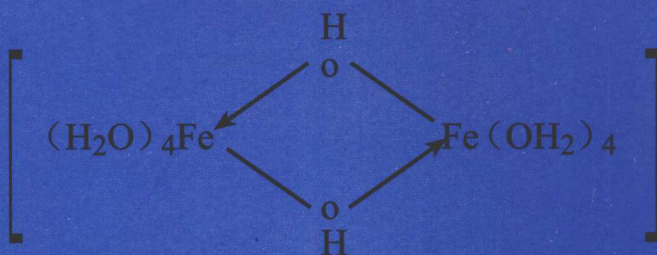


HUANJING HUAXUE

环境化学

邵秘华 编

周立新 审



大连海事大学出版社

HUAN JING HUA XUE

环境化学

第二版

第二版

· 1 ·

环境化学

1998年12月第1版

环境化学

邵秘华 编
周立新 审

大连海事大学出版社

©邵秘华 2009

图书在版编目(CIP)数据

环境化学/邵秘华编. —大连:大连海事大学出版社,
2009.9
ISBN978-7-5632-2342-8

I. 环… II. 邵… 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(2009)第 151807 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌海路 1 号 邮编 116026 电话:0411-84728394 传真:0411-84727996
<http://www.dmupress.com> E-mail: cbs@dmupress.com

大连雪莲彩印有限公司印装 大连海事大学出版社发行
2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷
幅面尺寸:185mm×260mm 印张:11.75
字数:267 千字 印数:1~500 册

责任编辑:董玉洁 版式设计:冰 清
封面设计:王 艳 责任校对:苏炳魁
ISBN 978-7-5632-2342-8 定价:19.00 元

内容简介

本书以天然环境要素的介绍为基础,讨论化学污染物在水、大气、土壤、生物各环境介质中的迁移转化过程及其效应,较全面深入地阐述了各过程的基本规律,突出反映了有关领域的部分最新研究成果和进展。本书共八章,包括绪论、天然水环境、水环境化学、天然大气环境、大气环境化学、天然土壤环境、土壤环境化学和污染生态化学。

本书可作为高等学校环境科学、环境工程及相关专业本科生的教材或参考书,也可供从事环境保护和环境科学研究工作的专业人员参考。

前 言

环境化学是运用化学的基本概念、理论和知识来研究与化学物质有关的环境问题的科学。由于环境问题的复杂性,环境化学也需要生物学、医学、光学、地学和气象学等学科的合作,因而是综合性较强的科学。

环境化学是环境专业的一门专业基础课。从内容上说,它是研究有害化学物质在环境中的存在、性质、行为和效应及其控制的化学原理和方法的科学。因此可为从事环境科学研究、环境工程项目及环境规划与管理提供必要的基础。

目前国内发行的环境化学教科书,一般都包括环境污染化学(大气污染化学、水污染化学和土壤污染化学的统称)和污染生态化学两部分,本教材也采用这一体系。较新的提法是环境化学包括环境分析化学、环境污染化学、污染控制化学、污染生态化学和环境理论化学。遵循本课程教学大纲的规定,本教材没有做过多的拓展。

大连海事大学自环境工程专业 99 级开设此课至今,使用过两个版本的《环境化学》教材。其后考虑到教学内容的适用性、部分更新、学时对应性和前沿性,吸收了国内十余部论著及教材的有关成果,结合我校的教学经验,编写了大连海事大学自编讲义《环境化学》(2006 年),并用于 2003~2005 级本专业教学中。根据环境工程专业教学计划的最新调整,本课程教学时数增加至 54 学时,将原自编讲义章节进行了部分调整,内容上做了较大的扩充,重新编写了本教材。

本教材以讨论化学物质在水、大气、土壤、生物各环境介质中的迁移转化及其效应为主题,内容包括水环境化学、大气环境化学、土壤环境化学和污染生态化学等八章,并分别介绍了环境污染化学各分支的新进展及其前沿领域。既较全面系统地阐述了基本内容,也显示了可供读者探讨的多方面研究选题。

在此向论著被引用的各位作者表示衷心的感谢。向对本教材出版给予支持和付出辛劳的我校教务处、出版社教材中心、环境科学和工程学院的领导和同事致谢。

由于作者水平有限,教材中错误和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2009 年 3 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 环境化学的形成.....	(1)
第二节 环境化学的研究内容及研究方法.....	(4)
第三节 环境化学的发展概况.....	(6)
思考题与习题.....	(7)
第二章 天然水环境	(8)
第一节 天然水.....	(8)
第二节 天然水的组成和化学性质	(10)
思考题与习题	(18)
第三章 水环境化学	(19)
第一节 水体污染物	(19)
第二节 水中无机污染物的迁移转化	(23)
第三节 水中有机污染物的迁移转化	(44)
第四节 水环境化学的新进展	(57)
思考题与习题	(58)
第四章 天然大气环境	(61)
第一节 大气的结构和组成	(61)
第二节 大气中的自由基	(63)
第三节 大气光化学反应基础	(66)
思考题与习题	(69)
第五章 大气环境化学	(70)
第一节 大气污染物	(70)
第二节 大气污染物的化学转化	(73)
第三节 光化学烟雾	(82)
第四节 平流层的光化学	(86)
第五节 酸沉降化学	(92)
第六节 大气颗粒物	(99)
第七节 大气环境化学的新进展.....	(109)
思考题与习题.....	(111)
第六章 天然土壤环境	(113)
第一节 土壤的组成.....	(113)
第二节 土壤的性质.....	(122)
思考题与习题.....	(127)

第七章 土壤环境化学	(129)
第一节 土壤污染物.....	(129)
第二节 重金属在土壤环境中的迁移转化.....	(131)
第三节 几种重金属在土壤中的形态和行为.....	(134)
第四节 农药在土壤环境中的迁移转化.....	(137)
第五节 化学肥料在土壤环境中的迁移转化.....	(146)
第六节 土壤环境化学的新进展.....	(149)
思考题与习题.....	(151)
第八章 污染生态化学	(152)
第一节 污染物质在机体内的转运.....	(152)
第二节 化学物质透过生物膜的机理.....	(154)
第三节 污染物质的生物富集、放大和积累	(156)
第四节 污染物质的微生物转化.....	(158)
第五节 污染物的生物毒性.....	(172)
思考题与习题.....	(178)
参考文献	(179)

第一章 绪 论

地球为人类提供了阳光、空气、水、土地和大量的生物及矿物资源等环境条件,人类的生活和生产活动不断地影响和改变着这些条件。18 世纪末以来的工业革命产生巨大生产力,创造大量财富,同时生产中排出废弃物,特别是对自然资源的不合理开发利用,造成了区域性的乃至全球性的环境污染和生态破坏。目前的环境问题已经威胁到人类的生存和发展。

阐明这些危害人类的有关环境问题的化学机制,为解决这些问题提供科学依据,是环境科学与化学科学交叉形成的环境化学学科的重要使命。

第一节 环境化学的形成

一、环境问题

由于人为因素使环境的构成或状态发生变化,环境质量下降,从而扰乱和破坏了人类及其他生物的生存和发展条件的现象,称为环境污染。造成环境污染的因素有物理的、化学的和生物的等三个方面,其中因化学物质引起的环境污染占 80%~90%。

环境问题,指在自然原因或人类活动的作用下发生的不利于人类生存和发展的环境结构和状态变化的现象。自然原因,如火山爆发、地震、山洪、沙尘暴等。人为原因,如砍伐森林、排放废水、排放废气等。可见环境污染是环境问题中的一个方面。

几十年前人们认识上,将环境污染或公害等同于环境问题,而地震、风灾、水灾、旱灾等全属于自然灾害。可是随着这些年经济的迅猛发展,自然灾害发生频率及受灾人数都在激增。例如水灾,就是人口激增和盲目发展农业生产,以致大量砍伐林木,破坏植被,使森林覆盖率下降,一遇暴雨,丧失保持水土能力,酿成人为的天灾。因此,自然原因和人类活动所引起的环境问题往往难以截然分开。

20 世纪 30~70 年代发生的最著名的世界八大公害(表 1-1)及其后发生的更为严重的重大公害(表 1-2)等环境污染的不断出现、深入研究和亟待解决,为环境化学的产生准备了条件,为其发展提供了动力。例如,煤烟型大气污染问题的研究促进了硫和气溶胶化学;光化学烟雾污染的研究发展了大气光化学;酸雨污染的研究发展了降水化学。这三者都是大气环境化学的主要内容。酸沉降使湖泊酸化后,引起鱼类死亡,是水体中铝形态发生改变所致;酸化的土壤中有大量活性铝离子溶出而危害植物,由此确认铝为新的致毒元素。日本水俣病患者一般是当地渔民,研究表明此病与患者食物摄入(食用含甲基汞的鱼)有关。对海湾底泥分析,汞的最高含量达 $2.1\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,多数以单质汞形态存在,而此形态毒性相对较低。后来,瑞典学者在研究湖泊“死鸟事件”中,发现是鸟吃了含有甲基汞(CH_3Hg^+)的鱼致

死的,但自然界并不存在甲基汞,促使人们研究进入水体的汞是怎样迁移、转化的。

表 1-1 世界八大公害事件

事件	时间、地区	中毒情况		原因
马斯河谷烟雾	1932 年 12 月,比利时马斯河谷	咳嗽	呼吸短促,流泪,恶心,数千 人发病,60 人死亡	SO ₂ 转化为 SO ₃ ,进入肺部
多诺拉烟雾	1948 年 10 月,美国多诺拉	喉痛 胸闷	腹泻,4 天内 6 千人患病, 17 人死亡	SO ₂ 与烟尘作用生成硫酸 盐,吸入肺部
伦敦烟雾	1952 年 12 月,英国伦敦	呕吐	5 天内 4 千人死亡,历年共 发生 12 起,死亡近万人	粉尘 Fe ₂ O ₃ 使 SO ₂ 转化为 H ₂ SO ₄ ,附于粉尘中,吸入 肺部
洛杉矶光 化学烟雾	1943 年 5~10 月,美国洛杉矶	刺激眼、喉、鼻,多数居民患病,65 岁以上的老人死亡 400 人		石油工业和汽车废气、紫外 线作用下所致
水俣病	1953 年,日本九州南部熊本水俣镇	口齿不清,面部痴呆,全身麻木,最后 精神失常,甚至死亡,180 人患 病,50 多人死亡		食用含甲基汞的鱼
痛痛病	1931~1973 年,日本富山县	关节痛,至骨骼软化萎缩,自然骨 折,280 人患病,34 人死亡		食用含镉的米和水
四日哮喘	1955 年以来,日本四日市	支气管类、支气管哮喘,肺气肿, 500 多人患病,36 人死亡		有毒重金属微粒及 SO ₂ 吸 入肺部
米糠油	1968 年,日本九州、爱知县等 23 个府县	肿眼皮、出汗、全身红疙瘩,恶心, 呕吐,肺功能下降,甚至死亡,5 千 人患病,16 人死亡		食用含多氯联苯的米糠油

表 1-2 20 世纪 70 年代以来重大公害事件

事件	时间、地区	中毒情况	肇事物
二噁英污染	1976 年,意大利米兰	化工厂爆炸释放 PCDDs,家畜大量死亡, 自然流产,畸形儿增多	多氯代二苯并-对- 二噁英类(PCDDs)
海难	1979 年,特立尼达海域	斯波莱士号油轮沉没,32.5 万吨原油入海	原油
毒气泄漏	1984 年,印度博帕尔市	贮罐泄漏 46 吨 MIC,20 万人中毒,3 千人 死亡	甲基异氰酸酯 (MIC)
核污染	1986 年,前苏联乌克兰	切尔诺贝利核电站火灾、爆炸,300 万人受 核辐照,4 千人死亡	核裂变产物
排毒	1986 年,瑞士莱茵河	药库失火,30 吨农药随灭火用水进入河 中,50 万尾鱼死亡,4 千万人饮水受影响	农药
战事	1991 年,中东	伊拉克军队焚烧 625 口油井,将油库大量 原油排放海湾,天降黑雨,饮用水源污染	原油
投毒	1996 年,日本东京	奥姆真理教教徒在地铁投毒,5.5 千人患 病,12 人死亡,百所学校停课	甲氟膦酸异丙酯 (Sarin)

当前人类面临的环境问题至少有：

(1)生态环境遭受破坏

①温室效应。自 1993 年以来,北极冰盖体积逐年减小。近 100 年来,全球平均地表气温上升 0.6°C ,即所谓“全球变暖”。全球气温在冷暖交替的波动中呈明显上升趋势。

②臭氧层破坏。1998 年 9 月记录的南极上空臭氧空洞的面积已达 2720 万 km^2 ,为南极大陆面积的一倍。

③酸性物质沉降,包括湿沉降(酸雨)和干沉降。我国有半数以上城市受酸雨之害,酸雨覆盖已达国土面积的 40%。

上述三者被称为三大全球性大气环境问题,正受到人类高度重视。

④森林锐减。20 世纪 70 年代前,世界森林面积约占陆地面积的 25%,到 2000 年降至 17%,为 21 亿公顷。据统计,世界森林每年减少 2000 万公顷。

⑤土地荒漠化。全球每年减少良田 2100 万公顷,2.5 亿人直接受害。以非洲、亚洲最为严重。

⑥土壤侵蚀,包括水蚀(水土流失)和风蚀。在过去的 100 年内,全球有 2 亿公顷土地遭受侵蚀,占可耕地面积的 27%。土地沙化和水土流失是滥伐森林的直接后果。

(2)环境污染严重

①空气污染。世界卫生组织在 1998 年公布的世界十大空气严重污染城市中,我国占有 7 个。主要原因是城市车辆多且陈旧,焚烧垃圾,以煤能源为主等。

②水污染严重和环境卫生差。全球已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。一些发展中国家的基本卫生设施缺乏,传染病流行。

③土壤农药污染严重。全世界每年农药中毒事件约 50 万起。印度几乎所有的食物和谷物都有农药污染。世界年产农药 200 多万吨,达 1500 种(其中大量生产广泛使用的占 20%),累计已有数千万吨农药进入环境,大部分进入土壤。

二、化学污染物

进入环境后使环境的正常组成和性质产生有害于人类的变化的物质,称为环境污染物。环境污染物按污染物的性质分为化学污染物、物理污染物和生物污染物。

对环境产生危害的化学污染物包括：

(1)单质,如铅、镉、汞、砷等。

(2)无机化合物,如氰化物、氮氧化物、硫氧化物等。

(3)有机化合物,如烃类、有机含氧化合物、有机含氮化合物、有机卤化合物、有机硫化物、有机磷化合物、有机金属化合物等。

在各种环境因素影响下,物质间发生化学反应造成的环境结构和功能的变化,称为环境化学效应。如湖泊的酸化、大气光化学反应形成的大气烟雾化、土壤的盐碱化等。

第二节 环境化学的研究内容及研究方法

一、环境化学的研究内容

环境化学是在化学科学的理论和方法的基础上建立起来的,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、化学性质、行为和效应及其控制的化学原理和方法的科学。

环境化学研究的主要物质是化学污染物。按照受污染物影响的环境要素分类,可将化学污染物分为水体污染物、大气污染物、土壤污染物等。

环境化学研究的具体内容主要有:化学污染物在环境介质中存在的浓度和形态;化学污染物的来源,它们在某一环境介质中和不同环境介质间的集中、分散、迁移、转化等环境化学行为;化学污染物对环境和生态系统以及人体健康产生效应的机制;化学污染物已造成影响的削弱和消除,以及防止产生危害的方法和途径。环境化学研究的核心内容是化学污染物在环境中的化学转化和效应。

环境化学在环境科学领域中具有重要的地位和作用:

①环境化学是环境科学的核心学科。这是因为大量的环境问题都直接或间接地与化学物质有关,对这些环境问题的认识与解决离不开环境化学。

②环境化学可揭示全球环境问题产生的本质。如臭氧损耗、温室效应等问题都是宏观现象,对此,环境化学从微观的原子、分子水平进行研究,阐明了宏观现象的原因、过程机制,并提出了防治途径。

③环境化学可揭示局部环境问题的症结。如富营养化、光化学烟雾等问题的原因是环境化学研究探明的。

④环境化学为环境污染的控制提供新理论、新方法。

根据《21 世纪的环境化学》中的提法,环境化学的分支学科如下:

(1)环境分析化学,利用现代科学原理和先进实验技术来识别测定环境介质中化学物质的种类、成分、形态、含量和毒性的科学。通过对污染物的分析,可确定环境是否受到污染以及污染的程度。分析污染物的形态(存在形式、结构),可提供污染防治的依据。同一重金属污染物的毒性与形态有关,如汞毒性次序为:甲基汞大于有机汞大于无机汞(其中 $\text{HgCl}_2 > \text{Hg}_2\text{Cl}_2$),而吸入少量汞蒸气可致死。污染物的结构与其降解程度有关,如直链烷烃较支链烷烃容易降解,苯甲酸、苯酚较苯降解速率大,而氯苯、硝基苯较苯降解速率小。环境分析化学还研究污染物的分析方法如何实现高灵敏度、高准确性和高分辨率以及自动化、连续化和计算机化。

(2)环境污染化学,运用化学的原理和方法来研究化学污染物在环境介质中的形成机制、迁移和转化过程及归趋或其他污染物所引起的化学变化的科学。按照地球各圈层中化学污染物的研究,通常将环境污染化学分为水环境化学或水污染化学、大气环境化学或大气污染化学和土壤环境化学或土壤污染化学。水环境化学研究水体界面化学过程、金

属元素形态及其转化动力学、有机物化学及光化学降解和有机物迁移转化模型等;大气环境化学研究大气中化学物质的表征及化学过程、对流层和平流层中痕量气体、大气污染化学模式或机制、室内环境污染、臭氧损耗和全球气候变暖等;土壤环境化学研究土壤中化学物质的迁移、有机物的降解、金属存在形态及转化过程和温室气体释放等。

(3)污染控制化学,研究与环境整治、污染控制和污染环境原位修复工艺技术等相关的化学机制以及无污染和少污染工艺技术中的化学问题的科学。污染控制目前有两种模式:一种是终端污染控制,另一种是污染预防与清洁生产。终端污染控制主要研究大气、水和固体废弃物的污染控制及资源化。其中研究污染控制材料,如絮凝剂、吸附剂、离子交换剂、膜材料、催化剂等;研究污染控制技术,如重力沉降、中和、活性污泥、膜分离等。但终端控制不能阻止污染物的产生。污染预防研究污染物根源的减少甚至消除,其核心是清洁生产。清洁生产包括:生活过程最大限度地将原料转变为产品、最有效地利用能源、最少量地排放废物;采用无污染、少污染、低噪声、节省原料和能源的高技术设备;尽量使用无毒、无害、低毒、低害原料;发展换代型的对环境无污染、少污染、环境兼容和可回收利用的新产品。

(4)污染生态化学,在种群、个体、细胞和分子水平上研究污染物与生物之间相互作用过程以及污染物引起生态效应的化学原理、过程和机制,并与生态毒理学交叉的科学。在宏观上研究化学物质在维持和破坏生态平衡中的基本化学问题,在微观上研究化学物质和生物体相互作用的化学机制。它是环境化学、生物学、医学等科学的边缘或交叉学科,目前处于发展的初级阶段。

(5)环境理论化学,应用物理化学、系统科学和数学的基本原理和方法以及计算机仿真技术,研究化学污染物在环境介质中的热力学和动力学行为,以及污染物含量变化的定量描述和趋势预测的科学。具体地说,环境理论化学研究内容主要包括:环境污染热力学和动力学,化学污染物在环境介质中的微观和界面结构及反应机理、污染物的环境归趋和生态风险评价数学模型、污染物的界面效应和环境现象的非线性和非平衡理论、污染物结构与活性定量关系等方面的新概念新理论及新方法和环境化学方法学体系等。

二、环境化学的特点和研究方法

环境化学的上述研究内容决定了环境化学学科具有以下特点:

(1)研究体系复杂。化学污染物的种类、聚集状态及附着基体都是多种多样的,发生的变化及存在的形态也是多种多样的,因此环境化学的研究对象是一个多组分、多介质的体系。

(2)样品痕量。环境中的污染物一般只有 10^{-6} 或 10^{-9} 级水平,动态变化明显,要求对其快速测定或连续测定,并作出其环境影响鉴定。

(3)从原子、分子水平阐明环境问题机制,来理解和解决问题。如研究物质的分子结构与其生物毒性之间的相关性等。

(4)涉及多学科综合研究。环境问题的复杂性,使得环境化学除了要以化学理论和方法为主进行研究之外,还要运用物理学、数学、生物学、地学、气象学、医学等许多学科的理论和方法,才能解决实际问题。多学科相互协作既丰富了环境化学研究的内容,也为环境

化学拓展了新的研究领域。

(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,只用化学热力学来处理这类过程,有可能远离实际情况。但化学热力学仍是研究动态问题的出发点。

与环境化学这些特点相关联的,是其研究方法。环境化学的研究方法一般分为以下四类:

(1)现场实测。实测,即实地测量。如地面监测和航测,是在研究区域布点采样,采集数据,跟踪污染物时空分布,同步检测污染物变化。

(2)实验室研究。进行污染物质分析、机理研究、物理常数测定等。实验室研究可以尽可能排除某些影响因素,而集中研究所关注的因素。

(3)实验模拟系统研究。把自然环境的某个局部置于可以调控和模拟的系统内,对化学物质诸多因子影响下的环境行为进行研究。如大气环境化学研究中的“烟雾箱”,水、土壤环境化学研究中的“微生态系统”或“微宇宙系统”。

(4)计算机模拟研究。应用计算机对化学物质在局部环境或全球环境的迁移转化进行模拟研究,通过数学模型的建立和运转,检测实测结果的可信度,预测污染的发展趋势。

第三节 环境化学的发展概况

一、环境化学学科发展的简要回顾

环境化学的发展大致可以分为四个阶段:

(1)孕育阶段(1970年以前)。以前述八大公害为代表的污染环境 and 危害人体健康的事件接连发生,促使人们认识到环境问题的重要性,并开始研究造成环境污染的原因和寻找控制污染的途径。60年代初,有机氯农药污染的发现,开始了环境中农药残留的检测和行为的的研究。分析化学和化学工程在污染物分析和污染治理方面的运用,环境化学的雏形已经出现。

(2)形成阶段(1970~1980年)。70年代国际上出版了包括《全球环境监测》在内的一系列与化学有关的环境科学专著,显示了化学在环境科学中的重要作用,初步确定了环境化学的研究对象、范围和内容,标志着环境化学作为一个独立的学科已经初步形成。

(3)发展阶段(1980~1990年)。期间,对生命必需元素的生物地球化学循环和各主要元素间的相互作用、人类活动对这些循环产生的干扰和影响等进行了研究;加强了化学品安全性评价和环境致癌物的研究;开展了化学污染物在多介质、多界面之间的迁移和转化行为研究;对涉及臭氧层破坏和温室效应等的全球变化进行了较为深入的研究。这一时期,由于美国科学家 Sherwood Rowland 和 Mario Molina 以及德国科学家 Paul Crutzen 在判定 CFCs(氟氯烃)损耗平流层臭氧的作用方面所做的重大贡献,1995年被授予诺贝尔化学奖。

(4)成熟阶段(1990~2000年)。从1998年开始,美国《化学文摘》在环境主题词下设置了环境、环境分析、环境模拟、环境污染治理、环境生态毒理、环境污染迁移和环境标准

等次主题词,美国化学会也下设了环境化学专业委员会,标志着环境化学在研究内容和研究对象方面的基本框架已趋于成熟。环境化学研究的某些重点领域取得了突破性进展,许多研究成果被学术界所肯定,显示了环境化学在解决许多重大环境问题方面所发挥的重要作用,进一步确立了环境化学的学科地位。

二、我国环境化学研究进展

我国的环境化学研究有 30 多年历史。近年来,在湖泊富营养化、水污染治理、垃圾处理、水体颗粒物和难降解有机污染物环境化学行为和生态毒理效应、大气化学和光化学反应动力学、对流层臭氧化学、有毒化学品的环境风险性评价基础、有毒有害化学品多元复合体系的多介质环境行为、胶体微界面动力学、区域酸雨的形成和控制、天然有机物环境地球化学、有毒有机物的结构效应关系、烟气脱硫脱硝一体化技术、排气中 CO_2 固定技术、纳米光催化技术、废弃物无害化和资源化原理与途径以及其他环境工程技术等与环境化学相关的 16 个领域取得了一批重要的具有创新性的研究成果,在解决我国的重大环境问题和行政决策当中发挥了重要的作用。

我国的环境化学研究注意了结合我国的资源和环境实际。如“稀土农用的环境化学行为及生态毒理效应研究”,是针对我国具有丰富的稀土资源现实开展的,解答了一些长期悬而未决的问题,提供了稀土农用的安全性评价基础数据,提出了农用稀土对环境、生态、毒理等方面危险性的看法。又如“典型化学污染物在环境中的变化及生态效应”的研究中选择我国常用农药作为其中一种典型化学污染物,针对了农业大国的我国农药和化肥污染非常突出的实际。

由于我国的环境化学研究起步较晚、高水平研究人才缺乏等原因,目前我国的环境化学研究还未能许多重大环境问题的解决提供有效的办法。许多环境化学的基础领域与国际先进水平相比还存在较大差距,研究方法、实验技术、研究思路还缺乏独创性、系统性和综合性。在若干环境化学领域的研究尚为空白。研究项目跟踪国际水平的多,原始创新的少;研究成果停留在论文阶段的多,付诸产业化的少。

思考题与习题

1. 什么是环境化学?它有哪些分支学科?
2. 何谓环境污染物?主要的环境污染物有哪些?
3. 环境化学在环境科学中的地位和作用如何?
4. 结合我国环境化学研究的特点和现状,谈谈您在环境化学某一发展动向方面有所作为的设想。

第二章 天然水环境

水是地球上分布最广、最重要的资源之一,是参与生命形成及其物质循环、能量转化的重要因素,是地球上一切生命形成的基本要素,也是人类社会赖以生存和发展的最重要的自然资源之一。地球上各种天然水是工农业生产和人类生活用水的来源,也是接纳各种废水、污水的对象。当前,世界范围内水资源匮乏、水质恶化,对水资源的保护刻不容缓。

第一节 天然水

一、天然水概况

地球上存在的水体主要有两类,天然水和污水。天然水包括地表水(陆水和海水)、大气水和地下水,总水量为 $1.4 \times 10^{18} \text{ t}$ 。天然水并非纯水。它在循环过程中不断地和周围物质相接触,溶解了一些物质,成为一种溶液。不同来源的天然水由于自然背景不同,其水质状况各异。天然水所溶解的物质大多以分子态、离子态或胶体状态存在于水中,它们的组成影响各种水体的天然水质。以天然水中所含的物质作为背景值,可以判断人类活动对水体的影响程度,以便及时采取措施,保护水资源。

水循环包括自然循环和社会循环。海洋等水面受阳光辐射而蒸发升空为云,一定条件下以降水形式回归海洋和陆地。降落陆地上的水,一部分汇集成江河湖泊,称为地面径流;另一部分渗入地下,形成地下水层,称为地下渗流。最后两部分水流都流入海洋。这就构成水的自然循环。人类社会为满足生活、生产需要,从天然水体取用水,使用后的生活污水和生产废水又排入天然水体,构成了水的社会循环。

水在这两类循环过程中会混入自然界各种地球化学及生物过程的产物和人类生活、生产的废弃物。当水中混入的某些杂质的含量超过了水体的背景值和水体的自净能力,破坏了水体原有功能和用途的水质,这就称为污水。

水质是指水及水中杂质共同表现的综合特性。水质指标表示水中杂质的种类和数量,是判断水质能否满足某种特定要求的具体衡量尺度。

天然水体有咸水水体和淡水水体。海水(海洋水)占地球水总量的 97%。淡水占地球水总量的 2.6%,其中 70% 以固态形式存在于极地和高山上,30% 存在于地下、湖泊、河流、土壤、大气等之中。

海洋水体中的杂质(污染物)除入海的江河带入外,还有富营养物质引起的赤潮和海上突发事故造成的油污染等。河流中的主要化学污染物有各种重金属污染物和有毒有害的有机污染物。湖泊中 N、P 等元素引起的富营养化是它的主要污染问题。大气污染对降水的水质影响很大,可能造成酸性降水等。地下水会因地表水渗入和废弃物埋置而受

到一定程度的污染。

二、水的特性

水对可见光和紫外光长波部分吸收较少,即水无色,允许光合作用需要的光达到水体相当的深度。水对红外光和紫外光短波部分吸收较多,可保护水中生物不受紫外线伤害。

水在 3.98℃ 时密度最大,使得冰浮于水面上,水体的纵向循环只在限定的分层水体中进行,保护冰下方的生物继续生存。

水的比热容 $4.184 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比其他液体(除氨外)都大,对于地理区域的气温和生物的体温起着稳定作用。

水的汽化热 $43.982 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (常温)比其他物质都高,对于环境中热能传输起着非常重要的作用。如植物叶面的蒸腾作用使叶面冷却,可防止被阳光灼伤;当外界温度升高时,动物通过出汗蒸发体内水分,带走热而使体温恒定。

水的热导率(物质的热导率是 1 s 内通过 1 cm^3 该物质,在温差为 1 K 的热)为 $0.6 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,与其他物质相比是很小的,使水适于作为热载体。

水的真空介电常数为 80,是所有液体中最高的,这使得水比其他液体溶解更多的物质并使之发生最大的离解,有利于生物化学反应和生物吸收各种营养物质。水作为一种重要的天然溶剂,成为输送原料液和污染物的重要载体,在人体中起着输送营养物和排泄物的作用。

水的表面张力 $72.75 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,能使水溶液在经过多孔性障碍物过滤时,在毛细血管系统内提升其高度,对生物细胞的渗透有重要作用。

水具有一般液体的通性,即具有蒸气压。蒸气压是指与纯液体物质相平衡的该物质蒸气所具有的压力。液体的蒸气压总是随温度的升高而增大。对于纯水来说,在不同的温度下,其蒸气压如表 2-1 所示。

表 2-1 水在不同温度下的蒸气压(10^5 Pa)

$t(^{\circ}\text{C})$	0	5	10	15	20	25
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	0.00611	0.00872	0.01228	0.01705	0.02337	0.03167
$t(^{\circ}\text{C})$	30	35	40	45	50	100
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	0.04241	0.05621	0.07374	0.09581	0.12330	1.0130

水的蒸气压在计算大气中某组分的分压时是一个要加以考虑的因素。

水的上述物理性质是由水的分子结构所决定的。

三、水的结构

水分子的键角 104.5° , O—H 键的键长为 96 pm,键能为 $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,分子的偶极矩为 $6.14 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,水分子中的氧原子的价层中有 2 对孤电子对。氢可以与电负性大、原子半径小且具有孤电子对的氧原子形成氢键 $\text{O} \cdots \text{H}$,此氢键键长为 180 pm,键能为 $18.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。