

对大气中部分恶臭物的监测探索

刘 钧 蔡克健 何 燕

(云南省环境科学研究所)

近年来大气中部分恶臭物已经引起了国内外环境科学工作者的关注,在污染源调查、监测和恶臭防治方面做了许多工作。本文在前人工作的基础上对含硫恶臭污染物及氨的监测方法进行了新的探索。对人造纤维厂和垃圾场大气中恶臭物指定项目进行监测,获得了一些数据。

一、采样及实验装置

1. 采样吸收管的设计及试制

大气中的恶臭污染物,其传播途径及稀释规律受气象条件的强烈影响。它们的化学活性高,易与水亲合,成分和浓度易变。因而,恶臭污染物的仪器监测,采样是关键。我们把国外资料*介绍的采气和浓集两步骤合并为一步,即把特制的采样管置于液氮冷阱中,用泵抽吸,吸收管内装有粒度为 40—60 目的填料,因为粒度大,避免冷冻情况下阻塞。

在温度为 -196°C 的冷阱中,所有恶臭组分均被冷凝吸附于管内填料上。按分析要求,采样后的吸收管必须在 2.5 min 内由 -196°C 升温至 100°C 解吸进样。一般灯工玻璃适应不了如此剧烈的温度变化。经与云南省化工研究所玻璃仪器研制开发中心的专家研究,决定采用耐低温,膨胀系数较小的 11 号玻璃试制。为减低机械应力,设计了如图 1 所示的采样管,该管为直形,利于吸收剂的填充和解吸操作。克服了 U 型管弯曲部应力集中易碎及绕电热丝解吸加热时用电不安

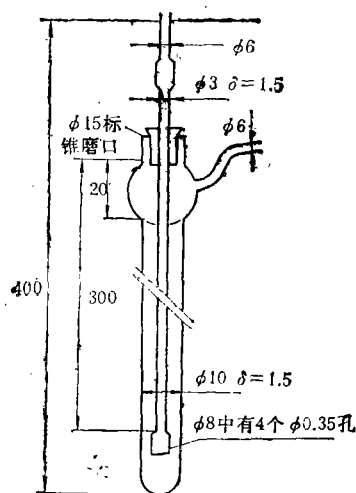


图 1 采样器结构图

全因素,加工中多次退火处理以彻底消除热应力。

我们试制的 10 支吸收管经 1987 年 6 月、7 月和 8 月三次野外采样,长途运输、多点多批次采样及解吸操作,无一损坏,符合分析要求。证明设计是合理的,试制是符合要求的。

2. 吸附剂的选用

文献[1]报道含硫恶臭污染物的吸附剂为气相色谱担体 TENAX, 60—80 目。我们无此担体,鉴于粒度较小,在液氮条件下采样易阻塞,因而选用性能与之相似的上海试剂一厂产的 402 有机担体, 40—60 目。在管端放入少许玻璃棉,不需填紧。每支吸收管可装入 0.2g。装好后,通氮气,流量为 60ml/

* 中国环境监测总站编译,环境监测资料, 4, 355—371(1984)。

min, 在 100℃ 温度下老化 2h. 冷却后用乳胶管把进出口连起来. 放入液氮冷阱中, 待液气平衡后, 盖好冷阱盖子. 到达现场后, 接上内衬 800W 电热丝的乳胶管即可采样.

在乳胶管内衬经拉伸的 800W 电热丝, 是为了克服在泵抽气时把乳胶管吸瘪而造成阻塞. 经实地使用, 泵的流量调节非常方便.

用过的采样管妥善保管, 可重复使用, 一般可使用 20 次以上. 若担体变黄, 则需另填. 实验表明 0.2g 吸附剂已经能完全吸附恶臭污染物.

3. 液氮冷阱

文献 [1] 报道, 日本使用液氧冷阱, 其温度为 -183℃, 国内液氮资源丰富, 液氮容器易于购置, 而液氧容器不易购置, 资源有限, 因而选用液氮做致冷剂.

用 8 公升冰壶做冷阱容器, 内盛三分之二体积的液氮, 盖子用低密度聚胺基泡沫塑料, 接瓶口尺寸加工, 并在其面上用电烙铁开三个 $\phi 13\text{mm}$ 的孔, 插吸收管, 此冷阱可供 24h 内采样及储运.

使用液氮冷阱, 安全, 低温浓集采样可降低样品在其吸附剂上的反应性, 对野外工作十分有利.

4. 解吸管式炉

按分析要求自制简易管式电炉 (图 2).

在一根内径 $\phi 18$, 长 300mm 的硬质玻璃管上, 用 600W 电热丝和石棉绳双线并绕, 电热丝两端用铜夹子固定, 石棉绳扎紧后, 测量

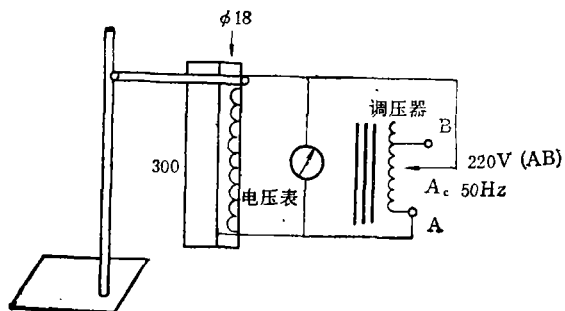


图2 自制管式电炉

其电阻为 50Ω . 经绝缘处理后, 用铁台固定.

在条件实验时, 在管内放一支 0—360℃ 的水银温度计. 考查在 2.5min 内管由室温升至 250℃ 所需的电压, 测得 80V.

热解吸进样时, 采样管由液氮冷阱中取出, 在空气中停留片刻, 等待氧由出口逸出完毕后, 用乳胶管与六通阀连接, 进行解吸附, 气路方向与采样时相反, 形成反吹. 合闸加热, 2.5min 后旋转六通阀进样, 待记录到有信号时拉闸, 六通阀复位, 完成进样过程. 取出采样管, 管式炉温度降至室温. 当前一个样测定完, 便可进行下一个样.

5. 进口仪器气路的改装

虽然日本岛津 GC-9A 系列气相色谱仪是微机控制的现代化仪器, 性能是优良的. 但该仪器是彼此独立的双气路、双检测单元配置, 未设置六通阀气体进样装置, 采样管解吸后的气样不能直接导入任一系统. 为满足本研究的特殊分析要求, 我们对仪器的双气路系统进行了改装, 在流路中插入六通阀进样单元, 如图 3 所示.

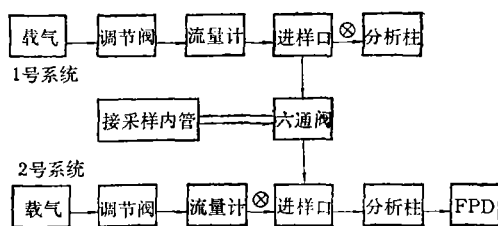


图3 气路图

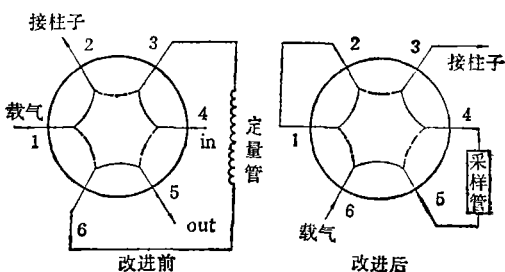


图4 六通阀载气改进图

图中有⊗处用盲堵密封,以切断原气路。

在分析过程中,我们仅开启 1 号系统的调节阀,由流量计显示分析所需流量及柱前压,2 号系统不必开启。让 1 号系统的载气经进样口流至六通阀,以后再导入 2 号系统的进样口,经柱分离后,进入火焰光度检测器。

此外,我们对六通阀的连结方式也做了改装,详见图 4。改装后的气路适合解吸反吹进样。

二、分析条件

1. 仪器: 日本岛津公司产 GC-9A 型气相色谱仪及 FPD-9 型火焰光度检测器*; 硫滤光片(透光波长 $392\mu\text{m}$),是含硫化合物的特征检测器。

2. 操作条件及工作参数

(1) 色谱柱: SE-30, 10%, Chromsorb AW, 60—80 目, $\phi 3 \times 3000\text{mm}$ 玻璃柱。

(2) 进样器温度 INJT: 150°C 。

(3) 柱箱温度 CITP: 65°C 。

(4) 载气: 高纯氮, 流量 $Q_{N_2} = 60\text{ml/min}$ 。

(5) 燃气: 氢气, 流量 $Q_{H_2} = 60\text{ml/min}$; 助燃气: 空气, 流量 $Q_{\text{air}} = 70\text{ml/min}$ 。

(6) 量程: Range: 1。

(7) 采样温度: -196°C (液氮冷阱)。

(8) 解吸条件: 由 -196°C 升温至 100°C , 经过 2.5min 。

(9) 采样管: 内径 $\phi 3$, 长 300mm , 内填上试 402 有机担体, 40—60 目。

(10) 进样量: 采样气体 1L , (校正为国际参考状态)经冷阱浓集在担体上,解吸后污染物全量进入色谱系统。

3. 图谱微处理机 C-R2A (x)** 工作参数: 最小峰宽 5; 斜率 600; 漂移补偿 0 (自动); 最小积分面积 10; 斜率改变时间 0 (自动); 纸速 10mm/min ; 衰减 $1/2^x$, $x = 6$; 报告格式 0; 计算方式 46 (峰高指数计算法); 样

品重量 100 (百分率组分); 内标物重量 0。

三、结果与讨论

1. 应用本文方法,于 1987 年 7 月 23 日及 11 月 18 日先后对云南省大理市某人造纤维厂的蒸蒸臭气及该厂排放的大气进行监测,其结果列于表 1, 2。色谱图详见图 5, 这些数据符合当时的大气扩散模式, 出峰顺序与文献[2]相符。

表 1 人造纤维厂恶臭物测定数据

采样点	时段	甲硫醇 (mg/m^3)	丙硫醇 (mg/m^3)	二甲硫醚 (mg/m^3)
城建局 (对照点)		—	4.23×10^{-5}	1.41×10^{-5}
七 完 小	①	0.80×10^{-5}	0.77×10^{-5}	0.23×10^{-5}
	②	—	—	—
	③	—	2.54×10^{-5}	1.34×10^{-5}
团 山 公 园	①	—	6.09×10^{-5}	1.32×10^{-5}
	②	—	—	1.30×10^{-5}
	③	—	8.94×10^{-5}	—
州 防 疫 站	①	—	—	1.65×10^{-5}
	②	0.03×10^{-5}	0.87×10^{-5}	—
	③	1.38×10^{-5}	2.05×10^{-5}	1.50×10^{-5}

表 2 人造纤维厂恶臭物测定数据

分析 结果 样品名称	分析 项目	二甲硫醚 (ppm)	甲硫醇 (ppm)	丙硫醇 (ppm)
金星	S-1-1	0.27×10^{-5}	—	—
	S-1-2	0.17×10^{-5}	—	—
	S-1-3	0.43×10^{-5}	0.83×10^{-5}	0.91×10^{-5}
七小	S-2-1	0.43×10^{-5}	0.62×10^{-5}	0.63×10^{-5}
	S-2-2	0.50×10^{-5}	0.72×10^{-5}	0.68×10^{-5}
	S-2-3	0.68×10^{-5}	0.85×10^{-5}	1.05×10^{-5}
三大队	S-3-1	1.22×10^{-5}	1.17×10^{-5}	0.63×10^{-5}
	S-3-2	1.08×10^{-5}	1.03×10^{-5}	1.22×10^{-5}
	S-3-3	1.28×10^{-5}	1.82×10^{-5}	1.03×10^{-5}

* Shimadzu Corporation, GC-9A Service, Instruction Manual pp21, 29.

** Shimadzu Corporation, Chromatopac C-R2A (x) Instruction Manual, pp, 81, 143, 205—208.

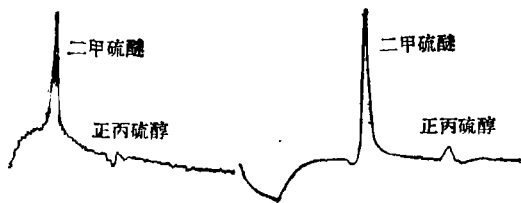


图 5 人造纤维厂大气恶臭物色谱图

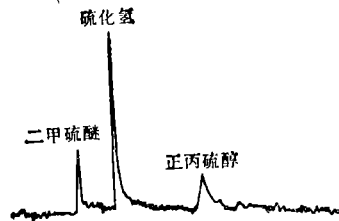


图 6 垃圾场大气恶臭物色谱图

表 3 老马山垃圾场恶臭物测定数据

日期	天气	采样 编号	硫化氢 (mg/m ³)	硫 醇 (mg/m ³)	二甲硫醚 (mg/m ³)
8 月 20 日	晴	S-1-2	3.07×10^{-4}	0.84×10^{-4}	0.44×10^{-3}
		S-1-3	6.20×10^{-4}	—	0.48×10^{-3}
		S-2-2	5.00×10^{-4}	1.24×10^{-3}	0.75×10^{-3}
		S-2-3	3.56×10^{-4}	—	0.52×10^{-3}
		S-3-2	—	2.46×10^{-3}	0.83×10^{-3}
		S-3-3	2.85×10^{-4}	1.12×10^{-3}	0.61×10^{-3}
8 月 21 日	阵雨	S-1-1	3.63×10^{-4}	0.87×10^{-3}	0.55×10^{-3}
		S-1-2	—	1.50×10^{-3}	1.01×10^{-3}
		S-2-1	—	2.65×10^{-3}	5.04×10^{-3}
8 月 22 日	阴雨	S-1-1	—	1.07×10^{-3}	0.55×10^{-3}
		S-1-2	—	3.40×10^{-3}	1.74×10^{-3}
		S-4-1	—	1.31×10^{-3}	0.69×10^{-3}
		S-4-2	—	—	0.54×10^{-3}
8 月 25 日	阵雨	S-2-3	—	0.94×10^{-3}	0.42×10^{-3}
		S-4-1	—	1.64×10^{-3}	0.84×10^{-3}
8 月 26 日	晴	S-2-1	1.78×10^{-4}	—	—
		S-2-2	—	1.44×10^{-3}	0.56×10^{-3}
		S-3-1	6.06×10^{-4}	—	—
		S-3-2	2.42×10^{-4}	0.72×10^{-3}	0.63×10^{-3}
		S-4-1	2.75×10^{-4}	—	0.44×10^{-3}

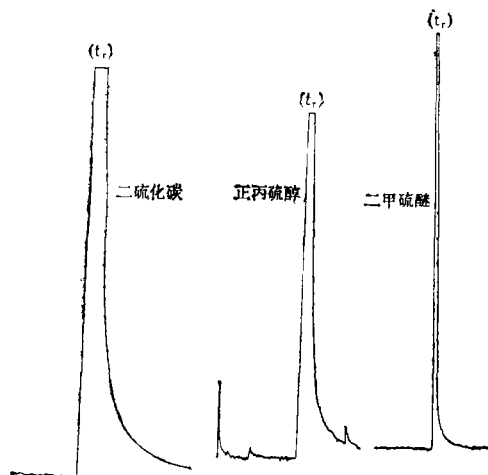


图 7 恶臭物色谱图

2. 1987 年 8 月 21 日至 26 日, 应用本文方法, 对昆明市北郊某垃圾场大气中的恶臭污染物进行监测。当时天气不好, 阴雨连绵, 遇雨时暂停采样, 监测结果列入表 3。色谱图见图 6, 出峰顺序同前。

3. 我们使用外标法定量, 用静态配气法, 标准物是: 硫化氢、正丙硫醇、二甲硫醚, 色谱图见图 8—10, 经空白校正, 当信噪比 $S/N > 2$ 时, 本法的最低检出浓度为 $0.01 \times 10^{-5} \text{ mg/N} \cdot \text{d} \cdot \text{m}^3$, 即 $4 \times 10^{-7} \text{ ppm}$ 。

4. 计算式的简化

火焰光度检测器的应答值近似与组分浓度的平方成正比。为此在 C-R2A(x) 微处理

机里已有专用计算程序。为了易于推广, 我们用二甲硫醚标气经多次改变进样量或衰减比, 得到一系列图谱。我们把进样浓度与峰高用双坐标纸作图, 证实了如下关系式成立:

$$h = kc^2$$

于是我们作了简化处理后得到^[3]:

$$c = \sqrt{\frac{h \cdot a \cdot V_i}{k} \cdot \frac{V_i}{V_i}}$$

式中, c 为污染物浓度 ($\text{mg/N} \cdot \text{d} \cdot \text{m}^3$ 或 ppm); h 为色谱峰高 (微机或手工测量值); a 为衰减倍数; V_i 为标样体积; V_i 为样品体积。具体计算步骤是: 先将各标样进行分析, 由此计算其 k 值, 再把污染组分峰高及衰减等参数代入即可计算浓度 c 。

5. 垃圾场经踏勘, 看到主要是城市生活废弃物。在大气污染物中, 氨是主要组分。为满足课题需要, 我们改进了“氨(一)纳氏比

表 4 老马山垃圾场大气中的含氮量 mg/m^3 (760mmHg, 25°C)

日 期	N-1-1	N-1-2	N-2-1	N-2-2	N-3-1	N-3-2	N-4-1	N-4-2
8月20日	—	0.021	—	0.086	—	0.21	—	—
21	0.021	0.17	0.042	0.43	0.20	0.09	—	—
22	0.10	0.41	0.28	0.06	—	—	0.01	0.23
25	—	—	—	0.08	0.15	0.19	0.03	0.03
26	—	—	0.17	0.19	0.24	0.12	0.04	0.10

色法”^{*},将比色皿光径 10mm 改为 20mm,因而把该法的检测下限提高一倍,其监测结果如表 4。

6. 其它的恶臭污染物如二硫化二甲基,三甲胺,苯乙烯和乙醛由于条件有限,另外色谱标准物一时难以购到,故本文未作深入探讨。

四、结 论

1. 本文改进的方法灵敏度高,适合于大气中痕量恶臭污染物的监测。

2. 本文研制的采样管及采样方法能够灵活地进行野外现场采样。把采样和浓集合并为一个步骤进行,这在国内是一个新的尝试。

3. 本文按课题监测需要,改进了进口气相色谱仪的气路,提高了该仪器的整机性能,扩大了它们的应用范围,满足了研究工作的需要。

4. 对于不同色谱仪上使用的火焰光度检

测器,需用实验数据作图,若满足 $A = kc^2$ 时,方可应用本文的简化公式进行计算。

5. 大气中恶臭污染物的采样法不能沿用常规气体采样法,有待进一步探讨,以适应高灵敏度的监测需要。

致谢: 童景阳、马崇勇、高青云、王兴明、赵中昆、陈静和夏晓纯等同志承担了部分工作,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 鲁连胜等,环境科学丛刊,6(12),20 (1985).
- [2] 成都科技大学编,分析化学手册,4,上册,627 页,化学工业出版社,1984 年.
- [3] 《大气监测检验方法》,16—19 页,人民卫生出版社,1979 年.

(收稿日期: 1988 年 4 月 1 日)

*. 建设部环保局编,环境监测分析方法,228 页,1983 年.

不同条件对土壤反硝化作用的影响^{*}

江德爱 唐懿达 马益辉 周 琳 龚宇阳 陈云彬

(北京大学地理系)

不论是从农业还是从环境角度看,反硝化作用已经引起越来越多的关注。其研究目的可以归纳为两个方面: 其一是农业方面着重控制土壤的反硝化作用以减轻氮肥的逸失; 其二是环境方面利用土壤的反硝化作用

消除土壤中积累过多的硝酸盐^[1], 以减轻地表水和地下水的氮负荷量,或利用硝化-反硝化作用处理污水,使其在降解氮素的同时,降

* 本文为国家自然科学基金资助项目