

半渗透膜采样技术在有机污染物监测中的应用

范元中¹, 张莘民²

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要:介绍了半透膜装置的组成和特点、半透膜采样技术的优点及其在有机污染物监测中的应用, 指出该技术可用于研究有机污染物在空气、生物、水体中的分布和迁移规律, 以及与有机污染物相关的生态毒理实验。

关键词:半透膜装置; 采样; 有机污染物

中图分类号: X830.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2003)02-0014-03

Application of SPMD in Organic Pollutant's Analysis

FAN Yuan-zhong¹, ZHANG Xin-min²

(1. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Taizhou Environmental Monitoring Station, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: Semi-permeable membrane devices (SPMD), a kind of analysis technique, can be used to study the organic pollutants' distribution and transfer rules in air, organism and water, and also in organic pollutants' ecotoxicology experiment. The composition and characteristic of SPMD, and this technique's advantage and application are introduced.

Key words: Semi-permeable membrane devices; Sample; Organic pollutant

海洋底栖生物贻贝、蛤、蚝等具有过滤性摄食方式和体内脂肪可富集有机污染物的特性, 长期以来一直用于海洋有机污染监测, 但因其种类、性别、生长期和健康状况不同, 所获得的分析数据差别较大, 而且生物体内存在生化降解作用, 造成监测数据具有不可对比性。1980年, Bryne等采用一种内置非极性溶剂的装置, 允许水中非极性分子以被动扩散方式进入膜内, 该装置被称为半透膜装置 (Semi-permeable Membrane Devices, SPMD); 1987年, Sodergren首次提出用SPMD分离和富集水中疏水性有机污染物; 1989年, Hassett设计出内装正己烷或异辛醇的疏水低密度聚乙烯膜; 1990年, Huckins等使用低密度聚乙烯或其他微聚合物制作薄层长带, 内封中性类脂; 1995年, Pekolt等应用微胞态分子团代替有机溶剂, 制作出外包纤维素酯透析膜^[1,2]。SPMD采样技术模拟了有机化合物经生物膜从水相到生物有机相的分配平衡过程, 检测结果体现了污染物的生物有效性, 具有环境整体的代表性, 可实现长期连续监测。

1 方法原理

1.1 装置的组成

利用化学膜扩散原理, 将一高纯度类脂物密封于半透膜袋 (如聚乙烯膜) 中组成SPMD, 其膜上多聚链的热运动可形成小于1 nm的穿透空隙。三油酸甘油酯 (Triolein) 易于合成、纯化, 有相对低的熔点 (-5℃), 在炎热气候水域不易挥发, 冷冻气候水域不易凝固, 是目前用于SPMD的最佳类脂物。将该装置置于被监测体系, 体系中的有机污染物因亲脂按简单的动力学模式扩散富集于SPMD中, 然后用渗透的方法将其萃取出来测定。

1.2 装置的特点

SPMD在模拟生物富集有机污染物的过程中, 其膜上的瞬时孔隙与生物膜上估计的穿透孔隙体积相似, 非电解质穿过生物膜和聚乙烯膜的扩散传输机理也相似。因此, 当使用聚乙烯膜时, SPMD

收稿日期: 2002-11-04; 修订日期: 2003-01-20

作者简介: 范元中 (1953—), 男, 江苏南京人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测工作。

仅采集溶解态或未与颗粒和胶体有机碳(如腐植酸等)相连的有机物,离子态的无机物和有机物,由于荷电离子通过膜的质量传输阻力较大,以及离子化合物在类脂物中溶解度低,不能被 SPMD 富集。

1.3 方法优点

SPMD 采样技术可连续动态监测,采集的样品具有代表性和可对比性,对亲脂性有机污染物富集倍数高(10^5),样品前处理简单,成本较低,可用于研究有机污染物在各种水域的分布、扩散和归宿模式。

2 应用

2.1 监测水体中有机污染物

1990年, Huckins 等^[2]首次将 SPMD 用于检测可被生物富集的有机污染物,并在美国和澳大利亚开展了此项研究。Richardson 在澳大利亚将 SPMD 用于海水中的多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCP)监测,并与 Musseis 的监测结果相比较,表明两者可提供相同水平的有机氯化物的信息; Huckins 等使用 SPMD 富集测定了水中的有机污染物,推断出 SPMD 中有机污染物浓度与暴露于介质中的有机污染物浓度经近似处理后的关系; Petty 应用 SPMD 富集测定了密苏里河水中的 OCP 残留; Peven 等利用 SPMD 富集测定了水体中的多环芳烃(PAHs)、PCBs 和 OCP; Hofelt 等制作了一种膜更薄、表面积更大、富集效果更佳的 SPMD,并测定了海港水体中的 PCBs 和 OCP^[3]。王毅^[4]使用 Triolein - SPMD 采集淮河信阳和淮南断面水样,测定了采样器中 PCBs、PAHs、取代苯等污染物的浓度,并根据酯/水分配平衡理论,进一步估算出目标污染物在水中的平均浓度。实验证明, Triolein - SPMD 技术可用于水中 PCBs、PAHs、取代苯等有毒有机污染物的采样和定量分析。

王毅^[5]利用固相萃取(SPE)和 Triolein - SPMD 2种采样技术监测淮河水中的有毒有机污染物,测定结果表明,2种采样方法对 PCBs、PAHs、取代苯3类目标污染物的检出种类基本相同; PCBs 和 PAHs 在 SPMD 中的浓度是 SPE 提取、浓缩后的 $10^4 \sim 10^5$ 倍; 2种方法对取代苯和农药的富集浓缩倍数差异较小。污染物的富集倍数增加,在 Triolein - SPMD 酯中的浓度也增加,有利于准确地定性定量。根据酯/水分配平衡理论,计算目标污染物在水中的平均浓度,其结果与 SPE 法的测定结果具有可比性,证明了 Triolein - SPMD 技术可在优先污染物的监

测和控制工作中发挥作用。

SPMD 可监测污水处理流程中的 PCBs、PAHs 和 OCP,还可用于尾端控制和流程控制。王毅等^[6]在某城市污水处理厂各流程布设了8个采样点,用 Triolein - SPMD 采集样品, GC/MS 测定,共检出41种 PCBs 和3种 PAHs 化合物。经 SPMD 富集后, PCBs 的浓度可增加 $10^4 \sim 10^5$ 倍, PAHs 的浓度可增加 $10^3 \sim 10^4$ 倍,显著地提高了检测的准确度。

郑金树^[7]将高纯度甘油三油酸酯置于聚乙烯薄膜带式管内制成 SPMD,分别在澳大利亚和厦门布设点位连续采样,模拟贻贝体内脂肪,吸附海水中六六六、DDT 和艾氏剂等, GC/ECD 测定。实验结果表明, SPMD 吸附性能良好,可替代天然贻贝、蛤、蚝等监测有机污染物,具有更高的灵敏度,操作更方便。

马梅等^[8]在有机污染较严重的张家口地区洋河到官厅水库流域,应用溶剂萃取和 Triolein - SPMD 2种采集技术富集水中有机污染物,然后用 T3 发光菌和 Q67 发光菌进行急性毒性测试,研究不同样品采集方法对毒性测试结果的影响。试验表明,用河水样品直接进行发光菌急性毒性测试,会受到水体中共存物质的干扰,将毒性掩盖,表现为刺激发光;样品经二氯甲烷萃取或 Triolein - SPMD 采集技术富集后再进行急性毒性测试,发现2个点存在有机污染物毒性,2种发光菌的检验结果具有较好的相关性。

Sabaliunas^[9]用 SPMD 富集实验室连续供给系统中8种不同类型的农药(有机氯、合成拟除虫菊酯、二硝基苯胺、酰胺等),发现除酰胺除草剂(毒草安和草不绿)未被检出外,膜对其他分析物的浓缩因子为 50 000 ~ 120 000。用动力学数据和数学模式,计算出分析物的摄取率常数、SPMD 脂质/水分配系数、平均采样速率和水中农药浓度。为评价浓缩农药的影响,将标准生物测定法引入 SPMD 技术,在立陶宛某污染地区进行了 SPMD 现场测定,结果表明 PAHs 为主要污染物,生物发光抑制试验显示, SPMD 的渗析物具有很高的毒性。

1995年1月,中西欧的一次严重水灾导致大量被污染淡水流入北海和斯卡格拉克海峡,经 SPMD 采样和含盐量分析,判断被污染水流位于斯卡格拉克海峡的 22 m ~ 25 m 深处,在该海峡 24 m 深处布设2个 SPMD 采样点,从样品中检测出 PCBs、DDT、氯丹、六氯苯、 α -HCH、 β -HCH(林丹)、

狄氏剂等有机氯化物^[10]。

1996年—1997年,Zimmerma^[11]在密西西比河三角洲流域用SPMD发现了难降解的有机污染物(POPs),如艾氏剂、DDT、DCPA、狄氏剂、氯丹、内氯甲桥萘、七氯、九氯和毒杀芬等,另外还发现了杀虫剂毒死蜱、硫丹、六六六,以及2种低溶性除草剂Pendimethalin和氟乐灵,而这些污染物在公共水面未被发现。

2.2 监测空气中有机污染物

Prest等使用SPMD考察了有机氯化物在水、气界面的交换通量,结果表明,SPMD在采集水样和空气样品时,遵循相同的物理化学规则,所采集的空气样品及检测结果均有效,而大气气溶胶对采样结果的影响还有待于进一步研究。

Okenden^[12]将Triolein-SPMD与常规有动力空气采样装置置于野外同时采样3个月,发现2种装置对PCBs的测定结果具有可比性;SPMD对PCBs的采样率冬季高于夏季,并随氯化作用的增强而上升,随邻近取代作用的增强而下降;2种装置采集样品的测定结果具有一致性。研究证明,含脂类的SPMD可用于偏僻地区或潜在污染源附近的POPs大气监测。

2.3 监测沉积物中有机污染物

张勇等^[3]用SPMD监测沉积物间隙水中的PAHs,对正确评估有机污染物对底栖生态系统的影响,及其作为二次污染源对水环境的影响具有重要意义。污染物在沉积物间隙水中的浓度决定其迁移性和生物可利用性,用现有方法计算间隙水中有机污染物的浓度及其在沉积物与间隙水间的平衡分布时,结果不理想,而SPMD技术克服了离心、挤压等方法采集样品时不具代表性的缺陷,可在一定空间范围内连续采样,并能根据PAHs在水相和颗粒相平衡分布特征的不同,判别其不同来源。Macrae^[13]用SPMD法、Tenax TA法和聚乙烯管渗析法(PTD)估算海洋沉积污泥中PAHs的可生物利用部分。SPMD法和PTD法使用的聚乙烯膜可模拟生物膜,PAHs必须通过膜扩散进入三油精或正戊烷,Tenax TA法清除了水中的PAHs,并将其与沉积相分离,这3种方法都排除了与颗粒相关的PAHs。沉积有机物的存在会降低PAHs的脱附性能,进而降低其生物利用性,这3种方法均有助于评价生物恢复的可能性,预测沉积物或土壤的潜在毒性。SPMD法的优点是设备购置方便,可与文献样本比

较,Tenax TA法成本较高,PTD法可用于有毒样本的风险评价。

3 结论

SPMD采样技术具有模拟生物富集有机污染物的特性,克服了生物监测的局限性,能实现长期连续监测,可用于研究有机污染物在空气、生物、水体中的分布和迁移规律,以及与有机污染物相关的生态毒理实验。

[参考文献]

- [1] 王毅,王春霞,王子健.被动式采样及半渗透膜装置在环境中的应用及展望[J].环境导报,1997,(2):1-5.
- [2] HUCKINS J N, TUBERGEN M W, MANUWEERA G K. Semi-permeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration factor[J]. Chemosphere, 1990, 20: 533-552.
- [3] 张勇,林汉华,潘嘉辉.一种新的有机污染物采样装置[J].分析化学,2000,28(11):1434-1438.
- [4] 王毅.利用Triolein-半渗透膜采样技术测定淮河水中的有毒有机污染物[J].中国环境监测,1999,15(4):8-10.
- [5] 王毅.利用两种采样技术监测淮河水中的有毒有机污染物[J].中国环境科学,2000,20(2):168-172.
- [6] 王毅,刘季昂.半渗透膜采样技术监测城市污水处理流程中的难降解有毒有机污染物[J].中国环境监测,1999,15(3):1-4.
- [7] 郑金树.半透膜渗透吸附装置(SPMD)海洋有机氯农药监测研究[J].海洋环境科学,1999,18(1):19-23.
- [8] 马梅,王毅,王子健.天然水体有毒有机污染物毒性监测样品前处理[J].环境科学,1999,20(6):80-83.
- [9] SABALIUNAS D. Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: A laboratory test and field verification[J]. Environ Pollut, 1997, 96(2): 195-205.
- [10] BERGQVIST P A. Temporal monitoring of organochlorine compounds in sweater by semi-permeable membranes following a flooding episode in western Europe[J]. Environ Sci & Technol, 1998, 32(24): 3887-3892.
- [11] ZIMMERMA L R. Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semi-permeable membrane devices[J]. Sci Total Environ, 2000, 248(2/3): 169-179.
- [12] OKENDEN W A. Passive air of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semi-permeable membrane devices[J]. Environ Sci & Technol, 1998, 32(10): 1538-1543.
- [13] MACRAE J D. Comparison of methods used to determine the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment[J]. Environ Sci & Technol, 1998, 32(23): 3809-3815.

本栏目责任编辑 姚朝英