



氯苯类化合物定量结构生物降解相关性

杨湘奎^{1,2}, 阴秀琦¹, 李洪文^{1,3}

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 黑龙江省地质调查总队, 哈尔滨 150036; 3. 镇江市勘察测绘研究院, 江苏, 镇江 212001)

摘要:采用 Chem3D 软件中的 MOPAC-AM1 法计算了 5 种氯苯类化合物的 10 种理化参数。对耗氧速率常数 $\log K_b$ 进行了回归分析, 得到如下最佳方程: $\log K_b = 0.0174 + 0.000002E_e$, $\log K_b = 0.0135 + 0.000002E_e + 0.00144Dip + 0.00017I_p$, $\log K_b = 0.0208 - 0.00471 \log K_{ow}$, $\log K_b = 0.683 + 0.000016E_e - 0.00418SAS + 0.166 \log K_{mw}$ 。并分析了降解机理。

关键词:理化参数; 生物降解性; 多元回归; QSBR 模型

中图分类号: X70 **文献标识码:** A

The Relativity of the Quantificational Structure of Chlorine Benzene Chemical Momopounds in Biodegradation

YANG Xiang-kui^{1,2}, YIN Xiu-qi¹, LI Hong-Wen^{1,3}

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Geological Survey Institute of Heilongjiang Prov., Harbin 150036, China; 3. Zhenjiang Urban Investigation and Surveying Institute of Jiangsu Prov., Zhenjiang 212001, China)

Abstract: This paper calculates 10 kinds of physical and chemical parameters of 5 chlorine benzene chemical compounds using MOPAC-AM1 model of Chem3D software and gets a relationship by multiple regression between consuming oxygen speed constant $\log K_b$ and these parameters. Such equations are concluded: $\log K_b = 0.0174 + 0.000002E_e$, $\log K_b = 0.0135 + 0.000002E_e + 0.00144Dip + 0.00017I_p$, $\log K_b = 0.0208 - 0.00471 \log K_{ow}$, $\log K_b = 0.683 + 0.000016E_e - 0.00418SAS + 0.166 \log K_{mw}$. With these equations, degradation process is analyzed.

Key words: physical and chemical parameter; biodegradation; multiple regression; QSBR model

生物降解是苯类及其衍生物在环境中衰减的主要过程之一, 研究此类化合物的生物降解规律对于指导工业废水处理及其生态风险评价具有重要意义^[1-4]。但其品种较多, 完全进行实验研究相当困难, 开展定量结构——生物降解相关性 QSBR 研究, 利用结构参数推测其生物降解性及其与环境行为有关的物理化学性质, 既可节省实验经费与时间, 又可对因缺乏条件而无法进行实验测定的化合物进行研究。

化学物质的生物降解性由于受到化学物质结构及环境因素的双重影响, 其生物降解速率常数很难比较和外推, 由实验得到的速率常数运用到实际环境中就会有一点的偏差^[5]。其原因可能是不同条件下的降解机理可能完全不同, 尽管如此, 许多研

究^[7-9]试图从分子结构角度来研究化学物质的生物降解性。

氯苯类化合物的物理化学性质稳定, 不易分解。这类化合物具有强烈气味, 对人体的皮肤、结膜和呼吸器官产生刺激, 进入人体内有蓄积作用, 抑制神经中枢, 严重中毒时, 会损害肝脏和肾脏。本文计算氯苯类化合物的 10 种理化参数, 并以文献报道的氯苯类化合物的生物降解参数 $\log K_b$ 为观测量^[6], 建立了相应的 QSBR 模型, 以分子结构为基础, 探讨了影响氯苯类化合物生物降解性的主要因素。

1 数据来源

量子生物学的研究认为, 物质的电荷特性、三维空间构型、以及疏水特性是影响生物降解性能的 3 大主要结构因素, 即

$$K = f(EP, SP, HP)$$

式中 K 为生物降解速率常数; EP 为电性参数; SP 为空间参数; HP 为疏水参数。

其中氯苯类化合物的耗氧速率常数 $\log K_b$ 摘

收稿日期: 2005-11-28

作者简介: 杨湘奎 (1966-), 男, 内蒙古巴林左旗人, 高级工程师, 注册岩土工程师, 中国地质大学 (北京) 在读博士研究生。从事水文地质环境地质科研及生产工作。

自文献[6],见表1。氯苯类化合物的结构参数采用了 Chem 3D 中的各种计算方法得出,见表2。

表1 氯苯类化合物的耗氧速率常数 logK_b

受试有机物	氯苯	邻二氯苯	间二氯苯	对二氯苯	1,2,4 三氯苯
logK _b /L·(g·h) ⁻¹	0.007	0.005 7	0.004 7	0.002 8	0.001

表2 氯苯类化合物的结构参数

参数	Property Server	氯苯	邻二氯苯	间二氯苯	对二氯苯	1,2,4 三氯苯
电子能量 E _e /eV	mopac	-4 349.389 177	-5 599.321 653	-5 514.234 929	-5 501.373 039	-6 846.892 691
偶极 Dip /Debye	mopac	1.405 73	2.162 63	1.297 38	0.040 57	1.155 39
电离势 I _p /eV	mopac	9.546 354	9.573 431	9.643 059	9.419 056	9.584 331
分子最高占有 轨道能 EHOMO /eV	mopac	-9.546	-9.573	-9.643	-9.419	-9.584
分子有效面积 SAS(Angstroms Squared)	ChemPropStd	259.178	278.358	283.922	283.998	303.179
分子面积 MS(Angstroms Squared)	ChemPropStd	115.053	128.14	130.463	130.515	143.559
分子拓扑指数 TIndx	Topology Indices	344	430	432	434	528
总连接性 TCon	Topology Indices	0.102 062	8.333 33E-002	8.333 33E-002	8.333 33E-002	6.804 14E-002
总价电连接性 T VCon	Topology Indices	3.64E-02	3.571 43E-002	3.571 43E-002	3.571 43E-002	3.507 07E-002
疏水 辛醇/水分配系数 参数 logK _{ow}	CLogP	2.855	3.448	3.568	3.568	4.161

2 模型建立与讨论

用 log K_b 对各参数进行了相关性研究,得到了各回归因子相关性 R²。描述了该参数与耗氧速率常数之间的相关性,见表3。

表3 各参数与耗氧速率常数 log K_b 的相关性

参数	电子能量 /eV	偶极 /Debye	电离势 /eV	分子最高占有 轨道能 /eV	分子有效面积
R ² /%	77.5	28	3.4	3.3	82
参数	分子面积	分子拓扑指数	总连接性	总价电连接性	辛醇/水分配系数
R ² /%	79.5	76	70.8	71.5	80

由表3中可知,log K_b 分别与电子能量(E_e)、分子有效面积(SAS)、以及辛醇/水分配系数 log K_{ow} 的相关性较好,其相关系数分别达到 0.775、0.82 和 0.80。因此结构对生物降解的影响主要来源于物空间位阻效应和分子疏水性效应。

为了进一步研究耗氧速率常数 log K_b 与参数间的定量关系,在 Minitab 中运用逐步回归程序,得到以下几个最优方程:

$$\log K_b = 0.017\,4 + 0.000\,002E_e \tag{1}$$
$$S = 0.001\,301 \quad R - S_q = 77.5\% \quad R - S_q \text{ (adj)} = 70.0\%$$
$$\log K_b = 0.013\,5 + 0.000\,002E_e + 0.001\,44Dip + 0.000\,17I_p \tag{2}$$
$$S = 0.000\,476\,2 \quad R - S_q = 99.0\% \quad R - S_q \text{ (adj)} = 96.0\%$$
$$\log K_b = 0.020\,8 - 0.004\,71 \log K_{ow} \tag{3}$$
$$S = 0.001\,063 \quad R - S_q = 85.0\% \quad R - S_q \text{ (adj)} = 80.0\%$$
$$\log K_b = 0.683 + 0.000016E_e - 0.004\,18 \text{ SAS} + 0.166 \log K_{ow} \tag{4}$$



$S = 0.001264$ $R - S_q = 92.9\%$ $R - S_q$
(adj) = 71.6%

其中 S 为标准偏差, R 为相关系数。从相关系数 R^2 中可以看出这表明 4 个回归方程的相关都显著。由模型式(1)、式(2)、式(3)、式(4)可见,首先进入模型的是参数电子能量 E_e ,能反映耗氧速率常数的 77.5%(见方程(1))。然后在引入两个电性参数偶极 Dip 和电离势 I_p ,它们的进入明显优化了方程,这 3 个参数能代表 99.0%的耗氧速率常数(见方程(2))。综合考虑三类参数电子能量 E_e 、分子有效面积 SAS 和分配系数(辛醇/水) $\log K_{ow}$,使得模型的相关性有所降低为 92.9%。为了全面地了解氯苯类化合物降解的机理,本文结合方程(1)、(2)、(3)对方程(4)进行研究和探讨。

有机物的好氧降解是在一系列酶的作用下,通过进入电子呼吸链来进行的,它的开环裂解需要通过氧从苯环分子中获得电子来完成。由于氯原子电负性很大,氯原子的引入使苯环上电子云密度大大降低,氧化过程难度增加,取代氯原子越多,环上的电子云密度就越低,生物降解性能就越差;另一方面,氯原子的取代部位影响着环上的电子云密度。因此电子能量 E_e 与耗氧速率常数成正相关。分子有效面积 SAS 是空间参数,分子面积越大,化合物在生物体内的迁移阻力越大,与生物体内的酶分子键合的空间障碍也越大,生物降解速率也将随之减慢;相反分子面积越小,空间阻碍就越小,就越容易发生降解。因此分子有效面积 SAS 与耗氧速率常数成负相关。辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$ 是宏观疏水性参数,可反映化合物分子脂溶性的大小。有报道^[10],

化合物脂溶性与降解速率呈负相关,脂溶性大不利于降解的进行,这和微生物对水溶性大的化合物易于利用有关。从方程(3)中可以明确地看出这一点,但是在方程(4)却相反,可能是由于其它两个因子对分配系数的影响。

用回归分析得出了较优方程(2),同时对实测值 $\log K_b$ 和方程(2)的预测值作了散点图(图 1)。散点图表明:方程(2)的实测值与预测值的差别很小,基本上在一条直线上($R^2 = 0.990$),拟合得非常好。

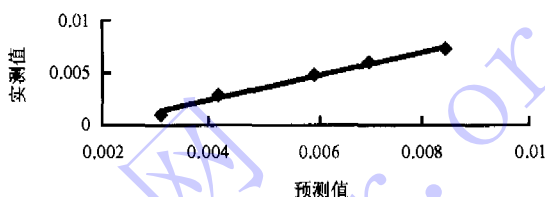


图 1 实测值与预测值的散点图

3 结 语

计算了所研究的 5 种氯苯类化合物的 10 种理化参数,通过 QABR 的研究发现:对于氯苯类化合物耗氧速率常数 $\log K_b$ 与电子能量 E_e 和分配系数(辛醇/水) $\log K_{ow}$ 呈正相关,而与分子有效面积 SAS 成负相关。化合物的电子能量越强,越有利于在环境中的降解;化合物分子体积越大,越不利于与酶的键合作用。单一的分配系数(辛醇/水) $\log K_{ow}$ 与耗氧速率常数 $\log K_b$ 呈负相关。

参考文献:

- [1] Howard P H, Hueber A E, Boethling. Biodegradation Data Evaluation for Structure Biodegradability Relations[J]. Environ. Toxicol. Chem. 1987, (6):1-10.
- [2] Pitter P. Correlation between Structure of Aromatic Compounds and the Rate of Their Biological Degradation[J]. Collection Czech Chem Commun 1984, 49(10):2891-2896.
- [3] Parsous J R, Govers H A. Quantitative Structure-Activity Relationships for Biodegradation[J], Ecotoxicology and Environmental Safety, 1990, 19(1):212-227.
- [4] Kuenemann P, Vasseur P, Devillers J. Structure Biodegradability Relationships, Practical Applications of QSAR in Environmental Chemistry and Toxicology[J], J., ECSC., EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, 1990, 23(2):343-370.
- [5] 赵元慧,刘希涛,袁 星. 定量结构-活性相关及定量结构-生物降解性相关[J], Chemical Journal on Internet, 2001, 3(8):38-44.
- [6] 瞿福平,张晓健,何 苗,顾夏声. 氯苯类有机物生物降解性及共代谢作用研究[J]. 中国环境科学, 1997, 17(2):142-144.
- [7] 戴树桂,庄源益,陈勇生,陈丽侠. 合成有机物结构-生物降解性关系的研究[J]. 环境化学, 1995, 14(4):354-367.
- [8] Boethling R S. Application of Molecular topology to Quantitative Structure-biodegradability Relationships[J]. Environ Toxicol Chem, 1986, (5):797-801.