

多方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6
第41卷 第6期

目 次

- 基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源 林秋菊, 徐娇, 李梅, 王玮, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析 杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM_{2.5}中水溶性离子的季节变化特征 黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响 刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长春秋季生物质燃烧对PM_{2.5}中WSOC吸光性的影响 孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源 王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程 VOCs 特征、臭氧生成潜势及源解析 任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站 VOCs 污染特征及其对臭氧生成贡献 韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王垚, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征 孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单 王凯, 樊守彬, 亓浩雲 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化 李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于 MODIS_C061 的长三角地区 AOD 与 Angström 指数时空变化分析 张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区 2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟 张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析 周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳哿丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析 李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价 姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析 赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与下氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响 陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 季鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因子 李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李尝君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用 王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较 桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用 张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域 DNDC 的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例 王亚楠, 程伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度 Mn-Fe LDH 催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料 RBK5 李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霁, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H₂O₂体系催化降解罗丹明 B 机制 余雨清, 陈翔宇, 蔡权华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以 PANI/TiO₂-NTs 为光阴极 卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧 MBR-MMR 处理海水养殖废水性能及膜污染特性 陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT 对改良式 A²/O-BAF 反硝化除磷脱氮的影响 赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属 Ni (II) 对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化 孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉琪 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响 王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃宪, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的 SNAD 工艺启动特性及功能菌丰度演替 薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘玲玲 (2796)
游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响 沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌 DNA 对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰 苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧昊, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价 陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用 李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系 毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征 宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷镉富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响 黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉砷铅污染特征及健康风险评价 肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属 Cd 赋存形态及影响因素 胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果 陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征 李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布 张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响 王渝琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄地土壤 N₂O 排放及番茄产量的影响 商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
研石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用 尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价 汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因子分析 贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估 蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年) 蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)

上甸子区域背景站 VOCs 污染特征及其对臭氧生成贡献

韩婷婷^{1,2}, 李颖若^{1,2,3}, 邱雨露^{1,2}, 何迪^{1,2}, 王垚^{1,2}, 马志强^{1,2*}

(1. 中国气象局北京城市气象研究院, 北京 100089; 2. 京津冀环境气象预报预警中心, 北京 100089; 3. 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081)

摘要: 大气中的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)作为对流层臭氧和二次有机气溶胶的前体物, 在光化学反应和细颗粒物污染中发挥着重要的作用。本研究于2017年9月1~27日在上甸子区域背景站开展VOCs的连续在线观测, 对VOCs的浓度水平, 时空变化特征, 化学反应活性及其对臭氧生成的贡献进行了研究, 并运用特征物种比值法对初始VOCs的来源进行了分析。结果表明, 2017年9月上甸子站总VOCs平均体积分数为 12.53×10^{-9} , 其中, 烷烃是体积分数最大的组分, 占到了总VOCs的65.3%, 其次是烯烃和芳香烃, 分别占到了总VOCs的26.7%和6.5%。从大气化学活性来看, 上甸子站总的 $L^{\cdot OH}$ (·OH损耗率)为 5.2 s^{-1} , 其中C4~C5烯烃占到了61%, 其次是C2~C3烯烃, 占到了12.8%。VOCs的臭氧生成潜势平均值为 36.5×10^{-9} , 烯烃是贡献最大的组分, 占到了71.2%。烯烃中又以C4~C5烯烃的贡献最为突出, 而体积分数较大的烷烃对臭氧生成的贡献却不大。对特征物种的比值研究发现, 上甸子站VOCs受生物质燃烧和燃煤排放的影响较大, 除此之外, 交通排放源也有一定的影响, 完全不受工业排放源的影响。

关键词: 挥发性有机物(VOCs); 时间变化; 化学反应活性; 臭氧生成潜势(OFP); 特征物种比值

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2586-10 DOI: 10.13227/j.hjkx.201912032

Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China

HAN Ting-ting^{1,2}, LI Ying-ruo^{1,2,3}, QIU Yu-lu^{1,2}, HE Di^{1,2}, WANG Yao^{1,2}, MA Zhi-qiang^{1,2*}

(1. Institute of Urban Meteorology, China Meteorological Administration, Beijing 100089, China; 2. Environmental Meteorology Forecast Center of Beijing-Tianjin-Hebei, Beijing 100089, China; 3. Key Laboratory of Atmospheric Chemistry, China Meteorological Administration, Beijing 100081, China)

Abstract: As important precursors of near-surface ozone, secondary organic aerosols (SOAs), and volatile organic compounds (VOCs) play an important role in photochemical reactions and fine particle formation. In this study, real-time VOCs were measured continuously by Syntech Spectras GC955 analyzers at the regional background site of the North China Plain from September 1 to 27, 2017. The VOC concentration levels, compositions, spatiotemporal variations, and the ozone formation potential during the observation period were investigated. The potential sources of initial VOCs indicated from the diagnostic ratios were further studied. The averaged total mixing ratio of VOCs was 12.53×10^{-9} . Among all measured VOC species, alkanes were the most abundant species, which accounted for 65.3% of the total concentrations, followed by alkenes (26.7%) and aromatics (6.5%). In addition, the total OH radical loss rate of VOCs ($L^{\cdot OH}$) was 5.2 s^{-1} . In particular, the contribution of C4-C5 alkenes to $L^{\cdot OH}$ was as high as 61%, followed by C2-C3 alkenes, with a 12.8% contribution of $L^{\cdot OH}$. The average ozone formation potential of VOCs was 36.5×10^{-9} . Among all the measured VOC species, alkenes were the most abundant species, which accounted for 71.2%. Among alkenes, the contribution of C4-C5 alkenes was the most prominent. Although the concentration of alkanes in Shangdianzi was much higher than other VOC species, the ozone formation potential was lower. Diagnostic ratios and source implications suggested that Shangdianzi was affected mainly by biomass/biofuel/coal burning, with substantially elevated benzene levels during the observation period, whereas a slight influence of traffic-related emissions was observed.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); temporal variation; chemical activity; ozone formation potential (OFP); diagnostic ratios

近年来, 随着城市化和工业化进程加速, 以PM_{2.5}和臭氧的复合污染为主要特征的大气污染问题日益显著。尤其是臭氧浓度的不断增加已经成为众多超大城市大气环境污染的元凶, 成为仅次于PM_{2.5}的主要污染物。大气中的挥发性有机物作为对流层臭氧^[1~3]和二次有机气溶胶^[4~6]的前体物, 在光化学反应和细颗粒物污染中发挥着重要的作用, 如在北京芳香烃对臭氧生成潜势的贡献达到35%^[7], 而对细颗粒物中二次有机气溶胶生成的贡献

则高达75%以上^[8]。因此, 研究VOCs的污染特征, 时空变化及其对臭氧生成的贡献对于制定有效的臭氧污染防治措施具有重要的理论支撑作用。

收稿日期: 2019-12-04; 修订日期: 2020-01-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0210003); 北京市科技新星项目(xx2017079); 北京市自然科学基金项目(8204075); 中国气象局大气化学重点开放实验室开放课题项目(2019B03)

作者简介: 韩婷婷(1988~), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为区域大气污染, E-mail: tingting1899@163.com

* 通信作者, E-mail: zqma@ium.cn

在过去近 10 年间我国许多学者对挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)开展了相关研究,Liu 等^[9]在 2002~2003 年期间对北京城郊 6 个观测点的研究结果表明,VOCs 浓度的平均值可以达到(132.6 ± 52.2) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中烷烃、烯烃和芳香烃的占比分别为 35%、17% 和 22%;张博韬等^[10]对 2015 年北京城区及背景地区 VOCs 的观测结果表明,烷烃是对 VOCs 贡献最大的组分,且呈现冬天高,夏天低,夜间高,白天低的特点.Zou 等^[11]在 2011~2012 年广州的观测中发现 VOCs 浓度平均值为 42.74×10^{-9} ,且在冬季的值明显高于其他季节.王红丽等^[12]对 2009 年上海市的 VOCs 观测结果表明,烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔对 VOCs 浓度的贡献分别为 46.6%、15.1%、27.0% 和 11.2%,交通源排放对上海城区的 VOCs 影响最大.

VOCs 对臭氧生成的贡献与其化学组成及浓度水平有着密切的关系,不同种类的 VOCs 有着不同的化学反应活性,因此对臭氧生成的贡献也不尽相同.不同地区 VOCs 浓度水平有很大的差异,对臭氧生成的贡献及机制也必然存在异同.如 Wang 等^[13]的研究结果表明,与 6 月的值相比,芳香烃类物质的臭氧生成潜势在 2008 年北京奥运会和残奥会期间分别下降了 48% 和 32%;朱少峰等^[14]在深圳的研究表明芳香烃类物质的臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)占 VOCs 的 51.1%;陈长虹等^[15]在上海的观测表明这一比例为 54.14%.王琴等^[16]在北京的研究发现对臭氧生成贡献最大的 VOCs 组分是乙烯、乙醛和间/对-二甲苯等物质,而吴方堃等^[17]的研究结果则表明在北京芳香烃组分对臭氧生成的贡献达到 47%,其次是烯烃,贡献最小的是烷烃.

尽管近几年来 VOCs 的观测在国内已广泛开展,但是这些观测多集中在夏季臭氧浓度较高^[18~21]或者是冬季细颗粒物污染较重的城市地区^[8,22,23],鲜见有研究在华北区域背景站开展 VOCs 的连续在线观测,因此对于华北区域背景地区 VOCs 的理化特性、来源、区域传输及演化规律仍然无从知晓.在本研究中,利用 GC955 在线 VOCs 监测仪在上甸子区域背景站开展为期一个月的连续观测,通过分析华北区域背景站 VOCs 的浓度水平,组成及时空变化特征,并对各 VOCs 组分的化学反应活性进行评估,进而确定了对臭氧生成贡献较大的组分,以期为北京市制定科学有效的臭氧污染控制措施提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点和观测时间

本研究在北京城区上风向上甸子背景站(北纬

40.65°,东经 117.12°,海拔 293.9 m)开展 VOCs 的连续在线观测研究.作为一个大气成分本底国家野外科学观测研究站,上甸子站位于北京市密云区上甸子村,离北京城区约 150 km,周边无自然和明显人为污染源,因此所观测到的大气成分数据能够代表我国华北区域大气本底特征.由于特殊的地形特征,上甸子站常年盛行东北和西南风.观测时间为 2017 年 9 月 1~27 日.

1.2 样品采集与监测

本研究采用 Syntech Spectras 气相色谱(GC955)分析仪对 VOCs 各组分进行在线观测.该系统包括 GC955-611 和 GC955-811 两台分析仪,分别用于高碳 C6~C12 组分以及低碳 C2~C5 组分的观测,时间分辨率为 0.5 h.环境空气样品经过干燥管直接进入分析系统,采样流量为 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.GC955-611 系统内置常温预浓缩系统,C6~C12 碳氢化合物预浓缩在 Tenax GR 富集管上,通过短时间加热即可脱附,同时用载气吹扫,经过十通阀进入 DB-1 分离柱,从而实现有效分离并避免受到其他不相关化合物的影响.之后进入光离子化检测器(PID)进行监测,确保高灵敏度和较好的辨别度.GC955-811 系统工作原理和流程与 GC955-611 系统基本一致,不同之处在于 GC955-811 分析仪采用冷却预浓缩系统来增强其吸附能力以防止样气流失.C2~C5 组分在 5℃ 预浓缩至 Carbosieves SIII 上,迅速热脱附并通过毛细薄膜柱和毛细 PLOT 柱得到分离.检测器采用光离子化检测器(PID)和火焰离子化检测器(FID),以确保检测结果的高灵敏度和高选择性.

在本研究中,测得的 55 种 VOCs 组分包括 26 种烷烃,11 种烯烃,17 种芳香烃以及乙炔.为了保证观测数据的准确性和可靠性,观测期间每周对 GC955 系统进行一次校正,校正气体采用美国环保署的 PAMS 标准气体.

除了 VOCs 的观测,臭氧以及氮氧化物的观测采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司气体分析仪进行观测,时间分辨率为 5 min.包括风速(WS)、风向(WD)、相对湿度(RH)以及温度(T)在内的地面气象数据来自于自动气象站的观测,时间分辨率为 1 h.

1.3 数据分析方法

1.3.1 VOCs 初始浓度计算方法

考虑到 VOCs 组分在大气环境中非常活泼,从排放源传输到观测点的过程中其体积分数以及组成都会发生巨大的变化,因此在本研究中运用化学物种比值法来计算初始 VOCs 浓度,计算公式如下所

示^[24,25]:

$$[\text{VOC}]_t = [\text{VOC}]_0 \times \exp(-k_i[\cdot\text{OH}]\Delta t) \quad (1)$$

$$[\cdot\text{OH}]\Delta t = \frac{1}{k_x - k_e} \times \left(\ln \left\{ \frac{[X]}{[E]} \right\}_{t=t_0} - \ln \left\{ \frac{[X]}{[E]} \right\}_{t=t} \right) \quad (2)$$

式中, $[\text{VOC}]_t$ 和 $[\text{VOC}]_0$ 分别表示 VOCs 物种在 t 时刻的环境体积分数以及初始体积分数, $[\cdot\text{OH}]$ 是 $\cdot\text{OH}$ 的平均体积分数, Δt 是反应时间或者光化学年龄(h), k_i 是 VOCs 物种 i 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数。将 $[\cdot\text{OH}]\Delta t$ 看成一个整体, 可以通过化学物种比值法来计算。由于乙苯和二甲苯具有相似的排放源且反应速率差别较大, 因此二甲苯与乙苯的比值被广泛应用于光化学年龄的计算。式(2)中 k_x 和 k_e 是间/对-二甲苯和乙苯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数^[26], $([X]/[E])_{t=t_0}$ 是间/对-二甲苯和乙苯的初始体积分数的比值, $([X]/[E])_{t=t}$ 是 t 时刻间/对-二甲苯和乙苯的初始体积分数的比值。在本研究中假设 VOCs 的化学损耗仅由与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应引起, 对于污染源相对比较单一的地区而言, $([X]/[E])_{t=t_0}$ 可以直接使用本区域主要 VOCs 污染源的 $[X]/[E]$ 值。由于上甸子站 VOCs 排放源既有自然源也有少量燃煤等人为污染源, 因此选择使用夜间(光化学反应可以忽略)观测到的 $[X]/[E]$ 。由观测期间 $[X]/[E]$ 的日变化情况可知, $[X]/[E]$ 在 00:00~06:00 期间基本保持不变, 在 06:00 左右达到一个峰值, 考虑到 VOCs 组分在夜间也可能与 NO_3^{\cdot} 发生化学反应消耗掉一部分, 因此选取 $[X]/[E]$ 的最大值(1.04)作为间/对-二甲苯和乙苯的初始体积分数比值。

1.3.2 VOCs 各组分对 $\cdot\text{OH}$ 损耗率($L^{\cdot\text{OH}}$)及臭氧生产潜势(OFP)计算

一般而言, 排放到大气中的各 VOCs 组分大部分与 $\cdot\text{OH}$ 发生光化学反应而被消耗掉, 因此 VOCs 各组分对 $\cdot\text{OH}$ 损耗率($L^{\cdot\text{OH}}$)常被用于表征 VOC 各组分的化学反应活性。尽管这种方法不能涵盖 VOCs 组分在大气中的所有化学反应过程, 但是可以作为研究 VOCs 组分在白天对大气光化学反应相对贡献的一个简单指示^[27,28]。 $L^{\cdot\text{OH}}$ 的计算公式如下所示:

$$L_i^{\cdot\text{OH}} = [\text{VOC}]_i \times K_i^{\cdot\text{OH}} \quad (3)$$

式中, $L_i^{\cdot\text{OH}}$ 表示 VOC 组分 i 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的消耗速率, $[\text{VOC}]_i$ 表示大气中观测到的 VOC 组分 i 的浓度(单位:个· cm^{-3}), $K_i^{\cdot\text{OH}}$ 表示 VOC 组分 i 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数[单位: $\text{cm}^3 \cdot (\text{个}\cdot\text{s})^{-1}$]。目前, 有关 $L^{\cdot\text{OH}}$ 的研究主要集中在烷烃、烯烃、芳香烃和含氧化合物。

在不同的地区, 不同的 VOCs 来源以及气象要素导致 VOCs 浓度和化学反应活性不同, 从而使得各 VOCs 组分对臭氧生成的贡献也不尽相同。臭氧生成潜势(OFP)通常被用于表示在最优条件下 VOCs 组分对臭氧生成的最大贡献。在本研究中, 最大增量反应活性法被用于估算各 VOCs 组分的臭氧生成潜势, 计算公式如下所示:

$$\text{OFP}_i = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR}_i \quad (4)$$

式中, OFP_i 表示 VOC 组分 i 的臭氧生成潜势, $[\text{VOC}]_i$ 表示 VOC 组分 i 在环境大气中的浓度, MIR_i 表示 VOC 组分 i 在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数^[1]。

1.3.3 后向轨迹分析

为了了解观测期间区域传输对污染物浓度的影响, 利用 HYSPLIT4.9 后向轨迹模式^[29]模拟了观测期间污染物的逐时运动轨迹。模拟时间为 72 h, 模拟高度为 100 m。通过聚类分析, 得到了 4 类具有相似运动轨迹的气团。

2 结果与讨论

2.1 VOCs、 O_3 以及各种气象要素的时间序列及变化特征

图 1 为观测期间不同种类 VOCs、 O_3 体积分数, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度以及各气象要素的时间序列。从中可知, 观测期间 VOCs 的体积分数小时平均值为 12.53×10^{-9} , 其中, 烷烃是体积分数最大的 VOCs 组分, 体积分数为 $[(8.33 \pm 4.36) \times 10^{-9}]$, 占到了总 VOCs 的 65.3%, 其次是烯烃 $[(3.42 \pm 1.01) \times 10^{-9}]$ 和芳香烃 $[(0.83 \pm 0.62) \times 10^{-9}]$, 分别占到了总 VOCs 的 26.7% 和 6.5%。整体来看, 观测期间平均浓度较高的 10 种 VOCs 组分分别为:丙烷、乙烷、1-丁烯、乙烯、异丁烯、异戊烷、正丁烷、正十一烷、正戊烷以及异丁烷(表 1)。与以往的研究结果相

表 1 上甸子观测期间环境体积分数占比前 10 位的 VOCs 物种

Table 1 Top 10 VOC species measured in Shangdianzi during the observation period

序号	VOCs 物种	环境体积分数 $\times 10^{-9}$	环境体积分数 占比/%
1	丙烷	1.72	13.58
2	乙烷	1.52	12.00
3	1-丁烯	1.16	9.16
4	乙烯	0.94	7.42
5	异丁烯	0.77	6.08
6	异戊烷	0.75	5.92
7	正丁烷	0.7	5.52
8	正十一烷	0.52	4.10
9	正戊烷	0.43	3.39
10	异丁烷	0.41	3.24

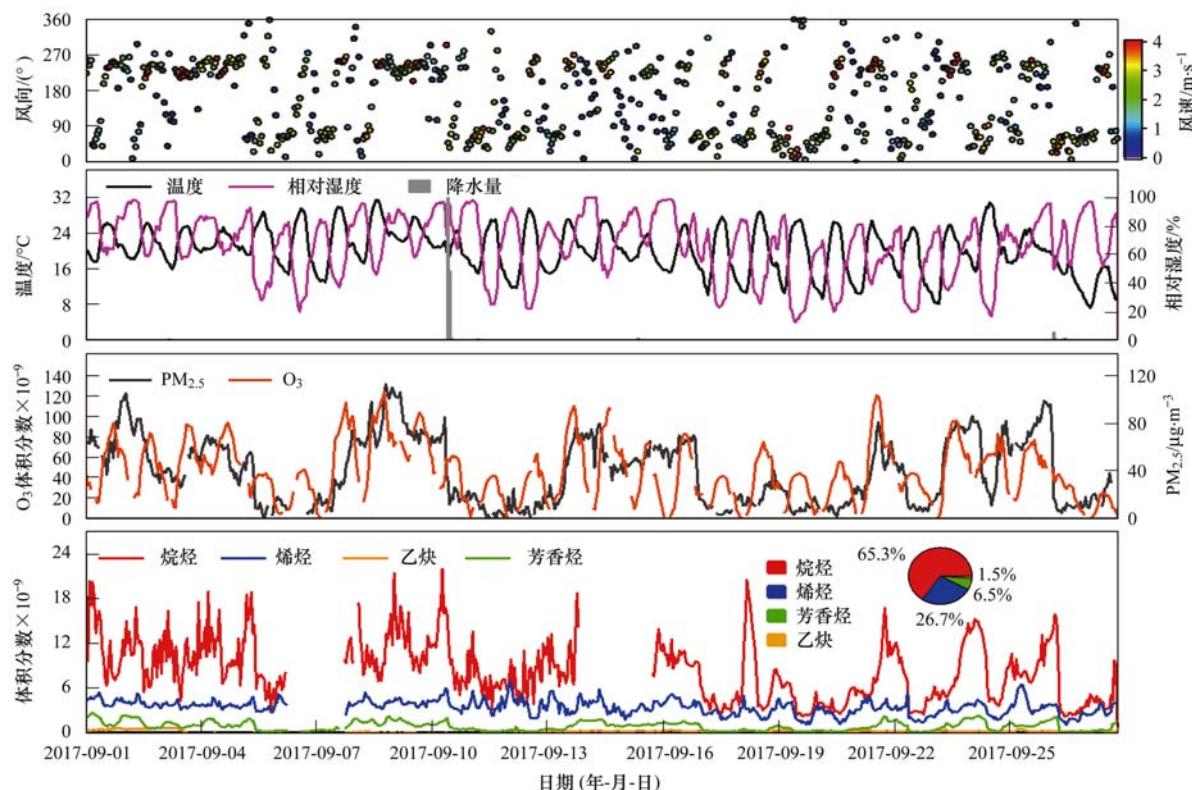


图 1 2017 年 9 月 1 ~ 27 日 O_3 及不同种类 VOCs 体积分数、 $PM_{2.5}$ 质量浓度和各气象要素时间序列

Fig. 1 Time series of mixing ratios of O_3 , VOCs species, mass concentration of $PM_{2.5}$, and meteorological parameters during September 1-27, 2017

比, 上甸子站的 VOCs 浓度要远小于北京城区站点的值, 如罗达通等^[30]在 2012 年 9 月 7 日至 10 月 15 日北京城区的观测结果表明 VOCs 平均体积分数为 54.6×10^{-9} . 除此之外, 上甸子的 VOCs 体积分数也远小于北京郊区的观测值, 如 Yang 等^[23]在 2014 年 10 月 25 日至 11 月 2 日怀柔的观测结果表明 VOCs 的平均体积分数为 23.41×10^{-9} .

2.2 日变化特征

图 2 所示为整个观测期间不同种类 VOCs、臭氧以及氮氧化物的日变化情况. 所有的 VOCs 组分均表现出相似且明显的日变化特征, 即在夜间的体积分数远大于白天的值, 这一变化趋势与氮氧化物的日变化趋势相似, 但是却与臭氧的日变化趋势相反. 作为臭氧的前体物, VOCs 能够与 $\cdot OH$ 和 NO_3^- 发生光化学反应而被氧化^[26,31], 然而 VOCs 组分与 NO_3^- 的反应主要发生在夜间且与 NO_3^- 的反应速率远小于与 $\cdot OH$ 的反应速率, 因此所有 VOCs 组分在日落后呈现出较高的体积分数值. VOCs 各组分在 06:00 ~ 13:00 期间均呈现持续下降的变化趋势, 在 13:00 左右达到最小值, 然而臭氧的体积分数则在 06:00 ~ 16:00 期间持续增加. 这种现象一方面是由在日出后随着自由基浓度的增加, VOCs 组分迅速发生光化学反应从而使得体积分数值持续下降, 另一

方面是由于日出后边界层高度增加, 从而有利于污染物的扩散和稀释. 在大约 13:00 之后, 随着边界层高度的逐渐降低以及光化学反应的减弱, VOCs 各组分体积分数呈上升趋势, 在 00:00 ~ 03:00 之间达到最大值, 而后基本保持恒定.

2.3 VOCs 各组分对 $\cdot OH$ 损耗率以及臭氧生成潜势分析

对于不同种类 VOCs 组分, 由于其在大气中的寿命存在较大差异, 单纯研究其浓度高低并不能完全反映哪种组分是优势物种, 还要综合考虑每种物质的化学反应活性. 如图 3 所示为不同体积分数不同种类 VOCs 组分对 $\cdot OH$ 的损耗率, 为了细化不同种类 VOCs 组分对 $\cdot OH$ 的损耗率, 本研究中将烷烃、烯烃和芳香烃细化为 C2 ~ C3 烷烃、C4 ~ C5 烷烃、其他烷烃、C2 ~ C3 烯烃、C4 ~ C5 烯烃、甲苯、C8 芳香烃(乙苯、间/对-二甲苯和邻-二甲苯)和其他芳香烃. 观测期间总的 $L^{\cdot OH}$ 值为 5.2 s^{-1} . 从各种类 VOCs 对 $\cdot OH$ 损耗率的占比上来看, C4 ~ C5 烯烃占到了 61%, 其次是 C2 ~ C3 烯烃, 占到了 12.8%, 这一结果表明烯烃对 $\cdot OH$ 的损耗率占比远大于其他组分, 烯烃是上甸子站的主要光化学反应活性组分. 这一研究结果与 Wang 等^[25]在 2009 ~ 2010 年上海城区的结果一致, 都是 C4 ~ C5 烯烃对 $\cdot OH$ 损耗率占比最

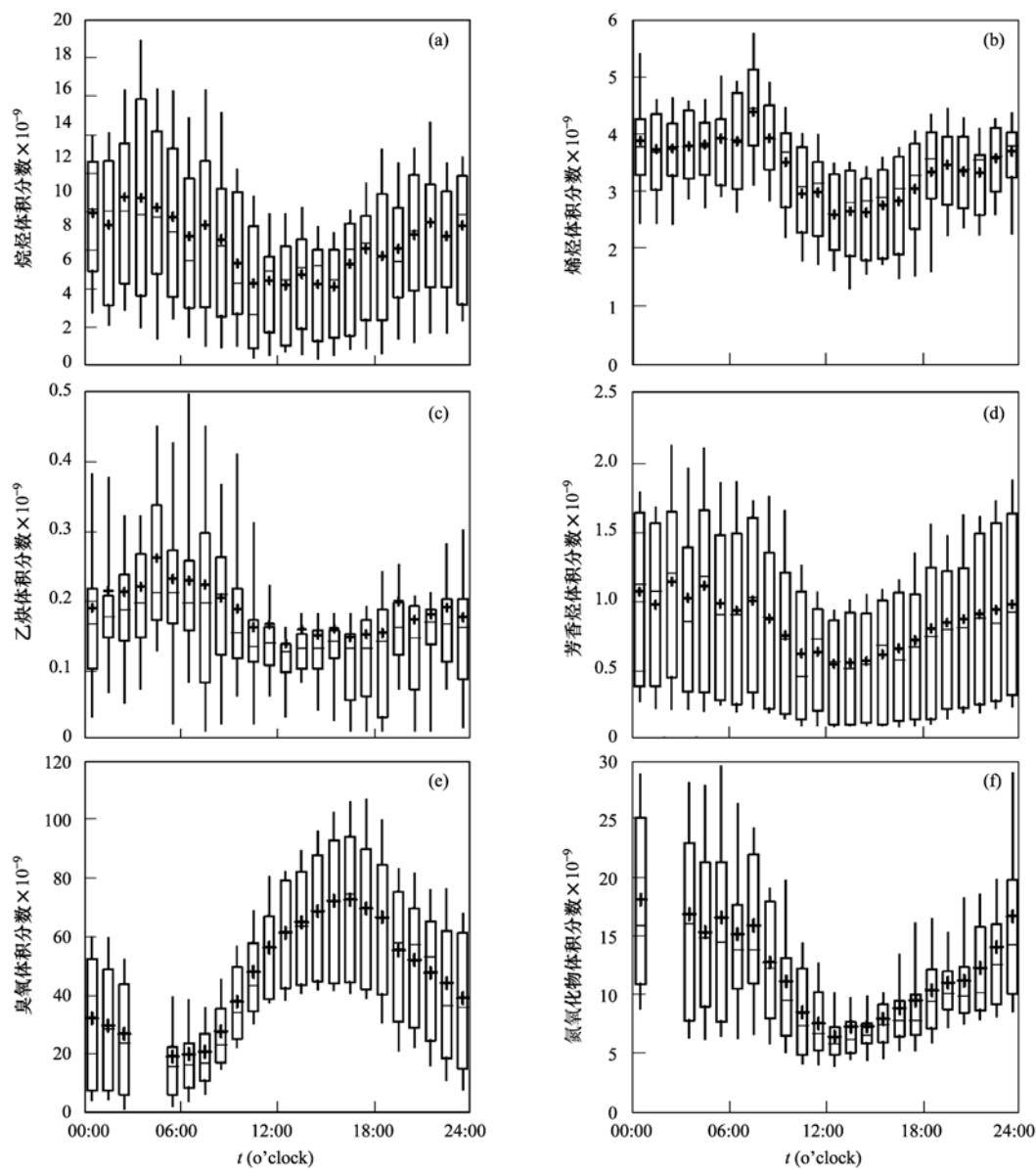
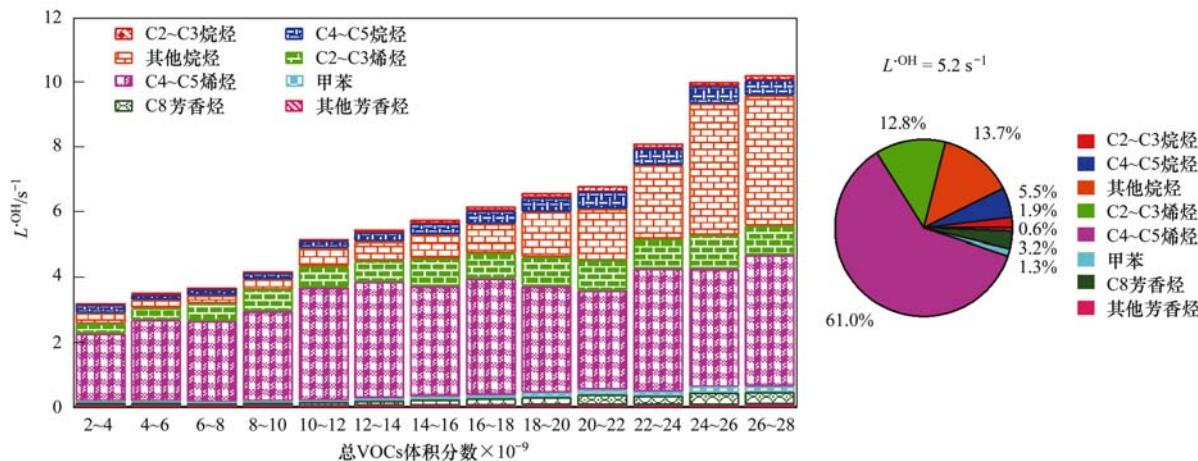


图 2 观测期间不同种类 VOCs, 臭氧以及氮氧化物体积分数的日变化

Fig. 2 Average diurnal cycles of VOCs species, O_3 , and NO_x during the observation period图 3 不同种类 VOCs 组分对 $\cdot OH$ 损耗率及占比Fig. 3 Total OH radical loss rate of VOCs ($L \cdot OH$) and the contribution of VOC species to $L \cdot OH$

大。尽管烷烃的体积分数和占比最大,但是烷烃对 $\cdot\text{OH}$ 损耗率占比却只有21.1%,这表明 VOCs 组分的浓度与其化学反应活性没有明显的线性相关关系。

在整个观测期间 VOCs 的臭氧生成潜势平均值为 36.5×10^{-9} , 烷烃、烯烃和芳香烃的臭氧生成潜势平均值分别为 8.49×10^{-9} 、 26.01×10^{-9} 和 1.93×10^{-9} 。从不同种类 VOCs 对臭氧生成的贡献来看, 烷烃、烯烃和芳香烃分别占到了 23.3%、71.2% 和 5.3%。烯烃中又以 C4~C5 烯烃的贡献最为突出, 占到了 44.2%, 这一研究结果与各组分的 $L^{\cdot\text{OH}}$ 结果相一致, 表明各 VOCs 组分的化学反应活性与臭氧生成潜势有很大的相关性。

表 2 列出了 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 贡献较大的 10 种 VOCs 组分。 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 的前 10 种组分不尽相同, 但是前 10 种组分的 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 占比情况却基本相似, 分别

占到了 84.4% 和 85.3%。其中, 1-丁烯、异丁烯、异戊二烯、丙烯、乙烯、甲基环戊烷、异戊烷和丙烷均包含在 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 贡献较大的 10 种 VOCs 组分中(图 4)。1-丁烯是 $L^{\cdot\text{OH}}$ 占比最大的 VOCs 组分, 占到了 28.5%, 其次是异丁烯、异戊二烯和丙烯等。在 10 种组分中, 烯烃类组分有 6 种, 占到了 70.9%, 烷烃类组分有 4 种。对于臭氧生成潜势来说, 1-丁烯同样是占比最大的组分, 占到了 27.7%, 其次是乙烯、异丁烯和甲基环戊烷等。在 10 种组分中, 烯烃类组分有 5 种, 烷烃类组分有 4 种, 芳香烃类组分有 1 种, 占比分别为 67.5%、15.7% 和 2.1%。综上所述, 烯烃对 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 OFP 的贡献较大, 尤其是低碳烯烃。因此, 控制烯烃类组分的浓度对于有效降低臭氧生成进而减少臭氧污染频次是非常有效的。

表 2 观测期间 $L^{\cdot\text{OH}}$ 和 O_3 生成潜势贡献最大的前 10 种 VOCs 组分

Table 2 Top ten $L^{\cdot\text{OH}}$ and OFP species and contribution to sampling sites

VOCs 物种名称	$L^{\cdot\text{OH}}/\text{s}^{-1}$	贡献比/%	VOCs 物种名称	$\text{OFP} \times 10^{-9}$	贡献比/%
1-丁烯	1.49	28.5	1-丁烯	10.33	27.7
异丁烯	0.97	18.6	乙烯	6.97	18.7
异戊二烯	0.43	8.2	异丁烯	4.02	10.8
丙烯	0.33	6.4	甲基环戊烷	3.08	8.3
乙烯	0.33	6.3	丙烯	2.91	7.8
正十一烷	0.28	5.3	异戊烷	1.04	2.8
甲基环戊烷	0.23	4.4	异戊二烯	0.94	2.5
顺-2-戊烯	0.15	2.9	环戊烷	0.89	2.4
异戊烷	0.12	2.3	丙烷	0.82	2.2
丙烷	0.08	1.5	甲苯	0.77	2.1

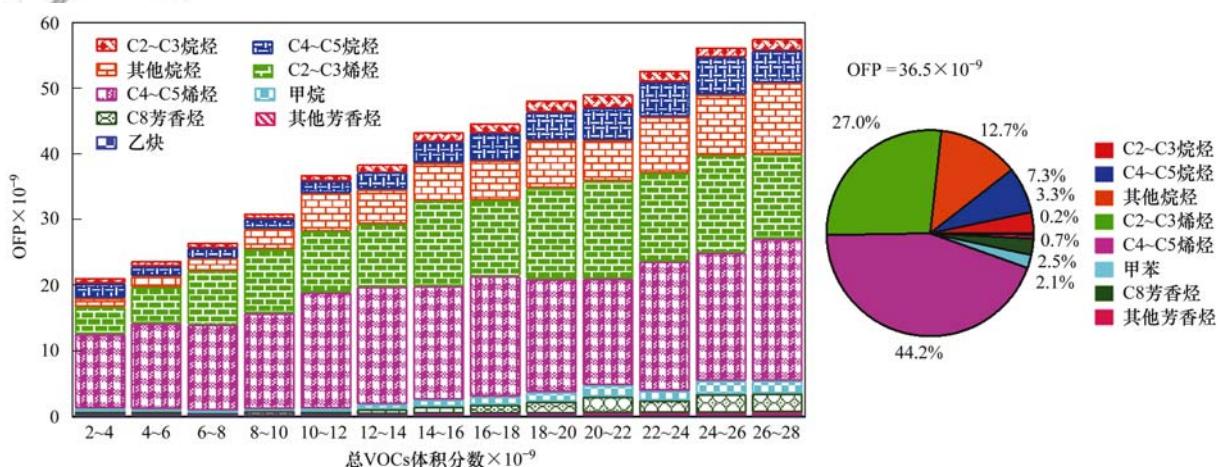


图 4 不同种类 VOCs 组分的臭氧生成潜势及占比

Fig. 4 Ozone formation potential (OFP) of VOC species and the contribution of VOC species to OFP

2.4 特征物种比值分析

不同特征 VOCs 物种比值能够在一定程度上反映污染源的不同, 因此许多学者运用一些特征物种的比值分析方法来初步识别和判定 VOCs 的来源。苯作为一种重要的 VOCs 组分, 甲苯与苯的比值常被用于识别污染物的来源^[32]。一般情况下, 甲苯/苯

< 2 表明该地区受到机动车尾气排放的影响较大, 甲苯/苯比值越大, 表明受到机动车尾气排放的影响越小, 受到其他污染源的影响越大^[33,34]。除此之外, 当甲苯/苯 > 2 表明该地区除了受到机动车尾气排放的影响, 还受到其他种类污染源的影响, 当甲苯/苯比值大于 10 甚至更高时, 表明该地区有明显的工

业排放源^[34,35]. 图 5 所示为整个观测期间甲苯/苯以及间/对-二甲苯/乙苯比值的日变化趋势. 整个观测期间甲苯/苯比值的变化范围为 0.51 ~ 0.83, 平均值为 0.71, 这一结果与 Zhang 等^[36]在广州郊区的观测结果相似(甲苯/苯 = 0.77). 上甸子站相对较低的甲苯/苯比值表明生物质燃烧的重要影响, 以往的研究已经表明在生物质燃烧排放源较显著的地区, 甲苯/苯的比值在 0.5 左右^[37]甚至更低(甲苯/苯 = 0.37)^[38].

间/对-二甲苯与乙苯的体积分数比值可以作为衡量光化学反应程度的一个指标^[39]. 在城市地区, 间/对-二甲苯和乙苯具有共同的来源, 但是间/对-二甲苯与·OH 的反应速率是乙苯的将近 3 倍, 因此, 间/对-二甲苯在大气中的寿命相当短^[40,41]. 随着间/对-二甲苯与·OH 的快速反应, 间/对-二甲苯/乙苯的比值逐渐降低, 间/对-二甲苯/乙苯比值越小, 说明气团的老化程度越高^[42]. 本研究中, 间/对-二甲

苯/乙苯的平均值为 0.78, 远小于以往在北京的研究结果^[19,43,44]. 从间/对-二甲苯/乙苯的日变化趋势上来看, 呈现出白天低夜间高的特征, 表明光化学反应的影响.

为了更好地辨别上甸子站 VOCs 的来源, 本研究对苯和甲苯的相关关系进行研究. Wang 等^[45]在隧道观测结果中发现受机动车尾气排放影响, 甲苯/苯值为 1.43. Karl 等^[37]和 Simpson 等^[38]的研究结果表明受生物质燃烧排放影响, 甲苯与苯的比值分别为 0.58 和 0.37; Liu 等^[46]的研究发现当燃煤排放占主导影响时, 甲苯与苯的比值为 0.71. 从图 6 中可以看到, 上甸子站甲苯/苯的值与燃煤和生物质燃烧排放源的甲苯/苯比较接近, 表明上甸子站 VOCs 主要来源于燃煤/生物质燃烧排放. 除此之外, 也有一部分甲苯/苯比值与机动车尾气排放的比值较接近, 由此可以初步判断上甸子站 VOCs 在一定程度上也受到交通排放源的影响.

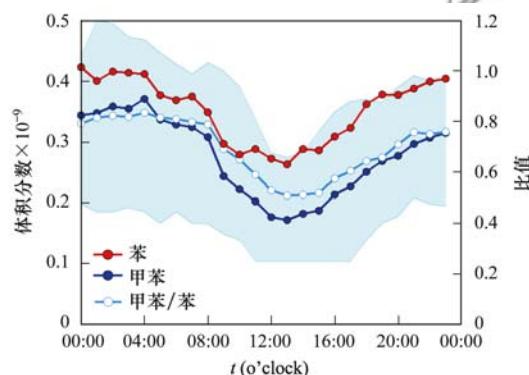


图 5 观测期间甲苯/苯比值与间/对-二甲苯/乙苯比值的日变化趋势

Fig. 5 Diurnal variations of toluene/benzene and *m*, *p*-xylenes/ethylbenzene at the SDZ

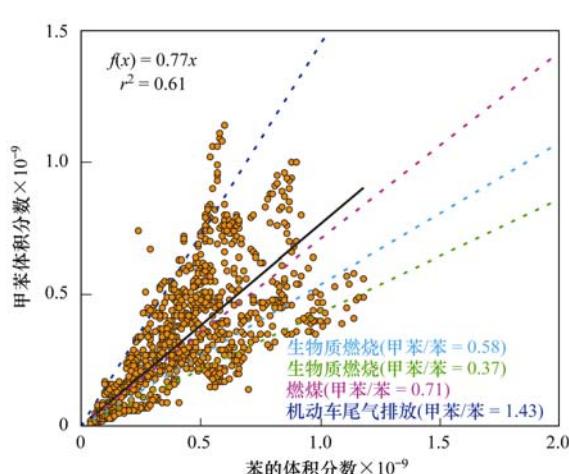
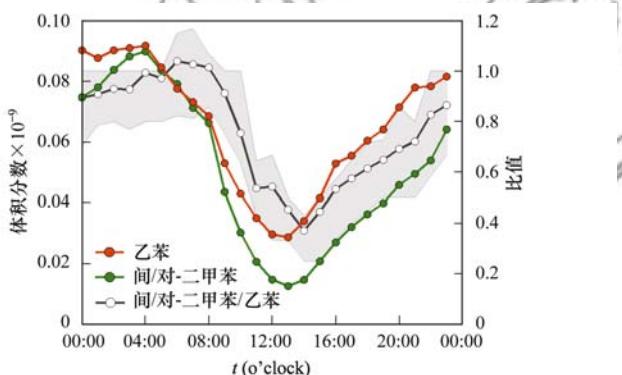


图 6 观测期间苯和甲苯相关性关系

Fig. 6 Correlations between benzene and toluene during the entire period

2.5 气团传输的影响

图 7 所示为上甸子站在观测期间不同来源气团

各 VOCs 组分初始体积分数占比. 从中可知, 影响上甸子站的气团大致可以分为四类. 在这四类气团中, 到达上甸子的主要来源于短距离传输, 如气团 1 和气团 2, 分别占到了 32% 和 28%. 气团 1 和气团 2 分别来自于上甸子南部和东南部地区, 而来自南部和东南部地区的气团经过河北省境内, 因此携带了大量污染物, 使得气团 1 和气团 2 的初始 VOCs 体积分数较大, 达到了 25.0×10^{-9} 和 29.0×10^{-9} . 从不同组分 VOCs 体积分数占比上看, 气团 1 和气团 2 呈现出显著的差别, 气团 1 烷烃是贡献最大的组分, 达到了 55.9%, 其次是烯烃和芳香烃, 分别占到了 36.8% 和 6.3%; 而气团 2 烯烃是贡献最大的 VOCs 组分, 占比为 55.4%, 其次为烷烃和芳香烃, 占比分别为 26.4% 和 7.7%. 相反地, 气团 3 和气团 4 来自于上甸子西北方向, 同时初始 VOCs 体积分数也较低(分别为 16.3×10^{-9} 和 13.4×10^{-9}), 表明来自西北方向的气团非常干净且在传输过程中不断地

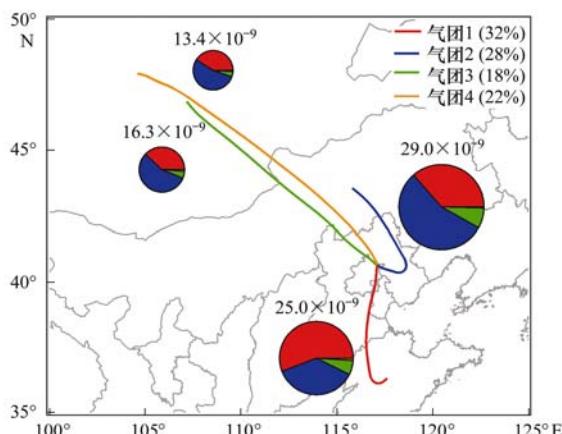


图7 观测期间不同来源气团各 VOCs 组分初始体积分数占比

Fig. 7 Average contributions of initial VOC species for different air mass clusters during the entire observation period

将污染气团稀释。同时,气团3和气团4中对VOCs组分贡献最大的是烯烃,分别占到了55.8%和53.6%,其次是烷烃,占比为37.9%和41.0%。

3 结论

(1) 观测期间上甸子站 VOCs 的体积分数平均值为 12.53×10^{-9} , 其中, 烷烃是体积分数最大的组分, 体积分数为 $(8.33 \pm 4.36) \times 10^{-9}$, 占到了总 VOCs 的 65.3%, 其次是烯烃 [$(3.42 \pm 1.01) \times 10^{-9}$] 和芳香烃 [$(0.83 \pm 0.62) \times 10^{-9}$], 分别占到了总 VOCs 的 26.7% 和 6.5%。对各 VOCs 组分的日变化趋势研究发现所有的 VOCs 组分均表现出夜间高、白天低的特征, 且这一变化趋势与氮氧化物的日变化趋势相似, 与臭氧的日变化趋势相反。

(2) 从大气化学活性来看, 上甸子站总的 L^{OH} 值为 5.2 s^{-1} , 其中 C4~C5 烯烃占到了 61%, 其次是 C2~C3 烯烃, 占到了 12.8%。VOCs 的臭氧生成潜势平均值为 36.5×10^{-9} , 烯烃是贡献最大的组分, 占到了 71.2%。烯烃中又以 C4~C5 烯烃的贡献最为突出, 这一结果表明烯烃是上甸子站的主要光化学反应活性组分。

(3) 对特征物种的比值研究发现, 上甸子站 VOCs 浓度受燃煤及生物质燃烧排放的影响较大, 除此之外, 交通排放源也有一定的影响, 完全不受工业排放源的影响。

(4) 上甸子站后向轨迹研究发现, 来自南部和东南部的短距离传输气团携带了大量污染物, 呈现出较高的 VOCs 浓度; 而来自西北方向的长距离传输气团则非常干净且在传输过程中不断地将污染气团稀释, 因此 VOCs 浓度较低。从不同组分 VOCs 体积分数占比来看, 基本上都是烯烃的贡献最大, 烷烃次之。

参考文献:

- [1] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.
- [2] Russell A, Milford J, Bergin M S, et al. Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases[J]. Science, 1995, **269**(5223): 491-495.
- [3] Shao M, Lu S H, Liu Y, et al. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, **114**(D2): D00G06.
- [4] Sato K, Takami A, Isozaki T, et al. Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(8): 1080-1087.
- [5] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, et al. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor[J]. Science, 1997, **276**(5309): 96-99.
- [6] 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.
- [7] Wang B, Shao M, Lu S H, et al. Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(13): 5911-5923.
- [8] Sun J, Wu F K, Hu B, et al. VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes[J]. Atmospheric Environment, 2016, **141**: 560-570.
- [9] Liu Y, Shao M, Zhang J, et al. Distributions and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing city, China[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2005, **40**(10): 1843-1860.
- [10] 张博韬, 安欣欣, 王琴, 等. 2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4400-4407.
- [11] Zhang B T, An X X, Wang Q, et al. Temporal variation, spatial distribution, and reactivity characteristics of air VOCs in Beijing 2015[J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4400-4407.
- [12] Zou Y, Deng X J, Zhu D, et al. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(12): 6625-6636.
- [13] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [14] Wang H L, Chen C H, Huang C, et al. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [15] Wang T, Nie W, Gao J, et al. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: secondary pollutants and regional impact[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(16): 7603-7615.
- [16] 朱少峰, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳大气 VOCs 浓度的变化特征与化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- [17] Zhu S F, Huang X F, He L Y, et al. Variation characteristics and chemical reactivity of ambient VOCs in Shenzhen[J]. China Environmental Science, 2012, **32**(12): 2140-2148.
- [18] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特

- 征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(2): 367-376.
- Chen C H, Su Y L, Wang H L, et al. Variation and key reactive species of ambient VOCs in the urban area of Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [16] 王琴, 刘保献, 张大伟, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- Wang Q, Liu B X, Zhang D W, et al. Temporal and spatial distribution of VOCs and their role in chemical reactivity in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3636-3646.
- [17] 吴方堃, 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.
- Wu F K, Wang Y S, An J L, et al. Study on concentration, ozone production potential and sources of VOCs in the atmosphere of Beijing during Olympics period[J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 10-16.
- [18] An J L, Wang Y S, Wu F K, et al. Characterizations of volatile organic compounds during high ozone episodes in Beijing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(4): 1879-1889.
- [19] Liu J F, Mu Y J, Zhang Y J, et al. Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **408**(1): 109-116.
- [20] Liu K K, Quan J N, Mu Y J, et al. Aircraft measurements of BTEX compounds around Beijing city [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **73**: 11-15.
- [21] Zhang Y J, Mu Y J, Liu J F, et al. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(1): 124-130.
- [22] Li J, Xie S D, Zeng L M, et al. Characterization of ambient volatile organic compounds and their sources in Beijing, before, during, and after Asia-Pacific Economic Cooperation China 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(14): 7945-7959.
- [23] Yang W Q, Zhang Y L, Wang X M, et al. Volatile organic compounds at a rural site in Beijing: Influence of temporary emission control and wintertime heating [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(17): 12663-12682.
- [24] McKeen S A, Liu S C, Hsieh E Y, et al. Hydrocarbon ratios during PEM-WEST A: a model perspective [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**(D1): 2087-2109.
- [25] Wang H L, Chen C H, Wang Q, et al. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.
- [26] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [27] Goldan P D, Kuster W C, Fehsenfeld F C. Nonmethane hydrocarbon measurements during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, **102**(D5): 6315-6324.
- [28] Riemer D, Pos W, Milne P, et al. Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, **103**(D21): 28111-28128.
- [29] Draxler R R, Rolph G. Air Resources Laboratory-HYSPLIT-Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model [EB/OL]. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, 2003.
- [30] 罗达通, 高健, 王淑兰, 等. 北京秋季大气挥发性有机物及相关污染物特征分析[J]. 中国科学院大学学报, 2014, **31**(3): 329-336.
- Luo T D, Gao J, Wang S L, et al. Characteristics of volatile organic compounds and relative pollutants observed in autumn in Beijing [J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2014, **31**(3): 329-336.
- [31] Carter W P L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**: 80-117.
- [32] Niu Z C, Zhang H, Xu Y, et al. Pollution characteristics of volatile organic compounds in the atmosphere of Haicang District in Xiamen City, Southeast China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(4): 1144-1151.
- [33] Nelson P F, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1984, **18**(1): 79-87.
- [34] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, et al. Ambient mixing ratios of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl River Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(18): 4393-4408.
- [35] Kumar A, Singh D, Kumar K, et al. Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: Temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **613-614**: 492-501.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Simpson I J, Akagi S K, Barletta B, et al. Boreal forest fire emissions in fresh Canadian smoke plumes: C₁-C₁₀ volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CO, NO₂, NO, HCN and CH₃CN [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(13): 6445-6463.
- [39] Rappenglück B, Oyola P, Olaeta I, et al. The evolution of photochemical smog in the metropolitan area of Santiago de Chile [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 2000, **39**(3): 275-290.
- [40] Nelson P F, Quigley S M. The m,p-xylenes:ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1983, **17**(3): 659-662.
- [41] Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(1): 1-41.
- [42] Huang C, Wang H L, Li L, et al. VOC species and emission inventory from vehicles and their SOA formation potentials estimation in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(19): 11081-11096.
- [43] Song Y, Shao M, Liu Y, et al. Source apportionment of ambient

- volatile organic compounds in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(12): 4348-4353.
- [44] Xie X, Shao M, Liu Y, et al. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(24): 6000-6010.
- [45] 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.
- [46] 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.

欢迎订阅 2020 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex; 医学索引 MEDLINE; Scopus; 化学文摘 CA; 俄罗斯文摘杂志 AJ; 美国生物学文摘预评 BP; 美国医学索引 IM; 日本科学技术情报中心数据库 JICST; 英国动物学记录 ZR; 剑桥科学文摘(CSA): Environmental Sciences; 剑桥科学文摘(CSA): Pollution Abstracts; 剑桥科学文摘(CAS): Life Sciences Abstracts 等; 国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD); 中文科技期刊数据库(维普); 中国期刊全文数据库(CNKI); 数字化期刊全文数据库(万方); 中国科学引文数据库(CSCD); 中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102; 传真:010-62849343; E-mail:hjkx@rcees.ac.cn; 网址:www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, et al. (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, et al. (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, et al. (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer·Talifu, WANG Xin-ming, et al. (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, et al. (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, et al. (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, et al. (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, et al. (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, et al. (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, et al. (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, et al. (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chao, et al. (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, et al. (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, et al. (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, et al. (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, et al. (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, et al. (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, et al. (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, et al. (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, et al. (2727)
Degradation of RBK5 by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, et al. (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, et al. (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PAN/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, et al. (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, et al. (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, et al. (2771)
Effect of Ni (Ⅱ) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, et al. (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, et al. (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, et al. (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, et al. (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, et al. (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, et al. (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, et al. (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, et al. (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, et al. (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, et al. (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxian City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, et al. (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, et al. (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeabacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, et al. (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, et al. (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, et al. (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, et al. (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, et al. (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, et al. (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, et al. (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, et al. (2972)