

二噁英等 POPs 现场监测的部分问题探讨

孙行荣,尹文华*,龙世康,詹文森,赵波,李旭东,徐曼宁,黄汉明,黎玉清,韩静磊
(生态环境部华南环境科学研究所,广东 广州 510655)

摘要:采用真空密封包装保存持久性有机污染物(POPs)采样吸附材料,优化试验条件后,通过生活垃圾焚烧发电厂的现场监测验证方法的可行性。结果表明,真空密封保存8 d内多环芳烃的空白值与15 d内二噁英的空白值均符合标准要求;在烟气温度135 ℃~225 ℃条件下采集固定污染源烟气时,宜将冷却水循环装置冷却水温度控制在25 ℃以内,该条件下,不同容量的冷却水循环装置及不同水温对气相吸附柱温度影响较小,对二噁英测定结果无明显影响。

关键词:持久性有机污染物;现场监测;吸附材料;固定污染源;烟气

中图分类号:X830.1

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2022)03-0049-04

Study on Problems of Field Monitoring of Dioxin and Other POPs

SUN Xing-rong, YIN Wen-hua*, LONG Shi-kang, ZHAN Wen-sen, ZHAO Bo, LI Xu-dong,
XU Man-ning, HUANG Han-ming, LI Yu-qing, HAN Jing-lei

(South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou,
Guangdong 510655, China)

Abstract: In this paper, a method was established for collecting persistent organic pollutants (POPs) with adsorption materials and storing them in vacuum sealed package. After optimizing the test conditions, the feasibility of the method was verified by on-site monitoring of MSW incineration power plant. The results showed that the blank values of PAHs and dioxins stored in vacuum seal for 8 days and 15 days met the standard requirements, respectively. When flue gas from stationary sources was collected at the temperature of 135 ℃ ~ 225 ℃, the cooling water in cooling water circulating device should be controlled within 25 ℃. Under this condition, the influences of different capacity of cooling water circulating device and different water temperature had little effect on the temperature of gas phase adsorption column, and had no obvious effect on the determination results of dioxin.

Key words: Persistent organic pollutants (POPs); Field monitoring; Adsorbing material; Stationary source; Flue gas

持久性有机污染物(POPs)是一类具有高毒性、半挥发性、生物富集性和长期残留性,并能够通过食物链富集放大,对生态环境和人体健康产生严重危害的物质^[1]。二噁英(PCDD/Fs)和多环芳烃(PAHs)是两种典型的POPs^[2-5]。固定污染源的烟气排放是环境中PCDD/Fs和PAHs的重要来源^[6-7],聚氨酯甲酸乙酯泡沫(PUF)、XAD-2树脂常被用作烟气中PCDD/Fs、PAHs的采样吸附材料。开展远距离项目采样时,提前准备好的吸附材料须长时间保存,部分指标的采样空白值容易高于

方法检出限,从而影响测定结果的准确性。同时,现行国家标准^[8-11]中,要求以手工监测方式开展烟气二噁英监测时,液体冷却部分应浸在冰水浴中或采用冷却水循环装置降温,并且气相吸附柱温度

收稿日期:2021-06-24;修回日期:2022-04-26

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务专项基金资助项目(PM-zx703-202011-323)

作者简介:孙行荣(1993—),男,浙江温州人,工程师,本科,从事环境监测和研究工作。

*通信作者:尹文华 E-mail: yinwenhua@scies.org

保持在 30 ℃ 以下。

今研究设计了一种时间更长、效果更佳的吸附材料保存方法,通过生活垃圾焚烧发电厂的现场采样对保存方法的有效性进行验证,并通过试验对比,检验采样过程中不同辅助措施在控制气相吸附柱温度方面的效果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱-Waters Autospec 高分辨质谱联用仪(HRGC/HRMS);自动等速烟气二噁英采样系统(MEGA system);冷却水循环装置(大型 15 L,小型 5 L),真空表,煤油温度计,以上仪器设备都经过检定或校准。真空包装机,真空干燥器。

玻璃纤维滤筒, Munktell; XAD-2 树脂, Sigma; PUF, TISCH; 1 mg/L EPA23 SSS 采样内标, WEL-LINGTON。

1.2 保存试验

鉴于远距离采样项目时长一般在半个月以内,保存试验最长为 15 d。

(1) PUF 清洗方法分别参照《环境空气和废气气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 646—2013)(以下简称《质谱法》)^[10] 6.17 章节和《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2—2008)(以下简称《高分辨质谱法》)^[8] 5.14.1 章节,将其装入密闭罐保存,部分再用真空包装机抽至真空保存,经真空表测定并确认真空度达到 -75 kPa。在第 1 天、第 4 天、第 7 天、第 10 天、第 15 天选取两种不同保存方式的 PUF 各一个进行试验分析,分别测定 PAHs、PCDD/Fs 值。

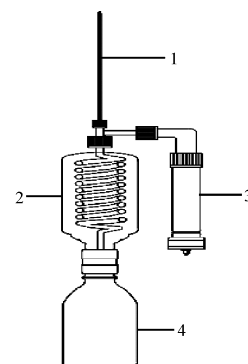
(2) XAD-2 树脂清洗方法分别参照《质谱法》中 6.16 章节和《高分辨质谱法》中 5.14.2 章节,将其装入密闭罐保存,部分再用真空包装机抽至真空保存。在第 1 天、第 7 天、第 15 天选取两种不同保存方式的树脂各 40 g 进行试验分析,分别测定 PAHs、PCDD/Fs 值。

1.3 温度试验

试验在对生活垃圾焚烧炉按《质谱法》开展 PCDD/Fs 现场监测的基础上进行,在不同烟气温度下探究气相吸附柱温度(T_g)与冷却水循环装置温度(T_w)之间的关系。采样前添加 1 ng 采样内

标,每个样品采集至少 2 h,采样体积 > 2 m³(标准工况下)。

因无法直接测得气相吸附柱的温度,设计在巨型冷凝器上方水平连接件处安装测温计探测其实时温度,见图 1。考虑到巨型冷凝器与树脂柱之间的水平连接件较短,将该处的温度损耗忽略不计,以该测点温度等同于 T_g 进行试验。



1—测温计; 2—巨型冷凝器; 3—气相吸附柱; 4—冷凝液收集瓶。

图 1 冷凝和吸附模块示意

Fig. 1 Schematic diagram of condensation and adsorption module

1.3.1 冷却水循环装置试验

设计两组试验,使用烟气二噁英采样系统,分别搭配大型、小型冷却水循环装置在烟气温度 160 ℃ 左右、220 ℃ 左右条件下采样。每组试验中 T_w 设为 3 ℃、5 ℃、10 ℃、15 ℃、20 ℃、25 ℃ 等 6 个点,使用同型号煤油温度计同步测量 T_g 。

1.3.2 烟道温度试验

分别在烟气温度约 140 ℃、160 ℃、200 ℃、220 ℃ 条件下使用烟气二噁英采样系统采样,每组试验中 T_w 设为 3 ℃、5 ℃、10 ℃、15 ℃、20 ℃、25 ℃ 等 6 个点,使用同型号煤油温度计测量 T_g 。

1.4 PCDD/Fs 结果影响试验

在工况运行平稳的焚烧炉烟气排放口,用烟气二噁英采样系统采集 3 个样品(即样品 1、样品 2、样品 3),对应的 T_w 分别设为 10 ℃ ~ 15 ℃、15 ℃ ~ 20 ℃、20 ℃ ~ 25 ℃,并将每个样品串联两支树脂柱,按烟气进入顺序,前一支为 A 柱,后接一支为 B 柱,B 柱单独检测分析。若在 B 柱中检出目标化合物的量高于 A 柱的 10%,则认为吸附柱发生穿透,否则被认为不穿透。

2 结果与讨论

2.1 不同保存方式对吸附材料中目标物的影响

2.1.1 PUF 吸附材料中 PAHs

罐装保存 1 d 条件下的 PUF 中萘、菲的值 < 50 ng, 其余 PAHs 值 < 10 ng, 符合标准^[10-11]要求; 罐装保存第 4 天—第 15 天时, PUF 中萘、苊(Ace, 3 环)和芴(Fluo, 3 环)的值分别由 60.50 ng、2.01 ng 和 10.67 ng 增加至 755.27 ng、117.36 ng 和 49.76 ng。罐装保存条件下 PUF 中萘的值随保存时间呈指数性增长, R^2 为 0.939 1, 从第 7 天开始快速增长, 可能是罐装的密封效果越来越差, 漏气量逐渐升高导致; 苊、芴呈线性增长, R^2 分别为 0.846 9、0.914 2, 均在第 2 天—第 3 天达到 10 ng。试验表明, 罐装保存条件下 PUF 最多能保存 2 d。

真空保存第 1 天—第 7 天条件下的 PUF 中萘、菲的值 < 50 ng, 其余 PAHs 值 < 10 ng, 符合标准^[10-11]限值; 真空保存第 7 天时, PUF 中萘为 49.61 ng, 接近标准限值(50 ng), 第 15 天时升高至 97.77 ng。真空保存条件下萘、菲、芴的值均呈线性增长, R^2 为 0.843 3~0.961 6, 萘和菲分别在第 8 天和第 15 天时达到 50 ng, 芴在第 10 天达到 10 ng。表明真空保存条件下 PUF 最多能保存 8 d, 故真空保存方式效果好于罐装保存。

两种保存方式下所测 PAHs 中萘的值增长最快, 且数值最大, 这与欧阳幸子^[12]研究发现的普通家庭室内空气里 PAHs 中萘的浓度最高(平均质量浓度达 1 275.5 ng/m³)相吻合。

2.1.2 XAD-2 吸附树脂中 PAHs

罐装保存条件下 XAD-2 树脂中萘、芴和菲的值分别为 32.98 ng~1 267.24 ng、5.53 ng~53.67 ng 和 26.34 ng~70.29 ng。真空保存条件下 XAD-2 树脂中萘、芴和菲的值较低, 分别为 18.33 ng~124.79 ng、1.08 ng~3.48 ng 和 5.75 ng~7.18 ng, 随着放置时间的延长背景值明显上升。

罐装保存 1 d 的 XAD-2 树脂中 PAHs 值均符合标准^[10-11]要求; 罐装保存第 7 天的 XAD-2 树脂中萘、苊烯和芴的值分别为 281.37 ng、12.47 ng 和 31.27 ng; 罐装保存第 15 天的 XAD-2 树脂中 PAHs 值均超过标准^[10-11]限值。

真空保存 1 d 和 7 d 的 XAD-2 树脂中 PAHs 值均符合标准^[10-11]限值。第 7 天—第 15 天, 萘的值由 46.25 ng 增至 124.79 ng, 其余 PAHs 的值均符

合标准要求。由此可知, 使用真空保存的 XAD-2 树脂中 PAHs 的值低于罐装保存, 说明真空保存效果更好。

2.1.3 两种吸附材料中 PCDD/Fs

在罐装保存和真空保存两种保存方式下, 15 d 内 PUF、XAD-2 树脂中 17 种 PCDD/Fs 均为未检出, 说明 15 d 保存期内的两种吸附材料均可用于 PCDD/Fs 样品采集。

2.2 不同容量冷却水循环装置温度对气相吸附柱温度的影响

按 1.3.1 所述试验, 结果表明: 当 T_w 为 3 °C~5 °C 时, T_g 为 9.4 °C~12.4 °C; 当 T_w 为 3 °C~15 °C 时, T_g 都低于 20 °C, 与其形成的温差较大, 达 3.2 °C~8.9 °C。在小型冷却水循环装置制冷条件下, T_g 略高于使用大型冷却水循环装置制冷条件, 可能是大型冷却水循环装置在较低制冷温度下制冷速率更高, 冷却效果更好。当 T_w 为 15 °C~25 °C 时, 与 T_g 形成的温差为 2.0 °C~3.6 °C, 温差逐渐缩小, 可能是两种容量的冷却水循环装置在较高制冷温度下制冷速率相近, 使得小型冷却水循环装置制冷与大型冷却水循环装置制冷温度基本无差异。由此可见, 两种容量的冷却水循环装置温度对气相吸附柱温度的影响不大。

2.3 不同烟气温度对气相吸附柱温度的影响

按 1.3.2 所述试验, 结果见图 2。由图 2 可见, 当 T_w 为 3 °C~5 °C 时, T_g 在 10 °C 左右; 当 T_w 为 3 °C~25 °C 时, 与 T_g 形成的温差为 1.0 °C~7.5 °C, 温差随着烟气温度的升高而降低。这可能是由于高温烟气进入巨型冷凝器中的热交换量一定, 使得 T_w 较低时形成的温差较为明显。总体看来, 不同烟气温度对 T_g 影响较小, 表明当 T_w 在 25 °C 以下时, T_g 均能保持在 30 °C 以下。

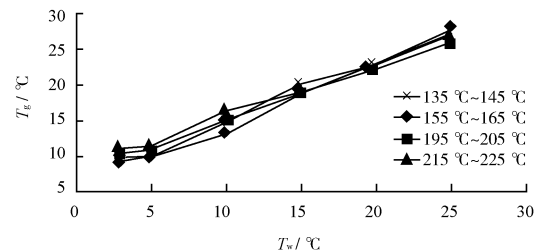


图 2 烟气温度对气相吸附柱温度的影响

Fig. 2 Effect of flue gas temperature on temperature of gas phase adsorption column

2.4 不同气相吸附柱温度对 PCDD/Fs 结果的影响

按 1.4 所述试验,结果表明:样品 1、样品 2、样品 3 相对应的 T_g 分别为 14.8 °C ~ 18.9 °C、18.9 °C ~ 23.8 °C、23.8 °C ~ 29.1 °C,与 T_w 形成的温差为 3.8 °C ~ 4.8 °C,3 个样品的 PCDD/Fs 实测质量浓度为 0.184 7 ng/m³、0.188 1 ng/m³、0.192 0 ng/m³,RSD 为 1.9%。串联的吸附柱 B1、B2、B3 的 PCDD/Fs 均为未检出。由此可知,不同冷凝温度下,3 个样品的树脂均未发生穿透现象。样品 1、样品 2、样品 3 的 PCDD/Fs 毒性当量 (I-TEQ) 质量浓度分别为 0.006 18 ng/m³、0.007 73 ng/m³、0.007 45 ng/m³,RSD 为 11.6%。

对 3 个样品中 PCDD/Fs 同类物的实测质量浓度占比和 I-TEQ 质量浓度占比进行比较分析发现,3 个样品中 PCDD/Fs 同类物指纹特征相似,PCDF/PCDD 比值分别为 1.09、1.54、1.40,其中 OCDF 的实测质量浓度占比最高,达 25.5% ~ 29.8%,2,3,4,7,8-PeCDF 的 I-TEQ 质量浓度占比最高,为 16.2% ~ 25.9%,与国内学者^[13-14]研究结果相近,符合典型高温热过程的特征。表明当气相吸附柱温度为 14.8 °C ~ 29.1 °C 时,PCDD/Fs 同类物的实测质量浓度和 I-TEQ 质量浓度稳定性较好,不受气相吸附柱温度变化的影响。

综上考虑,在开展固定源烟气 POPs 样品采集时,建议将 T_w 保持在 25 °C 以下。

3 结语

分析 15 d 内真空保存(真空度为 -75 kPa)、罐装保存条件下 PUF、XAD-2 树脂中 PCDD/Fs 及 PAHs 的结果表明,作为 PCDD/Fs 吸附材料时,上述条件下的 PUF、XAD-2 树脂可直接使用;作为 PAHs 吸附材料时,罐装保存条件下 PUF、XAD-2 树脂最好在第一天使用,真空保存条件下 PUF、XAD-2 树脂在 8 d 内使用。预处理后的吸附材料可优先选择密闭真空方式保存。

通过几组关联性试验发现,在日常的 POPs 烟气监测中,可观察冷却水循环装置水温判断气相吸

附柱温度,优化工作步骤。为确保吸附温度控制在 30 °C 以内,宜将冷却水循环装置温度保持在 25 °C 以下。在烟气采样系统温度达到上述条件后,不同气相吸附柱温度下 XAD-2 树脂柱未穿透,对 PCDD/Fs 结果无明显影响。

[参考文献]

- [1] 刘莎. 水中持久性有机污染物的监测与治理[J]. 中国资源综合利用,2019,37(6):159-161.
- [2] 杨文武,苏文鹏,吴晶,等. 生活垃圾焚烧发电厂周边环境二噁英污染水平及人群暴露评估[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(1):44-47.
- [3] 蓝家程,孙玉川,王尊波,等. 重庆典型岩溶地区地下水多环芳烃污染水平及健康风险[J]. 环境监测管理与技术,2020,32(4):29-33.
- [4] 余莉萍. 广州大气中二噁英的浓度分布和几种典型二噁英排放源的初步研究[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所,2017.
- [5] 罗莹华. 韶关市大气颗粒物多环芳烃的污染特征研究[J]. 环境科学与管理,2017,42(2):65-69.
- [6] 杨元平,杨莉莉,刘国瑞,等. 工业热过程中无意产生的持久性有机污染物生成机理[J]. 中国科学:化学,2021,51(4):401-409.
- [7] 秦林波. 医疗垃圾焚烧过程多环芳烃生成与控制研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2017.
- [8] 环境保护部. 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法:HJ 77.2-2008[S]. 北京:中国环境科学出版社,2008.
- [9] 环境保护部. 环境二噁英类监测技术规范:HJ 916-2017[S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
- [10] 环境保护部. 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法:HJ 646-2013[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- [11] 环境保护部. 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法:HJ 647-2013[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- [12] 欧阳幸子. 杭州市住宅室内空气有机复合污染的特征及健康风险[D]. 杭州:浙江大学,2019.
- [13] 杨艳艳,韩静磊,青宪,等. 珠江三角洲典型行业排放烟气中 PCDD/Fs 污染水平[J]. 中国环境科学,2013,33(S1):186-190.
- [14] 俞明锋,付建英,詹明秀,等. 生活废弃物焚烧处置烟气中二噁英排放特性研究[J]. 环境科学学报,2018,38(5):1983-1988.