



面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

环境化学

夏立江 主编



中国环境科学出版社

面向 21 世纪课程教材

环境化学

夏立江 主编

中国环境科学出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

环境化学/夏立江主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2003.8

面向 21 世纪课程教材

ISBN 7-80163-682-1

I. 环… II. 夏… 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 (2003) 第 060140 号

环境化学

夏立江 主编

出 版 中国环境科学出版社
社 址 北京海淀区普惠南里 14 号 (100036)
网 址 <http://www.cesp.cn>
电子信箱 cesp@95777.com
印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店经销
版 次 2003 年 8 月第一版 2003 年 8 月第一次印刷
印 数 1—5000
开 本 787×960 1/16
印 张 21.75
字 数 410 千字
定 价 40.00 元

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社发行部更换

《环境化学》编写人员

主 编 夏立江

副主编 李淑芹 朱端卫 王定勇

编 者 夏立江 李淑芹 朱端卫

王定勇 胡勤海 蒋成爱

陈华林

前 言

环境化学是一门不断发展并逐渐走向成熟的现代学科。它运用化学原理探知环境问题的本质，运用化学的理论和方法处理人们面临的环境危机问题。当今全球性的环境问题主要是臭氧层破坏、温室效应与酸雨；不断加剧的水污染造成世界范围的淡水危机；以及自然资源破坏和生态环境的继续恶化等。21世纪人口和生产的增长、城市化的加速、交通运输业和旅游业的发展、人民消费水平的提高、消费方式的变化等，将带来一系列的新问题，预示着今后环境问题将加剧。环境化学是解决环境问题和保护环境不可缺少的知识。

随着世界各国环境问题的不断发生、发展，以及科技和管理的进步，近年来环境化学不断向纵深发展。环境科技一体化思想在加强，许多学科不断介入，对环境化学的要求也日趋综合：一方面和相关学科密切配合，如和生物学、生态学、毒理学以及理工相结合；另一方面，化学污染物在不同层次的生态系统水平上对多介质环境化学行为的研究，以及对化学污染物复合体系、非均相体系的研究在不断扩大和深化，如对某些重金属和有机物在土壤系统不同环境条件下，土壤表层气、液、固非均相体系、非平衡过程的研究。为此从事环境科学的专门人才应不断扩展环境化学知识。本书在编写过程中在介绍环境化学基本内容的基础上尽量收集了一些新的研究资料，力求使环境化学研究为可持续发展服务。

近年来许多高等院校都新建了环境科学、环境工程等相关专业，对环境化学的教学内容有所侧重。根据多年的教学经验，为适应高等农林院校环境科学、环境工程与相关专业的教学需要，我们编写了此书。书中重点探讨水环境化学、大气环境化学和土壤环境化学的基本原理和方法，介绍了一些重点污染物的危害和治理途径，并注意吸收和反映当今全球所关注的环境问题和相关研究进展，例如对环境激素等污染物的作用机理和危害进行了初步的探讨。

本书由夏立江编写第一、二章；朱端卫编写第三章；李淑芹、胡勤海合编第四、五章；王定勇、蒋成爱合编第六章（王定勇编写一、二、三节，蒋成爱编写四、五节）；王定勇、陈华林合编第七章（王定勇编写一节，陈华林编写二、三节），最后由夏立江审定定稿。

本书的编写得到了中国环境科学出版社杨吉林编审的大力支持和帮助，在此表示感谢。

编 者
2003年6月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 环境问题	1
第二节 环境污染和环境化学	3
第三节 环境化学的定义、内容和特点	4
第四节 环境化学中的几个基本概念	6
一、环境本底	6
二、环境容量	6
三、浓缩系数	7
四、生物半衰期	7
五、生物效应	8
六、协同作用和拮抗作用	8
七、阈值	9
思考题与习题	9
主要参考文献	9
第二章 天然水的基本特征和水污染	10
第一节 水在地球上的分布及水循环	10
一、天然水的分布	10
二、水循环	11
三、我国水资源状况	12
第二节 水的特性及环境效应	13
一、水的特性	13
二、水物理化学特性对环境的效应	15
第三节 水质标准和水质指标	16
一、水质标准	16
二、水质物理指标	17
三、水质化学指标	19

四、水质有机物指标	21
第四节 天然水的组成和性质	27
一、水体中的元素及其存在形式	27
二、主要阳离子	30
三、主要阴离子	31
四、水中的氮、磷和富营养化	33
五、水环境中的腐殖质	34
第五节 水体中的污染物	36
一、无机污染物	37
二、放射性污染物	38
三、有机污染物	39
四、生活污水	39
思考题与习题	40
主要参考文献	40
第三章 水环境化学	41
第一节 水环境中的沉淀溶解反应	41
一、氧化物和氢氧化物	42
二、硫化物	44
三、碳酸盐	45
四、磷酸盐	48
第二节 水环境中的配合反应	50
一、配合物在溶液中的稳定性	50
二、无机配位体对重金属的配合作用	52
三、有机配位体对重金属的配合作用	54
第三节 水环境中的氧化与还原反应	59
一、环境物质的氧化还原反应特点	59
二、电子活度和氧化还原电位	60
三、天然水体的氧化还原度	63
四、氧化还原体系的 $pe - pH$ 图	66
五、氧化还原作用对水中污染物转化的影响	69
第四节 水中胶体物质及其吸附作用	75
一、天然水中的胶体物质	75
二、胶体的表面性质	76
三、水环境中颗粒物的吸附作用	79

四、吸附作用对水中重金属迁移的影响	83
第五节 水中有机污染物的迁移转化	85
一、有机物在水-固体系中的分配作用	86
二、挥发作用	90
三、水解作用	93
四、光解作用	96
五、生物降解作用	99
六、有毒有机污染物的归宿	102
第六节 水环境与废水的化学处理	104
一、酸碱废水的中和处理	105
二、含重金属废水的化学处理	107
三、含磷、氮废水的化学处理	111
四、废水中溶解性有机物的处理	113
思考题与习题	116
主要参考文献	120
第四章 天然大气环境和性质	121
第一节 大气层的结构和性质	121
一、大气层垂直结构	121
二、大气的组成	123
三、大气稳定度与污染物扩散关系	124
第二节 大气中的自由基	127
一、自由基来源	127
二、自由基的重要作用	129
第三节 光化学反应基础	131
一、光化学定律	131
二、光化学反应过程	133
思考题与习题	138
主要参考文献	138
第五章 大气环境化学	140
第一节 大气中重要污染物的来源与汇	140
一、大气污染物的来源	140
二、大气污染物的汇	142
三、大气中重要污染物	143

第二节 氮氧化物的转化	153
一、NO ₂ 的转化	153
二、NO的转化	154
第三节 碳氢化合物的转化	156
一、烷烃(RH)的转化	156
二、烯烃的转化	156
三、芳烃的转化	158
第四节 光化学烟雾	159
一、光化学烟雾的化学特征	159
二、光化学烟雾形成的简单机制	161
三、光化学烟雾的控制	163
第五节 大气颗粒物	164
一、颗粒物概述	164
二、颗粒物的粒径分布	165
三、大气颗粒物的物理性质	167
四、颗粒物的化学组成	168
五、大气颗粒物的形成机制	172
六、颗粒物污染源的判别	172
第六节 硫氧化物的转化和酸沉降	173
一、硫氧化物的转化	173
二、酸沉降	177
第七节 臭氧层的形成与破坏	186
一、平流层臭氧的基本光化学	186
二、几种重要的催化反应	187
三、人类活动对平流层的影响	190
四、南极“臭氧洞”问题简介	193
第八节 大气污染控制化学	196
一、含硫烟气的化学治理	197
二、含氮烟气的化学治理	201
三、含其它污染物的烟气的化学治理	203
思考题与习题	206
主要参考文献	207
第六章 土壤环境化学	208
第一节 土壤的形成、组成和性质	208

一、土壤的形成·····	208
二、土壤的基本物质组成·····	210
三、土壤的物理化学性质·····	215
第二节 土壤污染·····	225
一、土壤污染与污染源·····	225
二、土壤环境的自净作用·····	227
三、土壤背景值与土壤环境容量及其应用·····	229
第三节 土壤中重金属的积累与迁移·····	235
一、重金属在土壤中的赋存形态·····	236
二、土壤重金属污染的特点·····	237
三、重金属在土壤-植物系统中的积累与迁移·····	239
第四节 农药在土壤中的化学行为·····	247
一、农药在土壤环境中的扩散与吸附·····	248
二、非离子型农药与土壤有机质的作用·····	251
三、农药在土壤环境中的降解·····	255
第五节 土壤中氮磷的环境化学行为及对环境的影响·····	260
一、土壤中氮、磷的来源与含量·····	260
二、土壤中氮、磷的形态·····	261
三、土壤中氮、磷的迁移转化·····	264
四、土壤中氮和磷污染对环境的影响·····	268
思考题与习题·····	272
主要参考文献·····	273
第七章 环境中重要污染物及其生态效应·····	274
第一节 重要污染元素及其环境化学行为·····	274
一、汞·····	274
二、镉·····	278
三、铅·····	281
四、砷·····	284
五、氟·····	288
六、硒·····	290
七、几种重要放射性核素的环境行为·····	292
第二节 重要有机污染物及其生态效应·····	303
一、有机卤代物·····	303
二、多环芳烃·····	310

三、表面活性剂·····	314
四、环境激素·····	317
第三节 污染物在食物链中的转化与浓缩·····	322
一、食物链环节·····	322
二、污染物的生物浓缩·····	324
三、污染物的生物积累·····	328
四、污染物的生物放大·····	330
思考题与习题·····	333
主要参考文献·····	334

第一章 绪 论

第一节 环境问题

今天, 环境污染已成为人们耳熟能详的一个名词了, 人们对环境污染问题的关心程度日益提高。由于人类文明及科技的日益发展, 使得地球上的空气、水及土壤等都受到各种不同程度的污染。在 20 世纪 30 至 70 年代世界上曾发生过著名的八大公害事件, 其中包括硫氧化物引发的煤烟型污染、氮氧化物和碳氢化物引发的光化学污染、甲基汞和镉引起的重金属污染及多氯联苯污染等。20 世纪 70 年代以来发生的公害事件污染更为严重, 化学污染物更为复杂、危害性更大。

表 1-1 20 世纪 70 年代以来发生的重大公害事件

污染物	事件名称(时间、地点)	原因及受害状况
多氯代二苯并-对-二噁英类(PCDDs)	二噁英污染事件 (1976, 意大利米兰)	由化工厂爆炸散发 PCDDs, 家畜大量死亡, 自然流产和畸形儿增多
原油	海难事件 (1979, 南美洲邻近特立尼达海域)	斯波莱士号大型油轮沉没, 32.5 万 t 原油入海, 大片水域污染
钚(Pu)	核事件 (1983, 英国威尔士)	温茨凯尔核燃料后处理工厂含 Pu 废液大量流出, 当地小儿白血病患者激增
甲基异氰酸酯(MIC)	毒气泄露事件 (1984, 印度博帕尔市)	泄露的 46t MIC 转为气体, 20 万人吸入毒气, 约 3000 人死亡
核裂变产物(FPs)	核事件 (1986, 前苏联乌克兰)	切尔诺贝利核电站运行中发生火灾爆炸, 放射性污染波及欧洲, 约 300 万人受核照射, 由此死亡 4000 余人

污染物	事件名称(时间、地点)	原因及受害状况
农药	排毒事件 (1986, 瑞士莱茵河)	沿河药品仓库失火, 30t 农药随灭火用水排入河中。50 万尾鱼死亡, 4000 万人饮水受影响
原油	战争 (1991, 中东)	伊拉克军队纵火焚烧 625 口油井, 将贮油库中大量原油放入海湾, 引起天降黑雨, 饮用水源受污染, 呼吸道疾病患者激增
甲氟磷酸异丙酯(Sarin)	投毒事件 (1996, 日本东京)	奥姆真理教教徒地铁投毒, 约 5500 人患病, 12 人死亡, 上百所学校停课
铀(U)	战争 (1999, 南斯拉夫)	北约军事集团连续 78 天轰炸南联盟, 弹头中所含 23t 贫铀产生严重的放射性污染

注: 本表引自何燧源等, 2000 年。

从表 1-1 中可以看出近期的公害事件具有显著的人为性、突发性和区域性。当今人类面临的环境问题至少有以下十余个方面。

(1) 大气污染, 全球有 11 亿人口生活在空气污染的城市中。世界卫生组织于 1998 年公布的世界十大空气严重污染城市中, 我国有 7 个, 太原和北京分别名列第一和第三; (2) 臭氧层破坏, 按 1998 年 9 月记录的南极上空臭氧空洞的面积已达 2720 万 km^2 , 近南极大陆面积的一倍; (3) 酸雨侵袭, 世界各国皆程度不同地受其危害, 当前我国酸雨覆盖率以国土面积计已近 40%, 并有半数以上城市受酸雨之害; (4) 水资源污染, 在世界范围已经确定存在于饮水中的有机污染物达 1100 多种, 每年至少有 1500 万人死于水污染引起的疾病; (5) 土地荒漠化, 全球有 19.6 亿 hm^2 土地正趋于荒漠化, 2.5 亿人直接受害, 我国风蚀与荒漠化的土地面积达 33 万 hm^2 ; (6) 绿色屏障锐减, 世界森林面积每年约减少 2000 万 hm^2 ; (7) 垃圾大量积存, 全球年积留垃圾达 100 亿 t 以上, 我国垃圾堆压土地达 5.5 万 hm^2 ; (8) 物种濒危, 到 2040 年, 现有约 1000 万个物种中有 70 万个物种将永远消失; (9) 人口激增, 世界人口数由 1960 年的 30 亿增至 1999 年的 60 亿, 有 12 亿人口处于贫困生活线以下; (10) 温室效应, 自 1993 年以来, 北极冰盖体积逐年缩减, 1998 年成为有气象记录以来最炎热的一年; (11) 海洋污染, 局部海域受到石油污染, 发生赤潮, 鱼群死亡, 海面遍布垃圾等, 并有扩展到全球的趋势。

21 世纪人口和生产增长、城市化加速、交通运输业和旅游业的发展、人们消费水平提高、消费方式变化等, 将带来一系列新的环境问题。生物地球化学循环会进一步破坏, 大气中氧化剂和光化学过程以及大气气溶胶等问题更为突出,

人为化学品暴露将加重,氮量超负荷将对水体富营养化、沿海赤潮以及气候变化产生更大影响,某些化学品对人体健康和野生动物可能产生内分泌影响。这些都预示着今后环境问题将加剧,如何实现环境保护和经济、社会协调发展,环境化学研究面临着新的课题。

第二节 环境污染和环境化学

自然环境是人类赖以生存与发展的必要物质条件,是人类周围各种自然因素的总和,目前环境科学研究的人类环境主要是指自然环境中的生物圈层。归纳起来,环境问题可分为两大类:一是不合理地开发利用自然资源,使自然环境遭受破坏;二是城市生活与工农业生产所引起的环境污染。环境污染具体说是指有害物质对大气、水质、土壤和动植物的污染,并达到致害的程度,生物界的生态系统遭到不适当的干扰和破坏,不可再生资源被滥采滥用,以及因固体废弃物、噪声、振动、恶臭、放射线等造成对环境的损害。这些污染包括物理、化学和生物三方面因素,其中因化学物质引起的约占 80%~90%。由于大量环境问题与化学物质直接相关,因此,环境化学在掌握污染来源,消除和控制污染,确定环境保护决策,以及提供科学依据诸方面都起着重要的作用。过去由于错误的或不完整的环境化学知识,曾造成了许多惨痛的教训。例如二战之后,DDT 被广泛用为杀虫剂,由于 DDT 在环境中十分稳定,科学家们相信它不会对环境及人类造成危害,曾有一位美国科学家在电视的辩论节目中(辩论的另一方是写《寂静的春天》一书的卡尔森女士),当场喝下含有 DDT 的水,以示对 DDT 安全性的支持。后来 DDT 被证实会妨碍神经系统的正常功能,虽然它确实发挥了相当重要的杀虫效用,但自 1970 年起许多国家基于安全性陆续禁止 DDT 的生产和使用。

在近现代工农业发展和科技进步过程中,“化学”为人类提供了品种繁多、琳琅满目的生产和生活用品,化学科学和化学工业为现代化社会做出了重要贡献。然而与此同时,大量的有害化学物质进入地球的各个圈层后,大大降低了环境质量,直接或间接地损害人类的健康,影响生物的繁衍和生态平衡。环境污染起因于(1)废弃物在环境中缺乏足够且及时的混合稀释,以致造成污染源地区受到高度污染,例如大城市的光化学烟雾污染。(2)废弃物在环境中的分解速度小于其被投入环境中的速度,使其在环境中积累造成污染。例如有机氯农药。(3)由于生物积累作用,原本在环境中十分稀释的污染物,能够再度浓缩,并由食物链进入及危害人体。例如重金属污染。(4)许多物质单独存在没有造成污染,但与其它污染物共存时增强了危害性,即为复合污染,等等。废弃物在环境中的浓度达到何种程度时才算造成污染,一直是一个不易回答的问题,这需要大

量的样本实验和长期的观察，否则易导致错误的结论。进入地球环境系统后的化学物质，在环境中的迁移、转化表现出对环境介质的影响和生物效应。无论是由这些化学物质引起的污染，还是化学效应，都是环境化学的基础。到了上个世纪90年代末，人们已认识到，当今所关心的环境问题，诸如气候变化、健康影响、生物种群的变化等，无不与环境化学物质有密切关系，因为它们始终离不开化学物质及其变化这个根本性的环境因素。为此，发展与加强环境化学的研究，对于深入了解与解决环境问题是至关重要的。

第三节 环境化学的定义、内容和特点

由于环境化学是门新兴学科，目前尚没有统一的定义。一般定义为：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、化学特性、行为和效应（生态效应、人体健康效应及其它环境效应）及其控制的化学原理和方法的科学。环境化学的主要任务是运用化学的理论、方法和技术，来研究解决各种环境问题。具体内容为：研究有害物质在环境介质中存在的浓度水平和形态；潜在有害物质的来源，它们在个别环境介质中和不同介质间的环境化学行为；有害物质对环境及生态系统以及人体健康产生效应的机制和风险性；有害物质已造成影响的缓解和消除以及防止产生危害的方法和途径。为此，环境化学要回答的问题有：

- (1) 在空气、水、土壤和食品中，存在着哪些潜在有害物质？
- (2) 这些有害物质从哪里来，浓度水平如何？
- (3) 潜在有害物质的危害程度与暴露程度的依赖关系如何？
- (4) 有何方案能缓解或消除已知的问题？

从环境化学研究内容来看，环境化学是从微观的原子、分子水平上，来研究宏观的环境现象与变化的化学机制及其防治途径，其核心是研究化学污染物在环境中的化学转化和效应。环境中的化学污染物是指由人类活动产生的，与天然环境化学组分共存和相互作用又可能产生不良生态效应或健康效应的化学物质，这就决定了环境化学的如下特点：

- (1) 环境化学研究的对象是一多组分、多介质、多相变的开放性复杂体系。
- (2) 化学污染物在环境中的含量低，一般只有 mg/kg 或 g/kg 级水平，甚至更低。
- (3) 化学污染物在环境中分布广泛，迁移转化速度快，在不同的时空条件下有明显的动态变化。
- (4) 影响环境中化学变化的因素多，包括物理、化学、生物和机械等。
- (5) 环境中发生的一切过程都是自发的，不可逆的，污染物与所处介质间往

往处于不平衡状态, 单用化学热力学来处理这类体系的变化有可能远离实际情况。

环境化学分支学科如表 1-2 所列。

表 1-2 环境化学分支学科划分

研究领域	分支学科
环境分析化学	环境有机分析化学 环境无机分析化学
各圈层的环境化学	大气环境化学 水环境化学 土壤环境化学
环境生态化学	
环境工程化学	大气污染控制化学 水污染控制化学 固体废弃物污染控制化学

(1) 环境分析化学: 研究污染物形态、价态和结构分析方法是环境化学的一个重要基础和发展方向。近年来, 环境分析化学发展很快, 尤其是利用新技术、新原理的仪器, 与计算机系统相结合, 使分析技术有了巨大进步。环境中分析、监测的对象往往是微量、超微量的物质, 有很多还具有时间性和空间性, 因此对分析技术要求灵敏度高、检测限低、准确性好, 可以原位、实时测定。例如: 超临界流体萃取法和固相萃取法是环境有机分析的先进技术; 激光腔内共振衰减吸收是一种新型的光谱技术, 灵敏度高、信噪比好, 用于气体样品的微量分析。目前, 与空气污染有关的挥发性有机物、胺类化合物, 与水污染有关的表面活性剂, 砷、汞、锡等金属有机化合物的环境分析测试方法是主要研究的对象。

(2) 各圈层环境化学: 大气环境化学, 研究对象为大气颗粒物、痕量气体、大气有机物、酸沉降、臭氧损耗和气候变暖, 主要涉及大气光化学过程和自由基反应, 大气污染模式研究光化学烟雾模式和酸性干湿沉降模式。水环境化学, 研究方面为水体界面化学过程、金属元素形态及其转化动力学过程、有机物化学降解过程、有机物迁移转化模式、金属和类金属元素的甲基化过程等。土壤环境化学, 研究土壤有机物降解过程、重金属在土壤中存在的形态及其迁移转化过程、土壤温室气体的释放、稀土元素的迁移转化及其效应等。

(3) 环境生态化学: 主要研究化学污染物引起的生态效应的化学原理、过程和机制, 侧重于定量结构与活性关系的研究。是环境化学、生物学、医学等学科

的边缘领域。

(4) 环境工程化学：它是研究与污染控制有关的化学机制与工艺技术中的化学基础性问题，污染控制目前有两种，一是传统的终端污染控制，包括大气、水、固体废弃物污染控制及资源化研究；污染控制材料和技术的研究，如絮凝剂、吸附剂、离子交换剂、催化剂、消毒剂、膜材料、分离技术等。另一是污染预防和清洁生产，控制污染源的发生，减少甚至消除污染源，通过改变产品设计和生产工艺路线使不生成有害的中间体产物和副产品，实现废物或排放物的内部再循环。最近美国又提出工业生态学的概念，清洁生产是对一种产品、一个工艺或一家企业的环境污染控制，工业生态学则是对自然生态系统的一种模仿，试图按生态系统中的能流、物流原则来组织工业区，使环境污染控制化学向一体化方向发展。

第四节 环境化学中的几个基本概念

为了便于以后的讨论，先将环境化学中常见的几个基本概念介绍如下。

一、环境本底

环境本底是指自然环境在未受污染的情况下，各种环境要素中的化学元素或化学物质的基线含量，又叫环境背景值 (environmental background value)。理论上，若化学元素的含量超过环境背景值，就表明环境受到了某种污染。从这一点看，任何一种化学物质，都有可能成为环境污染物，只是它们的影响程度大小不同罢了。由于人类活动的冲击，当今环境的主要要素如大气、水、土壤、生物都已含有一定量的污染物。因此要想获得绝对准确的环境背景值资料，是十分困难的。现代环境背景值的数据，实际上只能是一个相对的概念。它们代表相对于未受污染或少受污染的情况下各环境要素中的基本化学成分。但要注意，同一环境要素在不同的地理、地质环境中，自然背景值是不同的。

二、环境容量

环境容量 (environmental capacity) 是指一个特定的环境或一个环境单元所能容纳某污染物的最大负荷量。若用 W_c 表示环境容量， W_s 表示规定的环境标准值， B 表示环境背景值，它们的关系为：