

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期
Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力	李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培 (5563)
汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策	王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平 (5574)
西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单	高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益 (5585)
新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析	陈军辉, 冯小琼, 李媛, 王书肖 (5594)
基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM _{2.5} 浓度估算	吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪 (5602)
《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思 (5616)
洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析	孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹 (5624)
北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素	曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭 (5633)
天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析	王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (5644)
沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性	杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜 (5656)
典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析	葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正 (5663)
南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估	张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟 (5673)
基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征: 以郑州市高新区为例	任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄 (5687)
我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响	高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小栓 (5698)
VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析	王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿 (5713)
山东省 O ₃ 时空分布及影响因素分析	张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨 (5723)
2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性	钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政 (5736)
基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建	郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇 (5747)
三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析	张凯, 吴凤平, 成长春 (5757)
长江流域总氮排放量预测	丁肇慰, 郑华 (5768)
1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征	姚梦雅, 胡敏鹏, 陈丁江 (5777)
黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布	韩谔, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明 (5786)
基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源	邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅 (5796)
水源水库真核微生物种群结构季相演替特征	张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容 (5804)
达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异	李文宝, 郭鑫, 张博尧, 杜蕾, 田雅楠 (5814)
尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制	王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞 (5826)
武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估	张坤峰, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军 (5836)
上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系	徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮 (5848)
曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素	李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇 (5857)
水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除	赵伟, 范增增, 杨新萍 (5865)
木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响	孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报 (5876)
黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮	魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英 (5884)
玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响	南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒 (5896)
饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径	周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (5905)
污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势	曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高 (5912)
阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应	高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕 (5921)
典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	李强, 曹莹, 何连生, 王耀峰, 龚成, 何书涵 (5930)
我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价	王耀峰, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健 (5938)
浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险	王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜雯雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军 (5949)
北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探	管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华 (5958)
典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价	强瑞, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫 (5967)
雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应	周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌 (5977)
铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划	朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波 (5988)
干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响	黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧 (5997)
铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除	王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郇建建, 叶新新 (6006)
稻田灌溉河流 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及影响因素	吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文 (6014)
节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房 (6025)
有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N ₂ O 的排放特征及微生物特性	王楷, 史雷, 马龙, 王书婷, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年 (6038)
不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响	孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖 (6047)
氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响	杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧 (6058)
化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响	向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明 (6067)
浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量	王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛 (6078)
《环境科学》第42卷(2021年)总目录	(6091)
《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)	

我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响

高美平, 王海林, 刘文文*, 聂磊, 李国昊, 安小拴

(北京市环境保护科学研究院, 城市大气挥发性有机物污染防治技术与应用北京市重点实验室, 北京 100037)

摘要: 建筑涂料是我国 VOCs 重要人为排放源之一, 关于建筑涂料 VOCs 组分特征及其对环境的影响研究较少。本文选取 7 类水性建筑涂料作为研究对象, 通过生产企业抽检、工程现场采集和市场购买等方式获取样品, 采用 GC/MS 系统对样品进行分析, 获取了各类水性建筑涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 和成分谱, 分析了其对臭氧和二次有机气溶胶生成的贡献。结果表明: ① 不同种类水性建筑涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $0 \sim 116.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{VOCs})$ 差异较大, 但均满足相关标准要求, 水性内墙涂料、水性外墙真石漆与质感漆、水性外墙平涂与弹性涂料、水性防水涂料、水性地坪涂料、水性防腐涂料和水性防火涂料的平均 $\rho(\text{VOCs})$ 分别为 6.66、1.12、24.51、0.89、61.62、41.86 和 $0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; ② 各类水性建筑涂料均以醇类、醇醚及醚酯类和胺类为主, 水性地坪涂料和水性防腐涂料中芳香烃和烷烃质量分数较高; 主要 VOCs 物种为: 乙二醇、1,2-丙二醇、甲醇、正丁醇、乙二醇单丁醚、三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (APM) 和二甲基乙醇胺 (DMEA), 水性地坪涂料和水性防腐涂料中还含有二甲苯、三甲苯、间乙基甲苯和正十一烷等; ③ 单位体积水性建筑涂料 O_3 生成量 (以 $\text{O}_3/\text{涂料}$ 计) 为 $0.17 \sim 224.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中, 单位体积水性地坪涂料的 O_3 生成量最大。各类水性建筑涂料中对 OFP 贡献较大的为醇类、芳香烃类和醇醚及醚酯类物质。二甲基乙醇胺、二甲苯和三甲苯具有较高的反应活性, 对臭氧生成的影响较大, 应优先予以控制; ④ 单位体积水性地坪涂料和防腐涂料的 SOA 生成量 (以 $\text{SOA}/\text{涂料}$ 计) 分别为 $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他种类水性建筑涂料单位体积 SOA 生成量几乎为零, 表明重点控制水性地坪涂料和防腐涂料中芳香烃和烷烃的浓度有利于减少二次有机气溶胶的生成。⑤ 将水性建筑涂料和溶剂型建筑涂料对环境的影响比较发现, 单位质量水性建筑涂料 VOCs 浓度、 O_3 和 SOA 生成量远小于溶剂型建筑涂料, 从源头上采用水性建筑涂料替代溶剂型建筑涂料可以有效降低 VOCs 排放量及削减二次污染物的生成量。

关键词: 水性建筑涂料; 挥发性有机化合物 (VOCs); 组分特征; 成分谱; 环境影响

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5698-15 DOI: 10.13227/j.hjxx.202104115

VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China

GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen*, NIE Lei, LI Guo-hao, AN Xiao-shuan

(Beijing Key Laboratory of Urban Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution Control and Application, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Architectural coatings are an important anthropogenic emission source of volatile organic compounds (VOCs) in China; however, there are few studies on the VOC component characteristics and environmental impact from architectural coatings. In this study, seven types of water-based architectural coatings were investigated. The coating samples were obtained from production enterprises, architectural engineering sites, and markets and were analyzed using the GC/MS system. The mass concentration and composition spectrum of VOCs in various water-based architectural coatings were established, and the contributions of water-based architectural coatings to ozone and secondary organic aerosol (SOA) formation were investigated. The results showed that: ① $\rho(\text{VOCs})$ in different types of water-based architectural coating samples ranged between $0 \sim 116.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, showing considerable variety; however, they all met the requirements of relevant standards. The average $\rho(\text{VOCs})$ for the water-based interior wall coatings, water-based exterior wall real stone coatings and textured coatings, water-based exterior wall flat coatings and elastic coatings, water-based waterproof coatings, water-based floor coatings, water-based anticorrosive coatings, and water-based fire-resistant coatings were 6.66, 1.12, 24.51, 0.89, 61.62, 41.86, and $0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. ② The main components in various types of water-based architectural coatings were alcohols, alcohol ethers and ether esters, and amines. Water-based floor coatings and water-based anticorrosive coatings had relatively high percentages of aromatics and alkanes. The main VOC species in various types of water-based architectural coatings were ethylene glycol, 1,2-propanediol, methanol, n-butyl alcohol, 2-butoxyethanol, triethylamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, and *N,N*-dimethylethanamine. The main VOC species in water-based floor coatings and water-based anticorrosive coatings still contained xylenes, trimethyl benzenes, *m*-ethyl toluene, and *n*-hendecane. ③ The O_3 productions ($\text{O}_3/\text{coatings}$) for various types of water-based architectural coatings ranged from $0.17 \sim 224.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; among them, water-based floor coatings had the highest production. Alcohols, aromatics, and alcohol ethers and ether esters were the main components that contributed significantly to the OFP in various types of water-based architectural coatings. *N,N*-dimethylethanamine, xylenes, and trimethyl benzenes with high reactivity had a large influence on ozone production and should be controlled preferentially. ④ The SOA productions ($\text{SOA}/\text{coatings}$) for water-based floor coatings and water-based anticorrosive coatings were $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, and the SOA productions for other types of water-based architectural coatings were nearly zero. This suggests that it may be advisable to reduce the concentrations of aromatics and alkanes in water-based floor coatings and water-based anticorrosive coatings, as their control is an efficient strategy for SOA reduction. ⑤ Comparing the environmental impact between water-based architectural coatings and solvent-based architectural coatings, the VOC concentrations and O_3 and SOA productions per gram of water-based architectural coatings were much lower than that for solvent-based architectural coatings. Therefore, the implementation of a water-based architectural coating

收稿日期: 2021-04-13; 修订日期: 2021-05-24

基金项目: 北京市环境保护科学研究院基金项目 (Y2020-008); O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 复合污染协同防控科技攻关预研课题项目 (DQGG202021)

作者简介: 高美平 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为大气污染物控制, E-mail: gaomeiping@cee.cn

* 通信作者, E-mail: liuwenwen@cee.cn

substitution strategy from the source could effectively reduce VOC emissions and abate O₃ and SOA productions.

Key words: water-based architectural coatings; volatile organic compounds (VOCs); component characteristics; source profile; environmental impact

近年来,随着蓝天保卫战的深入推进,我国多数地区环境空气质量持续改善,但 PM_{2.5} 浓度仍处于高位,超标现象依然普遍,大量源解析结果表明,挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 对二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 生成具有重要贡献,SOA 作为大气气溶胶重要组成部分,约占大气气溶胶的 20%~80%^[1~4]. 同时, O₃ 污染问题日益凸显,全国 338 个城市臭氧日最大 8 小时滑动平均浓度呈持续上升趋势,从 2013 年的 139 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加到 2018 年的 151 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,对空气质量指数 (AQI) 达标压力较大,在夏秋季节已成为部分城市的首要污染物^[5~12]. 有研究表明,城区区域 O₃ 生成属于 VOCs 控制^[13~17]. 遏制 O₃ 增长的同时使 PM_{2.5} 进一步下降迫在眉睫. VOCs 作为 PM_{2.5} 和 O₃ 的共同前体物,在大气光化学反应中扮演着重要角色,相关研究和防控工作被放在重要的地位^[18~22]. 针对有机溶剂产品使用引起的 VOCs 排放,文献 [23] 明确提出大力推进源头替代,通过使用水性、粉末、高固体份、无溶剂和辐射固化等低 VOCs 含量的涂料,替代溶剂型涂料,从源头减少 VOCs 产生.

水性涂料是作为溶剂型涂料的替代品之一而开发的,以水为主要分散介质,将水作为携带固体组分如基料、颜料和助剂的载体,可以大幅度减少 VOCs 排放. 2017 年亚太地区水性涂料市场产值中,约 61% 来自于水性建筑涂料^[24]. 水性建筑涂料市场的快速发展主要源于以下动力:一是快速的城镇化步伐、可支配收入的增加以及国内生产总值的增长,促进了对住宅、商业和工业建筑及新基础设施需求的增大,以及对住宅和商业建筑进行翻新投资的增加,加大了对建筑涂料的需求;二是人们对健康、环境和安全问题的逐渐关注推动了水性建筑涂料领域的发展. 与传统溶剂型涂料类似,为提高树脂和水的互溶性、调节树脂溶液的黏度、使树脂溶液稳定、改善涂膜性能和使涂料易于涂装,水性涂料中也会加入少量有机溶剂,如醇类、醇醚类和胺类,部分种类水性涂料也会加入芳香烃和烷烃等^[25].

近年来 VOCs 相关研究主要集中于污染源末端排放及大气环境排放,包括时空分布、成分谱、组分特征、来源解析、环境影响和排放清单等方面^[26~39],而从源头上研究有机溶剂产品 VOCs 组分特征及评估其对环境影响的报道仍不多^[40],严重影响了源头替代工作的开展. 本研究在国内选取了不同类型的水性建筑涂料样品,开展了 ρ (VOCs) 和 VOCs 组分

实测,建立了各类水性建筑涂料排放源成分谱,分析了 VOCs 组分特征、对臭氧和二次有机气溶胶生成贡献,以期作为源头替代工作的开展提供数据支撑,并为制定实施有针对性的 VOCs 污染防治策略提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据国家标准《涂料产品分类和命名》(GB/T 2705-2003),建筑涂料包括墙面涂料(内墙涂料与外墙涂料)、防水涂料、地坪涂料和功能性建筑涂料(防火涂料、防霉涂料、保温隔热涂料和其他功能性建筑涂料)这 4 大类^[41],各大类涂料按分散介质体系包括水性涂料、无溶剂型涂料和溶剂型涂料. 本研究主要就水性涂料开展研究,共采集了 80 个水性建筑涂料样品,其中,包括 23 个水性内墙涂料、18 个水性外墙涂料-真石漆与质感漆、3 个水性外墙涂料-平涂与弹性涂料、8 个水性防水涂料、8 个水性地坪涂料、13 个水性防腐涂料和 7 个水性防火涂料. 外墙涂料包括平涂涂料、弹性涂料、真石漆和质感漆,平涂涂料与弹性涂料的 ρ (VOCs) 与 VOCs 组分较接近,真石漆与质感漆的 ρ (VOCs) 与 VOCs 组分较接近,因此本研究分为两大类. 样品主要通过对生产企业抽检、市场购买和工程现场采集获取. 为保证样品具有代表性,采集样品遵循以下原则:选取国际、国内全国性和国内地方性品牌抽检,且市场占有率高的品牌为采样重点;每个品牌尽量选取不同功能与不同档次的样品;对企业抽检的涂料,外企、国企和民营企业均为抽检对象,且尽量抽检企业的主导产品;对市场购买的涂料,选取高档建材超市、建材批发市场和电商等不同销售途径进行购买;对工程现场采集的涂料,选取典型建筑工程和室内装饰装修工程使用的涂料进行抽样. 获取的样品部分为即用状态,部分为非即用状态,需按照产品规定的施工配比混合后测试;涂料样品不考虑水的稀释配比,即测试之前不需用水稀释涂料.

1.2 样品分析方法

样品的分析依据《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 23986-2009)方法^[42],采用 GC/MS 系统进行定性定量分析. 首先,称取 1 g (精确到 0.1 mg) 涂料样品于试管中,加入 10 mL 乙腈后,涡旋 10 min 进行萃取,然后放入离心机中以 8 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min,取

上清液 1 μL 进入 GC/MS 系统 (Agilent 7890B-5977A) 进行分离和定量. 色谱条件: 色谱柱类型为弱极性柱 VF-624 MS (60 m $\times$ 250 μm $\times$ 1.4 μm); GC 柱箱初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 270 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min; 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯氦气 (纯度 > 99.999%); 柱流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 分流比 10:1. 质谱条件: 质谱检测器的离子源类型为电子轰击电离 (EI), 电离能量为 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 色谱-质谱接口温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 全扫描方式, 扫描范围为 14 ~ 500 u. VOCs 物种定性是通过比较质谱图、色谱峰停留时间与 NIST 谱库实现的, 定量分析使用外标法, 外标化合物主要为购买美国 o2si Inc 检测水性涂料 VOCs 常使用的混合标品, 包含 23 种 VOC 化合物, 建立 23 种混合 VOC 化合物的 6 点校准工作曲线, 23 种物质的标准曲线的相关系数均达到 0.99 以上, 显示出良好的线性关系, 如检测出化合物不属于 23 种 VOC 化合物, 需要通过配置其标准溶液对其进行定量. 每个样品进行两次平行测定, 两次测试结果的相对偏差均小于 10%.

1.3 源成分谱建立

不同种类水性建筑涂料的源成分谱可能不同. 同一种类水性建筑涂料不同样品的 VOCs 物种种类及浓度存在差异, 为了消除某一样品对一类水性建筑涂料成分谱的单一影响, 建立能够反映一类水性建筑涂料的成分谱, 需要对各样品 VOCs 组分浓度数据进行统计分析, 本研究将同一种类水性建筑涂料的不同样品的 VOCs 成分谱进行平均值处理后, 得到该类水性建筑涂料的成分谱. VOCs 成分谱表示为各种 VOCs 组分质量相对于所测得的总挥发性有机物质量的百分比 (质量分数). 每类水性建筑涂料 VOCs 成分谱计算公式如下:

$$F_{ij} = \sum \frac{c_{ij}}{\text{VOCs}_j} / Q_j \quad (1)$$

式中, F_{ij} 为涂料类型 j 中组分 i 的质量分数; c_{ij} 为涂料类型 j 某一样品中组分 i 的质量浓度 (以 VOCs/涂料计, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); VOCs_j 为涂料类型 j 某一样品的总挥发性有机物质量浓度 (以 VOCs/涂料计, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_j 为本研究中采集的涂料类型 j 的样品数量.

1.4 VOCs 对臭氧的影响

不同 VOCs 组分的光化学反应活性不同, 对近地面 O_3 生成的影响不同^[43]. 常用臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP) 来反映 VOCs 对臭氧生成的相对贡献, 通过 OFP 的相对大小, 可识别对臭氧生成贡献大的 VOCs 物种及确定关键污染源.

本研究采用最大增量反应活性因子 (maximum increment reactivity, MIR) 来估算涂料中 VOCs 的臭氧生成潜势, 臭氧生成潜势的计算公式如下^[44]:

$$\text{OFP}_{ij} = \text{MIR}_i \times \sum c_{ij} / Q_j \quad (2)$$

式中, OFP_{ij} 为涂料类型 j 中组分 i 的臭氧生成潜势 (以 O_3 /涂料计, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); MIR_i 为组分 i 的最大增量反应活性 (以 O_3 /VOCs 计, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 计算时 MIR 采用 Carter^[45] 研究中的系数.

VOCs 污染源反应活性 (source reactivity, SR) 为污染源排放单位质量 VOCs 的臭氧生成潜势, 计算公式如下^[46]:

$$\text{SR}_{ij} = \sum_{i=1}^n F_{ij} \times \text{MIR}_i \quad (3)$$

式中, SR_{ij} 为涂料类型 j 排放 1 g VOCs 时的 O_3 生成量 (以 O_3 /VOCs 计, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

1.5 VOCs 对二次有机气溶胶的影响

气溶胶生成潜势是判断有机气溶胶生成量的一种方法, 根据 Grosjean 的烟雾箱实验数据^[47,48], 采用气溶胶生成系数 (FAC) 法来估算 VOCs 的气溶胶生成潜势, 计算公式如下:

$$\text{SOA}_{ij} = \text{FAC}_i \times \sum c_{ij} / Q_j \quad (4)$$

式中, SOA_{ij} 为涂料类型 j 中组分 i 的 SOA 生成潜势 (以 SOA/涂料计, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); FAC_i 为组分 i 的气溶胶生成系数 (%), FAC 取值参考 Grosjean 等^[47,48] 的研究成果; c_{ij} 为涂料类型 j 某一样品中组分 i 的质量浓度 (以 VOCs/涂料计, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 该质量浓度即为涂料中 VOCs 排放的初始质量浓度.

VOCs 污染源反应活性 (source reactivity, SR) 为污染源排放单位质量 VOCs 的气溶胶生成潜势, 计算公式如下^[46]:

$$\text{SR}_{2j} = \sum_{i=1}^n F_{ij} \times \text{FAC}_i \quad (5)$$

式中, SR_{2j} 为涂料类型 j 排放 1 g VOCs 时的 SOA 生成量 (以 SOA/VOCs 计, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度水平

本研究中, 共检测了 80 个水性建筑涂料, 样品 ρ (VOCs) 情况见图 1. 80 个水性建筑涂料样品的 ρ (VOCs) 范围为 0 ~ 116.07 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, ρ (VOCs) 差异较大, 涂料 ρ (VOCs) 受种类、功能、主要成膜物质和品牌等影响, 其不同导致涂料配方有所差别, 进而影响 ρ (VOCs).

各类水性建筑涂料的 ρ (VOCs) 范围与平均

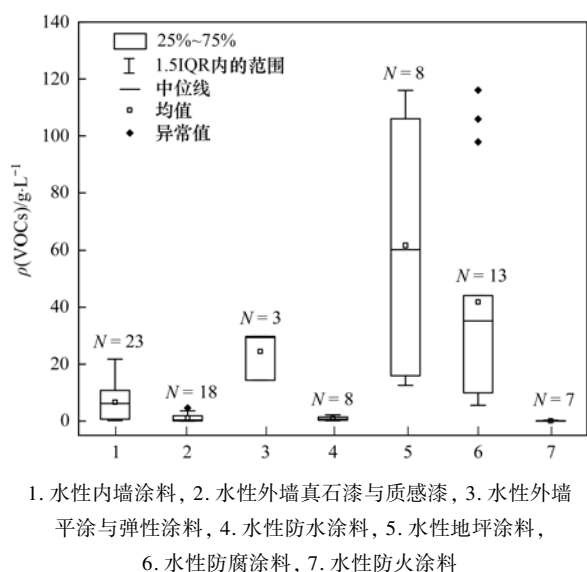


图1 不同种类水性建筑涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 情况

Fig. 1 The $\rho(\text{VOCs})$ in different water-based architectural coatings

$\rho(\text{VOCs})$ 分别为:水性内墙涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $0.19 \sim 21.77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $6.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性外墙真石漆与质感漆 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $0 \sim 4.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $1.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性外墙平涂与弹性涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $14.38 \sim 29.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $24.51 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性防水涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $0.13 \sim 2.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $0.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性地坪涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $12.58 \sim 116 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $61.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性防腐涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $5.55 \sim 116.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $41.86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性防火涂料 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $0 \sim 0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

整体来看,水性地坪涂料的平均 $\rho(\text{VOCs})$ 最高,与现行国家标准 GB 38468-2019^[49]、GB/T 38597-2020^[50]和 GB/T 22374-2008^[51]规定的限值(3个标准限值均为 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)相比,其平均 $\rho(\text{VOCs})$ 比标准限值低48.65%,且8个水性地坪涂料的 $\rho(\text{VOCs})$ 均符合标准限值要求。目前,水性地坪涂料按树脂不同主要分为3种:水性环氧地坪涂料、水性聚氨酯地坪涂料和水性丙烯酸交联地坪涂料(水性EAU地坪涂料)。其中,最具代表性的为水性环氧地坪涂料。水性环氧地坪涂料是一种以环氧树脂为成膜物质,加入水性环氧固化剂、颜填料、活性稀释剂、水、增稠剂、分散剂、湿润剂、消泡剂、流平剂和水性色浆等助剂制备而成。

其次为水性防腐涂料,与现行国家标准 GB 30981-2020^[52]规定的限值(根据底漆、中涂和面漆规定为 $250 \sim 420 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和 GB/T 38597-2020^[50]规定的限值(根据底漆、中涂和面漆规定为 $200 \sim 250$

$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)进行比对,发现13个水性防腐涂料样品的 $\rho(\text{VOCs})$ 均符合标准限值要求。周君蕊等^[53]的检测结果表明,水性防腐涂料平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $18.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,低于本研究中水性防腐涂料的平均 $\rho(\text{VOCs})$ ($41.86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),可能与检测样品的品牌和数量有关,样品数量较少时,会带来一定的统计偏差。目前,水性防腐涂料主要有4种:水性环氧防腐涂料、水性丙烯酸防腐涂料、水性聚氨酯防腐涂料和水性无机硅酸富锌防腐涂料。这4种水性防腐涂料既可以单独使用又可以配套使用。其中,最具代表性的有丙烯酸乳液类防腐涂料和单组分水性聚氨酯类防腐涂料。

第三为水性外墙平涂与弹性涂料,与现行国家标准 GB 18582-2020^[54]规定的限值($100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、GB/T 38597-2020^[50]规定的限值($80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和水性涂料环境标志产品技术要求 HJ 2537-2014^[55]规定的限值($80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)进行比较,发现3个水性外墙平涂与弹性涂料的 $\rho(\text{VOCs})$ 均符合标准限值要求。曹鑫悦等^[56]的研究结果得出,水性外墙涂料平均VOCs含量为 $17.90 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,按照密度 $1.35 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[57]进行单位换算,其值为 $24.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,与本研究所测水性外墙平涂与弹性涂料的平均 $\rho(\text{VOCs})$ 很接近。

第四为水性内墙涂料,与现行国家标准 GB 18582-2020^[54]规定的限值($80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、GB/T 38597-2020^[50]规定的限值($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和水性涂料环境标志产品技术要求 HJ 2537-2014^[55]规定的限值($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)进行比较,发现23个水性内墙涂料样品的 $\rho(\text{VOCs})$ 均满足标准限值要求。曹鑫悦等^[56]的研究结果表明,水性内墙涂料平均VOCs含量为 $5.89 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,按照密度 $1.39 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[57]进行单位换算,其值为 $8.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,周君蕊等^[53]的研究结果得出水性内墙涂料平均 $\rho(\text{VOCs})$ 为 $11.80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,均比本研究所测水性内墙涂料平均 $\rho(\text{VOCs})$ 略高一点。

而水性外墙真石漆与质感漆、水性防水涂料和水性防火涂料平均 $\rho(\text{VOCs})$ 都很低,在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,其所有样品 $\rho(\text{VOCs})$ 远低于现行国家标准 GB/T 38597-2020^[50]规定的限值(水性外墙涂料 $\leq 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性防水涂料 $\leq 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;水性防火涂料 $\leq 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、行业标准 JC 1066-2008^[58]规定的限值(水性建筑防水涂料: A级 $\leq 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, B级 $\leq 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和 JG/T 415-2013^[59]规定的限值(水性防火涂料 $\leq 80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。真石漆与质感漆由骨料、粘结材料(成膜物质)、各种功能助剂和水组成;真石漆骨料一般为天然石材和石英砂,质感漆骨料一般为质感砂子;一般使用苯丙乳液、纯丙乳液等作为粘结

材料,即成膜物质;由于其配方中乳液成分和助剂量少,因此平均 $\rho(\text{VOCs})$ 很低.目前,水性防水涂料中占市场主流的为聚合物水泥防水涂料与丙烯酸酯聚合物乳液防水涂料这2种,适用于非暴露露台、卫浴间和外墙的防水;聚合物水泥防水涂料是由高分子聚合物乳液及各种添加剂组合而成的液料和配套的粉料(由特种水泥、石英粉和各种添加剂组成)复合而成的双组分防水涂料,由于其粉料占比很高,因此平均 $\rho(\text{VOCs})$ 很低.

本研究实测水性建筑涂料的 $\rho(\text{VOCs})$ 均满足相关标准的要求,与其他研究结果大致吻合,各类涂料所测样品的平均 $\rho(\text{VOCs})$ 与其中位数很接近.由于建筑涂料生产厂家、品牌和功能系列多,实测样品的数量难以覆盖所有种类样品.

2.2 VOCs 组分特征

2.2.1 不同种类水性建筑涂料 VOCs 组分总体特征

污染源成分谱为每个 VOCs 组分相对于总排放量的质量分数,是将 VOCs 总排放量分离为组分排放量的必要条件^[60],可用于计算 VOCs 组分排放量,识别 VOCs 排放特征.基于实验数据采用归一化的方法得到各类水性建筑涂料 VOCs 组分所占质量分数的统计结果,如表 1 所示.将所建立的 VOCs 源成分谱组分划分为烷烃、芳香烃、醇类、酯类、醇醚及醚酯类、酸类、胺类和其他 VOCs 共计 8 类,各类水性建筑涂料 VOCs 组分总体特征如图 2 所示.

水性内墙涂料中,醇类为最主要的 VOCs 类别,占内墙涂料 VOCs 的 90.45%,其次是胺类(6.22%),与北京市场水性内墙建筑涂料 VOCs 成分的研究结果类似^[56].水性外墙真石漆与质感漆以醇类为主,质量分数高达 98.16%.水性外墙平涂与弹性涂料中的首要 VOCs 组分仍是醇类(86.06%),醇醚及醚酯类(11.00%)和胺类(2.91%)次之.水性防水涂料以醇类(55.94%)、胺类(35.23%)和醇

醚及醚酯类(6.58%)为主,同时伴有少量酯类(2.11%)物质.水性地坪涂料中检出的主要 VOCs 类别为胺类(51.15%)、芳香烃类(32.99%)、醇醚及醚酯类(9.87%)和醇类(5.73%),与其他水性建筑涂料中醇类物质质量分数较高有所不同.水性防腐涂料中 VOCs 组分也与其他水性建筑涂料差异较大,其含有的主要 VOCs 物质为醇醚及醚酯类,质量分数高达 57.01%,其次为醇类(12.97%)、胺类(12.53%)和酸类(8.08%),芳香烃和烷烃两者质量分数之和为 9.39%.水性防火涂料 VOCs 组分中醇类贡献最为突出,质量分数 59.22%,其次为醇醚及醚酯类(28.40%)和酸类(12.38%).

整体而言,醇类、醇醚及醚酯类和胺类物质为各类水性建筑涂料的主要 VOCs 类别,检测的各类水性涂料基本上都包括这 3 类 VOCs 物质.因为醇类与醇醚类是水性涂料常用的助溶剂,助溶剂在水性涂料中起到提高水溶性树脂和水的互溶性、调节树脂溶液黏度、使树脂溶液稳定、改善对被涂物的浸湿性、提高涂膜干燥速率及改善涂膜流平和外观作用^[61].胺类为水性涂料中的中和剂,即 pH 调节剂,中和剂通过调节水性涂料储存稳定性及产品配方中酸碱中和平衡值来提高涂料产品性能.与其他种类涂料差别较大,水性地坪涂料和水性防腐涂料中有一定占比的芳香烃和烷烃,可能由于这两类涂料功能需求而加入的.水性地坪涂料中最具代表性的为水性环氧地坪涂料,环氧树脂多采用混合溶剂,芳香烃混合后,可以降低成本、改善漆膜性能和地坪漆施工性能,提高溶剂的溶解力,因此,水性地坪涂料中芳香烃类质量分数达 32.99%.

2.2.2 不同种类水性建筑涂料 VOCs 组分差异

7 类水性建筑涂料 VOCs 组分质量分数前 10 的物种如表 2 所示,不同水性建筑涂料中主要 VOCs

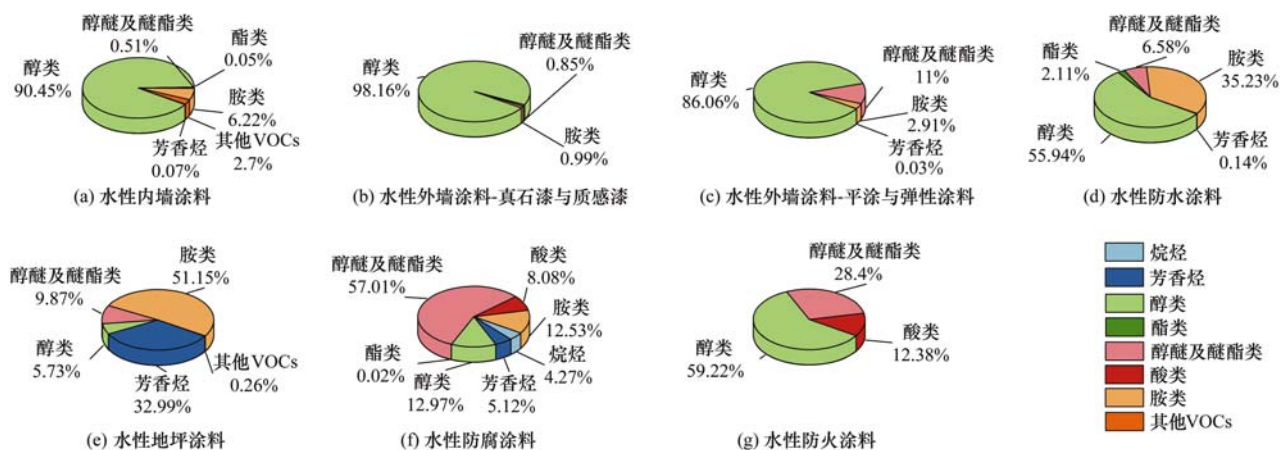


图 2 不同种类水性建筑涂料 VOCs 组分质量分数情况

Fig. 2 Proportion of VOCs components in different water-based architectural coatings

续表 1

组分	编号	物种	水性外墙涂料												水性内墙涂料												水性防腐涂料												水性防水涂料																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
			真石漆与质感漆						平涂与弹性涂料						水性防水涂料						水性地坪涂料						水性防腐涂料		水性防水涂料																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
			质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率	质量比	检出率																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
酯类	26	乙酸烯丙酯	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

1) nd 表示未检出

表 2 不同种类水性建筑涂料 VOCs 组分质量分数前 10 位物种/%
Table 2 Top ten species in the mass percentage of VOCs in different water-based architectural coatings/%

序号	水性内墙涂料		水性外墙涂料			
	物种	质量分数	真石漆与质感漆		平涂与弹性涂料	
			物种	质量分数	物种	质量分数
1	乙二醇	52.21	乙二醇	53.75	乙二醇	65.16
2	1,2-丙二醇	26.90	1,2-丙二醇	37.56	1,2-丙二醇	14.67
3	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	6.16	甲醇	2.59	二乙二醇	11.00
4	甲醇	6.03	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	2.31	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	3.39
5	三羟甲基丙烷	3.92	异丙醇	1.12	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	2.91
6	2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	2.66	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	0.98	甲醇	1.56
7	正丁醇	1.13	正丁醇	0.84	正丁醇	1.05
8	二乙二醇	0.47	乙二醇单丁醚	0.57	异丙醇	0.13
9	乙醇	0.19	二乙二醇乙醚醋酸酯	0.28	乙醇	0.10
10	乙苯	0.07			乙苯	0.03
合计		99.74		100.00		100.00

序号	水性防水涂料		水性地坪涂料		水性防腐涂料		水性防火涂料	
	物种	质量分数	物种	质量分数	物种	质量分数	物种	质量分数
1	甲醇	22.57	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	39.09	乙二醇单丁醚	56.49	正丁醇	29.90
2	正丁醇	22.21	二甲苯	13.19	邻-苯二甲酸	7.77	乙二醇单丁醚	28.40
3	三乙胺	16.30	二甲基乙醇胺	11.68	三乙胺	7.45	甲醇	25.99
4	二甲基乙醇胺	15.50	三甲苯	8.01	二甲基乙醇胺	5.03	乙酸	12.39
5	乙二醇	7.97	二乙二醇	6.28	二甲苯	4.73	乙醇	3.32
6	乙二醇单丁醚	5.29	间-乙基甲苯	4.56	正丁醇	4.08		
7	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	3.43	乙二醇单丁醚	3.59	乙二醇	3.10		
8	1,2-丙二醇	2.59	丙苯	1.93	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	2.18		
9	乙酸丁酯	1.93	乙醇	1.88	正十一烷	1.86		
10	二乙二醇	1.29	邻-乙基甲苯	1.69	4,7-二甲基十一烷	1.57		
合计		99.07		91.90		94.24		100.00

物种有所不同. 水性内墙涂料、水性外墙真石漆与质感漆和水性外墙平涂与弹性涂料中质量分数最高的两个物种均为乙二醇和 1,2-丙二醇, 两者质量分数之和分别为 79.11%、91.31% 和 79.83%, 因为乙二醇与 1,2-丙二醇为水性涂料常用的醇类助溶剂, 作为抗冻剂, 赋予涂料耐冻融稳定性^[40,62]. 水性内墙涂料样品中检出了 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮, 该物质在涂料中起到了杀菌防腐的作用. 另外, 水性内墙涂料中还检出了三羟甲基丙烷(3.92%), 因为内墙涂料有醇酸树脂乳胶漆体系, 三羟基丙烷为合成水性醇酸树脂的主要原料, 检出的三羟甲基丙烷可能为水性醇酸树脂乳液的残留单体.

与水性内墙和外墙涂料不同, 水性防水涂料中浓度最高的醇类助溶剂为甲醇(22.57%) 和正丁醇(22.21%), 其次为乙二醇(7.97%) 和 1,2-丙二醇(2.59%). 水性地坪涂料中质量分数最高的前 10 个物种分别是: 2-氨基-2-甲基-1-丙醇、二甲苯、二甲基乙醇胺、三甲苯、二乙二醇、间-乙基甲苯、乙二醇单丁醚、丙苯、乙醇和邻-乙基甲苯, 之和达 91.90%. 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(39.09%) 为水性地坪涂料中的关键 VOCs 组分. 与其他涂料不同, 水性地坪涂料中芳香烃质量分数较高, 为 32.99%, 而且部分水性地坪涂料中含有少量的苯, 苯被世界卫生

组织国际癌症研究中心(IARC) 列为第一类致癌物, 是强致癌溶剂. 水性防腐涂料的主要 VOCs 物种为乙二醇单丁醚, 质量分数为 56.49%, 属于醇醚类助溶剂, 因其具有良好的溶解特性和优异的助溶能力, 且涂膜干燥速率良好, 在合成树脂涂料与水性涂料中大量使用. 水性防腐涂料还有一定量的邻-苯二甲酸(7.77%), 其为合成水性醇酸树脂的主要原料, 检出的邻-苯二甲酸可能为水性醇酸树脂乳液的残留单体. 水性防火涂料中检出正丁醇、乙二醇单丁醚、甲醇、乙酸和乙醇共 5 种组分, 其中正丁醇、乙二醇单丁醚和甲醇浓度较高, 其质量分数分别为 29.90%、28.40% 和 25.99%.

三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(APM) 和二甲基乙醇胺(DMEA) 等胺类为目前水性涂料中常用的水性中和剂, 用于调节树脂溶液的 pH 值, 中和剂的选择对树脂溶液的稳定性、涂膜的干燥性和涂膜的耐水性均有影响, 这 3 种胺类中和剂各有优缺点, 既可以单独使用, 也可以配合使用. 水性内墙涂料、水性外墙真石漆与质感漆和水性外墙平涂与弹性涂料中单独使用了 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, 其质量分数分别为 6.16%、0.98% 和 2.91%. 而水性防水涂料、水性地坪涂料和水性防腐涂料中将三乙胺、APM 和 DMEA 这 3 种胺类中和剂配合使用, 3 种物质质量

分数之和分别为 35.23%、51.15% 和 12.53%。

此外,少量 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇在水性内墙涂料、水性外墙真石漆与质感漆、水性外墙平涂与弹性涂料和水性防腐涂料中均被检出,其质量分数分别为 0.02%、2.31%、3.39% 和 2.18%,可能是 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(醇酯-12)中的残留单体。由于醇酯-12 具有水解稳定性非常好、聚结性能高、冰点低、水溶性小、挥发速度低、适宜的挥发率和适用范围广等特性,近年来被广泛用作涂料的成膜助剂。因其成膜性能好,采用醇酯-12 制备的乳胶漆,除了降低乳胶漆的最低成膜温度,还可改善漆膜耐候性、耐擦洗性、可清洁性和改进涂层的展色性。

2.2.3 不同种类水性建筑涂料 VOCs 组分检出率

各类水性建筑涂料所含 VOCs 组分的检出率如表 1 所示,水性内墙涂料、水性外墙真石漆与质感漆、水性外墙平涂与弹性涂料、水性防水涂料、水性地坪涂料、水性防腐涂料和水性防火涂料中分别检出 VOCs 物种为 17 种、9 种、10 种、14 种、21 种、31 种和 5 种。可以看出,水性内墙涂料、水性防水涂料、水性地坪涂料和水性防腐涂料中检出 VOCs 物种较多,组分较为复杂;而水性外墙涂料和水性防火涂料中 VOCs 组分较为简单;不同功能的水性建筑涂料中检出 VOCs 种类差异较大。

内墙涂料中检出率较高的 VOCs 组分为甲醇(73.91%)、乙二醇(65.22%) 和正丁醇(60.87%),均为醇类物质,三者的质量分数之和为 59.37%,由此可见,质量分数较高的 VOCs 物种,其检出率也相对较高。水性外墙涂料检出 VOCs 物种均较少,其中,水性外墙真石漆与质感漆中检出率最高的物质为乙二醇(61.11%);水性外墙平涂与弹性涂料中有 2 个 VOCs 物种的检出率为 100.00%,分别是乙二醇和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,可见,多数水性外墙涂料采用乙二醇作为防冻助溶剂,采用醇酯-12 作为成膜助剂;两种水性外墙涂料中检出率及质量分数最高的 VOCs 物种均为乙二醇,检出结果较为相似。水性防水涂料中甲醇和三乙胺的检出率最高,为 50.00%;其次为正丁醇、乙二醇和二甲基乙醇胺,检出率均为 37.50%;与质量分数最高的前 5 个 VOCs 物种相同;其余物质检出率均低于 20%;整体来看,检出率较高的 VOCs 物种多为醇类和胺类。水性地坪涂料中检出 VOCs 种类较多,共计 21 种,二甲苯、甲醇、正丁醇和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 4 个物种检出率最高,均为 80%;其次,甲苯、乙苯、乙二醇和 1,2-丙二醇检出率也较高,均为 60%;可见,大部分水性地坪涂料中含有一定量的芳香烃。水性防

腐涂料中质量分数最高的 VOCs 组分为乙二醇单丁醚,同时,其检出频率居首位,有 69.23% 的样品检出了乙二醇单丁醚。水性防火涂料中所含 VOCs 组分种类较少,共检出甲醇、乙醇、正丁醇、乙二醇单丁醚和乙酸这 5 个物种,其中,乙酸的检出率最高为 42.86%,其他检出率均低于 15.00%。

2.3 VOCs 的臭氧生成潜势

各类水性建筑涂料中所含 VOCs 组分对臭氧生成潜势的贡献如图 3 所示,不同种类的水性建筑涂料中 VOCs 组分对 OFP 的贡献具有差异。在水性内墙涂料、水性外墙真石漆与质感漆、水性外墙平涂与弹性涂料和水性防火涂料 4 种涂料中,对 OFP 贡献最大的 VOCs 组分均为醇类物质,其贡献率在 54.52%~99.40% 之间,与组分质量分数的趋势一致。在水性防水涂料中,对 OFP 贡献最大的 VOCs 组分为胺类(53.04%),其次为醇类(39.25%)。在水性地坪涂料中,芳香烃的质量分数并非最大,但因其较高的 MIR 值,成为最大的 OFP 贡献者,贡献率为 67.28%。醇醚及醚酯类物质是水性防腐涂料最大的 OFP 贡献者,贡献率为 56.47%,与组分质量分数很接近。

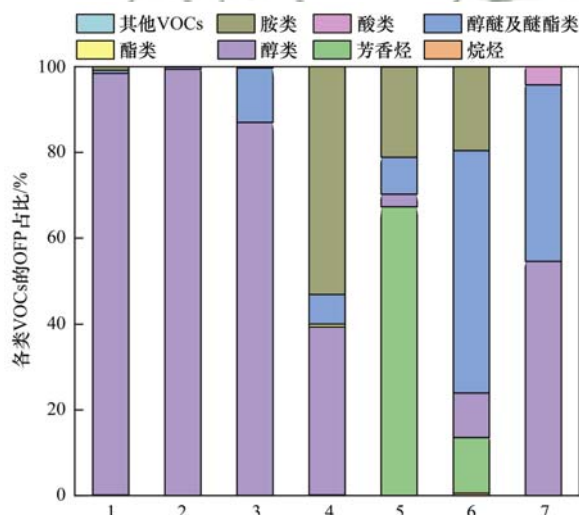


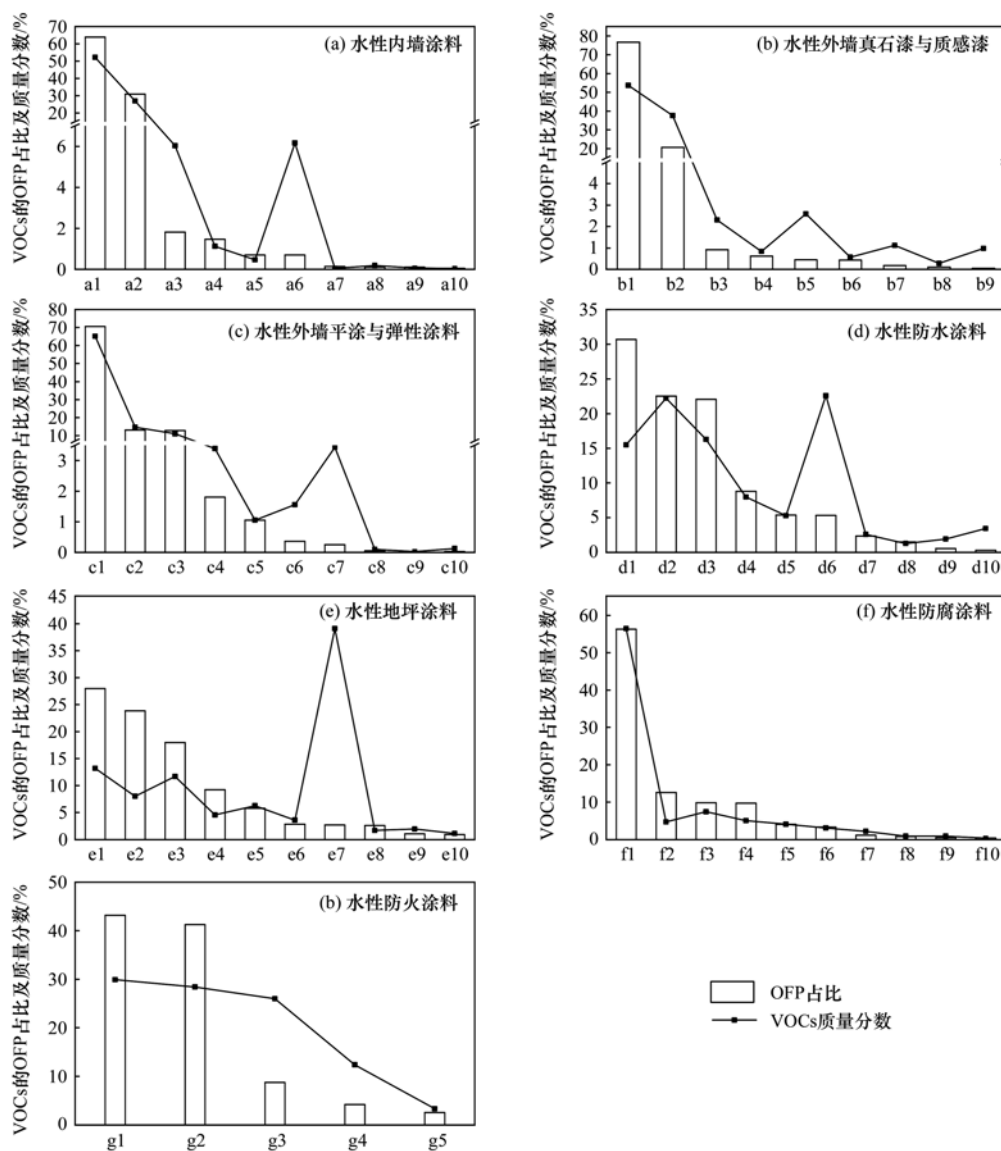
图 3 不同种类水性建筑涂料中 VOCs 组分的 OFP 占比情况
Fig. 3 OFP proportion of VOCs component in different water-based architectural coatings

图 4 给出了各类水性建筑涂料中对 OFP 贡献最大的前 10 位 VOCs 物种。从中可知,VOCs 组分化学反应活性(MIR)不同导致 OFP 最大的前 10 位物种与其对应的质量分数顺序有显著变化,特别是具有较高 MIR 值的芳香烃和胺类组分。部分芳香烃物质如二甲苯和三甲苯,由于其极高的化学反应活性,在浓度较低的情况下却有较高的 OFP,胺类组分中

的二甲基乙醇胺亦是如此;而甲醇和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇因为其 MIR 值较小,则相对于 VOCs 质量分数,其 OFP 占比则较小。

从图 4(a)~4(c)可以看出,水性内墙涂料和水性外墙涂料中对 OFP 贡献最大的 VOCs 物种均为乙二醇,其次为 1,2-丙二醇,两者对 OFP 的贡献之和分别为 94.83%、97.25%和 83.66%,同时这两种物质也是质量分数最高的物种,与这两个物种质量分数之和很接近。由图 4(d)可以看出,水性防水涂料中,二甲

基乙醇胺作为 VOCs 质量分数第四的组分,对 OFP 贡献最大;而 VOCs 质量分数最高的甲醇,对 OFP 的贡献仅为 5.35%,这与其化学反应活性较低有关。由图 4(e)可知,水性地坪涂料中所含有的臭氧前体物主要为芳香烃,以 32.99% 的 VOCs 质量分数为 OFP 贡献了 65.66%;值得注意的是,2-氨基-2-甲基-1-丙醇虽然质量分数最高,但由于较低的 MIR 值,对臭氧生成潜势贡献较小。水性防腐涂料中对臭氧生成贡献大的物种为乙二醇单丁醚,其对 OFP 的贡献高达 56.30%,



a1. 乙二醇, a2. 1,2-丙二醇, a3. 甲醇, a4. 正丁醇, a5. 二乙二醇, a6. 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, a7. 二甲基乙醇胺, a8. 乙醇, a9. 乙苯, a10. 异丁醇; b1. 乙二醇, b2. 1,2-丙二醇, b3. 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, b4. 正丁醇, b5. 甲醇, b6. 乙二醇单丁醚, b7. 异丙醇, b8. 二乙二醇乙醚醋酸酯, b9. 2-氨基-2-甲基-1-丙醇; c1. 乙二醇, c2. 1,2-丙二醇, c3. 二乙二醇, c4. 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, c5. 正丁醇, c6. 甲醇, c7. 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, c8. 乙醇, c9. 乙苯, c10. 异丙醇; d1. 二甲基乙醇胺, d2. 正丁醇, d3. 三乙醇胺, d4. 乙二醇, d5. 乙二醇单丁醚, d6. 甲醇, d7. 1,2-丙二醇, d8. 二乙二醇, d9. 乙酸丁酯, d10. 2-氨基-2-甲基-1-丙醇; e1. 二甲苯, e2. 三甲苯, e3. 二甲基乙醇胺, e4. 间-乙基甲苯, e5. 二乙二醇, e6. 乙二醇单丁醚, e7. 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, e8. 邻-乙基甲苯, e9. 丙苯, e10. 乙苯; f1. 乙二醇单丁醚, f2. 二甲苯, f3. 三乙醇胺, f4. 二甲基乙醇胺, f5. 正丁醇, f6. 乙二醇, f7. 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, f8. 1,2-丙二醇, f9. 乙醇, f10. 乙苯; g1. 正丁醇, g2. 乙二醇单丁醚, g3. 甲醇, g4. 乙酸, g5. 乙醇

图 4 不同种类水性建筑涂料中 VOCs 对 OFP 贡献最大的前 10 位物种

Fig. 4 Top ten species with the largest contribution of VOCs to OFP in different water-based architectural coatings

其次为二甲苯(12.60%)和三乙胺(9.85%)。水性防火涂料与其他水性建筑涂料不同,对 OFP 贡献最高的 5 种组分和其对应质量分数的大小顺序相同,其中对 OFP 贡献较高的两个物种为正丁醇(43.20%)和乙二醇单丁醚(41.25%)。

整体上看,对 OFP 贡献较大的物种是乙二醇、1,2-丙二醇、正丁醇、二甲基乙醇胺、二甲苯、三甲苯和乙二醇单丁醚;乙二醇、1,2-丙二醇、正丁醇和乙二醇单丁醚的质量分数与 OFP 占比较接近,说明这 4 个物种的反应活性处于中等水平;而二甲基乙醇胺、二甲苯和三甲苯的 OFP 占比明显高于其质量分数,说明其具有较高的反应活性,对臭氧生成的影响较大。

2.4 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势

水性外墙真石漆与质感漆和水性防火涂料的使

用基本不产生 SOA,其他各类水性建筑涂料中所含 VOCs 对 SOA 生成的贡献如图 5 所示,其中水性内墙涂料、水性外墙平涂与弹性涂料、水性防水涂料、水性地坪涂料和水性防腐涂料对 SOA 的生成具有贡献,贡献组分主要为芳香烃(73.22%~100.00%),其次为烷烃。水性内墙涂料、水性外墙平涂与弹性涂料和水性防水涂料中对 SOA 产生贡献的物种均为乙苯,贡献率高达 100.00%。水性地坪涂料中 SOA 贡献率前 5 的物种分别是二甲苯、三甲苯、间-乙基甲苯、邻-乙基甲苯和乙苯,贡献率之和为 89.08%。水性防腐涂料中对 SOA 产生贡献的首要物种为二甲苯,其占比为 65.16%,其次为正十一烷(16.99%)和正十三烷(8.48%)。由此可知,重点控制水性建筑涂料中芳香烃和烷烃的量有利于控制二次有机气溶胶的生成。

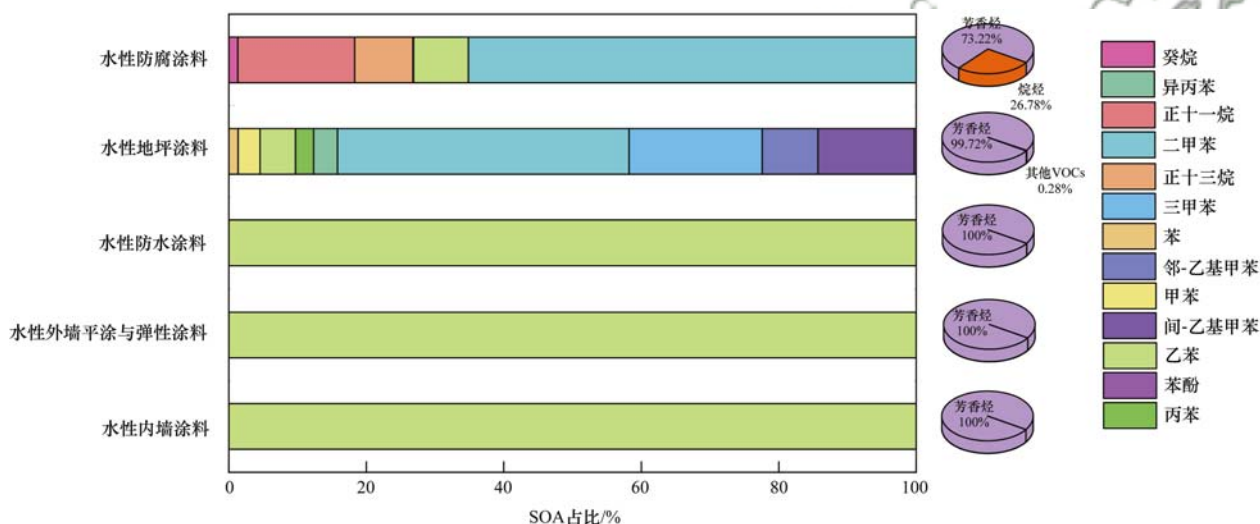


图 5 不同种类水性建筑涂料中 VOCs 对 SOA 有贡献的物种

Fig. 5 Species with contributions of VOCs to SOA in different water-based architectural coatings

2.5 VOCs 环境影响综合分析

2.5.1 不同种类水性建筑涂料 VOCs 对环境影响评估

图 6 展示了各类水性建筑涂料单位体积 VOCs 排放量、臭氧生成潜势和二次有机气溶胶生成潜势情况。从中可以看出,单位体积水性地坪涂料 VOCs 排放量最高,为 $61.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,且其单位体积涂料 O_3 和 SOA 生成量最大,分别为 $224.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;其次为水性防腐涂料,单位体积涂料 VOCs 排放量、 O_3 生成量和 SOA 生成量分别为 41.86、121.58 和 $0.11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;第三为水性外墙平涂与弹性涂料,单位体积涂料 VOCs 排放量、 O_3 生成量和 SOA 生成量分别为 24.51、70.89 和 $0.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;其余涂料单位体积 O_3 与 SOA 生成量值均较低。水性地坪涂料和水性防腐涂料中芳香烃与烷烃质量分数较大,且其本身 $\rho(\text{VOCs})$ 高,因此其单位体积涂料

SOA 生成量分别为 $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $0.11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,芳香烃与烷烃是生成 SOA 的活性组分;其他水性建筑涂料中 VOCs 组分生成 SOA 的活性很低,因此其单位体积涂料 SOA 生成量几乎为零。

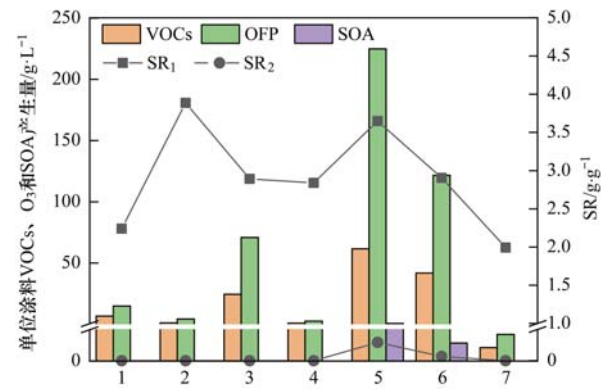
同时,本研究采用污染源反应活性(SR_1 以 O_3/VOCs 计, SR_2 以 SOA/VOCs 计)对各类水性建筑涂料中的 VOCs 活性进行定量评估。各类水性建筑涂料 SR_1 和 SR_2 范围分别是 $1.9932 \sim 3.8873 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.0000 \sim 0.0117 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 SR_1 值最大的为水性外墙真石漆与质感漆,为 $3.8873 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,是最小的水性防火涂料 SR_1 值的 1.95 倍;其次为水性地坪涂料,其 SR_1 值为 $3.6495 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,第三为水性防腐涂料,其 SR_1 值为 $2.9046 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然水性地坪涂料和水性防腐涂料单位体积涂料 O_3 生成量较大,但由于其部分 VOCs 物种 MIR 值较低,所以其 SR_1 值低于水性外墙真石漆与质感漆。降低水性建筑涂料使用对臭

氧生成的影响,不仅需要控制涂料中 VOCs 质量浓度,同时应考虑重点控制反应活性较高的 VOCs 物种. SR_2 值最高的为水性地坪涂料,为 $0.0117\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$; 其次为水性防腐涂料,其 SR_2 值为 $0.0027\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$; 其他涂料的 SR_2 值为零. 综合来看,水性地坪涂料的 SR_1 ($3.6495\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 SR_2 (0.0117

$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 均较高,有必要加强水性地坪涂料中活性 VOCs 物种的管控.

2.5.2 与溶剂型建筑涂料 VOCs 环境影响的比较

溶剂型建筑涂料对环境的影响已开展了部分研究^[63],将本研究的水性建筑涂料对环境的影响评估结果与溶剂型建筑涂料对环境的影响进行比较,结果见表 3,其中,水性建筑涂料的研究结果按照文献^[57]中相关涂料密度值进行了单位换算. 与溶剂型建筑涂料相比,水性建筑涂料中 $\rho(\text{VOCs})$ 大幅降低,不同种类溶剂型建筑涂料的 $\rho(\text{VOCs})$ 是水性建筑涂料的 $6.56\sim4900.57$ 倍,说明使用水性建筑涂料替代溶剂型建筑涂料能有效降低 VOCs 的排放量,从源头上实现 VOCs 减排. 从臭氧生成量和二次有机气溶胶生成量来看,不同种类溶剂型建筑涂料的单位质量涂料 O_3 生成量是水性建筑涂料的 $8.10\sim9051$ 倍,不同种类溶剂型建筑涂料的单位质量涂料 SOA 生成量是水性建筑涂料的 $15.71\sim105.00$ 倍,由此可以看出,使用单位质量水性建筑涂料对环境的影响远小于溶剂型建筑涂料,从源头上采用水性建筑涂料替代溶剂型建筑涂料可以大幅度削减二次污染物的生成量. 就 VOCs 源反应活性而言,各类水性建筑涂料的 SR_1 和 SR_2 为溶剂型建筑涂料的 $30.00\%\sim80.00\%$,说明使用水性建筑涂料不仅可以明显降低 VOCs 排放量,其所含 VOCs 组分的化学反应活性也相对较低.



1. 水性内墙涂料, 2. 水性外墙真石漆与质感漆, 3. 水性外墙平涂与弹性涂料, 4. 水性防水涂料, 5. 水性地坪涂料, 6. 水性防腐涂料, 7. 水性防火涂料; VOCs 产生量以 VOCs/涂料计, O_3 产生量以 O_3 /涂料计, SOA 产生量以 SOA/涂料计, SR_1 以 O_3/VOCs 计, SR_2 以 SOA/VOCs 计

图 6 不同种类水性建筑涂料 VOCs 排放量、OFP 和 SOA 产生情况

Fig. 6 VOCs emissions, OFP, and SOA yields for different water-based architectural coatings

表 3 水性建筑涂料与溶剂型建筑涂料中 VOCs 对环境影响的比较

涂料类别	VOCs 质量分数(以 VOCs/涂料计)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		OFP(以 O_3 /涂料计)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		SOA(以 SOA/涂料计)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		SR_1 (以 O_3/VOCs 计)/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		SR_2 (以 SOA/VOCs 计)/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
	水性 ¹⁾ (本研究)	溶剂型 ^[63]	水性 ¹⁾ (本研究)	溶剂型 ^[63]	水性 ¹⁾ (本研究)	溶剂型 ^[63]	水性 ¹⁾ (本研究)	溶剂型 ^[63]	水性 ¹⁾ (本研究)	溶剂型 ^[63]
地坪	49.30	323.17	179.91	1457.50	0.58	9.11	3.65	4.51	0.01	0.03
防腐	33.49	448.82	97.27	1781.82	0.09	9.45	2.90	3.97	0.00	0.02
防火	0.07	343.04	0.13	1176.63	0.00	5.31	1.99	3.43	0.00	0.02

1) 水性地坪涂料和水性防腐涂料密度为 $1.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水性防火涂料密度为 $1.34\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[57]

2.6 建筑涂料 VOCs 管控对策

近几年,我国出台的多个政策文件中提出加强有机溶剂等含 VOCs 原辅材料的源头控制,推进源头替代^[23,64],使用水性、粉末、高固体份、无溶剂和辐射固化等低 VOCs 含量的涂料替代溶剂型涂料,从源头减少 VOCs 产生. 目前,总体上我国使用的各类建筑涂料中,内墙与外墙涂料基本水性化,防水涂料以水性和反应型为主,但是,地坪涂料、防腐涂料和防火涂料中溶剂型涂料比例仍然高于 70% ^[57]. 虽然水性、无溶剂型等涂料比溶剂型涂料环保,但溶剂型涂料由于其工艺、技术、性能和价格等方面的优势,仍然在地坪、防腐和防火涂料中占有相当大的比

例,短期内无法被完全取代.

目前,水性防腐涂料可以达到中低程度的防腐性能,在室内装饰装修、高速公路护栏和地上轨道交通防护栏等中等防腐性能要求下可以使用水性防腐涂料. 但是,在市政桥梁、火车及铁道设施、汽车设施和机场设施等重防腐要求情况下仍以溶剂型防腐涂料为主,水性防腐涂料难以达到防腐性能要求. 水性涂料较溶剂型涂料的配方相对复杂,一般包含多种助剂,而这些助剂通常对涂膜的性能产生影响,导致涂膜的性能下降,尤其是耐腐蚀性与耐水性,然而,防腐涂料对涂层的耐腐蚀性及耐水性都有较高要求,因此发展水性防腐涂料难度较大,其发展比其他

水性涂料缓慢. 对水性防腐涂料将来改善方向给出如下建议: ① 水性涂料的耐水性和对基体的润湿性很难同时兼顾, 克服单一体系的缺陷, 提高涂料的综合性能是亟待解决的问题; ② 因污物易使涂膜产生缩孔, 水性涂料在施工过程中对基材表面清洁度要求过高, 提高施工性能成为其广泛应用的前提; ③ 水性涂料对原材料和制备工艺要求高, 未来需要在保证其原有优良的防腐性能下, 降低成本, 推动产业化.

对于地坪涂料, 欧美和日本等很多国家地区已经开始禁止使用溶剂型环氧地坪涂料, 无溶剂和水性地坪涂料更符合环保理念, 是未来地坪涂料市场发展主流方向, 因此, 如何实现地坪涂料水性化和无溶剂化发展成为涂料企业必须思考的问题. 对于防火涂料, 因为其作为具有特殊社会意义的功能性涂料, 其质量直接关系到人民群众的生命和财产安全, 因此, 建议在满足不同耐火等级要求的前提下, 关注水性防火涂料的开发和应用.

根据本研究的结果, 可以发现用水性建筑涂料替代溶剂型建筑涂料, 可以从源头上减少 VOCs 的排放, 降低环境影响, 是一种经济高效的臭氧和二次有机气溶胶减排策略. 此外, 在本研究水性涂料中检出了乙二醇醚及醚酯类, 考虑到助剂的毒性, 应开发及推广使用低毒无毒溶剂, 可使用丙二醇醚及醚酯类进行替代.

3 结论

(1) 实测水性建筑涂料的 $\rho(\text{VOCs})$ 范围为 $0 \sim 116.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{VOCs})$ 差异较大, 但均满足相关标准要求. 各类水性建筑涂料平均 $\rho(\text{VOCs})$ 由高到低为: 水性地坪涂料 ($61.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 水性防腐涂料 ($41.86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 水性外墙平涂与弹性涂料 ($24.51 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 水性内墙涂料 ($6.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 水性外墙真石漆与质感漆 ($1.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 水性防水涂料 ($0.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 水性防火涂料 ($0.09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

(2) 各类水性建筑涂料所含 VOCs 组分均以醇类、醇醚及醚酯类和胺类为主, 但亦存在一些差异, 水性地坪涂料和水性防腐涂料中芳香烃和烷烃浓度占比较高. 水性建筑涂料主要 VOCs 物种为: 乙二醇、1,2-丙二醇、甲醇、正丁醇、乙二醇单丁醚、三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (APM) 和二甲基乙醇胺 (DMEA), 水性地坪涂料与水性防腐涂料中还含有二甲苯、三甲苯、间-乙基甲苯和正十一烷等.

(3) 单位体积水性建筑涂料 O_3 生成量 (以 $\text{O}_3/\text{涂料计}$) 为 $0.17 \sim 224.89 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同种类建筑涂料之间差异较大, 其中, 水性地坪涂料的单位体积 O_3

生成量最大. 各类水性建筑涂料中对 OFP 贡献较大的为醇类、芳香烃类和醇醚及醚酯类物质. 整体上看, 对 OFP 贡献较大的物种是: 乙二醇、1,2-丙二醇、正丁醇、二甲基乙醇胺、二甲苯、三甲苯和乙二醇单丁醚; 乙二醇、1,2-丙二醇、正丁醇和乙二醇单丁醚的 VOCs 质量分数与 OFP 占比较接近, 这几个物种的反应活性处于中等水平; 值得注意的是二甲基乙醇胺、二甲苯和三甲苯的 OFP 占比明显高于其 VOCs 质量分数, 说明其具有较高的反应活性, 对臭氧生成的影响较大.

(4) 单位体积水性地坪涂料和防腐涂料的 SOA 生成量分别 (以 $\text{SOA}/\text{涂料计}$) 为 $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他种类水性建筑涂料单位体积 SOA 生成量几乎为零. 水性地坪涂料和防腐涂料中, 对 SOA 贡献以芳香烃和烷烃为主; 对 SOA 贡献较大的物种为二甲苯、三甲苯、正十一烷和正十三烷. 重点控制水性建筑涂料中芳香烃和烷烃的浓度有利于控制二次有机气溶胶的生成.

(5) 将水性建筑涂料与溶剂型建筑涂料对环境影响比较发现, 单位质量水性建筑涂料 VOCs 质量浓度、 O_3 与 SOA 生成量远小于溶剂型建筑涂料, 从源头上采用水性建筑涂料替代溶剂型建筑涂料可以大幅度降低 VOCs 排放量及削减二次污染物的生成量.

参考文献:

- [1] Chan K L, Wang S S, Liu C, *et al.* On the summertime air quality and related photochemical processes in the megacity Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 974-983.
- [2] Wang F W, Guo Z G, Lin T, *et al.* Seasonal variation of carbonaceous pollutants in $\text{PM}_{2.5}$ at an urban 'supersite' in Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2016, **146**: 238-244.
- [3] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ in the Yangtze River Delta, China: chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 200-212.
- [4] Zheng J, Hu M, Peng J F, *et al.* Spatial distributions and chemical properties of $\text{PM}_{2.5}$ based on 21 field campaigns at 17 sites in China[J]. *Chemosphere*, 2016, **159**: 480-487.
- [5] 中华人民共和国环境保护部. 2013 中国环境状况公报[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/201605/P020160526564151497131.pdf>, 2020-11-10.
- [6] 中华人民共和国生态环境部. 2018 中国生态环境状况公报[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/ywdt/tpxw/201905/W020190529619750576186.pdf>, 2020-11-12.
- [7] 严茹莎. 德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3961-3968.
Yan R S. Ozone sensitivity analysis and emission controls in Dezhou in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3961-3968.
- [8] Liu Y F, Song M D, Liu X G, *et al.* Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China

- [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113599.
- [9] 江苏省生态环境厅. 2018 年度江苏省生态环境状况公报 [EB/OL]. http://hbt.jiangsu.gov.cn/art/2019/4/30/art_1649_8323758.html, 2020-12-01.
- [10] 崔金梦, 王体健, 李秋潼, 等. 连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3941-3950.
- Cui J M, Wang T J, Li Q T, *et al.* Component characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in Lianyungang city [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3941-3950.
- [11] 王帅, 崔建升, 冯亚平, 等. 石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- Wang S, Cui J S, Feng Y P, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs and O₃ in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- [12] 高亢, 章慧, 刘梦迪, 等. 芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4885-4894.
- Gao K, Zhang H, Liu M D, *et al.* Characteristics, atmospheric reactivity, and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Wuhu [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4885-4894.
- [13] 郝伟华, 王文勇, 张迎春, 等. 成都市臭氧生成敏感性分析及控制策略的制定[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(10): 3894-3899.
- Hao W H, Wang W Y, Zhang Y C, *et al.* Analysis of ozone generation sensitivity in Chengdu and establishment of control strategy [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(10): 3894-3899.
- [14] 洪礼楠, 黄争超, 秦墨梅, 等. 天津市夏季臭氧污染特征及来源的模拟分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2017, **53**(5): 929-938.
- Hong L N, Huang Z C, Qin M M, *et al.* Simulation of pollution characteristics and source apportionment of ozone in Tianjin during summer time [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, **53**(5): 929-938.
- [15] Ding A J, Fu C B, Yang X Q, *et al.* Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: an overview of 1 yr data at the SORPES station [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(11): 5813-5830.
- [16] Xue L K, Wang T, Gao J, *et al.* Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(23): 13175-13188.
- [17] Tan Z F, Lu K D, Jiang M Q, *et al.* Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O₃-VOC-NO_x sensitivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 775-786.
- [18] 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, 1992.
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmospheric environmental chemistry* (2nd ed.) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1992.
- [19] Sun J, Wu F K, Hu B, *et al.* VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **141**: 560-570.
- [20] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 2624-2639.
- [21] Jin X M, Fiore A, Boersma K F, *et al.* Inferring changes in summertime surface ozone-NO_x-VOC chemistry over U. S. urban areas from two decades of satellite and ground-based observations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(11): 6518-6529.
- [22] Zhou M M, Jiang W, Gao W D, *et al.* A high spatiotemporal resolution anthropogenic VOC emission inventory for Qingdao City in 2016 and its ozone formation potential analysis [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, **139**: 147-160.
- [23] 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/xxgk2018/xxgk/xxgk03/201907/t20190703_708395.html, 2020-12-01.
- [24] 中国涂料工业协会. 中国涂料工业年鉴 2018 [M]. 北京: 中国涂料工业协会, 2019.
- [25] 齐祥昭, 李力, 张瑞艳, 等. 涂料行业大气污染物治理与减排措施简析 [J]. *中国涂料*, 2020, **35**(4): 36-42.
- Qi X Z, Li L, Zhang R Y, *et al.* A brief analysis of air pollution control and emission reduction measures in the coatings industry [J]. *China Coatings*, 2020, **35**(4): 36-42.
- [26] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- Wang Q, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [27] Zhang Y L, Wang X M, Zhang Z, *et al.* Sources of C₂-C₄ alkenes, the most important ozone nonmethane hydrocarbon precursors in the Pearl River Delta region [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **502**: 236-245.
- [28] Wu R R, Bo Y, Li J, *et al.* Method to establish the emission inventory of anthropogenic volatile organic compounds in China and its application in the period 2008-2012 [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **127**: 244-254.
- [29] Li L Y, Xie S D, Zeng L M, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **113**: 247-254.
- [30] Song M D, Tan Q W, Feng M, *et al.* Source apportionment and secondary transformation of atmospheric nonmethane hydrocarbons in Chengdu, Southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, **123**(17): 9741-9763.
- [31] Zhu H L, Wang H L, Jing S G, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) along the mid-lower Yangtze River in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **190**: 232-240.
- [32] 乔月珍, 陈凤, 赵秋月, 等. 2015 年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- Qiao Y Z, Chen F, Zhao Q Y, *et al.* Composition and atmospheric reactivity of ambient volatile organic compounds (VOCs) in the urban area of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2062-2068.
- [33] 刘慧琳, 陈志明, 莫招育, 等. 广西工业源大气污染物排放清单及空间分布特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(1): 229-242.
- Liu H L, Chen Z M, Mo Z Y, *et al.* Emission inventory of atmospheric pollutants from industrial sources and its spatial

- characteristics in Guangxi [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 229-242.
- [34] 赵乐, 刘新军, 范莉茹, 等. 石家庄夏季典型时段臭氧污染特征及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2019, **35**(4): 78-84.
Zhao L, Liu X J, Fan L R, *et al.* Pollution characteristic and source apportionment of VOCs during summer typical periods in Shijiazhuang [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, **35**(4): 78-84.
- [35] 陈小方, 张伟霞, 陈柄旭, 等. 江门市人为源挥发性有机物排放清单[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 600-607.
Chen X F, Zhang W X, Chen B X, *et al.* Emission inventory of anthropogenic VOCs in Jiangmen city [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 600-607.
- [36] Wang M L, Li S Y, Zhu R C, *et al.* On-road tailpipe emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline, diesel and liquefied petroleum gas fueled vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117294.
- [37] Hua H, Jiang S Y, Sheng H, *et al.* A high spatial-temporal resolution emission inventory of multi-type air pollutants for Wuxi City [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **229**: 278-288.
- [38] Xu Z N, Huang X, Nie W, *et al.* Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **168**: 112-124.
- [39] Simayi M, Hao Y F, Li J, *et al.* Establishment of county-level emission inventory for industrial NMVOCs in China and spatial-temporal characteristics for 2010- 2016 [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **211**: 194-203.
- [40] 柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 等. 我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4446-4454.
Ke Y T, Sun Y H, Cheng H R, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds in wood coatings and automotive coatings in China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4446-4454.
- [41] GB/T 2705-2003, 涂料产品分类和命名[S].
- [42] GB/T 23986-2009, 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法[S].
- [43] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [44] 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.
- [45] Carter W P L. Development of the SAPRC- 07 chemical mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [46] 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.
- [47] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(9): 1733-1747.
- [48] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [49] GB 38468-2019, 室内地坪涂料中有害物质限量[S].
- [50] GB/T 38597-2020, 低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求[S].
- [51] GB/T 22374-2008, 地坪涂装材料[S].
- [52] GB 30981-2020, 工业防护涂料中有害物质限量[S].
- [53] 周君蕊, 黄宇, 张提, 等. 武汉市建筑涂料及胶粘剂产品中VOCs含量水平实测分析[J]. *青岛大学学报(自然科学版)*, 2020, **33**(4): 43-49.
Zhou J R, Huang Y, Zhang T, *et al.* Content levels of volatile organic compounds (VOCs) analysis for architectural coatings and adhesives from Wuhan [J]. *Journal of Qingdao University (Natural Science Edition)*, 2020, **33**(4): 43-49.
- [54] GB 18582-2020, 建筑用墙面涂料中有害物质限量[S].
- [55] HJ 2537-2014, 环境标志产品技术要求 水性涂料[S].
- [56] 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.
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.
- [57] 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.
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.
- [58] JC 1066-2008, 建筑防水涂料中有害物质限量[S].
- [59] JG/T 415-2013, 建筑防火涂料有害物质限量及检测方法[S].
- [60] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **143**: 209-217.
- [61] 钟鑫, 孙慧. 自干水溶性醇酸树脂涂料[J]. *现代涂料与涂装*, 2007, **10**(8): 16-20.
Zhong X, Sun H. Water-soluble air drying alkyd resin paint [J]. *Modern Paint & Finishing*, 2007, **10**(8): 16-20.
- [62] 刘薇薇, 江庆梅, 张心亚, 等. 超低VOC建筑内墙乳胶漆的配方设计[J]. *河南化工*, 2006, **23**(11): 5-7.
Liu W W, Jiang Q M, Zhang X Y, *et al.* Formulation design of zero VOC latex paint for interior wall [J]. *Henan Chemical Industry*, 2006, **23**(11): 5-7.
- [63] Gao M P, Teng W, Du Z X, *et al.* Source profiles and emission factors of VOCs from solvent-based architectural coatings and their contributions to ozone and secondary organic aerosol formation in China [J]. *Chemosphere*, 2021, **275**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129815.
- [64] 环境保护部, 发展改革委, 财政部, 等. 关于印发《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》的通知[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201709/t20170919_421835.htm, 2021-01-13.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)