

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析

安俊琳, 朱彬, 王红磊, 杨辉

(南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 利用 2011-03-01 ~ 2012-02-29 南京北郊大气 VOCs 观测资料, 对大气 VOCs 浓度变化特征和特征物比值差异展开研究, 并应用 PCA/APCS 受体模型对不同季节 VOCs 来源进行了解析。结果表明, 南京大气总 VOCs 体积混合比为 43.52×10^{-9} , 其中烷烃占 45.1%、烯烃占 25.3%、炔烃占 7.3% 和芳香烃占 22.3%。总 VOCs 体积混合比呈现夏季高, 冬季低, 的季节变化。VOCs 组分中烷烃在冬季最高, 烯烃夏季最高, 芳香烃春季最高, 炔烃冬季最高。特征物比值 (VOCs/乙炔) 和 T/B 比值反映出观测点受周边工业区影响较大。VOCs 源解析表明, 主要来源来自工厂生产、机动车排放、燃料燃烧、生产活动挥发、溶剂使用和自然源。虽然有季节变化, 但与工业生产活动相关的来源占大气 VOCs 45% ~ 63%, 其次为机动车来源占 34% ~ 50%。

关键词: 挥发性有机物; 来源解析; 主成分分析/绝对主因子得分; 工业源; 机动车排放

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4454-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.12.006

Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing

AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, YANG Hui

(Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Based on the data of volatile organic compounds (VOCs) collected continuously from 1st Mar, 2011 to 29th Feb, 2012 in the northern suburb of Nanjing, characteristics of their variability, differences of ratios of tracers and source apportionment by principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) were analyzed. The results showed that the total VOCs mixing ratios were 43.52×10^{-9} , which accounted for 45.1% of alkanes, alkenes for 25.3%, alkyne for 7.3%, and aromatics for 22.3%. There was an obviously seasonal variation of VOCs, with the maximum in summer and the minimum in winter. There was an obvious seasonal variation of VOCs component, with highest alkanes in winter, highest alkenes in summer, highest aromatic in spring, and highest alkyne in winter. By using the specific pollutant ratios (hydrocarbons/acetylene and toluene/benzene) method, it indicated that the observation site was greatly affected by the surrounding industrial areas. Source analysis of VOCs by PCA/APCS mode showed that the sources consisted of industrial production sources, automobile emission sources, combustion sources, industrial production volatilization sources, solvent use sources and biogenic emission sources. In addition, there were seasonal variations. Overall, the sources related to industrial production activities represented 45% - 63% of VOCs, and they were followed by automobile emission sources, which represented 34% - 50%.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); source apportionment; principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS); industrial sources; vehicle exhausts

随着城市经济发展的工业化进程加快和机动车保有量的激增, 近几年各大城市已进入到城市光化学复合污染时期^[1, 2]。相关研究表明, 挥发性有机物 (VOCs) 是以臭氧 (O₃) 为特征物的城市光化学污染发生的关键控制物质^[3-5], 对其变化特征研究是制定光化学污染控制策略的重要基础。此外, VOCs 同时也会造成二次有机气溶胶污染, 对城市 O₃ 和灰霾等复合型大气污染的形成至关重要^[6, 7]。美国环保署 (EPA) 制定的优化控制的大气有毒污染物名单中就有 50 多种属于 VOCs, 这些 VOCs 可通过呼吸道、消化道和皮肤直接进入等途径对人体产生危害, 其毒害作用主要表现在对人体产生致畸、致突

变和致癌等效应^[8, 9]。因此研究 VOCs 的组成和来源特征对揭示复合型大气污染的形成机制和人们健康影响都具有重要意义。

由于煤、石油和天然气等资源的利用, 以及各类化学品 (如溶剂、涂料、各类化学添加剂等) 在各行业的广泛使用, 致使其中部分物质以 VOCs 形式排放到大气中, 使得大气中 VOCs 的物种越来越多^[10, 11]。因此, 需要定性和定量分析 VOCs 的来源,

收稿日期: 2014-05-03; 修订日期: 2014-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41305135; 41275143); 中国科学院战略先导科技专项 (B 类) (XDB05020206)

作者简介: 安俊琳 (1978 ~), 男, 博士, 主要研究方向为大气环境, E-mail: junlinan@nuist.edu.cn

并采取相应措施控制 VOCs 的排放,从而为控制大气复合污染提供科学依据. 近年来,已有研究报道了北京^[12]、上海^[13]、广州^[14, 15]和香港^[16] VOCs 组成特征. 邵敏等^[12]的研究表明,机动车尾气排放和油气挥发的 C_4 和 C_5 烯烃类化合物是北京市大气化学活性的主要贡献物种. Cai 等^[13]的研究认为,上海市中心城区夏季大气 VOCs 的主要来源为机动车尾气排放、燃料使用、溶剂挥发、工业生产和生物质燃烧. Liu 等^[14]对珠三角地区 VOCs 的组成和来源进行了研究,发现 LPG 公交车辆的使用是导致广州市区大气中丙烷体积分数显著高于其他物种的体积分数的主要原因,而芳香烃类物种则是新垦市工业区大气最主要的物种. 王伯光等^[15]在珠三角地区对 VOCs 的时空分布做了系统研究,并用乙苯/二甲苯指示气团的老化程度,发现广州市 VOCs 污染水平很高且主要来源于交通源,夏、冬季具有明显的空间变化规律. 可见各城市功能区大气 VOCs 浓度水平和组成特征存在显著差别,对不同地区 VOCs 来源研究是重要的研究内容.

而在 VOCs 源解析方法中受体模型最为常用. 例如,Guo 等^[16]利用 PCA/APCS (principal component analysis/absolute principal component scores)受体模型先后在中国香港地区和中国东部乡村地区对 VOCs 进行了源解析,得到其主要污染源. Song 等^[17]分别利用 PMF (positive matrix factorization)、Unmix 和 CMB (chemical mass balance)这3种受体模型对北京大气 VOCs 进行了源解析,对比了3种受体模型的结果. 采用 CMB 模型进行来源解析需要详细的 VOCs 源成分谱,但目前许多地区尚未进行详细的 VOCs 源成分谱的研究工作,而 PCA/APCS 和 PMF 模型不需要预先知道这

一点,较为方便开展源解析工作,本研究选择两种方法中的 PCA/APCS 模型进行来源解析.

南京市城北工业区集中了扬子石化、南钢、南京化工园等诸多大型企业,而此类企业的生产、储运过程是大气中 VOCs 的重要来源,有可能会对工业区及周边大气环境产生负面影响,造成区域高 VOCs 污染和光化学二次污染. 但针对这一类城市工业区大气质量问题研究较少,缺乏对该类型功能区大气 VOCs 浓度及来源特征全面认识. 因此,本研究以南京城北工业区大气 VOCs 浓度连续观测资料为基础,分析大气中 VOCs 组分特征,并应用 PCA/APCS 模型对 VOCs 进行定性和定量源解析,以了解大气中各类 VOCs 的来源,这对制定区域光化学污染控制策略非常重要.

1 材料与方法

1.1 观测站点

观测地点位于南京市浦口区南京信息工程大学气象楼楼顶 ($32^{\circ}12'N$, $118^{\circ}42'E$, 海拔高度: 62 m). 该站点东北方向约 5 km 是包括石油化工、钢铁厂和化工厂等大型企业的南京城北工业区,距观测点东 500 m 处为南北走向的宁六公路(见图 1). 因此本观测点的资料可以代表典型城市工业区和交通干线共同影响的大气污染特点. 观测时间为 2011-03-01 ~ 2012-02-29,期间的 2011 年 6 月由于仪器故障缺测一个月. 气象资料数据来源于南京信息工程大学校内的中国气象局综合观测培训实习基地(距观测点约 1.5 km).

表 1 给出了观测站点风速、温度和湿度的各季节统计结果. 从中可以看出风速在春季(春季为 3 ~ 5 月,其余季节依次类推)最大,其平均值和最大

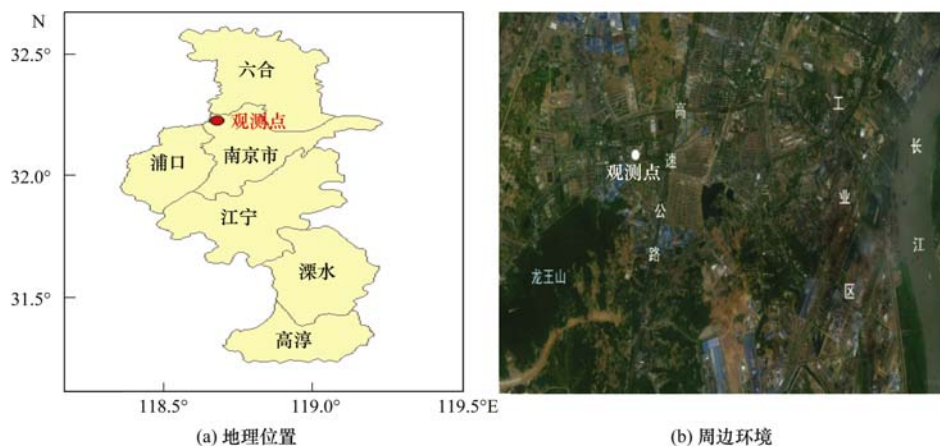


图 1 观测点的地理位置及周边环境

Fig. 1 Location of observation and surrounding environment

值分别为 $2.6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $10.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 温度和相对湿度在夏季最高, 平均值分别为 26.8°C 和 71% . 图 2 给出了观测站点各季节的风向玫瑰图, 可以看出春

季主要以偏东, 西西南和偏西气流为主, 夏季主要以偏东气流为主, 秋季主要以偏东和偏西为主, 冬季主要以东东北, 北东北, 偏东和偏西气流为主.

表 1 观测点不同季节气象条件

Table 1 Meteorological condition in different seasons at the sampling site								
项目	春季(3~5月)				夏季(6~8月)			
	最小值	最大值	平均值	中值	最小值	最大值	平均值	中值
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0	10.2	2.6	2.4	0	8.4	2.3	2.2
温度/ $^{\circ}\text{C}$	-1.1	37.2	16.1	16.4	11.8	37.8	26.8	26.5
相对湿度/%	10	93	53	53	11	91	71	75
项目	秋季(9~11月)				冬季(12月~次年2月)			
	最小值	最大值	平均值	中值	最小值	最大值	平均值	中值
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0	7.9	2.2	2.0	0	7.2	2.3	2.2
温度/ $^{\circ}\text{C}$	0.4	33.7	17.7	19.0	-6.8	15.6	3.0	3.1
相对湿度/%	14	91	64	67	10	90	63	66

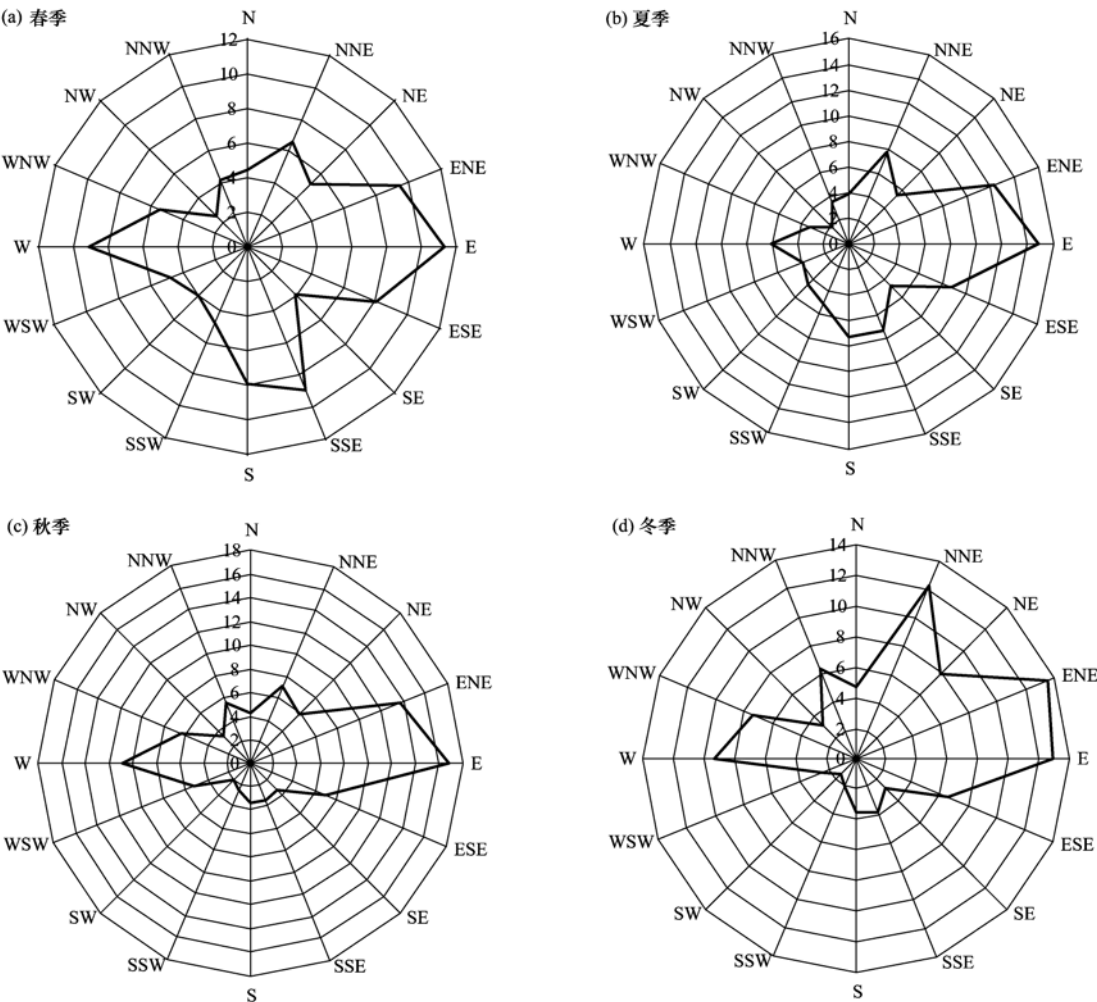


图 2 观测点 4 个季节的风玫瑰图

Fig. 2 Prevailing winds during different seasons in Nanjing

1.2 仪器与分析方法

VOCs 观测采用由德国 AMA 公司生产的 GC 5000 自动在线气相色谱氢火焰离子 (Gas

Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID) 监测系统进行连续监测, 采样频率为 1 h . GC 5000 系列监测系统, 具体包括 GC 5000-VOC 和 GC 5000-

BTX 两套独立的色谱分析仪, 分别测量 $C_2 \sim C_6$ 的低沸点 VOCs 物种和 $C_4 \sim C_{12}$ 的高沸点 VOCs 物种. VOC 低沸点分析仪在 13°C 富集浓缩, 在 20°C 进行 2 次吸附, 温度升高到 200°C 进行脱附, 通过二维色谱柱分离. 色谱柱采用 plot 柱 $\text{AL}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($0.32\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 60\text{ m}$), 反吹柱采用 carbowax 柱 ($0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}$), 其作用是去除组分中水分和高沸点组分, 2 种色谱柱均为极性柱. BTX 高沸点分析仪在 30°C 进行预浓缩, 然后热脱附, 在 DB-1 柱 ($0.32\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 60\text{ m}$) 上分离. 分析仪检测器均为氢火焰离子化检测器 (FID). 仪器检测 $C_2 \sim C_{12}$ 共计 56 种 VOCs, 其中包括 29 种烷烃、10 种烯烃、16 种芳香烃和 1 种炔烃. 为了保证观测数据的有效性和可靠性, 观测期间利用 DIM200 校准模块每 3 周进行一次校准. 采用美国环保署认可的 Linde Gas North America LLC 标准气体进行 5 点校准, 校准时相关系数均在 $0.992 \sim 0.995$ 之间.

1.3 PCA/APCS 模型

PCA/APCS 模型是一种多元受体模型. 主成分分析 (PCA) 是对一组变量降维的统计学方法. 它包括奇异值的分解、维数的选择和旋转 3 个步骤. 具体分为以下几个步骤. 首先对数据进行标准化, 如式 (1) 所示:

$$Z_{ik} = \frac{c_{ik} - c_i}{\sigma_i} \quad (1)$$

$(i = 1, 2, \dots, m; k = 1, 2, \dots, n)$

式中, Z_{ik} 是标准化后的浓度值 (无量纲), c_{ik} 是在第 k 次观测中化合物 i 的浓度, c_i 是 c_{ik} 的算式平均值, σ_i 是标准偏差.

PCA 方法的基本公式如下:

$$Z_{ik} = \sum_{j=1}^p W_{ij} P_{jk} \quad (2)$$

$(i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, p; k = 1, 2, \dots, n)$
式中, W_{ij} 是因子负载 (无量纲), 表示化合物 i 与主成分分析得到的因子 j 的相关系数; P_{jk} 是因子得分 (无量纲).

绝对主因子得分 (APCS) 包括以下 4 个步骤:

$$(Z_0)_{ik} = \frac{(0 - c_{ik})}{\sigma_i} \quad (3)$$

$(i = 1, 2, \dots, m; k = 1, 2, \dots, n)$

$$(p_0)_{jk} = \sum_{i=1}^m B_{ji}^* (Z_0)_{ik} \quad (4)$$

$(i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, p; k = 1, 2, \dots, n)$

$$\text{APCS}_{jk} = p_{jk} - (p_0)_{jk} \quad (5)$$

$(j = 1, 2, \dots, p; k = 1, 2, \dots, n)$

$$c_i = (b_0)_i + \sum_{j=1}^p b_{ji} \times \text{APCS}_{jk} \quad (6)$$

$(i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, p; k = 1, 2, \dots, n)$

式中, $(Z_0)_{ik}$ 是假设第 k 次观测中物种 i 的浓度为 0 进行标准化的值 (无量纲). $(p_0)_{jk}$ 是假设采样当天的浓度是 0 时的因子得分 (无量纲), B_{ji}^* 是 Varimax 旋转的因子得分系数 (无量纲), $(b_0)_i$ 是多元线形回归的常数项, b_{ji} 是多元线形回归的系数项, APCS_{jk} 是第 k 次观测中物种 i 的因子得分 (假设采样当天浓度是 0 无量纲), $b_{ji} \times \text{APCS}_{jk}$ 是源 p 对于 c_i 的浓度贡献, 所有样本的 $b_{ji} \times \text{APCS}_{jk}$ 的平均值表示源的贡献. 更多有关 PCA/APCS 模型的细节详见文献 [18, 19].

2 结果与讨论

2.1 VOCs 体积混合比时间变化特征

表 2 给出了观测期间 56 种 VOCs 物质体积混合比统计结果. 从中可以看出, 烷烃 29 种组分中, 乙烷体积混合比最高, 为 6.97×10^{-9} , 其次为丙烷 (3.29×10^{-9}) 和正丁烷 (1.69×10^{-9}), 这 3 种烷烃占总烷烃比例的 60.8%. 烯烃各组分中, 含量最高的 3 种烯烃占到总烯烃比例的 88.3%, 它们分别是乙烯 (5.68×10^{-9})、丙烯 (2.45×10^{-9}) 和 1-丁烯 (1.61×10^{-9}). 芳香烃类物种中, 苯的体积混合比最高 (3.14×10^{-9}), 甲苯次之 (2.10×10^{-9}), 乙苯第三 (1.19×10^{-9}). 这 3 种组分占总芳香烃类 66.1%. 观测期间南京大气总 VOCs 体积混合比为 43.52×10^{-9} , 其中烷烃为 19.64×10^{-9} , 烯烃为 11.03×10^{-9} , 炔烃为 3.21×10^{-9} , 芳香烃为 9.73×10^{-9} . 它们分别占总 VOCs 的 45.1%、25.3%、7.3% 和 22.3%.

为了比较 VOCs 体积混合比季节变化特征, 图 3 给出了 VOCs 中 4 类烃类的季节变化直方图. 从中可以发现, 总 VOCs 体积混合比呈现季节变化, 夏季最高, 冬季最低, 夏季比冬季高 5.6%. 4 类烃类存在明显季节变化, 烷烃体积混合比在冬季最高, 春季最低, 冬季比春季高 17.1%. 烯烃体积混合比在夏季最高, 春季最低, 夏季比春季高 34.4%. 芳香烃体积混合比在春季最高, 冬季最低, 春季比冬季高 63.9%. 炔烃体积混合比在春季最高, 夏季最低, 春季比夏季高 48.3%.

表 2 观测期间 VOCs 组分平均混合比¹⁾

Table 2 Average mixing ratios of VOCs in Nanjing

类别	组分	平均值 × 10 ⁻⁹	标准误差 × 10 ⁻⁹	变化范围 × 10 ⁻⁹	最低检测限 × 10 ⁻⁹	K ^{OH} × 10 ¹²	MIR
烷烃	乙烷	6.97	6.88	0.04 ~ 72.44	0.08	0.25	0.25
	丙烷	3.29	1.98	0.15 ~ 18.39	0.04	1.09	0.48
	正丁烷	1.69	1.20	0.02 ~ 18.61	0.03	2.36	1.02
	异丁烷	1.51	0.96	0.02 ~ 12.60	0.03	2.12	1.21
	正戊烷	0.81	0.69	0.01 ~ 11.48	0.02	3.94	1.04
	异戊烷	1.12	0.89	0.01 ~ 11.16	0.02	3.60	1.38
	环戊烷	0.11	0.13	0.01 ~ 2.13	0.02	4.97	2.40
	正己烷	0.67	0.63	0.02 ~ 6.17	0.04	5.20	0.98
	环己烷	0.40	1.07	0.02 ~ 20.61	0.04	6.97	1.28
	甲基环戊烷	0.10	0.19	0.02 ~ 2.90	0.04	—	2.80
	2,2-二甲基丁烷	0.50	0.31	0.02 ~ 4.70	0.04	2.23	0.82
	2,3-二甲基丁烷	0.07	0.11	0.02 ~ 2.54	0.03	5.78	1.07
	2-甲基戊烷	0.34	0.37	0.02 ~ 5.17	0.03	5.20	1.50
	3-甲基戊烷	0.25	0.28	0.02 ~ 5.51	0.04	5.20	1.50
	正庚烷	0.14	0.14	0.02 ~ 2.90	0.03	6.76	0.81
	甲基环己烷	0.12	0.18	0.02 ~ 6.80	0.03	9.64	1.80
	2-甲基己烷	0.36	1.06	0.02 ~ 15.20	0.03	—	1.08
	3-甲基己烷	0.20	0.20	0.02 ~ 1.73	0.03	—	1.40
	2,3-二甲基戊烷	0.13	0.42	0.02 ~ 9.08	0.03	—	1.31
	2,4-二甲基戊烷	0.10	0.28	0.02 ~ 10.00	0.03	4.77	1.50
	正辛烷	0.10	0.41	0.01 ~ 12.68	0.02	8.11	0.60
	2,2,4-三甲基戊烷	0.09	0.22	0.02 ~ 10.35	0.03	3.34	0.93
	2,3,4-三甲基戊烷	0.06	0.10	0.01 ~ 1.64	0.02	6.60	1.60
	2-甲基庚烷	0.04	0.15	0.01 ~ 7.24	0.02	—	0.96
	3-甲基庚烷	0.05	0.04	0.01 ~ 0.79	0.02	—	0.99
	正壬烷	0.10	0.19	0.01 ~ 4.27	0.02	9.70	0.54
	正癸烷	0.10	0.19	0.06 ~ 8.72	0.12	11.0	0.46
	十一烷	0.13	0.27	0.01 ~ 4.46	0.02	12.3	0.42
	十二烷	0.06	0.15	0.02 ~ 7.21	0.03	13.2	0.38
烯烃	乙烯	5.68	4.23	0.32 ~ 81.04	0.07	8.52	7.40
	丙烯	2.45	2.10	0.02 ~ 26.45	0.03	26.3	9.40
	1-丁烯	1.61	1.35	0.01 ~ 11.47	0.02	31.4	8.90
	反-2-丁烯	0.16	0.16	0.01 ~ 2.25	0.02	64.0	10.0
	顺-2-丁烯	0.17	0.22	0.02 ~ 11.25	0.03	56.4	10.0
	1-戊烯	0.15	0.25	0.02 ~ 4.89	0.03	31.4	6.20
	反-2-戊烯	0.05	0.09	0.02 ~ 2.11	0.03	67.0	8.80
	顺-2-戊烯	0.05	0.13	0.02 ~ 2.34	0.03	65.0	8.80
	异戊二烯	0.54	0.82	0.01 ~ 21.60	0.02	101.0	9.10
	己烯	0.17	0.32	0.02 ~ 3.96	0.04	37.0	4.40
炔烃	乙炔	3.12	2.04	0.02 ~ 19.94	0.04	—	0.50
	苯	3.14	3.32	0.02 ~ 32.58	0.03	1.22	0.42
芳香烃	甲苯	2.10	1.68	0.02 ~ 12.88	0.03	5.63	2.70
	乙苯	1.19	1.18	0.01 ~ 13.93	0.02	7.0	2.70
	间,对-二甲苯	0.94	0.77	0.01 ~ 9.92	0.02	18.7	7.40
	邻-二甲苯	0.43	0.68	0.01 ~ 21.04	0.02	13.6	6.50
	苯乙烯	0.31	0.27	0.01 ~ 3.58	0.02	58.0	2.20
	正丙苯	0.13	0.21	0.01 ~ 2.40	0.02	5.80	2.10
	异丙苯	0.14	0.19	0.01 ~ 1.06	0.02	6.30	2.20
	间乙基甲苯	0.20	0.22	0.02 ~ 3.84	0.04	18.6	—
	对乙基甲苯	0.13	0.23	0.02 ~ 2.56	0.04	11.8	—
	邻乙基甲苯	0.14	0.52	0.01 ~ 25.10	0.02	11.9	—
	1,2,3-三甲苯	0.09	0.19	0.01 ~ 3.65	0.02	32.7	8.9

续表 1

类别	组分	平均值 $\times 10^{-9}$	标准误差 $\times 10^{-9}$	变化范围 $\times 10^{-9}$	最低检测限 $\times 10^{-9}$	K^{OH} $\times 10^{12}$	MIR
	1,2,4-三甲苯	0.07	0.12	0.03 ~ 3.36	0.06	32.5	8.8
	1,3,5-三甲苯	0.43	0.49	0.02 ~ 7.41	0.03	56.7	10.1
	间二乙基苯	0.19	0.52	0.01 ~ 8.59	0.02	—	—
	对二乙基苯	0.11	0.20	0.01 ~ 2.21	0.02	—	—
	烷烃	19.64					
	烯烃	11.03					
	炔烃	3.21					
	芳香烃	9.73					
	总 VOCs	43.52					

1) K^{OH} : VOCs 与 OH 反应常数 [$\text{cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] [20]; MIR: 最大增量反应活性 (O_3/VOCs) [21]

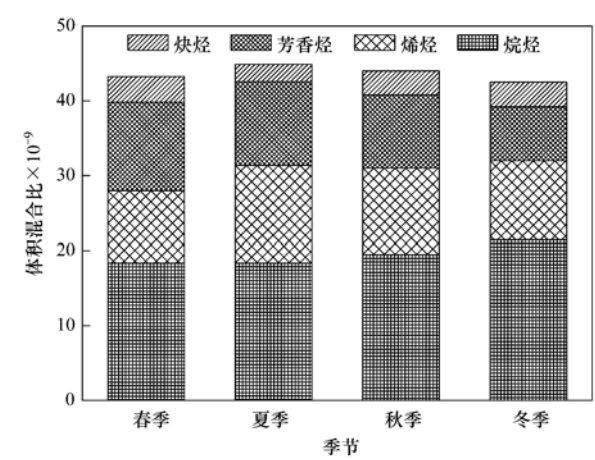


图 3 各季节 VOCs 组分体积混合比

Fig. 3 Seasonal variations of VOCs mixing ratios

2.2 VOCs 中特征污染物比值

VOCs 组分中的特征污染物可以作为污染来源的判别因子。例如，乙炔可以作为燃烧源的示踪物^[7, 22]，烃类物质与乙炔的比值常常作为判别其他污染来源相对于燃烧源的贡献高低。丙烷、正丁烷和异丁烷这些物质与乙炔的比值大小常常用来判断这些物质来自 LPG 泄漏的贡献强度。图 4 给出了这些物质与乙炔的比值结果，从中可以发现，丙烷/乙炔、正丁烷/乙炔和异丁烷/乙炔的比值分别是 1.27

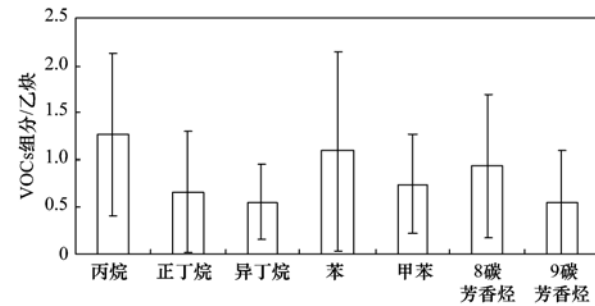
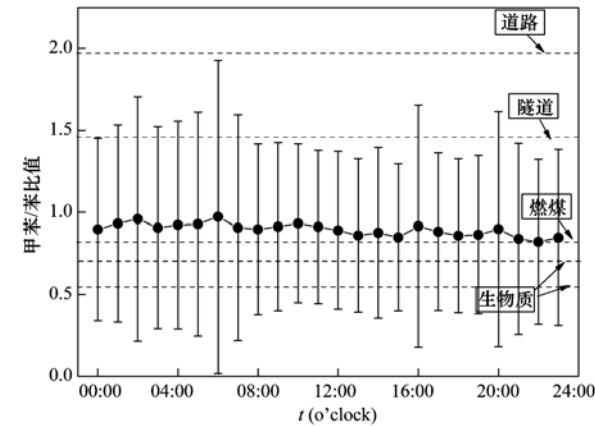


图 4 特征污染物与乙炔的比值

Fig. 4 Ratios of VOCs to acetylene

± 0.86 、 0.66 ± 0.64 和 0.56 ± 0.40 。这与广州郊区的观测结果非常接近^[23]（广州郊区 HEMC 站点分别为 1.24、0.60 和 0.61）。反映出相比于城市中心的 LPG 排放（这 3 个比值分别是 11.49、1.84 和 2.61）而言，本站点大气 VOCs 浓度受到城市 LPG 车辆和居民烹调 LPG 排放的影响要低很多。此外，图 4 中也给出了芳香烃类物质与乙炔的比值，苯、甲苯、8 碳芳香烃和 9 碳芳香烃与乙炔的比值分别是 1.09 ± 1.06 、 0.74 ± 0.53 、 0.93 ± 0.75 和 0.54 ± 0.55 。众所周知，这些芳香烃类物质主要来自机动车排放、工业溶剂使用和工厂生产过程排放。南京站点观测结果明显高于珠三角地区受上游工业排放影响的 WQS 站点观测结果^[23]，说明观测站点受到周边工业密集区影响较大。

苯系物是 VOCs 中重要的组分，其中的甲苯与苯的比值（即 T/B 比值）常用来判别污染来源特征^[24, 25]。图 5 给出了 T/B 比值的日变化曲线，从中可以看出 T/B 比值变化范围在 0.82 ~ 0.96 之间，



道路引自文献[25]，隧道引自文献[26]，
生物质引自文献[27]，燃煤引自文献[28]

图 5 甲苯和苯的比值

Fig. 5 Ratios of toluene to benzene

平均为 0.91 ± 0.54 . 比较不同污染来源条件下 T/B 比值可以发现,本次观测结果相比与道路^[25]和隧道^[26](其 T/B 比值分别是 1.94 和 1.43)观测结果较低,而比生物质燃烧的结果^[27](T/B 比值在 0.37~0.58 之间)偏大,介于隧道来源和燃煤^[28](T/B 比值是 0.71)来源之间,而这两种来源分别代表了机动车排放和工业燃煤排放. 此外,从 T/B 比值的日变化特征来看,T/B 比值没有明显的早晚高峰特征,反映出工业排放占有主导地位.

2.3 VOCs 来源解析

选取 VOCs 中 20 种典型组分,利用 PCA/APCS 模式对观测期间的 4 个季节的 VOCs 来源解析. 根据 Thunston 等^[18]的研究结果,当 $n \geq m + 50$ (n 表示样本数, m 表示待分析的污染物的数量)可得到可信的 PCA 结果,本研究数据样本数远远满足此要求. 在因子提取过程中按照特征值大于 1 的提取原则(Kaiser 标准). 表 3~6 分别给出了春季、夏季、秋季和冬季这 4 个季节的 PCA 分析和源分配结果. 各季节中因子累积解释方差分别为 75.3%(春季)、74.6%(夏季)、75.8%(秋季)和 78.3%(冬季),这表明主成分分析提取了 VOCs 来源的主要信息.

从表 3 中可知,春季 VOCs 主要有 5 类来源. 因

子 1 中主要由丙烷、丁烷和戊烷构成,而丙烷和丁烷是 LPG/NG 的主要成分^[29],异戊烷是典型的汽油挥发的示踪剂^[4, 22]. 因此,因子 1 可归纳为燃料挥发源(LPG/NG 泄漏和汽油挥发). 因子 2 中负载较高的是乙炔、甲苯和乙苯,其中乙炔是燃烧源的示踪物^[7, 22],苯和乙苯在工厂生产中的典型排放物^[24, 25]. 因此,因子 2 为工厂生产源. 因子 3 中乙烷、乙烯、丙烯和苯的负载较高,丙烯和苯在城市大气中来自于汽车尾气^[30],因此,因子 3 代表了机动车尾气排放源. 因子 4 中有异戊二烯、2, 2-二甲基丁烷、邻-二甲苯和 1,3,5-三甲苯,异戊二烯除了植物排放以外,在工业过程中也有一定的来源^[29],而且其余 3 种组分主要来自工业生产过程挥发排放(如化工厂,家具厂和制鞋厂等)^[31, 32]. 因此,可以确定因子 4 是工业生产挥发源. 因子 5 中负载较高的是苯、环己烷和 2, 2-二甲基丁烷,涂料挥发和溶剂使用是这些组分的重要来源^[14, 29]. 因此,因子 5 定性为溶剂使用源.

由表 4~6 可以得到其余 3 个季节的来源情况,其中夏季 VOCs 主要有 6 类来源,分别是因子 1: LPG/NG + 油气挥发 + 工厂生产源; 因子 2: 机动车尾气排放源; 因子 3: 工厂生产 + 溶剂使用源 1; 因

表 3 春季 VOCs 的 PCA 分析和源分配¹⁾
Table 3 Factor analysis and source apportionment for VOCs in spring

VOCs 组分	因子					源分配/%					<i>R</i> ²
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	
乙烷			0.77			35.5	97.3	155.6	-17.8	9.1	0.82
乙烯			0.89			44.7	155.3	366.1	5.1	-5.4	0.91
丙烷	0.79					68.1	56.5	32.0	20.1	30.6	0.82
丙烯	0.65		0.50			62.5	-11.5	72.8	80.8	-35.6	0.73
异丁烷	0.74	0.48				42.1	53.7	10.4	0.7	27.3	0.82
正丁烷	0.83					57.9	28.6	7.2	-13.2	58.2	0.82
乙炔		0.69	0.43			26.4	147.6	70.1	44.7	18.9	0.74
1-丁烯	0.62	0.49				7.7	12.0	5.6	9.1	-4.0	0.74
异戊烷	0.77	0.43				36.3	39.8	11.3	0.9	-1.2	0.80
正戊烷	0.80					27.7	22.4	7.0	-4.9	4.0	0.77
异戊二烯				0.61		1.1	-5.9	-3.3	72.4	-0.6	0.51
2, 2-二甲基丁烷				0.47	0.50	-1.2	0.7	-1.9	23.2	12.1	0.52
正己烷		0.71				13.4	56.5	7.4	15.2	8.7	0.63
苯			0.67		0.43	36.0	102.6	176.3	-125.3	207.9	0.79
环己烷					0.73	15.2	-0.3	11.2	-6.5	80.4	0.71
甲苯		0.82				26.8	158.6	44.4	-18.2	31.6	0.83
乙苯		0.89				9.1	57.6	6.8	5.8	-0.4	0.89
间,对-二甲苯		0.84				16.8	91.9	18.7	19.7	-6.4	0.85
邻-二甲苯				0.72		12.4	12.4	16.9	240.3	-31.8	0.63
1,3,5-三甲苯				0.59		-3.4	15.3	0.4	82.1	15.7	0.51
初始特征值	9.02	1.71	1.59	1.30	1.09						
初始方差百分比	23.27	22.62	13.72	7.79	6.15						
累计方差百分比	23.27	45.89	59.60	67.40	73.54						

1) 提取方法为主成分分析; 旋转方法为 Varimax 旋转; 9 次迭代的旋转收敛; 表中仅显示负载大于 0.4 的值

表 4 夏季 VOCs 的 PCA 分析和源分配¹⁾

Table 4 Factor analysis and source apportionment for VOCs in summer

VOCs 组分	因子						源分配/%						<i>R</i> ²
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6	
乙烷	0.54						264.3	79.5	-21.8	66.3	77.2	11.9	0.49
乙烯		0.76					194.0	433.2	26.8	56.6	-4.7	0.7	0.75
丙烷	0.77	0.51					150.0	113.0	0.1	8.7	-11.0	1.7	0.87
丙烯		0.90					103.7	327.6	-7.1	-18.7	-1.6	1.0	0.91
异丁烷	0.88						108.0	26.8	15.1	10.7	-0.2	-0.4	0.86
正丁烷	0.88						137.3	40.1	15.0	4.9	-2.7	-2.3	0.87
乙炔	0.73						134.2	3.3	41.2	-28.3	8.8	-0.1	0.68
1-丁烯		0.88					3.5	103.8	9.5	8.2	6.8	-0.5	0.82
异戊烷	0.89						131.3	19.1	22.8	5.8	9.2	-0.6	0.88
正戊烷	0.88						88.4	19.5	10.4	8.0	4.7	-0.9	0.85
异戊二烯					0.90		-2.5	5.0	-1.8	3.9	36.4	0.3	0.82
2, 2-二甲基丁烷				0.85			-1.7	1.8	-8.1	67.9	5.3	0.7	0.82
正己烷	0.63						60.6	32.4	-1.2	-13.8	-11.4	-1.7	0.60
苯	0.58					0.47	322.6	114.4	-35.3	-29.4	43.1	21.4	0.61
环己烷						0.84	8.1	-2.5	-1.1	2.7	-1.1	-5.5	0.72
甲苯	0.69						162.8	16.0	52.0	-1.7	-7.3	-0.6	0.61
乙苯			0.79				76.0	9.9	115.2	20.6	-19.4	0.1	0.77
间,对-二甲苯			0.66		0.40		12.3	16.2	48.2	-31.6	25.9	0.3	0.66
邻-二甲苯	0.52		0.59				22.3	5.9	16.0	8.6	-4.7	0.2	0.70
1,3,5-三甲苯				0.66			1.3	-3.2	7.1	32.2	-3.5	-0.8	0.65
初始特征值	7.95	2.02	1.53	1.29	1.09	1.05							
初始方差百分比	31.97	13.64	10.02	6.41	6.39	6.14							
累计方差百分比	31.97	45.61	55.63	62.04	68.42	74.56							

1) 提取方法为主成分分析；旋转方法为 Varimax 旋转；8 次迭代的旋转收敛；表中仅显示负载大于 0.4 的值

表 5 秋季 VOCs 的 PCA 分析和源分配¹⁾

Table 5 Factor analysis and source apportionment for VOCs in autumn

VOCs 组分	因子					源分配/%						<i>R</i> ²
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5		
乙烷			0.92			41.4	-45.1	551.2	-39.1	69.6		0.89
乙烯		0.43	0.69			59.8	160.1	257.9	-14.6	-14.1		0.69
丙烷	0.40		0.84			63.9	16.7	134.0	-11.1	28.3		0.91
丙烯			0.80			46.0	15.2	127.6	37.9	42.3		0.86
异丁烷	0.74					52.9	27.8	18.9	-4.5	15.6		0.81
正丁烷	0.94					96.4	3.7	14.7	2.5	9.4		0.91
乙炔		0.69				24.7	135.2	43.5	89.8	-4.5		0.76
1-丁烯	0.78					9.6	7.9	16.4	-27.7	76.2		0.73
异戊烷	0.91					68.5	19.3	7.1	1.6	6.5		0.91
正戊烷	0.92					59.1	11.2	5.6	-2.7	5.8		0.89
异戊二烯					0.78	3.6	3.9	7.1	3.4	30.8		0.67
2, 2-二甲基丁烷				0.86		2.6	-0.5	1.0	20.3	-2.5		0.77
正己烷	0.76					32.0	14.6	11.6	0.4	4.6		0.78
苯	0.68					185.1	48.9	73.0	38.6	-19.3		0.60
环己烷						24.1	23.6	6.8	33.4	-6.3		0.81
甲苯	0.60	0.64				81.4	89.4	13.8	3.6	-0.6		0.78
乙苯		0.87				27.3	89.6	3.4	2.8	10.6		0.85
间,对-二甲苯		0.58				5.1	27.1	-3.3	-10.3	18.1		0.55
邻-二甲苯		0.84				7.2	16.3	3.3	2.1	1.6		0.89
1,3,5-三甲苯				0.87		1.7	0.1	0.7	15.4	-1.8		0.77
初始特征值	7.94	2.44	2.23	1.42	1.14							
初始方差百分比	25.36	16.79	15.42	10.19	8.06							
累计方差百分比	25.36	42.15	57.57	67.76	75.82							

1) 提取方法为主成分分析；旋转方法为 Varimax 旋转；6 次迭代的旋转收敛；表中仅显示负载大于 0.4 的值

表 6 冬季 VOCs 的 PCA 分析和源分配¹⁾
Table 6 Factor analysis and source apportionment for VOCs in winter

VOCs 组分	因子					源分配/%					
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	R ²
乙烷			0.89			-16.6	19.1	923.8	226.0	-15.1	0.82
乙烯	0.41		0.69			179.8	55.8	243.4	-14.2	9.9	0.73
丙烷			0.91			34.6	41.1	229.3	39.2	-3.7	0.92
丙烯			0.85			30.1	34.2	169.1	39.9	-1.0	0.85
异丁烷	0.59	0.50	0.41			70.0	28.8	40.9	-25.0	1.2	0.77
正丁烷		0.80				43.6	50.6	41.0	0.4	0.5	0.88
乙炔	0.66					169.1	34.2	36.0	-9.6	13.3	0.65
1-丁烯			0.41	0.63		25.9	-0.3	59.6	149.6	-11.8	0.60
异戊烷	0.45	0.67	0.43			38.3	28.0	31.0	-7.8	1.2	0.84
正戊烷		0.70	0.43			26.2	23.9	25.2	0.7	0.5	0.83
异戊二烯					0.92	-1.9	-4.5	-6.6	4.7	48.1	0.87
2, 2-二甲基丁烷				0.66		1.1	1.8	0.9	13.2	1.5	0.64
正己烷	0.57	0.63				32.9	17.6	15.4	4.5	0.5	0.81
苯		0.83				72.3	126.8	40.5	30.6	-0.8	0.77
环己烷		0.82				8.6	56.0	0.4	4.0	-2.0	0.72
甲苯	0.77	0.50				124.5	39.9	13.1	2.3	-1.2	0.85
乙苯	0.90					104.6	9.6	0.6	-2.6	-2.7	0.83
间,对-二甲苯	0.82					31.3	2.3	1.4	16.1	-1.5	0.78
邻-二甲苯	0.88					20.9	2.3	2.6	3.4	-0.2	0.83
1,3,5-三甲苯	0.66					6.7	0.4	0.1	3.1	1.1	0.63
初始特征值	9.26	2.72	1.42	1.24	1.03						
初始方差百分比	25.68	21.54	19.18	6.02	5.91						
累计方差百分比	25.68	47.22	66.41	72.43	78.34						

1) 提取方法为主成分分析; 旋转方法为 Varimax 旋转; 7 次迭代的旋转收敛; 表中仅显示负载大于 0.4 的值

子 4: 工业生产挥发源; 因子 5: 植物排放源; 因子 6: 溶剂使用源。2. 秋季 VOCs 来源主要有 5 类, 分别是 LPG/NG + 油气挥发 + 工厂生产源 (因子 1)、工业燃烧 + 溶剂使用源 (因子 2)、机动车排放源 (因子 3)、工业生产挥发源 (因子 4) 和植物排放源 (因子 5)。冬季 VOCs 来源也主要有 5 类来源, 因子 1 是工厂燃烧排放 + 溶剂使用源, 因子 2 是 LPG/NG + 工业生产源, 因子 3 是机动车排放 + 油气挥发源, 因子 4 是工业挥发源, 因子 5 是植物排放源。

根据 PCA 的因子解析结果, 计算各因子来源的 APCS 得分, 得到源分配结果 (见表 3 ~ 6 中), 可以发现 PCA/APCS 模式计算得到的 20 种 VOCs 组分体积分数和实际观测结果的 R^2 均大于 0.5, 表明模型计算值和观测值之间有较好的一致性, 源分配结果可信。分别累积 4 个季节的 VOCs 来源贡献分配结果见图 6 所示。可以发现, 春季 VOCs 来源主要由工厂生产源、机动车排放源、燃料挥发源、工业生产挥发源和溶剂使用源构成, 其贡献比例分别是 32%、29%、15%、12% 和 12%。夏季 VOCs 来源主

要有 LPG/NG 泄漏 + 油气挥发 + 工厂生产源 (48%)、机动车尾气排放源 (34%)、工厂生产 + 溶剂使用源 1 (8%)、工业生产挥发源 (5%)、植物排放源 (4%) 和溶剂使用源 2 (1%)。秋季 VOCs 来源主要有机动车排放源 (41%)、LPG/NG 泄漏 + 油气挥发 + 工厂生产源 (27%)、工业燃烧 + 溶剂使用源 (20%)、植物排放源 (8%) 和工业生产挥发源 (4%)。冬季 VOCs 来源主要有机动车排放 + 油气挥发源 (50%)、工厂燃烧排放 + 溶剂使用源 (23%)、LPG/NG 泄漏 + 工业生产源 (15%)、工业挥发源 (11%) 和植物排放源 (1%)。

从不同季节 VOCs 来源情况看, 和工业生产活动相关的来源, 如工业生产源、工业生产挥发源和燃料挥发源占了大气 VOCs 45% ~ 63% 的来源。其次为机动车来源 (包括尾气排放和油气挥发), 占有 34% ~ 50% 的来源。除此以外, 溶剂使用源和植物排放源等来源贡献量较低。这与 2.2 节中特征物比值方法得到的结论相一致, 反映出南京北郊大气 VOCs 受周边工业区影响非常显著。

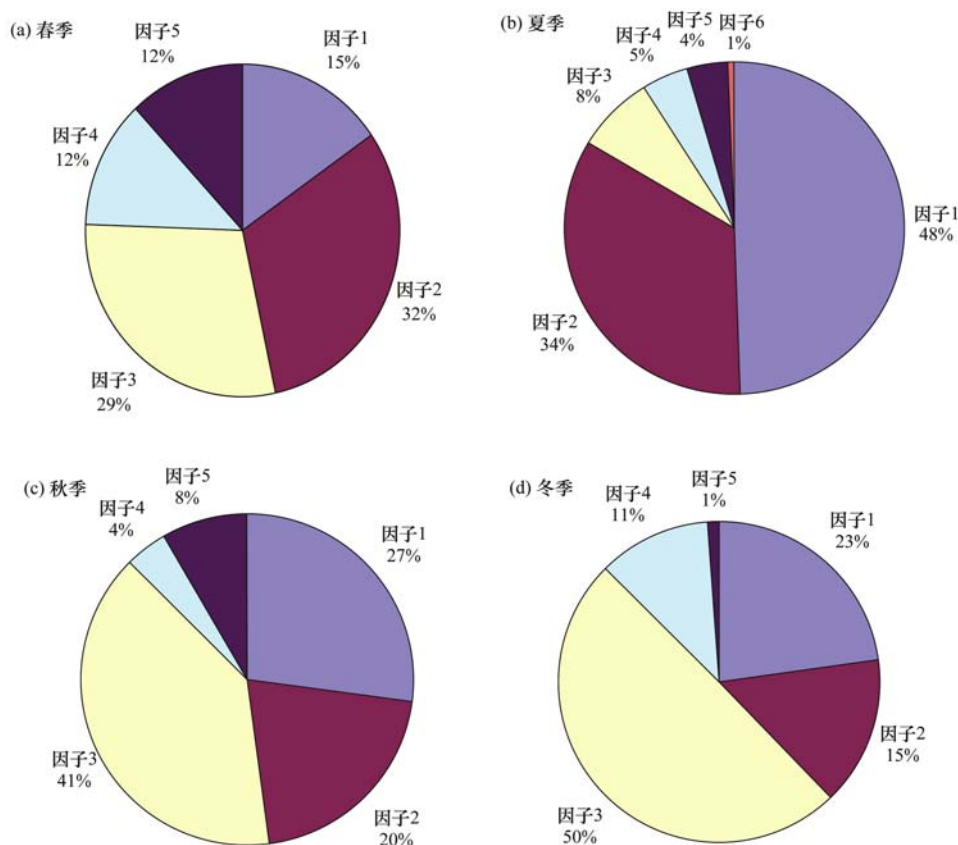


图 6 各季节 VOCs 来源分配

Fig. 6 Source apportionment of VOCs in different seasons

3 结论

(1) 南京大气总 VOCs 体积混合比(体积分数)为 43.52×10^{-9} , 其中烷烃占 45.1%、烯烃占 25.3%、炔烃占 7.3% 和芳香烃占 22.3%。总 VOCs 体积混合比呈现夏季高, 冬季低, 的季节变化。VOCs 各组分比例在不同季节存在显著差异, 烷烃含量冬季最高(49.8%), 烯烃含量夏季最高(28.9%), 芳香烃含量春季最高(27.4%), 炔烃含量冬季最高(8.1%)。

(2) 利用特征物比值的方法, 发现丙烷/乙炔, 正丁烷/乙炔和异丁烷/乙炔的比值分别是 1.27 ± 0.86 、 0.66 ± 0.64 和 0.56 ± 0.40 。苯、甲苯、8 碳芳香烃和 9 碳芳香烃与乙炔的比值分别是 1.09 ± 1.06 、 0.74 ± 0.53 、 0.93 ± 0.75 和 0.54 ± 0.55 。T/B 比值平均为 0.91 ± 0.54 , 且无明显的日变化。这些反映出观测点受周边工业区影响较大。

(3) 从不同季节 VOCs 来源解析情况来看, 与工业生产活动相关的来源(如工业生产源、工业生产挥发源和燃料挥发源)占了大气 VOCs 45% ~ 63%,

其次为机动车来源(包括尾气排放和油气挥发)占了 34% ~ 50%。溶剂使用源和植物排放源等来源贡献量较低。

参考文献:

- [1] Blake D R, Rowland F S. Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico city air quality [J]. Science, 1995, **269**(5226): 953-956.
- [2] Wang B, Shao M, Lu S H, *et al.* Variation of ambient nonmethane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(13): 5911-5923.
- [3] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(12): 1821-1845.
- [4] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2008, **88**(1): 25-35.
- [5] Geng F H, Zhang Q, Tie X X, *et al.* Aircraft measurements of O_3 , NO_x , CO, VOCs, and SO_2 in the Yangtze River Delta region [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(3): 584-593.
- [6] Chameides W L, Fehsenfeld F, Rodgers M O, *et al.* Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**(D5): 6037-6055.

- [7] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (21) : 3429-3443.
- [8] Moschonas N, Glavas S. C₃-C₁₀ hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30** (15) : 2769-2772.
- [9] Chen T Y, Simpson I J, Blake D R, *et al.* Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, **28**(11) : 2193-2196.
- [10] 邓雪娇, 王新明, 赵春生, 等. 珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30** (9) : 1153-1161.
- [11] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33** (5) : 808-813.
- [12] 邵敏, 付琳琳, 刘莹, 等. 北京市大气挥发性有机物的关键活性组分及其来源 [J]. *中国科学 (D 辑) : 地球科学*, 2005, **35**(增刊 I) : 123-130.
- [13] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38) : 5005-5014.
- [14] Liu Y, Shao M, Lu S H *et al.* Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(6) : 1531-1545.
- [15] 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(增刊) : 7-15.
- [16] Guo H, So K L, Simpson I J, *et al.* C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(7) : 1456-1472.
- [17] Song Y, Dai W, Shao M, *et al.* Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(1) : 174-183.
- [18] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston [J]. *Atmospheric Environment*, 1985, **19** (1) : 9-25.
- [19] Miller S L, Anderson M J, Daly E P, *et al.* Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(22) : 3629-3641.
- [20] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103** (12) : 4605-4638.
- [21] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1994, **44**(7) : 881-899.
- [22] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32) : 5979-5990.
- [23] Zhang Y L, Wang X M, Barletta B, *et al.* Source attributions of hazardous aromatic hydrocarbons in urban, suburban and rural areas in the Pearl River Delta (PRD) region [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251** : 403-411.
- [24] Lee S C, Chiu M Y, Ho K F, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(3) : 375-382.
- [25] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(38) : 8620-8632.
- [26] Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (33) : 5141-5148.
- [27] Karl T G, Christian T J, Yokelson R J, *et al.* The tropical forest and fire emissions experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(22) : 5883-5897.
- [28] 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.
- [29] 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** (2) : 504-516.
- [30] Chang C C, Wang J L, Lung S C C, *et al.* Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(10) : 1771-1778.
- [31] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for benzene [EB/OL]. Atlanta, Ga: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1997, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.html>, 2010-07-20.
- [32] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al.* Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(27) : 4551-4560.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行