

苯甲酸、苯酚及苯胺类在自然水体中的生物降解速率

陆光华 ,周燕洁

(河海大学环境科学与工程学院 ,江苏 南京 210098)

摘要 :以天然水中的混合细菌为降解微生物 ,通过实验测定 ,得到取代苯甲酸、苯酚及苯胺类化合物生化需氧量随时间的变化曲线 ,数据符合生物降解一级反应动力学方程 .采用基团贡献法进行化合物的结构与生物降解速率常数之间的定量关系研究 ,各基团对生物降解性的贡献依次为 :苯基、羧基、甲氧基/甲基、羟基、氨基、硝基 .所得线性预测模型稳健性和预测性很好 ,大多数化合物的预测误差在 ± 0.1 之间 ,预测值与实测值的相关系数达 0.929 .

关键词 :生物降解 ;基团贡献 ;预测模型

中图分类号 :X131.2 文献标识码 :A 文章编号 :1000-1980(2004)06-0611-03

随着工农业的发展 ,合成有机化合物的生产和使用逐年增加 ,其中许多物质残留在生态系统中 ,对动植物的生存和人类健康构成危害 .生物降解是有机污染物最重要的转化和消失过程之一 .一般来说 ,生物降解过程可分为两种类型 :一种是初始生物降解 ,即改变母体化合物分子完整性的任何生物诱导的结构转化过程 ;另一种是最终生物降解或矿化过程 ,即通过生物催化由有机物到无机物的代谢过程^[1] .一般认为 ,在好氧条件下 ,最终生物降解的测定以下式为基础^[2] :测试物 + O₂ → CO₂ + H₂O + 生物量 ,这样通过测定一定时间内的生化需氧量(BOD) ,可以表征化合物的最终生物降解能力 .

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 .本文实验测定了取代苯甲酸、苯酚及苯胺类有机污染物在自然水体中的生物降解速率常数 ,采用基团贡献法研究化合物生物降解性与结构的关系 ,建立预测模型 .这方面研究对于规范和限制污染物的生产、使用、排放以及污染水体的生物治理技术发展具有重要意义 .

1 实验方法

水样采自松花江吉林江段的哨口断面 .按照生化需氧量标准测试方法^[3]测定在自然江水中化合物的 BOD 随时间的变化 ,受试物的初始质量浓度设为 2 mg/L .实验周期为 120 h ,每 12 h 测定一次 ,具体的实验条件和过程见文献[4] .典型化合物的耗氧量随时间变化曲线见图 1 .根据生物降解一级反应动力学方程 ,求得生物降解速率常数 K(表 1) .

2 基团贡献法原理

基团贡献法是在研究化合物亚结构信息和生物活性的相关性基础上建立起来的 ,规定每个官能团或碎片对化合物的特性都有独立的贡献 .生物降解性参数可用贡献函数来表达 : $K = f(\alpha_1 , \alpha_2 , \dots , \alpha_j)$,用泰勒级数将其展开 ,若忽略二阶以上的部分 ,即可获得如下一级线性模型 :

$$K = \sum N_j \alpha_j \tag{1}$$

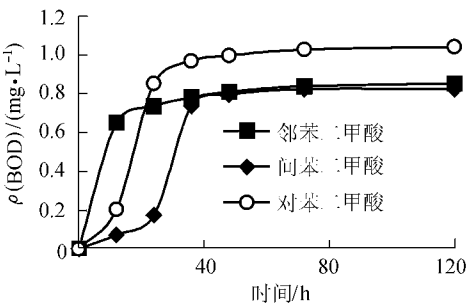


图 1 苯二甲酸的耗氧量随时间变化曲线
Fig.1 Oxygen consuming curves of phthalic acids

式中: N_j ——化合物中第 j 类基团的数目; α_j ——第 j 类基团的贡献值^[5].该法的优点是:化合物的分子可以按其结构分解为简单的基团或碎片,而不必计算化合物的理化参数,只要将数据拟合成上述模式进行计算,就可确定每一种取代基在某一取代位置上对降解性的影响.

表 1 化合物所含基团数及其生物降解速率常数

Table 1 Groups and biodegradation rates of compounds

化合物名称	化合物所含基团数					生物降解速率常数 K/d^{-1}		
	OH	NH ₂	COOH	CH ₃ /OCH ₃	NO ₂	实测值	预测值	残差
苯甲酸	0	0	1	0	0	1.14	1.27	-0.13
邻苯二甲酸	0	0	2	0	0	1.56	1.49	0.07
对苯二甲酸	0	0	2	0	0	1.54	1.49	0.05
间苯二甲酸	0	0	2	0	0	1.43	1.49	-0.06
2-羟基苯甲酸	1	0	1	0	0	1.13	1.12	0.01
4-羟基苯甲酸	1	0	1	0	0	1.38	1.12	0.26
2-氨基苯甲酸	0	1	1	0	0	1.17	1.07	0.10
4-氨基苯甲酸	0	1	1	0	0	0.80	1.07	-0.27
2-甲氧基苯甲酸	0	0	1	1	0	1.06	1.15	-0.09
4-甲氧基苯甲酸	0	0	1	1	0	1.18	1.15	0.03
3-甲基苯甲酸	0	0	1	1	0	1.09	1.15	-0.06
邻苯二酚	2	0	0	0	0	0.62	0.75	-0.13
2-氨基苯酚	1	1	0	0	0	0.73	0.70	0.03
4-氨基苯酚	1	1	0	0	0	0.64	0.70	-0.06
4-甲氧基苯酚	1	0	0	1	0	0.74	0.78	-0.04
3-硝基苯酚	1	0	0	0	1	0.54	0.54	0.00
2,3-二甲基苯酚	1	0	0	2	0	0.77	0.66	0.11
2,4-二甲基苯酚	1	0	0	2	0	0.61	0.66	-0.05
苯胺	0	1	0	0	0	1.04	0.85	0.19
4-甲基苯胺	0	1	0	1	0	0.84	0.73	0.11
2-甲基苯胺	0	1	0	1	0	0.65	0.73	-0.08

Tabak 等^[6]通过测定化合物的生化需氧量随降解时间的变化,得到 26 种有机物的生物降解速率常数 $\ln K$,使用线性基团贡献法进行定量结构-生物降解关系(QSBR)研究.根据所研究化合物的结构,Tabak 等归纳了 8 种基团,它们对生物降解的贡献顺序为:芳环上的 C > CH₂ > 芳环上的 CH > CO > COOH > CH₃ > NH₂ > OH.

3 结果与讨论

本文的研究对象为系列化合物——取代苯类,分子结构中除了含苯环外,还有各种取代基,如羟基、羧基、氨基、甲氧基、甲基、硝基等,可使用基团贡献法进行 QSBR 研究.基团(碎片)的输入原则为:含有一个该基团,其值设为 1;含两个该基团,其值设为 2;不含该基团,其值设为 0.本文共设 6 种描述符,其顺序为:(a)苯基(C₆H₅—,C₆H₄—或 C₆H₃—)(b)羧基(c)羟基(d)氨基(e)甲氧基/甲基(f)硝基.若化合物为甲基苯酚,其结构编码为 101010,若化合物为苯二甲酸,其结构编码为 120000.将甲氧基和甲基合并为同一个描述符,一是甲氧基出现频率较小,二是在进行线性回归分析中,发现它们对生物降解的贡献值非常接近,合并后可提高方程的显著性.

采用 SPSS 统计软件进行线性回归分析,得到如下相关方程:

$$K = 1.045[C_6H_5] + 0.22[COOH] - 0.148[OH] - 0.11[CH_3/OCH_3] - 0.194[NH_2] - 0.358[NO_2] \quad (2)$$
$$n = 21, R^2 = 0.862, s = 0.137, F = 18.818, p = 0.000$$

式中 $[C_6H_5]$ $[COOH]$ $[OH]$ 等——化合物中含该基团的个数; n ——方程所含化合物数目; R^2 ——相关系数的平方; s ——标准误差; F ——方差比; p ——相应的显著水平.由式(2)可知,各基团对生物降解性的贡献依次为:苯基、羧基、甲氧基/甲基、羟基、氨基、硝基,而且只有苯基和羧基的贡献是正值,其余均为负值,说明苯环上带甲氧基/甲基、羟基、氨基或硝基,不利于微生物对化合物的分解利用,尤其是氨基和硝基,是比较明显的难降解基团.

采用每次剔除一个化合物的方法, 求出方程的交互验证相关系数的平方 (q^2) ,其数值变化见图 2. 由图 2 可见, q^2 的变化非常小, 在 0.838 ~ 0.908 之间, 说明方程(2) 的稳健性很好.

使用方程(2) 预测了所研究化合物的生物降解性, 计算了残差(实测值 - 预测值) , 结果表明方程预测性较好, 67% 的化合物残差在 ± 0.1 之间, 预测值与实测值的相关系数达 0.929(图 3) . 需要说明的是, 方程(2) 所含样本数较少, 因此该模型只适用于取代苯甲酸、取代苯酚和苯胺等较易降解化合物生物降解性的预测.

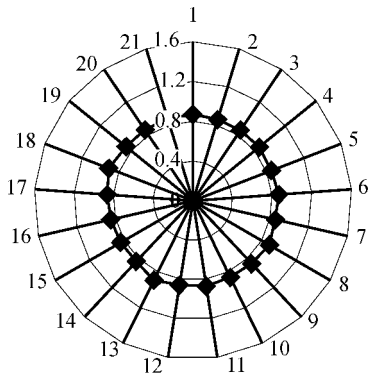


图 2 每次剔除一个化合物得到的 q^2 雷达图
Fig.2 Radar plot of q^2 by use of a leave-one-out approach

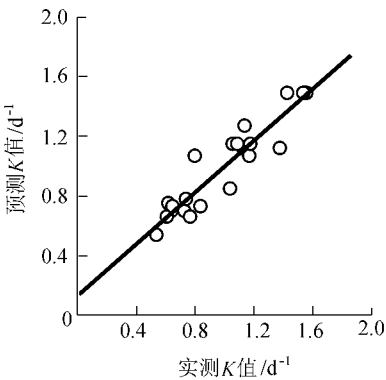


图 3 实测 K 值与方程(2) 预测值的相关关系
Fig.3 Correlation of experimental K values and those calculated with Eq.(2)

参考文献：

[1] MOORE S A , POPE J D , BARNETT J T. Structure-activity relationships and estimation techniques for biodegradation of xenobiotics[M]. Athens : EPA/600/3-89/080 , EPA ,1989. 109—113.
[2] PAGGA U. Testing biodegradability with standardized methods[J]. Chemosphere ,1997 ,35(12) :2953—2972.
[3] 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.
[4] LU G H , WANG C , BAO G Z. Quantitative structure—biodegradation relationship study for biodegradation rates of substituted benzens by river bacteria[J]. Environ Toxicol Chem ,2003 ,22(2) : 272—275.
[5] DESAI S , GOVIND R , TABAK H H. Development of quantitative structure-activity relationships for predicting biodegradation kinetics[J]. Environ Toxicol Chem ,1990 ,9 : 473—477.
[6] TABAK H H , RAKESH G. Prediction of biodegradation kinetics using a nonlinear group contribution method[J]. Environ Toxicol Chem , 1993 ,12 : 251—260.

Biodegradation rates of benzoic acids , phenols and anilines
in natural water bodies

LU Guang-hua , ZHOU Yan-jie

(College of Environmental Science and Engineering , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China)

Abstract The curves of biochemical oxygen demand varying with time for degradation of substituted benzoic acids , phenols and anilines were obtained with mixture bacteria in natural water as degradation microorganisms. The biodegradation data accord with the first order dynamic equation. The quantitative relationship of structures and biodegradation rates of compounds was analyzed with the group contribution method. The contribution order of various groups is $C_6H_5 > COOH > CH_3O/CH_3 > OH > NH_2 > NO_2$. The stability and predictability of the linear model are good , and the prediction errors of most compounds are between -0.1 and $+0.1$. The correlation coefficient between the predicted and experimental values is up to 0.929.

Key words biodegradation ; group contribution ; prediction model