



上海市工业园区VOCs监测技术与溯源应用

李跃武 上海市环境监测中心

2020.10.29

提纲

CONTENTS

1

上海工业区大气监测网络建设的发展

2

工业区挥发性有机物在线监测

3

工业园区VOCs污染特征及溯源应用

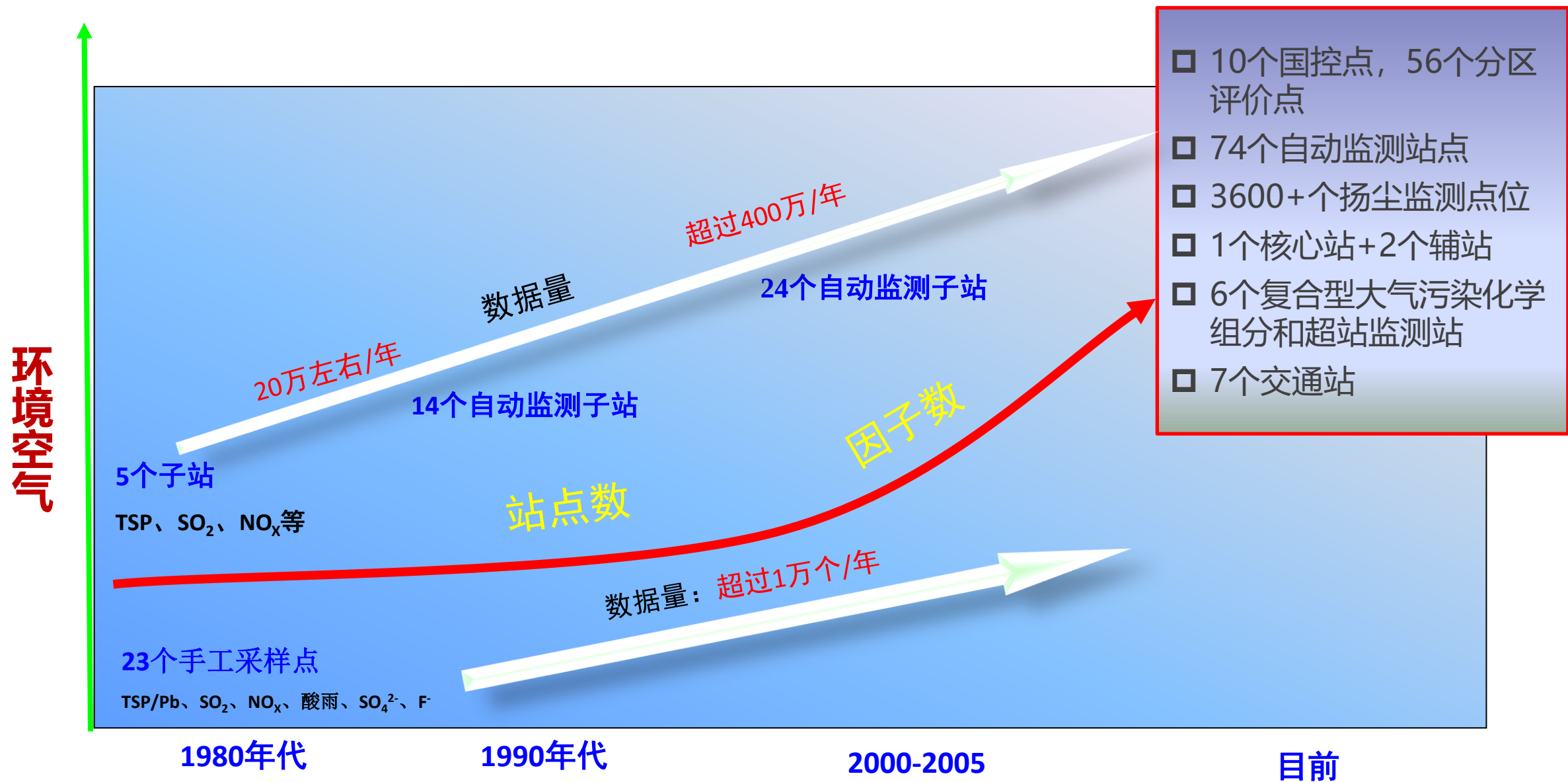
4

展望



上海工业区大气监测网络建设的发展

1、上海市环境空气质量监测发展历程



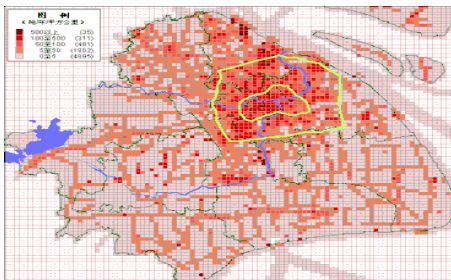
2、上海市环境空气质量监测预测体系框架

上海市大气环境监测预警系统

污染源颗粒物和
VOC化学组分监测



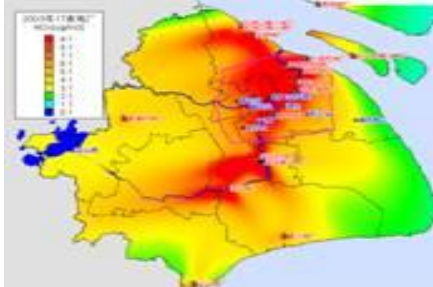
污染源排放
清单系统



AQI监测网



预测预报系统



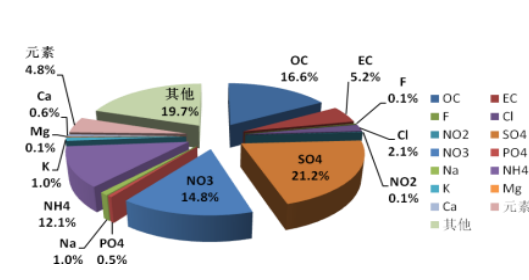
工业区特征污染
监测网



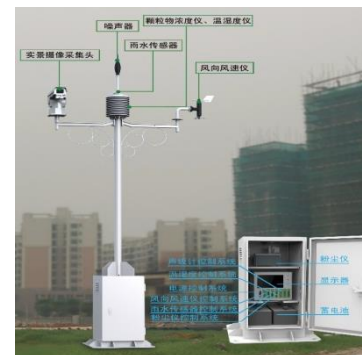
交通污染
监测网



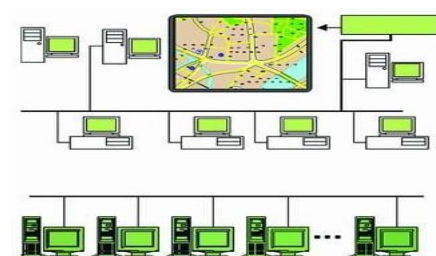
污染源解析



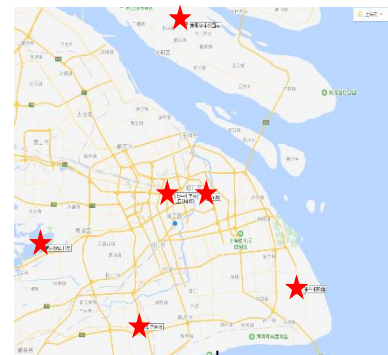
扬尘污染
监测网



重污染天气应急和
重大活动保障

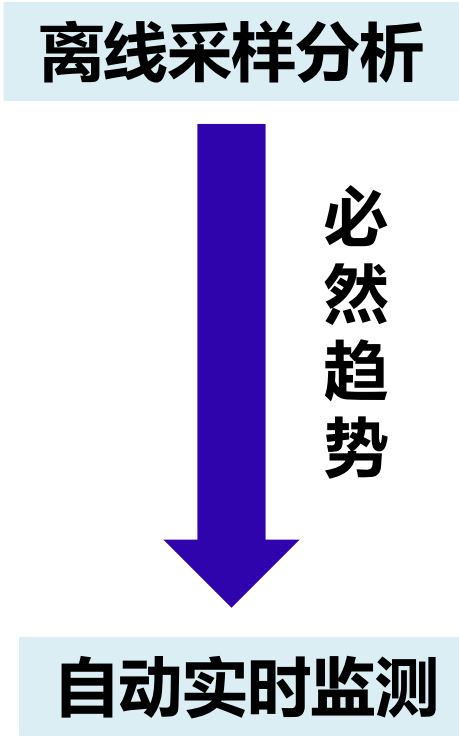


复合型大气污染化学
组分和超站监测网

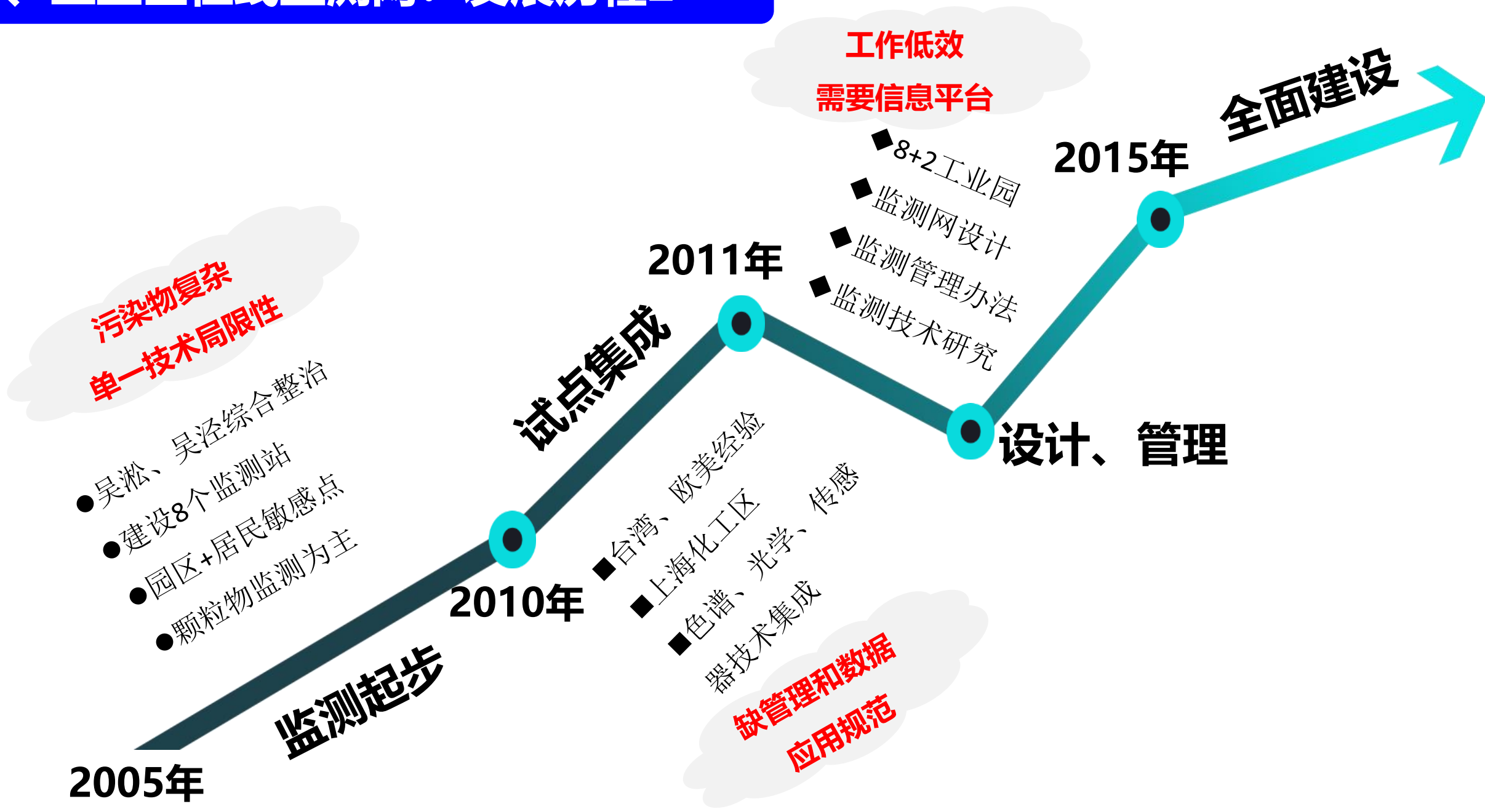


3、工业区在线监测网：发展历程1

	离线分析	自动监测
技术积累	二三十年技术积累	新问题、新方向
分析准确性	从分析技术角度看，离线准确性高	从反映实际情况角度看，自动监测准确性高
采样准确性	采样、水气、储存转移，造成物种流失	“第一手数据”，目前可能受水影响较大
数据的时空分辨率	离散时间点和空间点	空间范围更广、时间序列更长、时间分辨率更高
仪器特点	仪器功能全、体积大、成本高	更灵活，适用性强
人力成本	高	较低



3、工业区在线监测网：发展历程2



3、工业区在线监测网：发展历程3

技术研发 应用

2016年

监测质量攻关
运维质控统一
技术难点专题

2017年

有机硫技术优化
规范采集和检测器
非甲烷技术优化
规范响应因子

2018年

FID技术优化：目标物准确定性定量
MS技术攻关：加湿要求；曲线低点
回测。
走航+执法联合监测。

2019年

2020年

- 70余点位
- 技术集成
- 智慧平台
- 质量体系
- 评价体系
- 溯源体系
- 光化学
- MS半定量

数据应用 评价

2016年

数据快速判读
实现准确报警
溯源方法研究和应用

2017年

2018年

建立VOCs36因子评价体系
科委项目，建立化学组分溯源方法
建立大气扩散原理溯源模式
工业区小尺度流场分析模型

2019年

3、工业区在线监测网

74

74个监测站点

- 2013年至今，“8+2”重点产业园区共建成**74个自动监测站点**

40+

40余套VOCs组分自动监测设备

- **40余套**VOCs自动监测设备，涵盖GC-FID、GC-MS、光学方法设备。

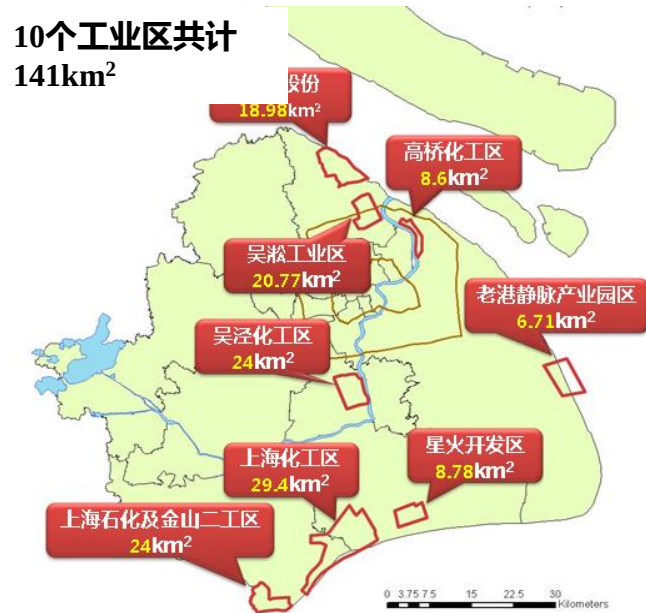
3

3类监测布点

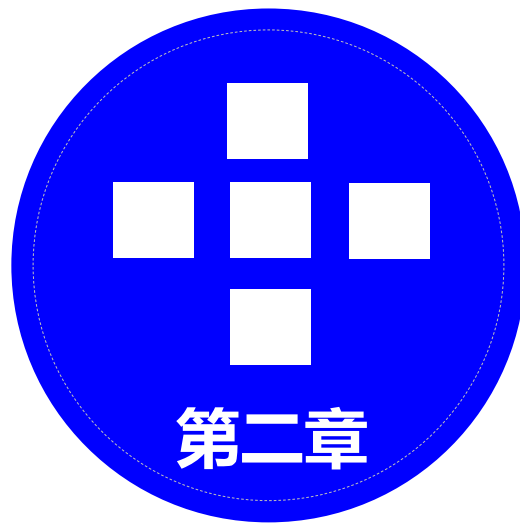
- **园区站、边界站、周边站**三类站点，配合移动车，实现**工业区排放源-边界-周边居民区**全覆盖。

网格化
监测网

走航观测



产业园区名称	园区站	边界站	周边站	移动车	小计
高化地区	1	3	3	1	8
上海石化	1	4	2	1	8
金山二工区	2	3	1		6
上海化工区	2	4	4	1	11
奉贤分区		1	1		2
星火开发区	1	2	1		4
老港工业区	1	9	6		16
宝钢股份	6	1	1		8
吴淞工业区	3		1		4
吴泾工业区	1	2	1		4
移动实验室				3	3
合计	18	29	21	6	74



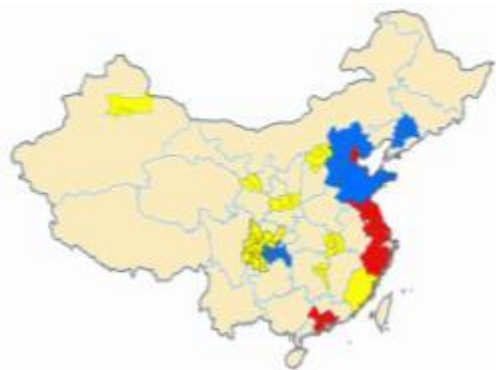
工业区挥发性有机物在线监测

- ✓ 监测背景
- ✓ 监测体系、监测技术

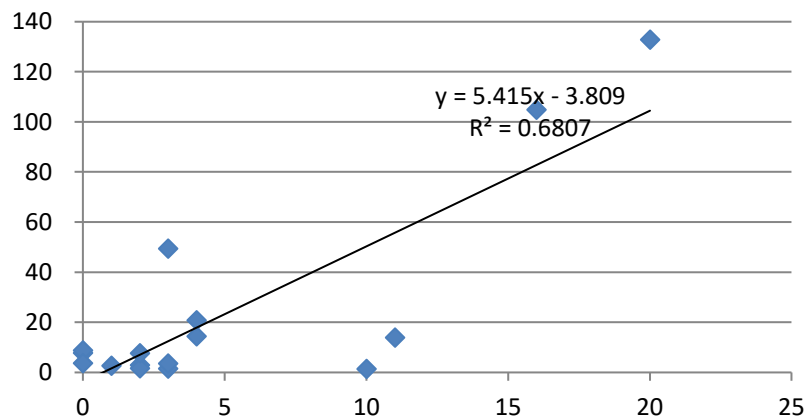
1、监测背景：防治重点、化学反应、异味、投诉

大气污染防治重点

- 《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）
- 《重点区域大气污染防治十二五规划》
- 《大气污染防治行动计划》



“规划”提出重点区域重点行业现役VOCs的排放削减比例在**10%-18%**不等。



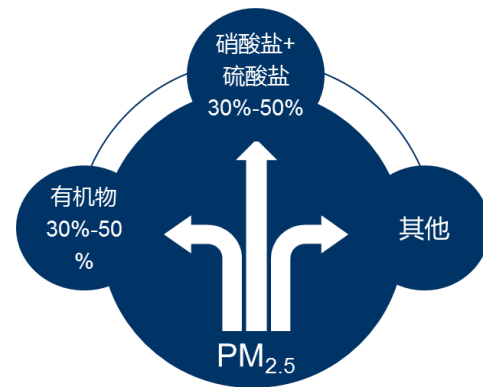
恶臭总浓度与投诉量的相关性

VOCs在线监测

异味、投诉

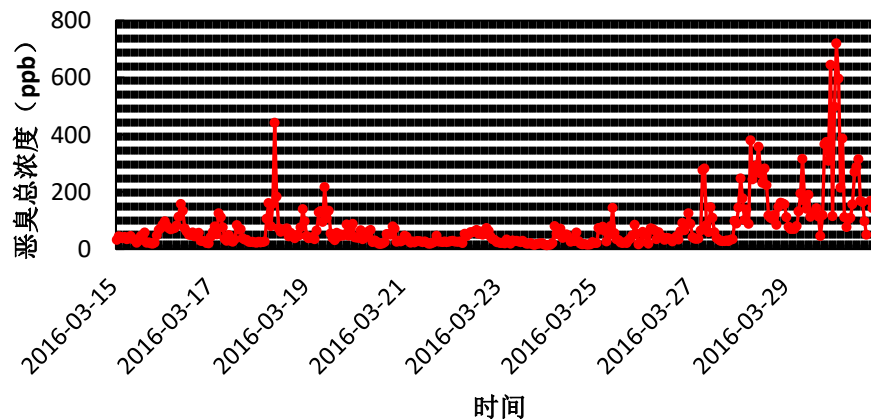
PM_{2.5}关键前体物

二次有机气溶胶(SOA)对PM_{2.5}的贡献大;人为源VOCs对SOA贡献可达**70%**以上。



O₃的关键前体物

我国大部分地区大气中的臭氧污染水平主要受VOCs的体积分数的影响



30种恶臭物质总浓度时间序列

1、监测背景：VOCs来源复杂



来源纷繁复杂

石油化工、精细化工、生物化工、电子工业、橡胶制品、农药、染料、油墨、涂装、化妆品、制药、汽车、港口……



排放差异大

单位面积排放强度大、无组织排放比例高、排放时间不规律、相互间易转化，浓度变化范围大，0.1ppb ~ 100 ppm



污染管控难

源不清、量不清、组分不清



1、监测背景：VOCs物种多样

化学
特性

污染影响→
光化学活性
有毒有害
恶臭异味
温室效应
腐蚀性强

卤代烃

氯甲烷、溴甲烷、氯乙烷、氯乙烯、氯仿、1,2 - 二氯乙烷、氯苯、氯苄、二氯苯、三氯苯.....

烷、烯、炔、苯系物

乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷；乙烯、丙烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、1,3-丁二烯、1-戊烯、顺-2-戊烯、反-2-戊烯、己烯；乙炔、丙炔；苯、甲苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯、1,3,5-三甲苯.....

恶臭气体（含氮、含硫物种）

甲硫醇，乙硫醇，二甲基二硫醚，二硫化碳.....

含氧衍生物（醛、酮、酸、酯）

乙醛、丙醛、乙酮、丙酮、乙酸、乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基异丁酯.....

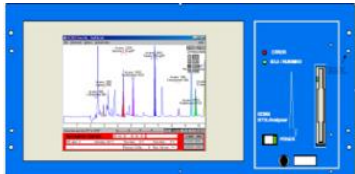
1、监测背景：VOCs管控力度增大，覆盖广

类型	标准名称	VOCs监测对象
国标	再生铜铝铅锌工业污染物排放标准（GB31574-2015）	二噁英、氟化物
	石油炼制工业污染物排放标准（GB31570-2015）	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃、苯并芘
	石油化学工业污染物排放标准（GB31571-2015）	非甲烷总烃、氟化物
	合成树脂工业污染物排放标准（GB31572-2015）	非甲烷总烃、苯乙烯、丙烯腈、1，3-丁二烯、光气、苯、甲苯、乙苯、氯苯类、二氯甲烷
	火葬场大气污染物排放标准（GB13801-2015）	二噁英
地标	餐饮业油烟排放标准（DB31/844-2014）	餐饮油烟
	汽车（涂装）大气污染物排放标准（DB31/859-2014）	苯、甲苯、二甲苯、苯系物、非甲烷总烃
	印刷业大气污染物排放标准（DB31/872-2015）	苯、二甲苯、甲苯、TVOCs、NMHC
	涂料油墨产品制造大气污染物排放标准（DB31/881-2015）	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃、苯乙烯、苯酚、乙酸乙酯
	恶臭(异味)污染物排放标准 (DB31/1025-2016)	苯乙烯、乙苯、丙醛、正丁醛、丙烯酸、乙酸丁酯
	大气污染物综合排放标准（DB31/933—2015）	苯系物、非甲烷总烃、二噁英、多氯联苯、光气、苯并芘、甲醛、环氧乙烷、丙烯腈、氯乙烯、丙烯醛、甲醇

总量控制+特征物质管控：废气、厂界、环境空气

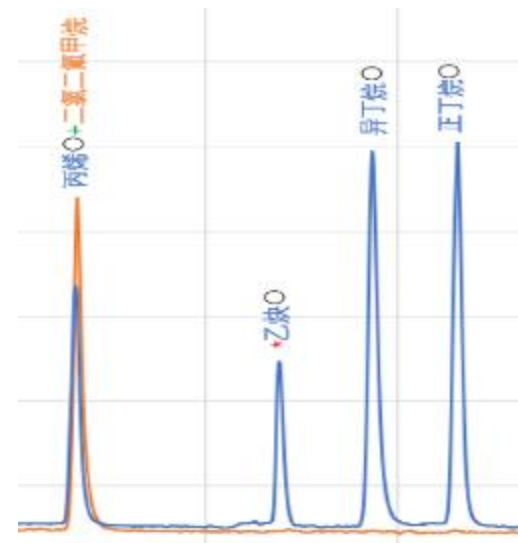
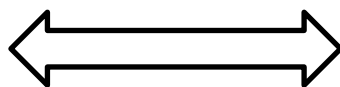
2、在线监测技术：色谱、质谱、光谱和传感器四大技术

序号	方法	优点	应用范围	已有仪器
1	传感器	分析速度快，实时响应，检测成本低	常用于 应急监测 、危险气体预警、VOCs含量的粗略估计	电子鼻、PID、E-NOSE MK3.3
2	光谱	原位无损分析 、代表性强，响应速度快	苯系物、VOCs、无机污染物	DOAS、FTIR
3	色谱	可分辨大多数的VOCs、 灵敏度高	烷烃、烯烃、芳香烃	Synspec 955、Chromotatec 866、AMA
4	质谱	响应快速 （几秒钟）、不需要样品预浓缩、 检测限低	烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物	SPIMS、PTR-MS
5	色质连用	定性全面、定量准确	烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧有机物	TH-300 GC-TOF



2.1、气相色谱 (GC-FID) :应用及难点

以不同物种在流动相中扩散迁移速率不同而实现分离的目的，从而定性定量。



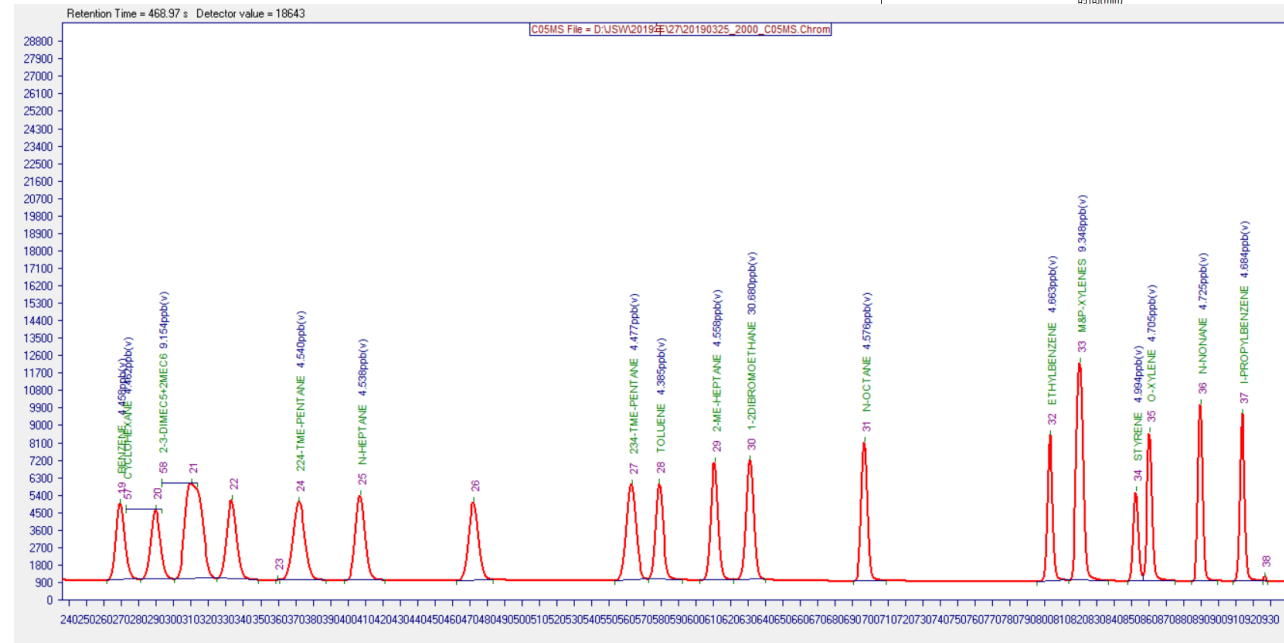
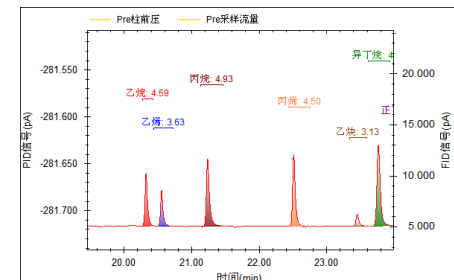
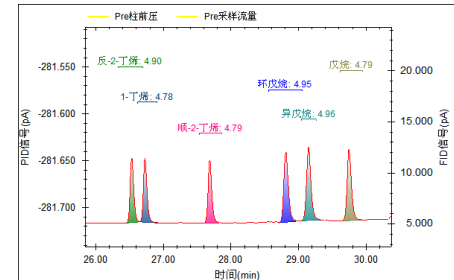
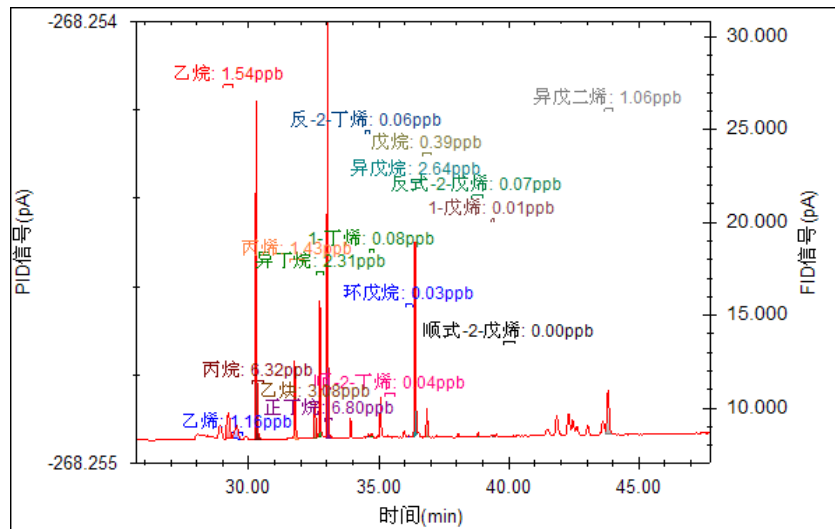
- 1、技术原理和应用体系成熟。
- 2、仪器稳定（校准周期可达3个月），监测数据连续性好，有效率可达90%以上。
- 3、运维量适中，成本相对较低。
- 4、检出限低（<1ppb），可同时实现几十种VOCs物种的痕量监测。

- 1、仅依靠物种保留时间定性，**定性准确度不高。**
- 2、易受到保留时间相近的**物种干扰**。
- 3、对**含氧物种、卤代烃等响应低**，测量难度大。
- 4、无法辨识**未知物**；易受温湿度**干扰**。

2.1、气相色谱（GC-FID）：技术改进，明确定性定量目标因子

VOCs区域评价因子探索

- 选取**36种可准确定量、代表性强的VOCs物种**作为**区域评价因子**。
- **优化仪器条件（色谱柱、分析程序等），改善分析效果**



2.2、有机硫在线监测：应用及难点

园区监测初期，有机硫的监测技术更多为PID技术原理。数据定性定量、报警准确性的问题较多。技术角度：

□难捕集

□易干扰

- 甲硫醇、甲硫醚和乙硫醇沸点较低，且极性较强，分离较为困难
- 空气中沸点接近的干扰物较多

□响应低

- 常规检测器对硫化物响应低
- PID响应灵敏,但是不是硫选择性检测器，易受干扰

TO-15干扰

	A	B	C	D	D	F
甲硫醇（ppb）	0.00	0.00	0.00	0.00	8.36	0.00
甲硫醚（ppb）	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	4.00
二硫化碳（ppb）	2.21	9.91	10.06	10.06	1.43	8.00
二甲二硫（ppb）	2.15	2.33	0.28	0.00	0.00	0.00

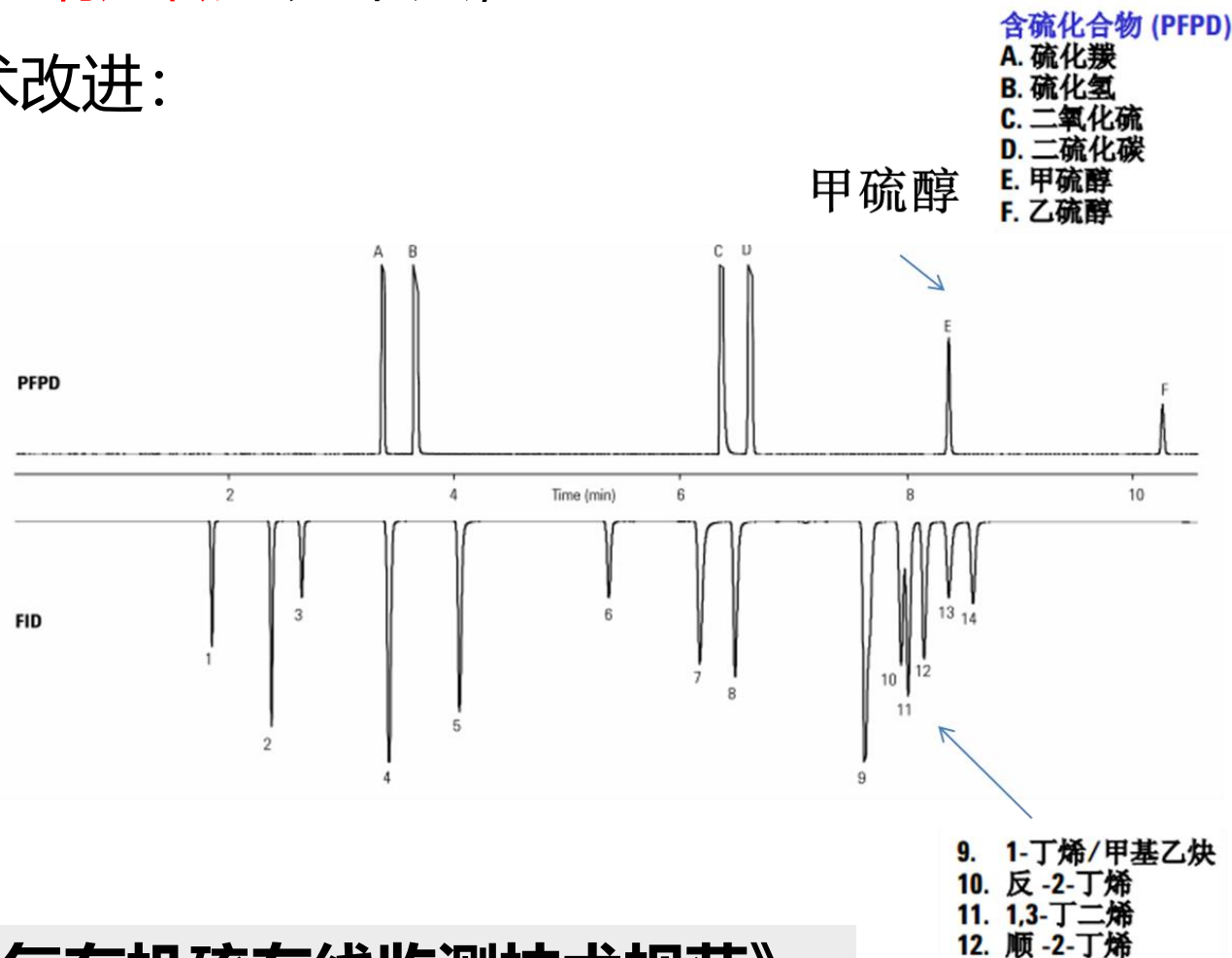
2.2、有机硫在线监测：技术改进，杜绝干扰

- 多管齐下，针对 **难捕集**、**易干扰**、**响应低** 三大难点，
从前处理、检测器角度，进行技术改进：

✓ 低温除水+冷阱采样

✓ 极性色谱柱

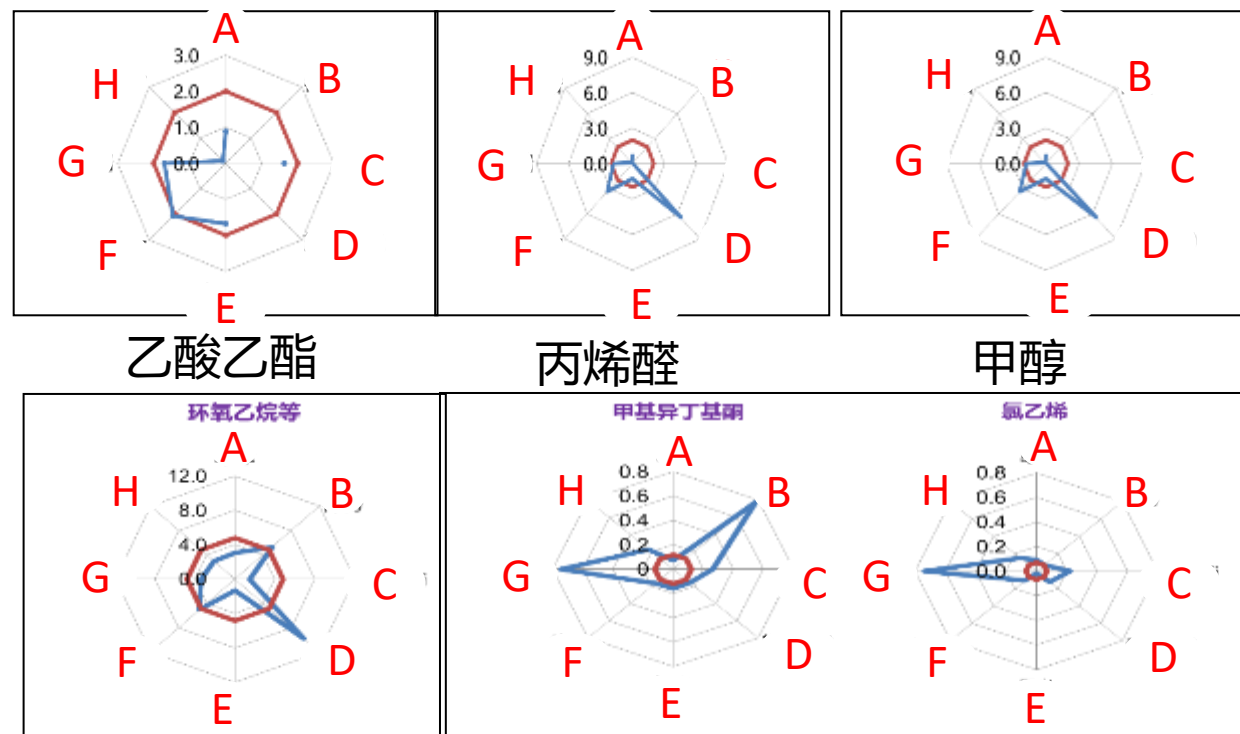
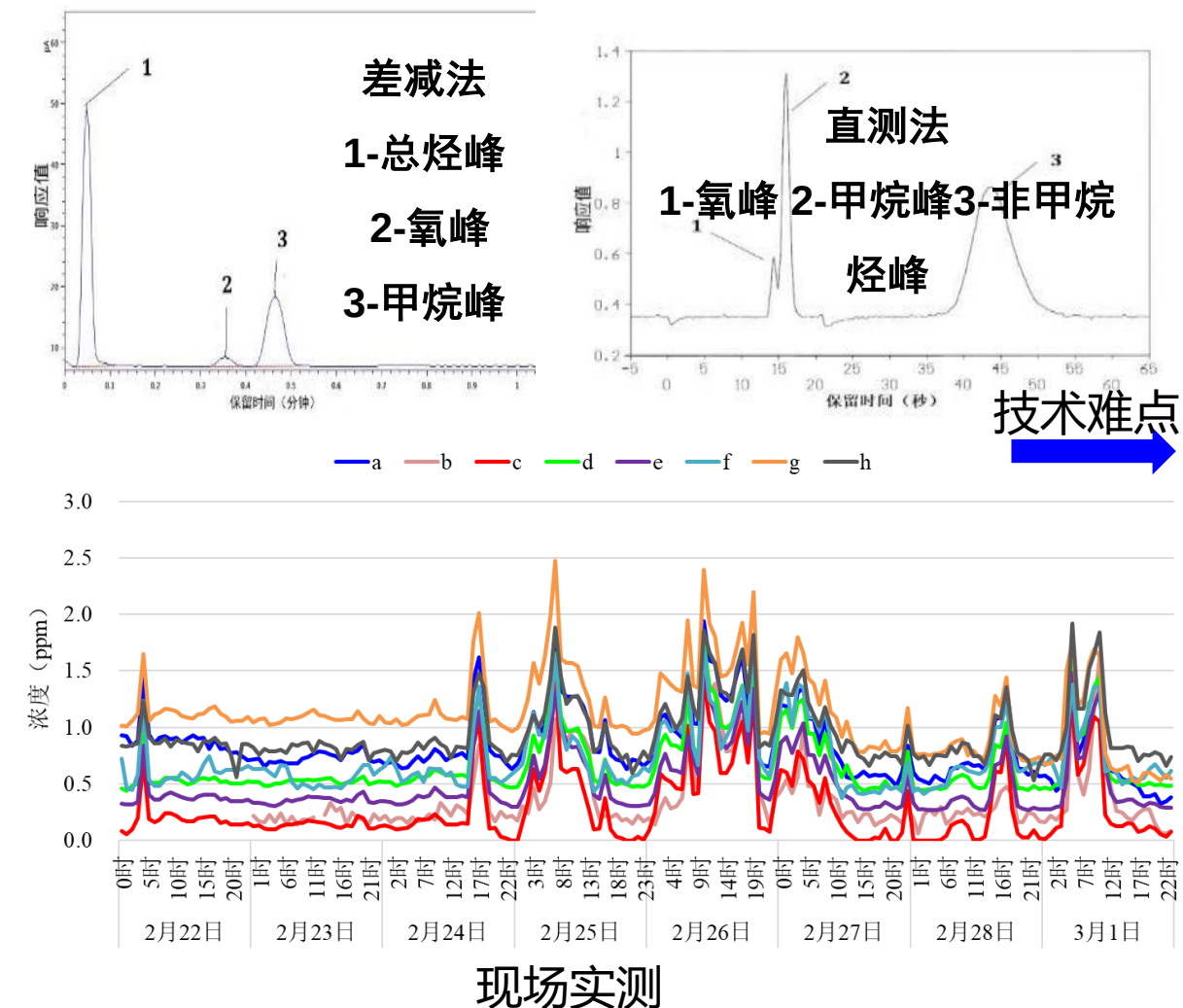
✓ 采用硫专属性检测器



制定DB31 /T 1089-2018 《环境空气有机硫在线监测技术规范》

2.3、非甲烷总烃在线监测：数据可比性差

- ◆ 非甲烷总烃监测方法众多，原理各异，如：FID方法、PID方法、传感器法等。
- ◆ 环境空气在线监测技术主要为GC-FID方法，细分为直测法和差减法。



监测测试数据差异大，**差异最大逾1ppm**；通标效果测试结果最大**差异近百倍**；数据稳定性差；缺乏统一的质量控制，**可比性差**。

2.3、非甲烷总烃在线监测：技术改进，统一响应因子，前处理

针对不同型号非甲烷总烃在线监测
仪器数据不可比的问题：

✓气相色谱定量环及总烃色谱柱进行情
性化处理

✓调节FID检测器喷嘴孔径（可选）

✓规定多组分示值误差：

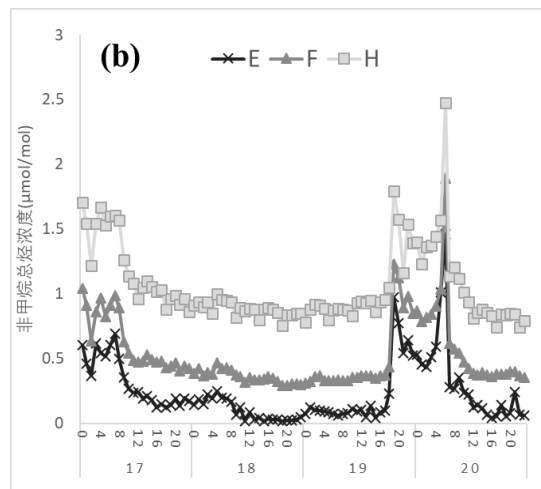
甲苯 90%~105%

乙酸乙酯 $\geq 70\%$

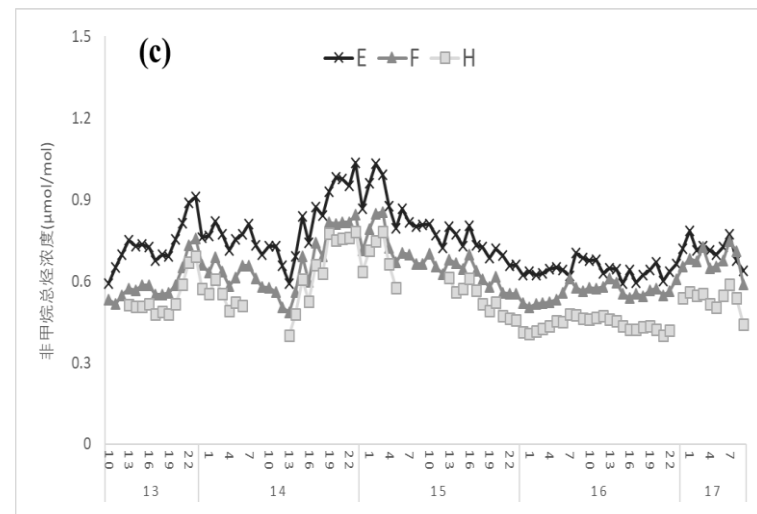
三氯乙烯 95%~110%

DB31 /T 1090-2018 《环境空气非甲烷
总烃在线监测技术规范》

改进前实测

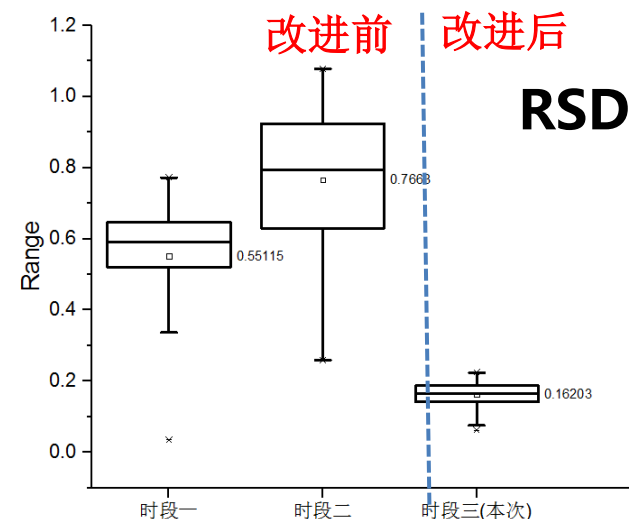


改进后实测



□ 改进前两次比对，三家仪器所得结果的
平均标准偏差分别为55%及77%，偏
差范围4%~108%

□ 改进后，平均标准偏差仅为16%，且
偏差范围大大缩小，为6%-22%

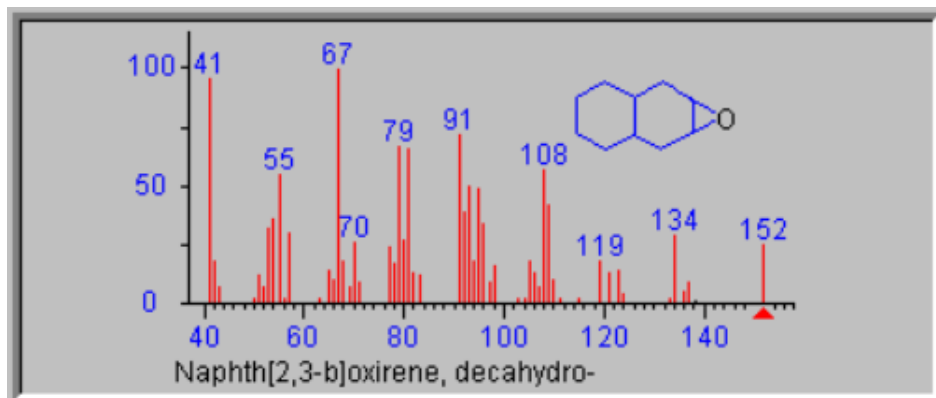


2.4、GC-MS在线监测：应用特点及难点

定性能力强、维护要求高

相比GC-FID方法，GC-MS方法具有：

✓ 更强的物种识别能力



GC-MS可以提供保留时间+离子质荷比两个维度的物质信息，更精确地识别污染物种。目前多数仪器检出限可达到0.2ppb以下。

✓ 更高的运行维护成本及要求



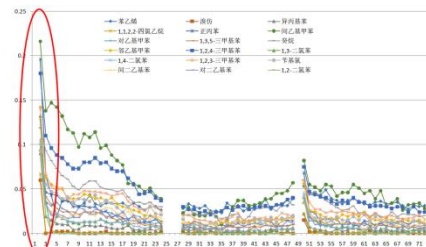
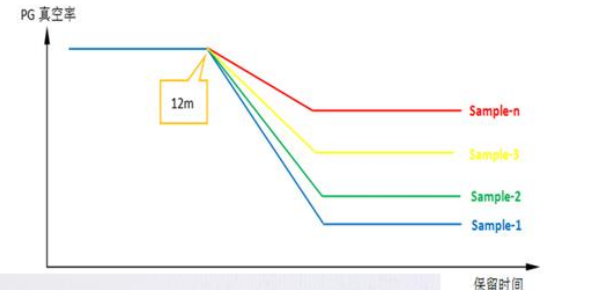
仪器维护及谱图识别对运维人员及业主方的技术水平提出了更高要求；仪器购置和长期维护的成本更高。

2.4、GC-MS在线监测：应用难点

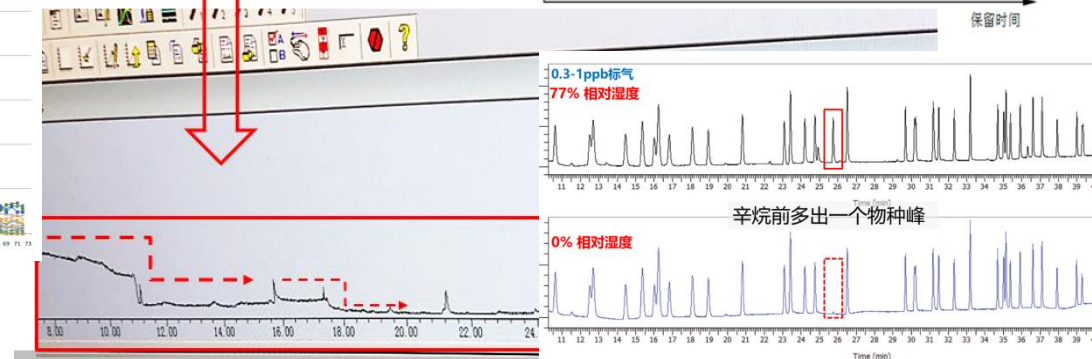
- ① 衰减：质谱响应下降较快。
- ② 漂移现象：FID、MS段仍存在保留时间漂移。
- ③ 高碳、极性组分线性差：C₉以上芳香烃、OVOC、卤代烃响应低、线性不好
- ④ 系统残留。
- ⑤ 水分干扰：预处理模块除水能力不足
- ⑥ 内标不稳定。

水分对分析的影响-对真空度的影响

水汽导致基线偏高
物种信号被掩盖

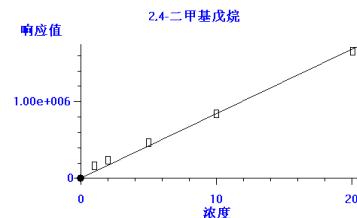


残留

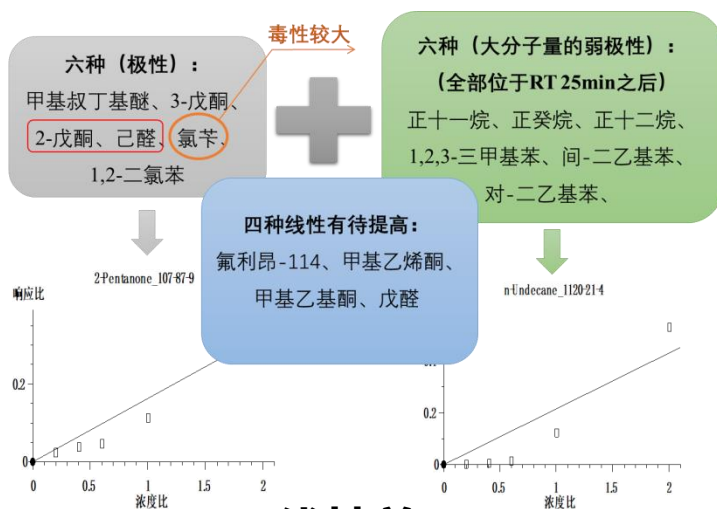
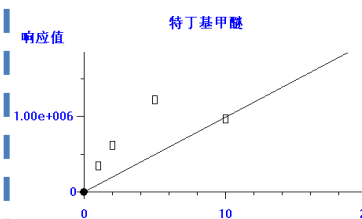
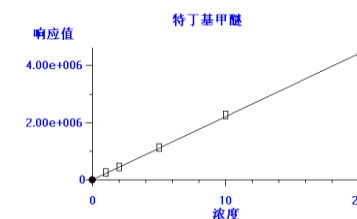
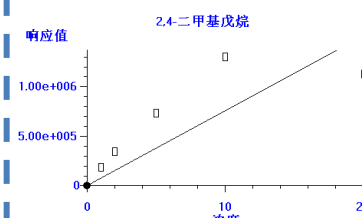


水分影响

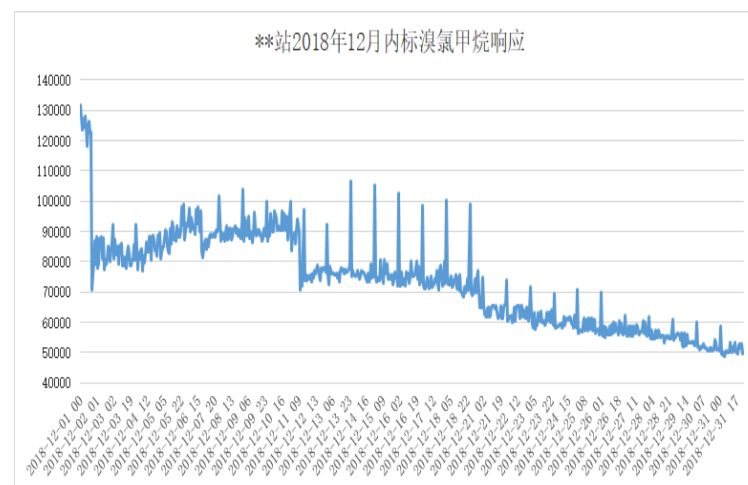
加湿前



加湿后



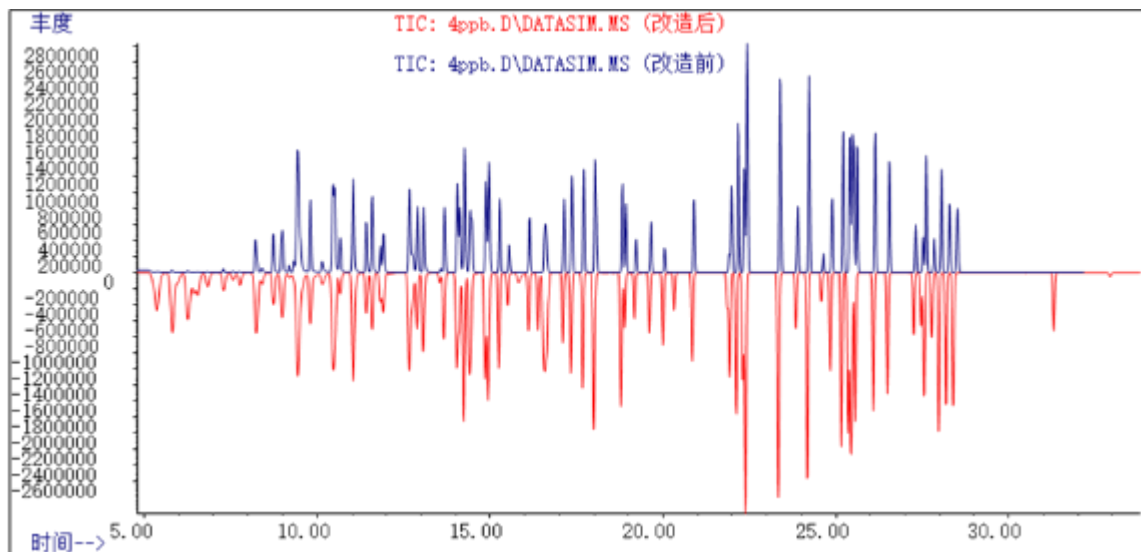
线性差



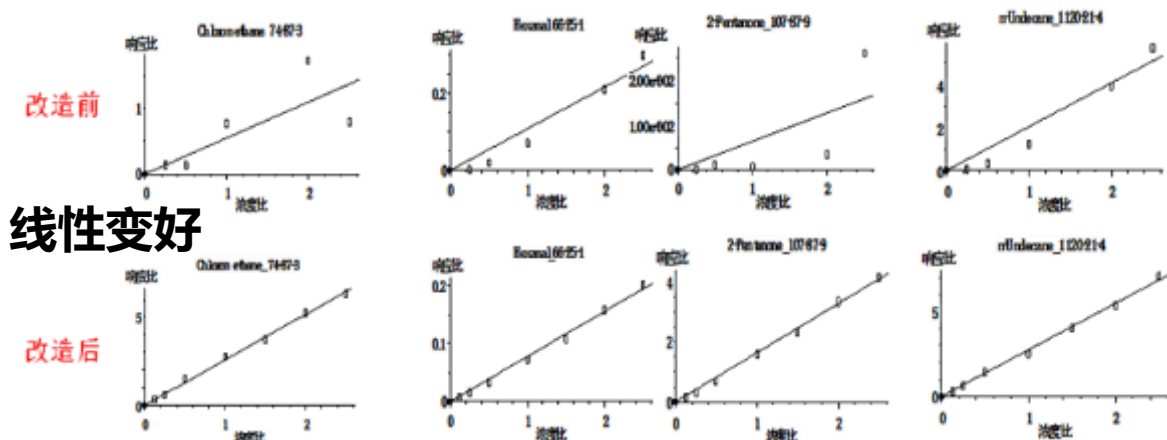
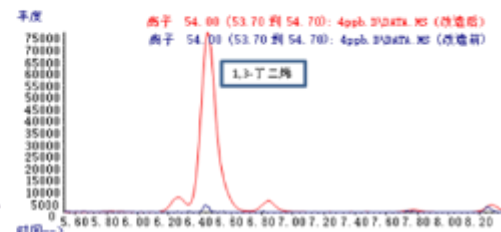
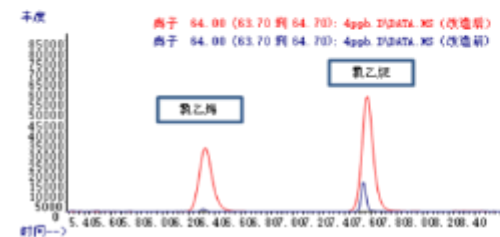
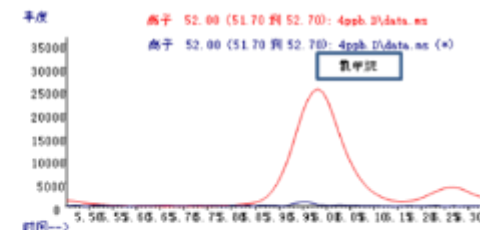
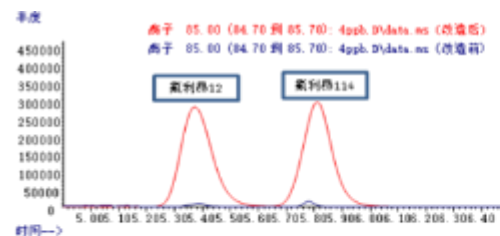
内标不稳定

2.4、GC-MS在线监测：技术优化，前处理、管路、程序控制

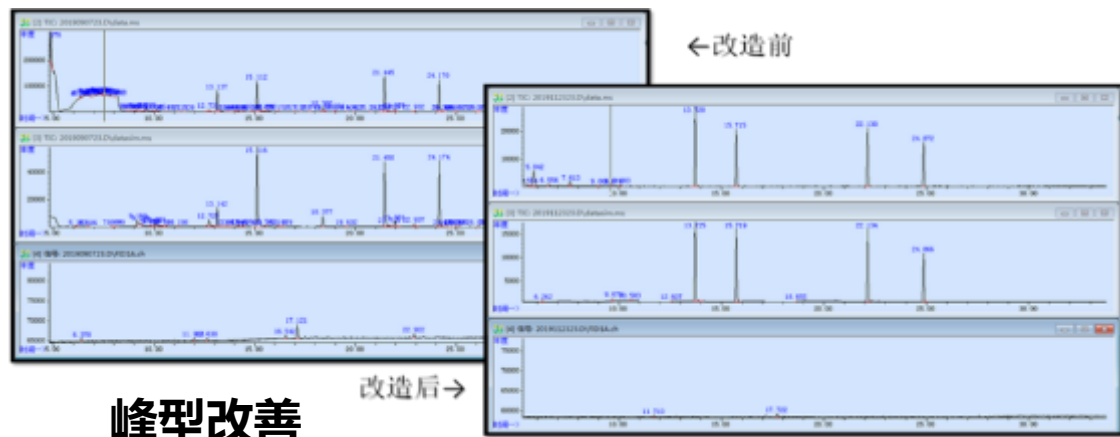
多款在线GC-MS从**管路、前处理和程序控制软件**等方面优化完善，多数仪器在物质响应、多点线性、残留和稳定性等方面有明显的提升。



响应提升



线性变好



峰型改善

2.4、GC-MS在线监测：技术改进要点

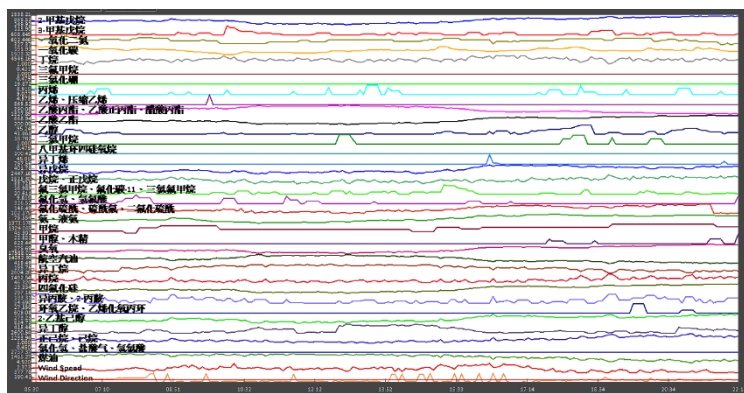
技术改进关键点:

- 必须要控制载气中的水分，以避免出现峰的漂移，从而不利于AutoGC性能
- 标气和进样管路应尽量短而细，以防“粘性”化合物残留在进样线路中，使样品在传输系统的停留时间短
- 标气和进样线路，应使用色谱级二氧化硅（硅烷化），或者处理过的不锈钢以及同等其他材料，减少样品在传输过程中的损失

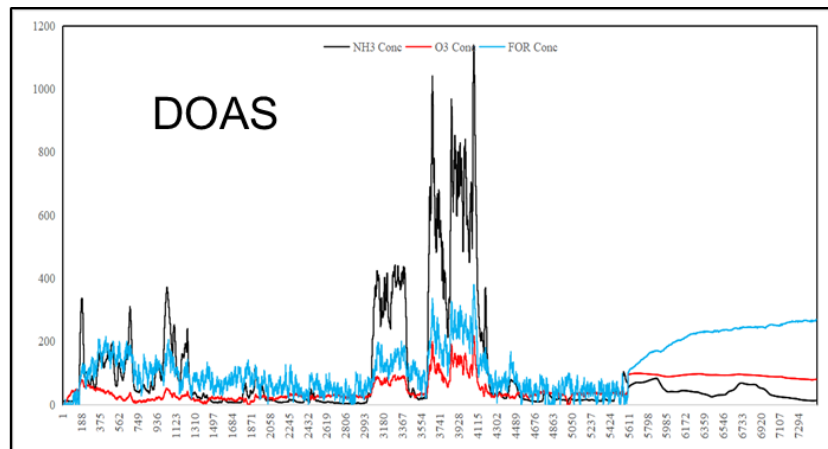
- ✓ 建立含湿度的多点工作曲线
- ✓ 各仪器在除水方面下更大的功夫

2.5、光谱在线监测：应用及难点

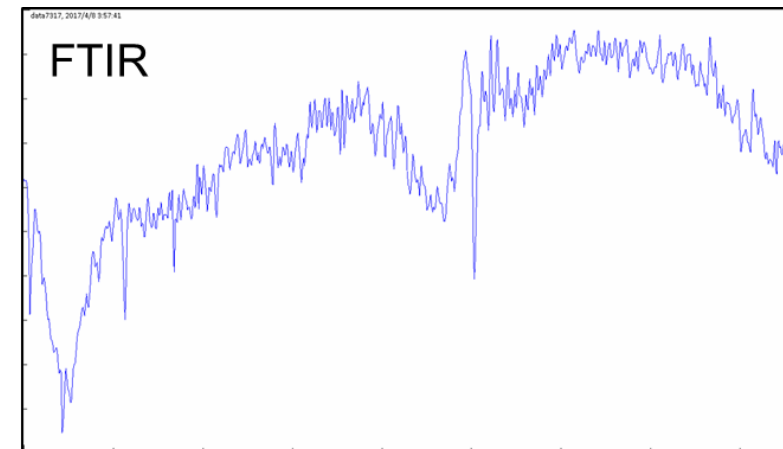
- ✓ 物种干扰，**自动解析**不足
- ✓ 环境**干扰**，谱图质量降低
- ✓ **硬件欠缺**，部件损坏，残留干扰
- ✓ **规范缺乏**，数据应用欠缺
- ✓ 技术要求高，**人员水平**不匹配



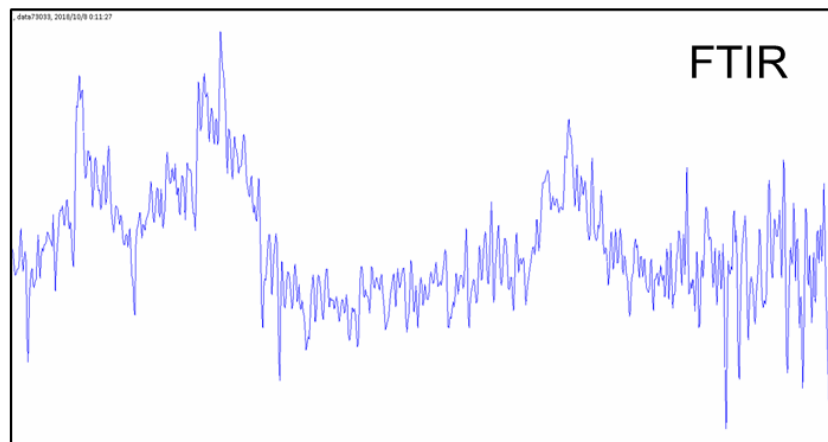
定性定量错误



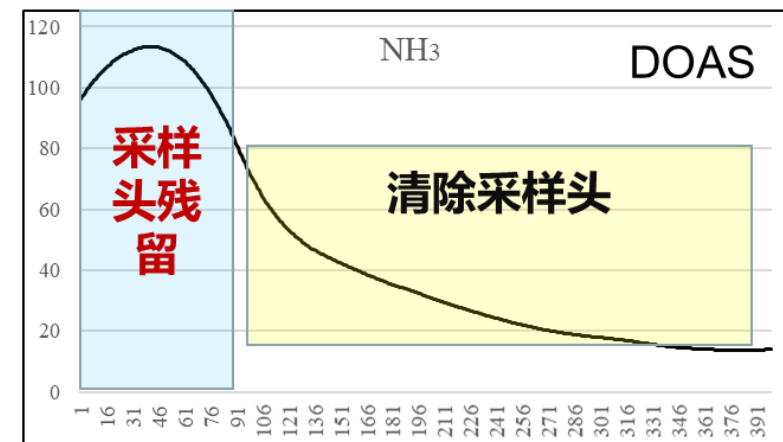
氨气干扰造成臭氧及甲醛浓度同步升高。



乙酸乙酯、臭氧、甲醇、苯等共存干扰，自动解析欠缺



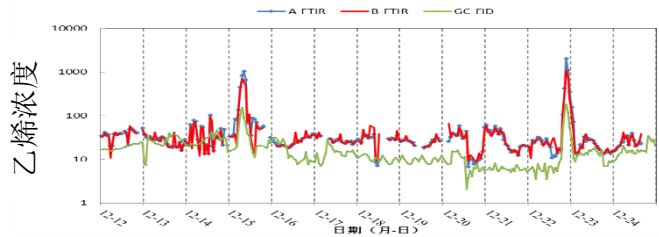
水汽干扰噪音较大时无法自动解析谱图
(例：1,1-二氯一氟乙烷)



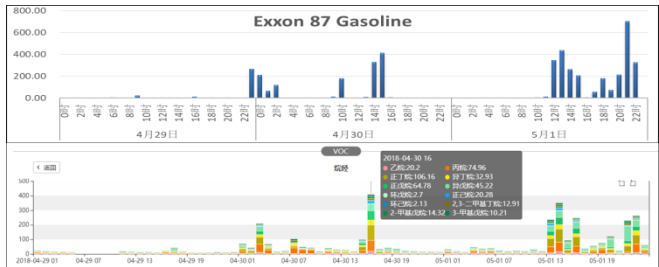
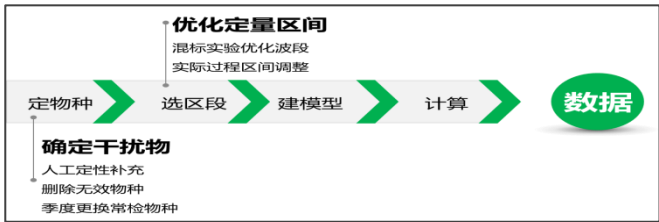
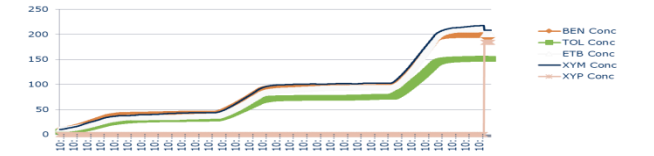
前处理残留导致NH₃浓度虚高；且存在危损镜组、光池等问题。

2.5、光谱在线监测：探索与技术改进

光学技术应用探索



组分	理论计算值	仪器示值ppb	偏差%	干扰物
Ben	107	102	4.7	当地特征23种
TOL	174	171	1.7	污染物种混合
PXY	167	163	2.4	标气
MXV	105	104	1.0	
STY	182	179	1.6	



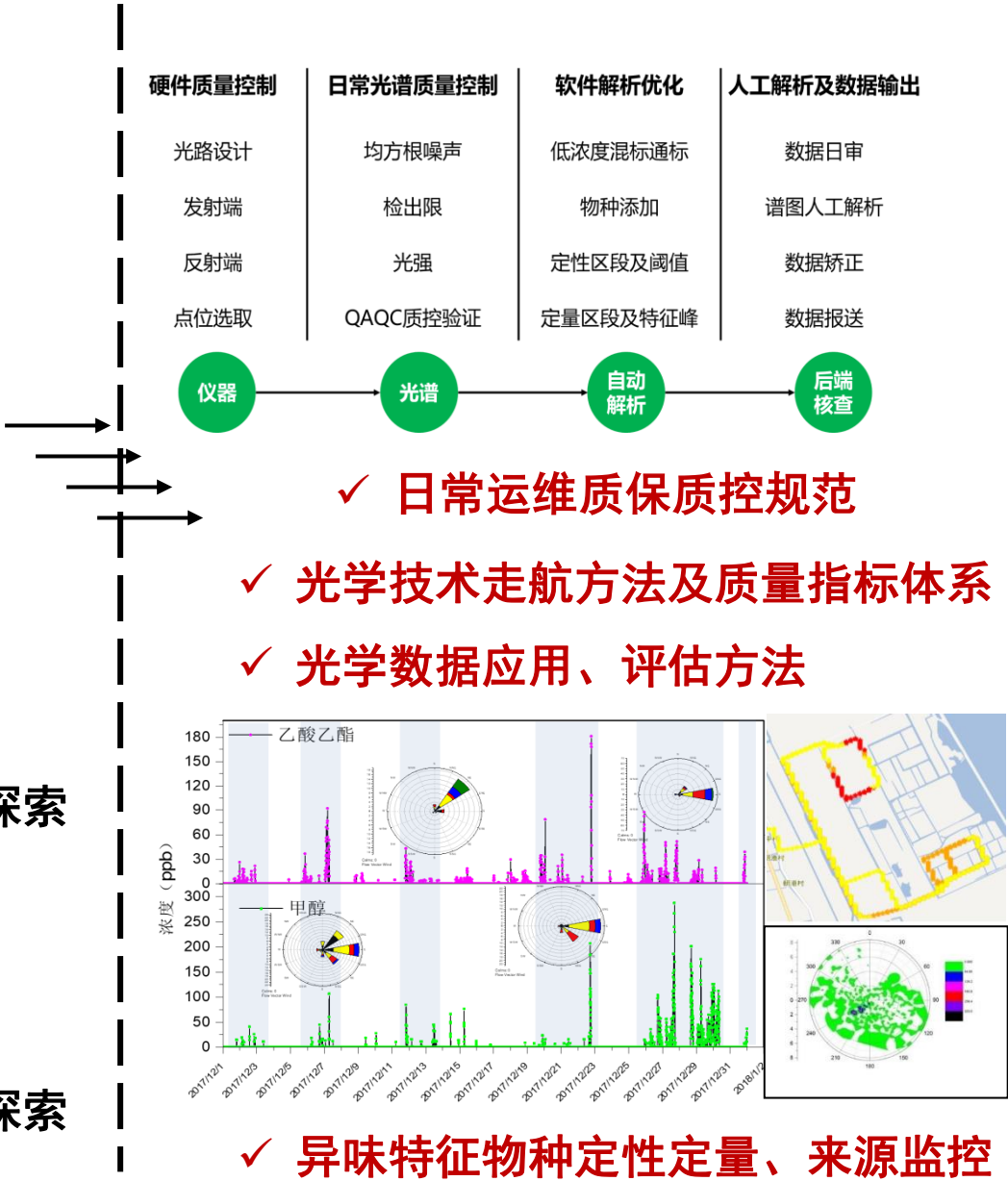
①产业园区适用性研究

②光谱多物种干扰
谱图解析探索

③定性改进、模型计算优化探索

④与点式仪器对比研究

⑤便携仪采样、前处理改进探索



2.6、传感器在线监测：应用及难点

型号多

电化学传感器
质量型传感器
光学传感器
.....

速度快

实时响应，时间分辨率高，且可逆性好

范围广

监测物种范围广：无机气体、颗粒物、各类VOCs
监测浓度范围广：0.1ppb~100ppm

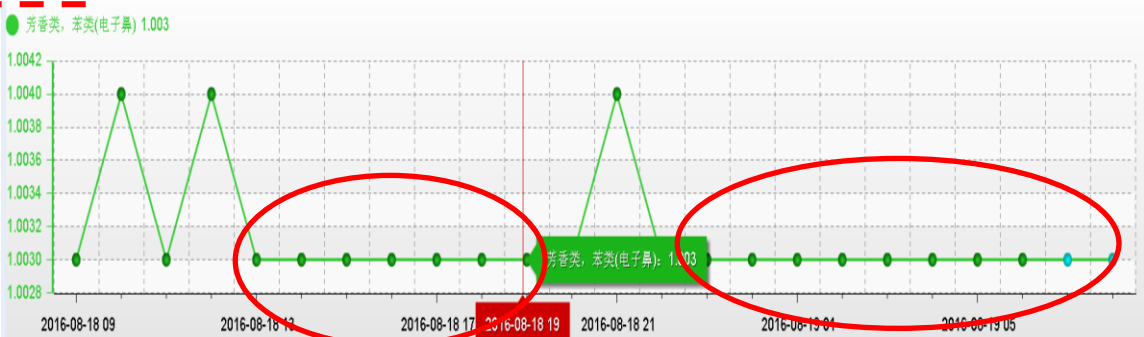
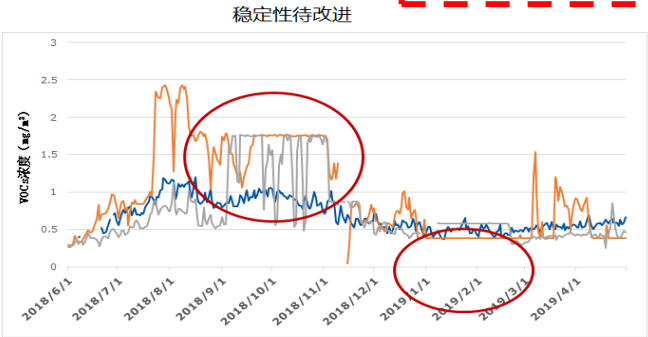
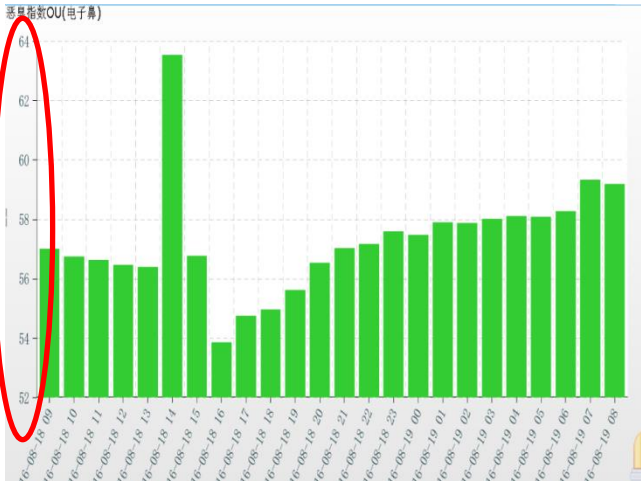
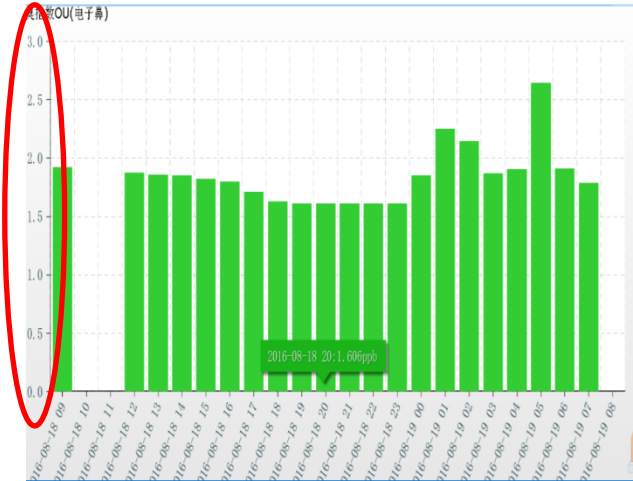
易组网

微型化
智能化
多功能
成本低
结构简单

监测物种	传感器类型	量程(ppm)	检出限(ppm)	分辨率(ppm)
甲烷	MOS	0-10000	10	1
甲醛	MOS	0-10	0.1	0.1
四氯乙烯	MOS	0-200	1	1
VOC	PID	0-20	0.01	0.01
VOC	PID	0-1000	0.2	0.1

重复性、可比性、准确性不足、检出限高、分辨率不足

- 使用寿命短、灵敏度低；溯源具有挑战性
- 准确度不足，与人工嗅辨相关性一致，但偏高



2.6、传感器在线监测：技术改进

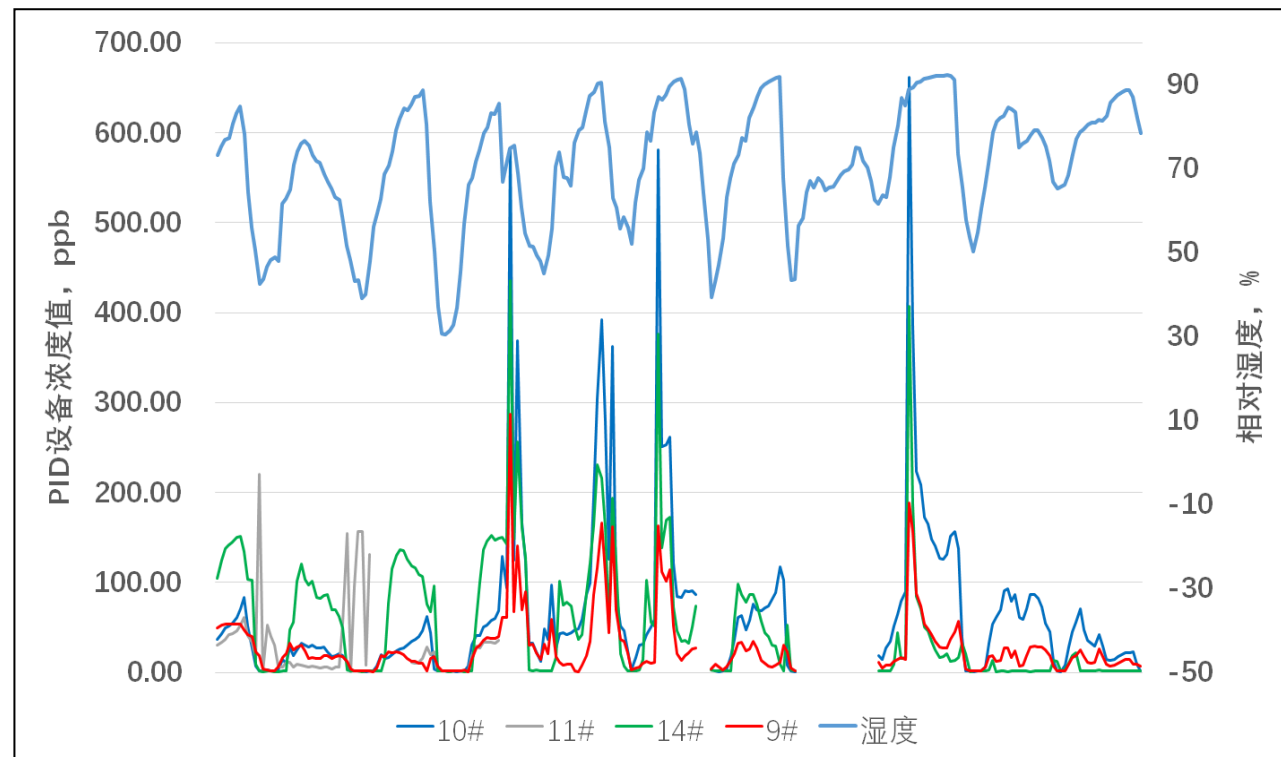
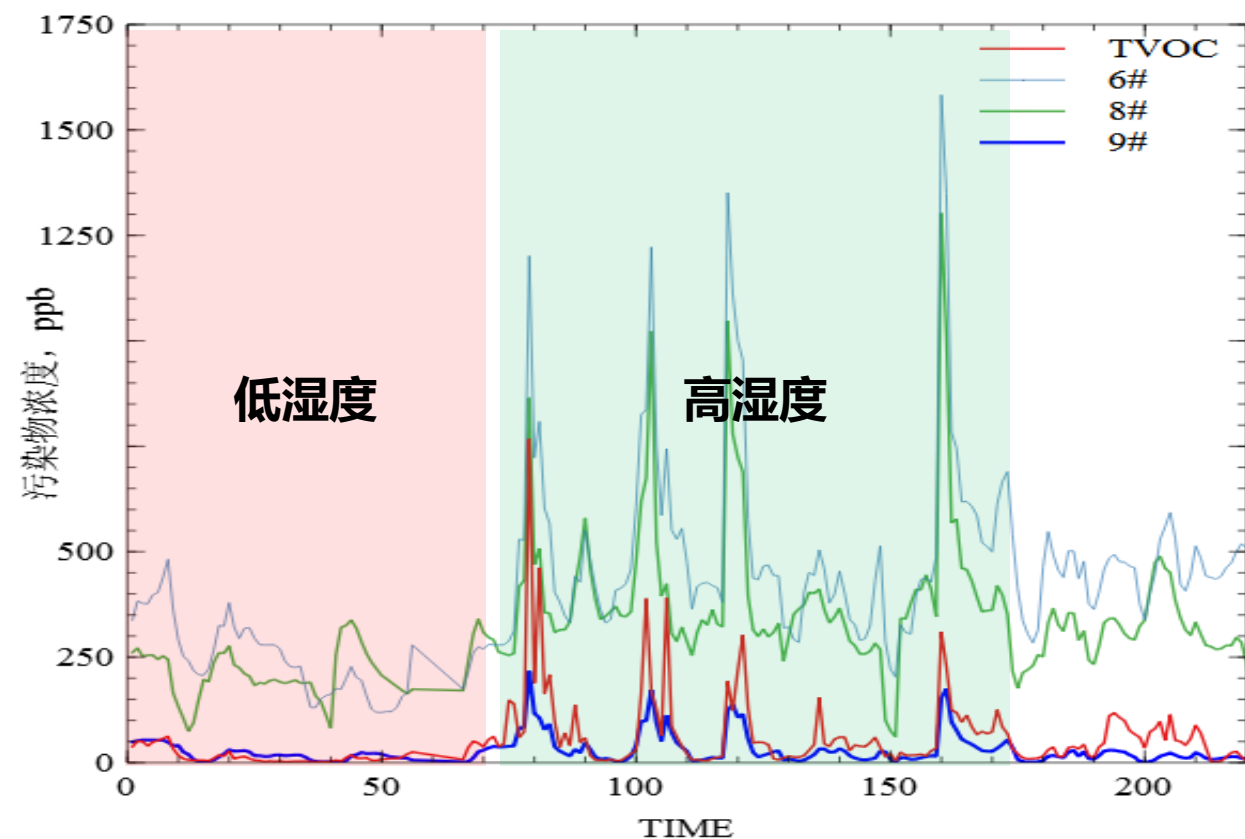
数据差异分析：

湿度、温度、材质、气路、
校准、现场、补偿。

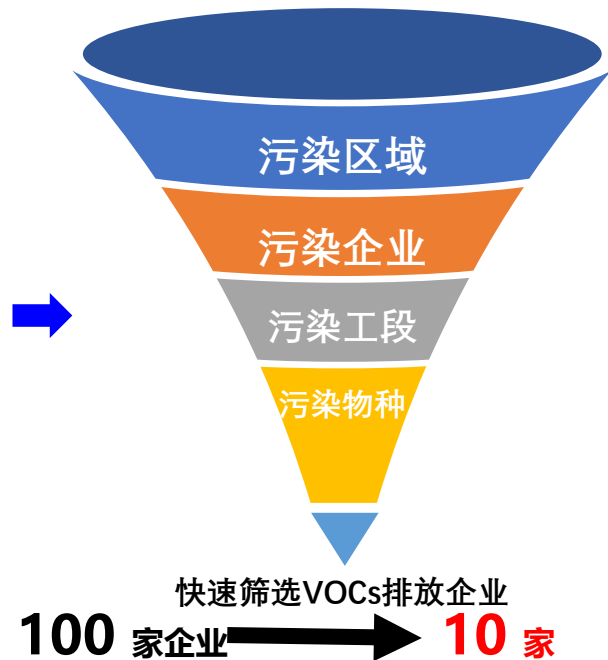
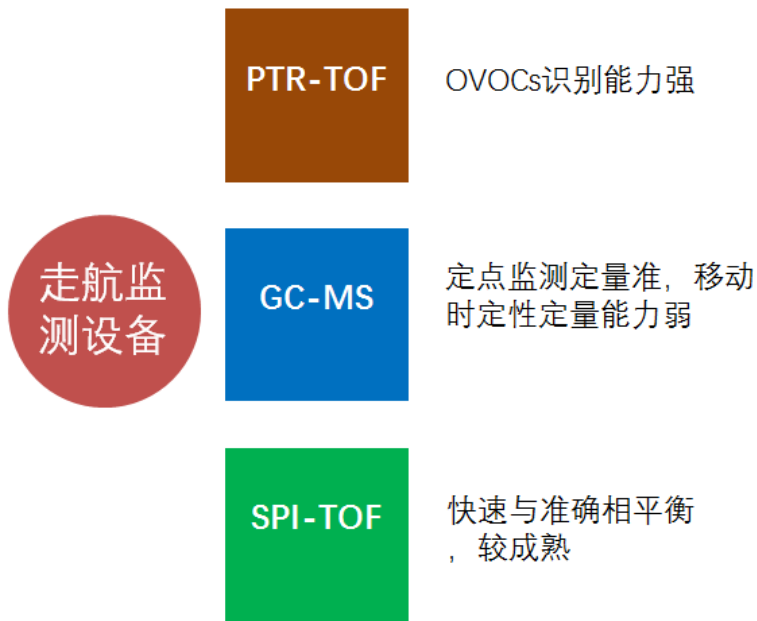


技术优化思路：

- 仪器气路、材质优化设计。
- 现场端整系统湿度和温度控制。
- 校准要求、算法优化。



2.6、走航监测：应用及难点



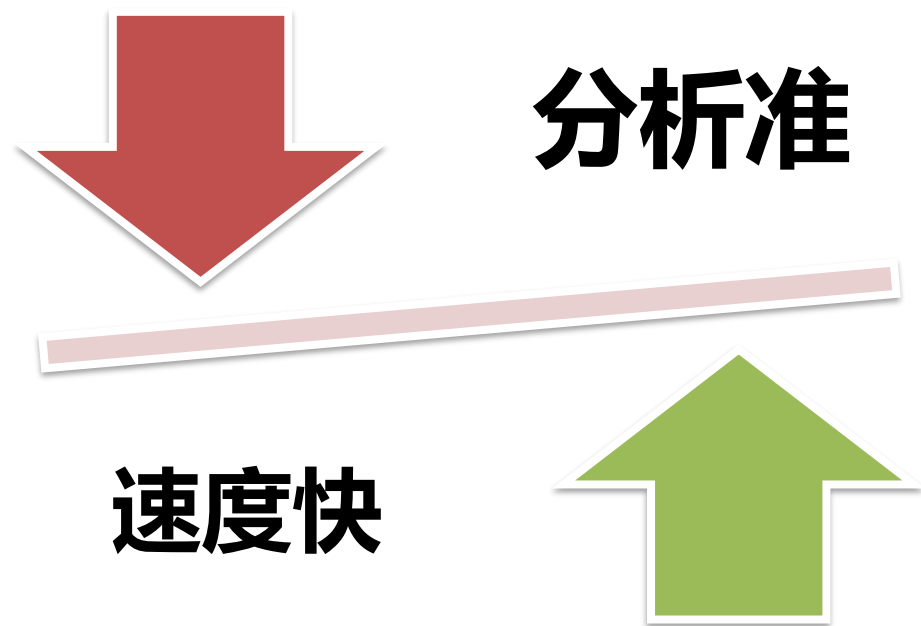
污染物识别能力尚待提高,定量准确性还需验证：如SPI-TOF受仪器原理所限，无法区分同分子量物种。PTR-TOF也存在类似问题

仪器实际上难以同时区分
TO15+PAMS的上百种VOCs

质荷比	软件显示物种	类别	同分子量其他物种
84	己烯、甲基环戊烷	PAMS	噻吩、环戊酮、环己烷、二氯甲烷
86	正己烷、二甲基丁烷	PAMS	[乙酸乙烯酯、己烷] (TO15)可做标曲、1,4-丁内酯、甲基丙烯酸、乙酸乙烯酯、环戊醇、甲基正丙基酮、正戊醛、2-戊酮、二乙基酮、异戊醛、3-甲基丁醛、3-甲基-2-丁酮、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、甲基正丁醛
88	乙酸乙酯、甲基叔丁基醚、1,4-二恶烷	TO15	甲基叔丁基醚、二恶烷、甲氧基甲基丙烷
100	正庚烷、二甲基戊烷、甲基己烷	PAMS	四氟乙烯、戊二醛溶液、乙酰丙酮、甲基丙烯酸甲酯、2, 4-戊二酮、乙烯基丁醚、己醛、2-己酮、环己醇、甲基异丁基酮、4-甲基-2-戊酮、甲基丁己酮、
102	乙酸正丙酯	other	异丁酸甲酯、丙酸乙酯、甲酸异丁酯、乙酸异丙烷、丁酸甲酯、二丙醚、正丙醚、异丙醚、2-乙基-1-丁醇、异戊醚

优势

2.6、走航监测：技术改进优化



- 尽量区分不同官能团，提升OVOC识别能力
- 针对不同类型物质选取合适的半定量参考物
- 更广的物种库和标气库
- 稳定、信号噪声低、衰减少
- 软件平台集成不同设备
- 针对走航需求，走航设备定制化、模块化



工业园区VOCs污染特征及溯源应用

VOCs污染特征监控

报警及溯源响应机制

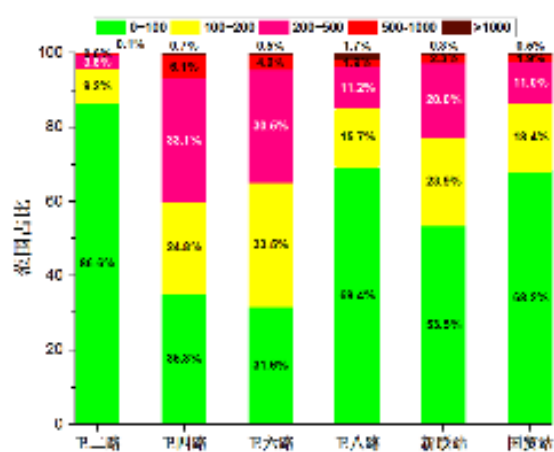
基于监测和模型溯源

基于快速监测技术溯源

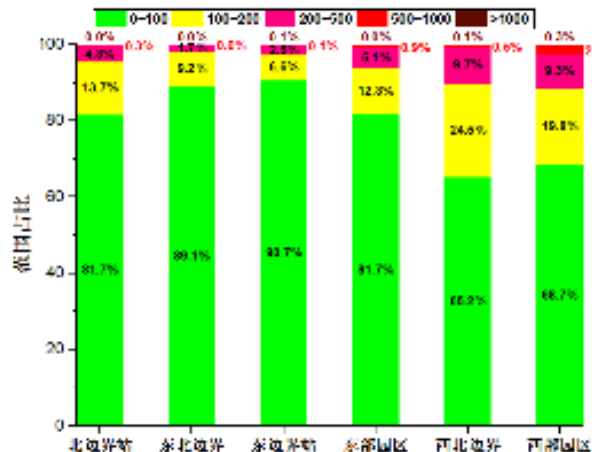
1、工业园区：VOCs特征、来源及管控



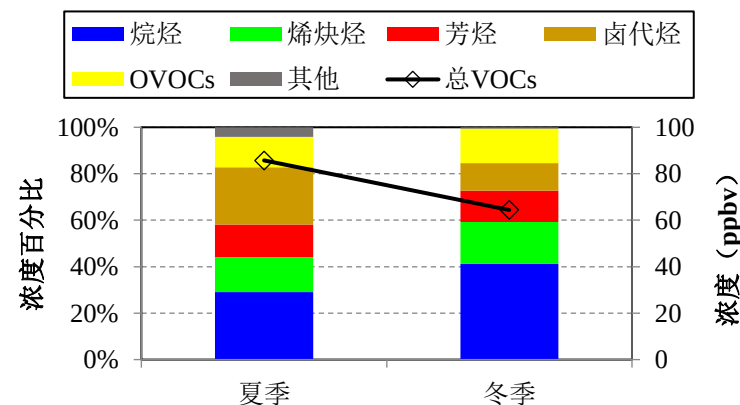
1、工业园区：VOCs时空分布特征



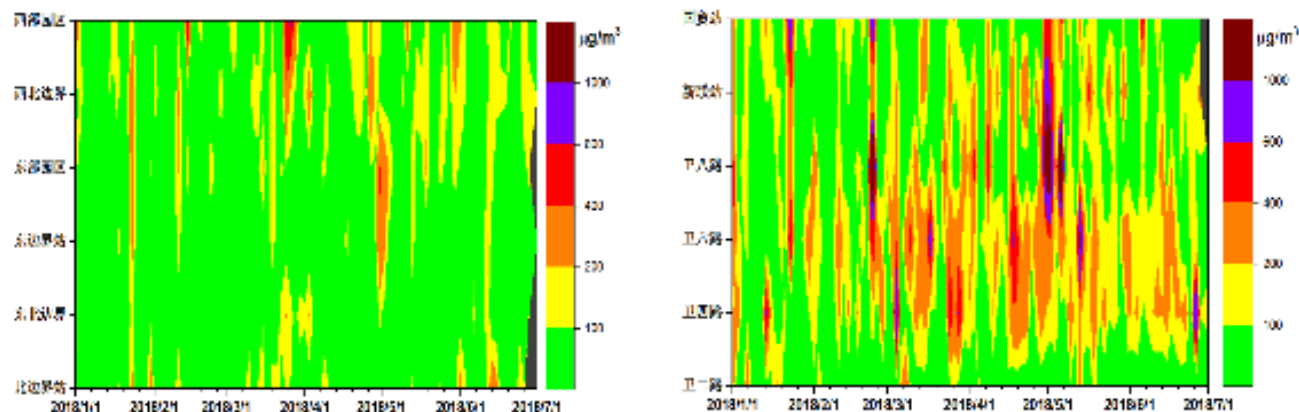
整治区域各站点VOCs浓度频数分布



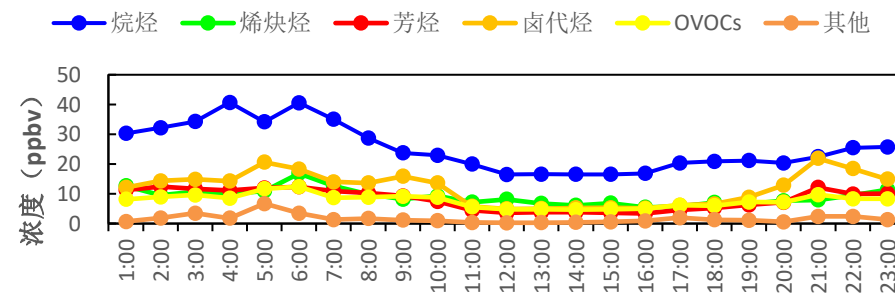
- 掌握污染物**时空分布**及**物种分布**特征，有力支撑区域综合整治工作。



夏季VOCs浓度较高



整治区域各站点VOCs浓度分布



夜高昼低

2、工业园区：在线监测污染报警方案

上海市重点产业园区空气特征污染超标报警分级方案

边界站

- 污染因子：甲硫醇、硫化氢、其他污染物
- 分级因素：空气特征污染物小时浓度、24小时累积超标时间、24小时累积超标自动站数量
- 报警分级：一级（重度）、二级（中度）、三级（轻度）

园区站

- 3倍厂界标准限值进行高污染预警

报警级别	各级部门			
	市环保局	市监察总队	市监测中心	上海石化
一级报警 (重度)	启动应对机制，适时组织污染防控会议	启动应对机制，开展现场执法检查	加强数据质量保证	启动内部应急响应机制，12小时内上报结果，并开展减排
二级报警 (中度)	/	高度关注，责令企业及时开展检查和上报结果	加强数据质量保证	启动内部应急响应机制，24小时内上报结果
三级报警 (轻度)	/	/	/	加强内部检查，确认数据质量

表 1 上海石化边界站甲硫醇超标报警分级建议 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

报警级别	小时浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24 小时累积超标时间 (h)	24 小时累积超标站数 (个)
一级报警 (红色)	70 (10 倍标准限值)	10	3
二级报警 (橙色)	35 (5 倍标准限值)	6	2
三级报警 (黄色)	7 (标准限值)	1	1

表 2 上海石化边界站硫化氢超标报警分级建议

报警级别	小时浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24 小时累积超标时间 (h)	24 小时累积超标站数 (个)
一级报警 (红色)	180 (3 倍标准限值)	3	3
二级报警 (橙色)	90 (1.5 倍标准限值)	2	2
三级报警 (黄色)	60 (标准限值)	1	1

表 3 上海石化边界站其他污染物超标报警分级建议

报警级别	小时浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24 小时累积超标时间 (h)	24 小时累积超标站数 (个)
一级报警 (红色)	3 倍标准限值	3	3
二级报警 (橙色)	2 倍标准限值	2	2
三级报警 (黄色)	标准限值	1	1

2、工业园区：污染报警溯源响应机制

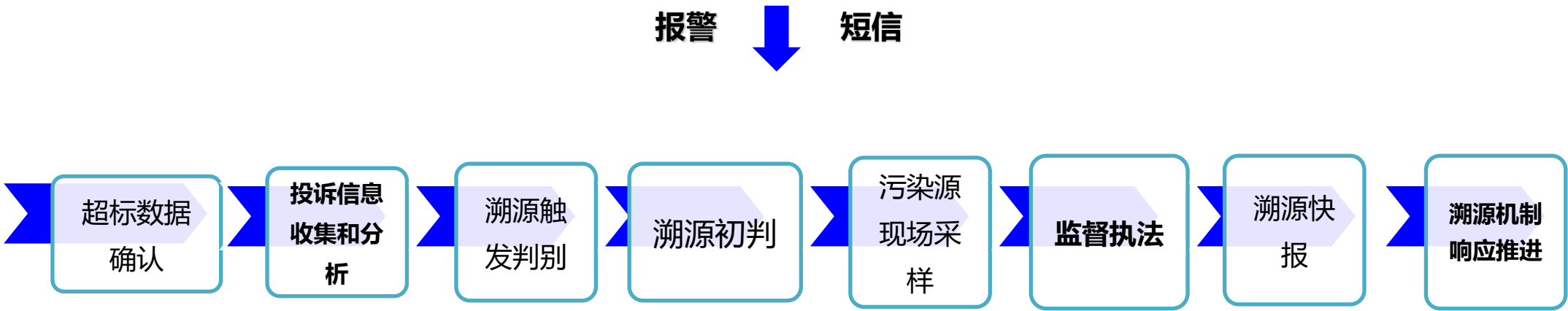
□实现短信实时报警：7个园区

□实现 “早发现、早报告”

□实现快速响应

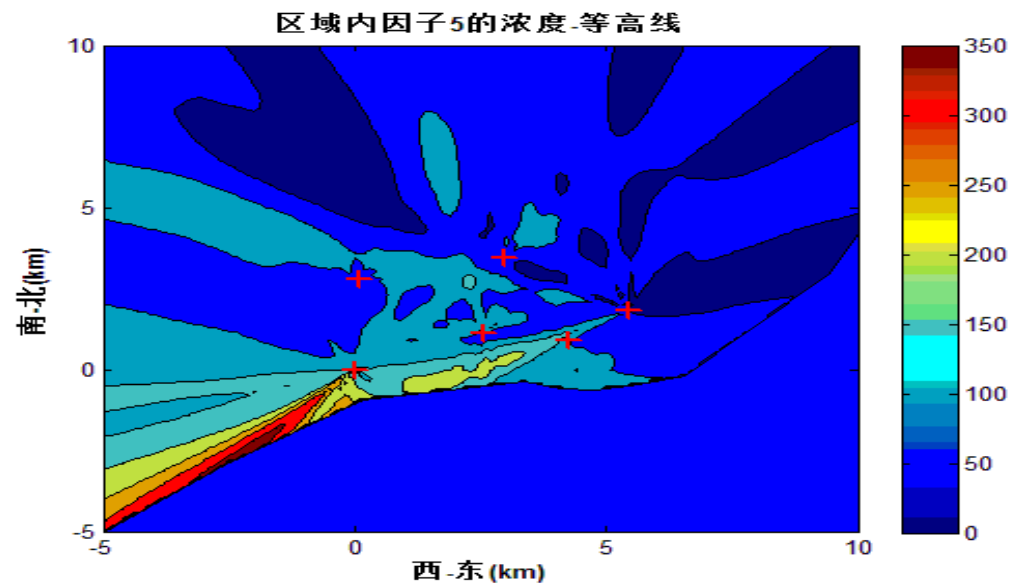
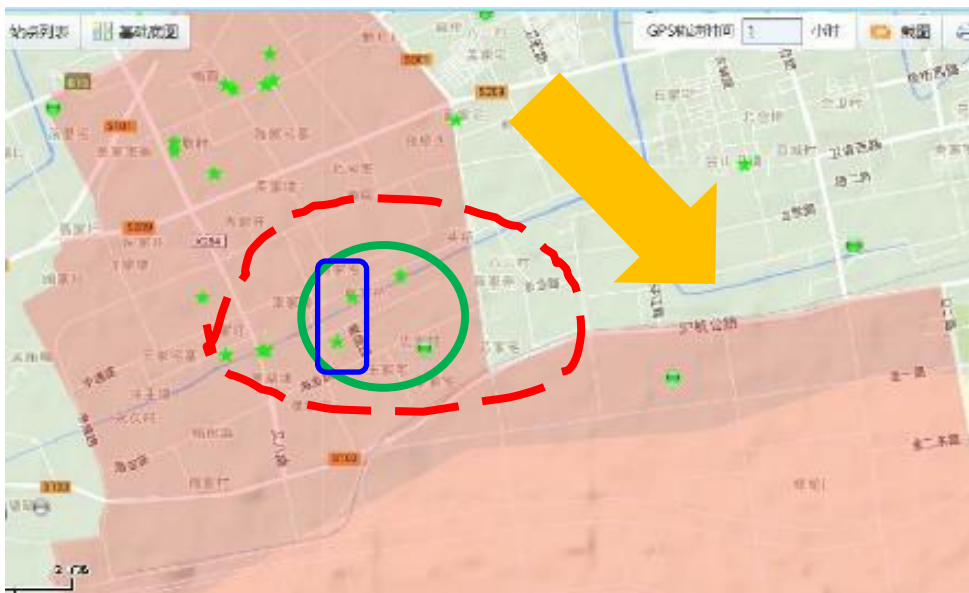
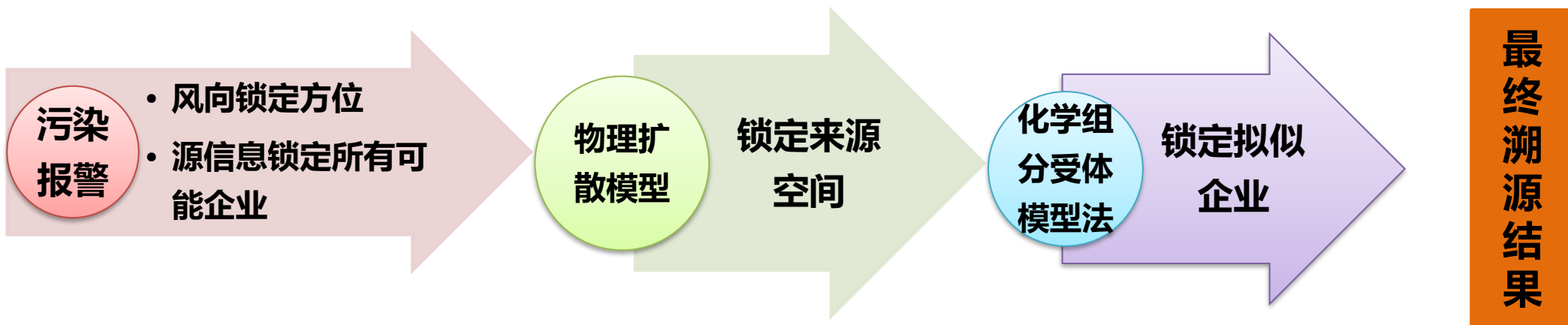
因子	年均报警
苯	十余次
硫化氢	数十次
总VOCs	近10次

以某园区报警响应机制为例



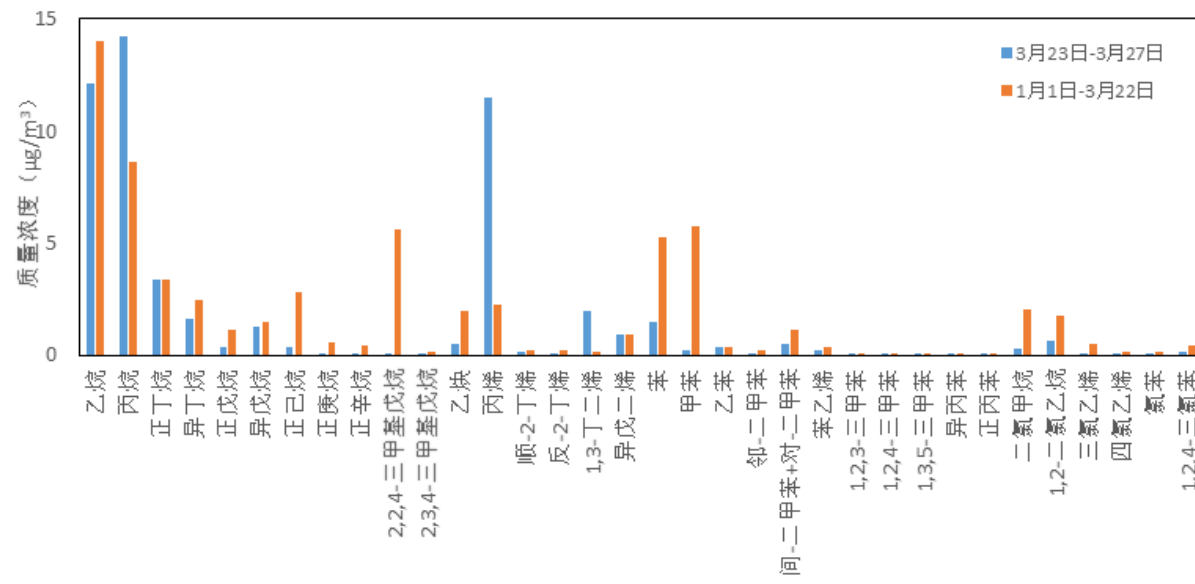
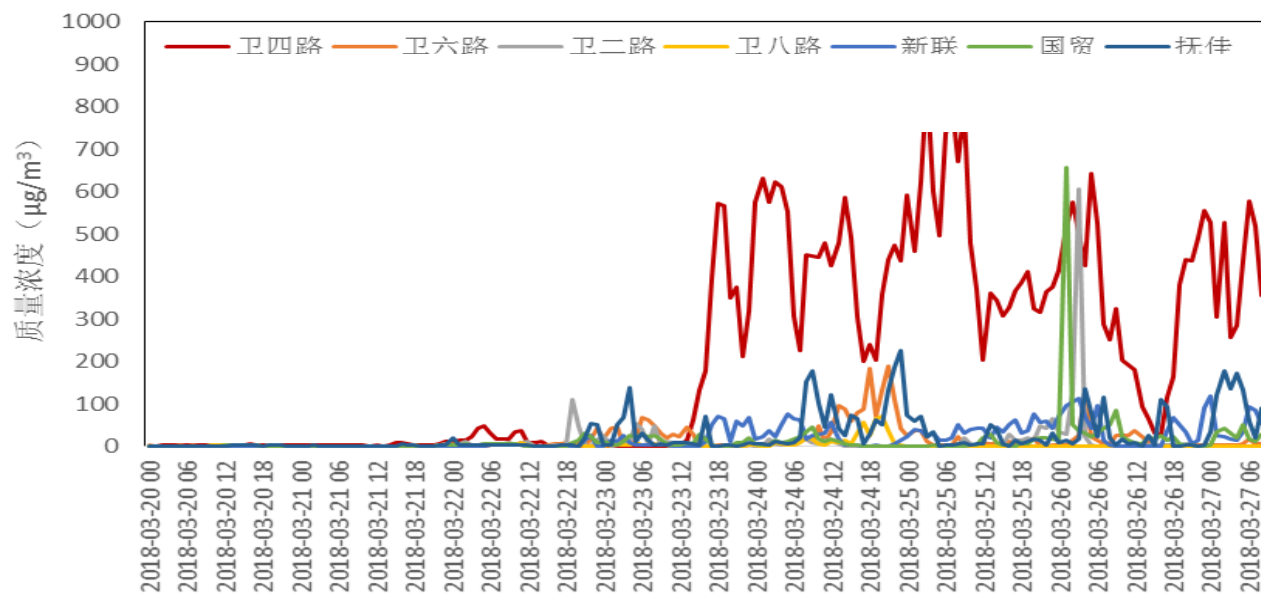
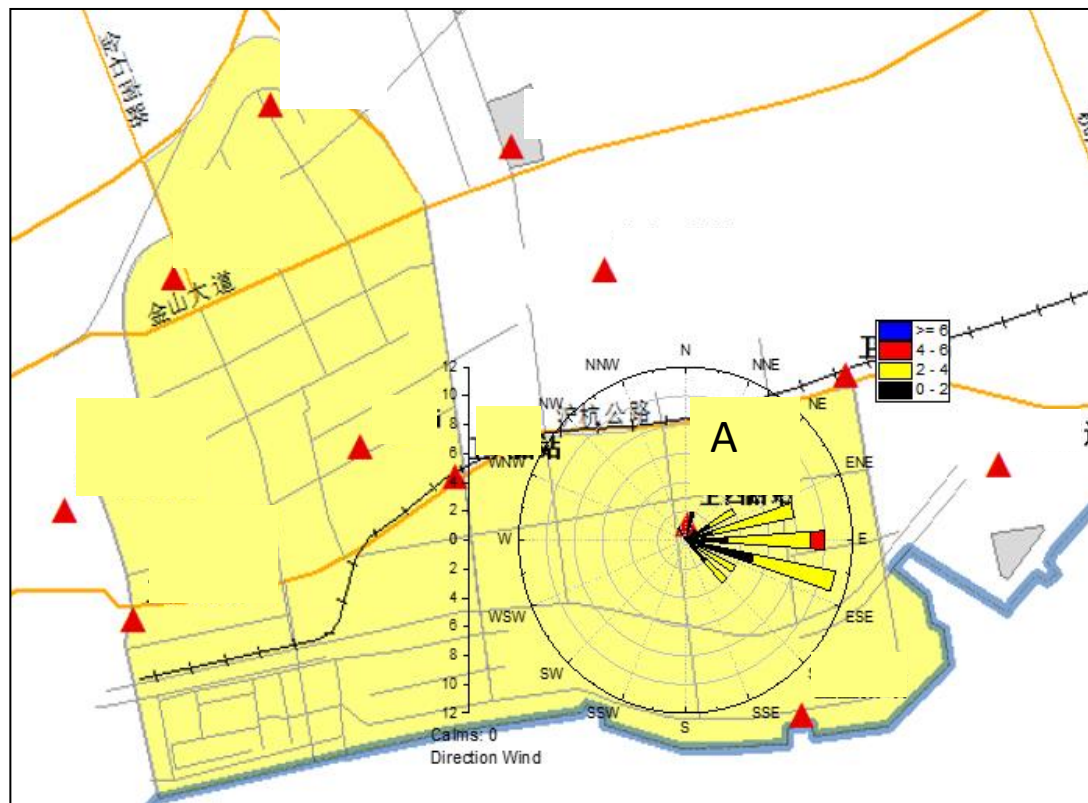
3、工业园区：基于监测和模型溯源

有限目标、技术探索



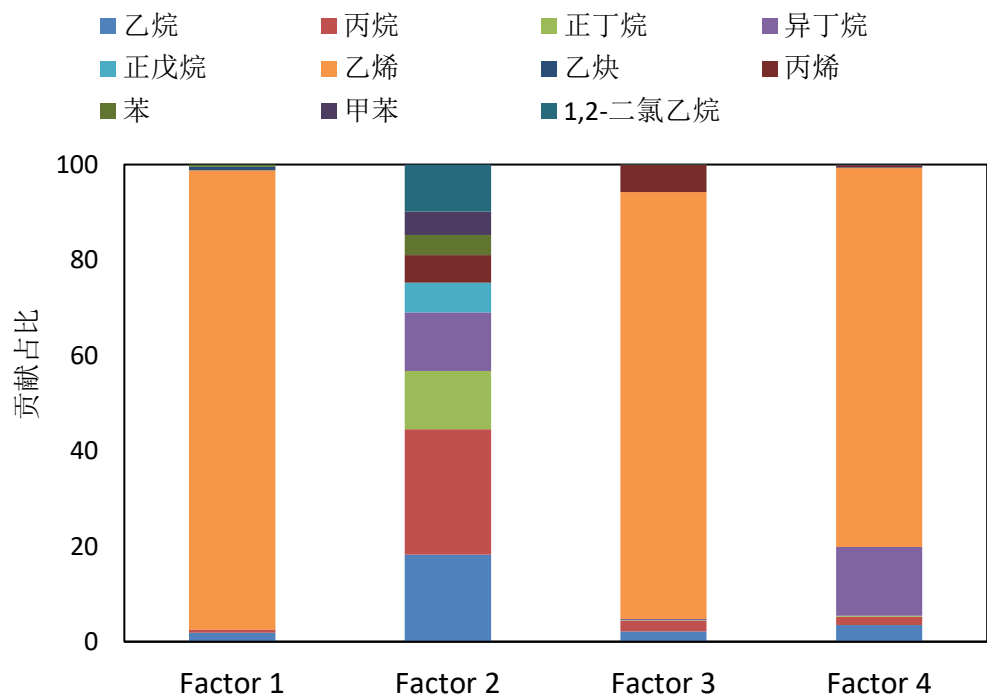
3.1、工业园区：基于监测和模型溯源，乙烯污染案例

- 乙烯污染呈现自东南向西北部输送的特征。
- 浓度高值出现在东南风和偏东风时。
- 同步升高的物种为1,1-二氯乙烷、丙烷和丙烯。



3.1、工业园区：基于监测和模型溯源，乙烯污染案例

- 3个Factor的主要贡献物种均为乙烯，3个Factor对VOCs的累积贡献为98.0%，表明乙烯对VOCs有主要贡献。
- 结合气象条件和排放源信息，判断乙烯主要来源于该站点附近涉乙烯装置或企业等。



上海市重点产业园区空气特征污染快报
2018年第3期（总第二十一期）
上海市环境监测中心 2017年4月2日

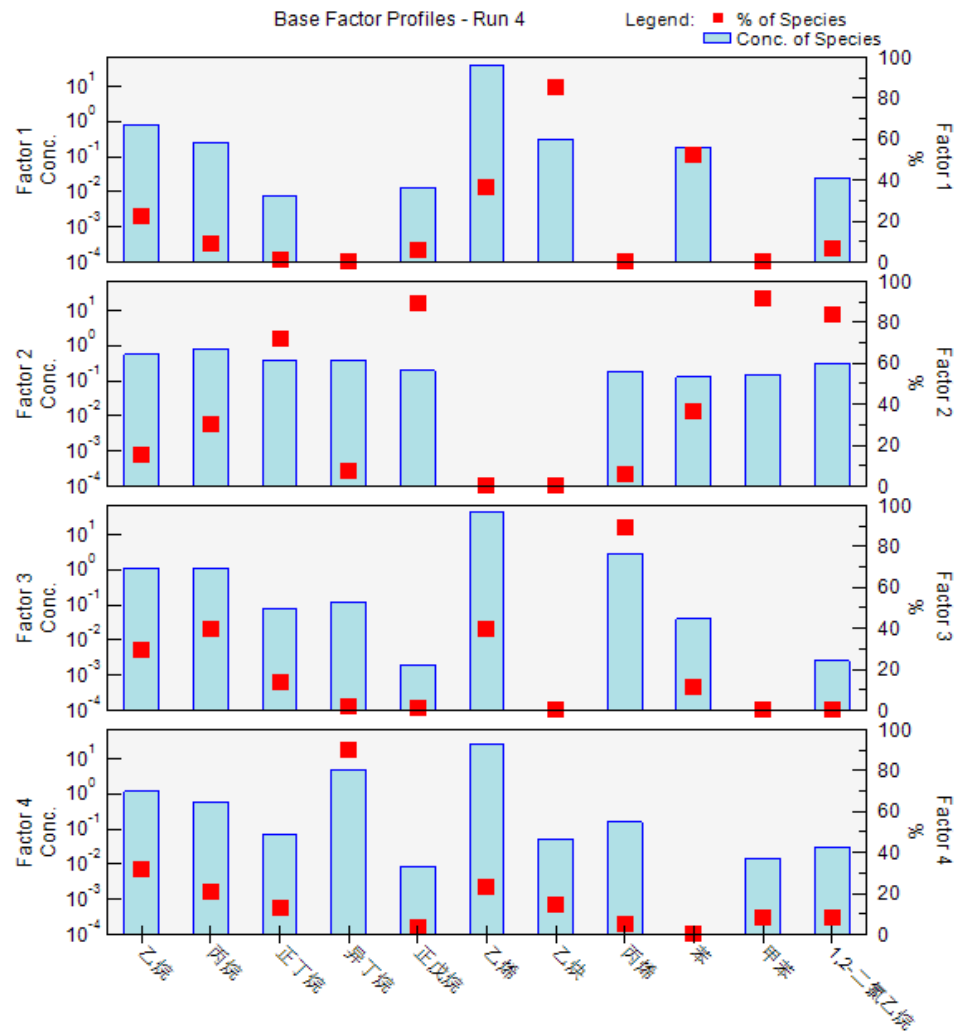
上海石化园区卫四路站乙烯浓度高值分析

2018年3月23日-27日，上海石化园区卫四路站乙烯浓度水平大幅升高，同期金山卫多个点位亦出现乙烯高浓度（乙烯具有较强大气氧化性）。根据气象条件和污染物组分特征，结合上海石化现场排查结果，判断本次乙烯浓度高值的污染来源是上海石化卫四路站旁边的化工部 PVA

上海市重点产业园区空气特征污染专报
2019年第4期（总第十六期）
上海市环境监测中心 2019年8月20日

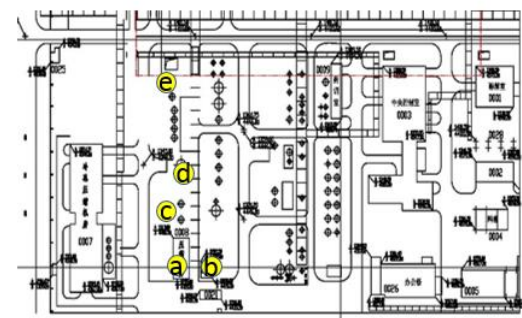
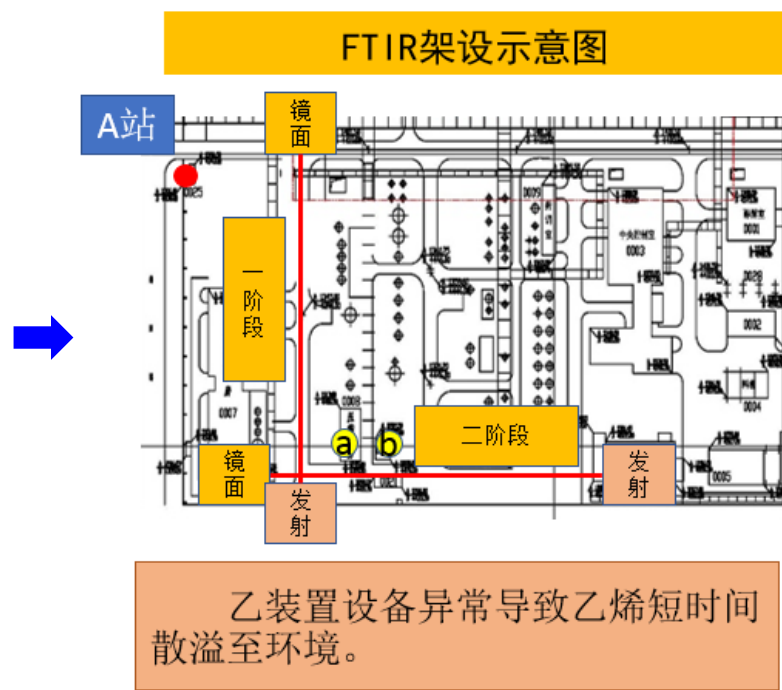
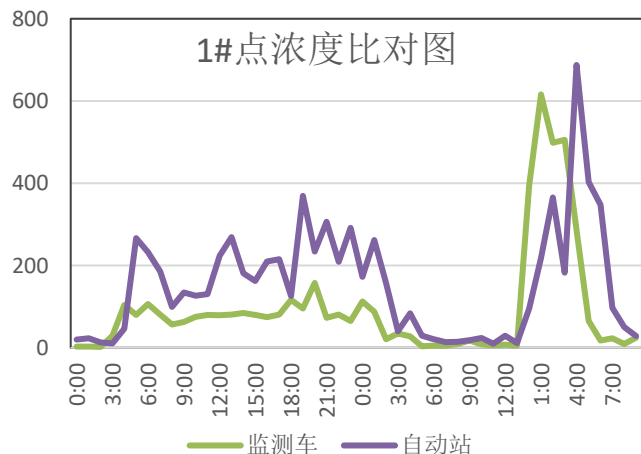
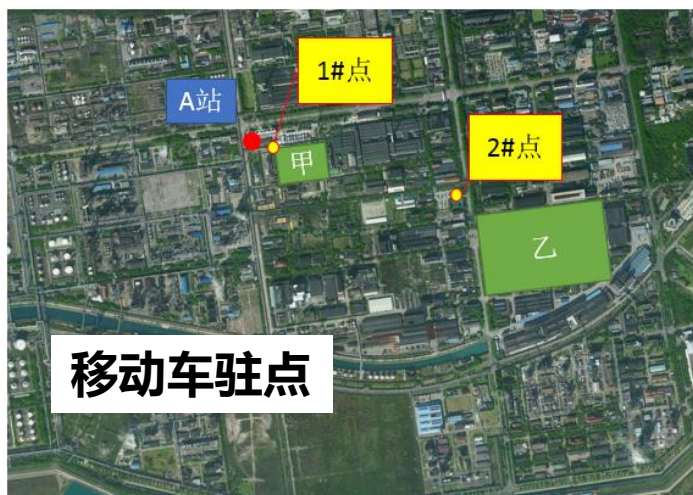
2019年1~7月上海石化及周边区域环境空气质量状况报告

2019年1~7月，上海石化及周边区域环境空气质量总体稳中向好，恶臭污染问题明显缓解，区域有机硫平均浓度 $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，硫化氢（ H_2S ）平均浓度 $4.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，同比均下降；氨（ NH_3 ）平均浓度 $7.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，同比略有上升。挥发性有机物（VOCs）污染问题持续改善，平均浓度 $123.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，同比下降5.4%。关键VOCs物种乙烷、丙烷、苯和甲苯等浓度均有下降，但乙烯浓度仍居高不下，总VOCs、苯和甲苯报警问题依旧突出。现将有关情况报告如下：



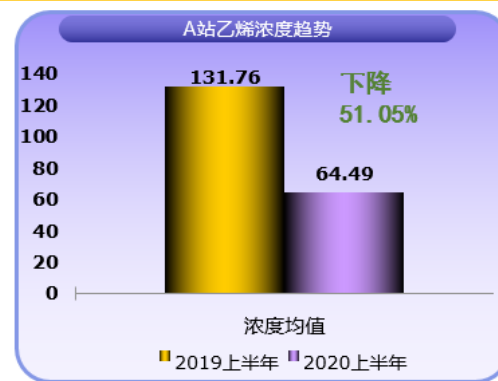
3.1、工业园区：基于监测和模型溯源，乙烯污染案例

- 移动监测车驻点监测：通过工艺因子筛查初步确定甲、乙装置，移动车驻点监测，锁定甲装置区域。
- OP-FTIR厂界监测：进一步确定甲装置区域方向来源。
- 便携式FID深入排查：锁定5处显著的释放源，精准治污，取得管控成效。



便携FID装置溯源

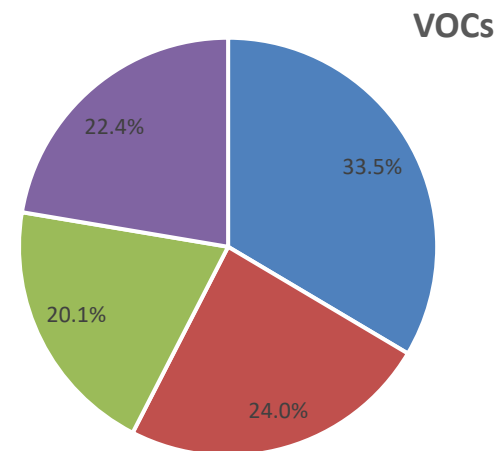
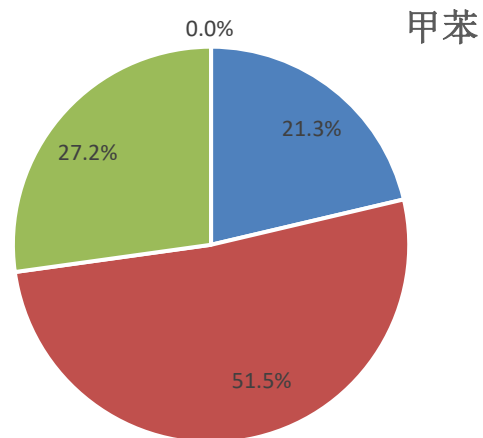
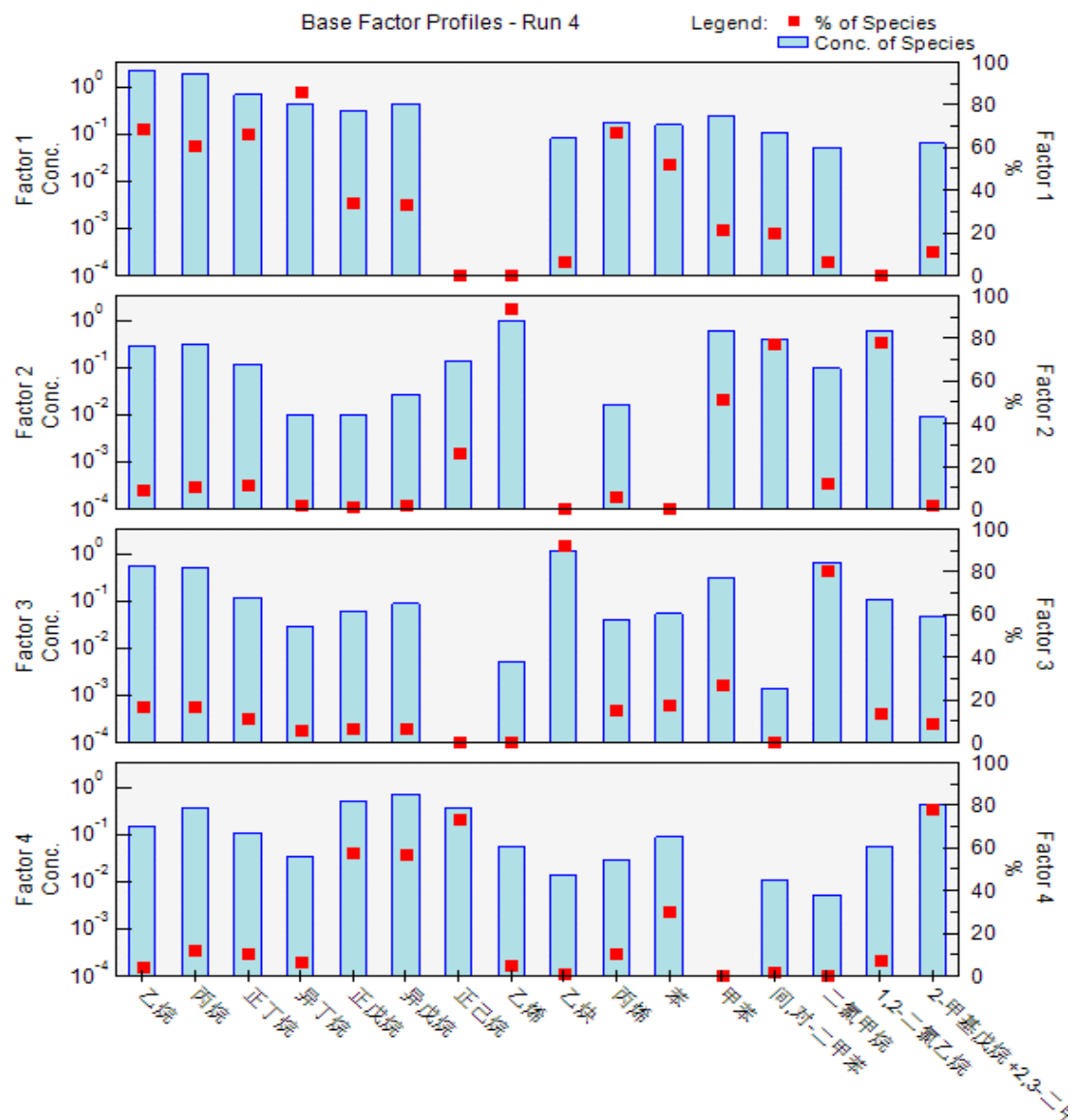
溯源及治理成效



有效管控

3.2、工业园区：基于监测和模型溯源，甲苯污染案例

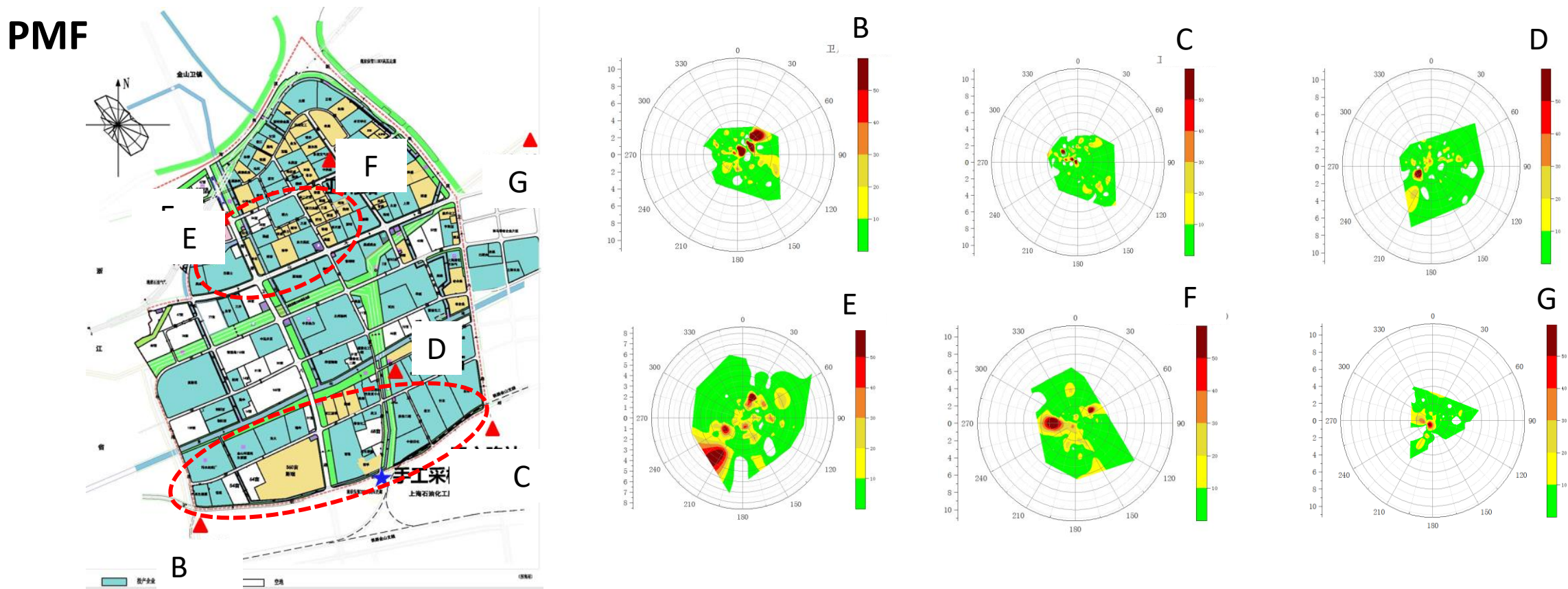
PMF



□ 11月7日-10日C站在线监测数据PMF解析结果:

- 因子2对于甲苯的贡献较大，主要组分为乙烯、甲苯、间，对-二甲苯和1,2-二氯乙烷，指征园区B排放特征。
- 因子3对甲苯贡献为27.2%，主要组分为乙炔和二氯甲烷，同样为园区B特征物种。
- 因子2和因子3累积对甲苯贡献为78.7%。
- 因子1和因子4主要组分为园区A特征物种。

3.2、工业园区：基于监测和模型溯源，甲苯污染案例



□ 通过甲苯浓度分布与风速风向的关系表明，园区B中部和南部区域存在明显的甲苯污染源

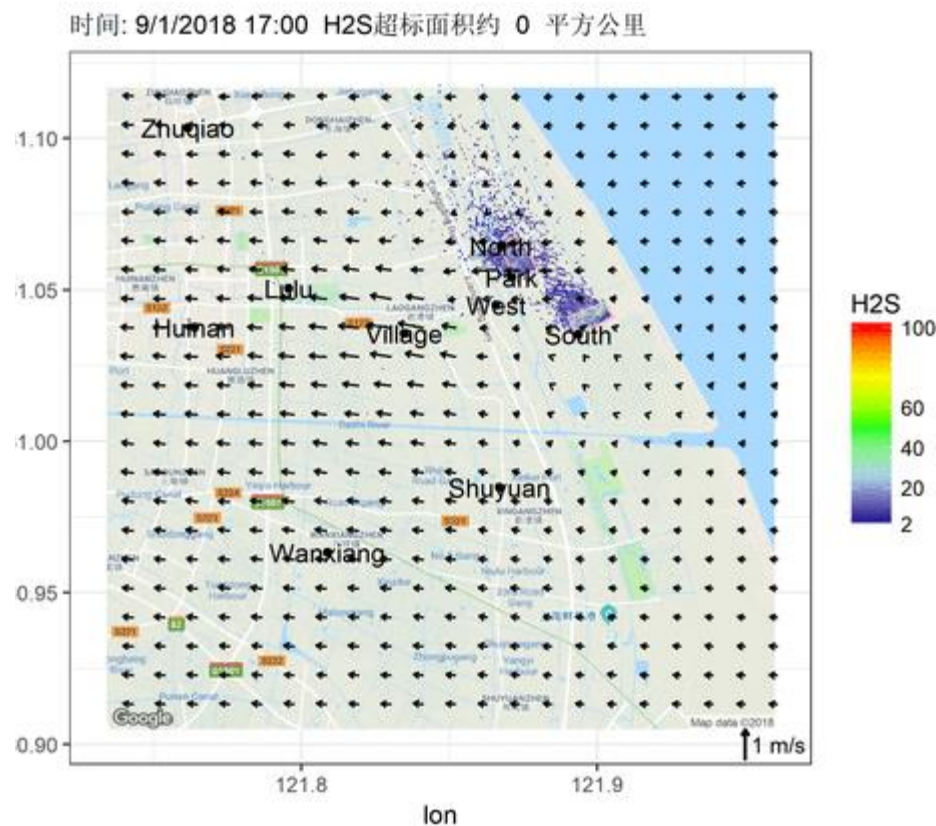
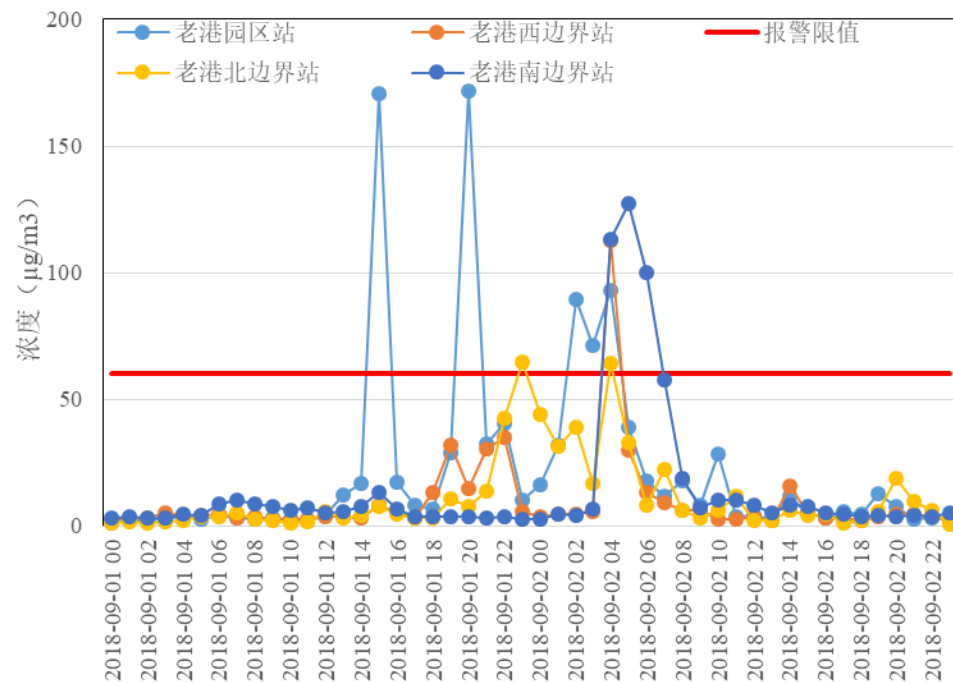
➤ D站为园区B南部园区站，西南风向且风速不大时，甲苯浓度较高；而B站位于园区B的西南边界，C站位于东南边界，当风向为分别为东北风和西北风时，甲苯浓度较高。说明园区B的中南部区域存在明显的污染源。

□ 根据特征物种比对、比值法 (T/B)、受体模型分析、污染物浓度分布与风向风速分析，结合源谱监测结果，表明园区B中部和南部区域涂料等行业源谱中均监测到了较高浓度的甲苯。

3.3、工业园区：基于监测和模型溯源，填埋场恶臭污染案例

小尺度模型

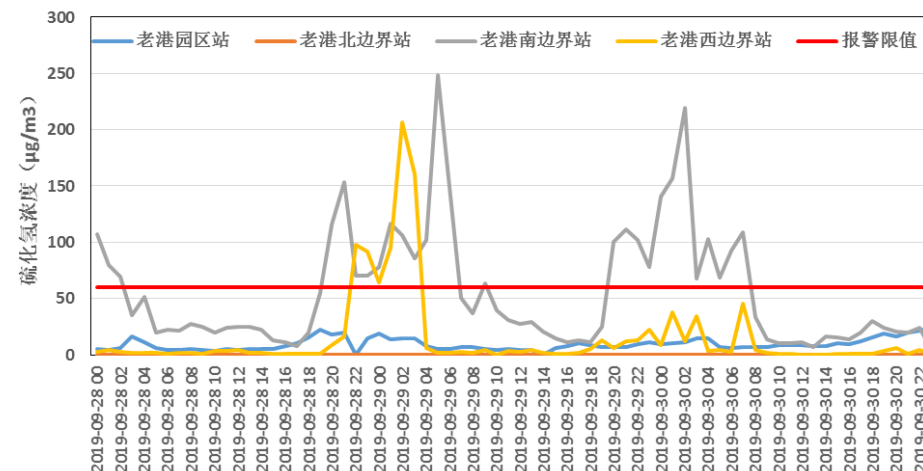
- 污染特征：园区站发生2次恶臭报警（15时：170.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，20时：171.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），北边界站发生1次（23时：64.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），
- 15时园区站高浓度为静风条件，20时为弱东风导致园区站高浓度。2-4时是污染受风场传带，迂回后再回到污染区域，导致区域站点发生报警。



3.3、工业园区：基于监测和模型溯源，填埋场恶臭污染案例

小尺度模型

- 9月28日~30日，固废基地共发生33次恶臭报警，其中，南边界站27次，西边界站6次。
- 根据模型模拟结果，28日22时至29日1时，受西北风影响，污染物逐渐向老港基地东南地区扩散；29日2时起，受偏北风影响，污染物向老港基地以南地区扩散。



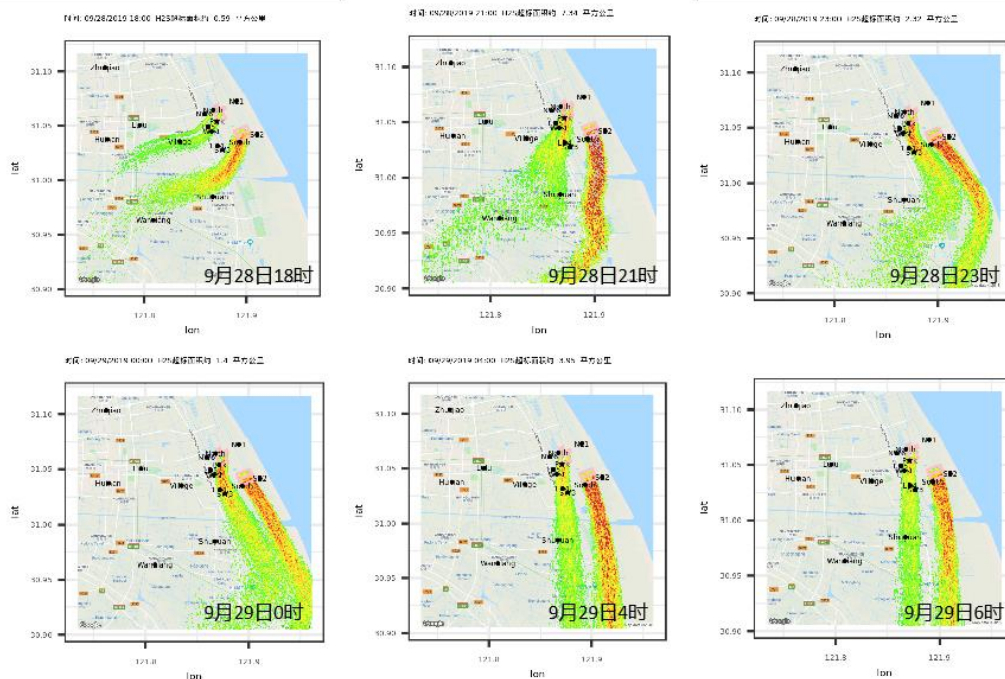
上海市重点产业园区空气特征污染专报
2019年第5期（总第十七期）

上海市环境监测中心 2019年9月23日

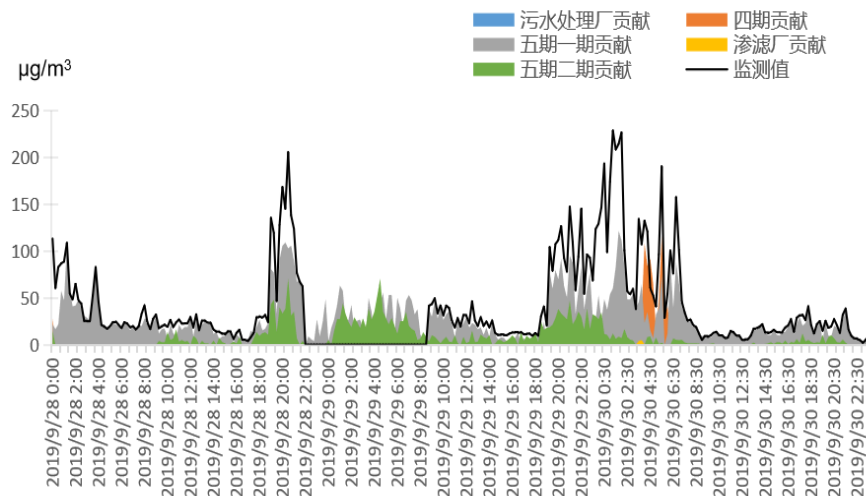
2019年1-9月老港固废基地硫化氢污染状况报告

一、硫化氢浓度特征

2019年1-9月，老港固废基地H₂S平均浓度为10.7μg/m³，同比下降4.9%。9月H₂S浓度最高，为16.3μg/m³；4月最低，为8.3μg/m³；3月、5月、7月和8月同比分别上升30.0%、4.1%、52.5%和50.0%，其余月份同比下降5.2%~26.1%。基地共发生681次H₂S报警，同比减少43次。9月报警次数最多，为157次。3月、5月、7月和8月报警次数同比明显增加，分别分别增加52次、27次、47次和79次。基地各站点平均浓度范围5.4-14.6μg/m³，园区站同比有所上升，



监测vs.模拟——南边界站



4、工业园区：基于快速监测的溯源

突发高污染

- 浓度高
- 危害大
- 排放迅速
- 影响范围广
- 难预测、难捕捉

管理需求

- 快速监测、响应
- 快速溯源、锁定
- 时空区域污染评估

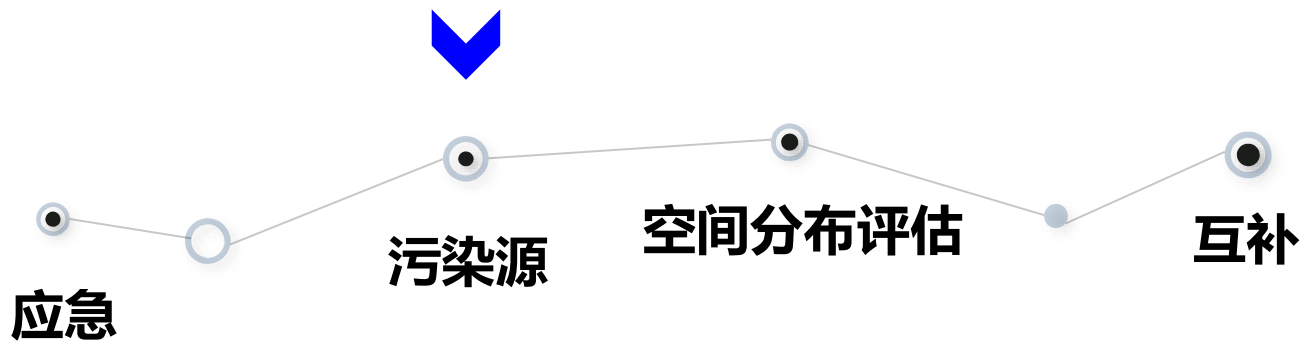
传统GC技术

- 采样代表性不足
- 时间分辨率低
- 预处理复杂
- 点式固定



快速监测

- 原位无损采样、预处理简化
- 范围性监测
- 分钟级时间分辨率
- 场景多样，机动走航



4.1、基于快速监测的溯源：快速质谱走航与经典方法联用

开展夜间VOCs走航监测，第一时间捕捉污染区域，监测监察联动，服务于工业集中区的污染溯源和治理。

连续三次在同一个工业区发现**苯、甲苯、二甲苯、正辛烷、顺-1,2-二氯乙烯和1,2-二氯乙烷**等物种高值点位，并结合离线采样手段进行了验证
创新开展了快速质谱和经典方法联用技术



4.2、基于快速监测的溯源：光谱技术走航监测；与快速质谱联用走航

走航观测

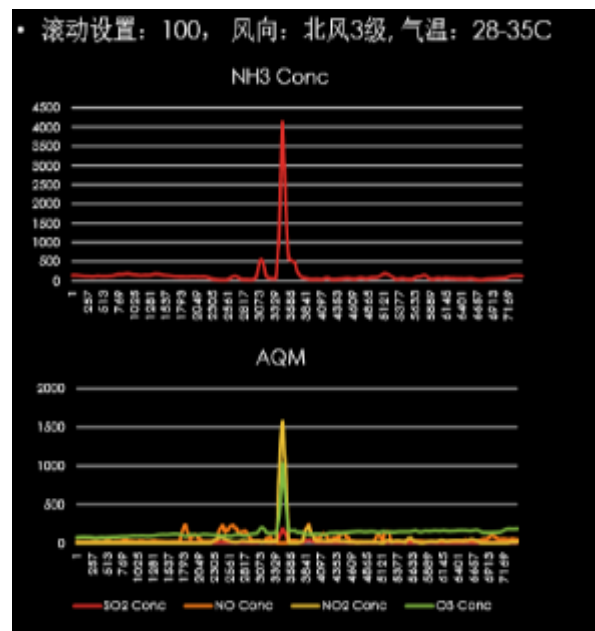


分析物种：氨气、交通污染、苯系物。

分析区域：固废填埋场、石化区域、精细化工园区。

分析仪器：抽取式光学气体分析仪（FTIR、DOAS）、快速质谱走航监测。

分析目的：排摸污染物无组织排放浓度水平及分布。



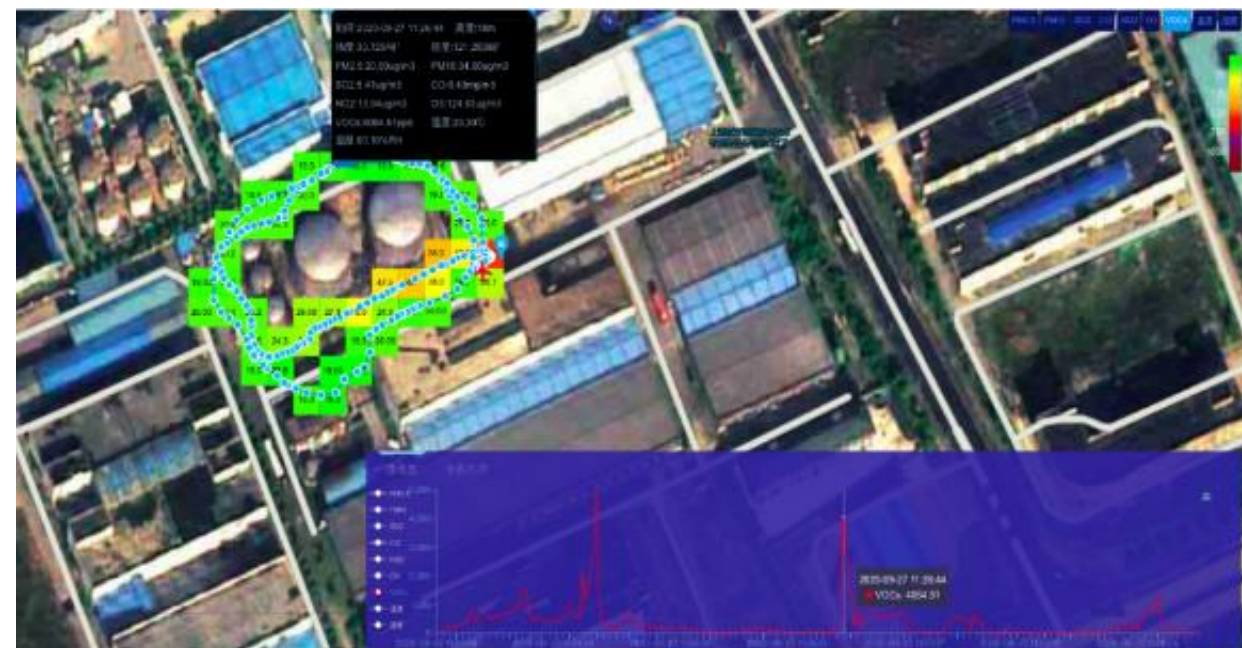
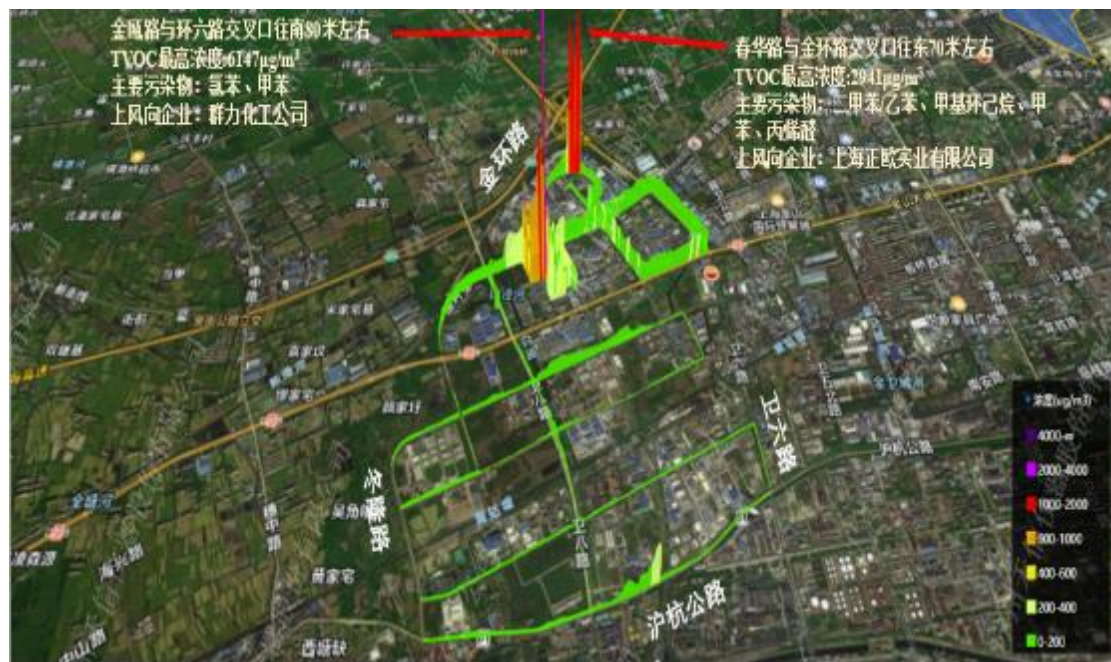
渗滤液、污泥区NH3浓度高，烷烃类污染物



石化园区、精细化工联合走航，西北面及特征地段有效观测苯系物+NO_x

4.3、基于快速监测的溯源：快速质谱、无人机、便携质谱联用溯源

- ✓ 走航发现某企业门口地面TVOC最高浓度超过 $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，主要污染物为甲苯、2-丁酮、丙苯。
- ✓ 便携式GC-MS在企业内部罐区监测到主要污染物为甲苯等，与走航结果基本一致。
- ✓ 无人机在起飞时地面浓度为50至100ppb，在企业内部罐区及聚氨酯车间上方测到TVOC浓度超4000 ppb，锁定主要污染来源



4.4、基于快速监测的溯源：无人机飞行监测溯源

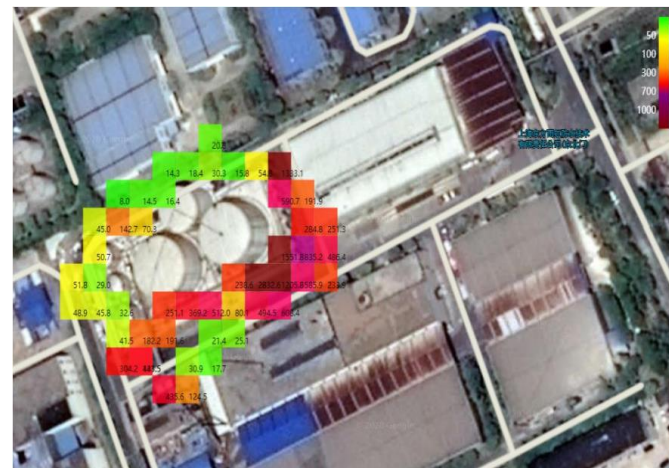
- ✓对居民投诉异味园区进行范围性飞行监测排摸重点区域，基本确定2个污染较重的区域。
- ✓缩小飞行监测范围，精细排摸污染区域和企业，锁定两家疑似企业。
- ✓对企业内装置进行飞行监测，锁定污染源。
- ✓分别为储罐、排口，浓度4000ppb以上。



区域整体飞行监测排摸



高浓度区域精细飞行监测



锁定污染源，浓度水平





展望



展望：持续开展各种监测技术的应用优化研究

网格化监测技术研究和规范制定；非甲烷总烃技术应用研究和标准制定；在线质谱技术性能研发和标准制定；光学监测技术软硬件应用研究和优化；小型化监测技术拓展和研究。

深入开发各种监测技术的集成应用；建立多方法、多原理监测技术联用体系。

优化监测技术：如MS部分线性不佳难点、水汽影响问题；NMHC分析方法适用性问题；传感器准确性、稳定性一致性问题；光学监测谱图解析、干扰问题；无人机、遥测技术适用性和应用体系等问题。



展望：智能化监测、精细化监测，持续拓展

构建具有国际先进水平的自动化、智能化大气在线监测管理体系，持续完善并建成国内一流的工业区、移动源大气监测网络，提升成因监测能力、监测质量、数据解析和溯源能力。拓展长三角一体化示范区预警监测、东部海域输送监测、边界层空域机载立体监测、环境健康监测预测等。

- 推进监测网络智能化、精细化发展
- 精准追踪细颗粒物（PM_{2.5}）和臭氧（O₃）复合污染成因
- 加强关键源监控与评估溯源
- 拓展智慧预报与快速预警追因
- 建立健全实时排放清单与源谱库
- 打造科技创新示范平台
- 构建长三角一体化示范区环境空气预警监测体系



李跃武 上海市环境监测中心

邮箱: yuewuli5@163.com

电话: 13826067178