

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌 (5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红 (5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉 (5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧 (5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东 (5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明 (5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲 (5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊 (5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波 (5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志 (5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平 (5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波 (5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标 (5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁 (5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄 (5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭 (5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天 (5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓 (5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博 (5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明 (5473)
大兴安岭南麓湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心功, 刘玉荣, 李晶, 周志峰 (5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (5487)
典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏 (5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊 (5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐 (5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因子分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅 (5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫 (5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军 (5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学 (5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博 (5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清 (5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐 (5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军 (5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹 (5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润 (5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发 (5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源 (5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝 (5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强 (5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正 (5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水 (5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠 (5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲 (5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠 (5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田 (5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年) 总目录	(5740)
《环境科学》征订启事 (5343) 《环境科学》征稿简则 (5439) 信息 (5595, 5619, 5638)	

佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成

李霞¹, 苏伟健^{1*}, 黎碧霞¹, 龙森¹, 黎丽莉², 张洲^{3*}, 于跃刚⁴, 王云鹏², 王新明²

(1. 佛山市南海区环境技术中心, 佛山 528200; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 3. 中国科学院广州地球化学研究所长沙矿产资源勘查中心, 长沙 410013; 4. 湖南澄源检测有限公司, 长沙 410013)

摘要: 选取佛山市典型铝型材行业不同表面涂装工艺 (溶剂型涂料涂装、水性涂料涂装、电泳涂装、粉末喷涂) 有组织废气 VOCs 进行了采样分析. 结果表明, 溶剂型涂料涂装废气 VOCs 浓度 ($63.90 \sim 149.67 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 要远大于其他 3 种涂装工艺 ($2.99 \sim 21.93 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$). VOCs 组成来看, 溶剂型涂料涂装废气 VOCs 以芳香烃为主, 比例在 52.32% ~ 71.55% 之间, 主要污染物包括甲苯、乙苯、二甲苯等苯系物和乙酸乙酯等含氧挥发性有机物 (OVOCs). 水性涂料涂装废气以 OVOCs 为主, 如乙酸乙酯 (48.59%)、四氢呋喃 (8.43%), 芳香烃比例 (11.32%) 远低于溶剂型涂料涂装废气. 异丙醇是电泳涂装废气中最主要的 VOCs 化合物, 贡献比例高达 81.19%. 而粉末涂料涂装废气 VOCs 污染物主要是丙酮 (30.25%), 以及丙烷 (15.48%)、乙烯 (12.15%)、乙烷 (9.35%)、正丁烷 (5.16%) 等 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的烷烃和烯烃. 臭氧生成潜势 (OFP) 计算结果表明, 溶剂型涂料涂装废气排放单位质量 VOCs 的臭氧生成潜势 (OFP, 以 O_3/VOCs 计, 下同) 最高 ($3.89 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), 其次是粉末喷涂 ($2.53 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), 而水性涂料涂装和电泳涂装则较低 ($1.31 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.85 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$). 溶剂型涂料涂装废气中芳香烃对 OFP 贡献比例高达 93.28%, 有 9 种 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 芳香烃位列 OFP 排名前 10 化合物; 水性涂料涂装废气中乙酸乙酯、间/对-二甲苯和甲苯的臭氧生成潜势占比最高, 分别为 23.24%、21.76% 和 17.07%; 粉末涂料涂装废气中的关键活性组分则为乙烯、丙烯和 1-丁烯等低碳烯烃, 烯烃对其 OFP 贡献为 71.11%; 电泳涂料涂装废气中异丙醇的 OFP 贡献 (65.08%) 明显高于其他组分 (<6%).

关键词: 铝型材行业; 表面涂装; 挥发性有机物 (VOCs); 源成分谱; 臭氧生成潜势 (OFP)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5334-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201803224

Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China

LI Xia¹, SU Wei-jian^{1*}, LI Bi-xia¹, LONG Miao¹, LI Li-li², ZHANG Zhou^{3*}, YU Yue-gang⁴, WANG Yun-peng², WANG Xin-ming²

(1. Environmental Technological Center of Nanhai District in Foshan City, Foshan 528200, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Changsha Center for Mineral Resources Exploration, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410013, China; 4. Hunan Chengyuan Testing Co., Ltd., Changsha 410013, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) samples were collected and analyzed for the surface coating processes of aluminum products in Foshan. The concentration levels of VOCs from solvent-based coating ($63.90 \sim 149.67 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) are much higher than that from water-based, electrophoretic, and powder coating ($2.99 \sim 21.93 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$). With respect to the VOC composition, aromatics are the main VOC group of solvent-based coating emission, ranging from 52.32% - 71.55%. Typical species include toluene, ethylbenzene, xylene, and ethyl acetate. The VOCs emitted from water-based coating are mainly oxygenated VOCs, such as ethyl acetate (48.59%) and tetrahydrofuran (8.43%), while the percentage of aromatics (11.32%) is lower than that of solvent-based coating. Isopropanol is the most abundant species of electrophoretic coating emissions, accounting for up to 81.19% of the VOCs. The major VOC compounds of powder coating processes are acetone (30.25%), propane (15.48%), ethylene (12.15%), ethane (9.35%), and *n*-butane (5.16%). The calculation of the ozone formation potential (OFP) shows that the solvent-based coating has the highest OFP ($3.89 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), followed by powder coating ($2.53 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$), while water-based and electrophoretic coating have lower OFPs (1.31 and $0.85 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively). The most important contributor to OFP of solvent-based coating are aromatics, especially $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ aromatics. The major contributors of water-based coating are ethyl acetate, *m/p*-xylenes, and toluene, with contributions of 23.24%, 21.76%, and 17.07%, respectively. The key reactive components of powder coating are ethylene, propene, and 1-butene; the sum of alkenes accounts for 71.11% of the OFP. With respect to the contribution of VOCs emitted from electrophoretic coating to

收稿日期: 2018-03-31; 修订日期: 2018-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41571130031, 41703112); 有机地球化学国家重点实验室自主课题项目 (SKLOGA201603A); 佛山市南海区环境技术中心自主课题项目 (NHHBJSZX-2017-04)

作者简介: 李霞 (1978 ~), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为环境管理、环境技术评估, E-mail: 58692350@qq.com

* 通信作者, E-mail: 93883018@qq.com; zhoushang@gig.ac.cn

the OFP, the percentage of isopropanol (65.08%) is significantly larger than that of other species (<6%).

Key words: aluminum products; surface coating; volatile organic compounds (VOCs); source profile; ozone formation potential (OFP)

近年来,我国以细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和臭氧(O_3)为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出^[1-3]. 2016 年,全国 338 个地级以上城市中环境空气质量超标比例达 75.1%, 71.9% 城市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度超标, 17.5% 城市 O_3 浓度超标^[4]. 挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)作为形成 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要前驱物^[5,6], 控制 VOCs 排放对改善空气质量^[7,8], 保护人民健康^[9,10] 至关重要.

VOCs 来源广泛, 其中工业是其最主要的人为排放之一. Wei 等^[11] 估算中国人为源 VOCs 排放量将从 2005 年的 19.4 Tg 持续增长到 2020 年的 25.9 Tg, 且其中工业相关排放的贡献从 39% 增长到 61%, 进而造成臭氧生成潜势增加 14%. 然而也有研究指出我国 VOCs 排放量还存在较大的不确定度^[12-14], 其中重要原因之一是工业过程 VOCs 源谱存在较大不确定性^[15,16]. 此外, 构建 VOC 源成分谱对于了解大气 VOCs 来源和评估其对 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 生成贡献也有非常重要的作用^[17].

国外对工业源 VOCs 源谱进行了较为系统地研究, 如美国^[18-20]、欧洲^[21]、韩国首尔^[22]. 特别地, 美国环保署 (USEPA) 总结建立了目前排放源类别和 VOCs 组分最全面的成分谱数据库——SPECIATE 数据库^[23]. 我国对工业涂装过程 VOCs 排放特征研究已取得一定进展. Yuan 等^[24] 和田亮等^[25] 分别对北京和唐山家具喷涂、汽车喷涂和印刷打印等典型溶剂使用行业 VOCs 排放特征进行了研究; Wang 等^[26] 和莫梓伟等^[27] 报道了上海市集装箱喷涂、造船喷涂、家具喷涂和汽车喷涂等 VOCs 排放特征; Zheng 等^[28] 和 Zhong 等^[29] 分析了珠三角地区印刷、制鞋、家具喷涂、金属表面处理等工业源 VOCs 成分谱. 然而目前工业源 VOCs 源谱研究也存在一些局限, 如 VOCs 组分不一致, 源谱结果

差异大等^[17]; 且针对金属表面处理 (如铝型材表面涂装) 的 VOCs 成分谱研究还比较缺乏. 此外, 近年我国加强了对溶剂行业 VOCs 的管理, 在“油改水”和“油改粉”发展趋势下, 表面涂装行业 VOCs 排放特征也在发生显著变化^[17]. 因此, 建立不同类型涂料涂装废气 VOCs 成分谱十分必要.

本研究选取佛山市南海区铝型材行业金属表面涂装过程, 针对溶剂型、水性、电泳和粉末等不同涂料涂装工艺开展 VOCs 排放特征分析, 通过建立铝型材行业不同涂装工艺 VOCs 源成分谱, 识别其组分差异及关键 VOCs 组分, 旨在为该行业 VOCs 防治与管理提供科技支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

佛山市南海区位于广东省中部, 珠江三角洲腹地, 是珠三角地区重要的经济产业基地. 2013 年南海区筹建的“全国铝合金建筑型材知名品牌创建示范区”是全国铝型材行业唯一获批筹建的示范区, 现有上规模的铝型材企业 140 多家, 2016 年年挤压能力在 350 万 t 左右, 占全国产量的 30%, 是国内铝型材行业最为集中的区域之一. 涂装工序是铝型材行业 VOCs 排放的主要来源. 对南海区 25 家铝型材企业现场调研结果显示, 涂装工艺主要是喷粉 (49.0%)、电泳 (32.6%) 和喷漆 (18.4%); 主要有机原辅材料有氟碳漆 (底漆、色漆、清漆)、稀释剂、粉末涂料、电泳漆、水性涂料. 调研企业中有 22 家企业安装了 VOCs 末端治理设施, 使用的处理工艺涉及生物处理、等离子体净化、UV 光解、活性炭吸附、喷淋吸收等单个工艺或多种组合工艺. 根据调研结果, 筛选出 8 家代表性企业 (表 1) 进行 VOCs 采样分析.

表 1 采样企业、涂装工艺、涂料类型以及废气处理工艺

Table 1 Information about the sampling factories, coatings, and treatment processes

企业编号	涂装工艺	涂料类型	废气处理工艺	样品数量
1	喷漆	溶剂型涂料	生物处理法	4
2	喷漆	溶剂型涂料	水帘机	4
3	喷漆	溶剂型涂料	喷淋 + 等离子体净化 + 活性炭吸附	4
4	喷漆	水性涂料	等离子体净化	4
5	电泳	电泳涂料	喷淋 + 等离子体净化	4
6	电泳	电泳涂料	喷淋 + 等离子体净化 + UV 光解	4
7	粉末	粉末涂料	喷淋 + 光催化	4
8	粉末	粉末涂料	等离子体净化	4

有组织废气 VOCs 采样参考国家标准^[30]和美国环保署标准^[31], 废气经玻璃棉过滤后经内表面钝化不锈钢管线进入特氟龙气袋. 通过废气采样仪控制采样流量, 连续采集 30 min. 然后将样品转移到已清洗并抽真空的钝化 SUMMA 罐 (3.2 L, Entech Instruments Inc., USA) 进行保存和运输. 所有样品均在企业正常生产、废气处理设备正常运行状况下采集.

1.2 VOCs 分析

利用预浓缩 (Entech 7200, Entech Instruments Inc., USA)-气相色谱/质谱 (7890 GC-FID/5977 MSD, Agilent Technologies, USA) 联用系统分析废气样品中的 VOCs 组分. 具体分析步骤和条件可参见 Zhang 等^[16]的研究. 简而言之, 样品首先进入已被液氮冷却至 -160℃ 的一级冷阱, 目标化合物在此富集; 然后, 载气 (氮气, 99.999%) 将 VOCs 转移到含有 Tenax-TA 吸附剂的二级冷阱, 经过前两级冷阱去除样品中的大部分二氧化碳和水; 最后, VOCs 被转移到 -170℃ 的三级冷阱, 随后 VOCs 被迅速加热解析进入 GC-FID/MSD 系统.

目标化合物首先进入 DB-1 毛细管柱 (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm, Agilent Technologies, USA), 然后分两路, 一路经过 PLOT-Q 柱 (30 m × 0.32 mm ×

20.0 μm, Agilent Technologies, USA) 进入 FID 检测器, 另一路经过不锈钢预柱 (65 cm × 0.10 mm I. D.) 进入 MSD 检测器. 色谱柱温箱起始温度为 10℃, 保留 3 min, 然后以 5℃·min⁻¹ 的速率升温至 120℃, 最后再以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 250℃, 保持 7 min. 质谱为单扫模式, 电子轰击源, 电离能为 70 eV.

1.3 质量保证和质量控制

用于采集 VOCs 样品的特氟龙气袋和 SUMMA 罐均使用高纯氮气反复清洗 5 遍以上, 并按 20% 的比例进行空白检测, 确保目标化合物未检出. 利用高精度稀释仪 (Entech 4700, Entech Instruments Inc., USA) 分别将质量分数为 100 × 10⁻⁹ 的 PAMS 标气 (57 种非甲烷碳氢) 和 TO-15 标气 (65 种 VOCs) 配制成 0.5 × 10⁻⁹、1 × 10⁻⁹、5 × 10⁻⁹、15 × 10⁻⁹ 和 30 × 10⁻⁹ 的二级标样. 使用与样品同样的分析方法对 5 个标样和一个零级空气进行分析, 建立工作曲线, 目标化合物相关系数均在 0.995 以上. 在分析样品之前, 先进行空白分析, 确保分析系统无污染; 分析高浓度样品之后, 需要进行空白分析, 确保系统无残留. 每天用 1 × 10⁻⁹ 标样进行单点校准, 如果超过工作曲线 ±10%, 则需重新建立标准曲线. 利用保留时间和特征离子对 VOCs 组分定性, 外标法定量. 目标 VOCs 组分清单见表 2.

表 2 目标 VOCs 化合物列表
Table 2 Individual VOCs species considered in the source profiles

编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物	编号	化合物
	烷烃 (29 种)	23	2-甲基庚烷	43	甲苯	65	氟利昂-11	88	1,1,2,2-四氯乙烷
1	乙烷	24	3-甲基庚烷	44	乙苯	66	1,1-二氯乙烯	89	1,3-二氯苯
2	丙烷	25	正辛烷	45	间/对-二甲苯	67	二氯甲烷	90	苄基氯
3	异丁烷	26	正壬烷	46	苯乙烯	68	氯丙烯	91	1,4-二氯苯
4	正丁烷	27	正癸烷	47	邻-二甲苯	69	氟利昂-113	92	1,2-二氯苯
5	异戊烷	28	正十一烷	48	异丙基苯	70	反式-1,2-二氯乙烯	93	1,2,4-三氯苯
6	正戊烷	29	正十二烷	49	正丙基苯	71	1,1-二氯乙烷	94	六氯-1,3-丁二烯
7	2,2-二甲基丁烷		烯烃 (11 种)	50	间-乙基甲苯	72	顺式-1,2-二氯乙烯		OVOCs (10 种)
8	环戊烷	30	乙烯	51	对-乙基甲苯	73	三氯甲烷	95	丙酮
9	2,3-二甲基丁烷	31	丙烯	52	1,3,5-三甲基苯	74	1,2-二氯乙烷	96	异丙醇
10	2-甲基戊烷	32	1-丁烯	53	邻-乙基甲苯	75	1,1,1-三氯乙烷	97	甲基叔丁基醚
11	3-甲基戊烷	33	1,3-丁二烯	54	1,2,4-三甲基苯	76	四氯化碳	98	乙酸乙烯酯
12	正己烷	34	反式-2-丁烯	55	1,2,3-三甲基苯	77	1,2-二氯丙烷	99	甲基乙基酮
13	甲基环戊烷	35	顺式-2-丁烯	56	间-二乙基苯	78	一溴二氯甲烷	100	乙酸乙酯
14	2,4-二甲基戊烷	36	1-戊烯	57	对-二乙基苯	79	三氯乙烯	101	四氢呋喃
15	环己烷	37	异戊二烯		卤代烃 (37 种)	80	顺式-1,3-二氯丙烯	102	1,4-二氧六环
16	2-甲基己烷	38	反式-2-戊烯	58	氟利昂-12	81	反式-1,3-二氯丙烯	103	甲基异丁基酮
17	2,3-二甲基戊烷	39	顺式-2-戊烯	59	氯甲烷	82	1,1,2-三氯乙烷	104	甲基丁基酮
18	3-甲基己烷	40	1-己烯	60	氟利昂-114	83	二溴一氯甲烷		其他 (1 种)
19	2,2,4-三甲基戊烷		炔烃 (1 种)	61	氯乙烯	84	1,2-二溴乙烷	105	二硫化碳
20	正庚烷	41	乙炔	62	溴甲烷	85	四氯乙烯		
21	甲基环己烷		芳香烃 (16 种)	63	氯乙烷	86	氯苯		
22	2,3,4-三甲基戊烷	42	苯	64	溴乙烯	87	溴仿		

2 结果与讨论

2.1 涂装废气 VOCs 浓度及组成

图 1 是不同铝型材企业有组织废气 TVOCs 浓度水平及其 VOCs 组成特征。不同类型涂料涂装废气 TVOCs 浓度水平差异较大。企业 1、2 和 3 号所使用的涂料均为溶剂型涂料，其涂装废气中 TVOCs 浓度水平分别为 63.90 、 149.67 和 $88.14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ；而使用水性涂料的企业 4 号废气中 TVOCs 浓度仅为 $2.99 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，仅为溶剂型涂料企业废气 TVOCs 浓度的 $2.0\% \sim 4.7\%$ 。使用电泳涂料的企业 5 和 6 号废气 TVOCs 浓度相差约 5 倍，分别为 $21.93 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $4.24 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，这可能和两家企业工况及废气处理设施差异有关。使用粉末涂料的两家企业（企业 7 和 8 号）涂装废气中 TVOCs 浓度均较低，分别为 $3.60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $5.67 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。可见，溶剂型涂料企业有组织废气 VOCs 浓度要远大于水性涂料、喷粉及电泳涂装企业废气。此外，由于暂时尚没有针对铝型材行业表面涂装的挥发性有机物排放标准，将本研究检测结果与广东省地方标准《表面涂装（汽车制造业）挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/816-2010）中 VOCs 排放限值 $90 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 比较，可以看到使用溶剂型涂料企业 2 号有组织废气经水帘机处理后 VOCs 排放浓度仍然超标 1.7 倍，需要选择其他合适的 VOCs 末端治理工艺进行整改。

对于 VOCs 组成，使用溶剂型涂料的铝型材企业 1、2 和 3 号其涂装废气中 VOCs 比例最高的组成均

是芳香烃，分别占 TVOCs 的 71.55% 、 52.32% 和 56.03% 。高宗江等^[32]的研究也表明，使用溶剂型涂料的家具和汽车喷涂废气中苯系物的比例高达 $83.08\% \sim 91.72\%$ 。此外，企业 2 和 3 号涂装废气中 OVOCs 也占有较大比例，其比例分别为 46.92% 和 38.37% ，这可能是因为乙酸乙酯和四氢呋喃等 OVOCs 被用作苯系物的替代溶剂。企业 1 号溶剂型涂料涂装废气中 OVOCs 的比例相对较低，但烷烃的比例较高（ 19.02% ），这可能是因为企业 1 号使用的生物处理工艺对废气中 OVOCs 处理效率较高^[33]。

与溶剂型涂料有所不同的是，水性涂料以水代替苯系物等有机溶剂作为分散介质，因此使用水性涂料的企业 4 号涂装有组织废气中芳香烃的占比仅为 11.32% ，远低于使用溶剂型涂料企业废气中芳香烃比例（ $52.32\% \sim 71.55\%$ ）。Yuan 等^[24]的研究也表明，水性涂料涂装废气中芳香烃的比例小于溶剂型涂料涂装废气中芳香烃所占比例。使用水性涂料企业有组织废气中 OVOCs 对总 VOCs 的贡献最大（ 60.34% ），其次是烷烃（ 17.82% ）。另外需要指出的是水性涂料涂装废气 VOCs 中卤代烃比例（ 9.19% ）要大于其它涂料涂装废气（ $0.10\% \sim 3.38\%$ ），这可能与等离子体技术对卤代烃的去除率为负值有关^[34]，还需进一步研究。

使用电泳喷涂的企业有组织废气排放 VOCs 中绝大部分为 OVOCs，OVOCs 分别贡献了企业 5 和 6 号排放 VOCs 的 96.73% 和 76.42% 。企业 5 和 6 号 VOCs 组成比例的差异可能是由两者使用电泳涂料

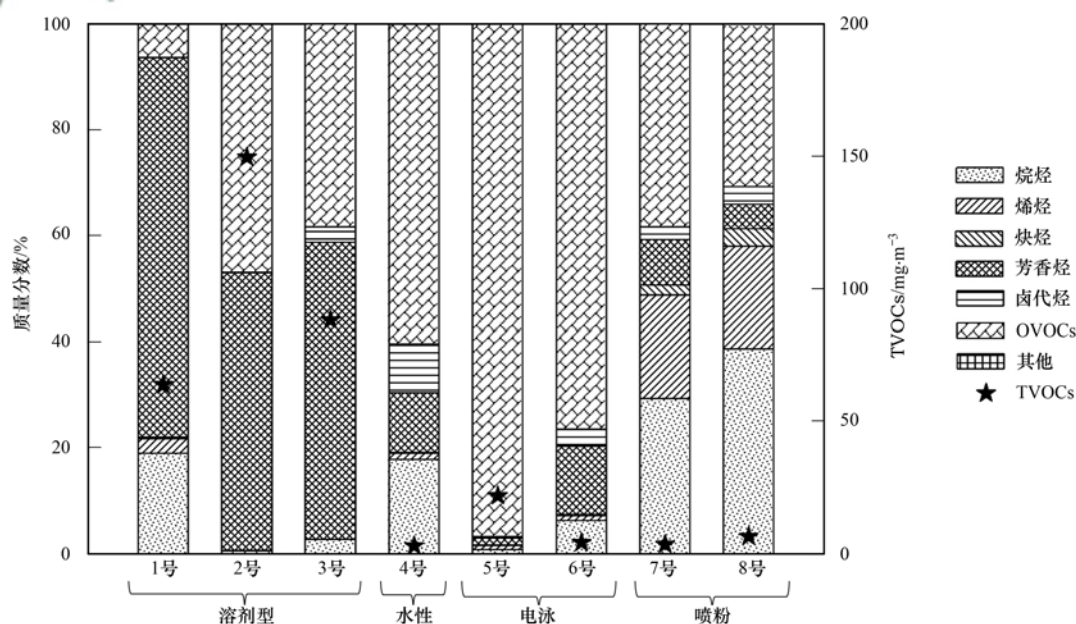


图 1 不同企业有组织废气 TVOCs 浓度水平及 VOCs 组成特征

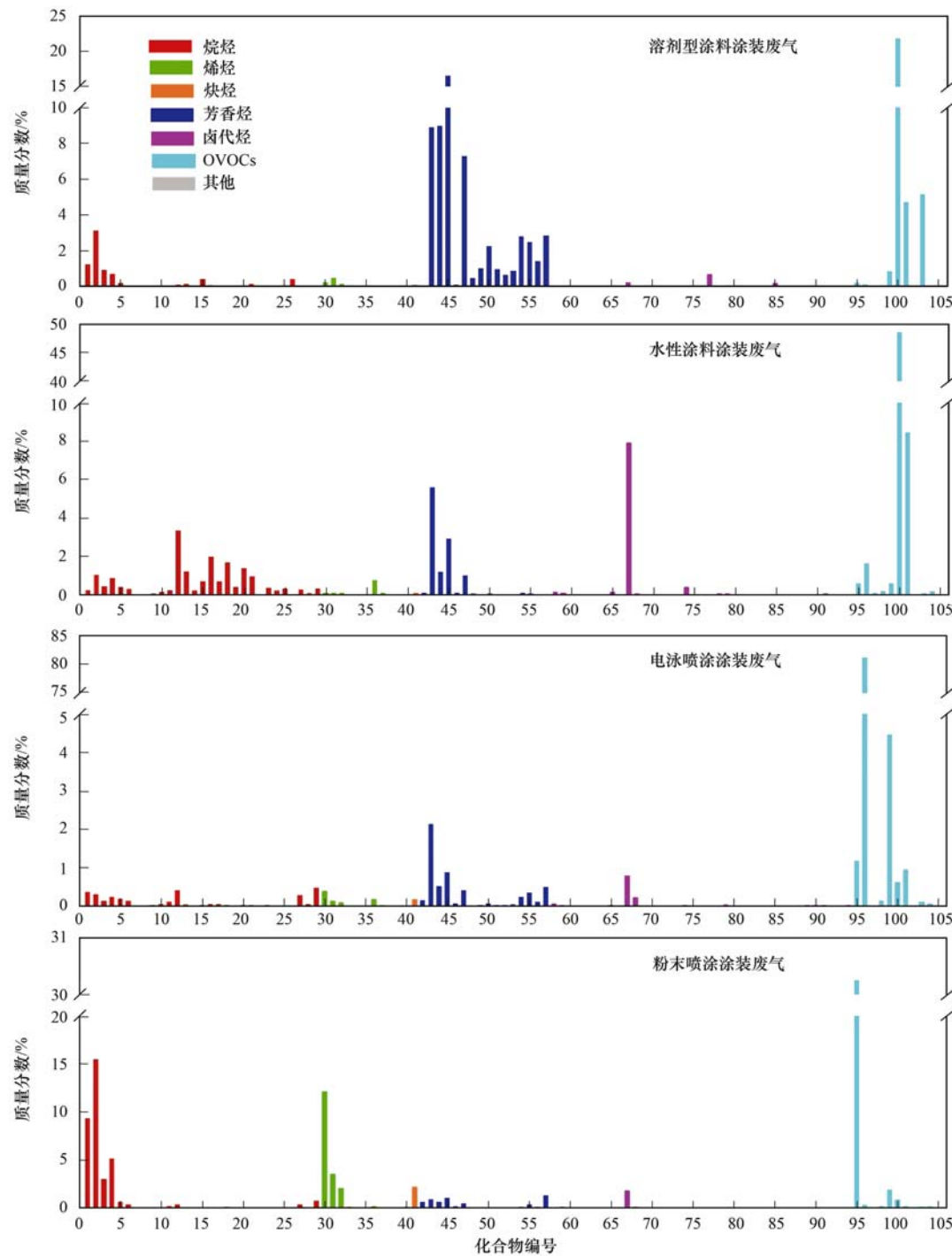
Fig. 1 Group patterns of VOCs and concentration levels of TVOCs from the organizational emissions of different factories

成分差异或末端治理措施不同所造成的. 使用粉末喷涂的企业涂装废气 VOCs 主要是 OVOCs、烷烃和烯烃, 三者加和贡献了总 VOCs 的 87.18% (企业 7 号) 和 88.72% (企业 8 号). 粉末涂装废气烯烃含量 (19.51% 和 19.32%) 要大于其他涂装工艺废气烯烃含量 (0.02% ~ 2.73%). 企业 7 使用的废气

处理技术为喷淋与光催化组合工艺而企业 8 使用的则是等离子体工艺, 由于两种处理工艺对不同种类 VOCs 处理效率差异^[35], 可能导致企业 7 和 8 号 VOCs 排放组成有所不同.

2.2 涂装废气 VOCs 源成分谱及主要化合物

图 2 为本研究中不同涂料涂装废气 VOCs 源成



化合物编号对应的化合物名称见表 2

图 2 不同涂料涂装废气 VOCs 成分谱

Fig. 2 Source profiles of VOCs emitted from different painting processes

分谱,表3为其主要污染物。溶剂型涂料涂装废气 VOCs 含量最高的化合物是乙酸乙酯,占比 21.69%;其次是间/对-二甲苯、乙苯、甲苯、邻-二甲苯等苯系物,占比分别为 16.48%、8.97%、8.90%和 7.28%。此外,甲基异丁基酮、四氢呋喃、丙烷、对-二乙基苯和 1,2,4-三甲基苯也是溶剂型涂料涂装废气主要 VOCs 组分。与溶剂型涂料涂装废气相比,使用水性涂料涂装废气中 VOCs 最主要的组分乙酸乙酯的占比达到 48.59%,是其在溶剂型涂料废气中比例的 2.24 倍;四氢呋喃比例(8.43%)是其在溶剂型涂料废气中的 1.79 倍;而甲苯、间/对-二甲苯等苯系物的贡献比例水性涂料涂装废气要远低于溶剂型涂料涂装废气。另外,水性涂料涂装废气 VOCs 源成分谱中,二氯甲烷(7.90%)、正己烷(3.34%)、2-甲基己烷(1.97%)、3-甲基己烷(1.67%)、异丙醇(1.63%)、正庚烷(1.36%)也是排名前 10 的化合物。对于电泳涂装废气,异丙醇在 VOCs 源成分谱中占绝对主导地位,贡献比例高达 81.19%;其次是甲基乙基酮(4.48%)、甲苯(2.13%)和丙酮(1.19%);而其他 VOCs 化合物的比例均低于 1%。粉末涂料涂装废气中的主要 VOCs 与溶剂型涂料、

水性涂料以及电泳涂料涂装废气主要 VOCs 差异较大:丙酮是其占比最高的化合物,贡献了 30.25%,其次是 C₂~C₄ 烷烃和烯烃,包括丙烷(15.48%)、乙烯(12.15%)、乙烷(9.35%)、正丁烷(5.16%)、丙烯(3.56%)、异丁烷(3.01%)、乙炔(2.23%)和 1-丁烯(2.07%)。VOCs 源成分谱中排名前 10 的化合物加和分别贡献了溶剂型涂料涂装废气 VOCs 的 81.94%、水性涂料涂装废气 VOCs 的 83.39%、电泳喷涂涂装废气 VOCs 的 93.26%、粉末喷涂涂装废气 VOCs 的 85.17%。

由于不同 VOCs 源谱研究测量 VOCs 组分不尽相同^[17],本研究选择以 PAMS 和 TO15 组分为目标化合物的珠三角地区其他金属表面处理行业 VOCs 源谱研究结果进行对比。表 3 汇总了本研究铝型材行业和其他研究金属表面处理行业 VOCs 主要组分比例。从表 3 中本研究与高宗江^[32]的研究结果对比可以发现两者差异较大:溶剂型涂料涂装废气 VOCs 组成中,间/对-二甲苯、乙苯、甲苯、邻-二甲苯等芳香烃的比例本研究的结果要低于高宗江^[32]的研究结果,而乙酸乙酯是本研究铝型材行业溶剂型涂料 VOCs 组成中比例最高的化合物,却在金属表面处理^[32]溶剂型涂料排放中占比小于 0.2%;水

表 3 铝型材行业表面涂装主要 VOCs 含量与其他金属表面涂装 VOCs 研究对比/%

Table 3 Comparison of the top 10 VOC species emitted from the surface coating of aluminum products with that of other studies/%									
编号	铝型材行业（本研究）								
	溶剂型涂料涂装		水性涂料涂装		电泳涂装		粉末喷涂		
1	乙酸乙酯	21.69	乙酸乙酯	48.59	异丙醇	81.19	丙酮	30.25	
2	间/对-二甲苯	16.48	四氢呋喃	8.43	甲基乙基酮	4.48	丙烷	15.48	
3	乙苯	8.97	二氯甲烷	7.90	甲苯	2.13	乙烯	12.15	
4	甲苯	8.90	甲苯	5.58	丙酮	1.19	乙烷	9.35	
5	邻-二甲苯	7.28	正己烷	3.34	四氢呋喃	0.95	正丁烷	5.16	
6	甲基异丁基酮	5.16	间/对-二甲苯	2.92	间/对-二甲苯	0.89	丙烯	3.56	
7	四氢呋喃	4.71	2-甲基己烷	1.97	二氯甲烷	0.79	异丁烷	3.01	
8	丙烷	3.11	3-甲基己烷	1.67	乙酸乙酯	0.62	乙炔	2.23	
9	对-二乙基苯	2.85	异丙醇	1.63	乙苯	0.52	1-丁烯	2.07	
10	1,2,4-三甲基苯	2.79	正庚烷	1.36	对-二乙基苯	0.50	甲基乙基酮	1.91	
前 10 的和		81.94		83.39		93.26		85.17	

编号	金属表面处理 ^[32]							金属表面处理 ^[28]		金属表面处理 ^[29]
	溶剂型涂料		水性涂料		行业平均					
1	间/对-二甲苯	46.26	苯乙烯	92.88	甲苯	15.27	苯乙烯	22.73	甲苯	15.38
2	甲苯	17.86	乙苯	1.73	乙苯	11.24	甲基异丁基酮	8.11	乙苯	11.44
3	乙苯	14.00	间/对-二甲苯	1.54	间/对-二甲苯	11.02	甲苯	7.85	间/对-二甲苯	11.1
4	邻-二甲苯	10.35	邻-二甲苯	0.68	乙酸乙酯	4.98	1,2-二氯乙烷	5.39	乙酸乙酯	4.92
5	醋酸仲丁酯	3.04	1,2,4-三甲基苯	0.52	苯乙烯	4.92	乙酸乙酯	5.3	苯乙烯	4.91
6	正丁醇	2.03	正丁醇	0.38	邻-二甲苯	3.58	2-丁酮	4.84	邻-二甲苯	3.73
7	丙烷	1.62	丙酮	0.28	甲基异丁基酮	2.46	乙苯	3.29	甲基异丁基酮	2.99
8	正丁烷	1.42	乙烯	0.24	间乙基甲苯	2.29	丙酮	2.96	间乙基甲苯	2.44
9	苯乙烯	1.01	正癸烷	0.2	1,2-二氯乙烷	2.18	间乙基甲苯	2.79	1,2-二氯乙烷	2.18
10	苯	0.20	甲苯	0.17	1,2,4-三甲基苯	1.79	间/对-二甲苯	1.94	1,2,4-三甲基苯	1.88
前 10 的和		97.80		98.62		59.73		65.20		60.97

性涂料涂装废气 VOCs 组成中,乙酸乙酯是本研究最主要成分,占比 48.59%,而苯乙烯则是高宗江^[32]的研究结果中比例最高,占比 92.88%。其他金属表面处理行业 VOCs 排放特征也有异同:甲苯、乙苯、间/对-二甲苯等芳香烃以及乙酸乙酯、甲基异丁基酮等 OVOCs 均是不同涂装过程主要 VOCs 组成,但其相对比例差别很大。一方面可能是因为不同行业使用涂料及其稀释剂有较大差别,另一方面可能是随着监管控制造成涂料及稀释剂成分也在不断变化,导致铝型材行业及相关金属表面处理行业涂装排放 VOCs 组分的多样性和复杂性。可见建立并不断更新本地化表面涂装 VOCs 成分谱是非常必要的。

2.3 不同涂装工艺单位 VOCs 排放的臭氧生成潜势

本研究选择基于最大增量反应活性法(MIR)对铝型材行业各涂装工艺排放 VOCs 臭氧生成潜势进行估算,计算公式如下:

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

式中, OFP 为单位 VOCs 的臭氧生成潜势; f_i 为 VOCs 成分谱中组分 i 的质量分数; MIR_i 为 VOCs 组分 i 的最大增量反应量系数,数据来源于文献[36]。

溶剂型涂料、水性涂料、电泳涂料和粉末涂料涂装废气中单位质量 VOCs 的臭氧生成潜势(OFP, 以 O_3/VOCs 计,下同)分别为 3.89、1.31、0.85 和 $2.53 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。溶剂型涂料涂装废气排放 VOCs 浓度最高,其臭氧生成潜势也最大,应优先控制其排放。从 OFPs 组成上看(图 3),芳香烃是溶剂型涂料涂装废气 OFP 的绝对贡献者,贡献比例高达 93.28%。芳香烃也是水性涂料涂装 OFP 的主要贡献者,贡献了 49.77%;其次是烷烃和 OVOCs,分别贡献了 OFP 的 17.40% 和 24.82%。电泳涂料涂装废气中 OVOCs 的 OFP 占比最高(69.16%),这是因为电泳涂装废气中 OVOCs 浓度占比很高;虽然芳香烃对电泳涂装 VOCs 浓度贡献较低(5.6%),但由于芳香烃较高的反应活性,其对 OFPs 的贡献也较高,为 19.83%。粉末涂料涂装废气中的关键活性组分为烯烃,其 OFP 占比高达 71.11%,主要是因为粉末涂料 VOCs 组成中高反应活性的乙烯、丙烯、1-丁烯占比较高。

图 4 为不同类型涂料涂装废气 OFP 排名前 10 的 VOCs 组分。溶剂型涂料涂装废气中对 OFPs 贡献最多的前 10 化合物中有 9 种是 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 芳香烃,

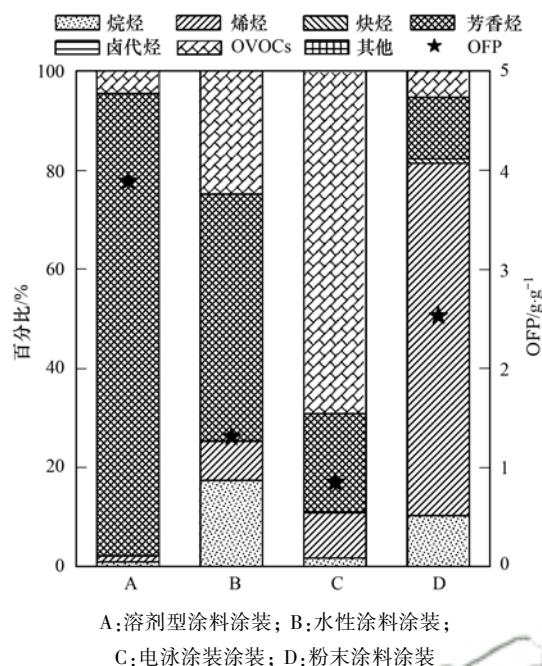


图 3 不同涂装废气中不同类别 VOCs 对 OFP 的贡献

Fig. 3 Contribution of different components of VOCs emitted from different painting processes to the OFPs

贡献了 89.41%; 此外乙酸乙酯贡献了 4.22%。水性涂料涂装废气中乙酸乙酯、间/对-二甲苯和甲苯的 OFP 最高,其所占比例分别为 23.24%、21.76% 和 17.07%。在电泳涂料涂装废气中异丙醇的 OFP 占比高达 65.08%,这与其较高的浓度组成(81.19%)有关。而粉末涂料涂装废气中的 OFP 主要贡献源于乙烯、丙烯和 1-丁烯等烯烃,三者加和贡献了 OFP 的 68.11%;对比其 VOCs 浓度组成发现,虽然丙酮和丙烷对 VOCs 浓度贡献最大(30.25% 和 15.48%),但由于两者化学活性相对较弱,其对 OFP 的贡献较低(4.07% 和 3.61%)。OFP 排名前 10 的化合物加和分别贡献了溶剂型涂料涂装废气 OFP 的 93.64%、水性涂料涂装废气 VOCs 的 83.79%、电泳喷涂涂装废气 VOCs 的 91.92%、粉末喷涂涂装废气 VOCs 的 87.79%。

对比 VOCs 含量前 10 化合物(表 3)和 OFPs 贡献前 10 组分(图 4),笔者发现间/对-二甲苯等 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 芳香烃不仅是溶剂型涂料涂装 VOCs 含量主要组分,也是对其 OFPs 贡献最大的组分,因此溶剂型涂料涂装应优先控制原辅材料及工艺中 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 芳香烃的使用和排放。水性涂料涂装废气中乙酸乙酯对 VOCs 含量和 OFPs 的贡献均最高,需优先控制;此外间/对-二甲苯和甲苯虽然质量分数较低(分别为 2.92% 和 5.58%),但对 OFPs 贡献显著增加(分别为 21.76% 和 17.07%),也需进行控

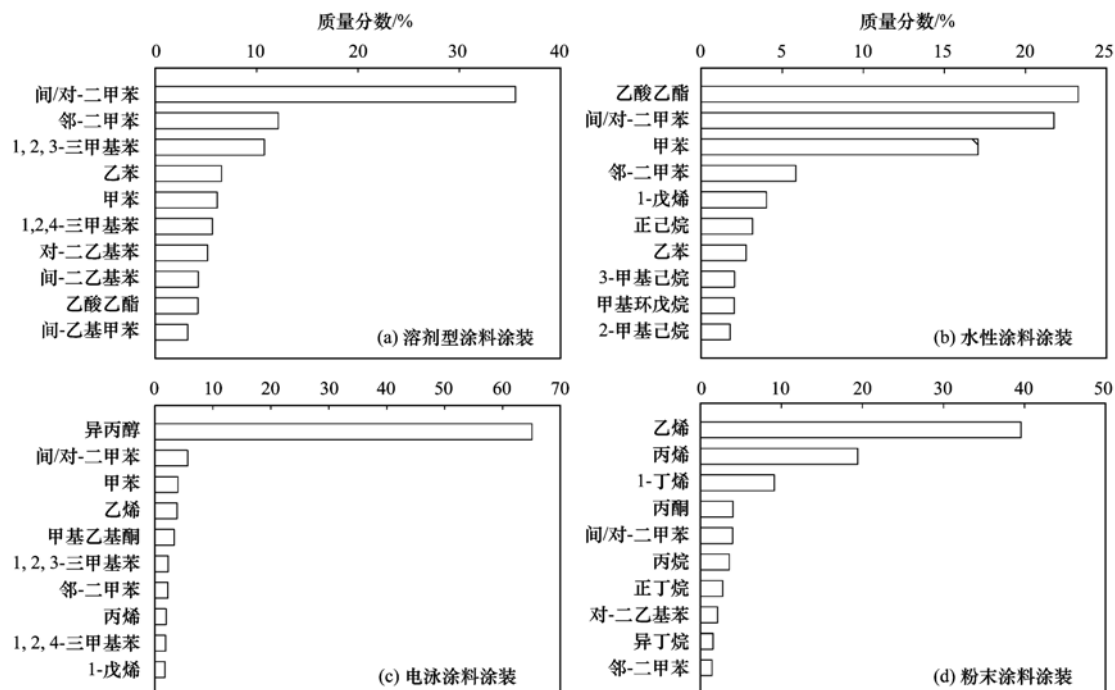


图4 不同类型涂料涂装废气中 OFP 排名前 10 的 VOCs 组分

Fig. 4 Top 10 OFP of VOCs emitted from different painting processes

制。异丙醇贡献了电泳涂料涂装废气 VOCs 含量的 81.19% 和 OFPs 的 65.08%，需在末端治理设施考虑减少异丙醇的排放。而粉末涂料涂装废气则应优先控制乙烯、丙烯、1-丁烯等烯烃的排放，因为烯烃贡献了 OFPs 的 71.11%。

3 结论

(1) 选取铝型材行业 4 种不同表面涂装工艺（溶剂型涂料涂装、水性涂料涂装、电泳涂装、粉末喷涂）有组织废气进行 VOCs 采样分析，发现溶剂型涂料涂装废气中 VOCs 浓度要显著高于其他涂装工艺，且其排放单位质量 VOCs 的臭氧生成潜势也最大。

(2) 不同类型涂装工艺排放 VOCs 组成差异较大。溶剂型涂料涂装废气 VOCs 以芳香烃为主，比例在 52.32% ~ 71.55% 之间，主要污染物包括间/对-二甲苯、乙苯、甲苯、邻-二甲苯等苯系物和乙酸乙酯等 OVOCs。水性涂料涂装废气以 OVOCs 为主（如乙酸乙酯、四氢呋喃），芳香烃比例远低于溶剂型涂料涂装废气。异丙醇是电泳涂装废气中最主要的 VOCs 化合物，贡献比例高达 81.19%。而粉末涂料涂装废气主要 VOCs 污染物是丙酮、 $C_2 \sim C_4$ 烷烃和烯烃。

(3) 不同类型涂装工艺排放 VOCs 对臭氧生成潜势贡献也不相同：溶剂型涂料涂装废气臭氧生成

潜势主要贡献者为 $C_7 \sim C_{10}$ 芳香烃；水性涂料涂装废气中乙酸乙酯、间/对-二甲苯和甲苯的臭氧生成潜势占比最高；粉末涂料涂装废气中的关键活性组分则为乙烯、丙烯和 1-丁烯等低碳烯烃；电泳涂料涂装废气中异丙醇的臭氧生成潜势明显高于其他组分。

参考文献：

- [1] Wang S X, Hao J M. Air quality management in China: issues, challenges, and options[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(1): 2-13.
- [2] Wang T, Xue L K, Brimblecombe P, *et al.* Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 1582-1596.
- [3] Wang J D, Zhao B, Wang S X, *et al.* Particulate matter pollution over China and the effects of control policies [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 426-447.
- [4] 中华人民共和国环境保护部. 2016 中国环境状况公报[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/qt/201706/t20170605_415442.htm, 2017-06-05.
- [5] 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.
- [6] Zhang Y L, Wang X M, Blake D R, *et al.* Aromatic hydrocarbons as ozone precursors before and after outbreak of the 2008 financial crisis in the Pearl River Delta region, south China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, **117** (D15): D15306.
- [7] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 969-975.

- Li Z F, Hao J M, Duan J C, *et al.* Estimate of the formation potential of secondary organic aerosol in Beijing summertime[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(4): 969-975.
- [8] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 10-16.
- Wu F K, Wang Y S, An J L, *et al.* Study on concentration, ozone production potential and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing during Olympics period[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 10-16.
- [9] Du Z J, Mo J H, Zhang Y P. Risk assessment of population inhalation exposure to volatile organic compounds and carbonyls in urban China[J]. *Environment International*, 2014, **73**: 33-45.
- [10] 李雷, 李红, 王学中, 等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4558-4564.
- Li L, Li H, Wang X Z, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4558-4564.
- [11] Wei W, Wang S X, Hao J M, *et al.* Projection of anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emissions in China for the period 2010-2020[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(38): 6863-6871.
- [12] Liu Z, Wang Y H, Vrekoussis M, *et al.* Exploring the missing source of glyoxal (CHOCHO) over China[J]. *Geophysical Research Letters*, 2012, **39**(10): L10812.
- [13] Mo Z W, Shao M, Liu Y, *et al.* Species-specified VOC emissions derived from a gridded study in the Pearl River Delta, China[J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1): 2963.
- [14] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国人为源 VOC 排放清单不确定性研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(2): 305-312.
- Wei W, Wang S X, Hao J M. Uncertainty analysis of emission inventory for volatile organic compounds from anthropogenic sources in China[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(2): 305-312.
- [15] Li M, Zhang Q, Streets D G, *et al.* Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(11): 5617-5638.
- [16] Zhang Z, Zhang Y L, Wang X M, *et al.* Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(11): 6669-6687.
- [17] 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. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(9): 2179-2189.
- [18] Scheff P A, Wadden R A, Bates B A, *et al.* Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics[J]. *JAPCA*, 1989, **39**(4): 469-478.
- [19] Fujita E M, Watson J G, Chow J C, *et al.* Validation of the chemical mass balance receptor model applied to hydrocarbon source apportionment in the Southern California air quality study[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(9): 1633-1649.
- [20] 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.
- [21] Theloke J, Friedrich R. Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmosphere modeling in Europe[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(19): 4148-4160.
- [22] Na K, Kim Y P, Moon I, *et al.* Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(4): 585-594.
- [23] Simon H, Beck L, Bhav P V, *et al.* The development and uses of EPA's SPECIATE database[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2010, **1**(4): 196-206.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Wang H L, Qiao Y Z, Chen C H, *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**(1): 301-310.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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].
- [31] EPA Method 18, Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography[S].
- [32] 高宗江. 典型工业涂装行业 VOCs 排放特征研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Gao Z J. Source characteristics of VOC emissions from typical industrial painting sources[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.

- [33] 王震文. 膜生物过滤技术净化工业废气中挥发性有机化合物性能研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- [34] 高宗江, 李成, 郑君瑜, 等. 工业源 VOCs 治理技术效果实测评估[J]. 环境科学研究, 2015, **28**(6): 994-1000.
Gao Z J, Li C, Zheng J Y, *et al.* Evaluation of industrial VOCs treatment techniques by field measurement [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, **28**(6): 994-1000.
- [35] 栾志强, 郝郑平, 王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3476-3486.
Luan Z Q, Hao Z P, Wang X Q. Evaluation of treatment technology of volatile organic compounds for fixed industrial resources[J]. Environmental Science, 2011, **32**(12): 3476-3486.
- [36] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(40): 5324-5335.

欢迎订阅 2019 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2019 年全年 12 期。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)