

垃圾填埋场空气中微量挥发性有机污染物的分析*

邹世春¹, 郭洪中¹, 张淑娟¹, 张展霞¹, 王新明², 盛国英², 傅家谟² (1. 中山大学化学系, 广州 510275, E-mail: ceszsc@zsu.edu.cn; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要: 使用充填有 Tenax、碳分子筛和硅胶的多层热解吸金属管, 以 0.20 L/min 的流速采集垃圾填埋场空气样品, 以 Tekmar3000/6032 和 HP5890/5972 GC-MSD 组合仪器进行分析, 共检测出 63 种挥发性有机污染物(VOCs), 其中有 16 种为 USEPA 优先控制污染物; 通过对大多数化合物进行定量分析所得的结果表明, 以苯及其衍生物含量最高, 为 7.94~202.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 其它氯代有机物含量虽然相对较低, 但由于它们的毒性, 因此其对环境的影响亦不容忽视。

关键词: 挥发性有机污染物, 垃圾填埋场, 空气样品, 大气监测。

中图分类号: X833.02 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0070-04

Determination of Trace Volatile Organic Compounds from A Landfill Gas

Zou Shichun¹, Guo Hongzhong¹, Zhang Shujuan¹, Zhang Zhanxia¹, Wang Xinming², Sheng Guoying², Fu Jiamou² (1. Department of Chemistry of Zhongshan University, Guangzhou 510275, China E-mail: ceszsc@zsu.edu.cn; 2. Guangzhou Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The sample was collected at a rate of 0.20 L/min from a landfill gas using a multi-layer heat desorption tube filled in three different polarities solid sorbents. The qualitative and quantitative determination of trace volatile organic compounds(VOCs) was carried out through the combined purge and trap and GC-MS system. 63 of the VOCs including 16 of USEPA priority controlled pollutants were detected. Benzene and its derivatives have the highest concentrations range of 7.94~202.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The other pollutants such as chlorinated organic compounds, though there were a relatively low concentration, should not be overlooked due to their toxic effects.

Keywords: determination, volatile organic compounds, landfill gas, air sample.

垃圾填埋场空气中含有大量挥发性有机污染物, 虽含量低, 但毒性强, 对环境的影响不容低估^[1,2]。在一些发达国家如美国已将一些微量的芳烃化合物和卤代化合物作为垃圾填埋场空气的常规监测项目^[3]。

填埋场空气的主要成分是 CH_4 和 CO_2 , 取样条件和样品基体与一般的空气样品的采集和分析存在着较大的差别^[4-6]。

本工作采用含不同吸附能力的多层吸附管采集样品, 然后以 Tekmar3000/6032 和 HP5890/5972 GC-MSD 组合仪器分析了垃圾

填埋场夏季空气样品中微量挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs), 共检测出 63 种有机化合物, 其中一些化合物为美国环境保护局公布的优先控制污染物。

1 实验部分

1.1 分析仪器及条件

(1) 采样仪器 TMP1500 型多功能自动控

* 广东省环保局、广东省高教厅联合资助。
作者简介: 邹世春, (1964~), 男, 博士, 讲师。
收稿日期: 1999-05-31

制电子泵(江苏建湖电子仪器厂)多层热解吸金属管(Carbontrap™300 型,美国 Tekmar 公司)

(2) Tekmar3000/6032 型捕集-吹扫系统(P&T,美国 Tekmar 公司) Tekmar 3000: 捕集阱捕集温度 35℃, 脱附温度 220℃, 除湿系统捕集时 180℃, 脱附时 40℃; 捕集阱焙烤温度 225℃, 焙烤时间 10m in; Tekmar6032: 氦气流速 40m L/m in, 样品捕集管脱附前吹扫 1m in, 样品管脱附温度 225℃, 脱附时间 20m in.

(3) HP5890(II) 气相色谱仪及条件 毛细管为 HP-VOC(25m × 0.25mm i. d., 液膜厚度 0.25μm); 载气为 He(1m l/m in); 升温程序: 初始温度 35℃, 保留 2m in 后, 升至 100℃(5℃/m in), 然后再升至 220℃(8℃/m in) 并保留 5m in; HP5972 型质谱检测器: 质谱离子化方式: EI; 电离能量为 50eV; 质量范围为 35~350am u.

1.2 样品采集

采样装置由国产多功能自动控制电子泵和内充填有 Tenax、碳分子筛和硅胶的多层热解吸金属管组成. 为除去空气中水分对吸附的影响, 在吸附管前端连接一装有无水硫酸钠的玻璃管. 采样点的温度为 32℃, 平均湿度 74%.

将吸附管放置于离地面约 1m 高的三角架上, 以 0.20L/m in 的速率在各采样点同时采集样品 20m in. 然后将采样管取下, 密封, 送实验室并在 2d 内完成分析工作.

1.3 样品分析过程

实验室分析由 Tekmar6032 Aerotrap、Tekmar3000 Purge & Trap Concentrator 和 HP5890/5972 GC-MSD 组合仪器系统完成.

挥发性有机物分析采用吸附管吸附-热脱附法. 将野外现场采样后的捕集管安装到 Tekmar6032 的热脱附位置, 捕集管被快速升到高温进行热脱附, 脱附产物被氦气流带到 Tekmar3000 经由捕集阱被捕集起来, 脱附过程完成后, 捕集阱快速升至高温(升温速率大于 400℃/m in), 氦气流将捕集阱脱附出来的有机化合物带到 HP5890/5972 GC-MSD 系统进行定性定量分析. 采用化合物的质谱图及相对保

留时间来定性, 采用标样用外标法定量, 标样为 Ultra Scientific 公司的混合 VOCs 标样(41 种挥发性有机化合物的混合物).

样品定性分析通过 VOCs 混合物标准中各有机物的保留时间和谱库中标准质谱图检索来进行; 定量分析则使用峰高校正曲线进行, 其中烃类物质以正己烷为基准用色谱峰高比值来计算.

图 1 分别是 VOCs 混合标样和样品的色谱总离子流图(TIC).

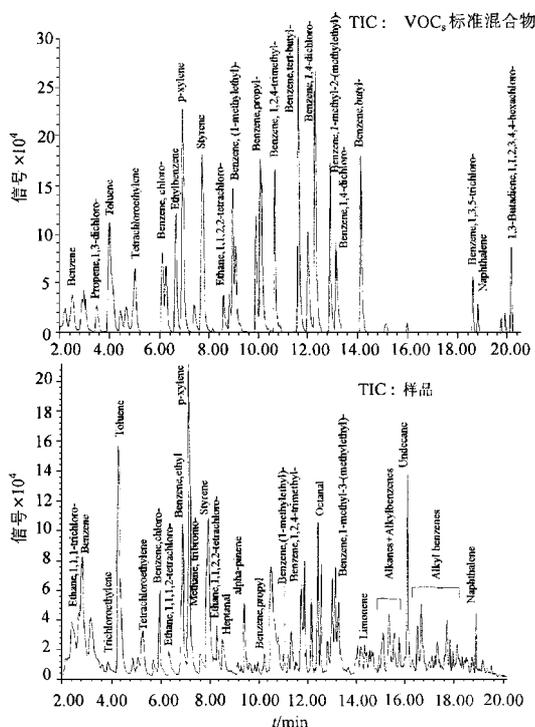


图 1 标样和样品的色谱总离子流图

2 结果与讨论

2.1 采样及采样速率对测定的影响

由于不同 VOCs 的极性不同, 采样流速对样品收集率或测定结果亦有相当大的影响, 因此, 在同一吸附剂上每种挥发性有机物都有一个最佳采样流速^[7].

考虑到不同 VOCs 的极性不同, 在不同吸附剂上的吸附情况不一, 故采用含有不同吸附能力的 Tenax、碳分子筛和硅胶的多层吸附管

采集样品并考查了不同的采样流速对分析结果的影响情况. 图 2 是 5 种化合物在 2 个不同采样点以不同的采样速率所获得的浓度, 其中图

2(a) 为分别以 0.10 和 0.50 L/min 的流速采集样品的情况, 图 2(b) 为分别以 0.20 和 0.50 L/min 的流速采集样品的情况.

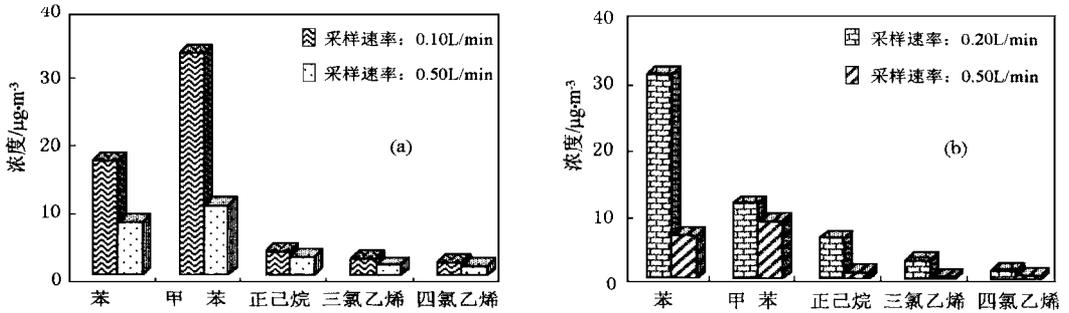


图 2 在 2 个采样点以不同速率采集的样品中几种化合物的含量对比

从图 2 中可见, 对苯、甲苯、正己烷、三氯乙烯和四氯乙烯, 采样速率越低, 各化合物的分析灵敏度越高. 由于泵的最低采样速率为 0.10 L/min, 考虑到在较低流速时, 泵的稳定性的影响以及尽量缩短采样时间, 宜以 0.20~0.30 L/min 的速率采集样品较合适. 本研究以 0.20 L/min 的流速采集样品 20 min.

2.2 垃圾填埋场空气中 VOCs 的分析结果

通过化合物保留时间与 VOCs 混合标样保留值对照和质谱库的检索 2 种方式对各有机污染物的色谱峰进行识别和确认, 共检测出多达 63 种 VOCs, 如表 1 所示, 其中有 16 种 USEPA 优先

控制污染物. 这表明在垃圾填埋场空气中存在着可产生三致作用的毒害性有机物, 并使垃圾填埋场有可能成为较严重的点污染源.

1986 年底到 1987 初, 美国加州空气资源委员会 (Air Resources Board, ARB) 在垃圾填埋场空气测试计划中要求对除 CH_4 、 O_2 、 N_2 和 CO_2 等常量组分进行监测外, 还必须对氯乙烯、苯、二溴乙烯、二氯乙烯、二氯甲烷、四氯乙烯、四氯化碳、甲基氯仿、氯仿和三氯乙烯共 10 种微量有机物进行常规监测. 在本研究中, 成功地检测到除二溴乙烯、二氯乙烯和甲基氯仿外其它 7 种微量有机污染物(表 1).

表 1 垃圾填埋场中挥发性有机污染物测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

化合物	含量	化合物	含量	化合物	含量
苯 ¹⁾	52.75	苯乙烯	27.66	蒽烯	14.41
甲苯 ¹⁾	202.32	乙酰苯	-	苊烯	79.70
(m+p)二甲苯	41.89	异丙苯	8.83	己烷	19.70
乙苯 ¹⁾	23.38	丙苯	16.31	庚烷	1.82
1,2,4,5-四甲苯	-	萘 ¹⁾	11.14	辛烷	0.80
1,2,3,5-四甲苯	-	1-甲基萘	-	壬烷	0.80
邻-二甲苯	24.51	2-甲基萘	-	癸烷	-
1,2,3-三甲苯	101.46	一氯甲烷 ¹⁾	4.08	十一烷	-
1,2,4-三甲苯	206.55	二氯甲烷 ¹⁾	2.03	十二烷	-
1,3,5-三甲苯	94.03	氯仿 ¹⁾	4.27	1,3-二乙基环戊烷	1.05
间-乙基甲苯	25.67	四氯化碳 ¹⁾	2.72	2,4-二甲基-2-硝基戊烷	-
对-乙基甲苯	23.45	氯乙烯 ¹⁾	-	己醛	-

续表 1

化合物	含量	化合物	含量	化合物	含量
邻-乙基甲苯	33.66	三氯乙烯 ¹⁾	7.95	2-乙基-己醛	-
特丁基苯	13.44	四氯乙烯 ¹⁾	4.90	庚醛	-
异丁苯	-	氯苯 ¹⁾	1.56	辛醛	-
丁基苯	7.94	1,2-二氯苯 ¹⁾	0.88	醋酸丁酯	-
甲基-异丙基苯	176.23	1,3-二氯苯 ¹⁾	1.05	二硫化碳	-
4-乙基-1,2-二甲苯	-	1,4-二氯苯 ¹⁾	0.46	联苯砜	-
3-乙基-1,2-二甲苯	-	1,2,4-三氯苯 ¹⁾	-	蒽	-
2-乙基-1,4-二甲苯	-	α -蒎烯	55.18	2,3-二羟基-5-甲基-蒽	-
甲基苯乙烯	-	β -蒎烯	12.87	2,3-二羟基-4-甲基蒽	-

1) 为 USEPA 优先控制污染物, - 表示检出但未定量。

从表 1 中还可以看出, 苯及苯的烷基取代产物不仅种类最多, 而且在所检出的微量 VOCs 中的含量亦最高, 在 7.94~202.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间; 另外, 烷烃和苯的氯代产物种类也较多, 尽管含量相对较低, 但由于其毒性, 这些产物对环境的危害不容忽视。这些化合物的大量检出可能与多年来工业生产和民用方面一直广泛使用含有这些化合物产品作为清洗剂、脱脂剂、涂料的溶剂等有关; 此外, 固体废弃物中的有机组分, 如塑料、废纸、化学添加剂等, 在光照、微生物和降雨等因素的作用下发生降解, 亦会产生大量的 VOCs。

3 小结

考虑到不同 VOCs 在不同极性吸附剂上的吸附能力不同, 本研究利用 Tenax、碳分子筛和硅胶的多层吸附管, 以 0.20L/min 的速率采集样品 20min; 通过 Tekmar6032 Aerotrap、Tekmar 3000 Purge & Trap Concentrator 和 HP5890/5972 GC-MSD 这一组合仪器系统对垃圾填埋场空气样品进行分析, 共检测出多达 63 种微量 VOCs, 其中有 16 种属美国环保局公布的优先控制污染物。这表明, 随着城市垃圾产

量的增加, 垃圾填埋场数量不断增加和规模的扩大, 垃圾填埋场所引起的环境污染已不容忽视。

参考文献

- 1 Lawson P S. Landfill gas as an energy resources: past, present and indications for the future. *International Journal of Ambient Energy*, 1989, 10(4): 195~205.
- 2 Air Emission from Municipal Solid Waste Landfills-Background Information for Proposed Standards and Guidelines, Draft EIS, USEPA. Office of Air Quality Planning and Standards. March 1988, 1~48.
- 3 ARB. Landfill Testing Program: Data Analysis and Evaluation Guidelines, California: Air Resources Board. Stationary Sources Division, 1990, 1~27.
- 4 Rigg R M. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. EPA-600/4-84-041, April 1984, 10~50.
- 5 Eller P M. NIOSH Manual of Analytical Methods, Third Edition. U.S. Department of Health and Human Services: 1984. 22~56.
- 6 Katz M editor. Methods of Air Sampling and Analysis, Second Edition, Washington, D. C.: APHA Interscience Committee, American Public Health Association, 1977, 1~357.
- 7 EPA Draft EIS. March 1988, 3~27.