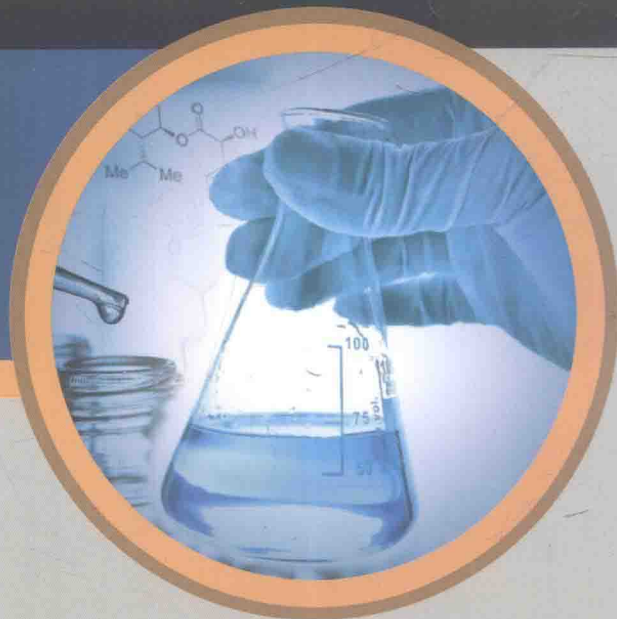


工程

环境化学原理及应用

刁春燕 编著



GONGCHENG

HUANJIING HUAXUE YUANLI JI YINGYONG



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

工程

环境化学原理及应用

刁春燕 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

工程环境化学是研究化学物质,特别是化学污染物在环境中的各种存在形态及特性、迁移转化规律、污染物对生态环境和人类影响的科学。本书主要内容包括绪论、大气环境化学、水环境化学、土壤环境化学、固体废物处置及电子废弃物资源化、环境污染物质的生物化学、重要化学元素的生物地球化学循环、典型污染物在环境各圈层中的转归与效应、工程环境化学的实验与应用。本书知识结构完整,注重实用性,可供从事环境保护、环境工程以及化学研究领域的工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程环境化学原理及应用 / 刁春燕编著. — 北京 :
中国水利水电出版社, 2014. 12
ISBN 978-7-5170-2833-8

I. ①工… II. ①刁… III. ①环境化学 IV. ①X13

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第311274号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:陈洁 封面设计:崔蕾

书 名	工程环境化学原理及应用
作 者	刁春燕 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 16.75印张 407千字
版 次	2015年5月第1版 2015年5月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	59.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

从古至今,随着人类的发展,环境的破坏也随之发生。在不同的历史阶段,由于人类改造环境的水平不同,环境问题的类型、影响范围和危害程度也不尽相同。环境问题已成为一个不可忽视的、必须面对和解决的重大难题。为推进可持续发展战略的实施,我国的环境工作在管理思想和管理制度方面也都发生了深刻的变化,不仅拓宽了环境学科的研究领域急需的综合性科学,也使工程环境化学的研究和发展受到广泛的重视。

工程环境化学主要是从化学的角度研究讨论由人类活动引起的环境质量变化规律及其保护和改善的原理。从保护自然生态和人体健康的角度出发,将化学与生物学、气象学、水文地质、土壤学等进行综合,逐渐发展而成新的研究方法、手段、观点和理论。

本书以化学物质,特别是化学污染物在环境中的迁移、转化规律,污染物的各种状态、特性,及其在环境中出现而引起的环境问题为研究对象,以解决环境问题为目标。

本书内容大致分为9章:第1章为绪论,介绍有关环境问题和环境污染的概况以及环境化学的定义和研究内容;第2章为大气环境化学,讨论了大气环境化学基础,给出了大气污染的典型现象以及环境空气质量标准,研究了大气中污染物的迁移和转化机理及污染控制技术;第3、4章分别从水环境化学和土壤环境化学两方面研究了环境污染,并且对应地提出了水污染控制技术和土壤污染的防治修复技术;第5章主要阐述了固体废弃物处置及电子废弃物资源化;第6章讨论了环境污染物质的生物化学,从生物学的角度研究了环境污染物质的生物富集、放大和积累以及转运和生物毒效应;第7章重点介绍了碳、氮、磷、硫和一些重金属的生物地球化学循环的基本过程;第8章阐述了典型污染物在环境各圈层中的转归与效应;第9章讨论了工程环境化学的实验与应用。

本书在撰写的过程中参考了大量书籍,但由于作者的水平和所收集的资料有限,书中难免存在疏漏和不足之处,望广大读者批评指正。

作 者

2014年9月

目 录

前言	1
第1章 绪论	1
1.1 环境问题和环境污染	1
1.2 工程环境化学	6
第2章 大气环境化学	10
2.1 大气环境化学基础	10
2.2 大气污染的典型现象	14
2.3 环境空气质量标准	27
2.4 大气中污染物的迁移和转化	28
第3章 水环境化学	43
3.1 水环境化学基础	43
3.2 水中的化学平衡	47
3.3 水质模型	50
3.4 水污染化学	53
3.5 水体中污染物的迁移和转化	60
第4章 土壤环境化学	69
4.1 土壤概述	69
4.2 土壤环境污染	81
4.3 土壤中污染物的迁移和转化	88
4.4 土壤污染的防治修复技术	119
第5章 固体废物处置及电子废弃物资源化	122
5.1 固体废物	122
5.2 固体废物处置技术	125
5.3 电子废弃物资源化	131
第6章 环境污染物质的生物化学	138
6.1 生物圈、生态系统和生态平衡	138
6.2 生物膜的结构及透过方式	147

6.3	环境污染物质的生物富集、放大和积累	149
6.4	环境污染物质的生物转化	151
6.5	环境污染物的生物毒效应	167
第7章	重要化学元素的生物地球化学循环	176
7.1	碳的生物地球化学循环	176
7.2	氮的生物地球化学循环	179
7.3	磷的生物地球化学循环	185
7.4	硫的生物地球化学循环	187
第8章	典型污染物在环境各圈层中的转归与效应	194
8.1	重金属污染物	194
8.2	有机污染物	210
8.3	表面活性剂	221
第9章	工程环境化学的实验与应用	228
9.1	工程环境化学的研究方法	228
9.2	化学分析和仪器分析在工程环境化学中的应用	235
9.3	联用技术	241
9.4	工程环境化学实验	247
参考文献		262

第1章 绪 论

1.1 环境问题和环境污染

1.1.1 环境问题

1. 环境及环境问题概述

环境总是相对于某一中心事物而言的。环境因中心事物的不同而不同,随中心事物的变化而变化。从环境学科的角度来看,它是以“人类—环境”系统为其特定的研究对象,研究“人类—环境”系统的发生和发展、调节和控制以及改造利用的科学。“人类—环境”系统,即人类与环境所构成的对立统一体,是一个以人类为中心的生态系统。

工程环境化学所研究的环境主要包括自然环境和生活环境。自然环境是人类赖以生存、生活和生产所必须的自然条件和自然资源的总称,包括大气圈、水圈、土壤岩石圈和生物圈,这当中的各类环境要素都是人类生产所需的资源,水圈为人类提供农业灌溉、工业用水、生活用水等,生物圈为人类提供食物和大量的生产资料,岩石圈为人类提供大量的矿产资源;生活环境包括人类为从事生活活动而建立起来的居住、工作和娱乐环境以及有关的生活环境因素等。自然环境和生活环境都是人类生存所必需的,其组成和质量的状况与人体健康的关系极为密切。

所谓环境问题是指全球环境或区域环境中出现的,由于自然原因或人类的活动使环境质量下降或生态系统失调,对人类的社会经济发展、健康和生命产生有害影响的现象。

环境问题大致可分为原生环境问题和次生环境问题两类。

(1) 原生环境问题

原生环境问题主要是由自然力造成的,多以自然灾害的形式出现,如地震、泥石流、火山喷发、洪涝、干旱等。

(2) 次生环境问题

次生环境问题主要是由人类活动破坏造成的,体现在环境污染和生态破坏等方面。目前所说的环境问题一般是指次生环境问题。

生态破坏是指人类活动直接作用于自然生态系统,造成生态系统的生产能力显著下降和结构显著改变,从而引起的环境问题,如过度放牧引起草原退化,滥采滥捕使珍稀物种灭绝和生态系统生产力下降,植被破坏引起水土流失等。引起生态环境破坏的主要原因是由于不合理开发和利用自然资源;超出环境承载能力,使生态环境质量恶化或自然资源枯竭。

环境污染则指人类活动的副产品和废弃物进入环境后,对生态系统产生的一系列扰乱和侵害,特别是由此引起的环境质量的恶化反过来又影响了人类自己的生活质量。环境污染的实质是环境中排放的污染物质超出了环境的最大净化能力(环境容量),造成有毒有害物质积

聚过多。

2. 当代全球性重大环境问题

全球性环境问题是伴随着经济全球化产生的在全球范围内引发严重的生态、环境破坏,进而对经济社会发展产生长期而广泛的不利影响的一系列环境问题。全球环境问题全方位、大尺度、多层次、长时期的特点使得其影响已经触及地球的每一个角落,涉及人类生活的方方面面。

当前人类面临的全球性环境问题至少有以下几个方面。

(1) 大气污染

引起全球变暖的主要原因是“温室效应”,大气中的 CO_2 起重要作用。在过去的 125 年内,全球平均地面温度上升了 $0.3^\circ\text{C}\sim 0.6^\circ\text{C}$, 北极地区上升的温度几乎为其余地区的 2 倍,冰川和海冰大面积消融,海平面上升了 $14\sim 25\text{cm}$ 。人类活动导致温室效应持续加强,使全球变暖,增加了气象灾难事件并使其程度加重。2007 年 1 月,科学家再敲“末日之钟”,首次警告全球变暖的威胁堪比核武器,在今后 30 年或 40 年的气候变化可能对人类赖以生存的栖息地造成极大伤害。

(2) 人口激增

世界人口数由 1960 年的 30 亿增至 2006 年的 65 亿。人口增长失控,人口过多,对环境构成巨大压力。人类为了供养如此大量的人口,冲破自然规律的制约,不断地破坏自然环境和掠夺式地开发自然资源,导致资源耗竭,环境恶化,已成为一个严重的环境问题。

(3) 酸雨蔓延与臭氧层破坏

酸雨给陆地、水域和植物带来了缓慢的物理和化学变化以及不可逆的生态破坏,因而日益引起人们的关注。目前,酸雨已扩展到整个欧洲,蔓延到亚太部分地区和拉丁美洲的部分地区。全球形成了欧洲、北美和亚太地区 3 大酸雨区。我国南方是受酸雨危害最为严重的地区。

臭氧层的破坏危及地球上各种生物的生存、繁衍和发展。自 1985 年首次发现南极上空出现“空洞”到现在破坏面积已达 $28\times 10^6\text{km}^2$; 欧洲和北美上空的臭氧平均减少了 6%, 紫外线增加 7%; 南极上空臭氧减少达 50%, 紫外线增加 130%。如果按现在的消减速度推算,到 2075 年臭氧将比 1985 年减少 40%, 将导致全球皮肤癌患者可能达到 1.5 亿人, 白内障患者可能达 1800 万人, 农作物产量将减少 7.5%, 水产资源将损失 25%, 人体免疫功能也将减退。

(4) 城市环境恶化与垃圾围城

目前,各国都在大力发展城市建设,城市基础设施建设滞后和生活排放的大量废弃物,使城市环境污染越来越突出,城市居民健康受到严重影响。废水排放、大气污染、室内空气污染、住房拥挤、交通事故、汽车尾气排放、交通运输噪声等日趋严重,已成为城市环境恶化的主要特征。

随着资源的大量消耗,全球废物排放亦与日俱增,垃圾堆积如山,全球每年新增垃圾约 $100\times 10^8\text{t}$, 其中约有 3%~5% 为有毒有害废物。同时,发达国家不断向发展中国家转嫁污染,有害废物的越境转移造成全球环境的更广泛污染。

(5) 生态系统退化与绿色屏障锐减

人类无节制地从环境中攫取资源,不仅造成资源枯竭,还破坏了自然生态系统的良性循环。

①绿色屏障锐减。据调查预测,从1990年到2025年,全球森林将以每年 $16 \times 10^6 \sim 20 \times 10^6 \text{ hm}^2$ 的速度消失,物种濒危。到2040年,现有约1000万个物种中有70万个物种将永远消失。

②全球每年有 $6 \times 10^6 \text{ hm}^2$ 的土地荒漠化,荒漠化面积约已占全球陆地面积的1/4,影响到近10亿人口、100多个国家和地区。

③地下水超量开采,淡水资源严重短缺。目前全世界有100多个国家缺水,43个国家和地区严重缺水,约17亿人得不到安全的饮用水。水体污染严重,在世界范围已经确定存在于饮水中的有机污染物达1100多种,每年至少有2500万人死于水污染引起的疾病。大量污水直接排入海洋,造成许多沿海水域出现富营养化。过度的开发海洋渔业资源,使环境超过60%的海洋资源衰退。国际河流和海洋资源的分配已成为国际争端的重要事因。21世纪将面临水资源的争夺战。

3. 我国当前的环境形势

我国环境保护虽然取得积极进展,但环境形势依然严峻。“十五”环境保护计划指标没有全部实现,与2000年相比 SO_2 排放量增加了27.8%,化学需氧量仅减少2.1%,未完成削减10%的控制目标。淮河、海河、辽河、太湖、巢湖、滇池(以下简称“三河三湖”)等重点流域和区域的治理任务只完成计划目标的60%左右。主要污染物排放量远远超过环境容量,环境污染严重。

全国水力侵蚀面积161万 km^2 ,沙化土地174万 km^2 ,90%以上的天然草原退化;许多河流的水生态功能严重失调;生物多样性减少,外来物种入侵造成的经济损失严重;一些重要的生态功能区生态功能退化。农村环境问题突出,土壤污染日趋严重。危险废物、汽车尾气、持久性有机污染物等持续增加。应对气候变化形势严峻,任务艰巨。发达国家上百年工业化过程中分阶段出现的环境问题,在我国已经集中显现。我国已进入污染事故多发期和矛盾凸显期。

“十五”期间力图解决的一些深层次环境问题没有取得突破性进展,产业结构不合理、经济增长方式粗放的状况没有根本转变,环境保护滞后于经济发展的局面没有改变;体制不顺、机制不活、投入不足、能力不强的问题仍然突出;有法不依、执法不严、违法难究的现象仍然十分严重。

“十一五”期间,我国人口在庞大的基数上增加了4%,城市化进程加快,虽然经济总量增长了40%以上,但经济社会发展与资源环境约束的矛盾越来越突出,国际环境保护压力加大,环境保护面临越来越严峻的挑战。

1.1.2 环境污染和环境污染物

1. 环境污染

人类活动产生的污染物或污染因素,进入环境的量超过环境容量或环境自净能力时,就会导致环境质量的恶化,出现环境污染,该物质成为环境污染物。就实际研究来看,大多数环境问题是环境污染(特别是化学物质的污染)引起的。环境污染的产生有一个从量变到质变的发展过程,只有当某种污染物质的浓度或其总量超过环境自净能力时,才会产生环境污染。环

境污染的概念可以简述如下：

自然因素或人类 包括自净功能在内的自 环境污染
活动的冲击破坏 然界动态平衡恢复能力 造成的危害

关于由物质(污染物)因素引起环境污染的概念用图 1-1 所示。

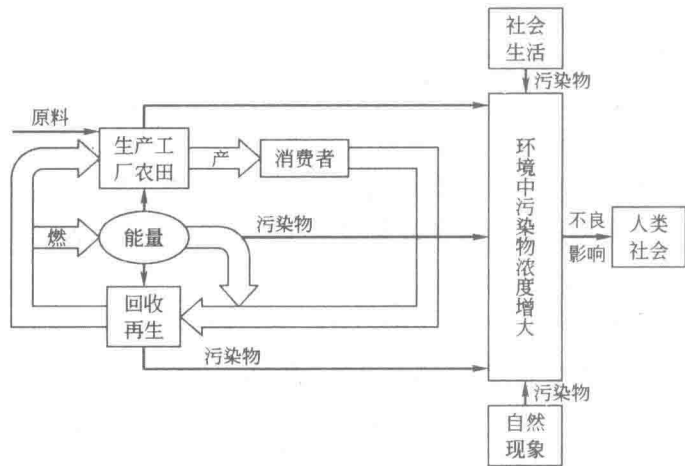


图 1-1 环境污染概念示意

环境污染有不同的类型。按污染产生的原因可分为生产污染(包括农业污染、工业污染、交通污染等)和生活污染;按环境要素可分为水体污染、大气污染、土壤污染等;按污染物的性质可分为物理污染、化学污染和生物污染;按污染的作用结果可分为环境污染和环境干扰。环境污染是指人类活动所排出的污染物,作用于环境产生不良影响,其特点是污染源停止排出污染物后,污染并没有马上消失,还会存在较长的时间。环境干扰是人类活动排出的能量作用于环境而产生的不良影响,但干扰源停止后,干扰立即消失。

2. 环境污染物的分类

由于环境发生污染,当然会影响到环境的质量。自然环境的质量包括化学的、物理的和生物的三个方面。这三方面质量相应地受到三种环境污染因素的影响,即化学污染、物理污染和生物性污染。物理污染因素主要是一些能量性因素,如放射性、噪声、振动、热能、电磁波等。生物性污染物来自于人、动植物和微生物本身及其代谢产物。至于化学污染物,其种类繁多,它们是环境化学研究的主要对象。

水体中的主要化学污染物质有如下几类:

- ①有害金属或准金属,如 Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn、As 等。
- ②有害阴离子,如 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 等。
- ③过量营养物质,如 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等。
- ④有机物,如农药、酚、醛、表面活性剂、多氯联苯、脂肪酸、有机卤化物等,在 1978 年美国环境保护局(EPA)曾提出水体中 129 种应予优先考虑的污染物,其中有机污染物占 114 种。
- ⑤放射性物质,如等核元素。

大气中的主要化学污染物来自于化石燃料的燃烧。燃烧的直接产物 H_2O 和 CO_2 是基本无害的。污染物产生于燃烧过程中,空气中的 N_2 和 O_2 通过链式反应等复杂过程产生各种氮

氧化物(以 NO_x 表示)。

①燃料中含硫,燃烧后产生污染气体 SO_2 。

②煤炭粉末或石油细粒未及燃烧而散逸。

③燃烧不完全,产生 CO 等中间产物。

④燃料使用过程中加入添加剂,如汽油中加入铅有机物,作为内燃机汽缸的抗震剂,经燃烧后,铅化合物进入大气。

1990年美国清洁空气法修正案(CAAA)曾提出空气中应予以关注的189种有害空气污染物(HAPs),其中无机污染物占23种(类),其余为有机污染物。

土壤中的主要化学污染物是农药、肥料、重金属等。

存在于自然环境中的各种化学污染物都有可能进入各种生物的机体之内。现有生物物种有1000万种之多,它们又生活在环境条件各异的空域、水域或地域之中,所以存在于生物体内的主要污染物随物种及它们的生活地而异,不可一概而论。

化学工业在最近数十年来有了长足的发展,为人类文明和社会经济繁荣做出了贡献。目前已知化学物质总数超过2000万种,且这个数字还在不断增长。其中6万~7万种是人们日常使用的,而约7000种是工业上大量生产的。到目前为止,在环境中已发现近10万不同种类的化合物,其中有很多对于各种生物具有一定的危害性,或是立即发生作用,或是通过长期作用而在植物、动物和人的生活中引起这样或那样不良的影响。进入环境的化学污染物数量也是惊人的,例如仅由于烧煤,世界范围内每年约有3000t汞进入大气。

3. 环境污染物的来源

大部分环境污染物是人类生产、生活活动过程中产生的。按污染物的来源可分为天然污染源和人为污染源。天然污染源是指自然界自行向环境排放有害物质或造成有害影响的场所,如正在活动的火山。人为污染源是指人类社会活动所形成的污染源。后者是环境保护工作研究和控制的主要对象。

人为污染源有多种分类方法。按排放污染物的种类,可分为无机污染源、有机污染源、热污染源、放射性污染源、噪声污染源、病原体污染源和同时排放多种污染物的混合污染源等。实际上,大多数污染源都属于混合污染源。按污染的主要对象,可分为水体污染源、土壤污染源等。按排放污染物的空间分布方式,可分为点污染源(集中在一点或一个可当作一点的小范围排放污染物)和面污染源(在一个大面积范围排放污染物)。更常见的是按人类社会活动功能分类,分为农业污染源、工业污染源、生活污染源以及交通运输污染源。

(1) 农业污染源

在农业生产过程中对环境造成有害影响的农田和各种农业设施称为农业污染源。不合理施用化肥和农药会破坏土壤结构和自然生态系统,特别是破坏土壤生态系统。降水所形成的径流和渗流把土壤中的氮和磷、农药以及牧场、养殖场、农副产品加工厂的有机废物带入水体,使水体水质恶化,有的造成河流、水库、湖泊等水体富营养化。大量氮化合物进入水体导致饮用水中硝酸盐含量增加,危及人体健康。氮肥分解产生的氮氧化物直接影响大气的物质平衡。在农业高度现代化的国家,农业污染源排放的硝酸盐、氮和无机磷已经对水体构成极大危害。有研究报告指出,在生活污水中氮的质量浓度一般为18~20mg/L;而农田径流中,氮的质量浓度为1~70mg/L,上限远超过生活污水。农田径流中磷的质量浓度为0.05~1.1mg/L。农

田径流里的氮、磷含量都大大超过藻类生长需要。使水体营养过剩,造成水体富营养化污染。

(2) 生活污染源

生活活动也能产生物理的、化学的和生物的污染,排放“三废”。分散取暖和炊事废气、生活污水、生活垃圾等。生活污染源主要来自人类消费活动产生的各种废弃物,其污染环境的途径有:

①消耗能源排出废气造成大气污染,如城市里居民普遍使用的小炉灶在城市区域内排放的废气。

②排出生活污水(包括粪便)造成水体污染,如生活污水中的有机物,合成洗涤剂、氯化物以及致病菌、病毒和寄生虫卵等污染物进入水体,恶化水质,并传播疾病。

③抛弃的城市垃圾造成环境污染,如厨房废物、废塑料、废纸、金属、煤炭和渣土等。

(3) 工业污染源

工业生产中的一些环节,如原料生产和加工过程、燃烧过程、加热和冷却过程、成品整理过程等使用的生产设备或生产场所都可能成为工业污染源。除废渣堆放场和工业区降水径流构成的污染以外,多数工业污染源属于点污染源。它通过排放废水、废气、废渣和废热污染大气、水体和土壤,其产生噪声、振动又危害周围环境。各种工业生产过程排出的废物含有不同的污染物。例如,煤燃烧过程排出的气体中含有 CO 、 SO_2 、粉尘等污染物;一些化工生产过程排出的废气主要含有 H_2S 、 NO_x 、 HF 、 HCl 、甲醛、氨等各种有害气体;炼油厂废水中主要含原油和石油制品,以及硫化物、碱等;电镀工业废水中主要含有重金属离子、酸和碱、氰化物和各种电镀助剂;火力发电厂主要排出烟气和废热。此外,由于化学工业的迅速发展,越来越多的人工合成物质进入环境;地下矿藏的大量开采,把原来埋在地下的物质带到地上,从而破坏了地球上物质循环的平衡。重金属、各种难降解的有机物等污染物在人类生活环境中循环、富集,对人体健康构成长期威胁。可见,工业污染源对环境危害很大。

(4) 交通运输污染源

污染主要是噪声、汽油(柴油)等燃料燃烧产物的排放和有毒有害物的泄漏、清洗、扬尘和污水等。交通运输污染源主要来自对周围环境造成污染的交通运输设施和设备。这类污染源排放废气和洗刷废水(包括油轮压舱水),泄漏有害液体、发出噪声等都会污染环境。主要污染物有一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物、二氧化硫、铅化合物、苯并[a]芘、石油和石油制品以及有毒有害的运载物。

1.2 工程环境化学

1.2.1 工程环境化学的定义和研究内容

1. 工程环境化学的定义

工程环境化学是在化学学科基本理论和方法学原理的基础上发展起来的以有毒有害化学物质所引起的环境问题为研究对象,以解决环境问题为目标的一门新型学科。

作为一门独立的学科,工程环境化学具有其自身的特点和内涵,主要是综合应用环境科学和化学科学的基本理论和方法,从微观的原子和分子水平阐明和研究宏观的环境现象与环境

变化的化学原因、过程机制及其防治途径。环境化学之所以从化学的其他分支学科分离出来,是由于它以环境问题为研究对象,阐述和解释环境问题的化学本质,为调控人类活动的行为提供科学依据。

2. 工程环境化学的研究内容

由于自然环境是一个开放体系,时刻都有能量流和物质流的传递,污染物进入环境后,可迁移转化至大气、水体、岩石、土壤中,也可以为生物体吸收而积累,或通过食物链传递等,因而研究范围可以从地球表面覆盖的矿物到高空中的离子,涉及面广。根据我国多年环境化学教学和科研的经验,认为环境化学覆盖的研究领域和分支学科如表 1-1 所示。

表 1-1 环境化学分支学科的划分

研究领域	分支学科
环境分析化学	环境有机分析化学 环境无机分析化学
各圈层的环境污染化学	大气环境(污染)化学 水环境(污染)化学 土壤环境(污染)化学
污染生态化学	
污染控制化学	大气污染控制化学 水污染控制化学 固体废物污染控制化学

(1) 环境分析化学

环境分析化学研究如何运用现代科学理论和先进实验技术来鉴别和测定环境中化学物质的种类、成分形态(包括状态、结构)及含量。具体有如下三方面:

- ①通过环境污染物的分析,可判明环境是否受到污染,了解污染的程度。
- ②分析污染物的存在状态和结构,为防治污染提供依据。
- ③研究环境污染物的分析方法如何实现“高灵敏度”、“高准确性”、“高分辨率”以及“自动化”、“连续化”、“计算机化”。

(2) 各圈层的环境污染化学

本分支学科研究在全球环境各圈层中化学物质的来源、迁移、所发生的各种物理、化学与生物化学过程的规律,以及人类各种活动所产生的污染物对这些过程的干扰与影响。各种污染物的转化有其各自的特征。如耗氧有机物可以在自然环境中降解;有机氯农药等持久性有机污染物则不易降解、可生物积累;重金属是完全不能降解、只能转化和富集。

(3) 污染控制化学

污染控制化学与环境工程学、化学工程学有密切的关系。它研究与污染控制有关的化学机制与工艺技术中的化学基础性问题,以便最大限度地控制化学污染,为开发高效的污染控制技术和发展清洁工艺提供科学依据。

污染控制目前有两种模式:一种是传统的终端污染控制(end-of-pipe control);另一种是

污染预防(pollution-prevention)与清洁生产(cleaner-production)。

①终端污染控制。其研究内容主要包括:水污染控制、大气污染控制、固体废弃物污染控制及资源化研究。其中污染控制材料的研究,包括离子交换剂、吸附剂、絮凝剂、催化剂、膜材料、消毒剂等的研究;污染控制技术的研究,包括物理法(如重力沉降、浮选、过滤等)、化学法(如中和、氧化还原、化学凝聚等)、物理化学法(如吸附、电解、离子交换、膜分离等)、生物法(如生物滤池、活性污泥法等)。终端控制对各国污染控制技术的发展和环境污染治理起着积极的推动作用,但终端控制只能减少或阻止污染物排放,并不能有效阻止污染物的产生。

②污染预防与清洁生产。鉴于终端治理的局限性,20世纪80年代中期,欧美国家提出了污染预防的政策。它强调的是控制污染源的发生,目的是减少甚至消除污染的根源,这是环境管理战略的一次重大转变。污染预防的核心是清洁生产,它包括以下几个具体内容:

生产过程的设计尽量采用新工艺,使原材料最大限度地转换为产品,能源得到最有效的利用,废物的排放最少化。

采用无污染、少污染、低噪声、节省原料和能源的高技术装备,代替那些严重污染环境、浪费资源、能源的陈旧设备。

尽量使用无毒、无害、低毒、低害原料,替代有害的原料。

采用合理的产品设计,发展换代型的对环境无污染、少污染、环境兼容和可回收利用的新产品。

1.2.2 工程环境化学的特点

工程环境化学作为一门新兴的学科,在很多方面有其自己的特点。

①自然环境是一个开放体系,时刻有能量流和物质流的传送,影响因素众多,环境物质大多处于不平衡状态,至多处于一种稳态。因此,只用化学热力学很难确切描述它们的反应历程,化学动力学在工程环境化学中有着极其重要的作用。

②化学变化复杂,有多种反应路径,受到的影响因素也比较多。环境中的化学反应,由于参与反应的物质难以计数,各种物质相互之间反应十分复杂,反应物在介质中的浓度又往往小得微乎其微,加之使反应得以进行的能量,如热、光等也难以把握,影响反应的因素又很多,使环境中的化学反应不像“纯”化学那样能得到清晰的描绘,对工程环境化学问题常给不出一个简单答案,常出现界限不明、结论不同等现象。

③自然环境有多种组分,体系复杂,其组分含量变化范围大,且多数是低含量的。这就给环境化学的研究,特别在定量研究上带来了困难,给环境分析和监测提出了很高的要求。要求环境分析方法有高选择性、灵敏度以及快速、自动连续性等。

④环境化学是一门新兴学科,它从兴起到目前也就20多年。环境化学的研究工作还不够深入,不够全面,很多本质和规律尚未被揭露和掌握,甚至许多概念还含混不清,定义尚不统一,术语还不一致,环境化学本身的定义和范围都还未能统一。因此,需要更多的研究,来推动环境化学的发展。

⑤环境化学具有跨学科的综合性质。自然环境是个复杂的体系,组成复杂,现象复杂,性质和规律也复杂,其化学现象和其他现象紧密地联系在一起。因此,在了解其化学现象的同时,也必须对其他现象给予一定的了解。这必然导致研究环境化学除涉及化学学科外,还涉及

气象、生物、水文、土壤、物理、数学、计算机、毒理、卫生等许多学科,使环境化学成为跨学科性的和综合性的特点。

1.2.3 工程环境化学的研究方法

环境化学与许多理论性和实用性的化学学科及环境学科的其他分支学科有着最密切的联系。环境化学的研究方法通常有四个方面。

1. 现场研究

现场研究是指在所研究区域直接布点采样、采集数据,了解污染物时空分布,同步监测污染物变化规律,有地面监测、遥感测等,人力物力需求较大。

2. 实验室研究

实验室研究主要是指在实验室内,仅对所感兴趣的化学物质进行有关的1个或2个影响参数研究,而把其他的一些影响参数尽可能排除在外。绝大多数的环境化学研究是通过这种方法进行。由于化学污染物在环境中微量、浓度低、形态多样,又随时随地发生迁移和形态间的转化,所以需要以非常准确而又灵敏的环境分析监测手段作为研究工作的先导。例如对许多结构不明的有机污染物,经常需要用红外光谱仪、色质联用仪等结构分析仪来分析鉴定;对污染物在环境介质中的相互平衡或反应动力学机理研究常需用高灵敏度的同位素示踪技术等。

3. 实验室模拟系统研究

自然环境通常是在不断变化的,各种因子处于动态变化之中,因此在实地对化学物质进行一些规律性研究是困难的。而实验室研究往往难以进行多个影响参数、多种物质共同存在下的化学物质的环境行为、归宿和效应等研究。实验模拟研究是指试图把自然环境的某个局部置于可以控制、调节和模拟的系统内,对化学物质在诸多因子影响下的环境行为进行研究。

4. 计算机模拟研究

化学物质在环境中所发生的迁移、转化、归宿及生态效应等牵涉到该物质在环境中发生的各种物理过程、化学反应和生物化学过程,而这些过程与反应又受环境中诸多因素影响,因而化学物质在环境中的变化是相当复杂的。通过计算机模拟研究建立数学模型、进行参数估值、灵敏度分析以及模型的标定等过程,可较为接近地描述化学物质在环境中所发生的迁移、转化、归宿等过程,应用该方法进行研究在该领域已经有近八十年历史了。

在环境化学研究方法中需运用多方结合的手段,即多种学科结合、宏观和微观结合、静动结合、简繁结合,“软硬”结合等。

第 2 章 大气环境化学

2.1 大气环境化学基础

大气是地球上一切生命赖以生存的气体环境。一个成年人每天大约要呼吸 $10\sim 12\text{m}^3$ 空气,其质量约为每人每天摄取食物的 10 倍。充足洁净的空气对人类健康是不可缺少的。大气层的重要性还在于吸收来自太阳和宇宙空间的大部分高能宇宙射线和紫外辐射,是地球生命的保护伞。同时,大气层是地球维持热量平衡的基础,为生物创造了一个适宜的温度环境。

2.1.1 大气的组成

大气是由多种气体组成的混合物。大气的总质量为 $5.14\times 10^{18}\text{kg}$ 。另外,大气中还含有少量的悬浮固体颗粒和液体微滴。

大气中除去水汽和杂质的空气称为干洁大气(干燥清洁的空气)。干洁大气的主要组分是氮、氧、氩三种气体,占大气总体积的 99.99%,加上 CO_2 后,则占大气总体积的 99.995%。次要成分主要是惰性气体,还有微量的有毒气体(NO 、 NO_2 、 O_3 、 CO 、 SO_2 、 H_2S)。在 90km 以下的大气层中,空气密度是随高度的增加而减小的,但大气中的主要成分的组成比例却几乎没有变化。这层干洁大气的组成如表 2-1 所示。

表 2-1 干洁大气的组成及总质量数

组分	体积分数/%	总质量/ 10^6t
N_2	78.09	4220000000
O_2	20.95	1290000000
Ar	0.93	72000000
CO_2	0.033	2700000
Ne	18.18×10^{-4}	70000
He	5.24×10^{-4}	4000
CH_4	1.4×10^{-4}	4600
Kr	1.14×10^{-4}	16200
H_2	0.5×10^{-4}	290
N_2O	0.25×10^{-4}	1700
CO	0.1×10^{-4}	540

续表

组分	体积分数/%	总质量/ 10^6 t
Xe	0.08×10^{-4}	2000
O ₃	0.025×10^{-4}	190
NO ₂	0.001×10^{-4}	9
NO	0.006×10^{-4}	3
SO ₂	0.002×10^{-4}	2
H ₂ S	0.002×10^{-4}	1
NH ₃	0.006×10^{-4}	2

注:未计入水蒸气

低层(<90km)大气的气体成分也可以分为稳定组分、可变组分和不确定组分三种类型。稳定组分包括氮、氧、氩及微量的惰性气体氦、氖、氦、氙等,它们在大气成分中保持固定的比例;可变组分指大气中的CO₂、SO₂和H₂O等,这些气体的组成比例随时间、地点而变,即随地区、季节、气象和人类活动而有所变化。其中,水汽的含量虽然很少,但其受时间、地点、气象条件而变化的幅度最大,也是导致出现各种复杂的天气现象(如雨、雪、霜、露等)的主要原因之一。CO₂和O₃虽所占比例也很小,但它们的组成比例发生变化会对气候产生较大的影响。另外,大气中还有一些组分,主要来源于自然界的火山爆发、森林火灾、地震以及人类社会的生产活动和生活活动,包括尘埃、煤烟、氮氧化物、硫氧化物等,它们是大气中的不确定组分,可以造成一定空间范围、一定时期的暂时性大气污染,影响到人类生存的环境。

2.1.2 大气的结构

1. 大气的垂直分层

大气的温度是随着距地面的垂直高度变化而变化的。按照大气在垂直方向上温度变化和运动的特点通常将大气分为对流层、平流层、中间层和热层等四层,如图2-1所示。

(1) 对流层

对流层(troposphere)是指靠近地表的这一层大气,其平均厚度为10~12km,赤道附近为16~18km,两极附近为8~9km,中纬度地区为10~12km。对流层的厚度随季节不同会有所变化,一般夏季较厚,冬季较薄。从厚度上讲,对流层只是大气圈的一小部分,但是对流层空气密度大,大气圈总质量的75%以上处于对流层中。

对流层大气的温度在+17℃~-83℃之间,且温度随高度增加而下降,一般情况下,高度每垂直上升100m,气温大至下降0.6℃。这是因为地表对外的红外辐射是对流层大气的重要热源,因此在对流层内越靠近地表的空气吸收来自地表的长波辐射能量越多,温度越高,离地表越高,吸收地表的辐射能越少,温度越低,造成对流层内气温上冷下热。因对流层大气上冷下热,靠近地表的热空气密度小作上升运动,高处的冷空气密度大而向下运动,因而对流层内空气有强烈的上下对流运动,“对流层”因此而得名。对流层空气的强烈对流运动有利于污染物的稀释扩散。