

环境化学手册

第四分册

反应和过程 (二)

O·赫茨英格 主编



中国环境科学出版社

环境化学手册

第四分册

反应和过程(二)

O. 赫茨英格 主编
傅丽春 段云富 张先业 译
郑企克 校

中国环境科学出版社

1989

O. Metzinger
THE HANDBOOK OF
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Volume 2 Part B
Reactions and Processes

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1982

环境化学手册

第四分册

反应和过程(二)

O. 赫茨英格 主编

傅丽春 段云富 张先业 译

郑企克 校

责任编辑 陈菁华

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1990年3月第 一 版 开本 850×1168 1/32

1990年3月第一次印刷 印张 8

印数 1—1500 字数 200千字

ISBN 7-80010-075-8/X·075

定价.4.10元

内 容 简 介

《环境化学手册》第四分册“反应和过程(二)”一书,主要论述环境中的各种化学反应过程;即对环境光化学的基本原理,环境光化学的实验方法、水生光化学、有机化合物的微生物转化动力学、水生环境中憎水性相互作用、腐殖质与环境化学物质之间的相互作用、络合作用对某些金属行为的影响、哺乳动物对环境化学物质的代谢和处理、药物代谢动力学模型等九个方面进行讨论。叙说简洁而通俗,它不仅是从事环境科学技术工程研究、管理工作者的必备工具书,也可作为大专院校环境保护专业的教师、研究生和学生的参考书。

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

i

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1.5亿吨左右的化工产品，每年运输数10亿吨石油产品。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1500万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，述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中的专家们，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。特别应感谢斯普林格 (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 环境光化学的基本原理	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 基本光化学过程.....	(1)
一、光化学的定义、定律和规则.....	(1)
二、辐射与分子的相互作用——吸收.....	(2)
三、光物理和光化学过程.....	(4)
第三节 环境光化学.....	(14)
一、定义及一般讨论.....	(14)
二、环境光化学与传统光化学的比较.....	(19)
参考文献.....	(21)
第二章 环境光化学的实验方法	(22)
第一节 引言.....	(22)
第二节 理论和动力学方程.....	(23)
第三节 直接光解速率.....	(27)
一、筛选研究和光源.....	(27)
二、电子吸收谱.....	(34)
三、反应量子产额.....	(36)
第四节 间接光解速率.....	(41)
一、天然水研究.....	(41)
二、模拟光敏化剂.....	(43)
第五节 光解产物研究.....	(45)
一、反应产物的分离.....	(45)
二、结构剖析.....	(45)
参考文献.....	(46)
符号的意义.....	(49)
第三章 水生光化学	(51)
第一节 引言.....	(51)

第二节 与太阳辐射的吸收和衰减有关的水生环境	(51)
一、纯水和天然水域的光谱及其它性质	(51)
二、水生溶剂-溶质体系对辐射的吸收作用	(59)
三、天然水域中光的衰减 ^[2]	(62)
四、太阳光的通量 ^[2]	(62)
五、散射 ^[2]	(63)
六、屏蔽	(66)
七、“黑海模型” ^[1]	(67)
第三节 水生光化学的理论处理	(68)
一、引言	(68)
二、速率与日时、季节、纬度的关系 ^[2]	(74)
三、在水生沉积物上吸附的影响	(76)
四、实验验证和计算的局限性	(76)
第四节 环境试验	(77)
第五节 在水生和水环境中, 化学物质的光反应提要	(78)
参考文献	(88)
第四章 有机化合物的微生物转化动力学	(93)
第一节 引言	(93)
第二节 在混居微生物作用下异生物降解的动力学	(94)
第三节 应用动力学结果预测速率	(100)
小结	(102)
参考文献	(102)
第五章 水生环境中憎水性相互作用	(105)
第一节 引言	(105)
第二节 分配平衡	(106)
第三节 吸附	(109)
第四节 生物吸附	(112)
第五节 生物积累	(113)
一、生物膜	(113)
二、生物积累试验	(116)
三、食物链积累	(120)

四、生物积累和亲脂性的关系·····	(120)
小结·····	(124)
附录·····	(124)
参考文献·····	(127)
第六章 腐殖质与环境化学物质之间的相互作用·····	(129)
第一节 引言·····	(129)
第二节 吸附效应·····	(130)
一、朗谬尔型吸附·····	(134)
二、弗兰德利希型吸附·····	(135)
三、BET型吸附·····	(138)
四、其它吸附·····	(140)
第三节 其它效应·····	(146)
一、溶解效应·····	(146)
二、对水解反应的催化作用·····	(148)
三、对微生物过程的影响·····	(150)
四、光敏效应和猝灭效应·····	(152)
小结·····	(157)
附录·····	(158)
参考文献·····	(159)
第七章 络合作用对某些金属行为的影响·····	(163)
第一节 引言·····	(163)
第二节 有机物和金属有机络合物的产生、用途以及在自然界的存在·····	(163)
一、天然形成的有机物·····	(163)
二、合成有机螯合剂·····	(165)
第三节 化学·····	(166)
一、络合物形成及螯合作用——成键情况·····	(166)
二、金属离子和天然存在的有机物·····	(167)
三、溶解度问题·····	(167)
第四节 分析方法·····	(168)
一、取样和贮存·····	(168)

二、分析.....	(163)
第五节 在环境中的迁移行为.....	(170)
一、化学反应.....	(170)
二、有机物和金属的迁移率.....	(170)
三、迁移方式.....	(170)
第六节 生物分解和生物转化.....	(171)
第七节 溶解的有机物对金属的有用性和毒性的影响.....	(172)
小结.....	(173)
致谢.....	(174)
参考文献.....	(174)
第八章 哺乳动物对环境化学物质的代谢和处理.....	(177)
第一节 引言.....	(177)
第二节 吸收、排泄和分配.....	(178)
一、一般原理.....	(178)
二、吸收.....	(180)
三、穿过组织界面的转移.....	(183)
四、排泄.....	(184)
五、组织分配.....	(189)
第三节 代谢.....	(191)
一、生物转换和接合.....	(191)
二、微粒体混合功能氧化作用.....	(197)
三、活性中间体.....	(200)
四、配位-络合物的形成.....	(206)
五、酶诱发和抑制.....	(207)
六、异生物代谢中的物种差别.....	(210)
七、影响异生物代谢的因素.....	(214)
参考文献.....	(218)
第九章 药物代谢动力学模型.....	(221)
第一节 引言：药物代谢动力学模型的应用.....	(221)
第二节 分室分析（一级过程）.....	(223)
一、一室模型.....	(223)
二、多次暴露.....	(226)

三、多室模型..... (227)

第三节 药物代谢动力学的特殊应用..... (230)

一、非线性药物代谢动力学..... (230)

二、活性代谢物的药物代谢动力学..... (232)

第四节 药物代谢动力学与危害评价相结合的特殊例子
..... (233)

一、多氯化联苯类 (PCB' S) (233)

二、多溴化联苯类 (PBB' S) (235)

三、饮水中的氯仿..... (238)

参考文献..... (240)

第一章 环境光化学的基本原理

A.A.M.路弗

第一节 引言

几十年来，人们把环境光化学看作是光化学领域内的一门分支学科。这门学科的特点仅仅是强调实现这类光化学的特定条件。环境光化学的具体范围包括大气光化学、水生（海洋）光化学、在表面和界面上进行的光化学以及本手册广泛涉及到的课题。

在所有这些课题中，都应用到光化学的基本原理。因此，有必要简要介绍一下吸收过程以及电子激发态分子的各种去激途径的有关基础知识。对于环境化学家来说，电子激发态分子的化学活性是最重要的。有关光化学基础方面的更详细的讨论，读者可参考适当的教科书^[1-7]。

本章的第二部分，概括地介绍了环境光化学的特征。

第二节 基本光化学过程

一、光化学的定义、定律和规则

光化学可定义为对于用电磁辐射将分子激发到电子激发态后所发生的化学过程的研究。

光化学的定律和规则是：

1. 只有被分子吸收的辐射才能有效地引起分子的光化学变化

(格罗瑟斯-德雷珀[Grotthus-Draper]定律)。

2. 在光化学反应序列的起始步骤中, 被吸收的每一个光子只能够活化一个分子(斯达克-爱因斯坦[Stark-Einstein]定律)。

3. 被吸收的每一个光子, 对于产生分子的最低单线激发态和三线激发态有确定的几率。

4. 通常, 对于研究光化学过程来说, 只有最低电子激发态(单线态或三线态)才是重要的。

上述的第二个定律有时可做如下描述: 分子吸收辐射是一个单量子过程。因此, 初级过程的量子产额之和必须是1 ($\sum_i \phi_i = 1$)。

上面所强调的是关于初级过程, 但在气相光氯化作用中, 通过自由基链锁反应过程, ϕ_{HCl} 值可达 10^5 — 10^8 。

量子产额是光子利用效率的一种度量。可用下式表示:

$$\phi = \frac{\text{参加反应的分子数}}{\text{被体系吸收的光子总数}}$$

量子产额的概念对光化学和光物理两种过程都能应用。在前一种情况下, 它恰好是形成产物(或消失的作用物)的摩尔数和体系吸收的爱因斯坦总数(等于光子的摩尔数)之比。

二、辐射与分子的相互作用——吸收

以可见光和紫外光为例, 电磁辐射可看成是在光传播方向上互相垂直的两个平面上作用的振荡电场和振荡磁场。有时, 应用电磁辐射的粒子性来说明问题更为合适。因为给定频率的辐射是量子化的, 并以整数个光子被吸收、发射和透射。光子的能量 E 与频率 ν 的直接关系是:

$$E = h\nu$$

式中: h 为普朗克(Planck)常数 (6.62×10^{-34} 焦耳·秒/光子)。当光子靠近分子时, 同该分子相关的电场和同辐射相关的

电场之间相互作用。在激发的辐射波的一个振荡周期内，分子吸收辐射而受激。对于波长 λ 为300nm的辐射，一个振荡周期为 10^{-15} s，这一时间太短了，不能使分子产生几何形状变化¹。因此，最初形成的激发态分子必定与基态分子有同样的几何构形，这称为弗兰克-康登(Franck-Condon)原理。波长 λ 为300nm的辐射能大约为 $403\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

均相吸收体系对辐射的吸收可用大家所熟悉的比尔-兰伯特(Beer-Lambert)定律来描述。这一定律是两个经验定律的结合：

兰伯特定律 体系吸收的辐射分数与辐射强度无关。

比尔定律 体系吸收的辐射量与吸收辐射的分子数成正比。

从这两个定律可得到众所周知的比尔-兰伯特方程式：

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

$$E = \epsilon \cdot c \cdot l = \log(I_0/I)$$

式中： E 为吸收率(光密度)， I_0 为吸收前光的强度， I 为吸收后光的强度， ϵ 为摩尔消光系数， c 为吸收体系的浓度， l 为光程。

引进透光度($T = I/I_0$)的概念，则吸收率等于：

$$E = -\log T$$

为了严格地保持这些关系，在所有浓度下分子间的相互作用必须是可以忽略的。在有分子缔合或二聚作用的情况下(在环境浓度下，这种情况通常是不太可能存在的)，应用这些关系式会产生偏差。当使用很高强度辐射(如用激光)时，这一定律也是不成立的，因为用强辐射时，在给定区域内的相当一部分的分子在任何时候总是处于激发态而不是处于基态。对于高荧光性化合物，探测器可能接收了不准确的透射光强，从而，导致基本吸收定律的明显失误。当均相混合物中存在不止一种能吸收辐射的化合物时，比尔-兰伯特方程式可写成：

$$I = I_0 \cdot 10^{-(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \dots)}$$

这里的 ϵ_1 和 c_1 为在特定波长下第一种化合物的摩尔消光系数和浓度， ϵ_2 和 c_2 为第二种化合物的，以此类推。

1. 羰基基团 1.6μ 的典型振动与频率为 $5 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$ 的辐射相当。

假定入射光的强度是已知的，那么，被吸收了的光的强度 I_a 可用下式计算：

$$I_a = I_0 - I_t$$

这样，由比尔定律可得：

$$I_a = I_0 (1 - e^{-2.3\epsilon \cdot c \cdot l})$$

满足下列两个条件时，应用上述式子更简便：

1. 假定入射光全部被吸收 ($E > 2$)，那么 $I_a = I_0$ ；
2. 假定很少量的入射光被吸收 ($E \leq 0.05$)，那么 $I_a \sim 2.3\epsilon \cdot c \cdot l \cdot I_0$ 。另一种度量吸收强度的方法是用振子强度 f ，它和理论更容易联系起来，并可由下列方程式求得：

$$f = 4.315 \times 10^8 \int \epsilon_{\nu} d\nu$$

振子强度和消光系数的主要区别为：前者是对整个谱带积分吸收强度的度量，而 ϵ 是单一波长下吸收强度的度量。

辐射吸收与分子的电子跃迁（激发态）相关。产生这种跃迁的几率以及由此产生的吸收带的强度与多种因素有关，这些因素包括在选择规则内。选择规则决定电子跃迁是允许的还是禁戒的。遵守选择规则的跃迁产生很强的吸收带，即 f 值高， $\epsilon_{\max}$ 值大；不遵守选择规则的跃迁，或者是不发生，或者发生的几率很低，以致在光谱中只能观察到很弱的吸收带。

多原子分子的选择规则可用下列方程式表示，它与完全允许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的振子强度 f_a 有关，即：

$$f = P_s \cdot P_o \cdot P_p \cdot P_m \cdot f_a$$

式中： f 为跃迁的振子强度， P_s 、 P_o 、 P_p 和 P_m 分别为考虑电子自旋、轨道对称性、宇称性以及动量改变的几率因子，这些变化是由电子跃迁引起的。

关于这些几率因子的讨论，读者可参阅教科书。

三、光物理和光化学过程

（一）无辐射去激

图1-1是简化的杰布朗斯基 (Jablonski) 图，它给出了分子