

大气中硫酸盐化速率和二氧化硫浓度的相互关系

黄 宁 萱

(沙市市环境监测站)

对于以煤烟型污染为主的大气的监测,硫酸盐化速率(SR)在一定程度上反映了大气中二氧化硫(SO₂)污染的情况。由于它具有长期连续监测、方便、经济等特点,所以自 Wilsdon 和 McConnell 在 1934 年提出^[1]至今已整整五十年,但现仍为很多国家采用。可见,寻找出 SR 和 SO₂ 浓度的相互关系,建立定量的公式,对于了解大气环境是颇为有益的。

一、监测简况

沙市市环境监测站对本市大气中 SR 的监测,从 1980 年 3 月起至今一直在进行。在全市 32 平方公里范围内设置监测点 12 个(其中对照点 1 个),1983 年 3 月调整为 11 个监测点(其中对照点 1 个)。将各监测点(不包括对照点)监测值的算术平均值作为本市硫酸盐化速率的月平均值。

表 1 1980 年 7 月至 1984 年 10 月沙市市 SR 和 SO₂ 月平均值及主要气象资料统计表

序号	年 月	SR mgSO ₃ / 100cm ² PbO ₂ ·日	SO ₂ 月平均 浓度值 mg/m ³	月平均 气温 T	月平均 相对湿度 %	月平均 气压 m bar	月合计 降雨 mm	月平均 风速 m/sec	月合计 日照 hr	该月最大和次大风频
1	1980.7	1.00	0.033	299.3	86	1000.6	286.5	2.1	158.9	N/18%; C/13% S/13%
2	10	0.47	0.035	290.6	84	1015.5	125.4	1.4	141.6	C/35%; NNE/16%
3	1981.1	0.79	0.104	275.6	78	1024.9	41.4	1.8	78.0	C/26%; NNE/23%
4	4	0.59	0.034	289.4	84	1010.8	150.1	1.9	118.2	C/23%; N/14%
5	7	0.91	0.033	302.2	81	999.1	105.0	2.2	261.4	S/26%; C/16%
6	10	0.78	0.065	288.0	82	1016.6	125.6	2.0	98.5	N/30%; C/15% NNE/15%
7	1982.1	0.67	0.072	277.7	74	1022.3	25.6	2.0	103.3	NNE/22%; C/16%
8	4	0.62	0.059	289.1	78	1013.2	62.5	1.9	160.7	C/25%; N/14%
9	7	0.80	0.060	300.5	84	998.0	164.4	1.9	179.2	C/15%; NNE/14%
10	10	0.84	0.072	291.5	82	1014.6	60.4	1.6	130.6	NNE/31%; C/26%
11	1983.1	0.77	0.096	276.8	76	1025.6	32.5	1.8	112.8	C/24%; NNE/23%
12	4	1.14	0.073	289.5	82	1009.0	106.7	2.0	133.8	C/18%; NNE/16% SSE/16%
13	7	0.60	0.034	299.1	87	999.9	251.8	2.1	155.1	S/19%; C/16%
14	10	1.18	0.049	290.0	87	1016.3	259.7	2.2	112.1	NNE/32%; C/21%
15	1984.1	1.10	0.124	275.0	75	1023.8	35.8	1.7	112.6	C/35%; N/19%
16	4	1.02	0.062	289.4	81	1010.5	86.5	1.9	167.2	C/25%; NNE/17%
17	7	0.83	0.042	300.4						
18	10	0.95	0.075	290.0						

例行大气监测从 1980 年 7 月正式进行, 每年四次(1 月、4 月、7 月、10 月各一次, 每次连续五天)。设监测点 7 个(其中对照点 1 个), 将各监测点(不包括对照点)的 SO₂ 监测值的算术平均值作为本市 SO₂ 月平均浓度值。

SR 和 SO₂ 的采样和分析方法按文献进行^[2,3]。气象数据采用荆州气象台资料。

二、数据资料及其处理

从 1980 年 7 月至 1984 年 10 月, 共有 18 对 SR 月平均值与 SO₂ 月平均浓度值的对应数据。在进行 SR 与 SO₂ 浓度的相互关系的探讨时, 略作数据处理, 处理原则为:

1. SR 的月监测值低于(包括等于)对照点监测值的监测点视为对照点, 其值不参与全市月平均值的计算;

2. SO₂ 浓度值大于 0.280mg/m³ (即 0.1ppm) 的监测点及其附近的 SR 监测点的监测值, 均不参与各自的月平均值的计算, 因为当 SO₂ 浓度为 0.2ppm 时, PbO₂ 监测管在 14 天即达饱和^[4];

3. SO₂ 监测点的五天连续监测平均值接近监测方法的最低检出浓度时, 舍去该监测点测值。

处理后的 SR 及 SO₂ 浓度的月平均值以及该月的主要气象资料列于表 1。

三、数据分析

SR 与 SO₂ 的相关性应从 SO₂ 与 PbO₂

的化学反应的本质来分析。从化学动力学可知, 化学反应的速度是与反应物的浓度有关的。气态的 SO₂ 与固态的 PbO₂ 反应时, 其 PbSO₄ 的生成速度(即硫酸盐化速率 SR)就只与 SO₂ 的浓度有关, 其数学表达式为:

$$SR = k[SO_2]^n \quad (1)$$

式中, k ——速度系数, 其值为当 $[SO_2] = 1$ 时的反应速度, 它与反应温度有关;

n ——反应级数。

反应级数 n 的值是随 SO₂ 浓度的变化而变的。可以设想, 气态 SO₂ 与固态 PbO₂ 反应的速度是与 PbO₂ 监测管面吸附的 SO₂ 的分子数成正比, 或者说与被 SO₂ 分子覆盖的 PbO₂ 管面的份额 θ 成正比, 因此有:

$$SR = K\theta \quad (K \text{ 是正比系数})$$

而 θ 与气态 SO₂ 浓度的关系有两种颇有意思的极限情况:

1. SO₂ 浓度较低时, PbO₂ 管表面吸附 SO₂ 分子覆盖的表面份额 θ 与 SO₂ 在气相中的浓度成正比, 此时

$$SR = K\theta = Kb[SO_2] \quad (\text{式中 } b \text{ 为比例常数})$$

与(1)式对比可见, 在这种情况下反应级数 $n = 1$ 。显然, 当 PbO₂ 监测管刚放置时和 SO₂ 浓度较低时, 多属该情况。

2. SO₂ 浓度较高时, PbO₂ 管表面为 SO₂ 分子所饱和, 再增大浓度也不能影响 SO₂ 分子的吸附量, 即 PbO₂ 管面上活性位置已被 SO₂ 分子占满, 此时 $\theta = 1$, 即

表 2 反应级数 n 值计算统计表

	组 合 情 况				从符合反应规律的成对数中 计算反应级数平均值 \bar{n}
	月份个数	可组合成对数	符合反应规律的成对数*	符合反应规律的成对数占可组合成对数的百分数%	
各年份 1 月	4	6	6	100	1.04
各年份 4 月、10 月	9	36	26	72.2	1.31
各年份 7 月	4	6	2	33.3	1.02
综合平均		48	34	71	1.24

* 符合反应规律, 指符合反应物浓度愈大, 反应速度愈快的规律。

表 3 单个监测点与沙市地区的 $\frac{SR}{[SO_2]} \cdot \frac{1}{T}$ 回归方程的比较表

监 测 点 位 置	$\frac{SR}{[SO_2]}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的回归方程	相关系数
沙市地区	$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = -3108.4 \times \frac{1}{T} + 13.391$	-0.81
制管厂招待所(港务局三仓库)	$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = -3039.4 \times \frac{1}{T} + 13.456$	-0.49
沙市热水瓶厂(荆州物资局)	$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = -3275.8 \times \frac{1}{T} + 13.979$	-0.68
沙市市十一中学(拉丝厂)	$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = -2205.8 \times \frac{1}{T} + 10.827$	-0.69

注:表中括号内监测点为 1983 年 3 月调整前对应的监测点。

$$SR = K\theta = K$$

与(1)式对比可见,在这种情况下反应级数 $n = 0$, SR 与 SO_2 浓度无关。显然,当 PbO_2 监测管放置的时间越长, SO_2 浓度又较高时,该情况则愈易发生。这也就是本文前面所述数据处理的理由之一。

由上述两种极限情况推理,当 SO_2 浓度处于两种极限情况之间时,反应级数也应是介于上述两者之间,即 $0 < n < 1$, 这是分数级反应。

n 值的计算可根据(1)式,在相同温度时,即 k 为一定值时,由两个反应速度和对应的反应物浓度的数值,即可求得反应级数 n :

$$n = \frac{\lg SR_1 - \lg SR_2}{\lg [SO_2]_1 - \lg [SO_2]_2} \quad (2)$$

在实际的 SR 和 SO_2 的监测中,情况十分复杂,要精确地求解 n 值,既不实际,也不必要。本文将统计的监测数据进行综合计算,得出 n 的近似值。从表 1 可见,能将表上的 18 个月分为三组,即每年的 1 月为一组,每年的 4 月和 10 月为一组,每年的 7 月为一组。在这三组内,每一组中各月的气象条件都十分近似,故可视在每一组中 k 值近似相等,即可按(2)式进行组合以计算 n 值。求得的 n 值情况见表 2。

从表 2 可见,组合情况以各年份的 1 月为最好,7 月最差,4 月和 10 月比较好。由三

组综合计算可得平均反应级数 $\bar{n} = 1.24$, 故可视 SO_2 与 PbO_2 的反应为一级反应。则(1)式为:

$$SR = k[SO_2] \quad (3)$$

反应速度系数 k 是与温度有关的常数, Arrhenius 在 1889 年就发现反应速度系数与温度 T 有下述关系:

$$\ln k = B - \frac{A}{RT} \quad (4)$$

式中, A ——反应的活化能;

B ——反应的碰撞因子;

R ——普朗克气体常数。

在近似计算时可将 A 和 B 均视为常数。将(3)式中 k 值代入(4)式即得:

$$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = B - \frac{A}{RT} \quad (5)$$

将表 1 中的 SR 和 SO_2 浓度与该月的月平均气温 T 进行 $\ln \frac{SR}{[SO_2]}$ 和 $\frac{1}{T}$ 计算,用回归分析法求得两者的直线回归方程,其斜率为 $-\frac{A}{R}$, 截距为 B 。作图如下图 1:

其直线方程为:

$$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = -3108.4 \times \frac{1}{T} + 13.391$$

相关系数为 $r = -0.806$ 。这就是沙市地区硫酸盐化速率 SR 与大气中 SO_2 浓度之间的定量关系。

表 4 SR 与实测 SO₂ 浓度及经气象换算后 SO₂ 月平均浓度

序 号	年.月	$\frac{1}{T} \times 10^3$	SR mgSO ₂ / 100cm ² PbO ₂ ·日	SO ₂ 实际监测值 mg/m ³	SO ₂ 监测期(五天)中 $\alpha = 1, \beta = 1, \gamma = 1$ 时浓度值 mg/m ³	月气象 系 数	SO ₂ 经气象换算后 月平均浓度 mg/m ³
1	1980.7	3.341	1.00	0.033	0.136	0.39	0.053
2	10	3.441	0.47	0.035	0.055	0.53	0.029
3	1981.1	3.628	0.79	0.104	0.249	0.49	0.122
4	4	3.455	0.59	0.034	0.125	0.47	0.059
5	7	3.309	0.91	0.033	0.082	0.34	0.028
6	10	3.472	0.78	0.071	0.126	0.42	0.053
7	1982.1	3.601	0.67	0.072	0.130	0.53	0.069
8	4	3.459	0.62	0.059	0.099	0.50	0.050
9	7	3.328	0.80	0.060	0.187	0.39	0.073
10	10	3.428	0.84	0.072	0.125	0.56	0.070
11	1983.1	3.613	0.77	0.096	0.138	0.53	0.073
12	4	3.454	1.14	0.073	0.187	0.44	0.082
13	7	3.343	0.60	0.034	0.069	0.41	0.028
14	10	3.448	1.18	0.049	0.157	0.43	0.068
15	1984.1	3.636	1.10	0.124	0.184	0.62	0.114

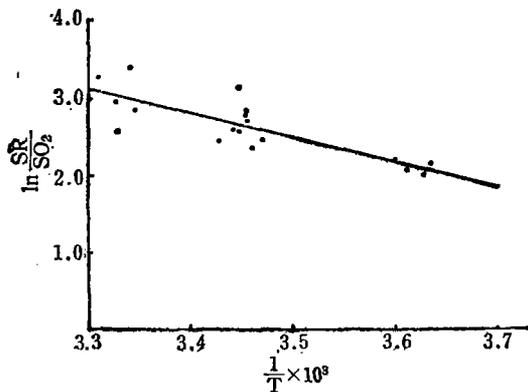


图 1 沙市市 $\ln \frac{SR}{SO_2}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的回归直线图

上述定量关系还可以从单个监测点的情况来分析。由于我市 SR 监测点与 SO₂ 监测点位置并非全部重合,虽经 1983 年 3 月调整后也只有几个点相对重合。现将重合情况较好的三个监测点的 $\frac{SR}{[SO_2]}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的回归方程列于表 3, 并与全市的情况进行比较。

从表 3 可见,回归方程虽略有差别,但差别不大。根据回归方程,有了该月的 SR 数值和该月的平均气温数值,即可计算出该月

SO₂ 浓度的平均值。这就说明,硫酸盐化速率确实一定程度上反映了以煤烟型污染的大气中 SO₂ 污染的情况。

值得注意的是,SR 的监测是将 PbO₂ 管在大气中放置一个月而后测得的值,而 SO₂ 则仅仅是连续五天监测而得到的浓度数值,并且常规大气监测是避开大风大雨等不良气象条件的,所以 SO₂ 的浓度数值是难以代表这一个月实际浓度的。本文用作者曾经提出过的气象系数变换的方法^[5],即通过五天监测的 SO₂ 浓度值求得在 $\alpha_n = 1, \beta \frac{\Delta T}{\Delta z} = 1, \gamma_{RD} = 1$ 时的 SO₂ 浓度,将该月每天的总气象系数进行平均求得该月的月气象系数,再将 $\alpha_n = 1, \beta \frac{\Delta T}{\Delta z} = 1, \gamma_{RD} = 1$ 时的 SO₂ 浓度乘以月气象系数,便可得到该月 SO₂ 月平均浓度值。这样而得的 SO₂ 浓度更具有一个月平均值的代表性。现将全市 SR 与进行气象换算(因缺 1984 年 4 月以后的气象资料,故只换算至 1984 年 1 月止)后求得的 SO₂ 浓度值列于表 4。

根据表 4 中的数据,计算 $\ln \frac{SR}{[SO_2]}$ 和

$\frac{1}{T}$, 进行线性回归分析, 可得直线方程:

$$\ln \frac{SR}{[SO_2]} = -2697.8 \times \frac{1}{T} + 11.93$$

$$r = -0.74$$

作图如下:

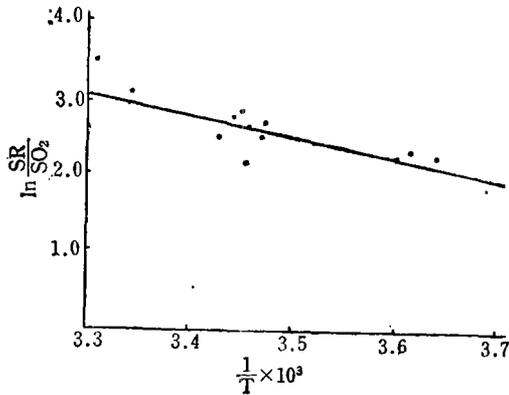


图2 经气象系数换算后, 沙市市 $\ln \frac{SR}{[SO_2]}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的回归直线图

与前面的回归方程比较, 差别不大, 也有一定相关。这进一步说明了 $\ln \frac{SR}{[SO_2]}$ 与 $\frac{1}{T}$

之间的关系式, 在一定程度上能反映出实际的 SR 和 SO_2 浓度的关系。

四、结 语

1. 本文从反应动力学的基本原理出发, 找出了 SR 和 SO_2 以及气温 T 之间的定量关系。

2. 用建立的公式: $\ln \frac{SR}{[SO_2]} = B - \frac{A}{RT}$, 即可计算出 SO_2 的月平均浓度值, 这说明 SR 确实一定程度上反映了煤烟型污染大气中 SO_2 浓度的水平。

3. SR 与 SO_2 浓度之间的关系受到很多因素的影响, 问题复杂, 本文只是找出起主要作用的因素, 因而建立的关系式就不是十分精确的。由于我站目前条件较差, 待装备 SO_2 浓度连续自动监测仪后, 则可进一步与 PbO_2 法或碱片法进行对照分析以求得更好的结果,

(参考文献略)

沙市环境监测站全体同志参加大气监测的采样和分析, 硫酸盐化速率由张薇、冯吉平、黄慧英三同志分析。

^{14}C -辛硫磷在春小麦中的残留动态的研究*

朱 树 秀 尹 力 上

(新疆农科院原子能利用研究所)

辛硫磷 (phoxim), 苯基氰基甲醛肟-0, 0-二乙基硫代磷酸酯(又名倍氰松、脞硫磷), 系硫代磷酸酯类杀虫剂, 是我国目前生产取代六六六的农药中一种比较理想的品种。辛硫磷具有高效、低毒、广谱、速效和低残留等优点。在有效浓度下对植物安全, 已广泛用于防治多种作物害虫。B. Homeyer (1970) 和 D. W. Lattue (1971) 等人曾报道辛硫磷在土

壤中残效期较长^[1,2]。因此对于辛硫磷施入土壤后会否在农田中蓄积, 再次污染栽培作物, 已成为目前普遍关心的问题。本文报道辛硫磷拌种施入土壤后, 在春小麦植株中的残留动态的研究。

* 本文经本院植保所杨海峰副研究员审阅并提出修改意见。李瑞根及白灯沙同志参加部分工作, 一并致谢。