

有机污染物化学

上册

王连生 编

科学出版社

有机污染物化学

上册

王连生 编

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书初稿曾作为研究生教材,经三年试用,效果良好。

全书共三篇凡二十三章,分上、下两册。第一篇共十章为上册,介绍有机污染物的主要环境行为和理化参数,以及这些参数的估算方法,并通过具体例子说明这些理化参数在环境研究中的实际应用,还介绍了这些理化参数的实验室测定方法,并简述了这方面的最新研究成果。

第二篇和第三篇为下册。第二篇分类介绍多环芳烃、农药、石油、染料、表面活性剂、酚类等污染物的来源、分布、结构和毒性,以及它们环境中的迁移转化过程。第三篇简要叙述有机污染物的危险性评价方法,为环境管理提供一些参考资料。

本书可供高等院校的环境科学、化学专业、药物专业以及化工学院的师生参考,也可供从事环境科学研究的专业人员阅读。

有机污染化学

上册

王连生 编

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年9月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1990年9月第一次印刷 印张:14 1/4

平 1—1600 插页:2

印数: 精 1—800 字数:373 000

ISBN 7-03-001735-8/O·340 (平)

ISBN 7-03-001865-6/O·363 (精)

平 装 13.70 元
定价: 布脊精装 15.00 元

前 言

美国“化学文摘”中登记的化学物质已达 600 万种之多,并且正以每周 6000 种的速度增加着,而且大部分新化合物在自然界中从未发现过。1973 年美国职业卫生研究所列有毒物质 25 043 种;据估计已有 96 000 种化学物质进入了人类环境。

1950 年世界人工合成化学物质产量约 700 万吨,1970 年增加至 6 000 多万吨,1985 年已达到 2.5 亿吨。据估计,在过去的 100 年间,人工合成的化学物质在全球的浓度从稍大于零增加到约 1ppb,如果工业产量每年递增 2—3%,那么可以预计,化学物质的全球浓度在 100 年后将增加到 ppm 级。对这些数量巨大的化学物质迫切需要进行危险性评价,以便对若干危险化学品的生产加以控制。但评价方法相当复杂,不但要取得化学品的归属、趋向、持久性的资料,还要取得化学品在生物体内的积累、分布和毒性资料。由于有些化合物的理化性质,如分配系数和溶解度等难以用化学方法测定,因此需要找出结构与物性的关系以及各种理化性质的相关性,以便预测和估算。而要完成这一工作,一方面需要可靠的方法,而且还要理论上的指导。

本书内容范围广泛,从多环芳烃到有机溶剂,从表面活性剂到化妆品,从农药到塑料添加剂,从石油到染料;从大气到水体,从土壤到生物;同时还涉及各种有机污染物的理化性质,诸如分配系数、溶解度、吸附、挥发及光解等。因而如何从大量的资料中把最重要、最有用的知识筛选出来,以及如何使这些知识为一般读者所接受,就成为本书撰写的特点。

在讨论有机污染物化学行为时,作者不仅提出了不同理化参数的实验方法,而且还介绍了一些估算方程式。对于那些难以用化学方法测定的理化参数,将可通过运算而得到,这无疑给读者带

来很大的方便；另外，本书还介绍了各类有机污染物的来源、分布、结构及毒性，并提供一些在环境中的迁移转化过程，因而，为污染物的进一步治理提供了一些参考数据。

本书主要根据如下文献编译整理而成：

- [1] W. J. Lyman et al., Handbook of Chemical Property Estimation Methods—Environmental Behavior of Organic Compounds, 1982.
- [2] O. Hutzinger, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 1—4, 1980—1986.
- [3] J. W. Moore, S. Ramamoorthy, Organic Chemicals in Natural Waters, 1984.
- [4] 沈宏康编, 有机酸碱, 高等教育出版社, 1983.
- [5] 曾瑾编, 光化学概论, 高等教育出版社, 1985.

本书的编写，承国家自然科学基金委员会的支持和帮助。在编写过程中，徐晓白教授、田笠卿教授在百忙之中审阅了书稿；尚久方同志对书稿作了详尽的修改，并提出许多宝贵意见；高松亭同志描绘插图并协助抄写，在此一并致谢。

由于水平所限，书中难免有错误和不妥之处，敬请读者指正。

编者

1988年7月21日于南京大学

目 录

第一篇 有机污染物的环境行为

第一章 正辛醇/水分配系数

§ 1-1 绪论	3
一、定义和测定方法	3
二、在环境中的重要意义	4
三、 K_{ow} 估算方法概述	4
§ 1-2 可用的估算方法总览	6
§ 1-3 Leo 的碎片常数法	8
一、使用原理	8
二、方法误差	10
三、碎片常数和结构因子	11
四、基本步骤	30
§ 1-4 使用溶剂回归方程的估算方法	46
一、应用原理	46
二、溶剂回归方程	47
三、方法误差	48
四、基本步骤	50
§ 1-5 K_{ow} 的实验室测定方法及其应用	54
一、几种烷基苯基醚在正辛醇/水体系中分配系数的测定 ...	54
二、高压液相色谱法 (HPLC) 测定多环芳烃化合物的正辛醇/水分配系数	57
三、多环芳烃的 K_{ow} 与其它参数的相关性	61
四、多环芳烃的 K_{ow} 与双区理论	65
参考文献	71

第二章 有机污染物在水中溶解度的估算

§ 2-1 引言	72
----------------	----

一、溶解度的定义	72
二、溶解度的单位和变化范围	72
三、估算方法	73
§ 2-2 可使用的估算方法的评述	74
§ 2-3 影响溶解度的因素	79
一、测量方法	79
二、温度	79
三、盐度	80
四、溶解的有机质	80
五、pH	81
§ 2-4 由 K_{ow} 估算溶解度	81
一、使用的方程	81
二、估算方法的基础	84
三、方法误差	85
四、合适方程式的选择	99
五、基本步骤	101
§ 2-5 从结构估算溶解度 (Irmann 法)	104
一、方法误差	105
二、基本步骤	107
§ 2-6 溶解度的实际测定方法及其应用	109
一、苯乙腈类化合物溶解度的测定方法	109
二、溶解度与正辛醇-水分配系数的相关性	114
参考文献	116
第三章 生物降解速率	117
§ 3-1 引言	117
§ 3-2 生物降解原理	117
生物体系特性	118
§ 3-3 标准试验方法	140
一、使用原理	140
二、典型试验方法特点	143
§ 3-4 微生物降解速率常数	147
一、实验方法和分析技术对于测定速率的影响	147

二、方程式推导	148
三、不同有机物的速率常数	150
四、实验结果外推到现场条件	153
§ 3-5 生物降解速率估测	155
一、溶解度	155
二、BOD/COD	155
三、抑制指数	164
四、水解	164
§ 3-6 芳环中间体氧化降解的历程和途径	165
§ 3-7 实验方法举例	174
微生物降解对苯二甲酸	174
参考文献	179
第四章 土壤和沉积物的吸附系数	180
§ 4-1 结论	180
一、吸附系数 K_{oc}	180
二、估算方法综述	182
三、影响 K 和 K_{oc} 值的因素	183
§ 4-2 可使用的估算方法	186
一、回归方程式	186
二、最合适方程式的选择	196
§ 4-3 苯乙腈类有机污染物吸附系数的测定方法	201
一、样品的采集和处理	201
二、吸附等温线的测定	202
三、有机碳吸附系数 K_{oc} 及其与正辛醇-水分配系数的相关性	204
参考文献	207
第五章 水环境中的光分解速率	208
§ 5-1 引言	208
§ 5-2 光化学定律	208
一、Lambert-Beer 定律	208
二、Stark-Einstein 定律	209

三、光化学能量	210
§ 5-3 光化学实验方法	211
一、光源	211
二、狭光的获得方法	213
三、量子产率的测定	213
§ 5-4 敏化和猝灭	215
蒽的光敏化异构化	217
§ 5-5 光的吸收	218
发色团和特征吸收带	218
§ 5-6 太阳能吸收的定量计算	224
§ 5-7 光化学反应	234
一、有机化合物的光解和光转位	234
二、光氧化和光还原	241
§ 5-8 实验方法举例	248
一、化学光量计测定光子数绝对值的实验方法	248
二、光化学中所用单位的换算	251
三、紫外光照射下 H_2S 及某些有机硫化物的光分解	251
参考文献	255
第六章 酸解离常数	256
§ 6-1 引言	256
§ 6-2 酸碱强度	256
§ 6-3 K_a 的实验测定方法	262
§ 6-4 解离常数 估算方法	263
§ 6-5 芳香酸 K_a 的估算——Hammett 相关	264
§ 6-6 处理其它芳香酸的基本步骤	271
§ 6-7 脂肪酸 K_a 的估算——Taft 相关	274
§ 6-8 估算值之不准确性	275
§ 6-9 苯乙酸类有机污染物分配系数和解离常数的同 时测定方法	278
一、药品与仪器	278
二、在正辛醇-水体系中同时测定 P 和 K_a	280

三、在环己烷-水体系中分配系数 P_s 和解离常数 K_a 的同时测定	284
四、苯乙酸类污染物的分配系数、酸解离常数实验值与计算值的相关性	286
参考文献	287
第七章 水解速率	288
§ 7-1 简介	288
§ 7-2 水解特性	292
一、水解机理	292
二、水解速率规则	293
三、水解速率的测定	295
四、 K 的温度依属性	298
五、反应介质效应	299
§ 7-3 估算方法的概括	301
§ 7-4 有关估算值的误差	304
§ 7-5 从 Hammett 相关估算 K_H	304
§ 7-6 从 Taft 相关估算 K_H	306
§ 7-7 由 Hammett 方程式计算 K_0	307
§ 7-8 从 Hammett 方程式计算 K_{OH}	308
§ 7-9 由 Taft 方程式估算 K_{OH}	310
§ 7-10 从离去基团的 pK_a 估算 K_{OH}	311
§ 7-11 可用数据	313
§ 7-12 水解实验方法举例——有机磷农药敌敌畏和甲基对硫磷水解速率的测定	321
一、仪器和试剂	321
二、操作方法	321
三、方法的验证	322
四、结果与讨论	322
参考文献	328
第八章 水中有机物的挥发	329
§ 8-1 引言	329

§ 8-2 环境中的挥发过程	330
§ 8-3 挥发速率估算方法的探讨	331
一、MacKay 和 Wolkoff 法	331
二、Liss 和 Slater 法	332
三、Smith 等的方法	333
§ 8-4 方法误差	333
§ 8-5 估算方法	334
一、推荐的方法	334
二、Smith 等的方法	340
三、计算基本步骤	348
参考文献	352
第九章 化学物质在土壤中的挥发速率	353
§ 9-1 引言	353
§ 9-2 影响挥发过程的因素	354
一、影响挥发作用的有关特性	354
二、化合物的分布与平衡	354
三、吸附作用	355
四、蒸气密度	355
五、土壤含水量	356
六、化学物质在水、土壤和大气之间的分配	357
七、温度	358
八、大气条件	358
九、扩散	359
十、通过灯芯效应所进行的质量传输	361
§ 9-3 估算土壤中化学物质挥发的方法	362
一、Hartley 法	362
二、Hamaker 法	363
三、Mayer, Letey 及 Farmer 的方法	363
四、Jury, Grover, Spencer 及 Farmer 的方法	370
五、Dow 法	373
§ 9-4 方法的选择	375
§ 9-5 误差函数的计算	387

参考文献.....	390
第十章 水中有机污染物的氧化.....	391
§ 10-1 引言	391
§ 10-2 水环境中的氧化剂	392
§ 10-3 氧化的性质及动力学	393
一、自由基氧化剂 $RO_2\cdot$, $RO\cdot$ 和 $HO\cdot$	394
二、单重态氧 (1O_2)	395
三、 $RO_2\cdot$ 氧化时 k_{RO_2} 的测定	397
四、 1O_2 氧化时 k_{ox} 的测定	402
五、氧化反应时的溶剂效应	404
六、氧化反应时的温度效应	405
§ 10-4 环境中氧化研究的新进展	406
一、自由基氧化剂	408
二、单重态氧	409
§ 10-5 苯并 [a] 蒽 (BaA) 及苯并 [a] 芘 (BaP) 的光 解实验方法	410
一、材料	410
二、分析	410
三、样品制备	411
四、结果	411
参考文献.....	415
第十一章 水生生物的生物富集因子.....	416
§ 11-1 基本概念	416
§ 11-2 基本方法	417
§ 11-3 估算方法	418
一、由辛醇/水分配系数估算 BCF	418
二、由水溶解度估算 BCF	419
三、由土壤吸附系数估算 BCF	420
四、其它回归方程式	420
§ 11-4 估算值的应用及其局限性	428
一、BCF 估算值与测定值差异的来源	428

二、BCF 估算的实际应用.....	431
§ 11-5 估算有机物富集因子的其它方法	431
§ 11-6 实验方法举例——拟除虫菊酯类农药中间体在 鱼体肌肉中的积累和释放行为	433
一、试剂和仪器	433
二、积累实验方法	434
三、释放试验方法	437
四、积累试验结果	438
五、释放试验结果	441
参考文献	444

第 一 篇

有机污染物的环境行为

第一章 正辛醇/水分配系数

§ 1-1 绪 论

一、定义和测定方法

正辛醇/水分配系数 (K_{ow}) 定义为某一化学品在正辛醇相与水相浓度之比, 即

$$K_{ow} = \frac{\text{正辛醇相中的浓度}}{\text{水相中的浓度}} \quad (1-1)$$

因此, K_{ow} 是无量纲的值。 K_{ow} 是在很低的溶质浓度下进行测量的, 所以 K_{ow} 就是一个与溶质浓度相关性很小的函数。一般在常温 (20—25℃) 下测量 K_{ow} 值, 温度对 K_{ow} 影响不大。每度引起的变动通常在 $0.001—0.01 \log K_{ow}$ 单位之间, 其值可正可负。

业已发现有机化合物的 K_{ow} 测量值低的可达 10^{-3} , 高的可达 10^7 , 包含了 10 个数量级的范围, 如换算成 $\log K_{ow}$ 表示, 则这一范围就变成从 -3 到 +7。正如本章后面所指出的, $\log K_{ow}$ 很可能有一个不超过 $\pm 0.1—0.2 \log K_{ow}$ 单位的方法误差。

正辛醇/水的分配系数与某一化合物在正辛醇中的溶解度与其在水中的溶解度之比是不同的, 这是因为正辛醇/水二元体系的有机相和水相不是纯的正辛醇和纯水。在平衡条件下, 有机相含有 2.3 mol/L 的水, 而水相则含有 $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的正辛醇。而且常常发现当浓度 $\gg 0.01 \text{ mol/L}$ 时, K_{ow} 就是溶质浓度的函数。

已有不少科学工作者叙述了测量 K_{ow} 的技术。一般是将待测化合物加到正辛醇/水混合体系里, 其体积比按照 K_{ow} 的预测值进行调节, 必须使用非常纯的正辛醇和水, 同时体系里的溶质浓度

应小于 0.01mol/L 。将两相体系轻轻摇动,直至达到平衡为止(需时 15 分钟到 1 小时)。一般采用离心分离将两相分开,尤其是形成乳浊液时更需要高速离心分离。然后用适当的分析技术来测定每一相中溶质的浓度。

一种快速的实验室估算 K_{ow} 的方法是通过高压液相色谱系统测量保留时间来进行,已发现保留时间的对数值和 K_{ow} 的对数值成线性关系。

二、在环境中的重要意义

人们对 K_{ow} 参数的兴趣,始于对化合物结构-活性关系的研究,最初则是药物学的研究。许多研究表明 K_{ow} 与药物相关结构的变化以及观察到的某些生物学、生物化学或毒性效果的变化有关。这样就可根据新药的 K_{ow} 的估算值,来预言一种新药的性能。

近年来,正辛醇/水分配系数业已成为有机化合物对环境影响研究的一个关键参数。已经发现水溶性土壤沉积物吸附系数和生物富集因子与 K_{ow} 有相关性,这将在第二、四、五章中叙述。由于用 K_{ow} 可估算诸如此类的其它多种性质,因此,对研究未知化合物来说, K_{ow} 是一个非常有用的参数。

K_{ow} 值可认为具有某些内在的意义,因为它表示了化合物分配在有机相(如鱼类、土壤)和水相之间的倾向,如具有较低 K_{ow} 值的化合物(如小于 10),可认为是比较亲水性的,因此,它们具有较高的水溶性,因而在土壤或沉积物中的吸附系数以及在水生生物中的富集因子相应较小。相反,如果化合物具有较大的 K_{ow} 值(如大于 10^4),那么,它就是非常憎水的了。

三、 K_{ow} 估算方法概述

表 1-1 综合了本书要讨论的估算 K_{ow} 的所有方法。本章只讨论两种估算 K_{ow} 的方法。