

南京市化工行业非甲烷挥发性有机物排放清单研究

毛攀, 吴秀才, 赵瑜

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘要:为详细评估城市尺度化工行业非甲烷挥发性有机物(NMVOC)的排放特征,本研究采用排放因子法建立了基于详细企业调查信息的南京市化工行业 NMVOC 排放清单,利用臭氧生成潜势(Ozone formation potential, OFP)分析挥发性有机物(volatile organic compounds, VOC)排放的大气氧化活性,使用蒙特卡洛方法计算排放清单的不确定性。同时,将本研究结果与基于公开发表统计资料的排放计算结果进行了对比分析。研究结果表明,2011年南京市化工行业 NMVOC 排放量约为 11.2 万 t,其中石油炼制贡献了化工行业总量的 51.5%,基础化工原料、合成化工、精细化工、炼焦、其他化工贡献依次为 13.3%、12.0%、11.4%、8.0%、3.8%。烯烃是 OFP 值最大的一类组分,对 OFP 贡献超过 58%。2011年南京市化工行业 NMVOC 排放的不确定性用 95%置信区间表示为(-74%, +267%)。研究发现,基于统计资料的方法遗漏了基础化学原料、合成化工中的部分排放源,导致对化工行业 NMVOC 排放存在约 18.8%的低估。根据人口分布 NMVOC 排放进行空间分配,得到的结果未能较好反映重点排放源地理位置的影响。上述对比证实,在城市尺度进行详细排放源调查对改善排放清单具有重要作用。

关键词:排放清单;挥发性有机物;化工行业;企业调查信息;南京市

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:2095-2783(2015)12-1424-07

Study on emission inventory of non-methane volatile organic compounds for chemical industry in Nanjing

Mao Pan, Wu Xiucui, Zhao Yu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: To deeply analyze the emission characteristics of non-methane volatile organic compounds (NMVOC) from chemical industry in typical city, an emission inventory of chemical industry NMVOC in Nanjing was developed using the emission factor method, based on detailed enterprise information from plant-by-plant onsite survey. The ozone formation potentials (OFPs) were calculated to assess the roles of NMVOC emissions in atmospheric oxidation. The uncertainty of this emission inventory was evaluated by using the Monte Carlo method. The plant-based emission inventory was compared with that based on energy and industrial statistics. The NMVOC emissions were estimated at 112 000 metric tons for chemical industry in Nanjing at 2011. Oil refinery, basic chemical material manufacturing, synthetic chemical industry, fine chemical industry, coke making and other chemical industry contributed 51.5%, 13.3%, 12.0%, 11.4%, 8.0%, and 3.8%, respectively. The alkenes contributed more than 58% to the total OFP. The uncertainty of this emission inventory was estimate to be (-74%, +267%), in a form of 95% confidence interval. It was found that the VOC emissions based on statistics were underestimated by 18.8% because of the omission of some emission sources in basic chemical material manufacturing and synthetic chemical industry. Besides, the spatial allocation of emissions according to population density failed to capture the emissions from the key emission sources. The comparisons between the two inventories demonstrated the importance of conducting detailed survey on improvement of emission inventory at city scale.

Key words: emission inventory; volatile organic compounds; chemical industry; enterprise information from onsite survey; Nanjing

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOC)对大气环境和人体健康具有重要的影响。VOC在光照下能与氮氧化物发生光化学反应,形成光化学烟雾。研究表明,VOC是中国部分城市光化学烟雾形成的决定性前体物^[1-2]。VOC与二次有机气溶胶的生成也有着密切的关联^[3-4]。部分毒性VOC物种还能引发人体呼吸、血液、神经系统病变,危害人体健康^[5-7]。

因此,建立准确的VOC排放清单以增进对VOC排放特征的了解,以及为空气质量模拟、环境政策的制定提供数据支持十分必要。已有许多研究者对中国的VOC排放进行了研究:Klimont等^[8]首次建立了我国省级水平的排放清单,其后其他研究者^[9-14]基于与其相似的方法框架,分别对我国VOC的排放情况进行了研究,在活动水平数据的可靠性、排放因子的本地化,以及排放源分类的细致程度方

收稿日期:2015-04-20

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20120091120019)

作者简介:毛攀(1989—),男,硕士研究生,主要研究方向为挥发性有机物排放

通信联系人:赵瑜,教授,主要研究方向为人为源大气污染物排放特征,yuzhao@nju.edu.cn

面都有所提高。亦有研究者对珠江三角洲^[15-16]、长江三角洲^[17-19]等经济活跃、污染较为严重的地区的 VOC 排放清单进行了研究。在这些研究中,研究者获取了部分排放源详细的本地化信息,以提高排放估算和空间分配的准确性。

但目前的 VOC 清单研究仍面临着一些问题:1) 不确定度较大,受限于可获得活动水平信息的全面性与准确性,以及排放因子的本地化不完全,相对于 SO₂、NO_x、PM 等常规污染物,VOC 排放清单的不确定性仍较高;2) 上述的清单以国家、地区的 VOC 排放为研究对象,使用的活动水平数据和排放因子大多来自统计年鉴或文献调研,往往代表较大区域的平均水平,在反映局地的排放特征上有所欠缺;3) 由于缺乏大多数排放源的地理位置信息,目前国家/省级 VOC 排放清单通常根据人口或 GDP 等指标对排放进行空间分配,然而,随着对经济发达、人口密集地区的大气污染控制日趋严格,这些指标与排放源(特别是排放量大的源)的空间分布的相关性逐渐削弱^[20-21]。以上这些问题对 VOC 排放清单的进一步完善与应用造成了阻碍。与国家或地区清单相比,以城市为研究尺度,获取详细的本地化信息建立的“城市清单”,在反映城市局地的排放特征上的优势开始显现^[22-23],能更好地满足城市进行空气质量管理与污染物排放控制的需求。

南京市地处长江下游,是长三角仅次于上海的第二大城市,其化工行业的产值占到工业总产值的 40% 以上。而化工行业产品繁多、排放环节复杂,是 VOC 清单估算中不确定性较大的部门^[17-18]。因此本研究选择南京市化工行业为研究对象,探究基于详细的企业调查信息建立化工行业非甲烷挥发性有机物(non-methane volatile organic compounds, NMVOC)排放清单的方法,并将结果与按国家/省级清单中采用的基于统计资料的方法建立的清单进行对比。

1 方法与数据

本研究使用排放因子法来估算 NMVOC 的排放。因为同一排放源可能存在多个排放过程,因此考虑对 NMVOC 排放进行分过程计算,如式(1)所示:

$$EVOC_i = \sum_j AL_{i,j} \times EF_{i,j} \times (1 - f_{i,j}) \quad (1)$$

式中:EVOC_i 表示排放源 *i* 的 NMVOC 排放总量;AL_{*i,j*} 为排放源 *i* 的排放过程 *j* 的活动水平;EF_{*i,j*} 为排放源 *i* 的排放过程 *j* 的排放因子;*f_{i,j}* 表示排放源 *i* 排放过程 *j* 污控措施的 NMVOC 去除效率(未采取污控措施的情况则认为 *f*=0)。

本研究将化工行业分为 6 类子行业,即石油炼制、基础化学原料、合成化工、精细化工、炼焦、其他化工,并根据产品、工艺细分为 40 个排放单元,详见表 1。

1.1 活动水平数据

本研究的活动水平主要来自于通过对南京市化工企业进行实地调研及发放调查表得到的详细调查信息,包含了 231 家化工企业原辅料使用量、产品产出量、污控措施和工厂详细的地理位置,信息相对真实可靠。

国家/省级尺度的排放清单采用的活动水平数据通常来自各类统计年鉴或统计网站,与之相比,本文获取的化工企业调查信息具有以下特点:1) 活动水平精细到各个企业,而统计数据最细只能分到市级或县级;2) 调查信息提供的信息更加丰富,不但包含原辅料的用量、产品产出量,还能提供一定的工艺和污染控制信息,而统计数据一般只提供产品产量信息;3) 调查信息包含了丁辛醇、环氧乙烷、环氧丙烷等特定化工产品的生产信息,上述信息没有纳入省、市级统计年鉴的统计范畴。

值得一提的是,本文将调查信息中各企业活动水平按不同的类别分别求和,得到南京市各类化工过程排放源的活动水平,并与统计年鉴^[24]的数据对比。结果表明:一部分排放源通过上述两种途径获取的活动水平符合很好(差距小于 5%),如石油炼制的活动水平两者相差不到 1%;另一部分排放源(例如苯生产),调查信息比统计年鉴高(差异超过 10%),本文认为是由于调查信息包含了更详细的信息所致。还有部分排放源如涂料、合成橡胶等,产量调查信息比统计年鉴低(差异超过 10%)。本文认为调查信息在这些源上的覆盖可能不够全面,因此将统计年鉴中高于调查信息的活动水平按面源处理,再整合到城市清单编制中。

1.2 排放因子的确定

化工行业 NMVOC 的排放较为复杂,或为低沸点生产原料在存储和使用过程中的挥发散逸产物,如精细化工、合成化工等行业,或为工艺反应过程的副产物,如炼焦业。该类源大多属于无组织排放面源,排放点较为分散,现场测试难度大,目前国内少有相关排放因子的现场测试。因此本研究主要参考了美国环保局 AP42 排放因子库^[25]、欧盟环保署 CORINAIR 排放因子库^[26]及国内外文献^[19, 27-31],并按以下原则选取排放因子:1) 优先采用国内测试或行业调研、经验数据;2) 缺乏国内有效数据时,采用 AP42、CORINAIR 等提供的排放因子中的最大值。排放因子调研及选取的情况如表 1 所示。

1.3 VOC 组分分解和臭氧生成潜势计算

VOC 是一个非常复杂的族群,涵盖了数百种组分。这些组分在大气中反应活性不一。因此有必要对总排放量进行组分分解以得到组分分的 VOC 排放量,计算方法如式(2)所示:

$$EVOC_{i,k} = EVOC_i \times X_{i,k} \quad (2)$$

表 1 排放因子数据及来源

排放单元	本研究取值/ (g · kg ⁻¹)	文献参考值/ (g · kg ⁻¹)
石油炼制		
生产	2.42	1.66~1.96 ^[27] , 2.42 ^[28]
原油储存	0.123	0.02 ^[27] , 0.123 ^[29]
汽油储存	0.156	0.03 ^[27] , 0.156 ^[29]
原油卸载	0.035	0.03~0.05 ^[27]
汽油装载	0.5	0.22~1.15 ^[27]
基础化学原料		
苯	0.25	0.25 ^[30]
苯胺	0.1	0.1 ^[31]
苯酐	21	1.1~6.3 ^[25] , 1.3~6 ^[26] , 21 ^[30]
苯乙烯	2.1	1 ^[26] , 2.1 ^[30]
丙烯	0.6	0.6 ^[26]
丙烯酸	0.45	0.45 ^[30]
丁辛醇	13	13 ^[30]
合成氨	4.72	4.72 ^[25]
环氧丙烷	21	1.03 ^[25] , 21 ^[30]
环氧乙烷	4	0.98 ^[25] , 2 ^[26] , 4 ^[30]
甲醛	3.4	1.5~7 ^[26] , 3.4 ^[30] , 5.95 ^[31]
烷基苯	0.37	0.1 ^[26] , 0.25~0.495 ^[30]
乙二醇	5.15	5.15 ^[25] , 0.515 ^[29]
乙烯	0.6	0.6 ^[26]
合成化工		
丙纶	37.1	37.1 ^[27]
涤纶	0.6	0.6 ^[25]
腈纶	40	2.75~40 ^[25]
尼纶	3.93	2.13~3.93 ^[25]
粘胶纤维	14.5	14.5 ^[27]
聚苯乙烯	3.34	0.21~3.34 ^[26] , 0.12 ^[30]
聚丙烯	8	0.35 ^[25] , 4 ^[26] , 8 ^[30]
聚醚	25	25 ^[25]
低密度聚乙烯	10	0.33 ^[25] , 2.4 ^[26] , 10 ^[30]
高密度聚乙烯	6	0.33 ^[25] , 2.3 ^[26] , 6 ^[30]
合成橡胶	9	5.8~8.6 ^[25] , 0.27~9 ^[26]
精细化工		
涂料	15	15 ^[25] , 11 ^[26]
胶粘剂	30	30 ^[26]
染料	81.4	81.4 ^[29]
油墨	60	60 ^[25]
炼焦		
机械炼焦	2	0.025~2 ^[25]
土法炼焦	5	5 ^[27]
其他化工		
化学原料药	430	300 ^[26] , 430 ^[27]
农药生产	20	20 ^[19]
塑料制品	2.2	2.2 ^[30]
橡胶制品	8	8 ^[26]

式中:EVOC_{*i,k*}表示排放源*i*组分*k*的排放量;EVO-C_{*i*}表示排放源*i*的 VOC 排放量;X_{*i,k*}表示排放源*i*中组分*k*的分数,取自该排放源的源成分谱测试数据。

Li 等^[32]综合了国内外最新测试的源成分谱数据,并对不同来源的源谱进行了整合以降低不确定性。本研究使用的源谱数据主要参考其结果。一部

分排放源 Li 等^[32]的研究没有包含,且国内亦无测试结果发表,则直接使用 SPECIATE 数据库^[33]的源谱数据。

VOC 排放的臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP)能够用来评估 VOC 排放在大 气中参与反应生成臭氧的潜力,并为 VOC 控制措施的制定提供一定的指导意见^[34]。各组分 VOC 排放的臭氧生成潜势由该组分的排放量乘以相应的最大增量反应 (maximum incremental reactivity, MIR) 因子^[35]得到,如式(3)所示:

OFP_{*i,k*} = EVOC_{*i,k*} × MIR_{*k*}。(3)

式中:OFP_{*i,k*}表示排放源*i*排放的组分*k*的臭氧生成潜势;EVOC_{*i*}表示排放源*i*的 VOC 组分*k*的排放量;MIR_{*k*}表示组分*k*的 MIR 值(单位质量的 VOC 组分可生成 O₃ 的质量)。

2 结果与讨论

2.1 NMVOC 排放行业分布

南京市化工行业各子行业 NMVOC 排放量在表 2 中列出。2011 年南京市化工行业 VOC 总排放总量约为 11.2 万 t。其中石油炼制贡献了化工行业总量的 51.5%,基础化工原料、合成化工、精细化工、炼焦、其他化工依次为 13.3%、12.0%、11.4%、8.0%、3.8%。

石油炼制对南京市化工行业的排放贡献极大,主要原因是炼油行业活动水平很高,江苏省 78%的原油加工集中在南京市^[24, 36]。石油炼制又分为生产、存储和装卸过程的排放,其中生产过程 VOC 排放占了石油炼制排放的 91.4%。基础化工原料包含的排放单元种类较多,其中丁辛醇、环氧乙烷、环氧丙烷、乙烯贡献了该子行业的 67.8%的排放,而其他产品对应的排放较为低微。合成化工中聚醚树脂和聚乙烯两种合成树脂的排放比较突出,占到了该类子行业的 70.9%。

2.2 NMVOC 排放空间分布

各化工企业的排放根据其经纬度坐标分配到相应网格内。根据统计年鉴补充的活动水平估算的排放(见 1.1 节)被视作面源(这部分的排放量约占总量的 17.7%),根据南京市 3 km×3 km 精度的人口分布数据进行空间分配。最终结果如图 1(a)所示。

各网格的排放强度相差悬殊,排放强度最高的网格位于栖霞区及栖霞区与六合区的交界处(长江沿岸),排放强度比大部分地区高 1~2 个数量级。本研究估算的结果显示,南京市化工行业 NMVOC 排放集中于少数重点排放企业;排放量位居前三的企业贡献了南京市化工行业 NMVOC 排放的 69.8%,位居前十的企业贡献为 79.1%。重点排放企业的位置在图 1(a)中用黑点表示,可见排放强度最高的网格主要受到重点排放企业分布的影响。

表 2 两种不同方法计算的南京市 2011 年化工行业 NMVOC 排放量

排放单元	城市清单方法		区域清单方法	
	排放量/t	贡献分数	排放量/t	贡献分数
石油炼制	57 716	51.5%	63 636	65.7%
生产	52 775	47.1%		
存储	3 059	2.7%		
装卸	1 882	1.7%		
基础化学原料	14 881	13.3%	2 153	2.2%
苯	238	0.2%	167	0.2%
苯胺	1	0.0%		
苯酐	969	0.9%		
苯乙烯	254	0.2%		
丙烯	229	0.2%		
丙烯酸	72	0.1%		
丁辛醇	4 658	4.2%		
合成氨	1 062	0.9%	1 062	1.1%
环氧丙烷	2 452	2.2%		
环氧乙烷	1 278	1.1%		
甲醛	83	0.1%		
烷基苯	690	0.6%		
乙二醇	1 192	1.1%		
乙烯	1 702	1.5%	923	1.0%
合成化工	13 436	12.0%	5 397	5.6%
丙纶	31	0.0%	50	0.1%
涤纶	47	0.0%	77	0.1%
腈纶	4	0.0%	6	0.0%
尼纶	12	0.0%	20	0.0%
粘胶纤维	875	0.8%	111	0.1%
聚苯乙烯	580	0.5%	261	0.3%
聚丙烯	400	0.4%	1 342	1.4%
聚醚	5 265	4.7%		0.0%
聚乙烯	4 263	3.8%	1 570	1.6%
合成橡胶	1 959	1.7%	1 959	2.0%
精细化工	12 734	11.4%	12 277	12.7%
涂料	4 678	4.2%	4 345	4.5%
胶粘剂	54	0.0%		
染料	7 427	6.6%	7 427	7.7%
油墨	574	0.5%	505	0.5%
炼焦	9 007	8.0%	9 525	9.8%
机械炼焦	4 606	4.1%	4 261	4.4%
土法炼焦	4 401	3.9%	5 264	5.4%
其他化工	4 228	3.8%	3 853	4.0%
化学原料药	591	0.5%	418	0.4%
农药生产	2 437	2.2%	2 233	2.3%
塑料制品	297	0.3%	297	0.3%
橡胶制品	903	0.8%	904	0.9%
总计	112 002		96 841	

2.3 NMVOC 排放组分分解与臭氧生成潜势

用 1.3 节描述的方法计算得到了 139 种 VOC 组分的排放量及每种组分的 OFP 值。OFP 值最高的 15 种组分贡献了化工行业 VOC 排放总量的 62.4%、OFP 总和的 91.0%。由图 2 可见,这 15 种组分按 OFP 的排序和其排放量相比有明显差异,因此在制定 VOC 控制措施时不能只考虑 VOC 排放量,同时也应对排放的反应活性进行评估,才能取得

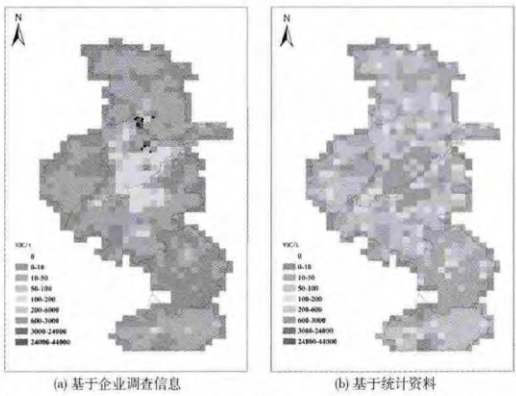


图 1 2011 年南京市化工行业 VOC 排放空间分布

较好的投入——环境效益。这 15 种组分中有 8 种属于烷烃,且排放量较为可观。这是由于烷烃主要来自于石油炼制过程的排放,而南京市石油炼制排放量较高。但烷烃 MIR 值较低,因此其 OFP 值排位不如排放量比其低的烯烃。烯烃对 OFP 的贡献最为显著,其中乙烯 OFP 值为 6.9 万 t(33.0%)。烯烃来自除炼焦、其他化工之外的 4 类化工子行业的排放,且这 4 类子行业贡献相对平均。甲苯是 OFP 值第二高的组分,其 OFP 值为 3.0 万 t(14.6%)。甲苯最主要来源是精细化工的排放,居于 11 位的 2-丁酮也同样如此。

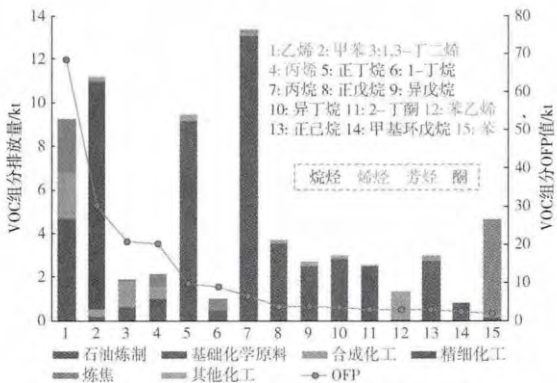


图 2 对总 OFP 的贡献最大的 15 种 VOC 组分排放量和 OFP 值

2.4 不确定性分析

在本研究中分别假设排放源的活动水平和排放因子服从正态分布和对数正态分布,定义从文献直接获取的数值为平均值,并根据数据来源的可靠性与数据质量,参考经验数值^[9, 37]决定其相对标准偏差,由此可得到输入数据(指活动水平和排放因子)的概率密度函数。通过蒙特卡洛数值模拟法将输入数据的不确定性传递到清单计算结果,以获得江苏省人为源 VOC 排放清单的不确定性。其基本原理为:在输入值的个体概率密度函数上选择随机值,计算相应的输出值;通过多次重复计算(本研究中为 10 000 次)得到输出值的概率分布^[37]。如图 3 所示,南京市 2011 年化工行业 NMVOC 排放清单的不确定性(以排放估算值为中心的 95%置信区间)约为

(-74%, +267%)。作为对比, Huang 等^[17]利用误差分析法估算的长三角地区 2007 年化工行业 VOC 排放的不确定度为(-152%, +152%), 转化为以排放估算值为中心的 95% 置信区间为(-60%, +152%)。根据魏巍等^[37]的研究, 基于同样的输入信息及其不确定度评判水平, 利用误差分析法评估清单不确定性的结果显著低于蒙特卡洛方法, 符合本研究与 Huang 等^[17]的不确定性分析的结果。此外, Huang 等^[17]根据专家判断法对不同排放源的活动水平和排放因子设定的不确定性范围从 2% 到 100%, 而本研究参考 Streets 等^[9]、魏巍等^[37]设定的不确定性范围为 10%~500%, 这可能是本研究与其不确定性评估结果差异较大的另一原因。

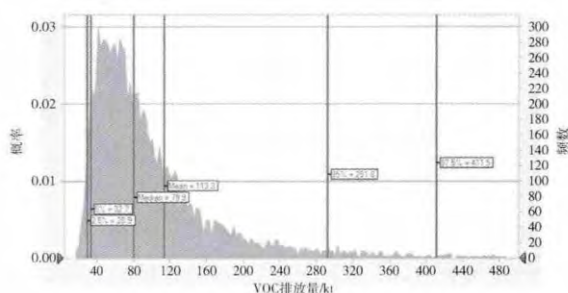


图3 2011年南京市化工行业 VOC 排放概率分布
(蒙特卡洛模拟 10 000 次结果)

研究还利用蒙特卡洛法计算过程所产生的 10 000 次模拟值, 通过计算输出结果与各输入变量的 Spearman 秩相关系数来分析输出结果对输入变量的敏感程度。结果显示, 对清单不确定性贡献最大的变量是炼油生产过程的排放因子(76.3%), 其次为染料、聚酯、涂料和丁辛醇生产过程的排放因子, 贡献分别为 4.6%、2.6%、2.0% 和 1.6%。排放因子是排放清单不确定性的主要来源, 而它们对不确定性贡献大小的差异更多源于对应排放源活动水平大小的差异。实际上, 由于排放过程复杂、测试数据较为有限, 化工行业 VOC 排放因子的不确定性普遍较高。

化工行业的 VOC 排放往往涉及多个生产工序, 以及有机液体的储存、装卸过程。因不同工序采用的工艺技术、控制措施都可能不同, 生产同一产品的不同企业的排放可能存在较大差异。由于通过公开的统计资料无法取得充分的信息来区分这些差异, 只能采用同一排放因子来表征一类企业的排放, 这样会给排放估算带来较大的不确定性。受限于调查信息的详细程度, 本研究仅对石油炼制的排放进行了分过程的计算。如果获取各行业更为详细的信息(分工序的活动水平、工艺技术、污控措施等)并进行更细致的计算, 应能有效地降低化工行业 VOC 排放估算的不确定性。这样的估算方法如果要应用于所有的化工企业, 无疑在活动水平数据获取、VOC 排放量计算上都会有相当大的工作量; 但在部分排放水平和空间分布被少数大型排放源主导

的城市(如南京), 如果能提高对这些重点企业的调查细致程度, 仍然能够期望有效改善排放估算的过程, 提高排放清单的准确性。

2.5 两种方法建立清单的对比

由于以往关于长三角地区排放清单的研究很少对城市特定行业的排放进行报道, 本研究的结果难以和其他文献结果进行直接对比。因此, 除基于企业调查信息的排放清单外, 本研究还基于公开发表的统计资料^[24, 36, 38]对 2011 年南京市化工行业 NMVOC 的排放量进行了计算, 排放因子除石油炼制采用 2.92 g/kg^[28]外, 其他和表 1 一致。结果如表 2 所示, 该方法估算的 NMVOC 排放量约为 9.7 万 t, 比基于企业调查信息方法建立的清单结果低 1.5 万 t。两者主要的差异体现在基础化学原料和合成化工这两个子行业, 基于统计资料的清单比基于企业信息的清单分别低了 1.3 和 0.8 万 t。对比这两个子行业各排放单元可以发现, 基于统计资料的排放清单忽略了大量在基于企业调查的清单中包含的排放源。这些排放源的活动水平各类统计年鉴没有包含, 通过其他公开的统计资料也很难获取。在本研究中, 这部分被忽略的源的 NMVOC 排放量占到了南京市化工企业排放总量的 18.8% (基于企业调查)。需要指出的是, 本研究中基于统计资料建立的清单所包含的化工行业的各类排放源的全面程度与此前的国家/省级尺度 VOC 排放清单相当, 甚至更加齐全, 因此, 有理由认为这些清单对化工源 VOC 的估算可能存在较为可观的低估。

本文将基于统计资料计算的 2011 年南京市化工行业的排放量按 3 km×3 km 精度的南京市人口密度分布数据进行空间分配, 结果见图 1(b)。与图 1(a)相比, 基于统计资料的 NMVOC 排放清单的空间分布变化较为平缓, 很少出现某一两个网格内的排放量远远高于周围网格的情况。特别是, 在重点排放企业所在的网格(图 1(a)黑点处), 该空间分配结果没有反映出这些企业排放的影响。可见, 对于化工行业的排放, 按照目前国家/省级尺度排放清单中通常采用的使用代用指数(人口或 GDP 等)对排放进行空间分配的方法, 其结果与排放源的分布可能存在较大的偏差。这一结果表明, 在以南京为代表的工业城市, 主导污染物排放水平与空间分布的大型工业源通常分布在密集工业园区, 而人口分布更加集中在第三产业较为发达的市区, 两者空间分布的相关性较弱。

3 结 论

基于详细的企业调查信息建立了南京市 2011 年化工行业的 NMVOC 排放清单, 并使用蒙特卡洛方法对不确定性进行了分析。2011 年南京市化工行业 NMVOC 排放量约为 11.2 万 t (95% 置信区间: -74%, +267%), 其中石油炼制贡献了总量的

51.5%。排放中 OFP 值最高的 15 种组分贡献了化工行业 NMVOC 排放总量的 62.4%、OFP 总和的 91.0%。这 15 种组分中 8 种属于烷烃,主要来自石油炼制的排放。但对 OFP 贡献最大的是排放量比烷烃小的烯烃(贡献超过总量的 58.0%),其中乙烯 OFP 值为 6.9 万 t,占了 OFP 总量的 36.3%。将 VOC 排放按企业经纬度坐标分配到 3 km×3 km 的网格,排放最高的网格排放强度比其他网格高 1~2 个数量级,主要是由于分布在这些网格中的重点排放企业的影响。

建立了基于统计资料的南京市 2011 年化工行业 NMVOC 排放清单,并与基于企业调查信息的清单结果进行对比,发现前者因统计资料中部分化工过程的活动水平信息缺失而导致对 NMVOC 排放估算有所低估。在基于企业调查信息的清单中,这部分源的 NMVOC 排放量为 2.1 万 t,占城市化工行业排放总量的 18.8%。根据南京市人口分布,对比基于统计资料的排放进行空间分配结果与基于企业调查信息的排放空间分配结果,无法有效反映出重点排放源地理位置对排放空间分布的影响。通过对比,证实在城市尺度建立基于详细企业信息的 VOC 排放清单对排放量估算和空间分布的改善具有重要作用。

受限于调查资料的详细程度,本研究未能获取各企业分工序的活动水平、工艺技术、污控措施并据此对 VOC 排放进行更精确的计算。如果能获取这些详细信息,能进一步提高化工行业 VOC 排放估算的准确性,但同时也会导致工作量较大程度的增加。如何根据排放源特点合理设计和开展现场调研,并由此改进 VOC 排放计算方法、平衡工作量与结果准确性,是今后值得继续研究的方向。

[参考文献] (References)

- [1] Geng F, Tie X, Xu J, et al. Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(29): 6873-6883.
- [2] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, et al. Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6203-6218.
- [3] Bowman F M, Pilinis C, Seinfeld J H. Ozone and aerosol productivity of reactive organics [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(5): 579-589.
- [4] Shao M, Zhang Y, Zeng L, et al. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1): 512-518.
- [5] Huss-Marp J, Eberlein-Koenig B, Darsow U, et al. Short term exposure to volatile organic compounds enhances atop patch test reaction [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2004, 113(2): S56-S57.
- [6] Lee C R, Yoo C I, Lee J H, et al. Hematological changes of children exposed to volatile organic compounds containing low levels of benzene [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 299(1): 237-245.
- [7] Kimata H. Exposure to road traffic enhances allergic skin wheal responses and increases plasma neuropeptides and neurotrophins in patients with eczema/dermatitis syndrome [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004, 207(1): 45-49.
- [8] Klimont Z, Streets D G, Gupta S, et al. Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(8): 1309-1322.
- [9] Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emission in Asia in the year 2000 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D21): article No. 30.
- [10] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2009, 9(14): 5131-5153.
- [11] Wei W, Wang S H, Chatani S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(20): 4976-4988.
- [12] Bo Y, Cai H, Xie S D. Spatial and temporal variation of historical anthropogenic NMVOCs emission inventories in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(23): 7297-7316.
- [13] Ohara T, Akimoto H, Kurokawa J, et al. An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(16): 4419-4444.
- [14] Kurokawa J, Ohara T, Morikawa T, et al. Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(21): 11019-11058.
- [15] Zheng J, Zhang L, Che W, et al. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(32): 5112-5122.
- [16] Lu Q, Zheng J, Ye S, et al. Emission trends and source characteristics of SO₂, NO_x, PM₁₀ and VOCs in the Pearl River Delta region from 2000 to 2009 [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 76(5): 11-20.
- [17] Huang C, Chen C H, Li L, et al. Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(9): 4105-4120.
- [18] Fu X, Wang S, Zhao B, et al. Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 70(2): 39-50.
- [19] 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.
- Xia Sijia, Zhao Qiuyue, Li Bing, et al. Anthropogenic source VOCs emission inventory of Jiangsu province [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(2): 120-126. (in Chinese)
- [20] Zhang Q, Geng G N, Wang S W, et al. Satellite remote sensing of changes in NO_x emissions over China during 1996 – 2010 [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(22): 2857-2864.
- [21] Zhao Y, Zhang J, Nielsen C P. The effects of recent control policies on trends in emissions of anthropogenic atmospheric pollutants and CO_2 in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(2): 487-508.
- [22] Timmermans R M A, van der Gon H A C D, Kuenen J J P, et al. Quantification of the urban air pollution increment and its dependency on the use of down-scaled and bottom-up city emission inventories [J]. Urban Climate, 2013, 6: 44-62.
- [23] Zheng B, Huo H, Zhang Q, et al. High-resolution mapping of vehicle emissions in China in 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(18): 9787-9805.
- [24] 南京市统计局, 国家统计局南京调查队. 南京统计年鉴 2012[M]. 北京: 中国统计出版社, 2012: 100-101. Nanjing Bureau of Statistics. Nanjing Investigation Team of National Bureau of Statistics. Nanjing Statistic Yearbook 2012 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2012: 100-101. (in Chinese)
- [25] US EPA. Emissions factors and AP42, compilation of air pollutant emission factors [EB/OL]. [2015-03-05]. <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42>.
- [26] European Environment Agency. EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook-2013 [EB/OL]. [2015-03-28]. <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>.
- [27] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势[D]. 北京: 清华大学, 2009: 27-32. Wei Wei. Research and Forecast on Chinese Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds [D]. Beijing: Tsinghua University, 2009: 27-32. (in Chinese)
- [28] 陈颖. 我国工业源 VOCs 行业排放特征及未来趋势研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 18-19. Chen Ying. Study on Current and Future Industrial Emissions of Volatile Organic Compounds in China [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011: 18-19. (in Chinese)
- [29] 中华人民共和国环境保护部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南 [EB/OL]. [2014-08-20]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/t20140828_288364.htm. Ministry of Environmental Protection of the P. R. China. Volatile organic compounds emission inventory guidebook [EB/OL]. [2014-08-20]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/t20140828_288364.htm. (in Chinese)
- [30] 范辞冬, 王幸锐, 王玉瑶, 等. 中国人类活动源非甲烷挥发性有机物(NMVOC)排放总量及分布[J]. 四川环境, 2012, 31(1): 82-87. Fan Cidong, Wang Xingrui, Wang Yuyao, et al. Anthropogenic total emissions and distribution of non-methane volatile organic compounds in China [J]. Sichuan Environment, 2012, 31(1): 82-87. (in Chinese)
- [31] 台湾环境保护署. 公私场所固定污染源申报空气污染防制费之挥发性有机物之行业制程排放系数、操作单元(含设备组件)排放系数、控制效率及其他计量规定[R]. 台北: 台湾环境保护署, 2009: 3-18. Taiwan EPA. Air Pollution Control Fee Reporting for Stationary Sources in Public or Private Place; Emission Factors Announcement [R]. Taipei: Environmental Protection Administration of Taiwan, 2009: 3-18. (in Chinese)
- [32] Li M, Zhang Q, Streets D G, et al. Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(11): 5617-5638.
- [33] US EPA. SPECIATE Version 4. 4 [DB/OL]. [2014-02-19]. <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate>.
- [34] Zheng J, Shao M, Che W, et al. Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(22): 8580-8586.
- [35] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44: 881-899.
- [36] 江苏省统计局, 国家统计局江苏调查总队. 江苏省统计年鉴 2012 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2012: 385-386. Jiangsu Bureau of Statistics, Jiangsu Investigation Team of National Bureau of Statistics. Jiangsu Statistic Yearbook 2012 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2012: 385-386. (in Chinese)
- [37] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国人为源 VOC 排放清单不确定性研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 305-312. Wei Wei, Wang Shuxiao, Hao Jiming. Uncertainty analysis of emission inventory for volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. Environmental Science, 2011, 32(2): 305-312. (in Chinese)
- [38] 中国化学工业年鉴编辑委员会. 中国化学工业年鉴 2012[M]. 北京: 中国化工信息中心, 2012: 251-280. Editorial Committee of China Chemical Industry Yearbook. China Chemical Industry Yearbook 2012 [M]. Beijing: China National Chemical Information Center, 2012: 251-280. (in Chinese)