

大连理工大学博士学术丛书

有机污染物

定量结构—性质关系与定量结构—活性关系

QUANTITATIVE STRUCTURE-
PROPERTY RELATIONSHIPS
AND QUANTITATIVE
STRUCTURE-ACTIVITY
RELATIONSHIPS OF
ORGANIC POLLUTANTS

陈景文 著

大连理工大学出版社

大连理工大学博士学术丛书

有机污染物定量结构-性质关系 与定量结构-活性关系

陈景文 著

大连理工大学出版社

**The Doctors Academic Works Series of
the Dalian University of Technology**

Quantitative Structure-Property Relationships and Quantitative Structure-Activity Relationships of Organic Pollutants

Chen Jingwen

Dalian University of Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

有机污染物定量结构-性质关系与定量结构-活性关系/陈景文著. —大连:大连理工大学出版社, 1999. 12
(大连理工大学博士学术丛书)

ISBN 7-5611-1761-2

I. 有 … I. 陈… III. 有机污染物-研究 IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 14076 号

大连理工大学出版社出版发行

大连市凌水河 邮政编码 116024

电话:0411-4708842 传真:0411-4708898

E-mail: dulp@mail. dlptt. ln. cn

大连理工大学印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32 字数: 234 千字 印张: 9.375 插页: 4

印数: 1—3000 册

1999 年 12 月第 1 版

1999 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑: 逄东敏

责任校对: 杨泳

封面设计: 孙宝福

版式设计: 逄东敏

定价: 18.00 元

本书由

大 连 市 人 民 政 府 资助出版
大连理工大学学术著作出版基金

**The published book is sponsored by
The Dalian Municipal Government
and
The Publishing Academic Works Foundation
of the Dalian University of Technology**

序

陈景文同志撰写的《有机污染物定量结构-性质关系与定量结构-活性关系》一书,是在其博士学位论文的基础上扩展、充实、完善而完成的。他在攻读博士学位期间刻苦努力、锲而不舍、勇于克服困难的工作精神给我留下了深刻印象。也正因为这一点,他的博士论文获得了答辩委员会的高度评价,并获得江苏省教委优秀博士学位论文的殊荣,还被江苏省教委推荐到国家教育部参加优秀博士学位论文评选。他在攻读博士学位期间还曾与荷兰环境化学家 W. Peijnenburg 教授(博士)合作发表了高水平的论文,得到了国际同行的认可。因此,这本书是他辛勤劳动的结晶,也是他的处女之作。

环境化学发展至今已呈现出从描述向推理、从定性向定量、从宏观研究向微观研究发展的趋势。研究和分析分子或原子中的基本结构特征与相应的从实验中反映出的一些性质的关系,已成为当代环境化学研究的重要内容,并得到了越来越多环境化学家的重视。可以预计,对物质或分子的组成、结构、性质和活性的充分阐明,将大大加速实现环境化学从经验科学向理论科学的过渡,陈景文的这本书将为加速这个过程做出贡献。

大家知道,分子的环境性质和生物活性决定于其内在结构。性质、活性与结构存在着某种函数关系,因此,完全有理由认为,分子的结构与分子的理化性质和生物活性可以通过某种关系联系起来,并可建立一种定量的关系式,进而预测其他分子的性质和活性。陈景文的这本书中列举了一系列的相关方程式,为预测理化性质及生物活性提供了方便。

研究分子的结构-性质-活性关系,就要瞄准化合物的性质与性质的相互关系;性质与结构之间的因果关系;结构与活性之间的量变规律,将环境化学的研究推向更高的层次。

尽管目前国内已出版了几本有关结构-性质-活性的书籍,但为数尚少,尤其是青年科学家的专著更少。在此,希望青年环境化学家积极投入这一研究领域,使该领域的研究内容更加充实提高。通过陈景文这本书的问世,我深深地感到,青出于蓝而胜于蓝,长江后浪推前浪,这是历史的必然。作为陈景文的导师我感到欣慰。

王连生

1999年2月于南京大学

前 言

本书是在笔者博士学位论文的基础上加以充实和整理完成的,涵盖了从1994年至1998年期间,笔者以第一作者发表的研究论文20余篇,其中包括在CHEMOSPHERE等国际刊物上发表的论文10余篇和在《科学通报》等国内核心期刊上发表的论文10余篇。目的是总结一下以前的工作,并借此期待国内同行对本人管见的批评和指正。

本书力求比较系统地介绍有机污染物的定量结构-性质关系(QSPR)和定量结构-活性关系(QSAR),它不是一个简单的“拼盘”,这是本书的一个显著的特色。例如,本书的第一章介绍了有机污染物QSPR和QSAR的研究历史、现状、发展前景、实际意义和研究方法;本书的第二章介绍了经常出现于QSPR和QSAR模型中的有机污染物的理化(环境)性质和分子毒性参数。本书介绍了一些常用的分子结构描述符的获取及选取方法,介绍了在QSPR和QSAR研究中常见的一些模型,简介了建立一个具体模型所应该采用的数理统计方法。因此,对于那些想系统地了解、学习和研究有机污染物QSPR和QSAR的人,本书无疑具有重要的参考价值,在一定程度上,它可以起到“教科书”的作用(南京大学孔令仁教授对笔者博士学位论文曾有此评语)。

笔者自读硕士研究生以来,一直从事有机污染物QSPR和QSAR方面的学习和研究工作,并力求跟踪国际上关于此领域的研究前沿,因此,在本书中援引了许多重要的、国内可以查阅到的原始参考文献,这些参考文献截止到本书交稿之际。笔者认为,本书基本上反映了目前国际上有机污染物QSPR和QSAR研究的

最新进展,这可以说是本书的又一特色。如果读者想进行此方面的研究工作,可以借此查阅到一些经典文献,从而加深对 QSPR 和 QSAR 的了解。

仅仅跟踪别人的研究工作并不是目的,笔者在学习、借鉴别人的研究成果的同时,也力争在某些方面有所创新、有所突破。这体现在本书中所收录的笔者在国内外重要刊物上所发表的论文中。这些论文大多是笔者与其他人合作发表的,其中亦包括了笔者与荷兰环境化学家 W. Peijnenburg 教授(博士)合作发表的 3 篇论文。因此,可以认为,本书向读者展示了比较多的 QSPR 和 QSAR 研究实例,有利于读者“解剖麻雀”,从中汲取一些经验和教训。这可以认为是本书的第三个特色。同时,也应该指出,在创新的过程中,出现一些不正确或不恰当的研究方法或研究结论也是在所难免的,所以,盼望同行给予批评指正。

在本书付梓之际,向笔者的两位导师——东北师范大学环境科学系郎佩珍教授和南京大学环境科学与工程系王连生教授表示真诚的感谢与崇高的敬意。恩师郎佩珍教授将我引入了环境化学这个充满新奇与挑战的领域,并以其民主、求实、勤奋的治学精神时刻激励着我;恩师王连生教授则指导我选取了恰当的研究方向,培养我具备了科学研究的基本素质,督促我脚踏实地、求真务实地做学问,并时刻以其勤奋、忘我的工作精神、为人师表的品德影响着我,激励着我在探索自然规律的征途上不断攀登。

在两位导师的指导下,笔者有幸参加了国家重大自然科学基金项目“典型化学污染物在环境中的变化及生态效应”的若干子课题的研究工作。到大连理工大学后,又申请到了题为“芳烃类有机污染物光解行为的定量结构-性质关系研究”的国家自然科学基金青年基金项目,使笔者得以继续从事所进行的研究工作。应该说,这本专著也是本人所参加和承担的自然科学基金工作的总结。在此,向国家自然科学基金委员会表示感谢。同时,感谢大连市委、市

政府和大连理工大学出版社对本专著的出版给予的资助。

最后,感谢大连理工大学化工学院杨凤林教授、全燮教授、周集体教授、赵雅芝高工、薛大明教授和陈硕同志对于本书的出版给予的支持和帮助!感谢那些在本人读硕士和博士研究生期间,对于本人的学习和研究工作给予指导和帮助的所有老师以及曾和本人进行有益讨论的同学和朋友!感谢在本人读博士研究生期间,给予本人全家生活上关照的所有朋友们!

陈景文

1999 年 5 月



作者简介

陈景文, 1969年生。1997年获南京大学理学博士学位。1999年2月~7月在德国国家环境与健康研究中心(GSF)从事合作研究工作。2000年作为洪堡(AvH)学者,在德国进行博士后研究工作。专业为环境化学与工程,研究方向为有机污染物的环境行为、生态毒理、生态风险性评价、定量结构-性质-活性关系、污染防治、污染控制、污染治理(修复)等。承担和参加了国家自然科学基金等多个项目的研究工作。共发表学术论文40余篇,其中,以第一作者在SCI收录的期刊上发表论文12篇,在国内核心期刊上发表论文10余篇。在国际学术会议上作大会报告2次。现在大连理工大学环境科学与工程系工作。

内 容 简 介

有机污染物定量结构-性质关系(QSPR)和定量结构-活性关系(QSAR)是有机污染物生态风险性评价的必要手段,具有重要的理论和实际意义。本书介绍了有机污染物 QSPR 和 QSAR 的研究历史、现状和发展前景;介绍了在 QSPR 和 QSAR 研究中常见的一些模型,经常出现于 QSPR 和 QSAR 模型中的有机污染物的理化(环境)性质和分子毒性参数、常用的分子结构描述符的获取及选取方法,以及建立一个具体模型所应该采用的数理统计方法。在此基础上,给出了大量的研究实例,书末附有毒性实验统计计算程序。本书可供环境科学、药物化学、毒理学等专业科技工作者和高等院校环境科学专业师生参考。

目 录

序

前 言

第一章 有机污染物定量结构-性质关系与 定量结构-活性关系简介	1
1.1 有机污染物定量结构-性质关系与定量结 构-活性关系的意义、前景	1
1.1.1 有机污染物定量结构-性质关系与定量 结构-活性关系的实际意义	1
1.1.2 有机污染物定量结构-性质关系与定量 结构-活性关系的研究现状、前景	3
1.2 有机污染物定量结构-性质关系与定量结构- 活性关系的研究方法	5
1.2.1 概述	5
1.2.2 QSAR 和 QSPR 研究中的主要模型	8
1.2.3 QSAR 和 QSPR 研究中常用的分子结构描述符	18
1.2.4 QSAR 和 QSPR 研究中模型的建立方法	30
参考文献	35
第二章 有机污染物的理化(环境)性质和毒性参数简介	47
2.1 有机污染物的理化(环境)性质	47
2.1.1 正辛醇/水分配系数(K_{ow})	47
2.1.2 水溶解度(S_w)	48
2.1.3 土壤或沉积物吸附系数(K_{oc}, K_{om})	49
2.1.4 亨利定律常数和正辛醇/空气分配系数	51

2.1.5	生物富集因子	52
2.1.6	生物降解速率常数	52
2.1.7	酸解离常数	54
2.1.8	水解速率常数	55
2.1.9	光解速率常数和光解量子产率	56
2.2	有机污染物的生物毒性	58
2.2.1	毒性机制	58
2.2.2	毒性参数及毒性实验方法	60
	参考文献	65
第三章	部分有机物定量结构-性质相关研究	71
3.1	修正的理论线性溶解能相关(MTLSEr)模型	71
3.1.1	导言	71
3.1.2	材料与方法	72
3.1.3	结果与讨论	75
3.1.4	小结	77
3.2	应用 MTLSEr 模型研究苯砒基环烷酸酯类化合物的 正辛醇/水分配系数、水溶解度和沉积物吸附系数	78
3.2.1	导言	78
3.2.2	材料与方法	78
3.2.3	结果与讨论	81
3.2.4	小结	87
3.3	应用 MTLSEr 模型拟合苯砒基环烷酸酯类化 合物的反相高效液相色谱容量因子	87
3.3.1	导言	87
3.3.2	材料与方法	88
3.3.3	结果与讨论	89
3.3.4	小结	95
3.4	应用 MTLSEr 模型研究部分取代苯类化	

化合物的沉积物吸附系数·····	96
3.4.1 导 言·····	96
3.4.2 材料与方法·····	96
3.4.3 结果与讨论·····	98
3.4.4 小 结 ·····	100
3.5 应用 MTLSE 模型研究部分卤代芳	
烃的正辛醇/空气分配系数·····	100
3.5.1 导 言 ·····	100
3.5.2 材料与方法 ·····	100
3.5.3 结果与讨论 ·····	102
3.5.4 小 结 ·····	103
3.6 苯硫基、苯亚砷基和苯砷基羧酸酯类化	
化合物的分配性质和水解速率常数的 QSPR 研究 ·····	104
3.6.1 导 言 ·····	104
3.6.2 材料与方法 ·····	104
3.6.3 结果与讨论 ·····	110
3.6.4 结 论 ·····	118
3.7 多环芳烃的光解速率常数与其前线	
分子轨道能的定量关系 ·····	119
3.7.1 导 言 ·····	119
3.7.2 材料与方法 ·····	120
3.7.3 结果与讨论 ·····	122
3.7.4 结 论 ·····	126
3.8 卤代芳烃直接光分解量子产率与其分子	
结构的定量关系(I) ·····	127
3.8.1 导 言 ·····	127
3.8.2 材料与方法 ·····	130
3.8.3 结果与讨论 ·····	137

3.8.4 结论	149
3.9 卤代芳烃直接光分解量子产率与其 分子结构的定量关系(II)	149
3.9.1 引言	149
3.9.2 材料与方法	150
3.9.3 结果与讨论	152
3.9.4 小结	164
3.10 卤代芳烃直接光分解量子产率与其 分子结构的定量关系(III)	165
3.10.1 引言	165
3.10.2 材料与方法	166
3.10.3 结果与讨论	166
3.10.4 小结	174
参考文献	175
第四章 部分有机物定量结构-活性相关研究	181
4.1 2,4-二硝基甲苯对鲤鱼(<i>Cyprinus carpio</i> L.)肝 ATP 酶的影响及其毒性机制探讨	181
4.1.1 引言	181
4.1.2 材料与方法	182
4.1.3 结果与讨论	186
4.1.4 小结	189
4.2 硝基芳烃对鲤鱼(<i>Cyprinus carpio</i> L.)的 急性毒性及 QSAR 研究	189
4.2.1 引言	189
4.2.2 材料与方法	190
4.2.3 结果与讨论	190
4.2.4 结论	195
4.3 取代苯胺和苯酚类化合物对大型蚤(<i>Daphnia</i>	

<i>magna</i>) 的急性毒性及定量构效关系研究	195
4.3.1 导言	195
4.3.2 材料与方法	196
4.3.3 结果与讨论	201
4.3.4 小结	205
4.4 应用 TLSEr 模型研究部分取代芳烃 对水生生物的急性毒性	205
4.4.1 导言	205
4.4.2 材料与方法	205
4.4.3 结果与讨论	207
4.4.4 小结	211
4.5 取代氮杂环类化合物的 QSAR 及联合毒性研究	212
4.5.1 导言	212
4.5.2 材料与方法	214
4.5.3 结果与讨论	219
4.5.4 结论	225
4.6 应用 MTLSEr 模型拟合苯砷基环烷酸酯类 化合物对大型蚤 (<i>Daphnia magna</i>) 和发光菌 (<i>Photobacterium phosphoreum</i>) 的急性毒性	226
4.6.1 导言	226
4.6.2 材料与方法	227
4.6.3 结果与讨论	229
4.6.4 小结	233
4.7 应用 MTLSEr 模型拟合苯硫基羧酸酯类化合物对 发光菌 (<i>Photobacterium phosphoreum</i>) 的毒性	234
4.7.1 导言	234
4.7.2 材料与方法	234
4.7.3 结果与讨论	236