

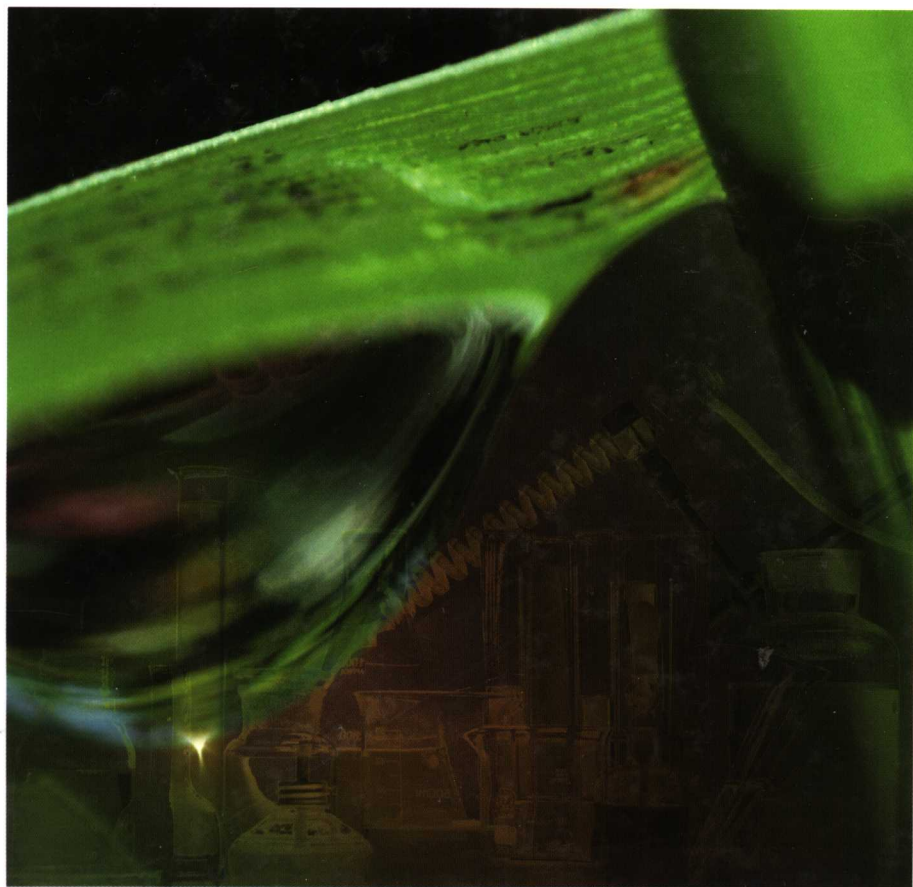
“十五”国家重点图书

化学进展丛书

# 环境化学进展

Advances in Environmental Chemistry

戴树桂 主编



化学工业出版社  
化学与应用化学出版中心

“十五”国家重点图书

化学进展丛书

# 环境化学进展

戴树桂 主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

环境化学进展/戴树桂主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6  
(化学进展丛书)  
ISBN 7-5025-7302-X

I. 环… II. 戴… III. 环境化学-研究-进展  
IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 062961 号

---

“十五”国家重点图书

化 学 进 展 丛 书

**环 境 化 学 进 展**

戴树桂 主编

责任编辑: 梁 虹 成荣霞

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 李 林

封面设计: 郑小红

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 34 $\frac{3}{4}$  字数 696 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7302-X

定 价: 72.00 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

# 序

进入 21 世纪后,人类对化学世界的探索和认识不断向新的深度和广度延伸和拓展,化学学科的发展将迎来新的飞跃,它必将对人类社会的进步产生更大影响。

近 20 多年来,我国化学研究的发展取得了显著成绩,正步入最好的发展时期。化学研究整体水平明显提升,2002 年 SCI 论文数量已居世界第三位,论文引用率也在快速增长。我国已组成了具有相当规模的老、中、青相结合的科研人员队伍,建立了上百个国家和部门重点实验室,涌现出一批能与国际化学界对话的研究群体。当然,我们清醒地认识到,与国际先进水平以及国家经济社会持续快速发展的需求相比,我们仍存在着不小差距,面临着极大挑战。在今后 20 年,我国化学应大幅度提高自主创新能力,加快提高综合实力,这样才有可能跻身于化学大国的前列。

为了实现上述目标,中国的化学界和出版界都在努力做出新的贡献,化学工业出版社推出的这套《化学进展丛书》就是这种努力的一个部分。“丛书”从化学发展趋势和国家持续发展的需求出发,选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者广泛关注的重要研究领域,组织编写并出版《化学学科进展》、《化学生物学进展》、《功能材料化学进展》、《结构材料化学进展》、《能源化学进展》、《环境化学进展》、《天然产物化学进展》、《药物化学进展》、《海洋化学进展》、《地球化学进展》等十本书。希望该“丛书”的出版有助于科研工作者更多地了解和掌握相关学科和领域的发展现状与未来,能对开展创新性研究工作有所指导;同时也希望“丛书”有助于青年学生增长更多的近代化学知识,以适应时代的需求。

为本“丛书”撰稿的专家学者以无私的奉献精神,付出了辛勤的劳动,在此对他们表示衷心的感谢。化学工业出版社的编辑同志认真审阅、精心编排和修改,做了大量工作,在此对他们一并表示诚挚的谢意。

朱道本

2005 年 3 月

# 前 言

由朱道本院士组织的《化学进展丛书》，其编写目的是以化学为主线，贯穿相关学科领域，主要介绍化学各相关分支学科的前沿动态、研究重点和重要应用，旨在使从事化学及相关学科领域的科技工作者能够准确、直接地了解化学及其相关学科的发展趋势和动态，研究方向和方法，涉及领域及增长点等，以便他们在确定研究课题、学科融合和解决实际问题时有所参考，同时宣传化学学科及其在科技发展中的作用和地位。

环境化学是在化学科学的理论和方法基础上发展起来的，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。它是一门研究有害化学物质在环境介质中的存在、特性、行为、效应及其控制原理和方法的科学。它既是环境科学的核心组成部分，也是化学科学的一个新的重要分支。

1992年联合国在巴西里约热内卢召开的“环境与发展”大会上，可持续发展的战略方针为世界各国元首一致认定。在从20世纪末到21世纪初的十余年间，多种高新技术迅速发展，在学科交叉与融合的过程中，环境化学也获得了十分显著的进步。

《环境化学进展》是《化学进展丛书》中的一册，按照“丛书”的指导思想，其特点如下：

① 不求学科体系完整，以专题形式编写。

② 所选专题既体现当前本学科领域的国际前沿热点，又适当结合我国国情的某些研究方向和成果。

③ 表面上未出现分支学科的名目，如大气环境化学，水环境化学，土壤环境化学，环境分析化学，重金属和有机污染物环境化学，理论环境化学，以及污染防治化学等。然而，所选专题实际上反映了以上各分支学科领域的重要问题，共纳入20个专题。

④ 邀请的参编者以中青年专家为主，老中青结合，基本都是在相应研究领域中有较深造诣者。

书中内容新颖，材料翔实，图文并茂，并提供了相应的最新参考文献。

本书适合从事环境化学及相关学科领域的科研工作者、高校教师、研究生以及相关科技管理部门有关人员阅读和参考。

编写过程中得到了化学工业出版社领导以及相关编辑的大力支持和帮助，特此致谢。

科学技术迅猛发展，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

戴树桂

2005年6月

# 目 录

|                                 |            |           |
|---------------------------------|------------|-----------|
| <b>第 1 章 城市与区域大气复合污染</b>        | <b>朱彤</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1 引言                          |            | 1         |
| 1.2 大气复合污染的特征                   |            | 2         |
| 1.2.1 大气氧化性与氧化剂                 |            | 3         |
| 1.2.2 大气细颗粒物                    |            | 4         |
| 1.2.3 大气污染的非线性特征及数值模拟           |            | 5         |
| 1.2.4 大气复合污染的特征观测               |            | 6         |
| 1.3 表面多相反应与大气复合污染的形成机制          |            | 7         |
| 1.3.1 气态物种向细颗粒物的转化              |            | 7         |
| 1.3.2 细颗粒物作为大气的氧化剂              |            | 7         |
| 1.3.3 小分子气态物种在颗粒物表面的反应          |            | 8         |
| 1.3.4 细颗粒物与大气氧化剂的协同效应           |            | 9         |
| 1.3.5 大气复合污染形成机制研究的实验室手段        |            | 9         |
| 1.3.6 大气多相复合化学反应的发展方向           |            | 10        |
| 1.4 大气复合污染的健康效应                 |            | 12        |
| 1.5 大气复合污染的调控原理                 |            | 14        |
| 1.6 城市群大气污染                     |            | 16        |
| 参考文献                            |            | 17        |
| <b>第 2 章 环境空气气溶胶化学</b>          | <b>白志鹏</b> | <b>18</b> |
| 2.1 引言                          |            | 18        |
| 2.2 基于组成特征的大气颗粒物排放源分类方法         |            | 20        |
| 2.2.1 建立污染源化学成分谱的方法             |            | 21        |
| 2.2.2 大气颗粒物排放源分类                |            | 21        |
| 2.3 样品的采集及处理                    |            | 22        |
| 2.3.1 源样品采集原则                   |            | 22        |
| 2.3.2 代表性源样品采集技术的新进展            |            | 23        |
| 2.4 源与受体样品化学组分的分析技术             |            | 24        |
| 2.4.1 热解电化学测碳法                  |            | 25        |
| 2.4.2 热光反射测碳法                   |            | 25        |
| 2.5 气溶胶的化学成分谱                   |            | 27        |
| 2.5.1 污染源排放的气溶胶与环境空气中的气溶胶成分表示方法 |            | 27        |
| 2.5.2 颗粒物源成分谱的实例                |            | 28        |
| 2.5.3 源与受体颗粒物成分谱的数据             |            | 32        |

|            |                                        |                         |
|------------|----------------------------------------|-------------------------|
| 2.6        | 颗粒物来源解析技术的发展 .....                     | 32                      |
| 2.6.1      | 我国大气颗粒物污染状况及治理中存在的问题 .....             | 32                      |
| 2.6.2      | 大气颗粒物源解析技术的提出及发展过程 .....               | 33                      |
| 2.6.3      | 化学质量平衡 (CMB) 受体模型 .....                | 34                      |
| 2.6.4      | 二重源解析技术 .....                          | 36                      |
| 2.6.5      | 二次颗粒物的浓度及来源解析 .....                    | 37                      |
| 2.6.6      | 源贡献值分析 .....                           | 39                      |
| 2.7        | 我国空气颗粒物中烃类物质的来源解析研究进展 .....            | 43                      |
| 2.7.1      | 空气颗粒物中饱和烃的来源研究 .....                   | 43                      |
| 2.7.2      | 空气颗粒物中多环芳烃的来源研究 .....                  | 44                      |
| 2.7.3      | 小结 .....                               | 45                      |
| 2.8        | 稳定同位素在大气颗粒物载带的污染物来源分析中的应用进展 .....      | 45                      |
| 2.8.1      | 稳定同位素及同位素比值的概念 .....                   | 45                      |
| 2.8.2      | 稳定同位素的分析技术 .....                       | 46                      |
| 2.8.3      | 稳定同位素技术在大气污染物来源分析中的应用 .....            | 46                      |
| 2.8.4      | 应用实例——运用稳定碳同位素技术推测大气颗粒物中的多环芳烃的来源 ..... | 46                      |
| 2.8.5      | 小结 .....                               | 47                      |
| 2.9        | 室内颗粒物暴露的来源解析 .....                     | 48                      |
| 2.10       | 颗粒物与能见度 .....                          | 50                      |
| 2.10.1     | 霾及其重要性 .....                           | 50                      |
| 2.10.2     | 霾 (能见度) 的单位 .....                      | 50                      |
| 2.10.3     | 霾的测量 .....                             | 51                      |
| 2.10.4     | 美国的立法 .....                            | 52                      |
| 2.10.5     | 改善能见度的措施 .....                         | 52                      |
| 2.10.6     | 结论 .....                               | 53                      |
| 2.11       | 结束语 .....                              | 54                      |
|            | 参考文献 .....                             | 54                      |
| <b>第3章</b> | <b>可吸入颗粒物毒性与 Fenton 反应 .....</b>       | <b>王玉秋, 马永民, 戴树桂 57</b> |
| 3.1        | 问题的提出 .....                            | 57                      |
| 3.2        | Fenton 反应机理的研究 .....                   | 60                      |
| 3.2.1      | 回顾历史 .....                             | 61                      |
| 3.2.2      | 实验分析 .....                             | 62                      |
| 3.2.3      | 高价铁化合物的实验考察 .....                      | 65                      |
| 3.2.4      | 理论研究结果 .....                           | 65                      |
| 3.3        | 金属介导 DNA 氧化损伤机制 .....                  | 68                      |
| 3.4        | 金属介导蛋白质氧化损伤机制 .....                    | 71                      |
| 3.5        | 金属介导脂质过氧化 .....                        | 72                      |
| 3.6        | 结束语 .....                              | 73                      |

|                                                 |                    |
|-------------------------------------------------|--------------------|
| 参考文献 .....                                      | 74                 |
| <b>第4章 化学生态物质与环境保护和污染修复 .....</b>               | <b>庄源益, 钟远 77</b>  |
| 4.1 引言 .....                                    | 77                 |
| 4.2 植物化感作用 .....                                | 78                 |
| 4.2.1 概述 .....                                  | 78                 |
| 4.2.2 化感物质 .....                                | 79                 |
| 4.2.3 化感作用的应用 .....                             | 81                 |
| 4.3 信息素 .....                                   | 85                 |
| 4.3.1 昆虫信息素研究的发展过程 .....                        | 85                 |
| 4.3.2 信息素的分类 .....                              | 86                 |
| 4.3.3 信息素产生与释放的影响因素 .....                       | 88                 |
| 4.3.4 昆虫信息素的应用 .....                            | 89                 |
| 4.3.5 昆虫信息素应用存在的问题与展望 .....                     | 91                 |
| 4.4 诱导型污染修复 .....                               | 92                 |
| 4.4.1 植物的根分泌物及其作用 .....                         | 92                 |
| 4.4.2 次生代谢物与诱导物 .....                           | 94                 |
| 4.4.3 诱导物与污染修复 .....                            | 95                 |
| 4.4.4 展望 .....                                  | 97                 |
| 参考文献 .....                                      | 98                 |
| <b>第5章 饮用源水中砷的去除技术进展 .....</b>                  | <b>陈甫华 100</b>     |
| 5.1 引言 .....                                    | 100                |
| 5.2 As(Ⅲ) 的氧化技术 .....                           | 101                |
| 5.2.1 必要性 .....                                 | 101                |
| 5.2.2 化学氧化剂氧化 .....                             | 101                |
| 5.2.3 阳光催化氧化 .....                              | 101                |
| 5.3 砷的去除技术 .....                                | 102                |
| 5.3.1 混凝技术 .....                                | 102                |
| 5.3.2 吸附技术 .....                                | 105                |
| 5.3.3 离子交换技术 .....                              | 111                |
| 5.3.4 膜技术 .....                                 | 112                |
| 5.4 小结 .....                                    | 115                |
| 参考文献 .....                                      | 116                |
| <b>第6章 有机污染土壤修复新技术与土壤-污染物不可逆作<br/>用过程 .....</b> | <b>孙红文, 李阳 119</b> |
| 6.1 有机污染土壤修复新技术 .....                           | 119                |
| 6.1.1 引言 .....                                  | 119                |
| 6.1.2 植物修复 .....                                | 120                |
| 6.1.3 深度氧化 .....                                | 125                |

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| 6.1.4 湿式氧化 .....                   | 130                 |
| 6.2 土壤-污染物不可逆作用过程 .....            | 134                 |
| 6.2.1 引言 .....                     | 134                 |
| 6.2.2 污染物在土壤中的锁定现象 .....           | 136                 |
| 6.2.3 污染物在土壤中的吸附/脱附行为 .....        | 139                 |
| 6.2.4 影响土壤中有机污染物环境有效性的因素 .....     | 140                 |
| 6.2.5 土壤中有机污染物环境有效性的研究手段 .....     | 142                 |
| 参考文献 .....                         | 144                 |
| <b>第7章 有机膨润土及其在环境污染控制和修复中的</b>     |                     |
| <b>应用 .....</b>                    | <b>朱利中, 陈宝梁 148</b> |
| 7.1 膨润土和有机膨润土 .....                | 149                 |
| 7.1.1 膨润土 .....                    | 149                 |
| 7.1.2 有机膨润土 .....                  | 150                 |
| 7.2 膨润土和改性膨润土在废水处理中的应用 .....       | 157                 |
| 7.3 有机膨润土吸附处理有机废水的机理及应用 .....      | 159                 |
| 7.3.1 单阳离子有机膨润土 .....              | 159                 |
| 7.3.2 双阳离子有机膨润土 .....              | 163                 |
| 7.3.3 阴-阳离子有机膨润土 .....             | 166                 |
| 7.4 有机膨润土吸附处理有机废气的机理和应用 .....      | 169                 |
| 7.4.1 有机膨润土对苯蒸气的吸附去除作用 .....       | 169                 |
| 7.4.2 CPC-有机膨润土对 VOCs 的吸附作用 .....  | 172                 |
| 7.5 有机黏土在污染环境修复中的应用 .....          | 175                 |
| 7.5.1 固定-微生物降解相结合的方法 .....         | 175                 |
| 7.5.2 固定-洗脱相结合的方法 .....            | 176                 |
| 7.5.3 土地填埋防渗材料添加剂 .....            | 177                 |
| 7.6 有机膨润土回收利用的方法 .....             | 177                 |
| 7.6.1 回收利用 .....                   | 177                 |
| 7.6.2 联合使用 .....                   | 177                 |
| 7.6.3 多次重复吸附 .....                 | 178                 |
| 7.6.4 化学与生物回收 .....                | 178                 |
| 参考文献 .....                         | 178                 |
| <b>第8章 形态分析、分级分析和土壤中重金属元素的生物可给</b> |                     |
| <b>性研究 .....</b>                   | <b>单孝全, 张淑贞 181</b> |
| 8.1 形态分析与分级分析 .....                | 181                 |
| 8.1.1 形态分析与分级分析的定义 .....           | 181                 |
| 8.1.2 形态分析的分类 .....                | 181                 |
| 8.1.3 实验操作定义的分级提取(或萃取) .....       | 182                 |
| 8.1.4 金属有机化合物分析 .....              | 184                 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 8.1.5 自由金属离子的分析测定 .....                 | 185 |
| 8.1.6 生物体中的金属有机化合物、植物螯合肽和金属硫蛋白的分析 ..... | 186 |
| 8.1.7 土壤表面的形态分析 .....                   | 187 |
| 8.1.8 植物根表面的形态分析 .....                  | 190 |
| 8.1.9 超积累植物中元素的存在形态 .....               | 191 |
| 8.2 生物可给性 .....                         | 192 |
| 8.2.1 自由离子活性模型 .....                    | 192 |
| 8.2.2 同位素稀释交换 .....                     | 194 |
| 8.2.3 薄层梯度扩散 .....                      | 195 |
| 8.2.4 相关性分析 .....                       | 196 |
| 8.2.5 基于植物根际过程的生物可给性方法 .....            | 197 |

|            |     |
|------------|-----|
| 参考文献 ..... | 206 |
|------------|-----|

## 第9章 砷和汞的生物地球化学循环 ..... 蔡勇, 刘广良 209

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 9.1 引言 .....    | 209 |
| 9.1.1 概述 .....  | 209 |
| 9.1.2 砷 .....   | 210 |
| 9.1.3 汞 .....   | 212 |
| 9.2 形态和转化 ..... | 214 |
| 9.2.1 砷 .....   | 214 |
| 9.2.2 汞 .....   | 220 |
| 9.3 归趋和迁移 ..... | 232 |
| 9.3.1 砷 .....   | 232 |
| 9.3.2 汞 .....   | 236 |

|            |     |
|------------|-----|
| 参考文献 ..... | 238 |
|------------|-----|

## 第10章 环境中的有机锡化合物研究进展

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| ..... 孙红文, 戴树桂, 黄国兰                | 247 |
| 10.1 引言 .....                      | 247 |
| 10.2 人体暴露途径 .....                  | 248 |
| 10.3 环境样品中有机锡化合物的分析方法 .....        | 250 |
| 10.4 有机锡化合物在水环境中的多介质行为研究 .....     | 253 |
| 10.4.1 有机锡化合物在水环境中的精细形态及理化性质 ..... | 253 |
| 10.4.2 有机锡化合物在水-沉积物分配行为的研究 .....   | 253 |
| 10.4.3 有机锡化合物的生物积累 .....           | 256 |
| 10.4.4 有机锡化合物在水环境多介质中的降解 .....     | 258 |
| 10.4.5 无机锡的甲基化 .....               | 259 |
| 10.4.6 在水环境多介质中的其他研究 .....         | 259 |
| 10.5 有机锡化合物对水生生物的毒理学研究 .....       | 260 |
| 10.5.1 有机锡化合物对水生生物的毒性 .....        | 260 |

|                                          |                                    |                     |
|------------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| 10.5.2                                   | 有机锡化合物对水生生物的内分泌干扰性 .....           | 261                 |
| 10.5.3                                   | 有机锡化合物的定量结构-毒性相关关系 (QSAR) 研究 ..... | 263                 |
| 10.5.4                                   | 有机锡污染的环境生物标志物研究 .....              | 263                 |
| 参考文献 .....                               |                                    | 264                 |
| <b>第 11 章 稀土元素的环境化学行为及生态效应研究进展</b> ..... |                                    | 王晓蓉 268             |
| 11.1                                     | 稀土元素存在形态与生物可利用性研究 .....            | 268                 |
| 11.1.1                                   | 土壤稀土元素存在形态的方法研究 .....              | 268                 |
| 11.1.2                                   | 稀土元素在植物体内的存在形态 .....               | 270                 |
| 11.2                                     | 稀土元素在土壤界面的传输过程和迁移转化模型 .....        | 271                 |
| 11.2.1                                   | 稀土元素在土壤界面的传输过程 .....               | 271                 |
| 11.2.2                                   | 稀土元素在土壤中的迁移、转化模型 .....             | 272                 |
| 11.3                                     | 土壤腐殖质与稀土元素的配合作用及对生物可利用性的影响 .....   | 273                 |
| 11.3.1                                   | 腐殖酸与稀土的配合作用 .....                  | 273                 |
| 11.3.2                                   | 腐殖酸对土壤中稀土元素形态的影响 .....             | 275                 |
| 11.3.3                                   | 富里酸与稀土元素的配位作用 .....                | 276                 |
| 11.4                                     | 环境条件对稀土元素迁移及生物可利用性的影响 .....        | 277                 |
| 11.4.1                                   | 添加配体对稀土生物可利用性的影响 .....             | 278                 |
| 11.4.2                                   | pH 和 Eh 对土壤中稀土形态和稀土迁移转化的影响 .....   | 280                 |
| 11.5                                     | 稀土元素的分馏作用 .....                    | 281                 |
| 11.5.1                                   | 表征稀土分馏作用的指标 .....                  | 281                 |
| 11.5.2                                   | 土壤中稀土的分馏作用 .....                   | 282                 |
| 11.5.3                                   | 稀土元素在红壤-小麦生态系统中的分馏作用及影响因素 .....    | 282                 |
| 11.6                                     | 稀土元素在水生生态系统中的迁移及生态效应 .....         | 283                 |
| 11.6.1                                   | 小球藻对稀土元素的富集作用 .....                | 283                 |
| 11.6.2                                   | 稀土元素在鱼体中的生物富集作用 .....              | 284                 |
| 11.6.3                                   | 稀土元素在水体食物链生物中迁移的模拟研究 .....         | 285                 |
| 11.6.4                                   | 稀土元素在富营养化水体中的归趋 .....              | 286                 |
| 11.7                                     | 稀土的生物学效应与生态安全研究 .....              | 286                 |
| 11.7.1                                   | 稀土的生物学效应研究 .....                   | 286                 |
| 11.7.2                                   | 稀土对土壤微生物及其生态功能的影响 .....            | 287                 |
| 11.7.3                                   | 稀土农用的生态安全研究 .....                  | 287                 |
| 参考文献 .....                               |                                    | 288                 |
| <b>第 12 章 环境中的持久性有机污染物</b> .....         |                                    | 余刚, 周霞, 黄俊, 张祖麟 291 |
| 12.1                                     | 水环境中的 POPs .....                   | 292                 |
| 12.1.1                                   | 水相中的 POPs .....                    | 292                 |
| 12.1.2                                   | 沉积物中的 POPs .....                   | 301                 |
| 12.2                                     | 大气环境中的 POPs .....                  | 309                 |
| 12.2.1                                   | 气相中的 POPs .....                    | 309                 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 12.2.2 颗粒物中的 POPs .....   | 317 |
| 12.3 土壤环境中的 POPs .....    | 319 |
| 12.3.1 有机氯农药 .....        | 319 |
| 12.3.2 PCBs .....         | 322 |
| 12.3.3 PCDD/Fs .....      | 323 |
| 12.4 生物体内的 POPs .....     | 325 |
| 12.4.1 水生生物体内的 POPs ..... | 326 |
| 12.4.2 陆生生物体内的 POPs ..... | 330 |
| 12.5 人体中的 POPs .....      | 333 |
| 12.5.1 有机氯农药 .....        | 333 |
| 12.5.2 PCBs .....         | 336 |
| 12.5.3 PCDD/Fs .....      | 337 |
| 参考文献 .....                | 339 |

## 第 13 章 环境内分泌干扰物..... 时国庆, 江桂斌 346

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 13.1 环境内分泌干扰物的概念 .....             | 346 |
| 13.2 环境内分泌干扰物对人类及野生动物的影响 .....     | 348 |
| 13.2.1 环境内分泌干扰物对人类健康的影响 .....      | 348 |
| 13.2.2 环境内分泌干扰物对野生动物的影响 .....      | 350 |
| 13.3 环境内分泌干扰物的作用机制 .....           | 353 |
| 13.3.1 与核受体的相互作用 .....             | 353 |
| 13.3.2 对激素代谢的影响 .....              | 354 |
| 13.3.3 对激素受体数量的影响 .....            | 354 |
| 13.3.4 对激素的合成、储存、释放、运输、清除的影响 ..... | 354 |
| 13.4 内分泌干扰效应的研究方法 .....            | 355 |
| 13.4.1 体内实验 .....                  | 355 |
| 13.4.2 体外实验 .....                  | 357 |
| 13.4.3 EDSTAC 内分泌干扰活性筛选研究方案 .....  | 361 |
| 13.5 环境内分泌干扰物研究展望 .....            | 361 |
| 参考文献 .....                         | 363 |

## 第 14 章 手性物质对映选择性环境行为的实验室研究

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| ..... 张智超, 李朝阳                                     | 367 |
| 14.1 在对映体水平上研究手性污染物环境问题的必要性 .....                  | 367 |
| 14.2 手性物质对映选择性降解的动力学模型 .....                       | 368 |
| 14.3 实验控制条件下手性物质在环境介质中对映选择性降解和手性构型<br>稳定性的研究 ..... | 370 |
| 14.3.1 土壤、活性污泥和底泥 .....                            | 370 |
| 14.3.2 植物 .....                                    | 373 |
| 14.3.3 水体 .....                                    | 374 |

|                                                   |                |
|---------------------------------------------------|----------------|
| 14.3.4 动物 .....                                   | 375            |
| 14.4 展望 .....                                     | 376            |
| 参考文献 .....                                        | 377            |
| <b>第 15 章 复合污染问题与多介质多界面环境行为</b> .....             | <b>戴树桂 380</b> |
| 15.1 复合污染与多介质多界面环境行为研究的重要意义 .....                 | 380            |
| 15.1.1 复合污染问题的提出 .....                            | 380            |
| 15.1.2 复合污染物的多介质多界面环境行为研究的意义 .....                | 381            |
| 15.2 复合污染与多介质多界面环境行为涉及的一些基础理论问题 .....             | 383            |
| 15.2.1 环境中污染物的平衡分配 .....                          | 384            |
| 15.2.2 污染物在土壤、沉积物中的不可逆吸附及其生物可利用性 .....            | 389            |
| 15.3 国内外研究现状和最新进展 .....                           | 392            |
| 15.3.1 关于复合污染的研究 .....                            | 392            |
| 15.3.2 污染物多介质多界面环境行为 .....                        | 393            |
| 15.3.3 典型研究举例 .....                               | 396            |
| 15.4 复合污染物多介质多界面环境行为研究中的挑战性问题 .....               | 400            |
| 参考文献 .....                                        | 401            |
| <b>第 16 章 环境界面化学进展</b> .....                      | <b>潘纲 403</b>  |
| 16.1 环境污染物在界面上的形态、活性和移动性 .....                    | 404            |
| 16.1.1 分子环境科学与同步辐射测定技术 .....                      | 404            |
| 16.1.2 环境界面吸附微观机理研究的若干进展 .....                    | 405            |
| 16.2 有机污染物在环境界面上的吸附-解吸机理 .....                    | 414            |
| 16.2.1 线性分配吸附作用 .....                             | 415            |
| 16.2.2 非线性表面吸附与分配吸附联合作用 .....                     | 415            |
| 16.2.3 有机物的不可逆吸附 .....                            | 417            |
| 16.2.4 有机物吸附动力学模型 .....                           | 419            |
| 16.2.5 固体浓度效应 .....                               | 421            |
| 16.3 亚稳平衡态吸附 (MEA) 理论的发展 .....                    | 422            |
| 16.3.1 MEA 理论的基本原理 .....                          | 422            |
| 16.3.2 MEA 吸附等温式 .....                            | 424            |
| 16.3.3 固体浓度效应吸附等温式 .....                          | 424            |
| 16.3.4 亚稳平衡态系数 $K_{me}$ 与两种 MEA 状态之间的热力学关系式 ..... | 425            |
| 16.3.5 MEA 理论的宏观实验验证: 固体浓度效应的物理化学根源 .....         | 426            |
| 16.3.6 MEA 状态和吸附可逆性的分子水平直接测定: MEA 不等式的微观验证 .....  | 427            |
| 16.3.7 表面吸附中的初始溶质浓度效应 .....                       | 429            |
| 16.3.8 循环温度扫描吸附-解吸技术研究 MEA 吸附状态的宏观可逆性 .....       | 430            |
| 16.3.9 量子化学计算定量预测 MEA 吸附状态 .....                  | 431            |
| 16.3.10 MEA 吸附对有机污染物光催化降解的影响 .....                | 432            |
| 16.3.11 MEA 理论在宏观环境中的应用: 颗粒物在磷循环中的两性作用原理 .....    | 433            |

|                                                        |                          |
|--------------------------------------------------------|--------------------------|
| 参考文献 .....                                             | 435                      |
| <b>第 17 章 有机污染物定量结构-活性关系研究进展 .....</b>                 | <b>王连生, 王晓栋 440</b>      |
| 17.1 概述 .....                                          | 440                      |
| 17.2 结构-活性关系研究中的量子化学方法 .....                           | 441                      |
| 17.2.1 量子化学参数在结构-活性关系中的应用 .....                        | 441                      |
| 17.2.2 前线轨道理论在 QSAR 中的应用 .....                         | 445                      |
| 17.2.3 理论线性溶剂化能模型的应用 .....                             | 447                      |
| 17.3 三维定量结构-活性关系 (3D-QSAR) .....                       | 450                      |
| 17.3.1 基于分子全息的结构-活性关系 (HQSAR) 技术 .....                 | 451                      |
| 17.3.2 比较分子力场分析 (CoMFA) 理论及应用 .....                    | 453                      |
| 17.4 混合有机污染物的定量结构-活性关系 .....                           | 459                      |
| 17.4.1 有机复合污染的分配规律与混合分配系数 .....                        | 459                      |
| 17.4.2 碎片常数法估算有机污染物的混合分配系数 .....                       | 460                      |
| 17.4.3 有机污染物的联合毒性效应预测 .....                            | 461                      |
| 参考文献 .....                                             | 463                      |
| <b>第 18 章 绿色化学的进展与挑战 .....</b>                         | <b>戴树桂 464</b>           |
| 18.1 绿色化学的诞生和发展简史 .....                                | 464                      |
| 18.1.1 可持续发展战略催生绿色化学 .....                             | 464                      |
| 18.1.2 绿色化学的定义、挑战性和发展简史 .....                          | 466                      |
| 18.2 绿色化学的理论基础 .....                                   | 469                      |
| 18.2.1 绿色化学的 12 条原理 .....                              | 469                      |
| 18.2.2 绿色化学的一些主要内容 .....                               | 470                      |
| 18.3 绿色化学的进展 .....                                     | 472                      |
| 18.3.1 绿色化学的主要研究方向和成果 .....                            | 472                      |
| 18.3.2 绿色化学与绿色工程 .....                                 | 478                      |
| 18.4 绿色化学的前景展望 .....                                   | 480                      |
| 参考文献 .....                                             | 486                      |
| <b>第 19 章 难分解有机污染物的光催化降解 .....</b>                     | <b>赵进才, 陈春城, 马万红 487</b> |
| 19.1 有机污染物半导体光催化降解 .....                               | 488                      |
| 19.1.1 可见光半导体光催化降解有毒有机污染物的研究进展 .....                   | 490                      |
| 19.1.2 可见光半导体 $\text{TiO}_2$ 光催化降解有机染料污染物及其机理 .....    | 495                      |
| 19.1.3 有机染料可见光半导体 $\text{TiO}_2$ 光敏化降解其他有机污染物的研究 ..... | 501                      |
| 19.2 难分解有机污染物的 photo-Fenton 降解 .....                   | 502                      |
| 19.2.1 紫外光照射下的均相体系中 photo-Fenton 反应降解有机污染物 .....       | 503                      |
| 19.2.2 可见光照射下的均相体系中 photo-Fenton 反应降解有机染料污染物 .....     | 504                      |
| 19.2.3 异相体系中 photo-Fenton 反应降解有机污染物 .....              | 505                      |
| 19.3 金属配合物活化过氧化氢和分子氧光降解有机污染物 .....                     | 507                      |
| 19.3.1 金属配合物活化过氧化氢光降解有机污染物 .....                       | 507                      |

|                                  |              |
|----------------------------------|--------------|
| 19.3.2 金属配合物活化分子氧光降解有机污染物 .....  | 509          |
| 19.4 无机杂多酸光催化降解有机污染物的研究 .....    | 510          |
| 19.4.1 均相体系中多酸光催化降解有机污染物 .....   | 511          |
| 19.4.2 负载的多酸光催化降解有机污染物 .....     | 512          |
| 参考文献 .....                       | 513          |
| <b>第 20 章 催化超临界水氧化研究进展</b> ..... | 庄源益, 漆新华 516 |
| 20.1 超临界水的特性 .....               | 516          |
| 20.1.1 密度 .....                  | 516          |
| 20.1.2 介电常数 .....                | 517          |
| 20.1.3 离子积 .....                 | 517          |
| 20.1.4 黏度 .....                  | 518          |
| 20.1.5 溶解度 .....                 | 518          |
| 20.2 超临界水氧化原理 .....              | 519          |
| 20.3 (催化) 超临界水氧化技术 .....         | 520          |
| 20.3.1 催化超临界水氧化去除有机废物的效率 .....   | 521          |
| 20.3.2 影响 CSCWO 催化效果的主要因素 .....  | 522          |
| 20.4 (催化) 超临界水氧化反应动力学 .....      | 525          |
| 20.4.1 幂指数方程法 .....              | 525          |
| 20.4.2 反应网络法 .....               | 526          |
| 20.4.3 催化超临界水氧化动力学 .....         | 528          |
| 20.4.4 一些化合物的超临界水氧化反应动力学 .....   | 529          |
| 20.5 (催化) 超临界水氧化反应机理研究 .....     | 531          |
| 20.6 超临界水氧化技术应用中的问题和解决方案 .....   | 534          |
| 20.6.1 设备腐蚀问题 .....              | 534          |
| 20.6.2 盐堵塞问题 .....               | 535          |
| 20.6.3 热量传递问题 .....              | 536          |
| 参考文献 .....                       | 536          |

# 第 1 章 城市与区域大气复合污染

朱彤

(北京大学环境科学研究中心)

## 1.1 引言

自 20 世纪 80 年代初起,我国经历了 20 多年经济的持续高速度发展,国民经济水平有了很大的提高,城市化过程也非常迅速。城市化水平从 1980 年近 20% 已迅速提高到 2000 年的 36%,在东部(珠江三角洲、长江三角洲、京津唐)经济发达地区初步形成大、中、小城市通过密集交通网和资源网相连的城市群。由于我国拥有 13 亿人口而适合居住的区域有限,城市群的形成将是我国高速城市化的一个重要特点。与此同时,发达国家经历了近百年的大气环境污染问题在我国经济发达地区一二十年内集中爆发。2000 年有 63.5% 的城市空气质量超过国家二级标准<sup>[1]</sup>,在 11 个大城市,燃煤产生的烟雾和细粒子每年造成 5 万起未成年人死亡和 4 万个慢性支气管炎新病例<sup>[2]</sup>。快速的经济发展和城市化已导致我国城市及区域整体环境质量正呈恶化趋势,存在环境灾变的隐忧,严重制约我国社会经济的持续性发展。研究城市及区域环境污染形成机制并提出相应的调控原理,为区域发展规划法规的制定提供科学依据是保证我国社会、经济持续发展的紧迫而艰巨的任务。

我国著名的大气化学家北京大学的唐孝炎院士在 20 世纪 70 年代初即开始兰州地区大气光化学烟雾研究。随即于 80 年代和 90 年代推动中国的酸雨研究。基于对我国大气污染问题的深刻认识,她于 1997 年首次提出了大气复合污染的概念,指出中国的城市大气污染正在从煤烟型污染向机动车尾气型污染过渡,而由于发达国家经历了近百年的环境污染问题在我国经济发达地区一二十年内集中爆发,在我国城市大气污染中出现了煤烟型与机动车尾气污染共存的特殊大气复合污染的类型。

大气复合污染概念的提出,为我国大气污染的控制提出新的思路,而对这个概念科学内涵的探讨,则是对大气化学理论研究的一个重要推动。在唐孝炎院士的带领下,作者本人及北京大学的张远航、胡敏、邵敏等结合最新的观测结果对大气复合污染的科学内涵进行了长期、深入的讨论,并与国际同行进行了广泛的交流,从而加深和推动了对这一领域的认识。

基于人们目前的认识,可以从现象、本质上对大气复合污染给出以下的定义:快速的城市化导致大量的污染物集中释放到大气,多种污染物均以高浓度同时存在,并发生复杂的相互作用。在污染现象上表现为大气氧化性增强、大气能见度显著下降和环境恶化趋势向整个区域蔓延;在污染本质上体现为污染物之间源和汇的

相互交错、污染转化过程的耦合作用以及对人体健康和生态系统影响的协同或拮抗效应。定量地确定区域大气氧化能力、研究在高浓度细粒子条件下光化学氧化剂的形成机制和动力学过程及其变化规律是城市群区域大气复合污染形成机制的关键。

图 1-1 较形象地显示了大气复合污染的状况。即天然源和人为源均可向大气中排放  $\text{SO}_2$ 、氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )、挥发性有机物 (HC) 等一次污染物, 而由于经济的快速发展, 导致人为源排放的比重越来越大, 有的污染物已经远远超过天然源的排放。进入大气后, 在太阳光的引发下,  $\text{NO}_x$  和 HC 发生一系列光化学和自由基链反应, 生成二次污染物  $\text{O}_3$  以及 OH、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{RO}_2$  自由基等氧化剂。而  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、HC 在大气会被这些氧化剂氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、有机气溶胶等二次气溶胶, 并以细颗粒物的状态存在于大气中。通过大气化学反应生成的二次细颗粒物常与大气中的矿物气溶胶、炭黑等细颗粒物混合, 并可能通过表面多相反应, 促进一次污染物向二次污染物的转化, 从而形成在太阳光的引发下大气氧化剂和细颗粒物相互转换、影响的耦合作用。

在大气中的二次污染物可以干、湿沉降到地表的方式从大气中去除。由于大气二次污染物包括臭氧、过氧化物等氧化剂, 以及  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等酸性物种, 它们沉降后会对农田、森林、湖泊等地表生态系统带来很大的负面影响, 而这些污染物以高浓度的形式同时存在, 使得这些影响存在着潜在的协同效应。同样, 当大气中同时存在高浓度的  $\text{O}_3$ 、细颗粒物、 $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  时, 对人体健康危害方面也会有潜在的协同或拮抗效应。而目前针对大气二次污染物对生态和人体健康的影响, 特别是潜在的协同或拮抗效应的机理方面的研究还非常有限。

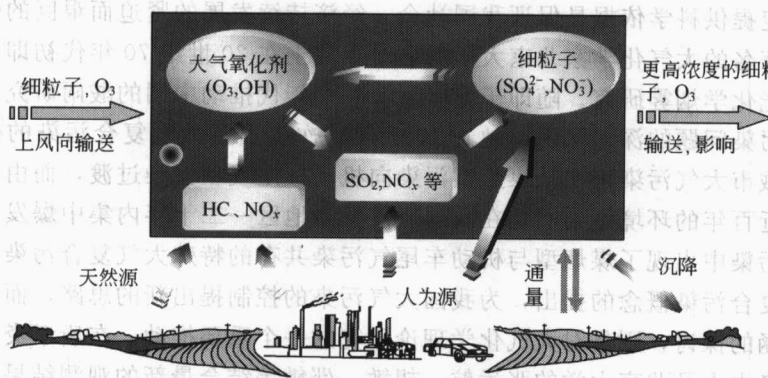


图 1-1 大气复合污染过程图示 (唐孝炎、朱彤、张远航绘)

## 1.2 大气复合污染的特征

大气复合污染的特征表现为同时出现高浓度的臭氧与细颗粒物, 这一特征在北京和珠江三角洲近年的观测中非常明显。因此对于城市与大气复合污染特征的研究