

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

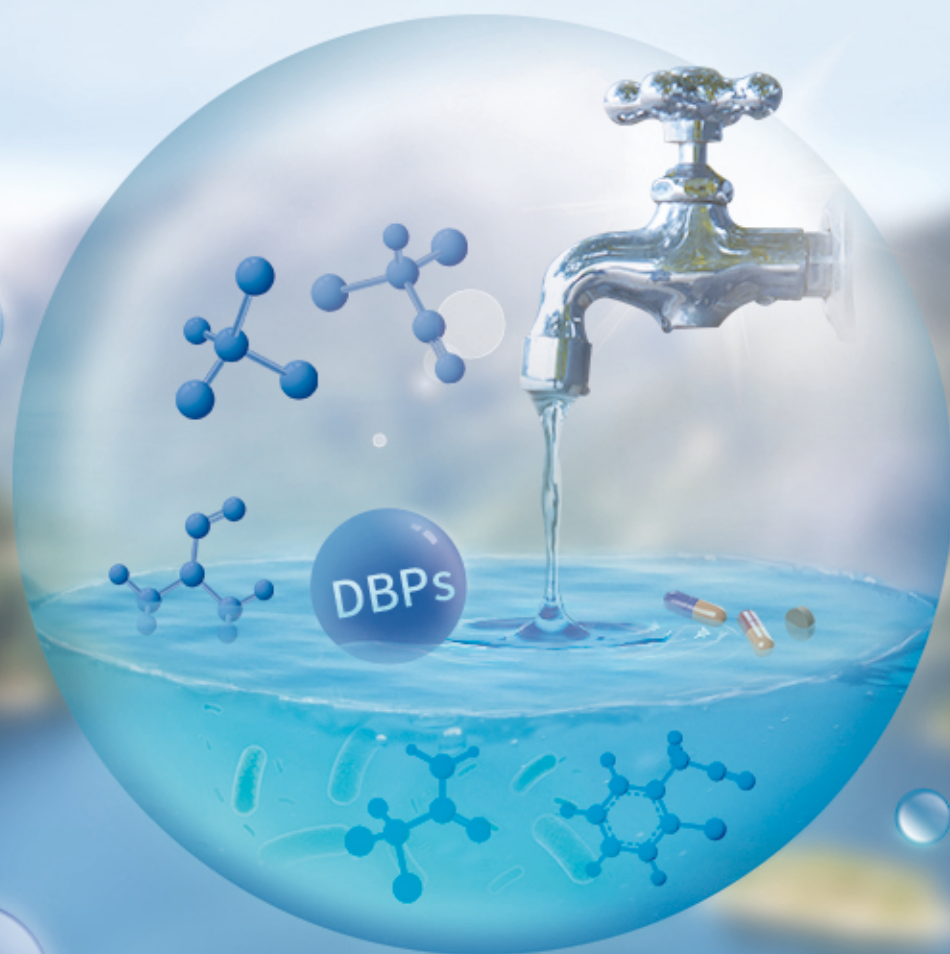
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略

楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

- 饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华 (5059)
生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹 (5086)

研究报告

- 1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 $PM_{2.5}$ 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑 (5100)
COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (5109)
汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华 (5122)
石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇 (5131)
天津市冬季空气湿度对 $PM_{2.5}$ 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹 (5143)
承德市 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升 (5152)
中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍 (5162)
2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (5169)
基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华 (5180)
典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润 (5193)
沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜 (5201)
天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强 (5210)
郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙 (5220)
基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O_3 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超 (5228)
长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月 (5239)
河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞吟, 张馨童, 姚波, 崔建升 (5250)
城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋 (5264)
北京城市河流河水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李颀, 谢珍雯, 陈磊 (5275)
太湖西岸地表水中极性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯 (5284)
河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧 (5294)
白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升 (5303)
雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊 (5312)
基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南 (5322)
千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮 (5333)
巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠 (5346)
洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 瞿鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞 (5355)
成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛 (5364)
雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰 (5375)
粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀 (5384)
红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇 (5394)
减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璇骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲 (5405)
互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞 (5414)
基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邱琰茗, 郭道宇 (5424)
硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘 (5433)
高锰酸钾改性松木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华 (5440)
混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤 (5450)
负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟 (5460)
一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送 (5472)
生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳 (5481)
紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳 (5491)
南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京 (5500)
城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君 (5510)
我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平 (5519)
典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平 (5526)
稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区: 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠 (5535)
镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 彭杰, 李佳欣, 陈文清 (5545)
纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5554)
《环境科学》征订启事 (5108) 《环境科学》征稿简则 (5151) 信息 (5249, 5263, 5283)

典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响

王海林¹, 辛国兴², 朱立敏², 薛松¹, 聂磊¹, 郝润^{1*}

(1. 北京市环境保护科学研究院, 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; 2. 衡水市环境科学研究院, 衡水 053000)

摘要: 选取衡水市 3 家典型橡胶制品企业作为研究对象, 通过 GC-MS/FID 对其 VOCs 排放特征进行研究, 并运用最大增量反应活性系数(maximum incremental reactivity, MIR)和气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC)分别对其臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)和二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)生成潜势进行评估。结果表明, 橡胶制品行业的 VOCs 排放种类主要包括烷烃类、酮类、醛类、醇类和苯系物等。对于传统的只有炼胶工艺和硫化工艺的橡胶制品企业, 其特征污染物主要为酮类和醇类, 而对于涉及涂胶工艺和喷漆工艺的橡胶制品企业来说, 其特征污染物为苯系物。对典型生产工艺的臭氧和 SOA 的生成潜势进行了评估: 臭氧影响方面, 对于不涉及涂胶和喷漆工艺的橡胶制品企业, 臭氧生成贡献主要来自于含氧烃, 对于涉及涂胶和喷漆工艺的企业, 由于胶黏剂和漆料等有机溶剂的大量使用, 苯系物对臭氧生成的贡献还是要远远大于其它 VOCs 物种, 占到了 VOCs 总贡献的 82.9%; SOA 影响方面, 橡胶制品企业的 SOA 贡献基本全部来自于苯系物, 其中炼胶和硫化环节的贡献非常小, SOA 贡献的主要来源是涂胶和喷漆环节, 其中又以喷漆环节的贡献最大。因此, 对于只有炼胶和硫化等工艺的传统橡胶制品企业, 应优先控制含氧烃的排放, 而对于涉及涂胶和喷漆等工艺的橡胶制品企业, 应优先控制苯系物的排放。

关键词: 橡胶制品行业; 挥发性有机物(VOCs); 排放特征; 臭氧生成潜势(OFP); 二次有机气溶胶(SOA)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5193-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103145

Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture

WANG Hai-lin¹, XIN Guo-xing², ZHU Li-min², XUE Song¹, NIE Lei¹, HAO Run^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Urban Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution Control and Application, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. Hengshui Municipal Research Institute of Environmental Sciences, Hengshui 053000, China)

Abstract: The emission characteristics of VOCs from three typical rubber manufacture industries were studied by GC-MS/FID. Maximum incremental reactivity (MIR) and fractional aerosol coefficient (FAC) were employed to evaluate the ozone formation potential (OFP) and secondary organic aerosol (SOA) formation potential. The results show that the VOC types emitted from the manufacturing of rubber products mainly include alkanes, ketones, aldehydes, alcohols, and benzene series. For traditional rubber products manufactured through rubber mixing and vulcanization, the main pollutants are ketones and alcohols, whereas for production processes involving gluing and painting, the main pollutants belong to the benzene series. In terms of ozone impact, the traditional processes contribute to ozone formation mainly through oxygenated hydrocarbons. In industries that utilize adhesives and paints, the extensive use of these organic solvents lead to a significantly higher contribution of the benzene series than other VOC species to ozone formation; the benzene series account for 82.9% of the total contribution. In terms of SOA impact, the benzene series are the main contributor to SOA, whereas the contribution of VOCs from traditional processes is small; hence, SOA primarily originates from the gluing and painting processes. Therefore, in traditional production of rubber products through rubber mixing and vulcanization, the emission of oxygenated hydrocarbons should be preferentially controlled, whereas for rubber industries utilizing gluing and painting processes, the emission of benzene series should be preferentially controlled.

Key words: rubber products industry; volatile organic compounds(VOCs); emission characteristic; ozone formation potential(OFP); secondary organic aerosol(SOA)

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是空气污染的重要组成部分,是 PM_{2.5}和臭氧(O₃)的重要前体物之一^[1~3]。我国现今仍需要进一步改善大气环境质量,其中主要城市的 PM_{2.5}和 O₃浓度超标现象依然存在^[4]。随着我国橡胶制品需求量的日渐增大,橡胶制品产能的急速增长,导致整个橡胶制品行业对环境产生的污染也逐年增大, VOCs 的排放量也随之增长^[5]。根据生态环境部、国家统计局和农业农村部联合发布第二次全国污染源普查公报, 2017 年挥发性有机物排放 481.66 万 t, 其中橡胶和塑料制品业排放 VOCs 共计 40.36 万 t, 在行业里位居第三, 占总排放量的 8.4%, 在以后较长的

时期内, VOCs 必然是治理和监管的重点^[6]。

橡胶制品行业是以生胶(天然胶、合成胶、再生胶等)为主要原料和各种配合剂为辅料, 经炼胶、压延、成型和硫化等工序, 制造各类产品的行业, 其产品包括轮胎、摩托车胎、自行车胎、胶管、胶带、胶鞋、乳胶制品和其他橡胶制品^[7]。橡胶制品行业产生的 VOCs 种类繁多, 包括烃类、酮类、胺类、酯

收稿日期: 2021-03-16; 修订日期: 2021-05-31

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

作者简介: 王海林(1981~), 男, 博士, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: wanghailin@cee.cn

* 通信作者, E-mail: haorun@cee.cn

类、酚类和醛类等^[8],其中苯、甲苯和氯乙烯等不仅有毒性和刺激性气味,还会提高患癌的几率^[9-11].其 VOCs 主要来自各个生产工序中有机溶剂的使用^[12],废气一部分经收集至治理设施净化后通过排气筒进行有组织排放,另一部分未被收集的 VOCs 可能通过排风系统以无组织逸散的形式排放,另外,清洗过程由于使用有机溶剂,清洗废水在产生和处理过程中也会有部分 VOCs 排放^[13-15].

橡胶制品行业 VOCs 的污染控制对改善空气质量具有极其重要的作用,但此前的研究主要集中在印刷、制药、工业涂装以及集成电路制造等重点行业.刘文文等^[16]的研究,根据京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势,提出了包装印刷企业应作为印刷行业 VOCs 管控重点;邹文君等^[17]的研究分析了汽车零配件涂装过程 VOCs 排放特征和具体案例;邵奕欣等^[18]研究了制药行业 VOCs 排放组分特征及其排放因子;崔阳阳等^[19]的研究得到了集成电路制造行业 VOCs 排放特征,并提供了相应的控制对策.目前,针对橡胶制品行业的研究主要集中在异味处理工艺以及末端减排技术等方面,田羽等^[20]的研究对我国橡胶制品行业 VOCs 末端减排技术提出了解决方案;臧晓梅^[21]的研究更具体地针对橡胶制品生产过程中的异味物质提供了相关处理工艺;孟洁等^[22]的研究确定了橡胶制

品行业的优控物质清单,并提出了相应的控制对策.但是,目前缺乏对橡胶制品行业 VOCs 排放特征及对周边环境影响的研究.因此,本文以典型橡胶制品企业为研究对象,系统地探讨了其生产工艺流程及产排污环节,对不同工艺排放的有机废气进行组分分析,确定主要污染物,并进一步评估了橡胶制品行业对周边环境的影响;同时,基于对典型橡胶制品行业产排污环节的调研和分析,提出较为有效的全过程控制建议,以期为制定相关污染控制措施和大气环境管理提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样和分析方法

本文选取衡水市三家典型橡胶制品企业开展 VOCs 排放特征研究.企业信息及采样布点方案如表 1 所示.采样方法:按照文献[23]规定的方法进行排气筒废气的采样,均使用 10 L 聚四氟乙烯采样袋.生产工位废气的采样方法借鉴美国 EPA Method-18,使用具有恒定流量质量控制的无油采样泵抽取不锈钢密封桶内空气使桶内形成负压状态,进而使废气通过颗粒物过滤器和采样探头匀速进入已置于桶内的 Tedlar 采样袋(10 L)内,采样流量为 500 mL·min⁻¹,采样时间为 20 min.样品采集均在生产线正常运行时段.

表 1 企业信息及采样方案

Table 1 Industries' information and sampling distribution plans

企业编号	工艺类型	主要原辅材料	主要产品	产量	末端治理设施	采样位置
企业 1	密炼	天然橡胶、三元乙丙胶、硬脂酸、二辛酯、促进剂、胶黏剂、醇酸树脂漆、稀释剂和固化剂	橡胶支座	1.5 万套·a ⁻¹	UV + 活性炭	排气筒
	开炼				UV + 活性炭	排气筒
	硫化				UV + 活性炭	排气筒
	涂胶				水帘 + 活性炭	排气筒
	喷漆				转轮 + RTO	排气筒
企业 2	炼胶	天然橡胶、硬脂酸、二辛酯和促进剂	橡胶止水条	3 万 m·a ⁻¹	UV + 活性炭	排气筒
	硫化				UV + 活性炭	排气筒
企业 3	炼胶	丁腈橡胶、丁苯橡胶、硬脂酸、二辛酯和促进剂	橡胶针织胶管	3.5 万 m·a ⁻¹	等离子体 + 活性炭	排气筒
	硫化				等离子体 + 活性炭	排气筒

分析方法:样品采集完成后,利用气密玻璃注射器将废气从采样袋中迅速转移至 summa 罐(3.2 L)并送至实验室待测.废气样品采用三级冷阱预浓缩(美国 Entech7100 系统)-GC-MS/FID(气相色谱-质谱/气相色谱-氢火焰离子)挥发性有机物监测系统分析 VOCs 组分,预浓缩需调节冷阱 M1 工作温度 -150℃,解析 10℃,加热温度 150℃;冷阱 M2 工作温度 -90℃,解析 180℃,加热温度 180℃;冷聚焦 M3 工作温度 -160℃,加热温度 50℃;管线温度 100℃,进样量保持在 200 mL. GC-MS/FID 采用美国 EPA 的 TO-15 分析方法,其工作参数为:进样口

200℃;色谱柱升温:35℃保持 2 min,5℃·min⁻¹升至 150℃,再 20℃·min⁻¹升至 220℃,保持 5 min;柱流量:1.2 mL·min⁻¹.标准气体购自美国 Spectra Gases 的 Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS)标气和 TO-15 标气,4 种内标化合物气体分别为溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯和 1-溴-4-氟苯.

质量控制:采样用 summa 罐由高纯氮气至少清洗 5 次,随机抽取五分之一的罐体进行空白实验,目标物浓度应低于方法检出限.每 24 h 做一个空白实验和中间浓度标准样品,空白样品中目标物浓度应

低于方法检出限,标准样品测定值与实际值相对偏差要小于 10%。

1.2 臭氧生成潜势计算方法

目前,衡量 VOCs 化合物反应活性的方法主要有等效丙烯浓度、 $\cdot\text{OH}$ 消耗速率、VOCs 的增量反应活性和光化学臭氧生成潜势等。最大增量反应活性(maximum incremental reactivity, MIR)方法因其可以比较客观地表征近地层臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)和 VOCs 反应活性而被广泛应用^[24,25]。本研究采用 MIR 系数法^[26]分析相关工艺 VOCs 的 OFP,计算如式(1)所示。

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times c_i \quad (1)$$

式中, OFP_i 为物种*i*的臭氧生成潜势, MIR_i 为物种*i*在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数, c_i 为物种*i*的排放浓度。

1.3 二次有机气溶胶生成潜势计算方法

本研究采用气溶胶生成系数法(fractional aerosol coefficient, FAC)分析相关工艺二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)的生成潜势。FAC 系数是 SOA 生成潜势的一种表达方式,目前使用较为广泛的一套 FAC 值是 Grosjean 等^[27,28]基于烟雾箱实验所提出的,计算如式(2)所示。

$$\text{SOA}_i = \text{VOC}_i \times \text{FAC}_i \quad (2)$$

式中, SOA_i 为物种*i*的二次有机气溶胶生成潜势, VOC_i 为物种*i*的排放源排出的初始浓度, FAC_i 为物种*i*的二次有机气溶胶生成系数。

2 结果与讨论

2.1 橡胶制品 VOCs 排放特征

对于橡胶制品行业,VOCs 产生过程主要来自炼胶(密炼和开炼)、硫化、涂胶和喷漆等工艺,其生产工艺流程如图 1 所示。炼胶工序可分为密炼工序和开炼工序,是指经过计量的粉状物料、油状物料、生胶等被投入密炼中心,一般要经过塑炼和混炼两个过程,塑炼是为了增加其可塑性,混炼是为了提高其物理机械性能。硫化工序是指为改善橡胶制品的性能,生产上要生橡胶进行一系列加工过程,在一定条件下,使胶料中的生胶与硫化剂发生化学反应,使其由线型结构的大分子交联成为立体网状结构的大分子,从而使胶料具备高强度、高弹性、高耐磨和抗腐蚀等优良性能,一般分为平板硫化、微波硫化和硫化罐加压硫化等。挤出工序是指把具有一定塑性的混炼胶放入到挤压机的料斗内,在螺杆的挤压下通过各种各样的样板进行连续造型的一种方法。涂胶工序和喷漆工序是指有些橡胶制品,比如盆式橡胶支座产品和球型支座产品等,需要金属

件进行喷漆,然后橡胶件和金属件粘合组装完成,工艺中需要用到胶黏剂和漆料等。3 家企业各个工序的 VOCs 排放组分情况如表 2 所示。

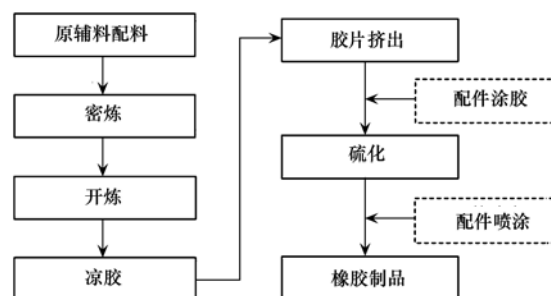


图 1 橡胶制品生产工艺流程

Fig. 1 Production process flow diagram of rubber manufacture

对于企业 1,炼胶工艺主要是生胶料和一些添加的辅助材料在高温下释放的 VOCs,其特征污染物主要是丙酮、丙醛、异戊烷和邻-二甲苯。密炼工艺中 ρ (丙酮)、 ρ (丙醛)、 ρ (异戊烷)和 ρ (邻-二甲苯)分别为 429、386、356 和 102 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;开炼工艺中 ρ (丙酮)、 ρ (丙醛)、 ρ (异戊烷)和 ρ (邻-二甲苯)分别为 100、60.2、83.1 和 27.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;在硫化时,由于硫的加入在高温条件下产生了二硫化碳,其特征污染物为丙酮、丙醛、异戊烷、邻-二甲苯和二硫化碳, ρ (丙酮)、 ρ (丙醛)、 ρ (异戊烷)、 ρ (邻-二甲苯)和 ρ (二硫化碳)分别为 241、140、200、36.6 和 53.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;涂胶工艺与炼胶和硫化工艺不同,需要用到大量的胶黏剂,所以苯系物为其主要特征污染物,其中 ρ (邻-二甲苯)和 ρ (乙苯)高达 833 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 652 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;喷漆工艺由于其主要的原辅材料为漆料、稀释剂和固化剂等,所以特征污染物同样为苯系物,其中 ρ (邻-二甲苯)和 ρ (间/对-二甲苯)最高,分别为 1.86×10^3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.09×10^3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。整体来说,密炼工艺的 VOCs 排放比开炼工艺要高,主要是因为密炼时投料量较大,且是密闭进行,收集效率更高。涂胶和喷涂工艺产生的 ρ (VOCs)较高,为整个生产工艺 VOCs 的主要排放环节。对于企业 2,炼胶工艺的特征污染物是丙酮、乙醇和乙酸乙酯, ρ (丙酮)、 ρ (乙醇)和 ρ (乙酸乙酯)分别为 318、32.8 和 19.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;硫化工艺的特征污染物是二硫化碳和丙酮, ρ (二硫化碳)和 ρ (丙酮)分别为 292 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 33.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。对于企业 3,炼胶工艺的特征污染物是丙酮和乙醇, ρ (丙酮)和 ρ (乙醇)分别为 55.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 31.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;硫化工艺的特征污染物与企业 2 一致,同样是二硫化碳和丙酮,其中 ρ (二硫化碳)和 ρ (丙酮)分别为 517 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 47.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

表 2 典型生产工艺 VOCs 排放成分谱/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 2 Emission composition spectrum of VOCs from typical production process/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

组分	企业 1					企业 2		企业 3	
	密炼	开炼	硫化	涂胶	喷漆	炼胶	硫化	炼胶	硫化
氯甲烷	N. D. ¹⁾	N. D.	N. D.	N. D.	8.2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
异丁烷	N. D.	N. D.	3.71	N. D.	6.9	N. D.	4.51	N. D.	5.28
1-丁烯	36.1	N. D.	4.08	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1,3-丁二烯	36.6	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
正丁烷	N. D.	N. D.	3.95	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
乙烷	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	5.53	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
反-2-丁烯	38.6	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
乙醇	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	55.4	32.8	4.43	31.7	6.82
甲醛	67.5	6.77	19.4	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
乙醛	71.7	7.51	8.97	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
丙醛	387	60.2	140	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
丁烯醛	11.2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
丙酮	429	100	241	N. D.	22.4	318	33.2	55.5	47.0
异戊烷	356	83.1	199	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
异丙醇	32.5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	15.0	N. D.	7.22	N. D.
正戊烯	89.5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
二氯甲烷	N. D.	N. D.	4.01	N. D.	7.02	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
二硫化碳	N. D.	N. D.	53.5	N. D.	N. D.	N. D.	292	N. D.	517
丙烯	40.3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
丙烷	N. D.	N. D.	9.82	N. D.	36.1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
甲基丙烯醛	15.1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
乙酸乙烯酯	9.89	N. D.	N. D.	N. D.	6.67	N. D.	N. D.	8.80	N. D.
2,3-二甲基丁烷	11.3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
2-甲基戊烷	11.4	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	8.25	N. D.	5.96	N. D.
丁醛	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	8.50	N. D.	33.1	N. D.
甲基乙基酮	12.0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
3-甲基戊烷	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	6.28	N. D.	4.28	N. D.
乙酸乙酯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	65.7	19.9	N. D.	N. D.	N. D.
正己烷	6.61	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	4.59	N. D.	4.30
三氯甲烷	9.22	N. D.	N. D.	N. D.	121	N. D.	15.8	111	N. D.
1,2-二氯乙烷	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	4.62	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
苯	N. D.	N. D.	N. D.	4.65	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
环己烷	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	4.37	N. D.	4.39
1,2-二氯丙烷	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	7.85	N. D.	N. D.
三氯乙烯	N. D.	N. D.	8.45	99.5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
正庚烷	N. D.	11.3	19.0	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
甲基异丁基酮	103	8.95	15.1	578	60.8	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
甲基环己烷	N. D.	N. D.	N. D.	19.1	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1,1,2-三氯乙烷	N. D.	N. D.	N. D.	16.4	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
甲苯	12.7	N. D.	N. D.	135	815	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
正辛烷	N. D.	N. D.	N. D.	48.5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
乙苯	10.9	21.9	31.8	652	778	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
间/对-二甲苯	13.9	24.1	34.1	406	1861	4.42	5.55	4.32	7.21
苯乙烯	40.8	N. D.	N. D.	15.0	13.5	4.73	12.7	N. D.	11.1
邻-二甲苯	102	27.8	36.6	833	1093	N. D.	N. D.	N. D.	4.41
正壬烷	N. D.	N. D.	N. D.	4.56	7.33	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
异丙苯	N. D.	N. D.	N. D.	23.9	16.2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
苯甲醛	N. D.	N. D.	N. D.	6.93	7.7	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
丙基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	32.4	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
间-乙基甲苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	102	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
对-乙基甲苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	25.4	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1,3,5-三甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	19.4	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
邻-乙基甲苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	41.2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1,2,4-三甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	77.9	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
1,2,3-三甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	37.2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
对-二乙基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	11.5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

1) N. D. 表示未检出

综合以上 3 家企业的检测结果,VOCs 排放种类主要包括烷烃类、酮类、醛类、醇类和苯系物等.对于传统的只有炼胶工艺和硫化工艺的橡胶制品企业,其特征污染物主要为酮类和醇类,而对于涉及涂胶工艺和喷漆工艺的橡胶制品企业来说,其苯系物排放浓度要远远大于其它物种.

2.2 橡胶制品行业臭氧生成潜势分析

本文采用 MIR 方法,对 3 家企业不同工艺环节排放 VOCs 的 O₃ 生成贡献进行了评估.如图 2 所示:企业 1 密炼环节的 OFP 值为 $7.76 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,开炼环节的 OFP 值为 $1.14 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,硫化环节的 OFP 值为 $2.25 \times 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,涂胶环节的 OFP 值为 $1.23 \times 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,喷漆环节的

OFP 值为 $3.14 \times 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.密炼环节由于投料量更大以及密闭作业,其 OFP 值要远高于开炼环节.喷漆环节对臭氧生成的贡献最大,占到了总贡献的 57.2%,其次是涂胶环节,占到了总贡献的 22.4%;企业 2 炼胶环节的 OFP 值为 $296 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,硫化环节的 OFP 值为 $109 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占比分别为 73.1% 和 26.9%;企业 3 炼胶环节的 OFP 值为 $130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,硫化环节的 OFP 值为 $162 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占比分别为 44.6% 和 55.4%.综合 3 家企业的分析结果,对于炼胶环节,不管是密炼还是开炼,含氧烃是最大的臭氧生成贡献者;对于硫化、涂胶和喷漆环节,苯系物是最大的臭氧生成贡献者.

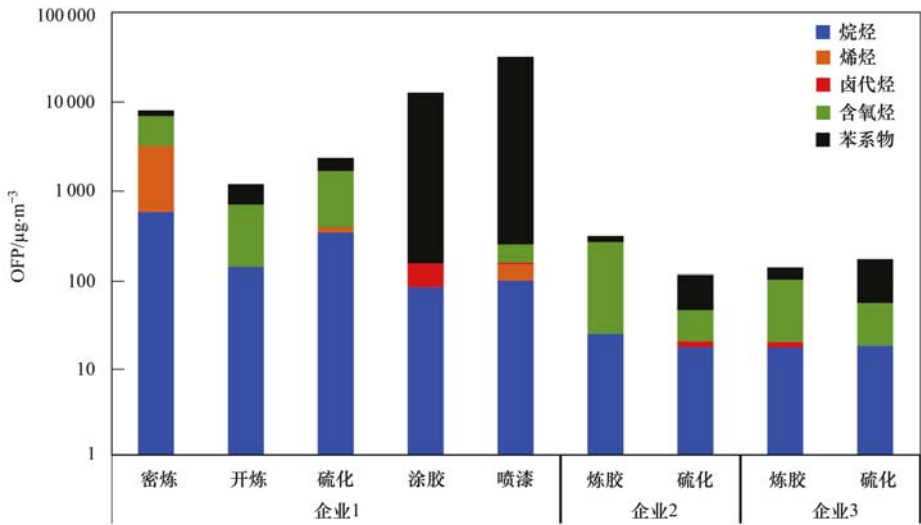


图 2 不同生产环节 VOCs 排放 O₃ 生成贡献

Fig. 2 Ozone formation contribution of VOCs emissions from different processes

3 家企业不同 VOCs 物种 O₃ 生成贡献占比如图 3 所示,对于不涉及涂胶和喷漆工艺的企业 2 和企业 3,臭氧生成贡献主要来自含氧烃和苯系物.企业 2 中含氧烃和苯系物的臭氧生成贡献率分别约为 63% 和 26%,企业 3 中含氧烃和苯系物的臭氧生成贡献率分别约为 39% 和 49%.对于涉及涂胶和喷漆工艺的企业 1,其臭氧生成贡献主要来自于苯系物,

虽然苯系物的 MIR 系数不是最高的,但是由于涂胶和喷漆工艺会使用大量的包括胶黏剂、漆料、稀释剂和固化剂等在内的有机涂料,整个生产工艺中会产生大量的苯系物,所以苯系物对臭氧生成的贡献要远远大于其它 VOCs 物种,占到了 VOCs 总贡献的将近 83%.因此,在控制 O₃ 生成方面,对于只有炼胶、硫化等工艺的传统的橡胶制品企业,应优先控

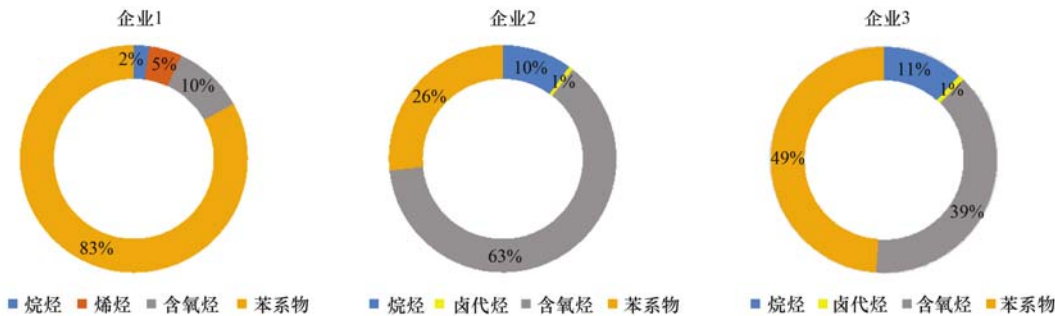


图 3 橡胶制品行业不同 VOCs 物种 O₃ 生成贡献

Fig. 3 Ozone formation contribution of VOCs emissions from different species

制含氧烃的排放,而对于涉及涂胶、喷漆等工艺的橡胶制品企业,应优先控制苯系物的排放.

2.3 橡胶制品行业二次有机气溶胶生成潜势分析

采用 FAC 法对 3 家橡胶制品企业不同工艺环节排放 VOCs 的 SOA 生成潜势进行了分析,如图 4 所示.结果表明,企业 1 中的 SOA 贡献全部来自于苯系物,其中密炼、开炼和硫化环节的 SOA 贡献较小,分别为 6.83 、 2.15 和 $4.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,涂胶和喷漆环节的 SOA 贡献为 $97.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $295 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占到了 SOA 总贡献的 24.1% 和 74.6%,喷漆环节为主要的 SOA 贡献来源;企业 2 中炼胶和硫化环节的 SOA 贡献非常小,分别仅为 $0.139 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和

$0.175 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;企业 3 中的炼胶和硫化环节的 SOA 贡献也仅为 $0.136 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.448 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 与企业 1 一样,企业 2 和企业 3 中的 SOA 贡献也同样全部来自于苯系物.

综合 3 家企业的 SOA 贡献分析,橡胶制品企业的 SOA 贡献基本来自于苯系物,其中炼胶和硫化环节的 SOA 贡献非常小,SOA 贡献的主要来源是涂胶和喷漆环节,其中又以喷漆环节的贡献最大.因此,对于传统的只有炼胶和硫化等环节的橡胶制品企业,其 SOA 贡献较小,而对于一些同时还包含涂胶和喷漆等环节的橡胶制品企业,其对 SOA 的贡献较大,苯系物是 SOA 贡献的主要物种.

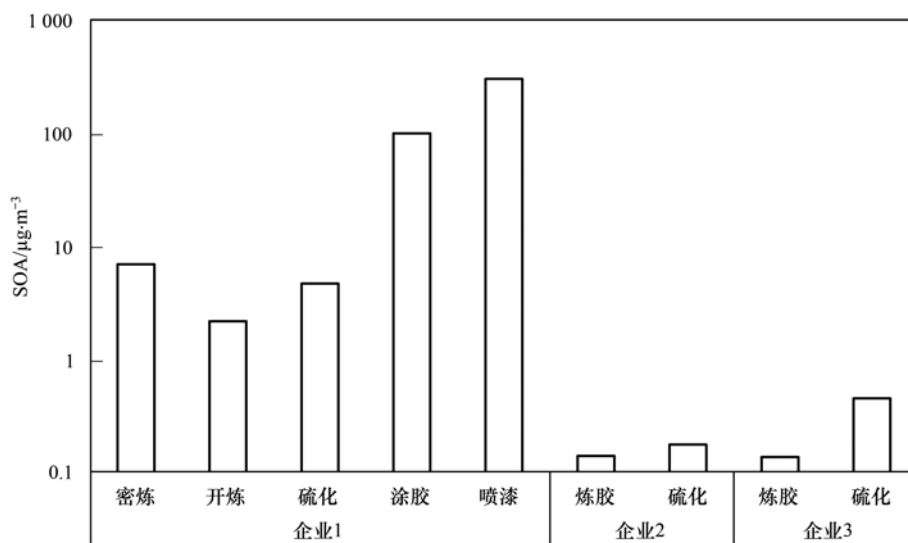


图 4 橡胶制品行业不同生产环节 VOCs 排放 SOA 生成贡献

Fig. 4 SOA formation contribution of VOCs emissions from different processes

本研究进一步对苯系物中 SOA 的高贡献物种进行分析,如图 5 所示,发现甲苯、乙苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯是 SOA 贡献的优势物种,分别占苯系物 SOA 总贡献的约 13%、20%、39% 和 24%,其中间/对-二甲苯对 SOA 生成的贡献最大.因此同 O_3 生成影响一样,在控制 SOA 生成方面,仍需优先控制生产环节中苯系物的排放.

2.4 橡胶制品行业全过程控制建议

原辅料和末端治理情况综合橡胶制品的生产工艺、产排污环节以及 VOCs 排放特征, VOCs 减排潜力主要集中在有机物料减量化和低 VOCs 含量溶剂的替代方面,在改善生产工艺的同时,应针对不同的工艺环节,采取不同的控制措施.全过程控制建议包括以下 4 点.

(1) 源头减量 有机物料应使用低或无 VOCs 的清洁生产工艺和具有环境标志产品的材料,其中,生胶包括 VOCs 在内的挥发分不超过 0.8% [29]. 对于企业配套的喷涂工艺,涂料、清洗剂和胶黏剂需

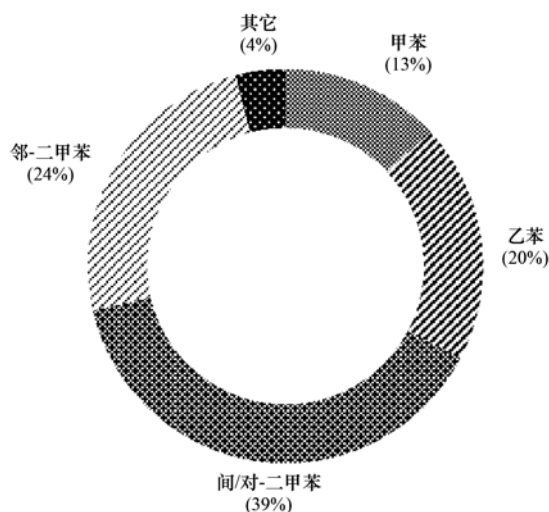


图 5 苯系物中 SOA 生成贡献分析

Fig. 5 SOA formation contribution of VOCs emissions from detailed component contribution of benzene series

满足相关要求 [30-32], 达到从源头上减少 VOCs 的产生.

(2) 生产工艺改进 改善炼胶、涂胶和喷涂工

艺. 炼胶工艺应建设密炼中心并选取具备自动称量、自动配料、自动进料和自动出料的密闭炼胶生产线,逐步淘汰手工投料的小型密炼机. 涂胶工序应改进作业方式,由传统的喷涂改为辊涂,减少生产过程 VOCs 的排放. 喷涂工艺应将涂料传递效率低、过喷等缺点较多的传统空气喷涂改为喷幅前进、速率较低、涂料传递效率和生产效率较高的高压无气喷涂. 先进的生产工艺和专业的作业方式也是降低 VOCs 产生量的有效途径.

(3) 优化废气收集 针对主要工序的废气进行优化收集,减少无组织的逸散. 加强无组织排放管控的同时,有效收集 VOCs 废气排至相应的 VOCs 治理设施进行处理后排放,最大限度减少 VOCs 无组织排放.

(4) 加强末端治理 深度治理有组织 VOCs 废气,加强治理设施的运行和维护. 不同生产工艺产生的 VOCs 废气成分略有差异,应采用相应的治理技术路线处理废气: 对于炼胶废气,可采取多级喷粉除油 + 沸石转轮吸附浓缩 + 催化/蓄热燃烧的治理工艺; 对于硫化废气,由于其 VOCs 排放浓度低,主要是除异味问题,可采取静电除油 + 低温等离子 + 水喷淋 + 活性炭吸附的治理工艺; 对于涂胶废气,则可采取催化燃烧治理工艺; 对于喷漆废气,可采取多级袋式过滤 + 沸石分子筛/活性炭吸附浓缩 + 催化燃烧的治理工艺来实现末端排放的深度治理.

3 结论

(1) 对三家典型的橡胶制品企业进行了 VOCs 组分分析,初步掌握了橡胶制品行业的 VOCs 排放特征. VOCs 排放主要来自炼胶、硫化、涂胶和喷漆等工艺环节,主要包括烷烃类、酮类、醛类、醇类和苯系物等. 对于传统的只有炼胶和硫化工艺的橡胶制品企业,其特征污染物主要为酮类和醇类,而对于涉及涂胶工艺和喷漆工艺的橡胶制品企业来说,其苯系物排放浓度要远远大于其它物种.

(2) 评估了橡胶制品 VOCs 对环境的影响. 臭氧影响方面,对于炼胶环节,不管是密炼还是开炼,含氧烃是最大的臭氧生成贡献者; 对于硫化、涂胶和喷漆环节,苯系物是最大的臭氧生成贡献者. 对于不涉及涂胶和喷漆工艺的橡胶制品企业,臭氧生成贡献主要来自含氧烃和苯系物,而对于涉及涂胶和喷漆工艺的企业,由于胶黏剂、漆料等有机涂料的大量使用,即使苯系物的 MIR 系数不是最高的,但苯系物对臭氧生成的贡献还是要远远大于其它 VOCs 物种,占到了 VOCs 总贡献的 82.9%. SOA 影响方面,橡胶制品企业的 SOA 贡献基本来自于苯系物,

其中炼胶和硫化环节的 SOA 贡献非常小,SOA 贡献的主要来源是涂胶和喷漆环节,其中又以喷漆环节的贡献最大. 因此,在环境影响方面,对于只有炼胶、硫化等工艺的传统的橡胶制品企业,应优先控制含氧烃的排放,而对于涉及涂胶、喷漆等工艺的橡胶制品企业,应优先控制苯系物的排放.

(3) 在进行减排潜力分析的基础上,提出了典型橡胶制品企业 VOCs 全过程控制建议. 遵循综合防治的原则,从有机原辅料替代、主要生产工艺改善、废气优化收集以及末端治理等方面进行综合治理,进一步降低行业 VOCs 排放水平.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Zheng J, Chang M, Xie H T, *et al.* Exploring the spatiotemporal characteristics and control strategies for volatile organic compound emissions in Jiangsu, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **127**: 249-261.
- [3] 赵磊, 王筱喃, 王新, 等. 石化 VOC 废气深度净化技术开发及工业应用 [J]. *环境工程*, 2016, **34**(S1): 569-571, 579. Zhao L, Wang X N, Wang X, *et al.* The development and industrial application of deep purification technology of petrochemical VOC emissions [J]. *Environmental Engineering*, 2016, **34**(S1): 569-571, 579.
- [4] 段玉森, 张懿华, 王东方, 等. 我国部分城市臭氧污染时空分布特征分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2011, **23**(S1): 34-39. Duan Y S, Zhang Y H, Wang D F, *et al.* Spatial-temporal patterns analysis of ozone pollution in several cities of China [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, **23**(S1): 34-39.
- [5] Li B G, Gasser T, Ciais P, *et al.* The contribution of China's emissions to global climate forcing [J]. *Nature*, 2016, **531**(7594): 357-361.
- [6] 付守琪, 方晓波, 朱剑秋. RTO(蓄热式氧化炉)应用调研分析研究 [J]. *环境科学与管理*, 2017, **42**(9): 132-136. Fu S Q, Fang X B, Zhu J Q. Analysis on application of RTO [J]. *Environmental Science and Management*, 2017, **42**(9): 132-136.
- [7] 孙启猛. 催化燃烧处理丁苯橡胶有机废气技术研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
- [8] 汤勇. 医药化工区挥发性有机废气及防治研究——兼论 RTO 技术在挥发性有机废气中的应用 [J]. *广东化工*, 2016, **43**(6): 139-140. Tang Y. Organic waste and control of pharmaceutical and chemical volatile region—also on the RTO technology in volatile organic compounds in the exhaust gas [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, **43**(6): 139-140.
- [9] Yuan B, Hu W W, Shao M, *et al.* VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(17): 8815-8832.
- [10] Manning C C, Schlosser P M, Tran H T. A multicompartment liver-based pharmacokinetic model for benzene and its metabolites in mice [J]. *Bulletin of Mathematical Biology*, 2010, **72**(3):

- 507-540.
- [11] McCarthy M C, Aklilu Y A, Brown S G, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds measured in Edmonton, Alberta[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 504-516.
- [12] 王迪, 赵文娟, 张玮琦, 等. 溶剂使用源挥发性有机物排放特征与污染控制对策[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(10): 1687-1695.
- Wang D, Zhao W J, Zhang W Q, *et al.* Emission profile and control countermeasures of volatile organic compounds in solvent-using source[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(10): 1687-1695.
- [13] 李启云. VOCs 催化燃烧治理技术进展[J]. *中国资源综合利用*, 2019, **37**(8): 91-93.
- Li Q Y. Progress of VOCs catalytic combustion control technology [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, **37**(8): 91-93.
- [14] 赵锐, 黄络萍, 张建强, 等. 成都市典型溶剂源使用行业 VOCs 排放成分特征[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 1147-1154.
- Zhao R, Huang L P, Zhang J Q, *et al.* Emissions characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical industries of solvent use in Chengdu City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 1147-1154.
- [15] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势[D]. 北京: 清华大学, 2009.
- [16] 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.
- [17] 邹文君, 修光利, 鲍仙华, 等. 汽车零部件涂装过程 VOCs 排放特征与案例分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(8): 1358-1364.
- Zou W J, Xiu G L, Bao X H, *et al.* Emission characteristics and case study of volatile organic compounds (VOCs) in typical auto parts painting processes [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(8): 1358-1364.
- [18] 邵弈欣, 陆燕, 楼振纲, 等. 制药行业 VOCs 排放组分特征及其排放因子研究[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(11): 4145-4155.
- Shao Y X, Lu Y, Lou Z G, *et al.* Study on emission characteristics and emission factors of VOC components in the pharmaceutical industry [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(11): 4145-4155.
- [19] 崔阳阳, 刘艳梅, 迟文涛, 等. 中国集成电路制造行业 VOCs 排放特征及控制对策[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(9): 3174-3179.
- Cui Y Y, Liu Y M, Chi W T, *et al.* VOCs emission characteristics and control measures for integrated circuit manufacturing industry in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(9): 3174-3179.
- [20] 田羽, 方刚, 周长波, 等. 我国橡胶制品行业 VOCs 末端减排技术评估[J]. *环境工程技术学报*, 2021, **11**(4): 797-806.
- Tian Y, Fang G, Zhou C B, *et al.* Evaluation on VOCs terminal emission reduction technologies in rubber products industry in China[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, **11**(4): 797-806.
- [21] 臧晓梅. 橡胶制品生产过程中异味物质分析及相关处理工艺[J]. *橡塑技术与装备*, 2020, **46**(23): 37-40.
- Zang X M. Analysis of peculiar smell substances in the production process of rubber products and related treatment techniques [J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2020, **46**(23): 37-40.
- [22] 孟洁, 肖咸德, 卢志强, 等. 橡胶制品行业优控物质分析及控制对策研究[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(5): 1079-1090.
- Meng J, Xiao X D, Lu Z Q, *et al.* Assessment of the major contributors of volatile compounds and countermeasures in rubber products industry [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(5): 1079-1090.
- [23] HJ 732-2014, 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法[S].
- [24] 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.
- [25] 印红玲, 袁桦蔚, 叶芝祥, 等. 成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 386-393.
- Yin H L, Yuan H W, Ye Z X, *et al.* Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphere of Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(2): 386-393.
- [26] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(40): 5324-5335.
- [27] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [28] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [29] GB/T 8081-2018, 天然生胶 技术分级橡胶(TSR)规格导则[S].
- [30] GB 30981-2020, 工业防护涂料中有害物质限量[S].
- [31] GB 38508-2020, 清洗剂挥发性有机化合物含量限值[S].
- [32] GB 33372-2020, 胶粘剂挥发性有机化合物限量[S].

CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies: A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i> (5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i> (5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i> (5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOW Wei, <i>et al.</i> (5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i> (5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i> (5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i> (5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i> (5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i> (5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i> (5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i> (5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i> (5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i> (5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i> (5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i> (5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i> (5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i> (5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i> (5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i> (5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i> (5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i> (5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i> (5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i> (5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i> (5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i> (5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i> (5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i> (5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qi, HUANG Chong (5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in A Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i> (5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong (5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i> (5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i> (5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i> (5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i> (5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i> (5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i> (5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i> (5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i> (5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i> (5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i> (5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i> (5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i> (5554)