

· 监测技术 ·

大气乙醛碳同位素分析方法的研究

郭送军^{1,2}, 谭吉华^{2,3*}, 文晟⁴, 王新明⁴, 盛国英⁴, 傅家谟⁴

(1. 广西大学环境学院, 广西 南宁 530004; 2. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084; 4. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 利用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)分析技术, 采用NaHSO₃与半胱胺衍生化方法, 测定了气态乙醛在衍生化反应过程中的碳同位素效应, 探讨了采用该方法测定大气乙醛碳同位素组成的可行性。试验测定了乙醛、衍生剂半胱胺及相应衍生物的碳同位素比值, 结果表明, 乙醛衍生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 测量值与理论值的偏差范围为0.11‰~0.35‰, 在仪器精密度范围内(<0.50‰), 即在衍生化过程中基本不会发生碳同位素分馏。采用该方法初步测定了大气中乙醛的碳同位素组成, 实测数据显示, 广州地化所和肇庆鼎湖山大气乙醛 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为(-34.21±0.27)‰和(-31.23±0.16)‰, 相同采样点的大气乙醛碳同位素组成基本不变, 可见该方法可作为研究大气乙醛不同排放源的一种有效方法。

关键词: 乙醛; 半胱胺; 气相色谱/燃烧/同位素比值质谱; 同位素分馏; 环境空气

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)01-0032-06

Study on Analytical Method of Carbon Isotopes for Acetaldehyde in Ambient Air

GUO Song-jun^{1,2}, TAN Ji-hua^{2,3*}, WEN Sheng⁴, WANG Xin-ming⁴, SHENG Guo-ying⁴, FU Jia-mo⁴

(1. School of Environment, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China; 2. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. State Key Laboratory for Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: A method was described for determination of carbon isotope composition of acetaldehyde in ambient air together with combined gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS). Through acetaldehyde via NaHSO₃ and cysteamine derivatization, it was found that no carbon isotope fractionation occurred during derivatization reaction process (the differences between measured and calculated acetaldehyde derivatives were 0.11‰ to 0.35‰, within precision limits of GC/C/IRMS system). By determining carbon isotopic compositions of cysteamine and acetaldehyde-cysteamine derivative, $\delta^{13}\text{C}$ values of acetaldehyde in ambient air could be calculated through a mass balance. Using the method, almost identical $\delta^{13}\text{C}$ values for acetaldehyde in ambient air were found at the same site (they were (-34.21±0.27)‰ and (-31.23±0.16)‰ at two different sampling sites, respectively). The method could be used as an effective tool to provide valuable information on different sources of acetaldehyde in ambient air.

Key words: Acetaldehyde; Cysteamine; Gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry; Isotope fractionation; Ambient air

乙醛是大气有机污染物的重要组成部分, 其质量浓度一般在0 μg/m³~10 μg/m³之间^[1-3]。在大气化学反应过程中, 乙醛既能参与光化学反应, 也是某些挥发性有机化合物(VOCs)与O₃、OH等

收稿日期: 2011-03-14; 修订日期: 2011-10-15

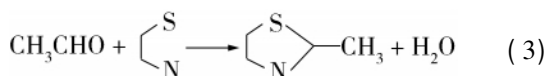
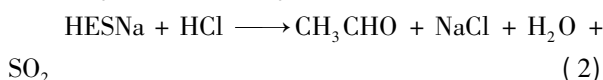
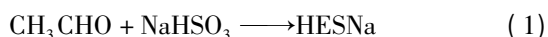
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41163008, 41105111); 国家重点实验室专项基金资助项目(10K13ESPCT)

作者简介: 郭送军(1975—), 男, 湖北监利人, 副教授, 博士, 研究方向为大气污染研究与控制。

* 通讯作者: 谭吉华 E-mail: tanjh@gucas.ac.cn

活性较强的基团反应后的产物^[14-5]。大气中乙醛的排放源比较复杂,如汽车尾气排放、生物排放等^[6-10]。长期以来,相关性分析法一直被用来研究其排放源问题,然而该分析法对排放源的解析是间接的,得出的结论常常比较模糊。

近年来,同位素测量技术在对大气中的组分如 CO、CH₄、非甲烷烃(NMHCs)等的排放源解析过程中起到显著的作用^[11-12]。随着气相色谱/燃烧/同位素比值质谱(GC/C/IRMS)分析技术在大气痕量有机化合物研究中的迅速发展,最近有报道采用该技术初步研究了大气甲醛的碳同位素组成^[13-14]。到目前为止,国内外很少有采用碳同位素研究大气乙醛的相关报道。乙醛能与 NaHSO₃ 反应生成乙醛-NaHSO₃ 加合物(HESNa)^[15],加合物在一定条件下可以分解出乙醛,且在常温下,分解出的乙醛与半胱胺衍生化反应后所生成的乙醛-半胱胺衍生物可采用气相色谱(GC)分析^[15-17],整个反应过程如下:



基于此,今采用具有不同同位素组成的乙醛,运用类似 Yu 等^[14]的方法,通过乙醛与 NaHSO₃ 及半胱胺衍生化反应,测定了气态乙醛在衍生化反应过程中的同位素效应,建立了通过测定衍生剂半胱胺与相应衍生物的碳同位素值,再通过质量平衡方程式间接计算求得相应的大气乙醛碳同位素组成的方法。采用该方法初步测定了广州地球化学研究所和肇庆市鼎湖山大气乙醛的碳同位素组成,欲将同位素方法引入大气乙醛来源的研究中,利用同位素研究方法在源解析中的优越性,希望能够对大气中乙醛的复杂来源进行明确的解析。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

5890/5972 MSD 色谱/质谱联用仪(GC/MS),美国 Hewlett-Packard 公司; Sep-Pak 硅胶采样管,美国 Waters 公司; 气体采样泵,美国 Thomas 公司; DELTA^{plus} XL 同位素比值质谱仪(EA/IRMS),德国 Finnigan 公司; 气相色谱/燃烧/同位素比值质谱仪(GC/C/IRMS),英国 GV 公司。

三氯甲烷(分析纯),二次重蒸后使用,广东汕头西陇化学试剂有限公司; 半胱胺盐酸盐(纯度 97%),用乙醇重结晶两次后使用,Fluka 公司; 乙醛溶液 S1(分析纯),天津科密欧化学试剂厂; 乙醛溶液 S2(分析纯),汕头西陇化工厂。

1.2 试验方法

1.2.1 乙醛标准样品及乙醛-半胱胺衍生物同位素标准样品制备

取 1 mL 乙醛溶液加入 5 mL 样品瓶中,用可装色谱进样垫的带孔拧盖封好,再用 5 mL Hamilton 气体进样针取乙醛顶空气体进样,进样前平衡 1 h,其同位素组成测定采用 GC/C/IRMS。等物质的量的乙醛与半胱胺盐酸盐在 pH 值为 8~9 的水溶液中反应 24 h 后,将反应液用 CHCl₃ 萃取 3 次,然后在萃取液中加入无水 Na₂SO₄ 干燥后过滤,最后将滤液在常温下旋转蒸发浓缩至所有溶剂蒸发完,即得到标准样品,在冰箱中于 4 °C 密封保存。样品的分子结构用 GC/MS 表征,其同位素组成由 GC/C/IRMS 测定。

1.2.2 气态乙醛衍生化反应(模拟大气采样)

NaHSO₃-Sep-Pak 硅胶采样管的制作流程与保存方式,以及模拟大气采样操作流程见文献[14]。反应袋经高纯氮气(99.999%)冲洗后,用气体采样泵抽空,使袋中不含其他气体杂质。用进样针从进样口处打入一定体积一定浓度的乙醛溶液,打开氮气阀门,乙醛在氮气作用下慢慢挥发且被带入反应袋中,当反应袋完全充满氮气时关闭阀门。将涂有 NaHSO₃ 的 Sep-Pak 硅胶采样管与气体采样泵连接后采集样品,采样流量 2 L/min。

1.2.3 大气采样

将气体采样泵与涂有 NaHSO₃ 的 Sep-Pak 硅胶采样管连接后采集大气样品^[13-14],采样流量 2 L/min,采样时天气晴朗。共设两个采样点,一个位于广州地球化学研究所办公大楼顶层(广州市区内),距离地面 10 m,离高速公路约 300 m,采样时间为 2006 年 7 月 21 日—7 月 22 日;另一个位于肇庆市鼎湖山,该地区森林覆盖,人口密度低,山顶海拔高度约 491 m,采样点距离地面约 2 m,采样时间为 2006 年 12 月 10 日—12 月 11 日。

1.2.4 样品处理

采样结束,将样品管立即包于锡箔纸中,再包于浸泡过 NaHSO₃ 溶液的滤纸中,最后用 Teflon 包装袋密封,在冰箱中于 4 °C 保存。每次采完样,均

测试 1 个现场空白与实验室空白, 测试结果表明无空白干扰。模拟采样与大气采样的样品均用 2 mL 盐酸溶液 (pH 值为 2) 洗脱于 5 mL 刻度试管中, 于 60 °C 水浴加热 20 min 后, 加入 20 μ L 半胱胺溶液 (150 g/L), 再加入约 100 μ L NaOH 溶液 (200 g/L), 调节溶液 pH 值为 8~9。在常温下反应 24 h 后, 将溶液用 2 mL CHCl₃ 萃取 3 次, 然后在萃取液中加入无水 Na₂SO₄ 干燥后过滤, 滤液在常温下用高纯氮气浓缩至 200 μ L, 在冰箱中于 4 °C 密封保存, 待 GC/MS 与 GC/C/IRMS 测定。

1.2.5 样品分析

(1) 半胱胺盐酸盐同位素比值的测定采用 DELTA^{plus}XL 同位素比值质谱仪 (EA/IRMS)。样品经自动进样器进入 CE EA1112CN/S 分析仪, 在氧气作用下在燃烧炉内于 960 °C 燃烧, 以 CuO 为催化剂; 燃烧后的气体被高纯氮气载入还原炉内, 以 Cu 为催化剂, 在 650 °C 下还原后进入色谱柱分离; 分离后的气体 (CO₂) 通过 Conflo III 连接器 (Finnigan) 进入 DELTA^{plus}XL 同位素比值质谱仪。每次样品分析前, 以实验室提供的碳同位素值为 -36.91‰ 的碳黑来评估仪器的精密度与稳定性。

(2) 乙醛标准样品同位素比值的测定采用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱仪 (GC/C/IRMS)。用 Hamilton 气体进样针量取乙醛顶空气体约 20 μ L 进样, 以已知同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.65‰ 的 CO₂ 气体为内标, 同位素组成为 -36.30‰ 的 CH₄ 标样检测仪器精密度与稳定性。具体检测条件为: CuO 燃烧炉温度 880 °C; Cu 还原炉温度 580 °C; GC 与燃烧炉连接处温度 300 °C; 分流比为 50:1; HP-PLOT Q 色谱柱 (30 m \times 0.32 mm \times 20 μ m); 载气 (氦气) 流量 1.5 mL/min; 进样口温度 200 °C; 柱温 180 °C 恒温。

(3) 色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 分析, 样品表征在 5890/5972 MSD 上完成。DB-5 色谱柱 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); 质谱检测器扫描模式为 m/z 扫描质量范围 35 u ~ 250 u; 载气 (氦气) 流量 1.5 mL/min; 进样口温度 200 °C; 进样模式为不分流进样; 色谱柱升温程序为 50 °C 保持 2 min, 以 3 °C/min 升至 85 °C。

(4) 乙醛-半胱胺衍生物同位素比值的测定采用气相色谱/燃烧/同位素比值质谱仪 (GC/C/IRMS)。以已知同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.65‰ 的 CO₂ 气体作为参考气体, 以实验室提供的碳同位素值分

别为 -28.60‰、-26.70‰、-28.60‰ 的含 C₁₀、C₁₁、C₁₂ 的正构烷烃, 碳同位素值为 -30.50‰ 的 C₁₃ 化合物 GV-mix 标样 (methyl-deaconate, 由 GV Instruments, UK 提供), 以及实验室自己合成的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -25.85‰ (10 次测量均值, 其标准偏差 < 0.50‰) 的乙醛-半胱胺衍生物标样来评估仪器的精密度与稳定性。检测条件为: 内填 CuO/Ni/Pt 的燃烧炉 (氧化炉) 温度 850 °C; Cu 还原炉温度 580 °C; GC 与燃烧炉连接处温度 300 °C; 进样模式为不分流进样; HP-5MS 色谱柱 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); 载气 (氦气) 流量 1.5 mL/min; 进样口温度 200 °C; 色谱柱升温程序为 50 °C 保持 2 min, 以 3 °C/min 升至 85 °C。

2 结果与讨论

2.1 气态乙醛衍生化反应过程中碳同位素分馏

根据同位素效应理论^[18], 一个化学反应中的同位素分馏取决于决定反应速率的那一级反应, 如果这一级没有与碳原子相连的化学键的生成与断裂, 则不会发生明显的同位素分馏。从乙醛与 NaHSO₃ 及半胱胺反应过程的方程式中可以看出, 半胱胺的碳原子没有参与反应过程。因此, 该反应的同位素效应只与乙醛的碳原子有关, 如果 HESNa 完全分解, 则只要保证半胱胺过量, 让乙醛全部参与反应, 就不会产生明显的同位素分馏。在该条件下, 反应前后的同位素效应符合下列方程式:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{acetaldehyde}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HESNa}} \quad (4)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{acetaldehyde-cysteamine derivative}} = f_{\text{acetaldehyde}} \delta^{13}\text{C}_{\text{acetaldehyde}} + f_{\text{cysteamine}} \delta^{13}\text{C}_{\text{cysteamine}} \quad (5)$$

式中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{acetaldehyde}}$ 表示乙醛的碳同位素组成; $\delta^{13}\text{C}_{\text{HESNa}}$ 表示 HESNa 的碳同位素组成; $\delta^{13}\text{C}_{\text{acetaldehyde-cysteamine derivative}}$ 表示乙醛衍生物的碳同位素组成; $\delta^{13}\text{C}_{\text{cysteamine}}$ 表示半胱胺的碳同位素组成; $f_{\text{acetaldehyde}}$ 与 $f_{\text{cysteamine}}$ 分别为物质 acetaldehyde 与 cysteamine 中含碳原子个数占衍生物中含碳原子总数的分数, 且 $f_{\text{acetaldehyde}} + f_{\text{cysteamine}} = 1$, 对于乙醛来说, 其 $f_{\text{acetaldehyde}} = 1/2$ 。此外, 大气乙醛 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准偏差可由下列方程式计算:

$$s_{\text{acetaldehyde}}^2 = (f_{\text{cysteamine}}/f_{\text{acetaldehyde}})^2 s_{\text{cysteamine}}^2 + (1/f_{\text{acetaldehyde}})^2 s_{\text{acetaldehyde-cysteamine derivative}}^2 \quad (6)$$

式中 $s_{\text{acetaldehyde}}$ 表示乙醛的标准偏差; $s_{\text{cysteamine}}$ 表示半胱胺的标准偏差; $s_{\text{acetaldehyde-cysteamine derivative}}$ 表示乙

醛衍生物的标准偏差。在衍生化过程中,乙醛能与过量的半胱胺完全反应,因而通过比较由 GC/C/IRMS 测量的衍生物 $\delta^{13}\text{C}$ 值与由方程式(5) 计算的理论值,可以判断反应过程中是否发生了同位素分馏。

乙醛-半胱胺衍生物的 GC/C/IRMS 同位素图谱见图 1。乙醛-半胱胺衍生物同位素标准样品的同位素组成为 $(-25.85 \pm 0.06)\text{‰}$ (10 次测量的算术平均值与标准偏差),该研究以标准样品及实验室提供的碳同位素值分别为 -28.60‰ 、 -26.70‰ 、 -28.60‰ 的含 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 的正构烷烃和碳同位素值为 -30.50‰ 的 C_{13} 化合物 GV-mix 标样来评估仪器的精密度与稳定性。

在气态乙醛的衍生化反应过程中,使用两种具有不同 $\delta^{13}\text{C}$ 值的不同厂家的乙醛,对每种乙醛均分析多次,其标准偏差范围为 $0.11\text{‰} \sim 0.13\text{‰}$,相应衍生物测量值的标准偏差范围为 $0.02\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$,两种乙醛衍生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 测量值与理论值的偏差范围为 $0.11\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$,均在仪器精密度范围($<0.50\text{‰}$) 之内,而且多次测量值均具有很好的重现性(见表 1)。乙醛 S1 在不同质量浓度 ($7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7198 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 条件下,其衍生物的测

量值范围为 $-26.77\text{‰} \sim -26.47\text{‰}$;乙醛 S2 在不同质量浓度 ($7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7198 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 条件下,其衍生物的测量值范围为 $-28.76\text{‰} \sim -28.64\text{‰}$ 。由此可见,同一种乙醛衍生物碳同位素组成的测量值之间的差异 $<0.50\text{‰}$,且衍生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 测量值与理论值的偏差范围为 $0.11\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$,均在仪器精密度范围之内(见表 1),说明在不同质量浓度条件下的气态反应过程中基本未发生碳同位素分馏。

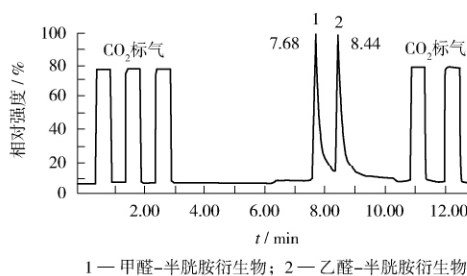


图 1 羰基化合物-半胱胺衍生物的 GC/C/IRMS 特征图谱

Fig. 1 Typical GC/C/IRMS chromatogram for carbonyl-cysteamine derivatives

表 1 气态乙醛衍生化反应过程中的碳同位素效应

Table 1 Carbon isotope effect for the gaseous acetaldehyde in derivatization processes

乙醛	质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$\delta^{13}\text{C}^{\text{①}}/\text{‰}$			
		实测乙醛 ^②	实测乙醛衍生物 ^③	理论乙醛衍生物 ^④	$\Delta^{\text{⑤}}$
S1	7 198	-26.00 ± 0.13	-26.77 ± 0.08	-26.58	0.19
	360		-26.47 ± 0.13		0.11
	7.2		-26.76 ± 0.14		0.18
S2	7 198	-29.66 ± 0.11	-28.64 ± 0.02	-28.41	0.23
	1 440		-28.76 ± 0.03		0.35
	720		-28.76 ± 0.07		0.35
	7.2		-28.74 ± 0.10		0.33

①碳同位素分析使用国际通用标准样品 PDB(Peedee Belemnite) 为参考标准; ②由 GC/C/IRMS 测量 5 次所得的碳同位素比值的算术平均值与标准偏差; ③以同位素值为 $(-27.16 \pm 0.02)\text{‰}$ 由 EA/IRMS 测量 5 次的算术平均值与标准偏差) 的半胱胺为衍生剂, 衍生物的同位素比值由 GC/C/IRMS 测量 3 次所得的算术平均值与标准偏差; ④根据方程式(5) 计算所得的乙醛衍生物理论值; ⑤衍生物理论值与实测值之差的绝对值。

2.2 大气乙醛样品碳同位素分析

两个采样点环境大气乙醛碳同位素组成对比见表 2。由表 2 可见, 相同地点采集的大气乙醛碳同位素组成变化不大。广州市地化所采样点白天段(8:00—20:00) 和晚上段(20:00—8:00) 的乙醛碳同位素组成分别为 $-34.52\text{‰} \sim -34.00\text{‰}$ 和

-34.02‰ ,肇庆市鼎湖山采样点白天段(9:00—15:45) 和晚上段(16:15—8:40) 的乙醛碳同位素组成分别为 $(-31.12 \pm 0.24)\text{‰}$ 和 $(-31.34 \pm 0.20)\text{‰}$,表明在同一地区大气中,乙醛的排放源及其光化学性质比较稳定。而不同地点采集的大气乙醛碳同位素组成差别很大。地化所位于交通

发达的广州市区,其大气乙醛碳同位素组成平均值为 $(-34.21 \pm 0.27) \text{‰}$,汽车尾气、化工厂及其他交通工具可能是乙醛的主要排放源;鼎湖山位于森林地区,其大气乙醛碳同位素组成平均值为

$(-31.23 \pm 0.16) \text{‰}$,各类植物排放及其排放的挥发性有机化合物(VOCs)的降解可能是乙醛的主要排放源。

表 2 两个采样点环境大气乙醛碳同位素组成对比

Table 2 Comparison of carbon isotopic composition of atmospheric acetaldehyde at two different sites

采样点	采样时间	$\delta^{13}\text{C} \text{ / ‰}$	
		实测乙醛衍生物 ^②	大气乙醛计算值 ^③
广州市地化所	7月21日8:00—7月21日12:00	-30.58 ± 0.17	-34.00 ± 0.34
	7月21日12:00—7月21日16:00	-30.84 ± 0.12	-34.52 ± 0.24
	7月21日16:00—7月21日20:00	-30.78 ± 0.16	-34.40 ± 0.32
	7月21日20:00—7月22日8:00	-30.59 ± 0.13	-34.02 ± 0.26
肇庆市鼎湖山	12月10日9:00—12月10日15:45	-29.14 ± 0.12	-31.12 ± 0.24
	12月10日16:15—12月11日8:40	-29.25 ± 0.10	-31.34 ± 0.20

①碳同位素分析使用国际通用标准样品 PDB(Peedee Belemnite) 为参考标准; ②以同位素值为 $(-27.16 \pm 0.02) \text{‰}$ (由 EA/IRMS 测量 10 次的算术平均值与标准偏差)的半胱胺为衍生剂,衍生物的同位素比值由 GC/C/IRMS 测量 3 次所得的算术平均值与标准偏差; ③根据方程式 (5) 与 (6) 计算所得的乙醛衍生物理论值与标准偏差。

从两个采样点不同时间段采集样品的分析结果可以看出,从白天到晚上,大气乙醛的碳同位素组成会发生微小变化,其原因可能是光化学反应。由此可见,在区别大气中不同排放源的乙醛及其大气行为时,碳同位素分析可以作为一种非常有用的工具。

3 结语

采用 GC/C/IRMS 技术测定乙醛与 NaHSO_3 半胱胺衍生化过程中的同位素效应,结果表明,在以过量半胱胺为衍生剂采集大气乙醛的过程中,基本不会发生碳同位素分馏,且通过质量平衡方程计算所得的大气乙醛碳同位素组成的标准偏差(范围为 $0.20\text{‰} \sim 0.34\text{‰}$)比以该方法测量大气甲醛的标准偏差小^[14]。试验结果重现性好,测定精密度高,实际大气中乙醛碳同位素的初步研究也表明该技术能为判断大气中乙醛的排放源问题提供有用信息。

[参考文献]

- [1] TANNER R L, MLGUEL A H, DE ANDRADE J B, et al. Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions[J]. Environmental Science and Technology, 1988, 22: 1026-1034.
- [2] VILLANUEVA-FIERRO I, POPP C J, MARTIN R S. Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cotton-

wood trees at rural and forested sites in Central New Mexico [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 249-260.

- [3] WANG B, LEE S C, HO K F, et al. Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in temples, Hong Kong [J]. Science of the Total Environment, 2007, 377: 52-60.
- [4] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003, 103: 4605-4638.
- [5] 李锦菊, 伏晴艳, 吴迺名, 等. 上海大气面源 VOCs 的排放特征及其 O_3 的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 54-57.
- [6] 徐锋, 钱晓曙, 孙志刚. 便携式 GC/MS 热脱附法直接测定环境空气中挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 48-54.
- [7] KESSELMEIER J, BODE K, HOFMANN U, et al. Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from Quercus ilex L. and Pinus pinea L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(S1): 119-133.
- [8] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 1566-1577.
- [9] ZERVAS E, MONTAGNE X, LAHAYE J. Emissions of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 2414-2421.
- [10] KADO N Y, OKAMPTO R A, KUZMICKY P A, et al. Emissions of toxic pollutants from compressed natural gas and low sulfur diesel-fueled heavy-duty transit buses tested over multiple driv-

- ing cycles [J]. Environmental Science and Technology ,2005 , 39: 7638 – 7649.
- [11] BRENNINKMEIJER C A M ,LOWE D C ,MANNING M R , et al. The ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic composition of CO , CH_4 , and CO_2 in the higher southern latitudes lower stratosphere [J]. Journal of Geophysical Research ,1995 ,100(D12) :26163 – 26172.
- [12] CZAPIEWSKI K V ,CZUBA E ,HUANG L ,et al. Isotopic composition of non-methane hydrocarbons in emissions from biomass burning [J]. Journal of Atmospheric Chemistry ,2002 ,43: 45 – 60.
- [13] WEN S ,FENG Y ,YU Y ,et al. Development of a compound-specific isotope analysis method for atmospheric formaldehyde and acetaldehyde [J]. Environmental Science and Technology , 2005 ,39: 6202 – 6207.
- [14] YU Y X ,WEN S ,FENG Y L ,et al. Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for atmospheric formaldehyde via NaHSO_3 and cysteamine derivatization [J]. Analytical Chemistry ,2006 ,78: 1206 – 1211.
- [15] DE ANDRADE J B ,TANNER R L. Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high-volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters [J]. Atmospheric Environment ,1992 ,26A(5) : 819 – 825.
- [16] YASUHARA A ,SHIBAMOTO T. Gas chromatographic determination of trace amounts of aldehydes in automobile exhaust by a cysteamine derivatization methods [J]. Journal of Chromatography A ,1994 ,672: 261 – 266.
- [17] KATAOKA H ,KONDA T ,SUMIDA A. Gas chromatographic determination of aldehydes in combustion smoke samples [J]. Analytical Chimica Acta ,1998 ,358: 269 – 275.
- [18] RIELEY G. Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic-combustion-isotope ratio mass spectrometric analysis: identification of isotope fractionation processes [J]. Analyst ,1994 ,119: 915 – 919.

(上接第 7 页)

省份,如浙江、江苏、广东等已将应急演练常态化,也都具备基本型和增强型应急监测能力。而无核设施省份,普遍缺乏增强型应急监测能力。

4 结论和建议

(1) 根据评估体系,全国 31 个省(区、市)环保系统辐射环境监测能力呈现两头小,中间大的现象,即监测能力强的、弱的相对较少,大部分具备 30 项~49 项。在区域性分布上,华东地区最强,西北地区最弱,有核电厂的省份相对监测能力强于无核设施省份。这与我国目前的辐射环境监测能力现状相符,可见评估体系能较全面地反映目前全国省级环保系统的辐射环境监测能力现状。

(2) 目前全国环保系统均未具备开展重点核设施和同位素生产设施气载和液态流出物监督性监测的能力,普遍缺乏 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 、 Pu 的放射化学分析监测能力,为加强政府监管,必须加快引进相关仪器设备,加快技术力量培养,尽快开展相关监测项目。

(3) 在当前国际核恐怖紧张的形势下,在核能与核技术利用高度发展的局面中,如何应对同时发生的多起核与辐射事故,如何快速响应,如何规范应急监测,是亟待解决的问题。

(4) 初步评估结果表明,部分省级环保监测机构的监测能力发展受制于人力资源,监测技术人员数量较少,技术水平参差不齐,专业组成与目前承担的任务不适应。在今后的能力建设,应考虑人

力资源与仪器设备配套,考虑将应急监测与常规监测结合,实现仪器设备与人力资源同步发展。

(5) 提出的评估体系,缺乏监测容量方面的评估,评估结果不能说明评估对象的样品容量和技术容量,应逐步加以完善。

(6) 评估体系的评估工作建立在调查的基础上,应注重实地核查,从“人、机、料、环、法^[3-5]、管理、业绩”等多个方面进行核查评估^[6-8],只有符合该 7 大要素才能认定具备开展项目监测的能力,而不流于形式,形成高分低能的局面。

[参考文献]

- [1] 邱祖楠. 完善应急监测网络 提高环境管理能力 [J]. 环境监测管理与技术 ,2008 ,20(2) : 4 – 6.
- [2] 国家环境保护总局. HJ/T 61 – 2001 辐射环境监测技术规范 [S]. 北京: 中国环境科学出版社 ,2001.
- [3] 中国标准出版社第四编辑室. 实验室认可及相关标准汇编 [M]. 北京: 中国标准出版社 ,2009.
- [4] 中国标准出版社第二编辑室. 环境监测方法标准汇编 [M]. 北京: 中国标准出版社 ,2009.
- [5] 袁力. 浅谈环境监测方法确认及其应用 [J]. 环境监测管理与技术 ,2008 ,20(5) : 9 – 10.
- [6] 龙包庚. 现代计量管理与测量管理体系 [M]. 北京: 中国计量出版社 ,2010.
- [7] 梁国明. ISO 9000 族标准常用统计技术方法 43 种 [M]. 北京: 中国标准出版社 ,2003.
- [8] 中国合格评定国家认可委员会. 能力验证结果的统计处理和评价指南 [EB/OL]. [2011 – 2 – 10] <http://www.cnas.org.cn/extra/col23/1153814692.pdf>.