

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲,赵三平,周文	(1645)
环境损害评估:国际制度及对中国的启示	张红振,曹东,於方,王金南,齐霖,贾倩,张天柱,骆永明	(1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛,颜增光,贺萌萌,张超艳,侯红,李发生	(1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑,刘萌,朱军	(1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君,席北斗,何连生,邓祥征,吴锋,王鹏腾	(1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪,康荣华,罗遥,段雷	(1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕,李怀恩	(1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰,黄小平,施震,刘庆霞	(1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南,秦延文,郑丙辉,张雷,曹伟	(1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI和M-AMBI法	蔡文倩,孟伟,刘录三,朱延忠,周娟	(1725)
温州城市降雨径流中BOD ₅ 和COD污染特征及其初始冲刷效应	王骏,毕春娟,陈振楼,周栋	(1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙,沈芳,张晋芳	(1745)
香溪河库湾春季pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功,黄文敏,毕永红,胡征宇,赵玮,朱孔贤	(1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨,龙天渝,伞磊,安强,黄允秋	(1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁,张泽华,王红宇,胡仕斐,李青松	(1767)
纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相Fenton反应催化氧化邻苯二酚	何洁,杨晓芳,张伟军,王东升	(1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟,刘国光,吕文英,姚锐,周丽华,谢成屏	(1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝,李华楠,徐冰冰,齐飞,赵伦	(1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳玉荣,魏清伟,杨仁斌,许振成,曾东	(1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康,冯永宁,王宝宝,王晓昌	(1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉,胡梦蝶,马邕文,黄明智	(1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐,胡筱敏,英诗颖,王芳	(1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣,张海珍,王磊,王旭东,赵亮	(1822)
倒置A ² /O-MBR处理城市污水的中试研究	张健君,邹高龙,杨淑芳,丁星,王莉,毛乾庄,杨丹	(1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹,周伟丽,王晖,何圣兵	(1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与N ₂ O释放特性	梁小玲,李平,吴锦华,王向德	(1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全,李锋民,吴乾元,胡洪营	(1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春,刘潇威,郑顺安,周启星,李松	(1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣,王浙明,许明珠,何华飞	(1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣,廖求文,杨亚楠,戴九松	(1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏,陈永亨,李晓宇	(1877)
咪唑类离子液体毒性的QSAR/QSPR研究	赵继红,赵永升,张宏忠,张香平	(1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚,米文宝,马振宁,王婷玉	(1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟,付瑞英,赵仁鑫,赵文静,郭江源,张君	(1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢,杨冰玉,吴水平,王新红,陈晓秋	(1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲,能昌信,王彦文,董路	(1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,郭江源,张君	(1915)
海洋细菌N3对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君,黄洪辉,齐占会,胡维安,田梓杨,戴明	(1922)
1株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌LY01的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇,杨新萍,王世梅,梁银	(1930)
1株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚,尹华,叶锦韶,常晶晶,彭辉,张娜,何宝燕	(1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝,Giulio Franco,李晓豹,卢晓霞,侯珍,杨君君	(1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群B-737及发酵特性	裴瑞林,信欣,张雪乔,周迎芹,姚力,羊依金	(1951)
1997~2011年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆,田贺忠,杨懂艳,邹本东,鹿海峰,林安国	(1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥,邓学良,吴必文,洪杰,张苏,杨元建	(1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬,银燕,秦彦硕,陈魁	(1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华,赵金平,段菁春,马永亮,贺克斌,杨复沫	(1982)
福建省三大城市冬季PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷,陈进生,胡恭任,徐玲玲,尹丽倩,张福旺	(1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁,刘卫,赵修良,王广华,姚剑,曾友石,刘遂庆	(1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄,吴迺名,段玉森,伏晴艳,张懿华,王东方,王茜	(2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏,郑祥民,周立旻	(2010)
厦门秋季近郊地面CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽,穆超,邓君俊,赵淑惠,杜可	(2018)
GC-MS和GC-ECD同时在线观测本底大气中的HCFC-142b	郭立峰,姚波,周凌晔,李培昌,许林	(2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国,欧阳志云,刘芃,孙力,王小勇	(2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇,王伯光,唐小东,刘舒乐,何洁,张春林	(2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌,李兴华,徐洪磊,程金香,王忠岱,肖杨	(2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿,王钧伟	(2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博,李巍	(2057)
《环境科学》征订启事(1652)	《环境科学》征稿简则(1789)	信息(1807,1821,1881,1987)
编辑征稿通知(1863)		

咪唑类离子液体毒性的 QSAR/QSPR 研究

赵继红¹, 赵永升¹, 张宏忠¹, 张香平²

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 离子液体因其独特的物化性质广受关注, 被誉为“新一代绿色溶剂”。用定量结构-性质/活性相关(QSAR/QSPR)方法建立了43种咪唑类离子液体毒性的多元线性回归预测模型, 并用10种物质进行了外部测试。模型中包含了启发式算法筛选出的6个结构描述符, 其统计数据分别为 $R^2 = 0.921$, $R_{CV}^2 = 0.894$, $F = 70.35$, $S^2 = 0.098$, 外部测试集的 $R^2 = 0.952$ 。结果表明, 该模型具有良好的可靠性, 可用于咪唑类离子液体的毒性预测。

关键词: 离子液体; 毒性; QSPR/QSAR; 启发式算法; 模型

中图分类号: X174 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1882-05

QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids

ZHAO Ji-hong¹, ZHAO Yong-sheng¹, ZHANG Hong-zhong¹, ZHANG Xiang-ping²

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Ionic liquids have received lots of attention due to their physical and chemical characteristics. They are honoured the sustainable “Green Solvent”. In this paper, the QSPR/QSAR (quantitative structure-property/activity relationships) method was used to study the quantitative relationship between the toxicity and structure of 43 kinds of imidazolium ionic liquids, 10 kinds of substances were used to carry out the external test. The model contains six structural descriptors selected from Heuristic Method, and R^2 , R_{CV}^2 , F and S^2 of the model were 0.921, 0.894, 70.35, 0.098 respectively. Test set was used to conduct external validation, and the R^2 was 0.952. The result showed that this model had good reliability, and can be used to predict the toxicity of imidazolium ionic liquids.

Key words: ionic liquids; toxicity; QSPR/QSAR; heuristic method; model

离子液体^[1] (room temperature ionic liquids, RTILs)是在室温下呈液体状态的盐类物质,通常由有机阳离子和无机阴离子组成。近年来,离子液体由于具有蒸汽压低、电导率高、不易燃烧、性质可调节等一系列的优点,受到广大科研工作者的广泛关注,被认为是继水和超临界二氧化碳之后的“新一代绿色溶剂”^[1~4]。因此,离子液体广泛用于催化、合成、分离、电化学等领域^[5~10]。由于离子液体的数量理论上可以到达 10^{18} 之多^[11],通过实验筛选特定功能的离子液体的工作量是巨大的,因此需要一定的规律和理论的指导。而定量结构-性质/活性相关(quantitative structure-property relationship, QSPR/quantitative structure-activity relationship, QSAR)方法提供了解决这一难题的途径。QSPR/QSAR研究就是对一系列已知化合物进行定量的性质测定,分析其分子结构和性质之间的内在定量关系,通过建立数学模型来预测化合物的未知性质^[12]。

目前,QSPR/QSAR较多地用于预测离子液体的熔点、界面张力、电导率、黏度及热分解温度等物化性质,并取得了良好的效果^[13~17]。而对离子液体毒性的QSPR/QSAR研究则相对较少,原因是

离子液体的毒性研究相对于物化性质起步较晚,数据相对较少。英国皇家化学会曾指出:离子液体应用最大的障碍是其基本物理性质数据和毒理学信息方面的不足^[18]。

近年来,随着毒性数据的积累,研究者使用不同软件计算的描述符,建立了一些QSAR的毒性模型^[19~22]。而使用CODESSA软件,以离子液体对小白鼠IPC-81(白血病细胞)毒性为预测目标的QSAR模型的研究鲜有报道。本研究以离子液体对小白鼠的IPC-81的 EC_{50} ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)值为研究对象,利用CODESSA计算一系列分子结构描述符,采用启发式算法筛选描述符,建立了预测模型。研究结果对于揭示离子液体结构与毒性之间的规律及筛选和指导合成绿色无毒的离子液体将有着非常重要的意义。

1 材料与方法

1.1 研究对象

中国科学院过程工程研究所率先在国内建立了

收稿日期: 2012-07-12; 修订日期: 2012-10-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21036007)

作者简介: 赵继红(1968~),女,博士,教授,主要研究方向为环境科学, E-mail: zjh@zzuli.edu.cn

离子液体物化性质数据库^[23]。最近笔者收集了 2004 ~ 2012 年,29 种期刊,69 篇文献中关于离子液体的毒性数据,并对所收集的离子液体按阴阳离子进行分类、整理和编号,加入了此数据库。本研究选取了目前该数据库中所有的共 53 种咪唑类离子液体对小白鼠的 IPC-81 毒性数据 (EC₅₀ 值) 作为研究对象。所选取离子液体的阳离子均为咪唑类,阴离子分别为: Cl⁻、Br⁻、BF₄⁻、SCN⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻ 等。几种有代表性的离子液体结构见图 1。将所选咪唑类离子液体随机分为训练集和测试集两组,其中训练集 43 种,测试集 10 种。表 1、2 分别列出了训练集和测试集的离子液体及对应的 log₁₀EC₅₀ 值。

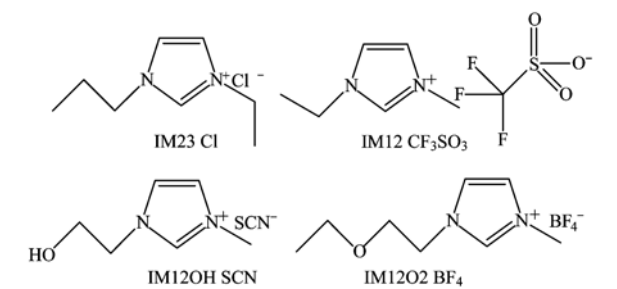


图 1 4 种代表性的离子液体结构图

Fig. 1 Scheme of chemical structures of several representative ionic liquids

1.2 结构优化及模型建立

为了得到精确的 QSAR 模型,所选择的分子结构描述符就要尽可能多的表征出分子结构的信息。本研究分子结构描述符的计算和模型的建立主要分为以下 3 步:①在 Chemoffice 中构建咪唑离子液体的阴阳离子结构,并使用其自带的 MM2 分子力场在原子层次上进行几何构型优化,将优化好的结构再使用 MOPAC 中 AM1 经验量化方法在电子层上进行进一步的优化。②使用 CODESSA 软件计算每个离子液体的结构描述符(159 ~ 167 个),所计算的描述符包括结构描述符、拓扑描述符、几何描述符、静电描述符。③使用 CODESSA 软件中的启发式算法^[24]将计算的描述符和毒性数值进行关联,筛选并建立最优模型。

1.3 模型验证

Gramatica 等^[25]认为模型的好坏取决于其是否具有良好的内部一致性和外部预测能力。本研究采用留一法^[26] (leave-one-out, LOO) 进行内部验证,用交叉验证系数 (R²_{CV}) 定量表示模型内部稳健程度,同时采用测试集进行模型的外部验证。

表 1 咪唑类离子液体毒性训练集实验值与预测值比较

Table 1 Comparison between calculated values and experiment data of training set for imidazolium ionic liquids

编号	化合物简称	CAS 号	预测值	实验值	残差
1	IM16 Cl	171058-17-6	2.71	2.82	-0.11
2	IM12Cl	65039-09-0	4.05	3.86	0.19
3	IM1-16Cl	61546-01-8	-0.07	-0.24	0.17
4	IM15Cl	171058-22-3	3.24	3.16	0.08
5	IM19Cl	171058-20-1	1.64	1.40	0.24
6	IM14 Br	85100-77-2	3.59	3.43	0.16
7	IM26 Br	547719-00-6	2.39	2.00	0.39
8	IM14 I	65039-05-6	3.41	3.48	-0.07
9	IM26 BF ₄	393550-29-3	2.13	2.26	-0.13
10	IM17 BF ₄	244193-51-9	2.08	2.58	-0.50
11	IM15 BF ₄	244193-49-5	2.79	3.09	-0.30
12	IM12 BF ₄	143314-16-3	3.43	3.44	-0.01
13	IM14 BF ₄	174501-65-6	3.12	3.11	0.01
14	IM16 BF ₄	244193-50-8	2.46	2.98	-0.52
15	IM18 BF ₄	244193-52-0	1.78	1.59	0.19
16	IM13 BF ₄	244193-48-4	3.37	3.45	-0.08
17	IM24 BF ₄	581101-91-9	2.62	3.26	-0.64
18	IM18OH Br	952429-65-1	1.88	2.36	-0.48
19	IM2-10 Br	581101-93-1	1.14	0.53	0.61
20	IM16-2Me BF ₄	384347-21-1	2.31	1.90	0.41
21	IM1-1Ph BF ₄	500996-04-3	2.88	2.97	-0.09
22	IM11O2 Cl	945996-02-1	4.08	3.60	0.48
23	IM12O2 Br	1012793-99-5	3.99	4.14	-0.15
24	IM12OH BF ₄	374564-83-7	3.65	3.48	0.17
25	IM14 SCN	344790-87-0	3.67	3.41	0.26
26	IM12 1COO	143314-17-4	4.13	4.23	-0.10
27	IM14 1O ₂ O ₂ OSO ₃	595565-54-1	3.45	3.15	0.30
28	IM16 (CF ₃ SO ₂) ₂ N	382150-50-7	2.46	2.24	0.22
29	IM12 CF ₃ SO ₃	145022-44-2	4.10	4.09	0.01
30	IM14 (CF ₃) ₂ N	710336-91-7	2.30	2.18	0.12
31	IM14 (CF ₃ SO ₂) ₂ N	174899-83-3	2.85	2.68	0.17
32	IM18 (CF ₃ SO ₂) ₂ N	178631-04-4	1.89	1.64	0.25
33	IM14 4MePhSO ₃	410522-18-8	3.31	3.19	0.12
34	IM12 1OSO ₃	516474-01-4	4.24	4.20	0.04
35	IM12 4MePhSO ₃	328090-25-1	3.59	3.81	-0.22
36	IM18 8OSO ₃	817575-02-3	1.23	1.53	-0.30
37	IM12 SCN	331717-63-6	4.15	4.23	-0.08
38	IM12 8OSO ₃	790663-79-5	2.51	3.22	-0.71
39	IM12 HSO ₄	412009-61-1	3.92	3.99	-0.07
40	IM11CN (CF ₃ SO ₂) ₂ N	937720-90-6	3.71	3.90	-0.19
41	IM12 1SO ₃	145022-45-3	4.04	3.97	0.07
42	IM13O1 Cl	1012794-06-7	4.39	4.49	-0.10
43	IM13O1 (CF ₃ SO ₂) ₂ N	1015254-36-0	3.53	3.34	0.19

2 结果与讨论

在建立模型的过程中,采用启发式算法对众多的描述符进行筛选。模型效果的优劣根据相关系数平方 (R²)、标准回归误差 (S²)、交叉验证系数 (R²_{CV}) 以及 Fisher 准则 (F) 来筛选。本研究分别计算了 1 ~ 8 个描述符的模型,如图 2 所示。

表 2 咪唑类离子液体毒性测试集实验值与预测值比较

Table 2 Comparison between calculated values and experiment data of test set for imidazolium ionic liquids

编号	化合物简称	CAS 号	预测值	实验值	残差
1	IM1-10 Cl	171058-18-7	1.33	1.34	-0.01
2	IM18 Cl	64697-40-1	2.00	2.00	-0.00
3	IM14 Cl	79917-90-1	3.59	3.55	0.04
4	IM1-18 Cl	171058-19-8	-0.41	0.01	-0.42
5	IM17 Cl	581101-92-0	2.39	2.53	-0.14
6	IM19 BF ₄	244193-55-3	1.44	1.65	-0.21
7	IM1-(1Ph-4Me)Cl	637348-60-8	2.92	2.64	0.28
8	IM14 CF ₃ SO ₃	174899-66-2	3.74	3.00	0.74
9	IM14 IOSO ₃	401788-98-5	3.87	3.21	0.66
10	IM12 CF ₃ COO	174899-65-1	3.93	4.00	-0.07

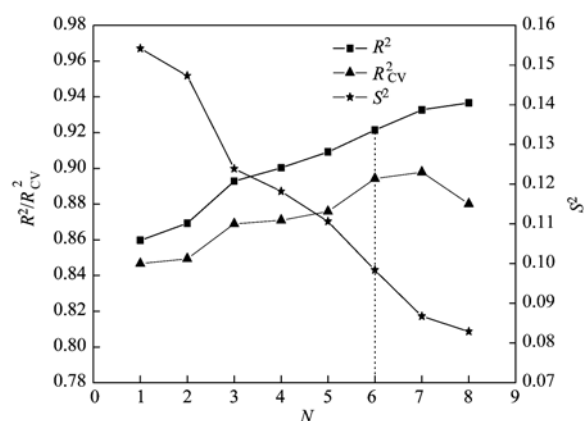
图 2 相关系数 R^2 、 R^2_{CV} 和标准偏差 S^2 随描述符个数的变化趋势

Fig. 2 Influences of the number of the descriptors on the correlation coefficient

按照上述原则 ($F_6 > F_7$, 且方程中描述符的个数应越少越好), 选择了包含 6 个描述符的相关方程, 关于最优方程 (1) 的线性模型的详细描述见表 3.

$$\begin{aligned} \log_{10} EC_{50} = & 9.4193^2 \overline{BIC} + 0.20735 NA, O \\ & - 0.07739^1 SIC + 35.276 q_{\min, H} - 443.73 \\ & HDCA-2/TMSA + 15.097 NT, r - 3.3972 \quad (1) \\ N = & 43, R^2 = 0.921, R^2_{CV} = 0.894, \\ & F = 70.35, S^2 = 0.098 \end{aligned}$$

式中, $^2 \overline{BIC}$ 表示二阶平均粘合信息容量, NA, O 为氧原子数, $^1 SIC$ 为一阶结构信息容量, $q_{\min, H}$ 为氢原子的最小局部电荷, $HDCA-2/TMSA$ 为氢键供体原子表面电荷的权重面积, NT, r 为三键的相对数量. 由表 4 可知方程 (1) 中任何两个描述符间的相关系数均小于 0.8, 说明此方程中各参数间没有显著的相关性, 可以用来建立模型. 其中 $^2 \overline{BIC}$ 、 $^1 SIC$ 为拓扑描述符, 它们是基于 Shannon 的信息论发展起来的, 考虑了分子中包括氢原子在内的所有原子以及

基于拓扑相邻的不同类别的原子的信息所建立起来的描述符, 二者皆是分子信息量指数^[27,28]; NA, O 、 NT, r 为组成描述符; $q_{\min, H}$, $HDCA-2/TMSA$ 为静电描述符. 由表 3 可知各结构描述对方程 (1) 的影响大小依次为: $^2 \overline{BIC} > NA, O > ^1 SIC > q_{\min, H} > HDCA-2/TMSA > NT, r$.

表 3 各描述符及其统计学参数

Table 3 Statistic parameters of molecular descriptors

描述符	系数	系数标准误差	t 值
常数	-3.3972e+00	8.8665e-01	-3.8314
$^2 \overline{BIC}$	9.4193e+00	7.7303e-01	12.1849
NA, O	2.0735e-01	4.9086e-02	4.2243
$^1 SIC$	-7.7390e-02	2.2499e-02	-3.4397
$q_{\min, H}$	3.5276e+01	1.8035e+01	1.9560
$HDCA-2/TMSA$	-4.4373e+02	1.5367e+02	-2.8876
NT, r	1.5097e+01	6.0887e+00	2.4795

方程 (1) 中的参数系数为正表明参数与离子液体的 $\log_{10} EC_{50}$ 值正相关, 为负则负相关. 由上可知 $^2 \overline{BIC}$ 是对离子液体毒性影响最大的描述符, 其为 $^2 \overline{BIC}$ 和分子中总原子数的乘积, 由式 (2) 和 (3) 可以看出, BIC 与 i 类原子数目 (n_i), 分子中总原子数目 (n), 阶数 (k), 及分子结构图的边数 (q) 有关.

$$^k BIC = ^k IC / \log q \quad (2)$$

$$^k IC = - \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{n} \log_2 \frac{n_i}{n} \quad (3)$$

$$^k SIC = ^k IC / \log_2 n \quad (4)$$

描述符 $^2 \overline{BIC}$ 表明分子结合性越差, $^2 \overline{BIC}$ 越小, 离子液体的毒性越大. $^1 SIC$ 具体计算见式 (4), $^1 SIC$ 越大离子液体的毒性越大. 描述符 NA, O 对离子液体毒性的影响仅次于 $^2 \overline{BIC}$, 随着氧原子数目的增加离子液体的毒性减小, 这可能是由于带有氧原子的官能团可以阻碍细胞通过膜扩散的摄入, 并且降低了细胞膜的亲脂性^[29,30]. NT, r 对离子液体毒性的影响与 NA, O 相似, 随着三键的相对数量的增加, 离子液体的毒性减小. $q_{\min, H}$ 与氢键以及阴阳离子的相互作用有关, 随着 $q_{\min, H}$ 增大离子液体的毒性减小. $HDCA-2/TMSA$ 与分子间静电和氢键作用的大小有关, $HDCA-2/TMSA$ 越大离子液体的毒性越大. 由上述可知, 影响离子液体毒性的主要因素为: 拓扑结构, 组成结构, 静电和氢键作用.

由 $R^2_{CV} = 0.894$ ($R^2 = 0.921, S^2 = 0.098$) 可知, 该模型具有较好的内部稳定性 (见表 1). 外部测试集测试结果 (见表 2) 相关系数 $R^2 = 0.952, F = 158.429, S^2 = 0.108$, 表明该模型也具有较好的外部测试性能. 为了直观起见, 训练集及测试集的实验

和预测值($\log_{10} EC_{50}$)比较见图 3,从中可知实验值 和预测值没有明显的异常值,具有较好的一致性。

表 4 描述符间相关系数

Table 4 Correlation matrix of five descriptors

	2BIC	HDCA-2/TMSA	$q_{min,H}$	NA,O	1SIC	NT,r
2BIC	1					
HDCA-2/TMSA	0.398 6	1				
$q_{min,H}$	0.392 2	0.293 6	1			
NA,O	0.111 2	0.303 7	0.201 6	1		
1SIC	-0.342 9	0.051 7	-0.075 8	0.718 6	1	
NT,r	0.222 9	0.506 6	0.173 3	-0.048 6	-0.038 5	1

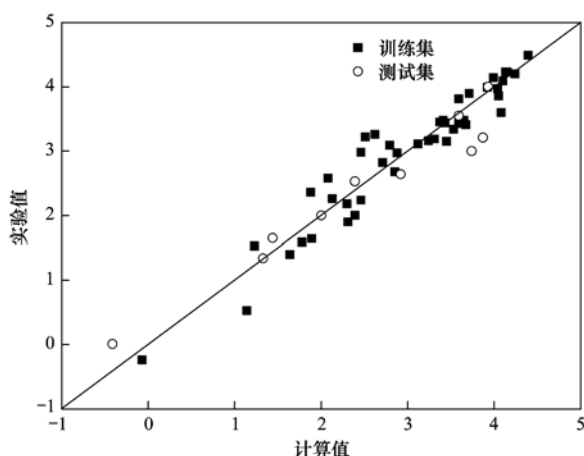


图 3 咪唑类离子液体毒性实验值和计算值

Fig. 3 Plot of calculated vs. experimental values of the toxicity of imidazolium ionic liquids

3 结论

应用 CODESSA 软件计算了描述符,通过启发式算法对描述符进行筛选,建立了咪唑类离子液体的结构和对小白鼠 IPC-8 毒性($\log_{10} EC_{50}$ 值)之间的定量关系模型,并对其它 10 种离子液体的毒性进行了预测. 训练集和测试集的 R^2 分别为 0.921 和 0.952, S^2 分别为 0.098 和 0.108,说明所建立的模型具有良好的稳健性和预测能力,可用于咪唑类离子液体毒性的预测,并为无毒绿色离子液体的设计合成提供参考和指导。

致谢:感谢中国科学院过程工程研究所离子液体与清洁能源课题组对本研究提供数据库及软件方面的帮助。

参考文献:

- [1] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1997, **68**(4): 351-356.
- [2] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future? [J]. Science, 2003, **302**(5646): 792-793.
- [3] Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity [J]. Journal of Physical Organic Chemistry,

2005, **18**(4): 275-297.

- [4] Ranke J, Stolte S, Störmann R, *et al.* Design of sustainable chemical products-the example of Ionic Liquids[J]. Chemical Reviews, 2007, **107**(6): 2183-2206.
- [5] Howarth J. Oxidation of aromatic aldehydes in the ionic liquid [bmim]PF₆ [J]. Tetrahedron Letters, 2000, **41**(34): 6627-6629.
- [6] Reynolds J L, Erdner K R, Jones P B. Photoreduction of benzophenones by amines in room-temperature ionic liquids[J]. Organic Letters, 2002, **4**(6): 917-919.
- [7] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, *et al.* Room temperature ionic liquids as novel media for 'Clean' liquid-liquid extraction [J]. Chemical Communications, 1998, **16**: 1765-1766.
- [8] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, *et al.* Green processing using ionic liquids and CO₂ [J]. Nature, 1999, **399**(6731): 28-29.
- [9] Fuller J, Carlin R T, Osteryoung R A. The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, **144**(11): 3881-3885.
- [10] Howarth J, James P, Dai J F. Immobilized baker's yeast reduction of ketones in an ionic liquid, [bmim]PF₆, and water mix[J]. Tetrahedron Letters, 2001, **42**(42): 7517-7519.
- [11] 王均凤, 张锁江, 陈慧萍, 等. 离子液体的性质及其在催化反应中的应用[J]. 过程工程学报, 2003, **3**(2): 177-185.
- [12] Blum D J W, Speece R E. Determining chemical toxicity to aquatic species: The use of QSARs and surrogate organisms[J]. Environmental Science and Technology, 1990, **24**(3): 284-293.
- [13] Sun N, He X Z, Dong K, *et al.* Prediction of the melting points for two kinds of room temperature ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, **246**(1-2): 137-142.
- [14] Han C, Yu G R, Wen L, *et al.* Data and QSPR study for viscosity of imidazolium-based ionic liquids [J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, **300**(1-2): 95-104.
- [15] Bini R, Malvaldi M, Pitner W R, *et al.* QSPR correlation for conductivities and viscosities of low-temperature melting ionic liquids[J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2008, **21**(7-8): 622-629.
- [16] Gardas R L, Coutinho J A P. Applying a QSPR correlation to the

- prediction of surface tensions of ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, **265**(1-2): 57-65.
- [17] Yan F Y, Xia S Q, Wang Q, *et al.* Predicting the decomposition temperature of ionic liquids by the quantitative structure-property relationship method using a new topological index[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, **57**(3): 805-810.
- [18] 赵永升, 张香平, 赵继红, 等. 离子液体的定量结构-性质/活性研究[J]. *化学进展*, 2012, **24**(7): 1236-1244.
- [19] Couling D J, Bernot R J, Docherty K M, *et al.* Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modeling [J]. *Green Chemistry*, 2006, **8**(1): 82-90.
- [20] Fatemi M H, Izadiyan P. Cytotoxicity estimation of ionic liquids based on their effective structural features [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(5): 553-563.
- [21] Hossain M I, Samir B B, El-Harbawi M, *et al.* Development of a novel mathematical model using a group contribution method for prediction of ionic liquid toxicities[J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(6): 990-994.
- [22] Bruzzone S, Chiappe C, Focardi S E, *et al.* Theoretical descriptor for the correlation of aquatic toxicity of ionic liquids by quantitative structure-toxicity relationships [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **175**(15): 17-23.
- [23] Zhang S J, Sun N, He X Z, *et al.* Physical properties of ionic liquids: database and evaluation[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, **35**(4): 1475-1517.
- [24] 李淑彩. 离子液体数据库及结构-性质关系研究[D]. 开封: 河南大学, 2007.
- [25] Gramatica P. Principles of QSAR models validation: internal and external[J]. *QSAR and Combinatorial Science*, 2007, **26**(5): 694-701.
- [26] 齐珺, 牛军峰, 王丽莉. 基于遗传-支持向量机和遗传-径向基神经网络的有机物正辛醇-水分配系数 QSPR 研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(1): 212-218.
- [27] Katritzky A R, Perumal S, Petrukhin R. A QSRR treatment of solvent effects on the decarboxylation 6-nitrobenzisoxazole-3-carboxylates employing molecular descriptors [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2001, **66**(11): 4036-4040.
- [28] Basak S C, Harriss D K, Magnuson V R. Comparative study of lipophilicity versus topological molecular descriptors in biological correlations[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1984, **73**(4): 429-437.
- [29] Stasiewicz M, Mulkiewicz E, Tomczak-Wandzel R, *et al.* Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, **71**(1): 157-165.
- [30] Kumar R A, Papaiconomou N, Lee J M, *et al.* *In vitro* cytotoxicities of ionic liquids: Effect of cation rings, functional groups, and anions[J]. *Environmental Toxicology*, 2009, **24**(4): 388-395.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行