

www.wunan.com.tw

ENVIRONMENTAL



ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

環境化學

● 施英隆 著

環境化學

施英隆 著

美國布蘭代斯大學化學所博士
大華大學環境工程系副教授

五南圖書出版公司 印行

國家圖書館出版品預行編目資料

環境化學 / 施英隆著. -- 初版, -- 臺北市 :
五南, 民89
面 : 公分

ISBN 957-11-2009-X(平裝)

1. 環境化學

367.4

89000600

5101

環境化學

作 者 施英隆 (160.1)
編 輯 陳佩芬

出版者 五南圖書出版股份有限公司
發行人 楊榮川

地 址：台北市大安區106
和平東路二段339號4樓
電 話：(02)27055066 (代表號)
傳 真：(02)27066100
郵政劃撥：0106895-3
網 址：<http://www.wunan.com.tw>
電子郵件：wunan@wunan.com.tw

顧 問 財團法人資訊工業策進會科技法律中心

版 刷 2000年 2月 初版一刷
2004年 10月 初版三刷

定 價 640元

版權所有·請予尊重

序 言

環境問題是現代人類普遍關注的全球性大問題，而環境污染更是人們耳熟能詳的名詞。隨著現代工業生產的迅速發展，環境污染益加嚴重，人們對環境污染的關心也日益提高。在環境污染的眾多因素中，化學因素是最重要的，因此許多污染的成因、過程、影響及解決或降低污染的方法，則有賴於環境化學知識的研究、了解與應用。

環境化學知識在環境污染防治過程中具有特殊的重要性，然而環境化學的內容卻是十分龐雜，學科的綜合性及交互性相當高。況且環境化學是一門剛形成之學科，內容尚無定論。因此，欲在有限篇幅內涵括環境化學之浩瀚知識，實非易事。由於環境問題之多樣性，近年來吸引了許多來自其他工程領域及自然科學背景的學生紛紛投入環境工程與化學之領域。這些學生已具普通化學之基礎，但於銜接基礎普通化學與專業環化之能力則極為薄弱。鑒於以上之理由，因此本書之內容安排著重於引導具有普通基礎化學之學生進入環境工程與化學之領域。本書以基礎理論及防治技術相結合之方式，有系統的介紹污染物之化學轉化過程及反應。安排之內容有化學熱力學平衡理論(第二章)、化學動力學(第三章)及污染物遷移轉化所牽涉之各種反應形態包括酸鹼反應(第四章)、氧化-還原反應(第五章)、溶解-沈澱及複合反應(第六章)。若依污染物在環境介質中之化學反應，本書內容有水污染化學(貫穿於二~六章中)、土壤污染化學(第七章)、大氣污染化學(第八章)。

本書主要對象為大專以上，環境科學、環境工程、公害防治、工業安全衛生、化學、化工或相關科系學生；可作為環境化學、環境工程化學等相關課程之教科書。除此外，近年來不論環境技師、公務員高、普考，甚至環境相關研究所考試或專責人員證照之考試，環境化學皆為必考科目。因此本書亦可提供有志之考生一本實用之參考資料。

本書的編寫雖無重大創新與突破，作者卻也兢兢業業，歷經多時的將各項資料有系統之整理與解說，且力求完整無暇。然而作者水平有限，書中恐有疏忽、遺漏及錯誤處，尚期諸賢達先進不吝指正，作為本書再版之參考。本書之完成，感謝五南圖書出版公司理工主編王海珠小姐鼓勵作者出版。朋友及家人之關心、打氣及體諒亦促使這本書能順利完成。

編者 1999 年 5 月

目 錄

Chapter 1	導論-----	1
	化學污染與公害	2
	化學與環境化學	3
	環境化學之內容	6
	環境化學常用之濃度單位	10
Chapter 2	化學熱力學平衡理論-----	23
	緒論	24
	平衡性質與自發反應	24
	熱力學基礎	32
	非理想溶液之性質	66
Chapter 3	化學動力學-----	79
	緒論	80
	反應速率式	80
	積分速率式	84
	經驗速率式	102
	反應速率之溫度效應	130
	動力學其他應用例—鐵、錳之氧化動力學	133
Chapter 4	酸鹼化學-----	145
	緒論	146
	酸鹼之基本性質	146
	酸鹼平衡計算	157
	緩衝溶液及緩衝強度	198
	酸鹼滴定及滴定曲線	212
	酸度/鹼度及碳酸根系統	225
Chapter 5	氧化還原化學及應用-----	263
	緒論	264

	氧化還原之計量計算	264
	氧化還原平衡	273
	化學能與電能之轉換	280
	自然環境中之氧化還原反應	294
	平衡圖解法	303
	氧化還原反應在環工上之應用	317
Chapter 6	複合化學與溶解沉澱平衡	349
	緒論	350
	複合反應	350
	溶解度平衡	377
	難溶鹽溶解度之影響因子	396
Chapter 7	土壤環境化學	423
	緒論	424
	土壤之形成	425
	土壤之主要化學性質	442
	土壤污染	463
	農藥在土壤中之作用	470
	重金屬在土壤中的化學行為	481
Chapter 8	空氣環境化學	489
	緒論	490
	大氣的結構	490
	大氣的化學組成	495
	大氣中之污染物	500
	大氣中之光化反應	515
	其他大氣污染問題	547
附 錄		556
	附錄 I ΔH_f° 及 ΔG_f° 值 (25°C)	556
	附錄 II 酸之電離常數 (25°C)	564
	附錄 III 鹼之電離常數 (25°C)	566
	附錄 IV 標準還原電位 (25°C)	567
	附錄 V 溶度常數 (25°C)	573
	附錄 VI 無機配位體金屬錯合物之累計生成常數	575
	附錄 VII 國際原子量	576

導

論

Chapter 1

- ☆ 化學污染與公害
- ☆ 化學與環境化學
- ☆ 環境化學之內容
- ☆ 環境化學常用之濃度單位

1-1 化學污染與公害

到了十八世紀末，人類發現的化學元素總共有二十多種。今天九十四種天然元素已經全部被發現，而且已製成了十多種人造元素。人工合成的各種化合物的種類與年俱增，據估計，現今已知的化學物質約有一千萬種，其中約有三萬五千多種對人體健康及環境有潛在之危險。目前新化學物質的增長速度大約為每週六百種，已超過了指數的增長。大量人工合成的化學物質包括有毒物質在內進入環境後，在環境中擴散、遷移、累積和轉化，不斷地惡化環境，嚴重影響或危害人類及其他生物的生存。

產業革命前，環境在受到污染後，會在環境之物理、化學和生物的作用下逐步消除污染物而達到自然淨化的過程。產業革命後，工業生產迅速發展，人類排放的污染物大量增加，在各種污染環境之因素中，化學污染物佔80～90%，這些化學污染物排入人類賴以生存之自然環境，包括水圈、大氣圈及土壤圈，而造成多起環境公害事件，造成在短短時間內人群及生物之大量發病及死亡。這些事件按其發生原因分為：

1. 大氣污染公害事件，是由煤和石油之燃燒排放的大氣污染物造成的。如1940年之洛杉磯光化學煙霧事件，1952年英國倫敦煙霧事件，1961年日本四日市哮喘事件等。

2. 水體污染事件，是由工業生產大量化學物質排入水體造成的。如1953～1956年日本的水俣病事件。

3. 土壤公害事件，是由於工業廢水、廢渣排入土壤造成的。如1978年美國的拉夫運河河谷的土壤污染事件，即由大量工業廢渣所引起。1955～1972年含鎘工業廢水引起的日本富士山縣的痛痛病事件。

4. 食品污染公害事件，是由於有毒化學物質（食品添加劑）和致病生物進入食品造成的，如1968年日本的米糠油事件，即是由於多氯聯苯進入米糠油中造成的。

其他尚有 1986 年蘇聯車諾比核電廠洩漏事故，及 1984 年 2 月出現在印度博帕爾市之甲基異氰酸酯洩漏造成兩千餘人喪生之悲慘事件。世界重大公害事件簡況列表 1-1。近年來人們關切的臭氧層破壞、全球性溫暖效應及酸雨問題，亦證明與化學污染有關。

化學物質與人類生活息息相關，而化學污染又層出不窮，嚴重影響人類之生活品質及生存。然而人類既不能避免使用化學物質，則必須避免因為這些化學物質之使用所帶來之危害。因此在防治污染過程中，環境化學知識常具有特殊之實用性。

1-2 「化學」與「環境化學」

「化學」是研究物質的性質及其化學變化的規律，其探討的內容為：(1) 物質之組成及特性；(2) 物質變化及變化過程所需條件；(3) 物質與能量之關係；(4) 物質之提煉、精製及合成；(5) 物質轉化之反應速率與平衡現象。傳統化學之四大基本領域為有機化學、無機化學、分析化學及物理化學，近年來由於分工愈細，研究方向日益廣闊，因此新興化學領域有生物化學、農業化學、醫藥化學、毒物化學及極熱門之高分子化學、材料化學等。

化學之本質不外是研究原子、分子、化合物之結構及鍵結；化合物之固相、液相、氣相及溶液相之物理性質；反應之形態包括氧化還原、酸鹼中和、沈澱溶解、複合等；反應時之變化現象—反應速率（動力學）、反應能量（熱力學）、反應平衡（平衡化學）及核變（核化學）等等基礎學問。如圖 1-1 所示。

「環境化學」是新興的化學領域，它是環境科學及化學之分支學科，是在人類維護自然資源與保護自然環境及人體健康的過程中成長及發展起來的。國際上有人稱環境化學是研究物質在開放性介質系統中所發生的化學現象；也有人認為它是用化學方法研究化學物質在自然環境中的行為及其對生態系統之影響。

表 1-1 世界重大污染事件 (樊邦棠, 1994)

名 稱	日 期	地 點	發 生 原 因	主 要 後 果
洛杉磯光化學煙霧	1940年	美國洛杉磯市	全市250多萬輛汽車排出之廢氣在強烈日光照射下產生二次污染物	行人眼睛及喉嚨受刺激, 大量煙葉與果樹受害, 橡膠製品產生龜裂
倫敦煙霧事件	1952年12月5~8日	英國倫敦	燃煤引起空氣污染; 粉塵濃度為 $4.46\text{mg}/\text{m}^3$, SO_2 濃度為 1.34ppm , SO_2 被 Fe_2O_3 催化生成 H_2SO_4 霧	4天中該城市死亡人數比平時多4,000人
水俣病事件	1953~1956年	日本熊本縣水俣市	含汞廢水污染水域後, 轉變為甲基汞, 使魚中毒, 人食魚而受害	中毒者當時有283人, 其中60多人死亡, 至1987年, 患者達2842人, 總死亡達946人
骨痛病事件	1955~1972年	日本富山縣神通川流域	鉛鋅冶煉廠排出之含鎘廢水, 引起稻米鎘污染	1963~1979年患者130人, 其中81人死亡
烏拉爾事件	1957年9月29日	俄羅斯烏拉爾克什特姆鎮	一個裝有生產針剩下之廢料儲存罐爆炸	造成該地區上空形成一塊直徑為10公里並帶有11,000居里 ^{90}Sr 之雲層, 受污染的面比美國康乃狄克州還要大, 有10,000多名居民撤離, 1%居里 ^{90}Sr 極可能使人得骨癌而死亡
米糠油事件	1968年3月	日本北九州市愛知縣	生產米糠油時用多氯聯苯做脫臭之熱載體, 多氯聯苯混入米糠油中, 而造成食油中毒	患者超過1400人, 至8月超過5000人, 其中16人死亡, 受害者達13000人, 還有10萬隻雞死亡
博帕爾事件	1984年12月3日凌晨	印度博帕爾市	美國聯合碳化物公司印度子公司洩漏出46噸劇毒異氰酸甲酯氣體	造成20萬人中毒, 10萬人殘廢, 40000人重傷, 2850人死亡
車諾比事件	1986年4月26日	俄羅斯烏克蘭車諾比核能電站	4號核能反應堆發生爆炸, 放射性物質洩漏造成放射性污染	當時31人死亡, 千餘人受傷, 受輻射影響者難以計數, 13萬居民疏散, 直接損失20億盧布, 至1989年底已有237人死亡, 還使大片土地變為焦土
萊茵河污染事件	1986年11月1日	瑞士巴塞爾市	桑多茲化工廠一倉庫爆炸, 30多噸有毒化學品隨滅火液體流入萊茵河	大量魚類及水鴨死亡, 德國、芬蘭、盧森堡及法國等國家深受其害, 井水與自來水禁止使用, 有人估計萊茵河將因此受污染達20年之久

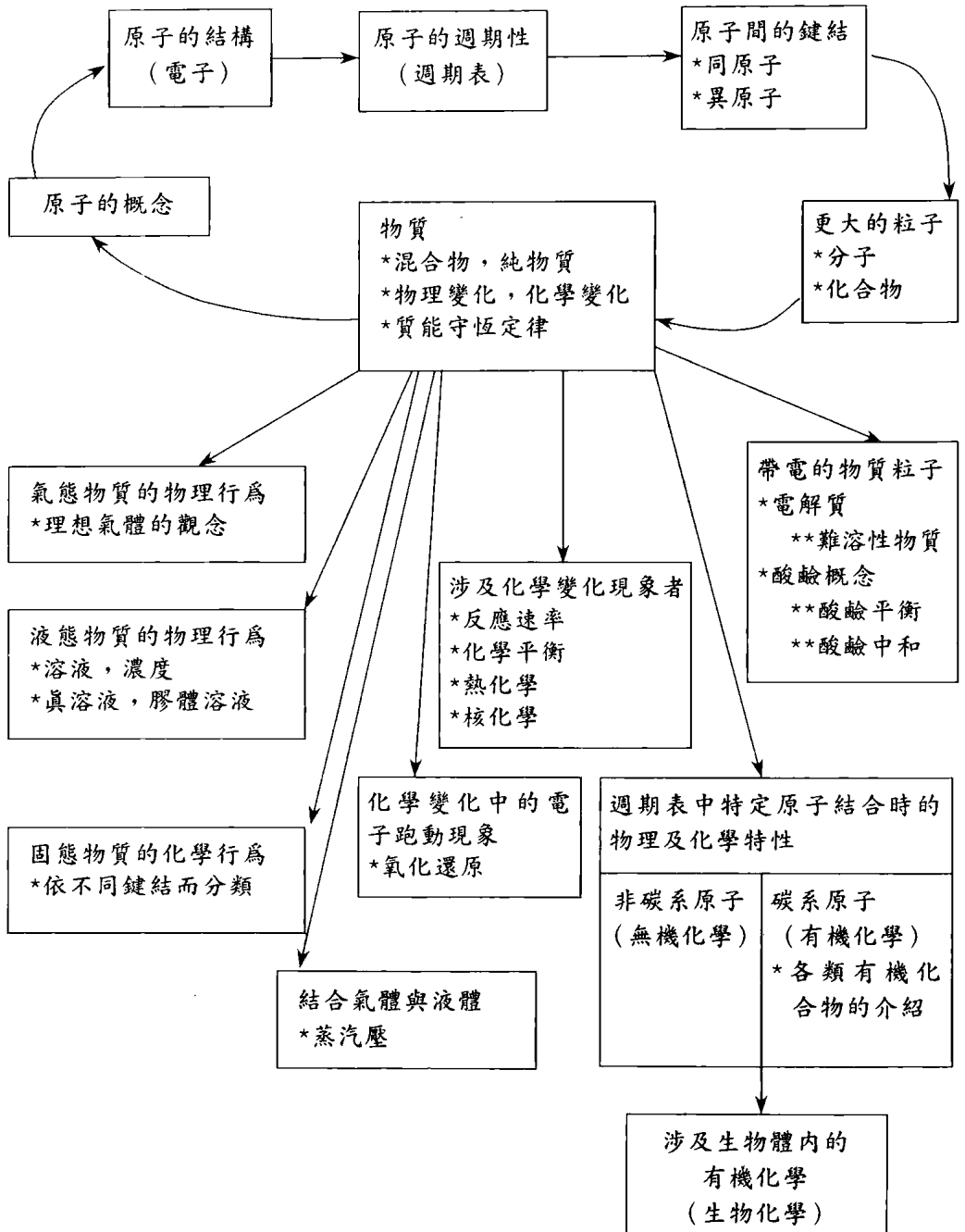


圖 1-1 化學概要架構圖(參考章裕民, 1996)

環境化學是一門錯綜複雜之科學，除了上述各化學領域之基礎外亦結合了地質學、氣象學、海洋學…等環境科學領域之學問，因此它的定義及研究範圍也常因研究者的著重點而不同，國內外已有的環境化學專用書所包括之範圍也因而不盡相同。若從化學學科之基礎來考慮，環境化學主要是研究化學物質在自然環境中的性質及變化規律。近兩個世紀以來圍繞著環境污染問題，因此環境化學主要著重於化學污染物在環境中之化學行為研究。若以化學污染物在自然環境介質來區分則環境污染化學可分為：大氣污染化學、水污染化學和土壤污染化學。而具體內容有四：(1) 研究污染物在環境介質中之存在形態、遷移與累積、反應與平衡、轉化、循環及歸宿問題，可簡稱為污染物化學。(2) 研究污染物對生物、生態的影響及規律，簡稱為污染物之生物效應。(3) 鑑定及量測污染物在環境介質中之來源、含量、分佈規律，簡稱污染物分析化學及監測。(4) 研究處理、控制方法，可稱為環工處理化學。

1-3 環境化學之內容

由上節知目前環境化學之研究內容大致分為四個領域，茲分述如下。

1-3-1 污染物化學

污染物化學主要是研究化學污染物在環境中的變化，包括存在形態、遷移、轉化過程中的化學行為、反應機理、累積和歸宿。

1. 污染物之遷移

污染物在環境中之遷移有機械遷移、物理—化學遷移及生物遷移。機械遷移係污染物在水體或大氣中之擴散或被水流、氣流、其他重機械之搬運。生物遷移係通過生物體的吸收、代謝、生長、死亡等過程之遷移，是一種非常複雜的遷移形式，與各種生物的生理、生化和遺傳、變異等作用

有關，例如生物通過食物鏈對某些重金屬或有毒有機物的吸取及累積作用則是生物遷移最重要的形式。物理化學遷移則是污染物在環境中遷移的重要形式。對無機物而言，可以簡單離子、複合離子、或可溶性分子的形式在環境中透過種種物理化學作用，包括氧化—還原作用、溶解—沈澱作用、複合及螯合作用、水解作用、吸附及脫附作用進行遷移。對有機物而言，除上述作用外，還有化學分解、光化學分解和生物分解等作用來實現遷移作用。化學污染物之遷移能力往往受到其分子內在因素及外在因素之影響。內在因素即化合物本身之內部鍵結及化合能力、形成離子的能力、水解能力、被複合、螯合和膠凝等能力。這些性質與原子的負電性、離子半徑、電荷、離子電位有密切關係，亦和化合物之鍵性和溶解性等參數有關。一般而言，分子化合物（如 H_2S 、 CH_4 等）易進行氣相遷移，而離子化合物（如 $NaCN$ 、 $NaNO_3$ 等）易進行水相遷移。低價離子的水溶性較高價離子的水溶性高，故水遷移能力亦較高，如下列離子的遷移能力順序為： $Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$ ； $Cl^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ 。離子半徑差別較大的離子所形成之離子化合物較易溶，遷移能力較大；離子半徑差別較小的離子形成較難溶鹽，遷移能力小。例如由 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} （其半徑分別為 1.29Å、1.26Å、1.10Å）與 SO_4^{2-} （其半徑為 2.95Å）和 CrO_4^{2-} （半徑為 3.00Å）形成之離子化合物較難遷移，而 Mg^{2+} （半徑為 0.65Å）與 SO_4^{2-} 形成之離子化合物則較易溶於水而遷移。重金屬離子易有空的 d 軌域，因此易接受配位基而形成可溶性複合離子，因此易進行遷移。其次重金屬離子由於有較高的離子電位，因而較易水解而遷移。至於污染物之外在因素，包括環境的酸鹼條件、氧化還原條件、膠體之種類和數目、配位基種類及數目亦會影響其遷移。例如大多數的重金屬在強酸性環境中易溶解，有較高之遷移能力，而在強鹼中則易形成難溶之氫氧化物而沈澱，難以遷移。所以在酸環境中有利於鈣、鎂、鋇、鐳、銅、鋅、鎳、二價鐵、二價錳和二價鎳的遷移；鹼性環境有利於硒、鉬和五價鈾的遷移。氧化還原環境對污染物之遷移亦有很大影響，一般而言，氧化環境有利於鉻、鈾、硫的遷移；還原環境有利於鐵、錳之遷移。複合及膠體吸附對污染物遷移之影響更是明顯，例如水中腐植酸的存在，明顯的抑

制了重金屬以碳酸鹽、硫化物和氫氧化物形式沈澱，故有利其遷移。土壤中無機膠體如蒙脫石、高嶺石、伊利石等黏土礦物對重金屬之吸附，常可阻止上述金屬的遷移。

2. 污染物的轉化

污染物轉化是指污染物在環境中通過物理的、化學的或生物的作用改變形態或轉變成另一種物質的過程。各種污染物轉化的過程取決於他們的物理化學性質和所處的環境條件。大多數情況下污染物以化學轉換為最主要。污染物的化學轉化以光化學氧化、氧化還原、複合水解等作用最為常見。例如在大氣中，氮氧化物 (NO_x)、碳氫化合物 (HC) 等氣狀污染物 (一次污染物) 通過光化學氧化作用生成臭氧、過氧乙醯硝酸酯 (PAN)、及其他高氧化劑。或是二氧化硫經光學氧化作用或催化氧化作用後轉化為硫酸或硫酸鹽。又如在水體中三價鉻及六價鉻之互相轉換，其結果不僅是毒性發生變化，而且遷移能力亦發生變化。其他之環境轉化，有土壤中重金屬離子之轉化，例如砷在旱地氧化條件下以五價 (As^{5+}) 穩定存在，在水田還原條件下則為三價 (As^{3+} ，毒性較大)。

污染物在環境中的遷移和轉化往往是伴隨進行的，其結果則會影響污染物之存在形態、累積、毒性及歸宿。例如由各途徑進入水環境的汞 (Hg) 會累積於沈積物中。元素汞由於比重大、不易溶於水，在靠近排放處便沈澱下來。二價汞離子亦可在遷移過程被無機膠體或腐殖物質吸附而沈澱。沈澱於沈積物之各種形態的汞又可隨水環境之酸鹼、氧化還原條件轉化為二價汞離子。二價汞離子在微生物作用下，可被甲基化，生成甲基汞 (CH_3Hg^+) 和二甲基汞 [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$]。甲基汞可溶於水中並由食物鏈而富集於藻類、魚類或其他水生生物中。有機汞亦可通過揮發作用擴散到大氣中。空氣中之有機汞在酸性條件下和紫外線作用將被分解，如果被轉化為元素汞，又可能隨降雨回到水體及土壤中。因此汞物質可進行全球性之遷移、轉化及循環。

由以上之說明可知研究污染物之遷移、轉化、存在形態、累積、歸宿之問題極為複雜。而了解污染物之各種反應類型包括氧化—還原、酸—鹼、溶解—沈澱、複合及螯合、水解、吸附等則為最基本之要求。污染物在複雜之環境系統中，其化學行為必然要受到整個系統之影響，然而到目前為止，人們尚難以全面地、整體的來描述這個複雜系統，因此簡單之平衡反應模式亦是必須的。化學平衡理論指出，在一定溫度、壓力、濃度等條件下，化學反應總是有確定方向，是由不平衡狀態趨向平衡狀態，知道平衡狀態亦就是化學反應之限度，也就知道反應之方向，此平衡理論必須以化學熱力學為基礎。由於自然環境是一連續流動的開放系統，污染物在此開放系統很難完全達到熱力學上之平衡，因此只用化學熱力學已不能確切描述他們的反應流程，化學動力學因此成為環境化學的重要基礎。

基於上述理由，本書安排之內容有化學熱力學平衡理論（第二章）、化學動力學（第三章）及污染物遷移轉化所牽涉之各種反應形態包括酸鹼反應（第四章）、氧化—還原反應（第五章）、溶解—沈澱及複合反應（第六章）。若依污染物在環境介質中之化學反應，本書內容有水污染化學（穿插於二～六章中）、土壤污染化學（第七章）、大氣污染化學（第八章）。如此安排之主要目的在引導具有普通化學基礎之讀者進入環境化學之領域。本書著重於銜接普化與專業環化，期望環境工程師能有效的銜接普化觀念至環境工程上，以解決國內燃眉之急的環保問題。

1-3-2 污染物的生物效應

環境污染物的生物效應是當前環境化學領域中十分活躍的研究課題。它研究化學污染物造成之生物效應，如致畸、致突變、致癌的生物化學機制，化學結構與毒性相關性，多種污染物毒性的協和和抵抗作用的化學機制，污染物在食物鏈傳送過程中的生化作用等等。此方面之內容則非本書之重點，因此有興趣之讀者請參閱其他相關書籍。

1-3-3 污染物之分析化學與監測

污染物之分析及監測技術為環境化學之重要一環。爲了了解污染物在環境中的傳輸途徑、反應機制、最終宿命以及其可能造成之危害，必須有理想的分析技術。爲了解決環境問題，沒有良好的分析與鑑定工具便無法獲知污染的存在與改善後的成效。因此從某種意義上看，環境化學的發展有賴於環境分析和測試技術的發展。環境分析和監測數據同時也是環境品質評估、廢污處理、污染綜合防治等工作的基礎資料，是環境管理的主要依據。環境分析化學近年來發展迅速，無論在超微量分析，複雜體系中有機物的分離、分析、取樣，數據處理方法和技術，儀器自動化等方面都有很大的進展。爲了掌握區域環境的實際污染狀況及其動態變化，自動連續監測和衛星遙感等新技術正全力發展中。本書在此方面亦著墨不多。

1-3-4 環工處理化學

環工處理化學主要是結合化學、生物學及工程學之原理，並充分利用自然淨化能力，如化學降解、生物降解和物理自淨作用來處理污染物。同時亦應用化學方法將都市與工業用水、廢棄物、空氣中之污染物等去除，使成爲乾淨無害之物質。此部份亦非本書之重點，不過對於電鍍廢水中之氰化物及六價鉻的化學處理原理及其他污染物如氨、鐵、錳離子等之化學處理原理則有詳盡探討。

1-4 環境化學常用之濃度單位

1-4-1 當量濃度

溶質濃度以 eq/L 表示即爲當量濃度或規定濃度 (normal concentration)，其係指 1 公升溶液中所含溶質之克當量數，以 N 表示。使

用當量重之目的，乃是將具有相同反應能力而重量不一之物質予以等量化。使用當量濃度之優點是，當兩物質反應生成其他物質時，反應物的當量數等於生成物之當量數。知道這點，許多問題即易解決。當量濃度可以下式表示：

$$\text{【當量濃度】 } N = \frac{\text{溶質之當量數}}{\text{溶液之升數}} \quad (1-1)$$

$$\text{溶質之當量數} = \frac{\text{溶質之質量(克)}}{\text{溶質之克當量重}} \quad (1-2)$$

上式中溶質之克當量重可以下式表示：

$$\text{溶質之克當量重} = \frac{\text{溶質之分子量}}{C_c} \quad (1-3)$$

上式之 C_c 值為溶質之化合能力 (combining capacity) 或稱當量數。而 C_c 值則視溶質所參與之反應形態而定，計算方法如下：

1. 酸鹼反應： C_c 為溶質之質子轉移數，即可用之氫離子數，或可中和之氫離子數。例如：

$$H_2SO_4\text{之當量重} = \frac{H_2SO_4\text{之分子量}}{2} = 49.04 \text{ g/eq}$$

$$H_3PO_4\text{之當量重} = \frac{H_3PO_4\text{之分子量}}{3} = 32.67 \text{ g/eq}$$

$$NaOH\text{之當量重} = \frac{NaOH\text{之分子量}}{1} = 40.0 \text{ g/eq}$$

2. 氧化還原反應： C_c 為每一莫耳溶質可轉移之電子莫耳數，例如下列反應：

