

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧, 朱彬, 高晋徽, 张恩红, 王红磊, 陈焯鑫, 王姝 (3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳, 魏建苏, 严文莲, 吕军, 孙燕 (3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏, 张国庆, 王剑琼, 吴昊, 李宝鑫, 王宁章 (3256)
上海城区 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华, 王东方, 赵倩彪, 崔虎雄, 李娟, 段玉森, 伏晴艳 (3263)
亚青会期间南京市气溶胶中 OC 和 EC 的粒径分布	王红磊, 朱彬, 安俊琳, 段卿, 邹嘉南, 沈利娟 (3271)
无锡市冬季典型天气 PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙龙, 陆钊, 张天舒, 伍德侠, 盛世杰, 陆亦怀, 刘建国 (3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物 PM _{2.5} 排放特性分析	范真真, 赵亚丽, 赵浩宁, 梁兴印, 孙静雯, 王保贵, 王亚军 (3287)
重庆市北碚城区大气中 VOCs 组成特征研究	祁心, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜 (3293)
双组分 VOCs 的催化氧化及动力学分析	卜龙利, 杨力, 孙剑宇, 梁欣欣, 虎雪姣, 孟海龙 (3302)
汽车排放超细微粒子浓度及粒径谱特征的实验研究	陆叶强, 陈秋方, 孙在, 蔡志良, 杨文俊 (3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣, 丁永建, 曾国雄, 吴锦奎, 秦甲 (3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 莫琼利, 周兴鹏, 鲁婷, 田蕴 (3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷, 秦延文, 马迎群, 赵艳民, 时瑶 (3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞, 王建力 (3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕, 石安邦, 瞿杨晨, 岳靖冰 (3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀, 金军, 何畅, 王英, 马召辉, 李明园 (3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠, 杨继伟, 钱靖, 董玉红, 唐文坤 (3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波, 盛明, 朱强, 杨霜, 檀炳超, 范冉, 南旭军, 何茂阳, 王国祥 (3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新, 梁新强, 吴明, 叶小齐, 蒋科毅 (3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊, 李云梅, 吕恒, 朱利, 吴传庆, 杜成功, 王帅 (3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质 (DOM) 光漂白过程: 以涪江-嘉陵江为例	高洁, 江韬, 闫金龙, 魏世强, 王定勇, 卢松, 李璐璐 (3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质 (DOM) 浓度	李璐璐, 江韬, 卢松, 闫金龙, 高洁, 魏世强, 王定勇, 郭念, 赵铮 (3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA 可见光催化剂的制备及其降解 2-氯苯酚的研究	王冉, 周雪峰, 胡学香, 胡春 (3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙 7 的影响及动力学研究	李欢旋, 万金泉, 马邕文, 黄明智, 王艳, 陈杨梅 (3422)
还原脱氯-生物联合降解 2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺, 曾思思, 梁思, 韩鉴 (3430)
多介质土壤滤层系统 (MSL) 与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖, 黄玉婷, 葛川, 张浩, 陈昕, 张志剑, 罗安程 (3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康, 常晋, 王先宝, 刘柯君, 王晓昌 (3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥, 张大林, 黄勇, 陈宗炬, 袁怡 (3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝, 倪晓棠, 魏源送, 佟娟, 王亚伟 (3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静, 王广启, 曹知平, 李中华, 胡玉瑛, 王凯军, 左剑恶 (3461)
温度对 ABR-MBR 复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲, 任杰, 宋志文, 吴等等, 夏岩 (3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青, 刘锐, 罗金飞, 王根荣, 陈吕军, 刘笑 (3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华, 张芹, 白旭丽, 刘毅 (3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华, 白旭丽, 张芹, 刘毅, 贺春博 (3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东, 胡晓娜, 章小强, 刘惠君 (3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学 (3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华, 张玮, 顾琬雯, 张瑞雷, 王丽卿 (3513)
Fontibacter sp. SgZ-2 厌氧腐殖质/Fe(III) 还原特性及电子传递机制研究	马晨, 杨贵芹, 陆琴, 周顺桂 (3522)
基于 UNMIX 模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超, 王宁, 杨净 (3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵, 熊黑钢, 陈学刚 (3537)
不同施磷量 (KH ₂ PO ₄) 作用对 Cu、Zn 在红壤中的迁移转化	郭亮, 李忠武, 黄斌, 王艳, 张艳 (3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰, 唐冰培, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟, 段碧辉, 夏全杰, 矫威, 郭再华, 胡承孝, 赵竹青 (3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪, 王继华, 关键飞, 杨雪辰, 陈黛慈 (3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军, 何丙辉, 赵旋池, 李源, 毛文韬, 曾清平 (3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片 δ ¹³ C 值的影响	杜雪莲, 王世杰, 罗绪强 (3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土 N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和 CH ₄ 排放的影响	陈诺, 廖婷婷, 王睿, 郑循华, 胡荣桂, Klaus Butterbach-Bahl (3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附 PM _{2.5} 能力研究	梁丹, 王彬, 王云琦, 张会兰, 杨松楠, 李昂 (3605)
污泥焚烧过程中氯化物对 Cd 迁移行为的影响	刘敬勇, 卓钟旭, 孙水裕, 罗光前, 李晓明, 谢武明, 王玉洁, 杨佐毅, 赵素莹 (3612)
京津冀区域生产和消费 CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春, 江梅, 邹兰, 李晓倩, 魏玉霞, 赵国华, 张国宁 (3632)
《环境科学》征稿简则 (3279) 《环境科学》征订启事 (3545) 信息 (3364, 3486, 3552, 3563)	

重庆市北碚城区大气中 VOCs 组成特征研究

祁心¹, 郝庆菊¹, 吉东生², 张军科², 刘子锐², 胡波², 王跃思², 江长胜^{1*}

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 2012年3月~2013年2月, 使用特制的不锈钢钢瓶采集重庆市北碚城区大气样品, 并采用三步预浓缩-气相色谱/质谱法对所采集的气体样品进行检测。本研究共检出78种挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs), 其中烷烃25种, 烯烃15种, 芳香烃28种, 卤代烃10种。结果表明, 重庆市北碚大气中年均浓度最高的前7种VOCs分别为: 二氯甲烷(3.08×10^{-9} , 体积分数, 下同)、苯(2.09×10^{-9})、异戊烷(1.85×10^{-9})、甲苯(1.51×10^{-9})、丙烷(1.51×10^{-9})、间/对-二甲苯(1.43×10^{-9})、苯乙烯(1.39×10^{-9})。北碚大气中总挥发性有机物(total volatile organic compounds, TVOCs)浓度为 33.89×10^{-9} , 季节变化表现为: 春季(42.57×10^{-9}) > 秋季(33.89×10^{-9}) > 冬季(31.91×10^{-9}) > 夏季(27.04×10^{-9})。从组成来看, 烷烃和芳香烃对TVOCs贡献最大, 分别达到31.5%和30.7%; 其次是卤代烃类, 占27.4%; 含量最少的组分是烯烃, 所占比例仅为10.4%。采用臭氧生成潜势对VOCs组分活性分析结果表明, 烯烃类和芳香烃类化合物是对北碚大气O₃生成贡献最大的物质。利用主成分分析法对大气样品中VOCs来源进行分析, 发现北碚大气VOCs主要源于机动车尾气排放, 贡献比为50.41%。北碚大气中T/B年均值为0.73, 表明大气中的苯类物质主要来源于机动车的尾气排放, 受溶剂挥发的影响较小。

关键词: 北碚; 大气; VOCs; 臭氧生成潜势(OFP); T/B

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3293-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.008

Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing

QI Xin¹, HAO Qing-ju¹, JI Dong-sheng², ZHANG Jun-ke², LIU Zi-rui², HU Bo², WANG Yue-si², JIANG Chang-sheng¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to study the composition and distribution of VOCs (Volatile Organic Compounds) in the atmosphere in the urban area of Beibei district, Chongqing, atmospheric samples were collected from March 2012 to February 2013 with special stainless steel cylinders, and analyzed with a three-stage preconcentration method coupled with GC-MS. 78 species of VOCs were detected in this study, of which there were 25 species of alkanes, 15 species of olefins, 28 species of aromatic hydrocarbons and 10 species of halogenated hydrocarbons. The results showed that the top seven species of VOCs according to the order of annual average concentration in the atmosphere of Beibei were: Dichloromethane (3.08×10^{-9}), Benzene (2.09×10^{-9}), Isopentane (1.85×10^{-9}), Toluene (1.51×10^{-9}), Propane (1.51×10^{-9}), *m/p*-xylene (1.43×10^{-9}) and Styrene (1.39×10^{-9}). The concentration of TVOCs (Total Volatile Organic Compounds) in the atmosphere of Beibei was 33.89×10^{-9} during the measuring period, and the seasonal variation was obvious with the order of spring (42.57×10^{-9}) > autumn (33.89×10^{-9}) > winter (31.91×10^{-9}) > summer (27.04×10^{-9}). In the composition of TVOCs, alkanes and aromatic hydrocarbons provided the largest contribution to TVOCs (31.5% and 30.7%), followed by halogenated hydrocarbon, accounting for 27.4%, and the last one was olefins, with only 10.4%. By means of ozone formation potential, the analysis results showed that olefins and aromatic hydrocarbon compounds were the two important materials which made the biggest contribution to the formation of ozone in the atmosphere of Beibei. We further analyzed the sources of VOCs in atmosphere of Beibei by the method of Principal Component Analysis (PCA). Vehicle exhaust was the biggest source and its contribution to VOCs was 50.41%. The calculated results with T/B value also confirmed that traffic was the biggest source contributing to the VOCs in atmosphere of Beibei.

Key words: Beibei; atmosphere; VOCs; ozone formation potential (OFP); T/B

收稿日期: 2014-02-01; 修订日期: 2014-05-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230642); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05100100); 国家自然科学基金项目(41275160, 41005069); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2012A005, XDJK2013A009)

作者简介: 祁心(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: qixin0126@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jiangcs@126.com

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是大气中普遍存在的一类化合物, 主要由两大类化合物组成, 一类是以碳和氢为主要组成元素的烃类化合物, 包括烷烃、烯烃、炔烃及芳香烃等; 另一类是包含有杂原子的取代烃化合物, 含氧原子的醇、醛、酮、醚、酯等化合物和包含卤素 (F、Cl、Br、I) 的卤代烃^[1]. VOCs 来源广泛, 机动车尾气排放、石油化工产业、化学溶剂挥发、植物挥发等都能产生大量的 VOCs 排放至大气中. 作为光化学反应的活性剂, VOCs 是产生 O_3 的重要前体物, 而对流层高浓度 O_3 能加速橡胶制品的老化, 对人类、动物、农作物、森林等会造成很大的危害^[1]. 同时, VOCs 还会形成二次有机气溶胶而影响城市空气质量^[2]. 另外, VOCs 中的部分组分是对人类健康会造成极大危害的有毒物质, 如苯类是典型的致癌、致畸、致突变的“三致”物质, 而且对人类的免疫系统也会造成一定的损害^[3].

由于我国经济的高速发展以及城市规模的不断扩大, 城市大气环境问题如光化学污染和雾霾等日益严重, 引发了人们对环境空气质量的担忧和关注. 因此国内关于大气 VOCs 的研究也成为当今的科学热点, 科研工作者展开了大量的观测, 并取得了较为丰硕的研究成果, 主要集中在大气 VOCs 的组成成分及其浓度水平、大气化学反应活性及其对环境的影响等. 王跃思课题组对我国的一些大城市如北京^[4]、长沙^[5]、唐山^[6]以及一些大气区域本底地区如长白山^[7]、贡嘎山^[8]等进行了连续的大气 VOCs 观测; 刘雅婷等^[9]研究发现沈阳市大气 VOCs 呈现出春秋浓度较高、冬夏浓度较低的季节性特征; 王红丽等^[10]基于 VOCs 的在线观测, 对上海城区大气 VOCs 进行污染来源解析, 结果表明与机动车有关的排放对上海城区大气 VOCs 贡献最大; 邓雪娇等^[11]、李用宇等^[12]以及张新民等^[13]通过计算臭氧消耗速率和臭氧生成潜势, 均发现烯烃是对大气活性贡献率最高的物质.

重庆市作为我国四大直辖市之一, 是西南地区的工业重镇, 也是我国重要的老工业基地之一, 大气污染比较严重, 素有“雾都”之称. 目前, 关于重庆大气中 VOCs 排放现状很少报道, 吴莉萍等^[14]利用已有的遥感图像资料 and 实际观测到的气象数据, 测算了重庆市主城区 2010 年天然源 VOCs 的排放量. 然而, 针对重庆市 VOCs 的系统观测研究还非常薄弱, 本研究通过对重庆市北碚区 2012 年大气 VOCs 的连续观测, 揭示了其组成特征以及来源、季节变化

规律、光化学特征等, 以期控制及治理该地区的大气 VOCs 提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样时间与地点

本研究采样点位于重庆市北碚区西南大学资源环境学院楼顶, 东经 $106^{\circ}24'58''$, 北纬 $29^{\circ}48'43''$, 距地面 21 m, 观测站所处地形平坦, 距离北碚主交通干道碚青路约 30 m, 往南约 800 m 为高速路口, 至高速路口沿路分别有中航油和中石油加油站各一座. 采样方法为人工操作无油压力/真空采样泵, 通过内径为 0.635 cm 的特氟龙采气管将气体样品抽入特制内表面硅烷化不锈钢 1 L 采样钢瓶中, 待压力达到 300 kPa, 关闭钢瓶, 再关闭气泵同时记录当时的气象因素, 包括天气状况、温度、湿度等. 每次一对平行样品, 然后使用专用的包装箱将样品寄送至中国科学院大气物理研究所, 从采样至分析时间不超过 1 个月. 采样时段为 2012 年 3 月~2013 年 3 月, 每周采集一次气样, 采样时间为每周三 14:00~14:30, 此时大气边界层已打开, 湍流发展旺盛, 对流通透, 混合层具有当天最高的高度, 所得观测数据可反映区域 VOCs 的分布特征^[15].

1.2 分析仪器

气相色谱/质谱仪 (美国 Finnigan ultra trace GC/DSQ); 三步预浓缩进样系统 (Entech7100); 无油压力/真空采样泵 (美国 GAST); 内表面硅烷化专用不锈钢采样钢瓶 (美国 Entech); 0.1 m^3 的液氮罐 (国产); $1\,000\text{ cm}^3$ 和 500 cm^3 玻璃钢气密性注射器 (澳大利亚 SGE).

1.3 分析方法

本研究中采用的方法为美国 EPA 推荐的 TO-14 法, 冷冻浓缩辅机系统 (Entech7100, 美国 Entech 公司) 进样, 气相色谱质谱联用仪分离检测对物质进行定性和定量分析. 具体的操作流程为: 使用 $1\,000\text{ cm}^3$ 的玻璃钢注射器抽取 500 mL 样品, 然后使用 Entech7100 三步预浓缩进样系统进样. 第一步样品首先进入 Module1 冷阱, Module1 为玻璃珠冷凝模块, 主要用于除水、 N_2 和 O_2 , 冷冻温度为 -165°C , 解析温度为 10°C ; 第二步由 Module1 解析出的气体物质在 -50°C 条件下富集浓缩于 Tenax 吸附阱中, 用以去除 Ar、 CH_4 、 CO_2 和微量水分, 解析温度 180°C ; 第三步样品被冷冻在聚焦冷阱 (Module3) 中, 冷阱由空毛细管构成, 冷冻温度为 -160°C , 聚焦冷冻完毕后, Module3 快速升温使冷

冻在毛细柱头的 VOCs 迅速气化,在氮载气的推动下,解吸进入色谱仪(GC)的毛细柱得到分离并随后进入质谱检测器(MSD)检测。

色谱条件:选用 60 m × 0.25 mm(id)的 DB-5 色谱柱;GC 柱箱采用三级程序升温:−15℃ 停留 5 min,以 8℃·min^{−1} 的速率升到 100℃ 停留 1 min,然后以 15℃·min^{−1} 的速率升到 250℃,全程运行 29.4 min;高纯氮气(99.999%)作为载气,经过虑脱氧进一步净化;恒压模式,柱前压 137 kPa;传输线温度为 250℃。

质谱条件:离子源温度为 2 000℃;电离方式:电子轰击(EI),电离能为 70 eV;电子倍增器电压:1 100 V(自调);全扫描方式,扫描范围 20 ~ 200 u。

1.4 定性定量分析

定性分析是采用标准质谱库(NIST98)检索、标准物质保留时间(RT)相结合的方法。在样品总离子流图中对每个谱峰与 NIST98 标准质谱图相比较,要求其吻合度达到 90% 以上;在实验条件相同的情况下分析混合标气 5 次,标气中单一化合物平均保留时间与实际样品中目标化合物保留时间相差小于 10 s。本方法使用了双重条件,目标化合物能够得以准确定性。

定量分析使用的是外标法。将浓度为 100 × 10^{−9} C(碳单位体积比,下同)的 TO-14 和烷烃烯烃类标气用高纯氮气稀释,利用静态配气法配制成 2 × 10^{−9} C、4 × 10^{−9} C、6 × 10^{−9} C、8 × 10^{−9} C、10 × 10^{−9} C、20 × 10^{−9} C、40 × 10^{−9} C、80 × 10^{−9} C 等 8 个浓度的工作标气,然后采用实验室标准分析方法进行分析,并绘制工作曲线,实际大气样品中所有挥发性有机物的浓度都可以通过标准曲线方程计算得到。

1.5 统计分析

本研究采用 Microsoft Excel 2010 作图分析,采用 SPSS 19.0 软件进行数据主成分分析、相关分析及单因素方差分析。

2 结果与讨论

2.1 大气 VOCs 组分与季节变化特征

本实验从重庆市北碚区共采集大气样品 102 个,检测出 78 种 VOCs,其中烷烃 25 种,烯烃 15 种,卤代烃 28 种,芳香烃 10 种。由于方法所限本实验未能检出 C₂ 以下的低碳物质,因此本实验所研究的总挥发性有机物(total volatile organic compounds, TVOCs)为碳数 3(含)以上的烃类化合物的总和。检出物质的浓度平均值以及标准偏差见表 1,所测

得物质的浓度平均值分布于 0.01 × 10^{−9} ~ 3.08 × 10^{−9} (体积分数,下同),全年 TVOCs 平均浓度为 33.89 × 10^{−9},与北京(122.5 × 10^{−9})^[16]、上海(26.45 × 10^{−9})^[17]、深圳(67.1 × 10^{−9})^[18] 等城市相比,北碚 TVOCs 的浓度处于较低水平。全年平均浓度最高的前 7 种 VOCs 组分分别为:二氯甲烷(3.08 × 10^{−9})、苯(2.09 × 10^{−9})、异戊烷(1.85 × 10^{−9})、甲苯(1.51 × 10^{−9})、丙烷(1.51 × 10^{−9})、间/对-二甲苯(1.43 × 10^{−9})、苯乙烯(1.39 × 10^{−9})。从大气样品的各类挥发性有机物组成来看,北碚大气中烷烃和芳香烃对 TVOCs 贡献最大,分别达到 31.5% 和 30.7%;其次是卤代烃类,比例为 27.4%;含量最少的组分是烯烃,所占比例为 10.4%。

众所周知,重庆是中国最大的摩托车生产基地,而且由于其特殊的山地地形,摩托车的使用也非常普遍和广泛,由于摩托车数量多,保养差以及较低的尾气排放标准,从而导致高的 VOC 排放对大气环境质量造成负影响。Tsai 等^[19] 通过调查不同驱动工况下摩托车尾气排放,发现在所有的驱动工况下,异戊烷、苯、甲苯、戊烷、2-甲基戊烷和 3-甲基戊烷都是摩托车尾气排放的常见物质,Chan 等^[20] 2000 年在珠江三角洲地区的研究也发现,路边大气样品中与摩托车尾气排放相关的这些 VOCs 浓度很高。由表 1 可以看出,北碚大气中异戊烷(1.85 × 10^{−9})、苯(2.09 × 10^{−9})、甲苯(1.51 × 10^{−9})、戊烷(0.91 × 10^{−9})、3-甲基戊烷(0.58 × 10^{−9})及 2-甲基戊烷(0.49 × 10^{−9})的浓度都较高,表明北碚大气 VOC 浓度受到了来自摩托车尾气排放的强烈影响。

国内外的相关研究表明,利用甲苯与苯的比值(T/B)常用来评价机动车尾气贡献。通常道路边大气中 T/B 的比值较低,比如在英国伯明翰一路边大气 T/B 值为 1.85^[21],在广州一隧道内为 1.16 ~ 1.24^[22],在澳门和南海路边为 1.57 ~ 2.23^[22],在珠三角城市路边为 1.4^[20];而城市大气中 T/B 值明显升高,比如珠三角城市大气中 T/B 值为 6.0 ~ 6.9^[20],曼谷和马尼拉工业区的 T/B 值分别高达 8.66 和 11.30^[23],台湾一尼龙印染厂更是高达 14.19^[24],表明工业活动会导致 T/B 值急剧升高。研究表明^[20],当 T/B 值较低时,大气苯类物质主要来源于机动车的尾气排放,而当 T/B 值较高时,除了尾气排放外,工业活动也是一个重要来源。北碚大气中 T/B 值春季为 0.50,夏季 0.56,秋季 1.18,

冬季 0.91, 全年平均为 0.73, 与南京北郊大气中 T/B 值相接近(0.82)^[12]. 与以上大部分研究相比, 本研究中 T/B 较低, 可能是由于燃料成分的差异、背

景稀释程度以及独特的光化学反应性所致. 北碚大气苯类物质主要受机动车尾气排放的影响, 受溶剂挥发等影响相对较小.

表 1 重庆市北碚城区大气中 VOCs 的平均浓度

Table 1 Concentrations of VOCs compounds in the urban area of Beibei district, Chongqing

名称	浓度 $\times 10^{-9}$	名称	浓度 $\times 10^{-9}$	名称	浓度 $\times 10^{-9}$
异戊烷	1.85 $\pm$ 2.06	1,3-丁二烯	0.71 $\pm$ 0.78	三氯乙烯	0.11 $\pm$ 0.12
丙烷	1.51 $\pm$ 1.76	1-丁烯	0.52 $\pm$ 0.38	氯苯	0.10 $\pm$ 0.17
异丁烷	0.94 $\pm$ 1.19	异戊二烯	0.41 $\pm$ 0.52	氯乙烯	0.08 $\pm$ 0.15
戊烷	0.91 $\pm$ 1.56	1-戊烯	0.15 $\pm$ 0.24	F113	0.08 $\pm$ 0.07
丁烷	0.73 $\pm$ 1.15	反-2-丁烯	0.14 $\pm$ 0.19	F114	0.07 $\pm$ 0.28
3-甲基戊烷	0.58 $\pm$ 0.99	反-2-戊烯	0.12 $\pm$ 0.22	间-二氯苯	0.07 $\pm$ 0.16
壬烷	0.53 $\pm$ 1.26	顺-2-戊烯	0.11 $\pm$ 0.31	氯乙烷	0.05 $\pm$ 0.06
正己烷	0.50 $\pm$ 0.60	顺-2-丁烯	0.11 $\pm$ 0.13	顺-1,2-二氯己烯	0.04 $\pm$ 0.13
2-甲基戊烷	0.49 $\pm$ 0.75	反-2-己烯	0.08 $\pm$ 0.14	1,1,2-三氯乙烷	0.04 $\pm$ 0.04
环己烷	0.41 $\pm$ 0.74	4-甲基-1-戊烯	0.07 $\pm$ 0.21	四氯乙烯	0.03 $\pm$ 0.05
庚烷	0.32 $\pm$ 0.59	顺-2-己烯	0.05 $\pm$ 0.12	邻-二氯苯	0.03 $\pm$ 0.05
甲基环戊烷	0.28 $\pm$ 0.58	3-甲基-1-丁烯	0.05 $\pm$ 0.07	1,1-二氯乙烷	0.03 $\pm$ 0.04
2,3-二甲基丁烷	0.25 $\pm$ 0.33	环戊烯	0.02 $\pm$ 0.03	1,1,1-三氯乙烷	0.02 $\pm$ 0.04
3-甲基己烷	0.23 $\pm$ 0.22	2-甲基-2-丁烯	0.02 $\pm$ 0.01	1,2-二溴乙烷	0.02 $\pm$ 0.02
辛烷	0.17 $\pm$ 0.27	二甲甲烷	3.08 $\pm$ 3.20	溴甲烷	0.02 $\pm$ 0.01
环戊烷	0.17 $\pm$ 0.23	氯甲烷	0.98 $\pm$ 0.60	顺-1,3-二氯丙烯	0.01 $\pm$ 0.02
2,2-二甲基丁烷	0.15 $\pm$ 0.30	三氯甲烷	0.94 $\pm$ 0.87	苯	2.09 $\pm$ 1.97
甲基环己烷	0.15 $\pm$ 0.17	反-1,3-二氯丙烯	0.92 $\pm$ 2.38	甲苯	1.51 $\pm$ 1.65
2-甲基己烷	0.14 $\pm$ 0.14	1,2-二氯乙烷	0.57 $\pm$ 0.55	间/对-二甲苯	1.43 $\pm$ 1.99
2,3-二甲基戊烷	0.11 $\pm$ 0.19	四氯化碳	0.47 $\pm$ 1.25	苯乙烯	1.39 $\pm$ 2.34
3-甲基庚烷	0.08 $\pm$ 0.10	F12	0.42 $\pm$ 0.25	乙苯	0.97 $\pm$ 1.04
2,4-二甲基戊烷	0.06 $\pm$ 0.07	F11	0.32 $\pm$ 0.22	1,2,4-三甲基苯	0.90 $\pm$ 0.78
2-甲基庚烷	0.05 $\pm$ 0.08	四氯乙烷	0.30 $\pm$ 0.44	异丙苯	0.84 $\pm$ 1.20
2,2,4-三甲基戊烷	0.03 $\pm$ 0.05	1,2-二氯丙烷	0.18 $\pm$ 0.29	邻-二甲苯	0.67 $\pm$ 0.65
2,3,4-三甲基戊烷	0.02 $\pm$ 0.03	对-二氯苯	0.18 $\pm$ 0.22	1,3,5-三甲基苯	0.38 $\pm$ 0.35
丙烯	0.99 $\pm$ 0.82	1,1-二氯乙烯	0.13 $\pm$ 0.18	丙基苯	0.20 $\pm$ 0.14

本研究按照春季(3、4、5月),夏季(6、7、8月),秋季(9、10、11月),冬季(12月~次年2月)进行四季的划分. 各季节 TVOCs 平均浓度为春季(42.57×10^{-9}) > 秋季(33.89×10^{-9}) > 冬季(31.91×10^{-9}) > 夏季(27.04×10^{-9}), 春季极显著高于夏季($P < 0.01$). VOCs 浓度的季节性变化是由多个因素共同决定的, 排放源强、 $\cdot\text{OH}$ 的丰度以及大气边界层的混合状态等^[25]. 刘永祺等^[26]通过计算大气层厚度发现重庆市夏季太阳高度角高, 光照充足、辐射较强, 大气组分光化学反应活跃, 有利于 VOCs 的去除; 另外, 夏季降雨量大且降雨强度较高, 对大气 VOCs 的清洗能力强; 而且夏季大气混合层厚度较其他季节高, 容纳污染物的能力大, 太阳辐射的热力作用也会增强混合层的湍流作用, 大气污染物的扩散和稀释作用强, 因此导致夏季大气 VOCs 浓度较低. 而春季干燥、少雨, 且逆温现象出现频率高^[26], 不利于污染物的清除和扩散, 使得大气 VOCs 浓度较

高. 天津和沈阳^[27]也都表现出春季和秋季高于冬季夏季的变化趋势, 与本研究结果一致.

如图 1 所示, 芳香烃和卤代烃与 TVOCs 的季节变化趋势相近, 芳香烃的大气浓度为春季($20.50 \times$

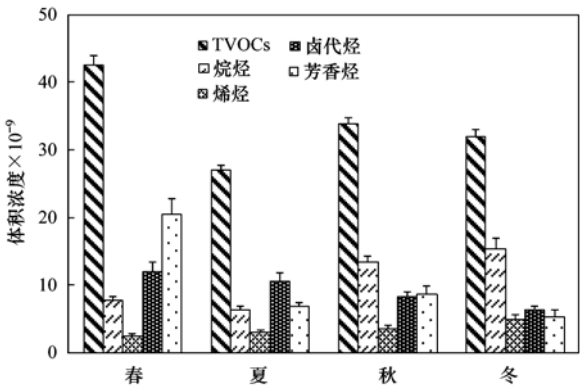


图 1 TVOCs 及烷烃、烯烃、卤代烃、芳香烃浓度季节变化
Fig. 1 Seasonal change of TVOCs and the four main hydrocarbon classes

10^{-9}) > 秋季(8.71×10^{-9}) > 夏季(6.92×10^{-9}) > 冬季(5.33×10^{-9}), 卤代烃为春季(11.99×10^{-9}) > 夏季(10.65×10^{-9}) > 秋季(8.25×10^{-9}) > 冬季(6.32×10^{-9}), 均表现为春季极显著高于冬季($P < 0.01$). 但烷烃和烯烃的季节变化趋势却与 TVOCs 有较大差异, 烷烃的季节变化特征为: 冬季(15.37×10^{-9}) > 秋季(13.34×10^{-9}) > 春季(7.69×10^{-9}) > 夏季(6.40×10^{-9}), 冬季显著高于夏季($P < 0.05$), 为夏季的 2.4 倍. 烯烃为冬季(4.89×10^{-9}) > 秋季(3.59×10^{-9}) > 夏季(3.06×10^{-9}) > 春季(2.39×10^{-9}), 冬季显著高于春季($P < 0.05$), 为春季浓度的 2.0 倍. 不同的物种大气排放源也不尽相同, 有研究发现, 丙烷在液化石油气中的含量非常高^[18], 甲苯和苯除了来源于机动车尾气排放外, 溶剂挥发也是一重要来源^[20], 正己烷是建筑涂料复合溶剂以及油漆稀释剂中的常见成分^[28], 而且 VOCs 中各组分的化学活性差异很大, 由此导致 VOCs 中不同的物种季节变化模式各异.

表 2 是北碚与国内其它城市以及同处我国西南

地区的贡嘎山本底站大气中 VOCs 组分浓度的对比. 贡嘎山作为我国西南地区的本底站观测点, 人为干扰较少, 大气 VOCs 具有明显的本地排放特征^[8], 从中可看出, 与贡嘎山相比, 北碚大部分 VOCs 的浓度要高得多, 表明北碚大气 VOCs 浓度受到了较强的人类活动的影响, 但贡嘎山大气中 1-丁烯的浓度相比之下略为偏高, 1-丁烯是贡嘎山地区浓度最大的烯烃, 占总烯烃浓度的 62.5%^[8], 主要是由当地燃料燃烧所致. 通过对比可以看出, 北碚大气中 VOCs 的浓度基本上都远低于表 2 中所列的北京、上海、广州、深圳这样的大都市, 这是因为北碚作为重庆市的卫星城区, 在地理位置上远离重庆主城, 工商业不是很发达, 而且北碚自然环境状况良好, 位于国家级自然保护区缙云山山下, 被誉为重庆的后花园, 全区森林覆盖率达 38.9%, 城区绿化率 45%^[31], 被定位为重庆的风景旅游区和智力型清洁工业基地. 因此, 相比于北京这样的大都市, 人类活动对北碚大气 VOCs 的影响较小.

表 2 北碚与贡嘎山及国内其它城市大气 VOCs 浓度对比($\times 10^{-9}$)

Table 2 Comparison of averaged concentrations of selected species measured in different cities($\times 10^{-9}$)							
VOCs 组分	贡嘎山 ^[8] 2007 年	广州 ^[29] 2005 年	长沙 ^[5] 2008 年	深圳 ^[18] 2010 年	北京 ^[6] 2008 年	上海 ^[30] 2007 年	重庆北碚 2012 年
二氯甲烷	0.25		0.93		8.10	4.44	3.08
苯	0.98	2.80	1.99	2.23	11.88	6.47	2.09
异戊烷	0.58		2.50	2.05	14.52	11.07	1.85
甲苯	0.53	14.09	2.57	10.40	24.78	20.31	1.51
丙烷		5.39	1.03	4.38	7.50	9.85	1.51
间/对-二甲苯	0.24	2.58	1.34	3.41	6.86	6.14	1.43
苯乙烯	0.12		0.67				1.39
丙烯		1.79	1.35	1.80	4.52	2.63	0.99
氯甲烷			1.93		1.50	5.50	0.98
乙苯	0.28	2.21	0.91	2.76	6.67	6.50	0.97
异丁烷			0.90	2.84		5.28	0.94
丁烷	0.64	3.11	0.32		3.77	7.03	0.73
1,3-丁二烯		0.30	0.17		1.03		0.71
3-甲基戊烷	0.27	1.02	1.09				0.58
1,2-二氯乙烷	0.08		0.57			10.50	0.57
1-丁烯	0.75	0.60	0.44			0.94	0.52
异戊二烯	0.19	0.26	0.16	0.70	1.24	0.58	0.41
1,3,5-三甲基苯	0.01	0.22	0.25				0.38

2.2 大气 VOCs 组分活性分析

目前, 研究大气 VOCs 组分活性的方法主要有 3 种: 等效丙烯浓度、·OH 消耗速率和结合最大增量反应活性系数分析臭氧生成潜势 (OFP). 有研究^[17]认为前两种方法只考虑了 VOCs 和·OH 的反应速率, 没有涉及到后续的复杂反应(如光解反应、NO₂ 和 O₃ 与 VOCs 的反应), 而 VOCs 的增量反应

活性综合衡量了 VOCs 化合物的反应活性及对 O₃ 生成潜势的影响, 该方法体现了机制反应性研究 O₃ 生成较为客观. 本研究通过计算 OFP 来研究大气 VOCs 反应活性.

OFP 是由 VOCs 最大增量反应活性和组分浓度计算得出, 用于评价 VOCs 组分生成臭氧的能力, 计算公式为:

$$OFP_i = MIR_i \cdot [VOCs_i]$$

式中, MIR_i (最大增量反应活性) 的单位 (以 $O_3/VOCs$ 计) 为 $g \cdot g^{-1}$, 是 Carter 利用烟雾箱模拟实验得到的经验值^[32], $VOCs_i$ 指实际观测中某 VOCs 物种的大气环境浓度. 本研究由于检测方法的限制, 未能检出 C_2 物质, 而大量研究表明, 虽然大气中乙烯的浓度并不高, 但其大气化学活性较强, 从而表现出较高的臭氧生成潜势, 并成为很多城市大气 VOCs 中的关键活性组分^[12,17,18]. 因乙烯等 C_2 物质未检出而无法计算其 OFP 值, 因此可能会对本研究 OFP 的分析产生一定的偏差.

计算结果如图 2 所示, 占大气 VOCs 组分仅 14.39% 的烯烃对 OFP 的贡献率高达 40.64%, 说明北碚大气中烯烃的大气活性非常高; 而占大气组分最高的烷烃对大气 OFP 的贡献率仅为 13.61%, 表明其大气活性较低; 芳香烃对臭氧生成潜势的贡献率与其组分混合比差不多相当, 分别为 45.75% 和 42.26%. 北碚大气中芳香烃对臭氧生成潜势贡献最大, 这与上海^[33]、天津^[34]等城市的研究结果相一致. 图 3 列出了北碚大气 VOCs 对臭氧生成潜势贡献前 10 位的物质, 它们的体积分数仅占 TVOCs 的 25.05%, 而对臭氧生成潜势的贡献率却高达 69.96%. 臭氧生成潜势前 10 位的物质中烯烃有 4 种, 占 44.25%, 芳香烃有 6 种, 占 55.75%, 通过比较几个典型城市如上海^[33]、天津^[34]和广州^[35]发现, 芳香烃和烯烃中的间/对-二甲苯、甲苯、丙烯、异戊二烯等物质对臭氧生成潜势的贡献均较高, 而烷烃的贡献率普遍偏低, 因此, 控制大气中的芳香烃和烯烃对于降低大气 O_3 浓度具有重要意义.

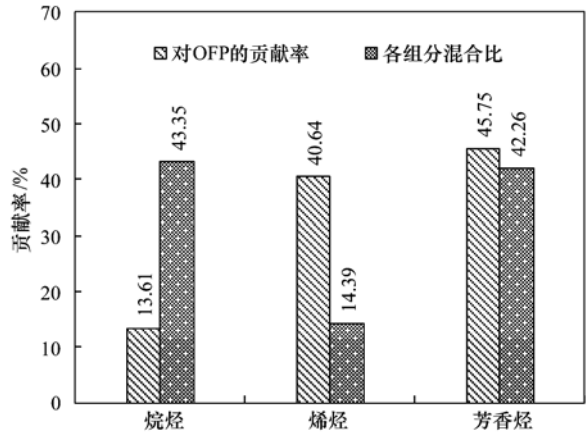


图2 重庆市北碚区大气 VOCs 中各组分的体积分数和 OFP 的贡献比

Fig. 2 Mixing ratio of VOCs component and their contributions to OFP in the urban area of Beibei, Chongqing

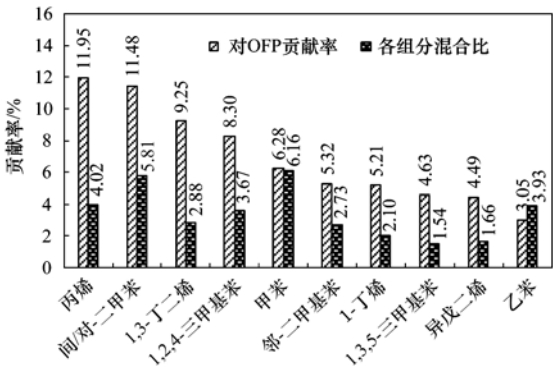


图3 重庆市北碚大气 VOCs 中对 OFP 贡献最大的前 10 种物种

Fig. 3 Top 10 species of VOCs contributing to the OFP in the urban area of Beibei, Chongqing

图 4 为北碚大气 VOCs 各组分的 OFP 季节变化. 从中可以看出, 春季大气 VOCs 的 OFP 值最高, 为 121.18×10^{-9} , 秋季和冬季居中, 分别为 94.38×10^{-9} 和 93.57×10^{-9} , 夏季最低, 为 73.89×10^{-9} . 表明春季大气 VOCs 的臭氧生成潜势最强, 而夏季最弱. 但笔者 2012 年的观测数据表明, 北碚大气臭氧浓度最高发生在夏季, 其次是春季, 秋冬季节较低^[36], 与本研究结果并不相符. 造成这种现象的原因可能有两个: 一是除 VOCs 外, NO_x 也是大气臭氧生成的重要前体物, 笔者的观测数据分析表明 NO_x 与 O_3 呈此消彼长的关系, 一年四季 NO 、 NO_2 、 NO_x 和 O_3 均呈极显著负相关^[36]; 另外, 漏嗣佳等^[37]利用 GEOS-Chem 模式研究也表明, 我国西部地区臭氧生成处于 NO_x 控制区. 也许相对于 NO_x , VOCs 对大气 O_3 生成的贡献要小一些, 从而造成 OFP 与大气 O_3 浓度的季节分布不一致. 除此之外, 还有一个可能的原因就是 VOCs 与 O_3 的采集

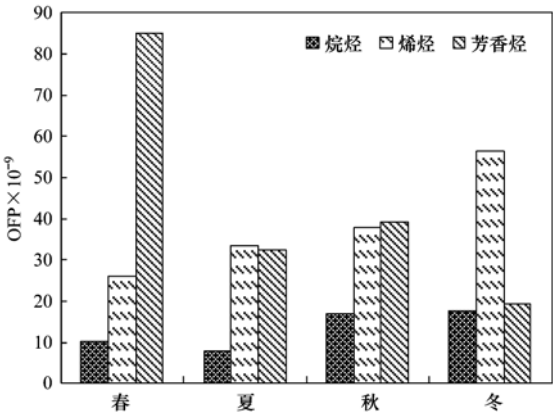


图4 重庆市北碚大气 VOCs 各组分的 OFP 季节变化

Fig. 4 OFP seasonal change of VOCs in the urban area of Beibei, Chongqing

时间不一致. 本实验中 O_3 是采用全自动在线监测仪器进行连续在线监测, 而 VOCs 则是利用采样钢瓶每周三 14:00 ~ 14:30 采集一次气样. 有大量研究观测表明, 大气 VOCs 浓度具有明显的日变化, 一般表现为早上 07:00 ~ 09:00 出现浓度高峰值, 而在下午 14:00 左右出现最低值^[12,17,18]. 由此推断本研究中每周三下午 14:00 ~ 14:30 的采样时间可能导致大气样品中 VOCs 的浓度是日最低值, 并由此导致 OFP 值偏低, 从而与大气 O_3 浓度的季节分布不一致. 在今后的研究中, 笔者将改进实验的观测方法和仪器分析方法, 从而加强和完善该方面的研究.

2.3 大气 VOCs 来源分析

主成分分析法(PCA)是一种通过降维来简化数

据结构的分析方法, 即通过把多个变量化为少数几个综合变量, 而这几个综合变量可以反映原来多个变量的大部分信息. 为了使得这些综合变量所含的信息互不重叠, 它们之间应互不相关. 当 $n \geq m + 50$ (n 表示样本数, m 表示待分析的污染物的数量), 能够得到稳定的 PCA 结果^[38]. 本研究能够进行主成分分析的物质共有 78 个, 综合考虑物质种类及其浓度, 选取其中的 33 种物质进行源解析(约占总 VOCs 总浓度的 87.28%), 满足主成分分析法所要求的条件. 按照特征值 > 1 的提取原则(Kaiser 标准), 得到 6 个因子, 见表 3, 第一主成分的方差占有主成分方差的 25.00%, 前 6 个主成分累积方差贡献率达到了 91.26%, 因此选取前 6 个主成分足以描述 VOCs 的来源.

表 3 重庆市北碚区大气 VOCs 主成分分析¹⁾
Table 3 Principal component analysis of VOCs in the urban area of Beibei district, Chongqing

VOCs 种类	主因子					
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6
丙烷		0.953				
异丁烷		0.914				
丁烷		0.844				
异戊烷		0.947				
戊烷		0.967				
2-甲基戊烷			0.898			
3-甲基戊烷			0.387	0.866		
正己烷		0.550	0.418	0.655		
环己烷			0.778			
庚烷			0.979			
壬烷			0.959			
丙烯		0.844				
1-丁烯	0.384	0.749				
1,3-丁二烯		0.817				0.316
异戊二烯			0.566		0.318	
F12	0.671					
氯甲烷	0.800					
F11	0.674		0.715			
二氯甲烷	0.469				0.825	
三氯甲烷		0.630	0.612			
1,2-二氯乙烷	0.419		0.831			
四氯化碳				0.956		
反-1,3-二氯乙烯	0.300					0.756
四氯乙烷					0.841	
苯	0.903					
甲苯	0.536	0.441	0.643			
乙苯	0.965					
间/对-二甲苯	0.950					
苯乙烯				0.893		
邻-二甲基苯	0.912					
异丙苯	0.954					
1,3,5-三甲基苯	0.785					
1,2,4-三甲基苯	0.640				0.391	
初始特征值	9.366	8.001	6.278	3.194	1.878	1.399
初始方差	25.001	23.643	20.999	10.063	6.383	5.171
累积方差	25.001	48.644	69.642	79.706	86.089	91.260
贡献比/%	27.395	25.907	23.010	11.027	6.994	5.666

1) 表中仅显示因子负载 > 0.3 的值

从表 3 中可看出,北碚大气 VOCs 可分为六类来源,因子 1 主要由苯、乙苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯等苯类物质组成,大气中的苯类物质主要有两大来源:机动车尾气排放及溶剂挥发. 前述研究表明北碚大气 T/B 值较低,大气苯类物质主要来源于机动车尾气排放,因此因子 1 可归为机动车尾气排放,该因子的贡献比为 27.40%. 丙烷、异丁烷和丁烷来源于液化石油气泄漏,异戊烷和戊烷来源于汽油挥发,因子 2 对大气 VOCs 的贡献为 25.91%. 因子 3 中的主要物质有庚烷、壬烷、甲苯、异戊二烯等,T/B 值表明甲苯主要来源于机动车尾气排放,庚烷、壬烷主要存在于交通干道^[39],在偏远的乡村,异戊二烯是主要的生物来源的碳氢化合物^[40],根据 Atkinson 等^[41]的研究,植被对异戊二烯以及衍生物贡献最大,其排放量超过全球 VOCs 的 90%,然而,异戊二烯也可以看作是机动车燃料燃烧的产物^[42],尤其是当大气样品采自路边时,异戊二烯与 1,3-丁二烯之间具有很好的相关性^[43]. 在本研究中,异戊二烯与 1,3-丁二烯具有极显著的线性正相关关系($R^2 = 0.56$, $P < 0.01$),表明异戊二烯的主要来源为机动车尾气排放. 因此,因子 3 也可以归为机动车尾气排放,贡献比为 23.01%. 因子 1 和因子 3 均为机动车尾气排放,对大气 VOCs 的总贡献比高达 50.41%. 因子 4 中主要含有四氯化碳、苯乙烯,这些物质主要来源于石油化工厂以及塑料制造行业;因子 5 中的二氯甲烷、四氯乙烷以及因子 6 中的反-1,3-二氯丙烯等卤代烃主要由家具制造、印刷行业排放. 因子 4、5、6 均与工业生产有关,但对大气 VOCs 的影响并不是很大,总贡献比约为 23.68%,与因子 2 的贡献比大体相当. 通过 PCA 分析表明,北碚大气 VOCs 主要来源于机动车尾气排放,液化石油气泄漏和汽油挥发以及工业生产的影响则相对较弱.

3 结论

(1) 北碚大气 TVOCs 浓度较低,年均值为 33.89×10^{-9} ,表现为春季 > 秋季 > 冬季 > 夏季,烷烃、芳香烃、卤代烃、烯烃对 TVOCs 的贡献分别为 31.5%、30.7%、27.4% 和 10.4%.

(2) 北碚大气 T/B (甲苯/苯) 值较低,春季为 0.50,夏季为 0.56,秋季为 1.18,冬季为 0.91,年均值为 0.73,表明大气中的苯类物质主要来源于机动车尾气排放,受溶剂挥发的影响较小.

(3) 北碚大气 VOCs 中对 OFP 贡献率最大的是

芳香烃和烯烃,分别为 45.75% 和 40.64%,烷烃的贡献率最低,仅为 13.61%. 丙烯、间/对-二甲苯、1,3-丁二烯、1,2,4-三甲基苯、甲苯等物质对臭氧生成潜势的贡献较高.

(4) 主成分分析法表明,北碚大气 VOCs 主要来源于机动车尾气排放,贡献比为 50.41%;液化石油气泄漏和汽油挥发以及工业生产排放的影响则相对较弱,贡献比分别为 25.91% 和 23.68%.

参考文献:

- [1] 郭世昌,常有礼,张利娜. 北半球中纬度地区大气臭氧的年际和年代际变化研究[J]. 大气科学, 2007, 31(3): 418-424.
- [2] Borbon A, Gilman J B, Kuster W C. Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2013, 118(4): 2041-2057.
- [3] Pilidis G A, Karakitsios S P, Kassomenos P A. BTX measurements in a medium-sized European city[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(33): 6051-6065.
- [4] 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): 12-18.
- [5] 刘全,王跃思,吴方堃,等. 长沙大气中 VOCs 研究[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3543-3548.
- [6] 孙杰,王跃思,吴方堃,等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1438-1443.
- [7] 王珊,王跃思,张俊刚,等. 长白山地区大气 VOCs 的观测研究[J]. 中国环境科学, 2008, 28(6): 491-495.
- [8] 张军科,王跃思,吴方堃,等. 贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4159-4166.
- [9] 刘雅婷,彭跃,白志鹏,等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2777-2785.
- [10] 王红丽,陈长虹,黄海英,等. 世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染来源研究[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4151-4158.
- [11] 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.
- [12] 李用宇,朱彬,安俊琳,等. 南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 2933-2942.
- [13] 张新民,柴发合,岳婷婷,等. 天津武清大气挥发性有机物光化学污染特征及来源[J]. 环境科学研究, 2012, 25(10): 1085-1091.
- [14] 吴莉萍,翟崇志,周志恩,等. 重庆市主城区挥发性有机物天然源排放量估算及分布特征研究[J]. 三峡环境与生态, 2013, 35(4): 12-15.
- [15] 周裕敏,郝郑平,王海林. 北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3560-3565.

- [16] 张婧, 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): 3-7.
- [17] 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): 113-122.
- [18] 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.
- [19] Tsai J H, Chiang H L, Hsu Y C, *et al.* The speciation of volatile organic compounds (VOCs) from motorcycle engine exhaust at different driving modes[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(18): 2485-2496.
- [20] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111** (D11304): doi: 10.1029/2005JD006481.
- [21] Kim Y M, Harrad S, Harrison R M. Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(6): 997-1004.
- [22] Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(33): 5141-5148.
- [23] Gee I L, Sollars C J. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(11): 2497-2506.
- [24] Lin C W. Hazardous air pollutant source emissions for a chemical fiber manufacturing facility in Taiwan[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, **128**(3-4): 321-337.
- [25] Cheng L, Fu L, Angle R P, *et al.* Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(2): 239-246.
- [26] 刘永棋, 李大鹏, 倪长健. 重庆市大气污染特征及其影响因素分析[J]. 四川环境, 2009, **28**(3): 28-32.
- [27] 曹文文, 史建武, 韩斌, 等. 我国北方典型城市大气中 VOCs 的组成及分布特征[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(2): 200-206.
- [28] Kang D W, Aneja V P, Zika R G, *et al.* Nonmethane hydrocarbons in the rural southern United States national parks [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D3): 3133-3155.
- [29] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Implications of changing urban and rural emissions on non-methane hydrocarbons in the Pearl River Delta region of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(16): 3780-3794.
- [30] 蔡长杰, 耿福海, 俞琼, 等. 上海中心城区夏季挥发性有机物(VOCs)的源解析[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(5): 926-934.
- [31] http://bb.cq.gov.cn/Category_705/Index.aspx.
- [32] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [EB/OL]. California: California Environmental Protection Agency, 2010[2012-05-06]. <http://www.arb.ca.gov/regact/2009/mir2009/appa.pdf>.
- [33] 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.
- [34] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 天津滨海新区工业源 VOCs 及恶臭物质排放特征[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(11): 1776-1781.
- [35] Tang J H, Chan L Y, Chan C Y, *et al.* Characteristics and diurnal variations of NMHCs at urban, suburban, and rural sites in the Pearl River Delta and a remote site in South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(38): 8620-8632.
- [36] 徐鹏, 郝庆菊, 吉东生, 等. 重庆市北碚城区大气污染物浓度变化特征观测研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 820-829.
- [37] 漏嗣佳, 朱彬, 廖宏. 中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响[J]. 大气科学学报, 2010, **33**(4): 451-459.
- [38] Thurston G D, Spengler J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston[J]. *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(1): 9-25.
- [39] 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.
- [40] 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-Atmospheres*, 1998, **103**(D21): 28111-28128.
- [41] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [42] Barletta B S, Meinardi I J, Simpson H A, *et al.* Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(21): 3429-3443.
- [43] McLaren R D L, Singleton J Y K, Lai B K, *et al.* Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the Southern Ontario oxidants study[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(12): 2219-2232.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i> (3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i> (3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i> (3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i> (3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i> (3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i> (3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i> (3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i> (3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i> (3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i> (3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i> (3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i> (3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i> (3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i> (3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i> (3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i> (3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i> (3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i> (3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i> (3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i> (3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i> (3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i> (3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i> (3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i> (3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i> (3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(III) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i> (3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing (3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang (3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i> (3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i> (3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i> (3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang (3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i> (3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i> (3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i> (3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i> (3632)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人