

DOI: 10.11779/CJGE2019S1008

挥发性有机污染场地原位评价的膜界面探测器MIP研究综述

武 猛^{1, 2}, 蔡国军^{*1, 2}, 刘松玉^{1, 2}, 李学鹏^{1, 2}, 王 水³, 钟道旭³, 戴济群⁴

(1. 东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 210096; 2. 江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096;

3. 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036; 4. 南京水利科学研究院, 江苏 南京 210029)

摘要: 膜界面探测器(Memnberane Interface Probe, MIP)是应用与土壤和地下水挥发性有机污染场地原位勘测的技术设备。近年来被广泛应用于 VOCs 污染场地勘测中。对 MIP 的结构、测试原理以及与其相匹配的气相色谱检测器进行了介绍, 综述了 MIP 在国内外污染场地勘测的应用案例, 总结了国外学者针对 MIP 测试精度进行的研究结果。分析表明, MIP 原位测试能全面地、真实地反应污染场地挥发性有机物分布状况, 减少污染场地勘查成本, 提高污染场地勘查效率。通过与其它原位测试探头的结合, 可同时对污染场地岩土工程特性进行评价, 进而为后续污染场地治理方案的制定提供依据。

关键词: 膜界面探测器(MIP); 挥发性有机物; 污染场地勘查

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2019)S1-0029-04

作者简介: 武 猛(1993—), 男, 硕士, 主要从事 CPTU 及膜界面探测器等方面的科研。E-mail: 542779989@qq.com。

Review of membrane interface probe for in-situ investigation of volatile organic compounds-contaminated sites

WU Meng^{1, 2}, CAI Guo-jun^{1, 2}, LIU Song-yu^{1, 2}, LI Xue-peng^{1, 2}, WANG Shui³, ZHONG Dao-xu³, DAI Ji-qun⁴

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground

Engineering and Environmental Safety, Nanjing 210096, China; 3. Jiangsu Academy of Environmental Sciences, Nanjing 210036, China;

4. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: The membrane interface probe (MIP) is a technical device for in-situ investigation of volatile organic-contaminated sites in soil and groundwater. In recent years, it has been widely volatile organic compounds-contaminated sites. The structure of MIP, testing principle and matching gas chromatograph detector are introduced. The application cases of MIP in the investigation of contaminated sites in China and abroad are reviewed. The research results of foreign scholars on MIP testing accuracy are summarized. The analysis shows that the MIP in-situ test can comprehensively and realistically reveal the distribution of volatile organic compounds in contaminated sites, reduce the investigation cost of contaminated sites, and improve the investigation efficiency of contaminated sites. Through the combination with other in-situ test probes, the geotechnical characteristics of the contaminated sites can be evaluated at the same time, which provides basic geotechnical information for the implement of subsequent contaminated site treatment.

Key words: membrane interface probe; volatile organic compound; contaminated site investigation

0 引言

土地作为一种不可再生资源, 是当代社会经济发展的基础。21世纪以来, 随着中国经济的快速发展, 土地承受的环境压力越来越大, 工业搬迁遗留的污染场地不断涌现, 防治土壤和地下水污染已成为中国环境保护工作的重要任务之一, 其中污染场地调查与评价则是防治工作的前提和基础, 显得尤为重要^[1]。传统的物理探测技术难以查清有机污染物的分布特征。获取高分辨率的污染物分布特征和地层各向异性数据

可以更加真实的了解污染场地^[2]。常规的场地调查工作包括土壤取样分析、筛选、地下水监测井安装和采样等。通常土壤取样分析被作为污染场地勘察的重要手段, 高密度的土壤取样分析可定量化评价污染物种类、浓度及分布却会耗费大量的时间、人力和财力。

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFC0800200); 国家自然科学基金项目(41672294, 41877231)

收稿日期: 2019-04-29

*通讯作者(E-mail: focuscrai@163.com)

目前有几种快速数据采集工具可用来进行更经济、更具有针对性的污染场地调查。膜界面探测器(Membrane Interface Probe, MIP)便是其中一种。

MIP 的出现源于直接推进技术(Direct Push Technology, DPT)在环境岩土工程领域的应用发展。包括膜界面探测器在内,已有多种直接推进技术被成功开发应用,提高了污染场地调查的质量与准确性^[3]。主要有手持式 X 射线荧光光谱仪、激光诱导击穿光谱仪(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)、激光荧光探头技术(Laser Induced Fluorescence)等。

MIP 主要用于探测地下挥发性有机物(VOCs)位置和浓度,形成对土壤、地下水中有害物质浓度分布的实时、连续记录。国内外学者对膜界面探测器的应用案例进行了分析研究,证实了 MIP 应用于污染场地勘察的可行性与高效性。并针对 MIP 对不同污染物的检测限,及其在探测过程在可能出现的残留效应进行了研究。对检测过程中可能出现的误差进行分析,提高其检测精度。由于 MIP 在有机物污染场地勘察中的巨大应用价值,美国材料与试验协会(American Society for Testing Materials, ASTM)在 2012 年总结发布了利用 MIP 进行土壤、土壤气体及地下水有机物含量检测的技术指南^[4],以指导其在有机物污染场地勘察中的推广应用。目前, MIP 探测技术仍作为一种半定量评价方法应用与污染场地勘察。

1 膜界面探测器介绍

1.1 膜界面探测器

膜界面探测器是一种 1.5 英寸(1 英寸=0.0254 m)直径的污染物检测装置,由美国 Geoprobe Systems 公司设计和制造,利用锤击或压入的方式贯入地下。图 1 为 MIP 测试示意图。MIP 探头如图 2 所示,包括加热模块、界面复合薄膜、气室、惰性载气传输通道、电阻率传感器组成。其中,界面复合薄膜是膜界面探测器的核心部件,允许 VOCs 蒸汽透过而液体被阻隔在外。探头装配点式电阻率电极,贯入过程中监测土壤电导率变化来初步判断土壤类型。近年来, MIP 与其它原位测试探头例如 CPT(Cone Penetration Test)探头、HPT(Hydraulic Profile Tool)探头等相结合,同时进行污染场地岩土工程特性评价,对地下土层进行初步判断,进而提高 MIP 数据解译精度。

MIP 测试原理为与膜接触介质中的 VOCs 含量高于检测限而可被各种检测器测量。可测试介质包括受污染土壤与地下水。MIP 探头每次在 15 s 内以 1 英尺(0.3 m)的增量贯入。在每个深度增量处,探针将停留 45 s 进行测试。探头内部的加热元件将与探头接触的土壤和/或地下水加热到 100°C~120°C。使周围

的(半)挥发性有机化合物受热脱附后蒸发渗透进入钻头侧壁的薄膜内。利用循环的携带气体(高浓度氮气),以 35~45 mL/min 的流量传输至地面检测器进行有机化合物总量分析。污染物穿过膜的转移效率是污染物蒸汽压力的直接函数,其受到诸如温度和压力梯度变量的影响。有关此转移机制的深入讨论可参阅 Costanza 等^[5]的文献。存在于任何相中的 VOCs 蒸汽可穿过复合薄膜而液体则被隔离,该特点使 MIP 可应用于饱和土壤与非饱和土壤。MIP 本身并不是检测系统,只是连接土壤与检测器的连接器。MIP 系统及其组件如图 1 所示,图 2 为 MIP 探头结构示意图,详细描述可参考 Rogge 等^[6]或 www.geoprobe.com。在每次进行贯入测试前需对 MIP 进行灵敏度测试。通过灵敏度测试数据与实际测试数据的对比,可更精确评价土壤 VOCs 含量。随着探头的贯入,地表的气相检测器、电导率和温度传感器进行实时数据采集,提供连续的土壤 VOCs 含量记录。

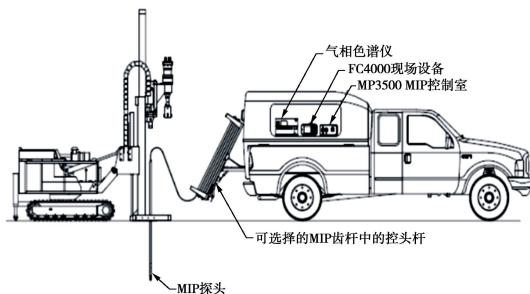


图 1 MIP 测试系统

Fig. 1 MIP test system

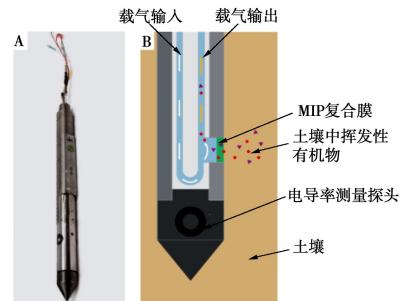


图 2 MIP 探头结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of MIP

1.2 检测器介绍

在 MIP 测试中,由惰性载气携带的 VOCs 蒸汽需要实验室级气相检测器进行分析检测。气相检测器通常安装在气相色谱仪(Gas Chromatograph, GC)上。MIP 的标准检测器配置通常为光离子化检测器(Photo Ionization Detector, PID),火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector, FID)和卤素特异检测器(Halogen Specific Detector, XSD)。当来自探头的载气进入检测器系统时,首先通过干燥器以从载气流中除去潜在的水蒸汽,然后流入 PID。从 PID 中,载气返回 GC,并在 FID 和 XSD 之间分离。分析物响应被

视为每个检测器内的当前响应。使用多个检测器有助于确定化合物类别, 但不能确定单个挥发性化合物。下面提供了 MIP 系统常用探测器的简要介绍。

PID 是一种非破坏性检测器, 可以与其他检测器类型串联使用。通常用于检测芳香烃, 如苯、甲苯, 双键氯化化合物例如三氯乙烯和全氯乙烯。

FID 对任何浓度足够高的 VOCs 都将产生响应, 是一种破坏性检测器。FID 的敏感度低于其他检测器, 通常用作 PID 和 XSD 串联的确认检测器。

XSD 是一种破坏性检测器, 用于检测 MIP 系统中的总卤化 VOCs。XSD 对非卤代烃类不敏感, 使其成为混合燃料的优秀检测器。

电子捕获检测器 (electron capture detector, ECD) 对有机物分子上的卤素数量敏感, 适用于含有低至中等水平的多卤化 VOCs (如 TCE, PCE 和四氯化碳) 的单一污染物场地。

2 污染场地调查应用与研究现状

2.1 MIP 场地调查应用现状

在过去的 10 多年的时间里, 由 GeoprobeSystems 公司研发生产的膜界面探测器已在不同国家和地区应用于挥发性有机污染物场地调查。现场实验设备如图 3 所示, 图 4 为典型的 MIP 测试结果。



图 3 MIP 现场试验设备

Fig. 3 MIP in-situ test equipment

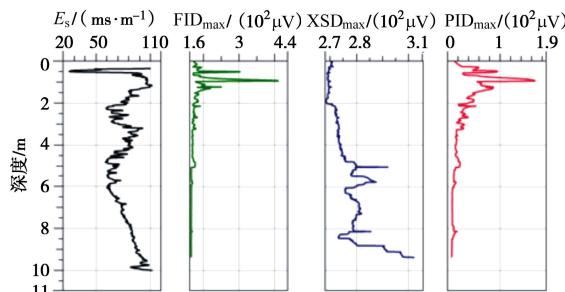


图 4 典型 MIP 测试结果

Fig. 4 Typical MIP test results

Lookman 等^[7]将 MIP 应用于大面积的汽油污染场地调查, 避免了建设大量监测井所需时间费用与经济费用。朱煜^[8]通过 MIP 对上海的一总石油烃 (TPH) 污染场地进行调查, 对场地内土壤和地下水中存在的 TPH 污染进行现场筛选检测工作。快速建立了全面性场地污染空间分布概况, 为后续污染调查采样作业提

供参考依据。孔祥科等^[9]针对化工厂造成的土壤及地下水污染进行场地调查。根据区域地下水水流场情况进行了 MIP 测试, 并于 MIP 探测点附近进行土壤连续钻进取样佐证 MIP 测试结果。结果表明利用 MIP 进行半定量污染物分布特征及范围评价, 结合取样分析结果, 可快速、精确评价场地污染物种类、浓度与分布范围, 为后续采样计划与治理提供重要依据。陈中轩等^[10]运用 MIP 测试技术结合传统 CPT 测试技术, 并辅以其他地球物理探测方法, 在东海舟山海域进行了海上试验, 基于 MIP 数据成功识别了海底面以下 30 m 内的海底浅层气。McAndrews 等^[11]在美国的两个污染场地调查项目中进行了 MIP 测试, 提出了 MIP 在工程应用中的局限性: ①MIP 检测限较高使得其可运用于污染源检测而不适合应用于低污染物含量地区的检测。②MIP 测量数据的精确程度偏低, 需要配合土壤、地下水分析数据作为补充来进行全面的污染场地风险评估和治理方法选择。

2.2 MIP 研究现状

根据大量的污染场地应用经验来看, 对 MIP 测试数据的不当解译是常见问题。这主要是由于有机污染物成分复杂, 相关技术人员缺少对膜界面探测技术的认知与了解, 缺乏 MIP 数据解译、出具 MIP 技术报告的相关经验。同时由于检测器的技术限制和实验过程中的不当操作往往使实验数据往往不能直接用于定量评价土壤或地下水中污染物浓度。在 MIP 应用时常常出现的一个问题是, 在通过含有移动相或残余相的污染源区之后, 检测显示异常高的 MIP 信号值。这种问题多为残留效应引起的, 特别是由于传统的未加热传输线中的化合物特异性保留时间所引起的。Bumberger 等^[12]通过将移动质谱仪和 MIP 设备进行耦合, 并与激光诱导荧光系统 (Laser Induced Fluorescence, LIF) 测试结果进行对比分析, 针对 MIP 探测器的残留效应进行了定性分析研究。为进一步提高 MIP 测试的测试精度, 使 MIP 测试数据能够更加精确地解译。国外的众多学者针对与 MIP 探测器相匹配的气相色谱检测器的检测限进行了大量的研究。Christy^[13]和 Ehle 等^[14]的研究结果显示 FID 和 PID 检测器对苯系物(BTEX)和氯代烃 (CAHs) 在土壤中的检测限为 1~5 ppm。针对 MIP 常用检测器 (干电解导电感应检测器), Geoprobe System 公司^[15]则给出了误差控制在 0.25%的不同有机污染物的检测限, 可在其网站查阅。Ehle 等^[14]在不针对指定检测器类型的情况下给出了大约为 0.1 ppm 的检测限。Neuhaus^[16]指出 MIP 测试可达到更低的检测限 (大约 200~500 ppb), 但是目前缺少相关研究数据的支持。Bronders 等^[17]针对不同污染物, 检测了在不同的检测器配置下的污染

物检测限, 测试结果可参考其文献。

3 结语

MIP 在有机物污染场地调查中的应用经验表明, MIP 的应用可减少土壤取样数量, 降低污染场地调查成本, 确定污染源区。为污染场地修复方案的选择与制定提供支持。严格意义上讲, MIP 是连接土壤、地下水中有有机物染污与气相色谱仪的媒介, 由于薄膜能透过有机物蒸汽隔绝液体的特性, 可使饱和土壤与非饱和土壤内污染物相对含量得以确定。虽然, 近年来国内外众多学者针对 MIP 在实际运用中遇到的残留效应、检测限等问题进行了定性或定量化的研究, 使 MIP 的探测精度、数据解译精度得到了提高。但如要精确获取污染物种类与浓度, 仍然需要进行土壤取样分析确定。MIP 可与 CPT、HPT 等其他探头结合使用, 对污染场地岩土工程特性进行评价, 为后续污染场地治理的风险评估与方案制定提供科学依据。

参考文献:

- [1] 黄文彦, 吴建辉, 黄于峰, 等. 污染场地地下环境调查方法的新思维[C]// 第一届海峡两岸土壤和地下水污染防治研讨会. 台北, 2002. (HUANG Wen-yan, WU Jian-hui, HUANG Yu-feng, et al. [C]// Proceedings First Cross-Strait Symposium on Soil and Groundwater Pollution Control. Taipei, 2002. (in Chinese))
- [2] COSTANZA J, PENNELL K D, ROSSABI J, et al. Effect of temperature and pressure on the MIP sample collection process[C]// Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey CA, 2002: 367 – 372.
- [3] MCCALL W, NIELSEN D M, FARRINGTON S P, et al. Use of directpush technologies in environmental site characterization and ground-water monitoring[M]// Practical Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005: 355 – 482.
- [4] ASTM D7352-07 Standard practice for direct push technology for volatile contaminant logging with the membrane interface probe (MIP) [S]. 2012.
- [5] COSTANZA J, PENNELL K D, ROSSABI J, et al. Effect of temperature and pressure on the MIP sample collectionprocess[J]. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds-2002: 1F-08.
- [6] ROGGE M, CHRISTY T M, DE Weirdt F. Site contamination fast delineation and screening using the membrane interface probe[M]// Field Screening Europe 2001. Dordrecht: Springer, 2002: 91 – 98.
- [7] LOOKMAN R, ROGGE M. Delineation of large soil pollutions with volatile compounds using probing techniques[C]// Proceedings of the 7th FZK/TNO Conference on Contaminated Soil 2000. Leipzig, 2000: 300 – 301.
- [8] 朱 煜. 薄膜界面探测器在污染场地调查中的应用实例探讨[J]. 城市道桥与防洪, 2015(6): 228 – 231. (ZHU Yu. Application of thin film interface detector in polluted site investigation[J]. Urban Road and Bridge and Flood Control, 2015(6): 228 – 231. (in Chinese))
- [9] 孔祥科, 马 骏, 韩占涛, 等. 直接推进技术在有机污染场地调查中的应用研究[J]. 水文地质工程地质, 2014(3): 115 – 119. (KONG Xiang-ke, MA Jun, HAN Zhan-tao, et al. Application of direct push technology in organic contamination site investigation[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2014(3): 115 – 119. (in Chinese))
- [10] 陈中轩, 来向华, 廖林燕, 等. 基于 MIP-CPT 技术的海底浅层气探测方法——以东海舟山海域为例[J]. 石油学报, 2016, 37(2): 207 – 213, 229. (CHEN Zhong-xuan, LAI Xiang-hua, LIAO Lin-yan, et al. Submarine shallow gas detection method based on MIP-CPT technology—Taking Zhoushan sea area in the East China Sea as an example[J]. Journal of Petroleum, 2016, 37(2): 207 – 213, 229. (in Chinese))
- [11] MCANDREWS B, HEINZE K, DIGUISEMPI W. Defining TCE plume source areas using the membrane interface probe (MIP)[J]. Soil and Sediment Contamination, 2003, 12(6): 799 – 813.
- [12] BUMBERGER J, RADNY D, BERNDSEN A, et al. Carry - over effects of the membrane interface probe[J]. Groundwater, 2012, 50(4): 578 – 584.
- [13] CHRISTY T M. A permeable membrane sensor for the detection of volatile compounds in soil[C]// Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems 1998. Chicago, 1998: 65 – 72.
- [14] EHLE N, NEUHAUS M. Standortuntersuchung mit Drucksondentechnik und Membrane Interface Probe[J]. Ein Fallbeispiel, TerraTech, 1998, 5(98): 36 – 39.
- [15] Geoprobe System. Membrane interface probe standard operation procedure[EB/OL]. 2007, <https://geoprobe.com/mip-membrane-interface-probe>.
- [16] NEUHAUS M. In-situ investigation of contaminated soil and groundwater with MIPand ROSTtm—CPT[J]. Italian Journal of Engineering and Environment, Special, 2007(1): 59 – 63.
- [17] BRONDERS J, VAN KEER I, TOUCHANT K, et al. Application of the membrane interphase probe (MIP): an evaluation[J]. Journal of Soils and Sediments, 2009, 9(1): 74 – 82.

(责编: 胡海霞)