

图 4 工作曲线

$\times 10^{-11} \text{g/ml}$ .

### (五) 样品分析

有机化工厂废水 A 和 B 经过滤, 印染废水经脱色处理后, 分别取 1ml 按实验方法测定其化学发光强度, 并由工作曲线求出所对应的乙醛浓度。同时, 分别对上述三个水样进行乙醛回收实验, 所得结果一并列于表 1。

## 三、结 论

上述研究结果表明, 用乙醛敏化异丙醇氧化发光反应可进行乙醛的测定, 且测定方法的灵敏度较高, 线性响应范围宽。可比较方便地应用于工业废水中乙醛的测定。

表 1 样品分析结果

样 品	测定结果 ( $10^{-6} \text{g/ml}$ )	平均值 ( $10^{-6} \text{g/ml}$ )	变异系数 (%)	外加乙醛 ( $10^{-6} \text{g/ml}$ )	回收乙醛 ( $10^{-6} \text{g/ml}$ ) (%)
有机化工厂废水 A	0.40 0.41 0.40 0.42 0.41	0.41	2.1	0.5	0.47 94
有机化工厂废水 B	0.11 0.11 0.12 0.12 0.11	0.11	6.4	0.10	0.10 100
印染废水	0.83 0.85 0.85 0.84 0.82	0.84	1.6	0.5	0.48 96

### 参 考 文 献

- 1 Lu Xiaohu, Lu Minggang, Zhao Guiwen. *Analyst*. 1991, 116(7): 747
- 2 Burgura J L et al. *Talanta*. 1980, 27: 309
- 3 Rigin V I. *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. 1981, 36: 1111
- 4 Marino D F. *Anal. Chim. Acta*. 1983, 124: 23
- 5 A. K. Campbell. *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*. VCH: Weinheim, 1988: 57

## 北京市夏季城近郊区大气醛类含量及分布规律探讨\*

白郁华 李孝珍 李金龙 刘福强

(北京大学技术物理系 北京 100871)

**摘要** 在 1986 和 1987 年夏, 对北京市城郊几个测点进行了大气甲醛和总醛的采样分析。用酚试剂法测总醛, 乙酰丙酮法测甲醛。1986 和 1987 二年大气总醛浓度平均值分别为  $18.5$  和  $9.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 1987 年夏大气甲醛浓度平均值为  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。甲醛约占总醛的 50%。甲醛和总醛浓度的日变化呈双峰形, 其浓度的高低与机动车密度, 气象条件等关系密切。北京大气醛类化合物浓度水平是一次污染与二次污染的叠加结果。

**关键词** 甲醛, 总醛, 大气, 北京市。

大气中醛类化合物既是生成光化学烟雾的前体物, 又是碳氢化合物光化学氧化的产物, 是污染大气中自由基和有机气溶胶的重要来源, 是使甲烷转化为一氧化碳的关键介质, 其浓度水平直接关系到对流层大气的光化学活性<sup>[1]</sup>。

1986 和 1987 两年夏季对北京几个监测点

进行了大气中甲醛和总醛的现场观测, 并与其他同步观测的污染物进行了比较, 探讨了该地区大气中醛类化合物的来源及分布规律。

\* 王筱敏参加了本工作

收稿日期: 1992 年 4 月 27 日

### 一、采样与测定

#### 1. 采样点的设置

1986 年在海淀黄庄设点,测大气中总醛浓度;1987 年在城近郊区共设置了 4 个观测点,除测定大气中甲醛和总醛浓度外,还同步观测大气中 SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, 非甲烷总烃化合物 (NMHC), 温度 (T)、湿度、风速风向以及气态硝酸,气溶胶硫酸盐和硝酸盐 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 四测点分别是:市中心东四点、近郊海淀黄庄点以及远郊的通县和大兴县点. 为避免地面扬尘污染,各测点位置均在四层楼以上高度. 各测点地理位置详见图 1.

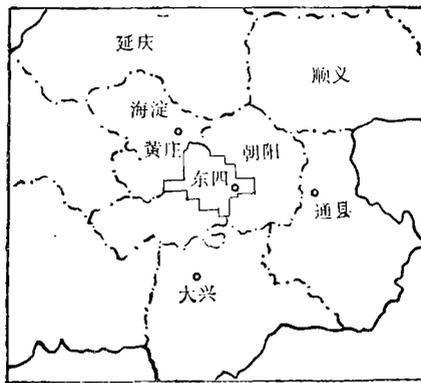


图 1 醛类监测点地理位置的分布

#### 2. 采样和分析方法

本文用酚试剂法所测结果表征总醛含量,并将原方法<sup>[2]</sup>中的反应时间从室温下放置 15 分钟改为 80 分钟. 用乙酰丙酮法测甲醛时其他醛类无干扰,因此用该法所测结果表征甲醛含量,将原方法中的反应时间从室温下反应 120 分钟改为在 70℃ 水浴中放置 5 分钟. 采样用内装 5ml 蒸馏水的大型气泡吸收管以 0.5L/min 流速采气 50L 进行分析. 其他总醛和甲醛的采样和分析方法均与文献[2]一致.

### 二、结果与讨论

#### (一) 监测结果

##### 1. 总醛和甲醛浓度

1986 年 7 月 8—17 日在黄庄测大气总醛,

每天从 9 时至 16 时,一小时采样一次,共得到 68 个数据;1987 年 6 月 2—11 日,在四测点测总醛和甲醛,每天从 8 时至 17 时,每两小时采样一次,并有三天在 22 点增测一次,10 天共得 228 个总醛和 144 个甲醛数据.

从测定结果可知,监测期间北京大气中甲醛最高浓度为 16.0 μg/m<sup>3</sup>,出现在大兴站 6 月 4 日晚 22—24 时,最小值(不包括未检出样品)为 0.5 μg/m<sup>3</sup>,是大兴站 6 月 2 日上午 9 时样品. 东四、黄庄、大兴三站的甲醛日平均浓度分别为 4.4、6.1 和 5.4 μg/m<sup>3</sup> (通县站数据太少未统计). 比较三测点甲醛日均浓度,黄庄最高,东四最低,但总体上浓度相差不大. 四测点总日均浓度为 4.4 μg/m<sup>3</sup>.

1987 年东四、黄庄、大兴和通县四测点总醛日均浓度分别为 13.3、8.2、9.3 和 8.7 μg/m<sup>3</sup>, 四站总的日均浓度为 9.9 μg/m<sup>3</sup>, 而 1986 年黄庄站总醛日均浓度为 18.5 μg/m<sup>3</sup>, 明显高于 1987 年. 四测点之间比较,城区东四站浓度最高,三郊站数值接近,黄庄浓度最低. 监测期间总醛浓度最大值出现在 6 月 6 日 17 时东四站,最低值为 1.0 μg/m<sup>3</sup> 也出现在东四站 6 月 9 日 17 时.

#### 2. 甲醛在总醛中的分布

表 1 和表 2 分别列出 1987 年 6 月四测点醛的日均值和时均值中甲醛占总醛的比值(%), 由表可见,东四、黄庄、大兴和通县四站甲醛占总醛日均浓度比值分别为 28.7%、61.6%、48.6% 和 26.9%, 时均浓度比值分别为 34.7%、75.6%、56.6% 和 46.8%. 四站相比东四相对最低、黄庄最高. 该结果表明甲醛以外的醛类在城区东四附近大气中污染严重,而黄庄站甲醛相对含量较高. 四站总平均值分别为 44.7% 和 53.9%, 即北京城郊大气中甲醛约占总醛的 50%, 比 1982 年美国洛杉矶市的约 40% 高出 10%, 远低于 70—80% 的平均水平<sup>[1]</sup>.

#### 3. 超标情况

按《工业企业设计卫生标准》(JT36-79) 规定,中国居民居住区大气有害物质一次最高允许浓度甲醛 <0.05mg/m<sup>3</sup>, 乙醛 <0.01mg/m<sup>3</sup>.

表 1 大气中甲醛占总醛的百分数(以日均浓度计算%)

测 站 日 期	东四	黄庄	大兴	通县	平均值
6月2日	14.6	63.5	26.5	19.7	31.1
6月3日	54.3	71.0	36.2		53.8
6月4日	34.2	85.8	66.3	18.6	51.2
6月5日		63.5	39.7		34.4
6月6日	11.3	47.0	40.1		32.8
6月7日	11.0	56.1	53.4		40.2
6月8日	50.9	55.1	59.9		55.3
6月9日	8.2	71.5	38.6		39.4
6月10日	37.7	50.6	52.8	42.5	45.9
6月11日	64.5	52.1	72.9		63.2
平均值	28.7	61.6	48.6	26.9	44.7

表 2 大气中甲醛占总醛的百分数(以时均浓度计算%)

测 站 时 间	东四	黄庄	大兴	通县	平均值
8:00	15.6	88.1	39.1		47.6
10:00	33.0	43.3	60.8	64.5	50.4
12:00	22.2	70.4	44.5	40.3	44.3
14:00	30.2	103.2	51.8	28.8	53.5
16:00	37.8	75.9	43.8	59.5	54.3
18:00	82.8	73.6	76.7	41.1	68.6
23:00	21.2	74.8	79.1		58.4
平均值	34.7	75.6	56.6	46.8	53.9

从甲醛的一次测量值看,仅东四站6月5日9点和11点测得两次超标值,浓度均为 $0.066 \text{ mg/m}^3$ ,超标频率32%,该站总体甲醛超标频率为1.4%。

由于在环境大气中醛类化合物的主要组分是甲醛和乙醛,故用酚试剂法测出的总醛浓度扣除甲醛后的剩余量中乙醛是主要组分。若甲、乙醛共存时酚试剂法对乙醛的检出率为88%,则剩余量除以88%即可算出乙醛的近似含量及其超标频率。经计算表明:东四、黄庄、大兴和通县四站乙醛超标频率分别为38.2%、5.4%、13.6%和5.2%,总体超标频率15.4%。其中东四站明显高于其他三站。以上数据表明,北京城近郊区大气中甲醛污染尚不严重,但乙醛超标频率较高,尤其城区高达38%,应引起重视。

## (二)大气中醛的变化规律

图2表示四测站大气中甲醛和总醛的日均浓度变化趋势。由图可见总醛日均变化规律明显,且四站规律一致:天气晴朗、气温较高的6月4日出现高值,低值出现在时有降雨且温度较低的5日和6日。甲醛的变化趋势与总醛极为相似。表明甲醛和总醛浓度的高低,与天气状况明显相关,从一个侧面反映出大气醛类化合物与大气光化学反应活性关系密切,也可看出降水对大气中醛的冲刷作用。图3示出大气醛类化合物在一日间的变化趋势。可见甲醛和总醛浓度都呈现明显的双峰形变化。

## (三)醛与光化学污染物的相关性及其来源分析

表3列出了观测期间醛与其他同步监测的污染物浓度及与温度的一对一回归分析结果。

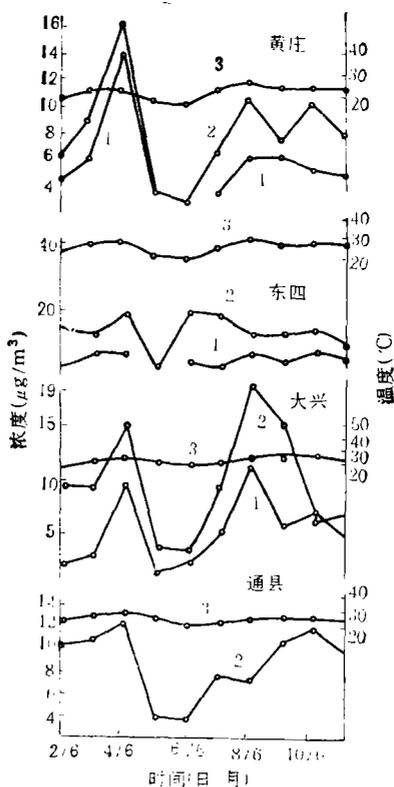


图 2 10 天观测期间四测点大气甲醛、总醛和温度的变化  
1. 甲醛 2. 总醛 3. 温度

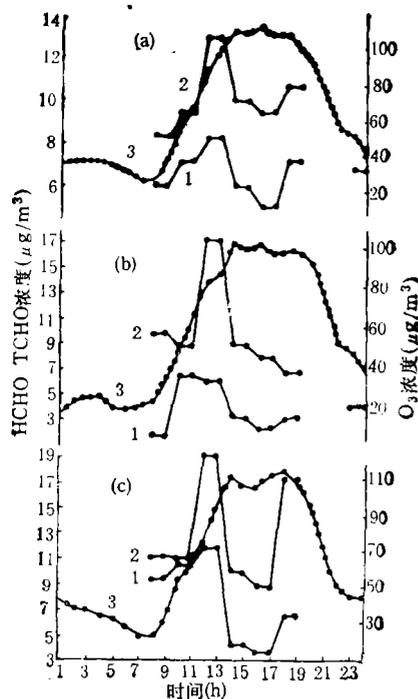


图 3 大气中甲醛、总醛、臭氧日变化趋势  
(a) 1987 年 6 月 2—11 日 4 站时均值  
(b) 1987 年 6 月 7 日 4 站时均值  
(c) 1987 年 6 月 2—11 日东 4 站时均值  
1. 甲醛 2. 总醛 3. 臭氧

可见,在95%置信水平上,除甲醛与总醛显著相关外,二者对  $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、气溶胶  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  有较好的相关性,总醛和  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等相关性较好,甲醛与  $\text{NMHC}$  明显负相关。 $\text{CO}$ 、

表 3 总醛、甲醛与各污染物相关性分析

项目 污染物	总 醛				甲 醛			
	样本数 $n$	相关系数 $r$	$\sqrt{n} \times r$	显著性 $\alpha = 0.05$	样本数 $n$	相关系数 $r$	$\sqrt{n} \times r$	显著性 $\alpha = 0.05$
TCHO					138	0.551	6.47	✓
HCHO	138	0.551	6.47	✓				
$\text{HNO}_3$	196	0.467	6.54	✓	124	0.455	5.06	✓
$\text{SO}_4^{2-}$	192	0.381	4.41	✓	123	0.196	2.17	✓
$\text{NO}_3^-$	192	0.313	4.34	✓	123	0.312	3.46	✓
$\text{O}_3$	213	0.151	1.91		138	0.229	2.69	✓
NMHC	34	0.183	1.07		23	-0.428	2.05	✓
$\text{CO}$	142	0.375	4.41	✓	101	0.197	1.98	
$\text{NO}_2$	101	0.402	4.04	✓	81	0.202	1.82	
$\text{NO}$	104	0.183	1.87		84	0.039	0.36	✗
$\text{SO}_2$	152	0.278	3.43	✓	110	0.080	0.88	✗
$\text{NO}_x$	159	0.266	3.35	✓	109	0.070	0.78	✗
T	177	0.233	3.10	✓	118	0.266	2.89	✓

注: ✓: 显著相关, ✗: 不相关

NMHC、NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 在城区主要来自人为排放源,除 SO<sub>2</sub> 主要来自燃煤外,其他主要与交通流动源排放有关;而 HNO<sub>3</sub>(g)、气溶胶 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub> 等都是大气光化学的产物。回归结果说明北京大气中的醛有一次污染和二次污染两部分来源。

图 4 以北京西单交通路口为例,给出了工作日和休息日机动车流量随时间的变化。可见,工作日交通峰值出现在上午 7—10 点和下午 5 点以后。休息日机动车流量明显减少,峰值变化趋势也趋于缓和。在每日交通高峰期,机动车直接排放有关的 CO、NO<sub>x</sub>、NMHC 等的浓度也出现峰值。图 5 为 1987 年 6 月 7 日在黄庄站所测得大气中 CO、NO<sub>x</sub> 以及 1990 年 4 月在西单路口安全岛所采集的 NMHC 浓度随时间的变化,可看出均呈现明显的双峰形。

在交通高峰期,醛的排放也相对较高。图 3 中醛的第一个峰值的前面部分,体现了每日上午机动车直接排放醛的平均水平,此时 CO、NO<sub>x</sub>、NMHC 等也呈现高值。临近正午,随着气温增高,阳光辐射增强,大气臭氧浓度迅速提高,造成 NMHC(主要是烯烃)与 O<sub>3</sub>、OH 自由基反应生成醛类的极好条件<sup>[3,4]</sup>,故此时 NMHC 浓度呈现迅速下降趋势。由于甲醛光解反应常数大小主要依赖于光强,醛与 OH 自由基的反应常数比 NMHC 与 OH 自由基反应常数低得多<sup>[3]</sup>,在 NMHC 浓度相对较高时,醛的反应不占优势,醛的生成速率高于其去除速率;加上一一般上午低空大气气流稳定且多呈现逆温,各

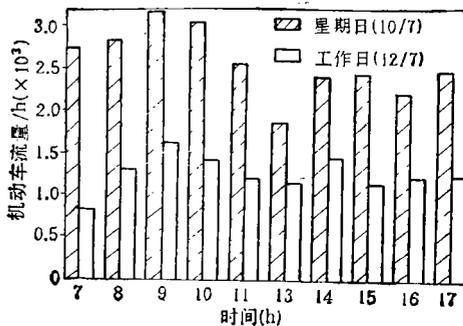


图 4 机动车流量日变化

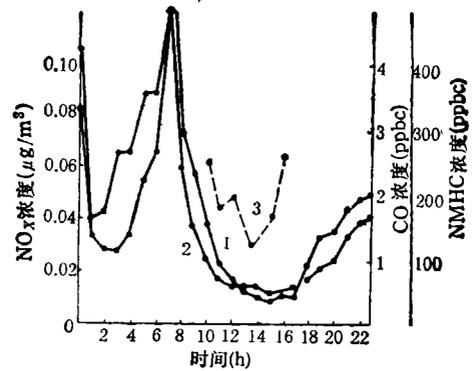


图 5 大气中 CO、NO<sub>x</sub> 及 NMHC 日变化曲线  
1. NO<sub>x</sub> 2. CO 3. NMHC

种污染物不易扩散,故大气中醛呈现浓度逐渐上升趋势。下午 2:00 左右(夏令时),气温、光强达最高值,臭氧浓度也达峰值,而汽车流量处于低谷, NMHC 的生成速率远小于其消耗速率, NMHC 大多已被消耗,使得醛的光解反应及与 OH 自由基的反应占了优势,相当部分的醛因参与光化学反应而消耗掉;同时此刻又缺乏直接被排放的醛(不是交通高峰期)和光化学反应产生的醛(NMHC 量不够)的及时补充;加之正午低空大气处于不稳定状态,垂直湍流扩散快,醛很快被大气稀释,致使在全天温度最高时醛类浓度降到全天最低值。午后,气温、光强逐渐降低,光化学作用减弱,随着下午第二个交通高峰到来,醛和 NMHC 又处于直接排放高潮,此时大气的 O<sub>3</sub> 浓度足以使 NMHC 与 O<sub>3</sub> 及 OH 反应生成醛,只是速度较中午缓慢,在较高浓度 NMHC 及光强减弱条件下,醛的光解反应不再占优势,使直接排放的醛和反应生成的醛浓度叠加而逐渐升高,到晚上 10 点左右又出现第二个峰值。由以上分析可见,北京市大气中的醛既是一次污染物又是二次污染物。

### 三、结 论

1986 和 1987 年夏在北京城郊用化学法进行了 10 天大气甲醛和总醛的现场观测。1986 年夏总醛浓度总均值为 18.5 μg/m<sup>3</sup>,1987 年为 9.9 μg/m<sup>3</sup>;1987 年大气甲醛浓度总均值为 4.4 μg/m<sup>3</sup>,甲醛约占总醛的 50%。

大气醛类化合物浓度高低与气象条件关系密切;晴天气温高光照强气流稳定醛浓度高,阴雨天醛浓度明显降低。统计处理表明,醛与光化学反应产物  $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、气溶胶  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  及与交通排放的一次污染物  $\text{CO}$ 、 $\text{NMHC}$ 、 $\text{NO}_x$  等有较明显相关关系,推测北京大气中醛类化合物是一次污染与二次污染叠加的结果。

致谢 数据的采集是本系环境分析教研室孙庆瑞、姚荣奎等老师和同学一起完成的,在此

表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Daniel Grosjean. *Environ. Sci. Technol.* 1982. 16(5) 254
- 2 城乡建设环境保护部环境保护局环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1986: 237-241
- 3 唐孝炎(主编),李金龙,梁欣、陈且华. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社,1990: 119-120
- 4 William S Cleveland, Thomas E Graede et al., *Atmospheric Environment*, 1977, 11: 357-360

## 废水中糠醛的比色测定

杨凤梧 李世伟

(新疆独山子炼油厂,独山子 833600)

**摘要** 本文采用醋酸苯胺与糠醛作用缩合成红色化合物的特性,运用正交设计合理选择实验条件。取经水蒸汽蒸馏后的炼油废水样品,加入醋酸苯胺和稳定剂,在  $20^\circ\text{C}$  的水浴中显示 40 分钟,于波长  $518\text{nm}$  处比色测定糠醛含量。测定上限  $3.0\text{mg/L}$ ,最低检出浓度为  $0.3\text{mg/L}$ ,加标回收率  $90-110\%$ ,变异系数  $<5\%$ 。

**关键词** 糠醛,炼油废水,比色测定。

糠醛又称呋喃甲醛,是一种常用的优良有机溶剂,也是有机合成上重要的化工原料。糠醛对人体和生物都有一定的毒性作用,目前国内水质糠醛测定方法未见报道,本文根据糠醛定性实验原理,参考国外有关资料<sup>[1]</sup>,应用醋酸苯胺比色法测定了炼油废水中糠醛的含量。

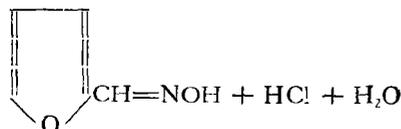
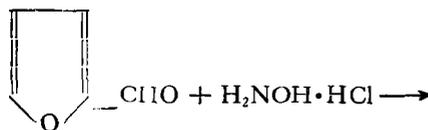
### 一、实 验

#### 1. 仪器与试剂

(1) 仪器 721 分光光度计,恒温装置(水浴),水蒸汽蒸馏器(图 1),刻度比色管(25ml)。

(2) 试剂 苯胺,冰醋酸,磷酸氢二钠,糠醛(工业纯,新疆石河子糠醛厂),标定如下:

原理 在乙醇溶液中,糠醛与盐酸羟胺进行腓化反应,生成的盐酸用氢氧化钠滴定。



试剂 ①盐酸羟胺-乙醇混合液,  $\text{pH}3.7-3.8$ 。2.5% 的盐酸羟胺 500ml 与 95% 乙醇 500ml 等体积混合,加入 0.4% 的溴酚兰 1.25ml。用氢氧化钠调  $\text{pH}$  至  $3.7-3.8$ 。② 溴酚兰 0.4g 加入 12ml 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液,用 95% 乙醇稀至 100ml。

标定 用减量法称取 0.5g 左右糠醛试剂于 100ml 具塞磨口锥瓶中,加入 30.0ml 盐酸

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

tures to the chemicals started at the blastula stage and the effect on hatching and survival were monitored for 15 days. The results showed that toxicities of phenylhydrazin to both embryos and larvae were more than those of hydrazine. The LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) for hatching was 0.049 mg/L for hydrazine and 0.0078mg/L for phenylhydrazin, the LOEC for survival of larvae was 0.0035mg/L for hydrazine and 0.00098mg/L for phenylhydrazin, respectively. The NOEC (No Observed Effect Concentration) for hatching was 0.0245mg/L for hydrazine and 0.0039mg/L for phenylhydrazin and the NOEC for survival of larvae was 0.00175mg/L for hydrazine and 0.00049 mg/L for phenylhydrazin, respectively. The safe concentration was 0.00175mg/L for hydrazine and 0.00049mg/L for phenylhydrazin.

**Key words:** toxicity, hydrazin, phenylhydrazin, *Brachydanio rerio*

**Existing Pattern, Ionic Forms and Distribution of Aluminum in Masson Pine Seedlings.** Gao Jixi, Gao Hongfa (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13** (6), 1992, pp.69—72

Using a hydroponic system, existing pattern, ionic forms and distribution of aluminum in masson pine seedlings were studied. Results show that: (1) Most of the aluminum absorbed by the pine seedlings accumulated in the roots and only a little of the aluminum was translocated to the shoots; (2) Majority of the aluminum in the shoots were bound, but there was only little difference in the amount of free and bound aluminum in the roots; (3) The dominant ionic form of aluminum in surface free space was  $Al^{3+}$  which accounted for about 63—85% of the total in the shoots and 41—67% in the roots; (4) In the roots, most of the aluminum existed in the epidermis of plant tissue and a little was found in the stele, showing an increasing tendency from the inside to the outside of plant tissues.

**Key words:** masson pine, aluminum, existing pattern, ionic forms, distribution.

## Determination of Acetaldehyde in Waste Water by Chemiluminescence Method.

Lü Xiaohu, Lu Minggang (Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp. 73—75  
The chemiluminescence reaction of iso-propyl alcohol with  $ClO^-H_2O_2$  is enhanced by acetaldehyde. This provides a novel chemiluminescence method for the determination of acetaldehyde. The linear range of the method is  $5 \times 10^{-10}$ g/ml to  $1 \times 10^{-6}$ g/ml with a detection limit of  $8 \times 10^{-11}$ g/ml. The effect of foreign substances was also studied. The method has been satisfactorily applied to the determination of acetaldehyde in waste water.

**Key words:** Iso-propyl alcohol, chemiluminescence, determination of acetaldehyde.

## Concentrations and Distributions of Formaldehyde and Total Aldehyde in the Atmosphere of Beijing City in the Summer.

Bai Yuhua et al. (Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp.75—80  
The concentrations of formaldehyde (HCHO) and total aldehyde (TCHO) in the ambient air of Beijing city in the summer of 1986 and 1987 were determined. Formaldehyde was analyzed with Nash method and total aldehyde was determined with MBTH method. Averaldehyde concentrations in the ambient air were 18.5 for 1986 and  $9.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for 1987, respectively. The average formaldehyde concentration was  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for 1987, which accounted for around 50% of total aldehyde statistical analysis of the data from the two year's observation shows the effects of traffic automobile and reaction on the concentration of aldehyde. The results suggests that the appearance photochemical of aldehyde compounds in Beijing ampient air was caused by both first and second pollutions.

**Key words:** formaldehyde, total aldehyde, atmospheric pollution, automobile pollution, photochemical reaction.

## Determination of Furfural Content in

(下转封三)