

857504

杨少之 都昌杰
白大森 林兆升 编著
祝廷芳 肖在人

525

4693



HUAN JING
HUA XUE



环境化学概论

黑龙江科学技术出版社

525

—

4693

环境化学概论

杨少之 都昌杰

白大森 林兆升

祝廷芳 肖在人

编著

黑龙江科学技术出版社

1988年·哈尔滨

内 容 简 介

本书针对我国环境保护工作的基层实际和需要,扼要介绍了环境化学的基本概念、内容、发展;化学元素与环境的关系;水与环境、天然水的化学特性、水体与水体污染;大气圈结构与大气污染物的存在状态、大气污染物在大气中的运动状态、发生机制、影响、防治;土壤的概念、性质、污染、净化、防治。

本书可供化学、化工、环保、农业、生物、生态、公卫、医学、环境工程、企业管理、师范等专业的大专院校的本科生、研究生,中专、职业大学以及上述专业的短训班的师生作为教学参考书与教材;可供上述专业的科研工作者,基层企事业环保工作人员,管理干部工作参考书和指导书。

责任编辑:王德新

环 境 化 学 概 论

杨少之 都昌杰 白大森
编 著
林兆升 祝廷芳 肖在人

黑龙江科学技术出版社出版

(哈尔滨市南岗区建设街35号)

绥棱印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 11.5印张 230千字

1988年5月第1版·1988年5月第1次印刷

印数:1—5 000册 定价:2.90元

ISBN 7-5388-0321-1/X·2

前 言

环境科学是50年代在许多工业发达国家环境发生严重污染的背景下诞生的。当时，环境科学研究的重点放在处理废水、废气、废渣，减轻噪声等公害上，同时注意保护野生动植物。近年来，国际上环境科学研究的方向已转入保护生态环境，保护自然资源并探讨保持人类生态系统稳定等问题。各国都在研究全球环境问题及全球环境质量的变化。

对有毒、有害化学品和核扩散，臭氧层保护，碳、氮、硫、磷及有关元素的循环，二氧化碳等微气体增多引起的增温，宇宙线对生态健康的影响，酸雨以及气候变化对海洋、陆地、生物圈和社会经济的影响等全球性问题，不仅限于对处理方法化学过程的研究，还要研究环境中的化学行为，这就是环境化学。

建立“人类生态系统”的全球环境概念，以社会、自然生态系统的整体观来研究、解决环境问题。探讨环境和资源的有效管理，试图解决在自然资源和整个环境不受破坏的前提下，建立生产与生态的良性循环。

我国自70年代初开始防治污染。中国科学院于1975年成立环境化学研究所，同时组织有关的40多个研究所，开辟环境科学新领域并结合国家任务，建立了环境化学与分析、环境生物学与污染生态、环境声学、环境地学、环境地理化学、海洋污染、环境遥感与地图、环境毒理、土壤污染、区域环境、污染气象、环境质量和地方病环境病因等专业。1983年我国开展了环境保护和污染防治技术、环境背景值与

AS6F/66

容量的研究。所有这些研究,从微观角度看,就是一个个环境化学问题不同形式的反应,因此在环境建设、环境管理实践中出现大量环境化学问题和研究成果。广大环境保护工作者在实践中遇到大量环境化学问题,但目前结合国情的环境化学专题论著尚不多见。广大基层环境保护工作者以及从事各种活动的人都需要学习一些环境化学知识。基于这点想法,我们几位从事环境化学、环境分析、环境管理、环境地学专业的同志合作编写了这本《环境化学概论》,力图为高等院校环保、化学、管理、农业、生态、生物、地学、医学、师范等专业的师生及广大环境科学工作者在应用环境化学知识方面作点有益工作,希望能对他们所从事的工作有所帮助。本书重点介绍了水、土、气、生物圈中的化学问题。由于水平、经验、时间关系,错误和缺点在所难免,请各位读者批评指正。在本书编写出版过程中得到哈尔滨市化工十一厂刘桂林、范长江二位厂长的支持,在此表示谢意。

编 者

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 环境化学的基本概念.....	1
第二节 环境化学的内容.....	5
第三节 环境化学的发展.....	7
第二章 化学元素与环境	10
第一节 化学元素与人.....	10
第二节 化学与环境.....	56
第三章 水环境化学	140
第一节 水与环境.....	140
第二节 天然水的化学特性.....	150
第三节 水体及水体污染.....	172
第四章 大气环境化学	300
第一节 大气圈结构与大气污染物的存在状态.....	300
第二节 大气污染物在大气中的运动状态.....	305
第三节 主要大气污染物的发生机制和影响.....	313
第四节 大气污染的防治.....	331
第五章 土壤环境化学	339
第一节 土壤的概念.....	339
第二节 土壤性质.....	349
第三节 土壤污染和净化作用.....	352
第四节 土壤主要污染物.....	353
第五节 土壤污染的防治.....	361
主要参考资料	362

第一章 概 论

第一节 环境化学的基本概念

环境污染，从形成部落时就已有之，而且一直在继续，也早就有一些学科在个别、分散地研究解决环境问题。从产业革命以来，直到本世纪60年代末到70年代初，由于生产与经济在一些国家高度发展，严重地造成环境质量的恶化，环境问题成了世界性普遍关注的问题。环境是一个带有区域性的多层次、多介质、多元的综合复杂的系统也必然会有较多的不同学科投入环境污染的研究领域。经过60年代的准备孕育，到70年代初，在现有学科的基础上，一门崭新的学科——环境科学，逐步从零星、不系统的研究，发展成为一门独立的、综合性的新兴学科。环境科学广泛涉及地球生物圈，包括大气、海洋、河湖、土壤及人类活动等错综复杂的庞大生态系统，是研究由于人类的活动所引起的环境质量变化规律及环境保护与改造的科学。它的基本任务就是要解决以污染为中心的各种环境问题。在研究环境问题的同时，也产生和发展了环境科学的分支学科。这些分支学科既相互渗透、交叉、综合充实着环境科学，同时也受到环境科学的丰富和促进，又不断产生新的分支学科。由于环境科学综合性强，涉及的科学技术、生产部门广，包括数学、物理、化学、生物、地理、气象、医学等几十个方面。这些方面又互相渗透，出现了多

种边缘性学科，诸如环境化学、环境声学、环境大气学、环境生物学(包括污染生态学、生态毒理学、环境微生物学)、环境工程学、污染化学地理、环境管理学、环境经济学和环境法学等等分支学科。目前，大家对这些分支学科体系的认识不一，大多数看法是把这些分支学科归纳成三大部分：①环境学，这是环境科学的核心，从全球性、区域性来研究环境科学的基本理论和方法、环境区划、规划和质量评价的原理和方法等，如区域环境学、城市环境学以及生物、土壤、水体、大气环境学等；②基础环境学，它是从原有自然科学中分化出来的过渡性学科，发展趋势有二。一是日益区别于原属学科。二是日益趋向于原属学科而成为原学科的一个分支。当前环境化学的发展，前者趋向更大。这部分是环境科学的基础，如污染化学地理学、污染生态学、环境化学、环境物理学；③应用环境学，如环境管理学、环境医学、环境经济学、环境工程学、环境控制学等。这部分涉及面宽，与环境保护部门、工农业建设、自然资源开发利用都有直接关系。

从环境科学归属的讨论可以看出，环境科学涉及的化学问题极为广泛，几乎遍及化学化工各学科领域。比如水体利用和保护就涉及基本化学原理，同时还应用各种单元操作过程的化工原理，并和地球化学、工业化学、生物化学、水产化学等紧密联系。就象水体利用和保护一样，开始人们只是运用原有的化学化工基础原理、法则和概念来认识与改善环境。在实践中，随着人们对人与环境这一对矛盾的特殊性不断认识，这一领域中的专题和理论也随之逐步建立。这不但丰富了原有化学化工学科的内容，而且还逐步建立起本身特有的内容和范畴以及独立体系，而演变成一门新兴学科。所

以，随着环境科学的兴起，以化学污染为主要研究对象的环境化学也随之蓬勃发展起来。

50年代公害迭起，光化学烟雾污染、放射性污染、水生生态平衡失调和水污染通过食物链富集引起的环境毒理学问题，化肥农药涌进土壤，含镉矿山废水污灌引起的日本痛痛病事件等等，人们为了要了解或监控环境污染状况，弄清污染物构成和浓度而发展了环境分析化学；为了追溯水俣病的污染根源、搞清伦敦烟雾事件的起因和光化学烟雾形成的机理等问题，环境污染化学就发展起来了；为了减少和清除工业废物，就采用了物理、化学、生物化学等处理方法，并进行工艺改革，对废物综合利用、治理，环境污染的化学防治技术也随之发展起来。60年代后期，用化学的理论和方法来研究化学物质在大气、水体、土壤等自然环境中所引起的化学污染行为和效应，并使用化学化工原理来防治污染，都日趋广泛。对环境化学现象的研究，迫切要求向更深更广的范围发展，为此，新的观点、理论、研究方法和手段也相应逐渐建立，于是一门新兴的学科——环境化学在此客观基础上应运而生。显然，环境化学是从化学中分化出来，是在无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、化学工程学、大气污染化学、水污染化学和土壤污染化学等分支学科的基础上，与气象学、水文地质学、土壤学等综合形成的一门新的化学分支。

当环境科学各领域的研究从宏观深入到微观时，必然要触及到环境化学，所以环境化学广泛渗透到整个环境科学之中。自本世纪30年代以来，化学工业迅速发展，化学品渗透到生产和生活的各个方面，造成环境污染的量最大，面最广的自然也是化学污染物。以化学污染物为主要研究对象的环境

境化学必然与环境科学其它分支密切联系，而成为环境科学发展中的一个极为重要的组成，并将成为基础环境学中显赫的一员。

那么，什么是环境化学呢？美国环境化学家 R·A·Horne 认为，“环境化学是研究岩石圈、水圈、生物圈、外层大气圈的化学组成和其中发生的过程，特别是界面上的化学组成和过程的科学”。我国大百科全书把环境化学定义为：“鉴定、测量和研究化学污染物在大气圈、水圈、生物圈、土壤和岩石圈中的含量、存在、形态、迁移、转化和归宿的科学”。环境化学主要是研究环境污染中的化学问题，其基础仍然是化学。它的特点有二。一是综合性。它的研究对象是一个多组分、多介质的复杂体系。环境本身就是由多因素组成，环境中的各种化学污染物不但常常共存，而且彼此之间可发生一系列物理、化学变化。环境中的化学污染物含量受自然稀释扩散影响，一般含量都极低（多处于PPm或PPb水平）、分布广并处于不断迁移转化的动态变化之中，不仅要求对其作出定性、定量测定，也要对其毒性作出鉴定。这就决定了环境化学分析技术和方法具有环境科学的特点——灵敏、准确、连续自动等，方能实施监测和预测预报。为了研究环境中化学污染物的运动规律，就要在原子、分子的水平上用分析化学、物理化学、生物学、医学、地学等多学科的理论方法去研究环境中化学污染物的起源、迁移、分布、转化、相互反应、状态结构变化、污染物生物效应、最终归宿积累和转化等，这就决定了环境化学具有跨学科的特点。二是实践性。环境化学与环境污染问题的实际解决紧密相关，所以它又具有实践性的特点。

综上所述，环境化学就是从化学角度研究环境污染中的化学规律（包括环境质量变化规律及其保护和改善原理）的学

科。具体讲，就是以化学为基础，从微观角度来研究环境中的化学污染现象及化学污染物在环境中的化学行为（过程、机理和方法）。

第二节 环境化学的内容

一、环境分析与监测

环境分析是研究化学污染物的性质、来源、含量及其分布状态，并探讨、分析环境质量变化的种种原因。环境监测是利用化学、物理和生物的方法手段来研究物理、化学、生物和自然演变造成的污染物浓度并对其分布进行定性定量测定。简单地说，环境监测就是对环境质量的某些代表值进行长时间监视、测定的过程。

环境分析与监测是环境科学的研究基础和先驱，是取得环境污染数据，解决环境化学结构的重要耳目和手段。

为判明某地区环境受污与否及受污程度，一般都要事先进行环境背景值和污染状况调查，然后才能为环境质量评价提供依据。为了了解化学物质在环境中的背景值（所谓背景值系指自然环境组成要素的化学元素或同位素的原始平均含量，又称为自然本底值）、污染现状、消除和控制污染以及研究环境化学物质的转化、污染机制等，首先必须应用化学分析技术对其进行分析鉴定和表征研究，方可达到目的。环境污染物种类多、含量微、干扰杂，又处于动态变化之中，不仅要求对其作出定性和定量检测，还要把它们对人和生物的长期低浓度效应作出鉴定。当前环境分析和监测已从静态向动态、从点源到面源、从污染物的成分元素分析向状态结构分析方向发展，并大量采用了电子能谱、x—射线衍射、红外光谱、色——质联用、核磁共振、电镜、激光乃至卫星

遥感等先进技术。

这里应指出，环境(化学)分析与化学分析在概念上是有差别的。化学分析是一种工具(基础学科)，是利用化学反应规律来观察研究微观世界物质的定性和定量组成。虽然环境化学分析是从经典化学分析基础上发展起来的，但它在分析项目选择、采样点、采样方法、样品保存、信息传递、数据统计分析、仪器设备等诸方面具有环境科学的特殊性，而且在上述这些方面都必须实现规范化、标准化并依法进行。

二、环境污染的化学防治

环境化学主要从化学角度来考虑环境污染的防治技术，研究环境污染控制技术中的化学、化工原理和化学过程等问题。例如，无害工艺(如干法造纸、酶法脱毛、无排放镀铬)、闭合循环、汽车尾气的催化净化、煤的气化和液化、燃料脱硫脱硝、新化学能源开发、无害能源和资源的利用、三废综合利用以及各种企业的联合生产等。

三、环境污染化学

环境污染化学是环境化学的中心内容。它主要研究环境中化学污染物的运动变化规律，了解并掌握污染物在环境中的动态变化过程，研究其中的化学变化机制，污染物的来源、扩散、分布、循环、形态(包括价态、化合态、结构态、结合态)以及积累降解等环节。化学污染物在大气、水体、土壤中的迁移、转化、循环等过程，又常常伴随着一系列物理、化学变化。据此，环境污染化学的内容主要包括空气、水体、土壤、生态等不同领域的污染化学问题。目前，这些项目的研究都尚处于分散性专题阶段。

1. 大气污染化学

主要研究化学污染物进入大气后的迁移、转化和归宿等

历程和机制。

2. 水污染化学

水污染化学主要研究各种水体的污染及其控制中的化学问题。

3. 土壤污染化学

土壤污染化学主要研究化学污染物进入土壤中的化学转化过程。

4. 生态污染化学

生态污染化学主要研究化学污染物在生态系统中的化学历程，如重金属在水生态中的迁移、转化、积累、降解等。

应指出，环境化学效应的研究是当前十分活跃的研究领域。当前，环境化学与环境生态学、环境医学相互交叉渗透，用于研究化学污染物造成的环境生物效应，已成为当前生命科学的重要组成部分。例如，三致作用的生物化学机理，化合物结构与毒性的相关性，多污染物之间毒性的联合和拮抗的化学机理等这些为众目关注的问题。

第三节 环境化学的发展

环境化学的研究同具体环境相结合，必然与地学、生物学等学科和近代工程技术相联系，势必大大扩展化学领域，从而使它比传统化学具有更为广阔、深刻的研究内容。由于它在解决环境问题中的作用日益重要，所以发展很快，目前已跨入一个新的阶段。

当前，环境化学总的发展趋势有以下特点：从宏观领域（污染物分析监测、控制治理、浓度分布等）向微观领域（污染物反应机制、存在状态、结构与毒性等）发展。以污染化学的发展趋势为例，污染化学在深入分析方面就可归纳成微

量、微观、微粒。比如，对化学致癌物、重金属、农药等微量、痕量污染物其含量浓度的测定已进入ppb、ppt级；通常对环境背景值的测定也要求低至 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ 克的数量级；对污染效应的研究，已在分子生物水平上，以结构化学方法去判断污染物毒性或致癌规律。比如，有机氯农药一般呈现慢性中毒，而有机磷农药则呈现急性中毒。造成中毒的原因，有人认为是有机氯农药的S、P轨道上的电子形成 δ 键，再加上 $d\pi-p\pi$ 轨道上的 π 键，故其分子稳定不易分解，呈现慢性中毒；而有机磷农药的 $d\pi-p\pi$ 轨道的键，易分解，故呈现急性中毒。大气污染化学已深入到分子的激发态，如发现二氧化硫有 $^1\text{SO}_2^*$ （单重态）和 $^3\text{SO}_2^*$ （三重态）两种激发态，后者在大气中与氧分子等易发生猝灭反应，而不发生氧化作用。至于微粒化问题，一般环境污染物是在微粒载体上发生迁移、转化，所以对环境微粒物（如飘尘、金属粒子、水体粘土矿物、金属水合氧化物等）与污染物之间的相互关系，进行界面胶体化学的研究，已成为污染化学的重要手段。二是从静态向动态和动态、静态相结合的方向发展。过去，对化学污染物的行为、状态、归宿等的研究，常常只限于环境的某一组分（介质）或某一范围，这并不符合环境的真实情况。事实上，环境本身就处在各种因素的动力学平衡体系之中，化学污染物在环境中要发生一系列的迁移、转化，所以只有用动态的方法把污染物在环境中的行为、行迹、归宿当作一个有机整体来研究，从而才能阐明比较接近真实环境的情况。比如，环境化学动力学的观点已用于污染物，如农药、二氧化硫在气、水、土、生物各环境介质中的动力学平衡研究中。三是从单一介质向多种介质追踪扩展。介质间的反应直接涉及到污染物的迁移分布和转化，所以近来环境化学对污染物在环境各组

分(即气、水、土、生物等多种介质)中的反应,尤其对各介质界面间的反应研究已经开展。比如,农药在气溶胶和气相间的变化,大气污染物在水中的溶解吸收以及飘尘对二氧化硫的催化氧化等。四是对污染物成分分析,由元素分析向状态结构分析发展。化学污染物在环境中的特性是由其状态结构决定的。同一种污染物的不同元素价态、状态和结构,其造成的危害也不一样。近来,环境化学的研究特别注意污染物状态、结构和毒性的关系。据对污染氮氧化物的分析证明,在大气飘尘中,氮氧化物中的氮元素便可能有多种状态(硝酸、铵盐、氨基化合物、吡啶并化物等),其含量随时间而变化并与飘尘粒径有关。如早晨以吡啶并化物为主,晚上则以氨基化合物为主,在粒径小的飘尘上没有发现硝酸盐、盐铵。五是由单一手段、单一学科,向多手段、多学科渗透,协同发展。例如,环境化学的研究日益同毒理学相结合,除了研究化学物质的结构状态与毒性间的关系外,还要研究各种物质间相互的关系。现已出现了环境化学与生物学、医学等学科的渗透、交叉、重叠,彼此促进的发展趋势。六是向同数学模式结合的方面发展。比如,污染化学发展趋势在综合推断方面可归纳为模型、模式和模拟。污染模型是把化学机理用物理图象(或方框图)定性表述,反映出污染的趋势方向。如果把这种关系用数学关系定量表述,就成为污染化学模式,如大气化学模式和水质化学模式。为了验证模型和模式,可采用直接观察测定的实验室模拟、电子计算机模拟、现场模拟等,如光化学烟雾室、环境风洞、水体水质模拟系统、微宇宙、生态系模拟实验等。当前,特别是环境污染体系的模拟研究,已成为污染化学的重要发展方向,利用计算机等现代工具,可以预测某些环境化学过程,充分利用环境的自净能力。

第二章 化学元素与环境

第一节 化学元素与人

元素是构成万物的基本要素。人们在自然界中可以或多或少地在元素周期表上找到,从1号元素氢到92号元素铀,其中除镭、钷、铀等少数放射性元素外,其余大部分元素都是稳定的。继铀之后的元素统称为超铀元素,都是人工合成的放射性元素。

一、元素的生成

物质(包括生命)的起源问题,一直是人们关心和感兴趣的问题。当前盛行的星云假说认为,氢的等离子体 H^+ ,可能是宇宙间的原始物质,也就是说,宇宙中的最初物质主要是以氢元素的形式存在。后来,在星云高度稠密的中心,原子间相互撞击产生大量的热量,引起核聚变反应,逐渐生成各种元素,特别是那些对生物物质的生理功能起重要作用的元素,如碳、氧、硫、磷、卤素和铁等致生元素。

至于人工合成超铀元素的方法,从原理上来看,一是中子俘获,二是“子弹”核与“靶”核聚合。

最近科学工作者提出了稳定岛假说。在不稳定同位素的海洋中,还存在超重核的稳定同位素区——稳定岛。一个是以质子数 $Z=114$ 、中子数 $N=318$ 的原子核为中心的稳定岛;另一个是以 $Z=164$ 、 $N=318$ 的原子核为中心的稳定岛。美国和西德正计划用超重离子加速器加速钙 48 离子去轰击

钼²⁴⁸或钼²⁴⁴、铜²⁵¹铜²⁵²等靶核，人工合成114号或116号、118号超重元素。

二、从元素到人

覆盖地球的致生元素，随着时间的流逝，形成了甲烷、氨、一氧化碳、水、二氧化碳、硫化氢等原始分子，再经漫长岁月的化学演化，在太阳的紫外线、电离辐射、陨石的冲击波等能量的作用下，它们结合成为较为复杂的氨基酸、糖、核酸碱基等有生单体，后又逐渐形成蛋白质、多糖、核酸等有生多体。随着生物进化过程，最终通过随机的结合，形成了能诱发自我复制的核酸分子，约在公元前 4.0×10^9 年，出现了最初的生命系统。最初的生命是非细胞形态的，以后发展为细胞，又从原核细胞变成真核细胞，植物和动物分化开始，从单细胞演化为多细胞。植物从藻类植物——蕨类植物——裸子植物——被子植物依次进化；动物从无脊椎动物到脊椎动物，由鱼类——两栖类——爬行类——鸟类——哺乳类依次进化，直至出现人类。从这种进化过程就不难理解，为什么人体的99%以上是由11种元素氢、碳、氮、氧、钠、镁、磷、硫、氯、钾、钙组成的。生命起源和发展分为化学进化阶段（指非生命物质，经一系列变化，逐步形成原始生命的过程）和生物进化阶段（指原始生命经漫长的过程，发展为现今多种多样的生物并继续发展演变的过程）。生物进化的顺序是由简单到复杂，由低等到高等。在化学进化阶段中，生命起源是复杂漫长的，其基础是化学作用复杂化的过程。

1. 由无机小分子物质生成有机小分子物质

在原始地球条件（炽热宇宙射线、紫外线、闪电）下，地球上的原始大气具有相对的高温和强烈的紫外线及由地球