

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘满威 (2855)
臭氧污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 姜广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟

黄丽华^{1,2}, 莫创荣¹, 徐永福^{2*}, 贾龙²

(1. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 2. 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: 利用自制光化学烟雾箱模拟了丙烷和 NO_x 大气光化学反应, 研究了相对湿度以及丙烷与 NO_x 初始浓度比值对臭氧生成的影响. 实验表明, 臭氧最大值及丙烷的臭氧生成活性最大值 (IR_{max}) 都随相对湿度的增大而减小. 低相对湿度时, 臭氧最大值大约出现在反应的 22 h, IR_{max} 变化范围为 0.023 1 ~ 0.039 1; 而高相对湿度时, 臭氧最大值大约出现在反应的 16 h, IR_{max} 变化范围为 0.017 2 ~ 0.032 0. 在反应的 20 h 内, 前 12 h 内相对湿度对丙酮的生成量影响不大, 12 h 后低相对湿度时丙酮生成量更大. 在实验的 4 ~ 20 h 内, 相对湿度为 17% 时, 丙酮浓度为 153×10^{-9} ~ 364×10^{-9} ; 而相对湿度为 62% 时, 丙酮浓度为 167×10^{-9} ~ 302×10^{-9} . 臭氧最大值随着丙烷与 NO_x 初始浓度比值增加而减少, 在低相对湿度时线性负相关性更好. 另外, 还利用了 MCM 丙烷子机制对反应进行了数值模拟, 并与实验结果进行比较, 发现两者还存在较大的偏差.

关键词: 烟雾箱; 丙烷; 光化学反应; 相对湿度; 臭氧; 丙酮

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2551-07

Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane

HUANG Li-hua^{1,2}, MO Chuang-rong¹, XU Yong-fu², JIA Long²

(1. School of the Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Atmospheric photochemical reactions of propane and NO_x were simulated with a self-made smog chamber. The effects of relative humidity (RH) and $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ ratio on ozone formation were studied. The results showed that both the maximum ozone concentration and the maximum value of incremental reactivity (IR_{max}) of propane decreased linearly with increasing RH. Under lower RH conditions, the occurrence time of peak ozone concentration was about 22 h after the beginning of reaction, and IR_{max} varied from 0.023 1 to 0.039 1, while under higher RH conditions the occurrence time of peak ozone concentration was 16 h, and IR_{max} ranged from 0.017 2 to 0.032 0. During the 20 h of reaction, within the first 12 h RH did not significantly affect the yield of acetone, whereas after 12 h the lower RH condition could lead to relatively greater amount of acetone. During the first 4-20 h of experiments, acetone concentrations ranged from 153×10^{-9} to 364×10^{-9} at 17% RH and from 167×10^{-9} to 302×10^{-9} at 62% RH, respectively. Maximum ozone concentrations decreased with increasing $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ ratio and a better negative linear relationship between them was obtained under the lower RH conditions. The smog chamber data and the results from simulation of the $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ reactions using the sub-mechanism of MCM were compared, and a significant deviation was found between these two results.

Key words: smog chamber; propane; photochemical reaction; relative humidity; ozone; acetone

随着经济的快速发展、城市规模的扩大和化石燃料的大量使用, 大气光化学烟雾已经成为一些大城市的重要污染. 光化学烟雾会产生臭氧和过氧酰基硝酸酯(PAN)等二次污染物, 其对人类健康和生态环境造成危害, 因此开展大气光化学污染的研究具有重要的意义. 烟雾箱实验是检验和评价光化学反应机制的重要手段, MCM (master chemical mechanism) 是一种特定化学机制, 提供了详细的大气化学反应中的反应物、产物、中间产物以及它们的反应速率的反应机制^[1], 近年来已有一些利用烟雾箱数据评价 MCM 机制的报道^[2~4]. 大气中的挥发性有机化合物(VOC)和氮氧化物(NO_x : NO , NO_2)是光化学烟雾的重要前体物. 丙烷来源广泛, 是城市

大气 VOC 中含量较高的组分之一^[5~7], 但对丙烷光化学方面的研究, 大多集中在其与 $\cdot\text{OH}$ 的反应动力学方面^[8~10], 而对丙烷与氮氧化物反应的烟雾箱实验研究仍较欠缺.

Joshi 等^[11]研究了丙烷与 NO_x 的光化学反应, 发现 8 h 后臭氧达到峰值, 认为其烟雾箱内存在较大程度的污染物, 与干净烟雾箱相比, 背景污染物使得臭氧到达峰值时间提前并使得臭氧峰值减小, 但并未对其烟雾箱内具体的污染物进行分析. Carter

收稿日期: 2011-10-21; 修订日期: 2012-01-12

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q02-03)

作者简介: 黄丽华(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: hlh@smoglab.org

* 通讯联系人, E-mail: xyf@mail.iap.ac.cn

等^[12]用烟雾箱数据评价了丙烷的增量反应活性,但其实验只进行了 6 h,在其 2 组实验中测得的丙烷增量反应活性分别为 0.015 4 和 0.017 1; Zafonte 等^[13]也对丙烷的活性进行过研究,光照时间达 10 h,但臭氧仍未到峰值; Besemer 等^[14]对烟雾箱内壁自由基源进行过分析,其中在丙烷与 NO_x 光化学反应中加入了氨,实验只进行了 6 h. 以上对丙烷与 NO_x 的光化学反应的报道中臭氧大多未达到最大值,臭氧的后续变化规律以及丙酮的产量产率等未见报道,另外相对湿度对烟雾箱实验中丙烷的臭氧生成活性影响也未阐述,因此仍需对丙烷光化学臭氧生成活性进行进一步研究.

国内用烟雾箱模拟大气化学反应的研究也越来越多,主要集中在非烷烃类反应动力学方面^[15~19]以及烟雾箱模拟气溶胶的生成方面^[20~23]. 对烷烃类的光化学反应的研究报道有:杜尧国等^[24]研究了二硫化硫与环己烷的光化学反应,并对反应产物产量进行了分析. 王文兴等^[25]研究了甲烷的光氧化反应速率常数. 齐斌等^[26]研究了甲烷光化学反应产生的过氧化物. 徐自力等^[27,28]研究了庚烷、正戊烷与二硫化硫的光化学反应并对产物进行了分析. 胡敏等^[29]研究了乙烷的光致氧化产物,并对主要产物过氧化物产率进行了估算. Jia 等^[30]研究了异戊烷与氮氧化物的光化学反应,将异戊烷的光化学臭氧生成活性与 MCM 模拟结果进行了对比. 目前还尚未发现相对湿度及 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值对丙烷与 NO_x 光化学反应主要产物臭氧及丙酮的研究报道.

本研究主要目的是分析相对湿度以及 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值对丙烷光化学反应臭氧生成活性的影响,对丙烷与 NO_x 光化学反应的另一主要产物丙酮进行了测量. 将实验结果与 MCM V3.1 中的丙烷子机制模拟结果进行了对比,对实验结果与模拟结果进行了探讨,分析了出现偏差可能的原因.

1 材料与方法

1.1 实验材料和设备

丙烷标准气体由国家标准物质研究中心生产, NO_2 标准气由北京海谱气体有限公司提供,浓度均为 100×10^{-6} ,背景气均为氮气. 丙酮标准物质由国家标准物质研究中心提供,纯度 99.2%. 实验背景气由美国热电公司(Thermo Electron Corporation)零气发生器(model 111)产生. 经过该系统产生的净化空气(零空气)中 VOC 低于色谱检测限, NO_x 浓度低于 1×10^{-9} ,相对湿度约 13%.

烟雾箱系统由 365 nm 波长的黑光灯(F40BLB)以及 Teflon 材质 150 L 反应器组成,烟雾箱比表面积 12 m^{-1} ,详细构造参见文献[31],不同的反应器一些参数会有变化,为了保持实验的连续性及可靠性,本实验中所有反应均在同一反应器中进行.

O_3 和 NO_x 分别由美国 Thermo 公司生产的 Model 49C O_3 Analyzer 和 Model 42C $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ Analyzer 检测,2 台仪器的精度均为 1×10^{-9} ,所需流量均为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 丙烷和丙酮通过 GC112A 型气相色谱仪(上海精密科学仪器有限公司生产)检测. 丙烷的测量是通过针管注射到六通阀进样,而丙酮的测量则通过 Tenax 富集管富集后再热解析进样. 反应器内的温度和相对湿度通过德国德图 testo645 温湿度测量仪检测,相对湿度精确度为 $\pm 1\%$,温度精确度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

实验前先将反应器用零空气冲洗一段时间并将反应器内气体排空,接着通入一定量的丙烷,然后用针管注射一定体积氮氧化物到反应器内,再向反应器内通入足够的零空气. 待反应器静置 1 h 后,测量反应器内的丙烷、臭氧以及 NO_x 初始浓度,然后打开黑光灯开关,并开始计时,每隔一段时间测量反应器内丙烷、臭氧、 NO_x 以及丙酮浓度变化.

1.2 MCM 数值模拟

MCM V3.1 中丙烷子机制包括 236 个有机反应和 47 个无机反应,87 个物种. 本研究在 MCM V3.1 的丙烷子机制基础上加入臭氧壁损失、 NO_x 壁损失、丙烷壁损失、丙酮壁损失以及不同相对湿度条件下 HONO 的生成这 5 个辅助反应. 由于美国 Thermo 公司生产的 Model 42C $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ Analyzer 所测得的 NO_2 值包括了 N_2O_5 、 NO_2 、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、HONO、PANs 等含硝基化合物,因此在利用 MCM 丙烷子机制进行模拟时将 N_2O_5 、HONO、PANs 等包含在 NO_2 模拟值中.

2 结果和讨论

2.1 烟雾箱表征实验

反应器内有效光强由 NO_2 的光解速率来表示,经测量本研究中的有效光强均为 0.342 min^{-1} . 在本实验温度 $(300 \pm 1) \text{ K}$ 范围内,当反应器内相对湿度分别为 15% 和 65% 左右时,丙烷的壁损失速率常数分别为 $1.7 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 和 $1.8 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$,氮氧化物壁损失速率常数分别为 $9.3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 和 $7.5 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$,臭氧壁损失速率常数分别为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 和 $7.3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,丙酮的壁损失速率常数分

别为 $2.4 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 和 $5.9 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. NO_2 在器壁生成 HONO 的速率常数 $k_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}}$ 根据 $k_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}} (10^{-3} \text{ min}^{-1}) = -0.025 \text{ 5RH} + 2.64$ 计算得到^[32].

2.2 丙烷与氮氧化物的光化学反应

为了确定丙烷与 NO_x 初始浓度比值的变化以

及相对湿度对反应体系的影响,进行了如下 10 个实验.实验中的温度变化范围 $(300 \pm 1) \text{ K}$,相对湿度为 13% ~ 65%,丙烷初始浓度变化范围为 $16.84 \times 10^{-6} \sim 20.08 \times 10^{-6}$, NO_x 初始浓度变化范围 $37.9 \times 10^{-9} \sim 129.6 \times 10^{-9}$,各实验详细条件见表 1.

表 1 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ 光化学反应初始条件

Table 1 Initial conditions for the experiments of $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ reactions						
实验编号	相对湿度/%	$\text{C}_3\text{H}_8/\text{NO}_x$	温度/K	$\text{C}_3\text{H}_8 \times 10^{-6}$	$\text{NO}_2 \times 10^{-9}$	$\text{NO} \times 10^{-9}$
1	16	471	299.5	18.14	36.1	2.4
2	59	479	299.7	18.15	33.5	4.4
3	16	263	299.1	18.62	66.9	3.9
4	60	269	299.2	18.35	64.0	4.1
5	13	192	300.3	17.07	85.8	3.0
6	65	195	301.0	16.84	84.2	2.1
7	15	140	301.0	17.10	119.5	2.3
8	63	130	300.7	16.86	125.1	4.5
9	17	258	300.5	19.76	71.7	3.1
10	62	270	300.6	20.08	71.4	3.1

2.2.1 MCM 模拟结果与实验结果对比

将实验编号 1 ~ 2 结果与 MCM 模拟结果进行比较,结果如图 1、2 所示,其中点表示实验值,线条为 MCM 模拟结果.对比图 1 和图 2 发现,在其它条件基本相同的情况下,相对湿度的增加能使丙烷- NO_x 反应体系的臭氧峰值降低,并使臭氧峰值到达时间缩短. MCM 模拟实验 1 和实验 2 得到的臭氧峰值分别为 313×10^{-9} 和 241×10^{-9} ,实验 2 比实验 1 的臭氧峰值降低了 23%;而烟雾箱得到实验 1 和实验 2 的臭氧峰值分别为 455×10^{-9} 和 337×10^{-9} ,实验 2 比实验 1 的臭氧峰值降低了 26%,比 MCM 模拟的臭氧峰值分别高出 45% 和 40%.烟雾箱得到实验 2 比实验 1 臭氧峰值到达时间提前 27%,而 MCM 模拟实验 2 比实验 1 臭氧峰值到达时间提前 40%.无论实验 1 还是实验 2,烟雾箱实验结果的臭氧峰值所需时间都比 MCM 模拟结果晚 500 min 左右.综合实验 1 ~ 10 发现,在相对湿度较低(13% ~ 17%)的情况下,臭氧峰值的烟雾箱实验结果比 MCM 模拟结果高 45.4% ~ 55.2%,而在相对湿度较高(59% ~ 65%)时,臭氧峰值的烟雾箱实验结果比 MCM 模拟结果高 38.1% ~ 52.7%.另外,在相对湿度较低的情况下,烟雾箱实验结果点大多在 MCM 模拟结果的下方,表明低相对湿度时实验中反应掉的丙烷比模拟中更多,而在高相对湿度时情况则相反.总之,虽然 MCM 模拟的结果与实验结果有相同的趋势,但无论相对湿度高低,实验测得的臭氧峰值均比模拟的臭氧峰值要大,且臭氧峰值所需时间均

比模拟结果要长.鉴于以上烟雾箱实验比 MCM 模拟结果差异较大,笔者对实验中的系统误差和随机误差进行了分析,得到丙烷测量随机误差最大 1%,考虑到丙烷标气的不确定度 3%,总偏差按 4% 计算.图 1、2 给出了丙烷浓度最大变化范围,另外再利用 MCM 机制对实验 1 进行模拟,模拟结果变化非常小,得到臭氧的最大值变化范围为 $312 \times 10^{-9} \sim 314 \times 10^{-9}$,仍与实验结果有较大差距.以上各实验中丙烷浓度均较大,而 NO_x 浓度相对较小,因此实验处于 NO_x 控制区.这样即便是考虑了丙烷测量误差以及丙烷壁损失误差,模拟结果中臭氧最大值及到达最大值所需时间变化也很小,仍与实验结果存在较大偏差.

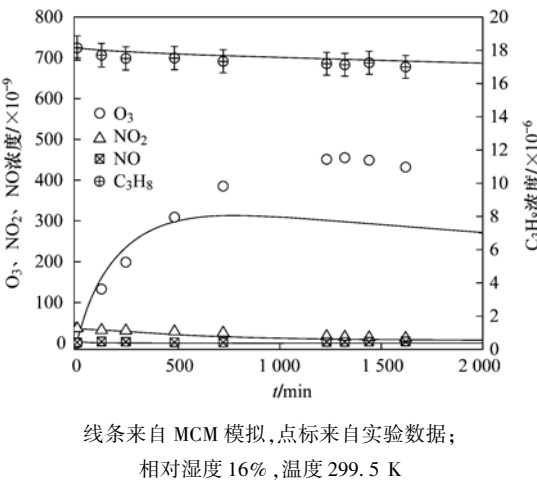
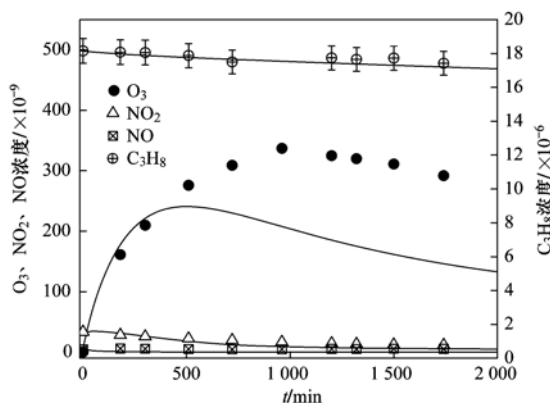


图 1 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ 光化学体系实验 1 与数值模拟结果对比

Fig. 1 Comparison between experimental and simulated results for $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ irradiation from Exp. 1



线条来自 MCM 模拟,点标来自实验数据;

相对湿度 59%, 温度 299.7 K

图 2 $C_3H_8-NO_x$ 光化学体系实验 2 与模拟结果对比

Fig. 2 Comparison between experimental and simulated results for $C_3H_8-NO_x$ irradiation from Exp. 2

与本实验的初始条件不同,在 Joshi 等^[11]的实验中,光强为 0.18 min^{-1} ,丙烷的初始浓度 4.0×10^{-6} ,NO 初始浓度 180×10^{-9} , NO_2 初始浓度 20×10^{-9} ,实验进行到 8 h 臭氧达到峰值 154×10^{-9} .本研究利用其实验初始条件进行了 MCM 模拟,得到臭氧峰值出现时间约 15 h,臭氧峰值为 216×10^{-9} .很显然,无论是臭氧峰值还是到达臭氧峰值所需时间,他们的实验结果与 MCM 模拟结果均相差较大. Joshi 等^[11]认为其实验中烟雾箱受到污染物影响,能减少到达臭氧峰值所需时间,并指出污染物效应对其烟雾箱实验具有双重作用,一方面提供更多的初始·OH源使系统光化学活性更强,加速臭氧的生成进而大大减少臭氧到达峰值所需时间;另一方面 $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ 反应使得 NO_x 减少,抑制臭氧生成,使得臭氧峰值减小. Joshi 等^[11]建议为了减少污染物效应应该提高反应物浓度并测定各反应物及产物的壁损失速率.而我们实验结果中,臭氧到达峰值所需时间比 MCM 模拟结果更长且臭氧峰值也比 MCM 模拟结果更大.由于本实验中的反应器体积不大,且每次实验后用零空气冲洗时间长,因而反应器内的污染物极少,另外实验中的丙烷浓度均较高,也有利于减少反应器的污染物效应的影响.虽然对于丙烷与·OH反应速率常数有较多报道,但是到目前为止,未见有烟雾箱实验验证 MCM 丙烷子机制的报道,通过本实验看出 MCM 模拟结果与实验结果差异较大,说明 MCM 中丙烷子机制尚需完善.

丙酮是 $C_3H_8-NO_x$ 光化学反应生成的另一主要产物,为了比较高湿和低湿情况下丙酮生成情况的

变化,在实验 9~10 中测量了反应生成丙酮的浓度.实验 9~10 中的丙酮生成情况见图 3,经分析得到丙酮测量最大偏差为 8%,图 3 标出了丙酮的测量误差范围.由图 3 发现丙酮的生成特征是先快后慢,在反应进行到 240 min 时,丙酮浓度迅速升高,之后丙酮的生成量增加越来越慢.在反应前 720 min 内高低相对湿度均对丙酮的生成量影响不大,而 720 min 后低相对湿度时的丙酮生成量更大,且随着时间增加相差也越大,在 1200 min 时高相对湿度的丙酮生成量是低相对湿度的 83%.从 MCM 模拟结果来看,丙酮的生成趋势与实验结果相似,在相对湿度低时丙酮生成量更大,但在反应后期丙酮模拟值增长更缓慢.在反应前期,烟雾箱内测得的丙酮浓度稍大于 MCM 模拟值,但随着反应进行,烟雾箱内丙酮浓度则明显大于 MCM 模拟结果.反应进行到 1200 min 时,在低相对湿度时,实验所测丙酮生成量约为 MCM 模拟结果的 1.6 倍,在高相对湿度时,实验所测丙酮生成量约为 MCM 模拟结果的 1.5 倍.光化学反应开始丙烷被氧化生成丙酮,随着反应的进行,反应体系的自由基逐渐被消耗,因此丙酮的生成趋势呈现先快后慢的特征.另外,由于丙酮的反应活性低,其进一步转化的量较少,因此能有较多的积累.

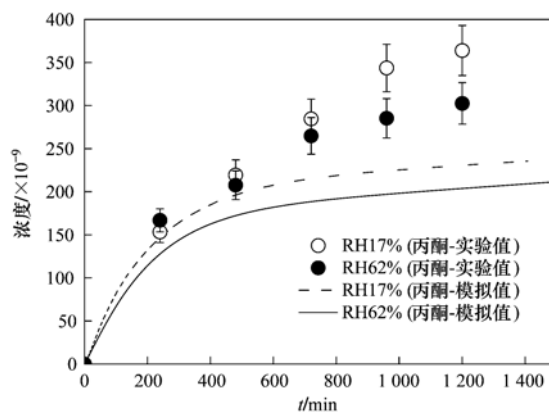


图 3 $C_3H_8-NO_x$ 光化学反应丙酮生成量的实验与 MCM 模拟结果

Fig. 3 Experimental and simulated acetone concentration-time profiles for the $C_3H_8-NO_x$ run

·OH与丙烷反应是整个丙烷- NO_x 光化学反应的开始步骤,在相对湿度较低时,反应器内的 $k_{NO_2 \rightarrow HONO}$ 更大,·OH浓度比高相对湿度时更高,参与反应的丙烷也更多,进而生成较多的丙酮.

2.2.2 $C_3H_8-NO_x$ 光化学反应体系中·OH

在丙烷- NO_x 反应体系中,·OH是一种重要的活性组分,参与光化学反应并使得臭氧浓度得到积累.

采用贾龙等^[33]类似方法, 根据丙烷的反应量 $\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$ 和丙烷与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, 估算了反应器内的 $\cdot\text{OH}$ 的平均浓度, 如式(1)所示:

$$\frac{\Delta\text{C}_3\text{H}_8}{\Delta t} = k_{\text{C}_3\text{H}_8-\cdot\text{OH}} \times [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{mean}} \times [\cdot\text{OH}]_{\text{mean}} \quad (1)$$

式中, $\Delta\text{C}_3\text{H}_8 = [\text{C}_3\text{H}_8]_0 - [\text{C}_3\text{H}_8]_t$; Δt 为反应持续的时间; $k_{\text{C}_3\text{H}_8-\cdot\text{OH}} = 1.09 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecules} \cdot \text{s})^{-1}$ (温度为 298 K); $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{mean}}$ 指反应前后 C_3H_8 平均浓度; $[\cdot\text{OH}]_{\text{mean}}$ 指反应前后 $\cdot\text{OH}$ 的平均浓度。

由于 MCM 模拟的丙烷浓度与实测值偏离较大, 为了计算丙烷的平均浓度, 对实测丙烷浓度进行了拟合。实验 1 中丙烷浓度变化情况如图 4 所示, 其中点表示实验所测结果, 线条为拟合结果, 确定系数 $R^2 = 0.884$ 。从图 4 中可以看出, 拟合结果比 MCM 模拟结果更接近实验值, 因此丙烷浓度变化及平均浓度利用拟合曲线计算。根据式(1)可以估算实验中 $\cdot\text{OH}$ 的平均浓度, 在 1 200 min 反应时间内, 实验 1 中相对湿度为 16% 时 $\cdot\text{OH}$ 平均浓度为 $3.7 \times 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$, 实验 2 中相对湿度 59% 时 $\cdot\text{OH}$ 平均浓度为 $1.2 \times 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。这表明, $\cdot\text{OH}$ 平均浓度在低相对湿度时比高相对湿度时大。由于反应器内的 $\cdot\text{OH}$ 主要由来自反应器壁的 HONO 光解生成^[33], 而 $k_{\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}}$ 与相对湿度呈现线性负相关性^[32], 因此在低相对湿度时, $\cdot\text{OH}$ 浓度更高, 从而使得臭氧峰值在低相对湿度时更大。

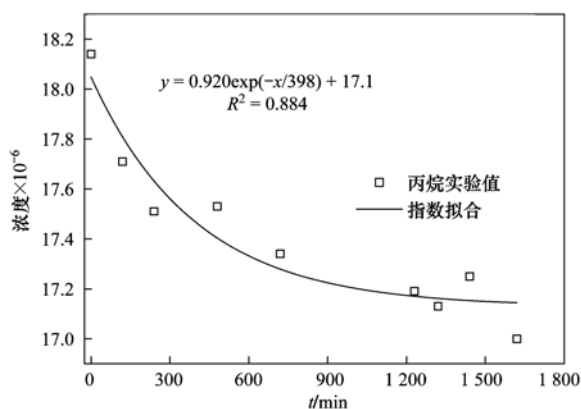


图 4 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ 光化学体系实验 1 中丙烷浓度变化情况与拟合结果

Fig. 4 Plot of propane concentrations against time from experimental and exponential fitting results of $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ irradiation from Exp. 1

采用同样方法得到实验 9 和实验 10 中 $\cdot\text{OH}$ 平均浓度分别为 $4.0 \times 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 2.4×10^5

$\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$. 同时根据丙烷浓度变化的拟合曲线计算出丙酮的产率 (丙酮产率 = 丙酮的生成量/反应掉丙烷的量). 在反应 1 200 min 时, 在相对湿度为 17% 时, 扣除壁损失部分, 反应掉的丙烷浓度为 606×10^{-9} , 生成丙酮的浓度为 364×10^{-9} , 进而可计算得丙酮产率为 60%; 而相对湿度为 62% 时, 反应掉丙烷浓度为 372×10^{-9} , 生成丙酮浓度为 302×10^{-9} , 进而可计算得丙酮产率为 81%. 从理论上讲, 低湿和高湿情况下的产率应该相差不大, 但由于丙酮的测量存在较大误差, 因此在计算丙酮的产率时易出现较大误差. 在低相对湿度时, 反应器内的 $\cdot\text{OH}$ 平均浓度更高, 反应掉丙烷的量以及生成的丙酮的量也更高, 生成的臭氧的量也更大, 与前面实验结论一致。

2.2.3 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值以及相对湿度对 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ 光化学反应的影响

为了确定 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值以及相对湿度对 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-NO}_x$ 光化学反应体系的影响, 在较低相对湿度时, 选取丙烷初始浓度较接近的实验 1、3、5 和 7 进行对比, 在较高相对湿度时, 选取实验 2、4、6 和 8 进行对比. 这些实验中丙烷初始浓度范围为 $16.84 \times 10^{-6} \sim 18.62 \times 10^{-6}$.

臭氧峰值随 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值的变化如图 5 所示, 虚线为低相对湿度情况下的由臭氧最大值拟合出来的直线, 实线为高相对湿度时由臭氧最大值拟合出来的直线. 从图 5 可以看出, 在相对湿度较低时, 臭氧峰值与 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值呈现很好的负相关性 ($R^2 = 1.00$), 而在相对湿度较高时, 线性关系较差 ($R^2 = 0.876$). 相关性较差的可能原因是, 在高相对湿度时, 丙烷- NO_x 反应体系对相对湿度以及丙烷初始浓度的变化影响更敏感。

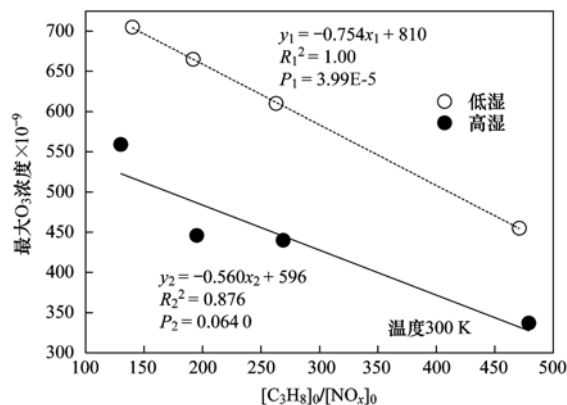


图 5 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比值对臭氧峰值的影响

Fig. 5 Effects of the $[\text{C}_3\text{H}_8]_0/[\text{NO}_x]_0$ ratio on maximum ozone concentrations

为了评价丙烷的臭氧生成活性,计算了增量反应活性 IR (incremental reactivity), IR 可用式(2)计算:

$$IR = \frac{d(O_3 - NO)_t^{\text{test}} - d(O_3 - NO)_t^{\text{zero}}}{[VOC]_0} \quad (2)$$

式中, $d(O_3 - NO)_t^{\text{test}}$ 表示加入特定 VOC 后的光化学反应体系在 t 时刻的 $d(O_3 - NO)$ 值, $d(O_3 - NO)_t^{\text{zero}}$ 表示零空气在相应时刻的 $d(O_3 - NO)$ 值, $[VOC]_0$ 表示加入的 VOC 的初始浓度. 本实验中 IR_{max} 是在本研究实验中的 IR 最大值, IR_{max} 并不是某物种的最大增量反应活性 (maximum incremental reactivity, MIR). $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值对 IR 最大值影响见图 6. IR_{max} 与 $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值的线性关系在低相对湿度时比高相对湿度时好, 因为低相对湿度时, $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值与臭氧最大值的线性关系更好. 与臭氧最大值和 $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值的类似, IR_{max} 与 $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值也存在线性负相关性, 且在比值相近的情况下, 低相对湿度比高相对湿度的 IR_{max} 更大, 平均约大 35%.

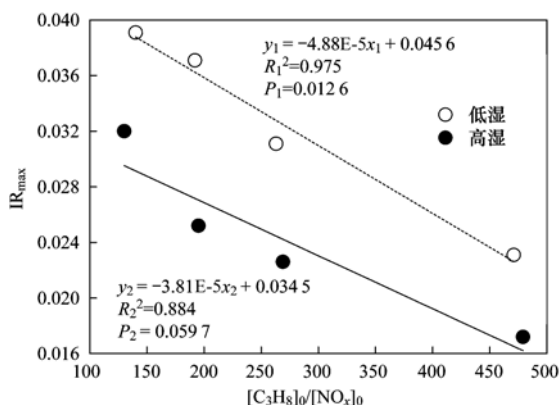


图 6 $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值对 IR_{max} 的影响

Fig. 6 Effects of the $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ ratio on IR_{max}

在 Carter 等^[12] 实验中, 丙烷初始浓度约 21×10^{-6} 和 28×10^{-6} , NO_x 初始浓度约 500×10^{-9} , 背景气体中含有乙烯、正己烷和间二甲苯, 其 2 组实验中丙烷 6 h 的 IR 值为 0.015 4 和 0.017 1, 本实验中 6 h 的 IR 值变化范围为 0.012 2 ~ 0.020 4, 二者结果相差不大, 说明某些初始条件的改变可能对丙烷 6 h 的 IR 值影响不是很大. 丙烷 6 h 实验中臭氧并未达到峰值, 丙烷- NO_x 光氧化反应仍将继续, 因此 IR 没有到达最大值. 另外从式(2)也可以看出, $d(O_3 - NO)_t^{\text{zero}}$ 表示零空气的活性变化, 这个值一般较小, 而加入 VOC 的 $d(O_3 - NO)_t^{\text{test}}$ 一般较大, 是影响 IR_{max} 的主要因素, $d(O_3 - NO)_t^{\text{test}}$ 主要和臭氧的生

成情况有关, 因为反应一段时间后 NO 值相对臭氧也较少, 因此 IR_{max} 可表示臭氧的生成活性, 本研究所有实验过程中臭氧均已达到峰值, 反映了丙烷与 NO_x 光化学反应体系在较长时间内的演变.

3 结论

(1) 相对湿度对烟雾箱模拟的 $C_3H_8-NO_x$ 光化学反应有显著影响. 在其它条件不变情况下, 相对湿度从 15% 左右增加到 63% 左右, 臭氧最大值减少 20% ~ 33%, IR_{max} 减少 18% ~ 32%. 在低相对湿度时, 臭氧最大值出现时间约 22 h, 而在高相对湿度时, 臭氧最大值出现时间约 16 h. 本研究中 $C_3H_8-NO_x$ 光化学反应大多处于 NO_x 控制区, 臭氧浓度最大值对 NO_x 初始浓度比较敏感, 但是丙烷浓度增加仍有利于臭氧的积累. 臭氧最大值以及 IR_{max} 都与 $[C_3H_8]_0/[NO_x]_0$ 比值呈线性负相关性, 且在相对湿度较低时线性关系更好.

(2) 在本实验条件下, 在反应前 12 h 相对湿度对丙酮的产量影响不大, 随着时间推移相对湿度低时丙酮产量更高, 而在高相对湿度时, 丙烷转化率更高. 反应进行到 20 h 时, 相对湿度 17% 和 62% 时, 丙酮的浓度分别为 364×10^{-9} 和 302×10^{-9} , 产率分别为 60% 和 81%. MCM 模拟的丙酮生成趋势与实验结果呈现相同趋势, 但 MCM 模拟的丙酮产量则明显低于实验结果, 在反应进行到 20 h 时, 模拟的丙酮产量约为实验结果的 66%.

(3) 利用 MCM 的丙烷子机制得到的模拟结果与烟雾箱实验结果进行对比, 发现实验结果与模拟结果呈现一致趋势, 比如相对湿度增加都能降低臭氧峰值及到达臭氧峰值时间, 但无论相对湿度高低, 实验测得的臭氧峰值以及丙酮产量都高于模拟值. 实验测得的臭氧最大值所需时间比模拟结果更长, 说明 MCM 丙烷子机制仍需完善, 其中的某些反应速率常数可能需要修订.

参考文献:

- [1] Saunders S M, Jenkin M E, Derwent R G, *et al.* Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3** (1): 161-180.
- [2] Hynes R G, Angove D E, Saunders S M, *et al.* Evaluation of two MCM v3.1 alkene mechanisms using indoor environmental chamber data[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39** (38): 7251-7262.
- [3] Pinho P G, Pio C A, Carter W P L, *et al.* Evaluation of alkene

- degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3, using environmental chamber data [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **55**(1): 55-79.
- [4] Pinho P G, Pio C A, Carter W P L, *et al.* Evaluation of α - and β -pinene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCM v3.1, using environmental chamber data[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, **57**(2): 171-202.
- [5] Chiang H L, Tsai J H, Chen S Y, *et al.* VOC concentration profiles in an ozone non-attainment area: A case study in an urban and industrial complex metropolplex in southern Taiwan[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(9): 1848-1860.
- [6] Na K, Kim Y P. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(15): 2603-2614.
- [7] Wang J L, Wang C H, Lai C H, *et al.* Characterization of ozone precursors in the Pearl River Delta by time series observation of non-methane hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6233-6246.
- [8] Clarke J S, Kroll J H, Donahue N M, *et al.* Testing frontier orbital control: kinetics of OH with ethane, propane, and cyclopropane from 180 to 360K [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(48): 9847-9857.
- [9] Carl S A, Crowley J N. 298 K rate coefficients for the reaction of OH with *i*-C₃H₇I, *n*-C₃H₇I and C₃H₈ [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2001, **1**(1): 1-7.
- [10] Kozlov S N, Orkin V L, Huie R E, *et al.* OH reactivity and UV spectra of propane, *n*-propyl bromide, and isopropyl bromide [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107**(9): 1333-1338.
- [11] Joshi S B, Donge M C, Bufalini J J. Reactivities of selected organic compounds and contamination effects[J]. *Atmospheric Environment*, 1982, **16**(6): 1301-1310.
- [12] Carter W P L, John A P, Luo D M, *et al.* Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(18): 2499-2511.
- [13] Zafonte L, Bonamassa F. Relative photochemical reactivity of propane and Butane [J]. *Environmental Science and Technology*, 1977, **11**(10): 1015-1017.
- [14] Besemer A C, Nieboer H. The wall as a source of hydroxyl radicals in smog chambers[J]. *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(3): 507-513.
- [15] 吴海, 牟玉静, 张晓山, 等. 相对速率法测 OH 自由基与几种低碳醇的反应速率常数[J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(5): 525-529.
- [16] 陈忠明, 史飞, 朱李华. 臭氧过量条件下异戊二烯氧化生成羰基化合物的产率[J]. *环境化学*, 2005, **24**(5): 516-519.
- [17] 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 大气条件下 O₃ 与乙炔反应速率常数的测定[J]. *化学学报*, 2006, **64**(21): 2133-2137.
- [18] Xu Y F, Jia L, Ge M F, *et al.* A kinetic study of the reaction of ozone with ethylene in a smog chamber under atmospheric conditions[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, **51**(23): 2839-2843.
- [19] 盖艳波, 葛茂发, 王炜罡. 臭氧与二乙胺和三乙胺气相反应的速率常数[J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(7): 1768-1772.
- [20] Zhao Z, Hao J M, Li J H, *et al.* Second organic aerosol formation by irradiation of α -pinene-NO_x-H₂O in an indoor smog chamber for atmospheric chemistry and physics [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(21): 3294-3300.
- [21] 武山, 郝吉明, 吕子峰, 等. 硫酸铵气溶胶对甲苯-NO_x-空气体系光化学反应的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1183-1187.
- [22] Huang M Q, Zhang W J, Hao L Q, *et al.* Experimental study of photooxidation products of ethylbenzene [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(10): 1570-1575.
- [23] Zhang H F, Ye X N, Cheng T T, *et al.* A laboratory study of agricultural crop residue combustion in China: emission factors and emission inventory[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(36): 8432-8441.
- [24] 杜尧国, 郭海忱, 张连社, 等. 二氧化硫与环己烷的光化学反应[J]. *环境化学*, 1994, **13**(6): 530-535.
- [25] 王文兴, 谢英, 林子瑜, 等. 甲烷光氧化反应速率常数及其在大气中的寿命[J]. *中国环境科学*, 1995, **15**(4): 258-261.
- [26] 齐斌, 陈忠明, 邵可声, 等. 甲烷光化学反应体系中有有机过氧化物的产生[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 1998, **28**(4): 303-308.
- [27] 徐自力, 尚静, 刘春明, 等. 正戊烷与二氧化硫气相光化学反应自由基机理的 ESR 验证[J]. *高等学校化学学报*, 1999, **20**(9): 1455-1457.
- [28] 徐自力, 杜尧国, 王玲, 等. 庚烷与二氧化硫的光化学反应研究[J]. *环境化学*, 2001, **20**(3): 249-254.
- [29] 胡敏, 齐斌, 陈忠明, 等. 乙烷/H₂O/O₂/N₂ 体系中光致过氧化物产生[J]. *化学学报*, 2002, **60**(2): 251-255.
- [30] Jia L, Xu Y F, Ge M F, *et al.* Smog chamber studies of ozone formation potentials for isopentane [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(24): 4624-4632.
- [31] 杜林, 徐永福, 葛茂发, 等. 烟雾箱模拟乙炔和 NO_x 的大气光化学反应[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 482-488.
- [32] 胡高硕, 徐永福, 贾龙. 烟雾箱模拟丙烯-NO_x 的大气光化学反应[J]. *化学学报*, 2011, **69**(14): 1593-1600.
- [33] 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**(2): 351-361.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-qiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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)

2012年8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行