ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第6期
2017年6月15日

目 次

$PM_{2.5}$浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例 …… 吴健生, 王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化 …… 郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响 …… 韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对$PM_{2.5}$浓度的影响 …… 董群, 赵普生, 王迎春, 苗世光, 高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征 …… 薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征 …… 吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O_3与SOA的生成潜势…… 邹宇,邓雪娇,李菲,殷长秦(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 …… 王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降 …… 王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性 …… 王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青躍,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估 …… 杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征 …… 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性 … 王鸿宇,黄成,胡磬遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性 …… 楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义 …… 许琦,李建鸿,孙平安, 何师意,于奭(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程…… 韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较 …… 姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征 …… 王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算 …… 罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价 … 张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成…… 齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用 …… 王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验 …… 金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚…… 张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H_2O_2/KI降解磺胺甲基嘧啶 …… 魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 … 姜博汇, 林建伟, 詹艳慧, 邢云青, 黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果 …… 郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析 …… 张世羊, 张胜花, 张翔凌, 王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响 …… 张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 …… 冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析 …… 周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响 …… 周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制 …… 秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca^{2+}对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 …… 任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析 …… 张崇淼,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析 …… 谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制 …… 李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征 …… 乔沙沙,周永娜, 柴宝峰,贾彤,李毳(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 …… 陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例 …… 佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土砷释放的影响机制 …… 钟松雄,尹光彩, 陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系…… 陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果…… 陈立伟,杨文弢,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果 …… 田桃, 雷鸣, 周航, 杨文弢, 廖柏寒, 胡立琼, 曾敏(2553)
大豆和小麦根系对菲的吸持作用及其生物有效性 …… 王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响 …… 杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响 …… 罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N_2O排放的影响…… 郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径 …… 袁浩东,白瑶,李秋旭, 王英, 金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价 …… 王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 …… 甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏芜,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 …… 王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)

广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 O_3 与 SOA 的生成潜势

邹宇,邓雪娇*,李菲,殷长秦
(中国气象局广州热带海洋气象研究所/广东省区域数值天气预报重点实验室,广州 510080)

摘要: 通过对广州番禺大气成分站(GPACS)的历史观测数据进行分析,结果表明在 P_1(2011-09-02 ~ 2011-09-05)和 P_2(2012-06-12 ~ 2012-06-15)期间发生典型灰霾过程并伴有高臭氧(O_3)值事件的发生. 在 P_1 和 P_2 复合污染过程中,日能见度变化范围分别为 5.78 ~ 6.91 km 和 5.60 ~ 9.25 km,最大 8 h O_3 体积分数分别为 92.14×10^{-9} 和 91.29×10^{-9}. 在检测到的 55 种挥发性有机物(VOCs)中,烯烃和芳香烃的活性最高,对等效丙烯浓度和最大 O_3 体积分数的贡献分别为 41%、39%,28%、54%(P_1 过程)和 35%、46%,22%、61%(P_2 过程). 利用气溶胶生成系数(FAC)估算污染过程的二次有机气溶胶(SOA)的生成潜势,发现烷烃、烯烃、芳香烃对 SOA 的生成潜势分别占 13.2%、21.4%、65.4%(P_1 过程)和 4.6%、13.8%、81.6%(P_2 过程). 甲苯、异戊二烯、乙苯、间/对二甲苯是对 O_3 与 SOA 生成贡献大的物种. 污染物从城区的输送、持续静小风、高温低湿以及强烈辐射共同导致这两次灰霾过程中高臭氧浓度事件的形成.

关键词:复合污染过程;臭氧(O_3);二次有机气溶胶(SOA);生成潜势; 广州
中图分类号: X51 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)06-2246-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201605164

Effect of VOCs on O_3 and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station

ZOU Yu, DENG Xue-jiao*, LI Fei, YIN Chang-qin
(Guangdong Provincial Key Laboratory of Regional Numerical Weather Prediction, Institute of Tropical and Marine Meteorology, China Meteorological Administration, Guangzhou 510080, China)

Abstract: An analysis was made by using historical observational data of Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station (GPACS). The results showed that typical haze processes accompanied with high ozone episodes happened during the period from September 2rd, 2011 to September 5th, 2011(P_1) and the period from June 12th, 2012 to June 15th, 2012(P_2) respectively. During the two combined pollution processes (P_1 and P_2), daily visibility ranged from 5.78 km to 6.91 km and from 5.60 km to 9.25 km, and the maximum 8 h O_3 reached 92.14×10^{-9} and 91.29×10^{-9} respectively. Among the 55 detected volatile organic compounds (VOCs), alkenes and aromatics had the highest reactivity with the 41%, 39% proportions of equivalent propylene concentration and the proportions of 28%, 54% in the aspect of ozone formation potential during P_1. Alkenes and aromatics contributed 35% and 46% of equivalent propylene concentration, as well as 22% and 61% to ozone formation potential during P_2. In terms of SOA formation potential by FAC estimation, alkanes, alkenes and aromatics accounted for 13.2%, 21.4%, 65.4% during P_1 and 4.6%, 13.8%, 81.6% during P_2 respectively. Toluene, isoprene, ethylbenzene and *m*,*p*-Xylene had large contributions to the ozone and SOA formation. Factors including pollutants transported from the downtown area, continuous gentle wind, high temperature, low humidity and strong radiation gave rise to the occurrence of high ozone episodes in these two haze processes.

Key words: combined pollution process; ozone (O_3); secondary organic aerosol (SOA); formation potential; Guangzhou

随着城市工业化进程的加快和机动车保有量的激增,尤其在不利气象条件诱发下,从 2000 年以来,广州地区多次监测到严重区域大气光化学污染和大气灰霾现象,导致大气能见度严重下降. 城市中各个功能区之间大气污染物的相互作用日益突出,由此带来的臭氧和灰霾等复合型大气污染问题成为当前广州城市发展所面临的重要环境问题之一[1,2].

挥发性有机物(VOCs)是对流层臭氧的重要前体物,它是以臭氧为特征的城市光化学污染发生的关键控制性物质,同时也会造成二次气溶胶(SOA)污染,其光化学氧化过程对城市臭氧和灰霾等复合型大气污染的形成非常重要[3~7]. 大气中 VOCs 的种类繁多,各物种的化学结构各异,这决定了它们参

收稿日期: 2016-05-23; **修订日期**: 2016-12-24
基金项目: 国家自然科学基金项目(41475105,41405133,41175117,41605105);国家科技支撑计划项目(2014BAC16B06);广东省自然科学基金项目(2014A030313788);科技部公益性行业(气象)科研专项(GYHY201306042);广东省科技计划项目(2015A020215020,2013B030200001); 广东省气象局科学技术研究项目(2014Q02)
作者简介: 邹宇(1987 ~),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为大气化学,E-mail:yzou@grmc.gov.cn
* 通信作者,E-mail:dxj@grmc.gov.cn

与大气复合污染的贡献[8~10]. 目前研究 VOCs 对臭氧生成潜势通常采用最大增量活性(MIR)因子加权法和等效丙烯浓度法[11~13]. 两种方法各有优劣,MIR 因子加权法不仅考虑了不同 VOCs 的动力学活性,还考虑了不同 VOCs/NO_x 比例下同一种 VOCs 对臭氧生成的贡献不同,即考虑了机理活性,而等效丙烯浓度法只考虑了动力活性[14]. 同时,基于实际观测数据的 SOA 生成潜势的方法主要是基于 Grosjean 等[15,16]烟雾箱实验提出的气溶胶生成系数(FAC)以及利用 OC/EC 比值法测算 SOA 的生成潜势,FAC 方法计算简单[17],能从 VOCs 的排放清单或实测的环境浓度直接估算出 SOA 的量,并且可以反映各 SOA 前体物的贡献,比如吕子峰等[18]对北京市 2006 年夏季二次有机气溶胶进行了估算,检测到的 70 种 VOCs 中可产生 SOA 8.48 $\mu g \cdot m^{-3}$,崔虎雄[19]对上海春季市区和郊区的二次有机气溶胶进行估算,检测到的 50 种 VOCs 中城区和郊区可产生 SOA 生成潜势量分别为 2.04 $\mu g \cdot m^{-3}$和 4.04 $\mu g \cdot m^{-3}$.

值得注意的是异戊二烯具有较强的化学反应活性,易与于大气中的·OH和 NO_3 自由基以及 O_3 进行反应,生成的产物包括一些醛酮类物质,但是因为这些反应产物的挥发性较高,所以早期的研究认为异戊二烯并不是 SOA 的前体物,因此,Grosjean 的烟雾箱实验当时并没有给出异戊二烯的气溶胶生成系数 FAC,国内许多学者在基于 Grosjean 的烟雾箱实验基础上,采用 FAC 估算大气中 VOCs 对 SOA 生成潜势也没有将异戊二烯考虑进去[19~21]. 且与大多数形成二次氧化产物的前体物不同,异戊二烯主要来源于植物排放,广州处于亚热带地区,高温和光照辐射给植被排放异戊二烯提供了有利条件,通过 2011-06 ~ 2012-05 在广州番禺大气成分站的异戊二烯的观测发现,它全年日均值为 1.12×10^{-9},与其他亚热带地区(如香港、休斯顿和台北)相比要高,而这些亚热带地区的异戊二烯浓度与温带地区(如北京、伦敦和苏黎世)相比明显高出很多[22]. 鉴于此,本研究采用 Grosjean 在大量烟雾箱实验数据和大气化学动力学数据的基础上提出的 FAC 值外,增加了吕子峰关于异戊二烯的 FAC 值[18],从而对广州地区异戊二烯的二次有机气溶胶贡献进行估算.

此外,气象因素不仅对一次前体污染物的排放有重要影响,还影响着一次污染向二次光化学生成转换,使得大气污染变得异常复杂,在不利条件的诱发下,往往容易形成严重的大气光化学污染和大气灰霾现象[21,23]. 因此,分析气象因素对大气中污染物浓度的影响意义重大.

结合近几年来广州番禺大气成分站的观测数据,广州地区在 2010 ~ 2015 年期间共发生高值臭氧事件(日最大臭氧 8 h 超过 80×10^{-9},并且持续 4 h)156 次,发生灰霾过程(日平均能见度小于 10 km,且日均相对湿度小于等于 90%)90 次,发生复合污染事件(高臭氧和灰霾过程同时发生)一共 16 次. 城市污染大气光化学臭氧的生成量与生成速率与其前体物 VOCs 和 NO_x 密切相关,还与驱动光化学反应的能量关系密切[24]. 有相关研究表明,气溶胶污染会衰减紫外辐射从而抑制臭氧峰值[14,25]. 在灰霾过程中,气溶胶的浓度通常比较高,此时往往不易发生高浓度臭氧事件. 此外,以臭氧为代表的大气氧化性的增加可能导致二次颗粒物污染的生成[26]. 为了进一步了解广州复合污染过程(高臭氧和灰霾同时发生),本文选取了该过程的个例进行分析. 由于 VOCs 并没有列入日常的观测,广州番禺大气成分站现有 VOCs 观测数据非常有限,在统计的 16 次发生的复合污染事件中,仅有两次包括了 VOCs 的观测. 因此,本研究只选取这两次过程(P_1 和 P_2),利用高时间分辨率的观测手段对污染物(VOCs、NO_x、PM_1、$PM_{2.5}$和 O_3)进行在线监测,进而对污染过程期间各污染物特征进行分析;由于 VOCs 既是臭氧生成前体物,又是 SOA 的重要前体物,采用等效丙烯浓度法和 MIR 因子加权分析法分别对污染过程臭氧生成潜势进行分析,同时基于 Grosjean 等烟雾箱实验和吕子峰提出的 FAC 值,测算 SOA 的生成潜势;此外结合气象因素(温度、湿度、辐射、风向、风速)对这两次污染过程进行分析,以期为广州地区大气复合污染控制提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　观测站点

观测站点为广州番禺大气成分站(23°00.236′N, 113°21.292′E),位于广州市番禺区南村镇大镇岗的山顶,是番禺第一高峰,海拔 141 m,地处珠三角洲腹地,能代表珠三角经济圈大气成分均匀混合的平均特征[27]. 通过观测站点,能够监测到在不同季节和不同污染气象条件下珠江三角洲典型的大气污染过程. 比如在 2011-06 ~ 2012-05 观测期间,在夏季,采样点主导风向为 SW,污染物从郊区传输到采样点,导致采样点中的挥发性有机物没有周末效应,而在冬季,采样点主导风向发生改变,污染物从市中心区传输到采样点,导致采样点挥发性有机物

的周末效应显著[28,29].

1.2 仪器与分析方法

VOCs 采用 AMA 公司生产的 GC5000 气相色谱在线分析仪器,时间分辨率为 1 h. 该仪器包括两套独立的分析仪以及 FID 检测器,分别来检测 55 个物种包括低碳(C_2 ~ C_6)和高碳(C_6 ~ C_{12}),具有时间分别率高、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].

臭氧监测采用 Ecotech 臭氧分析仪,通过紫外吸收法,测量时使用单个玻璃测量池体,并利用比尔-朗伯定律计算出臭氧体积分数. NO_x 监测采用 Ecotech 氮氧化物分析仪,通过化学发光法进行测量,该分析仪为单通道仪器,工作时交换地将样气绕过或通过催化剂,在反应室里对 NO 进行测定,催化剂可使气体中的 NO_2 转化为 NO,交换测量后得到 NO 值及 NO_x 值,而二者之差即为 NO_2 值. 由于 NO_2 经过钼炉还原成 NO 时,部分其他含氮氧化性物质可能会被一起还原成 NO,造成 NO_x 的监测值比实际值大[14,30].

颗粒物监测采用 Grimm180,该仪器利用光的散射技术对颗粒物进行测量. 该仪器利用 31 个通道对直径在 0.25 ~32 μm 之间的颗粒物进行测量,基于粒子密度的假设,可以实时计算 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 和 PM_1 的浓度.

能见度监测采用 M6000 能见度仪,通过对测量一小空气体积对 42°红外光的前向散射强度,来评估气象光学范围能见度.

1.3 VOCs 对臭氧生成潜势

分别采用最大增量活性(MIR)因子加权法和等效丙烯浓度法分析 VOCs 对臭氧生成潜势. MIR 因子浓度(体积分数)可以通过 VOCs 的 MIR 因子[31](见表 1)与 VOCs 物种的实际体积混合比的乘积得到公式(1),而·OH加权浓度可以通过含碳数浓度(以 C 计量的体积分数)和 VOCs 与·OH的反应速率常数 $K_{\cdot OH}$(298 K,1 个标准大气压下)的乘积得到,·OH活性加权浓度进行归一化可得到等效丙烯浓度(Propy-Equiv concentration, 以 C 计量的体积分数)公式(2).

$$CON_{j,MIR} = MIR \times COM \times u_j / u_{ozone} \quad (1)$$

式中,u_j 和 u_{ozone} 分别代表 VOCs 物种 j 和臭氧的相对分子质量,COM 表示该物种的实际体积混合比,$CON_{j,MIR}$ 表示该物种能够产生的最大臭氧浓度,即为 MIR 因子浓度. 通过不同 VOCs 的最大臭氧浓度可以比较它们的相对臭氧产生潜力.

$$P_j = c_j K_{\cdot OH}(j) / K_{\cdot OH}(C_3H_6) \quad (2)$$

式中,P_j 为等效丙烯浓度,c_j 代表 VOCs 物种 j 的含碳数浓度,$K_{\cdot OH}(j)$ 和 $K_{\cdot OH}(C_3H_6)$ 分别表示 VOCs 物种 j 和丙烯跟·OH反应的化学反应速率常数[32](见表 1).

表 1 本研究采用的 MIR 和 $K_{\cdot OH}$ 系数[1)]

Table 1 MIR and $K_{\cdot OH}$ of speciation used in this study

	物种	MIR	$K_{\cdot OH} \times 10^{12}$
烷烃	乙烷	0.25	0.27
	丙烷	0.46	1.15
	异丁烷	1.18	2.34
	正丁烷	1.08	2.54
	环戊烷	2.24	5.16
	异戊烷	1.36	3.90
	正戊烷	1.22	3.94
	甲基环戊烷	1.46	5.10
	2,3-二甲基丁烷	1.07	6.30
	2,2-二甲基丁烷	0.82	2.32
	2-甲基戊烷	1.40	5.60
	3-甲基戊烷	1.69	5.70
	正己烷	1.14	5.60
	2,4-二甲基戊烷	1.11	5.70
	环己烷	1.14	7.49
	2-甲基己烷	1.09	6.90
	2,3-二甲基戊烷	1.25	5.10
	3-甲基己烷	1.50	5.10
	2,2,4-三甲基戊烷	1.20	3.68
	正庚烷	0.97	7.15
	甲基环己烷	1.56	10.4
	2,3,4-三甲基戊烷	0.97	7.00
	2-甲基庚烷	1.12	8.30
	3-甲基庚烷	0.80	8.60
	正辛烷	0.68	8.68
	正壬烷	0.59	10.20
	正癸烷	0.52	11.60
	正十一烷	0.47	13.20
	正十二烷	0.38	14.20
烯烃	乙烯	7.40	8.50
	丙烯	11.57	26.3
	反-2-丁烯	15.20	64.0
	1-丁烯	9.57	31.4
	顺-2-丁烯	14.26	56.4
	反-2-戊烯	10.47	67.0
	1-戊烯	7.07	31.4
	顺-2-戊烯	10.28	65.0
	异戊二烯	10.48	101
	1-己烯	—	—
芳香烃	苯	0.42	1.23
	甲苯	3.93	5.96
	乙苯	2.96	6.96
	间对二甲苯	8.54	20.5
	苯乙烯	1.66	58.0
	邻二甲苯	7.58	13.6
	异丙苯	2.45	6.60
	正丙苯	1.96	5.70
	间乙基甲苯	7.39	18.6
	对乙基甲苯	4.39	11.8
	1,3,5-三甲基苯	11.75	56.7
	邻乙基甲苯	5.54	11.9
	1,2,4-三甲基苯	8.83	32.5
	1,2,3-三甲基苯	11.94	32.7
	1,3-二乙基苯	7.08	15.0
	1,4-二乙基苯	4.39	10.0

1)"—"表示文章中没有相关数据

1.4　VOCs 对 SOA 生成潜势

本研究基于 Grosjean 等[15,16]的烟雾箱实验，采用 FAC 估算大气中 VOCs 对二次有机气溶胶生成潜势，见公式(3).

$$SOA_p = VOCs_0 \times FAC \quad (3)$$

式中，SOA_p 是 SOA 生成潜势，$\mu g \cdot m^{-3}$；$VOCs_0$ 是排放源排出的初始浓度，$\mu g \cdot m^{-3}$；FAC 是 SOA 的生成系数. 考虑到受体点测的 VOCs 往往是经过氧化后的浓度 $VOCs_t$，他与排放源排出的初始浓度 $VOCs_0$ 之间的关系可通过公式(4)表示.

$$VOCs_t = VOCs_0 \times (1 - FVOCr) \quad (4)$$

按 Grosjean 等的假设，SOA 的生成只在白天(08:00～17:00)发生且 VOCs 只与·OH发生反应. VOCs 生成 SOA 的产率是固定的，不随环境条件而变化，根据烟雾箱实验提出气溶胶生成系数 FAC，来反映 SOA 与初始 VOCs 浓度间的关系，并对多种 VOCs 的气溶胶生成系数进行测定，公式(3)和公式(4)中用到的 FAC 和 FVOCr 由烟雾箱实验获得[15,16](见表2). 由于早期的研究认为异戊二烯并不是 SOA 的前体物，Grosjean 的烟雾箱实验当时并没有给出异戊二烯的气溶胶生成系数，本文采用了吕子峰等[18]采用的异戊二烯的 FAC 值(2%)以及公式(5)，计算得到 $VOCs_0$，从而通过公式(3)计算得到异戊二烯对气溶胶的生成潜势.

$$VOCs_t = \frac{VOCs_0 \times \int_0^{8\ h} e^{-K_{\cdot OH} \times [\cdot OH] \times t} dt + (1 + e^{-K_{\cdot OH} \times [\cdot OH] \times 8\ h}) \times (24\ h - 8\ h)/2}{24\ h} \quad (5)$$

式中，假设大气中的·OH浓度不变，参考吕子峰等[18]采用的·OH浓度值(5.7×10^7 个·cm^{-3})，t 为光化学反应持续时间，$K_{\cdot OH}$ 为 VOC 组分与·OH反应速率常数.

表2　本研究采用的 FAC 和 FVOCr 系数/%

Table 2　FAC and FVOCr of speciation used in this study/%

物种	FAC	FVOCr	物种	FAC	FVOCr
甲基环戊烷	0.17	10	苯	2.0	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	5.0	26
3-甲基庚烷	0.5	10	异丙苯	4.0	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	2.0	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	1,3,5-三甲基苯	2.9	74
1,4-二乙基苯	6.3	47	1,2,4-三甲基苯	2.0	58
1,2,3-三甲基苯	3.6	51			

2　结果与讨论

2.1　污染过程期间污染物及能见度的时间序列

选取两次典型污染过程 P_1 和 P_2 的污染物(PM_1、$PM_{2.5}$、VOCs、NO_x、O_3)以及能见度的资料进行比对分析. 由图1(a)可知，观测点在 P_1 时段发生典型灰霾过程，日平均能见度变化范围为 5.78～6.91 km，PM_1 和 $PM_{2.5}$ 与能见度的变化趋势呈反相关，$PM_{2.5}$ 在 2011-09-04 最大 1 h 浓度达到 93.9 $\mu g \cdot m^{-3}$. 臭氧前体物 VOCs 和 NO_x 在 2011-09-04 上午突然升高，最高 1 h 浓度分别达到 98.71×10^{-9} 和 116×10^{-9}，导致在2011-09-04～2011-09-05 期间连续发生高浓度臭氧事件，1 h 臭氧的最大值分别为 131.5×10^{-9} 和 122.7×10^{-9}，最大 8 h 臭氧浓度分别为 92.14×10^{-9} 和 86.81×10^{-9}. 此外，臭氧浓度的升高可能导致大气氧化性增强，加速了 VOCs 氧化产生 SOA，从而增加了颗粒物的浓度并最终引起大气能见度的下降和空气质量恶化，导致在2011-09-04 的日平均能见度达到最低值. 由图1(b)可以看出，在 P_2 时段广州地区又经历了一次典型灰霾过程，日平均能见度变化范围为 5.60～9.25 km，颗粒物浓度在 2012-06-13 开始突然升高，1 h 浓度均值达到 89.7 $\mu g \cdot m^{-3}$，接下来两天时间，颗粒物 $PM_{2.5}$ 浓度保持较高，日均值分别为 58.99 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 56.50 $\mu g \cdot m^{-3}$. 臭氧前体物 VOCs 和 NO_x 在 2012-06-14 上午突然升高，造成高浓度臭氧事件，臭氧1 h 浓度达到 115.9×10^{-9}. 从这两次典型过程的分析可知，由于颗粒物的浓度较高，可能导致颗粒物对辐

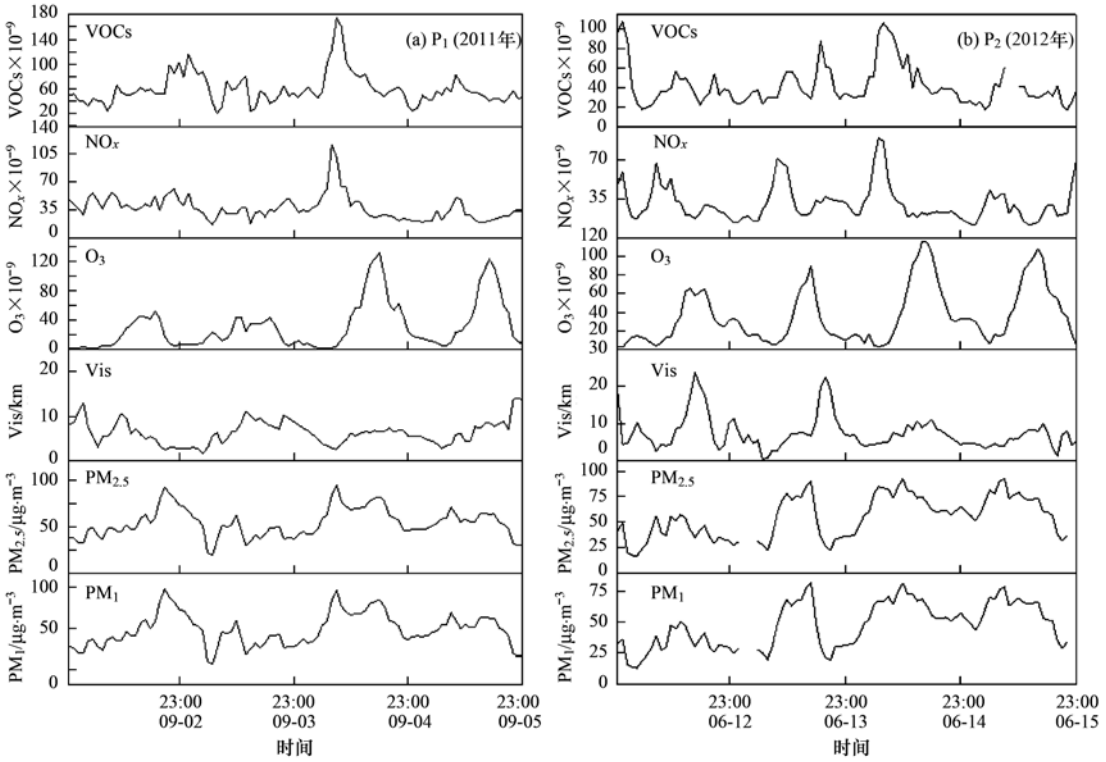

图 1 观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站大气中的 VOCs、NO_x、O_3、PM_1、$PM_{2.5}$ 以及 Vis 的连续时间变化序列

Fig. 1 Time series of ambient VOCs, NO_x, O_3, PM_1, $PM_{2.5}$ and Vis observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

射衰减比较多,从而影响大气光化学反应的能量驱动,但是由于臭氧前体物 VOCs 和 NO_x 的升高加速了大气光化学反应进程,导致在灰霾过程中也可能发生高臭氧浓度事件. 而大气氧化性的增加在一定程度上促使 VOCs 氧化形成 SOA,可能会进一步引起能见度的恶化. 此外,大气污染物的变化还受到气象因素的影响,有关气象因素的影响将在 2.3 节中进一步讨论.

2.2 污染过程中臭氧及二次有机气溶胶的生成潜势

大气中 VOCs 的种类繁多,各个物种的化学结构不同,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. 本研究使用等效丙烯浓度法和最大增量反应活性评估 P_1 和 P_2 两次污染过程 VOCs 对臭氧的生成贡献. 图 2(a)显示了 P_1 时段 VOCs 各组分的特征,从体积混合比来看,烷烃类的比重最大,占总 VOCs 浓度的 57%,低碳化合物(小于 5 个碳原子)在烷烃中占主导地位,约占总 VOCs 浓度 29.34%. 其次是芳香烃占 24%,烯烃最小为 19%. 从含碳体积分数来看,烷烃比重最大为 50%,芳香烃的比重上升为 36%,烯烃最小为 14%. 这说明当采用体积混合比时,低碳烷烃化合物的重要性会被高估. 从等效丙烯体积分数和 MIR 因子加权浓度来看,烯烃和芳香烃占主导地位,两物种合计分别占 41%、39% 和 28%、54%,最后是烷烃. 图 2(b)显示 P_2 时段 VOCs 各组分特征,从体积混合比来看,烷烃类的比重最大,占总 VOCs 浓度的 57%,其次是芳香烃占 31%,烯烃最小为 12%. 烯烃和芳香烃虽然在体积混合比中所占比重较小,但是在 VOCs 活性的比重却很大,从等效丙烯体积分数和 MIR 因子加权浓度来看,烯烃和芳香烃两物种分别占 35%、46% 和 22%、61%. 就排名前 10 名的 VOCs 物种而言,两个污染过程(表 3 和表 4 所示)分别有 8 个物种和 9 个物种完全相同,只是排名顺序不同,对臭氧产生重要贡献的物种有异戊二烯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯和 1,2,4-三甲苯. 这说明采用这两种方法可以在一定程度上反映 VOCs 各物种的臭氧生成潜力,尤其对那些臭氧产生贡献较大的物种的描述上一致性较大. 由于这两种计算方法在原理上存在差异,造成采用这两种方法对臭氧生成潜势的评估中会有不同. 进一步将这两种方法估算的臭氧生成潜势与观测期间臭氧体积分数进行比较分析(见图 3),发现在 P_1 和 P_2 时段,MIR 和等效丙烯体积分数具有很好的一致性,估算臭氧生成潜势的峰值在一定程度反映观测的臭氧峰值,臭氧生成潜势较大,臭氧峰值体积分数也较高,这尤其在高臭氧体积分数事件中表现更加明显(如 2011-09-

04 和 2012-06-14). 观测臭氧峰值与估算潜势峰值在时间上不能完全对应,这可能是实际 VOCs 光化学反应产生臭氧需要一定的反应时间和臭氧异地输送等因素所致. 总之,采样点监测臭氧浓度除了与局地光化学反应有关,还与气象因素有很大关系,这给用臭氧生成潜势来表征实际观测臭氧浓度带来不确定性,但是臭氧生成潜势方法仍能够较好的说明局地光化学反应特征.

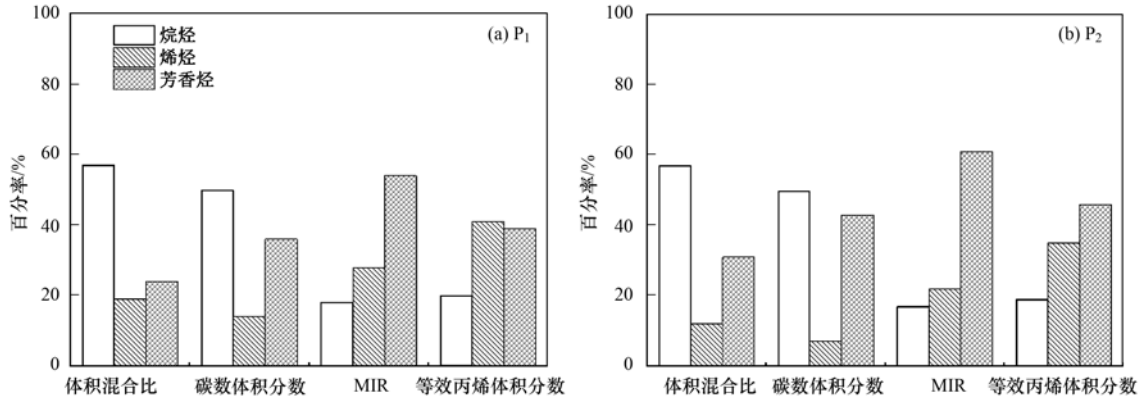

图 2　观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站 VOCs 各物种的含量与活性比例

Fig. 2　Proportion of each VOCs category concentration and reactivity observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

表 3　观测期间 P_1 采用等效丙烯体积分数和 MIR 因子加权的臭氧生成贡献的前 10 VOCs 物种排名

Table 3　Relative contributions to ozone formation by the top 10 VOCs species based on the Propy-Equiv and the MIR scales during the period of P_1

等效丙烯体积分数排名		MIR 因子加权排名	
物种	百分率/%	物种	百分率/%
异戊二烯	30.06	甲苯	16.58
甲苯	7.06	异戊二烯	11.49
间,对二甲苯	7.00	间,对二甲苯	10.47
苯乙烯	5.08	乙烯	5.88
乙苯	3.85	乙苯	5.87
1,2,4-三甲苯	3.54	丙烯	5.36
1,3,5-三甲苯	3.48	邻二甲苯	4.72
丙烯	3.22	1,2,3-三甲苯	3.48
邻二甲苯	2.36	1,3,5-三甲苯	2.61
正壬烷	2.15	异戊烷	2.47

表 4　观测期间 P_2 采用等效丙烯体积分数和 MIR 因子加权的臭氧生成贡献的前 10 VOCs 物种排名

Table 4　Relative contributions to ozone formation by the top 10 VOCs species based on the Propy-Equiv and the MIR scales during the period of P_2

等效丙烯体积分数排名		MIR 因子加权排名	
物种	百分率/%	物种	百分率/%
异戊二烯	21.81	间对二甲苯	22.56
间,对二甲苯	16.32	甲苯	20.56
甲苯	9.47	异戊二烯	7.71
苯乙烯	8.75	邻二甲苯	8.21
顺-2-戊烯	6.78	乙苯	5.18
邻二甲苯	4.44	乙烯	4.63
环己烷	3.83	顺-2-戊烯	3.76
乙苯	3.67	丙烯	3.10
1,2,4-三甲苯	2.36	1,2,4-三甲苯	2.14
丙烯	2.01	环己烷	2.04

VOCs 不仅是臭氧生成的前体物,也是 SOA 的前体物,而 SOA 是细颗粒物重要组成部分,它是挥发性或者半挥发性有机物经过氧化和气粒分配产生的,由于 VOCs 物种不同,反应速率也不尽相同. 因此通过在广州地区这两次典型污染过程 P_1 和 P_2 的 VOCs 对 SOA 的生成潜势进行估算有重要意义. 本研究是基于 Grosjean 等[15,16]的烟雾箱实验和吕子峰[18]提出的气溶胶生成系数(FAC)对 SOA 的生成潜势进行评估. 在监测的 55 种 VOCs 中对 SOA 具有潜势的物种共有 26 种,其中烷烃有 10 种,烯烃有 1 种,芳香烃有 15 种. 图 4(a)表明污染过程 P_1 的 SOA 生成量为 1.88 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中烷烃、烯烃和芳香烃 SOA 的生成量分别占 13.2%、21.4% 和 65.4%,对 SOA 生成贡献最大的物种分别为甲苯、异戊二烯、乙苯、间/对二甲苯、甲基环己烷等. 图 4(b)表明污染过程 P_2 的 SOA 生成量为 1.49 $\mu g \cdot m^{-3}$,其中烷烃、烯烃和芳香烃 SOA 的生成量分别占 4.6%、13.8%、81.6%,芳香烃对 SOA 的生成贡献的所占比重较前一次污染过程有较大提升,对 SOA 生成贡献最大的物种与前一次污染过程相同. 进一步将估算的 SOA 生成潜势与观测的 $PM_{2.5}$ 浓度比较分析(如图 5),发现估算 SOA 生成潜势与观测的 $PM_{2.5}$ 浓度变化具有较好的一致性,说明估算 SOA 生成潜势在一定程度上很好地反映出 $PM_{2.5}$ 中 SOA 生成的大致量级. 需要指出的是,由于本研究测得的 SOA 前体物偏少,而且 Grosjean 假设 SOA 的生成只在白天(08:00 ~ 17:00)发生,且 VOCs 只与·OH 发生反应,但实际 VOCs 的生成 SOA 的途径还包括

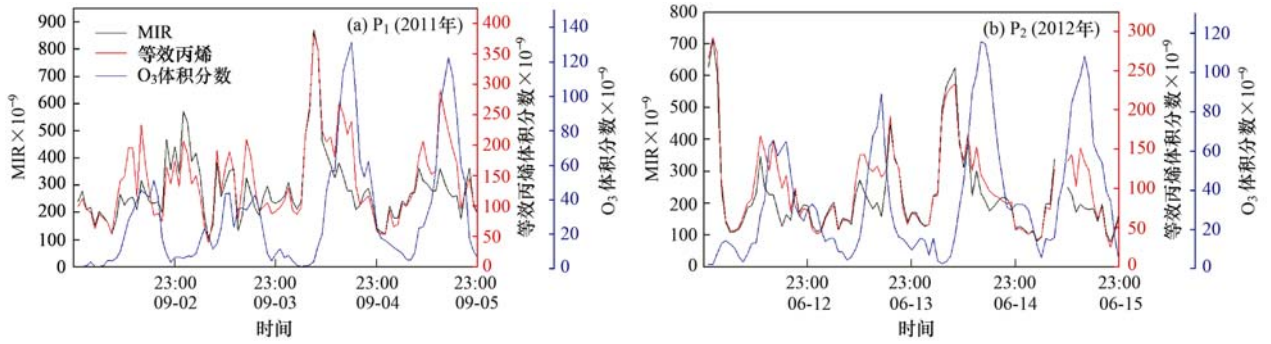

图 3 观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站大气中的臭氧生成潜势与观测臭氧体积分数的连续时间变化序列

Fig. 3 Time series of ambient ozone formation potential and O_3 observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

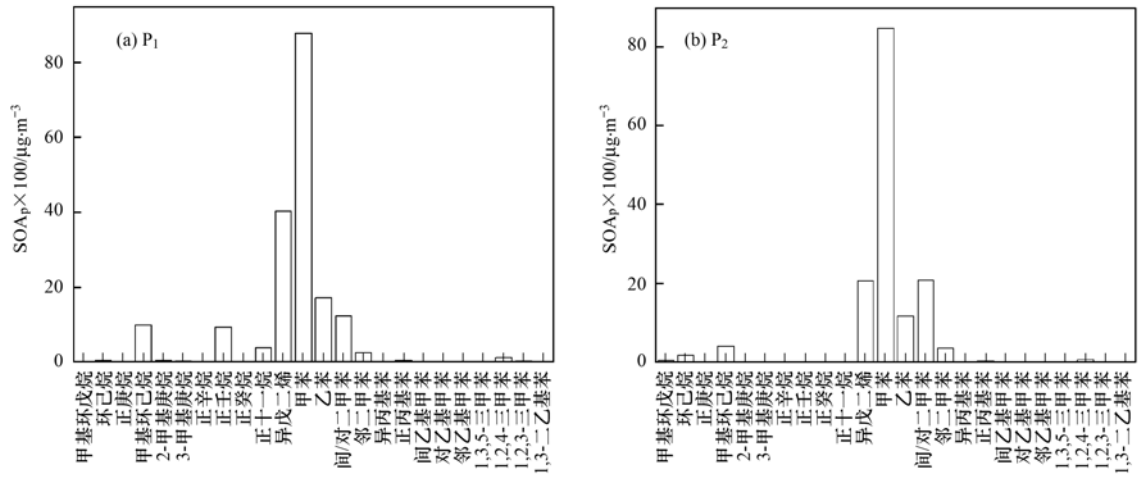

图 4 观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站 VOCs 关键物种的二次有机气溶胶生成潜势

Fig. 4 Formation potential of secondary organic aerosol by the key components of VOCs observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

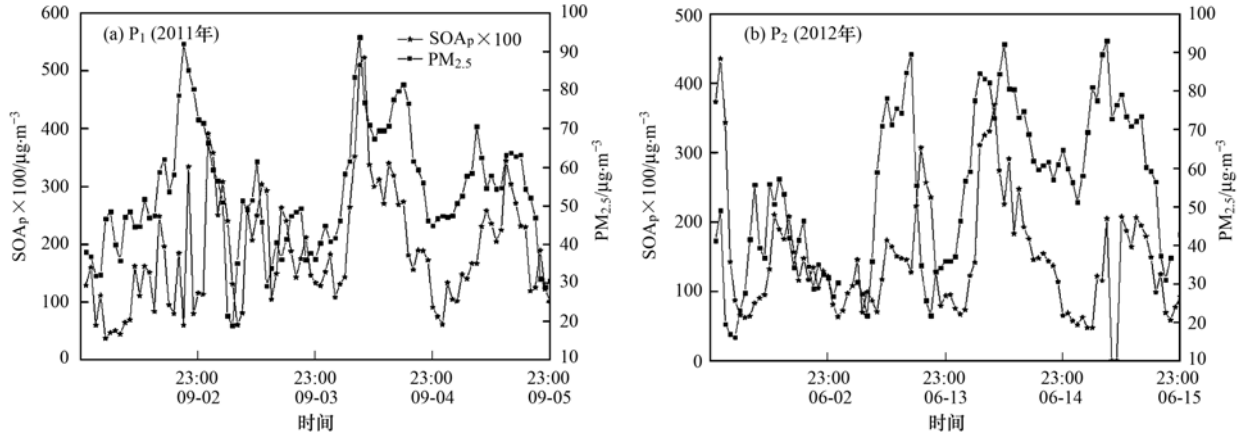

图 5 观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站大气中的二次有机气溶胶生成潜势与观测 $PM_{2.5}$ 浓度的连续时间变化序列

Fig. 5 Time series of ambient SOA formation potential and $PM_{2.5}$ observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

与 NO_3 自由基和 O_3 的反应. 因此,FAC 法估算的 SOA 生成潜势会比实际值偏低. 此外,实际环境中 SOA 的生成还与气温、湿度、酸度、辐射强度、大气压力有关,用一个固定的 FAC 值来表示 SOA 的产率会出现较大的偏差,但是通过 FAC 计算得到的 SOA 生成潜势仍能给出一些 SOA 的重要信息,比如 SOA 生成的大致量级,以及各前体物的相对贡献等,FAC 方法测算结果对判断复合型大气污染防控重点仍然具有非常重要指导意义.

2.3 典型污染过程的气象要素对污染物的影响

大气中的污染物与气象因素关系密切,气象因素不仅对一次前体污染物的排放有重要影响,还影

响着一次污染向二次光化学生成转换，在不利条件的诱发下，往往容易形成严重的大气光化学污染和大气灰霾现象. 如图 6(a)和 7(a)所示，在污染过程 P_1 中，日相对湿度变化范围为 77.29% ~83.46%，较高的相对湿度是导致能见度恶化并最终发生大气灰霾现象的重要原因. 2011-09-03 早晨盛行东北风向，臭氧前体物 VOCs、NO_x 和颗粒物(PM_1 和 $PM_{2.5}$)从城区吹来，且 1h 风速最高不超过 1.5 $m\cdot s^{-1}$，这有利于污染物的累积. 在中午时，低湿高温且光照强烈，使光化学反应加强，导致臭氧大量生成并且积聚，从而发生高臭氧事件. 在 2011-09-04 早晨，由于风向的变化，前体物 VOCs 和 NO_x 浓度相对较低，但是中午的低湿高温且光照强烈，仍使臭氧浓度保持比较高. 如图 6(b)和 7(b)所示，在污染过程 P_2 中，日相对湿度变化范围为 78.92% ~86.42%，相对湿度与能见度呈反相关，较高相对湿度导致能见度降低从而发生大气灰霾现象. 与上一次典型污染过程类似，2012-06-14 早晨由于受污染物传输和静小风的共同影响，导致观测站污染物(VOCs、NO_x、PM_1 和 $PM_{2.5}$)的浓度升高，中午在有利的气象条件下，臭氧大量生成从而引发此次灰霾过程的高臭氧事件.

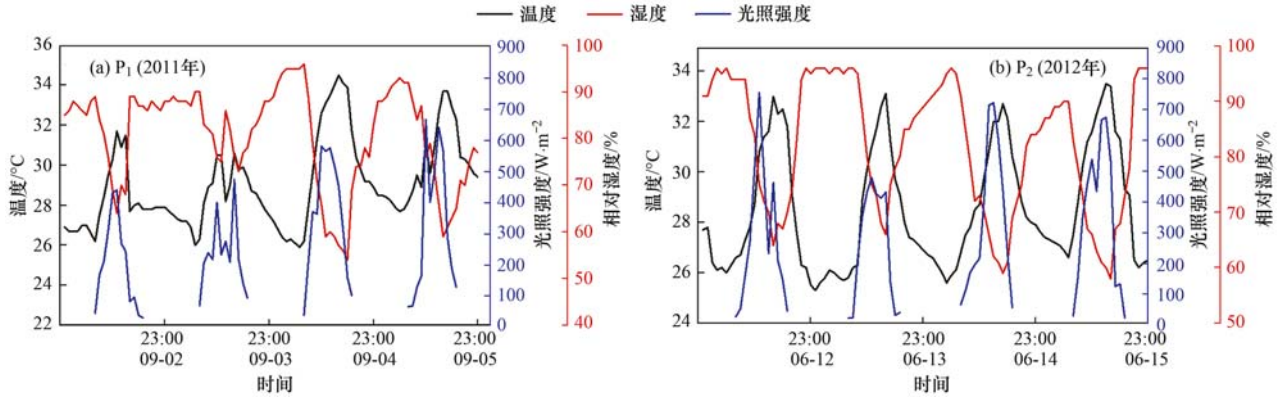

图 6　观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站的温度、湿度和辐射的连续时间变化序列

Fig. 6　Time series of temperature, humidity and radiation observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

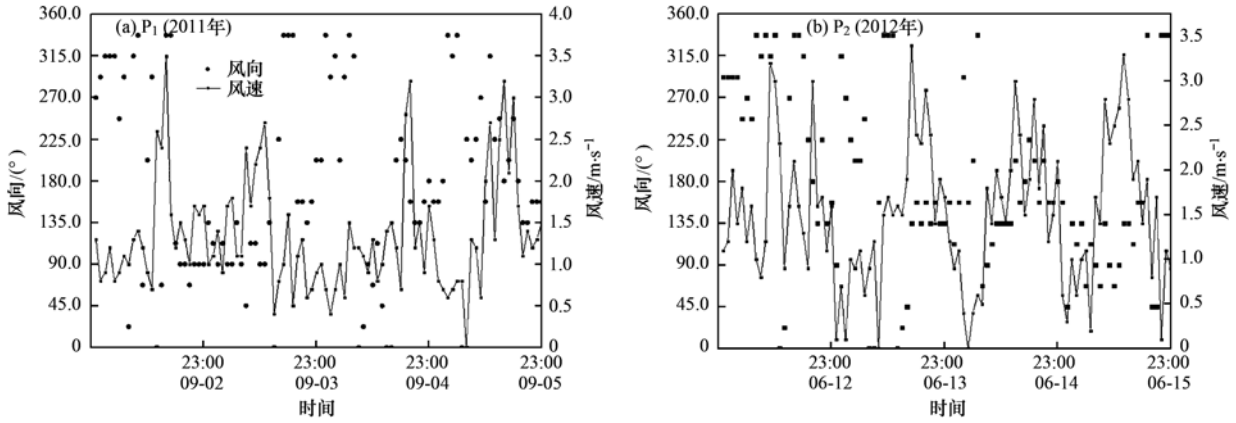

图 7　观测期间 P_1 和 P_2 广州番禺大气成分站的风向及风速的连续时间变化序列

Fig. 7　Time series of wind direction and speed observed at GPACS from the period of P_1 and P_2

3　结论

(1) 广州番禺大气成分站(GPACS)在 P_1(2011-09-02 ~2011-09-05)和 P_2(2012-06-12 ~2012-06-15)期间出现低能见度与高臭氧的复合污染现象，日能见度变化范围分别为 5.78 ~6.91 km 和 5.60 ~9.25 km；1 h 臭氧的最大值分别为 131.5 $\times10^{-9}$ 和 115.9 $\times10^{-9}$，最大 8 h 臭氧体积分数分别为 92.14 $\times10^{-9}$ 和 91.29 $\times10^{-9}$.

(2) 在污染过程 P_1 期间，烷烃、烯烃、芳香烃的体积分数分别占 VOCs 的 57%、24%、19%. 烯烃和芳香烃活性最高，对等效丙烯体积分数和最大臭氧体积分数的贡献分别为 41%、39% 和 28%、54%. 在污染过程 P_2 期间，烷烃、烯烃、芳香烃的体积分数分别占 VOCs 的 57%、31%、12%. 烯烃和芳香烃的活性最高，对等效丙烯体积分数和最大

臭氧体积分数的贡献分别为 35%、46% 和 22%、61%. 两个污染期间都对臭氧产生重要贡献的物种有异戊二烯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯和 1,2,4-三甲苯.

(3)利用 FAC 估算 SOA 的生成潜势发现,监测的 55 种 VOCs 物种中对 SOA 的生成潜势的物种有 26 种,其中烷烃、烯烃和芳香烃分别有 10 种、1 种和 15 种. 在污染过程期间 P_1,烷烃、烯烃和芳香烃对 SOA 的生成潜势分别占 13.2%、21.4% 和 65.4%,而在污染过程期间 P_2,烷烃和芳香烃分别占 4.6%、13.8%、81.6%. 两个污染过程期间 VOCs 对 SOA 生成贡献较大的物种有甲苯、异戊二烯、乙苯、间/对二甲苯、甲基环己烷.

(4)这两次灰霾过程同时伴有高臭氧浓度事件发生的共同原因:早晨以东北风为主,观测站点的污染物从中心城区吹来,臭氧前体物 VOCs 和 NO_x 浓度升高,中午在高温低湿且光照强烈的气象条件下发生光化学反应产生.

参考文献:

[1] 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究[J]. 气象学报, 2006, **64**(4): 510-517, 538.
Wu D, Bi X Y, Deng X J, *et al*. Effect of atmospheric haze on the deterioration of visibility over the pear river delta[J]. Acta Meteorologica Sinica, 2006, **64**(4): 510-517, 538.

[2] 李菲, 吴兑, 谭浩波, 等. 广州地区旱季一次典型灰霾过程的特征及成因分析[J]. 热带气象学报, 2012, **28**(1): 113-122.
Li F, Wu D, Tan H B, *et al*. The characteristics and causes analysis of a typical haze process during the dry season over Guangzhou area: a case study [J]. Journal of Tropical Meteorology, 2012, **28**(1): 113-122.

[3] Volkamer R, Jimenez J L, San Martini F, *et al*. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(17): L17811.

[4] 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.

[5] 安俊琳, 朱彬, 李用宇. 南京北郊大气 VOCs 体积分数变化特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4504-4512.
An J L, Zhu B, Li Y Y. Variation characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Nanjing northern suburb, China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4504-4512.

[6] 周雪明, 项萍, 段菁春, 等. 佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(11): 4124-4132.
Zhou X M, Xiang P, Duan J C, *et al*. Pollution characteristics of non-methane hydrocarbons during winter and summer in Foshan city[J]. Environmental Science, 2016, **37**(11): 4124-4132.

[7] 陈卓, 刘峻峰, 陶玮, 等. 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 2815-2822.
Chen Z, Liu J F, Tao W, *et al*. Spatiotemporal distribution and source attribution of SOA in China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 2815-2822.

[8] Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(12): 1821-1845.

[9] 杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 等. 南京夏季市区 VOCs 特征及 O_3 生成潜势的相关性分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 443-451.
Yang X X, Tang L L, Zhang Y J, *et al*. Correlation analysis between characteristics of VOCs and ozone formation potential in summer in Nanjing urban district[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 443-451.

[10] Lyu X P, Chen N, Guo H, *et al*. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **541**: 200-209.

[11] DeMore W B, Sander S P, Golden D M, *et al*. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: evaluation number 12[R]. JPL Publication 97-4, Pasadena, California: NASA, 1997.

[12] Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M, *et al*. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism [J]. Atmospheric Environment, 1998, **32**(14-15): 2429-2441.

[13] Chameides W L, Fehsenfeld F, Rodgers M O, *et al*. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**(D5): 6037-6055.

[14] Ran L, 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**(D15): D15301.

[15] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment (1967), 1989, **23**(8): 1733-1747.

[16] 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.

[17] Sun J, Wu F K, Hu B, *et al*. VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes[J]. Atmospheric Environment, 2016, **141**: 560-570.

[18] 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.
Lü Z F, Hao J M, Duan J C, *et al*. Estimate of the formation potential of secondary organic aerosol in Beijing summertime[J]. Environmental Science, 2009, **30**(4): 969-975.

[19] 崔虎雄. 上海市春季臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4529-4534.
Cui H X. Estimation of the formation potential of ozone and secondary organic aerosol in Shanghai in spring [J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4529-4534.

[20] 于艳, 王秀艳, 杨文. 天津市机动车二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 381-386.
Yu Y, Wang X Y, Yang W. Estimate of vehicles generation of

secondary organic aerosols of Tianjin[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(2): 381-386.

[21] 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.
Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al*. Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 424-433.

[22] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州大气中异戊二烯浓度变化特征、化学活性和来源分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(3): 647-655.
Zou Y, Deng X J, Li F, *et al*. Variation characteristics, chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(3): 647-655.

[23] 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.
Zhou M, Chen C H, Wang H L, *et al*. Chemical characteristics of particulate matters during air pollution episodes in autumn of Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(1): 81-92.

[24] Tie X X, Madronich S, Walters S, *et al*. Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere[J]. Journal of Geophysical Research, 2003, **108**(D20): D2027, doi: 10.1029/2003JD003659.

[25] 邓雪娇, 周秀骥, 吴兑, 等. 珠江三角洲大气气溶胶对地面臭氧变化的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 2011, **41**(1): 93-102.
Deng X J, Zhou X J, Wu D, *et al*. Effect of atmospheric aerosol on surface ozone variation over the pearl river delta region[J]. Science China Earth Sciences, 2011, **54**(5): 744-752.

[26] 王红丽. 上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3159-3167.
Wang H L. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the formation of ozone in Shanghai[J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3159-3167.

[27] 邓雪娇, 王新明, 赵春生, 等. 珠江三角洲典型过程 VOCs 的平均浓度与化学反应活性[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(9): 1153-1161.
Deng X J, Wang X M, Zhao C S, *et al*. The mean concentration and chemical reactivity of VOCs of typical processes over pearl river delta region[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(9): 1153-1161.

[28] Zou Y, Deng X J, Zhu D, *et al*. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O_3 at a suburban site in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(12): 6625-6636.

[29] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(5): 808-813.
Zou Y, Deng X J, Wang B G, *et al*. Pollution characteristics of volatile organic compounds in Panyu composition station[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(5): 808-813.

[30] Dunlea E J, Herndon S C, Nelson D D, *et al*. Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(10): 2691-2704.

[31] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, **44**(7): 881-899.

[32] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. Chemical Reviews, 2003, **103**(12): 4605-4638.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 6

Jun. 15, 2017

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of $PM_{2.5}$ Concentration: A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region ····· WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, *et al.* (2191)

Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years ····· GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, *et al.* (2202)

Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer ····· HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, *et al.* (2211)

Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing ····· DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, *et al.* (2218)

Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing ····· XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, *et al.* (2231)

Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers ····· WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, *et al.* (2238)

Effect of VOCs on O_3 and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station ····· ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, *et al.* (2246)

Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O_3 in Northern Suburb of Nanjing ····· WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, *et al.* (2256)

Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China ····· WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, *et al.* (2264)

Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential ····· WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, *et al.* (2273)

Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator ····· DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, *et al.* (2280)

Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing ····· ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, *et al.* (2287)

Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems ····· WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, *et al.* (2294)

Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel ····· LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, *et al.* (2301)

Spatial Variation and Environmental Significance of $\delta^{18}O$ and δD Isotope Composition in Xijiang River ····· XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, *et al.* (2308)

Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed ····· HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, *et al.* (2317)

Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir ····· JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, *et al.* (2326)

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake ····· WANG Yi-ru, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, *et al.* (2336)

Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River ····· LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, *et al.* (2345)

Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake ····· ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, *et al.* (2355)

Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination ····· QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, *et al.* (2364)

Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters ····· WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, *et al.* (2373)

Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level ····· JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)

Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron ····· ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, *et al.* (2385)

Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H_2O_2/KI System by Ultrasound and UVA Irradiation ····· WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, *et al.* (2393)

Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels ····· JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2400)

Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis ····· ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, *et al.* (2412)

Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater ····· ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, *et al.* (2419)

Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition ····· ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)

Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria ····· FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (2435)

Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater ····· ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, *et al.* (2444)

Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge ····· ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, *et al.* (2453)

Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress ····· QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-rui, *et al.* (2461)

Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors ····· REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)

Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge ····· ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, *et al.* (2477)

Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers ····· TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, *et al.* (2486)

Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of *Thiobacillus thioparus* and Its Mechanism ····· LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)

Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains ····· QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, *et al.* (2502)

Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics ····· CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)

Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method: A Case of PAHs ····· TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)

Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil ····· ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, *et al.* (2530)

Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice ····· CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, *et al.* (2538)

Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice ····· CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, *et al.* (2546)

Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As ····· TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, *et al.* (2553)

Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene ····· WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, *et al.* (2561)

Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil ····· YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)

Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions ····· LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cao, *et al.* (2577)

Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N_2O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain ····· HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, *et al.* (2586)

Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling ····· YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, *et al.* (2594)

Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi ····· WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, *et al.* (2600)

Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions ····· GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, *et al.* (2607)

Volatile Organic Compounds(VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions: A Review ····· WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)