



环境科学与工程类专业规划教材

# 环境化学

王晓蓉 顾雪元 等 编著



科学出版社

全国高等学校环境科学与工程类专业规划教材

# 环境化学

王晓蓉 顾雪元 等 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书共4篇16章,包括水环境化学、大气环境化学、土壤环境化学及化学物质的生物效应和生态风险,较全面地介绍了环境化学的主要内容和最新研究进展,阐述了运用化学理论和方法研究污染物在环境中迁移、转化和归趋规律及对生态环境的影响。对新型有机污染物的环境行为、污染物形态的生物可利用性、有机物的定量构效关系、生物标志物和生物风险早期诊断,以及全球关心的温室效应、酸雨、臭氧层破坏、灰霾等环境问题,均在有关章节中进行详细介绍。为使化学与环境问题紧密结合,各章还穿插了“案例分析”,并配备一定数量的“思考与练习”。

本书可作为高等学校环境科学及相关专业的环境化学教学用书或参考书,也可供从事环境保护和环境科学研究工作的专业人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境化学 / 王晓蓉等编著. —北京: 科学出版社, 2018.8

全国高等学校环境科学与工程类专业规划教材

ISBN 978-7-03-058318-5

I. ①环… II. ①王… III. ①环境化学—高等学校—教材 IV. ①X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 162852 号

责任编辑: 赵晓霞 / 责任校对: 何艳萍  
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

石家庄继文印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年8月第一版 开本: 787×1092 1/16

2018年8月第一次印刷 印张: 27 1/2

字数: 630 000

定价: 79.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 《全国高等学校环境科学与工程类专业规划教材》

## 编写委员会

顾 问 钱 易

总主编 郝吉明

副主编 张远航 周 琪 陈立民 胡华强

编 委(按姓名汉语拼音排序)

陈 玲 陈立民 董德明 高会旺 郝吉明

胡洪营 胡华强 胡筱敏 胡勇有 季 民

鞠美庭 刘勇弟 吕锡武 南忠仁 宁 平

彭绪亚 彭永臻 仇荣亮 全 燮 盛连喜

盛美萍 孙 成 王文雄 吴忠标 曾光明

张远航 周 琪 周敬宣 周培疆 周少奇

朱利中 左剑恶 左玉辉

# 前 言

环境化学是随着因人类活动相继出现的环境问题而发展起来的新兴学科。环境化学是环境科学的核心组成部分，它以环境问题为研究对象，以解决环境问题为目标，是一门研究有害化学物质在环境介质中的存在、化学特性、行为和效应及其控制的学科。环境化学研究的是一个多组分、多介质的复杂体系，污染物在环境中分布广泛、含量很低且存在动态变化。为了弄清污染物对环境的危害程度，不仅要对污染物进行定量检测，还要阐明污染物在环境中迁移、转化和归趋的规律，以及可能产生的生态效应和风险，提出相应的防控措施，这就需要应用化学、生物学、生态学、地学、毒理学、医学和计算机科学等多学科的理论和方法开展研究，使得环境化学与其他学科相互交叉、相互渗透。

环境化学在对环境污染问题的认识、阐明和解决过程中发挥重要作用。随着社会经济的高速发展，有毒化学物质污染日趋严重，人类所处的自然环境遭到巨大破坏，严重威胁生态安全和人体健康，已成为影响人类生存与发展的全球重大环境问题之一。环境化学研究也随着环境问题的加剧在各个领域纵深发展，并在研究观念、检测对象、研究方法、研究介质等方面出现了新的趋势。这种转变进一步推动环境化学学科快速发展，新的研究成果大量涌现。为了反映环境化学发展的新内容，我们在1993年编著出版的《环境化学》基础上组织编写本书，并在编写过程中尽力将最新研究进展和成果编写进去，且注重理论与实际应用相结合，以期适应环境化学学科发展的需要。

环境化学涉及众多领域，为了使读者对环境化学内容有较全面的了解，本书按环境化学研究范围及内容分为4篇。第1篇为水环境化学，共4章。重点介绍天然水的组成和性质，无机污染物在水环境中的溶解和沉淀作用、配合作用、氧化还原平衡、固-液界面的相互作用，以及有机污染物在水环境中的分配作用、挥发作用、水解作用、光解作用和生物降解作用等基本原理及其在水环境化学中的应用，对人们关注的有毒污染物特别是新型有机污染物的环境行为及水体富营养化问题均有详细论述。第2篇为大气环境化学，共4章。着重介绍天然大气和重要污染物、大气中的重要气相和液相反应、大气颗粒物的来源、化学组成和污染特征，对于温室效应、光化学烟雾、酸雨、臭氧洞及灰霾等全球关注的问题都在相应章节介绍。第3篇为土壤环境化学，共3章。侧重介绍土壤的组成和主要理化性质，氮、磷及重金属、有机污染物在土壤中的迁移转化及环境因素对迁移转化的影响，对于重金属在土壤-植物系统中的归趋及受污染土壤的修复方法等均有涉及。第4篇为化学物质的生物效应和生态风险，共4章。重点介绍污染物的存在形态和生物可利用性、化学物质的生物吸收和生物浓缩、微生物对环境中化学物质的作用以及污染物的环境生态风险，同时也涉及生物标志物、生态风险的早期诊断和有机物的定量构效关系方面的内容。全书以阐明基本原理为主，并注意反映当前国内外关注的环境热点问题、研究进展和研究成果，有明显的多学科交叉特色。为便于读者阅读和掌握，每章后设有“本章基本要求”，并配备一定数量的“思考与练习”，为加强理论与实践相结合，每章还穿插了“案例分析”。

本书由多年从事环境化学教学和相关科学研究的教师参与编写。其中王晓蓉教授编写第1~5章，赵瑜教授编写第6~9章，顾雪元副教授编写第10~12章，罗军副教授、顾雪

元副教授和崔昕毅副教授编写第 13 章,尹颖副教授编写第 14~16 章,王遵尧教授编写 16.3 节。最后由王晓蓉教授和顾雪元副教授负责统稿。

在本书编写过程中,得到南京大学环境学院领导的关心和支持,环境化学教研室的同事对本书的章节和内容安排等均提出了宝贵意见,陈东、曾小兰、童非和姜洋等研究生参与部分书稿的编写和图表的绘制,科学出版社的赵晓霞编辑对本书的出版给予热情指导和认真细致的编辑加工,在此一并表示衷心的感谢。

本书内容涉及领域广泛且是新兴学科,由于我们水平有限,在内容的选取和论点的陈述方面难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

王晓蓉

2017 年 12 月 2 日

# 目 录

## 前言

第 1 章 绪论	1	1.4.3 大气污染化学	6
1.1 环境化学的形成	1	1.4.4 土壤-有机污染物的界面反 应及生物可利用性	7
1.2 环境化学的特点	2	1.4.5 有害化学物质的生态风险和 早期诊断	8
1.3 环境化学的研究对象、任务和 范围	2	本章基本要求	10
1.4 环境化学发展动向	3	思考与练习	10
1.4.1 环境分析化学	3		
1.4.2 水环境化学	5		

## 第 1 篇 水环境化学

第 2 章 天然水的组成和性质	12	3.2.2 羟基对重金属离子的配合 作用	41
2.1 水质概况	12	3.2.3 螯合剂 NTA 的配合作用	43
2.2 天然水的组成	13	3.2.4 腐殖质的配合作用	49
2.2.1 天然水中的主要离子组成	13	3.2.5 有机配位体对重金属迁移的 影响	50
2.2.2 水中的金属离子	13	3.3 天然水中的氧化还原平衡	52
2.2.3 溶解在水中的气体	14	3.3.1 天然水中氧化还原平衡的 意义	52
2.2.4 水中的营养元素	17	3.3.2 电子活度和氧化还原电位	53
2.2.5 水生生物	17	3.3.3 天然水体的 pe-pH 图	57
2.3 天然水的性质	18	3.3.4 天然水中污染物的氧化还原 转化	62
2.3.1 碳酸平衡	18	3.3.5 水中有机物的氧化	68
2.3.2 天然水的碱度和酸度	21	3.4 水环境中固-液界面的相互 作用	68
2.3.3 天然水体的缓冲能力	26	3.4.1 天然水体中的胶体物质	68
2.3.4 天然水的硬度	27	3.4.2 胶体颗粒的性质	70
本章基本要求	27	3.4.3 颗粒物在水环境中的吸附过程	73
思考与练习	27	3.4.4 沉积物——探索天然水体重 金属污染的工具	75
第 3 章 水环境中无机污染物迁移转 化的基本原理	29	本章基本要求	77
3.1 水环境中的溶解和沉淀作用	29	思考与练习	77
3.1.1 天然水中各类固体的溶解度	29		
3.1.2 水溶液的稳定性	37		
3.2 水环境中的配合作用	40		
3.2.1 天然水体中的配合作用	40		

<b>第4章 水环境中有机污染物迁移转化的基本原理</b> ..... 80	5.1.2 多环芳烃类.....104
4.1 分配作用..... 80	5.1.3 多氯联苯.....104
4.1.1 线性分配理论..... 80	5.1.4 卤代脂肪烃.....105
4.1.2 标化分配系数..... 81	5.1.5 醚类.....105
4.1.3 生物浓缩因子..... 83	5.1.6 单环芳香族化合物.....105
4.2 挥发作用..... 85	5.1.7 苯酚类和甲酚类.....105
4.2.1 亨利定律..... 85	5.1.8 酞酸酯类.....106
4.2.2 挥发作用的双膜理论..... 86	5.1.9 亚硝胺和其他化合物.....106
4.3 水解作用..... 89	5.1.10 新型有机污染物.....106
4.4 光解作用..... 91	<b>5.2 有机污染物的归趋模式</b> .....111
4.4.1 直接光解..... 91	5.2.1 有机污染物在水环境中的迁移转化过程.....112
4.4.2 敏化光解(间接光解)..... 95	5.2.2 归趋模式简介.....113
4.4.3 氧化反应..... 96	5.2.3 归趋模式应用举例.....116
4.5 生物降解作用..... 97	<b>5.3 无机污染物的环境行为和归趋模型</b> .....119
4.5.1 生长代谢..... 97	5.3.1 水环境中无机污染物的存在形态和生物可利用性.....119
4.5.2 共代谢..... 98	5.3.2 水体富营养化.....122
4.5.3 影响生物降解的因素..... 99	5.3.3 水环境中重金属的化学平衡模型.....124
本章基本要求..... 101	本章基本要求.....127
思考与练习..... 101	思考与练习.....127
<b>第5章 水环境中污染物环境行为和归趋模式</b> ..... 102	
5.1 有毒有机污染物的环境行为.....103	
5.1.1 农药..... 103	

## 第2篇 大气环境化学

<b>第6章 天然大气和重要污染物</b> ..... 129	6.4 大气中的重要污染物.....137
6.1 大气的组成和停留时间..... 129	6.4.1 含硫化合物.....138
6.1.1 大气的组成..... 129	6.4.2 含氮化合物.....140
6.1.2 大气组分的停留时间..... 130	6.4.3 含碳化合物.....142
6.1.3 大气组分浓度表示方法..... 131	6.4.4 含卤素化合物.....146
6.2 大气的主要层次..... 132	<b>6.5 温室气体和温室效应</b> .....147
6.2.1 对流层..... 133	6.5.1 地球的热平衡.....147
6.2.2 平流层..... 133	6.5.2 温室气体和温室效应.....148
6.2.3 中间层..... 134	6.5.3 辐射强迫.....149
6.2.4 热层..... 134	本章基本要求.....151
6.3 大气中的离子及自由基..... 134	思考与练习.....151
6.3.1 大气中的离子..... 134	<b>第7章 气相大气化学</b> .....152
6.3.2 大气中的自由基..... 135	7.1 大气光化学反应基础.....152



7.1.1	光化学反应定律	152	8.3.3	酸雨中的关键性离子组分	191
7.1.2	光化学反应过程	153	8.3.4	影响酸雨形成的因素	192
7.2	氮氧化物的气相反应	153	8.3.5	酸雨的来源及近年变化趋势	194
7.2.1	氮氧化物的基本反应	153	8.4	降水化学组分和 pH 的背景值	196
7.2.2	NO、NO <sub>2</sub> 和 O <sub>3</sub> 的基本光化学循环	154	8.4.1	降水化学组分的背景值	196
7.2.3	氮氧化物气相反应动力学	156	8.4.2	降水 pH 的背景值	196
7.3	二氧化硫的气相反应	156	8.5	酸沉降临界负荷	197
7.3.1	SO <sub>2</sub> 与氧原子的反应	157	8.5.1	临界负荷基本含义与临界化学生标准	197
7.3.2	SO <sub>2</sub> 与其他自由基的反应	157	8.5.2	临界负荷计算方法	198
7.4	有机物的气相反应	158	本章基本要求	200	
7.4.1	碳氢化合物的一些重要反应	159	思考与练习	200	
7.4.2	HO· 与烯烃类、炔类、醛类、卤代烃、芳香烃的反应	159	<b>第 9 章 大气颗粒物</b>	202	
7.4.3	烯烃与臭氧、原子氧和氮氧化物的反应	161	9.1	大气颗粒物的分类	202
7.4.4	天然有机物的转化	163	9.2	大气颗粒物的源和汇	203
7.5	光化学烟雾	163	9.2.1	大气颗粒物的来源	203
7.5.1	光化学烟雾的特征	163	9.2.2	大气颗粒物的汇	203
7.5.2	光化学烟雾的形成机制与臭氧生成机制	165	9.3	大气颗粒物的粒度分布及表面性质	204
7.5.3	光化学烟雾的化学动力学机理	169	9.3.1	大气颗粒物的粒度分布	204
7.6	平流层化学	170	9.3.2	大气颗粒物的表面性质	206
7.6.1	平流层的化学反应	171	9.4	大气颗粒物中的无机物	208
7.6.2	南极“臭氧洞”现象及解释	174	9.4.1	无机颗粒物的来源	208
7.6.3	北极上空的臭氧损耗	177	9.4.2	无机颗粒物的组成	209
本章基本要求	178	9.5	大气颗粒物中的有机物	211	
思考与练习	178	9.5.1	大气颗粒物中有机物的类型及来源	211	
<b>第 8 章 液相大气化学</b>	180	9.5.2	多环芳烃	212	
8.1	二氧化硫的液相反应	180	9.5.3	持久性有机污染物的大气传输	213
8.1.1	SO <sub>2</sub> 的液相平衡	180	9.6	大气颗粒物对人体健康的影响	214
8.1.2	SO <sub>2</sub> 的液相反应动力学	182	9.6.1	大气颗粒物对健康的影响	214
8.2	氮氧化物的液相反应	185	9.6.2	人体吸入量的估算	214
8.2.1	NO <sub>x</sub> 的液相平衡	185	9.7	大气颗粒物的源解析	215
8.2.2	NH <sub>3</sub> 和 HNO <sub>3</sub> 的液相平衡	187	9.7.1	扩散模型法	215
8.2.3	NO <sub>x</sub> 的液相反应动力学	188	9.7.2	受体模型法	216
8.3	酸沉降化学	188	9.8	大气颗粒物的区域污染	219
8.3.1	酸雨的形成和危害	188	9.8.1	大气颗粒物浓度的时空变化	219
8.3.2	酸雨的化学组成	190			

9.8.2	大气颗粒物污染特征	220
9.8.3	区域复合污染控制	220
9.8.4	灰霾	223

本章基本要求	225
思考与练习	225

### 第3篇 土壤环境化学

#### 第10章 土壤的组成和性质 228

10.1	土壤的分层	228
10.2	土壤的组成	229
10.2.1	土壤矿物质	229
10.2.2	土壤有机质	235
10.2.3	土壤水分	238
10.2.4	土壤空气	239
10.3	土壤的主要理化性质	240
10.3.1	土壤的质地	240
10.3.2	土壤的胶体性质	241
10.4	土壤的离子交换与吸附	245
10.4.1	离子交换与吸附反应	245
10.4.2	表面配合模型	250
10.5	土壤的酸碱度	254
10.5.1	土壤的酸度	254
10.5.2	土壤的碱度	256
10.5.3	土壤的缓冲作用	257
10.5.4	土壤酸碱性的环境意义	259
10.6	土壤的氧化还原作用	260
10.6.1	土壤的氧化还原电位	260
10.6.2	土壤中主要的氧化还原体系	260
10.6.3	土壤中氧化还原反应的环境意义	262
	本章基本要求	263
	思考与练习	263

#### 第11章 氮、磷及重金属在土壤中的迁移转化 264

11.1	氮在土壤中的迁移	264
11.1.1	土壤中氮的来源	264
11.1.2	土壤中氮的形态	264
11.1.3	氮在土壤中转化的重要过程	265
11.1.4	氮的流失	266
11.1.5	氮污染	267
11.2	磷在土壤中的迁移	268

11.2.1	土壤中磷的来源	268
11.2.2	土壤中磷的形态	268
11.2.3	土壤的固磷作用	270
11.2.4	磷肥的污染	270
11.3	土壤重金属污染	272
11.3.1	土壤元素背景值和土壤环境容量	272
11.3.2	控制重金属在土壤中归趋的主要反应	275
11.4	土壤-植物系统中重金属的归趋	277
11.4.1	重金属在土壤-植物体系中的累积和迁移	278
11.4.2	植物对重金属污染的耐受机制	281
11.4.3	重金属的植物修复	281
11.4.4	典型重金属在土壤-植物系统中的主要归趋	283
	本章基本要求	288
	思考与练习	288

#### 第12章 有机污染物在土壤中的迁移转化 289

12.1	土壤中的典型有机污染物	289
12.1.1	农药	289
12.1.2	多环芳烃类	289
12.1.3	多氯联苯	290
12.1.4	二噁英	290
12.1.5	石油类	290
12.1.6	其他	291
12.2	有机污染物在土壤中的吸附与迁移	292
12.2.1	有机污染物在土壤中的吸附	292
12.2.2	离子型有机物在土壤上的吸附	294

12.2.3 非离子型有机物在土壤有机质上的吸附.....	300	12.3.2 生物降解.....	313
12.2.4 非离子型有机物在矿物表面上的吸附.....	304	12.4 土壤中有有机污染物的修复方法.....	314
12.2.5 有机污染物在土壤中的挥发、扩散和迁移.....	308	12.4.1 原位微生物催化降解.....	315
12.3 有机污染物在土壤中的降解.....	309	12.4.2 原位化学氧化.....	316
12.3.1 非生物降解.....	309	本章基本要求.....	318
		思考与练习.....	318

## 第4篇 化学物质的生物效应和生态风险

第13章 污染物的存在形态及生物可利用性.....	320	第14章 化学物质的生物吸收和生物浓缩.....	343
13.1 环境介质中的金属形态.....	320	14.1 化学物质的吸收和转化.....	343
13.1.1 水体中金属形态.....	320	14.1.1 生物膜的结构.....	343
13.1.2 土壤中金属形态.....	320	14.1.2 化学物质通过生物膜的方式.....	343
13.1.3 大气中金属形态.....	322	14.1.3 化学物质的生物转运.....	345
13.2 金属形态的分析技术及应用.....	323	14.1.4 污染物的生物转化.....	349
13.2.1 天然水中溶解态金属形态分析.....	323	14.2 生物富集、生物积累和生物放大作用.....	351
13.2.2 沉积物/土壤中的重金属或类金属形态分析.....	325	14.2.1 生物富集.....	352
13.3 金属形态的生物可利用性与形态调控.....	332	14.2.2 生物积累.....	354
13.3.1 生物可利用性概念.....	332	14.2.3 生物放大.....	355
13.3.2 溶解态金属的生物可利用性.....	333	14.3 生物组织中物质的浓缩机理.....	356
13.3.3 土壤沉积物金属的生物可利用性.....	334	14.3.1 生物体某组织生物浓缩的机理模型.....	356
13.3.4 金属生物可利用性的调控.....	336	14.3.2 生物浓缩模型.....	357
13.4 有机污染物的形态及生物可利用性.....	338	本章基本要求.....	359
13.4.1 土壤中有有机污染物的形态.....	338	思考与练习.....	359
13.4.2 土壤中有有机污染物的生物可利用性.....	339	第15章 微生物对环境中化学物质的作用.....	360
本章基本要求.....	341	15.1 微生物在环境中的重要性.....	360
思考与练习.....	342	15.1.1 微生物在环境中的作用.....	360
		15.1.2 微生物酶催化的氧化还原反应.....	361
		15.2 碳、氮、硫的微生物转化.....	362
		15.2.1 碳的微生物转化.....	362

15.2.2	氮的微生物转化	364	16.2	生物标志物和早期预警	390
15.2.3	硫的微生物转化	368	16.2.1	生物标志物	390
15.3	金属及类金属的微生物转化	370	16.2.2	生物的氧化损伤机制	393
15.3.1	铁的微生物转化	370	16.2.3	生态风险的早期预警	396
15.3.2	汞的微生物转化	371	16.3	有机物的定量构效关系	397
15.3.3	砷的微生物转化	373	16.3.1	概述	398
15.4	有机污染物的微生物降解	374	16.3.2	量子化学参数在 QSAR 研究中的应用	401
15.4.1	烃类的微生物降解	374	16.3.3	3D-QSAR 方法简介	406
15.4.2	农药的微生物降解	376	16.4	生态风险表征方法	407
	本章基本要求	379	16.4.1	生态风险及其特点	407
	思考与练习	380	16.4.2	生态风险评价	408
<b>第 16 章</b>	<b>污染物的环境生态风险</b>	<b>381</b>		本章基本要求	410
16.1	污染物对生物的毒性作用	381		思考与练习	411
16.1.1	毒性作用	381	<b>部分课后习题参考答案</b>		<b>412</b>
16.1.2	遗传毒理学的“三致”效应	384	<b>参考文献</b>		<b>414</b>
16.1.3	污染物的联合作用	388			

# 第1章 绪论

## 1.1 环境化学的形成

在历史发展的进程中，人类为了自身的生存和发展不断地开发和利用自然资源，导致环境污染问题时有发生。20世纪30年代，一些国家只注重经济发展而缺乏环境保护的意识，使污染事件和危害人体健康的事件时有发生，最著名的是“世界八大公害”，其中马斯河谷烟雾事件、多诺拉烟雾事件、伦敦烟雾事件、洛杉矶光化学烟雾事件和四日哮喘事件这五个公害是排放大量污染气体和粉尘引起的，另外三个公害(水俣病事件、痛痛病事件和米糠油事件)是由于污染而最终引起食物中毒的事件。这些事件引起了世界的震惊，促使人们思考它们发生的根源及其所造成的危害，自觉或不自觉地开展一些研究，最初侧重于污染物检测手段、寻找污染控制途径等，这就为环境化学学科的诞生准备了条件。而且，当人类对自然资源不适当地开发和利用时，还将引起生态环境的破坏、水土流失、土壤退化、气候变化等，从而导致大量生物资源急剧减少，反过来又破坏了人类赖以生存的环境，也就是人们常说的“大自然的报复”。

20世纪70年代以来，发生的许多公害事件的严重程度已远远超过了八大公害事件。例如，1984年印度博帕尔市的一家农药厂约有45万t农药剧毒原料甲基异氰酸酯被泄漏到大气中，导致2500人即时中毒死亡，3天后死亡人数增至8000人，受伤人数达50万人，成为世界上最严重的中毒事件。1986年苏联切尔诺贝利核电站泄漏爆炸事件，使北欧、东欧等地区大气层中放射性尘埃增高达一周之久。这也是世界上第一次核电站污染环境的严重事故。同年，瑞士一家化工厂的仓库发生爆炸事件，大量有毒化合物随灭火剂一起流入莱茵河，致使一些城市中的河水、自来水和井水不得不禁止使用。

此外，人类合成化学品和使用的化学品种类与数量急剧增加也带来环境污染的问题。全世界化学品的产量已从20世纪50年代的700万t增加到2015年的4.85亿t，它们通过生产、储藏、运输、应用及最后处理进入环境。有人预言，化学污染如果不加以注意和控制，最终可能导致20%以上现有的动植物种类灭绝。

显然，环境污染问题促进了环境化学研究的发展。例如，通过煤烟型大气污染问题的研究发展了硫和气溶胶化学；通过光化学烟雾污染的研究发展了大气光化学；通过酸雨污染的研究发展了降水化学；这三个领域正是大气化学的三个主要研究方向。另外，当污染物进入水体后，又将怎样迁移、转化，也是研究的重点之一。

化学肥料和农药的施用以及工业和生产排出的废弃物进入土壤，造成农药、重金属和其他化学物质在土壤中的积累，并在作物中残留。20世纪60年代，美国生物学家雷切尔·卡森写了一本《寂静的春天》，预言大量施用农药将造成生态破坏，使鸟语花香的春天变得死气沉沉，在世界范围内引起极大反响，也迫使人类不得不研究采取保护环境的相应措施。因此，对化学物质在大气、水体、土壤等自然环境中引起的化学现象的研究发展极为迅速，

一些原来不受重视的化学问题，从保护自然环境和人体健康的角度出发，成为重要的、亟待解决的问题。为了探讨这些问题，人们逐渐发展了新的研究方法和手段，提出了新的观点和理论，于是形成了一门新的分支学科——环境化学。

环境化学是随着人类社会相继出现的环境问题而发展起来的新兴学科，至今尚没有一个统一的定义。我国国家自然科学基金委员会化学科学部组织编写的《环境化学学科前沿与展望》一书中提出了一个较为普遍接受的定义：环境化学是一门研究有害化学物质在环境介质中的存在、化学特性、行为和效应及其控制的化学原理和方法的学科。

## 1.2 环境化学的特点

环境化学是环境科学的核心组成部分，也是环境科学与化学的综合和交叉，它起源于化学，但又不同于原来的化学学科，因为它是从环境的角度来考虑问题。一般情况下，环境中的化学污染物是指由人类活动产生，与天然环境化学组分共存和相互作用，有可能产生不良生态效应或健康效应的化学物质。它们在环境介质中也会有各种不同的形态变化，这就决定了环境化学研究的对象是多组分、多介质的复杂体系。同时，化学污染物在环境中的含量很低，一般只有 ppm 或 ppb 级水平，有的甚至低到 ppt 级或超痕量的飞克 (fg) 级水平<sup>①</sup>。它们分布广泛，迁移转化速度较快，且在不同时空条件下有明显的动态变化。为了获得化学污染物在环境中的含量、存在形态和污染程度，不仅要对其定量检测，还要对其毒性和影响作出鉴定，研究化学污染物在环境中的迁移、转化和归趋，特别是污染物在环境中的积累、相互作用和生物效应等问题，包括污染物存在形态的生物可利用性，化学污染物致畸、致突变、致癌作用机理，化学物质的结构与毒性之间的相关关系，污染物的生态效应和在食物链中传递对人体健康的危害等，需要应用化学、生物学、生态学、毒理学、医学和地学等许多学科的基础理论和方法来进行研究。这种多学科、多介质、多层次的研究不仅大大丰富了环境化学研究的内容，也为环境化学提供了许多新的生长点，推动了环境化学和这些学科的互相渗透及交叉。环境组学、环境纳米化学、环境计量学等一些新的交叉学科出现，也会进一步推动环境化学的发展。

## 1.3 环境化学的研究对象、任务和范围

环境化学是一门在化学科学的传统理论和方法论基础上发展起来的新兴学科，它以环境问题作为研究对象，以解决环境问题作为目标。为了保护人类的环境，环境化学必须回答下列问题：

- (1) 在空气、水体、土壤和食品中，存在着哪些潜在有害物质？
- (2) 这些物质来自哪里？
- (3) 它们在环境介质中和不同界面之间是怎样迁移、转化的？最终的归趋是什么？
- (4) 潜在有害物质对生态环境和人体健康的危险程度与暴露程度的依赖关系如何？
- (5) 有何种方案能缓解或消除已有影响，以及防止产生危害的方法和途径是什么？

<sup>①</sup> 1ppm=10<sup>-6</sup>；1ppb=10<sup>-9</sup>；1ppt=10<sup>-12</sup>；1fg=10<sup>-15</sup>g。

显然，这些问题的解决正是环境化学研究的主要任务。目前主要研究内容为：有害物质在环境介质中存在的浓度水平和形态；潜在有害物质的来源及其在不同环境介质之间迁移、转化的化学行为和归趋；有害物质对环境和生态系统及人体健康产生效应的机制和风险；有害物质已造成影响的缓解和消除，以及防止产生危害的方法和途径等。

环境化学随着环境问题的出现而产生，并在与其他学科的交叉融合中迅速发展，已在解决重大环境问题中发挥重要作用，逐渐形成了环境化学的分支学科。

(1) 环境分析化学：应用现代分析化学的新原理、新方法、新技术测定和分析环境介质中有害物质的种类、价态、形态及含量。

(2) 环境污染化学：应用化学的基本原理和方法研究有害物质在大气、水体、土壤等环境介质中的形成机制、迁移转化过程中的化学行为和生态效应，为环境污染控制与修复提供科学依据。

(3) 污染控制化学：研究与污染控制和修复有关的化学机制及工艺技术中的化学问题，为开发经济、高效的污染控制及修复技术，发展清洁生产工艺提供理论依据。

(4) 污染生态化学：在种群、个体、细胞和分子水平上研究有害物质与生物之间的相互作用过程，以及引起生态效应的化学原理、过程和机制。

(5) 理论环境化学：应用物理化学、系统科学和数学的基本原理和方法及计算机仿真技术研究环境化学中的基本理论问题，主要包括环境系统热力学、动力学、有害物质结构-活性关系及环境化学行为与预测模型。

## 1.4 环境化学发展动向

环境问题逐渐成为全球关注的焦点，环境化学研究也随着环境问题的加剧在各个领域向纵深发展，出现了新的趋势。研究理念从被动研究环境出现的重大环境问题向主动预防环境污染、解决可能出现的环境问题转变；环境分析从监测元素总量向元素存在形态的生物可利用性及毒性相关性转变，从关注重金属、常见有机污染物向持久性有机污染物及新型有机污染物转变，从研究高浓度、单一污染的短期效应向低浓度、复合污染的长期效应转变；研究介质从单一介质、局部地区向多介质界面、区域及全球范围转变；研究方法从传统的调查向应用多学科新技术、新方法交叉研究转变。这些转变进一步推动环境化学学科快速发展。面对极为复杂的环境问题，开展污染物多介质界面行为、区域环境过程与调控原理、纳米颗粒物的环境行为和生物效应、环境友好和功能材料在污染控制中的应用以及化学污染物暴露与食品安全等研究是未来环境化学研究的重要发展方向(中国科学院, 2016)。

环境化学就是在认识和解决实际环境问题过程中形成的学科，在为环境保护决策提供科学依据方面将起着关键和核心作用。下面仅就国际发展动向及我国存在的一些问题作简要介绍。

### 1.4.1 环境分析化学

要深刻了解环境污染程度、追溯污染来源、认识污染进程，都需要有足够选择性、灵



敏度高的环境监测测试方法,因此环境分析化学和环境监测新技术的研究无疑是保护环境、发展环境化学的一项基础性工作。

近年来,环境分析化学发展非常迅猛。据统计,每年发表相关环境分析类论文超过 1 万篇。进入 21 世纪以来,样品的采集和前处理技术,特别是以半透膜装置(semipermeable membrane devices, SPMDs)、固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)为代表的被动采样技术,已用于采集空气和水介质中的环境污染物。薄膜梯度扩散(diffusion-gradient in thin-films, DGT)技术则主要用于金属离子、营养元素和类金属元素的被动采样。质谱与各种采样、分离技术的在线联用也成为测定复杂基体痕量污染物的研究热点,检测能力不断提高,污染物超痕量分析已达到飞克级水平。智能化计算机和高速电子器件与检测器的使用,使环境监测周期大大缩短。高效分离手段、各种化学和生物选择性传感器的使用,使得直接测定复杂基体中污染物含量成为可能。

样品采集和前处理是制约环境分析化学发展的主要因素之一。据统计,目前样品前处理时间占整个分析过程的 70%~80%,也是导致产生分析误差的主要原因。近年来,重点研究可供时空分辨、生物可利用性以及可提供污染物浓度的实时或接近实时信息的简单快速采样和检测一体化的样品采集技术,被动采样技术就是突出的代表。被动采样技术(passive sampling technique)可在不影响主体溶液情况下进行原位采样,在数天至几个月内得到污染物的时间权重平均浓度,具有无须动力、灵敏度高、成本较低、适合大规模采样等优点,较好地克服了主动采样难以反映不断变化的环境状况及生物效应等缺点。

前处理则是发展快速高效、安全可靠、微型化和环境友好的技术,其中各种无溶剂化萃取技术、仪器辅助型萃取技术和以纳米材料、分子印迹等为基础的萃取技术代表着前处理技术的发展前沿。例如,浊点萃取(cloud point extraction)是以表面活性剂的浊点现象为基础,利用表面活性剂的胶束水溶液在特定外界条件诱导下产生的相分离现象。再如,在含纳米材料的水样中加入高于临界胶束浓度的非离子表面活性剂 TritonX-114(TX-114),纳米材料表面将自组装 TX-114 形成胶束,从而使纳米材料富集在 TX-114 相中得到分离,这是一种环境友好的纳米材料高效分离和富集技术,可用于萃取半导体量子点(CdSe/ZnS/FEG)、金属氧化物纳米颗粒( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 、 $\text{TiO}_2$ )、贵金属纳米颗粒(Ag、Au)及碳纳米材料( $\text{C}_{60}$ 、SWCNTs)等。应用该技术富集分离的纳米材料可很好地保持原有形貌和大小,为研究纳米材料在环境中的行为变化提供有效手段(Takagai and Hinze, 2009; Liu et al, 2009)。

加压流体萃取(pressurized liquid extraction, PLE)、微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)、超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、亚临界水萃取(subcritical water extraction, SWE)等仪器辅助增加型萃取技术,对污泥、底泥、土壤和生物体等固体或半固体样品进行高效萃取,正迅速取代索氏提取、自动索氏提取等技术,已被许多官方机构作为标准方法使用。

随着经济高速发展,许多新型污染物如多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)、全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)、药物和个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、多氯萘(polychlorinated naphthalenes, PCNs)、短链氯化石蜡(short-chain chlorinated paraffins, SCCPs)及人工纳米材料等不断出现,它们在多种介质中的含量、环境行为和生态效应以及可能产生的生态风险都成为目前环境研究关注的热点,迫切需要发展测定新型污染物的高效、灵敏的仪器分析方法及快速简便的样品前处理



技术。因此,应用高新技术(如激光、微波、分子束、核技术、纳米技术等)从根本上革新原来的分析方法、步骤和程序应是今后环境分析化学发展的主要方向。

## 1.4.2 水环境化学

### 1. 新型持久性有机污染物的环境行为和生态效应

PFCs、PBDEs、PPCPs 等作为一类新型的持久性有机污染物(POPs)在水环境中广泛存在,它们在水环境中的存在形态、环境行为及对人体健康可能带来的潜在危害尚不清楚,而且低浓度长期暴露会对生态环境产生多大危害尚不得而知,因此必须在今后的研究中给予高度关注。

PFCs 是一类生物积累强、对人体多脏器产生毒性的污染物,它在水中的溶解度大,可在水环境中长期存在,至今尚无适用于监测水环境 PFCs 污染简便易行的方法。因此,研究并建立环境中 PFCs 监测的标准定量方法已经成为当务之急,并在此基础上系统研究 PFCs 在水环境中的分布、存在形态、迁移转化规律及生态效应,研究它们的毒性效应和致毒机理,以及对生态环境和人体健康可能带来的潜在危害。

PBDEs 已被认为是一类在全球广泛存在的持久性有机污染物,目前研究主要集中在沉积物和大气方面,而在水体和土壤方面的研究非常有限。因此,今后应加强 PBDEs 及其代谢物在水体、土壤环境中的环境行为和生态效应方面的研究,特别是在电子工业发达和电子垃圾回收地区的污染现状,在生物和非生物介质中迁移转化和对生态环境、人体健康的潜在危害方面的研究;关注不同溴取代阻燃剂的长距离迁移能力、PBDEs 在水环境和生物体内的代谢转化途径及 PBDEs 母体和代谢转化产物(尤其是羟基化和甲基化产物)对低等水生生物的毒理效应及机制研究。

PPCPs 是国际上持久性有机污染物的另一个研究热点,深入开展抗生素在水环境中的迁移转化、环境暴露水平下典型抗生素水生态毒性与机制等方面的研究,建立生态风险评估和预测方法体系,为使用抗生素环境安全标准的修订和水环境标准制定提供科学依据。应特别重视长期滥用抗生素产生的抗生素抗性基因(antibiotic resistance genes, ARGs)对环境造成的潜在基因污染,这些基因污染物可以通过物种间遗传物质的交换无限制地传播,具有遗传性且很难控制和消除,一旦形成将对人类健康和生态系统安全造成长期不可逆的危害。世界卫生组织(WHO)将抗生素抗性基因列为 21 世纪威胁人类健康最重大的挑战。因此,迫切需要开展抗生素抗性基因在环境中的来源、传播和扩散机制,以及其可能对生态环境和人体健康长期的潜在危害方面的研究。同时还应对个人防护品如紫外线防护剂、香料、染发剂等合成化学品对生态环境和人体健康的潜在危害开展研究。

纳米材料的广泛应用可导致纳米颗粒通过不同途径进入环境,纳米材料的环境行为及对环境和人类健康的潜在危害受到人们的关注。定量描述纳米颗粒在环境中的行为是评价环境风险的基础,但其独特的理化性质使传统的预测评价方法不完全适用于纳米颗粒,因此对纳米颗粒环境行为的定量描述还需要开展大量的研究。纳米材料生物毒性效应虽然开展了不少研究,但在实验室模拟研究中,纳米颗粒物浓度远高于实际环境,且毒性实验中一些干扰因素没有很好地排除,纳米颗粒自身毒性仍有待验证,现有研究很难阐明纳米材料的生态毒性效应和评价其安全性。因此,开展纳米颗粒毒性效应的定量表征和安全性评价研究仍是今后关注的重点。