

酚类化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用

董春宏, 胡洪营, 魏东斌, 黄霞, 钱易

(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 利用摇瓶试验考察了 18 种取代苯酚化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用。结果表明: 苯酚邻位上的氢被取代时, 对底泥氨氧化活性的抑制由强到弱的取代基顺序为 - Cl、- CH₃ 或 - NO₂、- H、- OH、- NH₂, 苯酚对位上的氢被取代时则为 - Cl、- NH₂ 或 - H、- OH、- NO₂; 单个 - Cl 或 - CH₃ 取代可增强对底泥氨氧化活性的抑制作用, 而增加 - Cl 或 - CH₃ 个数会使抑制作用削弱。取代苯酚类化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用强弱与其酸性有线性关系, pK_a 越小则对底泥氨氧化活性的抑制作用越明显。

关键词: 酚类化合物; 底泥; 氨氧化活性; 抑制作用

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2004)09-0043-04

Inhibition of Phenolics to Ammonia-oxidizing Activity of Sediment

DONG Chun-hong, HU Hong-ying, WEI Dong-bin, HUANG Xia, QIAN Yi

(Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The inhibition of 18 substituted phenolics to ammonia-oxidizing activity of sediment was measured by means of oscillator test. The results show that when hydrogen on the ortho-position of phenol is substituted, inhibition is decreased as - Cl, - CH₃ or - NO₂, - H, - OH, - NH₂. When hydrogen on the para-position of phenol is substituted, inhibition is decreased as - Cl, - NH₂ or - H, - OH, - NO₂. The substitution of hydrogen on phenol by - Cl or - CH₃ would enhance the inhibition, while the increase in the number of - Cl or - CH₃ on phenol would weaken the inhibition. There is a linear relationship between the inhibition of phenolics to ammonia-oxidizing activity of sediment and the acidity of phenolics. The less the pK_a is, the more significant the inhibition to ammonia-oxidizing activity of sediment.

Key words: phenolics; sediment; ammonia-oxidizing activity; inhibition

苯酚类化合物在水环境中具有较强的迁移转化能力,且刺激性强,能使蛋白质变性,它的存在会严重影响水生生物的生长和繁殖。目前有关酚类化合物的研究主要集中在它对水生生物的急性毒性作用上,而对水生生态系统功能影响的研究则少见报道。笔者以底泥为研究对象,利用摇瓶试验测定了 18 种

取代苯酚类化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用,探讨了取代苯酚类化合物的性质、结构对抑制作用的影响。

1 试验材料与方法

1.1 抑制作用试验

18 种受试苯酚类化合物均为分析纯,试验前配

基金项目: 国家重点基础研究项目(G1999045711); 国家自然科学基金资助项目(20277025); 教育部留学回国人员启动基金资助项目

制成一定浓度的储备液。

抑制作用试验参照化合物对活性污泥硝化活性抑制作用的标准方法进行,底泥取自实验室的底泥培养系统^[1]。试验时,从系统中取出表层底泥 200 mL 并放入 2 000 mL 烧杯中,稀释至 1 500 mL 后用磁力搅拌器连续搅拌,使整个体系保持均一,得底泥悬浊液并恒温(35)备用。

对受试化合物浓度按对数等差浓度进行安排,并以不加受试化合物作为空白参照,初始氨氮浓度控制在 50 mg/L。在一系列 500 mL 的锥形瓶中依确定的初始浓度要求加入不同体积的受试化合物储备液和以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主要成分的培养液^[1],用去离子水控制反应液体积为 300 mL,置于 (30 ± 0.5) 摇床内以 150 ~ 160 r/min 的转速振荡。待混合液温度稳定后分别加入 100 mL 均匀混合的底泥悬浊液,

并调整混合液 pH 值为 8.0,开始振荡计时并测定氨氮浓度(纳氏比色法)随时间的变化。

每组试验设两个平行样,并以烯丙基硫脲(ATU)作为毒物参照,当 0.238 mg/L 的 ATU 所产生的相对抑制率为 50% 时认为试验有效,否则重新进行试验。

1.2 生物毒性的表示方法

受试酚类化合物对底泥氨氧化活性的 24 h 抑制作用(IC_{50}),通过测定氨氮消耗速率的相对变化率经直线内插法求得^[1]。 IC_{50} 越大则表明化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用越弱。

2 结果与讨论

试验所选 18 种取代苯酚化合物具有相同的苯酚母体结构,但取代基的类型、性质及取代位置不同,它们对底泥氨氧化活性的抑制作用见表 1。

表 1 对底泥氨氧化活性的抑制作用

Tab. 1 Inhibition of phenolics to ammoni oxidizing activity of sediment

测试化合物	IC_{50} ($\mu\text{mol/L}$)	pKa	测试化合物	IC_{50} ($\mu\text{mol/L}$)	pKa
邻氯酚	0.71	8.48	对苯二酚	15.02	10.00
2,4-二氯酚	1.05	7.85	2-甲基-5-氨基苯酚	17.47	
对氯酚	1.60	9.37	间苯二酚	19.37	9.44
邻甲酚	6.62	10.28	邻苯二酚	58.60	9.45
间甲酚	8.75	10.00	对硝基酚	70.50	7.15
邻硝基酚	9.91	7.23	2,4,5-三氯酚	79.79	
2,4,6-三氯酚	11.07		邻氨基酚	89.50	9.28
对氨基酚	13.11	8.50	2,3-二甲酚	38.34	10.50
苯酚	13.60	9.99	对甲酚	110.98	10.19

2.1 取代基对抑制作用的影响

苯酚邻位上的氢被 - Cl、- CH_3 、- NO_2 、- OH 和 - NH_2 取代时所生成的化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用如图 1 所示。从图 1 可知,邻氯酚对底泥氨氧化活性的抑制作用最强,达到了 0.71 $\mu\text{mol/L}$,其次是邻甲酚、邻硝基酚和邻苯二酚,分别为 6.62、9.91 和 58.60 $\mu\text{mol/L}$,邻氨基酚对底泥氨氧化活性的抑制作用最弱(89.50 $\mu\text{mol/L}$)。这表明,邻位上的取代基不同则苯酚邻取代化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用也存在明显差异,抑制作用由强到弱的顺序为: - Cl、- CH_3 、- NO_2 、- H、- OH、- NH_2 。

苯酚对位上的氢被 - Cl、- NO_2 、- CH_3 、- OH、- NH_2 等取代时所生成化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用如图 2 所示。从图 2 可知,抑制作用最强的是对氯酚(达到了 1.60 $\mu\text{mol/L}$),其次是对氨基酚、对苯二酚和对硝基酚(分别为 13.11、15.02 和 70.50 $\mu\text{mol/L}$),对甲酚对底泥氨氧化活性的抑制作用最弱,为 110.98 $\mu\text{mol/L}$ 。按抑制作用的强弱对取

代基进行排序为: - Cl > - NH_2 - H - OH > - NO_2 > - CH_3 。

比较图 1 和图 2 可知,不论邻位取代还是对位取代,都是氯酚类化合物的抑制作用最强,这与日本学者堀口的结论一致。

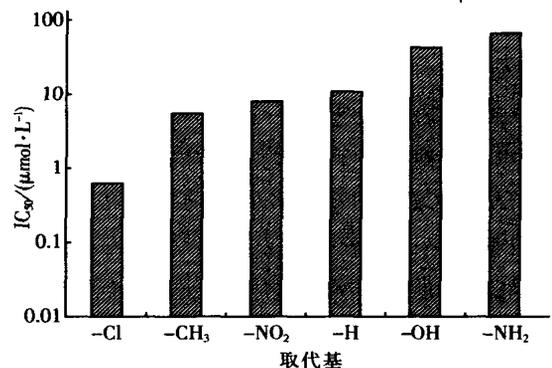


图 1 邻位氢被取代时对氨氧化活性的抑制作用

Fig. 1 Inhibition of ortho groups of phenolics to ammoni oxidizing activity

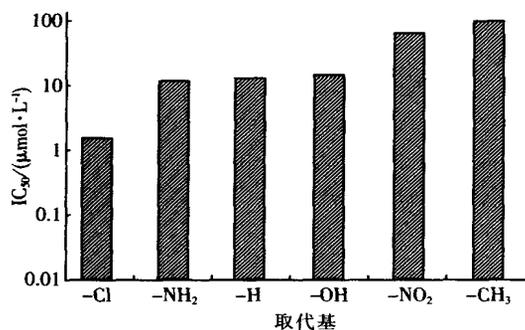


图2 对位氢被取代时对氨氧化活性的抑制作用

Fig. 2 Inhibition of para-groups of phenolics to ammonia-oxidizing activity

2.2 取代基位置及个数对抑制作用的影响

苯酚的不同取代化合物对氨氧化活性的抑制作用不同,取代基相同而取代位置不同时对氨氧化活性的抑制作用也存在显著差别。从表1可知,对于 -OH 和 -NH₂,抑制作用的强弱顺序为:邻 < 间 < 对;而对于 -Cl、-CH₃ 和 -NO₂,抑制作用的强弱顺序为:对 < 间 < 邻,这种差异不仅与取代基和苯酚上的羟基形成内氢键能力的强弱顺序一致,还与取代基与苯环的电子效应强弱顺序一致^[2]。

取代基数对抑制作用强弱的影响见图3。

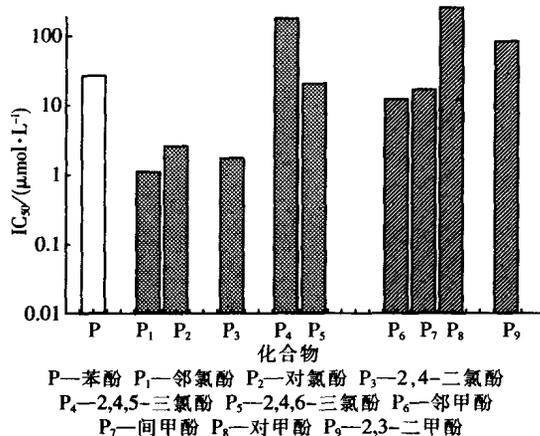


图3 取代基数对抑制作用强弱的影响

Fig. 3 Inhibition of chemicals with different number of -Cl and -CH₃ to ammonia-oxidizing activity

以氯取代基为例,与苯酚对底泥氨氧化活性的抑制作用相比,单个 -Cl 取代能增强抑制作用,而增加 -Cl 个数则会使抑制作用得到不同程度的削弱,这与堀口报道的随 -Cl 取代基个数的增加则毒性也增加的结论不一致。含单个 -CH₃ 取代基的酚类化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用并未较苯酚

有明显增强,但增加 -CH₃ 个数会削弱这种作用,这与堀口的结论也不一致,不过与氯代苯酚的结果一致,这可能是由于氯酚和甲基酚有相似的作用机理所致。

2.3 化合物性质与抑制作用强弱的关系

一些研究表明^[3~6],化合物对单一生物活性的抑制作用不仅与其酸碱性、溶解度等性质有关,还与它的分子结构、空间效应等量子化学参数有关。从表1可以看出,酚类化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用强弱与其酸性存在相关关系:pKa 越小则其对底泥氨氧化活性的抑制作用就越明显。为此进行了统计分析(样本数为15),得到了 IC₅₀ 与 pKa 之间的关系:

$$\lg IC_{50} = -3.317 + 0.383 pKa \quad (1)$$

经计算,线性相关系数为 0.226,标准偏差为 0.691,F 检验值为 0.702,显著水平 < 0.417,表明 IC₅₀ 和 pKa 的相关性较弱,F 检验未通过。考虑到硝基类化合物具有独特的基团结构,在多数情况下与其他化合物对生物的作用相比具有偏离的事实^[7],排除了邻硝基酚和间硝基酚并重新进行回归。

$$\lg IC_{50} = -5.056 + 0.578pKa \quad (2)$$

当排除邻硝基酚与对硝基酚后,相关系数达到了 0.827,相关性非常明显,F 检验也通过(F 检验值为 5.13,显著水平 < 0.0005),表明苯酚取代物对底泥氨氧化活性的抑制作用与酚的酸性(pKa)之间的确有相关关系。邻硝基酚和对硝基酚偏离较远,估计是由于硝基(强的吸电子基)吸引苯环上的电子引起较大的基团效应所致。

3 结论

苯酚邻位上的氢被取代所生成化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用强弱按取代基排序为: -Cl > -CH₃ -NO₂ > -H > -OH > -NH₂,苯酚对位上的氢被取代时则为: -Cl > -NH₂ -H -OH > -NO₂;当氢被单个 -Cl 或 -CH₃ 取代后毒性增强,增加 -Cl 或 -CH₃ 的个数则会使抑制作用削弱。

酚的取代化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用强弱与该化合物的酸性呈负相关关系,即 pKa 越小则对底泥氨氧化活性的抑制作用越明显。

参考文献:

[1] 董春宏,胡洪营,黄霞,等.底泥硝化菌群用于生物毒性测试的初步研究[J].环境科学研究,2002,15(6):45-

- 48.
- [2] 梁世懿,成本诚. 高等有机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1993.
- [3] 魏东斌,翟丽华,董春宏,等. 取代苯化合物对发光菌急性毒性的测定及预测[J]. 环境科学,2002,23(增刊):1-5.
- [4] Ren SJ, Frymier P D. Estimating the toxicity of organic chemicals to bioluminescent bacteria and activated sludge[J]. Water Research,2002,36(17):4406-4414.
- [5] Jarmo Huuskonen. QSAR modeling with the electrotopological state induces:predicting the toxicity of organic chemicals[J]. Chemosphere,2003,50(7):949-953.
- [6] Trevizo C, Nirmalakhandan N. Prediction of microbial toxicity of industrial organic chemicals[J]. Water Science and Technology,1999,39(10~11):63-69.
- [7] Cronin M T D, Aptula A O, Duffy J C, et al. Comparative assessment of methods to develop QSARs for the prediction of the toxicity of phenols to tetrahymena pyriformis[J]. Chemosphere,2002,49(10):1201-1221.

E-mail: dongchunhong@tsinghua.org.cn

收稿日期:2004-05-15

·技术交流·

手动杠杆式快排阀用于水厂沉淀池

许昌市周庄水厂根据其斜管沉淀池的工艺特点和排污实际需要,并借鉴其他种类阀门的构造原理,自行设计了一套“手动杠杆式快排阀”(构造见图1),取得了良好的效果。

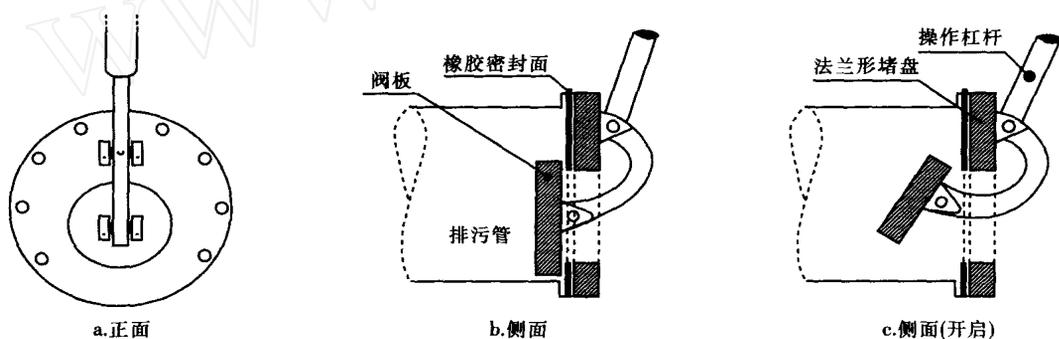


图1 快排阀构造图

1 制作原理及方法

快排阀是依据杠杆原理设计的。首先采用厚度为22 mm左右的钢板做成DN300的堵盘,在堵盘的中下方开圆孔(DN200)做为阀门的排污通道,再加工一个DN240的圆盘做为快排阀板,将阀板以转轴形式固定在阀杆上(见图1),阀杆一端形如半圆弧状,也以转轴形式与堵盘阀板连接,阀板和堵盘中间辅用橡胶板以增强密封性,并且起缓冲作用,另配套筒式加长力臂杆(长约1.8 m)。

2 操作步骤

操作时将加长力臂杆套在阀杆上,向后拉动力臂杆上端手柄,阀板被带动开启后排放污水,待污水排净后放松力臂杆,阀板由于水压的作用迅速关闭,排放结束。开启和关闭时间为0.3~1 s。橡胶板面密封性好,无滴水、漏水现象发生。

3 注意事项

此种阀门是依靠水的自身压强关闭的,若应用于排放自身压强太低的液体则会影响密闭程度,可以在阀板外侧加设弹簧增加受力,使密封性更好;

可以在阀体主管上加设卡板,用卡板控制加长臂杆的方法调节阀门开启量;

可以把阀孔和阀板做成椭圆形,着力点设在阀板的偏心处以达到更加省力的目的。

(河南省许昌市供水总公司 李伟峰 杨素白 赵晓辉 供稿)