

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期

Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)

天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)

重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性 陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)

2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析 毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)

北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估 党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)

郑州市 PM_{2.5} 组分、来源及其演变特征 赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)

上海市 PM_{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)

粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析 段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)

河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征 高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)

广州地区室内灰尘中典型非邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险 刘晓途, 彭长风, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)

天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)

河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征 杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)

重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征 周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)

白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)

夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)

洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素 陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)

农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响 罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)

沱江流域总氮面源污染负荷时空演变 肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)

微塑料对海水抗生素抗性基因的影响 周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)

磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)

潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果 程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)

三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锬, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素 李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)

淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)

DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性 王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)

亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)

A²/O 与倒置 A²/O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析 李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)

厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析 闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)

活性污泥微生物群落结构与与环境因素响应关系分析 马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)

汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析 朱宇恩, 文瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)

基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)

典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)

大气 CO₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N₂O 排放的影响 于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)

椰糠生物炭对热区双季稻田 N₂O 和 CH₄ 排放的影响 王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)

不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N₂O 排放的影响 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)

物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应 杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)

米利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析 秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)

黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应 林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)

秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)

镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响 陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)

岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征 周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)

锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响 王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制 丁园, 教师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响 张雅荟, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)

镉对不同生长期籽粒菟植物螯合肽的影响 刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)

中国造纸业物质代谢演化特征 刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)

《环境科学》征订启事(3651) 《环境科学》征稿简则(3718) 信息(3836, 3885, 3893)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性

陈鹏¹, 张月¹, 张梁², 熊凯¹, 邢敏¹, 李珊珊^{1*}

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 2. 北京市门头沟区环境保护监测站, 北京 102300)

摘要: 汽车维修行业挥发性有机物排放是臭氧前体物 VOCs 的重要来源, 但目前汽车维修行业的 VOCs 减排政策主要基于 VOCs 的排放量, 而没有考虑其化学反应活性, 这将影响 VOCs 减排对改善空气质量的效果. 通过分析汽车维修企业不同工段 VOCs 的产排污节点, 结合各工段油漆用量及其 VOCs 质量分数, 采用物料衡算法获得不同工段 VOCs 产生量及其组分, 系统分析末端尾气 VOCs 的排放特征, 并通过计算其臭氧生成潜势评估 VOCs 各组分的大气反应活性. 结果表明, 汽车维修行业油漆中产生的 VOCs 组分主要为苯系物, 其中乙酸丁酯和二甲苯的质量分数最高. 清漆由于其本身 VOCs 质量分数较高且用量较大, 为汽车维修行业最大的 VOCs 排放源(92%). 企业采用油性面漆 VOCs 产生量(22%)比水性面漆(3%)有较大程度增大, 采用水性漆对汽修企业减少 VOCs 排放有显著效果. 排气筒尾气中共检测出 49 种 VOCs 组分, 前 10 种 VOCs 组分排放量占总排放量的 97.9%, 种类相对集中. 主要污染物类别为芳香烃类(10 种, 30.90%~69.30%), 主要组分有间/对-二甲苯(2.89%~45.00%); 其次为 OVOC(12 种)和卤代烃(22 种), 贡献率分别为 8.82%~43.71% 和 2.40%~25.00%, 其他组分相对含量较少. 芳香烃是汽车维修企业 VOCs 排放的最大组分, 但是在不同研究中主要 VOCs 种类差异较大. 汽车维修企业排放 VOCs 的 OFP 平均值为 194.04 mg·m⁻³, SR 平均值为 3.37 g·g⁻¹. 间/对-二甲苯对汽车维修行业 OFP 贡献率最大(70.24%), 为优先控制污染物. 芳香烃对 OFP 的贡献率达到 99.29%, 是化学反应活性最强的组分. 酯类在汽车维修行业 VOCs 组分中占比较大, 但对 OFP 的贡献率相对较低, 因此汽车维修行业应重点控制芳香烃类物质的排放.

关键词: 汽车维修行业; 产排污节点; 挥发性有机物(VOCs); 排放特征; 臭氧生成潜势

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3604-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010081

Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Automobile Repair Industry

CHEN Peng¹, ZHANG Yue¹, ZHANG Liang², XIONG Kai¹, XING Min¹, LI Shan-shan^{1*}

(1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. Mentougou District Environmental Protection Monitoring Station of Beijing Municipality, Beijing 102300, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) emitted by the automobile repair industry are an important source of ozone precursors. However, the current reduction policy generally focuses on the emissions of VOCs, without considering their chemical reactivity. Based on an investigation of the development status of China's automobile repair industry, this study analyzes VOCs emission nodes in different sections of automobile repair enterprises. The amount and VOCs content of paint in each section was determined, and a material balance algorithm was used for sections with different VOCs quantities and compositions to analyze the emission characteristics of exhaust VOCs. The atmospheric reactivity of VOCs components was evaluated by calculating ozone generation potential (OFP). The results show that VOCs components produced by automobile repair paint are mainly benzene homologues, with butyl acetate and xylene the highest. Varnish is the largest contributor to VOCs emissions in automobile repair industries (92%), due to its high VOCs content and high dosage. The VOCs content of solvent-based coatings (22%) is higher than that of water-based coatings (3%). The application of water-based coatings leads to a remarkable reduction in VOCs emissions in automobile repair industries. A total of 49 VOCs components have been detected in gas from exhaust cylinders, with the top 10 VOCs components accounting for 97.9% of the total emissions. The main pollutants are aromatic hydrocarbons (10 types, 30.90% - 69.30%), and OVOC (12 types) and halogenated hydrocarbons (22 types) were the second-highest contributors, with contribution rates of 8.82% - 43.71% and 2.40% - 25.00%, respectively. Aromatic hydrocarbon is the largest VOCs component emitted by automobile repair industries, but the main types of VOCs vary greatly in different studies. VOCs discharged by automobile repair industries have an average OFP value of 194.04 mg·m⁻³ and an average SR value of 3.37 g·g⁻¹. The *m/p*-xylene component contributes the most to OFP (70.24%) and is the preferred pollutant in automobile repair industry. Aromatic hydrocarbons contribute a maximum of 99.29% to the OFP value and are also the most chemically reactive component. Although esters account for a large proportion of VOCs, their contribution to OFP is relatively low. Therefore, the automobile repair industry should focus on controlling the emission of aromatic hydrocarbons.

Key words: automobile repair industry; emission nodes; volatile organic compounds; emission characteristics; ozone formation potential

收稿日期: 2020-10-16; 修订日期: 2021-01-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0207903, 2016YFC0207904); 北京市自然科学基金项目(8202024)

作者简介: 陈鹏(1988~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气污染与防治, E-mail: chen_emma@163.com

* 通信作者, E-mail: liss0502@163.com

随着我国经济持续快速发展,汽车保有量呈快速增长趋势.公安部统计数据显示:2019 年全国新注册登记汽车 2 578 万辆,汽车保有量达 2.6 亿辆,全国 66 个城市汽车保有量超过 100 万辆.汽车保有量的快速增长带来了庞大的汽车维修需求,汽修行业协会统计数据表明:截至 2018 年底,我国汽车维修经营业户 44 万多家,完成年维修量 3.9 亿辆次.虽然我国的汽修行业得以快速发展,但其仍然处在较为粗放的发展阶段,企业极度分散,经营规模较小,大型汽修厂的比例只有 20% 左右,加之废气污染治理设施不完善,使其产生的大气污染问题逐渐受到人们的关注^[1~4].

汽车维修行业主要大气污染物为喷烤漆工段产生的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs). VOCs 与大气中的氮氧化物 (NO_x) 在光照下发生光化学反应生成臭氧,这也是造成大气中臭氧污染的主要原因^[5,6]. VOCs 还是 $\text{PM}_{2.5}$ 形成的重要前体物,是形成雾-霾天气的重要原因之一^[7]. 随着 VOCs 的排放量增加,其对大气化学反应的影响也越大^[8]. 鉴于 VOCs 对大气污染的重要作用,由 VOCs 引起的大气环境复合污染问题逐渐受到人们的重视^[9~11],我国各主要城市均将减少 VOCs 排放作为改善空气质量的主要控制指标之一.

汽车维修行业排放的 VOCs 含有多种组分,这些组分排放到空气中以不同的方式参与大气化学反应,导致不同的 VOCs 组分化学反应活性水平存在差异,继而影响大气的复合污染过程^[12,13]. 有研究显示不同 VOCs 组分之间的反应活性相差较大,甚至相差 1 个数量级^[14]. 汽车维修行业目前的 VOCs 减排政策主要基于 VOCs 的排放量,而没有考虑其

化学反应活性,这将影响 VOCs 减排对改善空气质量的效果.科学地评估不同 VOCs 组分对空气质量改善的作用对制定 VOCs 的控制政策至关重要,综合考虑排放浓度及反应活性的 VOCs 控制政策比基于单一排放浓度的控制政策能更有效地削减臭氧浓度^[15].

当前,对于汽车维修行业 VOCs 排放控制的研究内容很多,主要集中在 VOCs 的排放现状、检测方法与控制技术等方面,且研究重点多在末端排放部分^[16~18],而对于前端油漆 VOCs 含量和排气筒中 VOCs 组分及其大气反应活性的研究则相对欠缺.本研究通过分析汽车维修企业不同工段 VOCs 的产排污节点,结合油漆用量及其 VOCs 质量分数,采用物料衡算法获得不同工段 VOCs 的排放量及其组分,系统分析末端尾气 VOCs 的排放特征,并通过估算臭氧生成潜势评估 VOCs 各组分的大气反应活性,以期为我国汽车维修行业 VOCs 的排放控制提供借鉴.

1 产排污节点分析

通过文献总结和实地调研总结出典型的汽车维修工艺流程主要包括检修、装配和喷烤漆等工序,其具体工序主要包括汽车修补部位表面处理、打腻子、喷烤漆(底漆、面漆、罩光清漆)和上蜡打磨等步骤(图 1).整个汽车维修工序过程中会产生废气、噪声和固废等污染,但其主要排放的大气特征污染物为 VOCs.

汽车维修行业 VOCs 的产生主要来自于喷烤漆工序中使用的油漆、固化剂及稀释剂中有机溶剂的挥发.在喷涂工序前,将油漆及各类辅料按照

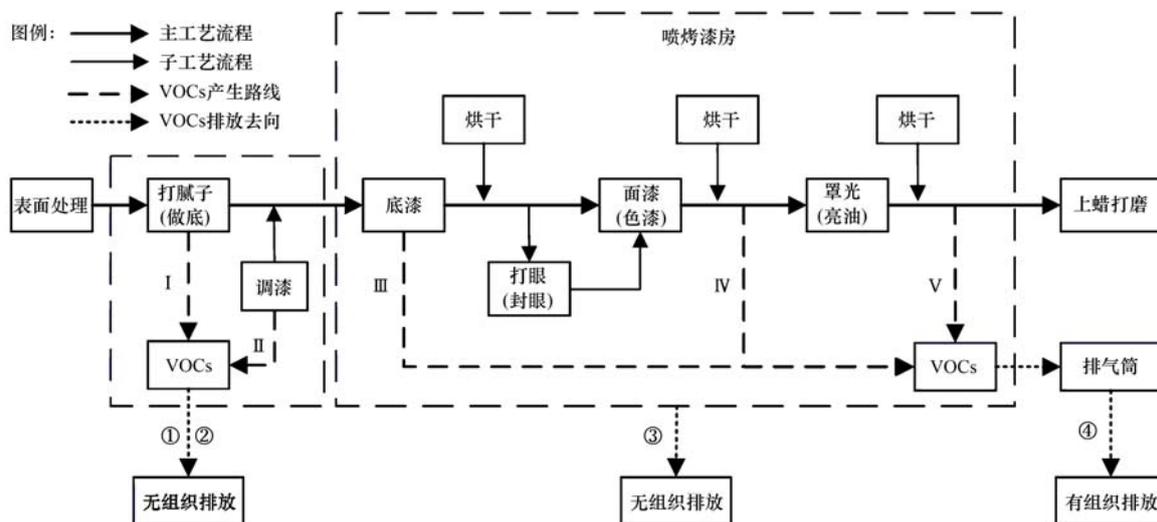


图 1 汽车维修工艺流程及其产排污节点示意

Fig. 1 Schematic diagram of automobile repair process and production-blowdown nodes

一定比例要求进行调配,调配好的即用油漆直接于喷烤漆房内通过喷枪进行喷涂修补作业.所有可能产生 VOCs 的工序中,喷烤漆工序产生了汽车维修过程中高达 95% 的 VOCs^[19].喷烤漆工序包括了底漆、面漆和罩光清漆的喷涂,废气经过处理设备集中从排气筒有组织排放.抹腻子 and 漆料储存及调配都没有收集处理设备,会产生无组织排放.具体 VOCs 排放环节主要有以下 4 个方面:①打腻子环节的无组织排放;②漆料储存及调配时调漆间的无组织排放;③喷烤漆房密封不严造成的无组织排放和④喷烤漆房排气筒的有组织排放(图 1).

2 材料与方法

2.1 现场调研和采样

本研究根据汽车维修企业的经营范围、规模大小、所在地区和末端处理技术等因素,实地调研了 23 家企业(北京市 9 家、杭州市 7 家和渭南市 7 家),选取其中有代表性的 2 家企业进行油漆样本的采集,选取 8 家典型企业进行排气筒 VOCs 样本采集.通过对原材料油漆的采样分析和对排气筒废气的非甲烷总烃和 VOCs 组分的检测分析,对企业有组织废气排放水平及排放特征进行评估和分析.采样企业的基本信息如表 1 所示.

表 1 8 家典型汽车维修企业的基本信息

Table 1 Basic information of eight typical automobile repair companies

企业编号	企业类型	油漆类型	处理技术	油漆样本	VOCs 采样位置
企业 1	一类	油性漆	活性炭 + 光氧化技术	—	喷烤漆房排气筒出口
企业 2	一类	油性漆	活性炭 + 光氧化技术	—	喷烤漆房排气筒出口
企业 3	一类	油性漆	活性炭 + 光氧化技术	—	喷烤漆房排气筒出口
企业 4	二类	油性漆	活性炭吸附技术	—	喷烤漆房排气筒出口
企业 5	二类	油性漆	活性炭吸附技术	—	喷烤漆房排气筒出口
企业 6	一类	水性漆/油性漆	活性炭吸附技术	即用底漆、面漆、清漆	喷烤漆房排气筒出口
企业 7	二类	水性漆/油性漆	活性炭吸附技术	即用底漆、面漆、清漆	喷烤漆房排气筒出口
企业 8	三类	水性漆/油性漆	活性炭吸附技术	—	喷烤漆房排气筒出口

1) “—”表示该企业未采集油漆样本

为更好反映喷涂中使用油漆的组分,本研究采集的油漆样本均为调配好的即用油漆样本.每家企业均采集了即用底漆、即用面漆和即用清漆样本,共获得 6 个油漆样本,其中面漆为水性漆,底漆和清漆为油性漆.油漆样本采集按照文献[20]的规定执行.油性漆的 VOCs 质量分数根据文献[21]中 8.4 核算,水性漆的 VOCs 质量分数根据文献[21]中 10.4 核算.

喷烤漆房排气筒 VOCs 样本均采集于喷烤漆工序时段,喷涂设备正常运行状态. VOCs 样本采集使用 3L 聚四氟乙烯采样袋避光采集,在喷烤漆时段内以 500 mL·min⁻¹ 的流量采集 5 min,等时间间隔采集 4 个样本计平均值.采样方法按照文献[22]的规定执行.

2.2 排气筒 VOCs 分析方法

通过文献调研, VOCs 组分分析可采用“气袋法采样/TO-15 和 PAMS 标气定性定量分析”的方法^[23-27].本研究排气筒废气中非甲烷总烃的检测按照文献[28]的方法进行.样本分析方法参考了文献[29]及美国 EPA 的 TO-15 的方法,采用三级冷阱预浓缩系统进样后,用气相色谱-质谱联用系统进行定性定量分析.首先通过自动进样器(ENTECH 7016D)自动进样 400 mL,然后样品进入气体冷阱浓

缩仪(ENTECH 7200)进行前处理,三级冷冻温度分别为 -40、-50 和 -190℃.聚焦冷冻完毕后快速升温使冷冻在毛细柱头的 VOCs 迅速汽化,在氦载气的推动下解吸进入 GC-MS 系统(Agilent 7890A/5975C)进行分离和定量.

GC-MS 系统升温程序如下:GC 柱箱初始温度为 35℃,保持 5 min;然后以 5℃·min⁻¹ 升温至 150℃,保持 7 min;再以 10℃·min⁻¹ 升温至 220℃并保持 5 min,载气为高纯氮气(纯度 > 99.999%),传输线温度为 250℃.质谱条件:质谱检测器的离子源类型为电子轰击离子源(EI),电离电压为 70 eV,离子源温度 230℃,采用全扫描方式,扫描范围(*m/z*)为 20~300.定量分析使用的外标气体组分为 65 种的 TO-15 标气(Linde Gas North America LLC),摩尔分数为 1 μmol·mol⁻¹.内标气体组分为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯和氯苯-d5(Linde Gas North America LLC),摩尔分数为 1 μmol·mol⁻¹.

为保证检测数据的有效性和可靠性,所有样本在运输过程中均用黑色袋子封装避光保存,且在 48 h 内分析完成.在正式建立工作曲线和每批样本分析前进行 GC-MS 系统运行检查. VOCs 定量工作的标准曲线包含 7 个浓度梯度,各化合物标准曲线的相关因子均大于 0.99,可保证数据的有效性和准

确性。

2.3 喷涂工序 VOCs 产生量估算

喷涂工序中即用油漆所含的 VOCs 在喷涂作业中全部挥发到空气中,因此即用油漆中 VOCs 含量越多,用量越大,喷涂工序的 VOCs 产生量就越多。本研究采用物料衡算法对汽车维修企业喷涂工序的 VOCs 产生量进行计算,具体计算公式如下:

$$P = A \times \omega_1 + B \times \omega_2 + C \times \omega_3 \quad (1)$$

式中, P 为汽车维修企业挥发性有机物年产生总量, $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$; A 、 B 和 C 分别为即用底漆、即用面漆和即用清漆的年使用量, $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$; ω_1 、 ω_2 和 ω_3 分别为即

用底漆、即用面漆和即用清漆中 VOCs 的质量分数, %。如需计算某类 VOC 的年产生量,则需将上式中的 ω_1 、 ω_2 和 ω_3 变为该类 VOC 的质量分数, %。

本研究通过实际调研获得汽车维修企业各类油漆的年使用量(表 2),结合喷涂工序中漆料的工艺配比(底漆:稀释剂 = 2:1;面漆:稀释剂 = 5:1;清漆:固化剂:稀释剂 = 4:2:1),估算出汽车维修企业即用底漆、即用面漆和即用清漆的年使用量。各即用油漆中 VOCs 的质量分数通过实测法获得(表 2)。分别计算出 2 家企业的总 VOCs 及各组分的年产生量后取平均值。

表 2 汽车维修企业年油漆用量及其 VOCs 质量分数

Table 2 Annual paint usage and VOCs mass fraction of paint used by automobile repair companies

VOCs 类别	即用底漆 VOCs 质量分数/%		即用面漆 VOCs 质量分数/%		即用清漆 VOCs 质量分数/%	
	企业 1	企业 2	企业 1	企业 2	企业 1	企业 2
总 VOCs	39.60	19.52	5.14	2.78	32.80	39.47
甲苯	— ¹⁾	—	—	—	2.48	2.64
乙苯	1.76	0.89	—	—	1.70	1.84
二甲苯	10.40	5.37	—	—	10.53	11.76
三甲苯	3.66	3.19	—	—	2.90	3.91
乙酸丁酯	17.60	2.98	—	—	12.67	8.47
乙二醇丁醚醋酸	2.24	—	—	—	—	—
5-甲基-2-己酮	—	—	—	—	—	1.82
正戊醇	—	—	5.14	2.78	—	—
纯油漆年用量/ $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$	46.80	70.00	312.00	462.50	936.00	1388.00

1) “—”表示未检测到该物质

2.4 臭氧生成潜势计算

VOCs 是大气光化学反应的重要前体物,可以生成臭氧等强氧化性产物^[30]。VOCs 与大气中·OH 的反应是其在环境大气中最主要的降解过程,在二者反应的过程中,与·OH 反应较快且反应后能够再生·OH 的 VOCs 反应活性高,通过不断促进 HO_x 循环完成臭氧的净累积,从而对环境大气中臭氧浓度的增加有较大贡献。反之,在反应过程消耗·OH 的 VOCs 反应活性较低,其对于环境大气中臭氧浓度增加的贡献较小。降解不同活性的 VOCs 物种具有不同的臭氧生成潜势(OFP),因此可以用臭氧生成潜势表征 VOCs 中不同组分的化学反应活性,从而筛选出 VOCs 中形成臭氧的优势成分。

本研究采用 VOCs 最大增量反应活性(MIR)来计算 VOCs 排放对大气中臭氧生成的贡献。MIR 是指增加一定量的 VOCs 所导致的臭氧浓度变化与 VOCs 增加量的比值。MIR 适用于臭氧生成对 VOCs 浓度变化最为敏感的情况,而我国大部分城市地区处于臭氧生成的 VOCs 控制区^[31],因此,应用 MIR 最适用于计算我国 VOCs 排放对大气中臭氧生成的贡献。OFP 的计算公式为^[32]:

$$\text{OFP}_i = C_i \times \text{MIR}_i \quad (2)$$

式中, OFP_i 为第 i 种 VOC 组分的臭氧生成潜势, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_i 为第 i 种 VOC 组分的排放浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; MIR_i 为第 i 种 VOC 组分在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,使用文献[33,34]的 MIR 系数。

而由于 VOCs 排放强度或排放浓度的变化很大,源谱的臭氧生成系数 SR 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:

$$\text{SR} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot \text{MIR}_i \quad (3)$$

式中, SR 为 VOCs 的臭氧生成系数, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; f_i 为第 i 种 VOC 组分的质量分数; MIR_i 为第 i 种 VOC 组分在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 喷涂工序 VOCs 产生量及组分分析

3.1.1 VOCs 产生量分析

根据实际检测的各类即用油漆中 VOCs 组分及其质量分数,结合实际调研获得的油漆年使用量,采用公式(1)计算得到汽车维修企业喷涂工序的 VOCs 及各组分的年产生量,具体结果如表 3 所示。

表 3 汽车维修企业喷涂工序 VOCs 年产生量

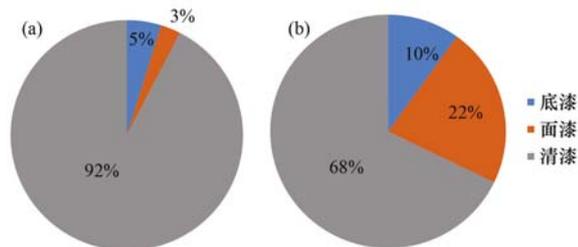
Table 3 Annual VOCs production in spraying sections of automobile repair companies

VOCs 类别	底漆(油性)		面漆(水性)		清漆(油性)		VOCs 年产生总量 /kg·a ⁻¹	质量分数 /%
	产生量 /kg·a ⁻¹	质量分数 /%	产生量 /kg·a ⁻¹	质量分数 /%	产生量 /kg·a ⁻¹	质量分数 /%		
总 VOCs	27.80	— ¹⁾	16.04	—	537.26	—	581.10	—
甲苯	0	0	0	0	40.62	7.56	40.62	6.99
乙苯	1.24	4.44	0	0	27.85	5.18	29.08	5.00
二甲苯	7.30	26.26	0	0	172.48	32.10	179.78	30.94
三甲苯	2.57	9.24	0	0	47.50	8.84	50.07	8.62
乙酸丁酯	12.36	44.44	0	0	207.53	38.63	219.89	37.84
乙二醇丁醚醋酸	1.57	5.66	0	0	0	0	1.57	0.27
5-甲基-2-己酮	0	0	0	0	29.81	5.55	29.81	5.13
正戊醇	0	0	16.04	100	0	0	16.04	2.76

1) “—”表示该项无数据

通过对不同种类漆料 VOCs 产生量的计算可知,底漆、面漆和清漆的 VOCs 产生量分别为 27.80、16.04 和 537.26 kg·a⁻¹. 其中清漆 VOCs 产生量占总产生量的 92%,远大于其他两种漆料,底漆和面漆 VOCs 产生量分别只占总产生量的 5%和 3%,如图 2(a)所示. 主要是因为底漆在汽车修补中使用量较小,而面漆又采用了 VOCs 质量分数较小的水性漆,因此二者 VOCs 产生量的占比均较小.

将本研究结果与李亚军等^[35]对汽车油漆中 VOCs 年产生量估算结果进行对比分析,后者研究中的所有漆料均为油性漆,结果如图 2(b)所示. 通过对比可知,两项研究中清漆均为最大的 VOCs 排放源,VOCs 产生量占比均超过一半,分别达到了 92%和 68%,主要是由于清漆中 VOCs 质量分数较高且其用量较大. 油性面漆的 VOCs 产生量占比相较于水性面漆有较大增加,从 3%增大为 22%,主要是因为油性面漆中 VOCs 的质量分数比水性面漆有较大增加. 由此可知采用水性面漆对汽车维修企业从源头减少 VOCs 排放有显著效果.



(a) 本研究结果,面漆为水性漆,底漆和清漆为油性漆;(b) 李亚军等^[35]的研究结果,底漆、面漆和清漆均为油性漆

图 2 不同研究中底漆、面漆和清漆 VOCs 年产生量占比

Fig. 2 VOCs production ratio of primers, topcoats, and varnishes in different studies

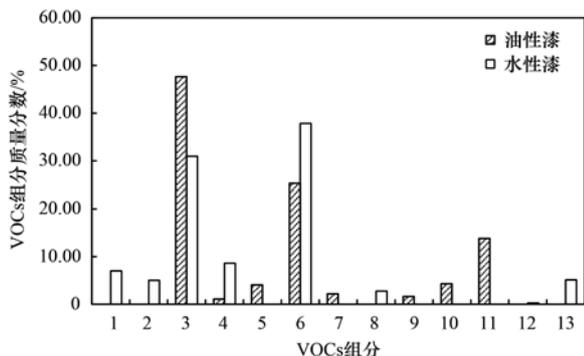
3.1.2 VOCs 组分分析

通过对 2 家汽车维修企业即用油漆 VOCs 组分及其质量分数的测定可知(表 2),面漆由于采用水

性漆,其 VOCs 含量最少(2.78%~5.14%)远低于 10%,且 VOCs 组分仅有正戊醇. 底漆和清漆由于目前市场上成熟水性漆产品较少,仍然采用油性漆,其 VOCs 含量较多(19.52%~39.60%)且含有多种 VOCs 组分,主要为苯系物(甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯)和乙酸丁酯,以及少量乙二醇丁醚醋酸和 5-甲基-2-己酮. 相较于水性漆,油性漆仍然是汽车补漆的主要油漆类型,其 VOCs 的组分比水性漆要更多一些,各类品牌油漆中 VOCs 成分略有差异,主要包括苯系物(甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯)、酯类(乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇甲醚醋酸酯、1,6-己二异氰酸酯)、醇类(正丁醇、2-丁氧基乙醇和酮类(环己酮、5-甲基-2-己酮)和轻芳烃溶剂石脑油(石油)等 20 余种 VOCs^[35].

对比分析本研究(水性漆)与李亚军等^[35](油性漆)对汽车油漆中 VOCs 各组分产生量的结果(图 3),可以看出水性漆中乙酸丁酯的产生量最多(38.79%),其次为二甲苯(31.72%),此外相对较多的有机物还有甲苯、乙苯和三甲苯等苯系物,其余酸类、酮类以及醇类等有机物含量较低. 而在油性漆中产生量最多的为二甲苯(47.64%),其次为乙酸丁酯(25.28%),此外,相对较多的为 1,6-己二异氰酸酯(13.81%)等. 相比较水性漆,油性漆的酯类、酮类以及醇类等产生量有所增多,与油性漆中有机溶剂含量较多有关,这几类有机物通常是有机溶剂的重要成分^[36,37]. 二甲苯和乙酸丁酯在两类油漆中均有较高的产生量,但本研究中三甲苯和乙酸丁酯产生量比李亚军等^[35]的研究结果相对较多而二甲苯相对较少,可能与近些年车用油漆推行低毒性组分(三甲苯和乙酸丁酯)来替代甲苯和二甲苯等苯系物有关^[38]. 此举虽使油漆毒性降低,但三甲苯类物质具有较高的臭氧反应活性,使得排放 VOCs 组分整体反应活性升高,基于反应活性的 VOCs 治理

思路下,应综合评估其对空气质量改善的影响。



油性漆数据来自文献[35]; 1. 甲苯, 2. 乙苯, 3. 二甲苯, 4. 三甲苯, 5. 乙酸乙酯, 6. 乙酸丁酯, 7. 正丁醇, 8. 正戊醇, 9. 环己酮, 10. 丙二醇甲醚醋酸酯, 11. 1,6-己二异氰酸酯, 12. 乙二醇丁醚醋酸酯, 13. 5-甲基-2-己酮

图3 不同类别油漆中 VOCs 组分产生量对比

Fig. 3 Comparison of the proportion of VOCs components in different paints

3.2 排气筒 VOCs 排放特征分析

3.2.1 排气筒 VOCs 浓度水平

汽车维修企业排气筒废气中非甲烷总烃排放浓度如图 4 所示. 排放浓度范围为 $3.09 \sim 546.69 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 除企业 5 ($125.44 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和企业 7 ($546.69 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 的排放浓度较高之外, 其余企业的排放浓度基本在 $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下. 我国暂未制定汽修行业大气污染物排放国家标准, 与北京^[39] ($20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)、重庆^[40] (城市建成区为 $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 推荐限值 $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和江苏^[41] (一般地区为 $30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 重点地区为 $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 的地方标准中排气筒非甲烷总烃排放限值相比, 仅有 25% 的企业能够达到各地最严标准 $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 75% 的企业能够达到重庆城市建成区标准 ($50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). 其中企业 1~3 采用活性炭+光氧化催化技术处理废气, 而企业 4~8 采用活性炭吸附技术处理废气, 可以看出采用活性炭+光氧化催化技术能够使非甲烷总烃排放浓度稳定达标, 处理效果整体要好于单一活性炭吸附技术, 与方莉^[37] 的研究结果一致. 主要由于单一活性炭吸附技术的处理效果很不稳定, 容易因活性

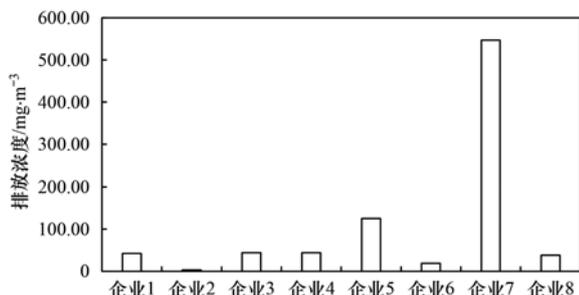


图4 排气筒中非甲烷总烃排放浓度

Fig. 4 Concentration of NMTHC in exhaust-funnels emissions

炭更换不及时等原因造成排放浓度严重超标, 企业 5 和企业 7 均半年才更换一次活性炭, 而其余企业更换活性炭频率均在 2~3 个月之间. 此外, 同样采用活性炭吸附技术, 但企业 4 和 5 原辅料使用了油性漆, 而企业 6~8 原辅料使用了水性漆, 前者的排放浓度整体比后者较高, 表明采用水性漆有助于从源头减少 VOCs 的排放.

3.2.2 排气筒 VOCs 组分特征

通过对 8 家汽修企业排气筒中 VOCs 组分的检测分析, 共检测出 49 种 VOCs (表 4), 其中 9 种 VOCs 能被 100% 检出, 检出率大于 75% 的 VOCs 有 25 种, 种类比较集中. 检测出的 VOCs 组分可以分为烷烃、烯烃、卤代烃、芳香烃和含氧 VOC (OVOC) 这 5 大类 (图 5). 从种类分布上看, 汽车维修行业 VOCs 主要组分为卤代烃 (22 种), 其次为 OVOC (12 种) 和芳香烃 (10 种). 从对总 VOCs 浓度的贡献率上看, 则主要以芳香烃为主, 对总 VOCs 浓度的贡献率约占 30.90%~69.30%, 主要组分有间/对-二甲苯 ($2.89\% \sim 45.00\%$)、邻-二甲苯 ($1.20\% \sim 10.09\%$)、乙苯 ($1.04\% \sim 10.39\%$) 和甲苯 ($2.11\% \sim 31.75\%$) 等; 其次为 OVOC 和卤代烃, 贡献率分别为 $8.82\% \sim 43.71\%$ 和 $2.40\% \sim 25.00\%$, OVOC 主要组分有乳酸乙酯 ($13.37\% \sim 35.34\%$) 和乙酸乙酯 ($0.47\% \sim 21.08\%$) 等; 卤代烃主要组分有 1,2-二氯丙烷 ($2.01\% \sim 23.78\%$) 和 1,2-二氯乙烷 ($0.00\% \sim 28.50\%$) 等. 此外, 还有烷烃 (3 种) 和烯烃 (2 种) 等物质占比较小, 均小于 10.00%. 不同汽车维修企业 VOCs 组分分布并不完全相同, 主要因为不同汽车维修企业使用的油漆品种不同, 末端处理技术不同, 这些因素都会对 VOCs 组分产生较大影响.

为进一步明确汽车维修行业 VOCs 的特征组分, 对 8 家汽修企业检测出的 VOCs 组分排放浓度取平均值, 其中前 10 种 VOCs 约占总排放量的 97.90% (图 6), 虽然 VOCs 种类较多, 但是主要

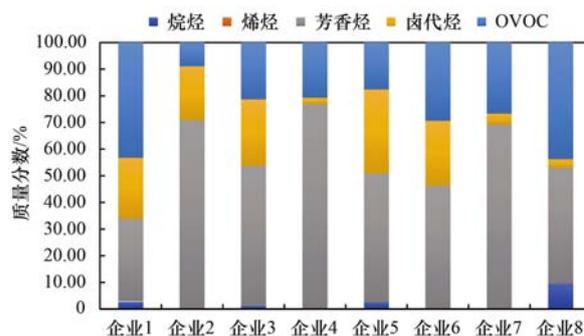


图5 8家汽车维修企业排气筒 VOCs 组分分布

Fig. 5 Distribution of VOCs discharged from exhaust funnels in eight automobile repair company

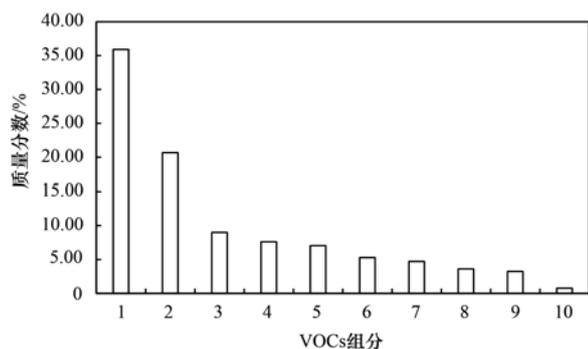
表 4 汽车维修行业排气筒中 VOCs 各组分检出情况

Table 4 Detection of VOCs in exhaust funnels of automobile repair industry

VOCs 组分	MIR /g·g ⁻¹	质量分数/%								检出率 /%	
		企业 1	企业 2	企业 3	企业 4	企业 5	企业 6	企业 7	企业 8		
烷烃	正己烷	1.24	2.04	0.10	0.02	0.11	2.56	0.00	0.00	9.43	75.00
	正庚烷	1.07	0.73	0.15	1.17	0.13	0.03	0.00	0.00	0.16	75.00
	六甲基二硅氧烷	— ¹⁾	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	50.00
	总计	—	2.78	0.25	1.19	0.25	2.59	0.01	0.00	9.60	—
烯烃	1-癸烯	—	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	37.50
	1-十二烯	—	0.24	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00
	总计	—	0.27	0.00	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	—
芳香烃	苯	0.72	0.61	0.35	0.07	0.27	0.20	0.58	0.03	0.20	100.00
	甲苯	4.00	3.14	32.12	12.62	31.75	2.11	0.56	6.10	20.26	100.00
	乙苯	3.04	1.04	7.26	8.51	7.64	10.39	7.66	8.05	4.23	100.00
	间/对-二甲苯	8.20	2.89	21.70	21.16	26.79	26.18	25.16	45.00	11.20	100.00
	邻-二甲苯	7.64	1.20	8.79	9.67	10.08	9.13	10.09	10.02	4.84	100.00
	苯乙烯	1.73	0.42	0.43	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	75.00
	1,2,4-三甲苯	8.87	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.50
	1,3,5-三甲苯	11.76	3.00	0.00	0.01	0.05	0.05	0.76	0.02	0.51	87.50
	1,2,4-三乙基苯	—	15.64	0.00	0.00	0.07	0.17	0.75	0.07	1.78	75.00
	4-乙基甲苯	4.44	2.96	0.00	0.03	0.03	0.05	0.76	0.02	0.49	87.50
	总计	—	30.90	70.65	52.58	76.66	48.29	46.31	69.30	43.55	—
卤代烃	二氯甲烷	0.041	1.28	0.37	0.89	0.05	0.05	0.21	1.00	0.25	100.00
	三氯甲烷	0.022	0.41	0.04	0.04	0.02	0.52	0.41	0.02	0.32	100.00
	1,1-二氯乙烷	0.069	0.00	1.86	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.00
	1,2-二氯乙烷	0.21	0.08	12.42	0.07	0.01	28.50	0.02	0.00	0.00	87.50
	1,1,1-三氯乙烷	0.004 9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.50
	1,1,2-三氯乙烷	0.086	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	12.50
	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	—	0.01	0.01	0.00	0.05	0.01	0.15	0.00	0.00	87.50
	1,1,2,2-四氯乙烷	—	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	37.50
	1,2-二氯丙烷	0.29	15.36	5.57	23.78	2.01	2.44	23.49	3.05	2.52	100.00
	1,1-二氯乙烯	1.79	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	50.00
	顺式-1,2-二氯乙烯	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.50
	顺式-1,3-二氯丙烯	5.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	62.50
	反式-1,3-二氯丙烯	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	37.50
	六氯丁二烯	—	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	50.00
	四氯乙烯	0.031	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	50.00
	四氯化碳	0.00	5.58	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	87.50
	氯苯	0.32	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	37.50
	苯基氯	—	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.03	62.50
	间-二氯苯	—	0.05	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	75.00
	对-二氯苯	0.178	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	62.50
	邻-二氯苯	0.178	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	75.00
1,2,4-三氯苯	—	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	37.50	
总计	—	22.89	20.28	25.00	2.40	31.52	24.38	4.12	3.14	—	
OVOC	丙酮	0.36	2.79	0.41	0.15	1.06	0.41	4.95	0.00	1.42	87.50
	3-戊酮	1.24	0.08	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	37.50
	2-庚酮	—	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	37.50
	2-壬酮	—	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	25.00
	环戊酮	—	0.21	0.00	0.00	0.13	0.01	0.19	0.01	0.01	75.00
	乙酸乙酯	0.007 2	0.47	8.41	21.08	2.53	1.28	3.45	4.88	1.96	100.00
	乙酸丁酯	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	50.00
	乳酸乙酯	—	35.34	0.00	0.00	13.37	14.86	16.80	18.18	33.02	75.00
	丙二醇单甲醚乙酸酯	—	1.34	0.00	0.00	2.71	0.97	1.79	3.48	6.80	75.00
	苯甲醚	—	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	37.50
	苯甲醛	-0.57	2.89	0.00	0.00	0.63	0.06	2.05	0.03	0.46	75.00
	异丙醇	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	37.50
	总计	—	43.15	8.82	21.23	20.63	17.59	29.28	26.58	43.71	—

1) “—”表示该项无数据

VOCs 种类含量相对比较集中. 主要组分有间/对-二甲苯 (35.90%)、邻-二甲苯 (9.00%)、乙苯 (7.62%) 和甲苯 (7.05%) 等苯系物, 乳酸乙酯 (20.68%)、乙酸乙酯 (5.29%) 和丙二醇单甲醚乙酸酯 (3.61%) 等酯类物质, 以及 1,2-二氯丙烷 (4.73%)、1,2-二氯乙烷 (3.24%) 和二氯甲烷 (0.77%) 等卤代烃.



1. 间/对-二甲苯; 2. 乳酸乙酯; 3. 邻-二甲苯; 4. 乙苯;
5. 甲苯; 6. 乙酸乙酯; 7. 1,2-二氯丙烷; 8. 丙二醇单
甲醚乙酸酯; 9. 1,2-二氯乙烷; 10. 二氯甲烷

图 6 汽车维修行业排放 VOCs 主要组分

Fig. 6 Main VOCs components discharged
by automobile repair industry

在不同的研究中, 芳香烃始终是汽车维修企业 VOCs 排放的最大组分, 如珠三角地区芳香烃占总 VOCs 的 54.90% ~ 67.00%^[42], 但是其中的主要 VOCs 种类差异较大, 虽然间/对-二甲苯、邻-二甲苯、乙苯和甲苯一直是其主要成分, 但它们的含量在不同的研究中有所不同. 对比珠江三角洲^[42]和北京^[43]的相关研究, 北京 (25.60%) 的甲苯含量远高于珠江三角洲地区 (1.10%) 也远高于本研究 (7.05%), 而北京 (0.31%) 和本研究 (0.03%) 的 1,2,4-三甲苯含量则远低于珠江三角洲地区 (16.50%). 本研究和北京的间/对-二甲苯 (35.90%、35.20%) 含量均远高于邻-二甲苯 (9.00%、6.80%), 而珠江三角洲的研究中间/对-二甲苯 (0.01%) 含量却远低于邻-二甲苯 (10.29%). 总体来看, 各家企业的排放物种大类有相似性, 但具体物种组成与浓度贡献仍存在较大的差异, 一是由于使用涂料成分不同, 稀释比例也不一样; 二是由于使用不同的末端处理技术对尾气排放组分产生影响, 很难用统一的源谱代表整个汽车维修行业的排放特征, 也显示了汽车维修行业 VOCs 治理的复杂性.

3.3 臭氧生成潜势分析

8 家汽车维修企业排放 VOCs 的臭氧生成潜势如图 7 所示, OFP 值在 4.30 ~ 1220.44 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均值为 194.04 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 这一结果与总 VOCs 排放浓度呈现相类似的规律, 由于各企业之间 VOCs

浓度上的显著差异, 导致 OFP 值主要受到物质浓度影响. 可以明显看出, 芳香烃是对汽修企业臭氧生成潜势贡献最大的物质, 其 OFP 的范围为 4.00 ~ 1218.10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均贡献率高达 99.29%, 其余组分对臭氧生成潜势的贡献小于 1.00%. 对比卤代烃和酯类的质量分数, 二者对 OFP 的贡献率都有较大程度的减小, 而芳香烃对 OFP 的贡献率则有较大程度的增大, 这主要是因为卤代烃和酯类物质的 MIR 值要远小于芳香烃 (表 4). 虽然酯类在汽车维修行业 VOCs 组分中占比较大, 但对臭氧生成潜势的贡献率相对较低, 因此, 汽车维修行业应重点控制芳香烃类物质的排放. 8 家汽车维修企业排放 VOCs 的臭氧生成系数 (SR 值) 范围是 1.06 ~ 4.96 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 3.37 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

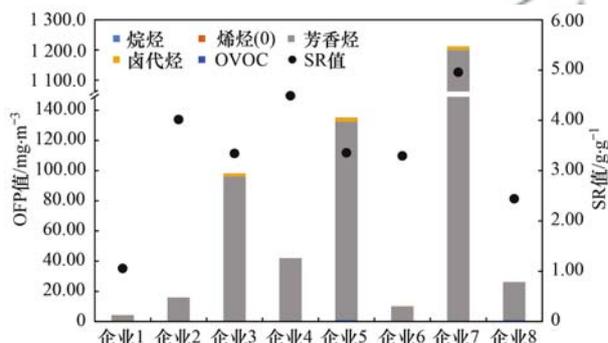
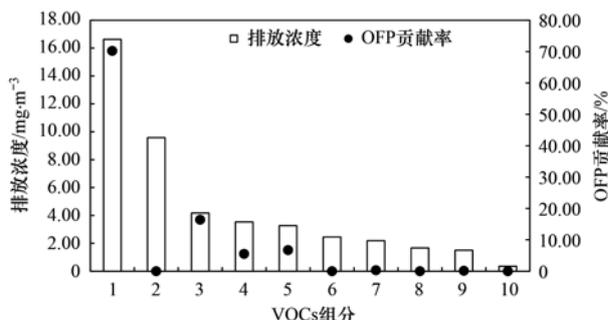


图 7 8 家汽车维修企业排放 VOCs 的臭氧生成潜势和 SR 值

Fig. 7 Ozone formation potential and SR values of VOCs
in eight automobile maintenance industries

从图 8 中可以看出, 臭氧生成潜势最大的 10 种 VOCs 成分及其贡献率分别为: 间/对-二甲苯 (70.24%)、乳酸乙酯 (0.00%)、邻-二甲苯 (16.41%)、乙苯 (5.53%)、甲苯 (6.73%)、乙酸乙酯 (0.11%)、1,2-二氯丙烷 (0.33%)、丙二醇单甲醚乙酸酯 (0%)、1,2-二氯乙烷 (0.16%) 以及二氯



VOCs 组分: 1. 间/对-二甲苯; 2. 乳酸乙酯; 3. 邻-二甲苯;
4. 乙苯; 5. 甲苯; 6. 乙酸乙酯; 7. 1,2-二氯丙烷; 8. 丙二醇
单甲醚乙酸酯; 9. 1,2-二氯乙烷; 10. 二氯甲烷

图 8 汽车维修业主要 VOCs 浓度及其臭氧生成潜势

Fig. 8 VOCs and potential of relative ozone generation
in automobile maintenance industry

甲烷(0.01%), 累计贡献率达到了 99.42%。其中间/对-二甲苯的贡献率最大且超过了 70%, 远高于第二名的邻-二甲苯, 主要是因为间/对-二甲苯不仅排放浓度较高且其反应活性也较高, 是汽车维修行业的优先控制污染物。

3.4 与其他研究结果的比较

目前针对汽修行业 VOCs 排放特征的研究较少, 许多都是定性分析, 但也有一部分针对工业源和溶剂使用源的研究中涉及到汽车维修行业。表 5 列出与其他研究结果的比较。对比可知, 本研究中芳香烃是对汽修企业臭氧生成潜势贡献最大的物质, 其平均贡献率高达 99.29%, 这与其他研究结果基本保持一致, 如南京市芳香烃贡献率达 65.62%^[44], 而唐

山市的苯系物贡献率也高达 94.8%^[45]。但唐山市的 SR(5.505 g·g⁻¹) 比本研究(3.37 g·g⁻¹) 要高, 主要是因为本研究采集的是排气筒出口 VOCs, 而唐山市采集的是喷烤漆房内 VOCs。

但由于不同地区所使用的油漆添加剂存在差异, 导致 VOCs 具体组分有所不同, 对比南京市汽车维修行业的臭氧生成潜势估算结果^[44], 其对 OFP 贡献最大的 VOCs 成分是邻-二甲苯(15.99%), 间/对-二甲苯仅为 8.37%, 与本研究结果有较大差距。除油漆种类不同之外, 可能也与南京市采集的是喷烤漆房内 VOCs 而本研究采集的是排气筒出口 VOCs 有关。因此, 汽车维修企业的排放特征与各企业使用油漆种类、末端处理技术以及采样位置等因素有关。

表 5 与其他研究结果的比较

Table 5 Comparison with other research results

区域	油漆类型	主要 VOCs ¹⁾	OFP 值及主要贡献率 ²⁾
北京市 ^[37]	油性漆	卤代烃(55.51%)、芳香烃(25.28%)、含氧 VOCs(16.47%), 主要组分: 1,2-二氯丙烷(37.1%)、1,2-二氯乙烷(17.8)、甲苯(10.2%)、4-甲基-2-戊酮(8.8%)、间/对二甲苯(5.2%)、邻二甲苯(4.5%)和乙苯(4.1%)	OFP 值为 664.43 mg·m ⁻³ , 甲苯(28.72%)、邻二甲苯(24.22%)、间/对二甲苯(21.37%)、乙苯(8.64%)和 4-甲基-2-戊酮(3.98%)
	水性漆	烷烃(57.16%), 主要组分: 丙烷(39.6%)、甲苯(11.4%)、二氯甲烷(9.8%)和正丁烷(9.1%)	OFP 值为 144.78 mg·m ⁻³ , 甲苯(37.14%)、丙烷(15.77%)、正丁烷(8.49%)、间/对二甲苯(5.19%)和邻二甲苯(5.01%)
南京市 ^[44]	未明确	卤代烃(27.1%)、醇类(19.6%)、芳香烃(17.2%)、酮类(10.7%)和酯类(8.0%), 主要组分: 1,2-二氯丙烷、异丙醇、二氯丙烷、乙醇、乙酸乙酯、邻二甲苯、间/对二甲苯、乙苯、1,2,4-三甲苯和 1,3,5-三甲苯等	芳香烃(65.62%)、邻二甲苯(15.99%)、1,3,5-三甲苯(12.10%)和 1,2,4-三甲苯(10.54%)
浙江省 ^[41]	油性漆	乙酸丁酯(77.9%)、乙苯、苯乙烯和环己酮	—
上海市 ^[36]	油性漆	苯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙苯、苯乙烯和环己酮	—
天津市 ^[7]	未明确	甲苯、乙酸正丁酯、对/间-二甲苯、1,2-二氯丙烷、乙苯、乙酸甲酯、环己烷和丙二醇单甲醚	—
唐山市 ^[45]	油性漆	苯系物(83.08%), 主要组分: 邻二甲苯(16.4%)、乙苯(11.9%)、1,2,4-三甲苯(11.1%)和甲苯(9.36%)	SR 值为 5.505 g·g ⁻¹ , 苯系物(94.8%)、邻二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、间/对二甲苯和 1,3,5-三甲苯
本研究	水性漆	芳香烃(54.90%~67.00%), 主要组分: 间/对二甲苯(35.90%)、乳酸乙酯(20.68%)、邻二甲苯(9.00%)、乙苯(7.62%)、甲苯(7.05%)和乙酸乙酯(5.29%)	OFP 值为 194.04 mg·m ⁻³ , SR 值为 3.37 g·g ⁻¹ , 芳香烃(99.29%), 间/对二甲苯(70.24%)、邻二甲苯(16.41%)、甲苯(6.73%)和乙苯(5.53%)

1) 括号内数值表示质量分数; 2) 括号内数值表示贡献率

4 结论

(1) 汽车维修行业油漆中产生的 VOCs 组分主要为甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯等苯系物, 其中乙酸丁酯和二甲苯的含量最高。相较于水性漆, 油性漆中酯类含量有所增多。清漆由于其本身 VOCs 含量较高且用量较大, 因此清漆为汽车维修行业最大的 VOCs 排放源(92%)。油性面漆 VOCs 含量(22%)比水性面漆(3%)有较大程度增大, 采用水性漆对汽修企业减少 VOCs 排放有显著效果。

(2) 汽车维修行业排气筒尾气中共检测出 49

种 VOCs 组分, 前 10 种 VOCs 组分排放量占总排放量的 97.9%, 种类相对集中。其中主要污染物类别为芳香烃类(10 种, 30.90%~69.30%), 主要组分有间/对二甲苯(2.89%~45.00%); 其次为 OVOC(12 种)和卤代烃(22 种), 贡献率分别为 8.82%~43.71%和 2.40%~25.00%, 其他组分相对含量较少。芳香烃是汽车维修企业 VOCs 排放的最大组分, 但是在不同研究中主要 VOCs 种类差异较大。这些差异主要与所用油漆种类、末端处理工艺的差异有关。

(3) 汽车维修企业排放 VOCs 的 OFP 值在 4.30

~ 1 220.44 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均值为 194.04 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. SR 值在 1.06 ~ 4.96 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 平均值为 3.37 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 间/对-二甲苯对汽车维修行业 OFP 贡献率最大(70.24%), 是汽车维修行业的优先控制污染物. 芳香烃对 OFP 的贡献率达到 99.29%, 是化学反应活性最强的组分. 酯类在汽车维修行业 VOCs 组分中占比较大, 但对臭氧生成潜势的贡献率相对较低, 因此汽车维修行业应重点控制芳香烃类物质的排放.

参考文献:

- [1] 徐建芬, 唐访良, 阮东德. 汽车修理养护企业挥发性有机物排放控制标准探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2012, **24**(4): 1-5.
Xu J F, Tang F L, Ruan D D. Discussion on volatile organic substance emission control standard of vehicle repair and maintenance company[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2012, **24**(4): 1-5.
- [2] 马战火. 汽车维修行业喷漆废气 VOCs 治理现状对比分析[J]. 绿色科技, 2018, (14): 54, 56.
- [3] 夏思佳, 刘倩, 赵秋月. 江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 592-599.
Xia S J, Liu Q, Zhao Q Y. Emission inventory of anthropogenically sourced VOCs and its contribution to ozone formation in Jiangsu Province [J]. Environmental Science, 2018, **39**(2): 592-599.
- [4] 杨阳. 汽修企业 VOCs 的污染防治措施和建议[J]. 科技创新导报, 2017, **14**(13): 117-118, 120.
- [5] 魏巍, 王书肖, 郝吉明. 中国涂料应用过程挥发性有机物的排放计算及未来发展趋势预测[J]. 环境科学, 2019, **30**(10): 2809-2815.
Wei W, Wang S X, Hao J M. Estimation and forecast of volatile organic compounds emitted from paint uses in China [J]. Environmental Science, 2019, **30**(10): 2809-2815.
- [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] 王文秀, 王永敏, 郑幸成, 等. 天津市汽修行业 VOCs 排放清单与排放特征研究[J]. 广州化工, 2017, **45**(22): 123-126.
Wang W X, Wang Y M, Zheng X C, et al. Study on VOCs emission inventory and characteristics of vehicle maintenance industry in Tianjin[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, **45**(22): 123-126.
- [8] Wei W, Lv Z F, Yang G, et al. VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: a case study on a petroleum refinery in Northern China[J]. Environmental Pollution, 2016, **218**: 681-668.
- [9] 景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 等. 典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3076-3084.
Jing S A, Ye X H, Gao Y Q, et al. Characteristics and reactivity of VOCs in Hangzhou during a typical photochemical pollution episode [J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3076-3084.
- [10] 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟. 南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2565-2576.
Cao M Y, Lin Y Q, Zhang Y L. Characteristics and source apportionment of atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in autumn [J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2565-2576.
- [11] 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 等. 郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4372-4381.
Zhang Y X, Yin S S, Yuan M H, et al. Characteristics and source apportionment of ambient VOCs in spring in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4372-4381.
- [12] 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.
- [13] Ou J M, Zheng J Y, Li R R, et al. Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, **530-531**: 393-402.
- [14] Derwent R G, Jenkin M E, Passant N R, et al. Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe [J]. Environmental Science & Policy, 2007, **10**(5): 445-453.
- [15] Li G H, Wei W, Shao X, et al. A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **67**: 78-88.
- [16] 袁挺侠, 吕柏霖, 王涛, 等. 汽车 4S 店表面涂装有机废气监测的研究[J]. 环境科学与管理, 2017, **42**(4): 143-146, 165.
Yuan T X, Lv B L, Wang T, et al. Research on organic waste gas from surface coating of auto 4S shops [J]. Environmental Science and Management, 2017, **42**(4): 143-146, 165.
- [17] 蒋彬, 陈晨, 孙慧, 等. 活性炭处理汽修喷漆废气工艺优化研究[J]. 环境工程, 2017, **35**(6): 78-81.
Jiang B, Chen C, Sun H, et al. Optimization study on activated carbon adsorption of painting waste gas in vehicle maintenance and repair industry [J]. Environmental Engineering, 2017, **35**(6): 78-81.
- [18] Kim B R. VOC emissions from automotive painting and their control: a review [J]. Environmental Engineering Research, 2011, **16**(1): 1-9.
- [19] Rivera J L, Reyes-Carrillo T. A framework for environmental and energy analysis of the automobile painting process [J]. Procedia CIRP, 2014, **15**: 171-175.
- [20] GB/T 3186-2006, 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料取样[S].
- [21] GB/T 23985-2009, 色漆和清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 差值法[S].
- [22] HJ 732-2014, 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法[S].
- [23] 牛真真, 孔少飞, 严沁, 等. 薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1107-1115.
Niu Z Z, Kong S F, Yan Q, et al. Profile characteristics of VOCs from wood and economic crop burning [J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1107-1115.
- [24] 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 等. 淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1078-1084.
Wang Y Y, Wang X Y, Du M, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds from typical industries in Zibo [J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1078-1084.
- [25] 张轶舜, 王佳, 韩士杰, 等. 郑州市碳素行业无组织 VOCs 排

- 放特征分析及健康风险评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 4847-4855.
- Zhang Y S, Wang J, Han S J, *et al.* Emission characteristics analysis and health risk assessment of unorganized VOCs in the carbon industry, Zhengzhou[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 4847-4855.
- [26] 方莉, 刘文文, 陈丹妮, 等. 北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4395-4403.
- Fang L, Liu W W, Chen D N, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent-based industries in Beijing[J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4395-4403.
- [27] 邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 等. 生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1783-1791.
- Shao Z Z, Zheng G D, Wang Y G, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs from a municipal solid waste composting plant [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1783-1791.
- [28] HJ 38-2017, 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S].
- [29] HJ 759-2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S].
- [30] Na K, Kim Y P. Chemical mass balance receptor model applied to ambient C₂-C₉ VOC concentration in Seoul, Korea: effect of chemical reaction losses[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(32): 6715-6728.
- [31] 邱婉怡, 刘禹含, 谭照峰, 等. 基于中国四大城市群计算的最大增量反应活性[J]. 科学通报, 2020, **65**(7): 610-621.
- [32] 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.
- [33] Carter W P L. Development of the SAPRC- 07 chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(10): 5324-5335.
- [34] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications[EB/OL]. <https://arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/appc.pdf>, 2009-09-10.
- [35] 李亚军, 胡天明, 刘永春, 等. 汽车补漆过程挥发性有机物 (VOCs) 产排量估算[J]. 科技视界, 2017, (6): 36-37, 17.
- Li Y J, Hu T M, Liu Y C, *et al.* Estimation of volatile organic compounds (VOCs) produced and exhausted from spraying paint for cars[J]. Science & Technology Vision, 2017, (6): 36-37, 17.
- [36] 刘俊玲, 郑晓钧, 李汉锋. 汽修行业有机溶剂挥发性化学组分分析[J]. 现代预防医学, 2017, **44**(9): 1568-1571.
- Liu J L, Zheng X J, Li H F. Analysis on volatile chemical components in the mixture of auto repair industry [J]. Modern Preventive Medicine, 2017, **44**(9): 1568-1571.
- [37] 方莉, 刘继业, 聂磊, 等. 北京市典型汽修企业 VOCs 排放特征与臭氧影响分析[J]. 环境工程, 2020, **38**(10): 146-150, 155.
- Fang L, Liu J Y, Nie L, *et al.* VOCs emission characteristics and ozone impact analysis of typical automobile repair enterprises in Beijing [J]. Environmental Engineering, 2020, **38**(10): 146-150, 155.
- [38] 刘郁葱, 夏泽群, 高宗江, 等. 轻型汽车和汽车塑料配件涂装工艺过程的 VOCs 组分特征[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(11): 3944-3951.
- Liu Y C, Xia Z Q, Gao Z J, *et al.* Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from light vehicle and auto plastic parts manufacturing industry [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(11): 3944-3951.
- [39] DB 11/1228-2015, 汽车维修业大气污染物排放标准[S].
- [40] DB 50/661-2016, 汽车维修业大气污染物排放标准[S].
- [41] DB 32/3814-2020, 汽车维修行业大气污染物排放标准[S].
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 李洁, 谢轶高. 南京市汽车维修行业 VOCs 成分谱及臭氧生成潜势[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2018, **28**(5): 75-77.
- Li J, Xie Y S. Source profiles and ozone formation potential of volatile organic compounds from automobile maintenance industry in Nanjing [J]. Journal of the Environmental Management College of China, 2018, **28**(5): 75-77.
- [45] 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

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i> (3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin (3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i> (3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i> (3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i> (3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-ni, <i>et al.</i> (3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i> (3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i> (3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i> (3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i> (3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i> (3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i> (3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i> (3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i> (3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi (3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo (3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i> (3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i> (3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan (3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i> (3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i> (3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai (3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i> (3866)
Diversity and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i> (3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i> (3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i> (3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i> (3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i> (3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i> (3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i> (3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i> (3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i> (3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-hang, HE Ming-jing, <i>et al.</i> (4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i> (4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i> (4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i> (4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i> (4061)