

青岛雾水中 SO₂的研究

宋金明 詹滨秋 李鹏程

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

关键词 SO₂, 酸雾, 加权平均, 青岛

大气的严重污染导致雾中溶入 SO₂ 等物质而形成酸雾 (Acid Fog)。酸雾的研究较少^[1~6,8,10]。美国加州南部酸雾 pH < 3.0, 最低 1.63, 我国仅对贵州的梵净山及四川的峨眉山等地的酸雾进行过研究, 其成分多为常量组分^[4~6,10]。SO₂ 是大气中重要的污染物, 而酸雾中 SO₂ 的研究至今未见报道。因此研究雾水中 SO₂ 及其他成分具有重要的意义。

青岛的 6~7 月为多雾月份, 此时盛行风 SSE^[1], 雾多形成于 4~8m/s 风速时, 雾以上午 4~8 时频率最大, 最小频率出现于午后 14~16 时, 青岛海雾最长持续时间为 187h, 最短只有 8min。

1991 年 6~7 月, 在青岛采集 24 个雾水和 2 个雨水样品建立了雾水中 SO₂ 含量测定方法, 并应用 SO₂, pH, SO₃, NO₂ 4 个参数对青岛酸雾进行了污染区域划分, 建立了同一污染水平上的四参数标志值, 这对青岛城市酸雾污染控制治理有重要意义。

1 雾水样品的取得

在青岛市海滨疗养区 A (海洋所物理楼 16 楼顶), 一般生活工业区 B (四方旅社 7 楼顶) 和化工工业区 C (娄山宾馆 6 楼顶), 设置 3 个检测站数次取雾水样品, 雾水用主动式箱式网吸采样器采得 (10~60ml), 收集速度受雾水含量、气温、风速等影响。雨水用塑料盆收集。雾水样品取得后立即测定 pH 值, 并用一乙醇胺固定剂固定 SO₂ 而后带回实验室测定。

2 雾水中 SO₂ 分析方法的建立

由于没有雾水中 SO₂ 现成的分析测定方法, 而应用改进了大气中 SO₂ 的对氨基偶氮苯—甲醛分光光度法测定^[9]。即雾水中的 SO₂ (或 SO₃²⁻) 用一乙醇胺固定后, 在较强的酸性条件下 (0.2~1.5 NHCl), 用对氨基偶氮苯-甲醛显色, NO₂ 的干扰用氨基磺酸胺消除, 在 520nm 处测量吸光度, SO₂ 在 0~25μg/25ml 范围内呈线性关系。

试剂: 一乙醇胺固定剂 (0.05mol/L), 氨基磺酸铵 (0.6%, 用时现配); 对氨基偶氮苯 (20% 乙醇 + 7% HCl 的 0.02% 水溶液); 甲醛 (0.2%); 1:1HCl; 高纯 Na₂SO₃。

测定步骤: 取 5ml 固定剂于 25ml 容量瓶中, 加入 5ml 雾水样品, 摇匀, 加入 1ml 氨基磺酸铵, 1ml 对氨基偶氮苯, 1ml 甲醛, 2ml 1:1HCl, 充分摇匀, 然后水至 25ml, 摇匀放置 20min, 在 λ = 520nm 对试剂空白测定吸光度。此体系的吸收曲线和工作曲线见图 1 和图 2。测定误差 ± 0.5%。

分析时应用新蒸馏水。加固定剂固定的样品在 20d 内测定有效。

3 青岛雾水中的 SO₂

样口测定 (均为双样的平均值) 结果见表 1, 青岛雾水中 SO₂ 浓度与 pH 的相关式为:

收稿日期: 1993 年 6 月 16 日

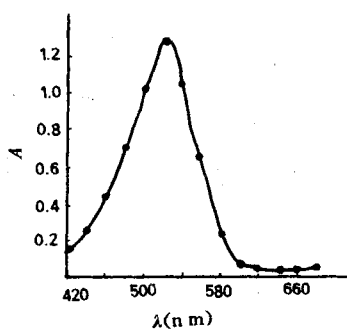


图1 SO₂-乙醇胺-对氨基偶氮苯-甲醛体系的吸收曲线

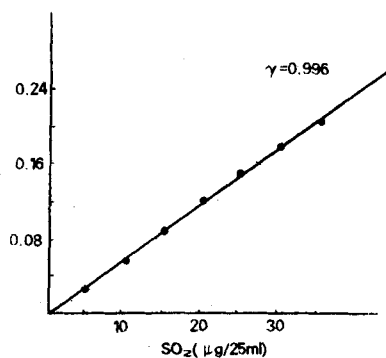


图2 雾水中SO₂测定的工作曲线

$C_{SO_2} = 22.00 - 4.58pH$ ($n = 24, r = 0.67, \text{mg/L}$), 由100余站的pH值(见文献[8])和此相关关系得出青岛雾水中SO₂浓度的平面分布(图3)。

雾水中SO₂平均浓度海滨疗养区为1.15mg/L,一般生活工业区为9.35mg/L,化工区为14.00mg/L。雨水中SO₂平均浓度为0.29mg/L。

从表1和图3可以看出,青岛海滨区雾水中SO₂浓度比一般生活工业区低6.7倍,比化工区低10.6倍。化工区排放的工业废气中含有大量SO₂,凝结在雾水中造成明显的酸雾污染,一般生活工业区也排出较大的SO₂,其雾中的SO₂浓度也较高,海滨区大气中SO₂的含量较

表1 青岛雾水及雨水中SO₂浓度(mg/L)

采样日期 (年.月.日)	地点	样品号	SO ₂
1991.6.8~6.10	海滨区	D ₁₄₁	5.50
		D ₁₄₂	1.85
		D ₁₅₉	1.96
		D ₁₆₂	2.40
		D ₂₄₀	1.05
		D ₂₄₁	0.52
		D ₂₄₂	0.70
		D ₂₅₀	1.25
		D ₂₅₅	0.86
		D ₂₅₆	1.26
		D ₂₆₄	0.40
		1	1.50
2	0.90		
1991.7.2~7.14	海滨区	D ₁₆₀	0.25
		D ₁₈₄	0.26
		D ₁₈₆	0.40
		D ₁₈₇	0.54
		D ₁₈₈	0.98
		D ₁₈₉	0.03
		D ₁₉₀	0.30
		D ₂₄₅	11.90
1991.6.8~6.10	一般生活	D ₂₄₇	11.30
	工业区	D ₂₅₇	4.85
1991.6.10	化工区	L ₁	14.00
1991.7.25 雨水	海滨区	D ₁₈₅	0.03
		D ₂₇₁	0.55

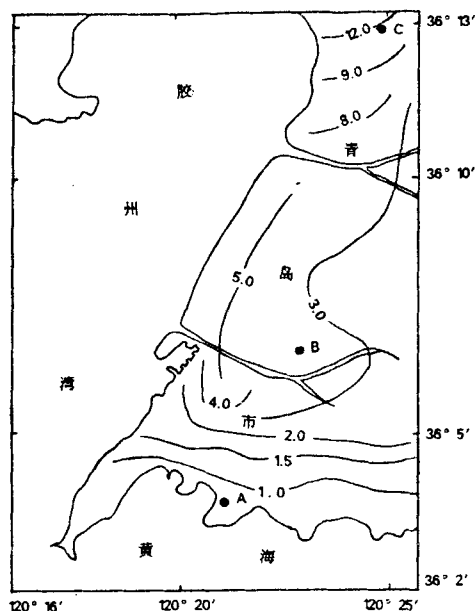


图3 1991年6~7月青岛雾水中SO₂的平面分布(mg/L)

低,青岛雾水中SO₂含量从南到北递增而雾水的pH则降低(1.7~5.5)。化工区pH一般小于2.5,而海滨区一般则大于4.5。雾水中SO₃用氯

化钡比浊法测定,NO₂用磺胺一盐酸萘乙二胺形成偶氮染料分光光度法测定,雾水中SO₃,NO₂含量亦是南向北递增,且西部比东部高。

表2 酸雾中pH,SO₂,SO₃,NO₂四参数权重分级

pH值	<2.0	2.0~2.5	2.5~3.0	3.0~3.5	3.5~4.0	4.0~4.5	4.5~5.0	>5.0
f _{pH}	6.0	5.5	5.0	4.0	3.5	3.0	2.0	1.0
SO ₂ 浓度	>15	12~15	10~12	6~10	4~6	2~4	1~2	<1
f _{so₂}	7.0	6.5	6.0	5.0	4.0	2.0	1.5	1.0
SO ₃ 浓度	>200	150~200	120~150	60~120	40~60	20~40	10~20	<1.0
f _{so₃}	9.0	8.0	7.0	5.5	3.5	2.0	1.5	1.0
NO ₂ 浓度	>20.0	15.0~20.0	10.0~15.0	8.0~10.0	6.0~8.0	4.0~6.0	1.0~4.0	<1.0
f _{no₂}	3.0	2.5	2.0	1.8	1.5	1.2	1.0	0.5
f _总	25.0	22.5	20.0	16.3	12.5	8.2	6.0	3.5

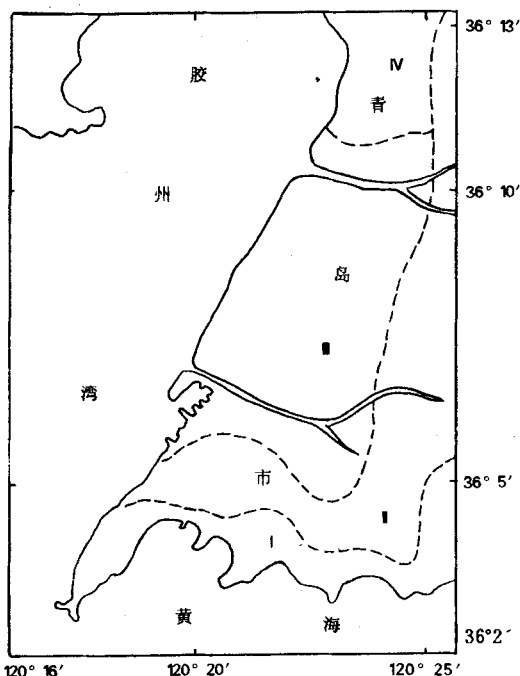


图4 1991年6~7月青岛酸雾污染分区

4 青岛酸雾污染区划

pH,SO₂,SO₃,NO₂是酸雾量最重要的四个因子,我们用这四个参数给以不同权重求得它们的平均权重,最高权重pH为6,SO₂为7,SO₃为9,NO₂为3,总权重为25,具体的权重分级见表2。

按权重分级划分污染区和污染级(表3,图4)。从图4可清晰了解青岛不同区域酸雾污染情况。青岛酸雾污染西部明显比东部重,北部比

南部重。由于雾的分布的区域强。因此在划分的大区中可以有不同于大区污染级的微区存在。

根据离差加权平均值公式:

$$\Delta X = \frac{\sum |X_n - X_{n-1}| f_{n-1}}{\sum f_n}$$

X_n为某一权重下的参数值,f_n相对应的权重,ΔX为离差加权平均值,在这里为参数pH,SO₂,SO₃,NO₂的标志值,据此可以计算出同一污染水平上的四参数标志值,即:

0.48pH值≈2.51mg SO₂≈42.13mg SO₃≈3.42mg NO₂

其意义为降低0.48pH单位和增加2.51mg的SO₂或增加42.13mg的SO₃或增加3.42mg的NO₂(均指每升雾水中增加的mg数)造成的酸雾的污染程度相同。

表3 酸雾四参数综合权重划分污染区和污染级

f范围	污染分区	污染分级
3.5~6.0	无污染区	I级
6.1~12.5	轻污染区	II级
12.6~20.0	污染区	III级
20.1~25.0	重污染区	IV级

5 结语

5.1 建立的雾水中SO₂的测定方法,具有灵敏度高,易操作,样品固定后保存时间长等特点,解决了雾水中SO₂测定时易被氧化变化的难

题。

5.2 青岛雾水 pH=1.7~5.5;SO₂浓度 0.03~14.00mg/L,最大相差 467 倍。海滨区 pH 最高,SO₂浓度最低(平均 1.15mg/L);一般生活工业区 pH 较低,SO₂浓度较高(平均 9.35mg/L);化工工业区 pH 最低(1.7),SO₂浓度最高(平均 14.00mg/L)。

5.3 用加权平均法定义计算了不同区域酸雾四参数 pH,SO₂,SO₃,NO₂标志值(即同一污染水平的相当量),分别为 0.48pH 单位,2.51mg,42.13mg 和 3.42mg,同时对青岛酸雾污染进行了区域划分,青岛酸雾从南向北,从东向西污染加重,尤以青岛化工工业区最重。

参考文献

- [1] 朱云清、于世永,1991。海洋预报 8(3):68~71。
- [2] 孙安健、董朝迎、张福春,1985。海雾概论。气象出版社,38~47。
- [3] 杨尚英,1991。环境保护 4:23~25。
- [4] 张涛、范增华、熊际翎等,1988。环境化学 7(1):40~45。
- [5] 张铮,1991。大气科学 15(3):31~37。
- [6] 熊际翎等,1987。中国环境科学 7(3):36~42。
- [7] 国家环境保护局,1991。环境保护 8:2~4。
- [8] 宋金明、詹滨秋、李鹏程,1992。中国科协首届青年学术年会论文集(理科)。科学技术出版社,600~610。
- [9] Bhatt, M. A; V. K. Gupta, 1983. *Analyst* 108(1284): 374-379.
- [10] Waldman, J. M., J. W. Munger, D. J. Jacob et al., 1982. *Science* 218: 678-679.

A STUDY OF SO₂ IN FOGWATER OF QINGDAO

Song Jinming, Zhan Binqiu and Li Pengcheng

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences Qingdao 266071*)

Received: Jun., 16, 1993

Key Words: SO₂, Acid fog, Weight factor, Qingdao

Abstract

SO₂ in fogwaters of Qingdao has been studied in June and July, 1991. Analytical method of SO₂ in fogwaters has been established. From south to north and from east to west in Qingdao, the pollution of SO₂ changes strongly, its concentrations are in the ranges 0.03-14.00 mg/L. Pollution regions of acid fog were divided with weight factors of pH value. SO₂, SO₃ and NO₂. The mark values of pH, SO₂, SO₃ and NO₂ are given in the same pollution degree, i. e. 0.48 pH unit, 2.51, 42.13 and 3.42 mg/L respectively. The efficient projects of controlling acid fog pollution has been suggested in this paper. This has an important role in the research of the globe acidic precipitation.