

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.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)
华北地区大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应	杨伟, 姜晓丽 (2995)
郑州市民运会期间大气 PM _{2.5} 改善效果评估	王申博, 姜亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)
成都夏冬季 PM _{2.5} 中水溶性无机离子污染特征	冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析	雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱	徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱	周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)
郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估	齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响	牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面 O ₃ 污染特征及敏感性	欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性	顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霞 (3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析	卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征	谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程 NO _x 排放特征对比分析	李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别	宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响	魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源	赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析	田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析	齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析	齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应	王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾琰杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析	王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献	张慧, 王世亮, 余杨 (3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征	李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险	吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律	路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征	王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析	刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)
海水中的红毒素与营养盐对微藻的复合影响	王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律	温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析	徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)
分层型水库藻类垂直演替的水质与细菌种群调控	闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾克宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响	毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型	刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制	崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁 (GO-nFe ⁰ /WMF) 对水中Cr(VI) 的去除特性及机制	计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)
一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素	廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)
生物滤池快速启动 ANAMMOX 运行策略及菌群特征	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响	张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响	邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性	高春娣, 张娜, 韩微, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化	董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)
城镇河流 CO ₂ 及 CH ₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响	李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土 N ₂ O 排放的影响	姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放	张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)
不同母质发育土壤 Cd 环境行为对水分管理模式的响应差异	黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)
锰基改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤团聚体结构以及 Cd 含量特征的影响	孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响	曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)
叶面喷施 2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响	杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)
《环境科学》征订启事 (3011) 《环境科学》征稿简则 (3084) 信息 (3174, 3185, 3391)	

郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估

齐一谨¹, 倪经纬^{1*}, 赵东旭¹, 杨艺¹, 韩丽岩¹, 李博伟^{2*}

(1. 河南海宏生态科技有限公司, 郑州 450000; 2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要: 为了解郑州市不同行业企业挥发性有机物(VOCs)污染特征及潜在危害,通过 Summa 罐和气袋采集样品,之后采用 GC-MS/FID 对样品进行测定分析。结果表明:郑州市包装印刷企业排放 VOCs 组分主要为含氧 VOCs(OVOCs),包括乙酸乙酯和异丙醇,占比 93.1% 以上;汽车制造、家具制造和涂料生产企业 VOCs 组分主要为芳香烃,占比为 33.5%~90.0%,以间/对-二甲苯、邻-二甲苯和乙苯为主;食品加工企业 VOCs 中卤代烃占比较高,为 52.3%;橡胶企业 VOCs 主要为卤代烃和烷烃,占比分别为 25.5% 和 28.8%;石墨碳素企业 VOCs 主要为芳香烃和 OVOCs,占比分别为 28.5% 和 24.1%。对比以往研究发现,郑州市与其他城市溶剂使用企业 VOCs 排放特征较为类似,但由于生产工艺及原辅料使用不同,相同行业企业中不同环节 VOCs 组分存在差异。风险评估结果显示,各企业排放的 VOCs 组分对臭氧生成潜势(OFP)和危害指数(HI)贡献具有一定正关联性,尤其苯、甲苯、乙苯及二甲苯等 C₆~C₈ 芳香烃对 OFP 和 HI 贡献较大。汽车制造企业 3 号和家具企业 5 号 HI 值分别为 1.18 和 2.74,均高于 EPA 规定限值,主要与该企业生产过程中使用溶剂型原辅料有关,且排放的主要以芳香烃为主,尤其苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲基苯等 C₆~C₉ 苯系物对 HI 和 OFP 的贡献较高,今后需重点管控溶剂型企业 VOCs 的排放。

关键词: 工业企业;挥发性有机物(VOCs);特征组分;臭氧生成潜势(OFP);危害指数(HI);郑州市

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3056-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201911106

Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou

QI Yi-jin¹, NI Jing-wei^{1*}, ZHAO Dong-xu¹, YANG Yi¹, HAN Li-yan¹, LI Bo-wei^{2*}

(1. Henan Haihong Ecological Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China; 2. College of Resources and Environmental, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To understand the characteristics and potential hazards of volatile organic compounds (VOCs) emitted from different industrial factories in Zhengzhou, several representative factories have been selected for sample collection using canisters; the samples were subsequently analyzed by GC-MS/FID system, from which the composition and risk of VOCs are discussed in this study. It was found that OVOCs, especially ethyl acetate and isopropanol, were the most important species originating from printing factories, which accounted for more than 93.1% of total VOCs. The major components related to manufacturing industries, including automobile, furniture, and coating, were aromatics, mainly *m/p*-xylene, *o*-xylene, and ethylbenzene, which contributed 33.5%-90.0% to VOCs. Halogenated hydrocarbons made the largest contribution (52.3%) to VOCs in the food processing industry. The main components of VOCs were haloalkanes (25.5%) and alkanes (28.8%) in rubber factories. As for graphite carbon factories, the main components of VOCs were aromatics (28.5%) and alkanes (24.1%). Compared with previous studies, the VOC emission characteristics of factories involving solvent usage in Zhengzhou are consistent with those in other cities, but the compositional information of VOCs varies across different factories, even within the same industry, due to the different production processes and raw materials used. Risk assessment showed that the concentration of VOCs emitted from solvent factories are positively correlated with ozone formation potential (OFP) and the hazard index (HI). Specifically, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, and other C₆-C₈ aromatic hydrocarbons contributed significantly to OFP and HI. The HI values were 1.18 and 2.74 in automobile manufacturing factory NO. 3 and wooden furniture factory NO. 5, respectively, which were higher than the limits stated by EPA regulations because of the different production processes and raw materials, and the VOCs of the factories were mainly composed of aromatics; in particular, C₆-C₉ benzene series contributed significantly to HI and OFP. Therefore, it is necessary to control VOCs originating from industries involving solvent usage.

Key words: industrial factories; volatile organic compounds (VOCs); characteristic components; ozone formation potential (OFP); hazard index (HI); Zhengzhou

近年来,我国大气污染形势严峻,以细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出。VOCs 是形成 PM_{2.5} 和 O₃ 的重要前体物之一,VOCs 及其形成的二次污染物不仅对环境空气质量造成较大影响,而且对人体健康造成负面影响,尤其 VOCs 中的苯系物、醛类和卤代烃类组分,具有刺激性、毒性和致癌作用,危害人体健康,

因此 VOCs 污染防治已成为当前大气污染防治的一个热点问题^[1,2]。

收稿日期: 2019-11-12; 修订日期: 2020-01-17

作者简介: 齐一谨(1988~),男,硕士,工程师,主要研究方向为大气挥发性有机物的测量及污染防治, E-mail: yijinqi2017@163.com

* 通信作者, E-mail: nijingwei@hh12369.com; 0919489@zju.edu.cn

VOCs 的来源主要有 人为源和天然源,前者分为工业源、交通源、燃烧源和农业源等,从全球尺度看,天然源排放的 VOCs 远高于人为源排放,但从整个区域或城市尺度上看,人为源对人类的影响更为直接^[3~5]. 有研究表明目前我国人为源排放中工业源是最大的 VOCs 排放源,VOCs 排放量占比 50% 左右,2010 年排放的 VOCs 贡献了 49.3% 的 OFP,急需重点对其控制^[3,6,7]. 由于工业源 VOCs 排放复杂,涉及生产、使用、运输和储存等环节,且具有污染物种类多、地域性差异大、浓度高和排放强度大等特点,使得工业源 VOCs 控制十分困难. 从近些年研究来看,我国关于工业源的研究主要是针对不同行业 VOCs 排放特征及排放清单建立等方面进行了研究. 莫梓伟等^[8,9] 对北京及长江三角洲地区研究了典型溶剂使用企业 VOCs 排放特征及活性组分. 有些学者研究了汽车喷涂等溶剂使用行业 VOCs 的排放特征组分^[3,10~17]. 杨杨等^[18] 研究了珠江三角洲印刷行业 VOCs 组分排放清单,分析了该地区印刷行业 VOCs 排放量及 OFP. 刘金凤等^[4]、陈小芳等^[19] 和 Liang 等^[20] 对我国及其他城市人为源挥发性有机物排放清单进行了研究,重点分析了工业源等其他污染源的排放量. 莫梓伟等^[21] 对我国 VOCs 排放谱研究进展进行了分析,阐述了典型排放源 VOCs 成分谱组分特征. 目前我国本地化源谱匮乏,针对工业源中各排放环节详细的研究较鲜见. 因此摸清不同地区及不同行业企业 VOCs 的排放特征对工业源 VOCs 的有效防治极为重要. 郑州市是我国中部地区重要的中心城市,也是“2+26”城市大气污染传输通道城市之一. 其主导产业有汽车制造、家具制造、溶剂涂料生产、包装印刷、现代食品制造、橡胶制品和石墨碳素等. 当前郑州臭氧污染形势严峻, Li 等^[22] 的研究表明该地区 O₃ 生成主要位于 VOCs 敏感区. 因此,现阶段亟需查清郑州市 VOCs 重点行业企业污染特征,识别关键活性物种,为建立相关排放源的本地化成分谱及污染物精准防控提供技术支撑.

本研究选取郑州市包装印刷、汽车制造、家具制造、溶剂涂料生产、橡胶制品、食品加工和石墨碳素 7 个行业的 11 家企业进行 VOCs 样品采集,对同行业企业排放环节 VOCs 组分占比及特征组分进行深入讨论分析,之后与其它地区 VOCs 排放特征进行对比分析,并重点对典型行业企业 VOCs 排放进行风险评估分析,构建一套本地重点行业企业 VOCs 排放环节的基础数据,以期为郑州市重点行业企业优先管控、企业“一企一策”方案制定、城市环境和人体健康保护提供基础数据支撑.

1 材料与方法

1.1 采样方法

本研究采样依据文献[23~26]的相关标准规定实施. 无组织排放样品采样均在企业生产车间及厂区内进行,使用 3.2 LSumma 罐(美国 Entech 公司),并使用积分采样器连续采集 1 h 气体样品;有组织排放样品均在 VOCs 末端废气排放口进行采样,采用负压气袋采样法进行样品收集. 为了防止受生产工况的影响,每个企业工艺环节各采集 3 个样品,并将检测数据分别求其平均值. 具体采样信息如表 1 所示.

表 1 企业情况及采样数量
Table 1 Detailed information of target factories and corresponding amounts of samples

行业	企业编号	采样点位	处理工艺
包装印刷	1	印刷车间	直接排放
		印刷车间排放口	活性炭
	2	印刷车间	直接排放
		印刷车间排放口	UV 光解+活性炭
汽车制造	3	喷涂车间	直接排放
		烘干废气排放口	RTO
	4	喷涂废气排放口	文丘里水旋
		喷涂+烘干废气排放口	RTO
家具制造	5	面漆喷涂车间	直接排放
		底漆喷涂车间	直接排放
		调漆车间	直接排放
		喷涂车间排放口	水帘+活性炭
	6	水性漆面涂车间	直接排放
		油漆底涂车间	直接排放
		喷涂车间排放口	水帘+活性炭
溶剂涂料	7	树脂车间	直接排放
		色漆车间	直接排放
		特漆车间排放口	活性炭
		色漆车间排放口	活性炭
	8	苯酐生产车间	直接排放
		酯化车间	直接排放
		厂区内下风向	直接排放
食品加工	9	发酵车间	直接排放
橡胶制品	10	硫化车间	直接排放
		炼胶车间	直接排放
石墨碳素	11	焙烧车间排放口	电捕焦油器
		煅烧车间排放口	除尘器
		成型车间排放口	除尘器

1.2 分析方法

利用预浓缩(Entech 7200, Entech Instruments Inc., USA)-气相色谱/质谱联用(7890B GC/5977B MSD, Agilent Technologies, USA)系统对标样和样品 VOCs 组分进行定性定量分析,共分析 105 种 VOCs 组分,包括 29 种烷烃、11 种烯烃、乙炔、16 种芳香

烃、37 种卤代烃、10 种 OVOCs 和二硫化碳. 具体操作流程为:将样品通入预浓缩第一级冷阱(M1)液氮冷却至 -160°C , 然后加热至 10°C , 在 He 气条件下将 VOCs 转移到 -50°C 的第二级冷阱(M2), 此时去除大部分水分和 CO_2 . 样品由 M2 转移至 -150°C 的第三级冷阱(M3)进行冷聚焦. M3 被快速加热至 80°C , 载气带着目标化合物进入 GC-MSD 系统样品进入 DB-1 ($60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.0\text{ }\mu\text{m}$) 毛细管柱, 然后分三路:一路经过 PLOT-Q 柱 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 20.0\text{ }\mu\text{m}$, Agilent Technologies, USA) 进入 FID 检测器, 另两路经过预柱后分别进入 ECD 检测器和 MSD 检测器. GC 柱温起始温度为 10°C , 保留 3 min, 然后以 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 120°C , 再以 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 250°C , 保持 15 min. MSD 扫描方式为 SIM, 电离方式为电子轰击(EI), 电离能为 70 eV.

1.3 质量保证与质量控制

采样前利用高纯 N_2 对 Summa 罐清洗 5 次以上, 按照 20% 的比例抽取清洗过 Summa 罐进行 N_2 空白测试, 以确保目标 VOCs 浓度低于检测限. 对预浓缩气质联用系统进行氮气空白检测, 确保系统无 VOCs 残留. 通过标样和 N_2 建立校准曲线, 所测化合物相关系数 R^2 均在 0.99 以上, 最低检测限在 $3 \times 10^{-12} \sim 50 \times 10^{-12}$ 范围内. 为确保定量准确, 每日利用 1×10^{-9} 的标样进行单点校准, 若超出初始校准曲线的 $\pm 10\%$, 则重新制作校准曲线.

2 结果与讨论

2.1 VOCs 浓度及化学组成

2.1.1 无组织排放

图 1 为各企业 VOCs 无组织排放浓度及组分占比, 从中看出, 包装印刷企业排放 VOCs 组分中以 OVOCs 为主, 占比(质量分数)高达 93.1% 以上, 但浓度差异较大, 企业 1 号和 2 号分别为 $218.8\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $23\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 主要由于 1 号企业为塑料印刷, 所用油墨、稀释剂和洗车水等溶剂大多未加盖密闭, 造成车间浓度较高, 而 2 号企业为纸质印刷, 所用油墨为植物大豆油墨, 且原辅料密闭性较好, 车间浓度相对较低. 汽车制造、家具制造和涂料生产企业 7 号中排放的 VOCs 浓度为 $1.6 \sim 54.1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 其主要组分为芳香烃, 占比在 33.5% ~ 90.0% 之间, 尤其在企业 4 号喷涂车间、企业 5 号调漆间、企业 6 号的涂装车间以及企业 7 号的树脂和色漆生产车间排放中芳香烃占比均在 65% 以上. 在企业 8 号中苯酚生产车间 VOCs 组分以烷烃和 OVOCs 为主, 酯化车间以 OVOCs 占比为主, 占比达 59.9%^[17], 厂区下风向主要以烷烃为主, 占比高达 64.1%, 可能与厂区内柴油车

运输车排放尾气有关^[21]. 此外食品、橡胶制造和石墨碳素企业中各环节排放的 TVOCs 浓度相对较低, 在 $0.2 \sim 0.7\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 组分占比较为复杂. 其中企业 9 号发酵车间排放 VOCs 组分以卤代烃和 OVOCs 为主, 分别为 52.3% 和 22.6%; 企业 10 号主要为卤代烃和烷烃, 占比分别为 25.5% 和 28.8%, 其中在硫化环节中 VOCs 组分以卤代烃和芳香烃为主, 占比分别为 36.7% 和 21.5%, 炼胶环节中以烷烃和芳香烃为主, 占比分别为 37.6% 和 27.8%.

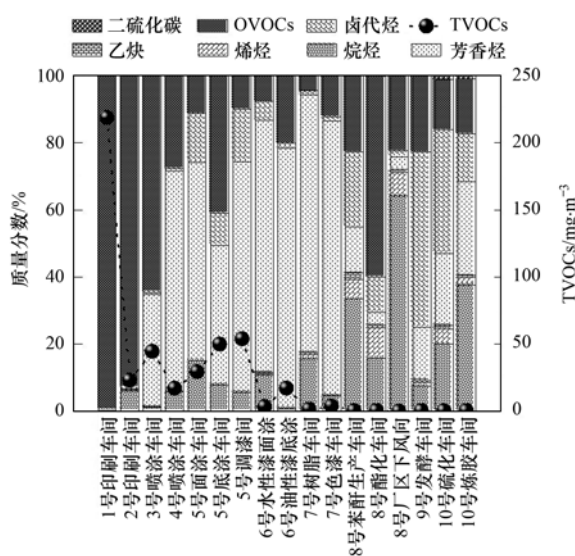


图 1 各企业 VOCs 无组织排放浓度及组成

Fig. 1 Concentration and composition of VOCs resulting from fugitive emission of each factory

2.1.2 有组织排放

图 2 为不同企业 VOCs 有组织排放浓度及组成占比, 从图中看出, 印刷企业 1 号和 2 号排放口 VOCs 浓度分别为 $129.1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $75.6\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度较其他企业高, 一方面可能由于个别油墨、稀释剂等溶剂使用后敞开放置所致; 另一方面可能活性炭未及时更换, 造成末端 VOC 废气吸附处理效果低所致. 汽车制造企业主要排放的 VOCs 为芳香烃, 使用 RTO 治理设施后, 末端排放口 VOCs 浓度明显较低, 尤其企业 4 号 VOCs 浓度仅为 $3\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 处理效果较好; 企业 3 号烘干环节 VOCs 排放中烷烃占比高达 69.8%, 可能是由于烘干废气经 RTO 燃烧过程中产生烷烃等组分造成的^[15]. 家具企业 5 号和 6 号喷涂车间排放口 VOCs 浓度分别为 $51.7\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $15.4\text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 对比发现末端治理设施相同, 浓度差异较大, 可能主要与企业 6 号原辅料中使用水性漆有关. 企业 7 号在特漆和色漆生产车间有组织排放中除芳香烃外, 含有烷烃和 OVOCs 的排放, 有研究表明涂料生产企业排放乙酸酯类和芳香烃类物质, 与此研究较为类似^[10,17]. 企业 11 号 VOCs 主要为芳

香烃和 OVOCs, 占比分别为 28.5% 和 24.1%, 其中在焙烧和煅烧环节排放的 VOCs 组分以 OVOCs 为主, 占比分别为 23.3% 和 31.1%, 成型环节主要为芳香烃, 占比 48.5%, 可能是由于成型过程中使用沥青混捏产生的废气挥发引起。此外二硫化碳占比比较高^[27], 分别为 9.8% 和 13.3%, 可能与石油焦等原料成分有关。

综上分析发现, VOCs 无组织排放排放重在源头减排及过程管理, 一方面鼓励企业根据自身生产工艺水平加强提升“油改水”的替代率, 从源头削减 VOCs 的排放; 另一方面生产过程中严格按照国家发布的《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822-2019) 和生态环境部印发的《重点行业挥发性有机物综合治理方案》执行落实, 加强涉 VOCs 环节过程管理, 减少 VOCs 的无组织排放。有组织排放中各企业 VOCs 末端废气的治理好坏, 不仅与高效的末端废气处理设施有关, 而且与企业所用原辅料水性和油性差异有关。因此, 建议企业加强源头替代、过程管理和末端治理技术提升, 有利于 VOCs 的总量减排。

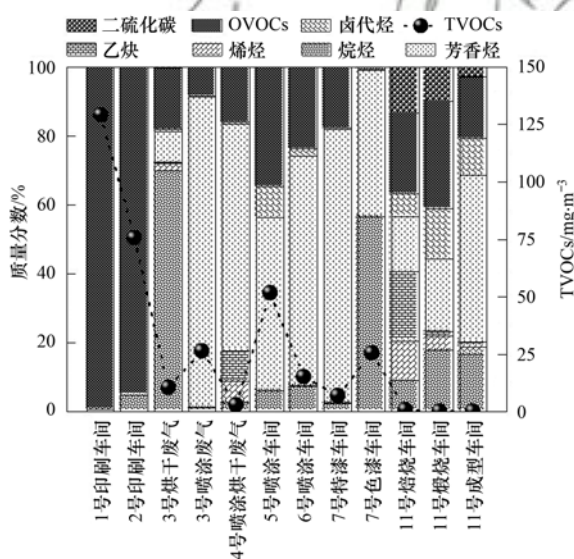


图2 各企业 VOCs 有组织排放浓度及组成

Fig. 2 Concentration and composition of VOCs resulting from organized emission of each factory

2.2 特征 VOCs 组分

根据郑州市各行业企业 VOCs 浓度水平排放特征, 下文重点对包装印刷、汽车制造、家具制造及涂料生产行业具体工艺的 VOCs 排放特征组分进行分析与讨论。在包装印刷行业中, VOCs 的排放主要来自润版液、洗车水使用、油墨调配、印刷烘干、覆膜和胶订等环节中油墨和溶剂的挥发^[18]。从图 3 中看出, 印刷企业排放 VOCs 中以乙酸乙酯和异丙醇占比(质量分数)为主, 分别占比 66.8%~84.7% 和 2.9%~21.5%, 尤其企业 2 号乙酸乙酯占比高达

84% 以上, 但个别成分浓度略有差异, 可能是因企业 1 号为塑料包装印刷, 企业 2 号为纸质印刷, 两者所用处理设施、油墨及溶剂存在差异所致^[16,18]。

从表 2 中看出, 印刷行业特征物种以乙酸乙酯、异丙醇、甲基乙基酮、正庚烷和丙酮为主, 与珠三角地区印刷行业中组分类似, 以乙酸乙酯和异丙醇等 OVOCs 为主^[16,21], 但与北京印刷业排放的组分差异较大, 其该类企业中主要为环己烷、甲基环己烷等 $C_6 \sim C_7$ 烷烃和正癸烷、正壬烷等 $C_9 \sim C_{11}$ 烷烃, 此外含有少量的 OVOCs^[8], 成都某印刷业以 OVOCs 和烷烃为主, 不同企业排放的组分也存在差异, 造成这种现象的原因可能与不同地区相同行业中生产所用原辅料及操作流程存在差异有关^[11,18]。

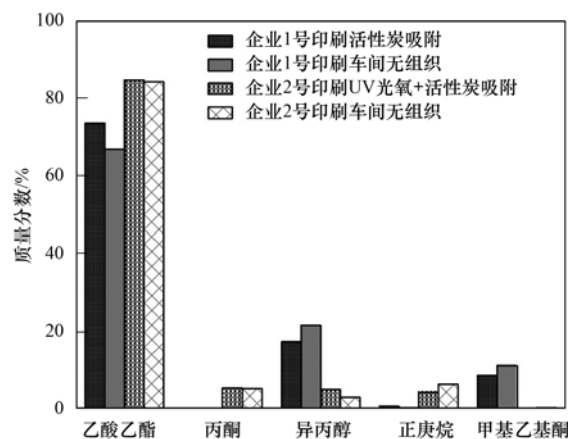


图3 印刷企业不同生产环节排放 VOCs 成分

Fig. 3 VOCs components in different production processes of the printing industry

在汽车制造行业中, VOCs 的排放主要来自电泳漆烘干、底涂、中涂、面涂及罩光清漆喷涂和各工序喷涂后烘干环节等^[15,28]。从图 4 中看出, 喷涂车间无组织排放中企业 3 号主要组分为乙酸乙酯(60.3%)和甲苯(16.6%); 企业 4 号主要组分为异丙醇(22.9%)和间/对-二甲苯(21.2%), 由于企业 3 号生产客车, 企业 4 号生产乘用车, 生产过程中受工艺、油漆、稀释剂及固化剂种类不同, 造成组分存在差异。企业 3 号烘干废气经 RTO 处理排放后废气主要为正十二烷(30.7%)、正癸烷(14.9%)和正十一烷(12.2%)等烷烃, 可能燃烧过程中产生了较多的烷烃和烯炔组分^[9,15], 而喷涂车间废气主要组分为间/对-二甲苯(20.3%)、甲苯(14.4%)和 1,2,4-三甲基苯(11.1%)等 $C_7 \sim C_9$ 苯系物。企业 4 号喷涂和烘干废气集中经 RTO 处理排放后主要组分为间/对-二甲苯(21.8%)、苯乙烯(15.2%)、乙炔(21.8%)和邻-二甲苯(8.7%)。说明不同环节废气混合处理与单一处理也存在一定的差异, 同时也印证了经 RTO 处理后的废气可能产生较多的烷烃

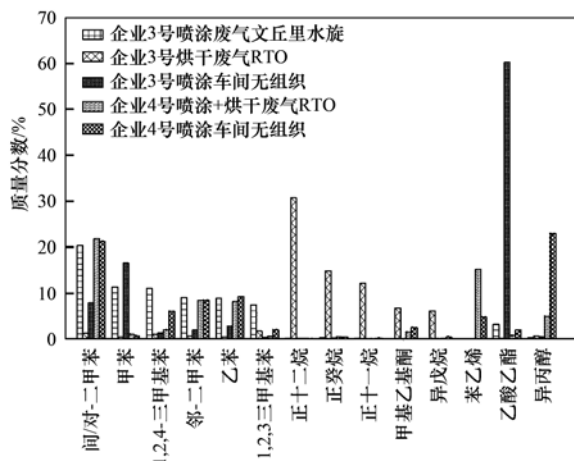


图4 汽车制造企业不同生产环节排放 VOCs 成分

Fig. 4 VOCs components in different production processes of the automobile industry

和烯炔烃组分。

从表2中看出,乙酸乙酯、 $C_7 \sim C_8$ 的苯系物、正十二烷和异丙醇是汽车制造行业的特征组分。从先前研究看,汽车行业喷涂主要排放 $C_7 \sim C_8$ 的苯系物和部分酯类^[15,16,29],但不同地区汽车喷涂产生的成分存在差异,可能由于受政策及工艺技术提升的影响,喷涂所用原料逐渐从溶剂性漆向水性漆转变,降低苯系物占比^[9,11]。北京汽车企业除 $C_7 \sim C_8$ 的苯系物外,还主要含苯乙烯、丙酮及1,2-二氯丙烷^[8,10];成都汽车喷漆以酯类和芳香类化合物为主,主要为乙酸乙酯、乙酸丁酯及二甲苯等^[11]。

在家具制造行业中,VOCs 的排放环节主要来自调漆、底涂、面涂、晾干或烘干^[29,30]。企业5号和6号均生产实木家具,其中企业5号所用油漆均为油性漆,企业6号面涂部分采用水性漆。从图5中看出,在VOCs 无组织排放中企业5号调漆间和面漆喷涂过程中废气以间/对-二甲苯、邻-二甲苯和乙苯

占比为主,企业6号面涂中废气组分以间/对-二甲苯和1,2,4-三甲基苯为主。底漆喷涂废气企业5号主要为异丙醇(32.5%)和间/对-二甲苯(18.7%),企业6号以间/对-二甲苯(27.1%),乙酸乙酯(19.6%)和邻-二甲苯(11.1%)为主,说明相同环节废气的成分占比也存在差异,可能与所用油漆和稀释剂的品牌有关。

从表2中看出,家具行业在不同环节 VOCs 排放中主要以间/对-二甲苯和邻-二甲苯等 $C_7 \sim C_8$ 苯系物、乙酸乙酯及异丙醇排放为主。从以往研究看,珠江三角洲家具中以芳香烃占比最大,主要物种为二甲苯、乙基甲苯、甲苯和乙苯,其次为OVOCs,主要物种为乙酸乙酯和乙酸丁酯^[14,16,21];从北京家具企业来看主要排放甲苯、乙苯和二甲苯等苯系物^[10];成都家具企业中主要排放乙苯、二甲苯、环己酮、乙酸丁酯和乙酸乙酯^[11]。

在涂料生产行业中,VOCs 的排放主要来自于预混、研磨分散、调和、搅拌、过滤、包装和存储等环节^[13]。从图6看出,企业7号主要生产各种工业油漆,在无组织排放中,树脂和色漆车间研磨工序主要排放乙苯和间/对-二甲苯。在特漆车间有组织排放口主要排放乙苯(22.3%)、间/对-二甲苯(20.4%)和甲苯(16.2%);色漆车间主要排放壬烷(18.2%)、正癸烷(14.3%)、乙苯(13.5%)和间/对-二甲苯(13.4%)。企业8号主要生产水性乳胶漆、二丁酯和苯酐等有机溶剂,苯酐生产车间主要排放丙酮(11.7%)、异丙醇(10.3%)和正丁烷(9.1%);酯化车间主要排放异丙醇(29.5%)和丙酮(25.7%);厂区下风向主要物种为正丁烷(21.8%)、异戊烷(20.9%)和正丁烷(21.8%)。

从表2对比发现,企业7号和8号生产的溶剂

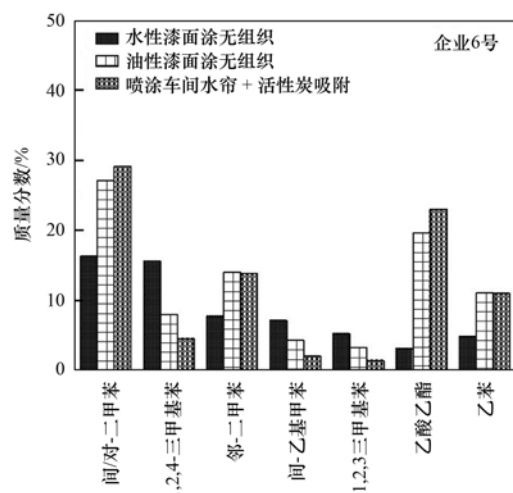
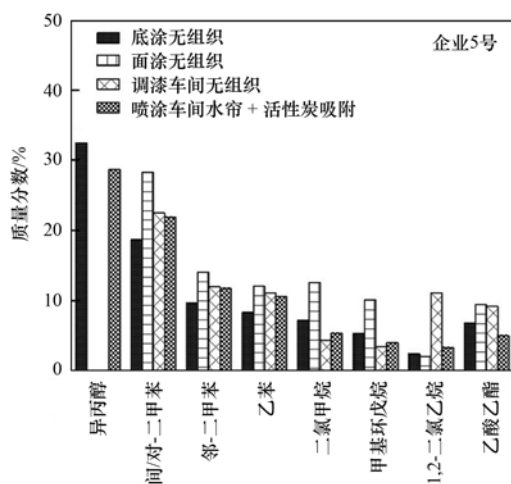


图5 家具制造企业不同生产环节排放 VOCs 成分

Fig. 5 VOCs components in different production processes of the wooden furniture industry

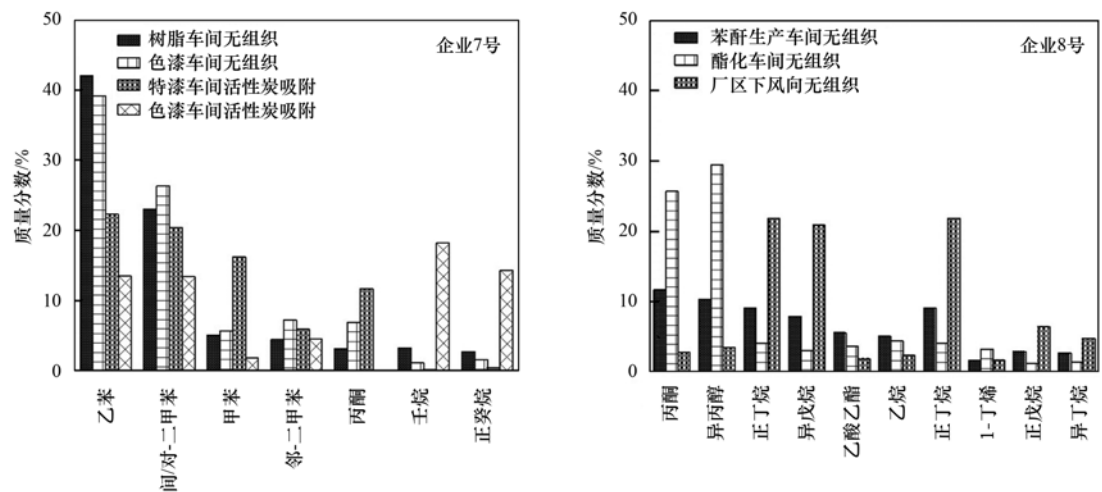


图6 涂料生产企业不同生产环节排放 VOCs 成分

Fig. 6 VOCs components in different production processes of the coating industry

表2 不同企业特征 VOCs 组分¹⁾

Table 2 Characteristic VOCs species of different factories		
行业类别	企业序号	VOCs 组分占比
包装印刷	1	乙酸乙酯(69.0%)、异丙醇(20.1%)、甲基乙基酮(10.3%)、正庚烷(0.3%)和醋酸乙烯酯(0.1%)
	2	乙酸乙酯(84.3%)、正庚烷(5.6%)、丙酮(5.3%)、异丙醇(3.6%)和甲基异丁基酮(0.1%)
汽车制造	3	乙酸乙酯(21.4%)、正十二烷(10.4%)、间/对-二甲苯(9.9%)、甲苯(9.5%)和正癸烷(5.2%)
	4	间/对-二甲苯(21.5%)、异丙醇(14.0%)、苯乙烯(10.0%)、乙苯(8.8%)和邻-二甲苯(8.5%)
家具制造	5	间/对-二甲苯(22.9%)、乙苯(14.0%)、异丙醇(12.1%)、邻-二甲苯(10.9%)和乙酸乙酯(6.5%)
	6	间/对-二甲苯(24.1%)、乙酸乙酯(15.2%)、邻-二甲苯(11.8%)、1,2,4-三甲基苯(9.4%)和乙苯(8.9%)
涂料生产	7	乙苯(31.3%)、间/对-二甲苯(21.9%)、甲苯(6.9%)、邻-二甲苯(5.8%)和丙酮(5.7%)
	8	丙酮(31.2%)、异丙醇(26.5%)、正丁烷(7.3%)、异戊烷(6.9%)和正戊烷(2.4%)

1) 各企业特征 VOCs 组分浓度占比均是企业中所有工艺环节样品均值计算所得

涂料种类不同,特征物种差异较大.从以往研究看,上海某涂料企业主要排放乙酸酯类的 OVOCs 及芳香烃^[17];汽车用油漆生产中排放 VOCs 组分为 C₇~C₉ 苯系物、乙酸丁酯和乙酸乙酯^[13].溶剂涂料和油墨生产主要排放 C₆~C₈ 苯系物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、苯乙烯及二氯甲烷等^[30].由此可见,不但行业间 VOCs 排放差异大,同一行业企业不同生产环节 VOCs 组分也有所差别,因此了解各行业企业不同环节 VOCs 排放特征非常必要.

2.3 重点行业企业 VOCs 潜在危害分析

2.3.1 臭氧生成潜势分析

通过计算不同重点行业企业的臭氧生成潜势 (OFP),表征其 VOCs 不同组分对 O₃ 的生成贡献,同时利用臭氧生成系数 (OFP') 表征每产生单位 VOCs 所导致 OFP 增加量,以此判断各企业 VOCs 排放对 OFP 的影响,其计算公式如式(1)和(2)所示:

$$\text{OFP} = \sum_{i=1}^{105} \text{MIR}_i \times \text{VOC}_i \quad (1)$$

$$\text{OFP}' = \frac{\sum_{i=1}^{105} \text{OFP}_i}{[\text{TVOCs}]} \quad (2)$$

式中, OFP 表示物种 *i* 的臭氧最大生成潜力 (mg·m⁻³); VOC_{*i*} 表示第 *i* 种 VOC 实测环境浓度 (mg·m⁻³); MIR_{*i*} 表示物种 *i* 单位质量 VOCs 改变引起的臭氧生成量 (g·g⁻¹). OFP' 为每产生单位 VOCs 对应的 OFP (mg·mg⁻¹); $\sum_{i=1}^{105} \text{OFP}_i$ 为总的臭氧生成潜势 (mg·m⁻³); [TVOCs] 为总 VOCs 浓度 (mg·m⁻³).

从图 7 中看,包装印刷企业 1 号 OFP 为 125.4 mg·m⁻³,较企业 2 号高 93.4 mg·m⁻³,企业 1 号和 2 号的 OFP' 系数分别为 0.7 和 0.6,企业 1 号和 2 号中 OVOCs 对 O₃ 生成贡献占比较大,占比分别为 98.5% 和 88.9%,其中对 OFP 贡献较大组分为乙酸乙酯和异丙醇.汽车制造企业 3 号的 OFP 为 97.6 mg·m⁻³,较企业 4 号高 51.4 mg·m⁻³,前者 OFP' 系数为 4.5,较企业 4 号高 1.4,企业 3 号和 4 号中芳香烃对 O₃ 生成贡献占比相当,约为 88.6%,其中对 OFP 贡献大的物种为二甲苯、甲苯和 1,2,4-三甲基苯等.家具制造企业 5 号的 OFP 为 169.7 mg·m⁻³,较企业 6 号高 102.8 mg·m⁻³,其 OFP' 系数分别为 3.8

和 5.3,企业 5 号和 6 号中芳香烃对 O_3 生成贡献占最大,分别为 90.6% 和 95.9%,其中对 OFP 贡献大的物种为二甲苯和乙苯等. 涂料生产企业 7 号的 OFP 为 $35.3\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,而企业号 8 仅为 $0.68\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,由于前者生产油漆涂料,后者生产水性乳胶漆、苯酐等溶剂涂料,种类和浓度不同造成差异较大;企业 7 号和 8 号的 OFP' 系数分别为 4.0 和 2.7,与汽车制造,家具制造企业类似,芳香烃对 OFP 贡献占比最大,分别为 92.1% 和 73.6%,其中对 OFP 贡献大的物种主要为二甲苯和乙苯.

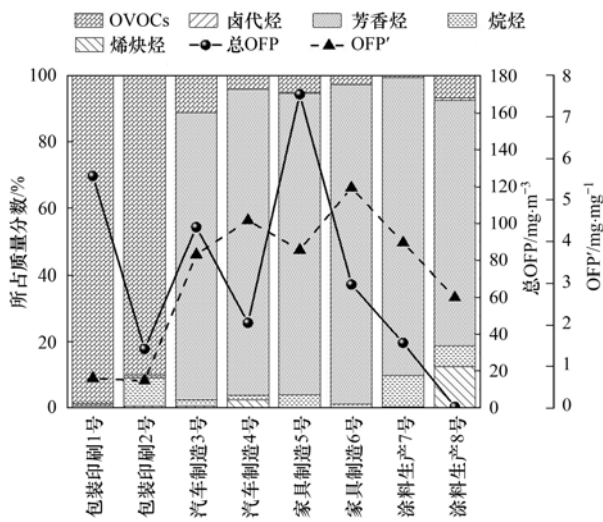


图 7 不同重点行业企业 OFP 贡献占比
Fig. 7 Composition of VOCs weighted in OFP, average values of total OFP and OFP' for various factories

对比发现,印刷企业对 OFP 贡献较大组分为 OVOCs,关键活性物种为乙酸乙酯和异丙醇等;汽车制造、家具制造及涂料生产企业对 OFP 贡献较大组分为芳香烃,关键活性物种为,二甲苯、乙苯和甲苯等 $C_7 \sim C_8$ 芳香烃;从 OFP' 看,表面涂装及溶剂涂料生产企业 OFP' 相对高于印刷企业,表明表面涂装及溶剂涂料生产企业单位质量 VOCs 排放导致的 O_3 生成增量高于印刷企业,因此,对表面涂装及溶剂涂料生产企业活性物种的防治尤为重要.

2.3.2 人体健康风险评估

本文针对郑州市重点行业企业中生产工作人员进行风险评估,采用美国 EPA 综合风险信息系 (IRIS) 中剂量-反应关系数据进行分析^[31]. 考虑 VOCs 对人体的健康影响以非致癌风险为主,本文健康风险评价指非致癌风险评价,非致癌风险用危险指数 (hazard index, HI) 表示;操作人员主要通过呼吸途径吸入 VOCs 废气,通常采用暴露剂量 CDI (chronic daily intake) 进行计算分析,计算公式如式 (3) 和 (4) 所示:

$$HI = CDI / RfD \quad (3)$$

$$CDI = (c_i \times IR \times ED \times EF) / (BW \times AL) \quad (4)$$

式中,CDI 为长期日摄入量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; RfD 为污染物的参考剂量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; c_i 为 VOCs 各组暴露浓度 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$); IR 为人日均吸入空气量 ($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$); ED 和 EF 分别为暴露时间 ($\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$) 和暴露频率 (a); BW 为体重 (kg), AL 为人平均寿命 (a),结合调研情况,相关参数及评价方法见文献 [32]. 各重点行业企业的人体健康风险评价计算结果如图 8 所示.

由 EPA 对 HI 规定限值可知,当 HI 大于 1 时,污染物对人体具有非致癌风险^[28]. 从图 8 中看出,企业 3 号和 5 号的 HI 值较高,分别为 1.18 和 2.74,均超过 EPA 规定限值,说明该企业排放的 VOCs 对人体非致癌风险较高,由于企业 3 号和企业 5 号中喷涂环节使用的原辅料均为溶剂型油漆,HI 值较高可能与该企业 VOCs 排放浓度和苯系物等危害组分较高有关. 印刷企业 1 号和 2 号 CDI 值较高,分别为 $0.44\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $0.16\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$,但 HI 值相对较低,分别为 0.20 和 0.52,主要由于印刷企业排放的有机污染物主要为乙酸乙酯,且乙酸乙酯的 RfD 系数较大,造成 HI 值相对较低. 说明企业 3 号和 5 号生产中长期暴露将对人群造成一定的非致癌危害,其他 6 个企业总的 HI 值均未超过 1,说明这些污染物可能不会对暴露人群健康造成非致癌危害. 因此,从人体健康角度考虑需对使用溶剂型油漆的企业重点管控.

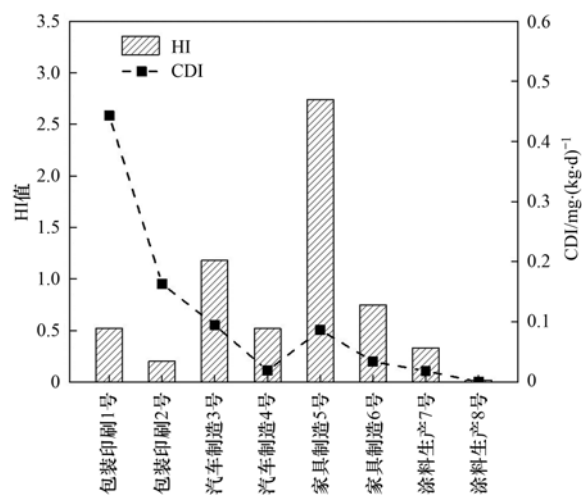


图 8 不同重点行业企业中 VOCs 长期日摄入量及健康风险值
Fig. 8 Chronic daily intake (CDI) and health risk of VOCs from the different factories

依据 EPA 列出的具有非致癌风险的有机物污染物^[33],并结合企业所检测 VOCs 物种,最终筛选出 31 种可能引起非致癌风险有机污染物,见表 3. 从中可知,包装印刷企业 1 号和 2 号对 HI 贡献大的物种均为乙酸乙酯,占比分别为 94.2% 和 83.7%.

汽车制造和家具制造企业对 HI 贡献较大的物种均为苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲基苯等 $C_6 \sim C_9$ 苯系物,其中汽车制造企业 3 号和 4 号中 1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,3 三甲基苯 HI 之和对总 HI 贡献较大,占比分别为 60.5% 和 63.3%; 家具制造企业 5 号和 6 号对 HI 贡献较大的物种均为甲苯、乙苯、二甲苯、三甲基苯和二氯甲烷,其中 1,2,4-三甲基苯、乙苯、二氯甲烷 HI 之和对总 HI 贡献较大,占比分别为 85.0% 和 65.6%,尤其企业 5 号中二氯甲烷总 HI 贡献高达 69.7%。涂料生成企业对 HI 贡献较大物种主要为苯、甲苯、乙苯、二甲苯及三甲苯等 $C_6 \sim C_9$ 苯系物,企业 7 号较 8 号 HI 值较高,可能与该企业所用原辅料含有溶剂型涂料有关。与 OFP

对比分析发现,各企业排放的 VOCs 组分对 OFP 和 HI 贡献呈正相关性关系,其中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯等 $C_6 \sim C_9$ 苯系物对 OFP 和 HI 贡献较大,其中汽车制造企业三甲苯对 HI 的贡献高达 60% 以上,尤其 3 号企业甲苯和三甲苯对 HI 的贡献高达 70.4%; 家具制造企业中 1,2,4-三甲基苯、乙苯、二氯甲烷 HI 之和对总 HI 的贡献高达 65% 以上,尤其企业 5 号中二氯甲烷总 HI 贡献高达 69.7%,主要由于企业 3 号和企业 5 号生成过程中均使用溶剂型原辅料,且排放的主要以芳香烃为主,造成 HI 和 OFP 相对较高。综合各企业环境效应和健康风险分析结果,今后需重点管控溶剂型企业 VOCs 的排放。

表 3 不同工业企业中 VOCs 非致癌风险值¹⁾
Table 3 Hazard index values of VOCs from the different factories

有机污染物	RfD /mg·(kg·d) ⁻¹	HI							
		1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号
氯乙烯	3.00E-03	2.92E-03	1.03E-03	6.27E-04	3.70E-04	4.61E-04	1.27E-04	3.08E-04	3.06E-04
1,3,5-三甲基苯	1.00E-02	4.70E-04	2.56E-04	8.91E-02	5.97E-02	6.81E-02	6.11E-02	3.64E-02	1.50E-04
1,2,4-三甲基苯	1.00E-02	3.71E-03	6.87E-04	3.94E-01	2.04E-01	2.48E-01	3.01E-01	1.06E-01	4.97E-04
1,2,3 三甲基苯	1.00E-02	4.46E-03	2.48E-04	2.31E-01	6.86E-02	6.93E-02	1.06E-01	4.29E-02	1.90E-04
甲苯	8.00E-02	2.45E-03	7.13E-04	2.06E-01	3.65E-03	2.84E-02	2.85E-03	2.34E-02	5.16E-04
苯乙烯	2.00E-01	7.45E-05	4.34E-04	8.21E-05	1.19E-02	1.89E-02	7.98E-05	1.03E-04	2.81E-05
苯	4.00E-03	3.81E-03	5.14E-03	9.34E-03	6.15E-02	6.76E-03	3.85E-03	6.66E-03	2.21E-03
溴甲烷	1.40E-03	4.97E-04	3.04E-04	4.77E-04	6.40E-04	2.93E-04	4.11E-04	3.18E-04	5.08E-04
异丙基苯	1.00E-01	1.61E-05	5.17E-05	9.97E-04	9.72E-04	5.21E-03	1.48E-03	9.01E-04	1.92E-05
氟利昂-12	2.00E-01	7.00E-05	5.32E-05	7.30E-05	5.69E-05	6.08E-05	4.13E-05	3.57E-05	6.57E-05
乙苯	1.00E-01	2.72E-04	3.78E-04	4.56E-02	3.39E-02	1.72E-01	5.02E-02	6.77E-02	1.29E-03
三氯乙烯	5.00E-04	3.48E-03	3.59E-03	6.52E-04	9.24E-04	8.01E-04	2.82E-03	3.01E-03	1.17E-03
四氢呋喃	9.00E-01	4.79E-05	7.25E-07	2.48E-04	5.56E-05	6.14E-05	1.14E-05	4.45E-05	6.46E-07
1,1,2,2-四氯乙烷	2.00E-02	7.35E-06	1.15E-05	4.60E-05	1.11E-04	2.68E-05	9.68E-05	2.80E-04	1.66E-05
丙酮	9.00E-01	1.17E-04	1.09E-02	3.77E-03	2.48E-04	5.60E-05	1.69E-04	1.36E-03	1.32E-05
二硫化碳	1.00E-01	1.98E-05	1.92E-05	1.95E-04	2.31E-05	1.35E-04	3.46E-05	6.94E-06	2.07E-05
四氯化碳	4.00E-03	7.92E-04	8.82E-04	1.11E-03	5.32E-04	8.43E-04	7.08E-04	6.31E-03	6.29E-04
氯苯	2.00E-02	3.07E-05	3.91E-05	2.40E-05	4.65E-05	2.69E-05	7.87E-05	6.78E-04	3.60E-05
1,2-二溴乙烷	9.00E-03	7.20E-06	3.68E-05	2.47E-05	2.22E-05	4.72E-05	1.77E-04	8.97E-06	3.13E-05
顺式-1,2-二氯乙烯	2.00E-03	1.80E-04	2.52E-04	4.60E-04	1.72E-04	2.11E-03	4.82E-04	6.13E-05	1.70E-04
反式-1,2-二氯乙烯	2.00E-02	1.93E-05	7.53E-04	4.09E-05	3.26E-05	1.80E-05	2.85E-05	6.19E-06	3.17E-05
二氯甲烷	6.00E-03	6.22E-03	4.67E-03	8.02E-02	3.35E-02	1.91E+00	1.38E-01	2.54E-03	5.23E-03
1,2-二氯苯	9.00E-02	2.89E-06	1.81E-05	2.89E-06	4.41E-06	1.04E-04	2.22E-05	8.68E-06	3.38E-06
1,1,1-三氯乙烷	2.00E+00	1.14E-07	1.70E-07	2.66E-07	7.05E-08	1.38E-07	6.32E-07	5.64E-08	1.55E-07
1,1-二氯乙烯	5.00E-02	4.47E-06	2.46E-06	8.31E-06	1.02E-05	2.06E-04	1.05E-05	1.54E-06	4.96E-06
氟利昂-113	3.00E+01	1.27E-07	9.26E-08	1.00E-07	7.00E-08	8.35E-08	8.37E-08	5.61E-08	1.15E-07
氟利昂-11	3.00E-01	2.46E-05	1.86E-05	3.48E-05	1.57E-05	2.23E-05	1.85E-05	1.28E-05	2.52E-05
乙酸乙酯	9.00E-01	4.91E-01	1.70E-01	5.60E-02	7.61E-04	1.12E-02	1.08E-02	2.41E-04	5.33E-05
间/对-二甲苯	2.00E-01	2.42E-04	1.21E-04	5.80E-02	3.96E-02	1.85E-01	6.52E-02	2.99E-02	4.19E-04
四氯乙烯	2.00E-02	4.25E-05	1.88E-03	9.01E-05	5.65E-05	7.70E-05	1.86E-04	4.68E-05	4.75E-05
三氯甲烷	1.00E-02	1.11E-04	7.91E-04	7.80E-04	6.47E-04	6.55E-03	6.10E-04	1.45E-03	9.54E-04
合计	/	5.21E-01	2.03E-01	1.18E+00	5.22E-01	2.74E+00	7.46E-01	3.30E-01	1.46E-02

1) E-01 表示 $\times 10^{-1}$, 以此类推; E+00 表示 $\times 1$

3 结论

(1) 印刷企业中排放的 VOCs 中 OVOCs 组分占比均在 93.1% 以上; 汽车、家具及工业油漆生产企

业中 VOCs 主要组分为芳香烃, 占比在 33.5% ~ 90.0% 之间; 食品加工企业以卤代烃和 OVOCs 为主, 占比分别为 52.3% 和 22.6%; 橡胶企业主要为卤代烃和烷烃, 占比分别为 25.5% 和 28.8%, 其中

硫化环节为卤代烃(36.7%),炼胶环节为烷烃(37.6%);石墨碳素企业 VOCs 主要为芳香烃和 OVOCs,占比分别为 28.5% 和 24.1%,其中焙烧和煅烧环节为 OVOCs,占比分别为 23.3% 和 31.1%,成型环节主要为芳香烃,占比 48.5%。

(2)印刷企业 VOCs 排放组分中以乙酸乙酯和异丙醇占比为主,分别占比在 66.8%~73.5% 和 17.2%~21.5%,尤其企业 2 号乙酸乙酯占比高达 84% 以上;汽车制造企业主要为乙酸乙酯、 $C_7 \sim C_8$ 的苯系物、正十二烷及异丙醇;家具企业主要以 $C_7 \sim C_8$ 苯系物、乙酸乙酯及异丙醇排放为主;溶剂涂料生产企业工业油漆生产特征组分以乙苯、二甲苯及甲苯等 $C_7 \sim C_8$ 苯系物为主;乳胶漆及苯酚化学溶剂生产企业以丙酮、异丙醇及 $C_4 \sim C_5$ 烷烃为主。

(3)印刷企业对 OFP 贡献较大组分为 OVOCs,关键活性物种为乙酸乙酯和异丙醇等;汽车制造、家具制造及涂料生产企业芳香烃对 OFP 贡献较大,占比 73.6%~95.9%,关键活性物种为二甲苯、乙苯、甲苯等 $C_7 \sim C_8$ 芳香烃;从 OFP' 看,表面涂装及溶剂涂料生产企业 OFP' 相对高于印刷企业,主要与芳香烃的反应活性较 OVOCs 高有关。

(4)各企业排放的 VOCs 组分浓度与 OFP 和 HI 贡献呈正相关关系,其中苯、甲苯、乙苯及二甲苯等 $C_6 \sim C_8$ 芳香烃对 OFP 和 HI 贡献较大。印刷企业对 HI 贡献较大组分为乙酸乙酯,占比为 83.7%~94.2%。汽车制造、家具制造和涂料制造企业中 HI 贡献较大的组分均为苯、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲基苯等 $C_6 \sim C_9$ 苯系物,其中汽车制造企业 3 号和家具企业 5 号 HI 值分别为 1.18 和 2.74,均高于 EPA 规定限值,对于长期暴露的人群可能造成非致癌危害,需要引起注意。综合各企业环境效应和健康风险分析结果,今后需重点管控溶剂型企业 VOCs 的排放。

参考文献:

- [1] Guo H, Ling Z H, Cheng H R, *et al.* Tropospheric volatile organic compounds in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1021-1043.
- [2] 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.
- [3] 席劲璞, 胡洪营, 武俊良, 等. 不同行业点源产生 VOCs 气体的特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(2): 134-138.
Xi J Y, Hu H Y, Wu J L, *et al.* Characteristics of VOCs emitted from point sources in different industrial sectors [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(2): 134-138.
- [4] 刘金凤, 赵静, 李涪涪, 等. 我国人为源挥发性有机物排放清单的建立 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(6): 496-500.
Liu J F, Zhao J, Li T T, *et al.* Establishment of Chinese anthropogenic source volatile organic compounds emission inventory [J]. *China Environmental Science*, 2008, **28**(6): 496-500.
- [5] Qiu K Q, Yang L X, Lin J M, *et al.* Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980-2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **86**: 102-112.
- [6] 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 等. 我国人为源挥发性有机物反应性排放清单 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 845-854.
Liang X M, Zhang J N, Chen X F, *et al.* Reactivity-based anthropogenic VOCs emission inventory in China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 845-854.
- [7] 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.
- [8] 莫梓伟, 陆思华, 李悦, 等. 北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分特征 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 374-380.
Mo Z W, Lu S H, Li Y, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent use factories in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 374-380.
- [9] 莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 等. 长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1944-1951.
Mo Z W, Niu H, Lu S H, *et al.* Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from paint industry in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1944-1951.
- [10] 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.
- [11] 赵锐, 黄络萍, 张建强, 等. 成都市典型溶剂源使用行业 VOCs 排放成分特征 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 1147-1154.
Zhao R, Huang L P, Zhang J Q, *et al.* Emissions characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical industries of solvent use in Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 1147-1154.
- [12] 田亮, 魏巍, 程水源, 等. 典型有机溶剂使用行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势 [J]. *安全与环境学报*, 2017, **17**(1): 314-320.
Tian L, Wei W, Cheng S Y, *et al.* Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from the use of solvents in typical industry [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(1): 314-320.
- [13] 曾培源, 李建军, 廖东奇, 等. 汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4592-4598.
Zeng P Y, Li J J, Liao D Q, *et al.* Emission characteristics and safety evaluation of volatile organic compounds in manufacturing processes of automotive coatings [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4592-4598.
- [14] Zhong Z M, Sha Q E, Zheng J Y, *et al.* Sector-based VOCs emission factors and source profiles for the surface coating industry in the Pearl River Delta region of China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, **583**: 19-28.
- [15] 刘郁葱, 夏泽群, 高宗江, 等. 轻型汽车和汽车塑料配件涂装工艺过程的 VOCs 组分特征 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(11): 3944-3951.
Liu Y C, Xia Z Q, Gao Z J, *et al.* Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from light

- vehicle and auto plastic parts manufacturing industry[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(11): 3944-3951.
- [16] Zheng J Y, Yu Y F, Mo Z W, *et al.* Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 127-136.
- [17] 王红丽, 景盛翱, 王倩, 等. 溶剂使用源有组织排放 VOCs 监测方法及组成特征[J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(10): 1433-1439.
- Wang H L, Jing S X, Wang Q, *et al.* Measurement and characterization of emissions of volatile organic compounds in solvent use[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(10): 1433-1439.
- [18] 杨杨, 杨静, 尹沙沙, 等. 珠江三角洲印刷行业 VOCs 组分排放清单及关键活性组分[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(3): 326-333.
- Yang Y, Yang J, Yin S S, *et al.* Speciated VOCs emission inventory and key species from printing industry in the Pearl River Delta region [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(3): 326-333.
- [19] 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.
- [20] Liang X M, Chen X F, Zhang J N, *et al.* Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **162**: 115-126.
- [21] 莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- Mo Z W, Shao M, Lu S H, *et al.* Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [22] Li B W, Ho S S H, Gong S L, *et al.* Characterization of VOCs and their related atmospheric processes in a central Chinese city during severe ozone pollution periods[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(1): 617-638.
- [23] HJ/T 397-2007, 固定源废气监测技术规范[S].
- HJ/T 397-2007, Technical specifications for emission monitoring of stationary source[S].
- [24] GB/T 16157-1996, 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- GB/T 16157-1996, The determination of particulates and sampling methods of gaseous pollutants emitted from exhaust gas of stationary source[S].
- [25] HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S].
- HJ 759-2015, Ambient air-determination of volatile organic compounds- collected by specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry[S].
- [26] HJ 732-2014, 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法[S].
- HJ 732-2014, Emission from stationary sources-sampling of volatile organic compounds-bags method[S].
- [27] 张铁舜, 王佳, 韩士杰, 等. 郑州市碳素行业无组织 VOCs 排放特征分析及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 4847-4855.
- Zhang Y S, Wang J, Han S J, *et al.* Emission characteristics analysis and health risk assessment of unorganized VOCs in the carbon industry, Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 4847-4855.
- [28] 王海林, 聂磊, 李靖, 等. 重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J]. *科学通报*, 2012, **57**(19): 1739-1746.
- Wang H L, Nie L, Li J, *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(3): 724-730.
- [29] 王海林, 张国宁, 聂磊, 等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3462-3468.
- Wang H L, Zhang G N, Nie L, *et al.* Study on control and management for industrial volatile organic compounds (VOCs) in China[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3462-3468.
- [30] 王铁宇, 李奇锋, 吕永龙. 我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4756-4763.
- Wang T Y, Li Q F, Lü Y L, *et al.* Characteristics and countermeasures of volatile organic compounds (VOCs) emission in China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4756-4763.
- [31] USEPA. Risk assessment guidance for Superfund volume 1 human health evaluation manual (Part A) [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [32] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评价[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- Zhou Y M, Hao Z P, Wang H L. Health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds in urban-rural juncture belt area [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [33] USEPA. Integrated risk information system [EB/OL]. <https://www.epa.gov/iris>, 2020-01-10.

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)