

美国环境监测一百年历史回顾及其借鉴(续二)

王炳华, 赵 明

(航天机电集团公司第三研究院环境监测站, 北京 100074)

中图分类号: X- 1(712)

文献标识码: A

文章编号: 1006- 2009(2001)02- 0017- 05

The Review of USA Environmental Monitoring in One Century and It's Reference to Us (Continuation)

WANG Bing-hua, ZHAO Ming

(The Environmental Monitoring Center, The Third Research Academy,
China Aero Space Machinery and Electronics Corporation, Beijing 100074, China)

4 过渡阶段

70 年代是美国环境监测取得重大进展并向发达阶段全方位过渡的重要时期。其主要特点是: ①空气、水质监测向法规化、标准化、规范化全面迈进, 同时固体废弃物的监测也逐步开展。②监测项目逐步转向以有毒有害物质为重点、以“三致”毒物为中心。③仪器法, 特别是大型仪器法, 如 GC、GC/MS、HPLC、AA、ICP- AES 等逐步在分析测定中起主导作用。④空气、水质的自动监测系统进一步发展、完善、成熟。在全国范围内构成了完整的全天候的自动监测网, 成为对常规项目监测、监控的主要手段。⑤实验室的数量、装备有很大发展, 涌现出了一批装备有大量大型仪器的高水平的实验室。⑥在水质和空气监测领域正式应用 QA、QC 这两个术语。开始从污染物监测全过程研究开发 QA/QC 措施和程序, 在污染物监测过程中认真实施, 保证监测数据的质量; 特别是在水质监测领域, 70 年代的 QA、QC 从理论到实践上都取得了重大进展。⑦EPA 自 1970 年 12 月正式成立以来, 日益发挥其主导作用。⑧1970 年美国职业安全卫生研究所/职业安全卫生局(NIOSH/OSHA)成立, 负责工业卫生领域空气监测。⑨70 年代, 美国以立法的形式规定新建工程、新上项目必须进行环境质量影响评价。这给环境监测又增添了新内容, 至 1979 年美国共完成了 1 万余份环境质量评价报告书。

4.1 空气监测

4.1.1 背景

1969 年~ 1971 年, 是美国空气污染最严重的

时期, 严重的污染状况终于激发了那场发生在美国的声势浩大的环境保护运动, 唤醒了整个社会。强化对空气污染的控制已成为美国面临的头等大事。在这种严峻的形势下, 美国政府及时地采取了一系列重大举措, 限制排污, 并对污染源进行综合治理, 使污染恶化的势头及时地得到了遏制。

这些举措概括起来主要有 4 项。其一是强化环境立法, 以法律的手段控制污染物的排放。1970 年美国国会通过了“清洁空气法”(CAA), 1977 年又批准了“清洁空气法”修正案, 同时授权 EPA 制订国家污染物排放限值和排放标准及国家空气质量标准。“清洁空气法”修正案要求必须对污染源进行监测, 并按量化的排放标准进行限制。CAA 的颁发是美国着手解决空气污染的重要举措, 它是把美国空气监测纳入法规化道路的纲领性文件。为保证法规的实施, 1971 年美国颁发《环境空气质量标准》, 1974 年颁发《环境中有害气体的质量标准》。其二是强化环境管理体系。1970 年底, 美国成立了 EPA, EPA 是对全国进行环境管理的最高权力机构。它有权对环境污染问题进行直接干预, 有权提出控制污染的法规与标准, 并有权对环境法规的实施进行监督。EPA 的成立, 使美国环境管理进入了一个新时代, 也把环境监测逐步推向一个新阶段。其三是政府加大环保投资的力度。1971 年~ 1980 年, 用于防治空气污染的经费达 1 065 亿美元。其四是继续贯彻“以治理为主”的方针, 加强

收稿日期: 2001- 03- 07

第一作者简介: 王炳华(1946-), 男, 山东人, 高级工程师, 研究生, 已发表论文近 20 篇。

环境科学及环境工程的专业性研究工作,寻求解决污染的具体措施,认真开展环境污染对健康与生态影响的基础性、长远性、探索性研究,以寻求解决污染的根本途径。

上述措施的实施使美国从1972年起,空气质量日益好转^[10]。尤其是SO₂和烟尘的排放量有所下降。从1975年~1981年,空气中的TSP、SO₂、CO、O₃浓度分别下降了31%、27%、14%、21%。

70年代末,由于采用高架烟囱排放,SO₂、NO_x的污染状况又有了很大改善,但同时却带来了温室效应、酸雨、O₃层的破坏等全球性问题。这又给环境保护和环境监测提出了新的课题和挑战。

4.1.2 特点与进展

4.1.2.1 空气监测逐步纳入标准化、规范化轨道

ISC于1963年成立并开始工作,当时它有硫化物、卤化物、氧化物、氮氧化物等12个分会。ISC在1970年以前,重点制定环境空气采样及分析方法;从1971年,开始制定污染源的采样及分析方法;从1973年,开始制定车间空气采样及分析方法。ISC成立后经过近10年工作于1972年推出了《空气采样与分析方法》第1版^[11],共57个方法;1977年又推出了第2版^[12],它在第1版的基础上增补、修订,共有136个方法。

《空气采样与分析方法》的推出,为美国的环境空气、车间空气、污染源废气的采样和分析测定提供了系列化的标准方法。尽管这些方法在70年代仍处于“试行”或“推荐”阶段,但它们的推出在空气监测领域中是一件前所未有的大事。它对空气监测在全国范围内的广泛开展,监测领域的不断拓宽,产生了巨大影响;它对空气监测内容向更深层次发展,监测项目的大幅度增加,起到重大指导作用;它对空气监测质量保证/质量控制水平的提高,提供了重要的理论导向和重要的技术支持作用。

4.1.2.2 监测项目的重大演变

60年代在美国空气监测领域还没有一部有权威性的标准的采样和分析方法,因此谈论60年代的空气监测项目时,是需要查阅大量的文献和资料的^[13]。在对它们进行归纳、整理的基础上,得出了这样的结论:①6个常规项目(SO₂、NO_x、TSP、CO、O₃、HC)是美国空气监测的重点;②在全国范围内对空气颗粒物进行了广泛的调查,重点测定颗粒物中所含的重金属和苯溶性有机物,共有40多个项目;③探索性研究,如测定有机气体中的氯烃、芳烃

以及大气中的光化学烟雾等。所测定的化合物(项目)有40多个。60年代空气监测领域所涉及到的化合物总共约有100个。还有一点需要说明的:ISC自1963年成立后,经过几年的准备工作,从1968年开始至1969年底,虽然陆续制订了24个标准方法,但它们是从1969年4月份起,才陆续在美国公共卫生协会的期刊《J. Health Laboratory Science》上刊登。因时间太短,这对60年代末美国空气监测基本状况和监测项目演变产生的影响是不大的,主要影响在70年代。

70年代美国空气监测是有“章”可循,有“法”可依的。这便是ISC推出的《空气采样与分析方法》。它规范和指导了美国空气监测的主要方向和实践,反映了美国空气监测在70年代的基本状况和水平。人们所需要的能够反映这一时期的美国空气监测的众多重要信息皆可从该《空气采样与分析方法》中获得。因此在讨论70年代美国空气监测项目时,不妨围绕这个论题,对《空气采样与分析方法》这部“巨著”中的有关内容作一简要介绍。

1972年ISC针对环境空气推出《空气采样与分析方法》第1版,共有分析方法57个,规定的测定项目近百个。这些项目一般可分成七大类,也就是《空气采样与分析方法》第1版中的七大系列,即含碳化合物、卤素、金属、氮氧化物及氧化剂、硫化物、颗粒物的物理检验、放射性检验七大系列。这近百个测定项目除了包含60年代空气中重点监测的那6个常规项目外,其余的90多个项目恰恰与60年代空气监测所涉及到的那近百种化学物质(项目)大致相同。这些项目中大多数是有毒有机物和金属,其中有毒有机物50多个,重金属10多个。最为显著的是空气颗粒物中的多环芳烃、酚类、卤化物、金属、含碳的有机气体(烃类)、光化学活性气体(氮氧化物及氧化剂、卤素、非甲烷烃、低分子脂肪醛类等)。此外还有恶臭气体(硫化氢、甲硫醇、氨气等)及颗粒物的物理检验和放射性检验等项目。

1977年ISC推出《空气采样与分析方法》第2版,共有分析方法136个。把监测领域扩大到环境空气、车间空气及生物样品(人体尿液及血液)、污染源废气这三大领域。空气监测所涉及到的化学物质(项目)在第1版的基础上又有大幅度增加。

增加幅度较大的项目有:金属新增了10多个,总数近30个;有机溶剂(蒸气)40多个;颗粒物中的十碳以上的脂肪烃近10个;还有醚类、酯类、芳胺、

醛类、农药等10多项。此外还有胺类、腈化物、硫酸雾、铬酸雾、光气等新增项目。这些项目加在一起大约是100多项。环境空气监测所涉及到的化学物质的有100多个,车间空气及生物样品监测、污染源排气监测所涉及到的化学物质(项目)近200个。

综观美国70年代空气领域监测项目的重大演变,人们可以清晰地看到:70年代美国空气监测的特点是:常规项目得到进一步加强、完善;但把重点已逐步放到多环芳烃、芳胺、醛类、芳炔、氯炔、农药等有毒有机物和金属以及光化学活性气体等项目的监测上。

这种演变的背景是:70年代以来,那些浓度高、排放量大、影响范围广、宏观上危害性大、早已受世人关注的那6个常规项目(SO_2 、 NO_x 等),逐步得到了有力的控制。因此那些浓度低但毒性大的化合物,特别是那些具有“三致毒性”的有机物的控制问题就突出出来,并逐步上升为新的重点。

70年代空气监测所开展的工作,为在空气监测领域中向有毒有害化合物为重点,以有毒有机物为中心方向的全面转移奠定了坚实的基础。因此说70年代是过渡阶段,它为80年代的高级阶段的到来作了重要的准备。

4.1.2.3 空气监测领域进一步拓宽和发展

(1) 70年代车间空气监测进一步加强。NOISH成立,NOISH标准方法系列的颁发,特别是汲取了大量NOISH标准方法的《空气采样与分析方法》第2版中车间空气监测部分的推出,更是把车间空气监测推向了一个崭新的阶段,使这项工作更加深入地在全国范围内广泛开展,并使其在新的层次上规范化、标准化。

(2) 70年代污染源的监测成为空气监测新的重点之一。60年代是以环境空气和车间空气监测为重点,对污染源的监测是带有探索性、研究性的。

70年代面临执行“清洁空气法”和控制污染源排放的新形势,烟筒排气、工业污染源废气、汽车尾气已成为监测重点。《空气采样与分析方法》第2版中及时地推出了5个“污染源采样与分析方法”,把污染源废气的监测推向了一个新阶段。

(3) 鉴于全球性的酸雨日益严重,1978年美国酸雨观测网^[14]开始工作。

4.1.2.4 样品物理形态的演变

60年代,测定频度较大、范围较广的主要是无机气体和固态颗粒物(TSP),它们是以6个重点常

规项目为代表。70年代,则扩展到了无机气体、有机气体、有机蒸气、光化学烟雾和固态颗粒物(包括TSP和气溶胶)、液态颗粒物(气溶胶),以及以植物组织和人的尿样及血样为主的生物样品。

样品物理形态的演变,往往反映出监测领域的发展,监测层次的深化。如当人们发现附着在空气颗粒物(气溶胶)上的重金属、农药、多环芳烃、酚类对人体有更大的危害时,对颗粒物中有害成分的分析,随即成为空气监测新的热点,并把空气监测逐步扩展到一个新的领域和层次,且在70年代成为空气监测的重点内容。

4.1.2.5 分析测试手段的仪器化、自动化

70年代,由于科学技术的进步,空气监测项目的大量增加,监测的重点向有毒有害有机物及金属方向的快速转移,以及监测范围的扩大,样品测定频度的大幅度增加,促进了分析测试手段向仪器化、自动化方向的大发展。GC、AA的应用越来越广泛,在空气监测领域,已形成了以GC、AA和分光光度计这三大仪器法为主体的新格局。其主要特点是:①色谱法(GC、HPLC、GC/MS、GC/UV)特别是GC法得到越来越广泛的应用。60年代,GC法主要用来测定颗粒物中的苯溶性有机物及空气中的有机气体(烃类)和有机蒸气(氯代烃、芳香族等有机溶剂)。当时所用的检测器主要是GC-FID、GC-ECD。70年代,GC的应用范围扩大到醛类、酚类、苯胺、一氧化碳及其他天然性气体(如氧气、氮气等)、含硫气体、氯醚类、酯类、农药类、光化学活性气体等的测定。其检测器增加了GC-FPD。许多测定项目(如醛类、酚类、苯胺、甲硫醇、多环芳烃等),在60年代用分光光度法测定,到了70年代逐步被GC法所取代。70年代HPLC引进空气监测系统,用来测定PAHs;GC/MS引进,用来测定双氯甲醚,如N-亚硝基二甲胺;GC/UV引进,用来测定PAHs。

70年代初,开始用AA法测定大气颗粒物中的金属。到了70年代中期,AA法已成为与分光光度法相平行的测定金属的主要方法。用AA法测定的金属达20多种。

70年代,可见光分光光度法,在金属、非金属无机物及某些有机物的测定中也得到了进一步地发展、充实与完善。紫外分光光度法在PAHs的测定中,红外分光光度法在CO的测定中,荧光分光光度法在铍(Be)、硒(Se)、PAHs的测定中也都得

到了开发与应用。

70年代, 电化学方法在空气监测领域已得到较多的应用, 占据举足轻重的地位。用离子选择电极测定氯化物、氟化物、腈化物; 电位计测定氟化物; 电导仪测定 SO_2 ; 库仑计测定可热解的硫酸盐气溶胶; 电流滴定仪测定 O_3 、 SO_2 。

70年代, 化学发光法也引进空气监测领域, 用来测定 O_3 。

70年代中期, IC(离子色谱仪) 开始在美国 EPA 实验室中应用, 测定阴离子和阳离子。

70年代, 传统的化学法因为简便、有效, 仍继续保留一席之地, 如用容量法测氯化物和氟化物, 用重量法测颗粒物的含量; 还有用比色法测硫化氢和氧化剂, 用滤波光度计测金属 Sb、As 等。

自动分析仪, 在60年代的基础上, 70年代又有较大发展。总烃分析仪、甲烷自动分析仪、CO 红外分析仪、 SO_2 电导分析仪、 SO_2 电流测定仪、 NO_x 的连续比色分析仪、含硫气体的火焰光度分析仪等一大批自动分析仪器推向了市场, 保障了空气自动监测系统的运转。

遥感技术, 光学遥测技术, 继续进行探索性研究^[15]。重点放在远距离、大范围测定大气中有害气体 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 O_3 、 SO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 NH_3 等。

4.1.2.6 采样技术和前处理技术取得了很大进展

(1) 采样技术: 《空气采样与分析方法》第1版, 推出了气溶胶的采集与贮存、气体的采集与贮存、蒸气的采集与贮存。在测定低分子烃类化合物时, 为了采得有代表性的空气样品, 应用积分式空气采样器, 并采用液氮冷阱技术进行捕集与富集, 使方法检出限达到 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 级。在测定车间空气中硝化甘油时用固体吸附剂 Tenax GC 吸附, 然后用乙醇洗脱。在测定车间空气中 N-亚甲基二胺时用固体吸附剂 Tenax GC 吸附, 再用热解吸法解脱。测定空气中的甲醛用液体吸收法进行采样、富集。

(2) 前处理技术: 先进的与采样技术和分析测定技术相配套的前处理技术是《空气采样与分析方法》的又一显著特点。测定低分子烃类时, 采用液氮冷阱技术进行富集, 方法检出限达到 $\mu\text{L}/\text{m}^3$, 测定颗粒物或尿样中的金属 As、Se、Sb 时, 用氧化物发生器 AA 法, 改善了方法的性能, 使 As、Se、Sb 的检出限分别达到 5 ng、50 ng、50 ng, 大大地降低了它们的检出限。测定颗粒物中的 PAHs 时, 用索氏

提取法或超声波提取法进行前处理, 再用薄层色谱法或层析柱法进行净化与分离。测定车间空气中 SO_2 , 用离子交换柱除去阳离子的干扰。

4.1.2.7 空气监测网的发展

(1) 空气自动监测站的发展: 70年代, 随着电子工业的发展和计算机技术的逐步普及, 以及红外吸收技术、紫外吸收技术、紫外荧光技术、溶液电导率技术、分光光度技术、定电位电解技术、化学发光技术及遥测技术等分析化学领域的广泛应用, 大大地推动了空气自动监测系统的发展。空气自动监测站, 由60年代的十几个, 一下子猛增到70年代的2000多个^[16], 分布在美国各地, 形成了一个完整的全天候的自动监测网, 能及时的对各个主要城市主要地区的空气污染状况(6个常规项目) 进行现场实时报告。同时还应用人造卫星系统和激光技术大范围的监测大气中的 CO 、 O_3 的含量。从而使美国空气监测进入了一个跨区域性的自动监测的新时期。

(2) 空气监测实验室(站)的发展: 70年代, 美国在大力发展自动监测系统的同时, 常规的监测站(实验室) 也得到了很大的发展, 由1964年的40多个, 增至4000多个^[17]。这里面包括了工业卫生研究所在全国设立的一批空气监测站(点)。这些常规的空气监测站负责来自全国的环境空气、车间空气、工业废气、烟囱排气、汽车尾气等各类样品中的几百种污染物的分析测定(非现场的)。

4.1.2.8 质量控制(QC)的重大进展

(1) 重大进展: ISC 于1972年和1977年分别推出了《空气采样与分析方法》第1版和第2版, 使美国空气监测有了全国统一的标准方法。方法的标准化是质量控制最基本的技术支持条件, 也是质量控制工作达到一定水平的重要标志。ISC《空气采样与分析方法》的推出, 表明美国空气监测领域质量控制工作跨上了一个新的台阶。1972年的《空气采样与分析方法》第1版采用回收率样品——Recovery Sample(后来的加标样)的重复测定, 确定方法(或分析测定)的精密度和准确度, 并规定了测试仪器的零点校准和量程校准程序等。这些质量控制措施, 在一定程度上保证了测定数据的质量。1976年, EPA 颁发了《空气污染系统质量保证手册》。1977年, ISC 推出的《空气采样与分析方法》第2版中正式引进质量控制这个术语, 并阐明了它的基本概念和基本原理, 同时提出了在空气监

测领域中质量控制方案的基本内容(仪器控制、方法控制、个人误差控制)和质量控制方案的基本依据(进行校准以保证准确度;重复试验,保证精密度)。理论上的突破,推动了质量控制工作的飞跃。在50年代~60年代的基础上,《空气采样与分析方法》第2版提出了设计和评价质量控制方案应考虑的七大要素,以及影响质量控制的六大手工操作。另外还制订了标准气的配制、空气分析系统的动态校准等基础性技术支持程序。还开发了一些实验室内的日常分析工作中的质量控制程序,如用分光光度——双硫脲法分析血浆中的铅含量时,该程序是:①分析每批样品时,必须包括至少两个校准点(即用双浓度校准);②两个空白;③一个回收率试验;④检查分光光度计的波长和光密度的响应值。这些新的成果,大大地充实了质量控制的内容。特别重要的是《空气采样与分析方法》第2版提出了空气监测总的质量控制方案的概念,即采样与实验室分析的质量控制方案(也就是后来的全过程的质量控制方案的原型)的概念;实验室间的协作研究的概念;质量控制图的概念和实验室内质量控制方案的要点。空气监测总的质量控制方案包括采样质量控制方案和实验室的质量控制方案。实验室内质量控制方案的要点:使用重复测定、加标技术、内标、参考样品(也就是80年代的质量控制样品或标准参考物质)、标准样品和质量控制图,来进行精密度质量控制和准确度质量控制,并通过参与实验室间的协作等方式,对实验室的操作水平不断进行评价,以求不断提高,确保实验室内的各项分析工作总是处于受控状态。

(2) 不足之处和局限性:70年代中期,美国在空气监测领域和水质监测领域中,几乎是同时提出和应用QC这个术语,但在这两大领域中有关质量控制的基础工作却存在着很大的差距。一般说,空气监测领域这一基础工作比水质监测领域要落后15年左右,它只相当于水质监测领域60年代的水平。因此70年代美国空气监测QC工作尚存在许多不足和局限性则很容易理解。

A. 首先《空气采样与分析方法》第1版中的57个方法,全是试行的,第2版中的136个方法中,132个是试行的。这些方法多数来自刊物《Health Laboratory Science》,但这些方法的绝大多数尚未进行实验室间的方法验证,因此只是试行的。试行方法往往有待于进一步完善与提高。如有的方法

中往往缺少规范化的、完整的方法性能指标(方法检测限、精密度、准确度、线性范围等)。第2版的分析方法中关于“方法性能”这一项指标的表示方法尚不够规范,有的方法甚至数据不全。如准确度,有的方法用绝对偏差来表示,有的用相对误差来表示,有的用回收率来表示。精密度,有的方法用标准偏差来表示,有的用相对标准偏差来表示。而且有的方法连这样的数据(表示准确度和精密度的数据)也不全。有些方法缺少参考样品(质量控制样品)的验收标准数据。这给分析测定的质量控制工作带来困难。对于有些方法,即使上述这些指标是全的,但由于它们大多出自少数较高级别实验室,往往缺乏广泛性、代表性。这对于水平参差不齐的众多实验室,在分析各类不同样品、特别是基体较为复杂样品时,要达到方法上规定的精密度、准确度的要求是相当困难的,这给分析方法的可行性、权威性带来质疑。

而在水质监测领域,1965年《标准检验法》第12版中的全部分析方法都在12~45个试验室间进行了协作验证。这些实实在在的基础工作比空气监测领域超前15年以上。

B. 70年代空气监测的质量控制工作,虽然较60年代从理论上到实践上都有重大飞跃,如引进质量控制的概念,总的质量控制方案的概念,提出了设计和评价质量控制方案应考虑七大要素,影响质量控制的六大手工操作,开发并应用实验室内质量控制方案等。但它毕竟是刚刚越上一个新的台阶,许多内容需逐步加强、开发、充实与完善。例如:如何进一步完善QC理论;设计更加有效的QA技术支持条件和QA措施,制定更加科学的、完整的QC程序,上述这些工作还是80年代空气监测领域QA/QC的重要课题。

在水质监测领域,《标准检验法》第10版(1955年)中引进了准确度、精密度、加标回收率、重复测定等概念,并提出了许多标准程序:校准曲线绘制程序,重复测定程序,加标回收率测定程序,标准参考物质(即参考样品)测定程序,仪器校准程序。《标准检验法》第11版(1960年)中,提出了校准曲线的日常校核程序。《标准检验法》第12版(1965年)中,提出了实验室的自我评价程序等。上述这些基础工作较空气监测领域也超前15年以上。

(未完,待续)