王巧敏,车祥,陈曦,等. 化学试剂和助剂制造行业VOCs排放成分谱及影响[J]. 环境科学与技术,2024,47(S1):111-117. Wang Qiaomin, Che Xiang, Chen Xi, et al. Source profiles and impact of VOCs in the chemical reagent and auxiliary manufacturing industry[J]. Environmental Science & Technology,2024,47(S1):111-117.

化学试剂和助剂制造行业VOCs排放成分谱及影响

王巧敏[1], 车祥[2], 陈曦[1], 何小红[1], 刘红[1*],
潘妙婷[1], 江敏孜[1], 林长青[2]
(1.上海市化工环境保护监测站,上海 200050;
2.上海市环境监测中心,上海 200235)

摘 要:使用SUMMA罐采集和GC-MS定量分析技术研究了上海市化学试剂和助剂制造行业6家企业有组织废气中的挥发性有机物(VOCs),计算了各企业VOCs排放量和排放系数,并对排放成分谱及臭氧生成潜势(OFP)进行了分析和评价。结果表明,该行业VOCs的基本组分为烷烃、芳香烃、卤代烃和含氧烃(OVOCs),这些组分占总VOCs的99.5%以上;主要特征污染物包括2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环戊烷、四氢呋喃、丙酮、乙苯和间/对二甲苯;烷烃、芳香烃和OVOCs是主要的光化学活性组分;四氢呋喃、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1,2,4-三甲苯、1.2,3-三甲苯等是对OFP贡献较大的因子;源反应性(SR)处于各行业平均水平。研究建议该行业应重点管控C6-C8烷烃、C8-C9芳香烃和OVOCs的排放,并特别关注臭氧生成能力强的VOCs因子,以降低其对环境和人体健康的影响。

关键词:化学试剂和助剂制造行业; 挥发性有机物; 排放特征; 源成分谱; 臭氧生成潜势
中图分类号:X51 **文献标志码**:A **doi**:10.19672/j.cnki.1003-6504.0295.23.338 **文章编号**:1003-6504(2024)S1-0111-07

Source Profiles and Impact of VOCs in the Chemical Reagent and Auxiliary Manufacturing Industry

WANG Qiaomin[1], CHE Xiang[2], CHEN Xi[1], HE Xiaohong[1], LIU Hong[1*],
PAN Miaoting[1], JIANG Minzi[1], LIN Changqing[2]
(1. Shanghai Chemical Monitoring Station for Environment Protection, Shanghai 200050, China;
2. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China)

Abstract: Using SUMMA canisters and GC-MS technology, this study investigated the volatile organic compounds (VOCs) emitted by six chemical reagent and additive manufacturing companies in Shanghai. Emission quantities and factors were calculated, and the emission composition spectrum and ozone formation potential (OFP) were analyzed and evaluated. The results indicate that the basic components of VOCs in this industry were alkanes, aromatics, halogenated hydrocarbons, and oxygen-containing hydrocarbons (OVOCs), which account for more than 99.5% of total VOCs. The major characteristic pollutants include 2-methylpentane, 3-methylpentane, n-hexane, methylcyclopentane, tetrahydrofuran, acetone, ethylbenzene, and m/p-xylene. Alkanes, aromatics, and OVOCs were the primary photochemical reactive components, while tetrahydrofuran, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 1,2,4-trimethylbenzene, and 1,2,3-trimethylbenzene were the main contributors to OFP. The source reactivity (SR) was within the average range of various industries. The study suggests that this industry should prioritize controlling emissions of C6-C8 alkanes, C8-C9 aromatics, and OVOCs, especially those with high ozone formation potential, to reduce their impact on the environment and human health.

Key words: chemical reagents and additives manufacturing industry; volatile organic compounds; emission characteristics; source profiles; ozone formation potential

挥发性有机化合物(VOCs)是近地面臭氧(O_3)和二次有机气溶胶(SOAs)的重要前体物,受到世界各地的广泛关注。VOCs除了容易在大气对流层产生光化学O_3等氧化剂,增加大气氧化能力,严重影响环境空气质量之外,一些特殊的VOCs对人类健康也有不利影响,会直接诱发癌症,并与长期健康风险增加相

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期:2023-02-09;修回2023-04-23
作者简介:王巧敏(1989-),女,高级工程师,博士,研究方向为污染源/环境空气VOCs在线监测与溯源,(电子信箱)wangqiaomin_dlmu@163.com;*通讯作者,女,硕士,研究方向为污染物监测和治理,(电子信箱)liuhong@shhuayi.com。

关[1-4]。研究发现，过去10年我国东部（0.5×10^{-9}~1.0×10^{-9} a^{-1}）和西部（0.2×10^{-9}~0.4×10^{-9} a^{-1}）由人为源VOCs生成的O_3仍以不同速率持续增加，VOCs与OH自由基的反应是光化学O_3形成的重要控制因素[5-7]。

基于VOCs源成分谱在评估VOCs排放总量、建立源清单、认识城市大气光化学污染、优化空气质量模型、解析污染源以及制定未来空气质量保证控制政策的重要性[8]，相关学者已经建立了一些行业的VOCs源谱，主要集中于成熟行业的有组织和无组织VOCs的排放，如印刷、涂料、溶剂使用、制药、炭素、食用植物油加工等行业[9-15]。据统计，典型工业来源的VOCs排放量约占中国总排放量的50%，不同地区之间的源谱存在显著差异[16]。此外，由于缺乏与企业生产相关的详细源特征，有些VOCs源谱局限性较大，例如源样本不是在工厂内部或从废气烟囱中单独收集[17,18]；卤代烃和含氧烃通常未被识别或监测种类较少；不同工艺或产品的VOCs源谱差异没有得到充分表征。郑君瑜团队汇编的具有我国特色的VOCs源谱数据库指出，国内工艺过程化学成分谱的研究非常有限，未来应开展大量的测量工作以补充相关数据空白[19]。

根据《国民经济行业分类》（GB/T 4754-2017）[20]，化学试剂和助剂制造行业（代码2661）是指各种化学试剂、催化剂及专用助剂的生产活动，行业产品均为专用化学品，目前针对该行业的VOCs源谱研究成果较少。本研究以上海市该行业6家典型企业为对象，直接从企业废气排放烟囱中收集源样本，通过了解VOCs排放特征，建立了基于该行业的VOCs源成分谱，旨在为化学试剂和助剂制造行业VOCs排放特征及污染物溯源提供理论依据，为制定排放控制政策和环境监管提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究6家企业（A~F）生产单元均为封闭式管理，废气均经环保设施收集处理后排放。样品采集时间为2017年7-10月，各排口在同一天间隔采集2个SUMMA罐样品。为确保分析数据的真实性和有效性，采样前对各企业实地踏勘和定位，样品全面覆盖有组织排口，并确保采样期间企业生产负荷达到75%以上。采样时详细记录烟道中心烟气温度、烟道内排气动压、静压、流速及风量等重要参数。采样准备、采集过程以及样品保存均执行相关标准[21,22]。企业产品、主要原辅材料及样品信息见表1。

表1 6家企业产品信息、主要原辅材料、监测点位治理技术及样品信息

企业	产品	主要原辅材料	监测点位	处理设施	处理效率/%	样品量/个
A	聚乙烯催化剂	乙醇、四氢呋喃、戊烷	催化剂车间排口	深冷+活性炭吸附	80	2
			实验室排口	/	/	2
B	聚氧化乙烯	环氧乙烷、苯、甲苯、环烷烃	车间排口	深冷+活性炭吸附	80	2
C	石油化工助剂及添加剂	一乙醇胺、甲酸、N,N-二乙基羟胺	车间排口	活性炭吸附	50	2
D	高纯溶剂	乙腈、甲醇、异丙醇、二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮	车间排口	深冷+活性炭吸附	80	2
			罐装废气排口	深冷+活性炭吸附	80	2
			储罐氮气置换排口	活性炭吸附	50	2
E	特殊有机化学试剂	丙酮、正己烷、二氯甲烷、甲醇、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、乙腈	车间1#排口	活性炭吸附	50	2
			车间2#排口	碱洗+除湿箱+活性炭吸附	75	2
F	抗氧剂	甲苯、甲醇、丙烯酸甲酯	车间排口	RTO	90	2
			污水站废气排口	等离子+碱洗	80	2
			固废仓库废气排口	活性炭吸附	50	2

1.2 样品分析及质量控制

样品分析及质量控制方法参见相关文献[23,24]。

1.3 评价指标与计算方法

根据公式（1）~（4）分别计算6家企业VOCs排放量（E）和排放系数（EF）[25]、臭氧生成潜势（OFP）[26,27]和源反应性活性（SR）[28]，评价化学试剂和助剂制造行业VOCs排放成分谱及影响。

排放量：$E=V\times C\times T/10^{12}$ （1）

排放系数：$\mathrm{EF}=\dfrac{E}{Q\times(1-\eta)}$ （2）

式（1）和（2）中，E是企业VOCs排放量，t/a；V是采样口排风量，m^3/h；C是采样口VOCs排放浓度，$\mu g/m^3$；T是企业年开工时间，h；EF是排放系数，g/kg；Q是工艺过程生产的产品量，t；η是企业排口末端VOCs净化效率，%。

臭氧生成潜势：$\mathrm{OFP}=\sum_{i=1}^{n}C_i\times \mathrm{MIR}_i$ （3）

源反应性活性：$SR=\sum_{i=1}^{n}F_i\times MIR_i$　　(4)

式(3)和(4)中，OFP为各VOCs因子i的臭氧生成潜势之和，mg/m³；SR为1 g VOC排放时的臭氧生成量，g/g；C_i为VOC因子i的浓度，mg/m³；F_i为VOC因子i的质量分数，%；MIR为VOC因子i的最大反应活性因子系数。

2　结果与讨论

2.1　VOCs排放量与排放系数

图1是6家企业VOCs排放量和排放系数，B企业VOCs排放量、排放系数最大(9.53 t/a、1.41 g/kg)，C企业最小(0.01 t/a、0.002 g/kg)，其余企业为0.2~3 t/a、0.01~1.41 g/kg。由此可见，化学试剂和助剂制造行业的6家企业VOCs排放量、排放系数差异非常明显，范围分别是0.01~9.53 t/a、0.002~1.41 g/kg。

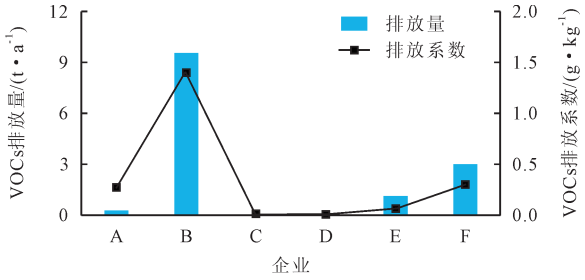


图1 6家企业VOCs排放量及排放系数

2.2　VOCs检出概况

本研究共分析106种VOCs，包括6类组分：烷烃29个，烯炔烃12个，芳香烃18个，卤代烃35个，含氧烃(OVOCs)11个，其他(CS_2)1个，各企业VOCs因子检出量及总量见表2。

表2　6家企业VOCs因子检出量

VOCs组分	检测总量/个	企业检出量/个						行业平均量/个	组分占比/%
		A	B	C	D	E	F		
烷烃	29	11	17	14	18	12	14	14	34
烯炔烃	12	2	1	1	4	4	4	3	6
芳香烃	18	6	3	15	8	11	13	9	22
卤代烃	35	7	5	7	10	17	13	10	23
OVOCs	11	6	4	6	6	6	7	6	14
CS_2	1	0	0	0	1	1	1	1	1
VOCs	106	32	30	43	47	51	52	43	100

注：本研究所述“烯炔烃”中的炔烃只是特指“乙炔”，因其浓度较低、占比较小，归属在“烯炔烃”中表达；“萘”放在“芳香烃”中。

本研究以化学试剂和助剂制造行业为对象，其产品包括各种化学试剂、催化剂及专用助剂。由表2知，6家企业检出的VOCs因子总量为30~52个，以行业水平来看各组分检出量占比差异较大，烷烃(34%)是化学试剂与助剂制造行业检出最多、最为丰富的组分，卤代烃(23%)和芳香烃(22%)次之，OVOCs(14%)紧随其后，烯炔烃(6%)则相对较少。

2.3　VOCs排放源谱特征

2.3.1　VOCs组分特征

图2为化学试剂和助剂制造行业6家企业VOCs各组分的排放特征。

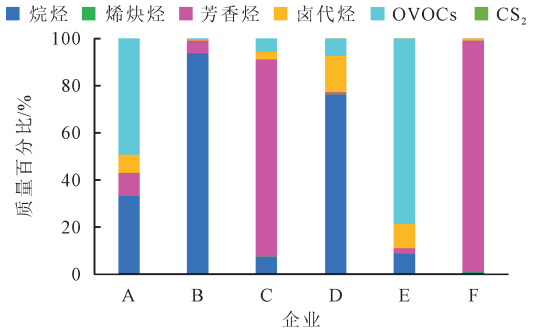


图2 6家企业VOCs各组分排放特征

由图2可知，烷烃、芳香烃、卤代烃和OVOCs浓度累计占比均在99.5%以上，是该行业的主要特征污染物，这与表2中的检出结果相呼应。基于VOCs组分的排放特征，本研究可将6家企业分3类，如A、E企业以排放OVOCs为主，B、D以烷烃为主，C、F以芳香烃为主。该行业卤代烃虽检出因子数量较多，但在各企业排放量占比中优势相对不明显，其中D、E企业占比较大约10%~15%，B、F企业最小，不到1%。

化学试剂和助剂制造行业的特征污染物种类繁多，目前针对性研究较少，考虑到其是很多溶剂使用行业的基础生产原料或配料，其污染特征也会体现在其他相关行业，本研究就此一并展开讨论。包亦姝等[11]研究成都市化学品制造行业得到该行业的烷烃(36.3%)和芳香烃(34.0%)排放较多；雒瑞等[29]研究德州市典型有机溶剂使用行业(玻璃纤维塑料制品、家具、包装印刷和汽车制造)、赵锐等[30]研究成都市典型有机溶剂源使用行业(家具制造、汽车喷涂、制鞋、印刷和人造板)认为芳香烃和OVOCs为共同的主要排放组分；方莉等[31]研究北京市典型有机溶剂使用行业(汽车整车、木质家具和出版物印刷)认为芳香烃、OVOCs、烷烃为主要排放组分；王红丽等[32]认为溶剂使用源排放的VOCs中，芳香烃和OVOCs最为主要，这均与本研究结果一致。

2.3.2 VOCs因子特征

表3是6家企业前5名VOCs特征因子及其质量分数。

由表3知，前5名的VOCs特征因子质量分数之和均达90%以上，有的甚至99%以上，这表明优势因子的质量占比显著，不同企业VOCs排放特征差异较大，这是由生产原料和产品决定的。就整个行业来讲，综合考虑6家企业VOCs检出频率及排放浓度可知，正己烷、乙苯、四氢呋喃检出频率高、排放浓度大，是最具代表性因子。

表3 6家企业排名前5位的VOCs特征因子及质量分数

序号	A		B		C	
	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%
1	四氢呋喃	37.0	2-甲基戊烷	25.4	对-二乙苯	15.5
2	异戊烷	17.0	3-甲基戊烷	23.5	乙苯	14.7
3	异丙醇	5.8	正己烷	13.8	萘	13.6
4	正己烷	3.6	甲基环戊烷	11.9	1,2,4-三甲苯	10.7
5	2-甲基戊烷	3.6	2,3-二甲基丁烷	6.8	甲苯	8.5
总计	/	90.8	/	99.3	/	90.7

序号	D		E		F	
	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%
1	环己烷	67.8	丙酮	64.4	乙苯	43.8
2	二氯甲烷	13.8	四氢呋喃	11.8	间/对-二甲苯	38.4
3	正己烷	5.1	正己烷	8.1	邻-二甲苯	15.2
4	四氢呋喃	3.6	二氯甲烷	5.2	甲苯	0.6
5	丙酮	1.6	溴甲烷	4.5	异丙苯	0.4
总计	/	97.0	/	99.1	/	99.4

图3是6家企业排放系数大于0.01 g/kg的VOCs因子。由图3知，C、D企业的污染物排放系数均较低（<0.01 g/kg），B企业有11种VOCs排放系数大于0.01 g/kg，E企业则仅有1种。B企业排放系数较大因子占该行业半数以上，尤以2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环戊烷为代表，四氢呋喃、丙酮、乙苯和间/对二甲苯也是其他企业的特征因子，在行业监管中需受到重视。本研究排放系数大于0.01 g/kg的17种VOCs包括3种OVOCs、4种芳香烃和10种烷烃。上述研究结果在包亦姝等[11]研究成都市化学品制造行业时也同样得到，其认为烷烃、芳香烃和OVOCs的排放贡献占据了总排放量的90%以上。其中排放量相对较高的有机物为2-甲基戊烷（占总排放量的16.7%）、甲苯（14.0%）和乙酸乙酯（10.1%）。值得注意的是，本研究乙酸乙酯排放量较小，可能与这2个行业属性类似却不相同有关。

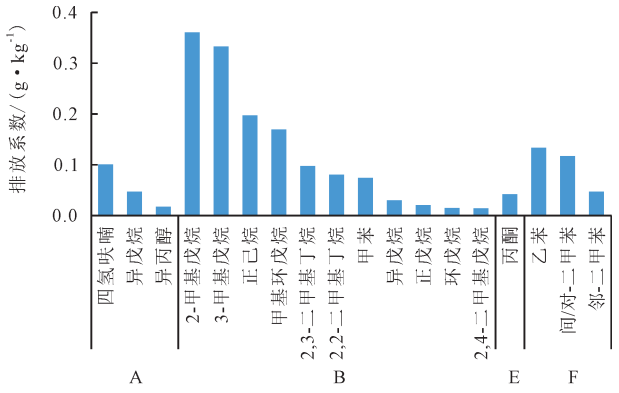


图3 6家企业排放系数大于0.01 g·kg⁻¹的VOCs因子

2.4 臭氧生成潜势

2.4.1 VOCs浓度与OFP

根据OFP计算公式知，VOCs因子的MIR值会直接影响OFP结果。不同因子的MIR值不同且差异很大，同一组分各因子的差异也非常明显，本研究106个VOCs因子MIR值范围见表4。

表4 VOCs组分的MIR值范围

VOCs组分	烷烃	烯炔烃	芳香烃	卤代烃	OVOCs	CS_2
MIR值/(g·g⁻¹)	0.28~2.39	5.49~15.16（乙炔=0.95）	1.73~11.97（苯=0.72）	0~2.83（顺/反-1,3-二氯丙烯=3.70/5.03）	0.36~4.31（甲基丙烯酸甲酯=15.61）	0.25

图4是6家企业VOCs排放浓度与OFP的绝对量（OFP范围是1.85~453.81 mg/m³），除D、E企业VOCs排放浓度与OFP基本持平之外，其余企业的OFP均远大于VOCs浓度，说明这些企业排放的VOCs对应的MIR值比较大，光化学活性较强，可见VOCs污染控制中除要控制VOCs排放量之外，对那些MIR值较大的关键因子更是企业VOCs减排的重中之重。

2.4.2 OFP组分特征

图5是化学试剂和助剂制造行业6家企业OFP各组分的贡献特征。

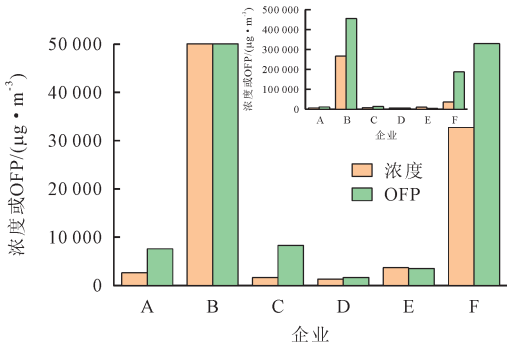


图4　6家企业VOCs排放浓度与OFP总量

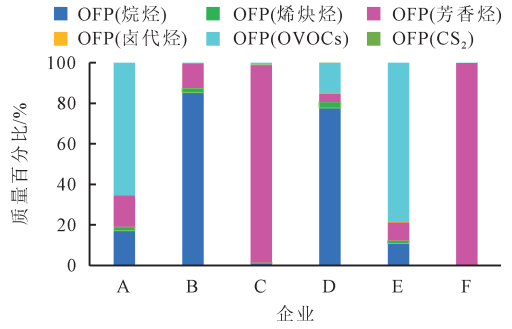


图5　6家企业OFP各组分贡献特征

由图5知，B、D企业OFP的主要贡献是烷烃，C、F企业是芳香烃，A、E企业OVOCs、芳香烃和烷烃的贡献依次减少。对比VOCs排放特征，B、D和C、F企业的趋势基本一致，A、E则稍有差别，其优势组分OVOCs贡献的OFP虽占主导，但芳香烃和烷烃的贡献已不可忽视，这与芳香烃MIR值普遍较大、烷烃排放浓度偏高相关。此外，该行业卤代烃检出量虽多，但排放浓度较低，加之卤代烃MIR值（除顺/反-1,3-二氯丙烯）普遍较小，导致其对OFP的贡献也较小。由此可见，OFP结果是VOCs的MIR和排放浓度共同作用的。综上，该行业烷烃、芳香烃和OVOCs贡献的OFP累计占比之和均在96%以上，平均占比分别是29%、40%、27%，是对OFP贡献较大的主要特征污染物。这与包亦姝等[11]研究成都市化学品制造行业的结论基本一致，认为烷烃（19%）、芳香烃（69%）和OVOCs（7%）是对OFP贡献较大（95%）的特征组分。

2.4.3　OFP因子特征

表5是6家企业前5名的OFP贡献因子，除C企业是71.8%，其他企业质量分数均达80%以上，这与表3的VOCs排放特征因子相比较有明显不同。整体来讲，四氢呋喃、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1,2,4-三甲苯、1.2,3-三甲苯、环己烷、丙酮、间/对二甲苯、乙苯是贡献OFP的优势因子。对比VOCs排放特征，D、E企业二氯甲烷、溴甲烷尽管排放多，但MIR小，其对OFP贡献小；D、F企业1-丁烯，C企业1,2,4-三甲苯、1.2,3-三甲苯则正好相反；正己烷、环己烷等烷烃组分因MIR接近1，对OFP贡献大小与排放量直接相关。因此，既考虑“排放量”也考虑“MIR”才可以精准控制VOCs污染，MIR值较大的关键因子需引起足够重视，特别是本研究得到的C6-C8烷烃、C8-C9芳香烃和OVOCs的排放应该得以管控。

表5　6家企业VOCs对OFP贡献率前5位的因子及贡献率

序号	A		B		C	
	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%
1	四氢呋喃	58.2	3-甲基戊烷	24.6	1,2,4-三甲苯	20.0
2	异戊烷	9.0	2-甲基戊烷	22.1	1,2,3-三甲苯	18.5
3	间/对-二甲苯	6.2	甲基环戊烷	15.2	对-二乙苯	14.5
4	萘	3.7	甲苯	12.0	萘	9.5
5	乙酸乙烯酯	3.6	正己烷	10.0	乙苯	9.4
总计	/	80.7	/	83.9	/	71.8

序号	D		E		F	
	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%	VOCs因子	w/%
1	环己烷	69.0	四氢呋喃	52.8	间/对-二甲苯	53.8
2	四氢呋喃	12.8	丙酮	24.0	乙苯	24.0
3	正己烷	5.1	正己烷	10.3	邻-二甲苯	20.9
4	间/对-二甲苯	2.2	甲苯	7.0	甲苯	0.4
5	1-丁烯	1.5	异丙醇	1.6	1-丁烯	0.3
总计	/	90.6	/	95.6	/	99.3

2.5　VOCs源反应性

VOCs源反应性（SR）是量化1 g VOC排放时O_3生成量的指标，见图6，化学试剂与助剂制造行业SR范围是1.0~5.5 g/g。其中，F企业SR最大，E企业最小，半数企业SR大于2 g/g，该行业平均值为2.8 g/g。可见，为降低该行业的臭氧生成总量，不仅需要严加管控企业VOCs排放量，还应该调整产业布局，严格把控SR较大企业的生产规模。

本研究与其他行业SR的对比结果见图7。由图7知，该行业SR为2.8 g/g处于各行业的平均水平，各组分贡献的SR按照芳香烃、烷烃、OVOCs、烯炔烃、卤代烃依次减小，前三者贡献达98.8%。该行业SR的烷烃

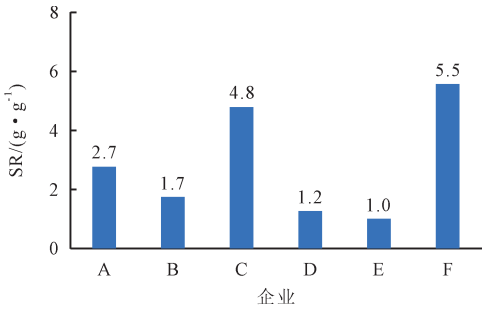


图6 6家企业VOCs源反应性

贡献占比(18.0%)可明显区别于合成树脂、涂料、金属表面处理及家具制造与涂装行业;烯炔烃贡献结果(1.0%)可明显与橡胶鞋制造行业区分;卤代烃贡献偏小(0.2%)是与塑料件生产行业最大的不同;与包装印刷行业最容易混淆,但可经过OVOCs、烷烃和芳香烃的相对占比进行区分。一般来讲化学试剂和助剂制造行业OVOCs贡献相对较小(16.4%),烷烃(18.0%)和芳香烃(64.4%)贡献渐增,而包装印刷行业OVOCs贡献较大(53.0%)、烷烃(24.0%)和芳香烃(23.0%)贡献较小且接近。

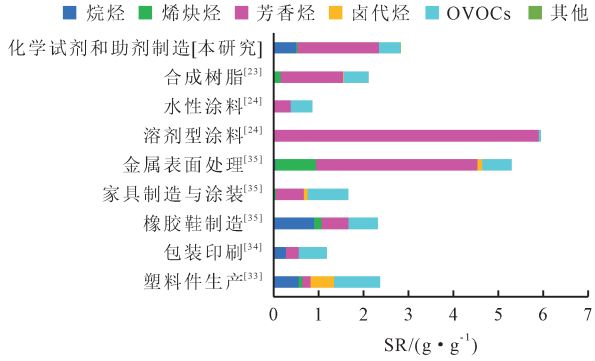


图7 典型行业的VOCs源反应性[23, 24, 33-35]

3 结论

本文对上海市化学试剂和助剂制造行业的6家企业进行了VOCs排放成分谱的构建和环境影响的系统研究。结果发现,不同企业的VOCs排放量和排放系数差异明显,范围分别为0.01~9.53 t/a、0.002~1.41 g/kg;排放的主要VOCs组分为烷烃,其次为卤代烃、芳香烃和OVOCs,四者的累计占比均在99.5%以上,其中2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环戊烷、四氢呋喃、丙酮、乙苯和间/对二甲苯是该行业的主要特征污染物,应引起关注。此外,烷烃、芳香烃和OVOCs是该行业对OFP贡献较大的组分,包括四氢呋喃、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1,2,4-三甲苯、1.2,3-三甲苯、环己烷、丙酮、间/对二甲苯、乙苯。SR范围是1.0~5.5 g/g,行业均值是2.8 g/g,处于各行业的平均水平。本研究结果可为该行业的污染控制和环境管理提供重要依据。

[参考文献]

[1] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J]. Atmospheric Environment, 2000,34(12/13/14):2063-2101.

[2] Nie E Q, Zheng G D, Shao Z Z, et al. Emission characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds produced during municipal solid waste composting [J]. Waste Management, 2018,79:188-195.

[3] Hu R Y, Liu G J, Zhang H, et al. Levels, characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Hefei[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 160:301-307.

[4] Jaars K, Vestenius M, van Zyl P G, et al. Receptor modelling and risk assessment of volatile organic compounds measured at a regional background site in South Africa[J]. Atmospheric Environment, 2018,172:133-148.

[5] Shen L L, Wang Y X. Changes in tropospheric ozone levels over the Three Representative Regions of China observed from space by the Tropospheric Emission Spectrometer (TES), 2005-2010[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57 (22):2865-2871.

[6] Wang T, Wei X L, Ding A J, et al. Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994-2007[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(16):6217-6227.

[7] Tang G, Li X, Wang Y, et al. Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001-2006[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009,9(22):8813-8823.

[8] Liu Y, Shao M, Fu L L, et al. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I[J]. Atmospheric Environment, 2008,42(25):6247-6260.

[9] Gao Z Q, Hu G J, Wang H, et al. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from the typical food manufactures in Jiangsu Province, China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2019,10(2):571-579.

[10] Qi Y Q, Shen L M, Zhang J L, et al. Species and release characteristics of VOCs in furniture coating process[J]. Environmental Pollution, 2019,245:810-819.

[11] 包亦姝,王斌,邓也,等. 成都市典型有机溶剂使用行业VOCs组成成分谱及臭氧生成潜势研究[J]. 环境科学学报, 2020,40(1):76-82.
Bao Yishu, Wang Bin, Deng Ye, et al. Study on VOCs composition spectrum and ozone generation potential of typical organic solvent use industries in Chengdu[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020,40(1):76-82.

[12] 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 Yixin, Lu Yan, Lou Zhengang, et al. Study on emis-

sion characteristics and emission factors of VOC components in the pharmaceutical industry[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020,40(11):4145−4155.

[13] 陈纯,李嘉鑫,廉洁,等. 河南省典型炭素企业VOCs排放特征及臭氧生成潜势分析[J]. 环境科学学报, 2022,42(11):383−394.

[14] 程颖,徐勃,王秀艳,等. 制药行业典型企业VOCs排放特征及处理技术比较[J]. 环境工程学报, 2022,16(7):2257−2266.
Cheng Ying, Xu Bo, Wang Xiuyan, et al. Comparison of emission characteristics and treatment technologies of VOCs in typical pharmaceutical enterprises[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022,16(7):2257−2266.

[15] 林启鉴,张哲,吴少林,等. 食用植物油加工行业VOCs排放特征及健康风险评价[J]. 环境科学与技术, 2022,45(11):228−236.

[16] Zhang S H, You J P, Kennes C, et al. Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,334:2625−2637.

[17] Niedojadlo A, Becker K H, Kurtenbach R, et al. The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling[J]. Atmospheric Environment, 2007,41(33):7108−7126.

[18] Pan Y, Liu Q, Liu F F, et al. Regional assessment of ambient volatile organic compounds from biopharmaceutical R&D complex[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409 (20):4289−4296.

[19] Sha Q E, Zhu M N, Huang H W, et al. A newly integrated dataset of volatile organic compounds (VOCs) source profiles and implications for the future development of VOCs profiles in China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 793:148348.

[20] GB/T 4754−2017, 国民经济行业分类[S]. 2017.
GB/T 4754−2017, Industrial Classification for National Economic Activities[S]. 2017.

[21] 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]. 2015.
HJ 759−2015, Ambient air−Determination of Volatile Organic Compounds−Collected by Specially−Prepared Canistersand Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry[S]. 2015.

[22] HJ 734−201, 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附−热脱附/气相色谱−质谱法[S]. 2014.

[23] 马怡然,高松,王巧敏,等. 合成树脂行业挥发性有机物排放成分谱及影响[J]. 中国环境科学, 2020,40(8):3268−3274.
Ma Yiran, Gao Song, Wang Qiaomin, et al. Composition spectrum of volatile organic compounds emitted from synthetic resin industry and its influence[J]. China Environmental Science, 2020,40(8):3268−3274.

[24] 吴健,高松,陈曦,等. 涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响[J]. 环境科学, 2020,41(4):1582−1588.
Wu Jian, Gao Song, Chen Xi, et al. Composition spectrum of volatile organic compounds emission in coating manufacturing industry and its influence[J]. Environmental Science, 2020,41(4):1582−1588.

[25] 中华人民共和国生态环保部. 大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行)[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/ 201408/W020140828351293705457.pdf.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for developing the atmospheric volatile organic compounds emission inventory (Trial) [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201408/W020140828351293705457.pdf.

[26] Yue T T, Yue X, Chai F H, et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from the evaporative emissions of modern passenger cars[J]. Atmospheric Environment, 2017, 151:62−69.

[27] Carter W P L. Development of a condensed SAPRC−07 chemical mechanism[J]. Atmospheric Environment, 2010,44(40):5336−5345.

[28] 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.

[29] 雒瑞,张巍,张培勇,等. 德州市典型溶剂使用行业VOCs排放特征及末端治理技术研究[J]. 涂料工业, 2020,50(9):67−75.

[30] 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.

[31] 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 Li, Liu Wenwen, Chen Danni, et al. Composition spectrum of VOCs in typical solvent use industries in Beijing[J]. Environmental Science, 2019,40(10):4395−4403.

[32] 王红丽,杨肇勋,景盛翱. 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展[J]. 环境科学, 2017,38(6):2617−2628.
Wang Hongli, Yang Zhaoxun, Jing Sheng'ao. Research progress on emission composition spectrum of volatile organic compounds from process sources and solvent use sources[J]. Environmental Science, 2017,38(6):2617−2628.

[33] 王瑞文,张春林,丁航,等. 电子制造业塑料件生产过程的挥发性有机物排放特征分析[J]. 环境科学学报, 2019,39(1):4−12.

[34] 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.

[35] 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.