

普通高等教育“十三五”规划教材

Environmental Chemistry

环境化学



王凯雄 徐冬梅 胡勤海 主编

非外借



化学工业出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

Environmental Chemistry

环境化学

王凯雄 徐冬梅 胡勤海 主编

第2版

Second Edition

王凯雄 徐冬梅 胡勤海 主编

王凯雄 徐冬梅 胡勤海 主编

化学工业出版社 (北京) 出版

北京 100011

787mm×1092mm 1/16

0-61888888-0

010-64881888



化学工业出版社

北京 100011

· 北京 ·

元 00.88 · 份 第

《环境化学》(第2版)是在第一版的基础上,针对最近几年的环境热点问题进行了补充和修改,内容框架和知识体系保持了上一版的特色,共分为5章。第1章绪论;第2章水环境化学,包括天然水的组成与性质、化学平衡、化学动力学、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学、相间作用、水污染、水处理等;第3章大气环境化学,包括天然大气的环境特征与化学组成、大气光化学、气溶胶化学、酸沉降化学、平流层化学、大气污染防治应用等;第4章土壤环境化学,包括土壤的形成与组成、土壤的基本性能、水土流失、土壤污染、土壤污染防治及其修复等;第5章环境生物化学,包括生物化学基础、毒理化学基础、污染物的生物积累与生物转化、污染物的化学毒性等。本书内容丰富、条理清楚,力求系统完整、简明实用。

《环境化学》(第2版)可作为大学环境科学、环境工程及相关专业的教科书,也可供从事环境保护、城乡建设、食品安全等行业的教学、科研、工程和管理人员参考。

Environmental Chemistry

环境化学

主编 王凯雄 徐冬梅 胡勤海

图书在版编目(CIP)数据

环境化学/王凯雄,徐冬梅,胡勤海主编.—2版.—北京:化学工业出版社,2018.8
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-32600-3

I. ①环… II. ①王… ②徐… ③胡… 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 149273 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:王 静

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市双峰印刷装订有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张17 $\frac{3}{4}$ 字数438千字 2018年9月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00 元

版权所有 违者必究

前言

最近二、三十年来,随着人们对环境保护的重视,环境科学得到了迅速发展。作为环境科学的核心内容,环境化学自然也产生了很大的变化。现在环境化学的内容已变得十分庞杂,除了化学本身,还涉及数学、物理、生物、地学、气象、毒理、工程、信息等,因此要编写一本好的环境化学教材实属不易。

《环境化学》试图通过牢牢抓住化学原理的主线,简明阐述与环境化学有关的基本概念和基本原理,并尽可能多地将这些基本理论与实际环境污染与控制应用相联系,使读者较系统地了解环境化学的主要理论基础及其实际应用,以从容面对在环境化学领域中日益扩展的研究成果。本书自2006年出版以来,承蒙读者厚爱,经过多次重印,至今仍有不少高校把它作为《环境化学》课程教材。为了适应环境化学理论和实践的进步,也为了使本书更臻完善,特作本次修订。

第二版的基本原则是保持教材原有的章节体系,再版后全书仍为5章。第1章绪论部分在原书基础上补充了环境化学分支学科;第2章水环境化学部分内容进行了先后位置的调整;第3章大气环境化学部分补充了 $PM_{2.5}$ 等颗粒物的相关内容;第4章土壤环境化学部分补充了《土壤污染防治行动计划》(土十条)的内容;第5章环境生物化学部分补充了全氟化合物和溴代阻燃剂等有机卤化物的内容。修订后全书力求系统完整、条理清楚。可作为大学本科环境科学、环境工程及相关专业的教科书,也可供从事环境保护、城乡建设、食品安全等行业的教学、科研、工程和管理人员参考。

全书由王凯雄统稿,第1、2章由王凯雄编写,第3章由胡勤海编写并完成再版修订,第4章由李立编写,第5章由刘惠君编写,最后由王凯雄、徐冬梅统一编撰和修订。本书在编写过程中得到朱利中教授的鼓励,得到许利君、杜莉珍、叶荣民、詹秀明的帮助,在此表示衷心感谢。因限于水平和知识面,书中一定还存在不少不妥和纰漏,恳请读者不吝指正,以便改进。

王凯雄 徐冬梅

2018年6月于杭州

刘惠君

2018年2月

第一序前言

无论是人类面临的几大问题，还是世界科学的前沿交叉领域，环境问题和环境科学都在其中。环境化学随着人类社会的发展相继产生的各种环境污染问题而产生，并迅速发展，它是环境科学的核心组成部分，亦已成为化学学科的重要分支。的确如此，一切生物都打上了环境的烙印，环境的退化，其严重性不言而喻；中国既要发展，又要保护环境，其艰难性不言而喻；环境化学或可挽狂澜于一旦，其责任重大也不言而喻。作为一位从事环境化学科研与教学的教师，我一直在这样思考并自勉。

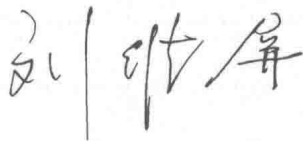
环境化学的发展历史不长，但由于环境问题的复杂性而使得其学科体系涉及面广而内容庞杂。在国内高校环境相关专业的课程设置中，环境化学均为必修课。但环境化学亦是学生较难理解和掌握的课程之一。浙江大学王凯雄教授连续在一线从事与环境化学相关的教学与科研工作 20 余年。其间，他曾在美国加州大学洛杉矶分校 (UCLA) 进修，亲听了许多国际一流环境化学家的课程，如 Dr. W. H. Glaze 讲授的《环境化学》和 Dr. J. M. Wood 讲授的《环境生物化学》等。回国后，他将许多前沿的知识注入了他讲授的课程。这本书是他与他的同事们的教学经验总结。我通读了该书，感到有如下特色：

1) 系统性强。以前的《环境化学》通常以环境要素为经，各要素的环境问题为纬。而这本书紧紧抓住化学原理为主线，从而展开对与环境问题有关的知识及其应用的论述。这使得教材结构更显紧凑。

2) 强调基础。由浅入深、从基础到应用的写法贯穿于全书。例如，化学动力学一节，先是深入浅出地介绍其基本原理，然后引出在环境化学中有重要影响的米氏方程、Monod 公式和 Streeter-Phelps 模式等。

3) 简明实用。本书并没有追求面面俱到，而是强调基本概念、基本原理及其应用。书中涵盖了重要的公式、化学反应方程和图表，并列有不少例题和精选的习题。书后的索引列出了那些学生需要知道或读者希望了解的术语，以便于学生复习和读者查询。

总之，本书内容丰富、条理清楚，涉及学科领域面广，论述具有一定深度。是一本大学本科环境科学、环境工程及相关专业的好教科书。很高兴看到本书出版，相信本书的出版有助于环境化学教学的百花齐放和教学水平的提高，对从事环境化学研究工作的同志亦有所裨益。



2006 年 2 月

第一版前言

最近二三十年来,随着人们对环境保护的重视,环境科学得到了迅速发展。作为环境科学的核心内容,环境化学自然也产生了很大的变化。现在环境化学的内容已变得十分庞杂,除了化学本身,还涉及数学、物理、生物、地学、气象、毒理、工程、信息等,因此要编写一本好的环境化学教材实属不易。

本书试图通过牢牢抓住化学原理的主线,简明阐述环境化学有关的基本概念和基本原理,并尽可能多地将这些基本理论与实际环境污染与控制应用相联系,使读者较系统地了解环境化学的主要理论基础及其实际应用,以从容面对在环境化学领域中日益扩展的研究成果。

本书共分为5章。第1章绪论;第2章水环境化学,包括天然水的组成与性质、化学平衡、化学动力学、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学、相间作用、水污染、水处理等;第3章大气环境化学,包括天然大气的环境特征与化学组成、大气光化学、气溶胶化学、酸沉降化学、平流层化学、温室效应与全球气候变化、大气污染防治应用等;第4章土壤环境化学,包括土壤的形成与组成、土壤的基本性能、水土流失、土壤污染、土壤污染防治及修复等;第5章环境生物化学,包括生物化学基础、毒理化学基础、污染物的生物积累与转化、污染物的化学毒性等。本书内容丰富、条理清楚,力求系统完整、简明实用。本书可作为大学本科环境科学、环境工程及相关专业的教科书,也可供从事环境保护、城乡建设、食品安全等行业的教学、科研、工程和管理人员参考。

全书由王凯雄组稿,第1、2章由王凯雄编写,第3章由胡勤海编写,第4章由李立编写,第5章由刘惠君编写,最后由王凯雄、胡勤海统稿并审阅。本书在编写过程中得到朱利中教授的鼓励和许利君、杜莉珍、叶荣民、詹秀明的帮助,在此表示衷心感谢。限于作者水平,书中一定还存在不少纰漏之处,恳请读者不吝指正。

王凯雄 胡勤海

2006年元月

Components of Natural Atmosphere	115
第2章 水环境化学 (Pharmaceutical Reaction in Atmosphere)	124
2.1 水环境化学 (Chemistry of Aqueous Solution)	125
2.2 酸沉降化学 (Chemical of Acid Precipitation)	147
2.3 平流层化学 (Chemistry of Stratosphere)	162
2.4 大气污染的控制化学 (Controlling Chemistry of Air Pollution)	164
第3章 土壤环境化学	165
3.1 土壤的形成和组成 (Formation of Soil and its Composition)	165
3.2 土壤的基本性能 (Basic Property of Soil)	171

目 录

第1章 绪论	1
1.1 我们面临的世界 (The World We Are Facing)	1
1.2 人与环境 (The Anthrosphere and Environment)	1
1.3 什么是环境化学 (What Is Environmental Chemistry)	2
1.4 环境化学的基本内容 (Basic Content of Environmental Chemistry)	3
1.5 环境化学研究 (Environmental Chemistry Research)	4
第2章 水环境化学	6
2.1 水的组成与性质 (The Composition and Properties of Water)	6
2.2 化学平衡 (Chemical Equilibrium)	14
2.3 化学动力学 (Chemical Kinetics)	19
2.4 酸碱化学 (Acid-base Chemistry)	25
2.5 配位化学 (Coordination Chemistry)	46
2.6 氧化还原化学 (Oxidation and Reduction Chemistry)	58
2.7 相间作用 (Phase Interactions)	82
2.8 水污染 (Water Pollution)	98
2.9 水处理 (Water Treatment)	102
习题	106
第3章 大气环境化学	109
3.1 大气环境化学概述 (Introduction of Atmospheric Environmental Chemistry)	109
3.2 天然大气环境特征及化学组成 (Environmental Characteristics and Chemical Components of Natural Atmosphere)	110
3.3 大气光化学反应 (Photochemical Reaction in Atmosphere)	124
3.4 气溶胶化学 (Chemistry of Aerosol)	138
3.5 酸沉降化学 (Chemistry of Acid Precipitation)	147
3.6 平流层化学 (Chemistry of Stratosphere)	152
3.7 大气污染的控制化学 (Controlling Chemistry of Air Pollution)	161
习题	167
第4章 土壤环境化学	168
4.1 土壤的形成和组成 (Formation of Soil and its Composition)	168
4.2 土壤的基本性能 (Basic Capability of Soil)	171

4.3	水土流失 (Water and Soil Loss)	180
4.4	土壤污染 (The Pollution of Soil)	181
4.5	土壤污染防治及其修复 (Soil Pollution Prevention and Remediation)	199
	习题	202
第5章 环境生物化学		204
5.1	生物化学基础 (Basis of Biochemistry)	204
5.2	毒理化学基础 (Basis of Toxicological Chemistry)	212
5.3	污染物的生物积累与生物转化 (Bio-accumulation and Bio-transformation of Pollutants)	226
5.4	污染物的化学毒性 (Chemical Toxicity of Pollutants)	246
	习题	268
参考文献		270
索引		271
1.1 绪论 (Introduction) 1 1.2 环境化学的发展 (Development of Environmental Chemistry) 2 1.3 环境化学的研究对象 (Research Objects of Environmental Chemistry) 3 1.4 环境化学的研究方法 (Research Methods of Environmental Chemistry) 4 1.5 环境化学的学科交叉 (Interdisciplinary of Environmental Chemistry) 5 1.6 环境化学的展望 (Prospect of Environmental Chemistry) 6 2.1 大气污染 (Atmospheric Pollution) 7 2.2 大气污染的危害 (Harm of Atmospheric Pollution) 8 2.3 大气污染的控制 (Control of Atmospheric Pollution) 9 2.4 大气污染的评价 (Evaluation of Atmospheric Pollution) 10 2.5 大气污染的标准 (Standards of Atmospheric Pollution) 11 2.6 大气污染监测 (Monitoring of Atmospheric Pollution) 12 2.7 大气污染防治 (Prevention and Control of Atmospheric Pollution) 13 2.8 大气污染修复 (Remediation of Atmospheric Pollution) 14 2.9 大气污染模型 (Model of Atmospheric Pollution) 15 2.10 大气污染预测 (Prediction of Atmospheric Pollution) 16 3.1 水污染 (Water Pollution) 17 3.2 水污染的危害 (Harm of Water Pollution) 18 3.3 水污染的控制 (Control of Water Pollution) 19 3.4 水污染的评价 (Evaluation of Water Pollution) 20 3.5 水污染的标准 (Standards of Water Pollution) 21 3.6 水污染监测 (Monitoring of Water Pollution) 22 3.7 水污染防治 (Prevention and Control of Water Pollution) 23 3.8 水污染修复 (Remediation of Water Pollution) 24 3.9 水污染模型 (Model of Water Pollution) 25 3.10 水污染预测 (Prediction of Water Pollution) 26 4.1 土壤污染 (Soil Pollution) 27 4.2 土壤污染的危害 (Harm of Soil Pollution) 28 4.3 土壤污染的控制 (Control of Soil Pollution) 29 4.4 土壤污染的评价 (Evaluation of Soil Pollution) 30 4.5 土壤污染的标准 (Standards of Soil Pollution) 31 4.6 土壤污染监测 (Monitoring of Soil Pollution) 32 4.7 土壤污染防治 (Prevention and Control of Soil Pollution) 33 4.8 土壤污染修复 (Remediation of Soil Pollution) 34 4.9 土壤污染模型 (Model of Soil Pollution) 35 4.10 土壤污染预测 (Prediction of Soil Pollution) 36		

第 1 章 绪 论

1.1 我们面临的世界 (The World We Are Facing)

当你漫步于西湖边，或登高在天目山中，那美丽的景色、新鲜的空气和清甜的泉水会让你感到：我们生活的世界是多么美好！

然而这一切却受到了人类活动的极大干扰。为了得到短期农作物的高产，人们过度砍伐森林而耕作，结果使土壤流失、土地肥力下降。在许多工业地区，由于河流、湖泊和地下水遭到严重污染，已难觅清洁的饮用水源。光化学烟雾使著名的巴黎埃菲尔铁塔时隐时现，城市空气的污浊使意大利米兰的警察有时需戴口罩指挥交通。

世界上曾发生过无数起严重的公害事件，最著名的有：比利时马斯河谷工业区烟雾事件、美国多诺拉工业区烟雾事件、美国洛杉矶光化学烟雾事件、英国伦敦烟雾事件、日本水俣病事件、日本骨痛病事件、日本四日市哮喘事件、日本米糠油事件、伊拉克汞污染事件、印度博帕尔农药厂泄漏事件、苏联切尔诺贝利核电站泄漏事件、莱茵河污染事件、比利时二噁英污染事件等。国内污染事件也频繁发生，例如 2005 年发生的松花江苯类化合物污染和北江韶关段镉污染等严重的污染事件。

当今世界环境问题具有以下特点：生态环境的破坏已经产生了严重的后果；新的环境污染公害事件仍不断地产生；缺少有效的污染控制方法；一些环境问题的作用机理还不是很清楚；虽然环境问题已受到世界各国政府和人民的关注，但环境污染还远没有得到控制。

要保护我们的环境，解决棘手的环境问题，无疑科学与技术将起到关键的作用。人类只有具备强烈环境意识并合理应用环境科学与技术，才能使全人类在这个只有有限资源的地球上生存下来。

1.2 人与环境 (The Anthrosphere and Environment)

人与环境的关系见图 1-1。人类从环境中获取空气、水、矿产资源、食品等，而向环境排放废气、废水、固体废弃物和有毒有害物质。人类活动同时也影响着大气圈、水圈、地圈和生物圈之间的物质交换。例如，人类活动使温室气体增加，从而引起全球气候变化，进而引发各种灾害。因此，人类必须改变破坏环境的坏习惯，逐渐养成与环境友好相处的好习惯。

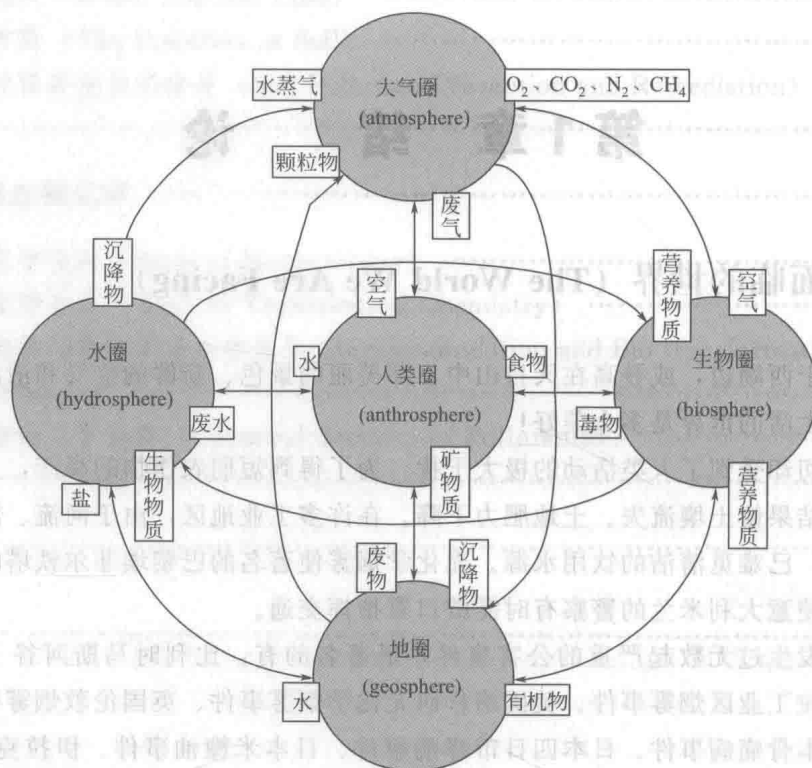


图 1-1 人与环境及各环境圈间的主要物质交换示意图

1.3 什么是环境化学 (What Is Environmental Chemistry)

环境化学是环境科学的核心组成部分，它涉及面十分广泛。高到研究氟里昂在平流层中与臭氧的反应，低到分析多氯联苯在海洋底泥中的累积；大到了解碳、氮等元素在全球的循环，小到钻研有毒有害污染物对生物体和人体基因的影响。一个较完整的定义是：环境化学是研究水、大气、土壤和生物环境中化学物质的来源、反应、迁移、效应和归宿，以及人类活动对这些过程影响的科学。简单地说，环境化学是以化学原理为基础，研究环境污染及其控制的科学。

环境化学与我们以前学过的化学有所不同，它研究的自然体系比“纯”化学更复杂。同学们可能会发现，在环境化学中有些概念较模糊，对于一个环境化学的问题常常会找不到简单的答案。但随着知识的不断积累和发展，将能够对环境体系的行为作出合理的推断。

由于环境中污染物的性质复杂、含量很低，为了研究环境化学问题，需要有好的分析化学手段，常常要求分析方法达到很低的检出限。因此环境分析化学是环境化学的基础和重要组成部分（一般都另外设置“环境监测”课程）。但是，企图靠投入大量的人力、物力（包括昂贵的仪器）监测环境中每一种可能的污染物的行踪来达到控制环境污染的目的并不是明智的。我们可以更聪明一些，应该将对环境中化学物质的性质和行为的理解尽可能多地应用于解决环境问题。

1.4 环境化学的基本内容 (Basic Content of Environmental Chemistry)

环境化学的基本内容，根据环境要素分，一般可分为水环境化学、大气环境化学、土壤环境化学和环境生物化学；根据学科细分，又可分为环境分析化学、环境污染化学和环境污染控制化学等。环境化学的分支学科和覆盖的研究领域如表 1-1 所列。

表 1-1 环境化学分支学科划分

分支学科	研究领域
环境分析化学	环境有机分析化学 环境无机分析化学 环境中化学物质的形态分析
各圈层的环境化学	大气环境化学 水环境化学 土壤环境化学 复合污染物的多介质环境行为
污染(环境)生态化学	化学污染物的生态毒理学研究 环境污染对陆地生态系统的影响 环境污染对水生生态系统的影响 化学物质的生态风险评价
环境理论化学	环境界面化学 定量结构活性相关研究 环境污染预测模型
污染控制化学	大气污染控制 水污染控制 固体废物污染控制与资源化 绿色化学与清洁生产

注:引自《环境化学》第二版,戴树桂主编,2006 年。

美国环境化学家 Stanley E. Manahan 编著的“环境化学”(第 7 版)一书,是目前同类教科书中内容涵盖面最为广泛的教材,全书共分 27 章,它们是:

- ① 环境科学技术与化学;
- ② 人、工业生态系统与环境化学;
- ③ 水化学基础;
- ④ 氧化还原;
- ⑤ 相间作用;
- ⑥ 水生微生物的生物化学;
- ⑦ 水污染;
- ⑧ 水处理;
- ⑨ 大气层与大气化学;
- ⑩ 大气中的颗粒物;
- ⑪ 大气无机气体污染物;
- ⑫ 大气有机污染物;
- ⑬ 光化学烟雾;

⑭ 温室效应、酸雨和臭氧层破坏；

⑮ 地圈与地球化学；

⑯ 土壤环境化学；

⑰ 工业生态原理；

⑱ 工业生态、资源和能源；

⑲ 有害废物的性质、来源和环境化学；

⑳ 工业生态中废物的最少化、利用和处理；

㉑ 环境生物化学；

㉒ 毒理化学；

㉓ 化学物质的毒理化学；

㉔ 水与废水的化学分析；

㉕ 废物与固体的分析；

㉖ 空气与气体的分析；

㉗ 生物材料的分析。

国内较有影响的环境化学教科书有多种，它们以戴树桂主编的“环境化学”为代表，对“环境化学”学科的发展和教材建设做出了重要贡献。但环境化学涉及的内容十分广泛庞杂，各种教科书的侧重点有较大的不同。

本书希望通过牢牢抓住化学原理的主线，简明阐述环境化学的基本内容，以使读者从容面对环境化学领域中日益扩展的研究成果。

1.5 环境化学研究 (Environmental Chemistry Research)

1.5.1 环境化学的研究方法

环境化学的研究方法主要有现场实地研究和实验室模拟研究两种。例如，研究环境污染的状况必须进行实地调查、监测和研究，而研究污染物的迁移转化规律则可以在实验室通过模拟实际环境情况进行研究。这两种研究方法常常是相辅相成的。现场实地研究需要实验室模拟研究的配合，而实验室模拟研究需要现场实地研究的证实。

环境化学研究中涉及的技术主要有：样品采集技术、样品前处理技术、仪器分析技术、等温吸附实验技术、化学质量平衡方法、化学动力学实验技术、生物技术、工程技术和计算机辅助技术等。

1.5.2 环境化学研究的发展趋势

环境化学研究的发展趋势突出地体现在以下几个方面。

(1) 全球综合研究

如温室气体效应研究，将综合各国越来越多的研究成果，通过阐明全球碳循环和氮循环的变化来研究全球气候变化等问题。其他如臭氧层破坏、海洋污染等问题都需要大量的国际合作研究和全球综合研究。

(2) 原位修复研究

如土壤重金属或有机物污染，通过生物技术或电化学氧化还原技术等，使土壤污染得以

修复。其他如地表水氮磷污染的修复、地下水有机污染的修复等都是原位修复研究的重要课题。

(3) 生态毒理研究

如内分泌干扰物对生物和人体健康的影响等。生态毒理研究越来越受到人们的重视，一方面因为与人体健康直接有关，另一方面也与生物技术的迅速发展有关。

(4) 实用技术研究

如室内污染清洁技术研究。实用技术研究包括清洁生产关键技术研究、高效低成本的三废治理技术研究和废物资源化技术研究等。

(5) 相关理论研究

如为什么苏丹红 1 号具有致癌作用，而其他偶氮染料又如何呢？与环境化学有关的理论研究应包括化学理论在实际环境中的修正研究、构效关系研究和数学模型研究等。

1.5.3 有关杂志介绍

《Nature》（英国《自然》杂志）和《Science》（美国《科学》杂志）是国际著名的周刊杂志，登载自然科学领域中最新的有重要意义的创新成果，其中有不少与环境科学有关的文章。

《Environmental Science and Technology》（美国《环境科学与技术》杂志）是国际上在环境科学与工程领域中的权威杂志，半月刊，影响因子较高。其他有代表性的相关国际杂志有《Water Research》（《水研究》）、《Atmospheric Environment》（《大气环境》）、《Chemosphere》（《化学圈》）、《Journal of Chemical Ecology》（《化学生态杂志》）等。值得关注的还有《Advances of Environmental Research》（《环境研究进展》）、《Journal of Cleaner Production》（《清洁生产杂志》）、《Global Environmental Change》（《全球环境变化》）等。由中国科学院生态环境研究中心主办的《Journal of Environmental Sciences China》（《英文版环境科学学报》）和由中科院南京土壤研究所主办的《Pedosphere》（《土壤圈》）在国际上也有一定影响。

国内重要的与环境化学相关的杂志有《环境科学学报》、《中国环境科学》、《环境科学》、《农业环境科学学报》、《环境化学》等。另外还有《中国环境监测》、《环境科学研究》、《环境科学与技术》、《环境污染与防治》、《环境工程》、《环境保护》、《化工环保》、《应用与环境生物学报》、《环境污染治理技术与设备》、《水处理技术》、《海洋环境科学》、《环境科学动态》等。此外，要特别提一下《环境科学文摘》，这是一份双月刊杂志，主要栏目包括：环境科学一般问题、环境科学基础理论、社会与环境、环境保护管理、环境污染及其防治、废物处理与综合利用。该杂志反映国内外最新研究成果，提供摘要和出处，信息量大。

第 2 章 水环境化学

2.1 水的组成与性质 (The Composition and Properties of Water)

2.1.1 自然界水的分布 (Water distribution in nature)

地球表面 70% 覆盖着水。水的总体积约为 13.6 亿立方千米，其中海水占 97.41%，淡水（包括冰川、地下水、湖泊、河流等）占 2.59%。水的具体分布见图 2-1。

我国水资源并不丰富，按人均计仅为世界人均占有量的 1/4，且时空分布也不均匀。

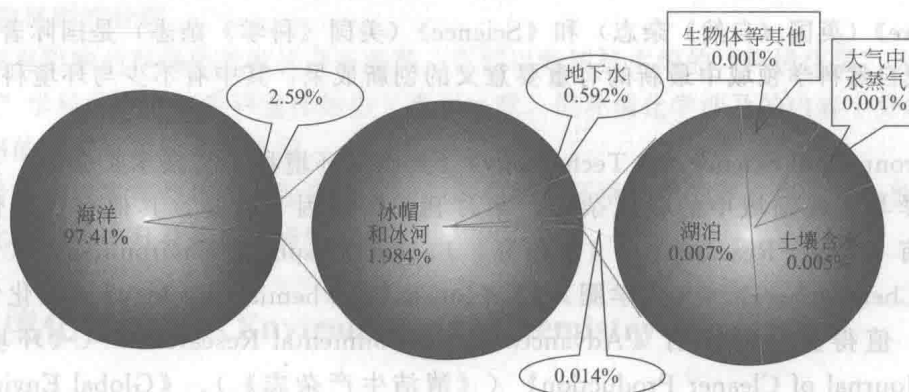


图 2-1 全球水资源概况及分布

2.1.2 水的循环

在太阳能和地球表面热能的作用下，地球上的水不断被蒸发成为水蒸气，进入大气。水蒸气遇冷又凝聚成水，在重力的作用下，以降水的形式落到地面，这个周而复始的过程称为水的循环 (water cycle)。水的循环示意图见图 2-2。

从水的循环中，可看到水圈与岩石圈（土地）、大气圈、生物圈有着密切的联系，而人类活动同时影响着它们。例如，当人们将森林、草地转变为农田或过度耕种而使植被减少，这时通过植物蒸发的水分减少了，并进而影响微气候。同时，增加了水的地表径流，使水土流失加重和水体中淤泥的积累增多，也可能造成水体中营养物质增多，这将影响水体的化学和生物学特性。

2.1.3 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)

水具有很多特性，没有这些特性，生命将不可能存在。水对许多物质来说是一种很好的溶剂，又是生命过程中营养物质和废弃物的主要运输媒介。水具有很高的介电常数，比其他纯液体高。因此，绝大部分离子化合物可以在水中电离。除了液氨，水的比热容比其他液体和固体高，为 $4.1840 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。因此，需要较多的热量才能改变水的温度，

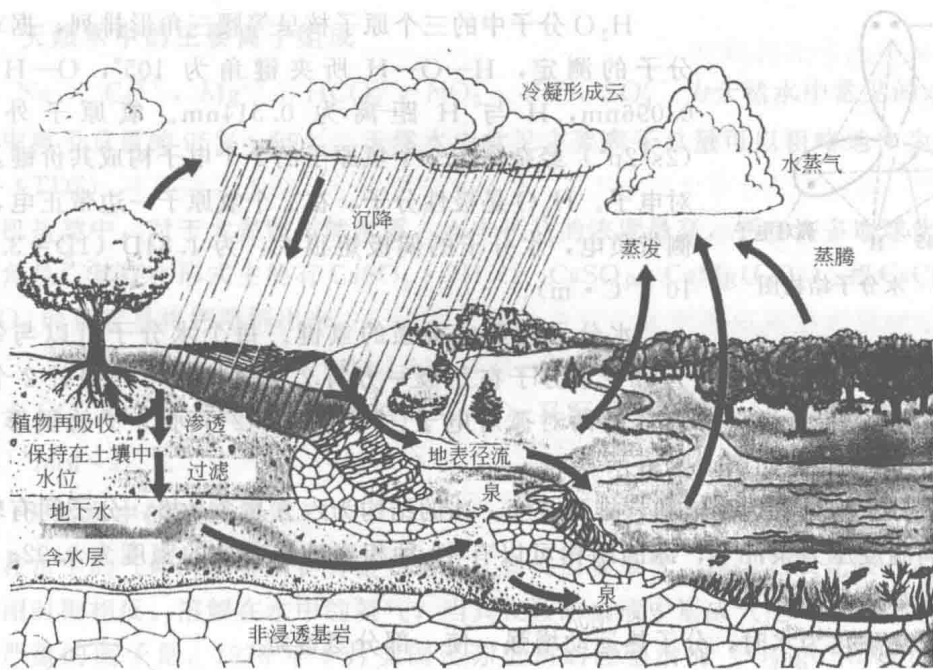


图 2-2 水的循环示意图

水可以起到稳定周围地区气温的作用，同时可保护水体中水生生物免受由于温度急剧变化而造成的伤害。水的汽化热很高，为 $2.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (20°C)，这也是稳定水体温度和周围地区气温的因素。水在 4°C 时密度最大，因而，冰能浮在水面上，大的水体一般不会全部冰冻成固体。此外，湖泊中垂直方向的循环由于密度的不同而受到一定的限制。水具有突出的界面特性，除汞以外，水的表面张力最大，达到 $7.3 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而其他液体大多在 $(2.0 \sim 5.0) \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水的这种特性对各种物理化学过程和机体生命活动都有显著的影响。以上水的特性及其意义归纳于表 2-1。

表 2-1 水的重要性质及其意义

性 质	作用 和 意义
优良的溶剂	输送营养物质和排泄物，使水介质中的生物学过程成为可能
介电常数比任何一种纯液体都高	离子型物质具高溶解性，在溶液里这些物质易电离
表面张力比任何其他液体都高(除汞外)	生理学上的控制因素，控制水的滴落和表面现象
无色，能透过可见光和紫外光的长波部分	使光合作用要求的光能达到水体相当的深度
在 4°C 时液体密度最大	冰浮于水，使垂直循环只在限定的分层水体里进行
汽化热比任何其他物质都高	决定大气和水体之间热和水分子的转移
比热容比任何其他液体(除液氨外)都高	对生物的体温和地理区域的气温起稳定作用

2.1.4 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water)

水的分子结构如图 2-3 所示。

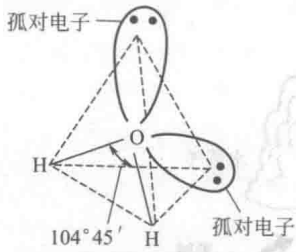


图 2-3 水分子结构图

H_2O 分子中的三个原子核呈等腰三角形排列，据对水蒸气分子的测定， $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 所夹键角为 105° ， $\text{O}-\text{H}$ 距离为 0.096nm ， H 与 H 距离为 0.514nm 。氧原子外层电子 ($2s^2 2p^4$) 经杂化与 2 个氢原子的 2 个电子构成共价键及两对孤对电子。 H_2O 是极性分子，在 2 个氢原子一边带正电，在氧一侧带负电，水分子的偶极矩很大，为 1.84D ($1\text{D}=3.33564 \times 10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$)。

水分子间形成很强的氢键。每个水分子可以与邻近的 4 个水分子形成 4 个氢键。因为每个水分子在正极一方有 2 个氢核，可与另外 2 个水分子的氧形成氢键，在负极一方有氧的两对孤对电子，可与另外 2 个水分子的氢形成氢键。水在冰中形成的氢键如图 2-4 所示。

冰的水分子间氢键达到饱和，排列有序。冰的结构为六方晶系晶格，分子间有较大的空隙。在不同温度压力条件下，冰的结构可以有 13 种相变。普通冰的密度为 $0.92\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，因此能浮在水面上。

当冰受热融化为水时，分子热运动增强，使一部分氢键解体。在常温下水中的氢键可以聚集到 100 个 H_2O 分子左右。气态水大多是单分子，间或有二聚体，很少有三聚体。

水的各种异常特性均可由其结构来说明。由于水分子具有很强的极性和分子间能形成氢键，分子间作用力较强，其内聚力很大，因此使水的熔点、沸点高，比热容大，汽化热和熔化热高，表面张力大。水的温度体积效应异常是由于温度变化时，其分子结构随之改变。冰融化为水后，温度升高时有两种过程影响其体积和密度：一种是正常的热运动增加，使体积膨胀，密度减少；另一种是氢键解体，一部分水分子填充至晶体的空隙中去，使体积缩小，密度增大。在 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 之间，后一过程占优势，因而有异常现象。在 4°C 以上，前一过程占有优势，表现正常的趋势。

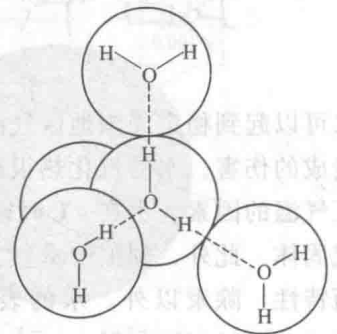


图 2-4 在冰中，每个水分子与邻近的 4 个水分子形成氢键，构成空间四面体结构
(虚线代表氢键)

2.1.5 天然水的组成 (Components of natural water)

天然水的组成，根据其存在形态可分为三大类，即悬浮物质、胶体物质和溶解物质，见表 2-2。

表 2-2 天然水的组成

分类	主要物质
悬浮物质	细菌、藻类及原生动物；泥沙、黏土等颗粒物
胶体物质	硅、铝、铁的水合氧化物胶体物质；黏土矿物胶体物质；腐殖质等有机高分子化合物
溶解物质	氧、二氧化碳、硫化氢、氮等溶解气体；钙、镁、钠、铁、锰等离子的卤化物、碳酸盐、硫酸盐等盐类；其他可溶性有机物

关于悬浮物质、胶体物质和溶解物质在相间作用一节中将有较多的叙述。

2.1.5.1 天然水中的主要离子组成

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 为天然水中常见的八大离子, 占天然水中离子总量的 95%~99%。天然水中常见主要离子总量可以粗略地作为水中的总溶解固体 (TDS)。在无机盐类中, 对于大多数天然水系, 水中钙盐的浓度最高, 钙在许多地球化学过程中充当重要角色。其存在形式主要有 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CaSO_4$ 、 $CaMg(CO_3)_2$ 和 $CaCO_3$ 。水中有较高 CO_2 时很容易将钙溶解出来

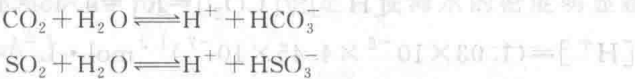
$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
当水中失去 CO_2 时, 反应逆向进行, 这时 $CaCO_3$ 又沉淀出来。 Ca^{2+} 在水中的典型浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.1.5.2 天然水中的溶解气体

溶解在水中的气体对水生生物有重要意义。鱼类需要氧气, 排出二氧化碳; 而藻类在进行光合作用时则相反。溶解在水中的氮气, 当其在鱼的血液中形成气泡时, 可能引起鱼类死亡。一个严重的例子是, 1978 年 6 月美国密苏里州的渥塞治河 (Osage River) 的 40mile (1mile=1.609km) 沿岸死去了约 40 万条鱼, 其原因是当水从新建的杜鲁门坝冲入河库中时, 由于强大的水压使水中的氮气过饱和, 从而杀死了下游的鱼类。这个例子也说明了在设计大型工程时要应用水环境化学知识, 以防止出现严重的生态问题。

在 1991 年 1 月 22 日的《纽约时报》登载了一篇“警惕喀麦隆湖中的气体”的文章, 提到在非洲喀麦隆的 Nyos 湖, 由于湖中积聚大量火山 CO_2 气体, 1986 年曾使 1700 人窒息, 据该文估计湖中积累的 CO_2 气体高达 $3 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

气体在水中与大气之间的平衡可以用亨利定律 (Henry's Law) 来表示, 即水中某气体的溶解度与同水接触的该气体的平衡分压成正比。在计算气体的溶解度时, 需要对水蒸气的分压加以校正。注意, 由亨利定律计算得到的气体溶解度, 并不包括由于化学反应而进入水体的气体。例如:



在这种情况下, 水中实际获取的气体会大大高于由亨利定律所得到的。

亨利定律的表达式为

$$[G(aq)] = K p_G$$

式中 $[G(aq)]$ ——某气体在水中的溶解度;

K ——对于一定温度和一定气压是常数, 称亨利定律常数 (Henry's Law constant);

p_G ——气体的分压。

表 2-3 列出了 25℃ 时一些气体在水中的亨利定律常数。

表 2-3 25℃ 时在水中的亨利定律常数

气体	$K/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	气体	$K/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	气体	$K/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$
O_2	1.28×10^{-3}	H_2	7.90×10^{-4}	CH_4	1.34×10^{-3}
CO_2	3.38×10^{-2}	N_2	6.48×10^{-4}	NO	2.0×10^{-3}