

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

序	郝郑平 (3461)
我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究	王海林, 张国宁, 聂磊, 王宇飞, 郝郑平 (3462)
我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨	陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (3469)
工业固定源 VOCs 治理技术分析评估	栾志强, 郝郑平, 王喜芹 (3476)
工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究	江梅, 张国宁, 魏玉霞, 邹兰, 张明慧 (3487)
台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准	栾志强, 王喜芹, 郑雅楠, 刘平 (3491)
国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究	张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林 (3501)
挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析	刘昌新, 王宇飞, 王海林, 郝郑平, 王铮 (3509)
民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征	李兴华, 王书肖, 郝吉明 (3515)
北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探	王琴, 邵敏, 魏强, 陈文泰, 陆思华, 赵越 (3522)
北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析	孙杰, 王跃思, 吴方堃 (3531)
上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析	崔虎雄, 吴迺名, 高松, 段玉森, 王东方, 张懿华, 伏晴艳 (3537)
长沙大气中 VOCs 研究	刘全, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (3543)
佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征	马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 程远, 杨复沫, 余永昌, 谭赞华, 王洁文 (3549)
深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析	 黄爱葵, 李楠, Alex Guenther, Jim Greenberg, Brad Baker, Michael Graessli, 白建辉 (3555)
北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3560)
北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3566)
城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征	周咪, 王伯光, 赵德骏, 张春林, 古颖纲 (3571)
城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究	何洁, 王伯光, 刘舒乐, 赵德骏, 唐小东, 邹宇 (3577)
城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究	刘舒乐, 王伯光, 何洁, 唐小东, 赵德骏, 郭薇 (3582)
植物释放挥发性有机物 (BVOC) 向二次有机气溶胶 (SOA) 转化机制研究	李莹莹, 李想, 陈建民 (3588)
NO ₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究	盖艳波, 葛茂发, 王炜罡 (3593)
3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究	王天鹤, 刘泽, 葛茂发, 王炜罡 (3599)
水中挥发性有机物的分析方法综评	许秀艳, 朱擎, 谭丽, 梁宵, 张颖, 滕思江 (3606)
新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs	李想, 陈建民 (3613)
大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究	王艳君, 郑晓玲, 何鹰, 张栋, 王保栋 (3617)
全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物	 周庆华, 仓怀文, 鞠帮玉, 李林, 杜永斋, 陈创, 侯可勇, 李京华, 王卫国, 李海洋 (3623)
膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs	 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋 (3628)
工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究	田秀英, 蔡强, 叶朝霞, 郭威, 卢岩文, 张永明 (3635)
电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 蔡强, 陈吕军, 张永明 (3641)
工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析	吴彬, 张红燕, 陆林光 (3647)
硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体	王喜芹, 李凯, 魏冰, 栾志强 (3653)
氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能	李东艳, 刘海弟, 陈运法 (3657)
蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究	韩忠娟, 罗福坤, 李泽清 (3662)
混合气体直接吸附分离回收过程研究	王红玉, 羌宁, 胡瑕 (3667)
生物滴滤降解氯苯废气的实验研究	周卿伟, 朱润晔, 胡俊, 张丽丽, 陈建孟 (3673)
复合吸收技术净化复杂工业有机废气	陈定盛, 岑超平, 唐志雄, 方平, 陈志航 (3680)
烘房 VOCs 废气治理技术路线探析	李泽清, 罗福坤 (3685)
Co ₃ O ₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化	闫清云, 李新勇, 肇启东, 曲振平 (3689)
Si 掺杂 TiO ₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs	邹学军, 李新勇, 曲振平, 王疆疆 (3694)
基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究	贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌 (3699)
膜分离法处理加油站油气研究	朱玲, 陈家庆, 张宝生, 王建宏 (3704)
机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟	陈家庆, 张男, 王金惠, 朱玲, 尚超 (3710)
《环境科学》第 32 卷 (2011 年) 总目录	(3717)
《环境科学》征稿简则 (3679) 《环境科学》征订启事 (3684) 信息 (3554, 3616, 3622, 3672)	

北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探

王琴^{1,2}, 邵敏^{1*}, 魏强², 陈文泰¹, 陆思华¹, 赵越²

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 2. 北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘要:利用 2, 4-二硝基苯肼(DNPH)/HPLC 方法, 于 2010 年 6 月 24 日、7 月 22 日、8 月 24 日、9 月 14 日(夏季)和 2011 年 1 月 13 日(冬季), 在北京及周边地区 38 个采样点组织 5 次同步观测, 测定了大气中 23 种羰基化合物的浓度水平。观测结果表明, 北京市各类站点夏季和冬季的总羰基化合物体积分数分别为 $(16.38 \pm 6.03) \times 10^{-9}$, $(8.50 \pm 5.27) \times 10^{-9}$; 周边城市夏季和冬季的体积分数分别为 $(13.19 \pm 5.71) \times 10^{-9}$, $(13.05 \pm 2.44) \times 10^{-9}$ 。区域大气中最主要的羰基化合物是甲醛、乙醛和丙酮, 三者约占总羰基化合物浓度的 78%~91%。夏季羰基化合物的浓度水平明显高于冬季, 并且上午 09:00~12:00 时段的浓度高于下午 13:00~16:00 时段的浓度。在空间分布上, 北京市夏季羰基化合物的高值区主要集中在交通密集的主城区, 而冬季受西北风影响呈现由西北向东南递增的趋势。夏季, 机动车尾气对大气羰基化合物有显著的一次和二次贡献, 同时在不利的天气条件影响下, 造成城市地区羰基化合物的污染现象。冬季, 大气羰基化合物以一次排放为主, 燃煤和机动车可能是主要的污染源。

关键词:北京及周边地区; 羰基化合物; 时空变化; 机动车尾气; 燃煤

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3522-09

Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas

WANG Qin^{1,2}, SHAO Min¹, WEI Qiang², CHEN Wen-tai¹, LU Si-hua¹, ZHAO Yue²

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science & Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: Concentrations of 23 carbonyl compounds were measured by DNPH/HPLC method at 38 sites within Beijing and its surrounding areas on June 24, July 22, August 22, September 14 in 2010 and January 13, 2011. The average mixing ratios of total carbonyl compounds in Beijing were $(16.38 \pm 6.03) \times 10^{-9}$ and $(8.50 \pm 5.27) \times 10^{-9}$ in summer and winter; and the average mixing ratios in surrounding cities were $(13.19 \pm 5.71) \times 10^{-9}$ and $(13.05 \pm 2.44) \times 10^{-9}$ in summer and winter, respectively. The most abundant carbonyl compound was formaldehyde, followed by acetaldehyde and acetone, the sum of these 3 species accounted for 78% to 91% of the total mixing ratio of carbonyl compounds. The average mixing ratio in summer was significant higher than that in winter, and higher in morning (09:00-12:00) hours than in afternoon (13:00-16:00). The spatial distributions for carbonyl compounds showed that: in summer, high mixing ratios were typically found in city center; while in winter, a building-up trend was found from northwest to southeast, driving by the prevailing northwest wind. In summer, vehicular exhaust had important contributions to ambient carbonyls, and combined with the adverse weather conditions and the strong photochemical production, resulted in carbonyls pollutions; in winter, directly emissions were the main sources of carbonyls, such as vehicular exhaust and coal burning.

Key words: Beijing and surrounding areas; carbonyl compounds; spatial and temporal variations; vehicular exhaust; coal burning

羰基化合物(carbonyl compounds), 即醛类和酮类化合物, 是一类重要的挥发性有机物, 在大气化学中起着非常重要的作用, 是许多活性自由基的重要来源, 参与光化学循环生成臭氧、PAN 等强氧化性污染物。研究表明, 羰基化合物的大气化学反应对二次气溶胶和酸雨的生成有很大贡献^[1,2]。此外, 大多数羰基化合物具有强烈的刺激性和毒性, 对人体健康有潜在的危害作用。

近年来, 北京及周边地区机动车保有量迅速增加, 导致近地面臭氧浓度不断增加, 空气污染逐渐呈现复合污染和区域污染的特征。由于在臭氧和细粒

子污染中的重要贡献, 羰基化合物日益受到研究者的关注。近年来, 已有一些研究展开了对北京城区大气羰基化合物的测量。许嘉钰等^[3]和 Pang 等^[4]研究了北京城区大气羰基化合物的浓度变化特征, 夏季和秋季羰基化合物浓度水平明显高于冬季, 夏季羰基化合物的主要来源为光化学氧化, 而冬季为机动车尾气。但在这些研究中, 观测点位比较有限, 难以

收稿日期: 2011-05-06; 修订日期: 2011-08-12

基金项目: 北京市科委课题项目(D09040903670903)

作者简介: 王琴(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: wangqin@126.com

* 通讯联系人, E-mail: mshao@pku.edu.cn

反映北京及周边地区羰基化合物污染的区域特征. 因此,为深入研究羰基化合物污染规律和制定有效的控制对策,急需掌握大气污染物的区域分布及其变化规律.

本研究在北京及周边地区布设 38 个采样点,于夏季和冬季典型污染日展开同步的羰基化合物观测,旨在了解北京及周边地区大气中羰基化合物的浓度水平、季节变化及空间分布特征,并结合 NO_x、SO₂ 的浓度分布特征初步探讨机动车源和燃煤对羰基化合物的贡献.

1 材料与方法

1.1 采样站点布设

根据空间分布、功能特征以及受主导风向传输

的影响,在北京及周边地区设置 38 个采样点. 北京市的 27 个站点包括 7 个北京城区点, 8 个北部郊区点, 5 个南部郊区点,以及 3 类特殊功能区站点:百花山,为北京西部山区,采样点海拔高度约 1 km,可忽视局地人为源排放,作为区域背景点及区域传输观测点;燕山和亦庄,分布位于西南部房山区的石油化工业区、东南部亦庄高新技术开发区,代表工业区站点;五棵松站、朝阳公园站和车公庄西路站位于环路或城市主干道路旁,首都机场站位于首都机场 3 号航站楼,受到较强的交通源排放影响. 在周边的河北、天津地区设置了 11 个站点,采样点均在当地市区(以商业区和行政办公区为主),周围没有明显污染源. 具体采样位置及采样分类见图 1 和表 1.

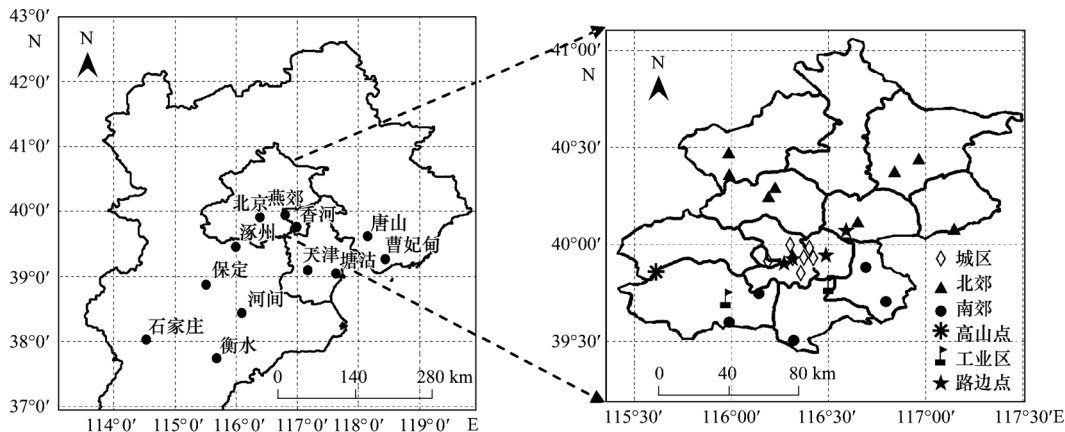


图 1 北京及其周边地区采样站点分布示意
Fig. 1 Schematic graph of sampling sites in Beijing and its surrounding areas

表 1 北京及其周边地区采样站点分类列表

Table 1 Categories of sampling sites in Beijing and its surrounding areas							
站点类型	北京城区点	北部郊区点	南部郊区点	高山背景点	工业区点	路边交通点	周边其他省市站点
站点数目	7	8	5	1	2	4	11
站点名称	古城	顺义区	通州区	百花山	燕山	朝阳公园	涿州
	东四	密云水库	良乡		亦庄	五棵松	保定
	官园	密云镇	琉璃河			车公庄西路	唐山
	车公庄	青龙山	榆堡			首都机场	石家庄
	草桥	昌平镇	永乐店				天津
	奥体	定陵					塘沽
	北京大学	延庆镇					衡水
		八达岭					燕郊
							香河

1.2 采样

根据空气质量预报,本研究在 2010 年 6 ~ 9 月(代表夏季)和 2011 年 1 月(代表冬季),每月分别选择一个典型污染日作为代表,并于当日 09:00 ~ 12:00 和 13:00 ~ 16:00 在北京及其周边省市的 38

个站点进行同步采样.

利用 2, 4-二硝基苯肼(DNPH)硅胶采样柱对大气羰基化合物进行主动采样. DNPH 采样柱前端连接 KI 臭氧去除柱,防止空气中的臭氧和衍生剂 DNPH 及衍生后的腈类化合物发生反应. 采样流速

控制在 1 L·min⁻¹, 采样时间为 180 min. 每次观测, 选择 5 个采样点各另增采一个现场空白. 采样结束后, 将样品和现场空白保存在便携式冰箱里, 尽快运回实验室放置在冰箱里, 于两周内洗脱分析. 由于采样条件限制和实际采样过程中各种因素的影响导致部分数据缺失, 将环境样品的实际有效样品数目汇

总于表 2.

观测期间, 北京市 19 个常规大气自动监测站提供常规气体 NO_x、SO₂ 的浓度数据. 采样当日, 北京市平均 API 指数及观象台气象站的观测气象参数如表 3 所示. 5 次采样期间, 北京市地面风速均较小, 不利于污染物扩散, 空气质量处于二级或三级污染水平.

表 2 样品采集信息统计

Table 2 Number of of samples in the 5 field campaigns

采样时间	2010-06-24		2010-07-22		2010-08-24		2010-09-14		2011-01-13		总计
	09:00 ~ 12:00	13:00 ~ 16:00	09:00 ~ 12:00	13:00 ~ 16:00	09:00 ~ 12:00	13:00 ~ 16:00	09:00 ~ 12:00	13:00 ~ 16:00	09:00 ~ 12:00	13:00 ~ 16:00	
北京城区	10	9	11	11	11	10	10	10	11	10	103
北京郊区	15	15	16	16	16	16	14	13	14	12	147
北京周边城市	0	0	5	5	10	10	10	9	3	1	53
样品总量	25	24	32	32	37	36	34	32	28	23	303

表 3 采样期间北京市气象数据和空气质量状况

Table 3 Meteorological and API data during the sampling periods

采样日期	采样时间	气温/℃	相对湿度/%	地面		时间	高空(约 80 m)		空气污染指数 (01:00 ~ 24:00)
				平均风速 /m·s ⁻¹	风向		平均风速 /m·s ⁻¹	风向	
2010-06-14	09:00 ~ 12:00	24.9	63.3	1.0	西北风转东南风	08:00	3	西南	70
	13:00 ~ 16:00	28.9	53.5	2.9	西南风	20:00	4	南东南	
2010-07-22	09:00 ~ 12:00	29.9	67.5	1.0	东风	08:00	4	西南	114
	13:00 ~ 16:00	33.6	51.8	2.5	西南风	20:00	6	西南	
2010-08-24	09:00 ~ 12:00	24.9	79.3	1.0	南风	08:00	2	西南	81
	13:00 ~ 16:00	28.3	53.5	4.0	西南风	20:00	9	西南	
2010-09-14	09:00 ~ 12:00	28.6	52.3	1.5	北风转南风	08:00	3	西南	106
	13:00 ~ 16:00	31.6	34.3	2.3	南风	20:00	3	南西南	
2011-01-13	09:00 ~ 12:00	-2.3	29.8	<0.5	无定向风	08:00	12	西北	99
	13:00 ~ 16:00	3.1	15.8	1	南风	20:00	4	西北	

1.3 分析

采集的样品经约 4 mL 乙腈缓慢洗脱, 定容至 5 mL 容量瓶, 然后用高效液相色谱-紫外检测器分析. 色谱柱: Diamonsil C18 柱(5 μm, 250 × 4.6 mm). 色谱柱温度: 25℃. 进样量: 20 μL. 流动相(乙腈和水)梯度: 0 ~ 20 min, 60/40(乙腈/水)线性变化至 70/30(乙腈/水); 20 ~ 40 min, 70/30(乙腈/水)线性变化为 100% 乙腈; 40 ~ 41 min, 100% 乙腈线性变化至 60/40(乙腈/水). 流速为 1.2 mL·min⁻¹. 检测波长: 甲基乙二醛检测波长为 420 nm, 其他化合物检测波长为 360 nm.

本方法能检测 23 种羰基化合物(异戊醛和环己酮未有效分离), 以保留时间定性, 峰面积外标法定量. 所采用的标准品包括 15 种羰基化合物衍生物混标样和 8 种羰基化合物单标与 DNPH 溶液衍生配制的标准溶液. 标准曲线的线性回归系数 R² 均 ≥ 0.995, 检测限均 ≤ 0.01 × 10⁻⁹ (体积分数, 以 180 L

采样体积计). 5 次平行采样计算精密度, 结果显示大部分物种精密度均在 20% 以内, 少数组分如丁烯醛、戊醛、己醛、辛醛由于环境浓度低、接近检出限, 测量精度偏低在 50% 以内.

2 结果与讨论

2.1 北京及周边地区大气羰基化合物的浓度水平
2010 年 6 ~ 9 月的 4 次观测, 北京处于夏季阶段; 2011 年 1 月则代表着北京的冬季特征. 表 4 列出了夏冬两季北京市 6 类站点和周边省市站点的各羰基化合物的平均浓度. 夏季, 在各站点大气中检出了所有 23 种羰基化合物; 而冬季, 丁烯醛、间/对-二甲基苯甲醛、庚醛、辛醛、癸醛只在极个别的站点有检出, 且接近检出限.

夏季观测中, 北京市总羰基化合物的体积分数平均为 (16.38 ± 6.03) × 10⁻⁹, 其中高山点百花山浓度最低, 北京北部郊区 < 北京南部郊区 < 北京城

表 4 北京及其周边地区夏季和冬季大气羰基化合物的体积分数($\times 10^{-9}$)
Table 4 Average mixing ratios of carbonyls in Beijing and its surrounding areas sites during the summer and winter campaigns ($\times 10^{-9}$)

物种名称	夏季(2010-06 ~ 2010-09)						
	北京城区	北部郊区	南部郊区	高山点	工业区	路边点	周边城市
甲醛	9.43 ± 2.80	6.14 ± 2.12	7.23 ± 2.43	3.73 ± 2.46	8.58 ± 3.07	10.08 ± 2.49	6.31 ± 2.75
乙醛	4.02 ± 1.44	2.33 ± 0.92	2.89 ± 1.62	1.43 ± 0.81	3.61 ± 1.90	4.10 ± 1.21	2.53 ± 1.13
丙酮	2.90 ± 1.06	2.34 ± 0.76	2.29 ± 0.98	2.36 ± 1.11	2.68 ± 1.06	3.00 ± 1.00	2.32 ± 1.56
丙醛	0.57 ± 0.22	0.29 ± 0.14	0.39 ± 0.21	0.20 ± 0.12	0.50 ± 0.31	0.60 ± 0.20	0.33 ± 0.18
丁烯醛	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.06	0.01 ± 0.01	0.07 ± 0.06	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01
甲基乙烯基酮	0.34 ± 0.15	0.29 ± 0.12	0.44 ± 0.30	0.21 ± 0.14	0.33 ± 0.21	0.39 ± 0.18	0.25 ± 0.20
甲基丙烯醛	0.13 ± 0.06	0.09 ± 0.04	0.19 ± 0.10	0.07 ± 0.06	0.11 ± 0.06	0.15 ± 0.08	0.10 ± 0.09
2-丁酮	0.65 ± 0.22	0.52 ± 0.22	0.56 ± 0.36	0.27 ± 0.18	0.67 ± 0.25	0.76 ± 0.22	0.48 ± 0.34
丁醛	0.20 ± 0.07	0.12 ± 0.06	0.15 ± 0.10	0.07 ± 0.05	0.23 ± 0.16	0.21 ± 0.08	0.13 ± 0.07
苯甲醛	0.17 ± 0.09	0.09 ± 0.05	0.13 ± 0.10	0.04 ± 0.03	0.20 ± 0.10	0.19 ± 0.08	0.11 ± 0.08
异戊醛 + 环己酮	0.14 ± 0.06	0.08 ± 0.04	0.15 ± 0.15	0.06 ± 0.04	0.11 ± 0.05	0.16 ± 0.06	0.11 ± 0.06
戊醛	0.09 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.08 ± 0.17	0.05 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.08 ± 0.03	0.06 ± 0.03
邻-甲基苯甲醛	0.07 ± 0.04	0.06 ± 0.03	0.07 ± 0.04	0.08 ± 0.05	0.08 ± 0.04	0.09 ± 0.05	0.09 ± 0.16
间-甲基苯甲醛	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
对-甲基苯甲醛	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.08 ± 0.11	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.01
甲基乙二醛	0.20 ± 0.10	0.15 ± 0.09	0.19 ± 0.10	0.07 ± 0.05	0.22 ± 0.07	0.23 ± 0.10	0.13 ± 0.08
己醛	0.11 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.08	0.05 ± 0.03	0.07 ± 0.06	0.09 ± 0.05	0.08 ± 0.07
2, 5-二甲基苯甲醛	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
庚醛	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.04
辛醛	0.05 ± 0.04	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.04 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.08
壬醛	0.12 ± 0.09	0.07 ± 0.05	0.08 ± 0.07	0.11 ± 0.06	0.10 ± 0.10	0.12 ± 0.07	0.12 ± 0.24
癸醛	0.04 ± 0.09	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.03	0.07 ± 0.05	0.04 ± 0.04	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.18
总和	19.27 ± 4.99	12.76 ± 4.09	15.03 ± 5.71	8.86 ± 4.67	17.69 ± 6.63	20.40 ± 4.86	13.19 ± 5.71

物种名称	冬季(2011-01)						
	北京城区	北部郊区	南部郊区	高山点	工业区	路边点	周边城市
甲醛	4.01 ± 1.31	1.79 ± 0.72	4.34 ± 1.25	0.78 ± 0.96	3.54 ± 1.38	4.01 ± 1.62	3.77 ± 1.19
乙醛	2.96 ± 0.97	1.38 ± 0.89	3.94 ± 1.05	0.36 ± 0.09	3.91 ± 0.29	2.52 ± 1.00	3.75 ± 0.80
丙酮	2.01 ± 0.64	1.16 ± 0.42	2.74 ± 0.87	0.59 ± 0.06	3.32 ± 1.60	1.88 ± 0.59	3.01 ± 0.43
丙醛	0.45 ± 0.16	0.20 ± 0.12	0.54 ± 0.12	0.04 ²⁾	0.63 ± 0.03	0.38 ± 0.16	0.53 ± 0.16
丁烯醛	— ¹⁾	—	0.05 ± 0.01	—	—	—	—
甲基乙烯基酮	0.16 ± 0.06	0.09 ± 0.04	0.24 ± 0.09	0.03 ²⁾	0.35 ± 0.17	0.17 ± 0.08	0.22 ± 0.07
甲基丙烯醛	0.06 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.08 ± 0.05	—	0.16 ± 0.03	0.06 ± 0.02	0.05 ± 0.02
2-丁酮	0.40 ± 0.16	0.19 ± 0.13	0.67 ± 0.34	0.05 ± 0.02	1.04 ± 0.83	0.42 ± 0.23	0.71 ± 0.22
丁醛	0.19 ± 0.07	0.10 ± 0.06	0.26 ± 0.08	0.01 ²⁾	0.24 ± 0.06	0.16 ± 0.06	0.21 ± 0.07
苯甲醛	0.13 ± 0.05	0.07 ± 0.04	0.18 ± 0.06	—	0.18 ± 0.01	0.15 ± 0.04	0.17 ± 0.06
异戊醛 + 环己酮	0.20 ± 0.09	0.09 ± 0.05	0.25 ± 0.12	—	0.37 ± 0.17	0.16 ± 0.06	0.21 ± 0.08
戊醛	0.08 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.04	—	0.07 ± 0.00	0.06 ± 0.03	0.06 ± 0.03
邻-甲基苯甲醛	0.06 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.02	—	0.07	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.02
间-甲基苯甲醛	—	—	—	—	—	—	—
对-甲基苯甲醛	—	—	—	—	—	—	—
甲基乙二醛	0.08 ± 0.05	0.06 ± 0.05	0.14 ± 0.08	0.01 ²⁾	—	0.13 ± 0.03	0.08 ± 0.05
己醛	0.09 ± 0.04	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.03	0.05 ²⁾	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.02
2, 5-二甲基苯甲醛	0.08 ± 0.05	0.06 ± 0.03	0.11 ± 0.09	—	0.15 ± 0.07	0.08 ± 0.04	0.06 ± 0.03
庚醛	—	—	—	—	—	—	—
辛醛	—	—	—	—	—	—	—
壬醛	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.10 ± 0.07	0.06 ± 0.02	0.07 ± 0.02
癸醛	—	—	—	—	—	—	—
总和	11.00 ± 3.31	5.29 ± 2.31	13.73 ± 3.41	1.92 ± 1.21	14.22 ± 1.68	10.27 ± 3.73	13.05 ± 2.44

1) “—”:未检出或近在极个别样品中检出,且接近检出限; 2) 仅上午的样品中检出

区、路边点和燕山工业站点。周边省市站点总碳基化合物的体积分数平均为 $(13.19 \pm 5.71) \times 10^{-9}$, 与北京市郊区点浓度接近。本研究的冬季采样日, 北京市总碳基化合物的平均体积分数为 $(8.50 \pm 5.27) \times 10^{-9}$, 周边省市的体积分数平均为 $(13.05 \pm 2.44) \times 10^{-9}$ 。相比夏季, 百花山依然是区域浓度最低点, 但是平均浓度最高区域位于工业区、北京南部郊区。冬夏两季, 北京城区与路边点的浓度水平没有显著差异。

从化学组成上来看, 夏季和冬季大气碳基化合物中最丰富是甲醛, 其次是乙醛和丙酮, 三者占总碳基化合物的 78% ~ 91%, 与文献[5]结果一致。2-丁酮作为常用的溶剂或原料广泛地应用于化工、油漆等行业的工业溶剂, 其大气浓度百分比也相对较高 (1.5% ~ 6.1%)。此外, 人为源示踪物丙醛 (1.6% ~ 4.4%) 和植被排放异戊二烯的氧化产物甲基乙烯基酮 (1.1% ~ 3.4%) 也占有一定的比例, 说明人为排放和天然源排放碳氢化合物均对该地区大气碳基化合物有重要贡献。高碳组分含量 ($C \geq 6$) 普遍较低, 不过壬醛相对含量稍高, 可能与局地餐饮源排放或植被排放有关^[6,7]。

为了衡量该区域的碳基化合物浓度水平, 在表 5 中选取了国内外的一些城市和山村地区的文献数据与本研究中城区点 (北京市城区、天津、石家庄) 和高山点百花山的值进行比较。由于夏季处于碳基化合物高污染时期, 本研究选取夏季平均结果, 其中天津和石家庄两地只有 8 月和 9 月的平均结果。其中文献[8 ~ 13] 为城市地区测量结果, 文献[14, 15] 为山村地区测量结果。

从表 5 看出, 本研究中北京城区大部分碳基化合物的浓度水平高于天津和石家庄两地, 说明观测期间北京城区碳基化合物的污染程度在整个京津冀地区最严重, 究其原因可能是北京市城区人口众多, 交通源、餐饮源等一次排放较大。本次观测北京城区大部分碳基化合物组分的浓度水平与 Shao 等^[9] 2006 年夏季观测结果比较吻合, 稍低于文献[3, 4] 的测量结果。将本研究在北京市城区观测的碳基化合物浓度与广州市区相比, 大部分物种浓度水平也基本相当, 但广州丙酮明显较高, 是北京城区的近 2 倍, 这可能与广州周边地区分布的大量涂料、油漆工业区有关, 而丙酮是这些工业上常用的溶剂。北京城区主要组分, 特别是甲醛、乙醛浓度水平明显低于上海市, 但高于香港地区。与国外相比, 北京城区甲醛、丙酮浓度比欧洲、北美地区的城市高, 但国外这些城

市由于使用乙醇汽油^[8], 导致其乙醛浓度比较高。百花山为高山背景点, 但夏季旅游高峰期, 可能受到一定程度旅游车辆的排放贡献影响, 主要物种浓度水平高于美国山区, 与墨西哥乡村地区接近。总体来说, 百花山相对城市和郊区, 人为源排放不显著, 整体浓度水平明显低于北京及周边地区的平均水平。

2.2 北京市大气碳基化合物浓度的时间变化特征

受一次排放强度、太阳辐射强度及扩散条件的影响, 大气碳基化合物呈现一定的时间变化规律。图 2 比较了北京城区、北部郊区、南部郊区、高山点、工业区和路边点, 在夏冬两季上下午两个采样时段的碳基化合物浓度和组成变化。

从图 2 可见, 各类型站点夏季浓度水平均高于冬季, 不过相比之下, 南部郊区和工业区点的夏季和冬季差异没有其他类型站点明显。几种主要物种甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、2-丁酮和甲基乙烯基酮, 夏季浓度水平也高于冬季, 特别是甲醛和甲基乙烯基酮, 夏季/冬季浓度比值约为 2.5。碳基化合物主要来源于机动车尾气、餐饮源、生物质燃烧等一次排放, 也来自碳氢化合物光化学作用的二次生成。夏季温度高、光辐射强、大气光化学反应的强度比较大, 导致夏季的碳基化合物浓度高于冬季。说明在夏季除了汽车排放等一次来源外, 大气光化学反应是碳基化合物的重要来源, 这与文献中北京地区夏季研究结果一致^[16,17]。特别显著的是甲醛和甲基乙烯基酮, 夏季气温高, 它们的天然源前体物如异戊二烯排放强度大^[15], 光化学氧化对二者的二次生成贡献显著。

比较上午 09:00 ~ 12:00 和下午 13:00 ~ 16:00 两时段各物种浓度水平, 可知大部分站点上午碳基化合物的浓度水平高于下午。这主要是因为上午 09:00 ~ 12:00 时段, 城市大气刚经历了早高峰较强的机动车排放, 并且随着光照强度的增加, 光化学活性增强, 碳基化合物不断积累。而下午 13:00 ~ 16:00 时段, 大气经历一段时间的氧化作用, 部分活泼组分二次损耗速率也逐渐升高, 浓度开始呈现下降趋势。

2.3 北京市大气碳基化合物的空间分布特征及其影响因素

有研究表明, 北京地区的重污染过程往往与本地的污染源、大尺度的天气背景和局地的气象条件有关^[18]。夏季采样日, 北京地区主导风向为偏南风; 冬季采样日, 地面风速小、风向不定, 80 m 高空风向则为西北风。本研究通过分析北京市在 2 种主导

表 5 不同地区羰基化合物的浓度(体积分数 $\times 10^{-9}$) 比较
Table 5 Comparison of carbonyls levels in different areas($\times 10^{-9}$)

物种名称	北京城区 ¹⁾	百花山 ¹⁾	天津 ¹⁾	石家庄 ¹⁾	北京 ^[4] 2005-06 ~ 2005-08	北京 ^[3] 2006-08	北京 ^[9] 2006-08
甲醛	9.43 $\pm$ 2.80	3.73 $\pm$ 2.46	6.02 $\pm$ 2.73	5.61 $\pm$ 3.67	14.59	11.44	9.19
乙醛	4.02 $\pm$ 1.44	1.43 $\pm$ 0.81	2.63 $\pm$ 1.34	2.32 $\pm$ 1.30	7.19	6.57	3.93
丙酮	2.90 $\pm$ 1.06	2.36 $\pm$ 1.11	2.42 $\pm$ 1.18	2.86 $\pm$ 2.28	8.01	5.15	3.62
丙醛	0.57 $\pm$ 0.22	0.20 $\pm$ 0.12	0.37 $\pm$ 0.25	0.28 $\pm$ 0.21		1.00	0.7
丁烯醛	0.02 $\pm$ 0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01		0.16	0.37
甲基乙烯基酮	0.34 $\pm$ 0.15	0.21 $\pm$ 0.14	0.17 $\pm$ 0.09	0.12 $\pm$ 0.09			0.34
甲基丙烯醛	0.13 $\pm$ 0.06	0.07 $\pm$ 0.06	0.05 $\pm$ 0.03	0.05 $\pm$ 0.04			0.7
2-丁酮	0.65 $\pm$ 0.22	0.27 $\pm$ 0.18	0.59 $\pm$ 0.38	0.33 $\pm$ 0.28		0.72	
丁醛	0.20 $\pm$ 0.07	0.07 $\pm$ 0.05	0.15 $\pm$ 0.09	0.13 $\pm$ 0.09		0.34	0.33
苯甲醛	0.17 $\pm$ 0.09	0.04 $\pm$ 0.03	0.15 $\pm$ 0.15	0.11 $\pm$ 0.09		1.76	0.99
异戊醛 + 环己酮	0.14 $\pm$ 0.06	0.06 $\pm$ 0.04	0.16 $\pm$ 0.09	0.08 $\pm$ 0.08		0.07	
戊醛	0.09 $\pm$ 0.03	0.05 $\pm$ 0.04	0.05 $\pm$ 0.03	0.04 $\pm$ 0.03		0.60	
邻-甲基苯甲醛	0.07 $\pm$ 0.04	0.08 $\pm$ 0.05	0.07 $\pm$ 0.02	0.04 $\pm$ 0.01			
间-甲基苯甲醛	0.02 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.00	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.005			
对-甲基苯甲醛	0.03 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.004			
甲基乙二醛	0.20 $\pm$ 0.10	0.07 $\pm$ 0.05	0.10 $\pm$ 0.02	0.07 $\pm$ 0.03			0.55
己醛	0.11 $\pm$ 0.04	0.05 $\pm$ 0.03	0.08 $\pm$ 0.02	0.07 $\pm$ 0.03		0.47	
2, 5-二甲基苯甲醛	0.02 $\pm$ 0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.002	0.02 $\pm$ 0.004		1.52	
庚醛	0.03 $\pm$ 0.02	0.03 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01			
辛醛	0.05 $\pm$ 0.04	0.04 $\pm$ 0.03	0.03 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01		0.04	
壬醛	0.12 $\pm$ 0.09	0.11 $\pm$ 0.06	0.09 $\pm$ 0.04	0.06 $\pm$ 0.02		1.88	
癸醛	0.04 $\pm$ 0.09	0.07 $\pm$ 0.05	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01			

物种名称	上海 ^[10] 2007-07	广州 ^[11] 2003-06 ~ 2003-09	香港 ^[12] 1999-05 ~ 1999-08	Janeiro 巴西 ^[8] 2000-05-11	洛杉矶美国 ^[13] 1993-09	Whiteface Mountain 美国 ^[14] 1994-07	Socorro, NM (Mexico) ^[15] 1997, 夏
甲醛	23.83	10.83	4.43 $\pm$ 1.23	8.1	5.3 $\pm$ 2.4	1.46	3.4 $\pm$ 1.4
乙醛	15.76	4.53	1.36 $\pm$ 0.39	5.31	4.0 $\pm$ 2.3	0.64	1.4 $\pm$ 0.9
丙酮	2.49	5.45	0.27 $\pm$ 0.30	1.6	1.6 $\pm$ 1.5	1.81	2.4 $\pm$ 2.4
丙醛	2.13	0.66	0.11 $\pm$ 0.04	0.41	0.79 $\pm$ 0.54		2.8 $\pm$ 2.9
丁烯醛				0.1			
甲基乙烯基酮				0.05	$\leq$ 0.08		
甲基丙烯醛					$\leq$ 0.08		1.1 $\pm$ 1.3
2-丁酮				0.09 $\pm$ 0.16	0.44		
丁醛	2.13	0.40	0.03 $\pm$ 0.02	0.15	0.71 $\pm$ 0.32	1.02	
苯甲醛	0.08	0.32	0.22 $\pm$ 0.14	0.23	0.22 $\pm$ 0.11		
异戊醛 + 环己酮	0.37			0.07			
戊醛	1.23			0.07			
邻-甲基苯甲醛				0.01			
间-甲基苯甲醛					0.06		
对-甲基苯甲醛				0.02	1.04 $\pm$ 0.61		
甲基乙二醛				0.32	0.42 $\pm$ 0.29		
己醛	1.02		0.19 $\pm$ 0.13	0.06			
2, 5-二甲基苯甲醛						0.01	
庚醛	0.68						
辛醛	0.55						
壬醛	0.58						
癸醛	0.22						

1) 本研究, 2010-06 ~ 2010-09

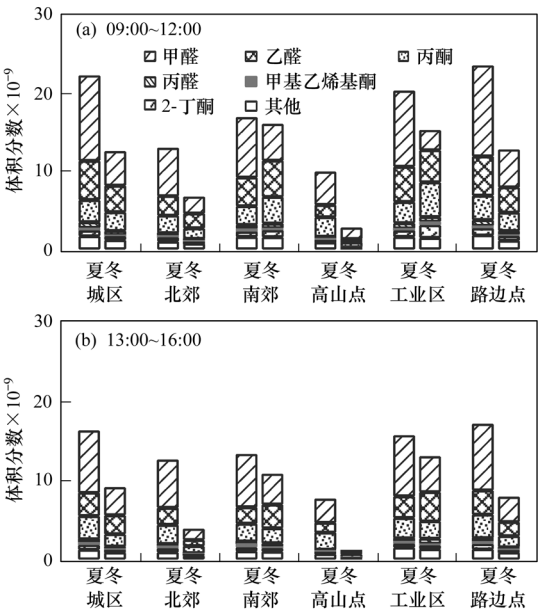


图2 北京市六类站点的羰基化合物浓度的时间变化特征

Fig. 2 Temporal variations of carbonyls in Beijing during the sampling periods for the six types of sites

风向下的羰基化合物的空间分布,并结合其与2种一次排放源示踪物的关系,来探讨其污染源特征.根据北京市27个站点在夏季、冬季的浓度,分别进行普通克里格(Universal Kriging)空间插值,模拟夏季和冬季总羰基化合物在北京市采样区域内的空间分布(图3).插值参数的设置和模型选择以获得最小估算方差为最优^[19].

图3显示,夏季羰基化合物的高值区主要集中在交通密集的主城区,反映出机动车一次排放的羰基化合物或碳氢化合物前体物是此高值区羰基化合物的主要来源.前文比较了城区点与路边点,在浓度水平与组成特征都非常相似,也正说明了交通排放的重要性.西南部燕山点也是高值点,可能是受到局地工业源排放的影响.北京东南边界的永乐店,羰基化合物浓度也相对比较高.该地处于京津塘、京津、京沈等高速公路网络中,来往于北京和其他城市之间的高速路运输可能是永乐店站点的主要排放源.冬季,总羰基化合物的空间分布特征与夏季有明显不同,呈现由西北向东南递增的趋势.这一分布特征反映出在冬季西北风影响下,污染物从排放较高的城区向东南郊区传输扩散,造成东南区域浓度升高.总体来说,几次观测期间,风速小、大气稳定程度高,在此气象条件下北京三面环山的(东北、西、北三面环山)特殊地形强迫作用就特别明显,使得污染物在城区不易向更大范围扩散,污染物容易在局地积累.

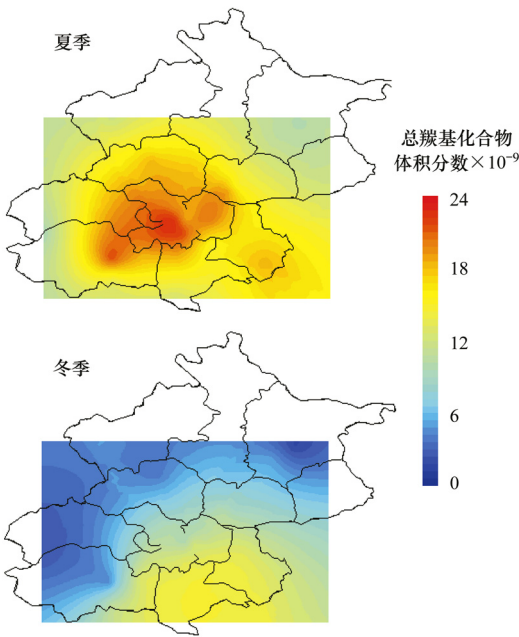


图3 北京夏季和冬季采样期间,总羰基化合物的空间分布

Fig. 3 Spatial distributions of total carbonyls in Beijing during the summer and winter campaigns

北京地区,NO_x则主要来源于机动车及燃煤的共同排放,夏季城区机动车的影响较为显著;而SO₂冬季污染相对比较严重,主要来源于冬季燃煤取暖的排放^[20].结合总羰基化合物与NO_x和SO₂的相关性,可以进一步探讨机动车和燃煤对羰基化合物的影响.利用Spearman秩相关分析,对羰基化合物与NO_x、SO₂的相关性进行研究(见表6).夏季,总羰基化合物与NO_x的相关性比较高,为0.638.冬季,总羰基化合物与NO_x相关性相对较弱,而与SO₂的相关性比较高,分别为0.366、0.609.总羰基化合物与NO_x、SO₂相关程度的不同也体现在空间分布上,图4显示了夏季和冬季北京市采样区域内NO_x和SO₂日平均浓度的空间插值结果,NO_x和SO₂的空间分布特征与羰基化合物存在一定的异同.夏季,NO_x高值区集中在主城区,并向周围辐射降低;SO₂由东南至西北的对角线上浓度水平相对

表6 北京总羰基化合物与NO_x和SO₂的相关分析

Table 6 Correlation analysis among total carbonyls, NO _x , and SO ₂				
时间	项目	总羰基化合物	NO _x	SO ₂
夏季	总羰基化合物	1		
	NO _x	0.638	1	
	SO ₂	0.035	0.194	1
冬季	总羰基化合物	1		
	NO _x	0.366	1	
	SO ₂	0.609	0.784	1

较高. 冬季由于采暖, NO_x 和 SO_2 的浓度水平明显高于夏季, 二者的分布特征比较相似, 高值区域位于主城区, 并沿采样日风向由中心向南有所偏移, 南部郊区浓度也明显高于北部郊区. 结合前面的分析可知, 夏季城市机动车尾气对大气羰基化合物有显著的一次和二次贡献, 同时在不利的天气条件的影响下, 造

成夏季城市地区羰基化合物的污染现象. 冬季, 光化学作用非常弱, 羰基化合物整体浓度水平较低, 大气羰基化合物以一次排放为主, 燃煤和机动车可能是主要的污染源, 在西北风的作用下城区的污染物向东南郊区传输, 使得东南郊区大气羰基化合物的浓度高于其他地方.

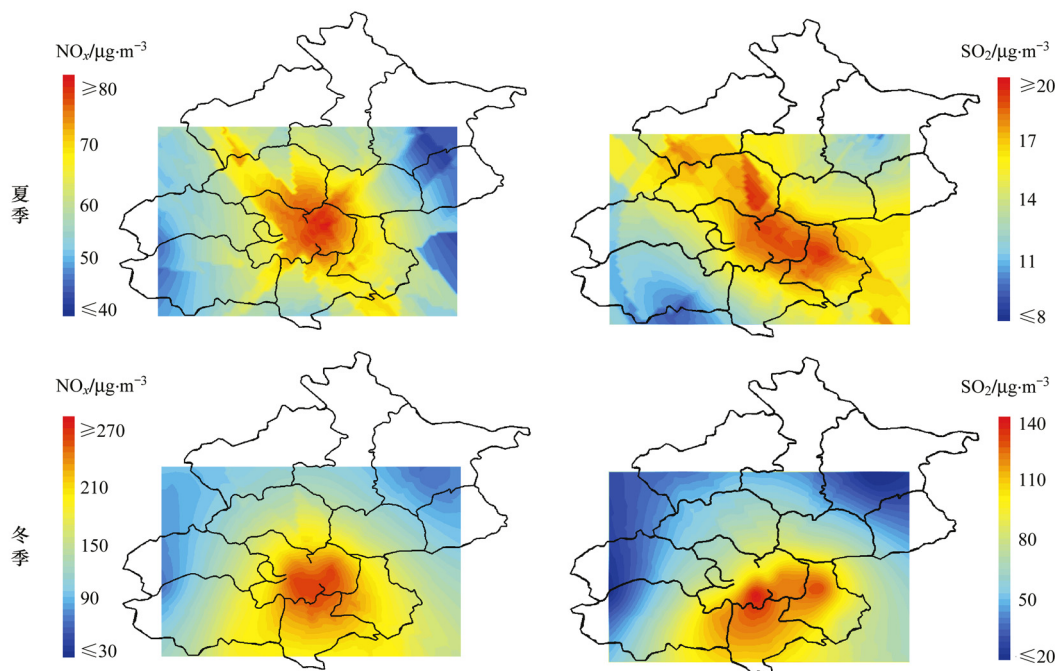


图4 北京夏季和冬季采样期间,氮氧化物(NO_x)和二氧化硫(SO_2)的空间分布

Fig.4 Spatial distributions of NO_x and SO_2 in Beijing during the summer and winter campaigns

3 结论

(1) 本观测中,北京市夏季和冬季总羰基化合物的体积分数分别为 $(16.38 \pm 6.03) \times 10^{-9}$, $(8.50 \pm 5.27) \times 10^{-9}$; 周边城市夏季和冬季的体积分数分别为 $(13.19 \pm 5.71) \times 10^{-9}$, $(13.05 \pm 2.44) \times 10^{-9}$. 区域大气中最主要的羰基化合物是甲醛、乙醛和丙酮,三者约占总羰基化合物浓度的 78% ~ 91%. 其次, 2-丁酮、丙醛、甲基乙烯基酮的体积分数也较高.

(2) 北京市,除南部郊区和工业区冬夏两季总羰基化合物浓度无明显变化外,其他所有类型站点夏季浓度水平均显著高于冬季. 这与夏季较强的光化学氧化有关. 此外,上午 09:00 ~ 12:00 时段的浓度高于下午 13:00 ~ 16:00 时段的浓度.

(3) 夏季羰基化合物的高值区主要集中在交通密集的主城区,而冬季总羰基化合物的空间分布呈

现由西北向东南递增的趋势. 夏季,羰基化合物与 NO_x 有较好的相关性,反映出城市机动车尾气对大气羰基化合物有显著的一次和二次贡献,同时在不利的天气条件的影响下,造成夏季城市地区羰基化合物的污染现象. 冬季,羰基化合物与 SO_2 的相关性比较高,而与 NO_x 的相关性稍弱,大气羰基化合物以一次排放为主,燃煤和机动车可能是主要的污染源.

参考文献:

- [1] Matsunaga S, Mochida M, Kawamura K. Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37** (15): 2045-2050.
- [2] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. Chemical Reviews, 2003, **103** (12): 4605-4638.
- [3] 许嘉钰, 高阳. 北京市城区大气羰基化合物的季节变化[J]. 环境科学, 2009, **30** (3): 625-630.
- [4] Pang X B, Mu Y J. Seasonal and diurnal variations of carbonyl

- compounds in Beijing ambient air [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(33): 6313-6320.
- [5] 吕辉雄, 蔡全英. 大气中羰基化合物的研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(4): 1533-1539.
- [6] Ho S, Yu J, Chu K, *et al.* Carbonyl emissions from commercial cooking sources in Hong Kong[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, **56**(8): 1091-1098.
- [7] Wildt J, Kobel K, Schuh-Thomas G, *et al.* Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants Part II: emissions of saturated aldehydes [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2003, **45**(2): 173-196.
- [8] Grosjean D, Grosjean E, Moreira L F R. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(7): 1389-1395.
- [9] 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-Atmospheres, 2009, **114**: 13.
- [10] Huang J, Feng Y L, Li J, *et al.* Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2008, **61**(1): 1-20.
- [11] Feng Y L, Wen S, Chen Y J, *et al.* Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(10): 1789-1800.
- [12] Ho K F, Lee S C, Louie P K K, *et al.* Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(8): 1259-1265.
- [13] Grosjean E, Grosjean D, Fraser M P, *et al.* Air quality model evaluation data for organics;2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air[J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(9): 2687-2703.
- [14] Khwaja H, Narang A. Carbonyls and non-methane hydrocarbons at a rural mountain site in northeastern United States [J]. Chemosphere, 2008, **71**(11): 2030-2043.
- [15] Villanueva-Fierro I, Popp C J, Martin R S. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(2): 249-260.
- [16] Li Y, Shao M, Lu S H, *et al.* Variations and sources of ambient formaldehyde for the 2008 Beijing Olympic games [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(21-22): 2632-2639.
- [17] Liu Y, Shao M, Kuster W C, *et al.* Source identification of reactive hydrocarbons and oxygenated VOCs in the summertime in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(1): 75-81.
- [18] 徐晓峰, 李青春, 张小玲. 北京一次局地重污染过程气象条件分析[J]. 气象科技, 2005, **22**(6): 543-547.
- [19] 吴学文, 晏路明. 普通 Kriging 法的参数设置及变异函数模型选择方法——以福建省一月均温空间内插为例[J]. 地球信息科学, 2007, **9**(3): 104-108.
- [20] 刘洁, 张小玲, 徐晓峰, 等. 北京地区 SO₂、NO_x、O₃ 和 PM_{2.5} 变化特征的城郊对比分析[J]. 环境科学, 2008, **29**(4): 1059-1065.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《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)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

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