

生态毒理试验中的连续 流系统设计及控制*

赵华清

(上海市环境保护科学研究院, 200233)

提 要

长期连续流试验中, 毒物浓度波动主要归因于毒物稀释系统的故障。为了提高毒性数据质量, 毒物浓度水平监控是必不可少的。本文对现有连续流试验系统中的毒物稀释器作了改进, 采用计量泵输送毒物和稀释水, 提高毒物稀释系统的精确度。同时, 在连续流试验系统中配置了实时监控系統(RTMS)。RTMS由泵、样品室、分析仪器、记录仪等组成。在56d试验中, RTMS随时提供毒物稀释器运行的最新情况, 各级毒物浓度变异系数在2.16%—6.13%之间。系统的运行成功为规范中、长期毒性试验提供了技术保证。

关键词 连续流毒性试验, 毒物稀释系统, 实时监控

化学品及工业排放物对水环境产生的毒性是当今环保工作中逐渐受到重视的问题。迄今为止, 只有生物毒性试验才能提供污染物的毒性信息。对毒性试验的标准化已提上我国环保工作的议事日程。ISO对急性毒性试验程序有规范, 国家环保局也发布过一些生物毒性试验方法, 但对中、长期的毒性试验目前尚未有标准方法可依。本文研究的连续流装置及控制技术其目的在于为中、长期毒性试验的规范化提供技术保证。在中、长期连续流试验中, 随着试验时间的延长, 试验失败的可能性也在上升, 主要是由于稀释器故障导致毒物浓度波动, 有时甚至很频繁。为获得高质量的毒性数据, 毒物浓度的连续监控是与直流式试验方法相适应的一种质量控制手段。近年来, 国外研究者已展开了有关技术的研究^[1, 2]。本文论述的连续流系统对现有毒物稀释器作了改进, 并附加了一种实时监控装置, 能对各级毒物浓度水平加以实时监控, 使该生态毒理实验系统的毒物变异系数达到2.16%—6.13%。

1 材料与方法

1.1 毒物稀释子系统 改进了贺锡勤等人研制的一种毒物恒流稀释装置^[3]。毒物稀释系统(图1)共分三层。上层为稀释水槽, 由溢流孔控制液面高度。中层为初级混合槽, 由上

*本文得到殷浩文先生的悉心指导, 谨致谢意。

1995年5月29日收到; 1997年4月17日修回。

方带缺口隔板分为六个小室,室内设折流板。下层为次级混合槽。三层之间的水流由重力驱动。配置一台 Masterflex 实验室标准蠕动泵,将稀释水输入中层第 1 混合小室,扩大了第 1 级稀释水的流量。用泵控制流量稳定性好,易于调节。在毒物母液浓度恒定的情况下,调节进入初级混合槽的稀释水流量,可使稀释器配制出不同系列的毒物浓度,增强稀释器的功能。

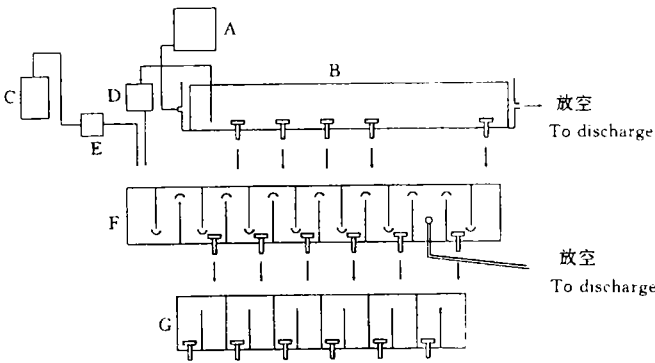


图 1 恒流稀释系统示意图

Fig.1 Schematic drawing of Continuous-flow system

A:高位水箱 Dilution water tank; B: 稀释水槽 Constant dilution water cell C: 毒物罐 Toxicant stock tank D: 或 E:泵 Pump F: 初级混合槽 The first stage mixing cell G: 次级混合槽 The second stage mixing cell

1.2 毒物输送子系统 在生态毒理实验系统内,为达到高精度的浓度控制,毒物输送必须恒流。通常有三种方法(1)使用精密计量泵,把毒物传送到稀释器。(2)在稀释器上方设一毒物室,由溢流管保持液面恒定,然后由虹吸管将毒物输入稀释器。(3)使用 Mariotte 瓶。该瓶必须恒温,同时还需辅助设备维持毒物流量恒定^[4]。同时,试验所需全部毒物储备液必须装入瓶中。由于容量所限,Mariotte 瓶不适合慢性试验^[5]。本子系统采用第一种方法,以 Masterflex 实验室标准蠕动泵体为核心,配 Masterflex 不锈钢滚柱泵头及耐腐蚀的硅管组成毒物传送子系统。它能持续运行,精度高,尤其是在低速、微量状态。

1.3 浓度指示剂 毒性标准化是各国实验室关注的问题。根据 ISO 对生物毒性试验制定的一系列标准程序,选用重铬酸钾为标准毒物。装置运行时间为 8 周。重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$),分析纯,使用前经 105℃ 烘干 2h,置于干燥器保存备用。配制重铬酸钾母液,浓度为 900mg / L,按等对数间距设计各级毒物浓度^[6]。稀释水是由自来水经活性炭过滤而成。重铬酸钾母液以 0.50ml / min,稀释水以 320ml / min 流量同时进入第 1 混合小室。稀释器配制成系列重铬酸钾浓度分别为 1.43mg / L, 0.87mg / L, 0.52mg / L, 0.31mg / L, 0.18mg / L,均以 140ml / min 流量进入反应器。室温控制 $22 \pm 1^{\circ}C$ 。

1.4 监控子系统组成 实时监控子系统(RTMS)由微机控制的分光仪 DR / 3000,注入式样品室,DDB 蠕动泵及 3057 型便携式记录仪组成(图 2)。DR / 3000 分光仪是由微机控制的分析仪器,操作人员可自行设计程序。输入程序码后,提示灯在整个测试过程中直接指导操作人员。预置接口 RS-232-C,允许分光仪由外接计算机或其它终端控制,以命令方

式获得测试数据。1-CM注入式样品室是专为流动式分析设计的附件,其优越之处在于可低浓度测试和重复测试,提高测试精度,减少由于不同样品室之间的光学变化或由于样品室在仪器内位置不正确所引起的误差。另外,在整个测试过程中连续使用同一小室可节省大量时间。

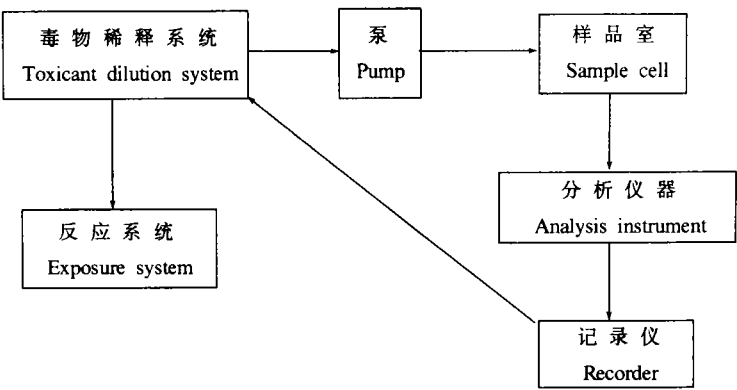


图2 实时监控示意图

Fig.2 Schematic drawing of real-time monitoring system

1.5 波长选择 用分析纯重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)配制系列浓度,浓度范围为6—255mg / L。使用730型紫外分光光度计进行多次叠加扫描,扫描波长范围200—800nm,速度200nm / min,带宽1nm。按多次重复扫描方法,绘出重叠光谱图。

光谱图显示重铬酸钾最大吸收波长为360nm。因此,连续流系统实时监控的波长确定为360nm。

1.6 RTMS操作 DR / 3000分光仪充分预热后,键入程序码,使其处于待测状态。然后,启动DDB蠕动泵,将稀释水输入样品室,校正零点,调节记录仪3057与分光仪同步。样品取自毒物稀释器混合槽出口处,浓度由低到高,依次取样。整套测试过程约40min,每个浓度测5min,循环往复。测试结果由记录仪输出。操作人员立即了解到毒物稀释系统输出的各浓度值波动情况。一旦发觉异常,可即刻排除故障或中止毒物稀释器运行。该监控子系统(RTMS)任何时候都可启动,可以就某一特别关注的浓度连续监测,也可以对各浓度反复多次监测。系统操作简便。

2 结果与讨论

56d试验期间,重铬酸钾浓度波动情况,每日数据是取当日数据的平均值。数据统计结果见表1。

由表1得知,系列重铬酸钾浓度的变异系数范围是2.16%—6.13%,相对偏差1.75%—4.20%。在测定范围内,浓度与变异系数呈负相关,即浓度越高,精度越高。Singer^[7]在48h和96h试验中运用连续流毒性试验系统测试Corexit 9527化学品毒性,其浓度范围为1—64mg / L,变异范围5%—15%。美国环保局Dulth环境实验室^[8]用氯化钠(NaCl)溶液调试连续流稀释器,其浓度范围0.02%—0.30%。经5周试验各浓度变异范围2%—7%。贺锡勤等人^[3]用重铬酸钾溶液调试恒流稀释装置,运行27d,其变异范围3.05%—11.76%。上述三

表1 重铬酸钾浓度波动情况
Tab.1 Fluctuations of K₂Cr₂O₇ concentrations

浓度平均 (mg/L) Mean concentration	标 准 差 Standard deviation	变异系数 (%) Variation coefficient	相对偏差 (%) Relative deviation
0.18	6.715E-4	6.13	4.20
0.31	1.076E-3	5.54	4.38
0.52	1.244E-3	3.81	3.00
0.87	1.421E-3	2.60	2.02
1.43	1.960E-3	2.16	1.75

者的连续流系统均未设置监控系统,水质取样分析频率较低,相应降低了实验精度。三者中毒物浓度最低为 1mg / L,变异系数达 15%。本系统毒物最高浓度为 1.43mg / L,变异系数则为 2.16%。这正是 RTMS 系统工作的成效。本系统所设计的实时监控装置(RTMS)的优点在于随时提供系数系统运行情况,及时调整,使输出各级毒物浓度保持恒定,大大提高了试验精度。

表2 连续流系统调试结果
Tab.2 Result of continuous-flow system operation

浓度平均 (mg/L) Mean concentration					变异系数 (%) Variation coefficient				
I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
1.43	63.39	62.80	62.92	63.02	2.16	1.80	0.92	0.60	0.83
0.87	33.29	34.93	35.15	37.67	2.60	9.22	2.83	6.97	4.17
0.52	18.19	18.61	18.80	20.46	3.81	8.16	3.71	7.93	6.94
0.31	9.26	9.95	10.04	12.20	5.54	10.48	4.92	11.90	11.72
0.18	4.94	5.10	5.28	6.87	6.13	11.84	7.25	17.33	14.99

注: I 为上海环科院数据 I data from this study; II、III 为HONG等人数据, II、III data from HONG et al.; IV、V 为MEIER等人数据 IV、V data from MEIER et al.

表 2 汇集了国内外同类型试验中浓度与精度的比较。美国 Michigan 大学的研究人员研制了微机界面监控系统(MIMS),以降低连续流试验过程中的毒物浓度波动。Hong 等人对原有稀释器进行改良,并设计了 MIMS 监控系统,使用除草剂 Diquat(1:1’ -乙烯-2: 2’ 二吡啶二溴)分两个阶段调试连续流系统,每一阶段运行 14d。其除草剂浓度范围 4.94—63.39mg / L,变异系数范围 0.92%—11.84%。Meier 等人也在自己的研究中使用了该系统。其除草剂 Diquat 浓度范围 5.28—63.02mg / L,变异系数范围 0.60%—17.33%。与上述二者比较,本系统的变异系数与其相似,但毒物浓度低 1 个数量级。由此可见,改进的稀释器及RTMS 组合所提供的浓度控制精度较高。

参 考 文 献

[1] Wuk-Hee Hong. et al.. A Microcomputer-Interfaced Continuous Flow Toxicity Test System. *Wat. Res.*,

- 1987, 21: 1 249—1 257.
- [2] Perter G., et al. Application of Tracer Techniques to Continuous-Flow Toxicity Testing. *Wat. Res.*, 1987, 21: 1 259—1 264.
- [3] 贺锡勤、陈锡涛、杨云霞. 用于污染生物检测的恒流稀释装置. *环境科学学报*, 1986, 6: 487—490.
- [4] Donald I M, Willcam A B, A Simplified Dosing Apparatus for Fish Toxicity Studies. *Wat. Res.* 1967, 1: 21—29.
- [5] Ronald R G, A Simple continuous-Flow Toxicity Toxicant Delivery System. *Wat. Res.* 1980, 14: 227—230.
- [6] 李辛夫. 用于水污染生物检测的恒流稀释装置的调节及计算方法. *水生生物学报*, 1990, 14: 345—352.
- [7] Michall M S, et al., 1990. A Simple continuous-Flow Toxicity Test System for Microscopic Life Stages of Aquatic. *Wat. Res.* 24: 899—903.
- [8] Duane A. B, et al., A Continuous-Flow Mini-Diluter System for Toxicity Testing. *Wat. Res.* 1982, 16: 457—464.

DESIGN AND CONTROL OF A CONTINUOUS-FLOW SYSTEM IN ECOTOXICOLOGICAL TEST

Zhao Huaqing

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, 200233)

Abstract

Fluctuations of toxicant concentrations in long-term continuous-flow tests are mainly due to malfunction of the toxicant delivery system. Toxicant analysis are essential in improving data quality. To reduce toxicant fluctuations, a serial diluter was modified and Masterflex metering pumps which delivered toxicant solution and dilution water were used. The continuous-flow test system with RTMS Which included Masterflex pump, pour-through cell installation, spectrometer and recorder ensured a high accuracy. In a 56-day test, The RTMS provided real-time information on the diluter. The variation coefficients of toxicant concentration ranged from 2.16% to 6.13%. The successful operation of the system provided technical ensurance for intermediate-term and long-term ecotoxicological test.

Key words Long-term continuous-flow test, Toxicant delivery system, Real-time monitoring system