

环境化学手册

第六分册

人类起源的化合物(二)

O. 赫茨英格 主编



中国环境科学出版社

环 境 化 学 手 册

第六分册

人类起源的化合物(二)

O·赫茨英格 主编

丁国斌 涂洁莹 译

吴鹏鸣 校

中国环境科学出版社

1 9 8 8

内 容 简 介

本书由8个国家, 52位环境化学专家和教授撰写而成, 全书分六个分册。本分册详细地介绍了由于人类的活动而引起的化合物, 如铅、砷、铍、硒、钒、 C_1 和 C_2 烃、卤代芳烃、挥发性芳烃及表面活性剂的物理化学性质、生产方法、用途、分析方法、在环境中存在和迁移转化行为、在生物体内的代谢过程和毒性以及控制污染的有关法规和防治方法。

本书内容广泛、选材丰富、可供环境科学研究、环境监测和环境管理的科技人员和有关大专院校师生参考。

O. Hutzinger

THE HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Volume 3 Part B

Anthropogenic Compounds

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1982

环境化学手册

第六分册

人类起源的化合物 (二)

赫茨英格 主编

丁国斌 涂洁莹 译

吴鹏鸣 校

责任编辑 刘大激

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

海直大都印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年12月第 一 版 开本850×1168 1/32

1988年12月第一次印刷 印张 8

印数0001—5000 数字 217千字

ISBN 7-80010-430-3/X·242

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，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，人们对环境化学开始关注起来。

《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。它内容广泛全面，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 自然环境生物地球化学循环（一）

第二分册 自然环境生物地球化学循环（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。

我们衷心地希望《环境化学手册》的出版能对我国环境科学工作起一点作用。

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分之间的分布和平衡，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，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

目 录

第一章 铅	(1)
第一节 引言	(1)
第二节 生产、用途和天然存在	(1)
1. 生产	(1)
2. 用途	(2)
3. 自然存在	(4)
第三节 化学性质	(4)
1. 元素铅和一般无机化学性质	(4)
2. 有机金属化学性质	(8)
3. 络合物的生成和螯合作用	(10)
4. 地球化学性质	(11)
第四节 分析方法	(11)
1. 采样方法	(11)
2. 分析方法	(12)
第五节 在环境中的迁移行为	(14)
1. 储库、途径和循环	(14)
2. 在空气中的迁移	(14)
3. 在水中的迁移	(16)
4. 在土壤中的迁移	(17)
第六节 物理、化学和光化学反应	(17)
1. 物理转化	(17)
2. 化学转化	(18)
第七节 代谢	(18)
1. 吸收	(18)
2. 分布和保留	(20)

3. 排出	(22)
-------------	------

4. 烷基铅代谢	(22)
----------------	------

第八节 暴露和积累	(23)
-----------------	------

1. 职业暴露	(23)
---------------	------

2. 饮食暴露	(23)
---------------	------

3. 环境空气暴露	(24)
-----------------	------

4. 铅在人体内的积累	(24)
-------------------	------

5. 外暴露和血铅水平之间的关系	(25)
------------------------	------

6. 持久性	(25)
--------------	------

第九节 生物效应和毒性	(26)
-------------------	------

1. 对人的效应和毒性	(26)
-------------------	------

2. 对植物的效应和毒性	(28)
--------------------	------

参考文献	(29)
------------	------

第二章 砷、铍、硒和钒	(32)
-------------------	------

第一节 引言	(32)
--------------	------

第二节 砷	(32)
-------------	------

1. 生产、用途和运输	(33)
-------------------	------

2. 化学性质	(34)
---------------	------

3. 分析方法	(34)
---------------	------

4. 迁移行为	(35)
---------------	------

5. 积累和代谢	(41)
----------------	------

6. 暴露和毒性	(41)
----------------	------

参考文献	(43)
------------	------

第三节 铍	(44)
-------------	------

1. 生产、用途和运输	(44)
-------------------	------

2. 化学性质	(45)
---------------	------

3. 分析方法	(47)
---------------	------

4. 迁移行为	(48)
---------------	------

5. 积累和代谢	(49)
----------------	------

6. 暴露和毒性	(50)
----------------	------

参考文献	(52)
第四节 硒	(53)
1. 生产、用途和运输	(54)
2. 化学性质	(55)
3. 分析方法	(57)
4. 迁移行为	(59)
5. 积累和代谢	(60)
6. 暴露和毒性	(61)
参考文献	(66)
第五节 钒	(68)
1. 生产、用途和运输	(68)
2. 化学性质	(70)
3. 分析方法	(71)
4. 迁移行为	(71)
5. 积累和代谢	(72)
6. 暴露和毒性	(75)
参考文献	(80)
第三章 C_1 和 C_2 卤化碳	(81)
第一节 引言	(81)
第二节 生产过程	(81)
1. 卤甲烷类	(83)
2. 卤代 C_2 化合物	(84)
3. 氯乙烯及偏二氯乙烯	(84)
4. 其他类化合物	(84)
第三节 物理性质	(85)
第四节 分析方法	(85)
第五节 应用方式及在环境中的损失	(88)
1. 使用后大量排放的产物	(89)
2. 主要产品在生产及加工过程中的损失	(89)
3. 副产品的形成	(89)

4. 水及废水氯化的产物	(90)
5. 环境中的形成物	(90)
6. 对环境的总输入	(91)
第六节 在环境中的存在	(92)
1. 大气	(92)
2. 表面海水和底泥	(93)
3. 淡水	(94)
4. 污水及工业废水	(96)
5. 野生生物	(96)
6. 人类食品和人体组织	(96)
第七节 分布和降解	(97)
1. 进入环境及初始分布	(97)
2. 大气中的分解	(98)
3. 水中非生物分解	(99)
4. 水中生物降解	(99)
5. 脊椎动物的代谢作用	(101)
第八节 对有生命机体的影响	(101)
1. 哺乳类	(101)
2. 水生有机物	(101)
3. 地面物种	(102)
4. 微生物	(102)
第九节 控制排放的可能性	(103)
第十节 总结	(103)
参考文献	(104)
第四章 卤代芳烃	(106)
第一节 引言	(106)
第二节 生产和性质	(107)
1. 多氯联苯	(107)
2. 多氯三苯	(108)
3. 多氯萘	(109)

4. PCB、PCT、PCN中的杂质	(109)
5. 多溴联苯	(116)
6. 氯苯类	(116)
第三节 使用和损失于环境	(117)
1. 多氯联苯	(117)
2. 多氯三苯	(118)
3. 多氯萘	(118)
4. 多溴联苯	(119)
5. 氯苯类	(119)
第四节 分析方法	(119)
第五节 在环境中的存在	(121)
1. 多氯联苯	(121)
2. 多氯三苯	(125)
3. 多氯萘	(125)
4. 多溴联苯	(125)
5. 氯苯类	(125)
第六节 在环境中的分布和降解	(126)
1. 在空气、水及沉积物中的分布	(126)
2. 由化学反应引起的降解	(128)
3. 光降解	(128)
4. 微生物的生物降解作用	(128)
5. 生物积累	(130)
6. 脊椎动物的代谢作用	(131)
第七节 对生物系统的影响	(133)
1. 哺乳动物	(133)
2. 鸟	(133)
3. 水生物	(134)
第八节 废物的处理和清除	(134)
1. 污水、排放液体和水处理	(134)
2. 焚烧或燃烧	(135)

3. 固体废物或泥浆的化学处理	(135)
4. 清除于填埋地	(135)
第九节 管理控制措施的影响	(136)
参考文献	(137)
第五章 挥发性芳烃	(142)
第一节 生产(来源、应用、运输)及排放物	(142)
1. 煤和褐煤中的挥发性芳烃	(142)
2. 石油中的挥发性芳烃	(143)
3. 苯	(147)
4. 甲苯	(148)
5. 二甲苯、乙苯及苯乙烯	(149)
6. 氯苯类和硝基苯	(150)
7. 高烷基化苯、萘、1, 2, 3, 4—四氢萘及烷基萘	(151)
第二节 分析方法	(152)
第三节 在环境中的转移行为	(154)
第四节 化学和光化学反应	(156)
1. 苯的光化学分解	(157)
2. 甲苯及二甲苯的光化学分解	(158)
3. 在汽车排放物中发生的反应及烟雾的形成	(158)
4. 芳烃在水中的降解反应	(159)
第五节 生物降解及对微生物和植物的影响	(159)
1. 苯及苯同系物的生物降解	(160)
2. 萘及萘同系物的生物降解	(161)
3. 自然或半自然环境(水或废水污泥)中挥发性芳烃的微生物降解	(161)
第六节 环境中的浓度, 总的环境结局	(162)
1. 排入空气的挥发性芳烃	(163)
2. 地表水污染	(166)
3. 土壤和地下水的污染	(168)
4. 海洋污染	(169)

第七节 摄入、生物积累、排泄·····	(170)
1. 人及陆生哺乳动物对苯、甲苯、二甲苯及苯乙烯的摄入 及排泄·····	(170)
2. 水生生物体中挥发性芳烃的摄入、排泄及毒性·····	(172)
第八节 代谢作用·····	(174)
1. 苯在人体及哺乳动物中的代谢作用·····	(174)
2. 甲苯、二甲苯在人及哺乳动物中的代谢·····	(177)
3. 苯乙烯在人及哺乳动物体内的代谢·····	(178)
4. 萘类的代谢·····	(178)
第九节 对哺乳动物的生物效应和毒性·····	(179)
1. 一般评论·····	(179)
2. 苯的急性毒性·····	(181)
3. 苯的慢性影响: 细胞遗传、致癌性、血癌、各类血细 胞减少、染色体畸变·····	(182)
4. 苯的其他影响: 诱变性、影响胚胎、协同作用、影响神 经系统、眼睛反射, 皮肤损害·····	(184)
5. 甲苯的毒性·····	(185)
6. 二甲苯的毒性·····	(186)
7. 乙苯及苯乙烯的毒性·····	(186)
8. 氯苯及硝基苯的毒性·····	(187)
9. 挥发性芳烃的气味·····	(187)
参考文献·····	(188)
第六章 表面活性剂·····	(196)
第一节 引言和历史的回顾·····	(196)
第二节 表面活性剂的特性·····	(197)
第三节 表面活性剂的分类和合成·····	(199)
1. 阴离子型表面活性剂·····	(199)
2. 阳离子型表面活性剂·····	(203)
3. 非离子型表面活性剂·····	(205)
4. 两性表面活性剂·····	(207)

第四节	应用	(203)
1.	家用和清洗用的洗涤剂	(203)
2.	工业用表面活性剂	(210)
第五节	经济意义	(215)
第六节	引言	(219)
第七节	法规	(220)
1.	洗涤剂法规	(220)
2.	水资源法和欧洲经济共同体的有关规定	(222)
第八节	分析方法	(223)
第九节	在环境中的行为	(225)
1.	生物降解试验	(225)
2.	生物降解性	(228)
3.	在天然水体中的浓度	(233)
第十节	毒理学	(235)
1.	低等生物	(235)
2.	哺乳动物	(236)
	参考文献	(239)

第一章 铅

纽兰 (Newland), 多姆 (Daum)

第一节 引言

已发表的关于铅的污染化学资料的数量令人惊愕, 关于铅的论著和期刊论文之多可能不亚于关于任何别的污染物。铅易于开采和冶炼, 因而成为古人最先使用的金属之一。公元前 7000 ~ 5000 年间, 埃及人用铅为陶瓷上釉和制造装饰品。罗马人用铅锅烧饭, 用铅盐作甜味佐料, 并在他们的城市中使用铅质水管。甚至有文章提到罗马人和希腊人对铅的毒理学性质的发现。罗马贵族骨骼中的高含铅量使人们相信, 是铅中毒加快了罗马帝国的衰亡^[50]。由于 18 和 19 世纪的工业技术革命, 对公共卫生更为进步的处理方法带来了铅的广泛研究。本章旨在对铅污染的许多方面作些入门性质的介绍。

第二节 生产、用途和自然存在

1. 生产

(1) 铅的开采

铅存在于各种矿石之中, 其中以方铅矿为最重要, 其次是白铅矿和硫酸铅矿。在铅的工业开采中, 常见的副产物有闪锌矿中的锌、黄铜矿中的铜以及银。铅矿石中的其它次要成分是金、铋、锑、砷、镉、锡、镓、铊、铟、锗和碲^[77]。

1965年世界铅的开采量为260万t,1975年上升到360万t。1975年最重要的产铅国有:美国(占世界总产量的16.0%)、苏联(14.5%)、澳大利亚(10.0%)、加拿大(9.6%)、秘鲁(5.5%)、墨西哥(4.5%)、中国(3.8%)、南斯拉夫(3.5%)和保加利亚(3.0%)。此外,爱尔兰、日本、朝鲜民主主义人民共和国、摩洛哥、波兰、西班牙和瑞典,各国均占世界铅总产量的2%以上。已证实的世界铅储量,估计为9300万t。

(2) 熔炼和精炼

在铅的一次熔炼和精炼中,将从矿山得到的富集金属矿物制成颗粒后进行焙烧。以原生铅矿石,方铅矿(PbS)为原料时,通过焙烧工序去硫后得到烧结物,然后和焦炭一起燃烧,使铅还原成金属铅。铅的浓缩物经高压水相氧化后去除妨碍熔炼过程的其它金属。铅的二次熔炼和精炼,采用来自制造工序中新产生的工艺过程废料和来自废弃含铅制品的旧废料[45,77]。

(3) 生产过程引起的环境污染

由铅的生产引起的环境中铅的人为来源与以下几方面相联系:(a)采掘-选矿操作,包括矿石的磨碎、富集和运输,以及矿渣,采掘和选矿废水的处置;(b)熔炼-精炼工序,与浓缩物的装运、贮藏、烧结、精炼,排气和吹尘相联系的种种环节[76]。

据估计,1975年从固定源排入大气的总铅量为19225t,其中,400t来自铅的一次熔炼,755t来自二次熔炼,它们分别占固定源排铅总量的2.1%和3.9%。该年,由于汽油燃烧从移动源排放的铅为142000t[73]。

2. 用途

(1) 工业

铅颜料常被用作涂料,不过目前优先使用的是低毒颜料。红铅(铅丹*)被广泛用作建筑钢材的涂料,而铬酸铅则用作黄

* 原文为minimum, 有误。——译者注