

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

2015

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 PM _{2.5} 质量浓度遥感估算与时空分布特征	徐建辉, 江洪 (3119)
宁波市 PM _{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算	杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 胡敏, 王川, 任宇超, 应红梅, 周军, 汪伟峰, 许丹丹 (3128)
青岛大气中酸碱气体及 PM _{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系	周佳佳, 石金辉, 李丽平, 姚小红, 高会旺 (3135)
北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征	胡凌飞, 张柯, 王洪宝, 李娜, 王洁, 杨文慧, 殷喆, 焦周光, 温占波, 李劲松 (3144)
2015 年春节北京市空气质量分析	程念亮, 陈添, 张大伟, 李云婷, 孙峰, 魏强, 刘嘉林, 刘保献, 孙瑞雯 (3150)
上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系	王红丽 (3159)
生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究	陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 叶杰旭, 陈建孟 (3168)
一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型	郭宇龙, 李云梅, 李渊, 吕恒, 刘阁, 王旭东, 张思敏 (3175)
巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素	叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 闫德智, 张玫琪, 周阳 (3186)
河北洺河溶解性有机物光谱学特性	虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰 (3194)
东山岛地下水“三氮”空间分布特征	吴海燕, 傅世锋, 蔡晓琼, 汤坤贤, 曹超, 陈庆辉, 梁修雨 (3203)
重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 师阳, 江泽利, 张媚, 谢正兰, 廖昱 (3212)
硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响	黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田 (3220)
阆中市思依镇水化学特征及其成因分析	张艳, 吴勇, 杨军, 孙厚云 (3230)
东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动	陈聪聪, 饶拉, 黄金良, 白敏冬 (3238)
水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响	胡珍珍, 崔益斌, 李梅, 余静 (3248)
溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟	杨秋婵, 赵玲, 尹平河, 谭烁, 舒万姣, 侯少玲 (3255)
坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果	李怀正, 陈珂莉, 危忠, 王卫刚 (3262)
典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估	李敦柱, 管运涛, 刘安, 李思远 (3269)
南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比	张民盛, 徐斌, 张天阳, 程拓, 夏圣骥, 楚文海 (3278)
臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响	刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 焦茹媛, 石健 (3285)
含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响	吴悦, 吴纯德, 刘吕刚, 袁博杰 (3292)
厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究	王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永峰 (3298)
印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究	申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 舒小铭, 许江军, 兰亚琼, 陈吕军 (3304)
螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征	覃彩霞, 佟娟, 申佩弘, 魏源送 (3311)
两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究	税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 刘锐, 陈吕军 (3319)
农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析	孔晓, 崔丙健, 金德才, 吴尚华, 杨波, 邓晔, 庄国强, 庄绪亮 (3329)
四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析	张岩, 孙凤侠, 谢杭冀, 陈敬, 睦稀, 甘志明, 王修平, 史扬 (3339)
从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化	刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶 (3345)
提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响	刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 王琰, 陈重军, 沈耀良 (3352)
常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究: 以长江中下游地区夏玉米季为例	桑蒙蒙, 范会, 姜珊珊, 蒋静艳 (3358)
水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响	傅志强, 龙攀, 刘依依, 钟娟, 龙文飞 (3365)
厌氧条件下砂壤水稻土 N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和 CH ₄ 排放特征	曹娜, 王睿, 廖婷婷, 陈诺, 郑循华, 姚志生, 张海, Klaus Butterbach-Bahl (3373)
黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征	陈盖, 许明祥, 张亚锋, 王超华, 樊会敏, 王闪闪 (3383)
生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响	郭艳亮, 王丹丹, 郑纪勇, 赵世伟, 张兴昌 (3393)
宁南山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征	倪银霞, 黄懿梅, 牛丹, 赵彤, 闫浩, 蒋跃利 (3401)
石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究	胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净 (3411)
江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点: 以潜江市为例	王玉竹, 肖和艾, 周萍, 童成立, 葛体达, 曾冠军, 吴金水 (3422)
缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征	李睿, 江长胜, 郝庆菊 (3429)
西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应	聂燕, 王新, 王博, 许淑婧, 高福元, 余晔, 夏敦胜, 夏听鸣 (3438)
电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价	郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钊 (3447)
典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性	刘洁, 李晓东, 赵中华, 祁志福, 陈彤, 严建华 (3457)
紫色土对硫丹的吸附与解吸特征	赵炎, 郑国灿, 朱恒, 张进忠, 朱秀英, 胡淑春, 吴娅林 (3464)
紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响	焦海华, 崔丙健, 吴尚华, 白志辉, 黄占斌 (3471)
4 株外生菌根真菌对 Al ³⁺ 吸收与吸附的研究	王明霞, 袁玲, 黄建国, 周志峰 (3479)
长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价	于锐, 刘景双, 王其存, 刘强, 王洋 (3486)
北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律	宋立娜, 王磊, 夏孟婧, 苏月, 李振山 (3493)
城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响	吕文洲, 乔宇祥, 余宁, 史荣华, 王光明 (3501)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英	任咏, 纪莎莎, 俞明峰, 李晓东, 严建华 (3508)
基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析	林晓丹, 田良, 吕彬, 杨建新 (3515)
我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨	江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁 (3522)
异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响	司友斌, 王娟 (3533)
《环境科学》征订启事 (3297) 《环境科学》征稿简则 (3303) 信息 (3127, 3202, 3277, 3318)	

上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系

王红丽

(上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233)

摘要: 本研究基于夏季上海3个不同功能站点臭氧(O_3)及其前体物的观测结果, 分析了上海不同地区 O_3 及其前体物的污染特征及空间差异; 采用参数化的方法估算了VOCs的大气化学消耗水平。结果表明, 观测期间上海市区VOCs浓度约为 20×10^{-9} , 高于西部郊区的 17×10^{-9} ; 两个地区VOCs最大增量反应活性(以 $O_3/VOCs$ 计)的平均值比较接近, 约为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是, 市区VOCs的大气消耗水平(4.0×10^{-9})不足西部郊区VOCs消耗水平(8.3×10^{-9})的一半, 这是西部郊区 O_3 污染更重的重要原因; 东部沿海郊区 O_3 浓度的变化主要是由于区域输送。不同地区VOCs消耗水平与 O_3 生成浓度的比值接近, 说明不同地区VOCs消耗生成 O_3 的效率接近; 烯烃和芳香烃是最主要的VOCs消耗物种, 二者对VOCs消耗量的总贡献高达90%。VOCs的消耗水平在正午达到最大, 夜间消耗水平最低, 日分布曲线与 O_3 生成的日变化曲线相似, 但 O_3 峰值出现时间略晚于VOCs消耗水平峰值出现的时间。

关键词: 挥发性有机物; 化学消耗; 臭氧; 空间差异; 上海

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3159-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.09.006

Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai

WANG Hong-li

(State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of the Urban Air Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: The spatial characterization of ozone (O_3) and its precursors was studied based on the field measurements in urban and rural areas of Shanghai during the summer of 2014. The chemical loss of volatile organic compounds (VOCs) was estimated by the parameterization method. The mixing ratio of VOCs was 20×10^{-9} in urban area and 17×10^{-9} in the west rural area during the measurements. The average values of the maximum incremental reactivity were comparable in urban and rural areas, namely $5.0 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($O_3/VOCs$). By contrast, the chemical loss of VOCs was 8.3×10^{-9} in west rural area, which was two times as that in urban area. The more chemical loss of VOCs was probably one of the important reasons leading to the higher O_3 concentration in west rural area. The regional transport might be important reason of the variation of O_3 in the eastern coastal rural area. The chemical loss of VOCs showed good agreement with the local formation of O_3 in both urban and rural areas, suggesting a similar efficiency of O_3 formation from the chemical loss of VOCs. Among the chemical loss, aromatics and alkenes are the dominant VOC species of the atmospheric chemistry which accounts for more than 90%. The diurnal profile of VOC chemical loss matched well with the production of O_3 with one-hour postponement.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); chemical loss; ozone; spatial variation; Shanghai

上海快速城市化和工业化进程中能源消耗量快速增长的同时, 伴随着大量污染物排放进入大气, 导致越来越严重的空气污染问题^[1,2]。事实上, 本世纪以来, 随着上海多轮环境保护三年行动计划的实施^[3], 环境大气中直接排放为主的可吸入颗粒物、二氧化硫以及氮氧化物等一次污染物浓度持续下降^[4,5]; 但是细颗粒物污染改善缓慢, 其中硫酸盐、硝酸盐、铵盐和二次有机气溶胶等二次组分浓度甚至出现反弹恶化的势头^[6,7]。以臭氧(O_3)为代表的大气氧化性的增加可能是导致二次颗粒物污染生成的重要原因。研究环境大气 O_3 等氧化剂的生成对于有效控制大气二次污染有重要支撑作用。

挥发性有机物(VOCs)是大气光化学过程的主

要参与者, 是对流层大气 O_3 和二次有机气溶胶生成的关键前体物^[8]。研究城市大气VOCs的污染水平及浓度组成, 识别影响城市空气质量的关键活性组分, 是探讨其污染来源的研究基础。Fu等^[9]的研究显示, 上海大气VOCs的排放强度位居全国前列; Wang等^[10]的研究发现上海大气中含有丰富的VOCs, 其中化学反应活性最强的芳香烃物质的相对

收稿日期: 2015-01-30; 修订日期: 2015-05-11

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201409008); 上海市科委扬帆计划项目(14YF1413200); 国家科技支撑计划项目(2014BAC22B03); 上海市重大环境保护科研项目(2014-01)

作者简介: 王红丽(1983~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气VOCs来源及其对二次污染的贡献, E-mail: wanghl@saes.sh.cn; hongliwang@live.cn

质量贡献要显著高于北京和珠三角地区^[10~16]。可见,上海大气不仅含有丰富的 VOCs,而且其平均化学反应活性也比较高^[10],大气中的 VOCs 很容易参加大气化学过程生成 O₃ 等二次污染产物。

环境大气 O₃ 是前体物 VOCs 大气化学消耗的结果,研究环境大气中 VOCs 的消耗水平及组成特征有助于更深入地认识 O₃ 的生成过程。目前已有一些关于上海大气 O₃ 生成机制的研究。Geng 等^[2,17]的研究发现,大气 O₃ 的生成对于气象条件如云量和太阳辐射等非常敏感;VOCs 组分中对臭氧生成潜势最大的物种是芳香烃和烷烃类物质。Wang 等^[10]在上海市区的研究表明,C7~C8 的芳香烃是大气光化学消耗的主要物种,白天 VOCs 的消耗比例要显著高于夜间,该结果一定程度说明了 VOCs 消耗对 O₃ 生成的影响。Geng 等^[2]基于化学机制模型的研究也表明上海城区大气 O₃ 的生成主要受 VOCs 控制,其中对芳香烃最为敏感。然而,目前有关上海的研究还主要集中在城市地区,对上海郊区大气 VOCs 的污染特征以及 O₃ 生成的认识还比较欠缺。事实上,上海西部的郊区是 O₃ 污染的高发地区,O₃ 生成的机制也与城市地区有很大不同^[2]。那么,在 O₃ 污染更为严重的上海郊区,大气 VOCs 的污染特征如何,其消耗与 O₃ 的浓度关系又如何?郊区 VOCs 的消耗特征是否与城区一致?这些问题的研究有助于更全面地认识上海 O₃ 污染的生成过程。

本研究在上海从东到西分别选取了沿海东部站、城市站以及西部郊区站,开展了夏季 O₃ 及 VOCs 等前体物的观测。对比分析上海城区和郊区大气 O₃ 和 VOCs 的污染特征及差异,并采用参数化的方法测算了不同地区 VOCs 的消耗水平,识别出对 O₃ 生成贡献最关键的 VOC 物种,探讨了 VOCs 消耗对 O₃ 生成的影响和贡献。

1 材料与方法

1.1 观测地点

本研究的观测地点分别选取了上海市区和郊区 3 个观测点开展观测,3 个点位的空间分布如图 1 所示。

徐汇测点(XH,31.170°N,121.431°E)位于上海市市区,具体设在上海市环境科学研究院培训楼 5 楼楼顶,采样口离地高度约 15 m。观测点以东 500 m 是交通干道沪闵高架桥路,以南 150 m 是漕宝路,观测点周围主要是居民住宅区和商用写字楼,除机

动车尾气排放外无明显其他局地污染源,是一个典型的城区观测站点^[10]。

青浦测点(QP,31.136°N,121.092°E)位于上海市区以西方向青浦区监测站办公楼 3 楼楼顶,采样口离地高度约 10 m 左右。观测站位于青浦县的郊区,周围环境为大面积农田和少量居民住宅,交通路网稀疏,无明显局地污染源,是一个典型的郊区观测站点。

临港测点(LG,30.881°N,121.915°E)位于上海市浦东新区东南方向临港新城监测站 3 楼楼顶,采样口离地面高度约 10 m 左右。周围以住宅为主,交通路网稀疏,是一个典型沿海郊区观测站点。但是在该站点西偏南方向约 6 km 处有比较密集的集装箱和汽车生成企业,在特定气象条件下对该站点有潜在影响。

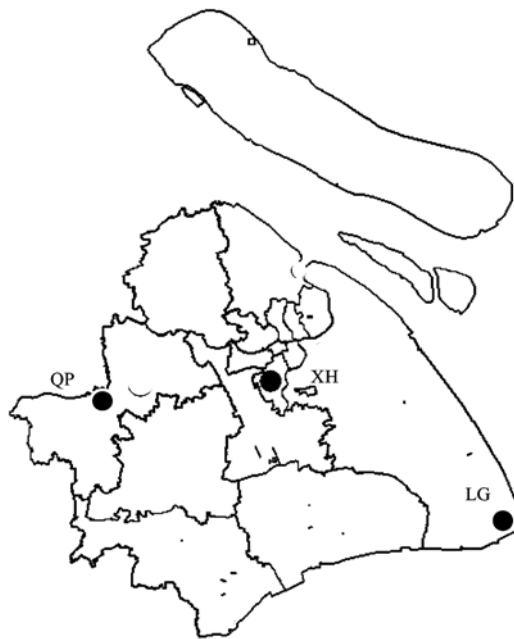


图 1 观测期间 3 个站点的空间分布示意

Fig. 1 Monitoring sites in the present study

1.2 观测方法

本研究在夏季典型大气光化学污染期间,分别在上述 3 个站点同步开展了 O₃ 和主要前体物的同步观测,观测时间主要集中在 2014 年 7 月 27 日至 8 月 15 日之间。

3 个站点 O₃ 和 NO_x 的观测依托当地的环境空气质量观测站,分别采用 O₃ 自动监测仪(Ecotech EC9810)和 NO_x 自动监测仪(Thermofisher 42i)实时监测,仪器的精度分别为 $\pm 7\%$ 和 $\pm 3 \times 10^{-9}$,时间分辨率可达 1 min,本研究采用 1 h 分辨率监测浓度。O₃ 自动监测仪和 NO_x 自动监测仪每两周采用自动

校准仪进行一次多点校准,每天仪器自动进行零飘检查。

观测期间,分别在7月27~29日、8月4~7日、以及8月11~13日这3次过程同步开展了大气环境 VOCs 样品采集分析,主要是由于上述时段内上海太阳辐射比较强烈,天气系统相对静稳,且没有明显的降水过程,有利于光化学污染的发生。VOCs 采样方法为每天6个样品,具体采样时间段依次为 07:30~10:30、10:30~13:30、13:30~16:30、16:30~19:30、19:30~次日7:30,为方便讨论,下文分别用 09:00、12:00、15:00、18:00、21:00代替上述表述。所有样品采用 SUMMA 罐采集储存并及时分析。本研究共采集分析 116 个有效 VOCs 样品。

VOCs 样品采用 TH_PKU-300(武汉天虹)挥发性有机物快速监测系统分析。大气样品分两路抽入仪器中,其中的 VOCs 分别被超低温预浓缩系统冷冻富集,经热解析后进入色谱柱,其中一路(C2~C5 的碳氢化合物)由 FID 检测器检出,另一路(C5~C12 的碳氢化合物)由 MS 检测器检出。本研究采用 PAMS 标准气体(美国 Spectra Gases 公司)进行 VOCs 的定性和定量,共计定量分析 58 种 VOCs,分别为 30 种烷烃、11 种烯烃、16 种芳香烃

以及乙炔。仪器对不同 VOC 物种的检测限为几十到几百个 10^{-12} [18]。分别在观测前后,采用 PAMS 标准气体对系统进行 0 、 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 3×10^{-9} 、 4×10^{-9} 和 5×10^{-9} 等 6 个梯度浓度的多点校准;在样品分析期间,每分析 8 个样品插一个 1×10^{-9} PAMS 标准样品的分析,以便跟踪分析系统的稳定性。

本研究气象参数如温度(T)、相对湿度(RH)、太阳辐射(RS)、风速(WS)和风向(WD)等采用市区 XH 站点的观测结果。

2 结果与讨论

2.1 观测期间主要气象参数及 O_3 的时间序列

观测期间,上海大气环境温度、湿度、太阳辐射以及风速风向等气象参数和 3 个站点 O_3 小时浓度的时间序列如图 2 所示。由图 2(a)可见,观测期间,3 个站点 O_3 浓度有较好的同步性,分别在 7 月 27 日至 30 日和 8 月 3 日至 7 日出现两个明显的污染过程;8 月 11~13 日也有一个相对较弱的 O_3 污染过程,但是该过程在 8 月 12 日有明显回落。由图 2(b)和 2(c)可见,在前面 2 个 O_3 污染过程期间,太阳辐射相对比较强烈,正午最大太阳辐射均超过

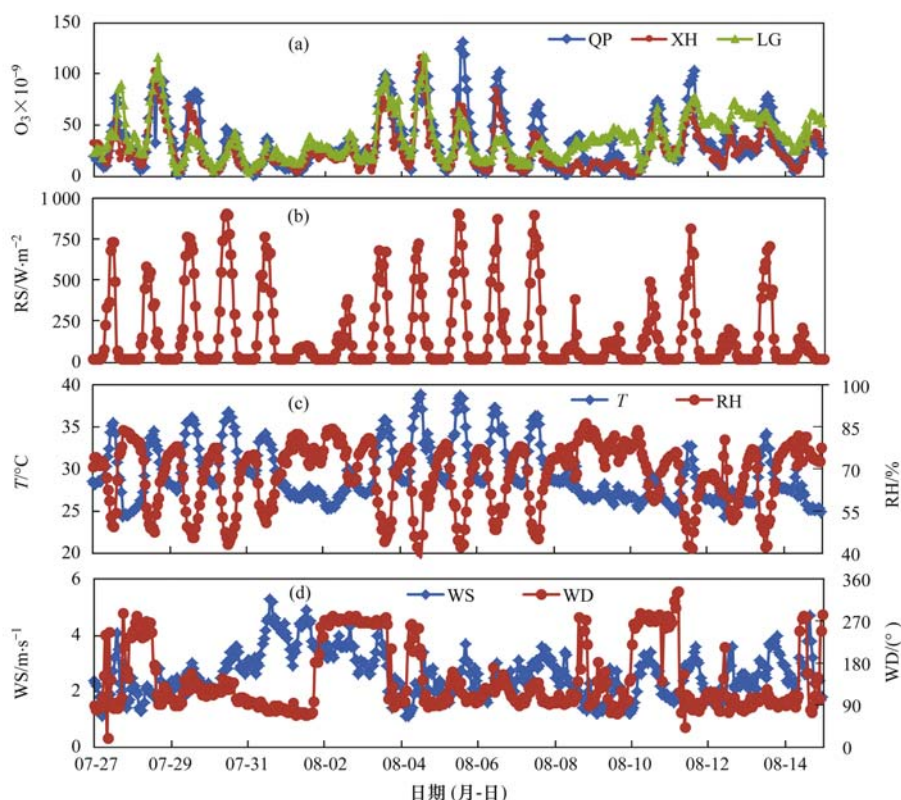


图 2 观测期间主要气象参数和 3 个站点 O_3 小时浓度的时间序列

Fig. 2 Time series of O_3 and major meteorological variables during the measurement

$600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 有些时段甚至高达 $900 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 环境温度也比较高, 大气湿度比较低, 有利于光化学污染的生成; 在 8 月 11 ~ 13 日的污染过程期间, 8 月 12 日太阳辐射很弱, 湿度比较大, 不利于光化学污染的生成, 该结果与图 2(a) 中 O_3 浓度的时间变化一致. 由图 2(d) 可见, 3 个光化学污染过程期间, 大气平均风速约为 $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 明显低于其他时段的 $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 说明局地光化学过程是 O_3 生成的主要过程; 污染期间, 风向主要以偏东风为主, 但是在每个光化学过程的前期, 风向以偏西风为主, 如 7 月 27 ~ 28 日、8 月 3 ~ 4 日以及 8 月 10 日期间, 随着污染过程的演变, 风向由偏西转为偏东. 有关风向对光化学污染的影响将在 2.2.3 节中进一步讨论.

2.2 环境大气 VOCs 及 O_3 污染特征

2.2.1 VOCs 浓度及组成特征

图 3 是观测期间 3 个站点环境大气 VOCs 的平均浓度及物种组成. 从中可知, 观测期间临港站点 VOCs 浓度最高, 平均浓度为 $(41.6 \pm 11.8) \times 10^{-9}$, 其次是徐汇站点 $(20.6 \pm 10.9) \times 10^{-9}$, 青浦站点 VOCs 平均浓度最低为 $(17.0 \pm 6.0) \times 10^{-9}$. 就环境大气 VOCs 物种组成而言, 徐汇站点 VOCs 的物种组成与青浦站点 VOCs 的物种组成比较相似; 但相比青浦站点 VOCs 的物种组成, 徐汇站 VOCs 中芳香烃的贡献更高而烯烃的贡献更低, 说明徐汇站周围更丰富的机动车尾气排放对芳香烃有重要贡献^[10]; 临港站点 VOCs 中芳香烃浓度贡献高达 61%, 显著高于其他两个站点的比例.

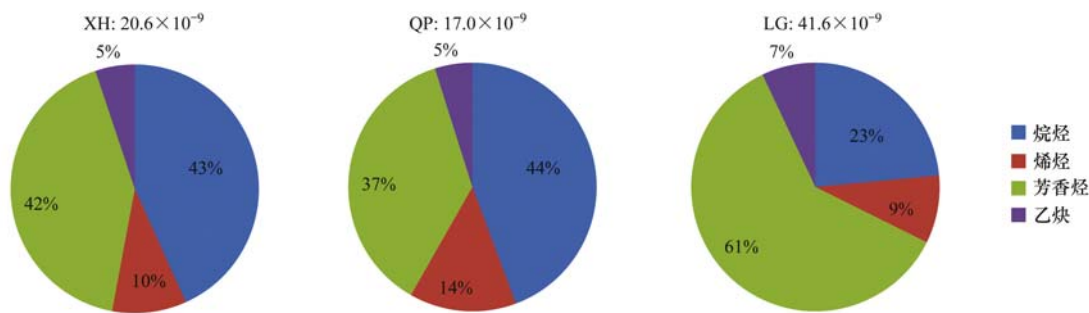


图 3 观测期间 3 个站点环境大气 VOCs 浓度及组成

Fig. 3 Chemical compositions of VOCs in three sites

通过后向轨迹聚类分析可知, 观测期间影响临港点位的风向主要来自东北、东和南 3 个方向, 所占比例分别为 3.8%、38.5% 和 57.7%, 如图 4 所示. 可见, 观测期间, 临港处于上海市的上风向, 空气质量主要受本地排放及上风向海域大气气团影响. 如前文所述, 临港站点大气 VOCs 浓度是其他两个站点的两倍之多, 而且其中芳香烃浓度贡献非常高. 这主要是由于在本研究所选的临港新城监测

站的西偏南方向大约 6 km 处, 有比较密集的集装箱和汽车等制造基地^[9]. 喷涂工艺排放了大量的 VOCs, 其中尤以 C7 ~ C8 的芳香烃为主^[18,19], 本研究中 C7 ~ C8 的芳香烃物质对临港大气 VOCs 的贡献高达 54.3%, 进一步证实了集装箱和汽车等的制造对临港大气 VOCs 污染有重要影响. 尽管在本研究观测期间, 临港点位未受到明显的西南风影响, 但是从图 4(a) 可见, 当观测点位受到偏南风影响时,

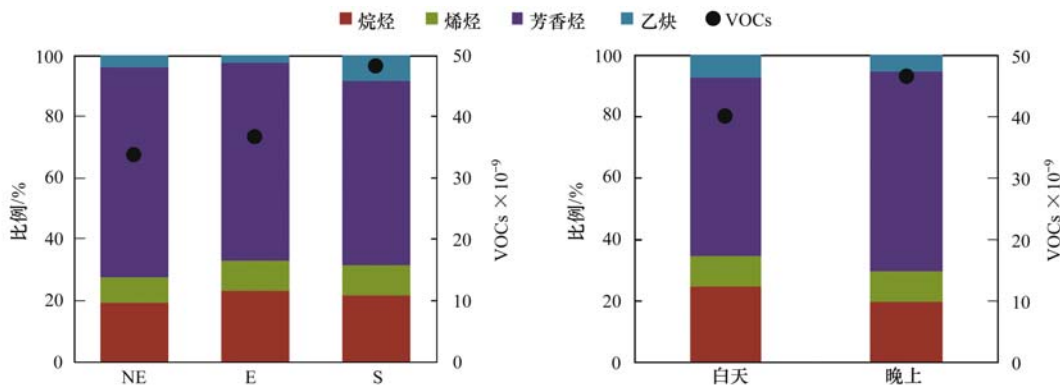


图 4 观测期间临港点位大气 VOCs 后向轨迹聚类分析结果及白天和夜间大气 VOCs 的污染特征

Fig. 4 Back trajectories clustering analysis of VOCs and differences of VOCs characterization in daytime and nighttime at LG site

大气中 VOCs 浓度要明显高于受其他两个方向气团影响时的浓度. 此外,由图 4(b)可见,夜间临港点位大气 VOCs 的浓度以及芳香烃的比例均要明显高于白天的值,除了混合层扩散影响外,地面较强的海陆风交换也是一个重要原因. 临港地区距离东面海域直线距离不足 10 km,海陆风的交互影响比较明显;白天,临港主要受海风影响,地面受东风影响;夜间,受陆风影响,地面主要刮西风,观测点位受西南方向局地排放源的影响较大.

2.2.2 VOCs 的臭氧生成潜势

为评估不同站点 VOCs 对臭氧生成的贡献,本研究计算了各 VOC 物种的臭氧生成潜势 (OFP),其中使用的不同 VOC 物种的最大增量反应活性常数 (MIR) 来自文献 [20 ~ 22]. 具体而言,不同

VOC 物种的 OFP 等于该物种环境浓度与其 MIR 的乘积. 不同站点 VOCs 的臭氧生成潜势如图 5 所示,从中可知,临港站点 VOCs 的 OFP 远高于其他两个站点,平均值为 289.9×10^{-9} ,其中芳香烃贡献高达 85%;其他两个站点 OFP 平均值分别为徐汇 100.4×10^{-9} ,青浦 84.4×10^{-9} ,芳香烃是 OFP 的最主要贡献来源,烯烃对 OFP 也有重要贡献. 结合 2.2.1 节中不同站点 VOCs 的浓度,可以计算 3 个站点 VOCs 最大增量反应活性(以 $O_3/VOCs$ 计)的平均值从大到小依次为临港 $7.0 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} >$ 青浦 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} >$ 徐汇 $4.9 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,可见临港站点环境大气中的 VOCs 无论是浓度还是平均增量反应活性均显著高于其他两个站点.

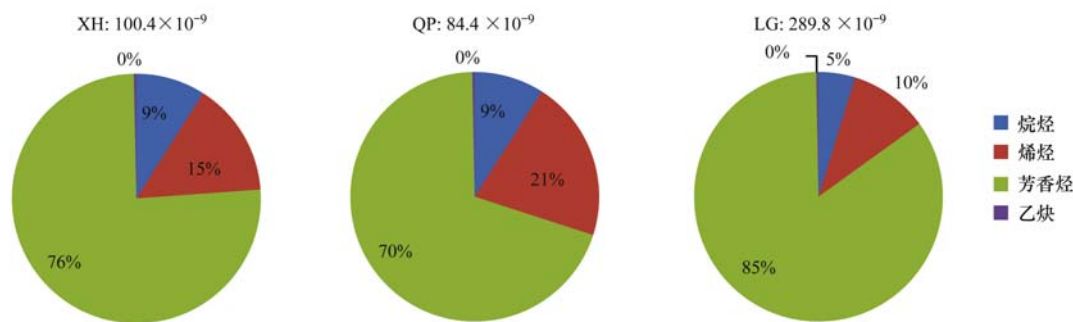


图 5 观测期间 3 个站点环境大气 VOCs 的臭氧生成潜势

Fig. 5 Contribution of each kind of VOCs in the total OFP in three sites

2.2.3 O_3 污染特征

光化学污染期间不同主导风向下,3 个站点 O_3 及 O_x ($O_3 + NO_2$) 的平均日变化分布如图 6 所示. 从中可见,在偏西风主导时,3 个站点 O_3 峰值浓度比较一致,尤其是 O_x 浓度呈现很强的同步性, O_x 峰值浓度均在 $90 \times 10^{-9} \sim 95 \times 10^{-9}$ 之间;3 个站点 O_3 及 O_x 峰值出现的时间存在一定差异,从西到东, O_3 及 O_x 峰值时间略有延后,临港站 O_3 及 O_x 峰值出现时间最晚为 15:00. 偏东风主导时,3 个站点 O_3 及 O_x 浓度差异明显,从东到西 O_3 及 O_x 峰值浓度快速增加, O_x 峰值浓度依次为青浦 (101.5×10^{-9}) > 徐汇 (72.7×10^{-9}) > 临港 (59.1×10^{-9}),峰值时间也逐渐推迟;临港站点在傍晚前后 O_3 及 O_x 浓度略有提高,可能是受陆风影响所致. 上述结果说明,尽管光化学污染期间上海大气整体呈现静小风状态,但仍存在一定的污染输送过程;偏东风主导时,由于上风向为相对清洁的海洋空气,因此在主导风向的上下游污染程度存在较大差异;而在偏西风主导时,上风向为污染排放比较密集的苏-锡-常城市

群^[9],因此在主导风向的上下游地区光化学污染均比较严重.

相比临港站,青浦和徐汇站点 O_3 浓度的日变化更明显,夜间 O_3 浓度最低可到 $8 \times 10^{-9} \sim 9 \times 10^{-9}$;而夜间临港臭氧浓度仍然维持在 20×10^{-9} 以上. 但是 3 个站点夜间 O_x 的浓度比较一致,最低浓度均在 25×10^{-9} 左右,说明机动车排放的 NO 对 O_3 的滴定作用在青浦和徐汇站更为明显. 值得注意的是,3 个站点 O_3 污染程度与 2.2.2 节中环境大气 VOCs 的臭氧生成潜势并不一致,说明大气中 O_3 的生成与前体物 VOCs 的大气环境浓度关系十分复杂. 事实上, O_3 的生成是前体物 VOCs 消耗的结果,相比 O_3 浓度与 VOCs 环境水平的关系, O_3 浓度与 VOCs 消耗量关系更紧密^[10].

2.3 VOCs 消耗及其与 O_3 生成的关系

如 1.1 节所述,本研究分别在 7 月 27 ~ 29 日、8 月 4 ~ 7 日、以及 8 月 11 ~ 13 日这 3 次过程同步开展了大气环境 VOCs 样品采集分析,结合 2.1 节中观测期间气象参数的讨论,可知,本研究中 VOCs 与 O_3 同

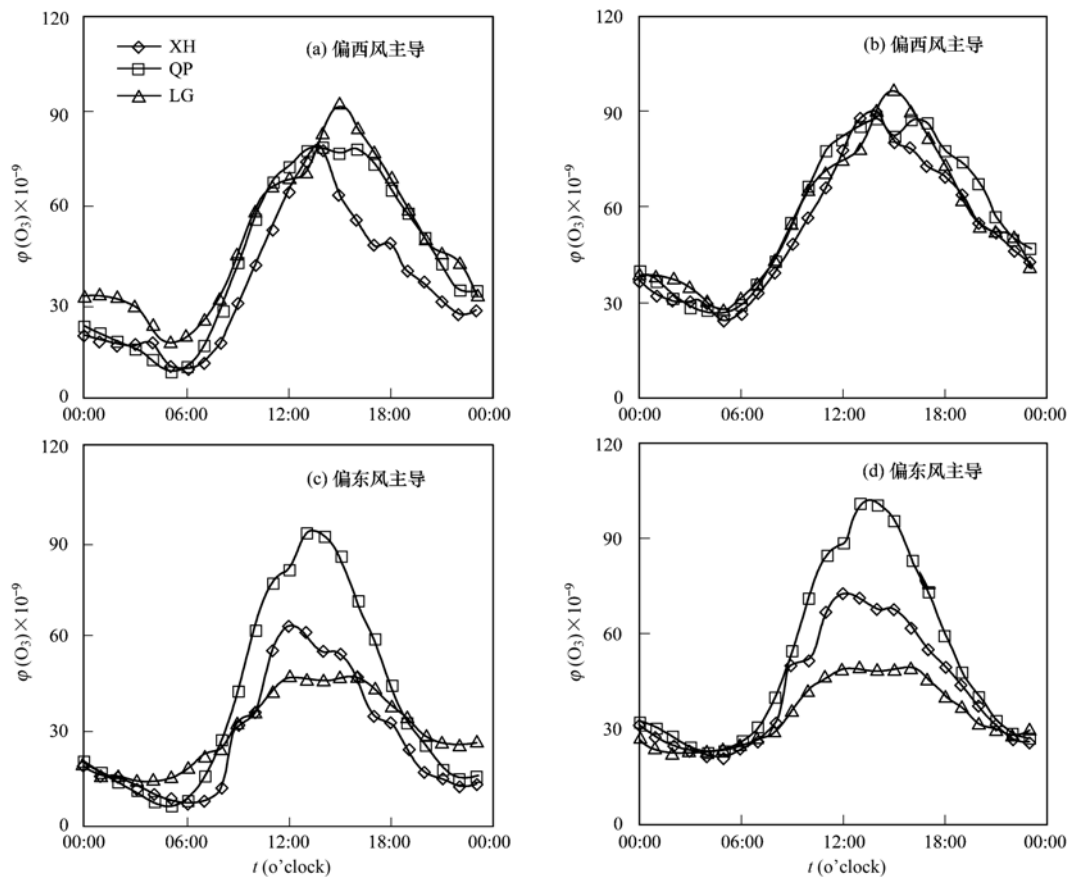


图6 观测期间3个站点环境大气中 O_3 及 O_4 ($O_3 + NO_2$) 的平均日变化曲线

Fig. 6 Diurnal profiles of O_3 and O_4 ($O_3 + NO_2$) under different meteorological conditions at three sites

步观测期间,上海主导风向基本全部为偏东风. 本节将基于 VOCs 与 O_3 同步观测资料,重点探讨偏东风主导时3个站点 VOCs 消耗与 O_3 生成的关系.

2.3.1 VOCs 消耗估算方法研究

环境大气中 VOCs 的消耗量估算方法已有报道,大致可以分为两大类^[23,24]. 一是基于 VOC 物种已知消耗产物的测量结果,结合反应动力学参数,进而计算该 VOC 的消耗量,该方法目前主要用来估算天然源排放物种异戊二烯的消耗量^[25]. 另一种方法是假设各 VOCs 物种随着气团老化年龄的增加呈指数衰减,VOCs 的化学消耗主要是与大气 OH 自由基发生反应^[26];该方法中气团年龄的老化可以用一组特定 VOC 物种的比值变化来指征,这一特定的 VOC 物种对需有相似的大气来源但大气反应活性要有差异^[23];该方法主要用于人为排放 VOCs 化学消耗量的估算^[10,24].

本研究采用上述第二种方法估算上海大气人为排放 VOCs 的消耗量,指征气团老化年龄的物种对选取为乙苯(E)和二甲苯(X),该方法已在海外和我国北京、上海、珠三角地区的研究中广泛应

用^[10,16,26]. 乙苯和二甲苯以及其他人为排放的 VOCs 物种在大气中的消耗主要来自 OH 基的氧化^[26],氧化过程呈一级反应关系. 因此,气团的光化学年龄(Δt)以及 VOC 物种的消耗浓度分别可用公式(1)和(2)表达:

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_E - k_X)} \times \left(\ln \left\{ \frac{[E]}{[X]} \right\}_{t=t_0} - \ln \left\{ \frac{[E]}{[X]} \right\}_{t=t} \right) \quad (1)$$

$$VOC_{i,consumed} = VOC_{i,t} \times [\exp(k_i[OH]\Delta t) - 1] \quad (2)$$

公式(1)中, k_E [$7.0 \times 10^{-12} (\text{cm} \cdot \text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 和 k_X [$18.7 \times 10^{-12} (\text{cm} \cdot \text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$] 分别是乙苯和二甲苯与 OH 自由基的反应速率常数^[20]; $[OH]$ 是大气中 OH 自由基的浓度,由公式(1)和公式(2)可见,计算 VOCs 消耗浓度时,不涉及 $[OH]$ 的使用. $([E]/[X])_{t=t_0}$ 是气团没有发生光化学反应时乙苯和二甲苯的浓度比值,也就是新鲜排放气团中二者的比值. $([E]/[X])_{t=t}$ 是气团反应 t 时间后乙苯和二甲苯的浓度比值,即大气中观测到乙苯和二甲苯

实时浓度的比值。 $VOC_{i, consumed}$ 是 VOC_i 与 OH 自由基反应消耗的浓度,采用该方法计算 VOCs 消耗量的一个关键参数是未经老化气团中特征物种对的比值,即 $(E/X)_0$ 。

图 7(a) 是 E/X 值与 O_3 浓度的对应关系,从中可知在徐汇和青浦站点 O_3 浓度与 E/X 值有较好的正相关性, E/X 值越大 O_3 浓度越高。而在临港站点, E/X 值变化不大,说明该地区气团年龄比较接近;但 O_3 浓度仍有较大幅度的变化,这说明该地区大气 O_3 的变化受外源输送影响较大。图 7(b) 是 E/X 值的日变化曲线,可见在徐汇和青浦站点 E/X 值在中午 12:00 左右出现峰值,夜间比值最小,进一步说明 VOCs 消耗对 O_3 生成的贡献;徐汇站点 E/X 的平均水平 (0.77 ± 0.18) ,显著低于青浦站点的平均比值 (0.87 ± 0.18) ,说明青浦站污染气体老化程

度更高,这也是 2.2.3 节中青浦站 O_3 浓度比徐汇站 O_3 浓度的原因之一。与徐汇和青浦站 E/X 日变化曲线不同,临港站点 E/X 值在一天中变化不大,白天 E/X 值显著低于其他两个站点,说明气团相对比较新鲜,光化学过程比较弱;而夜间 E/X 略高于白天 E/X 值,可能是由于站点西偏南方向的汽车生成企业排放的 VOCs 在夜间陆风的输送下导致观测站点 E/X 偏高;临港站点 E/X 的平均比值为 0.75 ± 0.05 ,该值与喷涂工艺排放的 E/X 值比较一致^[18,19],进一步说明临港站气团属于新鲜排放,气团老化过程对当地 O_3 的生成贡献较小。在本研究中,假设临港气团老化过程中 VOCs 的消耗量可以忽略;徐汇和青浦站 VOCs 的消耗量计算过程中选取的 $(E/X)_0$ 为两个站点 21:00 (19:30 ~ 次日 07:30) E/X 值的平均值。

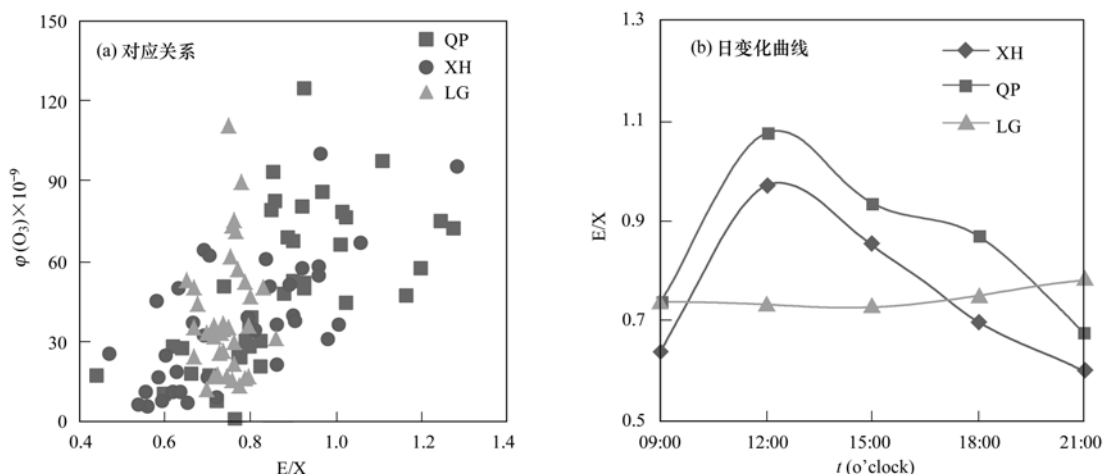


图 7 E/X 值与 O_3 浓度的对应关系及 E/X 值的日变化曲线

Fig. 7 Correlations of O_3 and E/X and diurnal profiles of E/X at three sites

2.3.2 VOCs 消耗特征

观测期间徐汇和青浦站点大气 VOCs 的消耗量及其物种组成如图 8 所示。从中可见,青浦站 VOCs

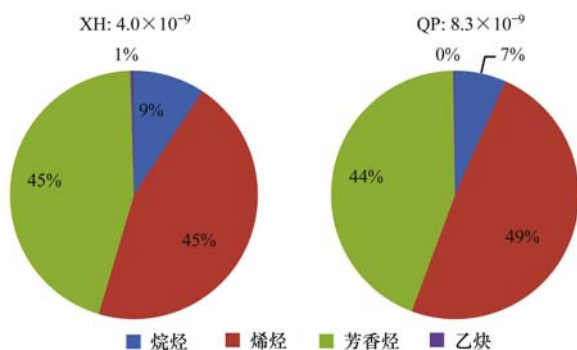


图 8 观测期间徐汇和青浦站点 VOCs 的消耗量及其物种组成

Fig. 8 Chemical compositions of the chemical loss of VOCs at three sites

的消耗量是徐汇站 VOCs 消耗量的 2 倍之多;该结果与 2.2.1 节中提到的两个站点观测到的 VOCs 浓度大小结果相反。就徐汇站而言,VOCs 消耗浓度与环境浓度的比值约为 1:4;而青浦站该比值约为 1:2。徐汇站和青浦站两个站点 VOCs 消耗浓度与环境观测浓度的总和分别为 24.6×10^{-9} 和 25.3×10^{-9} ,二者比较一致,进一步说明了青浦站点光化学过程更为强烈。就 VOCs 消耗的物种组成而言,烯烃和芳香烃的消耗占比更多,二者对 VOCs 消耗量的总贡献高达 90%,是光化学过程的主要参与者。

2.3.3 VOCs 消耗与 O_3 的生成

如 2.3.1 节所述,临港站点 VOCs 的大气化学消耗不明显,即本地化学过程对 O_3 浓度的贡献不显著,区域传输是当地 O_3 的最主要来源;因此,可以近似认为临港站点 O_3 浓度是该地区大气中 O_3 的背

景浓度. 本研究假设徐汇和青浦的 O_3 背景浓度与临港的 O_3 背景浓度接近, 那么徐汇和青浦站的 O_3 浓度与临港站 O_3 浓度的差异即为这两个站本地化学生成的 O_3 (ΔO_3). 同时为避免不同地区 NO 浓度差异导致 O_3 浓度变化的影响, 本章节采用 O_x 进行讨论.

图 9 是徐汇和青浦两个站点 VOCs 消耗浓度与本地化学生成的 ΔO_x 日分布曲线. 从中可见, 两个站点 VOCs 消耗浓度的日分布与 ΔO_x 日分布曲线比较一致, 二者的峰值均出现在午间, 夜间浓度水平均比较低; 但是 VOCs 的消耗浓度峰值时间略早于 ΔO_x 峰值出现的时间, 说明 O_3 的生成略滞后于 VOCs 的消耗. 比较图 9(a) 和图 9(b) 可发现, 徐汇站 VOCs 的消耗浓度大约为青浦的 48%, 相应地徐汇站 ΔO_x 浓度约占青浦站 ΔO_x 浓度的 41%, 说明两个站点 VOCs 的消耗生成 O_3 的效率比较相似.

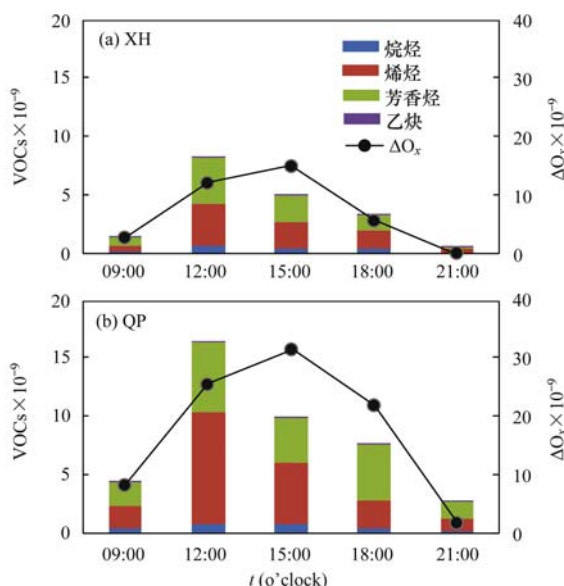


图 9 徐汇和青浦站 VOCs 消耗与当地 O_x 生成 (ΔO_x) 的日变化分布

Fig. 9 Diurnal profiles of chemical loss of VOCs and ΔO_x at XH site and QP site

3 结论

(1) 上海市夏季 VOCs 的环境浓度水平约为 20×10^{-9} 左右, 其中烷烃和芳香烃是 VOCs 浓度的最主要贡献者, 分别贡献约 44% 和 40%, 市区 VOCs 浓度比西部郊区高 18% 左右; 环境大气 VOCs 的最大增量反应活性平均值约为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, VOCs 的总 OFP 约为 90×10^{-9} . 东部沿海临港站点环境大气 VOCs 污染受局地排放影响大.

(2) E/X 值与 O_3 相关性较好, 可以较好地表征

气团的老化程度. 上海市区和郊区大气 VOCs 的消耗浓度差异较大, 分别为 4.0×10^{-9} 和 8.3×10^{-9} ; 烯烃和芳香烃是最主要的 VOCs 消耗物种, 二者对 VOCs 消耗量的总贡献高达 90%; 说明烯烃和芳香烃是上海大气光化学过程的主要参与 VOC 物种.

(3) VOCs 消耗浓度在中午出现峰值, 夜间最低, 日变化曲线与 O_3 的日变化曲线相似; 不同站点 VOCs 消耗水平可以较好的解释当地 O_3 的生成浓度; 区域输送是东部沿海地区 O_3 浓度变化的重要原因.

致谢: 感谢上海市环境科学研究院王倩工程师和景盛翱工程师对本研究实验和数据审核处理的贡献.

参考文献:

- [1] Gao J, Wang T, Zhou X H, *et al.* Measurement of aerosol number size distributions in the Yangtze River delta in China: Formation and growth of particles under polluted conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(4): 829-836.
- [2] Geng F H, Zhao C S, Tang X, *et al.* Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(5): 989-1001.
- [3] 上海环境年鉴编辑委员会. 上海环境年鉴 2013 [M]. 上海: 上海人民出版社, 2013.
- [4] Gu D S, Wang Y H, Smeltzer C, *et al.* Reduction in NO_x emission trends over China: regional and seasonal variations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(22): 12912-12919.
- [5] Wang H L, Qiao L P, Lou S R, *et al.* Chemical composition of $PM_{2.5}$ and meteorological impact among three years in urban Shanghai, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.04.099.
- [6] Guo S, Hu M, Zamora M L, *et al.* Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111**(49): 17373-17378.
- [7] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [8] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* [M]. (2nd ed.). New York: Wiley, 2006. 204-283.
- [9] Fu X, Wang S X, Zhao B, *et al.* Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **70**: 39-50.
- [10] Wang H L, Chen C H, Wang Q, *et al.* Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **80**: 488-498.
- [11] 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.
- [12] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节日期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [13] 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.
- [14] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 424-433.
- [15] 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.
- [16] Shao M, Wang B, Lu S H, *et al.* Effects of Beijing Olympics control measures on reducing reactive hydrocarbon species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(2): 514-519.
- [17] Geng F H, Tie X X, Xu J M, *et al.* Characterizations of ozone, NO_x and VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(29): 6873-6883.
- [18] Wang H L, Qiao Y Z, Chen C H, *et al.* Source profiles and chemical reactivity of volatile organic compounds from solvent use in Shanghai, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**(1): 301-310.
- [19] Yuan B, Shao M, Lu S H, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [20] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Review*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [21] Duan J C, Tan J H, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2008, **88**(1): 25-35.
- [22] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [23] McKeen S A, Liu S C, Hsie E-Y, *et al.* Hydrocarbon ratios during PEM-WEST A: A model perspective [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D1): 2087-2109.
- [24] Wiedinmeyer C, Friedfeld S, Baugh W, *et al.* Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(6): 1001-1013.
- [25] Xie X, Shao M, Liu Y, *et al.* Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(24): 6000-6010.
- [26] Yuan B, Hu W W, Shao M, *et al.* VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(3): 8815-8832.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations	XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)
Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon	DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, <i>et al.</i> (3128)
Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM _{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao	ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, <i>et al.</i> (3135)
Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing	HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, <i>et al.</i> (3144)
Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015	CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (3150)
Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai	WANG Hong-li (3159)
Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter	CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3168)
A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery	GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, <i>et al.</i> (3175)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, <i>et al.</i> (3186)
Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei	YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (3194)
Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island	WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3203)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3212)
Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (3220)
Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City	ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, <i>et al.</i> (3230)
Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China	CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (3238)
Physiological Effect of <i>Vallisneria natans</i> Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol	HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, <i>et al.</i> (3248)
Effects of Algicidal Substance on <i>Phaeocystis globosa</i> and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment	YANG Qiu-chan, ZHAO Ling, YIN Ping-he, <i>et al.</i> (3255)
Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions	LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts	LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, <i>et al.</i> (3269)
Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes	ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (3278)
Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results	LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, <i>et al.</i> (3285)
Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water	WU Yue, WU Chun-de, LIU Li-gang, <i>et al.</i> (3292)
XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment	WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, <i>et al.</i> (3298)
AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries	SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, <i>et al.</i> (3304)
Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production	QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, <i>et al.</i> (3311)
A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggery Wastewater	SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System	KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, <i>et al.</i> (3329)
Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community	ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, <i>et al.</i> (3339)
Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation	LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, <i>et al.</i> (3345)
Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge	LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (3352)
Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An <i>In-situ</i> Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River	SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, <i>et al.</i> (3358)
Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH ₄ and N ₂ O Emission from Double-Season Rice Paddy Field	FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, <i>et al.</i> (3365)
Characteristics of N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil	CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (3373)
Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau	CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (3383)
Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region	GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, <i>et al.</i> (3393)
Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During <i>In-situ</i> Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia	NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, <i>et al.</i> (3401)
Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification	HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (3411)
Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jiangnan Plain: A Case Study of Qianjiang City	WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (3422)
Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)
Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China	NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, <i>et al.</i> (3438)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, <i>et al.</i> (3447)
Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil	LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (3457)
Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil	ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, <i>et al.</i> (3464)
Influence of <i>Mirabilis jalapa</i> Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil	JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, <i>et al.</i> (3471)
Al ³⁺ Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi	WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, <i>et al.</i> (3479)
Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China	YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, <i>et al.</i> (3486)
Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing	SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, <i>et al.</i> (3493)
Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables	LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, <i>et al.</i> (3501)
Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Catalyst and Activated Carbon	REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, <i>et al.</i> (3508)
Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services	LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, <i>et al.</i> (3515)
Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China	JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, <i>et al.</i> (3522)
Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil	SI You-bin, WANG Juan (3533)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年9月15日 第36卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 9 Sep. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行