



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105784415 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610130251.0

(22)申请日 2016.03.08

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 雷沛 张洪 单保庆

(51)Int.Cl.
G01N 1/10(2006.01)

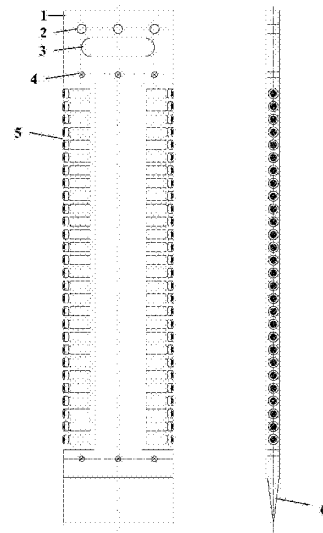
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种高分辨测定孔隙水自由溶解态污染物浓度被动采样器

(57)摘要

本发明公开了一种高分辨测定孔隙水自由溶解态污染物浓度被动采样器,该发明属于环境研究领域,该装置包括支撑框架、无机污染物被动单元和有机污染物被动采样单元。被动采样装置支撑框架呈“工”形,在两侧固定两面不锈钢板形成凹槽。将整个系统保持竖直状态,利用本身自重结合底部楔形尖端插入水体沉积物中。一段时间平衡后,分别通过平衡渗析和低密度聚乙烯膜富集来实现沉积物孔隙水中典型无机污染物和有机污染物浓度的测定。分层取出无机被动采样小瓶和有机被动采样膜,按照相应的处理方法分别测定典型无机污染物和有机污染物浓度,由此获得沉积物-水界面垂向上高分辨率的自由溶解态污染物浓度剖面。



1.一种高分辨测定孔隙水自由溶解态污染物浓度被动采样器,该装置包括该装置包括支撑框架、无机污染物被动单元和有机污染物被动采样单元。

2.按照权利要求1所述,其特点在于:支撑框架呈“工”形,在两侧固定两面不锈钢钢板形成凹槽,将无机被动采样小瓶垂向排放置于凹槽中;将条形筛网、微孔滤膜及低密度聚乙烯膜进行叠加形成有机污染物被动采样单元,将其垂向排列在不锈钢底板上,利用固定螺丝将其固定在支撑框架上。

3.按照权利要求1及权利要求2要求所述,其特点在于:将整个被动采样装置竖直放入水体沉积物中并使之与沉积物孔隙水进行平衡;一段时间达到平衡后,取出无机被动采样小瓶和低密度聚乙烯膜,分别按照相应的方法测定并获取典型无机污染物、有机污染物的浓度。

4.按照权利要求1、权利要求2及权利要求3要求所述,其特点在于:同步获取水体高分辨率沉积物-水界面无机、有机污染物浓度。

一种高分辨测定孔隙水自由溶解态污染物浓度被动采样器

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种测定沉积物孔隙水污染物浓度的被动采样装置，特别是能够获取沉积物孔隙水垂向高分辨率自由溶解态污染物浓度的剖面曲线。

背景技术：

[0002] 水体沉积物是水环境中各种污染物的主要蓄积库，对上覆水同时扮演着污染物“源”和“汇”的功能。进入水环境的污染物可以被水体中颗粒物络合、吸附、絮凝并最终沉降在沉积物中，当水体环境条件（如沉积物-水界面污染物浓度梯度、溶氧水平、水动力学条件）发生改变，这些污染物就会从沉积物中重新释放出来进而引起上覆水体的“二次污染”。沉积物中污染物以孔隙水作为传输媒介，通过表面扩散层向上覆水体迁移、扩散，进而影响上覆水水质。过多沉积物孔隙水中营养盐释放会在一定程度上加速水体的富营养化，而孔隙水中重金属及疏水性有机污染物由于具有难降解、生物富集和生物放大等作用而对水生生态系统健康产生有较大的危害。因此，测定沉积物孔隙水中污染物垂向浓度分布对沉积物-水界面扩散通量计算、准确评估内源污染风险以及实施沉积物修复具有重要意义。

[0003] 长期以来，沉积物污染物的环境风险评价大都是基于沉积物中污染物总浓度进行的。而污染物的自由溶解态浓度是反映污染物生物有效性的关键参数。这一参数对于科学评价污染物环境风险具有重要意义。沉积物孔隙水中自由溶解态污染物浓度被认为大部分可以被直接被底泥中底栖生物所利用，并通过食物链的传递对人类健康构成威胁。因此，准确测定沉积物孔隙水中的自由溶解态污染物浓度能用以正确地评估水环境中污染物的迁移特征和生态风险。目前现有获取沉积物孔隙水中自由溶解态污染物浓度多为主动采样方法（如液液萃取、固相萃取等），该类别方法对污染物的选择性差、实验工作量大且耗时长，同时获取的浓度只能反映样品中污染物的瞬时浓度。而近些年发展的被动采样方法能将样品采集、目标物分离与富集集成一体，不需要动力，降低了成本，获取污染物的浓度反映了目标物在水环境中时间平均浓度，更具有代表性和针对性。现在最常用的测定沉积物孔隙水自由溶解态污染物浓度的被动采样技术按照污染物类别以下几种，测定营养盐的透析装置(dialysis peepers)、测定重金属的薄膜扩散平衡(diffusive equilibrium in thin-films, DET)技术和薄膜扩散梯度(diffusive gradients in thin-films, DGT)技术，以及基于固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)发展的用于测定疏水性有机物浓度的聚合物涂层的纤维萃取头以及具有吸附富集作用的聚乙烯被动采样装置等。通常这些被动采样装置对污染物具有选择性（即针对单一种类的污染物进行测定），在“复合污染效应”研究趋势下，本发明设计一种被动采样器，能原位同步获取沉积物孔隙水中沉积物-水界面的典型无机、有机污染物自由溶解态浓度，并获取较高的垂向分辨率，为水界面通量定量计算、沉积物毒害风险评估、以及沉积物修复效果评估等科学研究提供基础依据。

发明内容：

[0004] 本发明研发了一种用于测定水体沉积物-水界面自由溶解态污染物浓度的被动采

样器,将被动采样装置原位置于沉积物-水界面,能同时获取垂向上高分辨率的无机污染物和有机污染物自由溶解态浓度,为研究水体沉积物-水界面扩散通量计算、毒害风险及生物有效性评估提供数据基础。

[0005] 本发明由三个部分组成,被动采样装置支撑框架、无机污染物被动单元和有机污染物被动采样单元。具体操作为,被动采样装置支撑框架呈“工”形,在两侧固定两面不锈钢板形成凹槽。在原位放置前,分别利用固定螺丝将无机污染物被动采样单元和有机污染物被动采样单元安装在支撑框架上。将整个系统保持竖直状态,利用本身的自重力结合底部楔形尖端插入水体沉积物中。一段时间后,孔隙水中污染物由于扩散作用会与无机污染物被动采样单元中达到平衡,而有机污染物会被有机被动采样单元中的低密度聚乙烯膜吸附富集。然后,分层取出无机被动采样小瓶和有机被动采样膜,按照相应的方法进行处理,并测定其中的营养盐、重金属及典型有机污染物等相关污染物指标,即可获得垂向上高分率的沉积物-水界面自由溶解态污染物浓度。

[0006] 无机物被动采样单元由三个部分组成,含通孔的瓶盖、圆形 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜、以及敞口的棕色玻璃小瓶。无机污染物被动采样是基于透析平衡原理,在沉积物中放置一定时间后,沉积物孔隙水中的无机污染物会与被动采样小瓶中的超纯水进行交互直至平衡,由此通过测定瓶内水样浓度来反映孔隙水中的无机污染物的浓度。在被动采样小瓶中采样前预装超纯水可直接用来测定定孔隙水中自由溶解态的营养盐;而当测定孔隙水中重金属时,被动采样小瓶在采样前应在预装超纯水的同时添加3%(体积分数)优级纯硝酸,防止瓶内重金属的沉淀;将每个独立的采样小瓶竖直放置在支撑框架两侧的沟槽中,以实现沉积物-水界面垂向上的高分辨率样点浓度的获取。

[0007] 有机物被动采样单元也由三个部分组成,依次为孔径为 1mm 大小的筛网,条形 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜和条形的低密度聚乙烯膜。筛网主要是防止水体中的颗粒物对内部吸附膜造成污染,微孔滤膜的孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 能确保进入到吸附膜的有机污染物以自由溶解态浓度的形式被测定。对典型疏水性有机污染物(如PAHs、OCPs等)具有良好吸附富集作用的片状($50\mu\text{m}$ 厚)低密度聚乙烯(low-density polyethylene, LDPE)膜放在底层。将三者叠加按照垂向等间距或者设定的非等间距排列在不锈钢底板,并将其固定在支撑框架上,以实现对有机污染物浓度测定的高分辨率要求。

[0008] 支撑框架整体由不锈钢组成,呈“工”字形,添加两块不锈钢底板在中间两侧形成方体凹槽,用以放置无机被动采样小瓶;有机污染物被动采样单元置于支撑框架表面。支撑框架顶端开挖小孔和沟槽,便于人力携带以及拴住绳索,底端为楔形尖端,便于整个装置呈竖直状态插入沉积物而尽量产生最小的扰动。

[0009] 本发明的主要优点:

[0010] (1)能获取水体沉积物孔隙水无机污染物(营养盐、重金属)和典型有机污染物(如PAHs和OCPs)自由溶解态浓度的测定,同时具有较高的垂向分辨率,可达到 1cm ;

[0011] (2)被动单元采样单元呈模块化,便于统一制作、加工;

[0012] (3)被动采样单元与主体框架拆卸、安装简单,便于野外应用;

[0013] (4)被动采样单元相互独立,避免沉积物孔隙水中污染物的在垂直方向上的交换。

附图说明:

- [0014] 图1:被动采样装置主视图与左视图;
- [0015] 图2:有机污染物被动采样面板示意图;
- [0016] 图3:无机污染物被动采样小瓶组成图;
- [0017] 图4:有机污染物被动采样单元组成图;
- [0018] 图中:1-被动采样装置“工”形支撑框架,2-栓绳孔,3-椭圆把手孔,4-固定螺丝,5-无机污染物被动采样小瓶,5(1)-含通孔的瓶盖,5(2)-圆形0.45 μm 微孔滤膜,5(3)-棕色玻璃小瓶,6-楔形尖端,7-有机污染物被动采样单元不锈钢底板,8-有机污染物被动采样单元,8(1)-孔径1mm筛网,8(2)-条形0.45 μm 微孔滤膜,8(3)-低密度聚乙烯膜。

具体实施方式:

[0019] 1.在采样前分别对无机、有机被动采样单元进行前处理。如图3所示,向棕色玻璃小瓶5(3)中加满超纯水($\text{TOC}<1\text{ppb}$)用来测定孔隙水中的营养盐,然后依次盖上0.45 μm 微孔滤膜5(2),盖紧含有通孔的瓶盖5(1)。当用来测定重金属时,需要向瓶中添加3%(体积分数的浓硝酸以防止瓶内重金属沉淀。将用于对孔隙水中PAHs、OCPs等典型疏水性有机污染物具有富集作用的低密度聚乙烯(LDPE)膜按照尺寸要求切割成长条状,分别置于二氯甲烷、甲醇和纯水中浸泡48h、24h和24h,用以去除杂质,并在使用之前一直浸泡在纯水以防止空气带来的污染。

[0020] 2.如图4及图2所示,分别将条形的筛网8(1)、条形0.45 μm 微孔滤膜8(2)、低密度聚乙烯膜8(3)进行叠加形成有机污染物被动采样单元8,然后将其按照垂向等间距或者设定的非等间距排列在不锈钢底板7上,利用固定螺丝4将其固定在支撑框架1上。如图1所示,利用固定螺丝4将两块不锈钢底板7固定在支撑框架1上,将多个预装好的无机物被动采样小瓶5垂直放在支撑框架两侧长方形沟槽中。

[0021] 3.野外应用时,手握椭圆把手孔3,将组装好的被动采样装置整体提到选定的样点,在栓绳孔2上系上拉绳,从水面自上而下缓慢垂直放入整套被动采样装置,在自重力作用下利用楔形尖端6插入沉积物中,保证整个被动采样装置呈竖直状态。

[0022] 4.将被动采样装置原位静置一段时间(根据污染物的不同几天到几周),直至沉积物孔隙水中的污染物与被动采样单元中达到平衡。取出被动采样装置,分别收集采样小瓶5进行编号,用纯水洗净瓶身外壁污泥,除去瓶盖5(1)和微孔滤膜5(2),避免瓶内水样洒出,加上密封隔垫盖紧瓶盖使样品密封。拆卸固定螺丝4,除去筛网8(1)和微孔滤膜8(2),取出低密度聚乙烯膜8(3)并进行相应编号,用纯水冲洗膜上污泥等杂质,然后将其置于棕色玻璃瓶中。将待测样品置于车载冰箱保存,尽快运回实验室进行实验分析。

[0023] 5.用全自动化学分析仪直接测定采样小瓶5中水样营养盐指标;用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定采样小瓶5中重金属指标。分析有机污染物指标(如PAHs和OCPs等)时,用不锈钢镊子在棕色瓶中取出低密度聚乙烯膜8(3),并用定量滤纸擦干表面水分、用电子天平称重,然后将膜置于正己烷/二氯甲烷(体积比1:1)中,重复3次超声提取,最后合并3次提取液并转移至K-D浓缩瓶中,进行氮吹浓缩、定容,并在气相质谱(GC-MS)进行分析测试。结合膜水分配系数(K_{LDPE})来推算出平衡状态下孔隙水中自由溶解态典型疏水性有机污染物浓度。

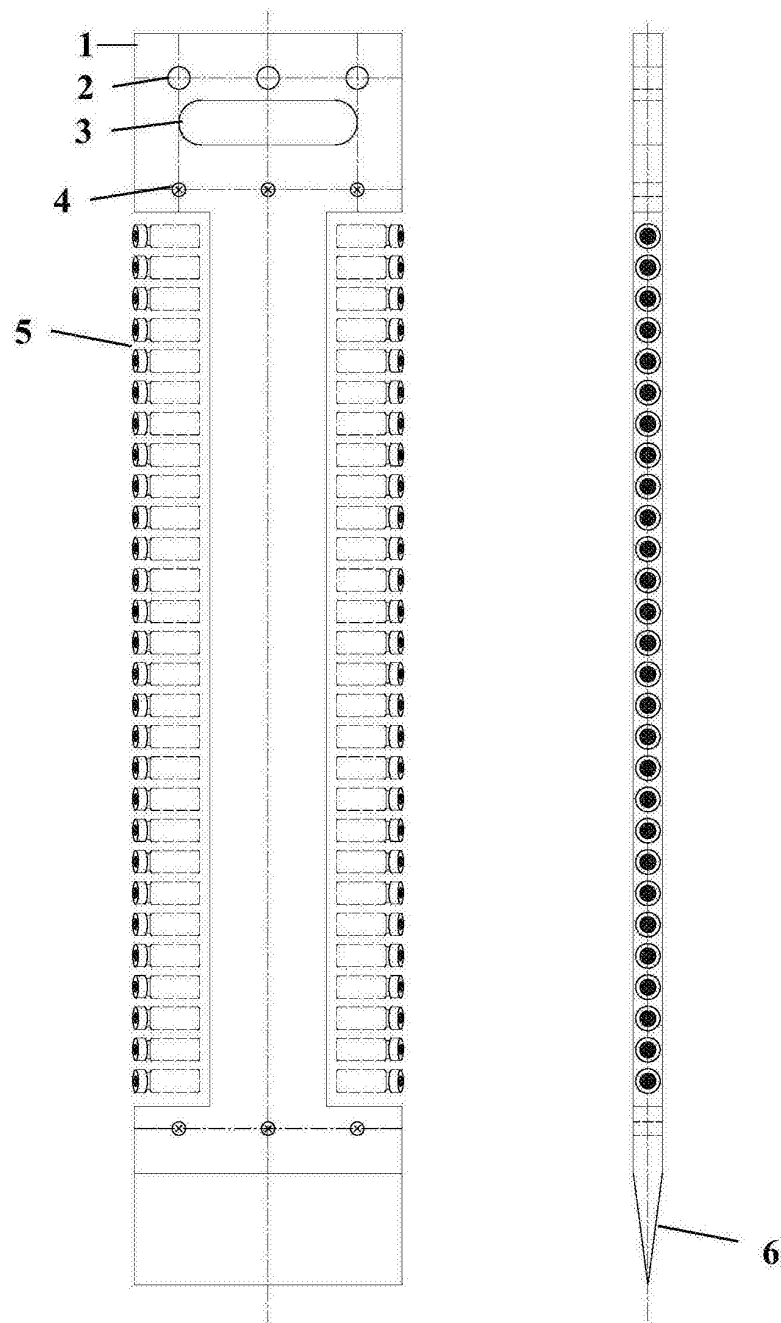


图1

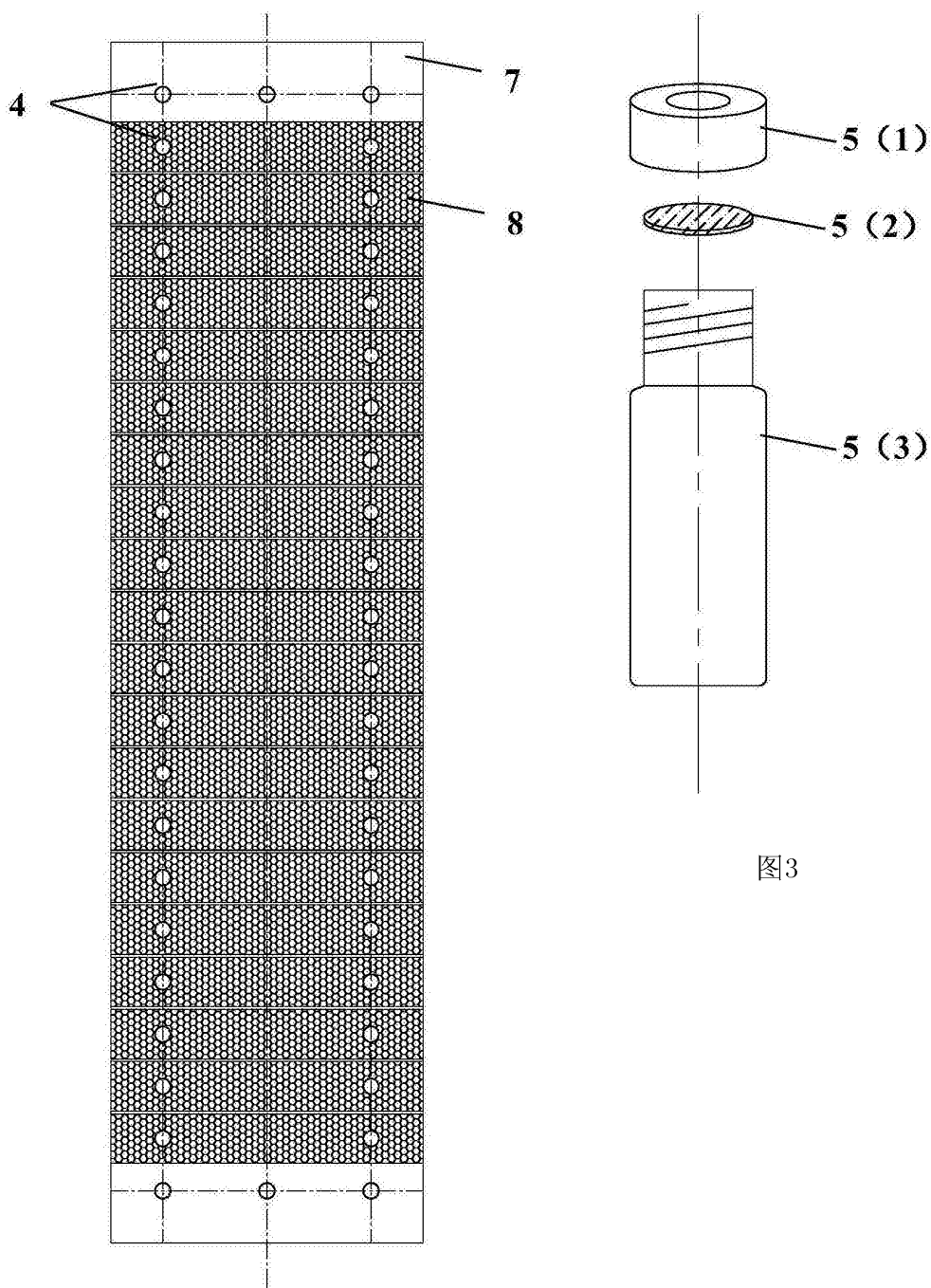


图2

图3

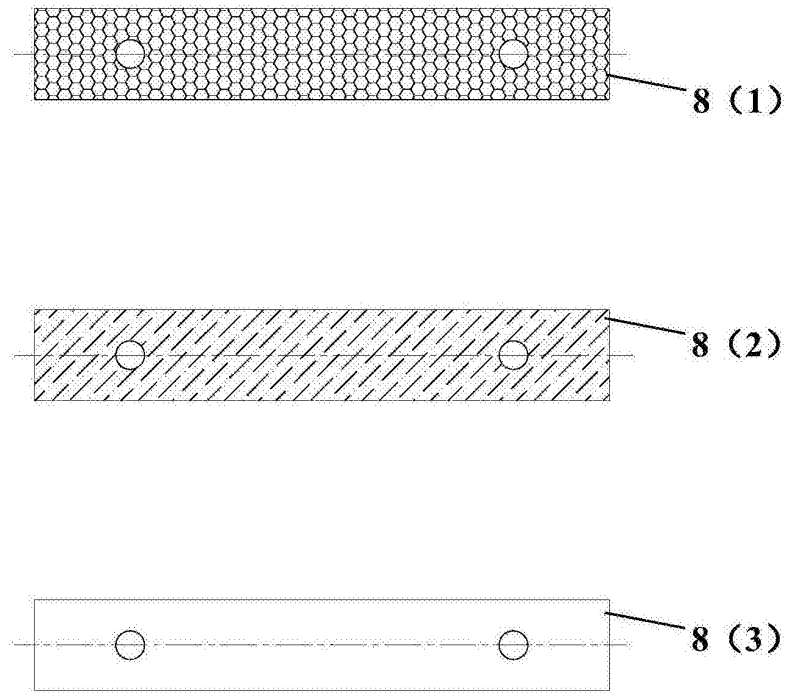


图4