



第六章 典型污染物 在环境各圈层 中的转归与效应



Chapter Six

Transfer, transformation and effect of classic pollutants in environment spheres



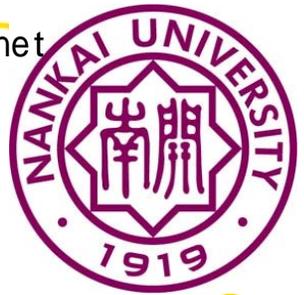
第一节 重金属元素

Hg

Cd

Cr

As



一、汞 Mercury

1、环境中汞的来源、分布与迁移

来源与分布

汞在自然界的浓度不大，但分布很广。主要开采应用后绝大部分以三废形式进入环境。

据统计，目前全世界每年开采应用的汞量约在 1×10^4 t以上，其中绝大部分最终以三废的形式进入环境。据计算，在氯碱工业中每生产1t氯，要流失100—200g汞；生产1t乙醛，需用100—300g汞，以损耗5%计，年产 10×10^4 t乙醛就有500—1500kg汞排入环境。





➤ 迁移转化

与其他金属相比，汞的重要特点是能以零价的形式存在于大气、土壤和天然水中，这是因为汞具有很高的电离势，故转化为离子的倾向小于其他金属。

一般有机汞的挥发性大于无机汞，有机汞中又以甲基汞和苯基汞的挥发性最大。无机汞中以碘化汞挥发性最大，硫化汞最小。气相汞的最后归趋是进入土壤和海底沉积层。



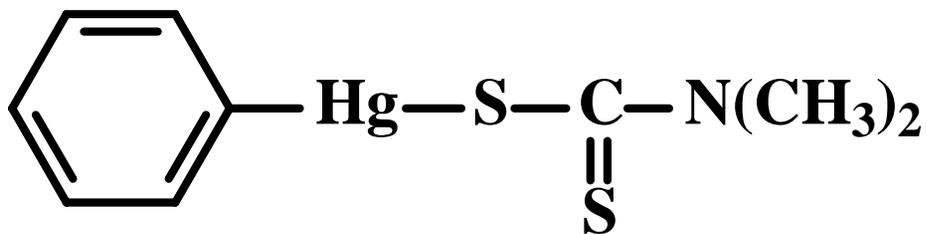


汞化合物的挥发性

化合物	条件	大气中汞浓度($\mu\text{g/L}$)
硫化物	干空气中, $\text{RH} \leq 1\%$	0.1
硫化物	湿空气中, $\text{RH} \leq$ 接近饱和	5.0
氧化物	干空气中, $\text{RH} < 1\%$	2.0
碘化物	干空气中	150
氟化物	$\text{RH} < 1\%$	8
氟化物	$\text{RH} = 70\%$	20
氯化甲基汞 (液体)	0.06%的0.1mol/L磷酸盐缓冲液, PH=5	900
双氰胺甲基汞 (液体)	0.04%的0.1mol/L磷酸盐缓冲液, PH=5	140
醋酸苯基汞 (固体)	在 $\text{RH} < 10\%$ 的干空气中	22
磺酸苯基汞 (固体)	在 $\text{RH} = 30\%$ 的空气中	140
硝酸苯基汞 (固体)	在 $\text{RH} < 10\%$ 的干空气中	4
硝酸苯基汞 (固体)	在 $\text{RH} = 30\%$ 的空气中	27
半胱氨酸汞络合物 (固体)	湿空气中, RH 饱和 干空气中, $\text{RH} < 1\%$	13 2



有机汞化合物曾作为一种农药，特别是作为一种杀真菌剂而获得广泛应用；这类化合物包括芳基汞(如二硫代二甲氨基甲酸苯基汞



在造纸工业中用作杀粘菌剂和纸张霉菌抑制剂)和烷基汞制剂(如氯化乙基汞C₂H₅HgCl，用作种子杀真菌剂等)。

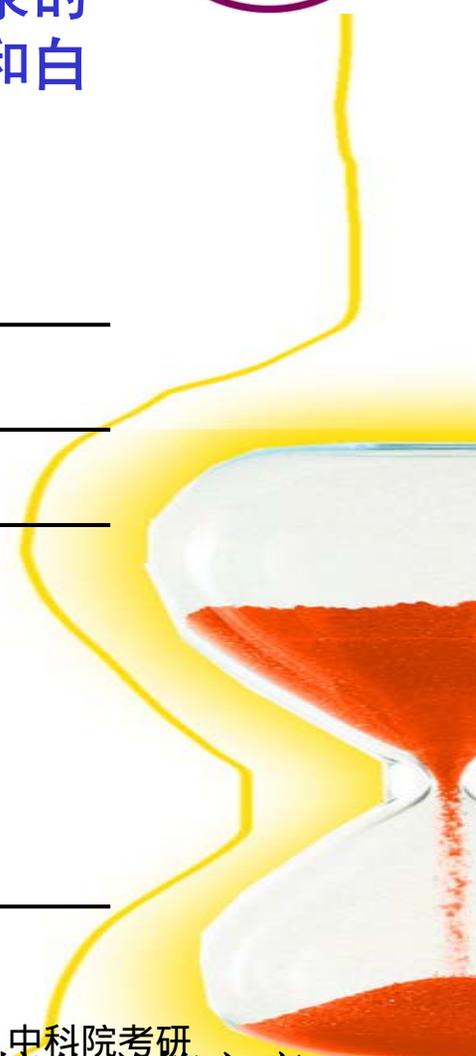




无机汞化合物在生物体内一般容易排泄。但当汞与生物体内的高分子结合，形成稳定的有机汞络合物，就很难排出体外。下表所列出的甲基汞和汞的某些络合物稳定常数可以看出，其中半胱氨酸和白蛋白与甲基汞和汞的络合物相当稳定。

甲基汞和汞的某些络合物的稳定常数

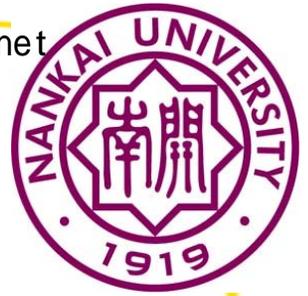
配位体	pK	
	CH ₃ Hg ⁺	Hg ²⁺
OH	9.5	10.3
组氨酸	8.8	10
半胱氨酸	15.7	14
白蛋白	22.0	13



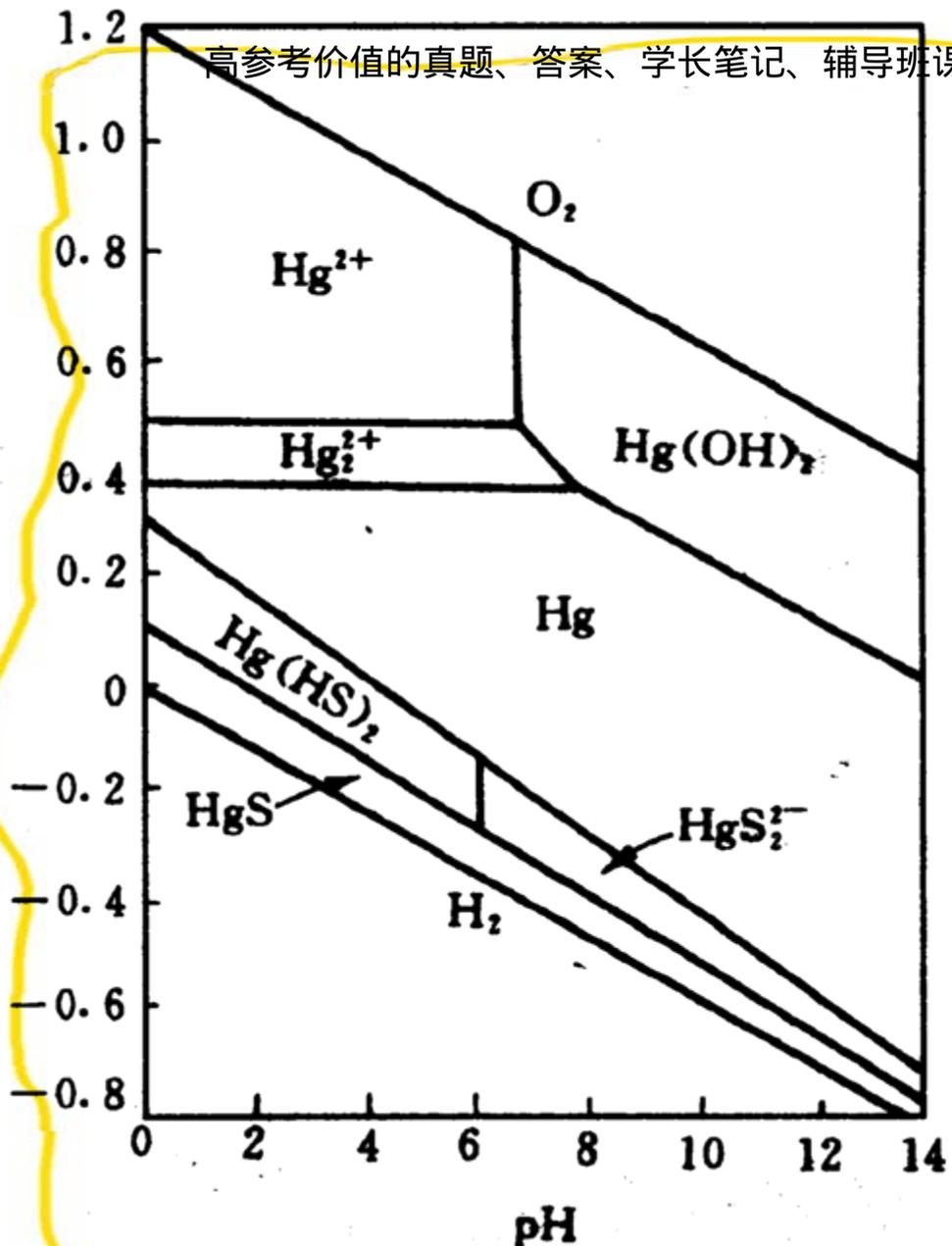


如果存在亲和力更强或者浓度很大的配位体，重金属难溶盐就会发生转化，这是一个普遍规律。例如，在 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 与 HgS 溶液中，从计算可知， Hg 的浓度仅为 0.039mg/L ，但当环境中 Cl^- 离子含量为 0.001mol/L 时， $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 和 HgS 的溶解度可以分别增加44和408倍；如果 Cl^- 离子浓度为 1mol/L 时，则它们的溶解度分别增加 10^5 和 10^7 倍。这是因为高浓度的 Cl^- 离子与 Hg^{2+} 离子发生强的络合作用。因此，河流中悬浮物和沉积物中的汞，进入海洋后会发生解吸，使河口沉积物中汞含量显著减少。





E_h
(V)



汞在环境中的迁移、转化与环境（特别是水环境）的电位和pH值有关。从图可以看出，液态汞和某些无机汞化合物，在较宽的pH和电位条件下，是稳定的。

各种形态汞在水中稳定范围



2、汞的甲基化

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

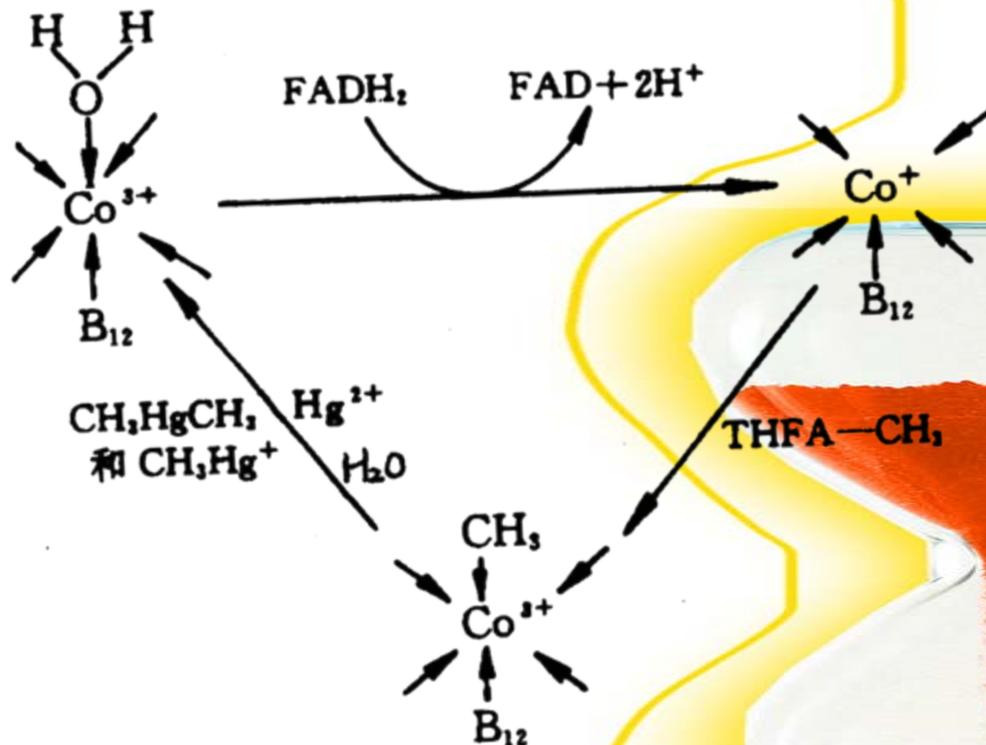


在天然环境中某些无机形态的金属元素能转化为有机金属化合物，主要过程为环境甲基化，又叫**生物甲基化**。

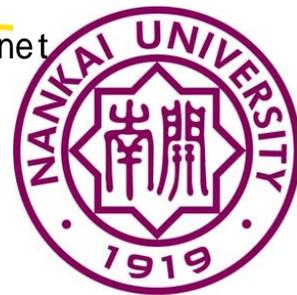
甲基钴氨素是金属甲基化过程中甲基基团的重要生物来源。



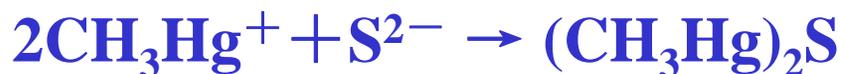
甲基钴氨素的再生：水合钴氨素 ($\text{H}_2\text{OCOB}_{12}$) 被辅酶 FADH_2 还原，使其中钴由三价降为一价，然后辅酶甲基四氢叶酸 (THFA-CH_3) 将正离子 CH_3^+ 转移给钴，并从钴上取得二个电子，以 CH_3^- 与钴结合，完成了甲基钴氨素的再生，使汞的甲基化能够继续进行。



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

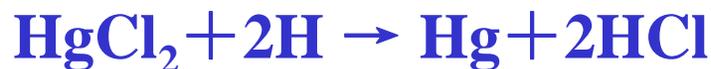


在 S^{2-} 或 H_2S 存在下，甲基汞离子转化为二甲基汞。



3、甲基汞脱甲基化与汞离子还原

湖底沉积物中甲基汞可以被假单胞菌属细菌降解而转化为甲烷和汞。也可将 Hg^{2+} 还原为金属汞。



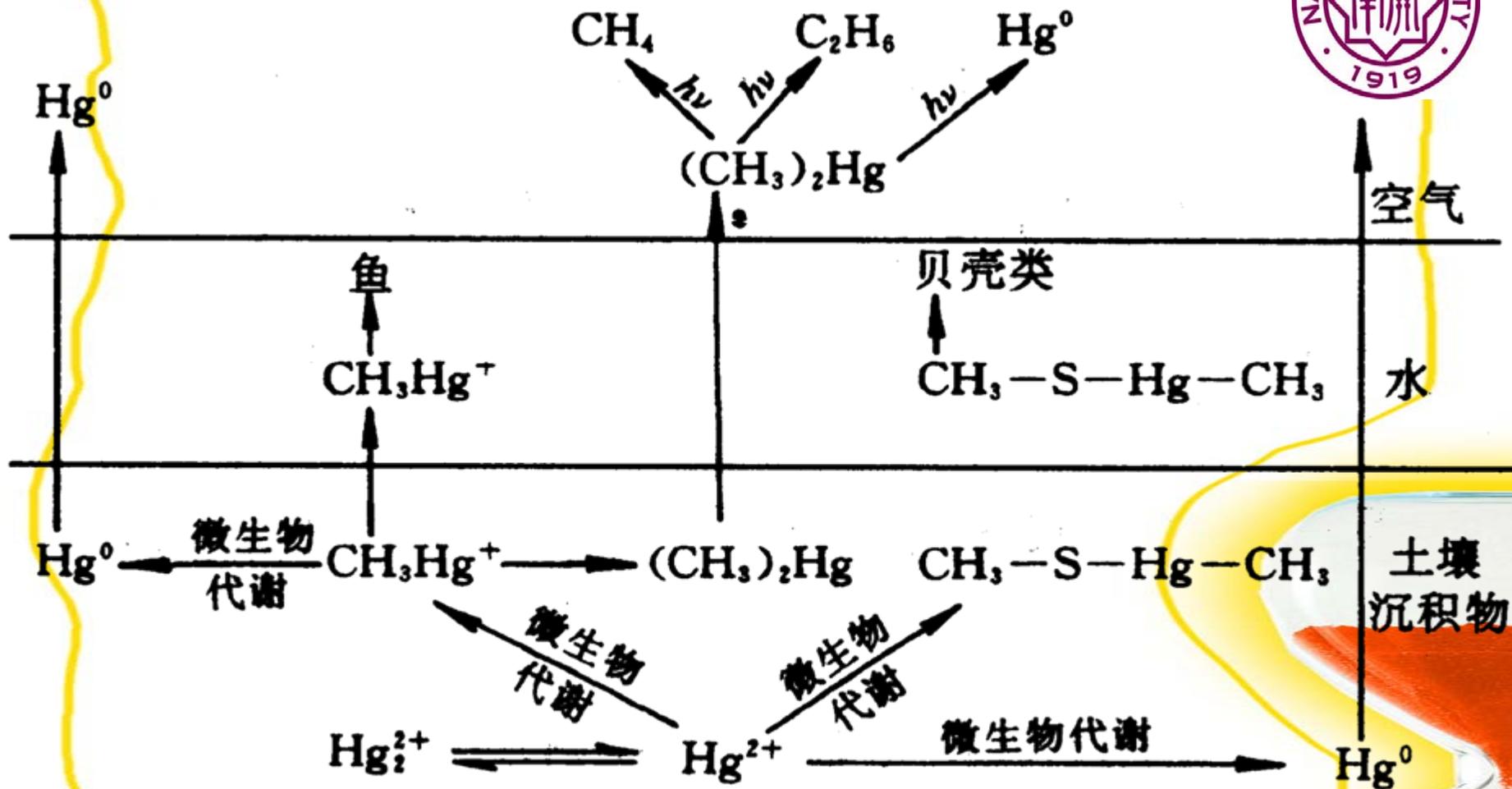
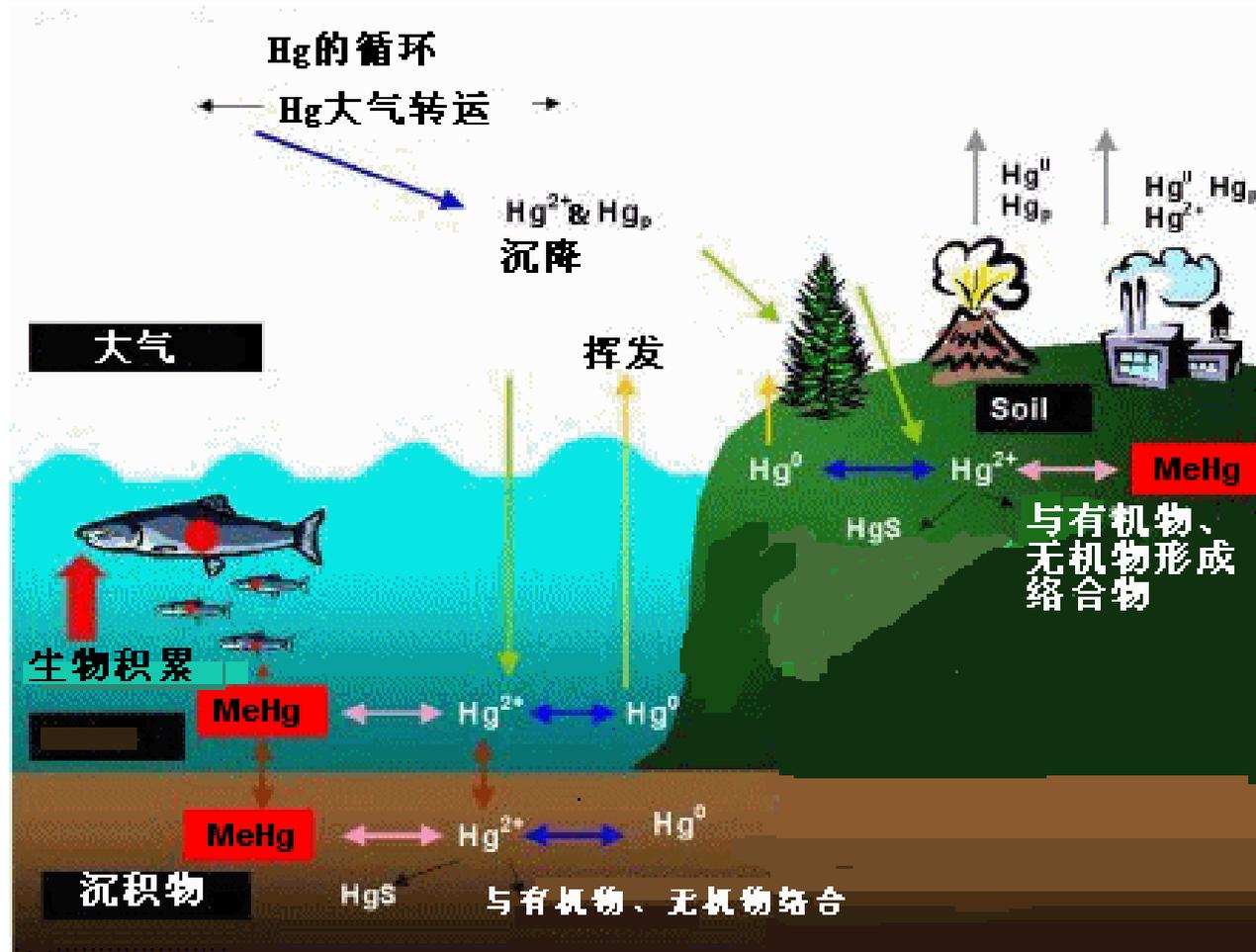


图 6-2 汞循环的可能途径(一)(转自翁稣颖等,1985)



Hg的生物、化学循环示意图



Source: Environment Canada

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



4 汞的危害

甲基汞能与许多有机配位体基团结合，如-SH、-OH、-COOH、-NH₂、-C-S-C-等。所以甲基汞非常容易和蛋白质、氨基酸类物质起作用。

由于烷基汞具有高脂溶性，且它在生物体内分解速度缓慢(其分解半衰期约为70d)，因此烷基汞比可溶性无机汞化合物的毒性大10—100倍。

水生生物富集烷基汞比富集非烷基汞的能力大很多。一般鱼类对氯化甲基汞的浓缩系数是3000，甲壳类则为100—100000。在日本水俣湾的鱼肉中，汞的含量可达8.7—2.1 μg/g。

根据对日本水俣病的研究，中毒者发病时发汞含量为200—1000 μg/g，最低值为50 μg/g；血汞为0.2—2.0 μg/ml；红细胞中为0.4 μg/g。因此，可以把发汞50 μg/g、血汞0.2 μg/ml、红细胞中汞0.4 μg/g看成是对甲基汞最敏感的人中毒的阈值。



1953年在日本熊本县水俣湾附近的渔村。发现一种中枢神经性疾患的公害病，称为**水俣病**。经过十年研究于1963年从水俣湾的鱼、贝中分离出 CH_3HgCl 结晶。并用纯 CH_3HgCl 结晶喂猫进行试验，出现了与水俣病完全一致的症状。1968年日本政府确认水俣病是由水俣湾附近的化工厂在生产乙醛时排放的汞和甲基汞废水造成的。这是世界历史上首次出现的重金属污染重大事件。



二 镉 Cadmium

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



1 用途与来源

地壳中镉的丰度仅为20ppb，通常与锌共生，最早发现镉元素就是在 $ZnCO_3$ 矿中。在Zn-Pb-Cu矿中含镉浓度最高，所以炼锌过程是环境中镉的主要来源。在冶炼Pb和Cu时也会排放出镉。

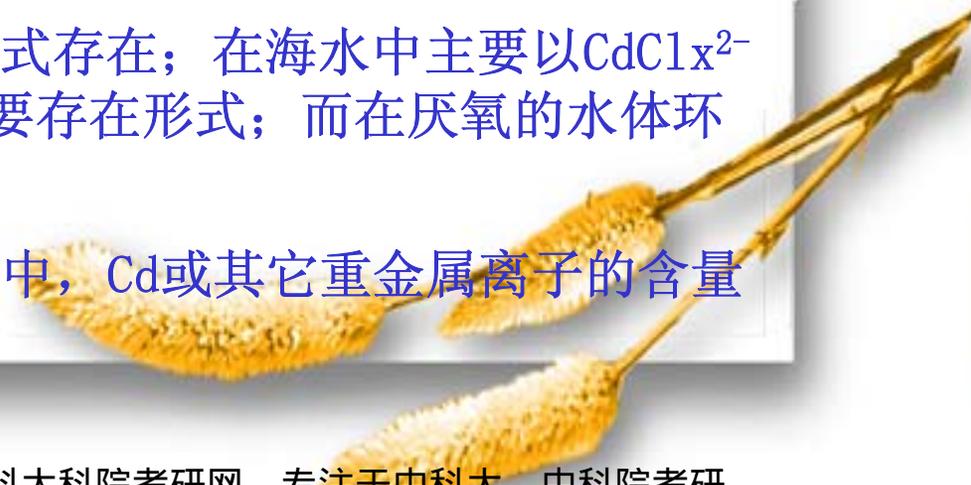
镉的工业用途很广，主要用于电镀、增塑剂、颜料生产、Ni-Cd电池生产等。电镀厂常将含镉量高达2200毫克/升的废镀液排入周围水体中。另外，在磷肥、污泥和矿物燃料中也含有少量镉。

2 污染特点

迁移性较大，易络合，络合基团受水化学条件影响较大

在氧化性淡水体中，主要以 Cd^{2+} 形式存在；在海水中主要以 $CdClx^{2-x}$ 形态存在；当 $pH > 9$ 时， $CdCO_3$ 是主要存在形式；而在厌氧的水体环境中，大多都转化为难溶的CdS了。

为什么在缺氧的沉积物（或土壤）中，Cd或其它重金属离子的含量明显减小??



3 毒性

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

镉和汞一样，是人体不需要的元素。许多植物如水稻、小麦等对镉的富集能力很强，使镉及其化合物能通过食物链进入人体，镉的生物半衰期长，从体内排出的速度十分缓慢，容易在体内的肾脏、肝脏等部位积聚、对人体的肾脏、肝脏、骨骼、血液系统等都有较大的损害作用，还能破坏人体的新陈代谢功能。

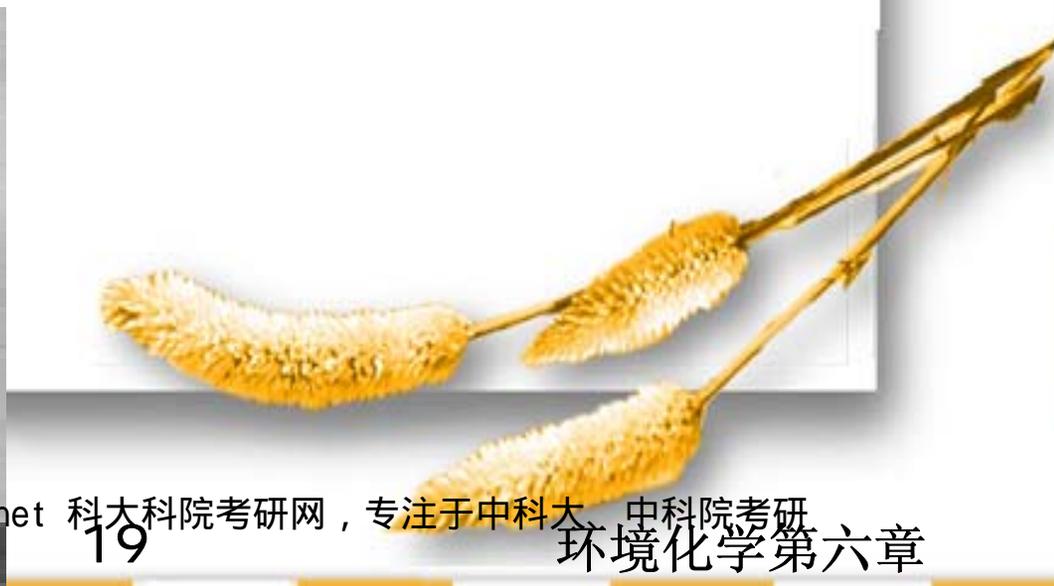


镉对骨质的破坏作用在于它阻碍了Ca的吸收，导致骨质疏松。 Cd^{2+} 半径为0.097纳米， Ca^{2+} 半径为0.099纳米，二者非常接近，很容易发生置换作用，骨骼中钙的位置被镉占据，就会造成骨质变软，骨痛病就是由此引起。此外， Ca^{2+} 与 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的外层电子结构相似，半径也相近，因此在生物体内也存在着Cu和Zn被Cd置换取代的现象。Cu和Zn均为人体必需元素，由于受到镉污染而造成人体缺Cu和缺Zn，都会破坏正常的新陈代谢功能。





骨痛病又叫痛痛病。在重金属污染造成的严重事件中，除水俣病之外，就属骨痛病了。**1955年**首次发现于日本富山县神通川流域，是积累性镉中毒造成的。患者初发病时，腰、背、手、脚、膝关节感到疼痛，以后逐渐加重，上下楼梯时全身疼痛，行动困难，持续几年后，出现骨萎缩、骨弯曲、骨软化等症状，进而发生自然骨折，甚至咳嗽都能引起多发性骨折，直至最后死亡。经过调查，发现是由于神通川上游锌矿冶炼排出的含镉废水污染了神通川，用河水灌溉农田，又使镉进入稻田被水稻吸收，致使当地居民因长期饮用被镉污染的河水和食用被镉污染的稻米而引起的慢性镉中毒。此病潜伏期一般为**2~8年**，长者可达**10~30年**。直到这一事件发生之后，镉污染问题才引起了人们普遍的关注。





三 铬 Chromium

来源与分布

铬在环境中的分布是微量级的。大气中约1毫微克/立方米，天然水中1~40微克/升，海水中的正常含量是0.05微克/升，但在海洋生物体内铬的含量达50~500微克/千克，说明生物体对铬有较强的富集作用。

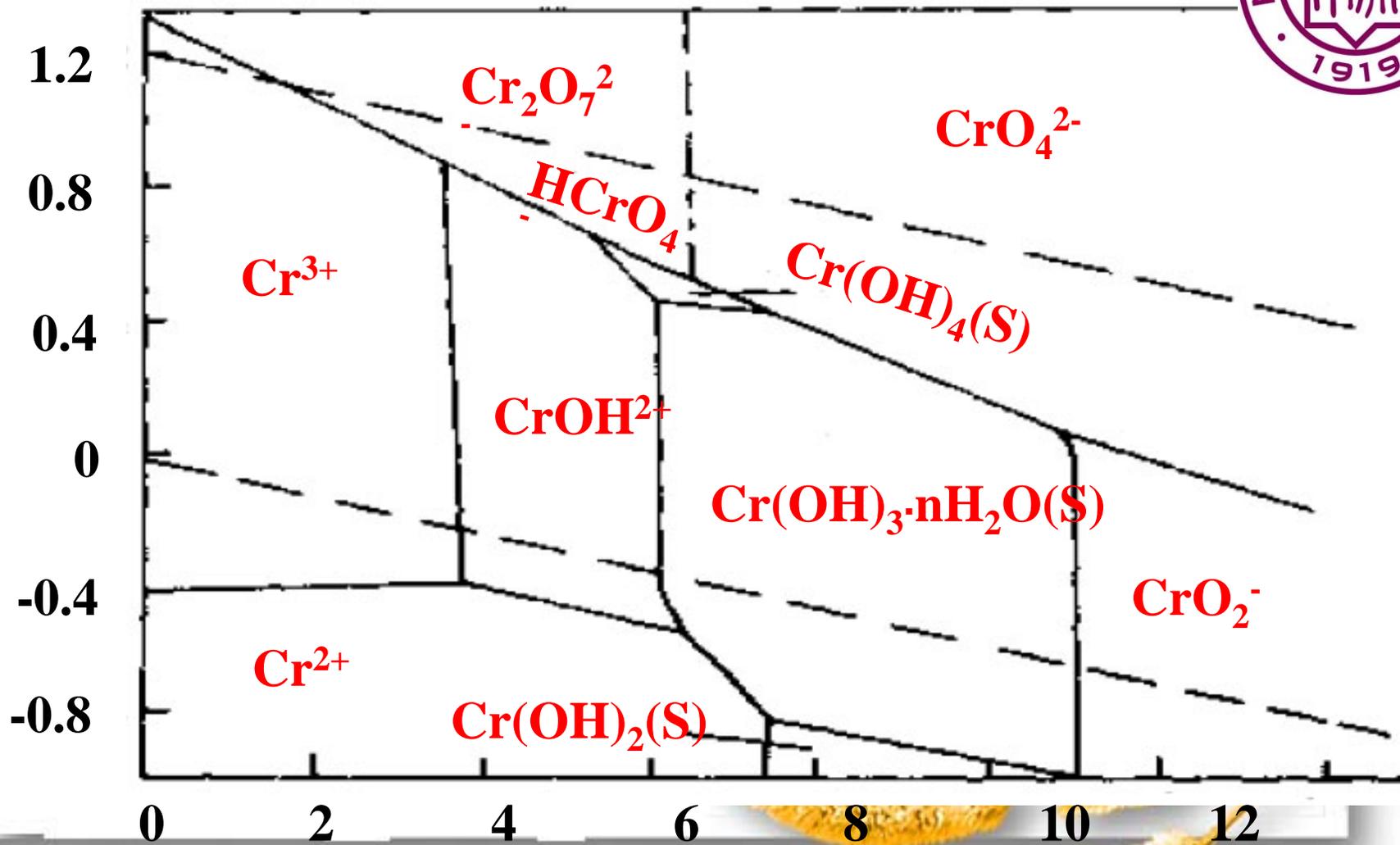
电镀、皮革、染料和金属酸洗等工业均是环境中铬的污染来源。对我国某电镀厂周围环境的监测结果发现，该电镀厂下游方向的地下水、土壤和农作物都受到不同程度的六价铬的污染，且离厂区越近，污染越严重。电镀厂附近居民的血、尿、发中的六价铬水平均超过了正常水平。另外，重铬酸钾和浓硫酸配置成的溶液曾被广泛用作实验室的洗液，自从六价铬的毒性被确认后，这种洗液现在已经被禁用了。







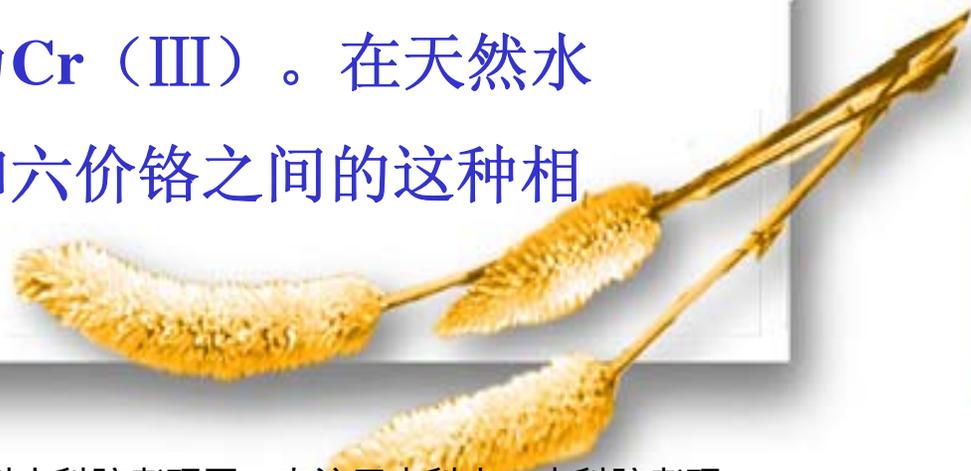
形态



铬的pE-pH图



进入自然水体中的 Cr^{3+} ，在低pH条件下易被腐殖质吸附形成稳定的配合物，当 $\text{pH} > 4$ 时， Cr^{3+} 开始沉淀。接近中性时可沉淀完全。天然水体的pH在6.5~8.5之间，在这种条件下，大部分的 Cr^{3+} 都进入到底泥中了。在强碱性介质中，遇有氧化性物质， $\text{Cr}(\text{III})$ 会向 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转化；而在酸性条件下， $\text{Cr}(\text{VI})$ 可以被水体中的 Fe^{2+} 、硫化物和其他还原性物质还原为 $\text{Cr}(\text{III})$ 。在天然水体环境中经常发生三价铬和六价铬之间的这种相互转化。



毒性



与前面几种金属不同的是，三价铬是人体必需的量元素。它参与正常的糖代谢和胆固醇代谢的过程，促进胰岛素的功能，人体缺铬会导致血糖升高，产生糖尿，还会引起动脉粥样硬化症。但六价铬又对人体有严重的毒害作用，吸入可引起急性支气管炎和哮喘；入口则可刺激和腐蚀消化道，引起恶心、呕吐、胃烧灼痛、腹泻、便血、肾脏损害，严重时会导致休克昏迷。另外，长时间地与高浓度六价铬接触，还会损害皮肤，引起皮炎和湿疹，甚至产生溃疡(称为铬疮)。六价铬对黏膜的刺激和伤害也很严重，空气中浓度为0.15~0.3毫克/米³时可导致鼻中铬穿孔。六价铬的致癌作用也已被确认。另外，三价铬的摄入也不应过量，否则同样会对人体产生有害作用。



四、砷 Arsenic

1、来源

- ① 自然存在的矿物；
- ② 工业排放；
- ③ 农业使用：

农药：砷酸铅、砷酸钙

除锈剂：甲胂酸、二甲次胂酸

木材防腐剂：铬砷合剂、砷酸钠

饲料添加剂：苯胂酸化合物





2、环境中As的迁移转化

在一般的pH和Ea范围内，As主要以+3，+5存在。

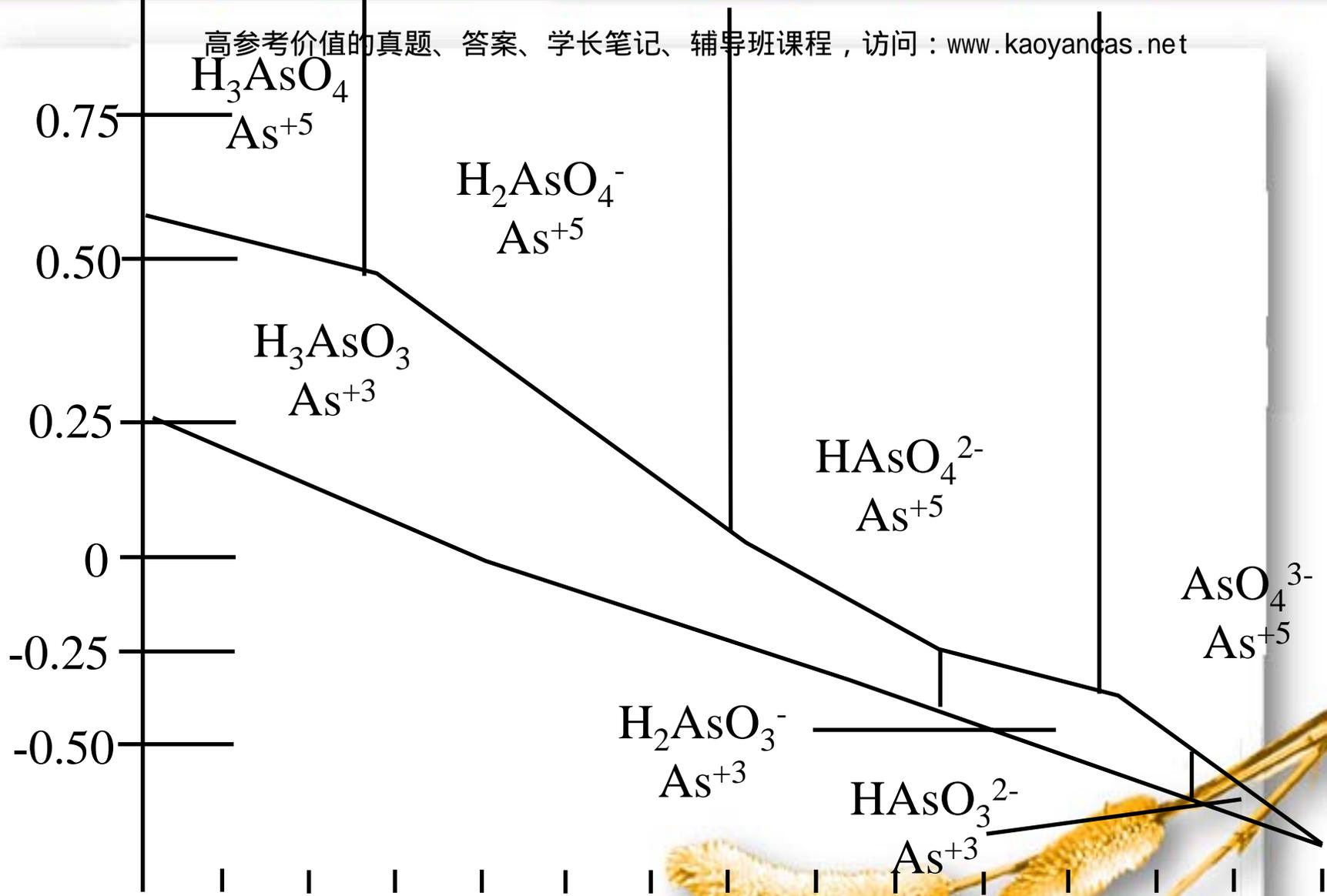
水溶性部分： AsO_4^{3-} 、 HAsO_4^{2-} 、 H_2AsO_4^- 、 AsO_3^{3-} 、 H_2AsO_3^- 只占5~10%。

因为：

- A. 水溶性As易与土壤中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子生成难溶性砷化物(与 PO_4^{3-} 相似)。
- B. 土壤中As大部分与土壤胶体相结合，呈吸附状态，且吸附牢固，呈现为 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 阴离子。

因此，含As污染物进入土壤后，主要积累与土壤表层，很难向下迁移。





砷的pE-pH图

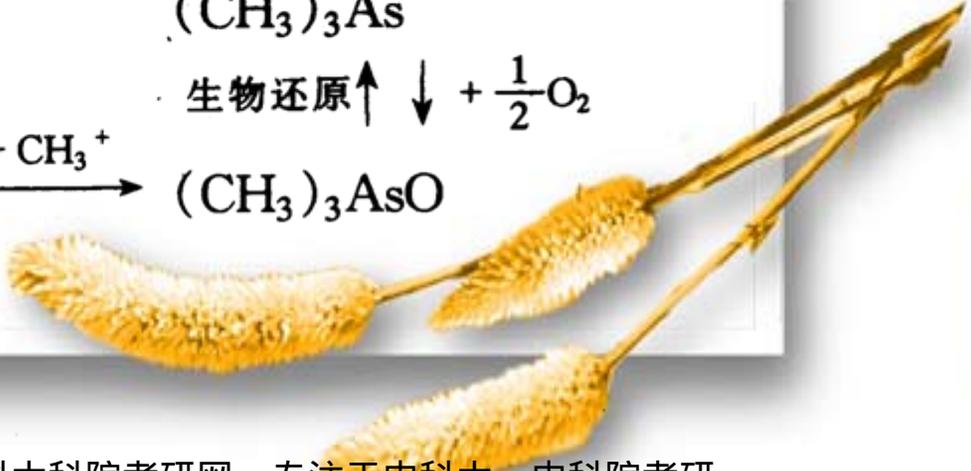
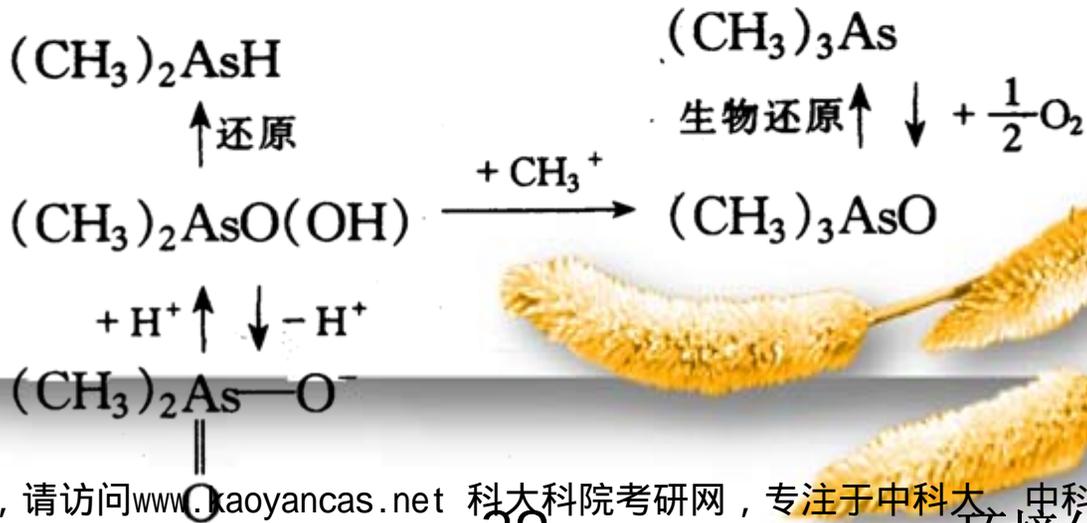
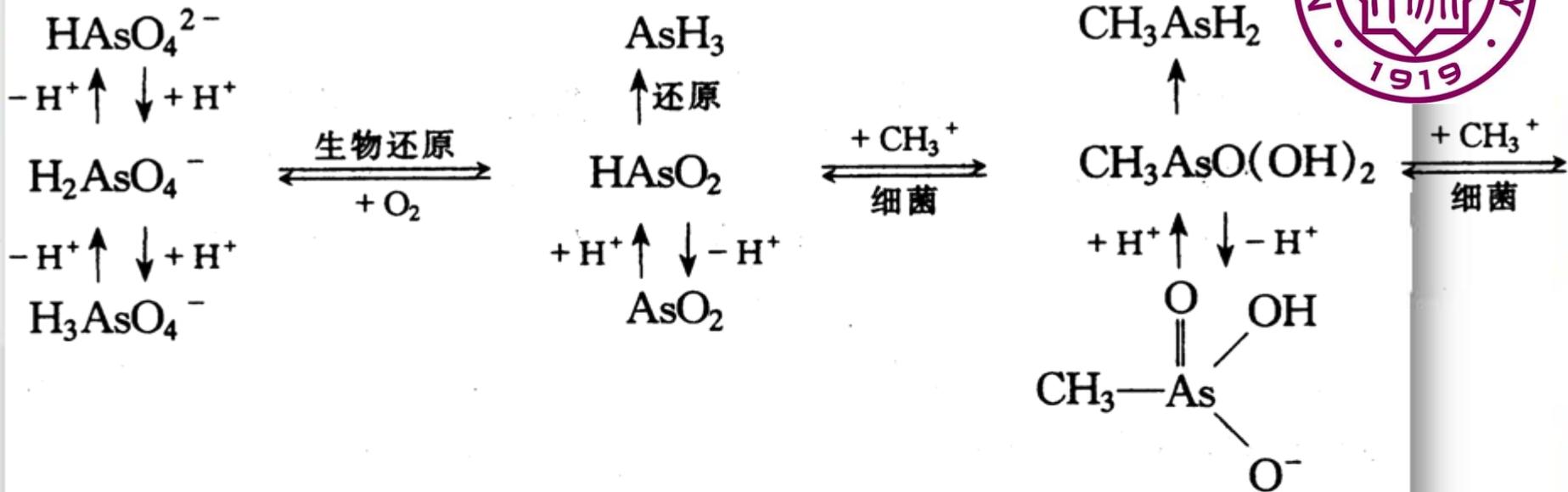


土壤的 E_h 降低，pH值升高，砷的溶解度增大。这是由于 E_h 降低， AsO_4^{3-} 逐渐被还原为 AsO_3^{3-} ，溶解度增大。同时pH值升高，土壤胶体所带的正电荷减少，对砷的吸附能力降低，所以浸水土壤中生长的作物的砷含量也较高。





砷在环境中的转移模式如下：





土壤中溶解态、难溶态及吸附态砷之间相对含量

与土壤 E_h 、pH密切相关：pH上升， E_h 下降，

可提高As的溶解性。原因：

- ① pH上升，土壤胶体上的正电荷下降，对As的吸附量下降，可溶性As含量升高；
- ② E_a 下降，砷酸还原为亚砷酸



AsO_4^{3-} 吸附交换能力大于 AsO_3^{3-} ，所以As吸附两下降，可溶性As含量上升。

另外，土壤 E_a 下降，除直接将+5价As还原为+3外，还会使砷酸铁以及其它形式与砷酸盐相结合的 Fe^{3+} 还原为比较容易溶解的 Fe^{2+} 形式，因此可溶性As含量与 E_h 呈明显负相关。但需要注意的是：当土壤中含硫量较高时，在还原条件下，可生成稳定难溶的 As_2S_3 。





砷是植物中强烈吸收积累的元素。

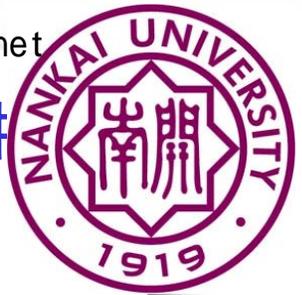
问题：做水稻和小麦的盆栽试验，在施用相同的 Na_3AsO_4 的情况下，为什么水稻糙米中的含砷量高于小麦中？

考虑因素：作物种类；土壤条件（淹水）， E_h ；砷形态

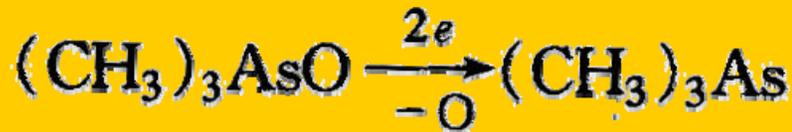
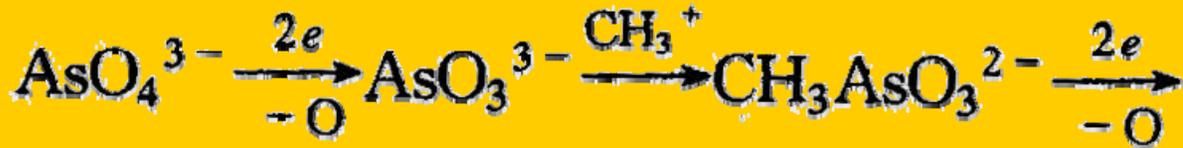


3、As的危害

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



- As(III)的毒性是As(V)的60倍。前者可以与蛋白质中巯基(R-SH)作用。
- 砷的甲基化转化为三甲基砷。
- 不同类型的土壤对As的危害程度有差异，顺序是 sand>silt>clay。
- 砷甲基化机制：



重要前提是：As(V)还原为As(III)



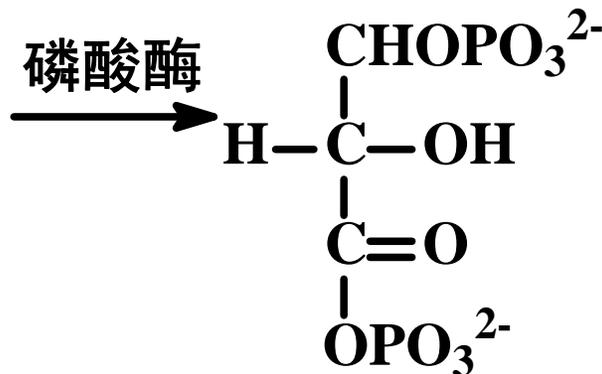
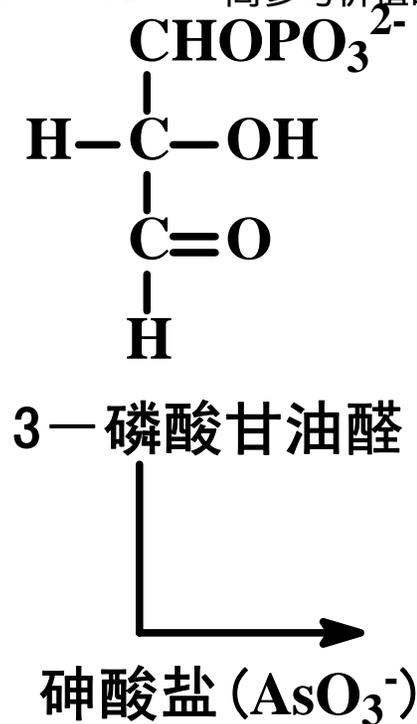
As的生物化学效应

A、高浓度砷化物使蛋白质凝固。可能是As与蛋白质中的二硫键反应。因此对As常用的解毒剂是含有巯基基团并能与砷酸根结合的化合物，如BAL（2,3-二巯基丙醇），可以从蛋白质中去除砷酸根，并恢复正常的酶功能。

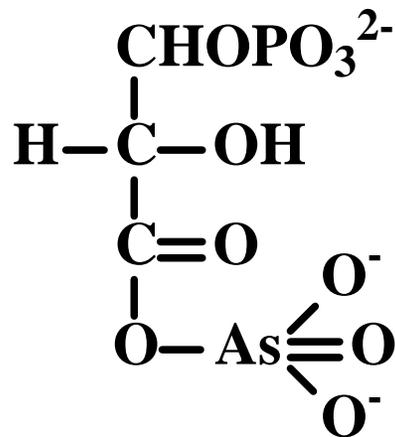
B、与辅酶络合

C、抑制ATP合成。As的性质与P相似，可以干扰由3-磷酸甘油醛生成1, 3-二磷酸甘油酯酶的生成。





加成过程
导致ATP生成



无酶的自发水解过程
无ATP生成

1-砷-3-磷酸甘油酯





- ④ 因为它的性质与磷相似，所以砷会干扰某些有磷参与的生化反应。
- ④ 磷参与重要产能物质ATP的生物化学合成。
- ④ ATP生成的关键步骤是用3-磷酸甘油醛进行，1,3-二磷酸甘油酯的酶的合成。
- ④ 高浓度的砷化物会使蛋白质凝固，可能是因为砷与蛋白质中的二硫键反应。
- ④ 对砷常用的解毒剂是含有巯基基团并能与砷酸根结合的化合物。如BAL(2,3-二巯基丙醇)，可从蛋白质中去除砷酸根，并恢复正常的酶功能。





第二节 有机污染物

POPs
CF₂Cl₂
PCBs
LAS
CHCl₃
PAHs
NP
HTMNBr



一、持久性有机污染物 (POPs)

Persistent organic pollutants

2001年5月23日，在瑞典首都127个国家的环境部长或高级官员代表各自政府签署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（简称《公约》） 签约国有151个；2004年6月获得批准，2004年11月正式生效。

- 高毒性 high toxicity
- 高持久性 high persistence
- 高富集性 high bioaccumulation potential
- 半挥发性 semi volatility



- UNEP国际公约中首批控制的12种POPs是艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、DDT、氯丹、六氯苯、灭蚁灵、毒杀芬、七氯、多氯联苯(PCBs)、二恶英和苯并呋喃(PCDD/Fs)。其中前9种属于有机氯农药，多氯联苯是精细化工产品，后2种是化学产品的衍生物杂质和含氯废物焚烧所产生的次生污染物。
- 1998年6月在丹麦奥尔胡斯召开的泛欧环境部长会议上，美国、加拿大和欧洲32个国家正式签署了关于长距离越境空气污染物公约，提出了16种(类)加以控制的POPs，除了UNEP提出的12种物质之外，还有六溴联苯、林丹(即99.5%的六六六丙体制剂)、多环芳烃和五氯酚

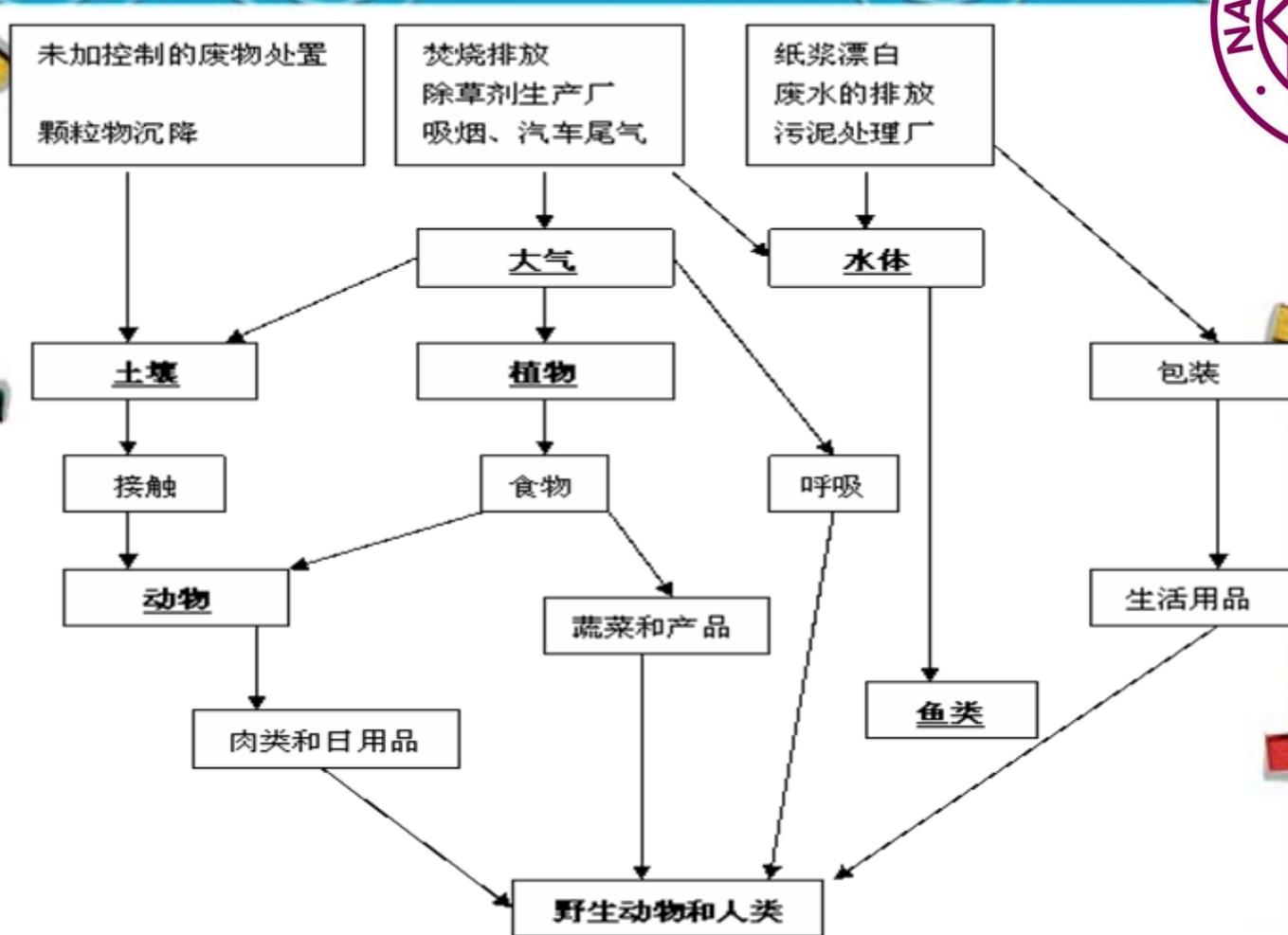


图 1 二恶英对野生动物和人类的暴露途径

二、有机卤代物



1、卤代烃 halogenated hydrocarbons

(1) 来源

- **氯甲烷**：天然源主要来自海洋生物活动。人为源主要来自汽车尾气和氯乙烯塑料、农作物等废物的燃烧。
- **氟氯昂**：火山爆发和人为排放（制冷剂、飞机推动剂、塑料发泡剂）。
- **四氯化碳**：工业溶剂、灭火剂和干洗剂。
- **CHF_2Cl (CFC-22)**：制冷剂和发泡剂。



2 寿命

高参考值的真题、

答案、请访问www.kaoyancas.net

对流层累积量 大气中的寿命 (a)



名称	对流层累积量	大气中的寿命 (a)
CH ₃ Cl	5.2	2-3
CCl ₂ F ₂	6.1	105-169
CCl ₃ F	4	55-93
CCl ₄	3.7	60-100
CH ₃ CCl	2.9	5.7-10
CHClF ₂	0.9	12-20
CF ₄	1	10000
CH ₂ Cl ₂	0.5	0.5
CHCl ₃	0.6	0.3-0.6
CCl ₂ =CF ₂	0.7	0.4
CCl ₃ CF ₃	0.6	63-122
CH ₃ Br	0.2	1.7
CClF ₂ CCl ₂	0.3	126-310
CHCl=CCl ₂	0.2	0.02
CClF ₂ CF ₃	0.1	230-550
CF ₃ CF ₃	0.1	500-1000
CClF ₃	0.07	180-450
CH ₃ I	0.05	0.01
CHCl ₂ F	0.03	2-3
CF ₃ Br	0.02	62-112

完整版、请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

(3) 卤化物在大气中的转化

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



①对流层中的转化：含氢卤代烃与HO自由基的反应是它们在对流层中消除的主要途径。卤代烃消除途径的起始反应是脱氢。



• CCl₃自由基再与氧气反应生成碳酰氯(光气)和ClO•：



光气在被雨水冲刷或清除之前，将一直完整地保留着，如果清除速度很慢，大部分的光气将向上扩散，在平流层下部发生光解；如果冲刷清除的速度很快，光气对平流层的影响就小。

ClO•可氧化其他分子并产生氯原子。在对流层中，NO和H₂O可能是参与反应的物质：



多数氯原子迅速和甲烷作用：



氯代乙烯与HO基反应将打开双键，让氧加成进去。如全氯乙烯可转化成三氯乙酰氯：



完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



②平流层中的转输：进入平流层的卤代烃污染物，都受到高能光子的攻击而被破坏。如，四氯化碳分子吸收光子后脱去一个氯原子。



- CCl_3 基团与对流层中氯仿的情况相同，被氧化成光气。随后产生的
- Cl 不直接生成 HCl ，而是参与破坏臭氧的链式反应：



O_3 吸收高能光子发生光分解反应，生成 O_2 和 $\text{O}\bullet$ ， $\text{O}\bullet$ 再与 $\text{ClO}\bullet$ 反应，将其又转化为 $\text{Cl}\bullet$ ：



在上述链式反应中除去了两个臭氧分子后，又再次提供了除去另外两个臭氧分子的氯原子。这种循环将继续下去，直到氯原子与甲烷或某些其他的含氢类化合物反应，全部变成氯化氢为止：



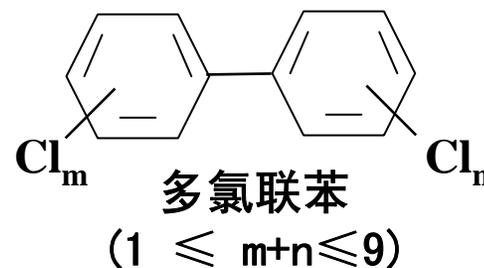
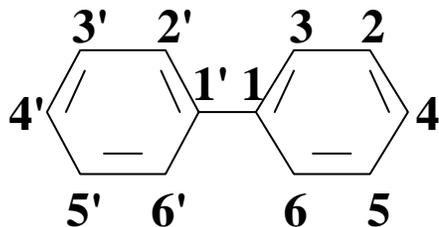
HCl 可与 $\text{HO}\bullet$ 自由基反应重新生成 $\text{Cl}\bullet$ ： $\text{HO}\bullet + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}\bullet$

这个氯原子是游离的，可以再次参与使臭氧破坏的链式反应，在氯原子扩散出平流层之前，它在链式反应中进出的活动将发生10次以上。一个氯原子进入链反应能破坏数以千计的臭氧分子，直至氯化氢到达对流层，并在降雨时被清除。



2、PCBs (Polychlorinated Biphenyls)

(1) 结构



PCBs全部异构体有210个，目前已鉴定出102个

PCBs美国的商品名为Aroclor；法国为Phenoclor；德国为Clophen；日本为Kenechlor；前苏联为Sovol等。在美国还使用号码数字命名，用开头两个数字代表多氯联苯分子类型，如12代表氯代联苯，用后两个数字代表氯的百分含量。



(2) 来源与分布

- ▶ **变压器**和**电容器**内的绝缘流体；
- ▶ 在热传导系统和水力系统中作介质；



- ▶ 在配制润滑油、**油墨**中作添加剂；
- ▶ 在塑料中作增塑剂。



(3) 性质



- 随Cl增加，粘稠度也相应增加，呈树脂状。
- 纯品溶解度取决于分子中取代的氯原子数，数目增加，溶解度降低。
- 蒸汽压小，溶解度小，故主要为吸附态，易被颗粒物吸附在沉积物中。
- 易通过食物链传递。

不同多氯联苯在水中的溶解度 (25°C)

多氯联苯	溶解度($\mu\text{g/L}$)
2, 4'- 二氯联苯	773
2, 5, 2'- 三氯联苯	307
2, 5, 2',5'- 四氯联苯	38.5
2, 4, 5, 2',5'- 五氯联苯	11.7
2, 4, 5, 2',4',5'- 六氯联苯	1.3



(4) 迁移

挥发作用→大气→湿沉降进入水体→沉积物中

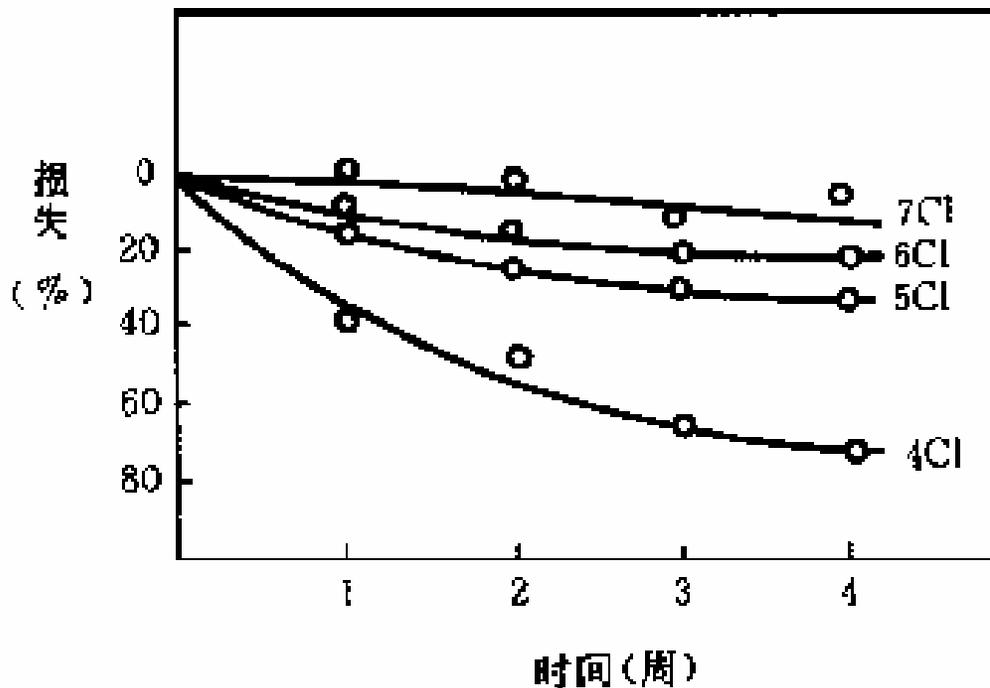
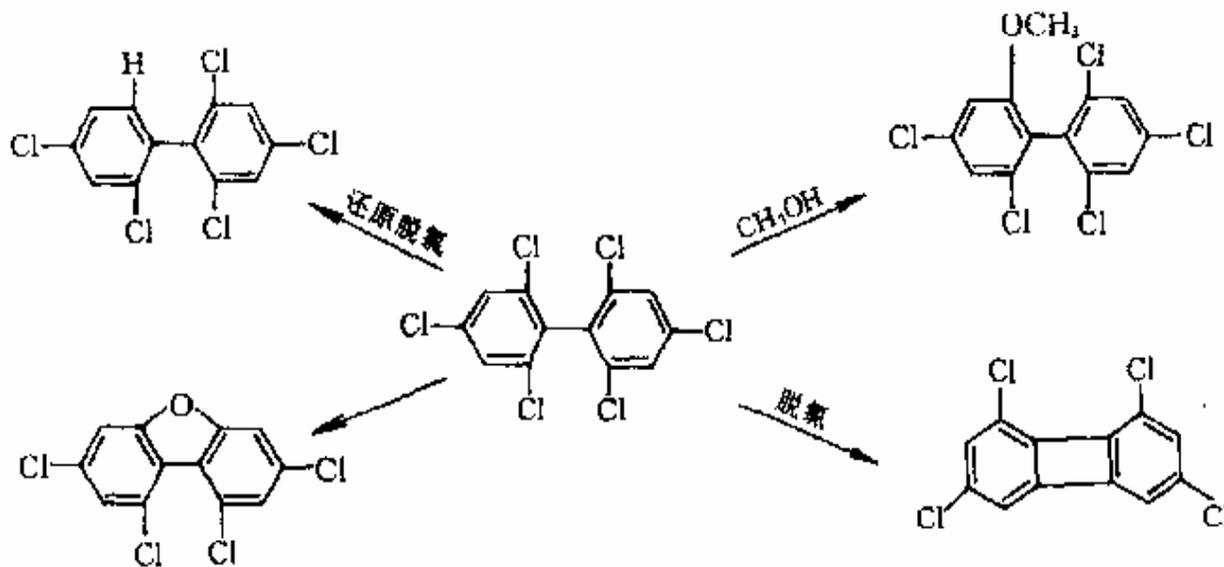


图 6-5 不同 PCB_s 挥发损失与时间关系

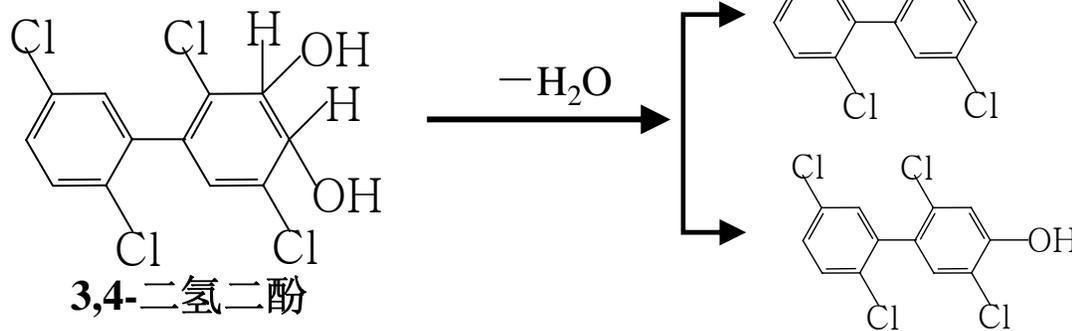
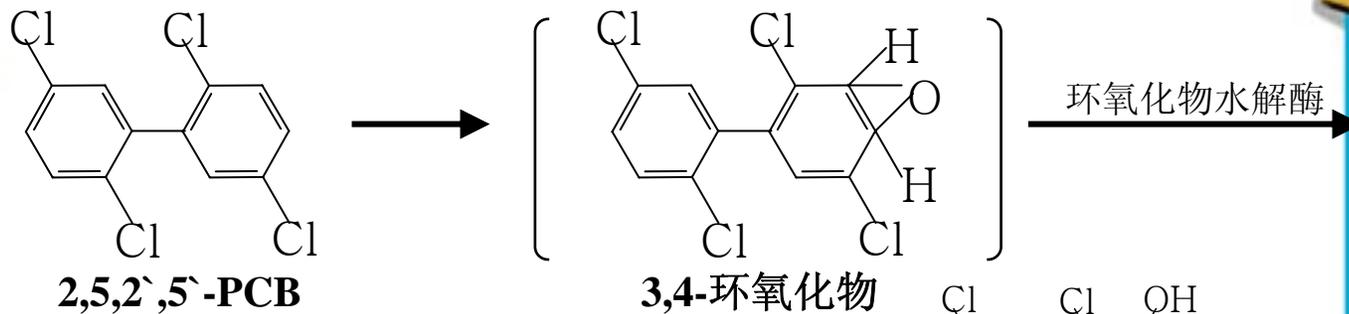
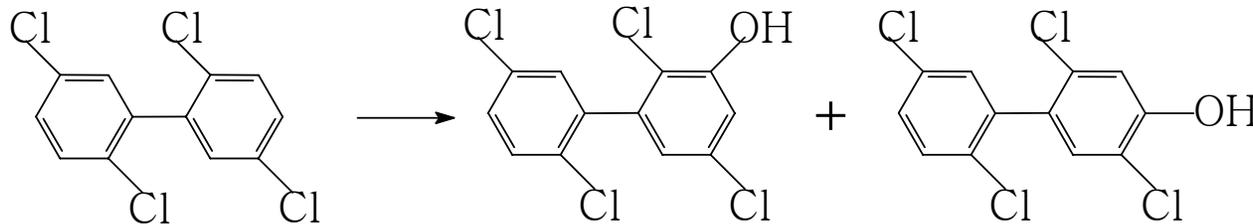
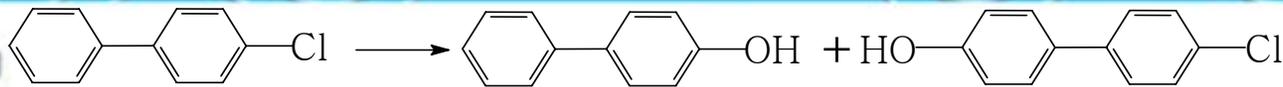


(5) 转化

A、光化学分解



B、生物转化 含氯数目越少，越易被降解。



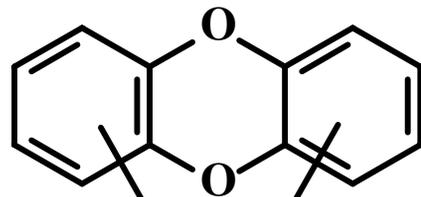


3、多氯代二苯并二噁英多氯代二苯并呋喃

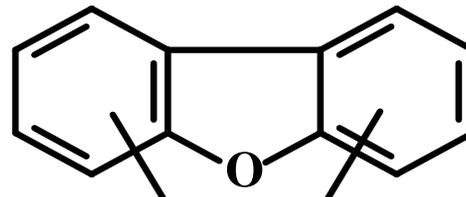
Polychlorinated dibenzene dioxine PCDD

Polychlorinated dibenzene furan PCDF

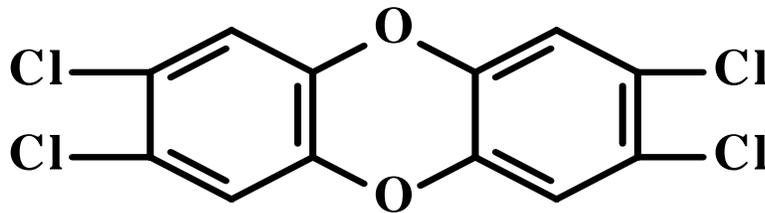
(1) 结构



Cl_n
PCDD



Cl_n
PCDF



2,3,7,8-TCDD毒性最强的化合物
(即2,3,7,8-四氯二苯并二噁英)



(2) PCDD和PCDF的来源与分布

PCDD和PCDF主要是在某些物质的生产、冶炼、燃烧及使用和处理过程中进入环境。

- ① 苯氧酸除草剂：2,4,5-T和2,4-D是主要用于森林的苯氧酸除草剂。其中含有 $0.02-5 \mu\text{g/g}$ 的2,3,7,8-TCDD异构体。因此随着它的使用，PCDD进入了环境。在越南战争中，常用2,4,5-T作落叶剂的地方，曾出现过大量的死胎、胎盘肿瘤和畸形。





(2) PCDD和PCDF的来源与分布

- ① 氯酚：PCDD和PCDF是氯酚生产中的副产物。于20世纪30年代以来，氯酚被广泛用作杀菌剂、木材防腐剂，在亚洲、非洲和南美洲还用于血吸虫的防治。血吸虫病在我国十多个省市自治区存在，我国年产近万吨五氯酚钠。其中PCDD和PCDF的含量约在200-2000 mg/kg，即使以1000mg/kg计算，每年进入环境的PCDD和PCDF的含量可达106g。由于它们强烈吸附于底泥中，所以PCDD和PCDF对土壤、水体底泥及在生物中的污染应引起重视。最近分析测定国产五氯酚钠中PCDD和PCDF的结果表明，含2,3,7,8-TCDD为 $0.05 \mu\text{g/g}$ 。





③多氯联苯产品：1970年在欧洲的PCBs产品中首次检测出PCDF，并发现PCBs的毒性与PCDF的含量有关。进一步研究发现，PCDF的浓度和异构体的比例随PCBs的类型与来源有所不同。其中2, 3, 7, 8-TCDF是主要异构体。

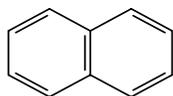
④化学废弃物：在生产苯氧酸除草剂、氯酚、PCBs的化学废渣中PCDD和PCDF含量更高。Hagenrain等在分析氯酚钠废渣中，就发现PCDD和PCDF含量以百分数计。我国包志成、丁香兰等在分析五氯酚钠废渣中发现PCDD和PCDF的含量占残渣总量的40%，毒性最大的2, 3, 7, 8-TCDD含量高达 $400 \mu\text{g/g}$ 。

⑤其他：近几年发现造纸废水中含有2, 3, 7, 8-TCDD，其浓度在每升微克级以下甚至每升纳克级，而在污泥中较高。

三、多环芳烃PAHs

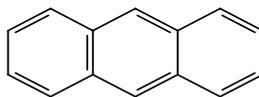


Polycyclic aromatic hydrocarbons



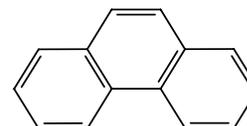
萘

Naphthalene



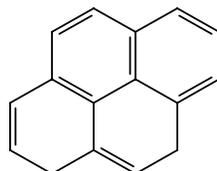
蒽

Anthracene



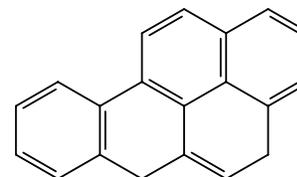
菲

Phenanthrene



芘

Pyrene



苯并[a]芘

Benzo (a) pyrene



1、来源

- ① 天然源：化石燃料和植物的不完全燃烧，或自然成岩过程。
- ② 人为源：不完全燃烧，热分解；石油污染或在还原气氛下热解，很多食物中含有多环芳烃。

非水溶性液体（NAPL）：
Non-aqueous phase liquid
D-NAPL; L-NAPL



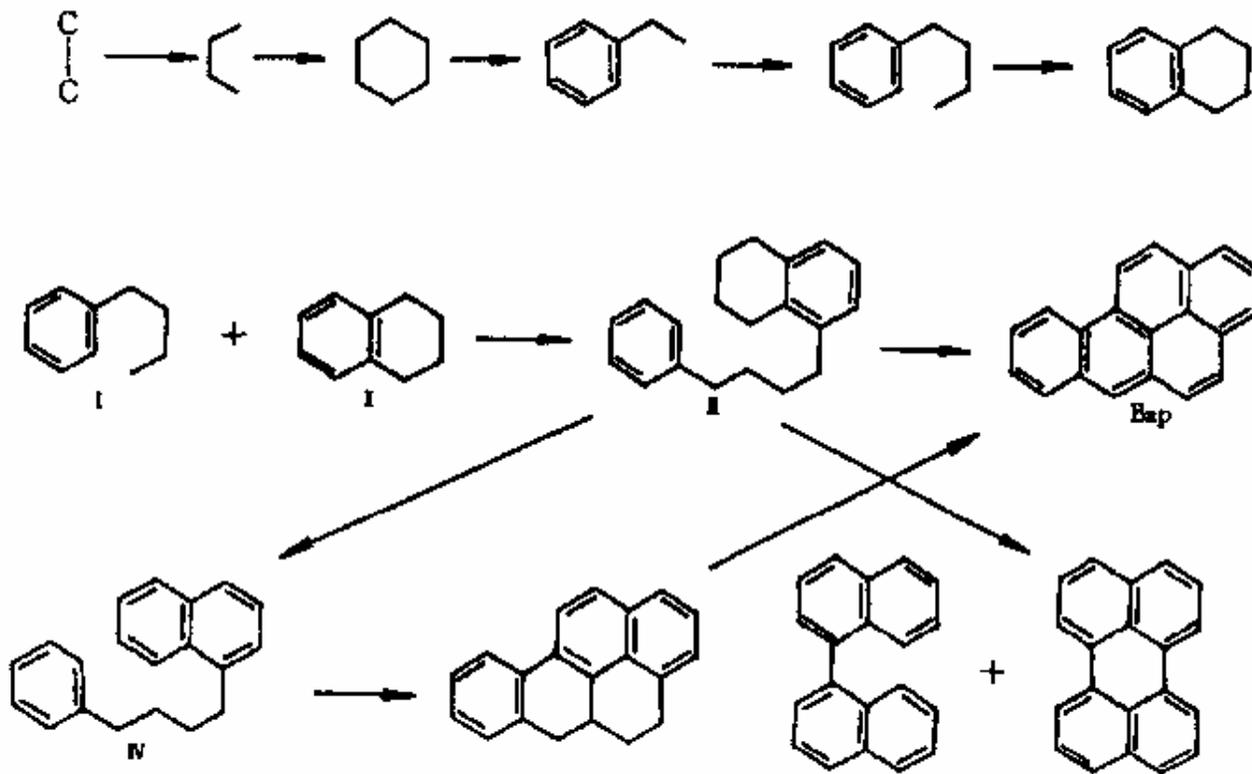


图 6-9 苯并[a]芘(BaP)形成机理



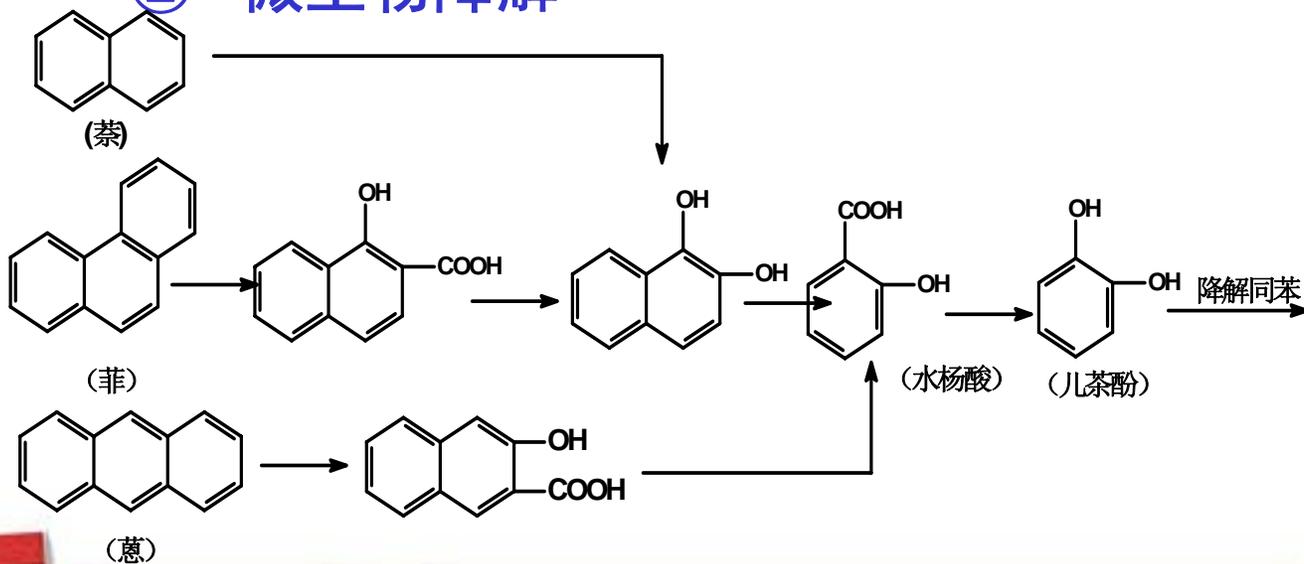
2、在环境中的迁移转化

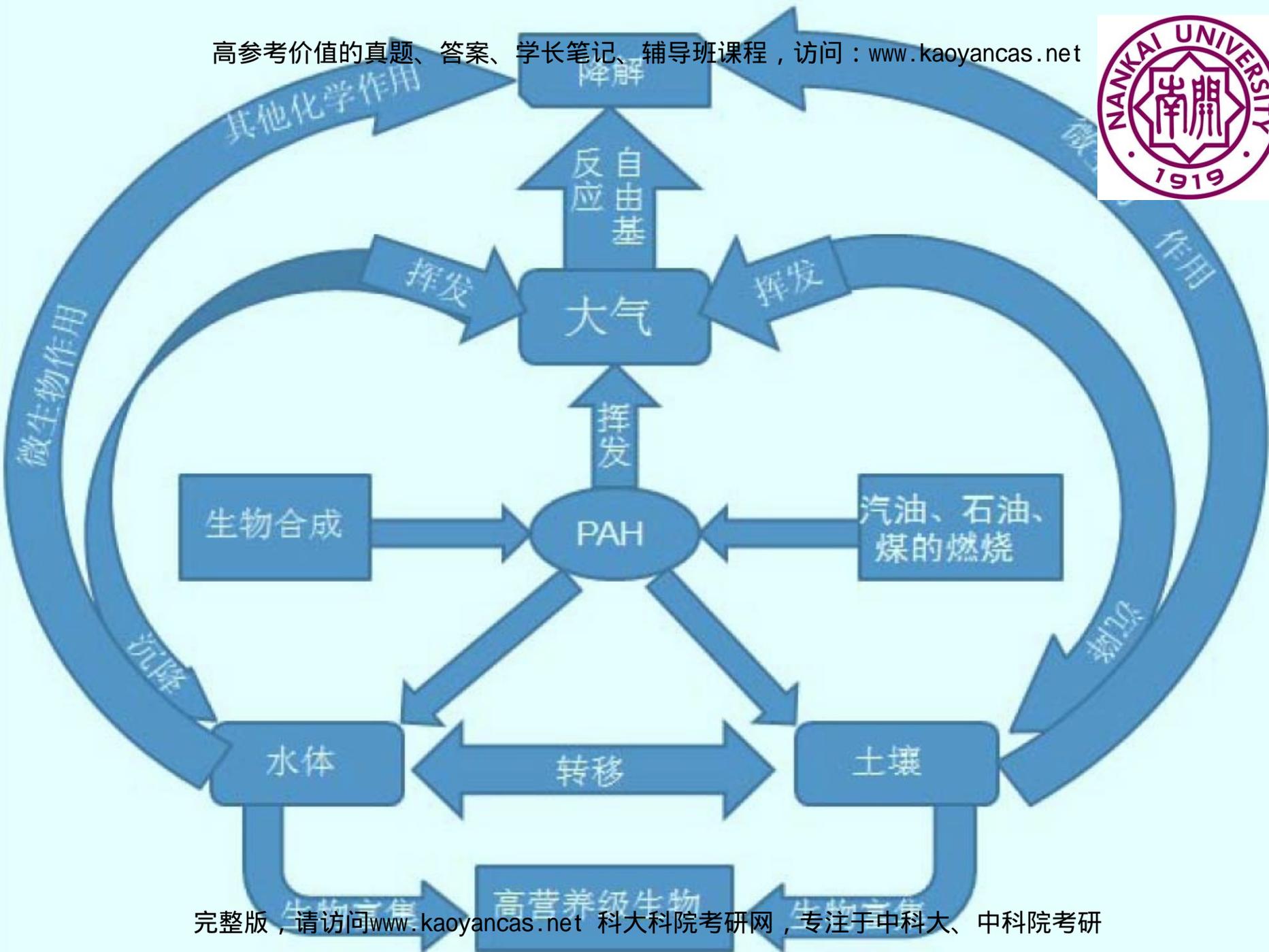
存在于大气颗粒物、气溶胶和沉积物中。进入水体，一般液相中含量较少，主要被颗粒物吸附，存在于沉积物中。

转化：

① 光解

② 微生物降解





3、PAHs结构与致癌性

亲电加成



(1) **K区理论**：含有菲环结构，其显著特征是相当于菲环9、10位的区域具有明显的双键性，即具有较大电子密度。PAH分子中存在两类活性区域，K区和L区。K区在致癌过程中起主要作用，L区副作用。PAH的K区复合定域能（邻位定域能+碳定域能）若小于或等于 13.58β 者，则有致癌性。若PAH分子中存在K区和L区，则L区的复合定域能（对位定域能+碳定域能）必须大于或等于 23.68β ，PAH才具有致癌性。

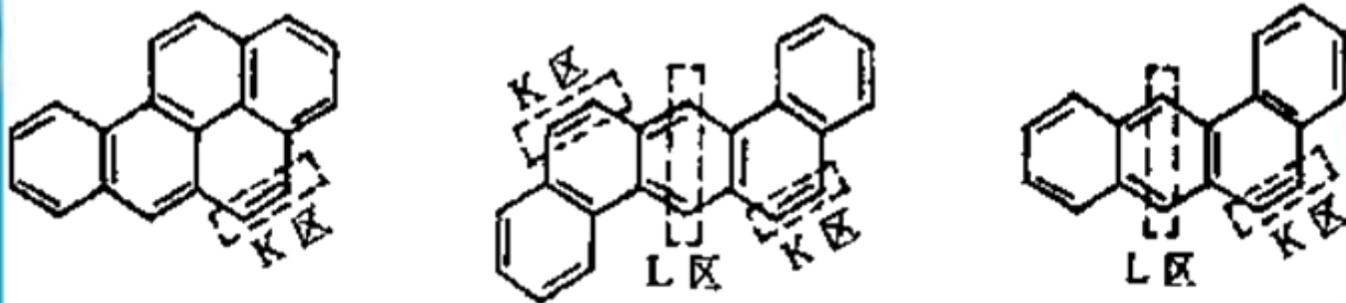


图 6-12 PAH 的 K 区和 L 区



推测PAH的致癌机理，可能是由于PAH分子K区具有较大的电子密度，因此DNA可与之发生亲电加成反应，从而影响了细胞的生化过程，导致癌症发生。

Pullman K区理论最重要的两点结论：

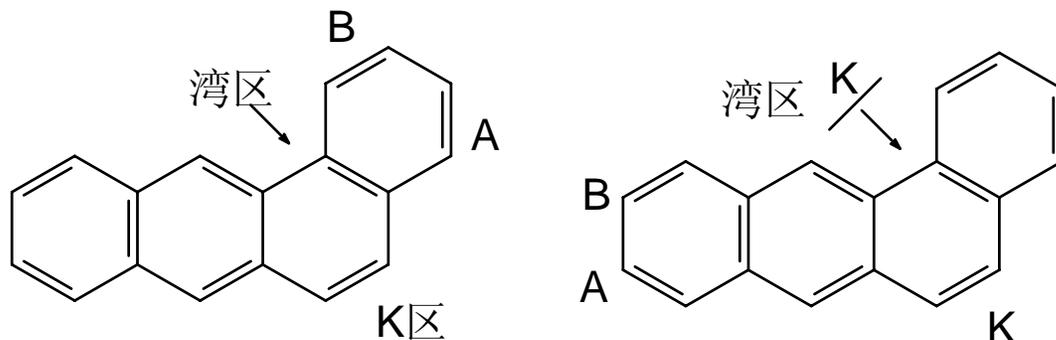
▣ K区是发生致癌反应的关键区域，而L区是对致癌反应起抵抗作用的区域。

▣ 致癌反应的本质是致癌剂和生物中各种亲电活性中心发生加成反应，此时电子流向是从致癌剂向生物体成分。



(2) 湾区理论

- A区是最先被氧化的区域；B区是最终被氧化的区域；K区的位置与“K区理论”相同。湾区理论要点如下：
 - ① PAH分子中存在“湾区”，是其具有致癌性的主要原因。
 - ② 在“湾区”的角环(B区)容易形成环氧化物。它能自发地转变成“湾区正碳离子”。



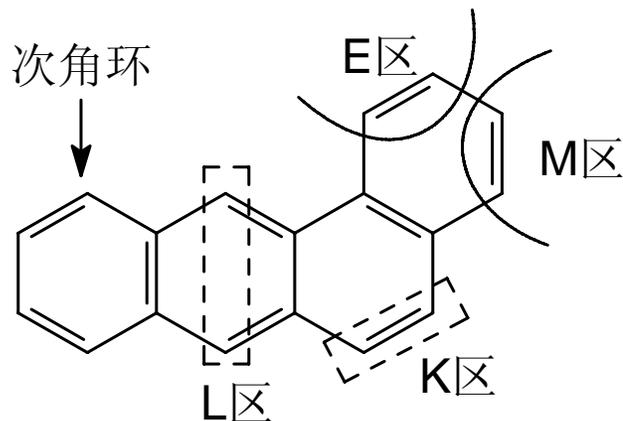
PAH的湾区



③ “湾区正碳离子”是PAH的“最终致癌形式”、其稳定性可用微扰分子轨道法(PMO)计算其离域能的大小来定量估计。离域能越大，正碳离子越稳定，其致癌性越强。

④ B碳上的 π 电荷密度大小也是衡量PAH的致癌性强弱的条件，B碳上的电荷密度愈小，则PAH的致癌性愈强。

⑤ “湾区理论”认为PAH的致癌机理是：“湾区正碳离子”具有很强亲电性。它可以与生物大分子DNA的负电中心结合，生成共价化合物，导致基因突变，形成癌症。“湾区理论”是建立在PAH在生物体内代谢实验基础上的，它解释了除苯并[a]蒽和苯并[a]芘之外，多数PAH如二苯并[a]蒽、屈、3-甲基胆蒽等的致癌性，证明了“湾区环氧化物”在致癌过程中起了重要作用。但是，“湾区理论”没有提出PAH致癌活性的定量判据，因而缺乏预测能力。



PAH的区域划分图

图中M区为首先发生代谢活化的位置(代谢活化区); E区为发生亲电反应的理论位置(亲电活化区); L区为脱毒区; K区为双重性区域, 在某些情况下可以起亲电活性区的作用, 也可起脱毒区的作用; M区和E区所在的环称为角环; 次角环为如图中标出的环。

确定了K值与致癌性的关系



K 值	致 癌 性	说 明
$K < 6$	—	不致癌
$15 > K > 6$	+	微弱致癌
$45 > K > 15$	++	致癌
$75 > K > 45$	+++	显著致癌
$K > 75$	++++	强力致癌

提出了PAH致癌机理的假说：PAH分子的两个亲电中心与DNA互补碱基之间的两个亲核中心进行横向交联，引起移码型突变，导致癌症发生，两个亲电中心的最优致癌距离为0.28-0.30nm。而正好与DNA双螺旋结构的互补碱基之间两个亲核中心的实测距离接近。

四、表面活性剂 *surfactants*



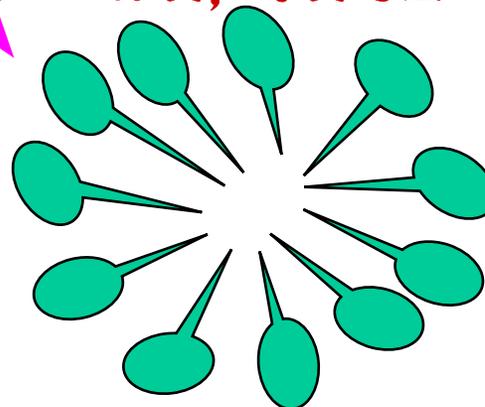
表面活性剂是分子中同时具有亲水性基团和疏水性基团的物质。它能显著改变液体的表面张力或两相界面的张力，具有良好的乳化或破乳；湿润、渗透或反渗透；分散或凝聚；气泡、稳定和增加溶解力等作用。



分类，每类写出一种结构式



亲水端 憎水端



胶束



1、分类

- ① **阴离子表面活性剂**：溶于水时，与憎水基相连的亲水基是阴离子
- ② **阳离子表面活性剂**：溶于水时，与憎水基相连的亲水基是阳离子
- ③ **两性表面活性剂**：阴、阳两种离子组成的表面活性剂
- ④ **非离子表面活性剂**：其亲水基团为醚基和羟基。

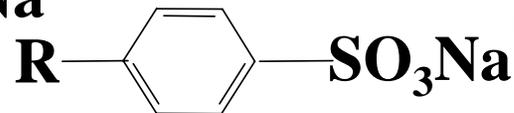




①阴离子表面活性剂

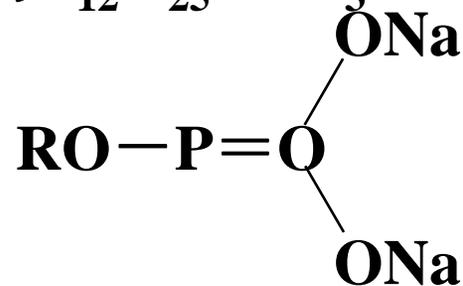
Anionic surfactants

羧酸盐：如肥皂 RCOONa



磺酸盐：如烷基苯磺酸钠

硫酸酯盐：如硫酸月桂酯钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$



磷酸酯盐：如烷基磷酸钠





②阳离子表面活性剂

Cationic surfactants

它的水溶液有很强的杀菌能力，因此学用作消毒灭菌剂。

十六烷基三甲基溴化铵

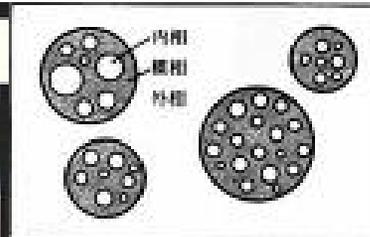
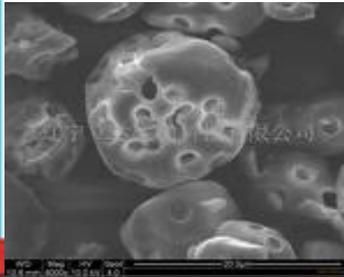
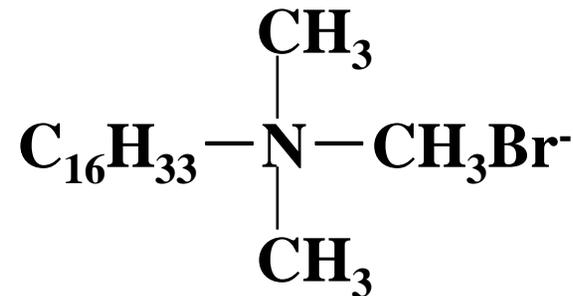


图1 胶束形成





③两性表面活性剂

Amphoteric surfactants

它们在水溶液中的性质随溶液的pH值而改变。





④非离子表面活性剂

Nonionic surfactants

脂肪醇聚氧乙烯醚： $R-O-(C_2H_4O)_n-H$

脂肪酸聚氧乙烯醚： $RCCO-(C_2H_4O)_n-H$

烷基苯酚聚氧乙烯醚： $R-\text{C}_6\text{H}_4-O-(C_2H_4O)_n-H$

聚氧乙烯烷基胺： $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N(C_2H_4O)_n-H \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$

聚氧乙乙烯烷基酰胺： $RCONH-(C_2H_4O)_n-H$

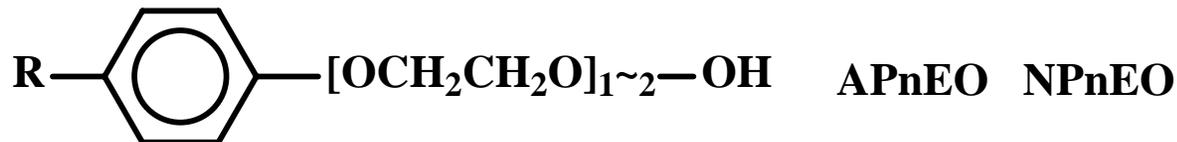
多醇表面活性剂：





2、性质

- 阴离子表面活性剂：增溶作用、增强洗脱能力，如烷基苯磺酸钠。
- 阳离子表面活性剂：杀菌作用，如十六烷基三甲基溴化铵。
- 非离子表面活性剂：如吐温系列。
- 临界胶束浓度。



▶ 表面活性剂的亲油、亲水平衡比值称为亲水性 (HLB值)

$$\text{HLB} = \text{亲水基的亲水性} / \text{疏水基的疏水性}$$



▶ 表面活性剂亲水基团的相对位置对其性质的影响：一般情况下，亲水基团在分子中间者比在末端的润湿性能强，如



是有名的渗透剂；亲水基团在分子末端的比在中间的去污能力好，如

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOH}$ 的去污能力较强。



- ▶ 同一品种的表面活性剂，随疏水基团中碳原子数目的增加，其溶解度有规律的减少；而降低水的表面张力的能力有明显的增加。一般规律是：表面活性剂分子较小的，其湿润性、渗透作用比较好；分子较大的，其洗涤作用、分散作用等较为优良。



- ▶ **表面活性剂疏水基团对其性质的影响：**如果表面活性剂的种类相同，分子大小相同，则一般有支链结构的表面活性剂有较好润湿、渗透性能。具有不同悄悄疏水性基团的表面活性剂其亲脂能力也有差别，大致顺序为：**脂肪族烷烃** ≥ **环烷烃** > **脂肪族烯烃** > **脂肪族芳烃** > **芳香烃** > **带弱亲水基团的烃基**。



3、表面活性剂在环境污染治理中的应用

- ▶ 洗脱：washing、flushing
- ▶ 用于土壤污染修复，利用其增溶作用，同时增加污染有机质含量，因而增加污染物在土壤上的吸附。
- ▶ 对有机污染物的降解顺序
- ▶ 成本问题



4、表面活性剂对环境的污染与效应

- ① 使水的感观状况受到影响，活性剂污染了水源后，用一般方法不易清除，在水源受洗涤剂严重污染的地方，自来水中也出现大量泡沫。
- ② 由于洗涤剂中含有大量的聚磷酸盐作为增净剂，使废水含有大量的磷，是造成水体富营养化的重要原因。
- ③ 表面活性剂可以促进水体中石油和多氯联苯等不溶性有机物的乳化、分散，增加废水处理难度。
- ④ 由于阳离子表面活性剂具有一定的杀菌能力，在浓度高时，可能破坏水体微生物的群落。