

氯化度对饮用水中消毒副产物安全标准的影响^{*}

杨宏伟 蒋展鹏 管运涛 W. Z. Tang A. J. Pierotti

提要 研究了 7 种消毒副产物的单变量毒性 QSAR 模型。毒性指标采用了 3 种毒性安全标准,包括 L TEC, L TEA 和 RfD; 分子描述符采用了 3 个物理化学常数,包括 $\log P$, HOMO, LUMO。分别研究了 3 个分子描述符与 3 个毒性安全标准之间的相关性,并得出了各自的 QSAR 方程。

关键词 消毒副产物 QSAR 模型 毒性安全标准 分子描述符

随着人们的生活水平不断提高,人们对饮用水的安全日益重视和关切。但是现在全世界的自来水大部分用氯气来消毒,氯气会与水中痕量的有机物发生反应,产生各种氯代有机副产物,而许多氯代有机物对有机体都是有毒害作用的。到目前为止,已经发现了超过 500 种的消毒副产物,在这众多的消毒副产物中,仅有少数有机物是有毒性数据的。如果对如此多的消毒副产物都一个一个进行试验来确定它们的毒性,将耗费大量的人力和物力,并且需要很长的时间才能得到所有的毒性数据,在现实中这种方法太不经济,效率也太低。

定量结构活性关系(QSAR)^[1],是在本世纪 60 年代才逐步发展起来的一种预测方法,这种预测方法所依据的原理是:一种化合物的性质,包括物理、化学和生物特性,是由这种化合物分子本身的结构决定的,也就是化合物的结构与性质之间存在着必然的联系。QSAR 模型就是用数学模型把化合物的结构与性质之间的这种必然的联系表达出来。目前 QSAR 模型在很多领域有了成功的应用。因此根据已知结构和毒性的消毒副产物,选择合适的分子描述符,找出其规律,建立 QSAR 模型,再用这个模型来预测已知结构的消毒副产物的毒性,这将是一项非常有意义的工作。

要建立准确可靠的 QSAR 模型,首先必须具有已知结构消毒副产物的毒性数据,这些毒性数据可以是各国制定的不同的毒性安全标准。其次是需要选择合适的分子描述符来表达化合物的分子结构,用于 QSAR 模型中的分子描述符可分为 3 类^[2],疏

水性参数(HP),电性参数(EP),空间参数(SP)。对于消毒副产物来说,一般都是卤代化合物,卤素原子对未取代分子的电性参数和疏水性参数将产生很大的影响,而对分子的空间参数的影响则较小。最常用的疏水性参数是辛醇/水分配系数 $\log P$,最常用的电性参数有最低空轨道能量 LUMO,前线轨道能量 HOMO,二者的能量差 HOMO - LUMO(ΔE),以及偶极矩。要选择哪几个分子描述符来作为最终 QSAR 模型中的参数,就需要通过研究消毒副产物的毒性分别与这些分子描述符之间的相关性来最后确定。

1 研究方法和内容

在本研究中,所采用的系列化合物是:苯、1,2,4-三氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,4-二氯苯、氯苯、六氯苯等共 7 种化合物。这些化合物的毒性数据采用的是美国环保局提供的各种毒性安全标准,包括 L TEC、L TEA 和 RfD 3 个标准,这 3 个标准所采用的单位均是 mg/L。其中 L TEC 是指 10kg 的小孩连续饮用 7 年含污染物的饮用水而没有致癌影响的污染物的最高浓度;L TEA 是指 70kg 的成人连续饮用 7 年含污染物的水而没有致癌影响的污染物的最高浓度;RfD 是参考剂量,指人们长期饮用而可能不会造成明显有害影响的饮用水中污染物的估计浓度。这些化合物的分子描述符采用的疏水性参数为辛醇/水分配系数 $\log P$,采用的电性参数是最低空轨道能量 LUMO 和前线轨道能量 HOMO。其中辛醇/水分配系数 $\log P$,是用软件 ClogP3.15 版来计算的。HOMO 和 LUMO 是采用软件 SPARTAN 来计算的。本文分别研究了 3 个毒性安全标准与 3 个分子描述符之间的相关性。最后的数据拟

^{*}国家自然科学基金资助留学人员“两个基地”项目(59910760984)。

合用软件 Excel 97 处理,给出了拟合的直线方程和相关系数平方值以及其它统计数据。

2 结果与讨论

在 Excel 97 所作的图中,横坐标是分子描述符,纵坐标是毒性安全标准。由于毒性安全标准值越大表明该化合物的毒性越小,这与人们的常规思维方式是相反的,因此为了符合人们的常规思维方式,并且使得纵坐标的值比较合适,所以纵坐标采用毒性安全标准倒数的对数值,此时纵坐标越大表明该化合物的毒性越大。

2.1 $\log P$ 与毒性安全标准之间的相关性

辛醇/水分配系数 $\log P$ ^[3] 实际上表征的是化合物的亲脂性。一个化合物要对有机体产生毒害作用,首先就必须通过有机体细胞的细胞膜才能与有机体中的目标分子作用,而细胞膜是由磷脂双分子层组成的,所以亲脂性的化合物比亲水性的化合物更容易通过这一层细胞膜,也就是说 $\log P$ 的值越大,该化合物就越容易通过细胞膜,就可能对有机体造成更大的危害。从理论上讲,分子中氯原子数越多,则分子的极性越小,其 $\log P$ 的值越大,所以它对有机体所造成的危害也可能越大。

图 1 是 L TE C 与 $\log P$ 之间的相关性。从图 1 中可以看出随着化合物的 $\log P$ 值的增加,其毒性也随着增加;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图 1 中得到的直线方程为 $y = 0.6565x - 2.6361$,式中 x 为横坐标的值, y 为纵坐标的值(以下未经说明, x 和 y 的含义不变)。相关系数的平方为 $R^2 = 0.6014$,样本数为 $n = 7$,在此样本数下相关性低于 0.7755 的可能性在 2%到 5%之间。

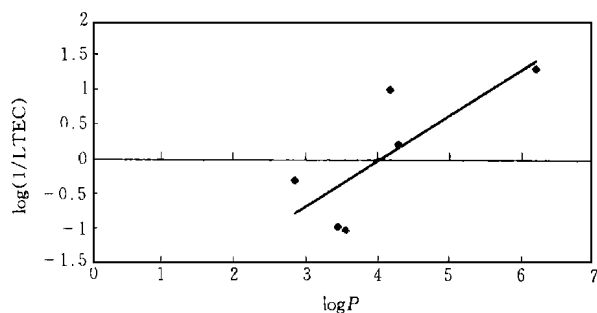


图 1 L TE C 和 $\log P$ 之间的相关性

图 2 是 $\log P$ 与 L TE A 之间的相关性。从图 2 中可以看出随着化合物的 $\log P$ 值的增加,其毒性也随着增加;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图 2 中得到的直线方程为 $y = 0.6788x - 3.3937$,相关系数平方为 $R^2 = 0.6102$,样本数为 $n = 7$,在此样本数下相关性低于 0.7812 的可能性在 2%到 5%之间。

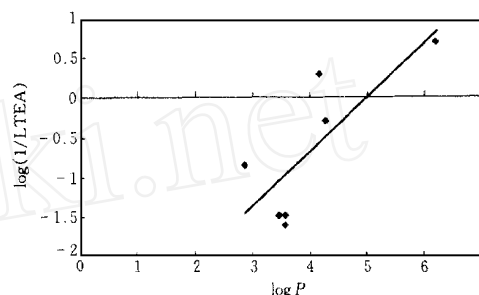


图 2 $\log P$ 与 L TE A 的相关性

图 3 是 $\log P$ 与 RfD 之间的相关性。从图 3 中可以看出随着化合物的 $\log P$ 值的增加,其毒性也随着增加;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图 3 中得到的直线方程为 $y = 0.6123x - 0.7255$,相关系数平方为 $R^2 = 0.7002$,样本数为 $n = 7$,在此样本数下相关性低于 0.8371 的可能性在 1%到 2%之间。

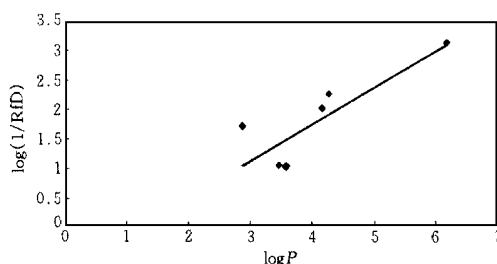


图 3 $\log P$ 和 RfD 的相关性

2.2 LUMO 与毒性安全标准之间的相关性

最低空轨道能量 LUMO^[4] 表征了化合物接受电子的能力,即该化合物的亲电能力或氧化能力,随着分子中氯原子数的增加,化合物的 LUMO 将降低,而该化合物的亲电能力则会增加,反应活性也会随之增加,从而提高了该化合物的毒性。

图 4 是 LUMO 与 L TE C 之间的相关性。从图

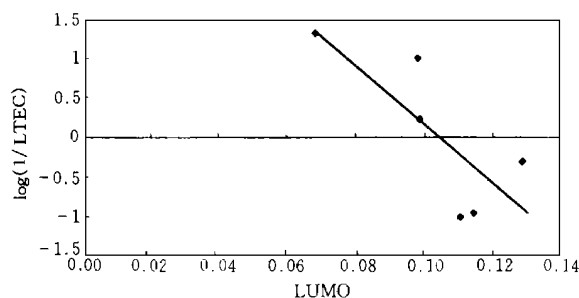


图4 LUMO与LTEC的相关性

4中可以看出随着化合物的LUMO值的增加,其毒性随着减小;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图4中得到的直线方程为 $y = -37.10x + 3.868$, 相关系数的平方为 $R^2 = 0.6020$, 样本数为 $n = 7$, 在此样本数下相关性低于0.7759的可能性在2%到5%之间。

图5是LUMO与LTEA之间的相关性。从图5中可以看出随着化合物的LUMO值的增加,其毒性随着减小;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图5中得到的直线方程为 $y = -38.139x + 3.3089$, 相关系数的平方为 $R^2 = 0.6043$, 样本数为 $n = 7$, 在此样本数下相关性低于0.7774的可能性在2%到5%之间。

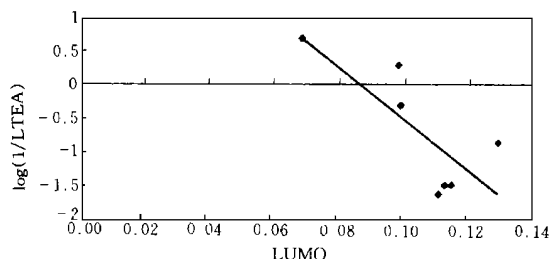


图5 LUMO与LTEA的相关性

图6是LUMO与RfD之间的相关性。从图6中可以看出随着化合物的LUMO值的增加,其毒性随着减小;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图6中得到的直线方程为 $y = -33.181x + 5.1931$, 相关系数的平方为 $R^2 = 0.6455$, 样本数为 $n = 7$, 在此样本数下相关性低于0.8034的可能性在2%到5%之间。

2.3 HOMO与毒性安全标准之间的相关性

前线轨道能量HOMO表征了一个化合物提供电子的能力,即该化合物的亲核能力或还原能力。HOMO的绝对值越大,则该化合物的还原能力越强。因此化合物的氯代程度越高,其反应活性也就越高,化合物的毒性也就越强。

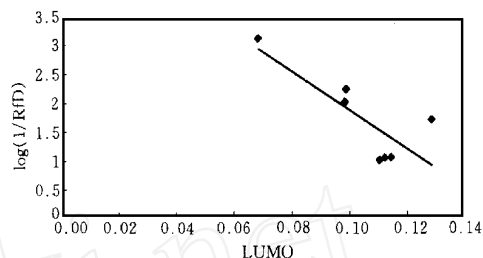


图6 LUMO与RfD之间的相关性

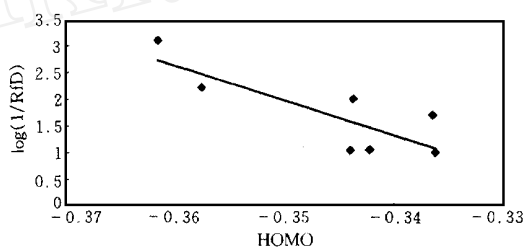


图7 HOMO与RfD的相关性

图7是HOMO与RfD之间的相关性。从图7中可以看出随着化合物的HOMO值的增加,其毒性随着减小;从氯原子数来看,分子中氯原子数越多,则该化合物的毒性也越大,这些结论是与理论分析结果相一致的。从图7中得到的直线方程为 $y = -65.154x - 20.811$, 相关系数的平方为 $R^2 = 0.6656$, 样本数为 $n = 7$, 在此样本数下相关性低于0.8158的可能性在2%到5%之间。

3 结论

从以上的研究可以得出以下几点结论:

(1)所研究的3种分子描述符与3种消毒副产物毒性安全标准之间有一定的相关性,其中最低空轨道能量LUMO与辛醇/水分配系数 $\log P$ 和3种毒性安全标准都有较好的相关性,而前线轨道能量HOMO仅与RfD的相关性较好。

(2)研究结果表明,不管研究哪一种分子描述符与哪一种毒性安全标准的相关性,最终得出的结论都是,只要消毒副产物中的氯原子数越多,那么该消毒副产物的毒性安全标准就越低,其毒性也就越高。

近区模型用于污水海洋排放扩散器结构概念设计的研究

何强 陈刚 钟坚

提要 污水海洋排放处置污水时需要分析排放口近区的稀释特性和水质,近区的稀释和污水场的形成与扩散器结构密切相关。提出用近区模型对污水海洋排放扩散器结构进行概念设计的方法,将扩散器结构与近区的稀释紧密联系。分析近区水质的各种要求以确定合适的扩散器结构,同时结合扩散器水力学和工程上的要求,优化扩散器的结构。概念设计对于工程的设计具有指导作用,采用概念设计优化扩散器结构的同时尽量减小对环境的影响。此外,作者还开发了用于概念设计的应用软件。

关键词 污水排海 扩散器 概念设计 近区模型

污水排海工程是污水处理和处置的一种常用方法。在污水排海中,需要合理利用海洋的稀释和净化容量,否则会造成海洋污染和海洋的生态破坏。扩散器的结构直接影响污水排放后在近区的污水场的形成,不同的环境保护需求所要求的水质不同,对扩散器结构的要求可能也不一样。以前的工程多采用线源模型指导扩散器的结构设计^[1~2],这与实际工程中的竖管型扩散器不相吻合。近年来海洋排放近区模型研究取得很大进展,出现了一些三维模型。运用这些模型来模拟污水排放后的近区污水场状况(如初始稀释度),将污水排放近区的水质影响同扩散器结构紧密地联系起来。尤其在污水海洋处置的环境影响研究或可行性研究阶段,在扩散器结构设计还没有进行的情况下,采用本论文提出的竖管式扩散器结构概念设计的方法不仅可以评价污水排海对环境的水质影响,还可以帮助优化扩散器结构,对实际的设计具有指导作用。本文将结合个例阐述如何将近区模型用于扩散器结构的概念设计。

1 扩散器结构与要求

1.1 扩散器结构的参数

早期的扩散器只是一根末端开口的管子,而现在的扩散器则沿管道方向在末端设置多个竖管,并在竖管末端设置多个喷口,称为竖管型扩散器。

扩散器结构设计的内容在于确定扩散器各部分的尺寸,将扩散器结构进行简化后(见图1),包括:扩散器的管径、竖管根数、每根竖管上的喷口数、喷口直径和扩散器长度。喷口的喷射流量、流速和角度是影响近区初始稀释度和近区污水场的关键因素。这些因素反映到扩散器的结构上与竖管根数、每根竖管上的喷口数和喷口直径有关。扩散器的管

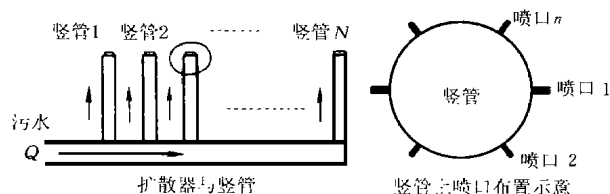


图1 竖管型扩散器结构与喷口布置示意

参考文献

- 1 Barratt M D. A quantitative structure-activity relationship for the eye irritation potential of neutral organic chemicals. *Toxicology Letters*, 1995, (80): 69~74
- 2 王飞越,陈雁飞. 有机物的结构-活性定量关系及其在环境化学和环境毒理学中的应用. *环境科学进展*, 1994, (2): 26~51
- 3 Richard A M, Hunter E S. Quantitative structure-activity relationships for the developmental toxicity of haloacetic acids in mammalian whole embryo culture. *Teratology*, 1996, (53): 352~360

- 4 Nendza M, Russom C L. QSAR modeling of the ERL-D fathead minnow acute toxicity database. *Xenobiotica*, 1991, (21): 147~170

○作者通讯处:杨宏伟 蒋展鹏 管运涛 100084 清华大学
环境科学与工程系

电话:(010)62784527(O)

W. Z. Tang A. J. Pierotti 美国佛罗里达国际大学
土木与环境工程学系

收稿日期:1999-8-26