

# 环境科学中的化学问题

## 环境水质学中的几个化学前沿问题

汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室 北京 100085)

**摘 要** 本文讨论环境化学学科的范畴、组成及特色。介绍环境水质科学技术中与微界面水质过程有关的几个前沿热点,诸如水体颗粒物、有毒化学品、悬浮沉积物、无机高分子絮凝剂等的概况及核心内容。

**关键词** 环境化学 微界面 有毒化学品 沉积物 絮凝剂

中图分类号: X13; X52 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2000)04-0415-08

## Aspects of Chemistry in Environmental Sciences Some Chemical Hotspots in Environmental Water Quality Sciences

*Tang Hongxiao*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract** The category, contents and features of environmental chemistry are discussed. Some hotspots of research topics in environmental water quality science and technology related to micro-interfacial processes are introduced. The scope and development for aquatic particulates, toxic chemicals, suspended-sediments and inorganic polymer flocculants are reviewed.

**Key words** environmental chemistry; micro-interface; toxic chemicals; aquatic sediments; flocculants

### 一、环境中的化学问题与环境化学

人类为了生存和持续发展,要认识和解决在周围环境中面对的种种问题,而自然和社会环境也为科学探索提供了广阔的空间客体和复杂的边界条件,因而各门学科历来都实际上把真实环境中的问题作为研究和联系的最终对象。化学也是如此,主要在实验室中于分子层次上探讨的各门经典学科,其实是对真实环境中的问题加以模拟与纯化处理而试图求得其基本规律。

环境科学是多种学科交叉汇聚的广阔领域。当环境问题成为科学热点的初期,许多化学家都更直接地把研究范围扩展到实际环境问题,不过他们都仍是从本门学科出发,应用原有

的基础和方法来试图解决环境问题,从而有环境中的物理化学、无机化学、有机化学等门类的出现。然而,环境是由各个层面的不同单元组成的复杂系统,环境问题需要针对具体的单元来解决。同其他应用学科一样,即使只考虑化学方面,也必须综合多门化学加以研究,同时还要涉及各门非化学学科。因此,研究环境中的化学问题必然要产生新的应用学科,环境化学作为边缘交汇的新学科就应运而生了。

环境化学具有独立的体系和特色,它与上述环境中的化学问题研究并不能完全等同。环境化学以环境中各层面及单元作为研究实体,各门化学的综合研究构成其核心内容,在分子及化学态(chemical species)微观层次上研究环境物质相互转化和生态效应的基本规律。它首先运用各门基础化学与化工的知识与方法来处理环境问题,但它又必须以宏观环境的巨大尺度和复杂多变的影响因素作为其边界条件,还需要联系地学、生物及生态学、工程学和信息学的知识,逐步建立起

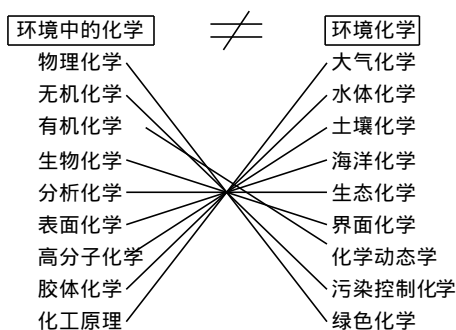


图 1 环境中的化学与环境化学

自己的学科体系和操作程序。在面对错综复杂的环境体系时,还形成了一些有特色的新分支学科,丰富了原有的化学宝库(图 1)。虽然它还处于形成时期,不够成熟和尚未完全定型,但随着环境难题的不断提出和发展,它将会成为具有活力和创造性的新兴学科,大气臭氧层破坏的研究成果获得诺贝尔化学奖即为一个实例。

环境化学的范围首先分布于大气、水体、土壤、生态、工程等各个层面,形成各分支学科。他们各自具有不同学术特点和国际上发展热点,同时拥有针对我国国家需求的重要课题,在一篇文章中不可能全面论述。本文只能就笔者熟悉的内容,讨论在水体环境方面的若干前沿问题,借以反映环境化学的广度和深度,同时对 21 世纪我国面临的水环境污染突出问题,提出环境化学应该加以重点研究的方向性建议。

水环境包含有河流、湖泊、地下水、河口、海洋等天然水体,也包括各种工农生产中用水废水及水质净化的工艺水体。它们又与岩石土壤、大气、动植物、人群社会和各种生产过程接触交换而无处不在,构成全球环境整体的主要组成部分。此领域中的水质问题研究可以概括为“环境水质学”。

我国 21 世纪面临的前瞻迫切性环境水质化学难题,本文可以举出有毒化学品、悬浮沉积物、水处理药剂等三个方面为例加以讨论,这三个方面的研究又都涉及微界面理论及模式的应用基础。微界面化学是界面配位化学综合各门化学形成的新学科方向<sup>[1]</sup>,本文将围绕这一方向,展开对这些前沿环境化学问题的介绍。

## 二、微界面理论与模式

现代环境化学中,水体颗粒物的范畴除原来的 0.45 μm 以上的矿物微粒外,已包括溶胶与高分子在内,即广义定义为 1 nm 以上的实体物质。它们不但包括粘土矿物、金属氢氧化物等无机物,也包括腐殖质、高聚物等有机物,还包括细菌、藻类等有机生命物质。水体颗粒物在环境污染中更重要的意义在于:微量痕量污染物的大部分吸附在其表面上,发生各种表面转

化反应和生态效应,随之迁移而归宿于沉积物中,再释放出来造成水体的二次微污染

因而,在水处理过程中颗粒物也是净化的主要对象。饮用水标准对它的控制也日益严格,由过去的 10mg/L 逐步趋严到 0.3mg/L,主要是由于其表面可吸附痕量有毒化学品、病毒及致癌物等。净化去除颗粒物的过程如絮凝、过滤、气浮、膜分离等,几乎遍及所有给水与污水处理工艺(表 1)。

表 1 水体颗粒物及其环境水质过程

颗粒物	微污染物	界面转化迁移过程	水处理技术单元
矿物微粒	重金属	溶解、沉淀	混 合
粘土矿物	类金属	络合、螯合	沉 淀
金属氢氧化物	农 药	氧化、还原	过 滤
腐殖质	有毒化学品	催化、光解	超 滤
聚合物	有机酸碱	吸附、解吸	吸 附
动植纤维	金属有机物	吸收、释放	絮 凝
有机残渣	病毒	降解、富集	气 浮
藻 类	氮磷化合物	凝聚、絮凝	离子交换
细菌、真菌	表面活性剂	渗透、过滤	化学沉淀
乳浊油滴	放射性核素	扩散、迁移	浓缩脱水
气 泡		沉积、蓄积	生物氧化
活性污泥			生物过滤

颗粒物群体与水溶液组成微界面体系,上述各种过程包含了在表面上进行的配合、聚合、沉淀、多核物及簇生成、结晶、催化降解、覆盖与架桥等多种化学反应,还包含着界面动力学、界面传质、流体中颗粒物的化学动态学、分形学等过程。正是这些反应和过程确定着水质,近年研究表明,并非化学平衡而是界面反应速率才成为水质化学组成的决定因素。可以说微界面水质过程中集中综合了最活跃的各门化学前沿研究问题。与此同时,在微界面的形态结构研究中也应用了静态和动态激光光散射、固态 MAS NMR、X 射线吸收光谱的 EXAFS 和 XANES、原子力显微镜等现代界面微观鉴定技术<sup>[2]</sup>。

微界面化学理论的核心是表面配位化学反应与计算模式,它是由 W. Stumm 于 70 年代初期首先提出的,W. Stumm 是水化学(aquatic chemistry)学科创始人,Taylor 奖(号称环境诺贝尔奖)得主。他的著述甚丰,其表面配位理论与模式主要归纳在 1970-1990 年间陆续发表于 *Croatica Chemica Acta* 杂志的 6 篇著名论文和“固-液界面化学”专著中<sup>[3,4]</sup>。其基本观点是可以把固-液界面吸附看作表面配位化学作用,应用溶液中化学平衡的类似方式,把固有常数  $K_{im}$  加以电荷校正后作为条件平衡常数  $K_c$  即可按质量作用定律进行计算:

$$K_c = K_{im} \exp(F \sum_j RT)$$

这一理论和方法突破了把吸附现象主要作为物理过程,而定定量规律用实验数据拟合为等温式描述的传统方式。

在以后的 20 多年中,经过众多学者的大量研究,表面配位理论与计算模式已经发展成为相当完整的体系。先后提出了若干应用不同双电层结构模型的计算方法及相应的 FITEQL、MINEQL 等计算机程序,推荐了各种实验方法,求定了不少表面配合常数。并且,这一原理的应用从颗粒物中的氧化物、氢氧化物推广到腐殖质、蛋白质等有机高分子物,从氢氧化物类矿物推广到硫化物、碳酸盐矿物,溶液溶质从金属离子推广到各种阴离子和有机

物,应用范围从纯溶液到天然水和污水及若干工艺过程。表面生成物也从单纯的表面配合物随吸附量的增大和时间的延长而扩展到多核配合物、簇、晶核、聚合物、沉淀物以及形成表面覆盖、颗粒间架桥等作用。总之,表面配位理论已经发展成为吸附过程定量计算的重要概念和方法,特别在水体颗粒物和水质微界面过程中得到广泛应用。

我国学者在应用表面配位理论解决水体颗粒物的吸附计算模式方面也取得一些研究成果。例如,对天然悬浮沉积物首次以 3 种模式进行实验值优化拟合计算,得出计算结果均可满足要求精度的重要结论(图 2)<sup>[5]</sup>。对天然水体颗粒物聚集体的结构模型和多元吸附模式也作了许多研究<sup>[6,7]</sup>。

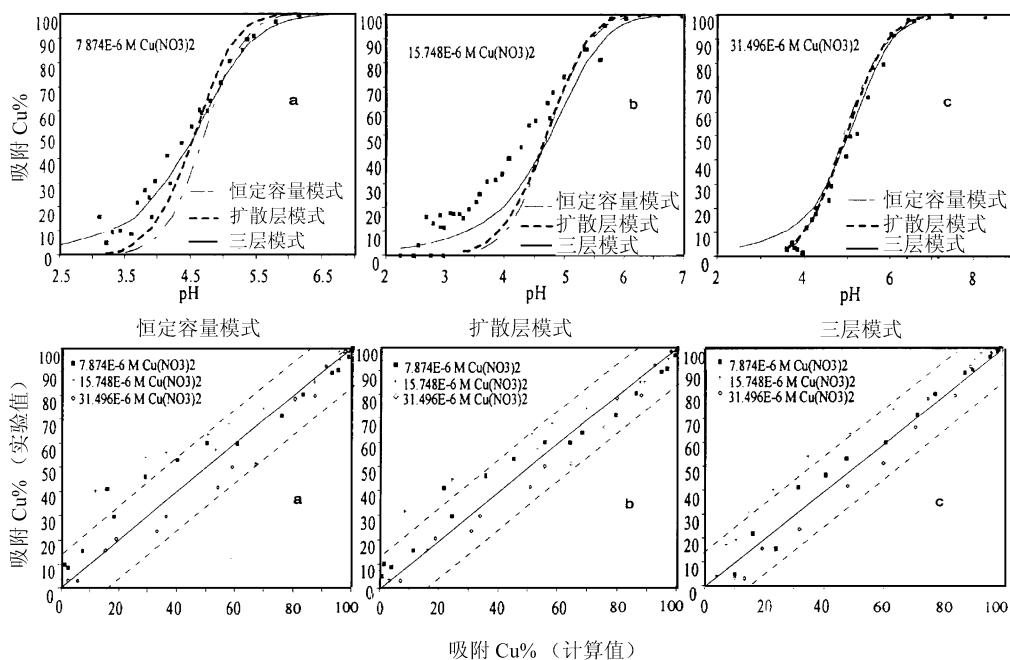


图 2 三种不同模式计算结果的比较

### 三、有毒化学品

近代世界有机化学品的生产量逐年成直线上升,达到每年数亿吨之多,据统计,日常应用的就有 70 000 多种,在工业化国家进入环境的化学品量相当于每年  $300\text{g}/\text{m}^2$ ,其中相当部分对生态和人类具有毒性。各类有机有毒化学品是当前国际上最关注的污染物,国外目前已注意到除致癌物外甚至包括神经毒素、发育和生殖障害物等化学品,近来欧洲的二噁英事件就是突出的例子。水质标准相应也日益严格,检测和处理都要求高新技术。化学品的环境问题,我国虽然尚未提到主要日程上来,但已达到相当污染水平,也将会成为关注的焦点。

在当前制定的环境优先污染物中都是以有机有毒化学品为主要项目,例如美国制定的环境优先污染物 129 种中有机有毒化学品就占 114 种,中国制定的 68 种中有机有毒化学品占 58 种,其中主要包括单环多环芳烃、卤代烃、苯及联苯、硝基、酚类和各类农药、杀虫剂等。

有毒化学品的环境化学可以包括以下 4 个方面:(1)在环境中空间迁移和形态转化涉及

化学热力学、动力学和动态学；(2)对生物、生态系统、人体效应涉及生物化学、化学生态学、生命化学、生态毒理学、人体化学与医学；(3)环境现场与样品的检测、评价涉及样品采集学、痕量分析化学、仪器鉴定、模式计算；(4)生产与使用环境的控制、净化和处置涉及化工原理与工艺技术。由于有毒化学品的相当部分都吸附及结合在颗粒物表面或孔隙中，上述各方面又全涉及界面化学过程。

有机有毒化学品大多属于难降解的持久性化合物，其净化处理技术用生物氧化技术往往难以奏效。目前的发展趋势是应用高级化学氧化法 (advanced chemical oxidation process) 加以降解。这是利用现代的物理、化学催化氧化技术，强化有机物的降解过程，达到净化除毒的效果。其作用机理实质是充分利用产生大量羟基自由基的氧化过程。目前，提出的各种组合技术有：

均相反应，如  $O_3/UV$ 、 $H_2O_2/UV$ 、超声/UV、电子束、 $O_3/H_2O_2$ 、 $H_2O_2/Fe^{2+}$ ；

多相反应，如半导体催化剂 ( $TiO_2$ )、电化学氧化、天然矿物催化剂；

辐射催化，如电光、日光、射线、微波

近年来，国外及我国对有机有毒物的催化氧化特别是多相界面催化氧化有大量研究成果，已经逐步进入实用阶段。对有机有毒物光催化降解过程的途径、中间形态、化学结构的降解规律 (QSAR)、催化氧化动力学等均有深入研究。同时，对  $TiO_2$  界面催化剂的改性和固化，矿物还原溶解中对有机物的光催化降解等都是研究热点<sup>[8]</sup>。

## 四、悬浮沉积物

河流、湖泊、水库、海湾等水域受到严重污染后，大量污染物将由颗粒物吸附而蓄存在沉积物中。在适当条件下，它们会重新释放出来，成为二次污染源。沉积物中的耗氧有机物、藻类残体、氮、磷等可促成水体的富营养化和赤潮；重金属、有毒化学品、细菌、病毒等会促成水体生态伤害和给水水源的微污染。目前，水体污染沉积物的评估、处置、处理和恢复已日益成为世界上水环境净化的难题。它们的形态及毒性鉴定、质量评价和控制处置都涉及大量各门化学及化工学科。

在美国沉积物的污染和处置已经成为当前的迫切难题，可以说是环境污染的第二次浪潮。可见以下两段报告：

在全美国许多水域污染沉积物都造成生态和人体健康的危机，沉积物成为污染物的储存库。鱼类和底栖生物从它们富集有毒化合物传入食物链。污染物从沉积物进入鱼、鸟和哺乳类动物体内直到有毒水平。毒性效应包括神经的、发育的和生殖的影响。

美国已发生 2 100 次事件声称鱼类消费中的问题，许多次证实污染源来自沉积物，EPA 调查了 1 372 处沉积物质量数据，证实有 96 处存在污染沉积物的恶化问题 (见美国 EPA 污染沉积物战略总报告，1998, 9)

目前对河流、湖泊最大的威胁并不是某些有毒化学品和残留的农药，而是进入水体的污染沉积物。它们成为潜在的杀手，堵塞水生动物的腮、窒息仔鱼、伤害贝类和水生昆虫、输送和富集有毒化学品、污染水产食品、降低溶解氧量、破坏无数种群生态系统 (见美国北卡罗来纳州环境报告，1998)

美国由于污染源控制和富营养化问题已大部分解决，因而生态毒理问题突出。我国目前尚处于污染源治理和富营养化阶段。实际上，水体富营养化的解决关键也仍与沉积物密切相

关,繁生的藻类和氮、磷残余物都蓄积在底部沉积物中。沉积物中的重金属、有机有毒化学品则会长期蓄积。我国污染严重,河流、湖泊、海湾的污染沉积物巨量积累,将会成为 21 世纪的重大难题

目前,对污染沉积物的处置最常用的方法是挖掘清除,但这是工程量浩大、经济负担很重的方式,而且如果措施不当反会造成污染扩散的后果。因此,在实施挖掘以前,必须对所在水域进行慎密的评估。对污染沉积物的潜在危害程度、需要清除的面积和深度、挖出污泥的处置和处理方法等确定合理的方案。此时,理应有评估的科学基准及法定标准作为依据,而这需要有科学的工作方法和程序。美国及欧洲已由众多学者研究十几年,至今尚在研究发展中,国际上还没有制定出统一的标准方法。

污染沉积物质量基准 SQC 的拟定方法,目前最常用的是平衡分配法和三合一法,它们除利用现场或实验室的化学和生物测定数据外,都可应用表面配位理论和模式处理界面吸附过程<sup>[9]</sup>。

平衡分配法 (EqP) 是应用表层沉积物固相与孔隙水中污染物的平衡浓度 ( $C_s$  与  $C_{rw}$ ) 求得平衡常数  $K_p$ , 再联系当地水质基准 WQC。例如重金属可按以下公式计算:

$$K_p = C_s / C_{rw}$$

$$SQC = K_p \cdot WQC + [Me]_{AVS} + [Me]_R$$

式中,  $[Me]_{AVS}$  为酸可挥发性硫化物,  $[Me]_R$  为残渣态金属量, 此两项为校正项。

三合一法 (triad) 是把化学、毒性、生态三方面的实测和计算数据加以综合, 得到污染沉积物的质量基准, 其需要数据和求定程序更为复杂。特别是痕量污染物的含量及毒性的鉴定和底栖生物的群落结构变化, 需要进行大量精细工作。

挖掘出的污泥必须处置得当才能防止扩散污染, 进行适当的化学处理提取或固定通常是必要的。

在水域中不作挖掘而在现场加以固定或掩盖也是研究中的方法, 各种无机和有机的固定剂、掩蔽剂、覆盖材料也在发展中。

## 五、水处理药剂

在用水与废水的水质净化工艺中, 几乎每种技术都涉及到各门化学和微界面配合过程, 化学水处理工艺则是其中最主要的组成部分。与化学处理最直接有关而且在净化技术中普遍应用的则是各类药剂和材料, 其中用量最大、作用最重要的应属混凝剂或絮凝剂。这类药剂的作用是对微细胶体颗粒物进行电中和及聚集, 使它们连同表面吸附的微污染物得以分离去除。混凝剂近代发展的主流是各种有机和无机高分子絮凝剂。

无机高分子絮凝剂是一类新型的水处理药剂, 当前在日本、俄国、西欧、美国都已有相当规模的生产和应用, 在中国已是最主要的品种。它们都是铝、铁盐的水解过程中间产物与硅酸等不同阴离子的结合体, 即羟基多核络合物或无机高分子化合物。铝和铁盐在水溶液中水解、络合、聚合、胶凝、沉淀、晶化等系列反应过程中的形态转化及分布, 一直是历年文献中研究与争论的热点, 其定量规律更是众说纷纭。因此, 研究其溶液化学及形态分布, 是发展和应用高效絮凝剂的重要理论基础。

聚合氯化铝是无机高分子絮凝剂的代表, 目前对铝的溶液形态分布主要有两类鉴定结果和观点。一类提出水解形态的连续变化分布系列, 其羟基化合态由单体到聚合体, 按六元

环的模式发展,直到生成沉淀仍保持着拜耳石的结构。这种观点的理论基础是多核络合物的核链 (core and link)配合机理,除  $Al^{3+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)_3^0$ 、 $Al(OH)_4^-$  等单体外,不同作者陆续提出  $Al_2(OH)_4^{2+}$ 、 $Al_2(OH)_5^+$ 、 $Al_3(OH)_4^{5+}$ 、 $Al_4(OH)_8^{4+}$ 、 $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ 、 $Al_7(OH)_{16}^{5+}$ 、 $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ 、 $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$  等聚合形态。这种观点在许多年中占统治地位,但尚缺乏直接的结构鉴定证明。

另一类观点认为铝溶液只集中于某数种形态而相互直接转化,单体及二聚体以外只提出  $Al_3O_4(OH)_{24}^{7+}$  ( $Al_{13}$ )及更高聚物等几类形态。这主要是以近年来兴起的核磁共振<sup>27</sup>Al NMR法和小角度 X 射线衍射法的鉴定及推断的结果。近年来对  $Al_{13}$ 的生成机理研究有新的进展,有人提出其生成过程需要有  $Al(OH)_4^-$  作为前驱物。在  $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$  的核环 (keggin) 结构中 Al 的四面体构成核心,其外围是 12 个八面体,来自溶液中的单体或二聚体。一般认为聚十三铝 ( $Al_{13}$ ) 是聚合铝中的最佳凝聚-絮凝成分,其含量可以反映制品的有效性,因而高含量  $Al_{13}$  成为聚合铝制造工艺追求的目标。因此,化学形态的研究对絮凝剂生产工艺的发展会起关键作用<sup>[10]</sup>。

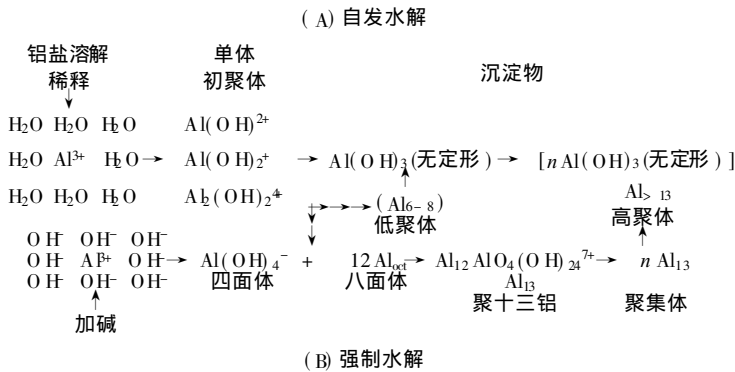


图 3 Al(III)无机高分子形态的转化模式

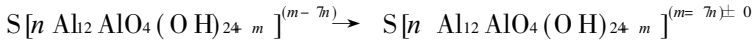
复合絮凝剂在中国有很大发展,其研究可以说在国际上处于前沿地位。它的主要成分仍是 Al Fe Si 以及 Ca 的聚合物或混合物。由于在配比、操作程序、生产工艺上的区别而形成层出不穷的品种。其中,加入硅酸类化合物是一大趋势,其目的是提高絮凝团聚能力。但与此同时,由于硅酸作为阴离子型无机高分子带有负电荷,必然会降低铝或聚合物的正电中和能力,在铁硅和铝硅复合絮凝剂中都可见到这种结果。因此,在发展和选用复合絮凝剂时必须根据化学性能和水质化学来确定方向。

应用无机高分子絮凝剂例如聚合氯化铝进行絮凝过程,其作用机理和多种表现都与传统絮凝剂例如硫酸铝有明显的不同,因此最优投药量的计算模式也会不同。这类不同特性的本质在于它们的存在形态有区别。聚合铝的优势形态为  $Al_{13}$  即  $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$ , 具有比硫酸铝的水解形态较高的分子量和电荷。其作用机理模型和定量计算模式,包括  $Al_{13}$  在表面吸附及表面沉淀,而后进行颗粒间的絮凝。这时,应用表面配位理论,以表面吸附及沉淀的计算模式处理实验数据,可以得到针对  $Al_{13}$  的凝聚絮凝定量计算模式<sup>[11]</sup>,包括以下步骤。

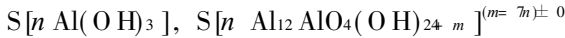
步骤 1 表面吸附,  $Al_{13}$  吸附到颗粒表面



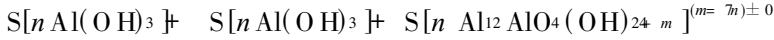
步骤 2 电中和凝聚,  $Al_{13}$  的正电与颗粒表面负电中和并趋近零电荷。



步骤 3 表面沉淀,  $\text{Al}_3$  结合表面及溶液中  $\text{OH}^-$  而趋向氢氧化铝沉淀。



步骤 4 颗粒絮凝, 各颗粒由氢氧化铝及  $\text{Al}_3$  架桥絮凝。



这一作用机理的最后证实需要应用表面结构与形态鉴定的现代仪器予以确认。

综合上述, 只反映了环境中诸多化学问题的一个侧面。可以看出, 各门化学及化工学科构成环境科学的重要基础, 并且, 环境化学已经形成自己独立的体系, 它在空间和时间的尺度上不同于经典化学, 而且具有十分综合及边缘交叉的特征。作为新兴的学科, 有待探索的前沿方面甚多。环境化学的发展不但对环境问题的高效解决直接起到推动作用, 而且对经典化学的发展也会作出一定贡献。

### 参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄 (Tang H X), 环境科学学报 (*Acta Sci. Circumstantiae*), **2000**, 20(1), 2- 9.
- [2] 汤鸿霄, 钱易, 文湘华等, 水体颗粒物与难降解有机物的特性及控制技术原理, 环境科学出版社, **2000**.
- [3] Huang C P, O Melia C R, Morgan J J, *Aquatic Chemistry, Interfacial and Interspecies Processes, ACS 244*, American Chemical Society, **1995**.
- [4] Stumm W, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley Interscience, **1992**.
- [5] Wen X H, Du Q, Tang H X, *Environ. Sci. & Technol.*, **1998**, 32, 870- 875.
- [6] Du Q, Sun Z X, Forsling W, Tang H X, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, **1997**, 187, 232- 242.
- [7] Du Q, Sun Z X, Forsling W, Tang H X, *Water Research*, **1999**, 33, 693- 706.
- [8] 郑红 (Zheng H), 汤鸿霄 (Tang H X), 环境科学学报 (*Acta Sci. Circumstantiae*), **1999**, 19(5), 550- 555.
- [9] 刘文新 (Liu W X), 汤鸿霄 (Tang H X), 环境科学学报 (*Acta Sci. Circumstantiae*), **1999**, 19(2), 120- 126; 19(3), 230- 235.
- [10] Tang H X, Luan Z K, in *Chemical Water and Wastewater Treatment IV* (ed. Hahn H H), Springer-Verlag, **1996**.
- [11] 汤鸿霄 (Tang H X), 环境科学学报 (*Acta Sci. Circumstantiae*), **1998**, 18(1), 1- 10.