

水的冷却循环,使热水排放温度降低,缩小热水排放的影响范围;另一方面可起到人工给表层“施肥”的作用,提高初级生产力,改善表层海水的生物环境。

总之,我们根据近几年所做的研究工作提出一些设想,希引起有关方面的注意。

参 考 文 献

- [1] J. P. 赖利 (Riley), G. 斯基罗 (skirrow) 著,崔清晨等译,化学海洋学,第二卷,第 317—320 页,第二版,海洋出版社,北京,1982 年。
- [2] J. A. 瑙斯 (Knauss) 著,潘学良等译,物理海洋学导论,第 20—28 页,科学出版社,北京,1983 年。

峨眉山地区大气中的硝酸和氨

孙庆瑞 王美蓉 邵可声

(北京大学技术物理系)

为了研究峨眉山地区降水、云雾水明显酸化的原因,1985 年 10 月我们进行了集中观测,并就其测定结果进行分析研究。

一、采样与分析

为了研究污染物的垂直分布,在峨眉山共设置四个采样点: 最高点在海拔 3078 m 的金顶,其次是 1300 m 的龙洞,900 m 的万年寺和 550 m 的西南交通大学。采样时间为 1985 年 10 月 7—19 日。为了研究 HNO_3 和 NH_3 的日变化,在无雨、无雾天每天采三个样、时间为 7—10 时, 10—14 时, 14—18 时。

硝酸选用 NaCl 滤膜收集法,用 KB-120 作为采样动力。过滤装置的第一层为石英滤材,第二层用 NaCl 浸渍过的定量滤纸。实验证明,NaCl 滤膜不收集 NO_2 , 石英滤材对硝酸的阻留一般小于 1%。一张 NaCl 滤材收集 HNO_3 的效率为 $96.0 \pm 4.8\%$, NaCl 滤材上吸收的 HNO_3 以 NO_3^- 形式存在,经去离子水沥取后,测其 NO_3^- [1]。

NH_3 的采样也用膜过滤法,吸收 NH_3 的滤材是浸渍过的 KHSO_4 定量滤纸 (或玻璃纤维膜),采样方法与硝酸相同 [2]。

二、结果与讨论

1. 氨和硝酸的水平

(1) 氨: 影响大气中氨浓度的因素很多,主要有源强、温度和土壤 pH 值。地表温度越高越利于微生物分解有机物释放出 NH_3 , 土壤 pH 值越高也越利于铵盐的分解。表 1 列出四川峨眉山和北京地区氨的水平。表中的浓度值均为标准状况下每立方米大气中的量(下同)。

表 1 氨的平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

时 间	地 点	NH_3 的平均浓度	测量次数
1985 年 10 月	峨眉山 西南交大 万年寺 龙洞 金顶	5.02 ± 2.89	19
		3.77 ± 1.57	15
		2.32 ± 1.28	11
		未检出	8
1985 年 4 月	北京	14—35	19
1987 年 4—5 月		18.7 ± 8.9	25

表 1 列出的平均值包括雨前和雨后的样品,这些数据能代表观测期间的平均水平。由表 1 的数据可以看出,峨眉山地区的氨比北京的氨要少得多,这可能与北京地区土壤 pH 较高,大气的湿度较低有关。

(2) 硝酸的水平: 表 2 给出硝酸的平均浓度。

比较表 1 和表 2, 可以看出 NH_3 浓度的标准偏差约为平均值的 1/2, 而 HNO_3 浓度的标准偏差和平均值相近, 说明 HNO_3 的相对变化幅度比氨大得多。

表 2 硝酸的平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地 点	HNO_3 的平均浓度	最大值	测量次数
西南交大	0.39 ± 0.32	1.03	19
万年寺	0.19 ± 0.16	0.54	15
龙洞	0.26 ± 0.25	0.58	11
金顶	0.16 ± 0.11	0.26	8

2. NH_3 和 HNO_3 的垂直分布

(1) 氨的垂直高度分布

一般认为氨主要是地面源, 它易溶于水, 又易和大气中的酸性物质反应变成 NH_4^+ , 它在大气中的停留时间较短(0.8—2 天), 因此, 它随高度有明显的变化。其垂直分布的情况与对流程度和有无逆温关系很大。不同地区 NH_3 的垂直分布差异很大, 即使在同一地区, 不同时间的高度分布也不同。将 1985 年 10 月观测期间, 同步在西南交大、万年寺、龙洞测得的结果列于表 3。

由表 3 可见, 在峨眉山地区基本上以海拔高度最低的西南交大氨的浓度最高, 龙洞最低, 西南交大与万年寺、龙洞的海拔高度分别相差 350 m 和 750 m。将万年寺和龙洞的氨浓度都与西南交大相比, 可得出两地氨浓度的比值, 结果见表 4。

Dawon^[3] 认为污染物 A 的垂直分布可用下式表示

$$c_A = c_A^0 e^{-[(\lambda_A/K)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{H_c}]z} \quad (1)$$

式(1)中 c_A^0 、 c_A 分别表示高度 $z=0$ 和 z 处 A 的浓度, λ_A 是 A 的去除系数, K 为 A 的涡流扩散系数, H_c 为大气标高。如以 $\ln(c_A/c_A^0)$ 对高度 z 作图, 应是直线。我们以西南交大的值作为 $c_{\text{NH}_3(0)}$, 将表 4 中的 $\ln \bar{x}$ 对 Δz 作图得图 1, 由图 1 可见, $\ln(c_{\text{NH}_3}/c_{\text{NH}_3(0)})$ 与 Δz 是直线, 相应的方程为

$$\ln(c_{\text{NH}_3}/c_{\text{NH}_3(0)}) = 0.018 - 0.00098\Delta z \quad (2)$$

由(2)式可知 Δz 为 1000 m, NH_3 的浓度下降 e 倍。

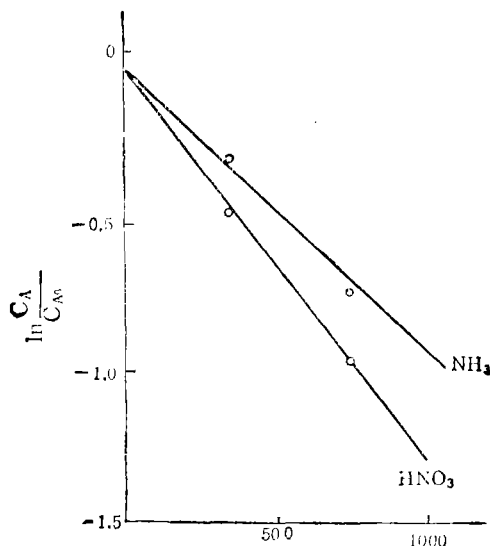


图 1 NH_3 、 HNO_3 的垂直分布图

(2) 硝酸的垂直高度分布: 表 5 给出四

表 3 峨眉山同步测量的氨浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地点	采 样 时 间								
	10 月 8 日		10 月 9 日			10 月 10 日			10 月 17 日
	O'clock		O'clock			O'clock			O'clock
	10—14	14—18	7—10	10—14	14—18	7—10	10—14	14—18	14—18
西南交大	7.2	4.4	3.8	3.9	4.9	11.6	9.0	5.4	2.5
万年寺	4.3	4.6	1.4	3.4	4.6	4.1	4.0	6.3	2.4
龙洞	4.1		2.9	2.3	1.6	4.6	1.6	2.9	

表 4 氨浓度的比值

	比值平均值 $\bar{x}$	标准偏差 S	次数	$\ln \bar{x}$	$\Delta z(m)$
NH_3 (万年寺)/ NH_3 (西南交大)	0.75	0.31	9	-0.29	350
NH_3 (龙洞)/ NH_3 (西南交大)	0.48	0.20	7	-0.73	750

表 5 HNO_3 日均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

日 期	西南交大	万年寺	龙洞	金顶
10月7日		0.13	—	
8日	0.47	0.07	0.01	0.22
9日	0.69	0.34	0.25	0.06
10日	0.59	0.34	0.25	0.22
11日	—	—	0.40	
12日	0.39	0.11	—	
13日			0.11	
17日	0.16	0.08		

注 表中——,为雨天。

个采样点的硝酸日平均浓度,将四个采样点同步监测的数据进行比较(主要是10月10日以前的数据,10日以后各采样点分别降雨,但降雨的时间不同,同步监测的数据很少),结果列于表6。

表 6 硝酸浓度的比值

	$\bar{x}$	S	n	$\ln \bar{x}$	$\Delta z(m)$
HNO_3 (万年寺)/ HNO_3 (西南交大)	0.63	0.48	10	-0.46	350
HNO_3 (龙洞)/ HNO_3 (西南交大)	0.38	0.33	7	-0.97	750
HNO_3 (金顶)/ HNO_3 (西南交大)	0.46	0.61	8	-0.78	2528

由表6可见,硝酸浓度有随高度下降的趋势,特别是海拔1300m以下的三个采样点, HNO_3 浓度随高度递减,所得结果也表示在图1中,直线的相应方程为

$$\ln(c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{HNO}_3(0)}) = -0.0026 - 0.00129\Delta z \quad (3)$$

由(3)式知,峨眉山地区当 Δz 为780m, HNO_3 浓度下降e倍(海拔1300m以下)。

由表6还可以看到,在海拔3000m以上的金顶,仍能测到一定浓度的硝酸,而金顶的

氨在检测限以下。这主要由于 NH_3 是地面源,而 HNO_3 是光化学反应的二次污染物,只要有其前体物 NO_x 和氧化剂 OH 、 O_3 存在的地方,都可产生 HNO_3 。在金顶,共采了8个样品,二个在检测限以下,最高浓度为 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。另外,金顶的天气往往与其他三个采样点不同,下雨时间不同,并且经常有雾,晴天阳光的紫外线强,这些都是使金顶的 HNO_3 不同于其他三个点的原因。

3. 硝酸和氨的平衡。 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$

大气中气态 HNO_3 和 NH_3 发生反应生成固态硝酸铵,在一定条件下,达成平衡。Stelson^[4]研究了此平衡,并导出反应的平衡常数 K - T 的关系式

$$\ln K = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.1 \ln \left(\frac{T}{298} \right) \quad (4)$$

(4)式中的 K 为平衡常数,单位为ppb,根据(4)式计算出不同温度(T)时的 K ,以 K 为纵坐标,以 $\frac{1000}{T}$ 为横坐标,可得出图2中的

理论平衡线。为了检验在西南交大采样时 NH_3 、 HNO_3 是否存在与大气中的 NH_4NO_3 处于平衡状态,只要将实测的 NH_3 与 HNO_3 的浓度积和采样时的 $\frac{1000}{T}$ 值也划在图2上,

与平衡线比较就可得出结论。

由图2可见,实测结果均在平衡线的下方,说明在采样时不存在气态 NH_3 、 HNO_3 与固态硝酸铵的平衡。这个结论是合理的。因为采样时温度在 20°C 左右,大气的相对湿度 RH 一般大于64%,固态 NH_4NO_3 在 20°C 的潮解点的相对湿度 RH 为64%,所以 NH_3 和 HNO_3 反应生成的 NH_4NO_3 不以固态存在,故实测数据都在理论平衡线之下。

4. 硝酸浓度的日变化以及和 O_3 的关系

图3是在西南交大采样点得到的 HNO_3 浓度的日变化图

图3是6天的结果,只有10月9日和

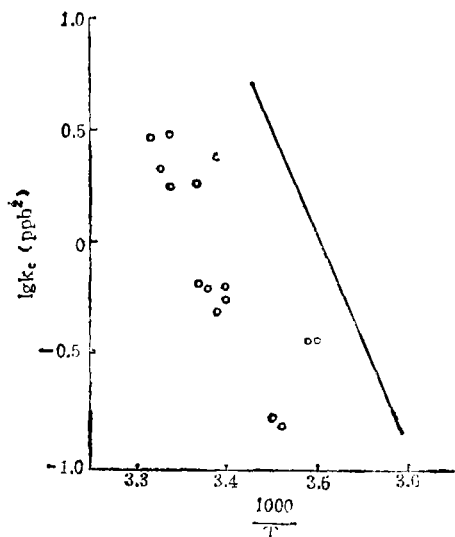
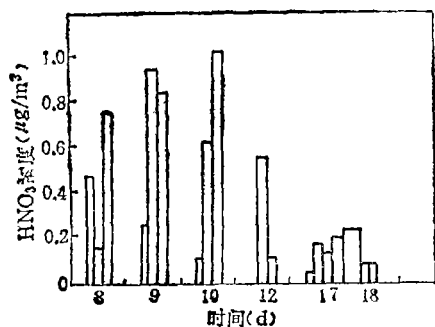
图2 西南交大 NH_3 和 HNO_3 浓度积与温度的关系

图3 硝酸的日变化图

12日两天中午的 HNO_3 浓度是一天的最大值, 8日7—10时 HNO_3 浓度也相当高, 17日夜间的 HNO_3 比白天还高一些, 说明 HNO_3 浓度的日变化不突出, 这可能是由于采样期间日照不强、经常阴天, 光化学反应不活跃所致。

大气中 O_3 浓度*与 HNO_3 也有类似现象, 有时中午最高, 有时早晨最高, 有时夜间比白天还高。一般 O_3 在 50 ppb 以下。

硝酸是二次污染物, 是氧化剂 OH 自由基、 O_3 对前体物 NO_2 氧化的结果, 虽然 O_3 不是 NO_2 转化为 HNO_3 的主要氧化剂, 但在清洁地区 O_3 的光解反应是 OH 自由基的主要来源, 因此硝酸与 O_3 之间有着密切的关系。我们计算了西南交大和万年寺两个

采样点的结果, 二者的相关关系如下:

$$\text{西南交大 } c_{\text{HNO}_3} = -0.19 + 0.022\text{O}_3, \\ n = 16, r = 0.73$$

$$\text{万年寺 } c_{\text{HNO}_3} = -0.042 + 0.011\text{O}_3, \\ n = 10, r = 0.69$$

5. HNO_3 的清除及对雾水酸度的贡献

由于硝酸是高溶性气体, 所以它的湿去除速度很快, 因此, 它在大气中不可能累积到很大的浓度。硝酸的去除以非均相去除为主, 去除速率为 $2 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, 在低层大气中平均停留时间 6 天。Levine^[5] 详细研究了硝酸蒸汽的去除过程, 他认为干去除和湿去除相当。

在观测期间, 每次雨后, 大气中 HNO_3 的浓度都有非常明显的下降, 表 5 的数据可以看出 HNO_3 的日均浓度在雨后出现最低值 (万年寺点在 8 日凌晨和 16 日下午也有雨)。金顶的 HNO_3 浓度变化更快, 雨后、雾后 HNO_3 浓度均在检测限以下, 只要天气一转晴, 由于金顶光照强, 紫外线强, 硝酸产出的速度也很快, 图 4 给出天气状况与 HNO_3 浓度的关系。

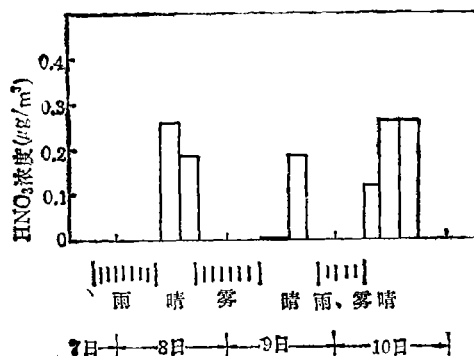


图4 金顶硝酸浓度与天气状况的关系

硝酸的亨利常数相当大, $H = 2.1 \times 10^5 \text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$ ^[6], Levine 计算了积云对 HNO_3 的清除系数 $\lambda = 0.2 \text{s}^{-1}$, 即 HNO_3 进入云内的特征时间为 5 s, 这个时间比气团在云

* O_3 数据由环科院大气所提供。

内停留时间和云的寿命都短,因此在讨论云水对硝酸的清除时可按平衡处理。

采样时,金顶的平均气温 12℃,如云水量 L 为 0.5g/m³,无雨,无雾时 HNO₃ 的平均浓度 0.16 μg/m³ (0.06 ppb),HNO₃ 进入

云雾水的最大浓度为 $\frac{P}{RT} \frac{1}{L} = 5 \times 10^{-6} \text{mol}$ 。

金顶 10 月 8—13 日云雾水的 H⁺ 和 NO₃⁻ 的平均浓度分别为 44.4 μmol 和 66 μmol,故气态 HNO₃ 对金顶雾水中 H⁺ 的最大贡献约为 11%,对雾水中 NO₃⁻ 的最大贡献为 8%。说明气态 HNO₃ 对金顶雾水酸度的贡献是值得重视的,又因为金顶的 NH₃ 很低,不能中和大气中的酸性物质,这些因素都是雾水酸度较高的原因。

致谢:中国环科院大气室齐立文同志提供 O₃ 数据,北京大学李金龙、姚荣奎同志参加采样,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Davison, W. et al., *Analys.*, **103**, 403(1978).
- [2] 环境监测分析方法编写组,环境监测分析方法,230 页,1983 年.
- [3] Dawson, G. A., *Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension Vol I*, p. 687 Elsevier, 1983.
- [4] Stelson, A.W. et al., *Atmos. Environ.*, **16**(5), 983 (1982).
- [5] Levine, S. Z. et al., *Atmos. Environ.*, **16**(7), 1725(1982).
- [6] Schwartz S. E. *Acid Precipitation Series, Vol. 3*, p. 173 Butterworth, 1984.

水中有有机物致大骨节病的实验研究

王 维 哲 冯 兰 飞

(辽宁省基础医学研究所)

大骨节病 (Kaschin-Beck disease) 至今原因不明。在众多病因学说中,饮水有机物中毒说,粮食霉菌感染说和地球生物化学说较为受到重视。但都因流行病学研究和环境生态学考察结果不一致,更因缺少实验论证而未为人们所确认。

我们从实验医学角度,用人胚软骨细胞培养技术研究了腐植物某些组分是致大骨节病的主要病因的可能性,已做过一次报道^[1]。本文是该报道的继续。

实 验 研 究

一、水中腐植物组分和有机酸对软骨细胞的效应分析

富里酸 (Fulvic acid, FA) 和胡敏酸

(Humic acid, HA) 是腐植物的水溶部分,从吉林省大骨节病区汪清县孟家(患点)和林场(非患点)以及乾安县次字的土井和深井(改水,腐植酸下降约二分之一,三年中病情好转率为 62.2%)按纪氏报道的方法提取^[2]。它们对培养人胚软骨细胞的生物效应归纳如表 1 和表 2。结果说明:(1) 饮水中的腐植物组分,不论来自病区何处,在 50ppm 时都能致软骨细胞损伤,且富里酸作用 (25 ppm 就明显损伤细胞) 强于胡敏酸;(2) 在病区,患点和非患点水组间,土井和深井水组间进行比较,前者损伤软骨细胞效应明显大于后者,差异显著^[3]。

依据过去和上述研究表明,不论是土壤还是水中腐植物组分,来源不同,其对软骨细

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

An Experimental Research on Mechanism of Biological Activated Carbon and Theory Concerned

Liao Zhimin, Xu Shusen and Lan Shucheng (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing)

In this experiment, the up-flow columns were used. By controlling different concentrations of dissolved oxygen and phenol in influent and effluent, the quantity of bioregeneration were calculated. Meanwhile the hypothesis of "the outer-cell enzyme" has been discussed. (See pp. 2—7)

Prediction about the Influence of Hot Water Discharged from the Nuclear Power-Station on Oxygen-Lack in Bottom Water of the Daya Bay Guangdong Province

Lin Hongying and Han Wuying (South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

In recent years, the investigative data for essential factors of water chemistry in the Daya Bay show that one of the natural eco-environmental characteristics is that water is seasonally divided into layers, and there appears lack of dissolved oxygen in bottom layer during April—October. When hot water from the Nuclear Power Station is discharged to the Daya Bay, temperature of the surface layer water will increase and the phenomenon will be more obvious. According to calculation, if water temperature increases 1—2°C, the affected area will widen 3—5 km², duration of the layer divided will delay 33—67 days, and consumptive rate of dissolved oxygen will increase 14—25%. Finally the authors suggest that if the Power Station draw cooling water from the bottom layer, the primary productivity would increase 2—116% and consumptive rate of dissolved oxygen will decrease 7.7—14%. (See pp. 7—12)

Nitric Acid and Ammonia in the Air of the Emei Mountain area, Sichuan Province

Sun Qingrui, Wang Meirong and Shao Kesheng (Department of Technological Physics, Peking University, Beijing)

HNO₃(g) and NH₃(g) in the air have been measured in four different heights at the Emei Mountain area in October of 1985. The data analysis shows that vertical profiles of the concentrations of HNO₃ and NH₃ increased in a factor of e as the heights dropped a distance of 780 m

and 1000 m respectively. During that time the equilibrium between NH₄NO₃(s) and HNO₃(g), NH₃(g) didn't exist. Quite good correlation has been obtained between HNO₃(g) and O₃ in the air. Calculations suggest that maximum contributions of H⁺ and NO₃⁻ caused by HNO₃(g) in fog water at the mountaintop are 11% and 8% respectively. (See pp. 12—16)

An Experiment of Pathogeny of Kaschin-Beck Disease Caused by Humic Compounds in Water

Wang Weizhe and Feng Lanfei (Liaoning Institute of Fundamental Medicine, Shenyang)

This paper introduces briefly the results of pathogeny of Kaschin-Beck disease (KB) which the authors have researched into for many years. (1) In KB zone, there exists humic substance in drinking water, which causes the damage of chondrocytes *in vitro*. As water quality was improved and the substance lessened, the incidence of KB disease in the residents had dropped and the effects of chondrocyte damage became lower; (2) Selenium can be used to prevent chondrocyte damage caused by humic substance. This result corresponds to the disease that probably occurs in the zone of low selenium nutrition. (3) Cerebral and humic substance in the KB zone has caused GBH-Px activity of rat blood decreasing. (4) The initial results showed that hydroxyl group of the organic compound might affect chondrocyte damage. (See pp. 16—20)

An Investigation of Air Ions and Radon Hazard in the Underground Installations

Tian Zhigian, Feng Yueduan and Yuan Daiguang (Engineer Unit of Headquarters of the General Staff of PLA)

This paper deals with 3-years investigative results of 37 underground installations in Changsha, Wuhan, Beijing, Shenyang and Dalian cities. The results show that as the installations have been in use, mean concentration of air anions is 201/cm³, much lower than that at ordinary rooms, while mono-polarity index are 2.0, much higher. The main factors affecting air anions are radon and its daughter, dust and air humidity, ventilating conditions etc. It has been determined that concentration of radon daughter in the air is 93 Bq/m³. In this paper, the method for estimating radon exhalation rate, radon proof ventilation rate and effective way for improving air anions have been discussed. (See pp. 21—25)

Enactment of the Standard Concerning Polluted Sediment Types in the Rivers

Fang Yuqiao et al. (Department of Chemistry and