

王连生 韩朔睽 等著

有机污染 化学进展

化学工业出版社

有机污染化学进展

王连生 韩朔睽等 著

化学工业出版社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机污染化学进展/王连生,韩朔睽等著. —北京:化学工业出版社, 1998. 7
ISBN 7-5025-2136-4

I. 有… II. ①王…②韩… III. 有机污染物-环境污染-化学-进展-研究-文集 IV. X131-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 06947

有机污染化学进展

王连生 韩朔睽等 著

责任编辑: 陈丽 管德存

责任校对: 马燕珠

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市密云云浩印制厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 22¼ 字数 560 千字

1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—2500

ISBN 7-5025-2136-4/TQ · 1049

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

有机污染化学是当今环境化学研究中的一个非常活跃的研究领域，这一方面不仅由于它是环境污染中的主要污染物，同时，还由于它的体系复杂、多变，而且具有潜在的危害性，因此，国内外的环境化学家都跻身于这一研究领域，并取得了令人瞩目的研究成果。

为了有效地控制有机污染物对环境的危害，必需首先对其进行危险性评价，以便对它们的生产进行控制，但评价方法相当复杂，不但要取得化学品的归属、趋向、持久性的资料，还要获得化学品在生物体内的积累、分布和毒性的资料。由于有些化合物的理化性质，如分配系数和溶解度等难以用化学方法测定，因此需要找出结构与活性的关系，以及各种理化性质的相关性，如是才能进行预测和估算。而要完成这一工作，不仅需要可靠的方法，而且还要在理论上加以指导。可以预计，对物质或分子的组成、结构和性质关系的充分阐明，将大大加速实现这一领域从经验科学向理论科学的过渡。

近年来，南京大学环境科学与工程系对有机污染化学开展了一些研究工作，出版了多本专著。重点是研究有机污染物在环境中的迁移、转化规律，一些理化参数的测定与估算方法，以及结构与活性的相关性，诸如拓扑指数的计算方法，一种新的 Lewis 酸碱判别指数的测定方法，生物降解性的测定方法，毒性测定中的替代生物研究，以及为开展结构-活性研究而进行的一些数学方法、量子化学法等。

在讨论有机污染物化学行为时，作者不仅提出了不同理化参数的实验方法，而且还介绍了一些估算方程式。那些难以用化学方法测定的理化参数，可通过运算而得到，这无疑给读者带来很大方便。

为了推动这一研究领域的开展，特将我们近几年的研究工作汇编成册，介绍给有关读者阅读。该书是我们编写的《有机污染化学进展》的续篇，第一卷曾于 1991 年由南京大学出版社出版。本卷收集了从 1991 年至今在国内发表的主要研究工作。至于在国外发表的研究工作，将另有专著出版。

本书的编写，得到国家自然科学基金委员会的支持，在此表示感谢。

由于作者水平有限，书中内容难免有不妥之处，敬请读者指正。

南京大学

王连生 1997. 1. 24

目 录

第一部分 有机物理化参数的测定与估算	1
取代氮杂环类有机物水溶解度的估算与测定	1
挥发和非挥发性有机污染物生物富集理化参数的测定及应用	3
摩尔体积预测有机物水的溶解度和辛醇/水分配系数	7
疏水性有机物和有机酸碱溶解度的估算	20
分子连接性指数与硝基芳烃理化参数的相关性	25
苯砜基化合物溶解度和分配系数的测定与估算	27
有机化合物水中溶解度的测定与估算	32
有机溶剂、表面活性剂及 NaCl 对二氯苯在水中活度系数的影响	35
取代苯乙酮类有机物溶解度和分配系数的测定	39
有机物在沉积物上吸附与解吸动力学常数的计算与测定	42
取代芳烃水中溶解度的测定与估算	46
有机化合物在自然沉积物上吸附与解吸动力学常数快速测定方法	50
分子连接性指数预测有机物在水中的溶解度	52
有机化合物正辛醇/水分配系数的测定	55
有机化合物低蒸气压测定方法的改进	58
反相高效液相色谱法预测有机物的正辛醇/水分配系数	60
应用 PM3-MNDO 方法预测取代苯类化合物的溶剂化变色参数	64
应用理论线性溶解能关系预测部分卤代芳烃的正辛醇/空气分配系数	67
第二部分 有机物生物活性的测定与估算	70
应用理论溶剂化变色参数预测取代芳烃对水生生物的急性毒性	70
有机化合物厌氧生物降解性的测定和预测	73
利用前线分子轨道能预测有机物生物毒性的方法	77
有机毒物对水蚤的急性毒性	80
用分子连接性法研究取代芳烃对发光菌的毒性	82
生物富集系数的快速测定法	85
应用发光菌测定有机化合物的毒性	90
利用微生物检测环境有机化合物的致突变性	92
卤代苯对酵母菌的毒性研究	96
有机化合物生物富集因子快速测定方法	98
有机化合物在水体中生物富集的研究	100
应用正交实验设计方法研究毒性的影响因素	105
人血淋巴细胞染色体畸变试验方法及其在取代芳烃遗传毒性研究中的应用	108
自相关拓扑指数方法在氯代芳烃毒理学研究中的应用	111
污染物对酵母菌毒性测定方法的研究	114
判别分析方法在氯代烃遗传毒性分类研究中的应用	118
应用量子化学 MNDO 方法预测取代氮杂环类化合物的生物活性	121
第三部分 有机物定量结构与活性相关	124

取代芳烃对水生生物的毒性模型	124
QSAR 法研究芳烃类化合物的生物毒性	125
分子表面积的精确和经验计算及其在 QSAR 中的应用	128
QSAR 计算中的分子连接性指数法	132
三嗪类化合物溶解度参数及毒性构-效关系	134
取代芳烃化合物对水生生物的急性毒性与其分子轨道能级的定量关系	138
自相关拓扑指数与有机物生物活性的定量关系	141
有机腈类化合物定量结构与毒性效应研究	147
取代芳烃的蒸发热与其分子结构的定量关系	150
卤代芳烃的脂水分配系数与分子结构的定量关系	154
取代芳烃类化合物定量结构与活性相关研究	158
部分取代芳烃定量结构-活性相关性研究	161
含硫苯衍生物对发光细菌的毒性效应及其定量结构活性相关分析	164
多环芳烃的分子表面积与双区理论	168
有机污染物定量结构与活性相关性研究	174
部分硝基芳烃对鲤鱼的急性毒性及定量构效关系	177
取代芳烃对酵母菌毒性的定量结构-活性相关研究	181
致癌有机化合物分子片段致癌机理的研究	187
部分取代芳烃对绿藻毒性的研究和 QSAR 分析	193
有机物风险概率外推方法研究	197
第四部分 取代芳烃理化参数的统计与筛选	200
含硫芳香族化合物的 Free-Wilson 分析法	200
卤代芳烃还原去卤可降解性的模式识别研究	203
苯甲(乙)腈类化合物理化参数的统计和筛选	206
37 个含硫芳香族化合物理化参数的相关性分析	210
应用模式识别法研究芳腈化合物结构与活性的关系	215
芳烃类有机物结构与活性相关的模式参数研究	219
第五部分 环境光化学	224
六种磺酰脲类除草剂在水溶液中光降解影响因素的研究	224
光和 O ₃ 降解偶氮染料水溶液的研究	228
农药杀虫双的光解和挥发研究	232
苯甲腈类有机污染物在水中光化学降解的研究	236
大气环境中 CH ₄ 的研究进展	241
附着态半导体光催化剂光解可溶性染料的研究	247
污水的光化学灭菌处理研究	252
第六部分 Lewis 酸碱判别指数的测定与应用	256
苯系物 Lewis 酸碱性定量及其应用	256
一种估算溶质氢键给体酸度的方法	262
苯系物 Lewis 酸碱性的定量化尝试及估算	265
一种测定有机物的 Lewis 酸碱性的新方法	267
应用 Lewis 酸碱判别指数进行结构-性质/活性相关研究的方法	270
第七部分 有机物的分配与溶解	274
芳香烃化合物的酸碱性与五种溶剂/水分配系数的相关性	274

有机污染物在多组分有机相与水相之间分配规律的研究	278
芳烃混合物溶解规律的研究	281
取代芳烃在共溶剂体系中溶解规律的研究	286
第八部分 有机污染物水解行为	293
有机污染物水解速度常数与腐殖质浓度定量关系的建立及验证	293
苯硫基、苯亚砷基和苯砷基乙酸酯的水解作用及邻基参与效应	295
苯磺酰基环烷烃甲酸酯水解动力学研究	299
应用人工神经网络预测有机污染物水解速率常数的方法	303
第九部分 分子结构与色谱保留	307
HPLC 法测定有机一元酸、碱的酸常数	307
反相高效液相色谱中溶质保留值与流动相组成关系的探讨	309
苯砷基环烷酸酯类化合物的分子结构与色谱保留的定量关系	314
第十部分 有机污染化学研究趋势	318
有毒化学品的研究趋势	318
分子官能团贡献法在预测有机物理性质中的应用前景	322
定量结构-活性相关研究进展	329
毒物风险评价外推方法	336
水环境中微量污染物危险性评价与控制	341
分子基团贡献法在定量结构-性质/活性相关研究中的应用	344

第一部分 有机理化参数的测定与估算

取代氮杂环类有机物水溶解度的估算与测定*

廖宜勇 何艺兵 王连生

摘要 本文采用一种修正的分子连接性指数研究了氮杂环类化合物水溶解度的定量结构性质的关系。这种修正的分子连接性指数由原子半径取代原子的点价计算得来。逐步多元统计回归表明氮杂环的水溶解度和 2 阶及 5 阶原子半径分子连接性指数呈良好的相关性。

关键词 氮杂环类化合物, 产生柱法, 水溶解度, 分子连接性指数

分子连接性指数是根据分子结构计算得到的结构参数, 具有和多种理化性质和生物活性相关的特点, 但是当分子中存在一个或多个电负性强的原子, 例如氮、氧时, 分子连接性指数应用于理化性质分析时, 将导致失败。这主要的原因是分子中原子或原子团的点价不能反映出分子中不同原子或原子团的信息。Devillers^[1]曾用原子半径作为原子的点价计算了一种分子自相关指数, 这种指数反映了化合物分子体积及形状等信息, 它和多种化合物的理化性质有较好的相关性, 这表明将体积信息引入分子指数的计算, 可以得到分子更全面的信息。为此, 本文将分子中的原子半径代替分子中原子的点价, 按经典的分子连接性指数计算方法计算, 得到分子的各阶原子半径连接性指数 (nD)^[2]:

$${}^nD = \sum (D_i \times D_j \times D_k \times D_l \cdots D_n)^{-\frac{1}{2}}$$

原子半径(单位: 埃)取值^[3]为: N=1.41, O=1.15, C=2.06, Cl=2.24, 并将这种原子半径连接性指数应用于氮杂环类有机物水溶解度的分析, 计算表明这种连接性指数与化合物的水溶解度呈良好的相关性。

实 验 部 分

1. 试样

2,6-二氯-4-吗啉代-1,3,5-三嗪; 3,6-二氯-哒嗪; 2,4-二氯-嘧啶; 2,6-二氯-4-二乙胺基-1,3,5-三嗪; 2,6-二氯-4-苯胺基-1,3,5-三嗪; 2,6-二氯-4-N-甲基苯胺基-1,3,5-三嗪; 4,6-二羟基-嘧啶; 2,6-二胍基-4-二乙胺基-1,3,5-三嗪; 2,6-二胍基-4-苯胺基-1,3,5-三嗪; 2,6-二胍基-4-吗啉代-1,3,5-三嗪。

以上化合物除 3,6-二氯-哒嗪, 2,4-二氯-嘧啶由 Aldrich 公司购买, 其余的化合物由南京

* 本文为国家自然科学基金资助项目。

大学化学化工学院有机室合成, 质谱与色谱分析无明显杂质峰。

2. 标准曲线的绘制

用 95% 乙醇配成一定浓度的化合物标准溶液, 分别取 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70ml 该标准溶液用蒸馏水定容于 10ml 容量瓶中, 在 751-紫外分光光度计上于最大吸收波长处测定光密度, 作吸光度-浓度图, 即得标准曲线。

3. 溶解度的测定

3.1 产生柱法^[4]

将过量的化合物溶于少量的无水乙醚中, 加入一定的石英砂, 搅拌使乙醚挥发至干, 将石英砂装入产生柱中, 在恒定的温度 (15 ± 0.5) °C 下使蒸馏水缓缓通过石英砂, 连续取样测定其光密度, 直至保持不变。所有的化合物在 6h 内达到饱和平衡。

3.2 振荡法^[5]

将过量化合物置于 10ml 磨口具塞离心管中, 放入恒温振荡器中恒温 (15 ± 0.5) °C 振荡, 1 周后达到平衡, 测定其浓度。

4. 数据处理

所有的数据由统计分析程序 Statistical Graphics System (Statistical Graphics Corp. 1989) 完成。

结果与讨论

10 种取代氮杂环类有机物溶解度的测定值列于表 1-1, 计算得到的各阶原子半径分子连接性指数列于表 1-2, 将溶解度和计算得的这些指数用计算机进行逐步多元统计回归分析^[6], 结果表明化合物的溶解度 S_w (mol/L) 与分子的二阶和五阶原子半径分子连接性指数呈良好的相关性。

$$\lg 1/S_w = -2.96 + 1.64^2 D - 1.31^5 D \quad (1)$$

$$R^2 = 0.97 \quad S = 0.18 \quad N = 10 \quad F = 164.77 \quad P < 0.005$$

化合物的二阶和五阶原子半径连接性指数和氮杂环类化合物的溶解度呈良好的相关性, 这表明这种指数能很好地反应氮杂环类有机物的分子形状与分子大小, 在氮杂环类化合物的定量结构-活性相关的研究中, 能较好地预测一些理化性质参数。

表 1-1 氮杂环类化合物的溶解度及计算值

化 合 物	-lg S_w		(1) 式 计算值	残差
	产生柱法	振荡法		
2,6-二氯-4-吗啉代-1,3,5-三嗪	3.97	3.97	4.01	-0.04
3,6-二氯-哒嗪	1.17	1.18	1.04	0.13
2,4-二氯-嘧啶	1.66	1.62	1.49	0.17
2,6-二氯-4-二乙胺基-1,3,5-三嗪	3.35	3.25	3.27	0.08
2,6-二氯-4-苯胺基-1,3,5-三嗪	3.69	3.61	3.69	0.00
2,6-二氯-4-N-甲基苯胺基-1,3,5-三嗪	3.91	3.90	3.72	0.19
4,6-二羟基-嘧啶	1.63	1.63	1.97	-0.34
2,6-二胍基-4-二乙胺基-1,3,5-三嗪	2.45	2.40	2.54	-0.09
2,6-二胍基-4-苯胺基-1,3,5-三嗪	3.27	3.22	3.34	-0.07
2,6-二胍基-4-吗啉代-1,3,5-三嗪	1.69	1.61	1.71	-0.02

表 1-2 化合物的各阶原子半径分子连接性指数

化 合 物	0D	1D	2D	3D	4D	5D	6D
2,6-二氯-4-吗啉代-1,3,5-三嗪	8.47	8.61	7.73	7.32	6.57	4.33	2.98
3,6-二氯-哒嗪	5.81	4.27	3.92	2.95	2.13	1.84	0.45
2,4-二氯-嘧啶	5.81	4.25	3.97	2.87	2.34	1.56	0.54
2,6-二氯-4-二乙胺基-1,3,5-三嗪	9.58	17.2	7.31	6.36	5.85	4.37	2.83
2,6-二氯-4-苯胺基-1,3,5-三嗪	11.0	8.54	8.52	7.09	6.59	5.56	3.87
2,6-二氯-4-N-甲基苯胺基-1,3,5-三嗪	11.7	9.12	9.34	8.35	7.83	6.56	4.34
4,6-二羟基-嘧啶	6.34	4.64	4.47	3.22	2.82	1.82	0.83
2,6-二胍基-4-二乙胺基-1,3,5-三嗪	11.6	8.84	8.70	8.31	7.48	6.66	4.79
2,6-二胍基-4-苯胺基-1,3,5-三嗪	12.9	10.0	9.51	8.55	7.92	7.06	4.83
2,6-二胍基-4-吗啉代-1,3,5-三嗪	12.5	10.1	10.1	9.71	9.29	9.04	6.29

参 考 文 献

- [1] Devillers J, 1986. A New Approach in Ecotoxicological QSAR Studies. *Chemosphere*, **15**(8): 993~1002.
- [2] 王连生, 支正良, 分子连接性与分子结构-活性. 中国环境科学出版社, 北京, 1992. pp12~24.
- [3] Moriguchi I, Kanada Y, Komatsu K, 1976. Van der Waals Volume and the Related Parameters for Hydrophobicity in Structure-Activity Studies. *Chem. Pharm. Bull.*, **24**(8): 1799~1806.
- [4] Miller M M, Ghodbane S, Wasik S P et al., 1984. Aqueous Solubility, Octanol/Water Partition Coefficient, and Entropies of Melting of Chlorinated Benzenes and Biphenyls. *J. Chem. Eng. Data*, **29**(2): 184~190.
- [5] Tewarl Y B, Miller M M, Wasik S P et al., 1982. Aqueous Solubilities and Octanol/Water Partition of Organic Compounds at 25 C. *J. Chem. Eng. Data*, **27**(4): 451~454.
- [6] 王连生, 韩朔葵等, 有机物定量结构-活性相关. 中国环境科学出版社, 北京, 1993. pp34~36 (3).

挥发和非挥发性有机污染物生物富集 理化参数的测定及应用*

赵元慧 杨常研 王连生 高 鸿

摘要 本文运用二室模型研究了 17 种挥发和非挥发性有机污染物在鲤鱼体内生物富集理化参数的测定方法, 同时还进行了悬浮物对生物富集理化参数的影响实验, 结果与文献值符合较好。

关键词 生物富集, 理化参数, 吸附分配系数, 有机污染物

生物富集是有机污染物在环境中迁移转化主要过程之一, 最近几年研究较多^[1], 传统的方法是测定平衡时有机物在生物体内的浓度和水相浓度, 二者之比求出生物富集系数 (BCF); 进行生物富集和释放实验, 测定生物体内和水相浓度随时间的变化关系, 求出富集速率常数和释放速率常数, 其缺点是分析步骤繁琐, 费时。

Banerjee 等在 1984 年提出一种简便快速的非挥发性有机物生物富集理化参数的测定方法, 本文是在其工作的基础上, 进一步研究了挥发和非挥发性有机污染物生物富集理化参数

* 国家自然科学基金资助项目。

的测定方法及悬浮物对生物富集的影响。

材 料 与 方 法

1. 试剂

17 种有机物及各试剂均为分析纯，在气相色谱上无杂质峰。

2. 仪器

- (1) Varian 6000 型气相色谱仪；
- (2) UNIQUE PC/XT 计算机；
- (3) 80-2 离心沉淀器；
- (4) WMZK-01 型温度指示控制仪；
- (5) 玻璃缸（直径 30cm，高 30cm）。

3. 标准储备液的配制

差减法准确称量 17 种有机物，分别用 95% 乙醇、含 5% 苯的石油醚溶解并定容。

4. 萃取回收率的测定

在含有 10ml 蒸馏水的离心管内，加一定浓度的有机物标准溶液和 1ml 5% 苯的石油醚，用聚四氟乙烯密封，剧烈振荡 5min，离心 2min，转移上层有机相，重复萃取 2 次，合并有机相， N_2 浓缩到 0.5ml，气相色谱测定有机物浓度。做六份平行和空白对照，平均回收率为 87.4%。

5. 鱼体富集实验

实验鱼种：当年生鲤鱼（Cyinus Carpiol），平均体长 10cm，体重 15g，肌肉含量 20.9%；悬浮物：南京玄武湖沉积物，有机碳含量为 1.71%；实验用水：经净化器去除有机物，实验前充分曝气。实验步骤：向三个实验缸内加入 16L 实验用水，恒温 $(25 \pm 0.5)^\circ C$ ，以 30ml/min 向缸内充入空气，向各缸内缓慢加入 10ml 适当浓度的有机物乙醇标准溶液，缸 I、缸 II 中加入 10 尾鱼，缸 II 中再加入 700mg/L 悬浮物，以研究其对生物富集理化参数的影响，缸 III 为挥发对照，在 0、2、4、6、8、12、24、30、36、48h 取各缸中部水样 10ml，萃取，浓缩，气相色谱测定有机物浓度。

结 果 与 讨 论

1. 富集模型

按二室模型（图 1-1），将实验缸分为水室和鱼室，并认为有机物在缸内的迁移转化为一阶动力学过程，则有下列方程组：

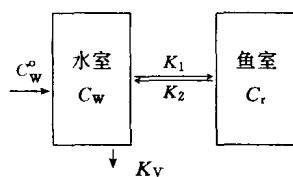


图 1-1 二室模型

平衡时

$$\frac{dC_w}{dt} = -(K_v + K_1 F) C_w + K_2 C_f \quad (1)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = K_1 C_w - K_2 C_f \quad (2)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = 0 \quad BCF = \frac{C_f}{C_w} = \frac{K_1}{K_2} \quad (3)$$

式中 C_w^0 为有机物在水相的初始浓度 (10^{-6})； C_w 和 C_f 分别为 t 时有机物在水相和鱼体内的浓度 (10^{-6})； K_1 为富集速率常数 (L/h)； K_2 为释放速率常数 (L/h)； K_v 为挥发速率常数 (L/h)； F 为单位重量水中鱼的重量；BCF 为生物富集系数； t 为时间 (h)。

根据实验初始条件， $t=0$ 时， $C_w=C_w^0$ ， $C_f=0$ ，解方程组 (1)，(2) 得：

$$C_w = \frac{C_w^0}{\alpha - \beta} [(K_2 - \beta)e^{-\beta t} + (\alpha - K_2)e^{-\alpha t}] \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} [(K_v + K_1 F + K_2) + \sqrt{(K_v + K_1 F + K_2)^2 - 4K_v K_2}] \quad (5)$$

$$\beta = \frac{1}{2} [(K_v + K_1 F + K_2) - \sqrt{(K_v + K_1 F + K_2)^2 - 4K_v K_2}] \quad (6)$$

对非挥发性有机物, $K_v = 0$, 由式 (6) 知, $\beta = 0$, 将 α 代入式 (4) 得:

$$C_w = \frac{C_w^0}{K_1 F + K_2} [K_2 + K_1 F e^{-(K_1 F + K_2)t}] \quad (7)$$

解出 K_1 、 K_2 、 K_v 的初值, 在计算机上用最小二乘法对实验值做非线性拟合, 解出其精确值。

2. 模型验证

选取 17 种挥发性和非挥发性有机污染物, 测定不同时间水相中有机物浓度, 用上述方法计算出 K_1 、 K_2 、 K_v 和 BCF 值, 结果见表 1-3 和表 1-4。

表 1-3 挥发性有机物生物富集理化参数

有机物	lgK _{ow}	K ₁ , L/h	K ₂ , L/h	lgBCF ⁱ	lgBCF ^o	lgBCF ^m	K _v , L/h	K _v ^d , L/h
对二氯甲基苯	2.87	2.17	0.0164	2.12	1.95	2.81	0.120	0.147
1,2,3-三氯苯	4.20	3.73	0.0166	2.35	2.96	3.04	0.0202	0.0192
1,2,4-三氯苯	4.13	3.61	0.0164	2.34	3.45 ^[1]	3.03	0.0557	0.0624
2,5-二氯甲苯	3.27	4.33	0.0695	1.79	2.26	2.49	0.0289	0.0388
六氯乙烷	4.62	10.9	0.0647	2.22	3.28	2.92	0.0225	0.0261
2,4,5-三氯甲苯	4.92	38.1	0.0397	2.99	3.51	3.68	0.0703	0.0501

注: BCFⁱ 是二室模型计算得到全鱼的生物富集系数; BCF^m 是经肌肉校正的生物富集系数, $BCF^m = BCF^i / \text{鱼体肌肉的百分含量}$; BCF^o 为鱼体肌肉生物富集系数的估算值^[1], $\lg BCF^o = 0.761 \lg K_{ow} - 0.23$; K_{ow} 是辛醇/水分配系数; K_v^d 是挥发速率常数的实测值。

表 1-4 非挥发性有机物生物富集理化参数

有机物	lgK _{ow}	K ₁ , L/h	K ₂ , L/h	lgBCF ⁱ	lgBCF ^o	lgBCF ^m
六氯苯	6.39	57.8	0.000415	5.10	5.46	5.79
1,2,4,5-四氯苯	4.97	25.5	0.0396	2.81	3.55	3.51
β-666	3.89	17.8	0.0451	2.60	2.73	3.29
δ-666	4.14	23.0	0.0459	2.70	2.90	3.38
对硝基氯苯	2.58	0.894	0.0163	1.76	1.73	2.44
2,6-二硝基甲苯	2.28	0.969	0.0384	1.40	1.50	2.09
2,4-二硝基甲苯	2.98	1.08	0.0103	2.02	2.03	2.72
3,4-二氯硝基苯	3.29	3.38	0.0146	2.42	2.27	3.12
邻硝基溴甲基苯	2.38	2.09	0.0718	1.46	1.58	2.16
邻硝基苯甲醚	1.80	0.276	0.0294	1.51	1.14	2.20
对甲酸乙酯溴甲基苯	3.16	44.4	0.0750	2.97	2.17	3.66

传统的测定和估算的 BCF 值是鱼肌肉富集系数,由本文方法计算的 BCF 值为全鱼的富集系数,二者比较显示,对脂溶性较高的有机物 ($\lg K_{ow} > 4$),经肌肉校正的生物富集系数 (BCF^m) 和估算的生物富集系数 (BCF^e) 相近,从表 1-3、1-4 可以看到二者基本相等,因此其主要是富集在肌肉上,而对于低脂溶性的有机物,由于极性较强,其在肌肉上的富集能力较弱,这时鱼体其它器官和组织(如鳃,内脏,骨骼,血液等)上的富集则不能忽略,故全鱼的生物富集系数 (BCF^f) 和估算值 (BCF^e) 更接近。

为了多方面验证富集模型,测定了同样实验条件下有机物的挥发速率,从结果可以看出,由二室模型计算得到的挥发速率常数 (K_v) 和测定值 (K_v^d) 基本一致。

3. 模型应用

在同样实验条件下,利用上述富集模型研究了水相中加入 700ml/L 悬浮物对生物富集理化参数的影响,结果见表 1-5。

表 1-5 悬浮物对有机物生物富集理化参数的影响

有机物	$\lg K_{oc}$	K_p	K_1^* , L/h	K_2^* , L/h	BCF^m	BCF^*	BCF^m/BCF^*	$1+K_pS$
六氯苯	6.08	20558	54.3	0.00287	634380	94655	6.70	15.4
1,2,4,5-四氯苯	4.08	206	21.9	0.0359	3222	3040	1.06	1.14
2,4,5-三氯甲苯	4.05	192	29.9	3.31	6856	6327	1.09	1.13
1,2,3-三氯苯	3.96	156	3.96	0.0273	1175	763	1.54	1.11

注: 吸附分配系数 K_{oc} 是用文献[1]方法估算, $\lg K_{oc} = 0.544 \lg K_{ow} + 1.377$; $K_p = K_{oc} f_{oc}$, 悬浮物有机碳含量 $f_{oc} = 1.71\%$; BCF^* 和 K_1^* , K_2^* 分别为悬浮物存在时测得的生物富集系数和动力学常数。

实验结果表明,加入悬浮物后,生物富集系数(BCF)和富集速率常数(K_1)减小,释放速率常数(K_2)增大,这是因为悬浮物上吸着一定量的有机物,使测得的水相浓度偏高,导致 BCF 减小。

$$BCF^* = C_f / C_w^* \quad (8)$$

$$C_w^* = C_w + C_s S \quad (9)$$

式中 C_w^* 为悬浮物存在时测得的水相浓度(10^{-6}); C_w 为溶解在水相中的有机物浓度(10^{-6}); C_s 为悬浮物上有机物的浓度(10^{-6}); S 为单位重量水中悬浮物含量。

因为 $K_p = C_s / C_w$ 则由式(8),(9)得:

$$BCF/BCF^* = 1 + K_p S \quad (10)$$

表 3 数据表明, BCF/BCF^* 与 $1 + K_p S$ 基本相等,这说明上述理论推导是正确的。

结 论

1. 本文用二室模型研究了 17 种挥发和非挥发性有机物污染物生物富集理化参数的测定方法,该模型计算出的参数值与实测值及文献值符合较好,对低脂溶性的有机物,除肌肉外其它器官的富集不可忽略。

2. 悬浮物的存在,使实测的生物富集系数和富集速率常数减小,释放速率增大。

参 考 文 献

[1] 王连生. 有机物污染物化学, 科学出版社, 1991; 1~60。

摩尔体积预测有机物水的溶解度和辛醇/水分配系数

王连生 赵元慧 高 鸿

摘要 本文回归分析了 20 种 317 个固液化合物的摩尔体积和溶解度以及辛醇/水分配系数的相关性,结果表明:溶解度及辛醇/水分配系数和摩尔体积呈良好的线性相关,讨论了回归系数,并用摩尔体积估算了一些有机物的溶解度和辛醇/水分配系数,并和其它估算方法进行了比较。

关键词 溶解度, 辛醇/水分配系数, 摩尔体积

有机物在水中的溶解度和辛醇/水的分配系数是研究有机物在水中化学行为的一个重要参数,用结构参数和相关性来估算溶解度和辛醇/水的分配系数的方法有许多^[1~11],其中应用较广泛的是用分子的摩尔体积估算溶解度和辛醇/水的分配系数^[1~5]。

饱和水溶液中分子的自由能为:

$$\mu = \mu_w + kT \ln S \quad (1)$$

这里 S 为摩尔溶解度, μ_w 为在给定温度和 1 atm (0.1MPa) 下在 1mol/L 水溶液中每个分子的标准自由能。当达到平衡时,有机物在纯液体中的化学势应和饱和水溶液中的化学势相等:

$$\mu_R = \mu_w + kT \ln S \quad (2)$$

μ_R 为纯液体分子的自由能。

当纯液体溶质向水中溶解时,其 $\mu_w - \mu_R$ 之值与其同系物的分子表面积呈线性相关:

$$b_0(T)A_w(T) = -KT \ln S - C_0(T) \quad (3)$$

这里 $b_0(T)$ 和 $C_0(T)$ 在一定温度下为一常数, A_w 为分子在水中的表面积,而分子的表面积和摩尔体积 (M_v) 成正比,所以,对常温下是液体的溶质,可用方程 (4),固体溶质,可用方程 (5) 预测有机物水的溶解度和辛醇/水分配系数:

$$-\lg S = A_1(M_v) + C_1 \quad (4)$$

$$-\lg S = A_2(M_v) + B_2(T_m - 25) + C_2 \quad (5)$$

这里 T_m 为有机物的熔点 (°C), 其它参数为常数。

本文用 (4) 和 (5) 对烷烃、烯烃、炔烃、醇、酮、醚、酯、卤代烷烃、卤代烯烃、取代芳烃、多环芳烃 20 种 317 个化合物的溶解度和辛醇/水分配系数进行了回归分析。

材 料 与 方 法

1. 溶解度和辛醇/水分配系数

有机物水的溶解度和辛醇/水分配系数取自文献 [1~20], 测定方法见文献 [12, 13]。

2. 摩尔体积

从文献 [21~24] 查得 20 °C 下有机物的密度、分子量和密度之比即为摩尔体积,或用比重瓶法测定物质的密度。

结 果 与 讨 论

溶解度、辛醇/水分配系数和摩尔体积的回归分析结果见表 1-6、表 1-7 和图 1-2。从结果可以看出,溶解度、辛醇/水的分配系数和摩尔体积呈良好的线性相关。用方程 (4)、(5) 估算的有机物溶解度、辛醇/水分配系数和测定值及文献 [21] 方法估算值相近,其中烷烃的误差较大一些,可能有两点原因:(1) 由于烷烃的溶解度较小,测定误差较大;(2) 文献 [21] 中用于回归分析的溶解度和辛醇/水分配系数大多为估算值,所以该法的估算误差也较大。

对于没有支链,结构有序的系列有机物,其分子量和摩尔体积成正比,所以用分子量估算系列有机物的溶解度和辛醇/水分配系数更简便、快速,结果见表 1-7 中的多氯联苯、对氨基苯甲酸酯、对羟基苯甲酸酯和图 1-3。但对有支链的有机物,由于支链的影响,摩尔体积和分子量不成正比,用分子量估算有支链系列有机物的溶解度和辛醇/水分配系数会产生较大的误差。而摩尔体积可以反映结构的差异对分子体积的影响,用摩尔体积估算可以得到较理想的结果。

表 1-6 有机物的溶解度、辛醇/水分配系数和摩尔体积

有 机 物	-lgS		-lgK _{ow}		M _v	M	m _p (C ⁽⁴⁾)
	测定值	估算值	测定值	估算值	ml/mol		
烷 烃							
1 乙 烷	2.70	2.91	1.81	2.18	88.1	30.1	
2 丙 烷	2.85	2.91	2.36	2.18	88.1	44.1	
3 丁 烷	2.98	3.15	2.86	2.43	100	58.1	
4 异丁烷	3.17	3.22	2.76	2.53	104	58.1	
5 正戊烷	3.27	3.44	3.50	2.81	115	72.1	
6 异戊烷	3.18	3.45	2.30	2.83	116	72.1	
7 2,2-二甲基丙烷	3.34	3.57	3.11	2.98	122	72.1	
8 正己烷	3.90	3.73	3.00	3.18	130	86.2	
9 2-甲基戊烷	3.80	3.77	2.80	3.23	132	86.2	
10 3-甲基戊烷	3.83	3.73	2.80	3.18	130	86.2	
11 2,2-二甲基丁烷	3.67	3.80	3.82	3.25	133	86.2	
12 正庚烷	4.53	4.06	3.50	3.61	147	100	
13 2,2-二甲基戊烷	3.67	4.09	3.10	3.62	148	114	
14 2,4-二甲基戊烷	4.39	4.11	3.10	3.66	149	114	
15 正辛烷	5.24	4.40	4.00	4.01	163	114	
16 2,2,4-三甲基戊烷	4.67	4.42	5.02 ^②	4.06	165	114	
17 2,2,5-三甲基戊烷	5.00 ^①	4.73	4.63 ^②	4.46	181	114	
18 2-甲基庚烷	5.08 ^①	4.40	3.91 ^②	4.04	164	114	
19 2,3-二甲基己烷	4.97 ^①	4.32	3.82 ^②	3.94	160	114	
20 2,3,3-三甲基戊烷	5.08 ^①	4.26	3.91 ^②	3.86	157	114	
21 正壬烷	5.81 ^①	4.69	4.50 ^②	4.42	179	128	
22 2,2,3-三甲基己烷	5.48	4.59	4.23 ^②	4.29	174	128	
23 正癸烷	5.21	5.01	5.00 ^②	4.82	195	142	
24 2,2,3,3-四甲基己烷		4.83	4.64 ^②	4.59	186	142	
25 正十一烷		5.28	5.50 ^②	5.22	211	156	
26 正十二烷		5.64	6.00 ^②	5.62	227	170	
27 正十三烷	5.75	5.97	6.50 ^②	6.05	244	184	
28 正十四烷		6.28	7.00 ^②	6.45	260	198	

续表

有 机 物	-lgS		-lgK _{ow}		M _v ml/mol	M	m _p ℃ ^④
	测定值	估算值	测定值	估算值			
烷 烃							
29 正十五烷	6.20	6.54	7.50 ^②	6.78	273	212	
30 正十六烷		6.92	8.00 ^②	7.26	292	226	
31 正十七烷		7.24	8.50 ^②	7.68	309	240	
32 正十八烷		7.60	9.00 ^②	8.13	327	255	28.2
33 正十九烷		7.96	9.50 ^②	8.59	345	269	32.0
34 正二十烷		8.19	10.00 ^②	8.92	358	282	36.8
35 正二十一烷		8.52	10.50 ^②	9.32	374	297	40.5
36 正二十二烷		8.84	11.00 ^②	9.72	490	311	44.5
37 正二十三烷		9.15	11.50 ^②	10.20	406	325	47.6
38 正二十四烷		9.45	12.00 ^②	10.50	421	339	54.0
39 正二十五烷		9.90	12.50 ^②	11.08	444	353	56.0
40 正二十六烷		10.16	13.00 ^②	11.41	457	367	56.4
41 正二十七烷		10.47	13.50 ^②	11.81	473	381	59.5
42 正二十八烷		10.78	14.00 ^②	12.21	489	395	64.5
43 正二十九烷		11.12	14.50 ^②	12.64	506	409	63.7
44 正三十烷		11.14	15.00 ^②	12.66	507	423	65.8
45 正三十二烷		12.08	16.00 ^②	13.87	555	451	69.7
46 正四十烷		14.66	21.00 ^②	17.16	686	563	81.5
烯 烃							
47 1-丁烯	2.50	2.23	1.59	1.32	94.0	56.1	
48 2-甲基丙烯	2.43	2.23	0.64	1.32	94.0	56.1	
49 1-戊烯	2.68	2.78	2.20	1.97	110	70.1	
50 2-戊烯	2.54	2.71	2.20	1.89	108	70.1	
51 3-甲基-1-丁烯	2.73	2.84	2.07 ^②	2.05	112	70.1	
52 2-甲基-1-丁烯	2.43 ^①	2.71	2.07 ^②	1.89	108	70.1	
53 1-己烯	3.23	3.29	2.70	2.57	125	84.2	
54 2-甲基-1-戊烯	3.03	3.22	2.61 ^②	2.49	123	84.2	
55 4-甲基-1-戊烯	3.24	3.36	2.50	2.65	127	84.2	
56 顺-3-己烯	3.24 ^①	3.26	2.70 ^②	2.53	124	84.2	
57 反-2-己烯	3.24 ^①	3.26	2.70 ^②	2.53	124	84.2	
58 2,3-二甲基-1-丁烯	2.87 ^①	3.26	2.41 ^②	2.53	124	84.2	
59 2-乙基-1-丁烯	3.03 ^①	3.19	2.54 ^②	2.45	122	84.2	
60 1-庚烯	3.89 ^①	3.80	3.20 ^②	3.18	140	98.2	
61 2-庚烯	3.82	3.77	3.20	3.13	139	98.2	
62 2,3,3-三甲基-1-丁烯	3.40 ^①	3.77	2.82 ^②	3.13	139	98.2	
63 1-辛烯	4.62	4.38	3.70	3.85	157	112	
64 1-壬烯	5.23 ^①	4.83	4.24 ^②	4.38	170	126	
65 1-癸烯	5.94 ^①	5.51	4.78 ^②	5.18	190	140	
66 1-十二烯	7.33 ^①	6.56	5.86 ^①	6.43	221	168	
二烯烃							
67 丙二烯		0.62		0.65	54.0	40.1	
68 1,2-丁二烯	1.86 ^①	1.47	1.63 ^②	1.37	80.0	54.1	
69 1,3-丁二烯	1.87	1.64	1.63	1.56	87.0	54.1	
70 2-甲基-1,3-丁二烯	2.03	2.12	2.05 ^②	1.91	100	68.1	
71 1,2-戊二烯	2.21 ^①	2.06	1.90 ^②	1.86	98.0	68.1	
72 顺-1,3-戊二烯	2.21 ^①	2.12	1.90 ^②	1.91	100	68.1	

续表

有 机 物	-lgS		-lgK _{ow}		M _v	M	m _p C ^④
	测定值	估算值	测定值	估算值	ml/mol		
二 烯 烃							
73 反-1,3-戊二烯	2.26 ^①	2.15	1.90 ^②	1.94	101	68.1	
74 1,4-戊二烯	2.09	2.22	1.90	1.99	103	68.1	
75 1,5-己二烯	2.69	2.74	2.40	2.43	119	82.1	
76 1,6-庚二烯	3.34	3.23	2.90	2.85	134	94.1	
炔 烃							
77 1-丁炔	1.28	1.08	1.44 ^②	1.48	83.0	54.1	
78 2-丁炔	0.820	0.90	1.44 ^②	1.32	78.0	54.1	
79 1-戊炔	1.64	1.67	1.98	1.97	99.0	68.1	
80 2-戊炔	1.64	1.67	1.98 ^②	1.97	99.0	68.1	
81 1-己炔	2.36	2.25	2.36	2.47	115	82.2	
82 1-庚炔	3.01	2.84	2.98	2.96	131	96.2	
83 1-辛炔	3.66	3.46	3.48	3.49	148	110	
84 1-壬炔	4.24	4.06	3.98	3.98	164	124	
85 1,6-庚二炔	1.75	2.14	2.46	2.37	92.4	124	
86 1,8-壬二炔	2.98	3.42	3.46	3.46	147	106	
环烷烃							
87 环丙烷		1.26		1.08	54.0	42.1	
88 环戊烷	2.65	2.66	2.05	2.06	94.0	70.1	
89 环己烷	3.10	3.15	2.46	2.40	108	84.2	
90 甲基环戊烷	3.30	3.29	2.35	2.50	112	84.2	
91 环庚烷	3.50	3.60	2.87	2.72	121	98.2	
92 甲基环己烷	3.85	3.85	2.76	2.89	128	98.2	
93 环辛烷	4.15	4.06	3.28	3.04	134	112	
94 1,1-二甲基环戊烷	4.04 ^①	3.92	3.07 ^②	2.94	130	98.2	
95 1-顺-2-二甲基环己烷	4.04	4.31	3.06	3.21	141	112	
96 1-反-2-二甲基环戊烷	4.04 ^①	3.96	3.07 ^②	2.97	131	98.2	
97 1-反-3-二甲基基环戊烷	4.04 ^①	3.99	3.07 ^②	2.99	132	98.2	
98 1-顺-2-二甲基环戊烷	4.04 ^①	3.82	3.07 ^②	2.87	127	98.0	
99 1-顺-3-二甲基环戊烷	4.04 ^①	3.99	3.07 ^②	2.99	132	98.2	
100 乙基环戊烷	3.96 ^①	3.85	3.00 ^②	2.89	128	98.2	
101 1,1,2-三甲基环戊烷	4.31 ^①	4.48	3.28 ^②	3.34	146	112	
102 1,1,3-三甲基环戊烷	4.31 ^①	4.48	3.28 ^②	3.34	146	112	
103 1,1-二甲基环己烷	4.31 ^①	4.13	3.28 ^②	3.29	144	112	
104 反-1,3-二甲基环己烷	4.31 ^①	4.38	3.28 ^②	3.26	143	112	
105 乙基环己烷	4.47 ^①	4.34	3.41 ^②	3.24	142	112	
106 丙基环己烷	5.13 ^①	4.94	3.95 ^②	3.65	159	126	
107 环癸烷	5.71 ^①	5.08	4.42 ^②	3.75	163	140	
环烯烃							
108 环戊烯	2.11	1.98	1.75	1.76	88.0	68.1	
109 环己烯	2.59	2.45	2.16	2.14	101	82.1	
110 环庚烯	3.16	2.99	2.57	2.58	116	96.2	
111 1-甲基环己烯	3.27	3.09	2.57	2.67	119	96.2	
112 1,4-环己二烯	2.06	2.19	1.49 ^②	1.94	94.0	80.1	
113 4-乙烯环己烯	3.34	3.49	2.57 ^②	2.99	130	108	
114 环庚三烯	2.17	2.51	1.05 ^②	2.20	103	92.2	