

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.12  
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分 ..... 闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启(5215)

2015~2018年我国PM<sub>2.5</sub>健康损害价值的动态评估 ..... 李惠娟, 周德群, 魏永杰(5225)

2011~2017年中国PM<sub>2.5</sub>多尺度时空分异特征分析 ..... 杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮(5236)

关中地区PM<sub>2.5</sub>时空演化及人口暴露风险 ..... 黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨(5245)

中原城市冬季两次重污染形成机制及来源 ..... 贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉(5256)

西北工业城市冬季PM<sub>2.5</sub>污染特征及理化性质 ..... 杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽(5267)

基于PMF模型的PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染及来源的区域特征分析 ..... 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏(5276)

重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价 ..... 张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达(5288)

鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析 ..... 孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞锋, 许彩琴(5295)

杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 ..... 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽(5306)

成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 ..... 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏(5316)

石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析 ..... 王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷(5325)

厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析 ..... 吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕(5336)

建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单 ..... 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国(5345)

我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险 ..... 毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民(5352)

基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征 ..... 黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏(5362)

新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析 ..... 卓海华, 姜保锋, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静(5371)

三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征 ..... 钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠(5381)

衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价 ..... 张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮(5389)

宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征 ..... 崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌(5400)

梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 ..... 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀(5410)

汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子 ..... 赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发(5419)

山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 ..... 王世亮, 曹雪雅(5428)

太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析 ..... 吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建(5438)

岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 ..... 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕(5448)

澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素 ..... 孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生(5458)

白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性 ..... 申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升(5470)

生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响 ..... 王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠(5480)

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>异质结构催化降解四环素-铜复合物 ..... 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍(5488)

超滤膜负载UiO-66@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制 ..... 尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭(5500)

低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试 ..... 廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳(5509)

盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响 ..... 高京, 张少华, 王锐, 金鹏康(5518)

限NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和限NO<sub>2</sub><sup>-</sup>厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征 ..... 宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(5527)

厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性 ..... 闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送(5535)

二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能 ..... 毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖(5544)

中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 ..... 赵靛, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫(5552)

我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术 ..... 窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明(5562)

晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值 ..... 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明(5571)

广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价 ..... 叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章(5579)

胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 ..... 王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊(5589)

毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能 ..... 赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩(5600)

大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解 ..... 杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5609)

1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性 ..... 韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍(5617)

铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征 ..... 贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏(5628)

生物质炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响 ..... 崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰(5636)

废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响 ..... 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章(5648)

基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 ..... 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣驥(5656)

氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪(5668)

《环境科学》第41卷(2020年)总目录 ..... (5677)

《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)

# 基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征

黄山<sup>1</sup>, 裴成磊<sup>2</sup>, 张莹<sup>3</sup>, 宋奇聪<sup>1</sup>, 齐吉朋<sup>1</sup>, 赵一鸣<sup>1</sup>, 王鸣<sup>4</sup>, 邵敏<sup>1</sup>

(1. 暨南大学环境与气候研究院, 粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广州 511443; 2. 广州市环境监测中心站, 广州 510030; 3. 中国科学院空天信息创新研究院, 遥感科学国家重点实验室, 北京 100094; 4. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

**摘要:** 为探究珠江三角洲城区大气甲醛的垂直分布特征, 本研究首次在广州塔上3个不同高度点开展了甲醛的同步观测. 在2018年秋季连续32 d使用2,4-二硝基苯肼(DNPH)法采集午间1 h 甲醛样品, 并通过高效液相色谱(HPLC)进行分析. 结果表明, 广州塔地面、118 m点和488 m点的甲醛浓度均值分别为 $(5.10 \pm 1.93)$ 、 $(6.61 \pm 2.84)$ 和 $(5.33 \pm 2.55) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 3个高度观测点的甲醛浓度均与大气氧化剂 $\text{O}_x$ 存在正相关性( $R$ 为0.65~0.75), 表明光化学过程是广州市城区甲醛的重要来源. 甲醛垂直浓度廓线依据分布形状分为3类, 出现频率最高的一类为上下低中间高, 发生在边界层对流较为温和、光化学反应活跃的状态下, 中高层(118 m)可能受到来自较远处的工业高架源传输影响. 根据垂直浓度梯度估算出广州塔点的甲醛垂直柱浓度均值为 $(11.23 \pm 4.80) \times 10^{15} \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 比同期卫星提供的甲醛柱浓度低19%, 和已有报道值数量级一致.

**关键词:** 甲醛(HCHO); 垂直分布; 垂直柱浓度; 广州塔; 珠三角(PRD)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5362-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004143

## Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower

HUANG Shan<sup>1</sup>, PEI Cheng-lei<sup>2</sup>, ZHANG Ying<sup>3</sup>, SONG Qi-cong<sup>1</sup>, QI Ji-peng<sup>1</sup>, ZHAO Yi-ming<sup>1</sup>, WANG Ming<sup>4</sup>, SHAO Min<sup>1</sup>

(1. Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China; 3. State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China; 4. Jiangsu Atmospheric Environment and Equipment Technology Collaborative Innovation Center, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** To investigate the vertical distribution of atmospheric formaldehyde in the Pearl River Delta (PRD) urban area, simultaneous measurements were performed at three heights on Canton Tower for the first time. Carbonyls including formaldehyde were sampled with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) at noon for 32 days in autumn of 2018, and then analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC). Average mass concentrations of formaldehyde at ground level, 118 m, and 488 m sites at Canton Tower were  $(5.10 \pm 1.93)$ ,  $(6.61 \pm 2.84)$ , and  $(5.33 \pm 2.55) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. The measured formaldehyde was positively correlated with atmospheric oxidant  $\text{O}_x$  at the three sites ( $R$  0.65-0.75), indicating that photochemical formation is an important source for urban formaldehyde in PRD. Three different profiles were found for formaldehyde vertical distribution during the measurements. The most frequently observed one showed a higher value at 118 m while lower ones at ground level and 488 m, occurring when the boundary layer is in moderate convection state with high photochemical reactivity. The 118 m layer may be also influenced by transported high-chimney emissions from industries in suburban areas. Vertical columns of formaldehyde were also calculated according to its vertical profile. The average value was  $(11.23 \pm 4.80) \times 10^{15} \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 19% lower than that from satellite retrieval, while in the same magnitude as values reported in reference papers.

**Key words:** formaldehyde(HCHO); vertical distribution; vertical column; Canton Tower; Pearl River Delta (PRD)

甲醛是大气中浓度最高的醛酮类挥发性有机物(VOCs)之一<sup>[1~3]</sup>, 同时也是有毒有害物质, 危害人体健康<sup>[4]</sup>. 环境中的甲醛, 可来自一次源直接排放, 如机动车排放、生物质的不完全燃烧、工业及家具行业中黏合剂的使用等<sup>[5~9]</sup>, 也可由VOCs如低碳烯烃<sup>[10]</sup>和生物源排放的异戊二烯<sup>[11,12]</sup>等二次转化生成, 是光化学反应中重要的中间产物. 在光照条件下, 甲醛可被光化学氧化, 进一步与NO反应, 生成·OH, 这也是甲醛的重要去除途径<sup>[8,13,14]</sup>. 甲醛具有

极高的亲水性, 可以富集在吸水性颗粒物、雾滴及雨滴中, 因此也可经过湿沉降被去除<sup>[15]</sup>. 在城市地区, 大气甲醛浓度在雾-霾天或重污染过程中明显升高<sup>[3,16,17]</sup>. 分析发现, 城市地区甲醛通常来自二次

收稿日期: 2020-04-16; 修订日期: 2020-06-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0503901, 2016YFC0202200); 广东省自然科学基金自由申请项目(2018A030313384); 广东省科技创新战略专项(2019B121205004)

作者简介: 黄山(1982~), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为大气含碳组分化学行为及环境效应, E-mail: shanhuang\_eei@jnu.edu.cn

生成<sup>[14,18]</sup>,甚至可贡献测点大气甲醛的 50% 以上<sup>[7,8]</sup>.

现有研究中对甲醛的环境测量多数集中于地面观测,对其垂直廓线的实测研究较少. 甲醛垂直廓线的主要测量技术如飞艇测量<sup>[19]</sup>、地面差分吸收光谱技术(如 MAX-DOAS)<sup>[20,21]</sup>以及利用卫星观测数据进行反演<sup>[22]</sup>. 后两者获得的甲醛廓线在近地面(如 500 m 以下)存在较大的不确定性,通常需要辅以地基监测进行验证或优化算法. 目前少有基于铁塔或高层建筑的垂直观测,且使用的铁塔多为 400 m 以下,如博尔德大气观测塔(300 m, 美国博尔德)<sup>[23]</sup>、中国科学院大气物理研究所气象塔(300 m, 中国北京)<sup>[24]</sup>及近两年刚交付使用的深圳气象观测梯度塔(356 m, 中国深圳).

与前述铁塔相比,我国第一高塔广州塔(总高度 600 m)具有高度优势,且位于广州市中心,可代表城市大气典型特征. 本研究利用广州塔为采样平台,在 2018 年秋季进行了 32 d 甲醛垂直多点观测,对不同高度的甲醛化学特征进行了分析,并根据地基观测结果估算了甲醛柱浓度,与卫星反演结果及文献值进行了比较. 本研究首次获得基于广州塔实测的甲醛垂直分布特征,有助于了解珠三角地区甲醛在大气不同高度层的化学转化和传输过程,以期城市大气复合型污染防治提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 采样情况

本研究选取广州塔进行设点采样,并在暨南大学番禺校区同期采样以对照水平分布情况. 采样点位置如图 1 所示. 广州塔位于广州市城区中心(113.325°E, 23.106°N),处于广州市新中轴线和珠江交汇位置,是著名观光目的地和城市人流与交通密集区. 广州塔总高度 600 m,其中塔身主体高 450 m,天线桅杆为 150 m. 广州塔使用筒中筒的建筑结构,外框筒是由斜柱、环梁和钢管组成的网状结构,最大限度地保持了内筒的开放性,降低了塔外筒对大气污染物观测的干扰.

本观测中采样点位选择了广州市环境监测中心广州塔地面子站楼顶(即地面点,高约 3 m)、118 m 露天平台监测子站楼顶(即 118 m 点)和 488 m 桅杆处监测子站旁(即 488 m 点). 广州塔各梯度点均设有常规污染物及气象参数监测设备,可提供 6 项常规污染物( $O_3$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2$ 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$ 和 CO)及气温、相对湿度、气压、风速、风向在线数据,时间分辨率为 1 h. 暨南大学番禺校区位于广州塔以南的番禺区新造镇(经纬度 113.415°E, 23.018°N),采

样点为院系楼楼顶平台(约 15 m 高).

本研究选取了珠三角臭氧污染多发季节秋季<sup>[25]</sup>开展观测. 具体采样时期为 2018 年 10 月 18 日至 11 月 20 日,每天采样 1 次,共获得 32 d 醛酮类 VOCs 离线样品(10 月 19 日和 10 月 23 日未采样). 广州塔 3 个梯度点与暨大番禺校区点同步采样,采样时段为北京时间 13:30~14:30. 根据国家标准方法(HJ 683-2014),本研究使用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)采样管,连接采样泵主动采集空气样品,醛酮类 VOCs 可与 DNPH 反应进而富集在采样管中. 为避免臭氧对样品采集的干扰,采样时在 DNPH 管前串联碘化钾(KI)小柱以去除臭氧. 采样时长为 1 h,采样流量为  $2 L \cdot min^{-1}$ . 本次观测中 4 个采样点共采集 170 个 DNPH 样品. 其中有 21 个空白样品,17 个穿透样品,6 个平行样品.

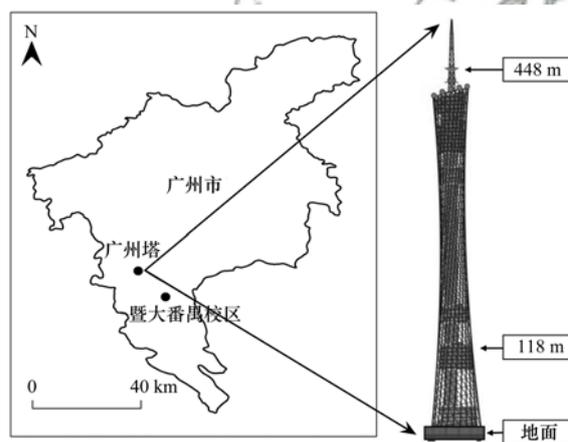


图 1 观测站点位置示意

Fig. 1 Map of observation sites

### 1.2 样品分析

离线采集的 DNPH 管样品按照国标方法(HJ 683-2014)进行分析. 样品先使用乙腈洗脱经过滤定容至 2 mL 棕色瓶中. 经过预处理的样品溶液进入高效液相色谱分析,使用乙腈/水为流动相进行梯度洗脱,通过紫外(UV)检测器(波长 360 nm)检测样品中的醛酮类化合物. 目标化合物的定量是基于标准曲线进行,标准曲线的绘制使用 13 种醛酮类标样,配置 5 个不同浓度梯度的溶液进行测量,获得所用仪器的浓度-响应关系,标准曲线的相关系数大于 0.995. 本研究主要关注物种甲醛的检测限为  $0.28 \mu g \cdot m^{-3}$ .

本研究的样品采集、预处理和仪器分析均遵循严格的质量保证和质量控制规则. 观测开始、中段和结尾均进行了采样泵流量校准. 每隔约 5 d 采集一次空白样品和平行样品,空白样浓度均小于  $0.10 \mu g \cdot m^{-3}$ ,平行样品间的标准偏差均低于 10%. 为确保样品浓度准确,在观测前及观测中分别进行了穿

透实验,即使用两个 DNPH 管串联采样,根据仪器分析结果可确定本观测中未发生穿透现象。

### 1.3 甲醛柱浓度的估算

为了与卫星观测数据进行对比,本文中根据广州塔实测甲醛质量浓度垂直分布对甲醛垂直柱浓度进行了简单估算. 珠三角秋季 14:00 边界层高度多分布在 800 ~ 1 200 m 之间<sup>[26]</sup>,本研究中假设采样期间(13:30 ~ 14:30)边界层总高度为 1 000 m,用广州塔地面点所测甲醛质量浓度代表 0 m 到 50 m 的甲醛平均浓度,118 m 点代表 50 ~ 250 m,488 m 点代表 250 m 以上高度,则可根据公式(1)估算甲醛柱浓度;对于因低于检测限而缺少部分数据点的日期(10月24日、11月11日和11月16日),使用同期其余梯度点的甲醛平均浓度,根据公式(2)估算本日垂直柱浓度. 暨大番禺校区点则使用甲醛浓度地面值代表边界层均值,由公式(2)粗略估算其垂直柱浓度。

$$[\text{HCHO}]_{\text{VCD}} = \{ [\text{HCHO}]_{\text{g}} \times 50 + [\text{HCHO}]_{118\text{m}} \times 200 + [\text{HCHO}]_{488\text{m}} \times 750 \} \times N_{\text{A}} / [M_{\text{w}}(\text{HCHO}) \times 10^{10}] \quad (1)$$

$$[\text{HCHO}]_{\text{VCD}} = \frac{[\text{HCHO}] \times H \times N_{\text{A}}}{M_{\text{w}}(\text{HCHO}) \times 10^{10}} \quad (2)$$

式中,  $[\text{HCHO}]_{\text{VCD}}$  表示甲醛垂直柱浓度 ( $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $[\text{HCHO}]$  表示甲醛质量浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),其下标 g、118 m 和 488 m 分别代表地面点、118 m 点和 488 m 点所测数值,  $H$  表示边界层高度(假设为 1 000 m),  $N_{\text{A}}$  是阿伏伽德罗常数 ( $6.02 \times 10^{23} \text{ molecule} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M_{\text{w}}(\text{HCHO})$  是甲醛摩尔质量 ( $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),以及一个单位换算值  $10^{10}$ 。

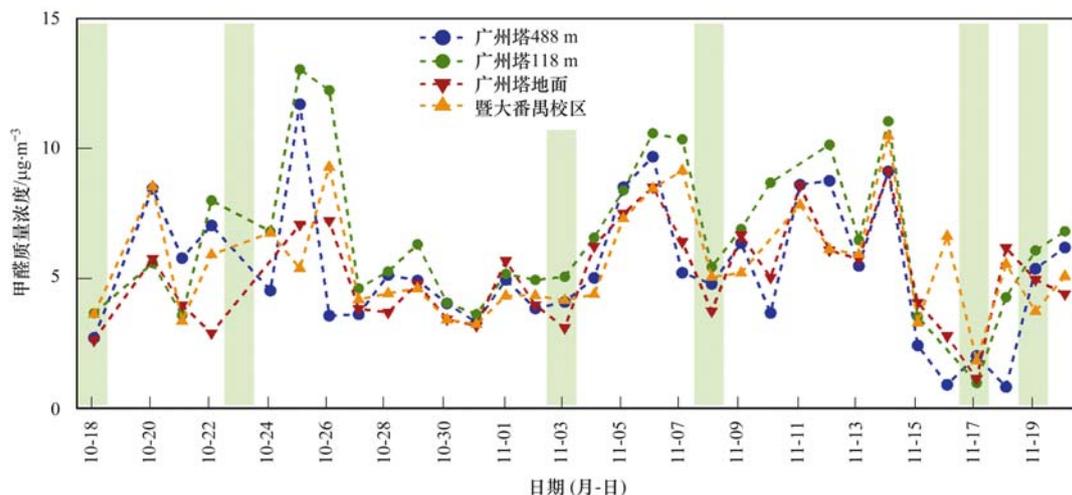
## 2 结果与讨论

### 2.1 观测期间甲醛浓度

2018 年秋季珠三角观测期间,广州塔地面、118 m、488 m 监测点位及暨大番禺校区点位测到的甲醛质量浓度如图 2 所示,各监测点位甲醛浓度的统计数据如表 1 所示. 由图 2 可见,广州塔地面点和暨大番禺校区点测到的甲醛质量浓度变化趋势大体一致,皮尔逊相关系数  $R$  为 0.79,  $P$  值为 0.000,在 0.01 水平下显著相关. 广州塔测点与同期设置在暨南大学本部校区(广州塔以北 3.5 km,坐标 23.132°N, 113.343°E)的 MAX-DOAS 所测甲醛日均浓度也具有较好的相关性( $R=0.80$ )<sup>[27]</sup>. 广州塔地面甲醛均值为  $(5.10 \pm 1.93) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,浓度变化范围较大 ( $1.13 \sim 9.12 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),与暨大番禺校区点的甲醛均值较为接近 [ $(5.53 \pm 2.06) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ];对两者进行成对样本  $t$ -检验,结果显示浓度差异不显著 ( $P=0.154$ ),表明在水平方向上广州市甲醛浓度呈现出区域性污染特征。

根据同期广州地化所观测点得到的甲醛日变化特征<sup>[28]</sup>,本次广州塔地面点观测到的甲醛浓度已处于日间甲醛高值时段,但远低于北京、上海等城市雾-霾天或重污染过程中的甲醛浓度均值 ( $35.65 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[16]</sup>和  $29.47 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[17]</sup>),也低于文献[3]中广州市雾-霾天甲醛浓度 ( $14.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),与清洁天浓度 ( $6.02 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 相当甚至更低,表明本次观测中广州市大气中甲醛污染情况较轻,这与观测期间广州市空气质量均为优良天保持一致。

观测期间广州塔 3 个高度梯度点浓度变化范围较大 ( $0.81 \sim 13.06 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ). 3 个梯度点甲醛浓度



绿色背景时段为空气质量优,其余时段为空气质量良

图 2 观测期间各测点甲醛的质量浓度及广州市空气质量变化情况

Fig. 2 Temporal variation in formaldehyde mass concentration at each observation site and air quality index of Guangzhou City in the campaign

随时间变化趋势类似,对其两两进行成对样本的  $t$ -检验结果表明: 118 m 点与地面点及 488 m 点的甲醛浓度在 0.05 水平上差异显著 ( $P$  为 0.000 和 0.004), 而地面点与 488 m 点甲醛浓度差异不显著 ( $P=0.490$ ). 此统计结果暗示 118 m 点甲醛浓度水平可能与其他两个高度不同,具体差异还需结合其他污染物进行分析. 从平均值看,甲醛质量浓度显示

为:地面 $[(5.10 \pm 1.93) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] < 488 \text{ m}$ 点 $[(5.33 \pm 2.55) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] < 118 \text{ m}$ 点 $[(6.61 \pm 2.84) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ . 观测期间广州塔 118 m 和 488 m 及暨南大学番禺校区点甲醛最大值发生在 10 月 25 日,分别为 13.06、11.71 和 10.61  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,广州塔地面点甲醛最高值出现在 11 月 14 日(9.12  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),各点甲醛最低值出现在 11 月 16~18 日之间.

表 1 各监测点甲醛质量浓度统计数据/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Statistics of formaldehyde mass concentrations at each site/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	广州塔				暨大番禺校区
	地面	118 m	488 m	平均	
平均值	5.10 ± 1.93	6.61 ± 2.84	5.33 ± 2.55	5.66 ± 2.21	5.53 ± 2.06
中位数	4.95	6.19	4.98	5.57	5.09
最小值	1.13	0.96	0.81	1.36	1.82
最大值	9.12	13.06	11.71	10.61	10.48

## 2.2 城市主要污染物及甲醛垂直分布特征

### 2.2.1 常规污染物及气象要素垂直分布情况

观测期间广州市空气质量均为达标,包括 6 d 空气质量优(即 10 月 18 日、10 月 23 日、11 月 3 日、11 月 8 日、11 月 17 日和 11 月 19 日),其余均为良好(图 2). 如表 2 所示,广州塔监测站点对常规污染物的监测显示主要污染物浓度均值(监测期间每日 14:00 数据平均)都处于较低水平,如地面点  $\text{PM}_{2.5}$   $[(42.55 \pm 15.21) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$  和  $\text{O}_3$   $[(95.76 \pm 47.97) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ , 低于  $\text{PM}_{2.5}$  国家二级标准(24 h 平均:75  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 和  $\text{O}_3$  国家一级标准(1 h 平均:160  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 对常规污染物不同高度的质量浓度进行成对样本的  $t$ -检验发现,CO 在各高度点的浓度差异均不显著( $P$  值在 0.170 ~ 0.723 之间), $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_3$  在各高度点浓度差异均为显著( $P$  值在 0.000 ~ 0.001 之间),而  $\text{NO}_2$  和  $\text{PM}_{2.5}$  地面点的浓度与高空点(118 m 和 488 m)差异显著( $P=0.000$ ),两个高空点(118 m 和 488 m)之间则浓度差异不显著( $P$  值分别为 0.317 和 0.568). 这可能是因为 CO 较为惰性,因此在垂直方向浓度相对均匀,而其他污染物则变化较大. 由于  $\text{PM}_{10}$  数据缺失较多,未包含在本研究分析中.

2018 年秋季观测期间,多数污染物包括  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  和 CO 的浓度从广州塔地面到高空 488 m 均呈不同程度地逐渐降低趋势,反映了污染物逐渐远离排放源(如机动车)被逐渐稀释或消耗转化的过程;同时,风速随高度升高而增大,气压则逐渐降低,说明越往高空大气扩散条件越好,污染物易被稀释. 与其他污染物相反, $\text{O}_3$  浓度从低到高逐渐升高,主要是因为地面较高浓度的 NO 对  $\text{O}_3$  具有滴定作用. 本实验中观测到的  $\text{O}_3$  浓度随高度升高而升

高,其他污染物浓度则地面高、高空低的特征与此前文献[29]中报道的长达两年的观测结果基本一致,表明此次观测结果对广州秋季大气污染特征具有代表性.

表 2 广州塔各高度梯度测点污染物及气象参数均值

Table 2 Averages of pollutants and meteorological parameters at each site on Canton Tower

污染物或气象参数	地面	118 m	488 m
$\text{PM}_{2.5}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	42.55 ± 15.21	35.97 ± 19.22	33.94 ± 14.49
$\text{O}_3/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	95.76 ± 47.97	110.68 ± 54.15	125.00 ± 44.21
$\text{NO}_2/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	49.41 ± 17.45	33.38 ± 17.59	33.45 ± 14.10
$\text{SO}_2/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	12.50 ± 2.02	10.21 ± 2.25	8.94 ± 2.10
$\text{CO}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.86 ± 0.23	0.86 ± 0.29	0.80 ± 0.21
相对湿度/%	50.97 ± 14.73	54.89 ± 15.52	73.95 ± 19.37
气温/ $^{\circ}\text{C}$	26.74 ± 2.54	24.48 ± 2.31	21.09 ± 2.21
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.71 ± 0.25	1.72 ± 0.65	2.10 ± 1.52
气压/hPa	1 013.36 ± 2.6	1 000.45 ± 1.31	930.44 ± 161.97

### 2.2.2 日间光化学生成对城市甲醛的贡献

大气光化学氧化剂  $\text{O}_x$  ( $\text{O}_3 + \text{NO}_2$ ) 可以体现  $\text{O}_3$ 、NO 及  $\text{NO}_2$  的耦合作用,常用于衡量大气光化学能力<sup>[30]</sup>. 本次广州塔观测中,甲醛与氧化剂  $\text{O}_x$  总体存在显著相关性 ( $R=0.66$ ,  $P=0.000$ ),与污染物  $\text{O}_3$  和  $\text{PM}_{2.5}$  具有一定的相关性 ( $R$  为 0.52 和 0.49,  $P$  值均为 0.000),而与  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  及 CO 相关性较弱 ( $R$  为 0.27、0.20 和 0.14,  $P$  值分别为 0.009、0.045 和 0.200),说明所测甲醛受一次排放源的影响不明显.

如图 3 所示,甲醛与  $\text{O}_x$  在垂直方向各高度梯度都具有良好相关性,其中地面测点和 488 m 测点  $\text{O}_x$  与甲醛的相关系数  $R$  均为 0.75 以上,118 m 相关系数略低 ( $R=0.65$ ), $P$  值均为 0.000. 甲醛离线样品的采集时间是每日 13:30 ~ 14:30,通常是 1 d 中太阳辐射最强烈的时间,观测期间氧化剂  $\text{O}_x$  与氧化反

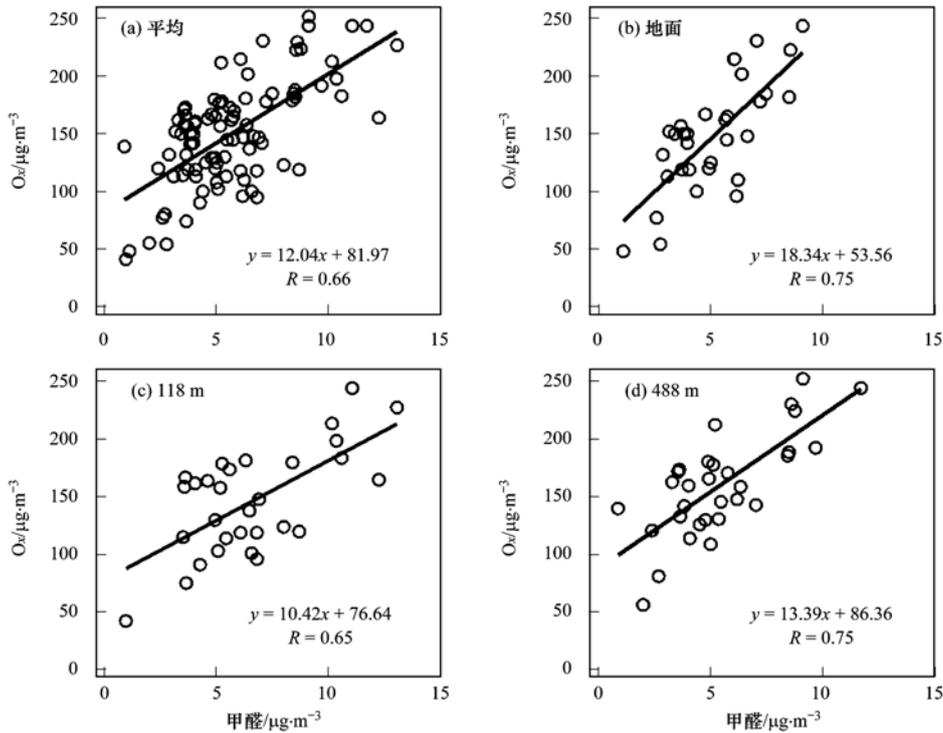


图3 广州塔各高度梯度点甲醛与大气氧化剂  $O_x$  的相关关系及其平均情况

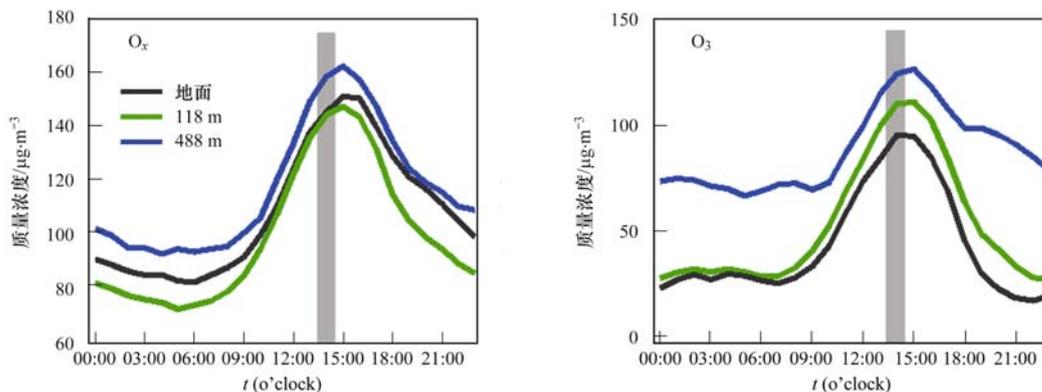
Fig. 3 Correlations between formaldehyde and  $O_x$  at ground level, 118 m, and 488 m sites on the Canton Tower and their average case

示踪物  $O_3$  日变化(图4)揭示  $O_3$  在不同高度点于 14:00 ~ 15:00 到达峰值,  $O_x$  随后在 15:00 ~ 16:00 到达峰值. 可见, 采样期间大气氧化性已处在较强状态, 光化学反应频繁发生. 这与同时期广州地化所点所测得的甲醛日变化特征<sup>[28]</sup>及 2016 年深圳观测中甲醛秋季日变化曲线<sup>[14]</sup>一致, 甲醛在午后出现单峰, 具有明显的光化学生成特征.

甲醛与大气氧化剂的正相关性表明, 采样时广州塔点的光化学反应即二次氧化生成是甲醛的主要来源, 这与此前广州和深圳基于观测的甲醛源解析结果一致<sup>[7,14]</sup>. 大气中甲醛寿命较短, 广州塔处于广州市中心, 周边有绿地, 推断交通源及生物源排放

的 VOCs 是甲醛的主要前体物. 此外, 虽然与 CO 这一机动车排放特征污染物相关性较弱, 来自机动车排放及溶剂使用<sup>[7]</sup>等一次排放源的贡献不能完全排除, 而生物质燃烧在市中心基本杜绝, 贡献基本可忽略.

中高层(118 m)甲醛与氧化剂相关性相对最弱, 斜率最低(10.42), 但甲醛浓度最高可达  $13.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 高于地面和 488 m 处的甲醛最大值, 不排除受到输送的干扰. 在最近使用 MAX-DOAS 开展的对重庆市甲醛垂直廓线的研究中<sup>[31]</sup>, 也发现在 100 m 以下和 100 m 以上大气层中甲醛的主要贡献源不同, 100 m 以上受到重庆附近区域内生物质燃



灰色部分表示甲醛采样时段

图4 观测期间广州塔各高度梯度点  $O_x$  和  $O_3$  的日变化曲线

Fig. 4 Diurnal patterns of  $O_x$  and  $O_3$  at ground level, 118 m, and 488 m sites on the Canton Tower during measurements

烧的输送明显,与观测时大气层分布及输送情况相关。

### 2.2.3 城市甲醛垂直廓线分类

为进一步研究甲醛的垂直分布特征,对 2018 年秋季观测获得的所有甲醛垂直廓线进行了逐一观察分析,初步根据廓线分布特征对所有观测天进行了分类(图 5)。在 32 d 的样品中,10 月 24 日地面点、11 月 11 日 118 m 点和 11 月 16 日 118 m 点数据低于检测限被删除,有 19 d 甲醛质量浓度的垂直分布大体呈现上下低、中间高的“>”形状[I 型,图 5(a)],5 d 基本呈现中间低上下高的“<”形状[II 型,图 5(b)],余下 5 d 的 3 个高度上甲醛浓度差异小于  $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,假设为达到混合均匀状态[III 型,图 5(c)]。观测期间甲醛垂直廓线平均状况如图 5(d)所示。

甲醛的垂直廓线分布特征与边界层气象情况及大气氧化性息息相关,图 5 中也给出了各梯度点相对湿度、风速以及可能与甲醛相关的污染物  $\text{PM}_{2.5}$  和大气氧化性参数  $\text{O}_x$  的分布情况。在 2018 年秋季观测期间,I 型分布发生几率最大,占总观测时段的 66%。I 型分布在边界层对流较为温湿的状态下发生,平均风速较低 [ $(1.40 \pm 0.92) \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ],从地面到 488 m 风速逐渐增强 ( $0.70 \sim 1.90 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),同时,  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{O}_x$  浓度都相对较高且各梯度之间差异较小,表明大气整体污染水平较高,光化学过程活跃 [ $\text{O}_x$  浓度  $(157.67 \pm 46.44) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],甲醛经二次生成几率较大,浓度也高于其他两种类型。考虑到 118 m 处甲醛与氧化剂  $\text{O}_x$  的相关性最弱,而且广州市电厂及工业等高架源位于郊区,推测在 118 m 层

结有来自较远处气团的输送,进而影响甲醛的垂直分布。II 型分布占总观测时段的 17%,此类型出现在边界层对流温和但大气氧化性水平较低的情况下,此期间  $\text{O}_x$  平均浓度是 3 种情况的最低值 [ $(120.29 \pm 47.11) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],甲醛受二次生成的贡献相对较弱。此外,相对湿度(RH)为 3 种类型中均值最高 ( $72.24\% \pm 12.56\%$ ),488 m 点 RH 接近 90%,空气中的甲醛可能被吸水性  $\text{PM}_{2.5}$  吸收去除,因此浓度较低,118 m 处甲醛低值不排除受湿沉降及较远处传输的共同影响。甲醛 III 型分布发生 5 d,出现在大气层对流较强且干燥清洁的状态下,同期风速处于 3 种情况中最大值 [ $(2.18 \pm 1.70) \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,488 m 处风速达  $3.37 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $\text{PM}_{2.5}$  浓度处于 3 种情况的最低值 [ $(25.60 \pm 6.01) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],RH 相对最低 ( $38.79\% \pm 14.94\%$ ),因此垂直方向上甲醛浓度差异很小。这一类型期间  $\text{O}_x$  浓度处于高值 [ $(154.27 \pm 8.35) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],说明大气光化学过程是甲醛的重要来源。对 3 种类型下甲醛在不同高度点浓度进行成对样品的 t-检验结果显示,I 型分布中 118 m 甲醛与地面及 488 m 的甲醛均存在显著浓度差异 ( $P$  为 0.000 和 0.002),地面与 488 m 甲醛浓度差异不显著 ( $P=0.177$ );受样本量影响,II 型和 III 型各梯度点间浓度差异均不显著 ( $P$  为 0.066 ~ 0.833)。受出现频率最高的 I 型分布影响,观测期间甲醛垂直分布的平均情况也显示为“>”型,或可代表珠三角秋季城市甲醛垂直分布的典型特征。

此外,利用最大增量反应活性(MIR)估算了出 3 个高度梯度点上甲醛的平均臭氧生成潜势(OFP),即  $\text{OFP}_{\text{HCHO}} = \text{MIR}_{\text{HCHO}} \times [\text{HCHO}]$ ,其中

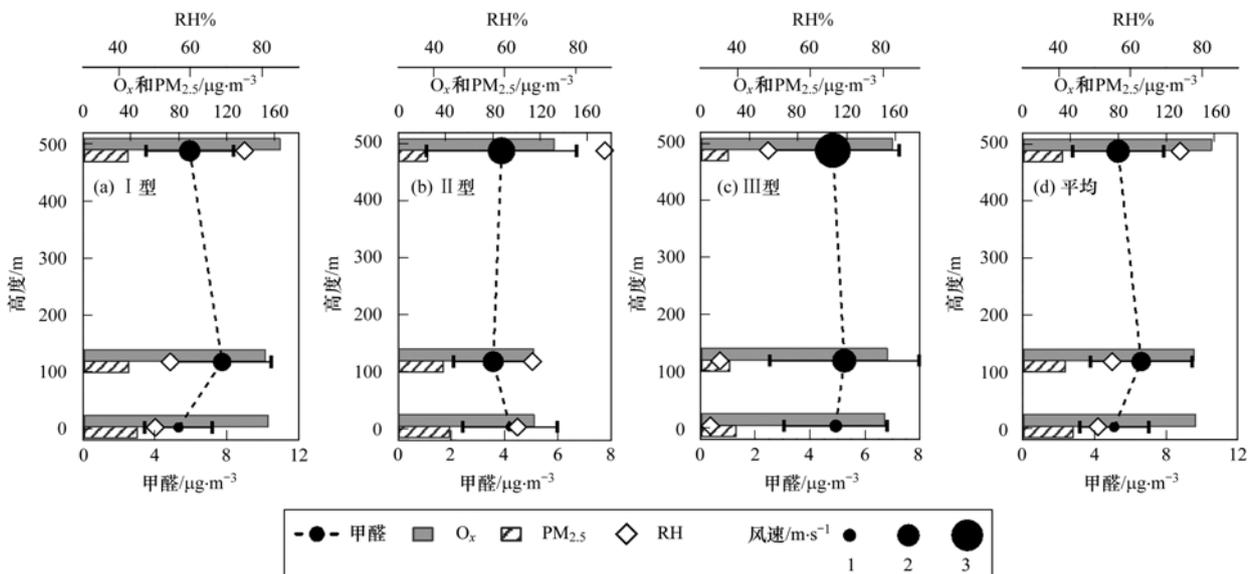


图 5 甲醛浓度垂直廓线分类及平均情况

Fig. 5 Average and three types of vertical profiles of formaldehyde during measurements

$MIR_{\text{HCHO}} = 9.46 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (以  $\text{O}_3/\text{VOC}$  计)<sup>[32]</sup>. 广州塔地面、118 m 和 488 m 点甲醛的 OFP 分别为 48.27、62.49 和 50.39  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 而观测期间广州塔各点出现的臭氧最大值为 239  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 甲醛的最大臭氧生成潜势可达臭氧最高浓度的四分之一, 虽然估算值是理想状态下甲醛生产臭氧的最大能力, 但广州市中心大气中甲醛对臭氧的贡献仍然值得关注.

### 2.3 甲醛柱浓度与卫星数据的对比

根据地基甲醛观测浓度, 本研究估算了广州塔和暨大番禺校区测点的甲醛柱浓度, 图 6 给出了观测期间各测点甲醛柱浓度随时间的变化情况, 并与 TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument, <http://www.tropomi.eu/data-products/formaldehyde>) 提供的广州塔点卫星观测甲醛柱浓度产品及文献报道值进行了对比. TROPOMI 甲醛柱浓度是根据 TROPOMI 观测的甲醛斜柱密度 (SCDs) 和大气质量因子 (AMF) 换算得到. 搭载 TROPOMI 仪器的 Sentinel-5P 卫星星下点过赤道时间为当地时间 13:30 前后, 对于我国各地, 视当地纬度以及处于轨道星下点轨迹的西侧还是东侧情况, 实际成像时间大约

在当地时间 12:00 ~ 14:00 的某个时刻, 空间尺度可精确到涵盖广州塔在内的 3.5 km × 3.5 km 范围. 卫星数据参考文献值包括从 Aqua 卫星搭载的 OMI (ozone monitoring instrument) 获得的 2005 ~ 2016 年广州秋季甲醛柱浓度均值<sup>[33]</sup> 和同样从 OMI 获得的 2015 ~ 2017 年全国秋季甲醛柱浓度均值<sup>[34]</sup>.

从平均值来看, 广州塔 [(11.23 ± 4.80) × 10<sup>15</sup> molecules · cm<sup>-2</sup>] 及暨大番禺校区 [(11.10 ± 4.14) × 10<sup>15</sup> molecules · cm<sup>-2</sup>] 的甲醛柱浓度均值非常接近, 而 TROPOMI 所得的广州点甲醛柱浓度 [(13.40 ± 6.23) × 10<sup>15</sup> molecules · cm<sup>-2</sup>] 比地基观测均值略高, 与广州塔点测量结果相比高出 19%. 观测及 TROPOMI 结果与文献报道的 2005 ~ 2016 年广州秋季均值 [(13.5 ± 1.58) × 10<sup>15</sup> molecules · cm<sup>-2</sup>]<sup>[33]</sup> 接近, 特别是卫星产品之间数值几乎相同, 说明不同卫星数据反演结果具有一致性, 且其对地表甲醛柱浓度具有一定代表性. 同时, 广州市地基观测甲醛柱浓度秋季均值较全国秋季均值 (9.70 × 10<sup>15</sup> molecules · cm<sup>-2</sup>)<sup>[34]</sup> 高出 16%, TROPOMI 数据结果较其高出 38%, 说明广州是我国甲醛浓度较高的城市之一, 与此前研究的结果一致<sup>[35]</sup>.

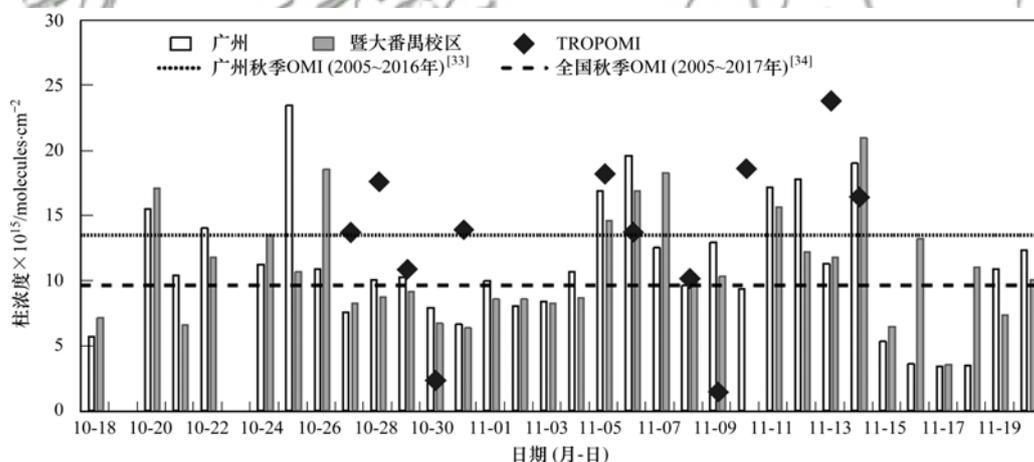


图 6 观测期间各测点甲醛柱浓度与 TROPOMI 卫星产品的时间序列及文献参考值

Fig. 6 Time series of formaldehyde vertical columns from this study, TROPOMI, and references

从时间序列来看, 广州塔点与暨大番禺校区 (直线距离 13.8 km) 具有一定正相关性 ( $R = 0.56$ ,  $P = 0.001$ ), 但两个地基测点估算值与 TROPOMI 卫星产品的相关性较弱 ( $R$  为 0.19 ~ 0.36,  $P$  为 0.270 ~ 0.554). 可能由于观测期间广州市上空有云覆盖情况较多, 卫星数据仅有 12 d, 增加了不确定性; 此外, 地基垂直观测点位较少, 且都在 500 m 以下, 基于 3 个高度点位估算柱浓度仍然存在一定误差. 在未来工作中, 可考虑加密垂直梯度点或利用立体观测技术 (如无人机和飞艇) 等对甲醛垂直廓线进行更高分辨率的测量, 并且结合激光雷达技术和卫星

反演信息, 提高对近地面甲醛垂直分布的理解.

### 3 结论

(1) 借助中国第一高塔广州塔对不同高度的甲醛进行了为期一个月的离线测量. 观测期间广州市地面高度大气甲醛浓度均值为 (5.10 ± 1.93)  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 118 m 及 488 m 点均值为 (6.61 ± 2.84)  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  及 (5.33 ± 2.55)  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 大气光化学氧化生成是珠三角城市地区午间甲醛的主要来源.

(2) 观测期间甲醛垂直廓线按形状分为三类, 受边界层对流状况、大气氧化性及是否存在湿去除

等因素综合影响。

(3)从浓度差异显著性、与大气氧化剂的相关性及垂直廓线形状看,中高层(118 m)甲醛特征与地面及488 m不同,可能受到输送影响。

(4)根据垂直廓线估算的广州塔点甲醛柱浓度均值 $[(11.23 \pm 4.80) \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}]$ 与同期TROPOMI甲醛柱浓度相近(低19%),和文献报道值数量级一致,对于本地甲醛垂直柱浓度具有代表性。

致谢:感谢2018秋季广州塔观测团队的老师和同学:刘俊文、周声圳、刘佳宁、姜帆、彭钰雯、崔茹、张睿和李天歌。特别感谢广州塔旅游文化发展股份有限公司对本研究给予的大力支持。

#### 参考文献:

- [1] Ho K F, Lee S C, Louie P K K, *et al.* Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(8): 1259-1265.
- [2] Li Q, Sritharathikhum P, Oshima M, *et al.* Development of novel detection reagent for simple and sensitive determination of trace amounts of formaldehyde and its application to flow injection spectrophotometric analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **612**(2): 165-172.
- [3] Lü H X, Cai Q Y, Wen S, *et al.* Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**(3): 363-372.
- [4] WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants[R]. Geneva: World Health Organization, 2010.
- [5] Viskari E L, Vartiainen M, Pasanen P. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(6): 917-923.
- [6] Mo Z W, Shao M, Lu S H. Compilation of a source profile database for hydrocarbon and OVOC emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **143**: 209-217.
- [7] Ling Z H, Zhao J, Fan S J, *et al.* Sources of formaldehyde and their contributions to photochemical O<sub>3</sub> formation at an urban site in the Pearl River Delta, southern China [J]. *Chemosphere*, 2017, **168**: 1293-1301.
- [8] Ling Z H, Guo H, Chen G X, *et al.* Formaldehyde and acetaldehyde at different elevations in mountainous areas in Hong Kong [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, **16**(8): 1868-1878.
- [9] 焦骄, 刘旻霞, 李俐蓉, 等. 近12年华北五省区域对流层甲醛柱浓度时空变化及影响因素[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(6): 2191-2200.  
Jiao J, Liu M X, Li L R, *et al.* Spatio-temporal change and influencing factors of tropospheric HCHO column density of the five Provinces of North China in the 12 years [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(6): 2191-2200.
- [10] Luecken D J, Hutzell W T, Strum M L, *et al.* Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **47**: 477-490.
- [11] Guo S J, Wen S, Wang X M, *et al.* Carbon isotope analysis for source identification of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde in Dinghushan Biosphere Reserve in South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(22-23): 3489-3495.
- [12] 张玉洁, 庞小兵, 牟玉静. 北京市植物排放的异戊二烯对大气中甲醛的贡献 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 976-981.  
Zhang Y J, Pang X B, Mu Y J. Contribution of isoprene emitted from vegetable to atmospheric formaldehyde in the ambient air of Beijing City [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(4): 976-981.
- [13] Lui K H, Ho S S H, Louie P K K, *et al.* Seasonal behavior of carbonyls and source characterization of formaldehyde (HCHO) in ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **152**: 51-60.
- [14] Wang C, Huang X F, Han Y, *et al.* Sources and potential photochemical roles of formaldehyde in an urban atmosphere in South China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, **122**(21): 11, 934-11, 947.
- [15] 姜加龙, 曾立民, 王文杰, 等. 华北地区冬季和夏季大气甲醛污染特征分析 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(6): 1895-1901.  
Jiang J L, Zeng L M, Wang W J, *et al.* Characteristics of atmospheric formaldehyde pollution in winter and summer in North China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(6): 1895-1901.
- [16] Duan J C, Guo S J, Tan J H, *et al.* Characteristics of atmospheric carbonyls during haze days in Beijing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **114-115**: 17-27.
- [17] Huang J, Feng Y L, Li J, *et al.* Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2008, **61**(1): 1-20.
- [18] 王少丽, 王会祥, 刘斌. 北京市大气甲醛浓度研究 [J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(3): 27-30.  
Wang S L, Wang H X, Liu B. Determination of atmospheric formaldehyde in Beijing by high-performance liquid chromatography [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, **21**(3): 27-30.
- [19] Li X, Rohrer F, Hofzumahaus A, *et al.* Missing gas-phase source of HONO inferred from Zeppelin measurements in the troposphere [J]. *Science*, 2014, **344**(6181): 292-296.
- [20] Li X, Brauers T, Hofzumahaus A, *et al.* MAX-DOAS measurements of NO<sub>2</sub>, HCHO and CHOCHO at a rural site in Southern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(4): 2133-2151.
- [21] 田鑫, 徐晋, 谢品华, 等. 基于多轴差分吸收光谱技术测量对流层HCHO垂直分布 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, **39**(8): 2325-2331.  
Tian X, Xu J, Xie P H, *et al.* Retrieving tropospheric vertical distribution in HCHO by multi-axis differential optical absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, **39**(8): 2325-2331.
- [22] Zhu L, Jacob D J, Kim P S, *et al.* Observing atmospheric formaldehyde (HCHO) from space: validation and intercomparison of six retrievals from four satellites (OMI, GOME2A, GOME2B, OMPS) with SEAC4RS aircraft observations over the southeast US [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(21): 13477-13490.
- [23] Brown S S, Thornton J A, Keene W C, *et al.* Nitrogen, aerosol composition, and halogens on a tall tower (NACHTT): overview of a wintertime air chemistry field study in the front range urban corridor of Colorado [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, **118**(14): 8067-8085.
- [24] Wang Q Q, Sun Y L, Xu W Q, *et al.* Vertically resolved

- characteristics of air pollution during two severe winter haze episodes in urban Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(4): 2495-2509.
- [25] 汪宇, 彭钰雯, 陈多宏, 等. 珠三角城市近地面臭氧污染分布特征及变化趋势 [J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(9): 1103-1107.  
Wang Y, Peng Y W, Chen D H, *et al.* Distribution and trends of ground level O<sub>3</sub> pollution in the Pearl River Delta cities [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41**(9): 1103-1107.
- [26] Guo J P, Miao Y C, Zhang Y, *et al.* The climatology of planetary boundary layer height in China derived from radiosonde and reanalysis data [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(20): 13309-13319.
- [27] Luo Y H, Dou K, Fan G Q, *et al.* Vertical distributions of tropospheric formaldehyde, nitrogen dioxide, ozone and aerosol in southern China by ground-based MAX-DOAS and LIDAR measurements during PRIDE-GBA 2018 campaign [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **226**: 117384.
- [28] Wu C H, Wang C M, Wang S H, *et al.* Measurement report: important contributions of oxygenated compounds to emissions and chemistry of VOCs in urban air [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2020, doi: 10.5194/acp-2020-152.
- [29] 王宇骏, 黄祖照, 张金谱, 等. 广州城区近地面层大气污染物垂直分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(6): 800-809.  
Wang Y J, Huang Z Z, Zhang J P, *et al.* Vertical distribution characteristics of air pollutants in the near-surface atmospheric layer in Guangzhou urban district [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(6): 800-809.
- [30] Kley D, Geiss H, Mohnen V A. Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(1): 149-158.
- [31] Xing C Z, Liu C, Hu Q H, *et al.* Identifying the wintertime sources of volatile organic compounds (VOCs) from MAX-DOAS measured formaldehyde and glyoxal in Chongqing, southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **715**: 136258.
- [32] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. Riverside: California Air Resources Board, 2009.
- [33] 朱松岩, 李小英, 程天海, 等. 广东省和江苏省大气甲醛时空变化对比分析 [J]. *遥感学报*, 2019, **23**(1): 137-154.  
Zhu S Y, Li X Y, Cheng T H, *et al.* Comparative analysis of long-term (2005-2016) spatiotemporal variations in high-level tropospheric formaldehyde (HCHO) in Guangdong and Jiangsu Provinces in China [J]. *Journal of Remote Sensing*, 2019, **23**(1): 137-154.
- [34] 咸龙, 巨天珍, 陈雪萍, 等. 近三年中国甲醛时空分布特征及影响因素分析 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(6): 1886-1894.  
Xian L, Ju T Z, Chen X P, *et al.* Temporal and spatial distribution characteristics and influencing factors of formaldehyde in China in recent three years [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(6): 1886-1894.
- [35] Chan Miller C, Jacob D J, González Abad G, *et al.* Hotspot of glyoxal over the Pearl River delta seen from the OMI satellite instrument: implications for emissions of aromatic hydrocarbons [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(7): 4631-4639.

## CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China .....	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM <sub>2.5</sub> Health Damage Value in China from 2015 to 2018 .....	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in China from 2011 to 2017 .....	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM <sub>2.5</sub> in the Guanzhong Area .....	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City .....	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM <sub>2.5</sub> in a Northwest Industrial City .....	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM <sub>2.5</sub> and Its Sources Based on the PMF Model .....	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing .....	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019 .....	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China .....	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu .....	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O <sub>3</sub> in Shijiazhuang .....	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen .....	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives .....	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China .....	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower .....	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions .....	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area .....	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments .....	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City .....	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin .....	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin .....	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province .....	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake .....	LÜ Jia-pai, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater .....	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers .....	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake .....	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar .....	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Heterojunction .....	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @UiO-66 .....	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons .....	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW .....	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems .....	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria .....	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide .....	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China .....	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China .....	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils .....	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong .....	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils .....	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils .....	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota .....	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium .....	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings .....	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach ( <i>Ipomoea aquatica</i> Forss.) Irrigated with Reclaimed Water .....	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake .....	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model .....	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N <sub>2</sub> O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils .....	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)