

环境化学

〔美〕 R. A. 贝利 H. M. 克拉克 J. P. 费里斯
S. 克劳斯 R. L. 斯特朗 著
柳大志 陈焕章 杨 麒 译
吴熙载 吴成泰 校

武汉大学出版社

环 境 化 学

[美] R. A. 贝利 H. M. 克拉克 J. P. 费里斯

S. 克劳斯 R. L. 斯特朗 著

柳大志 陈焕章 杨 麒 译

吴熙截 旦戈泰 校

武汉大学出版社

1987

内 容 简 介

本书主要内容包括：能源、大气、光化学、水环境化学、某些重要元素的环境化学、环境核化学、地壳以及农药、塑料和洗涤剂对环境的影响等。

本书可作为大专院校有关专业的教材，也可供从事环境科学研究和环境保护工作的科技人员参考。

R. A. Bailey H. M. Clarke J. P. Ferris
S. Krause R. L. Strong
CHEMISTRY OF THE ENVIRONMENT
Academic Press, 1978

环 境 化 学

[美] R. A. 贝利 H. M. 克拉克 J. P. 费里斯
S. 克劳斯 R. L. 斯特朗 著
柳大志 陈焕章 杨 麒 译
吴熙载 吴成泰 校

*

武汉大学出版社出版
(武昌珞珈山)

新华书店湖北发行所发行 武汉大学印刷厂印刷

*

850×1168毫米 1/32 18.75印张 463千字
1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷
印数：1—3000

统一书号：13279·42 定价：3.20元

ISBN 7—307—00044—X/O·3

前 言

我们前几年在伦塞勒工业学院 (Rensselaer Polytechnic Institute) 给理工科三、四年级学生与研究生讲授“环境化学”课程, 本书就是根据讲稿撰写而成的。它可作为环境化学课程的教材, 也是一本有价值的基础知识读物。本书可使读者深入了解环境中的重要化学过程, 也可帮助他们在环境化学某些领域打下比较扎实的基础。对于想在其传统课程中增添环境化学方面内容的化学家和希望扩大这个领域知识的非化学工作者来说, 本书都是有用的。当然, 非化学工作者必须具备基础化学 (包括初等有机化学) 的知识, 才能从本书中获益。本书的目的, 在于使读者从具有基础化学知识程度, 提高到能够运用环境化学的专题论文和研究文献的水平。

本书所论述的课题在一定程度上反映了作者的兴趣, 但重点仍放在主要的环境课题上。因此, 我们广泛地讨论了石油、氯化烃、农药、重金属、核化学和大气化学; 也讨论了诸如大气循环这样一些课题, 这些对了解环境过程 (包括自然过程和工艺过程对环境的影响) 都是十分重要的。显然, 并不是所有的重要课题都讨论到了, 但是所论述的原理对一般理解环境问题是普遍适用的。尽管具体的环境问题可能发生变化, 但环境过程的基本化学原理不变, 例如, 原油或塑料杯的环境降解的化学和生物化学过程就一样。这里所介绍的化学知识对现存的问题和对将来出现的新问题都是适用的。

为方便读者深入研究某些课题, 在每章后面列有从一般到特

殊课题的参考目录。本书所提供的参考目录尽管还不完善，但是它为许多环境问题提供了重要的指导性文献。

任何广泛研究环境问题的人，必须扩大自己在科学和技术许多领域的知识。当阅读这些领域的文献时，遇到的问题之一是各个领域内的专有名词和惯用单位。在本书中我们主要选用各个领域内的常用单位。但是，为了统一起见，对某种性质或过程的量，我们往往采用常用单位和国际单位两者来表示。

这里，我们对在完成本书过程中提供有益建议的学生表示感谢，同时，衷心感谢我们的同事，特别是提出宝贵意见的 Harry Herbrandson 教授。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 废物处理	2
1.3 与能源生产有关的问题	4
1.4 环境化学的范围	5
第二章 能源	6
2.1 引言	6
2.2 热力学研究	8
2.3 矿物燃料	15
2.4 核能	20
2.5 太阳能	27
2.6 地热能	31
2.7 风力和水力资源	33
2.8 能量储存	35
2.9 燃料发电	38
2.10 未来的能源	40
参考文献	42
第三章 大气的组成和特性	49
3.1 引言	49
3.2 大气中的气体组分	50

3.3 大气的历史·····	53
3.4 大气中的颗粒物组分·····	57
3.5 大气范围及其温度和压力的分布·····	60
3.6 大气环流·····	64
参考文献·····	69

第四章 能源和气候·····75

4.1 地球上的能量平衡·····	75
4.2 地球的气候史·····	83
4.3 全球性气候变化的原因·····	86
4.4 区域性气候·····	91
4.5 温度逆增·····	94
参考文献·····	99

第五章 石油烃和煤·····102

5.1 引言·····	102
5.2 石油的性质·····	103
5.3 石油在内燃机中的应用·····	105
5.4 石油馏分的化学转化·····	108
5.5 石油及其某些衍生物的环境效应·····	111
5.6 海洋中原油和烃的由来·····	124
5.7 原油对海洋的影响·····	127
5.8 大气中烃和其它化合物的由来·····	128
5.9 煤·····	135
参考文献·····	138

第六章 肥皂和洗涤剂·····144

6.1 引言·····	144
6.2 肥皂和洗涤剂的性质·····	145

6.3	肥皂的合成	145
6.4	洗涤剂的合成	146
6.5	烃、肥皂和洗涤剂的代谢作用	152
6.6	可生物降解的有机化合物的环境效应	155
	参考文献	156
第七章 农药、多氯联苯和其它有机氯化物		158
7.1	引言	158
7.2	氯化有机化合物化学	161
7.3	多氯联苯	168
7.4	滴滴涕	170
7.5	林丹	177
7.6	多氯环戊二烯衍生物	179
7.7	2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)和2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-T)	182
7.8	有机氯化物的长期效应	187
7.9	氯化烃的全球分布	188
7.10	有机磷杀虫剂	189
7.11	其它常用农药	197
	参考文献	201
第八章 第三代昆虫防治		213
8.1	引言	213
8.2	信息素和吸引剂	213
8.3	保幼激素和蜕皮激素	220
8.4	植物中的抗保幼激素	224
8.5	昆虫捕食者——病毒和细菌	225
8.6	昆虫绝育	227
8.7	害虫的综合防治	229
	参考文献	230

第九章 光化学原理	235
9.1 引言	235
9.2 光化学原理和光吸收	236
9.3 热过程动力学	242
9.4 光化学过程动力学	245
9.5 原子光谱能态的含义	247
9.6 光吸收的物理效应	257
参考文献	261
第十章 大气光化学	262
10.1 引言	262
10.2 高空大气中的光化学反应	262
10.3 低空大气中的光化学——光化学烟雾	275
参考文献	297
第十一章 生物圈中的光化学	302
11.1 引言	302
11.2 太阳能的人工光化学储存	302
11.3 光合作用和太阳能的生物利用	311
参考文献	321
第十二章 聚合物和塑料	324
12.1 引言	324
12.2 合成聚合物的组成	328
12.3 聚合物的合成	328
12.4 合成聚合物的环境降解	332
12.5 聚合物的环境降解方式	333
参考文献	340

第十三章 水介质中的化学	341
13.1 环境中的水	341
13.2 水中物质的相互作用	343
13.3 酸碱性质	348
13.4 温度和压力对平衡的影响	359
13.5 氧化还原过程	360
13.6 配位化学	363
参考文献	380
第十四章 某些重要元素的环境化学	384
14.1 引言	384
14.2 碳循环、二氧化碳和碳酸盐	387
14.3 硫和硫循环	389
14.4 氮	393
14.5 磷、肥料和富营养化	399
14.6 生物的重要金属和痕量元素	402
参考文献	424
第十五章 天然水系统	432
15.1 水体的组成	432
15.2 典型海洋系统	433
15.3 停留时间	438
15.4 水处理	449
参考文献	447
第十六章 地壳	449
16.1 岩石和矿物	449
16.2 从矿石中回收金属	453

16.3 土壤	463
16.4 非金属矿物产物	470
参考文献	475
 第十七章 环境核化学	 477
17.1 引言	477
17.2 放射性动力学	480
17.3 放射性衰变方式	483
17.4 电离辐射和物质的相互作用	500
17.5 电离辐射剂量测定法	505
17.6 电离辐射对人体的影响	510
17.7 电离辐射自然背景值	515
17.8 环境中的人工电离辐射源	523
17.9 电离辐射下的居民群体	565
参考文献	572

第一章 绪 论

1.1 概述

人类在有气、土、水系统和各类气候条件的地球上演化，已经较好地适应了这种特殊的环境。由于人类的智慧和探索精神，不仅广泛地研究了自己的环境，而且做了许许多多工作来改变它。当然 其它生物也在不断地改变它们的环境，如大树的根能使岩石破裂，现今非洲狩猎场里的象群正在拔掉树木，变森林为草地。但是没有任何生物能像人类这样迅速而又多方面地改变他们的环境。人类也有改变环境使自己无法生存的可能性，正如非洲的象在小范围内所做的那样，因为象不可能知道停止毁灭它们赖以生存的森林，但是人类应该能够知道他们的环境和所引起的许多问题。

在面临的许多问题中，人类必须解决的极其重要的问题之一，是在继续发展以科学技术为基础的文明的同时，如何不损害人类赖以生存和发展的环境。环境是复杂的，组成环境的各部分之间的相互关系是微妙的，有时甚至是难以想象的，如在一个地方出了问题，可能产生深远的影响。环境也是有限的（因此，我们用一个词“航天地球飞船”来表示）。正因为这样，任何事物在发生重大的环境变化之前，都必定有一个耐受极限。现代社会给环境造成了极大的压力，许多环境问题之所以发生，往往是由于事先不知道这些极限是什么。

在本书中，我们将用环境这个词来表示人类赖以生存的范围

的物质大气-水-土，这种环境基本上是个物理化学系统。人类的整个环境还包括文化和美学部分，在此我们不予考虑。尽管物理化学系统对生命的影响以及生物对物理化学环境的影响属于生态学（研究生物与环境相互影响的学科），这里我们对它也不进行深入研究。

与“环境”密切相关的是“污染”。污染物是什么东西构成的不易给出明确的定义。人们倾向于把这个词与进入环境，特别对生物造成有害影响的人造物质联系起来。例如，燃烧含硫燃料生成的 SO_2 ，或者燃烧烃化合物产生的烟雾等。然而，有些“污染物”甚至在人类出现以前就已存在，有时数量还相当大。我们认为，“污染物”是指不正常存在或者是浓度大大超过正常量的物质。虽然对环境的讨论必须考虑污染，但这不是主要目的。相反，我们关心的是对物理化学环境性质起决定作用的化学原理以及它与各方面的相互关系。

通常，人类与环境化学和污染紧密相连的两种活动是废物处理和能源生产。这两种活动中有关化学方面的问题将在下面研究，某些评论只是对问题作了一般介绍。

1.2 废物处理

环境系统代表着极大量的物质： 5×10^{18} 千克空气与 1.5×10^{18} 米³的水。总的说来，有相当大量的其它物质可扩散到大气和水体之中，因此，长期以来大气和水体都被用于废物处理。有时候是直接处理的，有时候是在部分降解如焚化后，再处理。这种处理，部分地是根据稀释原理，当废弃物充分稀释后，它不会引起人们的注意，甚至检测不出来。另外，污染物还可通过各种化学的和生物的反应发生降解，使之成为环境的普通成分，例如有机物质的化学降解可转化为 CO_2 与 H_2O 。

这种稀释处理法原则上要求是无害的，但在实际上有几个因素必须考虑。第一是混合问题。当某物质最后稀释合乎要求时，由于均匀混合难于瞬间完成，局部浓度可能相当高。在特定区域内，因人口增长或工业发展，污染源越来越多，废物处理日益迫切时，在连续混合或是天然混合效率低的情况下，欲避免局部过量现象是相当困难的。第二个重要的因素是废物的降解速度。显然，如果环境某区域内的物质移出速度小于进入速度，这种物质的浓度最后将达到不能容许的程度，许多现代化学产品就是这样的情况，例如某些农药和塑料，它们分解为普通环境成分的速度极其缓慢，因而收集在渣滓中使其隔离。否则，当这些物质不断增加、浓度升高时，稀释和混合过程的结果，就会导致全球性污染。第七章讨论的滴滴涕（DDT）和多氯联苯（PCBs）就是著名的例子。其它如塑料废物在公海上大量出现时，也应该同样予以关注。

稀释处理法的第三个问题是，污染物浓度多大才不会产生有害的影响。通常这是难于回答的，因为一方面有害的影响表现出来可能很慢，需要统计大量数据才能看出，另一方面在许多情况下，还必须考虑 1ppm 以下的浓度范围，这个含量确实很低，通常受到检测方法的限制。然而，各种物质的自然富集过程所达到的含量，可大大超过在小部分污水沟均匀混合后的含量（例如，食物链中的 DDT 与汞）。最后，协同效应也可能起作用，即两种或两种以上物质以一定浓度单独存在时是无害的，但混在一起后可能很有害。

掩埋处理是一种不同于稀释的方法。一般说来，掩埋不是把污染物降解成为无害物质，而是把它有选择地存放在一定地点，这种处理法对剧毒物或放射性废物特别重要。但是，有害成分会从处理地点浸出，对地下水造成污染，或者从土壤中抽取上来，浓集在植物中，这些都明显地与处理方法有关。

海洋中不溶性废物的处理也是依靠离析原理。固体废物受海水冲击而将有害成分浸入水中。装液体废物的桶或其它容器可能被腐蚀而泄漏,造成对生物环境的污染。洋流也会以意想不到的方式把这些废物扩散开去,如纽约市的污水淤泥就是这样被扩散到大西洋中去的。

很显然,对废物处理问题的理解,应该懂得物理过程(如混合)、化学过程(如降解反应)、废物的化学反应及其产物与环境的关系、生物过程、气象过程、地质学和海洋学等等知识。为了弄懂废物处理和一般环境问题,必须对所有这些领域和它们之间的相互关系进行科学探讨。本书将讨论某些与此有关的化学问题。

1.3 与能源生产有关的问题

能源生产是现代人类的主要活动,它引起了许多环境问题。其中的一些问题是与获得能源本身有关的(例如,酸性矿物的排水,油的溢流),另一些与能源的生产步骤有关(例如,燃烧的副产物如 CO 、 SO_2 , 不完全燃烧的烃化合物,氮氧化合物),还有一些由废物处理所引起的问题(例如,核裂变产物)。任何将热能转换为机械能的装置(例如,透平机),其热能转换的百分率取决于进入与离开装置的两个温度之差。对这些温度的限制,既限制了转换效率,也导致余热的消耗,因为排出物质的温度事实上不等于周围的温度,这就产生了热污染问题。要提高效率就希望用尽可能高的输入温度(例如,用燃烧室的温度),这种作法的本身就产生了二次污染问题,例如促进氮氧化物的产生,有关能源问题将在第二章中加以讨论。

1.4 环境化学的范围

在我们周围世界上发生的几乎所有事情，都可归入“环境化学”这个总的课题。各种化学反应不断地发生在大气、海洋、湖泊与河流中，也发生在整个生物界，甚至地壳之下。情况相当复杂，这些反应的发生完全不依赖于人的活动，后者使问题更加复杂化了。

为了研究环境问题，我们不仅要知道有那些物质正被有意地或者无意地释放到环境中去，而且还要知道这些物质经历什么过程。更重要的是，我们还要懂得构成这些过程的一般原理，以便对新的有关物质可能产生的影响作出恰当的预测。此外，我们还必须懂得构成自然环境过程的基本原理，以便预先采取措施，防止它干扰人类的活动。由于本书的重点是化学，因此有关环境过程的基本化学原理是重点。然而，生物学、气象学、海洋学和其它领域的知识对全面了解环境也是相当重要的。为了研究的方便，我们虽然分课题讨论，但是切莫忘记公众对环境问题看法的首要原则：“一切事物都是相互联系的”。

第二章 能 源

2.1 引言

近年来美国的能量流程如图2-1所示。除油的输入和总能量消耗增长之外，图中显现出的能量变化相当小。本章利用图2-1可以引出许多十分重要的结论。在能量图上，由表示能源的左侧开始，石油、煤和天然气等矿物燃料占有巨大优势，这些能源不仅数量有限，而且需经漫长的地质年代才能形成，用完了无法弥补。仅此一点就可看出，怎样最有效地使用这些能源，对我们来说何等重要。这些能源中的某些物质，特别是石油，除了它是有价值的燃料之外，还是有价值的化工原料。

就能量使用效率而言，由图2-1右边可以看出，总能量输入中大约50%都变成了“废弃能量”。这种“废弃能量”，按某些主要科学定律，特别是热力学第二定律（见第2.2.1节）的推论，常常是不可避免的。这种“废弃热能”是废弃掉还是进一步利用，如住宅取暖、加热工件或给高温化学反应供热等等，取决于许多因素。如果我们总是希望有效地利用能量，那就必须找到一些能把现今的许多“废弃能量”转换成有用热能的方法。例如，有人曾经建议，利用核电站的废热来加热一些较大的封闭区间，用这种区间作温室，可培育出热带水果，如佛蒙特州的香蕉等等。

今天，电能的利用效率特别低，不仅发电过程中存在着“废弃热能”，而且在住宅、商业及工业的用电过程中也存在“废弃热能”，在将来，应当有可能采用热损极低的方法来生产电能，但