

卤代芳烃还原去卤可降解性的模式识别研究*

王连生 黄庆国 韩朔睽

(南京大学环境科学系, 南京 210008)

关键词 卤代芳烃、还原去卤可降解性、模式识别

厌氧环境中, 卤代芳烃在微生物作用下的还原去卤是一种主要的转化途径^[1], 由于通过这种转化所得到的产物通常具有较低的毒性和脂溶性, 并且易于进一步的降解, 因此吸引了许多研究者的研究兴趣, 得到了大量的实验数据和一些定量结构活性相关方程 (QSARs), 可以有效地预测卤代芳烃在各种厌氧环境中的还原降解速率常数^[2]. 实验表明, 大多数的卤代芳烃在开始还原降解之前往往需要经过一段驯化时间, 不同化合物的驯化时间差别很大, 如果说降解速率常数代表了还原去卤反应的动力学特征, 驯化期则代表了该反应的热力学特征, 驯化时间的长短标志着该化合物可降解的难易程度. 许多研究者曾试图寻找驯化时间与化合物结构参数以及环境因素之间的定量关系, 都没能得到显著的相关方程^[3]. 因此, 迄今人们虽然可以预测卤代芳烃的可能发生的还原降解过程的速率常数, 却不能预测该化合物可降解的难易程度. 本文按驯化期长短将化合物的可降解性分为两个级别, 利用模式识别法, 建立了一种基于化合物自身的理化性质以及相应环境体系的特征参数来判断卤代芳烃在厌氧环境中可降解性级别的方法, 并探讨了影响其可降解性的主要因素.

1 参数的选择和计算

1.1 卤代芳烃的可降解性类别

驯化期的实验数据来自于 Willie 等人的工作^[4]. 选取 37 天作为界线将其分为两类, 0—37 天为 1 级, 表示可降解性较高; 37 天以上为 2 级, 表示可降解性较低. 分类情况见表 1.

1.2 环境参数

文献[1]提供了不同底质-水体系的三种特征参数: 底质对水的比例 S/W, 底质有机碳含量 OC 和体系的 pH 值, 三个环境参数均列于表 1.

1.3 结构参数

(1) 正辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$: 按照 Hansch 等人的碎片加合法计算得到^[5]. 计算值列于表 1. $\log K_{ow}$ 代表了化合物脂溶性的大小.

(2) 键级 BS: 一般说来, 键级越小, 该键就越容易断裂, 表 1 列出了每个分子中最弱一个碳-卤键的键级. 在计算键级时, 不考虑分子中其它取代基的影响.

(3) 取代基的诱导效应常数 σ_1 : σ_1 反映了取代基的拉电子能力, 由于邻位取代基同时存

在着立体效应,本文将 σ_I 分为 σ_{IO} 和 σ_{IMP} 两部分来考察, σ_{IO} 为邻位取代基的 σ_I 值; σ_{IMP} 为间、对位取代基的 σ_I 值之和。 σ_I 值来源于 Leo 等^[2],计算值列于表 1。计算时,以具有最弱键级的一个碳-卤键作为反应中心,当多个取代基的键级相同时以使 σ_{IMP} 值最小为原则来选取反应中心点。

表 1 卤代芳烃的可降解性级别和有关参数

编号卤代芳烃	$\log K_{OW}$	BS	σ_{IO}	σ_{IMP}	S/W	OC (%)	pH	驯化期 (d)	可降解性级别 实验 预测	
1 1-氟-2-碘-苯	3.39	64	0.52	0.00	0.184	0.720	8.0	22	1	1
2 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.184	0.720	8.0	16	1	1
3 1,2,3-三氯苯	4.26	95	0.46	0.46	0.184	0.720	8.0	50	2	2
4 1,2,4-三溴苯	4.71	80	0.00	0.88	0.184	0.720	8.0	40	2	2
5 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.248	2.400	7.5	16	1	1
6 1-F-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.248	2.400	7.5	14	1	1
7 1-氯-4-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.248	2.400	7.5	17	1	1
8 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.261	0.580	7.5	25	1	1
9 1-氯-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.261	0.580	7.5	22	1	1
10 1,2,3-三氯苯	4.71	80	0.00	0.88	0.261	0.580	7.5	42	2	2
11 1-氟-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.234	2.780	7.5	12	1	1
12 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.234	2.780	7.5	12	1	1
13 1-氯-3-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.234	2.780	7.5	24	1	1
14 1-氟-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.099	4.530	7.5	24	1	1
15 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.099	4.530	7.5	15	1	1
16 1-氯-3-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.099	4.530	7.5	12	1	1
17 1,2,3-三氯苯	4.26	95	0.46	0.46	0.099	4.530	7.5	42	2	2
18 1,2,4-三氯苯	4.26	95	0.00	0.92	0.099	4.530	7.5	>52	2	2
19 1,3,5-三氯苯	4.71	80	0.00	0.88	0.099	4.530	7.5	>50	2	2
20 1,3,5-三氯苯	4.26	95	0.00	0.92	0.099	4.530	7.5	>53	2	2
21 1-氟-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.047	33.00	6.5	12	1	1
22 1-氯-4-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.047	33.00	6.5	15	1	1
23 1-溴-2-碘苯	4.11	64	0.44	0.00	0.047	33.00	6.5	21	1	1
24 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.047	33.00	6.5	18	1	1
25 1-氯-3-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.047	33.00	6.5	18	1	1
26 1-氯-2-碘苯	3.96	64	0.52	0.00	0.047	33.00	6.5	19	1	1
27 碘苯	3.25	64	0.00	0.00	0.047	33.00	6.5	19	1	1
28 2-溴-1-氟-苯	3.13	80	0.52	0.00	0.047	33.00	6.5	42	2	2
29 1-溴-3,5-二氯苯	4.41	80	0.00	0.92	0.047	33.00	6.5	>60	2	2
30 1,2,4-三氯苯	4.26	95	0.00	0.92	0.047	33.00	6.5	>60	2	2
31 1,2,3-三氯苯	4.26	95	0.46	0.46	0.047	33.00	6.5	>47	2	2
32 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.160	0.570	7.0	23	1	1
33 1-氟-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.160	0.570	7.0	24	1	1
34 1,2,3-三氯苯	4.26	95	0.46	0.46	0.160	0.057	7.0	>60	2	2
35 1-氟-2-碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.458	1.000	7.0	22	1	1
36 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.458	1.000	7.0	23	1	1
37 1-氯-3-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.458	1.000	7.0	26	1	1
38 1,2-二碘苯	4.37	64	0.39	0.00	0.138	3.510	7.0	22	1	1
39 1-氟-二碘苯	3.39	64	0.52	0.00	0.138	3.510	7.0	23	1	1
40 1-氯-3-碘苯	3.96	64	0.00	0.46	0.138	3.510	7.0	30	1	1
41 1,2,3-三氯苯	4.26	95	0.46	0.46	0.138	3.510	7.0	40	2	2

2 模式识别及讨论

为了选取与卤代芳烃的还原去卤可降解性关系最为密切的参数, 本文对表 1 列出的除驯化期以外的 8 种变量进行了因子分析^[3]. 得到经方差最大正交旋转的因子载荷矩阵(见表 2). 从表 2 可知: 可降解性级别在因子 1 中的载荷量远远大于其它因子, 在因子 1 中, BS 和 σ_{IMP} 具有较明显载荷量. 另外, $\log K_{\text{OW}}$, S/W , pH 三个参数也具有一定的载荷, 由此可知, 卤代芳烃的可降解性级别主要取决于化合物本身的分子结构特征; 其脂溶性以及环境中底质的含量和 pH 值对可降解性也有一定的影响. 结构因素对可降解性的影响要大于环境因素.

表 2 经过方差最大正交旋转的因子矩阵

变 量	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
可降解性级别	0.95461	-0.06103	0.15532	0.15244
S/W	0.28309	0.77031	0.02548	0.08967
OC	-0.00413	-0.95680	0.07011	-0.07429
pH	0.11787	0.86231	-0.02975	0.15228
$\log K_{\text{OW}}$	0.23681	0.11405	0.22754	0.93086
BS	0.96927	0.05079	0.06452	0.12705
σ_{IO}	-0.05569	0.06300	-0.97551	-0.14738
σ_{IMP}	0.63672	0.00356	0.72444	0.20402

选取 BS 和 σ_{IMP} 两种参数采用典型判别分析方法对表 1 中 41 组数据进行判别分析^[3]. 其基本思路是将可降解性级别及其所对应的诸变量当成一个向量, 对应于多维空间中的一点 $Z(x_1, x_2, \dots, x_p)$, 选择一定的投影方向 $V(v_1, v_2, \dots, v_p)$ 使得在被投影空间上投影点的组内、组间离差比 λ 达到最大, 即满足 λ 对 V 的偏微商为零. 经推导, 可转化为求特征值和特征向量的问题, 通过解联立方程组, 可以求得投影向量为 $V(0.9411, 0.4389)$, 判别函数即为

$$Z(X) = 0.9411\text{BS} + 0.4389\sigma_{\text{IMP}}, \quad (1)$$

计算投影空间上两个样品组的均值, 将其加和平均得到判别指标中点值为 72.27. 判别某一化合物的可降解性级别时, 将其对应的参数代入判别式(1)计算判别值 $Z(X)$, $Z(X) > 72.27$ 判归第二类, $Z(X) < 72.27$ 则判归第一类. 通过上述方法得到的可降解性级别也列于表 1. 正确分类率为 100%. 在方程(1)中 BS 的系数为正值, 表明碳-卤键的键级越弱, 该取代基被降解去除的可能性越大, 因此卤取代基的离去倾向依次为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$; σ_{IMP} 的系数为正值, 则说明在离去基团的邻、对位有较强拉电子基团时, 该化合物的可降解性降低. 结合以前的有关研究可以推断^[1]: 还原去卤作用的速率决定步骤是碳-卤键的断裂, 因此碳-卤键键级越大, 该化合物就越难被降解; 又由于碳-卤键断裂的起始步骤是电子向卤原子的迁移, 因而邻、对位上的拉电子基团会阻碍这一过程. 对于卤取代基来说, 较强的拉电子能力就意味着较小的体积, 当该取代基位于离去基团的邻位时就具有较小的位阻效应, 又有利于碳-卤键的断裂和分离, 这可能是造成邻位取代基对可降解性级别影响较弱的原因.

参 考 文 献

- [1] Willie, J. G. M., Hart, M. J. et al., *Enviro. Toxi. Chem.*, 1992, 11(3): 289—300; 301—314.
- [2] 王连生, 有机污染物化学, 科学出版社, 1990.
- [3] 王尔华, 定量药物设计, 人民卫生出版社, 1981.