

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第11期

Vol.37 No.11

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

承德市大气污染源排放清单及典型行业对 PM _{2.5} 的影响	陈国磊,周颖,程水源,杨孝文,王晓琦 (4069)
浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数	姚轶,王浙明,何志桥,徐志荣,顾震宇 (4080)
山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	闫雨龙,彭林 (4086)
某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析	高松,崔虎雄,伏晴艳,高爽,田新愿,方方,衣学文 (4094)
加油 VOCs 排放因子测试方法研究与应用	黄玉虎,常耀卿,任碧琪,秦建平,胡玮,刘明宇 (4103)
北京市生活垃圾填埋场氨排放特征研究	崔彤,李金香,杨妍研,程刚 (4110)
西安市人为源大气氨排放清单及特征	苏航,闫东杰,黄学敏,宋文斌,王惠琴,宋雪娟 (4117)
佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究	周雪明,项萍,段菁春,贺克斌,马永亮,邓思欣,司徒淑婷,谭吉华 (4124)
天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析	赵梦雪,吴琳,方小珍,杨志文,李凤华,毛洪钧 (4133)
戴云山国家级自然保护区大气氮沉降特点	袁磊,李文周,陈文伟,张金波,蔡祖聪 (4142)
青岛近海冬季大气生物气溶胶中微生物活性研究	孟祥斌,李孟哲,李鸿涛,高冬梅,祁建华 (4147)
玉米秸秆烟尘中正构脂肪酸的分子与碳同位素组成	刘刚,孙丽娜,徐慧,李久海,李中平,李立武 (4156)
极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析	张成,吕新彪,龙丽,张军伟,穆晓辉,李迎晨,王圣瑞,张文丽,肖尚斌 (4162)
典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析	陈雪霜,江韬,卢松,白薇扬,张成,王定勇,魏世强 (4168)
西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析	陈诗文,袁旭音,金晶,李正阳,许海燕 (4179)
周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析	张春华,黄廷林,方开凯,周石磊,夏超 (4187)
太湖湖泛易发区沉积物中有机磷形态分布特征	董丹萍,章婷曦,张丁予,王巧云,李德芳,王国祥 (4194)
多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响	蔡顺智,李大鹏,王忍,刘焱见,徐垚,于胜楠,黄勇 (4203)
丹江口库区覆膜耕作土壤氮素淋失随夏玉米生长期的变化	王伟,于兴修,汉强,刘航,徐苗苗,任瑞,张家鹏 (4212)
营养盐恢复对氮磷饥饿铜绿微囊藻生长的影响	岳冬梅,李洁,肖琳 (4220)
氯灭活地下水源中 3 种优势真菌的效能与机制	文刚,朱红,黄廷林,赵建超,任巍,徐向前 (4228)
净水工艺对饮用水中微生物多重耐药性的影响与分析	马晓琳,陆洋,王钰,侯誉,白晓慧 (4235)
单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化	敖秀玮,李豪杰,刘文君,余京儒 (4241)
三维有序介孔 Co ₃ O ₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B	冯善方,邓思萍,杜嘉雯,马晓雁,卢遇安,高乃云,邓靖 (4247)
调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志 (4255)
初始 pH 值对序批式 CANON 工艺脱氮效果和 N ₂ O 释放的影响	付昆明,王会芳,苏雪莹,周厚田 (4261)
3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性	张娅,郝瑞霞,徐鹏程,徐忠强 (4268)
基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制	范军辉,郝瑞霞,李萌,朱晚霞,万京京 (4275)
基于 ABR-MBR 组合工艺优化反硝化除磷性能的研究	程朝阳,赵诗惠,吕亮,吴鹏,沈耀良 (4282)
中常温变化对 PN-ANAMMOX 联合工艺脱氮效果的影响	袁砚,朱亮 (4289)
生物活性炭对不同 C/N 比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响	崔延瑞,邱鑫,张庆荣,王琦,吴青,孙剑辉 (4296)
ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究	周健,完颜德卿,黄勇,刘忻,袁怡,李祥,姚鹏程,杨朋兵,薛鹏程 (4302)
间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液的比较研究	董宝刚,宋小燕,刘锐,川岸朋树,张永明,陈吕军 (4309)
应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥	何晶晶,王颖,胡洁,吕凡,邵立明 (4317)
应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋	薛南冬,陈宣宇,杨兵,秦普丰,龙雨 (4326)
南宁市多环境介质中多环芳烃分布特征	苗迎,孔祥胜 (4333)
杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平	金漫彤,滕丹丹,郑艳霞,胡张璇,沈学优,金赞芳 (4341)
应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数	王佳怡,毕二平 (4349)
表流湿地细菌群落结构特征	魏佳明,崔丽娟,李伟,雷茵茹,于菁菁,秦鹏,穆泳林,梁钊瑞 (4357)
城市污水中硝化菌群落结构与性能分析	于莉芳,杜倩倩,傅学焘,张茹,李文江,彭党聪 (4366)
DNA 和 cDNA 水平对比研究施肥对稻田土壤细菌多样性的影响	王聪,吴讷,侯海军,汤亚芳,沈健林,秦红灵 (4372)
培养条件下双酚 A 对稻田土壤微生物群落特征的影响	刘畅,黄雅丹,张莹,靳振江,梁月明,宋昂,王腾,郭佳怡,李强 (4380)
1 株兼具好、厌氧汞甲基化能力细菌的分离鉴定	陶兰兰,向玉萍,王定勇,黄曼琳,申鸿 (4389)
北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征	张兰河,王佳佳,哈雪姣,邱孟超,高敏,仇天雷,王旭明 (4395)
梅花鹿养殖场抗生素抗性基因分布特征	黄福义,安新丽,陈青林,任红云,苏建强 (4402)
几种高硅质矿物细颗粒的 A549 细胞毒性对比	霍婷婷,董发勤,邓建军,张青碧,贺小春,孙东平 (4410)
添加复合吸附剂对土壤吸附菲和 Cr(VI) 的影响	李文斌,孟昭福,吴琼,许绍娥,刘泽 (4419)
生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响	张振国,蒋煜峰,慕仲锋,孙航,周琦,展惠英 (4428)
集雨种植下不同沟垄比对土壤呼吸的影响及其对水热因子的响应	王昌江,施成晓,冯帆,陈婷,张磊,吕晓康,王伟,廖允成 (4437)
秸秆还田与化肥减量配施对稻-菜轮作下土壤养分及酶活性的影响	黄容,高明,万毅林,田冬,陶睿,王芳丽 (4446)
《环境科学》征稿简则 (4161)	《环境科学》征订启事 (4365)
信息 (4123,4132,4409)	

佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究

周雪明^{1,5}, 项萍^{1,5}, 段菁春³, 贺克斌², 马永亮^{2*}, 邓思欣⁴, 司徒淑娉⁴, 谭吉华^{1,2,5}

(1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 2. 清华大学环境学院, 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室, 北京 100084; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 4. 佛山市环境保护局, 佛山 528000; 5. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 2014 年冬季和 2015 年夏季在佛山市采集了 30 个非甲烷烃 (NMHCs) 的样品, 定量分析了多种化合物。结果表明, 采样期间佛山市冬季和夏季 NMHCs 的浓度分别为 $122.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $56.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中冬季和夏季 NMHCs 中浓度最高的 5 个物种由大到小依次为: 甲苯 ($25.12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、间/对-二甲苯 ($13.76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、丙烷 ($9.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、乙苯 ($7.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、乙炔 ($6.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和甲苯 ($6.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、间/对-二甲苯 ($5.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、邻-二甲苯 ($4.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 β -蒎烯 ($3.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、丙烷 ($3.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。相比 2008 年, NMHCs 有大幅度下降。冬季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 51.20%、34.70%、10.04% 和 4.05%; 夏季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 43.93%、33.99%、19.20% 和 2.88%。因为 NMHCs/ NO_x 的冬、夏季值分别为 0.90 和 1.88, 表明采样期间佛山市大气臭氧峰值浓度都是受 NMHCs 控制, 还应继续加强 NMHCs 的控制。佛山市 NMHCs 冬季和夏季的丙烯等效浓度和臭氧生成潜势分别为 $45.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $40.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $392.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $207.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。间/对-二甲苯、甲苯和间/对-二甲苯、异戊二烯分别对冬季和夏季的臭氧生成潜势起到很重要的贡献。采样期间佛山市冬季和夏季的苯/甲苯的值为 0.15 和 0.20, 表明佛山市冬夏季 NMHCs 的主要来源是工业过程。相对 2008 年, 本研究中异戊烷不属于佛山市 NMHCs 中浓度最高的 5 种污染物, 说明佛山市在防止汽油挥发对环境造成影响方面的措施取得了明显成效。

关键词: 非甲烷烃; 冬季; 夏季; 污染特征; 佛山市

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4124-09 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201605030

Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City

ZHOU Xue-ming^{1,5}, XIANG Ping^{1,5}, DUAN Jing-chun³, HE Ke-bin², MA Yong-liang^{2*}, DENG Si-xin⁴, SITU Shu-ping⁴, TAN Ji-hua^{1,2,5}

(1. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. Foshan Environmental Protection Bureau, Foshan 528000, China; 5. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Thirty non-methane hydrocarbons (NMHCs) samples were collected and analyzed in Foshan City during winter 2014 and summer 2015. The concentrations of NMHCs during the sampling period were $122.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $56.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter and summer, respectively. The five highest concentration species of NMHCs in winter and summer were in the following order: toluene ($25.12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), *m/p*-xylene ($13.76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), propane ($9.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ethylbenzene ($7.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ethylene ($6.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and toluene ($6.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), *m/p*-xylene ($5.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), *o*-xylene ($4.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), β -pinene ($3.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), propane ($3.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Compared to 2008, the concentrations of NMHCs have dropped significantly. The proportions of aromatics, alkanes, alkenes and alkynes in NMHCs were 51.20%, 34.70%, 10.04%, 4.05% and 43.93%, 33.99%, 19.20%, 2.88% during winter and summer, respectively. The ratios of NMHCs/ NO_x were 0.90 and 1.88, indicating that the peak ozone concentrations in Foshan City were controlled by NMHCs during the sampling period, and the emissions of NMHCs should be further strengthened. The propylene equivalent concentration and ozone formation potential were $45.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $40.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $392.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $207.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter and summer. The *m/p*-xylene; toluene and *m/p*-xylene; isoprene had a very important influence on ozone formation potential. The ratios of Benzene/Toluene were 0.15 and 0.20 indicated that industrial process was the main source of NMHCs in Foshan City. Relative to 2008, isopentane didn't belong to the highest concentration of five pollutants for Foshan's NMHCs

收稿日期: 2016-05-05; 修订日期: 2016-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41105111, 41475116, 41275134); 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室基金项目 (SCAPC201401)

作者简介: 周雪明 (1992 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: zhouxueming14@mails.ucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: liang@tsinghua.edu.cn

in this research, indicating the measures to prevent volatile gasoline impact on the environmental quality have achieved remarkable results.

Key words: non-methane hydrocarbons (NMHCs); winter; summer; pollution characteristics; Foshan City

非甲烷烃(non-methane hydrocarbons, NMHCs)是大气中挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)的重要组成成分^[1,2]. NMHCs能和 NO_x 、氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)等自由基发生大气化学反应,生成一系列二次产物如:过氧烷基自由基(RO_2)、臭氧(O_3)、过氧乙酰硝酸酯(PAN)和二次有机气溶胶(SOA)^[3~5]. 这些二次产物对大气的氧化能力、城市空气质量甚至区域气候起到非常重要的作用^[6,7]. NMHCs分为人为源和自然源,人为来源主要包括交通工具尾气排放、化石燃料燃烧、溶剂使用与挥发和工业过程等^[8~12].

珠江三角洲是中国南部城市化和工业化最发达的地区,伴随着经济迅猛发展,工业生产、交通运输、农业等各个行业排放大量污染物使得大气环境质量急剧恶化. 佛山市位于珠江三角洲腹地,是典型的重工业城市,工业部门主要有陶瓷、纺织、家具、皮革、家电、服装、印刷等,而这些行业都排放大量污染物. 经过近几年环保部门的环境治理,大气污染物排放控制取得了显著成效,大气环境质量有所改善,大气二氧化硫和可吸入颗粒物明显下降,但以臭氧(O_3)和细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)为代表的二次复合型大气污染问题仍十分突出^[13],光化学烟雾污染时有发生. 监测数据表明佛山2006~2013年大气臭氧污染水平整体上呈上升趋势,而NMHCs对大气中臭氧的生成有重要贡献. 因此研究佛山市NMHCs的浓度水平、污染特征、迁移转化以及如何有效控制其排放,是解决光化学污染、城市灰霾等复合大气污染问题、实现大气环境质量持续改善的关键所在. 本研究通过离线采样与实验室分析,探讨了佛山市的NMHCs浓度水平、污染特征、来源,同时结合2008年佛山市NMHCs研究结果^[5]进行对比,总结治理实施效果,以期为佛山市环保部门实施环境保护措施提供重要的基础数据和科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究位于佛山市环境监测中心站楼顶(离地面约30 m),距离楼顶面约1.5 m. 市环境监测中心位于佛山市禅城区汾江南路,周围有3条主干道,周围是居民生活区和商业区. 佛山市环保局常年空气

质量监测表明,该采样点的监测数据能较好地反映佛山市禅城区的污染状况^[5]. 采样日期为冬季:2014-12-04~2014-12-08和夏季:2015-06-30~2014-07-04,采样具体时间段为:上午(09:00)、下午(15:00)和晚上(21:00). 样品使用容积为2 L的美国NUPRO公司97-300系列采样罐采集,采集前用美国ENTECH公司3100型采样罐清洗仪用高纯氮气(>99.999%)清洗5次后抽成真空. 采样时,缓慢打开采样阀门,尽量使空气均匀进入罐中,当采样罐中的气压与空气大气压平衡时关闭阀门,每个样品采样时间大约3 min. 样品采集后送中国科学院广州地球化学所有机地球化学国家重点实验室进行定量分析.

1.2 样品分析

NMHCs的分析主要通过ENTECH 7100预浓缩系统和HP 6890N GC-FID/ECD/HP 5973MSD系统组合完成. 收集在采样罐中的样品经预浓缩系统三级冷阱捕集后进样,经色谱柱分离后分三路分别进入MSD/FID/ECD进行定性定量分析, C_2 化合物可由FID进行定量分析, $\text{C}_3 \sim \text{C}_{11}$ 化合物可由FID和MSD共同定性定量.

NMHCs样品的分析在预浓缩系统/色谱/质谱上根据美国EPA的TO-14法测定完成. 分析条件:色谱柱为HP-VOC毛细管柱(60 mL $\times$ 0.32 mm i. d. $\times$ 1.8 μm),柱温40℃保留2 min,然后以6℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 由40℃升至230℃,再保留10 min. 氦气流速为1.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,分流模式为不分流进样,进样量为250 mL. 目标化合物通过色谱保留时间和质谱鉴定,浓度通过外标法计算,标准曲线使用VOCs的混合标样(1.0 mg $\cdot\text{L}^{-1}$, Supelco To-14 Calibration Mix)绘制.

1.3 NO_x 数据来源

观测期间 NO_x 数据来源于佛山市环境监测中心惠景城自动监测站.

2 结果与讨论

2.1 佛山市NMHCs污染特征

表1中给出了本研究定量分析的55种化合物的污染水平,采样期间佛山市冬季NMHCs平均浓度为122.30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,采样期间各时间段的浓度范

围为 $28.96 \sim 540.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 夏季 NMHCs 平均浓度分别 $56.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 采样期间各时间段的浓度范围为 $32.54 \sim 87.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 从冬季和夏季的污染水平可以发现冬季 NMHCs 浓度远高于夏季 NMHCs 浓度, 这种现象可能是由于冬季排放源的增加和气象条件共同作用的效果. 与 2008 年 27 种化合物 ($362.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 相比较^[5], 本次采样期间冬季和夏季 27 种化合物的平均浓度水平分别为 $103.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $44.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季采样期间相对于 2008 年有明显下降. 同时本次采样期间 NMHCs 的浓度水平也低于 2005 年广州浓度 $188.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (19 种化合物浓度之和, 本研究冬季和夏季 19 种化合物的浓度之和分别为 $100.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $43.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、2005 年北京 6 个采样点的平均浓度 $561.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (56 种化合物浓度之和)^[14] 和 2006 年夏季臭氧高污染时段清华大学采样点 $187.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (57 种化合物浓度之和)^[2] 的浓度水平. NMHCs 中各污染物的季节变化规律, 除了源排放、二次转化, 还与气象条件 (风速、风向、温湿度) 密切相关, 本研究对风速、风向、温湿度与总 NMHCs 进行了相关性分析. 如图 1, 从中可以看出风速较高时对 NMHCs 的浓度有一定的稀释作用, 但冬夏季采样期间风速的变化不大未对 NMHCs 造成明显的影响. 温度对 NMHCs 浓度的影响不大. 佛山冬夏季的相对湿度差别很小, 同时相对湿度与 NMHCs 浓度呈一定的正相关性, 相对较高湿度会抑制大气气相氧化反应的进行, 导致 NMHCs 消耗速率降低.

冬季和夏季 NMHCs 中浓度最高的 5 个物种由大到小分别依次为: 甲苯 ($25.12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、间/对-二甲苯 ($13.76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、丙烷 ($9.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、乙苯 ($7.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、乙烯 ($6.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和甲苯 ($6.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、间/对-二甲苯 ($5.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、邻二甲苯 ($4.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 β -蒎烯 ($3.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、丙烷 ($3.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 佛山 2008 年冬季浓度最高的 5 个物种: 甲苯 ($57.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、异戊烷 ($49.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、乙炔 ($31.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、丙烷 ($26.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和乙烯 ($24.41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 相对于 2008 年下降幅度最大的物种分别为: 异戊烷、甲苯、乙炔、乙烷和 2,3-二甲基丁烷. 由于考虑采样周期较短以及采样代表性问题, 对比并不一定能反映 NMHCs 年均情况. 虽然甲苯的下降幅度很大, 但其仍然是浓度最高的物种, 大气中甲苯主要来源于纺织、家具、皮革等各个行业生产环节中的排放, 甲苯常常

替代有毒性的苯作为有机溶剂而被广泛使用, 说明溶剂使用是 NMHCs 的来源之一, 近些年对溶剂使用控制起到明显成效, 但还需要进一步加强对溶剂使用控制. 异戊烷和乙炔也有明显下降, 并且不属于佛山市 NMHCs 中浓度最高的 5 种污染物. 异戊烷主要来源于油气挥发, 佛山市对加油站油气的回收对异戊烷的降低可能起到了关键作用. 乙炔主要来源于燃烧源, 与其他城市不同的是除了机动车排放这个主要的燃烧源. 佛山市陶瓷和铝型材等行业对重油的使用也成为城市重要的燃烧源. 近年佛山市的限摩政策和对重油的管制可能是乙炔浓度急剧下降的重要原因.

从日变化来看, 冬季上午、下午和晚上 NMHCs 浓度分别为 69.23 、 56.16 、 $241.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 夏季上午、下午和晚上 NMHCs 浓度分别为 53.70 、 46.10 、 $68.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 冬夏季 NMHCs 浓度均表现为中午低, 早上和晚上高的特点. 早上和晚上大气混合层比较低, 反映局地排放源特征, 同时由于这 2 个时段人类排放源的增加, 因此具有较高浓度; 中午时段大气对流强烈, 混合层较高, 因此浓度较低. 采样期间冬季晚上 NMHCs 的浓度远高于其他采样时间点, 这是由于 12 月 5 日和 6 日晚上采样时附近区域可能存在偷排现象使得采集的样品所测得的大部分污染物浓度比其他采样时间段的污染物浓度高出一个数量级. 排除 12 月 5 日和 6 日晚上数据, 冬季 NMHCs 浓度平均浓度为 $65.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季晚上 NMHCs 的平均浓度为 $73.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

从采样期间 NMHCs 的组成来看, 其中冬季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 51.20% 、 34.70% 、 10.04% 和 4.05% ; 夏季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 43.93% 、 33.99% 、 19.20% 和 2.88% . 冬季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃在早上、中午和晚上的比例分别为 36.93% 、 44.63% 、 12.28% 、 6.16% ; 43.46% 、 39.88% 、 9.25% 、 7.41% 以及 57.09% 、 30.66% 、 9.58% 、 2.67% . 夏季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃在早上、中午和晚上的比例分别为 43.81% 、 36.42% 、 17.04% 、 2.73% ; 39.91% 、 31.19% 、 25.92% 、 2.98% 以及 46.72% 、 33.97% 、 16.39% 、 2.93% . 虽然各采样时间点整体 NMHCs 构成特征较为相像, 但主要的物种构成特征有所差异, 这表现在: 一方面如甲苯、邻/间-二甲苯和丙烷在各采样时间点浓度是最高的污染物种之一; 另一方面各采样时间点其它高污染物种各有所不同 (表 1 中黑体字). 这

说明各采样时间点除机动车等共性污染源外,其它污染源存在较大差异.如夏季下午浓度最高的污染物种是异戊二烯,异戊二烯夏季主要源于植物排放^[15].

表1 佛山市中心区域大气 NMHCs 浓度水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 1 Concentration of atmospheric NMHCs in the central region of Foshan City/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

非甲烷烃	冬季				夏季			
	上午	下午	晚上	平均	上午	下午	晚上	平均
烷烃								
乙烷	2.47	1.57	4.90	2.98	1.35	0.96	2.59	1.63
丙烷	7.28	5.19	15.03	9.17	3.32	2.45	4.12	3.29
异丁烷	4.87	3.81	8.93	5.87	3.58	2.62	3.20	3.13
正丁烷	4.80	3.49	11.23	6.51	3.14	1.87	3.43	2.81
异戊烷	3.34	2.64	8.66	4.88	2.73	1.98	3.15	2.62
正戊烷	1.29	0.92	2.75	1.65	1.00	0.71	1.34	1.01
2,2-二甲基丁烷	0.10	0.09	0.32	0.17	0.12	0.09	0.12	0.11
环戊烷	0.14	0.10	0.28	0.17	0.13	0.07	0.14	0.11
2,3-二甲基丁烷	0.17	0.13	0.56	0.29	0.15	0.13	0.20	0.16
2-甲基戊烷	0.86	0.71	3.41	1.66	0.71	0.57	0.81	0.70
3-甲基戊烷	0.73	0.63	2.67	1.34	0.64	0.63	0.70	0.65
甲基环戊烷	0.43	0.32	1.36	0.70	0.24	0.17	0.25	0.22
2,4-二甲基戊烷	0.12	0.11	0.49	0.24	0.09	0.07	0.10	0.08
环己烷	0.20	0.19	0.71	0.37	0.24	0.12	0.25	0.21
2-甲基己烷	0.55	0.42	2.54	1.17	0.29	0.22	0.30	0.27
3-甲基己烷	0.93	0.61	3.36	1.63	0.44	0.50	1.03	0.66
2,2,4-三甲基戊烷	0.22	0.19	0.46	0.29	0.15	0.11	0.19	0.15
正庚烷	0.56	0.42	2.47	1.15	0.32	0.28	0.32	0.31
甲基环己烷	0.33	0.23	1.10	0.55	0.18	0.17	0.24	0.20
2,3,4-三甲基戊烷	0.07	0.04	0.17	0.09	0.08	0.02	0.10	0.07
2-甲基庚烷	0.14	0.12	0.47	0.24	0.10	0.11	0.10	0.10
3-甲基庚烷	0.15	0.08	0.43	0.22	0.05	0.05	0.07	0.06
正辛烷	0.22	0.13	0.65	0.33	0.17	0.14	0.17	0.16
正癸烷	0.93	0.27	1.08	0.76	0.33	0.36	0.46	0.38
烯烃								
乙烯	3.56	3.05	13.69	6.77	1.42	1.78	2.39	1.87
丙烯	0.86	0.44	1.67	0.99	0.63	0.41	0.92	0.65
异丁烯	0.65	0.19	0.71	0.51	0.43	0.35	0.41	0.40
反-2-丁烯	0.19	0.08	0.76	0.34	0.06	0.11	0.08	0.08
1,3-丁二烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
顺-2-丁烯	0.15	0.08	0.58	0.27	0.06	0.07	0.08	0.07
3-甲基-1 丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-戊烯	0.06	0.00	0.20	0.08	0.03	0.00	0.13	0.05
异戊二烯	0.21	0.30	0.45	0.32	2.42	5.69	1.35	3.15
反-2-戊烯	0.09	0.05	0.35	0.17	0.07	0.06	0.07	0.07
2-甲基-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
顺-2-戊烯	0.04	0.02	0.15	0.07	0.02	0.01	0.03	0.02
α -蒎烯	0.67	0.25	1.51	0.81	0.78	0.68	0.60	0.69
β -蒎烯	2.03	0.73	3.07	1.94	3.24	2.79	5.22	3.75
炔烃								
乙炔	4.27	4.16	6.45	4.96	1.47	1.37	2.02	1.62
芳烃								
苯	2.27	1.68	4.47	2.81	1.57	0.92	1.49	1.33
甲苯	10.15	11.73	53.48	25.12	5.40	5.07	8.06	6.18
乙苯	2.12	2.76	16.87	7.25	2.73	3.00	3.41	3.05
间/对-二甲苯	3.25	3.64	34.40	13.76	4.39	4.30	6.92	5.21
邻-二甲苯	1.47	0.85	6.83	3.05	4.82	2.38	5.25	4.15
异丙苯	1.57	1.71	12.85	5.38	2.20	1.44	3.09	2.24
正丙苯	0.25	0.15	0.58	0.32	0.19	0.13	0.28	0.20
间乙基甲苯	0.49	0.36	1.57	0.81	0.38	0.19	0.77	0.45
对乙基甲苯	0.29	0.17	0.84	0.43	0.18	0.08	0.29	0.18
邻乙基甲苯	0.31	0.17	0.67	0.38	0.21	0.11	0.28	0.20

续表 1

非甲烷烃	冬季				夏季			
	上午	下午	晚上	平均	上午	下午	晚上	平均
1,3,5-三甲基苯	0.29	0.13	0.62	0.35	0.15	0.08	0.28	0.17
1,2,4-三甲基苯	1.52	0.62	3.49	1.88	0.74	0.38	1.41	0.84
1,2,3-三甲基苯	0.76	0.19	0.88	0.61	0.34	0.18	0.42	0.31
1,3-二乙基苯	0.11	0.05	0.07	0.08	0.04	0.03	0.03	0.04
1,4-二乙基苯	0.61	0.12	0.22	0.32	0.11	0.08	0.14	0.11
1,2-二乙基苯	0.09	0.08	0.04	0.07	0.06	0.02	0.04	0.04
芳烃	25.57	24.41	137.87	62.62	23.53	18.40	32.17	24.70
烷烃	30.90	22.39	74.03	42.44	19.55	14.38	23.39	19.11
烯烃	8.50	5.19	23.14	12.28	9.15	11.95	11.28	10.79
炔烃	4.27	4.16	6.45	4.96	1.47	1.37	2.02	1.62
NMHCs	69.23	56.16	241.49	122.30	53.70	46.10	68.86	56.22
芳烃/%	36.93	43.46	57.09	51.20	43.81	39.91	46.72	43.93
烷烃/%	44.63	39.88	30.66	34.70	36.42	31.19	33.97	33.99
烯烃/%	12.28	9.25	9.58	10.04	17.04	25.92	16.39	19.20
炔烃/%	6.16	7.41	2.67	4.05	2.73	2.98	2.93	2.88

1) 黑体字为各采样时间段 5 种浓度最高污染物

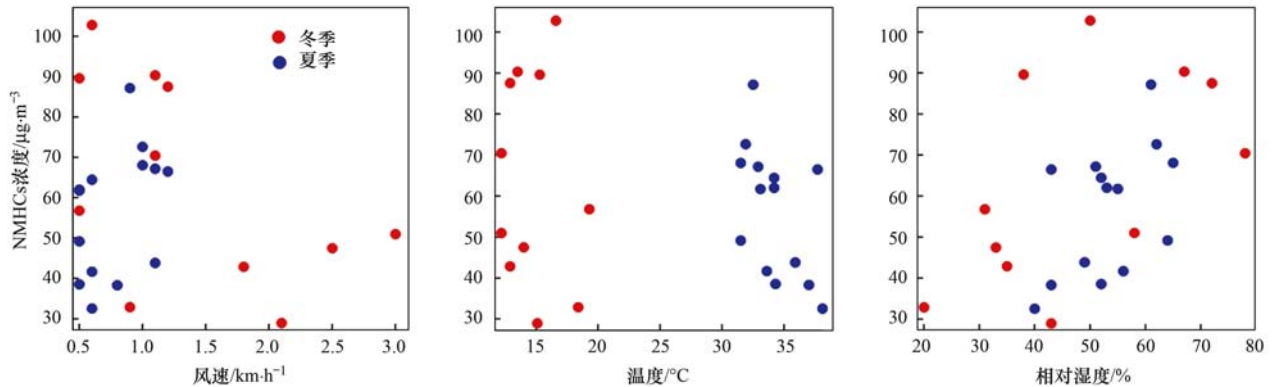


图 1 风速、温度和相对湿度对 NMHCs 浓度的影响

Fig. 1 Influences of wind speed, temperature and relative humidity on NMHCs

苯是具有致癌性的物质,可占机动车排放物致癌风险的 68%^[16]. 国外许多国家对环境空气中苯的限值为 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 或更低^[17], 而我国还没有发布关于苯的环境空气质量标准. 本研究中各时间点浓度(0.57 ~ 7.90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)均低于国外苯限值,相对于 2008 年平均浓度 17.00 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[5], 佛山冬季有了明显的下降(2.81 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),表明近几年佛山大气中苯得到了有效的控制.

2.2 臭氧生成潜势

在高 NO_x 条件下,臭氧生成量是由 VOCs 反应生成的自由基浓度决定的,而在低 NO_x 浓度条件下,臭氧的生成量则是由 NO_x 的浓度决定的^[18],所以 VOCs/NO_x 通常被用来衡量大气臭氧的生成是 VOCs 控制还是 NO_x 控制. 有研究认为当早上 VOCs/NO_x 的值小于 10 的时候,臭氧的峰值浓度受 VOCs 控制,而当早上 VOCs/NO_x 大于 20 的时候大

气臭氧峰值浓度受 NO_x 控制^[19]. 本研究中用 VOCs 的重要组成部分 NMHCs 的值来代替 VOCs 的值进行分析. NMHCs/ NO_x 的冬、夏季平均值为 0.90 和 1.88,冬季与夏季上午、下午和晚上的 NMHCs/ NO_x 平均值分别为 0.72、0.82、1.12 和 1.55、2.06、2.06. 这表明冬夏季采样期佛山市大气臭氧峰值浓度都是受 NMHCs 控制,说明还应继续加强 NMHCs 的控制.

为了评估 VOCs 的光化学反应活性和臭氧生成潜势,最常用的两种方法是丙烯等效浓度法 (Prop-Equiv)^[20] 和利用 VOCs 组分的最大臭氧益增活性 (MIR) 计算臭氧生成潜势的方法^[18,21].

丙烯等效浓度的定义如下:

$$\text{Prop-Equiv}(j) = \text{Conc.}(j) \times k\text{OH}(j)/k\text{OH}(\text{丙烯})$$
 式中, $\text{Conc.}(j)$ 是物种 j 的浓度(这里用 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 做其单位); $k\text{OH}(j)$ 和 $k\text{OH}(\text{丙烯})$ 分别为物种 j 和

丙烯与OH 的反应速率常数. Prop-Equiv(*j*) 是基于与 OH 反应活性的丙烯等效浓度.

臭氧生成潜势还可以用 VOCs 物种的浓度与 MIR 系数的乘积来衡量. 平均丙烯等效浓度和臭氧生成潜势列于表 2 中.

由表 2 可以看出, 佛山市 NMHCs 冬季和夏季丙烯等效浓度和臭氧生成潜势分别为 $45.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $40.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $392.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $207.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季丙烯等效浓度和臭氧生成潜势都大于夏季. 从 NMHCs 的丙烯等效浓度组成来看, 其中冬季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 56.60%、9.74%、33.28% 和 0.38%; 夏季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 27.36%、5.04%、67.46% 和 0.14%. 由图 2 可看出, 冬季和夏季等效丙烯浓度最主要的物种来源由大到小分别为: 间/对-二甲苯 (22.05%)、 β -蒎烯 (12.92%)、甲苯 (12.62%)、1,2,4-三甲基苯 (5.14%)、乙烯 (4.86%) 和异戊二烯 (29.78%)、 β -蒎烯 (7.94%)、甲苯 (8.03%)、邻-二甲苯 (12.99%)、间/对-二甲苯 (18.55%)、异戊二烯 (13.81%)、邻-二甲苯 (12.99%)、甲苯 (8.03%)、 β -蒎烯 (7.94%). 对于两个季节不同采样时间段的情况, 冬季 NMHCs 的丙烯等效浓度和臭氧生成潜势都是晚上 > 上午 > 下午, 夏季 NMHCs 的臭氧生成潜势与冬季情况一致. 但夏季 NMHCs 的丙烯等效浓度是下午 > 晚上 > 上午, 造成这种情况是由于夏季下午浓度最高污染物异戊二烯对总丙烯等效浓度的贡献高达 51.39%.

蒎烯 (27.67%)、间/对-二甲苯 (9.26%)、邻-二甲苯 (5.32%)、甲苯 (3.44%). 对于 NMHCs 的臭氧生成潜势的组成, 其中冬季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 66.94%、10.79%、21.63% 和 0.63%; 夏季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 55.57%、9.33%、34.71%、0.39%. 由图 3 可看出冬季和夏季等效丙烯浓度最主要的物种来源由大到小分别为: 间/对-二甲苯 (25.93%)、甲苯 (17.27%)、乙烯 (12.75%)、邻-二甲苯 (5.05%)、乙苯 (4.98%) 和间/对-二甲苯 (18.55%)、异戊二烯 (13.81%)、邻-二甲苯 (12.99%)、甲苯 (8.03%)、 β -蒎烯 (7.94%). 对于两个季节不同采样时间段的情况, 冬季 NMHCs 的丙烯等效浓度和臭氧生成潜势都是晚上 > 上午 > 下午, 夏季 NMHCs 的臭氧生成潜势与冬季情况一致. 但夏季 NMHCs 的丙烯等效浓度是下午 > 晚上 > 上午, 造成这种情况是由于夏季下午浓度最高污染物异戊二烯对总丙烯等效浓度的贡献高达 51.39%.

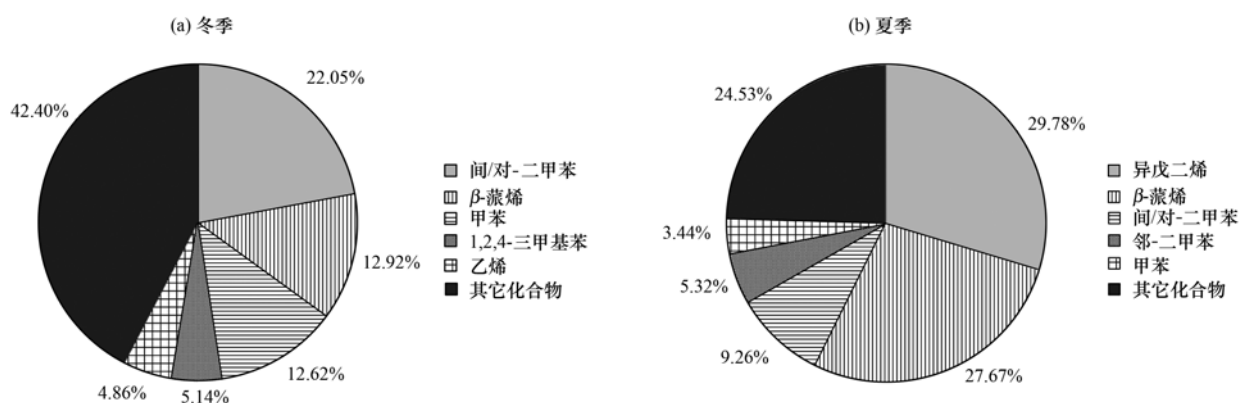


图 2 等效丙烯浓度的百分比

Fig. 2 Percentage of propylene equivalent concentration

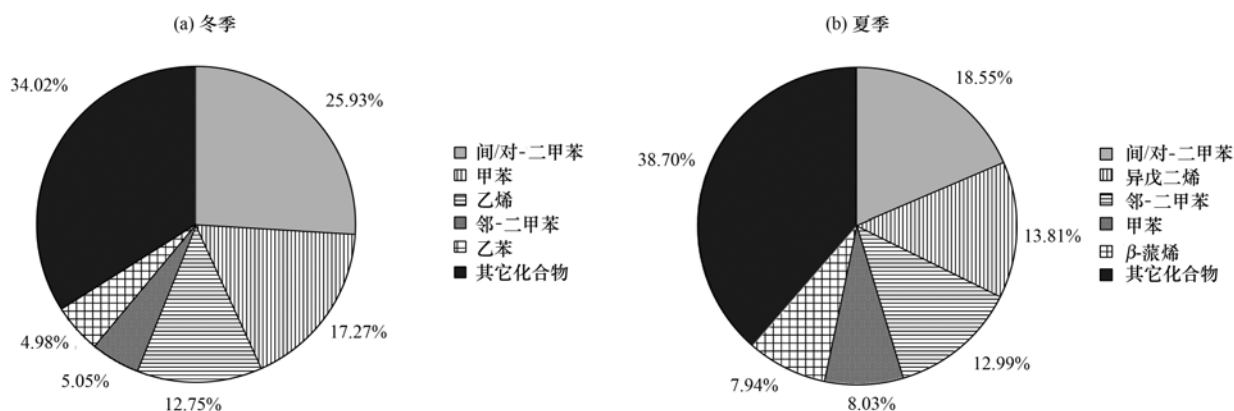


图 3 臭氧生成潜势的百分比

Fig. 3 Percentage of ozone formation potential

2.3 特征比值

一些污染物以及之间的特征比值常常用作污染物来源的分析. 苯与甲苯的比值(B/T) 经常用来指示大气 NMHCs 的来源, 机动车排放的 NMHCs 其 B/T 值约为 0.5 (质量比)^[22,23], 更高 B/T 值则可能是来源于生物质燃料、木炭或煤燃烧^[24,25]. 如表 2 所示, 本研究中冬季和夏季的 B/T 值为 0.15 和 0.20. 冬季和夏季上午、下午和晚上的 B/T 值分别为 0.23、0.15、0.11 和 0.22、0.18、0.19. 这表明机动车排放是佛山市 NMHCs 的重要来源, 而溶剂使用等工业过程是佛山市 NMHCs 的主要来源, 这与 2000 年香港 (0.16)^[21]、2002 年中国台湾高雄 (0.11)^[26]、2005 年广州 (0.23)^[1] 和 2008 年佛山 (0.29)^[5] 比较接近.

异戊二烯主要来源于植物排放^[15,27] 和人为排放. 本研究中夏季下午和晚上异戊二烯的浓度为 $5.69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季下午和晚上异戊二烯的浓度为 $0.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 异戊二烯在没有光照的情况下是不会来源于植物的排放^[28]. 在台北和广州大气的异戊二烯研究中也

发现冬季夜晚异戊二烯主要来源于机动车排放, 而在夏季机动车对异戊二烯的影响相对于植物排放可以忽略^[29,30]. 可见佛山夏季的异戊二烯主要来源于植物排放. 夏季下午异戊二烯的浓度仅占 NMHCs 12.34%, 而其等效丙烯浓度和臭氧生成潜势占 NMHCs 的 50.37% 和 27.91%. 异戊二烯具有很强的大气化学反应活性, 不能仅仅从浓度是考虑其对大气环境污染的影响. 佛山夏季植物排放的异戊二烯对夏季 NMHCs 有着很重要的贡献.

丙烷和丁烷可以指示机动车不完全燃烧和液化石油气泄漏, 异戊烷指示汽油挥发^[31,32]. 除夏季下午外其他时段丙烷都是浓度最高的 5 种污染物之一, 这可能与佛山市居民大量使用液化石油气有关. 冬夏季异戊烷分别占 NMHCs 浓度的 3.99% 和 4.66%, 且在采样时间段内异戊烷没有在浓度最高的 5 种污染物中出现过. 而在 2008 年, 异戊烷是佛山 NMHCs 的一个重要组成部分^[5,33], 说明近些年佛山市在防止汽油挥发对环境造成影响方面的措施方面取得了明显成效.

表 2 NMHCs 的特征比值

Table 2 Summary of the characteristic ratios of NMHCs

NMHCs	冬季				夏季			
	上午	下午	晚上	平均	上午	下午	晚上	平均
$\text{NO}_x/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	102.75	66.40	190.60	121.14	35.60	22.75	34.20	31.43
$\text{NMHCs}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	69.23	56.16	241.49	122.29	53.70	46.10	68.86	56.22
NMHCs/NO_x	0.72	0.82	1.12	0.90	1.55	2.06	2.06	1.88
丙烯等效浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	26.66	17.25	91.36	45.09	35.66	43.35	42.91	40.64
臭氧生产潜势/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	195.37	152.39	830.55	392.77	190.37	185.45	247.48	207.77
苯/甲苯(质量比)	0.23	0.15	0.11	0.15	0.22	0.18	0.19	0.20

3 结论

(1) 采样期间佛山市冬季和夏季 NMHCs 的浓度分别为 $122.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $56.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 其中冬季和夏季 NMHCs 中浓度最高的 5 个物种由大到小分别依次为: 甲苯、间/对-二甲苯、丙烷、乙苯、乙烯和甲苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯、 β -蒎烯、丙烷. 冬季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 51.20%、34.70%、10.04% 和 4.05%; 夏季芳烃、烷烃、烯烃和炔烃所占比例分别为 43.93%、33.99%、19.20% 和 2.88%.

(2) NMHCs/ NO_x 的冬、夏季平均值为 0.90 和 1.88, 表明佛山市采样期间冬夏季大气臭氧峰值浓度都是受 NMHCs 控制, 还应继续加强 NMHCs 的控制.

(3) 佛山市 NMHCs 冬季和夏季的丙烯等效浓度和臭氧生成潜势分别为 $45.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $40.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $392.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $207.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 间/对-二甲苯、甲苯和间/对-二甲苯、异戊二烯分别对冬季和夏季的臭氧生成潜势具有很重要的贡献.

(4) 采样期间佛山市冬季和夏季的 B/T 值为 0.15 和 0.20, 表明佛山市 NMHCs 的主要来源是工业过程. 相对 2008 年, 本研究中异戊烷不属于佛山市 NMHCs 中浓度最高的 5 种污染物, 说明佛山市在防止汽油挥发对环境造成影响方面的措施取得了明显成效.

致谢: 感谢中国科学院广州地球化学研究所王新明老师为采样提供的采样罐和对 NMHCs 的分析定量; 感谢佛山市环境监测中心为本研究提供的采样地点和 NO_x 的数据.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 谭吉华, 赵金平, 段青春, 等. 广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1982-1986.
Tan J H, Zhao J P, Duan J C, *et al.* Pollution characteristics of organic acids in atmospheric particles during haze periods in autumn in Guangzhou [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1982-1986.
- [4] Tan J H, Duan J C, Chen D H, *et al.* Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**(2): 238-245.
- [5] 谭吉华, 马永亮, 贺克斌, 等. 佛山市冬季大气非甲烷烃的污染特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2011, **30**(10): 1775-1780.
Tan J H, Ma Y L, He K B, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric non-methane hydrocarbons in winter in Foshan City [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(10): 1775-1780.
- [6] Ryerson T B, Trainer M, Holloway J S, *et al.* Observations of ozone formation in power plant plumes and implications for ozone control strategies[J]. *Science*, 2001, **292**(5517): 719-723.
- [7] Rollins A W, Kiendler-Scharr A, Fry J L, *et al.* Isoprene oxidation by nitrate radical: alkyl nitrate and secondary organic aerosol yields[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(18): 6685-6703.
- [8] 赵美萍, 邵敏, 白郁华, 等. 我国几种典型树种非甲烷烃类的排放特征[J]. *环境化学*, 1996, **15**(1): 69-75.
Zhao M P, Shao M, Bai Y H, *et al.* Study on NMHC emission characteristics of several typical trees in China [J]. *Environmental Chemistry*, 1996, **15**(1): 69-75.
- [9] 邵敏, 赵美萍, 白郁华, 等. 北京地区大气中非甲烷碳氢化合物(NMHC)的人为源排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 1994, **14**(1): 6-12.
Shao M, Zhao M P, Bai Y H, *et al.* Study on emission characteristics of nonmethane hydrocarbons from anthropogenic sources in the atmosphere of Beijing [J]. *China Environmental Science*, 1994, **14**(1): 6-12.
- [10] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(5): 1-5.
Zhang J, Shao M, Su F. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, **17**(5): 1-5.
- [11] 赵起越. 石油化工生产中气态非甲烷烃的排放及其防治对策[J]. *现代化工*, 2009, **29**(12): 8-11.
Zhao Q Y. Gaseous non-methane hydrocarbons (NMHC) emission from petrochemical industry and its remediation strategy [J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, **29**(12): 8-11.
- [12] 栾志强, 郝郑平, 王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3476-3486.
Luan Z Q, Hao Z P, Wang X Q. Evaluation of treatment technology of volatile organic compounds for fixed industrial resources [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3476-3486.
- [13] 广东省环境监测中心. 粤港澳珠江三角洲区域空气监测网络2014年监测结果报告[R]. 广州: 广东省环境监测中心, 2014.
- [14] 段青春, 彭艳春, 谭吉华, 等. 北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4552-4557.
Duan J C, Peng Y C, Tan J H, *et al.* Spatial distribution characteristics of NMHCs during winter haze in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(12): 4552-4557.
- [15] Arneth A, Monson R K, Schurgers G, *et al.* Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(1): 4605-4620.
- [16] Chan C Y, Chan L Y, Wang X M, *et al.* Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(12): 2039-2047.
- [17] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(21): 3429-3443.
- [18] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(7): 881-899.
- [19] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(12): 1821-1845.
- [20] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [21] So K L, Wang T. C₃-C₁₂ non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial-temporal variations, source-receptor relationships and photochemical reactivity [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **328**(1-3): 161-174.
- [22] Perry R, Gee I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition [J]. *Science of the Total Environment*, 1995, **169**(1-3): 149-156.
- [23] Brocco D, Fratarcangeli R, Lepore L, *et al.* Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(4): 557-566.
- [24] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 955-966.
- [25] dos Santos C Y M, de Almeida Azevedo D, de Aquino Neto F R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(9): 1247-1257.
- [26] Chang C C, Sree U, Lin Y S, *et al.* An examination of 7:00-9:00 PM ambient air volatile organics in different seasons of Kaohsiung city, southern Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(5): 867-884.
- [27] Guenther A, Karl T, Harley P, *et al.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(11): 3181-3210.
- [28] Shao M, Czapiewski K V, Heiden A C, *et al.* Volatile organic

- compound emissions from Scots pine: mechanisms and description by algorithms[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D17): 20483-20491.
- [29] Wang J L, Chew C, Chang C Y, *et al.* Biogenic isoprene in subtropical urban settings and implications for air quality[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 369-379.
- [30] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州大气中异戊二烯浓度变化特征、化学活性和来源分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(3): 647-655.
- Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Variation characteristics, chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **35**(3): 647-655.
- [31] Nelson P F, Quigley S M. Nonmethane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia[J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, **16**(10): 650-655.
- [32] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [33] 马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 等. 佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3549-3554.
- Ma Y L, Tan J H, He K B, *et al.* Characteristics of volatile organic compounds during haze episode in Foshan City [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3549-3554.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2016年10月12日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上发布了2015年度中国科技论文统计结果.统计结果显示《环境科学》2015年度总被引频次8 844,影响因子1.617,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory and Impact of Typical Industries on PM _{2.5} in Chengde	CHEN Guo-lei, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4069)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Woodwork-making Industry in Zhejiang Province	YAO Yi, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (4080)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Shanxi Province	YAN Yu-long, PENG Lin (4086)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of High Pollution Process at Chemical Industrial Area in Winter of China	GAO Song, CUI Hu-xiong, FU Qing-yan, <i>et al.</i> (4094)
Study and Application of Test Method for VOCs Emission Factor of Refueling in Service Station	HUANG Yu-hu, CHANG Yao-qing, REN Bi-qi, <i>et al.</i> (4103)
NH ₃ Emission Characteristics in Landfill Sites in Beijing	CUI Tong, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan, <i>et al.</i> (4110)
Inventory and Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emission in Xi'an	SU Hang, YAN Dong-jie, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (4117)
Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City	ZHOU Xue-ming, XIANG Ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (4124)
Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin	ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4133)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Daiyun Mountain National Nature Reserve	YUAN Lei, LI Wen-zhou, CHEN Wen-wei, <i>et al.</i> (4142)
Microbial Activity in Bioaerosols in Winter at the Coastal Region of Qingdao	MENG Xiang-bin, LI Meng-zhe, LI Hong-tao, <i>et al.</i> (4147)
Molecular and Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Smoke from Maize Straw Combustion	LIU Gang, SUN Li-na, XU Hui, <i>et al.</i> (4156)
Gas Transfer Velocity of CH ₄ at Extremely Low Wind Speeds	ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, <i>et al.</i> (4162)
Spectral Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake from Inland of Three Gorges Reservoir Areas: In the View of Riparian Ecosystem Analysis	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (4168)
Characteristics and Pollution Source Analysis of Nutrients in Tributary Outlets of Xitaoxi Watershed	CHEN Shi-wen, YUAN Xu-yin, JIN Jing, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Driving Factors on the Nitrogen Decrease in the Early Stage of the Thermal Stratification in Main Area of Zhoucun Reservoir	ZHANG Chun-hua, HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, <i>et al.</i> (4187)
Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in the Sediments of the Black Water Aggregation in Lake Taihu	DONG Dan-ping, ZHANG Ting-xi, ZHANG Ding-yu, <i>et al.</i> (4194)
Impacts of Multiple Disturbance on Migration and Transformation of Endogenous Phosphorus in Lake	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (4203)
Change of Soil Nitrogen Leaching with Summer Maize Growing Periods Under Plastic Film Mulched Cultivation in Danjiangkou Reservoir Area, China	WANG Wei, YU Xing-xiu, HAN Qiang, <i>et al.</i> (4212)
Nutrients Recovery on the Growth of Nitrogen and Phosphorus Starved <i>Microcystis aeruginosa</i>	YUE Dong-mei, LI Jie, XIAO Lin (4220)
Inactivation Efficiency and Mechanism of Three Dominant Fungal Spores in Drinking Groundwater by Chlorine	WEN Gang, ZHU Hong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (4228)
Effect of Water Treatment Process on the Bacterial Multidrug Resistance in Drinking Water	MA Xiao-lin, LU Yang, WANG Yu, <i>et al.</i> (4235)
Characteristics of Disinfection By-products and Genotoxicity During Drinking Water Disinfection with Potassium Monopersulfate Compound Powder	AO Xiu-wei, LI Hao-jie, LIU Wen-jun, <i>et al.</i> (4241)
Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co ₃ O ₄ for the Degradation of Rhodamine B	FENG Shan-fang, DENG Si-ping, DU Jia-wen, <i>et al.</i> (4247)
Enhanced Mitigation of Membrane Fouling by Regulations on Floc Morphology in Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4255)
Effect of Initial pH on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Emission of a Sequencing Batch CANON Reactor	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (4261)
Operational Characteristics of the Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Removal of Phthalate Esters by Three-dimensional Biofilm-electrode Coupled with Iron/Sulfur Reactor	ZHANG Ya, HAO Rui-xia, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (4268)
Phosphorus Removal Mechanism of Sulfur/Sponge Iron Composite Fillers Based on Denitrification	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, LI Meng, <i>et al.</i> (4275)
Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	CHENG Chao-yang, ZHAO Shi-hui, LÜ Liang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Moderate and Room Temperature on Nitrogen Removal in PN-ANAMMOX Process	YUAN Yan, ZHU Liang (4289)
Influence of Biological Activated Carbon on Simultaneous Nitrification and Denitrification in Inflow with Different C/N Ratios	CUI Yan-ni, QIU Xin, ZHANG Qing-rong, <i>et al.</i> (4296)
Biotransformation of Nitrate to Nitrogen Gas Driven by ANAMMOX Microbes via Zero-valent Iron Under Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, WANYAN De-qing, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4302)
A Comparative Study on Performance of an Intermittent Aeration SBR and a Traditional SBR for Treatment of Digested Piggery Wastewater	DONG Bao-gang, SONG Xiao-yan, LIU Rui, <i>et al.</i> (4309)
Biological Pre-treatment of Surplus Sludge Using the Protease-secreting Bacteria	HE Pin-jing, WANG Ying, HU Jie, <i>et al.</i> (4317)
Transfer and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Electrical Equipment Dismantling Area Using a Multimedia Fugacity Model	XUE Nan-dong, CHEN Xuan-yu, YANG Bing, <i>et al.</i> (4326)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Media in Nanning City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng (4333)
PBDEs Levels in House Dust and Human Exposure to PBDEs via Dust Ingestion in Hangzhou	JIN Man-tong, TENG Dan-dan, ZHENG Yan-xia, <i>et al.</i> (4341)
Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship	WANG Jia-yi, BI Er-ping (4349)
Characteristics of Bacterial Communities in Surface-flow Constructed Wetlands	WEI Jia-ming, CUI Li-juan, LI Wei, <i>et al.</i> (4357)
Community Structure and Activity Analysis of the Nitrifiers in Raw Sewage of Wastewater Treatment Plants	YU Li-fang, DU Qian-qian, FU Xue-tao, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Fertilization on Soil Microbial Abundance and Community Structure at DNA and cDNA Levels in Paddy Soils	WANG Cong, WU Ne, HOU Hai-jun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Bisphenol A on Characteristics of Paddy Soil Microbial Community Under Different Cultural Conditions	LIU Chang, HUANG Ya-dan, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (4380)
Identification of a Facultative Bacterium Strain with the Ability to Methylate Mercury Under Both Aerobic and Anaerobic Conditions	TAO Lan-lan, XIANG Yu-ping, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4389)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Vegetable Soils in Beijing	ZHANG Lan-he, WANG Jia-jia, HA Xue-jiao, <i>et al.</i> (4395)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Sika Deer Farm	HUANG Fu-yi, AN Xin-li, CHEN Qing-lin, <i>et al.</i> (4402)
Comparison of Toxic Effect of Siliceous Mineral Dusts on Lung Epithelial A549 Cells	HUO Ting-ting, DONG Fa-qin, DENG Jian-jun, <i>et al.</i> (4410)
Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil	LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, <i>et al.</i> (4419)
Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China	ZHANG Zhen-guo, JIANG Yu-feng, MU Zhong-feng, <i>et al.</i> (4428)
Soil Respiration in Response to Different Ridge/Furrow Ratios and Its Relationship with Soil Moisture and Temperature Under Ridge-Furrow Planting Patterns	WANG Chang-jiang, SHI Cheng-xiao, FENG Fan, <i>et al.</i> (4437)
Effects of Straw in Combination with Reducing Fertilization Rate on Soil Nutrients and Enzyme Activity in the Paddy-Vegetable Rotation Soils	HUANG Rong, GAO Ming, WAN Yi-lin, <i>et al.</i> (4446)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年11月15日 第37卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 11 Nov. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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