



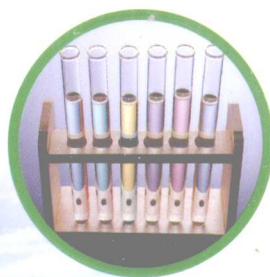
21st CENTURY
实用规划教材

21世纪全国高等院校
环境系列 实用规划教材



环境化学

董德明 康春莉 花修艺 主编



赠送
电子课件

PUP6



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材

环 境 化 学

主 编 董德明 康春莉 花修艺



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书以大气、水和土壤三种环境介质为主线,结合重要环境问题,分别讨论了环境中的重要污染物在大气、水和土壤中的迁移转化规律,包括与光化学烟雾、酸性降水、温室效应、臭氧层破坏有关的大气污染化学;与水环境中重金属和持久性有机污染物有关的氧化还原作用、沉淀溶解作用、配合作用、水解作用、吸附作用、微生物作用和光化学作用;以及与农药等持久性有机污染物有关的土壤污染化学。

本书知识结构完整,基础性强,内容适中,注重实际应用性,可作为高等院校环境科学等有关专业的教材,也可作为一般环境工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

环境化学/董德明,康春莉,花修艺主编.—北京:北京大学出版社,2010.1

(21世纪全国高等院校环境系列实用规划教材)

ISBN 978-7-301-15739-8

I. 环… II. ①董…②康…③花… III. 环境化学—高等学校—教材 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 167051 号

书 名: 环境化学

著作责任者: 董德明 康春莉 花修艺 主编

责任编辑: 张 玮

标准书号: ISBN 978-7-301-15739-8/X·0038

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印刷者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787mm×1092mm 16 开本 15.75 印张 330 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 26.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材

编写指导委员会

顾 问：左玉辉(南京大学)
主 任：张远航(北京大学)
常务副主任：邵 敏(北京大学)
副 主 任：(按姓名拼音排序)
董德明(吉林大学)
段昌群(云南大学)
韩宝平(中国矿业大学)
胡洪营(清华大学)
李光浩(大连民族学院)
全 燮(大连理工大学)
曾光明(湖南大学)
委 员：(按姓名拼音排序)
陈孟林(广西师范大学)
程 刚(西安工程大学)
冯启言(中国矿业大学)
李润东(沈阳航空工业学院)
李小明(山东大学)
李 晔(武汉理工大学)
林 海(北京科技大学)
潘伟斌(华南理工大学)
彭书传(合肥工业大学)
邵 红(沈阳化工学院)
沈珍瑶(北京师范大学)
孙德智(北京林业大学)
王成端(西南科技大学)
夏北成(中山大学)
杨 军(北京航空航天大学)
赵 毅(华北电力大学)
郑西来(中国海洋大学)
周敬宣(华中科技大学)
朱灵峰(华北水利水电学院)
庄惠生(东华大学)

丛 书 序

当今社会随着经济的高速发展，人民生活质量的普遍提高，人类在生产、生活的各个方面都在不断影响和改变着周围的环境，同时日益突出的环境问题也逐渐受到人类的重视。环境学科以人类—环境系统为其特定的研究对象，主要研究环境在人类活动强烈干预下所发生的变化和为了保持这个系统的稳定性所应采取的对策与措施。环境问题已经成为一个不可忽视的、必须要面对和解决的重大难题。多年来，党和国家领导人多次在不同场合提到了环境问题的重要性，同时对发展环境教育给予了极大的关注。为推进可持续发展战略的实施，我国的环境工作在管理思想和管理制度方面也都发生了深刻的变化，不仅拓宽了环境学科的研究领域急需的综合性学科，也使其成为科学技术领域最年轻、最活跃、最具影响的学科之一。

环境学科是一门新兴的学科，并且还处在蓬勃发展之中，许多社会科学、自然科学和工程科学的部门已经积极地加入到了环境学科的研究当中，它们相互渗透、相互交叉，从而使环境学科变得更加宽广和多样化。为了更好地向社会展示环境学科的研究成果，进一步推进环境学科的发展，北京大学出版社于2007年6月在北京召开了《21世纪全国高等院校环境系列实用规划教材》研讨会，会上国内几十所高校的环境专家学者经过充分讨论，研究落实了适合于环境类专业教学的各教材名称及其编写大纲，并遴选了各教材的编写组成员。

本系列教材的特点在于：按照高等学校环境科学与工程本科专业对本科教学的基本要求，参考教育部高等学校环境科学与工程教学指导委员会研究制定的课程体系和知识体系，面向就业，定位于应用型人才的培养。

为贯彻应用型本科教育由“重视规模发展”转向“注重提高教学质量”的工作思路，适应当前我国高等院校应用型教育教学改革和教材建设的迫切需要，培养以就业市场为导向的具备职业化特征的高技术应用型人才，本系列教材突出体现教育思想和教育观念的转变，依据教学内容、教学方法和教学手段的现状和趋势进行了精心策划，系统、全面地研究普通高校教学改革、教材建设的需求，优先开发其中教学急需、改革方案明确、适用范围较广的教材。

环境问题已经成为人类最为关注的焦点，每位致力于环境保护的人士都在为环境保护尽自己最大的努力，同时还有更多的人加入到这个队伍中来，为人类能有一个良好的居住环境而共同努力。参与本系列教材编写的每一位专家学者都希望把自己多年积累的知识和经验通过书本传授给更多的有志于为人类——环境系统的协调和持续发展出一份力的同仁。

在本系列教材即将出版之际，我们要感谢参加本系列教材编写和审稿的各位老师所付出的辛勤劳动。我们希望本系列教材能为环境学科的师生提供尽可能好的教学、研究用书，我们也希望各位读者提出宝贵意见，以使编者与时俱进，使教材得到不断的改进和完善。

《21世纪全国高等院校环境系列实用规划教材》

编写指导委员会

2008年3月

前 言

环境化学是以化学物质在环境中出现而引起的环境问题为研究对象，以解决环境问题为目标的一门新兴学科，它既是化学学科的一个重要分支，也是环境科学的核心组成部分。目前，由化学物质所引起的环境污染已占到环境污染事件总量的 80%以上，因而解决环境问题是离不开环境化学的。

近年来，随着科学技术的发展，环境化学也取得了巨大的进展，其研究成果已受到学术界和各国政府部门的高度重视。环境科学工作者对臭氧层破坏机制的研究成果，获得了 1995 年的诺贝尔化学奖。这标志着环境化学这门学科已经成为学术界的主流学科，同时，这也进一步奠定了环境化学在环境科学领域中的核心地位。

随着环境科学的深入发展，环境化学这门学科也迎来了空前的发展机遇。如何使环境化学这门课程适应形势的发展，是一个十分重要的研究课题。北京大学出版社针对当前国内不同类别高校环境类课程授课对象的差异，组织编写了一套应用型环境类专业系列教材，本书即为该系列教材中的环境化学分册。在本书的编写过程中，我们积极总结过去近 30 年来吉林大学环境与资源学院环境科学专业的老师们在环境化学课程教学中的经验，细心体会应用型教材的特点，使本书兼具基础性、理论性和实用性。希望本书能够成为高校环境化学课程教学用书的新选择。

在本书编写过程中，编者还参考、借鉴了其他兄弟院校的环境化学教材以及相关著作，在此，向各位作者表示衷心的感谢；此外，北京大学出版社也给予了大力的支持和帮助，提出了许多宝贵的建议，在此一并致谢。

由于时间仓促，以及编者水平有限，书中难免有不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

2009 年 8 月

目 录

第1章 绪论	1	3.1.2 光化学反应过程	35
1.1 环境科学的产生与发展	1	3.1.3 大气中的自由基	36
1.2 环境化学的定义	2	3.2 氮氧化物的气相反应	38
1.3 环境化学的研究内容	3	3.2.1 NO 的化学反应	38
1.3.1 大气污染化学	3	3.2.2 NO ₂ 的化学反应	40
1.3.2 水环境污染化学	4	3.2.3 NO、NO ₂ 和 O ₃ 的基本 光化学循环	40
1.3.3 土壤污染化学	4	3.3 二氧化硫(SO ₂)的气相反应	41
1.3.4 环境化学动态学	4	3.3.1 SO ₂ 的直接光氧化	41
1.4 环境化学的特点	5	3.3.2 SO ₂ 的间接光氧化	41
思考题与习题	5	3.4 有机化合物的气相反应	42
第2章 大气的组成及其重要污染物	6	3.4.1 有机化合物与 HO• 的反应	42
2.1 大气的主要成分及其停留时间	6	3.4.2 烯烃与 O ₃ 、O• 和 NO ₃ 的 反应	44
2.1.1 大气的主要成分	6	3.5 光化学烟雾	46
2.1.2 大气组分的停留时间	7	3.5.1 光化学烟雾的形成条件	46
2.1.3 大气组分的分类	8	3.5.2 光化学烟雾的形成机理	47
2.2 大气层的结构	8	3.6 臭氧层耗损	50
2.2.1 对流层	9	3.6.1 臭氧层破坏的化学机理	51
2.2.2 平流层	9	3.6.2 南极“臭氧洞”的形成机理	55
2.2.3 中间层	10	思考题与习题	58
2.2.4 热层	10	第4章 液相大气化学反应	59
2.3 地球的热平衡	11	4.1 大气中二氧化硫的液相反应	59
2.3.1 大气成分对太阳辐射的吸收	11	4.1.1 SO ₂ 的溶解平衡	59
2.3.2 地球与大气的能量平衡	12	4.1.2 SO ₂ 的液相反应动力学	60
2.3.3 温室气体和温室效应	12	4.2 大气中含氮化合物的液相反应	62
2.4 大气中的重要污染物	15	4.2.1 NO _x 的液相溶解平衡	62
2.4.1 含硫化合物	15	4.2.2 NH ₃ 和 HNO ₃ 的 液相溶解平衡	63
2.4.2 含氮化合物	18	4.2.3 NO ₂ 的液相反应动力学	64
2.4.3 含碳化合物	21	4.3 酸性降水的形成	65
2.4.4 含卤素化合物	31	4.3.1 降水的化学组成	65
思考题与习题	33	4.3.2 降水化学组成的时空变化	67
第3章 气相大气化学反应	34	4.3.3 降水的 pH	70
3.1 大气光化学作用与大气自由基的 形成	34		
3.1.1 光化学基本定律	34		

4.3.4 酸雨	71	6.5.3 转化过程	120
4.4 硫酸烟雾型污染	73	思考题与习题	120
思考题与习题	74	第 7 章 天然水中的氧化还原平衡	121
第 5 章 大气颗粒物	75	7.1 电子活度和 pE	121
5.1 大气颗粒物的来源与去除	75	7.2 电极电势 E 和 pE 之间的关系	122
5.1.1 大气颗粒物的来源	75	7.3 天然水的 pE	124
5.1.2 大气颗粒物的去除	76	7.4 pE - pH 图	126
5.2 大气颗粒物的粒径分布	77	7.4.1 水的氧化限度和还原限度	126
5.2.1 大气颗粒物的粒径	77	7.4.2 铁体系的 pE - pH 图	127
5.2.2 大气颗粒物的分类	77	7.5 以 pE 为独立变量的对数浓度图	130
5.2.3 大气颗粒物的环境浓度	78	7.5.1 Fe^{3+} - Fe^{2+} 体系	130
5.2.4 大气颗粒物的三模态	79	7.5.2 NH_4^+ - NO_2^- - NO_3^- 体系	131
5.3 大气颗粒物的化学组成	80	思考题与习题	133
5.3.1 大气中的无机颗粒物	80	第 8 章 水环境中的沉淀溶解作用	135
5.3.2 大气中的有机颗粒物	82	8.1 金属氢氧化物的沉淀溶解平衡	135
5.4 大气颗粒物中的 $PM_{2.5}$	89	8.2 金属硫化物的沉淀溶解平衡	137
5.5 大气颗粒物对人体的危害	89	8.3 金属碳酸盐的沉淀溶解平衡	138
思考题与习题	90	思考题与习题	138
第 6 章 天然水的组成及其重要污染物	91	第 9 章 天然水中的配合作用	139
6.1 地球上水的分布	91	9.1 无机配位体对重金属的配合作用	139
6.2 天然水的组成	93	9.1.1 Cl^- 对重金属的配合作用	139
6.2.1 天然水中的主要离子成分	93	9.1.2 Cl^- 配合作用对重金属迁移转化的影响	140
6.2.2 天然水中溶解的气体	98	9.2 有机配位体对重金属的配合作用	141
6.3 天然水中的重要污染物	109	9.2.1 天然水中的腐殖质	141
6.3.1 重金属	109	9.2.2 腐殖质与重金属离子配合反应的机理	143
6.3.2 水中的氰化物和其他无机污染物	112	9.2.3 腐殖质与重金属离子配合反应的影响因素	143
6.3.3 植物营养物质	112	9.2.4 腐殖质的配合作用对重金属迁移转化的影响	145
6.3.4 水中的耗氧物质	113	9.3 人工合成配位体对重金属的配合作用	145
6.3.5 肥皂、洗涤剂 and 洗涤增效剂	114	9.3.1 NTA 对 Pb^{2+} 的配合作用	146
6.4 水体中污染物的自净作用	116	9.3.2 NTA 与金属氢氧化物的反应	146
6.4.1 水体污染物的自净途径	116	9.3.3 NTA 与重金属碳酸盐的反应	147
6.4.2 影响水体自净的因素	116		
6.5 污染物进入水体后的迁移转化过程	119		
6.5.1 迁移过程	120		
6.5.2 富集过程	120		



9.3.4 Ca^{2+} 的存在对 NTA 与难溶盐 反应的影响	148
思考题与习题	148
第 10 章 水解作用	149
10.1 金属离子的水解作用	149
10.1.1 水解平衡	149
10.1.2 水解产物	150
10.2 有机污染物的水解作用	154
10.2.1 有机污染物的水解机理	155
10.2.2 水解速率	155
10.2.3 影响水解的主要因素	156
思考题与习题	157
第 11 章 天然水环境中固液界面的 吸附作用	158
11.1 固-液吸附过程中的吸附等温式	158
11.1.1 溶液中的 Langmuir 吸附 等温式	158
11.1.2 溶液中的 Freundlich 吸附 等温式	159
11.2 天然水中的重要颗粒物	160
11.2.1 无机粒子	160
11.2.2 有机粒子	162
11.2.3 无机和有机粒子的聚集体	162
11.3 天然水中的颗粒物对重金属的 吸附作用	162
11.3.1 黏土矿物微粒对重金属的 吸附作用	162
11.3.2 金属水合氧化物微粒对 重金属的吸附作用	163
11.3.3 腐殖质微粒对重金属的 吸附作用	163
11.4 天然水中的颗粒物对有机污染物 的吸附作用	165
11.4.1 有机污染物的分类	165
11.4.2 有机污染物的吸附机理	166
11.4.3 有机污染物的吸附平衡	168
11.5 吸附作用对污染物在水环境中 迁移转化的影响	172
思考题与习题	174
第 12 章 水环境中的微生物作用	175
12.1 生物降解过程中的细菌、 酶和辅酶	175
12.1.1 细菌	175
12.1.2 酶和辅酶	176
12.2 微生物在水环境中的分布	177
12.3 有机污染物的微生物转化	178
12.3.1 有机物生物降解的基本 反应类型	178
12.3.2 典型有机污染物的生物 降解途径	181
12.3.3 影响有机物生物可降解性 的主要因素	184
12.4 环境中的金属有机化合物与金属 的生物甲基化作用	188
12.4.1 金属有机化合物的 形成机理	188
12.4.2 汞的环境甲基化作用	190
思考题与习题	192
第 13 章 水环境光化学作用	193
13.1 水环境中太阳辐射的衰减	193
13.1.1 太阳光在空气-水界面的 传播	193
13.1.2 水体对光的吸收	194
13.2 水中有机污染物的光化学 降解机理	195
13.2.1 直接光解	195
13.2.2 间接光解	196
13.2.3 光氧化降解	197
思考题与习题	198
第 14 章 土壤的组成及其重要性质	199
14.1 土壤的组成	199
14.1.1 土壤中的空气	200
14.1.2 土壤中的水	200
14.1.3 土壤中的矿物质	201
14.1.4 土壤中的有机质	203
14.1.5 土壤的粒级分组与 质地分组	203

14.2 土壤的性质	207	15.1.3 农药对环境的影响	222
14.2.1 土壤胶体的表面积	207	15.1.4 农药在土壤中的迁移转化	223
14.2.2 土壤胶体的带电性	207	15.2 土壤中的多环芳烃(PAH)	228
14.2.3 土壤的离子吸附与交换性	209	15.3 土壤中的多氯联苯(PCB)	229
14.2.4 土壤的酸碱度	215	15.3.1 PCB 的性质	230
14.2.5 土壤的氧化还原性	218	15.3.2 PCB 的迁移转化途径	231
思考题与习题	220	15.4 土壤中的重金属污染	232
第 15 章 土壤中的重要污染物及其 迁移转化	221	15.4.1 重金属在土壤中的形态	233
15.1 土壤中的农药污染	221	15.4.2 土壤中重金属的迁移转化	235
15.1.1 农药的分类	221	思考题与习题	237
15.1.2 农药的半衰期	222	参考文献	238

第1章 绪 论

1.1 环境科学的产生与发展

自然环境主要是由大气圈、水圈、土壤岩石圈和生物圈所构成的。在构成自然环境的4个圈层当中，生物圈最为重要，因为它最活跃，最具有生命力。生物圈是经过几百万年的演化才逐渐形成的一个协调发展的生态系统。所谓协调发展的生态系统是指在这个系统中，系统内部各部分的结构和功能都处于相互适应、相互协调的一种动态平衡之中，也就是说生态系统是处于一种平衡状态的。这种平衡状态下的生态系统最适合人类的生存。

可是，在人类社会的发展过程中，人类的生产活动常常会影响到生态系统，有时甚至会破坏人类赖以生存的这种生态平衡。

当代人类面临的环境问题是随着科技的进步和社会的发展而产生的。如化石燃料的使用为工业革命创造了条件，也为大气环境污染埋下了祸根；又如在1909年，美国人L·贝克兰首次合成了酚醛塑料，为此后各种塑料的发明和生产奠定了基础，然而，由于塑料在数百年内不会自然降解，成为今日威胁着全世界的塑料垃圾，即“白色污染”的根源。环境问题随着科技、经济和社会的发展而发生着变化。

在工业革命之前，由于当时人口比较少，生产力水平比较低，人们对自然资源的开发和利用程度还不高，由人类的生产活动所引起的污染比较轻微，对生态平衡的破坏并不明显，因此当时环境问题并没有引起人们的注意。

而在工业革命之后，情况发生了巨大的变化。这时许多工业国家的经济都以空前的规模和速度发展起来。特别是在20世纪之后，这些工业国家经济发展的速度之快，规模之大都是非常惊人的。根据美国矿山部公布的数字，1940~1970年这30年中，美国所使用的矿物原料的数量要比整个人类从古罗马时代开始一直到1940年这漫长的岁月当中所使用的矿物原料的总量还要多。

环境问题的集中出现，就会产生“公害”。从历史发展进程看。

(1) 18~20世纪是公害发生期，主要是燃煤、冶炼和化工产生的污染带来的环境问题。

(2) 20世纪20~40年代是公害发展期，当时工业发展迅猛，尤其是二战后，工业高速发展，带来很多环境问题。在大气方面就有马斯河谷烟雾事件、多诺拉烟雾事件、伦敦烟雾事件等，都跟二氧化硫和烟尘有关。伦敦烟雾事件尤其著名，其致死人数最多，5天内4000多人死亡，原因就是燃煤产生的二氧化硫转化成硫酸雾，导致人们胸闷、咳嗽、呕吐，年老体弱者因而死亡。洛杉矶光化学烟雾事件，发生在20世纪40~50年代，当时不明原因，小学生有刺眼、落泪、喉咙不适等症状，植物受害，西红柿、菠萝反应明显，直到50年代才找到原因，是汽车及石油工业的废气所致。废气在紫外线作用下形成了光化学烟雾，造成65岁以上老人死亡率增加。

(3) 20世纪50~70年代，是公害泛滥期，环境问题已经由局部问题发展到区域性问题。典型的是酸雨问题，60年代在北欧挪威首次发现，该国工业污染并不严重，东欧、英国、

德国才是污染源头，由于大气输送将二氧化硫带到北欧形成酸雨。欧洲的国际环境争端，通过欧盟组织各国合作研究，制订统一计划才得到了解决。北美也发生了类似问题，经过 10 年研究，发现美国、加拿大相互影响，可见环境问题已发展为区域性(跨国性)问题。水污染方面，水域研究取代了河段研究，湖、海的问题也提了出来，特别是富营养化问题已成为各国的常发性污染。

(4) 20 世纪 80 年代至今，环境问题从局部问题、区域性环境问题发展为全球性问题。

环境科学的产生是环境污染问题的出现所引发的。20 世纪 20~50 年代是环境科学孕育阶段，60~70 年代时，环境科学提出并形成，当时环境问题已经由局部问题发展到区域性问题，80 年代至今是环境科学蓬勃发展的阶段，此时环境问题也从局部问题、区域性问题发展为全球性问题。

环境科学的主体是人，与之相对的是围绕着人的生存环境，包括自然界的大气圈、水圈、土壤圈、岩石圈、生物圈。人的活动遵循社会发展规律，向自然界索取资源，产生出一些新的东西再返回给自然，而环境科学就是研究人和环境间的这样一种关系。人类给予环境的有正面影响，也有负面影响，环境又往往将这些影响反过来再作用于人，环境科学就是因为负面影响通过环境又损及人体自身才应运而生的。如果对此负面影响不加制止，我们的子孙后代就会吞食我们遗留给他们的苦果，所以我们必须在当代就把我们造成的负面影响制止住。环境科学的目的就在于弄清人类和环境之间各种各样的演化规律，使我们能够控制人类活动给环境造成的负面影响。

环境科学的研究可以分成两个层次：①宏观上研究人和环境相互作用的规律，由此揭示社会、经济和环境协调发展的基本规律。这也就是可持续发展的思路，因此环境科学发展之后，必然要提出可持续发展的问题。②微观上环境科学要研究环境中的物质，尤其是人类活动产生的污染物，研究其在环境中的产生、迁移、转变、积累、归宿等过程及其运动规律，为我们保护环境的实践提供科学基础，还要研究环境污染综合防治技术和管理措施，寻求环境污染的预防、控制、消除的途径和方法，这些都是环境科学的任务。

环境科学是一门新学科，只有 40 多年的历史，但其发展速度是任何一门其他学科都无法比拟的，至今已经形成了一个十分庞大的科学体系。其中比较成熟的分支学科包括环境化学、环境分析化学、环境微生物学、环境数学、环境物理学、环境地理学、环境经济学、环境评价学、环境规划学、环境管理学和环境统计学等。

1.2 环境化学的定义

由于环境科学本身是一个新兴的学科，它是在不断地发展和变化的，而环境化学作为其中的一个分支必然也需要不断地充实和完善。有关环境化学的定义也经历了这样的发展过程。

1978 年，美国的环境化学家 R.A.Honne 认为“环境化学是研究物质在开放系统中所发生的化学现象。”

1980 年，西德的生态学家柯特教授认为“环境化学即生态化学。它是以化学的方法研究化学物质在环境中的行为及对生态系统的影响。”

中国科学院生态环境研究中心的刘静宜研究员指出“环境化学一般指化学污染物质在

自然环境中发生变化的规律。”

从以上内容可以知道,随着科学的不断发展,人们对环境化学的认识也不断深入,因此,环境化学的内涵也变得越来越清晰。环境化学并不是研究所有的物质,也不是研究所有的化学物质,它所研究的应该是那些对环境有污染作用的化学物质。

1995年,由国家自然科学基金委员会出版了《自然科学学科发展战略研究报告:环境化学》一书。该书认为“环境化学是一门研究潜在有害化学物质在环境介质中的存在、行为、效应(生态效应、人体健康效应及其他环境效应)以及减少或消除其产生的科学。”

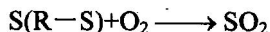
1.3 环境化学的研究内容

从环境化学的定义可知环境化学的研究内容是非常广泛的,一般包括环境污染化学、环境分析化学和污染控制化学。但目前国内外有关环境化学的研究还主要集中在研究化学污染物在环境中的化学行为。因此,环境污染化学也就被细分为大气污染化学、水环境污染化学和土壤污染化学等。

1.3.1 大气污染化学

大气污染化学主要是研究对流层大气中化学污染物质的引入、迁移、转化和消除过程中所发生的化学现象。

这里所说的大气污染物主要来自于煤、石油和天然气等矿物原料的开发和利用。这些矿物原料在燃烧时向大气中排放出大量的 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 和颗粒物。其中, SO_2 主要是由矿物原料中的元素硫和有机硫在燃烧过程中氧化形成的,即



随着废气排放到大气中, SO_2 在大气中会进一步转化形成 SO_3 , 然后再形成 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 。这种转化的过程是非常复杂的。一般来说,在干燥和清洁的空气中, SO_2 的氧化速度比较慢;在潮湿的、有颗粒物存在的环境中,该氧化过程则进行得很快。而且颗粒物中存在的铁、锰等重金属还对氧化反应起到催化作用。

大气中的 NO_x 主要指的是 NO 和 NO_2 。它们是在矿物燃料燃烧所产生的高温条件下,由空气中的 N_2 和 O_2 反应而形成的,即



反应中主要形成的是 NO , NO_2 是由 NO 进一步氧化而缓慢地形成的。如果空气中有烃类化合物存在,并且有充足的阳光照射的话, NO 转化形成 NO_2 的速度会加快。此时起作用的是 O_3 、 O 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等强氧化性的基团。如果天气条件适当,就会导致光化学烟雾的发生。

由于 SO_2 和 NO_x 都属于酸性氧化物,当它们遇到水时就会溶解于水形成相应的酸。所以当它们遇到降水时,就会导致酸性降水的形成。实际上,正是由于矿物原料的大量开发和利用,使得排放到大气中的 SO_2 和 NO_x 的数量与日俱增,从而导致酸雨这种现象在全世界范围内发生蔓延。

大气中的颗粒物是指悬浮在大气中的固体或液体微粒。它们的来源、组成和结构都非常复杂。目前人们对颗粒物的研究主要包括两个方面:①研究颗粒物表面的吸附作用;②研

究颗粒物表面上重金属的催化作用。

大气中 CO_2 的主要来源也是矿物原料的燃烧。目前,人们普遍认为 CO_2 的增加是造成温室效应的主要原因。

除了上述几种与矿物原料有关的污染现象之外,大气污染化学的另一个非常重要的研究内容就是研究臭氧层的破坏。由于太阳所发出的紫外线绝大部分被臭氧层所吸收,所以才使得地球上的生命不至于受到紫外线的伤害。可是,科学家发现臭氧层由于遭到人为的破坏而正在变得越来越薄。实验结果表明,一些含 Cl、Br 或者 N 的物质参与了臭氧层的破坏过程。而含 Cl 的氟氯烃类化合物是危险性最大的潜在有害化学物质。氟氯烃类化合物的一个常见的用途就是用来生产制冷剂,广泛地用来使冰箱制冷。因此,现在人们都在提倡使用绿色环保冰箱,即无氟冰箱。正是由于环境科学工作者对臭氧层破坏机制的研究,1995 年的诺贝尔化学奖颁发给了 3 位环境化学家。这标志着环境化学这门学科已经成为学术界的主流学科。

1.3.2 水环境污染化学

水环境污染化学的研究内容主要是水体中化学污染物质的形态、行为、反应过程和归宿等化学现象。

难降解的有机物是水环境中常见的化学污染物质,包括石油和农药等。对难降解有机物的研究主要是研究这些有机污染物降解的可行性,如能否降解、降解的快慢等;此外,还需要研究降解产物包括中间产物的毒性和生物效应。这里所说的降解包括化学降解、生物降解和光化学降解。

水环境污染化学的另一个重要的研究内容是重金属的污染。由于重金属在水体中不能通过自然途径发生降解,因此,重金属一旦进入水体,就无法从水体中消除,它只能从一种形式转换形成另一种形式。所以说重金属对水体的污染是长久的。对重金属的研究主要局限于研究重金属的形态,不同形态的重金属其毒性大小也不相同。

水环境污染化学的第三方面的研究内容就是水环境胶体化学和界面化学。这是水环境污染化学的一个新的分支。天然水体是一个多种微粒共存的分散体系,化学物质在水环境中的悬浮、沉积以及很多迁移转化过程都是在界面上发生的,而界面化学是有很多特殊性的。事实上,微量污染物在水体中的浓度和形态都受水体中悬浮物的胶体化学行为所影响。胶体微粒的絮凝、沉降和扩散过程决定着污染物的去向和归宿。污染物对人体健康和水生生物的生态效应也和环境水胶体化学行为密切相关。这方面的研究内容包括对各类胶体物质的形态、结构和物化特性进行表征,以及胶体物质和化学污染物质之间以及胶体微粒之间的相互作用,其中最重要的是对吸附和絮凝过程的研究,即对吸附和絮凝过程中的热力学和动力学过程及其作用机理进行研究。

1.3.3 土壤污染化学

土壤中重要的污染物主要有重金属、农药和多环芳烃。土壤污染化学主要研究土壤中的黏土矿物微粒和腐殖质对污染物的吸附、解吸、配合和离子交换过程等化学现象。

1.3.4 环境化学动力学

自然环境是一个巨大的开放体系,在研究环境中污染物的迁移转化规律时,除了要考

虑污染物质在同一相内的化学变化之外,还需要考虑物质在不同相之间的迁移转化以便更真实地反映环境过程。由于热力学平衡模式只能反映污染物质在实际环境中的变化趋势和预期的极限状态,而真实的环境体系中是存在着大量的动力学过程的。环境化学动态学就是在研究环境问题时,把热力学过程与动力学过程结合起来。由于这方面的研究需要大量的热力学资料和多相平衡的数据,因此目前仍处于发展之中。

1.4 环境化学的特点

环境化学与普通化学既有联系,又有差别。与普通化学不同,环境化学的研究对象是环境问题,它的任务是解决环境问题,是利用化学的原理来解释环境问题产生的原因和机制,为解决环境问题提供科学依据。除此之外,环境化学在研究方法上也有自己的特点。

(1) 环境化学研究当然主要是采用化学的方法,需要掌握充分的化学知识。但是,由于环境科学是一个多学科和跨学科的科学体系,环境问题的解决,需要多方面知识的运用。因此,除了应用化学方面的知识之外,解决环境问题常常要用到数学、物理、生物学、水利学、气象学等其他学科的知识。如当研究苯酚在第二松花江中的降解规律时,除了要考虑苯酚的化学降解过程,还要考虑苯酚的挥发、吸附、生物降解等过程。只有尽可能多地考虑到各方面的因素,所得出的结论与实际情况相吻合的程度才会越高。而当研究化学污染物质的生态效应和人体健康效应时,则需要利用生态毒理学的知识。因此,环境化学的研究具有综合性的特点。

(2) 由于环境中化学污染物质的质量浓度一般都很低,多数情况下是 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级的,有时甚至可以达到 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 数量级。环境样品组成的这种低浓度性使得人们需要采集大量的样品,经过富集之后才能进行常规的分析,从而导致了污染物分析方法的复杂化。而且,由于物质在低浓度下的物理化学性质与其在正常状态下的物理化学性质是不同的。所以在研究环境问题时,还要考虑到污染物的特殊的物理化学性质。

由于环境是一个巨大的开放的、复杂的体系,其中可变化因素非常多。在同一个环境体系内存在着许多种化学物质,因而所采集到的样品其组成也不是单一的,而是非常复杂的。这同样也导致了分析方法的复杂化。环境样品一般需要经过预分离才能够进行常规分析,其过程较长,且对分离技术的要求是很高的。

由于多数的环境问题都是由化学物质所引起的,因而解决环境问题是离不开环境化学的。也可以说,环境化学既是化学学科的一个重要分支,同时也是环境科学的核心组成部分。

思考题与习题

1. 什么是环境化学?
2. 环境化学研究的内容包括哪几方面?
3. 环境化学具有哪些特点?

第 2 章 大气的组成及其重要污染物

学习目标：通过本章的学习，应对天然大气的组成、结构及其性质有基本的了解；熟悉大气中重要污染物的来源及其环境效应；重点掌握大气中重要污染物的迁移转化途径。

大气是指包围在地球表面并且随着地球一起旋转的空气层。对于地球上的生命来说，大气所起的作用是必不可少的：

- (1) 大气像一层毯子一样包裹在地球周围，使地球上的生命不至于受到外层宇宙空间恶劣环境的影响。大气层中的臭氧吸收了大部分来自太阳的紫外线，使地球上的生命免遭紫外线的伤害。
 - (2) 大气层为地球上人和动物的呼吸提供氧气，为植物的光合作用提供二氧化碳，为一些固氮细菌和合成氨工厂生产氮肥提供氮气。
 - (3) 大气层还积极地参与地球上水的循环过程。当地表的水被太阳蒸发以水蒸气的形式进入大气后，大气层就像一个冷凝器一样，使水蒸气冷凝，重新转换形成水，最终以降水的形式回到地表。因此，大气层担负着将水从海洋输送到陆地的任务。
 - (4) 由于大气层既可以吸收太阳发出的红外线，也可以吸收地球发出的红外长波辐射，而且在适当的时候，大气层还可以将所吸收的能量以红外长波辐射的形式重新释放出来，这样才使得地球的昼夜温差不至于太大。因此大气层的存在还有助于维护地球的热平衡。
- 由此可见，大气层对于地球上的生命具有非常重要的意义。

2.1 大气的主要成分及其停留时间

2.1.1 大气的主要成分

表 2-1 列出了对流层清洁空气的气体组成。由表 2-1 可知，大气的主要成分包括： N_2 (78.08%)、 O_2 (20.95%)、Ar(0.943%)和 CO_2 (0.0314%)，此外几种惰性气体 He($5.24 \times 10^{-4}\%$)、Ne($1.81 \times 10^{-3}\%$)、Kr($1.14 \times 10^{-4}\%$)和 Xe($8.7 \times 10^{-6}\%$)的含量相对来说也是比较高的。上述气体约占空气总量的 99.9%以上，这里的百分比为体积百分比。在不同的时间、地点以及气候条件下，水在大气中的含量是一个可变化的数值，其数值一般为 1%~3%。除此之外，大气中还包括很多痕量组分，如 H_2 ($5 \times 10^{-5}\%$)、 CH_4 ($2 \times 10^{-4}\%$)、CO($1 \times 10^{-5}\%$)、 SO_2 ($2 \times 10^{-7}\%$)、 NH_3 ($6 \times 10^{-7}\%$)、 N_2O ($2.5 \times 10^{-5}\%$)、 NO_2 ($2 \times 10^{-6}\%$)、 O_3 ($4 \times 10^{-6}\%$)等。

地表大气的平均压力为 1.01×10^5 Pa，相当于每平方厘米地球表面承受着 1.03 kg 的空气。地球的总表面积为 5.10×10^8 km²，所以大气总质量约为 5.2×10^{18} kg，相当于地球质量的 10^{-6} 倍。大气随高度的增加而逐渐稀薄，其质量的 99.9%集中在 50 km 以下的范围内。海拔高度大于 100 km 的大气中，大气质量仅是整个大气圈质量的百万分之一。

2.1.2 大气组分的停留时间

大气中的任何一种组分在大气中都不是静止不动的。它可以通过某一种方式进入大气层，也可以通过某一种方式离开大气层。但是，在相当长的一段时间内，大气组分的含量是基本上维持不变的，因此可以将大气看成是一种稳态体系，认为大气中的组分处于动态平衡之中，即每一种组分生成和消除的速率相等。这样，把某种组分在大气中存在的平均时间称为这种组分的平均停留时间，也称为停留时间(τ)。

假定大气中某种物质的总量是 M ，那么其速率变化可表示为

$$\frac{dM}{dt} = P + I - R - O \quad (2-1-1)$$

式中 P ——该物质的总质量生成速率；

I ——为该物质的总质量流入速率；

R ——为该物质的总质量去除速率；

O ——为该物质的总质量流出速率。

则总的输入速率= $P+I$ ；总的输出速率= $R+O$ 。

当大气处于稳态条件下，即

$$\frac{dM}{dt} = 0 \quad (2-1-2)$$

即总输入速率与总输出速率相等，代入式(2-1-1)，得

$$P + I = R + O \quad (2-1-3)$$

则该物质在大气中的平均停留时间 τ 为

$$\tau = \frac{M}{P + I} = \frac{M}{R + O}$$

例 2-1: 含硫化合物在对流层的平均质量分数是 1×10^{-9} ；而对流层空气总质量为 $4 \times 10^{21} \text{ g}$ 。而 S 的天然来源和人为来源的总贡献约为 $200 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ，求含硫化合物在对流层中的平均停留时间。

解: 对 S 来说其总质量 $M = 4 \times 10^{21} \text{ g} \times 10^{-9} = 4 \times 10^6 \text{ t}$
则

$$\tau = \frac{4 \times 10^6 \text{ t}}{200 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}} = 0.02 \text{ a} \approx 7 \text{ d}$$

例 2-2: CH_4 在地球大气中的总量为 $2.25 \times 10^{14} \text{ mol}$ ，在低层大气中的质量分数为 1.5×10^{-6} ，假设全球均一，且不随时间改变。已知其输入速率约为 $9 \times 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 。求 CH_4 在大气中的平均停留时间。

解: 由题得

$$\tau = \frac{2.25 \times 10^{14} \text{ mol}}{9 \times 10^{13} \text{ mol}} = 2.5 \text{ a}$$

例 2-3: 大气中水的总质量 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 2.9 \times 10^{15} \text{ kg}$ ，换算成全球的降雨量则为 2.5 cm 。而地球上的年平均降雨量为 $R_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ ，求水在大气中的停留时间。

解: 由题得

$$\tau = \frac{2.5 \text{ cm} \times 365 \text{ a}}{90 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}}$$