

环境化学

樊邦棠 编著 浙江大学出版社

Environmental Chemistry

环境化学

樊邦棠 编著

浙江大学出版社

(浙)新登字10号

内 容 提 要

本书以基础理论与治理技术相结合的方式,系统阐述了水体环境化学、大气环境化学、土壤环境化学、水体中的化学平衡、环境光化学和光化学烟雾、酸雨、气溶胶、重金属污染与防治、有机物污染与降解、环境中的化学致癌物质等。全书共分十章,除详细讨论环境中污染物的来源、积累、迁移机制、转化规律、降解途径、环境归宿以及对人体、生物和生态的影响外,各章均列出一定数量的图表、曲线、示意图和背景材料,内容丰富,知识面广,信息量大,取材具有新颖性和实用性,可供读者查考和比较。

本书可作为环境科学有关专业的研究生和本科生的环境化学教材,也可供从事环境保护的广大工作者和一般技术人员及研究人员参考。

高等学校教学用书

环境化学

樊邦棠 编著

责任编辑 陈晓嘉

* * *

浙江大学出版社出版

浙江上虞科技外文印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

850×1168 32 开本 17.875 印张 446 千字

1991年11月第1版 1991年11月第1次印刷

印数: 0001—2000册

ISBN 7-308-00790-1

0.098 定价: 5.65元

前 言

环境问题是当代人类普遍关注的全球性大问题。随着现代工业生产的迅速发展,控制环境污染的问题已变得越来越重要和迫切。在环境污染的众多因素中,化学因素是最重要的。由于污染和生产共生,人类和环境污染的斗争将是长期和永恒的。谚云“解铃还需系铃人”,在防治环境污染的过程中,环境化学知识显然具有特殊的重要性。

环境化学在我国还是一门十分年轻的学科。在基础理论和防治技术两个方面都很薄弱,还没有形成独立的系统和风格。这方面的书籍也很少,有一定深度又能深入浅出地系统介绍环境化学内容的书则更少。作者根据80年代在浙江大学对本科生和研究生讲授《环境化学》讲义的基础上,经几年的充实整理,撰写成这本《环境化学》。它可作为本科生和研究生的环境化学教材,也是一本具有广泛科学基础知识的读物。对广大环境科学工作者及一般技术、研究人员都有一定的参考价值。

本书以基础理论和防治技术相结合的方式,系统介绍环境四要素中的化学过程,并以化学平衡为中心进行讨论;在阐述有毒物质对生物和人体的影响时,以化学动力学为中心;在讨论环境中的污染物质时,以重金属、有机物和致癌物为重点;大环境污染则以光化学和光化学烟雾、酸雨和气溶胶等为重点;污染物在环境中的行为以迁移机制、转化规律、积累、归宿和降解途径为讨论主线。此外,各章都列出一定数量的背景材料和参数,以佐述阐的科学性和实用性。本书内容的安排和取舍,既反映了作者的兴趣和观点,也考虑到我国目前环境科学需要普及和提高的现实。希望这本书不仅能给青年学生在环境化学领域里打下比较广

泛而扎实的科学基础，同时也为提醒我国人民群众和社会舆论对环境问题的重视，进而为提高我国人民的环境意识作出一些贡献。

环境化学内容十分庞杂，学科的综合性和交叉性都很强。各种资料也多如烟海。要在有限的篇幅内把环境化学中最重要和最有用的知识筛选出来，并使之系统化，是一件不容易的事。为此采用了大量的曲线、图表、示意图和归类比较等方式，这样，即具有教学的直观性，而且希望起到举一反三的作用。或许也是本书的一个特色。不过囿于编者的水平和见闻，错漏和谬误一定难免，敬请读者批评指正。

在本书编写过程中，曾得到许多研究生和教师的鼓励，特别是许国根、李坚、岳林海、徐红、刘维屏、王纯碧等同志给予了热情支持和大力协助，在此一并表示深切的和衷心的感谢。

樊邦棠

一九九一年五月于杭州浙江大学

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 环境及其对生物的影响	1
§ 1.2 环境要素及其特性	4
§ 1.3 环境中的物质循环和能量交换	6
§ 1.4 环境污染和环境问题	7
§ 1.5 几个基本概念和单位	13
1.5.1 环境本底	13
1.5.2 环境容量	13
1.5.3 浓缩系数	14
1.5.4 生物半衰期	14
1.5.5 生物效应	20
1.5.6 协同作用和拮抗作用	23
1.5.7 阈值	24
1.5.8 富营养化	24
*1.5.9 几个常用单位	25
§ 1.6 环境化学的研究方法、范围和特点	26
习题	29
第二章 水体环境化学	31
§ 2.1 水的环境属性	31
2.1.1 水与生命	31
2.1.2 水的循环	34
2.1.3 水的资源性和有限性	37
§ 2.2 水的特性、环境效应及结构	38
2.2.1 水的特性及环境效应	38
2.2.2 水分子的结构	40

§ 2.3 水质标准和水质指标	42
2.3.1 水质标准	42
2.3.2 水质物性指标	44
2.3.3 水质化性指标	46
2.3.4 水质分析结果的核查	54
2.3.5 水质有机物指标	57
2.3.6 水质有机物污染评价	70
§ 2.4 水体中常见化合物及其存在形态	72
2.4.1 水体中的元素及其存在形式	72
2.4.2 硅酸化合物	78
2.4.3 铁、铝、锰的水合氧化物	80
2.4.4 水中的氮、磷和富营养化	82
2.4.5 水环境中的腐植质	85
§ 2.5 水体中的污染物	91
2.5.1 无机污染物	91
2.5.2 放射性污染物	94
2.5.3 有机污染物	95
习题	98
第三章 水体中的化学平衡	93
§ 3.1 弱酸平衡	99
§ 3.2 弱碱平衡	102
§ 3.3 碳酸平衡	106
§ 3.4 硫的弱酸平衡	111
§ 3.5 磷酸平衡	112
§ 3.6 氧化还原平衡	114
3.6.1 pe 和 pe°	114
3.6.2 水的 pe - pH 图	120
3.6.3 水中三氮的 pe - pH 图	122
3.6.4 水中重金属的 pe - pH 图	125
§ 3.7 络合平衡	127

3.7.1	环境中的络合物和螯合物	127
3.7.2	络合物的稳定常数	130
3.7.3	络合物不同形态在水体中的分布	134
3.7.4	混合配位体络合物	139
3.7.5	络合物的热力学稳定性和动力学稳定性	142
§ 3.8	水体中的吸着作用和吸着平衡	143
3.8.1	概述	143
3.8.2	吸附等温线	146
3.8.3	影响吸附的因素	150
习题		159
第四章 大气环境化学		161
§ 4.1	大气层的结构	162
4.1.1	大气层	162
4.1.2	大气的组成和大气压	165
§ 4.2	大气的性质与污染物扩散的关系	167
§ 4.3	大气中的污染物	174
4.3.1	概述	174
4.3.2	CO 和 CO ₂	176
4.3.3	含硫化合物	184
4.3.4	含氮化合物	190
4.3.5	碳氢化合物	199
4.3.6	光化学氧化剂	201
4.3.7	卤代烃	206
4.3.8	颗粒物	207
§ 4.4	大气污染物的毒性及有关参数比较	212
§ 4.5	气溶胶	215
4.5.1	概述	215
4.5.2	气溶胶的组成和结构	218
4.5.3	气溶胶中元素存在的形态和分布	221
4.5.4	气溶胶的危害	222

习题	223
第五章 光化学和光化学烟雾	225
§ 5.1 太阳辐射和地球辐射	225
§ 5.2 光子的能量	229
§ 5.3 光物理过程	232
§ 5.4 光化学反应	236
§ 5.5 光催化反应	243
§ 5.6 自由基反应	245
5.6.1 环境中自由基的来源	247
5.6.2 自由基反应	249
§ 5.7 氧和臭氧光化学	253
§ 5.8 氮氧化物光化学	259
§ 5.9 碳氢化合物光化学	263
§ 5.10 光化学烟雾	266
§ 5.11 二氧化硫光化学	272
§ 5.12 地域大气光化学	276
§ 5.13 光化学反应动力学	277
习题	282
第六章 酸雨	285
§ 6.1 酸雨的定义	285
§ 6.2 酸雨的形成机理	287
6.2.1 SO_2 和 NO_x 的均相氧化	288
6.2.2 SO_2 和 NO_x 的多相氧化	290
§ 6.3 酸雨的化学组成	293
6.3.1 离子成份	294
6.3.2 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对酸雨的贡献	296
6.3.3 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对酸雨的贡献	300
6.3.4 Cl^- 和 Na^+ 对酸雨的贡献	302
§ 6.4 雨水各成份间的相互关系	302

6.4.1	NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的关系	302
6.4.2	Cl^- 和 Na^+ 的关系	303
6.4.3	阳离子和阴离子的关系	303
§ 6.5	影响酸雨的因素	305
§ 6.6	我国酸雨的分布和特点	308
§ 6.7	酸雨对环境的影响	311
6.7.1	对植物的影响	313
6.7.2	对土壤的影响	314
6.7.3	对水体的影响	317
6.7.4	其他影响	318
§ 6.8	酸雨的防治	319
习题		320
第七章	土壤环境化学	321
§ 7.1	土壤的组成和性质	321
§ 7.2	土壤中的化学反应	326
7.2.1	土壤的酸碱性	326
7.2.2	土壤中的氧化还原反应	329
✓ § 7.3	土壤中的生物化学过程	330
§ 7.4	土壤污染	333
7.4.1	土壤环境容量和污染指数	333
✓ 7.4.2	土壤中重金属污染和迁移	335
✓ 7.4.3	土壤中农药污染和降解	340
习题		348
第八章	重金属污染及治理	350
§ 8.1	重金属污染的特性	352
§ 8.2	重金属的形态研究	355
§ 8.3	汞污染	360
8.3.1	环境中汞的分布	360
8.3.2	水俣病和烷基汞	362

8.3.3 甲基汞的毒性	369
8.3.4 汞的挥发和循环	371
§ 8.4 镉污染	374
§ 8.5 铅污染	379
§ 8.6 铬污染	382
§ 8.7 砷污染	385
§ 8.8 铜和锌污染	388
§ 8.9 重金属生物积累动力学	390
§ 8.10 重金属在环境中的迁移	396
8.10.1 络合迁移	397
8.10.2 固体颗粒态迁移	399
8.10.3 化学变化迁移	401
8.10.4 生物转化迁移	403
§ 8.11 重金属废水治理方法	405
8.11.1 化学沉淀法	406
8.11.2 铁粉法	413
8.11.3 铁氧体法	414
8.11.4 电解法	415
8.11.5 活性炭吸附法	417
8.11.6 凝结分离法	418
8.11.7 高磁分离法	421
8.11.8 离子交换法	422
8.11.9 电渗析法	427
8.11.10 反渗透法	429
习题	430
第九章 有机物污染及降解	432
§ 9.1 农药污染	433
9.1.1 概述	433
9.1.2 农药的毒性	434

9.1.3 农药的迁移	437
9.1.4 农药残留和富集	437
§ 9.2 多氯联苯污染	444
9.2.1 概述	444
9.2.2 多氯联苯的结构、性质和迁移	445
§ 9.3 洗涤剂污染	448
§ 9.4 酚类污染	450
§ 9.5 油类污染	452
9.5.1 概述	452
9.5.2 石油的组成及毒性	453
§ 9.6 酶	455
9.6.1 酶及其分类	456
9.6.2 酶催化的特点	461
9.6.3 酶催化反应动力学	462
9.6.4 抑制剂对酶催化的影响	466
9.6.5 激活剂对酶催化的影响	472
9.6.6 温度对酶催化的影响	472
9.6.7 pH 对酶催化的影响	474
§ 9.7 有机物降解综论	476
§ 9.8 耗氧有机物的代谢降解	478
9.8.1 碳水化合物的代谢降解	478
9.8.2 脂肪的代谢降解	488
9.8.3 蛋白质的代谢降解	491
§ 9.9 环烃的代谢降解	493
9.9.1 脂环烃的降解	499
9.9.2 芳香烃的降解	500
9.9.3 萘环的降解	502
9.9.4 有侧链的芳香烃的降解	503
§ 9.10 生物降解的机制和规律	504
9.10.1 最典型的生物降解反应	505

9.10.2 脂肪烃的降解反应	506
9.10.3 单氧酶反应或双氧酶反应	507
§ 9.11 农药的光化学降解	509
§ 9.12 有机磷农药的降解	517
§ 9.13 氨基甲酸酯农药的降解	518
习题	521
第十章 环境中的化学致癌物质	524
§ 10.1 概论	524
§ 10.2 多环芳烃	527
§ 10.3 亚硝胺	538
§ 10.4 霉菌毒素	541
§ 10.5 重金属	546
§ 10.6 其他常见致癌物质	548
§ 10.7 化学物质致癌的机理	553
习题	558

第一章 绪 论

环境化学是在现代生产、现代社会经济和科学技术迅猛发展过程中形成的一门新的边缘学科。它是近 20 年来逐渐发展起来的环境科学中的一个重要分支,并在 80 年代得到迅速发展。

环境问题的存在,严格说可以追溯到很远的古代。例如,中国秦时商鞅制定的秦律中就有“弃灰于衢者刑”,唐玄宗十九年(731 年)令“城内不得穿掘为窑,烧造砖瓦”。但在 19 世纪上半叶以前,人类活动对环境的影响并不太大。即使发生环境问题,也只是局部性的和比较容易逆转的。产业革命以后,特别是 20 世纪 50 年代以来,社会生产力和科学技术突飞猛进,世界人口激增,人类征服和改造自然界的能力和规模大大加强。由人类活动排放的废物数量越来越大,并超过了环境的自净能力。这已导致目前大气和水体的组成发生了明显可察的变化,出现了世界性环境退化的迹象,影响了全球的环境质量。1988 年联合国环境规划署指出,人类面临着十个方面的环境问题。主要分为二类:造成生物圈生产能力减低的滥用自然资源问题和已威胁到人类福祉健康甚至生命本身的污染问题。环境问题已成为人类面临的最严峻的挑战。正如有些科学家认为,环境退化从其毁灭人类和自然世界的可能性来说,其严重性大概仅次于核浩劫。

§ 1.1 环境及其对生物的影响

科学实验证明:小麦种在麦仙翁的野草中,产量会明显提高;羊角芹的种子若同其他种子种在一起,其他种子都不会发芽;黄鱼不能生长在淡水中;鲤鱼不能生长在海水中。各种生物的生长和

发展都和它们自己所处的环境密切相关。生物的一切性状、特点、遗传都打上了环境的烙印。

那么什么叫“环境”呢？环境是相对于中心事物而言的，与某一中心事物有关的周围事物就叫做中心事物的环境。在环境科学中，一般把围绕人群的空间，即直接或间接影响人类生活和发展的各种物质和自然因素及其能量的总体称为环境。这里包括自然环境和社会环境两个方面。本书所讨论的环境，主要指自然环境。

自然环境是一个复杂多变的体系。具有因素多，层次多和各系统交错联系多的特点。研究环境问题必须从整体出发。若只看一点，不顾其余，就会造成重大损失。如毁林开荒，会造成水土流失，围湖造田，会影响气候变迁。

动物通过新陈代谢，吸氧吐气，与周围环境进行物质交换和能量交换；植物通过光合作用，吸气吐氧，也与环境进行物质交换和能量交换。生物是环境的产物，并每时每刻都受到环境的影响。实验表明，人体血液中的组成元素及其含量，同地壳中的化学元素及其丰度之间具有明显的相关性（图1-1）。地壳中丰度大的元素，在血液中浓度也大；地壳中丰度小的元素，血液含量也少；对人体有害有毒的元素，地壳中的丰度极小。当然，这种相关性不应是也不可能是同步的。因为在人类和地球的长期演变过程中，一定包含着量变和质变，一定会有发展、有异化、有飞跃。生物和人类实际上都是地球环境演变到一定阶段的产物。生命对不同化学元素的需求量，正是人类在地球环境中长期发展演化过程中形成的结果。环境为人类的生存创造了一切条件，而人类为了求得更美好的生存，又不懈地适应环境和改造环境。人类和自然环境的这种既协调又演进的关系，是人类能够不断发展的基础。但是环境变化服从熵增原理，是不可逆的，过去的永远过去了，就像今天的猿猴已不能再演变成人一样。因为由猿变成人的环境已经一去不复返了。

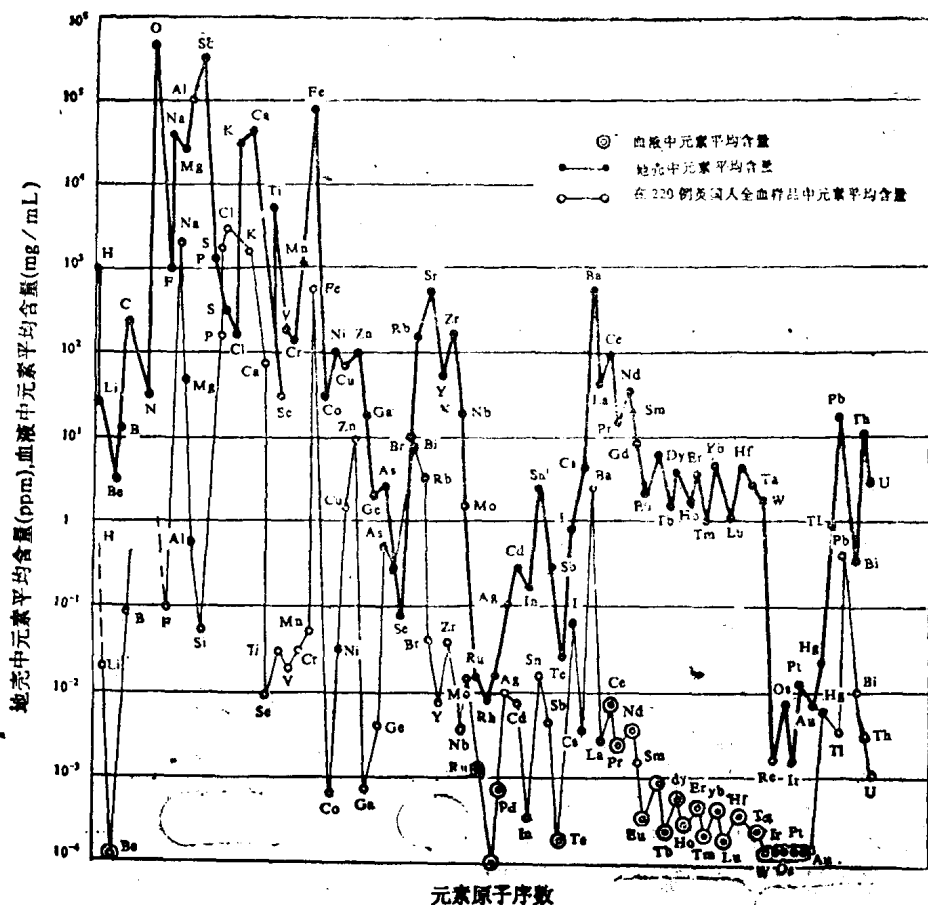


图 1-1 人体血液中和地壳中元素含量的相关性

在自然环境中，所有的生物都在太阳能的帮助下利用其生态“邻居”的产品，而本身又为另一种生态“邻居”提供自己的产品，从而组成了一个相互依赖、相互协调、相互制约又相互发展的错综复杂的统一体。这个统一体称为生态系统 (ecosystem)。生态系统发展到一定阶段，它的结构和功能，包括生物的种类，各个种群的

数量比例,以及物质和能量的交换等,都处于一个相对稳定的动态平衡状态之中,这种状态叫做生态平衡(*ecological balance*)或自然平衡。生态系统是一个开放的动态平衡系统,人们在改造自然的时候必须充分认识到这一点。

§ 1.2 环境要素及其特性

通常所说的自然环境要素有:水、大气、生物、岩石、土壤和阳光。环境要素是组成以人为中心的自然环境的结构单元。每一结构单元都具有不同的性质。由水组成的水体总和称为水圈;由大气组成的大气层总和称为大气圈;由土壤岩石组成的农田、草地、山脉等固体壳层的总和称为土壤岩石圈;由生物组成的各种生物群落的总和称为生物圈;由阳光为能量源泉的能量总和称为能量圈。前面四个圈体只有在太阳能的作用下才能相互演化并进行物质交换和循环,从而使各种环境要素有机地组成一个统一的环境整体或叫环境系统。

环境要素具有许多重要的特性,它们是认识环境、评价环境、改造环境的基本依据。

1. 最小限制律 这个观点最早于1840年由德国化学家J. Liebig提出。其意是整个环境的质量优劣,只决定于环境要素中处于最差状态的那个要素,不取决于环境诸要素的平均状态。在判别环境质量和改造自然环境时,应对环境诸要素的优劣状态进行数值分类,按由差到优的顺序,逐一改造环境要素,可以最有效地提高整个环境的质量。

2. 等值性 任何环境要素,对于整个环境质量而言,当它们处于最差状态时都具有等值性。换句话说,各个环境要素在数量上、规模上可能有很大的不同,但当它们处于最差状态时,其对环境质量的制约作用并无本质差别。