



国际环境工程先进技术译丛



CRC Press
Taylor & Francis Group

环境有机化学反应机理

Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry

[美] 理查德 A. 拉森 (Richard A. Larson) 著
埃里克 J. 韦伯 (Eric J. Weber)

张彭义 冯利利 译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

REACTION MECHANISMS
IN ENVIRONMENTAL
ORGANIC CHEMISTRY

Richard A. Larson
Eric J. Weber

国际环境工程先进技术译丛

环境有机化学反应机理

[美] 理查德 A. 拉森 (Richard A. Larson) 著
埃里克 J. 韦伯 (Eric J. Weber) 译
张彭义 冯利利



机械工业出版社

Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry/by Richard A. Larson and Eric J. Weber/ISBN: 978-0-87371-258-7.

Copyright© 1994 by CRC Press.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved; 本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下, CRC 出版公司出版, 并经其授权翻译出版。版权所有, 侵权必究。

China Machine Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

本书中文简体翻译版授权机械工业出版社在中国境内(不包括香港、澳门特别行政区及台湾地区)出版与发行。未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal. 本书封面贴有 Taylor & Francis 公司防伪标签, 无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01-2013-5757 号。

图书在版编目(CIP)数据

环境有机化学反应机理/(美)理查德·A. 拉森(Richard A. Larson), (美)埃里克·J. 韦伯(Eric J. Weber)著; 张彭义, 冯利利译.—北京: 机械工业出版社, 2017.6

(国际环境工程先进技术译丛)

书名原文: Reaction mechanisms in environmental organic chemistry

ISBN 978-7-111-57057-8

I. ①环… II. ①理… ②埃… ③张… ④冯… III. ①环境化学-有机化学-化学反应-反应机理-研究 IV. ①X13

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第130402号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑: 顾 谦 责任编辑: 顾 谦

责任校对: 刘秀芝 封面设计: 马精明

责任印制: 李 昂

三河市国英印务有限公司印刷

2017年8月第1版第1次印刷

169mm×239mm·19印张·384千字

0 001—2 600册

标准书号: ISBN 978-7-111-57057-8

定价: 89.00元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066 机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-68326294 机工官博: weibo.com/cmp1952

010-88379203 金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

译 者 序

近年来，我国环境污染事件频繁发生，多数是由于化学物质的不适当排放引起的。有机化学物质排放可能造成的环境危害早已引起人们的关注，然而即使是环境专业的学生对于有机化学物质在环境中的反应也缺乏足够的了解。本人在清华大学开设“环境化学”课程时，深感缺乏这方面的系统知识，当翻到《Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry》这一专著时，不胜欣喜。这一著作把散见于文献中的零散知识进行了系统的梳理，总结了有机污染物在环境中可能发生的主要反应类型，如水解和亲核反应、还原降解、氧化反应、光化学反应以及和消毒剂的反应，既有基本的理论知识，又有具体的实例。通读本书，使人窥一斑而知全貌，对于从整体上了解不同类型的有机污染物在环境中可能发生的变化会有很大的帮助。因此当时翻译了原著的大部分内容（第2~6章），这次经机械工业出版社与版权方联系，得到翻译与出版许可，由冯利利副教授完成第1章和第7章的翻译，并帮助完成了一些图片的处理工作，得以正式出版本书。在此感谢机械工业出版社顾谦编辑的支持和帮助。

由于本人的知识水平与精力有限，译文中可能存在疏漏和不足之处，还望读者海涵。

译者

2017年1月30日

各种各样的人工合成有机物正在被排入环境，它们在环境中会发生什么样的变化，又可能怎样影响环境？本书在大量文献基础上梳理出有机污染物在环境中可能发生的主要反应类型，包括水解和亲核反应、还原降解、环境氧化反应、环境光化学反应以及与消毒剂的反应，有机污染物在环境中经过这些反应或逐步降解为无毒产物，或转化为更有毒的物质。本书结构简明、层次清楚；内容全面系统，然文字简洁、篇幅不长，读来省时省力又收获大。

本书可作为大专院校和科研院所环境、化学、化工等专业的本科生、研究生、教师及研究人员的教学和研究参考书，还可供从事环境污染治理与修复、化学品管理与风险评价的科技人员参考。

原 书 前 言

环境有机化学是一门迅速发展的学科，存在许多有争论的观点。环境化学是从分析化学发展出来的，需要依靠分析化学家在土壤、大气颗粒物、动物身体组织等复杂的环境中检测低浓度污染物，特别是含氯有机化合物。已经发现，这些污染物在全世界范围内扩散转化，有一些还能在环境中长久存在，这些有机污染物的归宿引起了研究者很大的兴趣。

环境中影响有机污染物转化的物理和化学因素已经得到大量的研究。谢谢 Sam Karickhoff、Donald Mackay、Cary Chiou、Louis Thibodeaux 和其他一些研究人员的工作，现在已经拥有一套可以精确测试有机物在空气、水、土壤、沉积物和生物圈等不同环境之间转移的模型工具。有机物反应中产生的副产物则是经常被忽略的问题，对此有多种原因。首先，对有机化学物质反应的研究大多是在水存在的情形下进行的。严格去除水汽和反应中产生的氧气在有机实验室都是寻常的事情。第二，有机反应非常复杂。即使是已经净化的溶剂，小心控制条件，仍然会产生一些能干扰检测装置的杂质。最后，在很多环境情形下，在复杂介质中易于被检测的有机物只以极低浓度存在。为了研究这些条件下污染物的去向，早期的环境有机化学研究者发现仅仅是确定基质消失速率就相当困难，更别说确定他们很想搞清楚的反应机制与产物。

近年关于环境中有机物反应的研究兴趣高涨。许多研究表明，环境中的有机污染物发生反应后的产物往往比原物质的危害更大。例如，自来水处理中用到的氯，就会产生有毒且致突变的含氯有机化合物。此外，对于全球环境的好奇心变成了对基础科学理论进行再考察的愿望，比如碳循环以及人类活动对此产生的影响。为了了解这些基本的知识，理解此类全球性运动的驱动力就变得十分重要。因此，世界上的许多科学家开始把注意力转向研究已知化学反应的细节，然后运用知识预测未来有可能大量释放的污染物的转化。

本书的目的是通过简述环境中有机化学物质种类及转化趋势，帮助了解有机物的反应过程。本书的内容构成如下：首先是一个概述介绍，提到3种环境介质——空气、水和固体相——中能够促进化学反应的条件。其余部分则是介绍在环境条件下有机反应的基本类型，并讨论每种类型中有机分子的特征结构对反应的影响。第2章主要介绍了水解反应和亲核反应，从农药化学、工业化学、物理有机化学等文献中选择实例进行说明。第3章讲解了还原反应，对于环境研究领域，还原反应一直是被忽视的一种反应类型，不过还原反应最近成为某些化学物质的重要转化途径，这些化学物质曾被认为是稳定而难以转化的。氧化反应是第4章的主题，在大多数环境中都能发生，从大气层顶部到沉积层表面，氧化的物种也千变万化，

有寿命只有几微秒的自由基，也有普通的无机物比如铁离子。第5章提到了消毒作用，这实际上是所有进行水处理操作的单位一直关心的主题。光诱导反应在第6章，对于这些反应的研究也逐渐深入，因为世界在尽力适应不同太阳能谱线下的生活，所以是短波高能的紫外线-B (UV-B) 辐射增强为特征的。最后，在第7章介绍一些其他的反应，它们不符合之前的分类标准，但却能影响多种化合物反应过程。

本书是多年来不断研究讨论的产物，两位合作者相互学习，同时也从身边的同事、学生、朋友身上获益匪浅。我们需要感谢的人的不完整名单包括 Mike Barcelona、Michael Elovitz、Bruce Faust、Chad Jafvert、Karen Marley、Gary Peyton、Frank Scully、Alan Stone、Paul Tratnyek、Lee Wolfe、Ollie Zafiriou 和 Richard Zepp。具有十分重要的帮助的手稿来自 Jean Clarke、Tori Corkery、Jennifer Nevius 和 Heather Walsh。最后，我们对伊利诺伊大学环境研究 351 组的学生们表示真挚的感谢，谢谢他们多年来对本书给予的意见和建议。

目 录

译者序

原书前言

第1章 环境中的有机物 1

1.1 有机物的环境归宿 1

1.1.1 碳循环 1

1.1.2 有机化学物质的迁移 5

1.1.3 有机物的转化 10

1.2 环境概述 16

1.2.1 对流层与平流层 16

1.2.2 天然水体 26

1.2.3 固相 43

参考文献 58

第2章 水解 73

2.1 简介 73

2.2 水解动力学 74

2.2.1 特殊酸、碱催化 74

2.2.2 pH 值的影响 75

2.3 水解反应机理 75

2.3.1 亲核取代 76

2.3.2 亲核取代反应中官能团转化 77

2.3.3 亲核酰基取代 87

2.3.4 亲核酰基取代反应的官能团转化 87

2.4 其他亲核取代反应 95

2.4.1 与天然亲核试剂的反应 95

2.4.2 邻近基团的参与(分子内亲核替换) 99

2.5 天然水生态系统中水解反应的催化 101

2.5.1 广义酸碱催化 101

2.5.2 金属离子催化 102

2.5.3 表面固定的金属 105

2.5.4 黏土和黏土矿物 107

2.5.5 天然有机物 109

参考文献 111

第3章 还原 117

3.1 简介 117

3.2 还原转化途径 118

3.2.1 还原脱卤 119

3.2.2 硝基芳烃还原 125

3.2.3 芳烃偶氮还原 129

3.2.4 N-亚硝胺还原 132

3.2.5 亚砷还原 133

3.2.6 醌还原 134

3.2.7 还原脱烷基 136

3.3 还原动力学 137

3.3.1 单电子转移步骤 137

3.3.2 还原转化的结构活性关系 138

3.3.3 电子介导还原 139

3.3.4 吸附对还原动力学的影响 142

参考文献 144

第4章 环境氧化 150

4.1 分子氧 150

4.1.1 自氧化 152

4.1.2 超氧 156

4.1.3 单线态氧 158

4.1.4 O₃ 和相关的化合物: 光化学烟雾 161

4.2 H₂O₂ 及其分解产物 164

4.2.1 H_2O_2	164	第6章 环境光化学	252
4.2.2 羟基自由基	165	6.1 太阳光	252
4.2.3 过氧自由基	170	6.2 发色团和激发态	253
4.2.4 烷氧和酚氧自由基	172	6.2.1 光吸收的光物理	253
4.3 表面反应	173	6.2.2 发色团	256
4.3.1 黏土	173	6.3 光化学反应原理	257
4.3.2 硅氧化物	174	6.3.1 直接光解	257
4.3.3 铝氧化物	174	6.3.2 敏化光解	257
4.3.4 铁氧化物	175	6.3.3 产生自由基的光化学反应	258
4.3.5 锰氧化物	175	6.3.4 动力学	258
4.4 热氧化	176	6.4 大气光化学	259
4.4.1 燃烧和焚烧	176	6.5 天然水的光化学	259
4.4.2 湿式氧化	178	6.5.1 无机发色团	259
参考文献	180	6.5.2 有机发色团	261
第5章 与消毒剂的反应	190	6.6 界面光化学	264
5.1 水中的游离氯 (HOCl)	190	6.6.1 空气—水界面	264
5.1.1 水中的氯	190	6.6.2 固体—水和固体—气界面	265
5.1.2 氧化反应	191	6.7 特殊化合物的光反应	269
5.1.3 取代和加成反应	192	6.7.1 天然有机物	269
5.2 水中化合氯 (氯胺)	208	6.7.2 芳烃化合物	270
5.2.1 氯胺的形成	208	6.7.3 卤代烃	271
5.2.2 氯胺的形成及反应	209	6.7.4 羰基化合物	274
5.3 O_3	217	6.7.5 酚类	276
5.3.1 水中的 O_3	217	6.7.6 苯胺	279
5.3.2 O_3 的反应	218	6.7.7 硝基化合物	280
5.4 ClO_2	231	6.8 废水处理中的光化学	281
5.4.1 烃	232	参考文献	283
5.4.2 酚类化合物	233	第7章 分子反应: 狄尔斯—阿尔	
5.4.3 胺类物质	235	德反应及其他反应	290
5.4.4 其他化合物	236	7.1 狄尔斯—阿尔德反应	
5.5 消毒剂的表面反应	236	的表面催化和水催化	290
参考文献	239	7.2 表面催化重组	291
		参考文献	292

第1章 环境中的有机物

1.1 有机物的环境归宿

本书主要关注环境归宿过程，特别是其中的有机化学反应过程。具体地，如果一个特定的有机物被引入到环境后，它将会发生什么变化？从该有机物的性质测定中能知道多少，从实验室试验又能知道多少，又需要从该有机物在实际环境中的测定中了解多少？这些问题可以归纳如下：

- 它去哪里了？
- 它会存在多长时间？
- 它的反应产物是什么？

出于两个原因，需要这些信息：第一是知识性的，从这些研究中得到的知识帮助人们解释自然界的功能以及天然物质的循环；第二是出于实际的需要，需要大规模合成有机物的信息，以便预测它们对人类健康和生态系统的影响。原则上，可以利用从自然环境研究中得到的化学概念来预测化学物质在人体或人工环境中的归宿，反之亦然。

环境有机化学家采用传统的还原论者的假设和观点。当一个有机物被排入到一个具有一定物理、化学条件的环境中，这个有机物被认为以一种可预测的方式对这些条件做出响应。虽然这些响应可能取决于一大堆化学、物理和生物的定义化学性质，但若给予足够的信息，这个有机物的行为是可以预测的。

本书的目标是利用传统的理论和物理有机化学的概念、数据将环境重要有机物的已知反应进行分类和组织。希望这一方法能帮助读者理解这些反应及其对许多类有机物的环境归宿的重要性。本书着重于分子和机理，将针对特殊的有机物，看它们在水生态系统中的归宿，将用有机化学家可能采用的方法来讨论它们的反应。不过，也需要引入生物、生态、地球化学和环境工程的概念。本节的目的是给出背景数据以帮助读者了解有机物及其在环境条件中的归宿。

1.1.1 碳循环

为开始讨论有机物在自然界的归宿，了解一下碳循环是值得的。以下关于碳循环的讨论大部分摘自 Woodwell 和 Pecan (1973)、Bolin (1979) 以及 Bolin 和 Cook (1983) 的总结。图 1.1 所示碳循环旨在表示有机、无机含碳物质在地球气相、液相、固相以及生物体中的相互转换和迁移。原则上无机物在图中左边和上方，而有机物则在图中的右下方。无机物和有机物之间的划分带有随意性。金属碳化物和氰化物直观上属于无机物，但是有机酸的盐则不是。二硫化碳， $S=C=S$ ，具有无机性质。尽管有这些边界性例子，但根据地球化学的观点，无机碳主要是碳的氧化物和碳酸盐。同样

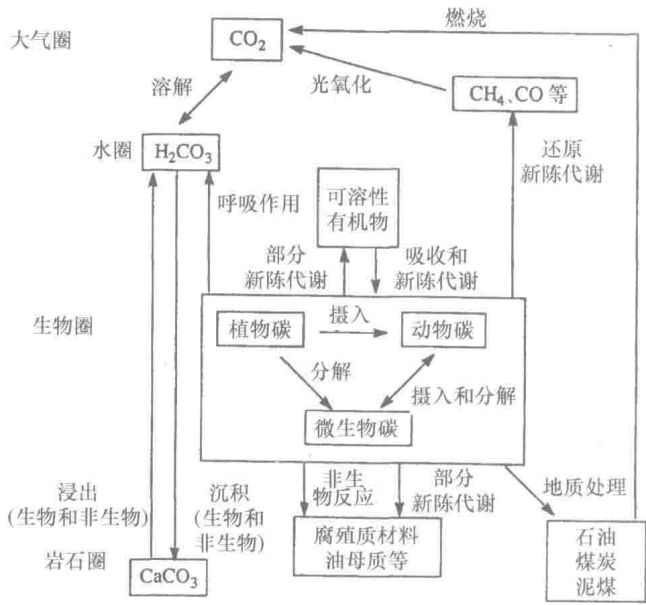


图 1.1 碳循环示意图：表示氧化和还原性碳在大气圈、水圈、生物圈和岩石圈的迁移

地，含有与 C、H、O、N、S、P 和卤素共价连接的碳的物质组成了碳循环中有机物的绝大部分。

本质上，碳循环是一系列相互关联的生命的和非生命的化学反应，其中许多是氧化还原反应。虽然驱动全球氧化还原的主要能源是太阳光，但是人类不只使用了自然出现的能源和碳源，而且也通过燃料燃烧和农业给系统带来了日益增加的能量和挥发性碳。在北半球，人为产生的能量已经超过生物能量流（光合作用）。这个现象被称为“文明发动机”（Stumm 和 Morgan, 1981）。

碳循环是不彻底的，存在一些汇，或者一些物质积累的地方，或者至少转化得非常慢。表 1.1 给出了各种大气和陆地碳汇中的近似碳量，以及一些近似的年转化速率。

表 1.1 碳循环的一些组成 (单位: gC)

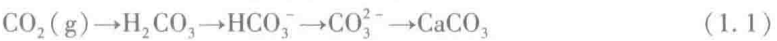
库		年迁移速率	
大气	CO ₂	大气→海洋	1 × 10 ¹⁷
		陆地→海洋	
	CO	无机碳	4 × 10 ¹⁴
	CH ₄	溶解性有机碳	1 × 10 ¹⁴
	非甲烷有机碳	颗粒有机碳	6 × 10 ¹³
		净陆地初级产量	6 × 10 ¹⁶
	氟利昂	净海洋初级产量	6 × 10 ¹⁶
水	无机碳	动物呼吸	8 × 10 ¹⁶
		微生物呼吸	4 × 10 ¹⁶
	溶解性有机碳	植物枯枝产生量	5 × 10 ¹⁵
		藻类排泄	4 × 10 ¹⁶
	0 ~ 200 m		

(续)

库		年迁移速率	
>200 m	9×10^{17}	人类收割 (谷物)	6×10^{14}
颗粒有机碳	3×10^{16}	人类收割 (木类)	5×10^{14}
浮游生物	3×10^{15}	化石燃料燃烧	5×10^{15}
细菌	2×10^{14}	合成有机物化学生产	1×10^{14}
陆地			
岩石与沉积物	2×10^{22}		
煤、石油和泥炭	7×10^{18}		
土壤腐殖质	2×10^{18}		
生物体 (全部)	7×10^{17}		
活的植物量	5.6×10^{17}		
死的植物量	9×10^{16}		
野生动物	3×10^{15}		
家畜	1.2×10^{14}		
人类	2.4×10^{13}		
细菌, 真菌	5×10^{15}		

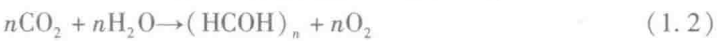
来源: Woodwell 和 Pecan (1973)、Bolin (1979)、Bolin 和 Cook (1983)。

碳氧化态最高的物质, 即二氧化碳 (CO_2), 以气体形式在大气中存在, 其浓度远远高于其他含碳物质。在水中, 它参与一系列平衡反应, 包括水解、离子化和沉淀:



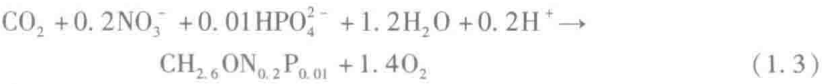
这使得它在水相和固相中迁移。 CO_2 溶解于水形成碳酸, 这是一种弱酸。所以含有 CO_2 的纯水变为弱酸性, 与 CO_2 处于平衡的雨水的 pH 值为 5.5。显然, 含有溶解性氮氧化物和硫化物的大气水比这更酸。碳酸的第一个质子电离而形成单价阴离子, 即重碳酸根 (HCO_3^-), pKa 值为 6.4。所以, 在 pH 值为 6.4 平衡时, 碳酸和重碳酸根的浓度相等。第二个电离为二价阴离子, 即碳酸根 (CO_3^{2-}), pKa 值为 10.4。不过, 当水含有钙离子或其他可形成不溶性碳酸盐的离子时, 碳酸根离子很快被去除。碳酸钙存在多种形式, 包括石灰岩。

植物的光合作用, 尤其是水中的藻类直接将一些 CO_2 从水中除去, 而且也将 pH 值提高到更多的碳酸根出现和沉淀出来的水平。简写的光合成反应可以解释 CO_2 的直接损失:



这一由植物将 CO_2 转化为还原性碳物种并同时释放氧气的过程在生态学中称为“初级生产”。

一个更准确的光合成反应 (Stumm 和 Morgan, 1981) 可以解释含光合成生物的天然水体中 pH 值的升高:



反应式右边的复杂表达式为藻类的平均组成, 可以看出光合作用过程使氢离子净消耗, 从而增加了 pH 值。

还存在 CaCO_3 重新转化为可溶形式的机制: 一个是简单的用酸, 例如酸沉降物再

溶解它；第二个方法是用 CO_2 将其转换为碳酸氢盐：



该反应的逆反应也会发生，例如含碳酸氢盐的水蒸发时。

如果看大气中的 CO_2 及其循环，大气中共有 $2.3 \times 10^{18} \text{ g CO}_2$ ，由于大气重约 $6.7 \times 10^{21} \text{ g}$ ，大气中 CO_2 质量分数计算为 0.034% 或 340ppm[○]，至少从 1957 年（直接测量）及比这更早开始， CO_2 每年增加 1ppm ~ 2ppm，以集的工业化前的空气样品显示其质量分数为 260ppm ~ 295ppm。

北半球冬季 CO_2 浓度最高，春季和夏季迅速下降，这与化石燃料燃烧的增加一致。目前燃烧产生 CO_2 的量估计约为 $5 \times 10^{15} \text{ g C/年}$ ，相当于大气中 3ppm 的 CO_2 ，而自然界呼吸产生的 CO_2 约为 $1.2 \times 10^{17} \text{ g C/年}$ 。估计自然产生的 CO_2 的 14% ($1 \times 10^{17} \text{ g C/年}$) 进入海洋，16% ($1.2 \times 10^{17} \text{ g C/年}$) 被光合生物吸收。因此，大气中几乎所有的 CO_2 每 3 年一循环。燃烧产生的其他碳显然并不停留在大气中，否则观察到的增加值将为 3ppm/年，而不是 1ppm ~ 2ppm /年，仍然不确定“失踪” CO_2 的大部分是溶解到了海洋中还是被植物吸收了。然而 CO_2 浓度的增加可能不会直接转化为全球增加的植物生物量，因为 CO_2 通常不是限制植物生长的基质，大多数生态学家认为水和微量矿物质等营养素对植物生长更为重要。

呼吸作用（新陈代谢）把由植物产生的还原性碳以 CO_2 的形式返回到大气。假定植物光合作用从大气中固定的 CO_2 量与其通过呼吸作用返回到大气中的 CO_2 量处于精确的平衡。但实际并不是这样的，这里所知道的是，大气中的碳在增加。 CO_2 的增加可能影响地球表面的温度，因为不仅太阳发出光（可见光辐射能量），而且还有紫外线（UV）和红外线（IR 或热）辐射（见第 6 章）。例如，当可见的能量辐射到地球表面，它失去了能量并部分转化为低能量的红外线热辐射，其中一些反射回太空。 CO_2 对太阳光线是透明的，但它强烈吸收红外线，所以在近地球表面产生的一些热能不能逃逸到大气中。最终的结果是低层大气变暖。

对陆地碳的考察表明，无机碳（大部分为碳酸盐岩石）远远超过有机碳。有非常庞大的“死的”有机碳的库（煤炭、石油、泥炭和土壤腐殖质），本质上都来自于死亡的动物和植物。死碳（约 10^{19} g ）超过活碳，约为 14:1。在目前人类利用速率下，这些材料作为一个整体的循环并不快，虽然容易使用的化石燃料在被大规模开采利用。

活碳很大部分是在高等植物中（超过 80%），大多数这种“植物碳”在树上。地球大约 30% 的陆地面积被森林覆盖，但这一比例在下降。热带森林虽然仍占约 1/3 的森林总面积，但正在迅速减少，这是因为发展中国家人口的增加导致对居住空间和燃料的需求增加。

活着的 50 亿左右的人类的质量大约为 2400 亿 kg，只有总的活的生物量的万分之几。人类驯养的牲畜大约超过人类 5 倍，所有的“野生动物”，包括所有鸟类、哺乳动物、蜥蜴、鱼等，只有大约人类的 20 倍。微生物的生物质虽然很难精确估计，不过可能只占有活碳的百分之几。

○ 1ppm = 10^{-6} 。——译者注

每年人们以木材、纤维和食物等植物产品的形式得到约 10^{15} g, 这大约是人类自身质量的 50 倍。目前大约 10% 的地球陆地面积用于农业 (包括林业)。其他方面, 城市、人类机构 (住房、道路、工厂) 占用地球表面的 1% ~ 2% (据估计美国 1% 的地面被固化)。人口稠密的国家有更多的土地面积被城市化, 例如, 荷兰大约有 9%。在过去 50 年, 合成有机化工生产急剧增加, 现在每年大约生产 4×10^{14} g 的化学物质, 其产量接近每年的木材使用量。

总之, 虽然人类对碳的全球绝对数量和通量的影响可能是温和的, 但是对碳循环模式改变的贡献在 19 世纪左右已经显著增加。由于严重缺乏对碳系统各种因素联系在一起的反饋机制的了解, 因此以下工作变得十分迫切, 即必须增加人类对这些地球重要活动影响的认识。

1.1.2 有机化学物质的迁移

有机分子 (无论是天然的还是人类活动产生的) 的命运首先是迁移, 该化学物质的分子结构没有改变, 分子将通过各种过程在空气、地表水、地下水、生物界、水体沉积物和土壤之间迁移。可以用速率和平衡理想化地描述传输过程, 往往是通过化学工程的概念如传质方程进行预测。Thibodeaux (1979) 对环境迁移过程做了一个很好的总结。

1.1.2.1 挥发

有机化合物从固相或水相进入气相 (以及回来) 的传输, 是目前已知的化学化合物在全球扩散的一个非常重要的过程。在水相的溶解和挥发是一个复杂的过程, 它取决于溶解度、蒸汽压、两相内的扰动以及其他物理和化学因素。地球表面的物质挥发进入对流层会导致其远距离迁移和再沉积, 结果就是这些物质在远离其释放点的地点也能被检测出。

许多化学物质从水相逃逸相当迅速, 半衰期为几分钟—几小时的量级, 而另一些可能会保持很长时间, 其他化学和物理机制会支配它们的最终归宿。影响化学物质从水溶液中挥发 (或从气相吸收到水中) 的速率因素是复杂的, 包括该化合物的浓度及其垂直分布、化合物的亨利定律常数和扩散系数、化合物在空气和水中的传质系数、风速、水体的混合程度、溶液中干扰因素如吸附剂的存在以及水温。这些数据中许多可以通过实验测量 (Thomas, 1990) 来估计, 但外推到自然的情况往往并不能完全成功。计算挥发过程速率常数的方程已经由 Liss 和 Slater (1974) 还有 Mackay 和 Leinonen (1975) 开发。此外, Thibodeaux (1979) 研究讨论了自然和强制通风对池塘、湖泊和溪流的化学物质挥发产生的影响。

一旦化学物质进入空气中, 有关区域、海拔和全球尺度的大气混合过程就会发挥作用。东西方空气团的混合比南北混合更有效。由于半球内对盛行风的约束限制, 气团很少能穿过赤道有效混合。只有在非常长的时间尺度上大气才能真正完全混合, 即使对于寿命为几年的有机化合物, 如果 (这是通常的情况) 一个半球的源占了主导地位, 其在南北半球的差异是可测量的。来源于工业的化合物通常位于北半球, 而海洋过程产生的物质通常在南半球更为丰富。

从对溶液中气体的研究中了解到, 对于不和溶剂反应的气体, 它的溶解度很大程

度上依赖于它在给定温度下的蒸汽压。可以将这些研究扩展到其他溶质，只要能够在较高温度下测量它们的蒸汽压，然后推断出低温即环境现实温度的情形。对于空气 - 水分配的情形，一个简单的方程描述了许多物质的行为：

$$H = P/C \quad (1.5)$$

式中， H 为物质的亨利定律常数； P 是它的蒸汽压； C 是溶解度。

若已知或可以估算方程右侧的数值，就可以得出 H ，而这将允许估计空气 - 水分配的量级大小。

对环境有影响的化学物质的亨利定律常数已被许多研究者列出，包括 Mackay 和 Shiu (1981)、Burkhard 等人 (1985)、Gossett (1987)、Murphy 等人 (1987)、Hawker (1989) 和 Brunner 等人 (1990)。如果一种化合物有相对较大的 H 值，这意味着它有一个较大的从水相逸出而进入大气中的倾向。为了得到较大的 H ，很显然，要么升高 P 要么降低 C (或两者一起) 是必需的。因此，举例来讲，仲丁基醇和癸烷的蒸汽压相差 10 倍，但由于烃的水溶性可忽略不计，所以它比醇更容易进入气相。类似地，尽管杀虫剂 DDT 基本上是非挥发性的，但其水溶性甚至远远低于癸烷。结果是少量的 DDT 也会挥发，这解释了为什么 DDT 能在远离其应用地点的环境中被检测到。另一种大量应用的化学物质，阿特拉津除草剂，挥发性高于 DDT，但它的溶解度更大，所以其进入大气的倾向是微不足道的。

化学物质在蒸气相内的移动，受流动和扩散两者的共同驱动。这些作用效果可以通过考虑一个烟囱羽流形象表示：在无风情况下，羽流将通过差不多统一的立柱方式垂直上升，直到它到达某一高度，由于密度的原因其分散成宽阔扁平的覆盖面；当在方程中考虑风的因素，羽流可能以近水平方向移动，或多或少与地面平行；并且在一定的风速下，羽流结构会分裂成气团或弯曲，这是由于受湍流空气动力学的影响，例如涡流的形成。此外，小涡流能导致连续羽流结构的破裂，从而在垂直或水平区域形成越来越大的横截面，羽流中各组分的浓度降低。

1.1.2.2 在水相中的迁移

在纯水中完全可溶的有机溶质的三维扩散取决于其在水柱中的扩散速率和水本身的流动特性 (也称为对流或平流)。在实际水体中，使其复杂的因素包括水相内存在的各种大小的颗粒物以及边界层，如空气 - 水、沉积物 - 水界面的影响。更复杂的情况出现在土壤 - 水和地下水系统，地下水系统中水相是有大量固体材料存在下的少数成分 (Thibodeaux, 1979)。

可溶性化学物质在湖泊、河流等水体中的迁移运动取决于热、引力、风等引起的对流影响，这些作用形成层流或几乎无摩擦的流动，也可能是水相边界不均性造成的湍流。例如在河流中，由于水流的整体移动，对流使得溶质以几乎均匀、等速方式在靠近水流的中心传输。但水和底部之间的摩擦还形成了漩涡，所以水团会以更随机、不能精确描述的方式移动，这种情况下，在相对较短的空间距离内，流体的瞬时速率快速波动。水团中溶解成分以一种称为涡流扩散的方式运动。水平涡流扩散往往比垂直扩散快许多倍，所以化学物质在排放点的侧向扩散远快于垂直方向 (Thomas, 1990)。在温度和密度分层的水体如湖泊或海洋，水团及其所含溶质的运动将限制在层

内的水流流动,层间物质的交换速率将会是缓慢的。

化学物质在液相中的另一种扩散方式是分子扩散,由浓度梯度驱动。通常在自然水体中分子扩散的速度比涡流扩散慢几个数量级,除非水体异常静止并具有均一的温度(Lerman, 1971)。这种情况只存在于孤立的环境中,如地下水和沉积物孔隙水。然而,即使在这种环境中,实验的测量往往表明,实际扩散超过以单纯分子扩散计算的结果。

物质通过水体到界面的运输可能包括以涡流扩散或分子扩散通过具有不同温度的水层(譬如具有分层特征的湖泊,参见1.2.2.3节),并通过诸如空气-水表面的界面膜(Thomas, 1990)。相边界条件非常难以准确建模。通过不同区域的扩散阻力可能变化很大,而总的传输速率取决于最慢的步骤,这通常发生在浓度梯度大、分子扩散有影响的界面附近的薄膜或边界层。

溶解物质在像沙土这般的多孔介质中传输,其中溶质与固相之间的相互作用可以忽略不计,类似于溶液中,由质量传递定律决定。当溶质和土壤等固相的相互作用变得显著,就出现类似于固-液色谱;溶质与“支撑物”或土壤的相互作用小的,会随着水的“溶剂前沿”从介质中流出;而另一些则根据结合力的大小受到不同程度的滞留。在土柱或薄层色谱板等人工微宇宙系统对此类现象进行研究,可以帮助预测哪些化合物有可能污染地下水(见1.2.2.5节),预测结果可以使用井或浓度计在现场进行测试。

1.1.2.3 分配到固相

分子从溶液转移到一个环境固相如土壤或沉积物中,被称为吸附;与之相反的过程通常被称为解吸(Karickhoff, 1984; Weber 等人, 1991)。多种固相可存在于水环境中,例如细小的生物和非生物悬浮颗粒、更大的生物如鱼的解剖表面以及土壤主体相和底部沉积物。甚至胶体有机“溶质”,如腐殖酸大分子,也可以作为吸附溶解性溶质的可分离的独立相。这些表面的每一种都可以被认为是溶液中化合物的源或汇。

化合物从溶液进入到固体环境中会受到各种因素的促进或抑制。例如,吸附和解吸平衡有很强的温度依赖性。此外,固体的表面积及其物理化学特性(电荷分布和密度、疏水性、颗粒大小和空隙体积、含水量)是影响溶质吸附的重要性的主要因素。从热力学来看,吸附要能够发生,相互作用的物质接近时的能量势垒必须被通过自由能有较大跌幅的吸附体系克服。通过测量吸附热,可以研究吸附过程是否主要由于物理(范德华型)吸收或是化学反应。通常物理吸收涉及的能量差异($< 50 \text{ kJ/mol}$)比化学反应低很多,化学反应的吸附热在 $150 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 的范围内。

虽然吸附(化合物被固相的表面吸收)和吸收(分子扩散进入固体内部)之间是有区别的,但通常在环境中不可能准确区分这些情形。吸附研究的一个复杂因素是,天然固相的化学和物理特性并不均匀,且通常被其他材料覆盖,如过渡金属氧化物、微生物和它们的排泄物,以及腐殖质,这往往几乎完全掩盖了底层矿物的吸附性能。

吸附是重要的,以化学反应活性的观点来看也是如此。一个被吸附的化合物,通常从一种完全被水分子包围的情形离开,而进入富含有机质的无机环境。事实上,在悬浮的天然微粒物质中的化学物质存在复杂的平衡,其中该物质的一部分分散到几个

分离的相中，这有助于物质将要经历的反应产生不同的影响。

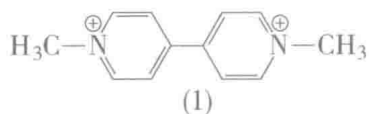
在水的存在下有机化合物被多种类型的天然固相（土壤和沉积物）吸收的研究已经清楚地表明，只有两种类型的相互作用是重要的。首先，库仑相互作用，带有相反电荷的有机化合物（正电）有时被通常带负电荷的固体材料吸附；此外，通常更为重要的是疏水相互作用，非极性有机化合物被吸引到固相中。

大多数自然土壤和沉积物中最重要的组分是黏土矿物（见 1.2.3.1 节）。这些矿物一般具有高比表面积，通常是带负电荷的极细（ $<1\mu\text{M}$ ）颗粒。这使得它们成为无机和有机阳离子的有效吸附剂，并使阳离子交换置换反应成为可能。黏土表面还可能有重要的 pH 值效应，尤其是那些除 H^+ 外其他阳离子不多的软水中。人们已经发现，某些类型黏土的近表面 pH 值可低于相应的溶液 2 个单位（也就是 $[\text{H}^+]$ 高 100 倍）（McLaren, 1957；见 1.2.3.1 节）。很显然，在这种环境中，需要质子或酸催化的反应的速率会受到显著的影响。

一般情况下，对于天然存在的化合物和污染物：

- 疏水作用结合的吸附质的被吸附性是最强的；
- 阳离子吸附质是第二强被吸附的；
- 阴离子物质的被吸附力最弱。

带电有机物质被黏土吸收称为亲水吸附。例如，像除草剂百草枯的有机阳离子 (1)：



很容易被黏土吸收，尽管它在水中有高溶解度，这是因为具有强烈的静电相互作用。也存在通过“桥接阳离子”弱吸附阴离子的可能性。通过这个机制，阴离子化合物，如某些蛋白质、羧酸和腐殖酸物质可连接到水-固界面附近。然而一般来说，黏土对阳离子的直接吸收比阴离子的间接（桥接）吸收要重要得多。

还应提及由强氢键材料间接吸收的另一个弱吸附机制。水分子在某些种类的黏土附近发生强烈的取向排列，因为水的氧原子孤对电子与黏土表面阳离子正电荷之间存在吸引力。这意味着，过量的氢原子会朝外向溶液。在有孤对电子（羟基、醚氧、羰基等）的分子存在时，将形成氢键（见图 1.2）。通过这些“水桥梁”，在有利的情况下，这些分子的吸附达到相当高的程度。

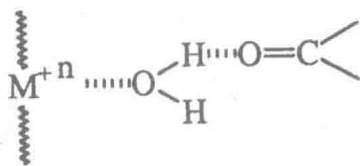


图 1.2 水桥，展示了氢键如何协助某些有机分子进入黏土表面附近

固体表面吸收有机分子的另一种普遍方式称为疏水性吸附。这种相互作用对于天然沉积物和土壤很常见，可导致界面附近疏水性物质达到较高浓度。疏水吸附与沉淀物或土壤中的有机碳含量强相关，它具有分配原理。事实上，许多研究者已经研究表明，天然固相对化学物质的吸附和物质的分配系数 K_p 之间有非常明显的相关性。 K_p 是指有机溶剂—通常是辛醇—和水之间的浓度或活度的比值：