

江中有机污染物结构与生物降解性定量关系研究

陆光华¹,王 超¹,包国章²

(1. 河海大学环境科学与工程学院,江苏 南京 210098;2. 吉林大学环境与资源学院,吉林 长春 130023)

摘要 采用标准测试方法测定了 20 种化合物在自然江水(松花江)中的生化需氧量(BOD)随时间的变化,得到了生物降解半衰期.实验结果表明,20 种有机污染物在 120 h 基本上都达到了降解平衡,降解半衰期在 10 ~ 27 h 之间.采用量子化学 MOPAC6.0-AM1 法计算了分子最高占据轨道能(E_{HOMO}),结合酸解离常数 pK_a 进行定量结构-生物降解性关系研究,得到如下模型: $T_{1/2} = 55.87(\pm 9.27) + 4.62(\pm 0.94) E_{\text{HOMO}} + 0.94(\pm 0.26) pK_a$, $R = 0.880$, $s = 2.84$.应用所得模型对生物降解性进行预测,大部分化合物拟合很好,残差较小.所研究化合物的生物降解性主要与取代基的电子效应有关.

关键词 取代苯类 降解半衰期 结构参数 相关 预测

中图分类号 X132 **文献标识码** A **文章编号** 1000-1980(2003)02-0200-03

随着工业技术的发展,从药物、石油化工、油脂、溶剂、农药及其他行业向水环境排放的有机毒物与日俱增.世界上化学品销售目前已达 7 ~ 8 万种,而且每年有 1 000 ~ 1 600 种新化学品进入市场.在这些化学品中,除少数品种外,人们对进入环境中的绝大部分化学物质,特别是有毒有机化学物质在环境中的行为(光解、水解、微生物降解、挥发、富集、吸附等)及其可能产生的潜在危害,迄今尚知之甚微.因此,对典型有毒有机物环境行为的研究是至关重要的.

松花江中游位于吉林省中部,该流域是我国东北平原重要的商品粮基地之一.由于工业的迅猛发展,松花江每日承纳数百万吨的工业废水,尤其是吉林化工区的染料、石油炼制、造纸、制药等行业排放的有机废水,使松花江有机污染较为突出.目前已检出有机污染物 300 余种,而且不断有新的化学品排入江中.其中胺类、酚类等是江中的主要污染物^[1].

生物降解为有机化合物最重要的降解过程之一.目前,国内外对生物降解的研究多集中在使用污水处理厂的活性污泥或筛选的纯菌株作为接种体来降解高浓度的有机毒物,采用自然水体中的微生物作为接种体的研究很少.

定量构效关系(QSAR)研究能有效减少实验室和野外实验的化合物的数目,节约大量人力物力.目前,该方法已被应用于生物降解性的预测中.本文主要研究取代苯酚、苯胺及苯甲酸类有机物在自然江水中的生物降解性与其结构参数间的定量关系(QSBR),建立预测模型,为规范和限制污染物的生产、使用、排放以及化学品的生态风险评价提供科学依据.

1 实验部分

根据 BOD 标准测试方法^[2]测定了 20 种化合物在自然江水(松花江)中的生化需氧量 BOD 随时间的变化,实验周期为 120 h,每 12 h 测定一次.具体的实验条件和过程参见文献[3].本文研究的微生物降解有机物所消耗的氧量,符合一级反应动力学方程

$$\frac{dL}{dt} = -KL \quad (1)$$

积分,

$$\int_{L_a}^L \frac{dL}{L} = -K \int_0^t dt \tag{2}$$

所以,

$$\ln \frac{L}{L_a} = -Kt \tag{3}$$

式中： L_a ——最后一天的生化需氧量 BOD_u ； L —— t 时刻剩余的 BOD ； K ——降解速率常数. 实验结果表示为生物降解半衰期 $T_{1/2}$ ($T_{1/2} = 0.693/K$), 见表 1.

2 计算方法

使用量子化学方法 MOPAC6.0-AM1 软件计算了分子的最高占据轨道能 E_{HOMO} . 该法可自动优化化合物分子的键长、键角和二面角,并能进行能量最小化和结构最优化,得到化合物分子最稳定的构象. 由 Qsar 应用软件查得 pK_a . E_{HOMO} 与分子电离势相关,可以作为分子给出电子能力的量度. E_{HOMO} 负值越大,这一轨道中的电子越稳定,该分子给电子的能力越小^[4]. pK_a 是酸解离常数的负对数,反映了化合物分子释质子的能力,可体现分子的亲电或亲核能力. 20 个化合物的结构参数值列于表 1.

3 结果与讨论

实验结果表明,20 种有机污染物在 120 h 基本上都达到了降解平衡,所研究化合物降解速率均很快,降解半衰期最长不超过 27 h (2,4-二甲基苯酚),最短只有 10 h 左右 (苯二甲酸). 说明这些物质在低浓度下对水环境的影响相对较小.

Pitter^[5] 研究了混合菌对取代苯酚的生物降解速率 V 与取代基电性参数 σ 之间的定量关系,分别建立了邻、间、对位取代苯酚的 QSBR 模型

$$\lg V = -0.430\sigma + 1.70 \quad n = 5 \quad R = 0.980 \quad s = 0.040 \tag{4}$$

$$\lg V = -0.616\sigma + 1.72 \quad n = 4 \quad R = 0.960 \quad s = 0.102 \tag{5}$$

$$\lg V = -0.323\sigma + 1.65 \quad n = 5 \quad R = 0.990 \quad s = 0.083 \tag{6}$$

Pitter 的研究结果表明,取代苯酚的生物降解速率主要由取代基的电子效应决定,与空间参数或亲脂性参数不呈线性关系. Moore 等^[6] 建立了苯酚类化合物的生物降解半衰期 (T_{50}) 与酸解离常数 pK_a 的相关方程

$$\lg T_{50} = -0.21pK_a + 2.0 \quad n = 20 \quad R = 0.941 \tag{7}$$

认为苯酚类化合物的生物降解速率随着取代基给电子能力的提高而增大.

在前人工作的基础上,本文以结构参数 E_{HOMO} 和 pK_a 为描述符,使用 SPSS 统计软件中的线性回归分析法,对生物降解数据 ($T_{1/2}$) 进行 QSBR 研究,得到如下线性模型:

$$\left. \begin{aligned} T_{1/2} &= 72.22(\pm 10.28) + 5.86(\pm 1.11) E_{HOMO} \\ n &= 20 \quad R = 0.779 \quad s = 3.63 \quad F = 27.85 \quad p = 0.000 \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

$$\left. \begin{aligned} T_{1/2} &= 55.87(\pm 9.27) + 4.62(\pm 0.94) E_{HOMO} + 0.94(\pm 0.26) pK_a \\ n &= 20 \quad R = 0.880 \quad s = 2.84 \quad F = 29.05 \quad p = 0.000 \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

式中： n ——方程所含化合物数目； R ——相关系数； s ——标准误差； F ——方差比； p ——相应的显著水平. 很显然,方程(9)的相关性更显著,标准误差更低,因此,用方程(9)进行生物降解性的预测. 预测值和残差见

表 1 化合物的结构参数与降解半衰期

Table 1 Structural parameters of chemicals and halflife periods of biodegradation

化合物	$-E_{HOMO}$ /eV	pK_a	$T_{1/2}/h$		
			实测值	预测值	残差
邻苯二酚	8.88	9.53	26.70	23.76	2.94
2-氨基苯酚	8.36	4.84	22.88	21.77	1.10
4-氨基苯酚	8.27	5.47	26.07	22.78	1.10
4-甲氧基苯酚	8.64	10.20	22.51	25.50	-3.00
2,3-二甲基苯酚	8.93	10.30	21.52	24.28	-2.76
2,4-二甲基苯酚	8.89	10.50	27.36	24.64	2.72
苯胺	8.52	4.58	15.93	20.79	-4.86
4-甲基苯胺	8.36	4.98	19.71	21.91	2.20
2-甲基苯胺	8.44	4.29	25.67	20.89	4.78
苯甲酸	10.10	4.20	14.58	13.23	1.35
2-羟基苯甲酸	9.47	2.98	14.69	14.91	-0.22
4-羟基苯甲酸	9.61	4.58	12.09	15.76	-3.67
邻苯二甲酸	10.50	2.95	10.70	10.26	0.44
对苯二甲酸	10.40	3.46	10.80	10.88	-0.08
间苯二甲酸	10.50	3.55	11.66	10.59	1.07
2-氨基苯甲酸	8.78	2.05	14.24	17.23	-2.99
4-氨基苯甲酸	8.91	3.23	20.84	17.73	3.11
2-甲氧基苯甲酸	9.68	4.08	15.68	14.97	0.71
4-甲氧基苯甲酸	9.48	4.48	14.09	16.26	-2.17
3-甲基苯甲酸	9.75	4.26	15.26	14.81	0.45

表 1. 由表 1 可知,大部分化合物拟合很好,残差较小.

式(9)表明,所研究化合物的生物降解性主要与取代基的电子效应有关. 分子最高占据轨道能 E_{HOMO} 与分子电离势相关,可以作为分子给出电子能力的量度, E_{HOMO} 均为负值, E_{HOMO} 负值越大,表明这一轨道中的电子越稳定,该分子给电子的能力越小. 对于所研究的化合物而言, E_{HOMO} 与生物降解半衰期呈正相关,即 $-E_{\text{HOMO}}$ 值越高, $T_{1/2}$ 越小,化合物越易被江水细菌降解. pK_a 与生物降解半衰期亦呈正相关, pK_a 越大,分子的释质子能力越弱,分子态浓度越高,化合物越不易降解. 例如,在本文所研究的 20 个化合物中,3 种苯二甲酸的 $-E_{\text{HOMO}}$ 值是最高的(10.4 ~ 10.5),其 pK_a 值也较小(2.96 ~ 3.55),它们的降解半衰期最短,仅为 10 ~ 12 h 左右,是最易降解的化合物;而 2,4-二甲苯基酚的 pK_a 值最大(10.5),其 $-E_{\text{HOMO}}$ 值不高(8.89),因此它的降解半衰期最长,为 27.36 h.

4 结 论

测定了 20 种有机化合物在江水中的生物降解半衰期,所研究化合物的降解速率均很快,降解半衰期最长只有 27 h 左右,表明这些物质在低浓度下对水环境的影响相对较小. 结合最高占据轨道能 E_{HOMO} 和酸解离常数 pK_a 进行结构-生物降解性定量关系研究,所得模型预测效果很好. 所研究化合物的生物降解性主要与取代基的电子效应有关.

参考文献:

- [1] 郎佩珍,龙风山,袁星,等. 松花江中游(哨口—松花江村段)水中有毒有机物污染研究[J]. 环境科学进展,1993,1(6): 47—55.
- [2] 都昌杰,褚德生. 环境监测水质分析基础[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社,1994. 303—308.
- [3] 陆光华,程香菊,杨绍贵,等. 部分取代苯类在江水中的生物降解性及 QSBR 研究[J]. 环境化学,2001,20(4): 333—337.
- [4] 刘次全. 量子生物学及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社,1990. 16.
- [5] PITTER P. Correlation of microbial degradation rates with the chemical structure[J]. Acta Hydro-Chem Hydrobiol,1985,13: 453—460.
- [6] MOORE S A, POPE J D, BARNETT J T. Structure-activity relationships and estimation techniques for biodegradation of xenobiotics[M]. Athens: U. S. EPA,1989. 109—113.

Quantitative relationships between structure and biodegradability of organic pollutants in rivers

LU Guang-hua¹, WANG Chao¹, BAO Guo-zhang²

- (1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;
2. College of Environment and Resources, Jilin Univ., Changchun 130023, China)

Abstract: The halflife periods of biodegradation of 20 organic pollutants in the Songhuajiang River were obtained through determination of the variation of the biochemical oxygen demand (BOD) with time with the standard test method. The experimental results showed that all of the organic pollutants reached the balance of degradation in 120 h, and their halflife periods of biodegradation were approximately in the range of 10 h to 27 h. The energy of the highest occupied molecular orbit (E_{HOMO}) was calculated by the quantum chemical method MOPAC6.0-AM1. By use of the E_{HOMO} and ionization constant (pK_a), a quantitative structure-biodegradability relationship model was developed: $T_{1/2} = 55.87(\pm 9.27) + 4.62(\pm 0.94) E_{\text{HOMO}} + 0.94(\pm 0.26) pK_a$, $R = 0.880$, $s = 2.84$. The equation was used to predict the biodegradability, and most of the compounds fitted well. It is also shown that the biodegradability of studied compounds is mainly related to the electronic effect of substitute groups.

Key words: substituted benzenes; halflife period of biodegradation; structural parameter; correlation; prediction