

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20181208001

蔡琪, 陈春翌, 黄清辉, 等. 基于被动采样技术的水体中有机锡污染筛查取证研究[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(2): 113-121

Cai Q, Chen C Z, Huang Q H, et al. Forensic fingerprint of trace organotin contamination in the water based on passive sampling technology [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 113-121 (in Chinese)

基于被动采样技术的水体中有机锡污染筛查取证研究

蔡琪¹, 陈春翌¹, 黄清辉^{1,*}, 陈玲²

1. 同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092

2. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

收稿日期: 2018-12-08 录用日期: 2019-01-10

摘要: 将三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜(TECAM)用作被动采样器, 开展水体中一甲基锡(MMT)、二甲基锡(DMT)、一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)、三丁基锡(TBT)、二苯基锡(DPhT)和三苯基锡(TPhT)等7种有机锡氯化物的富集实验, 膜样品经甲醇/醋酸溶液提取、乙基化衍生和正己烷萃取等前处理后, 用气相色谱-质谱法(GC-MS)进行定性和定量检测, 得到水体中痕量有机锡污染的相关指纹信息。结果表明, 7种目标化合物均可在TECAM膜上富集, 48 h后均可达到平衡状态; 有机锡富集能力差异较大, 其TECAM膜/水分配系数($\log K_{\text{TECAM}}$)与其辛醇-水分配系数($\log K_{\text{ow}}$)呈现显著正相关性($r=0.97$, $n=7$)。甲基锡富集能力较低, 但可定性筛查; 而苯基锡和丁基锡等5种目标化合物在TECAM膜上的被动采样速率在 $0.06 \sim 0.16 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 范围变化, 经反演所得其在水体中的时间加权平均浓度与传统的主动采样法所得浓度没有显著差异($P>0.05$)。因此, 基于TECAM被动采样技术可以实现水体中极性范围较广的痕量有机锡污染筛查取证。

关键词: 甲基锡; 丁基锡; 苯基锡; 被动采样; 半渗透膜

文章编号: 1673-5897(2019)2-113-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Forensic Fingerprint of Trace Organotin Contamination in the Water Based on Passive Sampling Technology

Cai Qi¹, Chen Chunzhao¹, Huang Qinghui^{1,*}, Chen Ling²

1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

Received 8 December 2018 accepted 10 January 2019

Abstract: The triolein-embedded cellulose acetate membrane (TECAM) as a passive sampler is used to enrich seven organotin compounds including monomethyltin (MMT), dimethyltin (DMT), monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), tributyltin (TBT), diphenyltin (DPhT) and triphenyltin (TPhT) chlorides. Organotin compounds in the TECAM are extracted by methanol/acetic acid (9:1 V/V), and ethylated by sodium tetraethylborate followed by n-hexane extraction, and are then analyzed using a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) to study its fingerprint information in water. The results show that all the seven target compounds can be enriched with TECAM with

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项课题(2017ZX07201002, 2017ZX07603-003)

作者简介: 蔡琪(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水域污染生态学, E-mail: 18817876285@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: qhhuang@tongji.edu.cn

an equilibrium time of 48 hours. The enrichment capacities of TECAM towards organotin are quite different. Organotin's membrane/water partition coefficient ($\log K_{\text{TECAM}}$) is positively correlated with their octanol/water partition coefficient ($\log K_{\text{ow}}$) ($r=0.97$, $n=7$). Although the enrichment capacities of methyltin are low, they still can be qualitatively analyzed by this method, while the sampling rates of MBT, DBT, TBT, DPhT and TPhT vary in the range of $0.06\text{-}0.16 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Moreover, there is no significant difference between the time-weighted averaged concentration derived by TECAM and the average concentration obtained by active sampling ($P>0.05$). The passive sampling technology based on TECAM can be used for forensic fingerprint of trace organotin pollutants with a wide range of polarities in water.

Keywords: methyltin; butyltin; phenyltin; passive sampling; semipermeable membrane device

三丁基锡(TBT)是一种环境内分泌干扰物,曾对海洋生态造成严重危害而使得有机锡化合物备受关注,尤其在沿海港口地区污染严重^[1-2]。研究表明,TBT和三苯基锡(TPhT)及其降解产物均可从环境中进入生物体中^[3-4],而甲基锡可通过生物的甲基化作用产生并进入生态系统^[5],曾有报道三甲基锡(TMT)和二甲基锡(DMT)可导致人体中毒乃至死亡^[6]。因此,对水体中有机锡的赋存种类、水平及来源进行筛查研究具有重要意义。

不同种类的有机锡极性差别较大,其辛醇/水分配系数($\log K_{\text{ow}}$)从-3.1到3.9不等。在水体中的有机锡浓度通常在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别^[7],常用的固相萃取^[8]、液液萃取^[9]等样品前处理方法需要大体积水样,有机溶剂用量也较大,在野外操作难度大;相较而言,固相微萃取^[10]所需采样量及溶剂量较少,操作简便。但上述样品前处理方法均是基于主动式瞬时采样的,由于污染物浓度在环境中存在时空变异性,短时瞬时采样会对分析结果造成偏误,而基于被动采样则可获得目标化合物一定时间内的时间加权平均(time-weighted averaged, TWA)浓度^[11],减少采样的误差,且样品后续处理简单,消耗溶剂量较少。曾有报道将半渗透膜采样器(SPMD)、化学捕获器(Chem-Catcher)等被动式采样器应用于水体中一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)、TBT、TPhT的监测富集中^[12-13],但目前尚未有使用被动式采样器富集环境中甲基锡的相关研究。

三油酸甘油酯-醋酸纤维素采样器(TECAM)是一种基于 SPMD 的基础上发展起来的新型被动式采样器^[14]。三油酸甘油酯以嵌入方式与醋酸纤维素紧密结合,使得 TECAM 富集速率更高,萃取容量更大,且能够富集极性范围更广的污染物(如邻苯二甲酸酯、有机氯农药、多环芳烃和多氯联苯等^[15-18]),目前还未用于有机锡化合物研究。因此,拟将 TE-

CAM 应用于水体中有机锡化合物(包括甲基锡)的被动采样,开展有机锡污染筛查取证的相关研究。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

三氯一甲基锡 (TRC, 加拿大), 二氯二甲基锡 (SIGMA, 美国), 三氯一丁基锡 (DR, 德国), 二氯二丁基锡 (DR, 德国), 一氯三丁基锡 (DR, 德国), 二氯二苯基锡 (DR, 德国), 一氯三苯基锡 (DR, 德国)共7种化合物组成的混合标样及内标物质一氯三丙基锡 (DR, 德国)。

丙酮(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 上海), 二氧六环(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 上海), 无水高氯酸镁(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 上海), 三油酸甘油酯(纯度 95%, SIGMA, 上海), 醋酸纤维素(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 上海)。

1.2 实验设计与过程

1.2.1 TECAM 制备

按照醋酸纤维素:丙酮:二氧六环:无水高氯酸镁:三油酸甘油酯=9:35:5:1:0.75(质量比)的比例,配制铸膜液用于三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜(TECAM)的制备^[14],具体如下:向具有磨口塞的锥形瓶中依次加入铸膜液溶剂丙酮和二氧六环,然后添加铸膜液添加剂无水高氯酸镁,最后加入高分子材料醋酸纤维素;25℃恒温振荡直至铸膜溶液混合均匀,之后使用沉浸凝胶法将铸膜液制成薄膜。最后将膜裁成6 cm×4 cm大小的规格,放置于超纯水中保存。

1.2.2 TECAM 富集实验

本研究采取静态膜富集及微耗式膜富集2种TECAM富集方式(见图1)。

(1)静态膜富集:在具塞磨口棕色玻璃瓶中加入1 L超纯水及有机锡混合标液,配制成体积为1 L的

10 ng·L⁻¹有机锡混合水样,静置12 h使体系混合均匀。用玻璃棒将膜固定在瓶内,在摇床振荡下进行膜富集实验。在富集一定时间后取出膜样。

(2)微耗式膜富集:微耗式萃取要求TECAM所萃取化学物的量不能破坏体系原有的平衡^[19],其具体操作为:在具塞磨口棕色玻璃瓶中加入1 L超纯水及有机锡混合标液,配制成体积为1 L的1 μg·L⁻¹有机锡混合水样,静置12 h使体系混合均匀。用玻璃棒将膜固定在瓶内并在静置条件下进行膜萃取实验。在静置暴露2、4、6、8、10 h后取出膜样。玻璃瓶内溶液需每1 h更换一次以保持体系稳定。

1.2.3 膜样有机锡的提取及衍生方法

富集实验结束后,将膜用镊子取出,使用超纯水清洗60 s后,用洁净滤纸擦净膜表面水分,将膜放入30 mL试管中。在弱酸性条件下,有机锡倾向于以离子形态存在;中性条件下,有机锡倾向于疏水性分子形态存在,其提取剂通常使用中等极性溶液与弱酸的混合溶液(如甲醇与醋酸混合溶液)^[20],本实验参考生物样品及ChemCatcher中有机锡的提取方法^[13,21],每次加入7 mL甲醇:醋酸=9:1(体积比)的提取液,超声提取3次,每次10 min。合并提取液,氮吹至0.5 mL。

将所得0.5 mL样品转移入50 mL试管中,依次加入20 mL醋酸/醋酸钠缓冲溶液(1 mol·L⁻¹, pH=4.5)、100 μL三丙基锡内标储备液(1 mg·L⁻¹)、600 μL NaBEt₄(1%,质量分数,Dr. Ehrenstorfer GmbH,德国)、2 mL正己烷(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司,上海),振荡30 min(150 r·min⁻¹),使用离心机使得两相分离,取1 mL有机相等待上机分析。

1.2.4 水样有机锡萃取及衍生方法

使用500 mg、6 mL的SCX(CNW,德国)固相萃

取柱用于水样富集。SCX小柱先用5 mL甲醇活化,再将1 L水样匀速通过固相萃取柱,流速保持在5 mL·min⁻¹左右。萃取过程中要始终保持SCX柱内液面高于柱填料。

萃取完毕后,用7 mL洗脱液洗脱。洗脱溶液制备过程如下:(1)称取10.79 g氯化铵固体,用87.5 mL超纯水溶解,转移入250 mL容量瓶中,使用甲醇定容并混匀。(2)取上述溶液,在其中加入冰醋酸,使得冰醋酸与上述氯化铵溶液的体积比为10:90,混匀后放置备用。

收集的洗脱液中加入1 mL的2 mol·L⁻¹的NaOH溶液(调节pH为4.5左右)、20 mL的1 mol·L⁻¹醋酸/醋酸钠缓冲溶液、100 μL三丙基锡内标储备液(1 mg·L⁻¹)、600 μL NaBEt₄以及2 mL正己烷,衍生并取1 mL有机相等待上机分析^[22]。

1.2.5 TECAM对水体有机锡监测的应用潜力评估实验设计

进行50 h的TECAM膜静态暴露实验,在第0、20、30、50 h对玻璃瓶内溶液进行更换及采集,每次加入的有机锡水溶液浓度均为1 μg·L⁻¹。(1)对所采集的水样进行固相萃取,分析水样中有机锡化合物浓度并计算其平均值,该浓度作为主动采样法所预测的有机锡水体浓度。(2)50 h萃取结束后,对TECAM膜样进行处理及分析,利用分析所得膜体有机锡化合物浓度和 K_{TECAM} 通过公式(3)即可推导出水体有机锡时间加权平均(TWA)浓度。通过对比主动采样法获得浓度信息与TECAM所测得TWA浓度信息可以验证TECAM应用于环境条件下有机锡化合物定量分析的准确性。在静态暴露实验中,摇瓶中有机锡化合物浓度随时间下降,可利用此现象模拟环境中污染物浓度随时间波动的情况。

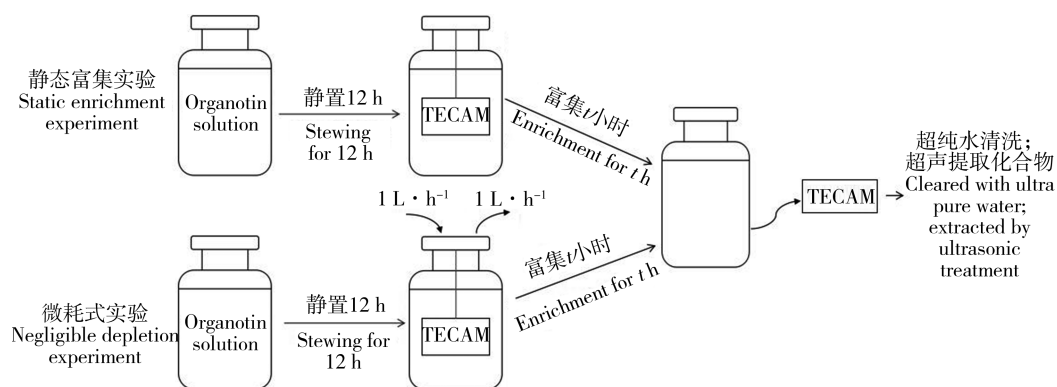


图1 三油酸甘油酯-醋酸纤维素采样器(TECAM)富集实验流程示意图

Fig. 1 Flow diagram of the triolein-embedded cellulose acetate membrane (TECAM) enrichment experiments

1.3 仪器分析与质量控制

1.3.1 气相色谱-质谱分析

气相色谱选用色谱柱 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口的温度设置为 250 °C,进样量为 1 μL。选用恒流模式,不分流模式进样,柱流量设为 1 mL·min⁻¹。柱温采用程序升温,起始温度为 60 °C,保持 1 min,随后以 10 °C·min⁻¹的速率升至 150 °C,再以 8 °C·min⁻¹升至 290 °C,并保持 2 min。采用 EI(70 V)离子源,温度设为 230 °C,质谱接口温度设为 280 °C,载气选择高纯氦气(99.99%)。质谱扫描采用全扫(Scan)和选择性离子扫描(SIM)2种方式。有机锡的离子峰为其特有的簇状特征峰。通过检索 NIST 谱库中有机锡衍生物标准谱图,结合 7 种有机锡标准物质的保留时间作为对照,可以以此为依据来对有机锡物质进行定性分析。有机锡物质定量方法采用六点校正曲线、内标峰面积法进行定量,其定性定量参数见表 1。

1.3.2 质量保证和质量控制(QA/QC)

(1)工作曲线据质量浓度 x 对峰面积比 y (目标物峰面积/内标峰面积)绘制,内标化合物选取三丙基锡。实验得到工作曲线方程线性关系良好,7 种有机锡化合物的可决系数均在 0.995 以上。所有上

机样品均使用仪器重复测量 3 次并取平均值。

(2)每组实验均在平行样品外另设膜样空白及去离子水样空白。实验过程中,各有机锡化合物的空白分析均未检出。

(3)为保证体系混合均匀,所有加标样品均在掺混后放置过夜才进行下一步实验过程。

(4)在 1 L 超纯水中加入 10 ng 标准样品,分别对水样固相萃取方法及 TECAM 被动采样方法的加标回收率进行测定,以说明其准确性。其中,TECAM 被动采样的加标回收率通过有机锡在 TECAM 上的平衡浓度与膜-水分配系数 K_{TECAM} 推导出。

1.4 数据处理与分析

1.4.1 富集动力学参数 K_U 及 K_{TECAM} 计算

TECAM 在富集水体有机污染物时,其过程为一级动力学反应,可以用一个两相分配模型表示^[23-24]:

$$C_{TECAM}(t) = C_w \times K_U / K_e \times (1 - e^{-K_e t}) \quad (1)$$

式中 $C_{TECAM}(t)$ 为富集 t 时间后有机污染物在 TECAM 中的浓度($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,TECAM 质量取膜重), C_w 为该污染物在水中的浓度($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$), K_U 为被动采样速率常数($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), K_e 为该污染物释放速率常数(d^{-1}), t 为富集时间(d)。达到富集平衡时 TECAM 膜

表 1 有机锡标准物质定性定量参数

Table 1 Qualitative and quantitative parameters of organotin standard materials

化合物名称 Compound name	英文名 缩写 Abbreviation	乙基化衍生物名称 Names of ethylated derivatives	SIM 定量离子 (m/z) Quantitative ion (m/z)	SIM 定性离子 (m/z) Qualitative ion (m/z)	保留时间/min Retention time/min
三氯一甲基锡 Monomethyltin trichloride	MMT	三乙基一甲基锡 Triethyl monomethyltin	165	163, 193	7.17
二氯二甲基锡 Dimethyltin dichloride	DMT	二乙基二甲基锡 Diethyl dimethyltin	151	149, 179	4.40
三氯一丁基锡 Monobutyltin trichloride	MBT	三乙基一丁基锡 Triethyl monobutyltin	151	193, 207	12.61
二氯二丁基锡 Dibutyltin dichloride	DBT	二乙基二丁基锡 Diethyl dibutyltin	207	149, 151	15.11
一氯三丁基锡 Tributyltin chloride	TBT	一乙基三丁基锡 Monoethyl tributyltin	207	149, 151	17.56
二氯二苯基锡 Diphenyltin dichloride	DPhT	二乙基二苯基锡 Diethyl diphenyltin	303	275	23.08
一氯三苯基锡 Triphenyltin trichloride	TPhT	一乙基三苯基锡 Monoethyl triphenyltin	351	275, 349	28.21
一氯三丙基锡 (内标) Tripropyltin chloride (internal standard)	TPrT	一乙基三丙基锡 Monoethyl tripropyltin	193	151, 207	13.63

中有机锡浓度表示为 $C_{TECAM}(\max)$ 。

当有机锡在 TECAM 中的富集处在连续线性采样阶段时,公式(1)中的 $K_e \times t$ 值很小($\ll 1$),公式(1)可简化为:

$$C_{TECAM}(t) = C_w \times K_U \times t \quad (2)$$

当有机锡在 TECAM 中达到平衡状态后, $K_e \times t > 1$,公式(1)又可以简化为一个平衡模式:

$$C_{TECAM}(t) = C_w \times K_U / K_e = C_w \times K_{TECAM} \quad (3)$$

式中 K_{TECAM} 为污染物的 TECAM 膜-水平衡分配系数。根据以上动力学模型,本研究使用 48 h 静态富集实验得到 K_{TECAM} 值,使用微耗式富集动力学实验得到 K_U 值。

1.4.2 统计分析方法

数据用 Excel 2013(Microsoft 公司)及 Origin 8.0 (OriginLab 公司)进行处理、分析和统计。实验结果使用 Excel 处理并计算标准偏差,使用 Origin 进行一级吸附动力学方程拟合及配对样本 t 检验,若 $P < 0.05$ 则认为具有显著性差异。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 有机锡化合物分析

本研究使用 TECAM 膜对 1 L 有机锡化合物混合溶液($10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)进行富集实验,所得膜样品依次经甲醇/醋酸提取、乙基化衍生和正己烷萃取后用电

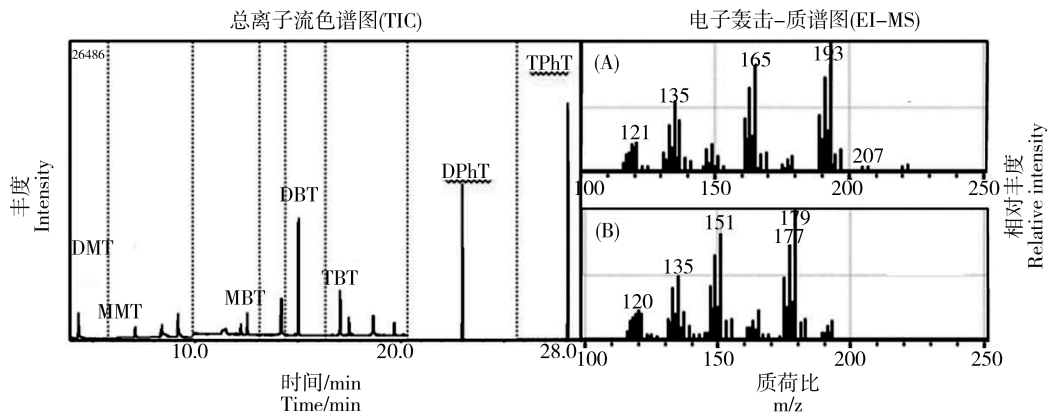


图 2 TECAM 膜样中有机锡提取液的 GC-MS 全扫描模式所得总离子流色谱图和甲基锡的电子轰击-质谱图
注:(A)三乙基一甲基锡,匹配度 99%;(B)二乙基二甲基锡,匹配度 99%。图中 DMT、MMT、MBT、DBT、TBT、DPhT、TPhT 分别代表二甲基锡、一甲基锡、一丁基锡、二丁基锡、一丁基锡、二苯基锡和三苯基锡的乙基化衍生物。

Fig. 2 Total Ion Chromatogram and Electron Ionization Mass Spectrometry of methyltin of the organotin extraction solution from TECAM through GC-MS full scan mode

Note: (A) $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$, 99% match; (B) $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$, 99% match. DMT, MMT, MBT, DBT, TBT, DPhT, TPhT stand for the ethylated derivatives of dimethyltin, monomethyltin, monobutyltin, dibutyltin, tributyltin, diphenyltin, triphenyltin.

表 2 被动采样法和主动采样法的 7 种有机锡化合物分析质控数据比较表

Table 2 Quality assurance and quality control for the analysis of 7 organotin compounds in spiked samples based on passive sampling and active sampling methods

化合物缩写 Compounds	被动采样法(TECAM)		主动采样法(固相萃取)	
	Passive sampling with TECAM		Active sampling with solid phase extraction	
	加标回收率 Spike recovery	相对标准偏差 Relative standard deviation	加标回收率 Spike recovery	相对标准偏差 Relative standard deviation
MMT	92.5%	23%	89.4%	7.3%
DMT	90.1%	35%	82.1%	2.1%
MBT	80.2%	8.9%	93.5%	9.5%
DBT	97.1%	5.3%	115%	1.2%
TBT	101%	9.1%	118%	3.0%
DPhT	104%	5.3%	99.1%	3.4%
TPhT	118%	3.6%	108%	7.8%

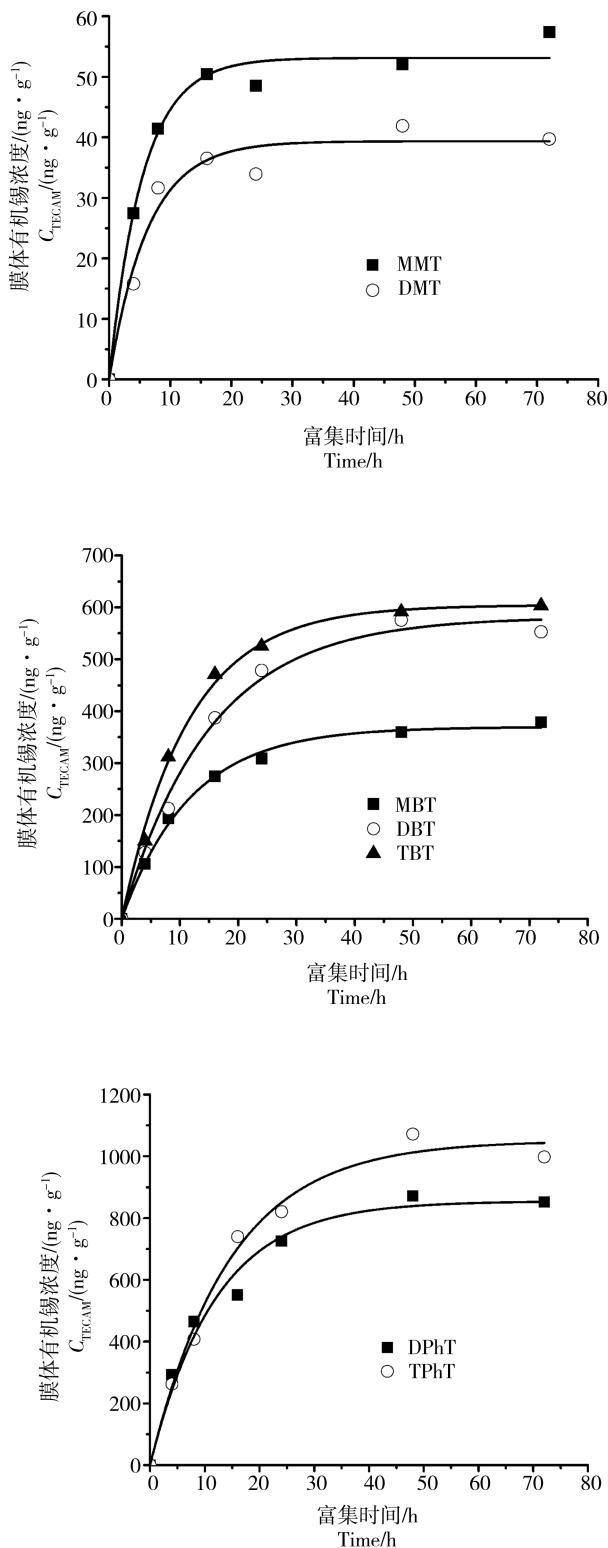


图3 7种有机锡富集动力学曲线

Fig. 3 Enrichment kinetic curves of organotins

子轰击源进行 GC-MS 全扫描得到总离子流色谱图 (TIC, 见图 2), 点击各色谱峰查看其电子轰击-质谱图 (EI-MS) 的碎片离子信息, 检索 NIST 质谱库中匹

配度较高的质谱图, 结果表明, 7 种有机锡化合物均可检出, 其中极性较强的一甲基锡 (MMT) 和 DMT 乙基化衍生物在 TIC 中峰强度较弱, 但质谱图仍有较高的匹配度 (见图 2(A) 和图 2(B))。

表 2 显示, 各有机锡化合物的 TECAM 被动采样方法的加标回收率在 80.2% ~ 118% 之间, 水体固相萃取的加标回收率在 82.1% ~ 118% 之间, 两者的准确性基本可以满足实验要求。值得注意的是, TECAM 被动采样法比固相萃取法对 MMT 及 DMT 的分析上, 准确性要好些但其精密度较差些, 主要是 TECAM 膜材料本身对 MMT 及 DMT 的富集能力较弱所致, 未来还有进一步的改进空间。

2.2 有机锡化合物在 TECAM 上的富集动力学曲线

如图 3 所示, 各有机锡化合物在 TECAM 中的浓度随着富集时间增加而增加, 最终趋于平缓, 说明三类有机锡化合物均可在 TECAM 上达到富集平衡。使用公式 (1) 的一级动力学方程该吸附曲线进行拟合 (表 3), R^2 均在 0.96 以上, 拟合情况较好。该吸附动力学曲线表明: (1) 7 种有机锡化合物均能在 48 h 内达到富集平衡, 后续实验均采用此时间作为富集平衡时间。有研究表明, 低浓度的 TBT 在 SPMD 上达到富集平衡需要 14 d 左右^[12], TECAM 相较 SPMD 而言明显缩短了平衡时间。(2) 甲基锡在 TECAM 上的平衡浓度相比丁基锡及苯基锡平衡浓度明显较低, 可见 TECAM 对不同种类有机锡的富集能力存在较大差异。

2.3 TECAM 膜富集动力学参数

7 种有机锡化合物的 TECAM-水平衡分配系数 ($\log K_{\text{TECAM}}$) 根据 48 h 静态富集实验结果, 通过公式 (2) 计算得出。采样速率常数 (K_U) 根据 10 h 微耗式集动力学实验通过公式 (3) 得到。各有机锡化合物富集动力学参数见表 3。

实验结果表明: (1) 丁基锡和苯基锡的 $\log K_{\text{TECAM}}$ 在 1.13 ~ 2.25 之间, 2 种甲基锡的 $\log K_{\text{TECAM}}$ 则均小于 0。对有机锡化合物的加标回收率与 $\log K_{\text{ow}}$ 进行一元回归分析, 其关系式为 $y = 0.42x + 0.98$ ($r = 0.97$, $n = 7$), 呈现出明显的正相关性, 可见, TECAM 对亲脂率更高的有机锡化合物回收率更高, 这一试验结果也与之前的研究结果相符^[16]。

(2) TECAM 对丁基锡和苯基锡的采样吸收速率 K_U 在 0.06 ~ 0.16 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间。根据文献报道, TECAM 对有机氯农药 (OCPs) 的 K_U 为 0.037 ~ 0.195 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[25], 对多环芳烃 (PAHs) 的 K_U 为 0.664 ~

$3.019 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ [26]。TECAM 对丁基锡和苯基锡的采样吸收速率与 OCPs 类似,与 PAHs 的采样吸收速率相差一个数量级之内,表现出了较好的富集性能。

当化合物在膜体上处于动力学富集过程时,可将 TECAM 作为动力学采样器使用,通过化合物的 K_U 值推算其水体浓度 C_w ,但由于 TECAM 的 K_U 值受流速等环境因素影响较大,在野外应用时需采用 PRCs(performance reference compounds)等方法来校正现场采样速率 [26];若将 TECAM 直接放置于野外环境中或采样时间足够使目标物在膜体上达到富集平衡,则可将 TECAM 作为平衡采样器使用,通过其膜-水平衡分配系数(K_{TECAM})直接推导出水体浓度 C_w 。

2.4 TECAM 被动采样法对水体有机锡监测的应用潜力评估

上述研究结果显示 TECAM 膜可以富集包含甲基锡在内的 7 种有机锡化合物并用于有机锡污染取证分析。如图 4 所示,TECAM 被动采样得到的 5 种有机锡 TWA 浓度是主动采样法预测浓度平均值的 0.65 ~ 1.58 倍。对被动采样法和主动采样法所得 2 组实验数据进行配对样本 t 检验分析,发现 2 组有

机锡浓度数据之间无显著性差异($P>0.05$)。该结果证明,在浓度不断波动的情况下,TECAM 所测得 TWA 浓度与主动采样所得瞬时浓度平均值依然具有很好的吻合性,可见 TECAM 被动采样法可以反映环境水体中有机锡化合物浓度,有潜力用于丁基锡和苯基锡的定量监测。

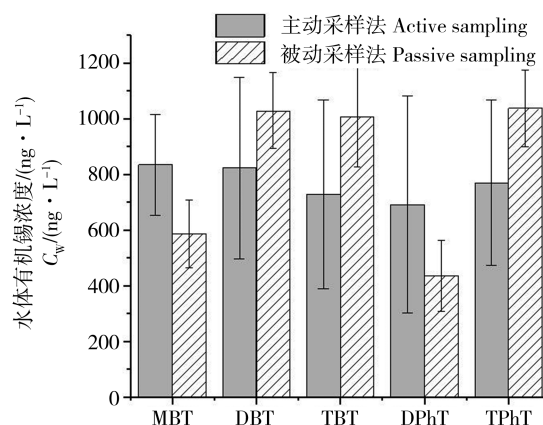


图 4 主动采样法与 TECAM 被动采样法所得水体有机锡浓度的比较

Fig. 4 Comparison of organotin concentrations in water based on active sampling and TECAM passive sampling methods

表 3 有机锡化合物吸附动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters of organotin compounds

化合物 Compound	t_{90}^a /h	t_{95}^b /h	R^2	$C_{\text{TECAM}}(\text{max})^c$ /(ng·g ⁻¹)	标准误差/(ng·g ⁻¹) Standard error/(ng·g ⁻¹)	K_c^d /(d ⁻¹)	$\log K_{\text{TECAM}}$	K_U /(L·g ⁻¹ ·d ⁻¹)
MMT	12.79	16.64	0.98	53.1	1.50	0.0008	-0.27	0.012
DMT	14.39	18.72	0.96	39.3	1.78	0.0013	-0.39	0.009
MBT	27.09	35.24	0.99	369.5	6.49	0.0038	1.13	0.08
DBT	34.88	45.39	0.99	581.4	16.7	0.0029	1.65	0.06
TBT	26.46	34.43	0.99	604.2	11.0	0.0038	1.60	0.13
DPhT	30.70	39.94	0.97	894.1	41.8	0.0028	2.05	0.11
TPhT	33.86	44.05	0.98	1 061.4	33.8	0.0030	2.25	0.16

注:^a有机锡在 TECAM 膜中的浓度达到平衡浓度的 90%;^b有机锡在 TECAM 膜中的浓度达到平衡浓度的 95%;^c有机锡在 TECAM 膜上的富集平衡浓度,由吸附动力学方程式(1)拟合而得;^d释放速率常数,由吸附动力学方程式(1)拟合而得。

Note: ^a The concentration of organotin in the TECAM reached 90% of the equilibrium concentration. ^b The concentration of organotin in the TECAM reached 95% of the equilibrium concentration. ^c The enrichment equilibrium concentration of organotin on TECAM, obtained by fitting the adsorption kinetic equation (1). ^d The release rate constant, obtained by fitting the adsorption kinetic equation (1).

参考文献 (References):

- [1] Gao J M, Wu L, Chen Y P, et al. Spatiotemporal distribution and risk assessment of organotins in the surface water of the Three Gorges Reservoir Region [J]. Chemosphere, 2017, 171: 405-414
- [2] Zhang K G, Shi J B, He B, et al. Organotin compounds in surface sediments from selected fishing ports along the Chinese coast [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(2): 231-237
- [3] Chen C Z, Chen L, Huang Q H, et al. Organotin contami-

- nation in commercial and wild oysters from China: Increasing occurrence of triphenyltin [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 650: 2527-2534
- [4] Sousa A C A, Pastorinho M R, Takahashi S, et al. History on organotin compounds, from snails to humans [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(1): 117-137
- [5] Hallas L E, Means J C, Cooney J J. Methylation of tin by estuarine microorganisms [J]. *Science*, 1982, 215(4539): 1505-1507
- [6] Jiang G B, Zhou Q F, He B, et al. Speciation analysis of organotin compounds in lard poisoning accident in Jiangxi Province, China [J]. *Science in China*, 2000, 43(5): 531-539
- [7] Hoch M. Organotin compounds in the environment—An overview [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(7): 719-743
- [8] Gonzalez-Toledo E, Compano R, Granados M, et al. Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(1): 26-33
- [9] Cole R F, Mills G A, Bakir A, et al. A simple, low cost GC/MS method for the sub-nanogram per litre measurement of organotins in coastal water [J]. *MethodsX*, 2016, 3: 490-496
- [10] Jiang G B, Liu J Y, Yang K W. Speciation analysis of butyltin compounds in Chinese seawater by capillary gas chromatography with flame photometric detection using in-situ hydride derivatization followed by headspace solid-phase microextraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 421(1): 67-74
- [11] Namiesnik J, Zabiegała B, Kot-Wasik A, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(2): 279-301
- [12] Følsvik N, Brevik E M, Berge J A. Organotin compounds in a Norwegian fjord. A comparison of concentration levels in semipermeable membrane devices (SPMDs), blue mussels (*Mytilus edulis*) and water samples [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(2): 280-283
- [13] Aguilar-Martínez R, Palacios-Corvillo M A, Greenwood R, et al. Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 618(2): 157-167
- [14] 许宜平, 吕怡兵, 李剑, 等. 新型醋酸纤维素复合膜的制备及其基本性能研究[J]. *高技术通讯*, 2004, 14(1): 89-94
- Xu Y P, Lv Y B, Li J, et al. The research on the preparation and fundamental properties of a new type of cellulose acetate composite membrane [J]. *High Technology Letters*, 2004, 14(1): 89-94 (in Chinese)
- [15] 周东星, 许宜平, 王子健. 应用生物模拟采样法快速评估水中邻苯二甲酸酯的生物富集性[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(1): 281-287
- Zhou D X, Xu Y P, Wang Z J. Rapid evaluation of bioconcentration potential for esters using a biomimetic sampler [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(1): 281-287 (in Chinese)
- [16] 柯润辉, 孙立伟, 陈珊, 等. 三油酸甘油酯-醋酸纤维素复合膜测定水中有机氯农药生物有效性[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(12): 2019-2024
- Ke R H, Sun L W, Chen S, et al. Measuring the bioavailability of organochlorine pesticides in water using triolein embedded cellulose acetate membrane [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(12): 2019-2024 (in Chinese)
- [17] Chen S, Ke R H, Huang S B, et al. Impact of dissolved humic acid on the bioavailability of acenaphthene and chrysene assessed by membrane-based passive samplers [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(19): 2642-2648
- [18] 姚婷. 大连湾与杭州湾海洋环境中 PCBs 和 OCPs 的残留状态及新型被动采样装置研究[D]. 辽宁: 辽宁师范大学, 2014: 28-38
- Yao T. The remain of PCBs and OCPs in marine of Dalian Bay and Hangzhou Bay and a study on new passive sampling device [D]. Liaoning: Liaoning Normal University, 2014: 28-38 (in Chinese)
- [19] Parkerton T F, Stone M A, Letinski D J. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction [J]. *Toxicology Letters*, 2000, 112(3): 273-282
- [20] Cole R F, Mills G A, Parker R, et al. Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 8: 1-11
- [21] 何依芳, 黄清辉, 陈玲, 等. 南极菲尔德斯半岛近岸海洋生物体有机锡污染状况[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1256-1262
- He Y F, Huang Q H, Chen L, et al. Organotin contamination in marine biota from the Fildes Peninsula Coast, Antarctic [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(3): 1256-1262 (in Chinese)
- [22] 卢阳. 上海市集中式供应饮用水有机锡污染调查与健康风险评估[D]. 上海: 同济大学, 2016: 17-32
- Lu Y. Investigation and health risk assessment of organotin contaminations in Shanghai's centralized supply drinking water [D]. Shanghai: Tongji University, 2016:

- 17-32 (in Chinese)
- [23] Huckins J N, Petty J D, Orazio C E, et al. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(21): 3918-3923
- [24] Huckins J N, Prest H F, Petty J D, et al. Overview and comparison of lipid-containing semipermeable membrane devices and oysters (*Crassostrea gigas*) for assessing organic chemical exposure [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 23(7): 1617-1628
- [25] Ke R H, Wang Z J, Huang S B, et al. Accurate quantification of freely dissolved organochlorine pesticides in water in the presence of dissolved organic matter using triolein-embedded cellulose acetate membrane [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(8): 2871-2879
- [26] Tang J F, Chen S, Xu Y P, et al. Calibration and field performance of triolein embedded acetate membranes for passive sampling persistent organic pollutants in water [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164: 158-163 ◆