

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20191216001

吴少奇, 王黎, 夏正海, 等. QSAR 模型预测石化废水中芳香族物质对厌氧菌群的综合毒性[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(6): 167-174

Wu S Q, Wang L, Xia Z H, et al. QSAR modelling for predicting comprehensive toxicity of aromatic substances to anaerobic microflora in petrochemical wastewater [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(6): 167-174 (in Chinese)

QSAR 模型预测石化废水中芳香族物质对厌氧菌群的综合毒性

吴少奇¹, 王黎^{1,*}, 夏正海², 孙义¹, 张春雨¹, 鲁逸飞¹

1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 环境污染绿色控制与修复技术研究中心, 武汉 430081

2. 中韩(武汉)石油化工有限公司发展技术部, 武汉 430082

收稿日期: 2019-12-16 录用日期: 2020-04-18

摘要: 厌氧消化可有效降解芳香化合物, 但其浓度对厌氧微生物活性影响显著, 从而引起出水水质的波动。为预测芳香化合物对厌氧微生物的毒性作用, 采用厌氧微生物毒理试验, 以芳香化合物 48 h 半数效应浓度(48 h-EC₅₀)值为样本, 基于理化和量子化学结构描述符, 利用多元逐步线性回归(multiple stepwise linear regression, MSLR)建立了芳香化合物对厌氧微生物抑制效应的定量构效关系(quantitative structure activity relationship, QSAR)模型。结果表明, 芳香化合物对厌氧微生物的毒性影响与正辛醇/水分配系数(logK_{ow})、摩尔折射率(MR)以及分子偶极矩(μ)有关, 确定系数(R^2)为 0.928, 三者对模型的贡献程度分别为 51.30%、27.63% 和 21.07%。芳香化合物毒性与 logK_{ow} 和 MR 相关性显著(r^2 分别为 0.8105 和 0.7128)。

关键词: 芳香化合物; 厌氧微生物; 综合毒性; 定量构效; 石化废水

文章编号: 1673-5897(2020)6-167-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

QSAR Modelling for Predicting Comprehensive Toxicity of Aromatic Substances to Anaerobic Microflora in Petrochemical Wastewater

Wu Shaoqi¹, Wang Li^{1,*}, Xia Zhenghai², Sun Yi¹, Zhang Chunyu¹, Lu Yifei¹

1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology; Environmental Pollution Green Control and Restoration Technology Research Center, Wuhan 430081, China

2. Development Technology Department, China South Korea (Wuhan) Petrochemical Co. Ltd., Wuhan 430082, China

Received 16 December 2019 accepted 18 April 2020

Abstract: The comprehensive toxicity of aromatic compounds during the anaerobic digestion of petrochemical wastewater was investigated by quantitative structure activity relationship (QSAR). The aromatic compounds from petrochemical wastewater stream were regarded to be significantly degraded through the active anaerobic microorganisms, though its high concentration caused the effect fluctuation of anaerobic digestion process on water quality of effluent. To understand the aromatic compound toxicity to anaerobic microorganisms, the toxicological method of anaerobic microorganisms was conducted by sampling 48 h median effect concentration (48 h-EC₅₀) of aromatic

基金项目: 湖北省技术创新专项(2019ACA152)

第一作者: 吴少奇(1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机废弃物的处理处置与资源化, E-mail: j185761886@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: wangliwkd@163.com

compounds. Based on physicochemical and quantum chemical structure descriptors, the QSAR model about aromatic compounds was carried out by the multiple stepwise linear regression (MSLR). The inhibitions of aromatic compounds on the anaerobic microorganisms were predicted by the model with relating the parameters of the octanol water partition coefficient ($\log K_{ow}$), the molar refractive index (MR) and the molecular dipole moment (μ). The results showed that R^2 (coefficient of determination) was 0.928 and contributions of model parameters were 51.30%, 27.63% and 21.07% respectively. According to the acceptable criteria, the model indicated with high goodness-of-fit and robustness. Besides, the toxicity of aromatic compounds was correlated with $\log K_{ow}$ and MR significantly (r^2 was 0.8105 and 0.7128 respectively).

Keywords: aromatic compounds; anaerobic microorganism; comprehensive toxicity; QSAR; petrochemical wastewater

石化、焦化和钢铁制造等行业产生的工业废水成分复杂,且普遍存在着芳香化合物^[1]。芳香化合物是一类具有持久性、生物累积性和毒性的有机污染物^[2],对自然环境和人体健康有潜在威胁。含芳香化合物的有机废水处理方式主要包括物理化学法(如超声波处理、光化学氧化和电化学氧化等)^[3]和生物法(如好氧降解和厌氧消化等)。其中,厌氧消化很好地克服了物理化学法和好氧降解所面临的高成本、污染物降解不充分以及二次污染等问题^[4]。但厌氧微生物对环境较为敏感,高浓度的芳香化合物废水会对其活性产生明显的抑制作用,从而影响出水水质。因此,确定芳香族化合物对厌氧微生物的抑制阈值很有现实意义。

通过传统的逐一毒性试验获取有机物毒性数据,不仅工作量大而且费时费力,已无法满足当下芳香化合物废水处理的实际需求。定量构效关系(quantitative structure activity relationship, QSAR)模型是一种通过统计学手段建立物质结构参数与有机体活性定量关系的分析方法,可实现对有机物性质的有效预测^[5]。同时,芳香化合物的毒性大小在很大程度上受其结构参数(如物理化学参数和量子化学参数)的影响^[6]。因此,通过建立芳香化合物结构与其毒性关系的 QSAR 模型,可探究影响芳香化合物毒性大小的主要结构参数,从而合理预测芳香化合物的毒性。

为预测芳香化合物对厌氧微生物的毒性作用,笔者进行了厌氧微生物毒理试验,以 19 种芳香化合物的 48 h 半数效应浓度(48 h-EC₅₀)值为样本,基于 20 个理化和量子化学结构描述符,利用多元逐步线性回归(multiple stepwise linear regression, MSLR)法建立了芳香化合物毒性与结构参数相关联的 QSAR 模型。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

1.1.1 模拟废水

采用模拟废水,其成分根据石化废水处理某工段进水水质,化学需氧量(COD)为 4 000 mg·L⁻¹,用葡萄糖、NH₄Cl 和 KH₂PO₄ 按 $m(\text{COD}):m(\text{N}):m(\text{P})=200:5:1$ 的比例配制而成,同时加入微量元素 Zn²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺。

1.1.2 接种污泥

试验所用的接种污泥来源于武汉某污水处理厂的厌氧污泥,接种污泥的挥发性固体(VS)、总固体(TS)和 pH 值分别为 2.29%、4.32% 和 7.1。采集的厌氧污泥先在 1.1.1 所述的模拟废水中驯化 20 d,之后用于厌氧微生物毒理试验。

1.1.3 芳香化合物

用于厌氧微生物毒理试验的芳香化合物(分析纯)共 19 种,可分为 3 类:苯类、苯酚类以及苯胺类。苯类包括苯、邻二氯苯、氯苯和对二甲苯;苯酚类包括苯酚、邻甲基苯酚、间甲基苯酚、对甲基苯酚、邻硝基苯酚、对硝基苯酚、间硝基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、邻(对)苯二酚和五氯苯酚;苯胺类包括苯胺和 2,6-二乙基苯胺。

1.2 厌氧微生物毒理试验

在 250 mL 的消化瓶中加入 200 mL 模拟废水和接种污泥所构成的混合液,使初始的挥发性悬浮固体(VSS)浓度为 15 g·L⁻¹,同时调节 pH 为 7.1±0.1。在消化瓶中分别添加 1.1.3 中所述的芳香化合物,使瓶中芳香化合物的浓度分别为 100、500、1 000、2 000 和 4 000 mg·L⁻¹。用氮气在液面上部吹扫 2 min,然后用胶塞密封瓶口,保持瓶内处于厌氧状态。将消化瓶置于(35±1)℃的恒温振荡器(ZQTY-70N,上海知楚,中国)中厌氧消化 48 h,测定

其最终累积产气量。每组实验设置2个平行样。

1.3 分析方法

1.3.1 测定方法

TS、VS、VSS 以及 pH 按照美国公共卫生协会 (APHA) 的标准方法进行测定^[7]; 累积产气量采用排水法进行测定^[8]。

1.3.2 数据分析方法

通过式(1)计算 48 h 芳香化合物对厌氧微生物的抑制率,然后将得到的 48 h 各组不同浓度的抑制率代入 Logistic 方程进行模拟,获得 48 h-EC₅₀ 值^[9]。抑制率的计算式如下^[10]。

$$I = \left(1 - \frac{G_A}{G_B}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: I 为芳香化合物对厌氧微生物活性的抑制率(%); G_A 为实验组 t 时刻厌氧微生物累积产气量 (mL); G_B 为对照组 t 时刻厌氧微生物累积产气量 (mL)。

1.4 QSAR 模型构建

1.4.1 描述符

为了鉴定影响芳香化合物对厌氧微生物毒性的结构参数,选择了 20 个具有代表性的描述符,涉及理化参数包括正辛醇/水分配系数(log K_{ow})、折射率(n)、水溶解度(log S)、生成焓(heat of form, HOF)、摩尔折射率(molar refractivity, MR)^[11],同时涉及量子化学参数,包括最高占据轨道能(E_{HOMO})、最低空轨道能(E_{LUMO})、次最高占据轨道能(E_{NHOMO})、次最低空轨道能(E_{NLUMO})、分子偶极矩(dipole moment, μ)、分子总能量(total energy, TE)、分子摩尔体积(molecular volume, MV)、极化率(polarizability, α)、自旋极化率(spin polarization, SP)、零点(zero point energy, ZPE)、超极化率(hyper polarizability, β)、热力学能(thermodynamic energy, ThE)、热容量(heat capacity, HC)、熵(entropy, E_n)、自洽场能(self-consistent field energy, SCFE)^[12]。理化参数通过 Chemoffice 查询获得,量子化学参数通过 Gaussian 09W 软件的密度泛函理论杂化泛函(DFT-B3LYP)方法,在 6-311G(d, p)水平下对芳香化合物结构优化所得^[13]。

1.4.2 QSAR 模型构建与分析

在上述 3 类芳香化合物中随机各抽取一种组成预测集,用于检测模型的预测能力,其余的芳香化合物作为训练集。为了减少数据的跨度,将 EC₅₀ 值转换为 10 为底的对数值 -lgEC₅₀。采用 MSLR 建立 -lgEC₅₀ 与结构参数的芳香化合物毒性预测模型。

采用如下方式验证 QSAR 模型:使用确定系数(R^2)、方差分析(F)值、显著性水平(P)值和方差膨胀因子(VIF)值来评价模型内部表现;采用留一法(LOO)进行交叉验证;使用交叉检验系数(Q_{ext}^2)和平均绝对偏差(AMB)来评价 QSAR 模型的预测能力^[14],其公式如(2)和(3)所示。

$$Q_{ext}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{test} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{test} (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (2)$$

$$AMB = \frac{\sum_{i=1}^n ABS\left(\frac{\hat{y}_i}{y_i}\right)}{n} \quad (3)$$

式中: y_i 为预测集中 -lgEC₅₀ 的实验值(mol·L⁻¹); $\hat{y}_i$ 为预测集中 -lgEC₅₀ 的预测值(mol·L⁻¹); $\bar{y}_i$ 为训练集中 -lgEC₅₀ 的平均值(mol·L⁻¹); n 为训练集中化合物的数目。

模型的适用范围由 Williams 图(即标准化残差与杠杆值)来表征^[15]。计算标准化残差(δ)、杠杆值(h)以及警告杠杆(h^*)的公式如下。

$$\delta = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - p - 1)}} \quad (4)$$

$$h = x_i^T (X^T X)^{-1} x_i \quad (5)$$

$$h^* = 3(p+1)/n \quad (6)$$

式中: p 为模型中包含的描述符数量; x_i 为化合物 i 的描述符行向量; X 为训练集的描述符矩阵。

标准化残差的绝对值 > 3 的化合物被视为异常值。若预测的芳香化合物残差在此范围内,则说明模型的预测是可靠的。采用 Origin 2017 和 IBM SPSS Statistics 25 进行上述统计分析。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 芳香化合物毒性比较

芳香化合物对厌氧微生物的毒性大小可由 48 h-EC₅₀ 值表示,上述芳香化合物的 48 h-EC₅₀ 值范围为 486 ~ 2 224 mg·L⁻¹(图 1)。EC₅₀ 值反映了厌氧微生物所能忍受的毒性大小,EC₅₀ 值越低,则芳香化合物的毒性越高。因此可知,五氯苯酚对厌氧微生物的毒性作用最强,对苯二酚则最弱。

从毒理试验结果来看,苯类物质对厌氧微生物的毒性高于苯酚类物质,这与前人所得结论相近^[16]。一方面,苯类物质比苯酚类物质具有更强的疏水性,导致前者能更轻易地与微生物细胞相结合,对其产生毒性作用。另一方面,有机化合物的生物降解过

程可以间接影响其毒性的作用效果。苯酚类物质的结构比苯类物质更为复杂,导致其难以被厌氧微生物降解。因此,最先与微生物作用的是苯类物质,其毒性作用在反应初期就显现出来,苯酚类物质则与之相反。

2.2 芳香化合物毒性预测的 QSAR 模型

2.2.1 描述符的筛选和 QSAR 模型的构建

为了避免忽略具有低相关性但高重要性的描述符,将 1.4.1 中的 20 个描述符与训练集中 16 种芳香化合物进行 MSLR 分析,回归结果如表 1 所示。

由表 1 可知,随参数个数增多, R^2 和校准确定系数(R^2_{adj})也随之增加,而估计标准误差(SE)则随之降低。当量子化学参数的个数为 3 时, R^2 和 R^2_{adj} 达到最大值,同时 SE 降至最低。因此,选择 $\log K_{ow}$ 、MR 和 μ 为最佳参数,芳香化合物毒性预测的 QSAR 模型如下:

$$-\lg EC_{50}=1.065+0.196\lg K_{ow}+0.154MR+0.028\mu \quad (7)$$
$$n=16, R^2=0.928, F=47.581, P=0.000$$

2.2.2 模型检验

对于内部验证,式(1)的 R^2 为 0.928,逐步回归的显著性 $P=0.000<0.05, F=47.581>$ 临界值 $F_{0.05}(3,14)=3.34$,说明该模型与训练集拟合优度较好, $-\lg EC_{50}$ 与 $\log K_{ow}$ 、MR 和 μ 所构成的回归方程可靠度很高。从表 2 可知, $\log K_{ow}$ 、MR 和 μ 三者之间的相关系数分别为 0.745、0.116 和 0.188,均 $<0.8^{[17]}$,且模型的 VIF 值介于 1~10 之间,这说明 3 个自变量之间没有潜在的共线性,故从统计学角度所构模型可以接受。模型的 $R^2(>0.6), F(>15), P(<0.05)$ 和 VIF (<10)值均满足最小统计稳健性标准^[18-19]。

由于本文的样本数量较小($n=19$),故采用留一法(LOO)交叉验证对模型进行稳定性检验。经分析,留一法交叉验证的决定系数(Q^2_{Loo})= $0.8664>0.5$,表明模

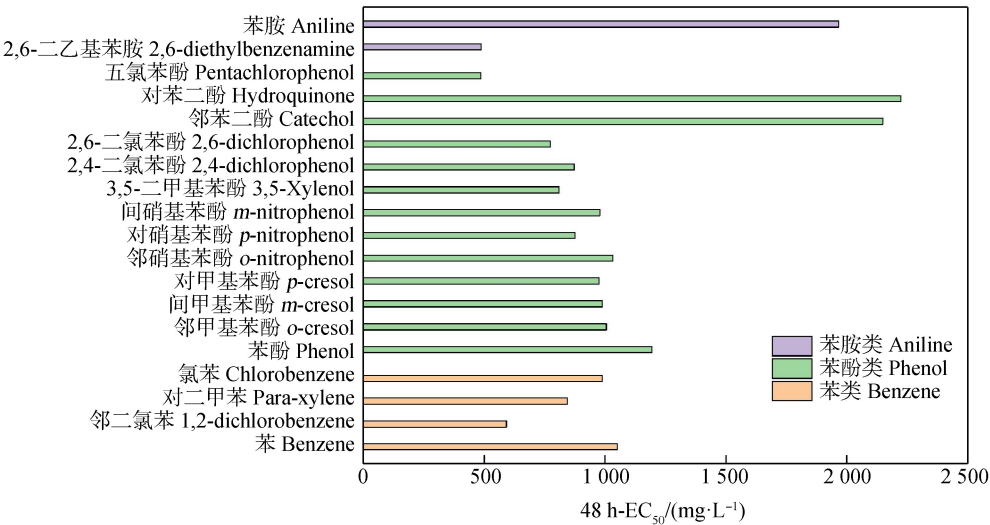


图 1 芳香化合物的 48 h 半数效应浓度 (48 h-EC₅₀) 值

Fig. 1 48 h median effect concentration (48 h-EC₅₀) value of aromatic compounds

表 1 多元逐步线性回归的芳香化合物定量构效关系 (QSAR) 模型

Table 1 The quantitative structure activity relationship (QSAR) model of aromatic compounds for multiple stepwise linear regression

模型 Models	R^2	R^2_{adj}	SE	参数 Parameters
1	0.753	0.734	0.119	$\log K_{ow}$
2	0.881	0.861	0.086	$\log K_{ow}$, MR
3	0.928	0.909	0.070	$\log K_{ow}$, MR, μ

注: R^2 表示确定系数; R^2_{adj} 表示校准确定系数; SE 表示估计标准误差; $\log K_{ow}$ 表示正辛醇/水分配系数; MR 表示摩尔折射率; μ 表示分子偶极矩。
Note: R^2 stands for coefficient of determination; R^2_{adj} stands for adjusted coefficient of determination; SE stands for standard error of estimate; $\log K_{ow}$ stands for octanol water partition coefficient; MR stands for molar refractivity; μ stands for dipole moment.

型具有良好的稳定性,没有明显的过度拟合^[20]。

2.2.3 外部预测能力

对于外部检验,通过式(2)、式(3)和表 3,得出 $Q^2_{\text{ext}}=0.8288>0.7$, AMB_{training} 和 AMB_{test} 分别为 1.003 和 1.010,均在 0.5 ~ 2 的范围内,说明此 QSAR 模型具备了芳香化合物毒性的预测能力。该模型 $-\lg EC_{50}$ 的实验值与计算值的对比如图 2 所示,模型的实验值与预测值相差较小($r^2=0.9282$),证明此模型可以

很好地分析与预测芳香化合物毒性。

此外,利用 Williams 图分析了 QSAR 模型对芳香化合物毒性预测的适用范围(图 3)。水平虚线表示标准化的剩余异常值(± 3),垂直虚线表示警示杠杆值($h^*=0.750$)。由图 3 可知,训练集和测试集中的所有数据点都属于适用范围,表明 QSAR 模型对于通过 $-\lg EC_{50}$ 与结构参数的线性关系预测芳香化合物对厌氧微生物的毒性是可靠的。

表 2 回归方程中各自变量系数相关矩阵及其方差膨胀因子(VIF)

Table 2 Correlation matrix of each variable coefficient and variance inflation factor (VIF) in the regression equation

	$\log K_{ow}$	MR	μ	VIF	t
$\log K_{ow}$	1.000			1.425	6.744
MR	-0.745	1.000		1.513	3.632
μ	0.116	-0.188	1.000	1.075	2.771

注: t 表示参数对回归方程的重要程度;参数对方程的贡献率可表示为单个参数的 t 值占所有参数 t 值之和的百分比^[19]。

Note: t represents importance of the parameters on regression equation; the contribution rate of the parameter to the equation can be expressed as the percentage of the t value of a single parameter to the sum of the t values of all parameters^[19].

表 3 模型参数以及模型验证结果

Table 3 Model parameters and model verification results

芳香化合物 Aromatic compounds	log <i>K</i> _{ow}	MR	μ	-lgEC ₅₀ /(mol·L ⁻¹)		
				实验值	计算值	残差
				Experimental values	Calculated values	Residuals
训练集 Training set						
苯 Benzene	2.14	2.68	0	1.87	1.90	0.03
邻二氯苯 1,2-dichlorobenzene	3.45	3.18	2.67	2.40	2.31	-0.09
对二甲苯 Para-xylene	3.14	3.62	0	2.10	2.24	0.14
苯酚 Phenol	1.48	2.84	1.41	1.90	1.83	-0.07
邻甲基苯酚 <i>o</i> -cresol	2.25	3.31	1.24	2.03	2.05	0.02
间甲基苯酚 <i>m</i> -cresol	1.97	3.31	1.41	2.04	2.00	-0.04
对甲基苯酚 <i>p</i> -cresol	1.97	3.31	1.48	2.05	2.00	-0.04
邻硝基苯酚 <i>o</i> -nitrophenol	1.95	3.45	5.05	2.13	2.12	-0.01
对硝基苯酚 <i>p</i> -nitrophenol	2.15	3.45	6.94	2.15	2.21	0.06
3,5-二甲基苯酚 3,5-xyleneol	2.47	3.77	1.50	2.18	2.17	-0.01
2,4-二氯苯酚 2,4-dichlorophenol	2.97	3.83	2.91	2.27	2.312	0.05
2,6-二氯苯酚 2,6-dichlorophenol	2.64	3.83	2.37	2.32	2.24	-0.09
邻苯二酚 Catechol	0.88	3.00	2.53	1.71	1.77	0.06
对苯二酚 Hydroquinone	0.81	3.00	0	1.70	1.69	-0.01
五氯苯酚 Pentachlorophenol	4.71	5.30	1.72	2.74	2.85	0.11
2,6-二乙基苯胺 2,6-diethylbenzenamine	2.87	4.91	2.70	2.49	2.46	-0.03
预测集 Test set						
氯苯 Chlorobenzene	2.86	3.18	1.79	2.03	2.16	0.13
间硝基苯酚 <i>m</i> -nitrophenol	1.97	3.45	1.41	2.07	2.02	-0.05
苯胺 Aniline	0.92	3.06	2.23	1.80	1.78	-0.03

注: EC_{50} 表示半数效应浓度。

Note: EC_{50} means median effect concentration.

2.3 芳香化合物的毒性与描述符的作用机理

QSAR 模型表示为式(7),表明芳香化合物对厌氧微生物的毒性影响与 $\log K_{ow}$ 、MR 和 μ 有关,且 $-\lg EC_{50}$ 均与三者成正比。从表 2 可知, $\log K_{ow}$ 、MR 和 μ 对此模型的贡献程度分别为 51.30%、27.63% 和 21.07%,说明 $\log K_{ow}$ 可能是影响芳香化合物对厌氧微生物毒性大小的主要因素。

由图 4(a)可知, $\log K_{ow}$ 与 $-\lg EC_{50}$ 值相关性显著 ($r^2=0.8105$)。芳香化合物的毒性随 $\log K_{ow}$ 增大而

增大。 $\log K_{ow}$ 反映了芳香化合物的溶脂性大小,而微生物的细胞膜是由磷脂双分子层所构成。芳香化合物的 $\log K_{ow}$ 越大,其溶脂能力越强,可能越容易通过细胞膜,从而表现出的毒性作用也就越大。

MR 是由于在光的照射下分子中电子云相对于分子骨架相对运动的结果,可作为分子中电子极化率的度量^[21]。由图 4(b)可知,MR 与 $-\lg EC_{50}$ 值相关性显著 ($r^2=0.7128$),芳香化合物对厌氧生物的毒性随 MR 增大而增大。

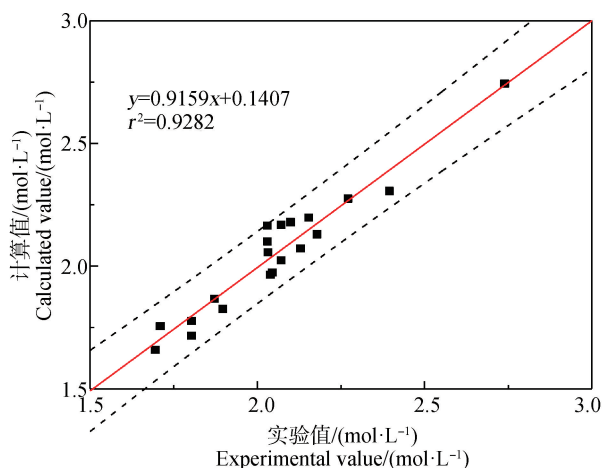


图 2 $-\lg EC_{50}$ 的实验值与计算值相关性图

Fig. 2 Correlation between experimental and calculated values of $-\lg EC_{50}$

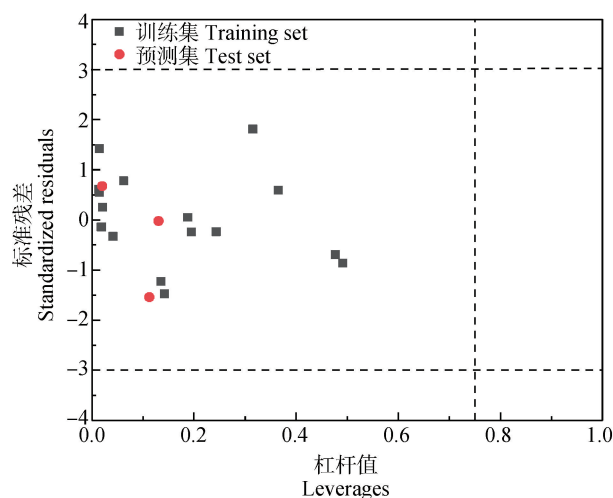


图 3 QSAR 模型的 Williams 图

Fig. 3 Williams plot of the QSAR model

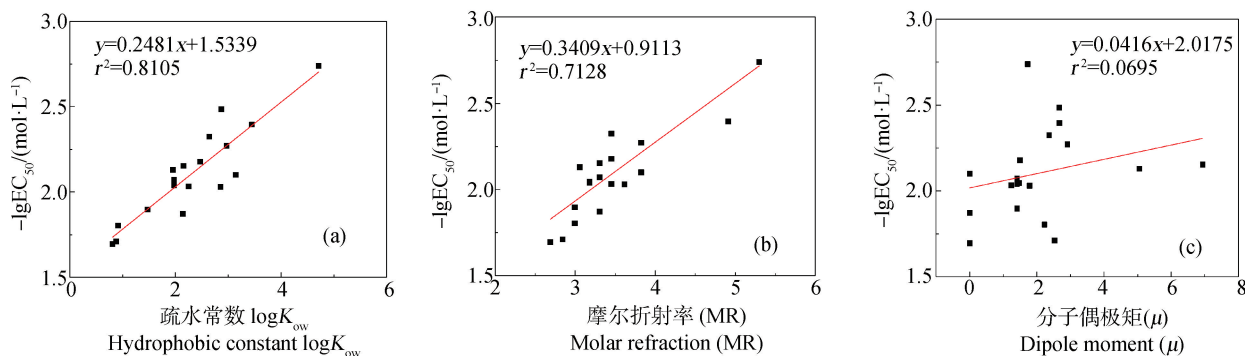


图 4 模型参数与 $-\lg EC_{50}$ 的相关性图

注: (a) $\log K_{ow}$ 与 $-\lg EC_{50}$ 的相关性; (b) MR 与 $-\lg EC_{50}$ 的相关性; (c) μ 与 $-\lg EC_{50}$ 的相关性。

Fig. 4 Correlation between model parameters and $-\lg EC_{50}$

Note: (a) the correlation between $\log K_{ow}$ and $-\lg EC_{50}$; (b) the correlation between MR and $-\lg EC_{50}$; (c) the correlation between μ and $-\lg EC_{50}$.

μ 体现了芳香化合物影响微生物细胞极性的能力。由图 4(c)可知, μ 与 $-\lg EC_{50}$ 值相关性不显著 ($r^2=0.0695$)。Su 等^[19]探究了四胺基大环配体(TAML)/ H_2O_2 氧化芳香族有机污染物的定量构效关系,发

现所构多元线性模型的自变量#H:C 与因变量 $\ln k_{obs}$ 的相关性并不显著。因此,应将 μ 与其他因素结合起来考虑。

芳香化合物的浓度会显著影响厌氧消化过程中

厌氧微生物活性,从而引起出水水质的波动。本研究通过厌氧微生物毒理试验,以芳香化合物 48 h- EC_{50} 值为样本,基于理化和量子化学结构描述符,采用 MSLR 建立了 QSAR 模型,得出如下结论。

(1)QSAR 模型为: $-\lg EC_{50} = 1.065 + 0.196 \lg K_{ow} + 0.154 MR + 0.028 \mu$, $R^2 = 0.928$, 此模型可用于芳香化合物的毒性大小预测($h^* = 0.750$),有助于提高石化类工业废水的厌氧生物处理效率。

(2)芳香化合物对厌氧微生物的毒性影响与 $\lg K_{ow}$ 、MR 和 μ 有关,三者对模型的贡献程度分别为 51.30%、27.63% 和 21.07%, $\lg K_{ow}$ 可能是影响芳香化合物对厌氧微生物毒性大小的主要因素。

(3)- $\lg EC_{50}$ 值与 $\lg K_{ow}$ 和 MR 相关性显著, r^2 分别为 0.8105 和 0.7128; - $\lg EC_{50}$ 值与 μ 相关性不显著,需要与其他因素综合起来考虑。

通讯作者简介:王黎(1960—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为矿冶废水化学与生物治理和环境污染控制。

参考文献(References):

- [1] Hu J, Liu C Q, Zhang G P, et al. Distribution characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Liao River drainage basin, northeast China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(4): 227
- [2] Johnson W, Idowu I, Francisco O, et al. Enumeration of the constitutional isomers of environmentally relevant substituted polycyclic aromatic compounds [J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 9-16
- [3] Fujita M, L  v  que J M, Komatsu N, et al. Sono-bromination of aromatic compounds based on the ultrasonic advanced oxidation processes [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 27: 247-251
- [4] Li Y J, Tabassum S, Yu Z J, et al. Effect of effluent recirculation rate on the performance of anaerobic bio-filter treating coal gasification wastewater under co-digestion conditions [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(91): 87926-87934
- [5] 李雅秋, 王旗. 构建用于预测中药化学成分心脏毒性的定量构效关系模型[J]. *北京大学学报:医学版*, 2017, 49(3): 551-556
Li Y Q, Wang Q. Quantitative structure-activity relationship model for prediction of cardiotoxicity of chemical components in traditional Chinese medicines [J]. *Journal of Peking University: Health Sciences*, 2017, 49(3): 551-556 (in Chinese)
- [6] 陈璋, 陶雪琴, 谢莹莹, 等. 土壤中多环芳烃微生物降解活性定量构效关系[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(27): 328-332
- [7] Chen Z, Tao X Q, Xie Y Y, et al. QSAR model for predicting biodegradation of PAHs in soils [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(27): 328-332 (in Chinese)
- [8] American Public Health Association American. Standard methods for the examination of water and wastewater [R]. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, 2005
- [9] 王治军, 王伟. 热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J]. *环境科学*, 2005, 26(1):70-73
Wang Z J, Wang W. Enhancement of sewage sludge anaerobic digestibility by thermal hydrolysis pretreatment[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1):70-73(in Chinese)
- [10] 李娟英, 高峰, 陈洁, 等. 酚类化合物对发光细菌的急性毒性和对 ETS 的抑制研究[J]. *上海海洋大学学报*, 2010, 19(1): 111-115
Li J Y, Gao F, Chen J, et al. Inhibition of phenol and its derivatives on dehydrogenase activity and luminescent bacteria biotoxicity [J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2010, 19(1): 111-115 (in Chinese)
- [11] 赵丽. 有毒难降解物质对活性污泥毒性的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014: 31-32
Zhao L. Study on toxicity to activated sludge of toxic refractory material [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2014: 31-32 (in Chinese)
- [12] 裴洪平, 许高金. 量子化学参数用于苯胺类化合物的 QSAR 毒性研究[J]. *浙江大学学报:理学版*, 2003, 30(3): 310-313
Pei H P, Xu G J. Quantum chemistry parameters in QSAR toxicity studies of anilines [J]. *Journal of Zhejiang University: Sciences Edition*, 2003, 30(3): 310-313 (in Chinese)
- [13] Gupta S, Basant N, Mohan D, et al. Modeling the reactivities of hydroxyl radical and ozone towards atmospheric organic chemicals using quantitative structure-reactivity relationship approaches [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23 (14): 14034-14046
- [14] Li C, Zheng S S, Li T T, et al. Quantitative structure-activity relationship models for predicting reaction rate constants of organic contaminants with hydrated electrons and their mechanistic pathways [J]. *Water Research*, 2019, 151: 468-477
- [15] Xiao R Y, Ye T T, Wei Z S, et al. Quantitative structure-

- activity relationship (QSAR) for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13394-13402
- [15] Rahimi-Nasrabadi M, Akhoondi R, Pourmortazavi S M, et al. Predicting adsorption of aromatic compounds by carbon nanotubes based on quantitative structure property relationship principles [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1099: 510-515
- [16] 陆伟峰, 杨殿海, 蔡碧婧. 定量构效模型预测苯系物对活性污泥的生物毒性[J]. *工业用水与废水*, 2009, 40(3): 33-37
- Lu W F, Yang D H, Cai B J. Predicting bio-toxicity of benzene and its derivatives to activated sludge by QSARs model [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2009, 40(3): 33-37 (in Chinese)
- [17] 曹森, 曾亚威, 李志明. 大环内酯化合物细胞毒性的定量构效关系研究[J]. *海峡药学*, 2016, 28(10): 19-23
- Cao S, Zeng Y W, Li Z M. QSAR of macrolide compound cytotoxicity [J]. *Strait Pharmaceutical Journal*, 2016, 28(10): 19-23 (in Chinese)
- [18] Tropsha A, Gramatica P, Gombar V. The importance of being earnest: Validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models [J]. *QSAR & Combinatorial Science*, 2003, 22(1): 69-77
- [19] Su H R, Yu C Y, Zhou Y F, et al. Quantitative structure-activity relationship for the oxidation of aromatic organic contaminants in water by TAML/H₂O₂ [J]. *Water Research*, 2018, 140: 354-363
- [20] Velázquez-Libera J L, Rossino G, Navarro-Retamal C, et al. Docking, interaction fingerprint, and three-dimensional quantitative structure-activity relationship (3D-QSAR) of Sigma1 receptor ligands, analogs of the neuroprotective agent RC-33 [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 496
- [21] 李钦玲, 杨玉良, 张升书. 氯代有机化合物的结构与发光菌毒性的定量构效关系[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2016, 44(3): 79-84
- Li Q L, Yang Y L, Zhang S S. QSAR between structure and the acute toxicity to *Photobacterium phosphoreum* of chlorinated organic compounds [J]. *Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition*, 2016, 44(3): 79-84 (in Chinese) ◆