

水环境化学原理

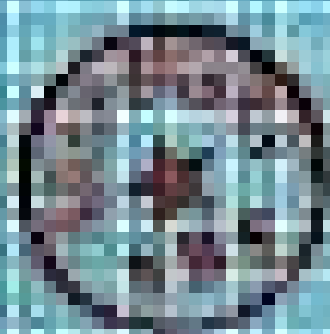
雷衍之 选编

大连水产学院养殖系

2000年9月

水环境化学原理

王斌 主编



中国环境科学出版社
2000年10月

水环境化学原理

(水产养殖专业教学参考用)

前 言

“水环境化学原理”是给水产养殖专业选修渔业水质方向的学生开设的一门专业方向选修课，是在学生学习过水化学（或学习过淡水养殖水化学）课程的基础上，深入讲解水化学中的一些基本理论、基本知识，深化学生对水环境中物质的分布、迁移、转化、归宿的理解，从理论上有所提高。培养学生运用所学原理分析、解答水环境中，尤其水产养殖中常出现的水质问题。使学生毕业后能用水化学理论和知识为水产养殖科研、生产及教学服务。

通过本课程学习，学生应掌握以下基本知识和基本理论：

1. 掌握天然水中气体溶解与逸出、固体溶解与沉淀、络合与解离、氧化与还原、吸附与解吸过程的基本理论和基本知识，并具有初步运用的能力；
2. 了解 Eh-pH 图的绘制方法及化学反应动力学（反应速度、反应级数、反应历程）的基本知识；
3. 掌握主要污染物在水环境中的行为（迁移和转化）；
4. 掌握毒物毒性的研究方法；了解我国有关水质保护的法规及水质标准，掌握我国地面水水质标准及渔业水质标准的主要内容，了解渔业标准的制订；
5. 初步了解水化学研究的方法和研究的进展。

这是一门新课，它的教学内容应该包括哪些，与前设课程，尤其与基础水化学课程如何做到既不重复又不脱节，是需要在实践中不断解决的问题。

因为没有选到一本合适的教材，为了解决教学的困难，便于学生的参考学习，匆匆选摘了一些参考材料，作了一些简单的编撰，作为教学的主要参考材料，印发给大家，以应教学之急需。材料来源于风格、体例不同的教材，内容可能存在重复和脱节，有的量的符号前后也有差别，可能会给同学阅读带来一些困难。请同学们谅解。

我们向下列书籍的作者与编者表示衷心的感谢，因为本书选摘的材料主要来自这些书籍。同学们想进一步学习时，可以查考。

- 1) 环境水化学纲要，汤鸿霄，环境科学丛刊，第九卷，第二期（1988）
- 2) 水环境化学，陈静生主编，北京：高等教育出版社（1987）
- 3) 环境化学，樊邦棠编著，浙江大学出版社（1991）
- 4) 水生生物毒性试验方法，周永欣，张宗涉编著，北京：农业出版社（1989）
- 5) 水质标准手册，夏青，张旭辉主编，北京：中国环境科学出版社（1990）
- 6) 水化学——天作者与编者表示衷心的感谢，科学出版社（1987）
- 7) 淡水养殖水化，夏青，张旭辉主编，北京：中学技术出版社（1993）

选编者

目 录

第一章	水质概论.....	1
第二章	气体的溶解和逸出	11
第三章	开放体系与封闭体系中的二氧化碳平衡	22
第四章	溶解和沉淀	35
第五章	水环境中的氧化还原反应	51
第六章	天然水中的络合作用	66
第七章	天然水中的胶体、吸附与凝聚	81
第八章	毒物毒性试验方法.....	106
第九章	水质标准与水质评价.....	119

第一章 水质概论

1-1 环境过程与水

一、纯水的特性和结构

水是最常见的物质，但它有许多同其他物质截然不同的异常特性。例如：1. 在常温附近有液、固、汽三态变化，与同类化学物质相比有异常高的融点和沸点（表 1-1）；2. 温度一体积效应异常，3.98℃时有最大密度。常温附近，压力升高时热膨胀系数增大，粘度降低；3. 在各种液体和固体中有最大的比热，甚大的蒸发热和融解热；4. 在液体中介电常数最高，是极强的溶剂，能参与各种化学反应，并成为催化剂；5. 液体中除汞外，表面张力最大；有突出的界面特性；6. 生物从水分解取得 H 元素花费能量最少，有机物和生命物质的构成来源，等等。正是由于这些特性，才使水在自然环境的形成和人类生活的发展中起着巨大作用。甚至可以说，没有水及其特有的异常特性，也就没有现在的自然界和人类社会（表 1-2）。

表 1-1 与水同类化学物质的特性比较

化合物	分子量	融点	融解热 (°C) (kcal/mol)	沸点 (°C)	蒸发热 (kcal/mol)	偶极距 (D)
H ₂ O	18	0.0	1.44	+100	9.72	1.84
(H ₂ O)	18	-100	0.50	-80	3.00	—
H ₂ S	34	-85.5	0.57	-60.3	4.46	1.10
H ₂ Se	81	-65.7	0.60	-41.3	4.62	0.40
H ₂ TE	130	-51.0	1.00	-2.2	5.55	<0.20

注：(H₂O) 一行为按规律推算应有的特征值

表 1-2 水的特性与环境过程

水的异常特性	自然环境过程	水资源利用
常温范围内三态转化	水的地球化学循环	能源动力转换
比热最大	稳定气温、生物体温	热能载体
高蒸发热、融解热	水体与大气间热传导	冰点沸点稳定
4℃时密度最大	冬季水体冰盖、水体垂直方向分层循环	水产养殖
介电常数最大，最佳溶剂	风化作用，无机元素与生物元素的循环	化学反应介质，化工过程
表面张力最大	生理控制因素、毛细管作用	吸附、润湿、表面活性
可见与紫外光透明	无色、水体光合作用	透明介质
生物体中 H 的来源	生命起源	

水的异常特性来源于其分子结构，集中表现在生成氢键的能力和极性两个方面。

水的基本化学式虽为简单的 H_2O ，但 H 有三种同位素，O 有六种同位素，可以结合成 36 种不同同位素的水分子，其中稳定的有 9 种。最轻的 $H_2^{16}O$ 普通水分子，占总量 99.73%，重水 D_2O^{16} 占 0.02%。

水分子三个原子核呈等腰三角形，O 在顶点。氧的电子中， $1s^2$ 之外， $2s^2 2p^4$ 等 6 个经过杂化，与氢的两个 $1s$ 电子结合为 4 对，构成 O—H 共价键及两对独对电子。H—O—H 所在平面与独对电子所在平面是相互垂直的，其电子云形状类似于扭转了一半的十字体。独对电子一方构成负极，氢原子一方构成正极，偶极矩达到 $\mu = 1.84D$ 。

气态的水分子大多是单个分子，间或有二聚体，很少三聚体。

固体的冰中，水分子间的氢键达到饱和，每个分子与周围四个分子结合，以四个氢键构成空间四面体，而整个冰的结构是六方晶系晶格，分子之间有较大空隙。在不同的低温和高压下，冰的形态结构也可有 13 种相变，其密度由 0.92 到 1.63 g/cm^3 不等。晶格排列最整齐的是普通的冰，称为 I 型或 I_h 型。精确说其密度为 0.9168 g/cm^3 ，各分子中心间距为 2.76 埃到 3.47 埃。

液态水的分子结构问题十分复杂。经过多年的研究，提出了多种模型，至今不能得到统一认识，每种模型只能解释部分异常特性，甚至可以说弄清水的分子结构的难度不次于弄清 DNA 的分子结构问题。提出的多种模型基本上可以分为两大类。一类属于连续模型或称均相模型，另一类属于混合模型，也有一些其他个别类型。

连续模型认为，在冰融解为水时并没有使氢键断裂，而只是发生氢键的弯曲、扭转或伸长，氢键的能量则随 H—O—H 键角而变化。这时，水的结构是连续而均匀的，所有分子有基本上相同的周围环境。喇曼及红外光谱研究支持这类模型。

混合模型认为，在冰融解时有一部分氢键解体，液态水中存在一部分单个的自由水分子，而有相当部分仍以微小冰晶粒子状态存在，其中包含有数十个水分子而成为水的缔合体。这样，在一般水中是自由水分子与微细晶体碎屑共存。有研究表明，在 0°C 的水中约有 15% 的氢键解体，在 $20\text{—}40^\circ\text{C}$ 的水中，氢键仍保持有半数，即使在 100°C 的水中也仍有相当大一部分氢键存在。

混合模型的进一步发展则提出闪动模型，认为水分子之间的缔合并非固定不变的，而是在每一瞬时不断地交换对象，形成水分子的自扩散。水分子的缔合体在一瞬时解体，在下一瞬时又与其他分子组成，其存在寿命约占 $10^{-10}\sim 10^{-11}$ 秒。从统计观点看，在一定的温度和压力下，存在一定的缔合状态。

水的各种异常特性可由其异常结构来说明，其分子结构的特点就是具有很大极性以及生成氢键的很强能力。每个水分子可与周围分子生成四个氢键，其氢键能并不是最高，但它的数目多，且可在三维方向延伸展开。若全部饱和，总的结合能可达 10.2 kcal/mol ，对分子间作用来说已相当大。再加上极性分子相互作用，水的分子间力甚强，有很大的内聚力，为一般液体的数倍。因此，在提高温度增强水分子热运动时需要更多的热量和更高的温度。水的表面张力很强，其原因也是由于内聚力强烈地把水分子拉入内部。

水的温度-体积效应是由于温度变化时其分子结构随之改组。冰融解为水后，温度升高时有两种过程影响其体积和密度。一种是正常的热运动增强，使体积膨胀密度减小，另一种是氢键解体，一部分水分子填充到晶体结构空隙中去，使体积缩小密度增大。在 4°C

以前,后一过程占有优势,到 4℃而有最大密度,然后转而为前一过程占优势,表现正常.其他体积效应也可用类似机理解释.

水的介电常数大,溶解和离解能力强,化学反应活泼,这在很大程度上也是由于水分子的极性和氢键生成能力,产生强水合作用.

环境水化学并不一定直接研究水分子结构的有关定量规律,但天然水的环境过程和人类对水资源的利用和控制技术在许多方面涉及这一问题,表 1-2 已举出一些例子.

二、水的地球化学循环

水在地球上几乎是无所不在的,在宏观上,它们构成保持动态平衡的水圈,其分布如表 1-3 所示.水圈中不停息地进行着水的循环,它由蒸发、降水、渗流、径流等环节组成.推动水的自然循环的动力是太阳能,辐射到地球的太阳能有五分之四可到达地面,其量为 1.6×10^{18} 瓦,而其中有三分之一用在水的蒸发过程上.

海洋蒸发水量每年有 $36.1 \times 10^4 \text{ km}^3$,其中 90%仍落入海洋,只有 10%转移到陆地上空再降落地面.地面蒸发量每年有 $6.21 \times 10^4 \text{ km}^3$.植物的蒸发也很强烈,它从土壤吸收的水分有 97—99%都从叶片蒸发出去.

降水的形式和降水量是由地区的气候及地理条件决定的,地球各处降水量可由 0 变化到 10 m/a,它又决定着地面的生态环境状况,由沙漠直到林区.

降水到地面后除地面径流外还转入地下渗流.地下水的储量虽很大,但其流动缓慢,在水的迁移输送中起的作用不显著,地面径流是水循环中最重要的过程.水的自然循环水量不过占地球总水量的 0.031%,但在自然界所起的作用却是十分巨大的.

水在地球物质循环中所起的作用首先是风化过程,水溶解迁移地壳的矿物质,也使本身成为“天然水”而具有各种组成.地壳中原生岩石是火成岩,经过风化、迁移和沉积作用而成为沉积岩,经地壳变迁,沉积岩可重新转入大陆,也可再经变质岩转为火成岩,这就是岩石的循环,而水在其中起着关键作用.

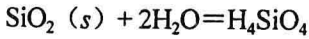
风化作用可分为物理、化学、生物三方面.物理风化中,水起着冰冻胀裂,冲刷磨碎等作用,使岩石成为碎屑、悬浮微粒而迁移,并且增大与水接触的面积.化学风化中,水与大气中 CO_2 等一起对矿物质进行各种化学侵蚀,使矿物溶解或改变成分.生物风化则是因生物活动例如分解有机物而产生 CO_2 ,也对矿物质发生侵蚀作用.

水在化学风化中首先侵蚀沉积岩类,火成岩的侵蚀则要缓慢得多.可以举出以下一些典型风化反应为例:

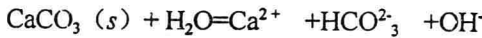
表 1-3 地球水资源分布

水体	体积(万平方公里)	总量%
海洋	132000	97.2
成湖和内海	101	0.008
泼水湖泊	12.5	0.009
河流	0.125	0.0001
冰冠和冰川	2920	2.15
大气水	1.29	0.001
土壤水	6.7	0.005
浅层地下水	417	0.31
深层地下水	417	0.31
生物体内水	0.6	0.0005
总量	~136000	100

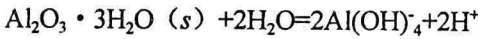
(1) 单纯溶解



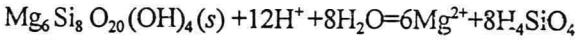
石英



方解石



三水铝矿



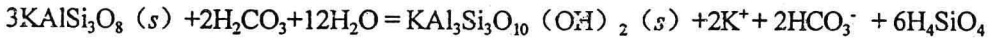
滑石

(2) 转化溶解



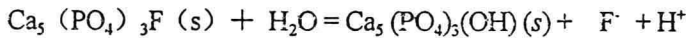
钠长石

高岭石



钾长石

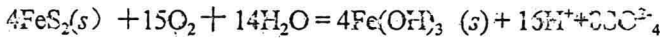
云母



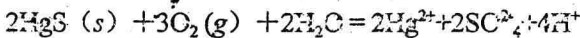
氟磷灰石

羟磷灰石

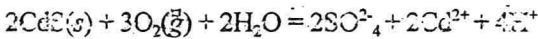
(3) 氧化还原



黄铁矿

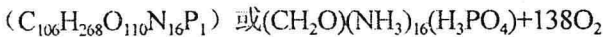
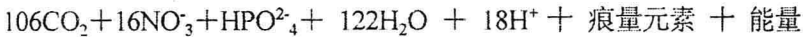


朱砂



硫镉矿

同水中无机元素的地球化学循环类似，水体中也进行着有机物即生物元素的循环。生物元素主要包括 C、H、O、N 以及 S、P 等，它们在自然界都有着各自的循环途径，与无机物相互转化，其中主要的环节是光合作用、呼吸作用的过程。自然界实际进行的有机物的合成与降解过程是十分复杂的生物化学反应过程，其中间产物也是种类繁多的。在水体中，这一典型过程可用藻类的生成与分解来代表。



藻类原生质

在情况良好的水体中，这种循环应保持平衡，P 和 R 的比值接近于 1

1-2 天然水的化学组成与分类

一、天然水的化学组成

天然水在其自然循环中获得各种杂质而形成水质体系，所谓水质应理解为水与其中杂质所共同表现出来的综合特性。水的化学组成和水质指标可综合简述如下：

(1) 主要离子组成

天然水中最主要的阳离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ，阴离子有 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- ；其中 NO_3^- 的量一般较少，另有量较少但起重要作用的 H^+ 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 等，共同组成天然水的基本化学背景。

硬度	酸	碱金属	阳离子
Ca^{2+} Mg^{2+}	H^+	Na^+ K^+	
HCO_3^- CO_3^{2-}	OH^-	SO_4^{2-} Cl^- NO_3^-	阴离子
碱度		酸根	

这些主要离子的分类及其指标常用此种简图表示，若含量以单位电荷为基本单元的 mmol/L 作单位，按比例绘出就可反映水质基本特性。

这些离子的总和可近似认为等于总含盐量 (TDS)：

$$[\text{TDS}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] (+ [\text{NO}_3^-])$$

若用 mmol/L 作单位，以单位电荷为基本单元，则正负离子电荷相等，有：

$$[\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}] + [\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}] + [\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] (+ [\text{NO}_3^-])$$

按此原则可以校核水质分析结果的合理性。

此外，还可得出，

$$\begin{aligned} (\text{碱度}) &= (\text{HCO}_3^-) + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ &= [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] \end{aligned}$$

即：碱度为阳离子与强酸根阴离子的差值 (mmol/L)。

(2) 一般无机物

① 铝、铁、锰

铝在地球元素丰度占第三位，广泛存在于矿物中，经风化进入土壤和水体。在天然淡水中一般不超过 0.5mg/L，海水中 0.10--1.9mg/L，含量均较低。

铁的丰度占第四位，分布广泛。在天然水中易与有机物结合，在某些地下水中含铁可高达数十 mg/L，酸性矿水中则可达数千 mg/L。

锰在天然水中一般不超过 1mg/L。

三种物质更重要的形态是胶体和沉淀物，即金属水合氧化物。它们在水中微量元素迁移中作为载体而发挥巨大作用。

② 硅酸

其丰度在地球元素中占第二位，天然水中含量变化幅度大，约在 6~120mg/L，多呈 H_4SiO_4 形态，故称硅酸，但一般未离解。在量高时呈胶体状态存在。

③ 氟和碘

氟化物 (F) 在天然水中浓度一般由痕量到 4.0mg/L，在某些地下水含量较高，甚至达到 30mg/L。碘化物 (I) 含量更微。这两种物质与人体健康直接有关。

④ 其他微量痕量元素

溴、硼、铍、锶、钡等在海水中含量略多，淡水中一般量甚微。
铜、铅、锌、镉、汞、砷、硒等重金属类，则属于痕量但与人体有关的元素。
氮、磷等生物元素。
稀土、放射性元素。

由于与人体健康有关，近年来对微量元素的研究有很大的发展，成为环境污染中的重要对象。

(3) 溶解气体

① CO_2 ：若按与大气中分压平衡，浓度只有约 $0.5\sim 1\text{ mg/L}$ ，但常过饱和存在，达数十 mg/L ，特别在地下水中。

② O_2 ：常温下饱和溶解量约 $8\sim 14\text{ mg/L}$ 。是水质的一个重要指标，一般不得低于 4 mg/L 。

③ H_2S 、 CH_4 ：都是污染性气体，但天然水中某些区域可存在。

(4) 有机物

天然水体中的有机物是光合作用的产物，种类甚多。可以大致分为碳水化合物（淀粉、纤维素、木质素等），脂肪类（油、脂、蜡、烃等），蛋白质（聚核苷酸等）。还有叶酸和植物色素（叶绿素、高铁血红素等）。它们在生物降解中生成多种中间产物，如各种氨基酸、脂肪酸、糖类、烃类等等，进一步降解为更多的一般有机化合物。还可生成复杂的化合物如腐植酸等。

水体中有机物很难逐种逐项加以测定，一般利用其共性定一种指标反映其总量。有以下几种常用方式：

①烧灼减重：在一定温度下烧灼样品，使有机物挥发氧化，失去的重量代表有机物。

②化学需氧量，以强氧化剂对样品进行化学氧化，由消耗的药剂换算成氧当量，可代表有机物含量，简称 COD。

③生化需氧量：在一定适宜条件下，由微生物进行生物氧化所消耗的溶解氧量，可代表有机物含量。一般都反应 5 天，简称 BOD_5 。

④总有机碳：在一定条件下，使水样气化燃烧，测定其中有机物生成的 CO_2 量，换算出碳元素总量，也可反映有机物含量。简称 TOC。

近年来，由于微量有机物引起更多重视，分别鉴定各种有机化合物的技术有很大发展，与以上方法相互配合使用。

二、天然水的分类与特征

天然水可以按其主要离子组成来分类。这时涉及三类阳离子（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ）和三类阴离子（ $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ），其中包括两种离子者分别以 Na^+ 和 HCO_3^- 代表，含量均以单位电荷的物质的量（ mmol/L ）计算。首先按水中含量最多的阴离子分为三类，即：碳酸盐（ HCO_3^- ）类、硫酸盐（ SO_4^{2-} ）类、氯化物（ Cl^- ）类，并分别以 C、S、Cl 代表。其次再按含量最多的阳离子把每类分为三组，即：钙组（Ca）、镁组（Mg）、钠组（Na）。再次，可按阴离子与阳离子含量的相对关系把各组水分为不同的型，I 型是 $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ，II 型是 $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ，III 型是 $\text{HCO}_3^- +$

$SO_4^{2-} < Ca^{2+} + Mg^{2+}$, IV型是 $HCO_3^- = 0$. 这样, 可以把天然水划分为 27 种不同类型, 如表 1-4 中所示.

海洋在长期地质年代内经历了蒸发和河水循环, 使含盐量不断增大, 目前浓度达到 35000mg/L 左右. 海水主要离子与一般天然水相同, 但其 $Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$, $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$, 因此属于 [Cl]NaIII 型水. 海水中几乎包括周期表中所有元素, 而且各种成分的含量比较稳定, 在各大洋比较接近, 这些都是与淡水不同的特点.

表 1-6 天然水的分类

天然水分类									
类	碳酸盐[C]HCO ₃			硫酸盐[S]SO ₄			氯化物[Cl] Cl		
	钙 Ca	镁 Mg	钠 Na	钙 Ca	镁 Mg	钠 Na	钙 Ca	镁 Mg	钠 Na
型	I	I	I	II	II	I	II	II	I
	II	II	II	III	III	II	III	III	II
	III	III	III	IV	IV	III	IV	IV	III

河水的含盐量在 100~200mg / l 左右, 内陆河较高. 其主要离子组成则与海水相反, 一般多属 (C) 类即以 (HCO₃⁻) 为主, 而 (Ca) 组多于 [Na]组. 河水的地区差异性较大, 也有季节差异性, 并且受人为主因素的影响较大. 湖泊由河水和地下水补给, 但也受地区气候条件很大影响, 所以水质的差异也很大, 从淡水湖到咸水湖变化幅度很广. 其中主要离子组成在淡水湖接近河水, 咸水湖则有的接近于海水, 有的与海水组成有很大的差别. 也有含盐量超过海水的盐湖. 湖水深度较大而相对静止, 故水质在不同深度有所分层, 这与河水有区别.

地下水由于淋溶地层而可有更高含盐量, 另外有机物分解而产生过饱和的 CO₂, 增强了溶解能力, 因而地下水中含盐的数量和种类一般都高于地面水, 它的主要离子组成也是随含盐量变化, 从淡水型到咸水型有较多差异, 随地层条件和深度而变化. 干旱地区或沿海地区的咸井水含盐量可达 10000mg/L 以上, 有的甚至比海水还高. 有些地下水则有高含量的铁、锰、氟等.

三、天然水中常见的污染物

人类社会为满足生活和生产上的需求, 由天然水体取大量的水, 使用后又排放于水体, 构成水的社会循环, 与自然循环共存. 由于大型城市及多种工业的高度发展, 城市污水和各种工业废水大量集中排放于水体, 造成水环境的污染. 此外, 人类对大气和土壤的污染, 经过降水和径流过程, 最终也进入水体.

除生活污水中含有人类生活的各种废物外, 几乎没有一种现代工业不使用水和排出废水废液, 工业废水中含有几乎所有种类的废物以及成品、半成品和原料. 从环境污染的角度归纳起来, 可分为以下几类物质:

- 1) 无机无害物: 前述的天然来源的成分, 在一定浓度范围内是无害的, 它们是污染物存在的背景物质, 在水化学中也需加以研究.
- 2) 无机有害物: 无毒但对人类或生态系会产生一定功能上的障碍, 例如: 悬浮

物引起的浑浊，硬度引起的水垢， CO_2 引起的腐蚀，酸雨引起的各种效应等等。

3) 无机有毒物：对人类或生态系可以产生直接损害或长期积累性损害的，例如，重金属，放射性物质，微量元素失调等。

4) 有机耗氧物：有机物在含氧水体中降解都是耗氧的，此类是指一般有机物虽无毒性但却量大而耗氧，在水体中腐败变质，或量虽不大但可生成富营养化的氮、磷物质。

5) 有机有毒物：一些微量有机物有强毒性或长期蓄积性毒性，例如各种农药、多氯联苯、多环芳烃及其他化学致癌物等。这类物质许多在环境中很难分解，又被称为持久性有机污染物，被人们关注和研究。

下面简要叙述水环境中三类主要污染的基本特征。

(1) 重金属

一般可把化学元素周期表中原子序数为21的 Sc 以后的金属元素算作重金属，而在环境污染中实际是指有生物毒性的金属元素，例如Hg、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn，以及As、Se等等。这些大多属于或近似于过渡性元素，具有在离子状态还接受外加配位的独对电子从而生成配位络合物的特征。

重金属虽属微量元素，在地壳中含量均低于0.1%，但分布比较广泛，在人类社会中的生产及应用甚广，在局部地区可能出现高浓度污染，又可发生长期蓄积性中毒，日本的水俣病和骨痛病是突出的公害事例。重金属存在的价态、化合态变化极多，存在于各相中，其形态影响到毒害及迁移转化，进行形态的系统分析是重要的研究方向，它们在不同环境中可以氧化（或还原）为不同价态存在，与多种有机和无机配位体生成络合物，可以进行水解生成氢氧化物以及盐、硫化物等沉淀，又可强烈吸附在水体悬浮沉积物的界面上，参与胶体化学过程，其水污染化学的内容是复杂的。

重金属虽不能降解但有形态转化，有些重金属如汞、砷、铅等可以生成有机化合物，有更强毒性。重金属以微量存在于水体中，但可以数百至上万倍地富集于生物体内，经食物链进入人体，并且在生物和人体内可以长期积累于内脏中，达到一定程度后表现出毒性。重金属的毒性毒理学及有关的生物无机化学是引起重视的新领域。

(2) 耗氧有机物

水体中各种有机物都在微生物作用下进行生物氧化，逐步分解为更简单的有机物。适量的有机物在水体中有充足溶解氧条件下进行好气（需氧）分解，最终可以成为 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^- 、 HPO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等无机化合态，不会造成水质的恶化污染。如果进入水体的有机污染物过多，细菌和微生物大量繁殖，有机物分解剧烈，溶解氧不能及时补充，水体环境将转变为缺氧状态，这时有有机物将进行厌氧分解（分解不完全），生成 NH_3 、 H_2S 、 CH_4 等产物，而使需氧代谢的生物无法生存下去。

水体中有机物污染的生态学效应可以用P和R值来表示。P代表藻类及绿色植物的生长速度，即光合作用生产率，R代表异养性生物的生长速度，即呼吸作用消耗率。在水质良好的水体中，二者应保持平衡， $P \approx R$ 。在投入有机污染物后，溶解氧因消耗而下降，故P值变小，而R值变大， P/R 比值减小。若有机物负荷过重，溶解氧消耗将尽，就会出现 $R > P$ ，甚至 P/R 接近于零的状态，水体变为腐化状况，受到严重污染。如果有有机污

染物不再排入，其数量逐渐减少， P 值会重新增大，水体将缓慢恢复，而水质改善，直到 P/R 比值再接近于1，溶解氧也由空气中补充而再达到饱和。

藻类的生长是水体中的重要生态活动，特别在湖、水库，海湾等水体中。根据研究，藻类生长的控制因素是微量元素磷和氮，两种成分的含量决定藻类繁殖速度。现代城市污水处理采取生物氧化法，将水中含氮磷的有机物降解为无机的氮和磷，集中排放于水体，这时并不会再引起有机物的直接污染，但作为无机营养物质的磷和氮，强烈地促进了藻类的繁生，水体中将会出现 $P \gg R$ 的状况，大量繁殖的藻类实质上相当于水体中投入大量有机物，它们不断死亡沉入水体下层，将进行生物氧化而耗氧，使水体转入缺氧状况，由底层向下逐渐形成 $R \gg P$ 的水质污染区域，甚至转为腐化状态。这种二次污染过程称为富营养化，是大量发展城市污水生化处理后的新趋势，目前的对策是在城市污水处理厂中进行去除氮磷物质的高级处理。

(3) 有机有毒物

由工业废水或经过大气、土壤进入水体的有机有毒物，往往是微量的，而且有可能在微生物和光化学作用下进行降解，但是，有一些在短期内即可影响生态系，有一些则是难降解有机物而较长期残留，有一些则有蓄积性，可促成慢性中毒、致癌、致畸、致突变等生理毒害。近年来，这类化学品日益成为重要的环境污染物。常见的有机有毒的微量污染物有以下几类化合物：

① 农药

农药包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、选种剂等，在化学结构上则分为有机氯、有机磷、有机汞以及甲氨基酯等类。有机氯杀虫剂如DDT、六六六、艾氏剂、狄氏剂等，特点是毒性缓慢而残留时间长，难溶于水而易溶于脂肪，蓄积性很强，在水生生物体内富集可达到水中浓度的几十万倍，进入人体，蓄积在富脂肪器官内。目前已限制使用，我国于1983年开始停止生产。有机磷杀虫剂如对硫磷、内吸磷、敌百虫、敌敌畏等，特点是毒性剧烈但易于分解，残留时间短，但对环境的污染也不可忽视。

有机汞类农药多为杀菌剂，如赛力散（醋酸苯汞）等，由于汞污染现已减少使用。

甲氨基酯类是一种酰胺类化合物，特点是对动物的毒性低，残留时间短，是新的农药品种，常用作除草剂和杀虫剂。

② 多环芳烃 (PAH)

多苯环化合物、石油及焦化产品，由废水排出而存在于天然水中，有数十种，其中一些已肯定为致癌物，以苯并(a)芘为代表。在天然水中，PAH一般浓度在 $\mu\text{g/L}$ 以下；在饮用水中也可发现在 $0.01 \sim 0.001 \mu\text{g/L}$ 。PAH难以降解，而易于吸附在颗粒物上。

③ 多氯联苯 (PCB)

氯取代的联苯化合物，广泛用于工业，难以降解而高倍富集于生物体中，例如水鸟体内浓度可达水中浓度50~100万倍。有可能具有致癌、致畸作用，在人体中含量已发现逐渐升高，并有中毒症状。

④取代苯类化合物

芳香族化合物的本环上的氢被卤素、硝基、胺基等取代后的化合物，种类很多，不少是有毒的。有机氯农药和PCB实际也属此类。其他如染料、炸药、医药、塑料、合成橡胶等工业产品及废物中有多种，如硝基苯、甲苯、五氯苯、联苯胺等等。

⑤活性炭吸附氯仿萃取物（CCE）

由于微量有机有毒物逐种测定比较困难，建立了由活性炭吸附再用氯仿萃取而测定其总量的方法，作为一项指标。其所包含内容比较接近于有关的有机有毒物量，因而 CCE 已列入饮用水水质指标中。

1-3 环境水化学

水及其中所含的各种杂质共同构成一个物质体系，可称为水质系，从人与生态环境的角度来看可称为环境水质系，结合化学观点对此体系进行研究的分支学科即为环境水化学。

环境水化学首先研究水体中各类物质在自然环境中的迁移和转化过程，迁移包括各物质的来源、扩散、分布、循环，转化包括它们的形态反应、过程，归宿。通过对环境物质迁移转化过程的深入研究，可以建立微观与宏观相结合的水质模型与模式。

环境水化学直接涉及到对环境背景值（本底）的调研和污染物质对人体、生物、生态体系的影响效应。进一步确定水质标准和环境容量，从而对生态环境作出全面评价，拟定污染控制对策和水质规划，取得社会效益和经济效益。

人类社会为了利用和保护水资源和水环境，经常需要采取工程技术措施实行水质的控制、转化和处理，这是从另外一个侧面来解决水资源短缺，补充水量方面的不足。水质转化的一个方面是解决天然水体与生活饮用水及各种工业用水需求在水质方面的矛盾，即为用水处理，另一个方面是解决生活污水及各种工业废水排放时与天然水体在水质方面的矛盾，即为废水处理，而水的重复使用、回收利用则是这两个方面水质转化的综合。在水质处理的工程技术中有大量的化学化工问题。在人工强化条件下的水质转化是环境水化学研究领域的另一重要方面，它应用的原理和基本规律与自然环境条件下是相通的，只是在人工促进的条件下进行得更为强烈而高效，具有本身的特点。

无论是自然环境中或是人工强化条件下水质转化的研究和实践，都离不开对水中各类化学物质进行定性和定量的分析鉴定，因此，水质分析化学是与环境水化学结合的重要部分。针对环境水质体系的分析化学不同于一般的化学分析及仪器分析，从样品采集、水质指标、分析鉴定方法、数据处理统计到分析结果的应用和解释，都有独自的特色。特别是近年发展起来的形态分析，包括有化合态、价态、结构态和结合态的分析鉴定，更具有环境化学本身的特征。

第二章 气体的溶解和逸出

主要内容

1. 亨利定律的基本内容和应用条件;
2. 亨利定律在水产养殖和环境保护中的应用, 水中气体的分压, 气体饱和度与气泡病;
3. 气体溶解和逸出的速率, 双膜理论.

基本要求

1. 掌握不同海拔地区氧气溶解度的计算;
2. 能运用气体溶解与逸出的基本理论进行有关计算并解释影响气泡病发生的物理因素.
3. 能对挥发性有机污染物进行有关计算.

2-1 影响气体在水中的溶解度的因素及有关计算

一、影响气体在水中的溶解度的因素

影响 N_2 与 O_2 在水中的溶解度的主要因素有水温、水的含盐量及水面该气体的分压力。

1. 水温

温度升高, 气体的溶解度下降, 但是, 不是线性关系。温度对气体的溶解度的影响可以用如下定量关系式 (Clepeyron-Clausius 方程) 来表示:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-1)$$

或

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-2)$$

式中 P 表示气体的蒸气压 (气体的气相分压), C 表示气体的溶解度, T 表示绝对温度, ΔH 为气体的溶解热 (焦/摩), R 为气体常数 (8.314 焦/摩*度)。 ΔH 的值可以从化学手册中查出。

在实验研究工作中, 我们常常需要得到无氧水或低氧水。实验室常用煮沸的方法驱除水中的溶氧, 但是, 氧气在 100°C 的水中的溶解度并不等于零。为什么用煮沸的方法可以驱除水中的溶氧? 如何得到低氧水和无氧水? 这可以用气体的溶解和逸出规律来解释。

2. 含盐量

含盐量增加, 气体在水中的溶解度下降。下降的原因可以用离子对水的电缩作用使水

分子间的空隙减少来解释。

压力为1标准大气压(101325Pa)的湿度饱和的空气中的氧气在水中的溶解度,与水的温度和盐度有关。联合国科教文组织(UNESCO)推荐采用Weiss(1970)提出的如下计算公式来计算不同水温、不同盐度下氧气的溶解度:

$$\ln C = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100) + S(B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2) \quad (2-3)$$

其中: $A_1=173.4292$ $A_2=249.6339$ $A_3=143.3483$ $A_4=-21.8492$ $B_1=-0.033096$
 $B_2=0.014259$ $B_3=-0.0017000$

T 为热力学温度, S 为盐度 C 为溶氧的含量, 单位为 mL/L。

式(2-3)在恒温时可以变为如下形式:

$$C = C_0 e^{-KS} \quad (2-4)$$

3. 分压力

在一定的温度和盐度下, 气体在水中的溶解度与该气体的分压力成正比, 用公式表示为:

$$C = K_H \times P ; C_1/C_2 = P_1/P_2 \quad (2-5)$$

要注意水中溶解氧含量与氧气的溶解度是两个不同的概念。溶解度低的水质系, 溶氧含量不一定低。

二、有关溶解度的计算

1. 计算不同分压力下气体的溶解度

可以利用亨利定律公式, 根据气体在某一压力下的溶解度, 计算在相同温度下另一压力时的溶解度。

例1: 已知20°C氧气在纯水溶解的亨利常数 $k_H=31.0 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, 试计算压力为161325Pa的干燥气中的氧气在水中的溶解度。已知干燥空气中氧气的体积分数 $\phi=20.95\%$

解: (1) 首先求出干燥空气中的氧气分压力

$$\because P_T = 161325 \text{ Pa} \quad \phi = 20.95\%$$

$$\therefore P_{O_2} = P_T \phi = 161325 \text{ Pa} \times 20.95\% = 33798 \text{ Pa}$$

(2) 再根据亨利定律计算氧气的溶解度。注意给出的 k_H 中压力是用标准大气压(atm)作单位, 氧分压的单位也应换算为atm。

$$P_{O_2} = 33798 \text{ Pa} \div 101325 \text{ Pa} \cdot \text{atm}^{-1} = 0.3336 \text{ atm}$$

$$C_s = K_s P_{O_2} = 31.0 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 0.3336 \text{ atm} = 10.34 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1} = 14.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

例2 已知20°C时, 1.00atm 的甲烷在水中的溶解度为 $23.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 如在2.1 m深的池底不断释放含甲烷40% (体积百分数) 的气泡, 求20°C时底层水中甲烷的含量最大可能达到多少? 假定2.1 m深处的压力为1.2atm。

解: 在2.1 m深处(压力为1.2atm)不断释放气泡, 这气泡在2.1 m深处的压力也就是1.2atm, 水中甲烷含量最大也就是达到在此条件下的溶解度。此题实际上是计算总压为1.2atm, 含甲烷40%的气体中甲烷的溶解度。

(1) 求气泡在池底时甲烷的分压力

$$P_1 = 1.2 \text{ atm} \quad \phi = 40\%$$

$$P_2 = 1.2 \times 40\% = 0.48 \text{ atm}$$

(2) 求溶解度

$$\text{已知 } P_1 = 1.0 \text{ atm 时} \quad C_1 = 23.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{求 } P_2 = 1.2 \text{ atm 时} \quad C_2 = ?$$

据式 $C_1/C_2 = P_1/P_2$ 有:

$$C_2 = C_1 \cdot P_2 / P_1 = 23.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.48 = 11.1 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$$

表 2-1 不同温度下纯水的饱和水蒸气压

温度 (°C)	P_w^o (kPa)	温度 (°C)	P_w^o (kPa)	温度 (°C)	P_w^o (kPa)
0	0.6107	14	1.597	26	3.360
2	0.7053	16	1.817	28	3.778
4	0.8128	18	2.062	30	4.241
6	0.9345	20	2.337	32	4.753
8	1.0720	22	2.642	34	5.318
10	1.2270	24	2.982	36	5.940
12	1.4014	25	3.165	38	6.623
				40	7.374

表 2-2 平均大气压 (P) 随海拔高度 (h) 的变化

h/ (km)	0	1	2	3	4	5	20
P_i (kPa)	101.33	89.46	79.05	69.85	61.73	54.00	5.47

2. 计算不同大气压力下氧气的溶解度和饱和度

一般手册中仅给出 1 atm 时空气中氧气的溶解度, 其它大气压力下, 例如海拔高度不同时氧气的溶解度, 需要自行换算。

例 3 利用氧气在 1 个标准大气压力下的饱和含量数据, 计算湖面大气压力为 85200 Pa 水温 15°C 时氧气的溶解度, 设湖水为淡水。

解: 湖面的空气可以视为湿度饱和, 解此题时要分别计算 101325 Pa 的饱和湿空气与 85200 Pa 的饱和湿空气中氧气的分压力, 然后用溶解度与分压成正比的关系进行计算。

(1) 求氧分压 设 P_1 、 P_2 分别为 101325 Pa (P_{T1}) 和 85200 Pa (P_{T2}) 的饱和湿空气中的氧分压, 则:

$$P_1 = (P_{T1} - P_w^o) \times 20.95\%$$

$$P_2 = (P_{T2} - P_w^o) \times 20.95\%$$

由表 2-1 可知 15°C 时 $P_w^o = 1.707 \times 10^3 \text{ Pa}$ (内插求)