

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第12期

Vol.34 No.12

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

序	郝郑平(4503)
南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征	安俊琳,朱彬,李用宇(4504)
天津中心城区环境空气挥发性有机物污染特征分析	翟增秀,邹克华,李伟芳,王亘,翟友存(4513)
南京市北郊夏季挥发性有机物的源解析	杨辉,朱彬,高晋徽,李用宇,夏丽(4519)
上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算	崔虎雄(4529)
四川省典型人为污染源 VOCs 排放清单及其对大气环境的影响	韩丽,王幸锐,何敏,郭卫广(4535)
武汉市秸秆燃烧 VOCs 排放估算及管理对策	黄碧捷(4543)
北京市冬季灰霾期 NMHCs 空间分布特征研究	段菁春,彭艳春,谭吉华,郝吉明,柴发合(4552)
广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价	李雷,李红,王学中,张新民,温冲(4558)
天津某家具城挥发性有机物健康风险评估	张银,王秀艳,高爽(4565)
废旧有机玻璃再生利用行业挥发性有机物(VOCs)排放特征研究	王浙明,徐志荣,叶红玉,许明珠,王晓星(4571)
农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险	谭冰,王铁宇,庞博,朱朝云,王道涵,吕永龙(4577)
电子产品加工制造企业挥发性有机物(VOCs)排放特征	崔如,马永亮(4585)
汽车涂料生产环节 VOCs 的排放特征及安全评价	曾培源,李建军,廖东奇,涂翔,许玫英,孙国萍(4592)
载人汽车室内空气 VOCs 污染的指标评价	陈小开,程赫明,罗会龙(4599)
基于 GC-MS 的烹调油烟 VOCs 的组分研究	何万清,聂磊,田刚,李靖,邵霞,王敏燕(4605)
VOCs 污染场地挖掘过程的环境健康风险评价	房增强,甘平,杨乐,戴子瑜,祁世鸿,贾建丽,何绪文(4612)
挥发性有机物污染场地挖掘过程中污染扩散特征	甘平,杨乐巍,房增强,郭淑倩,于妍,贾建丽(4619)
土壤中苯向大气挥发过程的影响因素和通量特征研究	杜平,王世杰,赵欢欢,伍斌,韩春媚,房吉敦,李慧颖,细见正明,李发生(4627)
土壤组分对四氯乙烯吸附解吸行为的影响	胡林,邱兆富,何龙,窦颖,吕树光,隋倩,林匡飞(4635)
自来水常规和深度处理工艺中挥发性有机物的变化规律	陈锡超,罗茜,陈虎,魏孜,王子健,许科文(4642)
杭州市典型企业废水中挥发性有机物排放特征及其评价	陈峰,徐建芬,唐访良,张明,阮东德(4649)
维生素 C 工业废水处理系统 VOCs 污染特性	郭斌,律国黎,任爱玲,杜昭,邢志贤,韩鹏,高博,刘淑娅(4654)
新型生物滴滤填料性能评价	梅瑜,成卓韦,王家德,活泼(4661)
微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究	张超,赵梦升,张丽丽,陈建孟(4669)
BF 和 BTF 工艺去除 DCM 性能比较	潘维龙,於建明,成卓韦,蔡文吉(4675)
改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究	王家德,郑亮巍,朱润晔,俞云锋(4684)
转轮吸附法处理有机废气的研究	朱润晔,郑亮巍,毛玉波,王家德(4689)
活性炭吸附有机蒸气性能的研究	蔡道飞,黄维秋,王丹莉,张琳,杨光(4694)
UV-生物过滤联合降解苯乙炔废气的研究	沙昊雷,杨国靖,夏静芬(4701)
蜂窝状 ZSM-5 型分子筛对丙酮和丁酮吸附性能研究	杜娟,栾志强,解强,叶平伟,李凯,王喜芹(4706)
内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析	吴宏章,黄维秋,杨光,赵晨露,王英霞,蔡道飞(4712)
基于 Tanks 4.0.9d 模型的石化储罐 VOCs 排放定量方法研究	李靖,王敏燕,张健,何万清,聂磊,邵霞(4718)
铜铈复合氧化物上石化行业典型 VOCs 的氧化行为与动力学	陈长伟,于艳科,陈进生,何焜(4724)
KrBr ⁺ 准分子灯直接光解一甲胺气体	赵洁,刘玉海,韦连梅,叶招莲,张善端(4734)
异味混合物中组分浓度与其强度贡献关系研究	颜鲁春,刘杰民,付慧婷,孙媛,林文辉(4743)
挥发性有机污染物排放控制标准制订中的关键技术问题研究	江梅,张国宁,任春,邹兰,魏玉霞(4747)
挥发性有机污染物排放控制标准体系的建立与完善	江梅,张国宁,邹兰,魏玉霞,张明慧(4751)
我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究	王铁宇,李奇锋,吕永龙(4756)
固定源废气 VOCs 排放在线监测技术现状与需求研究	王强,周刚,钟琪,赵金宝,杨凯(4764)
石化行业炼油恶臭污染源治理技术评估	牟桂芹,隋立华,郭亚逢,马传军,杨文玉,高阳(4771)
植物源挥发性有机化合物排放清单的研究进展	谢军飞,李延明(4779)
基于动态 CGE 的挥发性有机污染物 VOCs 排放预测和控制研究	刘昌新,王宇飞,郝郑平,王铮(4787)
《环境科学》第34卷(2013年)总目录	(4792)
《环境科学》征订启事(4717) 《环境科学》征稿简则(4742) 信息(4528, 4626, 4693, 4700)	

上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算

崔虎雄

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 利用在线气相色谱-氢火焰离子化 (GC-FID) 监测系统对上海市市区和郊区的 55 种挥发性有机物 (VOCs, C2 ~ C12) 进行了自动连续监测, 结合最大臭氧生成潜势量 (Φ_{OFP}) 和气溶胶生成系数 (FAC) 对上海市春季市区和郊区的臭氧和二次有机气溶胶 (SOA) 的生成潜势进行了估算. 结果表明上海市春季市区 VOCs 体积分数为 33.9×10^{-9} , 烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别为 14.7×10^{-9} 、 9.3×10^{-9} 和 7.7×10^{-9} ; 郊区 VOCs 体积分数水平为 20.2×10^{-9} , 烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别为 4.3×10^{-9} 、 1.8×10^{-9} 和 13.9×10^{-9} ; 用最大臭氧生成潜势量 (Φ_{OFP}) 对春季市区和郊区 Φ_{OFP} 进行评估, 结果表明上海市春季市区和郊区 VOCs 各组分的 Φ_{OFP} 分别为 $247.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $422.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 市区 VOCs 的 Φ_{OFP} 为郊区的 0.58 倍; 市区烷烃和烯烃的 Φ_{OFP} 分别为郊区的 2.2 和 2.1 倍, 而市区芳香烃的 Φ_{OFP} 却仅为郊区的 0.34 倍; 此外, 利用气溶胶生成系数 (FAC) 对上海市春季市区和郊区 SOA 的生成量进行估算, 结果显示市区和郊区的 SOA 生成潜势量分别为 $2.04 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $4.04 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中市区烷烃和芳香烃的 SOA 生成量分别占总 SOA 生成潜势的 13.2% 和 86.8%, 郊区烷烃和芳香烃的 SOA 生成量分别占总 SOA 生成潜势 2.7% 和 97.3%; 说明上海郊区 SOA 生成潜势量为市区的 2 倍, SOA 生成贡献较大的前体物主要为芳香烃和高碳烷烃.

关键词: 挥发性有机物; 二次有机气溶胶; 臭氧; 最大臭氧生成潜势量; 气溶胶生成系数

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)12-4529-06

Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring

CUI Hu-xiong

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: The concentration and speciation of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Shanghai downtown and suburban areas were analyzed and measured by using online gas chromatography with flame ionization detection systems (GC-FID) during the spring period (from Mar. 1st to Mar. 31st, 2013) and 55 kinds of VOCs were detected. Maximum ozone formation potential (Φ_{OFP}) and Fractional aerosol coefficients (FAC) were also used to estimate the formation potential of ozone (O_3) and secondary organic aerosols (SOA). The results showed that the average concentrations of VOCs were respectively 33.9×10^{-9} and 20.2×10^{-9} in the downtown and suburban of Shanghai. The main components were alkanes (14.7×10^{-9}), aromatics (7.7×10^{-9}) and alkenes (9.3×10^{-9}) in the downtown; and the main components were alkanes (4.3×10^{-9}), aromatics (13.9×10^{-9}) and alkenes (1.8×10^{-9}) in the suburban. Furthermore, Φ_{OFP} (in the downtown) was 0.58 times of the Φ_{OFP} (in the suburban), while Φ_{OFP} (alkanes) and Φ_{OFP} (alkenes) were 2.2 and 2.1 times in the downtown than suburban, but aromatics was only 0.34 times in the downtown than suburban. Fractional aerosol coefficients (FAC) were also used to estimate the potential formation of secondary organic aerosols (SOA) and the SOA concentration values in the downtown and suburban were 2.04 and $4.04 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. SOA formations from aromatics and alkanes in the downtown contributed 13.2% and 86.8% and in the suburban contributed 2.7% and 97.3% to the total SOA formation potential. Aromatics and high-C alkanes were the main components that contributed to the SOA formations in both downtown and suburban of Shanghai in spring.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); secondary organic aerosol; ozone; maximum ozone formation potential; fractional aerosol coefficient

大气中挥发性有机物 (VOCs) 是参与光化学污染的重要物种, 也是对流层臭氧 (O_3) 和二次有机气溶胶 (SOA) 的重要前体物^[1]. 其中, SOA 是指天然源 VOCs (如异戊二烯和单萜类等) 和人为源 VOCs (以芳香化合物为代表) 与大气中的主要氧化剂 (如 O_3 、OH 和 NO_3) 等发生光化学反应后, 生成的半挥发或难挥发化合物, 经气-粒转化, 凝结至原生粒子上形成的亚微粒子^[2].

近年来, 随着光化学反应的加剧, 臭氧污染形势严峻^[3-9], SOA 污染日益严重, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比例越来越大. 在美国和加拿大, 大约 10% ~ 80% 的有机气

收稿日期: 2013-07-01; 修订日期: 2013-07-22

基金项目: 上海市环保科研项目 (沪环科 2012-01); 环境保护公益性行业科研专项 (201009001); 上海市科委科研计划项目 (11231200502)

作者简介: 崔虎雄 (1986 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境空气挥发性有机物与气溶胶监测和分析等, E-mail: cuihx@semc.gov.cn

溶胶来源于二次^[10~12];在国内,颗粒物中 SOA 占总有机物的 30%~95%^[13~17]. 对于 SOA 生成机制研究,国内外学者开展了大量的烟雾箱实验研究^[18~20],为 SOA 生成的研究提供了重要的数据支撑;同时也为定量评估环境大气中 VOCs 对细颗粒物的贡献提供数据支撑,即可根据烟雾箱实验结果估算某一特定 VOC 前体物产生的 SOA(SOC)浓度. Kleindienst 等^[21]利用该法分析了美国 Research Triangle Park 的大气颗粒物样品二次有机物的含量,结果表明来自于异戊二烯、 α -蒎烯、 β -丁香烯、甲苯形成的二次有机物对总有机物有重要贡献. Ding 等^[15]研究表明在广州夏季二次有机气溶胶总量约为 $3.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约占总 OC 的 38%;秋冬季节稍低,约为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 OC 的 9%;其中夏季芳香烃为前体物产生的 SOC 及异戊二烯为前体物产生的 SOC 占主导地位,分别占 76%和 18%;而在秋冬季芳香烃源 SOC 占总 OC 的 79%. Guo 等^[16]研究表明北京二次有机气溶胶的区域本底很高,约为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,人为源 SOC 的浓度在城市点与郊区点相当,表明一些人为源的二次有机气溶胶呈现区域性污染. 吕子峰等^[22]对北京市 2006 年夏季二次有机气溶胶生成潜势进行估算,检测到的 70 种 VOC 可产生 $8.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 SOA,甲苯、二甲苯、蒎烯、乙苯和正十一烷是对 SOA 生成贡献最大的 5 个物种.

目前,上海很多相关研究往往集中于臭氧和 VOCs 污染特征^[23~29]、PM_{2.5} 中 OC、EC 等特征及变化分析^[30~33],通过 VOCs 来估算 PM_{2.5} 中的 SOA 生成研究相对较少^[34].

本研究主要利用在线高分辨率实验手段,于 2013 年 3 月在上海典型城区和郊区开展大气 VOCs 在线观测,进而对春季大气 VOCs 变化特征和臭氧生成潜势进行分析,并基于 Grosjean 等^[19]烟雾箱实验提出的气溶胶生成系数(fractional aerosol coefficient, FAC),测算了上海典型城区和郊区 SOA 的生成潜势,以期了解上海市不同区域大气 VOCs 对细颗粒物污染的贡献,为上海市春季大气复合污染控制提供数据支撑.

1 方法与质量控制

1.1 测量方法

上海市区点位 VOCs 采用自动在线气相色谱-氢火焰离子化(Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID)监测系统实时监测,时间分辨率为 30 min,由荷兰 Synspec 公司生产的 GC955

系列监测系统,具体包括 GC955-811 和 611 两套独立的分析系统,分别测量低碳(C2~C6)VOCs 和高碳(C6~C12)VOCs,检测器均为氢火焰离子化检测器(FID),可检测 55 种 VOC,具体种类详见美国 EPA 规定的 PAMS 监测项目中的监测物种,分析系统的质量控制见文献[28]. C2~C12 的采样位于中心城区,采样位置距地面约 20 m,站点周边主要为住宅区和商业区,是典型的城区监测点.

郊区点位 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 55 个物种包括低碳(C2~C6)和高碳(C6~C12)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见文献[29]. 采样点位位于上海市西北郊区某一别墅区内,采样高度距地面约 12 m,站点周围主要为居民居住区.

1.2 质量控制

为了确保监测数据的准确确定,监测前用美国环境保护署认可的臭氧前体物标准光化学气体进行仪器校准. 标准气体为美国 Restek 34400/Ozone Precursor Mixture/PAMS,含有 55 种浓度为 1×10^{-6} 的气体组分. 监测前后利用标准气体采用 5 点标准法对仪器进行校准和校核,校准时相关系数均在 0.998 以上;此外,还定期对仪器进行单点校准和峰窗漂移校准.

2 结果与分析

2.1 春季大气 VOCs 的变化和特征

图 1 显示了 2013-03-01~2013-03-31 上海市区和郊区 VOCs 各组分的体积分数的时间变化序列图. 从中可知,市区 VOCs 体积分数为 33.9×10^{-9} ,其中烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别为: 14.7×10^{-9} 、 9.3×10^{-9} 和 7.7×10^{-9} ;郊区 VOCs 体积分数水平为 20.2×10^{-9} ,其中烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别为: 4.3×10^{-9} 、 1.8×10^{-9} 和 13.9×10^{-9} . 由以上得知:市区的烷烃和烯烃浓度水平分别为郊区的 2.4 和 4 倍,而芳香烃市区却仅为郊区的仅 0.4 倍,说明上海市不同地区 VOCs 的组分存在较大的差异. 这与局地排放源和 VOCs 物种的活性水平密切相关.

2.2 臭氧生成潜势分析

挥发性有机化合物在光氧化反应中会随着物种的不同,反应速率也不同,对臭氧生成的影响也不

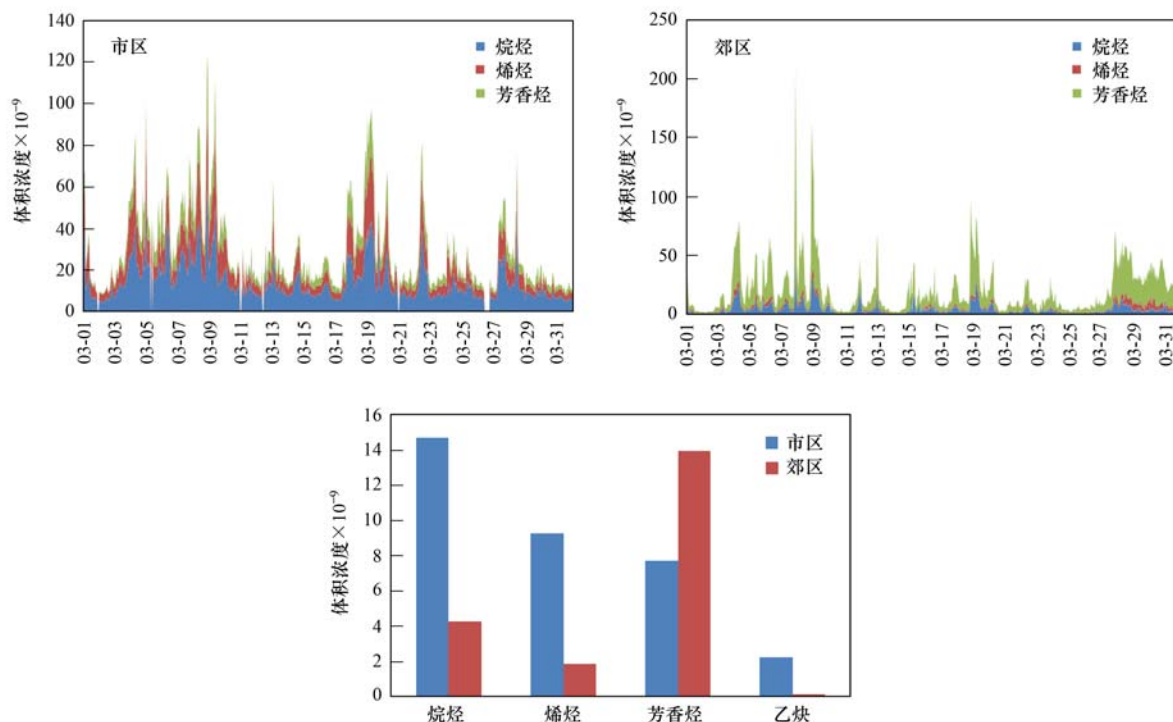


图1 观测期间市区和郊区 VOCs 各组分的体积分数

Fig. 1 Concentration of alkanes, alkenes and aromatics observed at the downtown and suburban stations from March 1st to March 31th, 2013

同. 在 C2 ~ C12 物种中, 烯烃、芳香烃和长链烷烃等与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率大, 容易参与光化学反应, 从而促使臭氧的生成. 本研究主要利用最大增量反应性 (max incremental reactivities, MIR) 分析评估各组分对臭氧生成的贡献, 具体如下.

C2 ~ C12 对臭氧生成的贡献用公式(1)来进行计算:

$$\Phi_{\text{OFP}} = \xi_{\text{MIR}} \times \rho(\text{C2} \sim \text{C12}) \quad (1)$$

式中, Φ_{OFP} 为最大臭氧生成潜势量; ξ_{MIR} 为最大增量反应性; $\rho(\text{C2} \sim \text{C12})$ 为各个组分的质量浓度.

如果组分 i 的 Φ_{OFP} 值大, 说明该组分对臭氧生成潜势大, 反之, 则小. Φ_{OFP} 除以 $\rho(\text{C2} \sim \text{C12})$ 可以得到平均增量反应性 (ξ_{MIR}).

图2显示了2013-03-01 ~ 2013-03-31 市区和郊区 VOCs 各组分的最大臭氧生成潜势量 (Φ_{OFP}). 从中可知, 市区 VOCs 的 Φ_{OFP} 为 $247.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 郊区 VOCs 的 Φ_{OFP} 为 $422.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 其中市区 VOCs 的烷烃、烯烃和芳香烃的 Φ_{OFP} 分别为: 38.4 、 86.7 和 $120.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 郊区 VOCs 的烷烃、烯烃和芳香烃的 Φ_{OFP} 分别为: 17.1 、 41.9 和 $348.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 市区烷烃和烯烃的 Φ_{OFP} 分别为郊区的 2.2 和 2.1 倍, 而市区芳香烃的

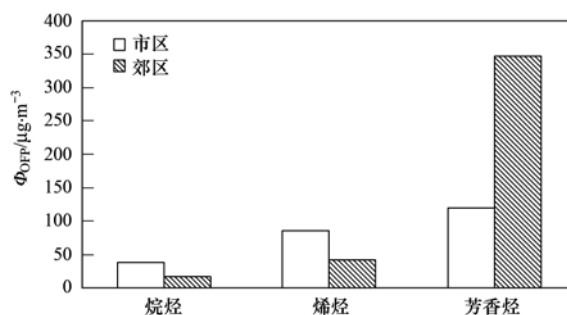


图2 不同点位 VOCs 组分的最大臭氧生成潜势量

Fig. 2 Maximum ozone formation potentials of the main components of VOCs in different stations

Φ_{OFP} 却为郊区的 0.34 倍, 说明上海市郊区 VOCs 的臭氧生成潜势高于市区, 与郊区芳香烃的特殊排放存在较大关系, 而市区 VOCs 的臭氧生成潜势贡献物种主要为烯烃和芳香烃. 王倩等^[34] 也研究得出上海市徐汇城区的烯烃和芳香烃为 OFP 贡献最大的关键物种.

图3为观测期间市区和郊区大气中 VOCs 各关键组分的最大臭氧生成潜势量 (Φ_{OFP}). 其中对 Φ_{OFP} 贡献最大的前 8 个物种: 市区 5 个属于芳香烃, 3 个属于烯烃类; 郊区 8 个关键活性物种全为芳香烃. 其中, 甲苯、间, 对-二甲苯、邻二甲苯和乙苯等

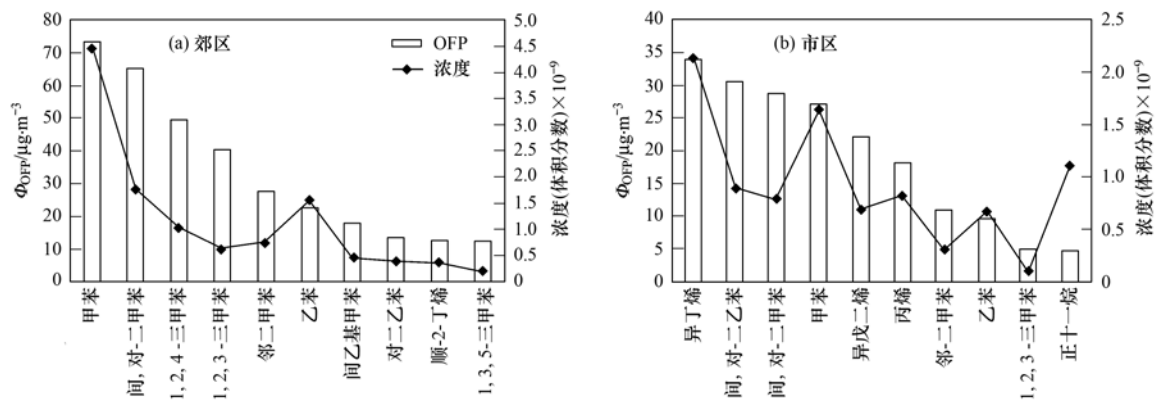


图3 不同点位 VOCs 关键活性组分最大臭氧生成潜势量

Fig. 3 Maximum ozone formation potentials of the key components of VOCs in the different stations

为市区和郊区共同关键 VOCs 活性物种, 占总 VOCs 臭氧生成潜势的 31% 和 45%。说明芳香烃对上海市 O₃ 生成的贡献存在不容忽视的作用。

2.3 二次有机气溶胶生成潜势

二次有机气溶胶(SOA)是细颗粒物的重要组成部分, 它们是自然和人为排放的挥发性或者半挥发性有机物经大气氧化和气/粒分配等而生成的悬浮于大气中的颗粒态和液态微粒。SOA 的生成会随着挥发性有机化合物物种的不同, 反应速率也不同而不同。因此, 通过挥发性有机物量化估算 SOA 的生成是 SOA 研究的重要方向^[35,36]。本研究基于 Grosjean 等^[19]的烟雾箱实验, 采样气溶胶生成系数 (fractional aerosol coefficient, FAC)^[18,19], 估算大气

中 VOCs 的二次有机气溶胶生成潜势:

$$SOA_p = VOC_{s_0} \times FAC \quad (2)$$

式中, SOA_p 是 SOA 生成的潜势, μg·m⁻³; VOC_{s₀} 是排放源排出的初始浓度, μg·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 VOC_{s_t}, 它与排放源排出的初始浓度 VOC_{s₀} 之间的关系可通过公式(3)来表示:

$$VOC_{s_t} = VOC_{s_0} \times (1 - FVOC_r) \quad (3)$$

式中, FVOC_r 是 VOCs 物种中参与反应的分数, %。

按 Grosjean 等^[19]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(2)和(3)中用到的 FVOC_r 和 FAC 由烟雾箱实验获得(表1)^[18,19]。

表1 本研究利用的 FAC 和 FVOC_r 系数/%

Table 1 FAC and FVOC_r of speciation used in the study/%

物种	FAC	FVOC _r	物种	FAC	FVOC _r
甲基环戊烷	0.17	10	苯	2	10
环己烷	0.17	14	甲苯	5.4	12
环庚烷	0.06	14	乙苯	5.4	15
甲基环己烷	2.7	20	间,对二甲苯	4.7	34
2-甲基庚烷	0.5	10	邻二甲苯	5	26
3-甲基庚烷	0.5	10	异丙苯	4	13
正辛烷	0.06	17	正丙苯	1.6	12
正壬烷	1.5	20	间乙基甲苯	6.3	31
正癸烷	2	22	对乙基甲苯	2.5	21
正十一烷	2.5	25	邻乙基甲苯	5.6	23
1,3-二乙基苯	6.3	47	1,3,5-三甲苯	2.9	74
1,4-二乙基苯	6.3	47	1,2,4-三甲苯	2	58
1,2,3-三甲苯	3.6	51			

55 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。市区 SOA 的生成量为 2.04 μg·m⁻³, 其中烷烃和芳香烃 SOA 的生成量分别占

13.2% 和 86.8%, 对 SOA 生成贡献最大的物种分别为甲苯、乙苯、十一烷、异丙苯等。郊区 SOA 的生成量为 4.04 μg·m⁻³, 其中烷烃和芳香烃 SOA 的生成量分别占 2.7% 和 97.3%, 对 SOA 生成贡

献最大的物种分别为甲苯、对二乙苯、1,2,4-三甲苯、1,2,3-三甲苯、1,3,5-三甲苯等。说明上海市不同点位的 VOCs 对 SOA 的生成潜势存在差异,但均以芳香烃和高碳烷烃为主(图 4 和 5)。王倩等^[34]在上海徐汇区观测结果显示,秋季 SOA 潜势也为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与本研究市区结果类似。Barthelmie 等^[36]利用气溶胶生成系数(FAC)计算得出 British Columbia 的 SOA 生成潜势量为 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,明显低于本研究^[34]相关研究结果;说明上海市区 SOA 生成潜势已高于国外某些城市,郊区的 SOA 生成潜势更高^[33]。

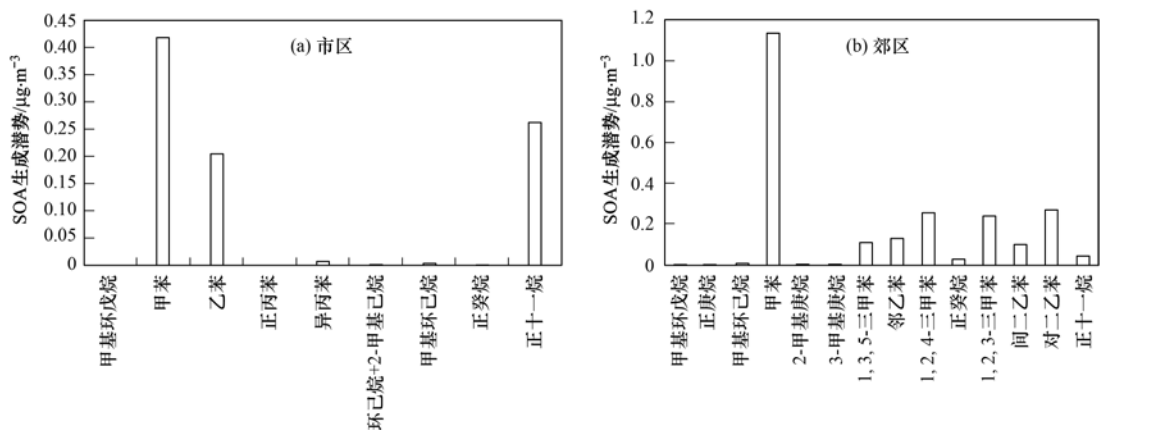


图 5 不同点位 VOCs 关键物种的二次有机气溶胶生成潜势

Fig. 5 Formation potential of secondary organic aerosol by the key components of VOCs in the different stations

3 结论

(1) 上海市春季市区 VOCs 体积分数为 33.9×10^{-9} , 其中烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别为: 14.7×10^{-9} 、 9.3×10^{-9} 和 7.7×10^{-9} ; 郊区 VOCs 体积分数为 20.2×10^{-9} , 其中烷烃、烯烃和芳香烃的体积分数分别为: 4.3×10^{-9} 、 1.8×10^{-9} 和 13.9×10^{-9} 。市区的 VOCs 以烷烃和烯烃为主,而郊区以芳香烃为主。

(2) 上海市春季市区和郊区 VOCs 各组分的最大臭氧生成潜势量(Φ_{OFP})分别为 $247.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $422.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中市区烷烃、烯烃和芳香烃的 Φ_{OFP} 分别为: 38.4 、 86.7 和 $120.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 郊区烷烃、烯烃和芳香烃的 Φ_{OFP} 分别为: 17.1 、 41.9 和 $348.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。市区 VOCs 的臭氧生成潜势为郊区的 0.58 倍。市区烷烃和烯烃对臭氧生成的贡献高于郊区,而芳香烃对臭氧生成的贡献却市区低于郊区。

(3) 上海市春季市区 SOA 的生成量为 2.04

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中烷烃和芳香烃 SOA 的生成量分别占 13.2% 和 86.8%; 郊区 SOA 的生成量为 $4.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中烷烃和芳香烃 SOA 的生成量分别占 2.7% 和 97.3%。郊区 SOA 生成潜势量约为市区的 2 倍,且郊区和市区的关键 SOA 前体物均以芳香烃为主。

参考文献:

- [1] Volkamer R, Jimenez J L, SanMartini F, *et al.* Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**, L17811, doi: 10.1029/2006GL026899.
- [2] 叶文媛, 吴琳, 冯银厂, 等. 大气中二次有机气溶胶估算方法研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2011, **11**(1): 127-131.
- [3] 马志强, 王跃思, 张小玲, 等. 北京城区与下游地区臭氧对比研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 924-929.
- [4] 刘玉彻, 徐敬, 王淑凤, 等. 影响北京夏季 O_3 污染的 O_3 前体物浓度及天气条件分析[J]. *气象与环境学报*, 2006, **22**(6): 34-37.
- [5] 刘彩霞, 冯银厂, 孙韧. 天津市臭氧污染现状与污染特征分析[J]. *中国环境监测*, 2008, **24**(3): 52-56.
- [6] 殷永泉, 单文坡, 纪霞, 等. 济南大气臭氧浓度变化规律[J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2299-2302.

- [7] 殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 等. 城市臭氧浓度分布特征[J]. 环境科学, 2004, **25**(6): 16-20.
- [8] 黄志新. 上海市郊春季臭氧及其前体物观测研究[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(5): 87-89.
- [9] 张爱东, 王晓燕, 修光利. 上海市中心城区低空大气臭氧污染特征和变化状况[J]. 环境科学与管理, 2006, **31**(6): 21-26.
- [10] Hildemann L M, Cass G R, Mazurek M A, *et al.* Mathematical modeling of urban organic aerosol: properties measured by high-resolution gas chromatography [J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(10): 2045-2055.
- [11] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(23): 3527-3544.
- [12] Zheng M, Cass G R, Ke L, *et al.* Source apportionment of daily fine particulate matter at Jefferson Street, Atlanta, GA, during summer and winter[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007, **57**(2): 228-242.
- [13] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(11): 1451-1460.
- [14] Dan M, Zhuang G S, Li X X, *et al.* The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(21): 3443-3452.
- [15] Ding X, Wang X M, Gao B, *et al.* Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China [J]. Journal of Geophysical Research, 2012, **117**, D05313, doi:10.1029/2011JD016596.
- [16] Guo S, Hu M, Guo Q F, *et al.* Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China[J]. Environment Science & Technology, 2012, **46**(18): 9846-9853.
- [17] 崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 等. 上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 2003-2009.
- [18] 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.
- [19] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment (1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.
- [20] Alfarra 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.
- [21] Kleindienst T E, Jaoui M, Lewandowski M, *et al.* Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(37): 8828-8300.
- [22] 吕子峰, 郝吉明, 段菁春, 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.
- [23] Xu J L, Zhu Y X, Li J L. Seasonal cycles of surface ozone and NO_x in Shanghai[J]. Journal of Applied Meteorology, 1997, **36**(10): 1424-1429.
- [24] Liang R, Zhao C S, Geng F H, *et al.* Ozone photochemical production in urban Shanghai, China: analysis based on ground level observations[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, **114**, D15301, doi:10.1029/2008JD010752.
- [25] Geng F H, Tie X X, Xu J M, *et al.* Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(29): 6873-6883.
- [26] Geng F H, Zhao C S, Tang X, *et al.* Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: A case study [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(5): 989-1001.
- [27] Cai C J, Geng F H, Tie X X, *et al.* Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in Shanghai, China[J]. Sensors, 2010, **10**(8): 7843-7862.
- [28] 崔虎雄, 吴迺名, 高松, 等. 上海城区典型污染过程VOCs特征及臭氧潜势分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3537-3542.
- [29] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节日期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(9): 1749-1757.
- [30] Yang F, He K B, Ye B, *et al.* One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, **5**(6): 1449-1457.
- [31] 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.
- [32] 王东方, 高松, 段玉森, 等. 上海中心城区冬季PM_{2.5}中有机碳和元素碳组成变化特征[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(7): 55-58.
- [33] Feng Y L, Chen Y J, Guo H, *et al.* Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China[J]. Atmospheric Research, 2009, **92**(4): 434-442.
- [34] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气VOCs对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 424-433.
- [35] Kourtidis K, Ziomias I. Estimate of secondary organic aerosol (SOA) production from traffic emissions in the city of Athens [J]. Global Nest; the International Journal, 1999, **1**(1): 33-39.
- [36] 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.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (4503)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Nanjing Northern Suburb, China	AN Jun-lin, ZHU Bin, LI Yong-yu (4504)
Pollution Characterization of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Tianjin Downtown	ZHAI Zeng-xiu, ZOU Ke-hua, LI Wei-fang, <i>et al.</i> (4513)
Source Apportionment of VOCs in the Northern Suburb of Nanjing in Summer	YANG Hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (4519)
Estimation of the Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol in Shanghai in Spring	CUI Hu-xiong (4529)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from the Typical Anthropogenic Sources in Sichuan Province	HAN Li, WANG Xing-rui, HE Min, <i>et al.</i> (4535)
Study on Volatile Organic Compounds Emission of Straw Combustion and Management Countermeasure in Wuhan City	HUANG Bi-jie (4543)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs During Winter Haze in Beijing	DUAN Jing-chun, PENG Yan-chun, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (4552)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in the Downtown Area of Guangzhou, China	LI Lei, LI Hong, WANG Xue-zhong, <i>et al.</i> (4558)
Health Risk Assessment of VOCs from a Furniture Mall in Tianjin	ZHANG Yin, WANG Xiu-yan, GAO Shuang (4565)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Recycled Waste Polymethyl Methacrylate (PMMA) Industry	WANG Zhe-ming, XU Zhi-rong, YE Hong-yu, <i>et al.</i> (4571)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, PANG Bo, <i>et al.</i> (4577)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission from Electronic Products Processing and Manufacturing Factory	CUI Ru, MA Yong-liang (4585)
Emission Characteristics and Safety Evaluation of Volatile Organic Compounds in Manufacturing Processes of Automotive Coatings	ZENG Pei-yuan, LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, <i>et al.</i> (4592)
Index Assessment of Airborne VOCs Pollution in Automobile for Transporting Passengers	CHEN Xiao-kai, CHENG He-ming, LUO Hui-long (4599)
Study on the Chemical Compositions of VOCs Emitted by Cooking Oils Based on GC-MS	HE Wan-qing, NIE Lei, TIAN Gang, <i>et al.</i> (4605)
Health-based Risk Assessment in the Excavating Process of VOCs Contaminated Site	FANG Zeng-qiang, GAN Ping, YANG Le, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Gaseous Pollutants Distribution During Remedial Excavation at a Volatile Organic Compound Contaminated Site	GAN Ping, YANG Yue-wei, FANG Zheng-qiang, <i>et al.</i> (4619)
Factors Affecting Benzene Diffusion from Contaminated Soils to the Atmosphere and Flux Characteristics	DU Ping, WANG Shi-jie, ZHAO Huan-huan, <i>et al.</i> (4627)
Effects of Soil Compositions on Sorption and Desorption Behavior of Tetrachloroethylene in Soil	HU Lin, QIU Zhao-fu, HE Long, <i>et al.</i> (4635)
Occurrence and Distribution of Volatile Organic Compounds in Conventional and Advanced Drinking Water Treatment Processes	CHEN Xi-chao, LUO Qian, CHEN Hu, <i>et al.</i> (4642)
Characteristics and Evaluation of Volatile Organic Compounds Discharge in Typical Enterprise Wastewater in Hangzhou City	CHEN Feng, XU Jian-fen, TANG Fang-liang, <i>et al.</i> (4649)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment System of Vitamin C Production	GUO Bin, LÜ Guo-li, REN Ai-ling, <i>et al.</i> (4654)
Performance Evaluation of Three Novel Biotrickling Packings	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4661)
Performance of Trace Ozone-augmented Biological Trickling Filter in Toluene Degradation	ZHANG Chao, ZHAO Meng-sheng, ZHANG Li-li, <i>et al.</i> (4669)
Removal Characteristics of DCM by Biotrickling Filter and Biofilter	PAN Wei-long, YU Jian-ming, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (4675)
Removal of Toluene from Waste Gas by Honeycomb Adsorption Rotor with Modified 13X Molecular Sieves	WANG Jia-de, ZHENG Liang-wei, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (4684)
Treatment of Organic Waste Gas by Adsorption Rotor	ZHU Run-ye, ZHENG Liang-wei, MAO Yu-bo, <i>et al.</i> (4689)
Study on Adsorption Properties of Organic Vapor on Activated Carbons	CAI Dao-fei, HUANG Wei-qiu, WANG Dan-li, <i>et al.</i> (4694)
Degradation of Styrene by Coupling Ultraviolet and Biofiltration	SHA Hao-lei, YANG Guo-jing, XIA Jing-fen (4701)
Adsorption Characteristics of Acetone and Butanone onto Honeycomb ZSM-5 Molecular Sieve	DU Juan, LUAN Zhi-qiang, XIE Qiang, <i>et al.</i> (4706)
Analysis of the Distribution of VOCs Concentration Field with Oil Static Breathing Loss in Internal Floating Roof Tank	WU Hong-zhang, HUANG Wei-qiu, YANG Guang, <i>et al.</i> (4712)
Study on the Quantitative Estimation Method for VOCs Emission from Petrochemical Storage Tanks Based on Tanks 4.0.9d Model	LI Jing, WANG Min-yan, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (4718)
Oxidation Behavior and Kinetics of Representative VOCs Emitted from Petrochemical Industry over CuCeO _x Composite Oxides	CHEN Chang-wei, YU Yan-ke, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (4724)
Direct Photolysis of Methylamine Gas by KrBr * Excilamp	ZHAO Jie, LIU Yu-hai, WEI Lian-mei, <i>et al.</i> (4734)
Study on the Relationship Between Odor Intensity and Components Concentrations of Odor Mixture	YAN Lu-chun, LIU Jie-min, FU Hui-ting, <i>et al.</i> (4743)
Study on Key Technical Problems in the Development of Volatile Organic Pollutants Emission Standards	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, REN Chun, <i>et al.</i> (4747)
Establishment and Improvement of Emission Control Standard System of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZOU Lan, <i>et al.</i> (4751)
Characteristics and Countermeasures of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China	WANG Tie-yu, LI Qi-feng, LÜ Yong-long (4756)
Status and Needs Research for On-Line Monitoring of VOCs Emissions from Stationary Sources	WANG Qiang, ZHOU Gang, ZHONG Qi, <i>et al.</i> (4764)
Evaluation of Treatment Technology of Odor Pollution Source in Petrochemical Industry	MU Gui-qin, SUI Li-hua, GUO Ya-feng, <i>et al.</i> (4771)
Research Advances on Volatile Organic Compounds Emission Inventory of Plants	XIE Jun-fei, LI Yan-ming (4779)
Study of VOCs Emission Prediction and Control Based on Dynamic CGE	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (4787)

《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12月15日 34卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 12 Dec. 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