

大气中半挥发性有机污染物的监测研究进展

董君, 王正萍

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:介绍了大气中半挥发性有机污染物的采样方法和气/固相分配模型, 综述了索氏提取、超声波萃取、超临界流体萃取、微波萃取、固相微萃取等样品预处理方法, 以及直接进样热解析和其他仪器分析方法, 对大气中半挥发性有机污染物的监测研究进展作了展望。

关键词: 大气; 半挥发性有机污染物; 监测

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2003)04-0013-04

Review of Development of Monitoring Techniques for SVOCs in Atmosphere

DING Su-jun, WANG Zheng-ping

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Sci. & Tech., Nanjing, Jiangsu 210094, China)

Abstract: It reviewed the development of sampling, gas/solid partition model and analysis methods for semi-volatile organic compounds (SVOCs) in recent years. It focused on comparing the sampling artifacts of high volume and diffusion denuder samplers. It also listed main pretreatment methods: Soxhlet extraction, supersonic extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction, and solid phase micro extraction. In addition it discussed the comparison between these methods and the direct sample introduction thermal desorption methods.

Key words: Atmosphere; Semi-volatile organic compounds; Monitoring

大气中的有机污染物根据挥发性质可分为挥发性有机污染物(VOCs)、半挥发性有机污染物(SVOCs)和不挥发性有机污染物(NVOCs)。SVOCs通常指沸点为 70℃~300℃, 蒸气压为 1.01×10^{-6} Pa~10.1 Pa 的物质, 它们能在气相和空气中的固相颗粒物之间形成一定的平衡^[1]。SVOCs 包括多氯二苯并二恶英(PCDDs)、多氯二苯并呋喃(PCDFs)、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯、有机杀虫剂, 以及冷凝形成二次有机溶胶的化合物等, 它们能吸附在颗粒物上被人体吸入, 对人类健康有很大危害。

1 采样方法

对于气态的 SVOCs, 常用的吸附剂有 XAD-2、Tenax、聚氨基甲酸乙酯泡沫(PUF)、Chromosorb 102、固体 β -环糊精等; 对于固态颗粒物, 常用的采样滤膜有玻璃纤维滤膜(GFF)、石英纤维滤膜、铝箔滤膜等。根据采样动力的不同, 可将采样方式分为

被动式采样和主动式采样 2 种。

1.1 被动式采样

被动式采样无需动力, 它的发明源于植物叶片。植物叶片比表面积很大, 而且表面具有一层类蜡的角质层, 能粘附 SVOCs, 一直被广泛用于研究空气中的 SVOCs, 但也有许多缺陷限制了其应用。针对这种情况, 有人发明了标准被动式采样器, 常用的采样膜为涂有蜂蜡的滤纸、涂有黄油的显微镜玻璃片、涂有 GC 固定相的显微镜玻璃片、水洗布和装有类脂物的透析管。

Muller 等^[2]评价了新型的被动式采样器。它由涂有三硬脂酸甘油酯的玻璃纤维布组成, 被称为“合成叶子”, 综合了叶片的方便性与标准采样器的优点。研究表明, 利用该采样器收集气相的 PAHs 有很好的重现性, 且与大流量采样器的测定结果相

收稿日期: 2003-01-28; 修订日期: 2003-04-09

作者简介: 董君(1974-), 女, 浙江开化人, 在读研究生, 主要从事大气中半挥发性有机污染物的研究。

吻合。

1.2 主动式采样

1.2.1 大流量采样器

大流量采样器一般配有 GFF 收集固相的 SVOCs, 配有 PUF 收集气相的 SVOCs。它存在 2 种潜在的采样误差, 一种是吸附在颗粒物表面的 SVOCs 从固相蒸发, 引起气相测量值偏高; 另一种是气相的 SVOCs 吸附在滤膜或颗粒物表面, 引起固相测量值偏高。

Berner 等将大流量采样器改进为五段式冲击器, 使用铝箔吸附颗粒物, 可以减少采样误差, 允许足够高的气流率, 更适合大气中 SVOCs 的采集。Poster 等^[3]使用五段式冲击器研究大气中 PAHs 的粒径分布, 表明 PAHs 多分布在直径 < 1.5 μm 的颗粒物上。

1.2.2 扩散溶蚀采样器

空气流中的气相和固相 SVOCs 通过一系列内壁涂有固体吸附剂或高沸点液体的溶蚀管, 气相 SVOCs 扩散到溶蚀管内壁而被吸附, 颗粒物扩散得比较慢, 通过溶蚀管后被收集到滤膜上, 其中部分被气流带走的 SVOCs 由滤膜后的吸附剂捕集。扩散溶蚀采样器在过滤去除颗粒物之前, 通过扩散吸附涂层将气相 SVOCs 从气流中转移, 而且滤膜后的吸附避免了因颗粒物挥发而带来的固相数值的损失, 从而减少了采样误差^[4-7]。

扩散溶蚀采样器可能存在以下误差: ①细小颗粒物吸附在溶蚀管壁上, 导致气相测量值偏高; ②吸附在颗粒物上的 SVOCs 通过溶蚀管时解吸附, 引起气相测量值偏高; ③挥发性分析物穿透到下流的吸附剂中, 导致固相测量值偏高。

Peters 等^[4]用大流量采样器和扩散溶蚀采样器采集空气中的 SVOCs。结果表明, 装有 PUF 的大流量采样器不适合采集有机氯化物和二环、三环的 PAHs; 扩散溶蚀采样器更适合采集相对挥发性较大的 SVOCs; 对于已经有效采集的 SVOCs, 2 种采样器的总量测定结果相吻合; 大流量采样器采集的 SVOCs 的气/固相配比与 Junge-Pankow 模型相符。

Tang 等^[6]使用多系统、多渠道、大流量的 BIG BOSS 扩散溶蚀采样器收集大气中的细颗粒物, 研究粒径分布与 SVOCs 的组成。结果表明, 大部分吸附在粒径为 0.4 μm ~0.8 μm 颗粒物上的 SVOCs 在采样时流失, 包括链烷类物质、芳香类物质、有机酸和酯。

Gundel 等^[7]研究表明, 扩散溶蚀采样器决定相分配的误差较小。

2 气/固相分配系数

2.1 气/固相分配系数的意义

了解气/固相分配过程, 可以模拟 SVOCs 如何进行下列作用: ①在气/固相之间的分配, 以及给人类和其他生物造成的健康效应; ②通过干沉降和湿沉降从城市污染区转移; ③光降解成其他物质; ④通过平流效应从污染区转移^[8]。

2.2 气/固相分配系数的数学模型

有机物的空气质量模型包括总有机颗粒物溶胶模型、固相中的单一有机物转移模型、独立光化学模型等。气相和固相有机物同时跟踪, 以预测 SVOCs 气/固相交换方面的研究比较少^[9]。到目前为止, 所有的大气中 SVOCs 的气/固相分配模型, 无论是 Junge 模型, 还是 Junge-Pankow 模型, 都基于一个假设前提: 分配过程主要含有简单的物理吸附过程^[1,8,10-13]。

这些模型主要使用下列方程描述气/固相分配过程:

$$K_p = \frac{F/\rho_{\text{TSP}}}{A}$$

式中: K_p ——依赖于温度的常数, $\text{m}^3/\mu\text{g}$;

ρ_{TSP} ——总悬浮微粒的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

A ——SVOCs 在气相的质量浓度, ng/m^3 ;

F ——SVOCs 在固相的质量浓度, ng/m^3 。

Mader 等^[10]以 PCDDs、PCDFs 和 PAHs 为对象, 研究温度和相对湿度对 K_p 值的影响。结果表明, 温度每变化 10 $^{\circ}\text{C}$, 引起 K_p 值的变化为 2.4 $\text{m}^3/\mu\text{g}$ ~3.4 $\text{m}^3/\mu\text{g}$; 相对湿度在 21%~50% 范围内变化时, 对 K_p 值没有影响。

Jang 等^[14]研究发现, 湿度对极性溶胶里疏水性物质的气/固相配比影响较大。

3 样品分析

3.1 预处理方法

样品采集后, 通常先用溶剂将有机化合物从溶胶中萃取出来, 然后预浓缩, 有时还需进行衍生化或其他预处理步骤。常用的萃取方法有索氏提取、超声波萃取、超临界流体萃取、微波萃取和固相微萃取等^[15]。

3.1.1 索氏提取(S Soxhlet Extraction)

索氏提取又称脂肪提取,是最常用的液-固萃取方法,可从颗粒物、沉积物和生物组织等固体样品中提取物质。该方法比较费时,所需溶剂量大,分析时常需采取有效的净化方法作进一步处理。

3.1.2 超声波萃取(Supersonic Extraction)

超声波萃取利用超声空化作用,使固体样品在溶剂中容易分散、乳化,从而加快溶解速度。该方法萃取时间短,萃取效果好。

Mader 等^[1]、Muller 等^[2]、Poster 等^[3]曾报道用超声波萃取大气样品,均获得了较理想的回收率。

3.1.3 超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)

超临界流体的性质介于气态和液态之间,具有类似于气体的较强穿透力与类似于液体的较大密度和溶解度。操作压力和温度的变化会引起超临界流体对物质溶解能力的变化,改变压力或温度,可以将样品中的不同组分按其 在流体中溶解度的大小先后萃取分离。在超临界流体中加入少量的夹带剂,如甲醇、异丙醇等,可改变萃取溶质的溶解能力,从而缩短萃取时间。

3.1.4 微波萃取(Microwave Assistant Extraction, MAE)

微波萃取利用极性分子可迅速吸收微波能量的特性加热具有极性的溶剂,如甲醇、乙醇、丙酮等。该方法萃取时间短,溶剂用量小,能同时处理多份样品,对于热不稳定物质,可避免长时间高温引起分解,有助于被萃取物质从样品基体中解析。

3.1.5 固相微萃取(Solid Phase Micro Extraction, SPME)

SPME 装置由特殊材料涂层的萃取膜和经改造的注射器 2 部分组成,可将采样和样品预处理集于一体,具有选择性强、操作简便、避免有机溶剂二次污染、可直接与 GC 或 GC/MS 联用等特点。

3.1.6 其他方法

溶剂萃取是色谱分析的基本预处理技术,耗时长,所需样品量大,灵敏度不高,需用不同的溶剂反复萃取。因此,发展一种简单的样品导入技术,对于将高速气相色谱应用于空气质量监测、实验室研究和实地测量很重要。Varian 公司开发了一种直接进样器(DSI),采用程序升温进样,与热解析方法结合,无需进行样品预处理,所需样品量小,测定 SVOCs 的灵敏度较高,由溶剂和实验室污染带入的干扰峰小,并有可能实现自动进样。

Falkovich 等^[16]利用 DSI 将采集了 SVOCs 的铝箔滤膜热解析,然后用 GC/MS 分析,测定出喹啉、甲基喹啉同分异构体、PAHs、正构一元羧酸等物质。该方法省却了复杂的预处理程序,所需样品量小,重现性和回收率均符合要求,是测定溶胶中有机的理想方法。

Sidhu 等^[17]使用热解析和索氏提取 2 种方法测定柴油燃烧排放的 SVOCs,发现热解析法在速度、简易程度、灵敏度方面都具有优越性。

3.2 分离分析方法

大气中的 SVOCs 属于痕量范围,萃取后要先经真空回旋蒸发器或 K-D 浓缩仪浓缩至 5 mL 左右,再用吹氮浓缩至 1 mL 左右,然后用分辨率高、分析速度快、进样量少的色谱仪分析。常用的仪器有 GC/FID、GC/ECD、GC/MS、GC/FTIR、HPLC 等。

Peters 等^[4]使用 HP 5890 气相色谱仪分析大气中的有机氯,ECD 检测器。载气流速 1.9 mL/min;进样口温度 250 °C;检测器温度 300 °C;柱箱初始温度为 100 °C,保持 2 min,30 °C/min 升至 130 °C,2 °C/min 升至 250 °C,4 °C/min 升至 290 °C,保持 10 min。使用 HP 5890 气相色谱仪分析 PAHs,检测器为 HP 5972A MSD。压力程序为 75.8 kPa 保持 1 min,3.45 kPa/min 升至 207 kPa;进样口温度 60 °C,保持 0.05 min,25 °C/min 升至 310 °C;柱箱温度为 60 °C,保持 1 min,20 °C/min 升至 130 °C,6 °C/min 升至 310 °C,保持 15 min;检测器传输线的温度为 290 °C。

Falkovich 等^[16]采用 DSI 热解析方法分析 SVOCs,使用 Varian 3400 气相色谱仪,Satum 2000 质谱检测器。进样口初始温度为 120 °C,200 °C/min 升至 350 °C,保持 3 min,让样品热解析;柱箱温度为 40 °C,保持 4 min,5 °C/min 升至 300 °C,保持 4 min。与常规注射器进样相比,使用 DSI 热解析出峰的保留时间延迟 70 s~90 s,对峰宽没有影响。

4 展望

大气中的 SVOCs 对人体健康的影响已引起全世界的关注,今后监测研究的重点是发展更新、更好的采样器和采样滤膜,以减少采样误差;寻求更快速、简便、高效的预处理方法;探讨气/固相分配机理,建立更合理的数学模型,以预报大气中 SVOCs 的种类;摸索更灵敏、快速的检测方法等。

我国对大气中 SVOCs 的监测研究与国外相比

还存在一定的差距。近几年来,我国的沙尘暴天气比较严重,而 SVOCs 有很大一部分以吸附于颗粒物的形式存在。因此,加大对 SVOCs 的监测力度,并制定相关标准,从源头控制 SVOCs 的排放很有必要。

[参考文献]

- [1] MADER B T, PANKOW J F. Gas/ solid partitioning of semi-volatile organic compounds (SOCs) to air filter. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOC and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(17): 3422- 3432.
- [2] MULLER J F, HAEKER D W, CONNELL D W, *et al.* Passive sampling of atmospheric SOC using tristearin-coated fiberglass sheets [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 3525- 3534.
- [3] POSTER D L, HOFF R M, BAKER J E. Measurement of the particle-size distributions of semi-volatile organic contaminants in the atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(8): 1990- 1997.
- [4] PETERS A J, LANE D A, GUNDEL L A, *et al.* A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semi-volatile organic compounds in the atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 5001- 5006.
- [5] TURPIN B J, LIU S P, PODOLSKIE K S, *et al.* Design and evaluation of a novel diffusion separator for measuring gas/ particle distributions of semi-volatile organic compounds [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(12): 2441- 2449.
- [6] TANG H, LEWIS E A, EATOUCH D J. Determination of the particle size distribution and chemical composition of semi-volatile organic compounds in atmospheric fine particles with a diffusion denuder sampling system [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(5): 939- 947.
- [7] GUNDEL L A, STEVENS V C L, DAISEY J M. Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29: 1719- 1733.
- [8] PANKOW J F, STOREY J M E, YAMASAKI H. Effects of relative

- humidity on gas/ particle partitioning of semi-volatile organic compounds to urban particulate matter [J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2220- 2226.
- [9] FRASER M P, KLEEMAN M J, SCHAUER J J. Modeling the atmospheric concentrations of individual gas-phase and particle-phase organic compounds [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(7): 1302- 1312.
- [10] MADER B T, PANKOW J F. Gas/ solid partitioning of semi-volatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to Teflon membrane filters [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 4879- 4887.
- [11] LIANG C, PANKOW J F. Gas/ particle partitioning of semi-volatile organic compounds to model inorganic and ambient smog aerosols [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(11): 3086- 3092.
- [12] PANKOW J F. An absorption model of gas/ particle partitioning of organic compounds in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28(2): 185- 188.
- [13] PANKOW J F, BIDLEMAM T F. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure. 1. Theory and analysis of available data [J]. Atmospheric Environment, 1992, 26(6): 1071- 1080.
- [14] JANG M, KAMENS R M. A thermodynamic approach for modeling partitioning of semi-volatile organic compounds on atmospheric particulate matter: humidity effects [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(9): 1237- 1243.
- [15] 王 赓. 痕量有机氯化物分析中的样品预处理方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 8- 10.
- [16] FALKOVICH A H, RUDICH Y. Analysis of semi-volatile organic compounds in atmospheric aerosols by direct sample introduction thermal desorption GC/MS [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(11): 2326- 2333.
- [17] SIDHU S, GRAHAM J, STRIEBICH R. Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels [J]. Chemosphere, 2001, 42: 681- 690.

本栏目责任编辑 姚朝英

• 简讯 •

扬州市环境监测中心站开始编报“南水北调”源头水质周报

“南水北调”东线源头扬州三江营水质自动监测站建成试运行至今已 8 个月有余,整个系统运行基本正常。三江营水质自动监测站是国家环保总局“十五”期间规划在全国重点流域建设的 100 个水质自动监测站之一,由扬州市环境监测中心站负责管理。目前水质自动站安装的仪器有五参数分析仪(水温、pH、溶解氧、电导率及浊度)、氨氮分析仪和高锰酸盐指数分析仪。2003 年 5 月底,扬州市环境监测中心站开始向中国环境监测总站试报长江三江营断面的水质状况周报,从 6 月 11 日起,在《中国环境报》的“全国主要流域重点断面水质自动监测周报”栏目中发布。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2003 年第 6 期