

# 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性及 QSAR 研究\*

袁 星 赫 奕\*\* 郎佩珍

(东北师范大学环境科学系, 长春 130024)

**摘要** 采用细菌生长抑制实验, 测定了 24 种硝基芳族化合物对松花江水中细菌的毒性, 得到 24h-IC<sub>50</sub>值, 并选用 5 种物理化学参数  $\lg P$ 、 $^1X^V$ 、 $I$ 、 $\Sigma\sigma^-$ 、 $E_{LUMO}$ 对毒性数据进行定量结构活性关系(QSAR)研究。结果表明, 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性与对发光菌及鲤鱼的毒性相关性较好, 其毒性大小取决于硝基数目, 取代基种类和位置及化合物的电子效应, 得到令人满意的二变量( $I$ ,  $\Sigma\sigma^-$ )方程。用此方程得到的预测值与实测值基本相符。

**关键词** 硝基芳族化合物, 细菌, 24h-IC<sub>50</sub>, QSAR。

环境细菌的生长抑制实验是毒理学生物测定的方法之一。该方法成本低, 可在相对较短的时间内评价化学品的毒性, 提供有意义的毒性的指标, 预测化学物质进入环境可能引起的潜在危害。本文以松花江水为细菌种源, 测定了 24 种硝基芳族化合物对江水细菌的生长抑制, 得到相应的 IC<sub>50</sub>值(生长降低 50%时对应的毒物浓度); 并以  $\lg P$ 、 $^1X^V$ 、 $I$ 、 $\Sigma\sigma^-$ 和  $E_{LUMO}$ 5 种物理化学描述符为参数, 进行定量结构活性关系(QSAR)研究, 建立了预测模式。

白对照, 40 ml 培养液加 1 ml 江水和 1 ml 95%乙醇溶液为种子对照; 样品及对照各做 2 个平行, 放入培养箱(避光, 22±2℃)静置培养 24 h 后测定。

## 1.4 IC<sub>50</sub>的测定<sup>[1]</sup>

用紫外可见分光光度计(UV-190)在 530 nm 测定培养了 24 h 的样品的吸光度。用空白对照校正样品的浊度、颜色和混合物中的沉淀物, 用种子对照测定 24 h 内没有毒物的生长情况, 含有毒物的瓶会出现透明溶液或吸光度值低于对照, 按下式计算吸光率:

$$\text{吸光率} = \frac{\text{试验瓶的吸光度}}{\text{种子对照的吸光度}} \times 100\%$$

将毒物浓度的对数值与吸光率值作图, 由此图可得到 IC<sub>50</sub>值。

## 1.5 细菌总数的测定

测定方法参见文献[2]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性

表 1 列出了 24 种硝基芳族化合物对江水细菌生长抑制的 IC<sub>50</sub>值。结果表明, 硝基芳族化合

## 1 材料和方法

### 1.1 细菌种源

取松花江哨口段面的江水为细菌种源, 放入冰箱, 4℃保存。

### 1.2 培养液的配制

牛肉膏 3 g, 蛋白胨 10 g, 氯化钠 5 g, 蒸馏水 1000 ml, 调 pH 值 7.2—7.4, 分装 250 ml 三角瓶中, 每瓶 40 ml, 121℃高压灭菌 20 min, 备用。

### 1.3 培养

根据预备实验, 按等对数间距, 每个试验化合物用 95%乙醇溶液配制 5 个浓度梯度。向上述已灭菌的 40 ml 培养液中分别加入 1 ml 江水和 1 ml 试验毒物的乙醇溶液, 盖上棉塞, 摇匀; 以 40 ml 培养液加 1 ml 95%乙醇溶液为

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 吉林工业大学基础部

收稿日期: 1995-04-05

表 1 毒性数据<sup>1)</sup>

| 化合物       | 江水细菌                | 发光菌                 | 鲤鱼                  |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|
|           | -lgIC <sub>50</sub> | -lgEC <sub>50</sub> | -lgLC <sub>50</sub> |
| 硝基苯       | 3.19                | 3.26                | 3.12                |
| 邻-二硝基苯    | 4.97                | 5.86                | 5.31                |
| 间-二硝基苯    | 4.29                | 4.62                | 4.07                |
| 对-二硝基苯    | 5.12                | 5.81                | 5.17                |
| 2,4-二硝基甲苯 | 3.71                | 4.64                | 3.83                |
| 2,6-二硝基甲苯 | 3.46                | 4.27                | 3.96                |
| 邻-硝基氟苯    | 3.78                | 3.97                | 3.79                |
| 间-硝基氟苯    | 3.41                | 3.81                | 3.80                |
| 对-硝基氟苯    | 3.76                | 3.94                | 3.79                |
| 2,5-二氯硝基苯 | 3.59                | 4.22                | 4.54                |
| 3,4-二氯硝基苯 | 3.45                | 4.11                | 4.48                |
| 2,4-二硝基氟苯 | 4.79                | 5.58                | 5.35                |
| 间-硝基溴苯    | 3.72                | 4.41                |                     |
| 对-硝基溴苯    | 3.93                | 5.97                |                     |
| 邻-硝基苯胺    | 3.60                | 3.71                | 3.93                |
| 间-硝基苯胺    | 3.48                | 3.21                | 3.35                |
| 对-硝基苯胺    | 3.69                | 3.97                | 3.48                |
| 邻-硝基苯酚    | 3.51                | 3.53                | 3.58                |
| 间-硝基苯酚    | 3.43                | 3.34                | 3.90                |
| 对-硝基苯酚    | 3.66                | 3.70                |                     |
| 邻-硝基苯甲醚   | 3.15                | 3.50                |                     |
| 间-硝基苯甲醚   | 3.71                | 4.12                |                     |
| 对-硝基苯甲醚   | 4.31                | 5.32                |                     |
| α-硝基萘     | 4.03                | 4.79                | 4.53                |

1) 表中所列数据均为毒物的半数有效浓度(mol/L)的负对数; 江水细菌的毒性数据为本文测定值; 其它生物毒性的测定值引自文献<sup>[3-4]</sup>; 实验所用江水细菌平均细菌总数为:  $7.01 \times 10^4$  个/ml

物对江水细菌的毒性与取代基的种类和位置有关。不同取代基对江水细菌的毒性顺序为, 邻位:  $\text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCH}_3$ ; 间位:  $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{Cl}$ ; 对位:  $\text{NO}_2 > \text{OCH}_3 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{NH}_2 > \text{OH}$ 。除邻-硝基苯甲醚外, 同一取代基, 邻、对位的毒性 > 间位的毒性。

## 2.2 毒性相关

表 1 还列出了硝基芳族化合物对发光菌(*Photobacterium phosphoreum*)的毒性数据(15 min-EC<sub>50</sub>)及对鲤鱼(*Cyprinus carpio*)的毒性数据(96 h-LC<sub>50</sub>)。将硝基芳族化合物对江水细菌的毒性数据分别与上述 2 组毒性数据进行线性回归, 得到下列相关方程:

$$\text{IC}_{50} = 1.541 + 0.528\text{EC}_{50} \quad (\text{发光菌})$$

$$n = 24 \quad r = 0.854 \quad S = 0.279$$

$$\text{IC}_{50} = 0.876 + 0.723\text{LC}_{50} \quad (\text{鲤鱼})$$

$$n = 18 \quad r = 0.831 \quad S = 0.327$$

结果表明, 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性与对发光菌和鲤鱼的毒性相关性较好, 由此证明本实验是可行的。

## 2.3 QSAR 研究

定量结构与活性关系(QSAR)模式已被越来越多地用于水环境毒理学方面, 研究和预测分子结构或物化性质与生物活性的关系<sup>[5-7]</sup>。本文选择辛醇-水分配系数(lgP), 一阶价分子连接性指数(<sup>1</sup>X<sup>V</sup>), 指示变量(I), 取代基常数总和( $\Sigma\sigma^-$ ), 分子最低空轨道能( $E_{\text{LUMO}}$ )等 5 种物理化学参数(见表 2)与测得的毒性数据 -lg IC<sub>50</sub> 值进行逐步回归, 得到含有 I 和  $\Sigma\sigma^-$  的二变量回归方程:

$$-\lg\text{IC}_{50}(\text{mol/L}) = 3.360 + 0.466I + 0.245\Sigma\sigma^- \quad (1)$$

$$n = 23 \quad r = 0.789 \quad S = 0.328$$

表 2 5 种物理化学参数<sup>1)</sup>

| 化合物       | lgP  | X <sup>V</sup> | I   | $\Sigma\sigma^-$ | E <sub>LUMO</sub> |
|-----------|------|----------------|-----|------------------|-------------------|
| 硝基苯       | 1.89 | 2.449          | 0.5 | 0.00             | 1.146             |
| 邻-二硝基苯    | 1.55 | 3.005          | 3.0 | 1.24             | -1.502            |
| 间-二硝基苯    | 1.52 | 2.999          | 1.0 | 0.71             | -0.170            |
| 对-二硝基苯    | 1.46 | 2.999          | 3.0 | 1.24             | -0.348            |
| 2,4-二硝基甲苯 | 2.04 | 3.416          | 1.0 | 0.56             | 0.425             |
| 2,6-二硝基甲苯 | 2.02 | 3.422          | 1.0 | 0.56             | 0.359             |
| 邻-硝基氟苯    | 2.26 | 3.018          | 0.5 | 0.27             | 1.001             |
| 间-硝基氟苯    | 2.49 | 3.012          | 0.5 | 0.37             | 0.885             |
| 对-硝基氟苯    | 2.35 | 3.012          | 0.5 | 0.27             | 0.962             |
| 2,5-二氯硝基苯 | 2.90 | 3.531          | 0.5 | 1.05             | 0.742             |
| 3,4-二氯硝基苯 | 3.29 | 3.531          | 0.5 | 0.60             | 0.735             |
| 2,4-二硝基氟苯 | 2.20 | 3.482          | 1.0 | 1.39             | 0.072             |
| 间-硝基溴苯    | 2.73 | 3.402          | 0.5 | 0.39             | 1.142             |
| 对-硝基溴苯    | 2.73 | 3.402          | 0.5 | 0.23             | 1.302             |
| 邻-硝基苯胺    | 1.85 | 2.705          | 0.5 | -0.15            | 1.390             |
| 间-硝基苯胺    | 1.37 | 2.699          | 0.5 | -0.16            | 1.271             |
| 对-硝基苯胺    | 1.39 | 2.699          | 0.5 | -0.15            | 1.673             |
| 邻-硝基苯酚    | 1.89 | 2.640          | 0.5 | -0.37            | 1.256             |
| 间-硝基苯酚    | 2.00 | 2.634          | 0.5 | 0.12             | 1.055             |
| 对-硝基苯酚    | 2.04 | 2.634          | 0.5 | -0.37            | 1.299             |
| 邻-硝基苯甲醚   | 1.80 | 3.028          | 0.5 | -0.27            | 1.346             |
| 间-硝基苯甲醚   | 2.16 | 3.022          | 0.5 | 0.12             | 1.129             |
| 对-硝基苯甲醚   | 2.03 | 3.022          | 0.5 | -0.27            | 1.404             |

1) 表中参数的计算及取值参见文献<sup>[3]</sup>

由方程(1)得到的 23 种化合物( $\alpha$ -硝基萘因缺  $I$  和  $\Sigma\sigma^-$  值, 未参与 QSAR 计算)对江水细菌毒性的预测值见表 3。与实测值比较, 2,6-二硝基甲苯, 2,4-二硝基氯苯及对-硝基苯甲醚的残差较大, 从变量值来看, 2,6-二硝基甲苯与 2,4-二硝基甲苯的  $I$ 、 $\Sigma\sigma^-$  值相同, 即它们的毒性应该相近, 但 2,6-二硝基甲苯的实测值偏低, 这可能是因实验误差引起的; 而 2,4-二硝基氯苯及对-硝基苯甲醚毒性的实测值明显高于预测值, 这 2 种化合物对发光菌的毒性也有类似的情况, 可能  $I$  和  $\Sigma\sigma^-$  还不能完全反映这 2 种化合物的毒性, 也可能还有其它原因, 有待进一步研究。排除上述 3 种化合物, 重新进行 QSAR 计算, 得到的回归方程为:

$$\begin{aligned}
 & -\lg IC_{50}(\text{mol/L}) \\
 & = 3.289 + 0.521I + 0.169\Sigma\sigma^- \quad (2) \\
 n = 20 \quad r = 0.902 \quad S = 0.217
 \end{aligned}$$

与方程(1)相比, 方程(2)的相关系数明显提高, 标准偏差减小, 由方程(2)得到的预测值也列于表 3, 与实测值比较, 2 组数据符合较好。

在逐步回归过程中, 第一步出现的参数是指示变量  $I$  (是表征苯环上硝基数目和位置等关系的经验指数, 有区别二硝基苯邻、间、对不同位置的特殊实际意义), 然后是取代基常数总和  $\Sigma\sigma^-$  (描述化合物取代基的电性效应), 其它参数不再进入方程。这表明,  $I$  和  $\Sigma\sigma^-$  2 参数联合是描述硝基芳族化合物对江水细菌毒性的最佳 QSAR 模式。这与硝基芳族化合物对发光菌及鲤鱼毒性的 QSAR 模式相似<sup>[3-4]</sup>, 即硝基芳族化合物生物毒性的大小主要取决于苯环上硝基的数目, 位置及其它取代基的作用, 特别是苯的二硝基取代物的毒性普遍高于一硝基取代物, 这可能与二硝基取代物在生物体内容易发生还原反应或与大分子键合等因素有关。

表 3 硝基芳族化合物对江水细菌毒性实测值与预测值比较

| 化 合 物     | -lgIC <sub>50</sub> (mol/L) |       |       |       |       |
|-----------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|           | 实测值                         | 方程(1) |       | 方程(2) |       |
|           |                             | 预测值   | 残差    | 预测值   | 残差    |
| 硝基苯       | 3.19                        | 3.59  | -0.40 | 3.55  | -0.36 |
| 邻-二硝基苯    | 4.97                        | 5.06  | -0.09 | 5.06  | -0.09 |
| 间-二硝基苯    | 4.29                        | 4.00  | 0.29  | 3.93  | 0.36  |
| 对-二硝基苯    | 5.12                        | 5.06  | 0.06  | 5.06  | 0.06  |
| 2,4-二硝基甲苯 | 3.71                        | 3.96  | -0.25 | 3.90  | -0.19 |
| 2,6-二硝基甲苯 | 3.46                        | 3.96  | -0.50 |       |       |
| 邻-硝基氯苯    | 3.78                        | 3.66  | 0.12  | 3.67  | 0.11  |
| 间-硝基氯苯    | 3.41                        | 3.68  | -0.27 | 3.61  | -0.20 |
| 对-硝基氯苯    | 3.76                        | 3.66  | 0.10  | 3.59  | 0.17  |
| 2,5-二氯硝基苯 | 3.59                        | 3.85  | -0.26 | 3.73  | -0.14 |
| 3,4-二氯硝基苯 | 3.45                        | 3.74  | -0.29 | 3.65  | -0.20 |
| 2,4-二硝基氯苯 | 4.79                        | 4.17  | 0.62  |       |       |
| 间-硝基溴苯    | 3.72                        | 3.69  | 0.03  | 3.62  | 0.10  |
| 对-硝基溴苯    | 3.93                        | 3.65  | 0.28  | 3.59  | 0.34  |
| 邻-硝基苯胺    | 3.60                        | 3.56  | 0.04  | 3.52  | 0.08  |
| 间-硝基苯胺    | 3.48                        | 3.55  | -0.07 | 3.52  | -0.04 |
| 对-硝基苯胺    | 3.69                        | 3.56  | 0.13  | 3.52  | 0.17  |
| 邻-硝基苯酚    | 3.51                        | 3.50  | 0.01  | 3.49  | 0.02  |
| 间-硝基苯酚    | 3.43                        | 3.62  | -0.19 | 3.57  | -0.14 |
| 对-硝基苯酚    | 3.66                        | 3.50  | 0.16  | 3.49  | 0.17  |
| 邻-硝基苯甲醚   | 3.15                        | 3.53  | -0.38 | 3.50  | -0.35 |
| 间-硝基苯甲醚   | 3.71                        | 3.62  | 0.09  | 3.57  | 0.14  |
| 对-硝基苯甲醚   | 4.31                        | 3.53  | 0.78  |       |       |

### 3 结 论

(1) 测得 24 种硝基芳族化合物对江水细菌的 24 h-IC<sub>50</sub>。硝基芳族化合物对江水细菌毒性与取代基的种类和位置有关。

(2) 硝基芳族化合物对江水细菌的毒性与对鲤鱼及发光菌的毒性相关性较好。

(3) 硝基芳族化合物的定量结构活性关系可用 -lgIC<sub>50</sub> 对  $I$ 、 $\Sigma\sigma^{-2}$  变量回归方程来描述。

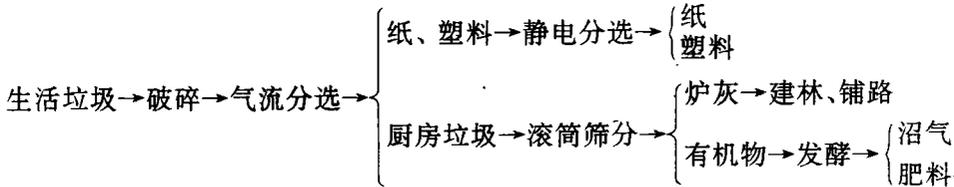
#### 参 考 文 献

- 1 Trevors J T. Toxicity Testing Using Microorganisms Vol. I Bitton G et al. CRC Press. 1986: 14—16
- 2 王家玲等. 环境微生物学实验. 北京: 高等教育出版社, 1991: 131
- 3 袁星等. 东北师范大学学报(自然科学版). 1994, 增刊: 17
- 4 马逊凤等. 东北师范大学学报(自然科学版). 1994, 增刊: 23
- 5 Blum D J W et al. Research Journal WPCF.. 1991, 63(3): 198
- 6 Blum D J W et al. Ecotoxicol. Environ. Saf.. 1991, 22: 198
- 7 Deneer J W et al. Aquat. Toxicol.. 1989, 15: 83

### • 环境信息 •

## 用分选发酵法处理我国城市生活垃圾

### 1 分选发酵法工艺流程



### 2 分选发酵法操作要点

先将收集的城市生活垃圾送入破碎机进行破碎处理, 破碎后的垃圾再送入气流分选室进行分选, 即通过控制分选室气流压力大小将垃圾中的轻重组分吹分开来, 其中轻组分(纸和塑料)吹到静电分选室, 重组分自然落下; 吹到静电分选室的轻组分又经过静电吸引将纸和塑料分开, 然后将纸和塑料分别进行回收利用。气流分选落下的重组分(厨房垃圾)又送入孔径为 6—7 mm 的滚筒筛进行滚动筛分, 将筛出的炉灰直接用于建材或铺路, 将筛筒中剩下的有机废物(即残剩的动植物和食品等)送入发酵池进行发酵, 即在发酵池中预先放入相当于有机废物重量 30%—40% 的自来水和 0.05%—0.10% 的酵母菌种, 在有机废物送入池中的同时开动

池内搅拌并用石灰水调节池内的 pH 值为 6—7, 池内温度控制在 20—30℃ 以利细菌生长, 搅匀调当后静置 7—10 d 便可产生沼气, 直接用于供热或发电。待发酵池中沼气渐空时, 可过滤出池中的发酵液直接用作农家肥, 过滤剩下的滤渣可将其晒干或烘干后粉碎至颗粒状即为含有丰富氮、磷、钾的颗粒复合肥。由于这些肥料取之自然用于自然, 故不会象化肥那样对土壤有副作用, 因此这种用分选发酵法处理城市生活垃圾不仅可以避免垃圾处理过程中的二次污染而且可以最大限度地回收利用城市生活垃圾, 因而具有明显的经济效益和环境效益, 值得大力推广和应用。

武汉交通科技大学轮机学院  
(邮编: 430063) 曾德方供稿

## Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

**Study on the Subjective Assessment on a Noise Comprising Different Direction Components.** Fu Lixin (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084), Qin Youguo and Ce Shiguang (Dept. of Architecture, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 1—5

It was found that in a sound field different people would have different subjective sensation levels, although a same level of real sound pressure was exerted on them. Psychological experiments were carried out on the loudness and noisiness of a noise in a free sound field, a reverberant sound field and an intermediate sound field between them, and a noise comprising different direction components in a free sound field, to give the degree of difference in subjective sensation levels in these cases and the corresponding difference in sound pressure levels. The results show that both loudness and noisiness were higher in a reverberant sound field than in a free sound field, with a distinct degree of about 0.3, corresponding to a sound level divergence of 1—2 dB. There was a positive correlativity of about 0.4 between loudness and noisiness. In a horizontal plane, the distinct divergence of sensation occurred at a noise in a wide range of frequency over 2 kHz. Subjective loudness and noisiness were smaller in a rear semi-plane than in a front one, with a distinct degree of about 0.6 and 2 dB, respectively. The results would be useful in noise reduction and the environmental impact assessment of indoor noise. **Key words:** reverberant sound field, direction composition, noise reduction, subjective assessment.

**Electrode Behavior in the Process of Magneto-Electrolysis for Industrial Wastewater Treatment.** Zhu Youchun et al. (Dept. of Environ. and Resources Eng., Guangdong Univ. of Technology, Guangzhou 510090); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 6—9

For the sake of raising the electrolytic efficiency, reducing the energy consumption, and improving the characteristics of recovered deposit, the influences of applied magnetic field on the electrode process were studied by means of magneto-electrolytic tests and polarization curve determination for industrial wastewater containing copper. The

results indicate that during the magneto-electrolytic treatment of industrial wastewater the allowable current density was increased by over 100%, and the overpotential under the condition of tested current density was decreased by over 50%. Thus the cell voltage and the energy cost were decreased, and the metal deposit with excellent characteristics was obtained.

**Key words:** industrial wastewater, magneto-electrolysis, electrode behavior.

**Production Process of Ferric Solution Based on the Catalytical Oxidation by Pyrolusite Tailings.** Tian Baozhen and Tang Hongxiao (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 10—13

Pyrolusite tailings containing more than 32% of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  were found to be a catalytical oxidizer for the oxidation of  $\text{Fe}(\text{I})$  to produce ferric solution. The kinetic characteristics and mechanism of  $\text{Fe}(\text{I})$  oxidation reaction catalyzed by pyrolusite tailings were studied. It was found that the  $\text{Fe}(\text{I})$  oxidation reaction proceeded at an extremely fast rate of 309 g/(L·h) and more than 80% of  $\text{Fe}(\text{I})$  were removed within the first 15 minutes of the  $\text{Fe}(\text{I})$  oxidation reaction. There was a saturated oxidation value of up to 0.49—0.73 g of  $\text{Fe}(\text{I})$  per gram of pyrolusite tailings, depending on the content of  $\text{MnO}_2$  in the pyrolusite tailings. The pyrolusite tailings and the resulting ferric solution were analyzed with the X-ray diffraction X-ray fluorescent spectrometry method and ICP, respectively. The results show that after the  $\text{Fe}(\text{I})$  oxidation the pyrolusite tailings were corroded so that most of manganese species were reduced and entered into the liquid phase, and the remaining manganese and other elements entered into the sediment.

**Key words:** ferrous oxidation, oxidizer, catalytical oxidation rate, pyrolusite tailing.

**The Output of Carbon by Plants and the Storage of Carbon in Soils of the Haihe River Basin in North China.** Huang Yinxiao et al. (Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 14—17

The results show that the output of carbon significantly varied with different crops and so did the