表 5 加热器对气体的预热和直接燃烧作用

气体种类	流 量 (L/min)	浓度 (g/m³)		反应器内各点温度(℃)				加热功率 (W)
		进口	出口	T_0	T_m	T_1	T_{ou}	
空 气	18			230	160	150	80	85.9
二甲苯	18	3.1	0.85	235	165	152	83	85.9

增大，床层对流传热能力亦增大，带走的热量也越多，导致所需的外加热电压增大. 反应器出口温度由相间温差和加热器对气体的预热两种作用构成.

为了考察加热器对气体预热和直接燃烧的影响，取实验所用的最大加热功率 (85.9 W)，不填催化剂对二甲苯作加热实验，结果列于表 5. 加热器使气体平均升温约 150℃，与预热式相比低 100℃. 加热器对气体的预热影响可以通过改进加热器和催化床结构而得到改善. 加热器对二甲苯的直接燃烧影响不大，实验结果表明：以冷流条件为主导能实现有机气体催化氧化反应.

三、结 论

通过本项研究，可得出以下初步结论：

1. 冷流式有机气体实现催化氧化是可行的. 在浓度为 16.71g/m³ 时，有机废气可实现自维持反应.

2. 与预热式相比冷流式具有启动时间短；启动功率低；气体浓度在 1—6g/m³ 范围内催化氧化所需外加热功率低等优点.

3. 采用冷流式可使催化床内部的温度调节更加灵敏，易于控制，可改善催化床局部过热的问题.

致谢：本研究得到了中科院生态中心顾其顺、贺兆其，浙江大学袁贤鑫等同志的帮助，特别是得到了国家环保局的支持和资助，谨表谢意.

参 考 文 献

[1] Jennings, M.S. et al., PB84-225762, Vol. 1.
[2] 刘启才，清华大学硕士学位论文集 35 页，1989年.
[3] Vishnu. S. Katari, *JAPCA*, 37(1),91-99(1987).
[4] 西德工程师学会，传热手册，232 页，化学工业出版社，1983 年.

(收稿日期：1989年10月5日)

室内小煤炉采暖对尿中 1-羟基芘的影响

赵振华 仝文熠 田德海
(北京市环境保护科学研究所)

摘要 用尿中 1-羟基芘作为指标，观察了室内用小煤炉采暖、暖气采暖和非采暖季节时相同人群尿中 1-羟基芘的变化. 自身对照和人群对比的测定结果，经数理统计检验后均证明：用小煤炉采暖时人尿中的 1-羟基芘显著高于用暖气采暖或不采暖时的结果，表明用小煤炉采暖造成了室内空气中多环芳烃的严重污染. 用尿中 1-羟基芘可做为人体接触空气中多环芳烃污染的一个特异、灵敏的指标.

小煤炉燃煤造成空气中多环芳烃化合物 (PAHs) 的严重污染，我国目前仍有很多地

区用小煤炉采暖，由此造成室内空气中PAHs的污染十分严重，但在考察吸入的 PAHs 对人体的影响作用时，至今仍无一个特异灵敏的指标可用.

芘是空气 PAHs 化合物中的主要化合物之一[1]，芘的代谢产物 1-羟基芘在尿中的含量可作为人体接触环境中 PAHs 的一个指标[2-4]. 用尿中 1-羟基芘作为指标来考察因小煤炉采暖所致人体内 PAHs 代谢产物的变化，应是一个理想的特异方法. 本文报告用小煤炉采暖、不采暖和用暖气采暖时生活在同一环境条件中进行相同工作的受试人尿中1-羟基芘的测定结果. 讨论了所得结果的意义.

一、材料与方法

1. 受试人的选择

为了尽可能排除其它环境、饮食和工作条件的影响，用十三陵区长陵驻地的武警战士作为受试人. 他们住在同样的营房、同一饮食条件，除在相同地区值勤和训练外，全天约有 16h. 在室内休息和学习. 受试人全部为男性，年龄为18—22岁，平均20.2岁. 采样时间和采暖条件如表 1 所示.

表 1　采样时间与采暖条件

取样时间	采暖设备	样本数
1988 年 1 月 4 日	小煤炉	22
1988 年 6 月 13 日	不采暖	19
1988 年 12 月19日	暖　气	18

另有两组自身对照实验组，第一组六人，分别取他们 1988 年 1 月和 1988 年 6 月的尿样进行对照测定；第二组八人，分别取他们 1988 年 6 月和 1988 年 12月的尿样进行对照测定.

所有受试人同时取样，尿样立即运回实验室，放低温冰箱中保存.

2. 尿样的酶水解与富集萃取

10ml 尿样用 1.0mol/L 盐酸调 pH 到 5.0，加入 5ml 醋酸缓冲液(pH5.0)，此缓冲液中含有 2000 单位的 β-葡萄糖苷酸酶/芳基硫酸酯酶(H-1 型，美国 Sigma 公司生产)，37℃ 保温 1h. 水解后的尿样用 SEP-PAK 小柱按文献[3]方法进行预分离，所得甲醇洗脱液在 60℃ 下减压浓缩定容后进行反相 HPLC 分析.

3. 反相高压液相色谱分析

日立 638-50 型高压液相色谱仪，650-10 LC 型荧光检测器，使用 ODS Silx-I 反相色谱柱 (0.26 × 25cm, Perkin Elmen 公司生产)，柱温为室温 (20±3℃). 梯度淋洗：流动相A为 60% 水与 40% 甲醇的混合液；流动相 B 为 100% 甲醇. 前5min为 90%A，至 10min 时改变为 90%B，再保持 15min. 流量为 0.6ml/min. 1-羟基芘的保留时间约为 20min.

荧光检测器条件：λ_{ex}345nm，狭缝带宽 16nm；λ_{em} 388nm，狭缝带宽 4nm.

进样量 30μl. 用色谱峰峰面积外标法定量(岛津 C-RIB 型色谱数据处理机)，1-羟基芘标准样品为实验室合成，经 GC/MS、红外、HPLC 鉴定为色谱纯.

4. 尿中肌酐的测定按文献方法[5]进行.

二、结　果

1. 尿样的色谱图及自身对照的测定结果

我们所使用的方法可将尿中 1-羟基芘灵敏、特异地测定出来. 图 1 为 1988 年 1 月所取的 19号样品的色谱图，这是色谱峰最多的一个样品，其它样品仅有 1 至 3 个峰，这一方法可保证对大量样品灵敏准确地进行测定.

用两组自身对照观察了不同时间尿中 1-羟基芘的变化，图 2 是六名受试人在用小煤炉采暖的冬季 (1988 年 1 月) 和不采暖的夏季 (1988 年 6 月) 尿中 1-羟基芘的测定结果.

由图 2 中可以看出，所有受试者冬季尿

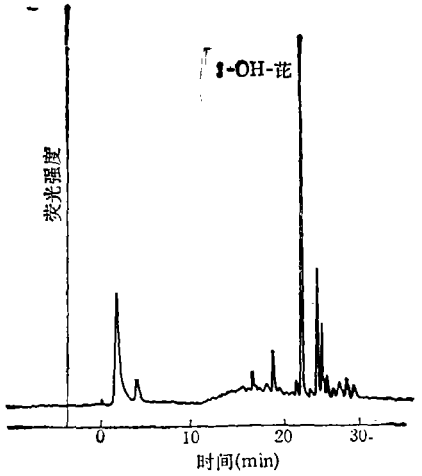

图 1　一个样品的 HPLC 色谱图

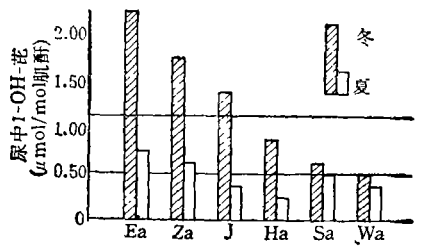

图 2　六名受试人在夏季和燃煤的冬季尿样中 1-羟基芘测定结果

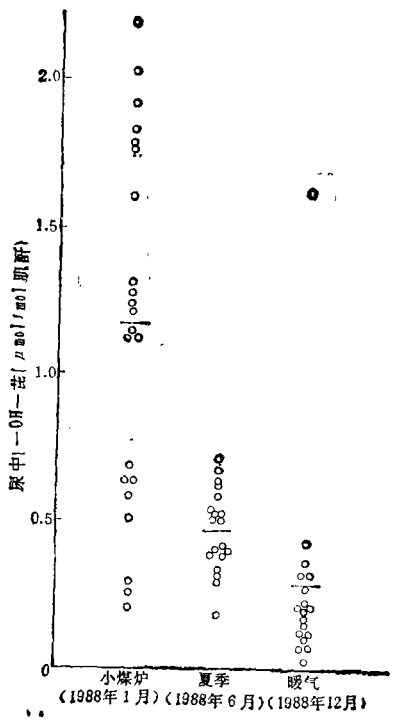

图 4　不同采暖条件下尿中 1-羟基芘测定结果

中的1-羟基芘均高于夏季。1988 年 1 月六名受试人尿中 1-羟基芘的平均值是 1.198 (μmol/mol 肌酐)，6 月份的平均值是 0.479 (μmol/mol 肌酐)，进行 t 检验，$t = 3.178$，$p < 0.025$，有显著性差异。

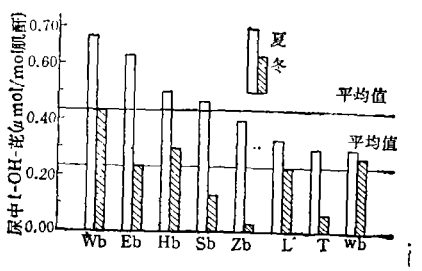

图 3　八名受试人在夏季和暖气采暖的冬季尿样中1-羟基芘测定结果

图 3 是八名受试人在夏季 (1988 年 6 月)和用暖气采暖的冬季(1988 年 12 月)尿中 1-羟基芘的测定结果，表明所有受试人尿中 1-羟基芘的浓度夏季均高于冬季，夏季的平均值为 0.466(μmol/mol 肌酐)；暖气采暖的冬季为 0.216 (μmol/mol 肌酐)。经 t 检验，两者有显著性差异($t = 5.234, p < 0.001$)。

2. 生活在不同采暖方式的人尿中 1-羟基芘的浓度。

对小煤炉采暖(1988 年 1 月)、暖气采暖(1988 年 12 月) 和不采暖(1988 年 6 月)时受试人尿中1-羟基芘的测定结果如图 4 所示。小煤炉采暖时尿中 1-羟基芘的几何平均值为 0.965 (μmol/mol 肌酐),(N:22, S.D.:2.010)；暖气采暖时为 0.195 (μmol/mol 肌酐)(N:18,S.D.:2.391)；非采暖季节为 0.448 (μmol/mol 肌酐)(N:19, S.D.:1.402)。

对上述三组测定数据进行 Post-Hoc 检验，求得"无效假设所需的两均数间的最小差值" (Critical Range for Pairs of Means)为 0.515。对两组进行比较时，若两组均值的差

值小于此最小差值时，无显著差别；大于此最小差值时则有显著差别．小煤炉组与暖气组的差值为 1.598，因此用小煤炉采暖时人尿中的 1-羟基芘显著高于用暖气采暖时的值，而不采暖组与用暖气采暖组的差值为 0.832，也有显著差别．以上分析说明：在长陵地区人尿中的 1-羟基芘，以生活在用暖气采暖的冬季为最低，夏季居中；用小煤炉采暖的冬季为最高，它们之间的差别在统计学上均有显著意义．

三、讨　论

1. 人尿中的 1-羟基芘反映了人体摄入芘的水平，人摄入芘的途径有呼吸、饮食和皮肤吸收．本实验所选用受试人的饮食条件完全相同，没有特殊的皮肤吸收情况，所以尿中 1-羟基芘的差异主要是呼吸途径所致．我们的工作已证明尿中的 1-羟基芘与空气中多环芳烃的污染密切相关(详文另报)．故本文所观察到的尿中 1-羟基芘的变化反映了受试人所在环境中多环芳烃的污染情况．

2. 受试人所在环境为十三陵区的长陵，附近没有工业污染源，是北京市相对清洁的大气对照区，特别在冬季，游人稀少，商业摊贩和汽车都很少，外环境相当清洁，受试人除在这种相同的外环境中站岗执勤外，均在室内活动(晚上、中午共睡眠十小时，学习和休息六小时)．因此冬季用小煤炉取暖所产生的多环芳烃是造成尿中 1-羟基芘增高的主要原因．

3. 用个体的自身对照和群体的均值分析都证明：受试人夏季尿中的 1-羟基芘显著高于用暖气采暖的冬季．这提示我们长陵夏季空气中 PAHs 的污染可能要比冬季严重，由于我们在本实验中没有对受试人所在环境空气中的 PAHs 进行同步采样和分析，尚不能得出结论；但根据：(1) 我们对现场进行了考察，长陵夏季为旅游旺季，游人、汽车和各种商业点特别是用小煤灶的饮食行业大量增多，空气污染显得比清冷的冬季严重的多；(2) 我们对石景山区和东城区较大样本的人群尿中的 1-羟基芘和空气中 PAHs 进行了同步采样和分析，证明石景山区人尿中的 1-羟基芘夏季显著高于冬季，与空气中 PAHs 的浓度相一致，而东城区则相反；(3) 近年来的环境监测数据显示北京市旅游区非采暖期的空气污染有所增加．因此我们初步认为长陵地区生活在暖气采暖居室中的人，尿中 1-羟基芘夏季高于冬季的原因是由于外环境中 PAHs 的污染所致，当然还需要设计专门的实验加以证实．

4. 本文结果显示，尿中 1-羟基芘是反映人体接触空气中因燃煤所致多环芳烃污染的一个特异、灵敏的生化指标．

致谢：本工作得到驻长陵武警部队领导和战士的热情协助和合作，特致谢意．

参 考 文 献

[1] International agency for research on cancer polynuclear aromatic compounds:part 1. *environ-mental and experimental data* (IARC monograph Vol. 32), Lyon(1983).

[2] Jongeneelen, F.J. et al., *Scand. J. Work Environ. Health*, **12**, 137-143, (1986).

[3] 赵振华等，环境科学学报，8(4)，438—445，(1988).

[4] Jongeneelen, F.J. et al., *Ann. Occup. Hyg*, **32** (1), 35-43, (1988).

[5] Taussky, H.H., *J.B.C.* **208**, 853-861, (1954).

(收稿日期：1989年 9 月19日)

HUANJING KEXUE Vol. 11 No. 2, 1990

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Research on Catalytic Oxidation of Organic Vapors by Unheated Stream. Liu Qicai et al. (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 2

This paper focuses on the process and mechanism of catalytic oxidation of xylene vapor by unheated stream. The results demonstrate that the process of catalytic oxidation by unheated stream is possible, and the reaction may be maintained by reaction heat without auxiliary heat required at the xylene concentration of 16.71 g/m^3 and the volumetric velocity of 7083 h^{-1}. The main factor affecting the catalytic oxidation is the temperature of catalyst bed, and the reaction can be realized at a low temperature (about 513k) of inlet stream containing orgainc vapor by the concentration of 1—16.71 g/m^3. Comparing with the process by heated inlet stream, the catalytic oxidation process by unheated stream is characterized by relatively lower temperature of catalyst bed and the outlet stream, less time and less power required for starting the system, and easily controlling the temperature of the catalyst bed.

The Effect of Indoor Heating with a Coal Range on 1-Hydroxypyrene in Urihe. Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Dehai (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 8

The changes of 1-hydroxypyrene in urine of the same households have been observed in the periods of heating with coal ranges or central heating or non-heating. The urinary 1-hydroxypyrene of several groups of people has been detected as an index. The results of statistic analysis shown that its level in the persons of indoor heating with coal ranges is higher than that of central heating or that in non-heating period. So the results demonstrate that indoor air pollution of polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) is serious in the households with burning coal. It is suggested that urinary 1-hydroxypyrene can be used as a specific sensitive index for human exposure to genotoxic PAHs from burning coal.

Carbon Reserves in the Sea Area of the Zhujiang River Estuary. Han Wuying, Cai Yanya, Rong Ronggui (South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990. pp. 12

The amount of carbon in the sea region of the Zhujiang River Estuary has been calculated with the practically surveyed data, of which are divided into four carbon reseves: hydrosphere, nonliving particle, biosphere and sediment. The carbon amount of each reserve is as follows: hydrosphere reserve is about 300×10^6 kg; nonliving particle about 11×10^6 kg; biosphere reserve about 3×10^6 kg and sediment one about 698×10^6 kg. In the paper, some problems on distribution of different speciation of carbon in the region have also been discussed.

Effects of Refuse Compost from Urban Sources on Wheat-Growth and Soil. Zhang Yanyi, Guo Dehui, Fang Ting (Hubei University, Wuhan), Fan Man (Wuhan Institute of Environmental Hygiene): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 17

Urban refuse composts utilized as fertilizer has been studied on growth of wheat and soil by using pot-cultivated experiments. The results show that organic matter in soil increased, soil acidity and viscidity decreased, and growth of wheat was significantly promoted. However, the content of some heavy metals increased slightly in wheat grains.

The Linear Graphic Method for Determining Longitudinal Dispersive Coefficient of the Streams by Tracer Test. Guo Jianqing, Wen Ji (Institute of Farmland Irrigation, Ministry of Water Conservancy): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 24

The aim of this work is to decribe that linear graphic method or linear repression method can be used to calculate longitudinal dispersive coefficient of flows in a river and its main current velocity.

The Kinetics of Complete Oxidation of Iso-Butyl Alcohol on Pt/Al_2O_3 Catalyst. Yu Qiquan, Jin Yun, Yang Zechang (Department of Chemistry, Peking University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 28

The kinetics of complete oxidation of iso-butyl alcohol on Pt/Al_2O_3 catalyst has been investigated by the external recirculation gradientless reactor. It is described by the L-H model of adsorption of iso-butyl alcohol and oxygen with inhibition of carbon dioxide. The parameters of the kinetics equation are estimated by the method of orthogonal design. The adsorption heat of iso-butyl alcohol, oxygen and carbon dioxide have been determined by the pulse method.

The Effects of Ozone on Respiration of the Plants *Fuchsia hybrida* Voss. and *Vicia faba* L.