

取代酚类极性有机物 C₁₈ 膜/水分配行为的研究

于红霞¹, 丁翔¹, 刘蓓蓓¹, 许妍¹, 冯建芳¹, 王连生¹, 刘征涛²

(1. 国家污染控制与资源化重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093; 2. 中国环境科学院环境分析测试中心, 北京 100012)

摘要: 采用 C₁₈ 膜模拟生物体及高效液相色谱分析方法, 探讨了极性有机化合物取代酚在 C₁₈ 膜与水相之间的分配规律, 研究了 pH 和盐度对分配的影响, 测定了取代酚的 C₁₈ 膜/水分配系数 K_{SD} 。结果表明, 取代酚达到分配平衡的时间很短, 其 C₁₈ 膜/水分配系数不会因分配时间的延长而增大; 随着取代酚的正辛醇/水分配系数的增大, 化合物从水中向 C₁₈ 膜转化的比例逐渐增加, 其相应的 C₁₈ 膜/水分配系数也随之增加; 盐度的增加对极性化合物 C₁₈ 膜/水分配系数的大小没有显著的影响; pH 的增大将降低化合物的分配系数。通过 C₁₈ 膜/水分配规律的研究, 可以推测生物体或环境介质对取代酚类化合物的积累程度, 由此可以较直观地评价该类化合物的环境持久性, 以及因脂溶性所产生的生物基线毒性。为取代酚类化合物的生态风险评价和管理提供科学依据。

关键词: 生物模拟; C₁₈ 膜/水分配系数; 取代酚; 平衡时间; 盐度

中图分类号: O621.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2004)02 - 0364 - 04

Investigation of C₁₈ Membrane/Water Partition Behavior for Polar Substituted Phenols

YU Hong-xia¹, DING Xiang¹, LIU Bei-bei¹, XU Yan¹, FENG Jian-fang¹, WANG Lian-sheng¹, LIU Zheng-tao²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Partitioning factors between C₁₈ solid phase extraction membrane and water for several substituted phenols are investigated in the present study. The C₁₈ membrane/water partition coefficient is also determined. The results showed that with the increase of K_{OW} values, the partition equilibrium time did not increase significantly. The equilibrium time was approximately one hour. We also found that the K_{SD} values did not correlate with the concentrations of the salt in water. The partitioning process was affected by pH value, especially at pH 7. There was a good correlation between K_{SD} and K_{OW}. It may be concluded that the C₁₈ solid phase material is useful in evaluating the polar organic compounds and predicting the baseline their toxicity.

Keywords: biomimetic; C₁₈ membrane/water partition coefficient; substituted phenols; partitioning equilibrium time; salinity

取代酚类化合物是美国 EPA 以及我国优先控制的有毒有机污染物, 在大气、土壤、水和食品中都有发现, 尤以多氯酚的危害最大, 它们易被氧化而形成二恶英类化合物, 干扰生物的内分泌系统。每年有许多酚类化合物进入人类环境, 到底有多少物质有毒? 它们对环境中的生物和人类有多大危害? 如何控制这些有毒化学物质? 这就需要对这些化学品进行理化性质实验和生物毒性试验。无论是理化实验还是生物毒性试验, 都需要投入较多的人力和财力。如果我们能有一种快速简便的替代方法, 将有机污染物在不同环境

介质和生物体内的积累程度估算出来, 则有利于我们对该类物质的危险性或潜在危险性作出正确客观的评价。

多年来, 人们已经在这方面做了大量的研究工作。正辛醇是被广泛应用于模拟生物体的代表性有机物, 人们常常通过测定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, 预测有机污染物的生物富集能力^[1-4]。然而, 正辛醇/水分配系数的测定有其局限性, 无论是摇瓶法, 还是产生柱法, 都是通过测定化合物水相浓度的变化来实现的。为了便于测定, 这些方法还要求化合物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直接测定有机相, 正辛醇的氢键作用会造成色谱峰拖尾, 影响测定

收稿日期: 2003 - 05 - 15

基金项目: 国家自然科学基金资助(29977008, 20177008)

作者简介: 于红霞(1963—), 女, 教授, 主要从事有机污染化学、环境分析、生态毒理学等方面的研究。

结果的准确性。此外,正辛醇的气味较大,在实验过程中对室内空气会造成一定的污染。

为了弥补这些不足,在 H. J. M. Verhar 等人的研究基础上^[5, 6],选用 C₁₈ Empore™ 膜模拟生物体,将 14 d 的恒温振荡改进为数小时的超声振荡,研究了非极性化合物卤代苯的 C₁₈ 膜/水分配系数。但是对于极性较强的取代酚类化合物的 C₁₈ 膜/水分配规律尚不了解,因此,本文探讨了该类物质在不同分配时间、不同 pH 和不同盐度下单一组分的 C₁₈ 膜/水分配行为,客观评价了这类物质的环境积累效应和生物富集效应。

1 材料与方法

1.1 试剂及材料

苯酚、2,4-二氯酚、2,3,4-三氯酚、特丁基酚、对苯二酚(均为分析纯级试剂);

溶剂为色谱纯的甲醇; C₁₈ Empore™ 膜由美国 Baker 公司生产,1 g 膜含有 0.227 μL 十八烷基有机相。

1.2 仪器

H66025T 超声波清洗机,高效液相色谱仪 HP1050。

1.3 C₁₈ 膜/水分配系数的测定

在 1 L 的广口瓶中,加入 1 000 mL 一定浓度的待测水溶液和一定重量活化后的 C₁₈ 膜(细丝状),密封并超声振荡一定时间后,取出并去除表面的水溶液,转移至 1.5 mL 的离心管中,加入 1.0 mL 甲醇,密封超声萃取 20 min,在 4 000 r·min⁻¹ 的速度下离心 5 min,取上清液进行液相色谱分析。根据文献[5]的公式求出 C₁₈ Empore™ 膜/水分配系数。每个样品平行测定 2 份,求出 C₁₈ 膜/水分配系数的平均值。

1.4 高效液相色谱仪分析条件

进样量 2.0~3.0 μL;流动相:甲醇:水=70:30 或 80:20;流速:1.0 mL·min⁻¹;波长:每个化合物的最佳吸收波长。

1.5 数据处理

根据文献[5],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} 表达式为:

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

$$X = \frac{Q_{\text{水}}^0 - Q_{\text{水}}^t}{Q_{\text{水}}^0} \times 100\%$$

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[5],V 值为 0.227 μL·mg 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_水⁰,Q_水^t 分别为初始时刻和 t 时刻水溶液中有机的化合物的量,mol。

采用 STATGRAPHICS 软件(STSC, Inc., 1987)对数据进行线性回归。

2 结果与讨论

2.1 影响 C₁₈ 膜富集有机物的因素

前期的研究文献[7]已经表明,非极性卤代苯类化合物在 C₁₈ 膜/水之间的分配平衡时间随着它们的正辛醇/水分配系数的增大而延长;化合物的 C₁₈ 膜/水分配系数 K_{SD} 不随化合物在水相中初始浓度的变化而变化;化合物的转化率随着膜量的增加而增加,但 C₁₈ 膜/水分配系数 K_{SD} 是不随膜量而发生变化的。这些研究为极性有机化合物的研究奠定了基础。本论文则着重探讨分配平衡时间、盐度和 pH 对极性有机化合物取代酚的 C₁₈ 膜/水分配规律。

2.1.1 分配平衡时间的影响

在实验过程中,首先固定 C₁₈ 膜量(均为 25 mg),然后根据各有机物在水中的溶解度大小,配制一定浓度的水溶液,在不同时间萃取膜上的有机物并进行液相色谱分析。由于相似相溶原理,有机物往往容易从水相进入有机相,超声振荡更加促使这一过程的进行。对于非极性有机物,随着超声振荡时间的延长,越来越多的有机物从水相逐渐转移到固体膜的有机相中,水中的有机物含量逐渐减少,转化率将随之增大^[7];而对于本文所研究的极性化合物,表 1 的实验结果表明,取代酚类化合物在很短时间内就能达到分配平衡,超声时间的延长对化合物的转移并没有显著的促进作用。另外,从表 1 还可以看到,相同超声萃取时刻,随着化合物正辛醇/水分配系数的增大

表 1 酚类化合物在不同时间由水相向膜相的转化率(%)

Table 1 Transformation rates of phenols from aquatic phase to C₁₈ membrane at different times

分配时间/h	0.25	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0	6.0
苯酚的转化率/%	0.15	0.12	0.11	0.12	0.12	0.14	0.14
2,4-二氯苯酚的转化率/%	1.44	1.86	1.87	1.84	1.42	1.40	1.32
2,3,4-三氯苯酚的转化率/%	2.70	3.27	4.21	3.55	3.75	3.61	3.47

[lg K_{ow} 苯酚 (1.51) < lg K_{ow}^{2,4-二氯苯酚} (2.84) < lg K_{ow}^{2,3,4-三氯苯酚} (3.84)]^[8], 其转化率也相应增大。

在不同分配时刻, 根据分配系数公式计算出酚类化合物在水相和有机相之间分配比例的对数值。从图 1 可以看出, 这些数值的大小随着分配时间的延长, 没有显著的增加或减少, 并且与其相应的正辛醇/水分配系数有很好的—致性, 这说明极性化合物到达分配平衡的时间比非极性化合物快, 用 C₁₈ 膜替代正辛醇来模拟生物体预测极性化合物的脂溶性是可行的。同时, 超声波替代振荡能够大大缩短化合物达到分配平衡的时间。

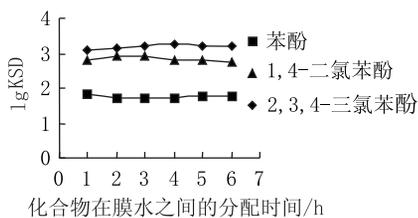


图 1 化合物在水相和有机相之间的分配随时间的变化曲线

Figure 1 Curve of partitioning rates between aquatic and organic phases for several chemicals at different times

从 C₁₈ 膜/水分配规律, 我们可以推测, 这 3 种化合物在生物体内的富集效应是不同的, 由此所产生的生物基线毒性大小顺序是: 2, 3, 4 - 三氯苯酚 > 2, 4 - 二氯苯酚 > 苯酚。这一结果与我们曾获得的大型蚤急性毒性试验结果是一致的, 2, 4 - 二氯苯酚和 2, 3, 4 - 三氯苯酚对大型蚤的 48 h 半抑制游动的浓度分别为: 4.4 mg · L⁻¹ 和 1.92 mg · L⁻¹。

2.1.2 盐度的影响

为了观察盐度对分配过程的影响, 选择了天然水中含量较高的氯化钠作为模型化合物。在实验过程中, 改变了氯化钠在水溶液中的浓度, 观察 2, 4 - 二氯苯酚的转化率和 C₁₈ 膜/水分配系数。其结果表明 (表 2), 盐度的增加对 2, 4 - 二氯苯酚由水相向有机相的转化率影响不大。通常盐的加入会增加水溶液的比重, 促进水中比重较轻的有机物由水相向有机相转移。而极性化合物的水溶性较强, 在水中的比重也较大, 因此它的分配受盐度的影响不大。

表 2 2, 4 - 二氯苯酚的转化率和 C₁₈ 膜/水分配系数随氯化钠浓度变化的趋势

Table 2 Changes of transformation rate for 2, 4 - dichlorophenol and lg K_{SD} with concentration increase

[NaCl]/%	0	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0
转化率/%	1.87	2.36	2.25	2.48	2.86	2.81
lg K _{SD}	2.29	3.03	3.01	3.05	3.11	3.10

2.1.3 pH 对分配过程的影响

为了研究不同 pH 水溶液体系对酚类化合物的 C₁₈ 膜/水分配过程的影响, 在实验时将水样调节成不同的酸碱度, 超声振荡时间延长到 2 h, 以确保化合物分配达到完全平衡。另外, 投加的 C₁₈ 膜量保持不变, 实验结果见表 3。

表 3 各化合物在不同 pH 条件下的 C₁₈ 膜/水分配系数

Table 3 Distribution factors lg K_{SD} at different pH values for various chemicals

水相 pH	1.00	2.20	5.85	7.00
苯酚 lg K _{SD}	1.70	1.79	1.82	0.71
特丁基苯酚 lg K _{SD}	3.51	3.52	3.59	3.50
对二苯酚 lg K _{SD}	1.87	2.11	2.12	2.08

从表 3 中发现, 由于特丁基苯酚和对二苯酚的结构特点, 决定了它们的极性不强, 实验结果表明它们的分配系数是不受水溶液酸度影响的。而苯酚, 在 pH 低于 7 时, 它的分配系数不随 pH 的降低而增大; 在 pH 等于 7 时, 苯酚的分配系数降低了 2.5 倍, 这说明 pH 的变化对苯酚的分配过程有较大的影响。通过 pH 对分配过程的影响性研究, 可以推测, pH 对不同化合物的积累影响不同。当我们对这类物质实施控制排放时, 除了考虑其酸碱度外, 还需要考虑相关有机化合物在此酸碱度下对水生态系统的滞留效应。

2.2 C₁₈ 膜/水分配系数 (K_{SD}) 与正辛醇/水分配系数 (K_{OW}) 的比较

根据上述测定方法, 我们测定了几种取代酚的 C₁₈ 膜/水分配系数, 结果见表 4。

表 4 C₁₈ 膜/水分配系数和正辛醇/水分配系数的比较

Table 4 Comparison of C₁₈ membrane/water partitioning coefficients and n - octanol/water partition coefficients

化合物	lg K _{OW} ^[8]	lg K _{SD} [*]
苯酚	1.51	1.79
2,4 - 二氯苯酚	2.84	2.85
2,3,4 - 三氯苯酚	3.84	3.20
特丁基酚	3.42	3.59
对二苯酚	2.80	2.12

注: 该分配系数是化合物直接溶解在蒸馏水中测得的结果。

应用 STATGRAPHICS 软件 (STSC, Inc., 1987), 将取代酚化合物 C₁₈ 膜/水分配系数 K_{SD} 与其相应的 K_{OW} 进行回归, 两者之间有较好的相关性:

$$\lg K_{SD} = 0.468 \lg K_{OW} + 1.306 \quad (3)$$

$$n = 5, r^2 = 0.983$$

由此可见, C_{18} 膜模拟生物体, 被用来测定有机污染物在有机相和水相间的分配系数是切实可行的, 它能和 K_{ow} 一样, 客观反映有机物在环境中的迁移与富集能力。

3 结论

(1) 取代酚类化合物在 C_{18} 膜/水之间的分配平衡时间很快, C_{18} 膜/水分配系数的大小不因分配时间的延长而增大, 超声振荡 1 h 即可达到平衡。

(2) 取代酚的 C_{18} 膜/水分配系数 K_{SD} 是不随水中盐度的增加而变化的。

(3) 通过本研究发现, 水溶液的 pH 对不同化合物的分配过程影响不同, 特丁基苯酚和对苯二酚的分配系数不受 pH 的影响; 苯酚的分配系数则受 pH 的影响较大, 溶液从酸性转变成中性, 它的分配系数的对数值会下降 2.5。

(4) 取代酚 C_{18} 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, 我们认为对于取代酚类化合物而言, 当溶液的 pH 低于 7 时, K_{SD} 是可以代替 K_{ow} 来评价有机污染物脂溶性的强弱; 另外, C_{18} 膜是一种固体材料, 其测定过程不同于传统的摇瓶法, 该方法的建立也为我们研究取代酚类多组分复

合污染体系的水环境富集行为提供技术支撑。

参考文献:

- [1] Hong H, Han S K, Wang L S, et al. Predication of partition coefficient and toxicity for phenylthio, phenylsulfinyl, and phenylsulfonyl acetates [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 3044 - 3048.
- [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] 王连生. 支正良. 高松亭. 分子结构与色谱保留[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 335 - 338.
- [4] Veith G D, Austin N M and Morris R T. A rapid method for estimating log P for organic chemicals[J]. *Water Res*, 1979, 13: 43 - 47.
- [5] Verhaar H J M, Busser F J M, and Hermens J L M. A surrogate parameter for the baseline - toxicity content of contaminated water[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 726 - 734.
- [6] Verbruggen E M J, van Loon W M G M and Tonkes M, et al. Biomimetic extraction as a tool to identify chemicals with high bioconcentration potential: an illustration by two fragrances in sewage treatment plant effluents and surface waters[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 801 - 806.
- [7] 于红霞, 林志芬, 杨怡, 等. 利用 C_{18} 固相萃取膜评价有机污染物的亲脂性[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(3), 35 - 38.
- [8] QSAR modeling of physicochemical properties of microcystin - LR and nodularin - R was performed by KOWWIN Program (Ver. 1.63), Syracuse Research Corporation, Environmental Science Centre, North Syracuse, N. Y., 1994.