

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚(1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣(1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰(1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚(1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余(1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉(1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰(1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊(1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀(1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰(1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲(1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣(1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰(1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超(1645)
南昌市场尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任(1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰(1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌(1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新(1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬(1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫(1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高(1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应:以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠(1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民(1726)
湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中(1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析:以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳(1742)
溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系:基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪(1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安(1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生(1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏(1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳(1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华(1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲(1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓(1811)
金属有机框架 MIL-53(Fe)可见光催化还原水中 U(VI)	闫增元, 刁海玲, 袁立永(1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞(1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政(1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖(1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕(1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂(1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟(1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰(1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉珊(1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启(1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹(1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良(1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳(1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand(1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔(1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪(1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N ₂ O)浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波(1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋(1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹(1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣(1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥(1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青(1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏(1990)
《环境科学》征订启事(1612) 《环境科学》征稿简则(1787) 信息(1663, 1796, 1833)	

广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O₃ 分析

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, 广州 510080)

摘要: 通过对广州番禺大气成分站 (GPACS) 的光化学相关污染物 (O₃、PAN、VOCs、NO₂、NO) 以及气象要素进行观测, 分析 2010~2016 年期间发生在广州地区一次典型光化学污染过程. 结果表明, 该光化学污染过程期间, O₃ 和 PAN 总体积分数比较高, 最大 O₃ 小时体积分数为 140.6×10^{-9} , 而最大 PAN 小时体积分数为 4.7×10^{-9} . NO 整体体积分数较低, 对 O₃ 的化学滴定和 PAN 的去除影响较小. NO₂ 整体体积分数较高、辐射较强和风速较低则有利于 O₃ 和 PAN 的形成和积累. PAN 和 O₃ 具有一定的线性关系 ($R^2 = 0.55$), 而形成 PAN 和 O₃ 前体物 VOCs 物种不完全相同影响着它们的线性关系, 在生成 PAN 的 VOCs 物种中, 乙烯、丙烷、异戊二烯和甲苯所占的比例较大, 而对臭氧生成潜势较大的物种有异戊二烯、1,3,5-三甲苯、丙烯、间,对-二甲苯以及甲苯. 对 PA 自由基体积分数进行估算, 发现它的日均值体积分数在 $0.11 \times 10^{-12} \sim 0.16 \times 10^{-12}$ 范围变化, 远高于其它地区, 表明此次发生的光化学反应较为强烈.

关键词: 光化学污染; 过氧乙酰硝酸酯 (PAN); 臭氧 (O₃); 广州

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1634-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201807201

Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station

ZOU Yu, DENG Xue-jiao*, LI Fei, YIN Chang-qin

(Institute of Tropical and Marine Meteorology, China Meteorological Administration, Guangzhou 510080, China)

Abstract: The typical photochemical pollution process in Guangzhou was analyzed from 2010 to 2016 by observing photochemical pollutants (ozone (O₃), peroxyacetyl nitrate (PAN), volatile organic compounds (VOCs), nitrogen dioxide (NO₂), and nitric oxide (NO)) and meteorological factors at the Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station (GPACS). The results showed that during this photochemical pollution process, the average O₃ and PAN concentrations were relatively high; O_{3,max} 1 h concentration was 140.6×10^{-9} and PAN_{max} 1 h concentration was 4.7×10^{-9} . The average concentration of NO was low, which had little effect on O₃ titration and PAN elimination. The high NO₂ concentration, strong radiation, and low wind speed all led to the formulation and accumulation of O₃ and PAN. The linear relationship between O₃ and PAN ($R^2 = 0.55$) was affected by the fact that their precursor VOCs were not similar. Ethene, propane, isoprene, and toluene had a large influence in PAN formation, while isoprene, 1,3,5-trimethylbenzene, propene, *m,p*-xylene, and toluene had a large influence on O₃ formation potential. When evaluating PA concentration, we found that its daily average concentration ranged from 0.11×10^{-12} to 0.16×10^{-12} , which were higher than many places around the world, indicating that this photochemical process was relatively intensive.

Key words: photochemical pollution; peroxyacetyl nitrate (PAN); ozone (O₃); Guangzhou

随着经济的发展以及城市化进程, 导致挥发性有机物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO_x = NO + NO₂) 的排放增加, 大气光化学污染成为珠江三角洲地区最严重的空气污染问题之一^[1~3]. PAN 和 O₃ 是大气中的重要二次污染物, 同时也是大气光化学污染的重要指示剂. 但是二者的来源不尽相同, 对流层 O₃ 来源主要是平流层输送和对流层光化学反应, 除少量由平流层 O₃ 向近地面输送外, 由人类活动排放的 VOCs 和 NO_x 经过大气光化学产生的二次污染是对流层 O₃ 的主要来源; 而 PAN 没有天然源, 只有人为源, 即全部由污染产生, 绝大多数 VOCs 都能作为 O₃ 的前体物, 但是 PAN 的前体物 VOCs 则为能够产生 CH₃C(O)OO(PA 自由基) 的那部分

VOCs^[4~6]. 二者去除过程也不同, NO 对 O₃ 的化学滴定是去除 O₃ 的主导因素, 而 PAN 在受 NO 影响的同时, 更多与温度有关. PAN 是对流层 NO_x 的重要储库, 它在低温条件下稳定, 随气团进行远距离传输并通过热分解产生 NO₂, 由此影响对流层 O₃ 和 OH 自由基的分布, 从而影响不同地区的大气光化学污染水平^[7,8]. 高体积分数的 PAN 和 O₃ 加重

收稿日期: 2018-07-24; 修订日期: 2018-11-19

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0202000); 国家自然科学基金项目 (41605105, 41775037, 41805131, 41475105, 41405133); 广东省气象局科技创新团队计划项目 (201704); 广东省气象局科学技术研究项目 (GRMC2018M06)

作者简介: 邹宇 (1987~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为大气环境, E-mail: yzou@grmc.gov.cn

* 通信作者, E-mail: dxj@grmc.gov.cn

空气污染,同时对人体健康造成诸多不利影响^[3,9].

目前国内对 O₃ 的监测较多,有研究表明^[10],从 90 年代中期至 2010 年,珠江三角洲地区 O₃ 平均体积分数以每年 $1.0 \sim 1.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的速度增长.结合近几年来中国气象局广州番禺大气成分站(GPACS)的历史观测数据,广州地区在 2010 ~ 2016 年期间共发生高值臭氧日(日最大臭氧 8 h 超过 80×10^{-9} ,并且持续 4 h^[11])174 d,且多发生在夏秋季.这是由于夏季光照强烈、气温较高,而秋季则可能是盛行北风,气团来自污染的大陆地区,再加上广佛地区的一次排放,整个区域都出现较为严重的 O₃ 污染^[12].相比光化学二次产物 O₃,国内对 PAN 的研究起步较晚,由于 PAN 物质的不稳定性特点,对它的监测比较困难,导致国内 PAN 监测数据十分有限.国内首先是张剑波等^[13]在北京城区对 PAN 进行了第一次监测,之后相继在甘肃、青海、上海以及广东等地进行监测^[14~17],相关城市的研究发现 PAN 与 O₃ 的变化规律较为一致,并显示出一定的相关性.然而这些研究缺少对 PAN 和 O₃ 前体物 VOCs 的同步观测,因此无法对 PAN 与 O₃ 之间的内在化学机制进行深入研究.此外,相关研究发现广州地区在发生光化学污染过程时^[18],往往大气氧化性增强,二次有机气溶胶(SOA)增加,细粒子(PM_{2.5})比重增加,这也是导致广州地区大气复合污染频发的原因之一.因此,对广州地区典型光化学污染过程分析意义重大.

本研究利用中国气象局广州番禺大气成分站的 PAN、O₃、NO_x、VOCs 以及气象要素(温度、相对湿度、光照和风速风向)观测数据,根据 Ran 等^[11]对高值臭氧事件的定义,筛选出发生在广州地区 2010 ~ 2016 年期间时间最长的一次典型光化学污染过程(连续发生高值 O₃ 事件 9 d),并对该过程的大气光化学二次产物 PAN 和 O₃ 进行分析,以期广州地区光化学污染的治理提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测站点

观测站点为中国气象局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,周围无明显工业污染源.地处珠三角腹地,可在一定程度上代表珠三角经济圈大气成分均匀混合的平均特征^[19,20].

1.2 观测仪器

VOCs 监测采用 AMA 公司生产的 GC5000 在线分析仪器,该仪器包括 VOC 低沸点分析仪和 BTX

高沸点分析仪,由 2 组采样系统和 2 组分离色谱柱系统组成. VOC 低沸点分析仪在 13℃ 富集浓缩,在 20℃ 进行 2 次吸附,温度升高到 200℃ 进行脱附,通过两维色谱柱得到分离; BTX 高沸点分析仪在 30℃ 将挥发性有机物预浓缩,然后热脱附,并在 DB-1 柱子上分离.分别检测 56 个物种包括烷烃(29 种),烯烃 + 炔烃(11 种)和芳香烃(16 种),时间分辨率为 $1 \text{次} \cdot \text{h}^{-1}$. 监测前后采用美国环保署认可的光化学评估监测站(PAMS)标准气体进行标定,具体监测分析方法见文献[2]. PAN 监测采用 Metcon 公司生产的 Metcon-PAN 在线分析仪器,分析主要是通过气相色谱(主柱为 MTx-5)分离提纯后,将放射源放射出的 β 射线将样品轰击电离,产生大量的电负性离子通过电子捕获器(ECD)进行检测,时间分辨率为 $1 \text{次} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$. 标定是通过在紫外光的照射下,丙酮、合成空气中的 O₂ 以及 NO 进行光化学反应生成 PAN, NO 的转化效率约为 $92\% \pm 3\%$. 臭氧监测采用 Ecotech EC9810B 臭氧分析仪,时间分辨率为 $1 \text{次} \cdot (5 \text{ min})^{-1}$,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 O₃ 体积分数. NO_x 监测采用 Ecotech EC9841B 氮氧化物分析仪,时间分辨率为 $1 \text{次} \cdot (5 \text{ min})^{-1}$,通过化学发光法进行测量,该分析仪为单通道仪器,工作时交替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 NO₂ 转化为 NO,交换测量后得到 NO 值及 NO_x 值,而二者之差即为 NO₂ 值.由于 NO₂ 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^[11,21]. 气象要素由自动气象站进行采集.由于仪器故障,导致 2012 年 10 月 4 日 PAN 数据以及 10 月 4 日、7 日、8 日、9 日的 VOCs 数据缺失.

2 结果与讨论

2.1 污染物体积分数变化规律

对 2010 ~ 2016 年期间发生在广州地区时间最长的一次典型光化学污染过程(2012 年 10 月 1 ~ 9 日)进行分析(如图 1), O₃ 小时日平均体积分数在 $48.7 \times 10^{-9} \sim 67.1 \times 10^{-9}$ 范围变化, O₃ 小时平均体积分数和日最大 O₃ 8 h 平均体积分数分别为 56.5×10^{-9} 和 93.7×10^{-9} . 光化学污染过程期间,最大 O₃ 小时体积分数分别为 97.1×10^{-9} (15:00)、 103.6×10^{-9} (15:00)、 140.6×10^{-9} (17:00)、 121.9×10^{-9} (15:00)、 110.5×10^{-9} (15:00)、 103.9×10^{-9} (16:00)、 112.3×10^{-9} (16:00)、

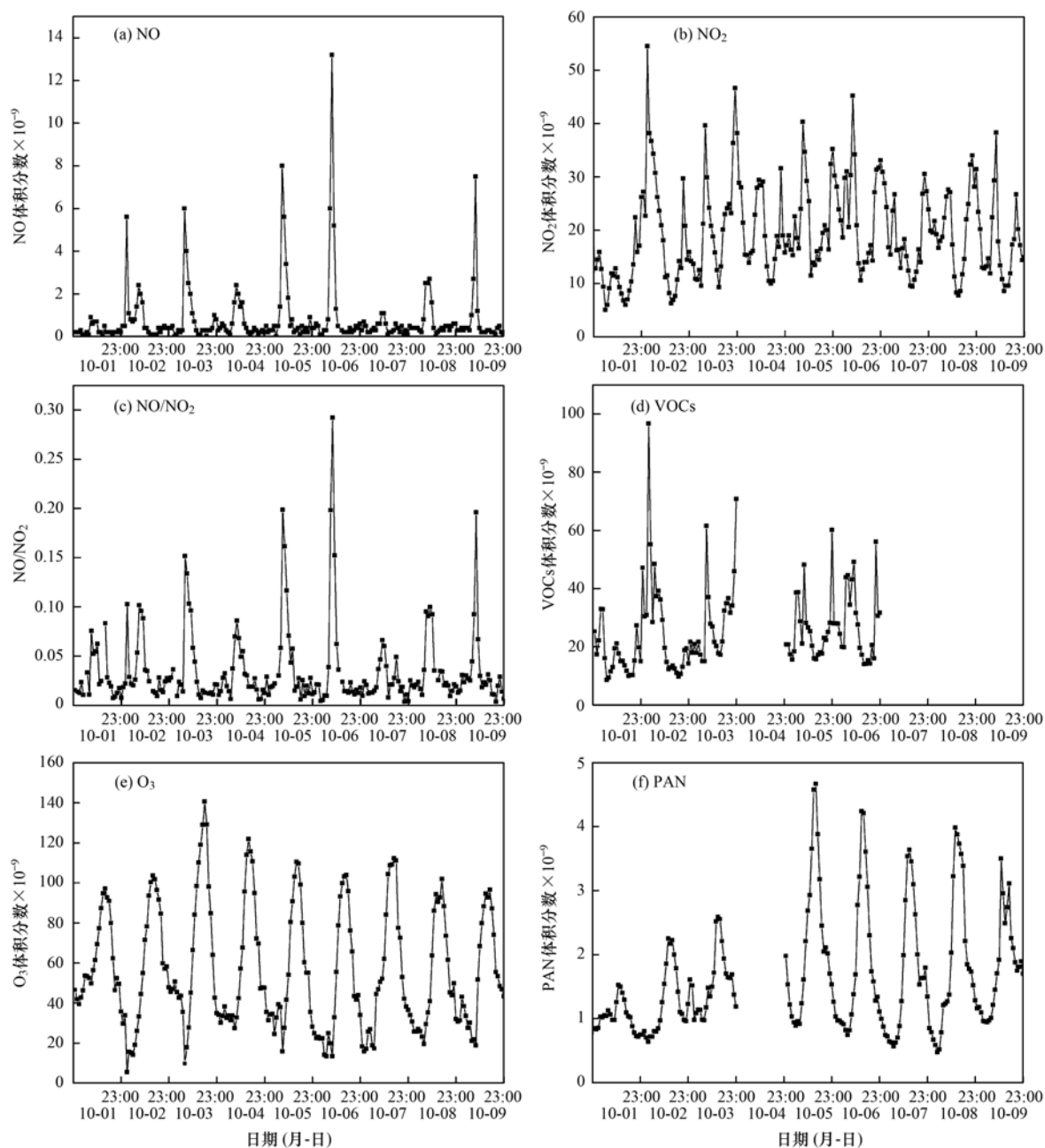


图1 2012年10月1~9日广州番禺大气成分站大气中VOCs、NO₂、NO、NO/NO₂、PAN、O₃的时间序列

Fig. Time series of ambient VOCs, NO₂, NO, NO/NO₂, PAN, and O₃ at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

101.9×10^{-9} (16:00) 和 96.5×10^{-9} (16:00), 均超过国家二级标准 O₃ 小时平均体积分数 93×10^{-9} ($200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。最大 O₃ 8 h 体积分数分别为 86.2×10^{-9} 、 93.8×10^{-9} 、 113.7×10^{-9} 、 99.3×10^{-9} 、 91.7×10^{-9} 、 89.6×10^{-9} 、 97.5×10^{-9} 、 86.4×10^{-9} 和 85.2×10^{-9} , 均超过国家二级标准日最大 O₃ 8 h 平均体积分数 75×10^{-9} ($160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。最大 PAN 体积分数为 4.7×10^{-9} , NO 整体体积分数较低, 对 O₃ 的化学滴定和 PAN 的去除影响较小。虽然光化学前体物 VOCs 体积分数较低 (小时日平均体积分数为 $17.1 \times 10^{-9} \sim 28.6 \times 10^{-9}$), 而根据前人的研究^[2,22], 广州地区 O₃ 峰值生成处于 NO_x 控制区,

此污染过程的 NO₂ 体积分数整体较高更有利于 O₃ 和 PAN 的形成。此过程期间的风速较低 (小时平均风速 $1.0 \sim 1.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 污染物的积累较多; 太阳辐射在正午 (12:00 左右) 较为强烈, 而此时的相对湿度处在最低值, 这有利于光化学反应生成 O₃ 和 PAN, 然而白天温度较高, 这在一定程度上导致 PAN 的热解 (如图 2)。由于夜间的温度较低, PAN 容易通过大气输送到较远的地方^[23], 在此光化学污染过程期间, 通过分析发现 PAN 在 2012 年 10 月 2 日凌晨 02:00 左右出现一个小峰 (如图 1), 由于夜间基本不发生光化学反应, 这是由于传输导致, 而其它时段 PAN 的单峰日变化规律明显。结合

2012 年 10 月 2 日 02:00 时(北京时)18 h 后向轨迹进行分析(图 3), 绿、蓝、红色线分别为离地面 1 000、500、10 m 处后向轨迹, 可见监测点近地面主要受途经清远大陆气团的影响, 而低空主要受途经韶关、惠州气团影响, 而中空主要来自监测点的

东北方向, 受途经河源、惠州和东莞气团的影响, 由于 PAN 的传输受温度影响很大, 因此, 相对于近地面而言, 低中空的途经惠州和东莞气团对监测点 PAN 的影响较大(气团后向轨迹数据来源: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).

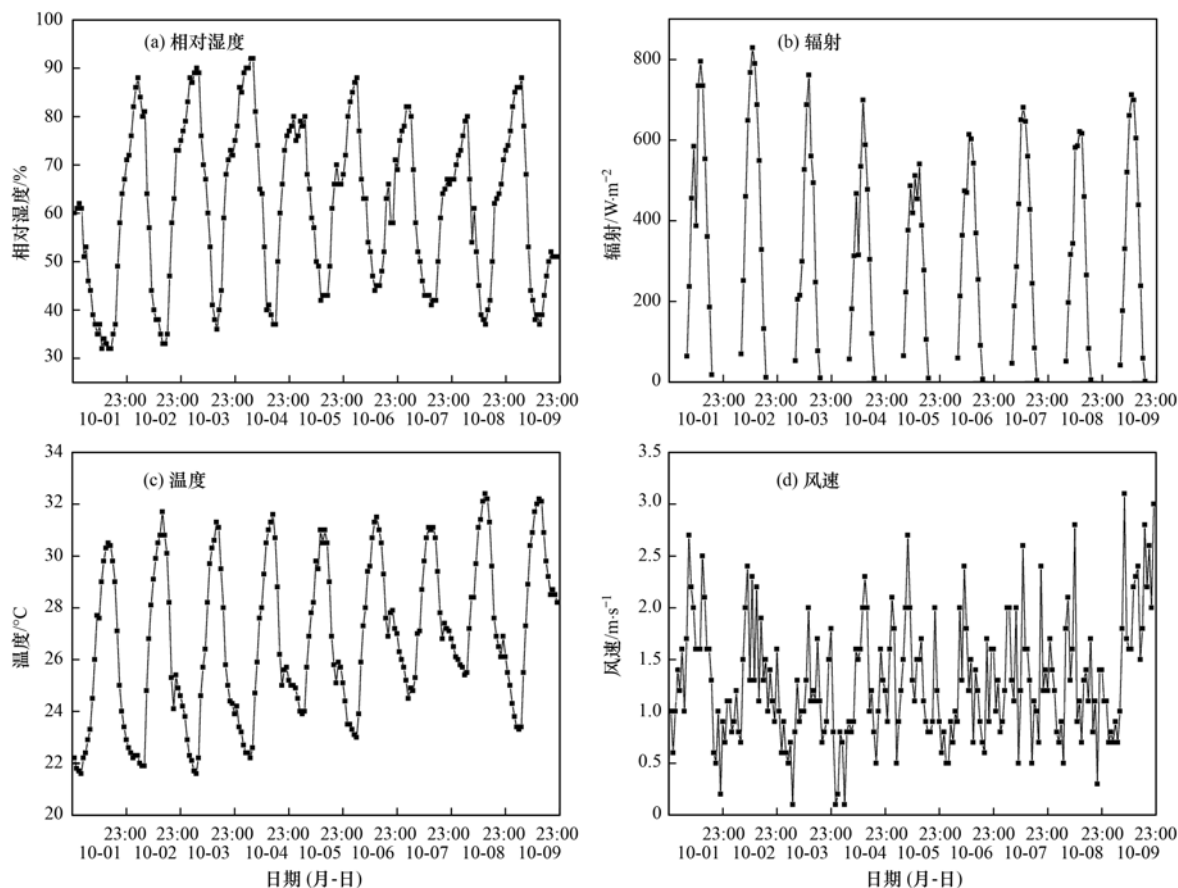


图2 2012 年 10 月 1~9 日广州番禺大气成分站大气中相对湿度、辐射、温度和风速的时间序列

Fig. 2 Time series of relative humidity, solar radiation, temperature and wind speed at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

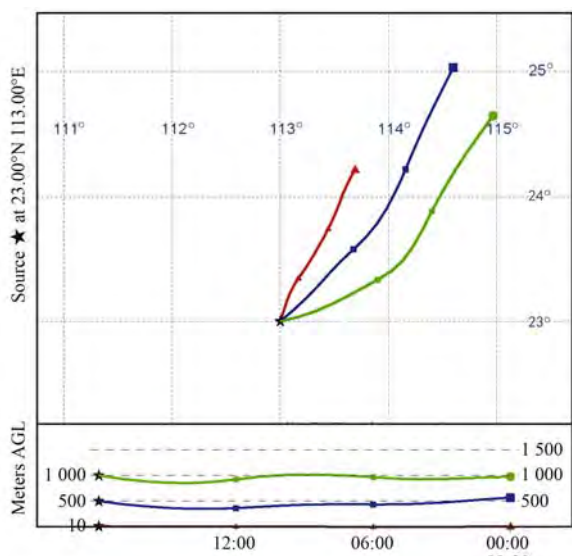


图3 2012 年 10 月 2 日广州番禺大气成分站 18 h 后向轨迹

Fig. 3 Air mass backward trajectories (18 h) at GPACS on Oct. 2nd, 2012

对污染物的日变化进行分析(如图 4), 发现

在早晨 06:00 左右, 机动车排放大量的 NO 和 VOCs, 导致 NO 和 VOCs 体积分数上升^[24], 体积分数分别增加到 3.19×10^{-9} 和 35.51×10^{-9} , 而此时的太阳辐射增强, NO₂ 体积分数也上升, 在早晨 09:00 达到最大值, 而此时 NO₂ 开始大量光解生成 O₃, 并且 NO₂ 与 PA 自由基反应生成 PAN. PAN 和 O₃ 的日变化基本一致, 都呈现单峰变化规律, 说明 PAN 和 O₃ 都是白天大气光化学反应的二次产物. 白天 PAN 的峰值出现在下午 14:00, 早于 O₃ 的峰值(下午 16:00), 这主要是大气中的 PAN 体积分数受热解的影响. 夜晚 PAN 体积分数主要是受热解和沉降影响^[15], 由于凌晨夜间的温度以及 NO/NO₂ 比值均较低, 因此, 白天大气光化学反应产生的 PAN 并没有完全损耗, 夜间 PAN 体积分数维持在约 0.88×10^{-9} , 而夜晚 O₃ 主要是通过 NO 化学滴定去除, NO 体积分数低也导致夜间 O₃ 体积分数维持较高 (29.36×10^{-9}), 此

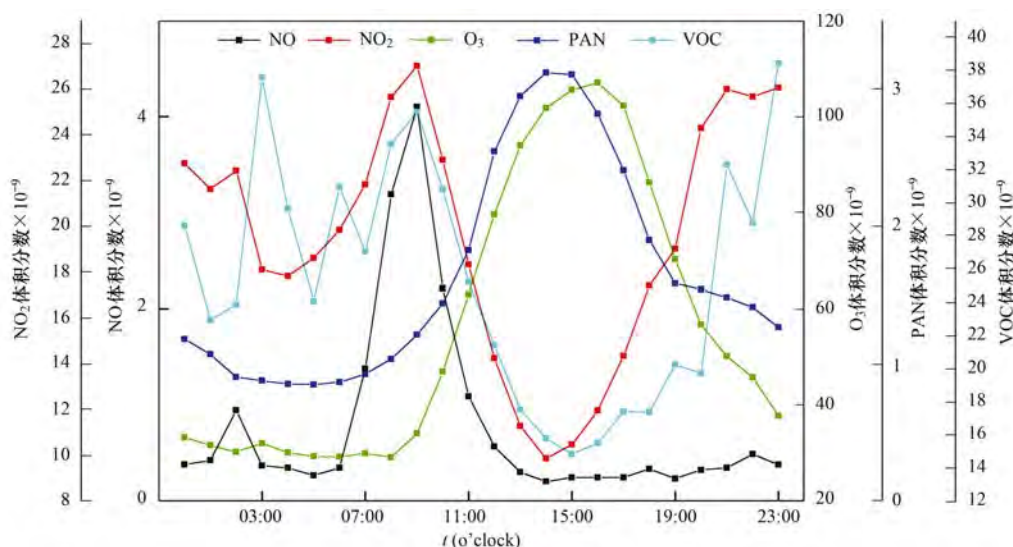


图4 2012年10月1~9日广州番禺大气成分站VOCs、NO₂、NO、PAN、O₃的平均日变化

Fig. 4 Average diurnal variations of VOCs, NO₂, NO, PAN, and O₃ at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

外,夜晚大气边界层高度降低也有利于PAN和O₃体积分数的积累。

2.2 污染物之间相互关系

对流层中的O₃的净生成源于大气中的过氧自由基将NO转化成NO₂,PA自由基是过氧自由基的一个重要组成,它同时参与O₃的生成以及与大气中NO₂反应生成PAN.因此,PAN与O₃应该是呈一定的正相关关系^[6,9,25].如图5(a),PAN和O₃具有一定的线性关系($R^2 = 0.55$),相关系数通过0.05显著性水平 t 检验,表明它们主要受到局地光化学污染的影响,但是还受到其他因素的影响.首先二者的前体物VOCs物种并不完全相同,大气中几乎所有反应性VOCs都能够光化学反应生成O₃,但是只有能够产生PA自由基的VOCs物种才能生成PAN;其次二者的去除机制也有所不同,O₃主要通过NO的化学滴定消耗去除,而PAN主要是通过热解去除.图5(b)可以看出,PAN与O₃的线性相关 R^2 为0.56,与PAN和O₃相关性差不多,这表明污染期间O₃受NO的化学滴定影响相对较小,从图5(c)也可以进一步看出,绝大部分NO的体积分数主要分布在低值区,而此时对应的O₃体积分数较大,NO对O₃的去除影响较小,这有利于O₃和PAN的线性相关.图5(d)表明NO₂光解产生O₃,NO₂与O₃的线性关系呈反相关;而图5(e)表明NO₂与PAN线性关系不明显.如图5(f)和图1所示,基本上所有的高体积分数PAN都出现在较低的NO/NO₂比值,这与前人研究结果一致^[26].较低NO体积分数不利于PAN的热解,这是由于分解出来的PA自由基可以与NO反应,由于NO少,PA自由基被NO去除少,因此

PA自由基能够与NO₂保持一个动态平衡,降低PAN的热解损失。

2.3 VOCs对O₃和PAN的影响

前面已经分析了同为NO_x与VOCs光化学反应产物的PAN和O₃之间存在一定的线性关系,而O₃与PAN生成的前体物VOCs物种不完全相同是影响它们线性关系的重要因素.因此,通过采用PAN和O₃的日最高体积分数的比值变化可以大致判断形成PAN和O₃的主要VOCs组分变化.由于PAN的前体VOCs是能够产生PA自由基的那部分VOCs,本研究包括乙烯、丙烷、丙烯、1-丁烯、异戊二烯、甲苯、乙苯、间,对-二甲苯和邻-二甲苯.如图6和图7所示,PAN与O₃之间的日最大体积分数比值和PAN前体VOCs与总VOCs比值的变化趋势一致,且它们相关性通过0.05显著性水平 t 检验,即当PAN与O₃日最大体积分数比值呈上升趋势时,说明主导PAN生成的VOCs物种占总反应VOCs的比例有所上升,这与前人研究的结论相似^[14,27].如图7所示,在此次典型光化学污染过程中,生成PAN的VOCs物种所占VOCs比例在44.7%~51.6%范围变化,生成PAN的VOCs物种中,乙烯、丙烷、异戊二烯和甲苯所占VOCs的比例较大,分别占8.5%、17.1%、13.3%以及12.4%.需要说明,由于VOCs仪器故障导致在观测期间有4d的VOCs数据缺测,这将给相关结论增加一些不确定性。

采用最大增量活性(MIR)因子加权法和等效丙烯体积分数法对VOCs的臭氧生成潜势进行分析,分别为公式(1)和(2)所示。

$$\text{CON}_{j,\text{MIR}} = \text{MIR} \times \text{COM} \times u_j/u_{\text{O}_3\text{Ozone}} \quad (1)$$

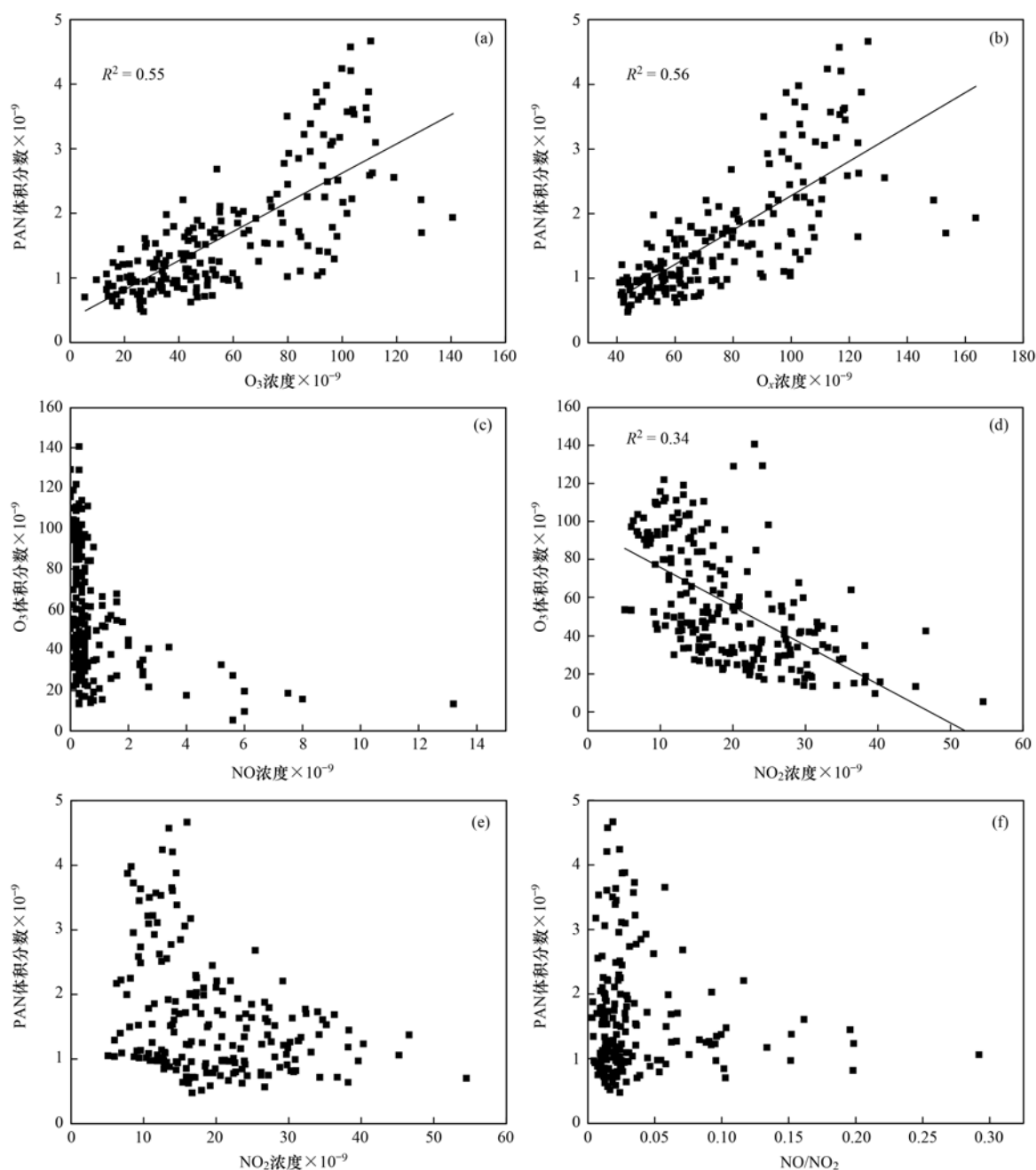


图5 2012年10月1~9日广州番禺大气成分站 PAN vs O₃、PAN vs O_x、O₃ vs NO、O₃ vs NO₂、PAN vs NO₂ 和 PAN vs NO/NO₂ 比值的日小时值散点图

Fig. 5 Scatter plots of hourly PAN vs O₃, PAN vs O_x, O₃ vs NO, O₃ vs NO₂, PAN vs NO₂, and PAN vs NO/NO₂ ratio at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

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, MIR 表示 VOCs 的最大增量反应活性 (见表 1), $\text{CON}_{j,\text{MIR}}$ 表示该物种能够产生的最大臭氧体积分数, 即为 MIR 因子体积分数。

$$P_j = c_j K_{\cdot\text{OH}}(j) / K_{\cdot\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6) \quad (2)$$

式中, P_j 为等效丙烯体积分数, c_j 为 VOCs 物种 j 的碳数体积分数, $K_{\cdot\text{OH}}(j)$ 和 $K_{\cdot\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6)$ 分别为 VOCs 物种 j 和丙烯跟 $\cdot\text{OH}$ 反应的化学反应速率常数 (见表 1)。

图 8 分别给出了最大增量活性 MIR 因子加权体积分数方法和等效丙烯体积分数法得到的采样点 VOCs 组分特征。从 MIR 因子加权体积分数和等效丙烯体积分数来看, 烯烃和芳香烃占主导地位, 烯烃和芳香烃的 MIR 因子加权体积分数占比在 81.8% ~ 87.4% 范围变化, 而烯烃和芳香烃的等效丙烯体积分数占比则在 84.1% ~ 93.6% 范围变化。表 2 给出了 MIR 因子法和等效丙烯体积分数法计算得到的 VOCs 物种的臭氧产生潜力排名, 从表中可以看出对臭氧生成势较大的物种有异戊二烯、

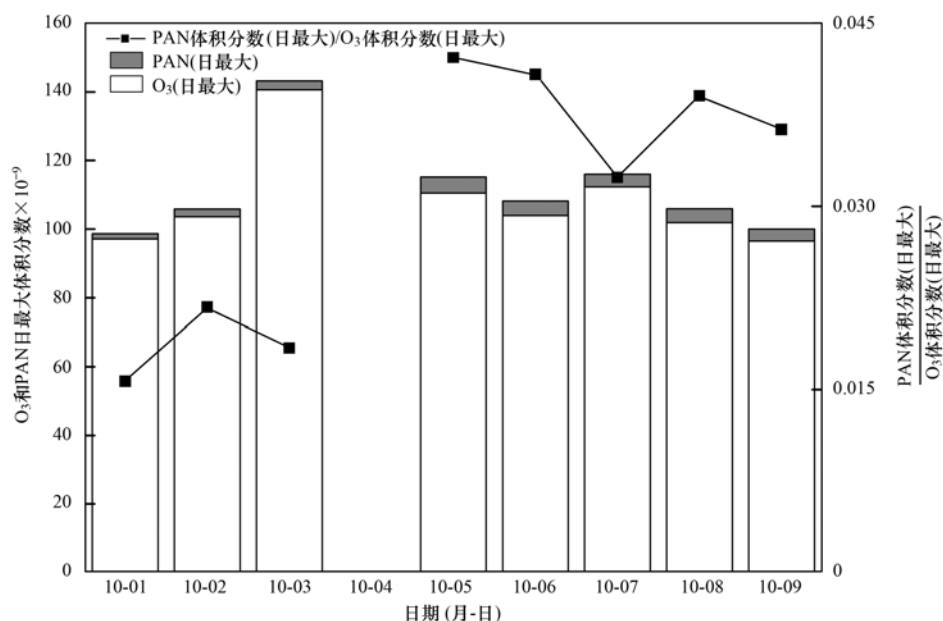


图6 2012年10月1~9日广州番禺大气成分站PAN和O₃日最大体积分数以及它们的比值

Fig. 6 Daily maximum of PAN and O₃ concentrations and their ratios at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

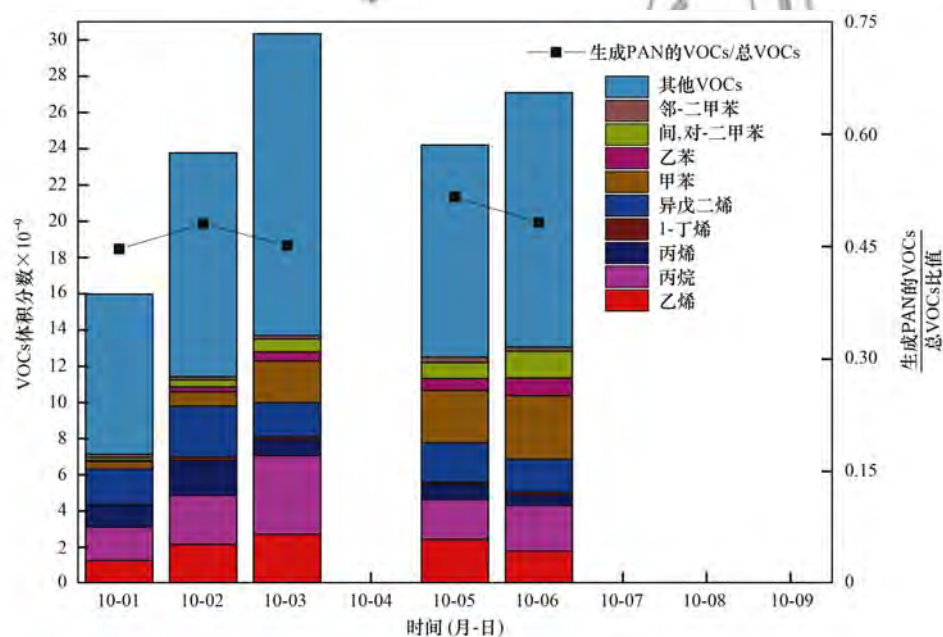


图7 2012年10月1~9日广州番禺大气成分站白天PAN的前体物组体积分数以及占总VOCs的比例

Fig. 7 VOCs category concentrations of PAN precursors and the proportion of total VOCs observed in the daytime at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

1,3,5-三甲苯、丙烯、间,对-二甲苯以及甲苯. 用这两种方法得到的结果既有一致的地方, 又存在差异. 在排名前8的物种中, 所有物种完全相同, 只是排名的顺序不同, 这说明采用这两种方法都可以在一定程度上反映VOCs各物种的O₃生成潜力. 此外, 结合图6和图8, 估算O₃的生成潜势和实测的O₃日最大体积分数的变化趋势基本吻合, 这也说明O₃生成潜势方法能够较好地说明局地光化学反应特征. 然而大气环境O₃体积分数除了与局地光化学反应有关, 还与远距离传输有很大关系, 这

给用O₃生成潜势来表征实测O₃体积分数带来不确定性, 但是O₃生成潜势方法仍能够较好地说明局地光化学反应特征.

此外, PAN与O₃的比值在一定程度上反映污染程度, Hartsell等^[28]总结认为城市地区PAN与O₃的体积分数比值为0.07左右, 乡村等污染较轻的地区比值一般小于0.01, 广州地区这次污染过程的PAN与O₃的比值在0.02~0.04范围变化(如图7), 污染程度介于城市与乡村之间. 总之PAN和O₃体积分数高低变化并不总是一致, 所以仅用O₃来表征光化学

污染事件还不全面, 应该对 PAN 进行监测, O₃ 和 PAN 的综合监测数据可以更好确定光化学污染事件, 进而更有效针对性地提出污染控制措施.

表 1 本研究采用的 MIR 和 K_{OH} 系数¹⁾

Table 1 MIR and K _{OH} of the speciation used in the study			
项目	物种	MIR	K _{OH} × 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
芳香烃	1-己烯	—	—
	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
	苯乙炔	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

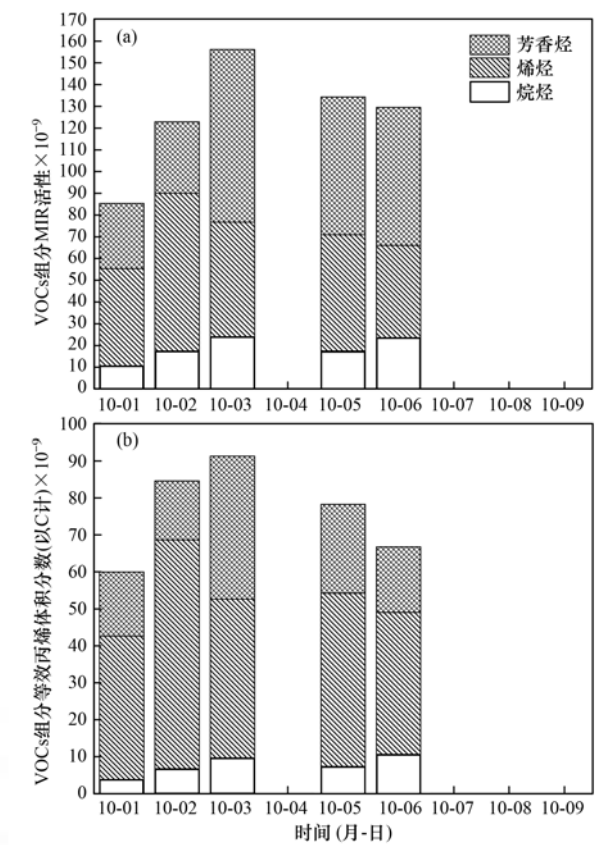


图 8 2012 年 10 月 1 ~ 9 日广州番禺大气成分站
白天 VOCs 各物种的活性比例

Fig. 8 Proportion of each VOCs category reactivity
observed in the daytime at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

表 2 2012 年 10 月 1 ~ 9 日广州番禺大气成分站采用 MIR 因子
加权和等效丙烯体积分数的臭氧生成贡献前 8 VOCs 物种排名
Table 2 Relative contributions to ozone formation by the top 8 VOCs
species based on the MIR scales and the Propy-Equiv at GPACS
during Oct. 1st-9th, 2012

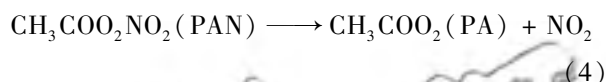
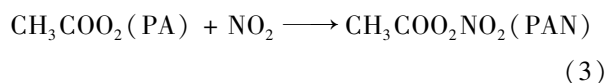
MIR 因子加权排名		等效丙烯体积分数排名	
物种	百分率/%	物种	百分率/%
异戊二烯	24.7	异戊二烯	52.7
1,3,5-三甲苯	16.4	1,3,5-三甲苯	17.8
甲苯	11.9	间,对-二甲苯	5.9
间,对-二甲苯	10.9	丙烯	4.2
丙烯	8.7	甲苯	4.1
乙烯	7.1	乙烯	1.8
异戊烷	2.6	异戊烷	1.6
乙苯	2.6	乙苯	1.4

2.4 PA 自由基体积分数估算

PAN 是在太阳光和 O₂ 的参与下, 由 VOCs 和 ·OH 发生氧化反应生成 PA 自由基, 然后再与 NO₂ 反应[反应式(3)], PA 自由基是 PAN 生成过程中最重要的中间物, 它在对流层光化学反应中起着关键作用. 和其他大气中的自由基一样, PA 自由基的直接测量是非常困难的, 因此, 在光化学污染过程期间对 PA 自由基的体积分数估算有重要意义. PA 自由基的生成主要是乙醛、丁烯酮等物质的氧化,

也可来自 PAN 的热解[反应式(4)]. 假设反应式(3)和(4)是平衡的, 那么平衡时的 PA 自由基体积分数可以用方程式(5)进行估算. 除去大气光化学反应过程, 一些动力和沉降过程也影响着水平和垂直污染物体积分数分布. 为了更加准确地对采样点 PAN 体积分数变化进行描述, 需要同时考虑物理过程和化学过程. 理论上, PAN 的体积分数变化可以用方程式(6)进行描述. 而对于一个短暂的过程和在大气稳定的条件下, 方程式(6)中的物理过程 (phys) 可以忽略, 所以可以简写成方程式(7), 而 PA 自由基的体积分数估算可以通过方程式(8)获得. 在此次大气光化学污染过程中, 由于无明显沉降以及风速基本低于 $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此可以看作是一个相对稳定的大气过程, 大气动力学影响较大气光化学反应来说较弱. 所以, 采用方程式(8)对 PA 自由基体积分数进行估算. 其中, k_1 和 k_2 分别表示反应式(3)和(4)的反应速率, 数值分别为 $1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 它们在本研究的数值参考文献[29,30]. 如图9所示, 估算的 PA 自由基体积分数与 PAN 体积分数变化趋势一致, 且白天高于夜晚, 表明 PA 自由基主要来源于

大气光化学反应并且是 PAN 生成过程中的重要中间物质. 在此次大气光化学污染期间, PA 自由基体积分数日均值在 $0.11 \times 10^{-12} \sim 0.16 \times 10^{-12}$ 范围变化, 与其他地区相比, 发现该光化学污染过程中的 PA 自由基体积分数高于 1992 年 7~8 月在美国亚特兰大 (PA 自由基体积分数: 0.06×10^{-12}) 和 2010 年 1 月 25 日~3 月 22 日在中国北京 (PA 自由基体积分数: $0.0014 \times 10^{-12} \sim 0.0042 \times 10^{-12}$, 前体物 NO_2 体积分数 $4.6 \times 10^{-12} \sim 80.2 \times 10^{-9}$) 的研究^[31,32], 也表明此次发生光化学反应较为强烈.



$$[\text{PA}] = k_2[\text{PAN}]/k_1[\text{NO}_2] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = k_1[\text{PA}][\text{NO}_2] - k_2[\text{PAN}] + \text{phys} \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = k_1[\text{PA}][\text{NO}_2] - k_2[\text{PAN}] \quad (7)$$

$$[\text{PA}] = \frac{\frac{d[\text{PAN}]}{dt} + k_2[\text{PAN}]}{k_1[\text{NO}_2]} \quad (8)$$

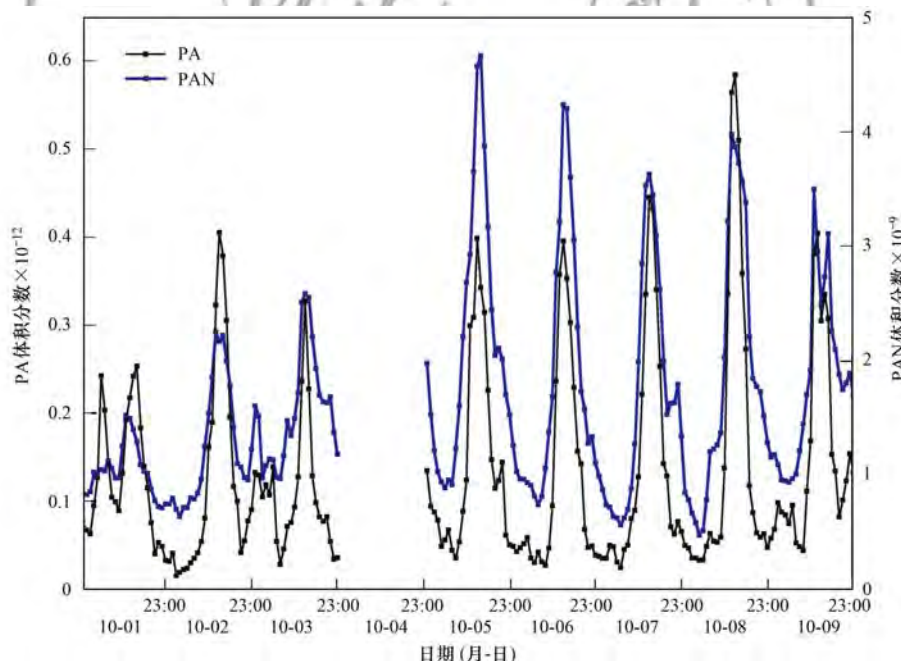


图9 2012年10月1~9日广州番禺大气成分站估算的PA自由基体积分数和PAN体积分数的时间序列

Fig. 9 Time series of the estimated PA radical and PAN concentrations at GPACS during Oct. 1st-9th, 2012

3 结论

(1) 通过结合中国气象局广州番禺大气成分站 (GPACS) 的 VOCs 、 NO_x 、PAN、 O_3 以及气象要素的观测数据, 对 2010~2016 年期间发生在广州地区

一次典型光化学污染过程 (2011 年 10 月 1~9 日) 进行分析, 发现 O_3 和 PAN 总体积分数比较高, 最大 O_3 小时体积分数为 140.6×10^{-9} , 远超国家二级标准 93×10^{-9} ($200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 最大 PAN 体积分数为 4.7×10^{-9} , NO 整体体积分数较低, 对 O_3 的

化学滴定和 PAN 的去除影响较小,而 NO₂ 体积分数整体较高有利于 O₃ 和 PAN 的形成. 在污染过程中的辐射较强和风速较低,这有利于光化学的形成和污染物的累积. 白天 PAN 的峰值出现在下午 14:00,早于 O₃ 的峰值(下午 16:00),这主要是大气中的 PAN 体积分数受热解的影响. 由于凌晨夜间的温度、大气边界层高度以及 NO/NO₂ 比值均较低,这有利于 PAN 和 O₃ 的积累.

(2) PAN 和 O₃ 具有一定的线性关系($R^2 = 0.55$),它们主要受到局地光化学污染的影响,而 O₃ 与 PAN 生成的前体物 VOCs 物种组分不完全相同影响着它们的线性关系, PAN 与 O₃ 之间的日最大体积分数比值和 PAN 前体 VOCs 与总 VOCs 比值的变化趋势一致,在生成 PAN 的 VOCs 物种中,乙烯、丙烷、异戊二烯和甲苯所占的比例较大. 而在 O₃ 生成贡献中,烯烃和芳香烃占主导地位,烯烃和芳香烃的 MIR 因子加权体积分数占比在 81.8% ~ 87.4% 范围变化,而烯烃和芳香烃的等效丙烯体积分数占比在 84.1% ~ 93.6% 范围变化. 对臭氧生成潜势较大的物种有异戊二烯、1,3,5-三甲苯、丙烯、间,对-二甲苯以及甲苯等. 需要说明,由于 VOCs 仪器故障导致在观测期间有 4 天 VOCs 数据缺测,这将给相关结论增加一些不确定性. 今后将继续开展长时间的 VOCs、PAN 和 O₃ 等大气光化学相关观测,进一步为 PAN 和 O₃ 形成机理研究奠定基础.

(3) PA 自由基是 PAN 生成过程中最重要的中间物,它在对流层光化学反应中起着关键作用,和其他大气中的自由基一样,PA 自由基的直接测量是非常困难的,因此,在光化学污染过程期间对 PA 自由基的体积分数估算有重要意义. 估算的 PA 自由基体积分数与 PAN 体积分数变化趋势一致,且白天高于夜晚,表明 PA 自由基主要来源于大气光化学反应并且是 PAN 生成过程中的重要中间物质. PA 自由基体积分数日均值在 $0.11 \times 10^{-12} \sim 0.16 \times 10^{-12}$ 范围变化,远高于其他地区,表明此次发生光化学反应较为强烈.

参考文献:

- [1] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.
- [2] Zou Y, Deng X J, Zhu D, *et al.* Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(12): 6625-6636.
- [3] Wang T, Wei X L, Ding A J, *et al.* Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994-2007[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(16): 6217-6227.
- [4] Liu Z, Wang Y H, Gu D S, *et al.* Evidence of reactive aromatics as a major source of peroxy acetyl nitrate over China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(18): 7017-7022.
- [5] LaFranchi B W, Wolfe G M, Thornton J A, *et al.* Closing the peroxy acetyl nitrate budget: observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN, and MPAN) during BEARPEX 2007[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(19): 7623-7641.
- [6] 王斌, 张剑波. 夏季北京市大气中 PAN 与 PPN 的监测分析[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7): 1621-1626.
- [7] Wang B, Zhang J B. Monitoring and analysis of PAN and PPN in the air of Beijing during the summer of 2005[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(7): 1621-1626.
- [8] Nielsen T, Samuelsson U, Grennfelt P, *et al.* Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air[J]. *Nature*, 1981, **293**(5833): 553-555.
- [9] 黄志, 高天宇, 赵西萌, 等. 2006—2014 年北京夏季大气中 PANs 浓度变化趋势[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2016, **52**(3): 528-534.
- [10] Huang Z, Gao T Y, Zhao X M, *et al.* Trends of summertime ground-level peroxyacetyl nitrates concentrations in Beijing, China from 2006 to 2014[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2016, **52**(3): 528-534.
- [11] Zhang G, Mu Y J, Liu J F, *et al.* Seasonal and diurnal variations of atmospheric peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, and carbon tetrachloride in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(1): 65-74.
- [12] Lee Y C, Shindell D T, Faluvegi G, *et al.* Increase of ozone concentrations, its temperature sensitivity and the precursor factor in South China[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2014, **66**(1): 23455.
- [13] Ran L, Zhao C S, Xu W Y, *et al.* VOC reactivity and its effect on ozone production during the HaChi summer campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(10): 4657-4667.
- [14] 陆克定, 张远航, 苏杭, 等. 珠江三角洲夏季臭氧区域污染及其控制因素分析[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(4): 407-420.
- [15] Lu K D, Zhang Y H, Su H, *et al.* Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, **40**(4): 407-420.
- [16] 张剑波, 唐孝炎. 大气中 PAN 的测定及其与前体物的关系[J]. *环境化学*, 1994, **13**(1): 30-39.
- [17] Zhang J B, Tang X Y. Atmospheric PAN measurements and the formation of PAN in various systems[J]. *Environmental Chemistry*, 1994, **13**(1): 30-39.
- [18] Zhang J M, Wang T, Ding A J, *et al.* Continuous measurement of peroxyacetyl nitrate (PAN) in suburban and remote areas of western China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(2): 228-237.
- [19] 韩丽, 张剑波, 王凤. 2010 年世博会期间上海大气中 PAN 和 PPN 的监测分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2013, **49**(3): 497-503.
- [20] Han L, Zhang J B, Wang F. Online measurement of PAN and PPN in Shanghai during the World Expo, 2010[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2013, **49**(3): 497-503.
- [21] Wang B, Shao M, Roberts J M, *et al.* Ground-based on-line measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in the Pearl River Delta, China[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, **90**(7): 548-559.

- [17] 周炎, 岳玓利, 钟流举, 等. 广东鹤山地区夏季大气中 PAN 污染特征[J]. 环境监测管理与技术, 2013, **25**(4): 24-27.
Zhou Y, Yue D L, Zhong L J, *et al.* Properties of atmospheric PAN pollution in Heshan during summer time [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, **25**(4): 24-27.
- [18] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站复合污染过程 VOCs 对 O₃ 与 SOA 的生成潜势[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2246-2255.
Zou Y, Deng X J, Li F, *et al.* Effect of VOCs on O₃ and SOA formation potential during the combined pollution process in Guangzhou Panyu atmospheric composition station [J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2246-2255.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Li Y, Lau A K H, Fung J C H, *et al.* Importance of NO_x control for peak ozone reduction in the Pearl River Delta region [J]. Journal of Geophysical Research, 2013, **118**(16): 9428-9443.
- [23] Gao T Y, Han L, Wang B, *et al.* Peroxyacetyl nitrate observed in Beijing in August from 2005 to 2009 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(10): 2007-2017.
- [24] Zheng J Y, Zhang L J, Che W W, *et al.* A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(32): 5112-5122.
- [25] 杨光, 张剑波, 王斌. 2006 年夏季北京大气中 PAN 与 PPN 浓度变化和相关性分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2009, **45**(1): 144-150.
Yang G, Zhang J B, Wang B. Analysis on correlation and concentration variation of atmospheric PAN and PPN in Beijing [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2009, **45**(1): 144-150.
- [26] Zhang G, Mu Y J, Zhou L X, *et al.* Summertime distributions of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in Beijing: Understanding the sources and major sink of PAN [J]. Atmospheric Environment, 2015, **103**: 289-296.
- [27] Lee G, Jang Y, Lee H, *et al.* Characteristic behavior of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Seoul Megacity, Korea [J]. Chemosphere, 2008, **73**(4): 619-628.
- [28] Hartsell B E, Aneja V P, Lonneman W A. Relationships between peroxyacetyl nitrate, O₃, and NO_y at the rural Southern Oxidants Study site in central Piedmont, North Carolina, site SONIA[J]. Journal of Geophysical Research, 1994, **99**(D10): 21033-21041.
- [29] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1997, **26**(3): 521-1011.
- [30] Demore W B, Sander S P, Golden D M, *et al.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling [D]. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 1997. 1-266.
- [31] Aneja V P, Hartsell B E, Kim D S, *et al.* Peroxyacetyl nitrate in Atlanta, Georgia: Comparison and analysis of ambient data for suburban and downtown locations[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, **49**(2): 177-184.
- [32] Zhang H L, Xu X B, Lin W L, *et al.* Wintertime peroxyacetyl nitrate (PAN) in the megacity Beijing: Role of photochemical and meteorological processes [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(1): 83-96.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)