

被动采样在水体中有机污染监测的应用：以 PAHs 为例

余益军,戴玄吏,董黎静,杨旭,蒋少杰
(常州市环境监测中心,江苏 常州 213001)

摘要:半透膜采样技术是一种可原位、连续、动态监测水环境中非极性、弱极性有机污染物的被动采样技术,已在国内外发展 20 余年,但在环境监测中使用很少。从半透膜被动采样特点、采样器构造入手,着重对应用该技术的环节进行剖析,同时涉及被动采样结果及其评价方法。最后以多环芳烃(PAHs)为例,综述了近年来 SPMD 技术监控水体中非极性、弱极性有机污染物的常用分析技术及其发展。

关键词:被动采样;半透膜装置;多环芳烃

中图分类号:X830.1 文献标识码:A 文章编号:1674-6732(2014)04-0017-05

Application of SPMD in Monitoring and Assessment of Organic Pollutants in Water (take PAH as example)

YU Yi-jun, DAI Xuan-li, Dong Li-jing, YANG Xu, JIANG Shao-jie
(Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China)

Abstract: Semipermeable membrane sampling technology is a passive sampling technique which is in-situ, continual and kinetic for measuring nonpolar and weakly-polar organic pollutants in aqueous environment it has been developed for more than 20 years in foreign countries but scarcely used in environmental monitoring. We analyzed each step of application technology and involved the results and evaluation methods of passive sampling based on sampling features and configuration of the devices. Then PAHs were taken as examples to review the typical pretreatment procedures, instrument analysis methods and development status.

Key words: Passive sampling; SPMD; PAHs

地表水体中有机污染物浓度一般较低,因此提取和富集是检测中的重要步骤,液液萃取和固相萃取是两种常用的有机前处理技术,另外有固相微萃取和磁子搅拌吸附萃取等。这些技术基于一定频率的瞬间样品,采用化学分析给出若干指标的含
量,有时再耦合生物毒性结果对水质进行评价。如何寻找一定时空尺度下具有时间累加性的采样方法,目前已成为水质评价的重要课题。起源于 20 世纪 80 年代的被动采样概念成为解决该问题的手段之一,特别是 HUCKINS 等^[1]设计的半透膜装置(Semipermeable Membrane Device, SPMD),在检测水体、大气环境中疏水性有机毒物方面得到了广泛应用。

1 SPMD 装置设计与特征

SPMD 是长带状的聚乙烯膜(或其他非极性低

密度聚合物膜)制成的夹层采样带,夹层内装有一层薄层状的大分子质量(>600 Da)中性脂(如三油酸甘油酯)。在水体中,SPMD 允许水中自由态的非极性/弱极性分子(分子质量<1 000 Da)以被动扩散方式通过聚合物膜微孔进入装置内,并逐渐与中性脂结合,而那些附着在水中微粒上、与溶解态有机碳(如腐殖酸)相结合的污染物,由于其体积的限制而无法进入 SPMD 内。进入 SPMD 中的有机污染物可以定量地转移或分离出,从而实现对水体中非极性/弱极性有机污染物的时间累加性采集和定量。SPMD 模拟脂溶性半挥发有机污染物经生物膜从水相到生物有机相的分配平衡过程和

收稿日期:2013-06-20; 修订日期:2014-02-20
基金项目:江苏省环境监测科研基金项目(1207)。
作者简介:余益军(1982—),男,工程师,硕士,主要从事环境有机分析工作。

富集作用,既实现了对痕量污染物的高度浓缩,又在一定程度上反映其生物有效性。操作简单易行,无需动力,可数天至数月长时间进行采样,因此数据时空代表性好。

该装置有多种规格,商品化采样带多为不含添加剂的长 91.4 cm、宽 2.5 cm、膜厚 70 ~ 95 μm 低密度聚乙烯薄膜,其中含 1 mL 三油酸甘油酯,这种采样带约 4.5 g,采样表面相对于三油酸甘油酯的比面(表面积与体积比)约为 460 cm^2/mL ,这种类型被称为“标准型”。文献中也有填充 0.1 mL 三油酸甘油酯的 10 cm“迷你型”采样带,其相对于三油酸甘油酯的比面也约为 460 cm^2/mL ,也可视为“标准型”^[2]。

目前商品化 SPMD 产品使用较多,也有自行填充的情况,如 WANG 等^[3-4]调查中国三峡水库、KARACIK 等^[5]调查土耳其伊斯坦布尔海峡和马尔马拉海时,采用 29 cm $\times$ 2.5 cm 的采样带,其中装有 0.7 mL 三油酸甘油酯,其他结构还有 76.6 cm $\times$ 3 cm、1 mL 三油酸甘油酯,70 cm $\times$ 2.5 cm、0.75 mL 三油酸甘油酯等^[6-7]。

2 SPMD 分析过程

2.1 采集与实验分析

SPMD 采样可视为有机污染物在水 - 三油酸甘油酯/低密度聚乙烯膜之间的平衡过程,三油酸甘油酯可认为是主要的“接收相”。达到平衡所需时间与化合物性质有关,实际采样时间有数天到数月之间的跨度,对于持久性有机污染物(POPs),采样时间多在 10 ~ 30 d 之间,美国地质调查局认为这与化合物的辛醇 - 水分配系数($\lg K_{ow}$)有关。对于 $\lg K_{ow} > 4.9$ 的污染物,在 30 d 内虽然未达到平衡,但却是线性变化的,且与环境浓度成正比;而对于 $\lg K_{ow} < 4.9$ 的污染物,一般 30 d 内可达到平衡。此外,SPMD 采样过程也受水温、流速及藻类环境等条件影响。

采样结束后,通过稀酸、纯净水和有机溶剂等去除采样带表层附着的微生物和颗粒,再将富集在“接收相”中的有机污染物转移到有机溶剂中,经必要净化处理后进行仪器分析及生物效应测试。

就萃取手段而言,普遍采用透析法,该方法成熟、回收率好,但是耗时长、溶剂消耗大。微波、超声辅助透析/萃取以及加速溶剂萃取等手段已用于提高透析过程效率,结果表明,效果可与常规透析

相媲美,耗时短(1 h 内)、溶剂消耗少^[6,8-11]。也可直接将采样带剪碎后溶解在有机溶剂中,使得富集在脂类中的物质随同三油酸甘油酯一起溶解在有机溶剂中^[12],但这加大了后续净化的工作量。

三油酸甘油酯在透析过程中,会部分或全部溶入有机溶剂相,为降低其影响,有必要对萃取液进行净化处理。主要方法有凝胶渗透/尺寸排阻色谱法(GPC/SEC)、固相萃取净化法(SPE)和自填复合层析柱净化法等,对于采用液相色谱分析的,则可直接进样分析。

经净化和浓缩后,样品分析多选用气相色谱/质谱法(GC/MS),PAHs 等可采用液相色谱 - 荧光检测器进行检测。生物毒性检测手段也可用于耦合分析,如细菌发光检测、Ames 试验^[13]、雌激素活性筛查^[7]、CYP1A 酶活力检测^[14]等。

2.2 水中溶解态污染物的时间加权平均浓度推算

被动采样时间跨度比较长,从 SPMD 采样带富集的污染物量推算出水中污染物的时间加权平均浓度,必须进行转化推算,参考物质法(Performance Reference Compounds,PRC 法)是常用方法^[15]。这种方法主要依据同位素参考物质在采样过程中的损耗和污染物的疏水程度估算时间加权平均浓度。

在制备 SPMD 采样带过程中,在三油酸甘油酯中定量加入同位素参考物质,如 D10 - 苾,采样结束后测定参考物质损耗量,以此反映实际水文水力影响,获得采样速率(在单位采样时间内相当于完成富集的水样体积)。然后通过数据建立关注物质与参考物质采样速率之间的经验关系,获得关注物质的采样速率,最终推算其在水中的时间加权平均浓度,具体计算过程可参见文献[16]。

由于 SPMD 富集的污染物含量与推算的时间加权平均浓度与日常监测中的瞬时样浓度之间存在系统性差异,因此如何建立这些结果与现有的环境质量标准限值之间的关系有待进一步研究。

3 SPMD 的应用与发展

3.1 SPMD 在水体 PAHs 检测中的应用

SPMD 目前已广泛用于美国及世界各国水体调查研究及健康风险评估采样中。美国地质调查局和美国环保署等多个机构都把此技术应用于水质有机污染物调查。PAHs 是水中常见的有机污染物,SPMD 技术在水中 PAHs 的测定和评价也相对成熟^[17](表 1)。

表 1 SPMD 在水体 PAHs 监测中的应用

区域	SPMD 规格	采样时间	萃取方法	净化	检测方法	结果与结论	文献
黄河兰州段地表水和污水	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL酯	5 d(泥沙影响)	透析:正己烷(180 mL, 18 ℃, 24 h)	无	HPLC	ΣPAH(萘,1-甲基萘、菲、蒽、1-氯萘): 842~99 139 μg/L。其他指标有烷基酚。	[3,24]
太湖梅梁湾东岸	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL酯	4 d(2004-06-14—2004-07-17)	剪成碎条透析:正己烷(200 mL, 18 ℃, 24 h) ×2	复合硅胶柱净化	GC/MS; H4 II E 鼠肝癌细胞离体 EROD 测试	ΣPAH(16): 716.9~1 007.8 ng/g SPMD ^① 。生物实验:3.8~6.2 pg TCDD EQ/g SPMD ^② 。	[25,26]
						ΣPAH(16): 2 385.0~2 616.7 ng/g SPMD。鲫鱼、笼养贻贝富集 PAHs 能力高于 SPMD。	[12]
三峡库区	29 cm × 2.5 cm, 0.7 mL酯	24 d (2008-05)	切碎透析:环己烷(100 mL, 200 r/min)	复合硅胶柱净化-C18 SPE 净化	GC/MS	ΣPAH:13.8~97.2 ng/L,大坝上游和近大坝处最高,主要的化合物有菲、荧蒹、芘、蒽。其他指标有 PCB、OCP。	[4]
土耳其伊斯坦布尔海峡和马尔马拉海		7 d,21 d			GC/HRMS	ΣPAH(16): 7d-66~280 ng/g SPMD, 13~79 ng/L; 21d-120~810 ng/g SPMD, 7.0~68 ng/L。其他指标有多氯联苯、有机氯农药。另监测介质沉积物,由沉积物推算的水体浓度普遍高于 SPMD 推算值。	[5]
西班牙巴斯克地区蒙达卡镇海港		14 d,28 d			GC/MS	芴 500 ng/SPMD ^③ ; 菲 300 ng/SPMD; 荧蒹 400 ng/SPMD; 芘 300 ng/SPMD (14 d 和 28 d 结果相近)。其他指标有多氯联苯、有机氯农药,侧重方法研究。	[6]
德国西北 8 条河流	70 cm × 2.5 cm, 0.75 mL 酯		(1)超声辅助透析:正己烷(80 mL,20℃, 32 min)。(2)透析:正己烷(250 mL, 48 h)	尺寸排阻色谱	GC/MS		
英国泰晤士河伦敦段	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL 酯						
			透析:正己烷(100 mL, 18 ℃, 24 h) + 正己烷(100 mL, 18 ℃, 12 h)	低压尺寸排阻色谱 (SEC)	酵母雌激素筛查; GC/MS	以 HPLC 将 SPMD 提取液分成 60 组,分别进行生物实验和定性分析,检出了 PAHs、烷基酚、邻苯二甲酸酯类等,部分点位雌激素活性显著高于空白。	[7]
西班牙 Car-raixet 一 污水厂	90 cm × 2.5 cm, 1 mL 酯	15 d(2004)	(1)透析:正己烷(2 mL, 18 ℃, 2 h) + 正己烷(125 mL, 18 ℃, 24 h)。(2)微波萃取: $V_{\text{正己烷}}/V_{\text{水}}=10:1$, (33 mL, 500 W, 3 min) × 3	GPC	HPLC	菲 60 ng/SPMD; 芘 20 ng/SPMD,回收率 65%~94% (低回收率为易挥发的芴烯和萘)。其他指标有多氯联苯、有机氯农药。	[10]
法国塞纳河	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL 酯	4 周	透析:正庚烷(250 mL, 48 h)	Florisil SPE 净化	GC/MS	ΣPAH(16): 3.5~106 ng/L,配合有 SPE 测定结果,显著高于 SPMD 推算结果。监测介质为贻贝,生理参数是影响生物吸收、代谢 PAHs 的最关键因素,SPMD 还不足以连接有机体和环境的污染。	[18]
南非理查兹湾海港海岸线	5 cm 宽	10 周	3 × 8 mL 正己烷溶解	手工层析柱净化	GC/MS	ΣPAH: 0.1~0.35 μg/g SPMD。SPMD 富集与生物富集无相关性,但是 SPMD 检出了生物体中未检出的类二恶英多氯联苯。监测介质为贻贝。其他指标有多氯联苯。	[27]
挪威 Eko-fisk 油田采油平台中水	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL 酯	6 周 (2008—2009)	透析:正己烷(150 mL, 18 ℃, 24 h) × 2	GPC	GC/MS	ΣPAH(16): 250~900 ng/SPMD;其他指标有烷基酚。监测介质为贻贝、鱼胆。SPMD 富集量与生物体基本相似,建议生物测定与 SPMD 结合。	[28]

续表 1							
区域	SPMD 规格	采样时间	萃取方法	净化	检测方法	结果与结论	文献
法国两家污水厂出水	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL 酯	6 d (2006 - 04; 2007 - 04)	透析: 正庚烷(200 mL, 48 h)	复合硅胶柱净化	GC/MS	ΣPAH(13): 0 ~ 90 ng/L。	[29]
意大利图林 Po 河水厂	91.4 cm × 2.5 cm, 1 mL 酯	30 d (2001 - 10; 2004 - 01)	丙酮 - DM-SO 溶解	无	Microtox TM test 和 Ames 试验	Microtox TM (V. fischeri) 毒性实验表明, 地表水进水均为弱毒性(TU: 0.03 ~ 0.92); 水厂出水 2002 年 1, 8, 9, 11, 12 月地表水为弱毒性(TU: 0.50 ~ 0.87); 2002 年 3 月为有毒(TU = 1)。Ames 试验表明均有致突变活性。	[13]
			正己烷(24 h) + 正己烷(48 h)	SPE 净化	GC/MS	ΣPAH(18): 0.449 ~ 257.0 μg/mg SPMD, 主要成分是萘、甲基萘、蒽、菲等。出水浓度高于进水浓度。	

①ng/g SPMD 表示完成采样的单位质量 SPMD 采样带中的多环芳烃浓度, 未推算成水中的浓度; ②pg TCDD - EQ/g SPMD 表示完成采样的单位质量 SPMD 采样带中的污染物的毒性相对于 TCDD 的毒性当量, 为毒理学单位; ③ng/SPMD 表示完成采样的每个采样带中的多环芳烃浓度, 未推算成水中的浓度。

为了验证 SPMD 评价 PAHs 的有效性, 有研究将该方法与瞬时水样固相萃取(SPE)富集分析、沉积物富集以及生物体内累积等诸方面进行比较(表 1), BOURGEAULT 等^[18]发现瞬时水样的 SPE 分析结果与 SPMD 结果有显著差异, 这意味着时间加权平均浓度与瞬时浓度存在显著差异。KARACIK 等^[5]发现由沉积物 - 水两相平衡推算的浓度普遍高于 SPMD 推算值, SPMD 推算浓度与同点位笼养生物体内富集浓度也有差异^[12]。总体而言, SPMD 是评价水中溶解态/可生物利用态有机污染物的有效工具, 污染物进入 SPMD 后, 基本不存在生物降解等其他行为, 有生物监测不可比拟的优势。

3.2 SPMD 技术的发展

SPMD 在环境研究领域得到广泛应用, 在应用过程中其技术本身也得到长足发展。

首先体现在接收相的替换, 以离子液、聚二甲基硅氧烷等替代三油酸甘油酯, 或者直接仅以聚乙烯膜夹层为接收相, 不加入其他物质。在监控水体中 PAHs 时, 以离子液取代三油酸甘油酯, 完成萃取后基本无需其他前处理即可直接进行液相色谱分析^[19]。将三油酸甘油酯替换为聚二甲基硅氧烷(PDMS), 可以加速平衡过程^[20]。直接仅以聚乙烯膜夹层为接收相则可使水中污染物在水相 - 聚乙烯膜两相之间平衡时间进一步缩短, 同时也简化前处理过程^[21-23], 但这种接收相的容量小。

其次体现在接收相的组织形式上, BOURGEAULT 等^[18]将聚乙烯膜改变成醋酸纤维素膜, 将三油酸甘油酯镶嵌在醋酸纤维素膜框架中, 形成嵌入式被动采样膜, 也大大缩短了疏水性有机污染物的平衡时间。

4 结语

SPMD 经过 20 余年的发展已日臻完善, 中国的研究机构也做了不少工作, 但中国环境监测领域对其缺乏应用研究。为了进一步深度、客观评价水质有机污染状况, 环境监测机构应尝试引入 SPMD 这类已发展相对成熟的技术, 摸索疏水性有机污染物的长期监控和定性监控, 将生物监测与化学分析监测有机结合。

SPMD 受环境条件影响大, 各种规格的装置均有使用, 该方法的标准化方面还需开展工作, 包括 SPMD 的结构、采样条件、浓度推算、评价标准, 以及与生物监测相结合的技术规范等。

[参考文献]

[1] 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 potential [J]. Chemosphere, 1990, 20(5): 533 - 552.

[2] ESTEVE - TURRILLAS F A, YUS V, PASTOR A, et al. New perspectives in the use of semipermeable membrane devices as passive samplers [J]. Talanta, 2008, 74(4): 443 - 457.

[3] WANG J, HENKELMANN B, BI Y, et al. Temporal variation and spatial distribution of PAH in water of Three Gorges Reservoir during the complete impoundment period [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(10): 7071 - 7079.

[4] WANG J, BI Y, PFISTER G, et al. Determination of PAH, PCB and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD) [J]. Chemosphere, 2009, 75(8): 1119 - 1127.

[5] KARACIK B, OKAY O S, HENKELMANN B, et al. Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable mem-