

环境化学手册

第五分册

人类起源的化合物(一)

O. 赫茨英格 主编



中国环境科学出版社

环境化学手册

第五分册

人类起源的化合物 (一)

O.赫茨英格 主编

许征帆 译

吴鹏鸣 校

中国环境科学出版社

1987

O. Hutzinger
THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY
Volume 3 Part A
Anthropogenic Compounds
Springer-verlag Berlin Heidelberg New York 1982

环境化学手册
第五分册
人类起源的化合物 (一)

O. 赫茨英格 主编

许征帆 译

吴鹏鸣 校

责任编辑 刘大澈

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年9月第一版 开本 850×1168 1/32

1987年9月第一次印刷 印张 10 7/8 插页 1

印数 0001—4,000 字数 244 千字

ISBN 7-80010-044-8/X0045

统一书号 13239·0102

定价 2.70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

1AE 4/64

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15000万吨左右的化工产品，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。本学科可以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，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Springer出版社的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. 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

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。这个分册主要介绍由于人类活动导致对人体健康和生态平衡有重要影响的化合物进入环境，如汞、镉及其化合物，多环芳烃和杂环芳烃，氟代烃，氯代芳族含氧化合物，有机染料和颜料，以及放射性物质等，大都是当前极受关注的致癌和极毒的物质。书中较全面地论述了这些化合物的来源、用途、理化和毒理学性质、在环境中的迁移行为和代谢变化，也介绍了有关的研究方法。

本书可供化学和环境化学的研究人员，各生产领域中从事环保和环境分析工作的科技和管理人员以及大专院校环境专业的师生阅读参考。

目 录

第一章 汞	(1)
第一节 历史背景.....	(1)
第二节 生产、使用、运输和排放数据.....	(3)
一、人类排放的汞.....	(4)
二、自然释出的汞.....	(8)
第三节 化学性质.....	(9)
一、元素汞.....	(9)
二、汞化合物.....	(11)
第四节 分析方法.....	(13)
一、总汞的分析.....	(14)
二、单个汞化合物之间的区分.....	(18)
第五节 在环境中的迁移行为.....	(19)
一、迁移进入环境.....	(19)
二、天然的输入量.....	(20)
三、在环境中的迁移.....	(22)
第六节 化学、生化和光化学反应.....	(26)
一、无机形式之间的转化.....	(26)
二、有机与无机形式之间的转化.....	(27)
三、有机形式之间的转化.....	(28)
四、烷基转移反应.....	(29)
第七节 代谢.....	(29)
一、无机汞的摄入.....	(29)
二、有机汞化合物.....	(30)
三、生物转化作用.....	(30)
第八节 生物降解作用-污染地区的去污	(32)

第九节 积累.....	(34)
第十节 持久性.....	(42)
第十一节 生物效应和毒性.....	(44)
一、生物学和毒理学效应.....	(44)
二、中毒的症状.....	(45)
参考文献.....	(50)
第二章 镉	(80)
引言.....	(80)
第一节 生产、消耗和使用.....	(81)
一、生产.....	(81)
二、消耗.....	(84)
三、使用.....	(84)
第二节 普通化学、矿物学、地球化学、 水生化学性质.....	(86)
一、化学性质.....	(86)
二、矿物学性质.....	(87)
三、地球化学性质.....	(87)
四、水生化学性质.....	(89)
第三节 分析方法.....	(91)
第四节 来源、途径及在环境中的储备.....	(92)
一、来源.....	(93)
二、途径.....	(94)
三、贮库.....	(97)
四、镉在自然体系中的循环.....	(103)
第五节 化学反应：镉在颗粒物上的吸附和释放.....	(105)
一、沥滤法.....	(106)
二、再迁移过程.....	(108)
第六节 镉的生物摄取和在有机体内的积累.....	(110)
一、植物的摄取.....	(110)
二、动物体内的摄取、吸收、贮存和排泄.....	(111)
三、食物链效应.....	(113)

四、指示生物.....	(115)
第七节 人类对镉的摄取、吸收和排泄.....	(117)
一、食物中的浓度.....	(117)
二、从食物、水和空气中摄入镉.....	(118)
三、吸收.....	(120)
四、在体内分布.....	(120)
五、排泄.....	(121)
六、在人体中的生物学半衰期.....	(122)
第八节 镉污染的毒理学特性.....	(122)
一、对水生生物的毒效应.....	(122)
二、对人的毒性效应.....	(124)
第九节 有关规定.....	(125)
参考文献.....	(127)
第三章 多环芳烃和杂环芳烃.....	(133)
第一节 来源和形成.....	(133)
第二节 化学.....	(136)
一、命名法.....	(136)
二、构造原则.....	(137)
三、PAH的拓扑结构、稳定性和反应性之间的关系.....	(139)
四、合成方法.....	(141)
第三节 分析方法.....	(143)
第四节 在环境中的迁移行为.....	(144)
一、空气.....	(144)
二、水.....	(145)
第五节 化学和光化学反应.....	(145)
第六节 代谢.....	(148)
第七节 生物降解.....	(152)
第八节 PAH的总的环境转归.....	(152)
第九节 毒理学.....	(155)
参考文献.....	(156)
第四章 氯代烃类.....	(161)

引言.....	(161)
第一节 生产和用途.....	(162)
第二节 化学性质.....	(164)
第三节 分析方法.....	(165)
第四节 环境中的迁移行为.....	(166)
第五节 化学和光化学反应.....	(172)
第六节 代谢.....	(175)
第七节 生物降解.....	(175)
第八节 积累.....	(175)
第九节 生物效应和毒性.....	(176)
参考文献.....	(177)
第五章 氯代石蜡.....	(181)
第一节 生产和应用.....	(181)
第二节 化学.....	(184)
第三节 测定.....	(185)
一、生物样品的提取.....	(185)
二、提取液的净化.....	(186)
三、定量测定.....	(186)
四、确认.....	(187)
第四节 环境中的氯代石蜡.....	(187)
参考文献.....	(189)
第六章 氯代芳族含氧化合物 苯酚、二苯醚、	
 •二苯并-对-二恶英和二苯并呋喃	(191)
第一节 氯代苯酚.....	(191)
一、生产、使用、污染物.....	(191)
二、分析方法.....	(193)
三、物理和化学性质.....	(193)
四、迁移的行为.....	(193)
五、化学和光化学反应.....	(193)
六、代谢和生物降解.....	(193)
七、积累和持久性.....	(194)

八、生物学效应.....	(194)
第二节 卤代二苯醚.....	(195)
第三节 氯代二苯并-对-二恶英和二苯并呋喃.....	(195)
一、化学的和物理的资料.....	(196)
二、工业化学品中的PCDDs和PCDFs.....	(198)
三、PCDDs和PCDFs的形成.....	(200)
四、分析方法.....	(206)
五、在环境中的迁移.....	(207)
六、化学反应和光化学反应.....	(207)
七、代谢和生物降解.....	(208)
八、蓄积和持久性.....	(211)
九、生物学效应.....	(212)
参考文献.....	(214)
第七章 有机染料和颜料.....	(219)
引言.....	(219)
第一节 化学性质和用途.....	(220)
第二节 有关生产的资料.....	(221)
第三节 分析方法.....	(222)
第四节 生态学概貌.....	(224)
一、着色剂的环境评价.....	(224)
二、消除和降解循环.....	(225)
三、排水处理的工艺过程.....	(226)
四、环境中的消失过程.....	(231)
五、偶氮染料.....	(233)
六、三苯基甲烷染料.....	(236)
七、咕吨染料.....	(236)
八、积累和持久性.....	(237)
第五节 毒理学概貌.....	(238)
一、对水生物的毒性.....	(238)
二、对哺乳动物的毒性.....	(239)
第六节 立法.....	(244)

参考文献	(250)
第八章 无机颜料	(259)
引言	(259)
第一节 使用无机着色剂时危害的来源	(263)
一、生产过程	(263)
二、应用	(263)
三、特性	(264)
四、清理	(264)
五、焊接	(264)
六、废料处理	(265)
第二节 重金属类无机着色剂	(265)
一、铅颜料	(265)
二、铬酸盐颜料	(267)
三、镉颜料	(268)
第三节 二氧化硅、硅酸盐和石棉	(270)
第四节 各种无机着色剂	(271)
一、铋	(271)
二、砷	(271)
三、钡	(271)
参考文献	(272)
第九章 放射性物质	(274)
第一节 术语表	(274)
一、辐射防护概念	(274)
二、核反应堆	(274)
三、组织机构和工作小组	(275)
第二节 引言	(276)
第三节 基本概念	(276)
一、辐射剂量和单位	(276)
二、辐射效应和剂量效应的作用	(277)
三、剂量当量 (H)	(277)
四、待积剂量当量 (H_{50})	(277)

五、剂量当量负担 (H_c)	(276)
六、危险度估计.....	(279)
七、有效剂量当量 (S_E)	(279)
八、集体剂量当量 (S)	(279)
九、集体剂量负担 (H_i)	(282)
十、危害和剂量限值.....	(282)
十一、迁移进入人体.....	(283)
十二、人类以外的生物群受照射.....	(285)
第四节 选择的放射性核素.....	(286)
一、引言.....	(286)
二、氧化氟.....	(287)
三、氦-85	(294)
四、锶-90	(298)
五、碘-131.....	(302)
六、铯-137.....	(305)
七、镭-226.....	(309)
八、钚-239.....	(313)
参考文献.....	(318)

第一章 汞

G.凯泽 (Kaiser), G.托尔希 (Tölz)

第一节 历史背景

汞的故事可追溯到史前时期。但因缺乏可信的文字记载,所以无法确定精确的年代⁽¹⁾。汞的利用的最初证据来自古代中国,中国人利用金属汞及其主要矿物朱砂作为延年药物⁽²⁾,并用朱砂制备红墨水⁽³⁾。人们往往认为是印度人⁽⁴⁾,埃及人^(5,6),赫蒂忒人 (Hettities)⁽⁷⁾ 和亚述人利用了汞⁽⁸⁾。但这些假设仍缺乏确切的佐证^(9,10)。据说波斯在极早的古代就已经知道这种金属^(9,11),但却不能作出年代学的说明⁽¹²⁾。腓尼基人从公元前八世纪开始在西班牙开采朱砂,但并无直接证据表明他们与这种金属有瓜葛⁽¹⁴⁾。公元前五世纪,朱砂被希腊人用作颜料^(13,15),但亚利斯多德被称为是欧洲最早提到这种金属的人⁽¹⁶⁾。

到公元前一世纪,用焙烧朱砂和蒸馏出金属来制备汞已是尽人皆知⁽¹⁷⁾。罗马作家首次记述了汞齐化操作⁽¹⁸⁾用于从套袍中回收黄金⁽¹⁹⁾。关于大规模操作汞齐化工序的第一个文字记载出现于十二世纪的埃及⁽⁹⁾。十六世纪墨西哥和南美洲用此种技术加工白银⁽²⁰⁾。大约 1.5Kg 的汞可用来产生 1 Kg 白银。土著矿工的平均寿命约为 6 个月⁽²¹⁾。在 1567 年前后帕拉塞尔萨斯 (Paracelsus) 就已记叙过对矿工们汞中毒疾病的治疗⁽²²⁾。

整个中世纪,汞都被用作从碱金属制取金银的中间体^(23,26)和用于治疗各种各样的疾病^(5,10,27,29)。尽管古代创始人已报

导了汞的毒性⁽³¹⁾，而且汞蒸气的危险性也已在1493年得到充分的证实⁽²²⁾，但用汞及其化合物治疗梅毒的努力却一直持续到十九世纪⁽³⁰⁾。

十八世纪当化学逐渐由炼金术进化成为一门科学时，汞的物理和化学性质得到了研究⁽³²⁻³⁵⁾，使得这种金属及其化合物的用途不断地增大^(36,37)。

汞被人为释放进入环境开始于工业革命。1705年发明了蒸汽机使矿物燃料的消耗大为增加，1892年电解法生产氯和苛性钠的新技术使用了汞作阴极。1900年更进一步导入了有机汞化合物（“氯酚-汞”）作为杀真菌剂处理种子，自1950年前后开始用作杀粘菌剂⁽²¹⁾。直到二十世纪五十年代发生在日本和瑞典的严重公害显露出来之前，排入环境的汞量从未受到重视。

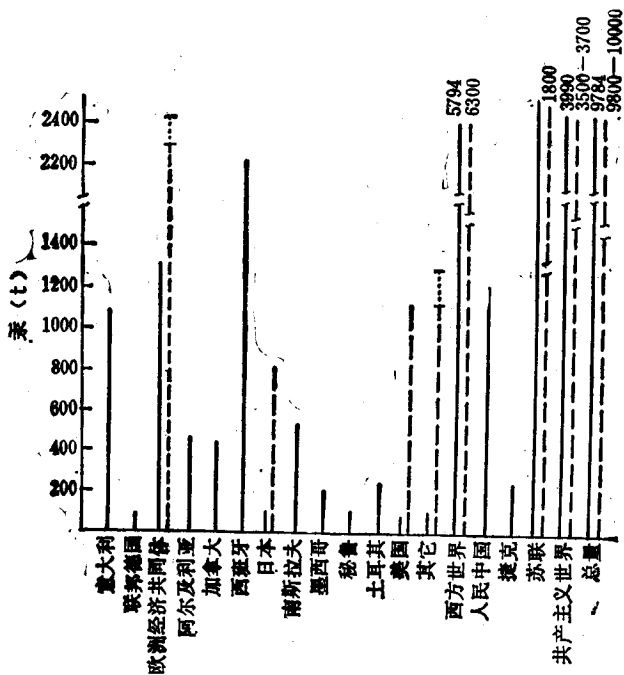


图 1-1 1973年汞的产量和消耗量^(68,64)

——产量； ----消耗量； EEC：欧洲经济共同体