

三油酸酯-半渗透膜采样装置对有机氯农药的富集作用

吕怡兵^{1,2} 王子健¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;

2. 中国环境监测总站分析组, 北京 100029)

摘要: 在实验室流水条件下研究了林丹、艾氏剂、环氧七氯、4, 4'-滴滴涕及六氯苯在三油酸酯-半渗透膜采样器(SPMDs)中的富集。所研究的 5 种有机氯农药在 SPMDs 中富集迅速, 动力学过程可以用线性关系描述, 20d 后富集系数达到 1500—18000。当暴露于接近天然水体浓度时(24g/L), 富集量能够达到对生物标记物研究制样量的要求, 富集量大小顺序为六氯苯> 4, 4'-滴滴涕> 七氯环氧> 艾氏剂> 林丹, 与有机氯化合物的脂/水分配系数成正相关。初步研究结果表明 SPMDs 可以用来作为生物标记物测试的样品前处理手段, 或替代水体生物进行微量或痕量有毒有机污染物的生物毒性监测。

关键词: 有机氯农药; 生物模拟富集; SPMDs

中图分类号: X174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3207(2004)05-0540-05

利用半渗透膜装置(Semipermeable Membrane Devices, SPMDs)采样的概念最初于 20 世纪 80 年代提出。Bryne 和 Aylloff^[1] 申请了一项发明专利, 装置内含非极性溶剂, 仅允许水中的中性分子以被动扩散方式跨膜进入, 称为半透膜装置。Sodergren^[2] 首次将该技术应用于环境研究, 提出用亲水再生纤维素透析袋内装正己烷, 组成新的 SPMDs 构件, 进行水中疏水性有机污染物的富集采样。在此之后, 针对如何高效地从水中被动富集痕量有机污染物, 出现了多种 SPMDs 设计。20 世纪 90 年代以来, 利用半渗透膜装置采样的技术在环境研究中应用的领域不断拓展, 如应用此项技术进行水体环境^[3,4] 与大气环境^[5] 中有毒有机污染物的监测; 替代生物进行有效性污染物的富集^[6,7]; 类酯的透析等^[8], 并建议将 SPMDs 技术作为生物监测的补充或替代标准方法^[7,9]。郑金树等^[10] 对 SPMDs 在海洋有机氯农药的监测研究予以综述, 王毅等综合研究了 SPMDs 对中、低疏水性有毒有机污染物(氯酚、硝基芳烃等)的富集, 并将这项技术成功地应用于淮河、洋河、城市污水中有机污染物的监测, 认为 SPMDs 作为水体中极低浓度有机污染物监测的技术优势明显^[1]。但

是, 在中国针对 SPMDs 用于替代生物监测, 或作为生物标记物的样品前处理手段的研究工作没有开展, 需要更多实验室内与野外的工作来拓宽该技术应用范围。

中国是有机氯农药的生产和使用大国, 但有关生态和健康风险的研究工作甚少, 原因之一是缺乏有效的研究手段, 大部分涉及水体有机氯农药的研究中仍然沿用树脂富集等低效样品前处理技术。本工作选择了 5 种常见有机氯农药, 在低浓度模拟天然水体下进行富集动力学研究, 评价 SPMDs 技术对这一类中、高亲脂性污染物的富集效果, 探讨将此项技术应用于生态毒理学研究的可行性。

1 材料与方法

1.1 标准样品与半渗透膜生物模拟采样器制作
农药纯林丹、七氯环氧、艾氏剂与六氯苯由德国 GSF 研究所提供, (德国华沙有机工业化学品研究所生产), 4, 4'-滴滴涕购自 Sigma 公司, 实验用溶剂均经全玻系统重蒸。SPMDs 制作包括将聚乙烯薄膜切割成双层长带, 夹层内均匀涂布中性类脂-三油酸甘油酯, 四边塑封, 具体操作见文献^[3]。

收稿日期: 2003-04-11; 修订日期: 2003-09-10

基金项目: 中国科学院创新项目(KZCX-414); 国家自然科学基金(29977024)资助

作者简介: 吕怡兵(1974—), 女, 河北永清人, 理学博士, 研究方向为环境监测技术, 现工作于中国环境监测总站

1.2 流水实验设计 方法见文献[8]。实验装置主要由稀释池与实验池组成。12 个 SPMDs 放置在体积约为 70L 的实验池中。5 种有机氯农药溶解于乙醇, 微量输液泵恒速泵入稀释池中。经活性炭净化的自来水以 300mL/min 的速度加入稀释池混合均匀后以同样速度泵入实验池(根据 OECD 标准, 流水实验中每 24h 换水体积最低为容器的 5 倍, 助溶剂乙醇浓度低于 0. 5%)。实验池中污染物的浓度控制在 2μg/L 左右。水温恒定为 20 ± 1℃, 实验周期为 20d。暴露 4, 8, 14 and 20d 后分别取 3 份水样和 3 份 SPMDs 样品进行有机氯农药定量分析。

1.3 样品前处理和化学分析 采纳美国环保局推荐的质量控制方法, 向所采集的水样加入回收率指示物(TMX 与 PCB209), 用 20mL 乙醚萃取, 萃取物在高纯氮气流中浓缩至 0. 5mL。浓缩液中加入内标化合物(PCB15), 再用 GC/ ECD(HP-5890 II) 配 HP-5 石英毛细管柱进行分析。进样口与检测器的温度分别

为 250℃ 与 260℃。程序升温为: 起始温度为 85℃, 以 10℃/ min 升至 180℃, 以 20℃/ min 升至 280℃, 保持 30min。

所采集的 SPMDs 用蒸馏水冲洗, 用柔软纸擦干后置于洁净锥形瓶中, 以 50mL/ 个的比例加入精馏过的环己烷, 置阴暗处透析 48h, 加入回收率指示物和内标化合物, 使用 K. D. 浓缩器以小流量高纯氮气吹至 1mL 后进行分析测定。

分别对溶剂, 未加有机氯农药的水样, 以及空白 SPMDs 进行分析, 无目标化合物的信号和干扰峰, 分析数据经回收率指示物与内标化合物校正, 计算得到平均值和标准差(n= 3)。

2 结果与讨论

5 种有机氯农药属中高亲脂性污染物, 易于在生物体内累积, 具很高的生态健康风险, 其物化性质列于表 1。

表 1 5 种有机氯农药的物化性质及其在流水中的浓度
Tab. 1 Selected physicochemical properties of the chlorinated pesticides and their concentrations in flowing water

化合物 Compounds	分子量 Molecular weight	酯/ 水分配系数 Log K_{ow} ^a	实际测定的水相浓度 Concentration in water(μg/ L, mean ±SD) ^b
林丹	291	3. 9	2. 36 ±1. 70
艾氏剂	365	5. 3	1. 31 ±0. 69
七氯环氧	389. 2	5. 4	1. 52 ±0. 53
4, 4'- 滴滴涕	354. 5	5. 7	1. 14 ±1. 20
六氯苯	284. 8	6. 2	1. 07 ±0. 99

^a 引自 Bo Strandberg(1998); ^b 采样期间所测均值, 共 12 次采样。

实验结果表明, 5 种有机氯农药在三油酸酯 半渗透膜采样器内富集迅速, 实验期间富集动力学曲线呈线性, 21d 后富集因子范围为 1500—18000, 富集量大小顺序为六氯苯> 4, 4'-滴滴涕> 七氯环氧> 艾氏剂> 林丹(图 1)。

5 种有机氯化合物在 SPMDs 中的富集呈线性, 富集动力学可以用方程 1 描述, 式中 R_s 表征采样速率, 定义如下:

$$C_L = C_W R_s t / V_L \tag{1}$$

式中 C_L 为污染物在 SPMDs 中的浓度, 可以用单位膜湿重或经过膜中的三油酸酯含量归一化后求得。

G_W 是化合物在水中的浓度(ng/mL), V_L 为 SPMDs 中三油酸油酯的用量(mL), t 为暴露时间(d)。

表 2 是 5 种有机氯农药在 SPMDs 中的富集速率比较, 分别采用了单位湿重和单位脂含量来表示, 分别为 0. 09—0. 61 与 0. 30—1. 94(L/ d), 两种计算方法变异系数均低于 20%。亲酯性有机污染物在生物体内的富集也可以用湿重或酯类归一化的方法进行计算。Sodergren 的研究结果表明, 相似条件下生物对有机氯农药富集速率的变异系数为 30%—50%, 相比之下, SPMDs 获得的分析数据准确度较高^[8]。

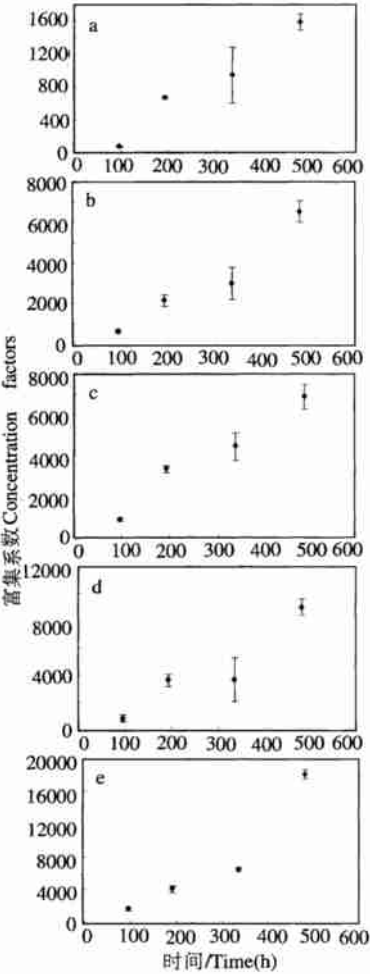


图 1 5 种有机氯农药在三油酸酯半渗透膜采样器内的富集动力学

Fig. 1 The concentration kinetics of five organochlorinated pesticides by SPMDs

a. 林丹; b. 艾氏剂; c. 七氯环氧; d. 4,4'-滴滴涕; e. 六氯苯

图 2 是暴露 20d 后, 5 种有机氯农药在 SPMDs 和水中浓度的比值与其酯/水分配系数之间的相关性分析。从图中可以看出, 尽管尚没有达到富集平衡, 但是二者之间存在良好的线性正相关。中高亲脂性有毒有机污染物一般富集与生物体的脂肪内, 也高度富集在 SPMDs 的生物类酯涂层中, 无孔聚乙烯带内涂生物类酯的设计很好的模拟了天然水体中水生生物对有毒有机污染物的摄入。半渗透采样装置步设、取样与化学前处理比生物匀浆、皂化、萃取、分离等步骤要简单的多。

有机氯农药在天然水体中的浓度分布随着亲脂性的增高而降低, 但在生物的脂肪内积累后, 浓度随着化合物亲脂性(多用酯/水分配系数, 或 K_{ow} 来表示)的升高而升高。因而在环境监测领域, 仅仅检测亲脂性污染物在天然水体中的浓度大小不能说明其对生

物危害的高低, 而生物监测的结果可作出直观の説明。

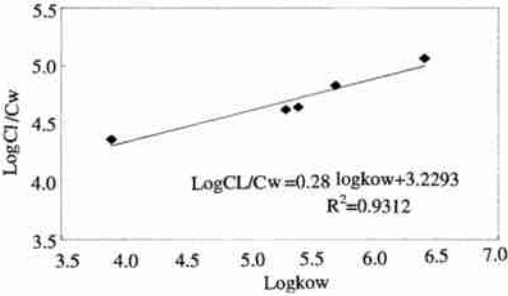


图 2 5 种有机氯农药酯溶性与其在 SPMDs 内富集程度的关系
Fig. 2 The relationship between log Kow and log Cl/Cw

生物活体(如鱼、贻贝等底栖生物)等由于具有过滤性摄食方式与体内脂肪类可富集有机污染物的特性, 长期以来一直被用于水体有机污染物监测。但监测结果往往受生物种类、个体差异、生物降解性差异的影响大, 数据可比性差, 此外生物体在恶劣或极端环境中难于存活。在国外, SPMDs 替代生物进行有机污染物监测的研究已有报道。Sodergren^[12]所用的环己烷透析袋对滴滴涕与多氯联苯的富集因子比生物富集因子低 0.3—2.6 倍。Prest^[13]等将采样器的有效面积由 2—6cm²/mL 提高到 40—400cm²/mL, 两种富集方式的差异大大降低。将 SPMDs 与“笼鱼(Caged fish)”暴露在五大湖区密歇根湖口处, 28d 后 SPMDs 富集的有毒有机污染物种类与数量均高于“笼鱼”。Meadows^[14]等的结果表明 SPMDs 对污染物的富集是鱼类的 1—2 倍。本研究的结果与 Sodergren 的研究结果相似, SPMDs 与生物监测的结果具有良好的可比性^[8]。

目前人们不仅需要检测环境中的污染物种类与浓度水平, 同时需要测定其生态健康风险。一般来说, 化合物的毒性当量是基于单一化合物种类来测定的, 而自然环境中, 如水体环境中的有毒有机污染物大多是以混合物的方式发挥其毒性作用。SPMDs 的另一应用是可以作为生物毒性测试或生物标记物研究的样品前处理手段。传统前处理方式需要对几十升的水样进行浓缩处理, 富集得到的目标污染物浓度通常在纳克级^[15]。当采用 SPMDs 时, 富集同样数量的污染物, 仅需要一段时间的野外暴露, 并且后处理不需要大量的有机溶剂。如 SPMDs 的透析液可以被用来进行发光菌的发光抑制实验与致突变性测试(Micortox 与 Mutatox)^[16]、乙氧基异吩唑酮-脱乙酰酶(EROD)^[17]等标准生物学测试。Koistinen 等^[18]将液液萃取、固相微萃取(SPE)与 SPMDs 提取液用于鼠肝细胞生物学测试, 证明 SPMDs 特别适用于鉴

别废水中引发混合功能氧化酶(MFO)的非极性有机污染毒物。本实验结果表明 SPMDs 在实验期间富集的有机氯农药总量达到几十微克, 足以进行生物毒性测试与生物标记物研究。

表 2 5 种有机氯农药在 SPMDs 内的富集速度
Tab. 2 Sampling rates and efficiency of SPMDs for five organochlorinated pesticides

化合物 Chemicals	采样速率, Sampling rate			
	SPMDs(湿重), Net weight		酯类归一化 Lipid normalization	
	L/ d	CV(%)	L/ d	CV(%)
林丹	0. 09	11	0. 30	12
艾氏剂	0. 34	20	1. 07	20
七氯环氧	0. 45	14	1. 14	12
4, 4 - 滴滴涕	0. 56	1	1. 43	6
六氯苯	0. 61	7	1. 94	5

实验室内流水低浓度暴露实验条件下有机氯农药在 SPMDs 内迅速富集, 不同污染物的富集速率与其酯水分配系数正相关, 与生物富集过程具有良好的可比性; 短时期内 SPMDs 富集足够的生物有效性污染物, 此项生物模拟采样技术可以作为经济有效的生物毒性测试与生物标记物研究前处理手段。

参考文献:

[1] Byrne B A, Aylott R L. Concentration for removing organic materials from aquatic systems[P]. British Patent: 1566253 1980

[2] Sodergren A. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms[J]. *Environ. Sci Technol.* 1987, **21**: 855—863

[3] Huckins J, Petty J, Lebo J, *et al.* Comment on“ Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipemeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor” [J]. *Environ. Sci Technol.* 1997, **31**: 3732—3733

[4] Axelman J, Naes K, Naf C, *et al.* Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipemeable membrane devices and caged mussels (*Mytilus edulis*) in relation to water column phase distribution[J]. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, **18**: 2454—2461

[5] Ockenden W A, Sweetman A J, Prest H F, *et al.* Toward an understanding of the global atmospheric distribution of persistent organic pollutants: the use of semipemeable membrane devices as time integrated passive samplers[J]. *Environ. Sci Technol.* 1998, **32**: 2795—2803

[6] Heve S, Prest H F, Heinonen P, *et al.* Lipid filled semipemeable membrane devices and mussels as samplers of organochlorine compounds in lake water[J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1995, **2**: 24—30

[7] Hofelt C S, Shea D. Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by semipemeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor[J]. *Environ. Sci. Technol.* 1997, **31**: 154—159

[8] Strandberg B. The use of Semipermeable membrane devices in studies of concentrations, distribution and fate of organochlorine compounds in the environment[D]. 1998

[9] Prest H F, Jacobson L A, Huckins J N. Passive sampling of water and coastal air via semipemeable membrane devices[J]. *Chemosphere.* 1995, **30**: 1351—1361

[10] Zheng J S, Ou C M, Pan L Q, *et al.* Semipemeable membrane devices(SPMD) study for marine organicchlor pesticide pollution monitoring[J]. *Marine Environmental Science.* 1999, **18**(1): 19—23. [郑金树, 欧春铭, 潘荔卿等. 半渗透膜采样装置(SPMD) 的海洋有机氯农药监测研究. 海洋环境科学 1999, **18**(1): 19—23]

[11] Wang Y. Application of Triolein Semipemeable Membrane Device Technology in the Aquatic Environmental Monitoring for Toxic and Organic Pollutants[D]. 1999. [王毅, 三油酸酯 半渗透膜被动式采样技术应用于水中有毒有机污染物监测的研究, 中国科学院生态环境中心, 1999]

[12] Sodergren A. Monitoring of persistent, lipophilic pollutants in water and sediment by solvent-filled dialysis membranes[J]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1990, **19**: 143—149

[13] Prest H F, Jaman W M, Bums S A, *et al.* Passive water sampling via semipemeable membrane devices in concert with bivalves in the Sacramento /San Joaquin River Delta[J]. *Chemosphere.* 1992, **25**: 1811—1823

[14] Meadows J C, Echols K R, Huckins J N, *et al.* Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipemeable membrane devices and brown trout(*salmo trutta*) [J]. *Environ. Sci Technol.* 1998, **32**: 1847—1852

[15] Ma M, Shang W, Wang Z J, *et al.* The Toxicity Variation of Organic Extracts in Drinking Water Treatment Processes, *Environmental Science.* **22**(1): 49—52. *Environmental Science*, 2001, **22**(1): 49—52. [马梅, 尚炜, 王子健, 等. 饮用水处理流程中有机提取物的毒性变化规律, 环境科学, 2001, **22**(1): 49—52]

[16] Huckins J N, Petty J D, Lebo J A, *et al.* Semipemeable membrane devices(SPMDs) for the concentration and assessment of bioavailable organic contaminants in aquatic environments[M]. *Techniques in aquatic Toxicology.* CRG Lewis publishers. 1996, 625—655

[17] Niewolny L A, Villeneuve D L, Devita W M, *et al.* Assessment of non polar contaminants in water conservation area 2A of the Florida everglades using semipemeable polymeric membrane devices[R]. Third Annual SPMD Workshop and Symposium. U. S. Department of Inter

rior, Columbia Environmental Research Center, Columbia, MO. 1995

[18] Koistinen J, Lehtonen M, Tukia K, *et al.* Identification of lipophilic

pollutants discharged from a finish pulp and paper mill[J]. *Chemosphere*. 1998, **37**: 219—235

ACCUMULATION KINETICS OF ORGANOCHLORINATED PESTICIDES BY
TRIOLEIN-CONTAINING SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICES

LU Yr-Bing^{1,2} and WANG Zr-Jian¹

(1. *Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;*
2. *China Environmental Monitoring Center, Beijing 100029*)

Abstract: There is a clear need for rapid, easy to use, effective and low-cost integrative methods that allow not only the direct monitoring of the fate and concentrations of trace level of chemical contaminant mixture in the environment, but also an assessment of the hazard these chemicals pose to aquatic organisms and human health. Membrane-based passive samplers seem to be a promising tool for the time integrated monitoring of hydrophobic pollutants in aquatic ecosystems. In these devices the uptake of chemicals is based on the process of passive partitioning of a compound between water and a lipophilic solvent enclosed in a semipermeable polymeric membrane. Thus, the passive samplers can be used as indicators of bioavailability of chemical pollutants. In this research, uptake kinetics of five organochlorinated pesticides, i. e. chlorines hexachlorobenzene, lindan, aldrin, heptachlor epoxide and 4, 4'-DDT, by triolein-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) was investigated in a laboratory continuous flow system. Results showed that the concentration kinetics of the analytes by the SPMDs were linear during the exposure period of 20 d and the concentration factors were in the range of 1500—18000. At par per billion levels, the bioconcentration factors were positively correlated with the octanol/water partitioning coefficients. We conclude that SPMDs technology can be used to accumulate lipophilic organochlorinated pesticides from aquatic environment in a similar way as aquatic biota to a level sufficient for further biomarkers research.

Key words: Triolein-SPMDs; Concentration; Organic chlorinated pesticides