

# 水体有机污染的 原理研究 方法及应用

叶常明 黄玉瑶  
张景镛 魏爱雪 编著  
薛兆瑞

海洋出版社

# 水体有机污染的原理 研究方法及应用

叶常明 黄玉瑶  
张景镛 魏爱雪 编著  
薛兆瑞

海洋出版社

1990年·北京

## 内 容 简 介

该书系统地评述了水体有机污染研究的原理和方法，包括水体有机污染动力学、污染评价方法、生物效应及数学模式等。作为原理和方法的实际应用，该书还就京津地区的河流、地下水和河口、海湾水域的有机污染及控制、防治作了针对性的研究。本书反映了该领域目前国内外的最新研究成果。

本书可供从事环保工作的科技人员及有关大专院校师生阅读。

责任编辑 秦明德

责任校对 金玉筠

### 水体有机污染的原理研究方法及应用

叶常明、黄玉瑶、张景镛、魏爱雪、薛兆端 编著

海洋出版社出版（北京市复兴门外大街1号）

新华书店北京发行所发行 昌平建华印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：21.5 字数：600千字

1990年9月第一版 1990年9月第一次印刷

印数：1—1000

ISBN 7-5027-0684-4/X·9 定价：15.00元

## 前 言

地球上没有水就没有生命。这是人类很早就认识到的真理。但是长期以来,人们对水的保护注意不够,在发展社会生产力的同时干扰和破坏了人类自身赖以生存的水环境。从英国泰晤士河的污染到它的治理,二十多年以来,世界各国对水污染的研究做了大量的工作,取得了明显的效益。水污染研究已成为环境科学研究的重要内容之一。在水污染研究中,人们对无机污染物的研究要比对有机污染物的研究不论是在理论上,还是方法上都成熟得多,深入得多。

随着人工合成化学品的大量生产、流通和使用,水体的有机污染问题变得日益突出,越来越多地引起国内外的重视。文献中报导了大量的研究论文和资料,其中包括水中有机污染物的分析监测、动力学行为、生物效应、数学模式和人体健康等重要内容。这些内容已成为水污染研究的重要课题。近十年来,由于现代分析测试仪器和电子计算机等技术科学的迅速发展,使得水体有机污染研究具备了有力的手段,大大促进了研究工作的发展。目前,关于水体有机污染的研究已经积累了大量的资料和丰富的经验,但是比较零碎,还未形成比较完整的体系。本书的目的就是结合作者们本身的科研工作,为读者提供一个较为系统的、理论与实践相结合的、有关水体有机污染研究的专著。

全书共分9章。其中第一至第四章为基础理论部分,第五至第九章为实际应用部分。该书由庄亚辉组织和领导编写。各章节初稿分别由叶常明(第一、四、五章及第二章第三节和第六章第四节)、黄玉瑶(第三章及第六章第三节)、魏爱雪(第七章)、张景镛(第八章)、薛兆瑞(第九章)、杜秀英(第二章一、二节和第六章第二节)和王克欧(第六章第一节)撰写。最后由叶常明统一整理和修改全稿,并由庄亚辉定稿。中国科学院生态环境研究中心戴广茂研究员审阅了全书。在此表示谢意。

尽管我们尽了很大努力,但是由于时间紧促,水平有限,书中缺点和错误在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

1987年10月14日

# 目 录

<b>第一章 水体有机污染动力学</b> .....	( 1 )
<b>第一节 水体有机污染的基本动力学过程</b> .....	( 2 )
一、稀释扩散过程 .....	( 2 )
二、迁移传递过程 .....	( 5 )
三、转化过程 .....	( 9 )
<b>第二节 影响水体有机污染动力学常数的因素</b> .....	( 22 )
一、化学结构的影响 .....	( 23 )
二、温度的影响 .....	( 26 )
三、pH值的影响.....	( 27 )
四、固体悬浮物的影响 .....	( 28 )
五、共存化合物的影响 .....	( 29 )
<b>第三节 水体有机污染动力学研究实验方法</b> .....	( 30 )
一、生物降解实验 .....	( 30 )
二、水解实验 .....	( 32 )
三、氧化反应实验 .....	( 33 )
四、光解实验 .....	( 34 )
五、吸附实验 .....	( 36 )
六、水生生态系统综合模拟实验 .....	( 37 )
<b>第四节 研究水体有机污染动力学的意义</b> .....	( 37 )
一、指导水体有机污染自净能力的研究 .....	( 37 )
二、为水体有机污染数学模式提供基础 .....	( 37 )
三、为确定有机污染物水环境容量提供依据 .....	( 37 )
四、在有机废水治理工艺中的应用 .....	( 37 )
五、在制订有机污水排放标准中的应用 .....	( 38 )
<b>第二章 水生生态系统有机污染评价</b> .....	( 40 )
<b>第一节 水生生态系统有机污染负荷评价</b> .....	( 40 )
一、点源污染物负荷 .....	( 40 )
二、非点源污染负荷 .....	( 42 )
<b>第二节 水生生态系统有机污染综合指数评价</b> .....	( 51 )
一、水质评价常用指标概述 .....	( 52 )
二、水质评价综合指数的基本形式和主要类型 .....	( 53 )
<b>第三节 有机污染物的水环境容量</b> .....	( 61 )
一、环境容量表达式的改进 .....	( 61 )
二、与有机污染水环境容量有关的概念 .....	( 62 )
三、有机污染物水环境容量的特征 .....	( 65 )
四、有机污染物水环境容量研究方法 .....	( 67 )



五、有机污染物水环境容量的应用	( 68 )
<b>第三章 水体有机污染的生态效应</b>	( 70 )
第一节 水生生物的基本类群与生态特征	( 70 )
一、水生生物的基本类群	( 70 )
二、河流生态系统的物质循环与能量流动	( 73 )
三、河流生物的群落演替	( 74 )
四、有机污染对河流生物的影响	( 75 )
第二节 水体有机污染的生物学评价	( 78 )
一、指示生物	( 78 )
二、生物指数	( 85 )
三、污染评价均值	( 91 )
四、物种多样性指数	( 101 )
五、群落代谢比值法	( 102 )
六、原生动物群集速度	( 102 )
第三节 河流有机污染生物效应研究方法	( 102 )
一、断面与样点的选择	( 102 )
二、取样时间与频率	( 103 )
三、采样、保存、鉴定与计数	( 103 )
<b>第四章 水体有机污染数学模式</b>	( 108 )
第一节 传统有机污染数学模式	( 109 )
一、河流BOD-DO相互作用模式	( 109 )
二、河口有机污染数学模式	( 111 )
三、富营养化湖泊生态模式	( 115 )
四、河流非点源污染模式	( 120 )
五、地下水污染数学模式	( 122 )
第二节 有毒有机污染暴露系统模式	( 124 )
一、平衡过程	( 125 )
二、动力学模拟	( 127 )
三、输入模式的污染物负荷	( 129 )
四、稳态模式的解	( 129 )
第三节 逸度表达的有机污染数学模式	( 130 )
一、逸度概念	( 130 )
二、平衡迁移模式	( 131 )
三、平衡转化模式	( 131 )
四、稳态非平衡模式	( 132 )
五、动态非平衡模式	( 132 )
第四节 水污染数学模式的参数估计	( 133 )
一、BOD-DO模式参数估计的梯度法	( 133 )
二、模式参数估计的卡尔曼滤波法	( 136 )
三、模式参数估计的网格法	( 139 )
四、有机物结构参数计算法	( 139 )
第五节 数学模式的验证	( 143 )

一、校核 .....	( 143 )
二、验证 .....	( 143 )
三、后验 .....	( 144 )
四、回归分析 .....	( 144 )
五、相对误差 .....	( 144 )
六、平均值比较 .....	( 144 )
七、均方根差 .....	( 144 )
第六节 水质模式实例 .....	( 145 )
一、模式概念化 .....	( 145 )
二、物理因素 .....	( 147 )
三、化学和生物化学因素 .....	( 148 )
四、求解技术 .....	( 150 )
五、计算机程序的描述 .....	( 156 )
<b>第五章 京津地区水域特征</b> .....	( 164 )
第一节 水域的结构与污染组成 .....	( 164 )
一、水域构成 .....	( 164 )
二、水资源总量 .....	( 164 )
三、水系污染负荷 .....	( 164 )
四、入海通量 .....	( 167 )
第二节 水域环境特点分析 .....	( 167 )
一、径流量减少, 平原河道断流 .....	( 168 )
二、水资源不足, 日趋紧张 .....	( 169 )
三、水系污径比大 .....	( 169 )
四、污水资源利用程度高 .....	( 169 )
五、区域入海量递减 .....	( 171 )
六、区域水文地质条件复杂 .....	( 173 )
七、河口海湾利于污染物扩散 .....	( 173 )
<b>第六章 京津地区河流有机污染</b> .....	( 175 )
第一节 地表水中有机污染物分析方法 .....	( 175 )
一、概述 .....	( 175 )
二、水中有机污染物分析的一般程序 .....	( 175 )
三、几类主要有机污染物的分析 .....	( 176 )
四、北京排污河中几类有机污染物的调查 .....	( 188 )
第二节 京津地区河流有机污染评价 .....	( 191 )
一、河流耗氧有机污染评价 .....	( 191 )
二、河流有毒有机污染评价 .....	( 197 )
第三节 河流有机污染的生物效应与评价 .....	( 205 )
一、工作区域与方法 .....	( 205 )
二、结果与讨论 .....	( 207 )
第四节 京津地区河网水质模式 .....	( 216 )
一、河网的定义及数学描述 .....	( 216 )
二、河网水质数学模式 .....	( 218 )

三、河网水质数学模式的算法 .....	( 220 )
<b>第七章 京津地区地下水有机污染 .....</b>	<b>( 224 )</b>
第一节 地下水资源概况与监测 .....	( 224 )
一、地下水资源概况 .....	( 224 )
二、地下水污染监测的基本内容 .....	( 224 )
第二节 地下水有机污染分析方法 .....	( 227 )
一、有机污染物的富集方法 .....	( 227 )
二、地下水有机污染物系统分析方法 .....	( 228 )
第三节 京津地区地下水有机污染评价 .....	( 234 )
一、京津地区地下水有机污染物种类和含量 .....	( 234 )
二、京津地区地下水有机污染评价方法 .....	( 234 )
三、环境水文地质与地下水污染的关系 .....	( 240 )
第四节 地下水中有有机污染物的迁移与转化 .....	( 243 )
一、平流 .....	( 243 )
二、扩散 .....	( 243 )
三、物理吸附 .....	( 244 )
四、转化作用 .....	( 245 )
五、其他物理化学因素 .....	( 245 )
第五节 地下水污染的防治 .....	( 250 )
一、地下水污染的预防措施 .....	( 250 )
二、地下水污染的治理措施 .....	( 251 )
三、制定饮用水源水及饮用水水质标准 .....	( 251 )
<b>第八章 京津地区河口区有机污染 .....</b>	<b>( 253 )</b>
第一节 河口区有机污染评价 .....	( 253 )
一、河口区有机污染物含量水平 .....	( 253 )
二、河口区有机污染的评价 .....	( 257 )
第二节 河口区有机污染的生态效应 .....	( 264 )
一、有机污染对河口区微生物和浮游植物的生态影响 .....	( 264 )
二、综合污水和某些有机污染物对河口生物的毒性效应 .....	( 275 )
三、河口区水体富营养化及其对赤潮生物的影响 .....	( 277 )
第三节 海河口及邻近海区有机污染物扩散规律及数学模式计算 .....	( 280 )
一、海河口及邻近海区海流的一般概况 .....	( 280 )
二、海河口水体耗氧有机物的分布和扩散特征 .....	( 280 )
三、海河口及邻近海区三维潮流场的计算 .....	( 281 )
四、海河口及邻近海区COD三维扩散的计算和环境容量的估计 .....	( 289 )
<b>第九章 京津地区水体有机污染控制 .....</b>	<b>( 293 )</b>
第一节 水体环境功能的确定 .....	( 293 )
一、水体环境功能 .....	( 293 )
二、水体环境功能区划 .....	( 296 )
第二节 京津地区水域水质标准的确定 .....	( 300 )
一、确定水质标准的基本原则 .....	( 300 )
二、京津地区地表水环境质量标准 .....	( 300 )



第三节 京津地区水域有机污染物的容许负荷 .....	( 307 )
一、京津地区主要河流的设计水量 .....	( 308 )
二、京津地区河流有机污染物容许负荷量 .....	( 314 )
三、京津地区河流有机污染物削减量 .....	( 320 )
第四节 京津地区水域有机污染控制对策 .....	( 322 )
一、京津地区水污染防治战略思想 .....	( 323 )
二、京津地区水污染治理工程 .....	( 325 )
三、京津地区水污染调控战略布局 .....	( 330 )
四、京津地区水污染调控政策体系 .....	( 333 )

# 第一章 水体有机污染动力学

水体有机污染动力学是研究有机污染物在水环境中的时空变化速率及其他各种因素对这种变化速率的影响的科学。

世界上已知的化学物约有500万种。化学工业每年生产1.5吨人工合成化学品，通过船只每年运输几十亿吨石油，通过矿藏开采和地球本身的物理变动也会释放出大量的无机物和有机物，所有这些都是造成人类环境污染的主要来源。就种类而言，在这些众多的化学品中，有机物占绝对优势。大量的研究工作表明，在水环境中，有一些污染物如酚、直链醇等有机化合物很容易被分解，它们的半寿期很短，在水环境中不容易积累。而另一些有机污染物，如多氯联苯、烷基苯磺酸盐等在水环境中却难以分解，其半寿期较长，在食物链和水环境中容易积累，并进入人体，危害人体健康。因此在研究水体有机污染时，不但要注意水环境中存在着什么污染物，它们的浓度水平，它们会发生什么变化，而且要注意这些污染物进入水环境之后发生变化的速率，又有哪些因素会影响这种变化速率，影响到什么程度。只有对这些问题有了清晰的了解，才能采取有效的措施和对策来控制水环境的污染。

水体有机污染动力学的特点是，将有机污染物在水环境中所发生的过程公式化、定量。由于水环境是一个复杂的生态系统，有机污染物在水环境中所发生的过程往往是化学、生物和物理等过程综合作用的结果，它受各种自然环境因素（如气温、水温、风速、风向、阳光辐射、pH、地貌地形等）和其他污染物的影响。因此，在研究水体有机污染动力学问题时，首先应该将有机污染物在水环境中所发生的诸过程和水环境因素分解开来，分别加以研究。先弄清它们发生的过程，建立定量关系式，然后再将有机污染物在水环境中所发生的各种过程连同各种影响因素一起作为一个系统，加以综合分析。

水体有机污染动力学的研究对象是复杂的，研究内容是丰富的。这不仅由于有机污染物的多样性和水环境本身的复杂性，而且还由于人们希望解决问题的广泛性。例如，为了评价水环境的质量，不仅需要了解有机污染物的现存水平，而且还需要知道污染物的变化趋势；又如，为了确定有机污染物的水质标准、排放标准和控制重点，不仅应了解这些有机污染物的毒性和对生态系统的效应，而且还应知道污染物在水环境中的寿命长短和积累程度；再如，为了制订水质管理规划，确定有机污染物的水环境容量，不仅要弄清水环境的特征，如稀释能力，而且还要搞清有机污染物在水环境中的转化规律和变化程度。所有上述问题的解决都涉及水体有机污染动力学问题的研究。

有机污染物在水生态环境中的动力学过程，其能量来源有动能、化学能和生物能，但归根结底来自于太阳能。水体流动所产生的动能，是有机污染物在水体中稀释扩散过程的主要动力；有机污染物在水环境中的转化过程的动力则主要是化学能和生物能。我们知道，水在自然界的循环动力来自太阳辐射；大部分化学物质所贮存的化学能也来自于太阳辐射；而生物体通过光合作用将二氧化碳和水合成为自身的有机物质，所以，生物能实际上也是从太阳辐射能转化而来的。因此，有机污染物在水环境中所发生的动力学过程就是各种不同形式能量的传递和转化过程，也可以将水体有机污染动力学称之为水体有机污染能力学。

## 第一节 水体有机污染的基本动力学过程

在有机污染物进入水环境之后，会发生什么变化呢？这将是本节所要回答的主要问题。不同的有机污染物在不同的水环境中会表现出不同的动力学行为。某一有机污染物在特定的水环境中，往往表现出某些动力学过程占优势，而在另外的水环境条件下，可能是另一些动力学过程占优势；同样，在水环境条件不变的情况下，一些有机污染物表现出这种动力学行为，另一些有机污染物表现出另一种动力学行为。一般而言，当有机污染物从污染源进入水环境之后，会发生稀释扩散、迁移传递、转化等过程，如图1-1所示。

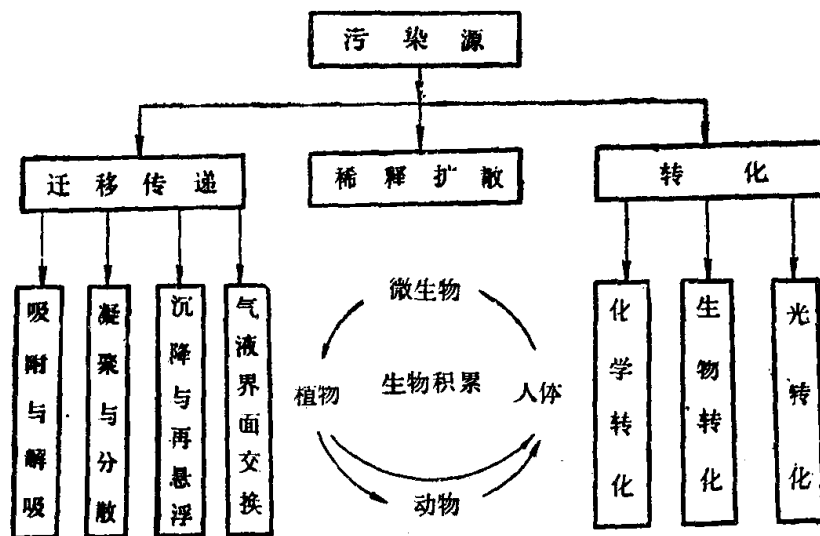


图 1-1 有机污染物在水环境中发生的过程

### 一、稀释扩散过程

有机污染物进入水环境之后所产生的各种过程中，最基本的是物理过程，即稀释扩散过程。这是环境工程中经常利用的一种过程。如污水处理场的建立和水污染物排放标准的制订以及水质功能区划等，都要考虑天然水体对污染物的稀释扩散能力。严格讲来，稀释和扩散是两个关系十分密切的过程，稀释是扩散的结果。

扩散过程实际包括湍流运动和分子不规则热运动。它的含义是，在溶液或悬浮液（扩散相）里的某一种物质由于浓度梯度的存在穿过另外一种物质（分散相）而产生的一种运动形式。一般可以用费克第一定律来描述这种分子扩散过程。即

$$N_x = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1-1)$$

式中， $N_x$  是扩散速率；

$C$  是有机污染物的浓度；

$x$  是有机污染物分子的运动距离；

$D_m$  是分子扩散系数。

在稀溶液中， $D_m$  近似地认为是常数。在常温情况下，有机污染物在天然水环境中的浓度是很稀的，所以可把  $D_m$  作为常数来处理。但在高分子聚合物的溶液里， $D_m$  是随浓度变化的。

为了推导扩散方程的一般形式，我们用图1-2示意地表示在各向同性的水体中的一个体积元。这个体积元是各边平行于坐标轴的长方体，其边长分别为  $2 dx$ 、 $2 dy$  和  $2 dz$ ，体积元的中心是  $P(x, y, z)$ 。在这个中心点，扩散物质的浓度是  $C$ 。ABCD和  $A'B'C'D'$  是垂直于  $x$  轴的两个截面，那么扩散物质通过  $x-dx$  的平面ABCD而进入体积元的速度是

$$4dydz \left( F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (1-2)$$

上式中， $F_x$  是扩散物质在垂直于  $x$  轴而过  $P$  点的平面上通过单位面积的传递速度。

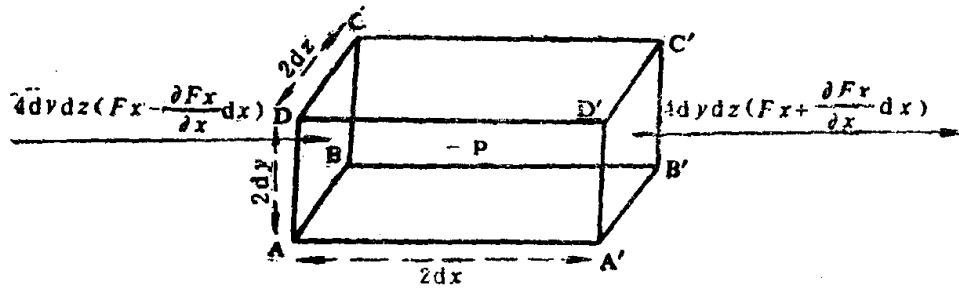


图 1-2 扩散体积元示意图

同样，扩散物质通过  $A'B'C'D'$  平面而流出体积元的速度是

$$4dydz \left( F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (1-3)$$

这样，在ABCD和  $A'B'C'D'$  两个截面之间的体积元内，扩散物质的净增加速度是 (1-2) 式减去 (1-3) 式所得之差，即为

$$-8dydz \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \text{ 或 } -8dxdydz \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad (1-4)$$

同样，我们可以得到在  $y$  轴和  $z$  轴方向上扩散物质在体积元内的净增加速度，它们分别是

$$-8dxdydz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad (1-5)$$

和 
$$-8dxdydz \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (1-6)$$

在体积元内，扩散物质在三个坐标方向上净增加的总速度是

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) 8dxdydz = -8dxdydz \left( \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (1-7)$$

将上式简化之后有

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (1-8)$$

由费克第一定律知

$$F_x = -D_m \frac{\partial C}{\partial x}, \quad F_y = -D_m \frac{\partial C}{\partial y}, \quad F_z = -D_m \frac{\partial C}{\partial z}$$

将  $F_x$ 、 $F_y$  和  $F_z$  表达式代入 (1-8) 式，则有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1-9)$$

这就是三维扩散方程的一般形式。如果只有  $x$  轴方向上的扩散，即  $\frac{\partial C}{\partial y} = 0$ ， $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$ ，那

么有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-10)$$

这便是费克第二定律的表达形式。

湍流扩散是由湍流运动所引起。湍流的基本结构是许许多多大小不等的涡体相互混掺着前进，它们的位置、形态、转速都在不断地变化着。因此，当一系列参差不齐的涡体连续通过湍流中某一定点时，必然会反映出这一定点上的瞬时运动要素（如流速、压强等）随时间发生波动的现象，这种现象称为脉动。

同样，我们用  $C$  表示物质的时均浓度， $U_x, U_y, U_z$  分别表示  $x, y, z$  三个方向上的时均流速分量，则在  $x, y$  和  $z$  方向上单位面积和单位时间内所通过的质量，即通量分别为  $q_x = U_x \cdot C, q_y = U_y \cdot C$  和  $q_z = U_z \cdot C$ 。若类比于上述分子扩散的费克定律，假设在一定方向上，湍流扩散通量正比于该方向的浓度梯度，则湍流扩散通量可表示为

$$\left. \begin{aligned} q_x &= -D_x \frac{\partial C}{\partial x} \\ q_y &= -D_y \frac{\partial C}{\partial y} \\ q_z &= -D_z \frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (1-11)$$

式中  $D_x, D_y, D_z$  分别表示在  $x, y, z$  三个方向上的湍流扩散系数； $\partial C/\partial x, \partial C/\partial y, \partial C/\partial z$  分别表示沿  $x, y, z$  三个方向上物质的浓度梯度；负号意味着物质的浓度梯度下降时，所得通量为正。

实际上，“稳定”的湍流可作为平均流动和脉动之和来考虑

$$U_x = \bar{U}_x + U'_x, \quad U_y = \bar{U}_y + U'_y, \quad U_z = \bar{U}_z + U'_z$$

式中， $\bar{U}_x, \bar{U}_y, \bar{U}_z$  为  $x, y, z$  三个方向上的时间平均流速； $U'_x, U'_y, U'_z$  分别为三个方向上的流速脉动值。

根据半经验的理论，对污染物的迁移方程进行数学描述。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(U_x C) - \frac{\partial}{\partial y}(U_y C) - \frac{\partial}{\partial z}(U_z C) \quad (1-12)$$

式中， $C$  是保守物质的浓度； $C = \bar{C} + C'$ ， $\bar{C}$  和  $C'$  分别表示浓度的平均值和脉动值。将  $C, U_x, U_y, U_z$  的表达式代入 (1-12) 式，则得

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{C} + C')}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[ (\bar{U}_x + U'_x)(\bar{C} + C') \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[ (\bar{U}_y + U'_y)(\bar{C} + C') \right] \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial z} \left[ (\bar{U}_z + U'_z)(\bar{C} + C') \right] \end{aligned}$$

或写成

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{\partial C'}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[ \bar{U}_x \bar{C} + \bar{U}_x C' + U'_x \bar{C} + U'_x C' \right] \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial y} \left[ \bar{U}_y \bar{C} + \bar{U}_y C' + U'_y \bar{C} + U'_y C' \right] \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial z} \left[ \bar{U}_z \bar{C} + \bar{U}_z C' + U'_z \bar{C} + U'_z C' \right] \end{aligned}$$

式中,  $\bar{U}_x C' = 0, U_x' \bar{C} = 0, \bar{U}_y C' = 0, U_y' \bar{C} = 0, \bar{U}_z C' = 0, U_z' \bar{C} = 0$ 。若对时间亦取平均, 则  $\frac{\partial C'}{\partial t} = 0$ , 这样上述方程就变为

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = -\frac{\partial(\bar{U}_x \bar{C})}{\partial x} - \frac{\partial(\bar{U}_y \bar{C})}{\partial y} - \frac{\partial(\bar{U}_z \bar{C})}{\partial z} - \frac{\partial(\bar{U}_x' C')}{\partial x} - \frac{\partial(\bar{U}_y' C')}{\partial y} - \frac{\partial(\bar{U}_z' C')}{\partial z} \quad (1-13)$$

式中,  $\bar{U}_x' C', \bar{U}_y' C'$  和  $\bar{U}_z' C'$  反映当地流速产生的湍动输移。将(1-11)代入(1-13)式, 则有

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = -U_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - U_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} - U_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} + D_x \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2} \quad (1-14)$$

式中,  $\bar{C}$  表示平均浓度; 右边的前三项表示净的推流流动的时间平均效应, 后三项是净的湍流扩散的时间平均效应。

为了研究污染物在水环境中的扩散过程, 常使用示踪实验技术。一般使用的示踪剂有化学示踪剂(氯化钠、氯化锂), 荧光染料示踪剂(若丹明-B)和放射性同位素示踪剂( $^{82}\text{Br}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^3\text{H}$ )等。

## 二、迁移传递过程

一般说来, 迁移过程是一种可逆过程, 这种过程包括有机污染物在重力作用下的沉降过程, 在水力冲刷作用下的再悬浮过程, 在固体颗粒物和底泥上的吸附和解吸过程, 固体颗粒在电荷作用下的凝聚和分散过程以及在气液界面物质的转移过程。兹分别介绍如下。

### 1. 沉降过程

沉降过程是通过重力作用将某一分散相从密度比较小的分散相分离出来的过程。单一粒子的沉降速度与粒子本身的大小、形状、密度以及液体的密度和粘度有关。为了使问题简化, 假定悬浮粒子是球形的, 那么球形粒子在液体中沉降的运动方程表示如下<sup>[1]</sup>:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{(\rho_s - \rho_L)g}{\rho_s} - \frac{3}{4} C \left( \frac{V^2}{D_p} \right) \left( \frac{\rho_L}{\rho_s} \right) \quad (1-15)$$

式中,  $V$  是粒子的沉降速度(米/秒);

$t$  是沉降时间(秒);

$g$  是重力加速度(米/秒<sup>2</sup>);

$\rho_s$  是粒子的密度(公斤/米<sup>3</sup>);

$\rho_L$  是液体的密度(公斤/米<sup>3</sup>);

$D_p$  是粒径(米);

$C$  是液体的阻力系数。

在式(1-15)中, 当  $\frac{dV}{dt} = 0$  时, 其沉降速度为

$$V = \sqrt{\frac{4gD_p(\rho_s - \rho_L)}{3\rho_L C}} \quad (1-16)$$

除了以上式所包含的因素外, 影响固体颗粒物在水中的沉降和再悬浮过程的还有水的流动状况、河床的地质、地形等自然因素。



## 2. 吸附过程

污染物在固体颗粒物上的吸附过程是物理和化学过程的综合作用。这两种作用往往是共存的，但是由于污染物和颗粒物的性质不同，其中某一种作用可能会占优势。关于吸附过程，已有不少研究。吸附现象在有机毒物在水环境里归宿的研究中是非常重要的。描写污染物在固体颗粒物上的吸附和解吸过程一般都使用经典的弗罗因德里希 (Freundlich) 单层吸附和解吸等温线，但是这种方法不能充分地反映水环境中疏水性有机污染物在固体颗粒物和液相之间的分配状况。因此，1976年美国环保局佐治亚州阿森斯环境研究实验室在农药迁移和径流模式的研究中，提出了非单层吸附和解吸过程模式<sup>[2]</sup>：

$$K' = K(N/N') S_{\max}^{(1-N/N')} \quad (1-17)$$

式中， $K'$  是解吸系数；

$K$  是吸附系数；

$N'$  是解吸指数；

$N$  是吸附指数；

$S_{\max}$  是开始解吸之前溶液中农药的浓度。

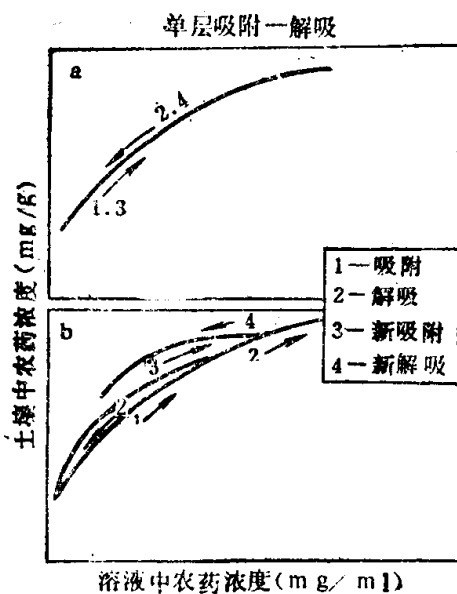


图 1-3 非单层吸附-解吸过程

图 (1-3) 表示疏水性有机污染物的非单层吸附-解吸过程。在图中，当解吸过程继续时 (历程 2)，模式继续使用原来的  $K'$  和  $N'$  值计算固相和液相中的浓度。当解吸达到一定程度新的吸附开始时 (历程 3)，模式沿着解吸曲线返回，并与单层吸附-解吸曲线相交汇，在这个曲线上继续下去，一直到新的解吸开始为止。在新解吸出现的地方计算新的  $K'$  值，便会产生新的解吸曲线 (历程 4)。这种过程无限地继续下去，结果就形成了一系列从基本的单层吸附曲线发散出来的吸附-解吸曲线簇。

对于中性疏水有机溶质 (水溶解度一般小于  $10^{-3}$  摩尔)，在低负荷限的吸附等温线是线性可逆的，并且可以用分配系数  $K_p$  来表征。这些分配系数与沉积物或固体颗粒物中的有机碳含量有很好的相关性，即

$$K_p = \phi^w \frac{OC}{\phi^{oc}}$$

上式中  $\phi^w$  是有机物在水相中的逸度系数， $\phi^{oc}$  是沉积物有机碳的逸度系数， $OC$  是沉积物中有机碳的含量。

## 3. 凝聚过程

固体颗粒物在水环境中的凝聚过程与水环境质量的变化有着十分密切的关系。Smolac-howski 提出了关于颗粒物在水中凝聚作用的第一个动力学模式。他将颗粒物在水中的传输机理分为两种类型，即颗粒物相互碰撞并提供凝聚或接触的机会。

在胶体颗粒物的悬浮过程中，我们假定一个球体单元，它的中心有一个固定的颗粒物。

因此，在球体表面径向地向内扩散的颗粒物的数目与球体的表面积、颗粒物的Brownian扩散系数以及径向颗粒物的浓度梯变成正比。这个数目必须等于跟中心粒子碰撞的次数，即

$$I_{ij} = 4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j \quad (1-18)$$

这里， $I_{ij}$ 是具有大小为*i*和*j*的粒子之间在单位时间、单位体积内接触的次数； $D_{ij}$ 是粒子*i*和*j*的相互扩散系数（近似地为 $D_i + D_j$ ）； $R_{ij}$ 是两个粒子*i*和*j*相互作用的半径，即形成最后接触时，两个粒子间的中心距（通常取两个粒子的半径之和，即 $R_i + R_j$ ）； $n_i$ 和 $n_j$ 分别是粒子*i*和*j*的浓度。那么，粒子*k*（ $k=i+j$ ）浓度的变化速度是<sup>〔1〕</sup>

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j=k-1}}^{k-1} 4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi D_{ki} R_{ki} n_i \quad (1-19)$$

上式中，第一个加和项表示凝聚成大小为*k*的粒子数，第二个加和项表示凝聚成大小为*k*以外的粒子数。

假定在体系中所有的颗粒物差不多都是一样大小时， $D_{ij} R_{ij}$ 这个乘积可以近似地认为等于 $2DR$ ， $D$ 和 $R$ 分别是粒子大小的两个特征值，即相互扩散系数和相互作用半径。这样我们便可以获得方程（1-19）的解析解。

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{1+t/T}$$

式中， $N_t$ 是所有大小颗粒物在时间*t*时的浓度； $N_0$ 是颗粒物的初始浓度； $T$ 是凝聚半寿期，即

$$T = \frac{1}{4\pi DRN_0}$$

对于室温下的水，有

$$T \cong \frac{2 \times 10^{11}}{N_0}$$

#### 4. 气体溶解过程

气体的溶解过程是气体直接溶解于液体（如水）的一种气液界面上的过程。对于不与溶剂发生化学反应的具有较低或中等溶解度的气体，在溶液里溶解气体的浓度变化速度可用如下的公式来描述：

$$\frac{dC}{dt} = k_L \frac{A}{V} (C^* - C) \quad (1-20)$$

这里， $C$ 是气体在溶液里的浓度； $C^*$ 是气体在溶液里的饱和浓度； $A$ 是气液界面表面积； $V$ 是液体的体积。

设想溶质B溶解在溶剂A内的溶液非常稀，则每一个B分子完全为A分子所包围，因此，溶质B就有均匀的环境了。在这样的稀溶液内，B从均匀环境中逸出的能力就正比于它的克分子分数，或写成

$$P_B = K N_B \quad (1-21)$$

即在一定温度时，溶质的蒸气分压和它在溶液中的摩尔分数成正比，称为亨利定律。上式中， $P_B$ 是溶质B的蒸气分压， $N_B$ 是溶质B在溶液中的摩尔分数， $K$ 是比例常数，它由实验测定。利用亨利定律虽然方便，但是它只能用于气液两相内具有相同溶质分子的溶液，例如HCl气体溶于苯、甲苯等溶剂，而当HCl气体溶于水时，由于液相内主要含 $H^+$ 和 $Cl^-$ ，而气相HCl分子，就不能应用亨利定律。

## 5. 挥发过程<sup>(4)</sup>

在气液界面，物质交换的另外一种重要过程是挥发过程（或蒸发过程）。对于许多物质，挥发作用是一个重要的过程，而在环境中，要了解污染物的归宿和行为，就需要定量地估计它们的挥发速度。

当溶质的化学势降低之后，就会发生溶质从液相向气相的挥发过程。根据“双膜理论”，有机物的挥发速度的一般表达式是

$$R_v = -\frac{d[C_w]}{dt} = k_v [C_w] \quad (1-22)$$

$$k_v = \frac{1}{L} \left[ \frac{1}{k_l} + \frac{RT}{H_o k_g} \right]^{-1} \quad (1-23)$$

式中， $R_v$ 是有机物的挥发速度（摩尔/升·小时）；

$[C_w]$ 是水中有机物C的浓度；

$k_v$ 是挥发速率常数（小时<sup>-1</sup>）；

$L$ 是深度（厘米）；

$k_l$ 是液相质量迁移系数（厘米/小时）；

$H_o$ 是亨利定律常数（托/摩尔）；

$k_g$ 是气相质量迁移系数（厘米/小时）。

双膜理论的基础是，假定有机化合物通过液相和气相边界层的通量和气水界面的通量是相等的，其挥发过程与溶液的深度成反比，与液相或气相以及液相和气相两相中的紊动性直接成正比。这也就是说，有机物的挥发速度取决于在液相或气相以及在液相和气相两相中所受的阻力，而这种阻力又取决于 $k_l$ 和 $H_o k_g$ 的相对大小。

如果 $H_o > 3500$ 托/摩尔，那么由 $k_l$ 的值决定 $R_v$ ，并且 $R_v$ 受通过液相边界层扩散的限制，即

$$k_v = k_l / L \quad (1-24)$$

对于低挥发度有机化合物，即 $H_o < 10$ 托/摩尔，仅仅在方程（1-23）中的第二项是重要的，即

$$k_v = \frac{H_o k_g}{LRT} \quad (1-25)$$

并且挥发速度受气相质量迁移阻抗的限制。对于中等挥发度的有机化合物，即 $3500 < H_o < 10$ 托/摩尔，在方程（1-23）中的两项都重要。在气相和液相中，有

$$k_g = D_g / \delta_g \quad (1-26)$$

$$k_l = D_l / \delta_l \quad (1-27)$$

这里， $D$ 是扩散系数； $\delta$ 是边界层的厚度。上两个方程说明，有机物的气相和液相质量迁移系数 $k_g$ 和 $k_l$ 分别与气相和液相扩散系数 $D_g$ 和 $D_l$ 成正比。扩散系数取决于流动相的温度和粘度，但与紊动性无关。

如果整个气、液迁移系数分别为 $K_{OG}$ 和 $K_{OL}$ ，则单个气、液迁移系数和整个气、液迁移系数之间的关系式为

$$1/K_{OG} = 1/k_g + H_o/k_l RT \quad (1-28)$$

$$1/K_{OL} = 1/k_l + RT/H_o k_g \quad (1-29)$$

由亨利定律知： $H_o = P/C$ ； $C$ 是溶质在液相的浓度； $P$ 是溶质的分压。式（1-28）和