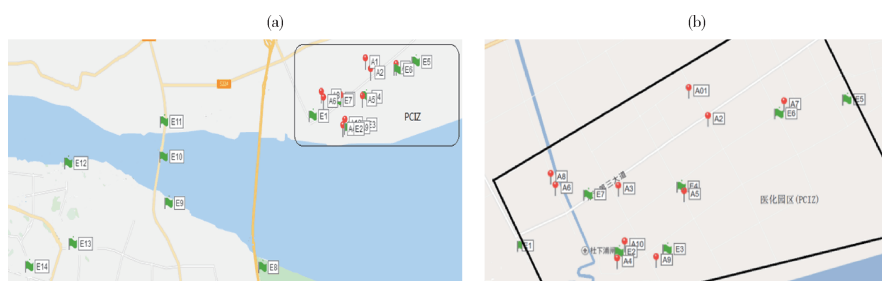


图 1 园区废气和环境空气采样布点

1.3 仪器和试剂

便携式气相色谱质谱仪(Inficon, HAPSITE ER),配 DB-5 色谱柱(15 m × 0.32 mm × 1.0 μm),在采样点直接采集环境空气进行富集并进行定性定量分析,用于环境空气的现场直接监测;大气预浓缩-气相色谱质谱联用仪(Entech 7200 - Bruker 456 GC - Scion SQ),对气袋采集的企业有组织废

气进行定性定量分析;Tedlar 气袋;采样泵;TO-15 标气,DB-624 色谱柱(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm)。

1.4 分析条件

便携式气相色谱质谱分析条件:膜片 80℃,阀门烘箱 70℃,加热管道 70℃,探头 40℃,色谱柱初始温度 40℃ 保持 2.5 min,然后以 10℃/min 程序升温速率升至 100℃,再以 26℃/min 程序升温速

率升至180℃保持0.5 min;质谱条件:扫描范围为41~300 u,70eV,扫描频率10 000 u/s;以氮气为载气,流量仪器自定;样品注入状态:管道吹扫1 min,进样100 mL,预解吸8 s,解吸30 s,前吹扫3 min,后吹扫6.5 min。

大气预浓缩-气相色谱质谱联用仪测定条件:色谱柱流量1.3 mL/min;柱温:40℃保留5 min,以4℃/min升至80℃,再以8℃/min升至200℃保留7 min;质谱条件:扫描范围45~300 u;预浓缩条件:传输线温度80℃。三阶冷阱预浓缩仪的分析条件见表2。

表2 三阶冷阱预浓缩仪的分析条件

阶段	功能	浓缩吸附剂	捕集温度/°C	解吸温度/°C	烘烤温度/°C
1	除水	无	-40	15	150
2	除CO ₂	Tenax	-40	200	200
3	富集VOCs	冷阱	-170	80	80

2 结果和讨论

2.1 医化园区排气筒中VOCs监测结果

10家主要生产企业的排气筒有组织废气监测的定性结果、样品的非甲烷总烃、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯的值见表3。

表3 2017年6月18日医化园区典型企业废气监测结果

企业	工况/%	丙酮	二氯甲烷	四氢呋喃	乙酸乙酯	甲苯	非甲烷总烃	其他主要VOCs(定性)
A1	85	0.026	2.92	0.091	3.41	4.72	218	环氧丙烷、二氯丙烷、氯仿等
A2	90	0.426	19.8	1.56	21.8	0.565	11.8	四氯化碳、正己烷、氯仿等
A3	70	2.13	4.76	47.2	41.9	1.04	66.8	氯甲烷、四氢呋喃、氯仿、甲基叔丁基醚、环己烷、正己烷、乙酸甲酯等
A4	40	0.014	0.205	0.086	0.307	1.15	82.1	甲基叔丁基醚、氯甲烷、二氯丙烷、四氯化碳、溴甲烷、五氟苯、四氟苯、一溴二氟苯、一溴三氟苯、二溴噻吩等
A5	60	0.005	0.630	0.013	—	0.057	1.77	四氯化碳、氯仿、三氯乙烯等
A6	100	0.005	0.146	0.035	21.4	0.175	10.7	甲基叔丁基醚、氯甲烷、丙烯腈等
A7	90	1.01	28.5	22.7	38.9	2.02	58.5	氯仿、正己烷、乙醇等
A8	100	0.017	0.030	0.183	5.47	1.06	124	氯仿、溴甲烷、甲基叔丁基醚、氯甲烷等
A9	75	0.003	0.046	0.022	32.2	0.703	53.2	氯乙烷、甲基叔丁基醚等
A10	75	0.006	8.55	31.3	6.61	0.763	17.2	苯乙腈、硝基苯酚、噻吩、一溴噻吩等

由表3可见,排气筒中VOCs种类较多,成分复杂,每家企业都有甲苯为代表的芳香烃检出,其次是二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等挥发性卤代烃,乙酸乙酯、丙酮、四氢呋喃等气味较大的水溶性化合物,以及正己烷、环己烷等烷烃类物质,和环氧丙烷、二甲基甲酰胺、甲基叔丁基醚、硝基苯酚等其他VOCs,其中甲苯、二氯甲烷、丙酮等几种VOCs的检出率接近100%,检出值也较高。

对比表1可见,检出的VOCs都是医化企业常见的原辅料,还有许多与企业相匹配的特征性化合物,如A1有检出与原料相符的环氧丙烷,A4企业检出五氟苯、四氟苯、一溴二氟苯、一溴三氟苯、二溴噻吩等企业特征性有机物,A10企业检出了噻吩、一溴噻吩等特征性物质,这与A10是噻吩衍生物生产厂家是相符的。10家企业废气的 ρ (非甲烷总烃)为1.77~218 mg/m³,该指标可作为衡量气

体有机物总量的综合性指标,结果表明有3家企业(A1、A4、A8)超过规定的80 mg/m³标准限值^[10]。 ρ (甲苯)为0.057~4.72 mg/m³, ρ (二氯甲烷)为0.030~28.5 mg/m³, ρ (四氢呋喃)为0.013~47.2 mg/m³, ρ (乙酸乙酯)为未检出~41.9 mg/m³,部分点位的废气中含有较高值的VOCs,容易通过排气筒高空排放后扩散至环境空气中。

2.2 医化园区环境空气VOCs监测结果分析

医化园区环境空气监测结果见表4。表中A:二氯氟苯、二氯乙烷;B:五氟苯、一溴二氟苯、一溴三氟苯、二氯氟苯、1,4-二氟苯、噻吩、2-溴噻吩、氯溴噻吩、二溴噻吩、甲基叔丁基醚、卤代烃、正己烷、正庚烷;C:丁酮、甲基叔丁基醚、烷烃类、二甲苯、三甲苯、卤代烃、正己烷、正庚烷;D:甲基叔丁基醚、氯仿、环己烷、四氢呋喃、N,N-二甲基苯胺、正庚烷、苯乙烯、萘、丁酮、苯、正己烷、二甲苯、三甲

苯;E:二氯乙烷、正己烷、二甲苯;F:丁酮、正己烷、正庚烷、溴氯甲烷;G:丁酮、甲基叔丁基醚、氯仿、氯仿、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、甲基环己烷、环己烷、环己烷、正庚烷、乙酸丁酯、二氢呋喃。

表 4 医化园区环境空气监测结果

点位	mg/m ³										其他主要 VOCs
	丙酮		二氯甲烷		乙酸乙酯		四氢呋喃		甲苯		
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
E1	未检出~0.025	0.011	未检出~0.249	0.080	未检出~0.008	0.004	未检出~0.014	0.004	未检出~0.129	0.048	A
E2	未检出~0.085	0.034	0.175~0.888	0.428	未检出~0.196	0.049	未检出~0.633	0.196	0.027~0.829	0.414	B
E3	0.018~0.140	0.063	0.020~0.200	0.081	未检出~0.287	0.072	未检出~0.034	0.009	0.199~0.695	0.354	C
E4	未检出~0.620	0.260	0.024~7.40	2.184	0.093~2.17	0.754	0.040~0.120	0.082	0.200~1.76	0.833	D
E5	未检出~0.310	0.118	0.015~0.037	0.022	未检出~0.049	0.016	未检出~0.054	0.014	0.016~0.470	0.189	E
E6	0.036~0.709	0.312	0.007~13.3	3.07	未检出~0.251	0.105	未检出~2.51	0.529	0.042~2.62	0.735	F
E7	未检出~0.082	0.044	0.030~0.180	0.073	未检出~0.118	0.043	未检出~0.202	0.046	0.034~0.890	0.252	G

由表 4 可见,园区的环境空气中有检出与排气筒对应的 VOCs,检出最多的以甲苯为代表的芳香烃类物质,其次是酯类、酮类和氯代烃类化合物。 ρ (甲苯)为 0.048~0.833 mg/m³,检出率为 97%;二氯甲烷的检出率为 97%, ρ 为 0.022~3.07 mg/m³;丙酮的检出率为 78%, ρ 为 0.011~0.312 mg/m³;乙酸乙酯检出值为 0.004~0.754 mg/m³,检出率为 64%;四氢呋喃检出值为 0.004~0.529 mg/m³,检出率为 76%。

部分点位有高 ρ (VOCs) 检出,如 E4 点位二氯甲烷、乙酸乙酯和甲苯最高值分别为 7.40,2.17 和 1.76 mg/m³,E6 点位二氯甲烷、四氢呋喃和甲苯的最高值分别为 13.3,2.51 和 2.62 mg/m³,远超过同类化工区的检测浓度^[11-13]和文献[10]标准值。同期台州市区固定环境空气监测点 VOCs 监测结果显示,二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、苯未检出,丙酮和甲苯均值为 0.005 和 0.009 mg/m³。与市区空气和类似区域的 VOCs 结果相比,该化工区内的环境空气中 VOCs 呈现较高值。

由定性结果分析,环境空气中还检测到与有组织废气相符的特征化合物,如一溴二氟苯、二氟苯、噻吩类物质,这些混合的 VOCs 更容易造成现场较为明显的异味。由分析结果可知,园区空气中的 VOCs 来源主要是各个生产企业排放导致,特别是特征性化合物的检出情况呈现高度一致,说明园区环境空气受到明显的来自化工产品生产过程产生的 VOCs 污染。定量和定性结果的综合分析表明工业排放是园区内 VOCs 的主要来源,且由于废气处理和管理不够完善等原因造成园区内容易有高浓度的 VOCs 产生。

从整个园区的浓度分布趋势看,园区环境空气的 ρ (VOCs) 基本在上风向的 E5 点位较低,沿着园区中间点位 ρ (VOCs) 逐渐升高,中间企业密集的区域呈现浓度较高点,最后往下风向方向逐渐降低。

2.3 医化园区对下风向区域环境空气的影响

A4 采样点、园区环境空气 E2 点以及园区下风向边界 E1 点位检出了明显的氟苯类化合物。根据调查,附近区域内没有其他氟苯类生产和使用企业,因此可以将氟苯类化合物定义为园区的特征性 VOCs。医化园区下风向氟苯类化合物定性监测结果见表 5。

表 5 医化园区下风向氟苯类化合物定性监测结果^①

点位	06-18 (东北风)	06-28 (东北风)	07-25 (东风)	07-28 (东风)	07-29 (东风)
E8	—	0	—	0	—
E9	—	—	—	0	—
E10	—	—	—	—	—
E11	—	—	0	—	0
E12	—	—	0	0	—
E13	—	—	—	—	—
E14	—	—	—	—	—

①风向为现场监测时的风向;0 检测到,一未检出。

在下风向 E8、E9、E11 和 E12 点位检出了特征氟苯类化合物,E10、E13 和 E14 点位未检测到此类化合物。E8、E9、E10 和 E11 点位距离园区约 7~8 km,有较大概率检测到氟苯类化合物,说明在一定的条件下,园区内的 VOCs 可扩散至下风向 8 km。E12 和 E13 点位都在距离园区约 11 km 处,其中 E12 有检测到而 E13 未检测到,这可能和 E12 点位靠近江边,江面开阔 VOCs 随风容易扩散有

关。E14 点位距离医化园区 13.4 km,且东面有山阻隔,环境空气受到的影响更小,未检测到氟苯类物质。

3 结论

(1) 医化园区典型生产企业废气中普遍检出含量较高的芳香烃、卤代烃、酯类、酮类等化合物,10 家废气的 ρ (非甲烷总烃)为 1.77 ~ 218 mg/m³, ρ (甲苯)为 0.057 ~ 4.72 mg/m³, ρ (二氯甲烷)为 0.030 ~ 28.5 mg/m³, ρ (四氢呋喃)为 0.013 ~ 47.2 mg/m³, ρ (乙酸乙酯)为未检出 ~ 41.9 mg/m³,甲苯、二氯甲烷、丙酮等检出率为 100%,部分点位的废气中含有较高浓度的 VOCs,检出值超过排放标准限值,需要加强园区废气处理设施的管理。除常见 VOCs 以外,废气中还检出氟苯类、噻吩类等园区的特征性化合物。

(2) 园区的环境空气中 VOCs 与废气中检测结果非常类似。甲苯、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃质量浓度分别为 0.048 ~ 0.833,0.022 ~ 3.07,0.011 ~ 0.312,0.004 ~ 0.754 和 0.004 ~ 0.529 mg/m³,甲苯、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯和二氯甲烷检出率分别为 97%,97%,78%,64% 和 76%。E4 点二氯甲烷、乙酸乙酯和甲苯最高值分别为 7.40,2.17 和 1.76 mg/m³,E6 点位二氯甲烷、四氢呋喃和甲苯最高值分别为 13.3,2.51 和 2.62 mg/m³,超过同类化工区和市区环境空气的 VOCs 值,显示出该化工区内的环境空气中有较高浓度的 VOCs。从定性结果分析,环境空气中还检测到与废气相符的特征化合物,如一溴二氟苯、二氟苯、五氟苯、噻吩类物质,这些混合的 VOCs 容易造成现场较为明显的异味。结果表明园区环境空气中的 VOCs 主要来源于园区工业排放产生。

(3) 从整个园区的 ρ (VOCs) 分布趋势看,位于上风向的 E5 点位其值较低,沿着园区企业 ρ (VOCs) 逐渐升高,生产越密集区域浓度越高,E4 和 E6 为其值制高点,往下风向方向逐渐降低,到园区边界 E1 点明显下降。

(4) 在园区下风向 7 ~ 8 km 多个点位检测到园区特征氟苯类化合物,在利于扩散的地形条件下,距离园区 11 km 处也有特征氟苯类物质检出,说明园区废气排放对周边有较大影响。需加强园区企

业 VOCs 排放管控,以免影响下风向的区域环境。

[参考文献]

- [1] SHI J G,ZHANG M B,LI D,et al. A method to determine the protection zone of chemical industrial park considering air quality,health risk and environmental risk: a case study[J]. *Environmental Geochemistry and Health*,2018,40(2):915-922.
- [2] MENG X J,ZHANG Y,YU X Y,et al. Regional environmental risk assessment for the Nanjing Chemical Industry Park: An analysis based on information-diffusion theory[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*,2014,28(8):2217-2233.
- [3] WANG L J,LU X W,REN C H,et al. Contamination assessment and health risk of heavy metals in dust from Changqing industrial park of Baoji, NW China [J]. *Environmental Earth Science*,2014,71(5),2095-2104.
- [4] WEI W,LV Z F,LI Y,et al. A WRF-Chem model study of the impact of VOCs emission of a huge petro-chemical industrial zone on the summertime ozone in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*,2018,175:44-53.
- [5] 环境保护部.挥发性有机物(VOCs)污染防治技术政策[EB/OL].(2013-05-24)[2018-07-20].http://kjs.mee.gov.cn/hjbhbz/bzwb/wrfzjszc/201306/t20130603_253125.htm.
- [6] 环境保护部.关于印发《大气污染防治行动计划实施情况考核办法(试行)实施细则》的通知[EB/OL].(2017-07-18)[2018-07-20].http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201407/t20140725_280516.htm.
- [7] 工业和信息化部.两部委关于印发重点行业挥发性有机物削减行动计划的通知[EB/OL].(2017-07-13)[2018-07-20].<http://www.miit.gov.cn/n1146295/n1652858/n1652930/n3757016/c.5137974/content.html>.
- [8] 陈旭雯,黄蕾,袁增伟.化工园企业环境风险分级评估与管理方法研究[J].*环境保护科学*,2015(3):144-148.
- [9] 环境保护部.固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法:HJ 732—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [10] 浙江省质量技术监督局.化学合成类制药工业大气污染物排放标准:DB 33/2015—2016[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [11] OZTRUK N,ERGENEKON P,SECKIN G O,et al. Spatial distribution and temporal trends of VOCs in a highly industrialized town in turkey[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*,2015,94(5):653-660.
- [12] 董黎静,孙佳,戴玄吏,等.典型化工园区大气中挥发性有机物污染调查[J].*环境监控与预警*,2016,8(2):45-51.
- [13] 高松,崔虎雄,伏晴艳,等.某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析[J].*环境科学*,2016,37(11):4094-4102.