

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收锕钍沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾炜铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征

莫梓伟^{1,2}, 牛贺^{1,2}, 陆思华^{1,2*}, 邵敏^{1,2}, 勾斌¹

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 2. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘要: 了解挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的溶剂源排放特征是制定长江三角洲地区 PM_{2.5} 和臭氧防控策略的关键. 本研究通过罐采样-GC-MS/FID 测定了长江三角洲地区重点喷涂行业(集装箱喷涂、造船喷涂、木器喷涂和汽车喷涂业)的 VOCs 排放特征. 结果表明, 长江三角洲地区喷涂行业排放的主要 VOCs 组分为甲苯、二甲苯、乙苯等芳香烃类物质, 三者之和占总 VOCs 的质量分数为 79%~99%. 生产工艺的不同对 VOCs 的排放组成影响并不大, 废气处理装置中活性炭吸附对 VOCs 的组成并无明显影响, 而催化燃烧的处理过程会使 VOCs 的排放组成产生显著变化, 乙烯排放明显增大, 同时也使得催化燃烧处理最大增量反应活性(maximum increment reactivity, MIR)值高于活性炭吸附处理后的 MIR 值, 说明不同的处理措施的使用将影响 VOCs 对臭氧的生成作用.

关键词: VOCs; 排放特征; 处理装置; 溶剂使用; 长江三角洲地区

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-1944-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.005

Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China

MO Zi-wei^{1,2}, NIU He^{1,2}, LU Si-hua^{1,2*}, SHAO Min^{1,2}, GOU Bin¹

(1. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing 100871, China)

Abstract: Understanding the volatile organic compounds (VOCs) emission characteristics from solvent usage industry is essential to reduce PM_{2.5} and O₃ in Yangtze River Delta region. In this work, VOCs source characteristics of ship container, shipbuilding, wood, and automobile painting industry were measured using canister-GC-MS/FID analysis system. The results showed that VOCs emitted from these industrial sectors were mainly aromatics, such as toluene, xylene, and ethylbenzene, accounting for 79%-99% of total VOCs. The VOCs treatment facilities of activated carbon adsorption had little impact on changing the composition patterns of VOCs, while catalytic combustion treatments produced more alkenes. The combustion treatment of VOCs changed the maximum increment reactivity (MIR) of the VOCs emissions, and was thus very likely to change the ozone formation potentials.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); emission characteristics; treatment facility; solvent usage; Yangtze River Delta region

长江三角洲(长三角)地区空气质量恶化严重, 区域性的雾霾天气和臭氧污染事件频繁发生. 特别是近年来, 监测显示长三角地区 PM_{2.5} 浓度较高, 2013 年 PM_{2.5} 年均质量浓度为 67 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与环境空气质量标准限定的 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 存在较大差距, 而且部分地区日均质量浓度值达 600 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上, 大大超过标准限值. 与此同时, 长三角地区夏季的光化学污染也尤为突出. 在 6~9 月, 臭氧成为首要的污染物, O₃ 日最大 8 h 平均值达到 187 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超标情况非常严重^[1].

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)作为臭氧和 PM_{2.5} 中二次气溶胶(SOA)的重要前体物, 了解其排放源特征对于减少臭氧和雾霾污染具有关键意义^[2~4]. 目前, 有关 VOCs 排放源特征的研究已成为国内外的研究热点. 特别是机动车的 VOCs 排放特征, 京津冀地区^[5~7]、珠江三角洲地

区^[8~10]、长江三角洲地区^[11~13]等均有大量的基础数据. 然而, 除了机动车以外, 作为长三角地区 VOCs 重要来源的溶剂使用行业^[14], 对其排放源特征的研究仍十分欠缺. Wang 等^[15]和乔月珍^[16]对上海市溶剂使用行业(家具喷涂、汽车喷涂和印刷业)开展了现场采样, 并识别了溶剂使用行业的特征 VOCs 组分. 这些研究虽然尝试建立溶剂使用行业的特征成分谱, 但并未考虑生产工艺和尾气处理装置对源谱特征的影响, 造成了这些源谱具有很大不确定性. 正是由于溶剂使用行业的生产工艺相当复杂, 不同行业之间、同一行业的不同生产过程之间, VOCs 的排放组成都可能存在不同. 溶剂的原辅材

收稿日期: 2014-11-24; 修订日期: 2015-01-08

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项

作者简介: 莫梓伟(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为挥发性有机物测量和排放特征, E-mail: ziwei.mo@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: lshua@pku.edu.cn

料和尾气处理装置也是影响 VOCs 排放组成的重要因素。鉴于此,在工业溶剂使用行业开展基于生产工艺的源成分谱采集与测试,识别影响源谱特征的关键因素,对于建立具有代表性的复杂工业源排放源成分谱并减少源谱的不确定性具有重要意义。

本研究选取了在长三角地区具有地方特色的典型溶剂使用行业,包括集装箱喷涂、造船喷涂、木器喷涂和汽车喷涂业,进行了基于喷涂工艺的源样品采集,在识别溶剂行业特征 VOCs 组分的基础上,比较了尾气处理装置对 VOCs 排放组成的影响,构建了各类行业的代表性源成分谱。

1 材料与方法

1.1 样品采集

长三角地区位于我国东部沿海,临海制造业非常发达,形成了以运输装备和工程装备产业等为特色的现代装备制造业群。因此,本研究选取了与长三角特色产业相关的典型溶剂喷涂行业开展源样品采集,包括集装箱喷涂、造船喷涂、木器喷涂、汽车喷涂。这些行业中喷涂工艺不尽相同,所采用的 VOCs 处理装置不一,所以本研究采集了不同位置的源样品以识别各工艺和处理装置对 VOCs 排放组成的影响。

表 1 给出了各类行业的喷涂工艺情况、尾气处理装置和样品采集的位置。在集装箱喷涂企业中,生产工艺分为外漆喷涂、中漆喷涂和底漆喷涂,3 个喷涂工艺都在密闭的车间中进行,每个车间都装有尾气收集系统并通过活性炭吸附装置去除 VOCs。

采样的位置分别在废气进入处理装置前的烟囱采样口和废气处理后的烟囱采样口。造船喷涂企业的生产工艺分为底漆喷涂和面漆喷涂,实际采样期间处理装置并没有运行,只有尾气收集功能。由于造船喷涂企业烟囱没有废气处理前的采样口,因此采样位置在车间内和尾气处理后的烟囱采样口。此外,现场采样中发现工人正在调漆,因此在调漆车间也采集了样品。木器喷涂企业的生产车间只有一个尾气收集系统,并使用活性炭吸附的废气处理设施,因此在废气处理的前后的烟囱口分别采集的样品。而由于同一车间内分别进行了底漆和面漆的喷涂过程,本研究也在靠近这两个工艺过程的位置采集了样品。汽车喷涂企业规模较大,在工厂的 3 个大型烟囱排放口采集了样品,3 个烟囱口分别对应面漆喷涂、电泳烘干和色漆烘干工艺,采用的废气处理设施分别是活性炭吸附和两个催化燃烧装置。

样品的采集使用不锈钢内表面硅烷化的 SUMMA 罐,体积为 3.2 L、最大承受压力约为 270 kPa(40 Psi)。样品均在生产设备和喷涂工艺正常运行状态下采集,车间样品在喷涂工艺生产线的旁边采集以反映源排放特征,而烟囱样品则通过特氟龙管一端外接 SUMMA 罐,另一端安装硅烷化处理的过滤头伸入烟囱进行采集,尾气收集系统正常运行,烟气排放稳定。样品采集均为瞬时采样。在每类行业中选取一个采样点进行重复采样,其他样品为单次采样。重复样品的 VOCs 各组分偏差均在 5% 以内,因此认为其他单次采样的样品能够代表该采样点的 VOCs 特征。

表 1 溶剂喷涂工艺过程、采样位置及尾气处理装置

Table 1 Solvent painting process, sampling site and exhaust treatment device				
样品编号	行业类别	生产工艺	处理装置	采样位置
1	集装箱喷涂	外漆喷涂	活性炭吸附	烟囱-处理前
2				烟囱-处理后
3		中漆喷涂	活性炭吸附	烟囱-处理前
4				烟囱-处理后
5		底漆喷涂	活性炭吸附	烟囱-处理前
6				烟囱-处理后
7	造船喷涂	底漆喷涂	未运行	车间
8			未运行	烟囱-直接排放
9		面漆喷涂	未运行	车间
10			未运行	烟囱-直接排放
11	木器喷涂	调漆	—	车间
12		底漆喷涂	—	车间
13		面漆喷涂	—	车间
14		整个车间(底漆+面漆喷涂)	活性炭吸附	烟囱-处理前
15				烟囱-处理后
16		面漆喷涂	活性炭吸附	烟囱-处理后
17	汽车喷涂	电泳烘干	催化燃烧	烟囱-处理后
18		色漆烘干	催化燃烧	烟囱-处理后

1.2 VOCs 分析方法

根据美国 EPA 推荐的 TO-14、TO-15 方法, VOCs 的定性和定量采用了三级冷阱预浓缩-二维 GC-MS/FID 系统进行分析. 气体样品首先通入自动预浓缩仪(Entech 7100)进行前处理. 一级冷阱为多孔玻璃微珠,能够去除水汽;二级冷阱装有 Tenax 吸附剂,能够去除 CO_2 ;三级冷阱(空管)冷冻聚焦,将 VOCs 组分富集. 经过去除水和 CO_2 后的 VOCs 被捕集在第三级冷阱,此时系统迅速升温使富集在冷阱的组分气化进入 GC-MS/FID 系统(GC, HP-7890A; MSD, HP-5975C)进行分离和定量. 分析过程利用了 Dean-Switch 装置,使 C4-C12 的 VOCs 组分通过 DB-624 色谱柱($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$, J&W Scientific)进行分离后进入 MSD 进行检测,另外的 C2-C4 组分通过 PLOT(Al/KCl)色谱柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 3.0\text{ }\mu\text{m}$, J&W Scientific)进行分离后进入 FID 进行定量分析. GC-MS/FID 系统的升温程序如下:GC 柱箱初始温度为 30°C ,保持 7min;然后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 120°C ,保持 5 min;再以 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 180°C 并保持 7 min,全程运行 47 min. 载气为高纯氮气(纯度 $>99.999\%$).

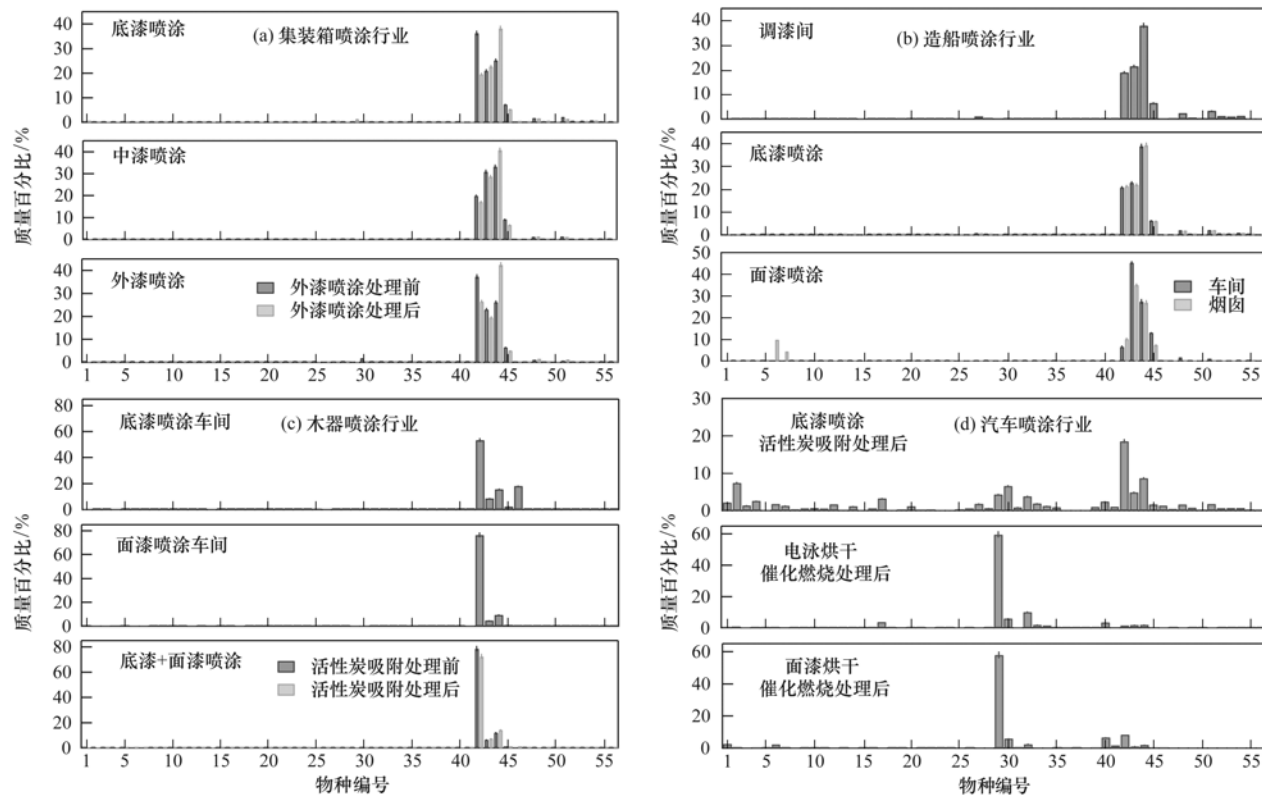
仪器的标定采用了美国 Scott Specialty Gases 公司的 56 种 PAMS 标准气体和含有 4 种化合物的内标气体(溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、1-溴-4-氟苯). FID 检测器的定量分析是采用外标法,用已知不同浓度的标样系列进样分析,然后做出响应信号与浓度之间的校准曲线. MS 定量分析采用内标法,在已知不同浓度的标样系列中加入已知含量的内标组分进样分析,然后做出相对响应信号与相对含量之间的校准曲线,内标化合物在校准标样和未知样品中均需加入. 校准标样选取 5 个浓度(0.5×10^{-9} 、 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 8×10^{-9})校准级别,同一浓度级别标样重复进样 3 次后取平均值,获得各目标化合物的定量工作曲线. 分析过程中每天进行系统空白测定和日校准,日校准计算浓度与理论浓度的比值在 0.8~1.2 的范围内,表明仪器的运行状态稳定.

2 结果与讨论

2.1 成分特征

2.1.1 不同行业的排放成分比较

图 1 给出了不同行业、不同工艺以及废气处理



物种编号所对应的 VOCs 见表 2

图 1 各喷涂行业的 VOCs 物种组成

Fig. 1 VOC species compositions in painting industries

装置前后 VOCs 排放的化学组成. 集装箱喷涂、造船喷涂、木器喷涂这 3 个行业中最主要 VOCs 组成均为芳香烃, 占 90% 以上; 烷烃和烯烃所占比例很少, 占 5% 以下. 集装箱喷涂行业中最主要的芳香烃组分为甲苯、乙苯、二甲苯 (TEX), 三者占总 VOCs 排放的 85.98% ~ 93.63%. 相似地, 造船和木器喷涂行业的芳香烃组分主要也是甲苯、二甲苯和乙苯, 三者占总 VOCs 的 79.83% ~ 92.57% 和 80.34% ~ 99.02%.

特别地, 汽车喷涂行业的 VOCs 与其他 3 个行业有明显的差异. 在底漆喷涂活性炭吸附处理后收集的样品中, 芳香烃所占比例为 43.87%, 其次是烷烃 (32.41%) 和烯烃 (23.73%). 这是由于汽车行业近年来底漆开始使用水性的涂料, 所以成分与油性的涂料有差异, 造成了苯系物的含量下降, 烷烃和烯烃的含量增大. 对于汽车喷涂行业经过催化燃烧处理装置的样品 (17 号和 18 号) 中, 最主要的 VOCs 成分为烯烃和炔烃, 占 75%, 其次是芳香烃和烷烃, 分别占总 VOCs 排放的 7.3% ~ 15.5%.

2.1.2 不同生产工艺的排放成分比较

集装箱喷涂行业中底漆喷涂、中漆喷涂、外漆喷涂工艺过程中, 最主要的 VOCs 组成均为甲苯、乙苯、二甲苯, 总体上差异不大. 相似地, 在造船行业中, 调漆车间、底漆喷涂、面漆喷涂的工艺过程中, 最主要的 VOCs 组成也均是乙苯、二甲苯及甲苯. 木器喷涂行业也呈现同样的特点, 生产工艺的不同对 VOCs 的排放组成影响并不大.

2.1.3 处理措施对排放成分的影响

不同处理装置对喷涂行业 VOCs 成分的影响有明显差别. 集装箱和木器喷涂过程中, 活性炭吸附处理前后排放的 VOCs 主要为乙苯、甲苯、二甲苯, 可见处理前后组分并无明显变化. 而在汽车喷涂行业

中, 使用了催化燃烧的 VOCs 处理装置, 导致其 VOCs 排放组成有明显的差异, 主要排放组分为乙烯, 而活性炭吸附处理后的 VOCs 仍然以甲苯等芳香烃为主. 由以上可见, 活性炭吸附处理对 VOCs 的物种组成并无明显影响, 而催化燃烧的处理过程会使 VOCs 排放的物种组成产生显著变化, 这是由于 VOCs 在燃烧过程中可能生成了乙烯等短链的不饱和烃.

2.1.4 与其他研究的比较

目前对于喷涂行业的成分特征已有广泛的研究, 已有研究对北京^[17]、上海^[15]、珠三角地区^[18]的汽车和木器喷涂行业 VOCs 排放成分进行测量. 其中, 北京、上海等地区的测量均以 56 种 PAMS (photochemical assessment monitoring station) VOCs 作为统一的组分, 因此与本研究具有可比性, 而珠三角地区测量的多种成分中选取了 56 种 PAMS VOCs 进行归一化后进行比较. 图 2 比较了国内不同地区汽车喷涂行业和木器喷涂行业的 VOCs 排放成分中的芳香烃类组分的比例. 如图 2(a) 所示, 在汽车喷涂行业中, 甲苯、乙苯、二甲苯是北京、上海、珠三角地区和本研究活性炭吸附排放中最主要的 VOCs 组分, 三者总和占总 VOCs 的 78.83%、74.21%、51.65% 和 33.91%. 较早前所测量的北京地区和上海市的溶剂企业均使用了油性涂料, 因此芳香烃含量很高. 而珠三角地区的汽车排放成分组成也说明水性涂料的使用导致芳香烃的含量降低, 与本研究测量的活性炭吸附后的 VOCs 排放成分所表现的特征符合. 然而, 本研究还测量了经过催化燃烧处理的汽车喷涂 VOCs 成分, 芳香烃的比例大大降低. 因此, 在识别不同地区排放成分特征的差异, 需要对各地区尾气处理装置的使用情况进行考虑. 如图 2(b) 所示, 木器喷涂行业中, 北京市、上海市和本研究中最重要芳香烃组分还是甲苯、二甲苯和乙苯, 而珠三角地区的

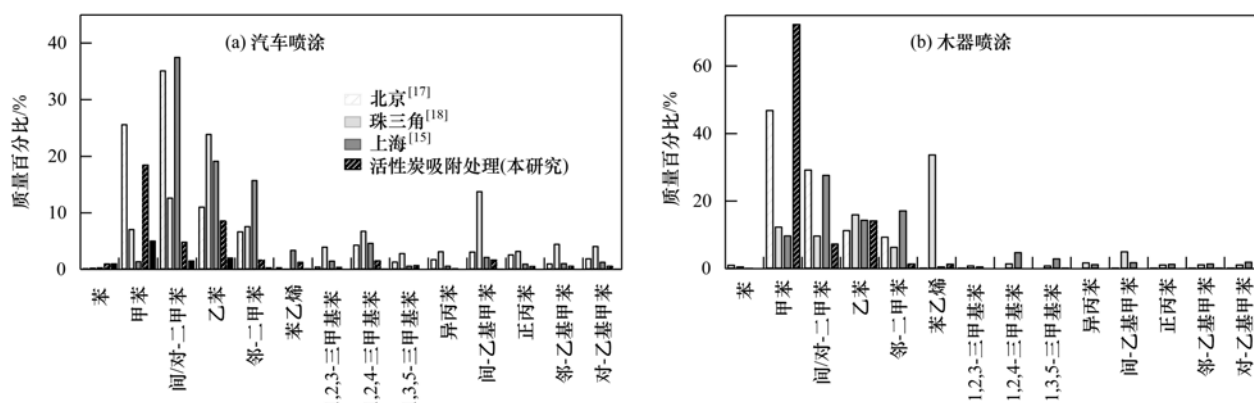


图 2 不同地区汽车和木器喷涂行业源成分谱中芳香烃类组分比例比较

Fig. 2 Comparisons of aromatic component levels in different source profiles of auto-painting industry and wood painting industry

排放的 VOCs 中则含有很高比例的苯乙烯,可见不同地区的差异可能由于在生产过程中不同的溶剂配方导致了个别组分排放有所差异。

2.2 源成分谱

为了定量表征 VOCs 的排放源特征,构建具有代表性的排放源成分谱是一项基础性工作。源成分谱是构建基于 VOCs 组分的排放清单基本信息^[19,20],也是运行化学质量平衡(chemical mass balance, CMB)模型输入数据^[21,22]。以往研究测量的源成分谱含有的 VOCs 组分从 20 余种到 100 余种不等^[17,18,23],给不同研究所建立的源谱进行比较带来困难。考虑到 56 种 PAMS VOCs 是环境空气 VOCs 的优势组分(占环境空气 VOCs 的 60% ~ 80%^[24]),也是光化学反应活性较强的物种,因此国际国内有研究推荐使用 56 种 PAMS VOCs 作为源成分谱统一的组分,便于不同源谱的比较和进行环境空气 VOCs 的溯源研究^[17,25]。

本研究测量了长三角地区基于生产工艺及其处理装置的 VOCs 源成分谱,旨在为源解析工作提供基础数据。将相同工艺的源排放样品取平均值,获得了各喷涂行业基于 56 种 VOCs 的源成分谱,如表 2 所示。其中,集装箱喷涂由于底漆、中漆和外漆喷涂特征相似,给出了经过活性炭吸附处理后的 VOCs 排放成分谱。造船喷涂由于并没有运行活性炭吸附处理装置,源谱表征了造船喷涂底漆和面漆喷涂直

接排放的平均特征。汽车喷涂行业则给出了烘干工艺经过活性炭吸附处理和催化燃烧装置处理的 VOCs 排放源成分谱。

2.3 活性评估

VOCs 是大气光化学反应的重要前体物,可以生成 O₃ 等强氧化性产物^[26,27]。不同活性的 VOCs 物种具有不同的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)^[28]。VOCs 对臭氧生成的贡献(OFP)由浓度水平及其反应活性共同决定。VOCs 对臭氧生成的反应活性可用最大反应增量(MIR)来表征^[29]。OFP 的计算公式如下:

$$\text{OFP} = \sum_{i=0}^n c_i \times \text{MIR}_i \quad (1)$$

式中, OFP 表示总 VOCs 的臭氧生成潜势; c_i 表示的 VOC 组分 i 的浓度; MIR_i 表示某 VOCs 组分 i 的最大反应增量。

而由于 VOCs 排放强度或排放浓度的变化很大,源谱的 MIR 值则能表征某排放源在不考虑 VOCs 排放强度的情况下,生成臭氧的能力,计算公式如下:

$$\text{MIR} = \sum_{i=0}^n \text{MIR}_i \times x_i \quad (2)$$

式中, MIR 表示某源谱的最大反应增量, MIR_i 表示 VOCs 组分 i 的最大反应增量, x_i 表示源谱中组分 i 的质量分数。

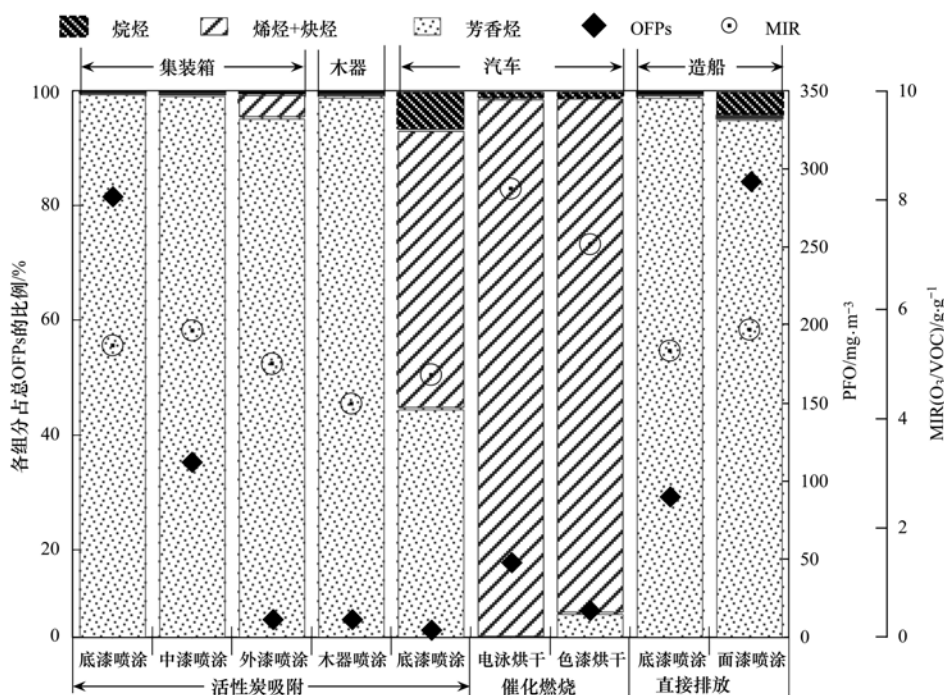


图3 各行业排放 VOCs 的最大反应增量(MIR)、臭氧生成潜势(OFPs)及不同组分对 OFPs 的贡献

Fig. 3 Contribution of MIR, OFPs and different components of VOCs emitted from different industries to OFPs

表 2 与行业生产工艺、尾气处理设施相适应的排放源成分谱/%

Table 2 Process-based VOC profiles of container, shipbuilding, wood, and automobile painting industries/%

编号	VOCs 组分	集装箱喷涂	造船喷涂	木器喷涂	汽车喷涂	
		活性炭吸附 ¹⁾	直接排放	活性炭吸附	活性炭吸附	催化燃烧
1	乙烷	0.01(0.01)	0.20	0.29	2.19	1.86
2	丙烷	0.09(0.15)	0.15	0.11	7.46	0.92
3	异丁烷	0.00(0.00)	0.36	0.03	1.44	0.15
4	正丁烷	0.00(0.00)	0.28	0.09	2.65	0.57
5	环戊烷	0.00(0.01)	0.01	0.00	0.09	0.01
6	异戊烷	0.00(0.00)	5.18	0.04	1.80	1.67
7	正戊烷	0.00(0.00)	2.36	0.02	1.33	0.56
8	甲基环戊烷	0.00(0.00)	0.01	0.02	0.45	0.04
9	环己烷	0.00(0.00)	0.01	0.00	0.61	0.02
10	2,2-二甲基丁烷	0.01(0.01)	0.01	0.01	0.70	0.01
11	2,3-二甲基丁烷	0.00(0.00)	0.01	0.03	0.57	0.02
12	2-甲基戊烷	0.00(0.00)	0.05	0.04	1.74	0.05
13	3-甲基戊烷	0.00(0.00)	0.02	0.02	0.14	0.02
14	正己烷	0.00(0.00)	0.14	0.20	1.20	0.13
15	甲基环己烷	0.21(0.25)	0.07	0.00	0.09	0.02
16	2,3-二甲基戊烷	0.00(0.00)	0.01	0.01	0.61	0.02
17	2,4-二甲基戊烷	0.01(0.01)	0.02	0.00	3.30	2.04
18	2-甲基己烷	0.00(0.00)	0.01	0.00	0.10	0.02
19	3-甲基己烷	0.00(0.00)	0.01	0.00	0.34	0.17
20	正庚烷	0.01(0.01)	0.01	0.00	1.22	0.04
21	2,2,4-三甲基戊烷	0.00(0.00)	0.00	0.01	0.24	0.00
22	2,3,4-三甲基戊烷	0.00(0.00)	0.00	0.00	0.40	0.07
23	2-甲基庚烷	0.01(0.02)	0.02	0.00	0.05	0.01
24	3-甲基庚烷	0.01(0.00)	0.01	0.01	0.11	0.01
25	正辛烷	0.28(0.34)	0.16	0.63	0.42	0.08
26	正壬烷	0.19(0.14)	0.15	0.03	0.60	0.03
27	正癸烷	0.50(0.21)	0.48	0.04	1.87	0.12
28	正十一烷	0.00(0.00)	0.01	0.05	0.66	0.10
29	乙烯	0.04(0.01)	0.25	0.10	4.35	58.81
30	丙烯	0.61(1.00)	0.06	0.05	6.62	6.18
31	1,3-丁二烯	0.00(0.00)	0.00	0.01	0.93	0.51
32	1-丁烯	0.01(0.01)	0.03	0.05	3.89	6.43
33	顺-2-丁烯	0.00(0.00)	0.00	0.00	1.96	1.13
34	反-2-丁烯	0.00(0.00)	0.01	0.00	1.31	0.95
35	异戊二烯	0.00(0.00)	0.02	0.03	0.97	0.04
36	1-戊烯	0.00(0.00)	0.00	0.00	0.04	0.24
37	顺-2-戊烯	0.00(0.00)	0.00	0.00	0.05	0.02
38	反-2-戊烯	0.00(0.00)	0.01	0.00	0.05	0.04
39	1-己烯	0.00(0.00)	0.00	0.01	1.04	0.20
40	乙炔	0.00(0.00)	0.05	0.11	2.51	5.30
41	苯	0.03(0.03)	0.05	0.04	1.11	1.14
42	甲苯	31.22(9.75)	15.83	72.56	18.58	5.16
43	间/对-二甲苯	24.99(5.26)	28.58	7.49	4.94	1.63
44	乙苯	28.25(4.35)	33.22	14.35	8.70	2.15
45	邻-二甲苯	7.71(1.38)	6.83	1.59	1.69	0.38
46	苯乙烯	0.29(0.05)	0.44	1.55	1.40	0.22
47	1,2,3-三甲基苯	0.24(0.07)	0.19	0.03	0.48	0.06
48	1,2,4-三甲基苯	1.45(0.39)	1.24	0.07	1.67	0.16
49	1,3,5-三甲基苯	0.44(0.16)	0.36	0.02	0.82	0.06
50	异丙苯	0.21(0.11)	0.20	0.03	0.26	0.05
51	间-乙基甲苯	1.49(0.76)	1.36	0.06	1.81	0.12
52	正丙苯	0.46(0.26)	0.44	0.04	0.67	0.06
53	邻-乙基甲苯	0.50(0.27)	0.44	0.02	0.71	0.06
54	对-乙基甲苯	0.63(0.28)	0.56	0.03	0.70	0.08
55	间-二乙基苯	0.01(0.00)	0.02	0.00	0.02	0.04
56	对-二乙基苯	0.03(0.00)	0.06	0.04	0.31	0.06

1) 括号内为标准偏差

图3给出了不同行业、不同工艺、不同处理措施对应的源谱最大反应增量、臭氧生成潜势及不同组分对 OFPs 的贡献比例。其中,各行业源谱的最大反应增量差异并不明显,但经催化燃烧处理的源谱 MIR 值高于活性炭吸附处理后的 MIR 值,主要是由于催化燃烧处理后生成了大量 MIR 值较高的烯烃物种。尽管如此,不同行业环节 VOCs 排放对臭氧生成的贡献却不尽相同,集装箱喷涂底漆喷涂活性炭处理后和造船面漆直接排放样品的 OFP 最大,而汽车底漆喷涂活性炭吸附、木器喷涂活性炭吸附和造船外漆喷涂活性炭吸附处理后排放样品的 OFP 最小。此外,同一行业不同环节的臭氧生成潜势也存在明显差异,如集装箱喷涂中,底漆喷涂 > 中漆喷涂 > 外漆喷涂,这主要是由于不同环节处理后的 VOCs 排放浓度差异大所造成的;而对于汽车喷涂行业,虽然催化燃烧处理后的 MIR 明显高于其他行业环节,但是得出的臭氧生成潜势却普遍低于其他环节,这主要是由于催化燃烧处理后的 VOCs 组分浓度水平并不高所导致的。

对比不同行业对于臭氧生成潜势贡献最大的组分,可以看出,集装箱喷涂、造船喷涂、木器喷涂行业中芳香烃类化合物是贡献最大的物种,各环节中芳香烃的贡献均可达到95%以上;而对于汽车喷涂行业,烯烃及炔烃是对臭氧生成潜势贡献最大的物种,其贡献可达77.5%;而其经催化燃烧处理的环节中,烯烃及炔烃的贡献可以高达90%以上,可见不同的处理措施对控制 VOCs 对臭氧生成的贡献有着重要的作用。

3 结论

长江三角洲地区集装箱喷涂、造船喷涂、木器喷涂这3个行业中最主要 VOCs 组成均为甲苯、二甲苯和乙苯等芳香烃,三者之和占总 VOCs 的质量分数为79%~99%。汽车喷涂行业的 VOCs 与其他3个行业有明显的差异,最主要的 VOCs 成分为烯烃和炔烃。这是由于汽车喷涂行业使用了催化燃烧处理装置而改变了 VOCs 排放组成。生产工艺的不同对 VOCs 的排放组成影响并不大;活性炭吸附处理装置对 VOCs 的物种组成并无明显影响,而催化燃烧的处理过程会使 VOCs 排放的物种组成产生显著变化。由于不同行业、不同工艺 VOCs 排放浓度水平差异大,臭氧生成潜势的大小主要受 VOCs 排放浓度影响。但值得注意的是,经催化燃烧处理的源谱 MIR 值高于活性炭吸附处理后的 MIR 值,不同的

处理措施对控制 VOCs 对臭氧生成的贡献有着重要作用。

参考文献:

- [1] 环境保护部. 环境保护部发布2013年重点区域和74个城市空气质量状况[EB/OL]. 北京: 环境保护部, http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201403/t20140325_269648.htm, 2004.
- [2] Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, *et al.* Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(1): 512-518.
- [3] Zhang Y H, Su H, Zhong L J, *et al.* Regional ozone pollution and observation-based approach for analyzing ozone-precursor relationship during the PRIDE-PRD2004 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6203-6218.
- [4] Yuan B, Hu W W, Shao M, *et al.* VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in Eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2013, **13**(17): 8815-8832.
- [5] 陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2003, **39**(4): 507-511.
- [6] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(2): 127-130.
- [7] 高爽, 金亮茂, 史建武, 等. 轻型汽油车 VOCs 排放特征和排放因子台架测试研究 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(3): 397-405.
- [8] 付琳琳, 邵敏, 刘源, 等. 机动车 VOCs 排放特征和排放因子的隧道测试研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(7): 879-885.
- [9] 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 机动车排放中挥发性有机污染物的组成及其特征研究 [J]. *环境科学研究*, 2006, **19**(6): 75-80.
- [10] 区家敏, 冯小琼, 刘郁葱, 等. 珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(4): 826-834.
- [11] 傅晓钦, 翁燕波, 钱飞中, 等. 行驶机动车尾气排放 VOCs 成分谱及苯系物排放特征 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(6): 1056-1062.
- [12] 鲁君, 王红丽, 陈长虹, 等. 上海市机动车尾气 VOCs 组成及其化学反应活性 [J]. *环境污染与防治*, 2010, **32**(6): 19-26.
- [13] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [14] 黄成, 陈长虹, 李莉, 等. 长江三角洲地区人为源大气污染物排放特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(9): 1858-1871.
- [15] Wang H, Qiao Y, Chen C, *et al.* Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from solvent use in Shanghai, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014,

- 14: 301-310.
- [16] 乔月珍. 上海市机动车和涂料 VOCs 源成分谱及其大气反应活性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012. 28-35.
- [17] Yuan B, Shao M, Lu S, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [18] 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.
- [19] Zheng J Y, Shao M, Che W W, *et al.* Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(22): 8580-8586.
- [20] Huang C, Chen C H, Li L, *et al.* Emission inventory of anthropogenic air pollutants and VOC species in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**: 4105-4120.
- [21] Liu Y, Shao M, Lu S H, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: Part II [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6261-6274.
- [22] Song Y, Dai W, Shao M, *et al.* Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(1): 174-183.
- [23] Scheff P A, Wadden R A. Receptor modeling of volatile organic-compounds. 1. Emission inventory and validation [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(4): 617-625.
- [24] Fujita E M. Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, **276**(1-3): 171-184.
- [25] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [26] 唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 70-78.
- [27] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [28] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [29] Carter W P L. Summary of status of VOC reactivity estimates [EB/OL]. <http://www.cert.ucr.edu/~carter/reftab.html>, 1997.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行