

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

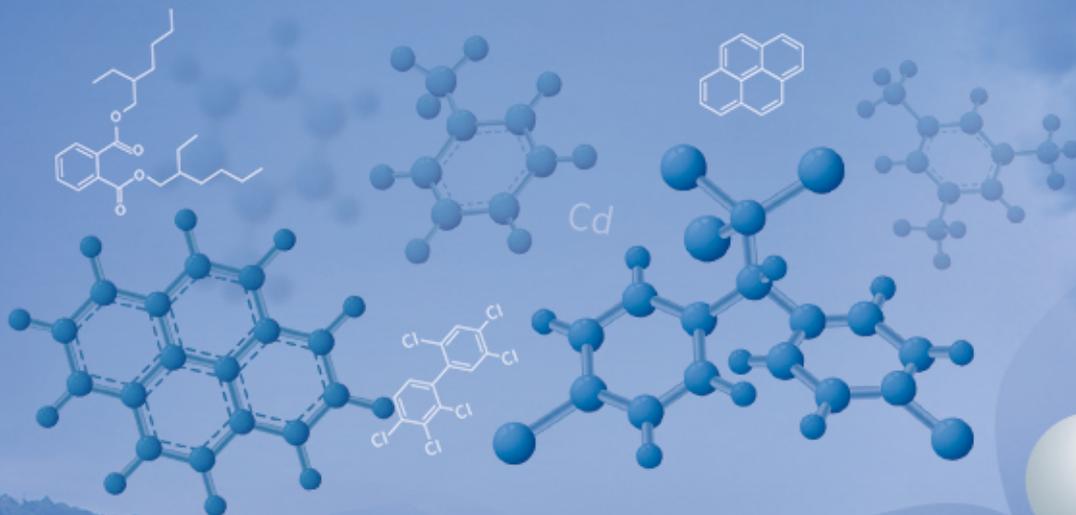
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

## 升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2021年10月

第42卷 第10期

Vol.42 No.10



目次

PM<sub>2.5</sub>化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用 ..... 蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)

汾渭平原 PM<sub>2.5</sub>空间分布的地形效应 ..... 黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)

华中地区冬季灰霾天气下 PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例 .....  
..... 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)

华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性 ..... 黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)

成都市春季 O<sub>3</sub> 污染特征及关键前体物识别 ..... 韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)

基于边界观测的长三角某工业区 O<sub>3</sub> 来源特征 ..... 黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)

廊坊开发区 8~9月 O<sub>3</sub> 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析 ..... 张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)

广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响 .....  
..... 曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)

厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应 ..... 徐超, 吴水平, 刘怡婧, 钟雪芬 (4650)

北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响 ..... 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖芳, 朱晓婉 (4660)

两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响 .....  
..... 朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)

燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律 ..... 杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)

长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响 ..... 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)

土地利用对太湖入流河道营养盐的影响 ..... 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)

基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征 .....  
..... 梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡暄, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)

三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价 ..... 任丙南, 耿静 (4717)

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价 ..... 龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)

天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素 ..... 杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)

华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素 ..... 张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)

快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素 ..... 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)

盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析 ..... 王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)

基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度 .....  
..... 周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)

硼酸和磷酸对 PMS/Co<sup>2+</sup> 均相催化氧化有机物的影响因素与机制 ..... 万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 李刚 (4789)

磁性生物炭负载 α-MnO<sub>2</sub> 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚 ..... 李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)

紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制 ..... 张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)

铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性 ..... 王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)

低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制 ..... 李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)

我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价 ..... 耿源濛, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝骁, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)

不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较 ..... 杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)

部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳 ..... 秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)

同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能 ..... 周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)

多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用 ..... 赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)

柴达木盆地土壤重金属污染与来源分析 ..... 陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)

快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险 ..... 李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)

广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素 ..... 刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)

炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害 ..... 邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)

海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险 .....  
..... 杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)

环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索 ..... 苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)

银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估 ..... 张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)

施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响 ..... 李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)

我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析 ..... 吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)

青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析 .....  
..... 李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)

松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构 .....  
..... 王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)

不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征 ..... 南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)

稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应 ..... 罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)

铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析 ..... 曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)

有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响 ..... 周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)

水稻产量、稻田 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放对长期大气 CO<sub>2</sub> 浓度升高的响应 ..... 于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)

原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响 ..... 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)

中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因素 ..... 李宇, 周德成, 闫章美 (5037)

室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展 ..... 张万众, 张彭义 (5046)

《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)

# 华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性

黄禹<sup>1</sup>, 陈曦<sup>2</sup>, 王迎红<sup>3</sup>, 刘子锐<sup>3</sup>, 唐贵谦<sup>3</sup>, 李杏茹<sup>2\*</sup>

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048; 2. 首都师范大学化学系, 北京 100048; 3. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室(LAPC), 北京 100029)

**摘要:** 为了解华北区域光化学污染特征, 于2018年5月至2019年4月在石家庄和兴隆地区利用2,4-二硝基苯肼(DNPH)对空气中的羰基化合物进行采样, 并利用高效液相色谱对采集样品进行分析, 以了解该区域羰基化合物的组成、体积分数、来源、·OH损耗速率和臭氧生成潜势。本研究共测定了13种含羰基的挥发性有机物, 其中体积分数最高的3种物质为丙酮、甲醛和乙醛[石家庄地区:  $(6.46 \pm 5.25) \times 10^{-9}$ 、 $(3.76 \pm 2.29) \times 10^{-9}$ 和 $(2.65 \pm 1.74) \times 10^{-9}$ ; 兴隆地区:  $(1.85 \pm 1.27) \times 10^{-9}$ 、 $(1.29 \pm 1.02) \times 10^{-9}$ 和 $(0.72 \pm 0.48) \times 10^{-9}$ ]; C1/C2和C2/C3值表明石家庄地区工业化水平较高, 受机动车尾气和化石燃料燃烧等人为排放影响较明显; 兴隆地区采样点处于背景区域, 受自然源影响较大; 石家庄地区对 $L_{OH}$ 贡献最大的3种物质分别为乙醛( $1.77 \text{ s}^{-1}$ )、甲醛( $1.57 \text{ s}^{-1}$ )和丁醛( $0.42 \text{ s}^{-1}$ ); 兴隆地区对 $L_{OH}$ 贡献最大的3种物质分别为甲醛( $0.53 \text{ s}^{-1}$ )、乙醛( $0.47 \text{ s}^{-1}$ )和丁醛( $0.12 \text{ s}^{-1}$ ); 对 $O_3$ 生成贡献最大的羰基化合物物种为甲醛和乙醛[石家庄地区:  $34.61 \times 10^{-9}$ (以 $O_3$ 计,下同)和 $16.73 \times 10^{-9}$ ; 兴隆地区:  $11.77 \times 10^{-9}$ 和 $4.47 \times 10^{-9}$ ], 且甲醛的最大臭氧生成潜势估算(OFP)远高于乙醛。

**关键词:** 华北区域; 羰基化合物; 来源; ·OH损耗速率; 臭氧生成潜势(OFP)

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4602-09 DOI: 10.13227/j.hjks.202011190

## Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China

HUANG Yu<sup>1</sup>, CHEN Xi<sup>2</sup>, WANG Ying-hong<sup>3</sup>, LIU Zi-rui<sup>3</sup>, TANG Gui-qian<sup>3</sup>, LI Xing-ru<sup>2\*</sup>

(1. School of Resources, Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry(LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** To reveal the characteristics of photochemical pollution in North China, adsorbing columns with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) were used to sample carbonyl compounds in Shijiazhuang and Xinglong between May 2018 and April 2019. The samples were analyzed by high-performance liquid chromatography to understand the composition, volume fraction, source, ·OH loss rate, and ozone formation potential of the carbonyl compounds. A total of 13 carbonyl compounds containing carbonyl groups were determined, of which acetone, formaldehyde, and acetaldehyde were highest at  $(6.46 \pm 5.25) \times 10^{-9}$ ,  $(3.76 \pm 2.29) \times 10^{-9}$ , and  $(2.65 \pm 1.74) \times 10^{-9}$  in Shijiazhuang compared to  $(1.85 \pm 1.27) \times 10^{-9}$ ,  $(1.29 \pm 1.02) \times 10^{-9}$ , and  $(0.72 \pm 0.48) \times 10^{-9}$  in Xinglong, respectively. The estimated maximum ozone formation potential(OFP) of formaldehyde was much higher than that of acetaldehyde; the C1/C2 and C2/C3 ozone formation potential(OFP) of formaldehyde was much higher than that of acetaldehyde; and the C1/C2 and C2/C3 values showed that vehicle exhaust and fossil fuel combustion were the main sources in Shijiazhuang in association with the higher level of industrialization. In Xinglong, the carbonyl compounds mainly originated from natural sources. Acetaldehyde ( $1.77 \text{ s}^{-1}$ ), formaldehyde ( $1.57 \text{ s}^{-1}$ ), and butyraldehyde ( $0.42 \text{ s}^{-1}$ ) contributed most to  $L_{OH}$  in Shijiazhuang, and formaldehyde ( $0.53 \text{ s}^{-1}$ ), acetaldehyde ( $0.47 \text{ s}^{-1}$ ), and butyraldehyde ( $0.12 \text{ s}^{-1}$ ) were the three main contributors to  $L_{OH}$  in Xinglong. The carbonyl compounds contributing most to  $O_3$  production were formaldehyde and acetaldehyde at  $(34.61 \times 10^{-9} O_3)$  and  $(16.73 \times 10^{-9} O_3)$  in Shijiazhuang, compared to  $(11.77 \times 10^{-9} O_3)$  and  $(4.47 \times 10^{-9} O_3)$  in Xinglong, respectively.

**Key words:** North China; carbonyl compounds; source; ·OH loss rate; ozone formation potential(OFP)

大气中的羰基化合物是含氧挥发性有机化合物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)中重要组成部分,不但有一次来源,也可通过光化学反应形成。羰基化合物具有较强的反应活性,可直接参与大气光化学反应过程,形成强氧化性污染物<sup>[1-4]</sup>。同时,羰基化合物对人体健康危害较大,现已证明甲醛对人的眼睛、鼻子、皮肤和呼吸道有着强烈的刺激作用,对动物具有致癌作用<sup>[5]</sup>。因此,羰基化合物对大气环境质量,人体健康及全球环境变化均有重要影响,是大气中的重要污染物<sup>[6,7]</sup>。

羰基化合物可通过非甲烷碳氢化合物(NMHCs)在大气中通过光化学反应而形成<sup>[8]</sup>。并且它可以通过光解与·OH、NO<sub>3</sub>和烷氧基(RO·)等自由基发生大气化学反应形成多种活性自由基<sup>[9,10]</sup>。大气中的烷烃、烯烃和芳香烃与·OH、O<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub>和Cl原子等发生氢摘取和加成反应,生成烷基自由基(R·)。烷基自由基的化学性质活

收稿日期: 2020-11-22; 修订日期: 2021-03-11

作者简介: 黄禹(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气化学, E-mail: 2423393767@qq.com

\* 通信作者, E-mail: lixr@cnu.edu.cn

泼,可以与大气中  $O_2$  和  $NO$  发生进一步反应生成过氧烷基自由基 ( $RO_2\cdot$ ) 以及  $NO_2$ ,  $RO_2\cdot$  可以与  $NO$  以及其它有机过氧自由基发生反应,生成更为稳定羧酸、醇以及羰基化合物. 过氧烷基自由基的二次产物——烷氧基 ( $RO\cdot$ ) 在大气环境中也可能进一步地被氧化,进而生成羰基类化合物. 此外, Xia 等<sup>[11]</sup> 的研究表明  $PM_{2.5}$  在光化学老化过程中,在波长  $>420\text{ nm}$  的模拟阳光照射下主要产物为乙醛和丙酮.

羰基化合物通过自身的光解或者与  $\cdot OH$  和  $NO_3$  的一系列反应,生成  $HO_2\cdot$ 、 $CH_3O_2\cdot$  和  $CH_3CO\cdot$  等多种活性自由基<sup>[12]</sup>. 对于一些低碳数的羰基化合物(如甲醛和乙醛等),它们在大气中具有较高的体积分数水平,导致其化学反应活性与其他羰基化合物相比较强,在某些条件下,小分子羰基化合物的氧化作用甚至会超过碳氢化合物<sup>[8]</sup>. 2003 年对墨西哥城大气氧化性的研究项目的结果显示,甲醛、乙醛和丙酮对  $RO_x\cdot + OH$  ( $HO_2\cdot$  与  $RO_2\cdot$  之和) 的贡献分别为 19.4%、0.8% 和 0.8%<sup>[13]</sup>. 另外,有研究表明,丙酮光解对  $HO_x$  ( $\cdot OH$  与  $HO_2\cdot$  之和) 生成的贡献可达到 20%~40%<sup>[14]</sup>. 上述反应产生的活性自由基,可使  $NO$  转化为  $NO_2$ ,  $NO_2$  再光解产生  $NO$  及氧原子,氧原子与氧分子结合产生  $O_3$ ,同时伴随着氧化性较强的二次有机物如过氧乙酰硝酸酯(PAN)和有机硝酸盐等的产生<sup>[15]</sup>. 羰基化合物还可进一步氧化生成有机酸,对酸雨有一定贡献. 而一些二次氧化产物由于具有较低的蒸气压,可通过均相成核或凝结到已经存在的一次颗粒物上,从而形成二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA). 在北京榆垓地区,甲醛和乙二醛对二次有机气溶胶的贡献最高可分别达到 56% 和 9%<sup>[16]</sup>. Shao 等<sup>[17]</sup> 研究了北京地区夏季  $\cdot OH$  反应活性的来源,甲醛和乙醛作为两种最重要的羰基化合物,对总的羰基化合物的  $\cdot OH$  损耗速率贡献了 64%,并贡献了 23% 总 VOCs 反应活性. Grosjean 等<sup>[8]</sup> 的研究表明洛杉矶大气中甲醛占总羰基化合物的 19%~34%,乙醛和甲醛的加和占羰基化合物的 39%~56%,而这 3 种化合物的总和在美国许多地方约占总羰基化合物的 48%~64%,平均为 49%.

石家庄作为北方重要的工业城市,大气污染严重,急需治理. 兴隆地区处于华北平原背景区域,污染较小. 通过对石家庄和兴隆地区的羰基化合物组成、体积分数、来源、 $\cdot OH$  损耗速率和臭氧生成潜势研究,以期对石家庄和兴隆地区的大气污染提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

石家庄采样点位于河北省气象局大厦 ( $N38^\circ 01' 47.21''$ ,  $E114^\circ 31' 36.93''$ ), 海拔高度约 400 m, 地处城市之中, 周围存在交通干道, 餐馆等, 为典型城市站点; 兴隆采样点位于兴隆的中国科学院国家天文台观测基地 ( $N40^\circ 35' 52.94''$ ,  $E117^\circ 28' 53.62''$ ), 这一采样点位于河北省承德市兴隆县燕山主峰雾灵山南麓, 地处偏远山区, 海拔约 960 m, 受人类活动影响很小, 是中国科学院区域本底观测站之一, 南方距离京环线高速 1.3 km, 距离最近村寨大约 500 m, 附近没有其他明显的污染排放源, 为典型的背景站点.

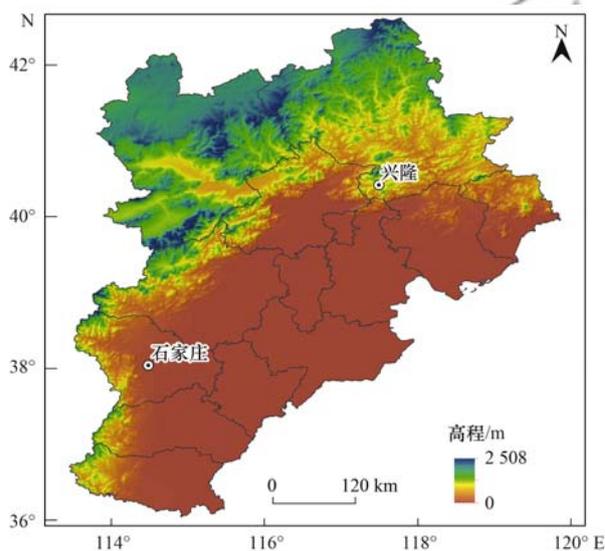


图1 采样站点信息

Fig. 1 Sampling point information

本研究于 2018 年 5 月至 2019 年 4 月使用 LIFE XP 采样泵(北京博赛德科技有限公司), 利用 2,4-二硝基苯肼(DNPH) 采样柱(InertSep<sup>TM</sup> miniAERO, 300 mg 岛津)对大气中羰基化合物进行采集. 采样时间为每天 07:00~10:00 以及 13:00~16:00 这两个时段, 采样流速为  $800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 并在采样点同期设置空白样品. 为了防止臭氧和衍生的胺之间的反应, 在 DNPH 取样柱的前端附加了一个碘化钾(KI)盒(InertSep<sup>TM</sup> miniAERO, 1.5 g 岛津)来去除臭氧.

取样完成后, 迅速取出 DNPH 采样柱(InertSep<sup>TM</sup> miniAERO, 300 mg 岛津), 两端插塞, 用铝箔包好, 放入冰箱或培养箱 ( $-18^\circ\text{C}$ ) 中, 一个月内进行分析. 采样前需对采样泵流量进行校准, 保证采样前后流速偏差不超过 5%. 总共收集 436 个有效样品, 不同季节均有覆盖.

## 1.2 样品分析

样品预处理方法为乙腈反向洗脱法,将目标化合物的苯胺衍生物从采样管中洗脱下来.用玻璃注射器取 5 mL 乙腈(色谱纯, Fisher),并在采样管前端加 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜,将衍生物洗脱至 5 mL 离心管中,氮吹并定容至 1.5 mL.转移至棕色进样小瓶中.使用高效液相色谱法(Thermo Fisher, UltiMate3000)进行分析,色谱柱为 Acclaim120C18 柱(5  $\mu\text{m}$ , 25 cm  $\times$  4.6 mm),流动相使用水和色谱纯乙腈,流速 1.2 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ,柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$ ,进样量为 20  $\mu\text{L}$ .梯度洗脱:初始时刻为乙腈/水 = 60/40, 0~7 min 乙腈/水 = 70/30, 7~20 min 时乙腈升至 100%并保持 10 min.紫外检测器检测波长为 360 nm.

## 1.3 质量控制

### 1.3.1 采样流量控制

本实验使用 MEGA SYSTEM 公司生产的 LIFE XP 手持式采样泵(流速范围 5~6 000 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ),并在每次采样前对仪器流量进行校准来严格控制采样流量,以保证每次采样流量相同.

### 1.3.2 空白实验

DNPH 柱可能因为存放、运输或实验室操作引入背景污染.因此为了保证实验的准确性,在采集样品时,每 3d 采集一次现场空白,并将空白样品与环境样品平行保存和分析,并且在最终分析样品体积分数时扣除这部分的采样柱空白.

### 1.4 方法检出限 (method detection limit, MDL)

方法检出限的计算参考 EPA TO11A 方法中规定:取接近期望检出限浓度的标准溶液,重复分析 7 次,计算标准偏差,按 99% 置信度计算各化合物的方法检出限,并折算为 144 L 采样体积下的体积分数.

## 1.5 精密度

在样品分析期间,以中等体积分数(0.5  $\times$  10 $^{-6}$ )标样重复测定 7 次,计算各物质的相对标准偏差 RSD,来衡量仪器的精密度(RSD),并评价仪器的稳定性.由于实际测量的目标化合物体积分数,与采样过程、预处理以及仪器分析过程中的平行性有关,本研究在同一时间同一地点采集 2 个平行的样品,采用统一分析方法进行分析,计算相对偏差,以评价本研究所用方法的精密度(RSD<sub>m</sub>).

## 1.6 准确度

本研究采用回收率实验来评估方法的准确度,将一定体积的未衍生混合溶液注射至 DNPH 采样柱中,各组份体积分数接近环境水平.使各物质在采样柱上衍生 24 h 后进行洗脱测量并重复测量 7 次,将计算体积分数与理论体积分数进行比较,计算回收率.计算所得的偏差结果包含了采样柱背景、衍生化效率、洗脱效率、预处理误差和实验室污染等过程带来的偏差.

表 1 中列出了本研究所测定的 13 种羰基化合物的检出限精密度以及准确度,在采样体积为 144 L 时目标化合物的检出限均低于 0.008 6  $\times$  10 $^{-6}$ ,通过重复定中等体积分数标样,计算得到仪器精密度(RSD<sub>i</sub>)小于 2%,表明本研究所用仪器精密度较高,由于羰基化合物样环境体积分数较低因此会导致平行样品偏差会较大,可以看出本研究所测的两个平行测定样品的相对偏差所反映的方法精密度(RSD<sub>m</sub>)均小于 15%,表明本方法精密度较好.从加标回收率可看出,各个物质的回收率均在 88%~112%之间,误差在可控范围之内,表明本方法处理出的数据准确度较高.由于物质在采样柱上衍生 24 h 进行洗脱,因此加标回收率中还包含着衍生化效率和洗脱效率.

表 1 方法检出限(MDL)精密度及准确度

Table 1 Method detection limit (MDL) precision and accuracy

物质名称	MDL $\times$ 10 $^{-9}$	精密度/%		加标回收率/%
		RSD <sub>i</sub>	RSD <sub>m</sub>	
甲醛	0.007 4	0.94	0.40	95.20
乙醛	0.004 4	0.74	0.45	95.02
丙烯醛	0.003 3	0.95	0.76	98.06
丙酮	0.007 7	0.51	1.71	95.32
丙醛	0.006 7	1.24	0.49	106.35
丁烯醛	0.004 4	0.76	0.50	96.73
异丁烯醛	0.008 0	1.69	0.29	97.29
丁醛	0.004 2	1.43	0.23	100.87
苯甲醛	0.007 4	0.93	0.32	104.99
戊醛	0.007 9	1.87	1.23	89.99
异戊醛	0.008 6	1.59	1.54	101.13
邻-甲基苯甲醛	0.002 5	2.00	1.13	111.72
间-甲基苯甲醛	0.005 3	1.55	0.42	106.56
己醛	0.003 1	0.87	0.40	88.34
2,5-二甲基苯甲醛	0.007 0	0.72	0.30	96.52

### 1.7 ·OH 损耗速率

·OH 能够与大气中的各种还原性气体发生反应,因此能够决定大气中绝大部分痕量气体的化学寿命<sup>[18,19]</sup>. 在大气中,羰基化合物与·OH 生成过氧自由基( $\text{RO}_2\cdot$ ),这一反应是大气中生成  $\text{O}_3$  的决速步反应,对  $\text{O}_3$  的生成具有重要贡献.  $L_{\cdot\text{OH}}$  表示羰基化合物的·OH 消耗速率,可以表征羰基化合物的反应活性.  $L_{\cdot\text{OH}}$  越大,物质的活性越高,对臭氧生成的贡献越大.

本研究中所用·OH 损耗速率( $L_{\cdot\text{OH}}$ )计算方法以及所引用的·OH 反应速率常数( $k_{\cdot\text{OH}}$ )的数据参考 Atkinson 等<sup>[20]</sup>的研究方法,计算方法如下<sup>[21,22]</sup>:

$$L_{\cdot\text{OH}} = \frac{R}{[\cdot\text{OH}]} k_{\cdot\text{OH}} [\text{OVOCs}] \quad (1)$$

$$L_{\cdot\text{OH}} = \sum [\text{OVOCs}]_i \times k_{\cdot\text{OH},i} = K_{\text{总}} \times [\text{OVOCs}]_{\text{总}} \quad (2)$$

$$R = k_{\cdot\text{OH}} [\text{OVOCs}] [\cdot\text{OH}] \quad (3)$$

式中, $R$  表示反应速率;  $[\text{OVOCs}]$  表示含氧挥发性有机物的体积分数;  $[\text{OVOCs}]_i$  和  $[\text{OVOCs}]_{\text{总}}$  分别表示物质  $i$  的体积分数和含氧挥发性有机物总体积分数;  $[\cdot\text{OH}]$  表示·OH 的体积分数;  $k_{\cdot\text{OH},i}$  是物质  $i$  与·OH 反应的速率常数,  $K_{\text{总}}$  表示总反应的速率常数.

### 1.8 最大臭氧生成潜势的估算 (OFP)

对于给定的羰基化合物气团,改变  $\text{NO}_x$  的体积分数会导致  $\text{O}_3$  的体积分数发生变化,当增量反应活性 IR 达到最大值,即为理想情况下某 VOCs 物种能生成  $\text{O}_3$  的最大潜力,定义为最大反应增量.

根据某羰基化合物物种的 MIR 值可估算其最大臭氧生成潜势 (ozone formation potential, OFP),计算方法如下<sup>[23,24]</sup>:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times [\text{OVOC}]_i \quad (4)$$

式中, $\text{OFP}_i$  表示某 OVOC 的最大臭氧生成潜势,  $\text{MIR}_i$  是  $\text{OVOC}_i$  的最大增量反应活性,  $[\text{OVOC}]_i$  是含氧挥发性有机物的体积分数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 羰基化合物体积分数

表 2 为石家庄与兴隆地区所测羰基化合物体积分数水平,可以看出石家庄地区各物质体积分数均高于兴隆地区,说明石家庄地区污染比较严重,利用 SPSS 对两地进行  $t$  检验,  $P$  值 = 0.066 > 0.05,两地无显著性差异. 这可能是因为石家庄是北方重要的工业城市,工业化水平高,人为排放较为严重<sup>[25]</sup>;而兴隆地区采样点位于背景区,受人为排放影响小,且周围没有明显的排放源,因此污染较轻. 与北京地

区相比较,石家庄地区甲醛和乙醛体积分数较低,丙酮体积分数较高,其他物质体积分数则相差不大;而对于兴隆地区,各物质体积分数均低于北京地区<sup>[17]</sup>.

表 2 石家庄与兴隆地区羰基化合物体积分数  $\times 10^{-9}$

Table 2 Volume fraction of carbonyl compounds in Shijiazhuang and Xinglong  $\times 10^{-9}$

物质名称	石家庄	兴隆
甲醛	3.76 ± 2.29	1.29 ± 1.02
乙醛	2.65 ± 1.74	0.72 ± 0.48
丙烯醛	0.14 ± 0.22	0.13 ± 0.49
丙酮	6.46 ± 5.25	1.85 ± 1.27
丙醛	0.43 ± 0.42	0.11 ± 0.15
丁/异丁烯醛	0.37 ± 0.25	0.17 ± 0.17
丁醛	0.40 ± 0.30	0.18 ± 0.25
苯甲醛	0.29 ± 0.20	0.14 ± 0.11
戊/异戊醛	0.16 ± 0.18	0.05 ± 0.03
邻-甲基苯甲醛	0.07 ± 0.06	0.04 ± 0.05
间/对-甲基苯甲醛	0.13 ± 0.08	0.07 ± 0.05
己醛	0.08 ± 0.06	0.04 ± 0.03
2,5-二甲基苯甲醛	0.07 ± 0.04	0.05 ± 0.03
总计	15.01 ± 2.54	4.84 ± 0.76

### 2.2 羰基化合物白天变化特征与季节变化特征

图 2 是石家庄和兴隆地区羰基化合物白天变化特征,其中甲醛与乙醛上午体积分数高于下午,这可能是由于在石家庄地区采样点在城市之中,人为源一次排放较为明显;而兴隆地区虽然也是上午体积分数高于下午,但是二者的差距并不大,说明虽受人为源一次排放干扰<sup>[25]</sup>,但影响较小. 而对于丙酮上午体积分数高于下午,说明丙酮的一次排放略高于二次生成<sup>[26]</sup>. 石家庄地区上午 07:00 ~ 10:00 物质的总体积分数大于下午 13:00 ~ 16:00,说明大气中的羰基化合物受到一次排放的影响较为显著,这可能是由于上午早高峰机动车一次排放影响比较大;对于兴隆地区,上午与下午体积分数差别不大,白天变化特征不明显.

表 3 和图 3 分别为石家庄和兴隆地区气象因素与臭氧体积分数和羰基化合物季节变化特征,可以看出石家庄地区污染情况为:春季 > 冬季 > 夏季 > 秋季,春季污染体积分数最高,这可能是因为石家庄西邻太行山脉,地处中纬度欧亚大陆东缘,属于暖温带大陆性季风气候,大风多集中在 3 月和 4 月,上风向城市的污染物会随风传输过来,当污染物随东南风飘到太行山脉时,无法翻过山而停留在太行山脉,导致污染物情况最严重<sup>[27]</sup>;夏季臭氧体积分数最大,温度高,光照时间长,大气光化学反应强烈,有利于生成羰基化合物<sup>[28]</sup>;秋季除自然源的一次排放外,受其他污染源的影响很小,因此污染最小;冬天天气干燥,降雨量小从而导致大气污染物不易沉降,

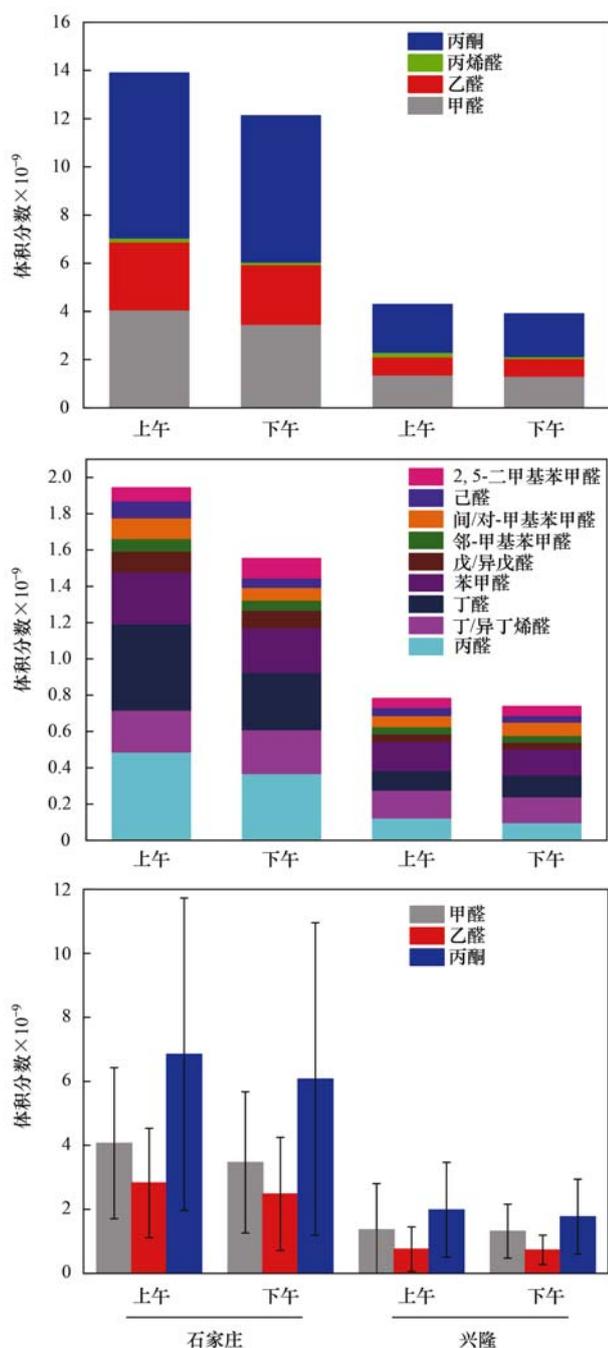


图2 石家庄和兴隆地区羰基化合物白天变化特征

Fig. 2 Diurnal variation of carbonyl compounds in Shijiazhuang and Xinglong

空气难以净化. 另外冬天易形成较厚的逆温层, 不利于污染物的稀释<sup>[29]</sup>. 对于兴隆地区整体污染较低, 相比石家庄地区, 兴隆地区有较高的降水, 说明降水有利于污染物的沉降<sup>[30]</sup>; 夏季污染最大, 冬季污染最小, 春秋两季介于两者之间, 夏季除一次排放外, 随着温度升高, 光照时间增长, 大气光化学的二次转化也随之增强; 而冬季温度较低, 光辐射强度较低, 大气光化学反应较弱<sup>[18]</sup>, 因此导致羰基化合物的体积分数相对较低, 说明冬季羰基化合物的主要来源为机动车尾气等一次排放源<sup>[31]</sup>.

表4为石家庄和兴隆地区羰基化合物的C1/C2和C2/C3值. 有研究表明, 甲醛、乙醛以及丙醛之间具有良好的相关性, 其中甲醛与乙醛的比值(C1/C2)和乙醛与丙醛的比值(C2/C3)通常被用来初步判断大气中羰基化合物的来源<sup>[32,33]</sup>. 由于自然源排放的NMHCs氧化所产生的甲醛浓度远高于乙醛, 因此当甲醛与乙醛的比值较低时, 来自于人为源排放的NMHCs所产生的贡献占主导地位. 在城市读取, C1/C2的比值处于1~2之间, 而在郊区或者森林地区C1/C2的比值约为10左右<sup>[34]</sup>. 大气中的羰基化合物除丙醛仅来自于人为源与生物源两部分, 因此通常用C2/C3来判断大气羰基化合物来源的贡献, 该比值越低, 人为源的影响越显著<sup>[35]</sup>.

通常, 在植被茂密的森林地区来自于自然源排放的OCs或MHC光化学氧化生成的甲醛比乙醛多, 因此C1/C2值可达10左右<sup>[36]</sup>, 在城市地区, 甲醛和乙醛的来源具有同一性, 主要来自于人为排放的机动车尾气和化石燃料燃烧等, C1/C2值基本处于1~3之间<sup>[37,38]</sup>.

通过表4可以看出, 在石家庄和兴隆地区C2/C3值均高于C1/C2值, 说明受人为源排放影响较大, 而且下午的C1/C2、C2/C3值高于上午(除石家庄春季), 可能是因为随着光照增强导致部分羰基化合物通过光化学反应而二次生成; 利用SPSS对两地进行t检验,  $P_{C1/C2} = 0.485 > 0.05$ ,  $P_{C2/C3} = 0.429 > 0.05$ , 说明两地无显著性差异. 石家庄春季

表3 石家庄和兴隆地区气象因素与臭氧体积分数  $\times 10^{-9}$ Table 3 Meteorological factors and ozone volume fraction in Shijiazhuang and Xinglong  $\times 10^{-9}$ 

地区	季节	气温	湿度	降水	风力	O <sub>3</sub>
石家庄	春	19.75	48.78	0.00	2.14	92.14
	夏	30.95	44.70	0.00	2.07	152.54
	秋	13.33	47.17	0.00	1.89	38.88
	冬	-1.70	41.92	0.00	1.49	19.93
兴隆	春	15.38	45.21	0.06	2.14	67.07
	夏	24.08	67.32	0.32	1.83	57.96
	秋	12.72	51.08	0.01	1.73	33.79
	冬	-7.79	34.76	0.00	1.65	0

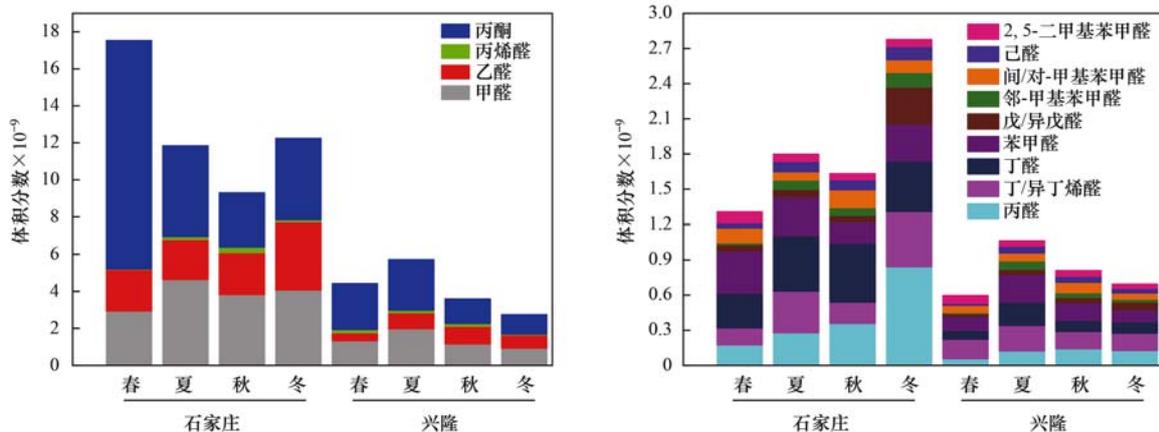


图3 石家庄和兴隆地区羰基化合物季节变化特征

Fig. 3 Seasonal variation of carbonyl compounds in Shijiazhuang and Xinglong

表4 石家庄和兴隆地区羰基化合物的 C1/C2 和 C2/C3 值

Table 4 Values of C1/C2 and C2/C3 of carbonyl compounds in Shijiazhuang and Xinglong

季节	物质名称	全天		上午		下午	
		C1/C2	C2/C3	C1/C2	C2/C3	C1/C2	C2/C3
春	石家庄	1.20	14.95	1.41	11.39	1.31	12.82
	兴隆	3.05	7.84	2.87	6.82	3.19	8.94
夏	石家庄	2.15	8.25	2.14	6.88	2.16	9.63
	兴隆	2.33	6.78	2.19	6.61	2.46	6.96
秋	石家庄	1.70	6.52	1.64	5.65	1.77	7.39
	兴隆	1.12	6.84	1.15	4.77	1.09	8.92
冬	石家庄	1.11	4.38	1.07	4.15	1.14	4.60
	兴隆	1.29	5.75	1.29	5.68	1.28	5.82

C2/C3 值最大,一方面受人为排放影响,另一方面与石家庄的气候和地形有关,导致污染物大量积累.在石家庄地区全年 C2/C3 值高于兴隆地区,是因为石家庄地区工业化水平较高,机动车尾气和化石燃料燃烧等人为排放较明显.对于兴隆地区来说 C1/C2 比值比较大,可能与采样期间气象条件有关,导致扩散条件差,气团老化时间长.在夏季兴隆地区 C1/C2 值高于石家庄地区,这可能是因为兴隆地区采样点处于背景区,受自然源影响较大.

### 2.3 羰基化合物的化学反应活性

图4为石家庄和兴隆地区年均·OH损耗速率( $L_{OH}$ )及其比例.其中石家庄地区对 $L_{OH}$ 贡献最大的3种物质分别为乙醛( $1.77 s^{-1}$ )、甲醛( $1.57 s^{-1}$ )和丁醛( $0.42 s^{-1}$ );兴隆地区对 $L_{OH}$ 贡献最大的3种物质为分别为甲醛( $0.53 s^{-1}$ ),乙醛( $0.47 s^{-1}$ )和丁醛( $0.12 s^{-1}$ ).其中甲醛和乙醛的占比最高,两者之和达到了70%以上,丁醛是除甲醛和乙醛外对 $L_{OH}$ 贡献率最高的物质,这是由于其 $k_{OH}$ 较高的缘故.

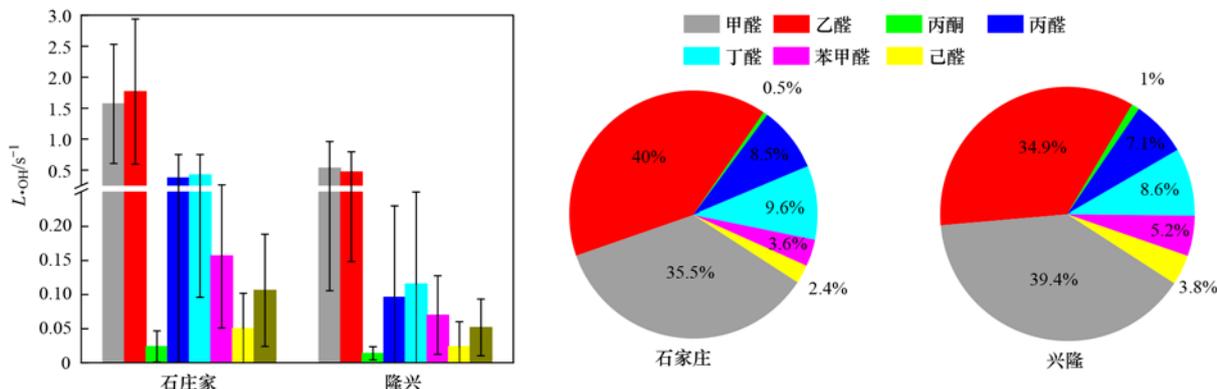


图4 石家庄和兴隆地区年均·OH损耗速率( $L_{OH}$ )及组成比例

Fig. 4 Average annual ·OH loss rates( $L_{OH}$ ) in Shijiazhuang and Xinglong

图 5 是石家庄和兴隆地区  $\cdot\text{OH}$  损耗速率 ( $L_{\text{OH}}$ ) 的季节变化特征, 石家庄地区因为羰基化合物体积分数较高导致其  $L_{\text{OH}}$  整体上高于兴隆地区. 石家庄地区冬季  $L_{\text{OH}}$  值较高, 这可能是因为除了工业化产生大量污染物外, 还有冬季供暖导致大量燃煤, 致使羰基化合物体积分数急剧升高, 另外春季羰基化合物体积分数高于冬季主要是因为丙酮体积分数较高, 但由于丙酮的  $k_{\text{OH}}$  值低于甲醛和乙醛等, 只有 0.17, 因此表现出冬季的总  $L_{\text{OH}}$  值较高; 而在兴隆地区夏季总  $L_{\text{OH}}$  值较高, 这主要由于夏季光辐射强度较大, 光化学反应强,  $\cdot\text{OH}$  体积分数大, 因此也导致在夏季羰基化合物的化学活性更高, 与  $\cdot\text{OH}$  的反应更强. 甲醛和乙醛对  $L_{\text{OH}}$  的贡献率最高, 而丙酮由于  $L_{\text{OH}}$  值较低, 贡献率为最小.

图 6 是石家庄和兴隆地区四季的最大臭氧生成潜势估算 (OFP) 及其贡献率. 其中对  $\text{O}_3$  生成贡献最大的羰基化合物物种为甲醛和乙醛, 在石家庄地区分别为  $34.61 \times 10^{-9}$  (以  $\text{O}_3$  计, 下同) 和  $16.73 \times 10^{-9}$ , 分别占总 OFP 的 64.0% 和 24.3%, 在兴隆地

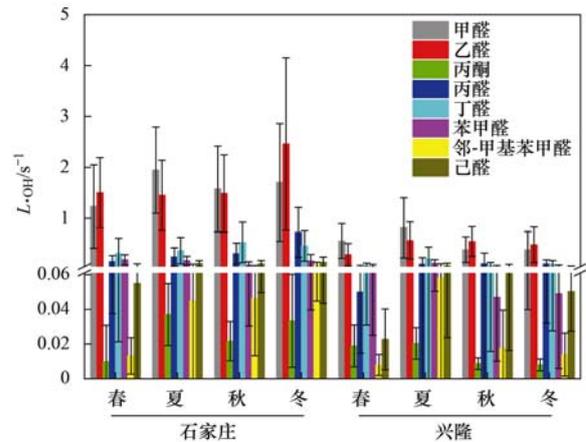


图 5 石家庄和兴隆地区  $\cdot\text{OH}$  损耗速率季节变化特征

Fig. 5 Seasonal variation characteristics of  $\cdot\text{OH}$  loss rates in Shijiazhuang and Xinglong

区分别为  $11.77 \times 10^{-9}$  和  $4.47 \times 10^{-9}$ , 分别占总 OFP 的 59.4% 和 28.7%, 说明在已测物质中, 甲醛和乙醛对采样地区的  $\text{O}_3$  生成占有绝对优势, 结果与  $\cdot\text{OH}$  损耗速率结果一致. 甲醛的最大臭氧生成潜势估算 (OFP) 远高于乙醛, 这可能是因为一方面甲醛 MIR

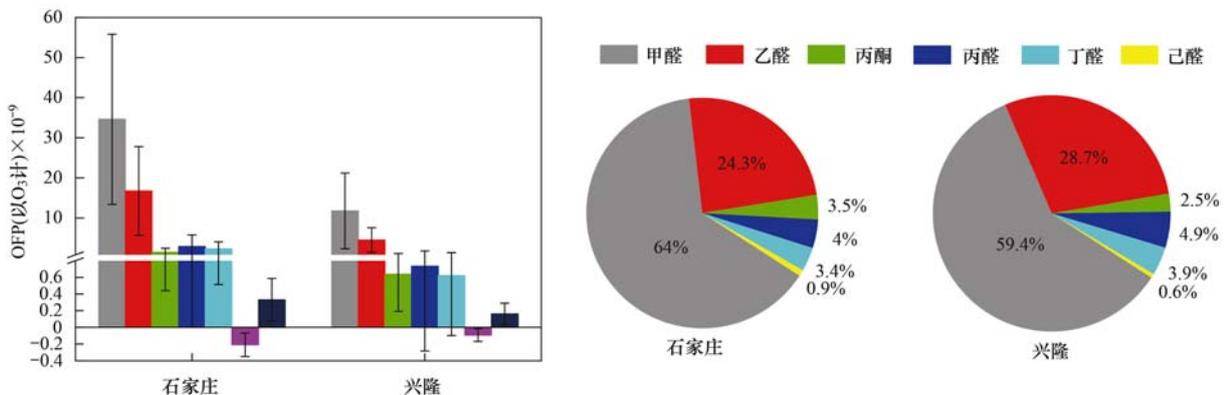


图 6 石家庄和兴隆地区四季的最大臭氧生成潜势估算 (OFP) 及贡献率

Fig. 6 Estimated maximum ozone generation potential (OFP) and contribution rates during four seasons in Shijiazhuang and Xinglong

较高, 另一方面还与甲醛体积分数较高有关. 无论在石家庄地区还是在兴隆地区, 己醛对  $\text{O}_3$  生成的贡献率最低, 这主要是由于其体积分数较低且 MIR 值不高所致. 由于苯甲醛的 MIR 数值为负, 因此计算所得 OFP 也为负值, 表明苯甲醛对  $\text{O}_3$  生成的贡献为负, 即苯甲醛在大气化学反应中消耗  $\text{O}_3$ .

图 7 是石家庄和兴隆地区四季的最大臭氧生成潜势估算 (OFP). 石家庄地区由于污染较重, 整体上仍是高于兴隆地区. 其中石家庄冬季丙醛体积分数明显高于其他三季, 通常, 丙醛被认为是唯一一种来自于人为源排放的羰基化合物, 说明石家庄地区冬季受人为源排放影响最大. 王帅等<sup>[39]</sup>对石家庄地区  $\text{O}_3$  的研究表明, 芳香烃、烯烃和卤代烯烃对 OFP 的贡献高达 87.97%, 说明羰基化合物虽然对臭氧的

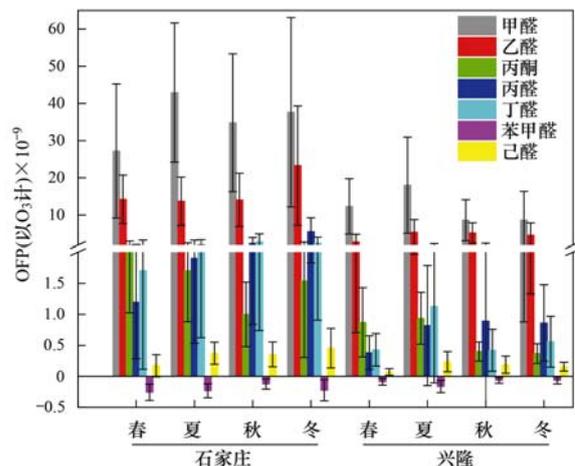


图 7 石家庄和兴隆地区四季的最大臭氧生成潜势 (OFP)

Fig. 7 Maximum ozone formation potential (OFP) in Shijiazhuang and Xinglong in the four seasons

生成有一定影响,但并非关键因素。

### 3 结论

(1) 石家庄和兴隆地区, 体积分数水平最高 3 种物质为丙酮、甲醛和乙醛。且石家庄地区大气污染重于兴隆地区。

(2) 石家庄地区人为源一次排放明显; 兴隆地区受人为排放影响小。石家庄地区上午羰基化合物体积分数高于下午, 白天变化特征明显; 兴隆地区, 上午与下午体积分数差别不大, 白天变化特征不明显。石家庄地区大气污染春季最严重, 秋季最轻; 兴隆地区夏季最严重, 冬季最轻。

(3) 石家庄地区工业化水平高, C2/C3 值较高, 化石燃料燃烧明显, 受人为源排放影响较大; 兴隆地区处于背景区, C1/C2 比值较大, 受自然源影响较大。

(4) 石家庄和兴隆地区对  $L_{OH}$  贡献最大的 3 种物质为甲醛、乙醛和丁醛, 在不同地区 3 种物质排序不同, 石家庄: 乙醛 > 甲醛 > 丁醛; 兴隆: 甲醛 > 乙醛 > 丁醛。

(5) 石家庄和兴隆地区对  $O_3$  生成贡献最大的羰基化合物为甲醛和乙醛, 且甲醛的最大臭氧生成潜势估算 (OFP) 远高于乙醛。此外, 苯甲醛在大气化学反应中消耗  $O_3$ 。

致谢: 感谢国家科技基础条件平台——国家地球系统科学数据中心 (<http://www.geodata.cn>) 提供数据支撑。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Han Y, Huang X F, Wang C, *et al.* Characterizing oxygenated volatile organic compounds and their sources in rural atmospheres in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **81**: 148-155.
- [ 2 ] Liu Y S, Li X R, Tang G Q, *et al.* Secondary organic aerosols in Jinan, an urban site in North China: significant anthropogenic contributions to heavy pollution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **80**: 107-115.
- [ 3 ] Malecha K T, Nizkorodov S A. Photodegradation of secondary organic aerosol particles as a source of small, oxygenated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(18): 9990-9997.
- [ 4 ] Lei W, Zavala M, de Foy B, *et al.* Impact of primary formaldehyde on air pollution in the Mexico City metropolitan area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(7): 2607-2618.
- [ 5 ] 陈思, 石靖, 米贤伟. 阿哌沙班杂质分析与控制 [J]. *中国药理学杂志*, 2020, **55**(22): 1906-1910.  
Chen S, Shi J, Mi X W. Analysis and control of organic impurities in Apixaban [J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2020, **55**(22): 1906-1910.
- [ 6 ] Ma Z B, Liu C T, Zhang C L, *et al.* The levels, sources and reactivity of volatile organic compounds in a typical urban area of Northeast China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **79**: 121-134.
- [ 7 ] 王雅婷. 基于 PTR-MS 的在线检测呼气中痕量挥发性有机物的检测设计 [J]. *许昌学院学报*, 2019, **38**(2): 80-83.  
Wang Y T. Design of on-line detection of trace Volatile organic compounds in exhalation based on PTR-MS [J]. *Journal of Xuchang University*, 2019, **38**(2): 80-83.
- [ 8 ] Grosjean E, Grosjean D, Fraser M P, *et al.* Air quality model evaluation data for organics. 2.  $C_1$ - $C_{14}$  carbonyls in Los Angeles air [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(9): 2687-2703.
- [ 9 ] Singh H B, Kanakidou M, Crutzen P J, *et al.* High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere [J]. *Nature*, 1995, **378**(6552): 50-54.
- [ 10 ] Riemer D, Pos W, Milne P, *et al.* Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, **103**(D21): 28111-28128.
- [ 11 ] Xia H L, Huang D, Bao F X, *et al.* Photochemical aging of Beijing urban  $PM_{2.5}$ : production of oxygenated volatile organic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **743**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140751.
- [ 12 ] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and  $NO_x$  [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [ 13 ] Vogel M, Büldt A, Karst U. Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis—a critical review [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000, **366**(8): 781-791.
- [ 14 ] Müller J F, Brasseur G. Sources of upper tropospheric  $HO_x$ : a three-dimensional study [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, **104**(D1): 1705-1715.
- [ 15 ] 施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 等. 2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1123-1131.  
Shi X W, Ge Y F, Zhang Y C, *et al.* HONO observation and assessment of the effects of atmospheric oxidation capacity in Changzhou during the springtime of 2017 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1123-1131.
- [ 16 ] 李歆. 基于 MAX-DOAS 技术的甲醛和乙二醛的大气化学行为研究 [D]. 北京: 北京大学, 2010. 11-17.
- [ 17 ] Shao M, Lu S H, Liu Y, *et al.* Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, **114**(D2), doi: 10.1029/2008JD010863.
- [ 18 ] Levy II H. Tropospheric budgets for methane, carbon monoxide, and related species [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, **78**(24): 5325-5332.
- [ 19 ] Wang C C, Davis Jr L I. Measurement of hydroxyl concentrations in air using a tunable UV laser beam [J]. *Physical Review Letters*, 1974, **32**(7): 349-352.
- [ 20 ] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 4605-4638.
- [ 21 ] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3951-3960.  
Wang C H, Chen J H, Han L, *et al.* Seasonal pollution characteristics and analysis of the sources of atmospheric VOCs in Chengdu urban area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3951-3960.
- [ 22 ] 景盛翔, 高雅琴, 沈建东, 等. 杭州市城区挥发性有机物污

- 染特征及反应活性[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5306-5315.
- Jing S A, Gao Y Q, Shen J D, *et al.* Characteristics and reactivity of ambient VOCs in urban Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5306-5315.
- [23] Liang X M, Sun X B, Xu J T, *et al.* Improved emissions inventory and VOCs speciation for industrial OFP estimation in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **745**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140838.
- [24] 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1573-1581.
- Yao Q, Han S Q, Zhang Y F, *et al.* Effects of VOCs on ozone formation in the Tianjin suburbs in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1573-1581.
- [25] 王海林, 刘琼, 陈勇航, 等. MODIS C006 气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 44-54.
- Wang H L, Liu Q, Chen Y H, *et al.* Applicability of MODIS C006 aerosol products in a typical environmental area of the Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 44-54.
- [26] 史密伟. 气象条件对京津冀地区大气环境的影响[J]. 甘肃科技, 2019, **35**(4): 39-42, 122.
- [27] Pang X B, Mu Y J. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(33): 6313-6320.
- [28] 严茹莎. 德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案[J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 3961-3968.
- Yan R S. Ozone sensitivity analysis and emission controls in Dezhou in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3961-3968.
- [29] 李梦, 唐贵谦, 黄俊, 等. 京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 1935-1943.
- Li M, Tang G Q, Huang J, *et al.* Characteristics of winter atmospheric mixing layer height in Beijing-Tianjin-Hebei region and their relationship with the atmospheric pollution [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1935-1943.
- [30] 赵金帅, 于世杰, 王楠, 等. 郑州市少数民族运动会期间 O<sub>3</sub> 及 VOCs 污染特征的演变和评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(10): 4436-4445.
- Zhao J S, Yu S J, Wang N, *et al.* Evolution and evaluation of O<sub>3</sub> and VOCs in Zhengzhou during the national traditional games of ethnic minorities period [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4436-4445.
- [31] 钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 等. 国六柴油机 DPF 再生时 VOCs 排放特性[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 674-681.
- Qian F, Xue C X, Xu X W, *et al.* VOCs emission characteristics of DPF regeneration in national VI diesel engine [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 674-681.
- [32] Yang X, Zhang G Q, Sun Y M, *et al.* Explicit modeling of background HCHO formation in southern China[J]. *Atmospheric Research*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104941.
- [33] Wang J H, Sun S Y, Zhang C X, *et al.* The pollution levels, variation characteristics, sources and implications of atmospheric carbonyls in a typical rural area of North China Plain during winter[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **95**: 256-265.
- [34] Dominutti P, Nogueira T, Fornaro A, *et al.* One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **738**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139790.
- [35] Yang Z, Cheng H R, Wang Z W, *et al.* Chemical characteristics of atmospheric carbonyl compounds and source identification of formaldehyde in Wuhan, Central China [J]. *Atmospheric Research*, 2019, **228**: 95-106.
- [36] Jiang Z H, Zheng X, Zhai H Q, *et al.* Seasonal and diurnal characteristics of carbonyls in the urban atmosphere of Changsha, a mountainous city in south-central China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **253**: 259-267.
- [37] Xu R J, Li X, Dong H B, *et al.* Measurement of gaseous and particulate formaldehyde in the Yangtze River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **224**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117114.
- [38] Tang G Q, Chen X, Li X R, *et al.* Decreased gaseous carbonyls in the North China plain from 2004 to 2017 and future control measures[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **218**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117015.
- [39] 王帅, 崔建升, 冯亚平, 等. 石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(12): 5325-5335.
- Wang S, Cui J S, Feng Y P, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs and O<sub>3</sub> in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5325-5335.

## CONTENTS

Continuous PM <sub>2.5</sub> Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events .....	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> on the Fen-Wei Plain .....	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province .....	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China .....	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O <sub>3</sub> Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring .....	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O <sub>3</sub> Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations .....	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O <sub>3</sub> Pollution Between August to September, Langfang Development Zones .....	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province .....	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay .....	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution .....	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter .....	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants .....	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin .....	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China .....	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA .....	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China .....	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake .....	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China .....	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China .....	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO <sub>3</sub> -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta .....	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area .....	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria .....	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co <sup>2+</sup> System; Influencing Factors and Mechanisms .....	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> .....	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate .....	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar .....	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process .....	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China .....	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types .....	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage .....	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge .....	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China .....	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin .....	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area .....	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi .....	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil .....	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province .....	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches .....	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan .....	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil .....	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China .....	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau .....	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain .....	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvio-aquic Soil Under Different Rotation Fallow .....	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil .....	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings .....	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils .....	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH <sub>4</sub> , and N <sub>2</sub> O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO <sub>2</sub> Concentrations .....	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars .....	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities .....	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials .....	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)