

农药制剂加工企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势

谢建辉, 秦 华, 耿 晔, 高素莲, 杜天君, 王 鹏, 闫学军
(山东省济南生态环境监测中心, 济南 250100)

摘 要: 为掌握农药制剂加工行业挥发性有机物 (VOCs) 污染特征及其环境影响, 选取典型农药制剂加工企业为研究对象, 研究了农药制剂加工企业的 VOCs 排放特征, 并使用最大增量反应活性 (MIR) 法计算了不同生产环节排放 VOCs 对臭氧生成的贡献。结果表明, 不同生产环节排放废气中 VOCs 的组分存在一定的差异, 含氧 VOCs (13.4%~97.7%)、芳香烃 (0.2%~73.0%) 和卤代烃 (0.1%~51.7%) 为农药制剂加工企业的主要 VOCs 组分, 甲醇、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二甲苯和乙醇为主要 VOCs 物种; 农药制剂加工企业 VOCs 中对臭氧生成潜势贡献率较大的关键活性组分为含氧 VOCs (6.7%~94.4%) 和芳香烃 (1.3%~91.7%), 间/对-二甲苯、邻-二甲苯、甲苯、乙苯和甲醇等是农药制剂加工企业的活性物种。为满足对农药制剂加工企业 VOCs 的减排要求, 需要大力推广环保农药剂型, 优化废气收集系统, 提升废气处理工艺, 加强对甲醇等溶剂的回收处理。

关键词: 农药制剂加工; 挥发性有机物; 排放特征; 臭氧生成潜势

中图分类号: X51

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022070006

Emission characteristics and ozone formation potential of volatile organic compounds from pesticide formulations enterprise

XIE Jianhui, QIN Hua, GENG Ye, GAO Sulian, DU Tianjun, WANG Peng, YAN Xuejun
(Jinan Eco-environmental Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250100, China)

Abstract: To grasp the characteristics of volatile organic compounds (VOCs) pollution in the pesticide formulations industry and associated environmental impacts, a typical pesticide formulations enterprise was selected as the research object. The VOCs emission characteristics of the pesticide formulations enterprise were studied, and the Maximum Incremental Reactivity (MIR) method was used to calculate the contribution of VOCs from different production processes to ozone generation. The results showed that there are certain differences in VOCs components in exhaust gases emitted from different production processes. Oxygen-containing VOCs (13.4%~97.7%), aromatic hydrocarbons (0.2%~73.0%), halogenated hydrocarbons (0.1%~51.7%) were the main VOCs components in the pesticide formulation enterprise. And methanol, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, xylene and ethanol were the main VOCs species. The key active components of VOCs greatly contribution to the ozone generation potential in the pesticide formulation enterprise were oxygen-containing VOCs (6.7%~94.4%) and aromatic hydrocarbons (1.3%~91.7%). M/p-xylene, o-xylene, toluene, ethylbenzene and methanol were the key active species in the pesticide formulations enterprise. To meet the emission reduction requirements of VOCs in pesticide formulations enterprises, it is necessary to vigorously promote environmentally friendly pesticide formulations, optimize waste gas collection systems, improve waste gas treatment processes, and strengthen the recovery and treatment of solvents such as methanol.

Keywords: pesticide formulations; volatile organic compounds; emission characteristics; ozone formation potential

CLC number: X51

当前, 我国大部分地区正面临以臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ 为特征污染物的区域大气复合型污染, 挥发性有机物 (VOCs) 作为促进臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ 形成的主要前体物, 逐渐成为国家管控防治的重点^[1-6]。很多 VOCs

物种及其光化学产物具有毒理特性, 对人体健康和生态系统带来直接危害^[7]。

不同行业 VOCs 的排放特征不同, 对臭氧生成的贡献也有差异, 掌握行业 VOCs 源排放特征, 对

收稿日期: 2022-07-04

录用日期: 2022-08-29

基金项目: 国家大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG202118)

作者简介: 谢建辉 (1984—), 男, 硕士、高级工程师。研究方向: 大气污染防治。E-mail: xie_jhui@126.com

通信作者: 闫学军 (1981—), 男, 学士、高级工程师。研究方向: 大气污染防治。E-mail: 42152366@qq.com

引用格式: 谢建辉, 秦 华, 耿 晔, 等. 农药制剂加工企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势 [J]. 环境保护科学, 2023, 49(3): 67-73.

复合型大气污染模拟和污染源诊断具有重要作用^[8-9]。近年来,关于 VOCs 排放特征的研究已持续开展,目前对于 VOCs 排放特征的研究多集中在汽车喷涂行业^[10-11]、石油化工行业^[12-14]、制药行业^[15-17]和其他典型溶剂使用行业等^[18-23]。农药制造作为精细化工行业的一个分支,其生产所需原辅料和溶剂种类多样,多具有挥发性,生产过程工艺复杂,产排污环节较多,排放的大气污染物多为有毒有害物质,对人体有较大危害。目前,国内外对农药的环境污染也进行了相关研究,YANG et al^[24]对农药废水储罐排放的 VOCs 及健康风险进行了研究;KUMAR et al^[25]从农药应用方面研究了挥发性有机化合物的表征和臭氧的形成;梁悦等^[26]分析了某农药制造企业的 VOCs 排放特征,建立了 3 种排放控制情景分析减排潜力;谭冰等^[27]对农药企业场地内 VOCs 进行监测分析,研究了 VOCs 的污染特征及健康风险。然而,针对农药制剂加工行业不同生产环节 VOCs 排放特征的研究相对较少,对农药行业 VOCs 排放的综合治理缺乏针对性。

本研究以某典型农药制剂加工企业为研究对象,对其不同生产环节进行了样品采集分析,总结出了典型农药制剂加工企业的 VOCs 排放特征,使用最大增量反应活性(MIR)法计算了不同生产环节排放 VOCs 对臭氧生成的贡献,以期对农药行业 VOCs 的污染防治提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 案例分析

济南市农药制造企业以农药制剂加工企业为主,中小规模企业居多,主要生产乳油、悬浮剂、水剂和粉剂等制剂产品,各企业相同类型产品的生产工艺及配套废气收集治理设施基本一致。本研究选取某农药制剂加工企业作为典型案例进行分析,该企业设计生产能力处于中等规模,企业附近无其他工业企业,受周边环境的影响较小,各生产线相对独立,样品采集期间企业正在生产乳油、悬浮剂和水剂等常见剂型。乳油生产过程中使用甲醇、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和溶剂油等溶剂,在生产过程中易挥发产生有机废气,各排污环节产生的废气通过集气罩收集后,经过 UV 光氧处理后再经 1 号排气筒高空排放。乳油生产典型工艺及产污节点,见图 1。悬浮剂车间废气收集后经 2 号排

气筒高空排放,无 VOCs 废气治理设施;水剂车间未设有废气收集处理设施。

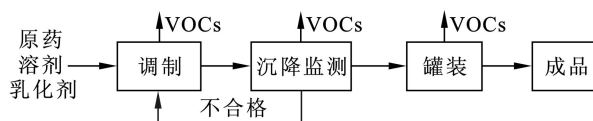


图 1 乳油主要生产环节及 VOCs 排放节点

Fig. 1 Major process and VOCs emission links of emulsifiable concentrate

1.2 样品采集

经过实地调查,针对该典型企业不同生产环节有组织排放和无组织排放的废气进行了样品采集。无组织排放采样点位包括乳油、悬浮剂、水剂的复配车间和分装车间,以及罐区、成品库和原料库等,有组织排放采样点位包括乳油车间排放口(排气筒出口)、悬浮剂车间排放口(排气筒出口),采样情况,见表 1。

表 1 采样点位情况
Table 1 Sampling location

类别	生产环节	采样点位
有组织排放	乳油车间	排气筒出口
	悬浮剂车间	排气筒出口
	乳油分装车间	灌装机附近
	乳油复配车间	乳化釜附近
	悬浮剂分装车间	灌装机附近
	悬浮剂复配车间	混合釜附近
无组织排放	水剂分装车间	灌装机附近
	水剂复配车间	配置釜附近
	罐区	罐区周边
	成品库	成品库内
	原料库	原料库内

有组织排放采样参照《固定源废气监测技术规范: HJ/T 397—2007》《固定污染源 废气挥发性有机物的采样 气袋法: HJ 732—2014》,使用真空箱、抽气泵等设备将排放口废气采集到气袋中,按照相关要求同时测定了废气流量等参数。在无组织排放采样点位参照上述气袋法进行了样品采集,同时参照《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法: HJ 683—2014》对空气中的醛酮类物质进行了采样,样品由大气采样器采集,采样时将 2,4-二硝基苯肼(DNPH)采样小柱接到进气端,并在采样小柱前连接一个除臭氧小柱,无组织排放采样点位的采

样流量为 0.5 L/min, 采样 20 min, 采样同时记录了温度和压力等参数。各有组织排放口间隔 20 min 采集了 2 个气袋样品; 无组织排放点位各采集了 1 个气袋样品和 1 个 DNPH 样品, 共获得气袋样品 13 个和 DNPH 样品 9 个。

气袋样品和 DNPH 样品采集全部使用新气袋和 DNPH 管, 同步设置了空白样品, 用来评价样品在现场及运输过程中是否存在被污染或干扰的情况。采样结束后, 参照规范要求保存及运输, 将样品尽快送至实验室分析。

1.3 样品分析

气袋样品经过低温预浓缩后, 采用气相色谱/质谱联用分析技术(GC-MS/FID)分析 VOCs 组分, GC 的柱箱初始温度为 5 ℃, 保持 6 min; 然后以 5 ℃/min 升温至 170 ℃, 保持 5 min; 再以 15 ℃/min 升温至 220 ℃ 并保持 8 min, 全程运行 55 min。载气为高纯氮气(纯度>99.999%)。标气采用混合标准气体(PAMS)和 TO15 气体, 内标为 4 种化合物气体(溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、1-溴-4-氟苯), 校准曲线不少于 5 个浓度梯度。DNPH 管采集的样品用将 5 mL 乙腈从吸附管的出气口缓慢注入, 慢慢从进气口淋洗下来, 收集到比色管中, 淋洗下的样品再放置 30 min, 偶尔摇动; 收集的解吸液, 用具有紫外检测器的高效液相色谱仪进行测定, 流动相为乙腈和超纯水。采集好的样品当天运送至实验室保存, 并在规定时间内完成分析, 样品分析过程严格按照实验室操作规程和分析仪器的标准程序进行。本次共测量了 117 种 VOCs 物质, 包括 29 种烷烃、12 种烯炔烃、17 种芳香烃、24 种含氧 VOCs 和 35 种卤代烃。

1.4 臭氧生成潜势分析

VOCs 臭氧生成潜势的分析方法主要有 OH 自由基反应速率法、等效丙烯浓度法和 MIR 法等^[28-29]。MIR 法是根据 VOCs 的最大增量反应活性来表示臭氧生成潜势, 本研究使用 MIR 法来计算不同生产环节的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP), 见式(1):

$$\text{OFP}_i = c_i \times M_i \quad (1)$$

式中: OFP_i 为 VOCs 物种 i 的 OFP, mg/m^3 ; c_i 为 VOCs 物种 i 的浓度, mg/m^3 ; M_i 为 VOCs 物种 i 相应的 MIR 系数, 该系数采用 CARTER 的研究结果^[30]。

2 结果与分析

2.1 不同生产环节 VOCs 排放情况

根据采样分析结果, 有组织排放中乳油车间排气筒出口处 VOCs 为 $575.86 \text{ mg}/\text{m}^3$, 远高于其他生产环节, 悬浮剂车间排气筒出口处 VOCs 为 $3.99 \text{ mg}/\text{m}^3$; 无组织排放中乳油分装车间、乳油复配车间和水剂分装车间的排放浓度较高, 分别为 9.38、4.03 和 $3.15 \text{ mg}/\text{m}^3$, 其他生产环节的 VOCs 浓度相对较低。乳油车间排气筒出口排放浓度较高, 与采样期间正在进行人工投料有关。

不同生产环节 VOCs 的组分, 见图 2。

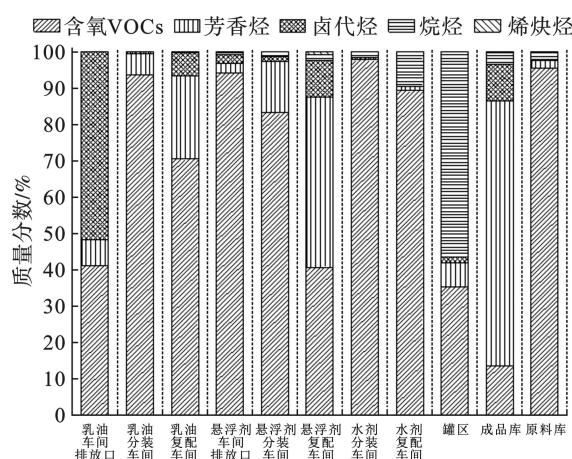


图2 不同生产环节的 VOCs 化学成分组成
Fig. 2 VOCs components in different production processes

在有组织排放中, 乳油车间排放口处 VOCs 的主要组分为卤代烃和含氧 VOCs, 占比分别为 51.7% 和 41.1%; 悬浮剂车间排放口处废气中 VOCs 的主要组分为含氧 VOCs, 占比高达 94.2%。在无组织排放中, 乳油生产线分装车间主要组分为含氧 VOCs, 占比高达 93.6%, 复配车间 VOCs 主要组分为含氧 VOCs 和芳香烃, 占比分别为 70.4% 和 22.9%; 悬浮剂生产线分装车间 VOCs 主要组分为含氧 VOCs 和卤代烃, 占比分别为 83.1% 和 14.0%, 复配车间 VOCs 主要组分为芳香烃、含氧 VOCs 和卤代烃, 占比分别为 46.7%、40.6% 和 10.2%; 在水剂生产线中, 含氧 VOCs 和烷烃是废气中 VOCs 的主要组分, 含氧 VOCs 在分装车间和复配车间的比例分别为 97.7% 和 89.1%, 烷烃占比分别为 1.6% 和 9.5%。另外成品库内废气中 VOCs 主要是芳香烃、含氧 VOCs 和卤代烃, 占比分别为 73.0%、13.4% 和 10.0%; 原料库内主要组分是含氧 VOCs, 占比高达 95.5%。

由此可见,不同生产环节排放的废气中 VOCs 的组分存在一定的差异,这主要是由于不同生产线使用的原辅料和废气收集处理设施不同造成的,含氧 VOCs(13.4%~97.7%)、芳香烃(0.2%~73.0%)和卤代烃(0.1%~51.7%)为农药制剂加工企业的主要 VOCs 组分。乳油生产线 VOCs 总体排放浓度较高,需推进源头替代,从源头减少 VOCs 的产生。针对农药制造行业不同排放环节 VOCs 排放特征的研究较少,梁悦等^[26]研究表明农药制造企业主要 VOCs 组分为卤代烃,其次为含氧 VOCs 和芳香烃,与本研究存在共同之处;谭冰等^[27]采集分析了 3 家农药企业生产区的大气样品,发现 VOCs 组成主要有烷烃类、卤代烃和芳香烃等,而含氧 VOCs 种类和含量较少,这与本研究发现含氧 VOCs

占比较高存在一定差异,主要因为上述研究未识别分析甲醇以及醛酮类化合物等,另外与采样时企业所生产的不同产品有关。制药行业 VOCs 的排放多来源于原辅材料的挥发以及有机溶剂的使用,与农药行业类似,可对比制药行业的 VOCs 排放特征,邵弈欣等^[16]研究表明同一制药企业不同车间的 VOCs 排放特征差异显著,推测排放的 VOCs 组分主要与原料和生产工序有关,与本研究存在共同之处;苑雯雯等^[17]研究表明制药类企业 VOCs 排放中含氧 VOCs 占很大比重,在企业的有组织和无组织排放的占比均超过 75%,与本研究存在一致性。

2.2 特征 VOCs 物种分析

不同生产环节排放的主要 VOCs 种类,见表 2。

表 2 不同生产环节检出的 VOCs 物种分析
Table 2 Analysis of VOCs species detected in different production processes

物种	采样点									罐区	成品库	原料库
	乳油车间 排放口	乳油复 配车间	乳油分 装车间	悬浮剂车 间排放口	悬浮剂复 配车间	悬浮剂分 装车间	水剂复 配车间	水剂分 装车间				
间/对-二甲苯	4.6%	12.1%	2.6%	1.1%	17.7%	3.8%	0.7%	—	6.8%	37.5%	0.4%	
乙醇	1.3%	1.8%	—	0.7%	17.6%	1.9%	9.7%	14.5%	12.0%	9.6%	4.7%	
甲醇	39.2%	66.5%	90.8%	93.0%	—	66.2%	57.5%	81.8%	—	—	89.2%	
1,2-二氯乙烷	40.0%	4.9%	0.4%	1.8%	7.4%	1.1%	—	—	—	—	—	
甲苯	—	3.1%	1.4%	0.7%	15.9%	4.0%	—	—	—	—	—	
甲醛	—	—	—	—	7.6%	—	0.6%	0.5%	10.5%	—	0.7%	
二氯甲烷	10.8%	—	—	0.6%	—	—	—	—	—	—	—	
乙苯	1.2%	3.6%	0.8%	—	—	—	—	—	—	19.6%	—	
邻-二甲苯	1.0%	4.1%	0.9%	—	—	—	—	—	—	11.5%	—	
2-丁酮	—	—	2.4%	—	7.7%	12.8%	20.6%	—	—	—	—	
正戊烷	—	—	—	—	—	—	—	—	31.4%	2.8%	1.1%	
异戊烷	—	—	—	—	—	—	6.9%	0.8%	15.7%	—	—	
苯	—	—	—	—	4.7%	4.5%	—	—	—	—	1.4%	
环戊烷	—	—	—	—	—	—	1.7%	0.8%	—	—	—	
2-甲基戊烷	—	—	—	—	—	—	—	—	9.4%	—	—	
丙酮	—	—	—	—	—	—	—	—	6.4%	—	—	
氯苯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.7%	—	
三氯甲烷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9%	—	
异丙醇	—	—	—	0.5%	—	—	—	—	—	—	—	
乙醛	—	—	—	—	—	—	—	0.3%	—	—	—	
乙烯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4%	
乙酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	0.2%	—	—	—	

注：“—”表示物种在采样点的贡献率未居前7位。

在乳油生产线中,车间排放口处检出的占比前 3 的 VOCs 物种为 1,2-二氯乙烷、甲醇和二氯甲烷,复配车间占比前三的 VOCs 物种为甲醇、间/对-二甲苯和 1,2-二氯乙烷,分装车间占比前三的 VOCs 物种为甲醇、间/对-二甲苯和 2-丁酮。在悬浮剂生产线中,车间排放口处检出的占比前三的 VOCs 物种为甲醇、1,2-二氯乙烷和间/对-二甲苯,复配车间占比前 3 的 VOCs 物种为间/对-二甲苯、乙醇和甲苯,分装车间占比前三的 VOCs 物种为甲醇、2-丁酮和苯。在水剂生产线中,分装车间占比前 3 的 VOCs 物种为甲醇、乙醇和环戊烷,复配车间占比前 3 的 VOCs 物种为甲醇、2-丁酮和乙醇,水剂生产线废气中的 VOCs 主要来自样品采集期间所生产的草铵膦原药的挥发。在成品库中,因存放品种不一,排放的主要 VOCs 物种占比与其他生产环节有显著差异,主要物种有间/对-二甲苯、乙苯、邻-二甲苯、乙醇、氯苯和三氯甲烷等。

综上所述,该典型企业排放的主要 VOCs 物种有甲醇、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二甲苯和乙醇等,尤其以甲醇占比较为突出。CHENG et al^[15] 基于工艺过程的角度研究了化学合成制药行业 VOCs 的排放特性,研究表明甲苯、二氯甲烷、乙醇、甲醇和丙酮是化学合成制药行业所有工艺单元中主要 VOC 物种。本研究与上述研究结果较为接近,溶剂的使用和原药的挥发是此行业 VOCs 的主要来源,应提高清洁生产水平,做好源头管控,提升废气收集和治理,加强对甲醇等溶剂的回收处理^[2,31]。

2.3 臭氧生成潜势分析

采用 MIR 法对不同生产环节的 OFP 进行了计算,不同生产环节排放 VOCs 各组分对 OFP 的贡献率,见图 3。

在乳油生产线中,乳油车间排放口、分装车间和复配车间 VOCs 中的含氧 VOCs 对 OFP 的贡献率分别为 33.1%、64.9% 和 27.5%,芳香烃的贡献率分别为 55.9%、34.8% 和 71.6%,乳油车间排放口处

卤代烃的贡献率约为 11.1%。在悬浮剂生产线中,悬浮剂车间排放口、分装车间和复配车间 VOCs 中的含氧 VOCs 对 OFP 的贡献率分别为 78.9%、56.0% 和 32.9%,芳香烃的贡献率分别为 18.1%、41.4% 和 64.8%。在水剂生产线中,关键活性组分与上述 2 个生产线稍有差异,分装车间和复配车间 VOCs 中含氧 VOCs 为关键活性组分,对 OFP 的贡献率分别为 94.4% 和 79.4%,其次为烷烃和芳香烃。值得注意的是在成品库中,芳香烃对 OFP 的贡献率最高,高达 91.7%,这与库中存放的多种产品密切相关,需提升农药产品的包装密封性,减少在存储运输环节 VOCs 的逸散。

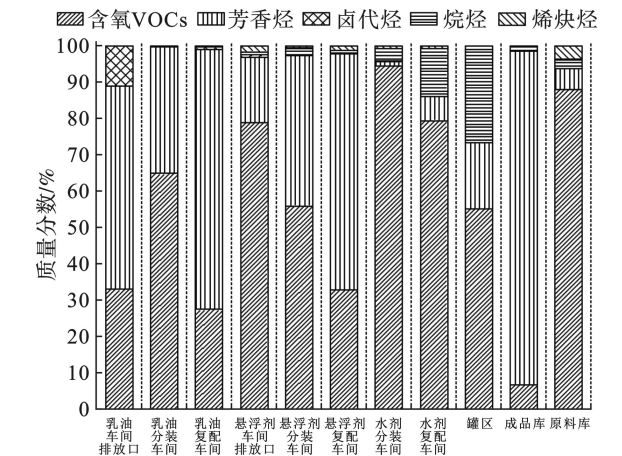


图 3 不同生产环节排放 VOCs 的 OFP 中各组分贡献率
Fig. 3 Component contributions of OFP from different production processes

由此可见,农药制剂加工企业排放 VOCs 中对 OFP 贡献率较大的关键活性组分为含氧 VOCs 和芳香烃。对比 VOCs 排放组分及 MIR 系数发现,含氧 VOCs 较高的贡献率来自其较高的排放浓度,而芳香烃的排放浓度虽然较低,但其大气化学活性较高,对应的 MIR 系数较大,因此控制农药制剂加工企业的含氧 VOCs 和芳香烃类 VOCs 的排放可有效减少臭氧的生成。

不同生产环节排放 VOCs 对 OFP 贡献排名前七位的物种及贡献率,见表 3。

表 3 对 OFP 贡献排名前七位的物种及贡献率
Table 3 Top 7 species and contribution rate to OFP

物种	采样点										
	乳油车间排放口	乳油复配车间	乳油分装车间	悬浮剂车间排放口	悬浮剂复配车间	悬浮剂分装车间	水剂复配车间	水剂分装车间	罐区	成品库	原料库
间/对-二甲苯	41.0%	45.4%	20.1%	10.7%	35.7%	20.9%	4.6%	0.9%	18.2%	59.9%	3.2%
甲醇	30.3%	21.5%	60.3%	77.2%	—	31.7%	33.7%	61.9%	—	—	67.9%
乙醇	2.3%	—	—	1.2%	7.0%	—	12.9%	24.9%	6.3%	3.0%	8.2%

续表 3

物种	采样点										
	乳油车间 排放口	乳油复 配车间	乳油分 装车间	悬浮剂车间 排放口	悬浮剂复 配车间	悬浮剂分 装车间	水剂复 配车间	水剂分 装车间	罐区	成品库	原料库
甲醛	—	2.0%	0.6%	—	18.7%	7.0%	5.1%	5.0%	34.1%	2.3%	7.9%
邻-二甲苯	9.0%	14.9%	6.8%	2.7%	8.3%	4.7%	—	—	—	18.0%	—
甲苯	1.5%	6.0%	5.5%	3.5%	16.5%	11.4%	—	—	—	1.4%	—
乙苯	4.2%	5.2%	2.4%	1.1%	3.4%	—	—	—	—	12.2%	—
乙醛	—	—	—	—	3.6%	—	—	2.1%	13.9%	1.3%	1.7%
2-丁酮	—	—	3.5%	—	—	13.5%	26.6%	—	—	—	—
异戊烷	—	—	—	—	—	—	8.6%	1.3%	7.8%	—	—
环戊烷	—	—	—	—	—	—	3.6%	2.1%	—	—	—
正戊烷	—	—	—	—	—	—	—	—	14.1%	—	—
1,2-二氯乙烷	9.9%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-甲基戊烷	—	—	—	—	—	—	—	—	4.8%	—	—
乙烯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7%
丙烯醛	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.3%
苯	—	—	—	—	—	2.3%	—	—	—	—	—
戊醛	—	1.6%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙烯	—	—	—	1.0%	—	—	—	—	—	—	—

注：“—”表示物种在采样点的贡献率未居前7位。

贡献率排名前七位的物种对 OFP 的贡献率约为 91.5% ~ 99.2%。间/对-二甲苯、邻-二甲苯、甲苯、乙苯、甲醇、乙醇、甲醛、1,2-二氯乙烷和 2-丁酮等是农药制剂加工企业的关键活性物种,这些物种多来自有机溶剂和原药中,因此推进源头替代,推广水分散剂、水乳剂和微胶囊剂等环保友好剂型,可有效减少 VOCs 的产生和臭氧的生成。

3 结论与建议

(1)不同生产环节排放的废气中 VOCs 的组分存在一定的差异,含氧 VOCs(13.4% ~ 97.7%)、芳香烃(0.2% ~ 73.0%)和卤代烃(0.1% ~ 51.7%)为农药制剂加工企业的主要 VOCs 组分。

(2)农药制剂加工企业排放 VOCs 的特征物种有甲醇、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二甲苯和乙醇等,尤其以甲醇占比较为突出,应进一步优化废气收集系统,提升废气处理工艺,加强对甲醇等溶剂的回收处理。

(3)对 OFP 贡献率较大的关键活性组分为含氧 VOCs 和芳香烃。间/对-二甲苯、邻-二甲苯、甲苯、乙苯、甲醇、乙醇、甲醛、1,2-二氯乙烷和 2-丁酮等是农药制剂加工企业的关键活性物种。含氧

VOCs 较高的贡献率来自其排放的较高的浓度,而芳香烃类物种的大气化学活性较高,对应的 MIR 系数相对较大,控制含氧 VOCs 和芳香烃类 VOCs 的排放可能有助于减少臭氧的生成。建议推进源头替代,推广水分散剂、水乳剂和微胶囊剂等环保友好剂型,从源头减少 VOCs 的产生。

参考文献

- [1] 修光利, 吴应, 王芳芳, 等. 我国固定源挥发性有机物污染管控的现状与挑战[J]. 环境科学研究, 2020, 33(9): 2048 - 2060.
- [2] 生态环境部. 《重点行业挥发性有机物综合治理方案》[EB/OL]. 2019-06-26[2020-09-01]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/201907/t20190703_708395.html.
- [3] LIANG X M, CHEN X F, ZHANG J N, et al. Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China[J]. *Atmospheric environment*, 2017, 162: 115 - 126.
- [4] ZHAO Q Y, BI J, LIU Q, et al. Sources of volatile organic compounds and policy implications for regional ozone pollution control in an urban location of Nanjing, East China[J]. *Atmospheric chemistry and physics*, 2020, 20(6): 3905 - 3919.
- [5] LI Q Q, SU G J, LI C Q, et al. An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China[J]. *Science of the total environment*, 2020, 720: 137536.
- [6] GAO Y Q, LI M, WAN X, et al. Important contributions of alkenes and aromatics to VOCs emissions, chemistry and

- secondary pollutants formation at an industrial site of central eastern China[J]. *Atmospheric environment*, 2021, 244: 117927.
- [7] LYU X P, GUO H, WANG Y, et al. Hazardous volatile organic compounds in ambient air of China[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125731.
- [8] 盛涛, 高宗江, 高松, 等. 上海市专项化学品制造行业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势研究[J]. 环境科学研究, 2019, 32(5): 830 – 838.
- [9] WANG T, XUE L K, BRIMBLECOMBE P, et al. Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects[J]. *Science of the total environment*, 2017, 575: 1582 – 1596.
- [10] 邹文君, 修光利, 鲍仙华, 等. 汽车零配件涂装过程 VOCs 排放特征与案例分析[J]. 环境科学研究, 2019, 32(8): 1358 – 1364.
- [11] 马召坤, 刘善军, 仇帅, 等. 山东省汽车喷涂行业 VOCs 排放特征研究[J]. 环境保护科学, 2016, 42(4): 133 – 138.
- [12] LIU Y Y, LU S, YAN X J, et al. Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China[J]. *Journal of cleaner production*, 2020, 256: 120422.
- [13] LIU Y Y, HAN F, LIU W, et al. Process-based volatile organic compound emission inventory establishment method for the petroleum refining industry[J]. *Journal of cleaner production*, 2020, 263: 121609.
- [14] 郭鹏, 全纪龙, 刘永乐, 等. 机械化炼焦 VOCs 排放源成分谱分析[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(5): 103 – 114.
- [15] CHENG N N, JING D J, ZHANG C, et al. Process-based VOCs source profiles and contributions to ozone formation and carcinogenic risk in a typical chemical synthesis pharmaceutical industry in China[J]. *Science of the total environment*, 2021, 752: 141899.
- [16] 邵奔欣, 陆燕, 楼振纲, 等. 制药行业 VOCs 排放组分特征及其排放因子研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(11): 4145 – 4155.
- [17] 苑雯雯, 王霞, 高素莲, 等. 山东地区三类典型制药企业的 VOCs 源成分谱及排放特征研究[J]. 南京信息工程大学学报, 2020, 12(6): 758 – 766.
- [18] WU K Y, DUAN M, ZHOU J B, et al. Sources profiles of anthropogenic volatile organic compounds from typical solvent used in Chengdu, China[J]. *Journal of environmental engineering*, 2020, 146(7): 05020006.
- [19] 吴亚君, 胡君, 张鹤丰, 等. 兰州市典型企业 VOCs 排放特征及反应活性分析[J]. 环境科学研究, 2019, 32(5): 802 – 812.
- [20] WANG D, YU H, SHAO X, et al. Direct and potential risk assessment of exposure to volatile organic compounds for primary receptor associated with solvent consumption[J]. *Environmental pollution*, 2018, 233: 501 – 509.
- [21] ZHANG Y S, LI C, YAN Q S, et al. Typical industrial sector-based volatile organic compounds source profiles and ozone formation potentials in Zhengzhou, China[J]. *Atmospheric pollution research*, 2020, 11(5): 841 – 850.
- [22] 于广河, 朱乔, 夏士勇, 等. 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, 2018, 41(增 1): 232 – 236.
- [23] TONG R P, ZHANG L, YANG X Y, et al. Emission characteristics and probabilistic health risk of volatile organic compounds from solvents in wooden furniture manufacturing[J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 208: 1096 – 1108.
- [24] YANG K X, WANG C, XUE S, et al. The identification, health risks and olfactory effects assessment of VOCs released from the wastewater storage tank in a pesticide plant[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2019, 184: 109665.
- [25] KUMAR A, HOWARD C J, DERRICK D, et al. Determination of volatile organic compound emissions and ozone formation from spraying solvent-based pesticides[J]. *Journal of environment quality*, 2011, 40(5): 1423 – 1431.
- [26] 梁悦, 施雨其, 麦麦提·斯马义, 等. 农药制造企业的挥发性有机物排放特征及控制研究[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(10): 1238 – 1243.
- [27] 谭冰, 王铁宇, 庞博, 等. 农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4577 – 4584.
- [28] 张桂芹, 李思远, 潘光, 等. 化工企业优控 VOCs 污染物分析及生成机理[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1380 – 1389.
- [29] 高素莲, 闫学军, 刘光辉, 等. 济南市夏季臭氧重污染时段 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 生态环境学报, 2020, 29(9): 1839 – 1846.
- [30] CARTER W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric environment*, 2010, 44(40): 5324 – 5335.
- [31] 吴贤斌, 刘晓华, 葛敏霞. 江苏省农药生产企业废气污染防治存在问题及对策建议[J]. 环境科技, 2017, 30(2): 67 – 70.