

几类有机化合物厌氧生物降解性与结构定量关系

吴行知 师绍琪 蒋展鹏 杨宏伟

提要 选取三类共 36 种有机化合物进行厌氧生物降解性试验, 分析研究了其厌氧生物降解性综合指数 *ABI* 和结构描述符, 得出厌氧生物降解性与结构定量关系 (QSBR) 模型。

关键词 有机化合物 厌氧生物降解性 定量结构降解性关系

随着工业生产和科学技术的飞速发展, 所发现和研制的有机物种类日益增多, 目前已知的有机物约有 700 多万种, 且每年以 1 000 多种的合成速度增加^[1]。如此众多的有机物, 不可能对每一种物质都进行生物降解性测定。有机化合物的分子结构是决定其能否被生物降解的内在因素, 不同基团对生物降解的敏感度不同, 因此可以建立有机物生物降解性与化学结构的定量关系 (Quantitative Structure—Biodegradability Relationship, 即所谓 QSBR), 将各种化合物结构描述符或理化性质与其生物降解性联系起来, 通过对化合物结构参数的分析及数据处理, 预测有机物的生物降解性。目前进行 QSBR 研究的人并不多, 并且大多基于好氧降解; 由于好氧降解和厌氧降解的反应条件、微生物组成和酶系统等方面相差很大, 所以进行厌氧生物降解性和结构定量关系的研究是十分必要的。

本文在测定几类有机物厌氧生物降解性基础上, 通过建立有机物厌氧生物降解性与化学结构的定量关系模型, 并进行理论分析, 探索影响有机物厌氧生物降解性的主要因素和不同类型有机物的厌氧生物降解性规律。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器: 恒温水槽 (35±1)℃, COD 测定仪, 磁力搅拌器, 锥形瓶若干, 史氏发酵管若干, 15 乳胶管若干。

试剂: 分析纯的各类无机介质和受试有机物 (共 36 种)。去离子水, 食盐, 纯氮, 厌氧颗粒污泥 (北京

啤酒厂)。

1.2 厌氧生物降解性试验

无氧操作下, 向生物反应瓶 (锥形瓶) 中加入无机介质 (其浓度如表 1 所示^[2~3]), 受试有机物 (其浓度为 100mg/L TOC)、接种污泥 (VSS=5g/L)、搅拌子, 用无氧蒸馏水定容至 600mL。按图 1、图 2 安装并置于恒温水槽 (35±1)℃ 中培养 30d, 定期测定各生物反应瓶中上清液的 COD 和产气量。

表 1 无机盐和微量元素成分

无机营养盐	浓度/ g/L	微量元素	浓度/ mg/L
KH ₂ PO ₄	0.27	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.5
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	1.12	H ₃ BO ₃	0.05
NH ₄ Cl	0.53	ZnCl ₂	0.05
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.075	CuCl ₂	0.03
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10	NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.01
FeCl ₂ ·4H ₂ O	0.02	CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.0
Na ₂ S·9H ₂ O	0.10	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1

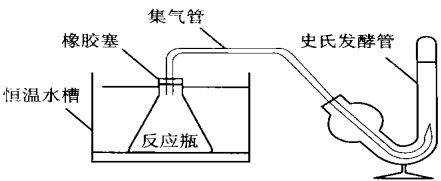


图 1 试验装置 1 (测产气量)

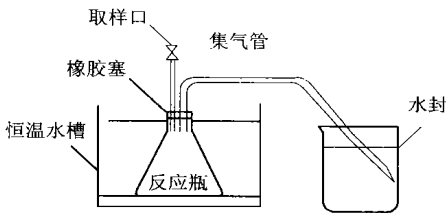


图 2 试验装置 2 (测 COD)

* 国家自然科学基金资助项目 (59778018) 及清华大学科学基金资助项目 (96—03)。

1.3 试验数据的处理

根据试验所得总产气量和上清液 COD 值, 绘制降解曲线并建立厌氧生物降解性评价模型, 计算各受试有机物的厌氧降解综合指数 ABI , 参见文献 [4]。

有机化合物的各种理化参数都从不同侧面反映化学结构对其物理化学性质的影响, 它们可称为结构描述符并用于定量结构降解性关系 QsBR 的模型方程中。由于本研究所选有机物种类分布广、性质各异, 故考虑采用尽量多的结构描述符来表达受试有机物的性质与结构, 主要包括: 分子连接性指数¹ X (不论分子是否含有杂原子均采用同一符号标记)、Hansch 取代常数 π 、分子量 MW 、摩尔体积 MV 、分子表面积 TSA 、正辛醇/水分配系数 $\log P$ 、最高轨道占有能 E_{HOMO} 、最低空轨道能 E_{LUMO} 、折射系数 n_D 、偶极矩 μ 、标准摩尔 Gibbs 函数 ΔG 、标准摩尔生成焓 ΔH 、溶解度 sol 、电子能 E 等等。受试有机物的这些参数值可通过查阅文献或计算求得^[5~8]。

2 结果与讨论

以厌氧生物降解性综合指数 ABI 为因变量, 所有结构描述符为自变量, 应用 SPSS7.5 (社会科学统计软件包) 进行逐步回归分析, 得出回归方程, 即为所建立的 QsBR 模型方程^[9~10]。

2.1 脂肪烃及其衍生物

本研究中该类有机物共 17 种, 经分析后得出 QsBR 模型为:

$$ABI = 0.561 - 2.147\pi - 3.455E_{HOMO} - 26.130n_D$$
 (1)

$R = 0.884, F = 15.491, Sig. = 0.000, n = 17$
式中 π ——Hansch 取代常数;
 E_{HOMO} ——最高轨道占有能;
 n_D ——折射系数;
 R ——方程的复相关系数;
 F —— F 检验计算值;
 $Sig.$ ——该方程的显著水平;
 n ——因变量观察值个数 (以下各方程相同符号表示同一意义)。

可以看到 π 、 E_{HOMO} 、 n_D 为影响脂肪烃及其衍生物厌氧降解性的主要因素。 π 值跟分配系数密切相关, 当 π 增大, 有机物的疏水性增强则 ABI 减小,

降解性降低; 反过来, 也就是说, 亲水有机物易于降解, 故向有机物引入亲水基团有利于被生物降解。 E_{HOMO} 表达分子给电子的量度, E_{HOMO} 以负值表示, E_{HOMO} 越负就越易于失电子被氧化, 故可以认为该类有机物厌氧降解过程 β 氧化过程是控制步骤之一。

根据得出的 QsBR 模型, 计算 17 种有机物的厌氧降解性综合指数 ABI_{cal} , 并与试验测定值 ABI_{lab} 进行比较, 检验模型, 计算结果见表 2。由表 2 可以看到除正丁酸、叔丁醇、丁酮以外, 其他化合物的计算值与实测值很吻合, 平均相对误差为 22.3%。

表 2 脂肪烃及其衍生物 ABI 实测值与 QsBR 计算值的比较

有机物	π	E_{HOMO}	n_D	ABI_{cal}	ABI_{lab}	相对误差/%
正丁酸	-3.425	-10.965	1.398	9.269	4.013	130.9
正丙酸	-0.32	-11.091	1.3865	3.338	3.545	5.8
乙酸钠	0	-11.287	1.3716	3.718	4.051	8.2
正丁醇	-0.77	-10.914	1.3993	3.358	4.026	16.6
异丁醇	-0.47	-10.879	1.3972	2.648	3.745	29.3
异丙醇	-0.11	-10.994	1.3772	2.795	2.429	15.1
正丙醇	-1.03	-10.98	1.3856	4.503	3.592	25.4
乙醇	-0.67	-10.955	1.3614	4.276	3.402	25.7
乙二醇	-1.34	-10.601	1.4318	2.652	3.535	25.0
丙三醇	-2.37	-11.048	1.4746	5.289	3.963	33.5
叔丁醇	0.35	-10.945	1.3877	1.364	0.415	228.9
丁醛	-0.49	-10.499	1.3791	1.851	3.768	50.9
丁酮	-0.55	-10.489	1.3788	1.953	0.800	144.1
溴代丁烷	0.96	-10.542	1.4362	2.605	3.554	26.7
氯代丁烷	0.82	-11.077	1.4021	0.435	0.489	11.1
乙酸乙酯	-0.64	-10.956	1.3721	3.935	3.575	10.1
琥珀酸钠	-0.64	-11.258	1.45	2.943	4.156	29.2

2.2 苯酚及其衍生物

本研究中该类有机物共 8 种, 经分析 QsBR 模型为:

$$ABI = 18.642 - 4.230^0X + 9.705^4X_{PC}$$
 (2)
 $R = 0.981, F = 65.221, Sig. = 0.000, n = 8$
式中⁰ X ——化合物的零阶分子连接性指数;
⁴ X_{PC} ——化合物的四阶路径/簇分子连接性指数。

由式(2)可以直观地看到酚类化合物与⁰ X 成负相关, 而与⁴ X_{PC} 成正相关, 即⁰ X 的增大将降低有机

物的降解性, $^4X_{PC}$ 增大提高有机物的降解性。

分子连接性指数 0X 主要反映分子的原子组成及数量, 本模型中研究的对象为酚及单取代酚, 苯酚结构为共有, 故 0X 主要反映取代基的不同种类, 如硝基取代对 0X 的贡献为 0. 816, 羟基取代对 0X 的贡献为 0. 447, 故羟基酚比硝基酚易降解。由于苯环的环状结构, 为了表达取代基的位置, 简单的路径指数无法达到目的, 由 $^4X_{PC}$ 的计算方法可以看到 $^4X_{PC}$ 恰好弥补了路径指数的缺陷, 例如邻硝基酚、间硝基酚和对硝基酚其 $^4X_{PC}$ 分别为 0. 219、0. 192 和 0. 180, 故得出一般结论: 单取代酚的厌氧降解性规律为邻位取代> 对位取代> 间位取代。(2) 式 QSBR 模型综合考虑了单取代酚类化合物的取代基种类和位置的影响。

比较厌氧降解性综合指数 ABI 计算值 ABI_{cal} 与试验测定值 ABI_{lab} , 结果列入表 3。可以看到计算值与实测值很吻合, 平均相对误差仅为 16. 1%。

表 3 苯酚及其衍生物 ABI 实测值与 QSBR 计算值比较

有机物	0X	$^4X_{IC}$	ABI_{cal}	ABI_{lab}	相对误差/%
苯酚	3. 834	0. 086	3. 079	3. 109	1. 0
邻苯二酚	4. 204	0. 149	2. 125	2. 719	21. 8
邻硝基酚	4. 573	0. 219	1. 244	1. 035	20. 1
对硝基酚	4. 573	0. 192	0. 982	0. 771	27. 3
邻甲酚	4. 757	0. 306	1. 310	1. 598	18. 1
对氯苯酚	4. 889	0. 304	0. 732	0. 708	3. 3
对氨基酚	4. 334	0. 197	2. 041	1. 513	34. 9
对溴苯酚	5. 718	0. 304	2. 775	2. 714	2. 2

2. 3 胺类及其衍生物

本研究中该类有机物共 11 种, 经分析 QSBR 模型为:

$$ABI = -0. 693 + 0. 321pK_a \quad (3)$$

$R = 0. 905, F = 40. 563, Sig. = 0. 000, n = 11$
式中 K_a ——酸离解常数;

pK_a ——物质离解出 H^+ 的能力, $pK_a = -\log K_a$ 。

pK_a 值越大表示该化合物酸性越弱碱性越强, 胺类物质一般表现为碱性, 但苯胺类由于苯环的影响而表现为弱酸性。由式(3)看到胺类物质的厌氧降解性与化合物的酸碱性密切相关, 与 pK_a 值成正

相关, 即碱性强则降解性强。

计算胺类有机物的厌氧降解性综合指数 ABI_{cal} , 并与试验测定 ABI_{lab} 进行比较, 检验所得模型方程的可信度, 结果列于表 4。除间苯二胺、邻硝基苯胺的误差较大以外(造成原因是其实测值较小, 绝对误差并不大), 其他化合物的计算值与试验测定值差别不明显, 平均相对误差为 25%。

表 4 胺类及其衍生物厌氧降解 ABI_{cal} 和 ABI_{lab} 的比较

有机物	pK_a	ABI_{cal}	ABI_{lab}	相对误差/%
间苯二胺	3. 29	0. 363	0. 047	672
邻硝基苯胺	-0. 28	-0. 783	-0. 245	219
对硝基苯胺	1. 01	-0. 369	-0. 461	20. 1
乙胺	10. 63	2. 719	2. 276	19. 5
乙二胺	6. 85	1. 506	1. 100	36. 9
二甲胺	10. 77	2. 764	3. 396	18. 6
三甲胺	9. 8	2. 453	3. 894	37. 0
三乙醇胺	7. 76	1. 798	1. 181	52. 3
二乙胺	10. 8	2. 774	2. 728	1. 7
二乙三胺	4. 42	0. 726	0. 634	14. 5
三正辛胺	10. 8	2. 774	2. 179	27. 3

参考文献

1 金相灿 程振华, 徐南妮, 等. 有机化合物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990
2 ISO. 11734. Water quality-Evaluation of the “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge-Method by measurement of the biogas production, 1995
3 U Pagga, D B Beimborn Anaerobic biodegradation test for organic compounds. Chemosphere, 1993, 27(8): 1499~1509
4 吴行知 等. 有机物厌氧生物降解性研究. 给水排水, 2000, 26(7): 28~31
5 王连生 支正良. 分子连接性与分子结构-活性. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
6 马丁. 定量药物设计. 北京: 人民卫生出版社, 1983
7 J A Dean. 兰氏化学手册. 北京: 科学技术出版社, 1991
8 David R Lide et al. Handbook of Chemistry and Physics. USA: CRC Press LLC, 1998
9 卢纹岱 朱一力, 朱红兵, 等. SPSS FOR WINDOWS 从入门到精通. 北京: 电子工业出版社, 1997
10 王学仁. 应用回归分析. 重庆: 重庆大学出版社, 1990

△作者通讯处: 100084 清华大学环境科学与工程系
E-mail: zw den@mail. tsinghua. edu. cn
收稿日期: 2000-3-30

cated by the authors that the integral oxidation ditch is distinctive. There are no problems of allocation; it is a mono-space continuous operation system with high ration of volume utilization. There is a good development prospects for the integral oxidation ditch.

On Decision of Design Discharge of Urban Water Supply Chen Yibiao (31)

Abstract: The method to decide the design discharge of waterworks and water distribution network in the planning period was elaborated from practical view points and believed that to adopt the maximum hourly consumption in maximum daily for waterworks and network design is not perfect way, the design discharges in different stage will be decided separately according to the water supplying phases.

Quantitative Structure-Biodegradability Relationship of Several Types of Organic Compounds Wu Xingzhi et al (34)

Abstract: In this study, anaerobic biodegradability of 36 kinds of organic compounds was tested. Having analyzed the aggregate index of anaerobic biodegradability (ABI) and the molecular descriptors of organic compounds by using the software of SPSS7.5, three quantitative structure-biodegradability relationship models (QSBR) were established: for aliphatic hydrocarbon and its derivatives $ABI = 0.561 - 2.147\pi - 3.455E_{HOMO} - 26.130n_D$, for phenol and its derivatives $ABI = 18.642 - 4.230^0X + 9.705^4X_{pc}$, for amine and its derivatives $ABI = -0.693 + 0.321pK_a$.

Application of Improved BAF for Industrial Wastewater Treatment Sun Liping et al (37)

Abstract: The BOD removal and their relation with BOD volumetric loading and retention time of an improved BAF are presented. Also the growth of biofilm on the surface of filtering media and backwashing control are described with active examples of BAF application for industrial wastewater treatment.

On Treatment of Esterification Wastewater of Saccharin Production Cao Weihuan et al (40)

Abstract: Esterification process wastewater is discharged from saccharin production is featured with its complicated contents, low pH, high colority, COD_{Cr} , BOD_5 and salinity, and major organic pollutants being aromatic compound. So this wastewater is very difficult to treat. In this paper, the treatment process of Esterification wastewater has been systematically studied. The result of this research indicates that the ferrite reduction-neutralization-precipitation pre-treatment, combined with bio-contact oxidation process and coagulation-precipitation post-treatment is effective for this wastewater, and the final effluent with COD_{Cr} level under 150 mg/L can meet the requirement of national discharge standard.

Study on DAF-ASBR Process Treating Wastewater of Synthetic Spice Production Zheng Yixin et al (43)

Abstract: The wastewater of artificial spices production with high organic content was treated by DAF-ASBR process and removal rations higher than 98% and 99% for COD_{Cr} and oil respectively have been obtained. This process is highly effective with low operating expense; it might be useful to treat similar wastewater with high organic concentration and fluctuant inflow.

Two Stage UASB to Treat Citric Acid Wastewater Lu Zhengyu et al (46)

Abstract: The design and operation of a two-stage UASB-aerobic oxidation process to treat citric acid wastewater were described. Because the temperature of the influent would reach about 42 degree Celsius in summer, UASB reactors were operated in thermophilic condition at that time, and in mesophilic condition in other seasons. The effluent met the requirements of discharge standard.

Key Facilities of Fire System in China Zhao Shiming (49)

Abstract: It is believed that automatic sprinkling system is the best for building fire control with advantages of high extinction efficiency and low expense. However this system is challenged by comprehensive fire control system composed of building divisional fire system, automatic fire alarm system and hydrant system in this country. In this paper the author explained that this debate should not be continued.

Application of Gas Fire System for Underground Railway Chen Xuemin (53)

Abstract: In this paper the application of gas based fire-extinguishing system in subway environment is discussed, some mediums like B.T.M., CO_2 , FM200 and INERGEN are included. Meanwhile the selection of fire-extinguishing agents for the fire system design of the project of Shenzhen Metro in the first phase is introduced briefly.

On the Pipeline Noise Control in Dwelling House Liu Zhi et al (55)

Abstract: The noise control of water and drainage system in dwelling house was discussed focusing on some key positions like the selection of sewer material, the velocity control of water distribution line, the layout of pumping station