

大同市大气颗粒物及有机污染物的分析研究

刘瑞莲 丁中华 马西林

赵振华*

(大同市环境保护研究所,大同 037006)

(北京市环境保护科学研究院,北京 100037)

摘要 对大同市不同功能区的可吸入尘($<10\mu\text{m}$)浓度进行了测定,并探讨了可吸入尘与总悬浮颗粒物的相关比例。总悬浮颗粒物上二氯甲烷萃取物的含量达 20%。对其中的有机污染物用 GC/MS 和 HPLC 进行了分析,鉴定出的主要有机污染物有苯系物及芳烃类化合物 38 种,烷烃类化合物 31 种,以及酚类、酮类、含氮化合物和增塑剂 14 种,总计 83 种。

关键词 可吸入尘,总悬浮颗粒,有机污染物。

大同市是我国的重要能源基地之一,有“祖国的煤海”之称,全市煤产量从 1978 年的 2640 万 t 到 1992 年增至 6350 万 t。随着工业的发展也造成了大同市空气污染的加重。为了对大同市空气污染的现状有一个科学的了解和分析,为制定控制措施提供依据,分别在采暖期和非采暖期对大同市不同功能区空气中的可吸入尘(IP)进行了采样分析。对颗粒物上的有机污染物用 GC/MS 和 HPLC 等现代分析技术进行了定性确证。讨论了所得结果的意义。

1 实验材料及方法

1.1 采样地点与时间如表 1 所示。

1.2 空气中颗粒物的测定方法

表 1 采样地点和时间¹⁾

代表区	采样器放置点
二类混合区,商业中心区	火车站旅店旁
一类混合区	供销社旅店院内
交通干线道路两侧	铁十七局招待所旁
旅游区	云岗石窟专家招待所内
清洁对照区	果树场办公室院内

1)采样时间:非采暖期 1992-09-23—25

采暖期 1992-11-24—26

IP 用 KC-8301 自动空气采样器(金坛分析仪器厂)采集,超细玻璃纤维滤膜(49 型,上海红光造纸厂)用于收集颗粒物,用前经高温处理,天平室内平衡后称重。采样器用前校准流量,采样

时同时记录气压与温度,将采样体积校正到标准状态下体积(m^3),采好样的滤膜在天平室中进行温度平衡后称重,获得 IP 重量,由采样体积计算 IP 浓度(mg/m^3)。TSP 用 KB-120 泵采集,余同 IP。

1.3 有机污染物的测定方法

采集的颗粒物样品用二氯甲烷在索氏提取器中提取 10h(60°C),浓缩干燥后称重,获有机污染物重量。用少量溶剂溶解后在硅胶柱上用不同溶剂分离^[1],依次收集各组份淋洗液,浓缩后上机测定。

仪器与测定条件:岛津 GC-7AG 气相色谱仪,FID 检测器,OV-101 毛细管色谱柱($\varnothing 25\text{m} \times 0.21\text{mm}$),载气为高纯氮($38\text{ml}/\text{min}$),分流比为 1:80,空气流速 $400\text{ml}/\text{min}$,氢气流速 $37\text{ml}/\text{min}$,进样口和检测器温度 340°C ,程序升温($4^\circ\text{C}/\text{min}$), 170°C — 290°C 。数据处理用 C-RIA (岛津)色谱数据处理机。

质谱仪为 Finnigan 4021 四极质谱仪,GC 条件同上,Nova 4C 电脑。EI 离子源,电离能 70eV ,发射电流 0.25mA ,电子倍增管电压 -1100V ,扫描范围 45—2500。

液相色谱仪使用日立 638-50 型 HPLC,650-10LC 型荧光检测器,ODS SiLx-1 反相色谱柱($\varnothing 250 \times 2.6\text{mm}$),用文献[2]方法进行分析。

* 通信联系人

收稿日期:1994-05-11

2 结果与讨论

本文首次对大同市空气中的 IP 水平与有机污染物的种类进行了分析。

2.1 大同市空气中 IP 浓度的抽样测定结果

2.1.1 不同功能区的 IP 水平

大同市 5 个功能区空气中 IP 的实测结果列于表 2 中,由表 2 中的数据可以看出,在非采暖季节,空气中 IP 的浓度以火车站为最高,依次为供销社,铁十七局、云岗石窟和果树场;在采暖季节,以供稍社点为最高,依次为铁十七局、云岗、火车站和果树场。不论是采暖期还是非采暖期,均以对照点果树场的 IP 浓度为最低。除火车站点的样品外,各采样点空气中的 IP 浓度,都是采暖期高于非采暖期。火车站样品的 IP 浓度秋季高于冬季,是由于秋天是大同的旅游旺季,火车站的流动人口、商业、交通和饮食业活动大量增加,致使空气中 IP 浓度高于冬季。

表 2 大同市不同功能区空气中 IP 浓度

采样点	采样季节 (1992 年)	IP(<10μm,mg/m ³)	
		范围	日均值($\bar{x}\pm S.D$)
火车站	非采暖	0.089—1.122	0.483±0.139
	采暖	0.064—0.991	0.335±0.147
供销社	非采暖	0.169—0.687	0.292±0.040
	采暖	0.155—0.960	0.604±0.212
铁十七局	非采暖	0.245—0.349	0.290±0.042
	采暖	0.176—1.267	0.507±0.268
云岗石窟	非采暖	0.091—0.272	0.197±0.065
	采暖	0.040—0.900	0.392±0.204
果树场	非采暖	0—0.185	0.128±0.049
	采暖	0.092—0.629	0.294±0.123

2.1.2 IP 浓度的昼夜变化

分别在火车站点和供销社点对空气中 IP 浓度进行了昼夜连续测定(每 4h 换滤膜 1 次)。结果表明,在采暖期和非采暖期空气中 IP 的浓度都是白天高,晚上低,午夜后下降到最低点。图 1 为供销社点空气中 IP 浓度的昼夜变化情况。火车站点在非采暖期昼夜的变化不大,这是由于采样时正值旅游旺季,夜间的游客、商业和交通活动仍很频繁。

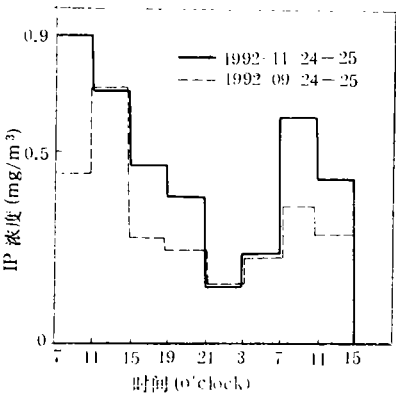


图 1 供销社点空气中 IP 浓度的昼夜变化

2.1.3 空气中 IP 与 TSP 的相关分析

在火车站点对 IP 和 TSP 进行了同步采样测定,据 3d 的测定结果,IP 浓度约为 TSP 的一半,两者显著相关($r=0.9994,n=3$),其回归方程为:

$$y=(IP,mg/m^3)=0.957x(TSP,mg/m^3)-0.272$$

测定结果如表 3 所示。

表 3 大同火车站空气中 TSP 与 IP 的同步测定结果

采样时间	空气中颗粒物浓度(mg/m ³)		IP/TSP(%)
	TSP	IP	
1992-11-24	0.819	0.523	63.86
1992-11-25	0.444	0.163	36.71
1992-11-26	0.642	0.319	49.69
$\bar{x}\pm SD$	0.635±0.153	0.335±0.147	50±11

2.2 空气中有有机污染物的定性分析结果

用二氯甲烷萃取物代表总有机污染物的量,对火车站样品和福利活性炭厂样品 3d 的连续测定结果,火车站空气中有机的含量为 0.15mg/m³,占 TSP 的 22.8%;福利活性炭厂空气中有机的量为 0.20mg/m³,为 TSP 的 17.3%。说明大同市空气中有有机污染物的含量约占 TSP 的 20%左右,其比重是相当高的。对这些有机污染物用 GC/MS 进行了仔细分析,对其中的正构烷烃和多环芳烃又分别以 GC 和 HPLC 用标样加以确证,共鉴定出苯系物及芳烃类化合物 38 种,烷烃类化合物 31 种,以及酚类、酮类、含氮化合物和酞酸酯 19 种,总计 83 种(表 4),

表 4 大同市大气中颗粒物上有机污染物监测结果

苯系物和芳烃类	苯并(g,h,i)芘
1,4-二甲基苯	芘
1,2,3-三甲基苯	苊并(1,2,3-c,d)芘
1,3,5-三甲基苯	二苯芘(a,h)蒽
萘	羧苯
1-甲基萘	烷烃类
2-甲基萘	乙基环戊烷
1,3-二甲基萘	甲基环己烷
十氢-2,6-二甲基萘	庚烷
十氢-2,6-二甲基萘	三甲基环戊烷
联苯	三甲基己烯-(1)
苳	四甲基戊烷
苳烯	正壬烷
苳	正癸烷
甲基苳	正十一烷
菲	甲基十三碳烷
蒽	正十四烷
甲基菲	环十四烷
苯基萘	正十五烷至正三十三烷
二甲基菲	其他有机污染物
萤蒽	苯酚
苳	硝基苯酚
甲基苳	3-甲基,1-苯酚
苯并(b)苳	1-萘-丙醇
苯并(c)菲	异苯并呋喃二酮
苯并(a)蒽	苯并(h)喹啉
蒽	苯并(f)喹啉
三亚苯	吡啶
甲基蒽	菲啉
苯并(j)萤蒽	g-蒽腈
苯并(b)萤蒽	二苯并(c,h)-1,5-氮杂萘
苯并(k)萤蒽	二恶茂烷
苯并(e)苳	酞酸二正丁酯
苯并(a)苳	酞酸二异辛酯

TSP 萃取物经硅胶柱预分离后第二组分的总离子流图,示多环芳烃部分,由图 2 可以看出,前面部分仍极为复杂,在实际操作中用减少进样量和调整色谱条件加以解决。多环芳烃部分由于含量少,需用 HPLC 的方法进一步分析确证。

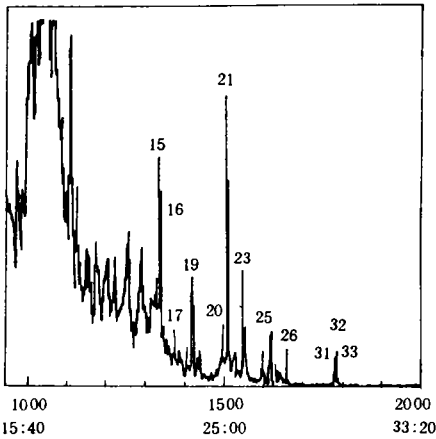


图 2 大同市 TSP 萃取物第二组分的总离子流图
图中数字所代表的化合物同表 4

2.3 讨论

按我国 1982 年发布的大气环境质量标准国家二类地区 IP 的日均值不得大于 0.15mg/m³,本次测定结果,除非采暖期对照点的样品外,其余各点全部超标。与我们对北京市的测定结果(待发表)相比,IP 浓度大同市与北京市基本处于同一水平,但颗粒物上有机污染物的浓度却较北京高。本次虽鉴定出 83 种有机污染物,但只是污染物中一部分,很多未知物有待进一步鉴别。

参考文献

1 赵振华,张湘桥等. 环境科学学报. 1983,3(4):335
2 赵振华,全文熠等. 环境科学学报. 1991,11(2):216

其中很多化合物有致癌和致突变作用。图 2 为

(上接第 35 页)肥农田排放 N₂O 量占氮肥施用量的 0.70%。
(3)初步以 0.50%的氮肥排放率估算华北平原约 1333 万 hm²农田施肥利用后造成 N₂O 总排放量为 2.25×10⁴t/a。

参考文献

1 Bouwman A F. The Soil and Greenhouse Effect, Chichester: John Wiley & Sons,1990;60
2 叶笃正等主编,当代气候研究. 北京:气象出版社,1991; 280

3 叶笃正主编,中国的全球变化预研究. 北京:气象出版社, 1992; 94
4 苏维瀚等. 环境化学. 1992, 11(2):26
5 Bremner, J M et al. J Environ. Qual. 1982, 10; 77
6 Goodroad L L et al. Soil Biochem. 1984, 18;39
7 Hutchinson G L et al. Science. 1979, 205;1125
8 Drury C F et al. Soil Sci. Soc. Am. J. 1992, 56;716
9 Goreau T L. Appl. Environ. Microbiol.. 1980, 40;526
10 衣纯真等. 北京农业大学学报. 1993, 19(3): 85
11 Mosier A R et al. J. Environ. Qual. 1982, 11;78

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

sands, measurements should be made also on the concentration of yellow sand aerosol, the distribution of its particle sizes, the chemical compositions in the particles of different sizes, and the changes in rain-borne soils, rainfall, dust deposition, and air temperature.

Key words: surface dust storm, yellow sand, TSP, Haboob phenomenon, The Hexi (Gansu) Corridor.

Study on Acrylic Wastewater Treatment Using an Internal Circulating Bio-Fluidised Bed. Zhou Ping and Qian Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 58—61

A pilot study on acrylic wastewater treatment by using an internal circulating three phase bio-fluidised bed was conducted. There were N_v of 4.0 and 6.8 kgCOD/(m³ · d) and N_s of 1.6 and 2.8 kgCOD/(kgVSS · d) when the influent had COD of 710 to 992 mg/L and 1277 to 2276 mg/L, respectively. Oxygen utilization rate was about 17%. Post-treatment experiment of the effluent from fluidised bed was also carried out and an acrylic wastewater treatment process was suggested.

Key words: acrylic wastewater, internal circulating three phase bio-fluidised bed, wastewater treatment.

Determination of Iron (Ⅰ) and (Ⅱ) in water by Ion Chromatography Combined with Atomic Absorption Spectrometry. Wang Xiaoqin et al. (Dept. of Chemistry, Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 62—64

A method for determination of Fe(Ⅰ) and Fe(Ⅱ), which combines ion chromatography and atomic absorption spectroscopy, is described. Fe(Ⅰ) and Fe(Ⅱ) were first separated on a Shima Pack column packed cation-exchange resin, and then determined by a graphite furnace atomic absorption spectrometry. The detection limits of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅰ) were at the 7.7 ng · ml⁻¹ and 3.8 mg · ml⁻¹, respectively. The method has been successfully used in iron species of tap water and river water.

Key words: ion chromatography, atomic absorption spectrometry, iron, species analysis.

Analysis of Atmospheric Particulates and Organic Pollutants in Datong. Liu Ruilian et al. (Datong Municipal Institute of Environmental Protection, Datong 037006), Zhao Zhenhua (Beijing Municipal Research Academy of Environmental protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 65—67

This paper reports the determination of atmospheric

particulates from different functional districts in Datong. The inhalatable particulates (< 10μm) concentration accounts for about 50% of the total suspended particulates (TSP). The extracts in methylene chloride representing the total polluted organic materials account for about 20% of TSP. The compounds in the total polluted organic materials identified with GC, GC/MS and HPLC included 38 compounds of benene series and other aromatic hydrocarbons, 31 compounds of paraffins, and 14 compounds of phenols, ketones, nitrogen-containing organic and phthalates.

Key words: air pollution, particulate, organic pollutants.

Sequential Determination of Trace Chromium(Ⅵ), Nickel and Zinc in Electroplating Waste Waters by Flow-injection Spectrophotometry. Wang Peng et al. (Dept. of Applied Chemistry Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 68—70

An automated flow-injection system is described for the sequential spectrophotometric determination of trace Cr(Ⅵ), Zn and Ni in waste waters. The sample analysis frequency is 60h⁻¹ and the detection limit is 0.1 mg/L(Cr), 0.2mg/L(Zn), and 0.3mg/L(Ni), respectively. The relative standard deviation is around 1%. Results obtained with the proposed method are in a good agreement with the standard manual spectrophotometric methods.

Key words: environmental monitoring, flow-injection analysis, chromium(Ⅵ), nickel, zinc, wastewater.

Studies on the Determination of Nitrite with a Stopped Flow- Catalytic Spectrophotometric Procedure. Wang Jianhua and He Ronghuan (Chemistry Dept. of Yantai Teachers College, Yantai 264025); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 71—73

A stopped flow- catalytic spectrophotometric procedure for the determination of nitrite was established based on it's catalytic effect on the bromate-rhodamine B oxidation decolouring reaction. The optimal conditions for the determination were established as: [KBrO₃] = 5.0 × 10⁻² mol · L⁻¹, [rhodamine B] = 4.8 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹, [H₂SO₄] = 0.75 mol · L⁻¹, and 50℃. The calibration graph was linear for 0—0.6 μg · L⁻¹ NO₂⁻, and the detection limit was 2 ng · L⁻¹. The reproducibility of the method was good, and the selectivity was improved significantly, with respect to conventional procedures. Nitrite contents in soil, vegetable, rain water and wastewater had been determined, and the results were satisfactory, the