

Solid Phase Microextraction Sampling for Evaluation of Absorbing Characteristic of Corn-Cob*

Xiaoliang Chen¹, Yulei Meng², Beidou Xi³, Shiping Wang^{1#}

¹College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing

²Aerospace Capital Co., Ltd., Beijing

³Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing

Email: {pieroo, #wang744447}@126.com

Received: Nov. 7th, 2011; revised: Nov. 27th, 2011; accepted: Dec. 9th, 2011

Abstract: This study explored the decontamination effect of corn-cob on odors by using SPME-GC (solid phase micro-extraction, gas chromatography). The type of extraction fiber, the time and condition of the extraction on SPME were optimized, and the chromatographic condition on GC was screened. The study focused on investigating the optimum condition of the decontamination effect of corn-cob including the moisture content, the inlet air flow rate and the filling height. Results: The study indicated that using 75 μm CAR/PDMS extraction fiber to absorb odors for 5 minutes could effectively test the odors; three mercaptan could be separated by temperature-programming and effectively determine by FPD; the optimum condition of absorption was moisture content 70%, natural packing density 0.12 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, filling height 65 cm and inlet air flow rate 0.1 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Under the optimum condition, the decontaminating efficiency of corn-cob on odors maintained at 85%~95% in 47 h.

Keywords: Corn-Cob; Odors; SPME; Absorption

SPME 法分析玉米芯物理吸附恶臭气体特征研究*

陈晓亮¹, 孟瑜磊², 席北斗³, 王世平^{1#}

¹中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京

²航天投资控股有限公司, 北京

³中国环境科学研究院, 北京

Email: {pieroo, #wang744447}@126.com

收稿日期: 2011 年 11 月 7 日; 修回日期: 2011 年 11 月 27 日; 录用日期: 2011 年 12 月 9 日

摘要: 本研究考察以农副产品玉米芯为填料净化恶臭气体的效果, 并以 SPME-GC(固相微萃取-气相)联用作为监测方法。实验对固相微萃取的萃取头类型、萃取时间及条件进行了优化, 对气相色谱的色谱条件进行了筛选, 针对填料玉米芯的含水率、进气流量、填料高度等因素对净化效果的影响进行了重点探索, 最后考察了最优条件下玉米芯对恶臭气体的物理净化效果。结果表明: 采用 75 μm CAR/PDMS 萃取头吸附恶臭气体 5 min, 可以实现恶臭气体的有效检测; 气相色谱的升温程序能够有效分离三种硫醇物质, FPD 检测器能够实现有效检测; 玉米芯吸附恶臭气体的最优条件为含水率 70%、自然堆积密度 0.12 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、填料高度 65 cm、进气流速 0.1 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; 最优条件下, 吸附塔动态吸附恶臭气体 47 h, 对恶臭气体净化率维持在 85%~95%, 效果良好。

关键词: 玉米芯; 恶臭气体; 固相微萃取; 吸附

1. 引言

随着工业的发展, 生产过程中产生的挥发性有机

物和恶臭气体不仅对人类健康造成危害, 也对环境造成了污染, 越来越引起人们的关注^[1]。目前, 处理恶臭气体的常用技术主要有物理吸附、光催化、化学吸收、燃烧法、生物法^[2]等。其中吸附法应用极为广泛,

*基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划(2009BAD2B02)。

#通讯作者。

具有去除效率高、净化彻底、能耗低、工艺成熟等优点,具有很好的环境和经济效益,吸附剂要求具有高密度的细孔结构,比表面积大,化学性质稳定,耐酸碱、耐水、耐高温高压,不易压碎,对空气阻力小等特点^[2],常用的有活性炭、活性氧化铝、硅胶、人工沸石等^[3]。

固相微萃取技术(SPME)通常与气相色谱或气质联用,适于分析环境、食品、生物材料中的挥发性及半挥发性成分分析,在环境监测过程中也发挥着巨大的作用^[4-6]。

玉米芯是一种产量巨大、来源广泛的农业副产物,本身具有良好的稳定性,并且具有较好的机械强度。玉米芯主要由纤维素和木质素组成,据测定,新鲜玉米芯含粗蛋白 2%~6%,粗脂肪 0.5%,可溶性无氮物 52.9%,粗纤维 33.1%,灰分 3.2%,水分 77%^[7]。由于玉米芯的化学构中含有羧基、氨基、苯环等活泼性化学基团^[8],使其能够发生离子交换吸附或化学吸附作用。很多学者利用玉米芯的多孔结构和吸附特性处理不同类型的重金属废水^[8-10],而利用玉米芯作为填料处理废气的研究极少,因此,本研究以玉米芯为吸附填料,考察对恶臭气体的净化性能。

2. 材料与方法

2.1. 材料与仪器

pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;气相色谱仪 GC2010,岛津公司;手动 SPME 进样装置美国 Superlco 公司;MA30 水分仪,SARTORIUS 公司。

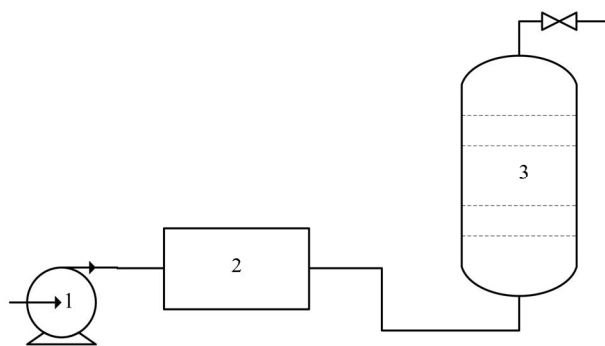
实验装置(图 1)主要包括气体生成系统和吸附塔。气体生成系统内部为厨余垃圾(多为高蛋白组分),不定期向气体罐内补充原料以保证恶臭气体的来源,吸附塔内径 5 cm,高 75 cm,填料填装 70 cm,通过顶部定时补水,保持填料含水率 70%左右。

填料为玉米芯,粒径 10 mm × 10 mm × 12 mm,自然堆积密度 0.12 g·cm⁻³。

2.2. 气体成分测定

气体成分分析前,通过对出口处气体萃取优化萃取条件:

1) 萃取时间 10 min,分别用 100 μm PDMS、65 μm



1. 空气泵; 2. 气体发生室; 3. 吸附塔

Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus
图 1. 试验装置图

PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS 三种萃取头萃取恶臭气体,根据峰面积选择适宜萃取头;2) 用选取的萃取头在 3 min、5 min、10 min、15 min 条件下分别萃取,根据峰面积选择适宜萃取时间。

取样间隔时间 5 h~6 h,取样时将 SPME 取样装置至于吸附塔进气口和出气口处,吸附 5 min,进行 GC 分析。

恶臭气体去除率计算公式如下:

$$\text{去除率} = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\%$$

其中,去除率为恶臭气体去除率;

c_1 为吸附塔进气口恶臭气体浓度;

c_2 为吸附塔出气口恶臭气体浓度。

2.3. 色谱条件

色谱柱: rtx-5 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);程序升温:初温 50℃、保持 2 min,以 40℃/min 上升至 130℃、保持 2 min,再以 40℃/min 上升至 150℃、保持 1 min;进样口温度 160℃;载气为氮气,流量 2.5 mL/min;检测器:FPD,180℃。

2.4. pH 及水分测定

pH: 取 1.0 g 玉米芯于烧杯中,加入 25 mL 去离子水,浸泡 30 min 后过滤,测定滤液 pH。

含水率: 取 3.00 g 玉米芯用水分仪测定。

3. 结果与分析

3.1. 色谱条件优化

为了使色谱条件用于痕量分析,本实验比较了色

谱柱流量分别为 1.0 mL/min、1.5 mL/min、2.0 mL/min、2.5 mL/min 的分离条件(图 2)，当柱流量提升后，目标物质出峰时间提前，峰型变瘦，同时，当柱流量为 2.5 mL/min 时，两种硫醇类物质得到很好的表征，因此，本实验选择 2.5 mL/min 柱流量。

确定基本实验条件后，色谱图如图 3，可以看出，FPD 检测器监测得到的三种硫醇物质峰，分别在 2.5 min、4.2 min、6.3 min 得到表征。

由于在通气过程中，三种组分的比例会发生一定变化，且变化不成规律，但主要组分均是三种硫醇物质，因此测定时，本研究采用三种物质峰面积的和进行计算，简便快捷，对非含硫物质的吸附也能起到一定的说明作用。

3.2. SPME 萃取条件优化

3.2.1. 不同萃取头的选择

室温下，在通气状态下分别用 100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS 三种萃取头在吸

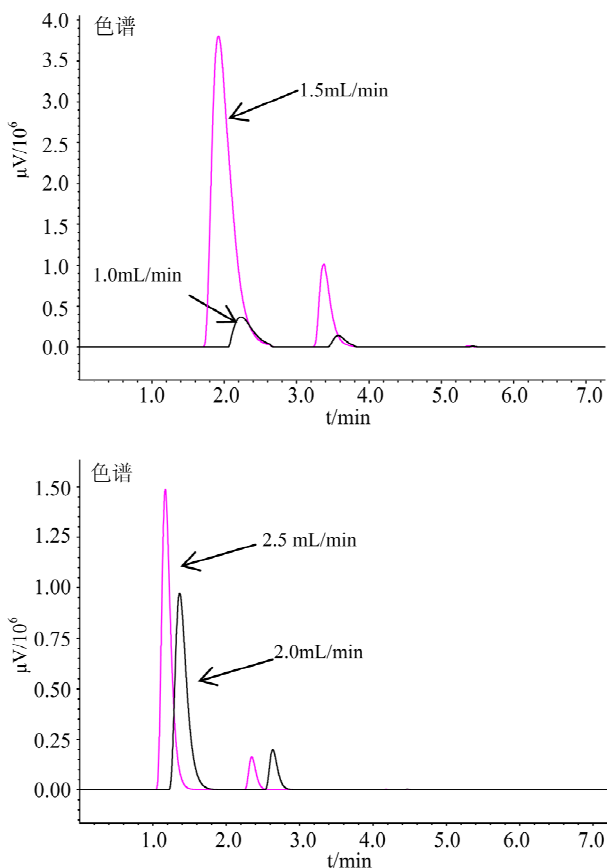


Figure 2. Chromatographic maps of different column flow
图 2. 不同柱流量色谱图

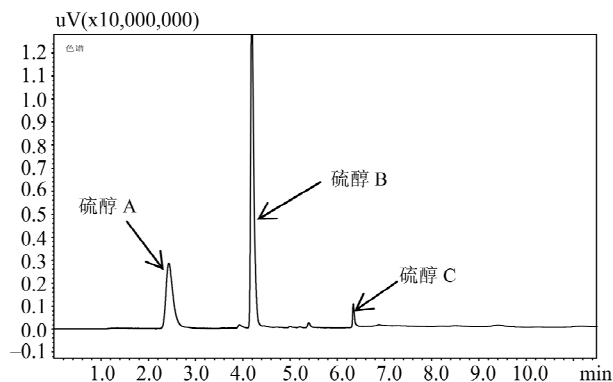


Figure 3. Chromatographic map
图 3. 色谱图

附塔出气口处萃取 10 min，GC 分析得到结果(图 4)。从各图中可以看出，三种萃取头均可用于检测，其中 75 μm CAR/PDMS 所萃取的气体峰面积最大，65 μm PDMS/DVB 次之，100 μm PDMS 峰面积最小。因此本实验选择 75 μm CAR/PDMS 萃取头为实验所用。

3.2.2. 萃取时间的选择

选用 75 μm CAR/PDMS 萃取头，在不同的萃取时间 3 min、5 min、10 min、15 min 条件下，分别萃取吸附出气口恶臭气体，利用 GC 得到的总峰面积作对比分析，如图 5 所示，3 min 峰面积最小，但可达到检测要求，5 min、10 min、15 min 所得到的萃取结果差异不大。同时考虑到检测时间和痕量检测等因素，本研究选用 5 min 作为检测恶臭气体的最佳选择。

3.3. 填料水分含量选择

填料含水率是物理吸附过滤系统中生物活性、气液间分配及传质的主要影响因子，含水率过高会导致空隙率下降，影响污染物、氧气在水膜间的传质，而含水率过低则会降低吸附效果^[11,12]。

本实验采用天然玉米芯为填料，在吸附塔内分别填装含水率为 10%、30%、50%、70%的玉米芯，通气 5 h 后，测定出口处恶臭气体含量，以峰面积记录含量，结果如图 6 所示。在相同的吸附时间下，随着填料含水率的增加，出气口处恶臭气体的含量逐渐降低，含水率从 10%上升到 50%时，出气口恶臭气体含量下降很快，当上升到 70%时，含量下降略低。本实验所用玉米芯饱和含水率在 70%~80%左右，所以选用含水率 70%的玉米芯作为本实验的条件。

李顺义等人研究表明，用玉米芯吸附氨气时 40%~

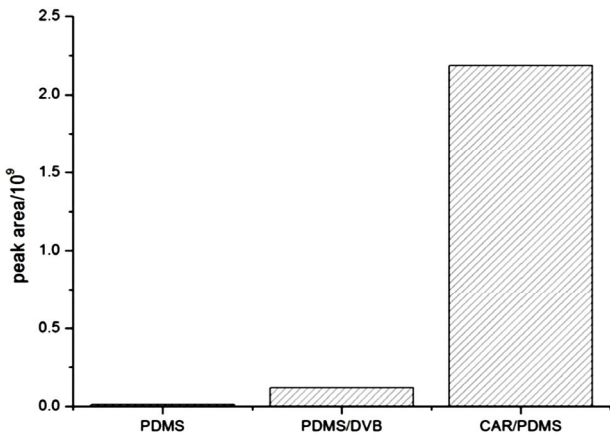


Figure 4. Extraction results of different extraction fiber
图 4. 不同萃取头吸附效果图

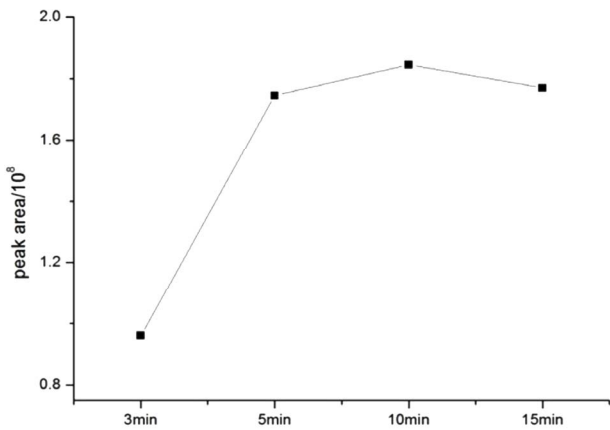


Figure 5. Extraction results of different time
图 5. 不同萃取时间吸附效果图

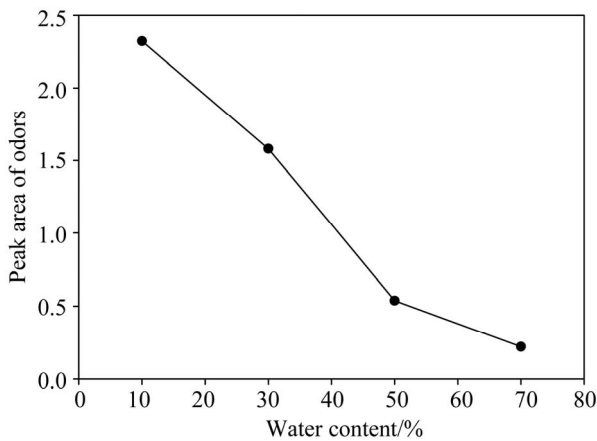


Figure 6. The effect of water content on adsorption capacity
图 6. 含水率对吸附效果影响

50%左右含水率的玉米芯吸附效果最好^[13], 而本研究中针对的挥发性恶臭气体, 含水率为 70%时去除效果最好。

3.4. 填料高度的选择

填料高度直接影响着吸附塔对恶臭气体的去除效率以及实际使用的运行成本。本实验考察了不同的填料高度对除臭效果的影响(图 7), 通气 10 h, 填料高度为 20 cm 时, 去除率仅为 10.1%, 随着填料高度的逐渐增加(40 cm、60 cm、70 cm、80 cm), 去除率逐渐升高(60.2%、76.7%、97.4%、98.0%), 说明在实验室条件下, 填料高度对去除效果的影响显著, 填料高度为 70 cm 和 80 cm 时去除率基本相当, 所以在实验室条件下选择 70 cm 为实验条件。实际工程中应根据进气量及容积负荷等确定选用填料高度, 不可盲目增加而造成资源浪费。

3.5. 空气流速的选择

本实验分别设计进气量为 0.1 m³/h、0.2 m³/h、0.4 m³/h、0.8 m³/h, 对应空床停留时间分别为 49.48 s、24.74 s、12.37 s、6.19 s, 对比吸附塔出口处恶臭气体浓度。气体流速为 0.1 m³/h 时出口浓度最低, 去除率最高, 随着进气流速的升高, 出口恶臭气体浓度不断升高(图 8), 净化效率降低, 实验过程中选择 0.1 m³/h 的进气量进行实验。进气流量决定停留时间, 停留时间和进气浓度对净化效率又有重要影响, 实际过程中应根据实际情况进行工程核算, 选择合适的进气流量, 使净化效率达到最优。

3.6. 除臭效果对比

3.6.1. 运行及间歇时间的选择

确定吸附塔条件后, 需要进行连续吸附试验, 由

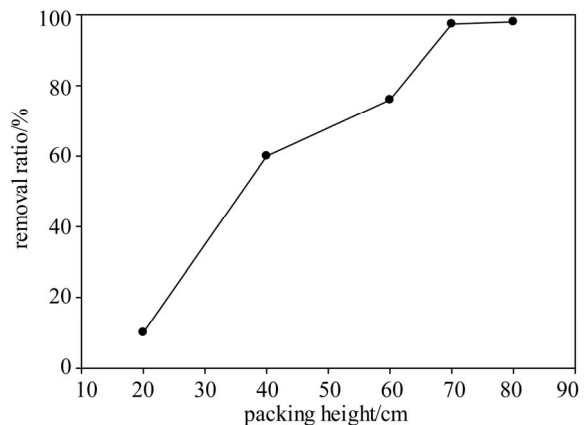


Figure 7. The effect of packing height on removal ratio
图 7. 填料高度对吸附效果影响

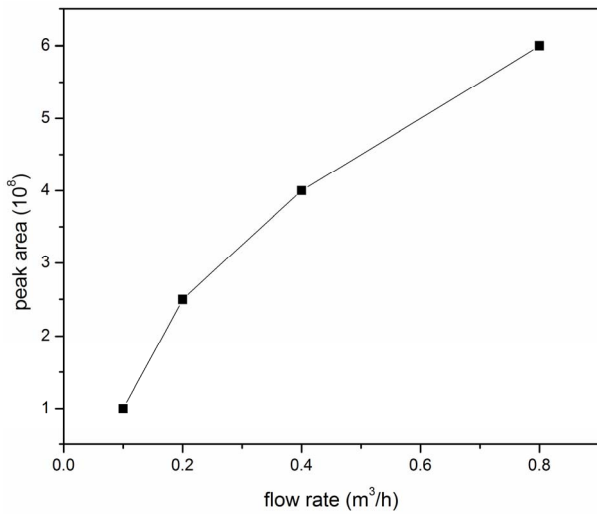


Figure 8. The effect of flow rate on removal efficiency
图 8. 进气量对除臭效果的影响

于本研究的恶臭气体由自制发酵罐(装置 2)中的厨余垃圾提供, 臭气源的稳定对试验结果有着重要影响。

采用 0.1 m³/h 流速, 并采用 3.2 所述条件在装置 2 出口处进行吸附, 然后进行 GC 检测, 连续通气 12 h(图 9)。可以看出, 在通气的最初 1 h~1.5 h 内, 恶臭气体浓度急剧下降, 从 3 h~12 h, 恶臭气体浓度基本恒定, 但 12 h 时, 臭气浓度相比 3 h 时已下降了 57%。因此可认为, 当通气 1 h~1.5 h 后是进行试验的合适时机, 可连续运行 10 h 左右, 至 12 h 时已经不再适合进行连续吸附研究, 需终止实验, 进行密闭发酵。因此, 每次实验前, 测定装置 2 出口处的恶臭气体浓度, 当浓度偏差在 15% 以内可认为符合试验条件, 可进行试验。

3.6.2. 连续运行除臭结果对比

国内外对以玉米芯为吸附填料考察除臭效果的研究鲜见报道, 本研究以前期试验得出的优化条件: 粒径 10 mm × 10 mm × 12 mm, 自然堆积密度 0.12 g·cm⁻³, 含水率 70%, 进行试验。连续运行 10 h~12 h, 间歇 8 h~10 h, 以保证恶臭气体的浓度(此过程中吸附塔密封), 进行连续吸附, 除臭效果如图 10 所示(横坐标扣除间歇时间), 可以看出, 连续吸附 47 h 前, 玉米芯对恶臭气体的去除率维持在 85%~95%, 具有良好的除臭效果, 47 h 后, 除臭率急剧下降, 55 h 已下降为 47%, 59 h 时除臭率下降为 32%, 基本已经失去吸附效果, 可以认为已经达到吸附饱和, 这与李顺义^[13]等人报道天然玉米芯吸附氨气在 60 h 达到饱和的

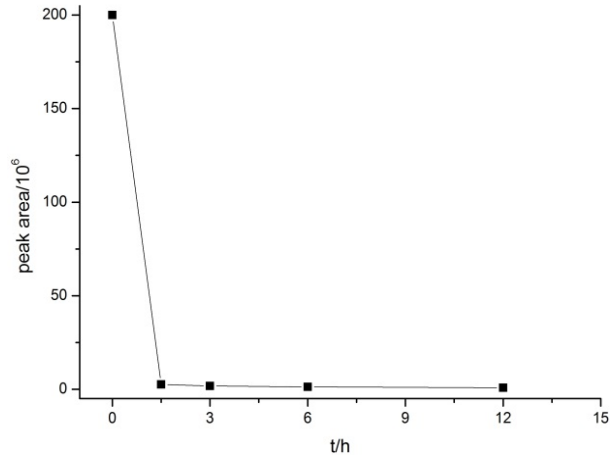


Figure 9. The change of odors
图 9. 恶臭气体浓度变化

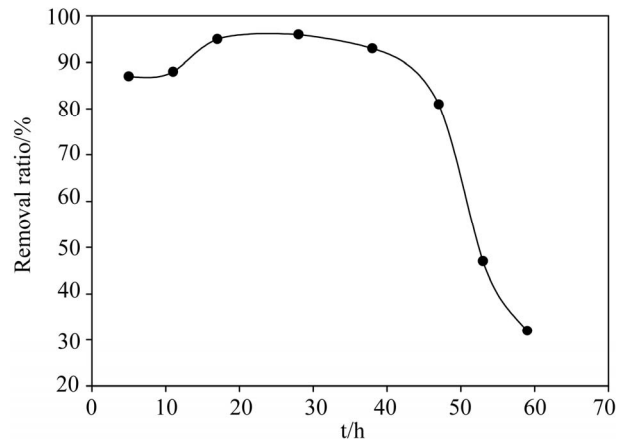


Figure 10. Purification efficient of corn-cob
图 10. 玉米芯对恶臭气体吸附效果

结果基本类似, 证明玉米芯本身疏松多孔的结构对臭气有一定的吸附作用。

同时, 吸附过程中发现天然玉米芯有微生物生长迹象, 肉眼只能辨别出霉菌, 可能对除臭有一定的促进作用, 有学者研究表明天然玉米芯表面的微生物对除臭有一定的作用^[13], 但由于玉米芯在运送、贮存过程中, 由于产地不同、环境不同, 菌群的差异也较大, 同时如若进行灭菌处理, 对玉米芯的结构又可能产生不良影响, 因此难以得出较有价值的结论。

将吸附饱和的玉米芯取出, 按照 2.4 方法分别测定其 pH, 结果如图 11。从图中可以看出, 未进行吸附时, 空白玉米芯的 pH 在 5.69, 吸附饱和后, 底部、中部、上部的 pH 分别为 7.23、6.55 和 6.44。这说明恶臭气体中含有大量溶于水后成碱性的气体, 升高了原有玉米芯的 pH; 中部玉米芯的 pH6.55 仅比上部高

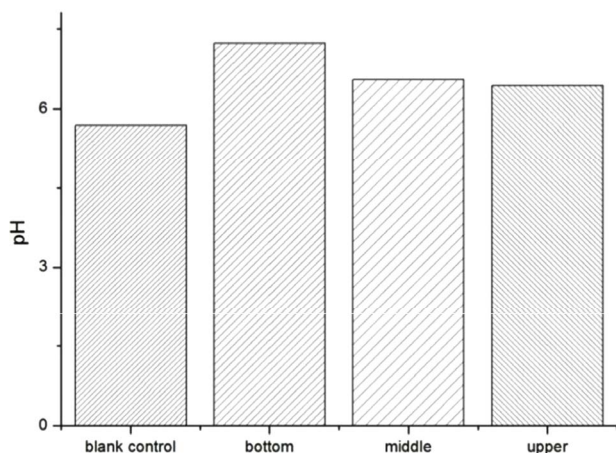


Figure 11. pH of corn-cob
图 11. 玉米芯 pH

0.11, 却比底部低 0.68, 表明在吸附过程中底部填料所发挥的作用要高于中部和上部, 通过进气量和工程核算, 调整适宜进气量和吸附温度, 有可能使玉米芯继续发挥良好的吸附作用。

4. 结论

本研究以玉米芯为填料, 吸附净化恶臭气体, 采用 SPME-GC 作为监测手段, 对吸附条件、检测条件及吸附效果进行了研究。

1) 采用 75 μm CAR/PDMS 萃取头吸附恶臭气体 5 min, 可以实现恶臭气体的有效检测;

2) 气相色谱的升温程序能够有效分离三种硫醇物质, FPD 检测器能够实现有效检测;

3) 玉米芯吸附恶臭气体的最优条件为含水率 70%、自然堆积密度 $0.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、填料高度 65 cm、进气流速 $0.1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$;

4) 最优条件下, 吸附塔动态吸附恶臭气体 47 h, 对恶臭气体净化率维持在 85%~95%, 效果良好。

5. 致谢

本研究受国家“十一五”科技支撑计划(2009BADC2B02)支持。

参考文献 (References)

- [1] S. Mudliar, B. Giri, K. Padoley, et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours—A review. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(5): 1039-1054.
- [2] 陈良杰. 颗粒活性炭对多组分有机气体的吸附研究[D]. 北京化工大学, 2007.
- [3] 张洪林, 耿安朝, 闫光绪等. 流化吸附法净化处理沥青烟气的研究[J]. *环境工程*, 1995, 13(1): 21-24.
- [4] J. Nicolle, V. Desauziers, P. Mocho, et al. Optimization of FLEC-SPME for field passive sampling of VOCs emitted from solid building materials. *Talanta*, 2009, 80(2): 730-737.
- [5] J. Nicolle, V. Desauziers and P. Mocho. Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials. *Journal of chromatography A*, 2008, 1208(1-2): 10-15.
- [6] P. Toscano, B. Gioli, S. Dugheri, et al. Locating industrial VOC sources with aircraft observations. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5): 1174-1182.
- [7] 董英. 玉米芯营养价值及其综合利用[J]. *粮食与油脂*, 2003, 5: 27-28.
- [8] 王文华, 冯咏梅, 常秀莲等. 玉米芯对废水中铅的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2004, 30(2): 95-98.
- [9] 王开峰, 彭娜, 涂常青等. 典型农业废弃物对水中 Cr(VI)的吸附特性研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(5): 58-62.
- [10] 范建凤, 孔慧勇. 玉米芯对水中镍吸附效果的研究[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(3): 235-237.
- [11] H. Jorio, L. Bibeau, G. Viel, et al. Effect of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. *Chemical Engineering*, 2000, 76(13): 209-221.
- [12] G. A. Sorial, F. L. Smith, M. T. Suidan, et al. Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal. *Water Research*, 1998, 32(5): 1593-1603.
- [13] 李顺义, 杨松波, 李红丽等. 玉米芯填料生物过滤法净化含氨废气研究[J]. *高校化学工程学报*, 2011, 25(2): 351-355.