

国外化学

(第五集)

环境保护

科学技术文献出版社重庆分社

目 录

1. 水质分析标准的发展(1)
2. 环境中农药的化学降解(7)
3. 含有机化合物废水处理技术(15)
4. 大气中的浓硫酸雾(30)
5. 大气中的卤烃、炔及六氟化硫 全球分布、来源及汇集处
.....(35)
6. CO_2 和氯氟甲烷对同温层中臭氧的同时效应(41)
7. 热可燃气体用氧化钙脱硫的动力学 羰基硫与氧化钙
的反应(46)
8. 反应混合物碱化后乙醇、葡萄糖和蔗糖对仲胺亚硝化
的影响(51)
9. 电镀工业废水的最佳处理工艺(56)
10. 低温荧光光谱定量测定水中苯并[a]芘的快速常规方法.....(64)
11. 用离子交换树脂预浓缩技术作天然水的多元素X射线荧
光分析(71)
12. 激光喇曼光谱法测定废水和处理水中的硝酸根离子(78)
13. 天然水中ppb级阴离子洗涤剂的快速灵敏测定法(81)

水质分析标准的发展

Harold Egan

引言

本文扼要论述化学和分析化学家在水质分析标准方面的贡献。

首先,大致回顾一下水质分析标准的早期情况,然后着重搞清近几年来发展的水质传统分析标准如今有何补充,在某些方面搞清分析标准的现代化程度。我一直注意,在水域环境质量研究中分析化学的位置和分析化学家的作用⁽¹⁾。

此外,判据与标准之间的区别已在其他文献中报导⁽³³⁾,可以建立从判据制定标准的初步体制。简便途径之一,就是利用化学分析作为实现环境质量判据的一种依据。这就不单独是分析化学家的任务,须号召分析化学家与生态学家、海洋生物学家、植物学家、人类毒物学家及其他学者们互相配合,而分析化学家起码应尽量提供依据,以兹实现评价环境质量时要考虑的各项判据。特别是,分析化学家能够测定水域环境或其他环境中的物质含量(一般为痕量)。尤其重要的是,分析化学家能够敏感地了解各个环境因素的动向(及重要性)和各种因素之间的关系。

分析标准的发展

国家工程科学院全美联合研究院在一份《水质判据1972》报告⁽³³⁾中,简要地追溯了古代水质判据发展的历史背景。饮水定性分析法的系统应用,在十九世纪上半叶才开始显著发展。如今分析化学多半已经成为毒物学研究领域的最重要工具,给环境保护研究

提供一种主要科学手段。

本文将介绍一些主要分析方法的汇编和评价。水域污染物的分析方法不只是地方、地区、国家,以致是全世界都感兴趣的课题。英国一个官方水分分析法常设委员会发表了分析手册⁽⁶⁾,而且美国联邦年鉴⁽⁷⁾公布了水中污染物分析法指南。目前,水质是国际标准化组织技术委员会(ISO/IC147)研究的课题。基础标准是世界卫生组织的标准^(4,5),已发表在该组织有关指定的典型分析方法的主要出版物上。

水质判据

水质判据和标准,在一定程度上取决于用水目的或打算用于什么场合。饮水首先受到经常的系统的注意。地表水大致包括饮水、污水、废水、灌溉水、动物用水、浴用淡水等,实际上海水也是水质标准包括的内容。《水质判据》⁽³³⁾是有关文体用水,环境美化用水,市政用水,淡水生物、淡水野生生物、海洋生物,海洋野生生物用水,工业、农业用水等方面的水质标准综合性指导著作。Mancy⁽⁸⁾列出了有普遍意义的水质特性参数,用以区别家庭生活用水、文体用水、环境美化用水、水生生物、鱼类和水生野生生物用水、农业用水。把家庭生活用水,农业上的长、短期用水分成允许的和理想的质量等级。

分析方法汇编

水质检验标准分析方法的文献已有许多。我曾提到美国⁽⁷⁾和英国⁽⁶⁾出版的基础方

法手册。Wilson⁽³¹⁾编辑了法定分析法、标准分析法和推荐分析法的书目提要(概括了采用的许多化学指标),内容充实。这些方法经常是根据协作研究而制定的,其中大部分是采用一个实验室或几个实验室仔细设计的取样装置,并对操作程序作了反复试验。目前,有大量这类研究工作,其本身就会出现某些问题。譬如,权威协作研制成的两种或更多的分析法如何抉择?这些方法如何评比?现在有必要对这些研究的原则进行协调吗?对某些方法而言是把操作程序精确标准化,因为操作程序本身就是确定待测物质含量的,BOD和TOC(总有机碳)的测定就是两例。对其他一些方法而言,是使分析人员标准化而不是方法标准化,也就是说让专职的够格分析人员来选择分析指定化学物质(如镉或DDT或氯化物)的方法。但是,靠方法的标准化(或分析人员标准化)还是不够的。目前,或许需要协调协作研究的基本原则,还需要在实验室内部对分析程序进行质量控制,以保证最佳准确度、灵敏度、选择性和结果重现性。

一种独特的分析法汇编已在国际生物学大纲中发表,其中包括野外条件下使用的方法(只需简单的实验设备,例如在极个别场合下就象湖泊学者背着工具包在湖边工作)的详细操作,这类方法定为I级法。介绍的另一些方法,需要现代设备的实验室,而且工作人员须具备分析化学基本知识,这类方法定为II级法。III级法需要至今许多实验室还没有的最先进设备⁽⁹⁾。

淡水

最近, Coleman⁽¹¹⁾综述了痕量金属污染物的现代分析技术——原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、原子发射光谱法、质谱法、中子活化分析、X射线荧光光谱法和阳极溶出伏安法的优点及其局限性。这些方法的检测限量约达1微微克/毫升(某些情况还要

低,视元素而定)。当然,水域环境分析并不能偏废这些方法。离子选择电极已用于许多无机污染物的分析,介绍了通过固相酶的使用把离子选择电极推广到有机化合物分析领域的可能性。涂复一层脲酶的铵选择电极能够对脲产生响应,另外一些物系对葡萄糖、乳酸和氨基酸响应。但是,这些物系不如酶物系选择性佳。还有各种色谱法(包括环炉技术)用于分析痕量污染物。

已经明文规定尽量控制放射性废水排放到环境中。少量强放射性废水可采取一些措施将其贮存而不排放。而弱放射性废水可通过稀释或蜕变,使其放射性降低到安全限度再排放⁽¹²⁾。天然放射性且不说,在环境监测中要考虑三种放射性来源:核燃料工厂排放到海洋中的污水,核电站冷却水(可能排放到海洋或河流中)和核武器试验的放射性坠尘。如果放射性很弱,则须采取措施把本底计数率降到最小值。方法是采用专门选择的天然放射性很低的屏蔽材料,并且用反符合计数系统以消除外来干扰。在某种程度上,低放射性放射化学分析十分麻烦,因为初步净化操作仍然采用古老的湿法化学分离,即便应用较现代的技术(如:选择萃取),仍有操作繁冗之虞。

饮 水

如上所述,饮水的习用分析标准已由世界卫生组织对欧洲标准⁽⁴⁾和世界标准⁽⁵⁾作了详述。鉴于一些欧洲国家当前工业发展的先进程度和农业集约化,欧洲标准稍高于世界标准规定的下限。对此各附一份详细的参考文件,除其他一些规定外,还规定饮水中的毒物试用限量,并详细规定影响生活用水质量的其他物质及其特性。文件中对所用分析方法未作详细说明,但是泛泛地说明了测定某些物质所用的方法和检测水的物理、化学、美学等性质的方法。欧洲标准还包括自来水中有毒金属的容许限量,并详述过量存在会

造成麻烦的化学成分(指出含量)。此外,世界卫生组织还编写了水污染监控分析综合手册,已于1977年出版。国际标准化组织定出概括了国际标准的环境纲要,可作为法定文献⁽¹³⁾。国际标准化组织技术委员会(ISO/TC147)于1972年4月在日内瓦召开第一次会议,会上决定了活动范围限于解释术语、取样、测定并报告水的特性。为此,小组委员会和工作组建立了水质物理、化学、放射性、生物、微生物和生化试验的专门机构。国际标准化组织的工作是从事水质标准化,而不是制定实际标准(例如不同于世界卫生组织的工作内容)。最近,欧洲经济共同体提出了可能用作饮料的地表水的标准,可作为方向性的基准。此方案公认了三级地表水,并规定了分析各级水的标准方法、取样次数和让国家权威决定的拟采用的分析方法⁽¹⁴⁾。

河流与海洋

海洋环境十分广阔,也必须研究。最近,已有海洋、峡湾、缺氧水域的环境有机化学综述⁽¹⁶⁾、海洋环境中烃的综述⁽¹⁷⁾和DDT、PCB(多氯联苯)造成海洋环境灾难的综述⁽¹⁸⁾。Cranwell⁽¹⁹⁾最近综述了河流和湖泊有机化学。英国环境污染皇家委员会的第一篇报告内容包括河流、湖泊、港口和近海等水系⁽²⁾,在第三篇报告中还详细地研究了近海水系⁽³⁾。

化学分析在确定海洋环境质量中可分为两个范畴。我把第一个简称为“海洋范畴(marine)”,是分析海洋本身的。近十年来,海洋质量的利害关系与日俱增,特别是烃⁽¹⁵⁾、焦油、石油、残油、近期还有塑料污染尤其引人注目。

海水分析法不如淡水分析法发展迅速,海水分析综合性著作较少。尽管淡水分析技术仍需改进,然而在某些场合淡水试样能够直接检验,例如可用原子吸收分光光度法测定痕量铜、铅和锌等金属。而海水分析却有

明显限制。螯合剂配合溶剂萃取富集可用于测定痕量上述金属。同样,痕量无机污染物也能用原子光谱法测定,灵敏度为每毫升 $10 \sim 10^{-2}$ 毫克金属(根据金属元素而定)。如果用石墨原子化器法代替火焰离子化法,则灵敏度为每毫升 $10 \sim 10^{-2}$ (甚至 10^{-3})毫微克金属,检测极限大概是后法的十分之一。质谱法也能用于测定每毫升达1毫微克金属,适用范围广泛。

离子选择电极虽然也能应用,但须酌情使用,因为用这种技术测定“常见离子”(“any old ion”)虽然很诱人,但选择性欠佳,而且电极在海水中灵敏度降低。

焦油、石油、残油以及塑料最近极受注意。油污染是海面严重问题,而且有区域污染的趋势。英国石油研究所提供一本有益的书,内容包括取样、分析、石油污染解说和石油在海洋污染方面的特征等实际课题⁽²⁰⁾。定量估计了太平洋海面焦油和塑料废品的分布⁽²¹⁾。试图测定排入海洋环境中的石油量(由于事故或其他原因)⁽²²⁾,但是供直接测定用的分析方法尚未广泛应用,部分原因是石油迅速分馏或降解,从而直接方法不易应用。然而,鉴定污染区内石油的分析方法很受国际上的重视。最近, Harrison 等人⁽²³⁾综述了饮水和废水中多核芳烃的研究课题,他们指出,饮水中痕量多核芳烃的作用远远不能肯定,仍须对其存在量和有害健康的限量深入研究。

我把第二个主要范畴称为“沿海范畴(maritime)”,不同于“海洋分析范畴”,它涉及海洋生物。虽然对这些生物要另行研究,但生物通过自然过程富集污染物的特性用于分析目的,仍然裨益。生物分析是海洋环境质量的一般指示手段,即使污染物对生物本身并无危害。

分析标准的现状

英国环境学部发表了一些分析方法⁽⁶⁾,

其中评述了取样操作和灵敏的检测方法,以及一般物理测定和化学测定的各种操作说明。化学测定包括溶液和悬浮液中的固体量,燃烧的挥发性物质和非挥发性物质,固体总量,溶解的固体量,悬浮固体总量,沉淀的固体量。其他的物理指标包括电导率、pH值、酸碱度和游离二氧化碳。化学指标包括总硬度、钙、镁、钠、钾、铝、钼酸盐、活性二氧化硅、氯化物、氟化物、硫酸盐、正磷酸盐、总无机磷酸盐、总磷和残余氯,氯胺和三氯化氮的含量。有机物污染的一般量度是溶解氧、氨态氮、有机氮、总未氧化氮、亚硝酸盐、总氧化氮和亚硝酸盐、阴离子表面活性剂的量;生化需氧量、化学需氧量、高锰酸盐值和亚甲蓝试验稳定性。

特殊无机污染物的检验包括痕量锑、砷、溶于稀盐酸的钡、硼、镉、以铬酸盐形式存在的铬、铬总量、钴、铜、三价铁、二价铁、铁总量、铅、锰、汞、镍、硒、银、锡和锌的测定法,以及规定的其他污染物诸如酚、硫氰酸盐、亚铁氰化物或铁氰化物中的氰化物、氰化物总量、甲醛、硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、杀虫剂,以及废水中不混溶的挥发性液体和能被石油醚提取的非挥发性物质的测定法。此外,还介绍了一些简单方法,检验小规模下水道工程中的污水。其中包括高锰酸钾值的野外测定,高锰酸钾近似值的测定(4小时),氨态氮的等浓比色法直接测定,氧化氮的定性测定,沉淀固体的体积测定。当然,这些参数的每一个对水质判据的量度起着应有的作用。但是,也有一些复杂而客观的质量指数须用两种或两种以上的测定法来测定, Harkins⁽¹⁰⁾,举例进行了讨论。

色谱技术对检测特定有机污染物很有用处,由于适于多种用途,实际上有可能研究环境痕量污染物问题。发展的分析方法有分成两组的趋向,一组的灵敏度约为0.1毫克/公斤,另一组则为0.1微克/公斤。例如,长效有机农药(如DDT)的检测限量能达每升约1微克或更低。色谱法不仅能用于定性测定,

而且还有助于了解转移机理,更重要的是:色层法能检测 1×10^{-9} 或 1×10^{-12} 痕量物质,但是用这种方法鉴别污染物是很困难的问题。色谱法还有一个很重要的特点,就是能检测长期低量污染物。还有一些基于亚甲蓝还原的方法,用于测定水中痕量阴离子洗涤剂。最近讨论了测定残存非离子洗涤剂的另外两种方法,两法分别以薄层色谱⁽²⁴⁾和滴定测定⁽²⁵⁾为基础。

在美国的一篇研究报告中提到了改进分析技术的重要性,特别是在准确度和精密密度方面⁽³⁴⁾。硝酸盐越来越受注意。目前对饮用水质量与日俱增的迫切要求,不存在某些组分方面,而且也在我称之为“整套(Packaged)”分析判据方面。有机碳总量的测定,说明目前痕量研究受重视的一面。将有机碳燃烧成二氧化碳来进行测定,如果不预先除去所含的无机碳酸盐,则须校正。除沿用的生化需氧量、化学需氧量和高锰酸盐值外,有机碳值也作为水质的一个指标。但生化需氧量、化学需氧量和高锰酸盐值也许还要继续采用,以保持记录的连续性。而有机碳值(提供有机碳真实含量)能迅速测出,故趋向于采用有机碳值,有机碳值与生物需氧量、化学需氧量、高锰酸盐值等参数有矛盾。化学需氧量、生化需氧量、高锰酸盐值的测定是经验性的,操作时间长,未计入长效、非生物降解的痕量有机物。有机碳值也有偏差。例如:总需氧量测定系在900℃在载气(含少量恒量氧的氮)内,借助催化剂燃烧试样,然后测定剩余氧。由此可知,有机碳、氮、氢的氧化程度远大于化学需氧量试验。溶解的氧干扰,因此必须校正⁽³²⁾。

除《化学文摘》、《分析文摘》、《水研究中心情报》等有关水的专刊外,大约每两年《分析化学》述评版发表一次水分析述评。Fishman和Erdman⁽²⁸⁾执笔的近期述评,概括了1972年10月到1974年9月的文献,还包括此期间内出版的有关水污染控制文献的述评。详细综述了碱金属、铝、铁、

锰、铬、铜、锌、铅、镉、镍、钴、锡、汞、银、金、钼、钒、铋、铀、钍、稀土、硼、硒、砷、锑、磷、硅、卤化物、硫酸盐、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氨、有机氮、氰化物、氧及其他气体、洗涤剂、农药(包括除莠剂和杀霉菌剂)、需氧量、总碳量、各别有机化合物(包括乙二醇、木素、氨基酸和糖)的分析方法,以及放射性分析和同位素分析。

结 论

在国际方面,国际科学联合会理事会(ICSU)在1964年建立了水质研究科学委员会(COWAR),全面研究国际水源问题,并编制了研究大纲。国际理论和应用化学联合会(IUPAC)(ICSU的成员)应用化学部下设的水质委员会,除其他研究项目外,还适当地研究水质的化学问题。国际理论和应用化学联合会环境问题科学委员会近期发表了选定的水质分析法⁽²⁷⁾。

饮水方面的研究格局,如今处于过渡状态,研究重点现在势必放在环境污染和一般痕量污染物上面。饮水的传统测定,包括pH值、碱度、硬度、氨、硝酸盐、以及细菌检验、一两种一般痕量金属,几十年来一直作为饮水质量指标。

随着水质检验本身的重要性逐渐增加,发展了水质仪器分析。虽然湿法化学分析在许多方面,包括探索性研究或精密测定(如仪器的校准),仍要继续使用,但是由于需要快速而频繁的分析,使得仪器分析法的应用大大增加,水质自动化分析和连续自动分析的发展也大大加速。美国公共卫生协会在其标准法一书⁽²⁸⁾中,以及美国环境保护署发表的方法汇编⁽²⁹⁾中也都讲到了仪器分析。Phillips, Mack 和 Macleod⁽³⁰⁾近期综述了水的自动化分析,他们把仪器分为连续取样器、半连续取样器和实验室分析器。连续监测器采用基于纯物理响应的检测器,以

检测水质参数的变化。半连续分析器分批检测水,待测组分通过一种或数种化学反应转化为适于测定的形式,按常规重复分析。Mancy⁽⁸⁾介绍了监测河流、湖泊、污水水质的现场检测器和无触点光学遥测装置。分析新物质或现有物质用的新方法越来越需要,其重要意义远非昔比。

总之,由于用水量、污水排放量增加,对水域环境的兴趣也在增高,故水质检测的工作量迅速增大。分析标准对水质检验仍起着十分重要的作用。但是,目前需要快速法、自动化法,在某些场合下还需要近似法。虽然近似法的准确度和精密度不如其他方法,但是对于特定目的,仍能得到足够准确的分析结果。

参 考 文 献

1. H. Egan, *Chemistry & Industry*, 1975, 814
2. Royal Commission on Environmental Pollution, First Report, Cmnd 4585, 1971, London, HMSO.
3. Royal Commission on Environmental Pollution, Third Report, Cmnd 5054, London, HMSO.
4. "European Standards for Drinking Water", Second ed. World Health Organization, Geneva 1970.
5. "International Standards for Drinking Water", Third ed., World Health Organization, Geneva 1971.
6. "Analysis of Raw, Potable and Waste Waters", Department of the Environment, HM Stationery Office, London, 1972.
7. U. S. Federal Register 1973, 38, 28758—28760.
8. K. H. Mancy, "Analytical Problems in Water Pollution Control" in National Bureau of Standards Special Publication 351, pp. 297—382, Washington 1972.
9. H. L. Golterman & R. S. Clymo (eds.), "Methods for Chemical Analysis of Fresh Waters", London, International Biological Programme.
10. R. D. Harkins, *J. Water Pollut. Control Federation* 1974, 46, 588; 1804
11. R. F. Coleman, *Anal. Chem.*, 1974, 46,

- 989A.
12. "Reports on Environmental Monitoring Associated With Discharges of Radioactive Waste", U. K. Atomic Energy Authority, London.
13. "ISO and the Environment" International Organization for Standardization publication 72/00173, Paris 1972.
14. EEC Council Director 75/44/EEC, O. J. NOL194(25 July 1975) pp. 26-31.
15. J. W. Farrington & P. A. Meyers, *Environmental Chemistry*, 1975, 1, 109.
16. R. J. Morris and F. Culkin, *Environ. Chem.*, 1975, 1, 81-108.
17. J. W. Farrington and P. A. Meyers, *Environ. Chem.*, 1975, 1, 109-136.
18. M. M. Rhead, *Environ. Chem.*, 1975, 1, 137-158.
19. P. A. Cranwell, *Environ. Chem.*, 1975, 1, 22-54.
20. Institute of Petroleum, "Marine Pollution by Oil" 1974, Barking, Applied Science Publishers.
21. C. Swong, D. R. Green and W. J. Cretney, *Nature*, 1974, 247, 30.
22. R. M. Atlar and R. Bartha, *Residue Reviews*, 1973, 49, 1.
23. R. M. Harrison, R. Perry and R. A. Wellings, *Water Research*, 1975, 9, 331-346.
24. S. J. Patterson, E. C. Hunt and K. B. E. Tucker, *J. Proc. Inst. Sewage Purif.*, 1966, 2, 190.
25. R. Wickbold, *Tenside*, 1972, 9, 173
26. M. J. Fishman and D. E. Erdmann, *Anal. Chem.*, 1975, 47, (5), 334R-361R.
27. "Environmental Pollutions, Selected Analytical Methods" SCOPE, Paris, 1975
28. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 13th Edition. American Public Health Association, Washington, D. C., 1971
29. "Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes", U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1971.
30. S. L. Phillips, D. A. Mack and W. D. Macleod, *Anal. Chem.*, 1974, 46, (3), 345A-356A.
31. A. L. Wilson in "Official, Standardized and Recommended Methods of Analysis", pp. 847-854. Society for Analytical Chemistry, London, 1973
32. B. D. Ravenscroft, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, 1975, 12, 254.
33. "Water Quality Criteria 1972", Environmental Protection Agency, Washington, D. C. (1972).
34. "Research Needs in Water Quality Criteria 1972", National Academy of Sciences, Washington, D. C. (1973).

[刘崇志摘译自 "Water Quality, Proceedings of an international forum" 99-112页(1977), 张迪敬校]

环境中农药的化学降解*

农药通过表面沉降、冲刷或化学反应而从大气中排除。关于大气中农药的降解速度,目前了解得很少。在许多情况下,甚至连反应的过程也还不清楚。光化学反应被认为是主要的反应方式,而农药同大气氧化剂的反应也是重要的。

化学降解对许多农药在土壤中的消失起着重要的作用。特别是化学水解和光化学降解的重要性已有许多证据。其他的反应包括氧化还原反应,对某些农药化合物来说也是重要的。这里只以一些重要农药为例来评论对土壤中农药降解起作用的主要化学反应。

农药在大气中的归宿

过去的研究已清楚地证明,农药在大气中的迁移是它迅速地离开处理区成为环境污染物的一个重要的方式,事实上,许多农药在每次施用后都必然有一部分进入大气,并在空中存在一段时间。某些化合物则可在空中存留很长的时间以至于被迁移到很远的距离。如果不发生变化就部分返回到地表,则会使生物圈受到低水平污染。一般都认为大气迁移是现在遥远地方(如海洋)中发现的有机氯化合物的直接原因。

对于空中农药的迁移转化,还只是部分的了解。过去,人们设想大气主要是一个贮存库,不管农药残留物在其中多长时间,总是要再返回地面的。这不是一个很有说服力的设想,因为事实已经充分地证实了大气是一种反应性非常强的介质。它有高度的氧化力,能使稳定的有机物氧化的能力。它通常含有大量具有吸附性和催化能力的气溶胶颗粒,这些颗粒通过与之缔合的水和有机物质可产生非均相的反应产物。阳光供给丰富

的化学能。由于这些原因,空中的农药是很容易降解,因此大气并不仅仅是一种迁移介质。

可是,必须满足几个条件,才能把大气看作是农药的一个重要的降解场所。首先,必须有一定数量的农药进入并飘浮在空气中。有许多证据表明,甚至“不挥发”的农药通过施用,风蚀及使用后的挥发可进入大气中去。进入空气中的农药的数量取决于许多因素:剂型、施用方法、理化性质、土壤性质、大气等等。施药后逸入大气的农药量可以是很少的,也可以几乎是全部的用量,这常常取决于农药是与土壤结合还是仅暴露在表面上。

其次,不是所有的化学反应都是“降解”反应。转化产物如具有与原农药有类似的生物活性,则其“有害性”并不降低,大气只不过是起着简单的稀释作用。这一点很重要,因此对一些反应产生的复杂混合物必须进行生物活性试验。

最后,重要的是不仅识别主要的反应方式,而且要判断农药在空中停留的短暂时间中是否发生重要的分解。也就是说,我们需要了解大气中农药大气化学行为的三个方面,即分解路线、分解速率和存留时间。这几方面是密切联系在一起的,因为如果在农药离开地表之后其物理状态发生变化,那么农药分子的分子环境及其在大气中的存留时间也都将发生变化。在讨论可能的降解方式之前,首先必须描述空中农药返回地表的各种物理机理。

* 本文系由 Dwight E. Glatfelter 的“The Atmosphere as a sink for Applied Pesticides”及 D. E. Armstrong and J. G. Konrad 的“Nonbiological Degradation of Pesticides”两文编译而成

如果不考虑化学反应,则农药在大气中的停留时间主要决定于它的物理形态,即是被吸附于颗粒上还是以分子蒸气存在。它们从大气中消除的途径是密切相关的,但速率有很大区别。

大颗粒在重力下沉降,蒸气和颗粒态的农药则通过表面沉降或被降雨排除。表面沉降和降雨清除颗粒态农药的效率比蒸气态的高得多,因此颗粒态农药在大气中的存留时间短得多,通常不超过1—2周。

蒸气态农药在空中的停留时间取决于是否存在气固的分离过程以及是否易于被表面所吸收。沉降速度取决于分子性质,变化范围很大,从约2厘米/秒到非常小。

农药在降雨中和在空气中可以颗粒和蒸气态存在,而气溶胶吸附对减少蒸气的存留时间的重要性还不清楚。从已有的关于颗粒/蒸气分配的报告,可引出正相反的结论。DDT颗粒在美国南部农业区超过80%,而在大西洋中部的样品中却低于5%。

从大气排除农药蒸气的过程中,蒸气与溶液的分离是一个控制因素。Glotfelty和Caro指出,蒸气压与水中溶解度之比(通常叫做Henry常数),可能是一个重要的分子特性,因为它大致代表了穿过气水界面的蒸气的分离。蒸气停留在空中的可能性,以具有高蒸气压和低水溶性的化合物为最大。在大西洋中部测得的某些有机氯农药的数量顺序是:毒杀芬>多氯联苯>氟丹>DDT>狄氏剂。这是准确地按照增加Henry常数的顺序排列的。同样,这些也可由发表的蒸气压/溶解性资料来确定。可是,在这样遥远的环境中测得的数量,也反映出目前农药的施用量及其稳定性。这可以解释毒杀芬含量之所以高,是因为它在美国仍旧被使用。

单独用蒸气压似乎不能完全说明在大西洋中部的大气中发现的各种农药的不同的量。林丹(一种稳定的广泛使用而且具有高蒸气压的化合物)的情况未见有报导。由于水溶性高,林丹的Henry常数比狄氏剂低。

在降雨中发现的林丹同这个概念一致。其他广泛使用的迁移可能性高的农药,例如:七氯、艾氏剂、氟乐灵和2,4—D酯,在测定中也没有它们的数据,这是值得注意的。这些化合物可能是通过将在下面讨论的反应而被降解的。

有两点应当强调。第一,可能有一系列不同的残留时间,这取决于空中农药的物理形态。第二,当我们企图验证可能的化学反应时,必须考虑各种物理状态间的可能分配。

农药残留在空中停留时间越长,即使很缓慢的反应也越能发生明显的化学变化。颗粒农药的化学转化需要迅速的反应。气态农药,特别是那些高蒸气压和低水溶性的,由于有较长的反应时间,所以最可能发生大气反应。因为农药的分子环境随其物理状态而变化,所以几种反应可能同时在大气中发生。如果我们集中注意力于农药的物理状态、残留时间、反应机理及动力学之间的动态相互关系,我们就可以预测大气中发生化学变化的可能性。

数据最多的农药是DDT。从几种来源所取的资料表明,从大气中通过物理途径排除一半DDT蒸气,可能约需7—10周。Junge推断其平均残留时间大约为6个月。因此,任何引起大气中DDT显著降解的化学反应,其速率必须不低于每周1—10%。这也许是我们考虑其他农药时所必须的最低转化速率。

大气中农药分解的可能方式

农药在环境中的降解途径,是一个重要的研究目标。因为需要鉴定有害的分解产物。已经做了许多工作,但其结果有多少能用于大气还很不清楚,虽然在某些情况下,从定性上来看,估计有些反应是会发生的。由于大气中有颗粒物存在,我们可能不应完全地排斥在水溶液、有机物薄膜及暴露的表面上所发生的反应。另一方面,还可以发生

某些独特的反应产物。在讨论可能的分解方式中,也许我们应当特别注意大气中的一些独特的并且具很高速率的一些反应。这种反应的最明显的能源是阳光。

光化学降解

同土壤和水中的农药不同,空中农药完全地暴露于阳光中,因此光化学反应是非常重要的。农药的光化学已被广泛地研究,并有一些深入的评论发表。许多气相光化学反应的一个共同的特征,即经过“热分子”中间产物产生一些复杂的产物,在最近的农药蒸气相光化学的一些研究中都未见报导。常常发现的则是类似于溶液光解的产物。有少数例子说明了这些已经验证了的反应。

艾氏剂蒸气相的光解是充分研究的特别例子。通过异构化作用和环氧化作用,艾氏剂(1,2,3,4,10,10-六氯-1,4,4a,5,8,8a-六氯-1,4-桥-挂-5,8-二甲撑萘)在空气中转化为光化艾氏剂(1,1,2,3,3a,7a-六氯-2,3,3a,3b,4,6a,7,7a-八氢-2,4,7-甲撑-1H-环戊- $\{a\}$ 戊搭烯)、狄氏剂(1,2,3,4,10,10-六氯-6,7-环氧-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-桥-挂-5,8-二甲撑萘)和光化狄氏剂(1,1,2,3,3a,7a-六氯-5,6-环氧-十氢-2,4,7-甲撑-1H-环戊 $\{a\}$ 戊搭烯)因为光化狄氏剂不再含有发色团,因此可认为它是艾氏剂(或狄氏剂)在大气中的最终稳定的光化产物。其他的环戊二烯类杀虫剂有类似的产物。重要的是要注意:虽然艾氏剂、光化艾氏剂对可进入大气的阳光波长具有较明显的吸收,但这些转化在阳光下于蒸气、水溶液或在暴露的表面上也很容易发生。

强烈吸收阳光波长的化合物可以非常迅速地分解。Sonderquist 等发现二硝基苯胺除草剂,氟乐灵(2,6-二硝基-N,N-二丙基, α, α, α -三氟-对-甲苯胺),迅速地产生许多蒸气相产物,包括氧化脱烃产物(2,6-二硝基-N-丙基, α, α, α -三氟-对-甲苯胺)、成环产物乙基-丙基苯并咪唑(2-乙基-7-硝基-

1-丙基-5-三氟-基甲苯并咪唑)和乙基苯并咪唑(2-乙基-7-硝基-5-三氟甲基苯并咪唑)。在成环反应中还获得其他的极性中间产物。脱烃乙基苯并咪唑是紫外光稳定的最终产物。水溶液的光解产物性质上是类似的,但是与pH有很大关系。例如酸性溶液有促进硝基还原的作用。最近报导,氟乐灵蒸气在大气中只有很短的存在时间。

虽然对硫磷蒸气是稳定的,但据报导一个与之密切相关的有机磷杀虫剂杀螟松[O, O-二甲基-O-(4-硝基-间甲苯基)硫逐磷酸酯],在空气中分解形成3-甲基-4-硝基苯酚和另一个性质不明的产物,在乙醇溶液中也获得相同的产物。

在实验室研究中,DDT蒸气在空气里暴露于日光波长中,分解成含有DDE[1,1-二氯-2,2-双(对-氯苯)乙烯]的混合物,继续照射则DDE再转变为4,4'-二氯联苯。这些被广泛引用的蒸气相光解的例子是很引人注意的,但在环境中证实是困难的,因为这些产物还有其他大量的来源,因而本底浓度很高。从未报导过稳定的二氯联苯具有很高的含量,而海面上大气的空气样品都显示出“典型的”PCB的色谱峰。可是,这是一个非常困难的化学分析问题。

关于固体表面上的光化学反应很强这一点已获得越来越多的证据。与蒸气不同,对硫磷[O, O-二乙基-O-(对硝基苯基)-硫逐磷酸酯]吸附在公路灰尘上并悬浮于空气中时,容易在紫外光下转变为对氧磷(二乙基-对-硝基苯基磷酸酯)。同样,附着在灰尘上的氟采灵也可迅速地分解。一些研究表明,吸附在硅胶上的农药对紫外光是敏感的。灭蚊灵[十二氯五环(5,3,0,0^{2,8},0^{3,9},0^{4,8})癸烷]是一种不含有标准的近紫外光吸收色团的化合物,通过阳光被转变为部分脱氯化合物的混合物,其中包括开蓬[1,2,3,4,6,7,8,9,10,10-十氯戊环(5.3.0.0.2¹⁰0.3⁹0.4⁸)]癸酮-[5]。艾氏剂和六氯(4,5,6,7,8,8,-六氯-3a,4,7,7a-四氢-4,7

-甲撑卽)在硅胶上分解,结果主要形成环氧化物而不是生成分子内部异构化的产物。

在农药光解的讨论中,Plimmer和Gaeb等指出除了最大吸收峰的向红迁移外,新吸收带的出现,吸收率增加,农药与氧的接触及激发态的稳定性增大等,也都会增加被吸附农药的反应性。例如,光化狄氏剂在硅胶上最大吸收峰从193增加到264毫微米,因此它能被波长大于300毫微米的光激发。Gaeb等发现六氯酚和五氯酚、DDT、DDE、及六氯联苯和四氯联苯等,不仅在硅胶上都比在固体或玻璃上的薄膜分解得快,而且它们还要矿化,释放出 CO_2 和 HCl 。母体化合物的损失不能用形成光化产物和挥发来解释。对这个问题,最近报导,对于实际上不溶解的脂肪族、芳香族和聚合物,当阳光照射它们分散在水中的小颗粒时要生成 CO_2 。这种情况在自然界会广泛地发生——例如在雨滴中。

我们不完全了解阳光对环境的净化作用。天然存在的光敏剂能够显著地促进溶液中的光分解作用。DDT在海水中的半衰期是10天。甲氧DDT在河水中的半衰期是几小时,而在精细提纯的水中则是几个月,氯代化合物在有芳香族胺类存在的情况下对光是敏感的。光亲核反应可能是非常重要的。因而对空中农药来说,其分子环境可能是决定性的条件。

还有两个遗留问题需要弄清。第一个问题是关于降解产物的毒性。上面提及的几种光解产物有类似于原始农药的生物活性。艾氏剂转化为狄氏剂再转化成光化狄氏剂,对硫磷转变为氧硫磷就是例子。因此,大气中一些可能的反应并非是“降解”,而是合成有毒物。

第二点,对于光化学反应的动力学还是很了解的,并且从已发表的研究报告,特别是具有阳光模拟的实验室研究中很难估计。许多光化学研究基本上是定性的,没有报导动力学的资料。当描述这些结果时,字面上

的“快”和“慢”,实际上是没有意义的,除非详细给出下列的指标:光源的波长数值及强度、反应物的吸收率和浓度、光转化成光化产物的效率、光敏剂的存在、由于器壁的干扰效应等等。很清楚,实验步骤和报告程序的标准化是必要的,以便得到有用的情报。

在实验室中,模拟农药存在于自由大气中的条件是困难的。然而,这又可能是必须的。根据实验室溶液在短波紫外光下分解时的“快”(或“慢”)的反应,来估计大气中的蒸气也将产生相同的产物是不明智的。

氧 化

在对流层中有少量高活性的氧化剂,它们对于空气中农药的行为也许是很重要的。例如臭氧、羟基自由基、基态原子氧和过氧氢基等氧化剂,同许多有机物反应,可能也同农药进行反应。因为空气中这些氧化剂浓度高时可形成光化学烟雾,关于它们同许多有机物的反应已进行了细致地研究。这些研究表明,即使未受污染的空气所含的氧化剂,其水平也足以使许多有机化合物迅速降解。

表I列出对硫层中氧化剂的本底估计值,以及实测的与链烷烃、烯烃和芳烃反应的双分子反应速率常数的范围。它们加在烯烃的键上,产生醛、酮和羧酸。与芳烃和脂肪烃可发生打开环和脱氢反应。一般而言,这

表 I 氧化剂的浓度及同烃蒸气的反应性

氧化剂 种 类	氧化剂数量 密 度 分子/cc ^a	气 相 双 分 子 速 率 常 数 (1克分子 ⁻¹ 秒 ⁻¹)		
		链烷烃	烯 烃	芳香族
HO_2	7×10^8	$<1-10$	10^4-10^5	
O_3	9×10^{11}	<25	10^3-10^5	
$\text{O}(^3\text{p})$	b		10^8-10^{10}	10^7-10^9
OH	1×10^7	10^8-10^9	10^9-10^{11}	10^9-10^{11}

a. 北纬30°C, 地表的大气, 初夏

b. 周围的浓度可能非常低

c. 甲烷的速率常数 5×10^9 /克分子·秒

些氧化反应产物是高级性的，并且据认为容易凝聚在大气中的气溶胶上。

最近一个重要的评论提出，OH 自由基是主要的氧化剂，因为它与痕量有机物的反应速率比其他任何氧化剂至少高一个数量级。其他氧化剂也是始终起作用的，并且由于受长时间照射的被污染空气数量增多，其重要性也随之上升。Darnall 等根据大气中烃类同OH基的反应速率提出了烃类的反应性的量度。在表Ⅱ中列出了已鉴定的五种烃类有机物。根据实测的速率常数，并假定OH基含量为 10^7 个/cc，计算出的半衰期从大于9.9天到低于15分钟(经取代的烯烃)。

表Ⅱ中所列的结论已为一些重要的证据所证实。虽然随高度、纬度和季节而变化，但是从光化学稳定状态模型计算的 OH 自由基的日平均表面浓度(北纬 30°)，为从 1×10^6 (冬季)到 6×10^6 (夏季)个/cc，夏季中午的最大值达 10^7 个/cc。这些计算值被 Wang 等

表Ⅱ 根据与羟基的反应速率提出的
有机物在大气中的反应
范围和半衰期

种	类	半衰期 ^a
第一类	甲烷	>9.9天
第二类	乙炔、乙烷	24小时—9.9天
第三类	某些芳香族化合物 (苯、甲苯)和链烷 (正己烷)	2.4—24小时
第四类	烷基取代芳香族化 合物(二甲苯类、 三甲苯类)简单烯 烃类	0.24—2.4小时
第五类	烷基取代的烯烃	<0.24小时

a. $t_{1/2} = 0.693 / K_{OH}C_{OH}$ 采用的常数为 1×10^7 个/cc时的羟基自由基浓度。

人所证实，他们在密执安所用激光激发的荧光技术测定了OH基的浓度。他们在充满日光的夏天，测得 OH基的日变化是从低于检出限量(5×10^6)到 5×10^7 个/cc左右(中午时分)。因此表Ⅱ中列出的计算的半衰期是合

理的，即使对未被污染的大气亦是如此。

此表对于农药行为的含义是清楚的。许多农药可列为第Ⅱ和第Ⅳ类，也就是说，它们在大气中的半衰期从15分钟到24小时。可预计这些农药的蒸气能迅速降解为难以觉察的降解产物。日常使用的测定农药的灵敏的气相色谱法，很可能检测不出它们的降解产物，这些产物是极性的，甚至可能是水溶性的或与气溶胶强烈结合的。如果有直接的证据来证实，那末上述说法对于解释农药在大气中循环时的行为问题可能是非常重要的。

结 论

在过去的十年中，我们已经获得更多有关大气中农药的知识，起初只在相距很远的地方发现农药残留物，后来发展到认识大气是农药在环境中扩散的一个重要介质。通过施药时的漂散和风蚀土壤及通过施药后的挥发，很容易看到这个过程是怎样发生的。最新的证据说明，即使低蒸气压的化合物也可以从施药区蒸发，除非采取适当的预防措施。然而，农药在空中会发生什么变化则不是容易测定的。通常在大气中，水平的迁移和侧向分散比垂直方向的混合要快得多。因此，通常农药是靠近地面而长距离迁移的，并且通过沉降而不断地被排除。带到高层大气中的那部分农药可能被吸收到气溶胶上或溶解在雨中，于是也可带到地表。

估计也可能有足以与物理扩散相竞争的快速化学反应，但对于稳定蒸气相化合物(例如DDT)缓慢的转化则是重要的。这样的反应几乎必然是由太阳光引起的反应；直接的或诱导的光化学反应，或是有阳光产生的产物例如光化学氧化剂参加的反应。

对许多农药而言，我们还不知道大气是否是一个重要的归宿。化学转化的可能性是存在的，尤其是以蒸气态存在很长时期的化合物。由于实验证据不足，下面一些问题还不清楚：农药有多少和以什么物理形态被迁

移,它残留于空中多长时间,什么反应起主导作用等问题。通过今后更多的工作和研究将会取得进展。

农药在土壤中的化学降解

水解反应

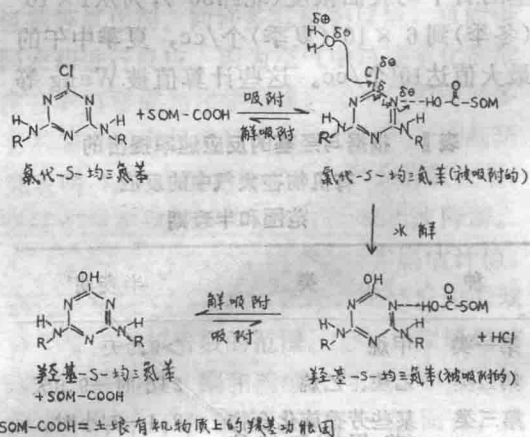
水解反应在许多农药化合物的降解过程中是重要的步骤。某些农药的水解反应是非生物的,而且在土壤中被增强。亦即有许多证据表明土壤中的化学降解对其消失起重要作用,尤其是化学水解和光化学降解。在某些情况下土壤中的水解反应在相应的无土水溶液中更快,这是由于吸附所引起的催化作用。对于以粘土为稀释剂的粒剂和可湿性粉剂的农药,首先报导于被吸附农药的反应。粘土具有催化几种农药分解的能力。在土壤中,吸附—催化反应对两种农药看来是特别重要的,即氯代-S-均三氮苯类除草剂和有机磷杀虫剂。

大量证据表明,氯代-S-均三氮苯在土壤里的降解过程中化学水解是起重要作用的。这些证据是基于下述工作而取得的:灭菌和未灭菌土壤的比较、土壤和无土物系的比较、对土壤性质及土与溶液之比对水解的影响的估价,以及在土壤的模拟系统中对水解反应机理的研究。

据Harris (1967)报导,农药阿特拉津、西玛津和扑灭津在土壤在30℃下培养八周后部分地转化为它们的羟基衍生物。加入200ppm叠氮化钠作为微生物抑制剂,不影响形成的羟基衍生物的数量。在同时进行的研究中Armstrong等(1967)在土壤灌注的圆柱中,观察到阿特拉津的降解产物羟基阿特拉津。在土壤和酸性或硷性无土壤介质中,阿特拉津转化为羟基阿特拉津的反应,对其浓度是一级动力学反应,这表明水解是阿特拉津在土壤中转化的机制。通过典型的吸着剂的研究,认为只有羧基树脂可提高阿特拉津的水解速度。尽管酚树脂、醋酸纤维素和

蒙脱土对阿特拉津表现高度吸收力,但它们并不增强水解。而对于羧基树脂和土壤,阿特拉津水解速度与吸附程度直接相关。然而,就相同的吸附程度来说,在增加水解方面,羧基树脂比土壤有效。这表明只有特定的吸附作用点对增加水解作用是有效的。此外,参与阿特拉津水解作用的主要吸附点看来是羧基。羧基树脂对质子化羟基的吸附显然是特效的,这可用下列一点来证实,即羧基离子化作用或阿特拉津质子化作用增强,则羧基树脂对阿特拉津吸附作用减弱。近来,Nearpass(1972)报导了扑灭津的化学水解由于吸附在土壤的有机质上而被催化的。

根据用土壤和典型吸着剂的试验结果(Armstrong等,1967,1968),提出了阿特拉津吸附—催化水解作用的模式(图I)。



图I 对土壤中氯代-S-均三氮苯类除草剂吸附—催化水解所提出的模式

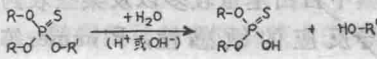
由于有机磷杀虫剂容易降解,这类杀虫剂在农业上使用日渐增多。我们已经知道某些有机磷杀虫剂可通过化学和微生物这两条途径降解。这里只讨论其他化学降解机制和说明这些降解途径的方法。化学降解机制主要包括酯键的吸附—催化水解。虽然水解的产物也能显示农药的性质但水解作用仍引起部分降解(Cowart等1971)。有机磷水解速率和水解产物受多种因子影响,包括吸附、温度、pH和系统的电离强度。最重要的因

子显然是pH和吸附(Faust和Suffet1966)。

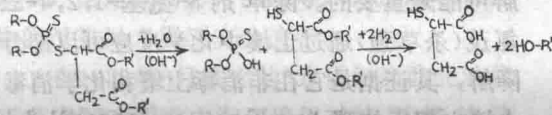
二噻农和赛吸磷的降解是通过化学水解而产生的。马拉硫磷的降解可以是化学的也可能是生物的。但是,在土壤中,在较慢的生物降解方式结束之前,化学反应已达到完全的程度。因此马拉硫磷在土壤中的降解显然主要地是化学水解。

将含有二噻农的土壤和无土水体加以比较,证明了硫逐磷酸酯,二噻农的化学水解作用。在土壤体系中,降解速度与最初二噻农吸附作用的大小、土壤中有物质含量

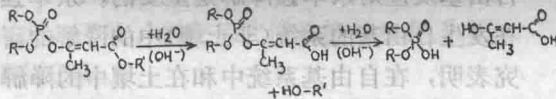
二噻农-型的降解



马拉硫磷-型的降解



赛吸磷-型的降解



图II 土壤中有机磷杀虫剂化学降解途径

和pH有关。无土体系中,二噻农的水解作用是被酸或碱催化,但是在相近的pH值时,比土壤体系的水解较慢。在接种了无土壤萃取物的微生物培养基中,二噻农至少稳定二周,这表明在此期间没有发生微生物降解。把土壤体系中二噻农降解产物与酸性的无土体系中二噻农降解产物与酸性的无土系统中二噻农的水解产物相比较,看出二者是相同的,这表明土壤中水解作用是二噻农降解的机理(图II)。二噻农在土壤中的水解的增加和吸附与水解二者间的关系,表明水解作用是被吸附催化的。也有报导说,提高温度和土壤湿度也增加二噻农在土壤中的降解。有机磷杀虫剂络合 Cu^{++} 可催化水解作用,表明通过与土壤结合的阳离子的络合,二噻农的吸附可能是一种吸附-催化水解作用。

二硫代磷酸酯,马拉硫磷、磷酸酯和赛吸磷在土壤中化学水解的证明,是根据类似于二噻农的实验。在相近的pH值下,马拉硫磷在土壤中的降解速率比在无土体系中快得多。在pH7的土壤体系中马拉硫磷的半衰期为6-8小时,而在pH9的无土体系中则为20天。马拉硫磷碱水解的产物(图II)和动力学(一级)及马拉硫磷在土壤中的降解产物和动力学是类似的,表明水解作用是一种降解机理。在用土壤水萃取物接种的微生物培养基上,马拉硫磷也被降解,但根据微生物的降解比马拉硫磷的化学降解需要的时间长,以及马拉硫磷在消毒土壤中的降解,说明它在土壤中的降解主要是化学降解。

赛吸磷在土壤中的降解速率遵循一级反应动力学,且与其被消毒和未消毒土壤体系吸附的程度有关。在无土水溶液系统中赛吸磷被碱催化,其动力学和降解产物与赛吸磷在土壤中降解时的相似(图II)。赛吸磷在土壤中的降解速率,在相近的pH下,比在无土系统中的水解速度快得多。在pH7的土壤中赛吸磷的半衰期是2小时,而在pH6的无土体系中14天才能达到50%的水解。基于这些资料,可断定赛吸磷在土壤中的降解包括吸附-催化的水解作用。

有机磷吸附-催化水解作用的机理还不完全清楚。对于酸或碱水解的敏感性,也许与吸附-催化的水解作用的趋势有关,因为对硫磷的水解作用在有土壤时显然是不增加的,在pH2-9范围内对硫磷的水解速率低于二噻农、马拉硫磷和赛吸磷。吸附-催化的水解作用的趋势与水解反应的活化能和吸附的机理有关。一种机理也许包括与土壤结合的金属离子的络合作用。Mortland和Raman(1967)的研究结果指明, Cu^{++} 催化有机磷水解的趋势与有机磷和 Cu^{++} 形成络合物或螯合物的能力有关。

光化学降解

由于电磁辐射诱发的化学反应,可能是

施用于土壤的农药变化或(和)降解的一个重要的途径。

要发生光分解,农药必须首先吸收光能。由太阳发射的波长低于285nm的紫外光的大部分,在地球的大气层中被臭氧吸收。结果,只有吸收285nm以上波长的光的农药,才有可能发生光分解。

被农药分子吸收的光能可以几种方式消耗。能量释放的一个方式是化学反应。常常,光化学反应的开始阶段包括化学键断裂而形成自由基。自由基是不稳定的中间产物,接着与溶剂、其他的农药分子或自由基,或其他反应物发生反应。于是,光化学反应的最终结果也许是异构化作用、取代反应(例如通过从水中去除OH或H自由基)或氧化反应。所发生的光化学反应的类型,取决于农药的物理状态、溶剂,以及是否有其他反应物(如氧)存在。

已经报导了能发生光化学反应的许多种农药类别,包括氯代的环戊二烯类杀虫剂,氯代甲苯和苯乙酸、均三氮苯类除草剂、脲类、二硝基苯胺和吡啶羧酸除草剂。

许多种农药化合物对光化学反应的敏感性,说明这些反应对于土壤中农药的降解可能是重要的。然而,光化学反应对土壤中农药降解起多大作用,还未确定。常常是在高强度暴光和在非水溶剂中研究光化学反应。土壤中一个重要的限制因素是其他土壤成分吸收光能而显著减少到达土壤中农药的光能。然而,如果没有随后的结合,光化学反

应对于施用到土壤表面的农药也许是非常重要的。

农药的其他化学反应

艾氏剂经环氧化而形成狄氏剂,显而易见是通过化学反应发生的。对硫磷氧化为对氧磷与此类似,但是这个现象对土壤显然是不重要的。Guenzi和Beard(1967)报导了DDT在土壤和水体沉积物里可降解为DDD。这一反应显然主要是生物化学作用。可是,最近Grass(1972)提出了在还原系统中DDT通过Fe(II)还原的机理。

根据土壤中自由基量较多以及某些农药对自由基诱导反应的敏感性,Plimmer等(1967)提出了土壤自由基对土壤中农药的降解可能是重要的。除草剂3-氨基-1,2,4-三氮茂(杀草强)通过土壤中化学反应可以部分降解,其证据是它在非消毒土壤和化学消毒土壤中都很快消失。Kaufman(1968)认为,自由基反应对杀草强降解是重要的。杀草强在发生自由基的系统(非土壤)中的降解的研究表明,在自由基系统中和在土壤中的降解方式是类似的,这说明:自由基反应是参加土壤中杀草强降解的。

[李清淑 编译自《J. Air pollution control》, 28卷, No 9, 917-921 (1978); Soil Science Society of America, Inc., publisher Madison, Wisconsin USA, 1974, 赵殿五校]

含有机化合物废水处理技术

一芳

表 1 表面活性剂的使用状况(1973年)

(单位, 吨)

使 用 分 类	表 面 活 性 剂			
	阴离子型	阳离子型	非离子型	两性型
纤 维	77483	23912	67389	1917
纸 浆	2422	792	9819	1192
农 林	3404	34	18074	8
橡胶、塑料	20795	261	8291	174
皮 革	3674	571	1702	69
香料、医药	8278	2095	7168	789
洗 涤	22469	361	6150	12
食 品	10681	33	13675	5
染料、颜料	5126	179	3483	8
焦油、石油工业	273	216	3147	565
矿业、金属工业	8007	320	11811	167
土 木	9268	612	1327	8
其 他	46490	11005	29440	55
合 计	213369	30941	131476	26500

三、表面活性剂的毒性

上述表面活性剂是分散处理剂的主要成分, 用来处理海上浮油, 但在这种情况下使用处理剂时必须从二次公害角度进行考虑。本文提作参考的各种表面活性剂的急性鱼中毒试验结果列于表 2。

对合成洗涤剂主要成分 LAS (直链烷基苯磺酸盐) 的毒性进行了试验, 结果列于表 3 和表 4 (略)。

二、表面活性剂使用情况

目前日本各产业部门每年使用表面活性剂的数量超过四十万吨⁽¹⁾。从表 1 可看出阴离子型及非离子型表面活性剂的消费量很大。此外, 民用合成洗涤剂每年约生产 72 万吨 (1977 年), 其中含表面活性剂 7—30%。

一、前 言

随着各种公害防治技术的普及和经济增长速度的减慢, 日本污染事件发生次数日趋减少, 但是像内海, 内湾等闭锁水域中有机物的污染尚未得到充分改善。

在 1978 年 6 月成立的“水质污染防治法修正案”和“濑户内海环境保护特别措施法案”中对闭锁性水域的污染物总量作了规定, 因此, 开展了制定基准值和容许负荷量等方面的工作。

此外, 还研讨了 ABS (烷基苯磺酸) 作为排水的附加规定项目。含这种有机化合物的排水处理技术将成为今后的重要课题。

本文首先给出测定 ABS 这种有机化合物的 COD (化学需氧量) 和 BOD (生物耗氧量) 时应取那些值, 其次重点叙述了表面活性剂的处理方法概要, 同时附带提到湿氧化法、光氧化法、反渗透法和吸附法。概略地介绍了作者所在研究所 (日本工业技术院大阪工业技术试验所) 的研究结果。