谨以此文庆贺卢佩章院士80华诞!

多氯联苯的正辛醇-空气分配系数与气相色谱保留参数的关联

张 青,赵洪霞,陈吉平,梁鑫淼 (中国科学院大连化学物理研究所,辽宁大连116023)

摘要 通过对 19 种多氯联苯(PCBs)在 DB-1, DB-5 和 DB-1701 等 3 种色谱柱上的气相色谱(GC)保留参数 *A*, *B* 值 与正辛醇-空气分配系数(K_{oa})的相关分析,发现 GC 保留参数 *A*, *B* 与 K_{oa}存在明显的线性关系。采用了逐步回归 的方法,建立了保留参数 *A*, *B* 与 K_{oa}的二元回归方程,相关系数的平方达到了 0.99 以上,标准偏差小于 0.11。此 外 根据实验测定的 153 个 PCBs 的 GC 保留参数以及定量构效关系(QSAR)研究中的 56 个预测值,对剩余 190 种 PCBs 的 K_{oa}值进行了预测。

关键词 :气相色谱保留参数 ;正辛醇-空气分配系数(K_{oa}) ;多氯联苯 中图分类号 :0658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2005)05-0441-04

Correlation Between Octanol-Air Partition Coefficients and Retention Parameters of Polychlorinated Biphenyls on Gas Chromatographic Columns

ZHANG Qing , ZHAO Hongxia , CHEN Jiping , LIANG Xinmiao

(Dalian Institute of Chemical Physics , The Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023 , China)

Abstract : Octanol-air partition coefficient (K_{oa}) is a key descriptor for describing the partitioning of organic pollutants, especially persistent organic pollutants (POPs), between air and environmental organic phases. Thus it is necessary to determine or predict the K_{oa} values of these compounds. A novel method was introduced to describe the quantitive relationship between the octanol-air partition coefficients and gas chromatographic (GC) retention parameters A, B values of polychlorinated diphenyls (PCBs) which are typical persistent organic pollutants. By the correlation analysis between GC retention parameters A, B values of PCBs on DB-1, DB-5 and DB-1701 columns, and their octanol-air partition coefficients, a good linear relationship was found. The stepwise multiple linear regression was used to derive binary equations with the correlation coefficients greater than 0.99, and the standard deviations are less than 0.11. In addition, based on the 153 experimental A, B values and 56 predicted A, B values, the K_{oa} values of the remaining 190 PCBs were predicted.

Key words : gas chromatographic retention parameters ; octanol-air partition coefficients (K_{oa}) ; polychlorinated biphenyls

有机污染物的正辛醇-空气分配系数(*K*_{oa})是研 究疏水有机污染物在环境中迁移行为的一个重要的 理化参数,它能很好地描述有机污染物在空气、土壤 和植物叶片等介质中的迁移、分配能力,对于评价两 极地区的大气污染及生物污染尤为重要。正辛醇-空气分配系数的定义式为^[1]:

$$K_{\rm oa} = C_{\rm o}/C_{\rm a} \tag{1}$$

式中 *C*。,*C*。分别是溶质在正辛醇和空气相中的浓度。目前,基于正辛醇-空气分配系数已成功地建立

了很多持久性有机污染物在环境中迁移、转化的模型^[2-4]。然而溶质在正辛醇-空气中的分配系数的 直接测定非常繁琐费时,且受诸多外在因素的影响, 因此发展一些估算溶质在正辛醇-空气中的分配系 数的方法非常有意义。目前已经形成了一些估算方 法,如正辛醇-水分配系数(*K*_{ow})估算法^[5]、量子化 学参数法^[6]、线性自由能法^[7]等,而采用气相色谱 法预测*K*_{ow}的报道不多^[8]。本文以持久性有机污染 物多氯联苯(PCBs)为例,介绍了一种气相色谱保

收稿日期 2005-07-08

作者简介:张 青,男,博士,副研究员,Tel (0411)84379569,Fax (0411)84379562,E-mail:qzhang@dicp.ac.cn.

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(国家"973"项目(No. 2003CB150001).

谱

留指数法预测正辛醇-空气分配系数的方法,研究结 果表明这种方法具有良好的预测能力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP5890 气相色谱仪,包括电子捕获检测器 (ECD)和分流/不分流进样系统;DL-800 色谱工作 站;美国 J&W Scientific 公司生产的 60 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm 的毛细管色谱柱 DB-1,DB-5 和 DB-1701 柱。

PCB 混合物标准溶液(National Research Council of Canada),分别含有以下 PCBs 组分:--氯代 PCBs :1 和 3(1 和 3 为 PCB 的编号,该编号由 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)命名,下同);二氯代 PCBs :4,8,10 和 15;三氯代 PCBs :18,19,22,28,33 和 37;四氯代 PCBs :44,49,52,54,70,74,77 和 81;五氯代 PCBs : 87,95,99,101,104,105,110,114,118,119,123 和 126;六氯代 PCBs :128,138,149,151,153,153,155, 156,157,158,167,168 和 169;七氯代 PCBs :170, 171,177,178,180,183,187,188,189 和 191;八氯代 PCBs :194,199,201,202 和 205;九氯代 PCBs :206 和 208;十氯代 PCBs :209。Aroclor 1016,1221, 1242,1260 和 ClophenA50(德国国家环境与健康研 究中心,生态化学研究所提供)。

1.2 实验方法

HP5890 气相色谱仪,采用分流进样模式;电子 捕获检测器保持 300 ℃;N,为载气,柱头压力为 0.172 MPa(25 psi),在DB-5,DB-1和DB-1701色 谱柱上,分别测定 PCBs 在 180, 190, 200, 210, 220, 230 240 和 250 ℃ 等 8 个恒温条件下的保留时间以 获取保留参数。在不同恒温条件下的死时间由二氯 甲烷测定。恒温条件下各 PCBs 组分在各色谱柱上 的识别是通过与以下数据或谱图的比较完成的: Mullin 等^[9]在 SE-54 柱上获得的全部 209 种 PCBs 的相对保留值及谱图 ;Larsen 等^[10]用一系列 Aroclor 混合样(Aroclor 1016,1232,1248 和 1262 等) 在 SIL-5, SIL-8 和 SIL-19 毛细管柱上获得的各 PCBs 组分的分离谱图 ;Frame^[11]发表的不同固定 相上各 PCB 组分的相对保留数据及一系列 Aroclor 样品中的 PCB 组分的含量分布数据 ;本文在各色谱 柱上分别用 PCB 混合标准溶液予以确认。

2 结果与讨论

2.1 理论

根据式(1)可知 K_{oa}是表征溶质在气-液两相中

分配能力的系数,如果把正辛醇填充至气相色谱柱 作固定相,那么正辛醇-空气分配系数可以通过下式 计算获得:

 $K_{\rm oa} = k\beta \tag{2}$

式中 *k* 为溶质的气相色谱保留因子 *β* 为相比。遗憾的是,对于 PCBs 等有机污染物来讲,其饱和蒸汽压比正辛醇要低很多,因此通过气相色谱法直接测定 *K*_{oa}是不可能的。但如人们所知,不同选择性的色谱柱间保留指数可以准确地换算,如式(3)所示:

$$I = AI' + BN + C \tag{3}$$

式中 *I I* '是溶质在两种不同固定相上的保留指数; *N* 是溶质的含碳数;*A* ,*B* 和 *C* 是常数,*A* 反映了一 种固定相相对于另一种固定相对同碳数异构体的分 离能力大小 *B* 反映了一个甲基在两种固定相上贡 献自由能的差别,*C* 反映了不同官能团化合物在两 种固定相上相互作用的差别。对于 PCBs 而言, N = 0, $C = c_1 \alpha_A + c_2 \mu^2 + c_3 \chi_H + c_4$ 。因此式(3)可改 为:

 $I = AI' + c_1 \alpha_A + c_2 \mu^2 + c_3 \chi_H + c_4$ (4) 式(4)中 c_1 , c_2 , c_3 和 c_4 是常数; α_A 是极化率; μ 是 偶极距 χ_H 是氢键能。根据式(2)~(4),可以推出 log K_{α} 的准确估算式,用式(5)表示:

 $\log K_{oa} = A \log k + c_1 \alpha_A + c_2 \mu^2 + c_3 \chi_H + c_4$ (5)

尽管通过式(5)可以直接计算 PCBs 的 $\log K_{oa}$ 值,但由于在式(5)中,有关 PCBs 的这些分子间作 用参数的缺少,因此用式(5)直接计算 $\log K_{oa}$ 值也 是困难的。而气相色谱的保留参数 A,B 值可以很 好地表述这些分子间的作用参数,因此 $\log K_{oa}$ 与气 相色谱的保留参数 A,B 值可能会存在式(6)这样的 线性关系。

$$\log K_{oa} = a_0 + a_1 A_1 + b_1 B_1 + a_2 A_2 + b_2 B_2 + \dots$$

$$a_{2}A_{2} + b_{2}B_{2} + \dots + a_{n}A_{n} + b_{n}B_{n}$$
 (6)

其中 a_0 为常数项 $a_1, a_2, ..., a_n$ 和 $b_1, b_2, ..., b_n$ 为 线性回归系数 A_n, B_n 为溶质组分 n 的保留参数。 对于式(6)中的 A, B 值 ,通过溶质在气相色谱中的 保留时间可直接获得,因此通过式(6)可以方便、准 确地对溶质的 log K_{oa} 值进行估测。

2.2 色谱柱的表征

GC 色谱柱的选择及分子间相互作用是通过线 性溶剂化关系表征来完成的。在色谱领域,通过保 留参数与溶质溶剂化参数的关联分析,运用线性溶 剂化自由能(LSER)对分配或吸附过程中的分子作 用力进行表征,是近年来广泛采用的方法。其理论 基础是溶质在固定相上的保留决定于溶质分子与固 定相间的各种作用力(色散、静电、偶极/极化、氢键 碱性和酸性等): $SP = SP_0 + l\log L^{16} + S\pi + a\alpha_H + b\beta_H + d\delta$ (7) 式中 *SP* 是热力学参数,如平衡系数或色谱中的保 留因子等;*SP*₀ 是 *SP* 的常数;log *L*¹⁶ 为色散力作用 和在溶剂分子中形成空穴时的吸收能量效应; *π* 为 诱导偶极及偶极作用大小的量度; $\alpha_H \beta_H 分别表示$ 化合物在溶质-溶剂相互作用中提供质子或接受质 子的能力 δ 为 Hildebrand 溶解度参数; *l*, *S*, *a*, *b*, *d* 是溶剂化参数的系数,这些系数的大小和正负反映 了影响保留的响应分子间作用力的强弱和方向。

Zhang 等^[8]根据式(7),以 13 种化合物作为探 针化合物,对 4 种色谱柱(DB-5,DB-Dioxin,RTX-2330 和 007-FFAP)与化合物的作用力进行了表征。 由于 DB-5 柱是分析 PCBs 组分最常用的色谱柱,因 此我们以 DB-5 柱的表征结果($SP_0 = -2.911$, l = 0.400,S = 0.416,a = 0.011,b = 0.058,d = 0; SD = 0.017,r = 1.000,n = 13)为例进行说明。从表 征结果可以看到,l和S的值相当,表明在 DB-5 柱 上色散力和诱导力的作用基本相同,因此可以采用 极性强于 DB-5 柱、色散力相对占优势的 DB-1 柱和 极性强于 DB-5 柱、诱导力相对占主导的 DB-1701 柱与 DB-5 柱 3 种色谱柱的保留参数来估算 K_{oa} 值。 2.3 log K_{oa} 与保留参数 A B 值的回归分析

19 种 PCBs 在 20 ℃时的 K_{oa} 值由 Harner 等^[12] 用发生柱(generator column)测得,结果见表 1。

采用逐步回归的方法分别考察了 19 种 PCBs 在 20 ℃条件下的 K_{oa}与 3 种色谱柱上的保留参数 A B 值的相关性。在 6 个保留参数中,log K_{oa}与 B_{(DB-1701})的相关性最好,相关系数的平方为 0.987, 标准偏差为0.1205个对数单位。当增加 DB-1 柱的 保留指数 A 值时,log K_{oa}与 3 种色谱柱上的 A, B 值

表 1	Harner	等[12]	测定的	log	Koa	实验值	i
-----	--------	-------	-----	-----	-----	-----	---

Table 1 log K_{oa} values measured by Harner <i>et al</i> [[]	12]
--	-----

PCB No.	$\log K_{oa}$	A	B	
3	7.01	-4.82	3470	-
15	7.88	- 5.06	3792	
29	8.03	-4.77	3792	
49	8.57	-4.96	3981	
53	8.24	-5.26	3965	
61	8.90	-2.89	3464	
66	9.22	-3.82	3827	
77	9.96	-3.14	3828	
95	9.06	-4.30	3904	
96	8.77	-4.60	3913	
101	9.31	-3.82	3841	
105	10.27	- 5.68	4678	
118	10.08	- 5.92	4693	
126	10.61	- 5.98	4870	
138	10.09	-5.57	4584	
153	10.04	-6.02	4695	
155	9.16	-2.21	3954	
171	10.51	-5.71	4757	
180	10.75	-4.70	4535	

log $K_{oa} = A + B/T$; T : absolute temperature.

的相关性得到了最大的改善,相关系数的平方增加 到 0.991,而其他参数的加入不能很好地改善其相 关性。当在公式中加入第三个变量时,相关性的改 善也不是很明显,相关系数提高得不是很大,此外还 存在一定的共线性效应。因此基于 $\log K_{oa}$ 与保留 参数 $B_{(DB-1701)}$ 和 $A_{(DB-1)}$ 值间的对应关系,建立了 20 ℃时预测 $\log K_{oa}$ 的模型:

$$\log K_{oa} = 2.189 \times 10^{-3} B_{(DB-1701)} + 0.83 A_{(DB-1)} + 3.557$$

N = 19, $R^2 = 0.991$, SD = 0.1021, F = 925.977其中 :R 表示相关系数, SD 表示标准偏差, F 表示统 计方差检测值, N 表示样本数。 $F_{0.05}$ 表示置信度为 0.05 时的统计方差临界值,为了进一步验证这种相 关关系,我们还进行了统计方差检验,在置信度为 0.05 时,各线性模型的统计方差检测值F 明显高于 其对应的临界值($F_{0.05} = 3.52$),显著性很高,表明 GC 保留参数 A, B 值与 log $K_{0.05}$ 值的线性非常好。

表 2 列出了用上述模型估算的 19 种 PCBs 的 K_{oa}值及相对误差值。同时,表 2 中也列出了 Chen 等^[13]用偏最小二乘法(PLS)建立的量子化学参数 模型所预测的 K_{oa}值和相对误差。从表 2 可以看 出,Chen 等预测的最大相对误差为 3.4%,而本文用 GC 保 留 指 数 模 型 所 预 测 的 最 大 相 对 误 差 为 2.28%。从整体上看,本文的预测结果更接近于实 验值。图 1 显示了 19 种 PCBs 的正辛醇-空气分配 系数实验值和预测值的相关关系。

表 2 20 ℃下 19 种 PCBs 的实验测定值与预测值的比较 Table 2 Comparison of log K_{oa} values of 19 PCBs between experimental and predicted values by quantum chemistry and GC method at 20 ℃

PCB	Exp.	Predicted values	
No.	value	quantum chemistry [1] (RE^* /%)	GC(<i>RE</i> /%)
3	7.01	7.11(1.43)	7.03(0.31)
15	7.88	8.10(2.79)	7.83(0.59)
29	8.03	8.27(2.99)	7.85(2.28)
49	8.57	8.33(2.80)	8.55(0.23)
53	8.24	7.96(3.40)	8.38(1.68)
61	8.90	8.99(1.01)	8.94(0.46)
66	9.22	9.36(1.52)	9.13(0.94)
77	9.96	9.70(2.61)	9.93(0.31)
95	9.06	9.04(0.22)	9.15(1.00)
96	8.77	8.76(0.11)	8.75(0.27)
101	9.31	9.34(0.32)	9.37(0.59)
105	10.27	10.18(0.88)	10.08(1.90)
118	10.08	9.90(1.79)	9.96(1.15)
126	10.61	10.63(0.19)	10.54(0.67)
138	10.09	10.07(0.20)	10.23(1.39)
153	10.04	10.01(0.30)	10.10(0.61)
155	9.16	9.27(1.20)	9.26(1.11)
171	10.51	10.65(1.33)	10.50(0.05)
180	10 75	$11 \ 01(2 \ 42)$	10 74(0 07)

*RE : relative error.

根据实验测定的 153 种 PCBs 在 3 种色谱柱上 的 *A*,*B* 值以及本文采用定量构效关系(QSAR)以 PCBs 的 19 种取代模式为描述符,153 种 PCBs 的 保留参数 *A*,*B* 值为训练集和验证集建立的模型,对 剩余的 56 种 PCBs 预测的 *A*,*B* 值(见文献[14]), 用本文模型把全部剩余的 190 种 PCBs 在 20 ℃时 的 K_{as} 值进行了预测,结果见表 3。

表 3 剩余 190 种 PCBs 在 20 ℃时的 log K_{oa}预测值 Table 3 The predicted log K_{oa} values at 20 ℃ of the remaining 190 PCBs

PCB		PCB		PCB		PCB	
No.	$\log K_{oa}$						
1	6.65	54	8.09	109	8.73	162	10.52
2	6.98	55	9.46	110	9.77	163	10.25
4	7.21	56	9.44	111	9.54	164	10.20
5	7.55	57	8.90	112	9.30	165	9.94
6	7.46	58	7.98	113	9.34	166	9.27
7	7.26	59	8.82	114	9.99	167	10.35
8	7.53	60	9.36	115	9.56	168	10.14
9	7.33	62	8.55	116	9.22	169	11.02
10	7.17	63	8.97	117	9.37	170	10.91
11	7.68	64	8.87	119	9.38	172	10.70
12	7.89	65	8.49	120	9.59	173	10.55
13	7.88	67	8.89	121	9.17	174	10.35
14	7.62	68	8.86	122	10.05	175	10.19
16	8.08	69	8.53	123	10.03	176	10.12
17	7.85	70	9.15	124	9.96	177	10.50
18	7.89	71	8.89	125	8.46	178	10.16
19	7.75	72	8.83	127	10.05	179	9.95
20	8.38	73	8.58	128	10.36	181	10.47
21	8.33	74	9.01	129	10.30	182	10.48
22	8.47	75	8.60	130	10.18	183	10.27
23	7.14	76	9.08	131	10.10	184	10.09
24	8.05	78	9.41	132	10.03	185	10.24
25	8.18	79	9.34	133	8.89	186	10.19
26	8.20	80	9.08	134	9.97	187	10.27
27	7.89	81	8.46	135	9.76	188	10.03
28	8.25	82	9.90	136	9.66	189	11.25
30	8.56	83	9.54	137	10.08	190	10.93
31	7.27	84	9.46	139	9.79	191	10.79
32	8.06	85	9.64	140	9.88	192	10.68
33	8.37	86	9.39	141	10.09	193	10.54
34	7.99	87	9.66	142	9.71	194	11.42
35	7.66	88	9.03	143	8.83	195	11.18
36	8.44	89	8.23	144	9.83	196	10.90
37	8.92	90	9.29	145	9.51	197	10.81
38	8.59	91	9.15	146	10.05	198	10.80
39	8.51	92	9.33	147	9.75	199	10.87
40	9.02	93	8.97	148	9.63	200	10.87
41	8.80	94	8.02	149	9.88	201	10.34
42	8.78	97	9.58	150	9.43	202	10.28
43	7.61	98	9.07	151	9.76	203	10.86
44	8.81	99	9.35	152	9.45	204	10.77
45	8.49	100	8.69	154	8.62	205	11.47
46	8.79	102	9.04	156	10.67	206	11.59
41/	8.51	103	7.93	157	10.76	207	11.06
48	8.54	104	7.70	158	10.28	208	10.89
50	8.20	106	9.76	159	10.39	209	11.59
51	8.41	107	9.94	160	10.04		
52	8.61	108	9.79	161	10.00		



色



3 结论

通过以上研究表明,GC 保留指数 *A*,*B* 值和有 机污染物的正辛醇-空气分配系数具有很好的相关 性,采用逐步回归方法建立的二元线性模型对有机 污染物的正辛醇-空气分配系数的预测结果接近于 实验值。根据实验测定的153 种 PCBs 在 3 种色谱 柱上的 *A*,*B* 值和 QSAR 研究中对56 种 PCBs 的*A*, *B* 的预测值,对剩余的190 种 PCBs 的 log *K*_{oa}值进 行了预测。和实验测定的发生柱法相比,用 GC 保 留指数法对 PCBs 在正辛醇-空气中的分配系数进 行预测不失为一种简便有效的方法。

参考文献:

- [1] Harner T, Mackay D. Environ Sci Technol, 1995, 29(6): 1599
- [2] Lee R G M , Jones K C. Environ Sci Technol , 1999 , 33 : 3 596
- [3] Weiss P. Environ Sci Technol , 2000 , 34 : 1 707
- [4] Won D Y, Corsi R L, Rynes M. Environ Sci Technol, 2000, 34:4193
- [5] Li A, Andren A W. Environ Sci Technol, 1994, 28:47
- [6] Wang Liansheng, Han Shuo. The Structure, Property and Activity of Molecules. Beijing: Chemical Industry Press(王 连生,韩 朔. 分子结构、性质与活性.北京:化学工业出版 社),1997.81
- [7] Chen J W , Harner T , Yang P , Quan X , Chen S , Schramm K W , Kettrup A. Chemosphere , 2003 , 51 :577
- [8] Zhang X M, Schramm K W, Henkelmann B, Klimm C, Kaune A, Kettrup A, Lu P C. Anal Chem, 1999, 71:3 834
- [9] Mullin M D , Pochini C M , McCrindle S , Romkes M , Safe S H , Safe L M. Environ Sci Technol , 1984 , 18 :468
- [10] Larsen B , Bowadt S , Tilio R. Int J Environ Anal Chem , 1992 , 47 :47
- [11] Frame G M. Fresenius J Anal Chem , 1997 , 357(6):714
- [12] Harner T , Bidleman T F. J Chem Eng Data , 1996 , 41 : 895
- [13] Chen J W, Harner T, Schramm K W, Quan X, Xue X Y, Kettrup A. Computational Biology and Chemistry, 2003, 27:405
- [14] Zhao H X , Zhang Q , Xue X Y , Liang X M , Kettrup A. Anal Bioanal Chem , accepted