

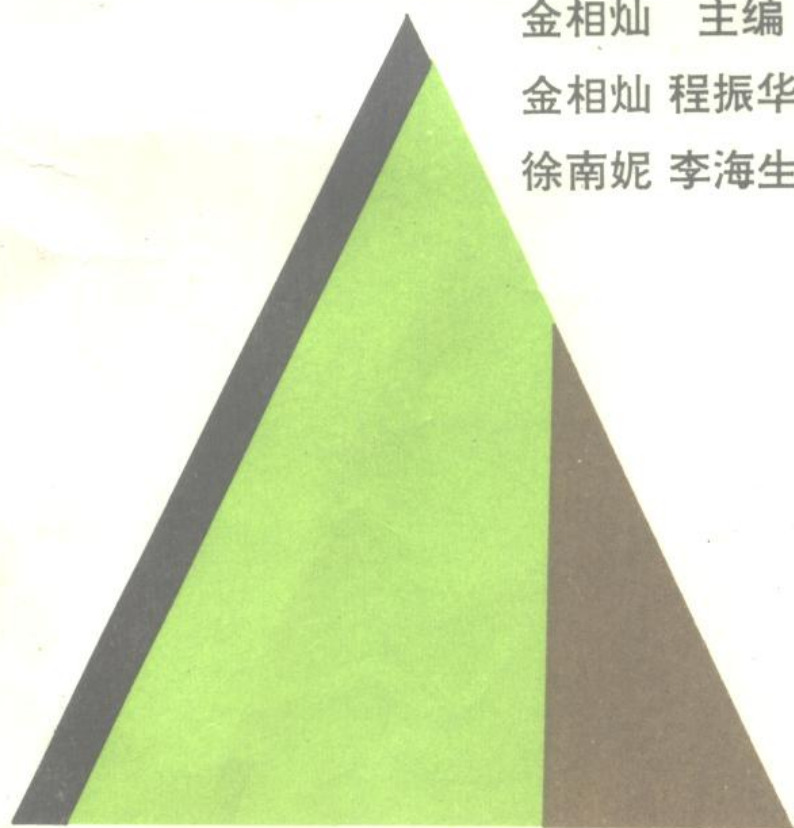
有机化合物 污染化学

—有毒有机 物污染化学

金相灿 主编

金相灿 程振华 编著

徐南妮 李海生



● 清华大学出版社

有机化合物污染化学

——有毒有机物污染化学

金相灿 主编
金相灿 程振华 编著
徐南妮 李海生

清华大学出版社

内 容 简 介

本书依据国内外在有机化合物特性研究方面的最新成果,介绍了有机化合物(主要是有毒有害物)在环境中的迁移转化行为和规律。就内容来说,是国内目前尚不多见的一本理论与实践性都较强的著作。全书分两部分:一是系统地阐述了有机化合物的种类、性质、分布及其在环境中迁移转化机理,二是对环境中常见的八大类有机化合物的性质、来源、产量、环境行为和归宿分别进行了讨论,并提供了一些有重要参考价值的参数与数据。本书可作为环境科研、教学、监测人员、大中专院校环境与化学专业师生的自学及培训教材。

有机化合物污染化学

——有毒有机物污染化学

金相灿 主编

金相灿 程振华 徐南妮 李海生 编著

责任编辑 曹淑贞

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

国防工业出版社激光照排室排版

清华大学印刷厂印装

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 10 字数: 250千字

1990年8月第1版 1990年12月第2次印刷

印数: 3001—4600

ISBN 7-302-00747-0/X·11(塑) 定价: 8.00元(塑)

ISBN 7-302-00748-9/X·12(精) 定价: 11.50元(精)

Preface

The deterioration environmental quality caused by large quantities and varieties of toxic chemicals has now become a problem of global concern. Many persistent chemicals are found in air, water, soil, and food, posing a threat to natural resources and human welfare. This threat may be expect to become even more serious under the immense impacts of population growth and utilization of natural resources if no appropriate measures are taken to counter these impacts. It seems evident that if we are to preserve a quality natural environment for future generations, we are pressed to find solutions to control the level of environmental pollution in accordance to some scientifically rigorous criteria.

A crucial step in establishing criteria for pollution control lies in our being able to characterize the physical and chemical processes which mediate the distribution, transformation, and accumulation of harmful chemical in environmental systems. Only with this understanding can effective technological designs be tailored to abate the level of pollution. Because of the need to assess many thousands of chemicals for their potential effects, it would be impossible to deal with each chemical on a one-to-one basis. It is therefore important for scientists to develop a property-behavior approach that will economically yield acceptable estimates for a wide variety of compounds based on some verified concepts and intrinsic properties of the compounds. This objective is a major focus of

current environmental research.

This book is organized to give students and nonspecialists a fresh look at the properties and processes as they relate to the environmental behavior and fate of organic compounds. More experienced professionals may also find this book to be instructive in its coverage and delineation of important subjects, such as sorption and bioconcentration processes. The editors make a judicious layout of book contents, beginning with classes of organic compounds and priority toxic compounds, followed by common physical chemical properties and important reference constants, properties and compositions of soil organic and mineral matter, theory for partition equilibria, adsorption and partition interactions, bioconcentration, and summary of the environmental behavior of each class of compounds in accordance with physical chemical properties. This organization should greatly assist the reader to gain a good perspective of the behavior of organic compounds. The diversity of the coverage and the orderly presentation makes this book a valuable text to students and those with interest to explore career opportunities in environmental research.

Cary T. Chion

U. S. Geological Survey, Denver, CO

序

种类繁多的有毒化合物使环境质量日趋恶化,这一现象使得全球为之瞩目。目前在空气、水、土壤和食物中发现的难降解化合物,已经威胁着有限的自然资源和人类健康。如果对人口增长和自然资源的利用不加以控制,后果则不堪设想。显然,为保护自然环境,造福子孙万代,按照客观科学规律去寻求多种环境污染控制途径,已经成为当务之急。

建立污染控制标准,关键在于弄清环境系统中有害化合物的分布、转化及积累的物理化学过程。只有这样,才能采取有效的技术措施,以降低污染。这就需要为数以千计化合物的潜在影响进行评价,但是如果采用逐一分析的方法显然是不现实的。因此,客观上要求科学家们建立一套“性质—行为”的方法,即根据各类化合物的已知理论和固有性质,迅速有效地对其做出令人满意的评价。这一目标是当前环境研究工作的核心。

本书是为学生及非专业人员而编写的,观点新颖,见解独特。作者对吸附作用、生物富集过程等重要课题的阐述颇具新意。因而即使对于经验丰富的专业人员,该书也很有参考价值。

该书编者在内容安排上颇具匠心,开篇介绍了有机化合物和重要有毒化合物,继而分别就它们的一般物理化学性质和重要参考常数、土壤有机物及矿物的性质与成分、分配均衡理论、吸附与分配的相互关系,生物富集以及各类化合物环境行为等内容做了详细阐述,这种编排方式有助于读者更好地了解有机化合物的行为特征。

本书内容涉及面广泛,编写层次上循序渐进,是一本有价值的教科书,可供有关学生和有志于环境研究的工作人员使用。

Cary T. Chou

前 言

有机化合物污染化学(或称有毒有机物污染化学)是环境科学的分支,是一门新兴的正在发展的学科。我国目前尚缺乏这方面的专门书籍,因此人们至今还不能对它的研究对象、任务和内容等作出确切的论述。该书也只能着重介绍目前国际上最新的研究思路和成果,以促进我国有机化合物环境化学研究的发展。

随着近代工业,尤其是有机化工、石油化工、医药、农药、杀虫剂以及除草剂等生产工业的迅速发展,有机化合物的产量和种类与日俱增,其污染的程度和范围令人惊叹。特别在发达国家和地区,有毒有机化合物对环境的危害和污染已成了当今世界上“三大环境问题”之一。在我国,有毒有机化合物污染也相当严重,但是对它的调查研究工作尚处于起步阶段,即有机化合物的调查、优先监测物的筛选、分析方法的建立以及有毒化学品登记等,远远不能满足环境部门管理的需要。为此作者编写了该书,供高等院校与环境科学有关的各专业高年级学生或研究生作为学习参考书,也可作为从事有机化合物研究、监测人员的工作参考书。

本书以介绍有机化合物在环境中的迁移转化行为为主要内容。在这方面,美国著名环境学家 C. T. Chiou 博士作了大量开拓性研究工作。对有机化合物在土壤中的分配理论,在水生生物体内的富集作用,以及环境条件对其行为的影响等方面作出了卓越的贡献,成为当今世界上在有机化合物环境行为研究方面的学术带头人,因此在该书中,我们详尽地介绍了 C. T. Chiou 博士的研究成果和观念,我们相信同行和读者阅后会感到耳目一新。同时,编者还

收集和介绍了其它一些著名环境科学家的观点和研究成果,试图把国际上许多崭新思维和研究结果系统地向国内同行和读者加以介绍。因此,可以说该书是国内阐述有机化合物在环境中行为方面的比较系统和深入的书籍之一。

本书的主要内容分两部分,一是比较全面系统地阐述了有机化合物的种类、性质、分布及其与环境条件的联系,阐述了有机化合物在环境中的各种迁移转化机理,如:吸附、分配、光解、生物富集、水解、生物降解以及挥发等过程;二是分别对环境中常见的八大类有机化合物进行了分门别类的讨论,其中包括多氯联苯及有机氯杀虫剂、酚类化合物、卤代烃及单环芳香烃、多环芳香烃、多氯代二苯并-P-二恶英、邻苯二甲酸酯、除草剂、氨基甲酸盐类杀虫剂和有机磷杀虫剂的性质、来源、产量、环境行为以及在环境中的分布等,各部分内容都反映了有机化合物在环境中的各种行为和归宿,并提供了许多有重要参考价值的数据和参数。全书以阐明基本机理为主,注意反映当前最新研究进展和成果,并结合我国实际介绍了国内学者的研究成果。

在本书的写作过程中,得到南京大学环科系许鸥泳教授的帮助,提出了许多宝贵意见;中国监测总站周文敏高级工程师为本书提供了最新研究成果和很有价值的资料文献,中国环科院水所苏睿和刘文祥二位同志在编写过程中给予了帮助,清华大学出版社曹淑贞同志为本书出版进行了认真细致的编辑加工,陈维敏同志为本书译了“序”,并参加了部分编辑工作,在此作者一并予以致谢。

本书内容涉及领域广泛。由于编者水平所限,书中必然会有许多错误和不当之处,敬请广大读者批评指正。

编 者 1989年10月

目 录

序

前言

第一章 有机化合物的种类	1
第一节 有机化合物	2
第二节 有机化合物的来源	4
第三节 环境中常见的有机化合物	9
第二章 有机化合物性质和分类	25
第一节 有机化合物的一些性质	25
第二节 有机化合物的主要环境参数	33
第三节 有机化合物的主要反应过程	42
第四节 有机化合物的分类	46
第三章 土壤有机质和矿物质	50
第一节 土壤有机质	51
第二节 土壤矿物质	67
第四章 有机化合物的分配理论	73
第一节 分配理论	73
第二节 分配系数之间的关系	85
第五章 有机化合物的吸附反应	101
第一节 吸附的概念	101
第二节 非离子性有机化合物的分配作用	108

第三节 非离子性有机化合物的吸附作用	117
第六章 土壤有机质、粘土矿物及湿度	
在非离子性有机化合物吸附中的作用	122
第一节 土壤有机质在吸附中的作用	122
第二节 粘土矿物对吸附的影响	135
第七章 生物富集作用和其它迁移转化作用	159
第一节 生物富集作用	159
第二节 光解作用	167
第三节 水解作用	171
第四节 生物降解过程	174
第五节 挥发过程	179
第六节 共代谢	187
第八章 多氯联苯和有机氯杀虫剂	188
第一节 主要物理、化学性质	188
第二节 产品、用途和特征	189
第三节 在环境中的迁移	194
第四节 在环境中的分布	199
第九章 氨基甲酸盐类杀虫剂和有机磷杀虫剂	199
第一节 主要物理、化学性质	199
第二节 用途、产量和特征	210
第三节 在环境中的迁移	214
第四节 在环境中的分布	217
第十章 除草剂	220
第一节 主要物理、化学性质	220
第二节 用途和产量	224

第三节	在环境中的迁移	226
第四节	在环境中的分布	232
第十一章	卤代脂肪烃和单环芳香烃	234
第一节	主要物理、化学性质	234
第二节	用途、产量和特征	236
第三节	在环境中的迁移	242
第四节	在环境中的分布	248
第十二章	酚类化合物	250
第一节	主要物理、化学性质	250
第二节	用途、产量和特征	251
第三节	在环境中的迁移	255
第四节	在环境中的分布	262
第十三章	邻苯二甲酸酯	266
第一节	主要物理、化学性质	266
第二节	用途、产量和特征	268
第三节	在环境中的迁移	271
第四节	在环境中的分布	274
第十四章	多氯代二苯并-P-二恶英	276
第一节	主要物理、化学性质	276
第二节	用途、产量和特征	277
第三节	在环境中的迁移	280
第四节	在环境中的分布	283
第十五章	多环芳香烃	287
第一节	主要物理、化学性质	287
第二节	用途、来源、特征	290

第三节	在环境中的迁移	294
第四节	在环境中的分布	302

第一章 有机化合物的种类

随着近代工业的发展,有机化合物的排放与日俱增,其污染遍及全球的各个角落,如河流、湖泊、海洋以及地下水等。甚至在一些人类涉足稀少的地区,如南极、高山雪地等,也可觅其踪迹。据1989年的报告报道,美国37个州的水体中有毒化学物质达到“抬升水平”,19个州的大约6500海里长的河流遭受有毒化学物质的严重影响,近二十万九千多亩的湖泊水域已受到有毒化学物质的威胁。在我国,近年来也同样面临着有机化合物污染的挑战,一次次的有毒有机化合物的污染事件,一场场催人泪下的公害诉讼案屡见不鲜。例如:山西省曲沃县景明村世代饮水泉被有毒废水污染,使得46.7%的人身患疾病;河北省钟祥县竹皮河由于有机废水的排放,致使鱼虾绝迹、农田荒芜,疾病横生;江西九江市硫酸溢出泄漏,大气污染,臭气熏天……。

可见有机化合物正悄悄地污染着局部环境,以至整个人类环境。有的学者警告说,这些物质进入土壤、水环境,积累在植物和动物组织里,甚至进入生物生殖细胞,破坏或者改变决定未来的遗传物质。无怪乎,西方的发达国家把有机化合物的污染列为当今世界上“三大环境问题”之首。

第一节 有机化合物

一、有机化合物概述

有机化合物就是碳化合物,绝大多数有机化合物中都含有氢,

有机化合物中除了碳和氢以外,常见的元素还有氧、氮、卤素、硫和磷。

典型的有机化合物一般都可以燃烧,挥发性较大,通常以气体、液体和低熔点固体的形式存在。有机化合物通常不易溶解于水,它们的化学反应一般进行得比较缓慢,上述这些性质基本上反映了大多数有机化合物的特征。但它们并不是有机化合物的绝对标志,比如有的有机化合物不能燃烧,或熔点很高,有的有机反应可以爆炸式进行。

有机化合物与无机化合物在性质上的差异,主要表现为分子中化学键的特性不同。一般有机化合物是以共价键结合起来的,而典型的无机化合物则是以离子键结合起来的。

有机化合物的数目特别多,并且增加得很快,已知的有机化合物的数目在 1880 年约为 1.2 万种,1910 年约为 15 万种,1940 年约为 50 万种,1978 年约为 500 万种,目前已知的有机化合物约为 700 万种,而且每年新增加的化学品亦有成千上万种。

碳化合物数目特别多的原因,首先是 由于碳原子互相结合的能力很强。一个分子可以含有的碳原子数目,几乎没有限制。其次是因为碳化合物中异构现象非常普遍。当然最重要的是近代化工、石油、农药、杀虫剂、除草剂以及化肥等工业的迅猛发展,新产品、新品种不断产生。人类的文明促使有机化合物的家庭成员日趋庞大。

有毒有机物一般是指通过它的本身及其化学组成对生物生命或人体健康造成危险的有机化合物,这类物质一般具有阻值,即在一定浓度限度以上均有毒性,因为它们内含一些具有危害性的功能团,会抑制或破坏生命组织的功能。此外,还有一些有毒有机物在低浓度范围内,也会对人体和生物体产生严重的影响,有时甚至是不可逆的。因此,对这类有机化合物很难予以恰当的利用、处理和控制。

二、有机化合物的毒性

有机化合物很容易在生物体中累积起来,并通过各种途径危及人类。在美国,监测和评价有毒有机物的普遍方法之一,是评价它们对水生生物和人体健康的影响。据美国 33 个州的报道,在鱼体组织中普遍检出有毒有机化合物,其中 21 个州的鱼体内有毒有机物浓度超过食品和药物管理机关(FDA)规定的标准。在威斯康星州,多氯联苯(PCBs)是食用鱼类污染的主要毒物,在密西根湖和 Sheboygan 河和 Onion 河中,鱼体组织中 PCBs 的含量超过了 FDA 规定的水平,有的浓度甚至极高。在阿肯色州,从 1978 年到 1979 年,发现 Bayou—Meco 河的 176 海里长的河段受到高毒性的二恶英(Dioxin)的严重污染,在维谷尼亚的西南部 Votston 河北支流的 81 海里长的河段遭受有机汞的污染。

有机化合物进入生物机体后,其毒性作用机理大致可分为两种:(1)毒性来自有机化合物本身特定的化学结构。如:烷基和有机磷酸盐、氯丹、安德蔡、对硫磷等,其毒性作用相当于物质所具有的生理作用,物质的生理作用浓度与该物质进入机体的量成比例。当物质的浓度特别低时,则不显示出任何作用,这种量称为无作用量。但是当有机化合物进入体内的浓度超过阈值时,即开始出现它的固有生理作用,如果有机化合物的进入量进一步增加而达到致死量时,生物机体就无法维持正常的代谢功能,就会威胁生命,最后导致死亡。若这一类生理活性物质进入体内,被生物代谢、转化,并随物质的极性作用而排出体外,致使生物体内的有机化合物浓度下降,中毒症状也随之好转,这种毒性通常称为单纯性急性毒性。(2)有机化合物进入生物机体后,在生物代谢酶与极化过程中,产生具有较强反应能力的不稳定中间体的代谢产物,其一部分与蛋白质、核酸等细胞高分子成分发生共价结合,产生不可逆的化学

改性,因此即使生物体将有机化合物的高分子完全排泄到体外,其与高分子结合所产生的中毒作用,也会以后遗症的形式出现。蛋白成分的化学致性,可导致组织发生坏死和变态反应等。而核酸的化学致性,则可破坏细胞正常的信息传递,引起细胞死亡或突变,导致组织出现肿瘤。这就是所谓的“三致效应”。

另外,还有一部分有机化合物在生物体内能转变成另一种比原先物质毒性更强的物质,从而对生物机体产生毒害作用,如:氯丹的成分之一——七氯,在土壤中及植物、动物的组织内能将其转变为一种化学性质不同的物质——环氧七氯,它比原来的化合物的毒性强四倍。

第二节 有机化合物的来源

大量资料表明,水环境中有机化合物,主要来源于工业、农业、矿山等人为的生产活动和生活活动。当然也有部分来源于自然环境。据美国近年的统计,由自然界来源造成有毒有机物上升趋势的有 13 个州和地区,而因人为活动引起其上升的有 83 个地区和州,即后者占 86%(图 1-1)。

在人为来源中,城市工业、矿山及其它工业引起的有毒有机物上升的有 47 个州和地区,沉积物中有毒化学物释放引起的有毒有机物上升的有 13 个州。可见在人为活动中,工业活动产生的有毒有机化合物占多数,其次是沉积物中有毒有机化合物的释放及农业操作中有毒有机化合物的流失等(图 1-2)。

农药和除草剂是美国农业生产中普遍使用的药剂,它们进入水体造成的环境污染也是美国一个主要的环境问题。据报道,目前美国有 25 个州农药达到“抬升水平”,氯丹和 DDT-d 及其代谢物是一些州的最常见的有毒物质。