

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM_{2.5} 浓度遥感反演 刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一(1513)

秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响 李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉(1520)

基于 GAM 模型的西安市 O₃ 浓度影响因素解析 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎(1535)

北京及周边 6 个城市大气 PM_{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征 朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕(1544)

典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析 李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤(1550)

成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析 王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛(1561)

天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖(1573)

涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正(1582)

典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤(1589)

中国地表水硝酸盐分布及其来源分析 张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦(1594)

中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险 杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇(1607)

小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析 范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟(1619)

浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征 马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖(1629)

三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系 米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴(1636)

骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子 张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军(1648)

拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系 王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁(1657)

基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升(1666)

岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析 赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航(1676)

巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应 李如忠, 王莉, 刘超(1684)

镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复 丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇(1692)

氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用 杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君(1700)

北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性 陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡(1709)

新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用 黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵娴, 冯华军(1716)

Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠(1725)

磁性 Fe₃O₄-CuO 非均相活化过碳酸钠降解 A07 徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅(1734)

赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星、性能和机制 史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟(1743)

工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响 张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜(1752)

污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇(1761)

改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性 毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆(1770)

A²/O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性 刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康(1779)

基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制 杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮(1787)

HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响 王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪(1794)

低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征 朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(1801)

不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征 程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良(1808)

投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响 杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪(1816)

中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险 李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新(1825)

基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染 胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜(1838)

扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险 姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然(1847)

桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波(1855)

重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素 王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜(1864)

棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用 刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛(1871)

连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量 薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠(1880)

纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响 邓继宝, 张春来, 徐卫红(1888)

矿业废弃地复垦土壤-作物晒吸收特征及其对重金属拮抗效应 尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文(1904)

不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响 杨彩迪, 宗玉统, 卢升高(1914)

化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响 朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳(1921)

紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应 熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明(1930)

浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径 吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰(1941)

极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素 孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国(1950)

红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应 吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽(1960)

稻田土壤 N₂O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制 郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅(1968)

京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估 陈盼, 施晓清(1976)

中国城市工业化发展与 PM_{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制 李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波(1987)

《环境科学》征订启事(1618) 《环境科学》征稿简则(1635) 信息(1724, 1769, 1800)

涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响

吴健¹, 高松^{2*}, 陈曦³, 杨勇², 伏晴艳², 车祥², 焦正^{1*}

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 上海市环境监测中心, 上海 200235; 3. 上海市化工环境监测站, 上海 200042)

摘要: 采用不锈钢采样罐对华东地区 8 家涂料制造企业生产车间排口进行采集, 运用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 测定了 106 种 VOCs 组分, 识别了 VOCs 排放特征, 建立了溶剂型涂料和水性涂料 VOCs 排放成分谱, 分析了 VOCs 对臭氧生成的贡献。结果表明, 涂料制造行业 VOCs 特征组分主要为芳香烃和含氧烃, 两者浓度范围在 65.5%~99.9%, 溶剂型涂料 VOCs 排放主要以芳香烃为主, 占总 VOCs 的 63.0%~94.0%; 水性涂料 VOCs 排放主要以含氧烃为主, 占总 VOCs 的 54.5%~99.9%。间/对-二甲苯 (32.4%)、乙苯 (19.0%) 和乙酸乙酯 (12.1%) 为溶剂型涂料源排放特征, 乙酸乙酯 (83.7%) 与 2-丁酮 (8.0%) 为水性涂料源排放特征。芳香烃和含氧烃是涂料制造行业的主要活性组分, 对臭氧生成潜势 (OFP) 的总贡献率在 92.9%~99.9% 之间。源反应活性分析 (SR) 表明, 水性涂料单位质量 VOCs 对臭氧的生成贡献低于溶剂型涂料, 因此可显著降低臭氧的生成潜势。研究显示, 针对涂料制造行业 VOCs 污染治理, 应重点关注芳香烃和含氧烃中对臭氧生成潜势贡献较大的 VOCs 组分, 进行源头和精细化控制。

关键词: 涂料制造行业; 挥发性有机物 (VOCs); 排放特征; 源成分谱; 臭氧生成潜势 (OFP)

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1582-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201908203

Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry

WU Jian¹, GAO Song^{2*}, CHEN Xi³, YANG Yong², FU Qing-yan², CHE Xiang², JIAO Zheng^{1*}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China; 3. Shanghai Chemical Environmental Monitoring Station, Shanghai 200042, China)

Abstract: SUMMA canisters were used to collect the exhaust gas from eight coating manufacturers in East China. A total of 106 VOCs was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method to identify the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) and the contribution of VOCs emitted by various companies to ozone generation, and the source profiles of solvent-based and water-based coatings were established. The results show that the characteristic components of VOCs in the coating manufacturing industry are mainly aromatic hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons. The concentration ranges from 65.5% to 99.9%. The VOC emissions of solvent-based coatings were mainly aromatic hydrocarbons, accounting for 63.0%~94.0% of total VOCs; VOC emissions from waterborne coatings were mainly composed of oxygenated hydrocarbons, accounting for 54.5% to 99.9% of the total VOCs. *m,p*-xylene (32.4%), ethylbenzene (19.0%), and ethyl acetate (12.1%) were solvent-based coating sources, and ethyl acetate (83.7%) and 2-butyl ketone (8.0%) were the sources of waterborne coating emissions. Aromatic hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons are the main active components in the coating manufacturing industry, with a total contribution to the ozone generation potential (OFP) ranging from 92.9% to 99.9%. Source reactivity (SR) analysis showed that the VOCs per unit mass of water-based coatings contributed much less to the formation of ozone than solvent-based coatings, so water-based coatings significantly reduced the potential for ozone generation. Studies have shown that for VOC pollution control in the coating manufacturing industry, attention should be paid to the VOCs that contribute more to the ozone-forming potential of aromatic hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons, and VOC emissions should be controlled from the source.

Key words: coating manufacturing industry; volatile organic compounds (VOCs); emission characteristics; source profiles; ozone formation potential (OFP)

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是对流层臭氧和二次有机气溶胶生成的重要前驱体^[1,2], 是光化学反应的主要参与者^[3], 也是大气复合型污染的间接贡献者^[4], 对大气环境和人体健康造成不利影响^[5]。不同行业 VOCs 源组分特征不同, 对 O₃ 的生成贡献有差异, 掌握行业 VOCs 源排放特征, 构建行业 VOCs 排放成分谱, 有助于评估 O₃ 和 PM_{2.5} 的生成贡献和追溯污染来源, 可以研究行业优控物种和开展精细化监管, 意义重大。

涂料制造业属于化学制品制造, 主要工艺为物理混合过程^[6]。以往的涂料行业均以溶剂型涂料生产为主, 自水性涂料得到重点推广后, 使得水性和粉末涂料等环境友好型产品受到重视^[7]。工艺革新和原辅料更替导致废气组分特征发生变化。此前美国

收稿日期: 2019-08-23; 修订日期: 2019-11-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0209903); 国家自然科学基金项目 (21671130, 21671128)

作者简介: 吴健 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 VOCs 监测分析, E-mail: wj3429@163.com

* 通信作者, E-mail: njulegao@163.com; zjiao@shu.edu.cn

环保署(US EPA)^[8]和欧洲都建立起源成分谱数据库^[9],近年国内 O₃ 污染问题凸显,各行业的源排放特征研究成为热点^[10~17].已有的涂料制造行业有组织高浓度废气污染状况的研究非常有限^[18~21],而且很少涉及水性涂料的 VOCs 源排放成分谱.

本研究选取化工集中区内涂料制造行业 VOCs 排放量占总排放量 80% 以上的企业进行废气采样,分析 VOCs 排放成分谱,探讨其臭氧生成潜势与源反应活性,以期对 VOCs 污染防治提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样时间为 2017 年 10 月,区域内涂料制造企业生产单元均封闭式生产,各环节废气经系统收集,过尾气处理设施后,由烟道排出.本次采样均在烟道

采样口进行(即各企业车间尾气的排口,称“车间排口”;同企业多个排口以阿拉伯数字区分;污水站尾气排口,称“污水站”).为确保样品代表性,采样前对每个企业功能区(储罐区、生产车间、原料仓库、生活区等)进行了踏勘和定位,确保每个企业的有组织排气口做到全覆盖.在企业生产工况达 75% 以上时进行样品采集,每个排口采集一个样品,最终平均每个企业采集 2~3 个样品.本次研究主要针对各企业涂料生产车间排口尾气,选取其中溶剂型涂料制造排口样品 7 个,水性涂料制造排口样品 4 个,树脂原料合成和助剂生产排口样品 1 个以及污水站排气口样品 1 个.采样前的准备、样品的采集过程以及样品的保存均依照标准方法进行^[22, 23].企业产品信息、监测点位、排口治理技术及样品数量情况见表 1.

表 1 8 家涂料制造企业产品信息、监测点位治理技术及样品数量情况

Table 1 Raw materials, monitoring points, and sample quantities of eight coating manufacturing enterprises

类别	企业	产品信息	监测点位	排口治理技术	监测样品数量/个
溶剂型涂料	A	环氧地坪涂料、丙烯酸烘漆	车间排口	活性炭吸附+催化燃烧	1
	B	环氧防腐涂料	车间排口	布袋除尘+活性炭吸附	1
	C	工业涂料	车间排口	活性炭吸附+催化燃烧	1
	D	工业涂料、涂料用树脂	污水站	水喷淋+活性炭吸附	1
	D	工业涂料、涂料用树脂	车间排口 1 号	水喷淋+光催化	1
	D	工业涂料、涂料用树脂	车间排口 2 号	水喷淋+光催化	1
	D	工业涂料、涂料用树脂	车间排口 3 号	活性炭吸附	1
水性涂料	E	乳胶漆、PU 聚酯漆、稀释剂、固化剂	车间排口	沸石转轮+CO	1
	F	水性涂料、环氧压舱涂料、机器专用漆等	车间排口 1 号	布袋除尘+活性炭吸附	1
	F	水性涂料、环氧压舱涂料、机器专用漆等	车间排口 2 号	布袋除尘+活性炭吸附	1
	G	聚氨酯固化剂及稀释剂	车间排口	活性炭吸附	1
	H	丙烯酸清漆、纤维素漆、水性漆	车间排口 1 号	活性炭吸附	1
H	丙烯酸清漆、纤维素漆、水性漆	车间排口 2 号	活性炭吸附	1	

1.2 样品分析

样品分析依照美国环保署推荐的 PAMS、TO-15 方法.苏玛罐样品通过预浓缩系统(Entech 7100)富集浓缩.自动预浓缩仪系统一级冷阱捕集温度 -165℃,解析温度 10℃;二级冷阱捕集温度 -50℃,解析温度 180℃;三级聚焦 -180℃,解析温度 80℃.经过三级冷阱预浓缩后,样品进入气相色谱-四级杆质谱联用系统(GC-MS, GC, HP-7890A; MS, HP-5975C)进行分离和定量. VOCs 组分通过 CD-1 毛细管柱(60m × 0.32 mm × 1.0 μm)进行分离后进入 MS 进行检测. GC-MS 系统的参数如下: GC 柱箱初始温度为 -50℃,保持 5 min;然后以 8℃·min⁻¹升温至 200℃,保持 1 min;色谱柱流量 1.5 mL·min⁻¹,载气为高纯氮气(纯度 > 99.999%);离子源温度 230℃、四级杆温度 150℃、接口温度 250℃;EI(分段扫描):0.0 min 开始,扫描范围:23.0 ~ 27.2 u; 5.0 min 开始,扫描范围:

33.0 ~ 270.0 u.

目标化合物通过保留时间和质谱图进行定性,并由外标法定量.以 TO-15 和 PAMS 混标建立多点校准曲线,分别选取 6 个浓度级别(区间分布在 1×10^{-9} ~ 20×10^{-9})绘制工作曲线,测量浓度的偏差在 ±15% 以内.以溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5 和 4-溴氟苯为内标物,用 GC-MS 对样品进行分析. VOCs 物种方法检出限(MDLs)范围在 9×10^{-12} ~ 57×10^{-12} 之间.苏玛罐的清洗和现场采样,均取一只充满高纯氮气的苏玛罐进行空白对比,测试结果低于检出限或者未检出;实验室分析过程中每天进行系统空白测定和日校准,日校准浓度与理论浓度比值在 0.8 ~ 1.2 范围内.

1.3 OFP 和 SR 评估方法

为了研究不同 VOCs 物种的 OFP 对环境大气的影响,最大增量反应活性(MIR)已被广泛用作光化学反应活性的指标^[24, 25],可通过 MIR 值加权^[26]来

评估各源对 OFP 的贡献。

为进一步探究源排单位质量的 VOCs 所产生的臭氧形成潜力,而不考虑排放源强度,现以 VOC 源反应性(source reactivity, SR)进行评估,计算方法如下^[27]:

$$SR_i = \sum_{k=1}^n c_{ki} MIR_k$$

式中,SR_i为 1 g VOC 从源 i 排放时估计的臭氧形成量,c_{ki}为源 i 中 k 物种的质量分数,MIR_k为 k 物种的最大增量反应活性系数,系数来源于 Carter^[28]的研究。

2 结果与讨论

2.1 涂料制造行业 VOCs 排放组分特征

对于同一企业相同原辅料及工艺的排口(D 企业 1、2 号车间排口和 H 企业 1、2 号车间排口,均以“车间排口”代之)做算数平均处理。由图 1 可见,芳香烃与含氧烃为涂料行业主要排放物,质量分数范围在 65.5%~99.9%,与其他研究^[29, 30]相类似。溶剂型涂料生产企业(A、B、C、E、D 企业车间排口与 F 企业 1 号车间,下同)主要 VOCs 贡献组分为芳香烃,占 VOCs 总排放的 63.0%~94.0%;水性涂料生产企业(G、H 企业与 F 企业 2 号车间,下同)含氧烃贡献占比最高,占 54.5%~99.9%。

D 企业 3 号车间主要合成原料和生产助剂,过程中使用大量溶剂,含氧烃与芳香烃为主要贡献组分,分别占总 VOCs 50.5%和 46.6%。D 企业生产过程中,1 和 2 号车间几乎无废水产生,3 号车间生产废水较多,汇集至污水站,导致污水站排口含氧烃的贡献最多,占 77.4%。值得注意的是 F 企业车间排口 2 号卤代烃占比为 34.3%,远高于其他企业,通过调研工艺发现企业通过添加卤代烃来合成助剂,提升产品性能,致使卤代烃排放。

如图 2 所示,本研究涂料制造行业 VOCs 排放

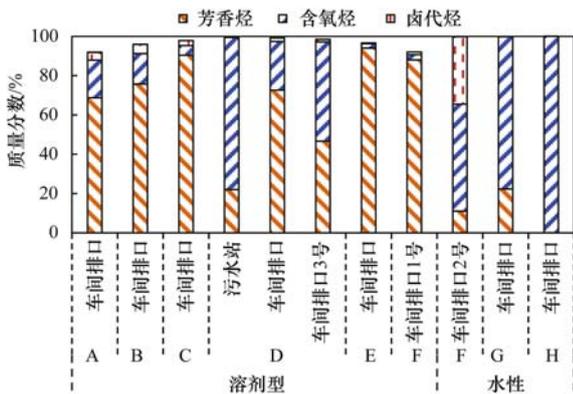


图 1 8 家涂料制造企业有组织排放 VOCs 组分特征

Fig. 1 Emission characteristics of VOCs in the eight coating manufacturing enterprises

特征与其他相关研究结果差异较为明显。溶剂型涂料生产企业含氧烃的贡献(11.5%)低于周子航等^[29](20.0%)和 Zheng 等^[30](31.2%)的研究,而芳香烃的贡献占比(77.2%)高于周子航等^[29](45.0%)和 Zheng 等^[30](60.4%)的研究,可能是因为基于精细化调研,本次将溶剂型和水性区分明显,结果较为凸显。水性涂料 VOCs 排放特征显著区别于其他研究,废气排放口含氧烃贡献甚至高于溶剂型涂料生产企业芳香烃的排放占比,是其他研究含氧烃贡献的 3~4 倍。可见原辅料更替之后,芳香烃得以控制的同时要重点关注含氧烃造成的影响。另外部分企业卤代烃的贡献与芳烃和含氧烃相当,过量的卤代烃添加带来健康影响,可见水性涂料生产过程中卤代烃添加量和排放量也应受到关注。

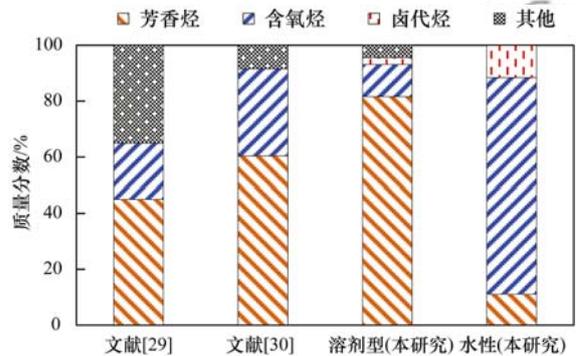


图 2 不同研究中涂料制造行业 VOCs 排放特征比较

Fig. 2 Comparison of emission characteristics of VOCs in the coating manufacturing industry in different studies

2.2 涂料制造行业 VOCs 排放物种特征

由图 3 可知,溶剂型涂料生产企业排口 VOCs 占比最高的物种均为二甲苯和乙苯。D 企业 3 号车间主要组分为甲基异丁基酮(41.9%)、乙苯(21.2%)与间/对-二甲苯(14.3%);由于污水主要来自 3 号车间,所以甲基异丁基酮(73.9%)也是 D 企业污水站主要排放物;据徐小辉等^[31]的报道,甲基异丁基酮作为涂料溶剂,增加漆膜的流平性,也可代替丁酮,降低溶剂消耗。企业 G、H 和 F 车间排口

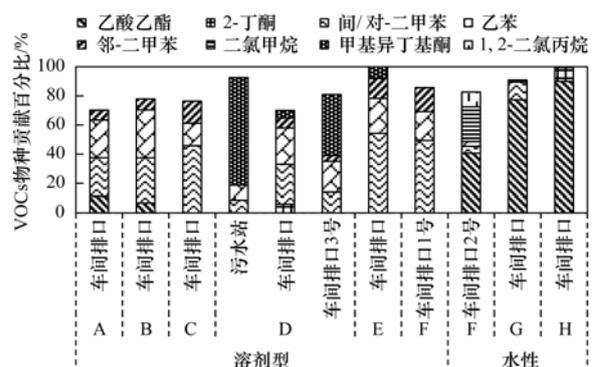


图 3 8 家涂料制造行业 VOCs 排放特征

Fig. 3 VOCs features in the eight coating manufacturing enterprises

2 号的主要组分均为乙酸乙酯, 占比分别为 77.3%、90.0% 和 40.6%。此外二氯甲烷和 1,2-二氯丙烷是 F 企业 2 号车间的特有排放, 分别占比达 23.9% 和 10.2%。已有研究发现二氯甲烷是制备脱漆剂等助剂的重要组分^[32], 因成本低而广泛应用; 二氯丙烷可以通过混合副产物合成环氧树脂固化剂^[33], 能加快工艺生产速率。

2.3 涂料制造行业源成分谱

图 4 显示(本研究污水站和 D 企业 3 号车间未参与统计): 芳香烃和含氧烃为溶剂型涂料主要组

分, 分别占总 VOCs 排放的 66.3% 和 27.4%, 其中间/对-二甲苯(32.4%)、乙苯(19.0%) 和乙酸乙酯(12.1%) 为 VOCs 主要物种。文献[30] 与本结果占比趋势相似, 体现了溶剂型涂料排放特征, 但甲苯(14.0%) 的贡献占比远高于本研究(2.0%), 说明溶剂型涂料 VOCs 排放呈甲苯和二甲苯占主导转变为以二甲苯和乙苯为主。水性涂料中含氧烃的贡献为 93.5%, 主要贡献物种为乙酸乙酯(83.7%) 与 2-丁酮(8.0%)。原辅料的不同造成水性涂料与溶剂型涂料不同的 VOCs 排放特征。

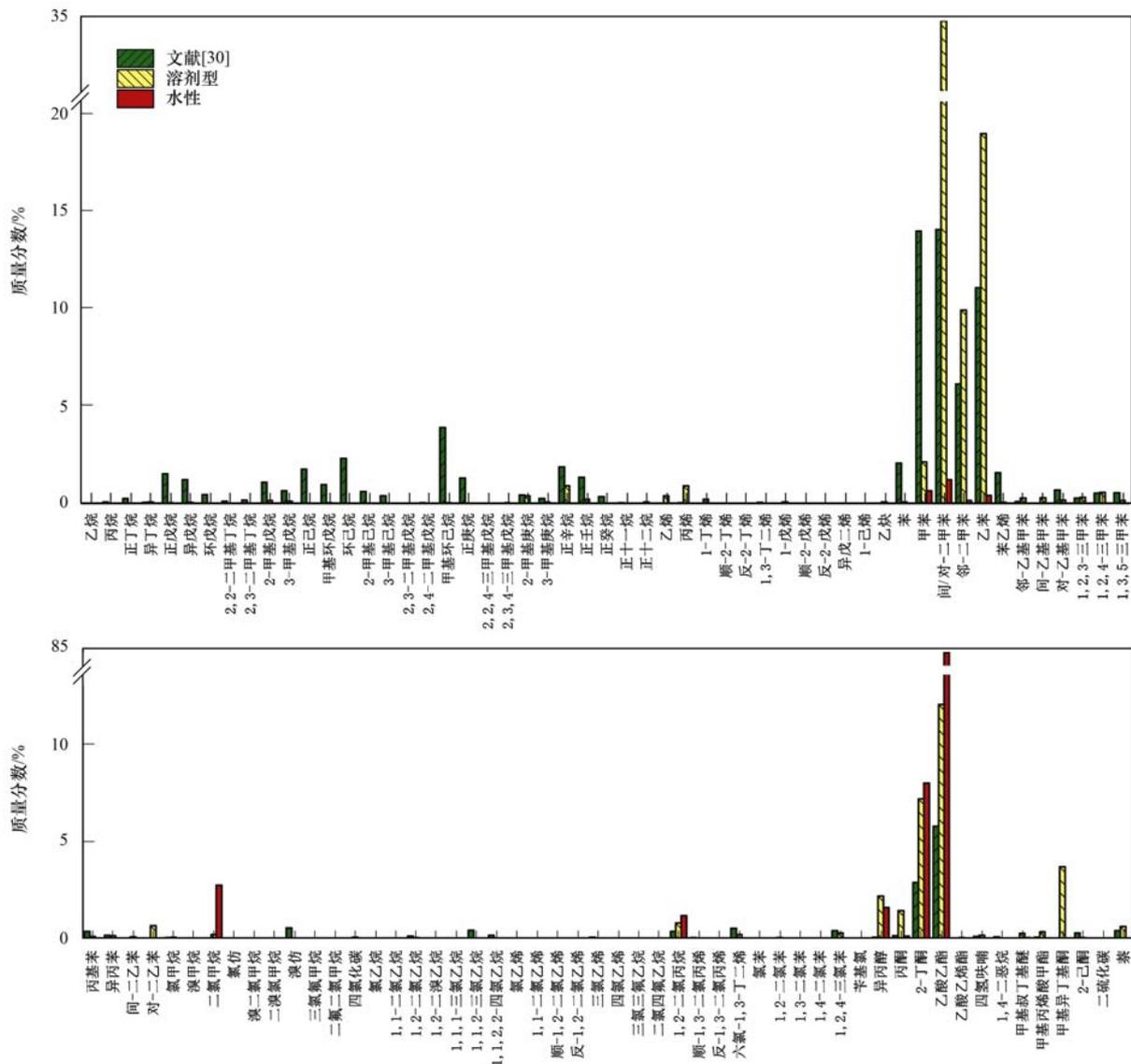


图 4 不同研究中涂料制造 VOCs 排放成分谱比较

Fig. 4 Comparison of emission composition profiles of VOCs in coating manufacturing in different studies

2.4 涂料制造行业臭氧生成潜势

由图 5 可见, 芳香烃和含氧烃是涂料制造行业的主要活性组分, 累计对 OFP 的贡献率在 92.9% ~ 99.9% 之间。多数企业主要的贡献组分均为芳香烃, 范围为 73.8% ~ 98.1%。H 企业原辅料中几乎无芳香烃溶剂的添加, 99.7% 的 OFP 均由含氧烃贡献。

个别水性涂料企业(G 企业与 F 企业 2 号车间)乙酸乙酯对 VOCs 的贡献要高于间/对-二甲苯对 VOCs 的贡献, 但是两者对 OFP 的贡献却相反, 原因是间/对-二甲苯的 MIR 值是乙酸乙酯值的 12 倍之多。造成企业 G 与 H 的 OFP 贡献特征差异大的原因是 G 企业在生产助剂时添加大量的溶剂。卤代烃

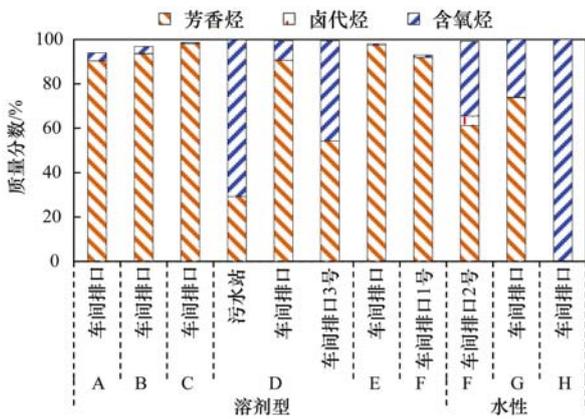


图5 8家涂料制造企业排放 VOCs 组分的 OFP 占比情况

Fig. 5 OFP ratios of VOCs emitted by the eight coating manufacturers

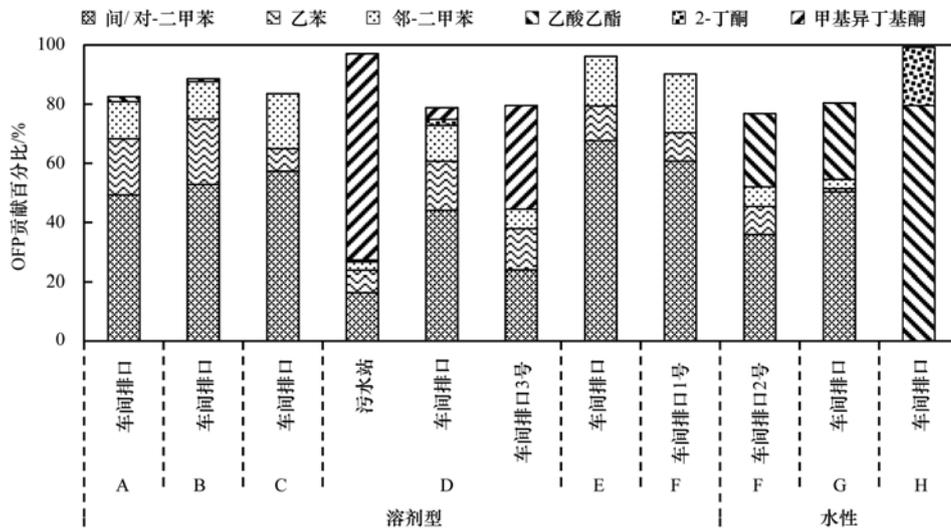


图6 8家涂料制造企业排放 VOCs 对 OFP 主要贡献物种

Fig. 6 Main contribution to OFP species of VOCs emitted by the eight coating manufacturers

(以 $O_3/VOCs$ 计,下同)为 $4.1 \sim 6.3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,而水性涂料 SR 均低于 $2.0 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.如果以 1kg 水性涂料代替溶剂型涂料,将至少可以减少 $2.1 \sim 4.3 \text{ kg}$ 臭氧的产生. Yuan 等^[27]测得北京地区涂料制造过程中 SR 约为 $2.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,该值处于本研究溶剂型和水性涂料 SR 值之间,说明文献^[27]计算的是两类涂料的平均值.而本研究将溶剂型和水性进行了细化区分.

水性涂料取代溶剂型涂料后, VOCs 排放特征由芳香烃为主转变为含氧烃.尽管水性涂料中含氧烃对臭氧的生成贡献处于较高水平,但是单位质量的 VOCs 对臭氧的生成贡献要远低于溶剂型涂料中的芳香烃.因此涂料转型之后,不仅能减轻 VOCs 的危害,而且能显著降低臭氧的生成潜势.

2.6 标准比对

参考已实施的涂料国家标准 (GB 37824-2019) 和上海地方标准 (DB 31/881-2015),对本研究中苯、

的 MIR 值很小,所以部分企业 (F 车间排口 2 号) 生产过程中卤代烃的添加对 OFP 无贡献.

8 家涂料制造企业排放 VOCs 中对 OFP 主要贡献物种见图 6,二甲苯、乙苯、2-丁酮、甲基异丁基酮和乙酸乙酯等是涂料制造行业的关键活性物,对 OFP 的总贡献范围为 $63.2\% \sim 99.3\%$.除企业 G 和 F 企业 2 号车间外,其他企业对 OFP 贡献率最高的物种均为浓度最高的物种.除企业 H 以外,其他企业对 OFP 贡献最高的均为间/对-二甲苯, H 企业 OFP 贡献最高的为乙酸乙酯,次高的为 2-丁酮.虽然 G 企业二氯甲烷浓度占比较高,但是对 OFP 贡献较低.

2.5 VOCs 源反应活性

由图 7 可见,溶剂型涂料生产企业 SR 范围

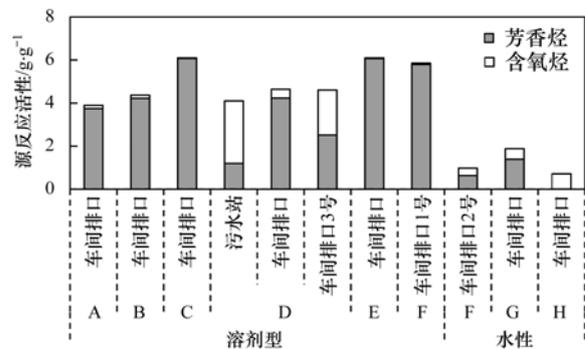


图7 8家涂料制造企业排放 VOCs 源反应活性比较

Fig. 7 Comparison of source reactivity of VOCs emitted by the eight coating manufacturing enterprises

苯系物和 TVOCs 浓度进行分析发现 (表 2): 8 家企业排放达标率为 89.7% ,各企业苯的排放浓度均低于限值 10% .除 F 企业 1 号车间排口苯系物的排放超过国家 (超出 66.7%) 和地方 (超出 150%) 标准限值,其他排口 VOCs 浓度均低于标准.部分水性涂料企业排口 TVOCs 浓度超出国家标准限值,但是苯

表 2 8 家涂料制造企业在国标与地标限值下的相关污染物排放情况¹⁾

Table 2 Emissions of related pollutants by eight coatings manufacturers under national and local limits

类型	企业	采样点	苯/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	苯系物/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	TVOCs/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
溶剂型	A	车间排口	0.00	14.0	20.5
	B	车间排口	0.07	21.6	29.3
	C	车间排口	0.02	9.7	11.3
	D	污水站	0.00	18.6	86.6
	D	车间排口 1 号	0.00	6.0	11.1
	D	车间排口 2 号	0.00	19.1	26.2
	D	车间排口 3 号	0.05	9.3	21.7
	E	车间排口	0.00	16.4	17.5
	F	车间排口 1 号	0.07	100.6	115.5
水性	F	车间排口 2 号	0.01	17.7	167.4
	G	车间排口	0.01	17.8	81.1
	H	车间排口 1 号	0.01	0.3	620.2
	H	车间排口 2 号	0.01	0.2	595.4
	国家标准限值			1.00	60.0
地标标准限值			1.00	40.0	—

1) “—”表示标准中未明确提及

系物的排放浓度均较低,表明涂料行业苯系物管控成效显著.

3 结论

(1) 芳香烃和含氧烃是涂料制造业 VOCs 排放特征物种,对总 VOCs 贡献范围在 65.5%~99.9%; 排放与其原辅料相关性高,溶剂型涂料 VOCs 排放以芳香烃为主,水性涂料以含氧烃为主.

(2) 二甲苯、乙苯、乙酸乙酯、2-丁酮和甲基异丁基酮等是涂料制造业特征排放物,二氯甲烷和 1,2-二氯丙烷是部分企业的特征排放物种. 除芳香烃和含氧烃,卤代烃也应引起高度关注.

(3) 源成分谱分析表明,芳香烃和含氧烃为溶剂型涂料主要组分,其中间/对-二甲苯(32.4%)、乙苯(19.0%)和乙酸乙酯(12.1%)为 VOCs 首要贡献物种;芳香烃的贡献由甲苯和二甲苯转变为二甲苯和乙苯;水性涂料中含氧烃的贡献最高,主要为乙酸乙酯(83.7%)与 2-丁酮(8.0%).

(4) 芳香烃和含氧烃是涂料制造业的主要活性组分,累计对 OFP 的贡献率在 92.9%~99.9% 之间. 二甲苯、乙苯、乙酸乙酯、2-丁酮和甲基异丁基酮等是关键活性物种. 比较 SR 数值发现,水性涂料单位质量的 VOCs 对臭氧的生成贡献要远低于溶剂型涂料中芳香烃,因此溶剂型涂料向水性涂料的转变,能显著降低臭氧的生成潜势.

(5) 结合排放标准,本次研究中溶剂型涂料生产企业苯系物及 TVOCs 的排放达标率较高,而水性涂料生产企业 TVOCs 的排放浓度多超过限值. 因此水性涂料替代溶剂型涂料的政策所带来的污染排放及人体健康影响的变化应受到高度关注.

参考文献:

- [1] Geng F H, Tie X X, Xu J M, *et al.* Characterizations of ozone, NO_x , and VOCs measured in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(29): 6873-6883.
- [2] 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.
- [3] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [4] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, *et al.* Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(34): 4199-4208.
- [5] 李璇,王雪松,刘中,等. 宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2497-2502.
Li X, Wang X S, Liu Z, *et al.* Anthropogenic VOC emission inventory and contribution from industrial sources in Ningbo[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2497-2502.
- [6] 华云,韩雪. 涂装车间 VOC 排放与减少措施研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2016, **19**(6): 60-63, 70.
Hua Y, Han X. Research on VOC emission and reduction measures in Painting Workshop[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2016, **19**(6): 60-63, 70.
- [7] 罗帅. 水性涂料的研究进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2015, **18**(12): 1-6.
Luo S. The research progress of waterborne coatings[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2015, **18**(12): 1-6.
- [8] Simon H, Beck L, Bhav P V, *et al.* The development and uses of EPA's SPECIATE database [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2010, **1**(4): 196-206
- [9] Theloke J, Friedrich R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(19): 4148-4160.
- [10] 高爽,高松,高宗江,等. 石化工业区挥发性有机化合物源谱构建与溯源研究进展[J]. *化学世界*, 2016, **57**(12): 798-805.
Gao S, Gao S, Gao Z J, *et al.* Development of source profiles

- and source tracing of volatile organic compounds in petrochemical industry park[J]. *Chemical World*, 2016, **57**(12): 798-805.
- [11] 崔彤, 程婧晨, 何万清, 等. 北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1523-1529.
Cui T, Cheng J C, He W Q, *et al.* Emission characteristics of VOCs from typical restaurants in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1523-1529.
- [12] 田亮, 魏巍, 程水源, 等. 典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势[J]. *安全与环境学报*, 2017, **17**(1): 314-320.
Tian L, Wei W, Cheng S Q, *et al.* Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from the use of solvents in typical industry [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(1): 314-320.
- [13] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, **39**(4): 507-511.
Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [14] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
Qiao Y Z, Wang H L, Huang C, *et al.* Source profile and chemical reactivity of volatile organic compounds from vehicle exhaust [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [15] 刘慧森, 黄新建, 张海涛, 等. 用二氯丙烷混合副产物合成环氧树脂固化剂[J]. *热固性树脂*, 2004, **19**(1): 10-13.
Liu H S, Huang X J, Zhang H T, *et al.* Preparation of curing agent of epoxy resin from dichloropropane mixture-by product in epichlorohydrin setting [J]. *Thermosetting Resin*, 2004, **19**(1): 10-13.
- [16] Wang J, Jin L M, Gao J H, *et al.* Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 110-116.
- [17] Yao Z L, Shen X B, Ye Y, *et al.* On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **103**: 87-93.
- [18] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
Mo Z W, Shao M, Lu S H, *et al.* Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [19] Qi Y Q, Shen L M, Zhang J L, *et al.* Species and release characteristics of VOCs in furniture coating process [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **245**: 810-819.
- [20] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [21] 盛涛, 高宗江, 高松, 等. 上海市专项化学品制造行业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势研究[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(5): 830-838.
Sheng T, Gao Z J, Gao S, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs of special chemical manufacturing industry in Shanghai city [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(5): 830-838.
- [22] 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[S].
- [23] HJ 734-2014, 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法[S].
- [24] Ou J M, Zheng J Y, Li R R, *et al.* Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **530-531**: 393-402.
- [25] Yue T T, Yue X, Chai F H, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from the evaporative emissions of modern passenger cars [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **151**: 62-69.
- [26] Na K, Kim Y P. Chemical mass balance receptor model applied to ambient C₂-C₉ VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(32): 6715-6728.
- [27] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [28] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [29] 周子航, 邓也, 吴柯颖, 等. 成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 3949-3961.
Zhou Z H, Deng Y, Wu K Y, *et al.* Source profiles of VOCs associated with typical industrial processes in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 3949-3961.
- [30] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 127-136.
- [31] 徐小辉, 薛大惠, 郭滨诗, 等. 国内甲基异丁基酮的生产情况及市场分析[J]. *化工科技*, 2008, **16**(6): 66-69.
Xu X H, Xue D H, Guo B S, *et al.* Production situation and market analysis of MIBK at home [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2008, **16**(6): 66-69.
- [32] 谭超群. 1,2-二氯丙烷在涂料和油墨工业中的应用[J]. *涂料工业*, 2008, **38**(8): 48-50.
Tan C Q. Application of 1,2-dichloropropane in coatings and ink industries [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2008, **38**(8): 48-50.
- [33] 李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 等. 佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5334-5343.
Li X, Su W J, Li B X, *et al.* Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from surface coating of aluminum products in Foshan, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5334-5343.

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of AO7 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)