

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第8期

Vol.34 No.8

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2006~2009年我国超大城市霾天气特征及影响因子分析 戴永立,陶俊,林泽健,谢绍东,曹军骥,张仁健(2925)
南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 李用宇,朱彬,安俊琳,高晋徽,夏丽,张祥志,秦玮,汤莉莉(2933)
大气 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测技术的应用研究 程萌田,潘月鹏,王辉,刘全,王跃思(2943)
一种纳米气溶胶发生系统的设计及性能测试 麦华俊,蒋靖坤,何正旭,郝吉明(2950)
焦炉顶和厂区环境中有机碳和元素碳的粒径分布 刘效峰,彭林,白慧玲,牟玲,宋耕芳(2955)
昼夜增温对大豆田土壤 N₂O 排放的影响 胡正华,周迎平,崔海玲,陈书涛,肖启涛,刘艳(2961)
不同土地利用方式下冬季 N₂O 排放及其影响因素 伍延正,张苗苗,秦红灵,侯海军,陈春兰,魏文学(2968)
基于支持向量回归模型的水稻田甲烷排放通量预测研究 陈强,蒋卫国,陈曦,袁丽华,王文杰,潘英姿,王维,刘孝富,刘海江(2975)
夏季黄海和渤海微表层和次表层海水中营养盐的分布特征 王文涛,杨桂朋,于娟,吴冠伟(2983)
氮磷浓度对东海原甲藻优势种群吸附 BDE28 和 BDE47 的影响 汪芳,葛蔚,柴超,孟祥霞(2992)
基于光学分类的太湖水体叶绿素 a 浓度高光谱遥感 孙德勇,周晓宇,李云梅,陈晓玲,黄昌春,龚绍琦(3002)
基于浮游细菌生物完整性指数的河流生态系统健康评价——以滇池流域为例 黄艺,舒中亚(3010)
珠江三角洲城市非点源 COD 影响因素分析及其负荷估算 廖义善,卓慕宁,李定强,郭太龙(3019)
珠江流域河流碳输出通量及变化特征 张连凯,覃小群,杨慧,黄奇波,刘朋雨(3025)
三峡库区兰陵溪小流域养分流失特征 曾立雄,肖文发,黄志霖,王佐庆(3035)
三峡库区消落带典型草本植物淹水浸泡后可溶性有机碳的释放特征 谭秋霞,朱波,花可可(3043)
混合层深度对藻类生长的影响研究 陈洋,杨正健,黄钰铃,张平,刘德富(3049)
伊乐藻-氮循环菌联用对太湖梅梁湾水体脱氮的研究 赵琳,李正魁,周涛,吴宁梅,叶忠香,刘丹丹(3057)
组合型生态浮床对上覆水和沉积物之间氮磷的影响 郑立国,杨仁斌,王海萍,宋建军(3064)
生物炭覆盖对底泥污染物释放的影响 李扬,李锋民,张修稳,吴召富,于辉(3071)
东莞石马河流域重金属污染及生态毒性的时空差异 高磊,陈建耀,柯志庭,王江,杨雪韵,清水裕太(3079)
连环湖牙门气泡沉积物重金属演化 and 污染研究 肖海丰,臧淑英,关莹,刘少军,徐海凤,孙清展,王京京,李苗(3088)
人工湿地净化工业区含非污染降雨径流的效果研究 敬丹丹,王金泉,马邕文,李东亚,王艳,黄明智(3095)
四环素抗性基因在人工湿地中的去除及累积 郑加玉,刘琳,高大文,刘超翔(3102)
不确定节点水量下水质监测点优化选址方法 刘书明,吴雪,欧阳乐岩(3108)
饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素 丁春生,邹邦文,缪佳,傅洋平,沈嘉辰(3113)
漆酶催化氧化水中雌激素的研究 夏青,谢卫平,刘国强,廖云燕,王斌楠,孔德洋,陆隽鹤(3119)
碳纳米管电极电还原降解水中头孢他啶 朱宏,胡翔,李俊峰(3125)
UV-vis 光照下唑类抗菌药氟康唑的光化学反应类型 葛林科,李凯,杨凯,那广水,于春艳,张蓬,姚子伟(3132)
氙灯/TiO₂ 体系下敌草隆光催化降解动力学的研究 阳海,曾健,黎源,阳立平,易兵(3137)
羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究 詹艳慧,林建伟(3143)
乙醇处理对树脂基纳米水合氧化铁结构及其除砷性能的影响 万琪,李旭春,潘丙才(3151)
污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能 刘冰,于鑫,余国忠,古励,赵承美,翟慧敏,李清飞(3156)
短程深度脱氮中试工艺的低温启动和维持 顾升波,王淑莹,彭永臻(3164)
生物活性炭厌氧氨氧化反应器启动过程研究 赖玮毅,周伟丽,何圣兵(3171)
东北三省畜禽养殖类固醇激素排放及其潜在污染风险 刘妹芳,李艳霞,张雪莲,冯成洪,鲁肖飞,杨明,李帷,朱铁群,黄泽春(3180)
淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征 孟晶,王铁宇,王佩,吕永龙(3188)
华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征 易春瑶,汪丙国,靳孟贵(3195)
长期施磷的产量效应及其环境风险评价 颜晓,王德建,张刚,冉景,郑继成(3205)
污灌渠中有机氯农药对沿渠土壤的影响 徐亮,张彩香,刘敏,廖小平,姚林林,李佳乐,向青清(3211)
表面活性剂及其组合洗脱污染土壤中的硫丹 熊佰炼,郑国灿,张进忠,邢曠,徐卫红(3216)
黄土丘陵区不同坡向对土壤微生物生物量和可溶性有机碳的影响 赵彤,蒋跃利,闫浩,黄懿梅,安韶山(3223)
氮素添加对樟树林红壤微生物的影响 郁培义,朱凡,宿少锋,王志勇,闫文德(3231)
医疗废物焚烧炉周边环境介质中二噁英的浓度、同系物分布与来源分析 黄文,张素坤,杜国勇,张漫雯,冯桂贤,任明忠(3238)
固相萃取和固相萃取评价多环芳烃降解过程中的生物有效性变化 郭美霞,巩宗强,李晓军,刘丹,王悦(3244)
改良型固定化 *Pseudomonas oleovorans* DT4 降解四氢呋喃的研究 邵钱,叶杰旭,欧阳杜娟,陈建孟,陈东之(3251)
PCR-DGGE 技术解析固体碳源表面生物膜的微生物群落结构 徐影,仇天雷,韩梅琳,李军,王旭明(3257)
温度对嗜酸性硫杆菌活性和生物成因次生铁矿物形成的影响 宋永伟,赵博文,霍敏波,崔春红,周立祥(3264)
小白菜对外源硝酸盐和亚硝酸盐动态吸收的差异及其机制研究 郭璐,满楠,梁东丽,谢钧宇,刘娟娟(3272)
预处理对打捆麦秸贮存和厌氧生物产沼气的的影响 马慧娟,陈广银,杜静,常志州,叶小梅(3280)
硝酸盐对淡水水生生物毒性及水质基准推导 张铃松,王业耀,孟凡生,周岳溪,于海斌(3286)
生物毒性测试微孔板 MTOXPlate 的分析性能研究 林奕云,张国霞,贺丽苹,孙国萍,许玫英(3294)
两种实验设计研究 DES 和 EV 对 MCF-7 细胞增殖的联合作用 刘倩,雷炳莉,安静,尚羽,钟玉芳,康佳,文育(3303)
中国近海海洋环境多氯联苯(PCBs)污染现状及影响因素 刘敏霞,杨玉义,李庆孝,王俊(3309)
城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品 郑少奎,李晓峰(3316)
生物炭封存技术的研究进展 姜志翔,郑浩,李锋民,王震宇(3327)
饮用水水源地严格管理水质的对策分析——对实行严格水资源管理问题上的看法和建议 傅国伟(3334)
《环境科学》征稿简则(2967) 《环境科学》征订启事(3034) 信息(3063,3136,3194,3302)

南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究

李用宇¹, 朱彬^{1*}, 安俊琳¹, 高晋徽¹, 夏丽¹, 张祥志², 秦玮², 汤莉莉²

(1. 南京信息工程大学中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044; 2. 江苏省环境监测中心, 南京 210036)

摘要: 采用 GC5000 挥发性有机物在线监测系统和 EMS 系统, 于 2011 年 11 月在南京北郊开展了为期一个月的连续观测, 分别测量了大气中 56 种 VOCs 组分和反应性气体(NO_x 、CO 和 O_3)。结果表明, 南京北郊的 VOCs 小时平均体积分数大约在 48.17×10^{-9} , 日变化呈明显双峰型特征, 受机动车影响比较显著, 极小值出现在下午 16:00, 白天与 O_3 浓度曲线呈负相关; VOCs 的平均 OH 消耗速率常数约为 $3.26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 最大增量反应活性约为 $3.26 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; 烯烃对 OH 消耗速率(L^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)贡献率最大, 芳香烃次之, 而烷烃在大气中含量最为丰富, 却并不是 L^{OH} 和 OFP 主要贡献者; VOCs 关键活性组分是乙烯、丙烯、1-丁烯、间、对-二甲苯及异戊二烯等物质; 臭氧生成过程处于 VOCs 控制区。

关键词: VOCs; 化学反应活性; OH 消耗速率; 臭氧生成潜势(OFP); EKMA

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)08-2933-10

Characteristics of VOCs and Their Photochemical Reactivity in Autumn in Nanjing Northern Suburb

LI Yong-yu¹, ZHU Bin¹, AN Jun-lin¹, GAO Jin-hui¹, XIA Li¹, ZHANG Xiang-zhi², QIN Wei², TANG Li-li²

(1. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: A continuous observation campaign was carried out with the GC5000 volatile organics online monitoring system and the EMS system for one month in November 2011 in the northern suburb of Nanjing, and 56 VOC components and reactive gases (NO_x , CO and O_3) were measured. The results showed that the VOC hourly averaged volume fraction in Nanjing northern suburb was about 48.17×10^{-9} , and the minimum value of VOCs occurred at 16:00. The diurnal variation showed a bimodal characteristic, indicating the significant impact of motor vehicle emission. The VOC concentration and O_3 concentration exhibited negative correlation in the daytime. The average OH consumption rate of VOCs was approximately $3.26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, and the largest incremental reactivity was about $3.26 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; Alkenes contributed the largest parts of the OH consumption rate (L^{OH}) and the ozone formation potential (OFP), followed by aromatics. Although alkanes were the most abundant components of VOCs in the atmosphere, it is not the main contributor of L^{OH} and OFP. The key active components in VOCs were ethylene, propylene, 1-butene, *m*, *p*-xylene and isoprene, etc. The dominant factor of ozone formation was VOCs in this observation.

Key words: VOCs; photochemical reactivity; OH consumption rate; ozone formation potential (OFP); EKMA

光化学污染^[1]是城市和区域范围内备受关注的中低对流层大气污染问题之一。来自天然源和人为源排放的氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)等污染物在光照和一定的气象条件下能够产生出氧化性很强的产物。近年来,随着城市规模的扩大和工业的迅速发展,人为排放的大气污染物持续增加,使城市光化学污染问题日益严重。VOCs是大气光化学污染的重要前体物,由于种类和结构纷繁复杂,在我国大气质量标准中还没有明确规定,但各地区已经重视 VOCs 引起的污染问题(北京^[2]、上海^[3,4]、广州^[5,6]等),相关研究主要集中在 VOCs 的浓度水平、化学反应活性及其对环境的影响。

京津冀^[7~9]、长江三角洲^[10~12]、珠江三角洲^[13,14]等地区针对 VOCs 开展了大量的研究工作。朱彬等^[10]对临安秋季近地层非甲烷烃(NMHC)特

征及其大气化学反应活性进行了研究,并指出观测的 O_3 处于 NMHC 控制区。张靖等^[2]和邵敏等^[8]先后分别对北京市大气 VOCs 的组成特征和关键活性组分及其来源作了深入的探究。崔虎雄等^[12]对上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势进行了细致的分析。罗玮等^[6]对广州大气 VOCs 在典型海陆风条件下的组成特征和日变化规律进行了探讨,并采用臭氧最大增量及 OH 自由基反应活性两种方法估算了该地区各 VOCs 的臭氧生成潜力,探讨了

收稿日期: 2012-11-07; 修订日期: 2013-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41275143); 江苏省高校自然科学研究重大基础研究项目(12KJA170003); 江苏省“333”高层次人才培养工程项目; 江苏省“六大人才高峰”项目; 江苏省科技支撑计划项目(BE2012771); 江苏省优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 李用宇(1985~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: liyongyu825@126.com

* 通讯联系人, E-mail: binzhu@nuist.edu.cn

VOCs 优先控制物种及来源. 李冰等^[15]通过制作 EKMA 曲线制订出了兰州西固石油化工区光化学烟雾总量控制的方法. 罗蕊等^[16]利用 OZIPR 模式模拟研究了深圳市前体物 VOCs 和 NO_x 对 O_3 生成的影响, 并指出 O_3 污染属于 VOCs 敏感型.

根据 2011 年南京市环境质量状况公报显示: 全年良好以上天数为 317 d, 占比 86.8%, 空气质量虽有提升, 但达标水平依然较低, 与市民的感受差距较大, 主要表现在灰霾天出现频次依然较高, 机动车尾气污染问题较为突出等方面. VOCs 与 NO_x 等, 通过光化学反应生成的二次气溶胶 (SOA), 是导致颗粒物污染严重、大气能见度降低以及形成灰霾天气的主要原因^[17-19]. 随着 2014 年青奥会的到来, 南京的空气质量越来越被人们高度重视, 目前对南京地区 VOCs 的研究相对比较缺乏; 本研究通过高频次的强化观测, 可以揭示该地区大气 VOCs 的组成特

征、变化规律、光化学特征以及与臭氧生成之间的关系, 对科学认识和调控南京城市大气光化学污染问题具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 采样时间与采样地点

本次研究强化观测时段为 2011 年 11 月 1 ~ 27 日. 采样观测点位于南京信息工程大学气象楼顶 (32°12'N, 118°42'E, 海拔高度: 62 m). 东面 500 m 处为宁六公路, 车流量较大; 东北方向约 5 km 是包括石化工业、钢铁厂、热电厂等大型企业的工业区 (如图 1). 由于观测点临近南京北郊的工业开发区, 毗邻交通主干线, 因此本观测点的资料可代表城市工业区大气污染特点^[20]. 常规气象资料数据来源于中国气象局综合观测培训实习基地 (距观测点约 1.5 km).

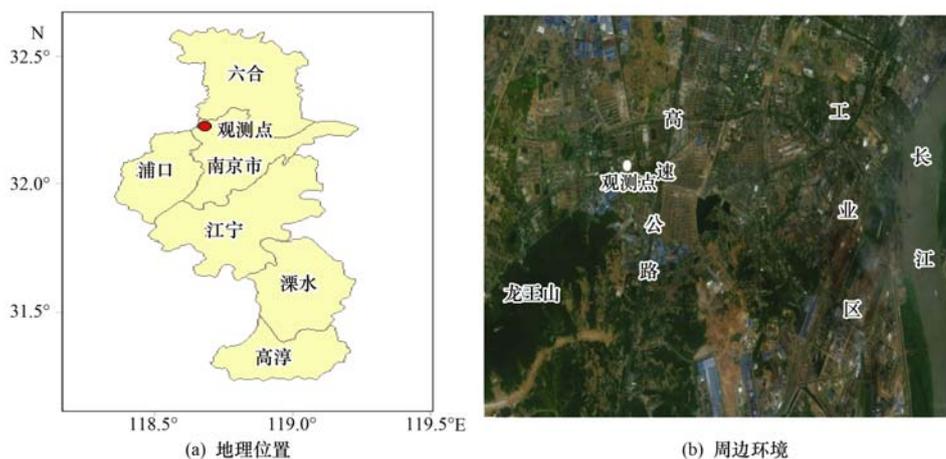


图 1 观测点的地理位置及周边环境

Fig. 1 Location of the observation site and its surrounding environment

1.2 仪器介绍

1.2.1 GC5000 挥发性有机物在线气相色谱

在线气相色谱仪是由德国 AMA 公司提供的 GC5000 分析系统. GC5000 是一台集自动采样、富集和分析功能于一体的色谱仪. 该系统主要包括 GC5000VOC (单级富集)、GC5000 BTX (两级富集) 两台自动分析色谱仪, 分别可测量 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 范围的低沸点物种和 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ 范围的高沸点物种.

测量原理: 环境空气样品经过干燥管后直接进入分析系统, 有机物在富集管的特殊材料中吸附解析后, 进入毛细管柱分离, 然后由 FID 检测有机物含量. 仪器检测 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 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. 系统时间分辨率为 1 h. 表 1 列出了 GC5000 分析系统测

量的检测限和观测点物种浓度及其变化范围. 为保证观测数据的有效性和可靠性, 利用 DIM200 校准模块 (稀释 100 倍) 进行 3 周左右一次的校正. 观测期间的校正气体采用由 Linde Gas North America LLC 提供的混合标气.

1.2.2 EMS 系统

O_3 、 NO_x 和 CO 的观测均采用美国热电公司 i 系列的自动连续观测仪, 型号分别为 Model 49C 紫外光度法 O_3 分析仪、Model 42C 化学发光法 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪、Model 48C 红外吸收法 CO 分析仪. 仪器主要参数参见文献[21].

1.3 大气 VOCs 反应活性研究方法

大气有机物反应活性 (VOCs reactivity) 是^[1]指某一有机物通过反应生成产物或生成 O_3 的潜势.

表 1 GC5000 分析系统测量的检测限和
观测点物种浓度(体积分数)及其变化范围

Table 1 Detection limit of the GC5000 analysis system,
the concentration and ranges of the VOC species

物种名称	体积分数(AM ± SD) ¹⁾ × 10 ⁻⁹	变化范围 × 10 ⁻⁹	检测限 × 10 ⁻⁹
乙烷	7.54 ± 7.65	0.92 ~ 70.63	8.38 × 10 ⁻²
乙烯	6.23 ± 3.49	1.27 ~ 27.75	7.2 × 10 ⁻²
丙烷	3.53 ± 2.05	0.56 ~ 16.57	3.9 × 10 ⁻²
丙烯	2.41 ± 1.64	0.30 ~ 14.2	3.0 × 10 ⁻²
异丁烷	1.61 ± 0.85	0.28 ~ 5.31	2.9 × 10 ⁻²
正丁烷	1.64 ± 0.94	0.27 ~ 7.88	2.6 × 10 ⁻²
乙炔	5.07 ± 2.72	0.75 ~ 13.59	3.8 × 10 ⁻²
反-2-丁烯	0.16 ± 0.13	0.08 ~ 0.75	2.3 × 10 ⁻²
1-丁烯	2.51 ± 1.32	0.17 ~ 8.78	2.5 × 10 ⁻²
顺-2-丁烯	0.23 ± 0.50	0.09 ~ 11.25	2.5 × 10 ⁻²
环戊烷	0.18 ± 0.10	0.08 ~ 0.62	2.32 × 10 ⁻²
异戊烷	1.13 ± 0.81	0.21 ~ 6.14	2.1 × 10 ⁻²
正戊烷	0.90 ± 0.67	0.16 ~ 4.69	2.3 × 10 ⁻²
反-2-戊烯	0.12 ± 0.06	0.05 ~ 0.39	2.7 × 10 ⁻²
1-戊烯	0.31 ± 0.13	0.15 ~ 0.77	3 × 10 ⁻²
顺-2-戊烯	0.20 ± 0.07	0.11 ~ 0.38	3.3 × 10 ⁻²
甲基环戊烷	0.14 ± 0.06	0.07 ~ 0.27	3.6 × 10 ⁻²
2,3-二甲基丁烷	0.16 ± 0.12	0.08 ~ 0.71	2.9 × 10 ⁻²
2-甲基戊烷	0.44 ± 0.39	0.08 ~ 3.36	2.8 × 10 ⁻²
异戊二烯	0.75 ± 0.53	0.29 ~ 3.63	2.1 × 10 ⁻²
2,4-二甲基戊烷	0.23 ± 0.10	0.12 ~ 0.61	2.7 × 10 ⁻²
2,2-二甲基丁烷	0.51 ± 0.14	0.04 ~ 1.00	3.9 × 10 ⁻²
3-甲基戊烷	0.36 ± 0.31	0.04 ~ 2.77	4.0 × 10 ⁻²
1-己烯	0.06 ± 0.02	0.04 ~ 0.18	4.0 × 10 ⁻²
正己烷	0.72 ± 0.51	0.06 ~ 3.11	3.8 × 10 ⁻²
苯	3.21 ± 2.68	0.48 ~ 14.85	3.2 × 10 ⁻²
环己烷	0.76 ± 2.14	0.04 ~ 20.61	3.8 × 10 ⁻²
2-甲基己烷	0.16 ± 0.35	0.03 ~ 6.83	3.1 × 10 ⁻²
2,3-二甲基戊烷	0.08 ± 0.04	0.03 ~ 0.21	3.1 × 10 ⁻²
3-甲基己烷	0.22 ± 0.16	0.03 ~ 0.91	2.9 × 10 ⁻²
2,2,4-三甲基戊烷	0.07 ± 0.07	0.03 ~ 0.53	2.8 × 10 ⁻²
正庚烷	0.26 ± 0.13	0.03 ~ 0.98	2.7 × 10 ⁻²
甲基环己烷	0.11 ± 0.09	0.03 ~ 0.96	2.7 × 10 ⁻²
2,3,4-三甲基戊烷	0.04 ± 0.01	0.03 ~ 0.09	2.5 × 10 ⁻²
甲苯	2.61 ± 1.75	0.37 ~ 8.08	2.6 × 10 ⁻²
2-甲基庚烷	0.04 ± 0.02	0.02 ~ 0.14	2.4 × 10 ⁻²
3-甲基庚烷	0.04 ± 0.02	0.02 ~ 0.18	2.4 × 10 ⁻²
正辛烷	0.06 ± 0.06	0.02 ~ 1.14	2.4 × 10 ⁻²
乙基苯	1.79 ± 1.51	0.02 ~ 10.57	2.3 × 10 ⁻²
间,对-二甲苯	1.29 ± 0.39	0.62 ~ 3.52	2.1 × 10 ⁻²
苯乙烯	0.38 ± 0.25	0.03 ~ 1.38	2.5 × 10 ⁻²
邻二甲苯	0.39 ± 0.27	0.05 ~ 1.85	2.5 × 10 ⁻²
正壬烷	0.07 ± 0.05	0.02 ~ 0.63	2.4 × 10 ⁻²
异丙苯	0.05 ± 0.06	0.02 ~ 0.69	2.3 × 10 ⁻²
正丙苯	0.08 ± 0.06	0.02 ~ 0.39	2.3 × 10 ⁻²
对乙基甲苯	0.18 ± 0.13	0.04 ~ 1.48	3.7 × 10 ⁻²
间乙基甲苯	0.12 ± 0.14	0.04 ~ 0.83	4.3 × 10 ⁻²
1,3,5-三甲基苯	0.12 ± 0.06	0.03 ~ 0.65	2.8 × 10 ⁻²
邻乙基甲苯	0.07 ± 0.04	0.02 ~ 0.46	2.3 × 10 ⁻²
正癸烷	0.14 ± 0.10	0.06 ~ 0.55	6.1 × 10 ⁻²
1,2,4-三甲基苯	ND ²⁾	— ³⁾	11.6 × 10 ⁻²
1,2,3-三甲基苯	0.06 ± 0.09	0.03 ~ 0.9	2.5 × 10 ⁻²
间二乙基甲苯	0.02 ± 0.02	0.02 ~ 0.34	2.3 × 10 ⁻²
对二乙基苯	0.07 ± 0.05	0.02 ~ 0.30	2.4 × 10 ⁻²
十一烷	0.04 ± 0.03	0.02 ~ 0.36	2.3 × 10 ⁻²
十二烷	0.03 ± 0.03	0.02 ~ 0.46	2.6 × 10 ⁻²

1) 样品算术平均值和标准偏差; 2) 未检出; 3) “—”表示文章中未
有相关数据

目前研究有机物反应活性主要有 3 种方法:一是计算等效丙烯浓度^[10,11];二是 OH 消耗速率(L^{OH})^[4,6];三是结合最大增量反应活性(max incremental reactivities, MIR)系数分析臭氧生成潜势(OFP)^[4,6].前两种方法只考虑了 VOCs 与 OH 自由基的反应速率,没有涉及到后续复杂反应;第 3 种方法体现了机制反应性,研究 O₃ 生成较为客观.本研究采用 OH 消耗速率(L^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)方法,两者存在较好的相关性和互补性^[6].OH 消耗速率(L^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)的计算公式分别为:

$$L^{\text{OH}} = [\text{VOC}]_i \times K^{\text{OH}} \quad (1)$$

$$\text{OFP} = [\text{VOC}]_i \times \text{MIR} \quad (2)$$

式中, L^{OH} 表示 VOCs 物种 i 的 OH 消耗速率, $[\text{VOC}]_i$ 为实际观测的某种 VOC 大气环境浓度, K^{OH} 为 OH 自由基反应的速率常数,OFP 表示 VOCs 物种 i 的臭氧生成潜势,MIR 为 VOCs 物种的最大增量反应活性, K^{OH} 和 MIR 值来自相关文献^[1,22].

1.4 OZIPR 模式简介

OZIPR 模式是在 OZIPP (ozone isopleths plotting package) 模式基础上发展得到的,用于模拟城市大气中臭氧形成的轨迹模式^[23].OZIPR 使用空气轨迹模型来模拟低层大气中所发生的物理及化学反应过程,并可结合经验动力模式 EKMA (empirical kinetics modeling approach) 估算前体物的减排来达到特定的臭氧水平.在 EKMA 程序中,OZIPR 执行多次模拟不同浓度水平的有机物和氮氧化物的前体物,来评价减少排放对最高臭氧浓度的影响.模式采用 RADM 机制,以 David Street 公布的 2006 年东亚地区的污染物排放清单为基础得到研究地区秋季 VOCs、NO_x 和 CO 的小时源排放,过程中输入必要的参数及资料.

2 结果与讨论

2.1 挥发性有机物的变化和组成特征

图 2 给出了观测期间总挥发性有机物(VOCs)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、臭氧(O₃)和气象条件的时序图.观测期间南京北郊 VOCs 的小时体积分数为(15.22 ~ 134.59) × 10⁻⁹,平均体积分数为(48.17 ± 16.01) × 10⁻⁹,远高于上海^[4]城区的年平均体积分数(26.45 ± 23.36) × 10⁻⁹;观测期间南京北郊 VOCs 中,烷烃占 42.42%,烯烃占 25.50%,芳香烃占 21.57%,乙炔占 10.51%.体积分数最高的前 10 种物质占 VOCs 的比例分别为乙

烷 15.64%, 乙烯 12.93%, 乙炔 10.51%, 丙烷 7.32%, 苯 6.66%, 甲苯 5.41%, 1-丁烯 5.21%, 丙烯 5%, 乙基苯 3.71%, 正丁烷 3.41%, 累计占 VOCs 的 75.81%, 该地区 VOCs 的优势物种为 $C_2 \sim C_4$ 的烷、烯烃, 乙炔和苯系物等. 将 $0^\circ \sim 90^\circ$ 定义为东北方向, 以此类推; 这样可以统计得出东南、西南、西北、东北方向的小时平均体积分数分别为 51.16×10^{-9} 、 44.86×10^{-9} 、 42.92×10^{-9} 、 49.83×10^{-9} , 相比较而言, 西北方向的气团清洁些, 这和观测点的位置与污染源的布局有关. 观测期间以东北风和东南风风向为主导, 在该天气状况下, 气团经过污染源地, VOCs 的浓度水平普遍偏高, 浓度水平分别在 $(15.22 \sim 134.59) \times 10^{-9}$ 和 $(24.27 \sim 113.88) \times 10^{-9}$ 之间波动. 在 11 月 18 日凌晨 VOCs、 NO_x 和 CO 同时出现高体积分数, 分别为 121.31×10^{-9} 、 118.37×10^{-9} 和 10.13×10^{-6} , 这可能受周边工业源

强排放的影响, 另外当时气象条件(浓雾)不利于污染物的扩散, 风向以偏东风为主, 风速较低 ($< 2.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

从图 2 可以看出臭氧的前体物充足, 但南京秋季 11 月并没有发生严重的光化学烟雾事件, 观测点观测到的臭氧体积分数大多远低于国家二级标准, 这是由于 11 月的气温和紫外辐射强度没有夏季那么强烈, 同时观测期间两次冷锋过境(伴随降雨), 不利于光化学反应的进行, 可能也与大气 VOCs 反应活性较低有关, 这将在 2.4 节中展开讨论. 11 月 12 日, 挥发性有机物和氮氧化物的体积分数都相对比较高, 风速小, 湿度低, 有利于光化学反应进行, 臭氧体积分数达到 60.47×10^{-9} ; 11 月 18 日, 虽然臭氧前体物体积分数水平都比较高, 但是降水天气导致湿度偏高和紫外辐射较低, 所以臭氧体积分数水平并不高.

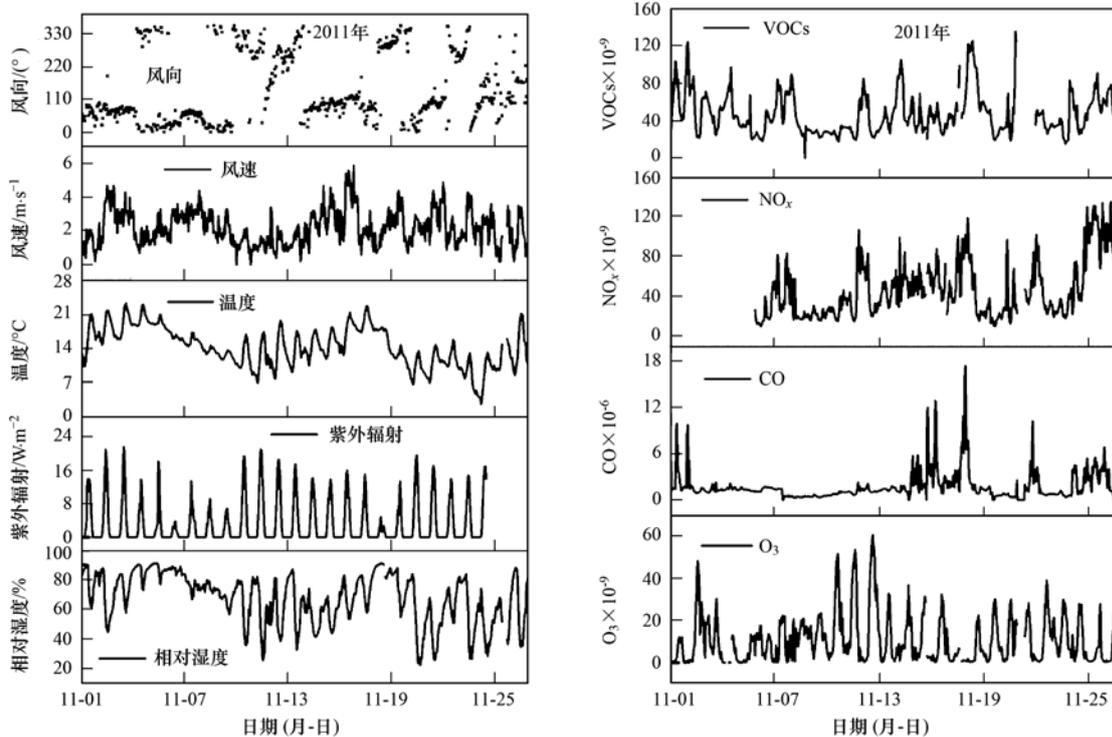


图 2 观测期间 VOCs, NO_x , O_3 , CO, 及气象要素的时间序列

Fig. 2 Time series of VOCs, NO_x , O_3 , CO, and meteorological factors during the observation period

2.2 污染气体的日变化特征

图 3 给出了大气中 VOCs 及其各组分体积分数的日变化情况. 大气 VOCs 体积分数呈现夜间高白天低的变化趋势, 早晚的浓度峰值分别出现在 07:00~09:00 和 18:00~22:00, 与交通高峰时间基本一致, 极小值出现在下午 16:00. 早晨交通、工业等人类活动频繁, 使得 VOCs 体积分数迅速增加. 随

着紫外辐射和湍流加强, 大气光化学反应程度加剧, VOCs 体积分数逐渐下降; 傍晚光化学反应逐步停止, 并伴随交通晚高峰的到来, VOCs 浓度水平开始回升; 入夜后, 较低的大气边界层容易形成逆温层, 有利于 VOCs 的累积, 使其体积分数维持在较高值范围之内. 烷烃、烯烃、芳香烃和乙炔都呈双峰型, 但它们的峰值出现时间略显不一致. 从日变化曲线

来看, VOCs 作为 O_3 生成的重要前体物, 白天 VOCs 与 O_3 的体积分数变化之间密切相关, 且 VOCs 低值与 O_3 高值相对应, 呈负相关, 相关系数为 -0.90 。

图 3 可以看出, 臭氧日变化和前体物成负相关, 呈现明显的单峰型分布, 峰值出现在下午 16:00, 这

与以往的观测结果^[20] 有点不一致, 峰值滞后, 这主要和 O_3 的前体物体积分数大小以及白天辐射强弱有关。NO 体积分数呈双峰分布, 主要受交通源和白天光化学反应的影响; NO_2 气体呈典型的单峰形, NO_x 、CO 与 NO 类似为双峰型。

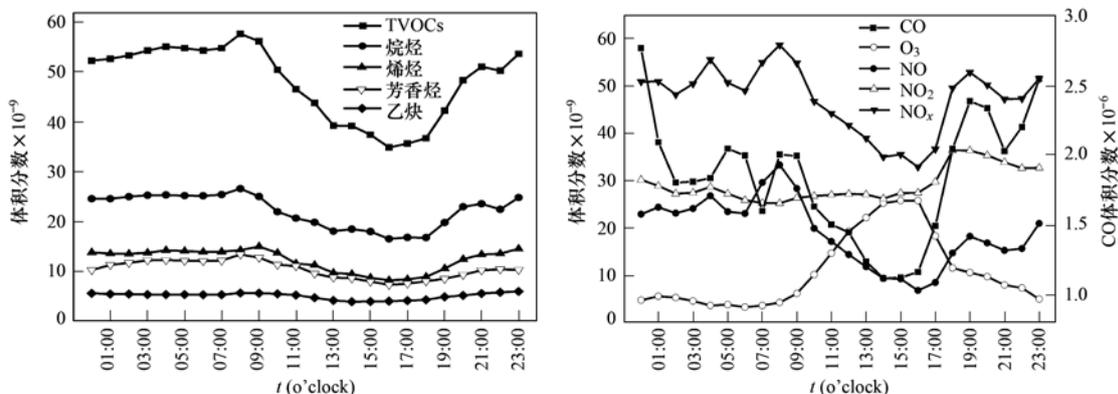


图 3 南京北郊大气中 VOCs 及各组分体积分数的日变化

Fig. 3 Diurnal variation of VOCs and components in northern suburb of Nanjing

图 4~6 给出了主要 VOCs 物种的日变化情况。

乙烷和丙烷是大气 VOCs 的优势物种, 两者相关系数为 0.80 , 日变化呈现出白天低、夜间高的趋势, 与交通早高峰时段的出现有所差异, 主要受周边工业源和机动车尾气排放的共同影响, 丙烯受工业源影响更大一些。从图 4 给出的日变化曲线来看, 乙烯、丙烯和 1-丁烯受机动车排放影响较大; 乙烯在夜间 04:00 出现峰值, 这可能受当地工业区排放影响所致; 1-丁烯在正午 12:00 出现另外一个峰值, 表明还存在其它源排放的影响。

如图 5 所示, 顺、反二丁烯的日变化呈明显的双峰型分布, 且与早晚交通高峰出现的时间完全吻合, 这说明受机动车尾气排放的影响较为显著, 相关系数 0.98 。顺、反二丁烯的观测结果与解鑫等^[5] 在

广州地区的研究结果相一致。

异戊二烯在大气光化学中活性较高, 在城市主要来源于植物^[1,24] 和机动车尾气^[8,25] 排放。植物排放的特点是异戊二烯的量随着温度升高和光强增大而增大。从图 5 可知, 异戊二烯在夏季午后出现峰值, 相反在秋季早晚交通高峰时出现峰值; 这说明异戊二烯的浓度在秋季受机动车影响显著, 可能是由于深秋植物枯萎导致 VOCs 排放量降低, 而在夏季主要来自于天然源排放。

苯系物 [BTEX, 苯 (B)、甲苯 (T)、乙苯 (E)、二甲苯 (X) 等的统称] 是芳香烃的重要组成部分, 对人们健康影响很大。苯与甲苯、乙苯与二甲苯之间相关性均较强, 相关系数分别为 0.90 、 0.93 , 说明其来自城市同一类常见排放源; 从图 6 日变化特征

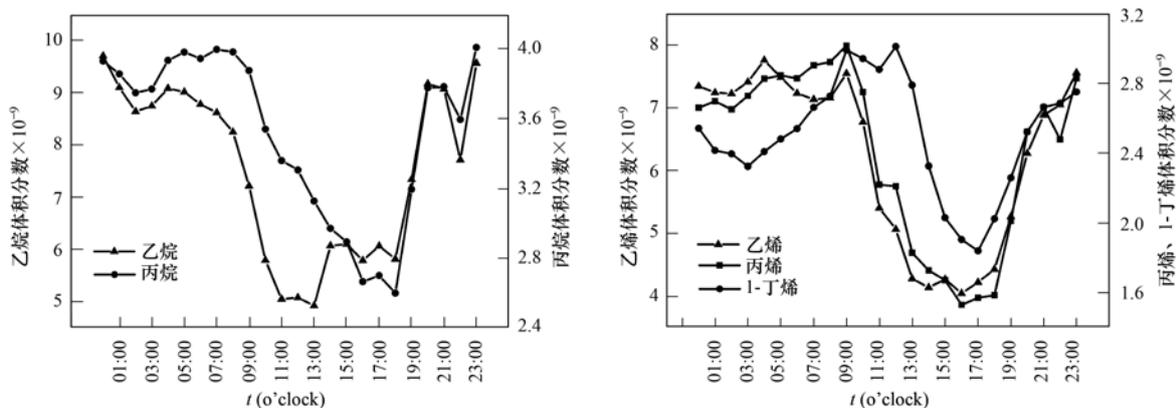
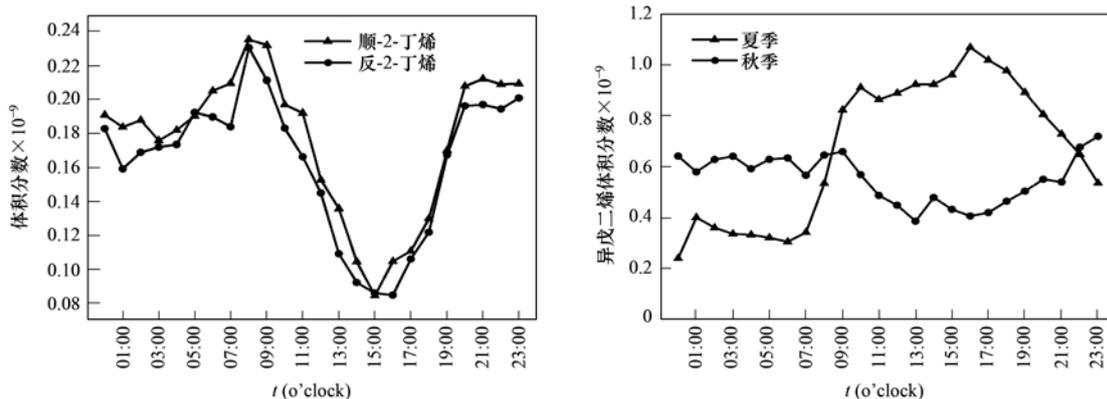


图 4 南京北郊大气乙烷、丙烷、乙烯、丙烯及 1-丁烯日变化特征

Fig. 4 Diurnal variation of ethane, propane, ethene, propene and 1-butene concentration in northern suburb of Nanjing



图中异戊二烯夏季日变化的数据来自南京北郊8月的观测

图5 南京北郊大气顺反二丁烯及异戊二烯日变化特征

Fig. 5 Diurnal variation of *cis,trans*-2-butene and isoprene concentration in northern suburb of Nanjing

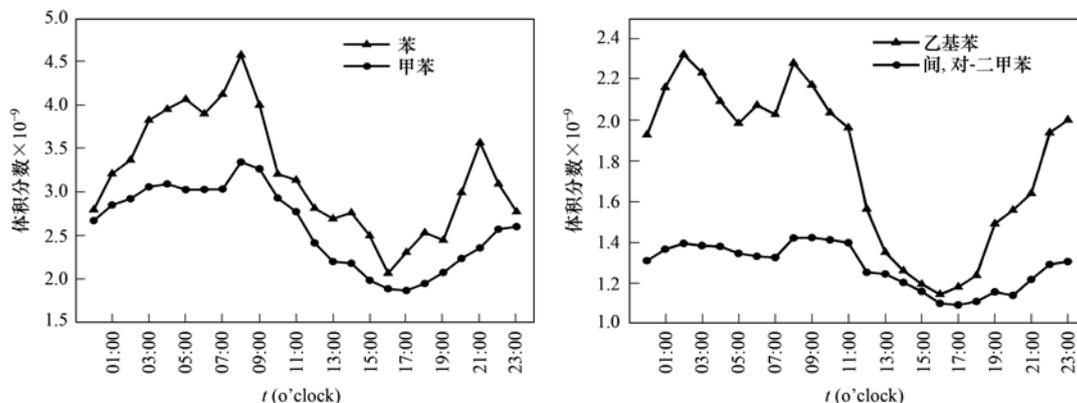


图6 南京北郊大气 BTEX 日变化特征

Fig. 6 Diurnal variation of benzene, toluene, ethylbenzene and *m,p*-xylene concentration in northern suburb of Nanjing

看,苯系物主要受机动车尾气排放影响,在早晚交通高峰的时候出现浓度峰值,在中午光化学作用比较强烈时,浓度迅速降低,特别是苯与甲苯;间,对-二甲苯浓度在交通早高峰后变化相对平缓,说明不仅受流动源影响,而且可能还受其它溶剂挥发的影响。

苯与甲苯的化学活性差异很大,T/B(甲苯与苯的体积分数之比)常用来评价机动车尾气贡献,通常认为 T/B 小于 2.0 表示受机动车尾气排放显著^[26],该值越大说明气团受机动车的影响越小,而受溶剂挥发等其它 VOCs 排放的影响越大. 该地区 T/B 比值为 0.82 ± 0.07 ,由此可以说明南京北郊地区气团受机动车影响比较显著,受溶剂挥发等影响相对较小. 作为机动车尾气排放的主要物质^[27]: $C_4 \sim C_5$ 的烷、烯烃,丙烯,乙炔和苯系物等具有明显的双峰状分布,且与早晚交通高峰出现的时间基本吻合,这也说明了该地污染受机动车影响较为显著,这 10 种组分的含量占 VOCs 的 43.4%.

2.3 南京与国内外城市 VOCs 比较

南京北郊大气 VOCs 与前人^[2,28]研究的国内外典型城市的浓度水平比较见表 2. 虽然每个城市在采样环境、采样时间、检测 VOCs 物种的类别以及仪器分析方法等存在一定差异,但它们之间的浓度水平具有一定的可比性. 为了便于比较分析,统一采用质量浓度,将测量 VOCs 的数据进行单位转换. 转换公式如下:

$$c_M = \frac{M}{22.4} c_V \frac{273.15}{273.15 + T} \frac{p}{1013.25} \quad (3)$$

式中, c_M 为污染气体质量浓度; M 为气体相对分子质量; c_V 为测定的 VOCs 体积分数; p 为气压; T 为温度. 由表 2 可知,大阪和南京分别具有最高 ($501.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和最低的 VOCs 质量浓度 ($115.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 除汉堡外,烷烃类在 8 所城市大气 VOCs 化合物中所占体积分数 (40.5% ~ 60.1%) 都是最大的. 通过比较发现,南京北郊大气 VOCs 化合物浓度水平和烷烃、烯烃、芳香烃所占比例与北京最为接近.

表 2 南京与国内外典型污染城市 VOCs 中各组分质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 2 Mass concentration VOCs in Nanjing and typical polluted cities around the world/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	汉堡 ^[29]	维也纳 ^[30]	悉尼 ^[31]	大阪 ^[32]	芝加哥 ^[33]	亚特兰大 ^[34]	北京 ^[2]	杭州 ^[28]	南京
烷烃	78.5	138.7	145.1	232.3	77.9	169.7	57.9	59.3	46.8
烯烃	20.4	24.2	53.2	53.5	19.0	13.2	26.6	41.6	26.6
芳香烃	80.9	120.3	81.6	215.4	32.8	149.4	38.0	38.0	42.3
VOCs	179.9	283.2	279.9	501.2	129.7	332.3	122.5	138.9	115.8

2.4 大气 VOCs 化学反应活性分析

1943 年,美国洛杉矶市发生了世界上最早的光化学烟雾事件,在亚特兰大、墨西哥城、东京和兰州等地方也先后出现. 大气 VOCs 在光化学烟雾中扮演了重要角色,是大气光化学反应中的重要“燃料”,不同 VOCs 物种对光化学反应的贡献主要决定于其光化学活性^[1]. 图 7 是南京北郊大气 VOCs 中各组分的体积分数及其 L^{OH} 和 OFP 的贡献比. 从中可见,在实测的大气 VOCs 体积混合比在 $15.22 \times 10^{-9} \sim 134.59 \times 10^{-9}$ 的浓度范围内,只占 VOCs 体积分数 30% 左右的烯烃,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献均超过 65%; 与之相反的是,烷烃大致占 VOCs 体积分数的 50%,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献却仅在 10% 左右; VOCs 体积分数 20% 左右的芳香烃,对 L^{OH} 和 OFP 的贡献分别在 20% 左右. 由此可见,烯烃的大气化学活性很强,对 L^{OH} 和 OFP 贡献是最大的,其次是芳香烃,烷烃虽然是南京北郊地区大气 VOCs 中含量最为丰富的物质,但并不是主要贡献者.

不同的源排放、化学转化、区域传输等,导致 VOCs 分布与组成会有很大变化. 为了研究南京北郊大气 VOCs 化学组成的稳定性和化学活性的强弱,图 8 给出了 VOCs 的体积混合比与 L^{OH} 、OFP 的回归分析图. 从中可见,VOCs 的体积混合比与其化学活性之间具有良好的线性关系,相关系数 R 分别为 0.987 ($n=615$) 和 0.988 ($n=615$),这表明气团

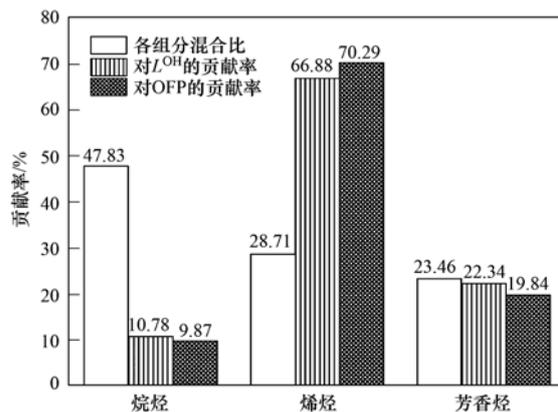


图 7 大气 VOCs 中各组分的体积分数及其对 L^{OH} 和 OFP 的贡献比

Fig. 7 Mixing ratio of VOC components and their contribution to L^{OH} and OFP in northern suburb of Nanjing

中 VOCs 的化学组成相对比较稳定^[1,4]. 另外,通过直线斜率可以计算出 VOCs 的平均 OH 消耗速率常数,其值约为 $3.26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$,与 2, 2, 4-三甲基戊烷 [$K^{\text{OH}} = 3.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 相当,这比上海城区 [$K^{\text{OH}} = 8.05 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 要低得多^[4]. 同样也可以得到平均 VOCs 最大增量反应活性 MIR 约为 $3.26 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,超过了甲基环戊烷 (MIR = $2.8 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$). 鉴于得到的南京北郊大气中 VOCs 的平均 OH 消耗速率常数和最大增量反应活性,可以

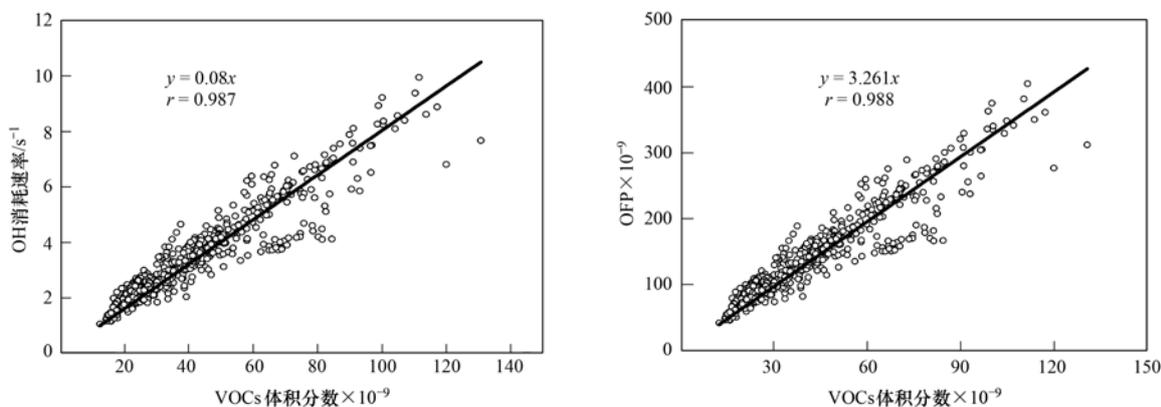


图 8 南京北郊 VOCs 混合比与 L^{OH} 、OFP 的关系

Fig. 8 Relationships of the mixing ratio of VOCs with L^{OH} and OFP in northern suburb of Nanjing

说明观测的秋季季节,该地区大气 VOCs 的化学反应活性较低. 在 VOCs、NO_x 光化学反应系统中, VOCs 主要起到提供 HO₂ 自由基和有机过氧自由基 RO₂ 的作用,它们促使 NO 氧化为 NO₂,进而 NO₂ 光分解产生 O₃^[36]. 由于该地区大气中 VOCs 的化学反应活性较低,NO₂ 生成减少,且 OH 自由基可能会与 NO₂ 直接生成最终产物 HNO₃,导致 O₃ 生成减少;另外 VOCs 较低的活性,才使得一定量的 O₃ 与 NO 发生氧化反应.

大气中 VOCs 种类多达上千种,不同地区的 VOCs 源排放导致区域之间关键活性物种有着很大差异,不同结构、种类的非甲烷烃对光化学臭氧贡献有很大差异^[35]. 对一个地区的 VOCs 关键活性物种的浓度水平和化学活性的了解,有助于光化学空气污染核心问题的研究. 图 9 是南京北郊大气 VOCs 对 L^{OH} 和 OFP 贡献最大的前 10 个物种,两种方法得到物种贡献排序有所不同,前 10 种物质分别占 L^{OH} 和 OFP 总贡献的 83.20% 和 86.55%. 按对 L^{OH} 贡献大小,关键活性物种依次为 1-丁烯 18.99%, 丙烯 15.28%, 异戊二烯 13.38%, 乙烯 12.80%, 间,对-二甲苯 5.79%, 苯

乙烯 5.20%, 甲苯 3.54%, 乙基苯 3.06%, 顺-2-丁烯 2.64%, 反-2-丁烯 2.52%; 对 L^{OH} 贡献最大的 10 个物种中,有 6 个属于烯烃类物质,4 个是芳香烃类物质,它们对 L^{OH} 的贡献分别为 65.62% 和 17.60%. 根据对 OFP 贡献大小,关键活性物种依次为 乙烯 32.20%, 丙烯 15.82%, 1-丁烯 15.59%, 间,对-二甲苯 6.63%, 甲苯 4.91%, 异戊二烯 3.53%, 乙基苯 3.37%, 邻二甲苯 1.77%, 异丁烷 1.36%, 顺-2-丁烯 1.36%; 对 OFP 贡献最大的前 10 个物种,有 5 种是烯烃类物质,4 种为芳香烃类物质,还有一种烷烃异丁烷,它们对 OFP 的贡献分别为 68.49%、16.70%、1.36%,可见烯烃、芳香烃是南京北郊地区臭氧生成潜势的主导物种. 通过对 VOCs 的 OH 消耗速率和臭氧生成潜势的分析,可以得出南京北郊地区大气 VOCs 中的关键活性组分是乙烯、丙烯、1-丁烯、间,对-二甲苯及异戊二烯等物质,这与上海地区大气中 VOCs 的关键活性组分有所不同^[4]. 在光化学污染容易发生的天气,控制上述物种的源排放能有效地降低南京北郊地区的 O₃ 浓度水平,以防光化学烟雾事件的发生.

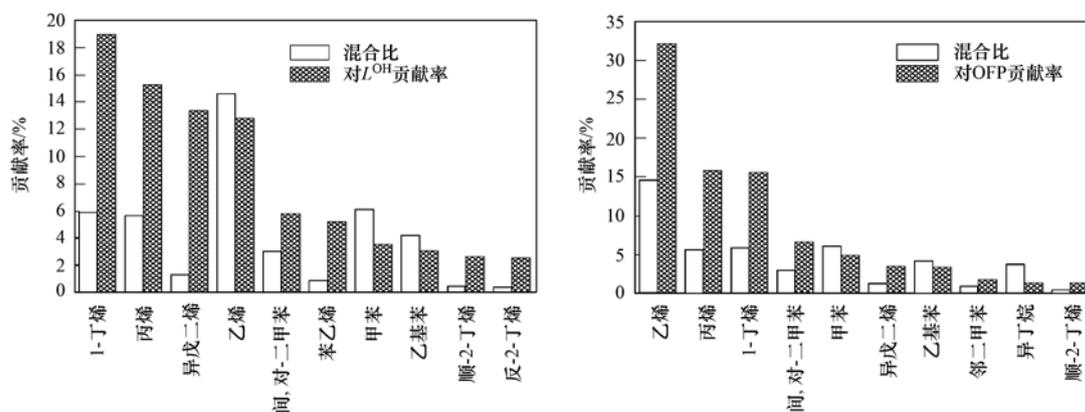


图 9 南京北郊 VOCs 物种对 L^{OH} 及 OFP 贡献最大的前 10 种物质

Fig. 9 Species of VOCs with top 10 contribution to the L^{OH} and OFP in northern suburb of Nanjing

2.5 臭氧产生过程分析

现场观测和数值模拟研究工作表明,臭氧生成和与前体物(NO_x 和 VOCs)呈高度非线性关系,并且同污染源排放及气象条件有关,不同城市排放的 VOCs/NO_x 比值不尽相同^[1]. 确定一个地区的大气 O₃ 生成究竟是由 VOCs 控制或是 NO_x 控制,还是两者都有影响? 对于有效和经济地控制污染物的排放十分重要.

图 10 是 OZIPR 模式利用研究地区秋季污染物小时源排放资料,模拟的 2011 年 11 月 12 日南京北

郊白天臭氧的生成情况. 从中可知,模式计算的 O₃ 浓度最大值出现在 15:00 左右,模拟值与监测值的数量大小和变化趋势基本一致,两者的相关性高达 0.93,所以该模式能较好地反映臭氧的浓度变化状况.

本研究利用 OZIPR 模式所绘制的臭氧等浓度曲线,来分析 2011 年 11 月 12 日臭氧的生成过程. 图 10 是利用污染物观测资料和 OZIPR 模式所绘制的臭氧等浓度曲线图,EKMA 曲线图反映了在控制 O₃ 生成上 NO_x 和 VOCs 的重要性,以及它们的比值

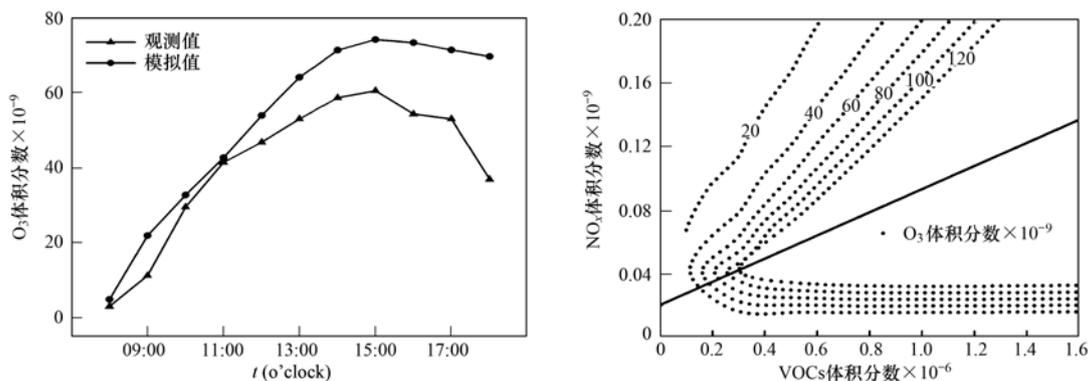


图 10 2011-11-12 南京北郊 O₃ 模拟及观测值随时间变化曲线及 EKMA 曲线图

Fig. 10 Curves of simulated and observed concentrations of O₃, EKMA diagram in northern suburb of Nanjing on Nov 12, 2011

对 O₃ 生成的影响. 脊线为每条等浓度曲线的转折点连接而成的, 即 $VOCs/NO_x \approx 13$, 脊线上各点均有相同的 $VOCs/NO_x$ 比值. 在脊线的左面, 当 NO_x 维持不变时, 降低 VOCs 浓度, O₃ 浓度就会显著减少, 即 O₃ 生成处于 VOCs 控制区; 但在脊线右面, 当 NO_x 浓度固定时, VOCs 浓度对 O₃ 浓度影响不是很灵敏, 当固定 VOCs 浓度时, NO_x 的减少会导致 O₃ 的减少, 即 O₃ 生成处于 NO_x 控制区; 此外, 两者同时减少, O₃ 也会减少. 11 月 12 日, 南京郊区 VOCs/ NO_x 比值约为 4.2, 由此可见该地区臭氧生成位于 VOCs 控制区内, 这与安俊琳等^[36] 在北京地区的研究结果相一致. 从图 11 污染物日变化曲线来看, 白天臭氧的生成对 VOCs 浓度的变化非常灵敏, 而在中午 12:00 之后, 臭氧处于上升阶段时, NO_x 却没有明显的变化, 这也说明了此时臭氧生成处于 VOCs 控制区.

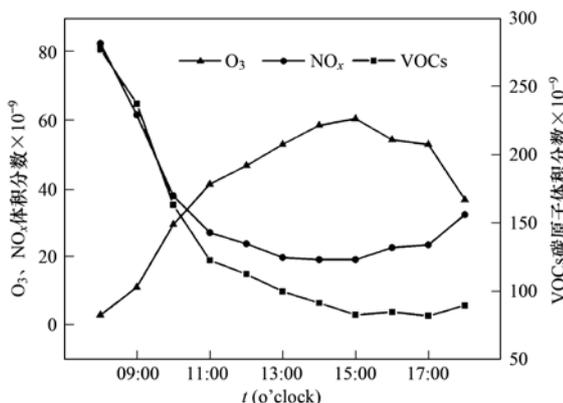


图 11 2011-11-12 臭氧及其前体物体积分数白天日变化

Fig. 11 Diurnal variation of O₃ and its precursors in the day-time on Nov 12, 2011

3 结论

(1) 南京北郊秋季大气 VOCs 的小时体积分数

为 $(15.22 \sim 134.59) \times 10^{-9}$, 平均体积分数为 $(48.17 \pm 16.01) \times 10^{-9}$, 烷烃占 42.42%, 烯烃占 25.50%, 芳香烃占 21.57%, 乙炔占 10.51%. 该地区 VOCs 的优势物种为 C₂ ~ C₄ 的烷、烯烃, 乙炔和苯系物等.

(2) 南京北郊大气 VOCs 日变化曲线呈双峰型, 极小值出现在下午 16:00, 白天与 O₃ 呈负相关, 相关系数为 -0.90. T/B (甲苯/苯) 的比值为 0.82 ± 0.07 , 且 C₄ ~ C₅ 的烷、烯烃, 丙烯, 乙炔和苯系物具有明显的双峰状分布, 说明南京北郊地区气团受机动车影响比较显著.

(3) 南京北郊大气 VOCs 中烯烃对 L^{OH} 和 OFP 贡献率是最大的, 芳香烃次之, 相反烷烃在大气中含量最为丰富, 却并不是 L^{OH} 和 OFP 主要贡献者. 关键活性组分是乙烯、丙烯、1-丁烯、间、对-二甲苯及异戊二烯等物质. VOCs 的平均 OH 消耗速率常数约为 $3.26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$, 最大增量反应活性约为 $3.26 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 化学组成相对比较稳定, 大气化学反应活性较低. 观测期间 EKMA 的脊线 $VOCs/NO_x$ 比值约为 13, 臭氧生成过程处于 VOCs 控制区.

致谢: 感谢南京信息工程大学中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室 对开展外场试验过程提供了大力帮助; 感谢南京信息工程大学中国气象局综合观测培训实习基地提供相关气象资料; 感谢 EPA 提供 OZIPR 模式.

参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气化境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 75-721.
- [2] 张靖, 邵敏, 苏芳. 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): 1-5.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 解鑫, 邵敏, 刘莹, 等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(1): 54-62.
- [6] 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.
- [7] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征[J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(2): 127-130.
- [8] 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 1): 123-130.
- [9] 张俊刚, 王跃思, 王珊, 等. 京津地区大气中非甲烷烃(NMHCs)质量浓度水平和反应活性研究[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(5): 158-162.
- [10] 朱彬, 王韬, 徐永福. 临安秋季近地层非甲烷碳氢化合物特征[J]. *气候与环境研究*, 2005, **10**(2): 185-192.
- [11] 冉靓, 赵春生, 耿福海, 等. 上海市区非甲烷有机化合物(NMOCs)的观测分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2010, **46**(2): 199-206.
- [12] 崔虎雄, 吴迺名, 高松, 等. 上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3537-3542.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 李冰, 陈长和, 余金香. 利用 EKMA 曲线制定光化学烟雾污染区域总量控制方案[J]. *高原气象*, 1998, **17**(2): 111-119.
- [16] 罗蕊, 王学中, 林国梁, 等. 一次污染物对臭氧生成的影响研究[J]. *环境科学研究*, 2006, **19**(4): 26-30.
- [17] Andreas H, Franz R, Keding L, *et al.* Amplified trace gas removal in the troposphere[J]. *Science*, 2009, **324**(5935): 1702-1704.
- [18] Ma J Z, Xu X B, Zhao C S, *et al.* A review of atmospheric chemistry research in China: Photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2012, **29**(5): 1006-1026.
- [19] Meng Z, Dabdub D, Seinfeld J H. Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter[J]. *Science*, 1997, **277**(5322): 116-119.
- [20] 安俊琳, 杭一纤, 朱彬, 等. 南京北郊大气臭氧浓度变化特征[J]. *生态环境学报*, 2010, **26**(6): 1383-1386.
- [21] 李月清, 朱彬, 安俊琳. 长光程与传统点式污染气体监测技术对比[J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2011, **3**(2): 128-136.
- [22] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. *Air and Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [23] Gery M W, Crouse R R. User's guide for executing OZIPR[M]. New York: Office of Research and Development, USEPA, 1990. 1-36.
- [24] 司徒淑婷, 王雪梅, Guenther A, 等. 典型夏季珠江三角洲地区植被的异戊二烯排放[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(4): 822-829.
- [25] 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.
- [26] Nelson P E, Quigley S M. The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**(1): 79-87.
- [27] 乔月珍, 王红丽, 黄成, 等. 机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1071-1079.
- [28] 洪盛茂, 焦荔, 何曦, 等. 杭州典型区域 C2-12 质量浓度变化及臭氧潜势量分析[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(8): 938-943.
- [29] Bruckmann P, Kersten W, Funcke W, *et al.* The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air[J]. *Chemosphere*, 1988, **17**(12): 2363-2380.
- [30] Lanzerstorfer C, Puxbaum H. Volatile hydrocarbons in and around Vienna, Austria [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1990, **51**(3-4): 345-355.
- [31] Nelson P F, Quigley S M. Nonmethane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia [J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, **16**(10): 650-655.
- [32] Tsujino Y, Kuwata K. Sensitive flame ionization detector for the determination of traces of atmospheric hydrocarbons by capillary column gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1993, **642**(1-2): 383-388.
- [33] Aronian P F, Scheff P A, Wadden R A. Wintertime source-reconciliation of ambient organics [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(5): 911-920.
- [34] National Research Council (NRC). Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution [M]. Washington: National Academy Press, 1991. 233-234.
- [35] 朱彬, 李子华, 肖辉, 等. 非甲烷碳氢化合物的光化学臭氧生成潜势的数值模拟研究[J]. *南京气象学院学报*, 2000, **23**(3): 338-345.
- [36] 安俊琳, 王跃思, 孙扬. 非甲烷挥发性有机物(NMHCs)对北京大气臭氧产生的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(4): 1318-1324.

CONTENTS

Characteristics of Haze and Its Impact Factors in Four Megacities in China During 2006-2009	DAI Yong-li, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2925)
Characteristics of VOCs and Their Photochemical Reactivity in Autumn in Nanjing Northern Suburb	LI Yong-yu, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2933)
On-Line Measurement of Water-Soluble Composition of Particulate Matter in Beijing	CHENG Meng-tian, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2943)
Design and Evaluation of an Aerosol Nanoparticle Generation System	MAI Hua-jun, JIANG Jing-kun, HE Zheng-xu, <i>et al.</i> (2950)
Aerosol Size Distribution of Organic Carbon and Elemental Carbon on the Top of Coke Oven and in the Plant Area	LIU Xiao-feng, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (2955)
Effects of Diurnal Warming on Soil N ₂ O Emission in Soybean Field	HU Zheng-hua, ZHOU Ying-ping, CUI Hai-ling, <i>et al.</i> (2961)
N ₂ O Flux in Winter and Its Affecting Factors Under Different Land Use Patterns	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2968)
Prediction of Methane Emission of Paddy Field Based on the Support Vector Regression Model	CHEN Qiang, JIANG Wei-guo, CHEN Xi, <i>et al.</i> (2975)
Distributional Characteristics of Nutrients in the Sea-surface Microlayer and Subsurface Water of the Bohai and Yellow Sea in Summer	WANG Wen-tao, YANG Gui-peng, YU Juan, <i>et al.</i> (2983)
Effect of Nitrogen and Phosphorus Concentrations on the Adsorption of BDE28 and BDE47 by <i>Prorocentrum donghaiense</i> Dominant Population WANG Fang, GE Wei, CHAI Chao, <i>et al.</i> (2992)
Hyperspectral Remote Sensing of Chlorophyll a Concentrations in the Lake Taihu, Based on Water Optical Classification	SUN De-yong, ZHOU Xiao-yu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (3002)
Bacterioplankton Index of Biotic Integrity (BP-IBI): An Approach for Assessing River Ecosystem Health in Dianchi Watershed	HUANG Yi, SHU Zhong-ya (3010)
Estimation of Urban Non-Point Source Pollution Loading and Its Factor Analysis in the Pearl River Delta	LIAO Yi-shan, ZHUO Mu-ning, LI Ding-qiang, <i>et al.</i> (3019)
Transported Fluxes of the Riverine Carbon and Seasonal Variation in Pearl River Basin	ZHANG Lian-kai, QIN Xiao-qun, YANG Hui, <i>et al.</i> (3025)
Characteristics of Nutrient Loss of Lanlingxi Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, XIAO Wen-fa, HUANG Zhi-lin, <i>et al.</i> (3035)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Release Under Inundation from Typical Grass Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area TAN Qiu-xia, ZHU Bo, HUA Ke-ke (3043)
Research on the Influence of Mixing Layer Depth on Algal Growth	CHEN Yang, YANG Zheng-jian, HUANG Yu-ling, <i>et al.</i> (3049)
Denitrification Study of <i>Elodea nuttallii</i> -Nitrogen Cycling Bacteria Restoration in Meiliang Bay, Taihu Lake	ZHAO Lin, LI Zheng-kui, ZHOU Tao, <i>et al.</i> (3057)
Influence of Combined Ecological Floating Bed on Nitrogen and Phosphorus Between Overlying Water and Sediment	ZHENG Li-guo, YANG Ren-bin, WANG Hai-ping, <i>et al.</i> (3064)
Effects of Biochar Covering on the Release of Pollutants from Sediment	LI Yang, LI Feng-min, ZHANG Xiu-wen, <i>et al.</i> (3071)
Temporal-spatial Difference of Ecotoxicity and Heavy Metals Pollution in Shima Catchment, Dongguan	GAO Lei, CHEN Jian-yao, KE Zhi-ting, <i>et al.</i> (3079)
Evolution and Pollution of Heavy Metals in Core Sediments from Yamenqi Lake in Lianhuan Lake, China	XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying, GUAN Yung, <i>et al.</i> (3088)
Effect of Constructed Wetland on the Purification of Industrial Zone Rainfall Runoff Contaminated with Phenanthrene	JING Dan-dan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3095)
Removal and Accumulation of the Tetracycline Resistance Gene in Vertical Flow Constructed Wetland	ZHENG Jia-yu, LIU Lin, GAO Da-wen, <i>et al.</i> (3102)
Method for Optimal Sensor Placement in Water Distribution Systems with Nodal Demand Uncertainties	LIU Shu-ming, WU Xue, OUYANG Le-yan (3108)
Formation Process of Nitrogenous Disinfection Byproduct Trichloronitromethane in Drinking Water and Its Influencing Factors	DING Chun-sheng, ZOU Bang-wen, MIAO Jia, <i>et al.</i> (3113)
Removal of Estrogens in Laccase Catalyzed Oxidative Processes	XIA Qing, XIE Wei-ping, LIU Guo-qiang, <i>et al.</i> (3119)
Study on Electrochemical Degradation of Cefazidime by Carbon Nanotubes Electrode	ZHU Hong, HU Xiang, LI Jun-feng (3125)
Photochemical Reaction Types of the Azole Fungicide Fluconazole Under UV-vis Irradiation	GE Lin-ke, LI Kai, YANG Kai, <i>et al.</i> (3132)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Diuron by TiO ₂ and Simulated Sunlight	YANG Hai, ZENG Jian, LI Yuan, <i>et al.</i> (3137)
Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Hydroxyapatite	ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei (3143)
Ethanol-Induced Influence on the Structure and Arsenate Adsorption of Resin-based Nano-hydrated Ferric Oxide	WAN Qi, LI Xu-chun, PAN Bing-cai (3151)
Chlorination Characteristic and Disinfection By-product Formation Potential of Dissolved Organic Nitrogen Compounds in Municipal Wastewater	LIU Bing, YU Xin, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (3156)
Start-up and Maintenance Method for Short-Cut Advanced Nitrogen Removal Process in a Pilot-Scale Reactor at Low Temperature	GU Sheng-bo, WANG Shu-ying, PENG Yong-zhen (3164)
Study on the Start-Up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process in Biological Activated Carbon Reactor	LAI Wei-yi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing (3171)
Excretion of Manure-Borne Steroid Hormones and Their Potential Risk in the Three Northeast Provinces of China	LIU Shu-fang, LI Yan-xia, ZHANG Xue-lian, <i>et al.</i> (3180)
Spatial Distribution and Composition of Perfluorinated Compounds in Soils Around the Huaihe River	MENG Jing, WANG Tie-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (3188)
Fluorine Speciation and Its Distribution Characteristics in Selected Agricultural Soils of North China Plain	YI Chun-yao, WANG Bing-guo, JIN Meng-gui (3195)
Effects of Long-Term Manure and Crop Residues Incorporation on Yield and Phosphorus Saturation in a Paddy Soil	YAN Xiao, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (3205)
Influence of Organochlorine Pesticides in Wastewater on the Soil Along the Channel	XU Liang, ZHANG Cai-xiang, LIU Min, <i>et al.</i> (3211)
Elution of Endosulfan from Contaminated Soil by Surfactants and Their Combination	XIONG Bai-lian, ZHENG Guo-can, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Different Aspects on Soil Microbial Biomass and Dissolved Organic Carbon of the Loess Hilly Area	ZHAO Tong, JIANG Yue-li, YAN Hao, <i>et al.</i> (3223)
Effects of Nitrogen Addition on Red Soil Microbes in the <i>Cinnamomum camphora</i> Plantation	YU Pei-yi, ZHU Fan, SU Shao-feng, <i>et al.</i> (3231)
Concentration, Profile Distribution and Source Identification of PCDD/Fs in Environmental Medium Around a HSWI	HUANG Wen, ZHANG Su-kun, DU Guo-yong, <i>et al.</i> (3238)
Assessment of Bioaccessibility of PAHs in Microbial Degradation Process Using Solid Phase Micro Extraction and Solid Phase Extraction GUO Mei-xia, GONG Zong-qiang, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3244)
Biodegradation of Tetrahydrofuran by Combined Immobilized of <i>Pseudomonas oleovorans</i> DT4	SHAO Qian, YE Jie-xu, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3251)
Analysis on Microbial Community in Biofilm Coating onto Solid Carbon Source Using the PCR-DGGE Technique	XU Ying, QIU Tian-lei, HAN Mei-lin, <i>et al.</i> (3257)
Effect of Temperature on Activity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and Formation of Biogenic Secondary Iron Minerals	SONG Yong-wei, ZHAO Bo-wen, HUO Min-bo, <i>et al.</i> (3264)
Differences of Selenium Uptake Pattern of Pakchoi and the Possible Mechanism When Amended with Selenate and Selenite	GUO Lu, MAN Nan, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (3272)
Effect of Pretreatment on Storage and Biogas Production of Baling Wheat Straw	MA Hui-juan, CHEN Guang-yin, DU Jing, <i>et al.</i> (3280)
Toxicity of Nitrate-N to Freshwater Aquatic Life and Its Water Quality Criteria	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3286)
Analysis Performance of Biological Toxicity Testing MTOXPlate Using Microplate	LIN Yi-yun, ZHANG Guo-xia, HE Li-ping, <i>et al.</i> (3294)
Study of Combined Effects of DES and EV on the Proliferation of MCF-7 Cells by Two Experimental Designs	LIU Qian, LEI Bing-li, AN Jing, <i>et al.</i> (3303)
Status and Influencing Factors of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Pollution in the Coastal Areas in China	LIU Min-xia, YANG Yu-yi, LI Qing-xiao, <i>et al.</i> (3309)
Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Effluent of Sewage Treatment Plants	ZHENG Shao-kui, LI Xiao-feng (3316)
Research Progress on Biochar Carbon Sequestration Technology	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (3327)
Countermeasures for Strict Water Quality Management of Drinking Water Sources: Some Thoughts and Suggestions on Implementing Strict Water Resources Management	FU Guo-wei (3334)

《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)

2013年8月15日 34卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 8 Aug. 15, 2013

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