

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第3期

Vol.33 No.3

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究	陈颖军,蔡伟伟,黄国培,李军,张干(673)
天山典型冰川区雪冰中碳质气溶胶浓度特征研究	王圣杰,张明军,王飞腾,李忠勤(679)
兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究	赵素平,余晔,陈晋北,刘娜,何建军(687)
不同交通状况下道路边大气颗粒物数浓度粒径分布特征	杨柳,吴焯,宋少洁,郝吉明(694)
南京市夏季大气气溶胶新粒子生成事件分析	王红磊,朱彬,沈利娟,康汉青,刁一伟(701)
西北干旱区降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征及其水汽输送	李小飞,张明军,李亚举,王圣杰,黄小燕,马潜,马雪宁(711)
海南东部河口和近岸海域总溶解态无机砷的分布及季节变化	曹秀红,任景玲,张桂玲,张金娥,杜金洲,朱德弟(720)
大辽河口痕量元素砷的河口混合行为	简慧敏,姚庆祯,于立霞,田琳(727)
渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价	徐亚岩,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁(732)
青岛近岸表层海水中 PAHs 的分布特征及物源初步解析	李先国,邓伟,周晓,唐旭利,魏新运,王岩(741)
广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降	孔祥胜,祁士华,黄保健,张原,李杰(746)
上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别	董辰寅,张卫国,王冠,马鸿磊,刘圆,刘莹,叶雷平,俞立中(754)
溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用	王树芳,王丽亚,王晓红,林沛,刘久荣,辛宝东,贺国平(760)
地下水污染风险评价中特征污染物量化方法探讨	王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(771)
用于地下水回灌的再生水预处理工艺研究	高清端,张薛,赵璇,赵刚(777)
菲律宾蛤仔养殖对胶州湾沉积物-水界面生源要素迁移的影响	邓可,刘素美,张桂玲,陆小兰,张经(782)
南京市九乡河流域景观格局空间分异对河流水质的影响	胡和兵,刘红玉,郝敬峰,安静(794)
上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征	王楠,毛亮,黄海波,张进忠,周培(802)
不同粒径地表街尘中重金属在径流冲刷中的迁移转化	何小艳,赵洪涛,李叙勇,连宾,王小梅(810)
新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究	何丽君,马邕文,王金泉,李东亚,王艳(817)
改性膨润土应急截留液态有机物的性能及机制	李宇,刘贤君,张兴旺,雷乐成(825)
卵圆卡盾藻香港株过氧化氢产生的影响因素研究	江涛,吴霓,钟艳,江天久(832)
芽孢杆菌 B1 胞外活性物质对球形棕囊藻的溶藻特性研究	李蕾,赵玲,尹平河(838)
底泥对洋河水库微囊藻和鱼腥藻生长影响的研究	储昭升,张玉宝,金相灿,徐颖,杨红君(844)
新型无极准分子光源深度处理水相中含 N-杂环化合物	叶招莲,汪斌,路娟娟,李峰,张仁熙(849)
La/Ce 掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究	郑辉,戴启洲,王家德,陈建孟(857)
DTT 对三苯基甲染料脱色的研究	潘涛,刘大伟,任随周,郭俊,孙国萍(866)
pH 及络合剂对亚铁活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究	张成,王金泉,马邕文,王艳,黄明智,兰明(871)
臭氧降解高浓度腐殖酸动力学	郑可,周少奇,杨梅梅(879)
采用体积信息熵表征颗粒污泥系统稳定性及其稳定机制	李志华,姬晓琴,李胜,谢磊,赵海龙,王晓昌(885)
活性污泥的理化性质与絮凝调理投药量的关系	李婷,王毅力,冯晶,徐萌(889)
不同颗粒龄的好氧颗粒污泥性能的研究	周曼,杨昌柱,濮文虹,罗应东,龚建宇(896)
颗粒粒径与数量对硝化与反硝化过程的影响	李志华,曾金锋,李胜,姬晓琴,王晓昌(903)
氧化沟不同曝气模式对氮磷去除性能的优化与比较	郭昌梓,彭党聪,陈雪梅,王丹(910)
生物沥浸的酸化效应对城市污泥脱水性能的影响	朱海风,周立祥,王电站(916)
2 种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物生态研究	钱殷,全向春,裴元生,马景赞,陶锟(922)
微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响	范分良,黄平容,唐勇军,李兆君,梁永超(932)
干旱沙区人工固沙植被演变过程中土壤有机碳氮储量及其分布特征	贾晓红,李新荣,周玉燕,李元寿(938)
密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究	王淑芳,王效科,欧阳志云(946)
外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响	莫艳华,汤佳,张仁铎,李方舟(952)
低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用	姚佳佳,康福星,高彦征(958)
液固比对土壤洗涤去除多环芳烃效果的影响	吴威,姜林,陈家军,彭胜(965)
基于 PPI 的土地利用优化研究	武晓峰,李婷(971)
若尔盖高原湿地藻类多样性研究	陈曦,刘如钢,王艳芬,张洪勋(979)
3 种杀真菌剂对 AM 真菌侵染和黄芩生长的影响	贺学礼,王平,马丽,孟静静(987)
崇明东滩夏季沉积物厌氧氨氧化菌群落结构与空间分布特征	郑艳玲,侯立军,陆敏,谢冰,刘敏,李勇,赵慧(992)
厌氧条件下 2,2',4,4'-四溴联苯醚的微生物降解	卢晓霞,陈超琪,张姝,欧阳,尹力,吴蔚(1000)
重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响	熊士昌,尹华,彭辉,何宝燕,龙焰,叶锦韶,张娜,彭素芬(1008)
有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究	林玉珍,曾光明,张斌,陈明,蒋敏,张嘉超,鲁伦慧,刘利锋(1015)
高效木薯渣分解复合菌群 RXS 的构建及其发酵特性研究	何江,毛忠贵,张庆华,张建华,唐蕾,张宏建(1020)
四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征	童子林,刘元璐,胡真虎,袁守军(1028)
上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究	陈闯,邓良伟,信欣,郑丹,刘刈,孔垂雪(1033)
《环境科学》征稿简则(878) 《环境科学》征订启事(1007) 信息(759, 770, 870, 1027)	

有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究

林玉珍^{1,2}, 曾光明^{1,2*}, 张娉^{1,2}, 陈明^{1,2}, 蒋敏^{1,2}, 张嘉超^{1,2}, 鲁伦慧^{1,2}, 刘利锋^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要: 为探索有机农药滴滴涕和毒死蜱相应降解酶的微观降解机制, 用分子对接方法模拟了滴滴涕 (DDT) 与漆酶 (laccase)、毒死蜱 (chlorpyrifos) 与有机磷水解酶 (organophosphorus hydrolase) 的相互作用, 得到它们复合物结构的理论模型, 根据打分函数最低原则筛选出的最佳构象打分函数分别为 -103.134 和 -111.626, 二次打分函数分别为 -72.858 和 -80.261. 并应用 LPC/CSU server 研究这些最佳构象的相互作用情况, 结果表明, 滴滴涕与漆酶之间以疏水作用数量最多, 毒死蜱与有机磷水解酶以氢键和疏水作用数量最多. 漆酶的 Tyr224 和有机磷水解酶的 Arg254 在催化过程中起到了重要作用.

关键词: 滴滴涕; 毒死蜱; 漆酶; 有机磷水解酶; 生物降解

中图分类号: X131; X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)03-1015-05

Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation

LIN Yu-zhen^{1,2}, ZENG Guang-ming^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}, CHEN Ming^{1,2}, JIANG Min^{1,2}, ZHANG Jia-chao^{1,2}, LU Lun-hui^{1,2}, LIU Li-feng^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: In order to explore the microscopic degradation mechanism of organic pesticides degrading enzymes, we used molecular docking method to investigate the binding modes of DDT to laccase and chlorpyrifos to organophosphorus hydrolase, and obtained the corresponding complex structures. According to the principle of minimum scoring, the results showed that the MolDock scores were -103.134 and -111.626, re-rank scores were -72.858 and -80.261, respectively. And we used LPC/CSU server search the interactions between organic pesticides and their degrading enzymes. Our results showed that hydrophobic interaction was the strongest contacts in DDT-laccase complex, and both hydrogen bonds and hydrophobic interactions were the strongest contacts when chlorpyrifos-organophosphorus hydrolase complex. The amino acid residues Tyr224 in laccase and Arg254 in organophosphorus hydrolase were detected to play significant roles in catalytic processes.

Key words: DDT; chlorpyrifos; laccase; organophosphorus hydrolase; biodegradation

随着现代农药工业的发展, 化学农药的大量使用给环境带来了许多负面影响^[1,2]. 有机氯农药普遍都是高毒、高残留、持久性的化学物质, 能干扰人和动物的内分泌系统^[3]. 有机磷农药的长期使用也会造成一系列环境问题. 例如破坏生态系统、污染大气、水体、土壤等^[4].

微生物修复技术是消除这些污染农药的重要手段^[5,6]. 微生物降解农药主要是酶促反应. 科学家们先后从细菌、真菌、放线菌和藻类中分离出能降解特定农药的降解酶^[7]. 由于实验室直接筛选的降解菌的降解酶活性往往较低, 不能满足实际需要, 要通过定向诱变、DNA 改组等分子生物学技术提高其活性. 降解酶微观降解机制恰好是这些分子生物学技术的理论基础, 从而对降解酶的研究逐渐从宏观方面向微观方面渗透. 生物信息学是微观机制研究的重要手段^[8,9]. Trantírek 等^[10] 和 Okai 等^[11] 利用分子模拟研究脱氯化氢酶 LinA 催化 γ -HCH 的反应机

制时, 发现催化过程中保守的氨基酸催化对 His73/Asp25 起了重要作用; Grimsley 等^[12] 利用分子对接软件 DOCK 探讨有机磷水解酶的作用机制, 指出有机磷水解酶变异体 H254R 在催化对氧磷和 4-甲基苄基磷酸二乙酯 (EBP) 时, 催化活性中心不在同一个位点; Lai 等^[13] 研究有机磷水解酶时也发现有机磷水解酶裂解 P—O、P—S 的活性位点不重合, 它的两个金属中心作用不一样, 一个主要是催化水解 P—O 键, 另一个金属中心主要是催化水解 P—S; Seffernick 等^[14] 在假单胞菌属中发现 Glu241 的存在, 使得 TrzN 的催化速率比 AtzA 高. 但是迄今为止

收稿日期: 2011-05-15; 修订日期: 2011-08-11

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0719); 湖南省重大科技专项 (2009FJ1010); 湖南省自然科学基金创新研究群体基金项目 (10JJ7005); 国家自然科学基金项目 (50978088); 国家自然科学基金重点项目 (51039001)

作者简介: 林玉珍 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为堆肥, E-mail: linyuzhen212@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zgming@hnu.edu.cn

止,还没有文献从分子水平上(用分子对接技术等方法)研究滴滴涕与漆酶、毒死蜱与有机磷水解酶之间的相互作用原理. 因此本研究通过软件 Molegro Virtual Docker(MVD)和 LPC/CSU server,用分子对接技术等方法研究了这2种有机农药与它们的降解酶之间的相互作用,揭示了降解酶的微观降解机制.

1 材料与方法

1.1 受体的准备

漆酶(EC 1.10.3.2)是一种结合多个铜离子的蛋白质,属于铜蓝氧化酶^[15,16]. 它们利用分子氧进行催化反应,副产物只有水,是对环境“友善”的酶.

有机磷水解酶(EC 3.1.8)是一类广谱降解酶,能有效降解环境中的各种有机磷农药. 有机磷水解酶是二聚体结构,每个单体都含有一个 Zn^{2+} ^[17],其他一些金属离子如 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 以及 Fe^{2+} 可以替代 Zn^{2+} ,不过水解速度因为不同的金属离子可能会有所不同.

本研究采用的晶体结构取自 PDB(Protein Data Bank)结构数据库(<http://www.rcsb.org/pdb>),各种酶的名称、PDB 代码以及酶的分类见表1,各种酶的三维结构见图1.

表1 各种酶名称、PDB 代码以及类型

Table 1 Name, PDB ID and classification of analyzed enzymes

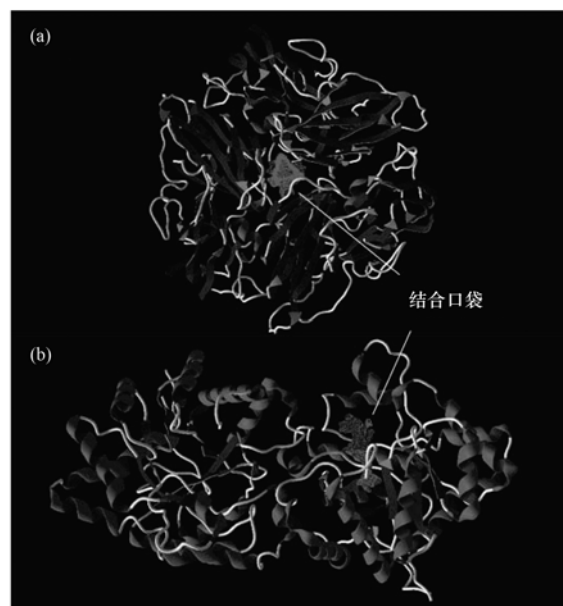
酶的名称	PDB ID	分辨率/Å	类型
漆酶	2ZWN	1.70	氧化还原酶
有机磷水解酶	1QW7	2.10	水解酶

1.2 配体的准备

滴滴涕,又名 DDT,是一种重要的人工合成有机氯杀虫剂,一般工业 DDT 都是 *p,p'*-DDT、*o,p'*-DDT、DDE 和 DDD 的混合物(其中 *p,p'*-DDT 占 77%, *o,p'*-DDT 占 15%, DDE 和 DDD 各占 4%)^[18]. *o,p'*-DDT 包含一对手性对映体,结构比较复杂,本研究选取 *p,p'*-DDT 为对象.

毒死蜱,又名乐斯本,白色结晶固体,是有机磷农药的一种,能抑制乙酰胆碱酯酶的活性,从而达到杀灭害虫的效果. 毒死蜱水溶性低,只有 $1.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而土壤吸附率则高达 $849 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[19].

用于分子对接计算的农药化合物取自数据库 PubChem (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>),各种化合物代码及其他特征见表2,各种化合物结构图见图2.



(a) 漆酶; (b) 有机磷水解酶

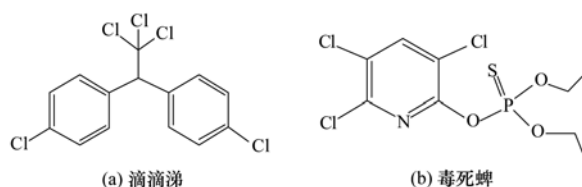
图1 漆酶和有机磷水解酶的三维结构图

Fig. 1 Three dimensional structures of laccase and organophosphorus hydrolase

表2 各种化合物代码和其他特征

Table 2 Compound ID (CID) and other features of each compound

名称	CID	分子式	相对分子质量	分类
滴滴涕	3 036	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$	354.486 26	杀虫剂
毒死蜱	2 730	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$	350.586 301	杀虫剂



(a) 滴滴涕

(b) 毒死蜱

图2 滴滴涕和毒死蜱的结构图

Fig. 2 Structures of DDT and chlorpyrifos

1.3 分子对接方法

本研究采用 MVD 进行分子对接计算. MVD 是跨平台(Linux、Windows 和 Mac)的预测蛋白质跟化学小分子结合的软件,可以提供准确性较高的对接结果^[20]. 结合二次打分函数,MVD 的对接精度高达 87%^[21].

用 MVD 进行对接时,选择 MolDock Score [GRID]为打分函数,栅格分辨率为 0.30 Å ,搜索算法选择 MolDock SE,最大迭代次数为 1 500,最大群体大小为 50. MVD 对接结果会提供很多可能的复合构型,基于打分函数与二次打分函数最低原则筛

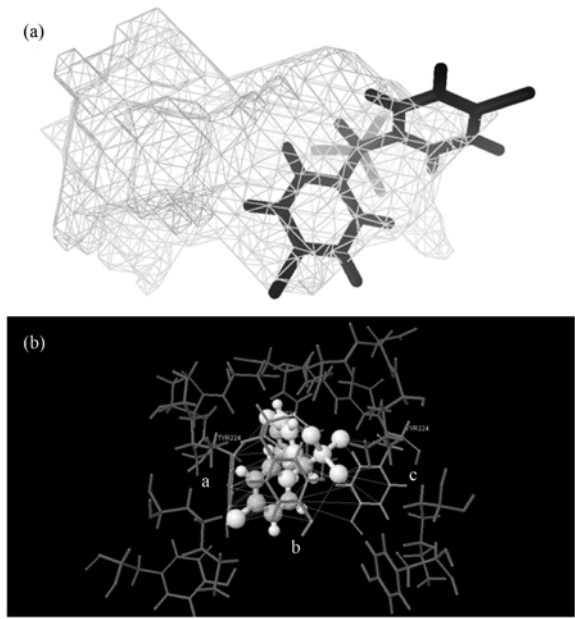
选出最佳结合构象. 对接获得的最佳结合构象应用 LPC/CSU server 软件进行进一步探讨. LPC/CSU server 是研究配体与受体的相互作用情况的软件^[22],主要预测蛋白质与配体之间的氢键作用、疏水作用以及亲水-疏水作用等.

2 结果与分析

2.1 滴滴涕与漆酶的对接结果

DDT 的降解主要包括 3 种,一是还原脱氯,生成 DDD 和 DDE^[23];二是直接开环,Nadeau 等^[24]研究了 DDT 在 *Alcaligenes eutrophus* A5 联苯双加氧酶的作用下,苯环邻位和间位发生羟基化作用,最后生成 4-氯苯甲酸;三是木质素降解系统(漆酶、木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶)介导的 DDT 降解^[25]. 前 2 种降解途径研究的比较透彻,第 3 种方法的具体降解机制尚不清楚,所以笔者选取了漆酶做代表进行研究. 应用 MVD 和 LPC/CSU server 研究漆酶与 DDT 作用机制,结果见图 3 和表 3 ~4.

由图 3 (a) 可以知道,DDT 几乎完全嵌入网格中,其构象很好地与结合口袋契合,达到结构最佳匹



(a)滴滴涕与漆酶的结合取向;网格代表结合口袋,棒状模型代表滴滴涕;(b)滴滴涕与漆酶的相互作用模式:球棍模型代表滴滴涕,棒状模型代表氨基酸残基
图 3 滴滴涕与漆酶的结合取向与相互作用模式

Fig. 3 Binding orientation and binding mode of DDT and laccase

表 3 滴滴涕与漆酶以及毒死蜱与有机磷水解酶的最佳结合构象

Table 3 Best docking poses of DDT and laccase, chlorpyrifos and organophosphorus hydrolase				
受体-配体	打分函数	二次打分函数	氢键	相互作用基团
漆酶-滴滴涕	-103.134	-72.858	0	Tyr224, Ser222, Leu220, Lys215, Asp221, Tyr237, Pro223
有机磷水解酶-毒死蜱	-111.626	-80.261	-7.762	His55, His57, Trp131, His201, Arg254, Leu271, Asp301, Phe306, Val101, Ile106, His257, Leu303, His230

表 4 滴滴涕与漆酶的作用方式

Table 4 Interaction between DDT and laccase		
受体-配体	作用类型	作用数量
漆酶-滴滴涕	疏水作用	49
	芳香环-芳香环作用	21
	亲水-疏水作用	15

配. 这点也可以从表 3 得到证实,DDT 与漆酶对接最佳结合模式的打分函数为 -103.134,二次打分函数为 -72.858,较低的打分函数说明配体与蛋白质匹配程度高,复合物稳定性高. 由 MVD 预测的最佳构象经 LPC/CSU server 分析结果见图 3 (b) 和表 4. 由表 4 可知,DDT 与漆酶之间的芳香环-芳香环作用有 21 种,亲水-疏水作用有 15 种,疏水作用有 49 种,说明 DDT 与漆酶之间以疏水作用数量最多.

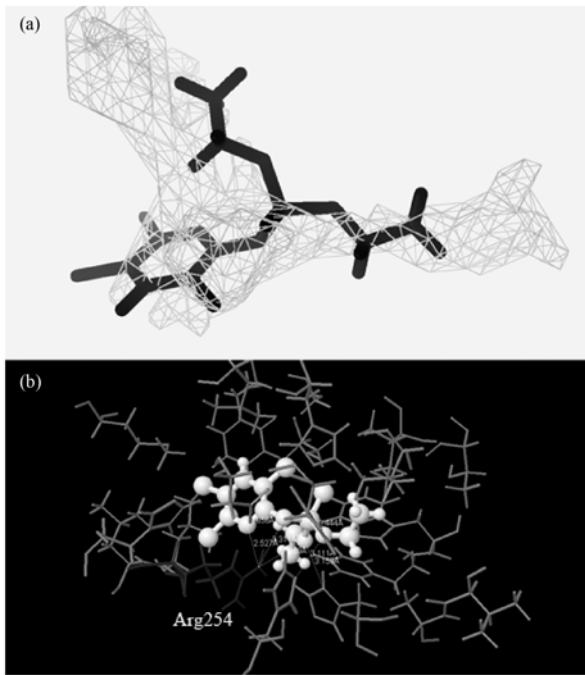
在配体和受体相互作用过程中,起主要作用的是配体周围一定范围内的氨基酸残基. 滴滴涕与漆酶之间的芳香环-芳香环作用数量为 21 种,主要是

滴滴涕苯环上的碳原子与漆酶成中心对称的三条单链上的 Tyr224A、Tyr224B、Tyr224C 形成;滴滴涕与漆酶之间的亲水-疏水作用数量为 15 种,分别由滴滴涕与漆酶上的 Tyr237、Ser222、Tyr224、Asp221、Pro223 形成;滴滴涕与漆酶之间的疏水作用数量最多,高达 49 种,主要是滴滴涕与漆酶成中心对称的三条单链上的 Tyr224A、Tyr224B、Tyr224C、Leu220A、Leu220B、Leu220C、Ser222A、Ser222B、Ser222C 形成. 其中 Tyr224 与 DDT 的作用不仅键长最短,而且相互作用数量最多. 图 3 (b) 显示的是漆酶三条链上成中心对称的 3 个精氨酸 Tyr224 与 DDT 的作用情况. 不难看出,b 链上的 Tyr224 与 DDT 中的一个苯环面几乎平行,两者可能存在 $\pi-\pi$ 堆叠作用,这在一定程度上加强了 DDT 与漆酶之间的作用力,增强了复合物的稳定性.

2.2 毒死蜱与有机磷水解酶的对接结果

Vanhooke 等^[26]提出了有机磷水解酶水解对氧

磷的机制,鉴于有机磷水解酶的广谱降解性,笔者预测有机磷水解酶水解毒死蜱的反应过程见图 4 和表 3. 由表 3 可知,MVD 预测的最佳结合模式打分函数为 -111. 626,二次打分函数为 -80. 261,说明受体与配体结合的复合物匹配程度很高. 由图 4 也可看出,有机磷水解酶的作用位点位于蛋白质的孔道中央,毒死蜱的三氯吡啶基伸向活性位点的深处,牢牢占据着催化位点.



(a) 毒死蜱与有机磷水解酶的结合取向:网格代表结合口袋,棒状模型代表毒死蜱;(b) 毒死蜱与有机磷水解酶的相互作用模式:球棍模型代表毒死蜱,棒状模型代表氨基酸残基

图 4 毒死蜱与有机磷水解酶的结合取向与相互作用模式

Fig. 4 Binding orientation and binding mode of chlorpyrifos and organophosphorus hydrolase

MVD 预测的最佳构象经 LPC/CSU server 分析结果见图 4(b) 和表 5~6,毒死蜱与有机磷水解酶之间作用数量最多的包括 2 部分:7 种氢键作用和 39 种疏水作用. 疏水作用主要由毒死蜱与疏水性氨基酸 Val101、Ile106、Leu271、Leu303 和 Phe306 等形成. 由表 6 可知,毒死蜱与有机磷水解酶形成的 7 种氢键作用中,精氨酸 Arg254 与毒死蜱形成了 3 种氢键,一种是由 Arg254 的 NH2 与毒死蜱 O1 形成,一种是由 Arg254 的 NH2 与毒死蜱的 N1 形成,第三种是由 Arg254 的 NH2 与毒死蜱 O2 形成,键长分别为 3.3 Å、2.5 Å、3.3 Å. 这 3 种氢键在毒死蜱与有机磷水解酶结合过程中,起到了门栓的作用,它们将毒死蜱有效地固定在有机磷水解酶受体中,使得毒

死蜱不容易从受体的活性口袋中脱离,这也是选择 1QW7 而不选择 1DPM 的原因(1QW7 和 1DPM 都是有机磷水解酶,1QW7 是 1DPM 的 H254R 突变),His254 与毒死蜱不产生氢键作用.

表 5 毒死蜱与有机磷水解酶的作用方式

Table 5 Interaction between chlorpyrifos and organophosphorus hydrolase

受体-配体	作用类型	作用数量
有机磷水解酶-毒死蜱	氢键作用	7
	疏水作用	39
	芳香环-芳香环作用	6
	亲水-疏水作用	9
	受体-受体作用	2

表 6 毒死蜱与有机磷水解酶形成的氢键

Table 6 Putative hydrogen bonds formed by chlorpyrifos and organophosphorus hydrolase

配体原子	氨基酸作用位点	键长/Å
O1	Arg254-NH2	3.3
O2	Arg254-NH2	3.3
O2	His201-ND1	3.2
O3	His55-NE2	3.4
O3	His230-NE2	3.1
N1	Arg254-NH2	2.5
N1	Asp301-OD1	2.9

3 结论

(1) 农药是毒性较高、环境释放率较大的物质,其大量使用对作物进行保护的同时也造成了严重的后果. 急性中毒和环境污染事故频繁发生,生态平衡遭到不同程度的破坏,生物多样性锐减. 微生物修复技术是解决这些环境问题的有效途径之一. 然而实验室直接筛选的降解菌的降解酶活性往往较低,不能满足实际需要,应用分子对接方法从微观上探索有机农药降解酶的降解机制,可以为定向诱变等提高降解酶活性的分子生物学技术奠定理论基础.

(2) 本研究选取有机氯农药代表滴滴涕和有机磷农药代表毒死蜱这 2 种常见有机污染农药,分别与它们的降解酶进行对接,根据打分函数最低原则筛选出的最佳构象打分函数分别为 -103. 134 和 -111. 626,二次打分函数为 -72. 858 和 -80. 261. 并用 LPC/CSU server 软件研究配体与受体的相互作用情况,结果表明滴滴涕与漆酶之间以疏水作用数量最多,毒死蜱与有机磷水解酶以氢键和疏水作用数量最多. 漆酶的 Tyr224 和有机磷水解酶的 Arg254 在催化过程中起到了重要作用.

参考文献:

- [1] Li X M, Zhang Q H, Dai J Y, *et al.* Pesticide contamination profiles of water, sediment and aquatic organisms in the effluent of Gaobeidian wastewater treatment plant [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(8): 1145-1151.
- [2] Bhanti M, Taneja A. Contamination of vegetables of different seasons with organophosphorous pesticides and related health risk assessment in northern India[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(1): 63-68.
- [3] Wu B, Zhang Y, Kong J, *et al.* In silico predication of nuclear hormone receptors for organic pollutants by homology modeling and molecular docking[J]. *Toxicology Letters*, 2009, **191**(1): 69-73.
- [4] Wang L G, Jiang X, Mao Y M, *et al.* Organophosphorus pesticide extraction and cleanup from soils and measurement using GC-NPD[J]. *Pedosphere*, 2005, **15**(3): 386-394.
- [5] Zeng G M, Yu Z, Chen Y N, *et al.* Response of compost maturity and microbial community composition to pentachlorophenol (PCP)-contaminated soil during composting [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(10): 5905-5911.
- [6] Yu Z, Zeng G M, Chen Y N, *et al.* Effects of inoculation with *Phanerochaete chrysosporium* on remediation of pentachlorophenol-contaminated soil waste by composting [J]. *Process Biochemistry*, 2011, **46**(6): 1285-1291.
- [7] 杨明伟, 叶非. 微生物降解农药的研究进展[J]. *植物保护*, 2010, **36**(3): 26-29.
- [8] Chen M, Tan Z Y, Zeng G M, *et al.* Comprehensive analysis of simple sequence repeats in pre-miRNAs[J]. *Molecular Biology and Evolution*, 2010, **27**(10): 2227-2232.
- [9] Chen M, Zeng G M, Tan Z Y, *et al.* Compound microsatellites in complete *Escherichia coli* genomes[J]. *FEBS Letters*, 2011, **585**(7): 1072-1076.
- [10] Trantírek L, Hynková K, Nagata Y, *et al.* Reaction mechanism and stereochemistry of γ -hexachlorocyclohexane dehydrochlorinase LinA [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2001, **276**(11): 7734-7740.
- [11] Okai M, Kubota K, Fukuda M, *et al.* Crystal structure of γ -hexachlorocyclohexane dehydrochlorinase LinA from *Sphingobium japonicum* UT26[J]. *Journal of Molecular Biology*, 2010, **403**(2): 260-269.
- [12] Grimsley J K, Calamini B, Wild J R, *et al.* Structural and mutational studies of organophosphorus hydrolase reveal a cryptic and functional allosteric-binding site [J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2005, **442**(2): 169-179.
- [13] Lai K H, Stolowich N J, Wild J R. Characterization of P-S bond hydrolysis in organophosphorothioate pesticides by organophosphorus hydrolase [J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1995, **318**(1): 59-64.
- [14] Seffernick J L, Reynolds E, Fedorov A A, *et al.* X-ray structure and mutational analysis of the atrazine chlorohydrolase TrzN[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2010, **285**(40): 30606-30614.
- [15] Zeng G M, Yu H Y, Huang H L, *et al.* Laccase activities of a soil fungus *Penicillium simplicissimum* in relation to lignin degradation [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2006, **22**(4): 317-324.
- [16] Zhang Y, Zeng G M, Tang L, *et al.* A hydroquinone biosensor using modified core-shell magnetic nanoparticles supported on carbon paste electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, **22**(9-10): 2121-2126.
- [17] Grimsley J K, Calamini B, Wild J R, *et al.* Structural and mutational studies of organophosphorus hydrolase reveal a cryptic and functional allosteric-binding site [J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2005, **442**(2): 169-179.
- [18] Zhao Y C, Yi X Y, Li M H, *et al.* Biodegradation kinetics of DDT in soil under different environmental conditions by laccase extract from white rot fungi [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, **18**(3): 486-492.
- [19] Mohan S V, Sirisha K, Rao N C, *et al.* Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in sequencing batch mode: bioprocess monitoring [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **116**(1-2): 39-48.
- [20] De Azevedo W F Jr. MolDock applied to structure-based virtual screening[J]. *Current Drug Targets*, 2010, **11**(3): 327-334.
- [21] Thomsen R, Christensen M H. MolDock: a new technique for high-accuracy molecular docking [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2006, **49**(11): 3315-3321.
- [22] Sobolev V, Sorokine A, Prilusky J, *et al.* Automated analysis of interatomic contacts in proteins [J]. *Bioinformatics*, 1999, **15**(4): 327-332.
- [23] Fang H, Dong B, Yan H, *et al.* Characterization of a bacterial strain capable of degrading DDT congeners and its use in bioremediation of contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 281-289.
- [24] Nadeau L J, Menn F M, Breen A, *et al.* Aerobic degradation of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl) ethane (DDT) by *Alcaligenes eutrophus* A5 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, **60**(1): 51-55.
- [25] Zhao Y C, Yi X Y, Zhang M, *et al.* Fundamental study of degradation of dichlorodiphenyltrichloroethane in soil by laccase from white rot fungi[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010, **7**(2): 359-366.
- [26] Vanhooke J L, Benning M M, Raushel F M, *et al.* Three-dimensional structure of the zinc-containing phosphotriesterase with the bound substrate analog diethyl 4-methylbenzylphosphonate [J]. *Biochemistry*, 1996, **35**(19): 6020-6025.

CONTENTS

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China	CHEN Ying-jun, CAI Wei-wei, HUANG Guo-peí, <i>et al.</i> (673)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Concentration in Snow and Ice of Glaciers in Tianshan Mountains	WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, WANG Fei-teng, <i>et al.</i> (679)
Size Distribution Properties of Atmospheric Aerosol Particles During Summer and Autumn in Lanzhou	ZHAO Su-ping, YU Ye, CHEN Jin-bei, <i>et al.</i> (687)
Particle Number Size Distribution near a Major Road with Different Traffic Conditions	YANG Liu, WU Ye, SONG Shao-jie, <i>et al.</i> (694)
Atmospheric Particle Formation Events in Nanjing During Summer 2010	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (701)
Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation and Moisture Transports over the Arid Region in Northwest China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, LI Ya-ju, <i>et al.</i> (711)
Distributions and Seasonal Variations of Total Dissolved Inorganic Arsenic in the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	CAO Xiu-hong, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (720)
Mixing Behavior of Arsenic in the Daliaohe Estuary	JIAN Hui-min, YAO Qing-zheng, YU Li-xia, <i>et al.</i> (727)
Variation Characteristics and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bohai Bay	XU Ya-yan, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (732)
Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment	LI Xian-guo, DENG Wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (741)
Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, HUANG Bao-jian, <i>et al.</i> (746)
Lead Isotope Signatures and Source Identification in Urban Soil of Baoshan District, Shanghai	DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, <i>et al.</i> (754)
Solute Transport Modeling Application in Groundwater Organic Contaminant Source Identification	WANG Shu-fang, WANG Li-ya, WANG Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Quantitative Method of Representative Contaminants in Groundwater Pollution Risk Assessment	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (771)
Study on the Advanced Pre-treatments of Reclaimed Water Used for Groundwater Recharge	GAO Yu-tuan, ZHANG Xue, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (777)
Influence of <i>Ruditapes philippinarum</i> Aquaculture on Benthic Fluxes of Biogenic Elements in Jiaozhou Bay	DENG Ke, LIU Su-mei, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (782)
Influence of Spatial Difference on Water Quality in Jiuxiang River Watershed, Nanjing	HU He-bing, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (794)
Temporal and Spatial Variation of Non-Point Source Nitrogen in Surface Water in Urban Agricultural Region of Shanghai	WANG Nan, MAO Liang, HUANG Hai-bo, <i>et al.</i> (802)
Migration and Transformation of Heavy Metals in Street Dusts with Different Particle Sizes During Urban Runoff	HE Xiao-yan, ZHAO Hong-tao, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (810)
Treatment Studies of Industrial Rainoff With a New Type of Constructed Wetland	HE Li-jun, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (817)
Emergent Retention of Organic Liquid by Modified Bentonites: Property and Mechanism	LI Yu, LIU Xian-jun, ZHANG Xing-wang, <i>et al.</i> (825)
Production of Peroxide Hydrogen in <i>Chattonella ovata</i> Hong Kong Strain	JIANG Tao, WU Ni, ZHONG Yan, <i>et al.</i> (832)
Characteristics Study of Extracellular Active Substance of <i>Bacillus</i> sp. B1 on <i>Phaeocystis globosa</i>	LI Qiang, ZHAO Ling, YIN Ping-he (838)
Effects of Sediment on the Growth of <i>Microcystis</i> and <i>Anabaena</i> in Yanghe Reservoir	CHU Zhao-sheng, ZHANG Yu-bao, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (844)
New-Type Electroless Excilamp for Advanced Treatment on Nitrogen-Heterocyclic Compounds (NHCs) in Aqueous Solution	YE Zhao-lian, WANG Bin, LU Juan-juan, <i>et al.</i> (849)
Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes	ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (857)
Study on Decolorization of Triphenylmethane Dyes by DTT	PAN Tao, LIU Da-wei, REN Sui-zhou, <i>et al.</i> (866)
Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate	ZHANG Cheng, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (871)
Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances	ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, YANG Mei-mei (879)
Index of Stability and Its Mechanisms of Aerobic Granular System Using Volume-based Information Entropy	LI Zhi-hua, JI Xiao-qin, LI Sheng, <i>et al.</i> (885)
Relationship Between Physicochemical Characteristics of Activated Sludge and Polymer Conditioning Dosage	LI Ting, WANG Yi-li, FENG Jing, <i>et al.</i> (889)
Research of Aerobic Granule Characteristics with Different Granule Age	ZHOU Man, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (896)
Effect of Size and Number of Aerobic Granules on Nitrification and Denitrification	LI Zhi-hua, ZENG Jin-feng, LI Sheng, <i>et al.</i> (903)
Optimization and Comparison of Nitrogen and Phosphorus Removal by Different Aeration Modes in Oxidation Ditch	GUO Chang-zi, PENG Dang-cong, CHENG Xue-mei, <i>et al.</i> (910)
Effect of Acidification on the Dewaterability of Sewage Sludge in Bioleaching	ZHU Hai-feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan (916)
Microbial Ecology Analysis of the Biofilm from Two Biological Contact Oxidation Processes with Different Performance	QIAN Yin, QUAN Xiang-chun, PEI Yuan-sheng, <i>et al.</i> (922)
Altered Microbial Communities Change Soil Respiration Rates and Their Temperature Sensitivity	FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, <i>et al.</i> (932)
Storages and Distributed Patterns of Soil Organic Carbon and Total Nitrogen During the Succession of Artificial Sand-Binding Vegetation in Arid Desert Ecosystem	JIA Xiao-hong, LI Xin-rong, ZHOU Yu-yan, <i>et al.</i> (938)
Factors Controlling Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Densities in the Upstream Watershed of Miyun Reservoir, North China	WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun (946)
Impact of Microbial Aggregating Agents on Soil Aggregate Stability Under Addition of Exogenous Nutrients	MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, <i>et al.</i> (952)
Adsorption of Aflatoxin on Montmorillonite Modified by Low-Molecular-Weight Humic Acids	YAO Jia-jia, KANG Fu-xing, GAO Yan-zheng (958)
Influence of Operating Parameters on Surfactant-enhanced Washing to Remedy PAHs Contaminated Soil	WU Wei, JIANG Lin, CHEN Jia-jun, <i>et al.</i> (965)
Study on the Land Use Optimization Based on PPI	WU Xiao-feng, LI Ting (971)
Research on Algal Diversity in Zoige Alpine Wetland	CHEN Xi, LIU Ru-yin, WANG Yan-fen, <i>et al.</i> (979)
Effects of Three Fungicides on Arbuscular Mycorrhizal Fungal Infection and Growth of <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi	HE Xue-li, WANG Ping, MA Li, <i>et al.</i> (987)
Community Structure and Spatial Distribution of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria in the Sediments of Chongming Eastern Tidal Flat in Summer	ZHENG Yan-ling, HOU Li-jun, LU Min, <i>et al.</i> (992)
Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether Under Anaerobic Condition	LU Xiao-xia, CHEN Chao-qi, ZHANG Shu, <i>et al.</i> (1000)
Effect of Heavy Metals on Degradation of BDE-209 by White-rot Fungus	XIONG Shi-chang, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (1008)
Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation	LIN Yu-zhen, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (1015)
Construction of a Microbial Consortium RXS with High Degradation Ability for Cassava Residues and Studies on Its Fermentative Characteristics	HE Jiang, MAO Zhong-gui, ZHANG Qing-hua, <i>et al.</i> (1020)
Anaerobic Digestion of Animal Manure Contaminated by Tetracyclines	TONG Zi-lin, LIU Yuan-lu, HU Zhen-hu, <i>et al.</i> (1028)
Continuous Dry Fermentation of Pig Manure Using Up Plug-Flow Type Anaerobic Reactor	CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, <i>et al.</i> (1033)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年3月15日 33卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 3 Mar. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人