

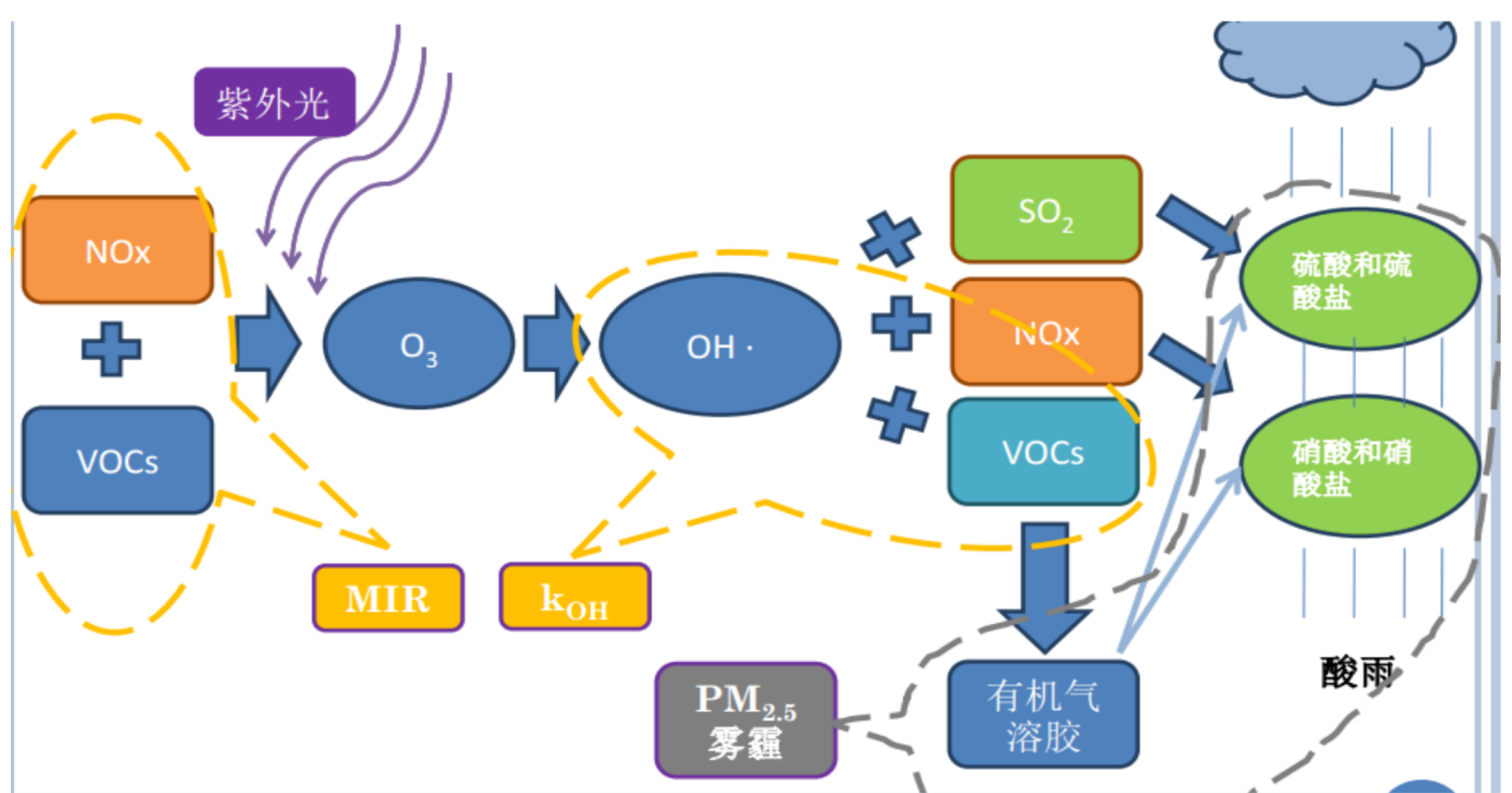
中国人为源VOCs分物种排放清单 及其O₃和SOA生成潜势研究

谢绍东 吴蓉蓉

北京大学环境科学与工程学院

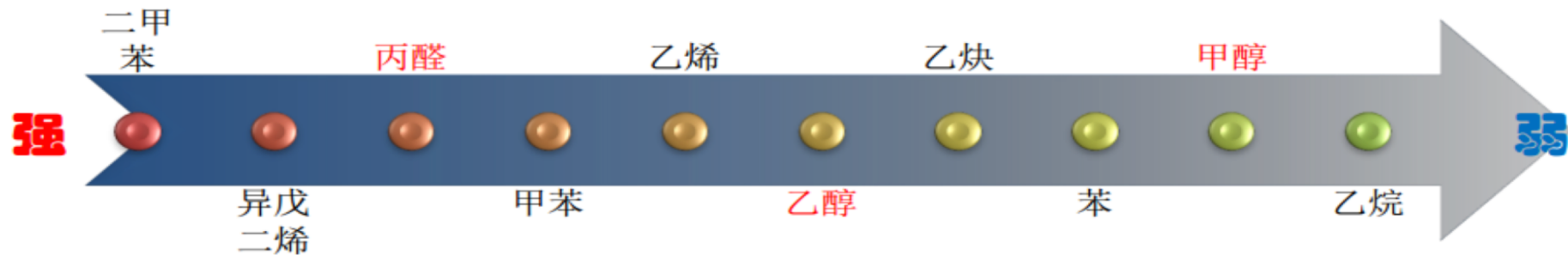
2018年9月26日成都

挥发性有机物是臭氧和PM2.5形成的主要前体物之一



光化学特性

MIR: 最大增量活性浓度（臭氧生成特性）



K_{OH} : 与OH自由基反应速率常数（二次气溶胶生成特性）



部分具有有毒有害特性

VOCs	对健康的影响
苯	致癌、刺激呼吸系统
二甲苯	刺激心脏、肝脏、肾和神经系统
甲苯	贫血、致癌
苯乙烯	影响中枢神经系统、致癌
三氯乙烯	动物致癌、影响中枢神经系统
乙苯	对眼睛、呼吸系统产生严重刺激、影响中枢神经系统
三氯甲烷	影响中枢神经系统、可能致癌
1, 4-二氯苯	刺激眼睛和呼吸系统；产生严重刺激、影响中枢神经系统
氯苯	刺激或抑制中枢神经系统；影响肝脏和肾脏功能
丁酮	刺激或抑制中枢神经系统

VOCs与一般污染物的区别

污染源源项广泛

物质种类繁多

无组织排放为主

排放量核算程序复杂

管控思路与技术众多



工艺装置、储运销环节

烷烃、烯芳烃、醇等

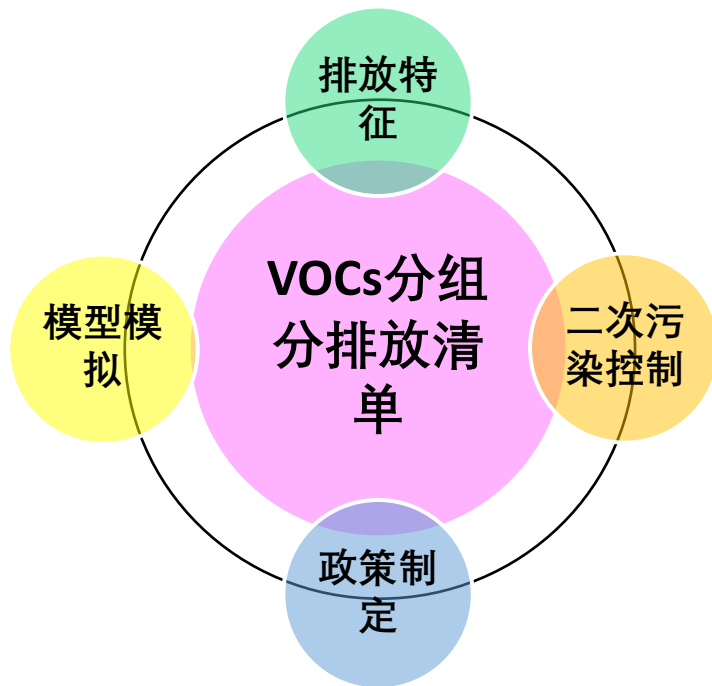
设备泄漏、污水处理厂

收集各类参数(工艺/设备/生产/气象等)

吸收、吸附、冷凝等

分组分排放清单的重要性

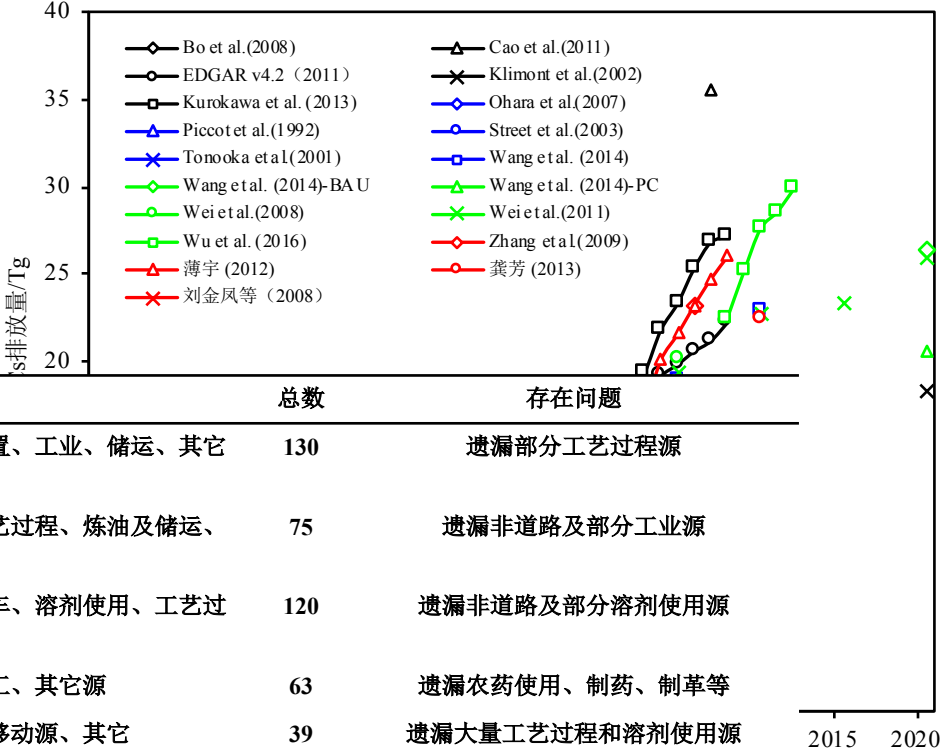
- 识别污染源，了解时空分布特征
- 空气质量模型的必要输入数据
- 为减排政策的制定提供决策支持
- 控制二次污染形成的关键



研究现状与不足

□ 编制方法不完善，不同研究差异显著

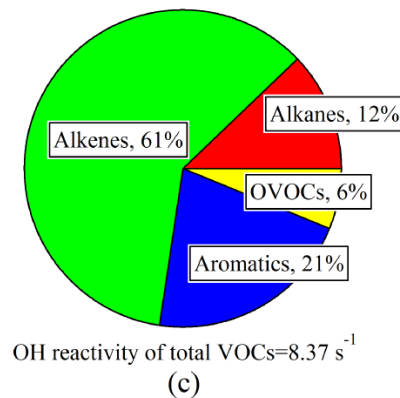
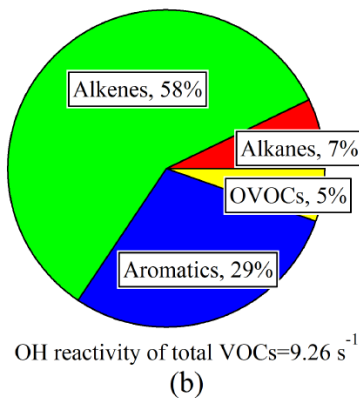
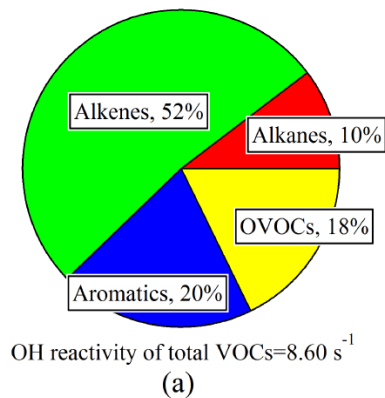
- ✓ 分类不全，重要源遗漏
- ✓ 排放因子本地化程度低
- ✓ 活动水平数据分辨率低



来源	主要源类	总数	存在问题
巍巍, 2012	燃烧、移动源、溶剂使用、废物处置、工业、储运、其它	130	遗漏部分工艺过程源
刘金凤等, 2008	移动源、固定燃烧、溶剂使用、工艺过程、炼油及储运、其它	75	遗漏非道路及部分工业源
Bo et al., 2008	化石燃料燃烧、生物质燃烧、机动车、溶剂使用、工艺过程、储运	120	遗漏非道路及部分溶剂使用源
Klimont et al., 2002	固定燃烧、移动源、溶剂使用、化工、其它源	63	遗漏农药使用、制药、制革等
Ohara et al., 2007	固定燃烧、工艺过程、溶剂使用、移动源、其它	39	遗漏大量工艺过程和溶剂使用源
Wei et al., 2008	燃烧、移动源、溶剂使用、废物处置、工业、储运、其它	130	遗漏部分工艺过程源
Zhang et al., 2009	电厂、工业、居民生活、移动源	-	遗漏生物质燃烧源

研究现状与不足

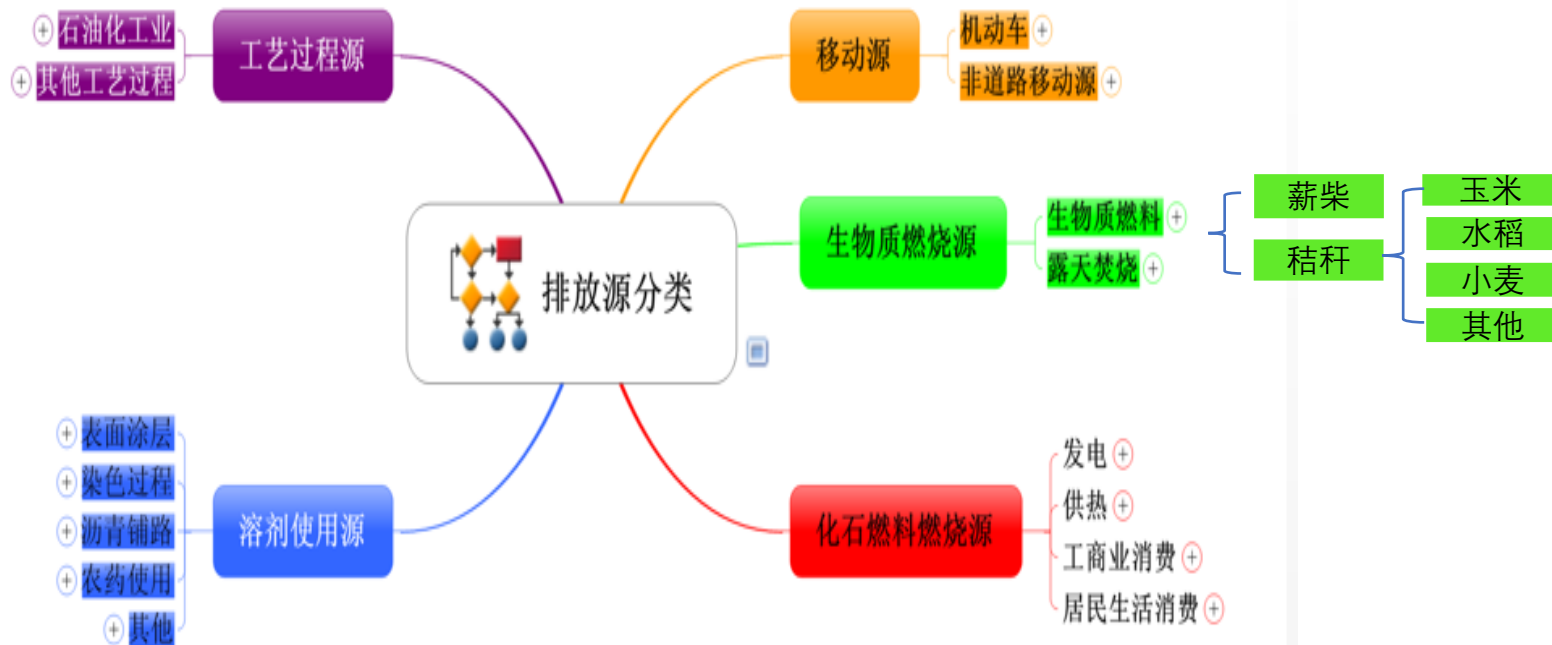
- 分组分VOCs排放清单研究少
- 源谱本地化程度低
- 缺失OVOCs组分 (OVOCs在生物质燃烧、柴油车尾气中的含量可达到30%以上)
- 缺少以控制O₃和SOA生成为目的的VOCs排放控制研究



基于观测(a)、INTEX-B清单(b)和TRACE-P清单(c)得到的不同VOCs化学组成对OH反应活性的贡献(Wang et al., 2014)

排放源分类

五类四级排放源分类系统



- 移动源：道路机动车，非道路移动源，油品储运与销售
- 工业源：
 - 化石燃料（煤/油/气/）燃烧：工业、火力发电、供热；
 - 直接产出VOCs行业：石油炼制/化工、基础化学原料制造；
 - 以VOCs为原料的行业：涂料、油墨、轮胎、合成纤维/树脂/橡胶、胶黏剂、食品、日用化学品、化学药品原料药、金属/冶炼；
 - 含VOCs的产品使用和排放行业：家具制造、溶剂型涂料类机械设备/交通运输设备/设备维修、电子元器件、印刷和包装、纸张/版印刷加工、制鞋、合成革、纺织印刷精加工、人造版加工、焦炭生产（焦化）、有机废物处理。

• 生活源

- 生活燃料燃烧：农村、城市、住宿、餐饮；
- 环境管理：市政垃圾/有机危险废物焚烧、有机废物填埋、石化化工/医药化工园区集中式污水处理；
- 居民生活消费：使用有机溶剂干洗/洗涤/粘合/除臭等、家具用品消费、化妆品使用；
- 建筑装饰：灯具加工、墙体装潢等；
- 餐饮油烟。

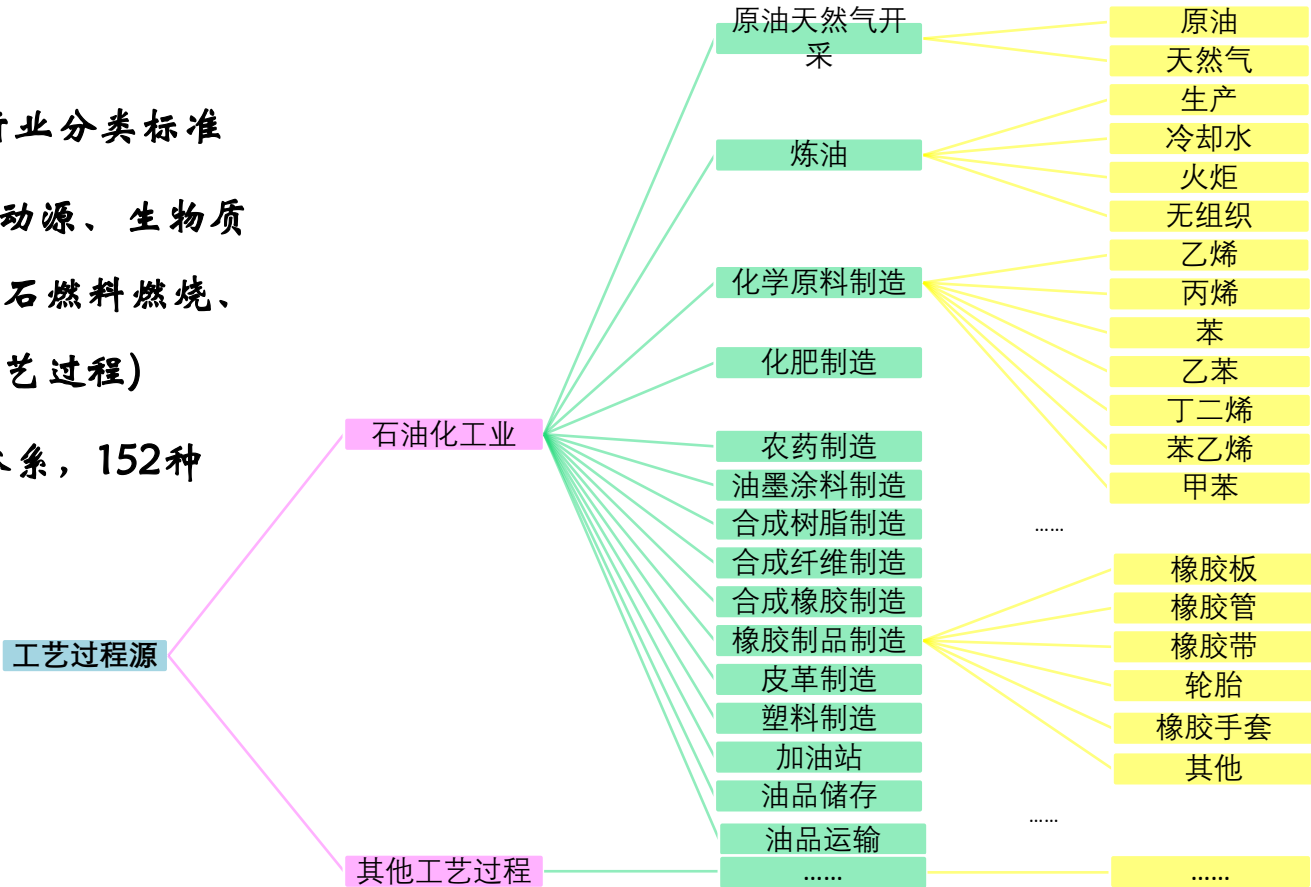
■ 农业源

- 生物质露天燃烧源：秸秆燃烧；
- 生物质燃料燃烧源：秸秆燃烧、薪柴燃烧；
- 农药使用。

中国人为源VOCs排放清单的建立

□ 排放源分类

- ✓ 国民经济行业分类标准
- ✓ 五大类 (移动源、生物质燃烧、固定化石燃料燃烧、溶剂使用、工艺过程)
- ✓ 四级分类体系，152种



□ 排放因子及活动水平确定

- ✓ 排放因子：优先选取本地实测；排放标准限值；国外数据；估算
- ✓ 活动水平：给类统计年鉴；估算

一级	二级	三级	四级	排放因子	单位	来源
生物质燃烧	秸秆露天焚烧	农作物秸秆	水稻	6.05	g/kg	Zhang et al., 2013
			小麦	7.48	g/kg	Li et al., 2007
			玉米	10.4	g/kg	Li et al., 2007
			油菜	2.90	g/kg	Wang et al., 2014
			大豆	2.55	g/kg	Fu et al., 2013
			棉花	15.70	g/kg	Fu et al., 2013
			高粱	15.70	g/kg	Fu et al., 2013
			其它	10.4	g/kg	Li et al., 2016
	生物质燃料燃烧	秸秆燃料	水稻	4.08	g/kg	李兴华等, 2011
			小麦	7.58	g/kg	李兴华等, 2011
			玉米	2.53	g/kg	李兴华等, 2011
薪柴			2.12	g/kg	李兴华等, 2011	
移动源	非道路移动源	飞机	/	1.95	kg/LTO	薄宇, 2012
		铁路	柴油	6.14	g/kg	薄宇, 2012
		轮船	柴油	6.2	g/kg	EEA, 2013
		农业机械	汽油	91.5	g/kg	EEA, 2013

□ 排放量估算及空间分配

$$E_t=\sum_{p=1}^n\left(\sum P_{i,j}\times VMT_{i,j}\times EF_{i,j}+\sum (1-R_k)\times EF_{s,k}\times A_{s,k}\right) \tag{1}$$

式中， E_t 是人为源VOCs总排放量； $P_{i,j}$ 是 p 省 j 排放标准的 i 类型机动车的保有量； $VMT_{i,j}$ 是 j 排放标准的 i 类型机动车的年均行驶里程； $EF_{i,j}$ 是对应的排放因子； R_k 是在 k 控制技术下的VOCs去除效率； $EF_{s,k}$ 是除道路机动车外其他排放源 s 在 k 控制技术下的排放因子； $A_{s,k}$ 是源 s 对应的活动水平。

$$E_c=\sum_{s=1}^m\frac{S_c}{\sum_{c=1}S_c}\times E_{p,s} \tag{2}$$

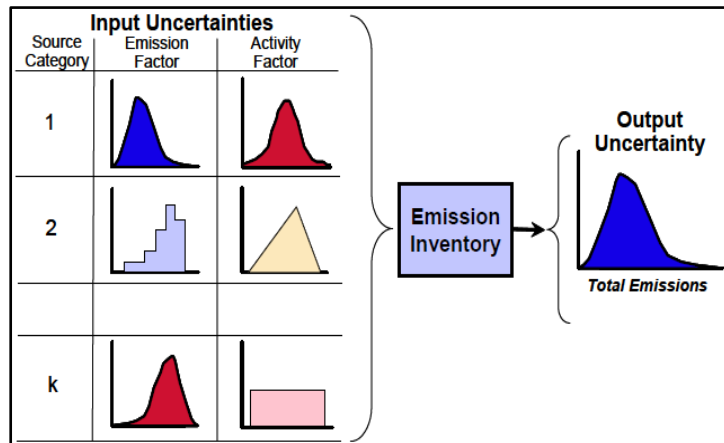
式中， E_c 是隶属于 p 省的 c 县的年人为源VOCs排放量； $E_{p,s}$ 为 p 省排放 s 源的VOCs排放量； S_c 为 s 源的空间替代变量。

表2. 本研究所用空间替代变量

空间替代变量	排放源
GDP	移动源，溶剂使用
工业产值	工艺过程
人口	固定化石燃料燃烧
播种面积, MODIS 火点数据	生物质燃烧

□ 不确定性分析——蒙特卡洛法

- ✓ 确定输入数据的概率密度分布函数及不确定度
- ✓ 不确定性传递



➤ 排放因子不确定性

按来源分为两类：实测数据，拟合，以相对标准偏差作为不确定度；估算或参考国外的数据，不确定度分别为 $\pm 300\%$ 和 $\pm 500\%$

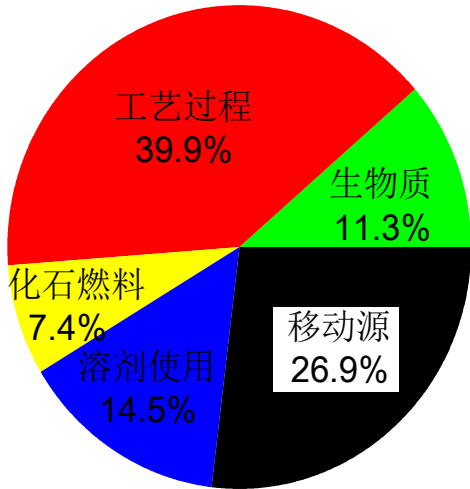
➤ 活动水平不确定性

按来源分为三类：来自统计年鉴，不确定度为 $\pm 30\%$ ；来自调查或行业报告，不确定度为 $\pm 100\%$ ；估算或参考国外的数据，不确定度分别为 $\pm 300\%$ 。

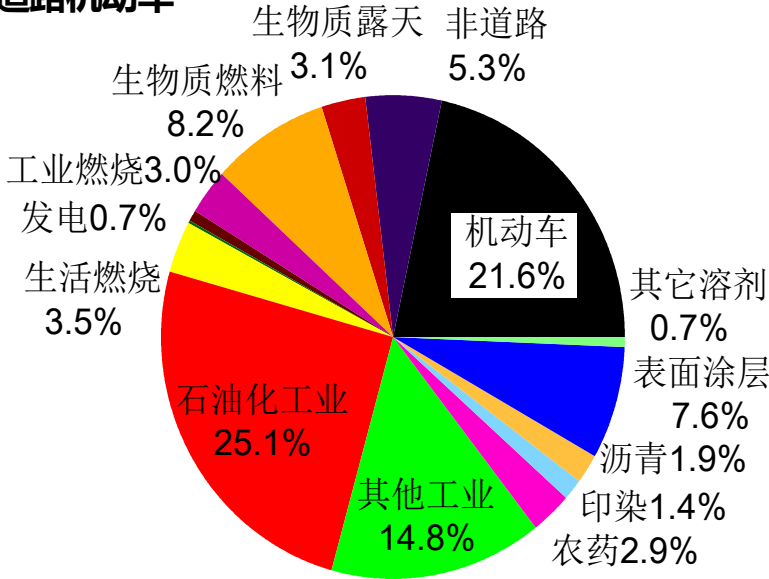
中国人为源VOCs排放特征

全国排放量及源贡献

- 2013年排放量：29.94 Tg
- 主要贡献源：工艺过程、移动源；石油化工、道路机动车



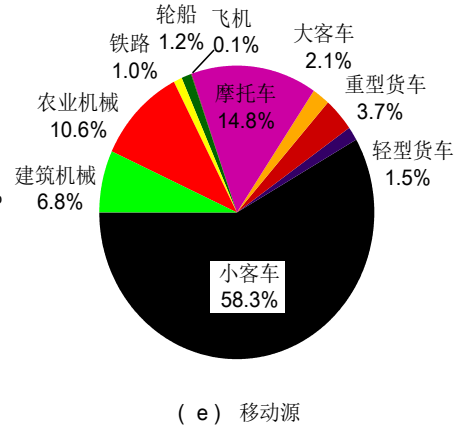
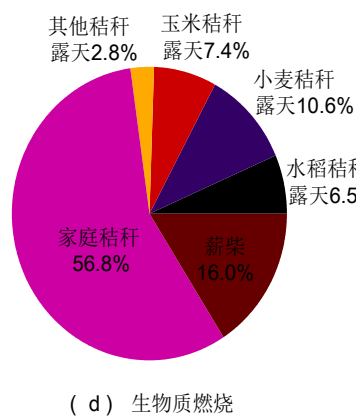
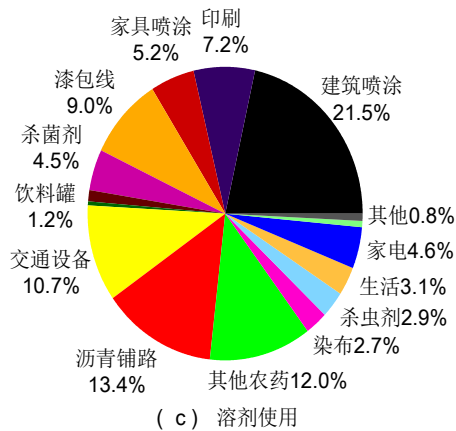
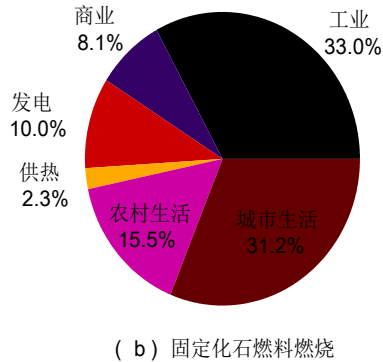
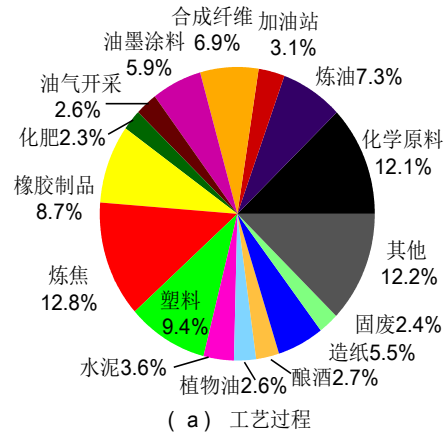
(a) 一级源



(b) 二级源

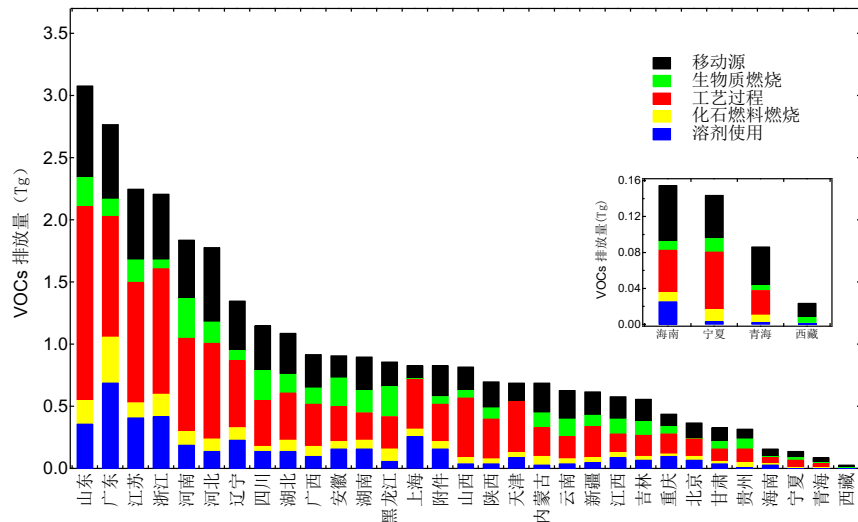
中国人为源VOCs(a)一级和(b)二级源排放贡献

2013年人为源VOCs排放现状特征：关键排放源识别



关键排放源：
石油化工业、机动车、石油化工以外其他工艺过程、表面涂层、生物质燃料燃烧、非道路移动源、生物质露天焚烧和农药使用为主要排放源，占排放总量的90.17%

人为源VOCs排放现状特征：重点排放地区识别

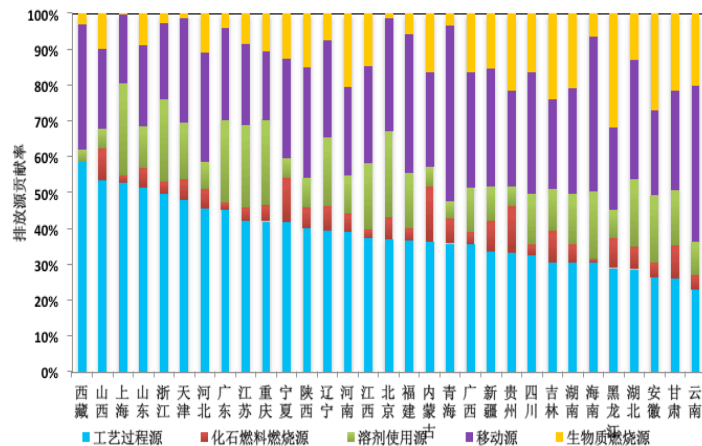


六高(排放量>200万吨):

山东、广东、江苏、浙江，河南和河北；46.6%

四低(排放量<15万吨):

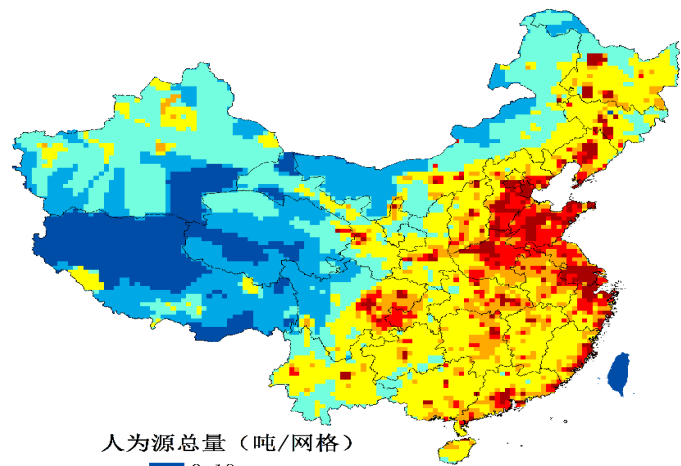
西藏、青海、宁夏、海南；1.4%



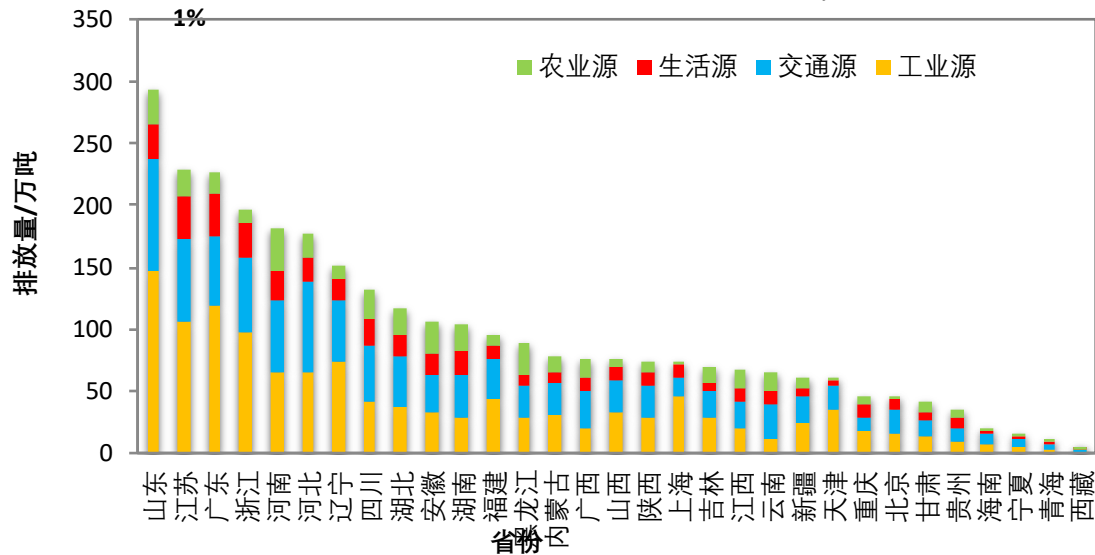
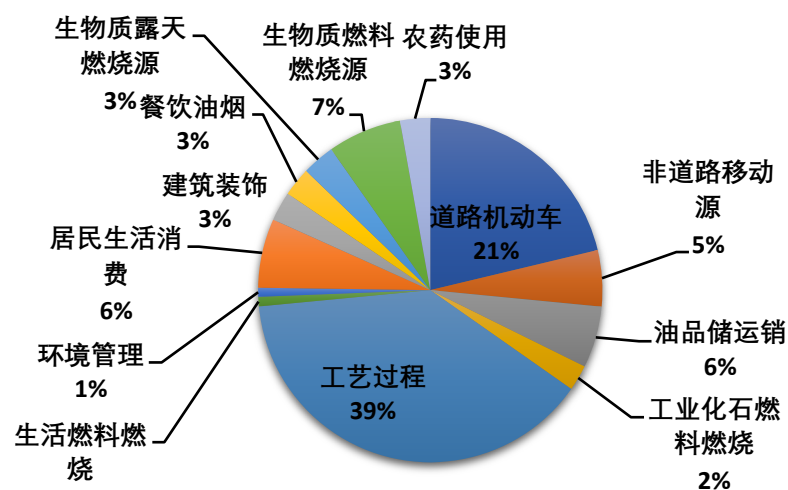
工艺过程：浙江、山东、上海、江苏、广东、天津、吉林、辽宁、重庆、陕西、宁夏、河北、山西、河南、北京、江西、内蒙、西藏

移动源：四川、湖北、福建、云南、甘肃、青海

生物质燃烧：安徽、黑龙江



2015年



VOCs排放的时空变化特征

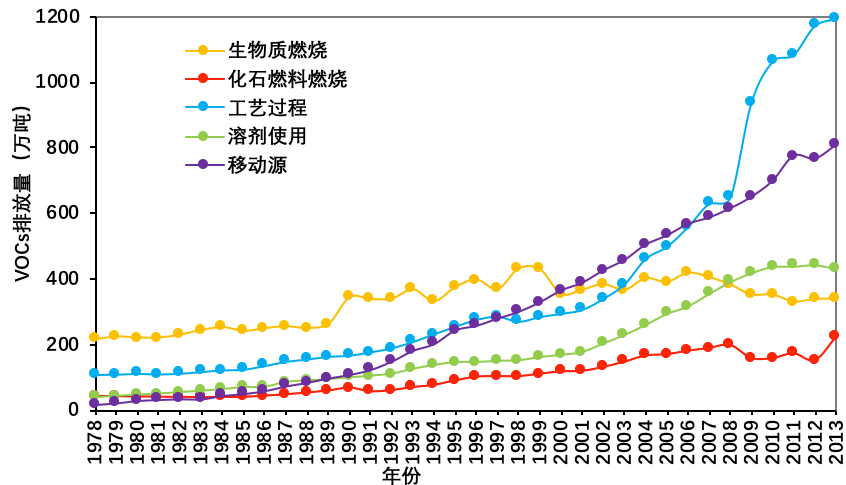
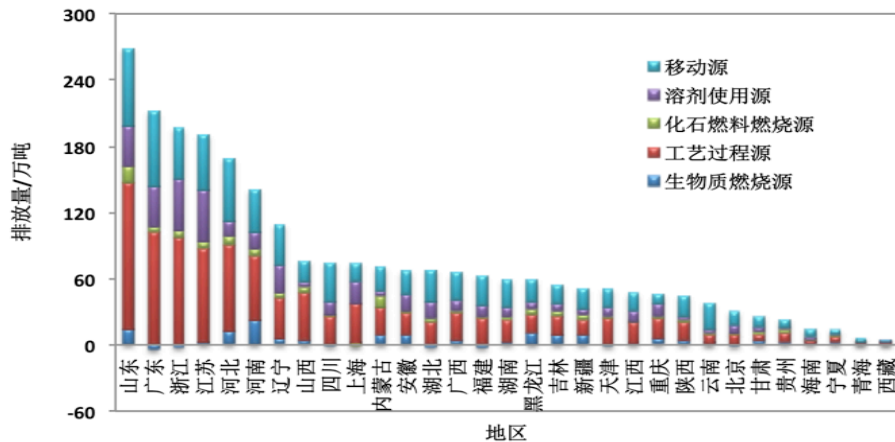
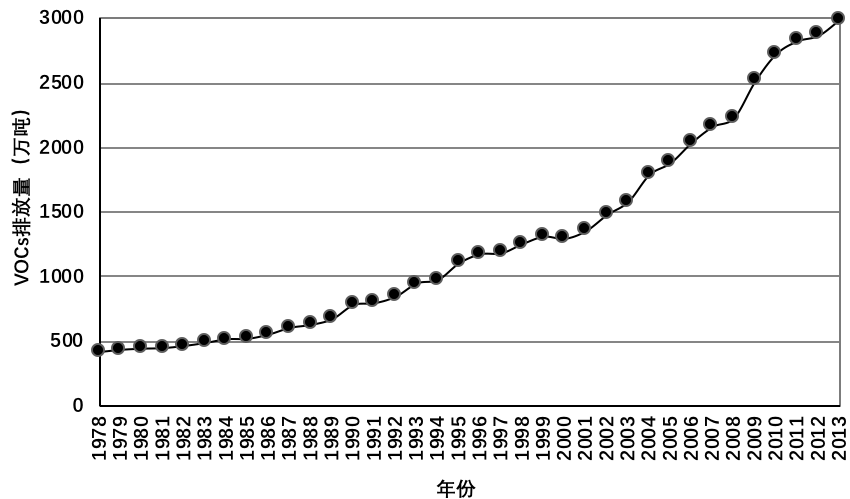
□ 时间变化趋势

- ✓ 年均增长率：5.9%
- ✓ 变化情况：工艺过程 (+81.7%)、移动源 (+31.2%)、生物质燃烧 (-11.5%)

2008-2013年中国人为源VOCs排放量 (Tg yr⁻¹)

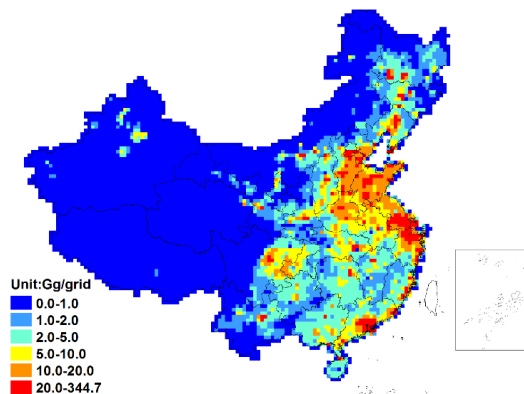
排放源	2008	2009	2010	2011	2012	2013
生物质燃烧	3.83	3.32	3.75	3.76	4.20	3.39
工艺过程	6.58	9.33	10.58	11.02	11.73	11.95
固定化石燃料燃烧	1.97	1.79	1.68	1.73	1.83	2.22
溶剂使用	3.93	4.20	4.59	4.30	4.45	4.33
移动源	6.14	6.49	6.98	7.73	7.65	8.06
总量	22.45	25.12	27.58	28.54	29.85	29.94

人为源VOCs排放历史趋势

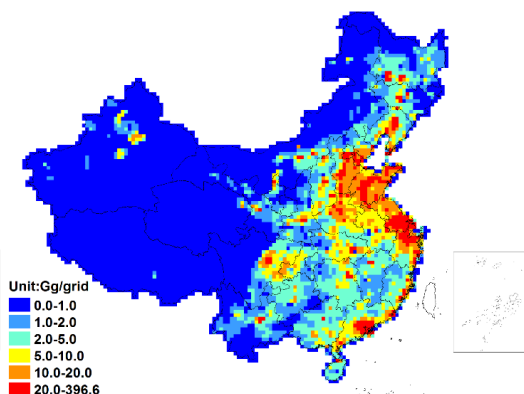


工艺过程源增长量最高：山东132.9万吨，广东102.79万吨，浙江97.83万吨，江苏84.36万吨、河北79.05万吨；其次为移动源：山东70.80万吨，广东68.17万吨，河北57.30万吨，江苏50.32万吨，浙江45.37万吨；溶剂使用源VOCs增长量：江苏47.18万吨，浙江46.49万吨，广东36.30万吨，山东35.43万吨，辽宁24.98万吨；化石燃料燃烧源：山东、内蒙古、河北、浙江和河南；生物质燃烧出现排放量降低的地区，广东、福建、湖北、浙江、四川、北京和天津。

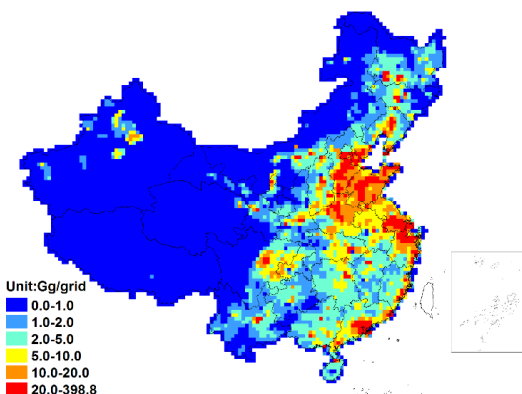
VOCs排放的时空变化特征



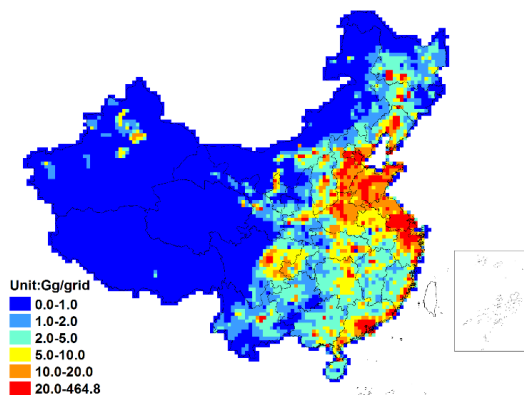
(a) 2008



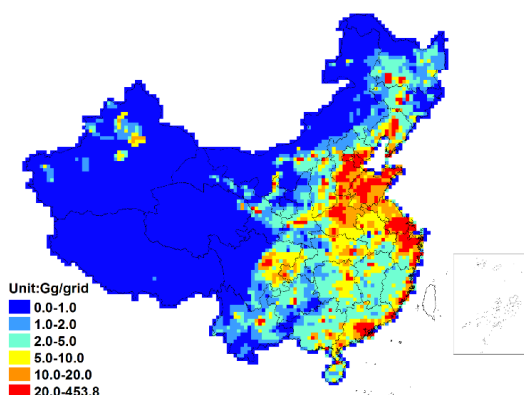
(b) 2009



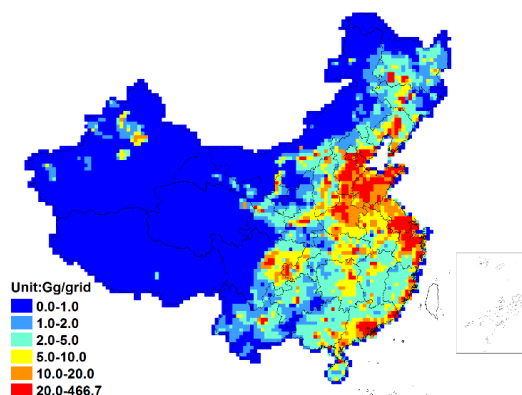
(c) 2010



(d) 2011



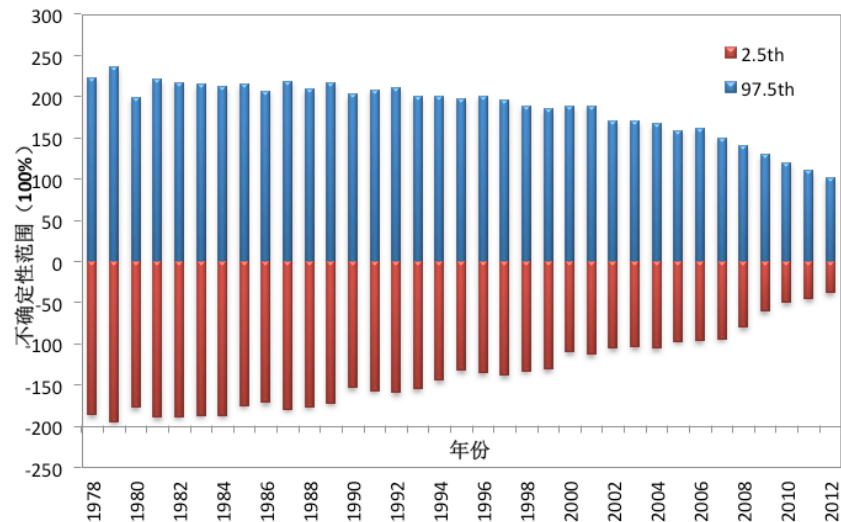
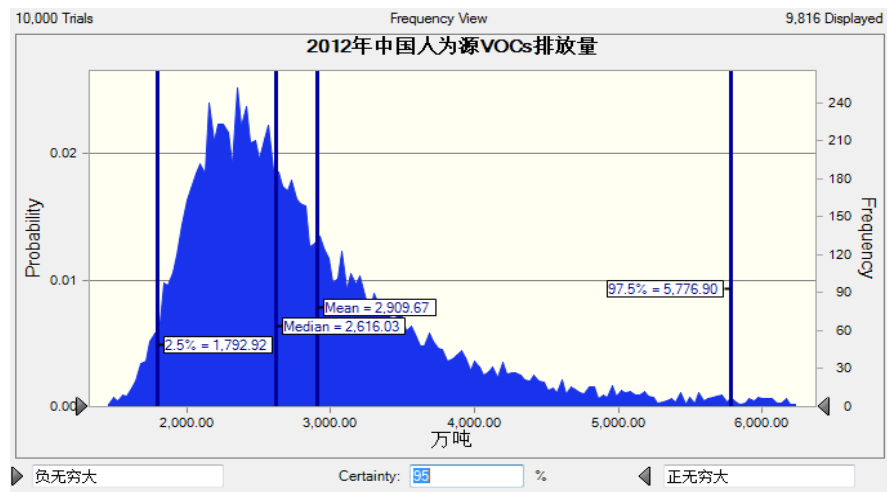
(e) 2012



(f) 2013

- ✓ 东高西低、沿海高内陆低；京津冀、长三角、珠三角、成渝
- ✓ 高排放区面积扩张

不确定性分析



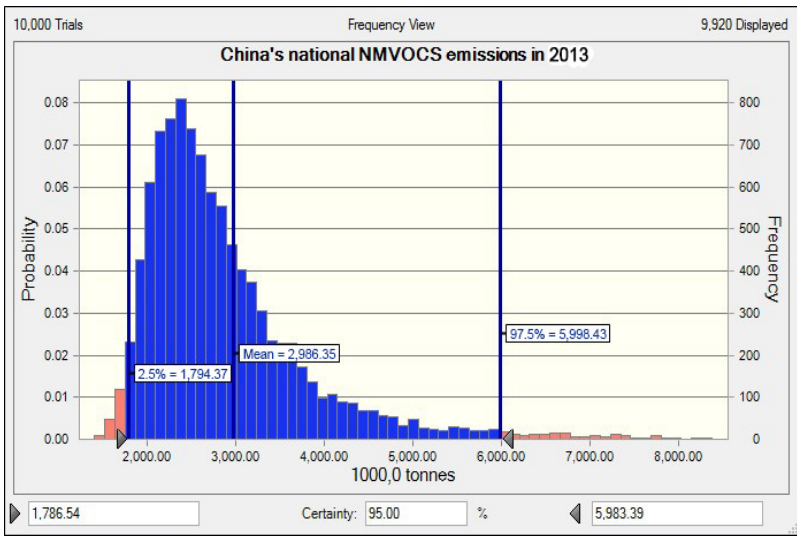
95%置信度，不确定度为[-37.58%, 101.18%]。

敏感性因子为秸秆燃料、薪柴燃料、液化石油、建筑内墙涂料、机械炼焦、炼油等

1. 排放清单的不确定性呈下降趋势，尤其2002年后，我国统计数据愈发完整准确，活动水平数据误差小。
2. 关键年份的排放清单准确性相对较高，如五年规划终了年份(1980, 1985, 1990等)，统计数据较为详实，清单结果不确定性更小。

不确定性分析

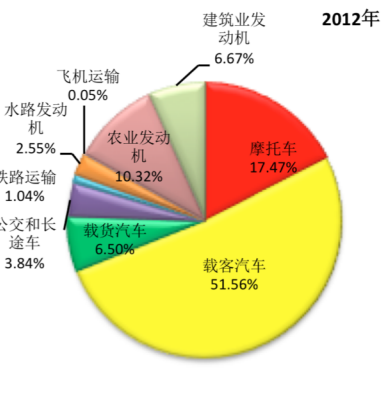
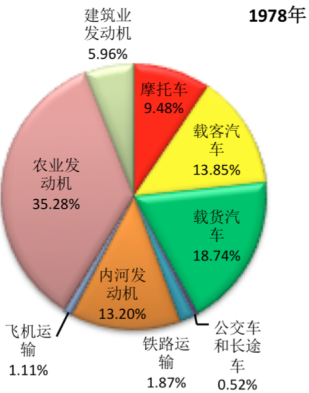
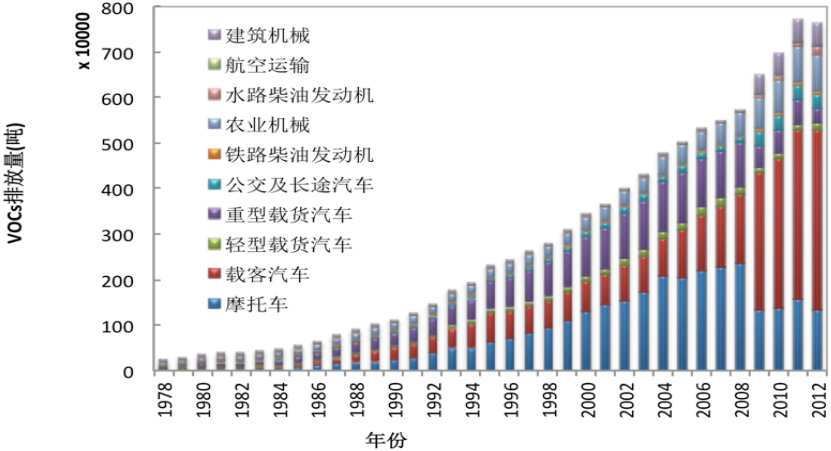
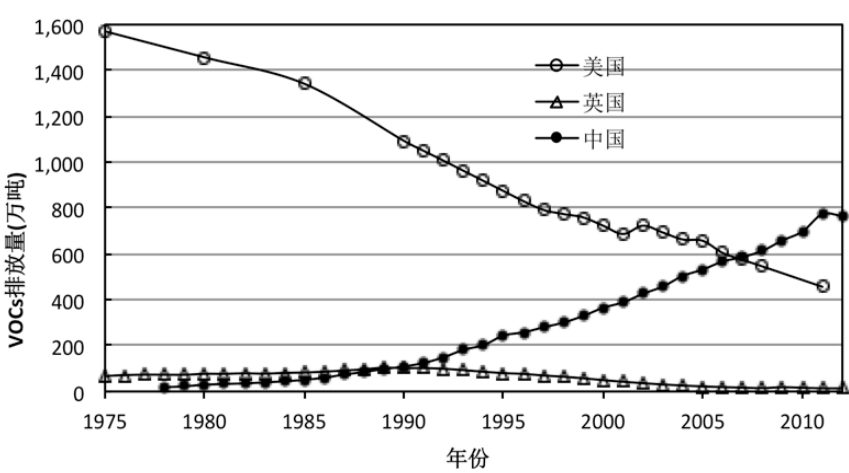
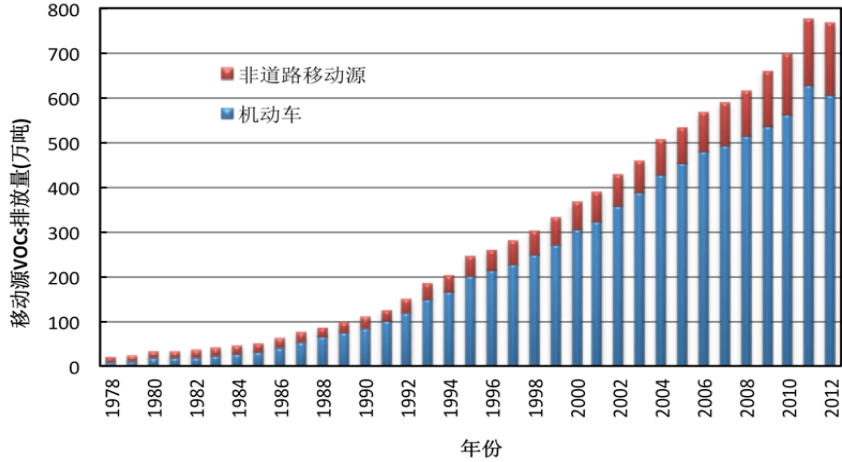
- 不确定度：[-40%, +100%]
- 敏感因子：生物质燃烧、溶剂使用

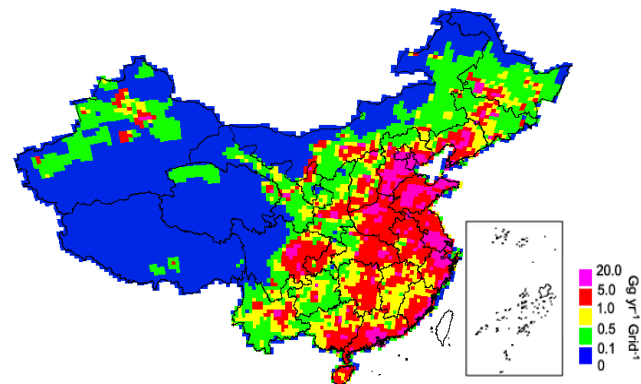
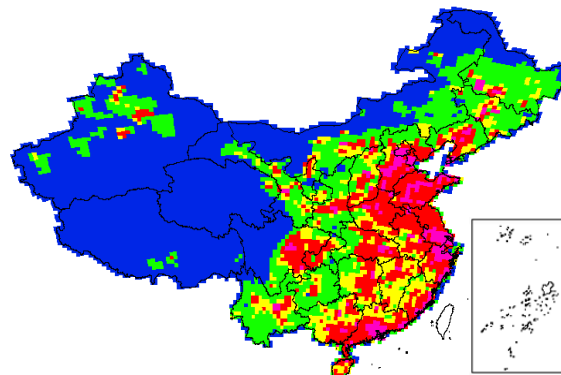
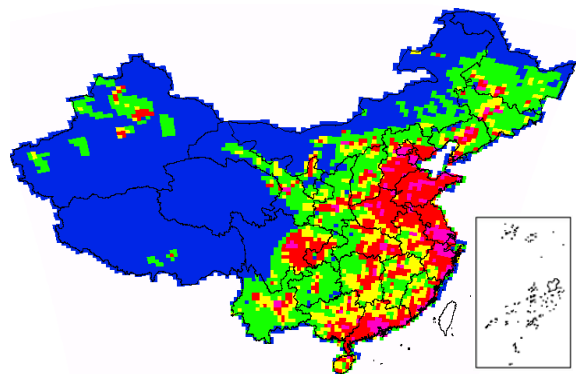
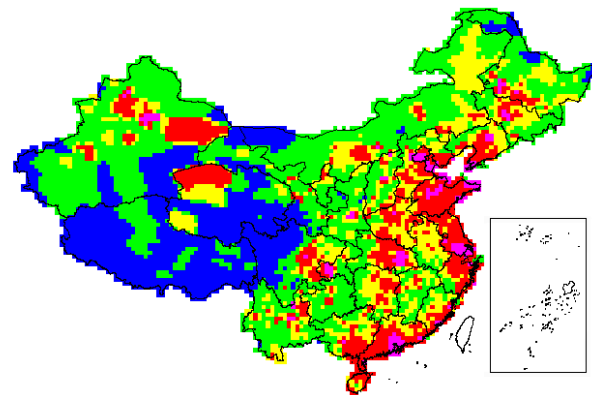
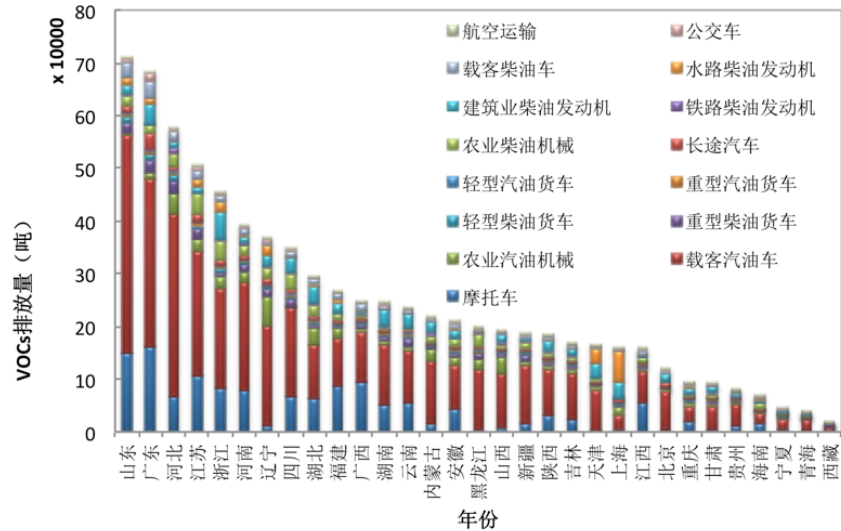


我国2008-2013年人为源VOCs排放清单不确定性范围

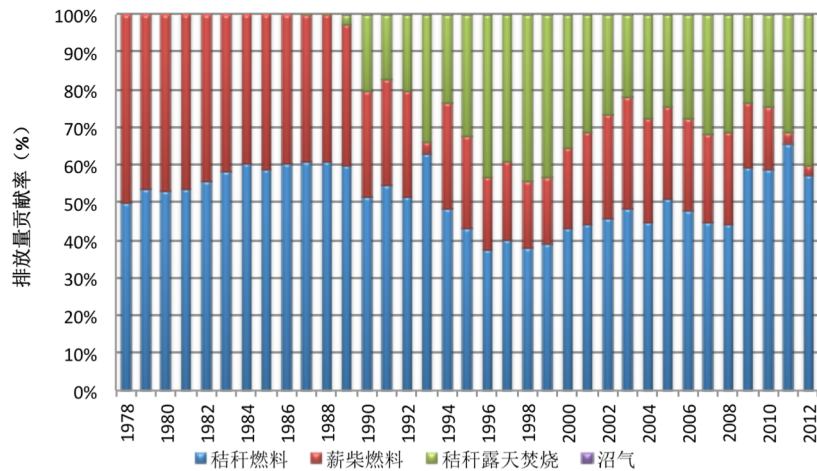
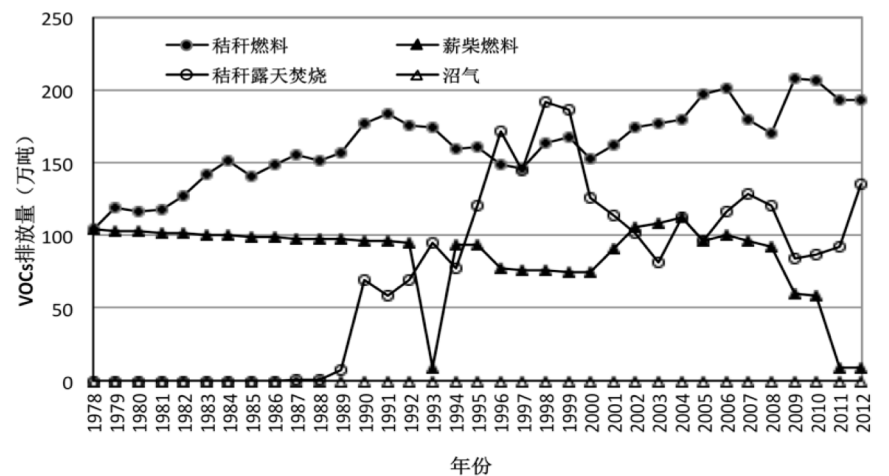
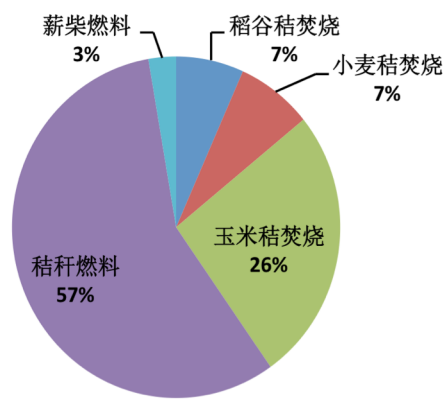
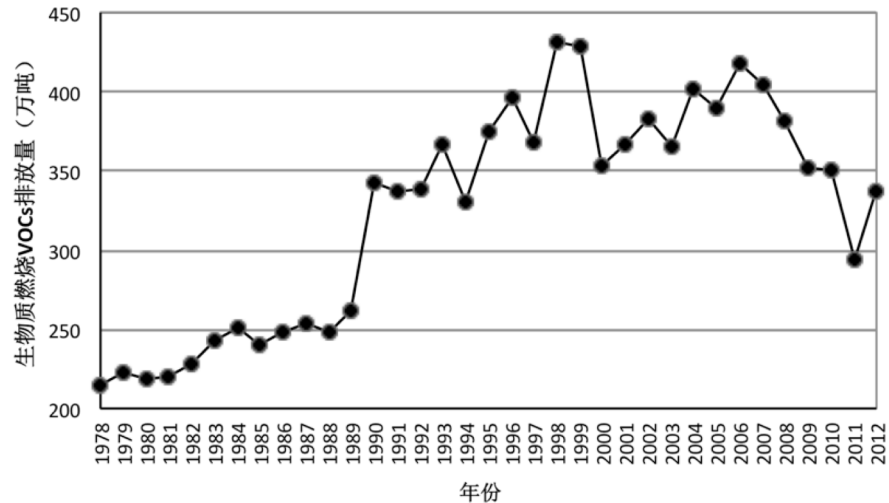
排放源	95%置信区间下的不确定度(%)					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
生物质燃烧	-80~315	-82~325	-82~343	-81~310	-79~312	-84~298
化石燃料燃烧	-31~60	-44~69	-45~70	-46~70	-36~50	-37~59
工艺过程	-65~190	-64~188	-65~195	-65~192	-65~186	-62~178
溶剂使用	-70~215	-69~203	-70~218	-69~200	-70~202	-68~201
移动源	-29~28	-27~27	-27~28	-26~26	-28~28	-27~28
总量	-47~104	-40~101	-40~107	-41~105	-40~101	-40~100

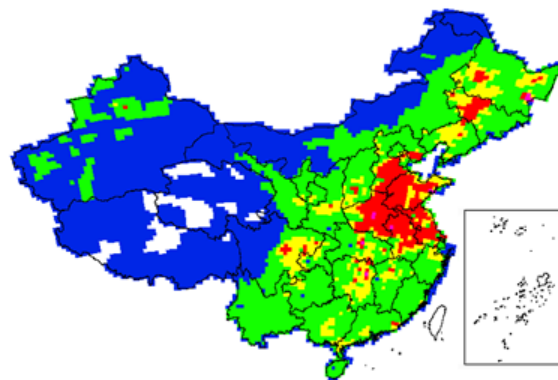
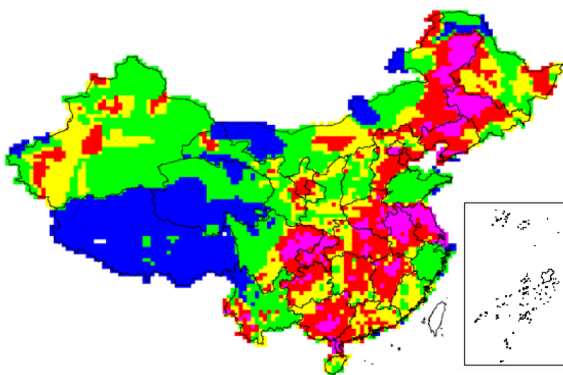
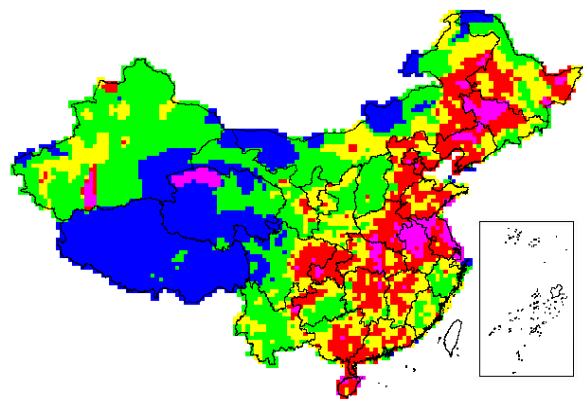
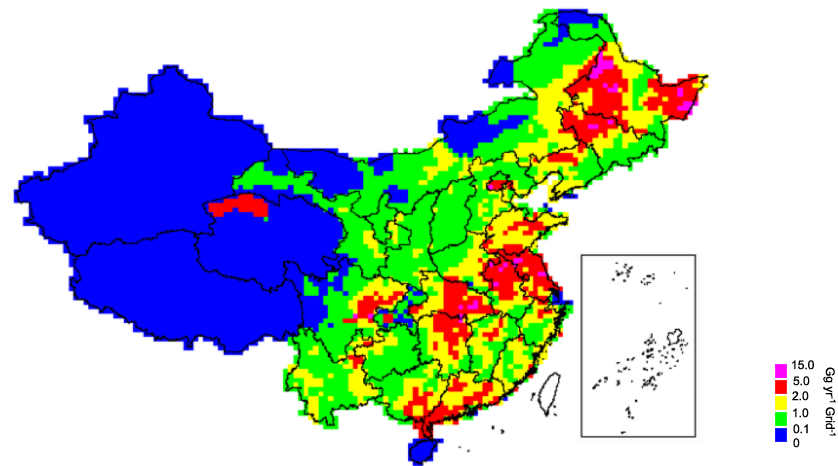
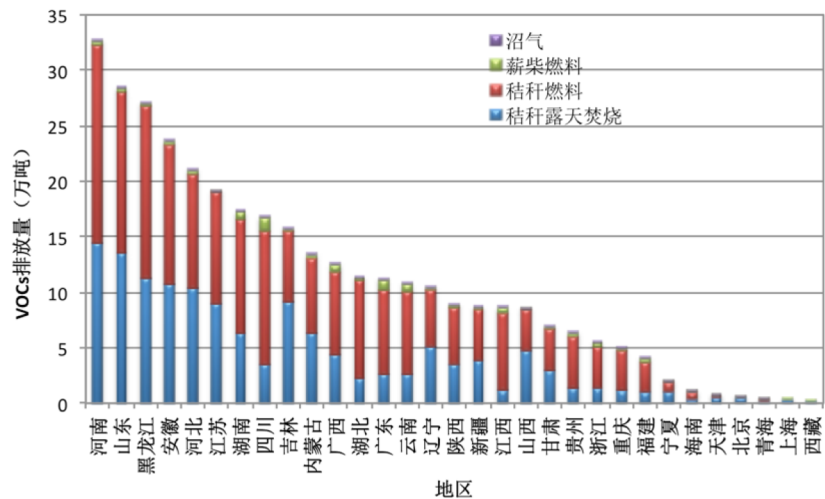
移动源VOCs排放时空分布



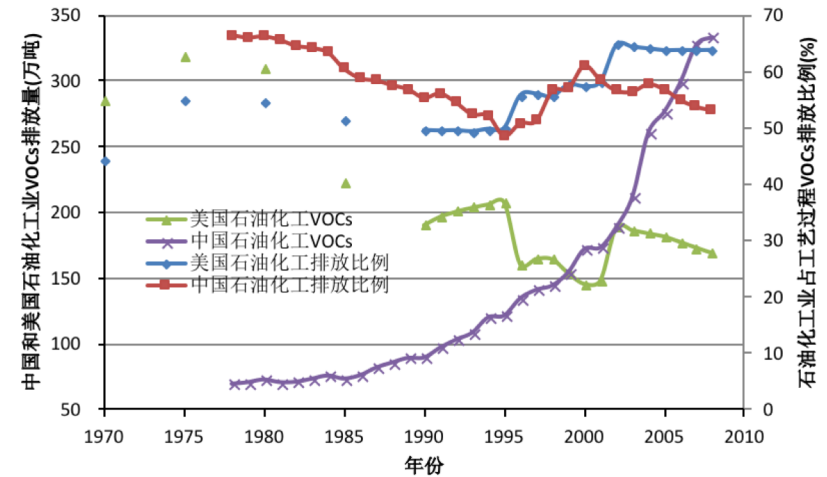
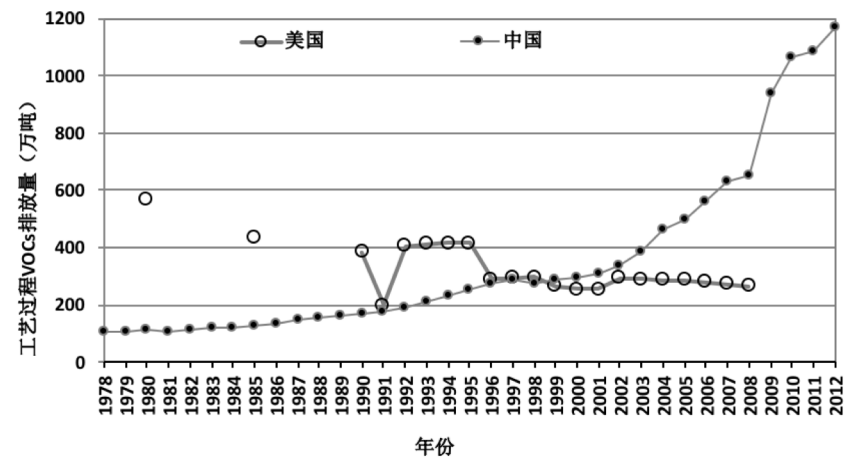
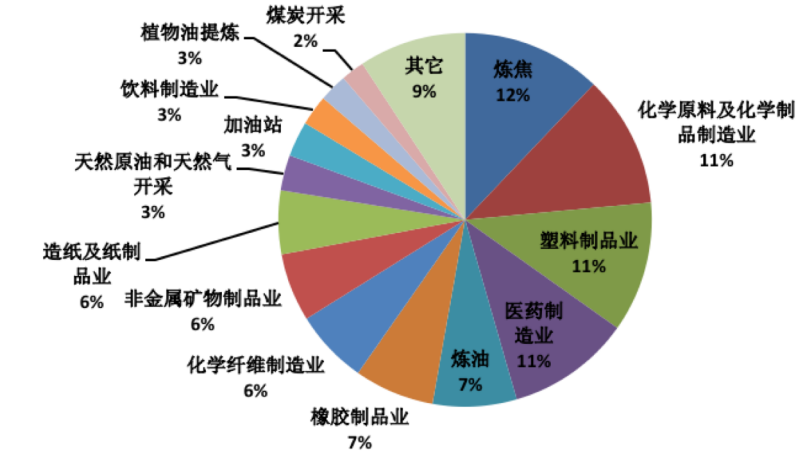
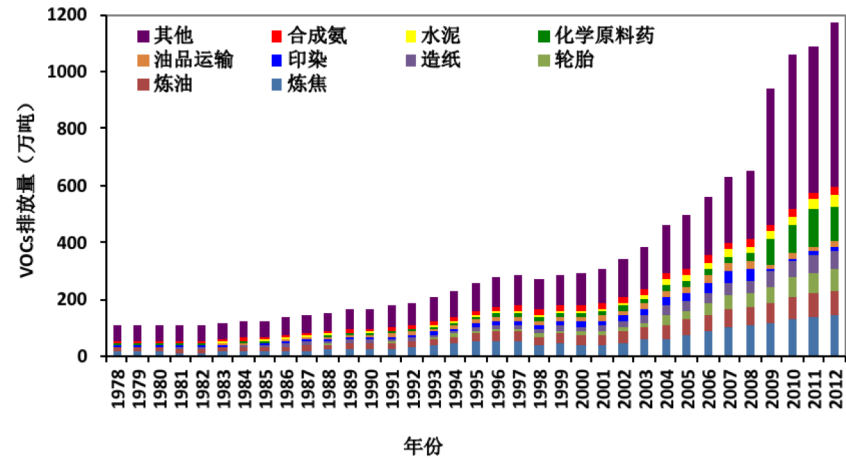


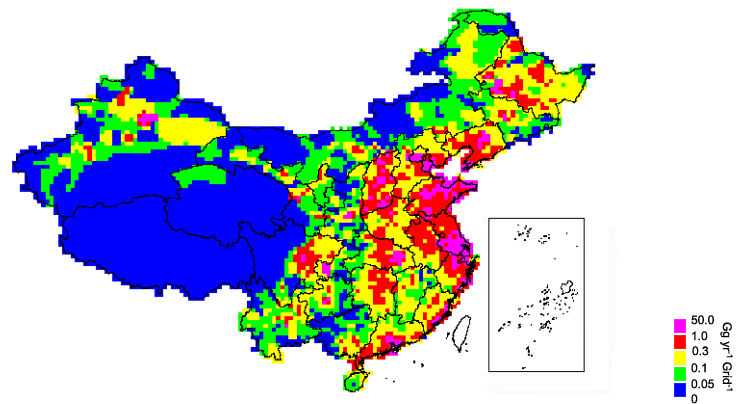
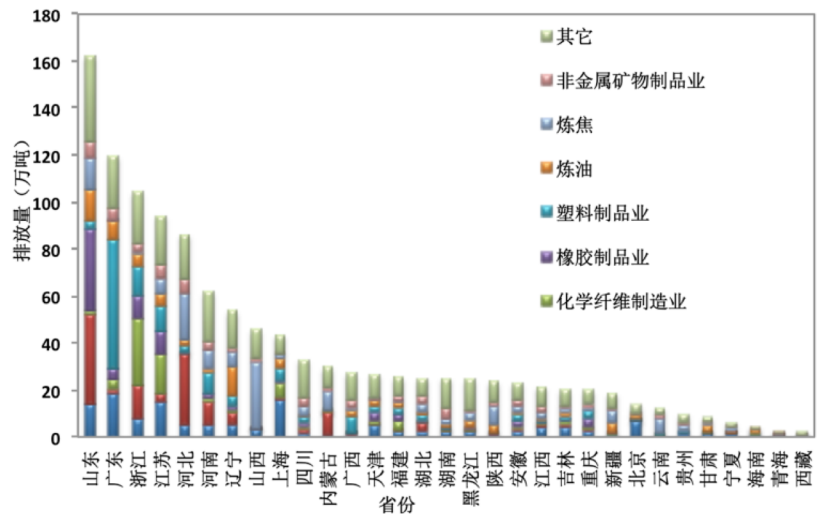
生物质燃烧源VOCs排放清单及其时空分布



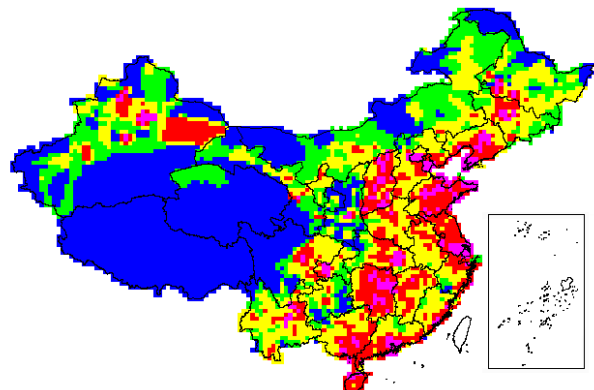


工艺过程源VOCs排放时空分布

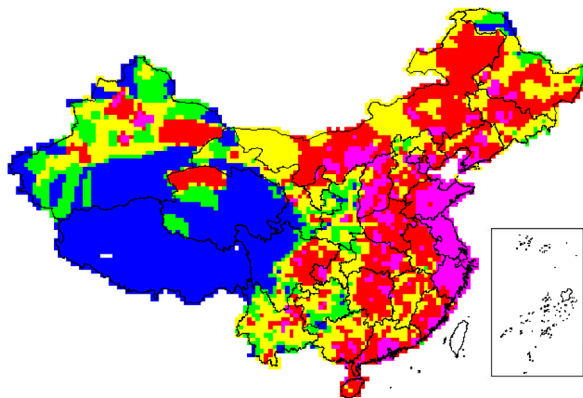




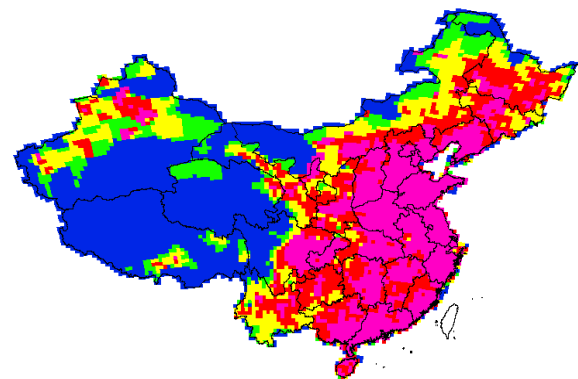
1995



2000

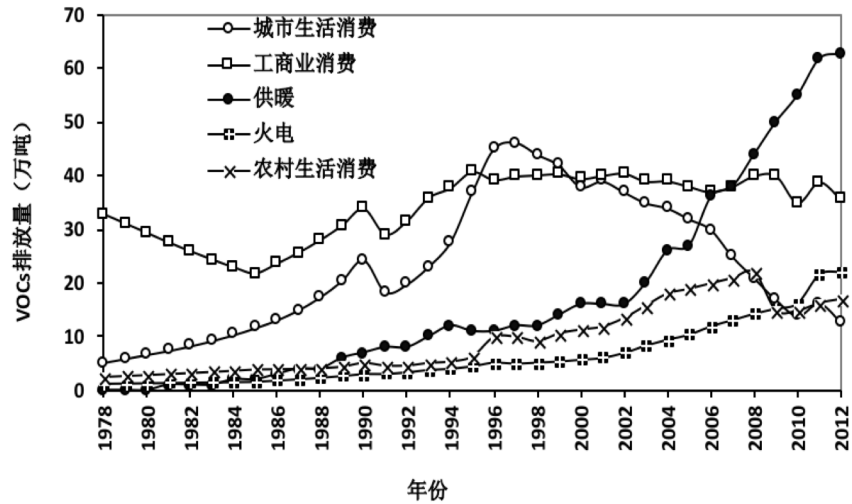
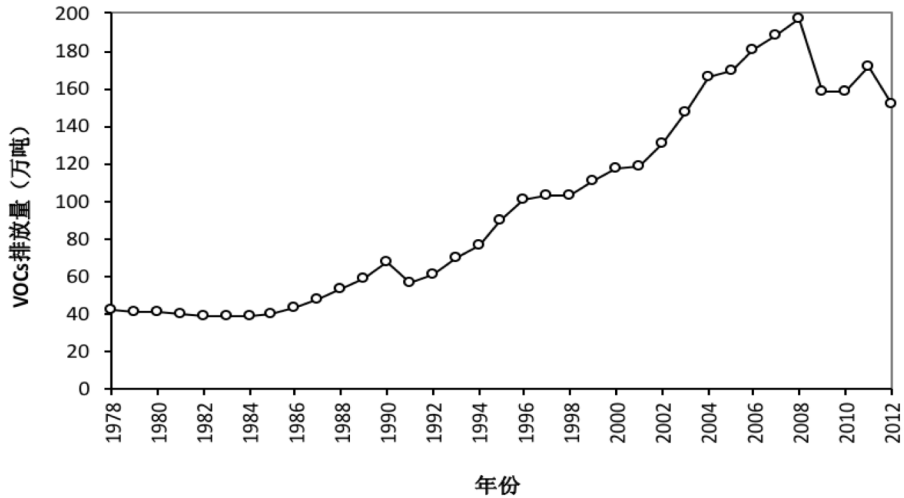
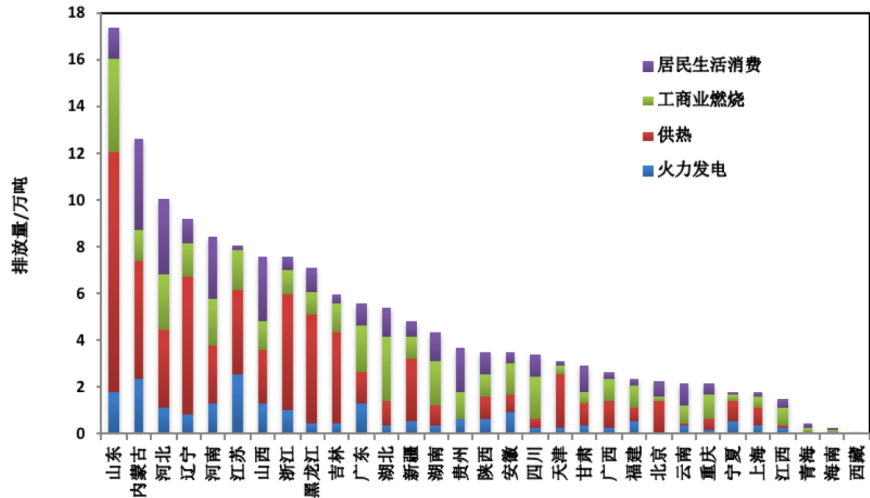
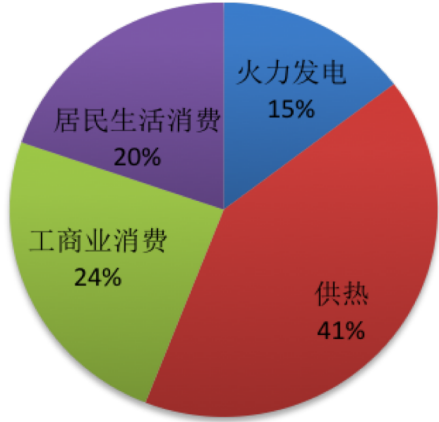


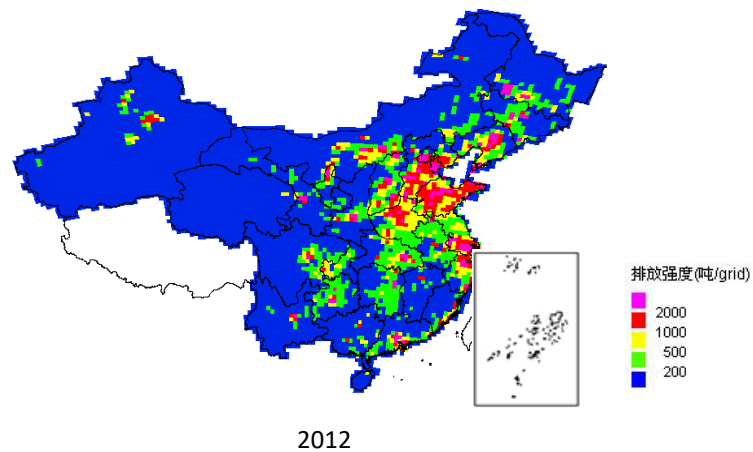
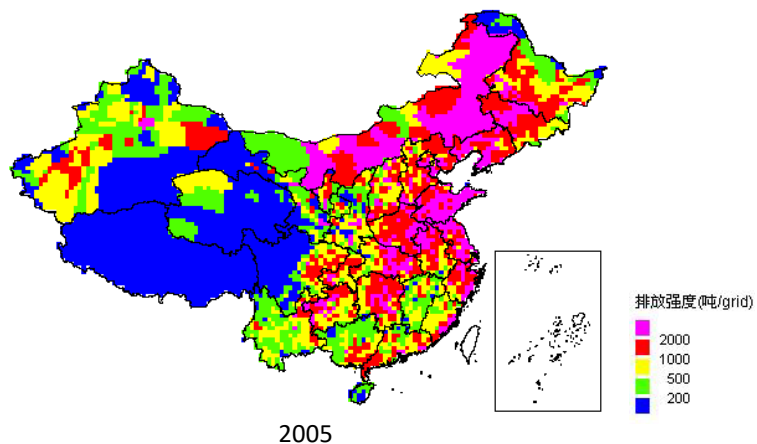
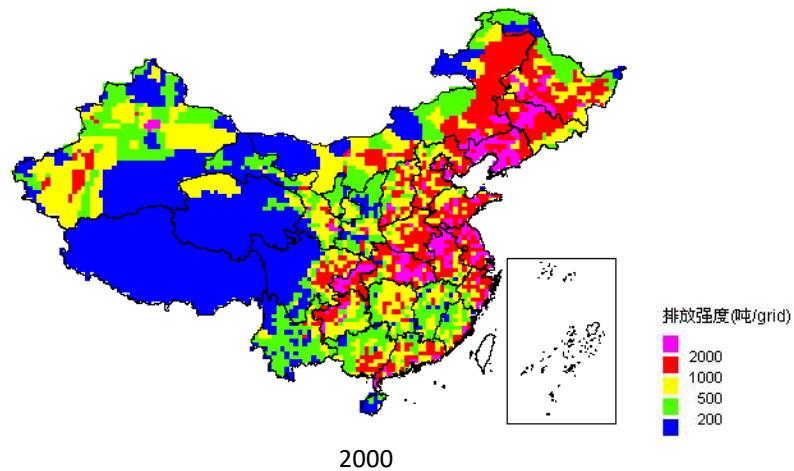
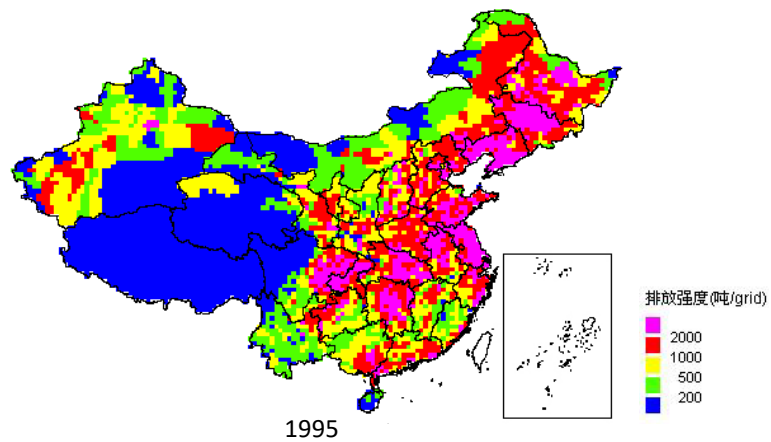
2005



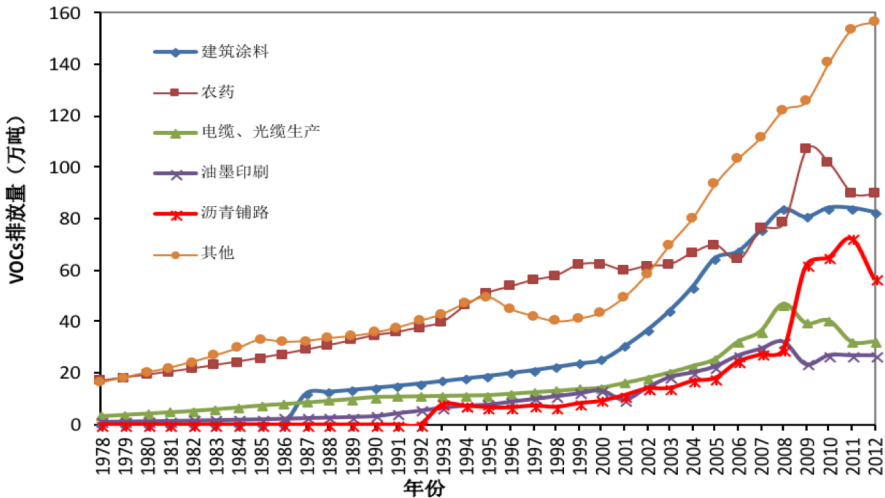
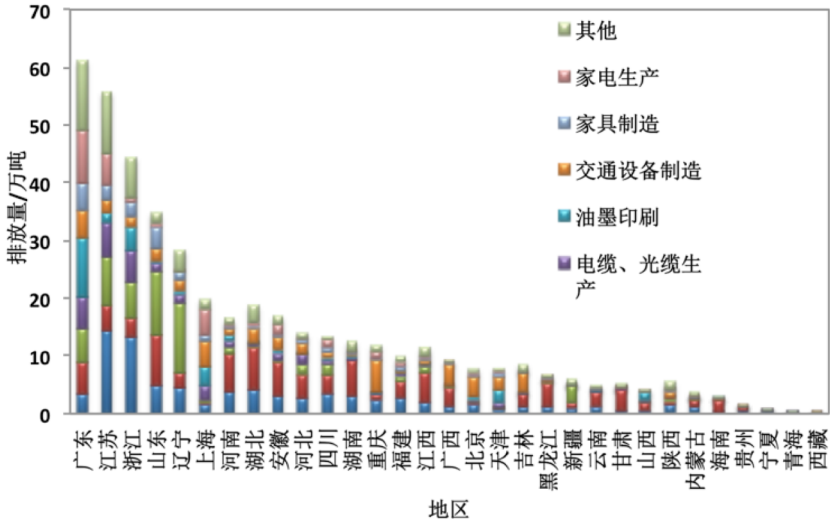
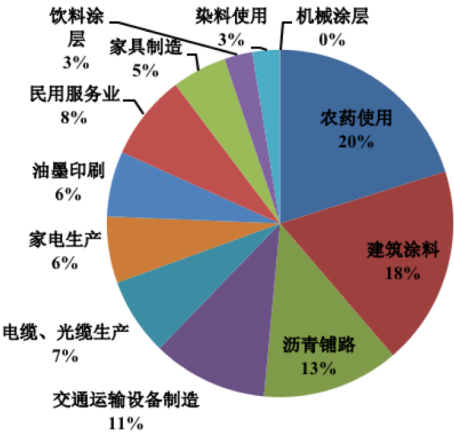
2012

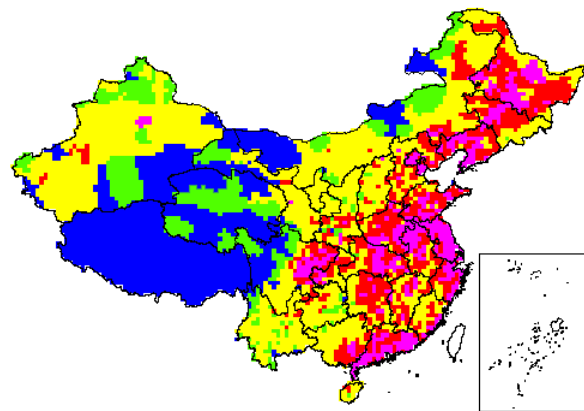
化石燃料燃烧源VOCs排放时空分布



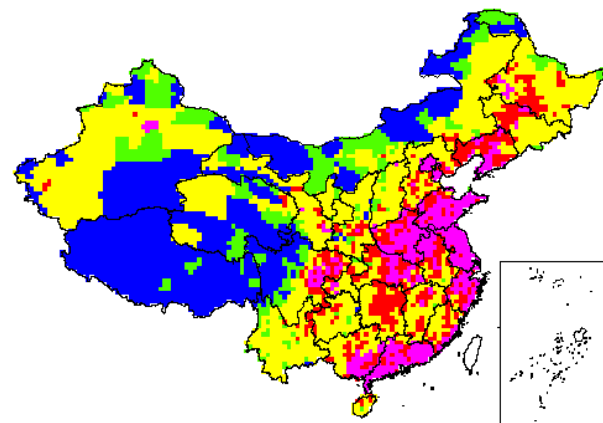


溶剂使用源VOCs排放时空分布

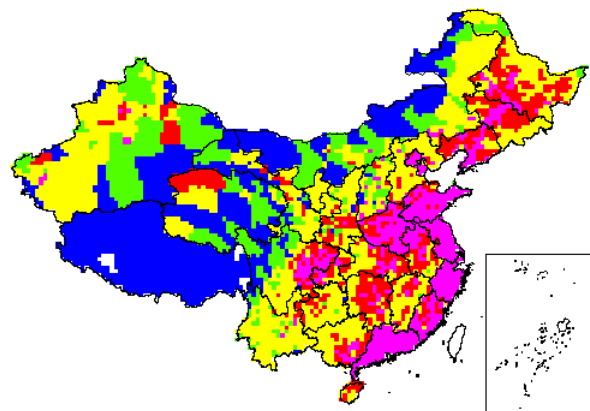




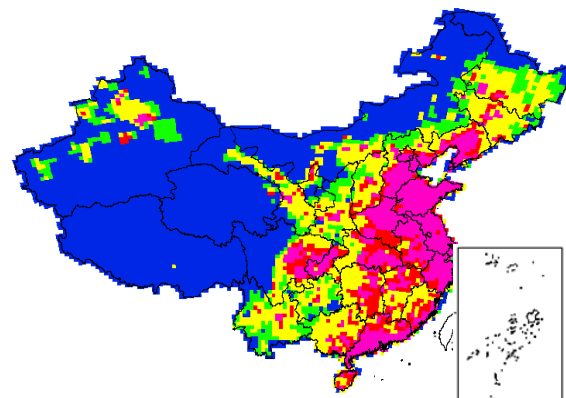
1995



2000



2005



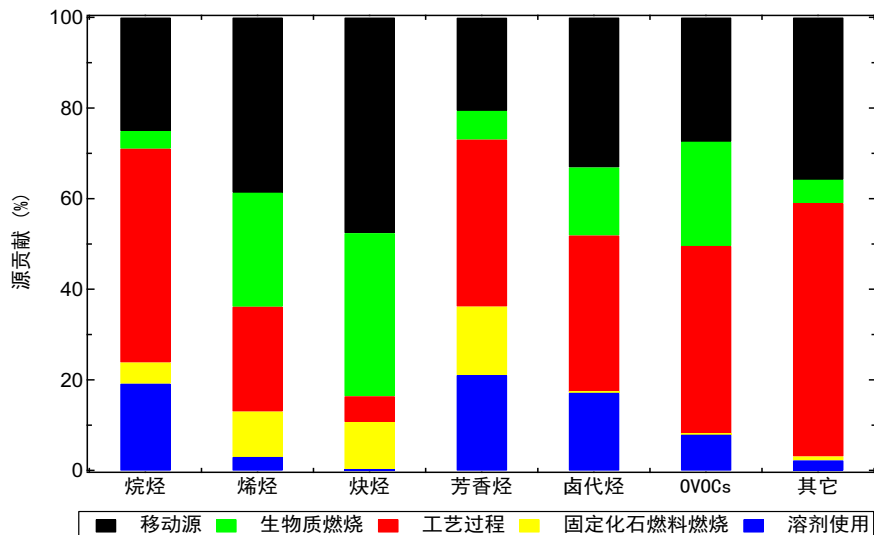
2012

不同VOCs组分的排放量及来源

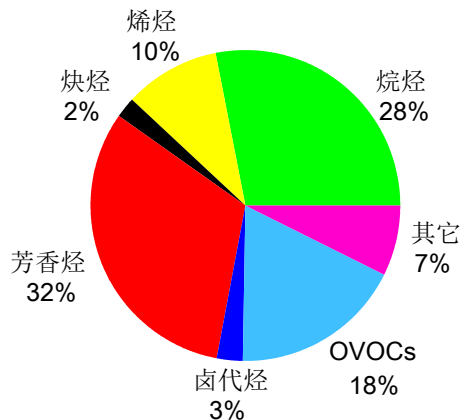
不同化学组分的排放量

✓ 芳香烃：9.5 Tg, 32%

✓ 烷烃：8.4 Tg, 28%



我国人为源VOCs不同化学组分的来源



2013年我国人为源VOCs化学组成

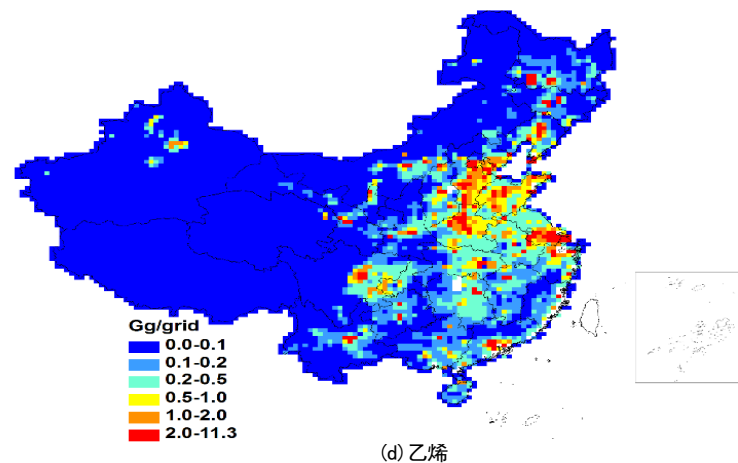
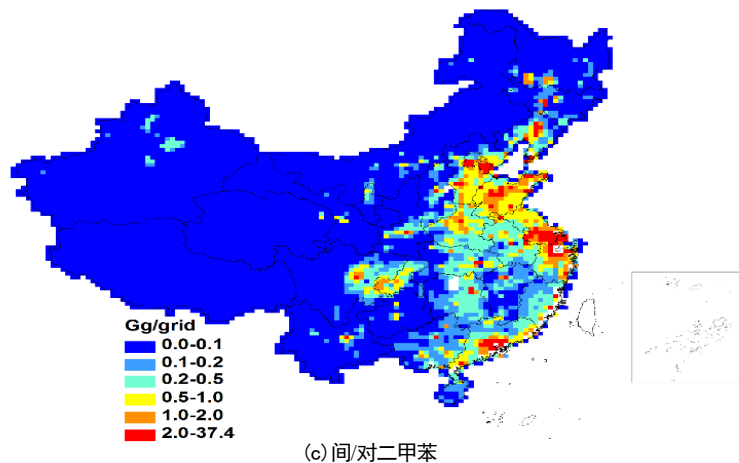
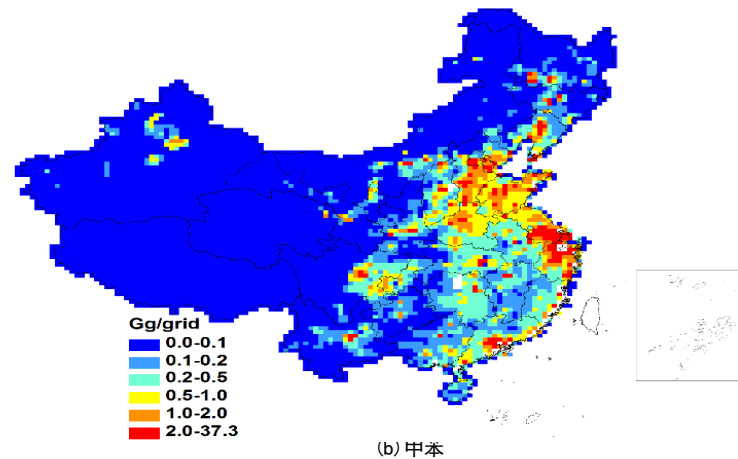
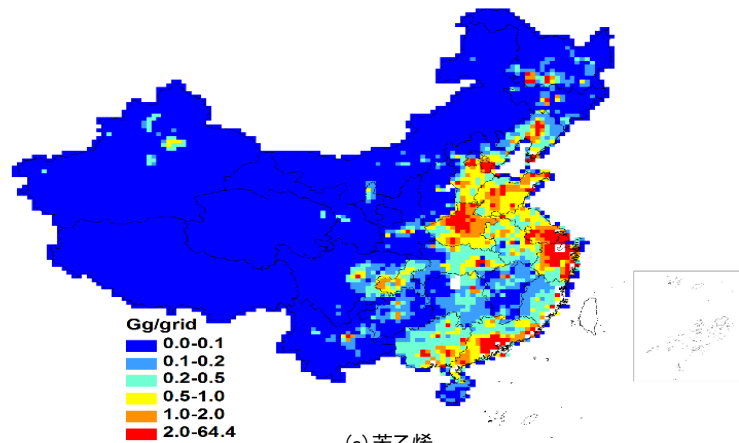
不同化学组分的来源

✓ 移动源：21%-48%

✓ 工艺过程：23%-47%

✓ 生物质燃烧：炔烃、烯烃、OVOCs

典型VOCs物种的空间分布

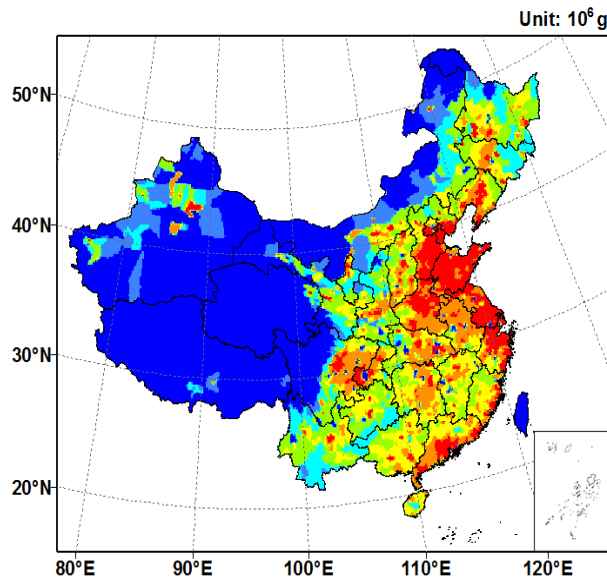


典型人为源VOCs物种的空间分布(36km×36km)

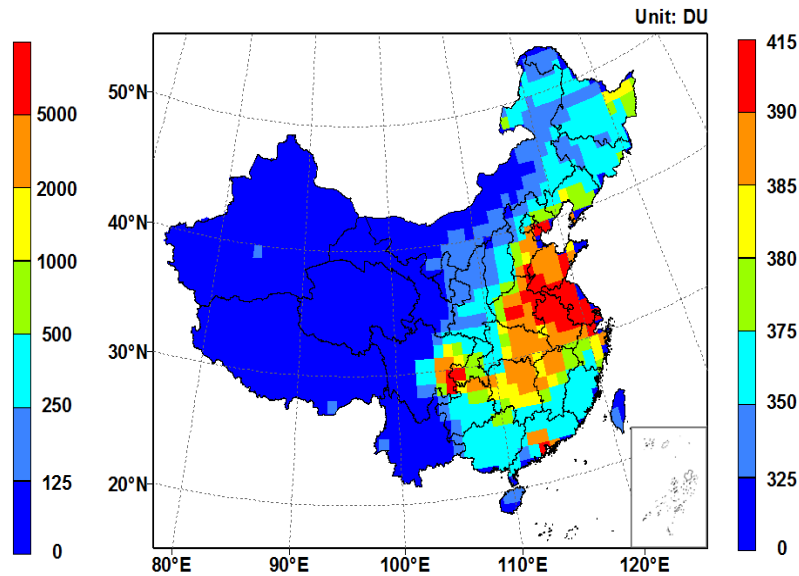
臭氧生成潜势的空间分布

□ 东高西低

□ 高值区：京津冀及周边、长三角、珠三角、川渝等



(a) OFP

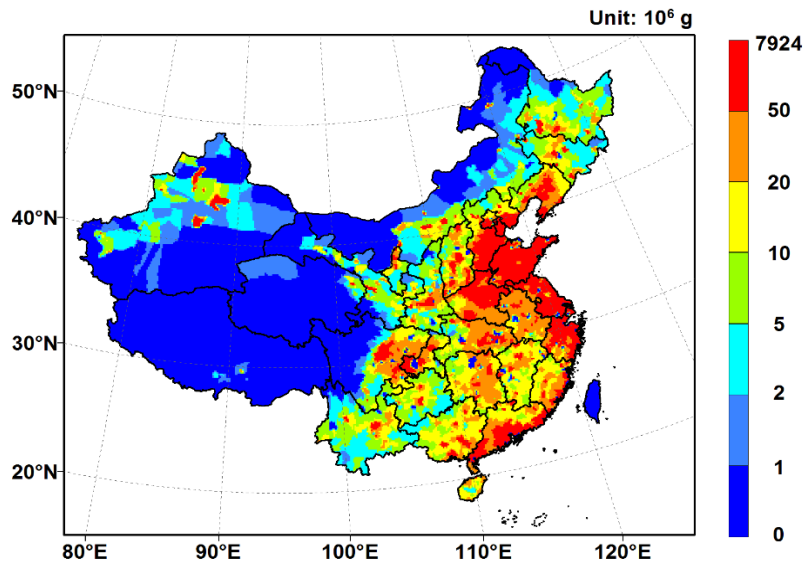


(b) 对流层 O_3 柱总量

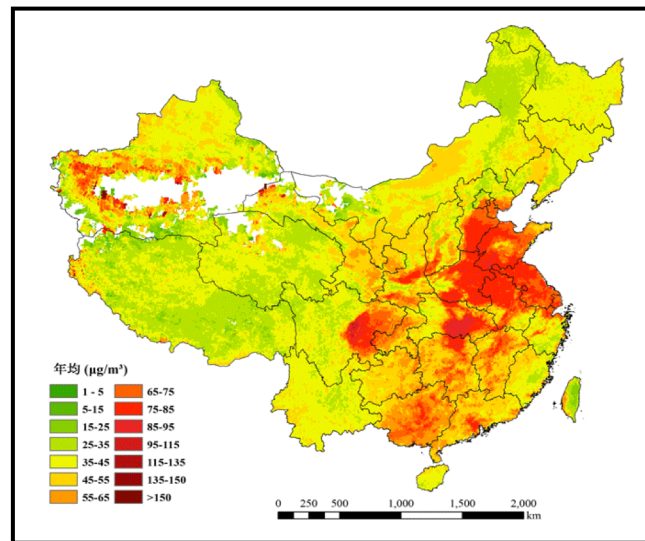
中国臭氧生成潜势($12\text{km} \times 12\text{km}$)(a)和OMI对流层臭氧柱总量空间分布($1^\circ \times 1^\circ$)(b)

SOA生成潜势的空间分布

- 东高西低
- 高值区：京津冀及周边、长三角、珠三角、川渝、长株潭等



(a) SOAP



(b) $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度

中国SOA生成潜势($12\text{km} \times 12\text{km}$)(a)和 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度空间分布($10\text{km} \times 10\text{km}$)(b)

基于OFP的人为源VOCs控制建议

□ 关键控制物种

序号	全国	京津冀及周边	长三角	珠三角	川渝
1	间/对二甲苯	间/对二甲苯	间/对二甲苯	间/对二甲苯	乙烯
2	乙烯	乙烯	甲苯	甲苯	间/对二甲苯
3	甲醛	丙烯	乙烯	苯乙烯	甲醛
4	甲苯	甲醛	丙烯	乙烯	丙烯
5	丙烯	甲苯	甲醛	邻二甲苯	甲苯

□ 关键控制源

序号	全国	京津冀及周边	长三角	珠三角	川渝
1	小客车	小客车	小客车	喷涂	小客车
2	居民秸秆燃烧	橡胶品制造	合成纤维制造	小客车	居民秸秆燃烧
3	炼焦	居民秸秆燃烧	建筑喷涂	摩托车	薪柴燃烧
4	摩托车	炼焦	漆包线喷涂	居民LPG燃烧	交通设备制造
5	橡胶品制造	化学原料制造	化学原料制造	油墨涂料制造	喷涂

基于SOAP的人为源VOCs控制建议

□ 关键控制物种

序号	全国	京津冀及周边	长三角	珠三角	川渝
1	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯
2	正十二烷	正十二烷	正十二烷	正十二烷	正十二烷
3	间/对二甲苯	间/对二甲苯	间/对二甲苯	间/对二甲苯	间/对二甲苯
4	苯乙烯	苯	苯乙烯	苯乙烯	正十一烷
5	正癸烷	苯乙烯	乙苯	正癸烷	邻二甲苯

□ 关键控制源

序号	全国	京津冀及周边	长三角	珠三角	川渝
1	小客车	小客车	合成纤维制造	建筑喷涂	小客车
2	化学纤维制造	炼焦	小客车	居民LPG燃烧	建筑喷涂
3	炼焦	橡胶品制造	沥青铺路	摩托车	水泥制造
4	沥青铺路	沥青铺路	建筑喷涂	沥青铺路	炼焦
5	建筑喷涂	涂装	居民LPG燃烧	小客车	交通设备制造

谢谢!

敬请批评与指正!