

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立	李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)
矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性	席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)
小波分析在湖泊常见浮游藻荧光识别测定中的应用	张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)
湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析	张红, 黄勇, 李堃 (3323)
基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究	姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)
基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价	杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336)
东海无机氮排海通量年际变化估算	吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)
海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响	于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)
北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布	孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)
湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究	余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)
降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析	杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)
三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较	张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)
三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应	曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)
山地城市地表径流源区水质特征监测研究	李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)
唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究	张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)
西藏地表水中砷的分布	王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)
锡林河流域地表水痕量元素的时空分布	薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)
天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险	卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)
松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价	聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)
长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)
烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征	杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)
黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义	姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)
含藻水中壬基酚的光降解转化研究	彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)
硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H ₂ O ₂ 氧化橙黄 IV	张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)
Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究	还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)
曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究	李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)
以亲水改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究	王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)
光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征	贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)
短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究	孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)
CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响	付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)
MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究	曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)
活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究	袁冬琴, 王毅力 (3522)
有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响	刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)
厌氧污泥降解蔡动力学与生物多样性研究	曹新垲, 杨琦, 郝春博 (3535)
雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响	张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)
近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究	张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)
甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究	韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)
聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性	王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)
土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd	汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)
基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险:以连霍高速郑州—商丘段为例	谷蕾, 全致琦, 宋博, 马建华 (3577)
生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险	卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)
沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响	吴艳阳, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)
阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲱鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究	唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)
预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响	梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)
铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究	张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)
1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究	王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)
PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究	史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)
青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究	彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)
华北平原玉米-小麦轮作农田 N ₂ O 交换通量的研究	裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)
影响南京地区的两次典型空气污染过程分析	王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)
济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究	刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)
活性炭分解臭氧机制研究	刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)
大气 O ₃ 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响	王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)
铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响	王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)
锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染	郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)
《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640)	

济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究

刘泽常¹, 张帆^{1*}, 侯鲁健², 刘玉堂², 吕波²

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南 250101; 2. 济南市环境保护科学研究院, 济南 250014)

摘要: 对济南市 2010 年夏季环境空气中 56 种挥发性有机物进行在线气相色谱监测, 分析其污染特征及其与气象条件的关系。结果表明, 济南市环境空气监测的 56 种 VOCs 中主要为烷烃、芳香烃和烯烃, 占总监测挥发性有机物的 98.2%; 6、7 月济南市环境空气 VOCs 浓度整体稳定, 8 月中下旬浓度明显偏高, 且夏季 VOCs 成分质量百分比随温度有一定变化; VOCs 浓度日变化规律曲线在晴天都有明显的双峰特征, 分别出现在每天车流量高峰时段, 降雨时无明显双峰特征且浓度偏大; 济南市环境空气夏季 VOCs 浓度与风速、日照时间成负相关性, 大气稳定度较高时, 污染物不易扩散, VOCs 浓度呈增长趋势。济南市 VOCs 的排放源主要是工业排放和机动车排放、汽油的挥发和泄漏等。

关键词: VOCs; 浓度变化; 污染特征; 气象条件; 排放源

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)10-3656-06

Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer

LIU Ze-chang¹, ZHANG Fan¹, HOU Lu-jian², LIU Yu-tang², LÜ Bo²

(1. College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China; 2. Institute of Research Academy of Environmental Sciences, Ji'nan 250014, China)

Abstract: Totally 56 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air of Ji'nan City in summer 2010 were monitored by on-line GC to analyze their pollution characteristics and their relationship with weather conditions. The results showed that the majority of VOCs in ambient air in Ji'nan were alkanes, aromatics and olefins, accounting for 98.2% of the 56 kinds of total volatile organic compounds (TVOCs) detected. The concentrations of VOCs remained stable in June and July, and were significantly higher in mid and late August, and the quality percentages of the VOCs components showed some variations with changes in temperature. In sunny days, the diurnal variation curve of VOCs concentration had a bimodal characteristic, with the two peaks appearing in the rush hours with heavy traffic. There were no obvious bimodal distribution in rainy days and the concentrations were higher. The concentration of VOCs in ambient air in summer showed negative correlation with the wind speed and hours of sunshine, when the atmospheric stability was high, the pollutants were difficult to diffuse, which lead to increasing concentration of VOCs. The main sources of VOCs in Ji'nan are industrial emissions, motor vehicle emissions, the evaporation and leakage of gasoline, etc.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); concentration variation; pollution characteristics; weather conditions; sources

大气中的挥发性有机物 (VOCs) 是城市大气光化学臭氧生成及其他大气氧化剂和有机气溶胶的重要前体物^[1]。VOCs 的成分复杂, 种类丰富, 且多为有毒有害物质, 对环境安全和人类生存繁衍构成了严重的威胁^[2]。受监测方法及 VOCs 本身复杂性的限制, 针对环境空气中 VOCs 污染特征的研究还相对较少。从 70 年代初期, 国外就已开始对空气中 VOCs 进行研究^[3], 重点突出了危害严重的 VOCs 种类, 室内外分布特点, 建立了机动车尾气排放清单及其与 VOCs 的关系^[4~6], 并逐步展开与臭氧等其它污染物之间的关系研究^[7]。国内主要针对 VOCs 的污染特征、组成特点、对臭氧的影响以及监测与控制方法上展开研究^[8~17]。

济南市汽车保有量的快速增长与工业的迅速发展使得能源消费量不断增长, 导致 VOCs 和其他污染物排放量也不断增大。济南市特殊的浅碟状地

形, 不利于大气污染物的水平输送和扩散, 使污染物容易在市区积聚, 而使污染加重, VOCs 的组成越来越复杂, 浓度也大幅度上升。夏季, 环境空气中 VOCs 在臭氧生成的化学过程中具有更加重要的作用。目前, 针对济南市环境空气中 VOCs 污染特征的研究几乎没有, 因此, 本研究利用济南市环境监测中心站在线气相色谱设备监测得到 2010 年夏季 6、7 和 8 月 56 种挥发性有机物数据及同步气象资料, 重点分析了 7 月 VOCs 的实时变化特征、典型物种的日变化特征及其受气象条件的影响, 以期获得济南市环境空气 VOCs 的污染特征并为后续 VOCs 污染控制提供基础资料。

收稿日期: 2011-12-05; 修订日期: 2012-02-01

作者简介: 刘泽常 (1950 ~), 男, 教授, 主要研究方向为大气污染控制理论与技术, E-mail: liuzechang@sdjzu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhangfanshuangyue@163.com

1 材料与方法

1.1 采样地点

从2010年6月起连续在济南市测定环境空气中挥发性有机物。采样点设在市中心泉城广场东侧山东科技馆顶楼,地处济南市主要干道泺源大街以北。周围主要是高、中层建筑,作为一个商业和居民混合区,能够代表济南市的大气污染状况。在观测期间,受高压系统的影响,边界层的高度普遍较低。白天在充足的日照,合适的温度和微风的条件下,有利于污染物的积累和光化学烟雾的形成。

1.2 采样方法

在线气相色谱仪采用法国 CHROMATE-SUD 公司提供的 AirmoVOC 分析系统,该系统包括 AirmoVOC C2-C6 和 AirmoVOC C6-C12 两台分析仪,由两组采样系统和两组分离色谱柱系统组成,一台用于低沸点的 C2 ~ C6 监测,一台用于高沸点的 C6 ~ C12 监测。检测器均采用火焰离子化检测器(FID),能确保分析的高灵敏度。

在观测期间,AirmoVOC 分析系统共测得 56 种挥发性有机物,包括 27 种烷烃、13 种烯烃、15 种芳香烃以及乙炔,时间分辨率为 30 min,将每小时测得的 2 个数均值作为该小时浓度值输出。为保证观测数据的有效性和可靠性,在监测期间进行定期校准,仪器校准采取内部校准与外部校准相结合的原则,内部校准物质为正丁烷,正己烷和苯,系统每天自动启动一次内校准序列;外部校准物质为 56 种挥发性有机物的标准物质,至少每月校准一次,经校准后的系统准确率高于 90%。

2 结果与讨论

2.1 济南市环境空气 VOCs 的组成特点

鉴于 AirmoVOC 分析系统监测种类的限制,在此只对济南市环境空气监测的 56 种 VOCs 进行分析,其中种类最为丰富的是烷烃(27 种),占总挥发性有机物的 48.2%,其次为芳香烃(15 种)、烯烃(13 种)与炔烃(1 种),分别占总监测挥发性有机物的 26.8%、23.2% 与 1.8%。可知济南市环境空气 56 种 VOCs 中主要为烷烃、芳香烃和烯烃,占总监测挥发性有机物的 98.2%。济南市环境空气 VOCs 总体浓度水平相对较高,小时浓度变化范围在 17.05 ~ 335.82 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间。烷烃、芳香烃和烯烃的平均浓度分别为 37.06、9.67 和 14.82 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

使用箱线图统计济南市环境空气中挥发性有机

物浓度分布,P5、P25、P75 与 P95 用于表现浓度变量的 4 个百分点位,由 P25 ~ P75 构成图形的“箱”,P5 ~ P25 及 P75 ~ P95 构成图形的两条“线”。图 1 为济南市 7 月环境空气中 12 种主要挥发性有机物浓度统计箱线图,除去个别浓度极大、极小点外,济南市环境空气中浓度最高的为环戊烷,平均浓度达到 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。环戊烷作为软、硬质泡沫的新型发泡剂,用于替代对大气臭氧层有破坏作用的氯氟烃,现已广泛应用于无氟冰箱、冰柜行业以及冷库、管线保温等领域,监测点附近有大型餐饮广场、购物广场等,可推断,监测点环境空气中环戊烷受周围制冷剂挥发影响。虽有研究表明,环戊烷的主要来源为炼油厂^[18],但济南市炼油厂离市区较远,对监测点环戊烷浓度影响较小,济南市环戊烷呈现的异常高值,仍有待进一步研究。芳香烃浓度变化区间相对较大,说明在观测期间芳香烃排放源浓度有较大的变化趋势,有关研究表明,芳香烃主要来源于汽车尾气排放^[19],监测点南侧为济南市交通干道泺源大街,交通流量随时间变化的特点决定了芳香烃浓度具有相对较大的变化区间。烷烃类浓度变化区间相对较小,这与烷烃类物质主要来源为加油站汽油挥发与泄露^[19]且烷烃化学性质相对稳定有关。烯烃类浓度最小且最为集中,可知烯烃类排放源相对较少且化学性质活泼,易参与光化学反应。

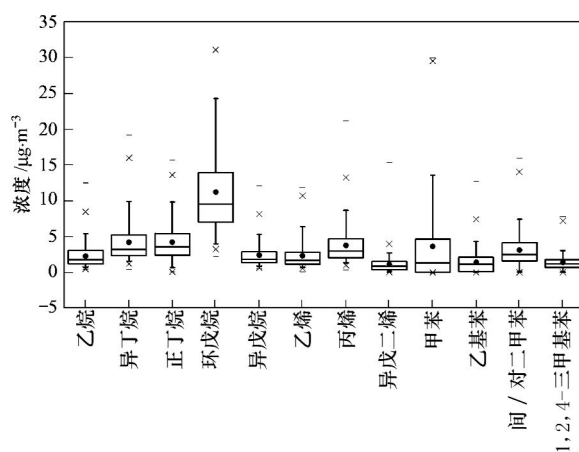


图1 济南市环境空气主要 VOCs 统计箱线图

Fig. 1 Box-plot of the main VOCs in ambient air of Ji'nan City

2.2 济南市环境空气 VOCs 的变化规律

2.2.1 济南市环境空气 VOCs 月变化规律

图2(a)显示了2010年6~8月济南市环境空气总挥发性有机物、烷烃、烯烃和芳香烃的月变化规律。数据表明,济南市夏季环境空气 VOCs 浓度6、7月除去个别时间段外整体浓度变化相对较小,8月中下旬浓度明显偏高。7月初、7月中旬与8月初均出

现浓度峰值,该时段均出现较强降雨且日照时间几乎为零,8月中下旬一直处于阴雨天气中,此时段 VOCs 浓度明显偏高,这一现象表明气象条件对 VOCs 浓度状况起着非常重要的作用. 图 2(b) 显示了济南市环境空气夏季烷烃、烯烃和芳香烃浓度组成百分比堆积柱形图,结果表明,烷烃为济南市环境空气夏季

VOCs 的主要成分,平均质量浓度百分比占总监测 VOCs 的 50% 以上,烯烃质量浓度百分比基本稳定在 20% ~ 30% 之间,芳香烃质量浓度百分比变化范围最大,6 月下旬达到总监测 VOCs 的 50% 左右,后逐渐减少到 20%. 推断随温度升高汽油挥发加剧造成烷烃所占比例加大,芳香烃比例相应减少.

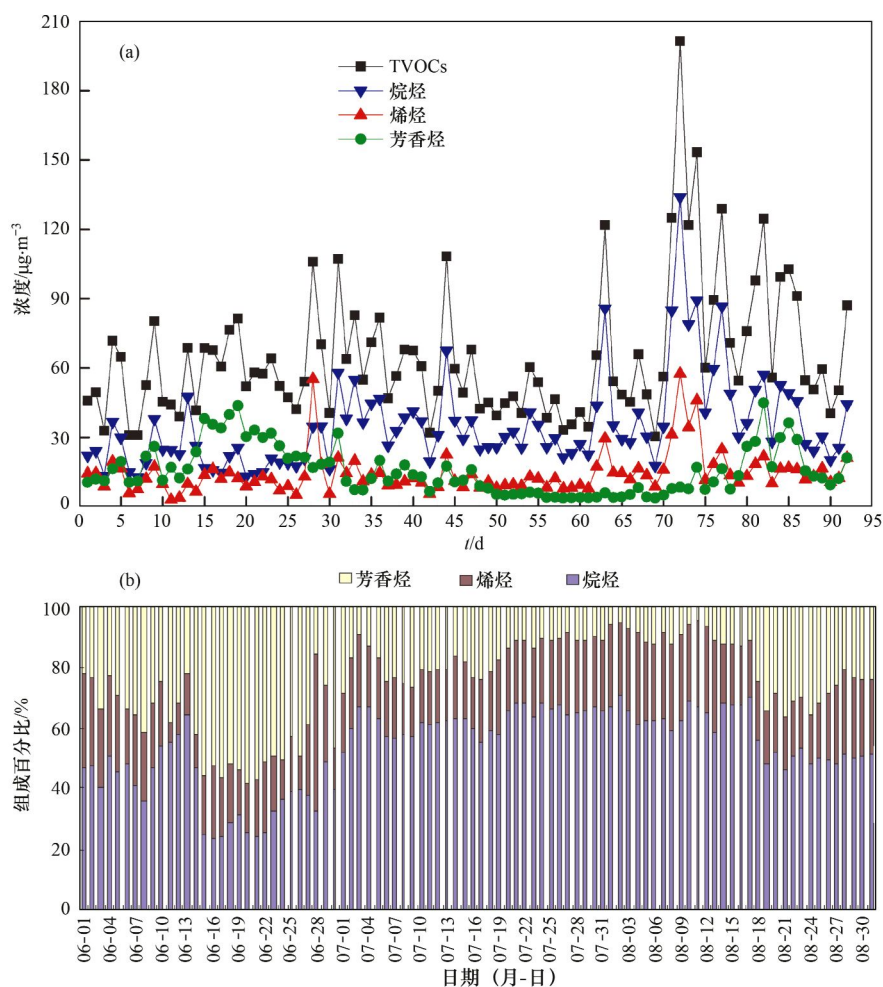


图 2 济南市环境空气 VOCs 夏季浓度变化规律

Fig. 2 Changes of VOCs concentration in ambient air of Jinan City in Summer

2.2.2 济南市环境空气 VOCs 日变化规律

济南市夏季受热带、副热带海洋气团影响,盛行来自海洋的暖湿气流,天气炎热,雨量充沛,光照充足,多偏南风. 7 月 29 日平均风速 $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、日照时间 11.3 h、平均温度 30.9°C ,为济南典型夏季晴朗炎热日; 7 月 19 日平均风速 $3.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、日照时间 0、平均温度 26.0°C ,为济南市典型夏季降雨日. 图 3 显示了济南市环境空气典型日 TVOCs、烷烃、烯烃和芳香烃的日变化规律,图 3(a) 显示,晴天时,TVOCs、烷烃和烯烃浓度变化曲线都有明显的双峰特征,分别出现在 10:00 与 20:00 左右,即每

天车流量高峰时段,表明环境空气中烷烃和烯烃浓度受机动车尾气影响较明显. 芳香烃浓度变化曲线无明显峰值,可推断芳香烃类化合物的排放源除机动车尾气外仍受其它排放源的影响. TVOCs、烷烃、烯烃和芳香烃浓度均在 14:00 左右出现最小值,随后缓慢上升,这是由于夏季中午太阳辐射较强、温度较高,容易发生光化学反应,导致部分 VOCs 转化,浓度降低,且烷烃、烯烃和芳香烃均参与了光化学反应过程. 图 3(b) 显示,降雨时,TVOCs、烷烃和烯烃浓度变化曲线无明显双峰,夜间浓度明显偏低,与降雨量较大时夜间车辆出行量明显减少有关,白

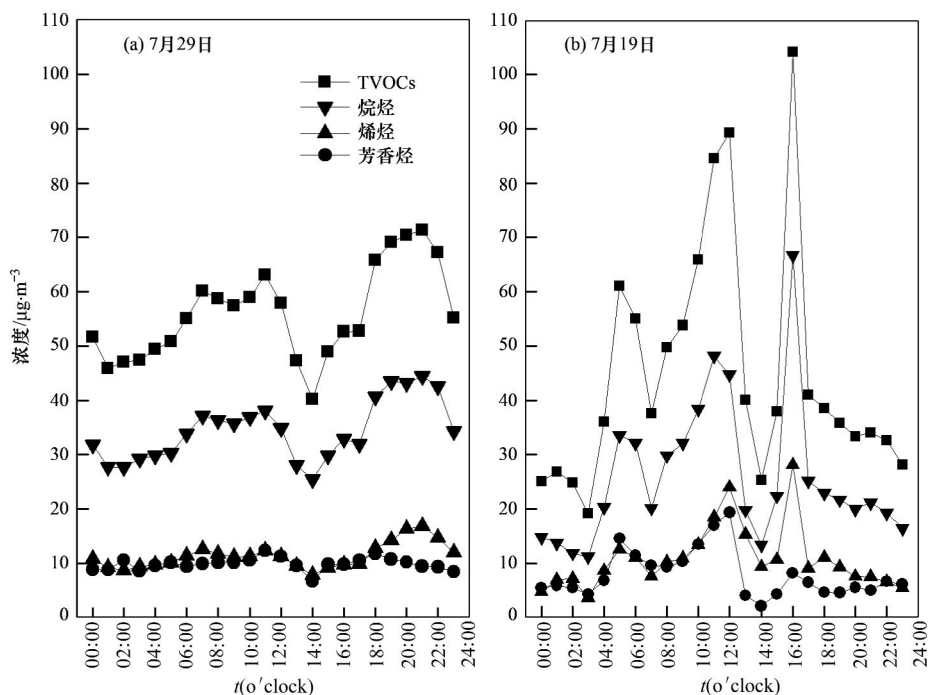


图3 济南市环境空气 TVOCs、烷烃、烯烃和芳香烃的日变化规律

Fig. 3 Diurnal variation of concentration of TVOCs, alkanes, olefins and aromatics in ambient air of Jinan City

天浓度变化范围较大,呈现不规则性波动,峰值浓度明显偏高,结合图2(a)阴雨天气 VOCs 浓度明显偏高,推断湿沉降对 VOCs 无明显去除作用。

2.3 气象因素对环境空气中 VOCs 浓度变化的影响

研究表明,不同天气对环境空气中微量反应性气体有较明显的影响^[20,21],影响环境空气中 VOCs 浓度的气象因素主要有风速、温度、日照时间、降雨量、大气压、大气稳定度等^[22]。选用7月数据分析 TVOCs 与风速、温度、日照时间、降雨量、大气压、大气稳定度的相关性,得到相关系数分别为 -0.228、-0.191、-0.431、0.122、-0.133、0.385。可知环境空气 VOCs 浓度与风速、日照时间成负相关性,与大气稳定度成正相关性。为进一步研究 VOCs 与气象因素的关系,分别对风速、日照时间与大气稳定度进行单独分析。

2.3.1 济南市环境空气 VOCs 浓度与风速关系

风速是反映大气动力稳定性的重要特征量,是与空气污染密切相关的气象参数。它对大气污染物的扩散稀释和三维输送起着重要的作用。图4(a)为济南市夏季典型日(7月30日)风速对 VOCs 浓度的影响。从中可知,监测期间的风速在 $1.5 \sim 3.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间,总体上 VOCs 浓度与风速成较好的负相关性,TVOCs、烷烃、烯烃、芳香烃与风速的相关系数分别为 -0.205、-0.088、-0.323、-0.856。当风速较小时,不利于环境空气 VOCs 的扩散和输送,

VOCs 质量浓度较高;当风速达到 $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上时, VOCs 浓度有明显的下降趋势。这是因为当风速增大时,只要在一定阈值范围内,湍流加强,大气中的污染物在湍流混合作用下,逐渐扩散稀释,最终使 VOCs 的浓度降低。

2.3.2 济南市环境空气 VOCs 浓度与日照时间关系

光照是光化学反应进行的必要条件, VOCs 是光化学反应的重要前体物质之一,光化学反应能够消耗部分 VOCs 并使其转化为以臭氧为代表物质的二次污染物,因此,日照时间长短可以间接说明光化学反应消耗 VOCs 量的多少,图4(b)为7月济南市 VOCs 浓度与日照时间的关系图。从中可知, VOCs 浓度与日照时间总体上成较好的负相关性,TVOCs、烷烃、烯烃、芳香烃与日照时间的相关系数分别为 -0.429、-0.376、-0.406、-0.434。当日照时间较长时, VOCs 浓度明显下降,7月25日~7月31日天气以晴朗为主,日照时间较长, VOCs 整体浓度水平偏低;7月中旬天气以阴雨为主,降雨时间较长, VOCs 整体浓度水平偏高。这是因为夏季光照强度较大,为光化学反应提供了外部条件,部分 VOCs 作为光化学反应前体物质参与光化学反应并转化为二次污染物,在一定程度上降低了 VOCs 浓度。

2.3.3 济南市环境空气 VOCs 浓度与大气稳定度关系

大气稳定度是影响污染物在大气中扩散的极重

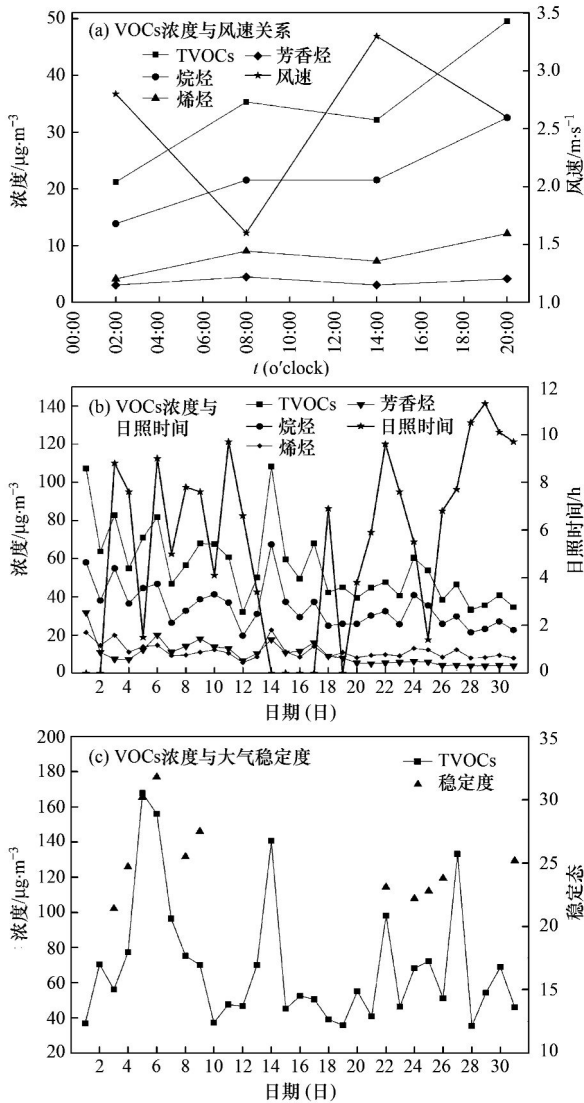


图 4 济南市环境空气 VOCs 与气象因素关系
Fig. 4 Relationship between VOCs in ambient air and the weather conditions of Ji'nan City

要因素. 图 4(c) 为 7 月傍晚 19 时济南市大气稳定度对 TVOCs 浓度的影响. 从中可知, 当稳定度较高, 即大气层有逆温出现时, TVOCs 浓度有相对偏大的趋势. 这是因为当大气层结不稳定时, 热力湍流发展旺盛, 对流强烈, 污染物易扩散; 当大气层结稳定时, 湍流受到抑制, 污染物不易扩散稀释, 特别当逆温层出现时, 通常风力弱或无风, 使污染物聚集地表, 造成严重污染.

2.4 济南市环境空气 VOCs 的相关性和排放源分析

环境空气中挥发性有机物组成较为复杂, 来源较多^[23], 本研究对主要有机物乙烷、异丁烷、正丁烷、环戊烷、异戊烷、甲苯、乙基苯、间/对二甲苯、1,2,4-三甲基苯、乙烯、丙烯与异戊二烯进行相关性分析, 以此推断济南市环境空气中 VOCs 的主要来源. 表 1 列出了这些主要物质的相关系数, 可以看出异丁烷与异戊烷、乙烯、丙烯之间相关系数为 0.96、0.94、0.93; 异戊烷与乙烯、丙烯之间的相关系数均为 0.93; 乙烷与异丁烷、间/对二甲苯、乙烯、丙烯之间的相关系数为 0.89、0.88、0.84、0.85; 甲苯与异戊二烯之间的相关系数为 0.85; 乙基苯与间/对二甲苯之间的相关系数为 0.91; 乙烯与丙烯之间的相关系数为 0.84. 可以认为这些物质的排放源是相同的. 研究表明他们主要是汽油挥发和泄漏产生的有机物^[19], 尤其异戊烷在汽油蒸汽的排放谱中特征最明显. 烷烃类物质和苯类也具有较好的相关性, 一些研究表明苯系物的来源为汽车尾气^[19], 对济南市加油站附近空气中有机物研究表明, 加油站附近苯系物与烷烃类物质浓度均较高^[24]. 从芳香烃类物质的日变化特征来看, 苯系物的来源不仅仅是汽车尾气, 还包括工业生产^[25]、溶

表 1 济南市环境空气主要 VOCs 浓度相关系数

Table 1 Correlation coefficient of concentrations of the main VOCs in ambient air of Ji'nan City

	乙烷	异丁烷	正丁烷	环戊烷	异戊烷	甲苯	乙基苯	间/对二甲苯	1,2,4-三甲基苯	乙烯	丙烯	异戊二烯
乙烷	1											
异丁烷	0.89	1										
正丁烷	0.77	0.68	1									
环戊烷	-0.38	-0.24	-0.20	1								
异戊烷	0.85	0.96	0.70	-0.27	1							
甲苯	0.52	0.52	0.30	-0.46	0.39	1						
乙基苯	0.73	0.52	0.54	-0.68	0.56	0.60	1					
间/对二甲苯	0.88	0.70	0.69	-0.50	0.71	0.63	0.91	1				
1,2,4-三甲基苯	0.38	0.14	0.37	-0.33	0.20	0.15	0.64	0.57	1			
乙烯	0.84	0.94	0.71	-0.28	0.93	0.24	0.51	0.64	0.12	1		
丙烯	0.85	0.93	0.71	-0.17	0.93	0.36	0.47	0.70	0.19	0.84	1	
异戊二烯	0.30	0.34	-0.02	-0.19	0.20	0.85	0.20	0.23	-0.07	0.13	0.17	1

剂挥发^[26]等其他人为源排放影响^[27]。环戊烷与其他物质相关性均为负值,说明环戊烷来源异于其他物质。综上可知济南市 VOCs 的排放源主要是工业排放和机动车排放,包括汽车尾气、汽油的挥发和泄漏等。

3 结论

(1)济南市环境空气中监测的 56 种 VOCs 中,主要为烷烃、芳香烃和烯烃,占监测总挥发性有机物的 98.2%。烷烃、芳香烃和烯烃的平均浓度分别为 37.06、9.67 和 14.82 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。乙烷、异丁烷、正丁烷、环戊烷、异戊烷、甲苯、乙基苯、间/对二甲苯、1,2,4-三甲基苯、乙烯、丙烯与异戊二烯是济南市环境空气中主要挥发性有机物。

(2)济南市环境空气 VOCs 浓度在 6、7 月整体呈现平稳趋势,8 月中下旬浓度明显偏高,气象条件对 VOCs 浓度状况起着非常重要的作用。

(3)济南市环境空气 VOCs 浓度日变化规律曲线在晴天都有明显的双峰特征,分别出现在每天车流量高峰时段,降雨时无明显双峰特征且浓度偏大。

(4)济南市环境空气夏季 VOCs 浓度与风速、日照时间成负相关性,大气稳定度较大时,VOCs 浓度不易扩散,呈增长趋势。

(5)通过对济南市环境空气中 12 种主要挥发性有机物进行相关性分析,可知济南市 VOCs 的排放源主要是工业排放和机动车排放,包括汽油车尾气、汽油的挥发和泄漏等。

参考文献:

- [1] 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**(S1): 7-15.
- [2] 郑华,王金萍. 苯系物中毒及预防[M]. 北京:中国石化出版社, 2008. 2-3.
- [3] Lee H S, Wadden R A, Scheff P A. Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system [J]. Atmospheric Environment, Part A: General Topics, 1993, **27**(4): 543-553.
- [4] Lioy P J, Daisey J M. Toxic air pollution[M]. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987. 69-90.
- [5] Kim M S, Kim J H, Park H S, et al. Emission inventory of VOCs from mobile sources in a metropolitan region[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2006, **23**(6): 919-924.
- [6] Jia C R, Batterman S, Godwin C. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(9): 2083-2100.
- [7] Kumar U, Prakash A, Jain V K. A multivariate time series approach to study the interdependence among O_3 , NO_x , and VOCs in ambient urban atmosphere[J]. Environmental Modeling and Assessment, 2009, **14**(5): 631-643.
- [8] Jelena K, Dragan A, Ivana O, et al. Correlation between ozone and total VOCs in printing environment[J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2011, **5**(5): 423-428.
- [9] 杭维琦,薛光璞. 南京市环境空气中挥发性有机物的组成与特点[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(2): 14-16.
- [10] 张靖,郭敏,苏方. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(5): 2-5.
- [11] 刘雅婷,彭越,白志鹏,等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2777-2785.
- [12] 郑君瑜,郑卓云,王兆礼,等. 珠江三角洲天然源 VOCs 排放量估算及时空分布特征[J]. 中国环境科学, 2009, **29**(4): 345-350.
- [13] Ho K F, Lee S C, Ho W K, et al. Vehicular emission of volatile organic compounds (VOCs) from a tunnel study in Hong Kong [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2009, **9**(3): 12645-12674.
- [14] 罗玮,王伯光,刘舒乐,等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(5): 80-86.
- [15] 吴方望,王跃思,安俊琳,等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 10-16.
- [16] 刘兴隆,曾立民,陆思华,等. 大气中挥发性有机物在线监测系统[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(12): 2471-2477.
- [17] 张云,李彦锋. 环境中 VOCs 的污染现状及处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2009, **29**(5): 411-415.
- [18] 丁泉,张礼安,王健. 戊烷的生产与市场分析[J]. 石油化工技术经济, 2005, **21**(1): 46-50.
- [19] 韩萌,卢学强,冉靓,等. 天津市城区夏季 VOCs 来源解析[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(10): 76-80.
- [20] 刘洁,张小玲,谢璞,等. 上甸子本底站不同天气条件下微量反应性气体的变化规律研究[A]. 见:中国气象学会 2006 年年会“大气成分与气候、环境变化”分会场论文集[C]. 成都, 2006. 661-670.
- [21] 刘玉彻,徐敬,王淑凤,等. 影响北京夏季 O_3 污染的 O_3 前体物浓度及天气条件分析[J]. 气象与环境学报, 2006, **22**(6): 34-37.
- [22] 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.
- [23] 陆思华,白郁华,张广山,等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, **39**(4): 507-511.
- [24] 王梅,张强,王莉莉. 济南市区加油站附近空气中有机污染特性研究[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, **18**(1): 83-85.
- [25] 席幼瑛,武俊良,胡洪营,等. 工业 VOCs 排放源废气排放特征调查与分析[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(11): 1558-1562.
- [26] 蔡长杰,耿福海,余琼,等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(5): 926-934.
- [27] Perry R, Gee I L. Vehicle emission in relation to fuel composition[J]. Science of the Total Environment, 1995, **169**(1-3): 149-156.

CONTENTS

Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake	LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)
Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau	XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)
Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis	ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)
Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data	ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)
Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)
Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index	DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)
Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea	WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)
Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae	YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)
Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea	MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)
Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)
Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event	YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)
Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)
Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)
Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring	LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)
Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan	ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)
Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet	WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)
Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin	XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)
Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area	LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)
Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin	NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)
Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary	LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)
Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China	YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)
Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators	YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)
Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae	PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)
Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO ₃) ₃ ·(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Modified GAC in the Presence of H ₂ O ₂	ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)
Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation	HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)
Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside	LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)
Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers	WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)
Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation	JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)
Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter	SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)
Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact	FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)
Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation	ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)
Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties	YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)
Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor	LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)
Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity	CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)
Sorption of 17 β -estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM	ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)
Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment	ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)
Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model	HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)
Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polycrylate	WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)
<i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants	TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)
Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway	GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)
Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk	LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)
Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments	WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)
Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals	TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)
Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption	LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)
Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2	ZHANG Yu-xin, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)
Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain	WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)
Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain	SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)
Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period	PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)
N ₂ O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain	PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)
Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing	WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)
Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer	LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)
Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662)
Effect of Elevated O ₃ on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean	WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)
Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress	WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)
Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting	ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)

《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)

2012年10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 15, 2012

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行