

1, 2, 4, 5-四氯苯 C₁₈ EmporeTM 膜 水分配系数的研究

王涛¹, 林志芬^{2*}

(1 中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境动力学重点实验室, 广东 广州 510301;

2 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 研究了 1, 2, 4, 5-四氯苯在 C₁₈膜/水相之间的分配规律。1, 2, 4, 5-四氯苯在 25℃, 80 r/min 条件下恒温震荡 96 h 可达分配平衡, 温度和盐度对 1, 2, 4, 5-四氯苯 C₁₈膜/水的分配过程影响很小, 1, 2, 4, 5-四氯苯 C₁₈膜/水分配平衡时间受溶液体积和容器容积的影响, 但不受溶液中 C₁₈膜膜量的影响, 推测脂溶性小于或接近 1, 2, 4, 5-四氯苯的有机污染物在恒温震荡条件下 C₁₈膜与水之间的分配 96 h 可达到平衡。

关键词: C₁₈ EmporeTM膜; 分配系数; 1, 2, 4, 5-四氯苯

中图分类号: O657.7⁺¹ 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)05-0022-03

Investigation of C₁₈ Em poreTM M em brane/W ater Partition Behavior for 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene

WANG Tao¹, LIN Zhi-fen^{2*}

(1 Key Laboratory of Tropical Marine Environmental Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510301, China; 2 College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The partition between C₁₈ membrane and water of 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene was studied. The results showed that partition equilibrium was established in 96 hours at 25℃, 80 r/min with little effect by temperature and salinity. The volumes of solution and container affected time of the partition equilibrium but the mass of C₁₈ membrane not. It was supposed that the partition equilibrium between C₁₈ membrane and water was reached within 96 hours for those organic pollutants which polarities were less than or similar to 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene in the condition of constant temperature and oscillating.

Key words C₁₈ EmporeTM membrane; Partition coefficients; 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene

正辛醇常被用来模拟生物有机体, 预测有毒有机污染物的生物富集能力, 通过测定有毒有机化合物的正辛醇/水分配系数 (K_{OW}) 可研究其环境行为^[1-4]。但其有不足之处, 如检测环境和生物样品中的微量、痕量污染物, 通常需要采用某些富集分离预处理手段^[5], 对于 K_{OW} 的测定方法要求实验前后化合物的水相浓度具有较大变化, 正辛醇的氢键作用造成气相色谱法测定有机相色谱峰拖尾, 影响测定结果^[6], 并且正辛醇/水分配系数只能预测单一化合物的脂溶性^[4]。

固相萃取 (SPE) 具有高效、快速、有机溶剂用量少、易实现自动化在线分析等特点, 在环境化学

分析中获得了广泛应用^[7]。C₁₈ Em poreTM 膜可替代正辛醇模拟生物有机体富集水环境中的微量污染物, 通过测定 C₁₈膜所吸附的有机物量来推算污染物的分配系数。C₁₈膜/水分配系数 (K_{SD}) 与正辛醇/水分配系数 (K_{OW}) 有明显的相关性, 对于脂溶

收稿日期: 2008-12-24 修订日期: 2009-07-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20677063); 广州市科技计划基金资助项目 (2007J1-C0241); 同济大学长江水环境教育部重点实验室开放基金资助项目 (YRW EF07004)

作者简介: 王涛 (1983-), 男, 河南平顶山人, 硕士生, 从事海洋环境污染化学研究。

* 通讯作者: 林志芬, E-mail: zhifeng@mail.tongji.edu.cn

性较强的卤代苯而言, K_{SD} 可以代替 K_{OW} 评价有机污染物脂溶性的强弱^[4]。

使用恒温震荡与 C₁₈膜仿生固相萃取法相结合可以一定程度上解决实验室超声环境与水体环境不同的问题。1, 2, 4, 5-四氯苯性质相对稳定, 且疏水性相对较弱, 能够较快达到分配平衡, 是研究平衡分配良好的实验对象。现探讨分配平衡时间、温度、盐度及 C₁₈膜膜量对非极性化合物 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜/水分配过程的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1, 2, 4, 5-四氯苯, 正己烷, 丙酮, C₁₈ Em pore™膜(美国 DIKMA 公司生产, 1 g 含 0.227 μL 十八烷基有机相)。CP-3800 气相色谱(瓦里安公司), AS5150 超声波清洗机, ZHWY-200B 恒温摇床。

1.2 气相色谱分析条件

进样: 1 μL, 无分流进样; 进样口: 260 °C; 检测器: 300 °C; N₂ 流量: 1.5 mL/min; 柱升温程序: 100 °C 保持 1 min 以 20 °C/min 升至 260 °C。

1.3 实验步骤

在 2.5 L 具塞玻璃瓶中加入 1 mg/L 的 1, 2, 4, 5-四氯苯溶液, 放入 5 条丝状约 25 mg C₁₈膜, 用封口纸封口后, 在 25 °C 恒温摇床 80 r/min 震荡 1 d。取出 C₁₈膜后迅速转移至 10 mL 容量瓶中, 密封超声萃取 25 min, 萃取液经 0.45 μm 有机滤膜后, 正己烷定容 5.0 mL, 用气相色谱检测。

1.4 数据处理

根据文献[1], 当有机化合物在膜和水相达到分配平衡时, C₁₈膜/水分配系数 K_{SD} 公式为:

$$K_{SD} = (V_{water}/V) \times [X/(1-X)] \quad (1)$$

$$X = Q'_{disk}/Q^0_{water} \quad (2)$$

式中: V_{water} 为水溶液体积, L; V 为 C₁₈膜疏水相的体积, L; X 为化合物在 C₁₈膜和水相之间的转化率, %; Q'_{disk} 为 t 时 C₁₈膜上有机化合物的量, mol; Q^0_{water} 为初始时水溶液中有机化合物的量, mol。

根据公式(1)和(2)求出 C₁₈ Em pore™膜/水分配系数, 每种处理设平行样对照, 每个样同时测定两次, 求出 C₁₈ Em pore™膜/水分配系数的平均值。

2 结果与讨论

于红霞等^[4]用超声波方法研究了非极性化合物的 C₁₈膜/水分配影响因素, 非极性卤代苯化合物 C₁₈膜/水分配平衡受时间的影响, 但不受化合物初始浓度的影响; 化合物的转化率随膜量的增加而增加, 但分配系数 $\lg K_{SD}$ 不随膜量发生变化; C₁₈膜/水分配系数 (K_{SD}) 与正辛醇/水分配系数 (K_{OW}) 之间有较好的相关性。

2.1 分配平衡时间的影响

参考文献[3], C₁₈膜使用量约为 25 mg, 温度 25 °C, 由于相似相溶, 有机物易于从水相进入有机相, 震荡可以促使这一过程的进行。随着震荡时间的延长, 较多的有机物从水相逐渐地转移至固体膜的有机相中, 水中的有机物含量减少, 转化率随之增大。

1, 2, 4, 5-四氯苯超声 2 h 达到平衡, 恒温震荡法约 96 h 达到分配平衡。恒温震荡法 1, 2, 4, 5-四氯苯分配系数 $\lg K_{SD}$ 为 4.79, 略小于文献[8]超声法的 $\lg K_{SD}$ 5.04, 但大于文献[4]超声法的 $\lg K_{SD}$ 4.67, 见表 1。

表 1 1, 2, 4, 5-四氯苯不同时间 2 种方法的分配系数

超声时间	超声法 ^[8]	摇床震荡时间	恒温震荡法
t/h	$\lg K_{SD}$	t/h	$\lg K_{SD}$
0.5	4.29	24	3.80
1.0	4.59	48	4.39
1.5	4.78	72	4.55
2.0	5.04	96	4.79
3.0	4.89	120	4.73

文献[4]推测脂溶性小于或接近 1, 2, 4, 5-四氯苯的有机污染物, 在超声条件下 C₁₈膜与水之间分配 3 h 内可达平衡。1, 2, 4, 5-四氯苯恒温震荡 96 h 可达分配平衡, 故推测脂溶性小于或接近 1, 2, 4, 5-四氯苯的有机污染物在恒温震荡条件下 C₁₈膜与水之间 96 h 可达分配平衡。

2.2 盐度的影响

为了观察盐度对 1, 2, 4, 5-四氯苯分配过程的影响, 参照文献[3], 选择了天然水中含量较高的氯化钠, 在试验中设计了 5 个盐度。改变氯化钠质量浓度, 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜/水分配系数变化不大, 见表 2。

表 2 不同盐度的 1, 2, 4, 5-四氯苯 C₁₈膜 /水的分配系数

$\rho(\text{NaCl}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lg K_{SD}$
1 0	4. 79
5 0	4. 77
10	4. 79
20	4. 77
40	4. 75

盐度对卤代苯化合物由水相向有机相的转移影响很小, 文献 [3] 研究认为盐度对取代酚类有机化合物 2, 4-二氯苯酚由水相向有机相转化率的影响不大。

2.3 温度的影响

不同温度对 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜 /水的分配过程影响不大。在 20 ℃和 25 ℃条件下 1, 2, 4, 5-四氯苯 96 h 分配达到平衡, 建议实验温度为 25 ℃。见表 3。

表 3 不同温度的 1, 2, 4, 5-四氯苯 C₁₈膜 /水的分配系数

温度 $t / \text{℃}$	$\lg K_{SD}$
10	4. 57
15	4. 68
20	4. 87
25	4. 81
30	4. 70

2.4 C₁₈膜膜量和溶液体积的影响

在试验过程中, 改变 C₁₈膜膜量和溶液体积, 研究 C₁₈膜膜量和溶液体积对 1, 2, 4, 5-四氯苯 C₁₈膜 /水的分配过程的影响, 见表 4。

表 4 不同溶液体积及 C₁₈膜用量下 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜 /水的分配系数

溶液体积 $V_{\text{water}} / \text{L}$	C ₁₈ 膜用量 m / g	$\lg K_{SD}$
1. 0	0. 023 3	4. 73
2. 0	0. 024 9	4. 19
1. 0	0. 050 4	4. 65
2. 0	0. 052 6	4. 35

由表 4 可见, 当溶液体积为 1 L 时, 25 ℃, 80 r/min 频率震荡 96 h, 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜 /水的分配可达平衡; 当溶液体积为 2 L 时, 同样

条件震荡 96 h, 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜 /水的分配不能达到平衡, 并且加入不同的 C₁₈膜膜量对于 C₁₈膜 /水的分配系数 $\lg K_{SD}$ 影响很小。

由此推测, 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜 /水的分配不受加入的膜量影响, 和文献 [4] 得到的结论一致, 但是分配过程受到容器体积的影响, 容器总体积约为 2.5 L, 瓶中装入 2 L 溶液, 致使震荡不够充分, 96 h 不能达到平衡。因此, 建议采用实验容器体积为 2.5 L, 溶液体积为 1 L, C₁₈膜用量约 25 mg, 温度 25 ℃, 进行萃取。

3 结论

恒温震荡与 C₁₈膜仿生固相萃取法相结合, 用 C₁₈膜模拟生物有机体, 可以推算有机污染物的分配系数 K_{SD} , 用其替代 K_{OW} 评价和预测有毒有机污染物的生物富集能力。温度和盐度对 1, 2, 4, 5-四氯苯的 C₁₈膜 /水分配过程影响很小, 分配平衡时间受容器容积和溶液体积的影响, 不受溶液中膜量的影响。通过对有机污染物在 C₁₈膜 /水中分配的研究, 可为用 C₁₈膜仿生固相萃取技术, 监测野外现场水体中有毒有机污染物提供科学方法和依据。

[参考文献]

- [1] HENK JM V, FRANS JM B, JOOP LM H, et al. A surrogate parameter for the baseline toxicity content of contaminated water [J]. Environ Sci Technol, 1995 (29): 726-734
- [2] 金相灿. 沉积物污染化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 289
- [3] 于红霞, 丁翔, 刘蓓蓓, 等. 取代酚类极性有机物 C₁₈膜 /水分配行为的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (2): 364-368.
- [4] 于红霞, 林志芬, 杨怡, 等. 利用 C₁₈固相萃取膜评价有机氯污染物的亲脂性 [J]. 膜科学与技术, 2004, 22 (3): 35-38.
- [5] 钟声, 杨立成, 李爱民. 固相萃取剂在富集检测极性有机污染物领域的应用研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (1): 7-11.
- [6] 林志芬, 于红霞, 孔德洋, 等. 一种新的有机污染物 C₁₈EmporeTM膜 /水分配系数测定方法的探讨 [J]. 环境化学, 2001, 20 (2): 138-144.
- [7] 王梅, 张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (1): 13-16
- [8] 林志芬. 混合有机化合物定量结构-活性相关研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2005