

中国持久性有机污染物嫌疑物质的 计算机辅助筛选研究*

黄俊余 刚 张彭义

(清华大学环境科学与工程系 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要 按照《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中持久性有机污染物(POPs)的确定标准, 借鉴荷兰建设规划和环境部开发的持久的生物富集性有毒化学物质(PBTs)筛选流程, 利用计算机辅助工具对《中国现有化学物质名录》最新版中收录的所有 26 707 种化学物质进行了初步筛选, 最后得到 111 种 POPs 嫌疑物质。对结果的深入讨论表明计算机辅助工具用于持久性有机污染物初步筛选是可行的。

关键词 持久性有机污染物 筛选 计算机辅助工具

Computer-aided primary screening for potential persistent organic pollutants in China Huang Jun, Yu Gang, Zhang Pengyi Department of Environmental Science and Engineering, Environmental Simulation and Pollution Control State Key Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084

Abstract According to the criteria for identify the potential persistent organic pollutants (POPs) listed in 'the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants', computer-aided tools were introduced to the screening for the existing POPs in China from the latest version of 'Inventory of Existing Chemical Substances in China', which has 26 707 records in total. The screening strategy for Persistent, Bioaccumulative and Toxic substances (PBTs) developed by the Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (Ministry of VROM) was used for reference. As a result, 111 chemicals were identified as potential POPs. Further analysis of the results illustrated the applicability of computer-aided tools in primary screening for potential persistent organic pollutants.

Keywords: Persistent organic pollutants Screening Computer-aided tools

持久性有机污染物(POPs)是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 能通过各种环境介质(大气、水、生物体等)长距离迁移并对人类健康和环境造成严重危害的天然或人工合成的有机污染物^[1]。近年来, POPs 已成为世界各国关注的环境焦点。2001 年 5 月 23 日, 包括中国在内的 90 个国家的环境部长或高级官员在瑞典首都代表各自政府签署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(下文简称《公约》)^[2], 正式启动了人类向 POPs 宣战的进程。

《公约》中列出了首批全球控制的 12 种 POPs 名单, 同时规定该名单是开放式的, 今后将根据一定的程序逐步扩大。对于我国而言, 这 12 种化学物质, 现在只有 3 种(DDT、氯丹、灭蚁灵)尚有少量生产且多用于出口, 其他 9 种化学物质已无生产、使用和进出口, 因此总体上《公约》尚不足以影响我国的出口贸易。但若今后受控名单的扩大涉及到我国一些生产、使用和出口量较大的化学物质, 无疑将对我国化工和农药行业的生产及出口造成冲击。在此背景下, 对我国现有化学物质中可能的 POPs 嫌疑物

质进行筛选, 对于今后我国增强《公约》的履约能力, 加强化学物质的科学管理是非常有必要、有意义的。

由于筛选所需要的化学物质的理化性质及毒性的实验数据目前可以查到的只占物质总数的很小一部分比例, 因此目前一种较为现实有效的途径是利用基于定量构效关系(Quantitative Structure Activity Relationship, 缩写为 QSAR)原理研制的计算机辅助工具, 根据物质的化学结构进行有关性质的估算, 在此基础上进行 POPs 嫌疑物质的筛选^[3]。

1 《公约》规定的 POPs 筛选标准

《公约》中列出的持久性有机污染物判断标准要点如下:

(1) 持久性标准: 用 $t_{1/2}$ 来判断, 在水体中为大于 60 d, 在土壤中为大于 180 d, 在沉积物中为大于 180 d。

(2) 生物积累性基准: 用生物浓缩系数(BCF)或者生物积累系数(BAF)值来判断, BCF 或 BAF > 5000; 如果没有 BCF 和 BAF 的数据, 则通过正辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)来判断, $\log K_{ow} > 5$ 。

第一作者: 黄俊, 男, 1976 年出生, 现为清华大学环境科学专业在读博士研究生。

* 国家重点基础研究专项经费资助项目(G1999045711)

(3) 远距离环境迁移的潜在能力: 在远离排放源的地点测得的该化学品的浓度足以引起关注, 或监测数据显示该化学品可能已进行了远距离的环境迁移, 或环境归趋特性和/或模型结果显示该化学品具有通过空气、水或迁徙物种进行远距离环境迁移的能力, 以及转移到远离物质排放源地点的某一环境受体的潜在能力。对于通过空气大量迁徙的化学品, 在空气中的 $t_{1/2}$ 应大于 2 d。

(4) 不利影响基准: 有证据表明其对人类健康和环境产生不利影响, 因而有理由将之列入本公约适用范围的证据; 或有表明其可能对人类健康或对环境造成损害的毒性或者生态毒性数据。

2 本研究的筛选策略与流程

2.1 数据源

本研究的目标是中国现有化学物质中可能的 POPs 物质, 因此采用了国家环保总局《中国现有化学物质名录》数据库的最新版本即 2000 年版^[4] (下文简称《名录 2000》) 作为原始数据集, 该数据库中共包括 26 707 中国现有的化学物质。

2.2 采用的计算机软件

本研究采用的是美国国家环保署 (U. S. PEA) 与美国 SRC 公司 (Syracuse Research Corporation) 联合开发的 EPI Suite V 3.10 软件^[5]。这套软件包括了 11 个独立的有机物性质估算软件及 1 个外壳软件, 可以对生物降解、光降解及水解反应速率常数、 $\log K_{ow}$ 、BCF、亨利常数、熔沸点、饱和蒸气压、 K_{oc} 及毒性指标等性质参数进行估算。EPI Suite 还集成了加拿大多伦多大学的 Mackay 提出的第三级 (Level III) 逸度算法 (Fugacity Approach) 多介质模型^[6,7], 用于估算化合物在各环境介质中的分布百分数, 进而计算各介质中的半衰期。软件支持批处理, 可以自动顺序处理多个物质。

2.3 采用的筛选标准及策略

根据 1 中所列出的 POPs 物质判断标准, 进行适当的放宽或者简化处理, 一是考虑到现有计算机辅助工具 (EPI Suite) 本身的局限性, 二是希望能够尽可能地不漏掉可能的 POPs 嫌疑物质。也就是说, 本研所得到的筛选结果是一个相对较大的初步筛选结果, 最后所采用的标准如表 1 所示。

关于表 1 的几点说明:

(1) 持久性 只要在三种典型的环境介质 (水体、土壤、沉积物) 的任一种中达到半衰期判据, 则认为其具有持久性。

表 1 本研究所采用的 POPs 筛选标准

项 目	标 准
持久性	$t_{1/2}$ 水体 > 60 d 或 $t_{1/2}$ 土壤 > 180 d 或 $t_{1/2}$ 沉积物 > 180 d 或
生物累积性	$\log K_{ow}$ > 5 或 BCF > 5000
长距离迁移能力	$t_{1/2}$ 空气 > 2 d 且 在空气中的分配百分比 > 10%
毒性	分子式中含有 Cl 原子

(2) 生物累积性 由于现有的 BCF 或 BAF 的实验测定值还很少, 且不同研究者测得的值由于测定方法的不同而可比性较差, 因此利用计算机程序来进行估算是一种常用的方法, 而估算的原理主要是利用 BCF 与 $\log K_{ow}$ 之间的相关性, 因此我们认为, $\log K_{ow}$ 的判据要优先于 BCF 的判据。

(3) 长距离迁移能力 这里采用《公约》表述中的定量判据, 而对描述性的判据未作考虑。这主要是因为现有的计算机辅助工具尚不能很好地处理定性的判据, 而且关于各种化学物质的环境调查数据非常匮乏, 而且很不规范和系统。另外, 借鉴荷兰 PBTs 筛选的标准, 引入了在空气中的分配百分比的限制, 因为物质能够进入空气介质是其长距离迁移的一个必要前提。

(4) 毒性 经试算, EPI Suite 的毒性数据估算能力相当弱, 这是由于软件用于毒性估算时其适用的范围是无机物、有机金属、高聚物、染料和表面活性剂, 而对象数据库中大多数的化学物质并不属此列。考虑到《公约》中现有 POPs 物质无一例外均为含氯有机物, 而氯原子的存在恰恰是有机物具有毒性的重要原因, 因此, 在本研究中作为一种初步筛选, 采用了一种简单的判据, 即分子中存在氯原子。

2.4 采用的筛选流程

借鉴荷兰建设规划和环境部 (Ministry of VROM) 提出的“持久的生物富集性有毒物质 (PBTs) 自动筛选流程^[8], 结合我国的情况采用了下面的六步筛选流程:

第一步, 从《名录 2000》的 26 707 种物质出发, 剔除其中的无机物, 然后筛选出其中的含氯有机物, 并查得其相应的化学文摘登录号 (CAS Number), 得到集合 A;

第二步, 由于 EPI Suite 的估算基础是该物质具有 SMILES 命名, 因此接下来利用软件内嵌的 SMILECAS 数据库剔除掉集合 A 中不具有 SMILES 命名的物质, 得到集合 B;

第三步, 对集合 B 中的化学物质, 采用 EPI

Suite 软件估算其 $\log K_{ow}$ 值。由于系统自带有一个 K_{ow} 的实验值数据库, 本研究中采用的策略是, 实验测得值优先于估算值, 即如果存在实验值, 则弃去估算值, 然后适用 $\log K_{ow}$ 判据, 得到集合 C;

第四步, 对集合 C 中的物质采用 EPI Suite 计算各物质在水体、土壤、沉积物各环境介质中的半衰期, 这个过程实际上是 EPI Suite 综合调用了其中的 AOPW N、B D W N 以及逸度算法模块进行计算所得出的结果, 对计算结果适用表 1 中的持久性标准, 得到集合 D;

第五步, 调用 EPI Suite 软件中逸度算法 (Level III) 模块, 计算物质进入环境后在稳态假设条件下在空气中的分配百分比, 对于这个值大于 10% 的物质, 适用表 1 中的长距离迁移能力, 得到集合 E;

第六步, 对集合 E 中的化学物质进行人工识别, 确定其化学类归属, 并进行结果分析。

3 结果与分析

3.1 筛选结果

以《名录 2000》中 26 707 种我国现有化学物质为对象, 按照 2.4 中描述的流程进行筛选, 最终得到 111 种化学物质。经考察其中: 农药类 12 种, 染料类 11 种, 颜料类 18 种, 金属盐类 24 种, 胺类 17 种, 酮类 10 种, 酰胺类 6 种, 氯代脂肪烃 2 种, 醚类 2 种, 及其他 9 种。

限于篇幅, 这里不列出所有的筛选结果, 仅以农药和染料这两类与我国化工行业及工农业生产密切相关的化学物质为例列出结果, 如表 2 和表 3 所示。

表 2 筛选结果中的农药类 (12 种)

CAS 登记号	化学物质名称
60-57-1	狄氏剂
72-20-8	异狄氏剂
50-29-3	滴滴涕 (DDT)
789-02-6	邻, 对'-滴滴涕 (o, p'-DDT)
68679-99-2	滴滴伊 (DDE; 1, 1'-(二氯乙烯基) 双(氯苯))
72-55-9	滴滴伊 (DDE; 1, 1'-(二氯乙烯基亚基) 双(4-氯苯))
3424-82-6	邻, 对'-滴滴伊 (o, p'-DDE; 3-邻氯苯基-2-对氯苯基-1, 1-二氯乙烯)
72-54-8	对, 对'-滴滴涕 (p, p'-DDD; 1, 1'-(2, 2-二氯亚乙基) 双(4-氯苯))
118-74-1	六氯苯(六氯代苯; 全氯代苯)
115-32-2	三氯杀螨醇(开乐散)
133-49-3	五氯苯硫酚
68359-37-5	氟氯氰菊酯(百树得)

3.2 结果分析

(1) 经过对《名录 2000》数据库的检索, 目前在《公约》中被列入首批控制名单的 12 种 POPs 物质中, 共有狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、六氯苯 4 种已被

收录, 而从表 2 中可以看出, 这 4 种(类)物质全部进入了筛选结果, 这证明了本研究所采用的筛选方法的可行性。

表 3 筛选结果中的染料类 (11 种)

染料类别	CAS 登记号	化学物质名称
分散染料	67923-43-7	C. I 分散黄 163
	37672-70-1	C. I 分散橙 62
	23355-64-8	C. I 分散棕 1
	40880-51-1	C. I 分散红 43
	6232-56-0	C. I 分散橙 5
	5261-31-4	分散橙 30
还原染料	1324-55-6	还原艳紫 RR
	130-20-1	还原蓝 BC
活性染料	3687-67-0	C. I 还原黑 1
	14692-76-3	C. I 活性蓝 13
酸性染料	52584-47-1	C. I 酸性黄 72

(2) 对于《公约》首批控制名单中未被列入名录的 8 种物质进行考察, 其中: 艾氏剂和灭蚁灵在我国未形成生产规模; 氯丹、七氯、毒杀芬在我国的生产规模较小, 且已停产多年; 多氯代二苯并-对-二恶英 (PCDDs)、多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 属于非人为制造的副产物, 我国关于二恶英类的认识和研究基础还相当薄弱, 而多氯联苯 (PCBs) 类本身是多种化学结构的混合物, 各种结构之间的性质差异非常大, 其中主要是高氯取代的 PCB 物质属于 POPs, 在《名录 2000》中收录的唯一的 PCBs 类物质为 4-氯-1, 1'-联苯 (CAS 号为 2051-62-9), 经复查, 该单氯取代的 PCB 物质确实不属于 POPs 范畴。

(3) 滴滴涕 (DDT) 的代谢产物——滴滴伊 (DDE)、滴滴滴 (DDD) 也进入筛选结果, 这与目前有关的环境化学研究的结果是一致的。

(4) 在农药类中, 还有三种未被列入控制: 三氯杀螨醇(开乐散)、五氯苯硫酚、氟氯氰菊酯(百树得), 其中最值得注意的, 在我国作为取代滴滴涕和六六六而大量生产和使用的三氯杀螨醇也是一种 POPs 嫌疑物质(六六六本身也已被列入 1998 年美国、加拿大和欧洲 32 个国家正式签署的《关于长距离越境空气污染物公约》规定的需控制的 POPs 物质名单中^[9]), 其相关性计算结果列于表 4 中。

表 4 三氯杀螨醇的性质计算结果

项 目	标 准
持久性	$t_{1/2}$ 水体 = 3 600 h > 60 d
	$t_{1/2}$ 土壤 = 3 600 h 接近于 180 d
	$t_{1/2}$ 沉积物 = 14 400 h > 180 d
生物累积性	$\log K_{ow} = 5.02$ (实验值) > 5 BCF = 1464
长距离迁移能力	$t_{1/2}$ 空气 = 74.81 h > 2 d H = $2.42 \times 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}$
水生毒性	大型蚤 (Daphnid), 48 h: 8.57×10^{-5} ($\mu\text{C}_{50} \cdot \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 鱼: 0.175 (14 d), 0.484 (96 h)

注: 表中 H 为 25 °C 下的亨利常数

表 4 中的数据基本符合筛选标准,除了 BCF 估算值以外。需要指出的是,软件的计算结果报告中显示软件在估算 BCF 值时,采用的 QSAR 方程为 $\lg BCF = 0.77 \lg K_{ow} - 0.70 + \text{Correction}$,但是软件在现有的内置数据库中无法找到对应的校正项 (Correction) 而采用了系统的默认值,因此这个估算值是不准确的;而 $\lg K_{ow}$ 是从 EPI Suite 内置数据库中取出的实验测定值,较为可靠。根据上述情况,可以认为三氯杀螨醇是一种 POPs 嫌疑物质。

(5) 筛选结果中除农药外的另一个重要类别为染料类,共有 11 种物质,如表 3 所示。值得注意的是 6 种分散染料和 3 种还原染料,它们在我国的生产和使用量都相当大。尤其是分散染料,据 1998 年的数字我国当年产量达到了 12.6 万 t,占当年染料总产量的一半^[10]。我国目前已成为世界主要的染料生产国,在环保呼声越来越高的今天,必须加强对染料的科学管理,对不符合环境利益的低档染料要逐步列入控制和淘汰。

(6) 在 17 种胺类物质中,有相当部分属于德国政府和欧共体于 1994 年 7 月公布的禁止在与人体接触的纺织品和其他物品上使用 22 种致癌芳香胺^[10]或者是它们的同系物。

(7) 《名录 2000》是我国当前最权威的关于现有化学物质的官方数据库,目前共收录了 26 707 种物质,这个数字比起许多发达国家的数字来要小得多。由于底数较小的原因,本研究最后所筛选得到的 POPs 嫌疑物质为 111 种,这个数字同样也要比许多发达国家的数字小得多,如荷兰的筛选结果为 301 种^[8]。因此在当前进一步完善我国化学物质的管理制度,加强对包括 POPs 在内的有毒有害化学物质的控制,为时未晚,而开发和利用 POPs 物质筛选软件,辅助专家对现有化学物质及新化学物质进行筛选,将对实现上述目标具有重要的意义。

4 结 论

(1) 按照合理、简便的原则建立了 POPs 计算机辅助筛选的判断标准和流程,并采用 EPI Suite 软件对中国现有化学物质进行了筛选,最终得到了 111 种 POPs 嫌疑物质。

(2) 目前化学物质的数量非常庞大,仅美国化学文摘(CA)登记的已近 3.3×10^7 种,其中有机物超过 1.86×10^7 种,这个数字还在以每天数以千计的速度不断增长,与之相对应的是越来越多的污染物在环境中被检出。能够通过实验手段来进行风险

评价的化学物质无疑只能占极小的比例,因此各种基于 QSAR 的计算机估算软件成为必要而有效的辅助手段。

(3) 本研究采用的方法同样适用于对新化学物质的预警性筛选,如果计算机工具认为某种新物质具有 POPs 嫌疑,则相关管理部门可以敦促要求登记的厂商提供详细的风险评价资料以保证其确实不是 POPs 物质,这将有效地阻止可能的新 POPs 物质在我国被大量生产和使用。

(4) 与我国历史上曾经进行过“环境优先污染物”黑名单研究相比^[11,12],本研究在目的上专门定位于我国现有化学物质范围内的持久性有机污染物 (POPs) 嫌疑物质的筛选;在方法上侧重于计算机辅助工具对包括数万种化学物质的大样本集的快速筛选,对今后我国履行《公约》过程中增强对受控名单的预见性并制定相应的对策具有实际的借鉴作用。

参考文献

- 1 Jones K C, Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 1999, 100: 209~221
- 2 岳瑞生 《关于就某些持久性有机污染物采取国际行动的斯德哥尔摩公约》及其谈判背景. *世界环境*, 2001, (1): 24~28
- 3 Dallas A, Philip H H. Evaluating potential POP/PBT compounds for environmental persistence. New York: Syracuse Research Corporation, 1999
- 4 国家环保局化学品登记中心. 中国现有化学物质名录 2000 年版. 软著登字 0002898 号. 2001
- 5 U. S. EPA's Office of Pollution Prevention Toxics, Syracuse Research Corporation (SRC). EPI Suite V3.10. Washington, April 2000
- 6 Mackay D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: Lewis Publishers, CRC Press, 1991. 67~183
- 7 Mackay D. Assessing the fate of new and existing chemicals: a five-stage process. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15(9): 1618~1626
- 8 Han B, Froukje B, Peter O. Selection and evaluation of persistent, bioaccumulative and toxic criteria for hazard assessment. In: Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals, Washington: American Chemical Society, 2000. 101~113
- 9 李政禹. 国际上持久性有机污染物的控制动向及其对策. *现代化工*, 1999, 19(7): 5~9
- 10 章杰, 张皆怡. 我国染料工业的现状和发展. *现代化工*, 2000, 20(1): 2~5
- 11 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 12 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单. *中国环境监测*, 1990, 6(4): 1~3

责任编辑: 陈泽军 (收到修改稿日期: 2002-04-08)