1996年6月

# 秋季典型光化学污染过程的分析

朱毓秀 徐家骝 李静兰

(上海城市建设学院环境工程系,上海 200092)

**摘要** 通过一个月的 O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 同步观测和有关气象资料分析,研究了光化学污染特点及其和气象的关系.发现秋季的光化学污染过程,既有冬夏两季局地源产生和积累的机制,也有春季外来源造成的高浓度 O<sub>3</sub> 污染特点.O<sub>3</sub> 的最大浓度和日最大值平均浓度分别为 168.7 μg/m<sup>3</sup> 和 114.8 μg/m<sup>3</sup>. 关键词 秋季,臭氧污染过程,光化学污染.

光化学污染的主要化学指标是高浓度 O<sub>3</sub>, 它的主要前体物是 NO<sup>[1]</sup>. 一般只注意到夏季的 光化学污染问题,认为日照强、温度高、风速小 是形成光化学烟雾的主要条件<sup>[2]</sup>. 然而笔者在 研究中发现<sup>[3]</sup>,春季的 O<sub>3</sub> 浓度甚至高于冬季和 夏季. 为了解秋季的 O<sub>3</sub> 污染情况,于 1994-10, 在 5 年来长期监测的地点和高度(18 m)<sup>[3-6]</sup>又 进行了为期约一个月的 O<sub>3</sub>-NO<sub>4</sub> 同步观测. 利用 上海市观象台的高空和地面气象观测资料以及 天气形势图,通过分析,发现这是一个很典型 的秋季光化学污染过程,并和气象条件密切有 关.

## 1 观测和分析方法

使用 GS-3 型交直流两用大气采样器,每次 避光采样 1 h,采样时间为 8、10、12、14、16 点, 即只观测白天的 O<sub>3</sub> 浓度.NO<sub>x</sub> 采样用一个内装 采样用吸收液的多孔玻板吸收管,进气口接氧 化管,并使管口略微向下倾斜.O<sub>3</sub> 采样串连 2 个大型气泡吸收管,各装 10 ml 吸收液,在进气 口一端接三氧化铬-石英砂氧化管.NO<sub>x</sub> 用盐酸 萘乙二胺比色法测定;O<sub>3</sub> 用硼酸碘化钾比色法 测定<sup>[7]</sup>.比色分析均使用日立 150-20 双光束分 光光度计.

O<sub>3</sub>和 NO<sub>4</sub>每次均同时采 2 个样,分析后取 其平均值.采样相对标准偏差为:O<sub>3</sub>5.66%, NO<sub>4</sub>4.43%;分析测定相对标准偏差为: O<sub>3</sub>1.72%,NO<sub>x</sub>1.36%,从气象部门获取风向、 风速、气压、温度、湿度、云量、日照时间、天气现 象资料以及探空、测风、太阳辐射、地面和高空的 天气形势等资料.

## 2 O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 的特征浓度和频率分布

2.1 特征浓度

O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 秋季特征浓度包括其极端值、最大 值、白天平均值及 O<sub>3</sub> 超标率(见表 1).

由表1可见,O<sub>3</sub>和NO<sub>2</sub>的日最大值平均以 春季最高,其次为秋季,O<sub>3</sub>的白天平均值和O<sub>3</sub> 小时浓度超标率也以春秋过渡季节为高,说明 引起O<sub>3</sub>浓度在秋季增值的诸多原因中,其前体 物NO<sub>2</sub>仍然是其中一个重要因素,而O<sub>3</sub>背景 浓度的季节变化及其他天气气象条件也是不容 忽视的因素.

2.2 频率分布

图 1 绘出秋季 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>4</sub> 浓度频率分布. 图 中实线为日最大浓度, 虚线为白天平均浓度. 由图 1 可见, 秋季的 O<sub>3</sub> 日最大浓度频率分布以 >120 µg/m<sup>3</sup> 占大多数(占 50%), 其次为 100— 110 µg/m<sup>3</sup>. O<sub>3</sub> 白天平均浓度频率分布以 80— 90 µg/m<sup>3</sup> 最多,其次为 100—110 µg/m<sup>3</sup>. 秋季 的 NO<sub>4</sub> 日最大浓度频率分布以 20—25 µg/m<sup>3</sup> 最多,其次为 15—20 µg/m<sup>3</sup>,共占 54.4%, 秋季

收稿日期: 1995-10-22

NO<sub>x</sub>浓度白天平均值频率分布曲线比较集中, 10-15 μg/m<sup>3</sup>占45.5%.对照图1,NO<sub>x</sub>浓度 频率分布比较集中,可能和NO<sub>x</sub>属一次污染 物、O<sub>3</sub>为二次污染物有关.前者主要受局地源的排放状况影响,大多数情况下,外来源及天 气气候是次要的因子;后者除了与NO<sub>4</sub>有关

表 1 O<sub>3</sub>-NO, 秋季特征浓度<sup>1)</sup>

项目	季节	观测天数 /d	极端值 /µg・m³	日 <b>最</b> 大值平均 /µg・m <sup>3</sup>	白天平均值 /µg/・m <sup>3</sup>	O₃ 小时浓度超标率 / %
	冬季	52	203. 0	84.8	64. 6	6.5
	夏季	32	164.0	57.2	41.4	1.8
$O_3$	春季	24	193.0	121.4	97.2	11.6
	秋季	22	168.7	114.8	91.0	19.3
	冬季	52	66.9	24.8	17.9	
	夏季	32	43.9	23. 3	14.7	
NOx	春季	24	90.7	38.0	25.4	
	秋季	22	84.1	27.8	15.2	

1) 上海城市建设学院光化学污染课题组,上海市光化学污染气象指标的研究,1995-04.



图 1 O3 和 NOx 浓度频率分布

外,外来源及天气气候是比较重要的影响因子.

3 O<sub>3</sub> 浓度的逐日变化及与 NO<sub>4</sub> 浓度的相关性

3.1 O3浓度逐日变化特点

图 2 是秋季观测期间 O<sub>3</sub>-NO<sub>4</sub> 及有关气象 参数的逐日变化曲线.由图 2 可见,整个观测期 间的 O<sub>3</sub> 浓度曲线主要在 10 月 13、14 日存在很 突出的主峰,最大浓度达到 168.7 和 137.3 μg/ m<sup>3</sup>,而在10月10日和10月17日、19日则形成 2个明显的低谷,最大浓度分别为68.7和 63.5、60.2 $\mu$ g/m<sup>3</sup>,平均浓度分别为48.9、55.04 和56.8 $\mu$ g/m<sup>3</sup>;最高峰值和最低谷值的比值为 2.8(最大浓度)和2.9(平均浓度).在10月 20—31日,O<sub>3</sub>曲线无明显的起伏,但一直处于 较高的浓度水平,最大浓度均在100 $\mu$ g/m<sup>3</sup>以 上,其中达到和超过一级环境标准的有7d,达 到二级环境标准的有1d.

3.2 O3 浓度和 NO<sub>4</sub> 浓度的相关分析

在紫外线或太阳光的持续照射下,伴随着 空气中烃和 NO<sub>x</sub> 含量的减少,O<sub>3</sub> 浓度逐渐达到 峰值,这一过程已为多次室内实验和野外观测 所证实<sup>[2]</sup>.尽管光化学形成机理十分复杂,NO<sub>x</sub> 作为形成 O<sub>3</sub> 的主要前体物是可以肯定的.因而 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>x</sub> 之间存在一定的相关性.秋季 O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 之间的相关情况如下:

白天平均值:

 $y = 1.800x + 63.6 \ (\mu g/m^3)$ 

 $k = 0.4717 > k_a$ 

 $k_{\alpha} = 0.4227, \ \alpha = 0.05$  n = 22

式中,  $y \neq O_3$  浓度,  $x \neq NO_x$  浓度,  $k \neq h$  是相关系数,  $\alpha \neq L$ 显著性水平,  $k_\alpha \neq L$ 显著性水平为  $\alpha$  时的最小相关系数,  $n \neq h$  是样品个数.表 2 列出了各季



图 2 O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> 浓度和各气象参数的逐日变化

O<sub>3</sub>、NO<sub>4</sub>相关系数.

由各季 O<sub>3</sub>-NO<sub>4</sub> 相关系数的比较可间接表 明,过渡季节的非 NO<sub>4</sub> 影响因子,如气象因素, 外来源等,要比冬夏为强.

表 2 各季 O<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> 相关系数比较(α=0.05)

值	相关系数	春	夏	秋	冬
亚扬唐	k	0.501	0.467	0.492	0.293
千均沮	ka a	0.482	0.349	0.423	0.288
				•	
夏上佐	k	0.425	0.691	0.431	0.421
取大组	ka	0.456	0.349	0.423	0. 288

# 4 气象条件对 O<sub>3</sub> 污染过程的影响

气象参数中,除了天气形势图和地面气象 资料外,还计算了逆温层底高度( $H_i$ )、混合层高 度或厚度(早晨  $H_m$ ,午后  $H_M$ )、低层里查逊数 ( $R_i$ )等.这里的低层  $k_i$ 数是指地面与第一个特 性层或 925 hPa(如果第一个特性层超过 925 hPa 的高度)之间气层的  $R_i$ 数.

根据 3.1 分析, O<sub>3</sub> 逐日变化曲线大致上可 以分为 3 个阶段,10 月 4—10 日,10 月 10—19 日和 10 月 20—31 日(图 2).

10月4-10日,这一阶段的前期(4-6日)

长江流域天气晴好,相对温度很低,风速不大, O<sub>3</sub>浓度较高,最大浓度维持在 89—109  $\mu$ g/m<sup>3</sup> 水平.后期相对湿度明显上升,白天平均风速 $\overline{v}$ 在 4 m/s 以上,除了 7 日早晨风速 较小并出现 过很薄的贴地逆温层外,无利于 O<sub>3</sub> 局地生成和 积累的气象条件.但 O<sub>3</sub> 浓度并没有明显下降, 8 日浓度甚至高于 7 日.8 日除了风速更大外, 近地面的大气层趋向不稳定, k 数由正值降到 0 附近,早晨 H,由 0 上升到 1445 m,由于地面风 速大间接反映湍流的发展,从而将 O<sub>3</sub> 从上空带 向地面.10 日的 O<sub>3</sub>、NO<sub>4</sub> 浓度有所下降,可能 和局地源的减弱有关;另外,这天上海市开始 受到台风外围的影响,阴有阵雨,白天平均风 速达 6.92 m/s, 14 h 的相对湿度增加到 97%, 潮湿的空气不利于 O<sub>3</sub> 浓度的增值.

10月10日—19日,O<sub>3</sub>浓度变化较大.13、 14日形成突出的峰顶,从12日到14日,地面 和近地层的一切气象参数均有利于O<sub>3</sub>的局地生 成和积累(图2).另外,13日早晨还出现过轻 雾,也有利于O<sub>3</sub>浓度的增值.17、19日,上海 又受到北方冷空气的影响,在高空则处于槽前 西南暖湿气流的控制.从高空到地面都比较潮 湿,反映在地面各气象参数的情况,正好和13 日、14日相反.这一阶段O<sub>3</sub>浓度起伏和天气形 势及各气象参数的良好对应关系,说明10—19 日是一个十分典型的O<sub>3</sub>局地生消过程.

10月20—31日处在冷高压楔的控制下, 天 气晴好, O<sub>3</sub> 没有明显的起伏变化, 持续维持在 较高的浓度水平. 各气象参数值有利于局地 O<sub>3</sub> 的生成, 但风速多数没达到应有的低值, 并且 这一阶段的大气层不是很稳定, 因而存在一定 程度的垂直向湍流交换. 此外, NO<sub>4</sub> 浓度一直 维持在很低的浓度水平, 白天平均浓度多数在 10—13 μg/m<sup>3</sup>. 与高浓度 O<sub>3</sub> 不相称.

综上所述,这一阶段所以能维持长时间的 高浓度O<sub>3</sub>,除了持续晴天有利于局地生成之外, 垂直向输送的O<sub>2</sub>外来源也不能忽视,但其作用 可能不如春季某些风速很大情况下高浓度O<sub>3</sub>的

(下转第74页)

(μg)为: Ca<sup>2+</sup> 80, Cr<sup>3+</sup> 48, Cd<sup>2+</sup> 40, Zn<sup>2+</sup> 20,
Mg<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 10, 三乙醇胺 500(未做上限), 苯酚 50, 苯胺 20, SDS 5, SO<sup>2+</sup> 2000
(未做上限), PO<sup>3+</sup> 1000(未做上限), F<sup>-</sup> 5000,
SO<sup>2+</sup> 200.

2.8 工作曲线的线性范围

按实验方法(与 S<sup>2-</sup>的测定一样)绘制工作 曲线, S<sup>2-</sup>的含量在 0-0.20  $\mu$ g/ml 范围内符合 比尔定律,工作曲线的回归方程 y=0.2896-4.472×10<sup>-2</sup>x(x 的单位为:  $\mu$ g/25 ml),相关系 数 r=0.9995.

2.9 样品的测定

按常规取水样若干 ml 装于具塞塑料容器中 (水需装满,不能留有空隙),在采样现场,按每 L 水样加入 10 mol/L NaOH 0.5 ml,保持 pH10 左右,盖紧塞子,摇匀,带回实验室.

将上述水样过滤,取适量过滤的水样按实验方法进行分析,所得结果与亚甲基蓝法比较, 结果较满意,见表 1. 若水样有色或含硫量较低,则水样过滤后,用酸化吹气法将 H<sub>2</sub>S 吹出, 以 10 ml TEA-NaOH 吸收液吸收,所得结果见 表 2.

(上接第 71 页) 例子突出.

5 小结

(1)引起秋季光化学污染的过程,除具有同冬夏两季类似的局地 O<sub>3</sub> 污染特点外,还具有和春季某些情况下外来源造成的高浓度 O<sub>3</sub> 污染 一样的特点.

(2)秋季地面风速大,垂直向湍流有利于 从高空将高浓度 O<sub>3</sub>(外来源)输向地面,这与冬 夏季小风速下主要靠局地源产生和积累高浓度 O<sub>3</sub>的情况不同.

(3) O<sub>3</sub> 浓度在秋季增值的诸多原因中,前 体物 NO<sub>2</sub> 是其中一个重要因素,而 O<sub>3</sub> 背景浓 度的季节变化及其他天气气象条件也是不容忽

	本法测	亚田其砗	标准加入法			
114 m	田佐		S <sup>2-</sup> 样品	S <sup>2-</sup> 标准	S <sup>2</sup>	क्रांत के
忤品	侍诅	<b>法</b> 例侍祖	加入量	加入量	总量	凹収平
	/mg • L <sup>-1</sup>	/mg • L <sup>-1</sup>	/110	/110	/110	/%
				2.34	3.75	98.72
实验室		0.05		2.34	3.70	96.58
废水 I	0.36	0.35	1.44	2.34	3.90	105.1
				2.34	3.80	100.8
				2.34	3. 78	94.87
实验室				2.34	3.85	97.86
废水Ⅰ	0.39	0.40	1.56	2.34	3.80	95.73
				2.34	3.76	94.02
				2.34	4,28	100.8
工业废				2.34	4.20	97.44
жı	0.48	0.46	1.92	2.34	4.34	103.4
<i>,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,				2.34	4.21	97.86

表 2 酸化吹气法测定水样中的 S<sup>2-</sup>

174 0	取样量	本法测得值	亚甲基蓝法测得值
17 DÖ	/ml	$/mg \cdot L^{-1}$	$/mg \cdot L^{-1}$
工业废水工	20.0	0.46	0. 45
工业废水Ⅰ	100	0.0 <b>6</b> 9	0.065

### 参考文献

1 徐通敏等. 上海环境科学, 1989, 8(6); 13

2 齐文启. 干旱环境监测, 1993. 7、+); 193

3 汤福隆等. 杭州大学学报(自然科学版), 1990, 17(2): 184

视的原因.

(4) 通过相关系数的比较可知, 秋季的非 NO<sub>x</sub> 影响因子, 如气象因素, 外来源要比冬夏 为强.

#### 参考文献

- 1 徐家骝.日本环境污染的对策和治理.北京:中国环境科学 出版社,1990;61
- 2 J. H. Seinfeld 著,北京大学地球物理系、技术物理系译.空 气污染——物理和化学基础.北京:科学出版社,1986;89
- 3 徐家骝,朱毓秀. 大气科学, 1994, 18(6): 751
- 4 朱毓秀,徐家骝. 气象学报,1993,51(4):510
- 5 朱毓秀,徐家骝. 中国环境科学, 1993, 13(4): 269
- 6 朱毓秀,徐家骝.环境科学研究,1994,7(6):13
- 7 吴鹏鸣等.环境空气质量保证手册.北京:中国环境科学出版社,1989:197,216

ferent phenol wastewaters is better than their separate treatment result. The immobilized enzyme prepared has fair repeating usage performance.

Key words: immobilized enzyme, enzyme catalyzed oxidation, horseradish peroxidase, phenol.

Determination of Trace Copper, Lead and Cadmium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Dithizone-n-Butyl Acetate Extraction. Jin Xuegen (Zhejiang Environmental monitoring Centre Station, Hangzhou 310012): Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 61-63

This paper studied the optimum conditions for the determination of trace copper, lead and cadmium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with dithizone-n-butyl acetate extraction. The results showed that copper, lead and cadmium in the weakly alkaline medium (pH8-10) can be quantitatively extracted simultaneously. The relative standard deviation is less than 3% and the recoveries for the added standard are between 92% - 102%. The detection limit  $(\mu g/L)$  for copper, lead and cadmium are 0.06, 0. 14 and 0. 002, respectively. This method is simple and rapid. The method has been successfully applied to the determination of trace copper, lead and cadmium in seawater with satisfactory results.

Key words: dithizone, extraction, graphite furnace, seawater, copper, lead, cadmium.

Determination of Lead from Automobile Exhaust Using Anodie Stripping Voltammetry at Carbon Fiber Beam Mercury Film Electrodes. Shao Mengxin et al. (Dept. of Environ. Eng., Tianjin Professional College, Tianjin 300402): Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 64-66

In this paper, the preparation for carbon fiber beam mercury film microelectrodes was described. The electrode voltammetric properties were investigated. Lead content from automobile exhaust was determined using anodic stripping voltammetry. The suitable experimental conditions were assigned. This technique is simple, quick, with high sensitivity and fine reproducibility. The detection limit is about 0.1 ng •  $ml^{-1}$ , the linear range is 1.0 ng •  $ml^{-1}$ —20 ng •  $ml^{-1}$ . The relative standard deviation is 9.4%. **Key words**: carbon fiber microelectrodes, anodic stripping voltammetry, automobile exhaust, lead.

Determination of Phenol in Wastewater by Alternating-current Oscilloscopic Polarography Titration. Qiu Zhiguo (Dept. of Chemistry Northeast Forestry University, Harbin 150040): Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 67-68

A method to use a mixed solution of hydrochloric acid and potassium bromide as base solution to titrate phenol in water sample directly was indicated. The method is simple and rapid. The measuring range is 11.07 - 2113.2 mg/L, variation coefficient is bellow 0.9%. recovery rate is 95%-102%.

Key words: phenol, alternating-current oscillopolarographyic titration, wastewater determination.

Analysis on the Typical Photochemical Processes of Pollution in Autumn. Zhu Yuxiu et al. (Dept. of Environ. Eng., Shanghai Institute of Urban Construction, Shanghai 200092): Chin. J. En-viron. Sci., 17(3), 1996, pp. 69-71

Synchronous observations of  $O_3$ -NO<sub>x</sub> concentrations and relative meteorological meterial have been lasted for one month, in order to study the characteristics of photochemical pollution and their relations with meteorology. Photochemical pollution processes in the autumn have been found. It not only includes the mechanisms of producing and accumulating of local sources as in summer and winter, but also includes the feature of high ozone pollution from outer sources as in spring. The highest and mean maximum concentrations of  $O_3$  reaches 168. 7 µg/m<sup>3</sup> and 114. 8 µg/m<sup>3</sup>, respectively.

Key words: autumn, processes of ozone pollution, photochemical pollution.

Study on the Indirect Determination of the Soluble Sulfide in Water by Spectrophotometry. Wang Lihong et al. (Dept. of Environ. Sci., Hangzhou University, Hangzhou 310029): Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 72-74

In this paper, a new method for indirect determination of trace sulfide ion was developed. The optimum conditions of precipitate reaction of copper with sulfide and color reaction of copper with T(4-MOP) PS<sub>4</sub> were discussed. At about pH 8.5, CuS was formed, and at pH4.0 the surplus