

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

**2014**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 ..... 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM<sub>2.5</sub> 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 ..... 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 ..... 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM<sub>2.5</sub> 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 ..... 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 ..... 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 ..... 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 ..... 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM<sub>10</sub> 中有机碳和元素碳污染特征分析 ..... 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 ..... 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM<sub>2.5</sub> 排放危害度评价模型建立及案例分析 ..... 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 ..... 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 ..... 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 ..... 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 ..... 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 ..... 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 ..... 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 ..... 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 ..... 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条垛堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 ..... 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr<sub>2</sub> 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 ..... 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 ..... 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 ..... 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 ..... 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 ..... 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 ..... 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 ..... 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 ..... 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 ..... 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 ..... 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 ..... 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 ..... 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 ..... 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 ..... 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 ..... 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究 ..... 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 ..... 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 ..... 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 ..... 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 ..... 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 ..... 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 ..... 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 ..... 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 ..... 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 ..... 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 ..... 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 ..... 尹雪,陈家军,吕策 (733)

*Pseudomonas* sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 ..... 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$  对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 ..... 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 ..... 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 ..... 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 ..... 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 ..... 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 ..... 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和巯基硫磺排放动态研究 ..... 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N<sub>2</sub>O 产生的关键微生物过程及减排措施 ..... 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

# 烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势

贾龙, 徐永福\*

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 结合光化学烟雾箱实验与数值模拟研究了苯和乙苯在  $\text{NO}_x$  存在条件下的光氧化臭氧生成潜势. 重复实验表明, 在乙苯- $\text{NO}_x$  反应体系中, 反应物初始浓度、温度、湿度和光照强度接近的条件下, 整个反应过程中臭氧的最大偏差仅为 4%, 证明了烟雾箱的可重复性较高. 在烟雾箱实验的基础上, 使用 MCM (master chemical mechanism) 模拟了苯和乙苯的光氧化  $\text{O}_3$  生成, 并将其结果与实验数据进行了比对分析. 干燥 ( $\leq 5\%$ ) 时 MCM 对苯和乙苯的模拟结果与实验结果较接近, 如在苯- $\text{NO}_x$  反应体系中, MCM 模拟的  $\text{O}_3$  峰值比实验值偏大 20%; 在湿度为 5% ~ 70% 时, MCM 模拟的乙苯光氧化  $\text{O}_3$  峰值与实验值偏高约 (10% ~ 25%). 用 MCM 模拟了太阳光照条件下苯和乙苯的臭氧生成等值线, 得到在它们浓度为  $(10 \sim 50) \times 10^{-9}$ ,  $\text{NO}_x$  在  $(10 \sim 100) \times 10^{-9}$  时, 苯和乙苯的 6 h 臭氧贡献值分别为  $(3.1 \sim 33) \times 10^{-9}$  和  $(2.6 \sim 122) \times 10^{-9}$ , 臭氧峰值范围分别是  $(3.5 \sim 54) \times 10^{-9}$  和  $(3.8 \sim 164) \times 10^{-9}$ . 此外, 模拟得到苯和乙苯的最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR) 值分别为 0.25/C 和 0.97/C (每单位碳). 该结果与 Carter 通过 SAPRC 机制得到的 MIR 值趋势一致. 模拟得到苯和乙苯的最大臭氧反应活性 (maximum ozone reactivity, MOR) 分别为 0.73/C 和 1.03/C. 苯的 MOR 值远高于 Carter 使用 SAPRC 得到的结果, 说明根据 Carter 得到的苯 MOR 会低估苯的  $\text{O}_3$  潜势.

**关键词:** 烟雾箱; 苯; 乙苯; 臭氧; MCM

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0495-09

## Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation

JIA Long, XU Yong-fu

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Ozone formation potentials from irradiations of benzene- $\text{NO}_x$  and ethylbenzene- $\text{NO}_x$  systems under the conditions of different VOC/ $\text{NO}_x$  ratios and RH were investigated using a characterized chamber and model simulation. The repeatability of the smog chamber experiment shows that for two sets of ethylbenzene- $\text{NO}_x$  irradiations with similar initial concentrations and reaction conditions, such as temperature, relative humidity and relative light intensity, the largest difference in  $\text{O}_3$  between two experiments is only 4% during the whole experimental run. On the basis of smog chamber experiments, ozone formation of photo-oxidation of benzene and ethylbenzene was simulated in terms of the master chemical mechanism (MCM). The peak ozone values for benzene and ethylbenzene simulated by MCM are higher than the chamber data, and the difference between the MCM-simulated results and chamber data increases with increasing RH. Under the conditions of sunlight irradiations, with benzene and ethylbenzene concentrations being in the range of  $(10 \sim 50) \times 10^{-9}$  and  $\text{NO}_x$  concentrations in the range of  $(10 \sim 100) \times 10^{-9}$ , the 6 h ozone contributions of benzene and ethylbenzene were obtained to be  $(3.1 \sim 33) \times 10^{-9}$  and  $(2.6 \sim 122) \times 10^{-9}$ , whereas the peak  $\text{O}_3$  contributions of benzene and ethylbenzene were  $(3.5 \sim 54) \times 10^{-9}$  and  $(3.8 \sim 164) \times 10^{-9}$ , respectively. The MCM-simulated maximum incremental reactivity (MIR) values for benzene and ethylbenzene were 0.25/C and 0.97/C (per carbon), respectively. The maximum ozone reactivity (MOR) values for these two species were obtained to be 0.73/C and 1.03/C, respectively. The MOR value of benzene from MCM is much higher than that obtained by carter from SAPRC, indicating that SAPRC may underestimate the ozone formation potential of benzene.

**Key words:** smog chamber; benzene; ethylbenzene; ozone; master chemical mechanism (MCM)

臭氧是城市大气中的重要污染物, 其主要由大气中挥发性有机物 (VOC) 与氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ,  $x$  为 1 或 2) 在光照条件下反应产生. 在众多 VOC 中, 芳香烃是城市大气中浓度较高的主要物种. 大气中芳香烃的排放占全球人为排放非甲烷烃的 25% ~ 30%<sup>[1]</sup>, 其主要来自汽车尾气排放和燃料溶剂的挥发损失<sup>[2~4]</sup>. 在机动车较多的城市, 芳香烃所占据的百分比往往较高, 如在北京和天津, 芳香烃浓度在

所有非甲烷烃中最高, 分别达到 58.2% 和 49.9%<sup>[5]</sup>, 在乡村地区, 芳香烃仅为总 VOC 含量的约 1.7%<sup>[6]</sup>. 大气中含量最高的芳香烃主要为苯、

收稿日期: 2013-02-08; 修订日期: 2013-05-13

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB05010104); 国家自然科学基金项目 (41105086)

作者简介: 贾龙 (1980 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为大气化学, E-mail: jialong@mail.iap.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: xyf@mail.iap.ac.cn

甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯和苯乙烯等,其含量占总芳香烃的 60% ~ 75%<sup>[7,8,10]</sup>. 比较文献报道的各城市大气中芳香烃浓度,发现苯和乙苯浓度一般处于较高水平,表 1 给出了近几年文献中报道的我国几个大城市及其它国家一些城市大气中的苯和乙苯的浓度.

表 1 各城市大气环境中苯和乙苯的浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Concentrations of benzene and ethylbenzene in urban atmospheric environment/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

区域	苯	乙苯
北京(2000-04-05) <sup>[9]</sup>	18.9 ± 12.8	5.5 ± 4.4
北京(2002-04-26) <sup>[9]</sup>	23.2 ± 12.9	33.2 ± 6.8
北京(清华大学 2006 夏季) <sup>[10]</sup>	8.37	5.14
北京(中国科学院大气物理研究所 2006 夏季) <sup>[5]</sup>	12	31
广州 1998 <sup>[11]</sup>	33.8	15.6
广州 <sup>[12]</sup>	7.4	6.6
英国城市 <sup>[11]</sup>	22.6	3.5
美国洛杉矶 <sup>[11]</sup>	19.5	10.2

大部分芳香烃具有很高的 O<sub>3</sub> 生成活性. 有研究认为在英国,芳香烃对局地 O<sub>3</sub> 的贡献达 30%<sup>[13]</sup>,在北欧地区达 40%<sup>[14]</sup>. 在北京和天津,芳香烃对 O<sub>3</sub> 生成潜势的贡献,可以分别占到总臭氧生成潜势的 75% 和 73%<sup>[5]</sup>. 为了评价不同 VOC 的光化学反应活性,一般借助 VOC 与 OH 自由基的反应速率,以及 VOC 在光化学反应过程中对 OH 自由基的贡献和消耗. 前者称为 VOC 的动力学反应活性,后者称为 VOC 的机制反应活性. 常见的 3 种表征 VOC 光化学反应活性的方法有:①等效丙烯浓度法,该法是以某一 VOC 物种与 OH 自由基反应的速率与丙烯与 OH 自由基反应的速率常数之比求得等效丙烯浓度以评估该物种的光化反应能力. ②最大增量反应活性法(maximum incremental reactivity, MIR),Carter<sup>[15,16]</sup> 提出增量反应活性法(incremental reactivity, IR),该法是根据有 NO<sub>x</sub> 存在的光照体系中加入一定量 VOC 物种后所产生的 6 h 时微量 O<sub>3</sub> 浓度变化,来衡量单位 VOC 生成臭氧的能力. ③光化 O<sub>3</sub> 产生潜势(photochemical ozone creation potential, POCP),由 Derwent 等<sup>[13]</sup> 发展,POCP 值代表某碳氢化合物相对于乙烯而言,每单位排放量所产生的 O<sub>3</sub> 能力. 用 POCP 模拟时发现苯环类会有较高的 POCP 值<sup>[17]</sup>. 目前仅有 Kelly 等<sup>[18]</sup> 通过设计烟雾箱实验,直接测量了苯醛、苯、甲苯以及对二甲苯的 8 h IR 值,发现结果与 Carter<sup>[15,16]</sup> 的 MIR 值比较一致. 而对于乙苯的光氧化过程还缺少相应烟雾箱实验数据的支持.

现有 MIR 值均由 SAPRC(Statewide Air Pollution Research Center) 机制<sup>[19]</sup> 模拟得到,由于其为归纳机制,忽略了一些中间反应过程,因而由该机制得到的可能与其它类型机制得到的臭氧增量反应活性存在差异,特别是已有的反应机制中,还缺少对乙苯光氧化过程的烟雾箱实验数据验证. MCM(master chemical mechanism) 为特定机制,由英国 Leeds 大学发展<sup>[20,21]</sup>,其主要优点是给出了每个物种的详细降解过程,有助于人们更加深入地了解大气化学过程的内在机制,因而用其模拟 VOC 臭氧生成活性可能更加合理. 目前还没有基于 MCM 得到的 MIR 值. 另外一些环境因子对 O<sub>3</sub> 生成潜势影响的研究还较少,如 MIR 值是在低湿条件下获得的,真实大气中高湿度对 MIR 结果有何影响仍需要研究.

本研究使用自制的烟雾箱,分析了苯和乙苯光氧化生成臭氧的过程,并比较了 MCM 机制对苯和乙苯光氧化实验的模拟情况,最后在烟雾箱实验的基础上通过 MCM 计算了以上两个物种的臭氧生成活性.

## 1 材料与方 法

### 1.1 烟雾箱实验

苯与乙苯光氧化实验均在室内烟雾箱中进行,反应器为 145 L Teflon 材料反应袋. 反应器内的有效光照强度通过 NO<sub>2</sub> 的光解系数表征,并测得其值为 0.238 min<sup>-1</sup>. 之前的报道已经详细介绍了该烟雾箱的测量系统和辅助反应参数<sup>[22,23]</sup>,因此这里只做简要介绍.

苯(北京化学试剂公司,纯度为 99.5%),乙苯(北京国药化学试剂公司,纯度为 98.5%),NO<sub>2</sub>(北京海普气体有限公司,101 × 10<sup>-6</sup>,稀释气为高纯 N<sub>2</sub>),实验背景空气采用合成空气(由 80% 高纯 N<sub>2</sub> 与 20% 高纯 O<sub>2</sub> 组成,湿度低于 5%).

实验中先将一定量的 NO<sub>2</sub> 标准气引入反应器,然后用合成空气将气化后的芳香烃引入反应器. 为使反应物在反应器中得到充分混合,先将所有反应物静止 1 h,再测量各反应物的初始浓度,然后打开模拟光源和风扇并开始计时,以后每隔 1 h 测量 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>) 浓度. 芳香烃采用长光程 FTIR 分析,测量前 0.5 h 用高纯 N<sub>2</sub> 对仪器内部进行吹扫,以减少 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的影响. NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>) 采用 Model 42C 氮氧化物分析仪分析, O<sub>3</sub> 采用 Model 49C 臭氧分析仪分析, CO 采用 Model 48C 一氧化碳分析仪分析.

表 2 为苯和乙苯-NO<sub>x</sub> 光氧化实验的初始条件, 苯-NO<sub>x</sub> 光氧化体系, 其中实验 1 和实验 2, 以及实验 10 与实验 11 用于验证烟雾箱的可重复性。

表 2 苯和乙苯-NO<sub>x</sub> 光氧化体系的反应初始条件

Table 2 Initial experimental conditions for benzene-NO<sub>x</sub> and ethylbenzene-NO<sub>x</sub> irradiations

编号	NO × 10 <sup>-9</sup>	NO <sub>2</sub> × 10 <sup>-9</sup>	NO <sub>x</sub> × 10 <sup>-9</sup>	VOC × 10 <sup>-6</sup>	RH/%	T/K
1	2.5	76.4	78.9	2.0	5	300
2	1.2	69.9	71.1	2.0	5	302
3	2.3	84.0	86.3	2.0	5	300
4	2.3	120.1	122.4	2.0	5	301
5	1.8	166.3	168.1	2.0	5	301
6	2.4	160.6	163.0	1.0	5	299
7	2.6	166.6	169.2	4.0	5	299
8	5.6	163.3	168.8	2.0	85	303
9	2.7	108.0	110.7	2.0	83	300
10	1.7	128.8	130.5	2.3	5	301
11	1.4	129.2	130.6	2.3	5	300
12	5.0	258.0	263.0	2.3	5	300
13	4.0	415.0	419.0	2.3	5	300
14	3.0	382.0	385.0	1.1	5	300
15	5.0	262.0	267.0	1.1	5	300
16	4.0	458.0	462.0	1.9	5	300
17	4.0	314.0	318.0	1.9	5	300
18	5.6	161.4	162.0	2.5	30	299
19	5.7	131.4	137.1	2.5	38	300
20	3.0	273.0	276.0	1.1	35	299
21	4.0	262.0	266.0	1.1	70	299
22	4.0	221.0	225.0	1.1	90	298
23	3.0	315.0	317.0	1.9	55	299
24	2.5	174.0	176.5	1.9	41	299
25	5.0	444.0	449.0	1.9	55	300
26	4.0	303.0	307.0	1.9	61	300
27	4.0	337.0	341.0	1.9	46	300

## 1.2 数值模拟

用 MCM 机制模拟芳香烃光氧化反应之前, 首先需确定依赖于反应器的一些辅助反应, 如 O<sub>3</sub> 等活性物种的壁损失速率常数, 反应器内的有效光照强度, 以及来自反应器内的 OH 自由基源等, 这些辅助反应的详细介绍可参考文献[22]. 所有用到的苯与乙苯的 MCM 机制均可以从其官方网站得到 (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/home.htm>). 本研究模拟用到的机制是 3.1 版, 在苯降解过程中共涉及 149 个物种(包括一些中间自由基)和 400 个基元反应; 乙苯降解共包括 260 个物种和 723 个基元反应. 另外, 所有 MCM 机制中均包括了 21 个无机物种及它们的 48 个反应. 提取 MCM 机制之后, 结合烟雾箱中的一些辅助反应过程编写各个物种的反应速率方程组, 在给定的实验条件下在计算机上使用数值计算方法对这些方程组求解.

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟雾箱重复性实验

烟雾箱实验结果的可重复性是衡量 VOC-NO<sub>x</sub> 光氧化实验质量的重要参照. 为了表征烟雾箱的可重复性, 分别做了苯和乙苯光氧化体系的两组重复实验. 这里以乙苯-NO<sub>x</sub> 光照体系为例(实验 10 与实验 11), 两组反应物 NO、NO<sub>2</sub> 和乙苯的初始浓度几乎相等, 温度和湿度也非常接近, 其中反应过程中温度分别为 301 K 和 300 K, 湿度均小于 5%, 因此由反应初始条件引起的偏差可以忽略. 实验 10 与实验 11 中臭氧、NO 和 NO<sub>2</sub> 时间廓线的结果比较见图 1. 发现在 6 h 的反应过程中, 两组实验中的臭氧以及 NO<sub>x</sub> 的时间变化曲线几乎完全重合, 其中整个反应过程中臭氧的最大偏差为 4%, NO 相差小于 1 × 10<sup>-9</sup>, 由于反应后期 NO 浓度接近仪器检测线, 此

时算 NO 的偏差已经没有意义, NO<sub>2</sub> 的最大相差仅 3 × 10<sup>-9</sup>, 偏差为 18%. 苯-NO<sub>x</sub> 光氧化实验结果也类似, 其中 8 h 实验中, 臭氧值最大仅相差 8.6%. 由

以上比较可以看出: 本研究使用的烟雾箱体系在苯-NO<sub>x</sub> 和乙苯-NO<sub>x</sub> 光氧化实验过程具有很好的重复性.

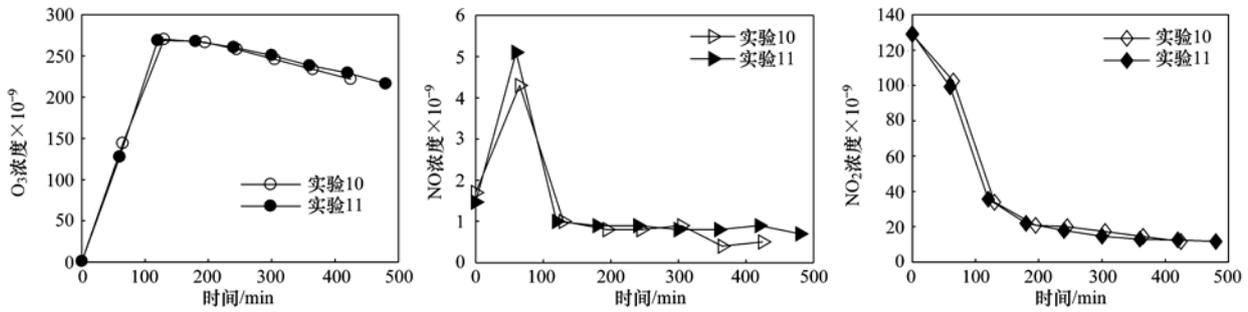


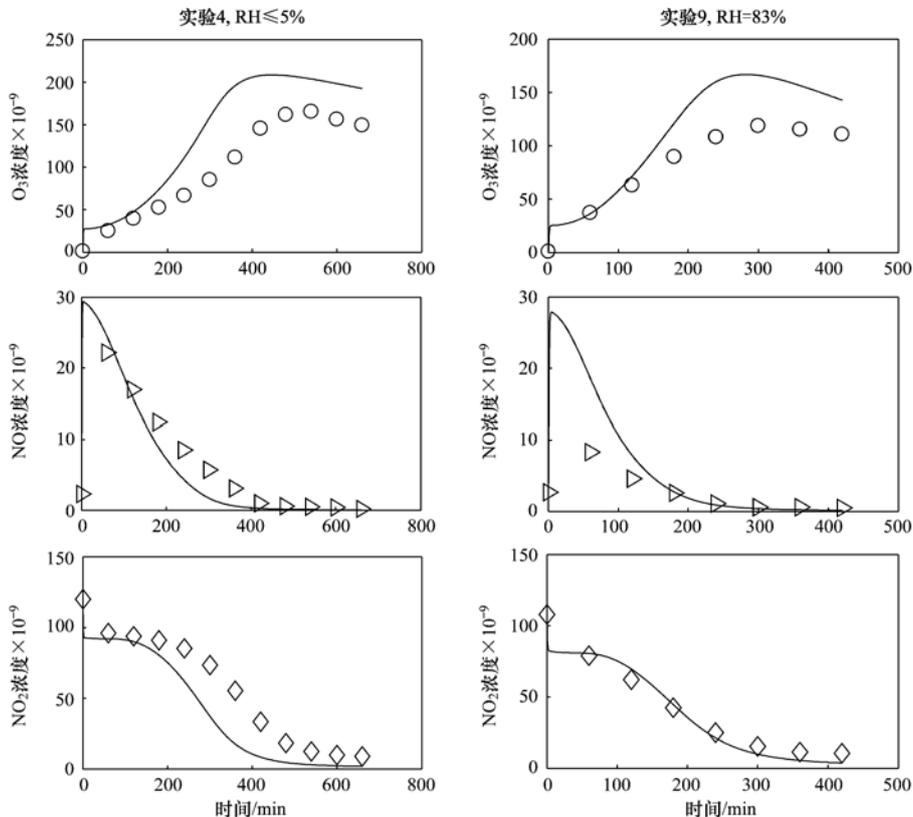
图 1 乙苯-NO<sub>x</sub> 光氧化重复性实验

Fig. 1 Reproducibility experiments of ethylbenzene-NO<sub>x</sub> irradiations

2.2 MCM 数值模拟结果与烟雾箱数据比较

图 2 是苯在干燥 (≤5%) 和高湿 (83%) 时光氧化实验数据与 MCMv3.1 数值模拟结果的比较. 比较时重点看其对臭氧峰值以及臭氧峰值出现时刻的模拟情况. 干燥时 MCM 机制对苯-NO<sub>x</sub> 光氧化模拟较好, MCM 模拟的臭氧峰值比实验值只偏大 20%; 而高湿时, 在考虑了湿度对臭氧壁损失的影响后,

MCM 模拟值仍比实验值偏大 41%. 这说明干燥和高湿时的反应机制上存在差异, 如苯光氧化主要产物乙二醛会在高湿时快速聚合进入凝聚相, 从而中断一部分反应, 而 MCM 机制中并没有考虑这些影响. 同时, 干燥时 MCM 模拟的臭氧峰出现时间比实验值提早了约 1 h; 而高湿时 MCM 模拟的臭氧峰值时间与实验值几乎一致. 在对 NO 的 MCM 模拟中,



○▽◇分别为表示烟雾箱实验中的 O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> 值; 线表示模拟值, 下同

图 2 不同湿度时 MCM 机制对苯光氧化的模拟

Fig. 2 MCM simulations of benzene-NO<sub>x</sub> irradiations under different RH conditions

干燥时 MCM 模拟值与实验值相差不超过  $5 \times 10^{-9}$ 。而高湿时, 反应开始阶段 MCM 模拟值比实验值偏大。另外, 对于  $\text{NO}_2$  的模拟, 高湿时 MCM 模拟值与实验值几乎重合; 干燥时实验值较 MCM 模拟值偏高, 相差最大处模拟值比实验值大 2 倍。造成这种差异的原因是干燥时有很多  $\text{HNO}_3$  存在气相中被仪器测到, 而高湿时  $\text{HNO}_3$  很容易被实验去除。如果将数值模拟中的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  也包含在  $\text{NO}_2$  中, MCM 模拟得到的  $\text{NO}_2$  几乎与实验观测到的  $\text{NO}_2$  重合, 最大偏差仅为 18%。在研究乙醇- $\text{NO}_x$  光氧化时发现, 在高湿度时若考虑了  $\text{N}_2\text{O}_5$  与水的反应后, MCM 机制模拟的臭氧值会与烟雾箱实验结果非常吻合<sup>[24]</sup>。但本研究 MCM 模拟结果已经考虑了  $\text{N}_2\text{O}_5$  与水的反应, 数值模拟结果仍然比实验结果偏大。可能原因是苯光氧化过程中会形成二次颗粒物, 而高湿度时一些含硝基的物质会进入颗粒相从而减少  $\text{NO}_2$  在气相的反应, 导致  $\text{O}_3$  的减少。可是, MCM 机制并未考虑这些过程的影响。

与苯相比, MCM 对乙苯- $\text{NO}_x$  光氧化反应的模拟更加接近实验结果。图 3 为相对湿度分别为  $\leq 5\%$  和  $90\%$  时 MCM 对乙苯光氧化体系中臭氧和  $\text{NO}_x$  的模拟情况。与苯类似, 干燥 ( $\leq 5\%$ ) 时 MCM

机制模拟的臭氧值与实验值相差小; 而当湿度逐渐提高时, 实验得到的臭氧值会随着湿度提高快速降低, 而当 MCM 机制中考虑了  $\text{N}_2\text{O}_5$  与水的反应后模拟的臭氧值也会随湿度增大而减小, 但是减小幅度远小于实验值。湿度为  $\leq 5\%$ 、 $30\%$ 、 $70\%$  和  $90\%$  时, MCM 模拟的臭氧峰值浓度与实验值的偏差分别为 21%、10%、17% 和 41%。可以看出湿度在  $5\% \sim 70\%$  变化时, MCM 机制能很好地模拟乙苯光氧化产生的臭氧峰值浓度, 但当湿度进一步增加到  $90\%$  时, MCM 模拟臭氧峰值并没有像实验值一样大幅减小。湿度为  $30\% \sim 70\%$  是真实大气中常见的湿度环境, 在此范围内, 不同湿度时臭氧峰值出现的时刻均与实验值非常吻合, 这说明 MCM 机制能很好地模拟乙苯光氧化过程。MCM 机制同时也模拟了  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  浓度时间廓线, 数值模拟  $\text{NO}_2$  值与实验值的偏差往往在臭氧峰值过后变大。臭氧峰值后实验得到  $\text{NO}_2$  的浓度均高于 MCM 模拟值, 这主要是仪器带来的误差, 因为“ $\text{NO}_2$ ”读数中还包含了一些含硝基的物质。

### 2.3 苯与乙苯臭氧生成等值线

其它不同  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NO}_x$  比率时, MCM 对苯光氧化的模拟结果与实验结果的偏差与实验 4 和实验 9 情

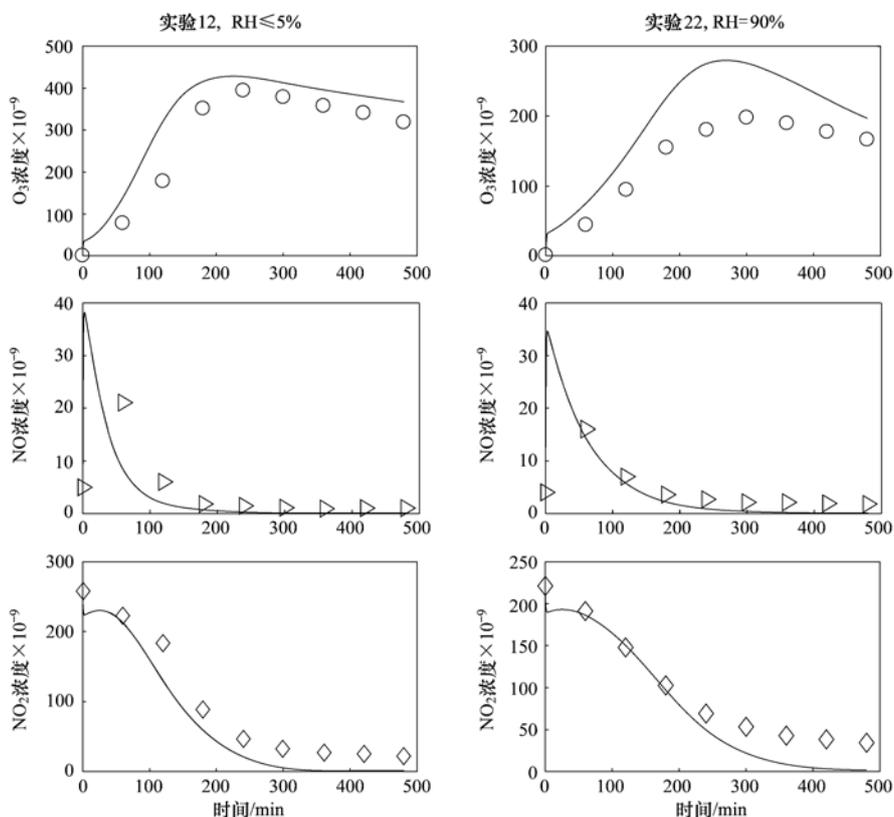


图 3 不同湿度时 MCM 机制对乙苯光氧化的模拟

Fig. 3 MCM simulations of ethylbenzene- $\text{NO}_x$  irradiations under different RH conditions

况类似,即干燥时 MCM 模拟的臭氧峰值浓度比实验值偏高约 20%,高湿时 MCM 模拟的臭氧峰值比实验值偏高约 40%。受检测条件及实验时间等因素制约,烟雾箱实验不能覆盖所有 VOC 和  $\text{NO}_x$  浓度范围,而数值模式则可以弥补烟雾箱实验的不足。因此,在烟雾箱实验数据验证了 MCM 机制对苯和乙苯光氧化过程的基础上,通过 MCM 数值模拟得到一定环境条件下,苯和  $\text{NO}_x$  在一定范围变化时的臭氧等值线,进而确定苯的臭氧生成活性和潜势是一个行之有效的方法。首先用 MCM 模拟了烟雾箱实验条件下(即有效光强为  $0.238 \text{ min}^{-1}$ ,温度 300 K,相对湿度 5%),苯和  $\text{NO}_x$  的取值范围分别为  $0 \sim 4000 \times 10^{-9}$  和  $0 \sim 300 \times 10^{-9}$  时,苯- $\text{NO}_x$  光照体系中臭氧峰值等值线以及 6 h 时的臭氧等值线,结果如图 4(a) 和 4(c) 所示(其中圆圈表示不同  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NO}_x$  比值的实验点)。在考虑了 MCM 模拟值与实验

值的偏差后,发现 MCM 模拟的臭氧等值区间与实验点能很好地吻合。在此基础上,用实际太阳光照强度 [ $J(\text{NO}_2) = 0.56 \text{ min}^{-1}$ ],在温度为 300 K,相对湿度为 50% 条件下,对苯- $\text{NO}_x$  光氧化体系进行了进一步的模拟[图 4(b) 和 4(d)]。发现当苯浓度在  $(10 \sim 50) \times 10^{-9}$ ,  $\text{NO}_x$  浓度在  $(10 \sim 100) \times 10^{-9}$  范围变化时, MCM 模拟得到的臭氧峰值浓度为  $(4.2 \sim 65) \times 10^{-9}$ 。扣除 MCM 模拟结果比实际高出 20% (在其它苯光氧化实验中发现,相对湿度接近 50% 时, MCM 模拟的臭氧浓度比实验值最多高出 20%),则真实太阳光照下,苯在以上浓度区间内对臭氧峰值浓度(即苯的臭氧生成潜势)的贡献为:  $(3.5 \sim 54) \times 10^{-9}$ 。在苯和  $\text{NO}_x$  浓度相同的区间内,光照 6 h 后的臭氧值为  $(3.7 \sim 40) \times 10^{-9}$ ,扣除模拟值比实验值高出的 20%,6 h 后臭氧的模拟值为  $(3.1 \sim 33) \times 10^{-9}$ 。

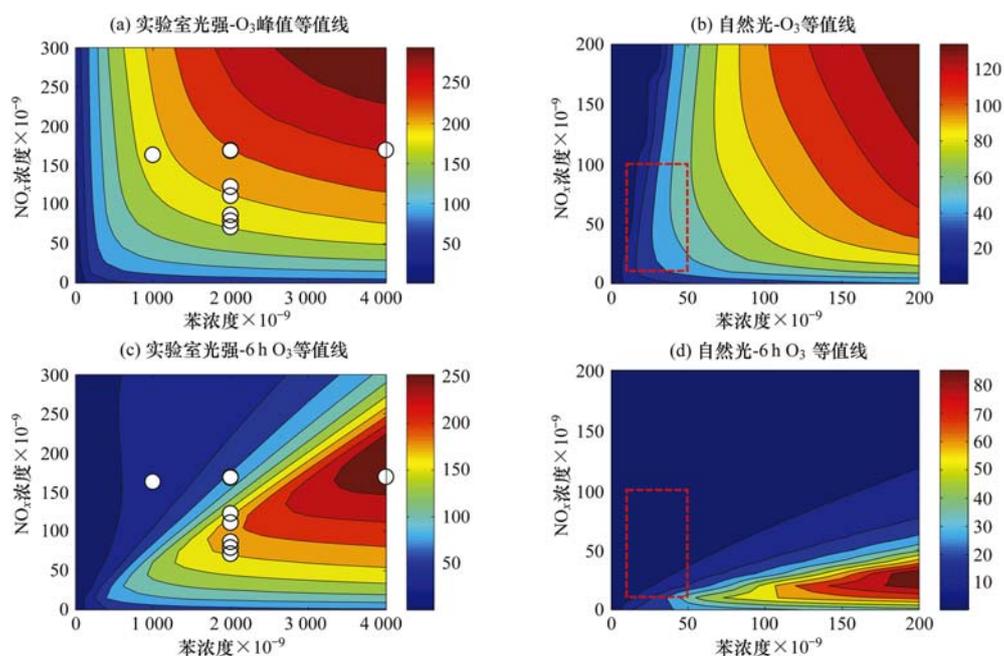


图 4 MCM 机制模拟实验室光强下以及自然光下苯光氧化产生的  $\text{O}_3$  峰值等值线以及 6 h  $\text{O}_3$  等值线

Fig. 4 MCM-predicted  $\text{O}_3$  peak and 6 h concentration isopleths from photo-oxidation of benzene under experimental and sunlight conditions

采用与苯相同的方法,通过 MCM 模拟得到了乙苯的臭氧等值线,进而确定其臭氧生成活性和潜势。图 5(a) 和 5(c) 为与苯相同的烟雾箱实验条件下,采用 MCM 机制模拟得到的乙苯光氧化体系的臭氧峰值以及 6 h 时臭氧浓度等值线,图中“○”为烟雾箱实验点。可以看出实验点均落在等值线的脊线附近。逐个比较了各个实验点上臭氧峰值浓度与 MCM 模拟值,发现除了 90% 相对湿度附近模拟值比实验值偏高以外,其它不同  $\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{NO}_x$  比率的数

值模拟值均比实验值偏大 10% ~ 25%。在比较了 MCM 模拟值与实验值的基础上,用与苯相同的模拟条件下得到乙苯在太阳光照条件下的臭氧峰值等值线和 6 h 时的臭氧等值线[图 5 (b) 和 5(d)]。可以看出当乙苯在  $(10 \sim 50) \times 10^{-9}$ 、 $\text{NO}_x$  在  $(10 \sim 100) \times 10^{-9}$  变化时, MCM 模拟得到的乙苯对臭氧最大值的贡献范围为:  $(4.6 \sim 198) \times 10^{-9}$ ; 对 6 h 时的臭氧贡献范围为  $(3.2 \sim 148) \times 10^{-9}$ 。扣除 MCM 模拟值比实验值偏大的部分(按偏大 21% 计算),乙苯光氧化

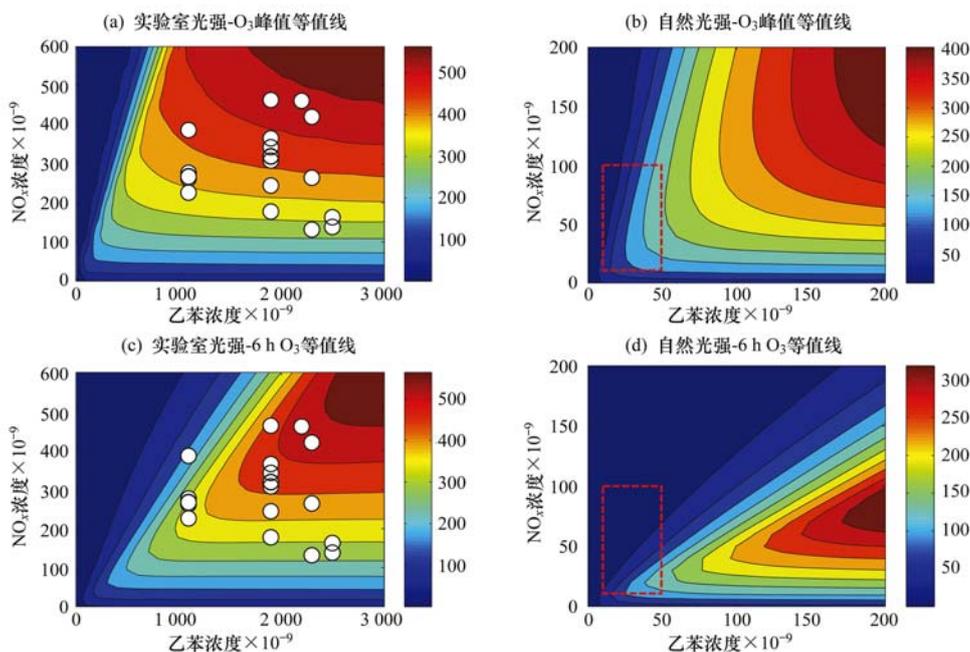


图5 MCM 机制模拟实验室光强下以及自然光下乙苯光氧化产生的臭氧峰值以及 6 h 浓度等值线

Fig. 5 MCM-predicted  $O_3$  peak and 6 h concentration isopleths from photo-oxidation of ethylbenzene under experimental and sunlight conditions

臭氧峰值浓度的贡献达  $(3.8 \sim 164) \times 10^{-9}$ , 在实际大气中光照 6 h 对臭氧的贡献达  $(2.6 \sim 122) \times 10^{-9}$ .

#### 2.4 模拟苯与乙苯的增量反应活性

为了衡量单位量的苯和乙苯光氧化臭氧生成活性, 使用了 Carter 等<sup>[25]</sup> 提出的增量反应活性 (IR), 其计算公式如下:

$$IR[\Delta(O_3-NO)]_t^{VOC} = \frac{\Delta(O_3-NO)_t^{test} - \Delta(O_3-NO)_t^{blank}}{[VOC]_0}$$

式中,  $\Delta(O_3-NO)$  为  $([O_3]_t - [NO]_t) - ([O_3]_0 - [NO]_0)$ ,  $\Delta(O_3-NO)_t^{test}$  为加入 VOC 在实验  $t$  时刻的  $\Delta(O_3-NO)$  值,  $\Delta(O_3-NO)_t^{blank}$  为未加入相应 VOC 时在  $t$  时刻的  $\Delta(O_3-NO)$  值,  $[VOC]_0$  是加入的 VOC 初始浓度. 通过改变 VOC 与  $NO_x$  的初始浓度值, 找出 6 h 时 IR 值中的最大值, 该值即为 VOC 的最大增量反应活性 MIR. 类似地, 不同 VOC 与  $NO_x$  的初始浓度时, 臭氧峰值时刻对应的 IR 最大值称为最大臭氧反应活性 (maximum ozone reactivity, MOR). 在太阳光强为  $J(NO_2) = 0.56 \text{ min}^{-1}$ , 温度为 300 K, 湿度为 50%, 苯和  $NO_x$  初始浓度范围为  $(1 \sim 200) \times 10^{-9}$  的条件下, 采用 MCM 机制模拟计算了每个苯和  $NO_x$  初始浓度对应的  $IR(O_3 \text{ peak})$  值和  $IR(t = 6 \text{ h})$  值. 每次固定苯的初始浓度, 然后找出  $NO_x$  在  $(1 \sim 200) \times 10^{-9}$  变化时每一个苯初始浓度所对应的  $IR(O_3 \text{ peak})$  和  $IR(t = 6 \text{ h})$  的极大值  $[IR(O_3$

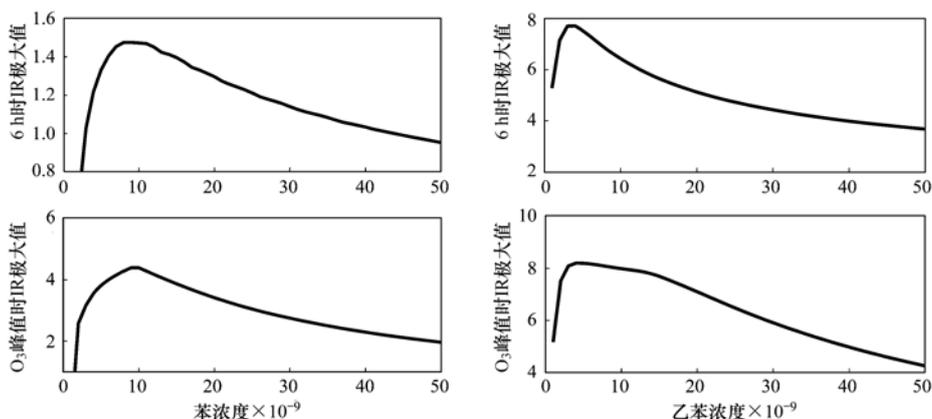
peak) $_{max}$  和  $IR(t = 6 \text{ h})_{max}]$ , 最后得到苯在  $(1 \sim 200) \times 10^{-9}$  变化时,  $IR(O_3 \text{ peak})_{max}$  和  $IR(t = 6 \text{ h})_{max}$  中的最大值, 即所求的 MOR 和 MIR 值.

图 6 为苯- $NO_x$  光氧化体系中  $NO_x$  在  $(1 \sim 200) \times 10^{-9}$  变化时得到的  $IR(O_3 \text{ peak})_{max}$  值和  $IR(t = 6 \text{ h})_{max}$  值随苯浓度变化的曲线. 为了节约计算时间, 苯和  $NO_x$  在  $(1 \sim 50) \times 10^{-9}$  范围时, 苯和  $NO_x$  的增量为  $1 \times 10^{-9}$ ; 当苯和  $NO_x$  在  $(50 \sim 200) \times 10^{-9}$  范围时, 苯和  $NO_x$  的增量为  $10 \times 10^{-9}$ . 结果表明, 随着苯浓度从  $200 \times 10^{-9}$  到  $1 \times 10^{-9}$  不断减少,  $IR(t = 6 \text{ h})_{max}$  值不断增大, 当苯初始浓度减小到  $9 \times 10^{-9}$  时,  $IR(t = 6 \text{ h})_{max}$  达到最大值 1.47, 即 MIR 值为 1.47, 平均每个碳对应的 MIR 值为 0.25/C. Carter<sup>[15]</sup> 用 SAPRC 机制计算得到苯在 6 h 时的 MIR 值为 0.42/C, 该值是本实验结果的 1.7 倍. 同时计算得到臭氧峰值时对应的  $IR(O_3 \text{ peak})_{max}$  值在苯初始浓度为  $10 \times 10^{-9}$  时出现了最大值 4.4, 即 MOR 为 4.4, 平均到每个碳以后 MOR 为 0.73/C, 而 Carter<sup>[15]</sup> 用 SAPRC 机制计算得到苯的 MOR 值为 0.36/C. 通过 MCM 机制计算得到的 MOR 值是 SAPRC 机制的 2 倍. 这种差异是由于两种机制中关于苯的降解机制不同引起的. 由于 MOR 值反映了 VOC 降解全过程中对臭氧的最大贡献, 因此其与碳键数量相关. 在 MCM 机制中考虑了由苯降解为  $CO_2$  和  $H_2O$  的全过程. 而 SAPRC

机制由于省略了许多中间降解过程,因此其可能低估了苯的 MOR 值. 通过苯的 MIR 值还可以计算苯在不同初始浓度时对臭氧的最大实际贡献量,即  $O_3(t=6\text{ h})_{\text{Benzene}} = [\text{Benzene}]_0 \times \text{MIR}$ . 在  $\text{NO}_x$  初始浓度较高时,臭氧出现最大值的时间有时会超过 12 h,因而 MOR 值反映的是苯的最大臭氧生成潜势.

采用与苯相同的方法,计算了乙苯的光氧化臭氧峰值增量反应活性 MOR 和 6 h 的增量反应活性

$\text{IR}(t=6\text{ h})_{\text{max}}$ , 结果如图 6 所示. 在乙苯和  $\text{NO}_x$  分别从  $(1 \sim 200) \times 10^{-9}$  变化时,计算得到乙苯 MOR 值为 1.03/C, 比 Carter<sup>[15]</sup> 用 SAPRC 机制计算的 MOR 值偏小 37%. 在实验浓度范围内,当乙苯浓度为  $4 \times 10^{-9}$  时,  $\text{IR}(t=6\text{ h})_{\text{max}}$  达到峰值 7.7, 即平均每个碳原子后乙苯的 MIR 值为 0.97/C, 而 Carter<sup>[15]</sup> 的 MIR 值为 2.7/C, 比本实验结果大了近 3 倍. 这说明采用 SAPRC 机制得到的 MIR 值可能高估了乙苯对臭氧的实际贡献.



图中仅显示苯和乙苯在  $(1 \sim 50) \times 10^{-9}$  变化时的情况

图 6 苯和乙苯氧化体系中 6 h 时 IR 极大值以及  $O_3$  峰值时 IR 极大值随苯和乙苯浓度的变化

Fig. 6 Changes of  $\text{IR}(t=6\text{ h})_{\text{max}}$  and  $\text{IR}(O_3\text{ peak})_{\text{max}}$  in benzene and ethylbenzene systems

比较苯和乙苯浓度的 MIR 值以及各自的 MOR 值可以看出,苯和乙苯光氧化体系中 MIR 值分别为 0.25/C 和 0.97/C,乙苯对臭氧的实际贡献值是苯的 3.9 倍; MIR 值反映了 VOC 物质的反应动力学活性,即其值的大小与其同 OH 自由基的反应快慢有关,即反应快的其 MIR 值较高. 在 298 K 时,乙苯和苯与 OH 自由基的反应速率常数分别为  $7.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecules} \cdot \text{s})^{-1}$  和  $1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecules} \cdot \text{s})^{-1}$ , 其比值约为 5.8, 而 Carter<sup>[15]</sup> 的 MIR 比值为 6.3. 说明通过 SAPRC 机制得到的 MIR 值更接近苯和乙苯的反应动力学活性. 通过 MCM 计算得到的苯和乙苯对应的 MOR 值分别为 0.73/C 和 1.03/C,乙苯的臭氧生成潜势是苯的 1.4 倍. MOR 值反映的是 VOC 臭氧生成潜势. 根据文献[26]报道,在  $\text{NO}_2$  存在时,VOC 光氧化生成臭氧的潜势与 C—C 和 C—H 数目有关,即 C—C 键与 C—H 键数目越大则该物质最终完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  时生成的  $\text{O}_3$  越多. 苯与乙苯的 C—C 和 C—H 键总数分别为 12 和 18,其比值为 0.67. 根据 MCM 计算得到的苯和乙苯的 MOR 值之比为 0.7, 该比值

与苯和乙苯的化学键数比值非常接近. 而相应的 Carter<sup>[15]</sup> 通过 SAPRC 机制得到 MOR 比值仅为 0.22. 说明通过 MCM 得到的 MOR 值比由 SAPRC 得到的 MOR 值更能反映苯和乙苯的臭氧生成潜势. 此外,这还说明,与乙苯相比虽然苯氧化对臭氧的直接贡献很小,但是其主要氧化产物在进一步降解过程中对臭氧的贡献仍然很大.

### 3 结论

(1) 用烟雾箱研究了苯和乙苯在有  $\text{NO}_x$  存在情况下的光氧化,并与 MCM 机制模拟结果进行了比较,发现 MCM 机制对干燥时苯和乙苯光氧化生成的臭氧模拟较好. 相对湿度  $\leq 5\%$  时,在苯- $\text{NO}_x$  反应体系中,MCM 模拟的臭氧最大值比实验值偏大 20%,高湿时(83%)MCM 模拟的臭氧峰值比实验值偏大 41%. 在乙苯- $\text{NO}_x$  光氧化体系中,在相对湿度为 5%~70% 时,MCM 模拟的臭氧峰值比实验值偏高约(10%~21%),湿度 90% 时 MCM 模拟值比实验偏大 41%.

(2) 在烟雾箱实验基础上,通过 MCM 机制模拟

了太阳光照条件下, 苯和乙苯在  $(0 \sim 200) \times 10^{-9}$ ,  $\text{NO}_x$  在  $(0 \sim 200) \times 10^{-9}$  范围内臭氧浓度等值线, 扣除了 MCM 模拟偏差后, 得到苯和乙苯的 6 h 臭氧贡献值分别为  $(3.1 \sim 33) \times 10^{-9}$  和  $(2.6 \sim 122) \times 10^{-9}$ , 苯和乙苯的臭氧峰值范围分别是  $(3.5 \sim 54) \times 10^{-9}$  和  $(3.8 \sim 164) \times 10^{-9}$ .

(3) 用 MCM 机制进一步模拟计算了苯和乙苯的 MIR 和 MOR 值, 得到苯和乙苯的 MIR 分别为 0.25/C 和 0.97/C. 得到苯和乙苯的 MOR 分别为 0.73/C 和 1.03/C. 由于 MCM 机制考虑了苯系物降解的全部过程, 因此用 MCM 得到的 MOR 值可能会更好地反映苯系物的臭氧潜势.

#### 参考文献:

- [1] Calvert J G, Atkinson R, Becker K H, *et al.* The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons [M]. Oxford: Oxford University Press, 2002.
- [2] Watson J G, Chow J C, Fujita E M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(9): 1567-1584.
- [3] Yuan B, Shao M, Lu S, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(15): 1919-1926.
- [4] 戴天有, 王玮, 任丽红, 等. 国产小汽车尾气非甲烷烃排放特征 [J]. 中国科学(B辑): 化学, 2010, **40**(1): 76-85.
- [5] 张俊刚, 王跃思, 王珊, 等. 京津地区大气中非甲烷烃(NMHCs)质量浓度水平和反应活性研究 [J]. 环境科学研究, 2008, **21**(5): 158-162.
- [6] Goldan P D, Kuster W C, Fehsenfeld F C, *et al.* Hydrocarbon measurements in the southeast United States: the rural oxidants in the southern environment program 1990 [J]. Journal of Geophysical Research, 1995, **100**(D12): 25945-25963.
- [7] Jang M, Kamens R M. Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of  $\text{NO}_x$  and 1-propene [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(18): 3626-3639.
- [8] 吴方堃, 王跃思, 安俊琳, 等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 10-16.
- [9] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**(2): 127-130.
- [10] Duan J, Tan J, Yang L, *et al.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2008, **88**(1): 25-35.
- [11] Zou S C, Lee S C, Chan C Y, *et al.* Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. Chemosphere, 2003, **51**(9): 1015-1022.
- [12] 陈洪伟, 李攻科, 李核, 等. 广州地区大气中挥发性有机物的污染状况 [J]. 环境化学, 2003, **22**(1): 89-92.
- [13] Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(2): 181-199.
- [14] 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.
- [15] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1994, **44**(7): 881-899.
- [16] Carter W P L. Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(18): 2513-2527.
- [17] Jenkin M E, Saunders S M, Wagner V, *et al.* Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, **3**: 181-193.
- [18] Kelly N A, Chang T Y. An experimental investigation of incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(13): 2101-2110.
- [19] Carter W P L. Documentation for the SAPRC atmospheric photochemical mechanism preparation and emissions processing programs for implementation in airshed models [R]. 1988: 214.
- [20] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, *et al.* Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCMv3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, **3**: 161-180.
- [21] 石玉珍, 徐永福, 贾龙. 大气化学机理的发展及应用 [J]. 气候与环境研究, 2012, **17**(1): 112-124.
- [22] 贾龙, 徐永福, 石玉珍. 光化学烟雾箱的表征及初步应用 [J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 351-361.
- [23] 黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 等. 大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟 [J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2551-2557.
- [24] Jia L, Xu Y F, Shi Y Z. Investigation of the ozone formation potential for ethanol using a smog chamber [J]. China Science Bulletin, 2012, **57**(34): 4472-4481.
- [25] Carter W P L, Pierce J A, Luo D M, *et al.* Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(18): 2499-2511.
- [26] Jenkin M E, Watson L A, Utembe S R, *et al.* A Common Representative Intermediates (CRI) mechanism for VOC degradation. Part 1: Gas phase mechanism development [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(31): 7185-7195.

## CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China .....	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> ( 401 )
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> and Source Analysis in Beijing .....	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> ( 411 )
Temporal and Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing .....	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> ( 418 )
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM <sub>5.0</sub> Inhalable Particulate in Beijing .....	WANG Yan-hui, XIAO Yao ( 428 )
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring .....	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun ( 436 )
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing .....	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> ( 442 )
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles .....	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> ( 451 )
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM <sub>10</sub> in Xinzhou City .....	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> ( 458 )
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou .....	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> ( 464 )
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis .....	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> ( 470 )
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea .....	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> ( 475 )
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data .....	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> ( 481 )
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area .....	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> ( 490 )
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation .....	JIA Long, XU Yong-fu ( 495 )
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China .....	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> ( 504 )
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area .....	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> ( 513 )
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter .....	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> ( 520 )
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends .....	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> ( 526 )
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting .....	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> ( 533 )
Oxidation of Mercury by CuBr <sub>2</sub> Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition .....	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> ( 541 )
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian .....	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> ( 547 )
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study .....	JIA Hai-feng, GUO Yu ( 555 )
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain .....	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> ( 562 )
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary .....	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> ( 569 )
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary .....	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> ( 577 )
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area .....	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> ( 585 )
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands .....	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> ( 592 )
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> ( 597 )
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water .....	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> ( 605 )
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite .....	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> ( 611 )
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride .....	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang ( 619 )
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System .....	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> ( 626 )
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety .....	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao ( 633 )
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment .....	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> ( 643 )
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter .....	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> ( 651 )
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process .....	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> ( 657 )
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes .....	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe ( 663 )
Biosorption Characteristics of Cu <sup>2+</sup> by Spent Substrate of Pleurotus Oyster .....	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> ( 669 )
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition .....	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> ( 678 )
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou .....	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> ( 684 )
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China .....	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> ( 692 )
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site .....	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> ( 704 )
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China .....	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> ( 711 )
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River .....	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> ( 719 )
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants .....	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> ( 727 )
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites .....	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce ( 733 )
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1 .....	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> ( 740 )
Effects of the Ratio of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N to NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture .....	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> ( 746 )
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou .....	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> ( 753 )
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles .....	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> ( 759 )
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea .....	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> ( 764 )
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i> .....	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin ( 770 )
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System .....	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> ( 780 )
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary .....	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> ( 786 )
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies .....	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> ( 792 )

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行