

黄河包头段水体中取代酚的生物降解性研究

樊健, 尚少鹏

(内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:对有机化学品的定量结构-生物降解性相关(QSBR)研究可节约试验量,并快速对环境行为未知的化学品进行生态风险评估,实现有毒有害化学品污染管理的“预先防范原则”。通过生物降解试验测定黄河细菌对17种取代酚的一级降解动力学常数 K ,并分别采用量子化学法和基团贡献法利用SPSS19.0软件进行了QSBR研究。结果表明,所得模型相关系数平方的校正值 R_{adj}^2 分别为0.853和0.848。模型显示, Mw 和 E_{LUMO} 可以很好地描述黄河细菌对取代酚的生物降解性,位阻效应是影响黄河包头段细菌对酚类生物降解的主要因素,化合物分子对电子的亲合能力对其生物降解性也有一定影响;不同官能团对取代酚的生物降解性抑制作用不同,其强弱顺序为:[Cl]>[NO₂]>[C₂H₅]>[OCH₃]>[CH₃]>[OH]。

关键词:取代酚;量子化学法;基团贡献法;生物降解性;QSBR

中图分类号:X522

文献标志码:A

doi:10.13522/j.cnki.ggps.2017.01.015

樊健,尚少鹏.黄河包头段水体中取代酚的生物降解性研究[J].灌溉排水学报,2017,36(1):85-90.

0 引言

河流水体不仅为人类活动发挥着水源供应、水产养殖、交通运输、娱乐观赏等多方面的服务作用,同时也为各种动植物提供其生存必需的淡水和栖息环境。然而,经济发展的需要加速了工业化和城市化的进程,大量有毒有害污染物排入河流水体,不仅严重破坏了河流水体的生态功能,也直接威胁到了人类自身的安全与健康。酚类化合物是一种原型质毒物,被广泛应用于石油化工、炼焦、制药等行业^[1-2]。该类物质易经空气和水传播,致使接触人群细胞失活及神经系统发生病变,是典型的致癌、致畸和致突变有机物^[3],其中6种酚已被我国确定为优先控制的有机污染物^[4]。

生物降解是自然环境中去除污染物最重要的途径,也是水体净化的基础。然而有机物种类繁多、数量庞大,且绝大多数有毒物质难以在自然界中彻底降解^[5],通过试验获得化合物生物降解规律昂贵且耗时,且时间滞后,不能满足有毒有害化学品污染管理的“预先防范原则”。QSBR研究将化合物的生物降解性归因于分子结构的影响,通过建立化合物分子内部结构信息与生物降解性之间的定量关系,进而对化合物的环境过程机制进行分析和评价。应用QSBR法研究有机物的生物降解过程时,半衰期、生物降解速率常数、理论需氧量和生物需氧量都常被用作生物降解性的指示因子^[6-7]。通过测定黄河包头段水体细菌对17种取代酚的生物降解速率常数,并用量子化学参数及基团贡献法建立QSBR模型,以期在微观结构上分析取代酚生物降解的主要影响因素,并对其在自然环境中的生物降解性进行有效预测。

1 材料与方法

1.1 试验过程

水样采集:水样采自黄河画匠营子断面。采样期间水温为18~23℃,pH值为6.8~7.0,溶解氧量为7.8~9.0 mg/L,细菌总数为3.0~3.7×10³个/mL。

驯化:为保证河水细菌在酚类存在时的正常生长、繁殖,试验正式开始前配制如表1所示的无机盐驯化

收稿日期:2015-11-08

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2015MS0408)

作者简介:樊健(1977-),男,内蒙古包头人。工程师,主要从事黄河水资源保护方向的研究工作。E-mail: realfan_jian@163.com

通信作者:尚少鹏(1963-),男。副教授,主要研究方向为水资源利用与保护。E-mail: liyumei@imust.cn

液,按0.15 mg/L加入牛肉膏,并将pH值调至7.0~7.2后,分装于300 mL锥形瓶中,120 °C灭菌30 min后冷却至室温。然后取驯化液150 mL装入300 mL已灭菌的锥形瓶中,加入50 mL黄河水样及苯酚(其初始质量浓度1 mg/L)后放入恒温摇瓶机内在20 °C、140 r/min下震荡培养,并按24 h间隔逐渐将苯酚质量浓度增加至2、3 mg/L后保持至96 h完成驯化作为接种液。

表1 无机营养盐的配制(储备液)

化合物	CaCl ₂	FeCl ₃ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	NH ₄ Cl
质量浓度/(mg·L ⁻¹)	27.50	0.25	22.50	8.50	21.75	33.40	1.70

生物降解性试验:在每个测试瓶中加入待试酚试剂和180 mL河水及20 mL接种液,保证各酚初始质量浓度均为3 mg/L,以对应的灭菌河水加标为对照,放入恒温震荡(140 r/min)培养箱20 °C下避光培养5 d,12 h内间隔4 h、12~48 h内间隔6 h、而后间隔12 h各取2个平行样样品2 mL,用0.45 μm针头式滤膜过滤后注入5 mL比色管中,用高效液相色谱测定母体化合物质量浓度,并同时按一定时间间隔测定样品及对照中的细菌总数。

1.2 K值计算

在有机污染物定量活性-生物降解性(QSBR)研究中,生化需氧量侧重对化合物生物降解结果的描述,而速率常数和半衰期更能反映化合物的生物降解过程。微生物对有机物的转化速率可用Monod方程来描述,即:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{\mu[S][B]}{Y(K_s + [S])}, \quad (1)$$

式中: μ_m 为微生物的最大生长速率; $[B]$ 为有效的微生物质量浓度; Y 为产率系数,即单位质量浓度的有机物产生的细胞质量浓度; K_s 为饱和常数; $[S]$ 为有机物质量浓度。酚类质量浓度 $[S] \ll K_s$,且认为整个降解过程中 $[B]$ 保持不变,则式(1)转化为:

$$\frac{d[S]}{dt} = -K[S]. \quad (2)$$

积分,得:

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -Kt, \quad (3)$$

式中: K 为一级动力学常数; S/S_0 为某一时刻有机物质量浓度与初始质量浓度之比。以 $\ln(S/S_0)$ 为纵坐标, t 为横坐标作图,则斜率即为 K ,降解半衰期记为 $t_{1/2}$, $t_{1/2}=0.693/K$ 。

1.3 建模方法及结构参数选择

分别采用量子化学法和基团贡献法对黄河水中取代酚的生物降解性进行QSBR研究。利用Clogp软件计算各化合物的辛醇/水分配系数 $\lg P$ 值,利用Chemoffice8.0软件中的MOPAC-AM1算法计算各化合物的量子化学参数,包括化合物分子量(M_w)、分子最低空轨道能(E_{LUMO})、分子最高占有轨道能(E_{HOMO})、分子偶极矩(μ)和分子生成热($-H_f$)作为量子化学法建模的结构描述符。 $\lg P$ 与有机物在水相与生物相之间的分配平衡过程有关,其值越高化合物越容易富集到生物体内。 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 是反映化合物发生由轨道控制反应倾向的参数^[8], E_{HOMO} 为分子最高占有轨道能,可以作为分子给出电子能力的量度; E_{LUMO} 为分子最低空轨道能,直接与分子对电子的亲合力相关。 M_w 是化合物的分子量,可作为立体效应参数表征化合物分子的位阻效应。 μ 为分子的偶极矩,表征分子极性的大小,其值越高则分子的极性越大。 H_f 为分子生成热,是化合物分子稳定性的量度。利用SPSS19.0对所选参数进行主成分提取,并结合取代酚的生物降解性参数与各描述符的相关矩阵确定17种取代酚生物降解性的结构描述符,以酚类生物降解性参数 K 为因变量,用预测值与计算值的相关系数(R)、模型的显著性水平(P)、变异膨胀因子(VIF)等来表征模型。

2 结果与分析

2.1 酚类化合物生物降解性

试验测定17种取代酚的一级动力学常数 K 值及半衰期 $t_{1/2}$ 列于表2。总体来看,黄河细菌对取代酚降解性能强弱顺序为:苯酚>苯二酚>苯甲酚≈二甲酚>苯乙酚>硝基酚>氯酚>二硝基酚>二氯酚。显然,取

代基种类不同,酚类化合物的降解能力不同,各基团生物降解活性大小顺序为 $[OH] > [CH_3] > [C_2H_5] > [NO_2] > [Cl]$;取代基数目越多,降解能力越差,苯甲酚 > 二甲酚,硝基酚 > 二硝基酚,氯酚 > 二氯酚。

表2 实测酚类化合物R值量子化学参数模型预测结果

编号	名称	半衰期 $t_{1/2}/d$	100K			编号	名称	半衰期 $t_{1/2}/d$	100K		
			实测值	预测值	残差				实测值	预测值	残差
1	苯酚	23.02	3.01	2.52	0.49	10	邻氯酚	60.79	1.85	1.50	-0.36
2	邻二酚	25.96	2.67	2.58	0.09	11	间氯酚	49.86	1.14	1.50	-0.11
3	间二酚	29.36	2.36	2.55	-0.19	12	对氯酚	54.57	1.39	1.53	-0.26
4	邻甲酚	32.38	2.14	2.07	0.07	13	邻硝基苯酚	43.86	1.27	1.66	-0.08
5	间甲酚	38.93	1.78	2.08	-0.30	14	间硝基苯酚	40.06	1.58	1.70	0.03
6	对甲酚	36.09	1.92	2.06	-0.14	15	对硝基苯酚	41.75	1.73	1.68	-0.02
7	对甲基苯酚	51.72	1.34	1.60	0.23	16	2,4-二硝基苯酚	111.77	1.66	0.36	0.26
8	对乙基苯酚	39.15	1.77	1.61	0.16	17	2,4-二氯酚	128.33	0.62	0.63	-0.09
9	2,4-二甲基酚	37.46	1.85	1.61	0.24						

2.2 酚类化合物量化参数与生物降解性的QSBR研究

2.2.1 参数选择

有机化合物分子结构描述符可从不同角度反映有机物活性,但模型描述符过多会导致描述符之间彼此信息重复和产生自相关等问题,影响模型的稳定性和适用性。为避免上述参数间的信息重复和共线性问题,简化模型,对 $\lg P$ 与 5 种量子化学指标进行主成分分析和 K 与描述符之间的相关分析,所得结果分别见表3和表4。

表3 17种酚类化合物的因子载荷矩阵和方差贡献率

主成分	$\lg P$	M_w	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$-H_t$	μ	累积方差贡献率/%
1	0.586	0.888	0.874	-0.629	-0.630	0.655	51.969
2	0.714	0.042	0.043	0.724	-0.592	-0.627	81.674

表4 17种酚类化合物一级反应动力学常数K与结构描述符的相关矩阵

化合物	100K	$\lg P$	M_w	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$-H_t$	μ
100K	1.000						
$\lg P$	-0.815**	1.000					
M_w	-0.858**	0.633**	1.000				
E_{HOMO}	-0.548*	0.451	0.649**	1.000			
E_{LUMO}	0.168	0.149	-0.553*	-0.501*	1.000		
$-H_t$	0.449	-0.643**	-0.437	-0.598*	-0.030	1.000	
μ	-0.117	-0.039	0.488*	0.488*	-0.777**	-0.099	1.000

注 “**”表示在0.01水平(双侧)上显著相关;“*”表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

由表3可知,主成分1与 M_w 、 E_{HOMO} 相关性强,主成分2与 E_{LUMO} 和 $\lg P$ 相关性强,说明 E_{HOMO} 和 M_w 之间、 E_{LUMO} 和 $\lg P$ 之间也存在一定相关性。表4中, K 与因子1中 M_w 相关关系显著,其相关系数高于其他参数,达-0.858,且 M_w 在主成分1中的系数也最高,为0.888,因此选择因子1中 M_w 作为建立QSBR模型的第一个描述符;因子2中 E_{LUMO} 相关系数最高,且与主因子1中 M_w 的相关系数也低于 $\lg P$,因此选择 E_{LUMO} 为第二个描述符用以建立17种取代酚的QSBR模型。

2.2.2 模型建立及分析

采用SPSS19.0对生物降解性参数 K 及化合物的 M_w 和 E_{LUMO} 进行多元线性回归,得到式(4),其预测值及残差见表5。

$$100K = 5.666 - 0.032M_w - 0.366 E_{LUMO},$$

$$n=17, R^2_{adj}=0.853, S=0.244, F=47.480, P=0.000, VIF=1.440, \quad (4)$$

式中: n 为样品个数; R^2_{adj} 为相关系数平方的校正值; S 为标准偏差; F 为方差分析中的方差比; P 为相应的显著性水平; VIF 为变异膨胀因子。式(4)中, $P=0.000$,说明该回归方程相关性显著。 VIF 是用于评价方程中各自变量相关程度的参数,可通过式: $VIF=1/(1-r^2)$ 计算, r 为二描述符间的相关系数。 $VIF=1.440$,介于1.0~5.0

之间,表示相关方程有显著统计意义和良好的稳定性。

2.3 酚类化合物基团碎片与生物降解性的QSBR研究

结构碎片法是由Free-Wilson等^[9]在对化合物亚结构信息和生物活性的相关研究基础上建立的,其中基团贡献法因计算简单且有较高的预测精度而广泛用于描述化合物的毒性及生物降解性。本研究采用基团贡献法研究了黄河细菌对17种取代酚的生物降解性,所得QSBR模型见式(5),预测值及残差见表5。

$$100K=2.642[C_6H_5]-0.064[OH]-0.479[CH_3]-0.749[OCH_3]-0.809[C_2H_5]-1.145[Cl]-0.955[NO_2],$$

$$n=17, R_{adj}^2=0.848, S=0.249, F=15.872, P<0.01。 \quad (5)$$

从式(5)来看,各官能团对取代酚的生物降解性抑制作用强弱顺序为:[Cl]>[NO₂] >[C₂H₅]>[OCH₃]>[CH₃]>[OH]。

表5 酚类化合物取代基及基团贡献法预测结果

编号	名称	[C ₆ H ₅]	[OH]	[CH ₃]	[C ₂ H ₅]	[OCH ₃]	[Cl]	[NO ₂]	100K	
									预测值	残差
1	苯酚	1	1	0	0	0	0	0	2.58	0.43
2	邻二酚	1	2	0	0	0	0	0	2.52	0.16
3	间二酚	1	2	0	0	0	0	0	2.52	-0.16
4	邻甲酚	1	1	1	0	0	0	0	2.10	0.04
5	间甲酚	1	1	1	0	0	0	0	2.10	-0.32
6	对甲酚	1	1	1	0	0	0	0	2.10	-0.18
7	对甲氧基酚	1	1	0	0	1	0	0	1.83	0.00
8	对乙基酚	1	1	0	1	0	0	0	1.77	0.00
9	2,4-二甲基酚	1	1	2	0	0	0	0	1.62	0.23
10	邻氯酚	1	1	0	0	0	1	0	1.43	-0.29
11	间氯酚	1	1	0	0	0	1	0	1.43	-0.04
12	对氯酚	1	1	0	0	0	1	0	1.43	-0.16
13	邻硝基苯酚	1	1	0	0	0	0	1	1.62	-0.04
14	间硝基苯酚	1	1	0	0	0	0	1	1.62	0.11
15	对硝基苯酚	1	1	0	0	0	0	1	1.62	0.04
16	2,4-二硝基酚	1	1	0	0	0	0	2	0.67	-0.05
17	2,4-二氯酚	1	1	0	0	0	2	0	0.29	0.25

3 讨论

大量采用量子化学法对有机污染物的QSBR研究^[10-11]表明,有机污染物好氧生物降解过程主要受电性参数决定,而空间参数和疏水性参数对其也有一定影响。Wilson等^[12]研究发现,化合物的生物降解性随分子量的增大而减小;赵丽等^[13]研究表明单歧藻对烷基酚的生物降解性与表征化合物分子大小的各空间参数均呈现明显的负相关,而电性效应对烷基酚的降解也有一定影响。本研究所得模型中, M_w 系数为负,说明表征酚类化合物生物降解性能的一级反应动力学常数 K 随化合物 M_w 的增大而明显减小,即位阻效应是黄河水体中取代酚生物降解性的决定性因素。位阻效应可以解释为大分子化合物受到的空间障碍更大,很难穿透细胞膜进入细胞内达到酶的活性点位,因而导致其难以通过生物化学反应得以有效降解去除。除 M_w 外, E_{LUMO} 对取代酚的生物降解性也有一定影响,这与Chen等^[14]对硫化矿物浮选捕收剂的生物降解性研究结果相似;而陆光华等^[15]的研究也表明, E_{LUMO} 可以有效地反映苯胺及苯酚类化合物生物活性的强弱。本研究中,取代酚的一级动力学常数 K 随 E_{LUMO} 的增大而减小。比较分子量相近的邻二酚、间二酚和3种苯甲酚以及氯酚和硝基酚发现,含有羟基及硝基的酚类接受电子能力更强,其对亲核试剂更敏感,因而电子进入该轨道后,体系能量降低得更多,更易于发生生物降解,而分子量与之接近的甲基酚及氯代酚则较难降解。

关于有机物官能团对化合物生物降解性的研究^[4-6]发现,仅含C、H、O、N的化合物及具有C=O键、无环状、酸、酯以及酸酐类结构的化合物可促进化合物的生物降解性,其中含有可水解基团如羧酸酯、磷酸酯的化合物最易于生物降解,其次是含羟基、醛基和羧基的化合物^[9];而含有卤素、硝基、环状、季碳、叔胺等结构会钝化化合物的生物降解性,其中卤素、硝基这类基团作为苯环取代基时拮抗作用尤为明显。本研究中邻

二酚、间二酚的 K 值明显小于苯酚,这一规律与羟基的存在会促进化合物的生物降解性这一结论并不矛盾,因为二元酚中又一个羟基的引入产生的位阻作用对生物降解性的抑制与羟基本身对二元酚生物降解性的促进哪种作用更占优势很难界定,但二元酚的生物降解性的确高于分子量接近的甲基酚及其他酚类。同样,硝基酚的 K 值也明显大于分子量接近的氯代酚,这与早期学者^[4-6]得出的化合物仅含有C、H、O、N等原子时更易降解的结论一致。

4 结论

1)黄河水体细菌对取代酚降解性由强到弱的顺序为:苯酚>苯二酚>苯甲酚≈二甲酚>苯乙酚>硝基酚>氯酚>二硝基酚>二氯酚,取代基种类是影响取代酚生物降解活性的首要因素,各基团生物降解活性大小顺序为:[OH]>[CH₃]>[C₂H₅]>[NO₂]>[Cl];取代基数目越多,降解能力越差。

2)位阻效应是影响黄河包头段细菌对取代酚生物降解的主要因素,分子量越大的分子位阻效应越强,生物降解性越差。化合物分子的亲核能力对其生物降解性也有一定影响,羟基酚和硝基酚相较于分子量接近甚至略小的甲基酚及氯代酚因具有更强的亲核能力而更容易被生物降解。

3) M_w 和 E_{LUMO} 可以很好地描述黄河细菌对取代酚的生物降解性,所得模型为: $100K=5.666-0.032M_w-0.366 E_{LUMO}$, R^2_{adj} 达0.853,且稳健性良好;基团贡献法也能很好地预测黄河水体中取代酚的生物降解性,所得模型为: $100K=2.642[C_6H_5]-0.064[OH]-0.479[CH_3]-0.749[OCH_3]-0.809[C_2H_5]-1.145[Cl]-0.955[NO_2]$, R^2_{adj} 为0.848。

本研究虽对17种取代酚建立了预测性和稳健性较好的QSBR模型,但由于所涉及的酚类化合物取代基类别较少、结构相对简单,且化合物数量有限,因此模型适用范围较窄。为增强模型的适用性及提高模型预测精度,在今后工作中,应补充含其他基团的芳香族化合物生物降解性数据。

参考文献:

- [1] 王珊,苏玉红,乔敏. 酚类化合物短期暴露对小麦和大麦苗根伸长的影响[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2):283-289.
- [2] 宋瀚文,王东红,徐雄,等. 我国24个典型饮用水源地中14种酚类化合物浓度分布特征[J]. 环境科学学报,2014, 34(2):355-362.
- [3] BOXALL A A, SINCLAIR C J, FENNER K, et al. When synthetic chemicals degrade in the environment what are the absolute fate, effects, and potential risks to humans and the ecosystem[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(19): 368-375.
- [4] SANJAY M D, RAKESH G, HENRY H T. Development of quantitative structure-activity relationships for predicting biodegradation kinetics [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1990, 9(4): 473-477.
- [5] BOETHLING R S, HOWARD P H, MEYLAN W M, et al. Group contribution method for predicting probability and rate of aerobic biodegradation[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(3): 459-465.
- [6] HOWARD P, MEYLAN W, ARONSON D, et al. A new biodegradation prediction model specific to petroleum hydrocarbons [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, 24(8): 1 847-1 860.
- [7] SABLJIC A, PEIJNENBURG W. Modeling lifetime and degradability of organic compounds in air,soil, and water systems[J]. Pure and Applied Chemistry, 2001, 73(8): 1 331-1 348.
- [8] SEWARD J R, CRONIN M T D, SCHULTZ T W. Structure-toxicity analyses of Tetrahymena pyriformis exposed to pyridines-an examination into extension of surface-response domains [J]. SAR and QSAR Environmental Research, 2001, 11(5/6): 489- 512.
- [9] KUBINYI H. Free Wilson analysis. Theory, applications and its relationship to Hansch analysis[J]. Quantitative Structure-Activity Relationships, 1988, 7(3): 121-133.
- [10] LI Y, XI D. Quantitative structure-activity relationship study on the biodegradation of acid dyestuffs[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2007, 19(7): 800-804.
- [11] RAYMONDA J W, ROGERS T N, SHONNARD D R, et al. A remedy of structure-based biodegradation estimation methods[J]. Journal of Hazardous Materials,2001, 84(2/3): 189-215.
- [12] WILSON L Y, FAMINI G R. Using Theoretical Descriptors in Quantitative Structure Activity Relationships Some Toxicological Indexes [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1991, 34(5):1 668-1 674.
- [13] 赵丽,刘征涛,冯流,等,孔志明.单歧藻对烷基酚类化合物的生物降解性及QSBR研究[J]. 环境科学研究, 2005, 18(1):586-589 .
- [14] CHEN S, GONG W, MEI G, et al. Quantitative structure-biodegradability relationship of sulfide mineral flotation collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 101(1): 112-115.
- [15] 陆光华,耿亮. 苯酚、苯胺及其衍生物对斜生栅列藻的急性毒性及QSAR研究[J]. 环境化学,2000, 19(3):225-229.

Biodegradability of Substituted Benzenes in Baotou Section of the Yellow River

FAN Jian, SHANG Shaopeng

(School of energy and environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Quantitative structure-biodegradability relationships (QSBR) models of organic chemicals was built to reduce the amount of experiments and conduct ecological risk assessment on chemicals, whose environmental behaviors were unknown, and achieve the precautionary principle that was widely observed in the pollution management of toxic and harmful chemicals. The biodegradation experiments were conducted to determine the first-order reaction rate constant (K) of seventeen substituted benzenes on bacteria from the Yellow River. Furthermore, quantitative structure-biodegradability relationships were studied using quantum chemical method and group contribution method by SPSS19.0 software. Results showed that the correction value (R_{adj}^2) of the squared correlation coefficient of the models were 0.853 and 0.848 respectively. The biodegradability of bacteria on substituted benzenes could be described well by values of M_w and E_{LUMO} , and the steric effect was the main factor that affected the biodegradation of bacteria on phenols in Baotou section of the Yellow River. Affinity ability between compound molecules and electronics had certain effect on the biodegradability. The inhibition effect of different functional groups was different on biodegradability of substituted benzenes and decreased in the following order: $[Cl] > [NO_2] > [C_2H_5] > [OCH_3] > [CH_3] > [OH]$.

Key words: substituted benzenes; quantum chemical method; group contribution method; biodegradability; QSBR

责任编辑:陆红飞