

石化企业挥发性有机物排放特征及污染潜势研究

高翔, 展先辉, 张骥, 郑涛, 张震*

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要:在调查石化企业生产工艺的基础上,采用吸附管吸附-热脱附/气相色谱-质谱法,对石化企业硫磺回收工艺废气、PX工艺加热炉废气、厂区污水处理废气及厂界环境空气进行了采样分析。对各排放源的挥发性有机物(VOCs)的排放水平及源成分进行了研究,并对排放源的污染潜势进行了评估分析。结果表明,石化企业以上排放源VOCs的排放质量浓度在32~95 mg/m³,环境质量浓度在1.5 mg/m³左右;共定量检测出21种挥发性有机物,各排放源的排放特征与工艺密切相关。此外,芳香烃类化合物为石化企业首要光化学污染物类别,主要光化学污染物包括:甲苯、苯。

关键词:挥发性有机物;石化企业;排放特征;主成分分析;光化学污染潜势

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0006-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.002

Characteristics and pollution potential of volatile organic compounds(VOCs) emission from petrochemical factory

GAO Xiang, ZHAN Xian-hui, ZHANG Ji, ZHENG Tao, ZHANG Zhen*

(Tianjin Environment Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: Based on the investigation of the production process of petrochemical enterprises, the combined sorbent tube adsorption-thermal desorption / gas chromatography-mass spectrometry is used to sample and analyze the emissions from sulfur recovery unit, heating furnace of PX unit, sewage plant and the ambient air in the factory. Emission characteristics such as concentration level of VOCs and source profiles are investigated. In combination with PCA result, the particular pollutants of emission sources are selected. The ozone formation potential of emission sources is studied with the maximum incremental method (MIR). The results indicate that the emission concentration of four stationary sources is 32-95 mg/m³ in the petrochemical factory, and the concentration of ambient air is about 1.5 mg/m³. There are 21 kinds of VOCs quantitatively detected and the emission characteristics of stationary sources are closely related to the process. In addition, the results show that aromatic hydrocarbons are the primary photochemical pollutants, mainly including toluene and benzene.

Key words: volatile organic compounds; petrochemical factory; emission characteristics; principal component analysis; photochemical pollution potential

挥发性有机物(VOCs)是指常压下沸点低于250℃,或者能够以气态分子的形态排放到空气中的所有有机化合物(不包括甲烷)^[1]。大多数VOCs化合物具有大气化学反应活性,在光照条件下,能与NO_x反应生成光化学烟雾,是光化学烟雾的重要前体物^[2];同时一些VOCs可通过气相物理化学过程形成二次有机气溶胶(SOA),是城市大气细颗粒污染的重要来源^[3-5]。除此之外,VOCs暴露还会对人体皮肤、血液及心血管、呼吸器官、神经系统等造成不同程度的损伤^[6-8],因而受到大众的广泛关注。

石化企业以石油和(或)天然气为原料,生产各种石油和石化产品,按其工艺可分为炼油和石油化工生产两部分。石化企业生产工艺装置复杂,存在

工艺单元排放、设备管线泄漏、废水逸散、储罐挥发等多种排放方式。众多VOCs排放源清单的研究结果表明^[9-11],石油炼制与石油化工企业VOCs排放特征研究对于该行业的发展具有重要意义。本文选择石化企业典型点位进行采样分析,重点研究了该企业VOCs排放水平、物质分布特征及光化学反应活性特征。

1 检测方案与分析方法

1.1 采样点位

采样区域设在天津市某典型石油化工企业,该企业具有规模化的石油炼化装置和乙烯裂解及中下游装置,具有较强的行业代表性,主要产品包括:汽

收稿日期:2015-10-08

基金项目:国家科技支撑计划课题(2014BAC23B02);天津市科技计划项目(13ZCZDSF14600);环保部公益行业科研专项(201409014)

作者简介:高翔(1978-),男,硕士,高级工程师,研究方向为大气污染源排放控制技术,022-87671976, gaoxiang1978@126.com;张震(1974-),男,硕士,高级工程师,研究方向为污染生态学研究,通讯联系人,022-87671672, water_eco@163.com。

油、煤油、柴油、PTA、乙烯、聚乙烯、聚丙烯等。选择3个不同的工艺废气排口和厂界环境进行采样检测,采样点信息如下:

①硫磺回收装置废气排口。该装置以上游溶剂再生装置、气体分馏装置脱硫单元及污水汽提装置来的酸性气为原料,采用CLAUS+RAR工艺制硫并净化气体,处理后尾气经热焚烧处理排放。②PX装置工艺加热炉废气排口。该装置为甲苯歧化-烷基转移单元提供高温条件,废气来源于燃料燃烧。③石化厂区污水处理废气排口,污水处理废水主要来自于冷却水、洗涤水等,其中溶解有部分VOCs物质,废水经鼓风、曝气将溶解物释放,通过生物除臭系统处理排放^[12]。④厂界环境,石油化工行业工艺

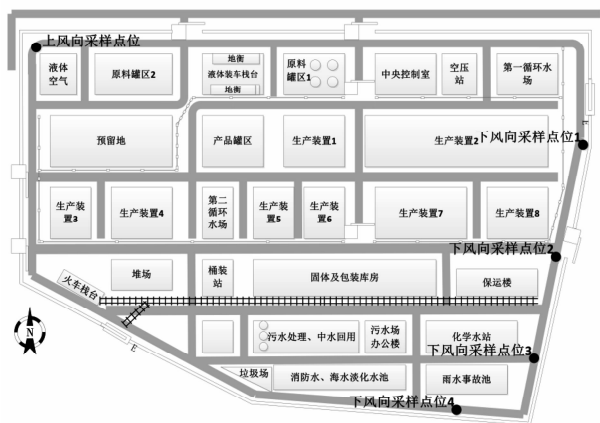


图1 厂界环境采样点位布设

装置复杂,涉及众多设备、储罐及管线组件,存在不同程度的泄漏和逸散,为此,设置环境采样点考量无组织排放情况。厂界环境采样,在厂区上风向设置1个参照点,下风向扇形设置4个采样点位,具体点位布设信息见图1。

1.2 样品采集

参照GB 21902—2008《合成革与人造革工业污染物排放标准》VOCs监测技术导则中吸附管采样法,进行样品采集。吸附管采用EPA TO-17组合3吸附管:13 mm CarbpacTM C 60/80、25 mm CarbpacTM B 60/80、13 mm CarbosieveTM S III 60/80,采样之前老化处理。在硫磺回收、PX工艺加热炉及厂区污水厂分别采集3组样品,结果取平均值;每个点位3组样品,各点位结果为扣除背景值后取平均,本研究中应用数据为5个点位的平均值。

1.3 检测方法

VOCs的定量分析采用美国Agilent GC 6890N/MSD 5975B型气质联用仪,参照《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》方法,色谱柱为HP-VOC(60 m×0.2 mm×1.12 μm)。

进样口温度:200℃;柱流量:1.0 mL/min;程序升温:初始温度35℃,维持5 min,以4℃/min升温到120℃,再以8℃/min升温到220℃,维持5 min;质谱条件:全扫描模式:33~300 amu;离子源:电子

(上接第5页)

[27] Wang Y, Li J, Cheng Z. Short- and medium chain chlorinated paraffins in air and soil of subtropical terrestrial environment in the Pearl River Delta, South China: Distribution, composition, atmospheric deposition fluxes, and environmental fare [J]. *Environmental Science Technology*, 2013, 47: 2679 - 2687.

[28] Stevens J L, Northcott G L, Stern G A, *et al.* PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated *n*-alkanes in U. K. sewage sludge: Survey results and implications [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37: 462 - 467.

[29] 曾力希, 王亚韡, 江桂斌. 活性污泥中短链氯化石蜡的环境分布 [A]. 见: 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集 [C]. 北京: 中国化学会, 2011: 623 - 624.

[30] Zeng L X, Li H J, Wang T, *et al.* Behavior, fate, and mass loading of short chain chlorinated paraffins in an advanced municipal sewage treatment plant [J]. *Environmental Science Technology*, 2013, 47: 732 - 740.

[31] Zeng L X, Wang T, Hang W Y, *et al.* Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soil from wastewater irrigated farmlands [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45:

2100 - 2106.

[32] Li Q L, Li J, Wang Y, *et al.* Atmospheric short-chain chlorinated paraffins in China, Japan, and South Korea [J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46: 11948 - 11954.

[33] 王成, 高媛, 张海军, 等. 辽东湾海域短链氯化石蜡的生物累积特征 [J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 44 - 49.

[34] Yuan B, Wang T H, Zhu N L, *et al.* Short chain chlorinated paraffins in mollusks from coastal waters in the Chinese Bohai Sea [J]. *Environmental Science Technology*, 2012, 46: 6489 - 6496.

[35] 于国龙. 海洋环境短链氯化石蜡分析方法及应用研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2012.

[36] 高永飞. 氯化石蜡 (CPs) 和六溴环十二烷 (HBCD) 暴露对斑马鱼胚胎发育的毒性效应研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.

[37] 姜国. 食用鱼中短链氯化石蜡污染特征与暴露风险初步评价 [D]. 太原: 太原科技大学, 2013.

[38] Zeng L X, Wang T, Wang P, *et al.* Distribution and trophic transfer of short-chain chlorinated paraffins in an aquatic ecosystem receiving effluents from a sewage treatment plant [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45: 5529 - 5535. ■

能量为 70 eV;传输线温度:230℃;四极杆温度:150℃。样品定性通过 VOCs 混合物标准中各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索来完成;定量则通过峰高校正曲线完成。

2 检测结果及讨论

2.1 排放源 VOCs 物质分布特征分析

石化企业由于原辅材料物质种类繁多,生产工艺复杂,不同工艺节点污染物的产生和排放情况也不尽相同。现场样品检测结果表明,硫磺回收工艺废气、PX 工艺加热炉废气及污水处理废气和厂界环境中均有 VOCs 检出,结合多次采样分析结果,四类采样点位排放的质量浓度范围依次为:80~95、32~39、40~48 mg/m³ 和 1.2~2.6 mg/m³。根据其固定源烟气量计算其排放速率,三类固定源 VOCs 最大排放速率依次为 7.63、6.19、0.41 kg/h。可见,四类源中,硫磺回收工艺废气 VOCs 总排放质量浓度和排放速率均为最高;污水处理排气中具有较高的排放质量浓度,但排气量较低,故排放速率相对较低;厂界环境中浓度较低,其排放量计算不在本文研究范围内,但考虑到其范围广泛,排放量不容小视。

分别取各采样点位物质组分和质量浓度数据,对不同采样点位的污染物成分和排放水平分别进行研究,做出 VOCs 特征成分图谱,如图 2 所示。综合分析 4 个点位特征图谱,共检出 21 种物质。其中,四类点位中检出率为 100% 的化合物有:正己烷、十一烷、苯、邻二甲苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、三氯甲烷、对二氯苯、苯甲醛、丙酮、环己酮、乙酸乙酯。检出频率和检出浓度均较高的物质为三氯甲烷、对(间)二甲苯、十一烷、苯、苯甲醛、对二氯苯、环己酮、邻二甲苯。

结合生产排污工艺对各排放源排放情况进行分析,硫磺回收装置废气主要物质组分为:三氯甲烷、二氯甲烷、苯、甲苯,4 种物质的质量浓度之和占 94.3%。PX 工艺加热炉废气中主要的物质组分是:二氯甲烷、三氯甲烷、苯、甲苯,4 种物质的质量浓度之和占 94.0%。两个点位的物质质量浓度分布均比较集中,且物质分布相似。由其排污工艺分析,废气排放前均经燃烧反应,故两组 VOCs 污染物排放特征表现出一定的相关性。

污水处理废气为经生物法处理后的废水释放气体,主要 VOCs 物质组分包括:对(间)二甲苯、十一烷、苯甲醛、对二氯苯、环己酮、邻二甲苯等,该采样点位的物质浓度分布相对比较分散。厂界环境中

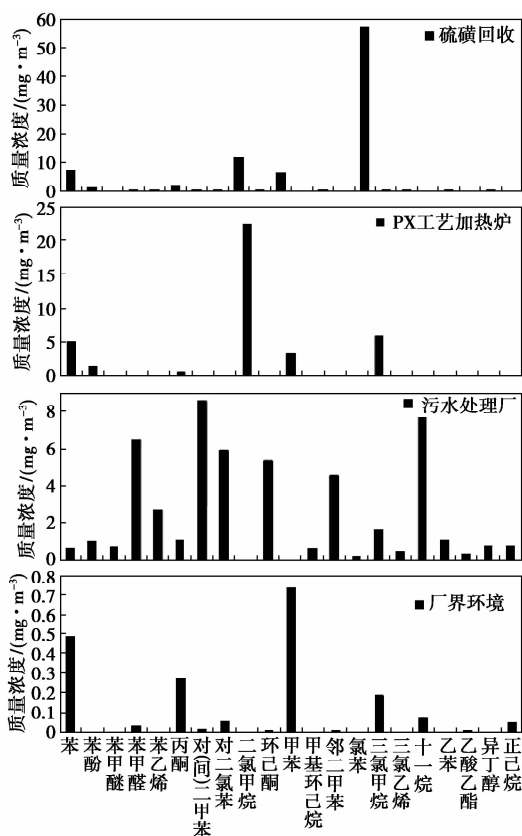


图 2 排放源 VOCs 特征成分图谱

VOCs 物质来自于生产、储运过程中的泄漏、逸散等,主要 VOCs 物质组分为甲苯、苯、丙酮、三氯甲烷,4 种物质的质量浓度之和占 86.4%。两组物质均来自于常温气体,但主要污染物表现出一定的互补性。表 1 为两组主要污染物饱和蒸汽压比较,可得污水处理主要物质的挥发性均低于厂界环境。

表 1 主要污染物挥发性比较(20℃) kPa

点位名称	主要污染物					
污水处理	对(间)二甲苯	十一烷	苯甲醛	对二氯苯	环己酮	邻二甲苯
饱和蒸汽压	0.866 ~ 0.894	0.310 (50℃)	—	1.806 (60℃)	2.925 (60℃)	0.652 (60℃)
厂界环境	甲苯	苯	丙酮	三氯甲烷		
饱和蒸汽压	2.911	10.030	24.650	21.130		

2.2 排放源 VOCs 特征污染物筛选

主成分分析(Principal Component Analysis; PCA)是将多个变量通过线性变换,转化为少数综合变量的一种多元统计分析方法。PCA 分析从相关矩阵或协方差矩阵出发,对高维变量数据进行最佳的综合与简化,而不会对数据的总方差造成显著的损失。在分析污染源对环境影响方面,PCA 已经有较多的应用^[13,14]。为了获得各排放源类和主要组

分之间更多的信息,本研究使用了 PCA 方法对石化企业的排放源成分谱进行了分析,筛选各排放源的特征污染物。PCA 分析结果见图 3。

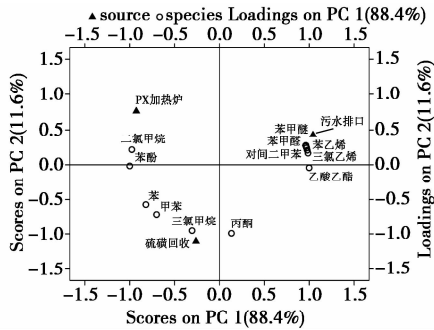


图3 排放源污染物主成分分析(因子载荷)

PCA 分析结果,第一个因子包含了 88.4% 的信息,第二个因子包含了 11.6% 的信息。根据 PCA 结果,二氯甲烷、三氯甲烷分别为 PX 工艺加热炉、硫磺回收工艺尾气的特征组分,结合谱图比对结果,两种物质分别为两个排放源的主要排放物质。故二氯甲烷可作为 PX 工艺加热炉废气的特征污染物,三氯甲烷可作为硫磺回收工艺尾气的特征污染物。根据 PCA 结果,苯甲醚、苯甲醛、苯乙烯、对(间)二甲苯、三氯乙烯为污水处理释放气体的特征组分,结合谱图中主要物质组分分析结果,对(间)二甲苯、苯甲醛可作为污水处理废气的特征污染物。

2.3 排放源 VOCs 的光化学反应活性特征分析

VOCs 的危害不仅在于自身的毒害,更在于其

与光化学臭氧生成的密切相关性^[15,16]。可利用臭氧生成潜势(Ozone formation potential, OFP)对其进行评价。目前对 OFP 研究方法主要包括:等效丙烯浓度法、光化学臭氧生成潜势法(POCP)、OH 自由基反应速率法(LOH)和最大增量反应活性法(MIR)等^[17-20]。MIR(Maximum Incremental Reactivity)表示物种能够产生的最大臭氧浓度,其计算既考虑了 VOCs 的动力学活性,又考虑了 VOCs 的反应机理活性,可整体反映 VOCs 的臭氧生成贡献能力。因此,本研究采用 MIR 法研究石化企业 VOCs 光化学污染特征。计算公式如下:

$$\xi_{\text{MIR},i} = \max[\partial\rho(\text{O}_3)/\partial\rho(\text{VOCs})_i]$$

$$\varphi_{\text{OFP},i} = \xi_{\text{MIR},i} \times \rho(\text{VOCs})_i$$

式中, $\rho(\text{O}_3)$ 为臭氧质量浓度(mg/m^3); $\rho(\text{VOCs})_i$ 为 VOCs 组分中 i 的质量浓度(mg/m^3); $\varphi_{\text{OFP},i}$ 为组分 i 的最大臭氧生成潜势量; $\xi_{\text{MIR},i}$ 为组分 i 的最大增量反应性,本研究的 MIR 系数值主要来自文献[21]的研究成果。

表 2 分别列出了 4 个点位中 OFP 贡献排在前 10 位的 VOCs 组分。可见,在 4 组数据中 OFP 贡献最大的物质皆为芳香烃类,上述 4 个点位的 OFP 贡献率依次为 82.6%、75.8%、82.3% 和 94.2%,因此芳香烃类为石化企业首要的光化学污染物类别。另外,生成光化学臭氧的 VOCs 类别还包括:烷烃类、卤代烃类、酚类和酮类,但这几类物质 OFP 贡献率相对较低。

表 2 各排放源的臭氧生成潜势

序号	硫磺回收			PX 工艺加热炉			污水处理			无组织排放		
	OFP 排名	OFP/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	贡献/ %	OFP 排名	OFP/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	贡献/ %	OFP 排名	OFP/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	贡献/ %	OFP 排名	OFP/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	贡献/ %
1	甲苯	22.996	65.8	甲苯	11.773	56.7	对(间)二甲苯	42.563	46.2	甲苯	2.208	80.0
2	苯	4.729	13.5	苯酚	3.836	18.5	邻二甲苯	29.794	32.3	苯	0.258	9.4
3	苯酚	3.450	9.9	苯	3.332	16.0	环己酮	5.924	6.4	丙酮	0.073	2.7
4	三氯甲烷	1.064	3.0	二氯甲烷	0.822	4.0	苯乙烯	3.896	4.2	对(间)二甲苯	0.066	2.4
5	丙酮	0.703	2.0	邻二甲苯	0.420	2.0	十一烷	3.677	4.0	邻二甲苯	0.063	2.3
6	对(间)二甲苯	0.656	1.9	对(间)二甲苯	0.187	0.9	乙苯	2.738	3.0	正己烷	0.046	1.7
7	邻二甲苯	0.484	1.4	丙酮	0.148	0.7	苯酚	2.345	2.5	十一烷	0.032	1.2
8	二氯甲烷	0.426	1.2	三氯甲烷	0.107	0.5	异丁醇	1.654	1.8	环己酮	0.011	0.4
9	十一烷	0.332	1.0	苯乙烯	0.084	0.4	对二氯苯	0.901	1.0	对二氯苯	0.007	0.3
10	苯乙烯	0.091	0.3	十一烷	0.038	0.2	甲基环己烷	0.782	0.8	苯乙烯	0.005	0.2

其中芳香烃类的主要物质组成包括:苯、甲苯、邻二甲苯、对(间)二甲苯、苯乙烯等。其中甲苯在

硫磺回收、PX 加热炉和厂界环境中均为 OFP 贡献率最高的物质,且贡献率在 50% 以上。其次,苯为

仅次于甲苯的光化学污染物。

3 结论及建议

3.1 石化企业 VOCs 污染物排放水平及类别

石化企业有组织排放源的总 VOCs 排放质量浓度在 $32 \sim 95 \text{ mg/m}^3$, 厂界环境在 1.5 mg/m^3 左右, 固定源排放速率在 $0.4 \sim 8 \text{ kg/h}$ 。共涉及芳香烃类、卤代烃类、烷烃类、酮类、醇类、醛类、酯类和酚类 8 类污染物, 其中, 芳香烃类和卤代烃类物质为石化企业首要的 VOCs 污染物类别。

3.2 石化企业 VOCs 排放源特征污染物

石化企业本次共定量检测出 21 种物质, 其中三氯甲烷、对(间)二甲苯、十一烷、苯、苯甲醛、对二氯苯、环己酮、邻二甲苯在以上排放源中均有较高的检出频率和浓度比重, 为石化企业的主要污染组分。其中, 三氯甲烷、二氯甲烷、对(间)二甲苯、苯甲醛分别为硫磺回收工艺尾气、PX 工艺加热炉废气、污水处理废气排放源的特征污染物。

3.3 石化企业排放源成分特征与工艺相关性

结合四类源特征成分谱研究结果, 各排放源的物质组成与其生产排污工艺密切相关。燃烧(焚烧)类工艺排放的特征污染物包括: 三氯甲烷、二氯甲烷、苯、甲苯等, 而污水处理废气的主要污染物则为常温下相对难于挥发的物质。

3.4 石化企业光化学污染特征

对排放源 VOCs 的光化学反应活性特征研究表明, 该行业主要光化学污染物类别包括: 芳香烃类、烷烃类、卤代烃类、酚类和酮类, 其中芳香烃类为石化企业首要的光化学污染物类别。芳香烃类污染物中以甲苯和苯的贡献率最高, 考虑到其较强的光化学反应活性, 应加强对此类物质的排放标准控制。

参考文献

[1] 中华人民共和国环境保护部. GB 21902—2008, 合成革与人造革工业污染物排放标准[S]. 2008.

[2] Wang T, Wei X L, Ding A J, *et al.* Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994—2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9 (16): 6217—6227.

[3] 白志鹏, 李伟芳. 二次有机气溶胶的特征和形成机制[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(1): 202—208.

[4] 吴磊, 赵东风, 李石, 等. 石化行业 VOCs 对二次有机气溶胶的贡献及估算方法[J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 6—10.

[5] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(2): 424—433.

[6] Kimata H. Exposure to road traffic enhances allergic skin wheal responses and increases plasma neuropeptides and neurotrophins in patients with atopic eczema/dermatitis syndrome [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004, 207(1): 45—49.

[7] Huss-Marp J, Eberlein-Koenig B, Darsow U, *et al.* Short term exposure to volatile organic compounds enhances atopy patch test reaction [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2004, 113(2, Supplement): S56—S57.

[8] Phillips M, Gleeson K, Hughes J M B, *et al.* Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: A cross-sectional study [J]. *The Lancet*, 1999, 353(9168): 1930—1933.

[9] 余宇帆, 卢清, 郑君瑜, 等. 珠江三角洲地区重点 VOC 排放行业的排放清单 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(2): 195—201.

[10] 刘金凤, 赵静, 李潘潘, 等. 我国人为源挥发性有机物排放清单的建立 [J]. *中国环境科学*, 2008, 28(6): 496—500.

[11] 夏思佳, 赵秋月, 李冰, 等. 江苏省人为源挥发性有机物排放清单 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(2): 120—126.

[12] 唐颖颖, 徐校良, 黄琼, 等. 生物法处理有机废气的研究进展 [J]. *现代化工*, 2012, 32(10): 29—33.

[13] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129(3): 489—498.

[14] Ho K F, Lee S C, Chiu G M Y. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(1): 57—65.

[15] 李用宇, 朱彬, 安俊琳, 等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 2933—2942.

[16] 吴方望, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31(1): 10—16.

[17] Zeinali M, McConnell L L, Hapeman C J, *et al.* Volatile organic compounds in pesticide formulations: Methods to estimate ozone formation potential [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(14): 2404—2412.

[18] Martien P T, Harley R A, Milford J B, *et al.* Evaluation of incremental reactivity and its uncertainty in southern California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(8): 1598—1608.

[19] Carter W P L. Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(18): 2513—2527.

[20] 罗玮, 王伯光, 刘舒乐, 等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(5): 80—86.

[21] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [EB/OL]. (2009—09—10) [2014—10—23]. <http://www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/appc.pdf>. ■