

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究

王倩^{1,2}, 陈长虹^{1*}, 王红丽¹, 周敏¹, 楼晟荣¹, 乔利平¹, 黄成¹, 李莉¹, 苏雷燕¹, 牟莹莹², 陈宜然¹, 陈明华¹

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 2011年9月1日~11月21日在上海市城区对大气中颗粒物质量浓度和挥发性有机物体积分数进行了在线连续观测。期间共出现4次大气污染过程: PD1(9月20~23日)、PD2(10月5~9日)、PD3(10月13~18日)、PD4(11月10~14日)。本测点大气PM_{2.5}的平均浓度分别为(45±16)、(76±46)、(57±36)和(122±92) μg·m⁻³, VOCs的体积分数分别为(30.87±30.77)×10⁻⁹、(32.09±30.69)×10⁻⁹、(34.04±28.13)×10⁻⁹和(44.27±31.58)×10⁻⁹; 烷烃、烯烃、芳香烃的体积分数分别占TVOC的53.58%、27.89%、10.96%; 用OH消耗速率(*L*^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)评估了VOCs大气化学反应活性。结果表明, 烯烃和芳香烃是本测点秋季大气VOCs中对*L*^{OH}和OFP贡献最大的关键活性组分。利用气溶胶生成系数FAC和OC/EC比值法估算上海市SOA的生成潜势, 两种方法得出的SOA浓度值分别为1.43 μg·m⁻³和4.54 μg·m⁻³, 比值法明显较高, 这主要是本研究测得的SOA前体物偏少所致。其中芳香烃不仅是OFP的关键活性组分, 而且也是SOA的重要前体物。应用PMF模型对VOCs进行源解析, 确定了秋季上海市大气中VOCs的6个主要的污染来源, 分别为汽车尾气(24.30%)、不完全燃烧(17.39%)、燃料挥发(16.01%)、LPG/NG泄露(15.21%)、石油化工(14.00%)、涂料/溶剂的使用(13.09%)。汽车尾气和涂料/溶剂等源排放的VOCs中富含OFP关键活性组分和SOA重要前体物, 它们对VOCs浓度的贡献占TVOC的37.39%, 这些排放源应列入未来上海市大气复合污染控制的优先范围。

关键词: 挥发性有机物; 二次有机气溶胶; 有机碳与元素碳; 二次有机碳; 来源解析

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0424-10

Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China

WANG Qian^{1,2}, CHEN Chang-hong¹, WANG Hong-li¹, ZHOU Min¹, LOU Sheng-rong¹, QIAO Li-ping¹, HUANG Cheng¹, LI Li¹, SU Lei-yan¹, MU Ying-ying², CHEN Yi-ran¹, CHEN Ming-hua¹

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A continuous measurement was conducted in urban area of Shanghai from 1st September to 21st November, 2011. The mass concentration of PM_{2.5} and the mixing ratio of VOCs were obtained during the period. Four pollution episodes were observed: PD1 (20th-23rd September), PD2 (5th-9th October), PD3 (13th-18th October), PD4 (10th-14th November). The average mass concentrations of PM_{2.5} were (45±16), (76±46), (57±36) and (122±92) μg·m⁻³, respectively. The mixing ratio of VOCs were (30.87±30.77)×10⁻⁹, (32.09±30.69)×10⁻⁹, (34.04±28.13)×10⁻⁹ and (44.27±31.58)×10⁻⁹. Alkane, alkene and aromatic hydrocarbons accounted for 53.58%, 27.89%, and 10.96% of the total VOCs, respectively. The OH radical loss rate (*L*^{OH}) and the ozone formation potential (OFP) were applied to assess the chemical reactivity of VOCs, the results showed that the alkenes and aromatics were the most important contributors to *L*^{OH} and OFP in the atmosphere in the urban area of Shanghai, in autumn. Fractional aerosol coefficients (FAC) and the ratio of organic carbon to element carbon (OC/EC) were used to estimate the potential formation of secondary organic aerosols (SOA) in Shanghai, the SOA concentration values obtained by the two methods were 1.43 μg·m⁻³ and 4.54 μg·m⁻³, respectively. The value predicted by OC/EC was significantly higher, which was mainly due to the low amount of SOA precursors measured in this study. The aromatics were not only the most important contributors to OFP, but also important SOA precursors. By applying the positive matrix factorization (PMF) model, six major sources were extracted to identify the sources of VOCs in autumn in Shanghai, including vehicle exhaust (24.30%), incomplete combustion (17.39%), fuel evaporation (16.01%), LPG/NG leakage (15.21%), petrochemical industry (14.00%), and paint/solvent usage (13.09%). Vehicle exhaust

收稿日期: 2012-04-24; 修订日期: 2012-06-04

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201009001); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费项目(11K05ESPCP); 上海市科委项目(11231200500); 浙江省重大科技专项重点社会发展项目(2011C13022)

作者简介: 王倩(1987~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气化学, E-mail: wangqian0606@126.com

* 通讯联系人, E-mail: chenchen@saes.sh.cn

and paint/solvent usage contain abundant aromatics species which are the most important contributors to OFP and important SOA precursors. The above two sources contributed 37.39% of the total VOCs concentration. Hence, these sources should be listed as priority of air pollution control strategy for Shanghai in future.

Key words: volatile organic compound (VOC); secondary organic compound (SOA); organic carbon (OC) and element carbon (EC); secondary organic carbon (SOC); source apportionment

挥发性有机污染物(VOCs)是对流层臭氧(O_3)和二次有机气溶胶(SOA)的重要前体物^[1,2],因此其光化学氧化过程对城市和区域大气 O_3 和灰霾等大气复合污染的形成至关重要^[3-5].

秋季是上海大气细粒子污染和灰霾的高发季节,同时也是大气VOCs浓度较高的时段^[6],稳定的天气条件、高浓度的活性物质和高温强辐射条件共同营造了有利于一次污染向二次生成转换的光化学反应条件,使得大气污染变得异常复杂^[7],其中VOCs对大气复合污染的贡献一直是人们感兴趣的课题^[8,9].

有关SOA的生成机制,国内外学者开展了大量的烟雾箱实验研究^[10-15],为人们认识SOA提供了重要的实验数据.为了回答实际环境中大气VOCs对细粒子的贡献,Barthelmie等^[16]、Kourtidis等^[17]、Dechapanya等^[18]和吕子峰等^[19]分别在加拿大不列颠哥伦比亚省、希腊雅典、美国霍斯顿/加尔维斯顿地区和北京市基于VOCs监测数据结合气溶胶生成系数(FAC)对SOA的生成潜势做了有益的探讨,结果发现芳香烃和异戊二烯等VOCs物种具有较强的二次有机气溶胶生成潜势. Huang等^[20]则利用气溶胶质谱仪(AMS)识别了大气中的SOA,并结合正定矩阵因子解析(PMF)模型对细粒子组分进行了来源解析. Xie等^[21]、Morino等^[22]和Tolga等^[23]则利用PMF模型开展了美国德克萨斯州、日本Saitama地区和土耳其伊兹密尔市大气VOCs的来源解析,结果发现天然气/液化石油气泄漏和燃料挥发是这些地区大气VOCs的主要来源,而城市比郊区拥有更为丰富的污染源.我国Song等^[24]、Cai等^[25]和Guo等^[26]利用PMF模型对北京、上海和香港大气VOCs的来源解析,结果发现机动车尾气、油气挥发是城市大气VOCs的主要来源,其中一些活性组分是SOA的重要前体物^[27].

然而,基于实际观测数据的SOA生成潜势及其来源研究才刚刚起步,无论是研究方法还是研究结果还很很成熟.为此,本研究利用在线高分辨率实验手段,于2011年秋季在上海开展大气VOCs在线观测,判断大气高污染事件期间大气VOCs的关键活性物种,并基于Grosjean等^[10,11]烟雾箱实验提出的

气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC)以及利用OC/EC比值法,测算了上海SOA的生成潜势,并采用PMF受体模型对大气VOCs开展来源解析,其目的是了解大气VOCs对灰霾污染的贡献,通过来源解析掌握秋季SOA前体物的来源及其污染特征,以期上海市秋冬季大气复合污染控制提供科学依据.

1 采样与分析

观测时段为2011年9月1日~11月21日.观测点($31^{\circ}10'N, 121^{\circ}25'E$)位于上海市环境科学研究院培训楼5楼楼顶,测点离地高度约15 m.该测点地处上海市徐汇区商业和居民混合区,与正北方向的徐家汇商业中心相距约3 km;与正西方向的上海市虹桥机场约10 km;与东北方向的市中心人民广场相隔约8 km,该区域交通密度相对较高,机动车排放相对密集;与东北方向的高桥石化约23 km;与西南偏南的上海石化总厂约50 km.

VOCs采用法国CHROMATO-SUD公司生产的Airmozone气相色谱分析系统进行实时监测,时间分辨率为30 min.该系统包括两套独立的分析仪以及FID检测器,分别用来检测56个物种包括低碳($C_2 \sim C_6$)和高碳($C_6 \sim C_{12}$)的浓度,具有时间分辨率高、分析精度高等优点.分析系统的质量控制与最低检测限见文献[28].

$PM_{2.5}$ 中的有机碳(OC)和元素碳(EC)浓度采用Sunset Laboratory Inc的碳分析仪测量,该仪器采用热光吸收原理,时间分辨率为60 min,检测灵敏度(以C计)为 $0.5 \mu g \cdot m^{-3}$.碳分析仪的具体参数与操作过程见文献[29].

PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的质量浓度采用Thermo Fisher公司生产的 β 射线颗粒物监测仪测量,最低检测限为 $1 \mu g \cdot m^{-3}$,时间分辨率为5 min;一氧化碳(CO)和臭氧(O_3)分别采用Ecotech公司生产的EC9830B一氧化碳自动监测仪和EC9811臭氧监测仪测量,最低检测限分别为 50×10^{-9} 和 0.5×10^{-9} ,时间分辨率均为5 min;氮氧化物(NO_x)采用Thermo Fisher公司生产的42i $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪测量,最低检测限为 0.5×10^{-9} ,时间分辨率为5 min.

2 结果与讨论

2.1 秋季大气 VOCs 的污染特征

图 1 和表 1 是本研究在秋季获得的大气中 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的小时平均浓度与 VOCs 体积分数的观测结果. 从中可见, 观测期间共出现 4 次大气污染过程: PD1 (9 月 20 日 ~ 23 日)、PD2 (10 月 5 日 ~ 9 日)、PD3 (10 月 13 日 ~ 18 日)、PD4 (11 月 10 日 ~ 14 日). 大气污染期间 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比例达到 62%

~72%, 较清洁日 (ND1: 9 月 10 日 ~ 19 日、ND2: 9 月 24 日 ~ 10 月 4 日和 ND4: 10 月 19 日 ~ 11 月 9 日) 58% ~ 60% 有明显提高. 在颗粒物出现高浓度的同时, 大气 VOCs 也表现出较高的浓度水平. 期间, TVOC 的体积分数均较清洁日有明显提高, 但是各组分的变化不尽相同. 其中, 烷烃的体积分数与清洁日相当, 烯烃低于清洁日, 而芳香烃和炔烃均高于清洁日, 这是由于大气化学活性较强的烯烃类物质在光化学反应中较其他组分消耗较多所致.

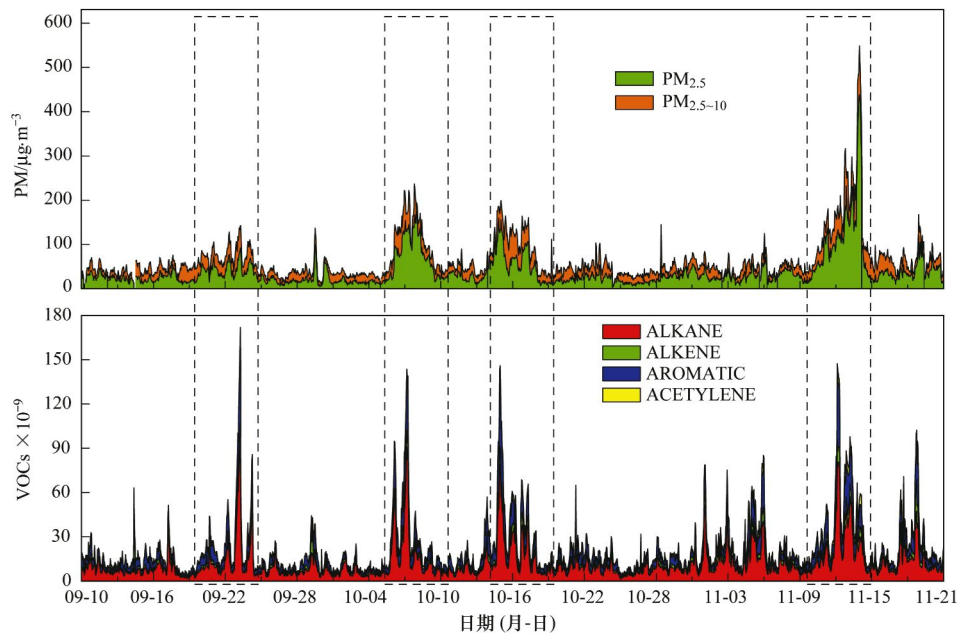


图 1 上海市秋季颗粒物和 VOCs 浓度的时间变化序列

Fig. 1 Time series of particulate mass and VOCs concentrations in Shanghai during autumn

表 1 上海市秋季颗粒物和 VOCs 的浓度水平¹⁾

Table 1 Mass concentrations of particulate matter and VOCs concentrations in Shanghai during autumn

项目	ND1 (09-10 ~ 09-19)	PD1 (09-20 ~ 09-23)	ND2 (09-24 ~ 10-04)	PD2 (10-05 ~ 10-09)	PD3 (10-13 ~ 10-18)	ND4 (10-19 ~ 11-09)	PD4 (11-10 ~ 11-14)
PM_{10}	42 ± 15	78 ± 24	38 ± 18	107 ± 59	92 ± 49	45 ± 16	170 ± 109
$PM_{2.5}$	25 ± 9	45 ± 16	22 ± 15	76 ± 46	57 ± 36	26 ± 12	122 ± 92
$PM_{10-2.5}$	18 ± 11	33 ± 11	16 ± 6	32 ± 19	36 ± 21	19 ± 9	48 ± 27
NO_x	29.35 ± 5.91	44.21 ± 26.15	27.22 ± 8.56	43.59 ± 23.86	49.70 ± 26.58	34.94 ± 15.15	55.82 ± 32.83
OC	4.67 ± 1.45	9.73 ± 3.91	4.62 ± 2.08	14.97 ± 8.70	12.98 ± 7.30	6.07 ± 2.17	22.22 ± 14.20
EC	1.37 ± 0.81	2.44 ± 1.78	1.27 ± 0.94	2.96 ± 2.07	3.11 ± 2.07	1.45 ± 0.94	4.01 ± 2.27
O_3 max	50.3	43.0	50.9	55.9	61.2	44.4	80.8
CO	0.40 ± 0.13	0.78 ± 0.39	0.36 ± 0.17	0.77 ± 0.40	0.82 ± 0.47	0.49 ± 0.21	1.04 ± 0.53
TVOC	13.92 ± 7.65	30.87 ± 30.77	13.03 ± 10.50	32.09 ± 30.69	34.04 ± 28.13	18.80 ± 13.24	44.27 ± 31.58
ALKANE	7.24 ± 4.31 (52.38 ± 9.33)%	16.38 ± 18.12 (50.76 ± 5.97)%	7.28 ± 6.43 (55.73 ± 8.61)%	17.98 ± 18.71 (53.70 ± 6.12)%	17.85 ± 15.23 (52.46 ± 6.56)%	10.27 ± 7.26 (55.05 ± 7.19)%	23.37 ± 17.79 (52.44 ± 5.53)%
ALKENE	1.74 ± 3.09 (11.76 ± 5.43)%	2.72 ± 2.37 (9.38 ± 2.30)%	1.66 ± 1.85 (12.57 ± 4.45)%	2.76 ± 2.48 (9.11 ± 2.19)%	3.60 ± 2.65 (11.28 ± 2.38)%	2.18 ± 1.67 (11.63 ± 3.30)%	4.48 ± 3.00 (10.27 ± 1.99)%
AROMATIC	3.94 ± 2.37 (28.38 ± 8.92)%	9.78 ± 9.42 (32.17 ± 5.83)%	3.19 ± 2.87 (23.93 ± 6.96)%	8.83 ± 8.03 (28.35 ± 5.29)%	9.89 ± 8.86 (27.89 ± 6.30)%	4.96 ± 4.39 (25.35 ± 7.71)%	12.78 ± 9.64 (28.33 ± 6.09)%
ACETYLENE	1.00 ± 0.67 (7.49 ± 4.08)%	1.99 ± 1.37 (7.69 ± 2.25)%	0.89 ± 0.56 (7.63 ± 3.30)%	2.52 ± 2.09 (8.84 ± 2.92)%	2.69 ± 1.98 (8.38 ± 2.30)%	1.39 ± 0.98 (7.97 ± 2.88)%	3.64 ± 2.13 (8.96 ± 2.48)%
SOA × 100	130.87	148.01	89.05	143.85	155.43	116.77	239.52

1) PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10-2.5}$ 、OC、EC、SOA × 100 的单位: $\mu g \cdot m^{-3}$; NO_x 、CO、TVOC、ALKANE、ALKENE、AROMATIC、ACETYLENE 的单位: $\times 10^{-9}$

2.2 VOCs 的关键活性组分

大气中 VOCs 的种类繁多,各物种的化学结构迥异,这决定了它们参与大气化学反应的能力和对复合型大气污染的贡献^[30].本研究采用 OH 消耗速率(L^{OH})和臭氧生成潜势(OFP)来表征 VOCs 的大气化学反应活性,以进一步识别 VOCs 的关键活性组分^[6,31].

图 2 是观测期间大气中 VOCs 各组分体积分数及其对 L^{OH} 和 OFP 贡献比.从中可见,在观测期间,烷烃、烯烃、芳香烃的体积分数分别占 TVOC 的 53.58%、27.89%、10.96%,但它们对 L^{OH} 的贡献分别占 17.89%、43.61%、38.41%,对 OFP 的贡献率分别为 16.90%、22.68%、60.42%.由图 3 给出的大气 VOCs 中对 L^{OH} 和 OFP 贡献最大的前 10 个物种可见,对 L^{OH} 贡献最大的 10 个物种中,有 5 个属于烯烃类物质,另外 5 个是芳香烃类物质;对 OFP 贡

献最大的前 10 个物种,有 5 种是芳香烃类物质,4 种为烯烃类物质,还有异戊烷.由此可见,烯烃和芳香烃是本测点秋季大气 VOCs 中对 L^{OH} 和 OFP 贡献最大的关键活性组分.

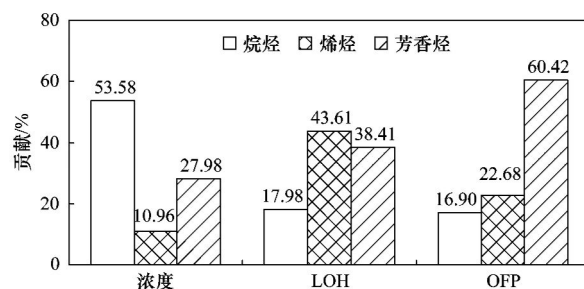


图 2 秋季上海市城区大气 VOCs 中各组分的体积分数及其对 L^{OH} 以及 OFP 贡献比

Fig. 2 Mixing ratio of VOCs components and their contribution to L^{OH} and OFP in urban Shanghai during autumn

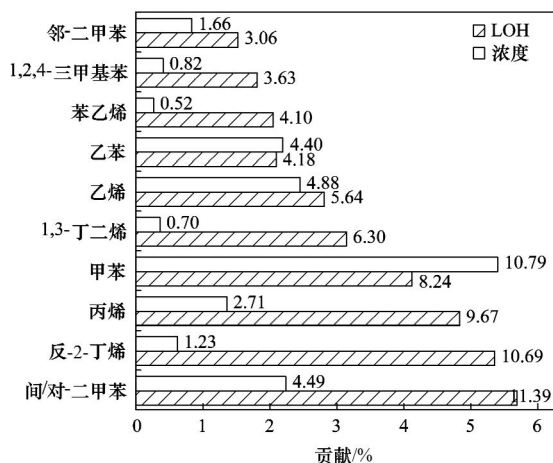
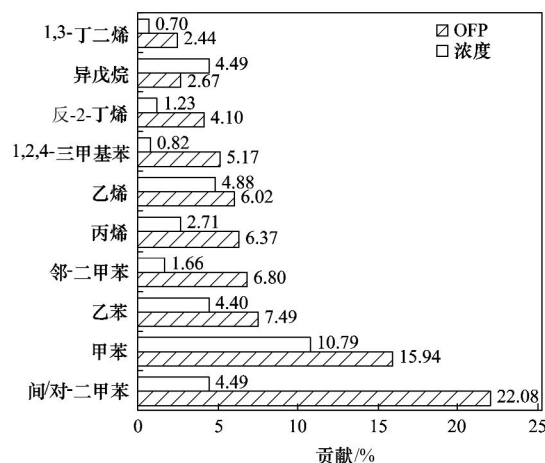


图 3 秋季上海市城区 VOCs 物种对 L^{OH} 及 OFP 贡献最大的前 10 种物质

Fig. 3 Top 10 species of VOCs to the L^{OH} and OFP in urban Shanghai during autumn



2.3 VOCs 二次有机气溶胶生成潜势

2.3.1 利用 FAC 估算 SOA

二次有机气溶胶(SOA)是细颗粒物的重要组成部分,它们是天然源和人为源排放的 VOCs 或半挥发性有机物(SVOC)经大气氧化和气/粒分配等过程而生成的悬浮于大气中的固体或液体微粒^[9,32],它们通过直接或间接散射和吸收太阳辐射降低大气能见度,影响气候系统^[33,34],危害人体健康^[35].因此,量化 SOA 的质量浓度、测量其化学组成、判断其前体物的来源是目前 SOA 研究的重要方向^[11,36,37].本研究基于 Grosjean^[10]的烟雾箱实验,采用气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC)^[10,11],测算大气 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势:

$$\text{SOA}_p = \text{VOCs}_0 \times \text{FAC} \quad (1)$$

式中, SOA_p 是 SOA 生成的潜势, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; VOCs_0 是排放源排出的初始浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; FAC 是 SOA 的生成系数.考虑到受体点测得的 VOCs 往往是经过氧化后的浓度 VOCs_t ,它与排放源排出的初始浓度 VOCs_0 之间的关系可通过下式来表示:

$$\text{VOCs}_t = \text{VOCs}_0 \times (1 - F_{\text{VOCr}}) \quad (2)$$

式中, F_{VOCr} 是 VOCs 物种中参与反应的分数, %.

按 Grosjean^[10]的假设:即 SOA 的生成只在白天(08:00~17:00)发生,且 VOCs 只与 OH 发生反应生成 SOA,公式(1)和(2)中用到的 F_{VOCr} 和 FAC 由烟雾箱实验获得^[10,11],其计算结果见表 2.

表 2 上海市城区秋季 VOCs 的浓度水平及 SOA 生成潜势

Table 2 VOCs concentrations and SOA formation potential in urban Shanghai during autumn

项目	物种	VOCs _t × 10 ⁻⁹	FAC/%	F _{VOCt} /%	SOA × 100 /μg·m ⁻³	贡献率/%
烷烃	非 SOA 前体物	7.91	—	—	—	—
	甲基环戊烷	0.09	0.17	10	0.065	0.05
	环己烷	0.11	0.17	14	0.081	0.06
	正庚烷	0.11	0.06	14	0.035	0.02
	甲基环己烷	0.03	2.70	20	0.398	0.28
	2-甲基庚烷	0.01	0.50	10	0.020	0.01
	3-甲基庚烷	0.01	0.50	10	0.034	0.02
	正辛烷	0.30	0.06	17	0.112	0.08
	正壬烷	0.04	1.50	20	0.385	0.27
	正癸烷	0.19	2.00	22	3.125	2.18
	正十一烷	0.02	2.50	25	0.562	0.39
	小计	8.83	—	—	4.817	3.36
芳香烃	非 SOA 前体物	0	0	0	0	0
	苯	0.65	2.00	10	5.061	3.53
	甲苯	2.27	5.40	12	57.400	40.03
	乙苯	0.72	5.40	15	21.793	15.20
	间/对二甲苯	0.77	4.70	34	26.040	18.16
	邻二甲苯	0.29	5.00	26	9.434	6.58
	异丙基苯	0.06	4.00	13	2.007	1.40
	正丙基苯	0.08	1.60	12	0.770	0.54
	间乙基甲苯	0.02	6.30	31	1.048	0.73
	对乙基甲苯	0.10	2.50	21	1.624	1.13
	邻乙基甲苯	0.05	5.60	23	2.043	1.42
	1,3,5-三甲苯	0.02	2.90	74	1.127	0.79
	1,2,4-三甲苯	0.18	2.00	58	4.564	3.18
	1,2,3-三甲苯	0.03	3.60	51	1.265	0.88
	1,3-二乙基苯	0.05	6.30	47	3.225	2.25
	1,4-二乙基苯	0.02	6.30	47	1.163	0.81
	小计	5.31	—	—	138.564	96.63
烯烃	非 SOA 前体物	2.00	0	0	0	0
	异戊二烯	0.05	—	—	—	—
	小计	2.05	—	—	0	0
合计		16.19	—	—	143.38	100

由表 2 可见,在本研究观测期白天,TVOC 的平均体积分数为 16.19×10^{-9} ,其中烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别占 TVOC 的 54.5%、12.7% 和 32.8%。56 个 VOCs 物种中对 SOA 具有生成潜势的物种共有 25 个,其中烷烃类有 10 个物种,芳香烃类有 15 个物种;SOA 的生成量为 $1.44 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其中烷烃和芳香烃的 SOA 的生成量分别占 3.36% 和 96.64%。对 SOA 生成贡献最大的前 5 个物种分别为间/对二甲苯、甲苯、乙苯、1,2,4-三甲苯、邻二甲苯、1,3-二乙苯,其贡献率依次为 28.86%、22.45%、10.66%、8.63%、8.00%、4.94%。由表 1 给出结果可见,在 PD1、PD2、PD3、PD4 细颗粒物污染期间,SOA 的生成潜势分别达到 1.48、1.44、1.55、 $2.40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,较前一天清洁日(1.31、0.89、 $1.17 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)分别提高了 10%~105%。

2.3.2 利用 OC/EC 比值法估算 SOA

目前还没有一种方法可以用来完全直接测量大气中的二次有机气溶胶(SOA)。常用的间接方法包括 OC/EC 比值法、有机分子示踪剂法和数值模型法,其中 OC/EC 比值法因使用方便而得到广泛应用,但是这一方法往往需要大量的观测数据,而高时间分辨率的观测手段为解决这一问题提供很好的技术支持。通常认为 $\text{OC}/\text{EC} > 2$ 时指示大气中有二次有机碳(SOC)生成^[38]。但是,不同的城市因排放源构成的各异,其 OC/EC 比值不尽相同^[30,39,40]。为此,本研究利用在线实测 OC 和 EC 浓度及 OC/EC 最小比值来测算 SOC^[29,41],并采用系数法获得大气中 SOA 的含量^[35,42]:

$$\text{SOA} = \text{SOC} \times \text{Coef}_{\text{SOA}/\text{SOC}} = [\text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min}] \times \text{Coef}_{\text{SOA}/\text{SOC}} \quad (3)$$

式中, TOC 为大气细颗粒中总有机碳含量; EC 为细颗粒中元素碳的含量; $(OC/EC)_{\min}$ 为实测得到的 OC/EC 最小比值, 具体取值方法见文献[29]; $\text{Coef}_{\text{SOA/SOC}}$ 为 SOA 与 SOC 之间的转换系数, 一般为 $1.2 \sim 2.6$ ^[43], 按文献[44, 45]在城市地区开展的研究, 本研究 $\text{Coef}_{\text{SOA/SOC}}$ 暂取 1.4。

2011 年 9 月 1 日~11 月 21 日观测期间, 本研究共获得 1806 组 OC、EC 观测数据, 期间 $(OC/EC)_{\min}$ 取 2.72, 为了与 FAC 估算结果比较起见, 测算 SOC 时取白天(08:00~17:00) OC、EC 观测浓度。按公式(3)计算, SOC 浓度为 $3.24 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占白天有机碳(OC)的 43.0%, SOA 浓度值为 $4.54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。与 FAC 系数法获得的结果($1.43 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)相比, OC/EC 比值法明显较高。这主要是本研究测得的 SOA 前体物偏少, 仅包括 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 56 个 VOCs 物种。从国内外大量研究结果看, SOA 的前体物不仅包含 VOCs, 还包括半挥发性有机物(SVOC)和中等挥发性有机物(IVOC)^[14], 尤其是 SVOC、IVOC 和植物排放的挥发性有机物(BVOC), 它们在 SOA 生成过程中扮演着十分重要的角色^[33, 46]。此外, 一些还未被认识到的 VOCs 也有可能对 SOA 的生成具有一定的贡献。SOA 的产率除了与气温、湿度、酸度、辐射强度、大气压力和前体物的浓度有关以

外, 还受到大气氧化性等因素的影响^[47~49]。因此 FAC 系数法对 SOA 的低估也是在预料之中的, 但是这对人们认识 VOCs 的 SOA 生成潜势及其关键前体物仍然是很有帮助的。

2.4 大气 VOCs 的来源解析

大气 VOCs 是 SOA 生成的重要前体物, 对其来源的研究具有重要意义。本研究采用美国环保局推荐的 PMF 3.0 模型对秋季测得的大气 VOCs 进行来源解析, PMF 模型的原理详见相关文献[50]。

图 4 是 PMF 模型经多次运行后最终确定的 6 个比较合理的污染源。从中可见, 源 1 富含 VOCs 物种, 且 NO_x 对源 1 的贡献率超过 50%; 同时, 乙炔、丙烯、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、苯、甲苯和其它芳香烃等汽油尾气的特征标志物^[3, 51]也在其中且具有较高水平。Liu 等^[52]的研究证明富含烷烃、烯烃、BETX 且同时含有 CO 的废气主要来自汽车尾气。因此, 可以判定源 1 属于汽车尾气排放源。

源 2 仅含有 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 低碳类化合物。其中, 作为汽油挥发示踪物的正/异戊烷^[53, 54]的贡献率最高。因此可以认为源 2 是燃料挥发源。

作为天然气(NG)示踪物的乙烷^[24]在源 3 中的贡献率超过 60%, 且丙烷和正/异丁烷等液化石油气(LPG)的主要成分^[55, 56]在其中也含有较高水平。

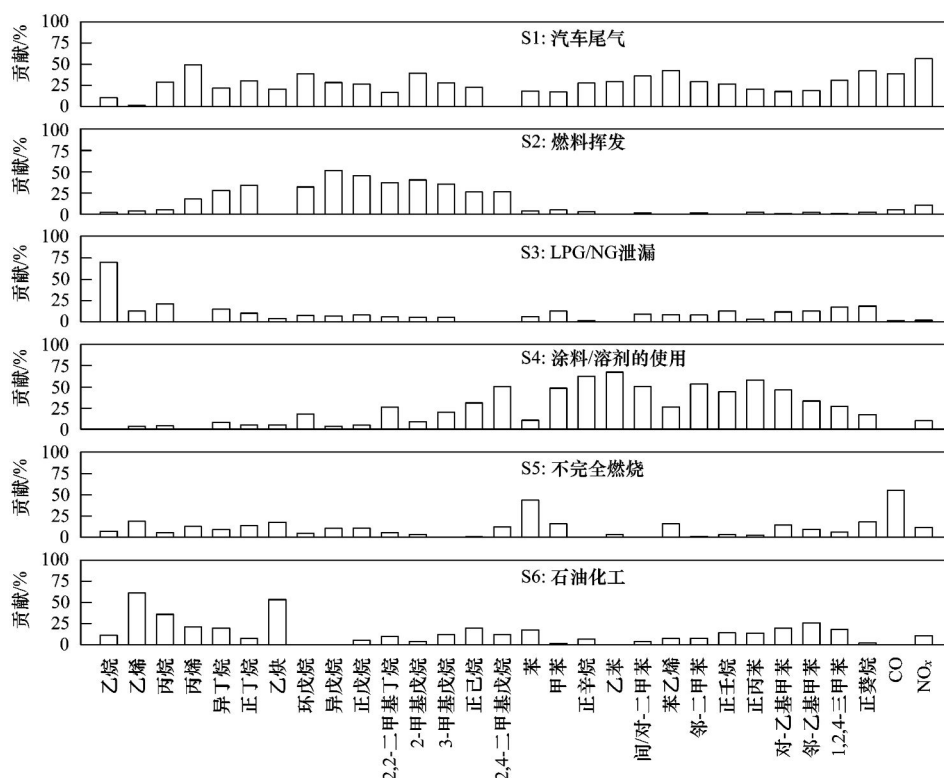


图 4 PMF 模型给出的各排放源对 VOCs 的贡献

Fig. 4 Factor profiles of each sources estimated by PMF

所以,可以认为源 3 是 LPG/NG 泄漏源。

源 4 含有较高水平的芳香烃和正己烷。其中,甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯(TEX)主要来自涂料、油漆、合成香料、粘合剂和清洗剂等的使用^[52];正己烷主要来自工业涂料和化工厂的生产过程^[57]。因此,可以认为源 4 是涂料/溶剂的使用源。

源 5 中 CO 和苯的贡献率较高,同时含有 $C_2 \sim C_5$ 的烷烃、烯烃以及乙炔和 NO_x 。其中 CO 是化石和生物质燃料不完全燃烧的产物^[58];乙炔、乙炔和苯通常和燃烧过程有关^[26,59]。因此,可以认为源 5 是不完全燃烧源。

源 6 中乙烯、乙炔的贡献率较高,同时含有丙烯、正己烷、甲苯、二甲苯和苯乙烯以及乙基甲苯。这些物种均为工业源排放的 VOCs 特征组分,常来自于制鞋、家具、羽毛类产品、印刷、家居和其它一些工业生产过程^[60]。因此可以认为源 6 为石油化工源。

图 5 是模型解析出的各污染源对 VOCs 体积分数的贡献率。从中可见,汽车尾气占 24.30%、不完全燃烧占 17.39%、燃料挥发占 16.01%、LPG/NG 泄漏占 15.21%、石油化工占 14.00%、涂料/溶剂的使用占 13.09%。由此可以看出,秋季本测点大气中对 VOCs 贡献最大的源是汽车尾气排放,其次是

不完全燃烧。汽车尾气和涂料/溶剂等源排放的 VOCs 中富含 OFP 关键活性组分和 SOA 重要前体物,其源排放共占 VOCs 全部来源的 37.39%。

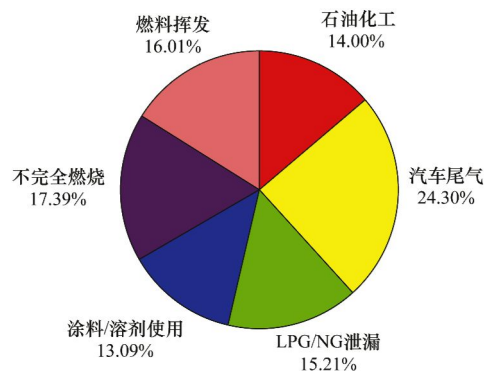


图 5 PMF 模型解析出的各个源对 TVOC 的平均贡献率

Fig. 5 Percentages of various sources estimated by PMF

2.5 大气 VOCs 的来源追踪

受体点大气 VOCs 的组成与排放源的空间分布有着密切的关系。通常说来,风速较小时,局地源的影响比较明显;而风速加大时,远处排放源的影响会随之增加。为此,将大气 VOCs 的源解析结果按风向和风速进行分类,将有助于人们判定大气 VOCs 污染来源的空间方位。

图 6 是将 PMF 大气 VOCs 来源解析的结果按不

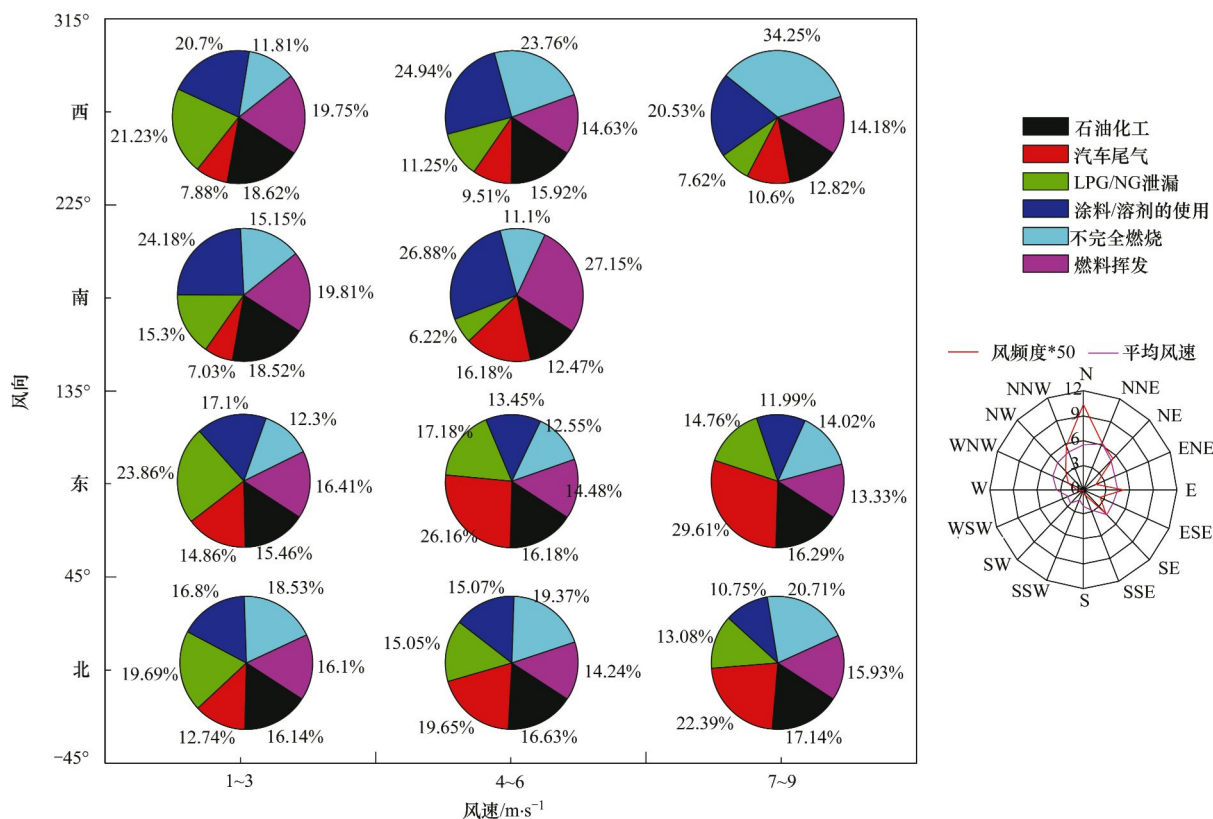


图 6 秋季上海市城区不同风向和风速条件下所对应的大气 VOCs 来源解析

Fig. 6 Source apportionment of VOCs in different wind direction and speed in urban Shanghai during autumn

同风向和风速条件所做的分类,其中气象资料取自上海虹桥机场气象观测站的数据(<http://www.wunderground.com/global/stations/58362.html>). 从中可见,机动车尾气对本测点大气 VOCs 的贡献由大到小的顺序为东风 > 北风 > 南风 > 西风,尤其是东风和北风时,当地面风速增强时机动车尾气的贡献明显加大,这说明本测点受到东北部中心城区高密度机动车尾气排放的影响;而 LPG/NG 泄漏的贡献在风速较小时表现得更为突出,说明 LPG/NG 泄漏更多地来自于局地源;涂料/溶剂在南风和西风条件下对本测点 VOCs 贡献较大;不完全燃烧在西风且风速较大时造成的影响十分明显,说明在本测点西侧较远处可能存在一个较大不完全燃烧源;燃料挥发的贡献当风速较小时较为显著,但南风却是一个特例;石油化工是上海大气 VOCs 的重要来源,由于整个观测期内西南风匮乏,因此西南部石油化工企业排放的 VOCs 对本测点的影响并不明显;而在东北风且风速较大时石油化工排放的贡献略高于其他风向,说明本观测点在观测期受到东北部石油化工企业的影响。

3 结论

(1) 2011 年 9 月 1 日 ~ 11 月 21 日上海市共出现 4 次大气污染过程. 本测点大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均浓度分别为 (45 ± 16) 、 (76 ± 46) 、 (57 ± 36) 和 $(122 \pm 92) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的比例达到 62% ~ 72%; TVOC 的体积分数分别为 $(30.87 \pm 30.77) \times 10^{-9}$ 、 $(32.09 \pm 30.69) \times 10^{-9}$ 、 $(34.04 \pm 28.13) \times 10^{-9}$ 和 $(44.27 \pm 31.58) \times 10^{-9}$; 均较清洁日有明显提高。

(2) 在观测期间,烷烃、烯烃、芳香烃的体积分数分别占 TVOC 的 53.58%、27.89%、10.96%,它们对 L^{OH} 的贡献分别为 17.89%、43.61%、38.41%,对 OFP 的贡献率分别为 16.90%、22.68%、60.42%。其中,烯烃和芳香烃是本测点秋季大气 VOCs 中对 L^{OH} 和 OFP 贡献最大的关键活性组分。

(3) 利用 FAC 估算 SOA 的生成潜势发现,在观测期间,56 个 VOCs 物种中对 SOA 具有生成潜势的物种共有 25 个,其中烷烃类有 10 个物种,芳香烃类有 15 个物种;烷烃和芳香烃对 SOA 的生成潜势分别占 3.36% 和 96.64%;芳香烃不仅是 OFP 的关键活性组分,同时也是 SOA 的重要前体物;

(4) PMF 的解析结果表明,秋季上海市大气 VOCs 的来源主要有汽车尾气(24.30%)、不完全燃

烧(17.39%)、燃料挥发(16.01%)、LPG/NG 泄漏(15.21%)、石油化工(14.00%)、涂料/溶剂的使用(13.09%)。汽车尾气和涂料/溶剂等源排放的 VOCs 中富含 OFP 关键活性组分和 SOA 重要前体物,它们对 VOCs 浓度的贡献占 TVOC 的 37.39%,因此解决上海复合型大气污染应将其列为优先控制对象。

(5) 秋季以东风和北风主导风向时,本测点受东北部中心城区汽车尾气的影响较大;LPG/NG 泄漏更多地来自于局地源;涂料/溶剂的来源较为广泛;在本测点西侧较远处可能存在一个较大不完全燃烧源;南部石油化工企业排放的 VOCs 对本测点的影响不明显,主要受到东北部石油化工企业的影响。

(6) 尽管与 OC/EC 比值法测算的 SOA 生成量相比,FAC 法估算的 SOA 生成潜势偏低,这除了与本研究测得的 SOA 前体物偏少有关以外,实际环境中 SOA 的生成还与气温、湿度、酸度、辐射强度、大气压力和前体物的浓度有关,但是 FAC 法测算结果给出的结果对判断复合型大气污染防控重点仍然具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] Varutbangkul V, Brechtel F J, Bahreini R, *et al.* Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(9): 2367-2388.
- [2] Hatfield M L, Huff Hartz K E. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(13): 2211-2219.
- [3] Batterman S A, Peng C Y, James B, *et al.* Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(39-40): 6015-6030.
- [4] Ho K F, Lee S C, Chiu G M, *et al.* Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(1): 57-65.
- [5] Chiang H L, Tsai J H, Chen S Y, *et al.* VOC concentration profiles in an ozone non-attainment area: a case study in an urban and industrial complex metropolis in southern Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(9): 1848-1860.
- [6] 陈长虹, 苏雷燕, 王红丽, 等. 上海市城区 VOCs 的年变化特征及其关键活性组分 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(2): 367-376.
- [7] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(1): 81-92.
- [8] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, *et al.* The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor [J].

- Science, 1997, **276**(5309): 96-99.
- [9] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [10] Grosjean D. *In situ* organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(6): 953-963.
- [11] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*(1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [12] Alfara M R, Paulsen D, Gysel M, *et al.* A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**(12): 5279-5293.
- [13] Hao L Q, Wang Z Y, Huang M Q, *et al.* Effects of seed aerosols on the growth of secondary organic aerosols from the photooxidation of toluene [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(6): 704-708.
- [14] Robinson A L, Donahue N M, Shrivastava M K, *et al.* Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical Aging [J]. *Science*, 2007, **315**(5816): 1259-1262.
- [15] George I J, Abbatt J P D. Chemical evolution of secondary organic aerosol from OH-initiated heterogeneous oxidation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(12): 5551-5563.
- [16] Barthelmie R J, Pryor S C. Secondary organic aerosols: formation potential and ambient data [J]. *Science of the Total Environment*, 1997, **205**(2-3): 167-178.
- [17] Kourtidis K, Ziomias I. Estimation of secondary organic aerosol (SOA) production from traffic emissions in the city of Athens [J]. *Global Nest*, 1999, **1**(1): 33-39.
- [18] Dechapanya W, Russell M, Allen D T. Estimates of anthropogenic secondary organic aerosol formation in Houston, Texas [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2004, **38**(S1): 156-166.
- [19] 吕子峰, 郝吉明, 段青春, 等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 969-975.
- [20] Huang X F, He L Y, Hu M, *et al.* Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(18): 8933-8945.
- [21] Xie Y L, Berkowitz C M. The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: an application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(17): 3070-3091.
- [22] Morino Y, Ohara T, Yokouchi Y. Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**: D02311.
- [23] Elbir T, Cetin B, Cetin E, *et al.* Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **133**(1-3): 149-160.
- [24] Song Y, Shao M, Liu Y, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing [J]. *Environment Science Technology*, 2007, **41**(12): 4348-4353.
- [25] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 5005-5014.
- [26] Guo H, Cheng H R, Ling Z H, *et al.* Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **188**(1-3): 116-124.
- [27] Seinfeld J H, Pandis S N. *F Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. New York: Wiley and Sons, 2006.
- [28] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [29] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 181-188.
- [30] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(12): 1821-1845.
- [31] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. *大气环境化学* [M]. 北京: 高等教育出版社. 2006.
- [32] Carlton A G, Wiedinmyer C, Kroll J H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 4987-5005.
- [33] Claeys M, Graham P, Vas G, *et al.* Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene [J]. *Science*, 2004, **303**(5661): 1173-1176.
- [34] Zhang R Y, Suh I, Zhao J, *et al.* Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids [J]. *Science*, 2004, **304**(5676): 1487-1490.
- [35] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, *et al.* Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method special issue of aerosol science and technology on findings from the fine particulate matter supersites program [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2004, **38**(S1): 140-155.
- [36] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(17): 2771-2781.
- [37] Hao L Q, Romakkaniemi S, Yli-Pirilä P, *et al.* Mass yields of secondary organic aerosols from the oxidation of α -pinene and real plant emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011,

- 11(4): 1367-1378.
- [38] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30** (12): 2079-2112.
- [39] Strader R, Lurmann F, Pandis S N. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(29): 4849-4863.
- [40] Na K, Sawant A A, Song C, *et al.* Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (9): 1345-1355.
- [41] Plaza J, Artano B, Salvador P, *et al.* Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(15): 2496-2506.
- [42] Polidori A, Turpina J B, Lim H J, *et al.* Local and regional secondary organic aerosol: insights from a year of semi-continuous carbon measurements at Pittsburgh [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(10): 861-87.
- [43] Chan T W, Huang L, Leaitch W R, *et al.* Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(5): 2393-2411.
- [44] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumption for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35** (1): 602-610.
- [45] Bae M S, Demerjian K L, Schwab J J. Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(39): 7467-7479.
- [46] Carlo P D, Brune W H, Martinez M, *et al.* Missing OH reactivity in a forest: evidence for unknown reactive biogenic VOCs [J]. *Science*, 2004, **304**(5671): 722-725.
- [47] Kleindienst T E, Corse E W, Li W, *et al.* Secondary organic aerosol formation from the irradiation of simulated automobile exhaust [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, **52**(3): 259-272.
- [48] Chung S H, Seinfeld J H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 2002, **107**(19): 4407.
- [49] Brown S S, Osthoff H D, Stark H, *et al.* Aircraft observations of daytime NO₃ and N₂O₅ and their implications for tropospheric chemistry [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2005, **176**: 270-278.
- [50] Gary N, Ram V. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3. 0 Fundamentals & User Guide. USA; EPA, 2008.
- [51] Chiang P C, Ching Y C, Ching E E. Characterization of hazardous air pollution emitted from motor vehicles [J]. *Toxicological Environmental Chemistry*, 1996, **56**(1-4): 85-104.
- [52] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6247-6260.
- [53] Lau A K H, Yuan Z B, Yu J Z, *et al.* Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(19): 4138-4149.
- [54] Barletta B, Meinardi S, Rowland F S, *et al.* Volatile organic compounds in 43 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(32): 5979-5990.
- [55] 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.
- [56] Thornhill D A, Williams A E, Onasch T B, *et al.* Application of positive matrix factorization to on-road measurements for source apportionment of diesel-and gasoline-powered vehicle emissions in Mexico City [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10** (8): 3629-3644.
- [57] Song Y, Dai W, Shao M, *et al.* Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(1): 174-183.
- [58] Guo H, Wang T, Simpson I J, *et al.* Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(27): 4551-4560.
- [59] 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.
- [60] Chan L Y, Chu K W, Zou S C, *et al.* Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial-suburban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2006, **111**: D11304.

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i>	(409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i>	(416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i>	(434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i>	(441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui	(448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun	(455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i>	(462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i>	(468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i>	(476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i>	(484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan	(494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao	(499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i>	(509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i>	(517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-jiang, <i>et al.</i>	(525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i>	(532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i>	(540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i>	(547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i>	(555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke	(561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i>	(570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i>	(576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya	(583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i>	(596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i>	(604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping	(611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i>	(616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i>	(622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i>	(629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i>	(635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen	(642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i>	(647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i>	(653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i>	(662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei	(668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i>	(676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i>	(685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i>	(692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i>	(698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i>	(705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i>	(712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i>	(718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i>	(732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i>	(740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i>	(746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i>	(753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i>	(760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i>	(767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i>	(773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i>	(781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i>	(789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i>	(795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i>	(804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i>	(810)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行