

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM _{2.5} 分布格局演变及其影响因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)
中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析	方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)
阳泉市秋冬季 PM _{2.5} 化学组分及来源分析	王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)
泰安市夏季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源	衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)
黄山秋季大气颗粒物理化特性	卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)
北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性	曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)
淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征	王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)
鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析	付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)
浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数	滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)
基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征	王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)
薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征	牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107)
精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法	叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)
2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估	施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)
中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势	庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)
京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单	韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)
在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测	王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)
参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例	张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)
乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析	吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)
长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征	李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)
伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素	刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)
城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)
基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例	王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)
黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素	梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)
人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析	温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)
滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)
太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年)	杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)
汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系	薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)
盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价	王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 刘向阳 (1265)
三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量	陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)
化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响	罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)
利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)
茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性	范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)
3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性	王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)
新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附	徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)
三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险	方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)
固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估	阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)
衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)
北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估	张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)
基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性	马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)
PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性	王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)
中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化	付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)
抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响	代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)
多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验	张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)
剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响	邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)
硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响	何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)
工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析	李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)
耕地土壤重金属健康风险空间分布特征	姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)
黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析	赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)
不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响	李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)
红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征	章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)
有机肥与无机肥配施对潮土 N ₂ O 排放的影响	孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)
冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系	王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)
钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响	鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)
桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应	方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)
外源亚精胺对 As ⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响	刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)
《环境科学》征订启事 (1024) 《环境科学》征稿简则 (1092) 信息 (1226, 1264, 1417)	

基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征

王迪¹, 聂磊², 赵文娟¹, 张玮琦¹, 党鸿雁¹, 邵霞^{2*}, 张新民^{1*}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 北京市环境保护科学研究院大气污染防治研究所, 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)

摘要: 识别金属包装业挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 产生和排放节点, 定量分析不同类型生产工艺所排放 VOCs 的物种及含量, 结合最大增量反应活性法和修正的气溶胶生成系数法对行业二次污染进行核算。结果表明, 金属包装业排放的 VOCs 主要为苯系物、醇类、酮类和酯类, 苯系物和醇类在不同类型工序和排污节点中贡献较大, 酮类和酯类贡献相对较少, 单物种浓度最高的 VOCs 为正丁醇, 浓度达 $269.08 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 生产线与相应的排气筒之间 VOCs 物种浓度相关性较好, 但物种种类存在差异; 行业的 O_3 和二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 生成潜势 (以 O_3/VOCs 和 SOA/VOCs 计) 分别为 $(3.09 \pm 0.94) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(2.58 \pm 1.99) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 苯系物和内全涂烘干工序为 O_3 和 SOA 的主要前体物和首要生成节点。

关键词: 金属包装业; 挥发性有机化合物 (VOCs); 排放特征; 臭氧生成潜势; 二次有机气溶胶

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1099-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904210

Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process

WANG Di¹, NIE Lei², ZHAO Wen-juan¹, ZHANG Wei-qi¹, DANG Hong-yan¹, SHAO Xia^{2*}, ZHANG Xin-min^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Beijing Key Laboratory of Urban Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution Control and Application, Air Pollution Control Research Institute, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: This study identified the generation and emission nodes of volatile organic compounds (VOCs) in the metal packaging industry, analyzed the VOCs concentration and species from different production processes, and accounted for secondary pollution through the maximum incremental reactivity method and modified fractional aerosol coefficient method. The results indicated that the main VOCs species were benzenes, alcohols, ketones, and esters, and the benzenes and alcohols contributed more in different types of processes and emission nodes, whereas the ketones and esters contributed less. The maximum concentration was $269.08 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (*n*-butanol). Strong correlation was found between the concentrations of the production line and their corresponding exhaust, but the VOC species were not totally identical. Furthermore, the potential formations of ozone and secondary organic aerosols were $(3.09 \pm 0.94) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ and $(2.58 \pm 1.99) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, expressed by O_3/VOCs and SOA/VOCs , and the benzenes and internal coating drying being the major precursors and emission node.

Key words: metal packaging industry; volatile organic compounds (VOCs); emission profile; ozone formation potential; secondary organic aerosols

金属包装是指用金属薄板制造的薄壁包装容器, 主要为食品、饮料、化工、日化、医药及化妆品和礼品包装等行业提供配套服务。金属包装因其具有优异的机械强度、综合防护性能而备受包装行业的青睐, 加之人们对绿色环保包装要求的与日俱增, 使得金属包装日益成为国内包装行业着重发展的包装方式。统计显示, 我国金属包装业的制罐成品已由 2006 年的年产 383.8 亿只增加到 2018 年的 1 100 亿只, 预计到 2019 年产量可达 1318 亿只, 并保持持续上涨趋势^[1,2]。行业所产生和排放的主要大气污染物为挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs), 来源于生产过程中含 VOCs 原辅溶剂的消耗。由于我国金属包装企业尚未摆脱高投入、高消耗、高污染、低产出和粗放经营的状况^[3], 因此, 产

品产量高速增长所带动的原辅材料消耗量快速增长, 意味着金属包装业 VOCs 排放量的持续上升。

我国前期针对工业行业 VOCs 的研究主要集中在工业行业宏观层面的排放核算和政策研究^[4-9], 随后逐渐开始围绕重点行业排放特征、排放因子、全过程减排技术等方面开展研究^[10-17]。然而随着国家和地方层面 VOCs 污染防治政策的发布和落地, 我国工业行业的产业布局和生产特征都发生了重大改变, 尤其是京津冀区域的涉 VOCs 排放企业在经

收稿日期: 2019-04-23; 修订日期: 2019-10-16

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG-05-24); 北京市环境保护科学研究院基金项目 (2013A01)

作者简介: 王迪 (1990 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为 VOCs 污染防治, E-mail: ever@mail.nankai.edu.cn

* 通信作者, E-mail: shaoxia668@sina.com; zhangxm@craes.org.cn

历严格的管控后,重点行业已逐渐开展全过程污染防治方案,主要的排污节点、排放量和排放物种等均发生明显变化。

我国工业结构复杂,行业种类繁多,相较于汽车制造和家具制造等典型的溶剂使用行业已被重点研究,金属包装业的相关研究尚未见报道。由于公众接触的金属包装产品多为体积小、质量轻和装饰美观的易拉罐或其他罐类,单位产品的溶剂使用量小,因此其生产过程中所产生的 VOCs 容易被忽视,从而造成国内针对其生产工艺过程、污染物排放和污染防治对策等的研究较少,也无相应的行业污染物大气排放标准。但由于行业具有能耗高、产量大、废气排放总量大等特点,国外已有针对金属包装业 VOCs 排放的污染防控政策及治理技术导则^[18-21]。因此,金属包装业 VOCs 排放特征、排污节点及二次污染特征的研究将会对行业未来排放标准、污染防治思路及减排方案提供重要的科学支撑。

本研究选取国内规模较大的金属包装企业作为行业典型代表开展现场研究,全过程识别 VOCs 产生和排放节点,分析各排污节点 VOCs 物种分布特征并核算相应的 O_3 和二次有机气溶胶(secondary organic aerosols, SOA)的生成潜势,明确行业的二次污染特征,以期对金属包装业 VOCs 全过程污染防治和制定合理科学的减排方案和规划奠定科学基础。

1 材料与方法

1.1 金属包装业 VOCs 排放节点

金属包装主要分为三片罐生产和两片罐生产,两片罐生产过程主要包括铝卷下料、冲杯、拉伸、清洗及干燥、罐身印刷及烘干、内喷涂及烘干,罐身缩口和罐盖制造,其中罐身印刷及内喷涂为两片罐 VOCs 的主要排放环节;三片罐生产过程主要包括印铁、裁剪成型、罐身焊接、底盖焊接、焊缝外喷涂及烘干、焊缝内喷涂及烘干等工序,其中印铁及罐身焊缝内外喷涂为 VOCs 的主要排放环节。因此本研究重点对罐身的印刷及内外喷涂过程进行分析。图 1 为两片罐和三片罐的典型生产工艺流程,主要涉及到 VOCs 排放的工序为印刷、喷涂及其相应的烘干工序,三片罐的印铁工序又包括铁板下料、

防腐底涂及烘干、印刷及烘干,通常独立于三片罐罐身制造,典型工艺流程图如图 2 所示。

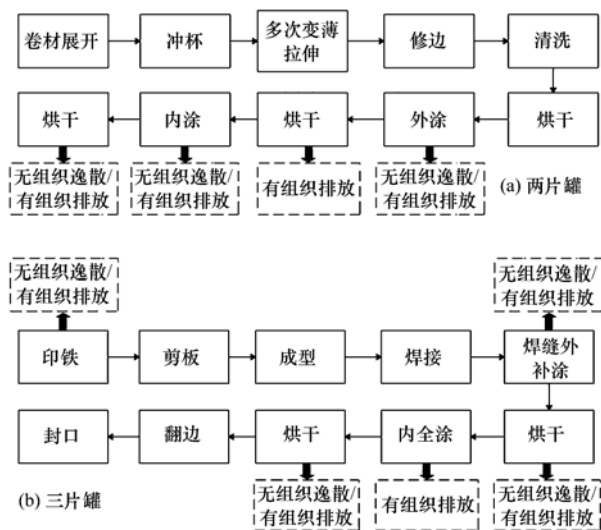


图 1 金属包装业生产工艺流程及排污节点

Fig. 1 Process flow and emission nodes of the metal packaging industry

经现场研究发现,金属包装业自动化程度高,无需人工涂装或印刷,但由于采用的涂料等原料大多属于溶剂型产品,且流水作业生产线未实现全密闭化,因此,大部分涉及 VOCs 产生的生产工序虽有集气系统对所产生的废气进行集气,但仍有未知比例的 VOCs 逸散至车间环境中。经现场核查,金属包装业的有组织排放的 VOCs 大部分未采取有效地治理设施,本研究所采样企业均为直接排放,未采取措施,研究成果将作为企业后续选取末端治理措施的重要依据。

1.2 采样准备及样品采集

选取 4 家大型金属包装企业(合资、外资)开展现场样品采集,4 家企业的年产量为 30.9 亿只,年产值为 186 890.7 万元(2015 年)。现场结合 MiniRAE Lite 手持 PID 实时显示的 VOCs 浓度结果,对不同浓度区域采用不同采样方法。PID 显示体积分数未超过 1×10^{-6} 的区域直接使用 3.2 L Summa 罐进行样品采集;分数超过 10×10^{-6} 的区域借鉴 USEPA Method 18 标准方法进行采样^[22,23],使用 10 L 聚四氟乙烯采样袋,利用真空桶、负压泵和采样枪等设备进行样品采集,设置采样时间为 20 min,采样流量为 $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。两种方法的交替使用主要是为防

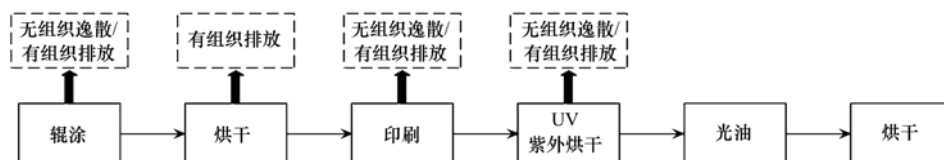


图 2 印铁工序工艺流程及排污节点

Fig. 2 Production process and pollution discharge node in the iron printing process

止 Summa 罐内壁受到高浓度 VOCs 的污染,为后续采样工作造成交叉污染. 采样主要针对生产线和排气筒,采样点设置原则为:①生产线 采样点距离生产线约 0.1 m 且空气湍流度较小处;②排气筒 集中在排气筒末端且避开排气系统弯头处.

采样前将 Summa 罐抽真空,然后使用加湿的零空气作为清洗气体冲入罐中逐渐加压至 207 kPa,然后抽真空,重复 3 次,再改用高纯氮气重复上述步骤 2 次,最终保证罐内压力低于 6.7 Pa. 使用限流阀和流量控制器将 Summa 罐采样流量调为 $110 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,采样时间为 30 min. 此外,聚四氟乙烯采样袋在采样前使用高纯氮重复清洗 3 次,使用负压泵将袋内气体全部排空.

样品采集 8 h 内完成实验室非甲烷总烃的分析,7 d 内完成 Summa 罐样品成分分析.

采样在各企业于正常生产、且无间断状态下进行.

1.3 分析方法及分析仪器

样品采集 8 h 内完成实验室 NMHC 分析,然后根据样品 NMHC 浓度,确定测定组分需要稀释的倍数,并利用定量环将一定体积的样品从聚四氟乙烯袋中转移到已抽成真空的 Summa 罐中.

1.3.1 非甲烷总烃分析方法及使用仪器

非甲烷总烃的分析测试方法参照《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法(HJ/T 38-1999)》. 采用北分瑞利集团公司生产的 SP-3420A 气相色谱进行分析,色谱柱分别为总烃柱和甲烷柱,其中总烃柱材质为不锈钢,长 1 m,内径 3 mm,内填充硅烷化玻璃微珠(60~80 目),甲烷柱为长 3 m,内径 3 mm 的不锈钢柱,管内填充 GDX-502 高分子多孔微球载体 6~80 目;色谱条件,进样口温度为 120°C ,柱箱恒温 60°C ,检测器 200°C . 实验室样品非

甲烷总烃分析时,先根据现场 PID 记录结果进行判断是直接进样还是需要进一定的倍数系数进样.

1.3.2 样品成分分析方法及使用仪器

为确保 GC/MS 的运行,本研究以样品的非甲烷总烃浓度为基础,采用动态稀释仪将样品稀释,将样品浓度稀释至小于 $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之后进入 GC/MS 进行成分分析.

所用仪器和试剂:Agilent GC/MS (7890A-5975C) 预浓缩仪 (Entech 7100); 动态稀释仪 (Entech 4600); 自动进样器 (Entech 7032); Summa 罐 (3.2 L); TO-15 混合标准气,体积分数 1×10^{-6} (Scotty Gases); PAMS 混合标准气,体积分数 1×10^{-6} (Scotty Gases); 内标化合物,体积分数 1×10^{-6} 的溴氯甲烷、对二氟苯、D5-氯苯和 4-溴氟苯 (Scotty Gases); 高纯氮 (99.999%).

气相色谱工作条件:色谱柱类型为 DB-5ms, $60 \text{ m} \times 350 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$; 进样口温度为 250°C ; 载气为高纯氮; 传输线温度为 280°C ; 流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量为 400 μL ; 程序升温为初始温度 40°C , 保留 8 min, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 160°C , 再以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 220°C , 保持 5 min.

质谱工作条件:EI 源温度为 230°C ; 四级杆温度为 150°C ; 电子倍增器电压为 1329 V; 离子扫描模式为全扫描; 扫描范围为 35~300 u, 扫描速度为 5.36 s^{-1} .

定性定量方法:使用内标法结合外标法对所检出的 VOCs 进行定性定量分析,内标物化合物共 4 种组分,外标化合物为 TO-15 和 PAMS 混合标气,分别具有 64 和 57 种 VOCs 组分,所使用外标化合物基本涵盖溶剂使用行业污染源所排放的 VOCs 物种,如图 3 所示. 同时,利用 NIST 数据库检索对比进行结果验证分析.

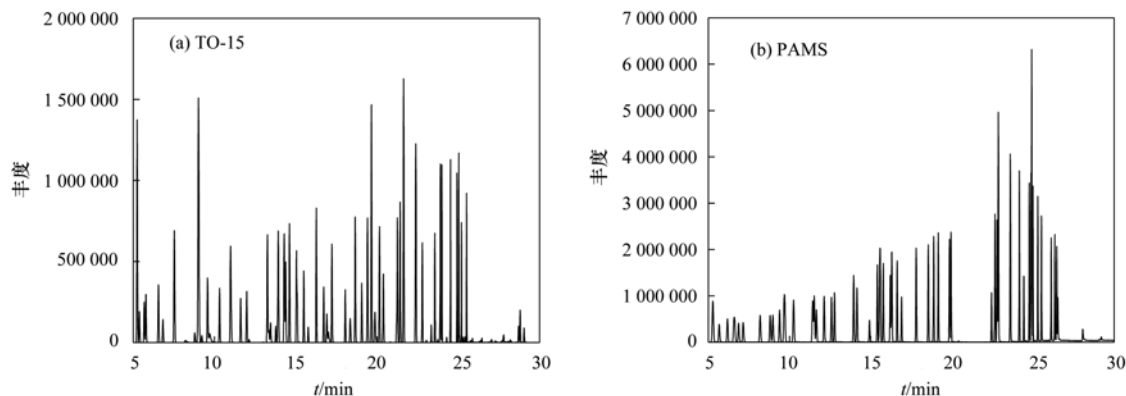


图3 标气色谱图

Fig. 3 Spectrogram of standard gas

质量控制:在进行目标化合物分析之前,要保证分析系统清洁. 需要通过空白校准,保证系统中的目

标 VOCs 检出体积分数小于 0.2×10^{-9} . 每次样品分析前后需进行中间浓度检验,如果样品多于 10 个

时,每 10 个样品进行一次前后的中间浓度检验,中间浓度的实际值与曲线所得值的偏差小于 15%,则样品的分析数据有效. 每 10 个样品应做一个平行样,平行样的偏差应小于 20%.

1.4 O_3 和 SOA 生成潜势估算方法

1.4.1 O_3 生成潜势估算方法

国内外研究者通常通过以下 4 种方式对 VOCs 的 O_3 生成贡献进行模拟和评价:①各 VOCs 与大气中活性自由基($\cdot OH$)的反应速率;②不同 VOCs 物种的增量反应活性;③不同 VOCs 物种的 O_3 生成乙烯当量比例;④不同 VOCs 物种的最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)^[24~30]. 本研究使用 MIR 核算金属包装业所排放 VOCs 的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP),同时结合国内外针对溶剂使用行业的无组织排放比例研究结果,将平均值 35% 作为行业的无组织排放比率^[31~33],综合考虑有组织和无组织的排放特征,核算各排污节点的二次 O_3 污染潜势.

$$OFP_{O_3} = \sum_{j=1}^n MIR_j \times m_{ij}$$

式中, OFP_{O_3} 为 i 行业 O_3 生成量,kg; MIR_j 为 j 种化合物的 MIR 值; m_{ij} 为 i 行业 j 种化合物的质量,kg; n 为化合物种类数.

1.4.2 SOA 生成潜势估算方法

宏观层面,通常使用有机碳(OC)/元素碳(EC)的比值,结合排放清单和不同污染源的特征 OC/EC 值,进行 SOA 的溯源研究,但该方法无法确定不同前体物对 SOA 的贡献率. 本研究通过气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC)对不同 VOCs 物种或不同污染源的 SOA 生成潜势进行研究.

$$SOA_i = \sum_{j=1}^n FAC_j \times m_{ij}$$

式中, SOA_i 为 i 行业 SOA 生成潜势,g; FAC_j 为 j 种化合物的 FAC 值; m_{ij} 为 i 行业 j 种化合物的质量,g; n 为化合物种类数.

目前只有烷烃、苯系物和部分醛类的 FAC 得到较为系统地研究并得出明确的 FAC 值,烯烃中只有异戊二烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯得出 FAC 值,其它 VOCs 物种,如酮类、醇类和酯类的 FAC 值尚未见报道. 因此,本研究结合 Derwent 等^[34] 针对 SOAP (secondary organic aerosol potential, SOAP) 的研究,对 FAC 值未见报道的 VOCs 进行修正,得出修正 FAC^[35~38]. 经核算,丙酮、甲基乙基酮、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、乙酸丁酯的 FAC 值分别为 0.02、0.03、0.03、0.02、0.02、0.01 和 0.01.

2 结果与讨论

2.1 金属包装业 VOCs 物种构成特征

非甲烷总烃分析结果显示,金属包装业所排放 VOCs 浓度较高 32.8 ~ 914.0 $mg \cdot m^{-3}$,样品稀释倍数为 50 ~ 200 倍. 因此,样品中浓度较低的成分被稀释至检出限以下,无法被检测出来,如大气环境中的烷烃和卤代烃等.

在金属包装业的各排污节点中,共检出 21 种 VOCs,包括 13 种苯系物、2 种醇类、4 种酮类和 2 种酯类. 图 4 为金属包装业 6 个生产工序生产线所产生 VOCs 的浓度和物种构成特征. 苯系物、醇类和酮类在所有排污节点中的检出率均较高,且 VOCs 物种重复率较高,主要包括:甲苯、乙苯、邻二甲苯、间/对二甲苯、正丁醇、异丙醇、乙醇、丙酮、2-丁酮和 4-甲基-2-戊酮. 酯类的检出频率和浓度水平均较低,只在辊涂和印铁印刷工序中检出乙酸丁酯和乙酸乙酯.

各生产工序的 VOCs 排放特征如图 4 所示,辊涂工序的 TVOC (MSD 检出 VOCs 浓度总和,下同) 为 $(732.08 \pm 132.24) mg \cdot m^{-3}$,苯系物、醇类和酮类的占比分别为 $49.19\% \pm 9.41\%$ 、 $44.10\% \pm 6.44\%$ 和 $3.64\% \pm 2.23\%$,其中浓度最高的为正丁醇和 1,2,4-三甲苯,分别为 $269.08 mg \cdot m^{-3}$ 和 $94.82 mg \cdot m^{-3}$. 印铁印刷工序的 TVOC 为 $(295.24 \pm 47.93) mg \cdot m^{-3}$,醇类为首要 VOCs 物种,占比达到 $93.37\% \pm 15.18\%$,乙醇和异丙醇的浓度达到 $172.00 mg \cdot m^{-3}$ 和 $144.64 mg \cdot m^{-3}$,苯系物、酯类和酮类的占比分别为 $2.94\% \pm 1.64\%$ 、 $2.22\% \pm 1.01\%$ 和 $1.47\% \pm 1.60\%$. 外补涂工序的 TVOC 为 $(228.10 \pm 51.72) mg \cdot m^{-3}$,醇类为首要污染物,占比为 $72.30\% \pm 15.98\%$,其次为苯系物和酮类,占比分

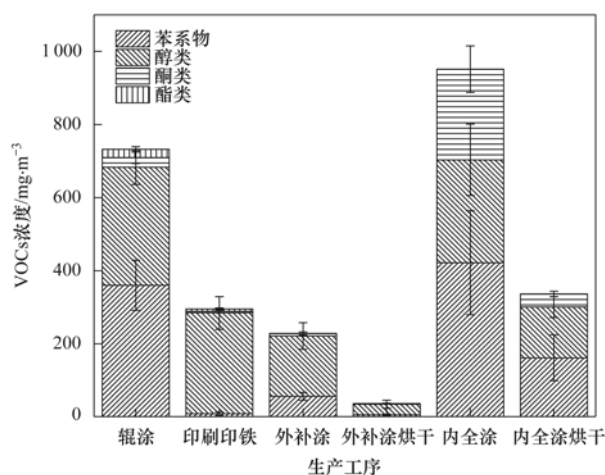


图 4 金属包装业 VOCs 浓度及物种构成

Fig. 4 VOCs emission characteristics of the metal packaging industry

别为 $24.69\% \pm 4.83\%$ 和 $3.01\% \pm 1.86\%$ 。外补涂烘干工序的 TVOC 为 $(36.32 \pm 30.18) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 醇类为首要污染物, 占比为 $79.87\% \pm 29.89\%$, 其次为苯系物和酮类, 占比分别为 $15.48\% \pm 4.35\%$ 和 $5.09\% \pm 3.32\%$ 。内全涂工序的 TVOC 为 $(951.38 \pm 303.71) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 苯系物为首要污染物, 占比为 $44.34\% \pm 14.97\%$, 其次为酮类和醇类, 占比为 $29.61\% \pm 10.27\%$ 和 $26.05\% \pm 6.69\%$; 内全涂烘干工序的 TVOC 为 $(336.24 \pm 99.09) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 苯系物为首要污染物, 占比为 $48.03\% \pm 18.74\%$, 其次为醇类和酮类, 占比分别为 $41.25\% \pm 8.50\%$ 和 $10.72\% \pm 2.23\%$ 。

所检出 VOCs 的标准偏差 (standard deviation, SD) 和变异系数 (coefficient of variation, CV) 均较小, CV 值最高的为印刷印铁工序中的酮类, 为 1.05, 其他物种均小于 1。该现象说明行业不同企业之间所排放 VOCs 的物种和浓度水平较为相似。原因可能是由于金属包装业的生产工艺较为成熟且统一, 原辅溶剂的使用也较为一致, 且单位产品的涂层和印刷厚度较为固定。再加上较高程度的自动化和机械化, 人为影响在该行业中相对较小。因此, 不同企业之间, 相同工序和排污节点的 VOCs 排放浓度和物种分布特征较为一致。而相同工序之间, 排放浓度产生差异的主要原因可能为: ①所使用其他溶剂存在差异, 如密封胶、清洗剂等; ②生产线运行速率不同, 即单位时间产品的产量不同; ③集气系统的集气效率存在一定差异。

外补涂、外补涂烘干、内全涂和内全涂烘干集气系统排气口的 TVOC 依次为 (228.10 ± 29.41) 、 (36.37 ± 12.91) 、 (951.38 ± 33.26) 和 $(336.24 \pm 32.25) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。根据外补涂、外补涂烘干、内全涂和内全涂烘干生产线和相对应排气筒之间 VOCs 浓度水平和物种构成的相关性分析可知, 相关性系数 R 值分别达到 0.997 1、0.976 7、0.942 和 0.913 9, P 值均小于 0.05, 如图 5 所示。良好的相关性表明, 排气筒所排放 VOCs 主要来自于对应生产过程所产生的 VOCs。但由于生产线样品的采集位于集气系统覆盖范围之外, 因此, 较高的生产线浓度表明生产过程中所产生的 VOCs 只有未知比例的一部分被集气系统收集排放; 同时, 部分 VOCs 在生产线检出, 在其对应的排气筒中未检出, 也进一步表明金属包装业存在无组织逸散的现象, 如外补涂生产线检出异丙醇, 外补涂排气筒未检出异丙醇。该现象说明金属包装业末端排气筒的 VOCs 物种构成在作为行业 VOCs 源成分谱时, 可能会造成部分 VOCs 物种的缺失。

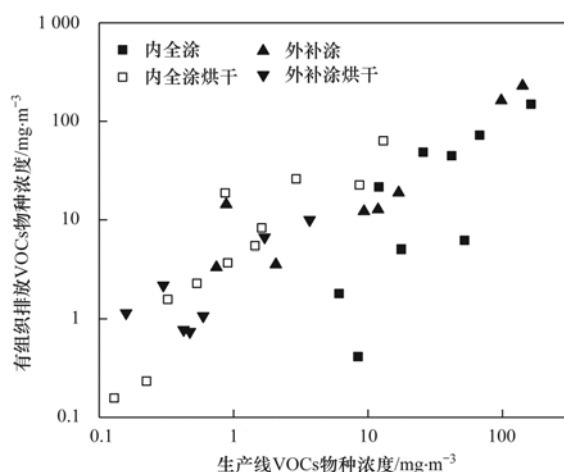


图 5 各工序与相应排气筒 VOCs 物种浓度相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis of VOCs concentrations and species between each process and its corresponding exhaust

2.2 金属包装业二次污染特征分析

2.2.1 臭氧生成潜势

金属包装业所排放 VOCs 的 OFP (以 O_3/VOCs 计, 下同) 为 $(3.09 \pm 0.94) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 如图 6 所示。苯系物和醇类为 OFP 的主要来源物种, OFP 分别为 $(2.12 \pm 0.80) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.87 \pm 0.32) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 对总 OFP 的贡献达到 $68.51\% \pm 25.89\%$ 和 $27.96\% \pm 10.48\%$ 。印铁印刷和外补涂工序的首要 OFP 贡献物种为醇类, 其他工序的首要贡献物种均为苯系物。酮类为次要 OFP 源, OFP 为 $(0.11 \pm 0.04) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。酯类对 OFP 的贡献最小, 为 $(0.002 \pm 0.001) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

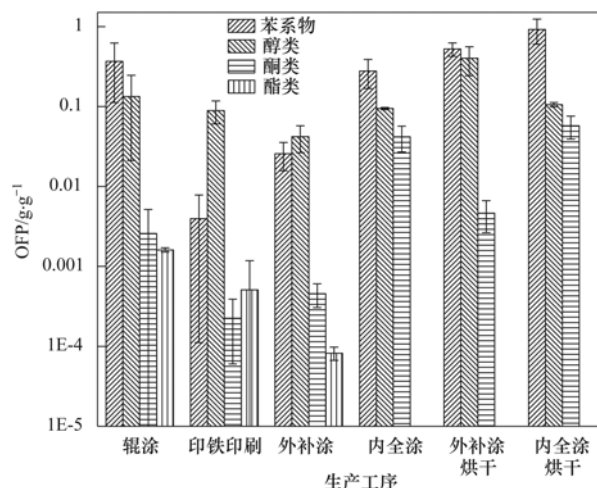


图 6 金属包装业臭氧潜在生成量

Fig. 6 Ozone production of typical painting and printing industries

内全涂烘干和外补涂烘干所排放的 VOCs 对总 OFP 贡献最大, OFP 分别为 $(1.01 \pm 0.35) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.93 \pm 0.26) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 两工序中单物种 OFP 最高的分别为甲苯和正丁醇, 分别为 $(0.83 \pm 0.11) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.37 \pm 0.08) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$; 辊涂和内全涂贡献次之, OFP 分别为 $(0.50 \pm 0.26) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.41 \pm 0.02) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$;

印铁印刷和外补涂的 OFP 最低,依次为 $(0.09 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(0.07 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2.2 SOA 生成潜势

金属包装业所排放 VOCs 的 SOA 生成潜势为 $(2.58 \pm 1.99) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,如图 7 所示.苯系物的贡献率达到 $99.65\% \pm 99.54\%$,SOA 生成潜势为 $(2.57 \pm 1.98) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,醇类、酮类和酯类的 SOA 生成潜势分别为 $(8.97 \times 10^{-3} \pm 8.82 \times 10^{-3})$ 、 $(0.12 \times 10^{-3} \pm 0.22 \times 10^{-3})$ 和 $(0.1 \times 10^{-3} \pm 0.01 \times 10^{-3}) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,三类 VOCs 对 SOA 总贡献率仅为 $0.35\% \pm 0.46\%$.内全涂烘干工序的甲苯为单物种 SOA 生成量最高的 VOCs,达到 $(1.12 \pm 0.84) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$;其次为内全涂烘干工序的乙苯,为 $(0.26 \pm 0.21) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

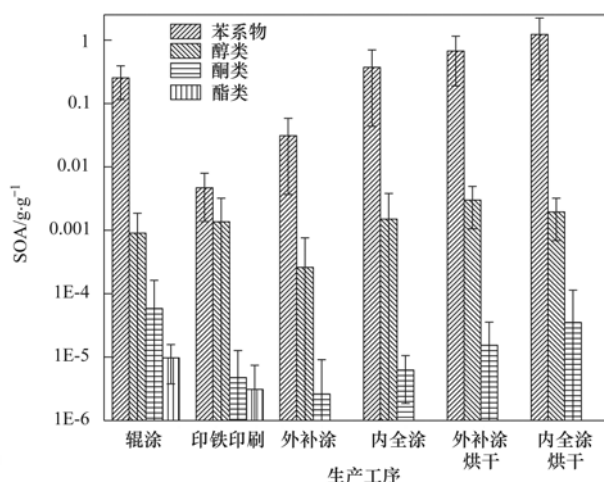


图 7 金属包装业 SOA 潜在生成量

Fig. 7 SOA potential production of the metal packaging industry

内全涂烘干工序对 SOA 生成潜势(以 SOA/VOCs 计,下同)贡献最大,为 $(1.23 \pm 1.00) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$;其次为外补涂烘干、内全涂和辊涂工序,SOA 生成潜势依次为 (0.68 ± 0.48) 、 (0.37 ± 0.33) 和 $(0.25 \pm 0.14) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$;最低的为外补涂和印铁印刷工序,分别为 $(0.03 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(6.04 \times 10^{-3} \pm 5.15 \times 10^{-3}) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.因此,金属包装业中涉及涂装的排污节点所造成的 SOA 潜在生成量远高于涉及印刷的排污节点。

综合分析可知,金属包装业的 OFP 为 $(3.09 \pm 0.94) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,甲苯、1,2,4-三甲苯等苯系物和正丁醇、异丙醇等醇类物质为主要 O_3 前体物,内全涂烘干和外补涂烘干工序为 O_3 的首要生成节点;SOA 生成潜势为 $(2.58 \pm 1.99) \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,苯系物为 SOA 生成潜势的首要物种,内全涂烘干工序为首要 SOA 生成节点.相较于家具喷漆 (OFP $5.86 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、汽车喷漆 (OFP $5.51 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、钢结构制造 (OFP $4.21 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、SOA 生成潜势 $2.39 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、报纸印刷 (OFP $3.91 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、化石燃料燃烧 (OFP $2.58 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、SOA

生成潜势 $0.03 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、包装印刷业 (OFP $0.73 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、SOA 生成潜势 $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) 等行业,金属包装业的 VOCs 活性较强,尤其是 SOA 的生成潜势较大^[39~43]。

3 结论

(1)金属包装业多数企业仍以传统有机溶剂作为主要的原辅材料,导致其产生和排放的 VOCs 浓度较高,最高检出浓度达到 $951.83 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.主要生产工序的 VOCs 排放浓度依次为内全涂 > 辊涂 > 内全涂烘干 > 印铁印刷 > 外补涂工序 > 外补涂烘干,整体呈现出浓度水平高、连续性强、浓度波动弱、无组织逸散严重的特征。

(2)金属包装业所排放 VOCs 的化学活性较强,单位 VOCs 的 O_3 和 SOA 潜在生成量为 3.09 g 和 2.58 g ,苯系物对 O_3 和 SOA 的潜在生成贡献最大,内全涂烘干工序为二次污染物的首要生成节点。

(3)金属包装业的 VOCs 主要来自于生产过程中涂料、油墨、稀释剂以及其它溶剂的使用,因此,针对该行业的 VOCs 污染防治,建议开展低 VOCs 含量涂料和油墨替代的实验性研究,同时进一步加强无组织 VOCs 的收集,不仅可有效削减行业 VOCs 的总排放量、降低对 O_3 和二次 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献,还可改善行业从业人员的 VOCs 暴露水平、降低健康风险。

参考文献:

- [1] 2019年中国食品饮料金属包装行业市场规模预测及竞争格局分析[EB/OL]. 中商情报网. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1620456506549370344&wfr=spider&for=pc>, 2018-12-21.
- [2] 张虹. 金属包装业通向强国之路的中国策[J]. 中国包装工业, 2011, (12): 16-19.
- [3] 张虹. 我国金属包装行业的现状与发展前景[J]. 印刷杂志, 2007, (2): 1-3.
- [4] 王海林, 张国宁, 聂磊, 等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3462-3468. Wang H L, Zhang G N, Nie L, et al. Study on control and management for industrial volatile organic compounds (VOCs) in China[J]. Environmental Science, 2011, 32(12): 3462-3468.
- [5] 江梅, 张国宁, 魏玉霞, 等. 工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3487-3490. Jiang M, Zhang G N, Wei Y X, et al. Emission control way of volatile organic compounds in industry [J]. Environmental Science, 2011, 32(12): 3487-3490.
- [6] 卢滨, 黄成, 卢清, 等. 杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 533-542. Lu B, Huang C, Lu Q, et al. Emission inventory and pollution characteristics of industrial VOCs in Hangzhou, China [J]. Environmental Science, 2018, 39(2): 533-542.
- [7] Zhong Z M, Zheng J Y, Zhu M N, et al. Recent developments of anthropogenic air pollutant emission inventories in Guangdong province, China[J]. Science of the Total Environment, 2018,

- 627: 1080-1092.
- [8] 陈颖, 李丽娜, 杨常青, 等. 我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3469-3475. Chen Y, Li L N, Yang C Q, *et al.* Countermeasures for priority control of toxic VOC pollution [J]. Environmental Science, 2011, **32**(12): 3469-3475.
- [9] Zhou Y, Cheng S Y, Chen D S, *et al.* A new statistical approach for establishing high-resolution emission inventory of primary gaseous air pollutants[J]. Atmospheric Environment, 2014, **94**: 392-401.
- [10] 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.
- [11] 高美平, 邵霞, 聂磊, 等. 中国建筑涂料使用 VOCs 排放因子及排放清单的建立[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1152-1162. Gao M P, Shao X, Nie L, *et al.* Establishment of VOCs emissions factor and emissions inventory from using of architectural coatings in China [J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1152-1162.
- [12] Lyu X P, Zeng L W, Guo H, *et al.* Evaluation of the effectiveness of air pollution control measures in Hong Kong[J]. Environmental Pollution, 2017, **220**: 87-94.
- [13] Wang Q L, Li S J, Dong M L, *et al.* VOCs emission characteristics and priority control analysis based on VOCs emission inventories and ozone formation potentials in Zhoushan [J]. Atmospheric Environment, 2018, **182**: 234-241.
- [14] Healy R M, Chen Q F, Bennett J, *et al.* A multi-year study of VOC emissions at a chemical waste disposal facility using mobile APCI-MS and LPCI-MS instruments [J]. Environmental Pollution, 2018, **232**: 220-228.
- [15] 李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 等. 佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5334-5343. Li X, Su W J, Li B X, *et al.* Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from surface coating of aluminum products in Foshan, China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5334-5343.
- [16] Liu Y, Xie Q, Li X H, *et al.* Profile and source apportionment of volatile organic compounds from a complex industrial park[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2019, **21**(1): 9-18.
- [17] 景盛翱, 王红丽, 朱海林, 等. 典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3090-3095. Jing S A, Wang H L, Zhu H L, *et al.* Treatment status and emission characteristics of volatile organic compounds from typical industrial sources [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3090-3095.
- [18] U.S. EPA. Guideline series control of volatile organic emissions from existing stationary sources, Volume 4 Surface Coating of Miscellaneous Metal Parts and Products [EB/OL]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000M8C3.TXT>, 1978-06.
- [19] U.S. EPA. Control techniques guidelines for miscellaneous metal and plastic parts coatings [EB/OL]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P1001JAL.TXT>, 2008-09.
- [20] U.S. EPA. National emission standards for hazardous air pollutants surface coating of metal cans background information for final standards summary of public comments and responses [EB/OL]. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P1008G0T.TXT>, 2003-08.
- [21] U.S. EPA. Fact Sheets: Final rules to reduce toxic air pollutants from surface coating of metal cans [EB/OL]. <https://www.epa.gov/stationary-sources-air-pollution/fact-sheets-final-rules-reduce-toxic-air-pollutants-surface-coating>, 2003-08.
- [22] U.S. EPA. Method 18-measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography [EB/OL]. <http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method18.html>, 2014-06-13.
- [23] U.S. EPA. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air compendium method TO-14A [EB/OL]. United States: Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>, 2014-06-13.
- [24] 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.
- [25] 洪礼楠, 黄争超, 秦墨梅, 等. 天津市夏季臭氧污染特征及来源的模拟分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, **53**(5): 929-938. Hong L N, Huang Z C, Qin M M, *et al.* Simulation of pollution characteristics and source apportionment of ozone in Tianjin during summer time [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2017, **53**(5): 929-938.
- [26] Sharma S, Sharma P, Khare M. Photo-chemical transport modelling of tropospheric ozone: a review [J]. Atmospheric Environment, 2017, **159**: 34-54.
- [27] Su R, Lu K D, Yu J Y, *et al.* Exploration of the formation mechanism and source attribution of ambient ozone in Chongqing with an observation-based model [J]. Science China Earth Sciences, 2018, **61**(1): 23-32.
- [28] Yan Y L, Peng L, Li R M, *et al.* Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: a study in Shouzhou, China [J]. Environmental Pollution, 2017, **223**: 295-304.
- [29] Yang W D, Zhang Q Y, Wang J L, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline passenger cars at different driving modes [J]. Atmospheric Pollution Research, 2018, **9**(5): 804-813.
- [30] Berezina E V, Moiseenko K B, Skorokhod A I, *et al.* Aromatic volatile organic compounds and their role in ground-level ozone formation in Russia [J]. Doklady Earth Sciences, 2017, **474**(1): 599-603.
- [31] Kim C N, Choi W H, Choung S J, *et al.* Efficient ventilation of VOC spread in a small-scale painting process [J]. Building and Environment, 2002, **37**(12): 1321-1328.
- [32] Kim J A, Kim S, Kim H J, *et al.* Evaluation of formaldehyde and VOCs emission factors from paints in a small chamber: the effects of preconditioning time and coating weight [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **187**(1-3): 52-27.
- [33] Xiong J Y, Wang L X, Bai Y H, *et al.* Measuring the characteristic parameters of VOC emission from paints [J]. Building and Environment, 2013, **66**: 65-71.
- [34] Derwent R G, Jenkin M E, Utembe S R, *et al.* Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(16): 3374-3381.
- [35] Volkamer R, Jimenez J L, Martini F S, *et al.* Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(17): L17811.

- [36] Tuet W Y, Chen Y L, Lu X, *et al.* Chemical oxidative potential of secondary organic aerosol (SOA) generated from the photooxidation of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(2): 839-853.
- [37] 贾晨辉. 中国西部兰州盆地非甲烷烃大气污染特征及其化学行为[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- Jia C H. Characteristics and chemical behaviors of atmospheric non-methane hydrocarbons in Lanzhou Valley, western China [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [38] 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.
- [39] 窦德星, 于宏兵, 张艳芳, 等. 包装印刷业 VOCs 污染特征分析[J]. *化工环保*, 2019, **39**(3): 342-348.
- Dou D X, Yu H B, Zhang Y F, *et al.* Analysis of VOCs pollution characteristics in packaging and printing industry[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2019, **39**(3): 342-348.
- [40] 王通, 于宏兵, 张艳芳, 等. 唐山市钢结构制造业 VOCs 排放特征及其反应活性[J]. *环境工程*, 2019, **37**(5): 173-177.
- Wang T, Yu H B, Zhang Y F, *et al.* Characteristics of emission and reactivity of VOCs emitted from steel structure manufacturing industry in Tangshan[J]. *Environmental Engineering*, 2019, **37**(5): 173-177.
- [41] 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 等. 京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 3942-3948.
- Liu W W, Fang L, Guo X R, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs in printing enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 3942-3948.
- [42] 刘镇, 朱玉凡, 郭文凯, 等. 兰州市化石燃料燃烧源排放 VOCs 的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势[J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2069-2077.
- Liu Z, Zhu Y F, Guo W K, *et al.* Formation potential of ozone and secondary organic aerosol of VOCs from fossil fuel combustion in Lanzhou city [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2069-2077.
- [43] 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.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvio-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)