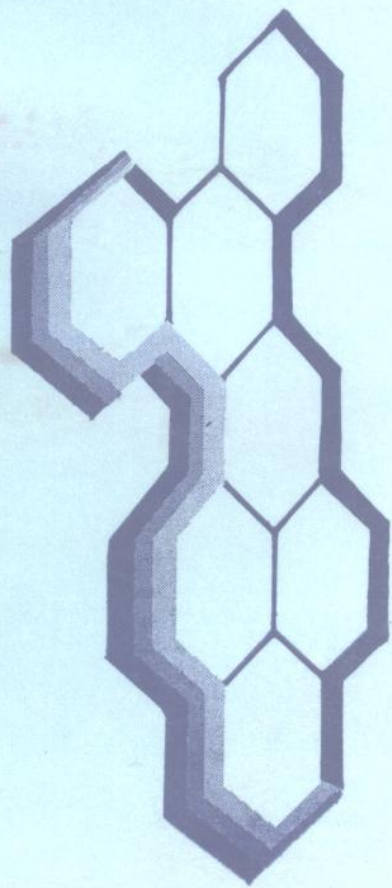


环境有机污染 化学

唐森本 王欢畅

葛碧洲 朱晓云

编著



冶金工业出版社

环境有机污染化学

唐森本 王欢畅 编著
葛碧洲 朱晓云

KG05/12



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
1995

图书在版编目(CIP)数据

环境有机污染化学/唐森本等编著,-北京:冶金工业出版社,
1995

ISBN 7-5024-1777-X

I. 环… II. 唐… III. 环境污染化学:有机化学 IV.X131

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 17066 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

有色曙光印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1996 年 4 月第 1 版,1996 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10.25 印张; 271 千字; 322 页;1—2000 册

16.90 元

10.9514
4

前 言

从本世纪 60 年代开始至今,我们一直致力于与人体健康有关的环境化学方面的教学和科研工作。在实践中认识到,人类生存的环境正在受到来自天然的和人为的污染威胁。环境污染包括有机污染和无机污染,而有机污染比无机污染范围更广、污染物更多、带来的危害更严重。同时,由于有机污染物在环境中变化迅速,其检测方法受科学技术进步的严重制约。与无机污染相比较,研究有机污染物的化学行为、检测手段以及控制方法的难度就大多了。

随着国家经济建设的发展和环境保护工作的深入,今后环境化学工作之重点将转向研究有机污染物的分离检测方法、化学行为以及控制技术方面。为此,我们将几十年来收集的资料以及实际工作中的研究成果等编著成书。其中第一、五、七章由唐森本执笔,第二、三、六章由王欢畅执笔,第八、九章由葛碧洲执笔,第四章由朱晓云执笔。最后由唐森本统编。脱稿后,该稿曾作为环保专业硕士研究生的教材,经多次使用,反映良好。

鉴于我们的水平所限,不妥之处,在所难免,恳请读者批评指正。

编者

1995. 12

原书作者简介

巴巴拉·沃德 (Barbara Ward), 著述甚多, 其作品有《改变世界的五种理想》、《印度和西方》、《富国与穷国》、《民族主义与意识形态》以及《高低不平的世界》等。沃德女士是哥伦比亚大学艾伯特·施韦策“国际经济发展”讲座的教授。她的丈夫罗伯特·杰克逊爵士是经济学家, 联合国发展规划的高级顾问。

雷内·杜博斯 (René Dubos) 是著名的微生物学家和实验病理学家。他因富于著述又成为著名的科学人文学家, 其作品有《人类适应性》、《人类、医学和环境》、《人类是这样一种动物》等, 后者使他于 1969 年获得了帕利策奖。他的另外两部著作——《理智的觉醒: 人类的科学》和《内心的上帝》也于 1972 年问世。他在洛克菲勒大学任职 44 年, 1971 年退休, 但继续从事写作和讲学工作。

目 录

第一章 总论	(1)
第一节 环境有机物质.....	(1)
第二节 环境有机污染.....	(8)
第三节 有机污染物在环境中的化学行为.....	(20)
第四节 有机污染物对人体健康的危害.....	(24)
第二章 气体有机污染	(36)
第一节 空气环境的有机本底及物质循环.....	(36)
第二节 空气有机污染源和污染物.....	(42)
第三节 空气有机污染的光化学反应.....	(57)
第三章 水体有机污染	(75)
第一节 天然水中的有机化合物.....	(75)
第二节 污染水体中的有机化合物.....	(78)
第三节 水体中有机污染的化学过程.....	(104)
第四章 霉变污染	(121)
第一节 食物的霉变过程.....	(121)
第二节 食物中毒.....	(128)
第三节 环境中的亚硝基化合物.....	(143)
第四节 黄曲霉素.....	(152)
第五章 环境腐植质及腐植化过程	(158)
第一节 环境腐植质的来源与特性.....	(158)
第二节 腐植物质与金属离子的反应.....	(175)
第三节 腐植质的降解及其对环境的影响.....	(183)
第六章 合成有机污染物质	(198)
第一节 表面活性物质.....	(198)
第二节 合成多聚体.....	(202)
第三节 添加剂.....	(206)
第四节 有机农药.....	(210)

第五节 生物毒素·····	(218)
第七章 环境有机污染的综合指标分析·····	(221)
第一节 环境水体氧状况分析·····	(221)
第二节 水体营养状况分析·····	(228)
第三节 有机污染物的常规分析·····	(235)
第四节 环境样品的富集与常规分离·····	(239)
第八章 有机污染物的色谱分析·····	(244)
第一节 有机污染物的气相色谱分析·····	(244)
第二节 有机污染物的液相色谱分析·····	(268)
第三节 离子色谱技术·····	(285)
第九章 有机污染物的鉴定分析·····	(293)
第一节 红外吸收光谱分析·····	(293)
第二节 核磁共振波谱法·····	(298)
第三节 质谱分析·····	(305)
参考文献·····	(321)

第一章 总 论

环境是由物质组成的,物质则是由各种元素以及它们彼此的化合物组成的。人类生存的环境绝大部分是由有机化合物组成的。根据迪更斯(Degens)1965年计算,地壳中有机物质约为 3.8×10^{15} t,其中煤和石油仅为 6×10^{12} t 和 0.2×10^{12} t,分别占总有机物质的 1/500 和 1/16000。据美国《化学文摘》中记载的化学物质已达 600 万种之多。其中有机物质数目特别多,并且增加很快。已知的有机化合物的数目在 1880 年约为 12000 种,1940 年约为 500000 种,1961 年约为 1750000 种,目前有机化合物数目在五百万种以上。这么多的有机化合物,大部分对人类是有用的,部分是有害的。随着工业的迅速发展,有很多有机化合物在环境中聚集,形成污染物,对人类生存和生活带来威胁。

第一节 环境有机物质

一、环境有机物质的组成与分类

有机化学是随着人们生产生活的发展而发展起来的。我国在两千年前的汉朝,就发现了煤和石油的用途,《汉书·地理志》上记载:“豫章出石,可燃为薪”;“高奴具有消水(指石油)可燃”;《博物志》上记载:“杜康造酒”等等。但是有机化学作为一门科学,那才是 19 世纪中叶以后形成的。在我国经济飞速发展的今天,与有机化学有密切关系的工业如食品工业、农药、医药、高分子材料、燃料、炸药、基本有机合成工业等都是国民经济重要的不可缺少的工业部门。

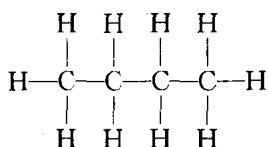
有机化合物就是碳化合物。绝大多数有机化合物中都含有氢。除此而外,有机化合物中常见的元素还有氧、氮、卤素、硫和磷等。有些简单的碳化合物,如二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐等,因与无机

化合物相似，一般把它们看作为无机化合物。

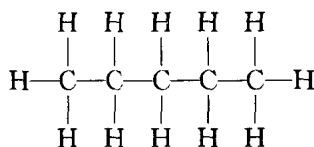
虽然有机化合物的种类繁多，结构复杂，但是有机化学有它严整的系统，根据碳原子连结成骨架的类型，有机化合物可分为以下三大类。

1. 开链化合物

在开链化合物中，碳原子相连成链而无环状结构。因油脂中含有这种开链结构，故又叫做脂肪族化合物。例如：



丁烷

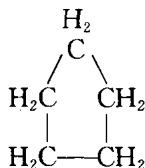


戊烷

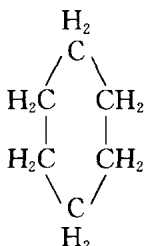
2. 碳环化合物

碳环化合物中含有完全由碳原子组成的碳环，它又可分为两类：

(1) 脂环族化合物。不含苯环的碳环化合物都属于这一类，因它们的性质与脂肪族化合物相似，因此叫做脂环族化合物。例如：

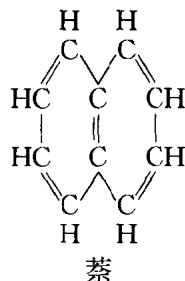
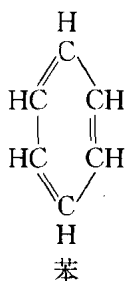


环戊烷



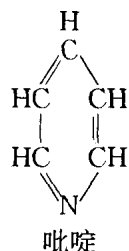
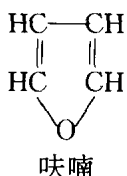
环己烷

(2) 芳香族化合物。该化合物具有双键，大多数含有苯环。例如：



3. 杂环化合物

杂环化合物具有闭合的碳链,但其中除了碳原子外,还有其他元素的原子参加,如氧、氮、硫等。例如



在以上三类化合物中,把许多原子连在一起的原子团可以看作一个单位,称做官能团,或者叫做基。

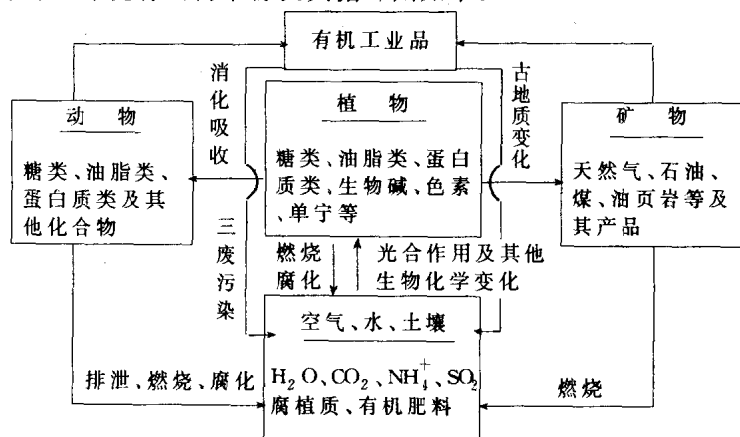
一些官能团的名称如表 1-1 所示。

表 1-1 一些官能团的名称

化合物的类别	官 能 团	
烯 烃		双键
炔 烃		三键
醇或酚		羟基
醛或酮		羰基
羧 酸		羧基
胺		氨基
磺 酸		磺基
硫醇或硫酚		巯基

二、环境有机化合物的来源

环境有机化合物的来源有两个方面,天然来源与人工合成。天然来源可分为植物、动物、矿物三大方面。植物经光合作用以及各种生物化学变化,利用二氧化碳及含氮无机化合物合成淀粉,纤维素、脂肪、蛋白质及其他物质。动物以植物里的有机物质为营养物质,经消化吸收又合成为动物体内所需要的种种物质。天然气、石油及煤等是有机物质的矿物质来源。人工合成的有机物质是上述三方面来源的有机物质经分解合成后的有机加工品,包括各种聚合物。环境有机物来源及其循环图如下:



三、人类生存所需要的有机物质

从化学的观点来看,人体是由各种不同的化学物质组成的,其中水约为 61%,蛋白质约为 18%,脂肪约为 17%,无机盐约为 4%,碳水化合物、维生素等仅占微量。各组织的组成也不一样,例如肌肉组织中约含 75%的水、20%的蛋白质和 3%的脂肪;骨骼中约含 20%的水、30%的蛋白质、45%的无机盐和很少的脂肪。以元素而论,人体中含有几十种化学元素,其中碳占 18%,氢 10%,氧 65%,氮 3%,钙 2%,磷 1%,钾 0.35%,硫 0.25%,钠 0.15%,氯 0.15%,镁 0.05%。这些元素加在一起,占人体总重量的 99.9%以上。

通常认为,碳水化合物、脂肪、蛋白质、维生素、无机盐和水这六大类物质,是人体赖以生存的营养物质。其中碳水化合物、脂肪和蛋白质称为供能物质,是植物光合作用的产物,实际上是一种贮存太阳能的形式,无论在体外燃烧还是在体内氧化,最终产物均是二氧化碳、水、氨和氮及能量。碳水化合物释放的能量约为17162.6 J/g,脂肪释放的能量约为39557.7 J/g,蛋白质释放的能量是23650.9 J/g。由于食物中碳水化合物、脂肪和蛋白质,在体内吸收并不是百分之百的(碳水化合物平均吸收率为98%,脂肪为95%,蛋白质为92%),因此,这三种供能物质在体内实际释放的能量为:碳水化合物16744 J/g,脂肪37674 J/g,蛋白质16744 J/g。

当人体内能量不足时,就要进食。因此人类生存直接依赖的绝大多数是有机物质。可以想像,如果没有有机物质,也就不可能有人类的生存。

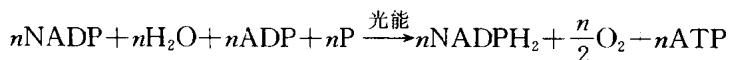
人类生存除直接依赖环境中植物、动物和微生物合成的有机物质外,还间接的要依赖于有机化学工业,包括石油、农药、杀虫剂、除草剂、医药以及其他工业。它们有的可保证人们的健康,有的可保证供给人类食物来源的植物正常快速生长,有的可供给人们衣、住、行的生产用品和生活用品。

四、有机物质在环境中的循环

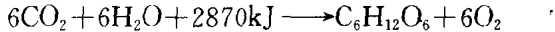
自然界的物质循环可以看作是有有机物和无机物之间的物质循环。目前,认识较深的有以下四个循环。

1. 碳、氢、氧的循环

植物的光合作用是有机物自然循环中的一个重要环节。在阳光下,绿色植物吸收二氧化碳和水合成碳水化合物等有机物,同时释放出氧。光合作用实际上有两个反应过程。首先是光反应过程,叶绿素吸收太阳能,把ADP转化为相应的ATP,同时由辅酶Ⅱ(即NADP)从水分子中取得H原子,从而转化为NADPH₂,并释放出O₂,即:



第二是暗反应过程,由 NADPH_2 供给 H 原子,ATP 供给能量,使 CO_2 转化为碳水化合物,总的反应过程可写成:



光合作用只有在有日光时进行。每年地球上大约有 $2\sim 3\times 10^{10}\text{t}$ 的 CO_2 被植物转化为有机物。绿色植物相当一部分以落叶枯死的形式,在土壤和水体中由微生物降解,最后又转化为 CO_2 和 H_2O ,回到无机界。还有一部分植物的叶子和种子则作为草食动物的食物,草食动物又进一步作为肉食动物的食物。动物把有机体作为能量和生长繁殖机体的养料,把分解有机物的产物 CO_2 排入大气中。动物也把有机物消化并重新组合成各种各样复杂的有机物,把代谢产物和没有被吸收的废物排泄出去。这些排泄物和动物死后的尸体,必须经微生物降解,最终形成 CO_2 和 H_2O 。

2. 氮循环

氮是仅次于碳、氢、氧的有机元素。氮在空气中占 79%,来源丰富,但它不能由绝大多数生物直接利用。因为空气中的 N_2 以三个共价键相结合为 $\text{N}\equiv\text{N}$,如果要把它分开为两个氮原子需要很大能量(约 $669\times 10^6\text{J/M}$)。地球上只有少数细菌和蓝藻能把空气中的 N_2 固定下来并能转化为氮化物,这种过程称固氮作用。固氮作用把 N_2 转化为 2NH_3 ,植物利用 NH_3 可合成蛋白质。植物被动物食用后,氮又成为动物蛋白质的组成部分。

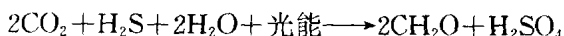
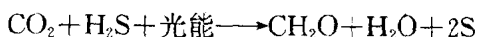
植物和动物蛋白质在自然界中经微生物分解,经氨化和硝化过程,产生的 NH_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 都可被植物重新利用,进行同化作用。在缺氧的条件下,一些厌氧细菌把 NO_3^- 和 NO_2^- 作为呼吸作用的受氢体,产生还原反应,从而产生 NH_3 、 NO_2 和 N_2 ,又回到大气中,这就是反硝化作用。

3. 硫循环

硫是构成蛋白质的第五种基本元素,它决定着蛋白质分子的立体结构,但含量相对较少。生物首先从水中的 SO_4^{2-} 中获得硫。硫在生物体中的主要化合物是胱氨酸和蛋氨酸。硫是以 R-SH 基形式存在的,其中硫为负二价。若从 SO_4^{2-} 中正六价的硫转为 R-

SH 中的负二价,需要获得 8 个电子的生物还原过程,此时需要多种酶和辅酶参加。多种细菌、藻类和植物都可完成这一过程。

植物、动物及其排泄物在分解腐烂过程中,含硫的蛋白质及氨基酸在氨化过程中也分解出 H_2S 。 H_2S 中的硫也是负二价。在有氧条件下, H_2S 可发生生物化学氧化。硫磺菌和硫化菌可把它转化为 SO_4^{2-} 或元素 S。在厌氧条件下,各种硫酸盐还原菌可进行反硫化作用, SO_4^{2-} 作为受氢体而形成 H_2S ,在后一种情况下,水中不仅出现臭味,而且水呈黑色(因有硫化物存在)。有一类硫化菌能够利用 H_2S 进行光合作用,可在无氧条件下进行氧化反应,它相当于绿色植物光合作用中的 H_2O ,基本反应式如下:



4. 磷循环

磷也是生物体的必须元素,它虽然不包含在蛋白质的主要组分之内,但在生物代谢作用及实现能量的储存和输送中,如 ADP 和 ATP 中都含有磷。此外,它是神经和骨骼中的重要成分。由于生物体内磷的需求浓度高于周围环境,而生物可利用的磷只能来自水溶性的正磷酸盐,正磷酸盐又易于与钙、铁和铅等结合为不溶性沉淀物。所以,在生物界中磷的需要常感不足。磷不能挥发到大气中,它在生物圈循环只涉及到水圈。生物的生长、繁殖、死亡和分解过程,也就是磷在生物圈中浓集、利用、分解而又回到无机界的过程。岩石中的含磷化合物经过侵蚀而溶解到水中,径流入海,从海生动植物中再回到陆地,参与磷的生物圈循环。

天然水中的磷来自于矿石风化侵蚀、淋溶、细菌的同化和异化作用、农业上使用的磷肥、污水以及洗涤等。可溶性磷化合物有:正磷酸盐 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- ,聚合磷酸盐 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 、 HP_3O_9^- 和 CaP_2O_7^- ,有机磷酸盐中的葡萄糖-6-磷酸,2-磷酸甘油酸和磷肌酸等。有机磷化合物中可溶性的约占 30%。

第二节 环境有机污染

环境有机污染是指有害有机物质在环境中聚集,危害人们的生存健康。环境有机污染有自然的原因,也有人为活动的原因,且以后者为主。

一、有机污染源

有机污染源包括工业污染源、交通污染源、农业污染源与生活污染源。

1. 工业污染源

现代工业生产,会产生废水、废气、废渣,也会跑、冒、滴、漏工业原料和有机生产品,可以设想,有多少种有机原料,有多少种有机产品,就有多少种有机污染物,表 1-2、表 1-3 列举了几种大气、水体中的有机污染物。

表 1-2 大气中主要有机污染物

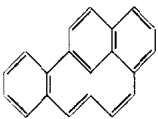
污染物名称	化学符号	工业来源	自然来源
碳氢化合物	C_mH_n	化石燃料燃烧 机动车尾气 溶剂蒸发	CH_4 : 来源水田、沼地、矿井 萜烯: 植物呼吸, 细菌分解
光化学烟雾		汽车排气 石油化工废气 在光照射下产生光化学烟雾	
硫化氢	H_2S	石油、化工生产过程 污水处理厂	火山活动 沼泽地
氨	NH_3	氮肥生产 废弃物处理	土壤、海洋中含氮动植物的细菌分解
苯并(a)芘		炼焦 锅炉排气 沥青烟气 汽车尾气	
甲硫醇	CH_3SH	牛皮纸浆、染料 有机合成等	
甲 醛	$HCHO$	甲醛厂、塑料、造纸、制革、医药等工业	

表 1-3

工业废水中的有害有机物质

名 称	化学符号	工 业 来 源
化学耗氧量	COD	各种有机工业废水
生物化学需氧量	BOD	各种有机工业废水
溶解氧	DO	各种有机工业废水
石油类		石油、化工工业、塑料、制药业、炼焦及冶炼工业
苯酚	C_6H_5OH	炼焦、化工、化肥、农药生产
苯 二甲苯	C_6H_6 $C_6H_4(CH_3)_2$	石油裂解、焦化、农药、塑料生产
苯胺	$C_6H_5NH_2$	染料、塑料、医药、合成橡胶及树脂生产
有机氯农药		农药生产

工业生产过程所需的动力、热能、电能主要来自燃料的燃烧。燃料有油、煤、燃气等。燃烧不完全就会产生各种碳氢化合物。其他各种有机工业也会排放出有机污染物,特别是有机农药和塑料工业会给环境带来较大的有机污染。所以认为工业生产是最大的有机污染源。

2. 交通运输污染源

交通运输污染源是指汽车、飞机、船舶等造成的污染。主要是:
(1)汽油、柴油燃烧不完全所引起的有机污染,特别是汽车尾气已成为都市一个重要污染源;(2)运送有毒有害物质的泄漏和清洗船体及污水所引起的有机污染。近年来,公海上油船污染已引起人们的很大注意。

随着工业的迅速发展,世界各国汽车产量增加很快,现在已达4亿多辆。汽车使用内燃机,内燃机燃烧所产生的有害气体是汽车的主要污染源,由于是从汽车后通过气管排出的,所以汽车排放的废气称为尾气。尾气成分包括一氧化碳、氮氧化物、烟气和碳氢化合物,此外还有少许二氧化硫、醛类($RCHO$)、苯并(a)芘等有害气

体。60年代美国每年向大气排放有害气体约为3.4亿吨左右,其中汽车排放的有害气体占总排放量的60%。

3. 农业污染源

农业有机污染源主要是指农药污染、农业用水和农业废弃物污染。

农田使用农药,只有10%粘附在作物上,其90%则通过各种方式扩散出来,扩散的方式有溶解,悬浮于水体,飞散在大气中,流入江河湖海,随水蒸汽蒸发进入大气,再被雨水淋溶,降落至地面。

农药进入水体后,首先溶解于水体中。不同的农药,其溶解度不同,例如在25℃时丙体六六六为7900ppb,狄氏剂为195ppb,艾氏剂为180ppb,而DDT仅为25ppb。同时,水中的悬浮体可以吸附水中的农药,还可随沉降物一起沉降于底泥中,较难分解。

农药进入土壤后,一部分通过蒸发散发于大气中,一部分渗透到下层,污染地下水。但大部分保留于土壤表层,并在生物之间进行吸收转移。

农业退水包括灌溉田的排水和畜圈洗涤水。这两种水氮、磷含量高,可溶解的有机化合物多,例如牛圈水生化需氧量高达4300mg/L,猪圈水生化需氧量高达1300mg/L。这些有机物排到环境水体中去,经氨化作用形成氨,再被亚硝酸盐和硝酸盐细菌作用,形成亚硝酸盐和硝酸盐,常常引起浅层地下水和水井污染。我国的广大平原古农业区域,由于长期农业有机污染的结果,使含氮有机物矿化后渗入地下水中,形成这些地区特有的“肥水”,其硝态氮高达15~50g/m³,有的甚至高达500g/m³,作为含氮肥料,有明显的增产效果。农业退水也严重影响自来水。

农业废弃物和城市垃圾一样,会污染环境。其堆放场是地表水体有机污染的主要来源之一,垃圾场沥滤水的有机污染主要来自植物的分解,如:脂肪酸、芳香酸、苯酚、萜烯化合物等。在一些堆放较长的垃圾场,其下土壤都被有机物饱和,同时污染物还会沿地下水流向扇形扩散。例如,在距某垃圾场800米处也能检测出种类繁多的有机污染物。