

· 争鸣与探索 ·

上海大气面源 VOCs 排放特征及其对 O₃ 的影响

李锦菊, 伏晴艳, 吴迺名, 陆涛, 杨冬青
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要:上海市大气污染物排放清单确定了 14 类大气面源, 其 VOCs 排放总量 2.65×10^8 kg/a, 采用 EPA TO-15 VOCs 分析方法获得 112 种组分, 根据 VOCs 的 O₃ 生成活性系数 MR, 结合 VOCs 排放量和 VOCs 组分构成比, 计算出上海大气面源的 O₃ 最大生成量为 1.063×10^9 kg/a, 其中, 涂料使用和间-二甲苯, 对-二甲苯是上海大气环境 O₃ 污染应首要控制的 VOCs。

关键词:大气面源; 挥发性有机物; 臭氧; 上海市

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2009)05-0054-04

Characteristic of VOCs Emission from Atmospheric Area Sources in Shanghai and Its Contribution to O₃

LI Jin-ju, FU Qing-yan, WU Ya-ming, LU Tao, YANG Dong-qing
(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: 14 kinds of atmospheric area sources were classified in Shanghai Emission List, and total VOCs emission of these area sources was 265 Gg/a with the 112 compounds identified by the way of lab analysis method of EPA TO-15. Based on MR, the activity index of O₃ generation of VOCs, emission of VOCs and VOCs composition ratio, it calculated that O₃ could be maximum produced by 1.063 Gg/a. The *m*-xylene and *p*-xylene in the painting and coating should be firstly controlled among the VOCs of Shanghai.

Key words: Area sources; VOCs; O₃; Shanghai

对流层中的臭氧 (O₃) 既是光化学烟雾的主要成分 (约占 90%)^[1], 又是一种温室气体, 不但损害人体肺部组织, 危害植物生长, 还对全球温室效应产生一定影响。O₃ 的生成主要由光化学反应所致。挥发性有机化合物 (VOCs) 作为强氧化剂 O₃ 形成的重要前体污染物, 来自于不同排放源, 且不同源排放的 VOCs 各有不同。因此, 不同的光化学反应机理导致对 O₃ 生成的贡献各不相同。

根据 VOCs 组分的 O₃ 生成活性系数 MR^[2], 结合上海市 (指上海行政区划范围, 下同) 面源 VOCs 排放量和 VOCs 组分构成比, 着重就上海市大气面源所排放的 VOCs 对 O₃ 生成的贡献, 探索性地展开量化研究, 并提出上海大气环境中应优先控制的 VOCs 面源及组分。

1 上海大气面源及 VOCs 定义和组分类别

1.1 大气面源定义及类别

大气面源通常指污染物以广域、分散或微量形式进入大气环境中的废气污染源。上海市大气污染物排放清单中还将小型分散点源 (如工业分散燃料等) 归入面源统计, 具体包括涂料、印刷油墨、胶粘剂、密封剂、成品油储运 (汽油)、成品油储运 (柴油等)、植被、干洗、垃圾填埋、污水厂、医院、餐饮、工业分散燃料、民用燃料和秸秆等 14 大类。

1.2 VOCs 定义及组分类别

VOCs 因定义组分 (沸点、蒸气压或监测方法等) 的差异各不相同。文章所述 VOCs 系美国 EPA 定义, 即除 CO、CO₂、碳酸、碳酸金属盐、碳酸铵之外所有能参加大气光化学反应的有机化合物, 并扣

收稿日期: 2009-03-06; 修订日期: 2009-07-29

作者简介: 李锦菊 (1967—), 女, 上海市人, 高级工程师, 学士, 从事监测项目管理工作。

除甲烷等不参加光化学反应或对光化学反应贡献极小的组分^[3]。VOCs 组分因排放源的不同而各异,美国加州大学最新将其归类为 1 885 种^[4]。

2 上海大气面源 VOCs 及其组分的 O₃ 生成的定量方法

VOCs 参与光化学反应所生成的 O₃ 量不仅与各排放源 VOCs 的排放量、VOCs 组分构成比有关,而且与各组分的光化学反应活性相关。上海大气面源的 O₃ 生成量计算公式如下:

$$E_{ij} = E_i \times K_{ij} \quad (1)$$

$$E_{O_3} = \sum_j M R_j \times E_{ij} \quad (2)$$

式中: E_{ij} 表示第 i 种大气面源第 j 种 VOC 组分排放总量, 10^7 kg/a; E_i 表示第 i 种大气面源 VOC 排放总量, 10^7 kg/a; K_{ij} 表示第 i 种大气面源第 j 种 VOC 组分构成比, %; $M R_j$ 表示第 j 种 VOC 组分 O₃ 的最大生成量系数, g O₃ / g VOCs; E_{O_3} 表示大气面源 VOCs 组分的 O₃ 最大生成量, 10^7 kg/a; i 表示某大气面源,如垃圾填埋、涂料等; j 表示某 VOC 组分,如苯、甲苯、异丙醇等。

2.1 上海大气面源的 VOCs 排放量

采用排污系数、排放估算模型、排放计算公式

或插值曲线、物料衡算、经验估算等方法获得 2003 年上海市大气污染物排放清单,就 VOCs 而言,面源排放量为 2.65×10^8 kg/a,占上海市 VOCs 排放总量的 51.2%,点源和流动源分别占 22.3% 和 26.5%。

面源 VOCs 排放的首要来源为涂料使用过程中溶剂的挥发,排放分担率为 63.4%;其次由胶粘剂、密封剂使用和油墨印刷过程中的溶剂挥发所产生,分担率各为 9.0% 和 7.8%。

2.2 上海大气面源 VOCs 组分构成比及排放量

2.2.1 VOCs 组分构成比

目前国内外采用的 VOCs 组分的检测方法有多种,但各种方法都有其局限性和针对性,至今尚没有用一种方法可检测出所有的 VOCs 组分。上海大气污染物排放清单定义的 14 类大气面源排放的 VOCs 组分通过以下 3 种方式获取: 采用美国 EPA 标准方法 TO-15^[5] (钢罐采样预冷浓缩后进行气相色谱/质谱分析)进行实验室分析; 利用美国 EPA 专用软件 Speciate 3.2^[6] 提供的比例; VOCs 总排放量 (由已知组分分量累加而成) 计算过程中相关组分分量占总量的比例等。大气面源主要组分比及来源详见表 1。

表 1 上海大气面源 VOCs 排放主要组分

序号	类别	排放量分担率 / %	排放量计算方式	种类	主要组分名称及构成比 / %	获取方法
1	涂料	63.4	排放系数	28	乙烯 (47.1)、丙烯 (15.7)、甲苯 (9.7)	EPA TO-15 实测
2	印刷油墨	7.8	插值曲线	11	矿物油 (25.5)、异丙醇 (38.0)、丙酮 (5.5)	EPA Speciate 3.2
3	胶粘剂、密封剂	9.0	排放系数	51	甲苯 (14.0)、正己烷 (13.1)、丙酮 (11.8)	EPA Speciate 3.2
4	成品油储运 (汽油)	5.2	计算公式、插值曲线	54	异戊烷 (15.0)、1-丁烯 (7.3)、n-丁烷 (6.3)	EPA Speciate 3.2
	成品油储运 (柴油等)	2.0		62	异戊烷 (14.3)、异丁烷 (6.6)、n-丁烷 (5.8)	EPA Speciate 3.2
5	植被	2.8	估算模型、计算公式	2	异戊二烯 (45.3)、单萜 0 (54.7)	排放量计算过程
6	干洗	0.5	经验估算	2	四氯乙烯 (83.3)、石油碳氢溶剂 D40 (16.7)	排放量计算过程
7	垃圾填埋	0.6	模型、计算公式	7	乙酸乙酯 (45.1)、甲苯 (23.7)、四氢呋喃 (12.5)	EPA TO-15 实测
8	污水厂	0.6	排放系数	11	1,1,1-三氯乙烷 (14.8)、三氯甲烷 (9.7)、二氯甲烷 (8.7)	EPA Speciate 3.2
9	医院	0.3	插值曲线	8	乙醇 (53.7)、戊二醛 (17.5)	排放量计算过程
10	餐饮	0.1	排放系数、插值曲线	14	2,2-二甲基丁烷 (36.6)、n-戊烷 (24.3)、n-辛烷 (7.0)	EPA TO-15 实测
11	半导体制造	1.0	插值曲线	8	异丙醇 (93.4)、甲基乙基酮 (2.9)、丙酮 (2.3)	EPA TO-15 实测
12	工业分散燃料	0.5	物料平衡	16	乙烷 (17.8)、乙炔 (15.4)、甲苯 (11.8)	EPA Speciate 3.2
13	民用燃料	3.6	物料平衡	16	乙烷 (17.8)、乙炔 (15.4)、甲苯 (11.8)	EPA Speciate 3.2
14	秸秆	2.5	排放系数	4	乙醛 (49.4)、1-己烯 (21.8)、乙炔 (19.2)	EPA Speciate 3.2

2.2.2 VOCs 组分排放量

上海 14 类大气面源所排放的 VOCs 共有 112

种, 累计排放量占 VOCs 总量 80% 以上的 VOCs 有 18 种, 主要为间 - 二甲苯和对 - 二甲苯、乙苯、乙酸乙酯、甲苯、邻 - 二甲苯、正 - 辛烷、异丙醇、对 - 二乙苯、1, 2, 4 - 三甲苯、矿物油、正己烷、苯、单萜、

乙醛、异戊二烯、乙炔、异戊烷、甲基乙基酮。其中排放量最大的为间 - 二甲苯和对 - 二甲苯、乙苯, 分别为 5.2×10^7 kg/a 和 3.2×10^7 kg/a, 见图 1。

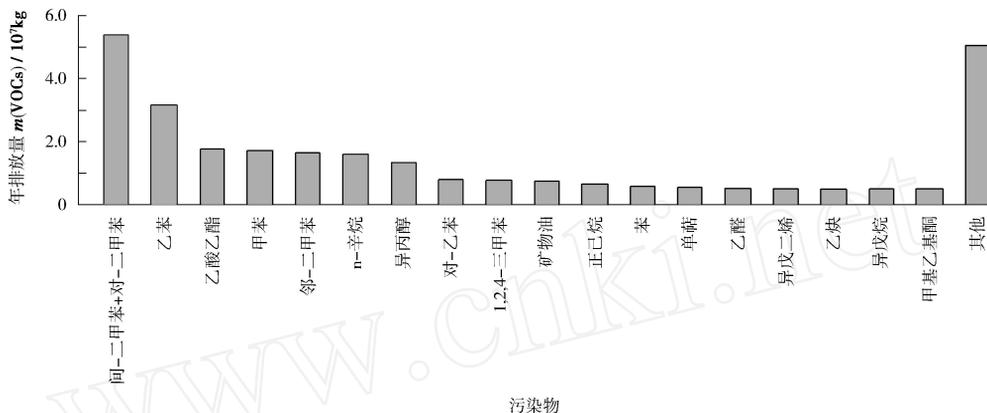


图 1 上海大气面源主要 VOCs 排放量

2.3 VOCs 的 O₃ 生成活性及其主要来源

根据美国加州大学 Carter 教授等人所研究的 SAPRC - 99 光化学反应机制中确定的 VOCs 的 O₃ 最大生成量系数 [MR^[21], m(O₃) / m(VOCs)], 对上海市面源排放的 VOCs 的 O₃ 生成活性大小进行判别。表 2 给出了上海大气面源中 MR 排名前 10 位的 VOCs。

表 2 上海大气面源 VOCs 组分 MR 排名前 10 位的化合物

序 号	化学文摘 登记号	VOCs 名称	VOCs 的 O ₃ 最大生成量 系数 (MR) / [m(O ₃) / m(VOCs)]	有相关 VOCs 排放的上海 主要大气面源
1	624-64-6	反-2-丁烯	13.90	成品油储运
2	106-99-0	1,3-丁二烯	13.47	成品油储运
3	590-18-1	顺-2-丁烯	13.22	成品油储运
4	115-07-1	丙烯	11.57	垃圾填埋、成品油 储运、半导体制造、 工业分散燃烧、民 用燃料、餐饮
5	526-73-8	1,2,3-三甲苯	11.25	涂料、成品油储运
6	108-67-8	1,3,5-三甲苯	11.22	涂料、成品油储运
7	78-79-5	异戊二烯	10.68	成品油储运、植被
8	646-04-8	反-2-戊烯	10.23	成品油储运
9	627-20-3	顺-2-戊烯	10.23	成品油储运
10	106-98-9	1-丁烯	10.22	涂料、成品油储运、 工业分散燃烧、民 用燃料、餐饮

3 上海大气面源的 O₃ 最大生成量

3.1 各面源的 O₃ 最大生成量

经计算, 上海大气面源排放的 VOCs 可生成 O₃ 的最大理论值为 1.06×10^9 kg/a, 其中, 涂料、成品油储运和植被的贡献列居前 3 位, 分担率各为 75.1%、7.9% 和 4.3%。秸秆、胶粘剂、密封剂、民用燃料排放也占一定的分担率。其他排放源所占的分担率相对较小。来源构成见图 2。

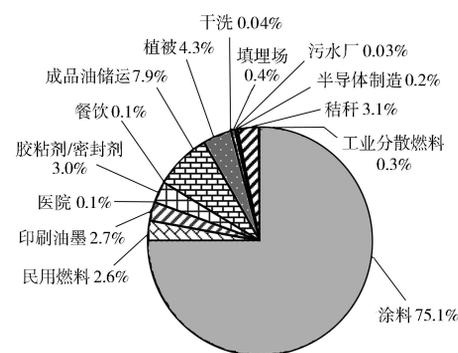


图 2 上海大气面源生成的 O₃ 构成比

3.2 上海大气面源 VOCs 的 O₃ 生成量

上海大气面源排放的 112 种 VOCs 中, O₃ 生成量最大的组分是间 - 二甲苯和对 - 二甲苯, 占 O₃ 生成总量的 36.3%, 其次为邻 - 二甲苯为 10.4%; 乙苯为 8.4%, 其他化合物 O₃ 的生成量相

对较小。详见表 3。

表 3 上海大气面源生成 O₃ 的主要 VOCs

序号	上海大气面源 VOCs	化学文摘登记号	O ₃ 生成量 / (10 ⁷ kg · a ⁻¹)	占 O ₃ 生成总量 / %
1	间 - 二甲苯	108 - 38 - 3	38.5	36.2
	对 - 二甲苯	106 - 42 - 3		
2	邻 - 二甲苯	95 - 47 - 6	11.1	10.4
3	乙苯	100 - 41 - 4	9.0	8.4
4	甲苯	108 - 88 - 3	6.3	5.9
5	1, 2, 4 - 三甲苯	95 - 63 - 6	4.8	4.5
6	异戊二烯	78 - 79 - 5	3.2	3.0
7	1, 2, 3 - 三甲苯	526 - 73 - 8	3.2	3.0
8	对 - 二乙苯	105 - 05 - 5	2.3	2.2
9	乙醛	75 - 07 - 0	2.3	2.2
10	1, 3, 5 - 三甲苯	108 - 67 - 8	2.2	2.1
11	1 - 丁烯	106 - 98 - 9	1.9	1.8
12	其他		21.5	20.2

4 讨论

4.1 O₃ 生成量估算结果的局限性

由于 O₃ 是由 NO_x 和 VOCs 在适当的光照条件下发生光化学反应生成的, 对流层臭氧光化学净生成和净损耗除了依赖于 NO 和 VOCs 含量外, 还取决于 HO₂ 自由基及 RO₂ 自由基的反应速率常数^[7], 故依据 VOCs 的 O₃ 生成活性系数估算的 O₃ 最大可能生成量, 与上海市 O₃ 真实产生量之间极有可能存在一定程度的差异。

所开展的 O₃ 最大生成量的研究与 VOCs 排放来源、VOCs 排放量和 VOCs 构成密切相关, 因此, 不断改进和提高大气污染物排放清单的完整性、准确性和精度是研究大气中 O₃ 污染形成机制和光化学污染预防控制的重要依据。

4.2 VOCs 面源的完整性

受调查条件和研究方法限制, 2003 年上海大气污染物排放清单中面源涉及涂料等 14 类, 根据排放清单的不断推进, 有必要对农业、家用化学品和工业润滑剂等使用 VOCs 排放面源开展补充研究。

4.3 VOCs 排放量估算方法

上海市大气面源的 VOCs 排放量采用多种计算方法得到, 就排污系数法而言, 有实测所得系数、行业专家给定的系数、美国 EPA 排放系数资料库 AP42^[8] 的系数等, 如何组织研究并建立中国本地化的 VOCs 排放系数, 不断提高 VOCs 排放量的计算准确度是中国大气污染物排放定量工作的一项

重要任务。

4.4 VOCs 构成测定

尽管上海市大气污染物排放清单项目中, 采用了美国 EPA 检测方法 TO - 15 对涂料、垃圾填埋和餐饮等面源排放的 VOCs 进行了实测, 但由于受方法限制, 某些标气外的未知 VOCs (碳酰类等) 无法准确定量, 且不能测定具有高光化学反应活性特性的醛酮类化合物。建议在国内开展有关 VOCs 的采样和分析系统方法研究, 推进本土化 VOCs 和 O₃ 贡献率研究。

5 结论

面源是上海市 VOCs 排放的重要来源, 2003 年面源 VOCs 排放量占全市总量的 51.2%。在上海市 14 类大气 VOCs 面源中, 涂料和成品油储运排放是 O₃ 污染的最重要来源, O₃ 生成贡献率分别为 75.1% 和 7.9%。在对 O₃ 生成具有贡献的 112 种 VOCs 中, 间 - 二甲苯和对 - 二甲苯、邻 - 二甲苯、乙苯是应优先控制的 VOCs, 其 O₃ 生成贡献率分别达到 36.3%、10.4% 和 8.4%。

[参考文献]

- [1] 方企圣, 王沐沂, 陈宇炼. 臭氧 (O₃) 毒性及环境卫生基准研究 [J]. 环境监测管理与技术, 1992, 4 (03): 19 - 24.
- [2] CARTER W P L. VOC reactivity data (EXCEL format) as of February 5, 2003 (R02TAB. XLS) [EB/OL]. [2003 - 02 - 13]. <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>.
- [3] California Air Resource Board. Definitions of VOC and ROG [EB/OL]. [2006 - 03 - 06]. http://www.arb.ca.gov/ei/speciate/voc_rog_dfn_11_04.pdf.
- [4] CARTER W P L. Development of an improved chemical speciation database for processing emissions of VOCs air quality models [EB/OL]. [2006 - 08 - 12]. <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/emitdb>.
- [5] U. S. Environmental Protection Agency. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Method TO 15 [S/OL]. [2006 - 03 - 02]. http://www.epa.gov/ttnanttil/files/ambient/airtox/to_15r.pdf.
- [6] U. S. Environmental Protection Agency. SPECIATE Version 3.2 [EB/OL]. [2006 - 03 - 02]. <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/index.html>.
- [7] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例 [J]. 环境科学学报, 2009, 29 (01): 54 - 62.
- [8] U. S. Environmental Protection Agency. Emissions factors & AP42 [EB/OL]. [2005 - 09 - 2]. <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42>.