

水 环 境 化 学

陈静生 编

下 册

北京大学环境科学中心
北京大学地理系环境地学教研室

一九八三年十月

第三篇 有机污染物水环境化学

〔说明〕

水环境中有机污染物的种类繁多。按其对环境质量的影响和污染危害，可概略地分为两大类：耗氧有机物与有毒有机物。耗氧污染物指动、植物残体和生活污水及某些工业废水中的碳水化合物、脂肪、蛋白质等易分解的有机物。它的分解过程中要消耗水中的溶解氧，使水质恶化。它们的危害主要是通过耗氧过程来实现的，因此统称为耗氧有机物。有毒有机污染物指酚、多环芳烃、和各种人工合成的具积累性生物毒性的有机化合物，如多氯联苯、农药等，石油污染物亦可属此类。

各类有机污染物在环境中共同的化学行为是降解。但降解的难易程度差别很大，耗氧有机物基本上属于易降解有机物，而有毒有机物则大多数为难降解有机物，或称持久性有机物。它们在环境中残留时间很长，可在环境各要素间迁移。它们在环境中的行为和影响显著地区别于耗氧有机物。

在本篇中重点介绍耗氧有机物的降解机理和持久性有机物在环境中的转移行为。本篇第一章（即第5章一、二、三、节）主要选录汤鸿霄《用水废水化学基础》一书有关章节，征得汤鸿霄同志同意。

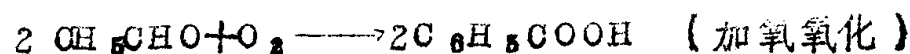
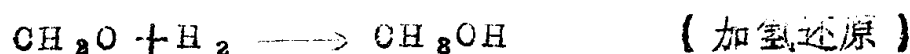
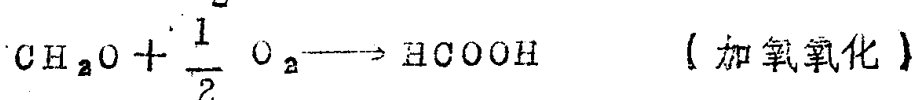
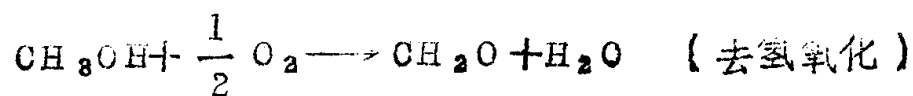
第五章 耗氧有机物降解机理 与水体溶解氧平衡

各类有机物在环境的共同的化学行为是降解。降解是较高分子量的有机化合物在分解过程中逐步减小分子量，最后变为简单的无机化合物（ H_2O 、 CO_2 ）的过程。降解是通过化学氧化、光化学氧化和生物化学氧化来实现的，其中生物化学氧化具有最重要的意义。

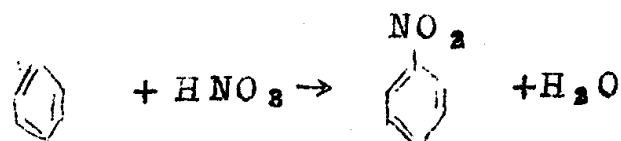
一、有机物氧化还原判断

（一）有机物氧化还原判断

有机物的氧化还原判断比无机物复杂得多。氧化还原反应定义为电子转移过程，对于无机物应用化合价的概念就可以分析判断。而对有机物而言，电子变化关系比较复杂，较难判断。从实用的角度看，可以认为，对有机物凡加氧或去氢的反应称为氧化，而加氢或去氧的反应称为还原，例如以下反应：



但广义地说，某些氯化、硝化等取代和加成的有机反应也要算是氧化还原反应。例如：



由于 Cl_2 、 HNO_3 在反应中被还原，可知有机物乙烯和苯必被氧化。

此外，在环境化学中，凡是使有机物分解趋向于简单无机物的反应（如生成 CO_2 、 H_2O ）可判断为氧化反应。但是，仅仅从经验上判断还远远不够，还需要对有机物氧化还原反应的实质有深刻的理解。

在无机物的氧化还原反应中，确实发生了电子转移，反应双方有完全的电子得失。有机物的氧化还原反应其复杂性在于碳原子经常以共价键与其它原子相结合，其价键数保持为 4，在反应中发生的变化往往并不是电子从这一原子完全转移到另一原子，而只是它们之间共价键电子对的位置有所移动，也就是说，碳原子控制共键电子对的程度发生了变化，而使电子对移近碳原子的反应就是有机物的还原。从电子云观察着，反应中碳原子周围电子密度降低时可认为被氧化，反之，碳原子周围的电子密度升高时可认为被还原。

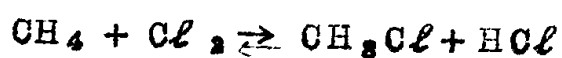
共价键电子对的移动直接与双方的电负性有关。在有机物反应中常涉及的一些元素的电负性如表 5-1。

表 5-1 某些元素的电负性

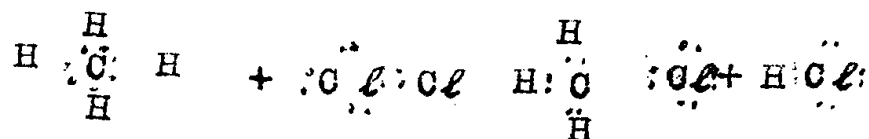
元素	F	O	N	Cl	Br	C	S	H	P
电负性	4.10	3.50	3.70	2.83	2.74	2.50	2.44	2.20	2.06

这样，根据反应前后同某原子结合的原子电负性的变化，可以分析共价键电子对移动的方向和程度，亦即分子电子云密度的降低或升高，从而判断是否发生氧化还原反应。不过对此尚无严格的定量法则，一般多采用计算氧化值的方法。

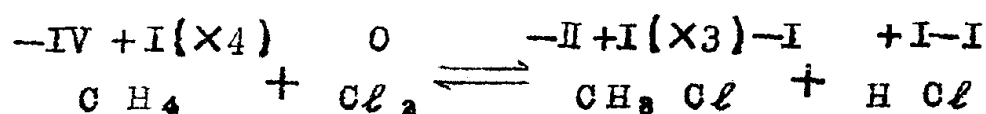
氧化值也称氧化数。在共价键化合物中，如果假定共价键电子对完全属于电负性较大的原子一方，或者在两原子相同时认为双方各占有一个电子，这时，每一原子所拥有的电荷数目即为其氧化值。凡在反应中其氧化值增大者即为被氧化，氧化值减小者即为被还原。例如有以下反应（甲烷由氯取代而成一氯甲烷）：



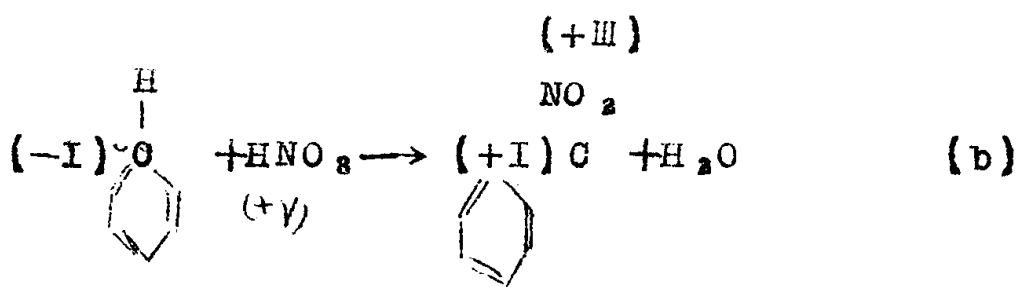
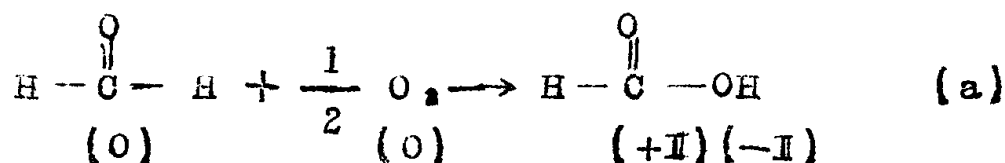
若给出其共价键电子对，则为



在 CH_4 中，C 电负性大于 H，故四对电子均认为属于 C，其原有价电子为 4，现有电荷将为 4-。故其氧化值为 -IV。反应后的 CH_3Cl 中，C 的电负性小于 Cl，故共价键电子对认为属于 Cl，C 的外围电子数目为 6，原自身有 0，故认为其电荷数为 2-，故氧化值为 -II。C 在反应中其氧化值由 -IV 增大至 -II，故甲烷被氧化。在 Cl_2 中，Cl 的外围电子数均为 7，与原有价电子相同，故电荷数目，即氧化值为 0，反应后，在 CH_3Cl 或 HCl 中，其氧化值均由 0 减小为 -I，故在反应中被还原。整个反应的各化合物氧化值为：



由上式可以看出，每一化合物的氧化值总和为零，反应前后各化合物的增减总数相等。再举以下分析例子。



在例(a)中，甲醛(CH₂O)中的C(0)转化为甲酸(HCOOH)中的C(+II)，氧化值增大而被氧化。在例(b)中，甲苯中的C(-I)转化为硝基苯中的C(+I)，氧化值增大而被氧化，N的氧化值由+V减小值+III而被还原。由此可见，氧化值在许多情况下与化合价是一致的，而碳原子的氧化值变化幅度很大。

应用氧化值法可以方便地分析一些有机物的氧化还原反应，但在计算时需要掌握有关有机化合物的结构，对于复杂的化合物和反应要发生困难，所以也有其局限性。在实际工作中可将氧化值法与前述的实用方法综合加以运用。

(二) 有机物的氧化性

能被氧化是各种有机物的共同特性，但氧化的难易程度却有很

大差别。在一般的条件下，有些有机物易于氧化，有些不易氧化或极难氧化。不少有机物的氧化反应需要在强氧化剂作用下，或是在较高温度下，或是在强酸或强碱条件下，或是在适当催化剂的参与下才能进行。

有机化合物的各种官能团有十分不同的氧化还原电位，因而有十分不同的氧化特性。但不少有机物的氧化还原电位至今尚无系统的定量资料。下面列举的有机物的氧化性是根据经验性资料粗略地划分的。

(1) 高氧化性（易于氧化的化合物）：

酚类：如酚（ C_6H_5OH ）、甲酚（ $CH_3C_6H_4OH$ ）等

醛类：如甲醛（ CH_2O ）、丙烯醛（ CH_2CHCHO ）等

芳香胺类：如苯胺（ $C_6H_5NH_2$ ）、甲苯胺（ $C_6H_5NHCH_3$ ）等

某些有些硫化物如硫醇（ $R-SH$ ）、硫醚类（ $R-S-R$ ）等。

(2) 中等氧化性（在一定条件下可被氧化的化合物）：

醇类：如乙醇（ C_2H_5OH ）、异丙醇（ CH_3CH_2CHOH ）等。
烷基取代芳香族化合物如甲苯（ $C_6H_5CH_3$ ）、乙苯（ $C_6H_5C_2H_5$ ）等。

硝基取代芳香族化合物如硝基苯（ $C_6H_5NO_2$ ）、三硝基苯（ $C_6H_5(NO_2)_3$ ）等。

不饱和烃类化合物如烯类（ $CH_2=CH_2$ ）、炔类（ $CH\equiv CH$ ）等。

碳水化合物如糖类（ $C_6H_{12}O_6$ ）、淀粉（ $(C_6H_{10}O_5)_x$ ）、纤维素（ $(C_6H_{10}O_5)_x$ ）等；

还有脂肪酮类如丙酮（ CH_3COCH_3 ）等，酸类如醋酸（ CH_3COOH ）、己酸（ $CH_3(CH_2)_4COOH$ ）等，酯类如醋酸丁酯

($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$)等, 胺类如甲胺(CH_3NH_2)等。

(3) 低氧化性(难被氧化的物质)

饱和烃类化合物如甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)等,

卤代烃类如四氯化碳(CCl_4)、溴代苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)等,

苯(C_6H_6)。

上面列举的例子多为各有机物的简单化合物。同系列中的复杂化合物因有同类官能团而有相似特性, 不过结构复杂使其特性也将复杂化。

环境中的有机物来源于天然有机物及其分解产物、生物活动产物、人类生活废物和各种工业废物中包括若干简单化合物外, 其余大多是复杂的有机物, 对它的氧化性需分别加以具体分析。

(三) 有机物的化学氧化降解过程

复杂的有机化合物逐步分解转化为简单的化合物, 其含有的碳原子数目和分子量都随之逐步减少, 此过程称为有机物的降解。氧化反应是有机物降解的主要方式之一。下面举几类有机物的氧化过程。

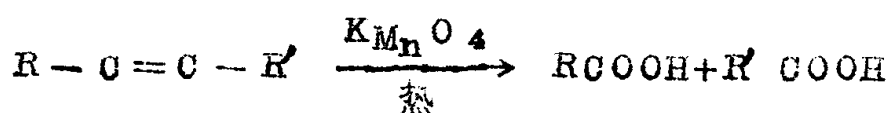
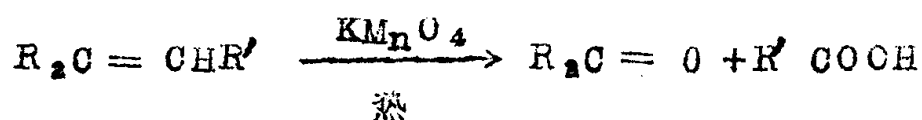
简单的脂肪烃类化合物可以按照以下的序列逐步氧化分解, 以甲烷为例:



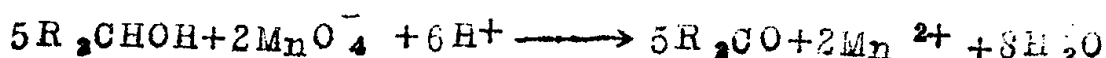
烷 醇 醛 酸 无机物

饱和烃类即烷类化合物不易氧化, 要用强氧化剂在高温中才能

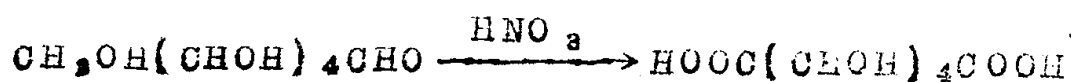
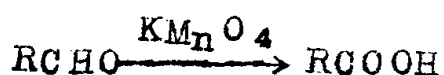
发生反应而分解。不饱和烃如烯、炔类化合物比较容易氧化，可以由高锰酸钾或臭氧等氧化剂在一定条件下加以氧化。



醇类化合物是饱和烃的一次氧化物，比较易于氧化，伯醇氧化为醛，仲醇氧化为酮。



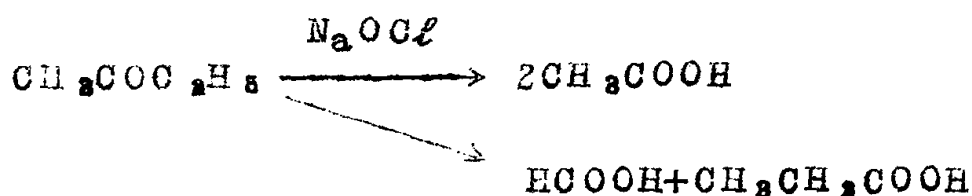
醛类十分容易氧化，甚至可以由空气中的氧缓慢氧化，以一般氧化剂就可以氧化为酸，例如：



葡萄糖 (乙醛糖)

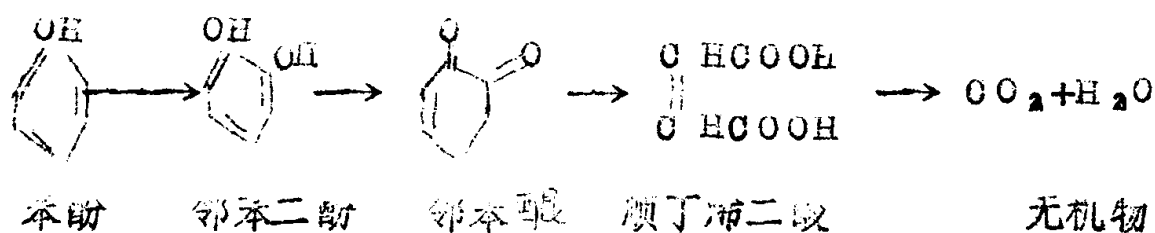
葡萄糖二酸

酮类的氧化就要难得多，常用氧化剂在一定条件下才能反应，例如丙酮可由次氯酸钠氧化为数种酸的混合物。

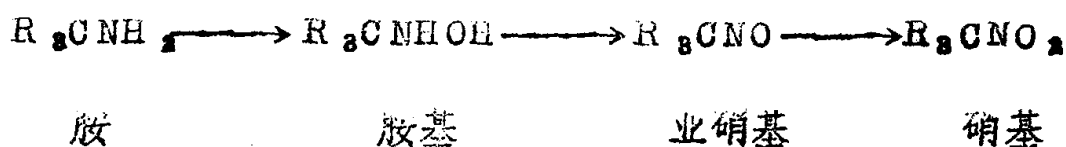


羧酸中的甲酸很容易氧化生成 CO_2 和 H_2O ，但其它的酸在一般条件下不容易氧化，有些酸在特定条件下可由强氧化剂加以分解。

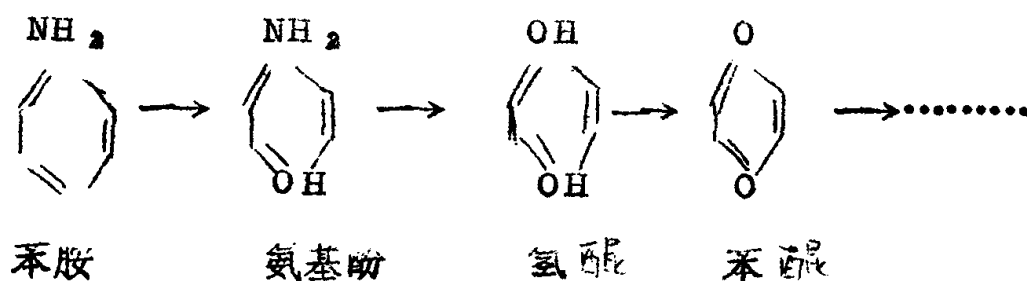
简单的芳香烃类化合物的氧化过程与脂肪烃类似，但要难得多其过程也较复杂。以酚为例，其氧化顺序大致可写为：



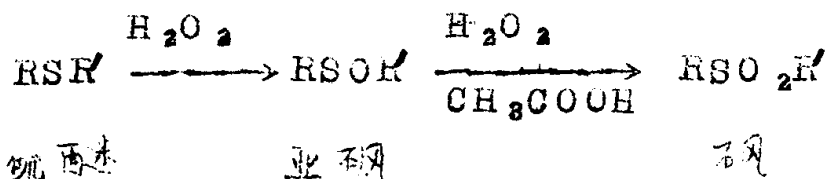
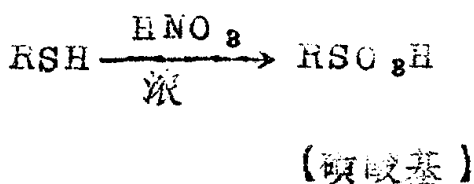
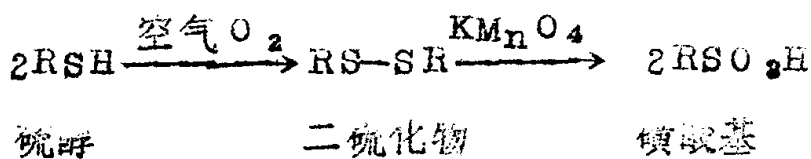
含氮的胺类化合物在强氧化剂作用下可逐步氧化成羟胺基、亚硝基、硝基化合物。如特丁胺由过氧化氢逐步氧化有以下顺序：



芳族胺类化合物比较容易氧化，在不同情况下生成亚硝基苯、硝基苯、酚类、醌类等化合物，有以下序列：



含硫化合物如硫醇、硫醚等都是比较容易氧化的。例如：



只由碳、氢、氧三种元素组成的化合物即不含氮有机物，氧化的最终结果是转化为二氧化碳、水。含氮有机物氧化产物还有硝酸盐，含硫有机物的氧化产物还有含硫物。含磷有机化合物的氧化产物还有磷酸物。有机物氧化的最终结果是转化为简单的无机分子，因此这一过程也就是有机物无机化的过程。环境中的各种脂肪族、羧水化合物及蛋白质等高分子化合物具有复杂的结构，它们的氧化过程和中间产物都较复杂，尚是科学研究的内容。它们的氧化是有限度的，往往不能进行到底。有机物逐步氧化降解趋于无机化，使化合物的特性发生根本的变化。环境中的有机污染物经过氧化降解，可以转化为无害无毒物质。应用氧化剂促进有机物的氧化是处理有机污染物的重要方法之一，在废水处理中有广泛的应用。

二、有机物的生物化学氧化作用

(一) 生化反应中微生物的作用

1. 细菌的作用

在自然环境如土壤和各种水体中，有机物逐步降解并转化为无机物，在绝大部分情况下均有微生物参与。也就是说，这是一种生物化学过程。生活污水和工业废水处理技术中有机物生化处理是在人工条件下对这一过程的强化。

微生物把各种有机物作为营养物，把它们分解为简单的无机物从中摄取构成本身细胞的材料和活动所需要的能量，借以进行生长和繁殖等生命活动。分解有机物的微生物主要是细菌，其它微生物如藻类和原生动物等也参与这一过程，但由于它们的繁殖速度比细菌慢得多，所以作用也小得多。

有的细菌对营养要求简单而合成有机物的能力强，可以完全依靠无机物以及阳光、空气等进行生命活动，这类细菌称为自养菌或无机营养型细菌，而多数细菌则以有机化合物为主要营养料进行新陈代谢，称为异养菌或有机营养型细菌。自然界绝大部分都是异养菌，在有机物降解中发挥主要作用。但自养菌在各种物质的转化过程中也起一定作用。异养菌又分为腐生细菌和寄生细菌。从死的有机物取得营养而生长和繁殖者称为腐生菌，它们是细菌的大部分，在自然界物质转化过程中起决定作用。寄生菌生活在活的生物体中，对人有害的病原菌也属类，但数量很少。

细菌生长和繁殖需要C、H、O、N等各种成分和能量，所以

要摄取有机物。对于复杂的有机物一般细菌不能直接吸取，而是首先在细菌体外加以分解。这时主要是进行水解反应，涉及的能量变化很小。有机物在体外分解为小型简单化合物后才能通过细胞壁进入细菌体内，进一步发生反应。小的细菌可以吸取较复杂的分子。在细菌体内有机物的进一步分解主要是氧化反应，涉及到较大的能量转化，最终总是放出能量供细菌利用。细菌氧化各种物质从中获得能量的过程称为呼吸作用。

细菌呼吸作用中的氧化反应实际上绝大部分均是去氢氧化。把有机物中的氢脱去而放出适当的能量。这时需要有相应的收氢体来接收脱出的氢，反应最终才能完成。如果是以游离的 O_2 作为收氢体，反应在有氧条件下进行，这种反应称为有氧氧化。如果是以分子氧以外的化合物作为收氢体，反应在缺氧或无氧的条件下进行则可称为无氧氧化。有一类细菌只能在有氧或空气的环境中进行呼吸而生长繁殖，它们被称为需氧或需气细菌。另一类细菌只能在无氧的环境中呼吸、生长和繁殖，甚至有了氧气就会抑制它的生命活动，这类细菌被称作厌氧或嫌气细菌。还有一类细菌有能力进行两种呼吸过程，既能在有氧的环境中进行需氧呼吸，又能在无氧的环境中实行厌氧呼吸，被称为兼氧细菌，各类有机物在有氧或无氧环境中进行需氧或厌氧降解，其降解过程和产物均不相同。

细菌分解有机物从中取得能量，而只把其中很少部分作为细胞构成材料进行生长和繁殖，这也称为同化作用，其余部分作为废物排出体外，这称为异化作用。有机物在生物降解后得到的简单有机物以至无机物都是异化作用的产物。

细菌的生长繁殖速度很快，在良好的环境中每 20—30 秒钟就可分裂一次。这样一个细菌在半天内就可繁殖为数亿个细菌。每毫升生活污水中的细菌数可达数十万个乃至数千万个。可见它们对有机物进行分解的能力是巨大的。在自然环境中细菌对有机物转化为无机物起着决定性的作用。人工条件下利用细菌对有机物进行生化处理是控制有机污染的主要方法之一。

2. 酶和辅酶

细菌对有机物的氧化分解作用往往超过一般的化学氧化作用，在反应进行的速度和深度方面胜过强的化学氧化剂。大部分生物氧化作用可在比化学氧化低得多的温度条件下完成。有些有机物是难以进行化学氧化的，但生物氧化却可顺利进行。所有这些都说明，生物氧化作用有其特殊性。细菌对有机物的新陈代谢过程各种反应都是依靠称为酶的一种生物催化剂来完成的。酶的作用是各种生物化学反应的基本特色之一。

(1) 酶的特性

酶是细胞制造和分泌的一种物质，具有蛋白质的性质，是生物体内特有的催化剂。生物的全部代谢活动都与酶的活动密切相关。

各种生物具有不同的酶系，如好氧细菌具有一套氧化酶体系，使它能吸收利用氧气，但厌氧细菌不具备这一套氧化酶系，因而在有关的环境中不能生长。又如固氮菌具有固氮酶能将空气中的氮还原为氨，而一般微生物无这种酶，因而没有固氮能力。

酶虽然都是由活细胞产生的，但在一定条件下，细胞死亡或经过人工破碎后，酶可被分离出来而仍保持其活性，因而可从生物体

中分离出来，对其结构和功能进行详细的研究。

酶的分子量很大，由1万至数百万。最小的酶也是由约100个氨基酸综合组成的。酶与蛋白质一样具有一级、二级、三级乃至四级空间结构，有着各种各样排列起来的支链和基团。酶在水中呈胶体状态，具有很大的吸着表面，是两性化合物，有一定的等电点。

酶的催化作用有明确的专属性，每种酶专门负责催化一种反应或一类相似反应，如蛋白酶只能催化蛋白质水解，淀粉酶只能催化淀粉水解，二者不可互相代替。不同的细菌细胞拥有不同种类的酶，因而有不同的新陈代谢功能。

酶在其所催化的反应中只是暂时地参与。在所催化的化学反应完成后，酶分子又以原来的形式被释放出来，重新催化其他的反应物分子，使其转变为产物。酶的催化效率很高，如过氧化氢酶在0 °C下，每分钟可催化 10^7 个 H_2O_2 分子分解。

(2) 酶的种类

酶的种类很多，现在已知的酶已有上千种，还有许多酶正在被陆续发现。

根据酶催化反应的地方，可分为细胞外酶和胞内酶两大类。细菌的胞外酶在细胞内合成后透过细胞膜对细胞外物质的分解起催化作用。如前述，细胞膜外的反应大多是水解反应，所以胞外酶也就是水解酶。常用的胞外酶有蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶等。胞内酶不能透过细胞膜，只在细胞内发挥催化作用，这时主要进行的是呼吸作用，所以胞内酶又称为呼吸酶。

国际生化学会根据酶的催化反应的类型，将所有的酶分为六大类：氧化还原酶类（催化氧化还原反应的酶）、转移类酶（催化化

学基团从一个分子转移到另一个分子去的酶)，水解酶类（催化水解反应的酶），裂解酶类（催化非水解的，使分子中某些键断裂的酶），异构酶类（催化异构反应的酶），及合成联结酶（与高能磷酸化合物的反应相偶联，催化两个分子联结起来的酶类）。

（3）辅酶

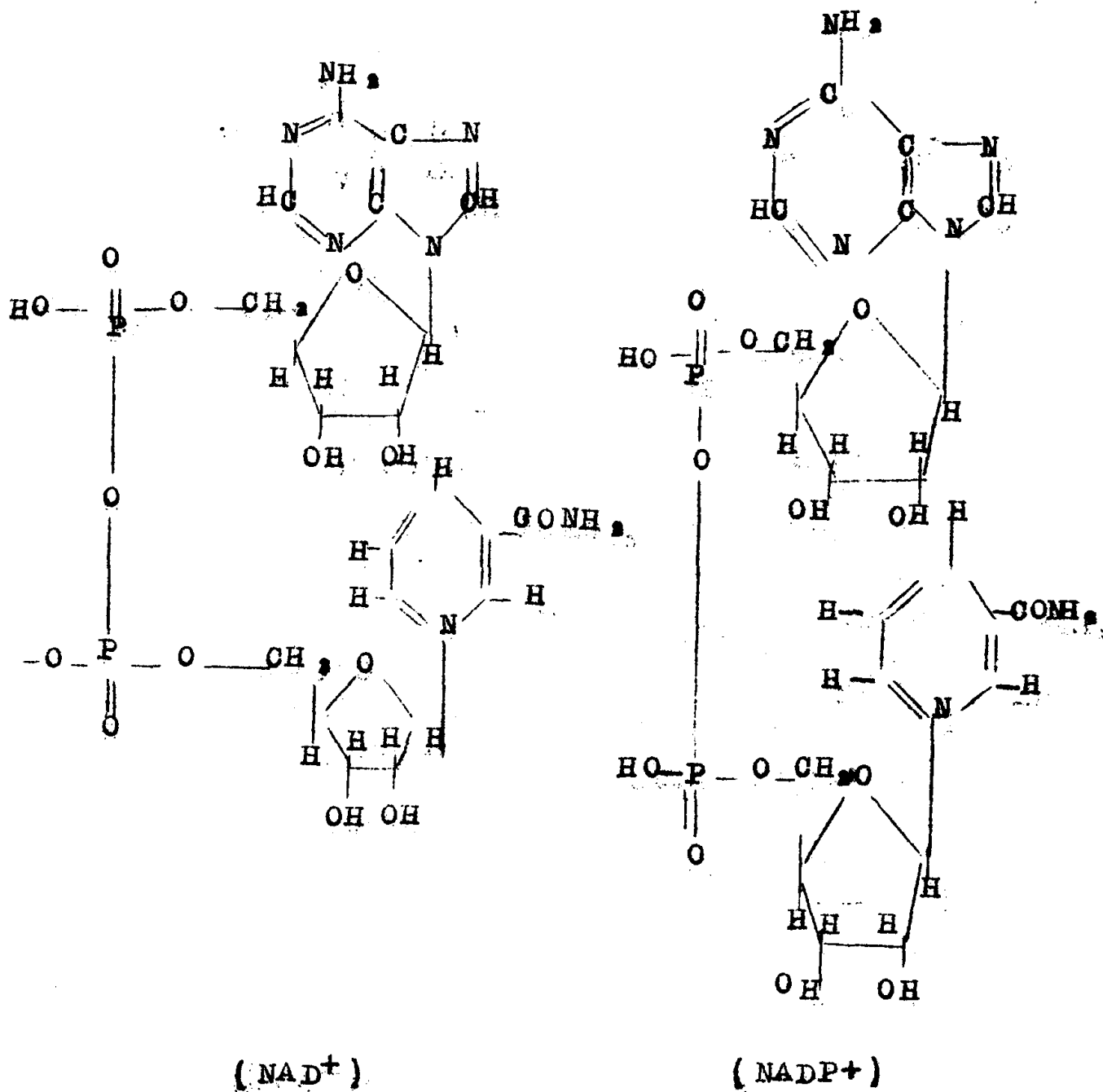
有一些催化作用是由某种酶单独完成的，但有许多酶不能单独完成某种催化作用，而必须有一些活性物质参加，配合起来进行反应。这类活性物质称为辅酶。辅酶也是由细胞制造分泌的物质。它们的结构虽然也很复杂，但比一般的酶的分子量为小。

目前已发现的辅酶约 10 种，主要如下：

1) NAD^+ ，又称辅酶 I，是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的简写。前被称之为二磷酸吡啶核苷酸，其缩写为 DPN^+ 。这种酶是传递氢的载体，即载氢体，又称初级电子受体（因为去氢过程为氧化，必定放出电子，受氢为还原，必定接受电子），即它受电子后还要传递给别的电子受体。 NAD^+ 常与脱氢酶、还原酶、过氧化物酶配合反应。

2) NADP^+ ，又称辅酶 II，是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的简写，以前称为三磷酸吡啶核苷酸。（简写为 TPN^+ ）同样是一种载氢化体（初级电子受体），常发挥作用于葡萄糖的氧化中。

NAD⁺ 与 NADP⁺ 的结构式如下:



NAD⁺ 和 NADP⁺ 是在反应物中的基团为 -CHOH- 时被用作初级电子受体。它们都是以分子中的烟酰胺部分来接受电子的，其反应如下: