

## 试验研究

## 臭氧与氮氧化物浓度变化趋势关系研究

周 静,刘松华

(苏州市环境科学研究所,江苏 苏州 215000)

摘要:结合苏州市环境质量报告与大气污染源排放清单的相关数据,分析了臭氧与其前体物氮氧化物浓度变化趋势之间的关系,认为有效控制氮氧化物浓度是抑制臭氧生成的有效手段,为此建议:提高锅炉脱硝水平,推进交通运输业低碳发展。

关键词:苏州市;臭氧;氮氧化物;浓度关系

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)02-0016-02

STUDY ON THE RELATIONSHIP BETWEEN OZONE AND  
NITROGEN OXIDES CONCENTRATIONS

ZHOU Jing, LIU Song-hua

*(Environmental Science Research Institute of Suzhou City, Suzhou 215000, China)*

**Abstract:**Based on the environmental report and air pollutant emission inventory of Suzhou city, the relationship between ozone and nitrogen oxides concentrations was analyzed. The results indicated that nitrogen oxides concentration control would inhibit ozone generation. Therefore it is recommended to improve denitrification in boiler and promote the development of low-carbon transportation industry.

**Key words:** Suzhou; Ozone; Nitrogen oxides; Relationship of concentration.

臭氧也常常被称为超氧,是氧气的同素异形体,是一种有特殊臭味的淡蓝色气体。臭氧主要分布在平流层中(10~50 km 高度的大气层),极大值在 20~30 km 高度之间。在距离地面 10~50 km 的高空,臭氧能吸收紫外线,保护地球上的生物不被强烈的紫外线照射,有研究表明,高空臭氧每减少 1%,全世界因白内障而引起的失明者就将增加 10 000~15 000 人。但是臭氧到了距离地面 10~100 m 左右的近地面层则变成了健康杀手,其浓度超过一定限制则严重威胁人类健康。超标的臭氧会强烈刺激人的呼吸道,会造成人的神经中毒,会对人体皮肤中的维生素 E 起到破坏作用,还会破坏人体的免疫机能,诱发淋巴细胞染色体病变,加速衰老,导致胎儿畸形等<sup>[1-3]</sup>。根据病理学统计,2006 年~2012 年,珠三角地区因臭氧污染造成

的心血管疾病年死亡 1 894 例、呼吸系统疾病年死亡 1 128 例,其中 2012 年比 2006 年该数值上升了 3 倍,臭氧污染上升趋势明显。本文结合苏州市环境质量报告与大气污染源排放清单的相关数据,分析了当前臭氧与其前体物氮氧化物的浓度变化趋势关系,提出了预防措施。

## 1 臭氧形成机理

参与光化学反应过程的一次污染物和二次污染物的混合物所形成新的烟雾污染(气体和颗粒物)现象,叫做光化学烟雾。臭氧浓度升高是光化学烟雾污染的主要标志。世界卫生组织和美国、日本等国家均把 O<sub>3</sub> 或光化学氧化剂(O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、PAN 等)的水平作为判断大气质量的标准之一,并据此来发布光化学烟雾的警报。

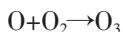
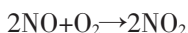
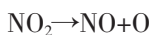
近地面造成污染的臭氧,其中一部分来自于高空臭氧层的流入,还有一些来自于土壤、闪电、生物排放等等,燃煤、机动车尾气、石油化工等排

收稿日期:2017-11-28

第一作者简介:周静(1984~),女,江苏省苏州市人,工程师,硕士研究生,主要从事环境保护相关研究工作。

放出的一次污染物,挥发性有机废气(VOCs)与氮氧化物在太阳紫外线的照射下,会发生光化学反应从而生成臭氧和其它 $\text{NO}_x$ <sup>[4-5]</sup>。研究表明,每年近地面层的臭氧污染中,只有23%来自于大自然本身的臭氧层输送,而有高达48%是来自于有机废气、 $\text{NO}_x$ 等污染物的光化学反应,剩下的则来自于区域外的远距离传输。人为源排放的有机废气和氮氧化物是臭氧生成重要前体物。当氮氧化物和碳氢化合物在大气环境中受强烈的太阳紫外线照射后,发生光化学和热化学反应,在这种复杂的光化学反应过程中产生以臭氧为主的醛、酮、酸、过氧乙酰硝酸酯(PAN)等二次污染物。

$\text{NO}_2$ 发生光化学反应可以生成 $\text{NO}$ 和 $\text{O}_3$ ,而 $\text{NO}$ 在一定条件下又可以被 $\text{O}_3$ 氧化成 $\text{NO}_2$ <sup>[6]</sup>,这个循环化学方程式如下。



以上3个化学反应的最后结果: $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$

## 2 苏州地区 $\text{NO}_x$ 排放情况

根据2012年苏州市污染源清单报告,苏州市大市范围内工业源主要大气污染物 $\text{NO}_x$ 排放总量为224238.6 t,行业排放情况见表1。

表1 苏州市大气污染物工业源分行业排放量(吨/年)

行业	$\text{NO}_x$
玻璃制造	6655.0
电子	19036.6
纺织印染皮革	4554.0
钢铁与炼焦	24823.4
化肥制造	536.9
化工	13449.7
火电	147816.7
人造板制造	138.4
石灰生产	114.0
水泥制造	611.2
涂装	41.7
印刷与包装	201.1
有色金属	337.6
制酒食品	1918.1
砖瓦炉窑	1062.5
其它	2941.7
合计	224238.6

根据苏州市工业源主要行业大气污染物排放量的汇总数据,火电、钢铁与炼焦以及电子行业排放量所占比例的总和均超过了85%,可见这三个行业对大气污染物中氮氧化物的排放贡献相当大。

另外根据统计,截至2014年末全市机动车保有总量为2706007辆,其中,以汽油为燃料的机动车主要为微、小、中型客车,以柴油为燃料的机动车主要为大型客车和各类货车,其他燃料机动车主要为大型客车和公交车,移动源排放的 $\text{NO}_x$ 达到了66536 t。

## 3 氮氧化物与臭氧的相互关系

2014年,苏州市环境空气二氧化氮日均浓度介于2~127微克/立方米之间,年均值为46微克/立方米,臭氧8h平均浓度介于5~298微克/立方米,年均值为94微克/立方米。从全年来看,二氧化氮浓度变化波动幅度相对平缓,但冬季浓度增高态势明显;臭氧浓度在春冬季较低,在夏秋季较高。具体趋势见图1,另外,根据某天的气象资料和臭氧监测数据可见,温度对臭氧的浓度存在较大影响,具体见图2,这也是导致臭氧浓度夏秋季较高的原因。

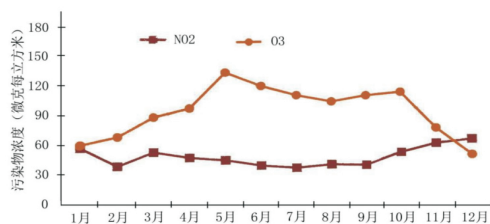


图1 臭氧与氮氧化物浓度变化趋势

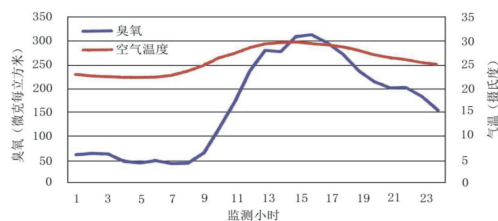


图2 臭氧随温度的变化趋势

## 4 结论与建议

根据氮氧化物与臭氧的浓度变化趋势图可以明显看出,当臭氧浓度增加时,氮氧化物浓度就相对减小,且随着气温的增加会导致这一现象愈加明显,可见氮氧化物作为臭氧的前体物,在阳光作用下对臭氧浓度有直接的联系。

由于直接控制臭氧的生成较困难,有效控制其前体物是一个较有效的手段,为减少臭氧污染,有效控制氮氧化物的污染是一个很重要的措施。

(下转第6页)

地实施污染防治措施。

2000年10月31日,美国环保局提出了基于现有技术的《新建和现有钢铁行业污水排放限值导则和标准》修改稿。拟议的法规于2000年12月27日发表在《联邦公报》(65 FR 81964)上。

环保局提出修改钢铁行业的分类方案,提出七个分类,其中炼焦业仍然列于A类。

削减废水的量与提高污水处理系统管理水平,这些工作为新的限值标准的颁布提供了重要的基础。炼焦类新提出的限值标准与技术基础总结如下表2-1:

表2-1 炼焦行业废水排放限值标准 2002

分 类	规定处理水平	建议排放标准	技术基础
A类,炼焦业			
(副产品回收工艺)	BAT/NSPS	BAT-3	除焦油,均水,自由氨和固定氮的去除,温控,均水,一步生化(硝化),碱性氯化,污泥脱水
	PSES/PSNS	PSES-3	除焦油,均水,自由氨和固定氮的去除,温控,均水,一步生化(硝化)
	联合建议 PSES	PSES-1	除焦油,均水,自由氨和固定氮的去除
(无副产品回收工艺)	BAT/NSPS/PSES/PSNS	零排放	无污水排放

2001年2月14日,美国环保局在《联邦公报》第66卷10253页出版了“可用性数据的通知”(NODA),以供新问题的讨论和澄清。环保局还提出了加强监管,以及标准与企业之间的矛盾如何消除等。

2002年10月17日,环保局最后颁布了新的《钢铁行业废水排放限值导则和标准》,炼焦行业废水排放标准就在其中。

### 3 讨论

(上接第17页)

建议全面整治燃煤小锅炉,火电、钢铁等行业锅炉、窑炉等实施脱硝,推进交通运输低碳发展,实行公共交通优先,优化公交线路,科学安排车次,加快建立快速公交和轨道交通,改善非机动车交通条件,鼓励自行车等绿色出行。

### 参考文献

[1]张远航,邵可声,唐孝炎,等.中国城市光化学烟雾污染研究[J].北

(1)美国炼焦行业废水排放标准制定的历史中有两个时间节点,第一个是1982年,颁布了《钢铁行业点源污水排放限值导则和标准》;第二是2002年,通过对第一套标准的修改和完善,颁布了新的《钢铁行业废水排放限值导则和标准》。

(2)我国的发展阶段不同于美国,1975年我国基础设施还相当落后,为了建设和发展,需要大量的钢铁,与之相配套的焦炭业也进入了大发展时期。但是,当时我国炼焦行业的废水排放标准尚未制定。

(3)炼焦行业废水的排放标准与焦化厂的数量是密切相关的。焦化厂多,管理的面广,标准牵涉的厂家就多,协调企业与标准之间矛盾的难度也大。从美国的标准制定的历史可以看出,炼焦行业第一套标准的出台与我国现有状况有一定的可比性,值得我们研究和借鉴。

### 参考文献

- [1]Data from RTI project database compiled from EPA section 114 survey responses and industry, July 1998.
- [2]Draft Report, Emission Factor Documentation for AP-42, Section 12.2 - Coke Production, EPA Contract 68-D2-0159, May 1995.
- [3]Draft Report, Emission Factor Documentation for AP-42, Section 12.2 - Coke Production, EPA Contract 68-D2-0159, May 1995.
- [4]Hogan and Koelble, "Steel's Coke Deficit: 5.6 Million Tons and Growing," New Steel, December 1996.
- [5]Development Document for Effluent Limitations Guidelines New Source Performance Standards and Pretreatment Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category May,1982 Effluent Guidelines Division Office of Water Regulations and Standards U.S.Environmental Protection Agency Washington, D.C. 20460.
- [6]U.S. Environmental Protection Agency. Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category. EPA 821-B-00-011, Washington, DC, December 2000.

京大学学报(自然科学版),1998,34(3):392.

[2]高婕,王禹,张蓓.我国大气氮氧化物污染控制对策[J].环境保护科学,2004,30(5):1-3.

[3]吴鄂飞.夏季环境空气中臭氧和氮氧化物变化关系[J].环境科学与技术,2006,28:56-58.

[4]李庆,陈月娟,施春华等.青藏高原上空氮氧化物的分布特征及其与臭氧的关系[J].高原气象,2005,24(6):935-940.

[5]胡正华,孙银银,李琪等.南京北郊春季地面臭氧与氮氧化物浓度特征[J].环境工程学报,2012,6(6):1995-2000

[6]晏淑梅.唐山市大气环境中臭氧与氮氧化物特征分析[J].北方环境,2011,23(8):164-166