

三级处理 $N' = 0.00244l_c^{1.98}$

上述公式系通用式中 $m = 0, n \neq 0, n \neq 1, K_m \gg l_c$ 的形式, 这里的 K 相当于 K_n/K_m , 即 $N = \frac{K_n}{K_m} l_c^n$, 也就是该工艺的运行情

况处在 $K_m \gg l_c$, 分母中 l_c^n 可略去。但从日本是接触氧化法的去除动力学公式来看, 也是在活性污泥法的通用式范围内, 具有活性污泥法的特性, 不过在不同的水质条件和充氧方式下, 表现了不同的具体形式。

对于日本接触氧化法处理城市污水的去除动力学呈吸附形式, 我们分析可能是与其在填料外曝气有关。在有机物的去除过程中, 起初是通过扩散、吸附渗透, 将有机物转移到生物膜表面和进入细胞内, 然后才是与酶进行反应, 当吸附速度小于酶反应速度时, 整个

有机物的去除速度受吸附速度限制, 因而去除动力学表现为吸附形式。当有很好的传质条件, 整个去除过程不受吸附速度限制时, 去除动力学只取决于酶的反应速度, 则表现为酶的去动力学。在污水生物处理的实际运行中, 衡量一个设备的效率, 应从同一出水水质来看其负荷投配量, 亦从同一投配负荷看出水水质, 即要兼顾负荷和出水水质二者关系进行研究。此中试与日本染织污水得出的负荷与出水水质关系如下:

$$N = 0.571l_c^{0.775} \quad (\text{此中试})$$

$$N = 0.329l_c^{0.666} \quad (\text{日本染织污水})$$

二式的指数相近, 但系数相差较多, 此中试约为日本的 1.74 倍。如上所述, 这是与不同的水质、不同充氧方式形成的不同的污泥活性和不同的传质条件有关。

兰州西固区光化学烟雾污染的初步探讨

甘肃省环境保护研究所大气化学组*

光化学烟雾是现代工业化国家中一种普遍而又较难防治的大气污染。它在四十年代首见于洛杉矶, 这种烟雾使大气能见度降低、人群眼睛红肿、哮喘、喉头发炎, 并产生植物叶变白而枯萎、橡胶制品开裂等危害。

关于这种烟雾产生的原因, 经长期研究才阐明它是汽车尾气中的氮氧化物及碳氢化合物, 在阳光照射下, 发生一系列化学反应所形成, 因此被称为光化学烟雾。研究还表明, 这种大气污染的产生, 除大气中必须存在一定浓度的氮氧化物和碳氢化合物等基础条件外, 大气对流相对稳定, 一定强度的日照等则是极为重要的诱发条件。

我国尚未见产生光化学烟雾的正式报导。但这是否真正意味着我国未发生这种类型的大气污染呢? 一九七四年以来, 我们就

注意到, 盛夏之际, 兰州西固区常产生“雾茫茫, 眼难睁, 人不伤心泪长流”的情景。造成这种情况的原因, 众说纷纭, 莫衷一是。从西固区工业布局及地形气象条件着眼, 我们提出了应研究这种污染是否为光化学烟雾所致。于一九七九年夏, 我们在西固地区进行了与光化学烟雾有关的一次及二次污染物的现场测试, 与有关单位协作, 进行了此种烟雾污染有关的人体流行病学调查。本报告主要基于现场大气组分的实测结果, 研究表明, 这种烟雾确属光化学作用形成的光化学烟雾污染。在此基础上, 初步探讨了该地区光化学烟雾形成的规律。

* 参加此项工作的有田炳申、金素文、马英、田文茂、顾兴梅、甄继琪、乔世俊、高沛、赵爱平、高建立、吴仁铭、徐永昌。本报告由田炳申执笔。

表 1 大气污染物的测定项目及方法

测定项目	分析方法	所 用 仪 器	采 样 方 法	采样高度
C ₂ —C ₄ 烃类	气相色谱法①	102 型气相色谱仪氢火焰检定器	用大型注射器采气样 200 毫升,浓缩进样②	呼吸带
NO _x	盐酸萘乙二胺比色法	东德 SDEKOL 型分光光度计	用大气采样器以 0.3 升/分的速度采气 12 升	呼吸带
SO ₂	SO ₂ 测定仪	日本 SM-01 型 SO ₂ 测定仪	用该仪器自带采样器以 0.5 升/分的速度采气样 20 升	呼吸带
光化学氧化剂 (O ₃)	碱性碘化钾比色法③	东德 SDEKOL 型分光光度计	用大气采样器以 0.5 升/分的速度采气样 30 升	呼吸带
PAN	气相色谱法④	日立 163 型气相色谱仪, 电子捕获检定器	注射器采气样 5 毫升	呼吸带
甲醛	乙酰丙酮比色法	东德 SDEKOL 型分光光度计	大气采样器以 0.5 升/分的速度采气样 20 升	呼吸带

注: ①色谱柱为长 3 米、内径 4 毫米的不锈钢柱,内装 15% $\beta\beta'$ -氧二丙腈/ Al_2O_3 , 80—100 目,柱温 0℃。

②浓缩柱为 U 型不锈钢柱,内径 2 毫米,长 25 厘米,内装 60—80 目的 6201 担体,致冷剂为液氮,用沸水加热解吸,六通阀进样。

③用碱性碘化钾比色法时,已加氨基磺酸将 NO₂ 破坏,测定结果包含一些有机过氧化物,主要成分为 O₃。表 2 及表 3 的数据中已将 PAN 扣除。

④色谱柱为长 1 米、内径 3 毫米的玻璃柱,内装 30% 聚乙二醇/Celite 545 (白色硅藻土担体), 80—100 目,柱温 30℃。

西固地区为三面环山的黄河河谷盆地。西固城区海拔在 1,500 米左右,西南方的山较高,相对城区高出 500 米以上,北山和南山一般高出城区 300 米以上,东南方向较平坦,经河谷走道与兰州市区相连。盆地南北最宽处约 7 公里,东西长约 10 公里。在这块面积不大的土地上,建有石油化工厂、化肥厂、合成橡胶厂、炼油厂、炼铝厂、合成药厂、火电厂等大型企业。十里连绵的工厂区,烟囱林立,烟雾弥漫,各工厂的各种有毒气体大量排入西固上空。加之地形为群山环绕的小盆地,大气对流相对稳定,地处高原日光辐射强烈,这样西固地区的环境背景就为光化学烟雾的产生提供了充分的条件。

一、一次及二次污染物的测定

西固地区的大气中,由污染源直接排放的一次污染物种类很多,数量也很大。但其中最重要的是氮氧化物、碳氢化合物及二氧化硫,因为前二者是产生光化学烟雾的重要起源物质^[1],SO₂ 的存在对光化学烟雾形成有

明显影响^[2]。O₃、PAN(过氧乙酰硝酸酯)、甲醛是光化学烟雾产生危害的重要二次污染物,特别是 O₃ 和 PAN,通常被视为是光化学烟雾形成的标志^[3]。因此,在 1979 年夏季的现场调研中,我们主要测定了以上这些污染物的浓度变化情况,所用仪器及方法见表 1。

二、西固地区光化学烟雾污染状况

1979 年 7 月至 9 月的现场分析数据见表 2 和表 3。

表 2 列出了 20 天的测定数据,从中可看出碳氢化合物是造成西固地区一次污染的主要物质。C₂—C₄ 总烃在 20 天中,全部都超过了美国 1971 年的大气质量标准^[4](240 ppb),最高浓度为美国标准的 13.4 倍,7 月 25 日的 C₂—C₄ 总烃是 20 天中最低的,但也是美国标准的 2.3 倍。相对于碳氢化合物的污染来说,西固地区的氮氧化物污染状况一般。表 2 列出的 20 天中,有 7 天明显发生了光化学烟雾(根据人身反应、现场观察及分析数据而定,即表 2 中有现象记载的 7 天)。在发生光化

表 2 1979 年夏季西固地区大气污染测定数据及气象情况

项目 日期	8—12 时平均浓度(ppb)				NO _x		PAN		光化学氧化剂 (O ₃)		甲 醛		SO ₂	日照时间	阳光总辐	最高气温	现象观察
	乙烯	丙烯	丁烯①	C ₂ —C ₄ 总烃	最高时均 浓度 (ppb)	出现时间	最高时均 浓度 (ppb)	出现时间	最高时均 浓度 (ppb)	出现时间	最高时均 浓度 (ppb)	出现时间	最高时均 浓度 (ppb)	(小时)	射(卡/厘 米 ² ·日)	(°C)	
7月21日	410	180	70	1170	42	10:00	24.2	12:30	106	10:30	81	12:00	110	13.5	577	27.7	刺眼,能见度低
23日	210	70	0	720	20	9:30	1.6	12:00	58	12:30	29	10:30	200	8.6	430	28.9	
24日	110	250	0	920	63	9:00	15.9	10:00	77	12:00	43	9:30	110	10.8	526	31.0	刺眼,能见度低
25日	180	70	60	550	18	9:00	6.1	9:00	55	9:30	35	11:00	90	4.5	372	30.0	
31日	350	210	90	1800	21	9:20	15.7	11:00	65	10:30	43	11:00	50	10.0	543	25.9	刺眼,能见度低
8月3日	240	170	270	2310	29	9:00	11.0	10:00	25	9:30	29	11:30	80	3.3	357	25.2	
4日	330	150	80	2300	37	9:00	22.6	11:00	70	9:30	41	11:30	80	12.5	565	28.6	刺眼,能见度低
8日	60	80	50	720	19	7:30	3.7	12:00	26	11:30	22	9:30	120	10.9	529	29.7	
9日	70	80	40	630	15	7:30	2.4	11:30	27	9:30	29	9:30	80	12.0	561	31.8	
11日	50	40	60	670	16	7:00	≈0		29	9:00	32	9:30	60	0.0	128	22.5	
17日	30	130	110	1300	25	11:00	7.9	12:30	31	13:00	19	11:30	35	8.9	536	25.4	
21日	250	80	180	2080	13	9:00	≈0		24	9:30	10	13:00	100	0.4	176	26.8	
22日	40	80	30	600	14	7:30	≈0		27	9:30	8	9:30	35	0.0	10	18.7	
23日	50	70	230	1710	21	7:30	6.1	10:00	31	9:30	14	11:20	95	3.9	321	21.7	
28日	370	560	130	2270	27	9:00	15.9	12:30	43	11:30	93	11:20	80	10.1	442	23.5	刺眼,能见度低
29日	220	120	90	3220	42	11:00	12.9	11:30	54	13:00	41	11:20	60	12.0	521	26.6	较刺眼
30日	80	60	70	670	22	9:00	≈0		33	9:30	20	9:20	70	1.0	115	23.7	
9月1日	770	280	130	2400	37	9:30	12.2	9:30	53	12:30	71	10:30	110	11.5	557	23.4	较刺眼
2日	480	330	150	2970	41	8:30	6.1	9:30	67	12:30	24	8:30	140	9.2	433	24.6	
3日	60	90	40	760	20	8:30	1.8	9:30	31	10:30	20	10:30	390	10.2	494	23.9	

注: ① 表中丁烯为丁烯-1, 异丁烯, 反丁烯, 顺丁烯的混合物。

② 表中“最高时均浓度”为从上午 6 时到下午 6 时的多次测定中所选出的最高值; “出现时间”为该最高浓度值出现时所对应的时间。

表3 7月上、中旬光化学氧化剂 (O₃) 的测定数据及气象情况

日期 项目	4	6	7	10	11	12	13	20
光化学氧化剂 (O ₃) 最高时平均浓度值 (ppb)	92	122	107	99	92	80	107	114
日照时间*(小时)	92	12.1	10.0	9.6	5.2	13.2	13.0	9.8
阳光总辐射(卡/平方厘米·日)	472	560	557	505	275	627	614	399
最高气温(°C)	23.5	24.4	29.1	28.1	25.9	29.4	29.4	27.6

* 日照时间为一天内太阳光照时间的总和。

表4 西固地区与圣路易斯光化学烟雾污染状况比较

地区 项目	气温(°C)	相对湿度 (%)	8—12时浓度平均值		最高时均浓度平均值			平均天数 (天)
			乙烯 (ppb)	非甲烷烃 (ppb)	NO _x (ppb)	O ₃ (ppb)	PAN (ppb)	
西 固	27	74	366	2011	39	67	17	7*
圣路易斯	28	79	27	558	102	100	5	3**
[污染物]西固 [污染物]圣			13.6	3.6	0.38	0.67	3.4	

* 西固地区的数据为 1979 年 7 月 21、24、31, 8 月 4、28、29, 9 月 1 日七天的平均值, 其中的非甲烷烃为 C₂—C₄ 总烃。

** 圣路易斯的数据为 1973 年 7 月 18、19、20 日三天的平均值。

学烟雾的日子里, 一次及二次污染物的浓度均比较高。现将西固地区光化学烟雾日的污染物浓度平均值与美国中部工业城市圣路易斯的光化学烟雾污染状况^[3]对比如下:

从表 4 的比较可知, 西固地区与圣路易斯的气象条件相似, 一次及二次污染物浓度各有高低, 但总的情况看来, 1979 年夏季西固地区的光化学烟雾污染状况要重于 1973 年夏季的圣路易斯地区。

O₃ 在大气中的本底浓度为 30 ppb 以下, 超过此值的 O₃ 则为大气光化学反应所产生。表 2 及表 3 的数据指出, 1979 年夏季至少有 9 天的光化学氧化剂浓度超过了美国 1971 年制定的时均浓度为 80 ppb 的大气质量标准^[4] (我国暂无此标准), 最高时均浓度达 122 ppb。

大气中的 PAN 完全为光化学反应所产生, 它现无国家标准。据西固现场观测, PAN 在大气中的浓度超过 10 ppb 时, 就有明显的刺眼感觉。从 7 月 21 日至 9 月 25 日的监测中, 有 8 天的 PAN 浓度超过 10 ppb, 最高浓度为 24.4 ppb。

大气中的甲醛除有少部分为一次污染物外, 大部分为光化学反应所产生。从表 2 的数据可知, 甲醛约有 7 天超过卫生部制定的居民区大气中有害物质的最高容许浓度值^[6] (37 ppb), 最高时均浓度达 93 ppb。

根据实测数据及现场人身感觉, 1979 年的 7 月 6、7、10、13、20、21、24、31 日, 8 月 4、28、29 日及 9 月 1 日等 12 天为西固地区突出的“光化学烟雾日”。在这些天的上午 10 时左右, 整个西固地区上空被一种白色烟雾所

笼罩,大气能见度极差,一般只有 200 米左右(正常情况下,能见度在 4,000 米以上)。此时,一种明显的人身感觉是眼酸、眼痛、流泪、胸闷、呼吸困难、喉痛、身体疲乏无力,绕着西固周围的地区观察,山坡下或山顶平地上到处都有此感,室内也不例外*,光化学烟雾污染程度已相当严重。

三、光化学烟雾污染规律

1. 光化学烟雾的污染程度与一次污染物的浓度密切相关

由表 2 的数据,可得到有利于光化学烟雾形成的气象条件为:

日最高气温: $26.7 \pm 2.37(^{\circ}\text{C})$

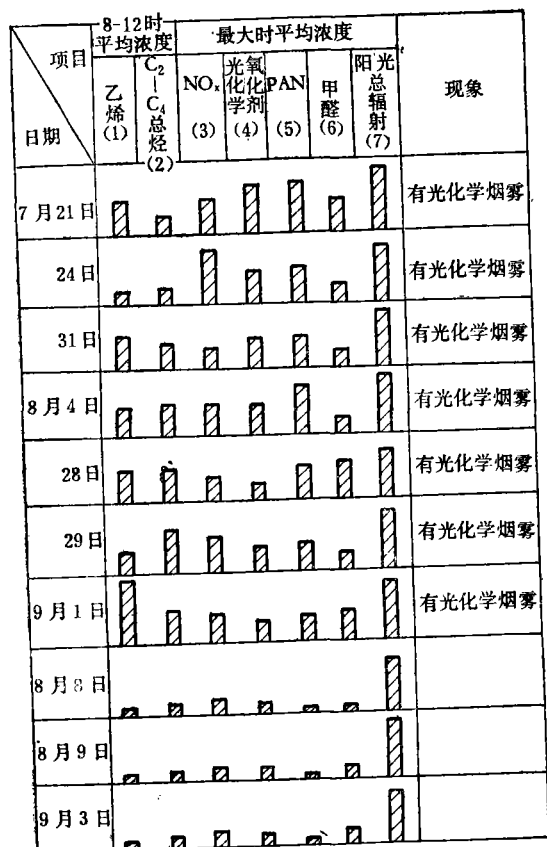


图1 一次污染物浓度对光化学烟雾形成的影响

注: (1) 50 ppb/mm (50ppb/mm 为图中每毫米的高度代表 50 ppb 乙烯,以下各栏意义相似。)

(2) 300 ppb/mm (3) 5ppb/mm (4) 10ppb/mm

(5) 2ppb/mm (6) 10ppb/mm (7) 40卡/cm²日·mm

阳光总辐射: 533 ± 44 (卡/平方厘米·日)

日照时间: 11.9 ± 1.2 (小时)

其中的阳光总辐射为最重要的气象参数。在无风及上述气象条件下,大气中的氮氧化物及碳氢化合物特别是活性强的烯烃化合物的浓度越大,越易造成光化学烟雾污染(见图 1)。

图 1 画出了 10 天的测定结果,这些天的气象条件基本相同(见表 2),都是无风无云的晴天,日照时间、阳光总辐射及日最高气温都符合有利于光化学烟雾形成的气象条件。但是,这 10 天中只有 7 天出现了光化学烟雾,而大气中氮氧化物及烯烃浓度较低的 8 月 8、9 日及 9 月 3 日三天,则根本无光化学烟雾的征兆,二次污染物浓度很低,基本为大气本底浓度值。图 1 清楚地说明了大气中氮氧化物及碳氢化合物浓度的大小是影响光化学烟雾形成的关键。

2. 一次及二次污染物的日变化规律

光化学烟雾污染物的浓度有明显的日变化。从西固地区的观测结果来看,变化的一般规律是:碳氢化合物在全天无明显峰值,但总的趋势是白天的浓度高于夜间;NO_x的峰值多在上午七时至九时半出现,平均比二次污染物的峰值提早两个半小时;二次污染物的浓度自日出后不久即开始上升,约在上午九时半至十二时(北京时间)的期间达到最大值(见表 2),午后开始下降,日落后基本上恢复到大气的本底浓度值。三个月观测的统计结果说明:西固地区二次污染物的最大值出现时间约比洛杉矶、圣路易斯等地区提前 2 至 3 个小时^[5,7]。西固地区一次及二次污染物浓度的典型日变化曲线见图 2。

3. 光化学烟雾污染随气象情况的变化

根据 1979 年夏季所测得的大气污染数据,可以将二次污染物的日变化情况分为三

* 据我所生态毒理组 1979 年夏季光化学烟雾发生日在西固地区对 2,651 人的典型调查结果。

类：即好天气、坏天气和一般天气。

好天气指无风无云、阳光明媚的日子，日照时间一般大于10小时，阳光总辐射大于450卡/平方厘米·日。在这样的天气里，二次污染物有昼夜之别，并且日变化明显，只要一次污染物浓度适当，一般均将产生光化学烟雾。

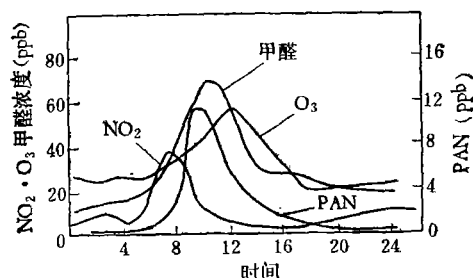


图2 1979年9月1日一次及二次污染物的日变化情况

坏天气指多风无云或阴雨连绵，日照时间接近0，阳光总辐射小于150卡/平方厘米·日。在这样的天气里，二次污染物均在大气本底浓度以内，几乎无昼夜之别。表2中的8月11、21、22、30日均属此类。

介于前二者之间的为一般天气，这种天气占的比例最大。在这样的日子里，二次污染物虽有昼夜之别，但不明显；它们的浓度虽有高于大气本底浓度的情况，但一般不超标，基本察觉不到有光化学烟雾的现象。

二次污染物在三种类型天气里的变化情况见图3(a、b、c)。

四、讨 论

1. 西固地区的氮氧化物污染状况分析：该地区虽有氮氧化物的重要排放源(化肥厂、石油化工厂及热电厂等)，但在1979年夏季的现场监测期间，大气中的氮氧化物浓度很低。即使在 NO_x 的峰值处，其值也很少超标(居民区大气中 NO_x 的最高容许浓度为73 ppb^[6])。此外，从表2的数据可看到，在光化学烟雾发生的日子，PAN浓度一般在10—20 ppb的范围，平均值为17 ppb，这远高于

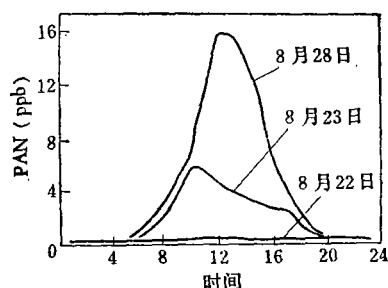


图3(a) PAN浓度随天气的变化情况
注：8月28日、8月23日、8月22日分别代表好天气、一般天气、坏天气。

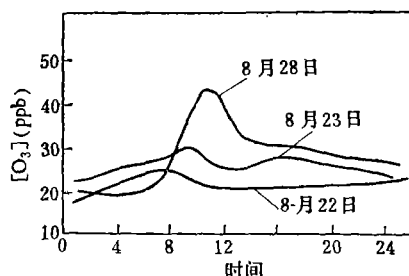


图3(b) O_3 浓度随天气的变化情况

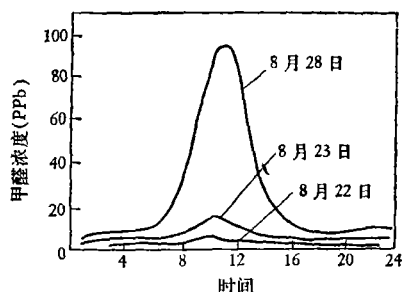


图3(c) 甲醛浓度随天气的变化情况

于圣路易斯地区，与洛杉矶地区的测定结果相似^[7]。但洛杉矶地区的 NO_x 浓度却高于西固地区的测定值。这些情况都说明西固地区 NO_x 的测定值有低于实际浓度的可能。究其原因，污染源的特征及氮氧化物的采样高度可能是带来误差的主要因素。西固地区氮氧化物的主要排放源不是流动的汽车，而是大工厂的高烟囱排放(高度在120米左右)。我们的采样高度为呼吸带，离地面仅1.5米，实验点位于 NO_x 排放源的上风向，这就使测量结果与西固地区大气中 NO_x 的真实浓度可能产生较大偏离。

2. 光化学烟雾在西固地区形成过程中，

二次污染物的峰值出现时间一般比洛杉矶等地区提前 2 至 3 个小时. 这个现象的发生, 可能是由于一次污染物主要来自汽车尾气. 因此, 只有在上班前的一段时间, 车辆最繁忙, 大气中的 NO_x 及碳氢化合物的浓度才急剧上升, 从而促进光化学反应的进行, O_3 及 PAN 等二次污染物达到最大值的时间, 一般在当地时间的中午 12 时至下午 2 时的期间^[6,7]. 而西固地区的一次污染物主要来自工厂废气的排放和各种烃类及油类贮罐的蒸发. 工厂是 24 小时连续生产, 废气的排放也昼夜不断, 排放量虽有变化, 但波动不大. 大气中经常都保持有一定浓度的碳氢化合物和 NO_x , 特别是几个工厂的 NO_x 排放源持续不断地排放大量的 NO_x . 因此, 早晨太阳一出, 大气中已经存在的 NO_2 就发生光解, 提供活泼的原子氧, 从而开始引发一系列的光化学反应. 由于西固地区的光化学反应开始较早, 也就导致了二次污染物极大值较早地到来. 另外, 也可能正是由于一次污染物来源的这种差异, 造成了西固地区的碳氢化合物在全天无明显峰值这一特征.

3. 西固地区 1979 年夏季的光化学烟雾并不是该地区历年最重的. 根据现场测定数据 (见表 2 及表 3) 及现场人身反应调查, 1979 年夏季在西固地区确实出现了光化学烟雾污染. 但是, 由于在此期间兰州地区连阴多雨, 气温和太阳辐射强度都显著低于 1978 年. 以 7、8 两月的情况为例, 太阳辐射强度超过 1.0 卡/平方厘米·分的日子, 1978 年有 23 天, 最高值达 1.7 卡/平方厘米·分. 而 1979 年只有 12 天, 最高值仅为 1.2 卡/平方厘米·分. 在排放源没有什么变化的情况下, 由于气温和太阳辐射强度高, 1978 年的光化学烟雾肯定要比 1979 年夏季严重. 根据当地居民人身感觉的回顾性调查, 情况也是如此.

五、结 语

1. 对西固地区大气成分中的 O_3 、PAN、甲

醛等浓度的测定及其变化规律的研究表明: 盛夏之际该区出现的烟雾弥漫和人群眼睛受刺激的现象确因光化学烟雾污染所引起. 从 1979 年 7 月 21 日至 9 月 3 日有大气组分测定记录的 20 天中, 产生明显光化学烟雾污染的频率为 35%. 根据现有资料分析, 如果兰化、兰炼等厂当时不停产检修, 光化学烟雾发生的频率会更高. 说明夏季西固地区光化学烟雾产生已相当频繁而且污染程度也较重.

2. 西固区光化学烟雾形成的基本机制与国外报道相似, 即大气中有一定浓度的氮氧化物和碳氢化合物, 大气稳定度较高, 日光辐射较强. 在此种环境背景条件下, 大气中一次污染物, 由于受日光照射, 发生一系列的光化学反应, 从而形成大气的光化学烟雾污染.

3. 产生一次污染物的污染源明显区别于国外报道. 如洛杉矶等城市研究后的结论性意见认为是汽车尾气造成, 而在西固地区则显然是由于工厂废气的排放. 此外, 西固地区 SO_2 浓度与国外相比较是很高的, 它在西固地区光化学烟雾形成中的作用, 是我们今后研究中应充分重视的课题.

在我们的工作中, 北京大学环境化学教研室的同志们曾给予我们很多指导和帮助, 唐孝炎教授对本文进行了仔细审阅, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Haagen-Smit, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342 (1952).
- [2] Leighton, P. A., *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York, 1961.
- [3] Cheng, R. T., *Atmos. Environ.*, **5**, 987 (1971).
- [4] Middleton, J. T., *International Symposium on Air Pollution*, 1972, Tokyo Proceedings, p. 27—39.
- [5] Pitts, Jr., J. N. et al., *Advances in Environmental Science and Technology*, **7**, 191 (1977).
- [6] 工业企业设计卫生标准, GBJ3—73, 中华人民共和国卫生部.
- [7] Spicer, C. W., *Atmos. Environ.*, **11**, 1089 (1977).