

环境化学专题报告 文集

中国科学院环境化学研究所
中国环境学会环境化学专业委员会

1984.12

目 录

环境化学的一些进展.....	刘静宜 (1)
我国环境化学研究中几个重要问题的探讨.....	曾北危 许鸥泳 (5)
天然水体中的环境胶体水化学.....	汤鸿霄 (11)
水、土中重金属形态研究进展.....	曾灿星 王晓蓉 许鸥泳 (38)
与水污染化学有关的络合作用.....	彭 安 (54)
有机毒物水环境过程的模式化.....	许鸥泳 (68)
河口港湾污染化学的若干理论问题.....	吴瑜端 (98)
沉积物金属测定值的校正与沉积物金属化学相研究意义.....	陈静生(107)
水污染动力学和数学模型.....	叶常明(118)
臭氧在对流层大气污染化学中的作用.....	唐孝炎(129)
大气中有机污染物的化学反应.....	杨文襄(138)
大气颗粒物的表面和微区特性.....	叶汝求(150)
大气颗粒物的表征问题.....	汪安璞(173)
大气环境中金属污染物的状态分析.....	庞叔薇(180)
大气污染物的化学转化过程.....	苏维瀚(205)
大气光化学烟雾形成的化学动力学机理.....	李金龙(229)
大气颗粒物的有机组分与生物效应.....	赵振华(237)
影响除草剂类农药在土壤中动态的物理化学过程.....	徐瑞薇 李德平(261)
农药、化肥等人工合成化学品的环境行为及安全评价的研究.....	孙维相(277)
结构毒性关系的理论方法.....	戴乾圆(288)

环境化学的一些进展

刘 静 宜

(中国科学院环境化学研究所)

环境化学是一门正在发展中的学科。它和环境科学的其他分支学科一样，是紧密伴随着各国相继出现的各种环境问题而逐渐发展的。它涉及学科面广，国内外至今还没有统一的定义或确切的研究范围；然而，也还不外乎以下两种情况：一种主要研究化学物质在环境中的变化规律，从化学学科基础上来阐明环境中出现的各种化学现象。它能在一定深度和广度上对局部环境进行化学特性的表征；还能对人类开发、利用自然环境和资源所引起的环境影响进行化学方面的评价，为改善和保护环境提供化学方面的基础性资料。近十多年来，国外主要围绕环境污染问题进行化学污染物质在环境中化学行为的研究。因而也可以环境污染化学来概括，如水污染化学、大气污染化学等等。另一种较广义地包括了环境分析化学、环境污染化学和环境污染控制化学；以化学学科的原理、方法和技术来阐明环境问题、控制污染和改善环境。近十多年来，国际上已从被动地处理工业“三废”转向研究“三废”资源化、工艺无害化、原料能源和资源的综合利用。环境系统工程学的进一步应用，更使区域环境、环境工程的综合治理获得“优化”的成效。

由于环境化学内容十分丰富，本文主要结合我国的环境问题，对环境污染化学的若干方面的进展作一简单介绍。

(一)

水污染化学重点研究天然水体中污染化学物质的化学形态、反应过程及其归宿，也包括了污染物及其环境背景所共同构成的综合环境体系中的化学行为。

国外当前主要研究水体中一些难降解的有机物，对复杂体系的化学组成进行系统的分析和表征，研究其解降（化学的、生化的和光的）过程，包括中间产物及最终产物的毒性和生物效应，并已开始运用系统工程学来研究整个水体中的污染综合防治问题，饮用水中有害有毒或致癌性物质更受到重视。由于有机化学品的合成、生产和使用量迅速增加，其安全评价已受到国际上注意。重金属污染在国外局部地区仍然存在；放射性物质进入环境后的化学行为仍在研究中。随着城市生活污水厂的建立，国外水体富营养化的问题仍较突出；脱磷脱氮技术以及环境中磷氯化合物的循环研究在加强中。

污染物的分析、监测和表征水平有很大提高。有机物在水中的系统分析运用了多种预处理富集技术及各种物理、物化分离、鉴定方法和技术；痕量金属分析连续化、自动化，灵敏度已从 $ppb(10^{-9})$ 提高到 $pbt(10^{-12})$ 水平。

金属形态分析受到重视。化学形态指某一元素在环境中某些离子或分子存在的实际形式，一般具有明确的化学组成，但在环境中却以其物化的或地学的各特征形式存在，具有一

组有类似特征的形态而且合着。金属的生物有效性和毒性以及人类对微量元素的摄取均与不同的化学形态有关。为了解水体中不同金属的稳定作用，首先需要了解这些金属在水体中的形态及其分配、分布，才能比较深入地追踪它们的迁移、转化和归宿。目前形态研究的方法还不很成熟，主要可以动态法实测“瞬时”形态或计算法进行静态理论模型的研究。实测中分离步骤要求快速，测定方法要求灵敏度高，使尽可能避免样品中各形态之间的变化。把某些特定水体作为热力学平衡的封闭体系来计算，只能近似地模拟水体中局部空间和瞬时的平均状态。许多热力学平衡数据也还很缺乏或不统一。形态分析研究无疑将是一个重要探索性课题。

淡水、海水、土壤沉积物及海洋生物中放射性元素和活化生成物的测定及其平衡分配数据的研究在国外已不少；核燃料循环正常运转中放射性元素释放后的辐射效应的估计也已有比较满意的数学模型，但是大量固体废物长期放置效应的预测还很少，需要研究长寿命放射性元素长期的环境行为。

生命元素的环境化学行为也是一个有潜力的研究方向。目前已知有20种天然存在的元素生命需要，10种有害；如一些主族和过渡元素的无机物和金属有机化合物通过与生命重要分子产生大量未知的化学反应，对生物体产生有害或有益作用。这些生命元素在生物体中的迁移、积累和归宿也和环境化学密切相关，值得注意研究。

环境界面化学和环境胶体化学十分重要。许多重要的环境现象与过程都在水体界面发生和进行。如微量金属污染界面的氧化、还原、水解、络合、吸附和凝聚作用以及有机物在界面的光解、生物降解等等，各种化学物质在界面的相互作用十分复杂，如水体中的底质或沉积物既有各种化学污染物的特性，还有它在水体中物理、化学和生物的环境特征。

环境化学动态学的发展值得重视。水环境体系还不是热力学平衡状态，而还存在着大量化学动力学过程。热力学平衡模式把水环境简化当作静止的封闭体系来研究，而大多数天然水体是连续的开放式、非平衡体系。因而需要把热力学平衡和化学动力学研究和环境介质中的流动状态的影响结合起来研究，使能更近似地对环境体系进行模拟。近几年来环境化学动态学的研究就是将化学反应、扩散过程和传质过程综合起来构成模式求解。以平衡态为依据来确定污染物的迁移转化方向，应用稳态和非稳态的各种模式来描述环境。运用系统工程学的观点和方法，可以综合研究化学物质在水环境中的化学—生物—物理变化过程。国外对农药等有机物在环境中的化学和生物的降解动态学已有研究。

我国水污染问题众多，城市地表水普遍受到污染，大量生活、工业污水直接排入水体，有的河流和城市地下水污染已对饮用水造成威胁，有的已污染着农田，如三氯乙醛、汞、镉、氟和多环芳烃等等；量大面广的有机物污染，其污染本质还远没有研究清楚。随着广大农村乡镇企业的发展和生活水平的提高，未经处理的重金属、农药等污水直接排入水体或灌溉农田将成为我国一大问题。

几年来，结合我国重点水源（体）污染防治研究的开展，重金属水污染化学及其分析、治理技术在我国已有较多研究，并已取得一定成果；但是我国重金属资源丰富，复杂共生矿资源众多，随着矿山资源开发利用、金属冶炼及其使用、运输、存放过程的污染防治要求环境化学配合仍很迫切，工作也还有待深入发展。放射性物质和我国某些丰产元素的环境化学行为需要尽快开展研究。这些工作的开展必将形成我国环境化学的特色。

有机物的环境化学内容更为丰富、复杂。随着工农业的发展以及人民生活水平的提高，新农药、肥料和洗涤剂等等大量品种的发展以及某些致癌致畸致突变化学物质的环境行为要

求研究的内容越来越多，其安全评价的工作已十分迫切。

国际上化学物质已登记的有500万种，每年还以上千种的速度在增加着，合成化学工业还在不断发展中。估计全球已有近10万种化学物质进入环境，其残留浓度与各国工业、生活水平直接有关。近十多年来，日本、美国及欧洲许多国家已对化学品的安全评价和有毒物的控制作了很多研究，主要以化学品在环境中的难降解性、生物中积累程度以及连续摄入人体的慢性毒性为主；从化学品使用量着手，研究排入环境中化学物质的形态及降解率、进入生物（食物）中的富集率，最后对生物毒性强度来衡量其对健康影响；通过现场调查和室内试验相结合，对各化学物质作出对人类影响的判断。这方面我国至今还只有一些零星的工作。

（二）

大气污染化学主要研究对流层中大气污染物的引入、迁移、转化和消除过程的化学现象。污染的大气常以固态或液态微粒分散在气体介质中，它是气溶胶分散体系。在以可燃性矿物为主要燃料的地区，造成大气污染的主要污染物是 SO_2 、 NO_x 、颗粒物和有机物。六十年代末以来，人们已从一次污染物的排放和局部地区污染的研究转向二次（转化后）污染物及所形成的区域性污染问题进行研究，如 SO_2 中长距离的迁移和转化，大面积酸雨以及全球性平流层臭氧浓度的变化等。

我国大气环境突出的问题是以尘和 SO_2 为代表的煤烟型大气污染，目前污染水平已接近西方国家六十年代中期水平，尤其在北方冬季采暖期，80%以上城市属重污染型，酸雨已威胁着西南等地区。直接燃煤、燃烧效率低、低空排放的污染源众多分散等特点，加剧了我国许多地区和城市的大气污染。结合我国的大气污染问题，大气污染化学，尤其是颗粒物、 SO_2 、酸雨等化学方面的研究已在逐步开始。

大气颗粒物的表征是一项基础性工作。颗粒物是由不同来源的化学物质，包括气体转化为固（液）体的微粒所组成。其物化性质不仅与其来源、形成条件有关，也和环境因素关系密切。反过来，具有不同物化性质的颗粒物又影响着环境质量和生物效应。它的化学组成比较复杂，常以多种化学状态和结构并存，在国外，现已能测出城市大气颗粒物中几十种金属元素，几百种有机物，呈现出不同的表面活性。用中子活化、色谱—质谱联用仪等灵敏或自动化的分析手段以及状态结构分析方法，研究颗粒物的组成、状态、结构等物化特性及其在环境中的变化规律，并与污染影响相联系，可为大气污染的生物效应提供重要依据；将分析监测和表征数据相结合加以数学处理，可以评价污染源与大气质量的关系或识别污染来源，为控制环境质量提供科学依据，上述无机物的表征工作在我国若干城市已进行多年，但是有机物的表征还很少。

SO_2 的氧化过程比较复杂，却相当重要。在污染着的大气这样一个非平衡体系中，存在许多类型大气污染物的化学反应，其中过氧乙酰硝酸酯（PAN）、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、某些多环芳烃的生成对生物、对人体健康影响尤大。为了评价大气环境、改善大气质量和估算大气容量，需要对一次污染物的化学转化速率、二次污染物的形成过程进行研究。这些反应机理的研究需要现场实测、实验室模拟以及数学模式相结合。

七十年代以来，国外研究结果认为伤害人体健康的不是 SO_2 而是 SO_2 转化后生成的 SO_4^{2-} ；同时随着大范围酸雨的出现，人们对大气中 SO_2 的转化、 SO_4^{2-} 气溶胶化学的研究给予相当重视。有机物的参与，使其反应更为复杂， SO_2 和烯类、烃类化合物、臭氧及某

些活性粒子的相互作用已有研究。

关于大气中 SO_2 转化氧化为 SO_3 、 SO^{2-} 和 H_2SO_4 的途径很多，如污染源排放出的 SO_2 的光氧化，在颗粒物表面的金属催化氧化，这些过程在短时间内作用较大。然而在周围大气中， SO_2 的氧化反应都受到各种不同物理化学及环境因素所制约，如在悬浮颗粒物上有吸附作用，也有铁、锰、钒、铜等痕量元素的催化氧化作用；有 O_3 、 HO_2 等强氧化剂存在时在水滴中的液相氧化作用等等。在城市污染的大气中， NO_x 和烃类等有机物作用下光化系烟雾的形成、臭氧的生成和破坏等反应过程均能产生 OH 、 HO_2 、 CH_3O_2 等中间活性粒子，这对 SO_2 均相氧化作用较大，如 $SO_2-NO_x-C_6H_6$ （碳氢化合物）的气相光化学反应被认为可促进 SO^{2-} 气溶胶的生成。均相反应研究在国外已处于不断深化阶段，只是至今不同实验室模拟试验的结果往往还不尽同；液相金属氧化过程也较复杂，反应速率的表达多属经验式；非均相反应虽已受到注意，但是研究工作还不多；稳定的气溶胶难以制备等等实验上的困难很多。近年来国外也还有从水溶液中微量组分的平衡化学角度来进行非均相体系的研究。

酸雨是当前国际上重大环境问题之一，在欧洲和北美，降水和地下水的酸性越来越高，含硫含氮大气污染物迁移100~2000公里，使水体中鱼类减少、森林生长减慢、植物病害增加，材料氧化速率加剧。降水污染的研究已在国外迅速展开，如1982年在瑞典召开的第三次国际酸化会议上，涉及酸雨的形成及其各种生态影响，也包括了污染源的脱硫（氮）技术等多方面的内容。

我国已有不少地区发现降水呈酸性。1982年全国酸雨普查数据中， $pH < 5.6$ 的降雨次数占44.5%（现有监测数据绝大部分反映城郊状况）。大气污染和酸雨分布城区多重于郊区，估计农村降雨酸度不致重于所在地区的城区，需要补充农村的监测数据。

可燃矿物燃料燃烧造成的 SO_2 、 NO_x 污染是发生酸雨的主要原因。我国酸雨主要来自燃煤排放的 SO_2 ，在燃烧高硫煤的西南地区，如重庆、贵阳等市， SO_2 污染重，酸性雨也强，但是在一些 SO_2 污染相对说来较轻的城市也常出现酸雨，而北方城市冬季大气中 SO_2 污染较严重，却很少出现酸雨。因而也可看到酸雨污染不仅和 SO_2 污染水平有关，也和 SO_2 及其转化条件有关。如西南地区的高硫煤不经任何脱硫处理直接燃烧使 SO_2 排放量高，加上该地区气温高、湿度大等自然环境条件有利于 SO_2 的转化。另一方面雨水酸度实际上是酸、碱物质相互中和的结果，因而酸雨的形成不仅与酸性物质，也与大气中的碱性物质（如土壤粒子、工业粉尘、天然来源的氨等）有关。我国北方气候干燥，土壤多碱性，碱性土壤粒子飞扬在空中，对雨水中的酸性物质起中和作用。南方土壤多酸性，气候湿润，大气中悬浮颗粒物较少，对酸中和能力较低。这可能又是我国南方酸雨较多的一个重要原因。根据降水中主要离子平衡情况，也可列出模式，推测降雨酸度。

酸雨的生态影响国外已有很多研究，如湖泊酸化后需要进行化学中和恢复，土壤酸化后铝、镉、汞等有毒有害物质会重新淋洗出来；金属管材腐蚀后，铜等离子在水体中也会恶化水质。我国土壤的 pH 值、阳离子交换量、盐基饱和度自南至北大体上逐渐升高，而土壤对酸沉降的敏感性大体上自南至北逐渐递减。敏感区的土壤多属酸性和中性，酸沉降可能引起多种生态效应；北方土壤对酸沉降不敏感，估计短期内不致引起土壤酸化问题，但是在大气中的碱性物质有较大减少时，酸化问题仍应予以关注。

总之，酸雨不是大气污染物直接排放后引起，而是 SO_2 或 NO_x 在大气中经历着一些化学转化过程，水体和土壤酸化的过程也包括了一些化学变化，因而可以看到大气污染化学在

酸雨研究中是一个重要的方面。

我国酸雨和降水化学的研究还只是开始，从污染源脱硫脱氮、重点地区降水特征的研究以及酸雨形成的化学机制和生态影响中化学问题的研究需要和大气物理、土壤化学工程学和生态学等多学科密切配合。

总之，不论在水体和大气中的污染物，从它们经过不同的迁移途径进入环境起，经历着种种化学、生物和物理的动态转化过程，最终可以评价其归宿和持久性。从污染物现场系统的测试和典型污染物在实验室模拟系统所得各种反应常数和物理、生物参数相结合，再以数学模式计算处理，可以预测某一污染物在已知天然系统中的化学行为。

环境污染防治化学的研究正向纵深发展中。

我国环境化学研究中几个重 要问题的探讨

曾北危 许鸿泳

一、环境化学工作科技水平的基本标志

环境化学是研究环境中各要素和各要素相互之间的有关化学的组成、结构、特征、功能以及变化运动规律的科学。我们生活在化学的环境中，因此，环境化学对于环境与环境保护的必要性与重要性是不言而喻的。环境化学工作是对环境质量的情况与发展趋势从化学的方面进行侦察、认识，并进而控制与改善。环境化学能否迅速确切地查明环境质量与环境资源的化学特征、组成、结构、功能以及其化学运动规律等情况，或者说，环境化学对环境的认识能力如何，是衡量环境化学水平的基本标志。对于一个国家来说，环境化学的科学技术水平，不能单纯的只看某一项或某几项工作的学术水平，而要从国家整体来考察，从宏观来分析，除了纯科学技术之外，还应包括从事环境质量和环境化学工作的实力与规模，特别是解决环境实际问题的能力和效益。因此，从这个意义上来看，环境化学的科学技术水平在一定程度上代表着环境科学和环境保护的工作水平。

环境化学是环境与化学的综合和交叉，它渊源于化学，但又有别于原来的化学科学。环境化学这一名称是在化学上冠之以环境，就必须从环境的角度来考察与研究问题。纵观国内外环境化学工作的发展状况与趋势，欲考查与衡量环境化学水平的基本标志，从战略上来考虑，有以下几个方面：

1、对区域环境质量状况（主要在化学方面）的了解与认识程度（包括广度、深度、精度）和对区域环境质量调查工作的进展速度与效能，以及提出对策与方法的科学性与经济性。

2、从宏观和整体上对我国环境质量和环境资源（在化学方面）的了解程度与速度，并提出相应的优化合理的科学技术经济对策。

3、从微观上对某些区域环境质量和环境问题的认识深度与精度，以及回答宏观环境中所提出的问题的确切度与可靠度。

4、评价环境中难以发现和难以识别的污染物的能力，并正确对其估价、监测和处置。

5、对经济发达地区的环境质量（在化学方面）的即时了解、认识、评价与预测，并提出相应的优化可行的改善对策和方法。

6、对难以开展环境质量工作的区域，如高山、沙漠、海洋、高空、大的江河湖泊等进行环境化学工作的能力、规模、程度与效益。

7、环境化学为环境科学和环境保护工作其它领域服务的适应能力与水平。

8、环境化学同其他科学领域渗透、交叉、融合、杂交所开拓的新境地、新概念、新思想，以及其对现实环境的改善与控制的指导能力。

由于国家大小不同，环境保护工作起步的早晚，环境地理和环境资源条件的差异，经济发展与开发程度的差别，特别是由于经济基础和结构以及社会制度的不同而带来的对环境保护工作具体要求有所不同，导致各国环境保护工作的发展进程也会有很多不同。所有这些也必然对环境化学在各国的发展会有很大不同。以我国而论，查明我国环境质量的主要问题和基本状况，了解和查明环境资源对我国经济发展的支持能力和保证需要的程度，以便于优化设计、规划和经营我国的环境资源和环境生态，促进经济建设稳步发展，这对于我们这样的社会主义大国是首先必须考虑的问题。由于受环境条件的限制和经济规律的支配，有些国家则不太注重追求这一目标。但是，为保护与改善环境质量服务，这是任何国家的环境化学工作者都必须认真对待的基本课题，否则环境化学工作就失去了他的实际价值和意义。而最根本的是要依据我国的实际情况，拟定我国环境化学发展的战略目标。

二、积极开拓与创建中国式的水化学模型与水资源模型

我国有流域面积在100平方公里以上的大小江河5375条，面积在1平方公里以上的天然湖泊约2800多个，还有每年平均融水量近500亿立方米的冰川。初步估计我国地表水迳流总量约2.6万亿立方米，还有约8千亿立方米/年的地下水资源。我国淡水资源人均约2700立方米/年，并不丰富。此外，还有近5百万平方公里的近海。我国的水环境组成是较为复杂的。

由于我国的地理位置，海陆面积很大，季风路线明显影响降水分布，东南沿海地区降水多，气候湿润；远离海洋的西北地区降水少，气候干燥，降水时空分布极不平衡，对水环境质量的影响很大。我国降水南多北少，直接导致大气中污染物迁移转化规律的地区差异，酸性污染物转入水体、土壤的几率也是南大北小；由于水体酸性南强北弱，重金属在水体中的活动性能也有明显的南北差异；气温不同，水体中有机物降解南快北慢。降水地区分配不均，年际变化大，丰、枯明显，使各地区水环境背景、容量、水化学特征均有显著差异；河流污迳比南小北大，这对水环境质量有决定性影响。

我国水资源分布的时空不均特征与规律，对于我国经济发展在地区上的差异有一定影响。水资源开发利用与经营的合理性与优化可行性，将对经济发展有重大的促进与约束作用。水资源有量与质两方面的问题，为了优化开发与经营水资源，促进国民经济发展，有待建立我国的水资源模型。为此，要开展水环境背景研究，水环境容量研究，水系综合防治研究，主要水域（首先是主要城市附近的河流湖泊、地下水、海域）的水质与资源模型的研究等等。在这些工作中首先要进行各个地区的水化学模型研究，我国地域辽阔，气候、水文、地

理地质、生态、社会经济条件各不相同，其水质与水资源模型、水化学模型。必然会有各自的特色，特别是模型中参数的测辩与选择上更是涉及大量的化学问题，有待环境化学工作者去探索和开拓，建立中国式的水化学模型、水质与水资源模型。

三、水污染化学与防治对策要点

为保护我国有限而可贵的水资源，合理的开发利用它，要研究规划，提出对策，避免造成污染，避免造成经济损失，免除对人民生活和健康的影响，否则河流湖泊一旦污染，治理难度大、花钱多、费时长。我们如何治理，是一个值得认真研究的大课题，是一个大有可为的多目标决策。很显然，传统的治理方法和路线有很大的局限性，不适应新的要求。现在普遍认为环境污染问题，要进行综合治理才能奏效。所谓综合治理就是要运用行政的、法律的、经济的、技术的、教育的等多种手段和方法进行综合治理，而首先是要运用系统理论进行优化的规划、设计与经营。

就水污染综合防治的技术对策和方法而论，它至少要考虑以下一些内容：

(1) 通过工业结构、产品结构、布局配置的合理调整从根本上改善和控制污染源的排放；

(2) 通过工厂内部的技术改造、综合利用、变废为宝，充分利用资源以减少排污量；

(3) 积极提高水循环率至80%以上，是解决我国水污染问题的核心课题，要求实现闭路循环的定型化、系列化，研究和提倡水和废水的逐级使用；

(4) 对工业排放的重金属及难降解的有机物实行厂内（甚至车间内，设备旁的）就地处理，严格控制毒性大、难降解、生物积累性强的毒物排放；

(5) 工业排放的较易降解的有机物连同生活污水一起集中处理，集中处理的优点是便于管理，投资小和实现污水资源化；

(6) 污水资源化的可行措施或方法有：氧化塘、水产养殖、厌氧发酵制沼、土地处理等，以及其彼此之间的因地制宜的优化综合；

(7) 西方国家大量使用的二级污水处理厂，这适用于在可利用土地面积紧张，而能源又不太紧张，并能筹集足够资金的城市可以采用。

以上的各种技术方案与对策，还应更为重视他们彼此的合理综合，这将会出现更积极的效果，因为综合本身就是再创造的过程，新的合理的综合会显现出新的功能和效益。在各种技术方法的选择与综合上要注意的原则是：从实际情况出发，要投资小，节约能源，充分考虑使城乡生态系统的物流能流趋向于良性循环和转移，使之有利于经济发展，有助于生态经济平衡。

从我国国情出发，合理利用环境的自净能力，优化的开发利用环境容量这一资源，是一个非常重要的课题，也是综合防治中要认真考虑的重要因素。

这些工作的开展，既能显示我国环境科学的整体科学技术水平，又能有利于国民经济的发展和改善环境质量。但是，有不少困难有待环境工作者去克服，有不少新课题新领域等待开拓。就环境化学方面来说，根据现有资料和认识水平来看，有以下的工作值得研究。

(一) 筛选和确认那些有毒难降解和生物积累高的污染物。重金属与放射性物质一般是不允许随意排入环境的。那些难降解的有毒有机物，特别是致癌、促癌有机物要高度注意。要加强对有机物生产的危险性评价的研究，按其顺序来说是：在环境中的降解能力，生

物积累，对生物和人的毒性。要研究各种污水处理措施，对各种有机物的处理能力。已往环境界沿用市政工程的传统观念，只注意几种综合指标，如BOD、COD、TOC、悬浮固体、细菌总数等。这些综合指标都是有针对性的，如针对水体黑臭、渔业生产、水体淤积等，因而仍然是有用指标。科技飞速发展，现在有数万种人工合成的有机物作为工业生产的原料、中间体或产品进入社会的生产和生活，随之也进入环境。而其中一些有机物可能会引起农作物和水产品的产量与质量下降，或者通过食物链网进入生态系统，使人类暴露于致癌物、促癌物、有毒物的侵袭与冲击之中。仅只考虑BOD、COD、TOC等的去除率，并不能保证人类的安全。从历史发展的角度分析，发达国家先搞污水处理厂，现在再来研究有机毒物的筛选，并非是经济支持能力决定了他们分两步走，而是因为认识水平的限制，即科技水平所决定的。人们到七十年代才真正确认若干种痕量有机物的危险性，这样才提醒人们要高度注重筛选和确认那些痕量的危险性有机物。我国的癌症的发病率愈来愈高，我们不能不考虑此事，而且进行这类研究并不见得投资很大，具有战略的长远的意义。过去在污灌、污水养鱼等方面遭到一些人的反对和异议，正是因为没有把好这一关，让重金属及难降解有机物进入了污水处理系统。在现实中对于重金属一类污染物是不可能做到零排，要研究重金属及难降解有机化学品进入污水处理系统的标准。

为了有效的管理与控制有毒物品，国家环境部门应该统一归口管理有机毒物。要实行一套成体系的水污染防治方案，则应该统一规划，并在适当的时候，考虑制定有机毒物管理法规，目前应该在各地的环境质量报告书中增加有机化学产品种类和产量、用量的统计数字。

(二) 加强有机化学品在处理用的水体和土壤中化学的和生物的转化、降解、迁移机理的研究 提高对有机化学品的认识水平，从而提高污水处理系统的除污效率，象氧化塘和土地处理系统，特别是在冬季的单位面积除污效率不高，需耗用的土地和水面的面积过大，如果对降解机理认识越清楚，则越能充分利用污水处理系统的除污能力。对地下水的污染则是另一个重要问题，除了工程措施之外，污水在土壤中的迁移研究就显得更重要了。处理过的污泥再排入水环境是一件不能容忍的事，但是需要给污泥寻找出路。似乎污泥的厌氧发酵制沼和土地处理是节省费用和节能的路子。有些化学品在好气条件下难以降解，而在厌气条件下却易于降解。因此，厌气条件下的微生物降解的机理很值得研究，这方面取得的成果，配合环境工程或生态农业的研究，将会收到社会、经济、环境三者的统一效益。

(三) 加强有机化学品分析技术的研究 有机化学品门类繁多，环境样品中各种有机物极其复杂，而且分析灵敏度的要求又高。为此，可采用色谱——质谱——计算机联用技术，并辅之以毛细管气相色谱仪，则可以做许多工作。因为色谱——质谱联机是作为鉴定化学物质用的，一旦对研究的体系固定并经过色——质联用鉴定以后，则只需要用毛细管色谱进行例行分析。不宜于一开始就去进行复杂的环境样品的分析，而应该以研究污染源开始，从研究有控制的实验室工作或野外调查试验工作开始，循序前进，逐渐深化。

(四) 开展有机物结构与活性关系的研究 投入生产和实用的有机物已超过几万种，而且还在不断增长。要一个个地去试验它们的降解能力，生物积累和毒性，投资大、费时长、效率低。有关化学结构与活性关系(SAR)的研究，在有机化学、药物学中早已开展了研究，我们可以利用已有的基础，从化合物的结构特性，如分配系数，分子折射系数，范德瓦尔斯半径等理化常数来判断化合物的环境行为与毒性。

(五) 重金属的环境效应研究 有毒重金属的种类虽为数不多，但其对人类潜在的威胁影响是很大的。有关重金属的生物地球化学和生物无机化学的研究正在兴起，环境化学应该

主动渗透到这两个学科的领域中去，这是宏观与微观相结合，生物、地学、化学相结合的很有发展前途的新学科领域。它将大大丰富地学、生物学、化学及环境科学的内容，会促进这些学科进一步向广度和深度发展，同时将深刻揭示环境生态系统中许多新的奥妙，为改善与控制环境质量提供新的科学依据。

现代人类对一些有毒重金属的开采与使用的速率已远大于自然循环的速度。现在对于重金属的开采与使用的速率已远大于自然循环的速度。现在对于重金属的治理途径，不外乎三条：一是提高其回收再用率，二是以集中的方式将重金属废物加以适当的处置，三是比较低的速率和密度向环境中分散，使环境得以有限的容纳与承受。

提高回收再用率是一条最根本最有效的措施，但限于种种原因，对于整个社会，整个大区域环境或全球环境来说，这种回收再用率会受到很大的约束与限制。

集中处置的优点是便于管理，使我们能更主动地控制重金属污染，但缺点是费用大，几乎没有经济效益而只有社会和环境效益。在技术上也还存在如何长期固定不使其流失的问题。

向环境中分散，当然费用最低，但是，环境能承受多少？或者说环境中某种重金属能达到什么水平而又不影响人类的健康和利益，目前还很不清楚。因此，在政策上不宜掌握过宽，以免事后发生难以收拾的后果，否则不但对我们这一代，而且对我们的子孙后代都会遗祸无穷。

由此可见，不论是从集中处置和分散处置来看，积极开展生物地球化学循环的研究，是环境保护，特别是环境化学的一个十分重要的课题，其中最重要核心课题是进入生物圈的速率和水、气、土、生命体各界面间的迁移速率，以及控制这些速率的因素的研究。要研究这些问题，势必微观与宏观相结合，既要弄清其微观反应机理，又要了解其宏观的运动归趋。探讨重金属的形态转化，是揭示奥秘的重要环节。重金属的形态不同，对生物的毒性很不相同，而且重金属形态不同，在各界面间的转化速率也很不相同。我国环境化学界早在七十年代中就开始这方面的工作，并已取得可喜的成果，但今后还应注重不同形态的重金属在各界的迁移和生物积累规律的研究，而不要停留在局地环境中各种形态分布数据的简单堆集，而要进行系统的内在联系的综合分析，并力求建立必要的模式模型。

在进行微观研究的时候，不要忽略或忘记宏观目标。就宏观环境的整体而言，要求回答：（1）重金属进入生物圈的速率和影响其速率的有关因素，从而设法避免或减少进入生物圈的量；（2）有毒重金属退出生物地球化学循环的途径和速率，从而能动地加速这一进程。

四、大气污染化学的战略任务

能源是我国社会主义经济建设的战略重点，我国能源的开发立足于煤，因此，应该把注意力集中在现在年产6亿多吨煤和到公元2000年的年产12亿吨煤上。燃煤最大的环境效应是酸雨问题。我国燃煤中含有大量的硫没有利用，据估算，含硫在2%以上的煤约占煤总产量的六分之一。这1亿吨左右的高硫煤在燃烧过程中排放的二氧化硫，约占二氧化硫总排放量的40%。高硫煤洗选可获得低硫的优质煤和高品位的硫精矿，这不但可大大减少二氧化硫的排放，而且还可回收硫精矿制造硫酸。煤燃烧过程中的脱硫技术有很多的化学问题，值得环境化学工作者去研究。同时，酸雨的成因规律、预测和对策的研究，是一个涉及面广而且相当

深奥的现实问题，很显然这是具有很高的经济效益和环境效益的重大课题。

酸雨预测的数量模型，世界上迄今尚没有建立起来。由于没有预测模型，就不能确切回答脱硫要脱到什么程度，关于脱硫程度与酸雨及生态环境的影响关系的优化问题，是一个涉及化学、气象、地学、生态和数学等多学科的课题。这些问题弄不清楚，就不能回答现在燃烧6亿吨煤或将来燃烧12亿吨煤时，我国上空的大气中在各个季节与气候条件下究竟能容纳多少二氧化硫，而不致出现酸雨。结合我国各个地区的地带情况，考虑到气候和气象条件以及土壤类型与生态特征的分布状况，我国火力发电厂、煤的气化与液化工厂、居民能源供应的不同方式等等应该怎样合理布局，以达到投资最省而又不致出现酸雨。酸雨预测是一个很有现实意义与社会经济效应的理论课题，除了需要大气物理工作者研究大、中尺度的迁移规律以及酸雨在不同地区的效应之外，还需要环境化学工作者研究酸雨形成的机理，特别是酸化动力学的研究更为迫切。要解决这个课题，必须几个学科密切配合，才有可能建立预测模型。

煤的气化与液化是一个新的复杂问题，它将产生新的一类污染物。例如，流化床燃煤将产生一种包裹着一层有机物的烟道飞灰，它在几何形状、大小、吸附特征上均与常规燃煤的飞灰不同。美国在进行流化床飞灰的 Ames 试验结果表明有致突变性，燃煤的致突变性与一氧化碳的释放量成正比。根据现有的认识水平可以认为主要是多环芳烃 (PAH)，但也很少说没有别的更毒的物质。如象多氯联苯会产生更毒的多氯氧芴。因此，随着燃煤方法的改进与新研究的进展，应该同时对这些燃煤方法及时地作出影响评价，其中大部分是环境化学与环境生物学、环境医学、生物无机化学、生物地球化学联合攻关的艰巨任务。如果忽略了这方面的研究，有可能在那时虽解决了脱硫问题，而又会出现产生了新的致癌物问题的复杂局面。应该有必要作理论的预测。

五、环境化学中选题原则

本文不打算全面论及我国环境化学发展中的所有重大问题，也不便于一一列举环境化学近期研究的所有重点课题。我们只是想从例举上述选题来探讨选题的原则。我们很可能常常遇到如何选题，怎样选好题，选题有时也会苦恼着环境化学工作者。环境化学工作者要学会善于从自己实验室的玻璃杯中看到外环境中的大千世界，要善于用现代先进仪器去瞄准，去剖析，去揭示大环境的无穷奥秘。这实质上是理论联系实际的问题，也是宏观与微观，硬技术与软科学的结合问题。当然也是科学的态度与方法论问题。不然的话，往往会走上两个极端：强调联系实际，强调经济与环境效益，往往让我们或者去进行工程方面或别的学科的研究，因不是所长，吃力而得不到成果；或者是去进行一些常规的化验工作，降低了研究水平，不能发挥环境化学的专长与优势。强调研究水平，又往往脱离当前的实际需要，甚至钻到文献“缝”里，去填补一些数据空白，发表一些具有“创造性”的不痛不痒的论文，我国环境化学发展要达到整体水平的提高，要真正走一条中国式的环境化学道路，首先就必须利用系统理论的观点，从整体与战略上考虑选题，或者说选好战略目标。在选题上至少要注重几条原则：

(1) 要从宏观上找课题，从微观上进行研究，然后将研究成果拿到宏观上去验证，并为其服务。首先要从宏观上充分论证应该采取什么样的战略方针和措施，才能解决我国当前的环境问题，并预测新的环境问题和发展趋势。一旦方针和措施确定下来，如何去实现，则

有待在微观上搞清机制，才能最有效地采用工程措施去实现。采用黑箱或灰箱是不得已的方法，把黑箱和灰箱变成白箱，则正是高级研究学术水平的体现。

(2) 理论联系实际是基本原则，也是最完善的提法。讲究经济效益绝不是否定理论或不搞理论，而是要求放弃那些空洞的不为实际服务的“理论”。高水平的理论应该最有经济效益与环境效益的。

(3) 环境化学作为环境科学的一个分支，特别要强调各分支学科之间的渗透、杂交和融合。环境化学要从化学中走出来，真正进入到环境中去；环境化学要突破化学的紧身衣的束缚，走出化学圈，学习系统论、控制论、信息论，学习生物学、地学、医学、工程学和数学，并尽可能同这些学科进行再创造的思维综合。只有较广泛地向邻近的，甚至远邻的学科学习。了解其他学科的知识和理论，才能在学科之间有共同语言，才能进行科学对话，才能更好地发挥化学的专长与优势去解决环境化学中的迫切问题。

(4) 环境化学发展的真正光明前景，不单纯是专而是“广”和“博”。环境化学发展除了要求成千上百的专家之外，更为迫切要求的是要有众多的具有灵活思维的“杂家”。

天然水体中的环境胶体水化学

汤 鸿 霄

(中国科学院环境化学研究所)

一、导 言

在天然水环境体系中，水体与大气、土壤、底部沉积物以及生物体接触，有着广大的宏观界面。同时，水体本身作为一种分散体系，其中含有各类胶态分散微粒，拥有更为广阔的微观界面。这些相间界面对水质有着十分重要的影响。此外，属于胶体范畴的各种有机和无机高分子物质、表面活性物质等，也对水质发挥着巨大作用。

历年来环境水化学的研究和观测表明，水体中的微量污染物也是最重要的污染物如重金属、农药、氮磷化合物等，都大部分结合在各类胶体微粒上(表1)。微量污染物在固液界面上发生多种物理化学反应过程，例如溶解沉淀、络合螯合、氧化还原、离子交换和吸附解吸、化学降解和生物降解等等。实际上，微量污染物在水体中的浓度和形态分布在很大程度上决定于其中悬浮沉积物的胶体化学行为。与此同时，胶体微粒作为微量污染物的载体，它们的絮凝沉降、扩散迁移等过程决定着污染物的去向和归宿。因此不难理解，水体中最主要污染物对水生物和人体健康的环境效应，以及它们的评价和控制，都是与环境胶体的行为密切相关的。环境胶体水化学正是在这样的前提下发展起来而日益取得其重要地位的。

环境水化学在发展初期，着重在丰量污染物和溶液相内化学反应的研究，取得了相当的进展。随着探索过程的深入，研究重点转向微量污染物和微观作用机理，从而发现在水体中微细颗粒物的界面胶体化学过程实际是更起控制作用的范畴，在这方面进行了大量研究工作。近年来，一般的发展趋势表明，完全脱离开界面和胶体化学来讨论水环境的污染化学问

表1 落叶灰分元素在颗粒物和天然水中的分配系数
 $D = \text{颗粒中浓度(克/公斤)} / \text{溶解浓度(克/米}^3\text{)}$

元 素	世界河流平均 D	海 洋 D	湖 泊 (例)	世界河流平均
	(颗粒物)	(深海粘土)	(沉降颗粒)	颗粒物中 %
Al	1900	1.9×10^5	—	99.9
Si	40	140	—	~100
Ca	1.6	0.06	2.3	39
Fe	1200	3×10^4	104	~100
Mn	130	3×10^4	3600	98
P	30	23	21	80
Na	1.4	0.002	—	35
Ni	180	1000	—	99
Pb	1000	7×10^4	1000	99.8
Cu	66	2000	36	86.5
Cd	50	23	180	95
Zn	8	1200	100	77

题是没有现实意义的。当然，由于水环境中胶体化学体系的复杂性，这一领域中的研究开拓工作也是难度较大的，但它也确实为环境水化学开辟了内容更为丰富、更接近于真实环境因而实用价值更大的新领域。

天然环境胶体水化学的主要研究内容，大致可包括以下一些方面：

1、表征 水环境中各类胶体物质的形态、结构、物理化学特征及其在不同环境条件下的变化规律。

2、吸附 水环境胶体与微量污染物之间的相互作用，其热力学、动力学、作用机理和计算模式。

3、絮凝 各胶体微粒之间的相互作用，其聚集体形成和粒度变化的动力学和动态学过程，结构模型和计算模式。

4、迁移 各类胶体及其结合的污染物在水体中稀释、扩散、输送、沉降、沉积等过程，污染物的分布和归宿。

5、效应 环境胶体作用下，污染物的毒性和健康效应，其临界容许范围，不同环境条件下的化学稳定性。

6、模式 胶体化学过程影响下的水质模式，如化学平衡模式、稳态模式、化学动态学模式等，水质的评价、容量、预报方法。

7、控制 环境胶体对污染物容量负荷的充分利用和增强技术，如提高稳定性或加速降解，已污染水体的处置和恢复措施。

8、测试 环境胶体样品的采取、保存、特殊鉴定方法，现场实测方法，模拟实验和验证方法，特殊的仪器和设备。

应该指出，环境胶体水化学中还包括另一方面内容，即水质处理过程中的各类胶体化学问题，它所涉及的则是应用胶体化学过程分离和去除水中溶解、胶体、悬浮杂质的原理和技术。尽管自然界中的水环境和人工强化条件下的水处理体系有所不同，但两方面的工作对象和基本原理是相同的，并且，改善水质、消除污染的目的是一致的。当前环境水化学的发展趋势是把这两个方面综合起来统一进行研究，以求得最合理的环境污染控制实效。

在这一领域中进行工作的研究者和成果十分广泛，其中较突出的是以W. Stumm为首的学派。他们在环境水化学领域中是主流学派之一，研究范围及成果遍及各个方面，但比较侧重于胶体化学，特别在吸附和絮凝方面有突破性的进展。

本文内容主要讨论这一领域中两种最重要的物理化学过程，即吸附和絮凝的原理、应用及研究进展，同时涉及一些有关的形态、模式等问题，由此反映出环境胶体水化学的基础知识和发展趋势。

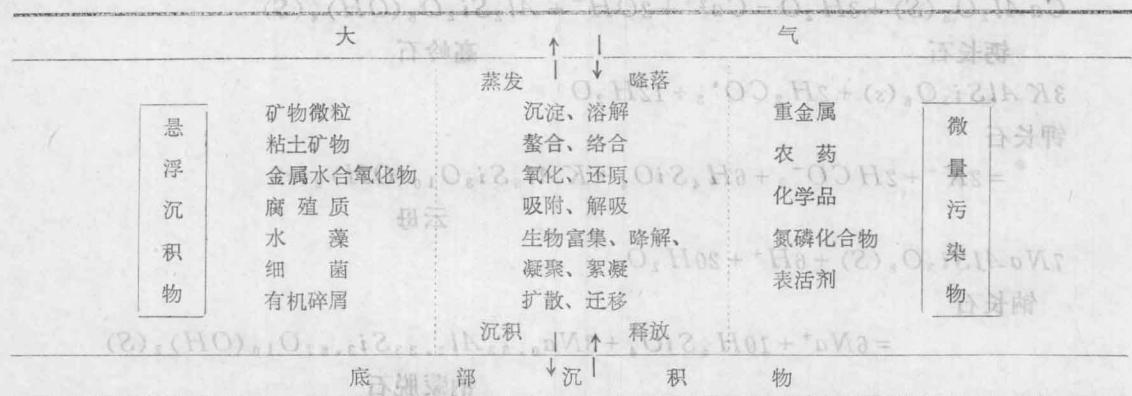


图1 水体胶体与污染物相互作用

二、水环境中的胶体形态

现代胶体化学的研究对象十分广泛。一般认为，水溶液中胶态分散系的粒度范围是1毫微米到100~200毫微米。在此范围内，有溶胶和高分子溶液两类体系。溶胶微粒在三维或二维尺度上达到上述范围，具有体积或面积，与水介质有相间界面，属于多相高分散体系，而高分子微粒则只有一维尺度进入胶态分散范围，具有线型结构，在水中为均相溶液体系。这两类体系都是胶体化学的研究对象，因此，目前的胶体化学定义为“多相高分散体系和高分子体系的物理化学”。

此外，胶体化学也同时研究粒度在100~200毫微米以上的超胶体，例如悬浊液、乳浊液、泡沫等，它们的粒度可以达到10微米以上，但有许多特性仍与典型胶体相似。再有，粒度在低分子和高分子之间还有所谓半胶体，例如表面活性物质又称胶态电解质，大型多核络合物又称无机高分子，它们也都是胶体化学的重要对象。由此可见，现代胶体化学的研究范围实际包括粒度大于简单分子直到粗颗粒物这一领域中的各类物质。

胶体微粒与简单分子离子相比，除尺寸较大或具有界面外，还有一些新的特征，例如：

(1) 微粒的形状及变化会影响其特性，(2) 粒度不均匀一致，具有多分散性，(3) 反应或相互作用只涉及微粒的个别部位，(4) 可以拥有大量电荷及活性点等等。

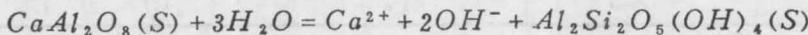
天然水是一种多类胶体微粒共存的分散体系。它包含有各类矿物微粒的悬浊液和溶胶，也包含有腐殖质、蛋白质等有机高分子，还包含有铝、铁、锰、硅等水合氧化物等无机高分子。此外，还有油滴、气泡构成的乳浊液和泡沫，表面活性剂等半胶体，以及藻类、细菌、病毒等生物胶体。由此可见，天然水是由形形色色的天然产物和人为污染物综合构成的复杂的胶态分散系，而这就是环境胶体水化学的研究对象。

下面分别叙述天然水体中一些主要胶体物质的形态特征。

1、矿物微粒和粘土矿物

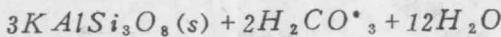
天然水中常见的矿物微粒属于石英、长石、云母及粘土矿物等类硅酸盐矿物。石英 (SiO_2)、长石 ($KAlSi_3O_8$) 等类不易碎裂，颗粒较粗，缺乏粘结性。云母、蒙脱石、高岭石等粘土矿物类则是层状结构，易于碎裂，颗粒较细，具有粘结性，可以生成稳定的聚集体。天然水中具有显著胶体化学特性的微粒主要是由粘土矿物组成。

粘土矿物是由其他矿物经化学风化作用而生成，例如：



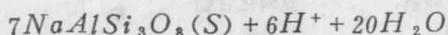
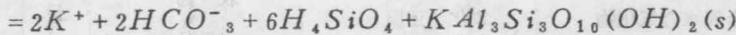
钙长石

高岭石

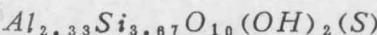


钾长石

云母



钠长石



钠蒙脱石

粘土矿物主要是铝或镁的硅酸盐，它具有晶体层状结构，种类很多，可以按照其结构特征和成分加以分类。它们的每个单元层都是由硅氧四面体层片 (T) 和铝氧八面体层片 (O) 交替叠加而成。

(1) 双层片结构 (TO)

以高岭石为代表。由两种层片交替叠加，每单元层为 TO 结构，有5个原子厚。同晶置换较少，阳离子交换容量小 ($<10 meq/100g$)，没有溶胀性，颗粒相对较粗。

(2) 无溶胀三层片结构 (TOT)

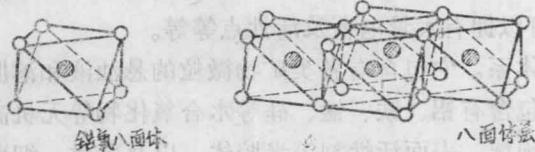
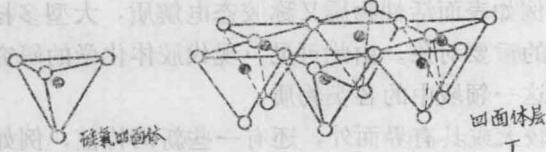
每单元层为 TOT 结构，实际成为一层 O 和两层 T 交替叠加，单元层厚7个原子。各层片中有 $1/4$ 的 Si 或 Al 被同晶置换，阳离子交换容量较小 ($10\sim30 meq/100g$)，没有溶胀性。以水云母即伊利石为代表。

(3) 有溶胀三层片结构 (TOT)

结构与上相同，但各层片中的 Si 或 Al 可有一小部分被同晶置换，阳离子交换容量较大 ($70\sim100 meq/100g$)，具有层间交换及溶胀性。

以蒙脱石为代表，粒度最细。

天然水中对水质影响最大的有机物是腐殖质，它是生物性物质在土壤、水和沉积物中转化生成的。腐殖质是有机高分子物质，分子量在300到30000以上。它可以划分为三类不同



○ O或OH
● Si

▲ Al或Mg

图2 粘土矿物结构

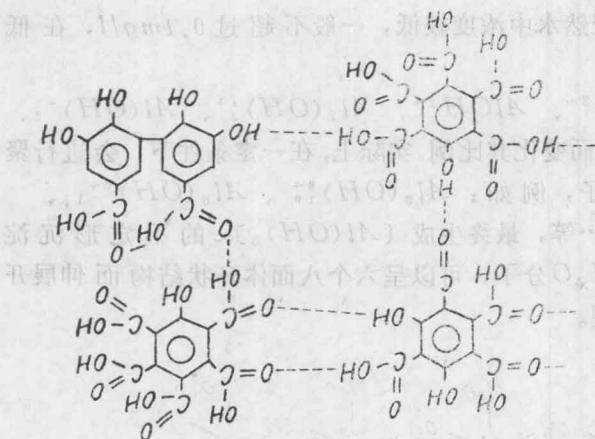
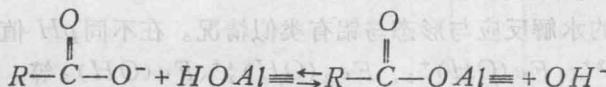


图3 富里酸结构

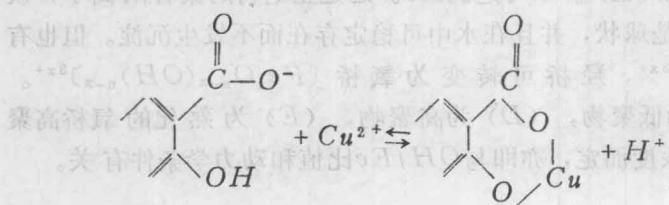
2、腐植质

OOH 基官能团。富里酸单位重量含有的含氧官能团数量较多，因而亲水性也较强。这些官能团在水中可以离解并产生化学作用，因此，腐殖质具有高分子电解质的特征，表现为弱酸性。

由于官能团易于生成氢键，使富里酸常与其他有机物结合，腐殖酸常与痕量有毒物结合，特别是它们易于结合在粘土矿物的表面上，例如：



同时，它们也具有络合和螯合金属离子的特性，例如：



在有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在的天然水中，腐殖质会发生沉淀，这也是一种负电胶体的凝聚。在水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度若大于 $10^{-3} M$ ，几乎都不含有溶解的腐殖质($< 1mg C/l$)。不过，胶体的腐殖质往往也能透过 0.45μ 滤膜，它们很难与溶解态的在操作上加以区分。

实际上，由于腐殖质是一种弱阴性高分子电解质，其形态构型与官能团的离解程度有关。在 pH 较高的碱性溶液中，或离子强度低的条件下，羟基和羧基大多离解，高分子呈现的负电荷相互排斥，构型伸展，亲水性强，因而趋于溶解。在 pH 降低而呈酸性溶液中，或有较高浓度的金属阳离子时，各官能团难以离解而电荷减少，高分子趋向于卷缩成团，亲水性弱，因而趋于沉淀或凝聚，富里酸因分子量低，受构型影响小故仍溶解，腐殖酸则变为不溶的胶体沉淀物，当然在此两种状态之间并没有固定的分界点。

3、金属水合氧化物

铝、铁、锰、硅等金属的水合氧化物在天然水中以无机高分子及溶胶等形态存在，在水

部分：（1）富里酸：既可溶于酸又可溶于碱的部分，分子量在数百到数千；
 （2）腐殖酸：可溶于稀碱液但不溶于酸的部分，分子量由数千到数万；（3）腐黑物：在酸和碱中都不可溶的部分。在腐殖酸和腐黑物中，C含量 $50\sim 60\%$ ，O含量 $30\sim 35\%$ ，H含量 $4\sim 6\%$ ，N含量 $2\sim 4\%$ ，在富里酸中，C和N含量较少，分别为 $40\sim 50\%$ 和 $1\sim 3\%$ ，而O含量较多为 $44\sim 50\%$ 。不同地区不同来源的腐殖质，其分子量组成和元素组成都是有区别的。

腐殖质在结构上的显著特点除含有大量苯环外，就是有大量 OH 基和C