# 呼和浩特市大气中多环芳烃的分布规律

高春梅 阮玉英 冯沈迎 仝 青 乌 兰

(内蒙古环境保护科学研究所,呼和浩特市 010010)

摘要 本文采用聚氨基甲酸乙酯泡沫(PUF)吸附块和玻璃纤维滤膜(GF)同时采集大气中气态和颗粒物中的多环芳 烃(PAHs)。对居民区和草原清洁区分别进行冬夏两季间歇式采样,用高效液相色谱测定了蒽、芘、肃、苝、苯并(a)芘、 二苯并(a, h) 蒽、苯并(ghi) 北等多环芳烃的含量。结果表明, 在居民区四环以下的 PAHs 有一半以上存在于气态中, 四 环以上的 PAHs 大部分存在于颗粒物上;夏季每种 PAHs 在气态中的百分率比冬季高;草原清洁区与居民区 PAHs 在 气杰和颗粒物上的百分率不同;冬季居民区污染严重时间是 10:00—11:30 和 17:30—21:30,而夏季污染严重时间是 6:00-10:00 和 18:00-22:00。

关键词 聚氨基甲酸乙酯泡沫(PUF),多环芳烃,大气颗粒物,高效液相色谱(HPLC),大气环境。

大气中多环芳烃化合物是以两种形式存在 的,一是吸附在颗粒物上,二是在环境温度下挥 二苯并(a、h)蒽、苯并(ghi) 芤,均为进口样,流动 发为气态形式<sup>[1]</sup>。关于颗粒物上的 PAHs 研究已 有许多报道<sup>[2,3]</sup>,而对于研究气态部分的文献甚 少,本文在前人的基础上,利用 GF 和 PUF ODS 反相位离柱,柱温 35 C、流动相甲醇与水之 块<sup>[4]</sup>,同时捕集颗粒物和气态中 PAHs 化合物, 得到了颗粒物、气态中 PAHs 的分布规律和昼夜 变化规律。

## 1 样品的采集

选取呼和浩特市小召小学(居民区)和四子 王旗草原(清洁区)两个采样点。采样时间和仪器 同文献[5]。

PUF 块的净化预处理 用洗衣粉溶液浸泡 2h 后,依次用热水、冷水和去离子水洗净。挤干 水分,置于烘箱(40°C)烘干。然后装入索氏提取 器,用石油醚提取 8h,凉干、置于广口瓶备用。

GF 滤膜在采样前于 500 C 茂福炉中灼烧 60min 以除去本底值。

#### 2 样品的分离与测定

将采样后的 PUF 块和 GF 分别用石油醚 (30℃-60C)提取、浓缩和预分离后,用 HPLC-萤光检测器分析 PAHs 化合物的含量、用外标法 定量。

PAHs 标样有蒽、芘、萹、苯并(a)芘(Bap)、 相甲醇为优级纯。

HPLC 分析 PAHs 的条件 分离条件为 比为 83:17, 流速为 1.0mL/min。检测条件为 RF-530 萤光检测器,激发波长为 250nm,发射波 长为 400nm。

### 3 结果与讨论

将居民区和清洁区样品的分析结果汇总于 表 1、2。

从表1可知,居民区冬季颗粒物 PAHs 总含 量是气态的十几倍、夏季颗粒物 PAHs 总含量是 气态的 10 倍左右、冬季气态 PAHs 总含量与夏 季颗粒物 PAHs 总含量基本一致,这说明取暖燃 煤(原型煤)引起的大气污染是严重的,同时也说 明气态部分的 PAHs 是不可忽视的,特别在冬 季。

比较表1和表2可知,居民区 PAHs 总含量 比清洁区高 2-3 个数量级,由此可知,居民区受 到了严重的污染,人为活动是造成大气污染主要 因素之一。

<sup>1993</sup>年1月10日收到修改稿

清洁区气态 PAHs 总含量比颗粒物 PAHs 主要来源于动、植物生长过程。 总含量略高,这是因为草原人为活动很少,PAHs

表 1 居民区多环芳烃的含量

| ₽.¥E11+6-1    | PAHs 浓度(ng/m <sup>3</sup> ) |       |       |          |               |          |       |          |                  |             |                   |                |                  |               |            |                     |
|---------------|-----------------------------|-------|-------|----------|---------------|----------|-------|----------|------------------|-------------|-------------------|----------------|------------------|---------------|------------|---------------------|
| ★〒回門<br>(月,日) | Vap                         | Pat   | Vap É | E<br>Pat | Vap           | 荆<br>Pat | Vap   | 拒<br>Pat | <u>苯并</u><br>Vap | (a)芘<br>Pat | <u>二苯并</u><br>Vap | (a,h).蒽<br>Pat | <u>茶井</u><br>Vap | (ghi)上<br>Pat | PAH<br>Vap | <u>Hs 总量</u><br>Pat |
| 1,18          | 635.4                       | 512.8 | 161.8 | 647.2    | 23.0          | 449.5    | 123.1 | 9468.1   | 1.0              | 89.7        | 20.5              | 1700.6         | 1.2              | 413.2         | 966. U     | 13281.1             |
| 1,19          | 190.0                       | 188-8 | 94.5  | 424.1    | 12.9          | 223.9    | 44.7  | 2983.0   | 4.4              | 330.8       | 1.9               | 347.4          | 0.2              | 43.6          | 348.6      | 4541.6              |
| 1.20          | 456.8                       | 362.5 | 200.5 | 806.7    | 2 <b>9.</b> 5 | 439.5    | 185.8 | 9291.2   | 1.5              | 76.1        | 12.2              | 1597.1         | 0.4              | 96.1          | 886.7      | 12669.2             |
| 平均值           | 427.4                       | 354.7 | 152.3 | 626.0    | 21.8          | 371.0    | 117.9 | 7247.4   | 2.3              | 165.5       | 11.5              | 1215.0         | 0.6              | 184.3         | 733.8      | 10163.9             |
| 8,17          | 43.0                        | 21.8  | 9.4   | 41.8     | 3.2           | 24.4     | 40.4  | 807.5    | 0.1              | 4.5         | 未检出               | 64.4           | 未检出              | 未检出           | 96.1       | 964.4               |
| 8,18          | 47.9                        | 21.9  | 9.3   | 40.1     | 2.6           | 13.7     | 18.6  | 465.5    | 0.1              | 3.0         | 未检出               | 85.4           | 未检出              | 未检出           | 78.5       | 629.6               |
| 8.19          | 30.4                        | 20.0  | 8.4   | 20.8     | 1.0           | 7.0      | 19.5  | 434.1    | 0.1              | 2.1         | 未检出               | 42.6           | 未检出              | 未检出           | 59.4       | 526.6               |
| 平均值           | 40.4                        | 21.2  | 9.0   | 34.2     | 2.3           | 15.3     | 26.2  | 569.0    | 0.1              | 3.2         | 未检出               | 64.1           | 未检出              | 未检出           | 78.0       | 707.0               |

| 采样时间 <sup></sup><br>(月,日) | PAHs 浓度 <sup>1</sup> (ng/m <sup>3</sup> ) |     |      |     |      |     |        |          |      |  |  |  |
|---------------------------|---|-----|------|-----|------|-----|--------|----------|------|--|--|--|
|                           | 蒽   |     | 芘    |     | 肅    |     | 苯并(a)芘 | PAHs 总 掻 |      |  |  |  |
|                           | Vap                                       | Pat | Vap  | Pat | Vap  | Pat | Pat    | Vap      | Pat  |  |  |  |
| 3.3                       | 1.7                                       | 1.7 | 2.9  | 4.2 | 2.8  | 3.8 | 0.7    | 7.4      | 10.4 |  |  |  |
| 3.4                       | 4.3                                       | 1.4 | 6.0  | 2.8 | 2.3  | 3.7 | 0.5    | 12.6     | 8.4  |  |  |  |
| 3,5                       | 4.1                                       | 1.9 | 4.9  | 2.8 | 2.5  | 4.4 | 0.6    | 11.5     | 9.7  |  |  |  |
| 平均值                       | 3.4                                       | 1.7 | 4.6  | 3.3 | 2.5  | 4.0 | 0.6    | 10.5     | 8-6  |  |  |  |
| 9.15                      | 22.2                                      | 6.9 | 10.4 | 6.9 | 5.3  | 3.9 | 1.1    | 37.9     | 18.8 |  |  |  |
| 9,16                      | 18.2                                      | 5.9 | 6.3  | 8.7 | 1.5  | 3.4 | 0.9    | 26.0     | 18.9 |  |  |  |
| 9,17                      | 9.5                                       | 4.5 | 5.4  | 7.2 | 3.2  | 3.3 | 1.1    | 18.1     | 16.1 |  |  |  |
| 平均值                       | 16.6                                      | 5.7 | 7.4  | 7.6 | 3. 3 | 3.5 | 1.0    | 27.5     | 17.8 |  |  |  |

表 2 清洁区多环芳烃的含量

1) 北、苯并(a) 芘 Vap、二苯并(a、h) 蒽、苯并(ghi) 北均未检出

3.1 冬夏两季大气中 PAHs 化合物在气态和颗 粒物上的分布

根据表 1 和表 2,计算出每种 PAHs 化合物 在气态和颗粒物上的百分比,然后绘出图1。从 图 1 a 和 b 可以看出三环菌一半以上分布在气 态中、四环以上的多环芳烃大部分存在于颗粒物 上。也就是它们的分布规律是随着环数的增加在 颗粒态上的比例也增加,气态中 PAHs 化合物则 相反。在夏季各种 PAHs 化合物在气态中的百分 率比冬季高,这是由于温差所造成的。因而当气 温升高时,PAHs 化合物在气态部分的比值就会 增加。对于许多高分子化合物温度每提高5C, 样3昼夜,夏季连续采2昼夜。

蒸汽压大约提高1倍<sup>[6]</sup>。在温度一定的情况下, PAHs 化合物随着环数的增加其蒸气压降低,所 以低环多存在于气态中,高环多存在上颗粒物 上。

从图 1c 和 d 可以看出清洁区 PAHs 化合物 的分布与居民区不同,这是因为清洁区大气中 PAHs 与居民区来源不同,所以才会出现不同的 分布。

3.2 大气中多环芳烃含量昼夜变化规律

居民区冬季每次采样 45min、间隔 40min。夏 季每次采样 80min、间隔 2h40min。冬季连续采



图 1 气态和颗粒物中各种 PAHs 占全态百分率

1. 气态 2. 颗粒物

a. 冬季居民区 b. 夏季居民区 c. 冬季清洁区 d. 夏季清洁区

于煤的不完全燃烧。污染严重时间持续长是因为 呼和浩特市地理位置独特、冬季经常形成逆温 层,使污染严重的空气不易很快扩散。



1. 蒽 2. 芘

从冬季测定值中选取蒽、芘均值绘出日变化曲线 (图 2、3),从夏季测定值中选取蒽、芘和苯并(a) 芘绘出 2 天变化曲线(图 4、5)。

从图中可知,冬季居民区污染严重的时间是 10:00-11:30 和 17:30-21:30;夏季高峰是 6: 00-10:00 和 18:00-22:00。上述时间正值炊烟 和取暖排烟高峰,这说明居民区的污染主要来源







(下转第89页)

• 89 •

用这种方法算得的 Ka 略比用(4)式算得的 Ka 大。

用这种方法计算 K<sub>a</sub> 时,必须由实验确定 t<sub>0</sub>、 t<sub>1</sub> 值,且拟合曲线和实际曲线越吻合,算得的 K<sub>a</sub> 值精度越高。另外,计算拟合曲线的积分有时较 复杂,有时只能用近似算法。因此,如果把从实验 开始到固液相达到平衡时所输出的溶液混合在 一起测其浓度 c,则

$$K_{d} \doteq \frac{c_{0} \cdot V - \bar{c} \cdot V}{\bar{c} \cdot V} = \frac{c_{0} - \bar{c}}{\bar{c}}$$
(7)

式中,V 为输出液的体积。用(6)式不仅可计算 Ka值,也可计算不同时段污染物在固液相间的 分配,这对研究溶质迁移机理有一定的益处。用 (7)式能方便而简单地算得 Ka值,但不能用于 机理分析。

4 结语

本文的目的在于提出准确测定 K<sub>a</sub> 的方法, 所举的例子较粗略,在问题讨论中所提的某些看法,还有待于进一步深入研究。

#### 参考文献

- 1 杨崇洁。环境科学。1989,10(3):2
- 2 Бочевер, Х. М. Лапщин, Н. Н. Орадовская А. Е.
- 3 ащчта подземных вод от затрязнения. МОСКВА: ПЕДРА, 1979:189—192

(上接第81页)

4 结论

综上所述,空气中四环以下的多环芳烃有一 半以上存在于气态中。由于它们自身的特性以及 光化学反应,可能生成毒性更强的化合物,造成 二次污染。

呼和浩特市居民燃原型煤取暖造成的 大气污染是相当严重的。通过对大气中全态多环 芳烃的分析,获得了多环芳烃在颗粒物和气态中 所占的比例,致癌性比较强的多环芳烃大部分存 在于颗粒物上。由 1d 变化曲线可知 1d 中多环芳 烃含量的峰谷,人们应尽量避免高峰时户外活动。

#### 参考文献

- 1 Yamasa KL H, Kuwata K et al. Environ, sci, Technol, 1982, 16(4):189
- 2 钟晋贤等,环境化学。1983,2(4):22
- 3 姚渭溪等,环境科学。1990,12(2):9
- 4 张淑芳,环境科学丛刊。1991,(4):11
- 5 仝青等,环境科学。1992,13(5):79
- 6 Yamasaki H, Kuwata K, Bunseki Kagaku, 1978, 27: 317

研究臭氧耗损对动植物细胞的影响

通过英国政府的资助,有关方面已提出一项关于臭 氧耗损对动植物细胞影响的、投资 150 万美元的研究规 划。与 1980 年的水平相比,本世纪末北半球中、高纬度 地区的紫外β(UV-B)辐射可能会增加 1/3。该规划将探 索植物察觉 UV-B、自我保护和修复损伤的机制。虽然已 开展了有关作物对 UV-B 反应的研究,但几乎没有关于

土著物种(更不用说整个生态系统)如何反应的基线信息。根据这项新的规划,英国的研究人员将进行实验室和野外试验,在这类试验中,植物在 UV-B 增加的情况下种植。该规划由英国享延登陆地生态学研究所的 Clive Cummins 领导。

淮海译自 ES&T,1993,27(6):995

# Abstracts

## HUANJING KEXUE Vol. 14 No. 5, 1993

Chinese Journal of Environmental Science

ng/ml. The characteristic mass and detection limit of copper were 22. 0ng and 6. 6ng/ml, respectively. The results of analysis of the National Bureau of Standard (NBS), Standard Reference Material (SRM) No. 1648, urban particulate matter, gave recovery of 98% and a precision of 3. 3% RSD.

Key words: trace copper, atmospheric particulate matter, graphite probe, atomic absorption spectrometry.

Distribution Pattern of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere in Huhhot City. Gao Chunmei et al. (Inner Mongolian Scientific Research Institute of Environmental Protection, Huhhot 010010): Chin. J. Environ. Sci., 14(5), 1993, pp. 79–81

The PAHs in the vapor phase and on the particulates have been collected simultaneously through PUF and fiberglass filter film. The batch collecting samples have been carried out respectively in both inhabited areas and clean meadow areas in the two seasons of winter and summer. The contents of PAHs, such as anthracene, pyrene, chrysene, perylene, bezo(a) pyrene, dibenz(a, h) anthracene and benzo [ghi]-penylene, have been determined by using HPLC. The results show that over half of the PAHs of below four rings were found in the vapor phase and most of the PAHs of over four rings were found in particulates; the percentage of each of PAHs in the vapor phase in summer was higher than that in winter; the percentages of the PAHs in the vapor phase and on particulates in clean meadow areas were different from those in inhabited areas; and in winter the time at which the pollution in inhabited areas was most serious was 10 : 00-11 : 30 and 17 : 30-21 : 30 but in summer the time was 6 : 00-10 : 00 and 18 : 00-22 : 00.

**Key words**: polyurethane foam (PUF), polycyclic aromatic hydrocarbons, vapor phase and particulates, high performance liquid chromatography (HPLC).

Determination for Valence Distribution of Iron with a Stopped Flow-Kinetic Spectrophotometric Method. Wang Jianhua et al. (Department of Chemistry, Yantai Teacher's College, Yantai 640000); Chin. J. Environ. Sci., 14(5), 1993, pp. 82--84

A stopped flow-kinetic spectrophotometric method for the determination of Fe(I) was proposed based on the inductive effect of Fe(I)-Cr(VI) reaction on the Cr(VI)-iodide redox reaction systems under the optimal conditions

of :  $[Cr(M)] = 1.8 \times 10^{-3}$  mol. L<sup>+</sup>,  $[1^{-1}] = 2.0 \times 10^{-1}$  mol • L<sup>-1</sup>, pH = 1.9 590nm. The calibration graph is linear for 0-2.2µg·ml<sup>-1</sup>Fe(I) and the detection limit is 0.009 µg·ml<sup>-1</sup>Fe(I). 25 times higher concentrations of Fe (I) do not interfere with the determination of Fe(I). Fe(I) was reduced to Fe(I) and total iron content was measured after the determination of Fe(I) content and the recovery of Fe(I) was greater than 98%. Valence distributions of iron of several samples were analysed with the proposed method and the results are satisfactory.

Key words: iron, valence distribution, kinetic spectrophotometry.

A Review on the Methods for Determining Partition Coefficient  $(K_d)$ . Ye Yanmei et al. (Chengdu College of Geology, chengdu 616059); Chin. J. Environ. Sci., 14 (5), 1993, pp. 85–89

The factors affecting partition coefficient  $(K_d)$  were discussed, based on experimental data, It is considered that the key to precisely determining a partition coefficient is to have an experimental model which is sufficiently imitable to the natural system. An experimental method for determing  $K_d$  by dynamical simulation is suggested. The  $K_d$  values calculated with this method are close to the real values in many cases and the method is found to be simple, convenient and practical. In some cases such as quick reaction, the  $K_d$  values may be determined by using a static simulation experiment which is more simple and a special case of the dynamical simulation experiment, and the results are also close to the real situation.

Key words: partition coefficient, dynamical simulation experiment, affecting factors.

Use of Dimethyl Silicone Oil for Defoaming in the Measurement of Aniline. Zhang Qun et al. (Yancheng Environmental Monitoring station, Jiangsu 224002); Chin, J. Environ. Sci., 14(5), 1993, pp. 90

This paper deals with the use of a dimethyl silicone oil (Silicone Oil I) as a defoaming agent in the measurement of aniline present in a textile dyeing and printing wastewater which has a quite dark colour and a higher content of phenols. In the pre-distillation-diazotization-colorimetric determination of the above aniline, a large volume of foams formed during the distillation is an important factor affecting the precision of results and can be defoamed by adding the above silicone oil. It has been