

一种新的有机污染物 C_{18} EmporeTM膜/水 分配系数测定方法的探讨¹⁾

林志芬 于红霞 孔德洋 冯建坊 王连生²⁾

(南京大学环境学院, 国家污染控制与资源化重点实验室, 南京, 210093)

摘 要

本文采用 C_{18} EmporeTM膜替代正辛醇模拟生物体, 建立了一套新的 C_{18} EmporeTM膜/水分配系数的测定方法, 并从理论和实验两方面分析了 C_{18} EmporeTM膜/水分配系数与正辛醇/水分配系数的异同点. 实验结果表明, 此法测定混合有机化合物的 C_{18} EmporeTM膜/水分配系数, 可以取得较为满意的结果. 这种新的有机污染物 C_{18} EmporeTM膜/水分配系数测定方法的建立, 可为受污染河流中混合有机物生物富集因子 (BCF) 的预测和水环境纳污容量的评价提供技术支持, 也为多组分有机化合物定量结构-活性相关 (QSARs) 的研究和实际应用开辟广阔前景.

关键词: 分配系数, C_{18} EmporeTM膜, 测定方法, 应用前景.

多年来, 人们主要利用正辛醇模拟生物有机体, 通过测定单一有机化合物的正辛醇/水分配系数 (K_{ow}) 来研究它们的环境行为. 传统的 K_{ow} 测定方法 (如摇瓶法, 反相高效液相色谱法和产生柱法等) 都是通过检测化合物水相浓度的变化来计算. 为了易于测定, 这些方法还要求化合物的水相浓度在实验前后具有较大的变化范围. 如果改用气相色谱法测定有机相, 正辛醇的氢键作用会造成色谱峰拖尾, 影响测定结果. 众多研究表明^[1]: 非离子态的有机物在正辛醇-水体系与沉积物或土壤-水体系中的分配具有十分类似的特性, 存在着相似的作用机制. 因此, 寻找某些具有特殊吸附性能的固态物质, 它既可替代正辛醇模拟生物有机体, 又能类似传统样品前处理中的吸附剂富集水环境中的微量污染物, 通过测定此物质所吸附的有机物量来推算污染物的分配系数是完全可能的.

研究者^[2,3]在选择能模拟常规正辛醇-水分配的色谱系统中发现, 采用 C_{18} -RP-HPLC 系统外推所得的化合物容量因子 k' 与 K_{ow} 存在明显的相关关系. 因此, 1994 年 Verhar H J M 等人^[4]率先采用 C_{18} EmporeTM膜模拟生物体, 初步研究了单一有机物的 C_{18} EmporeTM膜/水的分配系数 K_{SD} (注: S 为 single) 与其生物富集因子 (BCF) 的相关性, 然而他没有分析 K_{SD} 与 K_{ow} 的异同点. 而且在提出混合有机化合物分配系数 K_{MD} (注: M 为 mixture) 概念的基础上, 只是探讨了运用 C_{18} EmporeTM膜测定水环境中有机污

1) 国家自然科学基金 (编号: 29837180; 29977008) 和博士点基金 (编号: 98028407) 资助项目. 2) 通信联系人.

染物负荷总量 (Body Resides) 的方法, 并没有测定混合有机化合物分配系数 K_{MD} , 更没有对 K_{MD} 的理论估算式和测定公式进行验证. 在实验中他以传统摇瓶震荡法处理样品, 有机物需要较长时间 (约十几天) 才能达到膜水分配平衡.

本文改用超声波振荡法处理样品, 大大缩短分配达到平衡的时间, 建立一套新的有机污染物的分配系数测定方法, 并从理论和实验两方面详细分析了 K_{SD} 与 K_{ow} 的异同点, 最后尝试了部分混合有机化合物分配系数 K_{MD} 的测定, 结果表明, 卤代苯的 K_{MD} 测定值与其理论估算值有很好的 consistency.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

对二氯苯、对溴氯苯、1,2,3-三氯苯、1-溴-2,3-二氯苯、1,2,4,5-四氯苯均为分析纯试剂, 溶剂为分析纯级的正己烷和新鲜的蒸馏水.

C₁₈ Empore™膜由美国 Baker 公司生产: 1g 的 C₁₈ Empore™具有 0.227ml 正辛醇的疏水性能.

H 66025T 超声波清洗机, 惠普 HP 6890 气相色谱仪.

1.2 实验方法^[4]

在 1L 广口瓶中, 加入 1000 ml 一定浓度的待测溶液和 25.0 mg 左右的 C₁₈ Empore™膜 (丝状, 每条约 5.0 mg), 密封, 超声 ($I = 0.6$ mA) 9h, 迅速转移 C₁₈ Empore™膜至 10 ml 容量瓶中, 缓流 N₂ 吹干后, 加入一定量正己烷, 密封, 超声 ($I = 0.6$ mA) 20 min, 有机相用 0.45 μ m 的有机膜过滤后进气相色谱, 测定待测物含量, 并由特定方程求出有机物的 C₁₈ Empore™膜/水分配系数.

1.3 气相色谱条件

进样量 1.0 μ l, 分流比 20:1, 进样口温度 220℃, 检测室温度 280℃, 柱升温程序为: 初始柱温 60℃, 以 10℃·min⁻¹ 升温至 150℃, 再以 30℃·min⁻¹ 升至 280℃, 保持 5min.

1.4 数据处理

根据文献 [4], 当有机化合物在 C₁₈ Empore™膜和水相达到分配平衡时, 分配系数 K_{SD} 表达为:

$$K_{SD} = \frac{W}{V} \times \frac{X}{1-X} \quad (1)$$

$$X = \frac{Q_{\text{water}}^0 - Q_{\text{water}}^t}{Q_{\text{water}}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W 为水溶液体积 (l), V 为 C₁₈ Empore™膜疏水相的体积 [根据文献 [4], V 值为 0.227 μ l·mg⁻¹ 与 C₁₈ Empore™膜质量 (mg) 的乘积], X 为化合物在 C₁₈ Empore™膜和水相之间的转换率 (%), Q_{water}^0 和 Q_{water}^t 分别为初始时刻和 t 时刻水溶液中有机化合物的量 (mol). 因此, 可以通过测定 C₁₈ Empore™膜中有机化合物的量, 计算出化合物达

到分配平衡时的转化率，从而求得分配系数 K_{SD} 。

同时，文献 [4] 也给出混合有机物分配系数 K_{MD} 的估算公式 (3)，其中， i 为混合体系中任一有机化合物， $Q^0_{water,i}$ 为原始水溶液中 i 物质的量 (mol)， K_{SDi} 为 i 物质的分配系数，其它变量物理意义同上。

$$K_{MD} = \frac{W}{V} \times \frac{\sum_{i=1}^n \frac{Q^0_{water,i}}{1 + \frac{W}{VK_{SDi}}}}{\sum_{i=1}^n Q^0_{water,i} - \sum_{i=1}^n \frac{Q^0_{water,i}}{1 + \frac{W}{VK_{SDi}}}} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 平衡时间的确定

有机化合物在 C_{18} Empore™ 膜有机相和水相之间的分配是一个动态渐进平衡过程。前人 [4] 以 1,2,3,4-四氯苯为研究对象，采用摇瓶法震荡 96h 才达到分配平衡，而对于一些疏水性较强的化合物，达到分配平衡须 14d。本实验采用超声波处理 1,2,4,5-四氯苯，结果见图 1 和表 1。从 1,2,4,5-四氯苯溶液浓度 C_t (见图 1) 和转化率 X (见表 1) 随时间变化的趋势可以看出，随着时间的推移，溶液浓度 C_t 越来越小，而 C_{18} Empore™ 膜的转化率 X 和分配系数 $lg K_D$ 越来越大，可见有机化合物依照一定的规律从水相逐渐向有机相转移。当 $t = 3h$ 时，溶液浓度 C_t 和转换率 X 趋于稳定，此动态过程达到平衡，分配系数 $lg K_D$ 的大小也趋于一致，此时的 K_D 真正反映有机化合物在水相和 C_{18} Empore™ 膜有机相的分配关系，可用于表征有机化合物在水环境中的归趋问题。对于脂溶性小于或等于 1,2,4,5-四氯苯的化合物来说，所需分配平衡时间选在 3h。

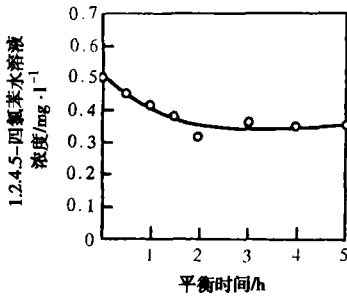


图 1 1,2,4,5-四氯苯水溶液浓度 C_t 与平衡时间 t 的关系

Fig. 1 Relationship between the aqueous concentration of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene and the equilibrium partitioning time

表 1 不同平衡时间 1,2,4,5-四氯苯分配系数的测定结果*

Table 1 Results of the partition coefficients of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene determined at the different time

平衡时间	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
转换率 $X/\%$	0.0	9.2	16.8	23.8	36.6	28.8	30.4	29.6
分配系数 $lg K_{SD}$	0.00	4.29	4.59	4.78	5.04	4.89	4.92	4.90

* 注： C_{18} Empore™ 膜质量均为 23.0mg。

2.2 单一化合物的 K_{SD} 与 K_{ow} 之间的关系

用上述测定方法，测定了五种卤代苯的 C₁₈ Empore™膜/水分配系数 K_{SD} ，其测定值见表 2。应用 SPSS 8.0 软件，将单一化合物 C₁₈ Empore™膜/水分配系数 K_{SD} 与其相应的 K_{ow} 进行回归，两者之间有很好的相关性：

$$\lg K_{SD} = 0.841 + 0.808 \lg K_{ow} \quad (4)$$

$$(n = 5, R^2 = 0.975, SE = 0.09)$$

由此可见，本方法测定单一有机化合物分配系数 K_{SD} 是准确可靠的，它与 K_{ow} 一样，都能客观地反映有机化合物在环境中的水相和生物有机体之间迁移与富集的能力，但是在分配过程等方面两者还是区别的，其异同点见表 3。

表 2 单一化合物的 K_{SD} 测定值与 K_{ow} 之间的关系

Table 2 Relationship between C₁₈ – Empore™ disk/water partition coefficient (K_{SD}) and octanol/water partition coefficient (K_{ow})

化合物	对二氯苯	对溴氯苯	1,2,3 – 三氯苯	1 – 溴 – 2,3 – 二氯苯	1,2,4,5 – 四氯苯
$\lg K_{SD}$	3.57	3.87	4.43	4.36	4.89
$\lg K_{ow}^{[5]}$	3.38	3.83	4.27	4.41 *	5.05

* 注：按照 Hansch 碎片加合法计算得到。

表 3 正辛醇/水分配系数 K_{ow} 与 C₁₈Empore™膜/水分配系数 K_{SD} 的比较

Table 3 Comparison between the octanol/water partition coefficient (K_{ow}) and the C₁₈ – Empore™ disk/water partition coefficient (K_{SD})

比较内容	正辛醇/水分配系数 K_{ow}	C ₁₈ – Empore™膜/水分配系数 K_{SD}
分配过程	亲脂性化合物从正辛醇的有机相直接扩散到水相，与实际水环境中有机物先吸附于生物表面，再透过生物膜扩散进入生物有机体的富集动力学有较大差异	水相中的亲脂性化合物先吸附到膜表面，以被动扩散方式溶解到膜的有机相，较好地模拟水生生物对化合物的富集全过程
平衡时间	液液接触面大，有机物与正辛醇的有机相有效作用强，能较快达到分配平衡	水相中的有机化合物要先越过液膜界面的“屏障”才能分配到有机相，化合物与膜的有机相有效作用弱，达到分配平衡需较长时间
适用范围	常量单一有机化合物的分配系数测定，适合实验室研究	痕量或微量单一或混合有机化合物分配系数测定，可推广用于天然水体中痕量或微量有机污染物分配系数的测定
测定手段	分光光度法或 HPLC 测定水相浓度变化	GC 或 GC – MS 测定有机相浓度变化
现有方法	摇瓶法，反相高效液相色谱法和产生柱法等	摇瓶振荡法，超声振荡法
物理意义	都能较好地反映有机化合物在水相和有机相之间迁移与富集能力	

K_{ow} 的测定过程是亲脂性化合物从正辛醇的有机相直接扩散到水相,然后用紫外可见分光光度法测定水中化合物的浓度.对于高脂溶性有机化合物,由于其水溶性较差, K_{ow} 就较难准确测出.另外,混合化合物的吸收峰往往会重叠,采用分光光度法又无法测定.可见, K_{ow} 只能用于单一有机化合物的分配系数测定,比较适合实验室常量研究需要.而 K_{SD} 的测定过程是亲脂性化合物先吸附到膜表面,克服液膜界面的“屏障作用”后,以被动扩散方式溶解到膜的有机相.采用GC或GC-MS作为检测手段,直接分析C₁₈ Empore™膜所富集的有机物含量,因此,该方法可用于水相浓度较小(如高脂溶性或痕量)的体系和混合体系的分配系数测定,甚至可以推广到天然水体中痕量或微量有机污染物分配系数的测定^[4].总之, K_{SD} 与 K_{ow} 是相辅相成的.

2.3 混合有机化合物 K_{MD} 的测定

本实验还测定了以不同比例混合的对二氯苯和1,2,4,5-四氯苯混合物的分配系数 K_{MD} ,同时以公式(3)估算值对照,结果见表4.

由表4可知,当体系中相对亲脂性大的1,2,4,5-四氯苯所占的比例从混合组Ⅰ的1/10增至混合组Ⅴ的9/10时,混合体系的分配系数逐步增加(从3.88增至4.57);或者说,当体系中相对亲脂性小的对二氯苯所占的比例从混合组Ⅴ的1/10增至混合组Ⅰ的9/10时,混合体系的分配系数反而变小(从4.57降至3.88).可见,对于卤代苯这类混合有机体系,当相对亲脂性大的化合物所占比例增大时,混合物的分配系数增大;当相对亲脂性小的化合物所占比例增大时,混合物的分配系数反而变小.尽管混合有机化合物的亲脂性(或分配系数)与体系中各化合物的亲脂性并不是一种简单加和的关系,而是与各化合物所占比例及其分配系数都密切相关的,但从表4还可以看出,亲脂性大小不同的有机化合物以不同的比例混合,其 $\lg K_{MD}$ 测定值与估算值都大致相当.这表明根据这种分配公式所设计出来的液膜分配系数测定方法是可靠的,它反映了有机污染物在达到分配平衡时的分配程度,弥补了正辛醇/水分配系数的不足.

表4 以不同比例混合的化合物 K_{MD} 测定结果

Table 4 Determination of C₁₈ - Empore™ disk/water partition coefficient(K_{MD})
for mixtures with various proportions

混合组	I	II	III	IV	V
对二氯苯:1,2,4,5-四氯苯(浓度比)/mg·l ⁻¹	0.45:0.05	0.35:0.15	0.25:0.25	0.15:0.35	0.05:0.45
$\lg K_{MD}$	3.88	4.06	4.51	4.47	4.57
$\lg K_{MD}^*$	3.87	4.19	4.44	4.63	4.80

注: K_{MD}^* : 当分配达平衡时,测出C₁₈Empore™膜上化合物的量,再由公式(1)和(2)计算而得.

K_{MD} : 根据化合物初始混合比例由公式(3)计算而得.

3 结论

(1) 实验采用超声振荡处理样品,比传统摇瓶振荡法大大缩短达到平衡的时间.实

验确定脂溶性小于或等于 1,2,4,5-四氯苯的化合物达到分配平衡的时间为 3h.

(2) 单组分有机化合物的 $\lg K_{SD}$ 与 $\lg K_{ow}$ 存在明显的线性相关. 它们都能较好地反映有机化合物在水相和有机相之间的迁移与富集能力, 但在分配过程等方面还是有区别的. 这两种分配系数是相辅相成的.

(3) 卤代苯类混合化合物分配系数 K_{MD} 的测定值与估算值都大致相当, 表明本测定方法用于混合物分配系数的测定也是可行的.

(4) 目前 K_{SD} 技术还有一定的局限性. 采用本方法处理样品, 有机化合物特别是疏水性较强 ($\lg K_{ow} > 5.20$) 的化合物^[4] 仍需较长时间才能达到膜/水分配平衡; 离子性有机化合物在膜中难以富集, C₁₈ Empore™膜只适用于非离子性有机化合物的研究. 当然这些问题有待于我们进一步的探讨.

(5) 如果采用便携探头式超声波处理样品, 有望进一步缩短分配达到平衡的时间, 便于野外现场推广 K_{MD} 技术. 对于含有未知有机污染物的野外水环境, 可在断面周围主要污水排放口瞬间采样, 根据 K_{MD} 技术检测受污染水环境中的疏水污染物总量, 进而评价河流的环境纳污容量, 也可跟踪重要污染物来源, 实施有毒有机污染物排放监控计划; 同时还可利用 C₁₈ Empore™膜模拟水生生物, 通过 K_{MD} 技术预测受污染河流中混合有机物生物富集因子 (BCF), 研究混合有机化合物在水环境中的迁移及富集行为; 如果 K_{MD} 技术与毒性测试体系相结合, 可发展成既方便又有效的混合化合物风险评价手段, 为多组分有机化合物 QSAR_s 的研究和应用提供技术前提. 这是 K_{MD} 技术进一步应用的方向.

参 考 文 献

- [1] 金相灿, 沉积物污染化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 289
- [2] 王连生, 支正良, 高松亭, 分子结构与色谱保留. 北京: 化学工业出版社, 1994, 335—338
- [3] Veith G D, Austin N M, Morris R T, A Rapid Method for Estimating $\log P$ for Organic Chemicals, *Water Res.*, 1979, 13:43—47
- [4] Henk J M Verhaar, Frans J M Busser, Joop L. M. Hermens, A Surrogate Parameter for the Baseline Toxicity Content of Contaminated Water, *Environmental Science and Technology.*, 1995, 29:726—734
- [5] 王连生, 韩朔滕, 有机污染化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1998, 15, 204

2000 年 5 月 13 日收到.

A NEW METHOD FOR DETERMINING THE C₁₈ EMPORE™ DISK/WATER PARTITION COEFFICIENTS OF ORGANIC POLLUTANTS

Lin Zhifen Yu Hongxia Kong Deyang Feng Jianfang Wang Liansheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse,
School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

A new method for determining the partition coefficient of organic pollutants using C₁₈ solid phase embedded Empore™ disk, which was used to substitute the octanol and to simulate the biotic body was reported. The difference and similarity between C₁₈ Empore™/water partition coefficients and K_{ow} were discussed basing on theories and experiments. Thus C₁₈ Empore™/water partition coefficients of a large number of organic mixtures were determined, and satisfied results were gained. According to these results, it was expected to extend the method to predict bioconcentration factor (BCF) of mixed organic pollutants in rivers, and to estimate pollution load leve of water systems, as well as to develop the quantitative structure – activity relationships on multicomponent organic compounds.

Keywords: the partition coefficient, C₁₈-Empore™, determination method, applied prospect.