

“三五”国家重点出版物出版规划项目

国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

持久性有机污染物

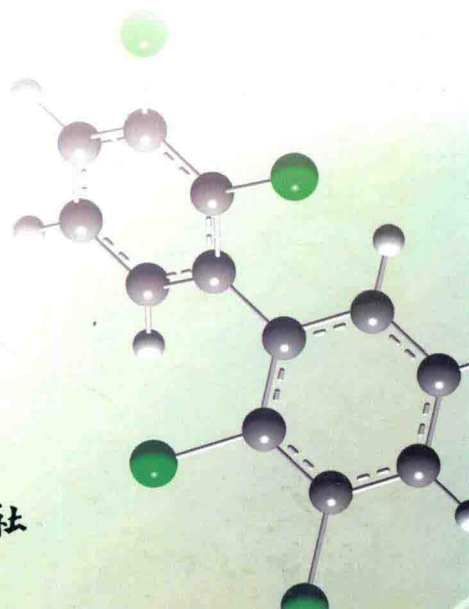
POPs 研究系列专著

# 环境计算化学与毒理学

陈景文 王中钰 傅志强/著



科学出版社



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

持久性有机污染物

POPs 研究系列专著

# 环境计算化学与毒理学

陈景文 王中钰 傅志强/著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

环境计算化学与毒理学是面向化学品风险预测与管理需求的新兴研究领域。本书介绍有害化学物质、化学品、化学污染物及环境暴露、危害与风险的基础概念,讨论学科的发展背景、内涵与外延,阐述分子模拟以及环境科学中定量构效关系(QSAR)的原理和方法;结合作者的研究工作,介绍基于分子模拟而预测有机物环境行为和代谢转化的方法案例、有机物环境行为与毒理效应参数的QSAR模型。

本书可供环境科学与工程专业以及从事化学品风险评价的研究生和科研工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境计算化学与毒理学/陈景文,王中钰,傅志强著. —北京:科学出版社,2018.9

(持久性有机污染物(POPs)研究系列专著)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-058893-7

I. ①环… II. ①陈… ②王… ③傅… III. ①环境化学—计算—研究 ②毒理学—研究 IV. ①X13 ②R99

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第217426号

责任编辑:朱丽 杨新政 / 责任校对:樊雅琼

责任印制:肖兴 / 封面设计:黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年9月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018年9月第一次印刷 印张:18 1/4 插页4

字数:350 000

定价:108.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》

## 丛书编委会

主 编 江桂斌

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

蔡亚岐 陈景文 李英明 刘维屏

刘咸德 麦碧娴 全 燮 阮 挺

王亚韡 吴永宁 尹大强 余 刚

张爱茜 张 干 张庆华 郑明辉

周炳升 周群芳 朱利中

## 丛 书 序

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是指在环境中难降解 (滞留时间长)、高脂溶性 (水溶性很低), 可以在食物链中累积放大, 能够通过蒸发-冷凝、大气和水等的输送而影响到区域和全球环境的一类半挥发性且毒性极大的污染物。POPs 所引起的污染问题是影响全球与人类健康的重大环境问题, 其科学研究的难度与深度, 以及污染的严重性、复杂性和长期性远远超过常规污染物。POPs 的分析方法、环境行为、生态风险、毒理与健康效应、控制与削减技术的研究是最近 20 年来环境科学领域持续关注的一个最重要的热点问题。

近代工业污染催生了环境科学的发展。1962 年, *Silent Spring* 的出版, 引起学术界对滴滴涕 (DDT) 等造成的野生生物发育损伤的高度关注, POPs 研究随之成为全球关注的热点领域。1996 年, *Our Stolen Future* 的出版, 再次引发国际学术界对 POPs 类环境内分泌干扰物的环境健康影响的关注, 开启了环境保护研究的新历程。事实上, 国际上环境保护经历了从常规大气污染物 (如  $\text{SO}_2$ 、粉尘等)、水体常规污染物 [如化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD) 等] 治理和重金属污染控制发展到痕量持久性有机污染物削减的循序渐进过程。针对全球范围内 POPs 污染日趋严重的现实, 世界许多国家和国际环境保护组织启动了若干重大研究计划, 涉及 POPs 的分析方法、生态毒理、健康危害、环境风险理论和先进控制技术。研究重点包括: ① POPs 污染源解析、长距离迁移传输机制及模型研究; ② POPs 的毒性机制及健康效应评价; ③ POPs 的迁移、转化机理以及多介质复合污染机制研究; ④ POPs 的污染削减技术以及高风险区域修复技术; ⑤ 新型污染物的检测方法、环境行为及毒性机制研究。

20 世纪国际上发生过一系列由于 POPs 污染而引发的环境灾难事件 (如意大利 Seveso 化学污染事件、美国拉布卡纳尔镇污染事件、日本和中国台湾米糠油事件等), 这些事件给我们敲响了 POPs 影响环境安全与健康的警钟。1999 年, 比利时鸡饲料二噁英类污染波及全球, 造成 14 亿欧元的直接损失, 导致该国政局不稳。

国际范围内针对 POPs 的研究, 主要包括经典 POPs (如二噁英、多氯联苯、含氯杀虫剂等) 的分析方法、环境行为及风险评估等研究。如美国 1991~2001 年的二噁英类化合物风险再评估项目, 欧盟、美国环境保护署 (EPA) 和日本环境厅先后启动了环境内分泌干扰物筛选计划。20 世纪 90 年代提出的蒸馏理论和蚂蚱跳效应较好地解释了工业发达地区 POPs 通过水、土壤和大气之间的界面交换而长距离

迁移到南北极等极地地区的现象,而之后提出的山区冷捕集效应则更加系统地解释了高山地区随着海拔的增加其环境介质中 POPs 浓度不断增加的迁移机理,从而为 POPs 的全球传输提供了重要的依据和科学支持。

2001 年 5 月,全球 100 多个国家和地区的政府组织共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《斯德哥尔摩公约》)。目前已有包括我国在内的 179 个国家和地区加入了该公约。从缔约方的数量上不仅能看出公约的国际影响力,也能看出世界各国对 POPs 污染问题的重视程度,同时也标志着在世界范围内对 POPs 污染控制的行动从被动应对到主动防御的转变。

进入 21 世纪之后,随着《斯德哥尔摩公约》进一步致力于关注和讨论其他同样具 POPs 性质和环境生物行为的有机污染物的管理和控制工作,除了经典 POPs,对于一些新型 POPs 的分析方法、环境行为及界面迁移、生物富集及放大,生态风险及环境健康也越来越成为环境科学研究的热点。这些新型 POPs 的共有特点包括:目前为正在大量生产使用的化合物、环境存量较高、生态风险和健康风险的数据积累尚不能满足风险管理等。其中两类典型的化合物是以多溴二苯醚为代表的溴系阻燃剂和以全氟辛基磺酸盐(PFOS)为代表的全氟化合物,对于它们的研究论文在过去 15 年呈现指数增长趋势。如有关 PFOS 的研究在 Web of Science 上搜索结果为从 2000 年的 8 篇增加到 2013 年的 323 篇。随着这些新增 POPs 的生产和使用逐步被禁止或限制使用,其替代品的风险评估、管理和控制也越来越受到环境科学研究的关注。而对于传统的生态风险标准的进一步扩展,使得大量的商业有机化学品的安全评估体系需要重新调整。如传统的以鱼类为生物指示物的研究认为污染物在生物体中的富集能力主要受控于化合物的脂-水分配,而最近的研究证明某些低正辛醇-水分配系数、高正辛醇-空气分配系数的污染物(如 HCHs)在一些食物链特别是在陆生生物链中也表现出很高的生物放大效应,这就向如何修订污染物的生态风险标准提出了新的挑战。

作为一个开放式的公约,任何一个缔约方都可以向公约秘书处提交意在将某一化合物纳入公约受控的草案。相应的是,2013 年 5 月在瑞士日内瓦举行的缔约方大会第六次会议之后,已在原先的包括二噁英等在内的 12 类经典 POPs 基础上,新增 13 种包括多溴二苯醚、全氟辛基磺酸盐等新型 POPs 成为公约受控名单。目前正在进行公约审查的候选物质包括短链氯化石蜡(SCCPs)、多氯萘(PCNs)、六氯丁二烯(HCBD)及五氯苯酚(PCP)等化合物,而这些新型有机污染物在我国均有一定规模的生产和使用。

中国作为经济快速增长的发展中国家,目前正面临比工业发达国家更加复杂的环境问题。在前两类污染物尚未完全得到有效控制的同时,POPs 污染控制已成为我国迫切需要解决的重大环境问题。作为化工产品大国,我国新型 POPs 所引起的环境污染和健康风险问题比其他国家更为严重,也可能存在国外不受关注但在我国

环境介质中广泛存在的新型污染物。对于这部分化合物所开展的研究工作不但能够为相应的化学品管理提供科学依据,同时也可为我国履行《斯德哥尔摩公约》提供重要的数据支持。另外,随着经济快速发展所产生的污染所致健康问题在我国的集中显现,新型 POPs 污染的毒性与健康危害机制已成为近年来相关研究的热点问题。

随着 2004 年 5 月《斯德哥尔摩公约》正式生效,我国在国家层面上启动了对 POPs 污染源的研究,加强了 POPs 研究的监测能力建设,建立了几十个高水平专业实验室。科研机构、环境监测部门和卫生部门都先后开展了环境和食品中 POPs 的监测和控制措施研究。特别是最近几年,在新型 POPs 的分析方法学、环境行为、生态毒理与环境风险,以及新污染物发现等方面进行了卓有成效的研究,并获得了显著的研究成果。如在电子垃圾拆解地,积累了大量有关多溴二苯醚(PBDEs)、二噁英、溴代二噁英等 POPs 的环境转化、生物富集/放大、生态风险、人体赋存、母婴传递乃至人体健康影响等重要数据,为相应的管理部门提供了重要的科学支撑。我国科学家开辟了发现新 POPs 的研究方向,并连续在环境中发现了系列新型有机污染物。这些新 POPs 的发现标志着我国 POPs 研究已由全面跟踪国外提出的目标物,向发现并主动引领新 POPs 研究方向发展。在机理研究方面,率先在珠穆朗玛峰、南极和北极地区“三极”建立了长期采样观测系统,开展了 POPs 长距离迁移机制的深入研究。通过大量实验数据证明了 POPs 的冷捕集效应,在新的源汇关系方面也有所发现,为优化 POPs 远距离迁移模型及认识 POPs 的环境归宿做出了贡献。在污染物控制方面,系统地摸清了二噁英类污染物的排放源,获得了我国二噁英类排放因子,相关成果被联合国环境规划署《全球二噁英类污染源识别与定量技术导则》引用,以六种语言形式全球发布,为全球范围内评估二噁英类污染来源提供了重要技术参数。以上有关 POPs 的相关研究是解决我国国家环境安全问题的重大需求、履行国际公约的重要基础和我国在国际贸易中取得有利地位的重要保证。

我国 POPs 研究凝聚了一代代科学家的努力。1982 年,中国科学院生态环境研究中心发表了我国二噁英研究的第一篇中文论文。1995 年,中国科学院武汉水生生物研究所建成了我国第一个装备高分辨色谱/质谱仪的标准二噁英分析实验室。进入 21 世纪,我国 POPs 研究得到快速发展。在能力建设方面,目前已经建成数十个符合国际标准的高水平二噁英实验室。中国科学院生态环境研究中心的二噁英实验室被联合国环境规划署命名为“Pilot Laboratory”。

2001 年,我国环境内分泌干扰物研究的第一个“863”项目“环境内分泌干扰物的筛选与监控技术”正式立项启动。随后经过 10 年 4 期“863”项目的连续资助,形成了活体与离体筛选技术相结合,体外和体内测试结果相互印证的分析内分泌干扰物研究方法体系,建立了有中国特色的环境内分泌污染物的筛选与研究规范。

2003 年,我国 POPs 领域第一个“973”项目“持久性有机污染物的环境安全、演变趋势与控制原理”启动实施。该项目集中了我国 POPs 领域研究的优势队伍,

围绕 POPs 在多介质环境的界面过程动力学、复合生态毒理效应和焚烧等处理过程中 POPs 的形成与削减原理三个关键科学问题,从复杂介质中超痕量 POPs 的检测和表征方法学;我国典型区域 POPs 污染特征、演变历史及趋势;典型 POPs 的排放模式和运移规律;典型 POPs 的界面过程、多介质环境行为;POPs 污染物的复合生态毒理效应;POPs 的削减与控制原理以及 POPs 生态风险评价模式和预警方法体系七个方面开展了富有成效的研究。该项目以我国 POPs 污染的演变趋势为主,基本摸清了我国 POPs 特别是二噁英排放的行业分布与污染现状,为我国履行《斯德哥尔摩公约》做出了突出贡献。2009 年,POPs 项目得到延续资助,研究内容发展到以 POPs 的界面过程和毒性健康效应的微观机理为主要目标。2014 年,项目再次得到延续,研究内容立足前沿,与时俱进,发展到了新型持久性有机污染物。这 3 期“973”项目的立项和圆满完成,大大推动了我国 POPs 研究为国家目标服务的能力,培养了大批优秀人才,提高了学科的凝聚力,扩大了我国 POPs 研究的国际影响力。

2008 年开始的“十一五”国家科技支撑计划重点项目“持久性有机污染物控制与削减的关键技术与对策”,针对我国持久性有机物污染物控制关键技术的科学问题,以识别我国 POPs 环境污染现状的背景水平及制订优先控制 POPs 国家名录,我国人群 POPs 暴露水平及环境与健康效应评价技术,POPs 污染控制新技术与新材料开发,焚烧、冶金、造纸过程二噁英类减排技术,POPs 污染场地修复,废弃 POPs 的无害化处理,适合中国国情的 POPs 控制战略研究为主要内容,在废弃物焚烧和冶金过程烟气减排二噁英类、微生物或植物修复 POPs 污染场地、废弃 POPs 降解的科研与实践方面,立足自主创新和集成创新。项目从整体上提升了我国 POPs 控制的技术水平。

目前我国 POPs 研究在国际 SCI 收录期刊发表论文的数量、质量和引用率均进入国际第一方阵前列,部分工作在开辟新的研究方向、引领国际研究方面发挥了重要作用。2002 年以来,我国 POPs 相关领域的研究多次获得国家自然科学奖励。2013 年,中国科学院生态环境研究中心 POPs 研究团队荣获“中国科学院杰出科技成就奖”。

我国 POPs 研究开展了积极的全方位的国际合作,一批中青年科学家开始在国际学术界崭露头角。2009 年 8 月,第 29 届国际二噁英大会首次在中国举行,来自世界上 44 个国家和地区的近 1100 名代表参加了大会。国际二噁英大会自 1980 年召开以来,至今已连续举办了 38 届,是国际上有关持久性有机污染物(POPs)研究领域影响最大的学术会议,会议所交流的论文反映了当时国际 POPs 相关领域的最新进展,也体现了国际社会在控制 POPs 方面的技术与政策走向。第 29 届国际二噁英大会在我国的成功召开,对提高我国持久性有机污染物研究水平、加速国际化进程、推进国际合作和培养优秀人才等方面起到了积极作用。近年来,我国科学家

多次应邀在国际二噁英大会上作大会报告和大会总结报告,一些高水平研究工作产生了重要的学术影响。与此同时,我国科学家自己发起的 POPs 研究的国内外学术会议也产生了重要影响。2004 年开始的“International Symposium on Persistent Toxic Substances”系列国际会议至今已连续举行 14 届,近几届分别在美国、加拿大、中国香港、德国、日本等国家和地区召开,产生了重要学术影响。每年 5 月 17~18 日定期举行的“持久性有机污染物论坛”已经连续 12 届,在促进我国 POPs 领域学术交流、促进官产学研结合方面做出了重要贡献。

本丛书《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》的编撰,集聚了我国 POPs 研究优秀科学家群体的智慧,系统总结了 20 多年来我国 POPs 研究的历史进程,从理论到实践全面记载了我国 POPs 研究的发展足迹。根据研究方向的不同,本丛书将系统地对 POPs 的分析方法、演变趋势、转化规律、生物累积/放大、毒性效应、健康风险、控制技术以及典型区域 POPs 研究等工作加以总结和理论概括,可供广大科技人员、大专院校的研究生和环境管理人员学习参考,也期待它能在 POPs 环保宣教、科学普及、推动相关学科发展方面发挥积极作用。

我国的 POPs 研究方兴未艾,人才辈出,影响国际,自树一帜。然而,“行百里者半九十”,未来事业任重道远,对于科学问题的认识总是在研究的不断深入和不断学习中提高。学术的发展是永无止境的,人们对 POPs 造成的环境问题科学规律的认识也是不断发展和提高的。受作者学术和认知水平限制,本丛书可能存在不同形式的缺憾、疏漏甚至学术观点的偏颇,敬请读者批评指正。本丛书若能对读者了解并把握 POPs 研究的热点和前沿领域起到抛砖引玉作用,激发广大读者的研究兴趣,或讨论或争论其学术精髓,都是作者深感欣慰和至为期盼之处。



2015 年 1 月於北京

## 前 言

20 世纪 90 年代，我在南京大学攻读博士学位期间，很多同学在实验室用摇瓶法测定有机化学品的溶解度、分配系数等物理化学参数值，那是费时且单调乏味的实验，更不用说化学品与试剂消耗所产生的污染。20 多年过去了，如今情形已大为不同。由于环境计算化学与毒理学的发展，化学品的许多物理化学、环境行为和毒理学效应等参数可以通过计算机来预测了，这不仅节省了大量的劳力与成本，也使环境化学这门促进绿色及可持续发展的学科自身更加绿色化。

感谢我的博士导师王连生教授！20 世纪 80 年代，王老师在国率先开展有机污染物定量构效关系（QSAR）方面的研究，编著出版了研究生教材《有机污染化学》等著作。30 多年过去了，如今 QSAR 已成为许多经济合作与发展组织（OECD）国家用于化学品风险评价和监管的必要工具。美国在 2005 年成立了国家计算毒理学中心，QSAR 技术是其核心研究内容。欧盟于 2007 年实施的 REACH 法规也倡导 QSAR 的研究和应用。

感谢我的硕士导师郎佩珍教授！郎老师延请其他老师，专门给我们 4 位同学讲授“多元统计分析”，还安排我阅读了很多环境有机化学方面的基础英文文献，仅线性溶解能关系方面的文献，我逐字翻译的就有 30 多篇，为后来的研究工作奠定了基础，也提升了我的英文读写能力。

1991 年跟郎老师做本科毕业论文，内容是松花江水中硝基苯的光解实验。本科生开始做实验，磕磕绊绊的，取得可靠结果着实不易。1994 年到南京大学求学，我便考虑能否不做实验，通过建立 QSAR 模型来预测有机污染物的光解动力学参数。先尝试了多环芳烃，小有成功；后来又与荷兰国家公共卫生和环境研究所的 Peijnenburg 博士合作，他提供卤代芳烃直接光解量子产率的实验数据，我引入半经验量子化学计算，用于获取分子结构描述参数并构建模型，也取得了成功。工作后申请获批的国家自然科学基金青年科学基金项目“芳烃类有机污染物光解行为的定量结构-性质关系研究”，是这方面工作的继续。

针对有机物环境光降解模拟预测方面的研究，一直持续至今。随着工作的深入，我们发现该问题远非当初设想的那么简单。有机物环境光降解的机理非常复杂，受多种环境因素的复合影响，如今我们认识到，无论是有机物的环境行为还是其毒理效应，其模拟预测的科学基础都应该是对机理的正确认识。对化学物质毒理效应的预测，尤其需要深入揭示化学物质的毒性通路。故课题组也开展了外源物质酶促转

化模拟预测、小分子与生物大分子相互作用模拟等方面的研究,以拓展在毒性效应方面的研究。这样一些相关结果汇集起来,便成了本书的主体内容。

感谢丛书主编江桂斌院士提供这个机会,让我们参与《持久性有机污染物(POPs)研究系列专著》丛书的编写!如果没有这个契机以及出版社的督促,不知本书会拖延至何时。书籍是人类进步的阶梯,通过书籍著作的编写,可以思考和梳理思路,形成系统化的理论和知识。然而,我深知这本书远没有达到这个目标。

环境计算化学与计算毒理学是新兴的学科方向,近年来发展迅速。环境计算化学与计算毒理学的学科外延,远比QSAR宽泛得多。如今直接通过分子模拟计算,也能实现化学物质的某些性质、行为和毒理参数的预测。我们课题组所做的工作,仅如大海中的几滴水珠,对学科内涵与外延的理解仍颇为有限。但是,鉴于我国在环境计算化学与计算毒理学方面的研究队伍小,相关基础薄弱,我们还是不揣冒昧,如履薄冰地写出本书,以期抛砖引玉。

感谢课题组一些在读及毕业的研究生!如果没有他(她)们,这本书,这块砖,无论如何也难以成型。南京理工大学杨先海博士参与撰写了8.3节。国家海洋环境监测中心王莹博士撰写的化学品生态风险评价部分、杜翠红撰写的关于化学品足迹的相关内容,惜为本书瘦身而最终未采用。参与相关资料搜集或初步撰写的还有:张书莹(第1章)、王雅(第3、5章)、马芳芳(第3章)、付自豪(第3章)、于棋(第3章)、徐童(第4、6章)、唐伟豪(第4章)、张勇虔(第4、6章)、赵文星(第5章)、罗翔(第6章)、周成智(第6章)、罗天烈(第8章)、姚烘烨(第8章)。解怀君、马芳芳、崔飞飞、罗天烈、肖子君、夏德铭、丁蕊和王佳钰校读了书稿。

课题组多年的研究工作,得到了国家自然科学基金、科技部“973”计划项目及“863”计划项目、霍英东高校青年教师基金、高等学校优秀青年教师教学和科研奖励基金等支持,在此表示感谢!科学出版社朱丽编辑为本书出版提供了诸多支持和指导,一并表示感谢!

2015年,环境领域国际期刊ES&T主编Sedlak教授在该刊社评中指出,随着计算能力的提升、对大分子及溶剂效应模拟算法的进步,如今不再需要做繁杂的实验,通过计算机就可以准确预测化学品许多重要的热力学性质了……可以设想未来有一天,许多需要在实验室通过繁杂的实验来测定的物化性质、环境行为及毒性效应参数,都可以通过点击计算机鼠标来轻松获取。希望通过大家的共同努力,使这一天早日到来!

分子模拟和数据挖掘技术的发展、计算机计算能力的快速提升,为构建环境计算化学与毒理学的模型和方法提供了良好的条件。路漫漫其修远兮,我们需要学习和继承前人科学研究的求真务实与严谨钻研精神,不忘初心和使命,继续学习探索!

陈景文

2018年3月1日

# 目 录

丛书序

前言

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 第 1 章 有害化学物质的环境风险 .....     | 1  |
| 1.1 有害化学物质、化学品与化学污染物 .....  | 1  |
| 1.1.1 有害化学物质 .....          | 1  |
| 1.1.2 化学品与环境污染物 .....       | 2  |
| 1.2 化学品的环境暴露、危害性与风险性 .....  | 4  |
| 1.2.1 化学品的环境暴露 .....        | 4  |
| 1.2.2 化学品的环境危害性 .....       | 5  |
| 1.2.3 化学品的环境风险 .....        | 7  |
| 参考文献 .....                  | 10 |
| 第 2 章 环境计算化学与预测毒理学概述 .....  | 12 |
| 2.1 环境计算化学 .....            | 12 |
| 2.1.1 化学污染物的源解析 .....       | 13 |
| 2.1.2 环境系统与环境过程 .....       | 17 |
| 2.1.3 化学物质环境行为参数的获取方法 ..... | 20 |
| 2.1.4 化学物质毒性机制与效应 .....     | 22 |
| 2.2 计算(预测)毒理学 .....         | 22 |
| 2.2.1 计算毒理学与化学品风险评价 .....   | 22 |
| 2.2.2 环境化学物质的暴露模拟 .....     | 25 |
| 2.2.3 环境化学物质与毒理学关键事件 .....  | 29 |
| 2.2.4 计算毒理学模型参数的快速预测 .....  | 33 |
| 2.2.5 计算生态毒理学 .....         | 34 |
| 参考文献 .....                  | 35 |
| 第 3 章 分子模拟基础 .....          | 40 |
| 3.1 量子化学方法 .....            | 41 |
| 3.1.1 基本原理 .....            | 41 |

|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 3.1.2 | 理论方法                    | 42  |
| 3.1.3 | 计算软件                    | 48  |
| 3.2   | 分子力学方法                  | 49  |
| 3.2.1 | 分子内键连关系的经典力学描述          | 49  |
| 3.2.2 | 非键关系的经典力学描述             | 51  |
| 3.2.3 | 分子力场与分子力学               | 54  |
| 3.2.4 | 统计热力学和系综                | 58  |
| 3.2.5 | 分子动力学模拟                 | 60  |
| 3.2.6 | 蒙特卡罗模拟                  | 62  |
| 3.2.7 | 基于分子力场的模拟软件             | 63  |
| 3.3   | 耦合量子力学/分子力学 (QM/MM) 方法  | 64  |
| 3.3.1 | QM/MM 概念及发展             | 64  |
| 3.3.2 | QM/MM 理论方法              | 65  |
| 3.3.3 | QM/MM 方法结合的优化和模拟技术      | 70  |
| 3.3.4 | QM/MM 的应用               | 71  |
|       | 参考文献                    | 75  |
| 第 4 章 | 定量构效关系 (QSAR) 理论与方法     | 81  |
| 4.1   | QSAR 的基本原理              | 81  |
| 4.1.1 | 线性自由能关系                 | 81  |
| 4.1.2 | QSAR 的广义表达              | 84  |
| 4.1.3 | QSAR 与 OECD 导则          | 88  |
| 4.2   | QSAR 模型的构建方法            | 88  |
| 4.2.1 | 数据集的获取及拆分               | 88  |
| 4.2.2 | 分子结构描述符与拟预测变量关系的揭示      | 91  |
| 4.3   | QSAR 模型的验证、表征与登记        | 93  |
| 4.3.1 | 模型验证与应用域                | 93  |
| 4.3.2 | QSAR 的登记                | 98  |
| 4.4   | QSAR 工具包、数据库与软件平台       | 98  |
| 4.4.1 | 美国 EPA 开发的 EPI Suite 软件 | 98  |
| 4.4.2 | OECD 开发的 QSAR 工具包       | 99  |
| 4.4.3 | 预测毒理学软件平台 (CPTP)        | 100 |
| 4.5   | QSAR 面临的挑战与展望           | 100 |

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| 参考文献                                            | 102 |
| 第 5 章 化学品的环境吸附分配行为及其模拟预测                        | 106 |
| 5.1 典型环境吸附分配行为参数的预测                             | 107 |
| 5.1.1 正辛醇/空气分配系数 ( $K_{OA}$ ) 的模拟预测             | 107 |
| 5.1.2 (过冷) 液体蒸气压 ( $P_L$ ) 的 QSAR 预测模型          | 114 |
| 5.1.3 生物富集因子 (BCF) 的 QSAR 预测模型                  | 116 |
| 5.1.4 土壤/沉积物吸附系数 ( $K_{OC}$ ) 的 QSAR 预测模型       | 118 |
| 5.2 纳米材料对有机物吸附的计算模拟                             | 119 |
| 5.2.1 碳纳米管对有机物的吸附模拟预测                           | 120 |
| 5.2.2 石墨烯对有机物的吸附模拟预测                            | 123 |
| 5.2.3 $C_{60}$ 对天然有机物的吸附模拟预测                    | 126 |
| 参考文献                                            | 131 |
| 第 6 章 污染物环境转化行为的模拟预测                            | 135 |
| 6.1 水中污染物光降解动力学和途径的模拟预测                         | 135 |
| 6.1.1 水中污染物直接光解动力学参数的 QSAR 预测模型                 | 136 |
| 6.1.2 水中溶解性物质对污染物光解影响的预测与验证                     | 141 |
| 6.1.3 水中污染物羟基自由基氧化降解动力学参数的 QSAR 模型              | 149 |
| 6.1.4 采用量子化学计算揭示有机污染物的光降解机制                     | 151 |
| 6.1.5 环境水体中污染物光降解动力学的预测模型                       | 155 |
| 6.2 污染物水解途径和动力学的模拟预测                            | 161 |
| 6.2.1 污染物水解原理及影响因素                              | 161 |
| 6.2.2 污染物水解途径及动力学模拟                             | 162 |
| 6.3 污染物气相自由基反应途径与动力学的模拟预测                       | 166 |
| 6.3.1 $\cdot OH$ 引发有机污染物的大气转化机制和动力学             | 166 |
| 6.3.2 大气中挥发性有机污染物 $\cdot OH$ 氧化降解动力学参数的 QSAR 模型 | 169 |
| 6.3.3 大气中挥发性有机污染物臭氧氧化降解动力学参数的 QSAR 预测模型         | 172 |
| 6.3.4 $\cdot Cl$ 引发有机污染物的大气转化机制和动力学             | 173 |
| 6.4 有机污染物生物降解性的模拟预测                             | 175 |
| 6.4.1 生物降解性概述                                   | 175 |
| 6.4.2 污染物生物降解性测试方法                              | 176 |

|                                            |            |
|--------------------------------------------|------------|
| 6.4.3 污染物生物降解性预测方法 .....                   | 178        |
| 参考文献 .....                                 | 180        |
| <b>第7章 外源化学品的生物酶代谢转化及模拟预测 .....</b>        | <b>188</b> |
| 7.1 引言 .....                               | 188        |
| 7.2 细胞色素 P450 酶代谢典型外源化学品的计算模拟 .....        | 189        |
| 7.2.1 P450 酶简介及其代谢反应 .....                 | 189        |
| 7.2.2 P450 酶催化循环与几种常见反应 .....              | 191        |
| 7.2.3 多溴二苯醚 (PBDEs) 的 P450 酶代谢转化模拟 .....   | 200        |
| 7.2.4 全氟辛基磺酸 (PFOS) 前体的 P450 酶代谢转化模拟 ..... | 205        |
| 7.2.5 P450 酶活性中心催化卤代烷烃、烯烃类物质的模拟 .....      | 206        |
| 7.3 其他生物酶系代谢转化污染物的计算模拟 .....               | 208        |
| 7.3.1 谷胱甘肽硫转移酶 .....                       | 208        |
| 7.3.2 磺基转移酶 .....                          | 212        |
| 参考文献 .....                                 | 215        |
| <b>第8章 化学品的毒性通路及毒理效应的模拟预测 .....</b>        | <b>219</b> |
| 8.1 有机污染物水生毒性的模拟预测 .....                   | 219        |
| 8.1.1 水生毒性试验、作用模式及影响因素 .....               | 219        |
| 8.1.2 水生生物急性毒性的 QSAR 模型 .....              | 222        |
| 8.2 有机污染物的光致毒性效应与模拟预测 .....                | 225        |
| 8.2.1 有机污染物的光致毒性效应机制 .....                 | 226        |
| 8.2.2 有机污染物的光致毒性试验方法 .....                 | 229        |
| 8.2.3 有机污染物光致毒性的模拟预测 .....                 | 234        |
| 8.3 环境内分泌干扰效应的毒性通路及模拟预测 .....              | 237        |
| 8.3.1 有机污染物的内分泌干扰效应 .....                  | 238        |
| 8.3.2 环境内分泌干扰效应的分子模拟步骤 .....               | 242        |
| 8.3.3 甲状腺素干扰效应的计算模拟 .....                  | 244        |
| 8.3.4 雌激素干扰效应的模拟预测 .....                   | 250        |
| 参考文献 .....                                 | 257        |
| <b>附录 缩略语 (英汉对照) .....</b>                 | <b>267</b> |
| <b>索引 .....</b>                            | <b>271</b> |
| <b>彩色图表</b>                                |            |

# 第1章 有害化学物质的环境风险

## 本章导读

- 介绍有害化学物质、化学品、化学污染物的相关概念。
- 概述化学品的环境暴露、危害性、风险性以及相关的管理需求。

化学品一方面为人类生活带来巨大的福祉，另一方面也会导致环境与健康方面的风险。根据热力学第二定律，化学品释放到环境中，是覆水难收的过程。如何判断化学品对环境是友好还是有害？首先，需要认识有害化学物质、化学品与化学污染物的相关概念。

## 1.1 有害化学物质、化学品与化学污染物

### 1.1.1 有害化学物质

环境化学是一门主要研究有害化学物质（hazardous chemical substance）在环境介质中的来源、赋存、性质、行为、效应及其污染控制技术原理和方法的学科。随着量子论、相对论和量子场论的发展，物理学界对物质本身的定义变得模糊。一些常见的物理性污染，如光污染和辐射污染，也可以纳入广义的物质范畴。在环境化学领域，物质一般指经典物理学中具有（静）质量，占据空间一定体积的客观实体。这些客观实体包括原子以及任何由原子构成的实物。

为了便于化学品的管理，欧盟《化学品的注册、评估、授权和限制》（Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH）法规将“物质”定义为：天然生成或经制造过程获得的化学元素及其化合物。“化学物质”则指具有固定化学组成和固有特性的物质（McNaught et al., 1997），包括自然存在的和人工生成的物质。自然存在的化学物质随着自然过程而生成并存在于地球环境，包括无生命材料、生物残体及其形成的化石燃料以及生物合成的物质等。人工生成的化学物质则是出于特定目的而被生产/合成（包括不可避免的副产物）的物质（van Leeuwen et al., 2007），例如全氟烷烃、有机氯农药和人为修饰的结构复杂的药物分子等。

化学物质 (chemical substance) 可以改变无机环境的组成、结构和功能。例如, 进入大气平流层的氟氯烷烃能导致臭氧层中的臭氧加速消耗, 温室气体能够引发全球气候变化。这些变化对于人类以及生态系统中特定物种的生存和发展可能是有害的。另一方面, 化学物质也可以直接对生物体的健康产生危害。例如, 双酚 A 能够扰乱人体内分泌系统, 游离的银离子对微生物具有毒害效应。总之, 化学物质通过改变无机环境或直接作用于生物体而产生有害效应时, 即为有害化学物质。“有害效应”总是针对特定的主体, 发生于特定的环境情景, 是一个相对的概念。化学品的危害性可以分为环境危害 (对于地球生态系统的组成、结构、功能有害)、健康 (人体健康、生态健康) 危害以及物理危害三个方面。在环境化学领域, 有害性的界定一般以保护人类以及生态系统中绝大多数物种的利益为出发点, 即关注化学品的环境危害和健康危害。

### 1.1.2 化学品与环境污染物

化学品 (chemicals) 一词随工业经济及社会发展而出现, 泛指化学试剂、化学工业原料和产品等人类有意生产的化学物质, 有时与“化学物质”混淆或并用。由于管理目的和范畴的差异, 各国和有关国际组织的化学品管理相关政策和法规中对化学品的定义也有所区别。联合国环境规划署 (United Nations Environment Programme, UNEP) 《关于化学品国际贸易资料交流的伦敦准则》中将化学品定义为“一种化学物质, 无论是物质本身、混合物或是配制物的一部分, 是制造的或是从自然界取来的, 还包括作为工业化学品和农药使用的物质”。在由 UNEP 和联合国粮食及农业组织 (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO) 联合制定的《关于在国际贸易中对某些危险化学品和农药采用事先知情同意程序的鹿特丹公约》中, 化学品指“一种物质, 无论是该物质本身还是其混合物或制剂的一部分, 无论是人工制造的还是取自自然的, 但不包括任何生物体, 它由以下类别组成: 农药 (包括极具危害性的农药制剂) 和工业用化学品”。一些国内学者则认为, 化学品是“经过人工技术的提纯、化学反应及混合过程生产出的、具有工业和商品特征的化学物质” (刘建国, 2015)。

总之, 化学品在概念上是化学物质的子集。自然和人类活动过程中无意产生和释放的大部分物质或副产物属于化学物质, 而不属于化学品。然而, 在生产具有工业和商品特征的化学物质时, 无意产生和释放的化学物质 (如二氧化硫、氮氧化物、二噁英及多环芳烃等) 带来的风险同样值得关注。为了研究这些化学物质, 科学家或化学品供应商需要合成相应的标准品, 逐渐地, 一些热点环境化学物质却成了非传统意义上的、供科学研究的商品。这些物质通常也是化学品风险评价的关注点, 本书后文所提及化学品概念, 一般也涵盖此类物质。