

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.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析	方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)
基于在线观测的天津市 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)
2017~2018年北京大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)
北京南部城区 PM _{2.5} 中碳质组分特征	董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)
成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析	冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)
南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源	谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)
2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估	朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)
保定市大气污染变化趋势及特征	苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)
郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势	卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)
郑州市少数民族运动会期间 O ₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估	赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)
我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征	柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)
典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响	张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)
不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及减排分析	张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)
天津市 2017 年移动源高分辨率排放清单	刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)
四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征	徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)
抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选	李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)
宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征	张军, 梁青芳, 高煜 (4504)
潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估	秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)
泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析	韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)
长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素	江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)
沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征	王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)
基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估	冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)
降水空间异质性和非点源关键源区识别面积变化的影响	高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)
硅藻群落指示的近 50 年来大理西湖湖泊生态系统演变规律	张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)
海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征	王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)
内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算	王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)
透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响	姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)
铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能	梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)
纳米 Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制	石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)
紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制	余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬焜, 杜尔登, 郑璐 (4626)
污水生物处理工艺低温下微生物种群结构	尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐嵘, 杨敏 (4636)
不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析	陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文烨 (4644)
全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析	齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)
不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性	袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)
潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应	吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)
不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征	孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)
酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响	张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)
稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响	陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)
解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氨挥发	杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)
外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响	霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾斌, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)
水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期	邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)
铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价	周艳, 万金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)
浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势	魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)
重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析	王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)
重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价	彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)
《环境科学》征订启事 (4435)	
《环境科学》征稿简则 (4445)	
信息 (4606, 4625, 4732)	

我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征

柯云婷¹, 孙宇航¹, 成海荣¹, 刘锐源¹, 黄皓旻^{1,2,3,4}, 范丽雅^{1,2,3,4}, 叶代启^{1,2,3,4*}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 挥发性有机物污染治理技术与装备国家工程实验室, 广州 510006; 3. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006; 4. 广东省环境应急与风险防范工程技术研究中心, 广州 510006)

摘要: 目前,工业源有机溶剂相关的实测型研究在我国鲜见报道,为摸清我国工业源有机溶剂挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 含量及物种情况,提供建立我国工业源有机溶剂使用源排放清单所需的排放因子,选取我国用量均高居全球第一的木器涂料及汽车涂料开展研究. 通过到企业采样及市场购买等途径获取涂料样品,按国内涂料相关标准检测方法进行测定,获取涂料中 VOCs 含量及成分谱,并计算其臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP). 结果表明,在木器涂料中,溶剂型、水性和光固化 (ultra-violet, UV) 涂料的平均 VOCs 含量 (质量分数) 分别为 37.28%、9.88% 和 18.02%. 汽车涂料中,水性原厂漆、溶剂型原厂漆、水性修补漆和溶剂型修补漆的平均 VOCs 含量分别为 15.06%、59.90%、11.79% 和 54.50%. 不同种类的涂料 VOCs 含量差异巨大. 水性涂料的主要组分及 OFP 贡献者为醇醚类,溶剂型涂料的为苯系物及酯类,UV 涂料的为酯类和醇醚类. 涂料样品的均值均可满足现行强制性国家标准,但存在 12% 的溶剂型木器涂料样品和 42% 的溶剂型汽车原厂漆样品未达标. 此外,除了水性木器涂料的苯系物超标外,其余涂料样品中规定的有害物质含量均达标.

关键词: 木器涂料; 汽车涂料; 有机溶剂; 挥发性有机物 (VOCs); 成分谱

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4446-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202002103

Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China

KE Yun-ting¹, SUN Yu-hang¹, CHENG Hai-rong¹, LIU Rui-yuan¹, HUANG Hao-min^{1,2,3,4}, FAN Li-ya^{1,2,3,4}, YE Dai-qi^{1,2,3,4*}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Technology and Equipment (SCUT), Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control (SCUT), Guangzhou 510006, China; 4. Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Centre for Environmental Risk Prevention and Emergency Disposal (SCUT), Guangzhou 510006, China)

Abstract: Presently, there are a few studies on the measurement of industrial organic solvents in China. To determine the content and species of volatile organic compounds (VOCs) in industrial organic solvents and to provide the emission factors of organic solvents, the Chinese wood and automotive coatings, which accounted for the largest proportion of production in the world, were investigated. Coating samples were obtained by sampling from companies and buying from markets, and were measured in accordance with the domestic standard testing methods for coatings. The content and composition spectrum of VOCs in the coatings were determined, and the ozone formation potential (OFP) was then calculated. The results showed that for wood coatings, the average content of the VOCs in solvent-based, water-based, and ultra-violet (UV) coatings were 37.28%, 9.88%, and 18.02%, respectively. For automotive coatings, the average content of the VOCs in water-based original equipment manufacturer (OEM) coating, solvent-based OEM coating, water-based refinishing coating, and solvent-based refinishing coating were 15.06%, 59.90%, 11.79%, and 54.50%, respectively. The content of the VOCs in different types of coatings varied substantially. The main components and OFP contributors were alcohols and ethers for water-based coatings, benzene series and esters for solvent-based coatings, and esters, alcohols, and ethers for UV coatings. The average value of the coating samples could meet the current mandatory national standards, but 12% of the solvent-based wood coating samples and 42% of the solvent-based OEM coating samples did not meet the standards. In addition, except for the benzene series of the water-based wood coatings, the contents of harmful substances in other coating samples were up to the standards.

Key words: wood coatings; automotive coatings; organic solvents; volatile organic compounds (VOCs); source profile

近来,细颗粒物 (fine particulate matter, PM_{2.5}) 和臭氧 (ozone, O₃) 污染已成为制约我国多个城市空气优良天数指标的主要污染物. 遏制 O₃ 增长势头的同时使 PM_{2.5} 进一步下降已经迫在眉睫,强化对重要前体物 VOCs 的减排是解决该问题的关键^[1-5].

有研究表明,我国工业源 VOCs 排放量巨大,且呈逐

收稿日期: 2020-02-16; 修订日期: 2020-03-30

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212805); 国家自然科学基金项目 (41605092)

作者简介: 柯云婷 (1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境与污染控制, E-mail: ads6573@qq.com

* 通信作者, E-mail: cedqye@scut.edu.cn

年上升趋势^[6~10],而涉有机溶剂产品使用的行业贡献约 60% 的排放,是 VOCs 治理的重要对象.但当前我国工业源含有机溶剂产品的种类繁多,品牌各异,存在着 VOCs 含量不明,成分不清的问题.

国内已有部分学者开始对有机溶剂 VOCs 的含量及物种组成特征展开实测研究,但研究对象主要集中于建筑涂料^[11~14];同时,有学者采用了物料衡算的方法对溶剂使用源 VOCs 排放量进行整体核算^[15],但关于我国工业涂装工序中有机溶剂的实测型研究仍鲜见报道.而我国是世界涂料生产和消费的第一大国,其中木器涂料的使用量在全球的占比达 50% 以上^[16],汽车涂料的使用量亦是全球第一^[17].据统计,2015 年我国家具和汽车涂料产量分别在 140 万 t 和 165 万 t 左右^[18],VOCs 排放不容小觑.因此,本文以家具制造和汽车制造两大工业涂装工序中所使用的涂料为研究对象,通过采样实测,对其开展 VOCs 特征分析,分析不同的涂料对臭氧生成贡献情况,以期为建立我国工业源有机溶剂使用源排放清单和制定实施有针对性的 VOCs 污染综合防治政策提供科学依据与技术支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

1.1.1 采集对象

参考《涂料产品分类和命名》(GB/T 2705-2003)^[19]和有关研究^[17]的分类,本研究主要就溶剂型木器涂料、水性木器涂料和 UV 木器涂料这 3 个木器涂料大类以及汽车原厂漆和汽车修补漆这 2 个汽车涂料大类开展研究.根据涂料企业在国内市场占有情况,选取有较高市场占有率的大品牌作为采样重点,同时也采集了部分中小品牌的涂料样品,保证样品的代表性.除了溶剂型的汽车中涂漆为即用状态外,其他样品均为生产的产品涂料,为未调配状态.此外,我国目前的水性涂料和溶剂型涂料的比例范围分别在 40%~50% 和 50%~60% 左右,因此本研究选取了 118 个溶剂型涂料样品,53 个水性涂料样品,12 个 UV 涂料样品进行检测分析.结合多个标准^[19~25]及有关研究^[17]的分类情况,按涂料类型、成膜物质和涂料作用等将样品类型进行细分,具体情况见表 1.

表 1 样品分类情况及基本信息
Table 1 Classification and basic information of samples

涂料类别	一级分类	二级分类	三级分类	样品个数
木器涂料	溶剂型木器涂料	底漆	硝基(nitrocellulose, NC)漆	8
			聚氨酯(polyurethane, PU)漆	14
			其他	12
		面漆	NC 漆	11
			PU 漆	21
			其他	21
	水性木器涂料	底漆	实色底漆	6
			透明底漆	7
		面漆	实色面漆	9
			透明面漆	12
		UV 木器涂料		12
汽车涂料	汽车原厂漆	汽车底漆(电泳漆)	水性	1
		汽车中涂漆	水性	6
			溶剂型	5
		汽车色漆	水性	8
			溶剂型	20
		汽车清漆	溶剂型	3
	汽车修补漆	水性	4	
		溶剂型	3	
合计				183

1.1.2 分析方法

对于水性涂料,按照《色漆和清漆挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法》(GB/T 23986)中的方法进行制样检测.检测仪器为 GCMS QP2010 Ultra,进样器为自动进样器 AOC-20i.

对于溶剂型涂料,主要按照《色漆和清漆挥发

性有机化合物(VOC)含量的测定 差值法》(GB/T 23985)中的方法进行 VOCs 含量检测,并以检测水性涂料的方法进行物种检测.

另外,由于不同的用户需求以及涂料生产过程中的配制比例差异,同种涂料的 VOCs 可能也存在较大差异.本研究采用中位数作为计算同种类有机

溶剂的平均 VOCs 含量的统计方法(下文中提及的“平均 VOCs 含量”的数值均为中位数),避免极端值的影响。

1.2 臭氧生成潜势(OFP)分析

OFP 由最大增量反应性(maximum incremental reactivity, MIR)值计算得出^[26],公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{VOC}_i \times \text{MIR}_i$$

式中, OFP_i 是物种 i 的臭氧生成潜势, VOC_i 是物种 i 的排放浓度, MIR_i 是物种 i 的最大增量反应活性。 MIR 值取自 Venecek 等^[27]的研究。

2 结果与讨论

2.1 有机溶剂 VOCs 含量水平

2.1.1 木器涂料

(1)木器涂料 VOCs 含量整体情况 目前我国木器涂料仍以溶剂型为主,环保型木器涂料的市场占有率仍然较低^[28]。本研究中,共检测了 133 个木器涂料样品,样品 VOCs 含量总体情况见图 1。溶剂型木器涂料的 VOCs 含量(质量分数,下同)差异较大,范围从 10.19%~73.91% 不等,平均 VOCs 含量为 37.28%;水性木器涂料的 VOCs 含量范围从 4.44%~22.96% 不等,平均 VOCs 含量为 9.88%;UV 木器涂料的 VOCs 含量范围从 3.37%~30.32% 不等,平均 VOCs 含量为 18.02%。

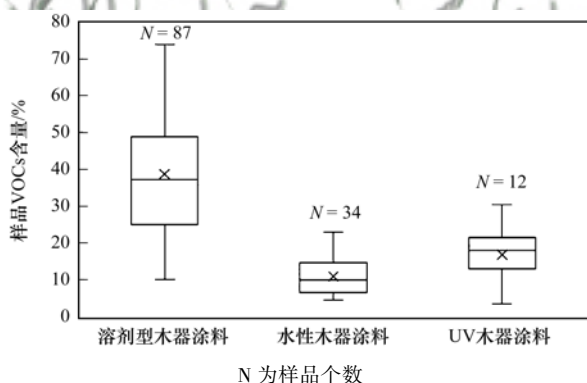


图 1 木器涂料样品 VOCs 含量总体情况

Fig. 1 Overall content of VOCs in wood coating samples

(2)溶剂型木器涂料 VOCs 含量情况 鉴于现有相关木器涂料标准,一般都对底漆和面漆区分限值,因此本研究参考其分类进行细分对比。溶剂型木器底漆和溶剂型木器面漆 VOCs 含量范围相似,分布很广;其平均 VOCs 含量分别为 33.85% 和 37.46%;整体来看,后者的 VOCs 含量略高于前者。溶剂型木器涂料 VOCs 含量情况见图 2。

在早期的研究中,刘国杰^[29]指出我国 PU 漆(占比 68%)和 NC 漆(占比 19%)的用量在木器涂料中的占比之和超过 80%,截至目前,我国的溶剂型

木器涂料仍以 PU 漆和 NC 漆为主^[28]。因此,将底漆和面漆按成膜物质再分为 PU 漆、NC 漆和其他漆种进行分析。在底漆中,PU 漆、NC 漆和其他漆种的平均 VOCs 含量分别为 34.55%、54.09% 和 23.42%;在面漆中,PU 漆、NC 漆和其他漆种的平均 VOCs 含量分别为 36.58%、53.34% 和 32.18%。整体来看,NC 漆 VOCs 含量最高,其次为 PU 漆,最后其他漆种(如 PE 漆:11.23%)。与现行国家标准^[20]进行对比,按本研究测试得到的涂料密度约数($1.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,下同),将标准中 PU 漆和 NC 漆的限值分别转换为百分数(限值:60.00% 和 55.83%)。对比发现,PU 漆和 NC 漆的平均 VOCs 含量均满足标准限值要求,其中 88% 的 PU 漆样品和 63% 的 NC 漆样品符合限值要求。NC 漆样品合格率偏低,可能原因有二:一是标准限值统一按照 $1.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的涂料密度进行单位转换,而不合格的样品普遍为清漆,密度较 $1.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 低,因此用于比较样品是否合格的标准限值存在偏低的情况(PU 漆不合格样品亦普遍为清漆);二是 NC 漆的样品数相比 PU 漆偏少,从而带来了统计偏差。

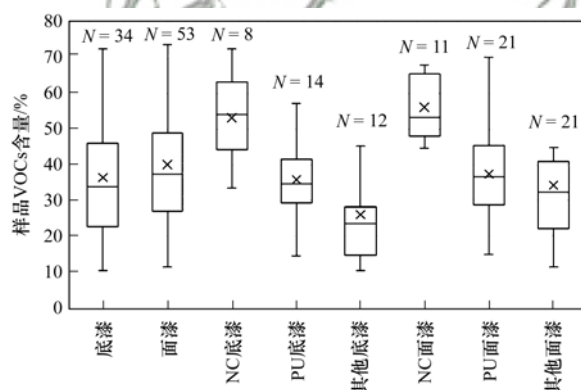


图 2 溶剂型木器涂料样品 VOCs 含量情况

Fig. 2 Content of VOCs in solvent-based wood coating samples

(3)水性木器涂料 VOCs 含量情况 借鉴现有相关木器涂料标准,将水性木器涂料分为实色底漆、实色面漆、透明底漆和透明面漆,这 4 类涂料的平均 VOCs 含量分别为 8.53%、9.17%、9.93% 和 13.35%,分布范围基本在 4.44%~22.96% 之间,VOCs 含量大致接近,具体见图 3。但是,水性面漆的 VOCs 含量比水性底漆稍高一些,这与溶剂型涂料的趋势一致;水性清漆的 VOCs 含量比水性色漆稍高一些,这也与标准中清漆和色漆的限值趋势一致。与相关标准进行对比,发现 4 类水性涂料的平均 VOCs 含量比文献^[21,22]的限值低 10% 左右,比文献^[23]的限值高 5% 左右。所有水性涂料样品均符合文献^[21,22]的限值要求,但仅 27% 的色漆样品和 21% 的清漆样品能达到环境标志产品技术要求。

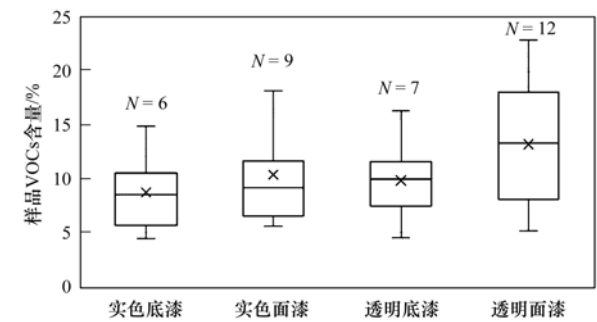


图3 水性木器涂料样品 VOCs 含量情况

Fig. 3 Content of VOCs in water-based wood coating samples

(4)UV 木器涂料 VOCs 含量情况 本研究中的 UV 木器涂料主要为溶剂型,但未找到明确对应的标准限值,故采用文献[22]中的辐射固化涂料产品类别为木质基材以及主要产品类型为水性的限值(16.67%)进行大致的比对.超六成的样品 VOCs 含量集中在 15%~23% 之间,比标准的限值要稍高一些,较为合理.

(5)木器涂料 VOCs 含量与标准比对情况 将本研究木器涂料的具体结果与相关标准及研究的比汇总于表2,可发现本研究所测木器涂料的均值

表2 木器涂料 VOCs 含量结果与相关标准及研究结果比对¹⁾

Table 2 Comparison of content of VOCs in wood coatings with relevant standards and research

一级分类	二级分类	三级分类	本研究平均 VOCs 含量/%	相关标准限值	其他研究结果 /%
溶剂型木器涂料	溶剂型(总体)		37.28	—	65 ^[16]
	底漆	底漆(总体)	33.85	—	—
		NC 漆	54.09	60.00% (720 g·L ⁻¹) ^[20]	53.7 ^[30]
		PU 漆	34.55	55.83% (670 g·L ⁻¹) ^[20]	40.8 ^[30]
		PE 漆	11.23	—	—
	面漆	面漆(总体)	37.46	—	—
		NC 漆	53.34	60.00% (720 g·L ⁻¹) ^[20]	53.7 ^[30]
		PU 漆	36.58	55.83% (670 g·L ⁻¹) ^[20]	40.8 ^[30]
水性木器涂料	水性(总体)		9.88	25.00% (300 g·L ⁻¹) ^[21]	10 ^[16]
	底漆	底漆(总体)	8.75	—	—
		实色底漆	8.53	20.83% (250 g·L ⁻¹) ^[22] ; 5.83% (70 g·L ⁻¹) ^[23]	—
		透明底漆	9.93	25.00% (300 g·L ⁻¹) ^[22] ; 6.67% (80 g·L ⁻¹) ^[23]	—
	面漆	面漆(总体)	11.24	—	—
		实色面漆	9.17	20.83% (250 g·L ⁻¹) ^[22] ; 5.83% (70 g·L ⁻¹) ^[23]	—
		透明面漆	13.35	25.00% (300 g·L ⁻¹) ^[22] ; 6.67% (80 g·L ⁻¹) ^[23]	—
UV 木器涂料		18.02	16.67% (200 g·L ⁻¹) ^[22]	—	

1)部分标准及研究不分设底漆、面漆、色漆和清漆的限值,故仅能进行整体性比较;相关标准限值一列中,括号内为相关标准的原始限值,括号外为进行单位转换后的限值

均在已施行强制性国家标准的限值范围内,与其他研究结果大致吻合^[16,30].

2.1.2 汽车涂料

(1)汽车涂料 VOCs 含量整体情况 近年来我国汽车涂料工业蓬勃发展,水性化升级改造的推行使我国乘用车涂装用水性涂料与溶剂型涂料的比例从 2010 年的 14:86 变为 2018 年的 83:17^[31]. 本研究中,共检测了 54 个汽车涂料样品,其中包括 4 个粉末涂料.因粉末涂料测试结果显示为 0,与其不含溶剂和 100% 成膜的特性一致,因此未纳入文中的分类,同时亦不再细述.样品 VOCs 含量总体情况见图 4.溶剂型汽车原厂漆的品种繁多,其 VOCs 含量差异较大,范围从 32.35%~78.44% 不等,平均 VOCs 含量为 59.90%,此外还出现个别离群低值.水性汽车原厂漆的 VOCs 含量则比较集中,范围从 13.56%~24.05% 不等,平均 VOCs 含量为 15.06%.在本研究中,溶剂型汽车原厂漆 VOCs 含量略高于文献[16]中的含量(50%);水性汽车原

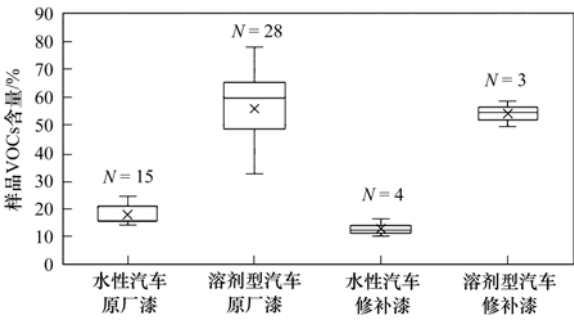


图4 汽车样品 VOCs 含量总体情况

Fig. 4 Overall content of VOCs in automotive coating samples

厂漆 VOCs 含量则与文献[16]中的含量(15%)基本一致.溶剂型汽车修补漆和水性汽车修补漆的 VOCs 含量范围分别为 49.53%~58.72% 和 9.67%~15.96%,平均 VOCs 含量分别为 54.50% 和 11.79%.现行国家标准^[24]中并无提及汽车修补漆,故与文献[25]中的相关限值进行比对.对比发现,所有水性汽车修补漆样品均可满足标准限值要求,且比限值低 10% 左右.另外,由于该标准中的溶剂

型汽车修补漆细分为多类限值(48%~64%),故仅进行大致比对,样品基本可满足标准限值要求.整体来看,汽车原厂漆的 VOCs 含量略高于汽车修补漆,大致高出 4%.

(2)汽车原厂漆 VOCs 含量情况 汽车原厂漆是汽车涂料中最主要的涂料类型,故再进一步对其 4 个小类(电泳漆、中涂漆、色漆和清漆)展开分析,具体结果见图 5.电泳漆的平均 VOCs 含量为

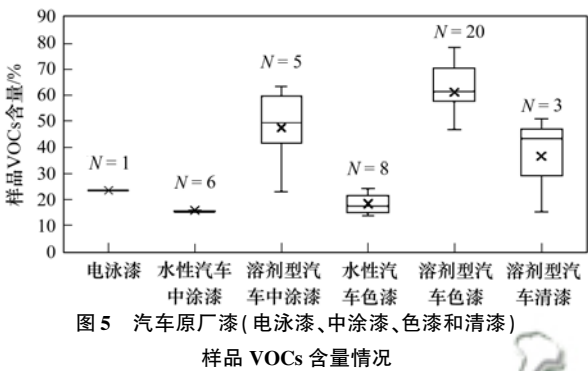


图 5 汽车原厂漆(电泳漆、中涂漆、色漆和清漆)样品 VOCs 含量情况

Fig. 5 Content of VOCs in OEM coating samples (electrophoretic paint, intermediate paint, colored paint, and varnish)

23.22%,略高于文献[25]中的限值.水性中涂漆和水性色漆的平均 VOCs 含量为 15.03%和 17.29%,所有样品均低于文献[25]中的限值,样品合格率 100%.溶剂型中涂漆、溶剂型色漆和溶剂型清漆的平均 VOCs 含量 49.21%、61.42%和 42.96%,均可满足现行标准(GB 24409-2009)及其未来的替代标准中对应的限值要求,3 类样品在两个标准中的合格率分别为 60%(40%)、55%(55%)和 67%(67%).

(3)汽车涂料 VOCs 含量与标准比对情况 将本研究汽车涂料的具体结果与相关标准及其他研究结果的比对汇总于表 3,可发现本研究所测汽车涂料的均值均在已施行强制性国家标准的限值范围内,与其他研究结果大致吻合.但电泳漆和汽车清漆的均值略高于处于征求意见阶段的国家标准限值,可能原因有二:一是新修订的国家标准一般会基于现有技术水平对企业进行适度的倒逼;二是本研究中电泳漆和汽车清漆的样本量相对较少,平均 VOCs 含量可能存在一定的偏差.

表 3 汽车涂料 VOCs 含量结果与相关标准及研究结果的比对¹⁾

Table 3 Comparison of content of VOCs in automotive coatings with relevant standards and research					
一级分类	二级分类	三级分类	本研究平均 VOCs 含量/%	相关标准限值	其他研究结果/%
汽车原厂漆	水性(总体)		15.06	—	10 ^[16]
	溶剂型(总体)		59.90	—	50 ^[16]
	汽车底漆(电泳漆)	水性	23.22	20.83% (250 g·L ⁻¹) ^[25]	—
	汽车中涂漆	水性	15.03	29.17% (350 g·L ⁻¹) ^[25]	—
		溶剂型	49.21	55.83% (670 g·L ⁻¹) ^[24] ; 44.17% (530 g·L ⁻¹) ^[25]	—
	汽车色漆	水性	17.29	35.00% (420 g·L ⁻¹) ^[25]	—
		溶剂型	61.42	62.50% (750 g·L ⁻¹) ^[24, 25]	—
	汽车清漆	溶剂型	42.96	48.33% (580 g·L ⁻¹) ^[24] ; 45.83% (550 g·L ⁻¹) ^[25]	—
汽车修补漆		水性	11.79	35.00% (420 g·L ⁻¹) ^[25]	—
		溶剂型	54.50	64.17% (770 g·L ⁻¹) ^[25]	—

1) 相关标准限值一列中,括号内为相关标准的原始限值,括号外为进行单位转换后的限值

2.2 有机溶剂 VOCs 组分特征

木器涂料的 VOCs 组分占比情况见图 6.结果显示,在木器涂料中,水性涂料的 VOCs 组分最为丰富,其中醇醚类物质为最主要的物种类别,占比达 67%,其次是酯类(12%)和苯系物(6%)等.水性涂料中含量最高的前 5 个物种依次为二丙二醇正丁醚、二丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、三乙胺和二乙氧基甲烷,占比将近 65%.在溶剂型木器涂料中,苯系物是最主要的物种类别,占比高达 79%,其次是酯类(18%),而在水性涂料中含量最为突出的醇醚类物质在此中占比极低.溶剂型木器涂料含量最高的前 5 个物种依次为二甲苯、乙苯、乙酸仲丁酯、乙酸丁酯和邻苯二甲酸酐.与高美平等^[13]针对建筑涂料的研究结果进行对比,发现结果较为吻合,水性涂料均

以醇醚类物质为主,同时伴有一定的酯类物质,溶剂型涂料则均以二甲苯和乙苯等苯系物为主,同时伴有一定的酯类物质. UV 木器涂料的主要物种类别为酯类和醇醚类物质,两者占比之和将近 95%,同时亦存在少量苯系物和胺类等物质. UV 木器涂料中含量最高的前 5 个物种依次为二乙二醇乙醚、邻苯二甲酸二甲酯、二丙二醇丁醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯和二缩三丙二醇二丙烯酸酯.其中,二缩三丙二醇二丙烯酸酯常作为交联剂用于光固化.

因汽车各类涂料差异较大,按小类进行分析, VOCs 组分占比情况见图 7.结果显示,在本研究的汽车电泳漆和水性汽车中涂漆等所有水性汽车涂料中,醇醚类物质均为最主要的物种类别,占比在 56%~93%之间,其中主要包括乙二醇丁醚、乙二醇

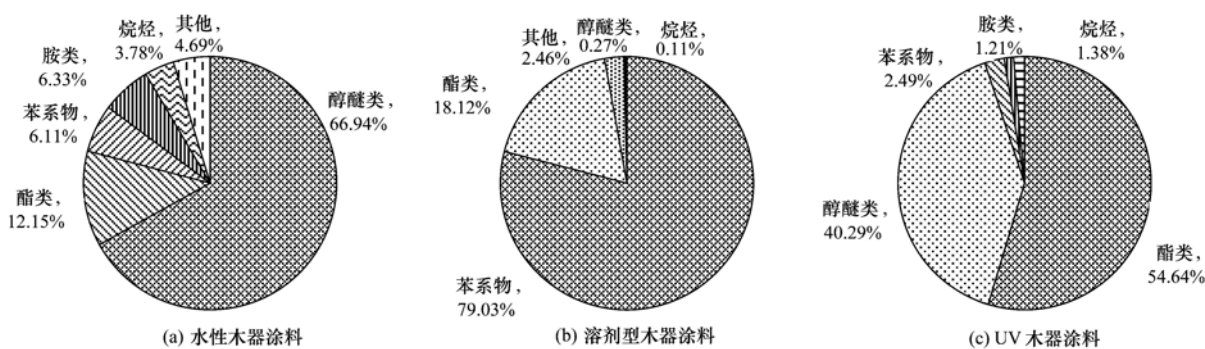


图 6 木器涂料 VOCs 组分占比情况

Fig. 6 Proportion of components of VOCs in wood coatings

己醚、1-丁氧基-2-丙醇、正丁醇和 2-乙基-己醇等. 在溶剂型汽车涂料中, 酯类和苯系物为主要的物种类别. 其中, 中涂漆和色漆最主要的物种为酯类, 其次是苯系物; 清漆则相反, 苯系物的比例最大, 将近

60%. 此差异可能是由清漆与另两者的成分结构不一所致, 清漆由树脂、溶剂和助剂构成, 另两者则在此基础上增加了颜料. 这其中的苯系物主要包括三甲苯、二甲苯、二甲基乙基苯、四甲苯和乙苯等; 酯

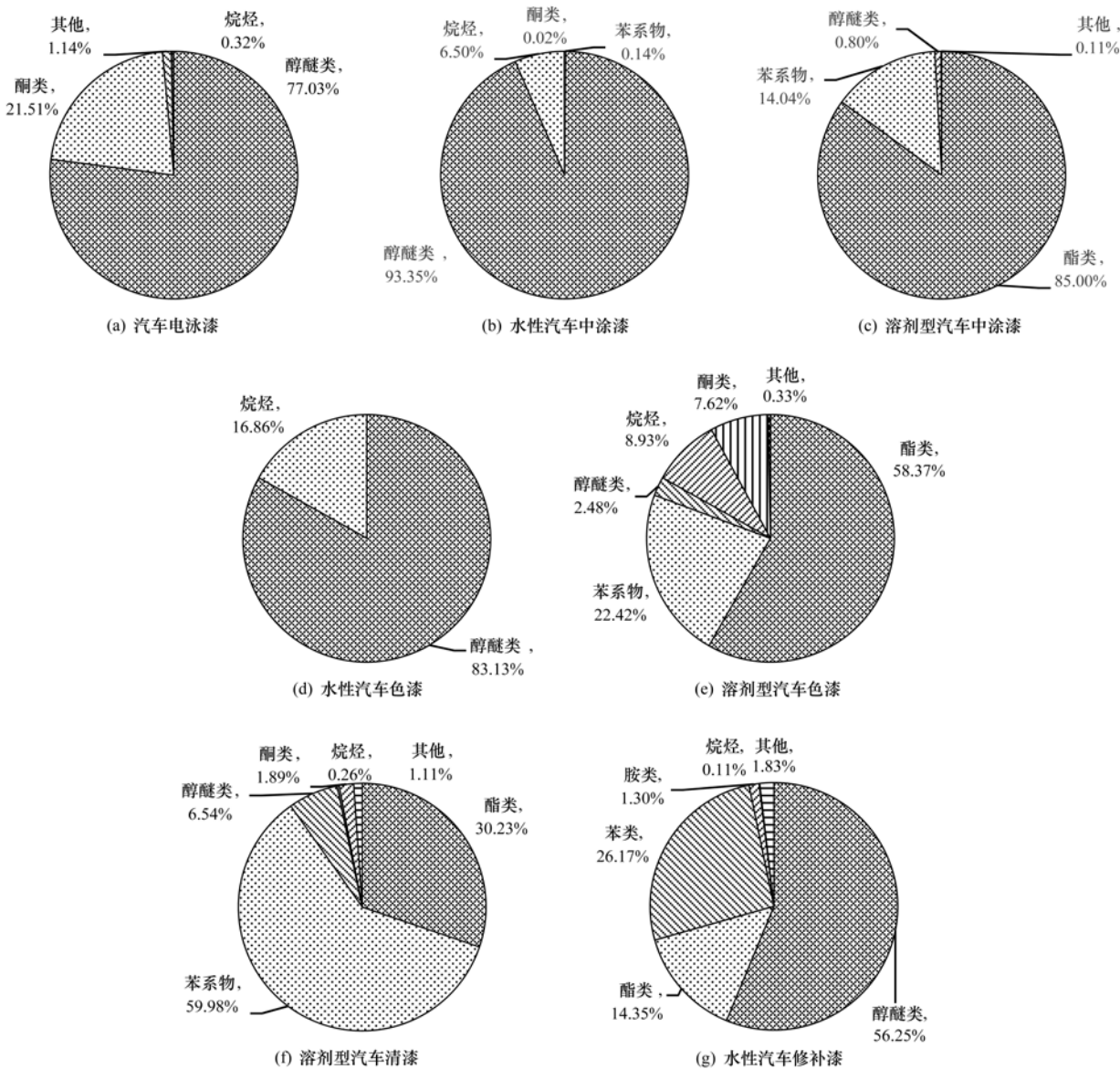


图 7 汽车涂料 VOCs 组分占比情况

Fig. 7 Proportion of component of VOCs in automotive coatings

类别主要包括乙酸丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸乙酯和乙二醇丁醚乙酸酯等. 整体来看,溶剂型色漆、溶剂型清漆和水性汽车修补漆的 VOCs 组分相对更为丰富,分别检出 39 个、22 个和 30 个物种.

表 4 涂料物种含量及标准限值对比情况¹⁾/%

Table 4 Comparison of species content in coatings and standard limits/%

物种含量及限量	水性木器涂料	溶剂型木器涂料	水性汽车原厂漆	溶剂型汽车原厂漆
苯		0(0.3 ^[20])	—	0(0.3 ^[24,25])
甲苯、乙苯和二甲苯	0.04(0.03 ^[21])	29(30 ^[20])	—	8.88(40 ^[24] , 30 ^[25])
乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯和二乙二醇丁醚醋酸酯	0(0.03 ^[21])	—	0(0.03 ^[24,25])	0(0.03 ^[24,25])

1) 括号外为本研究测试结果,括号内为标准的限值;水性木器涂料中的“0.04(0.03^[21])”数值对应“苯”与“甲苯、乙苯和二甲苯”两项之和

2.3 臭氧生成贡献分析

根据涂料的组分含量,对其 OFP 进行计算,水性涂料、溶剂型涂料和 UV 涂料的 VOCs 组分的 OFP 占比情况差异很大,具体见图 8 和图 9. 醇醚类物质在水性木器漆、汽车电泳漆、水性汽车中涂漆和水性汽车色漆中的 OFP 贡献最高,贡献率在 68%~97%之间,与组分含量占比的趋势一致. 在溶剂型木器漆、溶剂型汽车色漆、溶剂型汽车清漆和水性汽车修补漆中,苯系物的含量占比并非全部最大,但因其较高的 MIR 值,成为了最大的 OFP 贡献者,贡献率在 52%~92%之间. 可见,虽然目前苯系物在工业上的使用受到了一定的限制,但仍给臭氧生成带来较大的影响. 酯类物质则是 UV 木器漆和溶剂型汽车中涂漆最大的 OFP 贡献者,贡献率分别为 54% 和 76%. 整体看来,溶剂型涂料中最大的 OFP 贡献者主要为苯系物,但其中溶剂型汽车中涂漆的最大 OFP 贡献者为酯类;水性涂料中最大的 OFP 贡献者

将本研究中测定的涂料 VOCs 物种含量与相关标准^[20,21,24,25]中具体的有害物质限量进行比对(表 4),发现溶剂型木器涂料和汽车原厂漆的 VOCs 含量均满足具体的限值要求,但水性木器涂料的苯系物含量略微超标.

主要为醇醚类,但其中水性汽车修补漆的 OFP 贡献者为苯系物;UV 涂料中最大的 OFP 贡献者为酯类.

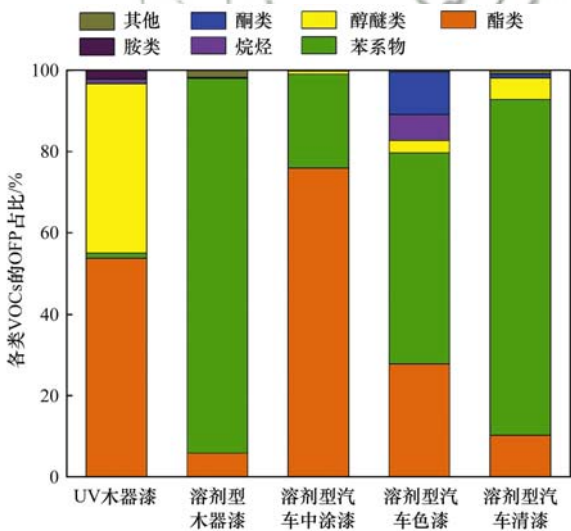


图 9 UV 涂料和溶剂性涂料中 VOCs 组分的 OFP 占比情况

Fig. 9 OFP proportion of component of VOCs in UV coatings and solvent-based coatings

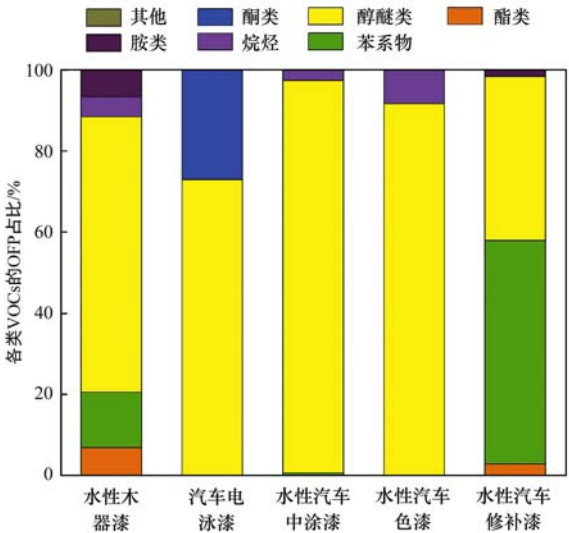


图 8 水性涂料中 VOCs 组分的 OFP 占比情况

Fig. 8 OFP proportion of component of VOCs in water-based coatings

2.4 有机溶剂 VOCs 管控对策的启示

近年来,我国针对涂料产品出台了多个政策文件^[32,33],均提出推广使用水性和粉末等低 VOCs 含量的涂料,但如上文所述,即使我国水性涂料的比重在逐步增大,溶剂型涂料仍占据着重要的地位,短期内无法被完全取代. 据上述研究结果,可以发现溶剂型涂料的 VOCs 含量大约是水性涂料的 3~5 倍. 而大部分溶剂型涂料的组分以苯系物为主,尤其是溶剂型木器涂料中“甲苯、乙苯和二甲苯”一项几乎接近标准限量(30%). 而甲苯、乙苯和二甲苯等苯系物往往对生物有较高的毒害性,也对环境影响更大. 因此,我国应加大力度推广用低毒无毒溶剂替代有毒有害溶剂,在保证使用效果的基础上减少污染. 早年美国就对部分光化学反应性可忽略不计的有机化

合物进行了豁免,其中包括有乙酸叔丁酯、甲酸甲酯和丙二醇醚等。建议使用乙酸叔丁酯等豁免的酯类物质替代苯系物。而在本研究中检出的乙二醇丁醚等有毒害性的物质,可使用物化性质相似的豁免物质丙二醇醚进行替代。

此外,虽然本研究所测涂料产品 VOCs 含量的均值均在已施行强制性国家标准的限值范围内,但存在 12% 的溶剂型木器涂料样品和 42% 的溶剂型汽车原厂漆样品未能达标,且 VOCs 均值与推荐性国家标准的限值尚有一定差距。可见国家标准的执行仍需要继续深入落实。

3 结论

(1) 木器涂料中,溶剂型、水性和 UV 涂料的平均 VOCs 含量分别为 37.28%、9.88% 和 18.02%; 汽车涂料中,水性原厂漆、溶剂型原厂漆、水性修补漆和溶剂型修补漆的平均 VOCs 含量分别为 15.06%、59.90%、11.79% 和 54.50%。

(2) 就 VOCs 组分来看,所有水性涂料以醇醚类物质为主,溶剂型木器涂料和溶剂型汽车清漆以苯系物为主,溶剂型汽车中涂漆和溶剂型汽车色漆以酯类为主,UV 涂料以酯类为主,物种的 OFP 贡献情况亦大致相似。

(3) 各类涂料的平均 VOCs 含量均可满足国家标准,但存在 12% 的溶剂型木器涂料样品和 42% 的溶剂型汽车原厂漆样品未达标。建议政府加强对产品执行标准的监管,加大对环境标志产品的政策鼓励力度,同时推广使用低毒无毒溶剂替代有毒有害溶剂。

参考文献:

- [1] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [2] Liu X H, Zhang Y, Xing J, *et al.* Understanding of regional air pollution over China using CMAQ, part II. process analysis and sensitivity of ozone and particulate matter to precursor emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(30): 3719-3727.
- [3] Tang G, Wang Y, Li X, *et al.* Spatial-temporal variations in surface ozone in northern China as observed during 2009-2010 and possible implications for future air quality control strategies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(5): 2757-2776.
- [4] Zhao P S, Dong F, Yang Y D, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **71**: 389-398.
- [5] Zhang Q, Yuan B, Shao M, *et al.* Variations of ground-level O₃ and its precursors in Beijing in summertime between 2005 and 2011 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(12): 6089-6101.
- [6] 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.
- [7] Cai H, Xie S D. Estimation of vehicular emission inventories in China from 1980 to 2005 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(39): 8963-8979.
- [8] Wei W, Wang S X, 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.
- [9] Niu H, Mo Z W, Shao M, *et al.* Screening the emission sources of volatile organic compounds (VOCs) in China by multi-effects evaluation [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, **10**(5): 1-11.
- [10] Zheng C H, Shen J L, Zhang Y X, *et al.* Quantitative assessment of industrial VOC emissions in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and projection [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **150**: 116-125.
- [11] 曹鑫悦, 吴辉, 杨薇桦, 等. 北京市场水性建筑涂料 VOCs 成分及含量分析 [J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(5): 3000-3008.
- [12] Cao X Y, Wu H, Yang W H, *et al.* VOCs composition and content analysis of waterborne architectural coatings in Beijing market [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(5): 3000-3008.
- [13] 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 等. 北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4408-4413.
- [14] Deng Z Y, Gao M P, Wang Q W, *et al.* Research and application of the technical method for the compilation of VOCs emission inventories from architectural coatings in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4408-4413.
- [15] 高美平, 邓子钰, 聂磊, 等. 基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4414-4421.
- [16] Gao M P, Deng Z Y, Nie L, *et al.* Content levels and compositions characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emission from architectural coatings based on actual measurement [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4414-4421.
- [17] 高美平, 邵霞, 聂磊, 等. 中国建筑涂料使用 VOCs 排放因子及排放清单的建立 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1152-1162.
- [18] Gao M P, Shao X, Nie L, *et al.* Establishment of VOCs emissions factor and emissions inventory from using of architectural coatings in China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1152-1162.
- [19] 梁小明, 陈来国, 孙西勃, 等. 基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4382-4394.
- [20] Liang X M, Chen L G, Sun X B, *et al.* Raw materials and end treatment-based emission factors for volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent use sources [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4382-4394.
- [21] 中国涂料工业协会, 涂料产业技术创新联盟. 中国涂料行业“十三五”规划(一) [J]. *中国涂料*, 2016, **31**(3): 1-12.
- [22] China National Coatings Industry Association, Coating Industry Technology Innovation Alliance. The 13th Five-year Plan in coatings industry in China (I) [J]. *China Coatings*, 2016, **31**(3): 1-12.
- [23] 闫福成. 中国汽车涂料 70 年发展的辉煌历程 [J]. *中国涂料*, 2019, **34**(10): 8-16.
- [24] Yan F C. Glorious course of Chinese automotive coatings'

- development in 70 years[J]. *China Coatings*, 2019, **34**(10): 8-16.
- [18] 《中国化学工业年鉴》编辑部. 中国化学工业年鉴[M]. 北京: 中国化工信息中心, 2017.
- [19] GB/T 2705-2003, 涂料产品分类和命名[S].
GB/T 2705-2003, Classification and nomenclature for coating products[S].
- [20] GB 18581-2009, 室内装饰装修材料溶剂型木器涂料中有害物质限量[S].
GB 18581-2009, Indoor decorating and refurbishing materials—limit of harmful substances of solvent based coatings for woodenware[S].
- [21] GB 24410-2009, 室内装饰装修材料水性木器涂料中有害物质限量[S].
GB 24410-2009, Indoor decorating and refurbishing materials—limit of harmful substances of water based woodenware coatings [S].
- [22] GB/T 38597-2020, 低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求[S].
Technical requirement for low volatile organic compound content coatings product[S].
- [23] HJ 2537-2014, 环境标志产品技术要求水性涂料[S].
HJ 2537-2014, Technical requirement for environmental labeling products[S].
- [24] GB 24409-2009, 汽车涂料中有害物质限量[S].
GB 24409-2009, Limit of harmful substances of automobile coatings[S].
- [25] GB 24409-2020, 车辆涂料中有害物质限量[S].
GB 24409-2020, Limit of harmful substances of vehicle coatings [S].
- [26] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [27] 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.
- [28] 王臻, 刘杰, 齐祥昭, 等. 木质家具涂装 VOCs 减排之路探索[J]. *中国涂料*, 2018, **33**(5): 6-10.
Wang Z, Liu J, Qi X Z, *et al.* Exploration of the road to reduction of VOCs emissions in application of wood furniture coatings[J]. *China Coatings*, 2018, **33**(5): 6-10.
- [29] 刘国杰. 国内外水性木器涂料发展现状及趋势[J]. *现代涂料与涂装*, 2014, **17**(11): 7-13.
Liu G J. Present state and development trend of waterborne wood coatings at home and abroad[J]. *Modern Paint and Finishing*, 2014, **17**(11): 7-13.
- [30] 薛鹏丽, 孙晓峰, 邵霞, 等. 北京市家具制造业涂料应用过程挥发性有机物排放现状及未来趋势[J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(2): 236-239.
Xue P L, Sun X F, Shao X, *et al.* Estimation and forecast of volatile organic compounds emitted from paint uses in Beijing furniture industry [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, **41**(2): 236-239.
- [31] 闫福成. 2018 年中国汽车涂料工业发展现状及 2019 年展望(下)[J]. *中国涂料*, 2019, **34**(4): 12-20.
Yan F C. Situation of the Chinese automotive coatings industry's development in 2018 and outlook of 2019 (II) [J]. *China Coatings*, 2019, **34**(4): 12-20.
- [32] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发《重点行业挥发性有机物综合治理方案》的通知[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk03/201907/t20190703_708395.html, 2019-06-26.
- [33] 国务院. 国务院关于印发大气污染防治行动计划的通知[EB/OL]. http://www.gov.cn/zwgk/2013-09/12/content_2486773.htm, 2013-09-26.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area ("2+26" Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPeRS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101 (Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvio-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)