

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期 2013年9月15日

目 次

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源 ······
利用PUF 被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源
FTIR 对天气颗粒物 PM _{2.5} 中硝酸盐的定量分析 ··························
水体类固醇雌激素污染现状研究进展
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查 间幸,余卫娟,兰亚琼,李立,吕升,叶朝霞,张永明,刘锐,陈吕军(3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征 ·················· 姜国,陈来国,何秋生,孟祥周,封永斌,黄玉妹,唐才明(3374)
四环素类抗牛素对淡水绿藻的毒性作用
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响 李鸿妹,石晓勇,丁雁雁,唐洪杰(3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较 庞秋婷,李凤,刘湘庆,王江涛(3398)
长江中及邻近西域仔研植物巴系介布与群洛结构付证
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析 黄廷林,秦昌海,李璇(3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义
烈任尚含沙尔问人工浅小砌石杯小别问的变化观样 ····································
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究 邵学新,李文华,吴明,杨文英,蒋科毅,叶小齐(3451)
滇池优势挺水植物交阜相芦苇降解过程中 DOM 释放特征研究 … 谢理,杨浩,渠晓霞,朱元荣,鄢元波,张明礼,吴丰昌(3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响 ············· 张鸿,陈清武,王鑫璇,柴之芳,沈金灿,杨波,刘国卿(3467) J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价 ··········· 李晓玲,刘锐,兰亚琼,余素林,文晓刚,陈吕军,张永明(3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响 吴永丽,石宝友,孙慧芳,张枝焕,顾军农,王东升(3480)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响 ····· 吴永丽,石宝友,孙慧芳,张枝焕,顾军农,王东升(3480)重金属捕集剂对水中微量Hg(Ⅱ)的处理研究 ······ 胡运俊,盛田田,薛晓芹,谭丽莎,徐新华(3486)聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究 ····································
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚 A 的研究 欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星(3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征 宿程远,李伟光,刘兴哲,王恺尧,王勇(3513)
第 1 2 2 2 3 2 2 9 3 2 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中 N_2O 产生量的研究 陈丽丽,高大文(3532)
Fenton 试剂与 CPAM 联合调理对污泥脱水效果的影响研究 ························· 马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛(3538)
向效厌氧氨氧化颗粒行死的切刀字符性 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
湘中矿区不同用地类型面源 Cd 输出负荷的原位实验研究 · · · · · · · · 刘孝利,曾昭霞,陈喆,铁柏清,陈求稳,叶长城(3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究 ————————————————————————————————————
省公县境内潮河流域土壤重金属分析评价 ····································
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征 何东,邱波,彭尽晖,彭亮,胡凌雪,胡瑶(3595)
安太堡露大矿复垦地不同人工租份恢复下的土壤鸭沽性和肥力比较 王嵙 李垩川 丘建蓝 周小梅 郭春燕 卢宁 王宝宏 杨井叔(3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响 ····································
二氯甲烷降解菌 Methylobacterium rhodesianum H13 的分离鉴定及降解特性研究 ····································
刘洪霞,朱润晔,欧阳杜娟,庄庆丰,陈东之,陈建孟(3613) 引物洪探对沅泥端片物炙详州分析的影响。
新初起学科召祀國王初多年任力研刊影响 (3020) 新田
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响 ····································
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文
多证估分价技术任物地里金禺行案评价中的应用研究 ····································
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价 张鹏岩,秦明周,闫江虹,胡长慧,赵亚平(3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究 ************************************
吴铅畜电池/土壤甲铅的含量分布特征及生念风险····································
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究 张建荣,李娟,许伟(3684)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文 多证据分析技术在场地重金属污染评价中的应用研究
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析 任贝,黄锦楼,苗明升(3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究 王鑫杰,黄锦楼,刘志强,岳希(3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价 ····································
工术至亚洲区记忆及河上初次对明明习效时可且则无
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)

福建茫荡山地区春季大气 O_3 、HONO、HCHO、 H_2O_2 对 \cdot OH 的贡献率研究

刘昊,王会祥*

(北京大学环境科学与工程学院,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100871)

摘要: 2009 年春季在福建南平市茫荡山地区进行观测,测量了·OH源 O_3 、HONO、HCHO 和 H_2O_2 的浓度. 结果表明 O_3 、HCHO、HONO、 H_2O_2 浓度分别为 4.96×10^{-8} 、 3.97×10^{-10} 、 2.53×10^{-10} 、 1.18×10^{-10} ,低于华北农村的浓度. 利用 CMAQ 计算 O_3 、HCHO、HONO、 H_2O_2 对·OH的贡献率,分别为 57.0%、7.7%、34.9%、0.4%. O_3 光解是该地区最重要的·OH来源. O_3 、HCHO、 H_2O_2 对·OH的贡献呈现单峰变化,在 $12:00 \sim 13:00$ 达到峰值. HONO 对·OH的贡献曲线呈波动状,和人类居住环境清晨出现峰值的情况不同.

关键词:·OH; 山区观测; O3; HONO; HCHO; H3O3

中图分类号: X131.1; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3352-06

Study on Contribution Factor to Atmospheric \cdot OH by O_3 , HONO, HCHO and H_2O_3 in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province

LIU Hao, WANG Hui-xiang

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The observation was conducted in Mangdang Mountain, Nanping, Fujian Province in the spring of 2009. Ozone HONO, HCHO and H_2O_2 which are regarded as the sources of •OH and other atmospheric components were measured. Mixing ratios of O_3 , HCHO, HONO and H_2O_2 were determined to be 4.96×10^{-8} , 3.97×10^{-10} , 2.53×10^{-10} and 1.18×10^{-10} respectively, which were lower than the previous observation at the rural areas in Northern China. Using CMAQ, the contribution factors to the •OH of O_3 , HCHO, HONO, and H_2O_2 were calculated to be 57.0%, 7.7%, 34.9% and 0.4% respectively. The photolysis of O_3 was the most important source of OH radicals in the atmosphere. The contribution factors of O_3 , HCHO, and H_2O_2 had a single peak during 12:00-13:00 local time. For HONO, the contribution factor showed fluctuations during the daytime, unlike the human living environment in which it peaked in the morning.

Key words: ·OH; mountain observation; O₃; HONO; HCHO; H₂O₂

·OH是大气中重要的氧化剂,其与对流层中CO、CH₄、C₂H₆、CH₃Cl、H₂S、SO₂等诸多气体的氧化反应是这些物质在大气中的去除途径^[1,2].由于·OH是 CH₄等温室气体的主要汇,因此·OH对研究全球气候暖化有着独特的意义^[3].

一般认为, O_3 光解是最重要的·OH来源^[4]. O_3 光解产生 $O(^1D)$, $O(^1D)$ 与大气中的水反应生成·OH.

$$O_3 \xrightarrow{hv} O(^1D) \xrightarrow{H_2O(k_1)} 2 \cdot OH$$
 (1

HONO 光解产生·OH^[5]. 根据 HONO 浓度的不同,在一些地区,HONO 光解是清晨时大气中最重要的·OH源;在另一些地区,清晨 HONO 光解对·OH的贡献并不特别显著. Ren 等^[6]认为,HONO 对·OH的贡献和大气的污染程度有关,在 New York 的研究中,HONO 的贡献率达到 56%,是当地最重要的·OH

来源[6].

$$HONO \xrightarrow{hv} \cdot OH + NO \tag{2}$$

HO₂ 转化是·OH的重要来源. 醛类光解产生 HO₂,由于 HCHO 在对流层醛类中占主导地位^[7],在一些研究中,也把 HCHO 视为·OH的来源. HCHO 光解产生 HCO 和 H 是生成·OH的起始途径^[5].

$$\text{HCHO} \xrightarrow{hv} \text{HCO} + \text{H} \xrightarrow{O_2} 2\text{HO}_2 \xrightarrow{\text{NO}} 2 \cdot \text{OH}$$
 (3)

 H_2O_2 光解生成 \cdot OH^[8]. 一般而言, H_2O_2 对 \cdot OH 的贡献并不显著. 不过,有的研究结果中 H_2O_2 光解对 \cdot OH的贡献率达到9. 7%^[9]; Goldan 等^[10]认为对流层顶部 H_2O_3 和丙酮光解可以解释模型模拟与实际

收稿日期: 2012-12-24; 修订日期: 2013-03-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422204) 作者简介: 刘昊(1989~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环

境化学,E-mail:liuhao_pku@pku.edu.cn * 通讯联系人,E-mail:hxwang@pku.edu.cn

测量的差异.

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2 \cdot OH$$
 (4)

此外,·OH的源还包括:夜间 O_3 与烯烃的反应 D_3 与外 D_3 与VOCs 的反应 D_3 (D_3) 以 D_3 的是 D_4 化学反应 D_4 (D_5) 以 D_5 化学反应 D_6 (D_7) 以 D_7 (D_8) 以 D_8 (D_8) 以 D_8

1 材料与方法

1.1 采样地点概述

2009年3月~4月,在福建省南平市茫荡山地区进行了为期45 d的大气观测. 茫荡山位于南平市西北部, 距市区距离约8 km, 是省级自然保护区^[20]. 采样点设立在茫荡山第二高峰, 海拔1216 m,处于主导风向的上风, 市区的污染影响较小, 附近无人为污染源, 作为东南地区背景大气的样本具有代表性. 当地为典型的亚热带季风气候, 观测期间平均气温为14.0℃,约有一半天数有降雨.

1.2 采样方法

采样口距地面约 4 m,大气 O₃ 采用紫外光度法测量,测量仪器是美国 TE 公司生产的 TE-49C 型仪器,工作原理为测量 O₃ 分子在紫外波段(254 nm)

处的吸收峰,检测限是 $1.0 \times 10^{-9[21]}$. 大气 HONO 采用离子色谱法测量,检测限是 1.0×10^{-11} ,检测方法的参数及质量控制参考文献 [22]. 大气 HCHO 采用实验室自制的低温螺旋管法收集,将采集到的甲醛与 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 在酸性条件下充分反应,用 HPLC 检测 HCHO-DNPH 衍生物浓度,确定大气中甲醛的浓度,检测限是 8.0×10^{-11} ,详细检测参数设置见文献 [23]. 大气 H_2O_2 采用 HPLC 方法测量,检测限是 1.0×10^{-11} ,方法的参数设置参考文献 [24].

同时观测了其他污染物(如 NO_NO_2)的浓度变化以及气象条件.

2 结果与分析

2.1 浓度观测结果

有效的观测时间为 2009 年 3 月 2 日 ~ 4 月 13 日,图 1 是 4 种大气组分的浓度变化情况. 观测期间, O_3 的浓度为 $4.96 \times 10^{-8} \pm 1.72 \times 10^{-8}$ (各浓度均为体积分数, 1.72×10^{-8} 为标准差,下同),最大值是 8.91×10^{-8} ,最小值是 2.51×10^{-9} ; HCHO 的平均浓度为 $3.97 \times 10^{-10} \pm 1.57 \times 10^{-10}$,最大值是 1.34×10^{-9} ,最小值是 1.47×10^{-10} ; HONO 的平均浓度为 $2.53 \times 10^{-10} \pm 3.83 \times 10^{-10}$,最大值是 3.18×10^{-9} ,最小值是 1.95×10^{-12} ; H_2O_2 的平均浓度为 $1.18 \times 10^{-10} \pm 2.58 \times 10^{-10}$,最大值是 3.10×10^{-9} ,最小值是未检出.

2.2 ·OH源贡献的计算

引言提到的·OH源机制比较简化,计算 O₃、HONO、HCHO 和H₂O₂对·OH的贡献率还需要进一

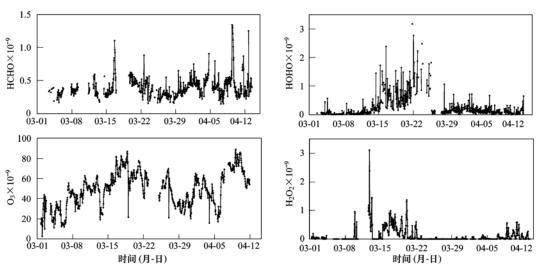


图1 茫荡山观测期间 O₃、HCHO、HONO 和H₂O₂浓度变化

Fig. 1 Level of O₃, HCHO, HONO and H₂O₂ in Mangdang mountain during the study

步的讨论.

反应(1) 中产生的 $O(^{1}D)$ 大部分与空气中的 N_{2} 和 O_{2} 碰撞转化为 $O(^{3}P)$ [反应式(5) 和(6)], $O(^{3}P)$ 和 O_{2} 结合重新变成 O_{3} [1].

$$O(^{1}D) + N_{2} \xrightarrow{(k_{2})} O(^{3}P) + N_{2}$$
 (5)

$$O(^{1}D) + O_{2} \xrightarrow{(k_{3})} O(^{3}P) + O_{2}$$
 (6)

根据反应式(1)、(5)和(6), O_3 对·OH的贡献率 $P(O_3)$ 采用下式估算:

$$P(O_3) = 2J_{O(^{1}D)}[O_3] \times \frac{k_1[H_2O]}{k_1[H_2O] + k_2[N_2] + k_3[O_2]}$$
(7)

式中,J代表光反应速率, k_1 、 k_2 、 k_3 分别是反应式 (1)、(5)、(6)的反应速率常数,在 292 K 的条件下,取 $k_1 = 2.28 \times 10^{-10}$ cm³·(molecule·s)⁻¹, $k_2 = 0.27 \times 10^{-10}$ cm³·(molecule·s)⁻¹, $k_3 = 0.39 \times 10^{-10}$ cm³·(molecule·s)⁻¹, 对 k 值的说明和计算参考文献 [25].

HONO 的大气光化学反应涉及复杂的 NO, 转

化机制. Aliche 等^[5]做了详细的讨论. 简单地说,由于 HONO 光解反应存在逆反应式(8):

$$\cdot \text{ OH + NO} \xrightarrow{(k_4)} \text{HONO} \tag{8}$$

因此计算 HONO 对·OH的贡献时,需要了解 HONO 的净·OH产生量. HONO 对·OH的贡献可以表示为:

$$P(\text{HONO}) = J_{\text{HONO}}[\text{HONO}] - k_4[\text{NO}][\cdot \text{OH}]$$
(9)

·OH浓度用下式估算[26]:

$$[\cdot \text{OH}] = 4.1 \times 10^9 \times (J_{\text{O}(^{1}\text{D})})^{0.83} \times (J_{\text{NO}_2})^{0.19} \times$$

$$\frac{140 \times [\text{NO}_2] + 1}{0.41 \times [\text{NO}_2]^2 + 1.7 \times [\text{NO}_2] + 1} \quad (10)$$

HCHO 和H, O, 对·OH的贡献表示为:

$$P(\text{HCHO}) = 2J_{\text{HCHO}}[\text{HCHO}]$$
 (11)

$$P(H_2O_2) = 2J_{HO_2}[H_2O_2]$$
 (12)

利用 CMAQ 4.7.1 计算观测期间 HCHO、 O_3 、 H_2O_2 和 HONO 对·OH产量的贡献. 结果如表 1 和图 2 所示.

表 1 O₃、HONO、HCHO 和H₂O₂对·OH的贡献率

Table 1	Contribution fac	tor to •OH by	v O I	HONO.	нсно а	and Ha	0,
I dibito I	Continuation rac	tor to OII b	, 03, 1	10110,	iidiio i	unu 119	\sim_2

项目	07:00	00:80	09:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	贡献率/%
$P(O_3) \times 10^6 / \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	2. 01	9. 48	21.7	32. 6	40. 3	43. 3	40. 4	32. 4	20.0	8. 75	1.80	57. 0
$P(\text{HONO}) \times 10^6/\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	5.06	14. 4	16. 2	13. 1	20.4	20. 2	16. 8	2. 30	11.0	8. 59	6. 17	34. 9
$P(\text{HCHO}) \times 10^6/\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	0.640	1. 57	2. 91	3. 92	4. 33	4. 72	5. 26	4. 49	3.52	2. 07	0.673	7.7
$P(\rm H_2O_2) \times 10^6/cm^{-3} \cdot s^{-1}$	0. 024 8	0. 077 4	0. 124	0. 139	0. 134	0. 152	0. 244	0. 183	0. 179	0. 130	0. 445	0.4

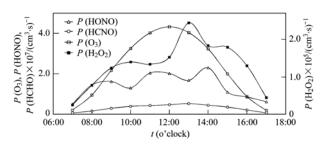


图 2 不同大气组分对产生·OH的贡献

Fig. 2 Contribution factor to •OH by O₃, HONO, HCHO and H₂O₂

3 讨论

3.1 大气 O_3 等气体浓度的比较

为了说明中国东南地区背景大气·OH源的特点,将该地区的O₃等气体的小时平均浓度与山东省泰安市马庄镇的观测结果逐一比较. 马庄是典型的华北农村,位于泰安市区西南约30 km,当地主要以农业为主,主要的大气污染源是附近间隔性的生物质燃烧,污染程度较低^[18].

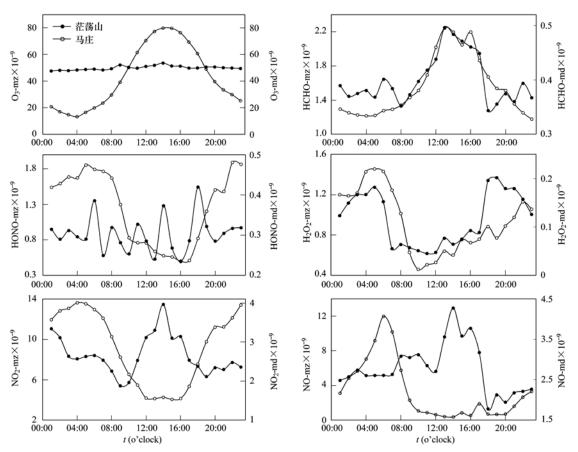
范荡山地区的 HONO 平均浓度为 2. 53 × 10⁻¹⁰, 马庄地区的平均浓度为 3. 11 × 10⁻¹⁰. 由于茫荡山测量期间 HONO 部分缺失, 小时浓度变化波动较大,不过从曲线趋势上仍可看出,全天小时浓度变化范围不大,与人类居住环境下凌晨达到峰值日间浓度较小的情况有所差异^[29]. 自然条件下 HONO 主要的源是 NO_x 的复相反应, HONO 对光敏感, 在正常光照条件下中午寿命只有 10 min^[30], 在茫荡山地区多云的天气下, HONO 能够在大气中存在更长时

间,也使得全天小时浓度变化较小.

天然条件下,HCHO 的主要来源是 CH₄ 的·OH 氧化反应以及 VOCs 光解,光照条件是两个反应速率的控制因素,另外,农村地区生物质燃烧也是 HCHO 的重要来源. 茫荡山地区 HCHO 的平均浓度是3.97×10⁻¹⁰,明显小于马庄地区 HCHO 的平均浓度1.54×10⁻⁹,显然和马庄地区的生物质燃烧有关. 茫荡山和马庄地区的 HCHO 全天小时浓度变化

均呈现出单峰曲线,峰值出现在下午 12:00~14:00 左右,但茫荡山地区甲醛浓度的变化范围非常小.

 H_2O_2 主要由 HO_2 的自身反应以及 HO_2 与 RO_2 的反应形成,主要的汇是日间紫外光光解. 茫荡山地区的 H_2O_2 浓度为 1.18×10^{-10} ,马庄地区的 H_2O_2 浓度为 9.58×10^{-10} ,和其他研究类似[18,24],全天小时浓度变化都呈现出夜间较高清晨达到峰值的情况.



md 为茫荡山数据; mz 为马庄数据

图 3 茫荡山和马庄观测结果 O₃、HCHO、HONO、H₂ O₂、NO₂ 和 NO 的比较

Fig. 3 Comparison of O₃, HCHO, HONO, H₂O₂, NO₂ and NO during the Mangdang Mountain and the Mazhuang Town studies

3.2 茫荡山地区·OH源贡献的特点

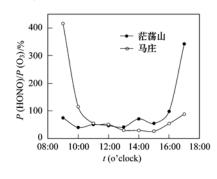
由于 O₃、HONO、HCHO 和H₂O₂产生·OH的反应均和光照有关,因此贡献率主要由源物质的浓度和光反应速率决定. 在长期观测中,可以认为紫外光强度和太阳状况一致;这时,当地污染物浓度就决定了各种源的贡献值. 结合图 3 中的各物质的浓度可以看出,09:00 之后,随着光照条件的增强,O₃浓度迅速增高,对·OH的贡献在白天高光照条件下始终居于统治地位. 中午光照条件较好,HCHO 浓度达到最高值,同时光解反应活跃. HONO 的浓度波动在其对·OH的贡献上也表现出来. 下午 15:00

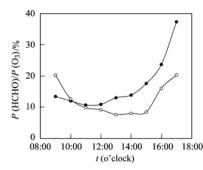
以后,由于光照条件逐渐减弱, O_3 、HONO 和 HCHO 的光解速率也逐渐减慢. O_3 、HCHO 对·OH贡献的 日间变化趋势呈现单峰,在午后日光强烈时达到峰值. 从全天尺度来看, H_2O_2 对·OH的贡献曲线也呈 现单峰变化,但在绝对值上小于其它 3 种物质 $1\sim 2$ 个数量级.

用 $P(\text{HONO})/P(O_3)$ 、 $P(\text{HCHO})/P(O_3)$ 和 $P(H_2O_2)/P(O_3)$ 的比值表征几种·OH源的相对贡献(图 4).可以看出, 茫荡山地区与马庄的·OH源相对贡献有所区别.从全天范围来看, 茫荡山地区的 $P(\text{HONO})/P(O_3)$ 值早间低于马庄

地区. 马庄地区 HONO 在夜间积累,浓度在清晨达到峰值,所以相应 $P(\text{HONO})/P(O_3)$ 值也很大;而茫荡山地区全天 HONO 浓度变化不大,所以 $P(\text{HONO})/P(O_3)$ 没有出现早间的高值. 由于 O_3 光解的反应受光照条件影响更大,在 15:00

之后, 茫荡山和马庄的 $P(HONO)/P(O_3)$ 值都有回升, 而茫荡山地区的变化更大. 不过, 通过和茫荡山地区另外几种·OH源的比较, 在 09:00 之前 HONO 对·OH的贡献率达到48.1%, 仍是相对最高的一种.





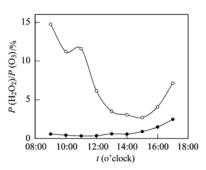


图 4 茫荡山和马庄观测 $P(HCHO)/P(O_3)$ 、 $P(HONO)/P(O_3)$ 和 $P(H_2O_2)/P(O_3)$ 值的比较

Fig. 4 Comparison of $P(HCHO)/P(O_3)$, $P(HONO)/P(O_3)$ and $P(H_2O_2)/P(O_3)$ during the Mangdang Mountain and the Mazhuang studies

 $P(\text{HCHO})/P(O_3)$ 的变化和 $P(\text{HONO})/P(O_3)$ 类似,不过 $P(\text{HCHO})/P(O_3)$ 的变化幅度比 $P(\text{HONO})/P(O_3)$ 小,这可能和HCHO光反应速率 更低有关.

4 结论

- (1)观测结果显示,春季茫荡山地区的大气 O_3 、HCHO、HONO、 H_2O_2 等几种·OH来源的浓度低于污染程度较轻的农村地区,全天小时平均浓度变化也和农村地区不同,表现出中国东南部的背景大气的特点.
- (2)对 O_3 、HCHO、HONO、 H_2O_2 这 4 种·OH源进行计算,结果 O_3 、HONO、HCHO、 H_2O_2 对·OH的贡献分别为57.0%、34.9%、7.7%、0.4%. O_3 光解是最主要的·OH源.
- (3) 茫荡山地区 HONO 是·OH的重要来源,但和人类居住环境下清晨出现峰值的情况不同; HCHO 对·OH的贡献较高; H_2O_2 对·OH的贡献较低.

参考文献:

- [1] Logan J A, Prather M J, Worsy S, et al. Tropospheric chemistry: a global perspective [J]. Journal of Geophysical Research, 1981, 86 (C8): 7210-7254.
- [2] 任信荣, 王会祥, 邵可声, 等. 北京市大气·OH测量结果及

- 其特征[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 24-27.
- [3] 宋艳玲, 许黎. 大气中氢氧根(OH)自由基研究进展[J]. 气象科技, 2002, **30**(5): 262-265, 261.
- [4] Platt U, Alicke B, Dubois R, et al. Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2002, 42(1): 359-394.
- [5] Alicke B, Geyer A, Hofzumahaus A, et al. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment [J]. Journal of Geophysical Research, 2001, 108 (D4): PHO 3-1-PHO 3-17, doi: 10.1029/2001JD000579.
- [6] Ren X R, Harder H, Martinez M, et al. OH and HO₂ Chemistry in the urban atmosphere of New York City [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(26); 3639-3651.
- [7] Possanzini M, Di Palo V, Petricca M, et al. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(22): 3757-3764.
- [8] Frost G J, Trainer M, Mauldin III R L, et al. Photochemical modeling of OH levels during the first aerosol characterization experiment (ACE 1) [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104 (D13): 16041-16052.
- [9] 林云萍, 赵春生. 对流层大气氧化性研究进展[J]. 地球科学进展, 2009, **24**(5): 488-496.
- [10] Goldan P D, Kuster W C, Williams E, et al. Nonmethane hydrocarbon and oxy hydrocarbon measurements during the 2002 New England Air Quality Study [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, 109 (D21): 1-14.
- [11] Emmerson K M, Carslaw N, Pilling M J, et al. Urban atmospheric chemistry during the PUMA campaign 2: Radical budgets for OH, HO₂ and RO₂ [J], Journal of Atmospheric Chemistry, 2005, 52(2): 165-183.
- [12] Ren X R, Harder H, Martinez M, et al. HO_x concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37 (26); 3627-

- 3637
- [13] Li S P, Matthews J, Sinha A. Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO₂ and H₂O [J]. Science, 2008, $\bf 319 (5870)$: 1657-1660.
- [14] Carr S, Heard D E, Blitz M A. Comment on "Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO₂ and H₂O" [J]. Science, 2009, 324(5925): 336.
- [15] Emmerson K M, Carslaw N, Carslaw D C, et al. Free radical modelling studies during the UK TORCH Campaign in Summer 2003 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2006, 6: 10523-10565.
- [16] Martinez M, Harder H, Kovacs T A, et al. OH and HO₂ concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999 [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 108 (D19): 4617-4633
- [17] Kanaya Y, Matsumoto J, Kato S, et al. Behavior of OH and HO₂ radicals during the Observations at a Remote Island of Okinawa (ORION99) field campaign 1. Observation using a laser-induced fluorescence instrument [J]. Journal of Geophysical Research, 2001, 106 (D20): 24209-24223.
- [18] Wang X Y, Wang H X, Wang S L. Ambient formaldehyde and its contributing factor to ozone and •OH in a rural area [J].

 Atmospheric Environment, 2010, 44(17); 2074-2078.
- [19] 贾龙, 葛茂发, 庄国顺, 等. 对流层中的 $OH 与 HO_2$ 自由基的研究进展[J]. 化学通报, 2005, **68**(10): 736-745, 735.
- [20] Cheng Y L, Liu Y, Huo M Q, et al. Chemical characteristics of precipitation at Nanping Mangdang Mountain in eastern China during spring[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23

- (8) . 1350-1358.
- [21] 周秀骥, 田国良, 陈隆勋, 等. 长江三角洲低层大气与生态系统相互作用研究[M]. 北京: 气象出版社, 2004.
- [22] Huo M Q, Sun Q, Bai Y H, et al. Acidic and basic properties and buffer capacity of airborne particulate matter in an urban area of Beijing[J]. Environment Monitor Assess, 2011, 176(1-4): 355-364.
- [23] 王晓彦,王会祥,马亿园.福建茫荡山春季大气、雨水和雾水甲醛观测研究[J].环境科学,2010,31(8):1762-1767.
- [24] Hua W, Chen Z M, Jie C Y, et al. Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8(22): 6755-6733.
- [25] Streit G E, Howard C J, Schmeltekopf A L, et al. Temperature dependence of O(¹D) rate constants for reactions with O₂, N₂, CO₂, O₃, and H₂O[J]. Journal of Chemical Physics, 1976, 65 (11): 4761-4764.
- [26] Ehhalt D H, Rohrer F. Dependence of the OH concentration on solar UV [J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105 (D3): 3565-3571.
- [27] 单文坡,殷永泉,杜世勇,等.夏季城市大气 O₃ 浓度影响因素及其相关关系[J].环境科学,2006,**27**(7):1276-1281.
- [28] 盛立芳,高会旺,张英娟,等. 夏季渤海 NO_x、O₃、SO₂和 CO 浓度观测特征[J]. 环境科学, 2002, **23**(6): 31-35.
- [29] 朱燕舞, 刘文清, 谢品华, 等. 北京夏季大气 HONO 的监测研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1567-1573.
- [30] 郝楠. 对流层大气中亚硝酸的化学行为研究[D]. 上海: 复 旦大学, 2006. 6-12.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 34 No. 9 Sep. 15, 2013

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Di	istribution and Potential Sources
O A l . c.W A . l . D . l . DW l . D T. c Lc l .	· ZHANG LI-IEI, YANG Wen-long, DUNG Liang, et al. (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2,5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	
Study on Contribution Factor to Atmospheric •OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	··· ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, et al. (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	········· XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	···· LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, et al. (3391)
Compare the Growth of Enteromorpha prolifera Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, et al. (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	THANC line II Bui bue II lie et al. (2445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	
Dissolved Organic Matter Release of Zizania caduciflora and Phragmites australis from Lake Dianchi	
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	
Research on Low-level Hg(${ m II}$) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent ${ m \cdots}$	
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Trees	eatment
	··· LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, et al. (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum (III) -magnesium (III) -sulfate ···	
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, et al. (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by in situ Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environment of the Company of the Company of the Section 1985 (1995).	onmental Significance
	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, et al. (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	·· WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, et al. (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	······ HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, et al. (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	···· WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Jian-ying, et al. (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on Klebsiella pneumoniae	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, et al. (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by Methylobacterium rhodesianum H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, et al. (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer S	
YUAN	Jing Li Cuo-vue 7HANC Hong-vu LUO Vi-minget al. (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng	City
ZHA	NG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, et al. (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	e ······ YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of In-situ Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	
Effect of morganic Amendments on the Stabilization of Fleavy metals in Contaminated Soils	GAO meng-nua, ZHU AI, LIU muang-cheng, et at. (3/22)

《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

环维种草

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 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
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
>m	7-4	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www. hjkx. ac. en
出	版	4 学业版社	Published	by	Science Press
_	,	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	斜学出版社	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			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	対行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			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