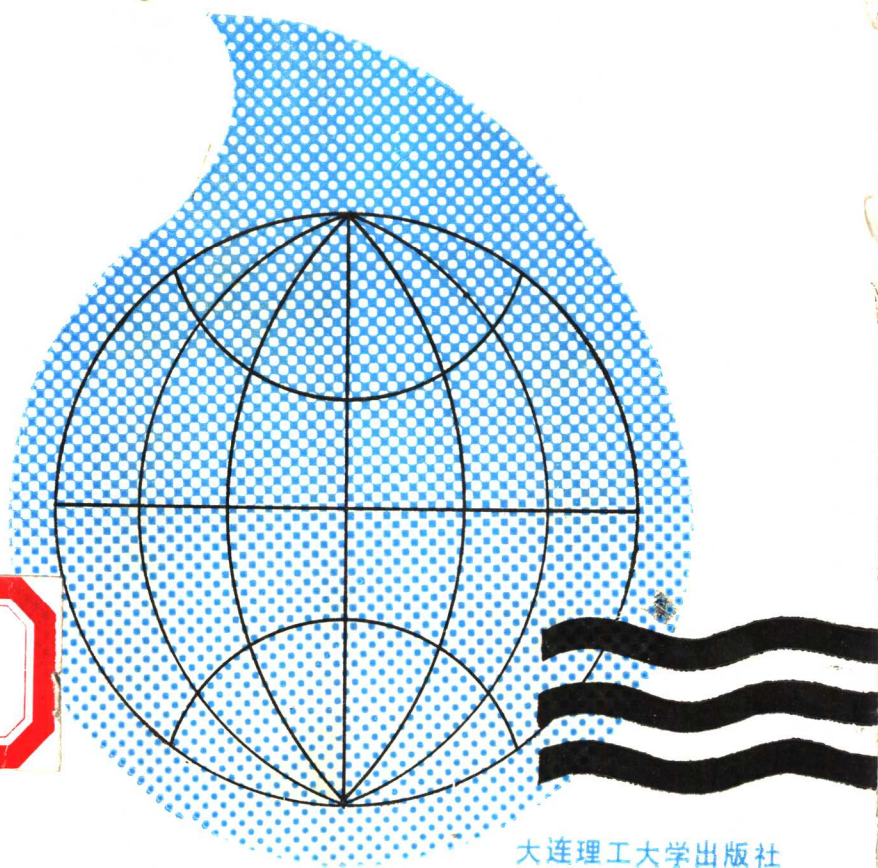


朱金城
编 译

环境污染化学原理 及模拟实验



514

大连理工大学出版社

环境污染化学原理 及模拟实验

大连市环境科学研究所

朱金城 编译

大连理工大学出版社

内 容 简 介

本书从环境的观点出发,较系统全面地论述了污染物在环境中的分配变化过程,以及其转化成其它衍生物的倾向等,重点都在化学原理上。阐明了与这些问题有关的如吸附、吸收、蒸发、渗透等物理和化学过程,同时也介绍了光化学、氧化还原、水解、酶化学、生物化学以及其它反应的化学原理和动力学。第一章为环境中的化学反应;第二章为环境中的化学反应机理;第三章为环境中的吸附与扩散作用;第四章为生物累积及模拟实验。本书由浅入深,各章均引用大量实验结果、计算公式、图表,具体形象地叙述有关环境中的物理化学问题,提供的大量模拟实验及模型,也阐明了其设计理论和方法。

本书可供从事环境科学研究、环境管理、环境毒理学研究、环境工程、环境监测、公共卫生人员参考,也可作为高等学校环境保护等专业师生的教学参考书或教材。

环境污染化学原理及模拟实验

HuanJing Wuran Huaxue Yuanli Ji Moni Shiyan

朱 全 城 编 译

大连理工大学出版社出版 辽宁省新华书店经销
(大连市甘井子区凌水河) 大连市凌水印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: $8\frac{9}{16}$ 字数: 185千字

1989年5月 第1版 1989年5月 第1次印刷

印数: 0001—2000册

责任编辑: 王佳玉 王君仁 封面设计: 葛 明

责任校对: 寸 土

ISBN 7-5611-0146-5/X·1 定 价: 3.20元

序 言

环境化学是环境科学的一个重要科学分支。近年来，在我国已有很多成就，发展较快，对保护环境和促进经济发展有着重要的意义。

目前，环境化学中介绍污染防治、化学基础方面的书籍很多，而介绍化学物质影响环境的化学物理过程原理的书籍尚少见。作者在翻译大量国外有关资料的基础上编译出《环境污染化学原理及模拟实验》一书是非常有益的。

本书较全面系统地论述了化学物质在环境中的行为，阐述了其分配、变化和转移过程，以及所涉及的反应类型、反应过程和反应速度等问题。同时还用化学动力学详细论述了吸附、吸收、蒸发、渗透、水解等化学物理过程和影响因素。此外，还对化学物质的生物累积和食物链中的分配等实验做了较详细的介绍。

作者采用理论与实验相结合的方法，引用了较多计算公式、图表和模拟实验，具体形象地叙述了化学和物理的变化过程，比较易懂。

本书的内容广泛并新颖，是一本好的教材和参考书，适合于环保专业师生以及从事环保科研和管理，环境卫生、环境生物等方面的工作者阅读。希望本书的出版对环境保护事业的发展起到积极的作用。

— 滕曙光

前 言

随着工农业生产以及城市化的迅速发展，大量有毒有害化学物质排放到环境中，对人类的身体和精神状态产生了直接或间接的危害，对这些物质的危害和影响程度，国内外都进行了大量的研究，并取得了很多研究成果。在环境化学方面，有关污染防治研究较多，并出版了大量有关书籍。目前，人们已注意到，没有理论作指导的环境保护事业要取得更大的发展是很困难的。为了促进环境化学的发展，作者在翻译美国俄勒冈州大学 IAN J. Tinsley 编写的教课书“Chemical Concepts in Pollutant Behavior”（1979年）的基础上，参阅大量中外有关环境化学书刊资料，并结合实际编译了这本书。

此书主要从环境的观点出发，以化学原理为重点，较全面地论述了污染物质在各种不同的环境（譬如水、大气、土壤、生物等）中的分配、变化和转移等问题，阐明了有关的反应类型、反应历程、反应速度和反应机理等。同时用动力学研究结果讨论吸附、吸收、蒸发、渗透和分配等物理化学作用和影响因素。为了提高分析和解决实际问题的能力，书中理论联系实际，引用了大量的计算公式、图表，并配以一系列模拟实验，形象地讨论化学和物理化学问题，提供的大量模拟实验模型，也阐明了其设计原理和方法。

全书共四章。第一章环境中的化学反应；本章介绍了农药在土壤中的降解作用，从而提出垃圾填埋场地中废化学物质的处理。此外还论述了大气环境中的臭氧、室内固体杀虫剂的使用以及地表水中的反应类型、反应速度，化学物质的消除时间和降解速度等问题。第二章环境中的化学反应机理；理论与实际相结合地论述了光化学反应条件和化学转化历程；氧化还原反应部分主要引进 pE 及其在水环境研究中的应用；水解反应类型及历程；代谢转化作用过程及反应类型、动力学研究，土壤微生物的反应类型及历程，土壤环境中的分解速度以及微粒体酶系统等。第三章环境中的吸附与扩散作用；介绍物理化学参数，重点在水、土壤、生物体研究过程中的应用，同时讨论了吸附、吸收、蒸发、渗透、扩散、转移等作用过程，以及与此有关的影响因素。第四章生物累积及模拟实验；讨论单组织累积作用和多组织累积作用，以及影响生物累积的因素等；并将食物链放大的研究，推广应用于陆地和水生生态系统方面。为了便于掌握和理解，本书由浅入深，较系统地论述了各有关问题。通过学习可以帮助读者很快地具备分析和解决复杂的环境问题的能力，根据各章节给出的模拟实验的设计原理和方法，可掌握这方面的技能并应用于实践中。

此书通俗易懂，理论与实践相结合，使读者在提高理论水平的时候，也提高了模拟实验的能力，是目前国内很缺乏的专门论著。它即可作为从事环境管理、环境科学研究、环境卫生、环境生物和环境毒理等方面人员的业务参考书，又可作为环保专业、环境毒性等有关师生的教学参考书或教课书。

在编译过程中，大连理工大学韩宝华副教授负责审阅第一章和第三章；张维新副教授负责审阅第二章；大连市环境科学研究所滕曙光高级工程师（总工）负责审阅第四章。大连市环境科学研究所领导及大连理工大学出版社给予了大力支持和协助，谨此深表感谢。由于本人经验不足，水平有限，书中错误不适之处，衷心希望读者在使用过程中提出宝贵意见。

朱金城

1988.10

目 录

第一章 环境中的化学反应	1
一、土壤中的农药.....	1
二、垃圾填埋场地中废化学物质的处理.....	5
三、氟氯烷对臭氧层的破坏.....	10
1. 大气中的臭氧反应.....	12
2. 氟氯烷在平流层中的消除时间和速度.....	15
3. 氟氯烷的大气浓度和相关反应产物.....	17
4. 预测臭氧损耗.....	18
四、室内固体杀虫剂的使用.....	20
1. 决定空气中DDVP浓度的因素.....	21
2. 固体杀虫剂的释放速度.....	21
3. 室内浓度的预测.....	22
4. 影响空气中DDVP浓度的因素.....	24
五、地表水中 2,4-D 酯类.....	26
1. 水解作用.....	27
2. 光分解作用.....	27
3. 蒸发作用.....	28
4. 比较效应.....	29

第二章 环境中的化学反应机理	31
一、光化学反应条件和化学反应机理	33
1. 吸收过程与分子轨道.....	33
2. 电子激发态.....	39
(1) 离子化.....	40
(2) 自由基.....	40
(3) 分子重排.....	41
3. 室内研究.....	42
(1) DDT	42
(2) 2,4-D	43
4. 环境意义.....	45
(1) 日光辐射.....	45
(2) 化合物的外露性.....	46
(3) 化合物的性质.....	46
二、氧化还原反应	47
1. $p\epsilon$ 概念	47
2. 水中 $p\epsilon$ 水平	50
3. $p\epsilon$ 作为一个控制变量.....	51
4. $p\epsilon$ -pH 曲线.....	54
(1) 天然水环境中水稳定性的 $p\epsilon$ -pH 关系.....	54
(2) Fe—H ₂ O 体系的 $p\epsilon$ -pH 关系.....	56
(3) 无机汞的 $p\epsilon$ -pH 关系.....	58
5. 有机化合物.....	60
三、水解反应	62
1. 羧酸及其衍生物的水解反应.....	67
(1) 羧酸酯类水解反应.....	68

(2) 酰胺类水解反应·····	79
2. 氨基甲酸酯类的水解反应·····	81
3. 有机磷酸酯的水解反应·····	82
4. 卤代化合物的水解反应·····	86
四、代谢转化作用·····	91
1. 酶催化反应·····	92
2. 代谢反应及历程·····	93
(1) 氧化反应·····	93
(2) 还原反应·····	97
(3) 水解反应·····	97
(4) 共轭反应·····	98
3. 代谢分解实例·····	101
4. 动力学研究·····	105
速度定律和动力学模型·····	105
(1) 均匀体系·····	105
(2) 多相反应·····	107
(3) 半衰期·····	110
5. 土壤微生物的反应及历程·····	110
(1) 芳香族化合物的水分解反应·····	110
(2) 甲基化反应·····	114
(3) 适应性的变化·····	116
6. 土壤环境中的分解速度·····	118
(1) 速度和浓度变化——速度定律·····	119
(2) 分解速度对比实验·····	121
7. 微粒体酶系统·····	122
(1) 比较生物化学·····	124

(2) 不同化学物质的代谢速度变化趋向·····	126
(3) 结构与活性关系·····	128
8. 代谢分解过程的环境意义·····	134
第三章 环境中的吸附与扩散作用 ·····	135
一、物理化学参数 ·····	138
1. 溶解度·····	138
2. 平衡蒸气压·····	139
3. 分配系数·····	141
4. pK ·····	145
二、吸附作用 ·····	148
1. 物理吸附·····	149
2. 化学吸附·····	150
3. 影响吸附作用的有关因素·····	151
4. 热力学研究·····	153
5. 等温吸附·····	154
(1) 吸附等温线·····	155
(2) Langmuir 等温线·····	156
(3) Freundlich等温线·····	157
(4) 分配吸附常数·····	159
6. 吸附剂性质对吸附作用的影响·····	160
(1) 无机部分·····	160
(2) 有机部分·····	161
7. 有机物的吸着反应·····	164
(1) 溶液—气体平衡·····	165
(2) 固体—溶液平衡·····	166
8. 土壤吸附的有机物质的分解速率·····	171

9. 被吸附物的性质	172
(1) pK与pH变化对吸附作用的影响	172
(2) 溶解度和分配系数	174
10. 运动状况	177
(1) 溶质迁移方程	178
(2) 被吸附物质的迁移	178
三、土壤分配作用	179
1. 扩散作用	179
2. 渗透作用	182
3. 在实验室进行渗透作用的研究	182
(1) 土壤柱系统	183
(2) 薄层系统	184
4. 影响渗透速度的因素	185
5. 野外研究	188
6. 渗透的数学模拟图	189
四、蒸发作用	192
1. 纯化合物损失速度	193
2. 土壤蒸发作用	196
(1) 蒸气密度的测定	196
(2) 动力学研究	199
(3) 野外条件下蒸发速度的预测	204
3. 水中化合物的蒸发作用	206
五、吸收作用	211
1. 生物膜的性质	212
2. 传递过程	213
(1) 被动扩散作用	213

(2) 渗透作用·····	213
(3) 促进扩散作用·····	214
(4) 活性转移作用·····	214
(5) 细胞吸入作用·····	214
3. 被动扩散作用的定量方法·····	215
4. 影响吸收作用的化学因素·····	217
(1) 分配系数·····	217
(2) 环境的 pK_a 和pH的影响·····	221
第四章 生物累积及模拟实验 ·····	225
一、生物累积作用·····	225
1. 单组织系统·····	226
2. 多组织系统·····	237
二、影响生物累积的因素·····	239
1. 持久性·····	239
2. 表面积·····	240
3. 分配作用·····	242
4. 某些生物因素·····	245
三、食物链放大系统·····	245
1. 水生生物系统·····	247
2. 陆地生物系统·····	248
四、测定食物链分布的模拟实验系统·····	249
1. 水生生物 / 陆地生物——农田池塘 生态系统模型·····	250
2. 陆地生物生态系统模型·····	255
3. 生态系统模型的优缺点·····	259
参考文献 ·····	262

第一章 环境中的化学反应

释放到环境中的化学物质比如农药、除草剂、杀虫剂以及其它工业废弃物等，对大气、土壤、水和生物体产生了日趋严重的不良影响。这一章中，主要论述化学物质在上述体系中发生的一系列化学反应，降（分）解过程，消除时间和消除速度等有关问题。并列举其中一部分说明可能涉及到的各种不同反应历程。目的是综合分析环境中的不同影响，为确定模拟实验条件而提供理论基础。

一、土壤中的农药

早在 40 年代前后，各类农药就陆续地用于（1）控制害虫传播的疾病；（2）病虫害引起的粮食保护方面；（3）消灭杂草，减少经济损失；（4）控制环境卫生和农业害虫。据预测，如果不使用农药，全世界粮食总收成将有一半被各种害虫和杂草所吞噬。由于使用了农药，目前已能挽回总收成的 15%。同时由于农药供应不足，每年仍损失约占总收成的 35%，其中害虫造成的损失约占 13.8%，病害损失 11.6%，草害损失 9.5%。此外，全世界由于虫害损失的棉花约占 17.7%，玉米为 22%，大米为 8.7%，蔬菜为 10% 左右。农药在保护农业生产和控制农业病虫害方面起到了重要

的作用。

农药所具有的效能是众所周知的，但由于其长期使用而产生的环境行为的影响，也越来越受到人们的普遍关注。原因为：(1) 农药不仅对害虫有杀伤（或致死）作用，同时对害虫的鸟类以及传粉昆虫等其它益鸟（虫）也有杀害作用，因而打乱了生物界的相互制约和相互依存的相对稳定局面，引起新害虫的猖獗。(2) 长期使用同类型农药，使害虫产生了抗药性，因而增加了防治药量和防治次数，从而大大增加了防治费用。(3) 由于有些农药（如DDT和PCB）在自然界或生物体内比较稳定，不易分解，可直接或间接地危害人体健康。那么，农药是如何持续在环境中的呢？施用农药以后，这些化合物将发生哪些转化作用呢？所有这些问题目前还没有得出较明确的答案。不过，有人对果园土壤中DDT的化学行为进行了长期的研究，为推测可能涉及到的历程提供了一定的基础。

美国的胡德河流域和俄勒冈洲地区的苹果园，从1946年到1967年总共施用DDT量为 $30.9\text{kg}/666.6\text{m}^2$ （414磅/英亩），三氯杀螨醇量为 $1.65\text{kg}/666.6\text{m}^2$ （22.1磅/英亩）。该果园没耕种过，其土壤性质为砂壤土类。该地区的自然平均温度为 10.3°C （ 50.5°F ）；夏季平均温度为 18.2°C （ 64.8°F ）；平均降雨量为 778.5mm （ 30.65it ）；灌溉水量相当于降雨量为 579.1mm （ 22.8it ）。为了解施用DDT以后，可能发生的转化作用问题，有关的研究人员在1965年、1970年和1975年分别在果园土壤上层 91.44cm （三英尺）处取样分析了DDT及其相关化合物的残留物的含量。主要分析项目为 p,p' -DDT， o,p -DDT，三氯杀螨醇以及DDE和DDD等代谢物

的含量。此外还分析了二氯二苯甲酮 (DBP), 三氯杀螨醇的代谢物含量。分析结果表明, 1965年~1975年期间, 除DDE外, 化合物的总残留量已下降很多。(见表1-1), 土壤上层30.48cm(12it)处总残留物占90%以上。虽然, 这期间已消减了一半以上的p,p'-同分异构体, 但总残留物量仅降低38%。DDE的浓度却增加了, 说明其形成DDE的速度比降解速度更快。1965年~1970年, 三氯杀螨醇和DBP量增加了, 这是由于1964年以后施用三氯杀螨醇引起的。

表 1-1 果园土壤上层 30.5cm(12it)处DDT和相关代谢物的浓度

年 份	浓 度 (PPm)						
	p, p'-DDT	o, p-DDT	DDE	DDD	三氯杀螨醇	DBP	总浓度
1965	32.2	3.63	2.79	1.41	2.50	—	42.53
1970	20.2	3.40	4.29	0.88	2.38	4.06	35.21
1975	14.0	2.22	5.80	1.24	1.60	1.61	26.47

到 1975 年止, 该果园已残留 DDT 及其代谢物 9.3kg/666.6m² (124.2 磅/英亩), 三氯杀螨醇 0.55kg/666.6m² (7.38磅/英亩), 说明DDT已损耗施用量的70%, 三氯杀螨醇已消耗施用量的 67%。DDT 和三氯杀螨醇含量减少了, 其消耗过程都涉及哪些途径呢? 通过分析发现, 相邻土壤中含有DDT的残留物(其最高浓度为2~3%), 说明DDT施用后, 有一部分向相邻土壤转移。此外, 果实上可残留损耗DDT的最大浓度约为1.5%。因此, 我们可根据苹果的产量, 并控制 DDT 在果实上的最大含量, 既可预测出这个过

程可能产生的环境影响。

大家知道, DDT性质稳定, 不易分解, 经1947年~1975年的调查结果表明, 果园土壤中的渗透作用对 DDT 的损耗有直接的影响。对果园排泄出来的地下水分析测得, 溶解态的和悬浮态的 DDT及其相关代谢物的最大浓度为1ppb。根据年渗透率, 计算出1946年~1967年期间, 经这个过程消耗的 DDT 总量不到 $0.022\text{kg}/666.6\text{m}^2$ (0.3磅/英亩)。因此可认为, 在这期间渗透作用不是一个主要因素。这可以用表1—2中的数据进一步说明。到1975年, 大多数残留物在果园土壤上层 15.24cm(6 it) 处。无论施加的水量比率如何, 这些化合物总是抗渗透的。不过, 在足够长的时间内, 土壤较低层中这些残留物的浓度将有所增加。

表 1—2 土壤剖面中总 DDT 残留物的分布

土壤深度 (cm)	浓 度 (PPm)		
	1965年	1970年	1975年
0—15.24	80.1	57.6	44.8
17.78—30.48	4.85	12.8	7.78
33.02—60.96	2.72	2.15	4.27
63.5—91.44	0.49	1.69	2.44

上述这些历程损耗的 DDT 量可能只占果园土壤中的一小部分。其主要途径为连续的蒸发作用和代谢降解作用。由于 DDT 的蒸气压很低 [30℃时为 $7.26 \times 10^{-7} \text{mmHg}$ ($967.92 \times 10^{-7} \text{Pa}$)], 所以在野外条件下很难测得其蒸发损失速度。从实验整据可以看出, 无论是 DDT 还是其相关化合物, 都