

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

序	郝郑平 (3461)
我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究	王海林, 张国宁, 聂磊, 王宇飞, 郝郑平 (3462)
我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨	陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (3469)
工业固定源 VOCs 治理技术分析评估	栾志强, 郝郑平, 王喜芹 (3476)
工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究	江梅, 张国宁, 魏玉霞, 邹兰, 张明慧 (3487)
台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准	栾志强, 王喜芹, 郑雅楠, 刘平 (3491)
国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究	张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林 (3501)
挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析	刘昌新, 王宇飞, 王海林, 郝郑平, 王铮 (3509)
民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征	李兴华, 王书肖, 郝吉明 (3515)
北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探	王琴, 邵敏, 魏强, 陈文泰, 陆思华, 赵越 (3522)
北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析	孙杰, 王跃思, 吴方堃 (3531)
上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析	崔虎雄, 吴迺名, 高松, 段玉森, 王东方, 张懿华, 伏晴艳 (3537)
长沙大气中 VOCs 研究	刘全, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (3543)
佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征	马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 程远, 杨复沫, 余永昌, 谭赞华, 王洁文 (3549)
深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析	 黄爱葵, 李楠, Alex Guenther, Jim Greenberg, Brad Baker, Michael Graessli, 白建辉 (3555)
北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3560)
北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3566)
城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征	周咪, 王伯光, 赵德骏, 张春林, 古颖纲 (3571)
城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究	何洁, 王伯光, 刘舒乐, 赵德骏, 唐小东, 邹宇 (3577)
城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究	刘舒乐, 王伯光, 何洁, 唐小东, 赵德骏, 郭薇 (3582)
植物释放挥发性有机物 (BVOC) 向二次有机气溶胶 (SOA) 转化机制研究	李莹莹, 李想, 陈建民 (3588)
NO ₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究	盖艳波, 葛茂发, 王炜罡 (3593)
3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究	王天鹤, 刘泽, 葛茂发, 王炜罡 (3599)
水中挥发性有机物的分析方法综评	许秀艳, 朱擎, 谭丽, 梁宵, 张颖, 滕思江 (3606)
新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs	李想, 陈建民 (3613)
大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究	王艳君, 郑晓玲, 何鹰, 张栋, 王保栋 (3617)
全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物	 周庆华, 仓怀文, 鞠帮玉, 李林, 杜永斋, 陈创, 侯可勇, 李京华, 王卫国, 李海洋 (3623)
膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs	 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋 (3628)
工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究	田秀英, 蔡强, 叶朝霞, 郭威, 卢岩文, 张永明 (3635)
电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 蔡强, 陈吕军, 张永明 (3641)
工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析	吴彬, 张红燕, 陆林光 (3647)
硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体	王喜芹, 李凯, 魏冰, 栾志强 (3653)
氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能	李东艳, 刘海弟, 陈运法 (3657)
蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究	韩忠娟, 罗福坤, 李泽清 (3662)
混合气体直接吸附分离回收过程研究	王红玉, 羌宁, 胡瑕 (3667)
生物滴滤降解氯苯废气的实验研究	周卿伟, 朱润晔, 胡俊, 张丽丽, 陈建孟 (3673)
复合吸收技术净化复杂工业有机废气	陈定盛, 岑超平, 唐志雄, 方平, 陈志航 (3680)
烘房 VOCs 废气治理技术路线探析	李泽清, 罗福坤 (3685)
Co ₃ O ₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化	闫清云, 李新勇, 肇启东, 曲振平 (3689)
Si 掺杂 TiO ₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs	邹学军, 李新勇, 曲振平, 王疆疆 (3694)
基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究	贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌 (3699)
膜分离法处理加油站油气研究	朱玲, 陈家庆, 张宝生, 王建宏 (3704)
机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟	陈家庆, 张男, 王金惠, 朱玲, 尚超 (3710)
《环境科学》第 32 卷 (2011 年) 总目录	(3717)
《环境科学》征稿简则 (3679) 《环境科学》征订启事 (3684) 信息 (3554, 3616, 3622, 3672)	

3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究

王天鹤^{1,2}, 刘泽^{1,2}, 葛茂发^{1*}, 王炜罡¹

(1. 中国科学院化学研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:应用配置有湿式流动反应管的真空紫外激光单光子电离飞行时间质谱研究了 3-甲基-3-丁烯基-1-醇气体在硫酸/过氧化氢混合溶液表面的吸收反应, 实验中首次测得了反应的摄取系数, 并根据气相产物信息推测了其反应机制. 3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应速率很快, 在 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 40% ~ 60% 范围, 摄取系数为 $2.52 \times 10^{-4} \sim 1.05 \times 10^{-2}$. 在反应过程的气相收集物中检测出 3 种气相产物: 乙醛、丙酮和 3-甲基-3,4-环氧-1-丁醇, 由此推测了 3-甲基-3-丁烯基-1-醇与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的非均相反应机制. 3-甲基-3,4-环氧-1-丁醇可以经过多步转化形成多羟基化合物, 同时生成的醛酮化合物在酸性溶液中可进一步反应, 这些对大气二次有机气溶胶的形成起着重要作用. 因此, 3-甲基-3-丁烯基-1-醇的非均相催化氧化过程可能对二次有机气溶胶的形成有重要贡献.

关键词:含氧挥发性有机物; 二次有机气溶胶; 摄取系数; 硫酸; 过氧化氢; 非均相酸催化氧化

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3599-07

Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide

WANG Tian-he^{1,2}, LIU Ze^{1,2}, GE Mao-fa¹, WANG Wei-gang¹

(1. State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Multiphase acid-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide (H_2O_2) has been suggested recently to be a potential route to SOA formation, but the kinetics and chemical mechanism of this process have not been well-known yet. In this work, the uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol (MBO331) into aqueous mixed solutions of H_2O_2 and sulfuric acid (H_2SO_4) was performed using a rotated wetted-wall reactor coupled to a VUV single-photon ionization time of flight mass spectrometer (VUV-SPI-TOFMS). The reactive uptake coefficients (γ) were acquired for the first time and the reaction pathways were deduced according to products information. The uptake of MBO331 into $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ was fast, resulting in γ reaching $2.52 \times 10^{-4} - 1.05 \times 10^{-2}$ for 40% - 60% H_2SO_4 . Acetaldehyde, acetone and 3-methyl-3,4-epoxybutane-1-ol were suggested as gas-phase products in this process. 3-methyl-3,4-epoxybutane-1-ol can transform into polyhydroxy compounds while the further reactions of the carbonyl products can occur in acidic solution, which may play a role in SOA formation. Thus, the heterogeneous acid-catalyzed oxidation of MBO331 with H_2O_2 might be a significant contributor to SOA loading.

Key words: OVOCs; SOA; reactive uptake coefficients; sulfuric acid; hydrogen peroxide; heterogeneous acid-catalyzed oxidation

近年来, 二次有机气溶胶 (secondary organic aerosols, SOA) 因其环境效应、气候效应和健康效应, 受到了人们的广泛关注^[1-3]. 首先, SOA 可以显著地降低大气能见度, 是灰霾形成的主要原因之一; 其次, SOA 能够通过直接或间接辐射效应影响气候变化; 再者, 作为可吸入颗粒物, SOA 可诱发呼吸系统疾病, 严重威胁人类健康.

由于 SOA 前体物种类繁多、形成反应及老化过程复杂等原因, 对其形成机制的研究尚处于初级阶段. 含氧挥发性有机化合物 (OVOCs) 是大气中 SOA 的一类重要前体物, 其可以通过成核、凝聚等均相过程以及吸附、反应等非均相过程最终形成 SOA. Jang

等^[4]的研究发现, 羰基化合物在酸性条件下易于通过非均相反应形成二次有机气溶胶, 并提出酸催化非均相反应可能对 SOA 的形成有重要贡献. 随后的很多研究都证明了酸催化非均相反应对 SOA 形成的重要作用^[5-8]. 最近, Claeys 等^[9]提出过氧化氢 (H_2O_2) 参与的多相酸催化氧化反应可能是 SOA 形成的有效途径, 并以此解释外场采集气溶胶中多羟

收稿日期: 2011-04-18; 修订日期: 2011-06-28

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目 (KJXC2-YW-N24, KZCX2-YW-Q02-03)

作者简介: 王天鹤 (1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气非均相化学, E-mail: wangth@iccas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: gemaofa@iccas.ac.cn

基化合物的来源. Böge 等^[10]研究了异戊二烯及其氧化产物在酸性条件下与 H_2O_2 的反应, 同样发现在气溶胶相中生成多羟基化合物. 尽管对流层中酸性气溶胶容易被 NH_3 中和, 使其 pH 值多在 2~5 之间^[11,12], 但也有外场观测数据表明高酸度气溶胶粒子的存在^[13,14]. 同时, 大气中 H_2O_2 可进入到含水气溶胶中^[15,16], 并且水相反应过程可以产生 H_2O_2 ^[17,18], 致使气溶胶粒子中广泛含有 H_2O_2 . 因此 H_2O_2 参与的多相酸催化氧化反应在实际大气中极有可能发生. 然而对这一反应过程的研究只涉及到少数几种前体物, 且反应动力学及反应机制尚不清楚, 阻碍了对其大气重要性的评估.

在前期的工作中, 本研究选择了 2-甲基-3-丁烯基-2-醇 (MBO232) 来模拟该多相酸催化氧化反应, 并分析了其吸收反应动力学和反应机制, 发现 H_2O_2 的存在显著地提高了反应速率并改变了反应机制, 该过程可能对 SOA 的形成有重要贡献^[19]. 为了进一步研究该反应过程, 笔者选取了一种自然排放的含氧挥发性有机物 3-甲基-3-丁烯-1-醇 (MBO331) 作为研究对象, 开展了其与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的吸收反应研究. MBO331 作为一种重要的天然源不饱和醇^[20], 具有较高的反应活性. 本研究中首次得到反应摄取系数, 推测了反应机制, 表明该反应过程可能对 SOA 的形成有重要贡献.

1 材料与方法

1.1 实验仪器与方法

1.1.1 吸收反应动力学实验

应用配置有湿式流动反应管 (rotated wetted-wall reactor) 的真空紫外激光单光子光电离飞行时间质谱 (VUV-SPI-TOPMS) 对 MBO331 与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的吸收反应动力学进行测量, 实验装置如图 1 所示^[21]. 湿式流动反应管由一组水平同轴的玻璃管构成, 外部设有控温夹套以实现温度控制. 内部转动管 (长度 30 cm, 内半径为 1.25 cm) 用于盛装溶液 (一般为 3~3.5 mL), 通过转动形成约 0.1 mm 厚度的液膜 (转速为 10~15 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$). 转动管底部放置一根细玻璃棒, 以保证转动管内部液膜的均匀稳定. 氦气通过盛有对应浓度 H_2SO_4 溶液的洗气瓶进行加湿, 作为载气通过流动反应管 (流量为 300 $\text{STP cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$, STP : $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 273 K), 以保证实验过程中管内溶液的浓度基本保持不变. MBO331 置于样品瓶中, 通过鼓入氦气将其蒸气

带入中心移动管 (流量为 30 $\text{STP cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$). 通过推拉中心移动管改变 MBO331 与溶液的接触区域长度, 即改变反应时间, 实现吸收反应动力学的测定. 所有动力学实验在室温条件下进行, 实验压力为 ($16 \times 133.3 \sim 76 \times 133.3$) Pa.

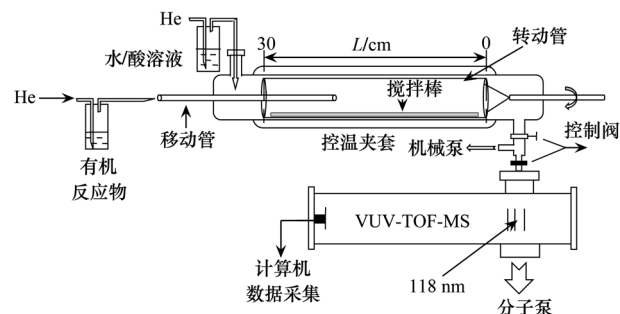


图 1 湿式流动反应管 (VUV-SPI-TOPMS) 实验装置示意

Fig. 1 Schematic of experimental setup

湿式流动反应管后侧连接 VUV-SPI-TOPMS, 实时检测 MBO331 的浓度变化以及气相产物的生成. 电离激光采用倍频的方法产生: 355 nm 激光经过 Xe/Ar 混合气体池 (池内压力约为 $250 \times 133.3 \text{ Pa}$), 辐射跃迁产生 118 nm 真空紫外光 (脉冲能量约 1 μJ , 脉冲时间约 5 ns), 聚焦于质谱进样区对样品进行电离. 图 2 是 MBO331 的 VUV 质谱图, 实验过程中同时监测所有质谱峰的强度变化以避免遗漏气相产物峰. 3 个质谱峰的变化行为一致, 说明没有气相产物峰出现在 MBO331 质谱峰位置. 选取分子离子峰 (标记*) 的强度变化来研究吸收反应动力学.

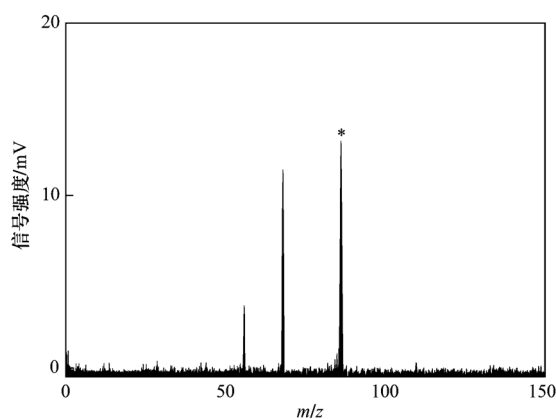


图 2 MBO331 的 VUV 质谱图^[22]

Fig. 2 Mass spectrum of MBO331

1.1.2 气相产物分析

由于 VUV-SPI-TOPMS 能够多通道同时监测, 因此在动力学实验进行的同时可以实现气相产物的质

谱在线检测,以获得产物分子量相关信息.除质谱在线检测外,本研究采用液氮冷阱收集气相产物,应用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, Thermo Scientific)对气相产物进行离线表征.冷阱中的气相产物升温至 -30°C (以尽量排除水峰干扰),进入到红外光谱仪的气体池中,在 $4\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内获得产物官能团信息.

收集的气相产物还采用气相色谱(GC6820 Agilent Technologies, 色谱柱型号 DB-624, 长 60 m, 内径 0.53 mm, 固定相厚度 3 μm)进行了离线分析.在相同条件下(程序升温:升温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升高到 40°C , 保持 1 min, 到 80°C , 保持 1 min, 再升高到 120°C , 保持 20 min), 获得气相产物的保留时间信息.

1.2 实验试剂

MBO331(97%, Alfa Aesar)、 H_2SO_4 ($\geq 96\%$, 北京化学试剂研究所)、 H_2O_2 (30%, 北京化工厂)均为购买后未经任何处理直接使用.不同浓度的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液采用 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 去离子水配制而成.

2 结果与讨论

2.1 MBO331 与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的吸收反应行为

实验中通过推拉中心移动管将 MBO331 暴露于混合溶液,通过质谱在线监测其浓度变化(分子离子峰信号强度变化),研究其吸收反应行为.在 $0\sim 60\% \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/1\% \omega(\text{H}_2\text{O}_2)$ 范围内,研究了 MBO331 与混合溶液的吸收反应特征.当 MBO331 暴露于 $20\% \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/1\% \omega(\text{H}_2\text{O}_2)$ 混合溶液时发生吸收,信号强度降低并在一段时间后恢复到初始强度.将中心移动管推回至最下游以停止暴露,吸收于溶液中的 MBO331 发生解吸,使得信号强度出现了与之前相反的变化行为[图 3(a)].吸收和解吸曲线的积分面积基本相同,说明所有吸收于溶液中的 MBO331 全部重新释放到气相中,即发生的是完全可逆吸收.当 MBO331 暴露于 $40\% \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/1\% \omega(\text{H}_2\text{O}_2)$ 混合溶液时,信号强度降低后逐渐恢复,但不能恢复到初始强度,而是在低于初始信号强度的某一值保持恒定,停止暴露时会有部分 MBO331 发生解吸行为[图 3(b)].这表明该浓度混合溶液使得 MBO331 同时发生可逆吸收和不可逆反应 2 种行为.当 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 提高到 60% 时, MBO331 发生完全不可逆反应:信号强度迅速降低并保持恒定,停止暴露后恢复到初始信号强度值[图 3(c)]. MBO331 吸

收反应行为由其吸收反应机制决定:在较低酸度条件下,溶解平衡是主要的吸收机制,使得吸收快速达到饱和.停止暴露使原有平衡被打破, MBO331 由溶液相解吸进入气相,表现为图 3(a)的吸收特征;随着酸度的提高,溶解平衡不再是决定吸收反应行为的唯一机制,部分溶解的 MBO331 发生不可逆反应,从而表现出 2 种吸收反应特征共存[图 3(b)];当酸度进一步提高[图 3(c)],不可逆反应速率明显加快,成为主要机制,表现为完全不可逆反应特征.

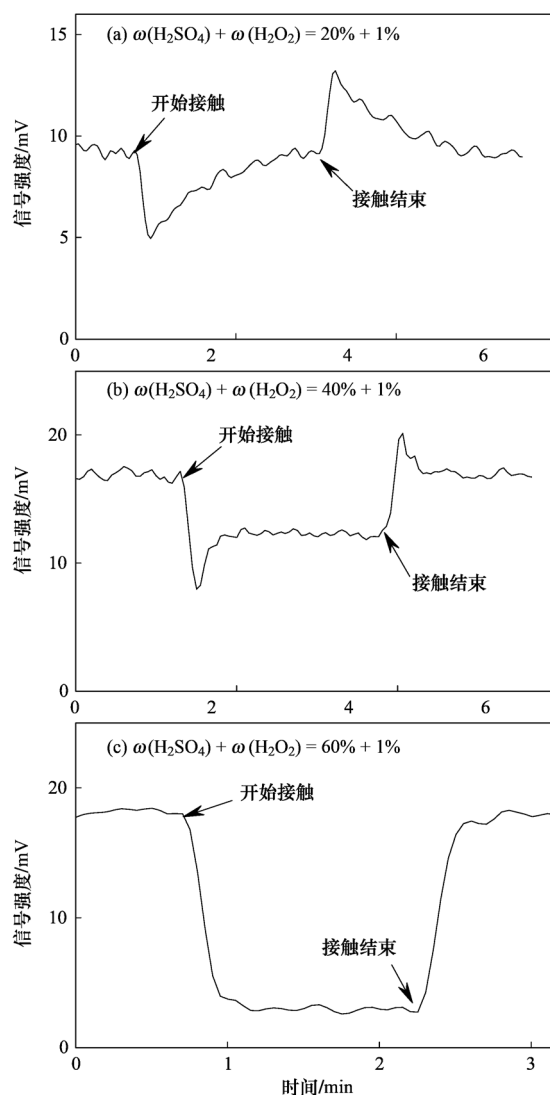


图 3 质谱峰 $m/z=71$ 的吸收反应实验曲线

Fig. 3 Typical uptake experiment profiles of $m/z=71$

2.2 反应摄取系数

计算了 MBO331 与 $40\%\sim 60\% \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/1\% \omega(\text{H}_2\text{O}_2)$ 混合溶液的反应摄取系数 γ . 反应摄取系数(reactive uptake coefficient)定义为与溶液发生碰撞的气体分子被不可逆吸收(不可逆反应)的几

率^[23, 24], 其计算方法如下:

当有机物未暴露于溶液时, 质谱峰强度记为初始信号强度 S_0 . 向上游拉动中心移动管, 使有机物暴露于溶液, 当信号强度恒定后记为反应吸收信号 S , 通过式(1)计算.

$$\ln(S/S_0) = -k_{\text{obs}}L/v_{\text{ave}} \quad (1)$$

式中, L (cm) 表示有机物与溶液的接触长度 (即反应区域长度), v_{ave} ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 表示平均气体流速. 通过改变有机物与溶液的反应区域长度, 即改变 L 的值, 可以准确地计算得到 k_{obs} 值. 由于实验装置的设计原理, 需要通过公式(2)对 k_{obs} 进行扩散校正^[25~27], 得到有效气液反应速率常数 $k_{\text{gas-surface}}$ (s^{-1}):

$$\frac{1}{k_{\text{gas-surface}}} = \frac{1}{k_{\text{obs}}} - \frac{1}{k_{\text{diff}}} \quad (2)$$

$$k_{\text{diff}} = \frac{3.66D_i}{r^2} \quad (3)$$

其中, r (cm) 为转动管的内半径, D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 为扩散系数, 可以通过 Fuller-Schettler-Gidding 公式^[28] 计算得到, k_{diff} (s^{-1}) 是扩散控制速率常数. 最后通过公式(4)计算摄取系数 γ ^[23]:

$$\gamma = \frac{4k_{\text{gas-surface}} \cdot V}{\omega A} \quad (4)$$

式中, ω ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) 为反应物的平均分子速率, V (cm^3) 为反应区域的体积, 而 A (cm^2) 表示暴露于有机物溶液的几何面积.

实验中测定不同反应区域长度 (L) 信号强度变化, 以 $\ln(S/S_0)$ 对 L 作图, 发现随着 L 的增加, $\ln(S/S_0)$ 呈线性减小 (线性相关度 $R > 0.99$), 符合准一级反应动力学特征, 如图 4 所示. 通过线性拟合得到直线斜率即为准一级表观反应吸收速率常数 k_{obs} . 经扩散校正后, 通过公式(4)得到反应摄取系数 γ , 列于表 1 中. 为了清楚地阐明 H_2O_2 在反应中的作用, 计算了 MBO331 与 40% ~ 60% $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 溶液的反应摄取系数, 并列于表 1 中.

由表 1 中所列数据可知, 随着酸度的提高, 反应速率显著提高, 由此可见 H_2SO_4 在反应中起着重要的作用. 随着硫酸浓度的升高会导致由 H^+ 催化的一些列反应速率加快, 包括质子化和重排反应速率的增加^[19, 29], 但是硫酸浓度对反应活性的具体作用还有待进一步的研究. 然而与 MBO331 与 H_2SO_4 溶液的反应摄取系数值相比, H_2O_2 的存在并没有使 γ 值增加, 反而略微下降, 这与先前的研究有所差别. 在前期的工作中, 研究分析了 MBO232 与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的吸收反应, 发现 H_2O_2 的存在使得

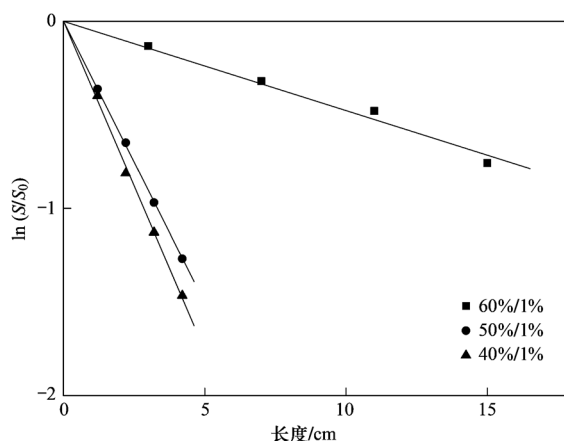


图 4 $\ln(S/S_0)$ 随反应区域长度的增加而线性减小

Fig. 4 $\ln(S/S_0)$ is a linear function of injector distances for 40% -60% $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ solutions

表 1 MBO331 与 H_2SO_4 溶液以及 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的反应摄取系数¹⁾

Table 1 Uptake coefficients of MBO331 on H_2SO_4 solution and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ solutions

$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ /%	$\gamma^{(1)}$ $\times 10^{-3}$	$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\omega(\text{H}_2\text{O}_2)$	$\gamma^{(1)}$ $\times 10^{-3}$
40	0.309 ± 0.023	40 / 1	0.252 ± 0.009
50	9.13 ± 0.766	50 / 1	7.68 ± 0.739
60	13.4 ± 0.416	60 / 1	10.5 ± 0.141

1) 每一数值为 3 组数据的平均值, 误差部分为标准偏差

反应摄取系数明显增大^[19]. 这种差异可以从两方面解释. 一方面, MBO331 与 H_2SO_4 溶液的反应速率明显快于 MBO232. Nozière 等^[29] 认为 MBO232 与 H_2SO_4 溶液的反应机制主要为 pinacol 重排 (本组的研究发现少量的 MBO232 会发生脱水反应生成异戊二烯), 其速控步为质子在 $\text{C}=\text{C}$ 上的亲电加成, 而 MBO331 与 H_2SO_4 溶液的反应机制可以认为是 H_2SO_4 在 $\text{C}=\text{C}$ 上的加成反应^[22], 所以二者的反应速率差异取决于 $\text{C}=\text{C}$ 电子云密度高低. MBO331 分子中 $\text{C}=\text{C}$ 上连有 $-\text{CH}_3$ 供电子基团, 且吸电子基团 $-\text{OH}$ 位于与 $\text{C}=\text{C}$ 距离较远的 β -位碳上, 使得 $\text{C}=\text{C}$ 电子云密度高于 MBO232. 因此 MBO331 与 H_2SO_4 溶液的反应速率明显快于 MBO232, γ 值甚至远远超过了 MBO232 与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的 γ 值. 另一方面, H_2O_2 氧化 MBO331 的反应速率快于其氧化 MBO232. 酸性条件下 H_2O_2 氧化 $\text{C}=\text{C}$, 形成环氧化合物, 随后水解开环形成多羟基化合物^[9] 或裂解形成醛酮化合物^[19]. 环氧化反应是该过程的速控步, 原因是从报道^[30, 31] 上可以看出生成环氧化

物的时间要比水解反应的时间长,也就是水解速率要明显快于环化反应.且 $C=C$ 的电子云密度越高,反应速率越快,但 MBO331 分子中 $-CH_3$ 对环氧三元环的形成存在一定的空间位阻,因此 MBO331 与 H_2SO_4/H_2O_2 混合溶液的反应速率快于 MBO232,接近于 MBO331 与 H_2SO_4 溶液的反应速率.

2.3 气相产物及反应机制

图 5 为 60% $\omega(H_2SO_4)/1\% \omega(H_2O_2)$ 混合溶液实验过程中的实时质谱图.实验中发现当 MBO331 暴露于混合溶液时,质谱图上出现 3 个产物峰,位置分别位于 m/z 为 44、58 和 102;将中心移动管推回至最下游,产物峰强度缓慢减弱最终消失.

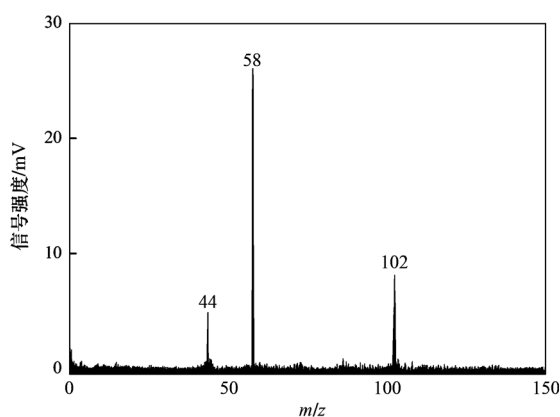


图 5 MBO331 暴露于 60% $\omega(H_2SO_4)/1\% \omega(H_2O_2)$ 混合溶液时的实时质谱图

Fig. 5 Real-time mass spectra after MBO331 exposed to 60% $\omega(H_2SO_4)/1\% \omega(H_2O_2)$ solution

为了进一步确定气相产物,本研究用液氮冷阱对气相产物进行收集,并在 $-30^\circ C$ 对其进行红外光谱表征,图 6 为 MBO331 与气相产物的红外光谱图对比.可以明显看出,反应后 $-OH$ (3600 cm^{-1} 处伸缩振动)和 $C=C$ (3080 cm^{-1} 处 $C-H$ 伸缩振动和 1658 cm^{-1} 处 $C=C$ 伸缩振动)消失,而在 1740 cm^{-1} 处出现强吸收,说明含羰基化合物的生成.

虽然质谱谱图显示出现 3 个产物峰,但是并不能由此确定反应生成几种气相产物,因此本研究应用气相色谱进行离线产物分析.气相色谱数据显示,冷阱中含有 3 种化合物,保留时间分别为 6.043、6.304、14.210 min,由此可以确定,反应中生成 3 种气相产物.

综合上述信息,本研究认为 MBO331 与 H_2SO_4/H_2O_2 混合溶液反应生成 3 种气相产物分别为乙醛、丙酮和 3-甲基-3,4-环氧-1-丁醇,推测的反应机制如

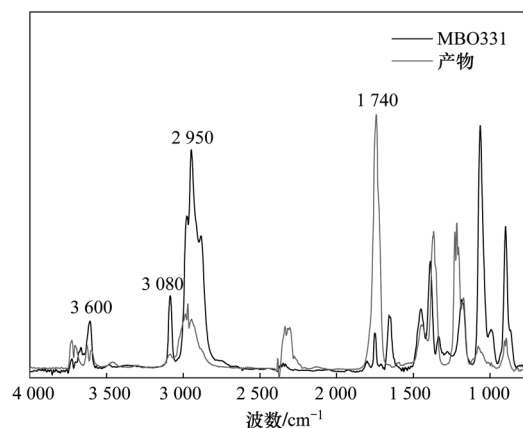


图 6 MBO331 与气相产物红外光谱图对比

Fig. 6 IR spectra of gas-phase products and MBO331

图 7 所示.酸性溶液中, MBO331 首先被 H_2O_2 氧化,形成环氧化物 3-甲基-3,4-环氧-1-丁醇(1),随后经过 2 条不同反应途径.由于溶液中含有大量的 H_2SO_4 和水,环氧化物(1)可以进一步发生开环反应形成三级碳正离子,随后水解多羟基化合物(2).

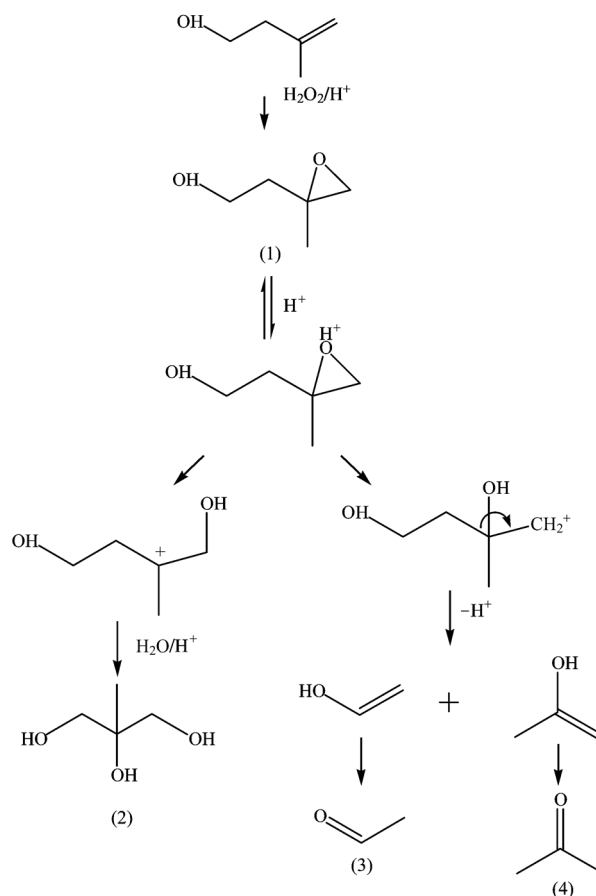


图 7 MBO331 与 H_2SO_4/H_2O_2 混合溶液的反应机制

Fig. 7 Mechanism proposed for the multiphase acid-catalyzed oxidation of MBO331 with H_2SO_4/H_2O_2

同时少量的环氧化物(1)可以开环形成不稳定的一级碳正离子,进而裂解异构化成乙醛(3)和丙酮(4).由于化合物(2)分子中含有多个羟基基团,易于滞留在溶液中,因此在气相产物中只检测到化合物(1)、(3)和(4).由于生成的环氧物质在酸性条件下易于水解^[31],而生成的醛酮类物质在硫酸溶液中也会发生进一步的吸收^[32,33],因此很难对反应产物进行定量的分析.但是根据环氧化物开环生成的碳正离子的稳定性来看,三级碳正离子的稳定性更好,因此推测反应过程中多羟基化合物的生成路径是主要反应途径.

3 结论

研究表明 H_2O_2 参与的多相酸催化氧化反应可能是 SOA 形成的有效途径^[9],然而对这一反应过程的研究只涉及到少数几种前体物,且反应动力学及反应机制尚不十分清楚.本研究应用湿式流动反应管结合 VUV-SPI-TOPMS 对 MBO331 在 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液表面的吸收反应动力学进行了研究,首次得到了反应摄取系数 γ 值.通过质谱在线检测以及红外光谱和气相色谱离线分析,推断反应过程中生成 3 种气相产物乙醛、丙酮和 3-甲基-3,4-环氧-1-丁醇,并由此推测了反应机制.MBO331 与 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液的反应速率较快, γ 值达到 10^{-2} 量级;反应过程中生成的多羟基化合物是 SOA 的重要组成部分,同时醛酮化合物在酸性条件下可发生进一步反应形成 SOA 组分,因此该非均相酸催化氧化反应可能对大气中 SOA 的形成有重要贡献,为进一步明确挥发性有机化合物在大气条件下的非均相转化过程提供数据支持和理论依据.

参考文献:

- [1] Pöschl U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, **44**(46): 7520-7540.
- [2] Rosenfeld D. Atmosphere- Aerosols, clouds, and climate [J]. *Science*, 2006, **312**(5778): 1323-1324.
- [3] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5155-5236.
- [4] Jang M S, Czoschke N M, Lee S, *et al.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions [J]. *Science*, 2002, **298**(5594): 814-817.
- [5] Jang M S, Carroll B, Chandramouli B, *et al.* Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(17): 3828-3837.
- [6] Jang M S, Czoschke N M, Northcross A L. Atmospheric organic aerosol production by heterogeneous acid-catalyzed reactions [J]. *Chemphyschem*, 2004, **5**(11): 1646-1661.
- [7] Surratt J D, Lewandowski M, Offenberg J H, *et al.* Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5363-5369.
- [8] Liggio J, Li S M. Reversible and irreversible processing of biogenic olefins on acidic aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(7): 2039-2055.
- [9] Claeys M, Wang W, Ion A C, *et al.* Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(25): 4093-4098.
- [10] Böge O, Miao Y, Plewka A, *et al.* Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(14): 2501-2509.
- [11] Ganor E. A method for identifying sulfuric acid in single cloud and fog droplets [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(26): 4235-4242.
- [12] Hindman E E, Borys R D, Lowenthal D H, *et al.* Long-term, wintertime aerosol, cloud and precipitation measurements in the Northern Colorado Rocky Mountains, USA [J]. *Atmospheric Research*, 2006, **82**(1-2): 194-202.
- [13] Ferek R J, Lazrus A L, Haagenson P L, *et al.* Strong and weak acidity of aerosols collected over the northeastern United-States [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, **17**(6): 315-324.
- [14] Curtius J, Sierau B, Arnold F, *et al.* Measurement of aerosol sulfuric acid 2. Pronounced layering in the free troposphere during the second Aerosol Characterization Experiment (ACE 2) [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2001, **106**(D23): 31975-31990.
- [15] Hung H F, Wang C S. Experimental determination of reactive oxygen species in Taipei aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2001, **32**(10): 1201-1211.
- [16] Hasson A S, Paulson S E. An investigation of the relationship between gas-phase and aerosol-borne hydroperoxides in urban air [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2003, **34**(4): 459-468.
- [17] 朱李华, 陈忠明. 甲基丙烯基醛和甲基乙烯基酮水相臭氧氧化反应 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 83-86.
- [18] Chen Z M, Wang H L, Zhu L H, *et al.* Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(8): 2255-2265.
- [19] Liu Z, Ge M F, Wang W G, *et al.* The uptake of 2-methyl-3-buten-2-ol into aqueous mixed solutions of sulfuric acid and hydrogen peroxide [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**(6): 2069-2075.
- [20] König G, Brunda M, Puxbaum H, *et al.* Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of

- selected mid-European agricultural and natural plant species [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(8): 861-874.
- [21] Liu Z, Ge M F, Yin S, *et al.* Uptake and reaction kinetics of α -pinene and β -pinene with sulfuric acid solutions [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, **491**(4-6): 146-150.
- [22] Xu Z F, Liu Z, Ge M F, *et al.* Uptake kinetics of 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol and 3-methyl-3-buten-1-ol into sulfuric acid solutions [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(13): 1352-1356.
- [23] Howard C J. Kinetic measurements using flow tubes [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1979, **83**(1): 3-9.
- [24] 李宏军, 朱彤, 李雷, 等. 大气化学非均相反应摄取系数的测定 [J]. *环境化学*, 2006, **25**(3): 266-272.
- [25] Murphy D M, Fahey D W. Mathematical treatment of the wall loss of a trace species in denuder and catalytic-converter tubes [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, **59**(23): 2753-2759.
- [26] Hanson D R, Burkholder J B, Howard C J, *et al.* Measurement of hydroxyl and hydroperoxy radical uptake coefficients on water and sulfuric-acid surfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**(12): 4979-4985.
- [27] Gershenzon Y M, Grigorieva V M, Ivanov A V, *et al.* O_3 and OH sensitivity to heterogeneous sinks of HO_x and CH_3O_2 on aerosol particles [J]. *Faraday Discussions*, 1995, **100**: 83-100.
- [28] Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1966, **58**(5): 19-27.
- [29] Nozière B, Voisin D, Longfellow C A, *et al.* The uptake of methyl vinyl ketone, methacrolein, and 2-methyl-3-butene-2-ol onto sulfuric acid solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, **110**(7): 2387-2395.
- [30] De Vos D E, Sels B F, Jacobs P A. Practical heterogeneous catalysts for epoxide production [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2003, **345**(4): 457-473.
- [31] Whalen D L. Mechanisms of hydrolysis and rearrangements of epoxides [J]. *Advances in Physical Organic Chemistry*, 2005, **40**: 247-298.
- [32] Kane S M, Timonen R S, Leu M T. Heterogeneous chemistry of acetone in sulfuric acid solutions: implications for the upper troposphere [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**(46): 9259-9265.
- [33] Esteve W, Nozière B. Uptake and reaction kinetics of acetone, 2-butanone, 2,4-pentanedione, and acetaldehyde in sulfuric acid solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**(48): 10920-10928.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《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)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人