

文章编号:1674-2869(2011)01-0028-04

垃圾渗滤液中挥发性有机物的 HS-SPME/GC-MS 分析

梅 明¹,梁玉倩^{1,2},周 旋^{1,2},左 森¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学磷资源开发利用教育部工程研究中心,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用顶空固-相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)检测技术对垃圾渗滤液中挥发性和半挥发性物质进行了分析,所运用的 SPME 萃取纤维是非键合聚二甲基硅氧烷(以下简称 PDMS),涂层厚度分别为 100 μm (主要适合挥发性)和 7 μm (主要适合半挥发性),在室温下搅拌(1 200 r/min) 5 min 后,顶空萃取 60 min 后,迅速在 GC-MS 进样口 250 $^{\circ}\text{C}$ 解析 5 min 后进行分析检测. 检出挥发性有机物有 8 种,其中主要类别是酮类、酚类和醇类等 3 种.

关键词:渗滤液;顶空固相微萃取(HS-SPME);气质联用;挥发性有机物

中图分类号:X502

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.008

0 引 言

卫生填埋的方便和低成本使得它是目前处理固体废物应用最广泛的方式^[1],但这种处置产生的主要问题是垃圾渗滤液的收集控制问题. 因为垃圾渗滤液可以通过各种不同的途径如无控制的溢出、雨水冲刷、地质沉降或渗透而进入环境,从而导致垃圾填埋场附近的地表水和地下水的严重污染^[2]. 垃圾渗滤液一直以来都是污水处理中的一个难题^[3],垃圾渗滤液也称为渗沥水或浸出液,是指垃圾存堆放和填埋过程中,由于微生物厌氧反应自身分解产生的液体和雨水的沉降、地表水的浸泡而过滤出来的混合污水^[4]. 渗滤液是一种高浓度有机有毒废水,渗滤液中含有大量难降解的萘、菲等非氯化芳香族化合物和氨氮、重金属等毒性物质,所以渗滤液的处理非常困难^[5]. 为了分析垃圾渗滤液难以处理的原因以及对其进行有针对性的处理,近年来对其成分的分析日益受到关注^[6-10],Jette 等^[11]和李鸿江等^[12]对垃圾渗滤液中的可溶性有机碳成分通过树脂联用法进行净化分组后进行了梯度分离表征,主要是对其有机碳含量、元素成分等进行了分析. M. Sinan Bilgili 等^[13]通过测定不同时间后厌-好氧反应器中的 COD 含量以估测其易降解和难降解 COD 所占的比例. 徐新燕等^[14]利用液液萃取-GC/MS 方法对垃圾渗滤液混凝前后的成分进行了分析,杨志等^[9]利用上述相同方法对垃圾渗滤液生物处理前后微量有机物进行了对比研究.

显然上述研究主要集中在对垃圾渗滤液中或不同处理工艺后其可溶性有机物的成分分析,很少有关注意到其中的挥发性有机物的成分分析的. 然而,垃圾渗滤液中很多挥发性有机物由于挥发(特别是在夏季高温情况下)会污染周边空气和影响人体健康,所以很有必要对其成分进行研究. 对废水中有机物的成分研究最关键的还是样品前处理技术的选择. 上述文献中用到的样品前处理技术主要是液液萃取. 然而垃圾渗沥液成分十分复杂,采用液液萃取的方法难以消除基质干扰,而固相萃取方法操作较为烦琐. 近年来发展较快的固相微萃取前处理技术是一种简单、快速、灵敏的无溶剂样品预处理技术,通过萃取纤维的选择性作用,可以达到浓缩目标化合物的目的,并可以大大降低基质的干扰作用^[15]. 然而目前利用先进的顶空固相微萃取制样技术对垃圾渗滤液中挥发性有机物的研究少见报道.

本研究采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)技术对垃圾渗滤液中挥发性有机物质进行分析,以期为垃圾渗滤液的控制技术和排放标准等提供参考依据.

1 实验部分

1.1 垃圾渗滤液的来源及特性

本实验所需垃圾渗滤液取自湖北省某垃圾填埋场,由于本实验需要测量其中的挥发性有机物,

收稿日期:2010-11-02

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究计划优秀中青年人才项目(Q20091502)

作者简介:梅 明(1965-),男,湖北浠水人,教授,硕士. 研究方向:水污染控制工程.

在取样过程中要求迅速取样,去除明显悬浮物质后,加入NaN3100 mg/L,4 ℃ 保存并迅速分析,切实避免挥发性有机污染物的挥发逸出,以真实反映样品的实际特征.

垃圾渗滤液的具体特性及分析方法见表 1.

表 1 垃圾渗滤液的常规特性

指标	检测方法	垃圾渗滤液
pH	pH 试纸	7.5
色度	比色法	500~625
COD	COD 快速测定方法	3 880(mg/L)
TOC	燃烧氧化 非分散红外吸收法	1 232(mg/L)
总氮	过硫酸钾氧化 紫外分光光度法	11.9(mg/L)
总磷	过硫酸钾消解法 钼锑抗分光光度法	2.8(mg/L)

1.2 实验器材

固相微萃取 (SPME) 装置:电磁搅拌/加热操作台,搅拌子 (3.0 mm×10.0 mm),固相微萃取 SPME-GC 专用手柄,挥发性萃取头为 100 μm PDMS(涂层为红色,主要吸收小分子挥发性物质)和半挥发性萃取头为 7 μm PDMS(涂层为绿色,主要吸收半挥发性物质) (Supelco 公司产品) 两种类型(下分别简称为“挥发性”和“半挥发性”探头),在萃取前将新的涂层在气相色谱仪进样口推出老化 0.5 h(250 ℃).

顶空瓶:40 mL 顶端带有孔盖子和聚四氟乙烯隔垫的样品瓶 (Supelco 公司),初次使用时,用 1 mol/L 盐酸煮沸 20 min,纯水煮沸 20 min,最后 120 ℃ 烤箱烘烤 30 min,以后使用时,洗净后 120 ℃ 烘烤 30 min.

1.3 仪器及操作条件

GC/MS 分析仪:6890-5975GC-MS 分析仪(美国 Agilent),DB-5MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm).柱温 40 ℃,保持 2 min,10 ℃/min 升温至 300 ℃,保持 2 min,进样口温度 250 ℃,不分流模式,载气 He 流量为 1.0 mL/min.质谱检测器为 Electron Impact(ED)源,电子能量 70 eV,源温 230 ℃,传输线温度 280 ℃,四极杆温度 150 ℃,扫描方式:全扫描,扫描范围为 50~550 amu.质谱标准库为 NIST05.

1.4 实验方法

在 40 mL 带有聚四氟乙烯隔垫的顶空瓶中,加入 13 mL 垃圾渗滤液,置于搅拌仪上,室温下加入氯化钠至饱和,加入磁子,密封.将 SPME 手柄和萃取头固定好,室温下搅拌 (1 200 r/min) 5 min 后,伸出萃取头,顶空萃取 60 min.萃取完毕,缩回富集有分析物的 SPME 萃取头,尽快插入 GC-MS 进样口 250 ℃ 解析 5 min 后,进行分析检测.

2 结果与讨论

样品经过顶空不同固相微萃取探头吸附浓缩后,利用气相色谱-质谱联用仪对样品中挥发性和半挥发性有机物进行分析后所得总离子流 (TIC) 对比图见图 1,通过 GC-MS 联机自动检索,对色谱峰进行定性分析,确定了组分的种类及匹配度、分子式等参数,结果列于表 2,其中对于图 1 中几个较大的代表峰 (1,2,3,4 和 5,6,7,8 号峰) 的结构式在图 2 中列出.

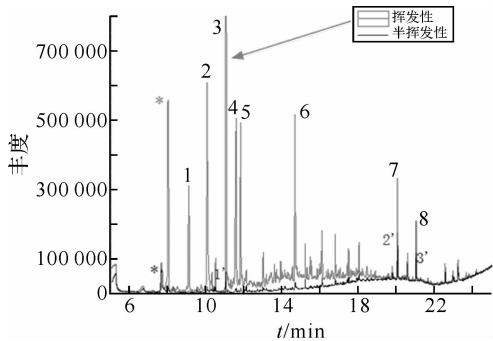


图 1 垃圾渗滤液中 SPME (挥发性和半挥发性富集探头)-GC/MS 总离子流图

Fig. 1 TIC of volatility and half volatility organic substances in landfill leachates

注: * 为柱流失峰.

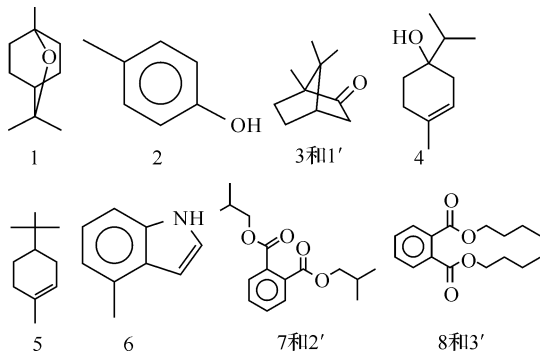


图 2 垃圾渗滤液中主要挥发性物质的分子结构图

Fig. 2 The molecular structure of main volatile organic substances in landfill leachates

注:各分子结构式下编号分别与图 1 中谱峰编号对应.

从总离子流图 1 可知垃圾渗滤液中可挥发性和半挥发性有机物的总离子流图基本上是重合的,只是峰高有所区别,说明在本实验条件(室温下搅拌)下所能萃取到的主要还是垃圾渗滤中的挥发性有机物,利用主要吸附半挥发性的绿色探头萃取的是经挥发性探头吸附后剩余的挥发性有机物,因此,二者的 TIC 是完全相似的,只是萃取到的挥发性有机物的含量有所不同.

表 2 垃圾渗滤液中 SPME-GC/MS 分析的主要挥发性有机物的分子式及相关参数

Table 2 The molecular formula and related parameter of main volatile organic substances in landfill leachates by SPME-GC/MS

序号	保留时间/min	检出有机物名称	分子式	比配度	反比配度	相对含量 * /%
1	9.115	1-甲基-4-(1-甲基乙基)7-氧杂二环[2,2,1]庚烷	C ₁₀ H ₁₈ O	933	938	6.047
2	10.076	4 甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	843	931	12.67
3	11.072	1,7,7-三甲基-双环[2,2,1]庚烷-2-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	958	958	39.876
4	11.598	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	819	840	8.048
5	11.833	$\alpha,\alpha,4$ -三甲基 3-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	880	904	7.622
6	14.683	4-甲基氮茛	C ₉ H ₉ N	894	913	6.737
7	20.059	邻苯二甲酸二异丁基酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	881	915	3.896
8	21.038	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	860	943	2.669

注:相对含量 * 为各组分的峰面积与总峰面积的比值.

从图 2 和表 2 的结果可知,垃圾渗滤液中挥发性有机物在本实验条件下可检出的主要有有机物有 8 种,主要为酮类,占总被检出有机物总量的 39.876%(3 号峰),其次为醇类和酚类(2,4,5 号峰),分别占总被检出有机物总量的 15.67%和 12.67%,还有少量酯类物质.

3 结 语

利用 HS-SPME-GC-MS 分析的方法对垃圾渗滤液中挥发性有机物在本实验条件下进行了分析,得出以下结论:

- a. 被检出的垃圾渗滤液中挥发性有机物主要有酮类、酚类和醇类,这三类物质占总被检出有机物总量的 68.216%,还有少量酯类.
- b. 根据本次实验结果,垃圾渗滤液中挥发性有机物有一定毒性,但这些物质不具有难闻的气味.垃圾渗滤液中高含量的挥发性物质以及导致其难闻臭味的物质可能来自于无机污染物例如氨气、硫化氢等.
- c. 本次实验采用的垃圾渗滤液来自于一个较年轻的生活垃圾填埋场,检出的垃圾渗滤液中挥发性有机物种类不多.垃圾渗滤液中还存在很多难挥发的有机污染物.因此为了进一步了解垃圾渗滤液的特性,其挥发性和非挥发性有机污染物特性均有待进一步研究.

参考文献:

[1] Flórez M J C, Fernández S M L, Mart'ínez E F, et al. Static headspace versus head space solid-phase microextraction (HS-SPME) for the determination of volatile organochlorine compounds in landfill leachates by gas chromatography[J]. Talanta, 2004, 63: 809 - 814.

[2] 付美云. 垃圾渗滤液的环境污染特征及其研究进展[J]. 南华大学学报, 2009, 23(2): 90 - 95.

[3] 杨志泉, 周少奇, 范家明. 二氧化氯深度处理垃圾渗滤液研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(7):

1255 - 1258.

[4] 侯磊, 王增长. MBR 反应器处理垃圾渗滤液的探讨[J]. 科技情报开发与经济, 2010, 20(11): 134 - 135.

[5] 蔡涛, 王丹, 宋志祥, 等. 垃圾渗滤液的处理技术及其国内研究进展[J]. 化工中间体, 2010, (1): 1 - 5.

[6] 刘珊, 高文毅, 贾佳, 等. GC-MS 法对垃圾渗滤液回灌处理前后有机成分的研究[J]. 应用化工, 2010, 39(4): 543 - 548.

[7] 刘田, 孙卫玲, 倪晋仁, 等. GC-MS 法测定垃圾填埋场渗滤液中的有机污染物[J]. 四川环境, 2007, 26(3): 1 - 6.

[8] 刘军, 鲍林发, 汪苹. 运用 GC-MS 联用技术对垃圾渗滤液中有机污染物成分的分析[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 31 - 33.

[9] 杨志, 汪苹, 张月琴, 等. GC-MS 法对垃圾渗滤液生物处理前后微量有机物的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(3): 218-220.

[10] 张胜利, 郑爽英, 刘丹, 等. 超声波辅助萃取 GC-MS 法测定垃圾渗滤液中的有机污染物[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(7): 31-38.

[11] Jette B C, Dorthe L J, Jensen C G, et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater[J]. Wat Res, 1998, 32(1): 125 - 135.

[12] 李鸿江, 赵由才, 柴晓利, 等. 矿化垃圾反应床处理垃圾渗滤液出水中的水溶性有机物[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(11): 4 - 8.

[13] Bilgili M S, Demir A, Akkaya E, et al. COD fractions of leachate from aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158: 157 - 163.

[14] 徐新燕, 贾金平, 吕洲, 等. 垃圾渗滤液中有机组分在混凝前后的变化[J]. 环境化学, 2007, 26(1): 114 - 115.

[15] 吴继国, 周宏伟. SPME-GC/MS 法测定垃圾渗滤液中双酚 A[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(6): 130 - 132.

Analysis of volatile organic compounds in landfill leachates by HS-SPME/GC-MS

MEI Ming^{1,2}, LIANG Yu-qian¹, ZHOU Xuan^{1,2}, ZUO Miao¹

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Center of Phosphorus Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: A method of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled to gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) for detection volatile and semi-volatile constituents in landfill leachate was developed. Results was obtained under the conditions of mixing (1 200 r/min) at room temperature for 5 minutes, headspace extraction 60 minutes with two fibers of 100 μm and 7 μm non-bonding polydimethylsiloxane (PDMS). 8 kinds of volatile components are detected, mainly ketones, phenols and alcohols.

Key words: landfill leachates; head space solid-phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS);volatile organic compounds

本文编辑:张瑞



(上接第 27 页)

Study on isolation technology of polysaccharide of *Poria cocos* sclerotium

ZHANG Kai¹, LI Mao-fan¹, HU Guo-yuan¹, YAN Zhang-wei¹, YANG Yang¹,
LI Wei-wei¹, HU Jing, LI You-guo²

(1. Hubei Novel Reactor & Green Chemical Technology Key Laboratory,
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Agricultural Microbiology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Isolation technology of polysaccharide of *Poria cocos* sclerotium were carried out with hot water extraction method, microwave method and enzyme method through single factor tests and orthogonal tests. The results showed that the optimal conditions of hot water extraction method were extraction at 70 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h with a ratio of material to water of 1:30 (g/mL), extraction times 2. And the optimal conditions of microwave method were extraction at 296 W for 4 minutes with a ratio of material to water of 1:30 (g/mL). And the optimal conditions of enzyme method were that papain, initial pH, time and temperature were 0.5%, 6, 2 h and 60 $^{\circ}\text{C}$, respectively. The extracting rate of pachyman of enzyme method was the highest. The extracting rates of pachyman of integrated extraction technology were dramatically raised. The extracting rate of pachyman of combined microwave extraction method with enzyme method was the highest. In view of effects of polysaccharide yield, time and costs et al. factors, the optimal integrated extraction technology to was combine enzyme method with microwave method.

Key words: *Poria cocos*; sclerotium polysaccharide; hot water extraction method; microwave method; enzyme method

本文编辑:张瑞