



地表水污染及其控制

曹凤中 戴天有 等编译



中国环境科学出版社

地表水污染及其控制

曹凤中 戴天有等 编译

中国环境科学出版社

1993

(京) 新登字089号

内 容 简 介

地表水污染已成为世界性的制约社会经济发展和生活进一步改善的重要因素,地表水污染的研究是环境科学研究的重要组成部分。本书从化学、物理和生物化学等角度出发,系统而详尽地阐述了地表水污染的发生机制及所带来的问题、污染物水环境行为和归宿、地表水质、地表水体中微生物和其它生物的作用、地表水体的自净作用以及水污染控制等方面的基础理论和前人的研究工作。

本书共十三章,所论及问题具有较高深度,内容全面系统,反映了当前地表水污染的理论 and 最新研究成果。同时又深入浅出,易于理解。在涉及复杂的数学计算方面的问题时,一般都给出计算实例。本书可供对地表水污染及其控制感兴趣的科研人员、大专院校师生以及从事环境保护、水生生态、给水、排水等方面的专业人员和管理人员参考。

地表水污染及其控制

曹凤中 戴天有等 编译

责任编辑 朱丹琪

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

大厂兴源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1993年12月第 一 版、开本 787×1092 1/32

1993年12月第一次印刷 印张 11 1/4

印数 1—2000 字数 251千字

ISBN7-80093-518-3/X·786

定价: 10.00元

前 言

在当今环境保护工作中，几乎没有不涉及地表水污染这一问题的。这既是一件好事，又是一件坏事。那些不能够感知到自然水千姿百态的美妙奇观、对新鲜自然水的强烈呼吁无动于衷、对自然生物链的各级生命的多重影响视而不见的人们，是不可能做出河流规划和风景区的排水计划的。而那些以环境保护为职业的人们，在做出决策和裁决时也很易受到感情色彩的影响，在这种情况下，常常产生反作用。作为地表水污染控制的专家，像历史学家一样，发现他们自己往往处在感情冲动与科学研究之间的不感地带。本书有助于那些从事和关心环境保护事业的人们对这一问题有一个清醒的认识。

地表水污染控制工业在世界上广泛崛起，希望本书能够为那些专门从事这门囊括化学、工程、地理、生物等学科在内的综合性学科研究的工作者，学习或执教于环境科学方面的大专院校师生，缺乏地表水污染控制工作实践经验的地表水管理工作，以及其它关心环境管理和科学的人们提供一些基础知识，加深他们对这门学科的认识和了解，从而为开展地表水污染控制工作拓宽思路，创造性地开展工作。

本书力求从理论与实际科研工作相结合的角度向读者表明，作为一名工程师、科学家或管理人员，如果缺乏对与地表水污染相关的基础知识的认识和了解是不可能做出科学决策的。

本书在前几章论述了与地表水污染控制相关的微生物学和地表水污染控制参数知识。正如书中所述,微生物在河流自净过程中发挥着举足轻重的作用。同样,如果不了解地表水质参数及其相互关系,也就谈不上水质控制。如果缺乏对地表水的生物学知识,那么由此作出的保护河流生物的决策和措施只能是有百害而无一利。

本书后几章讨论了地表水污染的表现形式及地表水污染控制。本书所涉及的几种地表水污染形式在研究地表水污染控制时具有不可忽视的地位。由地表水污染所致的疾病蔓延已经成为全球性的问题,富营养化问题也正在严峻地考验着所有关心和从事地表水污染控制工作的人们。对于这些问题,我们不要抱有任何通过简单轻松价廉的方法而加以解决的企图,我们只能面对现实,客观地认识并逐步解决所面临的困难。酸沉降,是地表水污染的主要污染源。到目前为止,人们对酸沉降的认识还很肤浅,因此应该引起包括政府在内的所有关心地表水污染的人们的普遍重视。

本书尽可能地以非数学模式去讨论水体污染和自净作用。事实上完全依赖数学处理去解决问题有时并不可取。比如,如果我们应用一系列只有那些从事具体工作的专家才能理解的数学符号去讨论表述自净作用,那无异于将广大关心和从事地表水污染控制工作的普通人员拒之门外。

我国环保产业的迅速发展,迫切需要有一支高效负责的具有相当环保经验的立法和执法队伍,希望本书能够在这一方面起到抛砖引玉的作用。

河流水质模拟工作基本上能够为解决复杂的河流污染控制问题提供可行的技术支持,因而在近些年来,河流水质模拟工作获得了长足的进展。本书力图从历史与现实相结合的

对比分析中，为读者开拓思路。

如果地表水污染控制工作者们能够从本书中得到一点启发，并因此在地表水污染控制工作中获得突破性进展，那么，作者就不枉费这番辛劳。作者也深信，读者一定会与作者同享这份欣慰的。

本书第五章、第九章和第十章由曹凤中同志编译，第四章、第六章至第八章和第十一章由戴天有和栾怡同志编译，第一章和第十二章由田春秀同志编译，第十三章、第二章和第三章由沈晓悦、严珊琴和齐小石同志编译。

本书在编写出版过程中，田春秀同志做了许多协调工作，刘海和张辉同志参加了部分资料整理工作。中国环境科学出版社刘大澈和朱丹琪同志对本书的审查和加工做了许多工作，在此一并感谢。

本书统稿工作是由戴天有同志进行的，总审校工作由曹凤中同志完成。由于水平有限，缺点和错误在所难免，敬请读者指正。

编译者

1993年6月

目 录

第一章 地表水质参数	(1)
第一节 溶解氧	(1)
第二节 生化需氧量 (BOD)	(7)
第三节 化学氧化测试	(18)
第四节 总有机碳 (TOC)	(23)
第五节 固定氮	(24)
第六节 磷和磷酸盐	(27)
第七节 合成洗涤剂	(28)
第八节 碱度	(32)
第九节 酸度	(38)
第二章 微生物学介绍	(40)
第一节 微生物分类	(40)
第二节 藻类	(43)
第三节 原生动物	(48)
第四节 真菌 (酵母菌和霉菌)	(52)
第五节 细菌	(57)
第六节 类胸膜肺炎菌 (PPLO)	(63)
第七节 立克次氏体	(64)
第八节 病毒	(65)
第九节 污水真菌	(69)
第三章 地表水生物学	(76)
第一节 河流源头——河流中主要侵蚀区	(80)
第二节 河流河口——河流中主要沉积区	(85)
第三节 指示生物与污染	(89)

第四节	淡水鱼与水质·····	(96)
第四章	天然水水质·····	(101)
第一节	地表水中的毒物·····	(107)
第二节	水中重金属·····	(110)
第三节	水中的农药·····	(112)
第四节	水中的氮·····	(116)
第五章	脱氧、自净和复氧·····	(122)
第一节	前置湖泊——河流净化湖·····	(133)
第二节	水质模型·····	(137)
第三节	斯特里特-弗尔普斯模式·····	(140)
第四节	硝化作用·····	(141)
第五节	复氧作用·····	(144)
第六节	风和雨对水体表面曝气的影响·····	(150)
第七节	堰的复氧作用·····	(158)
第六章	水和疾病·····	(162)
第一节	水传染及水洗疾病·····	(165)
第二节	水基疾病·····	(171)
第三节	与水相关的昆虫媒介疾病·····	(175)
第四节	污水厂排出物中的致病生物·····	(177)
第五节	粪便污染的细菌指示剂·····	(184)
第六节	细菌指示剂的应用·····	(190)
第七章	油污染·····	(195)
第一节	油对地表水的影响·····	(197)
第二节	油的鉴别·····	(200)
第三节	预防溢油·····	(203)
第四节	溢油的清除·····	(208)
第五节	溢油事故应急措施·····	(222)
第八章	温度效应和热污染·····	(224)
第一节	地表水体的自然水温·····	(225)

第二节	温度对水生生物的影响	(227)
第三节	温度与鱼	(231)
第九章	富营养化	(235)
第一节	湖泊营养状态分类	(235)
第二节	富营养化的危害	(236)
第三节	生长条件与限制因子	(239)
第四节	富营养化预测模型	(242)
第五节	富营养化的控制	(245)
第十章	酸沉降及其对地表水的影响	(253)
第十一章	暴雨污水排放和城市地表水径流	(270)
第一节	合流制与分流制排水系统	(272)
第二节	合流制暴雨污水排放	(276)
第三节	暴雨污水溢流系统的设计和运行	(280)
第四节	城区暴雨雨水径流	(286)
第十二章	地表水污染控制管理机构	(293)
第十三章	河流水质模拟	(313)
第一节	引言	(313)
第二节	历史与背景	(316)
第三节	化学动力学	(319)
第四节	水质标准	(325)
第五节	质量平衡误差	(329)
第六节	联合分布法	(330)
第七节	质量平衡误差的影响	(331)
第八节	集水模型	(332)
第九节	计算结构	(333)
第十节	采样误差	(335)
第十一节	使用集水模型	(337)
第十二节	标定	(338)
第十三节	结论	(340)
参考文献		(342)

第一章 地表水质参数

地表水质参数的释义很大程度上依赖于我们对“水污染”所取的定义。对于“水污染”，现在存在着几种不同的见解。一般认为水污染包括致病微生物污染、油污染、超量固体悬浮物污染、酸污染、有毒重金属盐类和某些合成化合物（例如合成洗涤剂）的存在，另外也包括生物可降解的有机物质的污染。通常情况下，这些物质通过生活污水和工业废水的排放而进入地表水体中，并导致承受水体的溶解氧水平急剧下降，这种污染通常被认为是最为普遍的也是最重要的地表水污染形式。

本书不是一本水质监测分析技术的教科书，不可能详尽地罗列所有的地表水质参数，仅就地表水污染控制有关的水质参数作一概括性的介绍。从这一角度出发，本书将把有机物污染参数与反映水体总体水质以及用来确定水体污染形式的物理、化学参数放在一起进行讨论。由于水中溶解氧对水生生物起着生死攸关的作用，下面将首先讨论关于水中溶解氧的水质参数，随后讨论关于满足有机物生物降解所引起的溶解氧需求增高的相关参数。

第一节 溶解氧

水中溶解氧的存在对水体中生物至关重要，鱼和其它水生生物必须依赖溶解氧进行呼吸，需氧微生物亦依赖溶解氧

以分解水中生物可降解的有机物质使其稳定化。另外，溶解在水中的生物体外物质对鱼和其它水生生物的毒性也与水中溶解氧水平有着密切的联系。溶解氧水平与绝大多数其它污染参数相区别的一个重要特点是，它不作为衡量污染排放对承受河流的污染能力的参数。

一般来讲，地表水中的溶解氧来源于大气。空气是一种氮气、氧气的混合物，按体积比，其中氧气约占21%，氮气不到80%。氮气和氧气都难溶于水，而氮气比氧更难溶解于水。由于这两种气体都不与水作用，因此，它们溶解在水中的气体质量取决于它们在水中的溶解度和它们的分压。当空气溶解在水中时，溶解在水中的空气混合物中，氧气质量所占的比例约是38%，这个值约是氧气在大气中体积比的2倍。尽管如此，进入水中的溶解氧的量仍然是微不足道的，即使在最适合的条件下，也很难测试到高于8~10mg/L的溶解氧浓度值。水中溶解氧浓度值不是固定不变的，它随大气压增高而增高，随水体盐度和温度的增加而降低。

当水体盐度在正常淡水盐度值以下时，水体盐度对溶解氧水平的影响很小；当水体盐度从淡水盐度始继续增大时，水中溶解氧水平随之迅速降低；当盐度达到35000mg/L的海水盐度值时，水中溶解氧饱和值约是淡水时的80%。在一般的大气条件下，水中溶解氧浓度随大气压的变化而稍有不同。当大气压变化明显时，水中溶解氧浓度将依照下式发生明显变化：

$$C_s(x) = C_s(\text{atm}) \frac{P(x)}{P(\text{atm})}$$

式中， $C_s(\text{atm})$ 是在标准大气压 $P(\text{atm})$ ①下，水中溶解氧

①1atm=101325Pa

饱和值, $C_s(x)$ 是在实际大气压 $P(x)$ 时水中溶解氧饱和值。水中溶解氧对水体温度的变化比较敏感。当温度升高时, 溶解水平降低。空气饱和时盐度为 100mg/L 的水体在 0℃ 时约含 14.0mg/L 的溶解氧; 在 10℃ 时溶解氧含量降低到 11.0 mg/L; 在 20℃ 时为 9.0mg/L; 当温度升至 35℃ 时, 溶解氧水平只有 7.0mg/L。正是这个微小值的溶解氧才使正常河流中的水生生物得以生存。然而当河流受到有机物的污染后, 需氧微生物在分解有机物的过程中, 轻而易举地将水中溶解氧消耗殆尽。水中微生物的代谢活性随着水体温度的升高而增加, 因而当水体温度升高时, 常常是溶解氧水平最低的河流水体具有最高的溶解氧需求。幸运的是, 随水体温度的升高, 大气中的氧气溶解进入水中的速度也相应加快, 这在某种程度上补偿了热水的脱氧。

根据“双膜理论”, 气态氧溶解进入水中是一个分步进行的传质过程。气态氧首先穿过空气-水表面气相层的薄薄的气膜, 然后再穿过空气-水表面液相层的薄薄的水膜, 最后分散在水中形成稀溶液。在静水条件下, 最后一步, 即气态氧分散进入水中形成稀溶液, 是最慢的一步, 因而这一步也是速度决定步骤。

刘易斯和惠特曼 1924 年提出, 气态氧穿过空气-水表面的气膜和水膜的过程服从菲克(Fick) 第一定律:

$$q = AK_L(C_s - C) \quad (1-1)$$

式中, q 是气态氧穿过气-水表面膜的传质速度 (MT^{-1}); A 是接触界面的表面积 (L^2); C_s 是在占优势的水温、压力和盐度情况下, 大气氧在水中的饱和浓度 (ML^{-3}); C 是在任何条件下, 实际溶解氧浓度; K_L 是表层氧传递因子, 有时称作液膜因子 (LT^{-1}), K_L 被认为是水表面下紊流层的作用。

如果我们所研究的氧气借以分散的“水柱”能够充分混和，在不同的深度处，溶解氧的浓度都相同，那么，导致复氧的溶解氧的富集速度可从下式求出：

$$V \frac{dC}{dt} = AK_L(C_s - C) \quad (1-2)$$

式中， V 是被考查水柱的体积。根据式(1-2)，复氧的速度为：

$$\frac{dC}{dt} = K_L \frac{A}{V} (C_s - C) \quad (1-3)$$

在通常情况下，很难准确测知 A 和 V 的值，因此可将式(1-3)进一步改写为，

$$\frac{dC}{dt} = K'_1 (C_s - C) \quad (1-4)$$

式中， K'_1 是复氧因子 (T^{-1})，上式写成积分式为，

$$\ln \left(\frac{C_s - C_B(0)}{C_s - C_B(t)} \right) = K'_1 t \quad (1-5)$$

或，
$$\lg \left(\frac{C_s - C_B(0)}{C_s - C_B(t)} \right) = K_2 t \quad (1-6)$$

式中， $K_2 = K'_1 / 2.303$ ，复氧因子 K_2 在文献报道中更为常见。复氧因子 K_2 是温度的函数：

$$K_2(T^\circ\text{C}) = K_2(20^\circ\text{C}) \times 1.424^{T-20} \quad (1-7)$$

因此，尽管随着温度的升高，水体所能容纳的溶解量明显降低，但水体的复氧速度同时也在一定的程度上有所提高。

由于氧气在水中的溶解度与氧气的分压有直接的关系，因此如果以纯氧代替空气，那么在相同的压力下，纯氧溶解于水后，水体所获得的溶解氧会有明显的增高。在通常大气压力条件下，空气对水体的溶解氧的贡献为8~10mg/L，而

纯氧则可能使水体溶解氧水平达到 40mg/L 。有时，活性污泥处理过程会产生一定量的高纯氧；另外，在自然条件下，水体中的藻类和水生植物经自然光照作用也会产生光合氧。这些水中的高纯氧有利于水体的复氧作用。藻类和水生植物的光合作用是一种普遍现象，在那些光照充裕的温暖水域中，这种光合作用具有特殊的意义。在这些水域可以测试到的最高溶解氧含量，比只以空气为唯一氧源的水域更高。这个高于普通水域的溶解氧被称作超饱和溶解氧，人们通常以在相同的温度、盐度和压力条件下，在普通饱和溶解氧值中所占的百分比形式来测量和表示超饱和溶解氧。正常条件下，在 10°C ，一般水体饱和溶解氧浓度为 11.0mg/L ，超饱和溶解氧也可达 100% ，总溶解氧可达 22.0mg/L 。遗憾的是，正如在后文将要叙述的那样，水体中光合作用亦可带来明显的反作用。

水体中溶解氧含量传统上都利用温克勒 (Winkler) 测试法或修正的温克勒测试法进行测试。在目前，由于温克勒技术不能适应野外测试，也不能满足原位连续监测的要求，因此人们更多地采用电极体系测试。

温克勒测试法主要是应用碘化钾的碱性溶液的碘量法。首先在待测水样中加入二价锰盐（如硫酸锰）的溶液，然后再加入苛性碘化钾溶液，于是锰盐便转化为氢氧化锰 $[\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 的絮状沉淀物分散在水中，这种新生成的氢氧化锰很快地被水中的溶解氧定量地氧化成高价锰的氢氧化物 $[\text{Mn}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 。由于碘离子 (I^-) 在酸性溶液中易被氧化成碘 (I_2)，因此，在以上混合液中加入浓硫酸后，高价锰沉淀物立即溶解，产生的四价锰离子 (Mn^{4+}) 即与碘离子 (I^-) 发生作用，生成游离碘，而 Mn^{4+} 亦转化为 Mn^{2+} 。

生的碘 (I_2) 再以硫代硫酸钠标准溶液进行滴定。这样便可求出待测水样中溶解氧的含量。

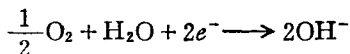
整个测试过程分为三步。第一步，在待测水样中加入锰盐（硫酸锰 $MnSO_4$ ）溶液和含有碘化钾的苛性钠溶液，使水样中的溶解氧得以“固定”，由于溶解氧的氧化作用，新生成的氢氧化锰 $[Mn(OH)_2]$ 沉淀由初始的纯白色逐渐转化成深棕色的四价氢氧化锰 $[Mn(OH)_4]$ 沉淀。第二步，在反应体系中加入浓硫酸进行酸化，使 I_2 定量析出。最后，取100ml 以上含碘的混合液，以硫代硫酸钠标准溶液进行滴定。

水样中各种干扰物质的存在，可直接影响测试结果的准确性。亚硝酸盐可从碘化物溶液中释放出碘 (I_2)，同时可催化大气氧对溶液中碘化物的氧化，产生正干扰。三价铁盐 (Fe^{3+}) 可将碘化物氧化成碘 (I_2)，亦产生正干扰。还原性有机物、二价铁盐 (Fe^{2+}) 均可消耗测试体系酸化后产生的碘，而产生负干扰。

水样中存在亚硝酸盐 (NO_2^-) 时，可以在苛性碘化钾溶液中加入叠氮化钠消除干扰，叠氮化钠可有效地破坏亚硝酸盐。水样中存在有易被氧化的有机物或二价铁盐时，可在溶解氧“固定”以前，在水样中加入高锰酸钾溶液消除干扰，过量的高锰酸钾可用少量草酸钾去除。三价铁盐的干扰，可以用85%的磷酸代替浓硫酸进行酸化而加以消除。如果水样中存在有大量的二价铁盐和易被氧化的有机物质时，用膜电极法更为适合。

近年来，膜电极法越来越受到人们的青睐。膜电极法用于有色水样和富有机物的水样显示出特殊的优越性，膜电极法还可用于现场测定和连续监测。对污水处理厂，膜电极法也有很广的应用前景。许多实验室用膜电极法代替温克勒法

进行生化需氧量测定中的溶解氧的测定。膜电极系统由两个与电解质溶液相接触的固体电极和选择性薄膜组成。薄膜一般是由聚乙烯或碳氟化物制成，能够阻止水和电解质溶液通过，而溶解的气态氧和其它气体分子可以通过。膜还可以保护电极，防止水样中的不纯物对电极的中毒作用。透过膜的氧气分子在阴极上被还原：



产生微弱的扩散电流，其大小在一定温度下和水样溶解氧含量成正比。产生的氢氧根离子与阳极表面的金属作用。尽管薄膜能够允许多种气体分子通过，但其它气体分子很难在阴极上发生去极化作用。水样中含有硫化氢时，可降低测试灵敏度，水样中含有氯、二氧化硫、碘、溴的气体或蒸气，可能干扰测定，这时需要经常更换薄膜或校准电极。

膜电极法对温度显示出高度的敏感性，这在很大程度上归于膜的穿透力对温度的敏感性。一般应用热敏电阻可完成温度补偿，但这种补偿作用在通常的温度范围内不够准确。在严格的测试中，最好应用热敏探针并应经常校准。另外，电极的灵敏度与待测水样的离子强度也有一定的关系，这一点在沿海水体的调查中应予以特别的注意。

第二节 生化需氧量(BOD)

在很长时期内，生化需氧量被认为是衡量地表水质和水污染控制的基本参数。正因为如此，尽管存在许多不便之处，BOD测试仍在应用。事实上，BOD在某种程度上，代表了水体中有机物质的生物降解作用对氧的需求，因此BOD

仍不失为评价地表水质、估测承受河流（或称纳污河流）的纳污能力和废水处理厂承载力中应用最为广泛的参数之一。

生化需氧量的概念最初是由杜普勒（Dupre）于1884年提出的。他在调查了受到污染的河流水样后，指出，河流水样中溶解氧的减少是由于水中微生物的代谢作用引起的。之后，英国皇家污水处理委员会证实了河流污染与溶解氧含量之间的关系，并于1912年提出了在65°F下测试五日生化需氧量（BOD₅）的概念。最后，美国公共卫生协会标准方法委员会于1936年将培养温度调整到生物更为敏感的20℃，并且规定了测试步骤，其绝大部分至今仍被认可。

生化需氧量是指在规定的条件下，需氧微生物通过代谢作用，在分解水中的生物可降解的复合物、不稳定的污染物的生物化学过程中所消耗的溶解氧的量。污水和其它废水中的蛋白质、碳水化合物、脂等物质作为需氧微生物（实际上绝大多数为细菌）的代谢基质。这些物质经过微生物的代谢氧化后，转变成为一系列稳定的、结构简单的无机化合物，如二氧化碳、水、硫酸盐、磷酸盐和氨等。与此同时，需氧微生物亦获得了丰厚的新鲜原生质以构成其细胞（图1-1）。BOD本身是一个经验参数，必须在严格一致的测试条件下，才能比较它们的重现性和可比性。测试条件的任何偏差都将导致极不稳定的测试结果。

如果将污水水样置于20℃下培养，测试初始水样的溶解氧含量后，每日测试水样的溶解氧含量。水样培养后每日溶解氧量与初始溶解氧量之差即为每日生化需氧量值。根据测试结果，绘出每日生化需氧量与培养时间的关系曲线。可以发现，每日生化需氧量在培养的第20天后达到最大值并基本保持平稳（图1-2）。很显然，长达3周的测试时间在常规的