

邓南圣 吴峰 编著

环境光化学



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境光化学

邓南圣 吴峰 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境光化学/邓南圣, 吴峰编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4
ISBN 7-5025-4396-1

I. 环… II. ①邓…②吴… III. 环境化学: 光化学 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 029647 号

环境光化学

邓南圣 吴峰 编著

责任编辑: 侯玉周

文字编辑: 刘莉珺

责任校对: 郑捷

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 14³/₄ 字数 399 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4396-1/X · 268

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

光化学过程是化学物质在环境中发生的重要过程之一，对于化学物质的转化和归宿有着重要影响。本书较系统地介绍了化合物在不同天然环境介质中发生的主要光化学过程，论述了这些过程的基本规律，阐述了人为污染物对这些过程的扰动及其机制所产生的后果及其影响。

20 世纪 80 年代以来，在污染控制的化学方法和技术当中，光化学方法、特别是光催化氧化技术异军突起，成为各国环境工作者推崇的新技术。近十多年来，我们在污染控制光化学的应用基础方面也做了一些研究工作。虽然，从理论研究到实际应用，光化学方法还有待进一步深入研究和推广。然而它的应用前景已被国际理论界和工程界的同行看好。在这样的背景下，我们编写了本书。前半部分对前人的工作做了力所能及的综述和评论。后半部分，介绍了污染控制的光化学方法，光氧化、光催化氧化和光还原等方法与技术在污染物降解和处理中的应用。

由于环境光化学研究的方向和内容十分丰富而庞杂，目前对于环境光化学的学科概念和范畴尚没有形成统一的认识，也没有一本权威专著。本书的编写只是一种尝试。

本书是集体智慧和辛勤工作的结果。第一章、第二章和第三章由邓南圣编写，第四章由邓南圣、吴峰和徐栋合编，第五章和第九章由吴峰编写，第六章由刘先利和葛利云编写，第七章由孙杰编写，第八章由路平、程沧沧和王光辉合编。最后，全书由邓南圣统稿。

化学工业出版社对新兴学科的远见卓识，催生了《环境光化学》，使本书在一年内得以与读者见面。对他们的卓越见识与付出的辛勤劳动，谨表示崇高的敬意和深深的谢意。

感谢诸多国际国内同行，特别是瑞士联邦工学院环境中心(EAWAG)、美国国家环保局(USEPA)的专家和美国麻州大学Dartmouth分校的左跃钢博士，他们慷慨提供文献资料并且深入讨论有关的问题，使得本书的编写更加顺利，内容更加丰富。对本书中所引用文献的原始作者表示深深谢意。

由于环境光化学是一门综合与交叉的新兴学科，涉及的学科众多，加之编写时间紧，收集的资料有限，再囿于作者的知识背景、水平与见识，书中难免有疏漏与不妥之处，切盼各位同仁赐教。

编著者

2003年2月于武汉大学

内 容 提 要

本书分为两大部分。第一部分以光化学与环境问题为切入点,在简单介绍光化学基本知识的基础上,系统介绍了化合物在不同天然环境介质中发生的主要光化学和光生物化学过程,较详细论述了这些过程的基本规律及机制,较深入阐述了人为污染物对这些过程的扰动及其机制、所产生的后果及其影响。第二部分以污染控制的光化学方法为核心,重点介绍了光氧化、光催化氧化和光还原等方法与技术在污染物降解和处理中的应用。全书在介绍较成熟内容的基础上,较多地反映了国内外环境光化学的最新研究成果和进展。

本书可供环境科学与工程、化学工程等专业的研究人员、工程技术人员参考,亦可作为大专院校相关专业师生参考用书。

目 录

第一章 绪言	1
第一节 光化学与环境问题	2
一、光化学的发展简史	2
二、光化学与环境问题	4
三、光化学与环境保护	6
第二节 环境光化学	7
一、环境光化学的概念和范畴	7
二、环境光化学的形成与发展	8
参考文献	12
第二章 环境光化学基础	13
第一节 基本概念与原理	13
一、光的能量	13
二、光对分子的作用	16
三、光物理过程与光化学过程	23
第二节 天然水中化合物的直接光解	27
一、水体对光的衰减	27
二、水体对光的吸收率	28
三、直接光解速率	29
参考文献	33
第三章 大气环境光化学	34
第一节 对流层中的光化学过程	34
一、对流层清洁大气中的光化学过程	34
二、对流层污染大气的光化学过程	41
三、光化学烟雾	56
第二节 平流层的光化学过程	59
参考文献	68
第四章 水环境光化学	69

第一节 概述	70
一、水生系统中活性物质生成的光化学过程	70
二、天然水系统光化学过程发生的机制	77
三、天然水中有机的化合物的光氧化降解	80
第二节 不同形态铁的光化学过程	83
一、天然水中铁(Ⅲ)/铁(Ⅱ)的形态及其分布	83
二、天然水中不同形态铁(Ⅲ)/铁(Ⅱ)的光化学氧化还原循环	85
三、天然水中铁(Ⅲ)/铁(Ⅱ)的光化学氧化还原循环的环境效应	99
四、对天然水相中有机物的光氧化和光降解作用	100
第三节 天然水中的过氧化氢及其光化学反应	101
一、天然水中过氧化氢的含量及分布	102
二、天然水中过氧化氢生成的机理	105
三、天然水中过氧化氢的光化学反应	111
第四节 天然水体溶解性腐殖质发生的光化学过程	118
一、天然水中的有色物质的物理化学特性及其光谱特性	118
二、腐殖质的自身光解与间接分解	130
三、天然腐殖质参与下的有机物光敏化反应	146
四、天然水中溶解性有机物质光化学行为对生物地球化学的影响	156
参考文献	160
第五章 土壤表面的光化学过程	166
第一节 概述	167
一、黏土矿物的组成与结构	167
二、土壤表面与有机分子的相互作用	172
三、土壤表面有机物光降解的影响因素	175
第二节 有机物在土壤表面的光解	178
一、农药在土壤中的光解	179
二、其它化合物在土壤表面的光解	188
三、污染土壤光化学修复的可能性	192
第三节 土壤表面有机物光解的实验方法与动力学模型	195
一、土壤表面光化学实验体系的现状	195
二、Balmer 的实验体系	203
参考文献	208

第六章 环境光生物化学与生态效应	210
第一节 藻类的水生光化学	210
一、藻类概述	210
二、藻类引发产生过氧化氢与单重态氧	212
三、藻类引发有机物光降解	215
四、藻类在有机物光降解过程中的应用及其研究方向	218
第二节 光化学的生态效应	219
一、陆地生态系统的影响	219
二、水生生态系统的影响	225
第三节 光毒性	238
一、直接光毒性	240
二、间接光毒性	245
三、化合物光致毒的应用	268
参考文献	270
第七章 光氧化技术	274
第一节 光 Fenton 技术	275
一、Fenton 试剂	275
二、光 Fenton 氧化法的反应机理	277
三、UV/Fenton 氧化技术的应用研究	280
四、影响 UV/Fenton 反应的因素	283
第二节 光臭氧氧化技术	284
一、光臭氧氧化技术机理	284
二、光臭氧氧化技术的应用研究	288
三、影响光臭氧氧化反应的因素	293
第三节 光过氧化氢氧化技术	296
一、UV/H ₂ O ₂ 氧化技术的反应机理	296
二、UV/H ₂ O ₂ 氧化技术的应用	299
三、UV/H ₂ O ₂ 氧化技术的优缺点	302
第四节 光氧化技术发展	303
一、UV/O ₃ /H ₂ O ₂ 氧化技术	303
二、UV/US 联用技术	305
参考文献	307
第八章 光催化技术	308

第一节 多相光催化技术	308
一、多相光催化氧化还原机理	309
二、影响多相光催化活性的因素	328
三、提高多相光催化剂活性	338
四、多相光催化反应器	353
五、 TiO_2 多相光催化剂制备	363
六、多相光催化技术应用研究	373
七、多相光催化技术的实际应用	396
第二节 以其它化合物为催化剂的光催化氧化	404
一、概述	404
二、几个问题的讨论	405
三、应用	408
第三节 光电催化	411
一、光电催化的基本原理	412
二、光电催化反应的特点	415
三、光电催化反应的影响因素	421
参考文献	427
第九章 光化学还原原理与应用	434
第一节 天然环境中重要的光还原过程	435
一、汞(II)的光还原	435
二、铬(VI)的光还原	441
第二节 光还原方法的应用	445
一、金属离子的多相光催化还原	445
二、均相体系中金属的光还原	448
三、光催化体系氧化/还原的协同效应	450
四、有机物的光还原	452
五、水光还原产氢研究	455
参考文献	458

第一章 绪 言

太阳是最接近地球的恒星，每年到达地球大气层的太阳能约 $56 \times 10^{23} \text{J}$ ，对于人类和地球上的生命而言，太阳辐射是非常重要的。地球上的生命及其进化在 30 多亿年以前开始，所有的生命过程几乎都依赖太阳辐射能来维持。高等植物、藻类和某些细菌能够直接获取太阳辐射中的能量，并利用这些能量合成必须营养，维持自身的生存；动物虽然不能直接利用太阳辐射，但它们通过食用植物或吃以植物为生的动物获得能量。由植物利用太阳光进行的光合作用为人类提供了所有的食物、大部分燃料、大多数材料和化学制品，如谷物、石油、木材、天然药物等。另外，太阳辐射还维持地球上生命所需适宜的生存环境。

随着环境化学研究的日益深入，人们认识到，太阳辐射会引发大气圈、水体透光层和土壤表层中化合物的光化学反应，这是一个十分重要的进程，它对生命关键元素的生物地球化学循环、全球变化、人类健康与生物都有着非常重要的影响。因此，相关方面的研究成为环境化学一个新的分支。另一方面，人类一直没有中断过对太阳能利用的研究，在环境科学方面主要是应用光化学的基本原理，利用太阳辐射来治理人类活动排放污染物的研究，已经成为污染控制化学研究的热点之一。二十多年来，随着人们对上述两方面研究的不断推进，环境光化学这一术语已越来越频繁的出现在各个领域。但是，环境光化学是一个涵盖内容极为广泛的概念，目前尚未有统一、严格的定义。有些学者把研究在太阳辐射作用下大气中发生的光化学过程称为环境光化学，有些学者认为环境光化学应包括研究在太阳光的作用下全球各圈层中的化学物质发生直接或间接的光化学反应等方面的内容，有的学者把应用光化学方法控制人类活动排放的各种污染物的研究也纳入环境光化学的范畴。

本书通过较为系统地介绍上述两方面国内外研究进展的情况，使读者了解和掌握太阳辐射引发环境中化合物的光化学过程及其效应，以及如何应用光化学方法治理人类活动排放污染物的基本原理与基本知识。我们以为，环境光化学是环境化学的分支学科，它描述与认识在人类与生物生存的自然环境中太阳辐射引发何种化学过程，以及这些过程对人类和生物会产生什么样的影响，研究如何应用光化学的基本原理和方法消除人类活动排放的各种污染物。

第一节 光化学与环境问题

光化学 (Photochemistry) 是研究光与物质相互作用所引起的永久性化学变化的化学分支学科。由于历史的和实验技术方面的原因，光化学所涉及光的波长范围为 $100 \sim 1000\text{nm}$ ，即由紫外至近红外波段。比紫外波长更短的电磁辐射（如 X 射线或 γ 射线）所引起的光电离和化学变化，则属于辐射化学 (Radiochemistry) 的范畴。至于远红外或波长更长的电磁波，一般认为其光子能量不足以引起光化学变化，因此不属于光化学的研究范畴。近年来还发展了由高功率的红外激光所引发的红外激光化学。

一、光化学的发展简史^[1]

人类对光化学变化的认识可以追溯到 18 世纪前半期。早期的化学家们首先注意到无机银盐（硝酸银、氯化银等）的水溶液，暴露在日光下，感光变黑析出了金属银，并且发现在不同颜色的光线具有不同的化学效应，如首先使氯化银变色的是紫外光，最不容易使氯化银变色的是红光。

后来德国化学家 T. 格罗特斯和英国化学家 J. W. 德雷珀分别在 1818 年和 1841 年提出了光化学活化原则：只有被物质吸收的光才能产生光化学反应，这就是现在的“光化学第一定律”，又称“格罗特斯-德雷珀定律”。

1854 年，本生和罗斯科进行了历史上经典的光化学研究，即氢气和氯气的光化学反应产生氯化氢。他们发现氯化氢产生的数量与光的强度和光照的时间成正比，更确切地说，与光的吸收量成正

比；而反应速度达到恒定以前，需要一定时间的预备光照，即所谓“光化诱导期”（Period of photochemical induction）。但是直到 20 世纪初的研究才表明，诱导期产生是由于存在着杂质（如氨），而不是光化学反应的本身特性。

1908 年 J. 斯塔克和 1912 年 A. 爱因斯坦把能量的量子概念应用到分子的光化学反应上，提出量子活化原则，分子的光吸取是单光子过程，在初始光化学过程中活化一个分子，所以初始过程的量子产率之和应为 1。这就是“光化学第二定律”，又称“斯塔克-爱因斯坦定律”。在常规光化学系统中属低光强照射，第二光子的吸收几率极小，这个定律是对的。在高光强照射下，在高光子密度的光化学反应中，有时会发生双光子吸收。

以后，人们对光化学合成反应做了许多研究，例如，用氧气合成臭氧、用蒽合成二蒽等。早期光化学研究工作常常是利用光作为一种手段，进行一些有趣的合成反应，光化学被示为特殊的合成化学。这可能也是直到现在光化学仍然被划归有机化学分支的历史原因。

1913 年 M. 博登斯坦发现一个光子可以引发数百万个分子的反应。例如，氢气和氯气的光化学反应中，光子使一个氯分子分解为氯原子（ $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$ ）；接着氯原子和氢分子反应生成 HCl 和 H，后者再和氯分子反应……以这种方式，反应可以进行相当长的时间，直到由自由原子反应生成 H_2 和 Cl_2 才终止。后来的研究表明，这个反应实际上更为复杂，但并没有否定链反应历程的正确性，有时会引发非光化学反应的链反应。链反应理论已被扩展到其它反应中，包括一些非光化学反应。

20 世纪 60 年代以后，量子化学、分离检测技术以及光源的巨大进展为光化学研究提供了有力的理论基础和实验手段，光化学已从一种特殊的合成光化学发展到机制光化学（Mechanistic photochemistry）研究阶段。近年来由于一系列新的物理研究方法的出现，如时间分辨的快速与超快速光谱、波谱技术的广泛应用等，使我们对机制光化学研究中的光物理过程和光化学反应的认识不断提

高，有力地推动了光化学的进步。同时，光化学在化学科学领域中，不仅涉及新的与热化学不同的反应途径，也不只是简单地提供新的控制化学变化能力的方式，而是在帮助我们对一些根本的、化学基础性的问题的深入了解上起到重要的作用，大大地丰富和发展了如有机化学、无机化学、高分子化学以及生物化学等以对象研究为目标的各种化学分支学科。

二、光化学与环境问题

光化学过程是地球上最普遍、最重要的过程之一，绿色植物的光合作用，动物的视觉，涂料与高分子材料的光致变性以及照相、光刻（蚀）、有机化学反应的光催化等，无不与光化学过程有关。

一方面阳光是人类生存必不可少的物质，另一方面太阳辐射又能够使某些化合物产生化学反应。那么，阳光的作用能够引发环境问题吗？回答这一问题，可从两方面讨论。一般而言，在清洁的自然环境中，阳光引发的光化学过程不会造成环境问题。但是，当人类的各项活动所产生的化学物质大量进入环境后，则有可能对环境本身发生的光化学过程产生扰动或破坏，从而对人类和生态环境造成严重的不利影响和危害。人类已经有许多教训，较典型的是美国洛杉矶光化学烟雾事件和南极平流层的臭氧损耗。

1. 洛杉矶光化学烟雾

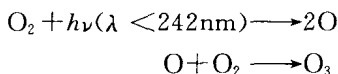
20 世纪 40 年代，在美国洛杉矶所发生的光化学烟雾事件就是由阳光引发严重环境问题的典型例子。1944 年，在美国的洛杉矶首次观察这种大气污染现象，其特征是空气呈现蓝色烟雾状，对人的眼睛有强烈的刺激作用，能够使橡胶开裂，使植物叶片受到伤害。经多年的研究，确认洛杉矶烟雾是由于汽车尾气排放的氮氧化物和烃类，在阳光中紫外线照射下引发复杂的化学反应，产生氧化性很强的产物如 O_3 、过氧乙酰硝酸酯（PAN）、醛类、 HNO_3 等，所产生的产物及反应物的混合物被称为光化学烟雾。继洛杉矶之后，世界其它一些城市也发生过光化学烟雾事件。从 20 世纪 50 年代以来，人们对光化学烟雾的产生条件、反应机理及模型、危害性、监测和控制等方面都开展了大量的研究工作，对这些问题已经

有了较深入的认识。在未受污染的自然环境中，天然排放的超痕量氮氧化物和烃类在太阳光的作用下也会发生光化学反应，由于浓度极低，反应速率极慢，生成的产物极少。由于人类大量使用汽车，所排放的氮氧化物和烃的浓度高，使它们的光化学反应的速率大大加快，反应产物也大大增加，再加上地理和气象条件，产生的二次污染物不易扩散，而不断积累，从而形成光化学烟雾。

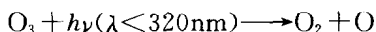
2. 平流层臭氧损耗

在平流层，在太阳辐射的作用下，氧发生光化学反应产生臭氧，臭氧又可发生光解。1930 年，Chapman 对它们之间的相互转化作了定量处理，提出下列反应：

臭氧的生成



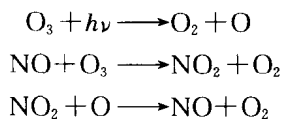
臭氧的光解



上述三个反应使臭氧维持一稳态浓度，导致大气中的臭氧浓度的极大值出现在平流层。在可见光和紫外光范围， O_3 的吸收光谱共有三个谱带：Hartly 带（200～300nm）、Huggins 带（300～360nm）和 Chappius 带（400～850nm）。其中 Hartly 带为强吸收带，这一强吸收使到达对流层太阳辐射的波长大于 290nm，阻断了太阳辐射波长低于 290nm 能量较高的紫外光。尽管臭氧在大气中的含量很少，但它对保护人类和生物十分重要。臭氧在大气中的含量减少 1%，太阳紫外辐射的 UV-B 波段（290～320nm）透射到地面的含量增加 1.5%～2.0%；而人类患皮肤癌的数目与 UV-B 波段的辐射强度成正比。

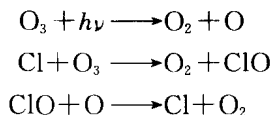
20 世纪 70 年代，重要的研究结果是全球臭氧平衡中一定存在着重要的清除 O_3 的机制。一些发现指出痕量气体 NO_x 、CFCs 对臭氧的破坏。

Crutzen（1970 年）首先解释了氮氧化物能够破坏臭氧的机制：



净反应： $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$

氯氟烃是化学性质非常稳定的化合，1974 年 Rowland 和 Molina 认识到，进入平流层的氯氟烃（CFCs）在太阳 UV 辐射的作用下可释放出的氯原子也能够摧毁臭氧：



净反应： $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$

注：以上引自 Oct. 16 issue of Chemical and Engineering News。

另外，某些化学物质在阳光的作用下，会转化为有毒的成分。

三、光化学与环境保护

二十多年来，利用光化学的基本原理，研究、开发处理各种污染物的新方法与新技术一直是污染控制化学研究的热点，国内外学者在这一领域作了大量的基础性工作，取得了许多的成果，逐步形成了污染控制的光化学方法。

光催化是一种发展较快、很有前途的方法。二十多年来，其中尤以半导体光催化的研究进展最快。当前，对各种具有半导体性质无机化合物的光催化性质研究较多，这些化合物多为金属氧化物，其中对 TiO_2 光催化的研究最为活跃，每年都有大量的研究论文报道。现在人们对 TiO_2 半导体光催化的原理已经有了较深入的了解，在此基础上发展起来的气相和液相中污染物的半导体光催化处理技术已经逐步成熟并走向实用。

光氧化技术是利用氧化剂在光的辐射作用下强氧化性，对有机物进行降解矿化的方法。在废水处理方面，它可以广泛应用于处理某些难降解有机物，包括毒性较大的一些有机物，如硝基芳烃、杂环化合物、酚类、表面活性剂、农药等。光氧化技术还可以应用水处理饮用水中的微量有机物。在光化学氧化的作用下，这些用一般

方法难以处理的有机污染物可以在较短时间内降解。

第二节 环境光化学

一、环境光化学的概念和范畴

1. 概念

太阳辐射透过大气层到达地表，在此过程中，太阳辐射作用于地球系统，使大气圈以及水圈、土壤圈表层的各种化合物发生各种物理和化学过程。人们研究在大气圈、水体透光层、土壤表面因太阳光引发化合物的化学过程；研究这些过程对人类健康及生存环境的影响；研究这些过程对生物和生态系统的影响；还研究如何利用光化学方法消除人类活动排放的各种污染物。因此，环境光化学是研究环境中化学物质在阳光作用下的化学特性、行为和效应以及利用光化学的原理与方法控制化学污染的一门学科。环境光化学是环境化学的一个重要分支和前沿领域。

2. 范畴

环境光化学涉及的研究内容多而复杂，迄今尚没有统一的认识，根据国内外二十余年来的研究与教学等工作，我们认为环境光化学范畴如表 1.1 所示。

表 1.1 环境光化学的范畴

范 畴	分 类	范 畴	分 类
天然环境介质光化学	大气光化学	环境光生物化学	污染生态光化学
	水环境光化学	污染控制光化学	大气污染控制化学
	土壤表面光化学		水污染控制化学

(1) 天然环境介质光化学 通常大气、水体、土壤表面的光化学被认为是环境光化学的主要组成部分。它们研究的主要内容有以下几方面。

① 大气光化学 大气中化学物质在阳光作用下发生的化学过程，主要涉及对流层、平流层中痕量组分 (O_3 、 NO_x 、硝酸/亚硝酸及其酯、卤代烃、醛等有机物) 的大气光化学、自由基反应；大气水相 (云水、雾水、雨滴等) 中微量化学成分及气溶胶等颗粒物