

# Analysis of VOCs Pollution Characteristics and Sources in Karamay High-tech Zone, China

Xiangwei Zhu<sup>1</sup> Yi Han<sup>2</sup> Xian Liu<sup>1</sup> Wei Liu<sup>2</sup> Tingting Chen<sup>2</sup>

1. Karamay Ecological Environment Monitoring Station, Karamay, Xinjiang, 834000, China

2. Karamay Municipal Ecological and Environmental Bureau, Karamay, Xinjiang, 834000, China

## Abstract

In order to study the characteristics of atmospheric VOCs pollution in Karamay High-tech Industrial Development Zone, China this study monitored the VOCs components in the development zone online for one year, and analyzed the concentration level, chemical composition, chemical reactivity and source of VOCs. The results showed that the mean TVOC concentration in the development zone was  $492.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , and the highest proportion of alkane in VOCs was 86.7%, followed by olefin (3.6%), aromatic hydrocarbon (3.3%) and halogenated hydrocarbon (3.1%). Among the top ten species of VOCs component concentration were nine alkanes and one olefin, with the highest concentration of ethane and propane. The EKMA curve diagnosed that the development zone is in the cooperative control zone of VOCs and  $\text{NO}_x$ , and the ozone concentration should be reduced by cooperative emission reduction. According to OFP calculation, the key active species are mainly ethylene, n-butane, isobutane, isopentane, n-pentane, propane, propylene, etc. These species should be given priority to emission reduction and control. Source analysis results of PMF model VOCs show that VOCs emission sources in the four seasons reflect volatile emissions of crude oil, gasoline and diesel, and industrial process emissions. Among them, crude oil, gasoline and diesel volatile emissions accounted for more than 70%, which is the key control source in winter.

## Keywords

VOCs; OFP; PMF; seasonal variation

## 中国克拉玛依高新区 VOCs 污染特征及来源解析

朱向伟<sup>1</sup> 韩毅<sup>2</sup> 刘娴<sup>1</sup> 刘伟<sup>2</sup> 陈婷婷<sup>2</sup>

1. 克拉玛依生态环境监测站, 中国·新疆 克拉玛依 834000

2. 克拉玛依市生态环境局, 中国·新疆 克拉玛依 834000

## 摘要

为研究中国克拉玛依高新技术产业开发区大气VOCs污染特征,本研究对开发区VOCs组分进行为期1年的在线监测,并对VOCs的浓度水平、各化学组成、化学反应活性和来源进行分析。结果表明,开发区TVOC浓度均值为 $492.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,VOCs组分中烷烃占比最高,达86.7%,其次是烯烃(3.6%)、芳香烃(3.3%)、卤代烃(3.1%)。VOCs组分浓度前十物种中有9个烷烃、1个烯烃,其中乙烷、丙烷浓度最高。EKMA曲线诊断出开发区处于VOCs、 $\text{NO}_x$ 协同控制区,应以协同减排来降低臭氧浓度。根据OFP计算可知关键活性物种主要为乙烯、正丁烷、异丁烷、异戊烷、正戊烷、丙烷、丙烯等,这些物种应该优先减排和控制;PMF模型VOCs源解析结果显示:四个季节的VOCs排放源均体现原油、汽柴油挥发排放和工业过程排放。其中原油、汽柴油挥发排放占比达70%以上,是冬季重点控制源。

## 关键词

VOCs; OFP; PMF; 季节变化

## 1 引言

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是指参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物<sup>[1]</sup>。其种类繁多,包括非甲烷烃类(芳香烃、烷烃、烯烃、炔烃等)、含氧有机物(醛类、酮类、醇类、醚类等)、含氯类有机物、含氮类有机物、含硫类有机物等。

【作者简介】朱向伟(1986-),男,中国河南驻马店人,硕士,高级工程师,从事挥发性有机物污染防治研究。

这些有机物可以借助光化学反应产成臭氧、二次有机气溶胶(Secondary organic aerosols, SOA)以及雾霾<sup>[2,3]</sup>,影响大气辐射平衡,从而影响气候,对人体具有致癌性、致畸作用和生殖系统毒性<sup>[4,5]</sup>。

克拉玛依是中华人民共和国成立后勘探开发的第一个大油田,是国家重要的石油石化基地、新疆重点建设的新型工业化城市。“十三五”期间,克拉玛依市实施了大气污染防治行动计划和蓝天保卫战三年行动计划,全市 $\text{SO}_2$ 、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、烟粉尘控制均取得明显进展,但VOCs排放

量仍远大于氮氧化物、二氧化硫、烟粉尘排放量。根据第二次全国污染源普查公报,2017年克拉玛依工业 VOCs 排放量为 3.57 万吨,占新疆工业 VOCs 排放量的 32.9%,居全疆第一位,是第二位的 2 倍。由于石油石化产业特性,VOCs 是克拉玛依最具代表性的大气排放物质。

克拉玛依高新技术产业开发区(以下简称“开发区”)位于克拉玛依主城区东部,2022年6月升级为国家级高新技术产业开发区,是以石油化工为核心,油气技术服务、高端装备制造为支撑的多元新兴产业集群。随着越来越多的企业进驻,开发区 VOCs 排放问题越来越受到环境管理部门的重视,分析开发区 VOCs 的组成及来源有助于深入了解克拉玛依地区臭氧光化学生成机制和影响因素,从而针对性地制定有效的臭氧污染控制措施,这对克拉玛依市大气污染的控制和治理具有重要意义。

## 2 材料与方法

### 2.1 观测地点和时间

观测点位于开发区体育馆旁,坐标为(84.993449° N, 45.579272° W),采样口高度距离地面约 5m,观测时间为 1 年,涵盖春、夏、秋、冬 4 个季节,能较好反映开发区大气 VOCs 季节变化情况。

### 2.2 仪器及测量方法

采用武汉天虹仪表有限责任公司的 TH-300B 大气挥发性有机物监测系统对空气中的 VOCs 组分进行监测,每天整点时刻自动采集样品,0 点对仪器进行标准气体的校准,每天采集 23 个小时样品数据。环境空气通过采样系统采集后,进入浓缩系统,在超低温条件下,大气中的挥发性有机物在空毛细管捕集柱中被冷冻捕集;然后快速加热解析,在载气作用下使化合物进入 GC-MS 检测分析。分析物种为 PAMS 和 TO15,去重后共计 98 种 VOCs 组分,监测组分中含有 29 种烷烃、11 种烯烃、1 种炔烃、16 种芳香烃、13 种含氧(氮)类 VOCs、28 种卤代烃等。

### 2.3 质量保证与质量控制

为保证在线 VOCs 监测系统数据的真实和准确,使用美国林德标准气体对设备进行校准,FID 检测器的定量分析采用外标法,MS 定量检测采用内标法,每次校准设置 6 个质量浓度梯度。同时参考国标 HJ1010—2018 的质控要求,选取目标化合物的标准曲线相关系数在 0.98 以上的物质。维护人员定期更换除二氧化碳去除管,对空气发生器中的硅胶、分子筛和活性炭进行更换等。仪器配有自动加热反吹程序,确保样品分析数据质控;每天 00:00—01:00 为标准气校准核查固定时间段,并对标准气进行线性验证,使相关系数在 0.99 以上,并符合 HJ 759—2015《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱—质谱法》中的质控要求,目标物相对响应因子的相对标准偏差(RSD)应小于等于 30%,保证测试数据准确性<sup>[6-8]</sup>。

## 2.4 臭氧生成潜势分析

为了更好地识别开发区大气中关键活性 VOCs 物种,本研究采用最大增量反应活性(MIR)来计算臭氧生成潜势(OPF)的方法来评估 VOCs 对 O<sub>3</sub> 生成的贡献大小。MIR 指增加单位量 VOCs 所产生的 O<sub>3</sub> 浓度的最大增量,OPF 计算公式如式(1)所示。

$$OPF_i = [VOCs]_i \times MIR_i \quad (1)$$

其中,OPF<sub>i</sub>为 VOCs 的臭氧生成潜势;[VOCs]<sub>i</sub>为物种 i 的环境浓度,μg/m<sup>3</sup>;MIR<sub>i</sub>为物种 i 的最大增量反应中 O<sub>3</sub> 的形成系数,以 O<sub>3</sub>/VOCs 计,g/g。为尽可能多地找到不同种类 VOCs 的 MIR 值,参见文献<sup>[9-12]</sup>确定 MIR 系数,当不同研究中同一物种的 MIR 系数出现不同,则采用最新研究中的 MIR 系数<sup>[13,14]</sup>。

## 2.5 PMF 模型计算方法

正矩阵因子分解法(positive matrix factorization, PMF)最早是由芬兰赫尔辛基大学 Paatero 和 Tapper 教授在 1993 年提出的多元统计分析方法<sup>[15]</sup>,随着模式方法的优化改进,在大气环境颗粒物和 VOCs 的源解析方面得到广泛应用。PMF 具有不需要测量源成分谱,分解矩阵中元素分辨率为非负值,可以利用数据标准偏差来进行优化,并且可处理遗漏数据和不精确数据等特点。PMF 受体模型的基本原理是:首先利用权重计算出颗粒物中各化学组分的误差,然后通过最小二乘法来确定出其主要的污染源及其贡献率<sup>[15,16]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 VOCs 浓度变化特征

观测期间,开发区 VOCs 浓度范围为 17.84—632.19 μg/m<sup>3</sup>,平均浓度为 492.01 μg/m<sup>3</sup>,其中,烷烃、烯炔烃、芳香烃、卤代烃、含氧化合物和含氮化合物的浓度占比分别为 86.7%、4.8%、3.3%、3.1%、2.0%、0.1%,VOCs 各类物种浓度大小顺序为烷烃>烯炔烃>芳香烃>卤代烃>含氧化合物>炔烃>含氮化合物(图 1)。冬季 VOCs 的质量体积浓度(1—3 月,11—12 月)明显高于其他季节,夏季(5—7 月)烯炔烃浓度明显升高,春、秋季的质量浓度水平相差不大,这与中国上海、广州、香港和韩国首尔的季节变化特征一致<sup>[17-19]</sup>。

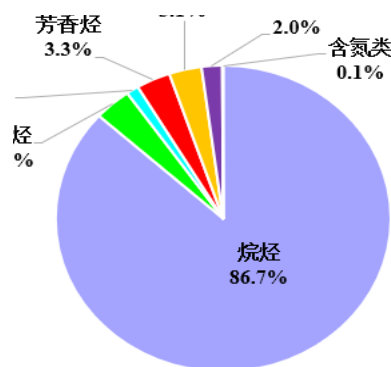


图 1 VOCs 各组分浓度占比

在 VOCs 各具体化学物种中,排在前十位的分别为乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、2-甲基戊烷、正己烷、乙烯、正庚烷,对 VOCs 浓度的贡献分别为 19.0%、16.1%、10.5%、8.9%、6.6%、6.1%、3.8%、3.0%、2.0%、1.9%,总计 77.9% (见图 2)。组分浓度前十物种中有 9 个烷烃,1 个烯烃,其中 C2~C6 的烷烃所占比例较高,说明受油气挥发、液化石油气燃料及机动车尾气排放影响较大<sup>[20,21]</sup>。

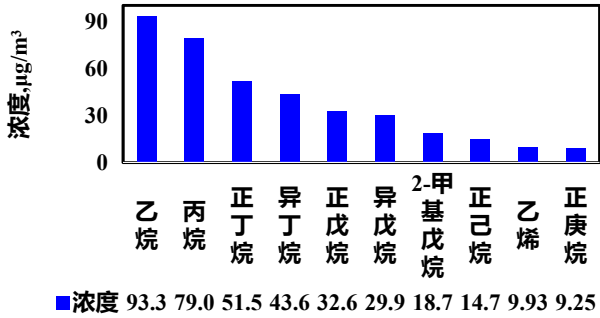


图 2 VOCs 浓度占比前十物种

### 3.2 臭氧敏感性分析

臭氧是 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 在光照的条件下通过一系列复杂的光化学反应生成的,是典型的二次污染物,大气环境中 O<sub>3</sub> 的浓度水平与其前体物 (NO<sub>x</sub> 和 VOCs) 排放的变化之间存在着复杂的响应关系,研究 O<sub>3</sub> 对其前体物变化的敏感性对于认识所研究地区的臭氧污染特征、掌握本地化的 O<sub>3</sub> 与前体物排放之间的非线性关系、制定有效的 O<sub>3</sub> 控制对策具有重要意义。

本研究利用模型模拟开发区在线监测点位 2019 年春季和夏季 EKMA 曲线, EKMA 曲线横纵坐标分别表示 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 的浓度 (μg/m<sup>3</sup>),黑色实线为每一浓度曲线转折点连线即臭氧等浓度曲线的脊线。

结果 (图 3) 显示: 2019 年春季和夏季均处于协同控制区,即削减 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 浓度均可有效降低臭氧浓度,应采取 VOCs 和 NO<sub>x</sub> 协同减排来控制臭氧浓度。

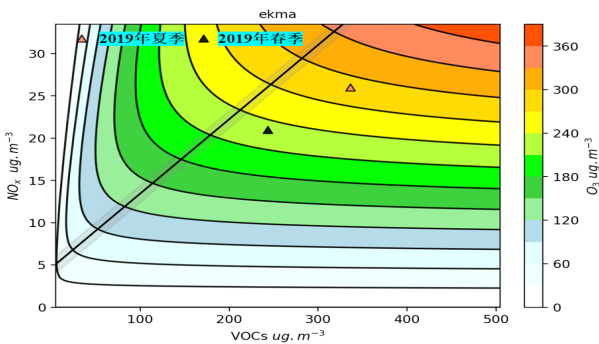


图 3 开发区 2019 年春季和夏季 EKMA 曲线

### 3.3 VOCs 对臭氧生成的影响

2019 年开发区臭氧小时浓度日均值在环境空气二级标

准要求范围内 GB3095—2012 环境空气质量标准,臭氧浓度呈现冬季低、夏季高的特点,这与克拉玛依市夏季高温、低湿、地面辐射强且无风的气象条件有直接关系。

2019 年开发区各类别组分 OFP 变化见图 4。

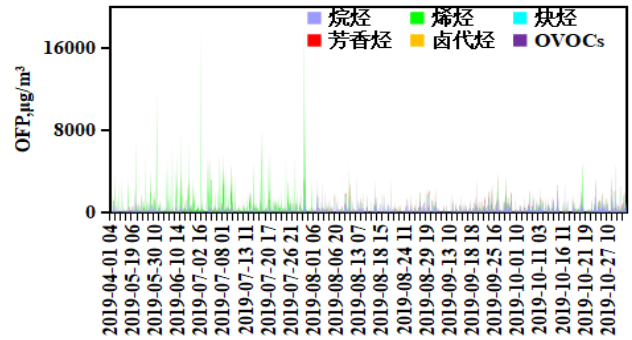


图 4 2019 年开发区各类别组分 OFP 变化图

由克拉玛依气象变化特点,选择 4—10 月 VOCs 数据计算其臭氧生成潜势 (OFP),结果显示 4—7 月烯烃的 OFP 贡献较大,8—10 月显示烷烃对 OFP 贡献较大。VOCs 组分对 OFP 整体贡献中烷烃和烯烃贡献较大,分别达 47.4% 和 39.7% (见图 5)。从 VOCs 活性组分分析,烷烃作为低活性组分,在 OFP 的高贡献表明,开发区低活性物种的高浓度水平,对臭氧贡献潜势不容忽视。

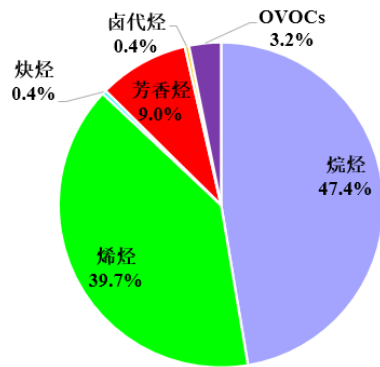


图 5 各类组分 OFP 浓度占比

OFP 前十物种中,乙烯对 OFP 贡献最大,其次是正丁烷、异丁烷、异戊烷、正戊烷、丙烷、丙烯、2-甲基戊烷、顺-2-丁烯和乙烷,VOCs 组分 OFP 前十物种中有 7 种烷烃,3 个烯烃,虽然烯烃在 VOCs 中的浓度占比较低 (3.6%),但 OFP 贡献率却十分明显,说明烯烃活性较高,有效控制烯烃组分排放源对开发区 O<sub>3</sub> 污染防控至关重要。

### 3.4 VOCs 来源解析

采用 PMF 模型对开发区 2019 年 VOCs 排放来源进行解析。通过细化 VOCs 排放来源,将 VOCs 排放源分为:①原油挥发排放;②汽油挥发排放;③乙烯生产排放;④沥青烟气挥发排放;⑤工业过程排放;⑥柴油挥发排放;⑦光化学反应二次生成;⑧不完全燃烧排放;⑨有机化工合成排放。春季、夏季、秋季和冬季分别解析出 6 种、7 种、6 种

和7种排放源。

四个季节的VOCs排放源均体现原油、汽柴油挥发排放和工业过程排放。其中原油、汽柴油挥发排放占比达70%以上。春季汽油挥发排放(35.4%)占比最高。夏季和秋季解析出光化学反应的二次生成,占比分别达9.2%和4.7%。冬季原油挥发排放(50.7%)、柴油挥发排放(15.3%)和汽油挥发排放(12.6%)四季占比最高,同时解析出不完全燃烧源和有机化工合成源(见图6)。

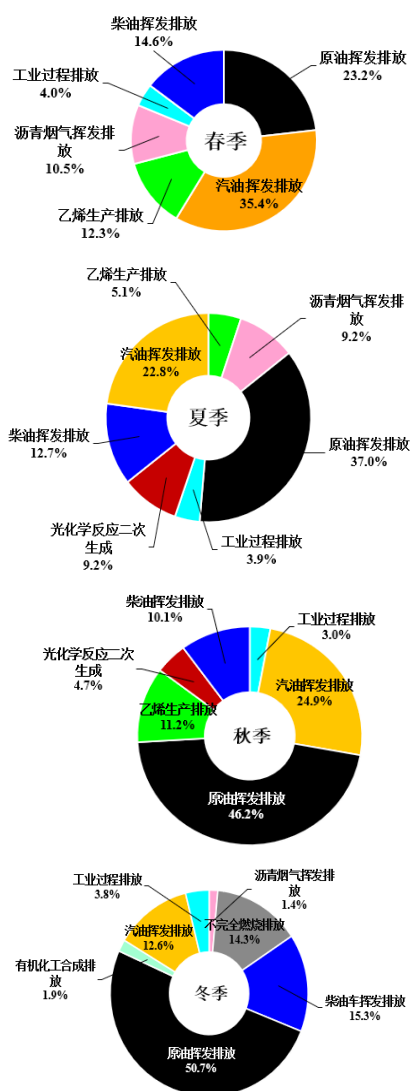


图6 PMF源解析典型季节各污染源占比

## 4 结论

① 2019年,开发区TVOC浓度均值为 $492.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,VOCs组分中烷烃占比最高,达86.7%,其次是烯烃(3.6%)、芳香烃(3.3%)、卤代烃(3.1%)。VOCs组分浓度前十物种中有9个烷烃、1个烯烃,其中乙烷、丙烷浓度最高。

②利用4月至10月VOCs监测数据计算OFP,结果显示:4—7月烯烃的OFP贡献较大,8—10月烷烃的OFP贡献较大。OFP前十物种中乙烯贡献最大,所以乙烯是开发

区4—10月重点控制物种。

③从VOCs组分活性分析,烷烃虽然属于低活性组分,但对OFP的高贡献表明,低活性物种的高浓度水平,对臭氧贡献潜势不容忽视。

④EKMA曲线诊断出开发区处于VOCs、 $\text{NO}_x$ 协同控制区,应以协同减排来降低臭氧浓度。

⑤PMF模型源解析结果表明:四个季节的VOCs排放源均体现原油、汽柴油挥发排放和工业过程排放。其中原油、汽柴油挥发排放占比达70%以上,是开发区冬季重点控制源。

## 参考文献

- Chen, S., Wang, H., Lu, K., et al. The trend of surface ozone in Beijing from 2013 to 2019: Indications of the persisting strong atmospheric oxidation capacity[J]. Atmos. Environ,2020(242):117801.
- Wu, R., Xie, S. Spatial Distribution of Ozone Formation in China Derived from Emissions of Speciated Volatile Organic Compounds. Environ[J]. Sci. Technol,2017,51(5):2574-2583.
- Wu, R., Xie, S. Spatial Distribution of Secondary Organic Aerosol Formation Potential in China Derived from Speciated Anthropogenic Volatile Organic Compound Emissions[J]. Environ. Sci. Technol, 2018,52(15):8146-8156.
- Yuan, B., Hu, W. W., Shao, M., et al. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(17):8815-8832.
- Liang, X., Sun, X., Xu, J. Improved emissions inventory and VOCs speciation for industrial OFP estimation in China. Sci[J]. Total Environ,2020(745):140838.
- Wu, R., Bo, Y., Li, et al. Method to establish the emission inventory of anthropogenic volatile organic compounds in China and its application in the period 2008-2012 Atmos[J]. Environ,2016(127):244-254.
- Simayi, M., Shi, Y., Xi, Z. et al. Emission trends of industrial VOCs in China since the clean air action and future reduction perspectives[J].Sci. Total Environ,2022(826):153994.
- Simayi, M., Hao, Y., Li, J., et al. Establishment of county-level emission inventory for industrial NMVOCs in China and spatial-temporal characteristics for 2010-2016[J]. Atmos. Environ, 2019(211):194-203.
- Sha Q E, Zhu M N, Huang H W, et al. A newly integrated dataset of volatile organic compounds(VOCs) source profiles implications for the future development of VOCs profiles in China[J]. Science of the Total Environment, 2021,793.
- Zhang Y N, Xue L K, Carter W P L, et al. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds in a

- Chinesemegacity[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*,2021, 21(14):11053-11068.
- [11] Venecek M A, Carter W P L, Kleeman M J. Updating the SAPRC maximum incremental reactivity MIR scale for the United States from 1988 to 2010[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*,2018,68(12):1301-1316.
- [12] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*,1994,44(7):881-899.
- [13] 刘齐,卢星林,曾鹏,等.柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J].*环境科学*,2021,42(1):65-74.
- [14] 孙瑞,邓国庆.徐州市城区大气挥发性有机物的污染特征和臭氧生成潜势研究[J].*环境科学与管理*,2022,47(3):130-134.
- [15] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].第2版.北京:高等教育出版社,2006.
- [16] Brown S G, Frankel A, Hafner H R. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization[J]. *Atmospheric Environment*,2007,41(2):227-237.
- [17] 苏雷燕.上海市城区大气VOCs的变化特征及反应活性的初步研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [18] Na K, Kim Y P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(15):2603-2614.
- [19] 邹宇,邓雪娇,王伯光,等.广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征[J].*中国环境科学*,2013,33(5):808-813.
- [20] Guo H, Lee S C, Louie P K K, et al. Characterization of hydrocarbons,halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong[J]. *Chemosphere*,2004,57(10):1363-1372.
- [21] Kim E, Hopke P K, Edgerton E S. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*,2003,53(6):731-739.