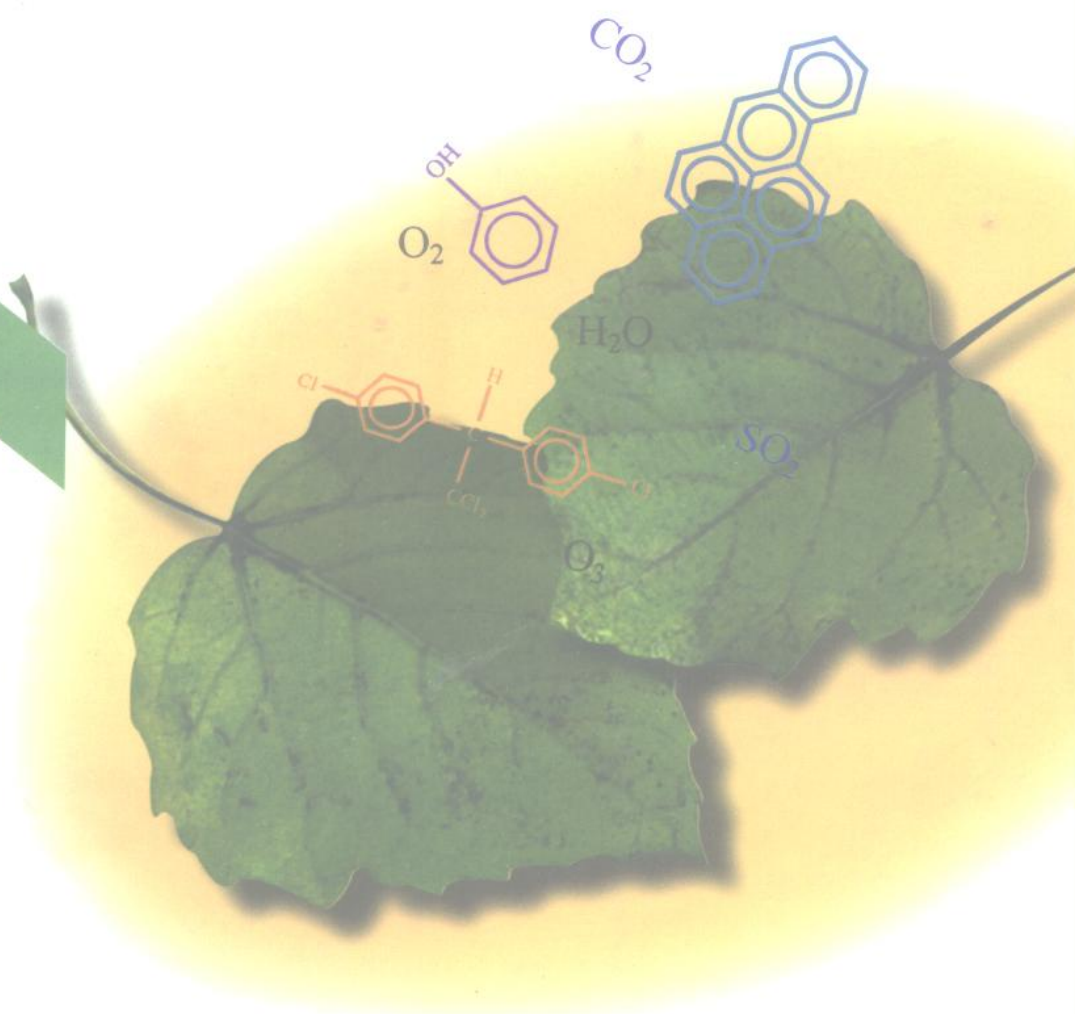


环境化学导论

● 俞誉福 叶明吕 郑志坚 编著



● 复旦大学出版社

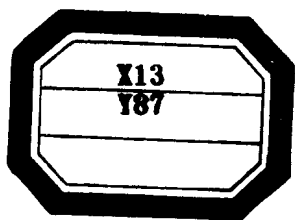
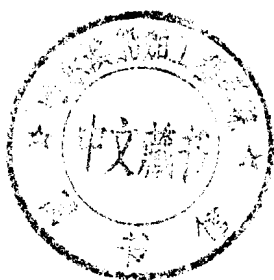
X13

Y87

451218

环境化学导论

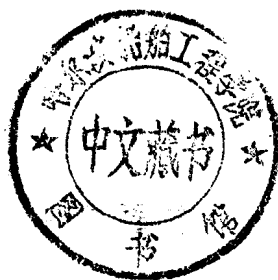
俞誉福 叶明吕 郑志坚 编著



00451218

复旦大学出版社

451218



责任编辑 秦金妹
责任校对 马金宝

环境化学导论

俞誉福 叶明昌 郑志坚 编著

出版 复旦大学出版社

(上海国权路 579 号 邮政编码 200133)

发行 新华书店上海发行所

印刷 同济大学印刷厂

开本 787×1092 1/16

印张 26.5

字数 657 000

版次 1997 年 9 月第 1 版 1997 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—2 000

书号 ISBN 7-309-01768-4/O·171

定价 30.00 元

本版图书如有印订质量问题, 请向承印厂调换。

DW06/34 02

内 容 简 介

水圈、陆圈、大气圈以及相关的生物圈是生态系统的组成部分。本书以此为纲,根据基础化学的原理,并运用理论与实际结合的方法,对人类环境中重要的化学污染物质的来源、迁移、转化和归宿等主要化学过程,分析监测方法,环境污染的防治,环境污染与人体健康等,分十九章作了系统而完整的论述。每一章后面均附有相应习题,供复习时参考。

本书主要作为高等院校环境化学及有关专业的教学参考用书。对在环境化学、环境生态学、环境医学、环境保护等领域从事科研工作的专业人员和干部也有参考价值。

前 言

根据 1993 年全国高校应用化学专业课程设置讨论会的精神,环境化学已被确认为理工类高校应用化学专业的基础课程之一。为了加强该专业的基础课教材建设和满足有关高校对环境化学课教材的需要,结合复旦大学理科“九五”重点教材编写规划的实施,编撰了《环境化学导论》一书。

本教材是在复旦大学原子核科学系应用化学专业试用教材基础上,参考并吸收国内外近期出版的环境化学类优秀书刊的有关内容编写而成。该书重点论述了人类环境中化学污染物质的种类、来源,基本化学性质,在环境体系的反应过程和迁移规律,对人类健康和生态系统的影响及有害有毒污染物的处理和处置方法,旨在培养学生具备从事环境化学研究和环境保护管理与实践所需要的基本知识、基础理论和基本技能,为未来更好地从事有关专业工作奠定必需的基础。

环境化学是一门崭新的综合性课程,它涉及多种其他学科的知识。随着现代科学技术和现代社会文明的同步发展,环境保护问题与国计民生的密切关系愈来愈受到人们的关注。因此,本课程在环境科学和工程及应用化学专业学生的学习中具有重要的地位,本书除可作为上述有关专业的教材或教学参考书外,对从事环境化学和环境保护研究的科技工作者也有参考价值。

本书共 19 章,由复旦大学俞誉福副教授(1~7 章、9~14 章)、叶明吕教授(15~19 章)和郑志坚讲师(8 章)编写。唐静娟副教授曾阅读过大部分书稿并提出不少有益的建议;复旦大学教务处陈建新副处长、原复旦大学环境科学研究所所长李长林教授,复旦大学出版社陈国斌和秦金妹同志对本书的出版给予大力的帮助和支持;俞萍小姐对本书的部分书稿整理付出过辛勤的劳动,编者对此一并表示衷心的感谢。

限于编者的水平和能力,书中错误和不妥之处在所难免,敬请读者和专家们批评指正。

编者

1994. 3

目 录

前言	1
第一章 绪论	1
第一节 环境、环境问题和环境科学	1
一、环境	1
二、环境问题	2
三、环境科学	6
第二节 环境化学的研究内容、方法和任务	6
一、什么是环境化学	6
二、环境化学的某些特点	7
三、环境化学的研究内容	7
第二章 环境中的水	9
第一节 天然水的某些特性	9
一、水的物理性质	9
二、天然水的分布和循环	10
第二节 天然水的化学组成	11
一、酸度	11
二、碱度	12
三、气体溶解度	15
四、水中的氧	16
五、二氧化碳和碳酸盐	17
六、水中的钙	20
七、水合金属离子	21
八、水中的其他化学成分	23
第三节 水中的水生生物	25
习题	26
第三章 天然水中的氧化还原反应	28
第一节 水中氧化还原反应的意义	28
第二节 电子活度及其表示形式	29
第三节 电极电势、 pE 和 Nernst 方程	29
第四节 Nernst 方程与氧化还原反应平衡	34
第五节 E 和 pE 与自由能的关系	36
第六节 水中的 pE 值	37
一、水中 pE 值的范围	37

二、天然水中的 pE 值	38
第七节 金属的腐蚀	39
习题	39
第四章 微生物在水化学中的催化作用	41
第一节 水中微生物的种类	41
一、细菌	41
二、真菌	42
三、藻类	43
第二节 细菌的类型与繁殖	43
一、细菌的类型	43
二、细菌的繁殖	44
第三节 碳的微生物转化	46
一、碳的微生物催化转化与能源	46
二、细菌作用产生的甲烷	46
三、细菌对碳氢化合物的利用	49
四、细菌对一氧化碳的利用	51
第四节 细菌对氮的转化作用	51
一、固氮	51
二、硝酸化作用	53
三、硝酸根还原	54
四、脱氮作用	54
五、有机物的竞争性氧化	55
第五节 硫的微生物转化	56
一、微生物对 H_2S 的氧化和对 SO_4^{2-} 的还原	56
二、微生物对有机硫化物的降解	57
第六节 微生物对铁的转化	58
一、细菌对铁の利用	58
二、酸性矿水	58
第七节 微生物对农药的降解	59
第八节 微生物的其他催化作用	63
一、微生物对硒的转化作用	63
二、微生物对金属腐蚀的催化作用	63
习题	64
第五章 天然水中的配位化学	67
第一节 配位化学的基本概念	67
一、配位化合物	67
二、配位化合物的稳定性	69
三、影响配位化合物稳定性的一些因素	71
第二节 天然水中的金属元素和配位体	71

一、天然水中的重金属元素	71
二、水中的配位体	72
第三节 配位化合物的生成	73
一、去质子化配位体的络合作用	73
二、质子化配位体的络合作用	75
三、NTA 对铅的螯合作用	77
第四节 螯合剂对金属盐类的作用	78
一、螯合剂与金属氢氧化物的反应	78
二、螯合剂与碳酸盐的反应	79
三、钙离子对螯合剂的竞争反应	80
第五节 天然水中几个重要螯合剂的作用	82
一、腐殖质的螯合作用	82
二、多磷酸盐	84
三、氨基酸	86
习题	87
第六章 水化学中的界面反应	89
第一节 天然水中的非均相反应	89
第二节 固体的表面吸附	89
一、固体表面的吸附性质	89
二、金属氧化物对金属的吸附	91
第三节 水-沉积物之间的反应	92
一、沉积物的形成	92
二、沉积物的阳离子交换性质	93
三、沉积物对磷的交换作用	94
第四节 胶体微粒	95
一、胶体微粒的性质	95
二、粘土的胶体性质	98
第五节 胶体的聚集	99
一、胶体微粒的凝聚	99
二、聚电解质对胶体的絮凝作用	100
三、聚合物对细菌的絮凝作用	101
第六节 固体物质对痕量金属和有机物的吸附	102
一、沉积物和悬浮物中的痕量金属	102
二、悬浮物、沉积物和土壤对有机物的吸附	103
习题	105
第七章 水污染化学	107
第一节 水质与水污染物	107
一、水质及其标准	107
二、水污染	108

第二节 重金属污染物	109
一、汞	109
二、镉	110
三、铅	111
四、砷	111
第三节 水中的痕量元素污染物	112
第四节 水中其他无机污染物	113
一、氰化物污染	113
二、硫化氢污染	114
三、酸、碱及一般无机盐类的污染	114
第五节 水中的需氧污染物	115
第六节 水的富营养化与洗涤剂的污染	117
一、水体的富营养化	117
二、水中洗涤剂的污染	118
第七节 水中的放射性核素	120
第八节 水中的有机物污染	124
一、水中的农药	124
二、多氯联苯和多溴联苯	129
三、其他难降解的有机污染物	130
习题	131
第八章 水处理化学	133
第一节 饮用水的处理	133
一、自来水厂	133
二、固体物质的清除	134
三、水硬度的清除	135
四、铁和锰的净化	139
五、水的消毒	139
第二节 污水与废水处理	141
一、一级处理	141
二、二级处理	141
三、三级处理	143
四、废水的综合处理系统	150
习题	155
第九章 环境化学分析	157
第一节 环境化学分析的意义	157
第二节 容量法	157
第三节 分光光度法	159
一、基本原理	159
二、应用	160

第四节 原子吸收分光光度法	164
一、基本原理	164
二、应用	165
第五节 原子发射光谱法	165
第六节 电化学分析法	167
一、电势分析法	167
二、伏安分析法	168
第七节 色谱法	169
一、气相色谱法	169
二、高效液相色谱法	171
第八节 中子活化分析和 X 射线荧光分析	172
一、中子活化分析(NAA)	172
二、X 射线荧光分析	174
第九节 水样的常规检测	175
一、水样的采集与保存	175
二、水样的一些常规测试项目	177
习题	181
第十章 土壤化学	182
第一节 土壤的形成	182
第二节 土壤的组成	183
一、土壤的结构	183
二、土壤中的无机成分	184
三、土壤中的有机成分	185
四、土壤中的水和空气	186
第三节 土壤的主要物理化学性质	187
第四节 土壤中的营养物质	188
一、常量营养物质	188
二、土壤中的氮	189
三、土壤中的磷和钾	191
四、土壤中的微量营养物质	191
第五节 土壤的污染	191
一、污染物质的来源和种类	191
二、农药在土壤中的迁移和转化	192
三、土壤污染的防治	193
习题	194
第十一章 大气的性质与组成	195
第一节 大气的结构和组成	195
一、天气的作用	195
二、大气的结构	195

三、大气的组成	197
四、大气的演变	198
五、人类活动对气候的影响	199
第二节 大气中的化学反应	201
一、光化学反应	201
二、大气中的离子和自由基	203
三、大气氧的化学反应	204
四、大气氮的化学反应	207
五、大气中的羟基自由基和过氧羟基自由基	208
第三节 大气中的二氧化碳、水和颗粒物	210
一、二氧化碳	210
二、大气中的水	212
三、大气中的颗粒物	213
习题	213
第十二章 大气中的气态污染物	215
第一节 大气中的一氧化碳	215
一、来源	215
二、归宿	216
三、大气一氧化碳污染的危害性	216
四、一氧化碳排放的控制	217
第二节 大气中的二氧化硫	217
一、来源	217
二、化学反应	218
三、二氧化硫污染的危害性	221
四、二氧化硫的净化	221
第三节 大气中的氮氧化物	224
一、来源	224
二、大气中的 NO_x 的化学反应	225
三、氮氧化物污染的危害性	227
四、氮氧化物污染的控制	228
第四节 酸雨	229
一、酸雨现象	229
二、酸雨的成因	230
三、酸雨的危害性	231
第五节 大气中的其他气态污染物	231
一、硫化氢、硫化羰和二硫化碳	231
二、氟、氯及其气态化合物	232
三、大气中的氨	235
习题	235

第十三章 大气中的颗粒物	237
第一节 分类、来源与性质	237
一、大气颗粒物的类别	237
二、大气颗粒物的形成过程	237
三、颗粒物在大气中的运动	238
四、颗粒物的表面特性	239
五、大气颗粒的负荷及分布	240
第二节 无机颗粒物质	241
一、无机颗粒物质的组成	241
二、大气中的有毒金属	243
第三节 有机颗粒物	247
一、概述	247
二、多核芳香烃	248
第四节 大气颗粒物的危害及其去除	250
一、颗粒污染物对健康的影响	250
二、颗粒污染物的清除	251
习题	252
第十四章 光化学烟雾	254
第一节 光化学烟雾	254
一、光化学烟雾的发现	254
二、光化学烟雾的形成	254
第二节 大气中烃类化合物反应与 NO-NO₂ 光化反应动力学	256
一、大气中烃类化合物的反应	256
二、大气中 NO 与 NO ₂ 光解反应及其动力学	257
第三节 光化学烟雾的形成机制	259
一、烟雾形成过程中的化学反应	259
二、光化学烟雾中的硫酸盐和硝酸盐	263
第四节 光化学烟雾的危害及其控制	264
一、光化学烟雾污染的危害性	264
二、光化学烟雾污染的控制	266
习题	268
第十五章 大气中的有机污染物	270
第一节 自然源产生的有机化合物	270
第二节 大气中的碳氢化合物污染物	272
一、大气中烃类化合物的污染源	272
二、大气中的烷烃、烯烃和炔烃及其反应性	275
三、大气中的芳烃化合物	277
第三节 大气中的含氧有机化合物	279
一、大气中的醛和酮	279

二、大气中的其他含氧有机化合物	280
第四节 大气中的有机硫化物	282
第五节 大气中的有机氮化物	283
第六节 大气中的有机卤化物	284
习题	285
第十六章 大气污染的监测	287
第一节 大气污染监测的重要性	287
第二节 大气污染物的分类和监测标准	287
一、大气污染物的分类	287
二、大气质量标准和污染源排放标准	290
三、监测结果表示方法	291
第三节 大气样品的采集与标准气的配制	295
一、布点及采样的一般原则	295
二、样品收集装置	297
三、大气污染物监测中标准气的配制	300
第四节 重要大气污染物的分析方法	302
一、二氧化硫的分析	302
二、氮氧化物的分析	304
三、氧化剂的分析	306
四、一氧化碳的分析	306
五、总碳氢化合物分析	308
六、颗粒物的测定	309
七、恶臭物质的测定	311
第五节 直接光谱分析和污染源的“指纹”鉴别	313
一、气态大气污染物的直接光谱分析	313
二、污染源的“指纹”鉴别	316
习题	317
第十七章 环境生物化学和化学毒理学	318
第一节 生物化学基础与有毒物质对人体的损害作用	318
一、生物化学基础	318
二、有毒物质及其进入人体的途径与分布	322
三、有毒物质的代谢	324
四、酶功能的失调	325
第二节 某些重要有毒元素和化合物的生物化学效应	328
一、砷的生物化学效应	328
二、铅的生物化学效应	329
三、汞的生物化学效应	329
四、氰化物的生物化学效应	330
五、亚硝酸根离子的生物化学效应	331

六、农药的生物化学效应	332
第三节 某些有害气体的生物化学效应	336
一、一氧化碳的生物化学效应	336
二、二氧化硫的生物化学效应	336
三、臭氧和过氧硝酸乙酯的生物化学效应	337
四、氮氧化物的生物化学效应	337
第四节 有毒物质引起的人体病变及大气中有毒有害物质的人类接触标准	338
一、致诱变作用	338
二、致畸作用	341
三、致癌作用	341
四、大气中有毒有害物质的人类接触标准	345
习题	348
第十八章 有害废物的环境化学	349
第一节 有害废物污染环境的严重教训	349
第二节 有害废物的来源	351
一、有害废物的工业来源	351
二、有害废物的农业来源	354
三、城市固体废物	355
四、非城市来源的固体废物	356
第三节 有害废物的性质与分类	357
一、有害废物的性质	357
二、有害废物的化学分类	360
第四节 有害废物的处理与处置	364
一、有害废物组分的分类与回收	364
二、未分离废物的处理方法	366
三、有害固体废物处置前的固定	367
四、有害废物的填埋处置	369
第五节 有害废物在环境中的转化、迁移与归宿	370
一、水圈中有害废物的来源、转化与归宿	370
二、陆圈中有害废物的来源、迁移与归宿	373
三、大气中某些有害废物的去除机制与可能归宿	375
四、生物圈中的有害有机化合物的生物降解	380
习题	381
第十九章 自然资源、能源与环境	384
第一节 自然资源	384
一、金属矿物资源	384
二、非金属矿物资源	388
三、木材——一种主要的可再生资源	391
第二节 能源与环境	392

一、能源问题	392
二、世界能源	392
三、能源保护	394
四、能的转换过程	395
第三节 石油、煤和核能	397
一、石油和天然气	397
二、煤	398
三、煤的转化	400
四、核能	401
第四节 其他能源及展望	405
一、太阳能	405
二、地热能	407
三、未来的能源的展望	407
习题	408
主要参考书目	409

第一章 绪 论

第一节 环境、环境问题和环境科学

一、环 境

1. 什么是环境

环境是相对于主体事物而存在的。与主体事物有关的外部周围的物质世界,就是该主体事物的“环境”。在环境科学中,“环境”一词的含义通常是指围绕人群的空间,以及其中可以直接或间接影响人类生活和发展的各种自然和社会因素的综合。世界各国的一些环境保护法规(包括《中华人民共和国环境保护法(试行)》)中,常常把环境中应该保护的自然资源或对象,诸如大气、水、土地、矿藏、森林、草原、野生动物和植物、名胜古迹、温泉、风景游览区,自然保护区和生活居住区等称之为环境。应该指出,与人类这个主体事物相关的外部周围的物质世界,其涉及的内容和范围比上述的更丰富,更广泛。有关环境保护法规中所规定的“环境”概念,重点强调的是与人类生存关系最密切,必须用法律形式予以保护的最重要的环境要素。

诚然,我们应该以相对和发展的观点来理解和认识“环境”的含义。首先,如上所述,环境总是相对于主体事物而言的,它可以因主体事物而异,也可能随主体事物而改变。对我们来说,中心事物是人类,因此,本书中所涉及的环境主要是指人类的生存环境;其次,环境是在不断发展之中,从宇宙形成,地球诞生到人类生存环境的产生,有一个极其漫长的发展和演化过程,这个过程今后还将继续发展和变化,不会停留在一个水平上。

2. 环境的形成与发展

在人类出现以前,自然界已经经历了极其漫长的发展过程。地球,作为银河系和太阳系大家庭中的一个微不足道的小成员,发展至今能够成为适合于人类和其他生命体赖以生存的场所,其演化过程是十分漫长和极其复杂的。

在地球开始形成的早期阶段,由于太阳辐射能的作用,通过一系列复杂的能量迁移和转化的物理化学过程,逐步形成了地壳、矿石、大气圈和水圈等原始地表环境。尽管这是一段很长的无生命发展过程,但它为生物的产生和发展创造了必不可少的条件。随后的发展是具有生物活性的高等有机物和细胞的出现,这是物质能量迁移的生物过程产物。生物的产生和发展使地表环境的演化进入了一个质变的新阶段,为人类的产生和发展提供了条件。人和生物都是地球发展和演化的必然产物。自然界发展到一定阶段,具备了一定条件,人类才能逐渐从动物中分化出来。人类的诞生使地表环境的发展进入了一个更高级的阶段。人与其他动物的本质区别在于,人不只是以自己的存在来适应环境,而是通过自己的劳动、运用自己的智慧去利用和改造环境,把自然环境能动地转变为生存环境。当然,新的生存环境反过来对

人类的生存和发展又产生不同的作用,这是一个反复曲折的发展过程。人类在改造客观世界的同时,也改造着人类本身。上述事实充分说明,在人类参与与干预下的自然界,无不打上了人类社会活动的深刻烙印。当人类历史进入社会文明发展阶段时,地球表层新产生的智能圈与技术圈将给自然界带来史无前例的巨大反作用。显而易见,人类今天赖以生存的环境,就是这样由简单到复杂,由低级到高级发展而来的。它并非孤立地由自然因素或社会因素结合构成,而是在自然背景基础上,经过人类的参与、改造而成。它凝聚着自然因素和社会因素密切的融合作用,也体现出人类利用和改造自然的力量和水平。无疑,生存环境将给人类的生活、生产和社会发展带来举足轻重的影响。

二、环境问题

环境问题通常可分为两类:一是自然灾害问题,即原生或第一环境问题;二是由于人类活动作用其周围环境而引起的人为环境问题,即次生或第二环境问题。后者是人类社会发展与环境的关系不协调所引起的,它主要表现在两个方面:首先,由于城市化和工农业生产高速发展而造成的环境污染;其次,因为不合理开发和利用自然资源,致使自然环境遭受破坏。人为的环境问题将是环境科学的主要研究对象。

1. 环境问题的由来与发展

在人类诞生后的很长历史时期内,人类对于自然的依赖性是非常强烈的。为了求得生存,人类充当的只是天然食物的采集者和捕集者的角色。在这种情况下,人类对于生存环境的影响基本与其他动物相近,区别甚微。他们只能利用环境,很少有可能对周围世界进行有意识的改造。生活活动是生存的最基本形式,生理代谢过程是人类与环境进行物质和能量交换的最重要途径。在当时生产力极其落后的原始社会里,根本无人造的“环境问题”可言。如果说有,也可能由于人口的自然增长,或者因为愚昧无知而对天然食物资源实施乱采滥捕,造成生活资源匮乏,引起饥荒。然而,人类为了求得在恶劣环境条件下继续生存的愿望,正是这个“环境问题”迫使人类去丰富自己的食谱和扩大生活的领域,不断地学会和提高在新的环境中生活的本领。于是,人类开始了从不自觉到初步有意识地利用环境和改造环境的历史进程。

嗣后,人类逐步学会了栽培植物和驯养动物的技术,并开始了农业和畜牧业活动,这是人类生产发展史上的一次空前大革命,其伟大的历史作用在于大大地发展了生产力,人类利用环境的能力明显提高。另一方面,此举还表明了人类真正地确立了主动改造周围环境的意识,从而使生产率得以提高,从自然界获取更加丰富的物质财富。

随着农业和畜牧业生产水平的不断提高,人类利用和改造环境的能力和作用亦愈来愈强大。与此同时,真正的环境问题也应运而生,主要表现在不合理地大量砍伐森林,草原和植被遭到破坏。于是,水土流失、土壤沙漠化和盐渍化现象从无到有,并逐步加剧。由于森林覆盖面积减少和植被严重破坏,促使气候的异常化,从而导致旱涝交加的恶劣气候条件。显然,这些问题必然会给生产力的进一步的发展造成不同程度的不利影响。

现代大工业的出现,是生产发展史上的又一次伟大革命。建立在个人才能、经验和技巧基础上的小作坊生产被以科学技术成果为基础的大规模工业生产所取代,使劳动生产率大幅度地提高,人类利用和改造环境的能力空前增强。当人类大规模地从自然界开发和利用有