

# 脱卤拟球菌 (CBDB1) 脱氯途径的构效关系\*

卢桂宁<sup>1, 2, 3\*\*</sup> 陶雪琴<sup>4</sup> 党志<sup>1</sup> 黄伟林<sup>2</sup>

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510006 2 罗格斯大学环境科学系, 新泽西, 08901  
3 华南理工大学化学与化工学院, 广州, 510640 4 仲恺农业工程学院环境科学与工程学院, 广州, 510225)

**摘 要** 运用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G(d) 水平下对多氯二苯并-对-二噁英(PCDDs)、氯苯和氯苯酚等分子进行计算, 找到了一个可指示脱卤拟球菌 *D. dehalococcoides* sp. CBDB1 降解转化 PCDDs、氯苯和氯苯酚等有机氯污染物的脱氯途径和中间产物的参数氯原子电荷  $Q_{C(n)}$ 。以  $Q_{C(n)}$  作为理论探针可准确指示 PCDDs、氯苯和氯苯酚被菌株 CBDB1 转化的主要脱氯中间产物, 脱氯反应主要发生在含有最大  $Q_{C(n)}$  的位置上。对于同一系列化合物, 根据不同分子的最大  $Q_{C(n)}$  数值, 可判断该分子发生脱氯反应可能性的大小,  $Q_{C(n)}$  过大或过小都不利于脱氯反应的进行。另外还可利用同一分子内不同氯原子间电荷大小的差异  $\Delta Q_{C(n)}$  推断存在第二种脱氯产物可能性的大小,  $\Delta Q_{C(n)}$  越小则同时存在两种脱氯中间产物的可能性越大。

**关键词** 芳香有机氯, 脱卤拟球菌 CBDB1, 还原脱氯途径, 理论探针。

许多有机氯化合物在零价金属<sup>[1-4]</sup>、微生物<sup>[5-9]</sup>等存在的还原条件下会逐步脱氯形成低氯代中间产物或矿化成无机物质。研究发现脱卤拟球菌 *D. dehalococcoides* sp. CBDB1 对多氯二苯并-对-二噁英(PCDDs)、氯苯和氯苯酚等多种氯代芳香有机物都具有还原脱氯作用<sup>[10-12]</sup>。由于脱氯中间产物检测和表征难度很大, 寻找一种理论方法来预测特定体系中可能的脱氯反应途径和中间产物具有重要的意义。

本研究使用密度泛函理论(DFT)计算相关 PCDDs、氯苯和氯苯酚分子的量子化学参数, 寻找适合表征这些化合物脱氯活性的理论探针, 以期从理论上快速预测不同有机氯分子在脱卤拟球菌 CBDB1 存在的还原条件下最可能的脱氯反应途径及其中间产物。

## 1 实验方法

应用量子化学软件包 Gaussian 03 进行计算, 使用 B3LYP 混合泛函计算方法和 6-31G(d) 极化基组对所涉及的 PCDDs、氯苯和氯苯酚分子结构进行无对称性限制几何全优化, 并通过振动频率分析判断优化结构的稳定性。计算路径为: B3LYP/6-31G(d) FOPT FREQ。从计算结果文件中提取各常用量子化学参数, 包括: 最高占有轨道能量、最低空轨道能量、分子总能量、分子偶极矩、各个碳原子上的电荷、各个氯原子上的电荷、各个 C-C 键的键长等。然后将脱卤拟球菌 CBDB1 降解转化有机氯污染物的途径和中间产物与各量子化学参数进行一一比对, 最后选择了氯原子的 Mulliken 原子电荷  $Q_{C(n)}$  ( $n$  为 Cl 的取代位置) 作为预测 PCDDs、氯苯和氯苯酚还原脱氯途径与中间产物的理论探针。

## 2 结果与讨论

### 2.1 菌株 CBDB1 对 PCDDs 的还原脱氯途径

菌株 *D. dehalococcoides* sp. CBDB1 转化 1, 2, 3, 4-TCDD 和 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 主要脱氯中间产物和途径如图 1 所示<sup>[10]</sup>。在考察 DFT 计算所获得的多个参数的基础上, 发现 PCDDs 分子中各个取代氯原子上的 Mulliken 原子电荷  $Q_{C(n)}$  与其脱除活性呈现一定的正相关关系,  $Q_{C(n)}$  数值越大则该取代氯原子越

2009 年 4 月 21 日收稿。

\* 广东省科技厅国际合作项目(2007A050100023)、中国博士后科学基金(20090450864)、广东省自然科学基金(9351064101000001)、环境地球化学国家重点实验室开放基金和华南理工大学自然科学基金青年基金共同资助。

\*\* 通讯作者, E-mail: luga@scut.edu.cn

容易脱去. 相关 PCDDs 的氯原子电荷  $Q_{Cl(n)}$  见表 1.

从表 1 可看到, 基于最大  $Q_{Cl(n)}$  指示的主要脱氯中间产物与实验所测菌株 CBDB1 的脱氯中间产物完全一致. 根据图 1 所示, 1, 3, 7, 8-TCDD、1, 2, 4-TrCDD 和 1, 3-DCDD 分别是 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD、1, 2, 3, 4-TCDD 和 1, 2, 3-TrCDD 次要 (第二) 的脱氯中间产物, 与表 1 中的数据对比, 发现它们也正是第二大的  $Q_{Cl(n)}$  指示的脱氯中间产物. 因此菌株 CBDB1 转化上述 PCDDs 的脱氯中间产物的分布情况与  $Q_{Cl(n)}$  成正相关.

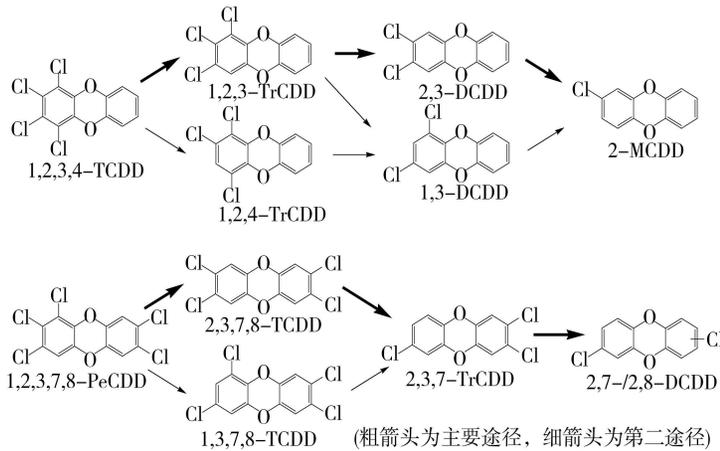


图 1 脱卤拟球菌 CBDB1 对两种 PCDDs 的脱氯途径<sup>[10]</sup>

Fig 1 Dechlorination pathways of two PCDDs conducted by *Dehalococcoides* sp. CBDB1

表 1 部分 PCDDs 分子中的氯原子电荷

Table 1 Mulliken atomic charges of chlorine atoms for selected PCDDs

化合物	$Q_{Cl(n)}^a$						主要脱氯产物 <sup>c</sup>
	1	2	3	4/7	8	$\Delta^b$	
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	<b>0.06606</b>	0.05914	0.03402	0.02995	0.02912	0.00692	2, 3, 7, 8-TCDD
2, 3, 7, 8-TrCDD	—	<b>0.02650</b>	<b>0.02650</b>	<b>0.02650</b>	<b>0.02650</b>	—	2, 3, 7-TrCDD
1, 3, 7, 8-TCDD	<b>0.03256</b>	—	0.00214	0.02762	0.02678	0.00494	2, 3, 7-TrCDD
2, 3, 7-TrCDD	—	0.02306	<b>0.02327</b>	-0.01068	—	0.00021	2, 7-DCDD
1, 2, 3, 4-TCDD	<b>0.06413</b>	0.05899	0.05899	<b>0.06413</b>	—	0.00514	1, 2, 3-TrCDD
1, 2, 3-TrCDD	<b>0.05812</b>	0.05222	0.02634	—	—	0.00590	2, 3-DCDD
1, 2, 4-TrCDD	<b>0.05659</b>	0.02627	—	0.03011	—	0.02648	1, 3-DCDD
2, 3-DCDD	—	<b>0.01868</b>	<b>0.01868</b>	—	—	—	2-MCDD
1, 3-DCDD	<b>0.02365</b>	—	-0.00621	—	—	0.02986	2-MCDD

注: (a) 加粗的数据为该分子最大的  $Q_{Cl(n)}$ , 下同; (b)  $\Delta$  为最大与次大  $Q_{Cl(n)}$  之差, 下同; (c) 脱去加粗位置的 Cl 后生成的产物.

分析表 1 中各 PCDDs 的次大  $Q_{Cl(n)}$  数据发现, 实验检测到两种脱氯中间产物的三个 PCDDs (1, 2, 3, 7, 8-PeCDD、1, 2, 3, 4-TCDD 和 1, 2, 3-TrCDD) 的  $\Delta Q_{Cl(n)}$  都相对较小 ( $< 10^{-2}$ ), 而 1, 3, 7, 8-TCDD 的  $\Delta Q_{Cl(n)}$  虽然也小于  $10^{-2}$ , 但由于其最大  $Q_{Cl(n)}$  也很小 ( $< 0.04$ ), 其脱氯活性本身就不高, 故未能检测到第二种中间产物. 其它未能检测到第二种脱氯中间产物的 PCDDs 要么本身只有唯一的理论脱氯产物, 要么  $\Delta Q_{Cl(n)}$  较大 ( $> 10^{-2}$ ). 因此, 还可以运用  $\Delta Q_{Cl(n)}$  推断第二种脱氯中间产物存在的可能性. 对于 2, 3, 7-TrCDD, 文献 [10] 中的实验未能确定其脱氯中间产物是哪一种或是两种共存, 由于其  $\Delta Q_{Cl(n)}$  小于  $10^{-2}$ , 但同时其最大  $Q_{Cl(n)}$  小于 0.04, 因此推测只有 2, 7-DCDD 一种脱氯中间产物.

## 2.2 菌株 CBDB1 对氯苯的还原脱氯途径

Holscher 等<sup>[11]</sup> 报道了氯苯在菌株 *Dehalococcoides* sp. CBDB1 细胞提取液中还原脱氯的主要产物和脱氯反应活性 (表 2), 其中脱氯反应活性指 25°C 下每毫克提取物每秒钟反应所生成产物的物质的量 (mmol). 相关氯苯分子中的氯原子电荷  $Q_{Cl(n)}$  见表 3

表 2 部分氯苯在脱卤拟球菌 CBDB1细胞提取液中的主要脱氯产物<sup>[11]</sup>

Table 2 Dechlorination products of selected chlorobenzenes in crude extracts of *Dehalococcoides* sp. CBDB1

化合物	主要脱氯产物	反应活性 /nmol <sup>•</sup> s <sup>-1</sup> • mg <sup>-1</sup>	化合物	主要脱氯产物	反应活性 /nmol <sup>•</sup> s <sup>-1</sup> • mg <sup>-1</sup>
1, 2, 3-三氯苯	1, 3-二氯苯	11±0.7	1, 2, 3, 4-四氯苯	1, 2, 4-三氯苯	355±21
1, 2, 4-三氯苯	1, 3-/1, 4-二氯苯	0.3±0.0	1, 2, 3, 5-四氯苯	1, 3, 5-三氯苯	76±1.7
1, 3, 5-三氯苯	—	< 0.05	1, 2, 4, 5-四氯苯	1, 2, 4-三氯苯	3±0.1
五氯苯	1, 2, 3, 5-/1, 2, 4, 5-四氯苯	171±12	六氯苯	五氯苯	0.4±0.0

表 3 部分氯苯分子中的氯原子电荷

Table 3 Mulliken atomic charges of chlorine atoms for selected chlorobenzenes

化合物	$Q_{Cl(n)}$						$\Delta$
	1	2	3	4	5	6	
六氯苯	<b>0.07587</b>	<b>0.07587</b>	<b>0.07587</b>	<b>0.07587</b>	<b>0.07587</b>	<b>0.07587</b>	—
五氯苯	0.04396	0.06940	<b>0.07073</b>	0.06940	0.04396	—	0.00133
1, 2, 3, 4-四氯苯	0.03250	<b>0.06250</b>	<b>0.06250</b>	0.03250	—	—	0.03000
1, 2, 3, 5-四氯苯	0.03801	<b>0.06294</b>	0.03801	—	0.01222	—	0.02493
1, 2, 4, 5-四氯苯	<b>0.03673</b>	<b>0.03673</b>	—	<b>0.03673</b>	<b>0.03673</b>	—	—
1, 2, 3-三氯苯	0.02370	<b>0.05383</b>	0.02370	—	—	—	0.03013
1, 2, 4-三氯苯	0.02478	<b>0.02883</b>	—	-0.00043	—	—	0.00405
1, 3, 5-三氯苯	<b>0.00539</b>	—	<b>0.00539</b>	—	<b>0.00539</b>	—	—
1, 2-二氯苯	<b>0.01339</b>	<b>0.01339</b>	—	—	—	—	—
1, 3-二氯苯	-0.01069	—	<b>0.01069</b>	—	—	—	—
1, 4-二氯苯	-0.01428	—	—	-0.01428	—	—	—

根据表 3 的数据, 依据最大  $Q_{Cl(n)}$  推测表 2 中所涉及反应物的主要脱氯产物与途径如图 2 所示 (实箭头), 发现实箭头所指中间产物均为实验检测到的中间产物. 另外表 2 中的五氯苯和 1, 2, 4-三氯苯的实验脱氯中间产物有两种, 对比表 3 的数据可知, 第二种实验脱氯中间产物也正是次大  $Q_{Cl(n)}$  所指示的理论产物 (虚箭头), 且五氯苯和 1, 2, 4-三氯苯的  $\Delta Q_{Cl(n)}$  都较小 ( $< 10^{-2}$ ), 而其它氯苯要么本身只有唯一的理论脱氯产物, 要么  $\Delta Q_{Cl(n)}$  相对较大 ( $> 10^{-2}$ ).

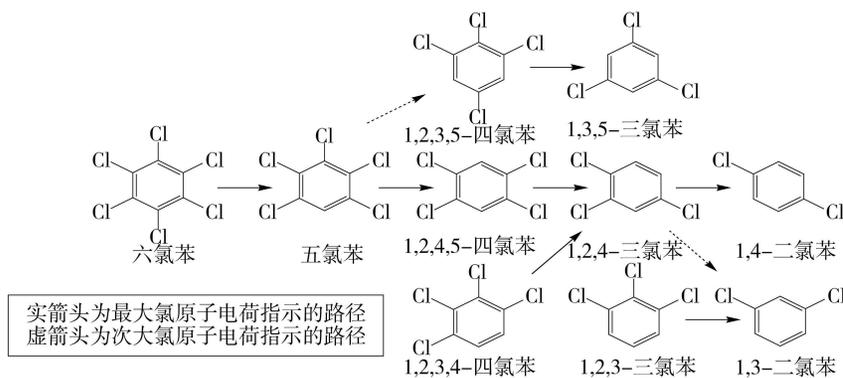


图 2 基于氯原子电荷推测的氯苯主要脱氯反应途径与中间产物

Fig 2 Dechlorination pathways of chlorobenzenes predicted by  $Q_{Cl(n)}$

以表 2 中的反应活性与表 3 中相应氯苯的最大  $Q_{Cl(n)}$  作图 (图 3), 发现反应活性最大的 1, 2, 3, 4-四氯苯和五氯苯, 其最大  $Q_{Cl(n)}$  分别为 0.06250 和 0.07073; 在所有氯苯的最大  $Q_{Cl(n)}$  中, 六氯苯的最大 (0.07587), 但六氯苯的反应活性却相对较低; 实验中未测到脱氯中间产物的 1, 3, 5-四氯苯反应活

性最低, 其最大  $Q_{Cl(n)}$  也较小 ( $< 10^{-2}$ ). 因此, 本研究认为可能存在一个  $Q_{Cl(n)}$  折点使得反应活性最大, 当  $Q_{Cl(n)}$  过大或过小时, 反应活性都变小, 甚至无法反应, 如五氯苯的最大  $Q_{Cl(n)}$  约为 0.071, 它具有  $171 \text{ nmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  的反应活性, 但六氯苯大于 0.075 的最大  $Q_{Cl(n)}$  值已使得反应活性急剧降低为  $0.4 \text{ nmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ; 1, 2, 4-三氯苯的最大  $Q_{Cl(n)}$  约为 0.029, 其反应活性为  $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ , 但 1, 3, 5-三氯苯仅为 0.005 的最大  $Q_{Cl(n)}$  已使得其反应活性小于  $0.05 \text{ nmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ , 无法检测到其脱氯中间产物. 因而可以借助最大  $Q_{Cl(n)}$  的数值对氯苯脱氯反应的可能性和反应活性做出初步判断, 最大  $Q_{Cl(n)}$  大于 0.075 或小于 0.005 时, 脱氯反应将相当困难. 根据表 3 中三种二氯苯的  $Q_{Cl(n)}$  推测在菌株 CBDB1 的细胞提取液中, 除 1, 2-二氯苯可能发生较慢的脱氯反应外, 另两种二氯苯发生脱氯的可能性均很小.

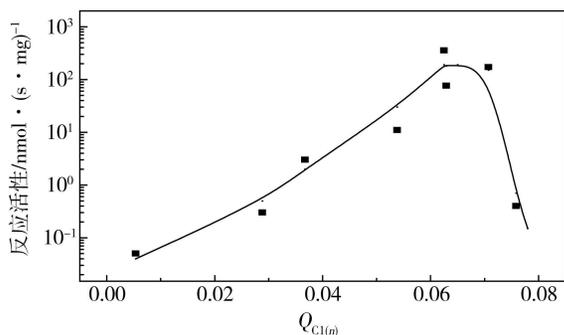


图 3 部分氯苯分子中的最大氯原子电荷与反应活性曲线

Fig 3 Curve between reaction activity and maximal  $Q_{Cl(n)}$  of selected chlorobenzenes

### 2.3 菌株 CBDB1 对氯苯酚的还原脱氯途径

氯苯酚大多都有毒性, 其中 2-氯苯酚、2, 4-二氯苯酚、2, 4, 6-三氯苯酚和五氯苯酚 4 种氯苯酚被美国环境保护局列为优先控制的有机污染物. Adrian 等<sup>[12]</sup> 研究发现菌株 *D. halococcoides* sp. CBDB1 对多种氯苯酚具有脱氯作用, 其报道的脱氯中间产物和途径如图 4 所示. 相关氯苯酚的氯原子电荷  $Q_{Cl(n)}$  见表 4

表 4 氯苯酚离子中的氯原子电荷

Table 4 Mulliken atomic charges of chlorine atoms of chlorophenol ions

化合物	$Q_{Cl(n)}^a$					$\Delta$
	2	3	4	5	6	
五氯苯酚	-0.05840	<b>-0.03959</b>	-0.04478	-0.03959	-0.05840	0.00519
2, 3, 4, 5-四氯苯酚	-0.07345	<b>-0.04997</b>	-0.05522	-0.08814	—	0.00525
2, 3, 4, 6-四氯苯酚	-0.06864	<b>-0.05110</b>	-0.08780	—	-0.10825	0.01754
2, 3, 5, 6-四氯苯酚	<b>-0.07076</b>	-0.08448	—	-0.08448	<b>-0.07076</b>	0.01372
2, 3, 4-三氯苯酚	-0.08734	<b>-0.06444</b>	-0.10635	—	—	0.02290
2, 3, 5-三氯苯酚	<b>-0.08591</b>	-0.09672	—	-0.13539	—	0.01081
2, 3, 6-三氯苯酚	<b>-0.08294</b>	-0.10325	—	—	-0.12725	0.02031
2, 4, 5-三氯苯酚	-0.12591	—	<b>-0.09947</b>	-0.10158	—	0.00211
2, 4, 6-三氯苯酚	<b>-0.11988</b>	—	-0.13172	—	<b>-0.11988</b>	0.01184
3, 4, 5-三氯苯酚	—	-0.10148	<b>-0.06589</b>	-0.10148	—	0.03559
2, 3-二氯苯酚	<b>-0.10315</b>	-0.12021	—	—	—	0.01706
2, 4-二氯苯酚	<b>-0.14222</b>	—	-0.15277	—	—	0.01055
2, 5-二氯苯酚	<b>-0.14589</b>	—	—	-0.15754	—	0.01165
2, 6-二氯苯酚	<b>-0.14319</b>	—	—	—	<b>-0.14319</b>	—
3, 4-二氯苯酚	—	-0.11921	<b>-0.11888</b>	—	—	0.00033
3, 5-二氯苯酚	—	<b>-0.15051</b>	—	<b>-0.15051</b>	—	—
2-/3-/4-氯苯酚	<b>-0.16815</b>	<b>-0.18004</b>	<b>-0.17564</b>	—	—	—

注: 以去掉酚羟基上氢的苯酚离子计算, 加粗的数据为该分子的最大  $Q_{Cl(n)}$ .

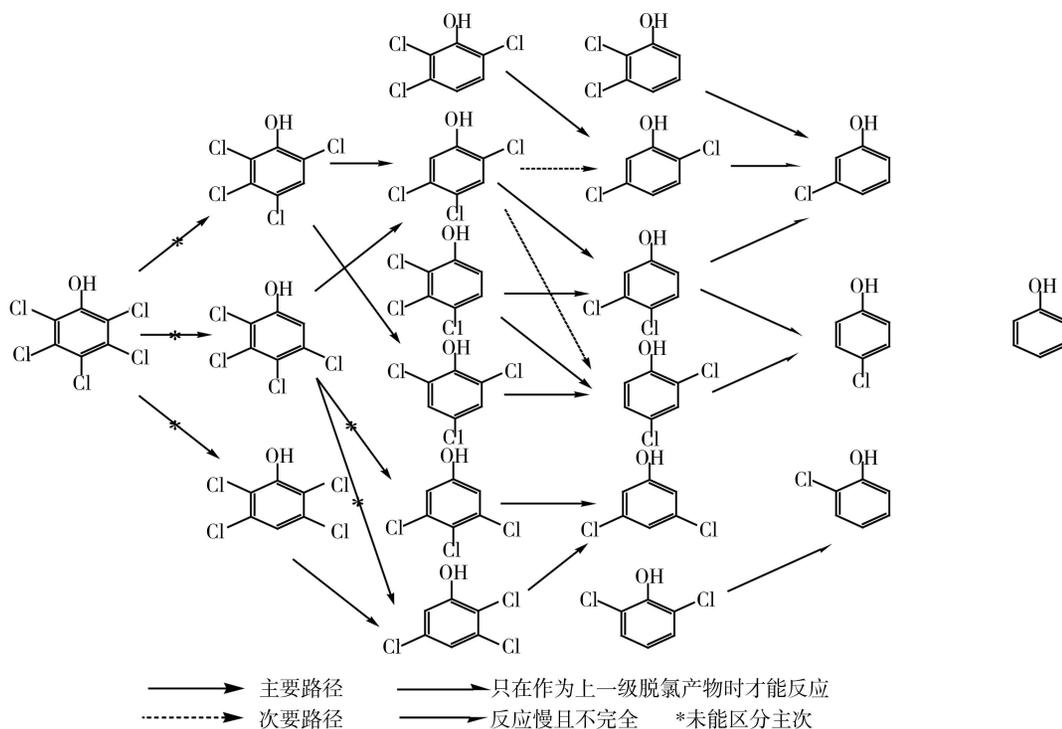


图 4 脱卤拟球菌 CBDB1 转化氯苯酚的脱氯途径<sup>[12]</sup>

Fig 4 Dechlorination pathways of chlorophenols catalyzed by *Dehalococcoides* sp. CBDB1

由表 4 中最大  $Q_{Cl(n)}$  指示的脱氯中间产物与图 4 中实验所检测到的脱氯中间产物是相当吻合的, 如 2,3,5,6-四氯苯酚脱氯的主要中间产物是 2,3,5-三氯苯酚, 其进一步脱氯的主要中间产物是 3,5-二氯苯酚; 2,3,6-三氯苯酚的主要脱氯中间产物是 2,5-二氯苯酚, 其进一步脱氯的主要中间产物是 3-氯苯酚. 对比表 4 中最大  $Q_{Cl(n)}$  数据与图 4 中的箭头类型发现: 当最大  $Q_{Cl(n)}$  数值小于  $-0.14$  时, 脱氯反应缓慢或无反应; 当最大  $Q_{Cl(n)}$  数值大于  $-0.11$  时, 反应均可完全进行且主要脱氯中间产物遵从最大  $Q_{Cl(n)}$  的指示; 最大  $Q_{Cl(n)}$  数值约为  $-0.12$  的 2,4,6-三氯苯酚和 3,4-二氯苯酚, 前者可完全反应, 后者则不能独立反应而只在作为上一级反应的中间产物时才能进一步脱氯.

实验中检测到两种或以上脱氯中间产物的氯苯酚, 其脱去的氯原子都位于具有较大  $Q_{Cl(n)}$  的位置上. 对于多产物的判断, 本研究发现: (1) 当  $\Delta Q_{Cl(n)}$  小于  $10^{-2}$  时该氯苯酚存在第二种脱氯中间产物, 而当第三大的  $Q_{Cl(n)}$  大于  $-0.0875$  时该氯苯酚存在第三种脱氯中间产物, 如五氯苯酚、2,3,4,5-四氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚和 3,4-二氯苯酚都存在两种或以上的脱氯中间产物; (2) 当  $\Delta Q_{Cl(n)}$  大于  $10^{-2}$  且有非最大  $Q_{Cl(n)}$  大于  $-0.0875$  时, 该氯苯酚也存在多种脱氯中间产物, 如 2,3,4,6-四氯苯酚和 2,3,4-三氯苯酚存在两种脱氯中间产物; (3) 当  $\Delta Q_{Cl(n)}$  大于  $10^{-2}$  且次大  $Q_{Cl(n)}$  小于  $-0.0875$  时, 该氯苯酚最多只存在一种脱氯中间产物或难以脱氯, 如 2,3,6-三氯苯酚只有脱去 2 位的一种脱氯中间产物.

### 3 结论

运用氯原子电荷  $Q_{Cl(n)}$  作为理论探针可准确指示 PCDD<sub>s</sub>、氯苯和氯苯酚在脱卤拟球菌 CBDB1 存在的还原条件下主要的脱氯反应途径与中间产物, 脱氯反应主要发生在含有最大  $Q_{Cl(n)}$  的位置上. 对于同一系列化合物, 根据不同分子的最大  $Q_{Cl(n)}$  的大小, 可判断该分子发生还原脱氯反应可能性的大小,  $Q_{Cl(n)}$  过大或过小都不利于还原脱氯反应的进行. 另外还可利用同一分子内不同氯原子间电荷大小的差异  $\Delta Q_{Cl(n)}$  推断存在第二种脱氯产物可能性的大小,  $\Delta Q_{Cl(n)}$  越小则同时存在两种脱氯中间产物的可能性越大.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] K luyev N, Chekptchikov A, Brodsky E et al, Reductive Dechlorination of Polychlorinated Dibenzop-dioxins by Zero-Valent Iron in Subcritical Water. *Chemosphere*, 2002, **46**: 1293–1296
- [ 2 ] Mioma Y, Uda T, Egashira N et al, Approach to Highly Efficient Dechlorination of PCDDs, PCDFs and Coplanar PCBs Using Metallic Calcium in Ethanol under Atmospheric Pressure at Room Temperature. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 1216–1220
- [ 3 ] Wang ZY, Huang WL, Fennell DE et al, Kinetics of Reductive Dechlorination of 1, 2, 3, 4-TCDD in the Presence of Zero-Valent Zinc. *Chemosphere*, 2008, **71**: 360–368
- [ 4 ] 陈少瑾, 梁贺升, 纳米 Co/Fe脱氯 3, 3', 4, 4'-四氯联苯. *环境化学*, 2008, **27** (6): 770–774
- [ 5 ] Fennell DE, Nijenhuis I, Wilson SF et al, Dehalococcoides Ethenogenes Strain 195 Reductively Dechlorinates Diverse Chlorinated Aromatic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 2075–2081
- [ 6 ] Beurskens JEM, Toussaint M, DeWolff J et al, Dehalogenation of Chlorinated Dioxins by an Anaerobic Microbial Consortium from Sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1995, **14**: 939–943
- [ 7 ] Ballerstedt H, Kraus A, Lechner U, Reductive Dechlorination of 1, 2, 3, 4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Its Products by Anaerobic Mixed Cultures from Saale River Sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 1749–1753
- [ 8 ] Smilt H, De Vos WM, Anaerobic Microbial Dehalogenation. *Annu. Rev. Microbiol.*, 2004, **58**: 43–73
- [ 9 ] Liu F, Fennell DE, Dechlorination and Detoxification of 1, 2, 3, 4, 7, 8-Hexachlorodibenzofuran by a Mixed Culture Containing *Dehalococcoides Ethenogenes* Strain 195. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**: 602–607
- [ 10 ] Bunge M, Adrian L, Kraus A et al, Reductive Dehalogenation of Chlorinated Dioxins by an Anaerobic Bacterium. *Nature*, 2003, **421**: 357–360
- [ 11 ] Holscher T, Gorisch H, Adrian L, Reductive Dehalogenation of Chlorobenzene Congeners in Cell Extracts of *Dehalococcoides* sp. Strain CBDB1. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, **69**: 2999–3001
- [ 12 ] Adrian L, Hansen SK, Fung JM et al, Growth of Dehalococcoides Strains with Chlorophenols as Electron Acceptors. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**: 2318–2323

## STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS ON REDUCTIVE DECHLORINATION PATHWAYS OF AROMATIC ORGANO-CHLORINE COMPOUNDS CONDUCTED BY *Dehalococcoides* sp. CBDB1

LU Gui-ning<sup>1, 2, 3</sup> TAO Xue-qin<sup>4</sup> DANG Zhi<sup>1</sup> HUANG Wei-lin<sup>2</sup>

(1 School of Environmental Science and Engineering South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China

2 Department of Environmental Sciences Rutgers The State University of New Jersey, New Brunswick, NJ 08901 USA;

3 School of Chemistry and Chemical Engineering South China University of Technology, Guangzhou, 510640 China

4 School of Environmental Science and Engineering Zhongkai University of Agriculture and Engineering Guangzhou, 510225, China)

### ABSTRACT

Theoretical validation and proposition of the reductive biodechlorination pathways for aromatic organochlorine compounds conducted by *Dehalococcoides* sp. CBDB1 were studied. Density functional theory calculations were carried out at the B3LYP/6-31G (d) level for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), chlorobenzenes and chlorophenols and Mulliken atomic charges on chlorine atoms ( $Q_{Cl(n)}$ ) were adopted as the probe of the dechlorination reaction activity.  $Q_{Cl(n)}$  can correctly indicate the main dechlorination daughter products of PCDDs, chlorobenzenes and chlorophenols conducted by strain CBDB1. The dechlorination reaction favors elimination of the chlorine atoms having greater  $Q_{Cl(n)}$ . For a series compounds having similar structure, the maximal  $Q_{Cl(n)}$  of each molecular can be used to estimate the reaction possibility of the compound, the maximal  $Q_{Cl(n)}$  cannot be too large or too small to take biodechlorination reaction. In addition, the gap between maximal  $Q_{Cl(n)}$  and the next maximal  $Q_{Cl(n)}$  ( $\Delta Q_{Cl(n)}$ ) of the same molecule can be used to estimate the existence of a secondary daughter product, the smaller of the  $\Delta Q_{Cl(n)}$ , the more possible to form a secondary daughter product.

**Keywords** aromatic organochlorine compounds, *Dehalococcoides* sp. CBDB1, reductive dechlorination pathways, theoretical indicator