

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.01.012

甲醇对多氯联苯在低密度聚乙烯膜上解吸动力学的影响*

冯伟昊^{1,2} 鲍恋君¹ 曾永平^{1**}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 通过分别用纯水和甲醇-水溶液作为预吸附液使单个多氯联苯(PCB-52、PCB-185和PCB-209)分配到低密度聚乙烯膜后,再在纯水中解吸(解吸时间2—110 d),运用交换速率常数和解吸百分比来确定甲醇对目标物解吸动力学的影响。实验结果显示,目标物在两种预吸附方法的交换速率常数没有显著性差异(PCB-52: $P=0.96$; PCB-185: $P=0.19$; PCB-209: $P=0.46$),但负值的交换速率常数暗示:本实验中可能不适合用其来评价甲醇对目标物解吸的影响。而PCB-52在采用纯水与甲醇-水溶液作为预吸附液时所得解吸百分比之间没有显著性差异($P=0.37$),但PCB-185和PCB-209的解吸百分比均存在显著性差异($P < 0.01$),故甲醇可能影响PCB-185和PCB-209的解吸动力学。因此,在应用以低密度聚乙烯膜为吸附相的被动采样器,并以行为参考物校正法作为定量依据测定水体中疏水性有机物时,需谨慎使用以甲醇作为助溶剂的预吸附液将强疏水性的行为参考物分配至吸附相。

关键词 低密度聚乙烯膜, 甲醇, 疏水性有机物, 解吸动力学。

The effect of methanol on desorption of polychlorinated biphenyl in low density polyethylene

FENG Weihao^{1,2} BAO Lianjun¹ ZENG Eddy Y^{1*}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China)

Abstract: Three polychlorinated biphenyl (PCB) congeners, i. e., PCB-52, PCB-185 and PCB-209, were impregnated into low density polyethylene (LDPE) films in high purity water and methanol-water mixture and then desorbed in high purity water from 2 to 110 d, respectively. The effect of methanol as co-solvent on the desorption kinetics of the target compounds in high purity water was determined by comparing the exchange rate coefficients (k_e) and percentages of desorption for two preloaded methods. No significant differences were found between two preloaded methods for all target compounds (PCB-52: $P=0.96$, PCB-185: $P=0.19$, and PCB-209: $P=0.46$), but the negative values for k_e implied that k_e was probably not suitable for assessing the effects of methanol on the desorption of the target compounds. On the other hand, significant differences were found between the percentages of desorption of PCB-185 and PCB-209 ($P < 0.01$) preloaded by two preloaded methods except for PCB-52 ($P=0.37$). These results suggested that methanol as co-solvent may impact the desorption kinetics of PCB-185 and PCB-209. Therefore, it should be cautious in using methanol as a co-solvent for impregnating performance reference compounds with strong hydrophobicity into LDPE films in passive sampling of hydrophobic organic chemicals.

Keywords: low density polyethylene film, methanol, hydrophobic organic compounds, desorption kinetics.

2013年8月13日收稿。

* 国家自然科学基金项目(41121063, 21277144); 广东省自然科学基金项目(S2012020011076)资助。

** 通讯联系人, Tel: 020-85291421; E-mail: eddyzeng@gig.ac.cn

测定水体中疏水性有机污染物的被动采样方法是基于分子扩散或渗透原理来采集水体中溶解态有机污染物. 在众多被动采样技术中, 以低密度聚乙烯(low density polyethylene, 简称 LDPE) 膜为吸附相的被动采样器, 由于具有采样器野外回收率高、可根据污染物浓度增加 LDPE 膜使用量从而降低采样器检测限等优势, 在原位被动采样技术领域中越来越受重视^[1-6]. LDPE 膜被动采样器的定量方法主要有两种, 一种为平衡法, 即当目标物在水体和 LDPE 膜之间达到分配平衡时, 有机污染物在水体中的浓度 (C_w) 可由污染物在 LDPE 膜的浓度 (C_{pe}^{∞}) 除以其平衡分配常数 (K_{pew}) 获得, 该定量方法操作简单, 测定结果准确, 但对于强疏水性有机物, 需要平衡时间较长, 易引发被动采样器丢失问题^[6]. 另一种为动力学法, 根据目标物在 LDPE 膜上吸附动力学公式确定其 C_w 值, 即

$$C_w = \frac{C_{pe(t)}}{(1 - e^{-k_e t}) \times K_{pew}} \quad (1)$$

其中, $C_{pe(t)}$ 是指任意采样时间 t 时目标物在 LDPE 膜的浓度; k_e 是目标物在 LDPE 膜与水之间的交换速率常数. 由此, 根据目标物与其对应同位素标记化合物有着相似的物理化学性质, 具有相同的 k_e 值, 故利用预吸附在 LDPE 膜上的同位素标记化合物在吸附相上解吸动力学来计算目标物的 k_e 值. 此同位素标记化合物也被称为行为参考物(performance reference compounds; 简称 PRCs)^[7].

在预吸附过程中, 多数研究者都沿用 Booji 等人推荐的体积比为 8:2 的甲醇: 水溶液, 将 PRCs 快速分配到 LDPE 膜上, 然后进行被动采样^[8-10]. 这是由于甲醇在混合溶液中具有一定的助溶作用, 能增加疏水性的 PRCs 在 LDPE 膜的预吸附量^[11]. Bao 等人发现, 当多溴联苯醚的 $\lg K_{ow}$ (辛醇水分配系数) > 7.65 时, 其 $\lg K_{pew}$ 与 $\lg K_{ow}$ 的关系偏离 $\lg K_{ow} < 7.65$ 之前的线性区域, 因而推测在两相分配过程中, 强疏水性化合物进入 LDPE 膜可能存在一定的空间位阻^[12]. 而 PRCs 校正法假定目标物在水相的吸附与其解吸动力学有着对称关系^[13], 且 Rusina 等人发现经过甲醇溶液浸泡 LDPE 膜的结构会产生一定的膨胀^[14], 故对于预吸附液中的甲醇是否会改变 LDPE 膜的结构, 影响 PRCs 在水相中的解吸动力学, 从而给 PRCs 校正法定量带来偏差, 是需要进行确定的.

本研究将选取 3 种多氯联苯(polychlorinated biphenyls; 简称 PCBs) 同系物作为目标物, 利用两种不同的预吸附液(纯水与甲醇-水溶液) 将 PCBs 预吸附到 LDPE 膜上, 再将含有 PCBs 的 LDPE 膜置于纯水中进行解吸动力学研究. 通过比较不同预吸附液中预吸附的 PCBs 在纯水中的交换速率常数和解吸百分比, 以此确定甲醇对疏水性有机物解吸动力学的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

目标物: PCB-52、PCB-185 和 PCB-209; 回收率指示物: PCB-18 和 PCB-197; 内标物: PCB-24 和 PCB-189(浓度均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 均购自 AccuStandard 公司).

主要试剂及材料: 正己烷、甲醇(均为高效液相级, Honey well 公司); 二氯甲烷(dichloromethane, 简称 DCM)、丙酮(均为分析纯, 广州市金华大化学试剂有限公司, 在使用前均经过二次蒸馏); 无水硫酸钠(广州市金华大化学试剂有限公司); 纯水(取自取水口装有截留能力为 13000 Dalton 生物超滤膜的 Milli-Q[®] Academic 系列超纯水系统); $50 \mu\text{m}$ 的 LDPE 膜(TRM Manufacturing 公司).

1.2 LDPE 膜制备

LDPE 膜被裁剪成质量为 $2 \pm 0.01 \text{ mg}$, 表面积约为 $0.66 \times 0.66 \text{ cm}^2$ 的小片, 被刺穿和固定于铜丝上. 使用前进行净化: 首先置于 DCM 中 48 h, 再置于甲醇中 24 h, 再置于纯水中 24 h. 净化完成后, 保存于纯水中.

1.3 预吸附实验

用纯水作为预吸附液将目标物分配到 LDPE 膜为方法 A, 用甲醇-水溶液作为预吸附液将目标物分配到 LDPE 膜为方法 B. 方法 A: 取 3 个 2.2 L 的烧杯(由 3 L 烧杯切割, 以减少顶空体积), 加入 2 L 纯水、聚四氟乙烯搅拌子及一定量的叠氮化钠 ($0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 防止微生物生长), 再分别加入 PCB-52、PCB-185 和 PCB-209, 使其在 2 L 纯水中浓度为 $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 将绑有 21 片 LDPE 膜的铜丝固定在带有聚

四氯乙烯(PTFE)膜的铝盖上,并防止LDPE膜贴于瓶壁上或黏附在一起,密封瓶口,以 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度进行磁力搅拌,用黑色塑料袋遮光,实验室的温度控制在 $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。其中LDPE膜在含有PCB-52的纯水中预吸附7 d,PCB-185和PCB-209的纯水中预吸附110 d。方法B:取3个2.2 L的烧杯,分别加入不同比例的甲醇-水溶液,用于PCB-52预吸附液中甲醇:水比例为3:7,用于PCB-185和PCB-209预吸附液中甲醇:水比例为1:1,3种目标物的预吸附时间为7 d,其余处理步骤与方法A相同。

1.4 解吸附实验

在规定的预吸附时间点,每个烧杯任意选取3片LDPE膜用于确定目标物的预吸附量,其余LDPE膜先用纯水清洗残余在膜上的加标水样和甲醇,以3片为一组置于含2 L纯水、聚四氟乙烯搅拌子及一定量叠氮化钠的2.2 L烧杯内进行解吸,搅拌速度为 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。PCB-52的解吸时间点为2、4、6、8、10、12 d,PCB-185和PCB-209的解吸时间点为10、30、50、70、90、110 d。

在规定的解吸时间点,LDPE膜被取出,用纯水冲洗掉残留在膜上的水滴,在24 h内用DCM超声萃取3次,每次30 min,合并3次超声萃取液。剩下的水样取1.5 L转移至2 L的分液漏斗中进行液液萃取3次,依次加入100、80、60 mL的DCM,合并3次萃取分离的下层液。每个烧杯晾干后用一定量DCM润洗瓶壁,以获得目标物的瓶壁吸附量。使用Zymark TurboVap II浓缩仪在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对萃取液进行浓缩,直至体积大约为5—10 mL。以正己烷作为淋洗液使用无水硫酸钠过滤除去萃取液中残留的水分,同时置换萃取液中的DCM成分。再将过滤液进一步浓缩至1 mL,转移至棕色气相进样瓶,最后定容的体积为0.1 mL。

1.5 仪器分析

样品采用岛津2010气相色谱-2010质谱联用仪进行定性与定量。色谱柱是柱长15 m,内径0.25 mm,涂层厚度 $0.10 \mu\text{m}$ 的DB-5HT。进样量为 $2 \mu\text{L}$ 。仪器分析条件为:柱温箱起始温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,保持1 min,再以 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $240 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $310 \text{ }^\circ\text{C}$,保持1 min。仪器色谱与质谱连接处温度设定在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,进样口温度 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 。其中,高纯氦气作为载体,气体流速始终控制在 $1.23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。甲烷气体作为负化学电离的反应气体,选取选择性离子扫描模式,并设定离子源温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。进样时选用不分流模式,1 min之后转到分流模式。

1.6 质量控制与质量保证

每个时间点均设置空白样,即含LDPE膜但不加标,以确定在实验过程中是否引入目标物;随机选取一定量的样品($n \geq 9$),在其前处理过程中同时做一个没有膜的平行样,以确定在萃取和浓缩过程中是否引入目标物和各个样品之间是否相互污染;用于测定预吸附量的LDPE膜样品萃取后进行再萃取,以确定是否有目标物残留。方法A的回收率分别是: $102\% \pm 14\%$ (PCB-52)、 $74\% \pm 10\%$ (PCB-185)和 $101\% \pm 17\%$ (PCB-209);方法B的回收率分别是: $101\% \pm 25\%$ (PCB-52)、 $76\% \pm 12\%$ (PCB-185)和 $96\% \pm 20\%$ (PCB-209)。目标物的仪器检测限为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所有空白样均未检测到目标物;重复萃取的样品也没有目标物残留。本研究所有样品浓度均未经过回收率的校正。

1.7 数据分析

目标物在水中的 k_e 值可根据一级动力学公式获得^[7],即:

$$k_e = t^{-1} \times \ln \left(\frac{C_{s-PRC}^0}{C_{s-PRC}^t} \right) \quad (2)$$

式中, C_{s-PRC}^0 和 C_{s-PRC}^t 分别为目标物在吸附相上的初始浓度(即预吸附浓度)和当采样时间为 t 时的浓度。同时目标物在LDPE膜上解吸的百分比由以下公式计算可得,即:

$$\text{解吸百分比}(\%) = 100 \times M_{\text{desorption}} / M_{\text{total}} \quad (3)$$

式中, $M_{\text{desorption}}$ 包括液液萃取的目标物质量(M_{LLE})和瓶壁吸附的目标物质量(M_{CW}), M_{total} 除了包括 $M_{\text{desorption}}$ 外,还包括LDPE膜中目标物的质量(M_{pe})。

所有解吸动力学数据和 t -test使用EXCEL 2007(Microsoft,Redmond,Washington,USA)进行分析,并设定置信区间为95%。

2 结果与讨论

2.1 预吸附量的比较

根据文献报道,许多研究者利用甲醇-水溶液作为预吸附液时,选择的预吸附时间从数小时至 30 d 不等^[8-11].这可能由于不同 PRCs 的物化性质差异,在相同的预吸附溶液和时间内,在 LDPE 膜上的预吸附量不同,为保证所有 PRCs 在 LDPE 膜上的浓度满足仪器检测范围,预吸附时间会有所不同.因此在实验前期,本研究通过比较在不同比例甲醇-水溶液(7:3、1:1 和 3:7)中相同预吸附时间(7 d)内 PCBs 在 LDPE 膜的预吸附量,优化其预吸附条件.实验结果显示,相较于其他比例甲醇-水溶液,在体积比 3:7 的甲醇-水溶液中 PCB-52 在 LDPE 膜的吸附量最高,而 PCB-185 和 PCB-209 的膜吸附量则在甲醇-水溶液体积比为 1:1 时最高(表 1).以纯水作为预吸附溶液时,由于 PCB-185 和 PCB-209 的强疏水性,在纯水中预吸附 7 d 的膜吸附量不满足后续的实验需求,所以适当延长 PCB-185 和 PCB-209 在纯水中的预吸附时间为 110 d.

表 1 在 3 种不同比例的甲醇-水溶液中,预吸附时间为 7 d 时 PCB-52、PCB-185 和 PCB-209 的膜浓度($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 The concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of PCB-52, PCB-185 and PCB-209 in LDPE films preloaded in methanol-water mixture with different volume ratios for 7 days

目标物	甲醇-水溶液 (V/V)		
	7:3	1:1	3:7
PCB-52	0.85	2.4	27
PCB-185	6.8	8.5	4.1
PCB-209	11	20	10

在两种不同的预吸附液(纯水和甲醇-水溶液)中,3 种 PCBs 同系物在 LDPE 膜的预吸附量列于表 2.由表 2 可知,在纯水中 PCB-52 和 PCB-185 在 LDPE 膜上的预吸附量明显高于其在甲醇-水溶液,而 PCB-209 在纯水中的预吸附量则低于其在甲醇-水溶液,由此可以看出,在相同的预吸附时间内,甲醇的存在并未使得 PCB-52 的吸附量增加,而对于 PCB-209,在 7 d 的预吸附时间内,甲醇可以促使 LDPE 膜吸附 PCB-209 的量有所增加.这可能由于 PCB-52 在纯水中的溶解度明显高于 PCB-209,甲醇能增加 PCB-209 在水中的溶解度,从而增加其在 LDPE 膜的吸附量,而助溶作用却对 PCB-52 收效甚微,极有可能使得 PCB-52 分配在甲醇相中,而稍微降低在 LDPE 膜上的吸附量.PCB-185 在纯水中预吸附量比在甲醇-水溶液的预吸附量高,原因是在纯水中 PCB-185 在 LDPE 膜与水之间达到分配平衡,而在甲醇-水溶液中,由于预吸附时间短,PCB-185 未达到平衡,但对其解吸动力学的研究不造成影响.

表 2 在两种不同的预吸附液中 PCB-52、PCB-185 和 PCB-209 的膜初始浓度

Table 2 The initial concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of PCB-52, PCB-185 and PCB-209 in LDPE films preloaded in purity water and methanol-water mixture respectively. K_{OW} is the octanol-water partition coefficient; S_{w25} is the solubility in water at 25 °C

目标物	$\lg K_{OW}^{[15]}$	S_{w25} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	纯水/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	甲醇-水溶液(7 d)/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
PCB-52	5.84	0.221×10^2 ^[16]	13.9 ± 0.9 (7 d)	10.3 ± 0.5
PCB-185	7.11	0.674 ^[16]	17.6 ± 1.2 (110 d)	6.6 ± 0.1
PCB-209	8.18	1.05×10^{-2} ^[17]	8.6 ± 0.4 (110 d)	22.5 ± 0.9

注: K_{OW} 为辛醇水分配常数; S_{w25} 是在 25 °C 下水中溶解度.

2.2 交换速率常数的比较

在两种不同预吸附液(纯水和甲醇-水溶液)中 LDPE 膜上的 PCB-52、PCB-185 和 PCB-209 在纯水中的 k_e 值通过式(2)计算可得,并列于图 1.由图 1 可知,各个解吸时间点上,在两种预吸附液中预吸附的 3 种 PCBs 同系物的 k_e 值相差不大,利用 t -test 检验发现两者之间无显著性差异(PCB-52: $P = 0.96$; PCB-185: $P = 0.19$; PCB-209: $P = 0.46$).

但值得注意的是,除了 PCB-52 外,其余目标物的交换速率常数均含有负值数据,这是由于在目标物的预吸附过程中,每片膜的吸附量稍有差别,导致随机选取获得的 C_{s-PRC}^0 可能低于用来放在纯水中解

吸获得的 C_{s-PRC}^t 。鉴于在同一条解吸曲线中所有膜的 C_{s-PRC}^0 可能不同, 所以用 k_e 来评价甲醇对 PCBs 解吸动力学的影响是否可行还有待商榷。

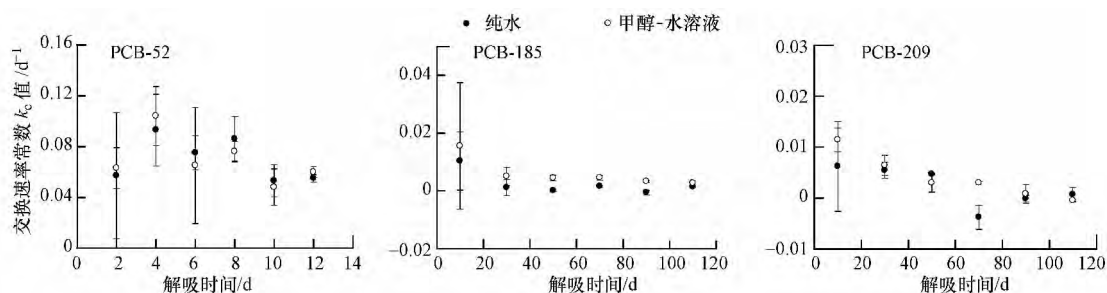


图1 在两种不同预吸附液中 LDPE 膜上的 PCB-52、PCB-185 和 PCB-209 在纯水中的交换速率常数 k_e 值

Fig. 1 The exchange rate coefficients (k_e, d^{-1}) of PCB-52, PCB-185 and PCB-209 in LDPE films preloaded by different solutions (purity water and methanol-water mixture)

2.3 解吸百分比的比较

计算 3 种 PCBs 同系物在纯水中的解吸百分比, 来验证甲醇是否对目标物的解吸动力学造成影响。根据式 (3) 计算在两种不同预吸附液 (A: 纯水; B: 甲醇-水溶液) 中 LDPE 膜上的 PCB-52、PCB-185 及 PCB-209 在纯水中的解吸百分比如图 2。这里需要指出的是, 本实验没有测量 PCB-185 在解吸 10 d 与 30 d 和 PCB-209 在解吸 10、30、50 d 时瓶壁上的浓度。

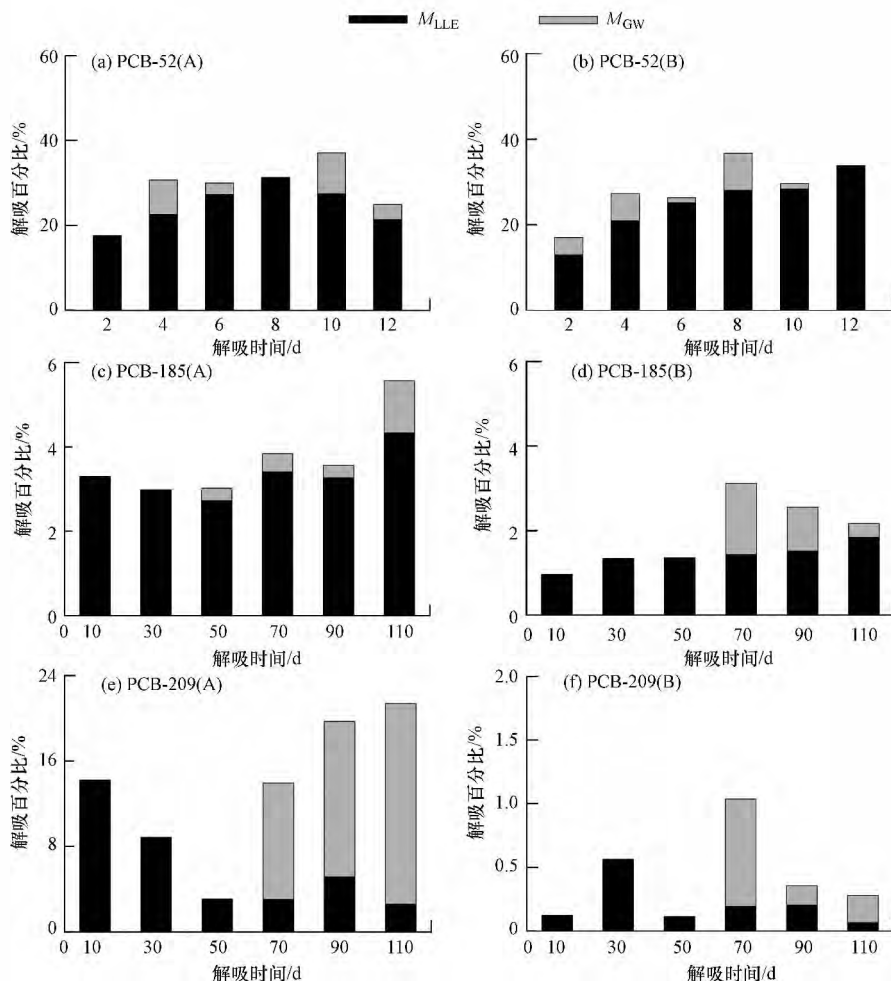


图2 在两种不同预吸附液 (A: 纯水; B: 甲醇-水溶液) 中 LDPE 膜上的 PCB-52、PCB-185 和 PCB-209 在纯水中的解吸

Fig. 2 Desorption ratios ($M_{desorption}/M_{total}$) of PCB-52, PCB-185 and PCB-209 in LDPE films preloaded by different solution (A: purity water, B: methanol-water mixture)

由图 2 可知,除了 PCB-52 在解吸 8 d 和 12 d 时的解吸百分比是纯水预吸附液的数据低于甲醇-水溶液的数据外,其余解吸百分比是纯水预吸附液的数据高于甲醇-水溶液的数据。统计学分析发现,PCB-52 两组方法所得的解吸百分比之间没有显著性差异($P=0.37$),但 PCB-185 和 PCB-209 均存在显著性差异($P < 0.01$)。其中,用甲醇-水溶液预吸附 PCB-209 的解吸百分比普遍接近 0,而其用纯水作为预吸附液的解吸百分比至少可以达到 3%。

首先,目标物的解吸百分比并没有显示出随机性,而总体上显示以纯水为预吸附液的数据高于以甲醇-水溶液为预吸附液的数据,故数据间的差异不能归咎于仪器检测误差,而可能是甲醇所致。

其次,在应用 PRCs 校正法进行野外采样时,要求 PRCs 的解吸百分比达到 20%—80% 的范围,获得的数据才具备可靠性^[18]。在 LDPE 膜结构完好的前提下,PCB-185 所有时间点的解吸百分比并没有在 20%—80% 的范围内,所以不予置评。但对于 PCB-209 而言,以纯水作为预吸附液在最长解吸时间点(110 d)的解吸百分比是 21.4%,但对应的甲醇-水预吸附液的数据却只有 0.3%。显然,在相同的野外采样时间内,采用纯水作为预吸附液使得 PCB-209 的测定更具可靠性,可见甲醇对 PCB-209 的解吸动力学具有一定的影响。

再次,Andrady 指出在海洋环境中漂浮的聚合物会受到的降解作用包括生物降解、光降解、氧化降解和水解作用^[19],而 Cooper 等用电子显微镜观察到受到机械和化学过程作用的聚合物表面有雪花状破裂、水平切痕、凹槽和虫蛀等状况出现^[20]。对于 PCB-185 和 PCB-209 而言,纯水预吸附液中的 LDPE 膜是经过 110 d 浸泡,而在甲醇-水预吸附液中的 LDPE 膜只经过 7 d 的浸泡,然后再置于纯水里进行解吸,全过程 LDPE 膜的磁力搅拌时长 t 分别为:(A) $120 \leq t \leq 220$ d;(B) $17 \leq t \leq 117$ d。假设水的搅动拍打导致 LDPE 膜结构受到破坏,产生含目标物的碎屑分散在水体和瓶壁中,则搅拌时长相近的方法 A 在 10 d 解吸时间点和方法 B 中 110 d 解吸时间点的 LDPE 膜的破坏程度相当,理应解吸百分比相当,但结果显示,方法 A 中 PCB-185 和 PCB-209 的解吸比仍高于方法 B,因此不能排除甲醇对目标物在水相中解吸动力学的影响。

最后,本文尝试对这种现象作出原理上的推测。Rusina 等人指出 LDPE 膜浸泡在甲醇溶液中时结构会发生膨胀,并且在溶液挥发后回复原来尺寸^[14]。在这里需要强调的是,在将含有目标物的 LDPE 膜从甲醇-水预吸附液转移至纯水的过程中,甲醇已挥发殆尽。因而,在甲醇-水预吸附液中,甲醇的作用可能有两个方面,一方面甲醇增加了 PRCs 在溶液中的溶解度,使其进入 LDPE 膜的量增加;另一方面甲醇使 LDPE 膜的结构膨胀,这样使得目标物易分配到膜里。Bao 等人曾经推测,对于高溴代多溴联苯醚被 LDPE 膜吸收时主要集中在膜的表层区域^[12]。因此,当含有目标物的膜放到纯水中时,膜因甲醇挥发殆尽而回复到原来尺寸,处于膜深层区域的目标物因为空间位阻效应和需要克服的能量势垒增加的缘故,从膜分配至水相的过程变得困难。据此,可推测甲醇造成 LDPE 膜在预吸附与解吸两个过程结构发生微小变化,极有可能增加了具有大分子结构的 PCB-209 在纯水解吸的能量势垒,从而影响其解吸动力学。

3 结论

本文实验结果显示,所有目标物在两种预吸附方法的交换速率常数没有显著性差异(PCB-52: $P=0.96$; PCB-185: $P=0.19$; PCB-209: $P=0.46$),但负值的交换速率常数暗示,本实验中可能不适合用来评价甲醇对目标物解吸的影响;另一方面,PCB-52 在采用纯水与甲醇-水溶液作为预吸附液时所得解吸百分比之间没有显著性差异($P=0.37$),但 PCB-185 和 PCB-209 均存在显著性差异($P < 0.01$)。其中,用甲醇-水溶液预吸附 PCB-209 的解吸百分比普遍接近 0,而其用纯水作为预吸附液的解吸百分比至少可以达到 3%。由此可以看出甲醇可能影响 PCB-185 和 PCB-209 的解吸动力学。此外,可以推测,如野外被动采样中运用较高 $\lg K_{ow}$ 值的化合物作为 PRCs,且应用甲醇-水溶液作为预吸附液,会延长其在膜上的解吸时间或采样时间,从而增加了采样器丢失的可能性。因此在甲醇-水预吸附溶液中,甲醇作为助溶剂能帮助 LDPE 膜快速预吸附低 $\lg K_{ow}$ 值的 PRCs,而对于具有高 $\lg K_{ow}$ 值的 PRCs,则需要谨慎使用。

参 考 文 献

- [1] Allan I J, Harman C, Kringstad A, et al. Effect of sampler material on the uptake of PAHs into passive sampling devices [J]. *Chemosphere* 2010, 79(4): 470-475
- [2] Bao L J, Zeng E Y. Passive sampling techniques for sensing freely dissolved hydrophobic organic chemicals in sediment porewater [J]. *Trends in Analytical Chemistry* 2011, 30(9): 1422-1428
- [3] Fernandez L A, Lao W J, Maruya K A, et al. Passive sampling to measure baseline dissolved persistent organic pollutant concentrations in the water column of the Palos Verdes Shelf Superfund site [J]. *Environmental Science and Technology* 2012, 46(21): 11937-11947
- [4] Lohmann R, Muir D. Global aquatic passive sampling (AQUA-GAPS): Using passive samplers to monitor POPs in the waters of the world [J]. *Environmental Science and Technology* 2010, 44(3): 860-864
- [5] Smedes F, Geertsma R W, Van Der Zande T, et al. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling application of cosolvent models for validation [J]. *Environmental Science and Technology* 2009, 43(18): 7047-7054
- [6] Bao L J. Development of passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in open water and sediment porewater [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences 2011
- [7] Adams R G, Lohmann R, Fernandez L A, et al. Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments [J]. *Environmental Science and Technology* 2007, 41(4): 1317-1323
- [8] Booij K, Hoedemaker J R, Bakker J F. Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated Harbor sediments [J]. *Environmental Science and Technology* 2003, 37(18): 4213-4220
- [9] Lohmann R, Dapsis M, Morgan E J, et al. Determining air-water exchange: spatial and temporal trends of freely dissolved PAHs in an urban estuary using passive polyethylene samplers [J]. *Environmental Science and Technology* 2011, 45(7): 2655-2662
- [10] Khairy M A, Lohmann R. Field validation of polyethylene passive air samplers for parent and alkylated PAHs in Alexandria, Egypt [J]. *Environmental Science and Technology* 2012, 46(7): 3990-3998
- [11] Booij K, Smedes F, Van Weerlee E M. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers [J]. *Chemosphere* 2002, 46: 1157-1161
- [12] Bao L J, You J, Zeng E Y. Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: Implications for bioavailability of BDE-209 [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2011, 30(8): 1731-1738
- [13] Chen Y, Pawliszyn J. Kinetics and the on-site application of standards in a solid-phase microextraction fiber [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(19): 5807-5815
- [14] Rusina T P, Smedes F, Klanova J, et al. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1344-1351
- [15] Hawker D W, Connell D W. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners [J]. *Environmental Science and Technology*, 1988, 22(4): 382-287
- [16] Paasivirta J, Sinkkonen S I. Environmentally relevant properties of all 209 polychlorinated biphenyl congeners for modeling their fate in different natural and climatic conditions [J]. *Journal of Chemistry and Engineering Data* 2009, 54: 1189-1213
- [17] Öberg T. Prediction of physical properties for PCB congeners from molecular descriptors [J]. *Journal of Chemistry* 2001, 4(11): 1-11
- [18] Booij K, Smedes F. An improved method for estimating in situ sampling rates of nonpolar passive samplers [J]. *Environmental Science and Technology* 2010, 44(17): 6789-6794
- [19] Andrady A L. Microplastics in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2011, 62(8): 1596-1605
- [20] Cooper D A, Corcoran P L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2010, 60(5): 650-654