



关于环境监测分析的述评 (上)

吴锦 曾北巍 马延林 罗秉淑 宇振东

环境科学是一门综合性很强的新兴学科。它的研究重点是污染物在环境系统中的运动规律及其引起的环境质量变化与控制污染、改善和保护环境的原理与方法。近十几年来随着环境保护工作的开展,应用有关基础学科的原理、方法和新技术,对环境污染问题进行共同探索和研究,逐渐发展成为一些新的独立学科:例如,环境化学、环境声学、污染生态学、污染土壤学、环境化学地理、环境医学、环境毒理学、环境微生物学、环境海洋学以及环境工程学等分支学科。

但不管哪一门分支学科,都是以环境污染为研究对象,很多研究工作都离不开环境污染的基本调查,而在这一方面,分析监测占着重要位置。因此,这里所介绍和论述的主要问题就是对环境污染物进行分析监测的若干新技术、国内外现状以及在环境分析监测方面赶超世界先进水平的若干措施的初步设想。

一、环境分析化学

环境分析化学是环境工作必不可少的重要手段和耳目。它涉及的面广、对象复杂而内容丰富,随着环境科学的发展,必然要迅速地推动环境分析向纵深发展。

由于环境中污染物种类繁多,但浓度极低而化学性质又极不稳定,所以需要使用和发展痕量和超痕量分析方法。环境分析越来越要求灵敏度高、准确度高、再现性和选择性好、速度快、连续化和自动化。对环境分析的要求也由原来的元素和组分的定性定量,发展到要求对复杂对象的组合进行价态、状态和结构的分析以及微区薄层分析。

当前环境分析测试技术发展的趋势是:分析方法标准化、监测技术连续自动化、大量采用激光、遥感遥测等新技术。

(一) 分析方法标准化规范化

对同一的分析试样由于使用的采样方法和分析方法之不同,其得到的分析数据也有不同。为了保证分析数据的可靠性和准确性,最重要的是需要统一方法,使分析方法标准化规范化。

国外对于环境分析的标准化工作是十分重视的。如美国环境保护局(EPA)从成立以来,就把环境分析的标准化作为该局的主要任务之一,规定其所属各环境监测室及其辅助室负责对分析质量进行校核,称为质量保证规划。另外,对各种分析方法和监测仪器进行质量评价。做法是:

1. 提供有关取样技术、样品保存技术、定性和定量方法以及质量控制的手册、指南或书刊,以求分析方法的标准化规范化。
2. 提供已知标准样品,供核对用。
3. 提供未知样品,供实验室间的核对,或供研究分析操作方法之用。

4. 提供样品对化验室的分析质量进行评价, 让环保管理机构了解所属化验室化验人员的水平, 对分析结果不可靠的化验室和化验人员要求其改善测试技术和提高分析质量。

同样, 日本环境厅公布了工业用水、工厂排水、选矿废水、坑道废水、天然水以及大气等的分析方法(JIS), 有些方法几经修订, 不断完善。

国外对环境分析标准样品工作非常重视。美国国家标准局(NBS)为环境污染物提供了一系列的标准样品: 如气体排气分析用标准混合气样品 30 种、放射性物质 120 种、水中汞 2 种、煤尘中有害元素 13 种。还提供了土壤、岩石、生物及食品等方面的标准样品。研究中的样品有: 空气中 SO_2 、 NO 、 NO_2 及多种氟里昂等标准物、水中痕量污染物、沉积泥和生物样中汞(包括甲基汞)以及 PCB、镉、铬、铅等的标准样品。日本及瑞典等国家在制定标准样品方面也作了大量工作。

(二) 痕量分析

痕量分析以检出和定量试样中的痕量物质为目的, 它同使用微量试样进行的微量分析是有区别的。痕量分析不仅要进行元素的分析, 并且要进行化学种类的分析, 必要时, 还要进行对象物质的状态分析。试举汞的分析为例, 无机态汞同有机态的甲基汞对生物体的毒性是有差别的, 而如果不把两者区别开来进行分析, 就没有环境分析化学的意义。可是, 现在对痕量的化学状态的分析还不一定都是可能的, 因此得到的数据大部分还都是有关元素的分析。现将痕量分析的概况分别介绍于下。

1. 光学法

(1) 原子吸收光谱是环境分析中测定痕量金属的有效手段, 它可测定六七十种金属, 应用非常广泛。原子吸收的新进展是:

近年来, 无焰原子吸收发展迅速, 由于双光束仪器的应用和石墨炉原子吸收方法的研制成功, 使灵敏度提高 1—3 个数量级, 甚至可达 ppt 量级。在直接用于分析生物体和生物材料时, 可省去预处理因而操作简便, 但也有背景干扰大及取样少代表性不足的缺点。无焰原子吸收的另一种形式——冷原子吸收法, 作为测汞方法已被广泛采用, 检出极限可达 0.1 毫克/毫升。

利用塞曼效应改进选择性, 提高灵敏度, 其灵敏度可检出十几个或几十个原子。

火焰原子吸收中采用超声喷雾可增大释放率, 提高分析灵敏度。对于银、镁、镉、锌的检出限度大大提高。

(2) X-射线荧光光谱法已被广泛应用于现场的环境分析监测中, 分辨力高, 选择性好, 但有相当部分的讯号被晶体吸收消耗, 灵敏度低的缺点。近来的发展动态是:

能量分散-X 射线法: 试样被辐射, 二次射线直接进入多路分析器, 将系统计算机化, 可同时测定 50 余种元素。

固态检测器技术: 用漂移锂进入硅或锗是 1974 年以后发展的新技术, 是一种多道检测器, 能分离分辨多种元素的 X-射线。此法不破坏样品、数据分析简单、易于计算机化和自动化。

重离子感应 X-射线荧光分析: 用重离子激发而得到的光谱可以减少韧致辐射背景, 使灵敏度提高几百倍。

此外, 化学发光及电解化学发光等痕量分析法已达到实用化阶段。在用大气中的聚卤化

合物或亚氧化氮同金属钠蒸气反应的化学发光分析中, 检出下限四氯化碳为 10^{-9} 克, 三氯乙烯为 10^{-11} 克。NO_x 的测定范围最小为 0—0.5ppm, 最大为 0—5ppm。最近, 作为化学发光法的高频激发等离子体发光将会越来越发展。

2. 电化学分析法

七十年代以来有很大的发展, 其最活跃的领域是:

(1) 电极或电极探头(包括离子电极): 其传感器直接浸入水样就可测定, 也可搞成连续自动测定。电极探头作为污染测试手段十分有利, 在国外已引起广泛注意, 但大多数电极的选择性和灵敏度有待提高。

(2) 微分脉冲极谱和溶出伏安法: 它对许多重金属(如镉、铅、锌、锡、锑、砷、铬等)有很高的灵敏度(ppb 级), 其检出下限为 0.01 ppb。这种分析方法能在同一溶液中对多种金属离子同时进行连续测定, 还可测定某些痕量金属的赋存价态和状态, 对研究水化学、生态化学、毒理学及环境化学方面有其独到之处。近年来利用脉冲极谱和伏安法研究某些痕量有机污染物(如酚、多环芳烃、亚硝胺、硝酸与亚硝酸根等)的测定也有进展。结合我国的实际情况而言, 由于极谱等电化分析有较坚实的基础, 可以充分利用这方面的力量和设备, 解决诸如痕量重金属等污染物的分析问题, 以弥补当前我国原子吸收、X 射线荧光等仪器数量的不足, 作为当前环境分析中的一种过渡性措施, 特别是在中小化实验室推广是有现实意义的。

3. 色谱法

气相色谱(包括与质谱联用)、高速液相色谱、离子交换色谱及凝胶色谱等在环境分析方面对分离和定量是非常有用的。新的进展是:

(1) 在分析方法方面, 近年来在研究氟取代的 β -二酮类的金属螯合物的挥发性和气相色谱上有很大进展, 痕量的铍、铬、铝、镓、铟等的气相色谱法开始用于环境分析和医学临床检验。其中铍、铬、铝等的灵敏度高达 10^{-12} 克, 超过了所有的其它方法。近来利用气相色谱法对某些元素的赋存价态和状态进行分析, 如测定水体中的亚砷酸、砷酸、一甲砷酸、二甲砷酸、三甲砷酸, 这对于研究元素在环境中的无机—有机化的相互转化机制很有价值。

(2) 多性能化: 色谱的特点是能把混合物分离为单体, 配合各种类型的检测器, 解决很多过去无法解决的问题。美、日、英、荷等国家生产的气相色谱仪, 均属多性能、有双流路、双柱及玻璃柱系统, 自动程序升温, 并附有多种检测器。如 (i) 四臂钨丝热导池, 灵敏度很高。(ii) 氢焰离子化检测器, 用于测定各种烃类。(iii) 电子捕获检测器, 以 ⁶³Ni 作放射源, 可用于 350℃ 高温, 对有机氯农药和 PCB 等电负性物质的测定, 灵敏度很高(10^{-11} 克)。(iv) 火焰光度检测器对有机磷和硫的化合物都有特殊的选择性。

4. 其它的方法

(1) 发射光谱: 近年以来由于氩等离子体发射源的出现, 使发射光谱别开生面。它能显著提高讯噪比和扩大探测限度, 据称可检测 35 种元素, 灵敏度可达 0.5×10^{-9} — 35×10^{-9} 克。用于环境分析, 特别是生物材料中多金属的分析已卓有成效。

(2) 电子能谱法: 对于表面研究特别有利。有关表面氧化、气体吸附、多相催化作用、表面之间的扩散作用、薄层和大块物质的差异、表面上气体反应等都可用电子能谱解决。在生物

分子中寻找活性位置,如对在酶中的活性中心的金属离子进行测定等。X-光电子能谱可作元素官能团分析,还能做分子结构鉴定和研究化学键。电子能谱对于从分子水平认识污染物是一种有用手段。

二、国外监测网站的设置和布局

利用自动监测系统可以随时和连续地判明环境污染的程度,了解环境质量状况,研究环境污染对人体健康和社会活动的影响,制订环境标准,进而弄清污染机理和污染规律并对污染的防治对策进行监督和评价。因此,环境监测工作发展到连续化、自动化、计算机化,建立自动化监测网站对环境保护和科研工作起着十分重要的作用。

当前,美、日、西德、瑞典、英国、苏联以及东欧等一些国家都建立了自动监测站。现就其中几个国家的大气和水质自动监测系统的情况简单介绍于下。

(一) 大气污染监测系统

大气污染监测系统,一般按一个地区(省、州、市)组成一个监测网,它由一系列的监测站(包括厂矿排放监测点在内)和一个中心站(或研究所)组成。各监测站(点)与中心站保持自动的信息联系并接受中心站的控制和指挥。再由各地区或各城市的监测网构成全国的大气污染监测系统。全国监测中心站通过自动通讯系统定时从各地中心站收集数据和发出指令。这种组织形式叫做“三级大气污染监测系统”。在这个系统中,监测站(点)直接监测大气和污染源排放的污染物浓度和测量气象参数;地区中心站和全国中心站则根据这些数据控制污染源并绘制地区的或全国的污染分布图。通过数学模式计算掌握污染发展趋势,以此为基础进行污染预报、警报或采取紧急措施。所以对环境污染最有效的监测方法就是建立环境自动监测系统。

美国于1954年首先在洛杉矶市建立起由几个大气污染连续监测站所组成的监测网。到1976年为止,根据全国的工业分布、气候和地形等条件,把全国划分为247个空气质量控制区,每个区各设置若干监测站。全国已有6000多个监测点,其中约250个左右是国家级的,其余则分属于州或县。另外,美国又根据监测目的不同相继建立了空气质量控制区的监测网、国家空气警戒网、空气连续监测规划监测站、区域空气监测系统的监测网、居民健康和环境警戒系统的监测网等等。这几个监测系统的作用各有不同,有的属于预测预报、控制环境的;有的是研究环境污染物的排放、迁移、转化和消失过程的;有的是研究大气污染对人体健康的影响的。总之,在美国已形成了全国性的大气监测网并且还建立了国家大气数据库和国家排放数据系统。

目前国外大气监测站的布点方法有以下几种。

1. 几何图形布点法:在污染源较分散的情况下,采用方格座标平均布点法。各点间的距离为28公里(或更小些);在污染源比较集中的情况下,可采用同心圆布点法,以污染源群为中心,同心圆半径分别为4、10、20、40公里,相应地在各圆环设置6、6、8、4个点。亦可结合地方常年的主导风向,以污染源为中心,按阿基米德螺旋线式布点。这种几何图形布点法所获得的监测数据便于绘制污染图和研究数学模式。

2. 按功能分区布点,即按工业区、居民稠密区、商业繁华区、交通频繁区、公园游览区等分别设置若干个布点。这种布点法更便于了解污染源对不同功能区的影响。

美国监测站的布点一般是25万人口设一监测站,但也要考虑气候和工业布局的情况,如SO₂的监测站则是每10万人设6个人工监测站或3个自动监测站。

另外,美国为了研究污染物的排放、迁移、转化和消失规律在密苏里州圣路易市设置的监测网共有 25 个站,采用的是几何图形布点法,以 1 号站为中心向北顺时针方向,沿阿基米德方向分布,最终的一站是南边的第 25 号站,各环平均半径分别为 5、11、20、44 公里。各站的海拔高度一致。网的中心部分设站较密,以便获得污染物的浓度梯度的分布。最外围设 4 个站,按 90 度方位角分布,外围尽量远离大的污染源。其余的站,距离污染源(如烟囱、交通要道)至少 1 公里以上。各站周围避免高建筑物,建筑物高度最多不要超过监测站与该建筑物之间水平距离的 1/10,而且避免把站设在风口。总之,监测站的数量、分布与工业布局、交通状况、人口密度、功能区的划分、气候、地形都和建站的目的有关。

当前,美国发展到用经验公式确定布点方法: 即, $N = N_x + N_y + N_z$ 。

N ——总站数

N_x ——污染浓度超标的分区站数

N_y ——污染浓度超过本底而低于标准的区域站数

N_z ——污染浓度低于本底的区域站数

$$N_x = 0.0965 \frac{C_m - C_s}{C_s} x$$

$$N_y = 0.096 \frac{C_s - C_b}{C_s} y$$

$$N_z = 0.0004z$$

C_m ——最大的实测值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

C_s ——标准值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

C_b ——本底值 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

x ——超标的区域面积 km^2

y ——低于标准而大于本底的区域面积 km^2

z ——本底值的区域面积 km^2

3. 按人口密度和污染程度确定布点密度

建立大气污染监测系统要有一定数量的固定监测站为基础,但其数量总是有限的。所以有些国家的监测系统除固定监测站外,还设有流动监测装备,以此弥补固定站的不足。流动监测装备有: 大气污染监测车、气球、火箭、飞机、宇宙飞船和地球卫星等。

日本的环境监测系统是由中央、都道府县和厂矿企业三级监测网站组成的。截至 1975 年为止,全国 47 个都道府县都建立了自动化的大气监测局,全国有监测中心 55 个,平均每个中心有 20 个监测站,近几年全国共有监测点 1685 个。还另有 74 个可移动的监测站和 247 个汽车废气测定站。现在日本的监测网站都实现了电视化。即设置在各测定站的各种自动测定记录仪以 1 小时为周期,对所规定的项目进行测定,每小时的测定值根据监测中心每小时的呼出信号自动传送给监测中心。监测中心每小时把所辖监测站送来的各种数据用数据处理装置进行整理记录,同时把所管辖区域内的污染状况明确地在大气污染监视盘上表示出来。由于实现了电视化就能对大气污染进行集中而经常的监测。并且在发生高浓度污染时,能采取临时紧急措施,利用按电钮的方式对各企业下命令,要求其采取适当措施,因此,工作迅速而效率也高。

西德的鲁尔地区建立了完整监测系统,在整个地区普遍建立了大气监测站,一遇有过浓烟尘沉降,就马上采取自动、电视和光弹等新技术进行监测,即使在无月光和下雨的黑夜,也能观

察到数公里范围内的粉尘。

当前,世界上已经建成许多大气污染自动监测系统,结构上有全自动的联动型,也有半自动的脱机型。有的监测系统是专门控制区域大气质量的,也有的是研究大气污染规律的。目前存在的主要问题是提高和保证监测系统长期连续运行的可靠性。根据 1976 年的情况看,比较好的国家是荷兰,全年的运行率达 95%,而日本神奈川则为 85%。我国的大气污染监测站网的设置方针应根据我国的具体情况予以考虑。目前,应首先考虑在人口较密、工业集中的地区和重点城市设置监测站网。

监测站设置的位置和数目应在进行污染源,污染物种类和数量及其对环境影响的大小普查后统盘考虑。在目前我国人力、物力有限的条件下,采用几何图形布点法显然是不合适的,而按人口密度和污染程度确定布点密度则是比较适宜的。

(二) 水质自动监测系统

1. 水质监测目的

水质监测是控制水质污染,合理使用水源,有效地保护水源的必要手段。通过对水质连续监测,可以掌握水质的连续性变化,及时发现水质的变化情况和对污染源进行追踪。通过连续监测还可以判明水质基线和趋势,掌握水质污染的迁移和转化规律,制定水质标准,建立水质监测的数学模式,进而开展污染的预报预测。

2. 水质监测系统及监测站

六十年代以后,美、日、英、德等国家都建立了水质自动连续监测站或半自动连续监测站,对河流、湖泊、港湾以及饮用水的水源、工业废水和生活废水的排放进行监测。这些国家的水质监测系统一般都分为三级:(1)一般站,为重点水样采集点,或者监测 1—2 项参数;(2)重点站,下设若干个水样采集点,能自动监测各种参数,测定的数据可直接通过电讯系统输送至中心站,并可发警报;(3)中心站,主要是数据处理、分析、贮存和警报。

建立的水质监测站分两种,即固定监测站和流动监测站。固定监测站设置在以下五种地方:(1)距离大型集中式给水系统取水点上游的一定距离的地方,以便发现河水水质有意外的严重污染;(2)对河流水质易造成严重危害的工业废水排出口的下流,监视该种工业废水对河流水质的影响;(3)江河入海口处,以便观察潮汐对江河水质的影响;(4)有重要水产资源的水域;(5)国际或省际水域可设在国界或省界。

在具体建站时,还得考虑河流洪水期的最高水位和交通、电源等条件。一个具有监测多种项目能力的自动监测站一般占地面积 20 平方米即可。

流动监测站,即装备有监测设备的车、船或飞机,它可根据需要活动于江河、湖泊及海洋以辅助固定站的工作。

3. 国外若干水质监测网站的设置情况

美国在 1973 年就已经建立了 1000 多个水质监测站而全国范围的水质监测系统则是在 1975 年建立起来的。

现在美国对三类水质进行监测,即排放水、饮用水和地下水、处理过的废水和地表混合的水。其分工是:城市和工厂废水的污染物浓度与水量由城市和工厂负责测定;地表水由州和联邦政府负责监测。地表水每月测一次,水生物的调查分析每年进行一次。

美国的水质监测网站有三种类型:

(下转第 12 页)

在植物监测中,由于监测工具是活的有机体,某些环境条件及植物本身的生长发育状况都会影响监测结果,因此,需加以认真分析。此外,植物监测本身也还有许多问题需要进一步研究,如怎样利用植物来定量监测大气污染程度;在复合污染情况下,如何监测出各种污染物;大气污染指示植物的症状学、监测机理以及选育对各种污染物特别敏感的优良指示植物等。

参 考 文 献

- {1} 江苏省植物研究所,城市绿化与环境保护,中国建筑工业出版社,1977年。
- {2} 江苏省植物研究所,环境保护(双月刊),6,2—4,1977年。
- {3} Jacobson, J. S. *et* Hill, A. C., Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas, (1970).
- {4} Nash, T. H., Air Pollution and Lichens, pp. 192—223, (1973).
- {5} Heck, W. W., International Symposium on Identification and Measurement of Environmental Pollutants, pp. 320—324, (1971).
- {6} 埴田宏,环境污染と指标植物(日), pp. 122—140, (1974).
- {7} 坂井弘,农业公害ハンドブック(日), pp. 42—50, (1974).
- {8} 埴田宏,环境与生物指标 1—陆上编—(日), pp. 53—66, (1975).

.....

(上接第6页)

(1) 国家河流质量统计网: 该网已建成 525 个站,把全国划分为 21 个区和 324 个水质统计单元。在一些河流的上下游建立永久性的监测站。这是为了解和分析全国水质和水量的变化趋势,为制定规划、土地利用研究等方面提供依据的,利用所测得的数据制成全国水系污染图。

(2) 国家水文基准点网: 这是为了掌握水质环境的背景值而建立的网点,以此研究人类活动对水文环境的影响。对全国 7000 多条大小河流进行采样分析。此外还对全国河流中总沉积物和总溶解固体物进行测定和计算。

(3) 国家水质警戒系统: 1974 年开展这项工作,建立了 70 个监测点。在排放区的上下游各设立一个监测站。三分之一的监测站设在小溪上,三分之一设在中等河流,三分之一设在大河上。监测 30 多项水质参数。

日本在 1973 年全国监测网中监测与健康有关的监测点有 4345 处,测定与生活环境项目有关的监测点共有数千处,到 1974 年环境厅系统的监测站已有 61 处,建设部系统的自动监测站有 101 处,地方公共团体设置的有 70—80 处,全国合计有 230—240 处。东京都的水质自动监测系统是日本最早建立的水质自动监测系统。它由一个监测中心和 27 个测定站组成的,已实现了监测电视化,整个系统平时由 6 个人管理。