

浓度作降水日数和风频的订正: $C'_x = C_x N (1-D/30)$, N 为某方向上风的全年月平均频率, D 为全年月平均降水日数。

如果欲得降尘量,则将 C'_x 乘以 V_d 即可。现将该港区全年月平均地面浓度的计算结果绘于图 2。

总之,以上分析说明本模式用来处理煤尘污染还是可行的。这是因为煤尘和烟尘的输送过程基本相似。其主要差别在于源强、

粒度、重度的不同,其扩散和沉降在程度上有差别。

本文仅对某特定煤种进行了初步研究,所得实验公式可能是片面的,因而这些公式有待进一步实验、完善。

参 考 文 献

- [1] 王润鹿等人编,实用污染气象学,1981.11.
- [2] 横山长之等人,環境アセスメント手法入門.
- [3] 陈泮勤,环境科学,3(1),59(1982).

用一维有源简单模型估算二氧化硫 转化成硫酸盐的速率*

中国科学院环境化学研究所 天津市环境保护监测站

讨论二氧化硫的大气环境容量时,应考虑其在大气中的演变过程。在一定的气象条件下,如果二氧化硫转化成硫酸盐的速率小于 1% 小时⁻¹ 时,不会造成硫酸盐的污染;当其速率达到 3% 小时⁻¹ 时会出现硫酸盐的霾;当大于 10% 小时⁻¹ 时会出现硫酸盐的烟幕。

A. Eliasson 等假设硫酸盐的去除率为零估算转化速率^[1]。大喜多敏一、松田八束等在城市烟羽中设立两观测点,假设硫酸盐二氧化硫的去除率相等来估算转化速率^[2,3]。L. Newman 等用飞机在发电厂、冶炼厂的烟羽中飞行测量估算转化速率^[4,5,6]。我们设的采样点多分散在天津市区和近郊区,用一维有源简单模型估算转化速率。

一、一维有源简单模型

用箱式模型讨论逆温层下面的情况,箱高为混合层高 h ,按主风向将箱体分成很多小窄条的长箱体,其宽度为 Δw ,长箱的长度

方向是气流的轨迹并令为 x 轴。沿 x 轴将长箱体分成很多小子箱体,其长度为 Δx 。在这些子箱体 ($h\Delta w\Delta x$) 内,假设空气是均匀混合的,并假设:

1. 地面源向子箱体内排放二氧化硫速率为 $f(x)$ 、排放硫酸盐速率为 $g(x)$ 。城市污染源主要是燃煤,设燃烧过程大致相同,不受外环境干扰,则 $g(x) = \alpha f(x)$, α 是常数。

2. 空气沿轨迹流动时二氧化硫等发生干沉降、地表吸收和透过逆温层向外扩散等物理的、化学的去除过程,统称去除过程,设不包括转化的二氧化硫的去除速率为 F ,硫酸盐的去除速率为 G 。

3. 二氧化硫在大气中发生准一级化学反应,主要生成硫酸盐,速率常数是 R 。

当 Δw 和 Δx 取足够小时,由物料平衡

* 中国科学院环境化学研究所沈济、殷兴军、宋文质、路洪荣、苏维瀚及天津市环境保护监测站袁纪文、郑学海、沈士珍等同志参加了本工作。本文由沈济同志执笔。

可以建立微分方程组:

$$\frac{dC}{dt} = f(x) - FC - RC \quad (1)$$

$$\frac{dD}{dt} = \alpha f(x) - GD + RC \quad (2)$$

式中 C 为二氧化硫浓度, D 为硫酸盐浓度, t 为时间. 进一步做一些假设, 规定边界条件和起始条件以解此方程组:

(1) 风速是均匀的, 以平均风速为风速 u .

(2) 在连续测量的几天内源强不变, 郊区 $f(x) = a$, 市区 $f(x) = b$, 且 a 、 b 是常数, 在野外源强为零.

(3) 气流在上风野外即 $x \leq x_0$ 处, 二氧化硫浓度均相同 ($C = C_0$), 同理 $D = D_0$.

(4) 当气流沿轨迹到达郊区和市区的边界 x_1 、市区和郊区的边界 x_2 和走出郊区 x_3 时 (见图 1),

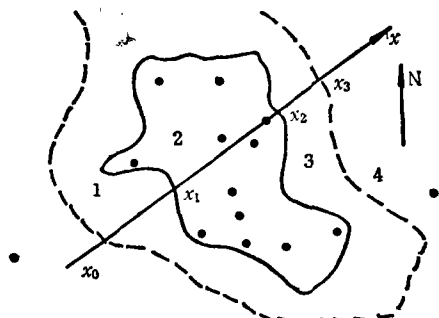


图 1 采样点分布及市区、郊区划分

● 采样点 ——— 市区线 - - - 郊区线

二氧化硫和硫酸盐浓度分别记为 $C_1, D_1; C_2, D_2; C_3, D_3$. 解式 (1)、(2), 当 $x_{n-1} < x \leq x_n$ 时得:

$$C = \frac{a_n}{F+R} + \left(C_{n-1} - \frac{a_n}{F+R} \right) \times e^{-\frac{F+R}{u}(x-x_{n-1})} \quad (3)$$

$$D = D_{n-1} e^{-\frac{G}{u}(x-x_{n-1})} + \frac{\alpha a_n + \frac{R a_n}{F+R}}{G} (1 - e^{-\frac{G}{u}(x-x_{n-1})})$$

$$+ \frac{R \left(C_{n-1} - \frac{a_n}{F+R} \right)}{F+R-G} \left(e^{-\frac{G}{u}(x-x_{n-1})} - e^{-\frac{F+R}{u}(x-x_{n-1})} \right) \quad (4)$$

式中 n 为源强分区编号, $n = 0, 1, 2, 3, 4$ 分别代表上风野外、上风郊区、市区、下风郊区和下风野外. 显然 $a_1 = a_3 = a$, $a_2 = b$, $a_0 = a_4 = 0$.

如果在城市下风野外轨迹上选两点 x_{41} 、 x_{42} 测量 C_{41} 、 D_{41} 和 C_{42} 、 D_{42} , 令 $G = F$, 则式 (3)、(4) 可简化为:

$$F = -\frac{x_{42} - x_{41}}{u} \ln \frac{C_{42} + D_{42}}{C_{41} + D_{41}} \quad (5)$$

$$R = -\frac{x_{42} - x_{41}}{u} \ln \frac{C_{42}(C_{41} + D_{41})}{C_{41}(C_{42} + D_{42})} \quad (6)$$

我们曾用式 (7)、(8) 估算转化速率^[7]:

$$C = \frac{a_n + F C_0}{F + R} + \left(C_{n-1} - \frac{a_n + F C_0}{F + R} \right) \times e^{-\frac{F+R}{u}(x-x_{n-1})} \quad (7)$$

$$D = (C_{n-1} + D_{n-1}) e^{-\frac{F}{u}(x-x_{n-1})} + C \left(C_0 + D_0 + \frac{a_n(1+\alpha)}{F} \right) \times (1 - e^{-\frac{F}{u}(x-x_{n-1})}) - C \quad (8)$$

在式 (7)、(8) 中令 $C_0 = 0$, $D_0 = 0$; 在式 (4) 中令 $G = F$, 则式 (3)、(4) 同式 (7)、(8).

二、用一维有源简单模型估算转化速率

1. 估计参数

在天津市内 500 米 $\times$ 500 米方格内, 将二氧化硫月排放量非采暖季大于 5 吨、采暖季大于 15 吨划为市区 ($n = 2$, 见图 1). 夏、冬两季早晨 08 时至 10 时混合层高 h 分别为 500 米、300 米^[7]. 方格内平均月排放量夏季和冬季分别取 13 吨/月、22 吨/月, 则夏、冬两季二氧化硫的排放速率 b 分别为 220×10^{-8} 克分子/小时 $\cdot$ 米³, 650×10^{-8} 克分子/

表 1 主 要 参 数

时 间	1980 年 7 月	1980 年 9 月	1980 年 12 月	1981 年 3 月	1981 年 6 月
$b(10^{-8}M/hm^3)$	220	220	650	450	220
$a(10^{-8}M/hm^3)$	30	30	70	60	30
α	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
β	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

小时·米³。同理可以估计 α 的数值。估计的主要参数列于表 1。

根据气象站的气象数据,取平均风速为风速 u 。按主风向通过各采样点画轨迹线,轨迹和市区、郊区、野外分界线相交,设 $x_0 = 0$,由交点估计 x_1, x_2, x_3, x , x 为采样点距上风边界 x_0 的距离(见图 1)。

在燃烧的高温下,硫以二氧化硫的形式存在,在烟囱内和烟羽扩散的初始阶段有小部分二氧化硫氧化成硫酸盐。统计市区的硫酸盐和二氧化硫浓度比,最小的可以到达 1% 以下,所以估计 $\alpha = 0.01$ 。

硫酸盐以气溶胶的形式滞留在大气中,干沉降速率大约比二氧化硫低一个数量级^[8],设 $G = \beta F$, 估计 $\beta = 0.1$ 。

2. 估算转化速率

图 2 是程序框图,假设一组去除率 F 和转化速率 R 的数值,按式 (3)、(4) 计算 C 和 D 。回归分析计算值 C 和实测值 C' 以及 D 和 D' 。如果符合三条标准,输出结果;如果不符合,修正 F 、 R 重新计算。用可编程序 FX-502P 袖珍计算器进行计算。

3. 三条标准

A. 二氧化硫浓度的计算值之和及实测值之和相对差小于 5%

$$\Delta SO_2 = \left| \frac{\sum C - \sum C'}{\sum C'} \right| < 5\%$$

B. 硫酸盐浓度的计算值之和及实测值之和相对差小于 5%

$$\Delta SO_4^{2-} = \left| \frac{\sum D - \sum D'}{\sum D'} \right| < 5\%$$

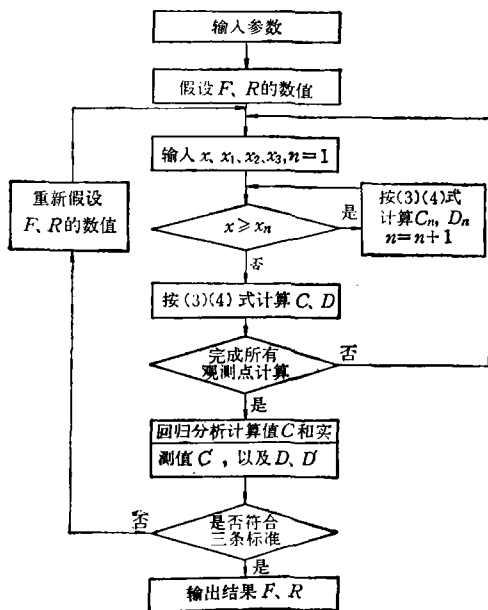


图 2 计算程序框图

C. 硫酸盐浓度计算值 D 和实测值 D' 线性相关在置信水平 95% 时显著 $r \geq r_{0.05}^*$

用 1980 年—1981 年监测数据,取早晨 08 时至 10 时的值进行计算。除去不符合三条标准的值,共估算了 20 个 R 值。平均值 $\bar{R} = 2.3\% \text{ 小时}^{-1}$, $\sigma_{n-1} = 1.1\% \text{ 小时}^{-1}$ 。

三、讨 论

1. 这次估算转化速率时采用了三条检验标准,引入 β 值描写硫酸盐和二氧化硫的差异,弃去了以前估算中出现的特别大的数值,如 R 为 20% 小时⁻¹^[8],使转化速率平均值 $\bar{R}$

[注] $r_{0.05}^*$ 为置信水平 95% 时的相关系数

表 2 灵敏度分析

参 数	u	D	C	b	α	β	a	
改变情况	$+0.2u$	$+0.2D$	$+0.2c$	$+0.2b$	$+\alpha$	$+\beta$	$+0.2a$	不 变
转化速率(%小时 ⁻¹)	1.5	2.3	1.8	1.8	1.0	2.1	2.0	2.0

为 2.3% 小时⁻¹, 标准偏差 1.1% 小时⁻¹.

2. 本实验测定二氧化硫和硫酸盐浓度数据的相对误差为 $\pm 10\%$. 以 1980 年 12 月 13 日数据为例, 当 ΔSO_4^{2-} 分别为 -9.1% 、 $+10.3\%$ 时, R 值分别是 1.3% 小时⁻¹ 和 2.3 小时⁻¹. ΔSO_2 分别为 -10.8% 、 $+7.7\%$ 时, R 值分别为 2.3% 小时⁻¹ 和 1.9% 小时⁻¹. 不管 ΔSO_4^{2-} 和 ΔSO_2 的标准多么严格, 总可以找到一对 F 和 R 满足此标准, 只不过计算工作量随之大大增加. 所以我们暂定第一、第二条标准为 $\Delta\text{SO}_4^{2-} < 5\%$ 、 $\Delta\text{SO}_2 < 5\%$. 但是, 每一组数据不一定能通过第三条标准, 只有在本文假设条件基本成立时才能通过.

我们没有设第四条标准即二氧化硫的计算值与测量值线性相关在某置信水平显著. 因二氧化硫浓度受监测点附近小污染源的影响较大, 与强污染源在市内的地理分布有关, 本模型尚未考虑这些. 而硫酸盐除小部分可以看成是污染源直接排放外, 大部分是在输送过程中经化学反应生成的, 所以可以满足第三条标准.

3. 转化速率近似为常数, 不受风速、风向、源强的影响, 但估算 R 时用到这些数值. 为了讨论这些参数的测不准或估计错误对估算 R 的影响, 我们用灵敏度分析讨论, 将其中一个参数增加 20% 或 100%, 其它参数不变. 用 1980 年 12 月 13 日 08 时至 10 时的监测数据估算 R , 按改变 R 的大小排队列于

表 2. 影响最大的是风速 u , 其次是硫酸盐的监测浓度 D . 二氧化硫的监测浓度 C 、市区源强 b 和硫酸盐与二氧化硫从污染源直接排放的比率 α 同等重要. 硫酸盐和二氧化硫去除率之比 β 和郊区源强 a 相对不重要. D 、 β 增大时 R 增大, u 、 C 、 b 、 a 、 α 增大时 R 变小.

4. 将所有估算的转化速率 R 作为当年的转化速率 R . 经 t 值检验, 在置信水平 95% 时, 各季的转化速率 R_i 与全年的 R 相比, 差异都不显著, 只有冬季在置信水平 90% 时, 差异显著, 且 $\bar{R}_w < \bar{R}$, $\bar{R}_w$ 为 1980 年 12 月估算转化速率 R 的平均值 (1.5% 小时⁻¹).

在特定的气象条件下, 近地面层大气中累积的二氧化硫氧化生成硫酸盐. 如果采取某种措施控制了二氧化硫污染, 硫酸盐污染也会得到相应的控制.

参 考 文 献

- [1] Eliasson, A. et al., *Atmospheric Environment*, **9**, 427(1975).
- [2] 大喜多敏一等, 大气污染研究, **10**, 303 (1975).
- [3] 松田八束等, 大气污染学会誌, **14**, 71(1979).
- [4] Newman, L. et al., *Atmospheric Environment*, **9**, 969(1975).
- [5] Newman, L. et al., *Atmospheric Environment*, **9**, 959(1975).
- [6] Forrest, J. et al., *Atmospheric Environment*, **11**, 517(1977).
- [7] 铁学熙等, 环境科学, **3**, 8(1979).
- [8] Prahm, L. P. et al., *Tellus*, **28**, 355(1976).

(上接第 50 页)

参 考 文 献

- [1] Magee, P. N. et al., *Brit. Cancer*, **10**, 114 (1956).
- [2] Magee, P. N. et al., *Advanc. Cancer Res.*, **10**,

164(1967).

- [3] 新医大病理教研组, 新医药研究, **5**, 16(1972).
- [4] 张振东等, 天津医学肿瘤附刊, **6**(3), 186(1979).
- [5] 赵玉环等, 化学通报, **2**, 25(1982).
- [6] Keith, L. H., *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, p. 255, Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1976.