

相对小的阶段,这与 SO_2 浓度的峰谷位置也是比较一致的(图4)。用类似(1)式,求得 SO_2 浓度与逆温层下平均风速的相关系数为 -0.52 。

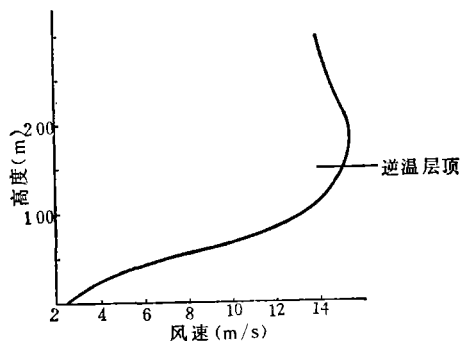


图3 风速垂直廓线(4日07时)

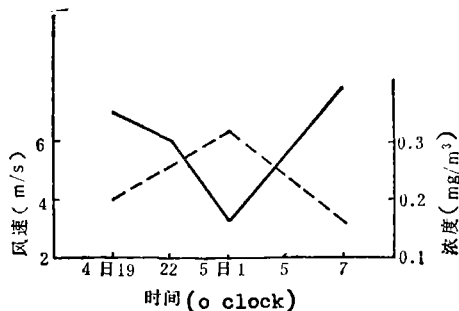


图4 SO_2 浓度和逆温层平均风速
——浓度 ----逆温层平均风速

利用温度资料及风速资料,可以根据简单的“箱式模式”来大体估算逆温层以下的空气通量。单位长度横截面上空气通量 M 用下

式求得:

$$M = \int_0^H u(Z) dZ \quad (2)$$

其中 H 为逆温层顶高, $u(Z)$ 为各实测高度上的风速。图5为3日19时—5日07时空气通量与 SO_2 浓度演变曲线。两曲线除4日07时外位相相反,4日07时因温度稍微超过感应范围,造成逆温层顶高度误差较大所致。

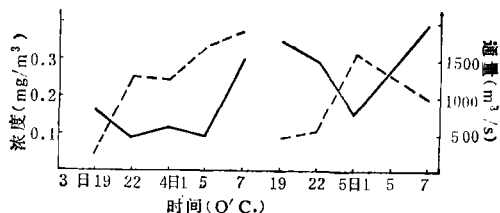


图5 空气通量与 SO_2 浓度的演变
----通量 ——浓度

三、小结

在辐射逆温的气象条件下,低层大气中 SO_2 浓度的变化与逆温层的生消、顶高、强度关系密切。 SO_2 浓度19时、07时两个峰值对应于逆温强度的两个峰值;01时的谷点对应于逆温层的跃升过程,13时的谷点对应于逆温层的消失阶段, SO_2 浓度与逆温强度的相关系数达0.81。 SO_2 浓度与逆温层顶以下风速及空气通量关系也较显著,两者位相相反; SO_2 浓度与逆温层顶以下平均风速的相关系数为 -0.52 。

多环芳烃在不同粒径颗粒物中的分布

蒋亨光 刘文娥 宋香中 赵志远

(中国科学院环境化学研究所)

一、引言

以苯并[a]芘(BaP)为代表的致癌性多环芳烃(PAH)种类繁多,广泛分布在空气中。它们有的本身凝结成极小的颗粒逸散在空气

中,有的则以分子状态附着在颗粒物上随烟尘在空中飘浮^[1]。研究表明若干重要的、4环以上(蒽至晕苯)的PAH主要和不活泼的悬浮粒子结合存在于大气环境中^[2]。

悬浮在空气中的颗粒物是由粒径不同的

粒子组成的。粒径不同的颗粒物在人类呼吸器官内的沉积部位及相对沉积量不同,因此,考察空气中颗粒物粒径分布、研究不同粒径范围的颗粒物中 PAH 的含量是十分重要的。

我们按粒径大小分级采集大气中的颗粒物,研究颗粒物的粒度构成及 BaP 等 4 种 PAH 的粒径分布,并就微小粒子中 PAH 之间的相关关系等问题进行探讨。

二、实验部分

1. 样品的采集与保存

使用日本柴田公司生产的 AH-600 型安德森冲击式空气分级采样器采集空气样品。颗粒物按粒径大小分 5 级采集,前 4 级玻璃纤维滤膜装在分级头内,第 5 级滤膜装在分级头与标准高流量空气采样器之间(滤膜使用前置马福炉中在 400℃ 高温下灼烧 2 小时),流量为 566 升/分,分级采得的颗粒物粒径范围见表 1。

采样点布置在北京市中关村(科学院计算所 4 楼平台上,距地面高约 14 米)及怀柔水上运动学校。1983 年 2—3 月(供暖期)及 5—6 月(非供暖期)共采样 20 次,采样时未遇异常天气。采样历时长短取决于空气中颗粒物负荷量,在 4—24 小时内变动。

颗粒物的量由采样前后滤膜重量之差求得(滤膜均经恒重处理)。将采过样的滤膜采集面朝内对折后用铝箔包妥,存入干燥器,置冷处避光保存。

表 1 颗粒物分级粒径范围

级 号	粒径范围(μm)
1	>7
2	7—3.3
3	3.3—2.0
4	2.0—1.1
5	<1.1

2. PAH 的分析方法

将样品置于索氏萃取器内,用重蒸的分

析纯苯萃取 8—10 小时,使用 K、D 浓缩器在氮气气氛下浓缩提取液,再经薄层层析纯化后^[3,4],将洗脱液浓缩、定容待测。

使用日本岛津制作所生产的 LC-3A 型高效液体色谱仪分析 PAH。色谱柱长 25 厘米,内径 4.6 毫米,柱内充填 Zobax ODX; 流动相为甲醇: 水 = 95:5,流速为 1 毫升/分。PAH 组分用 RF-510LC 型荧光检测器检测。荧光检测器灵敏度高、选择性强,选用适当的激发波长(λ_e)与发射波长(λ_{em})有利于准确的定性与定量。测定苯并(a)芘(BaP)、芘(Pe)及 B[ghi]Pe 使用的 λ_{ex} 为 364nm, λ_{em} 为 430nm,测定晕苯(CoR)使用的 λ_{ex} 为 302nm, λ_{em} 为 445nm。

比较组分与标样的保留时间,采用停流扫描技术比较组分与标样的激发光谱与发射光谱对 PAH 进行定性^[5,6],用外标法按峰高对 PAH 进行定量,数据由 CR-1A 型微处理机自动处理。

三、结果与讨论

表 2 列出了样品中各级颗粒物的量及其 PAH 的含量。由表 2 可以看出,空气中颗粒物及 PAH 浓度随采样点及采样时间变化,因此采用污染物量与粒径关系的作图法^[7,8]难以概括多样品的污染物粒径分布。我们把各

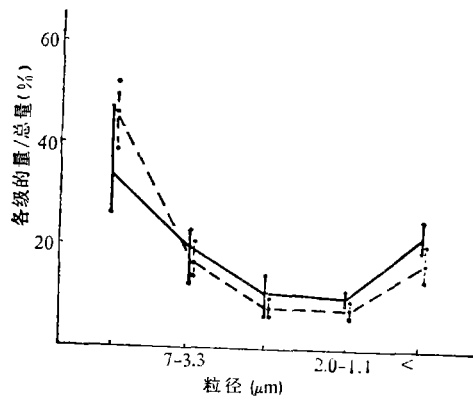


图 1 颗粒物粒径分布

----- 非供暖期 ———— 供暖期
上下点连线表示变动范围(最大—最小)

表 2 不同粒径颗粒物中 PAH 的含量*

采样点 污染物名称 粒径范围(μm) 采样日期(日/月)		中 关 村		怀柔水上运动学校		中 关 村		怀柔水上运动学校	
		2/3	6/3	13/3	14/3	24/5	27/5	12/6	13/6
颗粒物	>7	360	208	86	126	102	236	78	115
	7—3.3	97	179	59	70	55	74	22	37
	3.3—2.0	46	97	32	54	18	51	13	20
	2.0—1.1	71	80	30	42	26	42	14	16
	<1.1	164	203	61	77	58	87	21	41
	Σ	738	767	268	369	259	490	148	229
Pe	>7	.35	.48	.11	.02	.07	.04	.01	.02
	7—3.3	.53	.73	.04	.04	.03	.05	.01	.01
	3.3—2.0	1.08	1.44	.20	.14	.08	.08	.03	.03
	2.0—1.1	1.82	2.07	.14	.30	.16	.18	.06	.08
	<1.1	6.15	8.46	.51	1.10	.53	.77	.27	.36
	Σ	9.93	13.18	1.00	1.60	.87	1.11	.38	.50
BaP	>7	1.21	1.06	.13	.14	.14	.27	.02	.08
	7—3.3	1.79	1.87	.13	.18	.11	.20	.02	.05
	3.3—2.0	3.15	3.39	.26	.48	.19	.35	.09	.10
	2.0—1.1	6.32	6.68	.59	.96	.47	.62	.18	.31
	<1.1	21.87	20.59	1.78	3.42	2.02	2.90	.77	1.30
	Σ	34.25	33.59	2.89	5.18	2.93	4.24	1.08	1.84
R[ghi]Pe	>7	1.31	1.93	.19	.14	.25	.27	.05	.13
	7—3.3	3.12	2.97	.21	.24	.22	.39	.05	.10
	3.3—2.0	4.14	3.59	.47	.62	.34	.75	.17	.21
	2.0—1.1	8.77	6.00	.81	.92	1.38	1.25	.31	.50
	<1.1	26.11	33.13	2.29	5.28	5.16	5.30	1.59	2.16
	Σ	43.45	47.62	3.97	7.20	7.35	7.96	2.17	3.10
CoR	>7	1.44	.84	.07	.12	.07	.10	.01	.04
	7—3.3	2.73	1.32	.14	.12	.04	.13	.02	.05
	3.3—2.0	2.02	3.16	.19	.36	.10	.23	.06	.09
	2.0—1.1	5.65	6.05	.40	.48	.39	.47	.13	.17
	<1.1	11.61	15.82	.90	2.30	1.96	2.18	.53	.98
	Σ	23.45	27.19	1.70	3.38	2.56	3.11	.75	1.33

* 表中含量的单位 PAH 为 ng/m^3 , 颗粒物为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

级特定污染物的含量与全部颗粒物中此种污染物总量的比值为纵坐标作图表示污染物的粒径分布。

图 1 表示颗粒物的粒径分布状况。空气中颗粒物粒径分布的特征是：粒径 $1.1\text{—}2.0\ \mu\text{m}$ 、 $2.0\text{—}3.3\ \mu\text{m}$ 的粒子含量较低，粒径 $<1.1\ \mu\text{m}$ 和 $>3.3\ \mu\text{m}$ 的粒子含量较高，而粒径 $>7\ \mu\text{m}$ 的粒子所占的比例最大。另外，颗

粒物的粒径分布存在季节差异性，供暖期粒径较小的粒子所占的比例增加，粒径较大的粒子所占的比例相应下降，而在非供暖期情况恰好相反。

悬浮在空气中的颗粒物主要来自矿物燃料的燃烧排放及地表尘土。据报道，燃烧过程排放的颗粒物粒径较小，而来自地表尘土的颗粒物较大^[9]。供暖期受燃煤为主的供暖锅

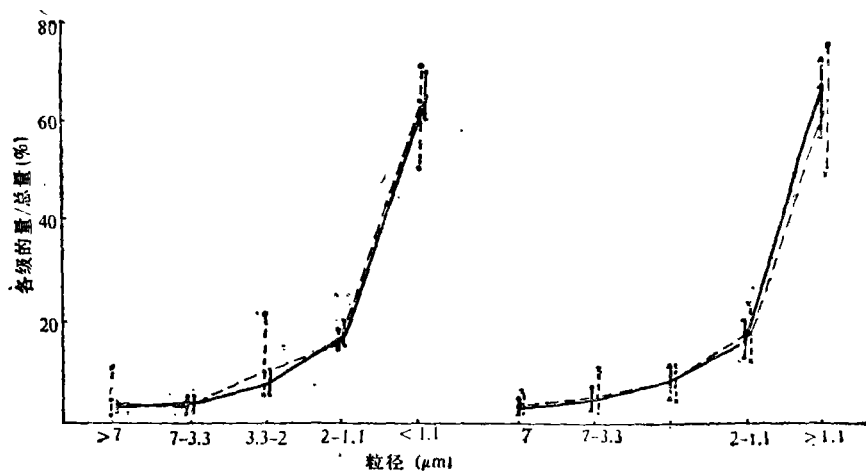


图2 PAH 在不同粒径颗粒物中的分布

---○--- Pe —●— BaP —▲— B[ghi]Pe —×— CoR
上下点联线代表变动范围(最大—最小)

炉排烟影响,空气中煤烟负荷量明显增加,则地面扬尘的贡献相对下降,使得悬浮粒子中小粒径粒子所占的比例增加.而在非供暖期,煤烟排放量下降,因而地面扬尘的贡献相对增大,导致颗粒物中粒径较大的粒子相对含量上升.

与世界其他一些城市相比,北京地区空气中粗粒子相对含量较高^[10],这与该地区气候比较干燥、植被较少、地表暴露较为严重等因素有关.

图2表示BaP等4种PAH在不同粒径范围颗粒物中的分布. Pe、B[ghi]Pe及CoR与BaP的分布状况极其相似,明显地偏向粒径较小的一侧,即小粒径颗粒物中PAH含量高,大粒径颗粒物中PAH含量低.

附着在颗粒物上的有害物质对人体健康潜在威胁的大小与粒径有关. 粒径 $<7\mu\text{m}$ 的粒子通常称作可吸入粒子,能通过上呼吸道进入人体, $<3.3\mu\text{m}$ 的粒子可沉积在支气管或肺泡内. 图2表明可吸入粒子所含的PAH

约占总量的95%,粒径 $<1.1\mu\text{m}$ 的微小粒子所含的PAH占总量的60—70%. 可见PAH几乎全部吸附在可吸入粒子上,而且大部分包含在能沉积于肺泡的微小粒子中.

表3为粒径 $<1.1\mu\text{m}$ 的微小粒子中BaP等4种PAH的测定结果,样品数为20个.人口密集的中关村与地处远郊的怀柔水上运动学校相比,空气污染程度不同,前者污染状况比后者严重,特别是在供暖季节. 以BaP浓度为例,在供暖期,前者约为后者的10倍. 空气中的PAH浓度还存在明显的季节变化,供暖期高于非供暖期,在人口密集的地区季节差异尤为显著. 这些现象说明空气中PAH的污染主要是人类活动造成的.

在冬季,采暖用煤消耗量大(中关村采暖期耗煤量约占全年的75%),因而煤烟总排放量大于非供暖期,这是供暖期空气污染严重的主要原因.

空气中BaP致癌毒性的大小受共存的其他有害物质的影响,探讨4种PAH之间的关

表 3 粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下的粒子中 PAH 浓度单位 ng/m^3

采样地点	采样日期 (日/月)	污 染 物 名 称			
		Pe	BaP	B[ghi]Pe	CoR
中 关 村	28/2	6.98	26.70	35.37	12.95
	1/3	9.26	25.48	36.25	15.95
	2/3	6.15	21.87	26.11	11.61
	6/3	8.46	20.59	33.13	15.82
	7/3	2.89	14.76	22.44	10.17
怀 柔 水 上 运 动 学 校	9/3	1.14	3.99	6.20	2.73
	12/3	.50	1.68	3.16	1.10
	13/3	.51	1.78	2.29	.90
	14/3	1.10	3.42	5.28	2.30
	15/3	.39	1.77	2.84	1.17
中 关 村	24/5	.53	2.02	5.16	1.96
	25/5	.61	2.00	4.21	1.51
	26/5	.71	2.45	5.74	1.90
	27/5	.77	2.90	5.30	2.18
	28/5	.96	3.62	7.27	2.56
怀 柔 水 上 运 动 学 校	10/6	.38	1.28	2.54	.92
	11/6	.22	.84	1.71	.61
	12/6	.27	.77	1.59	.53
	13/6	.36	1.30	2.16	.98
	14/6	.31	1.08	2.36	.91

系,对于研究 BaP 的致癌作用及定性地判断 PAH 的排放源是很重要的.就表 3 的实验数据,用数理统计方法进行一元回归分析,运算结果见表 4. 检验表明相关系数是高度显著的($\alpha = 0.01$). 这说明 BaP、Pe、B[ghi]Pe 和 CoR 4 种 PAH 的量显著线性相关,可能与它们均来自燃料的不完全燃烧,具有极其相似的粒径分布有关.因此一些学者认为空气中致癌性最强、含量较多的 BaP 可以作为大气致癌物污染的指示物^[11].

表 4 4 种 PAH 相关关系

y	X	回归方程	相关系数 r
Pe	BaP	$y = 0.32x - 0.09$	0.97
B[ghi]Pe	BaP	$y = 1.34x + 1.14$	0.99
CoR	BaP	$y = 0.58x + 0.37$	0.98
B[ghi]Pe	Pe	$y = 4.04x + 1.97$	0.98
CoR	Pe	$y = 1.78x + 0.65$	0.98
CoR	B[ghi]Pe	$y = 0.44x - 0.16$	0.99

研究表明 CoR 与 BaP 的比值可以作为判断 PAH 排放源的一个指标^[12],通常认为当两者比值小于 1 时,燃煤排放是主要来源.由表 3 可以看出 CoR 与 BaP 的比值在 0.51—0.97 之间变动,平均比值为 0.70,说明空气中的 PAH 主要是由燃煤产生的,汽车尾气不是主要排放源.

参 考 文 献

- [1] Thomas, J. F. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2, 33(1968).
- [2] Hiroyasu Yamasaki et al., *Environ. Sci. Technol.*, 16 (4), 189 (1982).
- [3] Torben Nielsen, *J. of Chromatography*, 170, 147 (1979).
- [4] 姚渭溪等,环境化学, 2(2), 22(1983).
- [5] Bejoy, S. D. and H. T. Gordou, *Anal. Chem.*, 50, 967 (1978).
- [6] 姚渭溪等,环境化学, 1(1), 88(1982).
- [7] Broddin, G. et al., *Atmospheric Environment*, 11, 1061 (1977).

活性污泥絮体内传质阻力对反应速率的影响

车 武

(北京建筑工程学院)

用活性污泥法处理废水,当曝气设备有足够的供氧能力,而且反应器内搅拌充分时,氧和底物在絮体外部的传质速率不构成对反应速率的控制。本文讨论活性污泥絮体内部的传质阻力对反应速率的影响。

一、有关评价的数学模式

数学模式的建立是根据以下几点假定^[1]:

1. 絮体被近似地看作球体,其中的细胞是均匀分布的。

2. 细胞对底物的降解速率符合 Monod 关系式:

$$V' = -\frac{1}{C_a} \cdot \frac{dC}{dt} = \frac{V'_{\max} C}{k_s + C} \quad (1)$$

式中, V' 为比反应速率 (h^{-1}), C_a 为活性污泥的活性细胞浓度 (mg/cm^3), C 为底物的浓度 (mg/cm^3), t 为反应时间 (h), $V'_{\max}$ 为最大比反应速率 (h^{-1}), k_s 为米门常数 (mg/cm^3)。

在低底物浓度时,可表达为一级反应:

$$\frac{dC}{dt} = -k C_a C \quad (2)$$

式中, k 为一级反应速率常数 (cm^3/mgh)。

3. 絮体表面的底物浓度近似等于液相中的底物浓度。

4. 底物在絮体内部的传质属于分子扩散,服从 Fick 扩散定律:

$$F = -D_s \frac{dC}{dr} \quad (3)$$

式中, F 为底物质量通量 (mg/cm^2h), D_s 为底物在絮体内的扩散系数 (cm^2/h), r 为球状絮体中心至絮体内任一点的距离 (cm)。

5. 稳态条件: $dC/dt = 0$ 。对絮体内任一厚为 dr 的薄层 (图 1) 建立物料平衡,可得:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{\rho_a}{D_s} \frac{V'_{\max} C}{k_s + C} \quad (4)$$

式中, ρ_a 为单位体积活性污泥中活性细胞的质量 (mg/cm^3)。

低底物浓度时,上式可简化为:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{\rho_a}{D_s} k C \quad (5)$$

由边界条件:

$$\begin{cases} r = 0, & dC/dr = 0 \\ r = R, & C = C_e \end{cases}$$

求得(5)式的解析解^[2]:

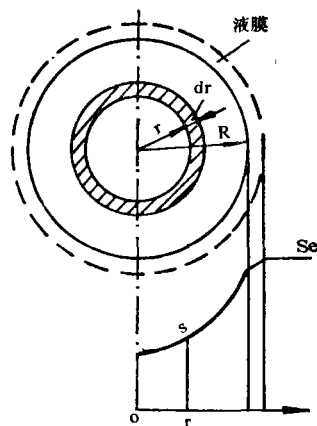


图 1 活性污泥絮体理想模型

[8] Antonio, H. M. et al. *Atmospheric Environment*, 12, 2407 (1978).

[9] 藤村满, 桥本芳一, 日本, 化学会誌, (6), 902 (1977).

[10] Pierce, Ronald C. and Morris Katz, *Environ. Sci. Technol.*, 9(4), 347 (1975).

[11] 松下秀鹤等, 化学分析, 30(6), 362(1981).

[12] 富田绢子, 大气污染研究, 10(6), 742(1976).