高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第五章
生物体内污染物质的运动过程及毒性

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

Transfer and Toxicity of Pollutants in Biology

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第三节　　污染物质的生物富集、放大和积累

Bioconcentration, Bioaccumulation and Biomagnification of Pollutants

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

一、生物富集 bioconcentration

1、概念：

指生物通过非吞食方式，从周围环境（水、土壤、大气）蓄积某种元素或难降解的物质，使其在机体内浓度超过周围环境中浓度的现象。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、生物浓缩系数（Bioconcentration Factoar）

达稳态时：　　$BCF = C_b/C_e$

C_b——某种元素或难降解物质在机体中的浓度

C_e——某种元素或难降解物质在机体周围环境中的浓度

物质性质（降解性、脂溶性和水溶性）、生物特征（生物种类、大小、性别、器官、生物发育阶段）和环境条件（温度、盐度、水硬度、氧含量和光照情况）都会影响BCF 值大小。

水生生物＞1

蚯蚓富集＜1

农作物＜1

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3、生物富集的动力学描述：

$$dC_f/dt=k_aC_w-k_eC_f-k_gC_f$$

k_a、k_e、k_g——水生生物吸收、消除（排泄和生物体内分解）、生长的速率常数

C_w、C_f——水及生物体内瞬时物质浓度

当水生生物质量增长不明显时，k_g可忽略；C_w又通常可视为恒定，又设t=0时，$C_f(0)=0$，则可解方程得：

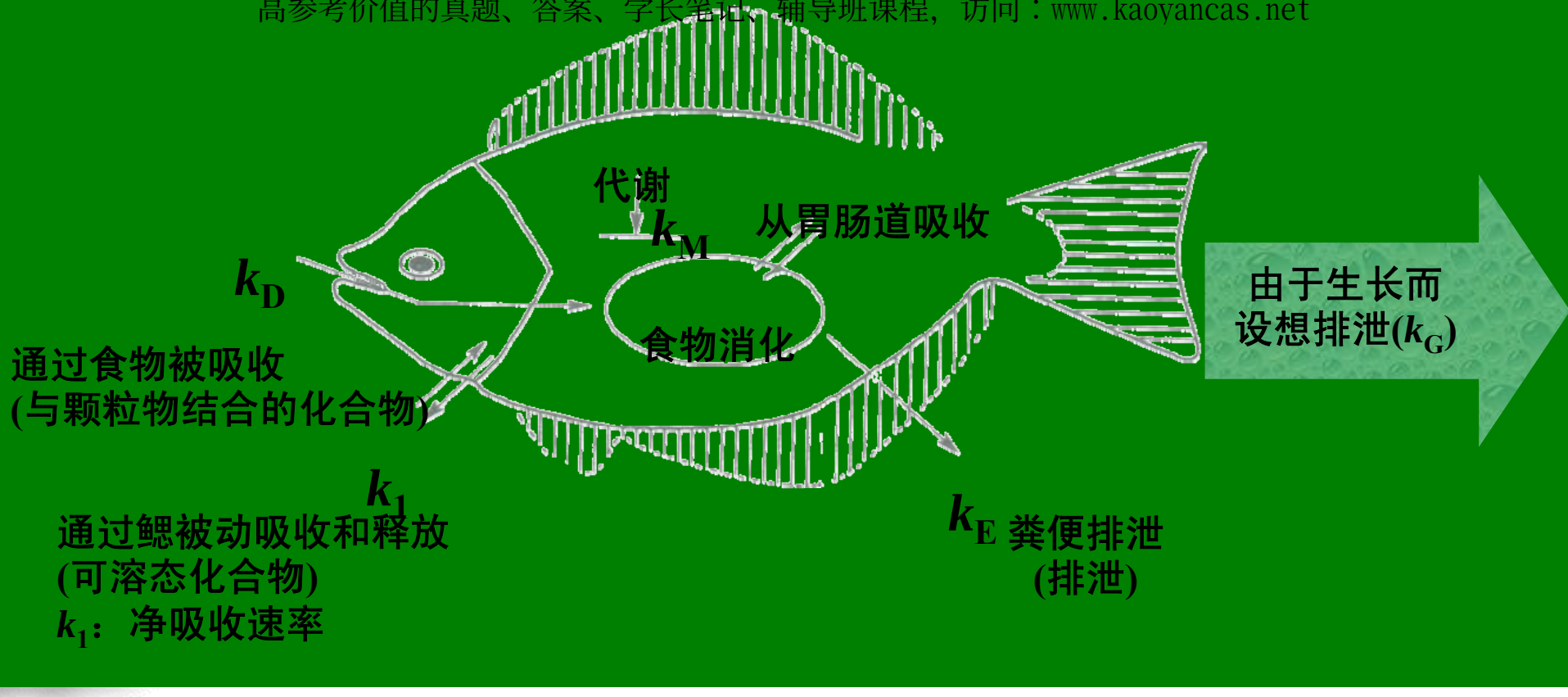
$$C_f=k_aC_w/k_e\cdot[1-\exp(-k_e)t]$$

当$t\to\infty$时，$BCF=k_a/k_e$

（达稳态，吸收、消化速率符合一级动学）

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



- **4、BCF与*Kow*的关系**
- 复杂过程： 动力学，热力学
- $$\lg BCF = a \lg Kow + b$$
- 适用于水生生物，对陆生植物不适用。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二、生物放大 biomagnification

1、概 念

指在同一食物链上的高营养级生物，通过吞食低营养级生物蓄积某种元素或难降解物质，使其在机体内的浓度随营养级数提高而增大的现象。

$K_{ow}>10^5\sim10^7$ 才易发生

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

biomagnification

2、生物放大并不是在所有条件下都能发生。据文献报道，有些物质只能沿食物链传递，不能沿食物链放大；有些物质既不能沿食物链传递也不能沿食物链放大。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三、生物积累 bioaccumulation

1、概念

指生物从周围环境（水、土壤、大气）和食物链蓄积某种元素或难降解物质，使其在有机体中的浓度超过周围环境中浓度的现象。

生物放大和生物富集是生物积累的一种情况。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaochongcas.net

常用的描述水生生物富集化学物质的述评和参数

与可溶性有机质结合的化学组分 C_{iDOC}

游离的与可溶性化学组分 C_{iw}

生物可利用性

与颗粒物结合的化学组分 C_{iDOC}

水

底泥 C_{is}, C_{isoc}

生物积累（生物富集）因子

$$BAF_i\ (BCF_i) = \frac{C_{iorganism}}{C_{iw}}$$

从周围介质中吸收

生物区系-底泥生物积累因子

$$BSAF_i = \frac{C_{iorganism}}{C_{is}}$$

生物放大因子

$$BMF_i = \frac{C_{iorganism}}{C_{idiet}}$$

从食物中吸收

哺乳动物(生物)

鱼(生物、饵料)

浮游动物(生物、饵料)

藻类(生物、饵料)

完整版，请访问www.kaochongcas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

bioaccumulation

2、微分速率方程

$$\frac{dc_i}{dt} = k_{ai} \cdot c_w + \alpha_{i,i-1} \cdot W_{i,i-1} \cdot c_{i,i-1} + \left(k_{ei} + k_{gi}\right) c_i$$

式中：C_w —— 生物生存水中某物质浓度；

Ci —— 食物链 i 级生物中该物质的浓度；

$W_{i,\ i-1}$ —— 摄食率；

$\alpha_{i,\ i-1}$ —— 同化率；

k_{ai} —— i 级生物对该物质的吸收速率常数；

k_{ei} —— i级生物中该物质的消除速率常数；

k_{gi} —— i级生物的生长速率常数。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\frac{dc_i}{dt} = k_{ai} \cdot c_w + \alpha_{i,i-1} \cdot W_{i,i-1} \cdot c_{i,i-1} + \left(k_{ei} + k_{gi}\right) c_i$$

当生物积累达到平衡时$dc_i/d_t=0$，上式变换为：

$$c_i = \left(\frac{k_{ai}}{k_{ei} + k_{gi}}\right) c_w + \left(\frac{\alpha_{i,i-1} \cdot W_{i,i-1}}{k_{ei} + k_{gi}}\right) c_{i-1}$$

从水中积累污染物量　　从食物中积累污染物量

$$c_i = c_{wi} + c_{\phi i}$$

右式反应相应的生物积累和生物放大在生物积累达到平衡时贡献的大小。

$$\frac{c_{\phi i}}{c_{i-1}} = \frac{\alpha_{i.i-1} \cdot W_{i.i-1}}{k_{ei} + k_{gi}}$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第四节 污染物质的生物转化

Biodegradation of Pollutants

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

物质在生物作用下经受的化学转化，称为生物转化或代谢。

三大转化类型：

生物转化

化学转化

光化学转化

微生物作用：

自然界自净

废水处理

污染场址修复

生物转化、化学转化和光化学转化构成了污染物质在环境中的三大主要转化类型。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

一、生物转化中的酶 Enzyme

（大多数生物转化是在酶的参与和控制下进行的）

1、几个概念

a、酶(enzyme)：一种由细胞制造和分泌的、以蛋白质为主要成分的、具有催化活性的生物催化剂。

b、底物（或基质）(substrate)：在酶催化下发生转化的物质。

c、酶促反应(enzymatic reaction)：底物在酶催化下发生的转化反应。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、酶催化作用的特点

a、催化专一性高。一种酶只能对一种底物或一类底物起催化作用，生成一定的代谢产物。

b、酶催化效率高。一般酶催化反应的速率比化学催化剂高10^7～10^{13}倍。

c、酶催化需要温和的外界条件，如常温、常压、接近中性的酸碱度。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3、酶的分类　2,000多种

a、根据作用场所

- 胞内酶
- 胞外酶

b、根据催化反应类型

- 氧化还原酶
- 转移酶
- 水解酶
- 裂解酶
- 异构酶
- 合成酶

c、根据成分

- 单成分酶
- 双成分酶

单成分酶：只含有蛋白质

双成分酶：酶蛋白和辅酶或辅基。辅基同酶蛋白结合比较牢固，辅酶与酶蛋白结合较为松散。二者区别仅在此，故以后均用辅酶称呼。辅酶起着传递电子、原子或某些化学集团的功能，酶蛋白起着决定催化专一性和催化高效率的功能。因此，只有双成分酶的整体才具有酶的催化活性。

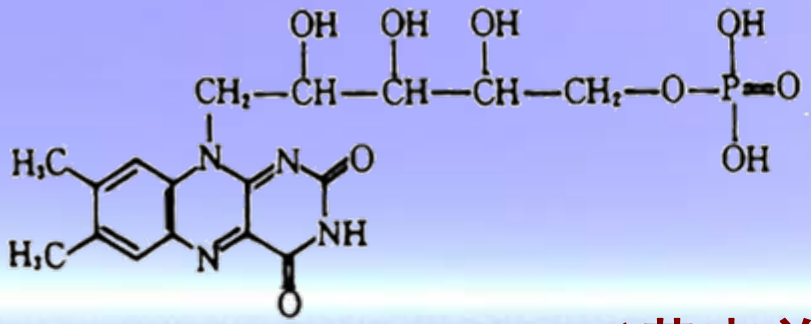
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二、若干重要辅酶的功能

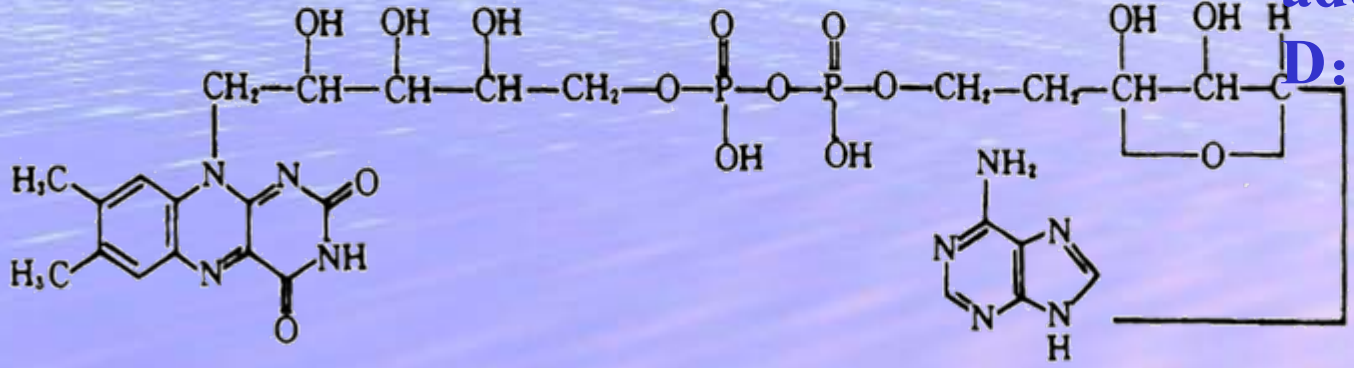
1、FMN和FAD

一些氧化还原酶的辅酶，在酶促反应中具有传递氢原子的功能。



FMN（黄素单核苷酸）

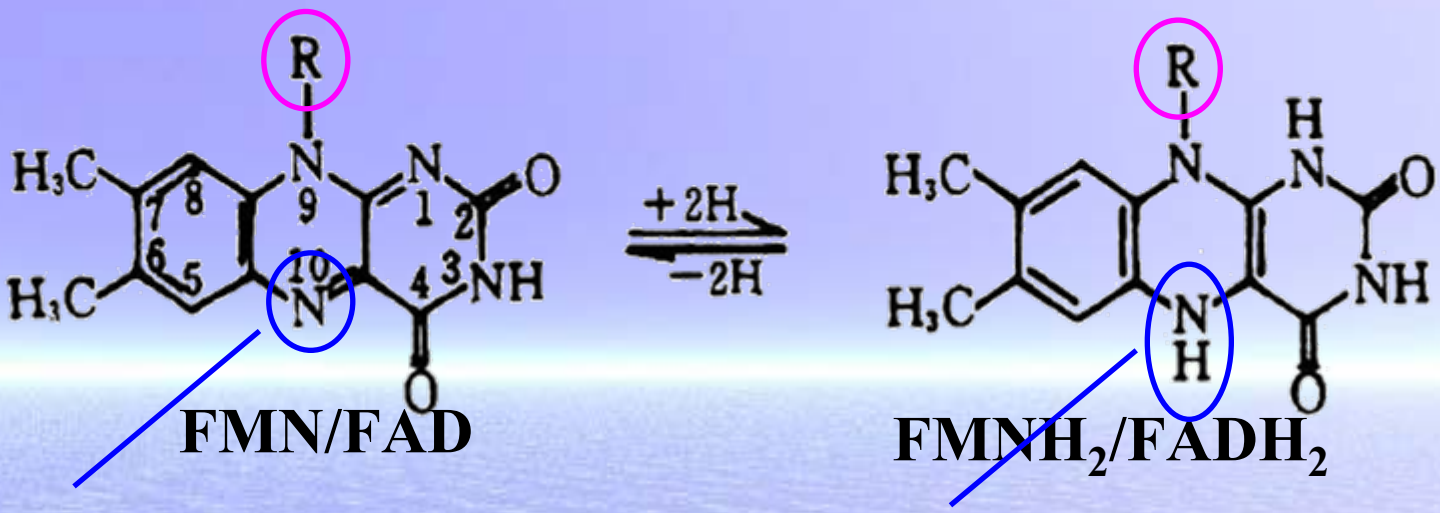
F：黄素 flavin
M：单mono
N：核苷酸 nucleotide
A：腺嘌呤 adenine
D：二核苷酸 di



FAD（黄素腺嘌呤二核苷酸）

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



FMN/FAD

$FMNH_2/FADH_2$

（氧化型FMN/FAD）　　（还原型FMN/FAD）

R——FMN/FAD的其余部分

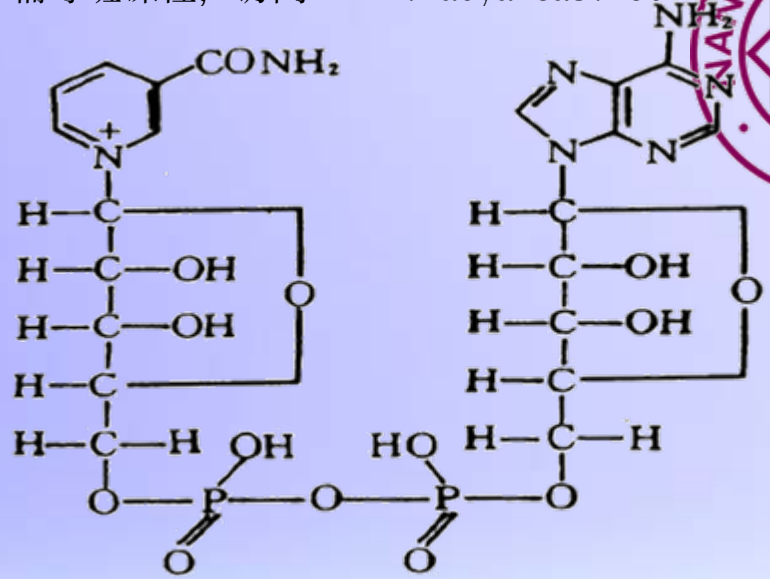
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

nicotinamide
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

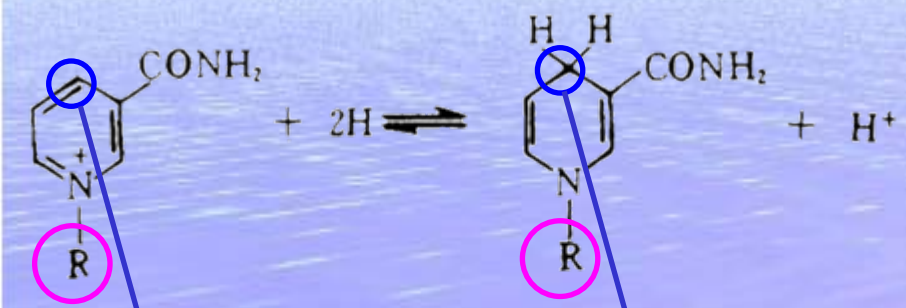
2、NAD^+和$NADP^+$

（分别称为辅酶Ⅰ辅酶Ⅱ）

某些氧化还原酶的辅酶，在酶促反应中具有传递氢的作用。



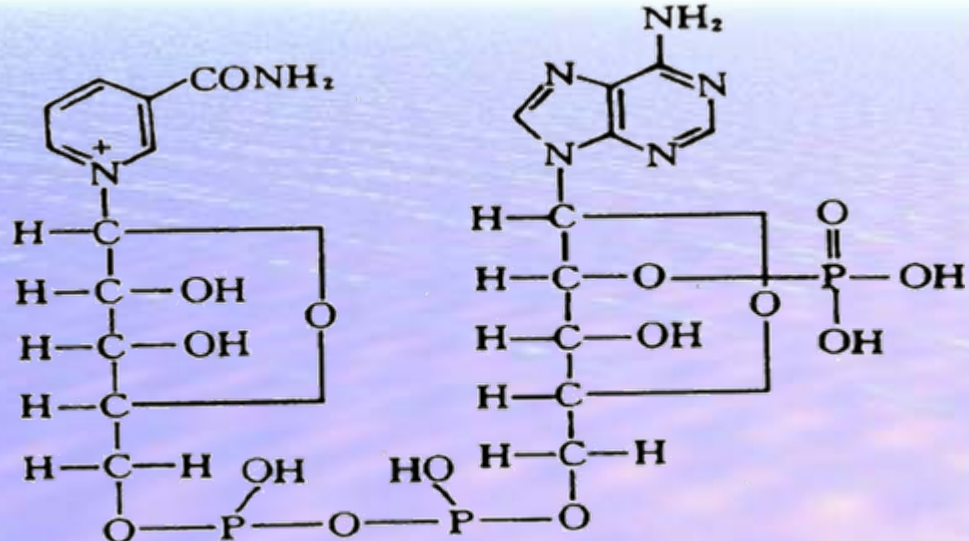
NAD^+（烟酰胺膘嘌呤二核苷酸）



$NAD/NADP^+$（氧化型 $NAD/NADP^+$）

$NADH/NADPH$（还原型 $NAD/NADP^+$）

R——NAD/NADP的其余部分



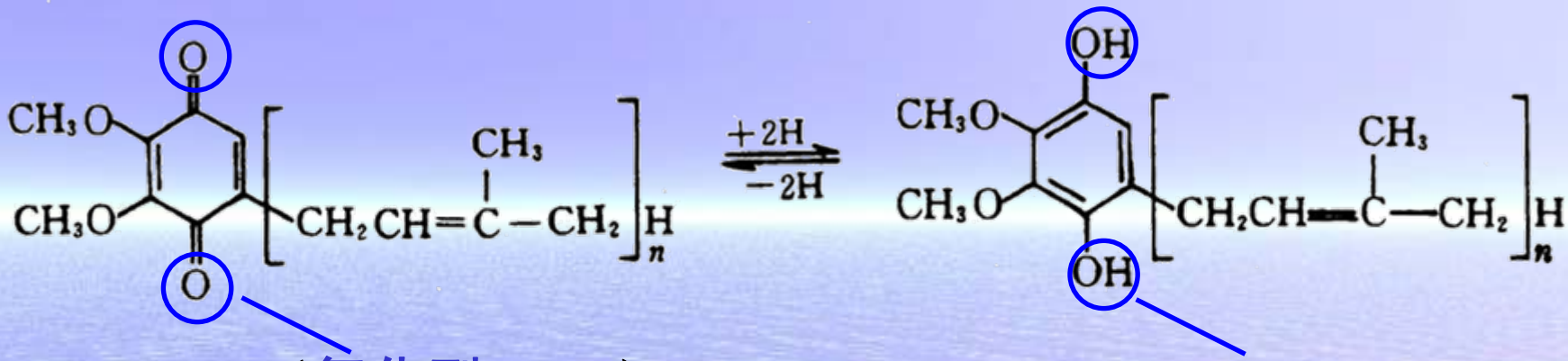
$NADP^+$（烟酰胺膘嘌呤二核苷酸）磷酸

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3、辅酶Q（又称泛醌）

是某些氧化还原酶的辅酶，在酶促反应中具有传递氢的作用。



CoQ（氧化型CoQ）
（n=6~10）

$CoQH_2$（还原型CoQ）

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

4、细胞色素酶系的辅酶

细胞色素酶系是催化底物氧化的一类酶系，主要有细胞色素b_1、c_1、c、a、a_3等几种。它们的酶蛋白部分不同，但辅酶都是铁卟啉。

$$cyt_nFe^{3+} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} cyt_nFe^{2+}$$

cyt——细胞色素酶系

n—— b_1、 c_1、c、a、a_3

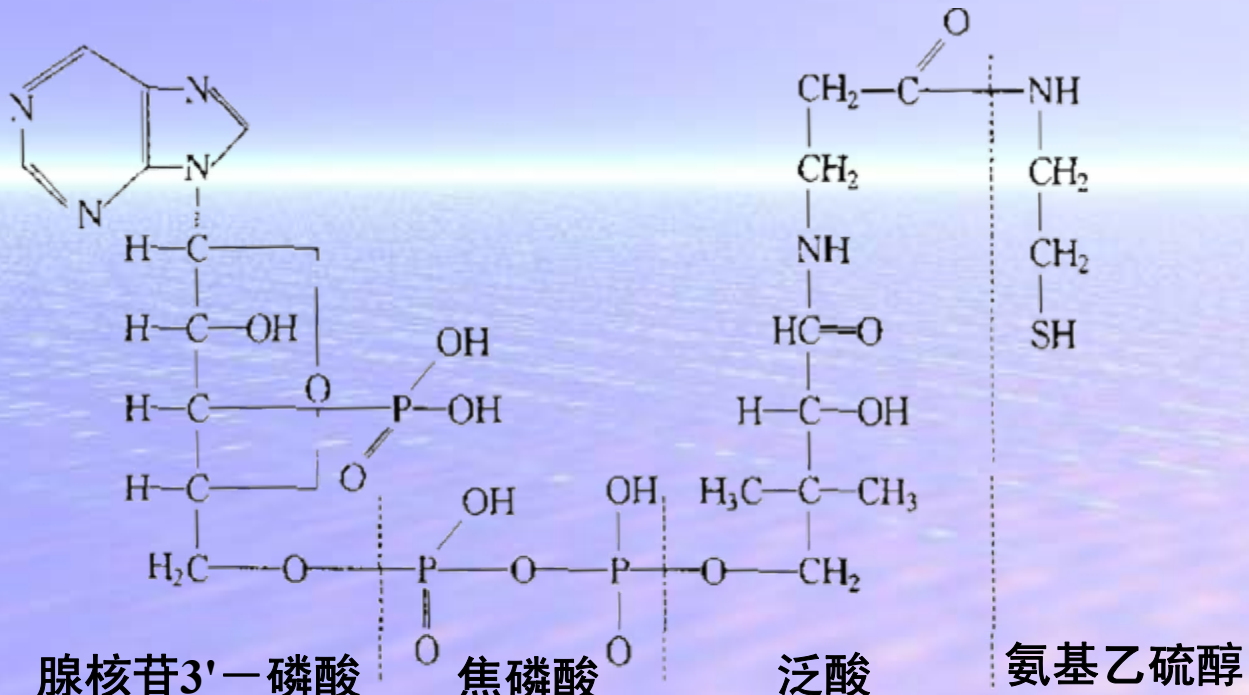
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

5、辅酶A（简写为CoASH）

转移酶的辅酶，所含的巯基与酰基形成硫酯，而在酶促反应中起着传递酰基的功能。反应式如下：

$$CoASH + CH_3CO^+ \rightleftharpoons CH_3CO\text{-}SCoA + H^+$$



辅酶A（CoASH）

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三、生物氧化中的氢传递过程

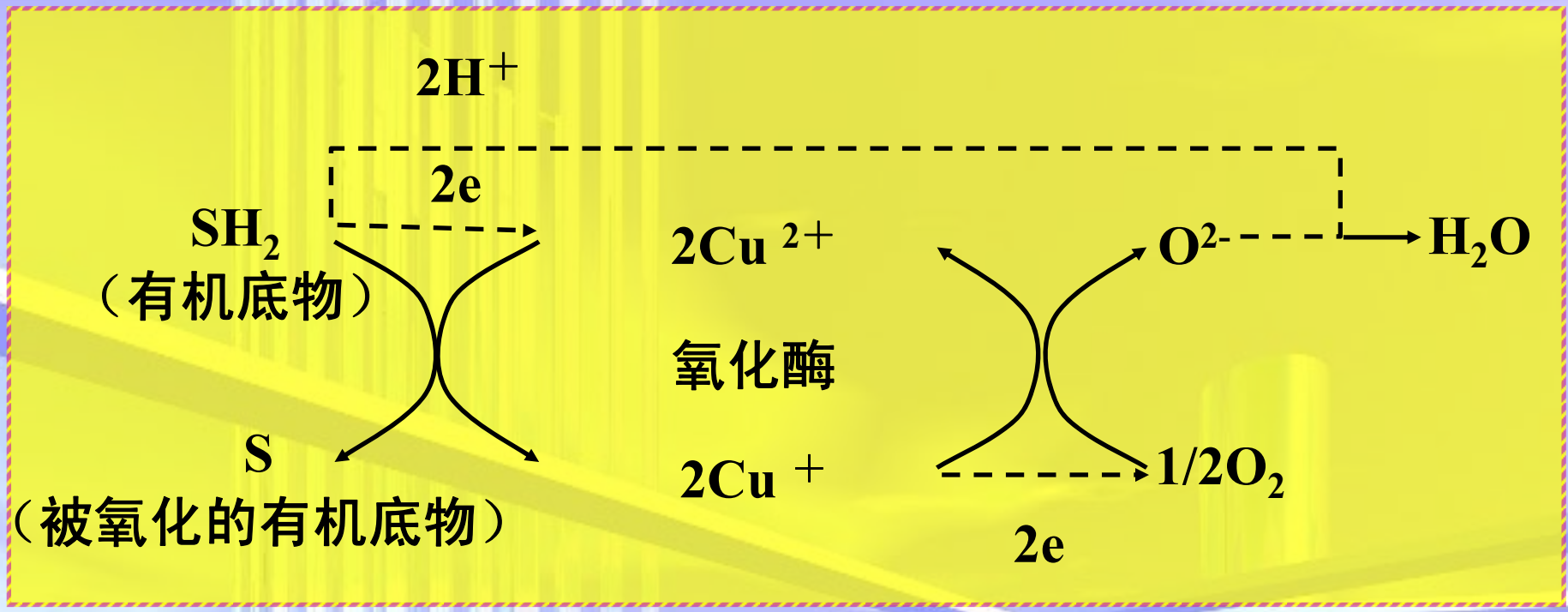
hydrogen transfer

生物氧化指有机质在机体细胞内的氧化，并伴随能量的释放。一般多为去氢氧化。所脱落的氢（H^++e）以原子或电子的形式，由相应的氧化还原酶按一定顺序传递至受氢体。这一氢原子或电子的传递过程称为氢传递或电子传递过程，其受体称为受氢体或电子受体。受氢体如果为细胞内的分子氧就是有氧氧化；若为非分子氧的化合物则是无氧氧化。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1、有氧氧化中以分子氧为直接受氢体的递氢过程

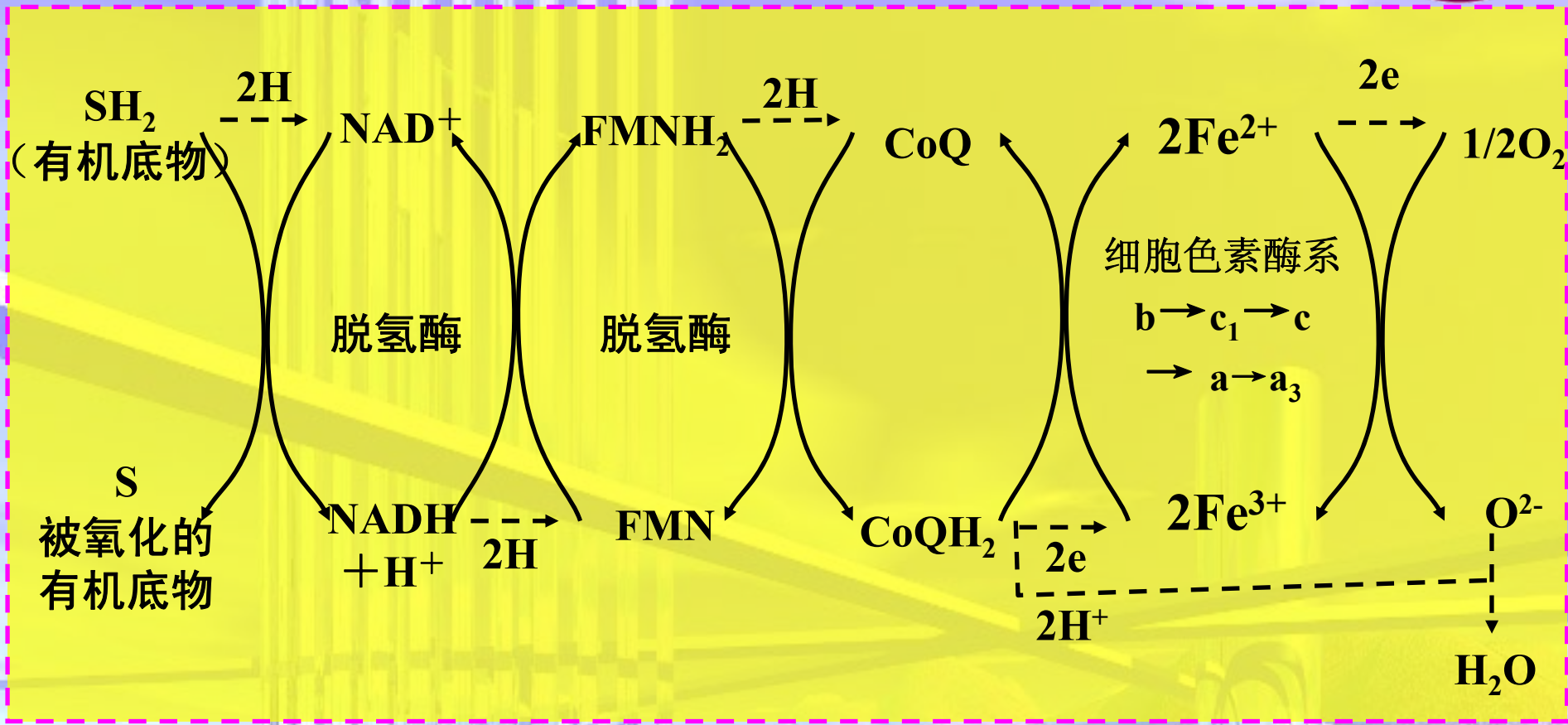


分子氧作为直接受氢体的氢传递过程举例

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、有氧氧化中分子氧为间接受体的递氢过程



分子氧作为间接受氢体的氢传递过程举例

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

生物去氢氧化中各反应的电极电位

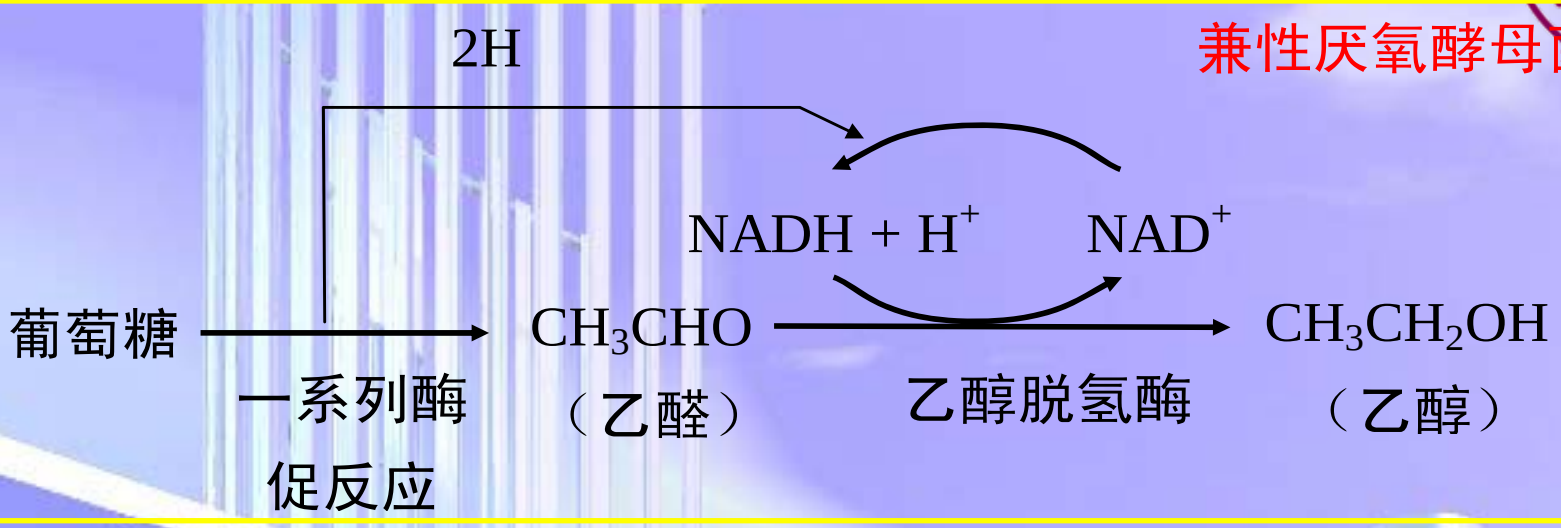
电对	E/V	电对	E/V
$NAD^+/(NADH+H^+)$	-0.32	$2cyt_{c1}$（$2Fe^{3+}/2Fe^{2+}$）	+0.22
$FMN/FMNH_2$	-0.12	$2cyt_c$（$2Fe^{3+}/2Fe^{2+}$）	+0.26
$CoQ/CoQH_2$	+0.10	$2cyt_{aa3}$（$2Fe^{3+}/2Fe^{2+}$）	+0.28
$2cyt_b$（$2Fe^{3+}/2Fe^{2+}$）	+0.05	O_2/H_2O	+0.82

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3、无氧氧化中有机底物转化中间产物受氢体的递氢过程

兼性厌氧酵母菌



中间代谢产物作为受氢体

厌氧乳酸菌

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

4. 无氧氧化中某些无机含氧化合物做受氢体的递氢过程

$$10[H] + 2NO_3^- + 2H^+ \xrightarrow[\text{反硝化菌}]{\text{兼性厌氧}} N_2 + 6H_2O$$

$$24[H] + 3H_2SO_4 \xrightarrow[\text{硫酸还原菌}]{\text{兼性厌氧}} 3H_2S + 12H_2O$$

$$8[H] + CO_2 \xrightarrow{\text{厌氧甲烷菌}} CH_4 + 2H_2O$$

最常见的受氢体：硝酸根、硫酸根和二氧化碳

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

四、耗氧有机污染物质的微生物降解

有机物质通过生物氧化以及其他的生物转化，可以变成更小更简单的分子，该过程称为有机物质的生物降解，如果有机物质降解成二氧化碳、水等简单无机化合物，则为彻底降解，矿化（mineralization）；否则为不彻底降解。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1、糖类的微生物降解

糖类$C_x(H_2O)y$

A、多糖水解成单糖

多糖 $\xrightarrow{\text{细胞外水解酶}}$ 二糖 $\xrightarrow{\text{细胞内水解酶}}$ 单糖

B、单糖酵解成丙酮酸

$$C_6H_{12}O_6 + 2\ NAD^+ \rightarrow 2CH_3COCOOH + 2NADH + 2H^+$$

C、丙酮酸的转化

- 有氧条件
- 无氧条件

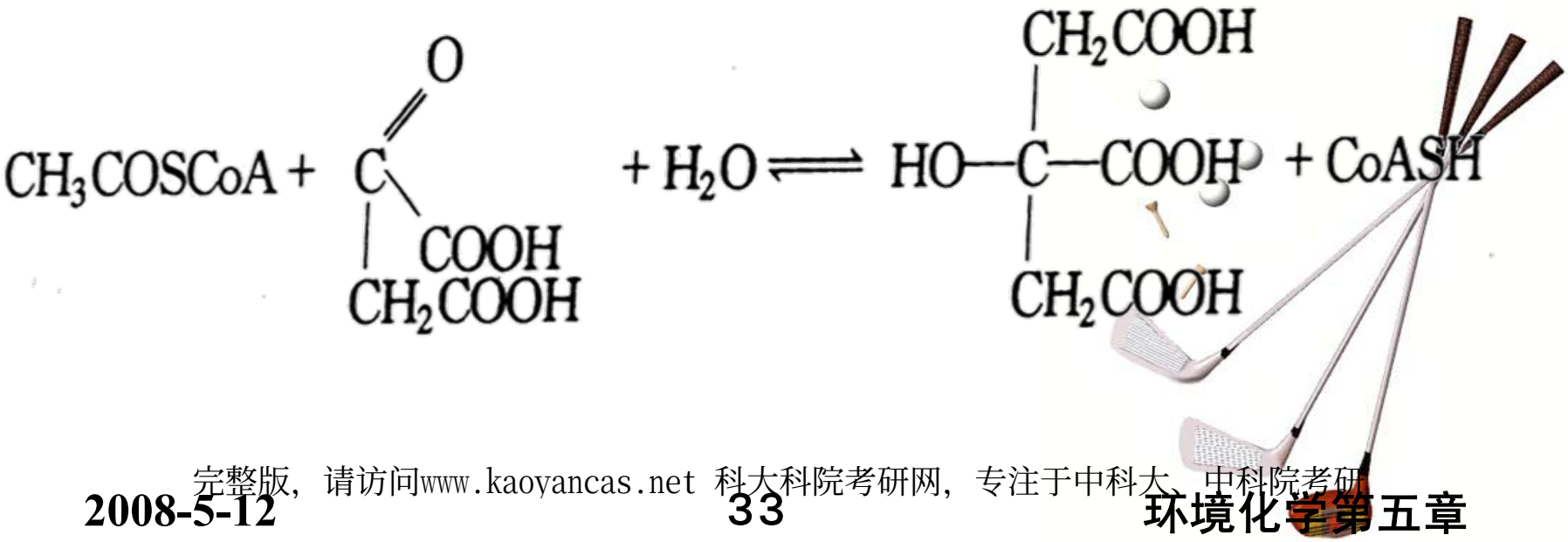
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

C、丙酮酸的转化：有氧条件

丙酮酸通过酶促反应转化成乙酰辅酶A。乙酰辅酶A与草酰乙酸反应转化成柠檬酸。柠檬酸通过一系列转化最后生成草酰乙酸，接着进行新一轮的转化。这种生物转化的途径称为TCA循环。

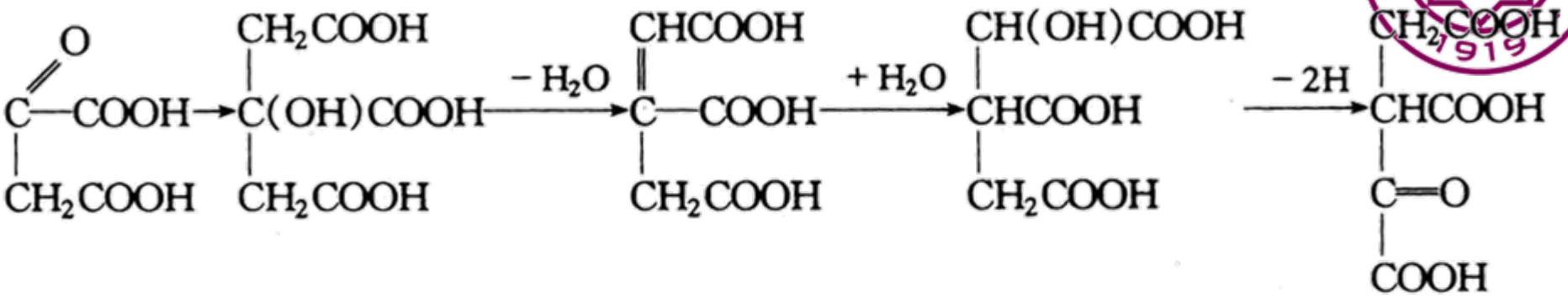
$$CH_3COCOOH + NAD^+ + CoASH \longrightarrow CH_3COSCoA + NADH + H^+ + CO_2$$



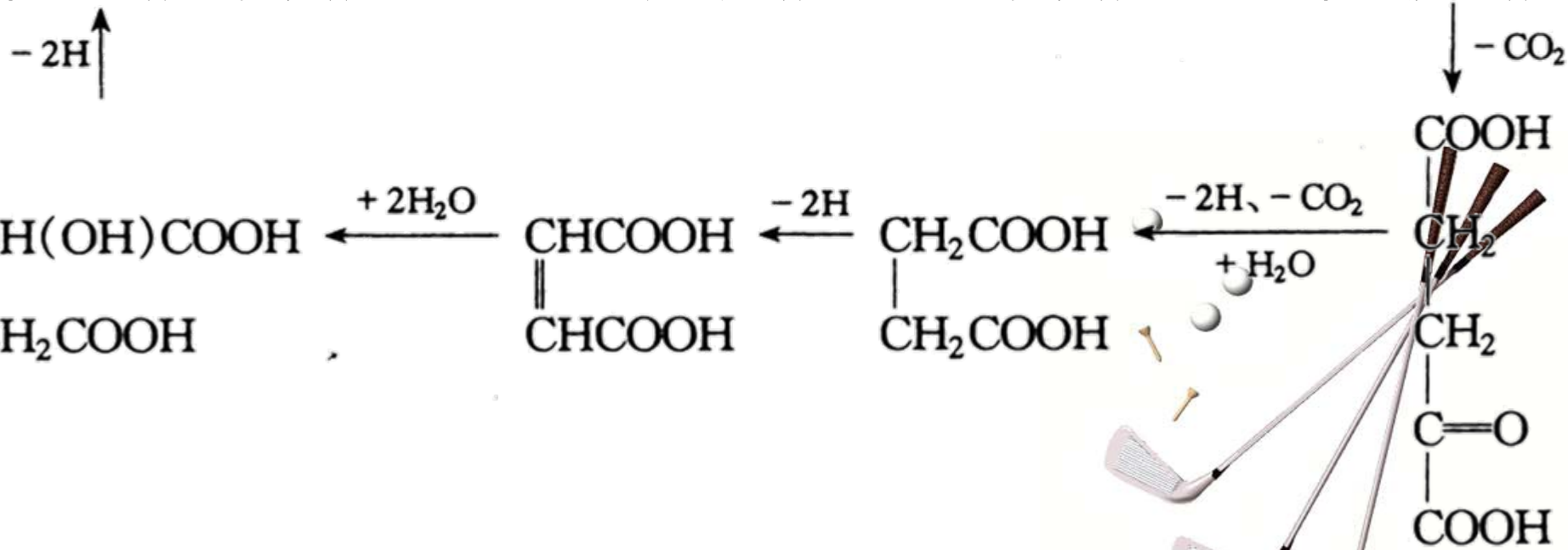
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$CH_3COCOOH + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$$



草酰乙酸　柠檬酸　顺乌头酸　异柠檬酸　草酰琥珀酸



苹果酸　延胡索酸　琥珀酸　酮戊二酸

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

C、丙酮酸的转化：无氧条件

$$CH_3COCOOH+2[H] \xrightarrow[\text{乳酸菌}]{\text{厌氧}} CH_3CH(OH)COOH\ (\text{乳酸})$$

$$CH_3COCOOH \longrightarrow CO_2+CH_3CHO$$

$$CH_3CHO+2[H] \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

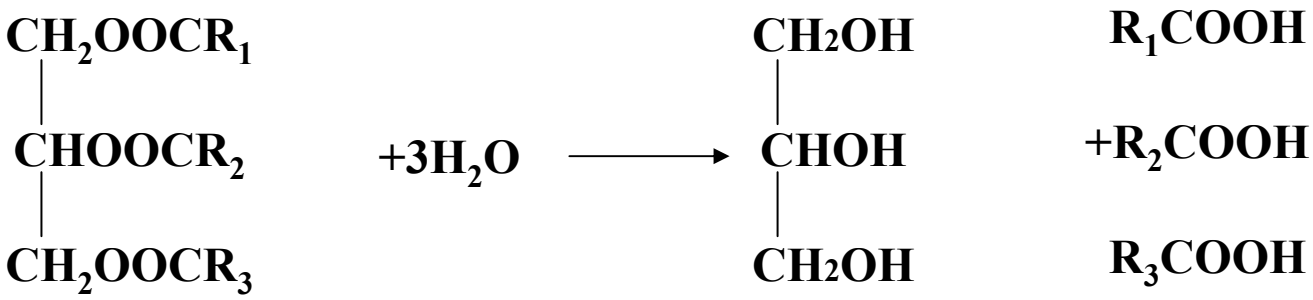
$$CH_3COCOOH+2[H] \longrightarrow CO_2+CH_3CH_2OH$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

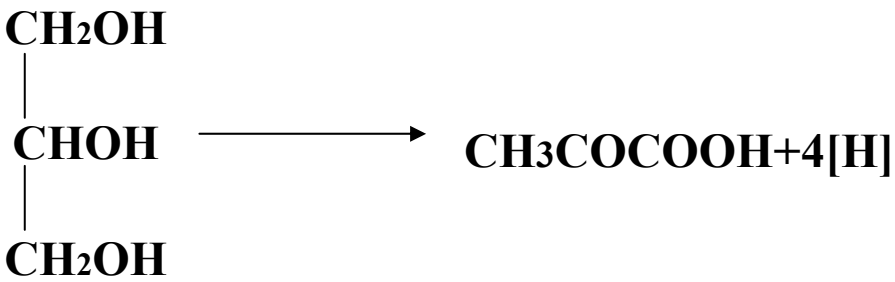
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、脂肪的生物降解

A、脂肪水解成脂肪酸和甘油



B、甘油的转化

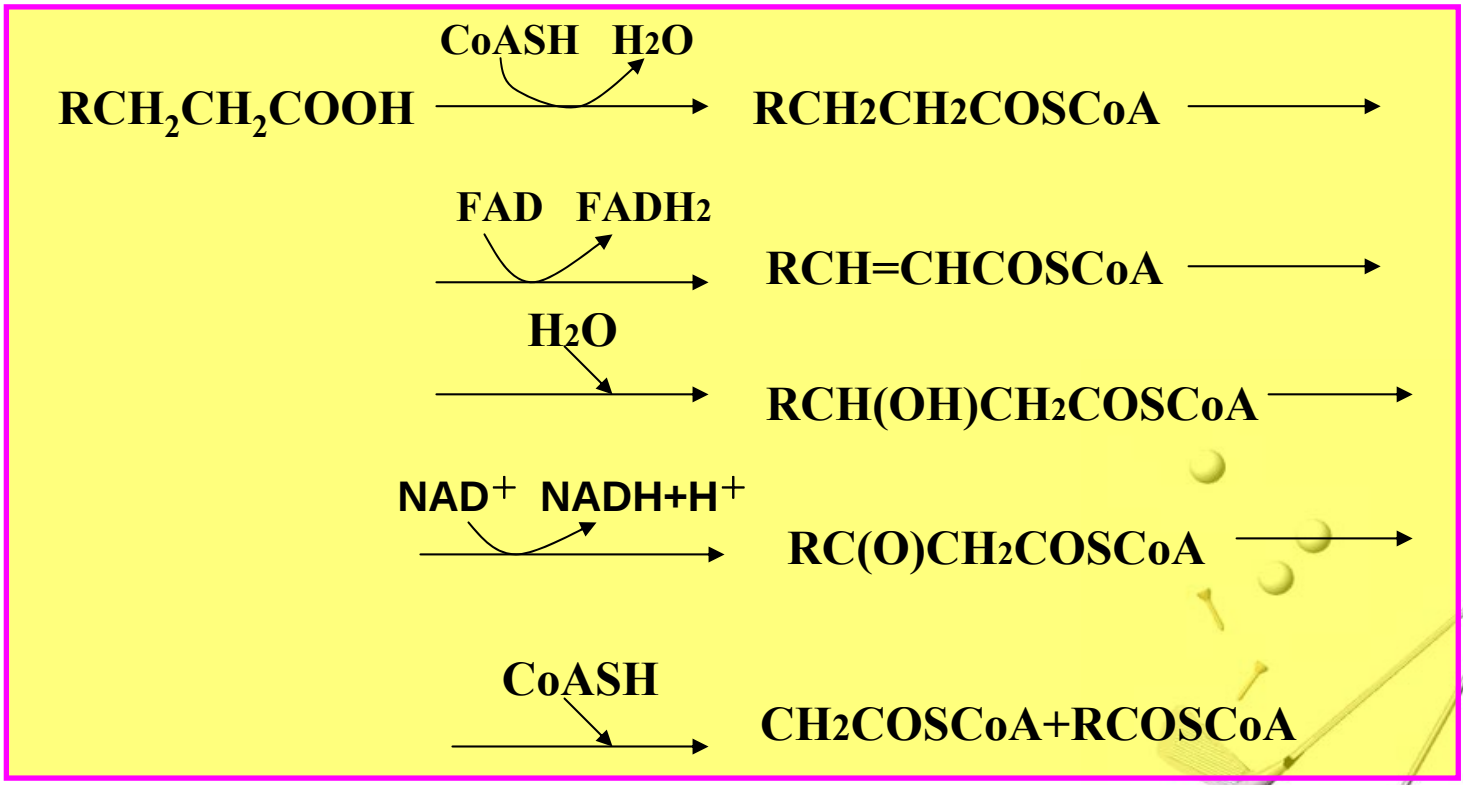


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

C、脂肪酸的转化

有氧时，饱和脂肪酸经过酶促β-氧化途径变成酯酰辅酶A和乙酰辅酶A。乙酰辅酶A进入TCA循环，而酯酰辅酶A又经β－氧化途径进行转化。



饱和脂肪酸β-氧化途径简要图示

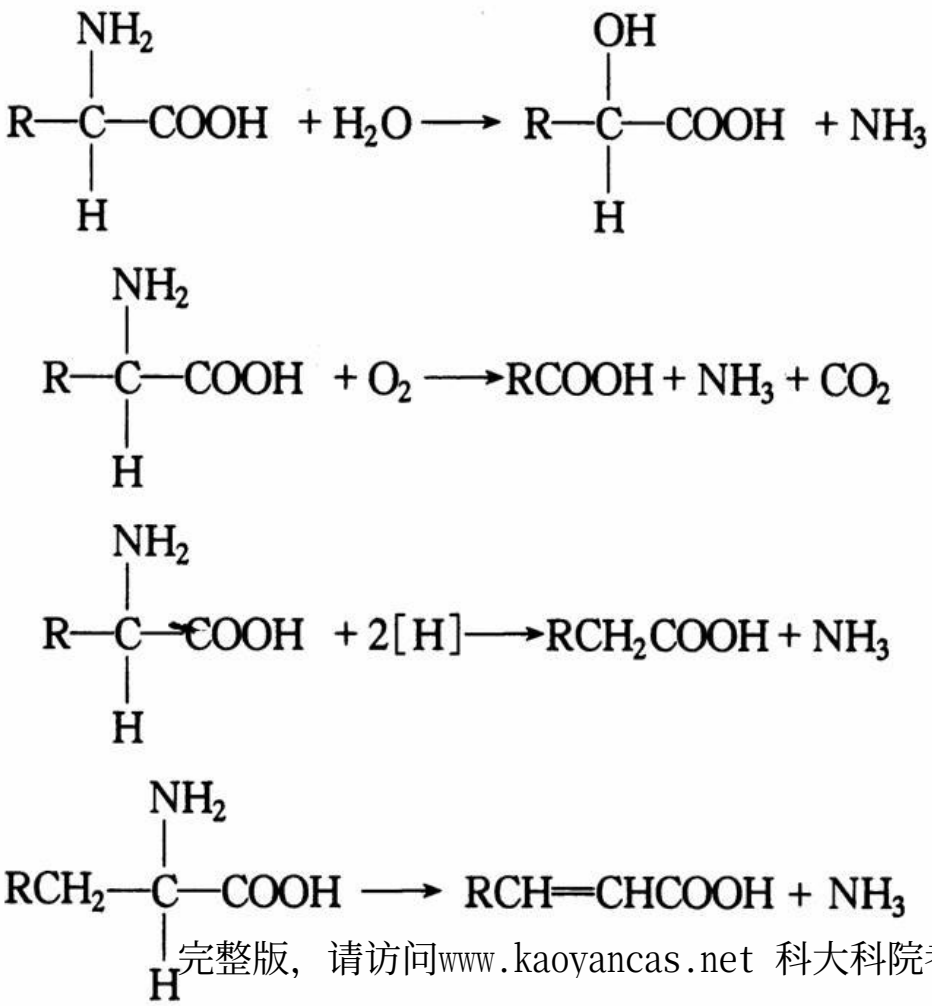
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3、蛋白质的微生物降解

A、蛋白质水解成氨基酸

B、氨基酸脱氨脱羧成脂肪酸



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

4、甲烷发酵

在无氧氧化条件下，糖类、脂肪和蛋白质降解成简单的有机酸、醇等。这些有机化合物在产氢菌和产乙酸菌作用下，可转化为乙酸、甲酸、氢气和二氧化碳，进而经产甲烷菌作用产生甲烷。这一总过程称为甲烷发酵。在甲烷发酵中糖类的降解率和降解速率最高，脂肪次之，蛋白质最低。

产生甲烷的主要途径：

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

甲烷发酵需要满足产酸菌、产氢菌、产乙酸菌和产甲烷菌等各种菌种所需的生活条件，它只能在适宜环境条件下进行。产甲烷菌是专一厌氧菌，因此甲烷发酵必须处于无氧条件下。

甲烷菌生长要求：

弱碱性环境；一般pH为7－8；适宜碳氮比为30左右。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

五、有毒有机污染物质生物转化类型

生物转化的结果，一方面往往使有机毒物水溶性和极性增加易于排出体外；另一方面也会改变有机毒物的毒性，多数是毒性减小，少数毒性反而增大。

氧化 还原 水解

第一阶段反应

结合

|

第二阶段反应

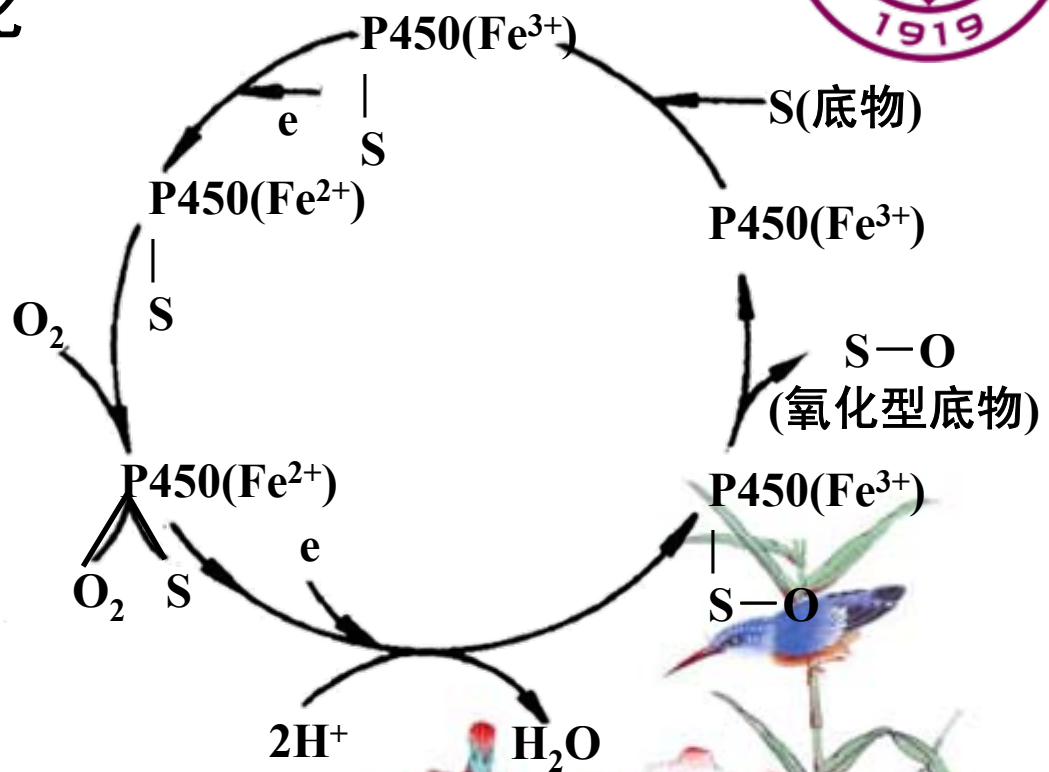
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1、氧化反应类型

A、混合功能氧化酶加氧氧化

混合功能氧化酶又称单加氧酶，功能是利用细胞内的分子氧，将其中的一个氧原子与有机底物结合，使之氧化，而使另一个氧原子与氢原子结合成水。在该过程中，细胞色素P450酶起着关键作用。活性部位是铁卟啉的Fe，它在二与三价态间进行变换。



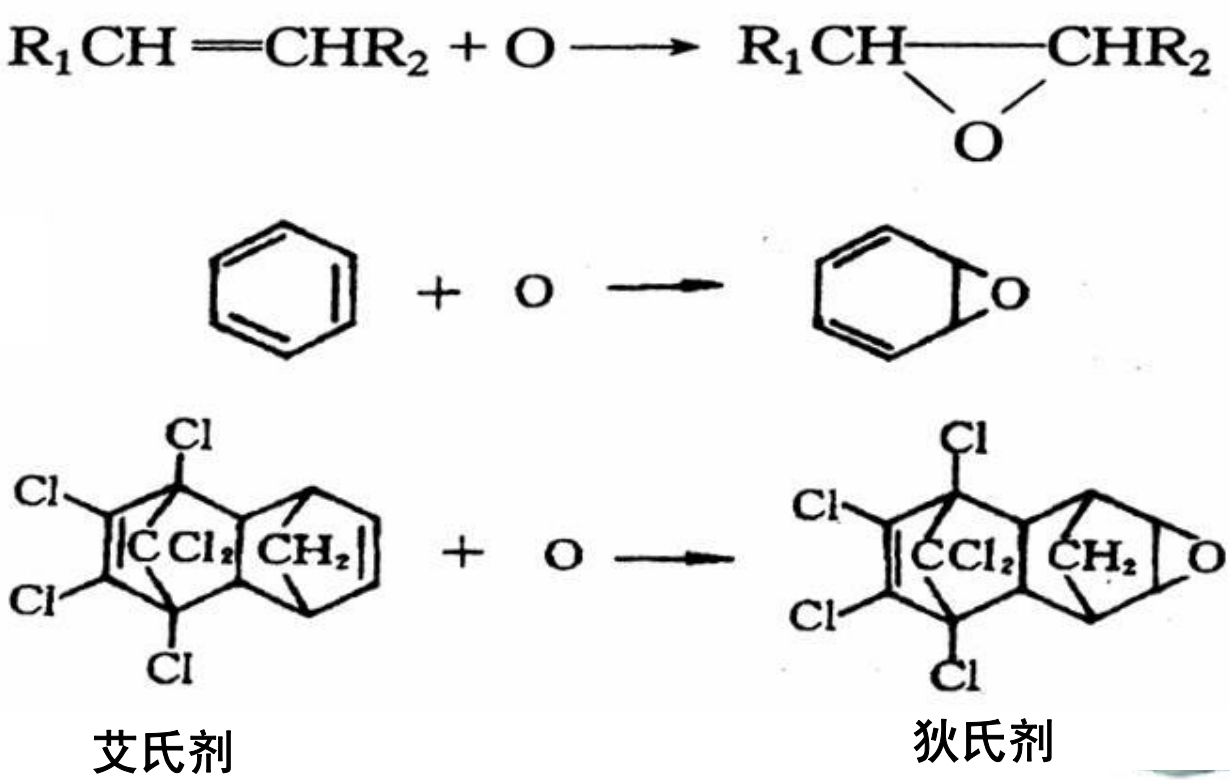
两个电子是由NADPH＋H$^+$传递来的

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

混合功能氧化酶的专一性较差，能催化很多底物

- 碳双键环氧化

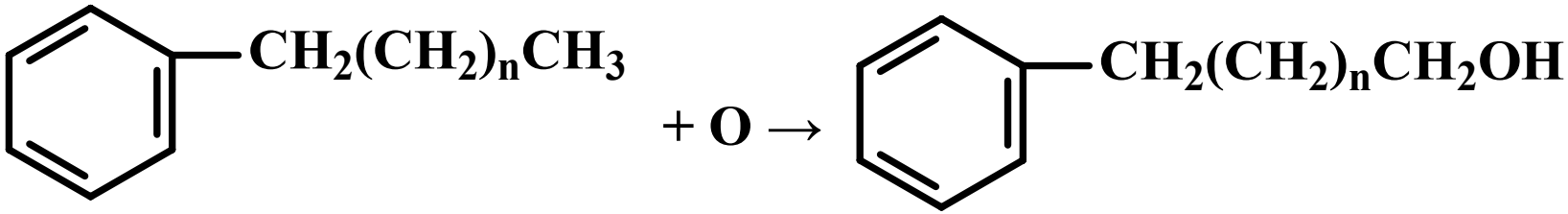


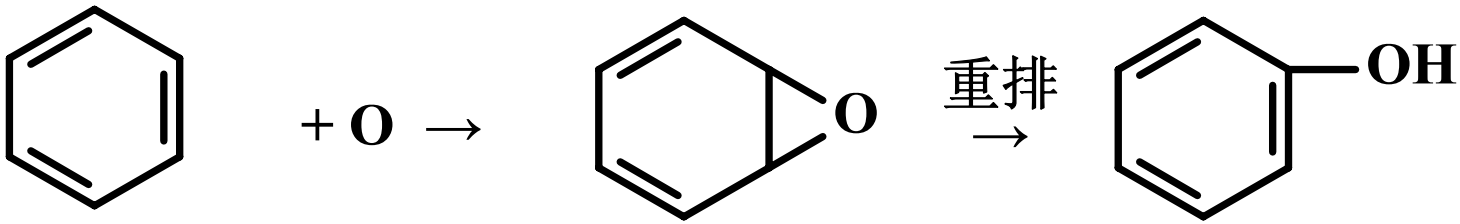
艾氏剂　　狄氏剂

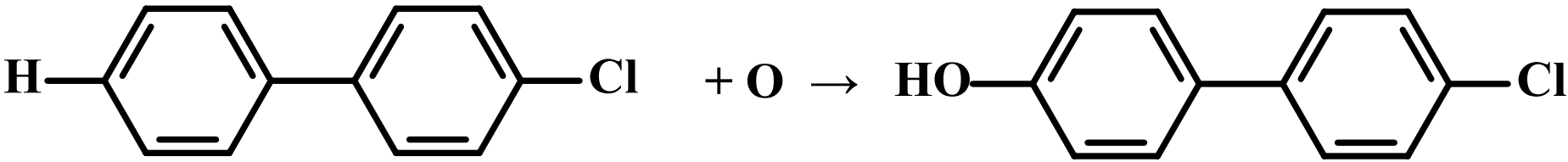
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$CH_3(CH_2)_nCH_3 + O \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_2OH$$







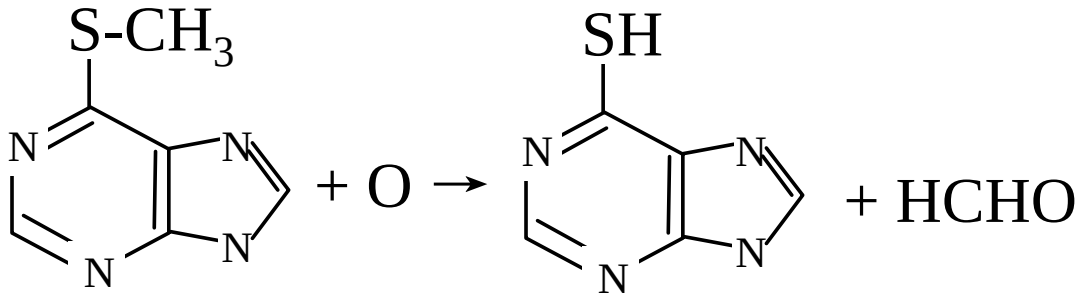
➢碳羟基化

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

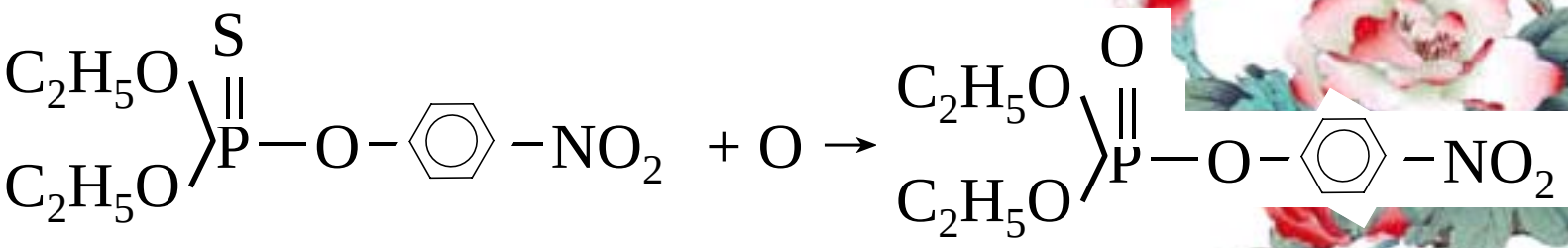
➢ 硫脱烃、硫一氧化及脱硫

$$R\text{-}S\text{-}CH_3 + O \rightarrow R\text{-}SH + HCHO$$



6-甲巯基嘌呤　　6-巯基嘌呤

$$R_1\text{-}S\text{-}R_2 + O \rightarrow R_1\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}\text{-}R_2 \xrightarrow{+O} R_1\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\text{-}R_2$$



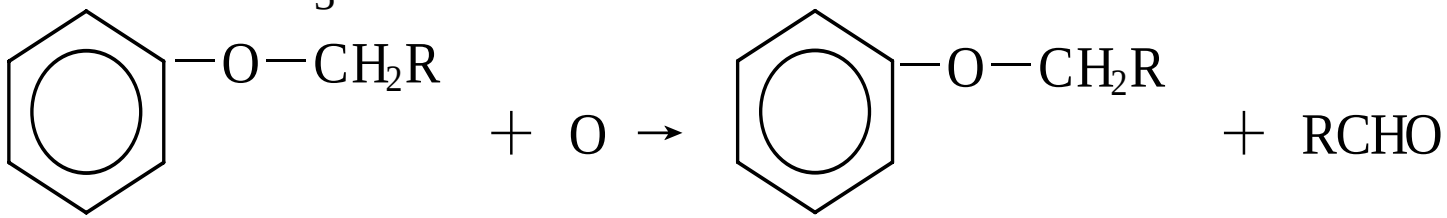
对硫磷　　对氧磷

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

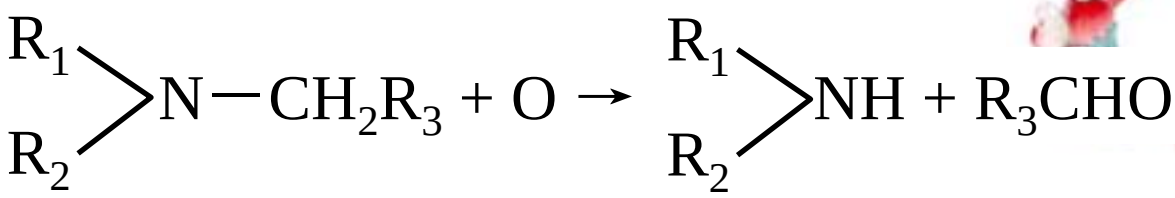
➢氧脱烃

$$R-O-CH_3 + O \rightarrow ROH + HCHO$$



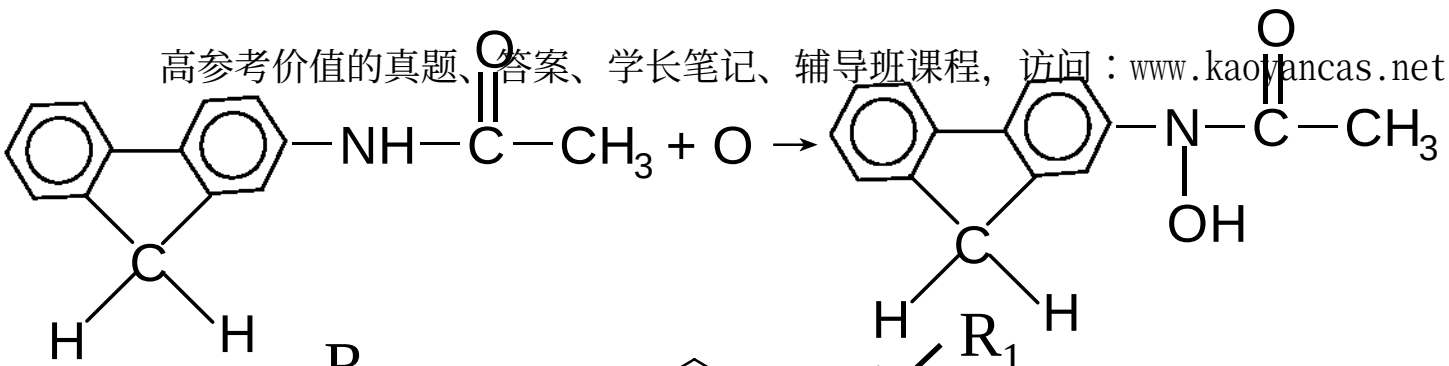
➢氮脱烃、氮－氧化及脱氮

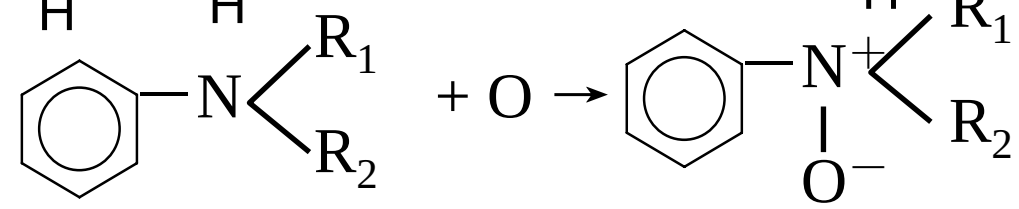
$$RNH-CH_3 + O \rightarrow RNH_2 + HCHO$$

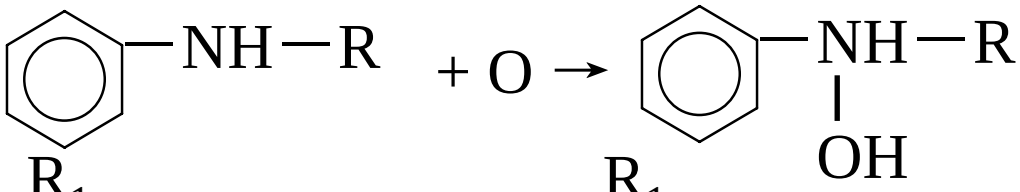


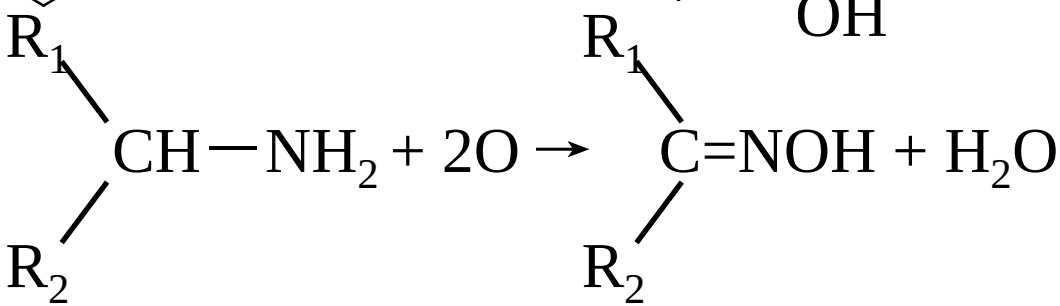
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

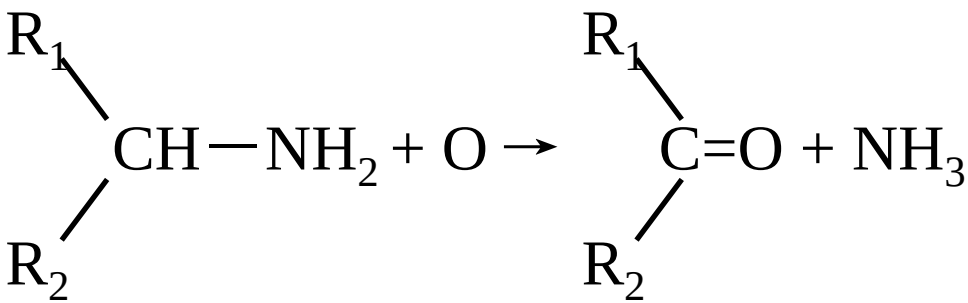
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net











$$RCH_2NH_2 + O \rightarrow RCHO + NH_3$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

B、脱氢酶脱氢氧化

脱氢酶是伴随有氢原子或电子转移，以非分子氧化合物为受体的酶类。脱氢酶能使相应的底物脱氢氧化。

醇氧化成醛

$RCH_2OH \rightarrow RCHO + 2H$

醇氧化成酮

$R_1CH(OH)R_2 \rightarrow R_1COR_2 + 2H$

醛氧化成羧酸

$RCHO + H_2O \rightarrow RCOOH + 2H$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

C、氧化酶氧化

氧化酶是伴随有氢原子或电子转移，以分子氧为直接受氢体的酶类。氧化酶能使相应的底物氧化。

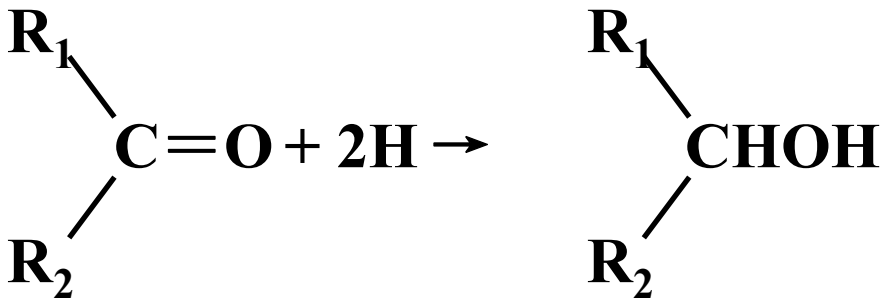
$$RCH_2NH_2 + H_2O \rightarrow RCHO + NH_3 + 2H$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

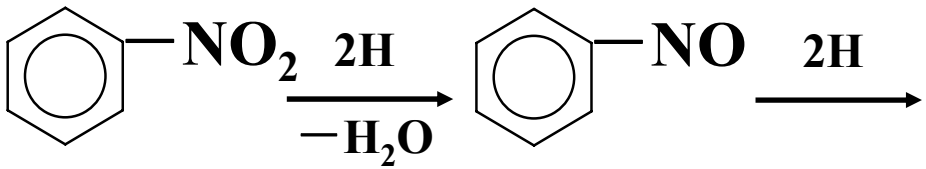
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

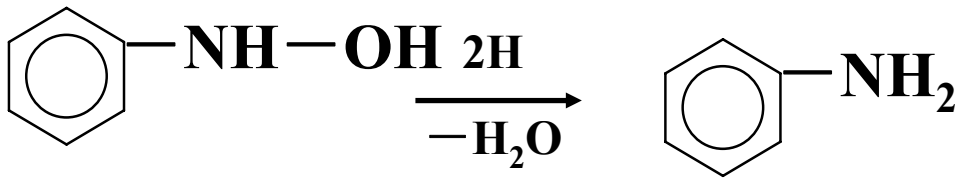
2、还原反应类型

A、可逆脱氢酶加氢还原：可逆脱氢酶是指起逆相作用的脱氢酶类，能使相应的底物加氢还原。



B、硝基还原酶还原：硝基还原酶能使硝基化合物还原，生成相应的胺。

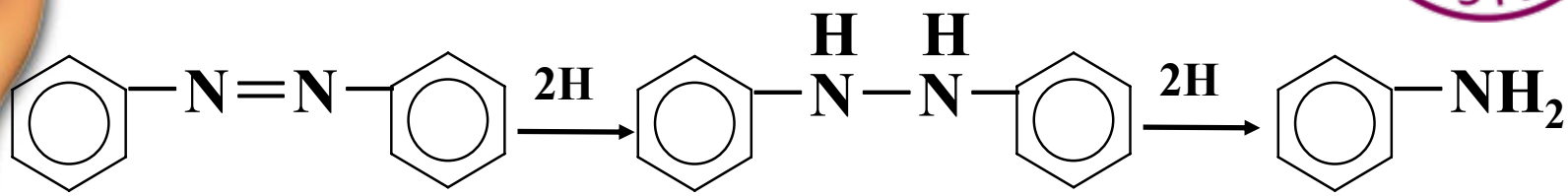




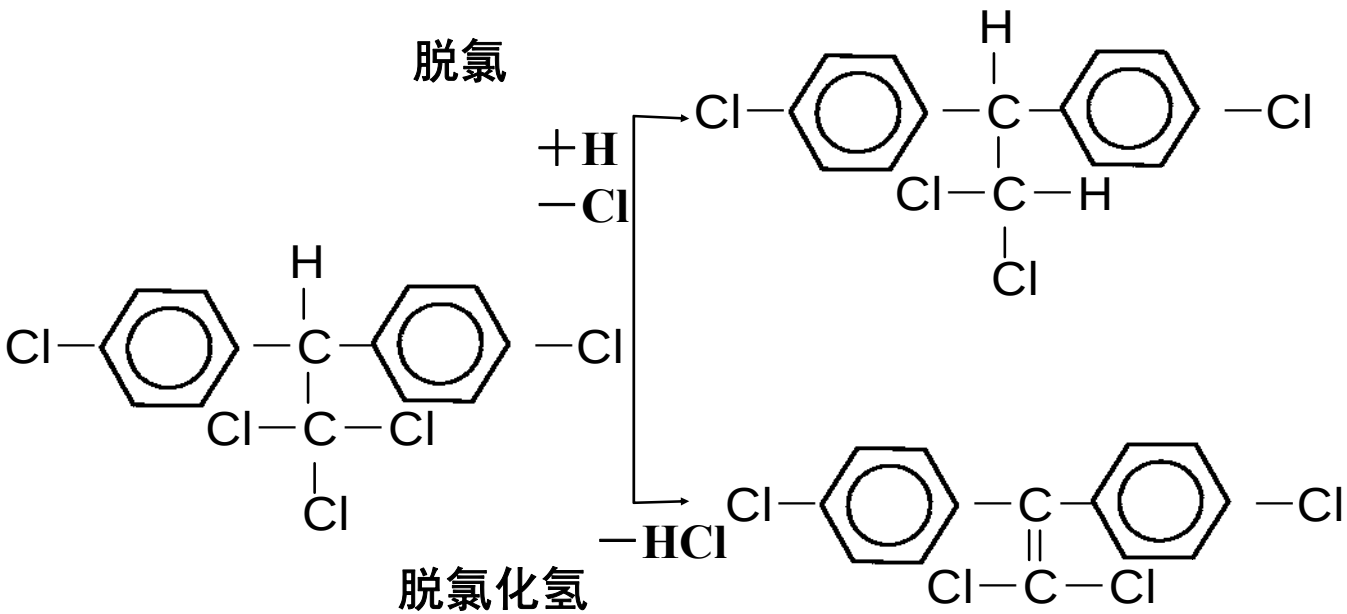
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

C、偶氮还原酶还原：偶氮还原酶能使偶氮化合物还原，生成相应的胺。（增毒反应）



D、 还原脱氯酶还原：还原脱氯酶能使含氯化合物脱氯（用氢置换氯），或脱氯化氢而被还原



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

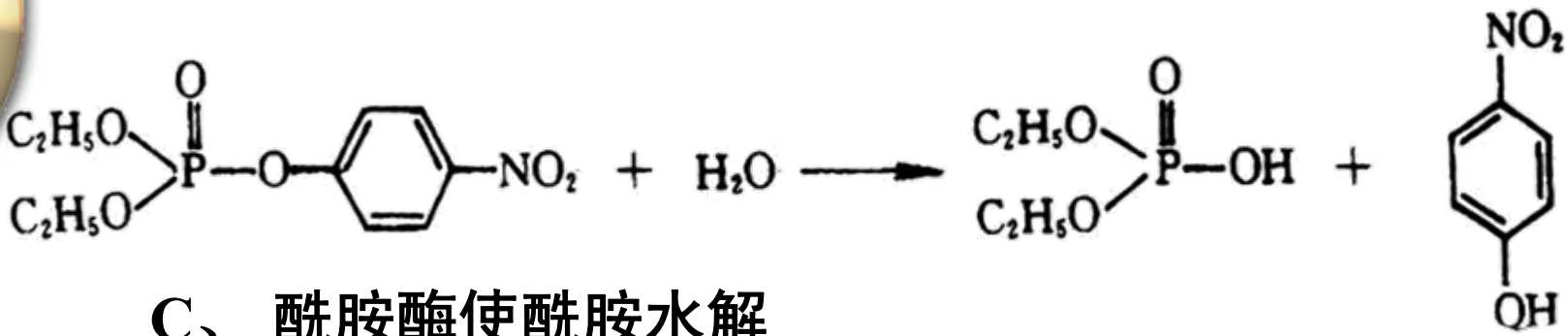
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3. 水解反应类型

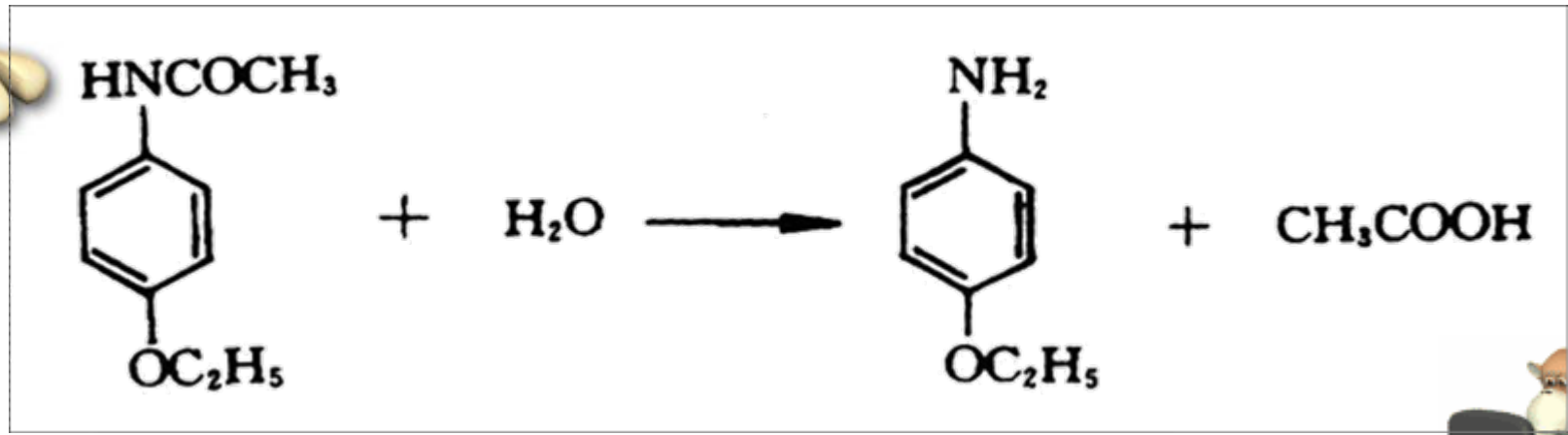
A、羧酸酯酶使酯水解

$$RCOOR + H_2O \rightarrow RCOOH + R'OH$$

B、磷脂酯酶使磷脂水解



C、 酰胺酶使酰胺水解



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

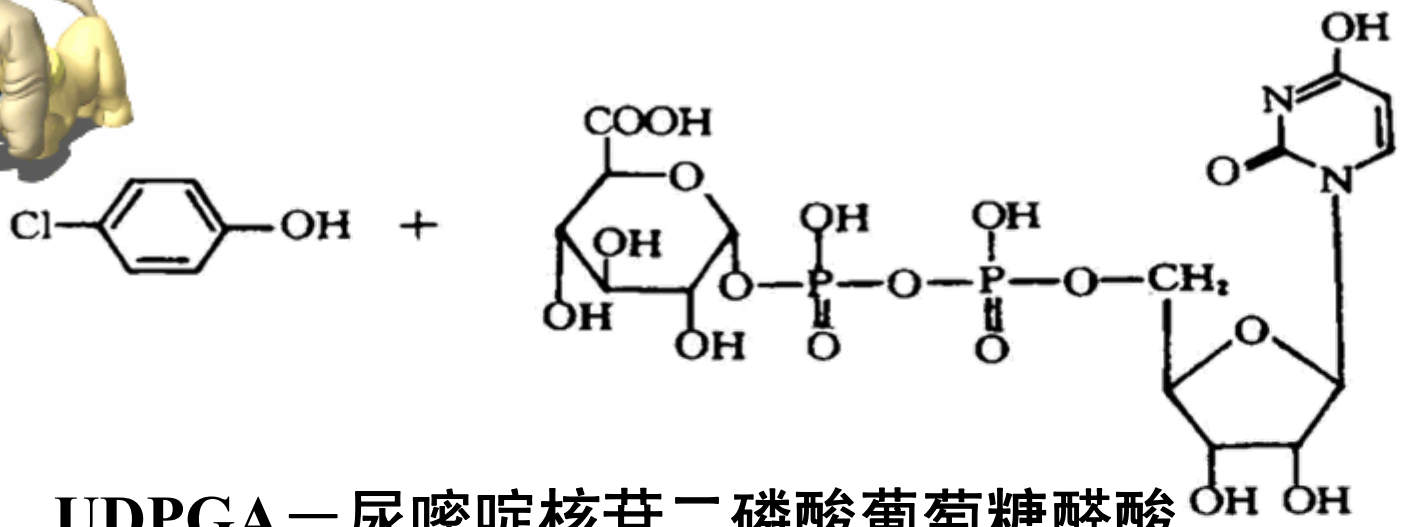
4 结合反应

A、葡萄糖醛酸结合：在葡萄糖醛酸转移酶的作用下，在生物体内尿嘧啶核苷二磷酸葡萄糖醛酸中，葡萄糖醛酸基可转移至含羟基的化合物上，形成O－葡萄糖苷酸结合物。所涉及的羟基化合物有醇、酚、烯醇、羟酰胺、胺等。芳香及脂肪酸中羧基上的羟基，也可与葡萄糖醛酸结合成O－葡萄糖苷酸。

填空：结合反应的三个重要类型

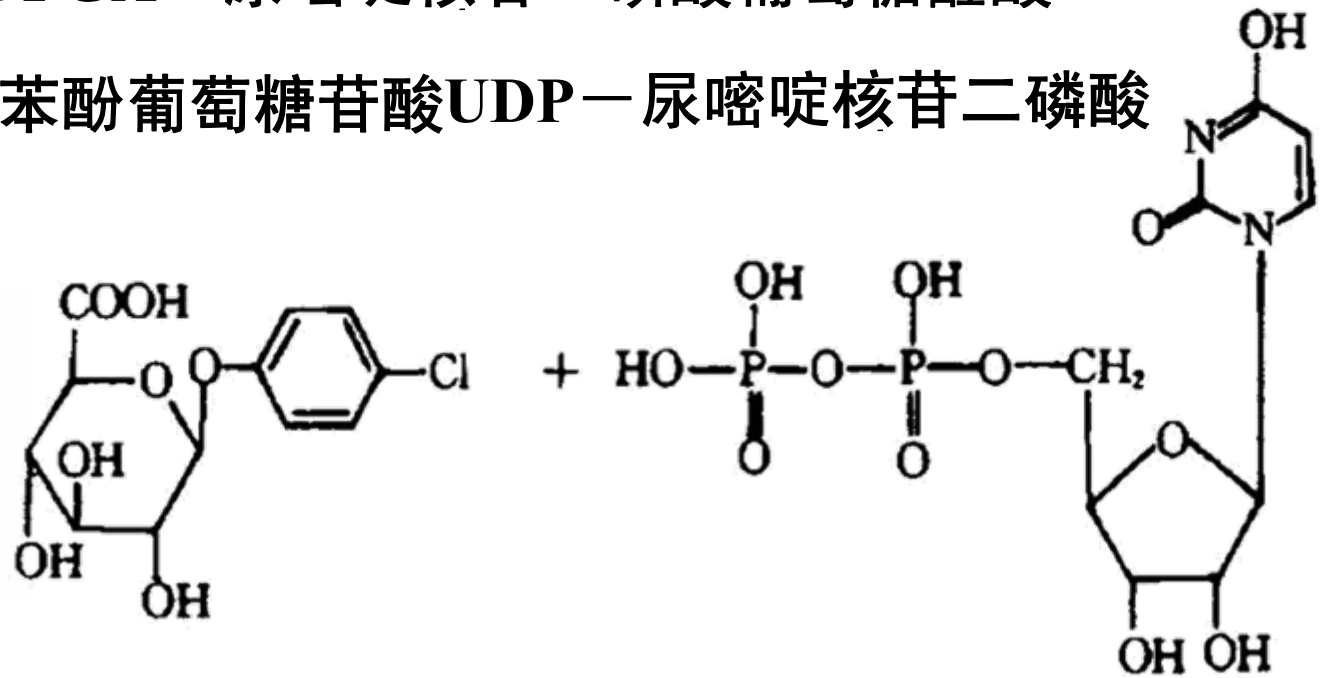
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



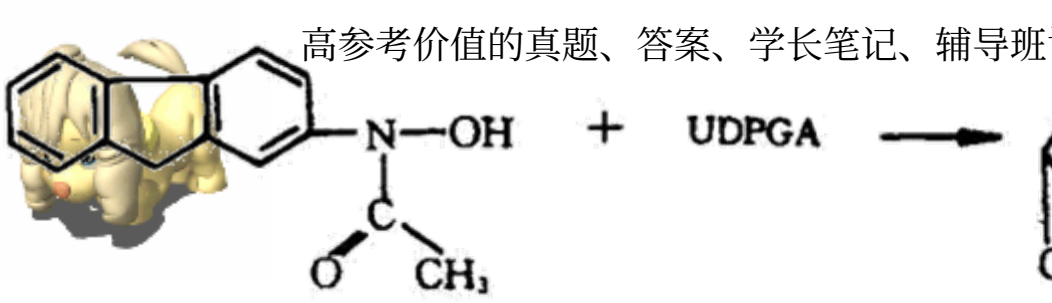
UDPGA－尿嘧啶核苷二磷酸葡萄糖醛酸

对氯苯酚葡萄糖苷酸UDP－尿嘧啶核苷二磷酸



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

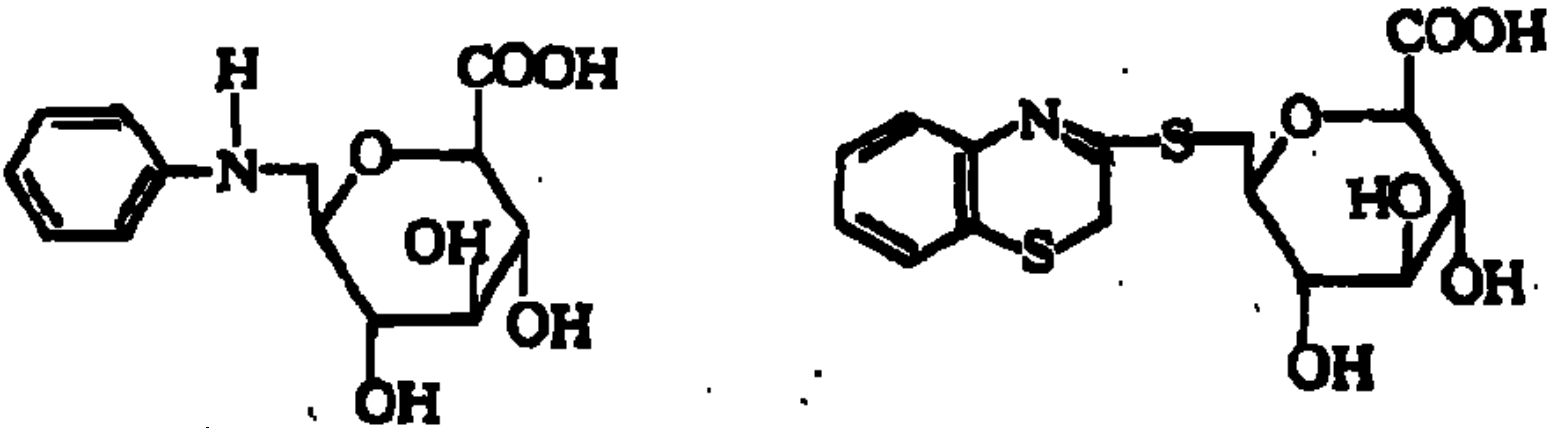
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



N—羟基乙酸氨基芴　　N—羟基乙酸氨基芴葡萄糖苷酸

此外，伯胺、酰胺、磺胺等中的氮原子和大部分含巯基化合物中硫原子，也都能与葡萄糖醛酸分别形成N—和S—葡萄糖苷酸结合物，如下所示：

苯胺葡萄糖苷酸　　2—巯基噻唑—S—葡萄糖苷酸



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

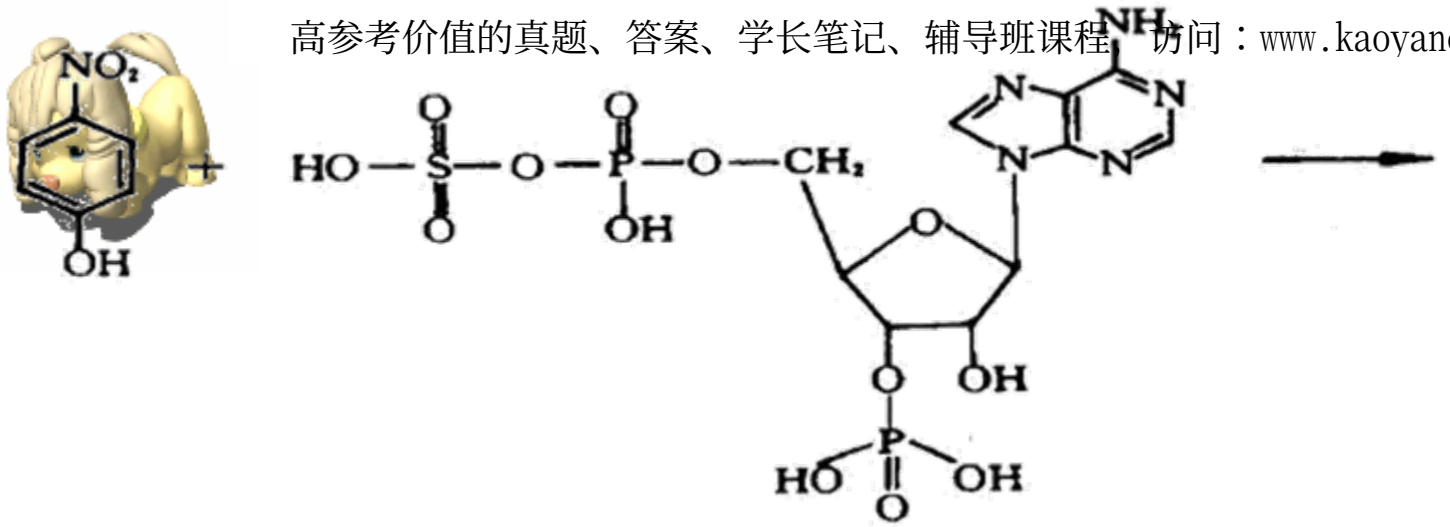
- 该结合反应在生物中很常见，也很重要。由于葡萄糖醛酸具有羟基（pK_a=3.2）及多个羟基，所以结合物呈现高度的水溶性，而有利于自体内排出。葡萄糖苷酸结合物的生成，可避免许多有机毒物对RNA、DNA等生物大分子的损伤，而起到解毒作用。但也有少数结合物的毒性比原有机物质更强。如与2—巯基嘧唑相比，其葡萄糖苷酸结合物的致癌性更强。

B、硫酸结合

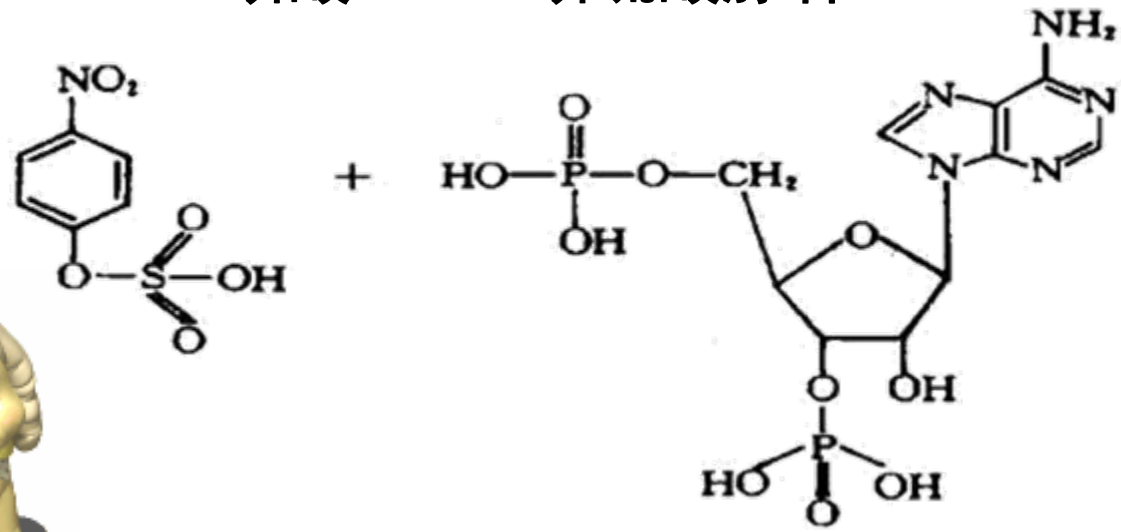
在硫酸基转移酶的催化下，可将3’—磷酸—5’—磷硫酸腺苷中硫酸基转移到酚或醇的羟基上，形成硫酸酯结合物。可结合到氮、硫上。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



PAPS－3'－磷酸－5'－磷硫酸腺苷



对硝基苯基硫酸脂

PAP－3'－磷酸－5'－磷酸腺苷

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

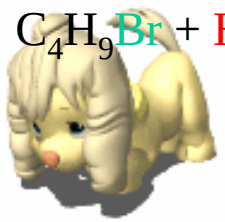
C、谷胱甘肽结合

在相应转移酶催化下谷胱甘肽中的半胱氨酸及乙酰辅酶A的乙酰基，将以N－乙酰半胱氨酸基形式加到有机卤化物（氟除外）、环氧化合物、强酸酯、芳香烃、烯等亲电化合物的碳原子上，形成巯基尿酸结合物。

亲电子化合物如果与细胞蛋白或核酸上亲核基团结合，常可引起细胞坏死、肿瘤、血液功能紊乱和过敏现象。谷胱甘肽的结合，有力地解除了对机体有害亲电化合物的毒性。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题，答案，学长笔记，辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



C_4H_9Br + HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-CH($HS-CH_2$)-C(=O)-$NH-CH_2-COOH$ —谷胱甘肽S—转移酶→ HBr

GSH——谷胱甘肽

HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-C(=O)-NH-CH($CH_2-S-C_4H_9$)-C(=O)-$NH-CH_2-COOH$ —酶，H_2O→ HOOC-$(CH_2)_2$-CH(NH_2)COOH

谷氨酸

NH_2-CH($CH_2-S-C_4H_9$)-C(=O)-$NH-CH_2-COOH$ —H_2O→ NH_2-CH_2COOH

甘氨酸

$C_4H_9-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ —$CH_3COSCoA$→ $C_4H_9-S-CH_2-CH(NHCOCH_3)-COOH$ + CoASH

S—(丁基)巯基脲酸

写出反应全过程

谷胱甘肽结合反应

完整版，请访问www.kaoyancas.net 南大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

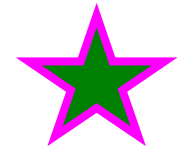
六、有毒有机污染物质的微生物降解

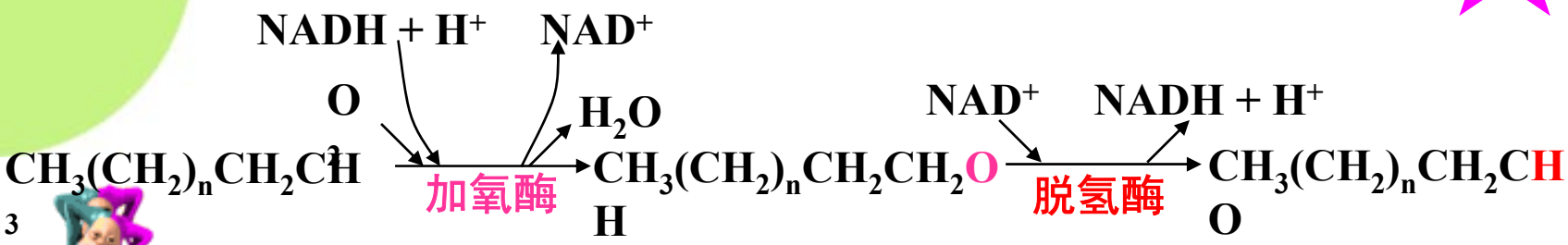
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1、烃类

碳原子数>1的正烷烃：通过烷烃的末端氧化，或次末端氧化，或双端氧化，逐步生成醇、醛及脂肪酸，而后经β-氧化进入TCA循环，最终降解成二氧化碳和水。





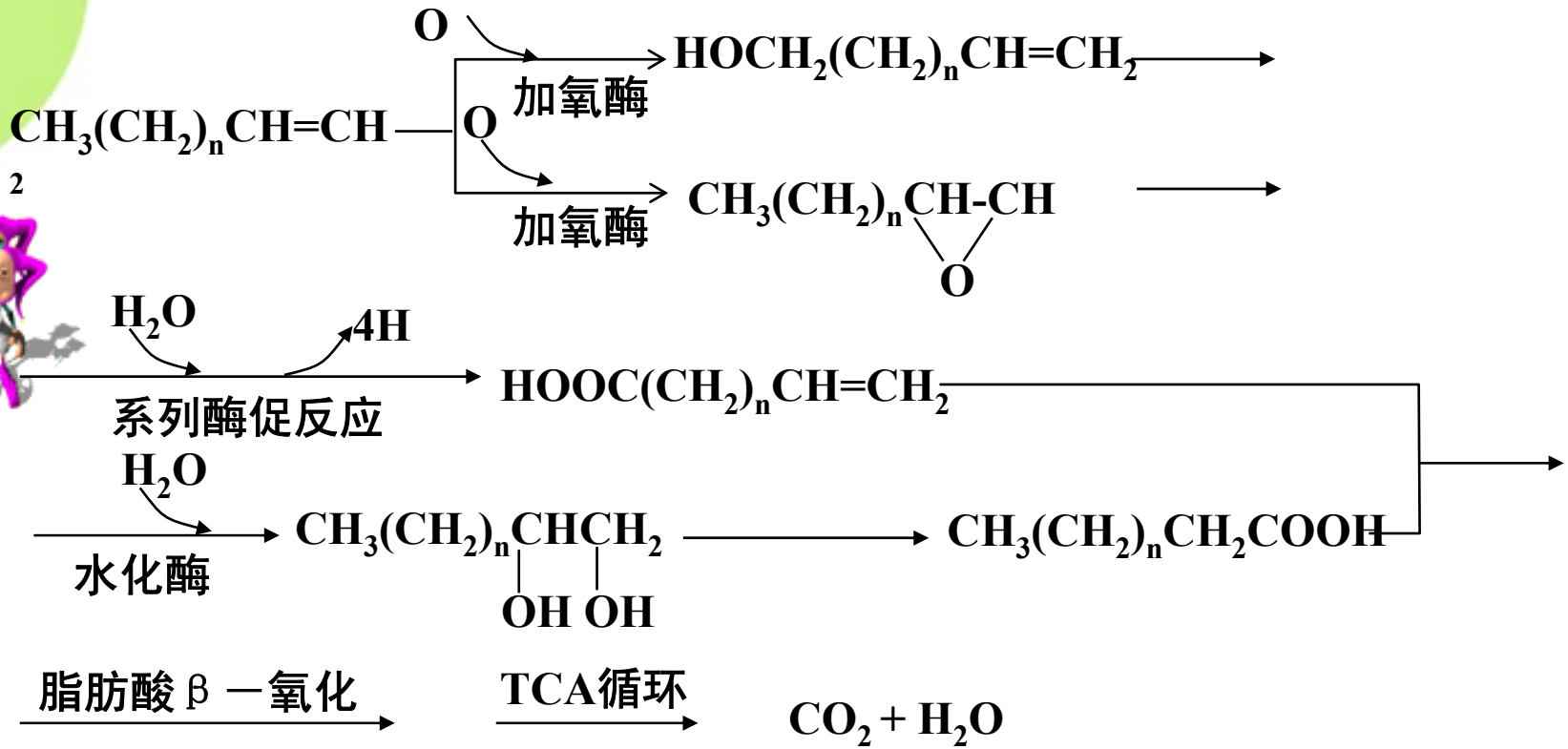
烷烃末端氧化降解过程

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

甲烷：$CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2O$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

烯烃。①烯的饱和末端氧化，再经与正烷烃相同的途径成为不饱和脂肪酸；②或者是烯的不饱和末端双键环氧化成为环氧化合物，再经开环形成二醇致饱和脂肪酸。然后，脂肪酸通过β-氧化进入TCA循环，降解成二氧化碳及水。

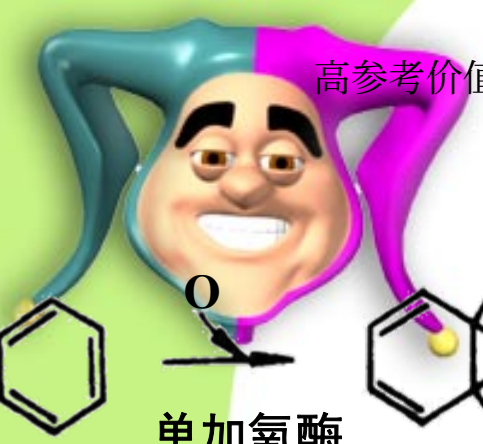


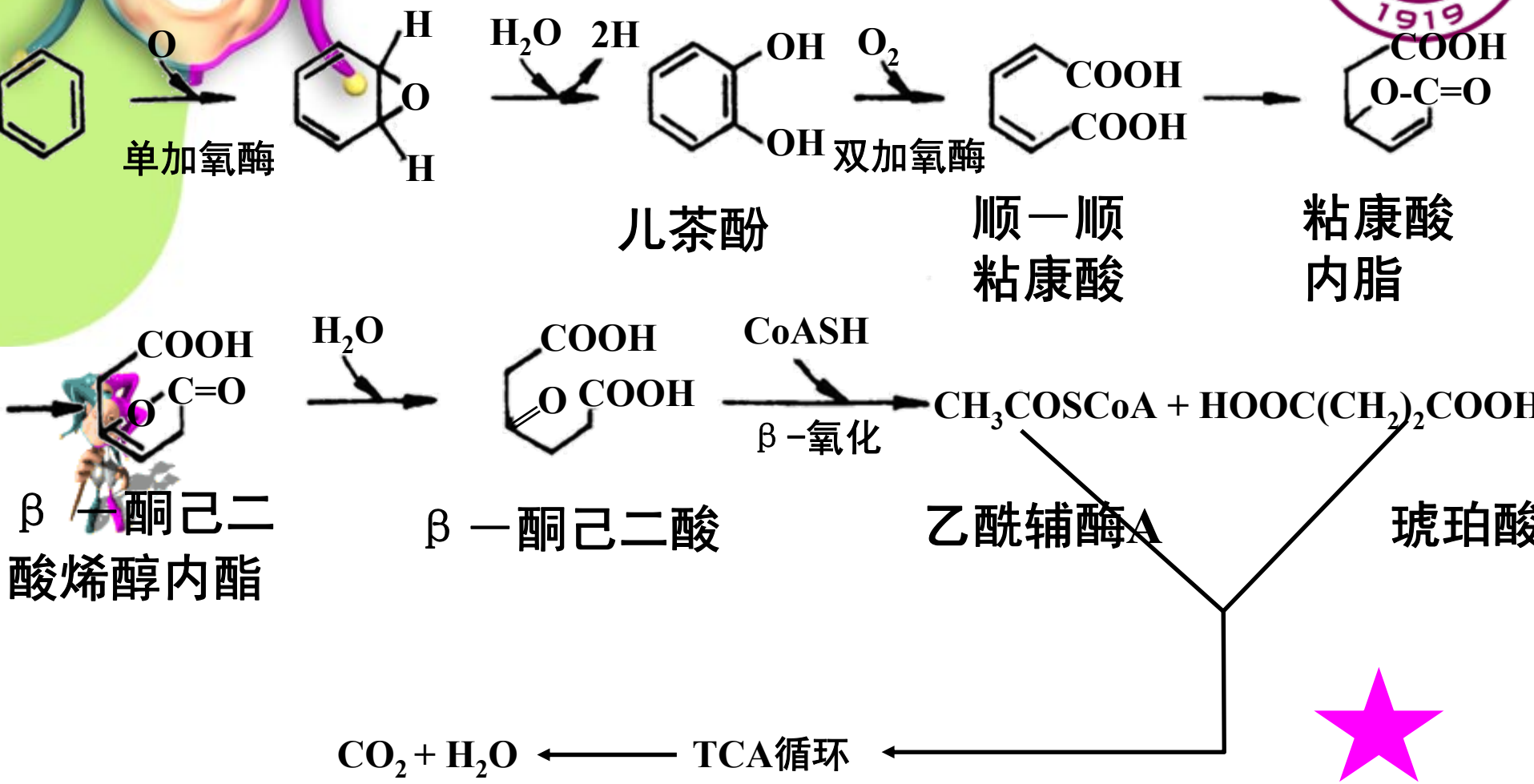
烯烃微生物降解途径

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

苯的微生物降解





多环芳烃的微生物降解与上类似

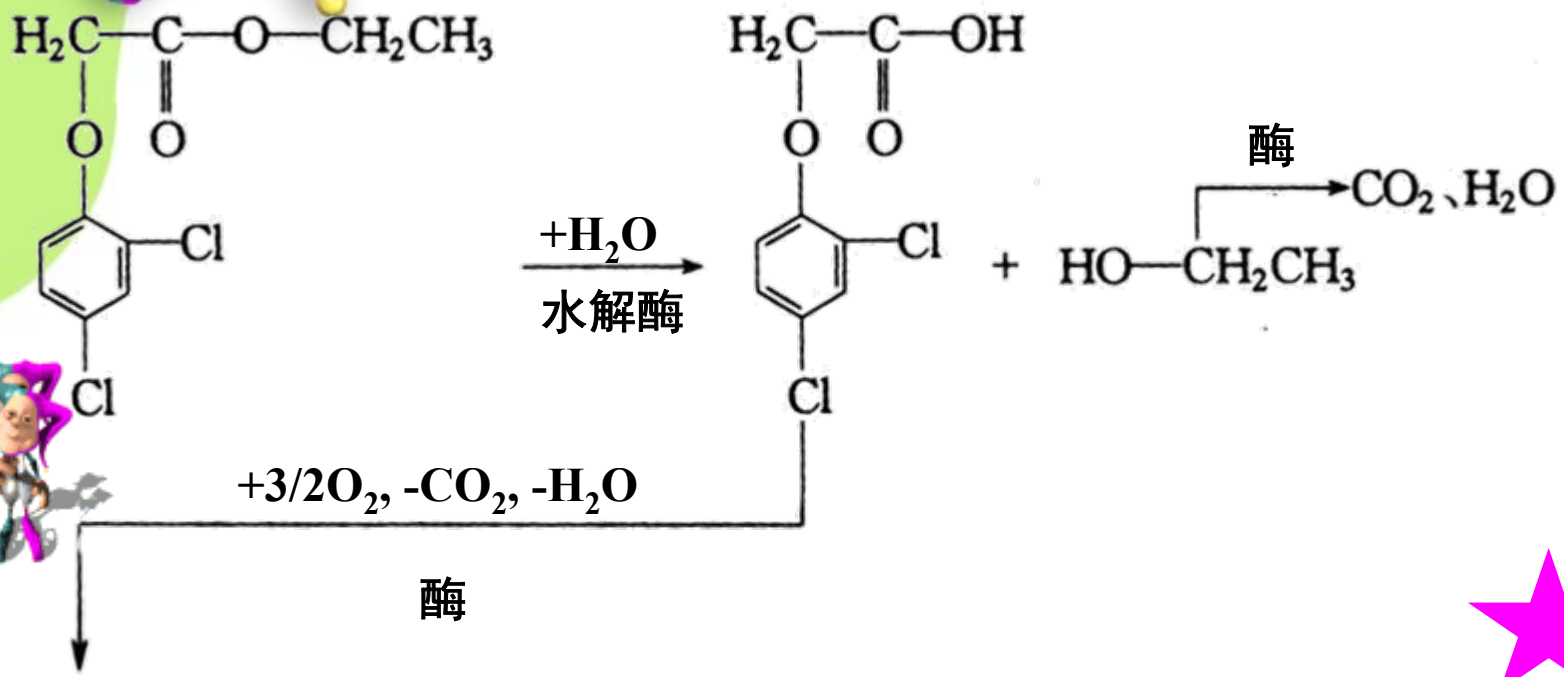
降解顺序：烯烃>烷烃>苯环>多环芳烃

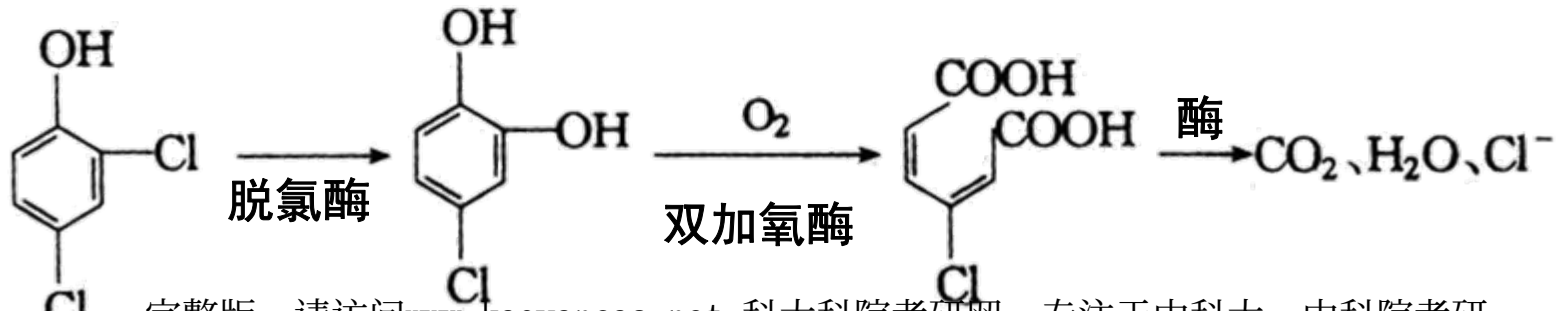
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2. 农药

苯氧乙酸是一大类除草剂。其中2，4—D乙酯微生物降解的基本途径如下：



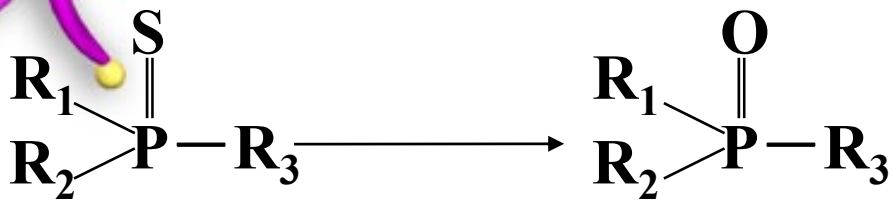


完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

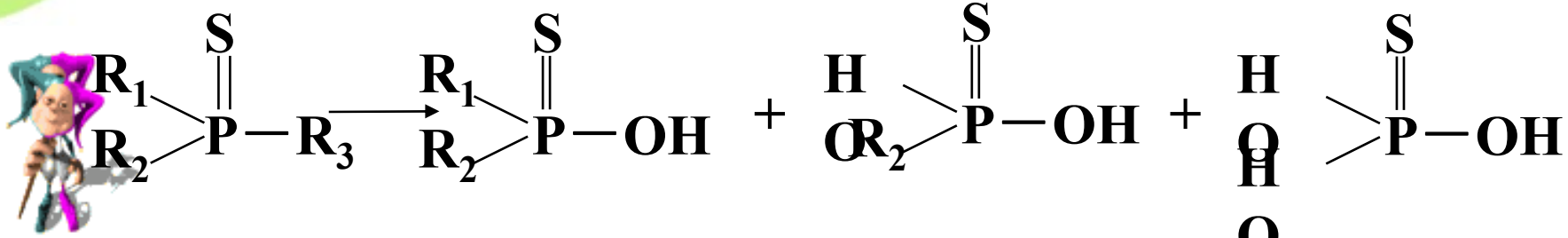
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

有机磷杀虫剂对硫磷的可能途径P268图所示。

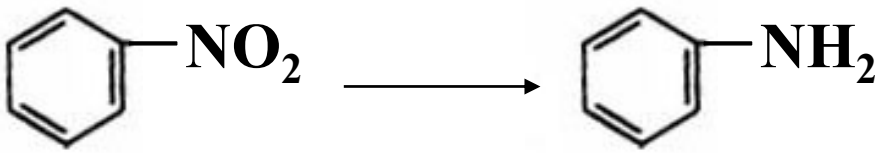
氧化（Ⅰ），表现为硫代磷酸酯的脱硫氧化；



水解（Ⅱ），即相应酯键断裂形成对硝基苯酚、乙基硫酮磷酸酯酸、乙基磷酸酯酸、磷酸以及乙醇；

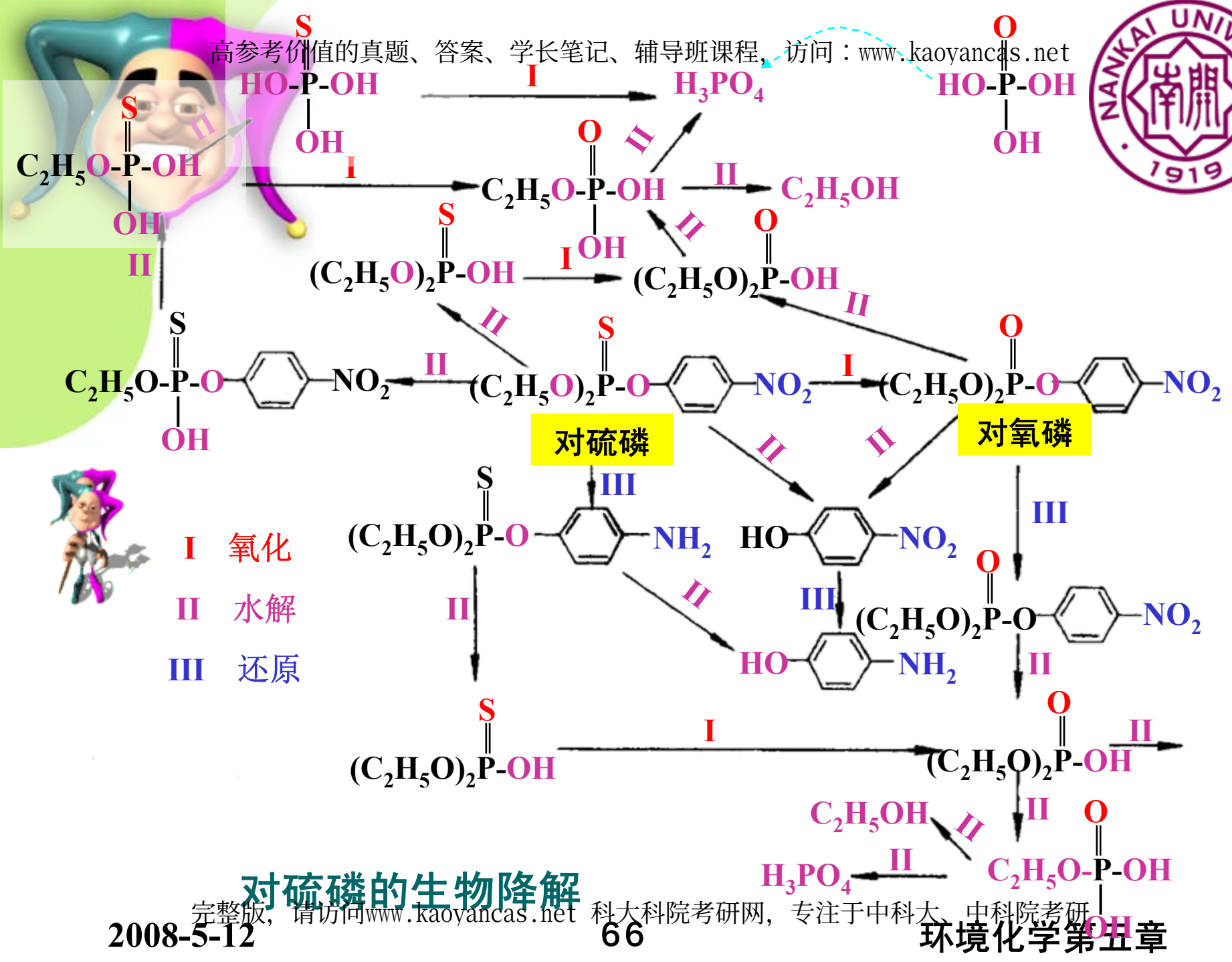


还原（III），包括硝基变为氨基，对硝基苯酚变为氨基苯酚。



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



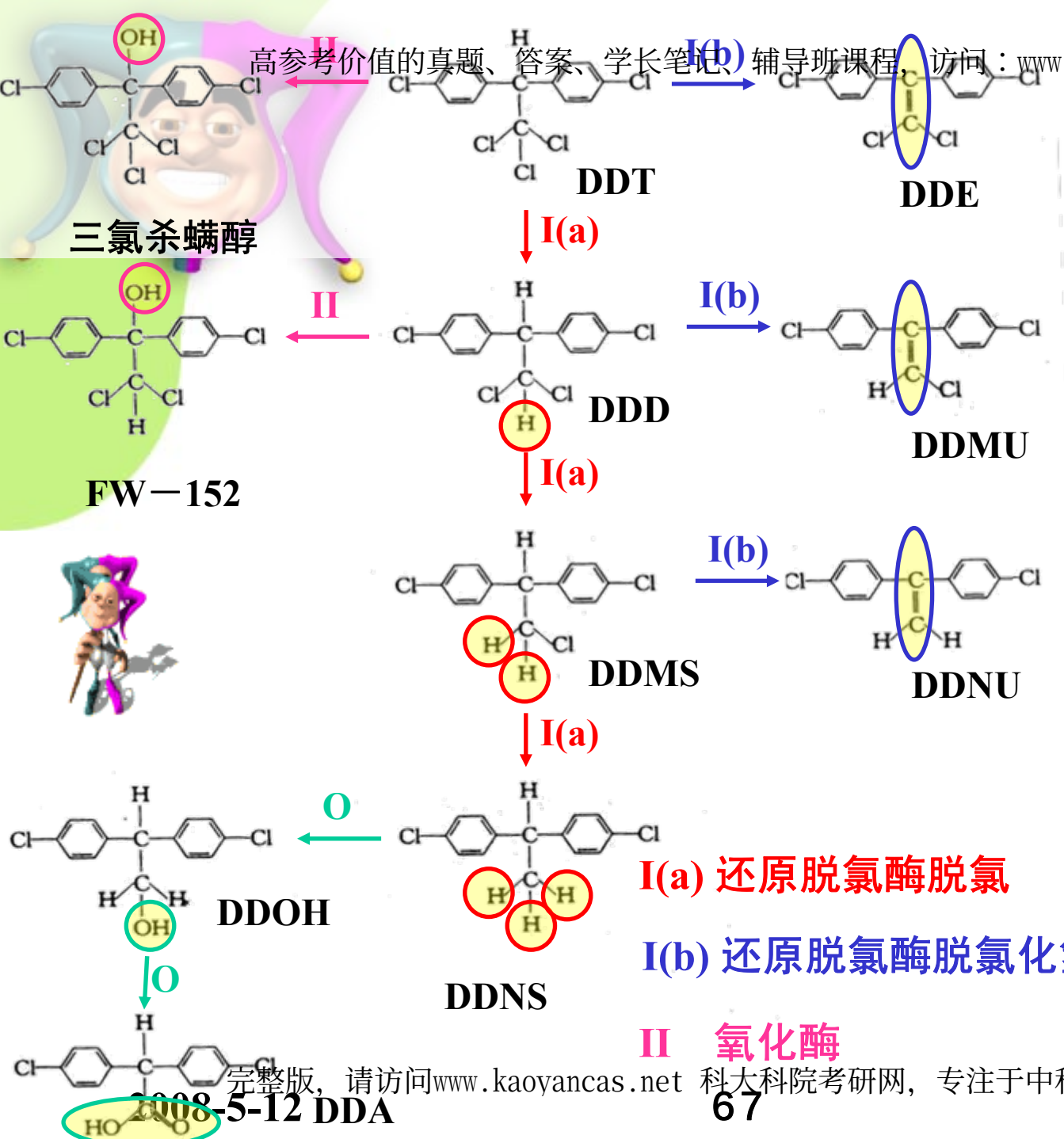
对硫磷的生物降解

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三氯杀螨醇

FW－152



DDT由于分子中特定位置上的氯原子而难于降解。因此，在微生物还原脱氯酶作用下，脱氯和脱氯化氢成为DDT降解的主演途径。如图，DDT变为DDE及DDD是其最通常的降解产物。DDE及其稳定。DDD还可通过上面提及的途径，形成一系列脱氯型化合物。另外，又可由微生物氧化酶作用使DDT和DDD羟基化

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

七、氮和硫的微生物转化

1、氮的微生物转化

氮的形态，转化过程： 同化、氨化、硝化、反硝化及固氮

同化

氨化

硝化

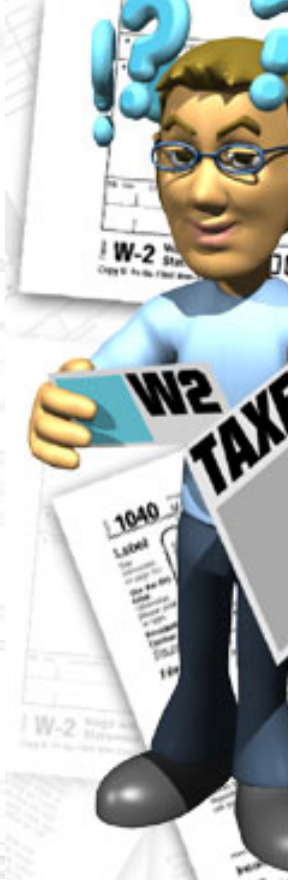
反硝化

固氮

论述题：地球氮循环

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



同化：绿色植物和微生物吸收硝态氮和氨态氮，组成机体中蛋白质、核酸等含氮有机物质的过程。

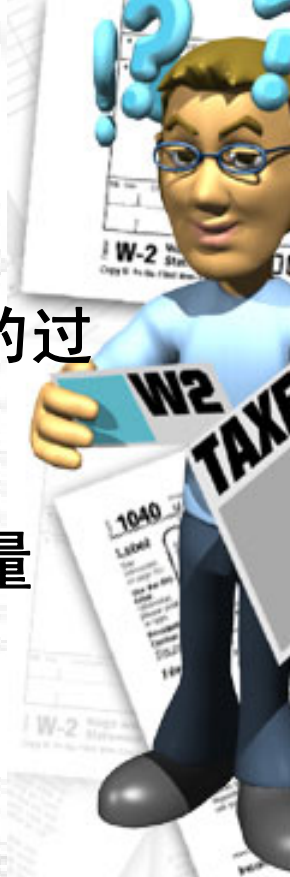
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

氨化：生物残体中的有机氮化物，经微生物分解成氨态氮的过程。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



硝化：氨在有氧条件下通过微生物作用，氧化成硝酸盐的过程。

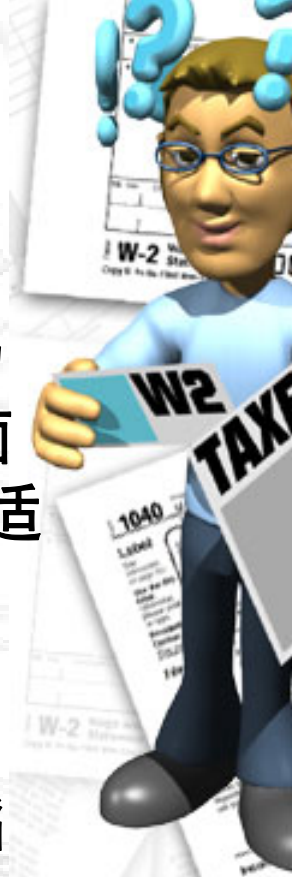
$$2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{\text{亚硝化单胞菌属}} 2H^+ + 2NO^{2-} + 2H_2O + \text{能量}$$

$$2NO^{2-} + O_2 \xrightarrow{\text{硝化杆菌属}} 2NO^{3-} + \text{能量}$$

自养型细菌，但是要求在有机质存在条件下活动。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



- 硝化菌对环境条件呈现高度敏感性：严格要求高水平的氧；需要中性及微碱性条件，当pH=9.5以上时硝化细菌受到抑制，而在pH＝6.0以下时亚硝化细菌被抑制；最适宜温度为30℃，低于5 ℃或高于40 ℃时便不能活动。

- 硝化意义：植物摄取氮的最为普遍形态是硝酸盐。水稻等植物可利用氨态氮，然而这一氮形态对其它植物是有毒的。当肥料以铵盐或氨形态施入土壤时，上述微生物将他们转变成一般植物可利用的硝态氮。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

更多考研资料，请访问www.kaoyancas.net 科大考研网，专注于中科大、中科院考研

反硝化：硝酸盐在通气不良条件下，通过微生物作用而还原的过程。 有三种情形：

Ⅰ.包括真菌和放线菌在内的多种微生物，能将硝酸盐还原为亚硝酸。

$$HNO_3 + 2H \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

Ⅱ.兼性厌氧假单胞菌属、色杆菌属等能使硝酸盐还原成氮气或一氧化二氮。

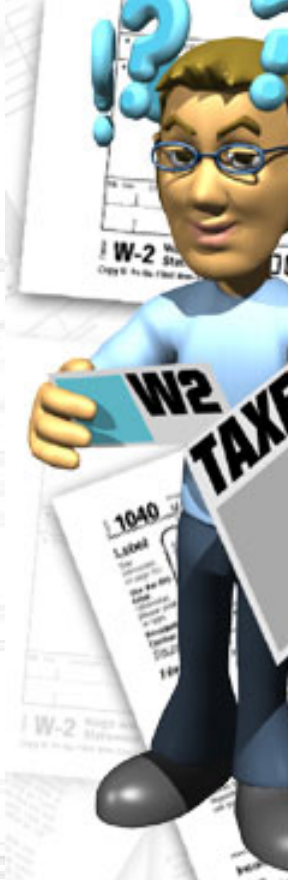
$$2HNO_3 \xrightarrow[-2H_2O]{4H} 2HNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{4H} 2HNO \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow[-2H_2O]{2H} N_2\uparrow \text{(逸至大气)} \\ \xrightarrow[-H_2O]{2H} N_2O\uparrow \text{(逸至大气)} \end{cases}$$

Ⅲ.梭状芽孢杆菌等常将硝酸盐还原成亚硝酸盐和氨，直接发生同化作用。

$$HNO_3 \xrightarrow[H_2O]{2H} HNO_2 \xrightarrow[H_2O]{2H} HNO \longrightarrow NH(OH)_2 \xrightarrow[H_2O]{2H} NH_2OH \xrightarrow[H_2O]{2H} NH_3$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



厌氧条件，环境氧分压越低，反硝化越强， 微厌氧条件，有丰富的有机质作为碳源和能源。

反硝化意义：过程中形成的氮气、一氧化二氮等气态无机氮的情况是造成土壤氮素损失、土肥力下降的重要原因之一。但在污水处理工程中却常增设反硝化装置，使气态无机氮逸出，以防止出水硝酸盐含量高而在排入水体后引起水体富营养化。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

固氮：通过微生物的作用把分子氮转化为氨的过程。此时，氮不释放到环境中，而是继续在机体内进行转化，合成氨基酸，组成自身蛋白质等。固氮必须在固氮酶催化下进行，其总反应方程式表示为：

$$3\{CH_2O\} + N_2 + 3H_2O + 4H^+ \rightarrow 3CO_2 + 4NH_4^+$$

- 根瘤菌
- 厌气的梭状芽孢杆菌属
- 蓝细菌

过量的无机氮经反硝化经地表或地下水进入水体，造成不少水体富营养化和硝酸盐污染；地表高水平硝酸盐经反硝化产生的过剩氧化二氮，使一些环境科学家担心其上升到同温层，可能会引起大气臭氧层的耗损。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

N循环中的关键反应

（1）固氮作用与胺同化作用

（a）生物固氮作用（固氮细菌<根瘤菌>和蓝绿藻）

$$2N_2 + 10H_2O \rightarrow 4NH_4^+ + 4OH^- + 3O_2$$

（b）非生物固氮作用

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NO_2(g) + CH_2O(g) + H_2O$$

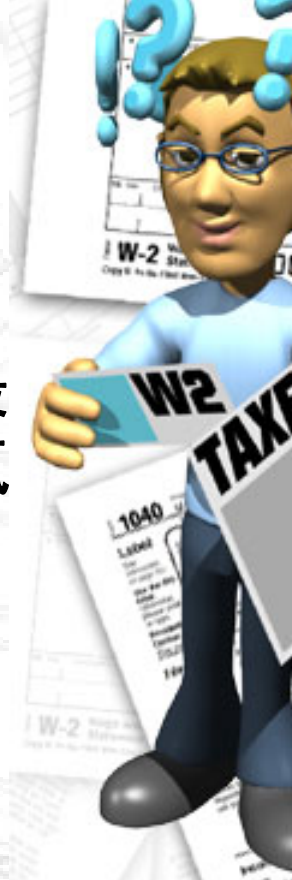
$$NO(g) + \cdot OH + M \rightarrow HNO_2 + M$$

$$NO_2(g) + \cdot OH + M \rightarrow HNO_3 + M$$

上述过程主要通过闪电和高温打破氮的分子键，在森林火灾和火山喷发中也会发生上述过程。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



（c）人为氮肥的生产和化石燃烧，是工业革命以来最具活力的固氮者。但是1/3未被植物利用，严重干扰氮的生物地球化学循环，水体富营养化、臭氧层破坏。

（d）胺同化作用

海洋生态系统

$$106\,CO_2 + 64H_2O + 16NH_3 + H_3PO_4 + hv \rightarrow C_{106}H_{179}O_{68}N_{16}P + 106O_2$$

陆地生态系统

$$830CO_2 + 600H_2O + 9NH_3 + H_3PO_4 + hv \rightarrow C_{830}H_{1230}O_{604}N_9P + 830O_2$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（2）硝化与反硝化作用

（a） 硝化作用

$2NH_4^+ + 3O_2(g) \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O$ 亚硝化细菌

$2NO_2^- + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_3^-$ 硝化细菌

（b） 副作用

$2NO_2^- + 2H^+ \rightarrow NO(g) + NO_2(g) + H_2O$

$2NO_2^- + 2H^+ \rightarrow N_2O(g) + O_2(g) + H_2O$

（c） 反硝化作用

$4NO_3^- + 5\{CH_2O\} + 4H^+ \rightarrow 5CO_2(g) + 2N_2(g) + 7H_2O$

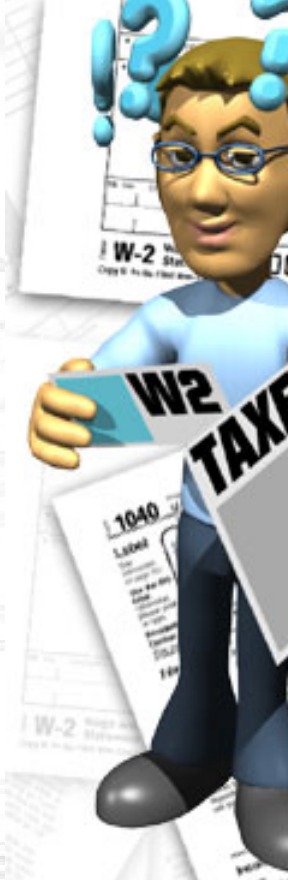
$2NO_3^- + 2\{CH_2O\} + 2H^+ \rightarrow 2CO_2(g) + 2N_2O(g) + 3H_2O$

某些场合

$5S + 6NO_3^- + 2CO_3^{2-} \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2CO_2 + 3N_2$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



（3）硝酸还原与氨的同化和挥发

（a） 硝酸还原

$$NO_3^- + H_2O + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + 2O_2(g)$$

（b） 氨的同化生成氨基酸和蛋白质

（c） 氨的挥发

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3(g)$$

气态氨大部分经干湿沉降回到水和土壤,有一小部分参与大气中的氧化还原反应。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（4）降解：氨化作用

$$CH_2NH_2COOH + 2/3O_2 \rightarrow 2CO_2 + NH_3$$

硝胺形成过程

（a）微生物作用

$$NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

该反应一般发生在pH=4-7 条件下

（b）在胃的条件下（pH=1-3）下，亚硝酸盐进一步转化为亚硝酰：

$$NO_2^- + 2H^+ \rightarrow NO^+ + H_2O$$

（c）亚硝酰与二级胺反应，形成亚硝胺

$$NO^+ + 2R\text{-}NH\text{-}R'' \rightarrow \rightarrow R\text{-}N\text{-}R''$$

$$N{=}O$$

致毒机理

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、硫的微生物转化

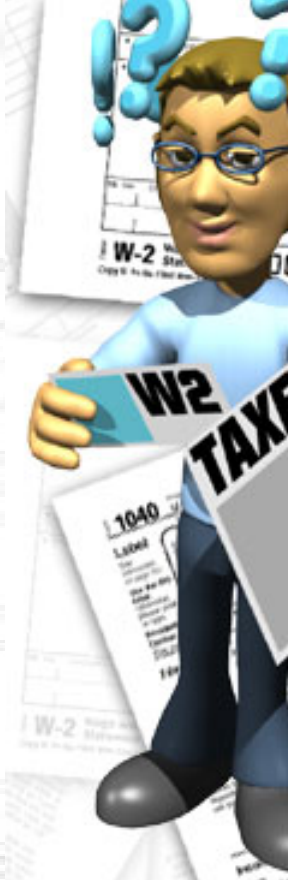
（1） 有机硫在好氧条件下转化为SO_4^{2-}；
在厌氧条件下转化为H_2S，CH_3SH。

$$HS\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH \xrightarrow[\text{细菌}]{\text{好氧}} CH_3\text{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\text{-}COOH + H_2SO_4 + NH_4^+$$

$$HS\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH \xrightarrow[\text{细菌}]{\text{厌氧}} CH_3\text{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\text{-}COOH + H_2S + NH_3$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



（2） 硫化：$H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_4^{2-}$

增加硫厌氧元素、消除环境中硫化氢危害

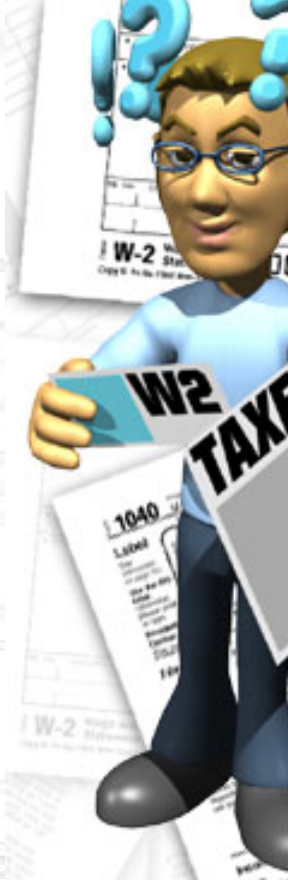
$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$　　硫杆菌　硫磺菌

$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$

$Na_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



（3）反硫化：在厌氧条件下SO_4^{2-}转化为H_2S

海洋硫化氢主要来源

$$C_6H_{12}O_6 + 3H_2SO_4 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3H_2S$$ 脱硫弧菌

$$2CH_3CH(OH)COOH + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + H_2S + 2H_2O + 2CO_2$$

乳酸

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

八 重金属元素的微生物转化

1、汞

元素汞　无机汞　有机汞　甲基汞——水俣病

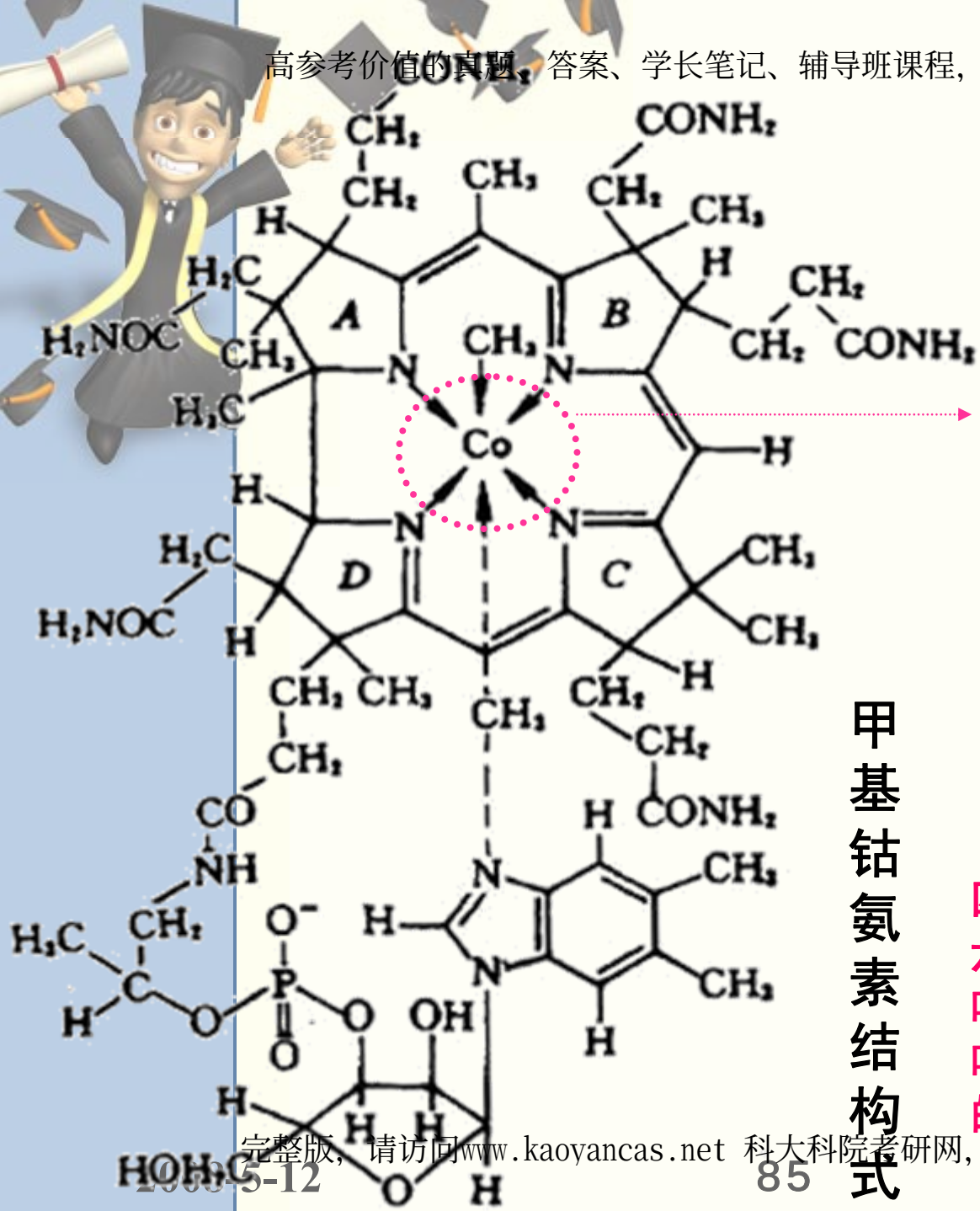
甲基化作用：

在好氧或厌氧条件下，水体底质中某些微生物能使二价无机汞 盐转变为甲基汞和二甲基汞的过程，称汞的甲基化。

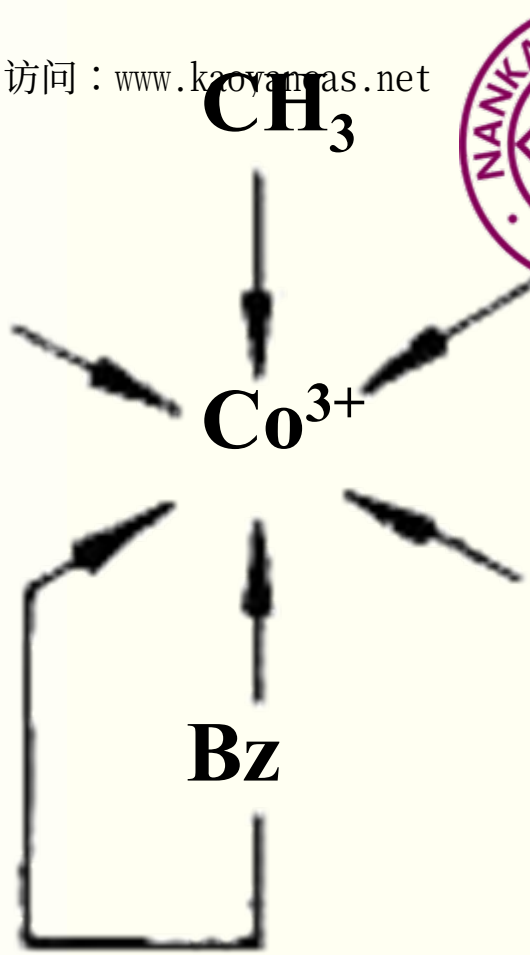
甲基钴氨蛋氨酸转移酶，辅酶为甲基钴氨素：含钴的一种咕啉衍生物。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题，答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



甲基钴氨素结构式

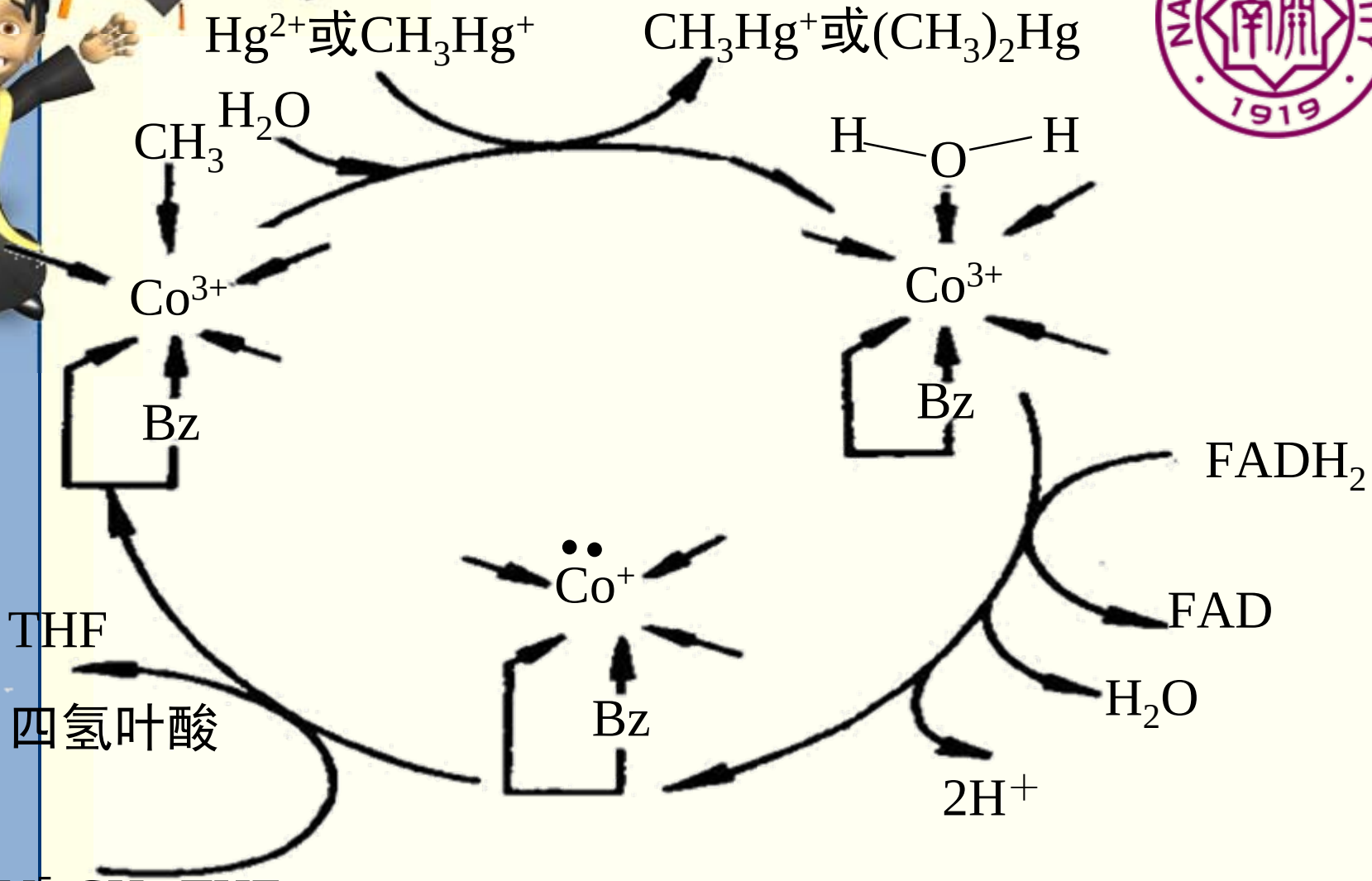


甲基钴氨素简式

四个氢化吡咯组成咕啉
六个配体
咕啉环上四个氮
咕啉D环支链上二甲基苯并咪唑的一个氮原子和一个甲基负离子

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



汞的生物甲基化途径

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

汞的生物去甲基化

$$CH_3HgCl + 2H \longrightarrow Hg + CH_4 + HCl$$

$$(CH_3)_2Hg + 2H \longrightarrow Hg + 2CH_4$$

$$HgCl_2 + 2H \longrightarrow Hg + 2HCl$$

汞的迁移转化

①汞能够以0价存在于气、水、土中，因为其具有很高的电离势

②汞及其化合物均易挥发 有机汞 > 无机汞

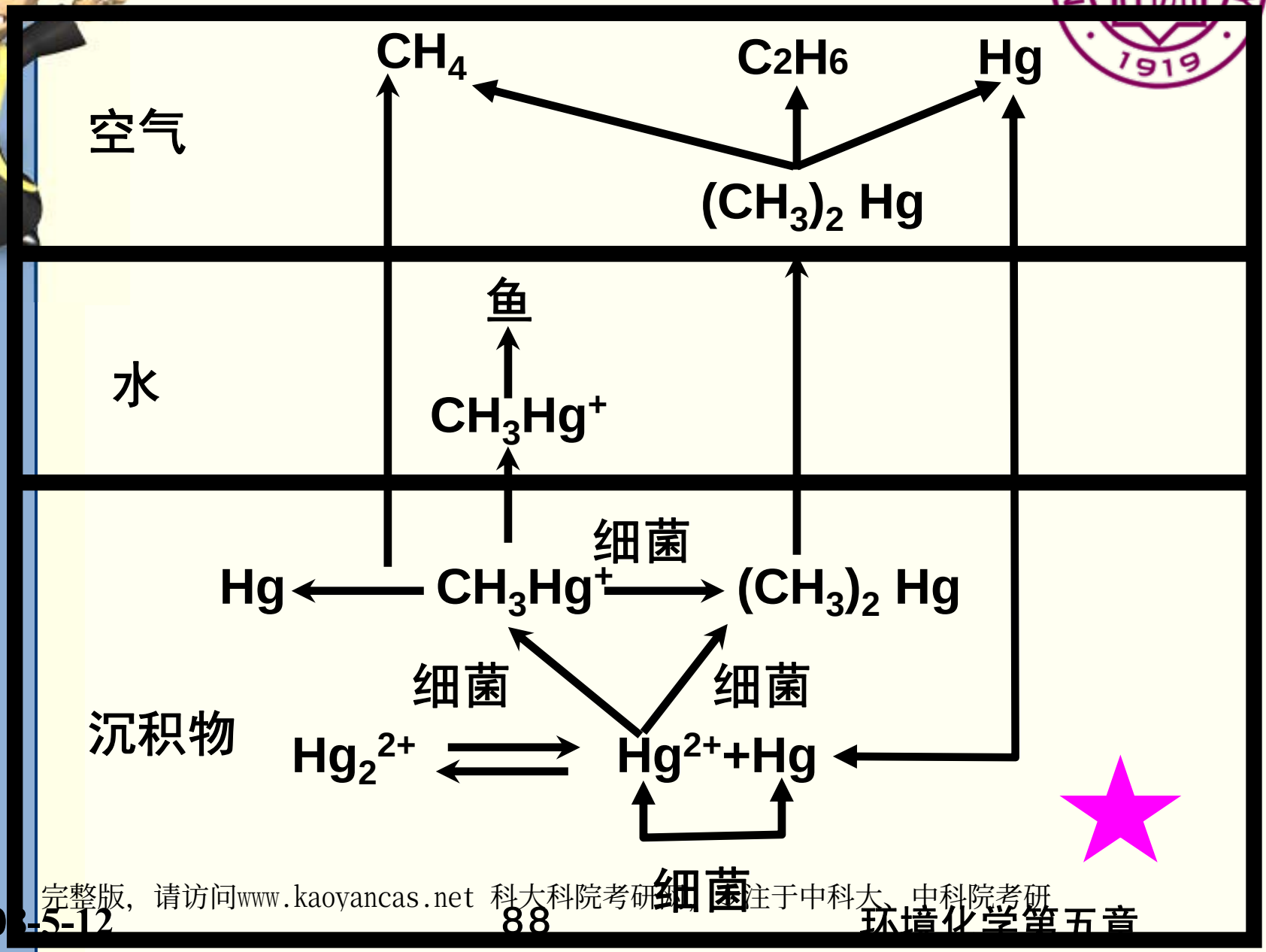
甲基汞和苯基汞挥发性最大；

无机汞以HgI最大， HgS最小。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

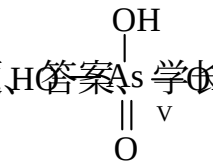
汞的迁移转化循环



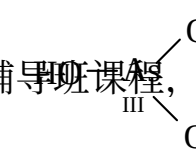
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网站，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、HC答案、As学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

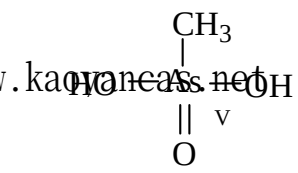
砷的部分化学形态



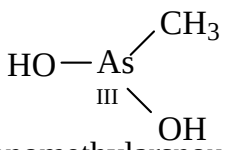
arsenic acic砷酸



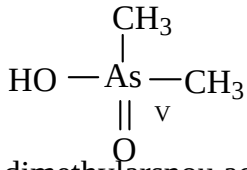
arsenous aicd 亚砷酸



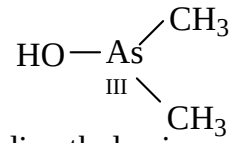
monomethylarsenic acid 甲基砷酸



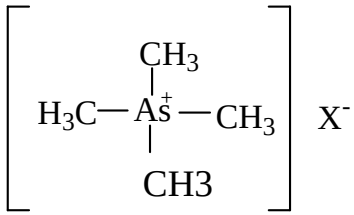
monomethylarsnou acid
甲基亚砷酸



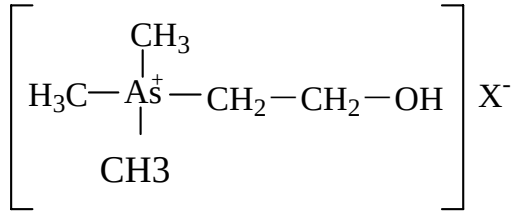
dimethylarsnou acid
二甲基砷酸



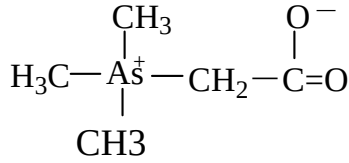
dimethylarsinous acid
二甲基亚砷酸



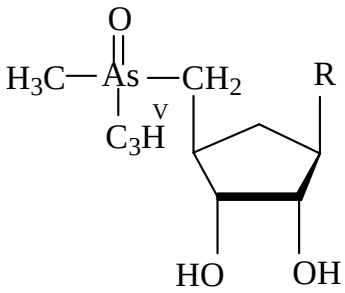
tetramethylarsonium cation
四甲基砷离子



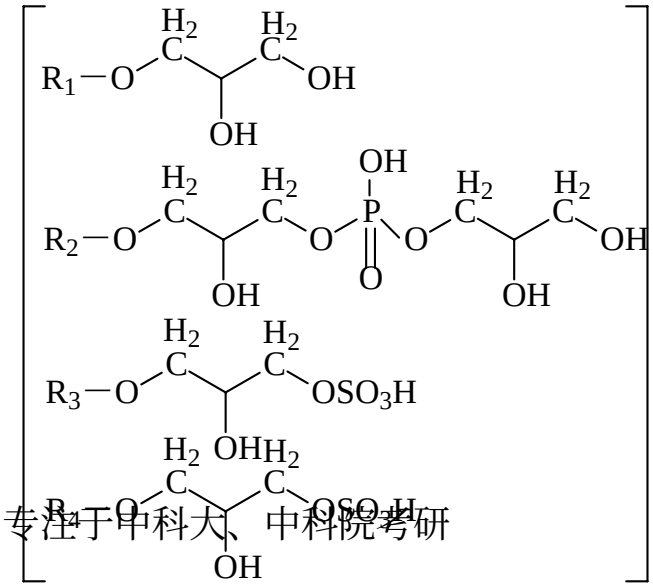
arsenocholine
砷胆碱



arsenobetaine 砷甜菜碱



arsenosugar 砷糖



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

speciation of arsenic

■①无机亚砷酸盐和砷酸盐Inorganic arsenite and arsenate

- 虽然砷酸盐在热力学上更稳定，但无论是在厌氧环境还是在好氧环境中，只要存在合适的微生物，AsO_4^{3-}和AsO_3^{3-}之间很容易发生相互转化
- AsO_4^{3-}和AsO_3^{3-}是大多数水和沉积物/土壤样品中发现的主要砷形态
- 二者已经在海洋动物和藻类体内发现，但通常不是主要形态

■②胂和甲基胂（Arsine and methylarsines）

- 胂（AsH3）、单甲基胂（AsMeH2）、二甲基胂（AsMe2H）和三甲基胂（AsMe3）可在自然条件下产生
- 在British Columbia地区的温泉气体和藻类覆盖物中检出-Hirner et.al.,1998
- 在填埋场气体和废水处理厂中也检出了这些挥发性砷化合物 –Cai Y et.al.,2003

完整版，请访问www.kaoyancas.net-科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

speciation of arsenic

■③甲基胂酸和二甲基胂酸
Methylarsonic acid and dimethylarsinic acid

- chanllenger在1945年的Chem.Rev.第一次提到无机砷可以被真菌甲基化
- 它们浓度很低，但可以存在于所有环境相中。

■④三甲基氧化胂和四甲基砷离子 Trimethylarsine oxide and tetramethylarsonium ion(TMAO)

- TMAO可能是MMA和DMA形成过程中的代谢产物，环境中没有后二者存在广泛，可能被氧化成了胂。
- 现在，分析方法的不足限制了TMAO 的测定

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

speciation of arsenic

■⑤砷甜菜碱和砷胆碱-Arsenobetaine and arsenocholine

- Edmonds等人于1977年首次在水生生物体内发现砷甜菜碱
- 砷甜菜碱是目前为止发现的海洋动物体内最主要的砷形态 。在海水和藻细胞中尚未发现砷甜菜碱，而海洋动物体内的砷主要以此种形态存在。
- 水生生物体内也发现了砷胆碱，但浓度要低于砷甜菜碱。陆生生物体内也可以检出砷胆碱，并且在某些物种体内还可能是主要形式。

■⑥砷糖-Arsenosugars

- Edmonds和Francesconi首次在海洋生物体内发现了砷糖
- 常见的砷糖结构式有四种
- 砷糖类化合物可以存在于海洋藻类和动物、淡水藻类和植物以及陆生生物体中（如蚯蚓、真菌、植物）。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

砷形态之间的转化过程

- 砷形态之间的相互转化及其迁移过程是砷生物地球化学循环的两个关键环节

- 砷的形态转化主要包括以下几个过程
  - 氧化/还原
  - 甲基化/去甲基化
  - 砷糖合成
  - 砷甜菜碱合成

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

4、铁

$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$

$Fe^0 \rightarrow Fe^{3+}$

$Fe^{2+} \xrightarrow{\text{铁细菌}} Fe^{3+}$

有机铁

铁细菌是自养菌，如氧化亚铁硫杆菌。铁细菌作用致使管道阻塞；使酸性矿水形成。

酸性矿水的形成：黄铁矿在铁细菌作用下，发生以下反应：

$$2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 \rightarrow 4H^+ + 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+}$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

以上反应联合构成一个由铁细菌发挥重大作用的溶解黄铁矿的循环过程，生成大量硫酸，加剧了矿水的酸化，有时能使pH值下降至0.5。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

九、污染物质的生物转化速率

1、酶促反应的速率

A、米氏方程　　$E+S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E+P$

式中：S——底物；E——酶；ES——复合物；P——产物；

k_1、k_2、k_3——相应单元反应速率常数。

则ES形成与分解的速率微分方程为：

$d[ES]/dt=k_1\{[E]_0-[ES]\}\cdot[S]$　$-d[ES]/dt=k_2\cdot[ES]+k_3\cdot[ES]$

如果酶促反应体系处于动态平衡，则：

$$k_1\{[E]_0-[ES]\}\cdot[S]=k_2\cdot[ES]+k_3\cdot[ES],$$

令$K_m=(k_2+k_3)/k_1$，得 $[ES]=[E]_0[S]/\{K_m+[S]\}$

如果酶促反应的速率（v）为：$v=k_3[ES]=k_3[E]_0[S]/\{K_m+[S]\}$，

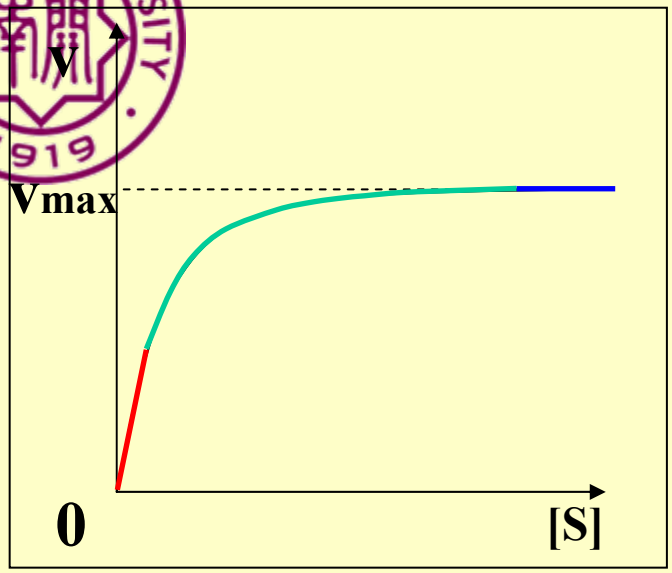
当$[ES]=[E]_0$时，酶促反应达到最大速率(v_{max})，

$v_{max}=k_3[ES]=k_3[E]_0$,

米氏方程　$v=v_{max}[S]/\{K_m+[S]\}$　K_m为米氏系数

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，长注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



$[S]<<[K_m]$时，$v=v_{max}[S]/K_m$，呈现动力学一级反应特征，这是米氏方程的第一阶段情况

$[S]>>[K_m]$时，$v=v_{max}$，呈现零级动力学反应特征，这是米氏方程的第三阶段情况

$[S]$与K_m差不多时，酶促反应处于零级和一级反应之间，这是米氏方程的第二阶段情况。

将米氏方程转化为线性方程：$1/v=(K_m/v_{max})\times(1/[S])+1/v_{max}$

速率$v=1/2v_{max}$时，$K_m=[s]$，即K_m值是在酶促反应速率达到最大反应速率一半时的底物浓度，其单位与底物浓度的单位相同；K_m值越大，达到最大反应速度一半所需要的底物浓度越大，说明酶对底物的催化能力越小，反之，K_m值越小，说明酶与底物的催化能力越大。这就依次显露出K_m值的物理意义和酶学意义。

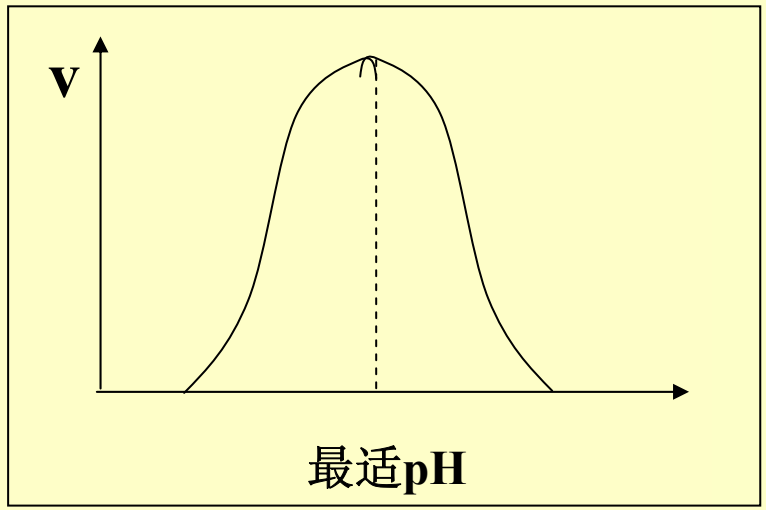
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

B、影响酶促反应速率的因素

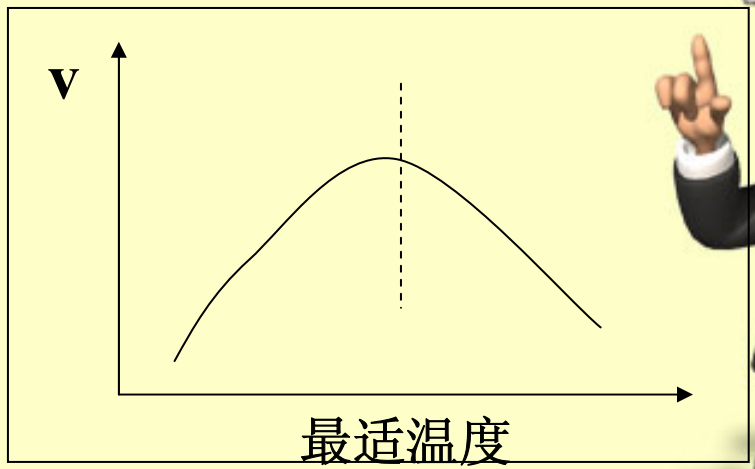
pH的影响：

各种酶的最适pH一般在5-8范围内



温度影响：随着温度上升，酶反应速率明显增加，直至最高点，以后随着酶的热致变性速率随之增大，使酶反应速率显著减小。

酶反映速率达到最高点的温度，称为酶的最适温度。在最适温度前每提高10℃，酶反应速率增加1-2倍；各种酶的最适温度常在35-50℃区间。



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

抑制剂的影响

抑制剂：能减小或消除酶活性，而使酶的反应速率变慢或停止的物质。

不可逆抑制剂：以比较牢固的共价键同酶结合，不能用渗析、超滤等物理方法来恢复酶活性的抑制剂。

可逆抑制剂：同酶的结合处于可逆平衡状态，可用渗析法除去而恢复酶活性的物质，包括竞争性抑制和非竞争性抑制。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

竞争抑制的酶促反应机理如下：

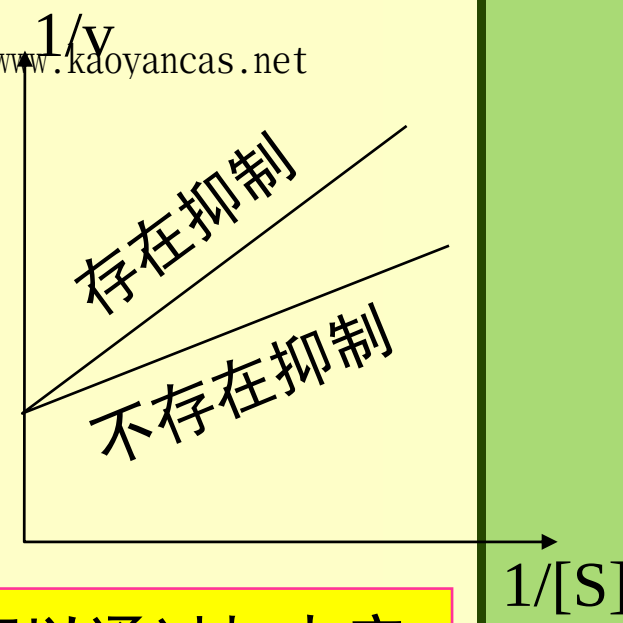
$$E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P$$

$$+$$

$$I$$

$$K_{i,2} \rightleftharpoons K_{i,1}$$

$$EI$$



可以通过加大底物的浓度来解除

竞争抑制的1/v表达式为：

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{max}}\left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)\frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$

$K_i = k_{i,2}/k_{i,1}$，即EI离解常数

与米氏方程$1/v=(K_m/v_{max})\times(1/[S])+1/v_{max}$相比，前者斜率大，而他们的截距是完全相同的。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

非竞争抑制的酶促反应机理如下：

$$E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P \qquad \frac{1}{v_{max}}\left(1+\frac{[I]}{K_i}\right)$$

$$+I \qquad\qquad +I$$

$$EI + S \rightleftharpoons EIS \qquad (EI \rightleftharpoons EIS,\ K_i)$$

不能通过加大底物的浓度来解除

这种EIS影响了构象，不能在生成P。

非竞争抑制的1/v表达式为：

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{max}}\left(1+\frac{[I]}{K_i}\right)\frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}\left(1+\frac{[I]}{K_i}\right)$$

与米方程比较，斜率和截距都增加了。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、微生物反应的速率

（1） 微生物反应速率方程

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n$$

式中：c——污染物质浓度

k——微生物反应速率常数

n——反应级数， 通常1≥n>0

n=1时，转化为一级反应，积分为： $C = C_0 \cdot e^{-kt}$

当考虑微生物数量随着反应进程变化时，写成二级反应

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

又如可用式(5－122)描述河段水中氨氮的硝化速率：

$$\frac{d[Y]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_b[B][S] \qquad (5-125)$$

式中：t——河段水横断面沿程时间；

[Y]——河段水横断面中被硝化的氨氮浓度；

[S]——河段水横断面中氨氮浓度；

[B]——河段水横断面中起硝化作用的微生物浓度；

k_b——相应的二级反应速率常数。

假定河段起始横断面的氨氮和微生物浓度分别是$[S]_0$和$[B]_0$，则可认为：

$$[S] = [S]_0 - [Y] \qquad (5-126)$$

$$[B] = k[Y] + [B]_0 \qquad (5-127)$$

式中：k——有关的速率常数。

通常，$k[Y] \gg [B]_0$，则式(5－127)简化成：

$$[B] = k[Y] \qquad (5-128)$$

将式(5－126)、(5－128)代入式(5－125)，得：

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_b k[Y]([S]_0 - [Y])$$

积分求解，得：

$$\ln\frac{[Y]}{[S]_0 - [Y]} = [S]_0 k_b k t - [S]_0 k_b k t_{1/2} \qquad (5-129)$$

这里，$t_{1/2}$是$[Y] = \frac{1}{2}[S]_0$时，河段水横断面沿程时间。在一具体河段中$[S]_0$、k_b、k及$t_{1/2}$均可视为常数。令$a = [S]_0 k_b k$，$b = [S]_0 k_b k t_{1/2}$，则式(5－129)改写成：

$$\ln\frac{[Y]}{[S]_0 - [Y]} = at - b \qquad (5-130)$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、笔记资讯、辅导班课程，尽在 www.kaoyancas.net

（2）有机物质化学结构的影响

定性规律：

链长规律：是指脂肪酸、脂族碳氢化合物和烷基苯等有机物质，在一定范围内碳链越长，降解也越快的现象，以及有机聚合物降解速率随分子的增大呈现减小趋势的现象。

链分支规律：是指烷基苯磺酸盐、烷基化合物等有机物质中，烷基支链越多，分支程度越大，降解也越慢的现象。

取代规律：是指取代基的种类、位置及数量对有机物质降解速率的影响规律。羟基、羧基、氨基等取代基的存在会加快其降解，而硝基、磺酸基、氯基等取代基的存在则使降解变慢。

环境条件：温度、pH值、营养物质、溶解氧、共存物质等。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第五节　污染物质的毒性

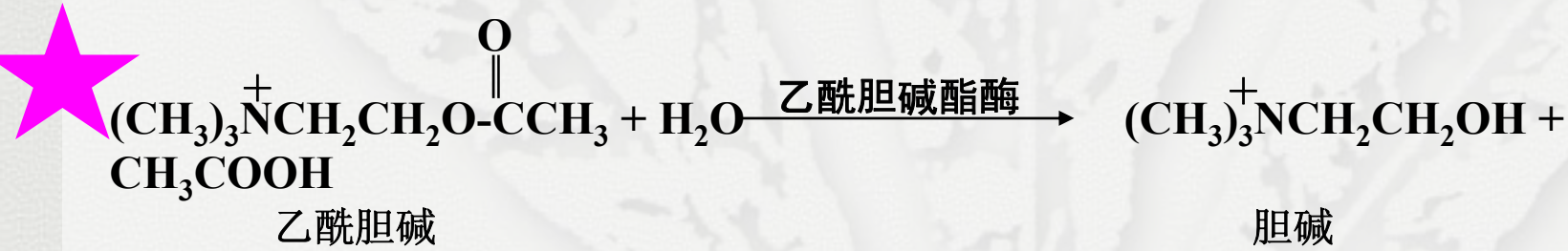
Toxicity of Pollutants

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

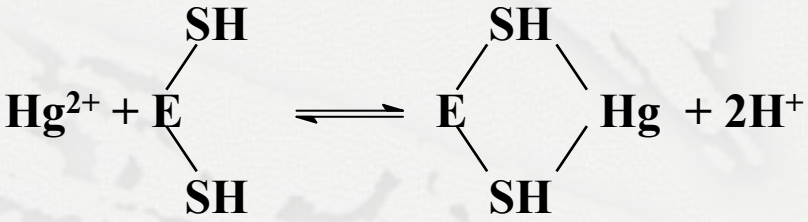
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1、酶活性的抑制

- ①有些有机化合物与酶的共价结合；



- ②有些重金属离子与含巯基的酶强烈结合；



- ③有些金属取代金属酶的不同金属。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2、致突变作用

致突变作用：指生物细胞内DNA改变，引起的遗传特性突变的作用。

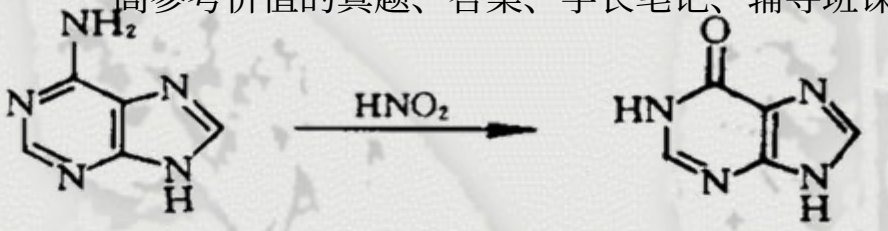
致突变作用分为**基因突变**和**染色体突变**两类。

基因突变：指DNA中碱基对的排列顺序发生改变。属于分子水平的变化。它包含碱基对的**转换**、**颠换**、**插入**和**缺失**四种类型。一个常用的鉴定突变的试验是鼠伤寒沙门氏菌－哺乳动物肝微粒体酶试验（**艾姆斯试验**）。

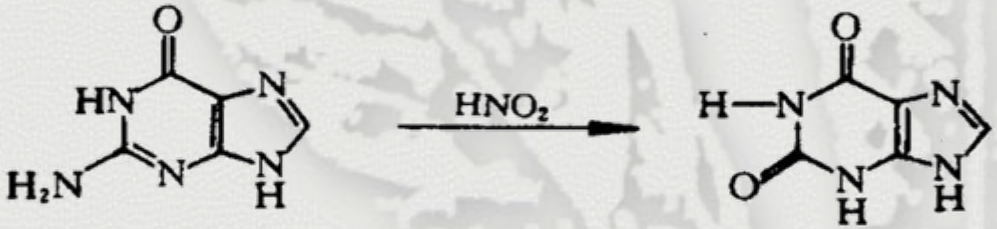
染色体畸变：涉及整个染色体，呈现染色体结构或数目的改变。属于细胞水平的变化。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

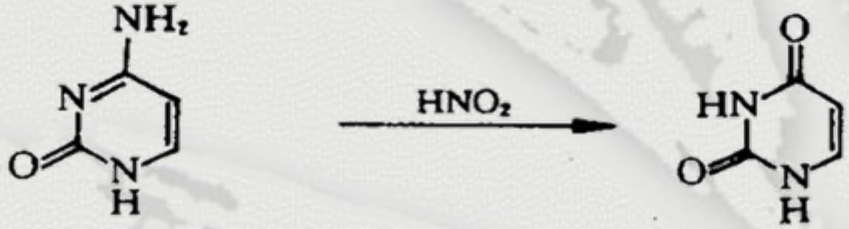
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



腺嘌呤　　次黄嘌呤HX



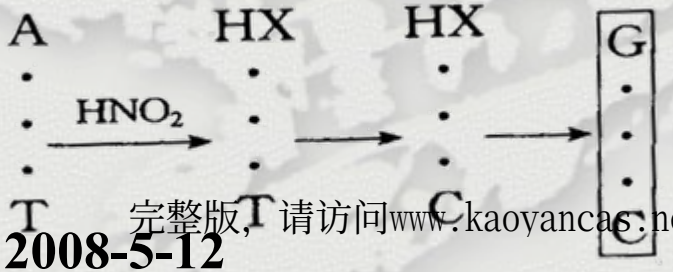
鸟嘌呤　　黄嘌呤



胞嘧啶　　尿嘧啶

转换是同型碱基之间的置换，即嘌呤碱被另一嘌呤碱取代，嘧啶碱另一嘧啶碱取代。

于是可以引起一种如下的碱基对转换



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

颠换是异型碱基之间的置换，即嘌呤碱基嘧啶碱基取代或反之亦是。颠换和转换统称碱型转换，所致突变称为碱型置换突变。

插入和缺失分别是DNA碱基对顺序中增加和减少一对碱基或几对碱基，使遗传读码格式发生改变，自该突变点之后的一系列遗传密码都发生错误。这两种突变统称为移码突变。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3、致癌作用

物理致癌、化学致癌、生物致癌

确证致癌物、可疑致癌物、潜在致癌物

到1978年为止，确定为动物致癌的化学物质达到3000种，以后每年都有数以百计的新致癌物被发现。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

致癌作用机理

第一，是引发阶段。直接致癌物或间接致癌物的终致癌物引起DNA基因突变。

第二，是促长阶段。主要是突变细胞改变了遗传信息的表达，增殖成为肿瘤，其中恶性肿瘤还会向机体其它部位扩散。

亲电进攻，所以形成亲电试剂

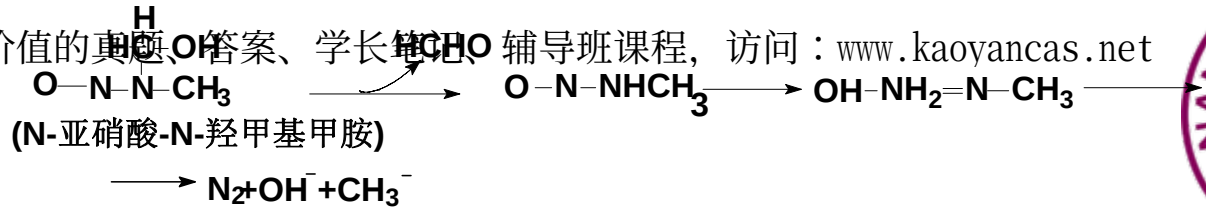
3、致畸作用

人或动物在胚胎发育过程中由于各种原因所形成的形态结构异常，称为先天性畸形或畸胎。

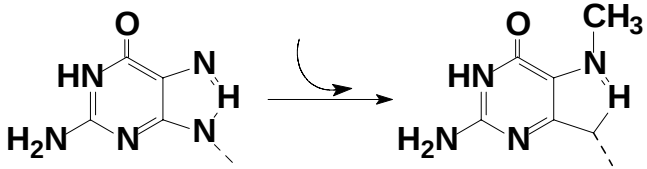
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

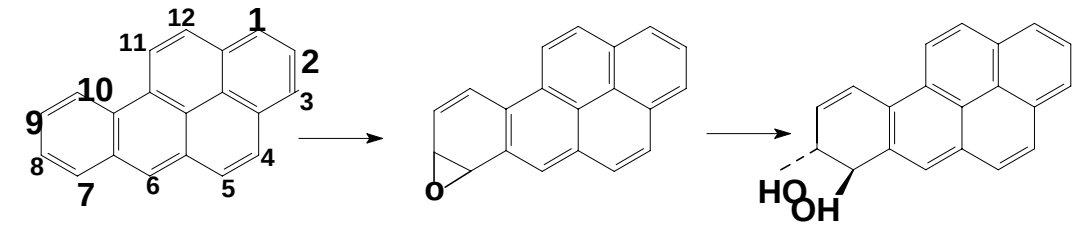
二甲基亚硝胺



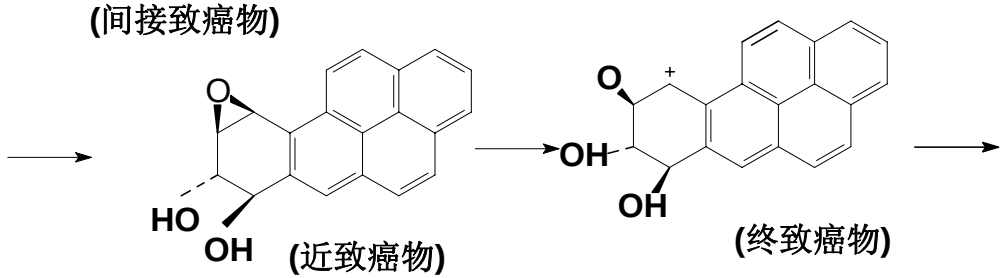
(5-136)



(DNA鸟嘌呤碱)　　(DNA中N^7-CH_3-鸟嘌呤碱)

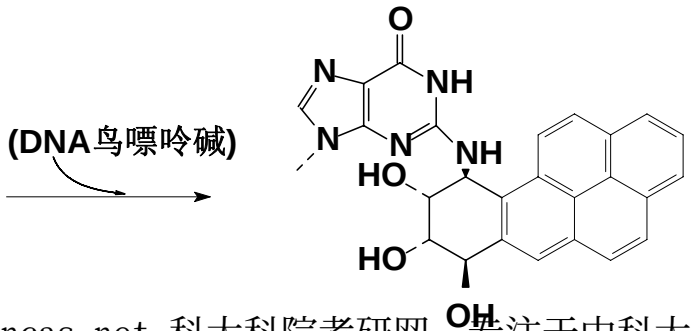


(间接致癌物)



(近致癌物)　　(终致癌物)

(5-137)



(DNA鸟嘌呤碱)

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第六节有机物的定量结构与活性关系

Quantitative Structure Activity Relationship

一、概 述

结构包括化合物的分子、官能团、分子碎片等在结构方面的各种特征，且以有关的结构参数或物理化学参数表示。

- 活性是指化合物的生物活性，如毒性和药效性，还可指化合物的理化性质，如水溶性、挥发性、分配、吸附、水解、光解、生物降解等。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

二、Hansch分析法

1. Hansch分析法含义
2. Hansch分析法常用参数
3. 分子连接性指数法

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1. Hansch分析法含义

- Hansch等认为一系列具有同一骨架、不同取代基的有机类似化合物，其生物活性决定于分子（整体）或取代基的疏水性及取代基的电性和立体效应。
- 化合物随着其疏水性增加，越容易通过生物膜，活性增大。但当疏水性过大时，化合物在生物体液中的传输受到妨碍，不容易到达生物受体作用部位，活性反而减小。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

- 取代基的电性效应，包括诱导与共轭效应，会引起分子中电子密度的特定分布。若此分布同受体作用部位电子密度分布相适应，则有利于分子与受体作用部位间的结合，使化合物的活性增加。否则，导致化合物活性减小。
- 取代基的立体效应表现在体积大的取代基不利于同受体作用部位的适当匹配，从而减小化合物活性。然而有时，又可以迫使分子采取与受体作用部位结合所需的构象异构体，而使化合物活性增加。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2. Hansch分析法常用参数

(1) 疏水性参数

- 有机化合物的疏水性参数，系指化合物在生物体内脂相与水相间的脂水分配系数（P）的对数（lgP），具体是采用相应化合物在正辛醇—水体系中的分配系数的对数表示，其值由实验测得。
- 此外，还有化合物取代基的疏水性参数(π)，定义为基团(π)取代骨架中的氢原子(H)后所引起的母体化合物lgP的变化值，即

$$\pi_{\chi} = \lg P_{\chi} - \lg P_{H}$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（2）电性参数

- 芳香族化合物的取代基电性参数系为Hammet参数(σ)，通过实验从下式得到：

$$\sigma_x = \lg K_X - \lg K_H$$

- 式中，K_H表示苯甲酸酸性解离常数；K_X表示苯甲酸在环上氢被基团 x 取代后的酸性解离常数。吸电子取代基（如硝基）会增加苯甲酸酸性解离常数，故为正值。供电子取代基（如甲基）会减小该酸性解离常数，故为负值。取代基的值还与其在芳香环上的位置和数目有关。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

- 脂肪族化合物的取代基电性参数采用Talf电性参数（σ*），通过实验可从下式得到：

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48}\left[\lg\left(k/k_0\right)_B - \lg\left(k/k_0\right)_A\right]$$

- 式中，（k/k_0）B表示碱催化（B）下，乙酸乙酯在酰基被基团取代后的水解速率对原酯水解速率之比；（k/k_0）A表示酸催化（A）下的上述之比。该式表明，吸电子取代基的为正值，供电子取代基的为负值。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（3）立体参数

- 化合物取代基的立体参数采用Talf立体参数（ES），通过实验可由下式求得：

$$E_5 = \lg\left(k/k_0\right)_A$$

- 其中（ k/k_0 ）A表示酸催化下取代乙酸甲酯水解速率对原酯水解速率之比。
- 立体参数还可用克分子折射率（MR）来表示，其值由下式得到：

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \bullet \frac{MW}{d}$$

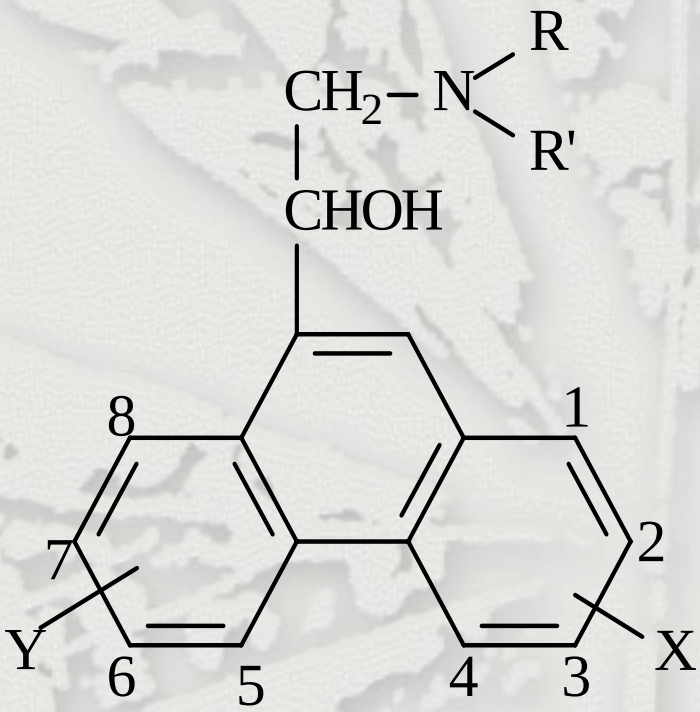
- 式中，n、MW和d分别为取代基的折射率、克分子量和密度。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3. Hansch分析法的应用

- Craig总结了102个β-胺基-α-羟乙基菲衍生物的抗疟活性规律，建立起下面的方程式：



- β－胺基－α－羟乙基菲衍生物结构

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\lg\frac{1}{C}=0.31\pi_{X+Y}+0.78\sigma_{X+Y}+0.13\sum\pi-0.015\left(\sum\pi\right)^2+2.35$$

- （ n=102　r=0.908　S=0.263 ）
- 式中，为取代基X、Y的疏水参数之和; 为取代基X、Y的电性参数之和；为取代基X、Y、R、R´的疏水参数之和。从该式中看出，的系数数值最大，它对活性具有重要的影响，且系数符号为正，故越正，即取代基X、Y的吸电性越强，对活性提高越有利； X、Y的疏水性的适宜增大，有利于活性提高；但是取代基R和R´对活性大小的影响甚微，无论R和R´变化多大，如从丁基到辛基，从含杂原子基团到不饱和基团，对活性大小都无关紧要。所得结果对于如何进行结构改造，设计新的抗疟活性更高的此类衍生物，指明了方向。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

三、分子连接性指数法

1. 分子连接性指数法含义
2. 分子连接性指数计算

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

1. 分子连接性指数法含义

- 从分子结构图的某一矩阵，经过各种特定计算转化成数值，称为分子拓扑指数。此类指数包含着分子结构信息，用作结构参数，同化合物活性建立相关模型，即为定量构效关系研究中的拓扑指数方法。其中，应用较多的是分子连接性指数法。该法指数有简单分子连接性指数和价分子连接性指数二种，它们都是从分子结构图形的邻接矩阵，通过下述计算得到的。

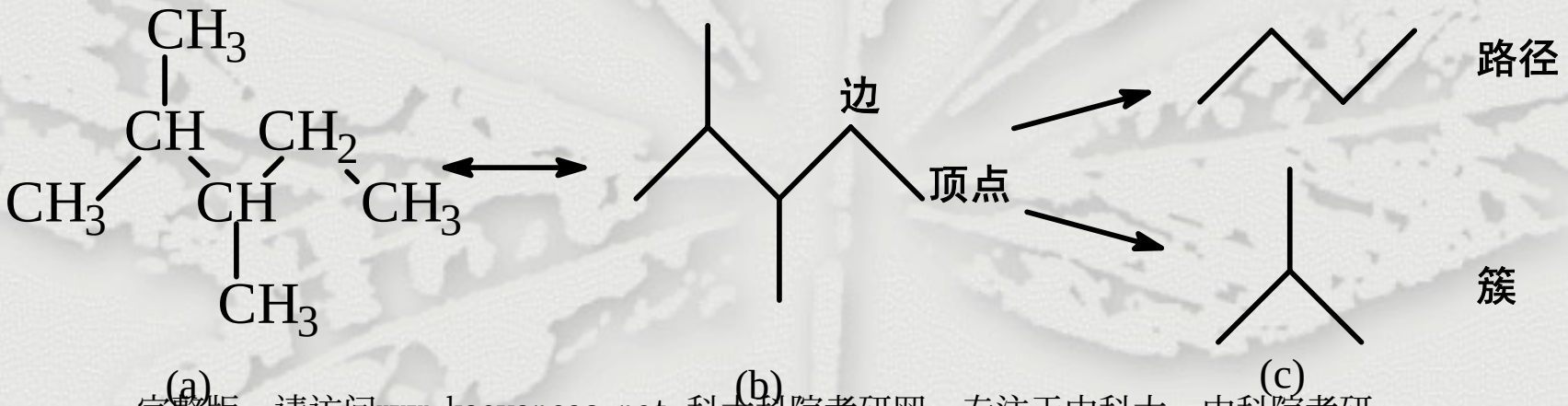
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2. 分子连接性指数计算

（1）简单分子连接性指数计算

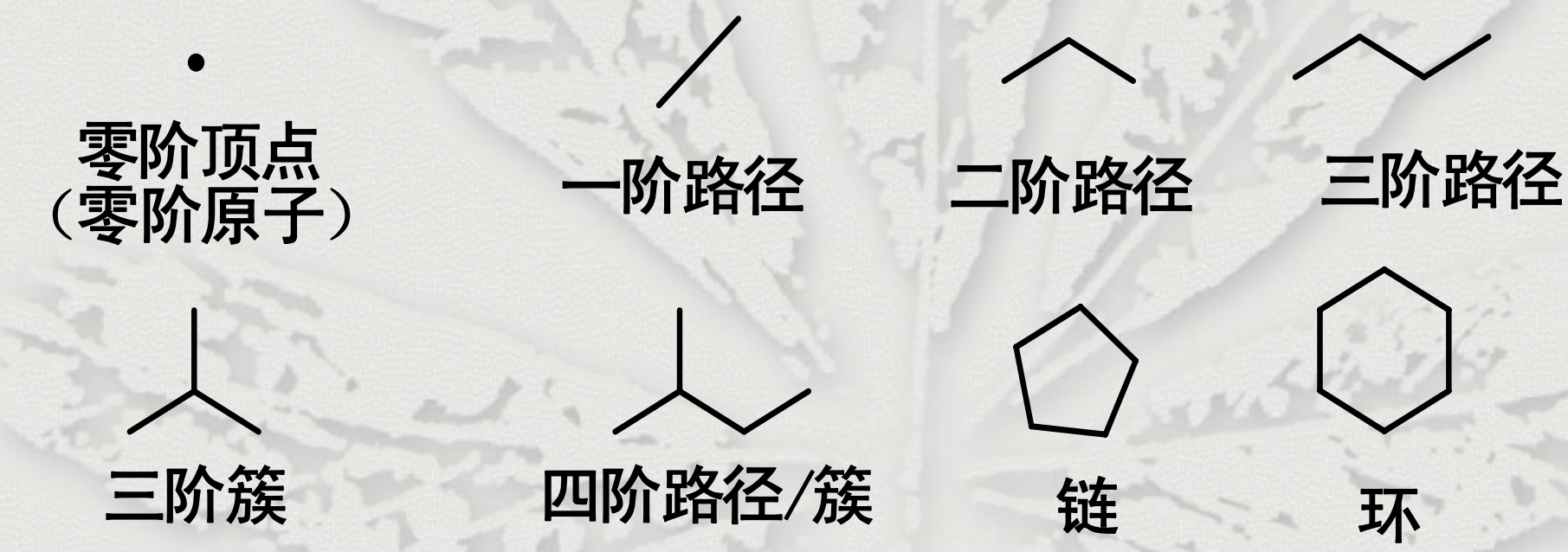
- 计算过程的第一步，对有机分子结构式进行变换，去掉式中碳骨架上的氢原子，分别用顶点和边表示式中的非氢原子和化学键，从而把结构式转变为分子隐氢图。
- 第二步，隐氢图分解成所需的指定部分，得到分子碎片子图。在子图中，从一个顶点至另一个顶点所经历的边构成所谓的路径，几条边共同一个顶点的叫做簇，始、末边相接的称为链环。



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

- 分子碎片子图的种类取决于它的类型与阶数。类型（t）由子图所含的路径（p），簇（c）和链环（CH）的情况来决定。阶数由子图所含的键数而定，不含有键的子图为零阶，含一个键的为一阶，以此类推。常用子图的种类如下：



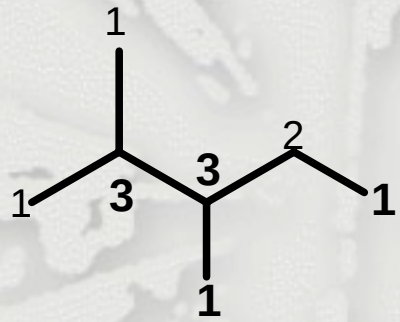
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第三步，计算分子隐氢图中各个非氢原子的点价、即值，其算式为，

$$\delta = \sigma - \mathrm{h}$$

式中，是隐氢图中某个非氢原子与其它非氢原子或氢原子按照键结合所提供的电子数；h是该非氢原子上结合的氢原子数。图（5-34）是2、3-二甲基戊烷隐氢图中各非氢原子（各顶点）的值。



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第四步，按照隐氢图的碎片子图所属种类，计算子图中各顶点值乘积平方根的倒数，求出分子连接性子图项，再将所有子图项相加，得到对应于该种子图的化合物的简单分子连接性指数，如下面二式所示

$$C_i = \prod_{\kappa-1}^{m+1} (\delta_\kappa)^{-\frac{1}{2}}$$

$$^m\chi_i = \sum_{i-1}^{N_i} C_i$$

这里，C_i为采用种类的分子连接性子图项i；k和m各为子图中的顶点数和阶数；为分子对应于阶数m、类型t子图的简单分子连接性指数，N_s表示分子中子图项数目。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

计算2、3-二甲基戊烷的5种常用子图的简单分子连接性指数。

$$^{0}X=\sum_{i=1}^{N_S}C_i=\frac{1}{\sqrt{1}}+\frac{1}{\sqrt{3}}+\frac{1}{\sqrt{1}}+\frac{1}{\sqrt{3}}+\frac{1}{\sqrt{1}}+\frac{1}{\sqrt{2}}+\frac{1}{\sqrt{1}}=5.8618$$

$$^{1}X_P=\sum_{i=1}^{N_s}C_i=\frac{1}{\sqrt{1\times3}}+\frac{1}{\sqrt{1\times3}}+\frac{1}{\sqrt{3\times3}}+\frac{1}{\sqrt{1\times3}}+\frac{1}{\sqrt{3\times2}}+\frac{1}{\sqrt{2\times1}}=3.1806$$

$$^{2}X_P=\sum_{i=1}^{N_S}C_i=\frac{1}{\sqrt{1\times3\times1}}+\frac{3}{\sqrt{1\times3\times3}}+\frac{1}{\sqrt{3\times3\times2}}+\frac{2}{\sqrt{2\times3\times1}}=2.6294$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题，答案，学长笔记，辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

（2）价分子连接性指数计算

其计算过程与简单分子连接性指数相似。只是要将隐氢图中非氢原子的点价扩展为价点价，即值，其一般定义为，

$$\delta^{v} = \frac{Z^{v} - h}{Z - Z^{v} - 1}$$

式中，ZV和Z各为隐氢图中非氢原子的最外层价电子数和核外电子总数，h的意义同上。

3. 分子连接性指数法的应用

廖宜勇等应用分子连接性指数拟合化合物对酵母菌的毒性，获得相关性良好的回归方程：

$$\lg {}^{1}\!/\!_{C_{min}} = 0.95^{3}\,\chi_{\gamma}^{v} - 1.15$$

对于苯胺类化合物：n=11，r=0.995，S=0.1，F=54.5。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

四、量化参数在结构与活性关系研究中的应用

- E_{HOMO} 化合物分子的最低未占据分子轨道能量，表示分子接受电子的能力或受到亲核（性）反应物攻击的敏感程度，其值越小，分子的这种能力或敏感程度越大；
- E_{HOMO}与之含义相反的参数是分子最高占据分子轨道能量，其值越大，反映分子给出电子的能力或受到亲电（性）反应物攻击的敏感程度越大；

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

五、比较分子力场分析方法

方法简介：经典的定量结构与生物活性关系，由于其结构参数都是基于有机分子二维结构得到的，而为二维构效关系（2D-QSAR）。然而，有机化合物和生物受体的相互作用是在三维空间实现的，并对分子的构象有严格的要求。因此，需要研究使用有机分子三维结构图像，提取表征结构特点的参数，建立更加合理的结构与活性的相关模型（3D-QSAR），以便更准确、全面地表达化合物与受体间的相互作用，深入探讨化合物的活性和分子结构的相互关系，合理设计新的化合物并预测其活性强度。随着计算机化学和分子图形学的发展，3D-QSAR研究取得了很大的进展，已成为达到上述研究目标的有力工具。迄今为止，已有多种方法提出，其中应用较多的是比较分子力场分析（CoMFA）方法。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

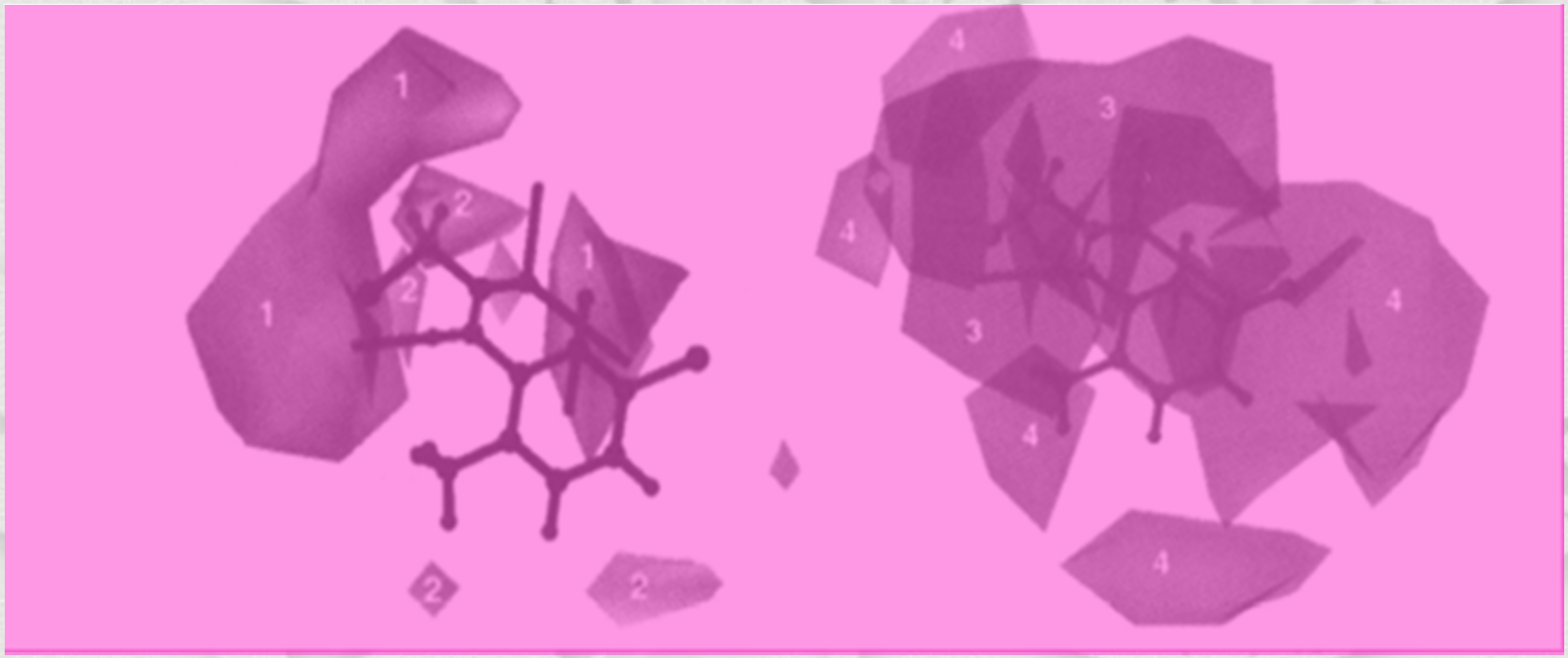
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

CoMFA方法的依据为：具有生物活性的化合物与生物受体之间，在分子水平上的相互作用主要是可逆性的非共价作用力，如范德华相互作用、静电相互作用、氢键相互作用和疏水相互作用。一系列化合物作用于同一受体，上述化合物分子与受体间的各种相互作用应该具有一定的相似性，且可用分子的势场来描述。于是在不了解受体结构的情况下，研究这些化合物分子周围势场的分布，并与化合物生物活性联系起来，既可推测受体的某些性质，又可根据所建立的模型设计新的化合物，预测其生物活性强度。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

在CoMFA中化合物分子周围的势场，分别由描述范德华相互作用和静电相互作用的立体势场和静电势场两部分组成。场能（值）分布是按一定的要求，计算合适的探针原子或基团在空间网格各格点上移动时，与化合物分子中各原子有关作用之和而得到的。



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研