

● 何燧源 金云云 何方 编著

环境化学 (第三版)

Environmental Chemistry



上海普通高校“九五”重点教材

上海市教育委员会组编

华东理工大学出版社

上海普通高校“九五”重点
上海市教育委员会组编
世界银行贷款资助项目

环 境 化 学

(第三版)

何燧源 金云云 何 方 编著

华东理工大学出版社

内 容 简 介

本书在前二版的基础上作了较大幅度修改。全书详尽阐述大气、水体、土壤和生物四环境圈层中的化学污染问题,重点介绍各类重要无机污染物和有机污染物的环境化学性质及其治理、分析技术,并对一些全球性的或具有普遍意义的环境化学问题作了专题性的论述。

本书可作工科类大专院校有关专业(如环境、化学、化工、土木、安全、农林、生态等)的教材,也可供从事环境科学研究的人员和环境保护技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境化学/何燧源主编;金云云,何方编著. —3版. 上海:华东理工大学出版社,2001.11(修订)

ISBN 7-5628-1035-4

I. 环... II. ①何... ②金... ③何... III. 环境化学 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 16647 号

上海普通高校“九五”重点教材

上海市教育委员会组编

世界银行贷款资助项目

环境化学

(第三版)

何燧源 金云云 何 方 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237 电话 64250306

新华书店上海发行所发行经销

上海展望印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 20.25 字数 494 千字

1980 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 2 版

2000 年 12 月第 3 版 2001 年 11 月修订 2001 年 11 月第 2 次印刷

印数 2001—5030 册

ISBN 7-5628-1035-4/TQ·74 定价 32.00 元

本书第二版于 2001 年 5 月荣获中国高校科学技术二等奖

谨将此书

献给华东理工大学建校五十周年大庆

(1952 ~ 2002)

第三版前言

本书第二版(1996年)有幸被有关单位推举为“上海出版界50年500种精品图书”之一;旋又获得1999年第四届华东地区大学出版社优秀教材一等奖;稍前,更为荣幸地被忝列“上海市面向21世纪课程和教材”建设项目,并受到了世界银行的资助。在领受了多方面奖掖和鼓励之下,编者在前二版《环境化学》教材的基础上,费时约一年经再修订而成本书。

在新版书中删除了前二版内多量的赘节和繁文,重建了全书的章节构架,淡化了原有的有关大气、水体、土壤化学的一般性内容,安排了较大篇幅介绍有关重要化学污染物的环境化学性质及其治理、分析技术等方面的内容,意在凸现污染物环境化学行为及其环境效应,并提高本书实用意义和拓展专业使用覆盖面。新版书中删除了在一般化学教科书中多有载录的包括“国际原子量表”在内的9个附录,新增了为方便读者查阅外文专业资料而设的附录“常用词缩写和注释”。为了加强学生独立思考能力和基本计算能力的培养,仍保留第二版中原有的多量思考题和计算题,并在书后给出全部计算题答案。有必要了解计算题详解过程和专业用词诠释的读者可参阅书后所列“参考资料”中的3与4部分。

编者谨向奖掖和提携本人成书的上海市教委、本校教材建设委员会和教务处及为本书撰写原序的上海市环保局前局长陆福宽表示崇高敬意。编者衷心感谢世界银行为出版本书所提供的慷慨资助。感谢本校王郁、张大年两位博士生导师在百忙之中仔细审阅了全部书稿,为使本书增色而付出了有意义的辛勤劳动。编者还要对近期和长期以来指导、帮助和鼓励本人成书的以下各位女士和先生表示真挚的谢意:徐惠娟、焦家俊、张正清、姚重华、沈瑞祥、潘缉悌、李宏秀。

编者自知才疏学浅,初始涉足本学科领域时犹不知个中深浅,经过十多年教学实践和教材编写工作后,才有了“入之愈深,其进愈难”的体会,故时时生发自愧己幼和自悔少作之感。目下虽已倾力完成对本书前二版的修订任务,但其中一定还有许多错误和不足之处,恳请读者不吝施教,大力斧正。

何燧源

2000年10月于华东理工大学

原 序

在我的书桌上,放着一叠厚厚的书稿,是由华东化工学院何燧源和金云云两位老师编写的《环境化学》。这是近年来我所看到的一本内容丰富、结构严谨,具有特色的环境科学方面的好课本。

化学是重要的基础学科,环境科学则是一门多学科交汇的综合性边缘科学。环境化学作为环境科学的一个重要分支,兼具化学学科的通性,而且比其他任何一门化学分支学科具有内容更为丰富的特点。环境化学研究的是化学物质,特别是化学污染物在环境中的迁移、转化规律、污染物的各种状态特性及其对生态环境和人类的影响。它是环境科学的基础之一。从某种意义上讲,环境科学的众多学科都离不开环境化学这一基础,因而编写一本好的环境化学教材,无论对学校教学或干部培训,都是极有意义和极富紧迫感的工作。

《环境化学》共分十章,计40余万字。作者在本书中充分运用了化学学科的有关理论,从总体上阐述了污染物质在环境中的来源、迁移、转化等基本内容,既体现了《环境化学》的框架,又综合地运用了有关的化学专门学科(如地球化学、生物化学、有机化学、无机化学、物理化学等)中的许多理论,并加以概括和论述。另一方面,又以不同环境介质为主体,将影响环境质量的几种污染物在这些介质中的环境化学行为进行专题性的阐述,以使全书主题突出。其中水体污染物化学、大气污染物化学和土壤污染物化学三大部分,内容翔实,重点突出,符合我国当前环境科学教学和研究实际,使本书具有较明确的现实指导意义。

在《环境化学》编写指导思想上,作者既注意了教科书的特点和需要,尽可能从理论上对有关基本内容进行简明的阐述,又考虑到理论与实践相结合的原则,以较大篇幅列举了一些典型污染物的治理原理和方法。作者在这方面的探索是很有意义的。我们期望有更多的教授、学者和环境保护实际工作者,结合我国环境保护工作十多年来的丰富实践,编写出更多适合我国国情的高水平的有关教科书和论著,为培养我国宏大的环境科学技术人才和管理干部,提供更多更好的精神食粮。

我们在此祝贺《环境化学》的出版,同时相信,经过进一步教学实践,本书在内容和形式等方面更臻完美,终将成为众所周知的一本好教材。

陆福宽

目 录

1. 绪论	
1.1 环境和环境问题	(1)
1.2 环境污染和化学污染物	(4)
1.3 环境化学的定义、内容和研究方法	(9)
习题	(11)
2. 大气圈和大气污染	
2.1 大气圈的构成	(13)
2.2 大气组分浓度表示法	(18)
2.3 对流层大气的组成和性质	(18)
2.4 环境空气的质量	(29)
2.5 大气污染	(31)
2.6 大气污染物在环境中的迁移转化	(36)
2.7 大气污染防治方法概要	(47)
习题	(48)
3. 水圈和水体污染	
3.1 水的特性和水分子结构	(50)
3.2 水的循环	(52)
3.3 天然水体系的组成和性质	(53)
3.4 天然水的水质	(70)
3.5 水体污染	(75)
3.6 水体污染物在环境中的迁移转化	(178)
3.7 水处理方法概要	(107)
习题	(110)
4. 土壤圈和土壤污染	
4.1 土壤的形成及其环境意义	(113)
4.2 土壤的结构和组成	(114)
4.3 土壤环境的质量	(120)
4.4 土壤污染	(121)
4.5 土壤中的农药污染物	(123)
4.6 土壤中的重金属类污染物	(127)
习题	(130)

5. 生物圈和生物污染	
5.1 生物圈和生态系统	(132)
5.2 生物机体的组成	(134)
5.3 环境中的微生物	(140)
5.4 生物圈中的物质循环	(149)
5.5 化学污染物在生物圈内的迁移转化	(158)
5.6 生物污染和生物毒性	(176)
习题	(178)
6. 环境无机污染物化学	
6.1 无机酸、碱和盐类污染物	(181)
6.2 氧化物类污染物	(195)
6.3 重金属类污染物	(207)
6.4 放射性核素	(226)
习题	(234)
7. 环境有机污染物化学	
7.1 酚类污染物	(238)
7.2 芳烃类污染物	(242)
7.3 二噁啉和二苯并呋喃类污染物	(247)
7.4 三卤代甲烷类污染物	(250)
7.5 合成洗涤剂类污染物	(253)
7.6 油类污染物	(254)
习题	(256)
8. 环境化学专题	
8.1 温室效应和地球暖化	(258)
8.2 臭氧层破坏	(263)
8.3 酸雨	(268)
8.4 光化学烟雾	(275)
8.5 水体富营养化	(282)
8.6 废弃物及其处理	(286)
8.7 环境污染物形态分析	(293)
习题	(297)
附录 专业用词缩写和注释	(300)
计算题答案	(313)
参考资料	(315)

1 绪论

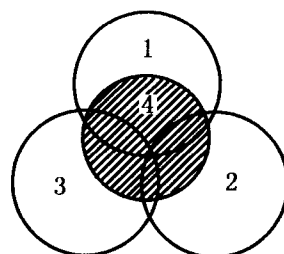
1.1 环境和环境问题

1.1.1 地球环境

对某一生物主体而言,环境原是与遗传相对的名称,指的是那些影响该主体生存、发展和演化的外来原因和后天性的因素。在此,我们将围绕着某一有生命主体的外部世界称之为环境。例如相对于人这一主体而言的外部世界,就是人类的生存环境。广而言之,人类生存环境指的是围绕着人群的、充满各种有生命和无生命物质的空间,是人类赖以生存并直接或间接影响人类生产、生活和发展的各种外界事物及力量的总和。也可以说,人类的生存环境包容了人类以外的自然界中的一切事物。由此看来,它是一个有序的、广度可及至宇宙的无比巨大的系统。对于如此巨大的系统,人们是无从下手研究的。目前环境科学所研究的环境范围局限于包括自然环境和生态环境在内的地球环境系统。地球环境是人类活动的最基本范围,人和环境间的交互作用也主要发生在这一范围之内。

作为太阳系中九大行星之一的地球是目前唯一已知的可适合于人类和各种生物生息繁衍的星球。其平均半径约 6 371 km,质量约 5.977×10^{24} kg,其中所有构成物质皆由 92 种化学元素组成。如图 1-1 所示,所谓地球环境在地球中所占的空间范围包括地球大气圈(主要是对流层和平流层下部)、水圈、岩石圈(主要是其附属层土壤圈)及生物圈。表 1-1 和表 1-2 则分别列举了地球各圈层的质量和各圈层中的元素组成。

作为环境化学主要研究对象物的化学物质几乎遍布整个地球环境,所以也可以将地球环境全体看成是一个“化学圈”,各种化学物质即在其中进行着不间断的物质循环。



1. 大气圈 2. 水圈
3. 岩石圈 4. 生物圈

图 1-1 构成地球环境的圈层

表 1-1 地球各圈层的质量

圈 名	估计质量(10^{20} g)	圈 名	估计质量(10^{20} g)
1. 大气圈		3. 岩石圈	
对流层的质量(至 11 km 处)	40	沉积物	3 000
总质量	52	沉积岩	29 000
2. 水圈		变成岩	76 200
河流和湖泊	2	火成岩	189 300
地下水 ^①	81	4. 土壤圈	16
两极冰帽、冰山、冰河	278	5. 生物圈	0.018(干物质)
海洋	13 480		

注:① 地下水也可归入岩石圈。

表 1-2 地球及各圈层中元素的质量分数
(按元素丰度次序排列)

地 球 (%)	大气(不含水汽)(%)	海 洋 (%)	地壳(岩石圈上层)(%)	生 物 圈 (%)
Fe 35	N 75.5	O 85.8	O 46.6	O 53
O 29	O 23.2	H 11	Si 27.7	C 39
Si 14	Ar 1.3	Cl 1.94	Al 8.1	H 6.6
Mg 14	C 9.3×10^{-3}	Na 1.05	Fe 5.0	N 0.5
S 2.9	Ne 1.3×10^{-3}	Mg 0.13	Ca 3.6	Ca 0.4
Ni 2.4	Kr 0.45×10^{-3}	S 0.09	Na 2.8	K 0.2
Ca 2.1	He 72×10^{-6}	Ca 0.041	K 2.6	Si 0.1
Al 1.8	Xe 40×10^{-6}	K 0.039	Mg 2.1	P 0.1
Na 0.3	H 23×10^{-6}	Br 0.007	Ti 0.57	Mg 0.1
P 0.2	S 70×10^{-9}	C 0.003	H 0.22	S 0.07

1.1.2 环境要素和太阳辐射

所谓环境要素包括水、大气、岩石、土壤、生物、地磁、太阳辐射等。这些要素是组成环境的结构单元,即由此组成环境系统或环境整体。在这些要素间存在着互相联系和互相作用的基本关系,而地球环境也正是通过这些要素来显示出它对环境生物主体的各种功能,显示出它对进入环境的各种污染物的影响,以推动它们发生迁移和转化。有的学者认为太阳辐射并不包括在环境要素之内,并认为两者间的关系在于太阳辐射是环境要素发生演变的外来动力(另一内在动力是地球内部放射性元素的衰变能)。但不管怎么说,太阳辐射对于地球环境具有特别重要的意义,这一点是毋庸置疑的。

太阳是太阳系的中心天体,其半径约 70 万 km,平均密度 1.4 g/cm^3 。太阳是一个炽热的气体球,中心温度约 $1.5 \times 10^7 \text{ K}$,表面温度约 6 000 K,距地球约 1.496 亿 km,是地球上光和热的主要来源。太阳上最丰富的元素是氢和氦,它们分别占 78.4% 和 19.8% (质量分数),此外还含有碳、氮、氧和各种金属元素。在太阳中通过以下核聚变反应后产生光辐射能 ($h\nu$):



氦核的质量约比 4 个氢核的质量之和少 0.7%,这一质量亏损即转化为辐射能(太阳光能)。在太阳中每秒钟约有 6 亿吨氢通过以上反应转化为氦,由此产生的累计辐射度为 $7.22 \times 10^7 \text{ W/m}^2$,而地球的外层大气在日地平均距离处每单位时间(秒)、每单位面积内从准直方向接受到的太阳能平均值为 1360 W/m^2 (此值被称为太阳常数)。太阳的发射光谱中约 99% 能量包含在 $0.17 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ 的波长范围内,相应于

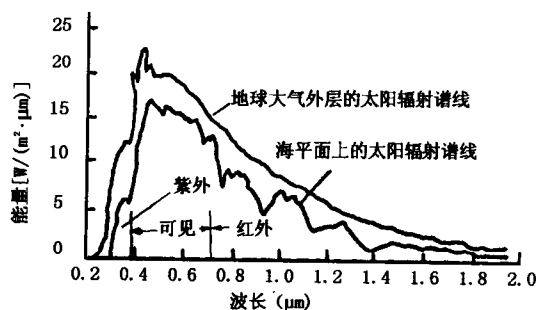


图 1-2 太阳发射光谱图

最大辐射度的波长值约是 $0.49 \mu\text{m}$,在穿透宇宙空间和大气的过程中,被各种气体分子吸收

后到达地球大气外层和地球表面的谱图分别如图 1-2 中两曲线所示,近地面处波长范围约为 $0.29\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ 。

从地球看太阳犹如盘子般大,而从太阳看地球,则像从运动场上百米跑道一端看另一端地面上一枚分币那么大。相距如此之遥,能达到地球的太阳能仅是太阳总能量的 25 亿分之一,但这仍相当于太阳每年向地球提供 90×10^{12} 吨优质煤。

按热力学第二定律,若无外界能量输入,则作为封闭体系的地球上的一切事物将随时间的推延而增大其无序性,地球上的一切将变得了无生机。幸亏由于太阳辐射不断向地球注入能量,才不致于发生这种情况。

如图 1-3 所示,到达近地面的太阳能总量的约 19% 被大气层中臭氧、水汽、二氧化碳所吸收;约 34% 被地面反射折回空间而被云层吸收;仅有约 47% 辐射能到达地球表面后为地表吸收,而其中约半数又消耗在使地球表面水蒸发;能用于发生光合作用的太阳辐射能约仅占总能量的 0.1%。

用于蒸发水分的太阳能又以动能和势能的形式重现。地面水经蒸发化为雨雪,再流入河海是太阳能转化为动能的表现;冰川的形成则是太阳能转为势能的表现。

由于纬度不同的地面受太阳光直射或斜射的情况不同,致使各地区吸收辐射的程度有所差异。这种地区间的不平衡又可通过风流和水流来抵消,以使太阳能的吸收在全球范围内达到平衡,从而使地球平均温度大致保持恒定。

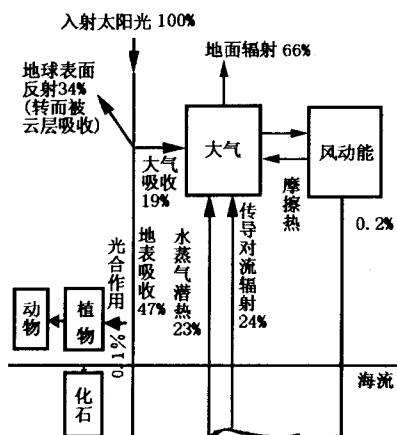


图 1-3 太阳能的流动

1.1.3 环境问题

所谓环境问题是指由环境受破坏所引起的后果,或是引起环境破坏的原因。大多数环境问题是因果兼而有之的问题。例如温室效应既是由环境破坏产生的后果,而其本身又是引起环境进一步破坏的原因。

当前人类全体面临的环境问题至少有以下十个方面。

(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 2 720 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之害,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 1 100 多种,每年至少有 1 500 万人死于水污染引起的疾病;(5) 土地荒漠化,全球有 19.6 亿公顷土壤正趋于荒漠化,2.5 亿人直接受害;(6) 绿色屏障锐减,世界森林每年约减少 2 000 万公顷;(7) 垃圾大量积留,全球年积留量达 100 亿吨以上;(8) 物种濒危,到 2040 年,现有约 1 000 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(历经数百万年的累积数)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。由以上列举的各种环境问题显示全球范围的环境污染问题已经达到了危险程度,资源枯竭和生态破坏也都达到了十分严重的程度。

按发生原因可将各种环境问题归结为由自然因素引发的和由人为因素引发的两类。从宏观来看,自然作用比人为作用强大得多,当前人类还无力抵御由各种突发性自然灾害(如火山爆发、地震、滑坡、洪水、风暴等)引发的环境问题。但若细察以上十大环境问题的成因,可发现人为因素在其中占据主导地位,即人为作用在局部环境范围内更加突出,并通常具有时间上的持久性。再则,近代涌现的大量的具体环境问题显示人祸与天灾常常结伴同行,互起推波逐澜的作用。还应指出,由人为因素造成的环境问题通常也是可以通过人力来解决或缓解的。

1.2 环境污染和化学污染物

1.2.1 环境污染

初期,人们将环境问题和环境污染联系起来。确实,从本质上看,大多数环境问题由环境污染、特别是化学物质的污染引起。就目前人们的认识水平来看,所谓环境污染,指的是由于自然的或人为的(生产、生活)原因,往原先处于正常状况的环境中附加了物质、能量或生物体,其数量或强度超过了环境的自净能力(自动调节能力),使环境质量变差,并对人或其他生物的健康或环境中某些有价值物质产生有害影响的现象。环境污染的概念可以简要表述如下:

(自然因素或人类活动的冲击破坏) — (包括自净机能在内的自然界动态平衡恢复能力) = (环境污染造成的危害)

关于由物质(污染物)因素引起环境污染的概念可用图 1-4 示意。

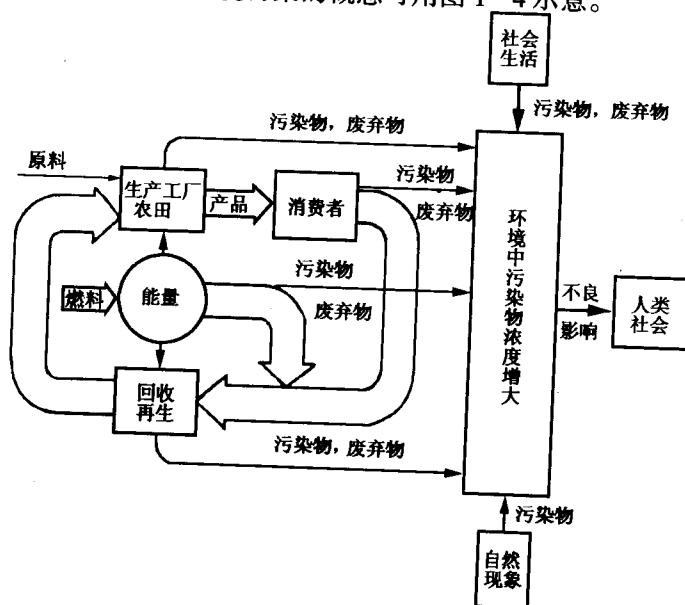


图 1-4 环境污染概念图

这里所说的自然原因即是指火山爆发、森林火灾、地震、有机物的腐烂等。以火山爆发为例,活动性火山喷发出的气体中含有大量硫化氢、二氧化硫、三氧化硫、硫酸盐等,严重污染了当地的区域环境;从一次大规模的火山爆发中喷出的气溶胶(火山灰)其影响有可能波及全球。首先,大量火山灰将遮蔽日光,使太阳光(能)反射,转回到宇宙空间,从而影响了那些需要阳光的地球生物类的生长。另一方面,火山灰在地球表层形成一层薄膜,使地面上各种形式的能量无法散发,这如同二氧化碳造成的温室效应所起的作用一样。再则,大气中到处散满了火山灰,成为水滴的凝结核心,使雨云易于集结,造成某些地区降雨量“前所未有”地增多;由于地球表层进行循环的水量是大体恒定的,局部地区持久降雨,则必然造成另一些地区发生严重的干旱;有的地方大雨,有的地方大旱,这又扰乱了地球表层热能分布平衡状态,造成局部地区产生热流,另一些地区则产生寒潮。以上这些现象结合起来,就会严重影响人们正常生活,破坏农业生产,导致严重歉收。许多环境污染问题如同上述火山爆发情况一样,对于环境的质量能起“牵一发而动全身”的作用。

环境污染概念中所说的人为原因主要是指人类的生产活动,包括矿石开采和冶炼、化石燃料燃烧、人工合成新物质(如农药、化学药品)等。有关这方面的问题,将在后面的有关章节中陆续予以阐述。

近代,随着人类社会进步、生产发展和人们生活水平的不断提高,同时也造成了严重的环境污染现象,如大气污染、水体污染、土壤污染、生物污染、噪声污染、农药污染和核污染等。特别在 20 世纪的五六十年代,污染已成为世界范围的严重社会公害,许多人因患公害病而受苦难或死亡,许多人的健康受到环境污染的损害,环境污染已对人们生活和经济发展造成了严重危害。在对环境污染问题有了较深刻认识并经过痛苦反省后的人们逐渐认识到,作为自然一部分的人不应作为与自然对立的事物而存在,从而应该改变历来以自体为中心来审视客观事物的习惯。现在已有很多人认为:从终极意义上说,“人定胜天”是不可能的,人与自然间只能和谐相处,即只能做到“天人合一”。而要达到这种“合一”,人类一方面要发现自身的智慧和能力,另一方面又必须对自身的能动力和创造力有所抑制,在“自行其事”和“自我约束”之间行一条中庸之道。另一方面,人类又必须勇敢地面对现实,积极寻求解决环境污染问题的出路。

1.2.2 化学污染物

1.2.2.1 化学污染物和沾染物

由于环境发生污染,当然会影响到环境的质量。自然环境的质量包括化学的、物理的和生物学的三个方面。这三方面质量相应地受到三种环境污染因素的影响,即化学污染物、物理污染因素和生物污染体。物理污染因素主要是一些能量性因素,如放射性、噪声、振动、热能、电磁波等。生物污染体包括细菌、病毒、水体中有毒的或反常生长的藻类等。至于化学污染物其种类繁多,它们是环境化学研究的主要对象物。

水体中的主要化学污染物质有如下几类:(1) 有害金属,如 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 等;(2) 有害阴离子,如 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 等;(3) 过量营养物质,如 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等;(4) 有机物,如酚、醛、农药、表面活性剂、多氯联苯、脂肪酸、有机卤化物等。1978 年美国环境保护局(EPA)曾提出水体中 129 种应予优先考虑的污染物,其中有机污染物占 114 种;(5) 放射性物质,如 ^3H 、 ^{32}P 、 ^{90}Sr 、 ^{131}I 、 ^{144}Ce 、 ^{232}Th 、 ^{238}U 等核素。

大气中的主要化学污染物来自于化石燃料的燃烧。燃烧的直接产物 CO_2 和 H_2O 是无害的。污染物产生于这样一些过程：(1) 燃料中含硫，燃烧后产生污染气体 SO_2 ；(2) 燃烧过程中，空气中 N_2 和 O_2 通过链式反应等复杂过程产生各种氮氧化物(以 NO_x 表示)；(3) 燃料粉末或石油细粒未及燃烧而散逸；(4) 燃烧不完全，产生 CO 等中间产物；(5) 燃料使用过程中加入添加剂，如汽油中加入铅有机物，作为内燃机汽缸的抗震剂，经燃烧后，铅化合物进入大气。1990 年美国清洁空气法修正案(CAAA)曾提出空气中应予关注的 189 种有害空气污染物(HAPs)，其中无机污染物占 23 种(类)，其余为有机污染物。

土壤中的主要化学污染物是农药、肥料、重金属等。

化学工业在最近数十年来有了长足的发展，为人类文明和社会经济繁荣作出了贡献。目前已知化学物质总数超过 2 000 万种，且这个数字还在不断增长，其中 6~7 万种是人们日常使用的，而约 7 000 种是工业上大量生产的。到目前为止，在环境中已发现近 10 万不同种类的化合物。其中有很多对于各种生物具有一定的危害性，或是立即发生作用，或是通过长期作用而在植物、动物和人的生活中引起这样或那样不良的影响。进入环境的化学污染物数量也是惊人的，例如仅由于烧煤，世界范围内每年约有 3 000 吨汞进入大气。

上述环境污染概念中所说的附加物质一般都是指有害的化学物质，所以称为污染物。但另有一些天然或人为产生的附加物质是无害于环境或生物体的。这些物质称为沾染物，例如燃烧或呼吸过程产生的 CO_2 ，从蓄电池中漏出的少量 H_2 等。在污染物和沾染物之间并没有严格的界限，例如所谓 CO_2 “无毒无害”，是有一定前提的，目前大气中 CO_2 平均浓度约 360×10^{-6} (体积分数)，如不及时有效地减少其人为排放量，则预计在 21 世纪浓度水平会翻倍，由于它的温室效应，会使地球温度升高 $1.5 \sim 4.5^\circ\text{C}$ ，由此会引起一系列的全球性环境问题(详见 8.1)。另一方面，如果潜艇或宇宙飞船座舱空气中 CO_2 浓度提高到 20%，那么其中工作人员也会因此“中毒”死亡。

1.2.2.2 化学污染物的环境行为及其危害

化学污染物的环境行为十分复杂，但可归结为以下两个方面：(1) 进入环境的化学物质通过溶解、挥发、迁移、扩散、吸附、沉降及生物摄取等多种过程，分配散布在各环境圈层(水体、大气、土壤、生物)之中。与此同时，又与各种环境要素(主要是水、空气、光辐照、微生物和别的化学物质等)交互作用，并发生各种化学的、生物的变化过程。经历了这些过程的化学物质，就发生了形态和行为的改变。(2) 这些化学物质在环境中形迹所到之处，也留下了它们的印记，使环境质量发生一定程度的变化，同时引起非常错综复杂的环境生态效应。对以上叙述可用如下图式表示。

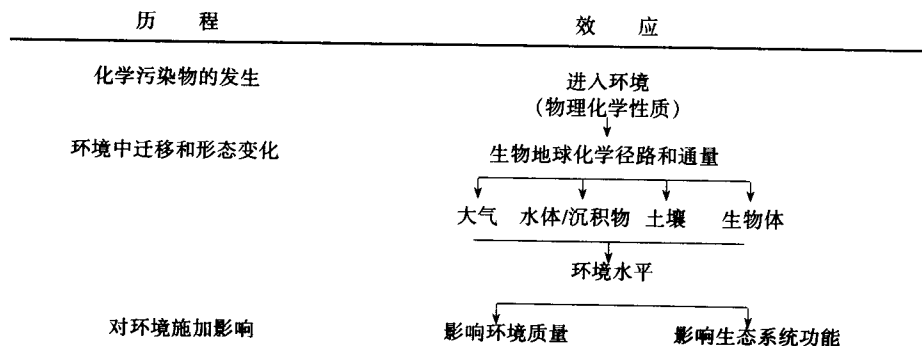


表 1-3 列举了化学污染物环境行为的几个主要方面,显示了它们作为纯物质时所显示的物理化学性质与其环境行为之间的关系。需要作说明的是表中的分配系数的概念。化学污染物的分配系数一般在正辛醇-水体系中予以测定,因为正辛醇分子中含有一个亲水基团 OH 和一个含有 8 个碳原子的直链烷烃疏水基团,结构规则,性质稳定,不易挥发,因此用正辛醇-水系统能较好地模拟生物系统。正辛醇/水分配系数常用字符 P_{oct} 或 K_{ow} 表示。

表 1-3 化学污染物的性质与其环境行为之间的关系

物理化学性质	环境中显示的行为 ^①								
	迁移性			分解性			累积性		毒性
	大气 水	水 土壤	大气 土壤	光分解	土壤中	水中细菌	非生物	生物	
分子量	○	○	○	○	○	○	○	○	+
波谱(分子结构)				△	+	+	+	+	+
熔点	○	○		○		○	○	○	+
沸点	○	○	○	○		○	○	○	+
蒸气压	○		○	+		+	+		+
水溶性	○	○	△	+	+	○	+	+	+
吸附/脱附		△	△	+	△		△		
分配系数(正辛醇/水)		+					△	○	+
挥发性	△		△	+	+	+			
生成络合物能力	+	△	+			+	+		
密度		△	△			+	+	+	
粒度和形状	+	○	△	+		+	+		△
水解	+			△	△	△	+	+	+
离解常数		+				△	+	+	○
存在稳定性	△		△	△	+	+	+		+
粘度		+			△		○		
表面张力		+		+	+			+	
脂溶性								△	+
膜透过性								△	△
腐蚀性							+		

① ○为一般参数; + 为研究环境行为所需参数; △为显示环境行为的重要参数。

化学污染物的危害指的是它们对人、生物或其他有价值物质所产生的现实的或潜在的危险。其主要方面可列举如下:

- 可燃性,如低闪点液态烃类等;
- 腐蚀性,如强酸、强碱等;
- 氧化反应性,如硝酸盐、铬酸盐等;
- 耗氧性,如水体中有机物等;
- 富营养化,如水体中含氮、磷的化合物;
- 破坏生态平衡,如农药等;
- 致癌、致畸、致突变性,如有机卤化物、多环芳烃等;
- 毒性,如氰化物、砷化物等。

对人体健康来说,环境污染物所引起的直接的而又至关重要的危害是它们的毒性。某些化学污染物质对人体或生物有明显的急性毒害作用,如三氧化二砷、氰化钾等被称为毒

物;还有一些化学污染物在一定条件下才显示毒性,被称为毒剂。这些条件包括剂量、形态、进入生物体的途径和个体抗毒能力等。如一般铁的化合物是无毒的,但作为多种维生素添加剂的 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$,对小儿的死亡剂量为 $4 \sim 10 \text{ g}$ 。 $\text{Cr}(\text{III})$ 是人体必需元素,但高价的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 有很强毒性;与此情况相反,高价的 $\text{As}(\text{V})$ 毒性小于低价的 $\text{As}(\text{III})$;同是三价砷,其氧化物 As_2O_3 (砒霜)是剧毒的,其硫化物 As_2S_3 (古代术士炼丹的主要原料)却是低毒的;至于元素砷,现代瑞士山区居民还把它作为强身剂服用。以蒸气形态进入人体呼吸道的汞是剧毒的,按我国车间空气标准,汞浓度不超过 0.01 mg/m^3 。与此相反,进入人体消化道的液态汞可通过粪便很快地全部排出体外,因而是低毒或无毒的。

由人为原因引起化学污染物滋事而产生的突发事件通常称为公害^①。公害事件会在短期内引起公众生活环境恶化,常表现为人群大量发病和死亡的案例。有的公害事件还具有时间延续性,其影响可及数十年之久。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,其中由硫氧化物或氮氧化物引发的有五起,由甲基汞、镉、多氯联苯引发的各有一起。表 1-4 列举了近 20 多年来发生的有代表性的重大公害事件,从中可看出肇事物都是化学污染物,而且具有显著的人为性、突发性和区域性。

表 1-4 20 世纪 70 年代以来发生的重大公害事件

肇事污染物	事件名(地点,时间)	简况
多氯代二苯并-对-二噁唞类 (PCDDs)	二噁唞污染事件 (意大利米兰,1976 年)	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,8 个月内在法国北部某地检测到越界 PCDDs
原油	海难事件 (南美洲邻近特立尼达海域,1979 年)	斯波莱士号大型油轮沉没,32.5 万吨原油入海,造成大片水域生态灾难
钚(Pu)	核事件(英国威尔士,1983 年)	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)	毒气泄漏事件 (印度博帕尔市,1984 年)	从贮罐泄漏 46 吨 MIC,转为气体,20 万人吸入毒气,约 3 000 人死亡
核裂变产物(FPs)	核事件 (前苏联乌克兰,1986 年)	切尔诺贝利核电站运行中发生火灾和爆炸,放射性污染波及欧洲,约 300 万人受核辐照,由此死亡 4 000 余人
农药	排毒事件 (瑞士莱茵河,1986 年)	沿河药品仓库失火,30 吨农药等随灭火用水排入河中。50 万尾鱼死亡,4 000 万人饮水受影响
原油	战事 (中东,1991 年)	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,饮水源受污染,呼吸道疾病患者激增
甲氧膦酸异丙酯 (Sarin)	投毒事件 (日本东京,1996 年)	奥姆真理教教徒地铁投毒,约 5 500 人患病,12 人死亡,上百所学校停课
铀(U)	战事 (南斯拉夫,1999 年)	北约军事集团连续 78 天轰炸南联盟国土,弹头中所含 23 吨贫铀产生严重的放射性污染

① 非化学性因素(如噪声)也可造成公害。

1.3 环境化学的定义、内容和研究方法

环境化学能独树一帜,成为环境科学领域中的一项重要分支学科大约始于 20 世纪 70 年代初。在此之前,大气化学、土壤化学、海洋化学、生物化学等早已有了长足的发展,它们也都是以环境中的化学现象为其主要研究内容的。这些学科似乎都可归入环境化学范畴之内,但实际上这些学科的研究对象主要在于资源利用而不在于环境。而环境化学则主要着重于研究在资源利用过程中产生危及环境质量的诸多化学污染物的化学行为。由此看来,两方面所涉及的学科范围是不同的,但在它们之间无疑有着密切的联系。

有关环境化学的初期研究工作大多由非化学专业人员作出,他们是对生物化学、生态学、湖泊学等进行研究的专业人员。是生物学家首先发现和研究了施用农药后产生的种种不良的生态效果;是卫生工程技术人员发现和研究了污水处理厂曝气池壁覆盖的厚层泡沫;也正是湖泊研究专家最早发现正常湖水突然萌生大量蓝绿藻并发生恶臭的现象,如此等等。由此看来,环境化学和环境生态、工程技术等方面也有着密切的联系。

目前,对环境化学下一确切定义并明确划定其研究范围还是很困难的。一般似可将其定义为研究环境中危及环境质量的化学物质,特别是化学污染物的来源、迁移、分布、反应、转化、效应、归宿以及人类活动对这些过程可能发生的作用和影响。从实用观点来看,环境化学的主要任务是要研究环境质量、其变化规律和改善环境质量的技术等方面的有关化学问题。由此,我们可将环境化学的内容归纳为三个方面:环境污染物的分析监测;从分子级水平研究环境污染的化学机理;应用化学方法、物理化学方法和生物化学方法等防治污染的有关技术中所涉及的化学原理。在其研究领域中有时还旁及化学污染物对生物体产生毒性的化学机理。以上几方面内容是互相联系而又互相沟通的,并可借以阐明环境质量的变化规律、控制污染的发生和发展,保持生态环境的良性循环。简而言之,环境化学是研究化学物质,特别是危及环境质量的化学污染物在环境中所发生各种化学现象的科学。图 1-5 显示了包括环境化学在内的环境科学的学科组成及其在自然科学中的地位。由此图可看出,环境化学是一门综合性很强的学科,它与众多的其他学科相邻、相关、相沟通。实际上,环境系统是一个有机整体,不是哪一门学科能够包容环境全体和单独地解决问题的,包括环境化学在内的有关环境的研究课题都需要各门基础自然科学(还包括社会科学)的合作和密切配合才能完成。

另一方面,为了便于研究,通常将宏大的地球环境整体分为大气、水、土壤、生物四个圈层来研究它们各自的环境化学性质,同时又将这四个圈层的问题分解为若干个环境化学专题,逐一地进行研究。如大气环境化学专题有温室效应、臭氧层破坏、酸雨、光化学烟雾、居室空气污染等;水体环境化学专题有水体富营养化、耗氧有机物生物降解、污染物形态分析等;土壤环境化学专题有农药和重金属对生态系统的破坏等;有关生物圈的环境化学专题有污染物的生物迁移、转化和生物毒理等。