

环境化学进展

王连生 编著

化学工业出版社

环境化学进展

王连生 编著

化学工业出版社

•北京•

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

环境化学进展/王连生编著. —北京:化学工业出版社
1995
ISBN 7-5025-1481-3

I.环… II.王… III.环境化学-进展 IV.X13

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第15626号

责任编辑:邢 浩

封面设计:于 兵

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号)
三河科教印刷厂印刷
三河正风装订厂装订
新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₃₂印张17字数388千字
1995年4月第1版 1995年4月北京第1次印刷
印 数 1—3,000
定 价 26.00 元

前 言

有关环境化学的内容，国内外已出版多本专著，对不同的环境化学专题也出版过大量参考书。因此，本书不打算就环境化学的全貌展开讨论，仅就当前环境化学的几个热点问题予以介绍。

编写这本书的主要目标是：精心收集资料，合理组织内容，深入浅出的撰写有关章节。由于环境化学是一门交叉性学科，因此，各章之间既有联系，又有相对独立性，读者根据需要可选择性地阅读。

我们希望本书的出版，对那些想预见环境化学未来的人，那些对环境化学进展所开辟的新领域感兴趣的人，以及那些关心环境化学发展的人，能够开扩眼界，启迪思路，如果读者在读了此书全部或部分章节之后，能够把书中的一些内容应用到你所关心的研究领域，并取得了一定的成果，那将是编者最大的欣慰。

本书由王连生主持编写。分工如下：第一、第十章由黄庆国编写，第二章由刘征涛编写，第三章由赵元慧编写，第四、第五、第六、第七章由王连生编写，第八章由韩朔睽编写，第九章由何艺兵编写。全部书稿由王连生整理和修改。

本书的编写得到国家自然科学基金委员会的支持，在编写过程中得到同行们的关心和鼓励，高松亭同志协助插图，在此一并致谢。

由于编者水平有限，编写内容会存在不妥甚至错误之处，

敬请读者批评指正。

南京大学环境科学与工程系

王连生

1993.9.23

内 容 提 要

该书介绍了当今环境化学的热点，展示出环境化学在经济发展中的地位以及环境化学与其他学科的交叉关联。

全书共十章，包括有机污染物致癌性预测；废物资源化技术；分子结构与生物毒性预测；多环芳烃分析化学；有机污染物理化性质估算方法；环境优先污染物的筛选技术；环境中的有机金属化合物；石油污染及处理技术；难降解有机物处理技术以及计算机在环境化学中的应用。

本书可供从事环境科学、化学、化工、药物、农业、医学等人员阅读，也可供有关科研人员参考。

目 录

第一章 有机污染物致癌性预测	1
1.1 概述	1
1.2 芳烃类致癌物的结构-活性相关研究	2
1.2.1 L-区理论、K-区理论	2
1.2.2 PAH在体内的代谢活化和湾区理论	3
1.2.3 双区理论	5
1.2.4 双区理论在烷基取代多环芳烃中的推广	10
1.2.5 双区理论在非交变芳烃中的推广	26
1.2.6 理化参数对双区理论的补充	30
1.3 结构-致癌活性相关的模式识别研究	31
1.3.1 模式识别法的基本步骤	31
1.3.2 模式识别在芳胺类致癌物研究中的应用	33
1.3.3 亚硝胺类致癌物的模式识别研究	42
1.4 有机污染物致癌性预测研究的现状和展望	46
参考文献	48
第二章 废物资源化新技术	50
2.1 资源化概述	50
2.1.1 资源化技术原则	51
2.1.2 处理技术概况	52
2.1.3 可更新资源的利用与选择	54
2.2 废气资源化技术	56
2.2.1 应用机理	56
2.2.2 应用新技术	62
2.3 废水资源化技术	71
2.3.1 基本机理	71

2.3.2	应用新技术	76
2.4	固体废物资源化新技术	90
2.4.1	应用机理	91
2.4.2	应用新技术	94
2.5	资源化技术趋势	99
	参考文献	99
第三章	分子结构与生物毒性预测	101
3.1	引言	101
3.2	分子结构表示法	102
3.2.1	分子结构拓扑指数表示法	102
3.2.2	分子连接性指数	108
3.2.3	立体参数	115
3.2.4	电子参数	120
3.3	有机物定量结构与活性相关	121
3.3.1	QSAR的历史	122
3.3.2	毒性机理	122
3.3.3	QSAR法	123
3.3.4	毒理动力学	129
3.4	生物毒性预测	133
3.4.1	麻醉剂	133
3.4.2	多环芳烃的分子连接性指数与致癌性的关系	136
3.4.3	用分子连接性指数和辛醇/水分配系数预测有机 物对鱼、大型蚤、发光菌的毒性	142
3.4.4	有机酸碱结构与生物毒性的关系	149
	参考文献	153
第四章	多环芳烃分析化学	154
4.1	多环芳烃的质谱分析技术	154
4.1.1	电子轰击质谱法	154
4.1.2	化学电离 (CI) 和负离子质谱法	163
4.1.3	亚稳离子和碰撞活化质谱	166

4.1.4	场致电离和场解吸质谱法	170
4.2	多环芳烃的核磁共振和红外光谱	170
4.2.1	连续波 ¹ H核磁共振谱	170
4.2.2	脉冲傅里叶变换核磁共振谱 (FTNMR)	174
4.2.3	傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)	178
4.3	发光光谱在多环芳烃分析中的应用	185
4.3.1	磷光	187
4.3.2	猝灭在PAH发光分析中的应用	189
4.3.3	低温发光	194
4.3.4	新的发光分析法	202
	参考文献	212
第五章	有机物理化学参数的估算	213
5.1	pK _a 的估算	214
5.1.1	取代基的影响	218
5.1.2	脂肪族、脂环族酸和胺的pK值估算	218
5.1.3	环中氮原子和硝基官能团	219
5.1.4	统计因子	220
5.1.5	线性自由能相关	220
5.1.6	对稠环系的推广	228
5.1.7	芳香体系中的类似碎片	230
5.1.8	杂环芳香酸和碱	231
5.1.9	用Taft等式进行定量估算	234
5.1.10	局限性	240
	附: pK值估算举例	241
5.2	正辛醇-水分配系数的估算	254
5.2.1	正辛醇-水分配系数	254
5.2.2	K _{ow} 在环境研究中的意义	255
5.2.3	Leo碎片常数法	256
5.2.4	使用溶剂回归方程的估算方法	258
5.2.5	分子连接性与分配系数	262

5.3 有机物在水中溶解度的估算	272
5.3.1 定义	273
5.3.2 溶解度的单位和变化范围	273
5.3.3 影响溶解度的因素	273
5.3.4 估算方法	275
5.3.5 从结构估算其溶解度 (Irmann 法)	279
参考文献	284
第六章 有毒化学品筛选	285
6.1 资料源	286
6.1.1 几个主要法规	286
6.1.2 数据库	287
6.1.3 数据摘要和手册	292
6.1.4 收集数据时应注意的问题	293
6.2 筛选原则	293
6.2.1 具有较大的生产量	294
6.2.2 应具较大的毒性效应	294
6.2.3 难降解、具有积累性	295
6.2.4 应根据技术条件及监测能力	295
6.2.5 采用分期分批地确定优先污染物	295
6.3 筛选方法	295
6.3.1 综合调查	295
6.3.2 优先化学品的确定	298
6.4 重金属元素潜在毒性排序	298
6.4.1 重金属及其化合物的范围	303
6.4.2 与潜在毒性有关的理化性质	304
6.4.3 模糊混合聚类迭代公式	304
6.4.4 计算过程	306
6.5 我国有毒化学品的筛选	315
6.6 美国公布的129种优先污染物	316
6.7 欧洲共同体公布的“黑名单”和“灰名单”	321

6.8 德国公布的水中有害物质	322
6.9 OECD(经济合作与发展组织)有毒化学品理化性质 及生态毒理试验	325
6.9.1 化学品理化性质试验	325
6.9.2 分解和生物浓缩性试验	330
6.9.3 生态毒性试验	334
6.9.4 健康影响试验	340
参考文献	344
第七章 石油污染及处理技术	345
7.1 石油污染现状	345
7.2 石油及石油制品	349
7.2.1 原油	349
7.2.2 石油制品	351
7.3 海洋石油的非生物过程	357
7.3.1 扩散作用	357
7.3.2 漂移	361
7.3.3 受去垢剂影响的扩散作用	361
7.3.4 挥发作用	363
7.3.5 光氧化作用	365
7.3.6 分散作用	370
7.3.7 溶解作用	371
7.3.8 乳化作用	373
7.3.9 焦油球的形成	374
7.3.10 石油进入海洋环境中的聚集作用、吸附作用和 沉降作用	374
7.3.11 有机物质的吸收	378
7.4 微生物降解	378
7.4.1 降解烃类的微生物类型及分布	378
7.4.2 被氧化的石油烃	379
7.4.3 氧化速率的影响	379

7.4.4	降解速率的降低或增强	388
7.4.5	微生物降解石油的途径	389
7.5	漂油与环境的相互作用	394
7.5.1	海面环境影响	394
7.5.2	近海岸沉积物中的油	395
7.5.3	海上漂油去向	396
7.6	海上流出油治理技术	396
7.6.1	油障	396
7.6.2	油回收船	400
7.6.3	油的吸附材料	402
7.6.4	油处理剂	404
7.7	陆地流出油治理技术	405
7.7.1	防油堤	405
7.7.2	挡油池	407
7.8	石油污染之危害	408
7.8.1	石油污染给动物带来的危害	408
7.8.2	石油污染对人体的危害	409
	参考文献	412
第八章	环境中的有机金属化合物	414
8.1	引言	414
8.2	有机金属化合物的用途及进入环境的途径	415
8.2.1	有机金属化合物的用途	415
8.2.2	有机金属化合物进入环境的途径	417
8.3	环境中有机金属化合物的发生	418
8.4	有机金属化合物在环境中的稳定性	421
8.4.1	有机金属化合物对水的稳定性	421
8.4.2	有机金属化合物对光的稳定性	422
8.4.3	有机金属化合物对氧的稳定性	424
8.4.4	有机金属化合物对热的稳定性	425
8.4.5	有机金属化合物对生物的稳定性的	428

8.4.6 有机金属化合物稳定性小结	429
8.5 有机金属化合物的毒性及生态效应	429
8.6 环境中的有机汞化合物	431
8.6.1 汞甲基化的验证	432
8.6.2 有机汞在环境中的迁移和转化	434
8.6.3 环境基质中有机汞的分析方法	436
8.7 环境中的有机锡化合物	438
8.7.1 锡甲基化的验证	438
8.7.2 有机锡在环境中的迁移与转化	439
8.7.3 环境基质中有机锡的分析方法	442
8.8 环境中的有机铅化合物	444
8.8.1 铅甲基化的验证	444
8.8.2 有机铅在环境中的迁移与转化	445
8.8.3 环境基质中有机铅的分析方法	448
8.9 环境中的有机砷化合物	450
8.9.1 砷甲基化的验证	450
8.9.2 有机砷在环境中的迁移与转化	451
8.9.3 环境基质中有机砷的分析方法	453
参考文献	454
第九章 难降解有机物处理技术	455
9.1 基本原理	455
9.1.1 生物降解原理	455
9.1.2 光解反应原理	457
9.1.3 活性炭吸附原理	461
9.2 难降解有机污染物的处理	464
9.2.1 洗涤剂	464
9.2.2 有机染料	471
9.2.3 多氯联苯 (PCB _n)	477
9.2.4 多氯代二噁英(PCDD _n)	481
9.2.5 聚乙烯醇(PVA)	484

9.2.6 酚类化合物	486
参考文献	493
第十章 计算机在环境化学中的应用	494
10.1 判别分析	494
10.1.1 判别分析的基本思想	494
10.1.2 贝叶斯判别分析法的基本原理	496
10.1.3 建立贝叶斯判别函数的计算步骤	500
10.1.4 判别效果的统计检验和逐步判别分析	501
10.1.5 逐步判别分析在环境化学研究中的应用	503
10.2 聚类分析	506
10.2.1 概述	506
10.2.2 聚类分析的步骤和方法	507
10.2.3 聚类分析的应用实例	512
10.3 主成分分析	515
10.3.1 主成分分析计算步骤	515
10.3.2 主成分分析在环境化学研究中应用的实例	519
10.4 环境化学中的数学模型	523
10.4.1 环境化学中数学模型的类型	524
10.4.2 EXAMS水质模型简介	525
10.5 计算机在环境化学中应用前景的展望	528
参考文献	530

第一章 有机污染物致癌性预测

1.1 概 述

环境污染中最令人关注的是致癌物。就目前已经发现的致癌物而言，大部分是有机物，主要包括：多环芳烃类、芳胺类、偶氮类，卤代烃类，亚硝胺及亚硝酰胺类和烷基化剂等⁽¹⁾。长期以来，寻找各类致癌物的结构与致癌性能的关系，尤其是定量关系一直是化学家们为攻克癌症这一难题所选择的一个突破口。经过多年探索，在这个领域已经取得了可喜的成果，有些公式的预测正确率可达90%以上，同时这些公式也有助于人们理解致癌过程的机理。本章将对这方面较有影响的研究成果作一概括介绍。

结构-致癌活性定量相关研究的前提假设是超热力学假定，即认为对于同系列的致癌物，由于有类似的代谢活化过程和致癌机理，因而其致癌活性与母体化合物的结构之间应当存在着一定的定量关系⁽²⁾。反过来从这种定量关系也可以推测此类致癌物的致癌机理。

迄今，较为成功的定量-致癌活性关系往往是通过两种方法来获得的。一种是利用量子化学方法计算致癌物及其代谢产物的某些参数，参照代谢实验事实，经过必要的拟合和优化来取得。这种方法在芳烃类致癌物的研究中取得了成功，其中最成功的“双区理论”对已有实验数据的芳烃致癌物的预测准确率达到95%以上⁽³⁾。这一研究成果将在本章第二节中系统介

1107164

绍。另外一种方法是利用模式识别技术来探讨致癌活性与致癌物分子结构间的关系，人们已经用这种方法分别在亚硝胺类、多环芳烃类、芳胺类致癌物中进行了研究，预测正确率都在80%以上^(2,4)，这类研究将在本章第三节详细介绍。

1.2 芳烃类致癌物的结构-活性相关研究

1.2.1 L-区理论、K-区理论

30年代末，Schmidt首次提出了致癌物分子的电子结构与其致癌活性有关的设想。他们认为癌变是由于细胞受到某些外来因素的催化而处于某种激发状态⁽⁵⁾，并用价键法计算了芳烃化合物中 π 电子的分布，以 π 电子的自由价作为结构指数，通过比较发现：这些分子中，中位（相当于蒽和类似分子的9、10位） π 电子密度分布特别大，其致癌作用亦强，因此认为：这个位置（L-区）与致癌过程有关（见图1-1）。但研究表明：实际上，中位电子密度较大的PAH是通过在蛋白质的酮-稀醇

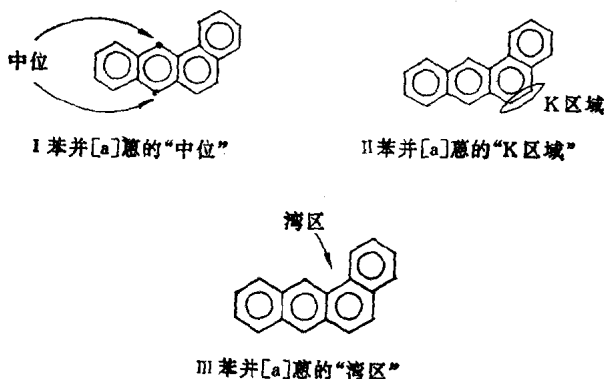


图 1-1 苯并[a]蒽的有关区域

互变异构过程中起一种催化作用，从而导致了细胞内蛋白质分子的不可逆转变，进而促进细胞癌变的。

50年代Pullman等在Schmidt工作的基础上，提出了开创性的K-区理论^[6]，认为发生致癌反应的关键区域是所谓“K-区”而不是L-区。Pullman等运用定域HMO法计算了K-区和L区的结构指数，选择了一种复合指标来标志反应能力。对K-区用键定域能（扰乱一个共轭分子的电子结构，使一对 π 电子定位在两个相邻碳原子之间的能量）和碳定域能（使两个电子定位在发生反应的一个碳原子上，因而不参与共轭所需的能量）之和；对L-区用对位定域能（使两个电子同时定位在碳原子上所需的能量）和碳定域能之和。经计算提出：凡K-区的复合定域能小于等于 3.31β ，L-区的复合定域能大于或等于 5.66β 时，分子才可能有致癌活性。

由于K-区理论大致解释了当时已知的不多事实，因而一度被认为是结构-生理活性关系问题上的一项突破，但后来的实验表明，K-区理论的许多预言与实验事实是相矛盾的，且根据K-区理论提供的线索，合成出来的K-区环氧化物，总是致癌性较低，因而使人们对K-区理论产生了怀疑，渐渐失去了影响。

分析K-区理论未能获得成功的原因，主要原因是在于缺乏芳烃化合物在生物体内实际代谢过程的充分资料。这说明基于超热力学假定的理论计算必须参照实验事实加以修正和发展。但尽管如此，K-区理论在一定意义上开辟了将分子轨道理论用于生理活性研究上的可能的途径。

1.2.2 PAH在体内的代谢活化和湾区理论

多环芳烃（PAH）是一种预致癌剂（pre-carcinogen），须经微粒体酶代谢活化成为近致癌剂（proximate-carcino-