

大气有机污染分析和评价

I. 采样方法及采样误差

郎庆勇^①

Department of Chemistry, Florida International University,
University Park, Miami, FL 33199, USA

摘要 对近10年来国外有关大气污染物的采样方法、有机污染物在气、固相中的分配以及采样误差的主要文献做了简要回顾。对不同采样器的采样效率、误差来源及误差校正方法进行了讨论。列举了一些富有指导意义的研究成果和结论。可以看出,在消除或限制了采样误差后,所得分析结果为客观评价环境污染问题提供了更可靠的依据。

关键词 大气微粒 采样 误差

环境问题已在世界范围内得到了关注,在相对发达的国家和地区,无机污染(主要是毒害性元素及化合物的污染)似乎已得到了控制(表1)。而有机污染的危害性和严重性,日益被学术界和社会各界所认识。大气作为受体(accepter)和载体(carrier),因其在全球范围内的可流动性,遭受污染的机会更多,形成的危害更大,环境化学家们也就给予了格外的重视,每年都有专著和大量研究文章问世。据 Rudolf Jaffe 等^[1]对委内瑞拉加拉加斯市的大气质量分析结果看,有机污染的程度至少已达到了与最常见的重金属污染同一数量级水平(图1)。鉴于有机化合物在大气中的赋存形式、分布特点以及现有分析技术的水平,环境化学家们对大气有机气溶胶(organic aerosol)或称作有机微粒(organic particle)寄予了浓厚兴趣,不断有人对此进行探讨并获得了很大进展。又由于进入大气的有机物通常都能以气、固两种状态存在,故采样结果的客观性就显得尤其重要。

本文仅就近年来这方面的研究报告做了

回顾,对于大气有机污染物的分析方法及污染源的确立与评价,将另文讨论。

表1 莱茵河 Lobith 段水中无机物含量变化趋势^①

元素	μg/L				
	1975年	1980年	1983年	1984年	1985年
As	4.5	3.0	3.6	0.3	1.8
Cd	2.3	1.6	0.4	0.2	0.1
Cr	35.0	20.0	11.0	5.0	8.0
Cu	20.0	14.0	10.0	5.0	6.0
Hg	0.4	0.2	0.1	0.07	0.07
Pb	22.0	15.0	7.0	6.0	4.0
Ni	10.0	9.0	5.0	5.0	5.0
Zn	135.0	102.0	57.0	37.0	50.0

① 资料源于 UNEP(1990)

1 采样方法及采样误差

Susanne V Hering 等^[2]曾就大气中含碳气溶胶微粒(以下简称大气微粒)的采样方法做了对比研究。对石英纤维滤膜采样器(quartz fiber filter)、蚀刻石英纤维滤膜采样器(denuded quartz fiber filter)、聚四氟乙烯滤膜采样器(teflon filter)、吸附校正过滤式

① 郎庆勇 男,地矿部岩矿测试技术研究所副研究员,现在美国学习。

采样器(adsorption-corrected filtration)、单级及多级冲击式采样器(single- or multi-stage impactors)5种采样器在相同条件下的采样效果及相对采样误差做了比较试验。以5种采样器所采集的样品量的平均值作为参考值(以总碳计),发现多级冲击式采样器收集的样品量为平均值的76%;聚四氟乙烯滤膜上的样品量为平均值的64%;而单级冲击式采样器的采样效率仅为平均值的54%;石英纤维滤膜(普通及蚀刻)的采样量都高于或接近平均值(高出3%~21%)。若再分别以有机和无机碳计算,误差情况变得更加复杂。如多级冲击式采样器对有机碳的采集效果明显低于平均值,但其收集元素碳的量却又明显高于平均值。这恐怕不仅与采样器本身性能有关,也与差减法的计算方法有关。研究还发现,石英纤维滤膜采样量高的原因是对气态有机物的吸附所致,其校正可通过后置滤膜(back-up filter)法实现。在石英滤膜采样器中串联加入一个同样的后置滤膜,设收集在前置滤膜(采样用)上的大气微粒量为 W_1 ,收集在后置滤膜(校正用)上的样品量为 W_2 , W_2 被认为是仅仅因吸附作用而收集在滤膜上的且近似等于前置滤膜上的吸附量。则 $W' = W_1 - W_2$ 可被认为是更真实地代表了大气微粒含量的校正样品量。 W_2 与面速度(face velocity)和采样周期相关。在低面速度($\sim 10\text{cm/s}$)和短时间(4~8h)的采样条件下, W_2/W_1 的值可高达53%。

2 污染物在气、固相中的分配及采样误差

Roger Westerholm 等^[3]对多环芳烃化合物(PAH)在固相(大气微粒)和气相(空气)之间的分配情况做了探讨,并对这种分配可能造成的采样误差进行了研究。经过对汽油燃烧废气分析后发现,随着分子量的降低及蒸气压的增加,PAH在气相中的分配比随之增加。数据表明,在汽油燃烧废气中,2至4

环的PAH化合物将主要以气态形式存在。但在柴油燃烧废气中,因存在相对多的固体微粒,可供有机化合物吸附的有效固相表面积增加了,使PAH在气相中的分量明显减少。总之,文章认为PAH在气相中的分配是不可忽视的,在采样时要充分注意。

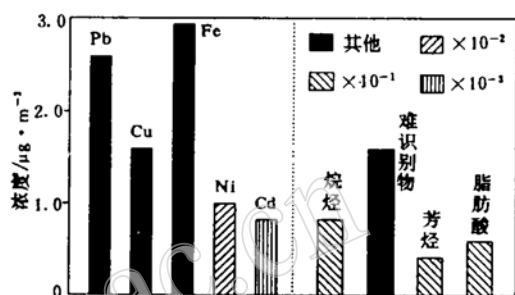


图1 加拉加斯市市区1号站大气中无机和有机污染分布^[1]

图中Ni浓度为 $1 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$, Cd为 0.8×10^{-3} , 烷烃、芳烃、脂肪酸浓度均($\times 10^{-1}$), 其他物质浓度同座标。

K Van Cauwenberghe 等^[4]则指出,造成采样误差的因素至少有两个。一是归于有机物因固有蒸气压而形成的在气、固两相中的分配,当蒸气压较大时,仅采集固体样(大气微粒)会造成分析结果明显低于实际污染水平的现象。这种误差的特点是明显与环境温度相关,如季节变化将直接影响这类有机物在两相中的分配比。另一种误差则是源于气-固界面间的化学反应。为证实这种化学反应的可能性,对苯并芘(公认的致癌物)做了模拟试验。证明在有 NO_2 和 O_3 存在的大气环境中,苯并芘会与这两种气体发生多种化学反应,最后得到的是多种产物的混合物。鉴于此,在对有机污染源进行评价时,要充分重视到这类因界面化学反应而造成的“原生”污染物(如苯并芘)的消耗及“次生”污染物的多源性,从而对污染的特点获得更正确的认识。

William E Cotham 等^[5]则是以热力学原理解释吸附现象的,同时提出了消除或降低因吸附所产生的误差的方法。具体做法是在已收集了大气微粒样品的滤膜(负载滤膜)后面加置一新的滤膜(空载滤膜),把采样器置于正常工作状态,所通空气都经预先过滤净化,这样先期从前置负载滤膜上“剥离”的有机物将滞留在后置空载滤膜上,进而起到“固定相”的作用,如同色谱柱的固定相一样使得后期通过的气态有机分子在后置滤膜上的吸附作用得到加强,吸附量随之增加,这样利用最终收集在空载滤膜上的样品量即可实现对前置滤膜的吸附误差进行估计和校正。环境的相对湿度对此过程影响不大,但温度达到30℃以上有机碳对滤膜的亲和力将明显降低。

Stephen R McDow 等^[6]却建议用后置于聚四氟乙烯滤膜的石英纤维滤膜作为校正因子对石英纤维滤膜采样结果进行校正。主要结论归为4点:①收集在正常石英滤膜上与收集在后置滤膜上的有机碳总量都表现出了与空气流经采样器的面速度显著相关的特性;②气相有机物的吸附作用是这种现象最可能的原因;③聚四氟乙烯滤膜对气相有机物的吸附作用相对弱得多,这样收集在后置于聚四氟乙烯滤膜的石英滤膜上的样品量可被认为近似等于采样石英滤膜上的吸附所致样品量。借此对石英纤维滤膜采样器进行校正,可基本消除采样结果与空气面速度的相关性;④无论采样点是在城区还是在乡间,这个校正值都是非常重要的。当有机物在大气中的浓度接近或低于 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,校正值可达50%以上。

然而,根据 Dennis R Fitz 等^[7]的研究结果,无论使用聚四氟乙烯滤膜、石英纤维滤膜、玻璃纤维滤膜还是使用经聚四氟乙烯处理过的玻璃纤维滤膜,其采样结果均未见有

明显差异,至少是在采集致癌有机物 PAH 时是这样。虽然发现玻璃纤维滤膜总是能收集到相对多些的大气微粒样品,但这种差别被认为仅仅是由于不同滤膜材料对无机碳的收集效果不同而致。尽管在聚四氟乙烯滤膜上收集的有机碳似乎稍多一些,但对结果远未构成明显影响。文章认为,可能存在的采样误差,不排除是由 PAH 以外其它有机物的挥发而引起,或者源于无机碳的赋存状态变化所致。

L Van Vaeck 等^[8]对采样方法及采样误差的研究提供了可能是迄今为止最为全面的结果,具有十分重要的参考价值。在该项研究中,大气中的有机物被分为3个部分:一是仅以气相形式存在的部分;二是仅以固态形式存在并易被定量收集的部分;另外就是先期随大气微粒被收集随后又可能被气流“吹离”(blow-off)的部分。其最重要的研究成果可总结为3点:①当选用大体积采样器时(小体积采样器问题不明显),对于碳原子数 $n \geq 25$ 的直链烷烃, $n \geq 18$ 的羧酸,分子量 > 252 的 PAH,将不会存在因挥发或吸收作用而造成的误差,即满足上述条件的有机化合物将稳定地以固相(微粒)存在而被定量收集;②对于易挥发性化合物,烷烃 $n \leq 19$ 、羧酸 $n \leq 11$ 、PAH 为3环或小于3环时,将仅以气相形式存在而基本不被滤膜式采样器收集;③中等程度挥发性,或称之为“半挥发性”(semi-volatile)化合物,包括烷烃 $19 < n < 25$ 、羧酸 $11 < n < 18$ 、PAH 为3环至分子量252,是最易于造成采样误差的部分。这类化合物在不同采样方法和采样条件下,可能因气相部分的吸附作用造成“正误差”,也可能因其固相部分被“吹离”滤膜而呈“负误差”,需予以格外关注。表2和图2~3以定量关系描述了上述现象。

表 2 有机污染物在气溶胶相的分配^{[8]①}

%

有机污染物		WAW1	WAW2	DAW1	DAL1	DAZ1	DAH1
n-Alkanes n-链烷							
octadecane	十八(碳)烷	5	19	1	5	—	7
nonadecane	十九(碳)烷	13	44	5	13	1	3
eicosane	廿(碳)烷	41	78	25	13	23	13
heneicosane	廿一(碳)烷	58	72	70	26	21	32
docosane	廿二(碳)烷	81	94	89	73	32	73
tricosane	廿三(碳)烷	84	100	87	60	30	59
tetracosane	廿四(碳)烷	98	100	97	85	53	74
pentacosane	廿五(碳)烷	100	100	100	98	74	87
hexacosane	廿六(碳)烷	100	100	100	100	54	84
heptacosane	廿七(碳)烷	100	100	100	100	95	97
octacosane	廿八(碳)烷	100	100	100	100	100	100
Acids 酸类							
lauric acid	十二(烷)酸	33	39	75	71	82	79
tridecanoic acid	十三(烷)酸	29	19	57	45	23	55
myristic acid	十四(烷)酸	77	82	90	58	64	72
pentadecanoic acid	十五(烷)酸	70	76	75	45	51	71
palmitic acid	十六(烷)酸	100	100	100	76	78	81
heptadecanoic acid	十七(烷)酸	100	100	100	100	71	79
stearic acid	十八(烷)酸	100	100	100	100	64	80
nonadecylic acid	十九(烷)酸	100	100	100	100	81	100
eicosanoic acid	廿(烷)酸	100	100	100	100	100	100
PAH 多环芳烃							
anthracene+phenanthrene	蒽+菲	22	16	52	68	61	79
fluoranthene	萤蒽	45	54	72	63	65	78
Pyrene	芘,嵌二萘	53	63	89	83	69	84
benzofluorenes	苯并芴酮	70	80	91	80	83	82
methylpyrenes	甲基芘	73	72	82	65	32	81
chrysene+benz(a)anthracene	蒽+苯(a)蒽	93	97	95	92	64	91
benzo(b+k)fluoranthenes	苯并(b+k)萤蒽	100	100	100	100	100	100
benzo(a+e)pyrenes	苯并(a+e)芘	100	100	100	100	100	100

① WAW1 和 WAW2 为同一地点的冬季采样,但采样时间不同,前者 12 天后者 8 天。DAL1、DAZ1、DAH1 和 DAW1 为另一采样点的春、夏、秋、冬季的采样。

Mark S Krleger 等^[9]设计的采样器大概是消除采样误差的最佳装置。这种采样器由 3 部分组成:第 1 部分是由 120 根长 25cm、内径 320 μ m 的色谱柱并联而成,内涂非极性疏水固定相,柱间以热稳定的环氧树脂胶合而成一体;第 2 部分是普通采样滤膜;第 3 部分为聚胺基甲酸酯泡沫柱形塞(polyurethane foam plug)。这样,采样时空气先经采样柱,

因多柱并联而在每个柱中形成了相对低的面速度,从而保证了气相有机物在柱中的吸附保留。固相微粒部分随后被滤膜收集。而可能自柱中穿透的气相有机分子和可能因挥发而脱离滤膜的半挥发性化合物最终将全部被泡沫柱形塞所捕获。这样,大气中所有可能存在的有机污染物全部定量地收集在柱、膜和塞上面,避免了可能的误差。而柱上部分,可

与气相色谱仪相联直接用于测定。

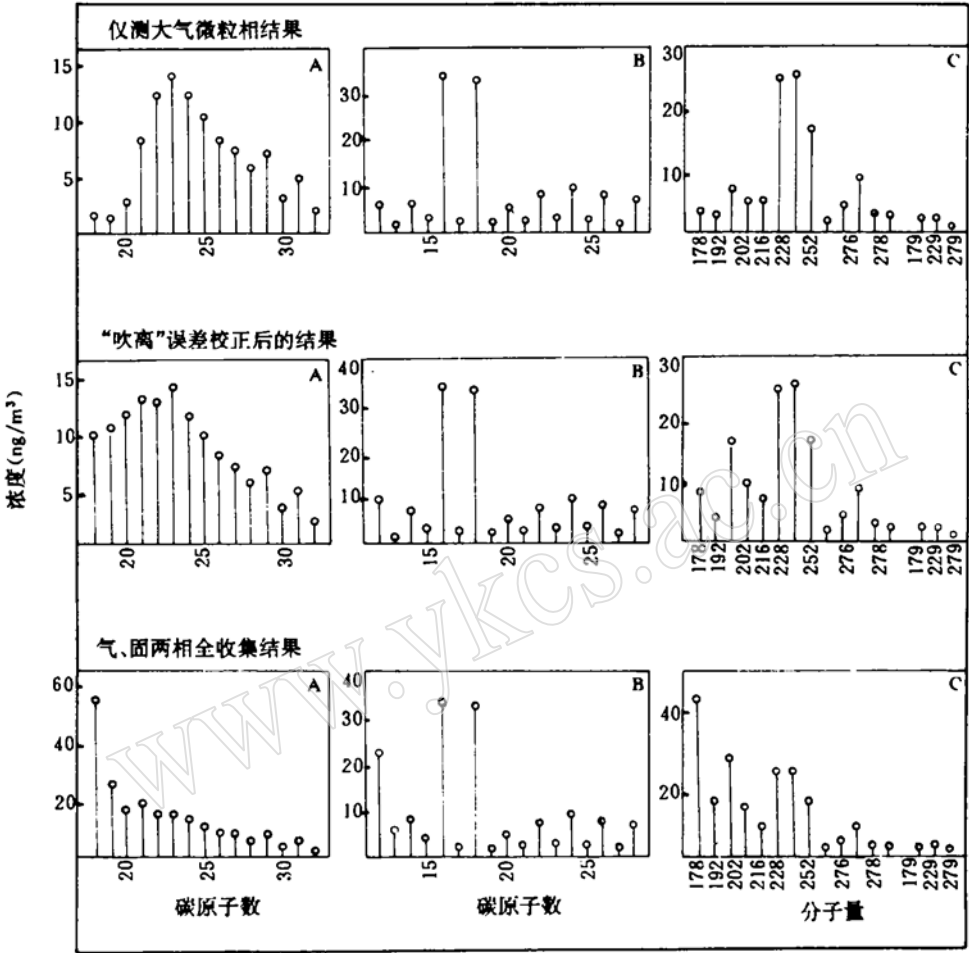


图 2 有机污染物含量分布在校正采样误差前后的示意^[8]

此图为表 2 中 WAW2 样, 冬季采样。图中 A 为直链烷烃, B 为羧酸, C 为多环芳烃。

3 结语

综上所述, 在研究大气有机污染时, 由于有机化合物气、固两相并存的性质所决定, 使用不同的采样器、或使用相同采样器而选用不同材料的滤膜、或使用相同采样器而设定不同的工作条件, 都有可能或大或小地引入采样误差。针对不同的研究对象, 如挥发性、无挥发性或半挥发性化合物, 应设计选用不同的采样装置。尤其是半挥发性化合物, 单采集固相或气相部分都有可能导出不正确的结

论。Mark S Krleger^[9]式采样器似乎是目前最理想的采样工具。此外, 采样期间可能发生的化学反应会造成有机物在大气中的成分分布与源区不一致的现象, 在研究和治理污染源时要给予考虑, 尤其是在选择示踪化合物 (tracer) 或称作标志化合物 (marker) 时, 尤其应注意选用化学性质相对稳定的化合物, 否则, 会使分析结果严重偏离实际水平。

致谢: 在撰写本文过程中, 作者得到 Rudolf Jaffe

教授和 Wolfgang F Rogge 教授两位导师的指导, Wolfgang F Rogge 教授为本文提供了文献, Theodore

Elisme 先生审阅了本文的英文稿,在此一并致以诚挚的谢意。

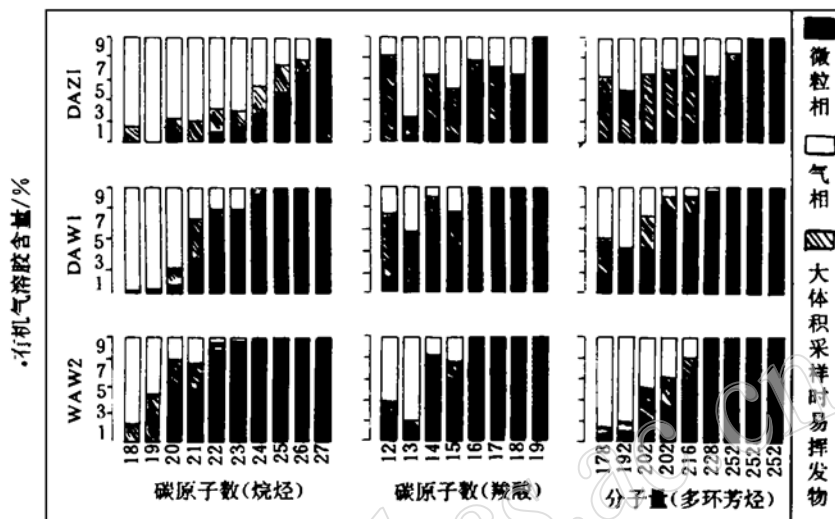


图3 主要有机气溶胶组分在总量中分配^[8]

4 参考文献

- 1 Rudolf Jaffe, Hermes Carrero, Aivle Cabrera, et al. Organic Compounds and Heavy Metals in the Atmosphere of the City of Caracas. Venezuela-1: Atmospheric Particles. *Water, Air and Soil Pollution*. 1993 (71):293.
- 2 Susanne V Hering, Bruce R Appel, Cheng W, et al. Comparison of Sampling Methods for Carbonaceous Aerosols in Ambient Air. *Aerosol Science and Technology*. 1990(12):200.
- 3 Roger Westerholm, Ulf Stenberg and Tomas Alsberg. Some Aspects of the Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH) between Particles and Gas Phase from Diluted Gasoline Exhausts Generated with the Use of a Dilution Tunnel and Its Validity for Measurement in Ambient Air. *Atmospheric Environment*. 1988, 22(5): 1005.
- 4 K Van Cauwenberghe, L Van Vaeck. Physical and Chemical Transformations of Organic Pollutants during Aerosol Sampling. *Advances in Mass Spectrometry*. 1979, 8:1499.
- 5 William E Cotham, Terry F Bidleman. Laboratory Investigations of the Partitioning of Organochlorine Compounds between the Gas Phase and Atmospheric Aerosols on Glass Fiber Filters. *Environmental Science and Technology*. 1992(26):469.
- 6 Stephen R McDow, James J Huntzicker. Vapor Adsorption Artifact in the Sampling of Organic Aerosol: Face Velocity Effects. *Atmospheric Environment*. 1990, 24A (10):2563.
- 7 Dennis R Fitz, David M Lokensgard, George J Doyle. Investigation of Filtration Artifacts when Sampling Ambient Particulate Matter for Mutagen Assay. *Atmospheric Environment*. 1984, 18(1):205.
- 8 L Van Vaeck, K Van Cauwenberghe, Janssens J. The Gas-Particle Distribution of Organic Aerosol Constituents: Measurement of the Volatilisation Artifact in Hi-Vol Cascade Impactor Sampling. *Atmospheric Environment*. 1984, 18(2):417.
- 9 Mark S Krleger, Ronald A Hites. Diffusion Denuder for the Collection of Semivolatile Organic Compounds. *Environmental Science and Technology*. 1992(26):1551.

(收稿日期:1994-02-14,修回日期:1994-04-22)

The Analysis and Evaluation of Atmospheric Organic Pollution

I. Sampling Methods and Artifacts

Lang Qingyong

(Department of Chemistry Florida International University Park, Miami FL 33199)

This article reviews briefly the foreign literature concerning sampling methods, distribution of organic pollutants both in gas and solid phases as well as sampling errors in the research of atmospheric organic pollutants during the last 10 years. Sampling efficiencies of various samplers and sources of error along with their corrections were discussed and some guiding achievements and significant conclusions were listed. It is shown that analytical data will provide more reliable basis for the objective evaluation of environmental pollution if sampling errors could be reduced or eliminated.

Key words: atmospheric particle, sampling, artifact

《分析试验室》征订启事

《分析试验室》为“中国自然科学核心刊物”和“中文化学类核心刊物”，由中国有色金属工业总公司和中国有色金属学会主办，北京有色金属研究总院编辑出版的综合性分析化学学术刊物。《分析试验室》主要刊登国内具有创新性和实用性的分析化学研究论文，该刊每期均设有定期评述专栏，分别定期评述国内分析化学各专业的进展和各种应用领域的进展，提供了大量系统的信息。该刊的特点在于内容的创新及实用性、知识性和信息资料的系统性。《分析试验室》适合于冶金、地质、机械、石油化工、环保、药物和商品检验等领域从事分析检验的技术人员和高等院校、科研院所等单位订阅。可向全国各地邮局订阅，也可向编辑部订阅。刊号：ISSN 1000-0720 CN11-2017/TF，广告经营许可证：京西工商广字 0425。邮发代号 82-431，双月刊，每期定价 4.50 元。

编辑部地址：北京新街口外大街 2 号，邮编 100088。电话 2014488-5112。