

单环芳烃生物降解性与化学结构 之间的定量关系***

买文宁 顾夏声

(郑州工学院) (清华大学)

摘 要: 本文通过对单环芳烃生物降解机理的分析, 得出影响单环芳烃生物降解性的因素主要是取代基的电子效应和位阻效应, 建立了生物降解性与电子效应常数和位阻效应常数之间的关系, 试验结果对这一关系进行了验证。

关键词: 生物降解, 电子效应, 位阻效应, 单环芳烃

中图分类号: TQ241

进行有机物生物降解性与化学结构之间关系的研究, 可以更深入地认识有机物生物降解的规律, 它不仅能够进一步揭示有机物生物降解的机理, 而且可以预测有机物的生物降解特性。近年来国内外学者对有机物生物降解性与化学结构之间的关系进行了一些研究, 大多数研究是对有机物生物降解性与化学结构之间的定性关系的分析^[1, 2], 对有机物生物降解性与化学结构之间的定量关系的报导不多, 并且由于有机物结构的多样性和生物降解的复杂性, 也很难找到适用于所有有机物的普遍规律。单环芳烃是环境中较普遍存在的有机污染物, 同时它们又具有共轭π键的结构, 是进行有机物生物降解性与化学结构之间关系研究较理想的一类化合物。作者对单环芳烃的生物降解性进行了深入的研究, 分析了单环芳烃的生物降解机理, 建立了单环芳烃生物降解性与化学结构的定量关系。

1 生物降解性指数

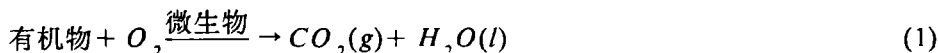
欲建立单环芳烃生物降解性与化学结构之间的定量关系, 首先必须建立合理、可靠的生物降解性的测试方法和全面地反映有机物生物降解性的评价指标。作者对有机物生物降解性的测试方法和评价指标进行了全面而深入的研究, 研究结果在有关文章中有详细报

* 本课题为国家重点自然科学基金资助项目

* * 收稿日期: 1995-03-21

道^[3,4] 现在对有机物的生物降解性指数作一介绍。

有机物的生物降解是在氧存在的条件下与微生物的作用下转化为 CO_2 和 H_2O 的过程:



在一定的试验条件下, 测定不同反应时间的 CO_2 生成量, 以评价有机物的生物降解性。

图1是有机物生物降解过程中几种典型的 CO_2 生成曲线。有机物(a)在生物降解过程中不需要驯化, 同时转化为 CO_2 的速率和最终产量也较大, 即有机物(a)容易发生生物降解, 其 CO_2 生成曲线与横坐标之间组成的面积也大; 而有机物(b)较难发生生物降解, 其 CO_2 生成曲线与横坐标之间组成

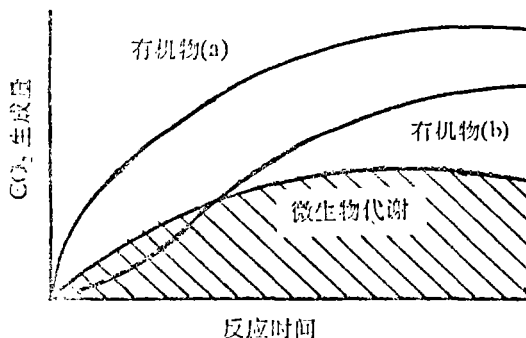


图1 有机物生物降解曲线

的面积也较小。作者提出以有机物的 CO_2 生成曲线的面积与微生物代谢 CO_2 生成曲线的面积之比的百分数作为有机物的生物降解性指数(Index of Biodegradability):

$$IB = \frac{A_s}{A_o} \times 100\% \quad (2)$$

式中: IB—有机物生物降解性指数;

A_s —有机物 CO_2 生成曲线与横坐标之间的面积;

A_o —微生物代谢 CO_2 生成曲线与横坐标之间的面积。

显然, IB 值越大, 有机物越易生物降解; IB 值越小, 有机物越难生物降解。采用 IB 值来评价有机物的生物降解性可以全面、准确地反映有机物的生物降解性能。作者对多种单环芳烃的生物降解性进行了测试并计算了其生物降解性指数^[3,4], 为研究单环芳烃的生物降解性与化学结构之间的定量关系奠定了基础。

2 单环芳烃生物降解机理的分析

在微生物的作用下单环芳烃的好氧生物降解途径为^[5,6]:

在图2的降解途径中, 芳烃的开环过程是生物降解的控制步骤, 即单环芳烃开环的难易程度决定着生物降解的难易程度。在单环芳烃的苯环上有6个 π 电子, 它们不是孤立地定域在 π 轨道中, 而是6个电子处于离域状态, 形成一个闭合的大 π 键, 使6个大 π 电子总能量最低, 形成苯环的稳定结构^[7]。当苯环上加上取代基后, 对其原来的化学结构主要有两方面的影响: 一是由于取代基的吸电子效应或推电子效应对苯环的离域大 π 键的电子云密度产生影响, 这一影响因素称为取代基的电子效应; 其二由于取代基的加入使分子变大, 在生物化学反应中产生空间位阻的影响, 这一影响因素称为取代基的位阻效应。

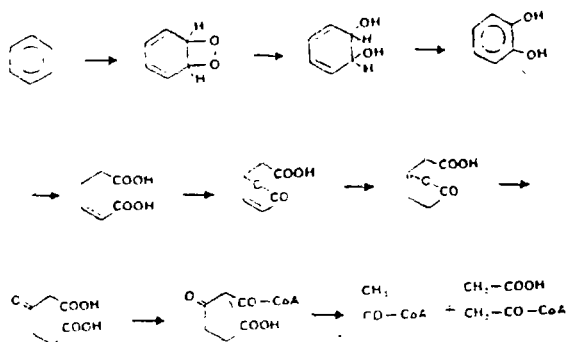


图 2 单环芳烃(以苯为例)
的生物降解途径

注: 图 3 中缩写字母注释如下:

AND—烟酰胺腺嘌呤二核苷酸;

NADH₂—还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸;

FAD—黄素腺嘌呤二核苷酸;

FADH₂—还原型黄素腺嘌呤二核苷酸;

Q—辅酶 Q;

取代基电子效应的大小以电子效应常数 σ 来表示, 当 σ 为正值时, 表示取代基具有吸电子效应, 即使苯环上的电子云密度减少; 当 σ 为负值时, 表示取代基具有推电子效应。取代基的电子效应常数可从有关文献中查得。取代基位阻效应的大小以取代基的位阻效应常数 E 来衡量, 取代基的位阻效应常数可从有关文献中查得。

图 3 为单环芳烃的生物氧化过程, 单环芳烃在微生物细胞内的氧化分解是在一系列酶的作用下, 通过电子呼吸链来进行的^[8] (图 3 所示)。在单环芳烃的生物降解过程中, 取代基对其生物降解性的影响可根据电子效应和位阻效应来考虑。单环芳烃的氧化是通过氧从分子中获得电子来进行的, 当芳烃的分子中电子云密度大时, 有利于氧获得电子, 其生物降解性大; 反之, 则生物降解性减小。同时, 取代基对单环芳烃生物降解性的影响又产生位阻效应, 当芳烃上加上取代基时, 使分子变大, 影响酶的活性中心和芳烃分子的有效接触, 阻碍反应的顺利进行。

从以上分析可知, 取代基的电子效应和位阻效应是影响单环芳烃生物降解性的两个重要因素。

3 单环芳烃生物降解性与化学结构之间的定量关系

通过上一节对单环芳烃生物降解机理的分析, 可知取代基对芳烃生物降解性的影响既

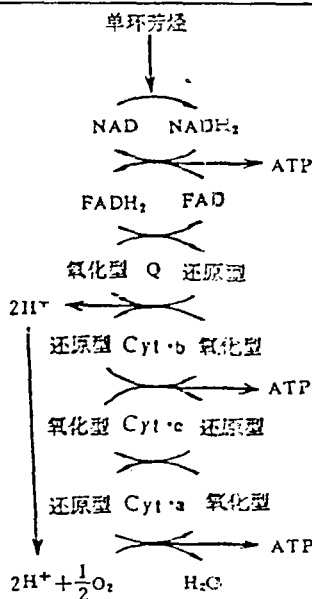


图 3 单环芳烃的生物氧化过程

C_{yt}C—细胞色素 c; ATP—三磷酸腺苷;

C_{yt}a—细胞色素 a. C_{yt}b—细胞色素 b;

有电子效应, 又有位阻效应, 则取代基对单环芳烃生物降解性的总影响应为取代基的电子效应与位阻效应之和。假设其定量关系为单环芳烃的生物降解性指数和取代基总的电子效应常数与总的位阻效应常数呈线性关系, 即:

$$IB = a \sum \sigma + b \sum E + c$$

(3)

式中: IB——生物降解性指数;
σ——取代基的电子效应常数;
E——取代基的位阻效应常数;
a、b、c——系数。

这一关系能否揭示单环芳烃生物降解性与其化学结构之间的定量关系, 需要通过试验结果加以验证。

要对上式进行计算, 首先需要在有关文献中查出取代基的电子效应常数^[9]和位阻效应常数^[10], 从而计算出单环芳烃的 $\sum \sigma$ 和 $\sum E$ 之值各单环芳烃的 $\sum \sigma$ 和 $\sum E$ 值以及作者研究所得的单环芳烃的生物降解性指数^[4]列于表1中。

表1 单环芳烃的IB、 $\sum \sigma$ 、 $\sum E$ 值

单环芳烃	IB(%)	$\sum \sigma$	$\sum E$
苯酚	219.3	-0.12	-0.55
苯甲酸	230.1	-0.69	-2.13
苯甲醛	225.6	-0.69	-2.13
苯磺酸	121.6	0.3	-2.50
硝基苯	111.9	0.87	-2.52
苯胺	115.4	0.87	-2.52
4-甲基苯酚	189.3	-0.23	-1.79
4-氯代苯酚	175.2	0.19	-1.52
4-磺基苯酚	152.7	0.18	-3.05
4-硝基苯酚	139.7	0.75	-3.07
4-溴代苯酚	162.3	0.19	-1.71
4-胺基苯酚	137.1	0.75	-3.07
3-羟基苯酚	202.0	-0.24	-1.10
3-磺基甲苯	147.1	0.19	-3.74
1, 3-二硝基苯	49.2	1.74	-5.04
3, 4-二甲基苯酚	135.7	-0.34	-3.03

根据表1中的数据, 对式3中的常数a、b和c值采用二元线性回归的方法进行计算, 所得结果如下:

$$a = -50.10$$

$$b = 16.10$$

$$c = 208.51$$

据此, 单环芳烃的生物降解性与其化学结构之间的定量关系可表示如下:

$$IB = -50.10\sum\sigma + 16.10\sum E + 208.51 \quad (4)$$

计算结果表明, 相关系数 $R = 0.932$, 说明试验结果和式 3 能够较好地吻合; 对于电子效应和位阻效应的偏相关系数分别为 $R_1 = 0.890$ 和 $R_2 = 0.930$, 说明电子效应和位阻效应是影响单环芳烃生物降解性的两个重要因素。

4 结 论

通过对单环芳烃生物降解机理的分析, 取代基的电子效应和位阻效应是影响单环芳烃生物降解性的两个重要因素。单环芳烃的生物降解性指数与取代基的电子效应常数和位阻效应常数之间的定量关系可一般地表示为: $IB = a\sum\sigma + b\sum E + c$, 这一关系得到了试验结果的验证。

参 考 文 献

- 1 王菊思等. 合成有机化合物的生物降解性研究. 环境化学. Vol.12. No.3. p.161. 1993
- 2 P. Pitter et al. Biodegradation of organic substances in the aquatic environment. CRC Press. 1990.
- 3 Mai Wenning et al. PCD test for determining biodegradability of organic substances. Proceeding of world congress III on engineering and environment. Vol. 1. P338. 1993
- 4 Mai Wenning et al. A test method for determining biodegradability of organic substances. Journal of environment science. Vol.7. No.2. P146. 1995
- 5 E. K. Marr et al. Bacterial oxidation of benzene. J. Bacteriol. Vol.85. P425. 1961
- 6 D. T. Gibson. Microbiol degradation of hydrocarbons. Environ. Toxicol. Chem. Vol.5. P237. 1982
- 7 R. T. Morrison et al. Organic chemistry. Allyn and bacon Inc. 1987.
- 8 L. Mckane. Microbiology. Mc Graw-hill book company. 1985
- 9 N.B. Chapman et al. Correlation analysis in chemistry. Plenum Press. 1978
- 10 C. Hansch et al. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. John wiley and sons Inc. 1979

Quantitative Relationship between Biodegradability and Chemical Structure of Mononuclear Aromatic Hydrocarbon Compounds

Mai Wenning

Gu Xiasheng

(Zhengzhou Institute of Technology)

(Tsinghua University)

Abstract: By analysing biodegradation mechanism of mononuclear aromatic hydrocarbon compounds. It was found that electronic effect and steric effect of substituent are principal

factors affecting biodegradation, the quantitative relationship between biodegradability and chemical structure was established. It was verified by the experimental results.

Keywords: Biodegradation, Electronic effect, Steric effect, Mononuclear aromatic hydrocarbon compounds

(上接 31 页)

参 考 文 献

- 1 吴桢祥, 高双聚等. 西段村水库泄水建筑物水工模型试验研究报告. 郑州工学院. 1994年
- 2 吴持恭. 水力学. 高等教育出版社. 1979年

Laboratory Research on Hydraulic Jump Dissipating Energy Efficiency in Trapezoidal Stilling Basins

Wu Jianping

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In present paper, hydraulic jump in trapezoidal stilling basins have been researched by experiments. This jump is three dimensions. The jump flow form has been described and it is divided into three waves and four parts. By through energy dissipator, the flow form has been changed, lifting three dimensions hydraulic jump dissipating energy efficiency.

Keywords: stilling basins, energy dissipating by hydraulic jump, three dimensions, hydraulic jump