

《大气环境质量标准》材料之二



光化学氧化剂大气环境质

量标准的制定



《大气环境质量标准》编制组

一九八一年十一月 北京

# 目 录

一、名词定义	1
二、低层大气中的臭氧浓度	1
1、天然来源	1
2、人为来源	2
3、国外有关环境臭氧浓度资料的概况	3
①天然本底浓度	4
②城市地区	4
③农村地区	5
④室内浓度	6
4、我国环境大气中臭氧浓度的现有资料	6
三、臭氧的危害和基准	13
1、对人体健康的危害	13
2、对植物的危害	14
3、对物质材料的危害	17
4、对生态系统的影响	17
5、我国有关臭氧危害性的一些资料	18
四、分析方法	19
五、国外标准现状	20
六、对制定我国标准的初步意见	21
参考文献	23

## 一、名词定义

“总氧化剂 ( Total Oxidants )”或“氧化剂 ( Oxidants )”一词意为大气中能够使碘化钾溶液释放出碘分子的所有氧化性物质，一般包括臭氧、二氧化氮、过氧化氢、过氧乙酰硝酸酯等。在一般情况下，“总氧化剂”的浓度中臭氧约占百分之九十以上。

“光化学氧化剂 ( Photochemical Oxidants )”或“校正的氧化剂 ( Corrected Oxidants )”一词意为在“总氧化剂”浓度中扣除了二氧化氮的份额，并在大气采样时消除了二氧化硫等还原性物质的干扰以后，测出的大气中氧化性物质的浓度。

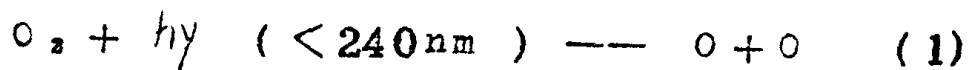
近几年来，由于单独测定臭氧和各种氧化性物质的仪器分析方法日益健全，所以目前国际上的发展趋势倾向于在制定环境质量和大气监测工作中不使用“氧化剂”这一笼统的名词，而是以各自的名称称谓，如：臭氧、过氧化氢、过氧乙酰硝酸酯等等。

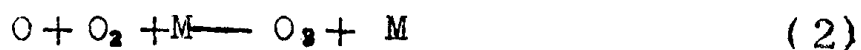
本文中一般以臭氧称之，在最后三节（即第四、五、六、三节）中则对臭氧和氧化剂的概念加以区别使用。

## 二、低层大气中的臭氧浓度

### 1、天然来源

在平流层中，臭氧是大气的天然组分之一，在20~30公里的高空处有一个臭氧层。它的形成过程主要是由于氧分子吸收小于240nm的紫外光而光解产生氧原子。氧原子与氧分子化合产生臭氧分子。主要反应为：





其中M代表第三反应物类。

由于大气中的一些物理现象和物理运动(如:大气环流、冷峰流动、大气电现象等等),可以使平流层的臭氧迁移、扩散至对流层,造成了对流层乃至边界层的臭氧浓度升高。这是对流层臭氧的主要天然来源。

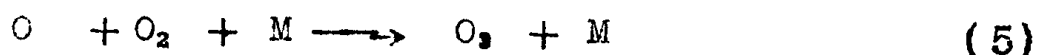
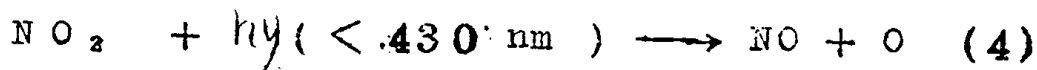
对流层臭氧的另一天然来源是由于一些树木和其它植物向大气中释放反应活性强的碳氢化合物(如萜烯等),它们与天然存在的氮氧化物之间的一系列大气光化学反应也会产生臭氧。生物固氮作用也会放出一氧化二氮( $N_2O$ ),而 $N_2O$ 又会生成NO:



总之,自然界本身也有臭氧前体物(氮氧化物和碳氢化合物)的排放,在光的作用下会产生臭氧,但是来源于这一过程的臭氧要比来源于平流层的臭氧要少得多。

## 2、人为来源:

由于人类活动而产生的臭氧是一种二次污染物,即是由污染源直接排入大气的一次污染物经过一系列光化学反应而产生的臭氧在低层大气中产生和消除的主要过程可以概括为三个基本反应:



对产生臭氧起重要作用的反应前体物主要是一氧化氮、一氧化碳、醛类和其它活性碳氢化合物。人类的很多活动,如:交通运输、汽车尾气排放以及石油化工、冶炼、发电、农药、化肥等很多工业

过程都会向大气中排放大量的臭氧前体物，这些前体物经历了复杂的光化学过程，破坏了大气中上述三个基本反应（反应（4）、（5）、（6））所达到的平衡状态使臭氧得以积累。在整个反应历程中起主要作用的是一些反应中间产物——自由基（如  $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{RO}_2$  等自由基）。这些自由基来源于活性碳氢化合物的光氧化降解反应、微量臭氧与反应活性的碳氢化合物之间的反应、醛类和亚硝酸的光解反应等等。这些自由基又会引发一些链反应，在链反应中一氧化氮被氧化为二氧化氮，并且产生了臭氧、过氧化氢、过氧烷基硝酸酯等光化学氧化剂，同时产生甲醛、丙烯醛、苯甲醛等醛类物质，以及含有硫酸盐、硝酸盐、铵离子、某些有机含氧酸的光化学气溶胶，这个复杂的混合体系在有利的气象条件下就会形成光化学烟雾，进而造成了人为的大气污染。

臭氧的其它人为来源还包括某些特殊的工业过程（如惰性气体保护的电弧焊接工艺），而且紫外灯、静电除尘器、静电复印机以及某些高压放电仪器的使用也会造成局部区域内臭氧浓度的升高。

### 3、国外有关环境臭氧浓度资料的概况

大气中的臭氧浓度受地理位置、地形条件、气象条件和污染物排放情况等诸因素的影响很大，综合分析文献中的一些结果和具体情况，可以看出一定的趋势。

在某一确定地点，臭氧的浓度变化有两个明显的特征：季节变化和日变化。它是由三方面的因素决定的：臭氧前体物排放量的变化、大气迁移和扩散过程的变化，以及其它影响臭氧生成的大气参数的变化。有关这方面问题的详细资料可参考有关文献〔1-4〕。

一般说来，臭氧浓度的变化有如下特点：高纬度地区高于低纬

度地区；晴天、日照度大的日子里浓度较高；大气稳定度好，逆温层低的日子浓度较高；在一年之中，月平均浓度有很大变化，夏季里最高；在一天24小时中，有4~6个小时的浓度较高，而且峰浓度值一般出现在正午前后；臭氧浓度和大气温度之间有很好的正相关关系〔5、6〕，现场监测结果和实验室数据都表明，当温度低于13~16℃时，臭氧浓度一般不会超过0.08 PPm（小时平均值），室外烟雾箱实验表明，在冬天，当每日最高温度为10.0~15.6℃时，臭氧的产率约相当于在夏天，日最高温度为26.7~32.2℃时产率的70~90%。

①天然本底浓度：这个问题也是至今仍未最后解决的问题，天然本底必须是真正清洁干净，没有人为污染的农村地区的本底值，而目前很多偏远的农村地区都被怀疑是受到了人为污染物的影响，这是因为臭氧及其前体物会沿着下风方向传输几十至几百公里。

大气中臭氧的天然本底浓度基本上是一个常数值，但随地理位置的不同而有所区别，由于季节和气象条件的不同，在同一地点也会有所变化，目前普遍认为臭氧的天然本底浓度值，最大的每小时平均值为0.05~0.06 PPm〔13~15〕，在一般情况下，超过此浓度的臭氧就被认为是由于人为污染而造成的了〔16〕。

②城市地区：此处所谓的“城市地区”指的是有大气污染源的地区，由于这种地区一次污染物的排放情况十分复杂，地形条件也各不相同，因而臭氧浓度的差别也较大。但是从普遍意义上讲其浓度变化也有一定的规律性：浓度日变化的峰值比较明显，峰值出现时间一般在中午稍后的几个小时内，最大的小时平均值可达0.1~0.5 PPm〔14〕。

下面仅就两种典型的情况加以分析。如果此地区四面环山，属盆地类地形，而且大气稳定度又很好，逆温层较低，又有大量的臭氧前体物向大气中排放，阳光照度很强，那么这一地区的臭氧浓度就会很高。反之，在平原地区，大气稳定度很差，排放的污染物种类也很复杂的情况下，往往在市中心（即污染源附近地区）的臭氧浓度会很低。可是这种情况往往会导致下风方向市郊、农村地区的臭氧浓度升高。这是由于臭氧前体物在长距离大气传输过程中进行了光化学反应，造成了大气污染的迁移，这种迁移的距离可达几十到几百公里。

在美国的一些城市地区，从美国环境保护局（EPA）汇总的1964~1972年的监测数据中可以看出〔17〕，最大的小时平均值范围为0.2~0.58 PPM，在所有监测的总天数中，超过0.05 PPM小时平均值的天数约占50~70%，超过0.1 PPM小时平均值的天数约占3~20%。

③农村地区：在远离污染源的农村地区的臭氧浓度应该就是天然本底浓度。但是在一些农村地区，由于受到大气污染长距离迁移以及一些特殊气象条件的影响，有时也会出现较高浓度的臭氧。

在美国，1962年以前在农村地区监测的臭氧浓度普遍低于0.08 PPM（小时平均值）〔9〕，此后臭氧浓度逐渐增高，在某些农村地区甚至超过了一些城市地区的浓度，例如在1973年到1975年的监测数据中，很多地区臭氧浓度超过0.08 PPM的小时数达到总监测小时数的10~40%〔10〕，这一现象主要是由于城市地区臭氧及其前体物的长距离大气传输造成的。由此看来，光化学氧化剂大气污染问题已不是仅限于某一局部城市地区的问题，而

成为一个区域性的问题了。最近几年，有人报导在美国几个远离城市的高山监测站，监测到的臭氧浓度最大小时平均值为0.12 PPM。这一现象被解释为是由于大气中对流折 ( tropospheric folding ) 的运动使平流层的臭氧大量地向对流层迁移的结果<sup>[11,12]</sup>

④室内浓度：室内的臭氧浓度一般远远低于大气中的浓度。这主要是由于室内的设备表面：桌椅、地毯、墙壁等等物质表面与臭氧很快地进行反应，人们在室内的一些活动（如做饭、抽烟等）也会消除臭氧。

但是一些特殊的室内活动：电焊、静电吸尘器和静电复印机的使用等等，也会造成室内一段时间内臭氧浓度的升高。

#### 4、我国环境大气中臭氧浓度的现有资料

目前，我国有关大气臭氧浓度的监测数据很少，在个别地区近两年做了一些监测工作，但是由于监测方法不统一，分析方法不成熟，所以其数据仅可作为一般参考。

①为了配合我国大气环境质量的制定工作，从1980年开始，我们在兰州、上海和北京进行了大气臭氧浓度的现场试测，并且在实验室对硼酸缓冲碘化钾化学方法的实验条件进行了研究，对三种化学方法（中性缓冲碘化钾法、碱性碘化钾法和硼酸缓冲碘化钾法）的实验条件和测定结果进行了比较，最后确定采用硼酸缓冲碘化钾方法作为化学发光臭氧监测仪的标定方法。1981年夏季，我们选择了几个有代表性的地区（风景区、市区、工业区等）进行了大气臭氧浓度的实测工作。这些地区分别为：北京、上海、沈阳、抚顺、青岛、兰州几个大中城市的市区；青岛市的海滨地区及崂山风景区；北京燕山石化区及上海金山石化区。由于受到种种



客观条件的限制，测定的日期，天数，地点都十分有限，不能做到长期连续监测，而且在一个地区测定的五、六天中有时是晴天，有时是雨天，所以严格地讲，所得到的监测结果不能完全代表该地区的普遍情况。

我们使用了美国 A I D 公司生产的 5 6 0 型携带式臭氧分析仪（乙炔化学发光法）以及荷兰飞利浦公司生产的 P W 9 7 0 0 型臭氧监测仪（罗丹明 B 化学发光法）两个仪器进行监测，两个仪器均采用硼酸缓冲碘化钾化学方法进行标定。

监测结果见表一和图一至图四，表一是各地臭氧浓度（以小时平均值表示的频率分布统计）实测结果；图一是将表一的数据汇总而作的频率分布图；图二、图三、图四分别是清洁对照区、市区、好天气及坏天气的典型的臭氧浓度日变化曲线图。

②甘肃省环保所和兰州化学工业公司环保所近几年对兰州市西园地区（石油化工区）大气中的臭氧浓度也进行了一些监测工作，监测结果转引如下，甘肃省环保所在 1 9 7 9 年 7 月 2 1 日至 9 月 3 日期间进行了 2 8 天的监测〔18〕，他们采用碱性碘化钾化学方法进行监测，结果日最高小时平均值小于 0.04 P P m 的有 1 0 天，0.04 ~ 0.06 P P m 的有 5 天，0.06 ~ 0.08 P P m 的有 4 天，0.08 ~ 0.10 P P m 的有 4 天，大于 0.10 P P m 的有 5 天，最大的小时平均值为 0.122 P P m 。

兰州化学工业公司环保所采用中性缓冲碘化钾方法监测结果是：1 9 7 8 年臭氧的小时平均值大于 0.08 P P m 的为 1 3 天 2 6 次，最大值为 0.21 P P m ，1 9 7 9 年臭氧的小时平均值大于 0.08 P P m 的为 1 3 天 3 5 次，最大值为 0.26 P P m 。

1980年6月7日至11日的监测结果〔43〕表明，在西固地区得到的20个小时平均值中，最高为0.062 PPm，平均值为0.024 PPm；在市区得到的20个小时平均值中，最高为0.128 PPm，平均值为0.027 PPm。分析方法采用的是硼酸缓冲碘化钾法。

1981年7月27日至8月4日，在中国环境科学研究院和甘肃省环保局联合组织的夏季大气污染实测中，对西固地区的大气臭氧浓度进行了联合监测，分析方法采用硼酸缓冲碘化钾化学方法在12个地区同时监测，他们得到的结果表明，一般来讲在西固地区本身（即污染源地区）臭氧浓度较低，但在下风向地区（最近的一个监测点距污染源约40多公里）监测到了较高浓度的臭氧，大约有10个小时平均值大于0.10 PPm，最高值达0.3~0.4 PPm。

③小结：从以上我国现有的部分资料中可以看出如下的特点：

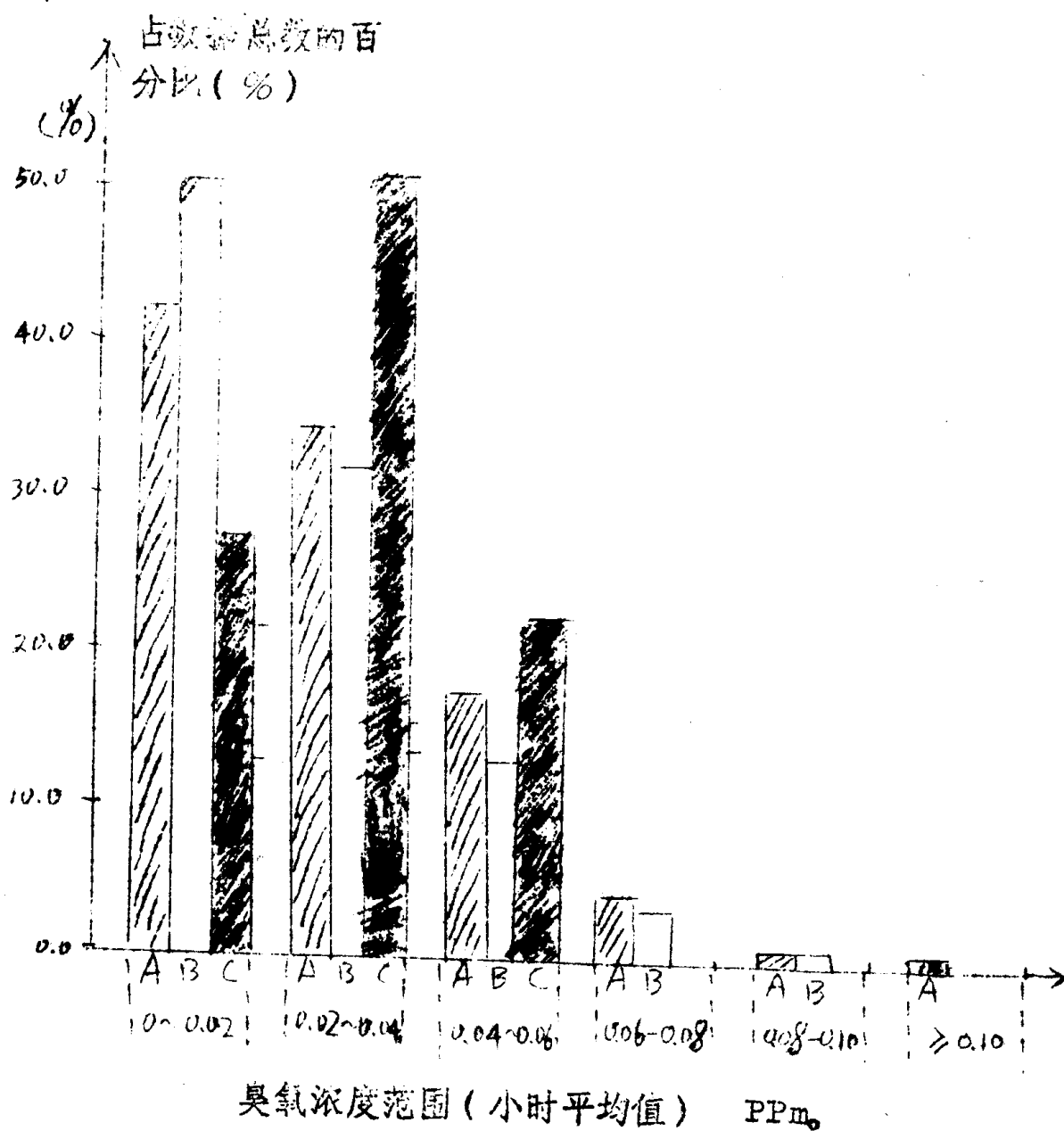
全部监测结果中，无论在哪一类地区，大约有95%以上的小时平均值都小于0.06 PPm。

清洁对照区的小时平均值一般都小于0.06 PPm。而且此类地区臭氧浓度的日变化一般幅度较小，即峰值出现的缓慢、不明显。与此相反，在市区或污染源下风向地区，臭氧浓度的日变化非常明显，峰值陡峭、突出。臭氧浓度日变化的这一特点是与该地区臭氧的来源紧密相关的。

一般说来，市区和工业区的数据较高，即峰值较高。例如在北京市区，1981年4月至8月间断测定的65天当中，有三天的最高小时平均值达到0.10 PPm以上，最大值为0.105 PPm。

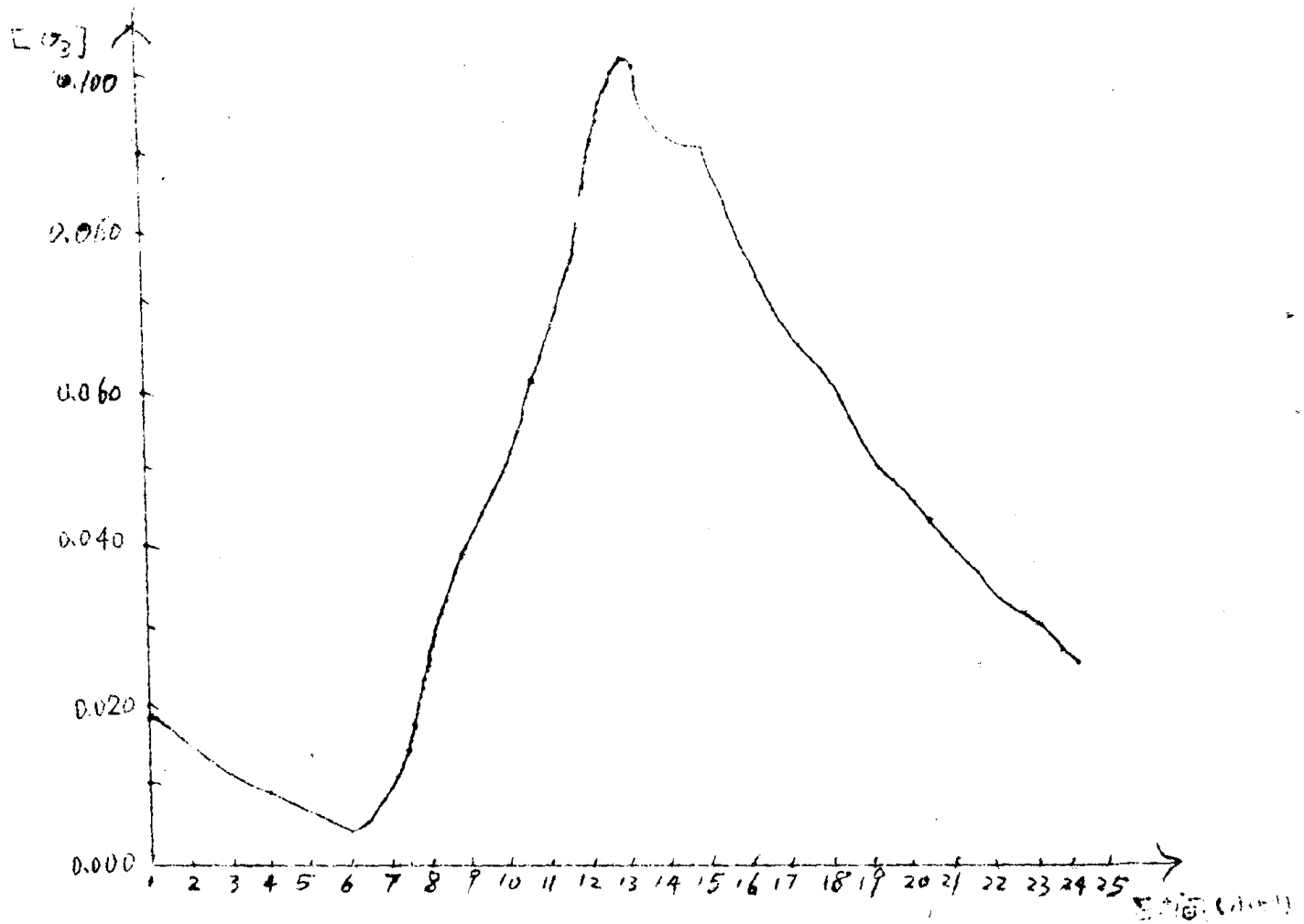
表一 1981年大气臭氧浓度实测结果 (小时平均值统计)

监测地点	监测日期	数据总数 (个)	小时平均值按浓度范围 (PPm) 的频率分布 (占数据总数的%)																		最高值 (PPm)								
			0~0.01		0.01~0.02		0.02~0.03		0.03~0.04		0.04~0.05		0.05~0.06		0.06~0.07		0.07~0.08		0.08~0.09			0.09~0.10		≥0.10					
			个数	%	个数	%	个数	%	个数	%	个数	%	个数	%	个数	%	个数	%	个数	%		个数	%	个数	%				
北京市 中关村地区	2/4~17/4	265	66	24.9	54	20.4	61	23.0	51	19.2	23	8.7	8	3.0	2	0.8											0.066		
	16/5~25/5	212	58	27.4	45	21.2	29	13.7	35	16.5	24	11.3	13	6.1	3	1.4	2	0.9	2	0.9			1	0.5			0.100		
	4/6~1/7	333	52	15.6	41	12.3	76	22.8	49	14.7	45	13.5	37	11.1	17	5.1	6	1.8	6	1.8	2	0.6	2	0.6			0.105		
	27/7~18/8	532	125	23.5	123	23.1	103	19.4	63	11.8	48	9.0	35	6.6	25	4.7	5	0.9	4	0.8	1	0.2					0.091		
	总计	1342	301	22.4	263	19.6	269	20.0	198	14.8	140	10.4	93	6.9	47	3.5	13	1.0	12	0.9	3	0.2	3	0.2					
上海市 沈阳市及抚顺市 青岛市 兰州市	5/8~8/8	69	11	15.9	21	30.4	9	13.0	13	18.8	8	11.6	2	2.9	1	1.4	2	2.9	1	1.4					1	1.4			0.100
	19/7~2/7	97	21	21.6	34	35.0	28	28.9	8	8.2	3	3.1	3	3.1													0.046		
	6/7~7/7	29	12	41.4	5	17.2	6	20.7	2	6.9	2	6.9	1	3.4	1	3.4											0.062		
	6/6~12/6	63			7	11.1	13	20.6	12	19.0	10	15.9	12	19.0	5	7.9	4	6.3											0.079
	总计	1600	345	21.6	330	20.6	325	20.3	233	14.6	163	10.2	111	6.9	54	3.3	19	1.2	13	0.8	3	0.2	4	0.3					
青岛市 海滨地区和 崂山风景区	2/7~5/7	85	1	1.2	22	25.9	19	22.4	24	28.2	13	15.3	6	7.0															0.057
	总计	85	1	1.2	22	25.9	19	22.4	24	28.2	13	15.3	6	7.0															0.057
石油 化工区	北京燕山石化区	77	23	29.9	7	9.1	13	16.9	4	5.2	11	14.3	8	10.4	3	3.9	4	5.2	2	2.6	2	2.6							0.097
	上海金山石化区	123	6	4.9	65	52.8	24	19.5	22	17.9	5	4.1	1	0.8															0.055
	总计	200	29	14.5	72	36.0	37	18.5	26	13.0	16	8.0	9	4.5	3	1.5	4	2.0	2	1.0	2	1.0							

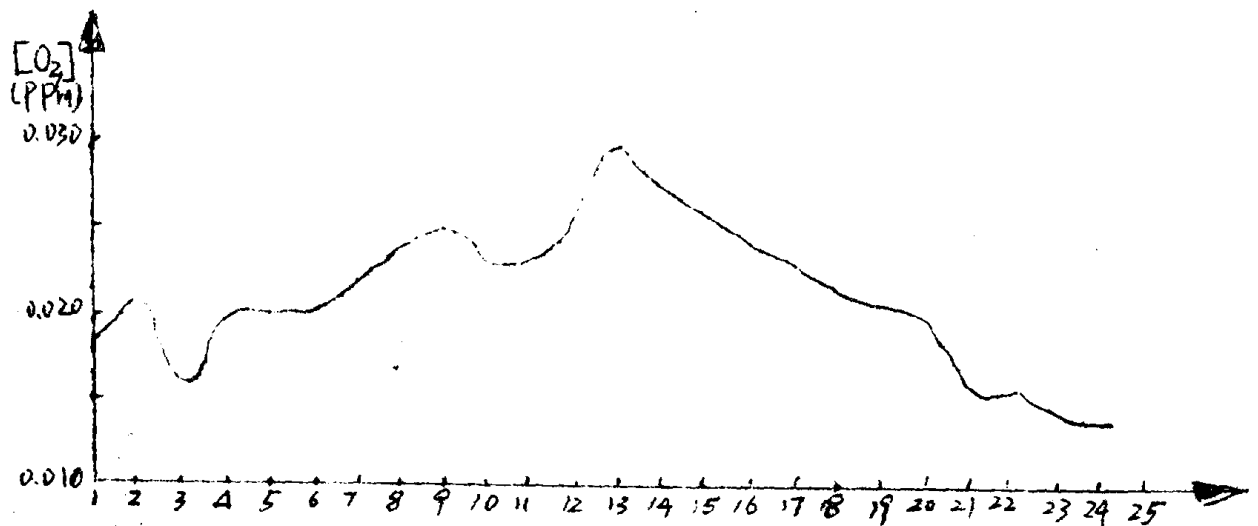


图一、大气臭氧浓度测定结果频率分布图 (根据表一的数据)

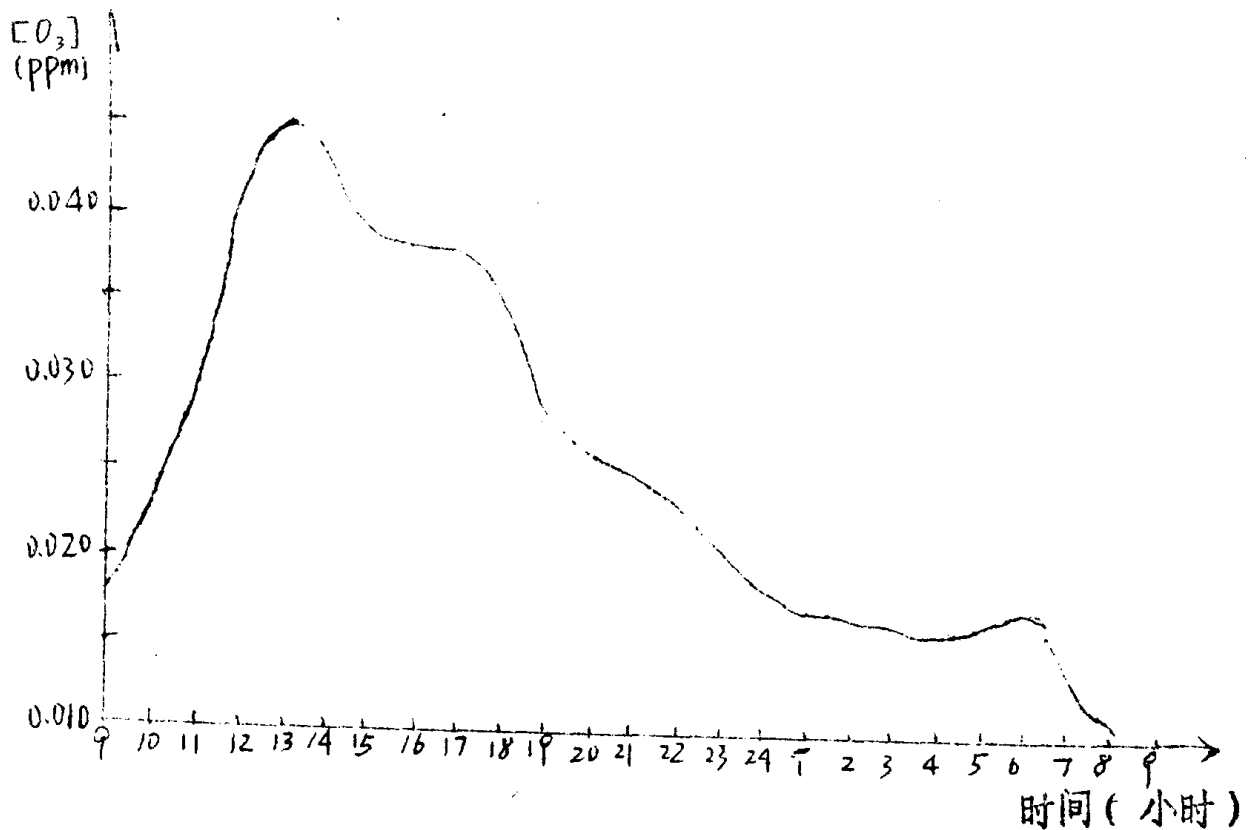
- A: 市区监测结果, 数据总数: 1600个
- B: 石油化工区监测结果, 数据总数: 200个
- C: 风景区监测结果, 数据总数: 25个。



图二：1981年6月19日，北京市、中关村、技物大楼133室外，大气臭氧浓度监测结果。天气晴间多云，风向南转北，风力二、三级转一、二级，最高温度28℃，最低20℃。



图三：1981年8月6日，北京市、中关村技物大楼133室外，大气臭氧浓度监测结果。天气阴间多云有雨，偏南风二、三级转一、二级，最高温度26℃，最低19℃。



图四：1981年7月4日，青岛市，崂山北九水疗养院，大气臭氧浓度监测结果，天气晴间多云，风力二、三级，夜间有雨。

由于在一些城区和工业区，排放的污染物种类和数量十分复杂，气象条件变化较大，就常常会出现兰州西固地区1981年夏季监测中得到的现象，即在污染源地区臭氧浓度不高，但在下风向的郊区，

农村地区的臭氧浓度却比较高。

近几年，在兰州已经确定了光化学烟雾大气污染的存在，而且在每年7、8、9三个月中，臭氧浓度总有许多次小时平均值超过0.10 PPM。

当然，以上的监测结果是有很大的局限性的，很难从中得出十分确切的结论，但是做为制定大气质量标准的参考资料，还是有一定价值的，从中我们也可以看到制定大气质量标准、防治大气污染的必要性和迫切性。

### 三、臭氧的危害和基准

#### 1、对人体健康的危害：

臭氧对人体健康的主要直接危害是发生在呼吸系统。呼吸道，但是有时也会间接地导致头痛、胸闷等等一些全身症状的发生。

臭氧的嗅觉阈值对于最敏感者为0.008 ~ 0.020 PPM [20] 对眼睛产生刺激的阈值为0.1 PPM [4]。引起眼睛刺激的主要物质是过氧乙酰硝酸酯，过氧苯甲酰硝酸酯、丙烯醛、甲醛等等，它们都是光化学反应体系的产物，它们的浓度与臭氧的浓度是紧密相关的。

美国环保局在1974年提出当臭氧的小时平均值为0.6PPM时，会对人体健康造成严重的危害。而0.3 PPM的臭氧就会对人的鼻腔或脑部产生刺激症状 [16]。在0.1 PPM的臭氧中暴露两个小时会引起健康人的肺功能变化 [16、20]。当臭氧浓度为0.1 ~ 0.25 PPM(小时平均值)时，可以观察到的现象包括眼睛刺激、头痛、咳嗽、呼吸障碍、一些肺功能变化、慢性呼吸系统疾病恶化(实验最低浓度为0.15 PPM) [21、22]、运动员

运动成绩降低(实验最低浓度为0.12 PPm)〔22, 23〕。实验表明当暴露于臭氧时进行体力活动,就会加重臭氧的危害程度。

由于臭氧使细胞膜的渗透性发生变化,从而使人体对细菌、病毒的易感性增加了〔15〕。

氮氧化物比二氧化硫对呼吸器官的刺激作用要强,而臭氧比氮氧化物还要强。所以应该注意,不能单纯以刺激作用来说明所发现的臭氧的危害影响。

根据有关臭氧生态学影响机理的生化研究和一些动物实验表明,臭氧可能具有致癌性和致遗传突变性,然而有关方面的问题仍需进行大量的研究工作〔16, 20〕。

到目前为止尚没有足够的证据可以说明较高浓度的臭氧与支气管炎,肺气肿,肺癌这类慢性呼吸系统疾病的流行之间的关系,有关这方面的流行病学研究工作进行的很少。

## 2、对植物的危害:

1944年在美国洛山矶地区最早发现了氧化剂对蔬菜的损害作用〔24〕。臭氧和过氧乙酰硝酸酯(PAN)是光化学烟雾中最主要的植物毒性组分,最近还发现了光化学烟雾中的许多其它植物毒性组分,如:过氧丙酰硝酸酯、过氧丁酰硝酸酯、过氧异丁酰硝酸酯、过氧苯甲酰硝酸酯等等,但是它们在烟雾中的含量极小〔16〕,因此目前的很多研究工作主要是针对臭氧和PAN而进行的。

很多植物对于氧化剂大气污染是比较敏感的,许多年来就是利用某些植物做为氧化剂污染的一种指示物,很多研究工作都力图将植物做为氧化剂的环境报警器,但是目前仍有许多问题有待进一步地研究解决。



臭氧和PAN主要是通过植物的气孔而进入植物内部的，它们破坏和影响了植物的光合作用过程、呼吸、蒸发、代谢层的展开以及植物本身的生化途径和酶系统。这些在各种植物中发生的生化变态会影响植物群落以至生态系统。

氧化剂对植物的损害可以分为三种。一种是高剂量下造成的急性危害，它可以破坏细胞膜，使细胞致死。叶子坏死，出现伤斑、叶子枯萎、脱落；另一种是低剂量下长期暴露即慢性危害，它破坏了正常细胞的活性，随后发生萎黄或其它颜色的变化，最后导致细胞死亡。叶子的过早衰老、脱落也可以归因于慢性长期暴露于氧化剂；第三种是无形的危害，即没有明显的受害症状，但是它可以造成新陈代谢障碍、生化变化、生理机能变化、产量下降、品质变坏等后果。

植物受到臭氧伤害的最早标志之一是上表皮褪色，呈蜡质状。高剂量的臭氧在敏感的叶组织上造成永久性坏死斑，细胞膜的渗透性被显著破坏，产生水渍斑。植物受臭氧损害以后，色素发生变化，在叶片上产生许多红棕色或褐色的斑点。

植物受到PAN危害以后的症状，表现为叶子背面气室周围海绵细胞或下表皮及细胞原生质被破坏，使叶子背面逐渐变成银灰色或古铜色，而叶子表面却没有受害症状。若叶子表面继续生长，叶背就凹进、扭曲。在高浓度下，叶子两面均坏死。开始表面如水渍状，干后变为白色或浅褐色的坏死带，横向通过叶片。

氧化剂对植物也会产生间接影响，使植物生长减慢，降低了对病虫害的抵抗力。烟箱的研究工作表明，环境浓度的氧化剂暴露会降低很多种栽培植物的产量。在美国进行的现场研究工作表明<sup>[25]</sup>