

氯代芳香化合物生物降解性能与其化学结构的相关性^{*}

瞿福平 张晓健 何苗 顾夏声

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 E-mail: fpqu @ hotmail. com)

摘要 应用结构-活性定量关系(QSAR)研究方法, 对氯代芳香化合物的好氧生物降解性能与其化学结构间的关系(QSBR)进行了研究, 并建立了受试物的好氧生物降解速率常数与4个高阶分子连接性指数及取代基电子效应常数为结构参数的定量关系. 分析表明, 有机物取代基的电性参数和空间构型是影响受试物好氧生物降解性能的2个重要因素.

关键词 氯代芳香化合物, 生物降解性能, QSBR.

Quantitative Structure-Biodegradability for Chlorinated Aromatic Compounds

Qu Fuping Zhang Xiaojian He Miao Gu Xiasheng

(Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084 E-mail: fpqu @ hotmail. com)

Abstract The quantitative and qualitative analysis were conducted on relationship between aerobic biodegradability and chemical structure of chlorinated aromatic compounds by applying quantitative structure-activity(QSAR), and the quantitative relationship equation between aerobic biodegradability and parameters including four multi-level molecule connectivity index and one substitute group electron effect constant was also established. The result shows that: electronic factor and steric factor of substituents are two important parameters affecting aerobic biodegradability of the tested compounds.

Keywords chlorinated aromatic compound, biodegradability, QSBR.

有机物化学结构和生物降解性能相关性的研究对于深入认识有机物生物降解规律, 揭示有机物生物降解机理, 预测有机物生物降解特性, 已显示出巨大的潜力^[1]. 氯代芳香化合物广泛存在于许多工业废水中, 常导致常规的生物处理系统处理效果不够理想^[2, 3]. 本文以典型的氯代芳香化合物为对象, 对其生物降解性能与化学结构的相关性进行研究, 旨在为该类有机物的生物降解性能预测及有效控制奠定一定的理论基础.

1 试验部分

1.1 研究对象

包括氯苯、氯酚及氯甲苯3大类的12种有机物: 氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1, 2, 4-三氯苯、邻氯酚、间氯酚、对氯酚、2, 4-二氯酚、邻氯甲苯、间氯甲苯、对氯甲苯. 在所选12

种受试物中, 有7种(5种氯苯、邻氯酚及2, 4-二氯酚)为美国EPA所列优先控制污染物^[4].

1.2 有机物生物降解性能描述参数的选定

BOD₅、BOD₅/COD、动力学常数或降解速率等参数中, 动力学常数具有不受浓度、处理工况等条件的影响, 是最理想的用于结构-生物降解性能关系研究中生物降解性能的描述参数. 因此本文选定了好氧降解速率常数作为描述参数, 受试物的好氧降解速率常数的测定方法参见文献[5].

2 结果与讨论

表1列出了受试物的结构式及其测得的好氧降解速率常数.

^{*} 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China)及环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助项目
瞿福平: 男, 32岁, 博士后
收稿日期: 1997-11-12

表 1 氯代芳香化合物结构及好氧生物降解速率常数 $K/L \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

有机物	氯苯	邻二氯苯	间二氯苯	对二氯苯	1,2,4-三氯苯	邻氯酚	间氯酚	对氯酚	2,4-二氯酚	邻氯甲苯	间氯甲苯	对氯甲苯
结构式												
K	0.0073	0.0061	0.0051	0.0030	0.0011	0.0127	0.0142	0.0107	0.0091	0.0102	0.0093	0.0078

2.1 受试物好氧生物降解性能的规律性

12种受试物的 K 由大到小的顺序为氯酚类 > 氯甲苯类 > 氯苯类, 在每一类中, 具有随着氯代程度的增加, K 降低的规律. 在3种二氯苯的同分异构体中, K 存在邻位 > 间位 > 对位. 羟基的引入可大大增加有机物的 K . 在3种一氯酚的同分异构体中, 存在间位 > 邻位 > 对位. 甲基的引入同羟基一样, 可使有机物的 K 增加, 但不如羟基作用明显, 在3种一氯甲苯的同分异构体中, 存在邻位 > 间位 > 对位.

2.2 受试物好氧生物降解性能与化学结构间的定量关系(QSBR)

量子生物学的研究认为^[6], 物质的电荷特性、三维空间构型、以及疏水特性是影响生物降解性能的3大主要结构因素, 即:

$$K = f(EP, SP, HP)$$

式中, K 为生物降解速率常数; EP 为电性参数; SP 为空间参数; HP 为疏水参数.

2.2.1 结构参数的选定

描述有机物结构的参数有很多种, 这些参数都有其各不相同的反映侧重点^[7], 如何选择可信、易测量或易计算的结构参数, 是建立定量关系的一个重要环节.

(1) 电性参数 充分考虑受试物不同取代基在电性上的差别, 选定可反映不同取代基特性的取代基电子效应常数 σ 作为电性参数.

(2) 空间参数 针对受试物是一类具有相同苯环核心、不同取代基类型、数量及取代位置的分子, 选定依据拓扑理论发展起来的分子连接性指数作为空间参数, 其特点是它可实现对分子空间结构差异的定量化, 特别是对同分异构体. 本研究首先计算出了每一种受试物从0到高至4阶的14个分子连接性指数及价指数, 然后对其进行相关性分析, 筛选出了最有代表性的7个参数, 如表2所示.

(3) 疏水参数 选用较为传统的辛醇/水分

表 2 氯代芳香化合物好氧生物降解速率常数及其结构参数

受试物	疏水参数 $\log K_{ow}$	空间参数-分子连接性指数							电性参数 σ	K
		1X_v	3X_c	$^3X_\chi$	4X_p	$^4X_p^y$	$^4X_{pc}$	$^4X_{pc}^y$		
氯苯	2.780	2.4768	0.2887	0.1887	1.3067	0.5598	0.4082	0.2179	0.31	0.0073
邻二氯苯	3.390	2.9596	0.4714	0.3269	1.5017	0.7102	1.1381	0.7475	0.62	0.0061
间二氯苯	3.450	2.9536	0.5774	0.3774	1.7374	0.8952	0.7416	0.4066	0.62	0.0051
对二氯苯	3.930	2.9536	0.5774	0.3774	1.4267	0.6810	0.8165	0.4358	0.62	0.0030
1,2,4-三氯苯	4.060	3.4364	0.7601	0.5156	1.8168	0.9952	1.4783	0.9382	0.93	0.0011
邻氯酚	2.000	2.6171	0.4714	0.2280	1.5017	0.5872	1.1381	0.4094	0.19	0.0127
间氯酚	2.130	2.6111	0.5774	0.2632	1.7374	0.6603	0.7416	0.2836	0.19	0.0142
对氯酚	2.350	2.6111	0.5774	0.2632	1.4267	0.5668	0.8165	0.3040	0.19	0.0107
2,4-二氯酚	2.830	3.0939	0.7601	0.4167	1.8168	0.8887	1.4783	0.6001	0.50	0.0091
邻氯甲苯	3.164	2.8935	0.4714	0.3078	1.5017	0.6864	1.1381	0.6822	0.20	0.0102
间氯甲苯	3.159	2.8875	0.5774	0.3554	1.7374	0.8499	0.7416	0.3829	0.20	0.0093
对氯甲苯	3.159	2.8875	0.5774	0.3554	1.4267	0.6589	0.8165	0.4104	0.20	0.0078

配系数 $\log K_{ow}$, 该参数与其它疏水参数具有较好的相关性, 且报道较多、较易获得.

2.2.2 受试物好氧生物降解性能与化学结构定量关系的建立

表2汇总了受试物的电性参数、空间参数、疏水参数及它们的好氧降解速率常数.

为了定量地找出关键影响因素及其影响作用的大小, 本文采用了逐步多元回归的方法进

行统计分析,得到了如下关系式:

$$K = -0.0153^3X_c^v + 0.0171^4X_p^v - 0.0164^4X_p^v + 0.0029^4X_{pc}^v - 0.0091\sigma - 0.0011$$

方程总的相关系数 $R = 0.9966$, 对上式进行 F 检验, 所得结果如表 3 所示。

表 3 统计分析检验结果

变差来源	自由度	平方和	标准偏差	F
回归	5	1.5959×10^{-4}		
残差	6	1.0966×10^{-6}	4.2751×10^{-4}	174.64
总和	11	1.6069×10^{-4}		

由 F 分布表查得, $F_{0.01}(5, 6) = 8.75$, 显然 F 计算值远大于 $F_{0.01}(5, 6)$, 表明回归方程在 0.01 水平高度显著。

从回归方程可以看出, 有机物的空间参数和电性参数为影响有机物好氧生物降解性能的重要参数, 疏水性参数由于它与生物降解性能的相关性不显著而被剔除。

从引入模型中描述空间参数的分子连接性指数来看, 主要有 $^3X_c^v$ 、 $^4X_p^v$ 、 $^4X_p^v$ 、 $^4X_{pc}^v$ 4 个参数。这 4 个参数所反映的影响生物降解性能的主要空间拓扑信息特征主要有以下 3 类: ① 受试物分子的大小; ② 受试物取代基的数量及其位置; ③ 受试物取代基的种类。

其中, 第 1 类拓扑信息特征在模型中可由 3 阶簇项指数 $^3X_c^v$ 描述。由指数的拓扑含义可知, $^3X_c^v$ 是对杂原子进行修正后的价指数, 反映的是分子大小信息, 从表 2 的数据可以看出, 分子越大, $^3X_c^v$ 值越大, 在方程中 K 与 $^3X_c^v$ 呈负相关关系, 即分子越大, K 越小。

第 2、3 类拓扑信息特征可由 4 个参数共同描述。 $^3X_c^v$ 还可反映分支点的多少, 而 $^4X_p^v$ 、 $^4X_p^v$ 反映的是分子间原子相连接的信息, $^4X_{pc}^v$ 则兼容分子的分枝情况及原子间的连接情况(取代基的数量及位置), 在这 4 个参数中, $^3X_c^v$ 和 $^4X_p^v$ 为价指数, 反映不同杂原子(取代基)类型对生物降解性能的影响。

由于该方程用了 4 个分子连接性指数从不同侧面包含了多方面的空间信息, 所以能较准确地反映具有不同取代基数量、不同取代位置及不同取代类型的有机物的生物降解性能。从回归方程建立过程来看, 对于分子连接性指数

的筛选是针对氯代芳香化合物而言的, 因此方程可用于对与受试物结构类似的氯代芳香族化合物生物降解性能的定量分析。

3 小结

(1) 有机物的生物氧化过程是微生物从有机物夺取电子的过程, 因此反应中心上的电荷特性是影响有机物好氧降解性能的一个重要因素。羟基和甲基是一个供电子基, 在氯苯类化合物中引入羧基(氯苯类)或甲基(氯甲苯)后将使苯环上电子云密度有所增加, 从而改善有机物的降解性能, 特别是羟基更为明显。这些均表明取代基的电荷特性是影响有机物的生物降解性能的因素之一。

(2) 受试物中同分异构体表现出不同的生物降解性能。在 3 种二氯苯和 3 种氯甲苯中, K 存在邻位 > 间位 > 对位, 而在 3 种一氯酚中, 存在间位 > 邻位 > 对位, 这些差异表明分子空间构型亦是影响好氧生物降解性能的因素之一。

(3) 用逐步多元回归统计分析的方法, 剔除贡献较小的参数, 最后得到的方程表明电性参数和空间参数是影响生物降解性能的主要参数。该方程简捷、实用、反映了事物的本质, 对于揭示氯代芳香化合物生物降解特性具有重要理论意义。

参 考 文 献

- 1 Karcher W et al. Practical Application of Quantitative-Activity Relationships (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicity. Kluwer Academic Publishing, 1990. 1-26
- 2 Gibson D T. Microbial Degradation of Organic Compounds. New York: Marcel Dekker, 1984. 319-353
- 3 瞿福平等. 氯代芳香化合物的生物降解性研究进展. 环境科学, 1997, 18(2): 74
- 4 周文敏等. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 11-16
- 5 瞿福平等. 氯苯类有机物生物降解性及共代谢作用研究. 中国环境科学, 1997, 17(2): 142
- 6 刘次全等. 量子生物学及其应用. 北京: 高等教育出版社, 1990. 380-389
- 7 王飞越等. 有机物结构-活性定量关系及其在环境化学和环境毒理学中的应用. 环境科学进展, 1992, 2(1): 26