

环境化学手册

第三分册

反应和过程(一)

O. 赫茨英格 主编



中国环境科学出版社

环境化学手册

第三分册

反应和过程 (一)

O. 赫茨英格 主编

唐静娟 叶明吕 译

俞誉福 茅 云

中国环境科学出版社

1987

内 容 简 介

本手册分6个分册,由8个国家的52位环境化学家共同撰写的。本分册共分13章,主要介绍了化学物质在空气、土壤、海洋中,在化学作用、光作用、微生物作用及植物和水生动物的代谢作用下的反应机理和迁移过程。并介绍了一些研究方法。对基本概念和反应类型也作了说明和归纳。

本书可供化学、生物学和环境化学的研究人员,从事环境保护和环境分析工作的科技和管理人员及大专院校环境专业的师生阅读参考。

O. Hutzinger

THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Volume 2 Part A

Reactions and Processes

Springer-verlag Berlin Heidelberg New York 1982

环境化学手册

第三分册

反应和过程(一)

O. 赫茨英格 主编

唐静娟 叶明吕 译
俞誉福 茅云

责任编辑 李文湘

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京市顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年10月 第一版 开本 850×1168 1/32

1988年10月 第一次印刷 印张11

印数 0001—3 000 字数 285 千字

ISBN 7-80010-163-0/X 134

定价: 3.85 元

出版者的话

随着社会和经济的发展，给化学工业开辟了广阔的前景。化学工业每年生产数亿吨化学合成物，并以各种不同渠道和方式进入人类生活的环境。环境化学是一门年轻的学科，它专门研究环境中各种化学反应的变化和平衡，研究环境中化学毒物的分布和处理，对环境中的重要化学物质进行正确的评价。随着经济的发展，人们对环境化学日益关注起来。

《环境化学手册》是由世界8个国家，52位环境化学专家共同撰写的。其内容广泛全面，材料新颖丰富。原版共分三卷，每卷分A、B两册。中译本按顺序共分六个分册出版，每册都有一个完整的内容。六个分册为：

第一分册 自然环境和生物地球化学循环（一）

第二分册 自然环境和生物地球化学循环（二）

第三分册 反应和过程（一）

第四分册 反应和过程（二）

第五分册 人类起源的化合物（一）

第六分册 人类起源的化合物（二）

《环境化学手册》可以帮助人们了解环境化学的基本理论和概念，对评价和控制环境有害物质及其实验方法、处理模型都有实际参考价值。它是从事环境科学技术工作必不可少的工具书，也可作为大专院校环境保护专业的学生、教师及研究生的参考书。

我们衷心希望《环境化学手册》的出版能对我国环境科学工作起一点作用。

1986年12月

40660

前 言

环境化学是一门比较年轻的学科。然而，这一学科正在飞速发展。虽然有关这一边缘学科的确切内容和界限迄今尚无统一意见，但人们对这一学科中的以化学为基础的环境课题的兴趣正在日益增长。环境化学的首要任务之一是研究环境和环境中发生的化学反应过程。为此，这套环境化学手册的主要目的是对环境化学和发生于环境中的化学反应的各个方面提供合理的统一的见解。

工业生产活动赋予了环境化学以新的范畴。当今，我们已经合成的化合物超过了500万种，年产15 000万吨左右的化工产品，每年运输数十亿吨石油产品。通过矿山开掘作业和其它地球物理变革活动，大量的无机和有机物料从天然贮藏中释放出来。各种城镇以及有1 500万以上人口的大城市在其较小的和有限的面积产生着大量的废物。无论在生产、贮存、运输、使用或最终的处置过程中。都有大量的化学产品和废物释放而进入环境。这些释放物参与了自然循环和反应，并经常引起对各种自然体系的干扰和妨碍。

环境化学与环境中的化学反应有关，它涉及物质在环境的各个不同部门之间的分布和平衡，涉及各种化学反应、途径、热力学和动力学等内容。本手册的宗旨在于帮助读者了解存在于环境中的化学品的基本分布状态和化学反应过程。

不少国家制订了管理毒物的法律来评价和控制各种化学品对于人类及其环境的危险。本学科可从两方面对这项评价作出贡献：首先是在毒理学领域，其次是在化学暴露方面。许可采用的浓度（“环境暴露浓度”）取决于各种化合物在环境中的代谢变化途径，也取决于它们在环境中的分布和反应情况。环境化学对

于有毒物质管理办法的一个重要的贡献是研究出了实验室的各种测试方法、数学关系和数学模式。这些方法可预示新的化合物在环境中的变化结果。本手册宗旨的第三方面就是帮助读者从根本上了解和发展这类测试方法和模式。

手册的最后一个目的是以简明方式介绍最重要的化合物系列同环境化学和公害评价有关的最重要的特性。

当初计划把本手册分为三卷，第1卷论述自然环境和其中的各种生物地球化学循环，包括一些背景资料如力能学和生态学。第2卷是关于环境中各种化学反应和过程，并且论述环境中的物理因素，如迁移和吸附作用，以及化学、光化学和生物化学反应，还论及有机体内的药理动力学和代谢作用。第3卷是涉及人工合成化合物类，它们的化学背景，生产方法和有关使用的情况，它们的环境行为，分析方法及其毒性效应的一些重要特性。由于各卷的材料不宜单独成册，又为了使已有的手稿从速出版，特把各卷分成A、B两个分册。各卷的A分册现已在出版中，B分册大约要过6个月后出书。出版者和编者均希望保持第1卷至第3卷的材料能反映学科的最新成就，并在今后出版新的分册时能扩展学科领域的视野。出版计划中还有几卷，它们涉及不同学科的题材，诸如化学分析，化学工艺学和毒理学。欢迎读者对将来要出版的《环境化学手册》提出建议和意见。

本手册的大部分章节内容都达到先进水平，将会使研究生和从事实际工作的科学家感兴趣。我希望所选择的题材也会使非化学专业的人们、工业部门的科学家们、政府和管理部门的工作人员感兴趣。笔者将非常乐意地看到本书被用作环境化学研究生的基础教材。

由于题材广泛，编辑这一手册颇为不易，必须找到各种科学领域的专家们，愿意按拟定的大纲编写其中的章节。我深为满意地感谢来自8个国家的52位作者，感谢他们理解和支持这一工作，为这一工作花费了大量时间。特别应感谢斯普林杰(Springer)出版社的F. 博希克(F. Boschke)博士在本手册整个准备阶段提出

的意见和所做的工作。感谢A. 海因里希 (A. Heinrich) 夫人, 由于她认真而高效率的工作, 对全书的技术开发作出了显著的贡献。最后, 我要感谢我的家人、学生和同事们, 对于我在手册准备阶段的一些苛求, 他们表现了很大的耐心。此外, 我还要感谢一些同事们和秘书们在技术上的协助。

看到自己选择的学科的发展, 我深感宽慰。我对环境化学发生兴趣可追溯到早期在维也纳求学之时。后来在加利福尼亚大学取得博士学位的这段时期受到了明显的推动, 在加拿大国家研究院工作的整个时期我的兴趣始终在发展, 直到能够在阿姆斯特丹完全致力于环境化学工作为止。我希望这本手册将有助于其它科学家对本学科的了解。

O. 赫茨英格

1980年5月于阿姆斯特丹

目 录

第一章 化学物质的迁移与转化	(1)
引言	(1)
第一节 有机毒物归宿的预测	(2)
一、物理模型	(2)
二、数学模型	(3)
第二节 过程模型	(4)
一、挥发作用	(6)
二、非生物的水解作用	(6)
三、微生物的转化作用	(7)
四、光分解作用	(8)
五、化学氧化作用	(9)
六、吸附作用	(9)
第三节 估算参数的方法	(10)
第四节 数学系统模型	(12)
一、时间求解法	(14)
二、空间求解法	(15)
第五节 灵敏度、置信度和验证	(16)
一、灵敏度	(16)
二、置信度	(17)
三、验证	(17)
第六节 迁移和转化作用展望	(18)
参考文献	(19)
第二章 在空气中的迁移过程	(21)
引言	(21)
第一节 活泼的和不活泼的气体	(21)
第二节 气溶胶的性质	(23)

第三节	硫酸盐气溶胶的迁移	(26)
第四节	空气中迁移过程的全球意义	(32)
参考文献		(33)
第三章	溶解度、分配系数、挥发性和蒸发速率	(34)
第一节	溶解度和分配系数	(34)
引言		(34)
一、溶解度		(35)
二、辛醇-水分配系数		(38)
三、数据汇编		(40)
参考文献		(40)
第二节	挥发性和蒸发速率	(41)
引言		(41)
一、热力学		(42)
二、环境中的应用		(48)
参考文献		(52)
第四章	土壤中的吸附过程	(53)
引言		(53)
第一节	土壤中主要组份的表面电荷	(53)
一、负电荷		(53)
二、正电荷		(55)
三、等电点和零点电荷		(56)
第二节	阳离子吸附	(57)
第三节	阴离子吸附	(60)
第四节	分子吸附	(61)
第五节	吸附等温线	(63)
第六节	吸附过程对土壤和环境科学的影响	(64)
参考文献		(66)
第五章	海洋中的沉降过程	(68)
第一节	沉积物的组成	(68)
一、陆生碎屑		(69)
二、生物物质		(69)

三、有机物质	(76)
四、天然和人工化学物质的去除	(70)
第二节 沉降机理	(71)
一、单粒子	(71)
二、絮凝物和聚集物	(74)
第三节 沉积的环境	(79)
一、河流和湖泊	(79)
二、港湾	(80)
三、海洋水域	(81)
四、近海环境	(82)
参考文献	(83)
第六章 化学氧化和光氧化	(86)
引言	(86)
第一节 通论	(87)
一、水域中的氧化剂	(87)
二、对流层中的氧化剂	(88)
第二节 化学氧化作用	(89)
一、通论	(89)
二、游离基氧化剂 $\text{RO}_2^\bullet$, $\text{RO}^\bullet$, 和 $\text{HO}^\bullet$	(90)
三、单重态氧($^1\text{O}_2$)和臭氧	(92)
四、 RO_2 氧化CH键的反应速率常数 K_{RO_2} 的测定	(96)
五、氧化OH或NH键时 K_{RO_2} 的测定	(98)
六、水和空气中 K_{HO} 的测定	(100)
七、 O_2 氧化作用的 K_{Ox} 的测定	(101)
八、溶剂和相对氧化反应的影响	(103)
九、温度对氧化作用的影响	(106)
第三节 光氧化作用	(106)
一、光氧化作用的机理	(106)
二、光氧化动力学	(108)
三、溶剂、相和氧对量子产额的影响	(109)
四、 ϕ 值和 K_p 的测定	(109)
第四节 氧化过程中结构-反应性的相关性 (SRC)	(111)

一、游离基氧化剂的SRC	(111)
二、 $^1\text{O}_2$ 和 O_3 的SRC	(112)
第五节 环境氧化作用研究综述	(113)
一、水中的氧化作用	(113)
二、空气中的氧化作用	(117)
参考文献	(117)
第七章 大气光化学	(121)
引言	(121)
第一节 地球对流层中的光化学	(123)
一、沙漠上空的对流层化学	(123)
二、干草原和高山上的对流层化学	(125)
三、草地上空的对流层化学	(125)
四、森林上空的对流层化学	(126)
五、沼泽地上空的对流层化学	(128)
六、公海上空的对流层化学	(129)
七、痕量气体的天然点源	(130)
八、城市上空的对流层化学	(132)
九、小结	(136)
第二节 地球平流层中的光化学	(137)
一、天然平流层	(137)
二、火山岩浆喷射后的平流层化学	(140)
三、人为 N_2O 排放后的平流层化学	(141)
四、人为 NO_x 排放后的平流层化学	(141)
五、人为氟氯碳化合物排放后的平流层化学	(142)
六、小结	(143)
第三节 在不同大气区域中几种重要化合物的浓度	(144)
一、碳化合物	(144)
二、氮化合物	(147)
三、硫化合物	(150)
四、卤代化合物	(152)
五、氢分子	(154)
六、臭氧	(154)

七、总颗粒物质	(155)
第四节 总结性评论	(156)
参考文献和注解	(157)
第八章 表面和界面的光化学	(162)
引言	(162)
第一节 非均相光催化作用	(162)
第二节 环境化学物质在表面上的光化学反应	(163)
一、环境化学物质处于吸附态时的紫外行为	(164)
二、大气尘埃对有机物光化学反应的影响	(168)
三、环境化学物质在大气中的非均相光分解	(169)
四、结论	(176)
参考文献	(177)
第九章 微生物代谢	(178)
引言	(178)
第一节 微生物代谢的一般特征	(180)
第二节 氧在微生物代谢中的作用	(182)
第三节 联合氧化和辅助代谢	(183)
第四节 微生物群落对有机物的分解	(185)
第五节 需氧代谢	(188)
一、甲烷	(188)
二、直链烷烃	(192)
三、支链烷烃	(195)
四、脂环烃及其有关化合物	(197)
五、芳香烃及其有关化合物	(201)
第六节 结论	(209)
参考文献	(210)
第十章 植物的吸收、迁移和代谢	(213)
引言	(213)
第一节 吸收和迁移	(214)
一、叶子的吸收	(214)
二、根的吸收	(221)
三、迁移	(222)

四、环境的影响和植物的年龄	(226)
五、相互作用	(228)
第二节 代谢	(229)
一、一般考虑	(229)
二、反应类型和比较生物化学	(229)
三、植物中的特殊代谢作用	(232)
四、相互作用	(237)
五、环境致突变与代谢活化作用	(238)
参考文献	(238)
第十一章 水生动物的代谢和分布	(244)
引言	(244)
第一节 摄入和迁移	(244)
第二节 代谢与排泄	(248)
参考文献	(253)
第十二章 实验室微生态系统	(255)
引言	(255)
一、实验室微生态系统	(255)
二、微生态系统的基本类型及其应用	(256)
三、微生态系统动力学	(257)
第一节 环境化学中的微生态系统方法	(259)
一、水生实验室微生态系统	(259)
二、陆生实验室微生态系统	(265)
第二节 微生态系统在今后环境科学研究中的作用	(270)
参考文献	(271)
第十三章 环境中的反应类型	(272)
A. 环状化合物的羟基化作用	(273)
B. 醚类的裂解	(277)
C. 砷和亚砷的生成	(280)
D. 脱氢作用/脱卤作用/脱卤化氢作用	(284)
E. 还原反应	(287)
F. 共轭作用	(291)
G. 水解作用	(300)

H. N-脱甲基作用/氧化作用	(304)
I. 环氧化物的生成	(308)
J. 交换反应	(312)
K. 光解效应	(316)
参考文献	(326)

第一章 化学物质的迁移与转化

G. L. 鲍曼 L. A. 伯恩斯

引 言

自从环境科学开始发展以来,影响化学物质的迁移与转化的过程已经得到了广泛的研究。对化学污染物所作的大多数研究工作的目的,是为了监测它们的分布与浓度,有时则是为了监测其转化产物,这些转化产物是由释放到环境中的化学污染物转化而来的。如果在实验室中设计一些能表明各种可能的转化途径的实验,以指导或补充上述研究,则从这类研究中就常常可获得相当丰富的资料。但是,所测得的数据很少能够普遍推广,因为将监测的结果直接外推到其它的化学物质和其它地方还缺少理论依据。通过监测和实验室研究所获得的见解,从而引出普遍的结论,用这种方法观察事物,目前基本上还只是一种尝试。

本章将应用系统观察法,来考察迁移与转化的一个特殊问题——预测水域生态系统中有毒有机化学物质的行为。这个特殊问题仅仅是在最近几年才成为研究焦点的,但是一般的研究方法能应用于多种生态系统、区域问题以及各种化学物质的研究。研究目的是为了建立系统的和经济的研究方法,从而可按照法律规定(例如美国有毒物质控制条例)来评价化学物质的行为,并指导产品的发展。这些评价工作的主要目的是为了降低人类和其他偶然接受者接触毒物的有毒水平。那些有毒水平是由毒物学家们制定的,他们和其他有关人员一起可作出“危害”或“危险”的决定。由于规定了输入毒物的负荷量,所以毒物浓度的预报工作将更为有效。

但是，在将迁移和转化的数据外推到尚未研究的化学物质和还未污染的生态系统时，还存在一个技术上的问题。

第一节 有机毒物归宿的预测

预测水中污染物的行为是一个相当困难的问题，这个课题只是在最近几年才开始进行认真的研究，虽然概念上类似的研究方法早已用于对大气污染物的研究。实际上，这个问题往往归结为对不同环境区域中（湖泊上层、湖泊下层、海底沉积物等等）的某种特定化合物随时间而变化或最终浓度的预测问题。遗憾的是，一种有机毒物不总是转化为危害性更小的化合物，因而转化的结果可能与转化产物和母体分子的存在有关。在这种情况下，为了模拟能产生有害结果的化合物种类，就要求完全按照母体化合物在环境中的分配量（可能包括母体化合物的再生）来处理转化产物。幸而，对于大多数有机化合物实际上可能不需要这样来模拟。

一、物理模型

为了预测水中污染物的行为，可以应用两类基本研究方法：物理的或数学的。各种物理研究方法已经使我们获得了关于环境行为的许多知识，这些方法的范围从实验室和微生物生态系统的研究到大规模的野外实验。微生物代谢和光化学的实验室研究早就指出了可能产生的转化产物，在不存在降解的情况下，这些研究结果已被引用作为污染物稳定性的证据。微生物生态系统的研究使人们对诸如生物浓集、蒸发和吸附等迁移过程有进一步的认识。梅特卡夫（Metcalf）等人^[20]、桑伯恩（Sanborn）等人^[29]、威瑟斯庞（Witherspoon）等人^[36]以及伊森西（Isensee）和琼斯（Jones）^[6]，他们广泛地应用微生物生态系统来研究环境的行为，以及环境行为与化学物质性质的关系。在检验和验证数学生态模型的过程中，微生物生态系统的研究工作和现场研究显得日益重要。

在环境研究中，特别是为了考察转化途径，物理模拟可能仍

将是十分重要的。另一方面，如要把监测研究的结果直接外推到其他化合物或各种环境，通常缺乏明确的理论依据。因此，这些研究结果与其说是指出了在某一给定的自然环境中可能产生什么东西，倒不如说是指出了在这个自然环境中可能发生什么情况。更重要的是，微生态系统的研究结果不能直接用来预报所预期的环境浓度。

二、数学模型

由于需要预测把有限的实验室数据推广到具体环境后所产生的结果，这就大大促进了数学的和系统的研究方法的发展。近年来的进展有以下三个方面：

过程模型的研究，为预测各种物质迁移和转化过程的速率和范围提供了定量的理论基础。

预测和实验程序的研究，以估算描述过程所需要的参数。

系统模型的研究，以便将有关的过程和环境性质相结合。

数学模型也可按许多其他的方法进行分类。例如，按模型设计者的主要目的，可分为如下几类：

(1)预测系统的未来状态（预测模型），

(2)寻找一个概括的表示式，它能方便地将大量实验数据综合起来（叙述模型），

(3)描述影响过程和系统的因果关系与机制的模型（解释模型）。

由于化学工业和制定规章的机构以及环境保护组织所给定的要求和繁重任务，也许不可避免地会忽视模型设计者的原来目的，但是，任何合理而成功的模型最终将会被用来进行预测。机械模型作为预测工具，比纯粹的经验模型要完善得多，因为（按照在上下文中新的有机毒物的定义）后来进行的预测必然会超出以前观察的范围。