

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, 郅红建, 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, 王书停, 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)	

汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策

王海林^{1,2}, 杨涛^{1,2}, 聂磊^{1,2}, 方莉^{1,2*}, 张中申³, 郝郑平³

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 2. 北京市城市大气挥发性有机物污染防治技术与应用重点实验室, 北京 100037; 3. 中国科学院大学挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 101408)

摘要: 在工业源挥发性有机物(VOCs)污染得到有效控制后,包括汽修业在内的生活源 VOCs 污染问题开始凸显. 通过对我国汽修业的行业整体现状、VOCs 排放组分和排放水平进行了梳理分析,在北京实地调研和检测的基础上估算了我国汽修业 VOCs 整体排放量约为 91.02 万 t; 其次,对汽修企业 VOCs 治理现状进行了分析和总结:对于漆雾前处理而言,组合式干式过滤法最为有效,现阶段 VOCs 废气治理技术以等离子、UV 光解和活性炭吸附等处理方式为主,部分省市吸附处理法占比均超过 50%,但更换不及时,去除效率普遍偏低;再次,系统梳理了国内外汽修涉 VOCs 原辅料中 VOCs 限值要求和我国现有各省市汽修行业 VOCs 排放标准,中国水性涂料中底漆和面漆 VOCs 含量限值要求远高于国外,国内汽修行业 VOCs 排放标准限值以北京、江苏和上海这 3 个省市最为严格,均为 20 mg·m⁻³. 最后,归纳提出了汽修业 VOCs 整体治理技术路线:对于规模以上汽修企业或区域整体治理而言,现阶段可选择“面漆水性化替代+集中钣喷中心+转轮吸附浓缩-催化燃烧脱附再生”的治理方案,对于较为分散且规模较小的汽修企业,VOCs 防治宜采用“面漆水性化替代+活性炭分散吸附-共享式催化燃烧脱附再生”的治理技术路线.

关键词: 汽修; 挥发性有机物(VOCs); 排放特征; 污染防治; 治理技术

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5574-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106152

Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy

WANG Hai-lin^{1,2}, YANG Tao^{1,2}, NIE Lei^{1,2}, FANG Li^{1,2*}, ZHANG Zhong-shen³, HAO Zheng-ping³

(1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. Beijing Key Laboratory of Urban Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution Control and Application, Beijing 100037, China; 3. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: With regards to the prevention and control of volatile organic compounds (VOCs), the living sources, including the auto repair industry, will become increasingly important after industrial sources of VOCs are under effective control. This study first introduced the pollution status of the auto repair industry in China, which includes the detailed components and pollution levels as well as the emissions of the overall VOCs in the auto repair industry (9.1 × 10⁵ t) based on the field investigation and tests carried out in Beijing. Secondly, the current situation of VOCs treatments in the auto repair industry was analyzed. For the pretreatment of paint mist, the combined dry filter was the most effective. At present, the current treatments of VOCs include plasma, UV oxidation, activated carbon adsorption, etc. The ratio of activated carbon adsorption in some provinces and cities was greater than 50%; however, the removal efficiency was generally low due to the untimely replacement. Thirdly, the VOCs content limits of automobile repair paints at home and abroad and the emission standards of the automobile repair industry were systematically discussed, indicating that the VOCs content limits of primers and topcoats in China were much lower than those in other countries. Beijing, Jiangsu, and Shanghai had the most stringent VOCs emissions standards (20 mg·m⁻³) of the automobile repair industry. Finally, the treatment route-line of VOCs in the auto repair industry was proposed. For large-scale repair enterprises or treatments on a regional scale, the combined “surface paint water-based substitution + centralized spray center + molecular sieve concentration-catalytic combustion” procedure should be implemented. For the small and scattered treatments, “surface paint water-based substitution + activated carbon adsorption-shared catalytic combustion” might be adapted.

Key words: automobile repair; volatile organic compounds(VOCs); emission characteristics; pollution prevention; treatment technology

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是指参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物^[1]. 有研究表明,VOCs 在城市群区域大气复合型污染过程中扮演着关键角色:一方面 VOCs 是形成 O₃ 污染的重要前体物,同时也对 PM_{2.5} 的形成产生重要影响^[2~6]; 另一方面,VOCs 也严重威胁人体健康^[7~10]. 基于此,VOCs 被列入重点防控对象,文献[11~13]均对 VOCs 排放治理提出相关要求,其中提出对石化、化工、工业涂装和包装印刷等 VOCs 排放重点行业和油品储运销制定综合整治方案,要求全面落实标准

要求,强化无组织排放控制. 随着管控政策的不断加强,工业源 VOCs 排放逐步得到了有效控制,与此同时,包括汽修和餐饮等在内的生活源 VOCs 排放尚未得到有效控制^[14,15],其大气污染问题开始凸显,已经成为我国当前城市大气 VOCs 污染防治面临的主要问题之一.

收稿日期: 2021-06-18; 修订日期: 2021-08-06

基金项目: 首都蓝天行动培育项目(Z191100009119006);北京市环境保护科学研究院基金项目(Y2020-011, Y2014-101)

作者简介: 王海林(1981~),男,博士,高级工程师,主要研究方向为大气挥发性有机物污染防治, E-mail: wanghailin@cee.cn

* 通信作者, E-mail: fangli@cee.cn

基于上述情况,政府部门开始逐渐对汽修行业 VOCs 污染治理提出相关要求. 文献[16]明确提出汽修行业 VOCs 治理,要求大力推广使用水性和高固分等低挥发性涂料等措施. 文献[17]针对汽修行业挥发性有机物污染治理也提出了“开展汽修行业挥发性有机物污染治理:建立集中化钣喷中心,集中高效处理,2020 年底前,完成全市一、二、三类汽修企业喷漆污染标准化治理改造”的明确要求;河北省^[18]、广东^[19]和天津^[20]等均提出了明确的环保要求,主要集中在推广应用低 VOCs 含量的环保型涂料和喷漆房(车间)实行密闭作业,安装废气净化设施和实现稳定达标排放等. 由此可见,汽修业 VOCs 污染防治已经成为当前大气污染治理的重要内容,开展相关治理工作势在必行. 然而,虽然我国部分省市提出了汽修业 VOCs 治理要求,但有关汽修业 VOCs 污染和防控的研究并不多见,大部分仍集中在排放组分分析上^[21~23],部分涉及 VOCs 治理的^[24~26],主要集中在区域内现有治理技术的简单分析,对技术治理效果缺乏深入分析,现有的研究并不能很好地支撑我国现阶段汽修业 VOCs 减排需求. 本文针对汽修行业整体现状、VOCs 排放组分和排放浓度进行梳理分析,并对我国汽修业 VOCs 整体排放量进行估算,在系统梳理了国内外汽车修补漆 VOCs 限值和国内汽修行业 VOCs 排放标准的基础上,对汽修企业治理现状进行整体分析,提出我国现阶段汽修业 VOCs 排放治理技术路线,以期为后续相关研究工作及大气污染防治工作提供研究参考和技术支撑.

1 我国汽修行业整体发展状况

近年来,随着国家经济的飞速发展和人民生活水平的提高,汽车保有量急剧增长. 据公安部统计^[27],截至 2021 年 3 月,全国汽车保有量达 2.87

亿辆,汽车驾驶人 4.25 亿人. 全国汽车保有量超过 100 万辆的城市共有 72 个,汽车保有量超过 200 万辆的城市 33 个,超过 300 万辆的城市 16 个. 与此同时,相应的汽车修理养护服务需求也不断扩大,目前汽车修理养护企业类型有品牌 4S 店、综合修理厂、快修(连锁)店和专项修理店等,一般 4S 店和综合修理厂都配有喷漆烤漆房,开展喷漆烤漆维修业务. 故而汽车修理养护企业扩展势头迅猛. 根据中国汽车工业协会提供的数据,截止当前,我国汽车维修从业人员达 440 万人,汽车维修企业数量达 65 万家^[28]. 其中,部分省市的汽修企业情况见表 1. 从其中数据可以看出,汽修业构成中,一、二类合计占比为 8%~61%,三类汽修占比为 40%~74%,三类维修企业在汽修行业中占大多数.

表 1 部分省市汽车维修企业数量

地区	一类	二类	三类	文献
江苏	2 240	4 511	17 023	[29]
天津	262	1 410	3 874	[30]
重庆	344	1 509	7 073	[31]
云南	286	2 141	20 059	[32]
辽宁	933	2 898	11 081	[33]
北京	719	1 749	/	[34]
上海	124	1 420	1 020	[35]

2 汽修行业 VOCs 排放现状

2.1 汽修行业 VOCs 排放环节

汽车修理企业的维修工艺流程主要包括修补部位表面处理、打腻子、喷漆和上蜡打磨等步骤,如图 1 所示. 汽车维修行业的 VOCs 的产生主要来自于喷烤漆工序中使用的油漆、固化剂和稀释剂中有机溶剂的挥发^[36,37]. 喷烤漆工序包括了底漆、面漆和罩光清漆的喷涂,且研究表明喷烤漆工序产生了汽车维修过程中高达 95% 的 VOCs^[38].

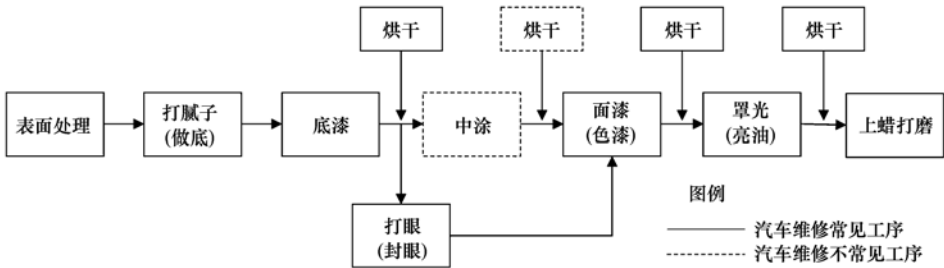


图 1 汽修企业维修工艺流程示意

Fig. 1 Maintenance process of the automobile repair enterprise

表面处理一般包括钣金、清洗、彻底清除已遭破坏的漆膜、打磨除锈和最后清洗等工艺;打腻子是将调配好的腻子均匀涂抹在待修补表面,用刮板抹

平,从而填平由于各种原因造成的汽车待修补表面的机械凹陷;底漆就是直接涂装在经过表面处理的的车身表面上的第一道涂料,是整个涂层的开始,其作

用主要是防腐蚀和填平金属基材的细微缺陷和锈斑等;中涂也称中间涂料或二道浆,主要起到增强涂层间的附着力,对底层提供封闭和填充细微痕迹的作用;面漆又包括本色漆和金属闪光漆等,用于表面颜色修补并起到遮盖作用;罩光清漆(俗称亮油)通常用作汽车修补最后一道工序,起到提高车身光泽、明亮程度和防 UV,避免颜色淡化、抗冲击和砂石等作用。

此外,洗枪水、除油剂和稀释剂等辅料中也含有大量挥发性有机物,在使用过程中易挥发到空气中,但此类排放均为无组织逸散。

2.2 汽修行业 VOCs 排放特征研究及分析

汽修企业排放的 VOCs 主要来源于喷涂工序所使用的涂料、稀释剂和固化剂等含 VOCs 原辅材料的挥发,涂料种类、稀释剂配比和固化剂使用情况等因素都会影响汽修企业的排放。此外,间歇喷烤漆作业的工作特征也会导致不同工况条件下建立的汽修企业成分谱存在一定的差异,如图 2 所示。

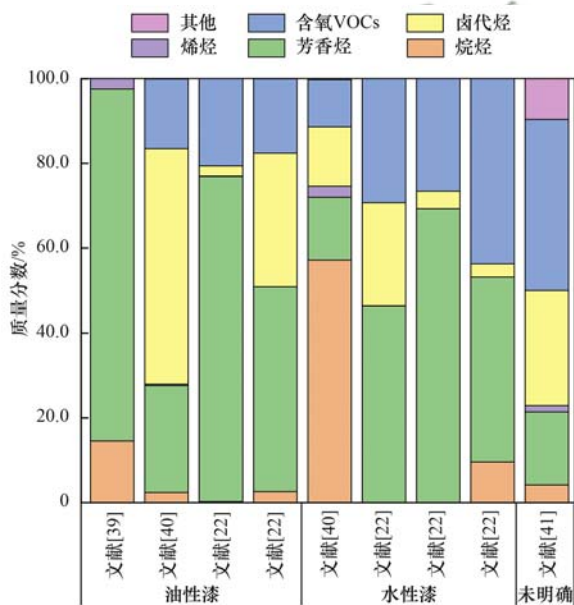


图2 汽修企业 VOCs 排放成分谱

Fig. 2 VOCs species of automobile repair enterprises

陈鹏等^[22]和田亮等^[39]对使用油性漆的汽修企业开展研究,结果表明 VOCs 排放以芳香烃为主,占比为 48.3%~83.1%,方莉等^[40]的研究结果则以卤代烃为主(55.5%),芳香烃次之(25.3%),主要原因在于油性漆以有机溶剂为稀释剂,这些有机溶剂主要包含烃类化合物,其余还有酮、醇、乙二醇、醚和酯等易挥发的有机化合物,各企业之间多有差异。随着水性漆的推广,部分汽修企业漆料也逐渐实现水性替代,使用水性漆的汽修企业 VOCs 排放成分和油性漆大不相同。陈鹏等^[22]的研究认为芳香烃是 VOCs 排放的主要成分,所占比例为 43.6%~

69.3%,且含氧 VOCs 的占比也相对较大,为 26.6%~43.7%;方莉等^[40]的研究表明,使用水性漆的汽修企业 VOCs 排放以烷烃为主,占比超过 50%,芳香烃、卤代烃和含氧 VOCs 的占比相差较小,所占比例为 11.2%~14.8%。从而得知,油性漆企业的卤代烃和芳香烃占比大多高于水性漆企业,部分研究的烷烃占比远低于水性漆企业,原因在于水性漆多以水作为稀释剂,大大降低了卤代烃、酯类和苯系物的排放,从而减少喷烤漆房排放气体的毒性。

刘浏^[42]通过对 4S 店进行采样研究,分析得知在实际喷漆过程中,由于修理时段存在峰谷值,油漆用量也处于一种波状曲线。其中废气排放口 VOCs 平均含量为 22%~31%,二甲苯平均产生量为 12.1 mg·m⁻³,TVOCs 平均产生量为 41.6 mg·m⁻³。稀释剂作为喷漆过程中添加化合物,在喷漆和干燥过程中约有 82%~93% 进入到大气中,对人体造成危害。刘俊玲等^[43]通过对 6 种有机溶剂进行检测,从挥发性有机组分比例平均值来看,从高到低为稀释剂、固化剂、天那水、洗枪水、油性漆和水性漆,但挥发性有机组分比例最高的样品是天那水,最低的是水性漆。其中检出率最高的前 3 位是二甲苯 43 份(53.8%)、乙酸丁酯 43 份(53.8%)和乙苯 40 份(50.0%)。

目前针对汽修行业 VOCs 排放组分谱的报道较少,基于现有研究,汽修企业的 VOCs 排放特征组分见表 2。不同的企业和同一企业不同生产工序排放的 VOCs 浓度存在一定差异。使用油性漆的汽修企业 VOCs 排放种类主要是:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、1,2-二氯丙烷、1,2-二氯乙烷、乙酸丁酯、乳酸乙酯和环己酮等,各研究之间存在一定差异,陈鹏等^[22]、田亮等^[39]和刘俊玲等^[43]的研究结果相似,占比较大的组分均为甲苯和二甲苯;陈鹏等^[22]的研究结果中占比最大的组分则是 1,2-二氯乙烷(28.5%)和间/对-二甲苯(26.2%);方莉等^[40]的研究结果表明,使用油性漆的汽修企业 VOCs 排放组分占比最大的为 1,2-二氯丙烷(37.1%)和 1,2-二氯乙烷(17.8%)。使用水性漆的汽修企业 VOCs 排放种类也存在较大差异,陈鹏等^[22]的研究认为间/对-二甲苯(11.2%~45.0%)、乳酸乙酯(16.8%~33.0%)和邻-二甲苯(4.8%~10.1%)是占比较大的组分;方莉等^[40]的研究表明丙烷(39.6%)、甲苯(11.4%)、二氯甲烷(9.8%)和正丁烷(9.1%)是占比较大的组分。油性漆和水性漆所用稀释剂不同,从而导致排放的组分也大不相同。

2.3 汽修行业 VOCs 排放量

通过汽修企业的维修工艺可知,VOCs 主要来源于喷烤漆工序中使用的油漆、固化剂和稀释剂中

表 2 汽修企业 VOCs 排放特征组分
Table 2 VOCs emission characteristic components of automobile repair enterprises

油漆类型	特征组分(质量分数)	浓度/mg·m ⁻³	文献
油性漆	甲苯(31.8%)、间/对-二甲苯(26.8%)、邻-二甲苯(10.1%)、乙苯(7.6%)、乳酸乙酯(13.4%)、丙二醇单甲醚乙酸酯(2.7%)和乙酸乙酯(2.5%)	3.1 ~ 546.7	[22]
	1,2-二氯乙烷(28.5%)、间/对-二甲苯(26.2%)、乳酸乙酯(14.9%)、乙苯(10.4%)、邻-二甲苯(9.1%)、正己烷(2.6%)和1,2-二氯丙烷(2.4%)		
水性漆	间/对-二甲苯(25.2%)、1,2-二氯丙烷(23.5%)、乳酸乙酯(16.8%)、邻-二甲苯(10.1%)、乙苯(7.7%)、丙酮(5.0%)和乙酸乙酯(3.5%)	4.2	[30]
	间/对-二甲苯(45.0%)、乳酸乙酯(18.2%)、邻-二甲苯(10.0%)、乙苯(8.1%)、甲苯(6.1%)、乙酸乙酯(4.9%)和丙二醇单丁醚乙酸酯(3.5%)		
	乳酸乙酯(33.0%)、甲苯(20.3%)、间/对-二甲苯(11.2%)、正己烷(9.4%)、丙二醇单丁醚乙酸酯(6.8%)、邻-二甲苯(4.8%)、乙苯(4.2%)和1,2-二氯丙烷(2.5%)		
未表明	2-丁酮(0.2%)、甲苯(0.3%)、乙酸正丁酯(2.6%)、乙苯(0.2%)、间/对-二甲苯(0.8%)、邻-二甲苯(0.2%)、1,2,4-三甲苯(0.3%)、苯酚(1.7%)和1,2-二氯丙烷(47.2%)	2.8	[39]
	甲苯(2.0%)、乙酸正丁酯(2.5%)、乙苯(0.5%)、间/对-二甲苯(1.5%)、苯乙烯(0.6%)和1,2-二氯丙烷(7.0%)	2.5	
	甲苯(2.2%)、乙酸正丁酯(1.7%)、乙苯(0.5%)、间/对-二甲苯(1.6%)、苯乙烯(1.1%)和1,2-二氯丙烷(7.6%)	2.1	
	乙酸甲酯(14.3%)、2-甲基己烷(3.9%)、环己烷(6.6%)、正庚烷(4.9%)、甲苯(10.9%)、乙酸正丁酯(5.7%)、乙苯(4.8%)、间/对-二甲苯(8.8%)、乙二醇单丁醚(25.9%)和丙二醇单甲醚乙酸酯(2.9%)	3.4	
	丙酮(2.6%)、异丙醇(1.2%)、正己烷(1.8%)、正丁醇(0.5%)、丙二醇单甲醚(8.9%)、甲基丙烯酸甲酯(0.2%)和甲苯(1.2%)	5.5	
	邻-二甲苯(16.4%)、乙苯(11.9%)、1,2,4-三甲苯(11.1%)、甲苯(9.4%)、间/对-二甲苯(6.3%)、苯(4.7%)、1,2,3-三甲苯(4.6%)和庚烷(3.9%)	2.5	
油性漆	邻-二甲苯(16.4%)、乙苯(11.9%)、1,2,4-三甲苯(11.1%)、甲苯(9.4%)、间/对-二甲苯(6.3%)、苯(4.7%)、1,2,3-三甲苯(4.6%)和庚烷(3.9%)	19.5	[40]
水性漆	丙烷(39.6%)、甲苯(11.4%)、二氯甲烷(9.8%)、正丁烷(9.1%)、异丁烷(4.7%)、乙酸乙酯(4.0%)、1,2-二氯丙烷(3.9%)、己醛(2.2%)、乙醛(1.4%)和丙酮(1.1%)	/	[41]
油性漆	1,2-二氯丙烷(37.1%)、1,2-二氯乙烷(17.8%)、甲苯(10.2%)、4-甲基-2-戊酮(8.8%)、间/对-二甲苯(5.2%)、邻-二甲苯(4.5%)、乙苯(4.1%)、乙酸乙酯(3.4%)、己醛(2.3%)和二氯甲烷(0.5%)	/	[43]
未表明	1,2-二氯丙烷、异丙醇、二氯丙烷、乙醇、乙酸乙酯、2-丁酮、对间-乙基甲苯、4-甲基-2-戊酮、邻-二甲苯和四氢呋喃	/	
油性漆	苯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙苯、苯乙烯和环己酮	/	

有机溶剂的挥发,此外,除油剂和洗车水等也是汽修企业 VOCs 挥发的部分来源。

本研究采用物料衡算法对北京市汽修企业 VOCs 排放量进行核算,具体计算公式见式(1)~(3):

$$E = E_0 \times (1 - \eta) + (E_1 - E_0) \tag{1}$$

$$E_0 = \sum_i \omega_i \times Q_i \tag{2}$$

$$E_1 = \sum_i \omega_i \times Q_i + \sum_j \omega_j \times Q_j \tag{3}$$

式中, E 为汽修企业 VOCs 排放量,g; E_0 为汽修企业 VOCs 收集处理总产生量,g; E_1 为汽修企业 VOCs 总产生量,g; η 为处理装置处理效率,%; ω_i 为进行收集处理的有机原辅料*i*(底漆、中涂、面漆、清漆、固化剂和稀释剂)中的 VOCs 含量,g·L⁻¹; Q_i 为进行收集处理的有机原辅料*i*的使用量,L; ω_j 为未进行收集处理的有机原辅料*j*(除油剂和洗车水)中的 VOCs 含量,g·L⁻¹; Q_j 为未进行收集处理的有机原辅料*j*的使用量,L。

上述核算主要基于北京地区汽修行业专项整治

行动中 962 家汽修企业相关调研数据,其中有机原辅料中 VOCs 含量主要参考企业提供的第三方检测报告。

根据核算结果可知,北京市汽修企业单店平均年排放量为 1.40 t,现有研究中天津^[30]和成都^[44]的汽修企业单店年排放量分别为 0.16 t 和 0.11 t,三者相比相差较大,主要原因在于本研究将洗枪水和除油剂等无组织排放纳入核算范围。为进一步区别有组织和无组织排放情况,分别对其进行了单独核算,结果显示,单店喷烤漆活动中有组织 VOCs 年排放为 0.57 t,无组织 VOCs 年排放量为 0.83 t,由此说明,洗车水等无组织排放不可忽视,应纳入 VOCs 排放量核算范围内。此外,三者差别明显较大的另一因素为治理设施的去除效率取值,北京地区根据实测结果取值为 30% 左右,明显低于天津和成都等地。

以北京数据为基础,核算全国 VOCs 排放量为 91.02 万 t,是梁小明等^[45]的研究结果的 3.3 倍。造成此差距的主要原因为后者未将洗车水等排放量纳

入计算,且未统计货车类涂料用量.与最新的工业源 VOCs 排放^[46]相比,本研究得到的汽修业 VOCs 排放量约与清单中排名第 3 位的石油和天然气加工行业排放量相当,进一步说明汽修行业的排放量不容小觑.

2.4 汽修行业 VOCs 治理现状

喷烤漆废气作为汽修企业 VOCs 排放的主要来源之一,是 VOCs 治理的主要方向,多集中漆雾处理和末端治理.

由于喷漆过程产生大量过喷漆雾,漆雾中固态物质和液态物质并存,其中液态物质以气溶胶的形式存在,会对治理设施造成堵塞,影响治理效率.梁文俊等^[25]的研究针对这一现象,总结了现有汽修漆雾处理方法,方便人们进行比较,主要分为:干式处理法和湿式处理法,干式处理法就是使用干式过滤材料对漆雾进行拦截和过滤,代表性方法有滤料过滤法和石灰石干式吸附法;湿式处理法就是根据相似相溶原理,使用液态物质(多为在水中加絮凝剂)捕捉漆雾,处理法分为文丘里式、水帘式(水幕式)和水旋式等,中低效干式过滤效果较差,组合式干式过滤法是目前较为有效的去除漆雾的工艺,但运行成本较高;湿式处理法能到达中高效的除漆雾效果,但会增加气体含湿量,影响后续的吸附浓缩过程且会产生废水问题.彭芬^[47]的研究指出,微纳米气泡不仅表面电荷产生的 ζ 电位高,且比表面积大,因此微纳米气泡技术对漆雾表现出了良好的吸附效果和高效的去除率,将微纳米气泡技术和改性絮凝工艺联用,对漆雾的捕捉效果更佳,且微纳米气泡技术无需任何添加剂,只用普通的自来水即可,无二次污染,可广泛应用于废气的治理,但目前技术不成熟,成本较高,有待进一步研究和开发.

末端治理设施是指采用收集装置收集所产生的废气,并通过治理技术进行处理,减少排放废气中的挥发性有机物浓度,达标排放.各学者结合各方面因素对废气治理技术进行研究,以期对汽修企业选择合适的治理方案.李晓丹^[48]的研究表明,汽修行业在保证定期更换活性炭的情况下,活性炭吸附技术 VOCs 去除效率可达 80% 以上.但是根据活性炭的特性可知,活性炭对水吸附性很强,如果湿度大于 60% 则不适合使用,沸点高于 120℃ 的废气也不适用,易发生燃烧或爆炸危险,所以活性炭需要定期更换,造成了回收处理成本的增加,从而导致每年的投入费用会相对较高,对于小型汽修企业未必适用.乔燕^[49]的研究从达标排放和经济可行性等方面对 3 种活性炭吸附装置(更换式颗粒活性炭吸附装置、活性炭吸附脱附+催化氧化装置和活性炭吸附+移

动式脱附焚烧炉装置)作了比较,综合得知活性炭吸附脱附是能保证达标排放的比较实用合理的技术,从一次性投资成本和年运行费用角度考虑,“活性炭吸附+移动式脱附焚烧炉技术”更能符合中小汽车维修企业的需求,既能达标排放又能符合这些企业的经济承受能力,更具有一定的实际推广和应用价值.杨阳^[50]的研究对国内 VOCs 处置技术进行分析,认为活性炭吸附技术是目前汽修企业 VOCs 治理的主流技术,催化法具有广阔的应用前景,可配合相应的处置技术,形成如低温等离子体催化和光催化等新的联合技术.4S 店喷漆废气中 VOCs 浓度较低,但变化较大,低温等离子法和光催化降解法对油漆雾废气处理较为合适,结合投入成本和运行成本等因素考虑,陈世杰^[51]的研究认为低温等离子法适合处理 4S 店 VOCs 废气.梁文俊等^[25]的研究结合汽车行业喷漆废气的治理技术,提出汽修企业可通过改善和调节吸脱附工艺,并用着火点高的改性活性炭或分子筛来替代活性炭,从而解决着火问题,同时也可以实现能量的再利用,提高能量利用率.蒋彬等^[52]的研究以活性炭吸附净化法为研究对象,并结合汽修行业特征,对该方法提出了优化措施,结果显示:在实际运行过程中,净化效果和活性炭种类、装填量和废气成分等因素密切相关,通过选择高质量活性炭和合理核定活性炭装填量,对废气进行降温和除湿预处理等优化,可提高净化效果.

随着近几年治理技术的发展,汽修企业喷漆废气的治理技术逐渐发展为多技术综合利用的方法,很大程度上提高了处理效率.因汽修企业涉及 VOCs 排放环节简单,多集中在喷烤漆工序,故治理设施多收集喷烤漆房废气进行处理,各地区汽修企业分布情况不同,经济和设施市场均存在差异,无法获得全部统计数据,因此按照地区经济情况和汽修企业数量选择具有一定差异的江苏省、云南省、上海市和北京市进行对比.汽修行业多以中小型企业为主,基于企业经济承受力低、设备维护周期短和 VOCs 治理设施的资金有限等原因,企业多采用 UV 光解、等离子体和活性炭吸附等措施处理喷烤漆房排放的废气.从图 3 可知,上海市调研的汽修企业中采用活性炭吸附方法的约 52%,其次为活性炭吸附+光氧催化处理(31%),极少数企业采用了活性炭吸附+催化燃烧法处理^[35];江苏地区 80% 以上采用的单纯活性炭吸附法,单级处理技术还包括光催化法,使用吸附和光催化组合技术的约占 7%,另有极少数的大型汽修企业采用了燃烧法处理^[29];北京地区(主要来源于北京地区汽修行业专项整治行动中 962 家汽修企业相关调研数据)汽修企业采用活性炭吸附

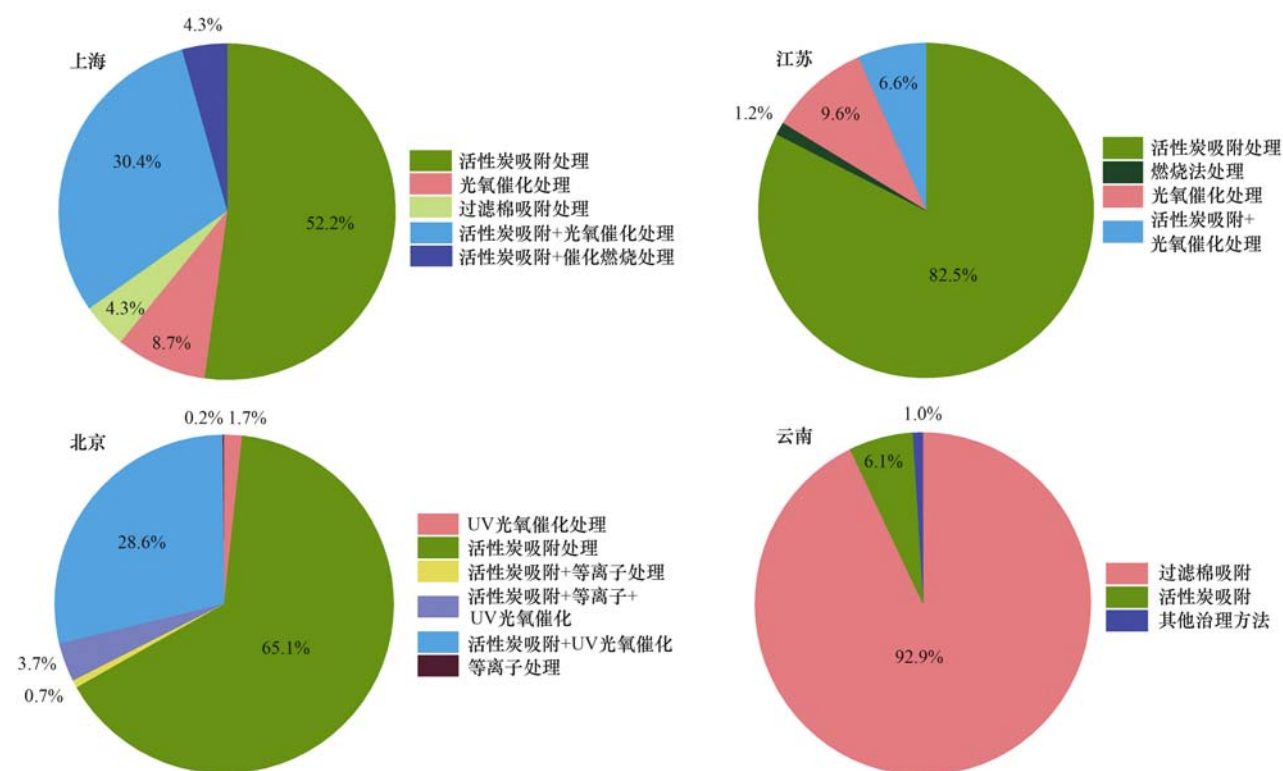


图3 重点省市汽修企业治理设施占比

Fig. 3 Proportion of management facilities of automobile repair enterprises in key provinces and cities

处理喷烤漆废气的企业超过60%,其次选择的是活性炭+UV光氧催化;云南地区90%以上采用过滤棉吸附法,少部分企业采用活性炭吸附,极少数企业采用其他方法处理喷烤漆房排放的废气^[23]。各地区治理设施情况类似,多采用单级处理技术。

综上所述,汽修企业的漆雾处理方法较多,但最为有效的是组合式干式过滤法,且仍有新型技术持续开发中。汽修业具有存在规模小、量大面广、间歇排放和空间有限的特点,这就导致了目前工业上应用较为成熟的诸如活性炭吸附法和燃烧法等由于价格和占地面积等因素无法在汽修行业推广和应用,90%以上的企业采用的是一次性活性炭、等离子和UV光解等处理设备,但这类技术存在去除效率低、产生大量O₃二次污染且不能实现稳定达标的特点^[53~55],根据文献[12],建议维修企业淘汰单一UV光氧催化和低温等离子等无效且可能产生臭氧等二次污染的设备。

3 汽修行业 VOCs 管控现状

随着汽修企业的快速发展,该行业VOCs排放量已不容小觑,为减少汽修企业VOCs排放,国内外均开展了对汽修行业的VOCs管控,主要集中在源头原辅料管控和末端治理排放管控,分别体现在对汽车修补漆中VOCs的含量和汽车维修业中VOCs排放浓度进行限值。

3.1 国内外汽车修补漆中 VOCs 含量限值要求

汽车维修企业的VOCs废气主要来源于涂料,为从源头控制汽车涂装VOCs排放量,各国对汽修业所用的涂料含量限值进行了规定:美国EPA于1998年颁布了National Volatile Organic Compound Emission Standards for Automobile Refinish Coatings,其中40CFR Part 59对涂料中的VOCs含量做出了详细规定。欧盟Directive 2004/42/CE规定了在使用过程中会产生VOCs排放的汽车修理产品中VOCs管理的要求,与美国EPA 40CFR Part 59的相关要求类似。同时,国内也对汽车涂料中VOCs含量进行了限值要求;文献[56]中规定了洗车修补漆中挥发性有机化合物含量的禁令和规定,通过管制汽修漆料中的VOCs含量来控制VOCs的排放,涂料中的VOCs含量需要满足限值的要求;2009年,文献[57]对汽车涂料中的VOCs设立了明确的含量限值;2014年,文献[58]对汽车涂料中挥发性有机物的含量限制提出了要求;2020年,国家发布了文献[59]用来替代文献[57]。具体限值内容见表3。

与国内标准相比,美国EPA和欧盟汽修涂料VOCs含量规定中对预处理清洗中使用的产品进行了相关限定。欧盟和香港的底漆限值同为540 g·L⁻¹,底漆限值最低的是中国水性涂料中的汽车涂料,为75 g·L⁻¹,最大为欧盟的洗涤底漆(780

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);面漆限值最低的是中国水性涂料中的汽车 (770 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 各地区原辅料类型和配比等不同, 涂料, 为 150 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 最大为中国的热塑型本色面漆 VOCs 含量也存在一定差异.

表 3 国内外涂料 VOC 含量限值

Table 3 VOC content limits of coatings at home and abroad

国家标准	涂料类型	$\rho(\text{VOC})/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
美国 EPA National Volatile Organic Compound Emission Standards for Automobile Refinish Coatings (40CFR Part 59)	预处理清洗底漆	780 ¹⁾
	底漆/底漆二道浆	575 ¹⁾
	底漆密封	550 ¹⁾
	单级/2 级面漆	600 ¹⁾
	3 级或更多级面漆	625 ¹⁾
	特殊涂料 ²⁾	840 ¹⁾
欧盟 Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004	准备和清洁	850
	预备	200
	预清洁	200
	车身填充/腻子	所有类型
	所有类型	250
	底漆	表面修正/填充和普通(金属)底漆
	表面修正/填充和普通(金属)底漆	540
	洗涤底漆	780
中国香港《空气污染管制(挥发性有机化合物)规例》条:16D	面漆	所有类型
	所有类型	420
	特殊罩光漆	所有类型
	所有类型	840
	黏合促进剂	840
	透明涂料(非亚光装饰)	420
	透明涂料(亚光装饰)	840
	彩色涂料	420
	多彩涂料	680
	预处理涂料	780
	底漆	540
	单级涂料	420
	临时保护涂料	60
	纹理及柔软效果涂料	840
	卡车货斗衬热涂料	310
	车身底部涂料	430
	均匀装饰涂料	840
	其他汽车修补涂料	250
	水性涂料(汽车修补用涂料)	底色漆
	底色漆	420
中国《车辆涂料中有害物质限量》(GB 24409-2020)	本色面漆	420
	底漆	580
	中涂	560
	底色漆	770
	本色面漆	580
	清漆	哑光清漆[光泽(60°)≤60 单位值]
	哑光清漆[光泽(60°)≤60 单位值]	630
	其他	480
	水性	喷涂
	喷涂	400
	其他	150
	非水性	喷涂
中国《环境标准技术产品要求-水性涂料》(HJ 2537-2014)	喷涂	550
	其他	200
	汽车涂料-底漆	75
	汽车涂料-中漆	100
	汽车涂料-面漆	150

1) VOC 含量指不含水和豁免化合物的涂料中 VOC 总量; 2) 特殊涂料包括助粘剂、防眩光/安全涂料、金属边饰修补涂料、弹性材料、耐冲击涂料、车底橡胶沥青涂料、统一修补混合物和焊接后涂料

3.2 国内汽车维修业 VOCs 排放相关标准

国内目前仅有北京^[60]、重庆^[61]、江苏^[62]和上海^[63]等少数城市发布了汽修业 VOCs 排放标准, 在标准里面, 均对涂料 VOCs 含量、排放限值和管理提出了要求, 其中又以上海的标准为最严. 根据涂料的 VOCs 含量限值可知, 水性漆的源头替代, 很大程度上可减少汽修企业 VOCs 排放. 其余河

北、天津、陕西和浙江等^[64~69]省市汽修行业的大气污染物排放标准以综合型标准的形式为主(工业涂装行业排放标准或工业挥发性有机物综合排放标准)将汽车维修企业排放控制包括在内, 深圳市^[70]以汽车维修行业喷漆涂料和排放废气中挥发性有机化合物含量限制技术规范颁布. 具体排放限值见表 4.

表 4 汽车维修业 VOCs 排放标准/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 4 VOCs emission standards for the automobile maintenance industry/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

标准	时段 ¹⁾	苯	甲苯	二甲苯	甲苯与二甲苯	苯系物	非甲烷总烃	VOCs ²⁾	颗粒物
DB 11-1228-2015(北京)	I	1				20	30		
	II	0.5				10	20		
SZJG 50-2015(深圳)	I	1			30			120	
	II	1			18			75	
DB 50 661-2016(重庆)	城市建成区	I	1			45	100		20
		II	1			30	50		10
	其他区域	I	1			50	120		50
		II	1			35	60		20
DB 13/2322-2016(河北)		1			20		50		
DB 61-T 1061-2017(陕西)			5	15			50		
DB 51/2377-2017(四川)	I	1	7	20				80	
	II	1	5	15				60	
DB 33/2146-2018(浙江)		1				40	80	150(TVOC)	30
DB 37/2801.5-2018(山东)	I	1	10	30				120	
	II	0.5	5	15				50	
DB 12/524-2020(天津)		1			20		40	50(TRVOC)	
DB 32/3814-2020(江苏)	I	1				20	30		20
	II	0.5				10	20		10
DB 31/1288-2021(上海)		0.5				10	20		10

1) 部分标准存在执行时段划分,分为 I 时段和 II 时段,具体时间划分参见文献[60~70]中要求; 2) 天津标准的 TRVOC 是指总反应活性挥发性有机物,以行业规定的必测 VOCs 单项物质和其他未规定物质的质量浓度加和得出,具体物质参见文献[65]; 浙江标准的 TVOC 是指总挥发性有机物,对占总量 90% 以上的单项挥发性有机物(VOCs)物质进行测量,加和得出。

由表 4 可知,目前已有的相关标准中,以特征物种和综合性指标共同控制汽修行业的大气污染排放。其中北京、山东、江苏和上海这 4 省市对苯的设定限值最低($0.5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)。设定了甲苯和二甲苯因子的 3 个省市中,四川和山东省 II 时段的限定值和陕西省相同。设定了甲苯和二甲苯合计指标的 3 个省市中,深圳的限定值最低($18\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)。设置了苯系物限定值的 5 个省市中,北京、江苏和上海的限定值最低($10\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)。综合性指标中,北京、江苏和上海的非甲烷总烃限定值最低($20\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$),天津和山东的 VOCs 限定值最低($50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)。

4 汽修行业 VOCs 全过程管控建议

4.1 源头控制

使用低挥发性有机物含量的原料可从源头降低汽修行业 VOCs 产生量。汽车维修业挥发性有机物排放主要来源于修补用料,包括底漆、面漆、清漆、稀释剂和固化剂。按照溶剂性质分为水性涂料和溶剂型涂料,溶剂型涂料主要包括:聚酯-聚氨酯类涂料、丙烯酸-聚氨酯类涂料、热塑性丙烯酸树脂类和硝基纤维素类等。据表 2 可知,水性面漆和稀释剂中 VOCs 含量远低于溶剂型,采用水性漆替代可以有效减少挥发性有机物的产生量,除水性漆外,还有高固体份涂料和粉末涂料等,依照工艺和质量要求选择合适的低挥发性有机物含量的原料替代,可以有

效地减少 VOCs 的排放。目前,面漆的水性涂料替代技术相对成熟、效果较为显著,其余底漆、中涂和清漆也有可行的高固体份和水性涂料可替代,但现阶段技术尚未成熟,无法满足企业要求。面漆 VOCs 含量限值应满足文献[59]中的要求:水性面漆 $\leq 420\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,溶剂型面漆 $\leq 580\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4.2 过程管理

在原料漆调配、使用过程中按照各省市标准的相关要求对涂料和稀释剂等原料的储存、运输、调配和使用过程进行管理,要求运输过程中必须保证原料密封良好,避免泄漏损坏;使用过程中随取随开,用后必须马上封闭漆桶以减少挥发,使用完毕的漆桶也必须密封保存;调漆作为喷漆工艺中必不可少的一个环节,会有 VOCs 产生,因此调漆过程应在专用的调配间或其他密闭空间内进行,如喷烤漆房,不得在敞开车间内进行,以防止 VOCs 逸散;所有喷漆施工,不论单一漆面修补或整车喷涂,必须在喷烤漆房内进行,并且在作业过程中喷烤漆房须处于密闭和排风开启状态,最高限度收集漆雾和喷漆废气。

汽修企业喷枪以空气喷枪为主,空气喷枪虽然雾化效果较好,但喷涂效率低,浪费漆料的同时也增加环境污染,除了空气喷枪之外,常用喷枪还包括无气喷枪和气助喷枪等。汽修企业可使用喷涂效率较高的新型喷枪(AA 系列喷枪和 HVLP 系列喷枪),HVLP 喷枪以极低的风帽雾化压力雾化涂料,提高

油漆的附着力,减少飞散和反弹,从而减少挥发性有机物的排放。

4.3 末端治理

与工业源情况不同,汽修业规模较小,空间和经济承受能力有限,汽车修补过程主要收集处理喷涂和烘干过程中的废气,其排放特点为不连续排放,排放浓度较低,工业源 VOCs 治理效果较好但经济成本较高的技术在汽修行业并没有得到广泛应用,低温等离子和 UV 光解等一些价格低廉的技术反而得到了大规模地推广和应用,但这些治理技术往往存在去除效率较低,且存在二次臭氧污染,是否实现稳定达标未知。

基于文献[13]中提出的“组织企业对现有 VOCs 废气收集率、治理设施同步运行率和去除率开展自查,重点关注单一采用光氧化、光催化、低温等离子、一次性活性炭吸附和喷淋吸收等工艺的治理设施;汽修和人造板等企业集群重点推动优化整合”和文献[17]中提出的“开展汽修行业挥发性有机物污染治理”,北京市对汽修企业建立了治理工程示范研究点,以建立北京市汽修业 VOCs 污染减排技术路线,进而提出切实可行的汽修企业 VOCs 治理方案;根据企业规模分别采用“集中钣喷中心深度治理”和“活性炭模块化吸附+第三方撬装式脱附再生治理”两种方式进行 VOCs 废气治理。两种治理技术主要为:对拥有较多喷烤漆房的规模化汽修企业,合并建立集中式钣喷中心,改变废气收集方式,由原来的分散收集改为集中收集,并将工业源应用广的“沸石转轮+催化燃烧脱附再生”技术引进来,进行高效的 VOCs 治理;对经济承受能力有限和空间有限的中小规模汽修企业,在维持原有喷烤漆状态不变的情况下,采取“分散式模块化活性炭吸附+移动撬装式 CTO 脱附再生”技术,企业只用支付前期的模块化活性炭吸附设备费用,后定期支付每次的再生费用即可,投资和运维成本可达到最小化。以期实现对不同规模的汽修企业进行深度治理和管控。

5 结论与展望

(1)我国现有汽车维修企业 65 万家,其中一、二类合计占比为 8%~61%,三类占比为 40%~74%;从排放量来看,我国汽修业整体 VOCs 排放量为 91.02 万 t,约与石油和天然气加工行业排放水平相当,应纳入重点管控范围;从排放组分来看,使用油性漆的汽修企业排放的 VOCs 主要是芳香烃和卤代烃,多为苯、甲苯、二甲苯、乙苯、1,2-二氯丙烷和 1,2-二氯乙烷等,使用水性漆的汽修企业排放的

VOCs 主要是芳香烃和含氧 VOCs,多为间/对-二甲苯、乳酸乙酯、邻-二甲苯、乙苯、丙酮和乙酸乙酯等。

(2)当前的治理技术多为一次性活性炭吸附、等离子和 UV 光解等,治理效率低下,且存在一定的二次污染。结合当前北京市汽修企业的治理工程示范研究,汽修企业 VOCs 治理技术根据企业规模可分两种:对于规模以上汽修企业或区域整体治理而言,现阶段可走“面漆水性化替代+集中钣喷中心+转轮吸附浓缩-催化燃烧脱附再生”的治理工艺技术路线;对于中小规模的汽修企业,VOCs 防治可走“面漆水性化替代+活性炭分散吸附-共享式催化燃烧脱附再生”的治理工艺技术路线。

参考文献:

- [1] GB 37822-2019, 挥发性有机物无组织排放控制标准[S].
- [2] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [3] Filonchik M, Yan H W, Li X J. Temporal and spatial variation of particulate matter and its correlation with other criteria of air pollutants in Lanzhou, China, in spring-summer periods[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, **9**(6): 1100-1110.
- [4] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2574-2583.
- [5] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of secondary organic aerosol formation potential in China derived from speciated anthropogenic volatile organic compound emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(15): 8146-8156.
- [6] Dai C H, Zhou Y Y, Peng H, *et al.* Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: a review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, **62**: 106-119.
- [7] Kimata H. Exposure to road traffic enhances allergic skin wheal responses and increases plasma neuropeptides and neurotrophins in patients with atopic eczema/dermatitis syndrome[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004, **207**(1): 45-49.
- [8] Swaen G M H, Scheffers T, de Cock J, *et al.* Leukemia risk in caprolactam workers exposed to benzene[J]. *Annals of Epidemiology*, 2005, **15**(1): 21-28.
- [9] Sekizawa J, Ohtawa H, Yamamoto H, *et al.* Evaluation of human health risks from exposures to four air pollutants in the indoor and the outdoor environments in tokushima, and communication of the outcomes to the local people[J]. *Journal of Risk Research*, 2007, **10**(6): 841-851.
- [10] Huss-Marp J, Eberlein-Koenig B, Darsow U, *et al.* Short term exposure to volatile organic compounds enhances atopy patch test reaction[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2004, **113**(2S): S56-S57.
- [11] 国务院. 国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知[EB/OL]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2018-07/03/content_5303158.htm, 2018-07-03.
- [12] 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.gov.cn/zhengce/zhengceku/2019-11/25/content_5455387.htm, 2019-06-26.

- [13] 生态环境部. 关于印发《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》的通知 [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/202006/t20200624_785827.html, 2020-06-24.
- [14] 叶代启, 刘锐源, 田俊泰. 我国挥发性有机物排放量变化趋势及政策研究[J]. 环境保护, 2020, **48**(15): 23-26.
Ye D Q, Liu R Y, Tian J T. Trends of volatile organic compounds emissions and research on policy in China [J]. Environmental Protection, 2020, **48**(15): 23-26.
- [15] 马殊琼, 林伟立, 夏建新. 北京市典型城区餐饮业 VOCs 和 PM_{2.5} 排放量估算[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(5): 2090-2096.
Ma S Q, Lin W L, Xia J X. Estimation of VOCs and PM_{2.5} emissions from catering industry in a typical urban area of Beijing [J]. China Environmental Science, 2021, **41**(5): 2090-2096.
- [16] 环境保护部. 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, 2017-09-14.
- [17] 北京市人民政府. 北京市人民政府关于印发《北京市打赢蓝天保卫战三年行动计划》的通知 [EB/OL]. http://www.beijing.gov.cn/zhengce/zhengcefagui/201905/t20190522_61552.html, 2018-09-14.
- [18] 河北省人民政府. 河北省人民政府关于印发河北省打赢蓝天保卫战三年行动方案的通知 [EB/OL]. <http://info.hebei.gov.cn/eportal/ui?pageId=6809997&articleKey=6812489&columnId=6810091>, 2018-08-23.
- [19] 广东省人民政府. 广东省人民政府关于印发《广东省打赢蓝天保卫战实施方案(2018—2020 年)》的通知 [EB/OL]. http://www.gd.gov.cn/zwgk/wjk/qbwj/yf/content/post_1055797.html, 2018-12-29.
- [20] 天津市人民政府办公厅. 天津市人民政府办公厅关于印发天津市 2018 年大气污染防治工作方案的通知 [EB/OL]. http://www.tj.gov.cn/zwgk/szfwj/tjsrmzfbgt/202005/t20200519_2370503.html, 2018-06-14.
- [21] 黄宇, 周君蕊, 邱培培. 武汉市汽修行业不同环节 VOCs 排放水平及组分特征[J]. 环境科学研究, 2021, **34**(8): 1825-1834, doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2021.05.02.
Huang Y, Zhou J R, Qiu P P. Emission levels and composition characteristics of VOCs from different process links in automobile maintenance industry in Wuhan city [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, **34**(8): 1825-1834, doi: 10.13198/j.issn.1001-6929.2021.05.02.
- [22] 陈鹏, 张月, 张梁, 等. 汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 3604-3614.
Chen P, Zhang Y, Zhang L, et al. Emission characteristics and atmospheric chemical reactivity of volatile organic compounds (VOCs) in automobile repair industry [J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 3604-3614.
- [23] 邓鑫, 赵桂英, 于站良, 等. 云南省汽车维修业维修过程挥发性有机物排放现状及预测研究[J]. 环境科学导刊, 2021, **40**(1): 82-85, 96.
Deng X, Zhao G Y, Yu Z L, et al. Estimation and forecast of volatile organic compounds emitted from maintenance processes in Yunnan automobile maintenance industry [J]. Environmental Science Survey, 2021, **40**(1): 82-85, 96.
- [24] 梁文俊, 余杰, 李坚, 等. 汽修行业喷漆废气治理第三方运营模式探讨[J]. 广州化工, 2019, **47**(1): 98-99, 102.
Liang W J, Yu J, Li J, et al. Discussion on running model of third party of waste gas treatment in automobile repair [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, **47**(1): 98-99, 102.
- [25] 梁文俊, 张依铭, 任思达, 等. 汽修行业喷漆废气处理工艺技术进展[J]. 四川环境, 2018, **37**(6): 177-182.
Liang W J, Zhang Y M, Ren S D, et al. Treatment technology of spraying waste gas in automobile repair industry [J]. Sichuan Environment, 2018, **37**(6): 177-182.
- [26] 冀亚欣, 刘玺. 汽车喷烤漆房环保问题深度探讨[J]. 汽车维修与保养, 2018, (6): 32-38.
- [27] 交通管理局. 2021 年一季度新注册登记机动车 966 万辆 [EB/OL]. <https://app.mps.gov.cn/gdnps/pc/content.jsp?id=7829360&mtype=3>, 2021-04-06.
- [28] 中国汽车工业协会, 观研天下. 2020 年中国汽车维修行业规模不断扩大 市场集中度将进一步提升 [EB/OL]. <http://free.chinabaogao.com/qiche/202001/01144KS12020.html>, 2020-01-14.
- [29] 江苏省环境科学研究院. 汽车维修行业大气污染物排放标准(二次征求意见稿) [EB/OL]. http://hbt.jiangsu.gov.cn/art/2019/7/9/art_2470_8614177.html, 2019-07-09.
- [30] 王文秀, 王永敏, 郑幸成, 等. 天津市汽修行业 VOCs 排放清单与排放特征研究[J]. 广州化工, 2017, **45**(22): 123-126.
Wang W X, Wang Y M, Zheng X C, et al. Study on VOCs emission inventory and characteristics of vehicle maintenance industry in Tianjin [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, **45**(22): 123-126.
- [31] 重庆市环境科学研究院. 重庆市汽车维修业大气污染物排放标准编制说明 [EB/OL]. http://sthjj.cq.gov.cn/zwgk_249/zfxgkzl/fdzdgknr/kjbz/hjkjgl/dfkjl/201901/t20190128_3795319.html, 2015-08-11.
- [32] 昆明市交通运输局. 改革开放 40 年云南道路运输跨越发展 [EB/OL]. <http://jtys.km.gov.cn/c/2018-12-24/2861056.shtml>, 2018-12-24.
- [33] 辽宁省道路运输协会. 倡议诚信经营 提升公益服务 发挥专家优势 助力汽车维修行业可持续发展 [EB/OL]. <http://www.lnrta.com/Latest/Detail?id=395>, 2020-03-16.
- [34] 标准编制组. 《汽车维修业大气污染物排放标准》编制说明(二次征求意见稿) [EB/OL]. <http://sthjj.beijing.gov.cn/bjhrb/index/xxgk69/zfxgk43/fdzdgknr2/hbjfw/604471/index.html>, 2015-05-07.
- [35] 上海市环境科学研究院. 汽车维修行业大气污染物排放标准(征求意见稿)编制说明 [EB/OL]. <https://sthj.sh.gov.cn/hbzhwypt2025/20200716/4e9be00522ee4f93aafeb748830a64bd.html>, 2020-07-16.
- [36] 黄鹤雯, 沙青娥, 朱曼妮, 等. 珠三角 2010~2017 年主要工业源 VOCs 排放结构与组分变化[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(11): 4641-4651.
Huang H W, Sha Q E, Zhu M N, et al. Evolution of emission characteristics and species of industrial VOCs emission in Pearl River Delta Region, 2010~2017 [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(11): 4641-4651.
- [37] 方莉, 刘文文, 陈丹妮, 等. 北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4395-4403.
Fang L, Liu W W, Chen D N, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent-based industries in Beijing [J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4395-4403.
- [38] Rivera J L, Reyes-Carrillo T. A framework for environmental and energy analysis of the automobile painting process [J]. Procedia CIRP, 2014, **15**: 171-175.
- [39] 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.
- [40] 方莉, 刘继业, 聂磊, 等. 北京市典型汽修企业 VOCs 排放特征与臭氧影响分析[J]. *环境工程*, 2020, **38**(10): 146-150, 155.
- Fang L, Liu J Y, Nie L, *et al.* VOCs emission characteristics and ozone impact analysis of typical automobile repair enterprises in Beijing [J]. *Environmental Engineering*, 2020, **38**(10): 146-150, 155.
- [41] 李洁, 谢轶嵩. 南京市汽车维修行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2018, **28**(5): 75-77.
- Li J, Xie Y S. Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from automobile maintenance industry in Nanjing [J]. *Journal of EMCC*, 2018, **28**(5): 75-77.
- [42] 刘浏. 汽车维修行业 VOCs 污染监测及控制对策[J]. *化工管理*, 2016, (17): 263.
- [43] 刘俊玲, 郑晓钧, 李汉锋. 汽修行业有机溶剂挥发性化学组分分析[J]. *现代预防医学*, 2017, **44**(9): 1568-1571.
- [44] 周子航, 邓也, 张碧, 等. 成都市武侯区生活源挥发性有机物排放清单研究[J]. *四川环境*, 2017, **36**(6): 65-71.
- Zhou Z H, Deng Y, Zhang B, *et al.* Study on the domestic emission inventory of volatile organic compounds in Wuhou District, Chengdu [J]. *Sichuan Environment*, 2017, **36**(6): 65-71.
- [45] 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 等. 中国生活源挥发性有机物排放清单[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5162-5168.
- Liang X M, Chen G L, Shen G F, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) emission inventory from domestic sources in China [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5162-5168.
- [46] 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 等. 2011-2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5169-5179.
- Liu R Y, Zhong M F, Zhao X Y, *et al.* Characteristics of industrial volatile organic compounds (VOCs) emission in China from 2011 to 2019 [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5169-5179.
- [47] 彭芬. 微纳米气泡技术在喷涂废气治理中的应用[J]. *中国环保产业*, 2017, (5): 35-37.
- Peng F. Application of micro/nano bubbles technology in waste gas treatment of spraying and smearing [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2017, (5): 35-37.
- [48] 李晓丹. VOCs 治理技术特性分析及典型行业 VOCs 治理技术选择建议[J]. *节能与环保*, 2019, (3): 52-55.
- Li X D. Characteristics of VOCs governance technology and suggestions for selection of VOCs governance technology in typical industries [J]. *Energy Conservation and Environmental Protection*, 2019, (3): 52-55.
- [49] 乔燕. 汽修行业 VOCs 废气治理实用技术探讨[J]. *上海化工*, 2016, **41**(12): 18-21.
- Qiao Y. The practical technology for controlling auto repair industry's VOCs waste gases [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2016, **41**(12): 18-21.
- [50] 杨阳. 汽修企业 VOCs 的污染防治措施和建议[J]. *科技创新导报*, 2017, **14**(13): 117-118, 120.
- [51] 陈世杰. 4S 店 VOCs 废气治理方式探讨[J]. *资源节约与环保*, 2015, (5): 128, 135.
- [52] 蒋彬, 陈晨, 孙慧, 等. 活性炭处理汽修喷漆废气工艺优化研究[J]. *环境工程*, 2017, **35**(6): 78-81.
- Jiang B, Chen C, Sun H, *et al.* Optimization study on activated carbon adsorption of painting waste gas in vehicle maintenance and repair industry [J]. *Environmental Engineering*, 2017, **35**(6): 78-81.
- [53] 薛行飞, 毛映丹. 简析喷漆有机废气治理措施及处理效果[J]. *能源研究与管理*, 2018, (2): 89-91.
- [54] 王彦丽. VOCs 有机废气处理技术的应用现状研究[J]. *黑龙江科学*, 2020, **11**(8): 154-155.
- Wang Y L. Progress about VOCs organic waste gas treatment technology [J]. *Heilongjiang Science*, 2020, **11**(8): 154-155.
- [55] 田洁, 刘宝友. VOCs 治理技术分析及其研究进展[J]. *现代化工*, 2020, **40**(4): 30-35.
- Tian J, Liu B Y. Analysis and advances on governance technologies for VOCs [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, **40**(4): 30-35.
- [56] 香港特别行政区环境保护署. 空气污染管制(挥发性有机化合物)规例[EB/OL]. http://www.epd.gov.hk/epd/sc_chi/environmentinhk/air/prob_solutions/voc_reg.html#point_3, 2018-01-01.
- [57] GB 24409-2009, 汽车涂料中有害物质限量[S].
- [58] HJ 2537-2014, 环境标志产品技术要求 水性涂料[S].
- [59] GB 24409-2020, 车辆涂料中有害物质限量[S].
- [60] DB 11/1228-2015, 汽车维修业大气污染物排放标准[S].
- [61] DB 50/661-2016, 汽车维修业大气污染物排放标准[S].
- [62] DB 32/3814-2020, 汽车维修行业大气污染物排放标准[S].
- [63] DB 31/1288-2021, 汽车维修行业大气污染物排放标准[S].
- [64] DB 13/2322-2016, 工业企业挥发性有机物排放控制标准[S].
- [65] DB 12/T 524-2020, 工业企业挥发性有机物排放控制标准[S].
- [66] DB 61/T 1061-2017, 挥发性有机物排放控制标准[S].
- [67] DB 33/2146-2018, 工业涂装工序大气污染物排放标准[S].
- [68] DB 51/2377-2017, 四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准[S].
- [69] DB 37/2801.5-2018, 挥发性有机物排放标准 第 5 部分: 表面涂装行业[S].
- [70] SZJG 50-2015, 汽车维修行业喷漆涂料及排放废气中挥发性有机化合物含量限值[S].

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)