

研究报告

天津地区大气污染 对能见度的影响

苏维瀚 沈 济 张秋彭 殷兴军

宋文质 李三民 路洪荣

(中国科学院环境化学所)

袁纪文 郑学海 沈士珍

(天津市环保监测站)

摘 要

对以燃煤为主的城市大气污染对于大气能见度的影响作了研究, 各种大气污染物以硫酸盐对大气能见度的影响最大。大气相对湿度大于70%时, 显出它对大气能见度的重要性。指出在城市中由于燃煤形成的硫酸盐污染和相对湿度较大可能是产生煤炭型烟雾事件的原因。在城市中低空分散排放燃煤烟气的污染大气中, 硫酸盐的浓度与二氧化硫浓度和颗粒物浓度都有较密切的关系, 气温和相对湿度对转化速率常数有一定的影响。估计了二氧化硫的迁移距离, 指出硫酸盐的迁移距离比二氧化硫的迁移距离更长, 污染范围更广, 会影响无污染区的大气能见度。

一、前 言

我国使用大量煤炭作为主要能源。煤炭的含硫量约为1—3%, 燃烧时排放出气体和固体污染物。烟气中的细小颗粒物和由二氧化硫等气体污染物转化形成的细小颗粒物在污染大气中飘浮, 它会增加光的吸收和散射作用而使大气能见度降低, 影响气候和交通, 甚至造成严重污染事件。在1微米以下的细小颗粒中常有80%左右是由气体污染物转化形成的。因此大气能见度的变化与大气污染物的迁移转化有密切关系。

最近十余年来西欧和北美对燃煤产生的二氧化硫的污染和去向问题做了大量研究工作, 尤其关心硫酸盐的污染问题。初步发现在大气中二氧化硫转化为硫酸盐的速率常数约为每小时1~10%, 依气象及污染状况而不同。硫酸盐对大气能见度的影响和对人体健康的危害是当前大气污染后果的重要问题。1977年在南斯拉夫, 1979年在保加利亚, 1981年在美国举行过世界性的科学报告讨论会, 讨论大气中硫的转化迁移等问题。上述会议讨论的问题主要针对高烟囱点源烟羽的污染问题。我国城市燃煤污染多属低空分散的形式, 对这种大气污染类型的硫化物的转化迁移和对能见度的影响尚待研究。

二、燃煤对城市大气能见度的影响

普通大气包含气体、液态和固态颗粒物, 形成气溶胶体系。大气气溶胶的光学性质由其中各组分的光吸收和光散射的物理性能决定。描述大气消光性质的参数称为消光系数 b_{ext} 。

消光系数由两部分组成—光散射系数 b_{scat} 和光吸收系数 b_{abs} , 或由颗粒物的消光系数 $b_{\text{ext},p}$ 和气体的消光系数 $b_{\text{ext},g}$ 组成:

$$\begin{aligned} b_{\text{ext}} &= b_{\text{scat}} + b_{\text{abs}} \\ &= (b_{\text{scat},p} + b_{\text{RG}}) + (b_{\text{abs},p} + b_{\text{abs},g}) \\ &= (b_{\text{scat},p} + b_{\text{abs},p}) + (b_{\text{RG}} + b_{\text{abs},g}) \\ &= b_{\text{ext},p} + b_{\text{ext},g} \end{aligned} \quad (1)$$

其中 b_{RG} 为清洁空气的 Rayleigh 散射系数 ($\approx 1.2 \times 10^{-5}$ / 米)。

在清洁大气中, 微量的 CO_2 、 H_2O 、 O_3 、 NO_x 等气体对光的吸收作用相当重要。但在污染大气中颗粒物的光吸收和光散射作用显得突出, 气体对光的吸收作用退居较次要的地位。

大气能见度一般是指大气的清澈程度和清楚地看到远处目标的可能性。白天的能见度为在水平方向肉眼能看到的黑色目标的最远距离 (V_r)。这个能见距离就是特定目标和背景光之间的视反差等于观测者的反差极限时的距离, 应用 Koschmieder 公式, 能见度

$$V_r = \frac{-\ln(C/C_0)}{b_{\text{ext}}} \quad (2)$$

表示能见度与消光系数和反差值的关系。其中 C_0 为 $V_r = 0$ 时的反差值, 某 V_r 处的反差值为 C 。理论上 $C/C_0 = 0.02$, 但 $C/C_0 = 0.055$ 更适合观测能见度的实际情况。在实验室测量的能见度与消光系数的关系呈线性关系。在大气中实际测量的大气能见度与光散系数的关系也呈线性关系^[13], 都符合公式 (2) 表示的关系。所以文献中有的使用光散射系数, 有的使用消光系数, 以公式 (2) 与大气能见度相关联, 并不统一。就污染大气而言更关心颗粒物光散射造成的大气能见度降低问题, 故常使用光散射系数与大气能见度相关联。所以在飞机场等处使用公式:

$$V_r = \frac{-\ln 0.055}{b_{\text{ext}}} = \frac{2.9}{b_{\text{ext}}} = \frac{2.9}{b_{\text{scat}}} \quad (3)$$

在没有颗粒物的清洁空气中, $b_{\text{ext},p} = 0$; $b_{\text{ext}} = b_{\text{ext},g} \approx b_{\text{RG}}$, 理论上 $V_r = \frac{-\ln 0.02}{1.2 \times 10^{-5}} \approx 300$ 公里, 但实际上某些自然因素造成能见度低于 300 公里, 而污染大气的能见度仅为 10 公里或 10 公里以下, 可见大气污染对能见度影响的严重性。

大气污染破坏环境的现象和后果之一是大气能见度降低, 视野缩小, 严重时会给海陆空交通造成重大事故。京津地区在 1977 年 12 月曾发生一次严重霾雾事件, 能见度降低到几乎使交通停顿的状态。它可能与当时的大气污染状况有关, 我们利用 1980 年天津地区现场实验数据^[1]来讨论城市大气污染对大气能见度的影响。

将光散射系数 b_{scat} 与 SO_2 、 NO_x 、 SO_4^{2-} 、总颗粒物、苯溶有机物的浓度以及相对湿度用一元回归方法处理数据, 求光散射系数与这些污染物的浓度和湿度的关系, 数据列于表 1 和表 2。图 1 表示光散射系数与污染物浓度的相关系数值。

从表 1 和表 2 可以看出大气能见度的降低与气体污染物的相关关系较小。在正常气象条件下相对湿度不太大时, 大气能见度的降低与总颗粒物和其中的硫酸盐含量的关系比较密切。在市区内尘埃烟灰较重, 不论夏季或冬季, 大气光散射系数 b_{scat} 与总颗粒物浓度和硫酸根浓度的相关系数都大于 0.8, b_{scat} 与湿度的相关系数较小, 稍大于 0.4。然而在郊

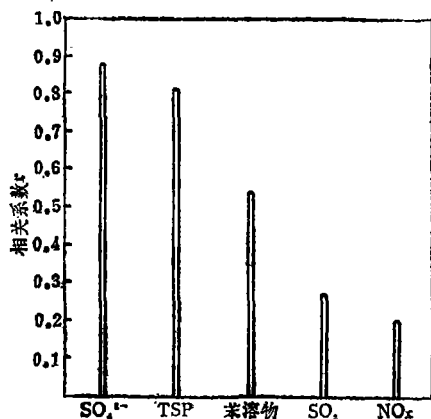


图1 市区光散射系数与污染物的相关关系

区空气较清洁的地方,相对湿度对能见度的影响就显得突出,光散射系数 b_{scat} 与相对湿度的相关系数增大到0.8.大气相对湿度大于70%时,它对能见度的影响变大.郊区的颗粒物浓度较低,约0.01—0.1毫克/米³,硫酸根浓度~10微克/米³时,大气能见度的变化与相对湿度的关系就比较密切.

颗粒物中硫酸盐、硝酸盐等和大气中的水分子的协同效应对大气能见度可能有较大的影响.硫酸盐、硝酸盐和卤素化合物都具有潮解的性能,在相对湿度大于70%时会有显著的潮解现象发生,对光的散射和吸收具有较大的作用.在相对湿度不太大时,颗粒物上的有关组

分对光散射系数的变化有较大的贡献.相对湿度大时,除去水汽对大气能见度变化的贡献以外,颗粒物上的盐类和水汽的协同效应会使能见度降得更低.

颗粒物中的苯溶解有机物对大气能见度有一定的影响,它们的相关系数为0.55—0.81,郊区的数值稍大.

表1 大气光散射系数 (b_{scat}) 与污染物浓度及相对湿度的关系

1980年7月		总颗粒物	SO ₄ ²⁻	相对湿度	苯溶物
市区	08 时	0.871	0.374	0.414	—
东郊区	08 时	—	0.72	0.411	—
	14 时	0.806	—	0.859	—
	20 时	—	0.864	0.773	—
1980年12月					—
市 区		0.817	0.887	0.427	0.55
东郊区	08 时	0.698	0.55	0.813	0.81
	14 时	0.464	0.738	0.52	

表2 市区光散射系数 b_{scat} 与污染物浓度和相对湿度的相关关系

$$b_{\text{scat}} = a + bx$$

X	颗粒物	SO ₄ ²⁻	SO ₂	NO _x	相对湿度	苯溶物
1980. 7						—
a	3.4×10^{-3}	2.6×10^{-1}	—	—	6.1×10^{-2}	—
b	2.7×10^{-4}	1.0×10^{-2}	—	—	5.0×10^{-3}	—
r	0.871	0.874	—	—	0.414	—
1980. 12						
a	7.5×10^{-3}	0.5×10^{-3}	8.7×10^{-3}	4.08×10^{-1}	3.3×10^{-2}	6.5×10^{-1}
b	5.6×10^{-4}	1.7×10^{-2}	4.7×10^{-5}	8×10^{-6}	8.1×10^{-3}	2.3×10^{-3}
r	0.817	0.887	0.279	0.203	0.427	0.55

从表2的 X 前系数(X 表示各种污染物的浓度或相对湿度)可以看出各种污染物浓度和相对湿度变化对大气能见度增减的贡献,其中硫酸盐贡献较大,相对湿度次之,总颗粒物居第三,气体污染物的影响较小。图1也表示相似的情况。

以二元回归方法处理相对湿度小于70%时的大气光散射系数与硫酸盐和颗粒物浓度的数据得到如下关系:

$$b_{\text{scat}} = 7.08 \times 10^{-3} [\text{SO}_4^{2-}] + 3.09 \times 10^{-4} [\text{TSP}] + 0.029 \quad r = 0.83$$

说明硫酸盐和总颗粒物浓度的变化对光散射系数的增减都有影响,硫酸盐浓度变化的贡献较大。

Friedlander, S.K.的工作表明颗粒物中硫酸盐在造成大气能见度降低方面的贡献比例百分数比其在颗粒物中的重量百分数大一倍⁽⁹⁾,正好说明硫酸盐在降低大气能见度方面的重要性。

表 3 大气光散射系数与气溶胶颗粒物的某些成分的相关系数

作 者	时 间	地 点	相 关 系 数					
			总颗粒物	SO_4^{2-}	NO_3^-	有机物	铅	镍
Lundgren(2)	1970	Riverside USA	0.94	0.72	0.94	—	—	—
Grosjean(3)	1975	Pasadena USA	0.82	0	0.56	0.19	—	—
Cass(4)	1976	Downtown Los Angeles USA	0.4	0.62	0.09	—	—	—
White(5)	1977	Los Angeles USA	0.91	0.58	0.78	0.59	0.09	0.08
Trijonis(6)	1978	Phoenix USA	0.31	0.81	0.71	0.31	—	—
Trijonis(7)	1978	Salt Lake City USA	0.54	0.5	0.59	—	—	—
Homolya(8)	1979	USA	0.69	0.94	0.23	—	—	—
环 化 所	1980	天 津	0.81	0.88	—	0.55	—	—

从表3可以看到在美国的某些不同城市大气光散射系数与各种污染物有各种不同的相关系数,可能与能源结构和气象条件有关系。有的地方硝酸根与光散射系数的关系比硫酸根还要密切,可能与以石油产品为主要能源有关系。铅和镍是气溶胶颗粒物的无机物中与燃料燃烧排污密切相关的污染物,它们与大气光散射系数的相关系数仅为0.09和0.08,与大气能见度变化的关系较小。

总之,硫酸根浓度,颗粒物浓度和气象条件是造成以煤为主要能源的城市大气能见度降低的重要因素。由于城市燃煤量逐年增加,大气污染程度增大,在冬季采暖期用煤时间集中,逆温层持续存在,大气中颗粒物和硫酸盐浓度增高,若相对湿度也比较高,则造成大气能见度降低,甚至发生类似1977年12月京津地区的霾雾持续数十小时的情况是可能的。

三、城市大气 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 及其影响范围

从表4可以看到城市上风郊区的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{SO}_2]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{TSP}]$ 和 $S(\text{SO}_4^{2-})/S(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ 的数值分别为 $0.06(\pm 0.03)$ 、 $0.031(\pm 0.019)$ 、 $0.058(\pm 0.02)$ 。城市下

表 4

天津市 1980 年冬季大气中的
 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_2]$, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{TSP}]$, $\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\text{S}(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ 数值

	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_2]$	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{TSP}]$	$\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\text{S}(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$
市区平均值	0.06(± 0.017)	0.035(± 0.019)	0.04(± 0.01)
郊区平均值	0.1(± 0.038)	0.041(± 0.018)	0.07(± 0.025)
市区上风方向 平 均 值	0.06(± 0.03)	0.031(± 0.019)	0.068(± 0.02)
市区下风方向 平 均 值	0.185(± 0.007)	0.052(± 0.023)	0.11(± 0.07)

风郊区的相应数值为 0.185(± 0.07)、0.052(± 0.023)、0.11(± 0.07)。后者的数值都大于前者。说明在空气流过城市时,部分二氧化硫在大气中转化为 SO_4^{2-} 。虽然颗粒物中的硫约为 93% 以 SO_4^{2-} 的形式存在^[10],但是在不同地区的颗粒物硫酸盐的含量却不同。市区上风颗粒物比下风方向颗粒物的硫酸盐含量小,大气经过市区后颗粒物中的硫酸盐含量增加。由于扩散、干沉降和化学转化,二氧化硫浓度降低,在下风方向 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_2]$ 和 $\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\text{S}(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ 的数值为上风方向的相应数值的三倍和二倍。初步可以认为城市大气中硫酸盐的来源是由于工业和民用炉灶低空排放的二氧化硫转化和直接排放造成的。

以一元回归方法处理 1980 年 12 月白天的天津城区的数据得到硫酸根浓度与二氧化硫浓度和总颗粒物浓度的关系为:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.033[\text{SO}_2] + 4.1 \quad r = 0.77$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.03[\text{TSP}] + 6.6 \quad r = 0.95$$

用二元回归方法处理白天不同时间的数据得到硫酸根浓度与二氧化硫浓度和总颗粒物浓度的相关关系数据列于表 5。从相关关系来看,硫酸根的浓度与二氧化硫浓度和颗粒物浓度有比较密切的关系,可能在形成硫酸根的过程中均相和非均相过程都有贡献。由于城市燃煤污染源分布分散,二氧化硫在低空排放,还由于各个不同时间的气象条件不同,造成不同时间的相关关系不相同,浓度前系数 a 、 b 和常数 c 值也不同。说明二氧化硫的迁移转化和颗粒物的迁移变化比较复杂,污染物的转化机理有待模拟实验来阐明。

用一维有源 SO_2 转化模式处理现场实验数据求得城市 SO_2 转化速率在早晨为 $\sim 2.3 \pm 1.1\%$ /小时,在冬季早晨为 $\sim 1.5\%$ /小时^[12]。夏季平均温度比冬季约高 $\sim 30^\circ\text{C}$,冬季早晨相对湿度约为 30—50%,夏季早晨相对湿度约为 80% 或更高,温度和湿度的差别可能是冬季的转化速率较低的原因。在颗粒物与 SO_2 相互作用的非均相反应模拟实验中曾得到因为相对湿度增高而反应速率增大的结果^[11]。如图 2 所表示,随着相对湿度的增加,反应剩余的 SO_2 浓度下降。

表 5

$[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{SO}_2]$ 、 $[\text{TSP}]$ 的二元回归相关关系

$$[\text{SO}_4^{2-}] = a[\text{SO}_2] + b[\text{TSP}] + c$$

时 间	a	b	c	r	n
1980, 12, 14, 11	0.0059	0.008	7.684	0.879	11
1980, 12, 15, 11	0.0103	0.0062	6.3	0.774	12
1980, 12, 15, 17	0.013	0.0094	4.5	0.92	9

二氧化硫顺风迁移距离 (L) 与它在大气中的总包消耗速率常数 (ΣR)、风速 (V) 有关系。在特定的风向风速时, $L \times \Sigma R \approx$ 常数, 即总包消耗速率常数大, 则二氧化硫的迁移距离近, 反之则远。如图3所示, L 、 ΣR 、 V 的关系近似为

$$L \propto V / \Sigma R$$

的关系。由图3可以看出, 在风速为1公里/小时, ΣR 为1、5、10%/小时的相应迁移距离为100、20、10公里。二氧化硫在大气中的存在时间随 $\frac{1}{\Sigma R}$ 而变化。在总包消耗速率常数 ΣR 约为6—3%/小时和风速为1—10公里/小时的情况下, 二氧化硫的迁移距离约为17—340公里, 其存在时间约为17—34小时。

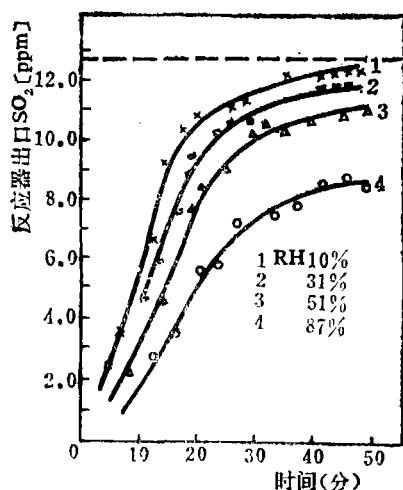


图2 相对湿度对 $Fe_2O_3-SO_2$ 相互作用的影响 (SO_2 : 12.6 ppm; Fe_2O_3 : 15 mg, 风速: 40 ml/min)

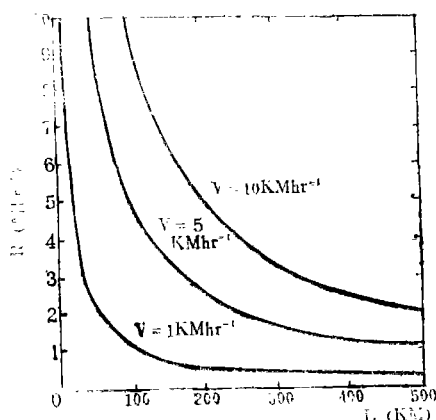


图3 SO_2 消耗速率常数与风速、迁移距离的关系

在顺风迁移过程中, 二氧化硫不断地消耗而浓度降低。如按一级反应考虑, 则硫酸盐的生成率随二氧化硫的浓度成正比而变化, 则当二氧化硫浓度在迁移过程中降低时, 硫酸盐的生成率也降低。所以在整个二氧化硫的迁移过程中, 大部分硫酸盐形成于二氧化硫浓度较大的迁移过程前期。硫酸盐在大气中比二氧化硫稳定, 会比二氧化硫顺风迁移得更远。在城市下风方向, 离市区二十余公里左右测得二氧化硫浓度降低到0.05毫克/米³, 略高于上风方向的浓度, 而硫酸根浓度为 >15 微克/米³, 超过该处位于上风方向的浓度 (~5 微克/米³) 两倍以上。如果剩余的二氧化硫继续进行化学转化, 而其总包消耗速率又比硫酸盐的相应数值大, 则硫酸盐的污染距离比二氧化硫的污染距离更长, 污染区域也更广。

处在城市下风方向的郊区常有雾霾发生, 当硫酸根浓度增到 >20 微克/米³ 时, 能见度在1公里以下。既然郊外的人为污染源较少, 则造成雾霾的原因可能主要是由于位于城市下风方向而受城市大气污染之害。

总之, 城市燃煤低空分散排放二氧化硫和颗粒物既是城市能见度降低的原因之一, 也是在城市下风方向造成大气污染和能见度降低的重要因素。

(1982年11月25日收到)

参 考 文 献

- [1] 苏维瀚、沈济、张秩彭、殷兴军、宋文质、路洪荣、刘静宜、袁纪文、郑学海、沈士珍, 天津市大气污染状况和气溶胶硫酸盐的研究, 环境科学学报, 2(4), 329 (1982).
- [2] Lundgren D. A., J. Air Pollut. Control Assoc., 20, 603(1970).
- [3] Grosjean, D. et al., ibid, 25, 1038 (1975).
- [4] Cass, G. R., FQL Memorandum, NO 18, California Institute of Technology, 1976, Pasadena California.
- [5] White, W. H. et al., Atmos. Environ., 11, 803 (1977).
- [6] Trijonis, J. et al., EPA 600/3-78-039(1978).
- [7] Trijonis, J. et al., EPA 600/3-78-075(1978).
- [8] Homolya, J. B., Atmos. Environ., 13, 1099(1979).
- [9] Friedlander, S.K., Smoke Dust and Haze, John Wiley and Sons Inc., N. Y., 1977.
- [10] 沈 济、殷兴军、宋文质、苏维瀚, 热解 2-氨基脒硫酸盐法测定大气中硫酸盐, 环境科学, 3 (6), 28(1982).
- [11] 张秋彭、李三民、苏维瀚, 颗粒物与二氧化硫的相互作用, 环境科学, 3 (5), 6 (1982).
- [12] 沈 济、殷兴军、宋文质、苏维瀚、路洪荣、袁纪文、郑学海、沈士珍, 用一维有源模型估算二氧化硫 转化成硫酸盐的转化速率 (待发表)。
- [13] Horvath, H., Atmos. Environ., 15(10/11), 1785(1981).