



全国高等院校环境科学与工程统编教材

环境化学

HUANJING HUAXUE

(第二版)

张宝贵 郭爱红 周遗品 主编



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

环境化学

(第二版)

主编 张宝贵 郭爱红 周遗品
副主编 王凤花 邓志华 刘艳娟 李旭辉
参编 张磊 韩长秀 邱国红 夏金虹

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书共5章,详细地介绍了环境及环境问题的产生,大气、水体和土壤的主要污染物及污染物在不同环境中的迁移转化过程和规律,污染物带来的环境问题及其影响,并介绍了环境化学相关的常用监测方法及手段。本书在介绍环境化学基本内容的基础上,还适当介绍了该领域最新的研究成果和进展,设置了仪器分析实验内容。

本书可作为高等院校环境类专业教学用书,也可作为环境保护和环境科学研究人员、高等院校教师的参考书,以及大学相关专业学生的学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

环境化学/张宝贵,郭爱红,周遗品主编.—2 版.—武汉:华中科技大学出版社,2018.2

全国高等院校环境科学与工程统编教材

ISBN 978-7-5680-3718-1

I. ①环… II. ①张… ②郭… ③周… III. ①环境化学-高等学校-教材 IV. ①X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 028326 号

环境化学(第二版)

Huanjing Huaxue

张宝贵 郭爱红 周遗品 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:王新华

封面设计:潘群

责任校对:张会军

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉) 电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园 邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉华工鑫宏印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:24.25

字 数:630千字

版 次:2018年2月第2版第1次印刷

定 价:49.80元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

全国高等院校环境科学与工程统编教材

作者所在院校

南开大学	中山大学	中国地质大学	东南大学
湖南大学	重庆大学	四川大学	东华大学
武汉大学	中国矿业大学	华东理工大学	中国人民大学
厦门大学	华中科技大学	中国海洋大学	北京交通大学
北京理工大学	大连民族学院	成都信息工程大学	华北理工大学
北京科技大学	东北大学	华东交通大学	华北电力大学
北京建筑大学	江苏大学	南昌大学	广西师范大学
天津工业大学	常州大学	景德镇陶瓷大学	桂林电子科技大学
天津科技大学	扬州大学	长春工业大学	桂林理工大学
天津理工大学	中南大学	东北农业大学	仲恺农业工程学院
西北工业大学	长沙理工大学	哈尔滨理工大学	华南师范大学
西北大学	南华大学	河南大学	嘉应学院
西安理工大学	华中师范大学	河南工业大学	茂名学院
西安工程大学	华中农业大学	河南理工大学	浙江工商大学
西安科技大学	武汉理工大学	河南农业大学	浙江农林大学
长安大学	中南民族大学	湖南科技大学	太原理工大学
中国石油大学(华东)	湖北大学	洛阳理工学院	兰州理工大学
山东科技大学	长江大学	河南城建学院	石河子大学
青岛农业大学	江汉大学	韶关学院	内蒙古大学
山东农业大学	福建师范大学	郑州大学	内蒙古科技大学
聊城大学	西南交通大学	郑州轻工业学院	内蒙古农业大学
泰山医学院	成都理工大学	河北大学	中南林业科技大学

第二版前言

从远古到现在,随着人类社会的发展,环境的破坏也随之发生。在不同的历史阶段,由于人类改造环境的水平不同,环境问题的类型、影响范围和危害程度也不尽相同。当今全球性的环境问题主要是臭氧层破坏、温室效应和酸雨,不断加剧的水污染,自然资源的破坏和生态环境的继续恶化。21世纪人口的增长、城市化的加速、交通运输业和旅游业的发展、人们消费水平的提高、消费方式的变化,都将带来一系列新的环境问题。

随着人们对环境和环境问题研究的不断深入,环境科学在短短几十年的时间里迅速发展起来。它不但推动了自然科学各学科的发展,为这些学科开拓了新的研究领域,而且促进了各学科之间的相互渗透。环境化学诞生于20世纪70年代初期,是一门综合的新兴学科。它不仅运用化学的理论和方法,而且借助物理学、数学、生物学、气象学、地理学和土壤学等多门学科的理论和方法,研究环境中的化学现象的本质,污染物的来源、性质、分布、迁移、转化、归宿和对人类的影响。环境的不断恶化使环境化学的研究和发展受到广泛的重视。

本书在第一版基础上修订而成。本书不仅详细介绍了环境及环境问题的产生,各种污染物在不同环境中的迁移转化过程和规律,污染物带来的环境问题及其影响,环境化学相关的常用监测方法及手段,而且适当地介绍了该领域最新的研究成果和进展,设置了仪器分析实验内容。通过本书的学习,能够了解和掌握环境化学的基本理论,能正确应用它来初步解决有关环境污染的问题,并加强环境保护意识,自觉参与环境保护,共同创建绿色家园。

参加本书编写的有:南开大学张宝贵,华北理工大学郭爱红,仲恺农业工程学院周遗品、张磊,山东农业大学王凤花,西南林业大学邓志华,唐山学院刘艳娟,河南大学李旭辉,天津工业大学韩长秀,华中农业大学邱国红,桂林电子科技大学夏金虹。最后由张宝贵审校定稿,郭爱红负责全书的统稿。第一版作者付出了大量的劳动,打下了良好的基础,在此表示衷心的感谢!

由于作者的水平有限,在内容选取、论点陈述等方面难免存在着不足之处,欢迎各位读者提出宝贵意见。

编 者

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 环境和环境问题	(1)
1.1.1 环境	(1)
1.1.2 环境问题的出现和发展	(1)
1.1.3 全球面临的重大环境问题	(6)
1.2 人类环境保护的历程	(9)
1.3 环境科学和环境化学.....	(10)
1.3.1 环境科学体系	(10)
1.3.2 环境化学及其研究内容、研究特点和研究方法	(11)
思考与练习题	(12)
主要参考文献	(12)
第2章 大气环境化学	(13)
2.1 大气的组成和结构.....	(13)
2.1.1 大气的组成	(13)
2.1.2 大气的结构	(15)
2.2 主要的大气污染物.....	(17)
2.2.1 大气污染	(17)
2.2.2 大气颗粒物	(20)
2.2.3 含硫化合物	(31)
2.2.4 含氮化合物	(34)
2.2.5 碳的氧化物	(36)
2.2.6 碳氢化合物	(37)
2.2.7 含卤素化合物	(39)
2.2.8 光化学氧化剂	(41)
2.3 污染物在大气中的迁移扩散.....	(42)
2.3.1 影响大气污染物迁移扩散的因素	(42)
2.3.2 大气污染物的扩散模式	(49)
2.4 污染物在大气中的转化.....	(57)
2.4.1 大气中的自由基	(57)
2.4.2 大气光化学基础	(58)
2.4.3 大气中重要的光化学反应	(64)
2.4.4 大气中污染物的转化	(69)
2.5 典型大气污染现象.....	(80)
2.5.1 光化学烟雾	(80)
2.5.2 硫酸烟雾	(86)

2.5.3 酸性降水	(87)
2.5.4 温室效应	(94)
2.5.5 臭氧层损耗	(100)
2.5.6 雾霾	(106)
2.6 大气污染控制技术概述	(107)
2.6.1 除尘技术	(107)
2.6.2 气态污染物控制技术	(116)
2.6.3 典型大气污染物控制措施	(122)
思考与练习题	(129)
主要参考文献	(130)
第3章 水环境化学	(132)
3.1 天然水的组成和性质	(132)
3.1.1 天然水的组成	(132)
3.1.2 天然水的性质	(137)
3.2 水体中的主要污染物	(144)
3.2.1 无机污染物	(144)
3.2.2 有机污染物	(147)
3.2.3 热污染	(152)
3.2.4 放射性污染	(152)
3.3 典型污染物在水体中的迁移转化	(153)
3.3.1 重金属在水体中的迁移转化	(153)
3.3.2 有机物在水体中的迁移转化	(180)
3.4 水体的自净	(201)
3.4.1 水体自净作用的方式	(201)
3.4.2 水体自净过程的特征	(202)
3.4.3 水体自净作用的场所	(202)
3.5 废水的化学处理法	(202)
3.5.1 酸碱废水的中和处理	(203)
3.5.2 化学沉淀	(205)
3.5.3 氧化还原法	(206)
思考与练习题	(213)
主要参考文献	(213)
第4章 土壤环境化学	(215)
4.1 土壤的组成与性质	(215)
4.1.1 土壤的组成	(215)
4.1.2 土壤的粒级分组	(219)
4.1.3 土壤的性质	(220)
4.2 污染物在土壤中的迁移转化	(230)
4.2.1 土壤污染物	(230)
4.2.2 土壤的化学肥料污染及氮、磷的迁移转化	(231)

4.2.3 土壤重金属污染及其迁移转化	(239)
4.2.4 土壤的农药污染及其迁移转化	(247)
4.3 污染土壤的防治措施与修复技术	(260)
4.3.1 污染土壤的防治措施	(260)
4.3.2 污染土壤的修复技术	(261)
思考与练习题	(280)
主要参考文献	(280)
第5章 仪器分析在环境化学中的应用	(282)
5.1 原子光谱法	(282)
5.1.1 原子吸收光谱	(283)
5.1.2 原子发射光谱	(291)
5.1.3 原子荧光光谱	(295)
5.2 分子光谱法	(298)
5.2.1 紫外-可见吸收光谱	(298)
5.2.2 红外吸收光谱	(303)
5.3 电化学分析法	(309)
5.3.1 电位分析法和离子选择电极	(310)
5.3.2 电解和库仑分析法	(320)
5.3.3 伏安分析法	(324)
5.4 色谱分析法	(329)
5.4.1 色谱分析法概述	(329)
5.4.2 气相色谱分析	(330)
5.4.3 高效液相色谱	(339)
5.5 质谱与核磁共振波谱法	(349)
5.5.1 质谱分析法	(349)
5.5.2 核磁共振波谱法	(358)
5.6 联用技术	(363)
5.6.1 概述	(363)
5.6.2 常用的联用技术介绍	(364)
5.6.3 联用技术在环境分析中的应用	(367)
5.7 仪器分析实验	(368)
5.7.1 火焰原子吸收光谱法测定自来水中的钠	(368)
5.7.2 ICP原子发射光谱法测定水中常见金属离子	(370)
5.7.3 差值吸收光谱法测定废水中微量苯酚	(371)
5.7.4 库仑滴定法测定微量砷	(372)
5.7.5 气-固色谱法分析 O ₂ 、N ₂ 、CO 及 CH ₄ 混合气体	(373)
5.7.6 GC-MS 联用仪的调整和性能测试	(374)
思考与练习题	(375)
主要参考文献	(377)

第1章 绪论

本章要点

本章主要介绍环境和不同时期的环境问题,介绍环境科学的分支,环境化学的定义、研究内容、研究特点和研究方法。

1.1 环境和环境问题

1.1.1 环境

环境是相对于中心事物而言的,和某一中心事物有关的周围事物都是这个中心事物的环境。

在环境科学中,中心事物是人类,除人类之外的事物都被视为环境,因此,环境就包括人类赖以生存和发展的自然环境和人类创造的社会环境,是两者的综合体。

《中华人民共和国环境保护法》把环境定义为:“影响人类生存和发展的各种天然的和经过人工改造的自然因素的总体,包括大气、水、海洋、土地、矿藏、森林、草原、湿地、野生生物、自然遗迹、人文遗迹、自然保护区、风景名胜区、城市和乡村等。”

人类生存的自然环境由大气、水、土壤、阳光和各种生物组成,在环境科学中通常把它们描述成大气圈、水圈、岩石圈和生物圈。四个圈层在太阳能的作用下不断地进行着物质的循环和能量的流动,为人类的出现奠定了基础。人类在生存斗争的过程中开始了改造自然环境的活动。社会环境就是人类在改造自然环境的过程中形成的人工环境。社会环境是人类物质文明和精神文明的标志,并随着人类社会的发展而不断地变化。人类从自然界获取资源,通过生产和消费参与自然环境的物质循环和能量流动,不断地改变着自然环境和社会环境。人类和环境进入了相互依存和相互作用的新阶段。

环境问题是由于人类活动或自然因素使环境发生不利于人类生存和发展的变化,对人类的生产、生活和健康产生影响的问题。自然环境问题如洪水、干旱、风暴、地震等,人类难以阻止,但可以采取措施减少其不利影响。人类在利用和改造自然的活动中,由于认识能力和科学水平的限制,使大气、水体、土壤等自然环境受到大规模破坏,生态平衡受到日益严重的干扰。正如恩格斯所说:“我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利。对于每一次这样的胜利,自然界都报复了我们。每一次胜利,在第一步都确实取得了我们预期的结果,但是在第二步和第三步却有了完全不同的、出乎预料的影响,常常把第一个结果又取消了。”环境科学所研究的环境问题,就是人类对自然环境的“胜利”和自然环境对人类的“报复”。

1.1.2 环境问题的出现和发展

从远古到现在,伴随着人类的发展,人类对环境的破坏也随之发生。但是在不同的历史阶段,由于人类改造环境的水平不同,环境问题的类型、影响范围和危害程度也不尽相同。根据

环境问题发生的时间先后、轻重程度和影响范围,大致可将其分为三种类型,即早期环境问题、近现代环境问题和当代环境问题。

1. 早期环境问题

大约 170 万年前,从人类利用火开始,伴随着工具的制造,人类征服自然的能力一步一步地提高。当时,由于用火不慎,火灾时有发生。人类过度狩猎,使生物资源不断减少。人类生存地的生态平衡遭到破坏,不得不迁往其他地方寻找新的定居点。由于当时人口数量少,活动范围小,人类对自然环境的破坏能力也小。地球生态系统有足够的能力进行自我恢复。

随着农业和畜牧业的发展,出现了第一次人口膨胀,人类改变自然的能力越来越大,相应的环境问题也应运而生。农业革命时期,人们毁林毁草,过度放牧,引起草原退化,水土流失,土壤盐渍化,引发严重的地区性生态环境破坏,造成许多古代文明的衰落。发源于美索不达米亚平原的古巴比伦文明和创建于中美低地热带雨林的玛雅文明,都是因为农业的发展不当而消失的。诞生于尼罗河的古埃及文明和发祥于印度河流域的古印度文明也是由于片面发展农业引起生态环境失衡而衰落的。中华民族的发源地黄河流域,在 4000 年前,森林茂密,水草丰盛,气候温和,土地肥沃。由于大面积森林遭到砍伐,水土流失加剧,宋代黄河的含沙量已达 50%,明代为 60%,清代增加到 70%,形成了悬河,给中华民族带来了很大的灾难。

2. 近现代环境问题

1) 20 世纪五六十年代的“八大公害事件”

从上述内容可以看出,早期的环境问题主要是生态的破坏。18 世纪工业革命后,由于生产力迅速发展,机器广泛使用,在人类创造了大量财富的同时也造成了大气、水体、土壤环境要素的污染和噪声的出现。19 世纪下半叶,世界最大工业中心之一的伦敦曾多次发生因排放煤烟引起的严重的烟雾事件,每次都有数百人死亡。20 世纪以来,特别是第二次世界大战后,社会生产力和科学技术突飞猛进,工业现代化和城市现代化使工业过分集中,人口数量急剧膨胀,对环境形成巨大的压力。环境污染随着工业化的不断发展而深入,从点源污染扩大到区域性污染和多因素污染,最终引起 20 世纪五六十年代第一次环境问题的爆发。

20 世纪五六十年代,在工业发达的国家,“公害事件”层出不穷,导致成千上万人患病,甚至有不少人丧生。其中,最引人注目的就是“世界八大公害事件”。

(1) “马斯河谷烟雾事件”。

1930 年 12 月 1—5 日比利时马斯河谷工业区发生了持续 5 天的由燃煤有害气体和粉尘污染引起的烟雾事件。马斯河两侧高山矗立,许多重型工厂如炼焦、炼钢、电力、玻璃、炼锌、硫酸、化肥厂等鳞次栉比地分布在长 24 km 的河谷地带。1930 年 12 月初,这里气候反常,出现逆温层,整个工业区被烟雾覆盖,工厂排出的有害气体在靠近地面的浓雾层中积累。从第 3 天起,有几千人发生呼吸道疾病,不同年龄的人开始出现流泪、喉痛、声嘶、咳嗽、呼吸短促、胸口窒闷、恶心、呕吐等症状,有 60 人死亡,大多数是心脏病和肺病患者,同时大批家畜死亡。尸体解剖证实,刺激性化学物质二氧化硫损害呼吸道内壁是致死的主要原因。当时大气中二氧化硫的浓度为 $25\sim100 \text{ mg/m}^3$,再加上空气中的氮氧化物和金属氧化物尘埃加速了二氧化硫向三氧化硫的转化,当这些气体渗入肺部时,加剧了致病作用,造成了这次灾难。

(2) “多诺拉烟雾事件”。

1948 年 10 月 26—31 日美国宾夕法尼亚州多诺拉镇发生了烟雾事件。当时记者做了这样的记载:“10 月 27 日早晨,烟雾笼罩着多诺拉。气候潮湿寒冷、阴云密布,地面处于死风状态,整整 2 天笼罩在烟雾之中,而且烟雾越来越稠厚,吸附凝结在一块。事先也仅仅能看到企

业的对面,除了烟囱之外,工厂都消失在烟雾中。空气开始使人作呕,甚至有种怪味,是二氧化硫的刺激性气味。每个外出的人都明显感觉到这点,但是并没有引起警觉。二氧化硫气味是在燃煤和熔炼矿物时放出的,在多诺拉的每次烟雾中都有这种污染物。这一次看来只是比平常更为严重。”在空气污染的4天内,1.4万人的小镇发病者达5511人。症状较轻的是眼痛、喉痛、流鼻涕、干咳、头痛、肢体酸乏;中度患者的症状是咳嗽、胸闷、呕吐、腹泻;重症患者是综合性症状,共有17人死亡。死者的尸体解剖证明,肺部有急剧刺激引起的变化,如血管扩张出血、水肿、支气管含脓等。一些慢性心血管病患者由于病情加剧,促成心血管病发作导致死亡。根据推断,由于二氧化硫浓度高,它与金属元素和某些化合物发生反应生成的硫酸铵是这次事件的主要危害物,二氧化硫氧化作用产物与大气中烟尘颗粒结合是致害因素。

(3) “洛杉矶光化学烟雾事件”。

1943年5—10月,在美国滨海城市洛杉矶发生由汽车排放的尾气在日光作用下形成的毒物对人造成危害的事件。洛杉矶背山临海,三面环山,是一个口袋形的长50 km的盆地,1年中有300天会出现逆温现象。当时,洛杉矶有250万辆汽车。汽车尾气在阳光作用下与空气中其他化学成分发生化学反应,产生一种淡蓝色烟雾。这种烟雾在逆温状态下扩散不出去,长期滞留在市内,刺激人的眼、鼻、喉,引起眼病、喉头炎和不同程度的头痛,严重时可造成死亡。同时也使家畜患病,妨碍农作物和植物生长,腐蚀材料和建筑物,使橡胶制品老化。烟雾使大气混浊,降低了大气的能见度,影响了汽车和飞机的安全行驶,造成车祸和飞机坠毁事件增多等危害。经过研究,证明烟雾中含有臭氧、氮氧化物、乙醛、过氧化物和过氧乙酰硝酸酯等刺激性物质。

(4) “伦敦烟雾事件”。

1952年12月5日,伦敦处于大型移动型高压脊气象,使伦敦上方的空气处于无风状态,气温成逆温状态,城市上空烟尘累积,持续4~5天烟雾弥漫,大气中烟尘浓度达到 4.5 mg/m^3 ,二氧化硫浓度为 3.8 mg/m^3 ,使几千市民胸口窒闷并发生咳嗽、咽喉肿痛、呕吐等症状。事故发生当天死亡率上升,到第3天和第4天,发病率和死亡率急剧增加。4天中死亡人数比常年同期多4000多人,支气管炎、冠心病、肺结核、心脏衰竭、肺炎、肺癌、流感等病的死亡率均成倍增加。甚至在烟雾事件后2个月内,还陆续有8000人病死。这次事件之后才引起英国政府的重视,采取有力措施控制空气污染。

(5) “水俣病事件”。

1953—1956年,日本熊本县水俣镇发生了“水俣病事件”。水俣镇周围居住着10000多户渔民和农民。1925年新日本氮肥公司在这里建立,后来扩建成合成醋酸(乙酸)厂,1949年开始生产聚氯乙烯,并成为一个大企业。1950年这里渔民发现“猫自杀”怪现象,即有些猫步态不稳,抽筋麻痹,最后跳入水中溺死。1953年水俣镇渔村出现了原因不明的中枢神经性疾病患者,患者开始口齿不清,步态不稳,面部痴呆,后来耳聋眼瞎,全身麻木,继而精神异常,一会儿酣睡,一会儿异常兴奋,最后身体如弯弓,在高声尖叫中死去。1956年这类患者增加至96人,其中死亡18人。1958年新日本氮肥公司把废水引至水俣川北部,在6~7个月后,这个新的污染区出现18个同种症状的患者。1959—1963年学者们才分离得到氯化甲基汞结晶这个导致“水俣病”的罪魁祸首,揭开了污染之谜。原来是新日本氮肥公司在生产聚氯乙烯和乙酸乙烯时,采用低成本的水银催化剂工艺,将含有汞的催化剂和大量含有甲基汞的废水和废渣排入水俣湾中,甲基汞在鱼、贝中积累,通过食物链使人中毒致病。

(6) “痛痛病事件”。

1955—1972 年,日本富士县神通川流域发生了“痛痛病事件”。锌、铝冶炼厂排放的含镉废水污染了神通川水体。两岸居民均采用河水灌溉农田,使稻米含镉,居民食用含镉稻米和饮用含镉废水而中毒。据记载,日本三井金属矿业公司于 1913 年就开始在神通川上游炼锌。1931 年就出现过怪病,当时不知道是什么病,也不知道是怎样得的。1955 年神通川河里的鱼大量死亡,两岸稻田大面积死秧减产。1955 年以后,又出现怪病,患者初期是腰、背、膝关节疼痛,随后遍及全身,身体各部分神经痛和全身骨痛,使人无法行动,以致呼吸都带来难以忍受的痛苦,最后骨骼软化萎缩、自然骨折,直到饮食不进,在衰弱和疼痛中死去。从患者的尸体解剖发现,有的骨折达到 70 多处,身长缩短 30 cm,骨骼严重畸形。1961 年查明骨痛病与锌厂的废水有关。1965 年井冈大学教授发表论文阐述了骨痛病与上游矿山废水之间的关系,并用原子吸收光谱分析证实了骨痛病是三井金属矿业公司废水中的镉造成的。据统计,1963—1968 年,共有确诊患者 258 人,死亡 128 人。

(7) “四日市气喘病事件”。

1961 年,日本四日市发生了气喘病事件。四日市位于日本东海的伊势湾,有近海临河的交通之便。1955 年这里建成第一座炼油厂,接着建成 3 个大的石油联合企业,三菱石油化工等 10 多个大厂和 100 多个中小企业都聚集在这里。石油工业和矿物燃料燃烧排放的粉尘和二氧化硫超过允许浓度的 5~6 倍。烟雾中含有有毒的铅、锰、钛等重金属粉尘。二氧化硫在重金属粉尘的催化作用下形成硫酸烟雾,被人吸入肺部后引起支气管炎、支气管哮喘以及肺气肿等许多呼吸道疾病。1961 年全市哮喘病大发作,1964 年严重患者开始死亡,1967 年有些患者不堪忍受痛苦而自杀,到 1970 年患者已经达到 500 多人,1972 年确认哮喘患者 817 人,死亡 10 多人。

(8) “米糠油事件”。

1968 年 3 月,日本九州、四国等地有几十万只鸡突然死亡,经检验发现饲料中有毒,但没有引起人们注意。不久,在北九州、爱知县一带发现一种奇怪的病:起初患者眼皮发肿,手掌出汗,全身起红疙瘩,严重者呕吐不止,肝功能下降,全身肌肉疼痛,咳嗽不止,有的医治无效死亡。这种病来势很猛,患者很快达到 1400 多人,并且蔓延到北九州 23 个府县,当年 7 月、8 月达到高潮,患者达到 5000 多人,有 16 人死亡,实际受害者达 1.3 万多人。后来查明,这是九州大牟田市一家粮食加工公司食用油工厂在生产米糠油时为了降低成本,在脱臭工艺中使用多氯联苯作为热载体,因管理不善,这种化合物混进米糠油中,有毒的米糠油销往各地,造成许多人生病或者死亡。生产米糠油的副产品——黑油作为家禽饲料,又造成几十万只鸡死亡。

2) 20 世纪 70 年代以来的“六大公害事件”

20 世纪 70 年代以来,发达国家的大气污染和水体污染事件还没有得到有效解决,不少发展中国家的经济也跟了上来,而且重复了发达国家发展经济的老路,使 20 世纪 70 年代到 90 年代的近 20 年的时间中,全球平均每年发生 200 多起较严重的环境污染事件。其中,最为严重的就是“六大公害事件”。

(1) “塞维索化学污染事件”。

1976 年 7 月 10 日,意大利北部塞维索地区,距米兰市 20 km 的一家药厂的一个化学反应器发生放热反应,高压气体冲开安全阀,发生爆炸,致使三氯苯酚大量扩散,引起附近农药厂 3500 桶废物泄漏。据检测,废物中二噁英浓度达 40 mg/kg。这次事件的严重污染面积达 1.08 km²,涉及居民 670 人,轻度污染区为 2.7 km²,涉及居民 4855 人。事故发生后 5 天,出现鸟、

兔、鱼等死亡现象,发现儿童和该厂工人患上氯痤疮等炎症,当地污水处理厂的沉积物和花园土壤中均测出较高含量的毒物。事隔多年后,当地居民的畸形儿出生率和以前相比大为增加。

(2) “三哩岛核电站泄漏事件”。

1979年3月28日,美国三哩岛核电站的堆芯熔化事故使周围80 km内约200万人处于不安之中。停课、停工,人员纷纷撤离。事故后的恢复工作在10年间就耗资10多亿美元。

(3) “墨西哥液化气爆炸事件”。

1984年11月19日,墨西哥国家石油公司液化气供应中心发生液化气爆炸,对周围环境造成严重危害,造成54座储气罐爆炸起火。该事件中,死亡1000多人,伤4000多人,毁房1400余幢,3万人无家可归,周围50万居民被迫逃难,给墨西哥城带来了灾难,社会经济及人民生命蒙受巨大的损失。

(4) “博帕尔农药泄漏事件”。

1984年12月3日,印度博帕尔市的美国联合碳化物公司农药厂大约有 4.5×10^5 t农药剧毒原料甲基异氰酸甲酯泄漏,毒性物质以气体形态迅速扩散,1 h后市区被浓烟笼罩,人畜尸体到处可见,植物枯萎,湖水混浊。该事件导致2万人死亡,5万人失明,20万人不同程度遭到伤害。数千头牲畜被毒死,受害面积达40 km²。

(5) “切尔诺贝利核电站泄漏事件”。

1986年4月26日,苏联乌克兰基辅地区切尔诺贝利核电站4号反应堆爆炸,放射性物质大量外泄。3个月内31人死亡,到1989年底有237人受到严重放射伤害而死亡。截至2000年共有1.5万人死亡,5万人残疾。距电站7 km内的树木全部死亡。预计半个世纪内,距电站10 km内不能放牧,100 km内放牧的牛不能生产牛奶。参与事后清理以及为发生爆炸的4号反应堆建设保护罩的60万人仍需接受定期体检。该事故产生的核污染飘尘使北欧、东欧等国大气层中放射性尘埃飘浮高达一周之久,是世界上第一次核电站污染环境的严重事故。

(6) “莱茵河污染事件”。

1986年11月1日,瑞士巴塞尔市桑多兹化学公司一座仓库爆炸起火,使30 t剧毒的碳化物、磷化物和含汞的化工产品随灭火剂进入莱茵河,酿成西欧10年来最大的污染事故。莱茵河顺流而下的150 km内,60多万条鱼和大量水鸟死亡。沿岸法国、德国、芬兰等国家一些城镇的河水、井水和自来水禁用。

3. 当代环境问题

20世纪80年代中期以来,全球环境仍在进一步恶化。1985年发现南极上空出现的“臭氧空洞”引发了新一轮环境问题的高潮。新一轮的环境问题由区域性环境问题变成全球性环境问题。其中与人类生存休戚相关的“三大核心问题”为“臭氧层破坏”“全球变暖”和“酸雨蔓延”。

1) “臭氧层破坏”

1985年,英国科学家Farman等人报道了Halley Bay观测站自1975年以来每年10月份大气中臭氧浓度的减少大于30%这一观测结果,还指出1957—1975年大气中臭氧的浓度变化很小。1986年,Stolarski根据美国的“风云7号”卫星收集的数据,证实1979—1984年的10月份在南极地区确实出现了大气中臭氧浓度的减少。1985年仅为正常值的60%~70%,与周围相对较高浓度的臭氧相比,好像形成了一个“洞”。臭氧空洞(ozone hole)现象受到全世界的高度重视。

2) “全球变暖”

1979年2月,在日内瓦召开了第一次世界气候大会(FWCC)上,科学家们将全球变暖问题提上了科学的研究的日程。

自1860年有全球温度的仪器记录,至1900年期间,全球陆地与海洋的平均温度上升了0.75℃;20世纪50年代开始的较为精确的大气气球观测表明,近地面8km以内的大气升温与地面空气温度情况相似,升幅为每10年0.1℃;1979年开始了卫星观测,卫星和大气气球观测结果显示,地面空气温度升幅高达每10年(0.15 ± 0.05)℃,20世纪80年代的全球平均气温比19世纪下半叶升高了约0.6℃。这种升温的趋势很可能继续下去,除非采取有效的措施加以控制。

大气中的CO₂等气体吸收地球释放出来的红外辐射,阻止地球热量的散失,使地球气温升高。促使地球气温升高的气体称为“温室气体”。“温室气体”中数量最多的是CO₂,占大气总容量的0.03%左右。总体上说,全球的平均地面气温呈现出明显的上升趋势。另外一些预测表明,CO₂含量增加到目前的2倍时,地表平均温度会上升1.5~4.5℃。温室效应及全球变暖的趋势引起全世界高度的关注。

3) “酸雨蔓延”

“酸雨”一词是1872年由英国科学家Smith提出的,他在《空气和降雨:化学气候学的开端》一书中讨论了影响降水的许多因素,提出了降水化学的空间可变性,并对降水的组分SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻和Cl⁻等进行了分析,指出了酸雨对植物和材料的危害。1930年,Potter最早采用pH值来表示雨水、饮用水等的检测结果。1955年,Gorham指出:工业区附近的降水的酸性是由矿物燃料燃烧排放造成的;湖泊的酸化是由酸性降水造成的;土壤酸性是由降水中硫酸造成的。这些研究为酸雨的研究发展奠定了基础。

20世纪五六十年代,北欧的一些国家如瑞典、挪威等的酸雨问题比较严重,这主要是周围的一些工业发达国家排放的大量大气污染物造成的。20世纪七八十年代,酸雨的范围扩大到中欧。在北美,美国东部和北部的五大湖,美、加交界区也形成了大面积酸雨区。20世纪80年代以来,除北美和欧洲以外,东北亚,主要是日本、韩国和中国的酸雨区迅速扩展为世界第三大酸雨区。酸雨已经成了名副其实的全球性环境问题。

1.1.3 全球面临的重大环境问题

1. 资源紧缺

人口的剧增、人类消费水平的提高,使地球的资源变得紧缺。全球人口1804年只有10亿,1927年突破20亿,1960年接近30亿,1975年达到40亿,1990年达到53亿,1999年超过60亿,2016年已达70多亿。要供养如此多的人口,人类不得不掠夺式地开发自然资源。按照目前的开采速率,全球已经探明贮量的煤炭还能持续200年左右,而石油和天然气分别只能维持大约40年和70年。发达的工业化国家,每人每年需要45~85t的自然资源。目前,生产100美元的产值需要300kg的原始自然资源。全世界大约有95个国家的农村,近一半人口日常生活依赖生物质能源。这些人中,约有60%靠砍伐树木取得柴薪,还有的地区以秸秆为柴,造成了森林的破坏和土地的沙化,使农业生态环境进一步恶化。

随着全球经济的发展,人类对淡水资源的需求也在不断增长。2000年,人类用水量是1975年的2~3倍。目前,全球有100多个国家缺水,有43个国家严重缺水,约有17亿人得不到安全的饮用水,超过6.63亿人在家园附近没有安全水源。水体污染加剧,对解决水资源

短缺问题更是雪上加霜。目前,全球污水已达到 $4.0 \times 10^{11} \text{ m}^3$,约 $5.5 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 水体受到污染,占全球径流量的14%以上。随着工业的飞速发展,海洋运输和海洋开采也得到不断发展。海洋污染越来越严重。农业灌溉对淡水的浪费、地下水超量开采,都使水资源成为21世纪最紧迫的资源问题。

2. 气候变化

全球变暖趋势越来越受到人们的关注。在过去的125年,全球平均地面温度上升了约 0.6°C ,北极地区升温是其他地区的2倍,冰川大面积消融,海平面上升 $14\sim25\text{ cm}$ 。引起全球变暖的主要原因是“温室效应”。大气中具有温室效应的气体有30多种,其中 CO_2 起到很大的作用。在人类社会实现工业产业化的19世纪,全球每年排放 CO_2 约 $9.0 \times 10^6 \text{ t}$,1850年大气中 CO_2 的浓度为 280 mL/m^3 ;20世纪末年均排放量为 $2.3 \times 10^{10} \text{ t}$,20世纪末大气中 CO_2 的浓度增至 375 mL/m^3 ;2015年大气中 CO_2 的平均浓度首次达到 400 mL/m^3 。大气中 CO_2 的浓度正在以每年约0.4%的速度增加。

温室效应增加了全球气象灾难事件的数量和危害程度。2006—2007年的暖冬,厄尔尼诺现象频繁发生,拉尼娜现象接踵而来,给世界造成了巨大的损失。初步研究表明,全球气候变暖会引起温度带的北移,进而导致大气运动发生相应的变化。蒸发量增加将导致全球降水量的增加,而且分布不均。一般而言,低纬度地区现有雨带的降水量会增加,高纬度地区冬季降雪量也会增加,而中纬度地区夏季降水量会减少。对于大多数干旱、半干旱地区,降水量增加是有利的,而对于降水量较少的地区,如北美洲中部、中国西北内陆地区,则会因为夏季雨量的减少变得更加干旱,水源更加紧张。

在综合考虑海水热胀、极地降水量增加导致的南极冰帽增大、北极和高山冰雪融化因素的前提下,当全球气温升高 $1.5\sim4.5^\circ\text{C}$ 时,海平面将可能出现明显上升。海平面的上升无疑会改变海岸线格局,给沿海地区带来巨大影响,海拔较低的沿海地区将面临被淹没的危险。海平面上升还会导致海水倒灌、排洪不畅、土地盐渍化等后果。

尽管存在着许多不确定性,但显而易见的是,全球气候变暖对气候带、降水量以及海平面的影响以及由此导致的对人类居住地及生态系统的影响是极其复杂的,必须给予足够的重视。

3. 酸雨蔓延

1972年6月在第一次人类环境会议上瑞典政府提交了《穿越国界的大气污染:大气和降水中的硫对环境的影响》报告。1982年6月在瑞典斯德哥尔摩召开了“国际环境酸化会议”,这标志着酸雨污染已成为当今世界重要的环境问题之一。20世纪以来,世界最严重的三大酸雨区是西北欧、北美和中国。欧洲北部的斯堪的纳维亚半岛是最早发现酸雨并引起注意的地区,在20世纪70年代,西北欧的降水pH值降低至4.0。全世界的酸雨污染范围日益扩大,原只发生在北美和欧洲工业发达国家的酸雨,逐渐向一些发展中国家(如印度、东南亚国家、中国等)扩展,同时酸雨的酸度也在逐渐增加。欧洲大气化学监测网近20年连续监测的结果表明,欧洲雨水的酸度增加了10%,瑞典、丹麦、波兰、德国、加拿大等国的酸雨pH值多为4.0~4.5,美国酸雨pH值在4.8以下的有许多州。

中国是个燃煤大国,煤炭消耗约占能源消费总量的75%。随着耗煤量的增加,二氧化硫的排放量也不断增长。20世纪80年代,中国酸雨主要还只发生在以重庆、贵阳和柳州为代表的四川、贵州和两广地区,酸雨面积 $1.7 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。到了20世纪90年代中期,酸雨已发展到长江以南、青藏高原以东的广大地区,酸雨面积扩大了 $1.0 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。以长沙、赣州、南昌、怀化为代表的华中酸雨区现已成为全国酸雨污染最严重的地区,其中心区年降水pH值低于

4.0,酸雨频率高达90%,华北、东北的局部地区也出现酸性降水。随着我国对二氧化硫和氮氧化物的综合治理,酸雨的酸度有下降趋势;尤其是全国范围内“煤改气工程”“燃煤清洁化”“能源结构多样化”等措施实施后,酸雨的范围和酸度也会发生较大的变化。

4. 臭氧层破坏

臭氧层存在于对流层上面的平流层中,臭氧在大气中从地面到70 km的高空都有分布,其最大浓度在中纬度24 km的高空,向极地缓慢降低。20世纪50年代末到70年代就发现臭氧浓度有减小的趋势。1985年英国南极考察队在南纬60°地区观测发现臭氧空洞,引起世界各国极大关注。不仅在南极,在北极上空也出现了臭氧减少现象。特别是在1991年2月和1992年3月,北极某地区臭氧下降15%~20%。研究检测表明,1979—1994年中纬度地区,北半球每10年臭氧下降6%(冬季和春季)或3%(夏季和秋季);南半球每10年臭氧下降4%~5%;热带地区没有观察到明显的臭氧下降。

1994年,南极上空的臭氧层破坏面积已达 $2.4 \times 10^7 \text{ km}^2$,北极地区上空的臭氧含量也有减少,在某些月份比20世纪60年代减少了25%~30%;欧洲和北美上空的臭氧层平均减少了10%~15%;西伯利亚上空甚至减少了35%。1998年9月,南极的臭氧空洞面积已经扩大到 $2.5 \times 10^7 \text{ km}^2$ 。2000年,南极上空的臭氧空洞面积达 $2.8 \times 10^7 \text{ km}^2$ 。2003年臭氧空洞最大面积约为 $2.9 \times 10^7 \text{ km}^2$ 。在被称为世界“第三极”的青藏高原,中国大气物理及气象学者的观测也发现,青藏高原上空的臭氧正在以每10年2.7%的速度减少,已经形成大气层中的第三个臭氧空洞。

虽然人类已采取多种措施保护臭氧层,但南极上空的臭氧空洞依然很大,臭氧层修复的速度远非预期的那样快。美国宇航局、美国国家海洋与大气管理局和美国国家大气研究中心共同进行的一项研究认为,南极地区的臭氧空洞将一直持续到2068年,而原先科学家曾预估该臭氧空洞将在2050年后完全消失。如果臭氧层破坏按照现在的速率进行下去,预计到2075年,全球皮肤癌患者将达到1.5亿人,白内障患者将达到1800万人,农作物将减产7.5%,水产资源将损失25%,人体免疫功能也将减退。

5. 生态环境退化

人类从环境攫取资源的同时,由于缺少合理的开发方式和相应的保护措施破坏了自然的生态平衡。大量的水土流失使土地的生产力退化甚至荒漠化。荒漠化作为一种自然现象,不再是一个单纯的生态问题,已经演变成严重的经济和社会问题,它使世界上越来越多的人失去了最基本的生存条件,甚至成为“生态难民”。目前,尽管各国人民都在进行着同荒漠化的抗争,但荒漠化仍以每年($5\sim7$) $\times 10^4 \text{ km}^2$ 的速率扩展,全球荒漠化面积达到 $3.8 \times 10^7 \text{ km}^2$,占地球陆地总面积的1/4,使世界2/3的国家和1/5的人口受到其影响。

由于人口膨胀,对粮食、树木的需求不断增长,森林遭到严重破坏。在人类历史过去的8000年中,有一半的森林被开辟成农田、牧场或作他用。1990年,全球森林面积约 $4.128 \times 10^7 \text{ km}^2$,占全球土地面积的31.6%,而到2015年则变为30.6%,约 $3.999 \times 10^7 \text{ km}^2$ 。1990—2000年全球年均净减少森林面积 $8.9 \times 10^4 \text{ km}^2$,2000—2005年全球年均净减少森林面积 $7.3 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。2010—2015年,非洲和南美洲森林的年损失率最高,森林面积分别减少 $2.8 \times 10^4 \text{ km}^2$ 和 $2 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。全球森林主要集中在南美、俄罗斯、中非和东南亚。全球森林的破坏主要表现为热带雨林的消失。热带雨林大面积的滥伐将导致水土流失的加剧、灾害的增加和物种消失等一系列的生态环境问题。

森林的大面积减少、草原的退化、湿地的干枯、环境的污染和人类的捕杀使生物物种急剧

减少,许多物种濒临灭绝。2012年世界自然保护联盟(IUCN)濒危物种红色名录被评估的63837个物种中,801个物种已灭绝,63个物种野外灭绝,3947个物种严重濒危,5766个物种濒危,10104个物种脆弱(易受伤害)。

6. 城市环境恶化

目前,全球正处在城市化速率加快的时期,城市工业发展,基础建设推进,生活废弃物使城市环境污染越来越突出。大气污染使许多城市处于烟雾弥漫之中,全球城市废水量已达到几千亿吨。发展中国家95%以上的污水未经处理直接排放,严重污染了城市水体。由于城市人口的不断膨胀,造成居住环境压力日益增大。住房拥挤是当代世界各国普遍存在的重大社会问题。近期还发现,由混凝土、砖、石等建材中放射性元素镭蜕变产生的放射性氡污染严重。随着办公自动化的出现和家用电器的广泛使用,室内电磁辐射的污染也日趋增长。随着交通运输的发展和车辆保有量的不断增加,交通堵塞和交通噪声已成为城市环境污染的特征之一。城市发展造成资源的大量消耗,产生的垃圾与日俱增。垃圾围城已成为世界城市化的难题之一。大量堆放的垃圾,侵占土地,破坏农田,污染水体和大气,传播疾病,危害人类健康。工业化国家向第三世界国家转移有害的生产和生活垃圾,造成了全球更广泛的环境污染。

7. 新的环境隐患

全球变暖,使病菌繁殖速率加快;经济全球化使得人员和产品流动频繁,病菌传播概率增加;城市环境恶化,现代病增多;抗生素和杀虫剂的广泛使用,可能产生病菌变异,使人类在21世纪有可能遭到新旧传染病的围攻。世界卫生组织(WHO)发布报告:医学的发展赶不上疾病的变化,人类健康面临威胁。全球处在一个疾病传播速率最快、范围最广的时期。

1.2 人类环境保护的历程

人类在发展的过程中,也一直在反思人类活动带来的环境问题,但是由于环境问题的滞后性和科技水平的有限性,当环境问题被发现时,就已经不好解决了。环境保护的渊源可以追溯到古希腊时代。1962年,美国海洋生物学家Carson出版了《寂静的春天》,这是人类环境意识的划时代作品。该书从污染生态学的角度阐述了人类同大气、水体、土壤和生物之间的密切关系。1972年《增长的极限》提出环境问题不单单是污染问题,也包括生态问题和资源问题。环境问题不仅是技术问题,还是一个社会经济问题。

1972年6月5—16日,联合国在瑞典首都斯德哥尔摩召开了人类环境会议。113个国家和一些国际机构的1300多名代表参加了该会议。会议发表了《只有一个地球》的报告,通过《人类环境宣言》,联合国正式组建了联合国环境规划署(UNEP)。

1992年6月在巴西里约召开了联合国环境与发展大会。183个国家和地区、70多个国际组织、102位国家元首到会。会议通过《里约环境与发展宣言》和《21世纪议程》两个纲领性文件以及《关于森林问题的原则声明》,签署了《气候变化框架公约》和《生物多样性公约》。

2002年8月,在约翰内斯堡举行联合国可持续发展世界首脑会议。192个国家、104位国家元首和政府首脑、17000名代表出席会议。会议通过《约翰内斯堡可持续发展承诺》和《可持续发展世界首脑会议执行计划》两个重要文件,达成了一系列关于可持续发展行动的《伙伴关系项目倡议书》。这些文件明确了未来10~20年人类拯救地球、保护环境、消除贫困、促进繁荣的世界可持续发展蓝图。