

声明

本电子书由中国农业出版社数字出版，相关权利归中国农业出版社拥有。读者、著作权人和（或）依法可以行使著作权的权利人如有疑问，请与中国农业出版社联系：

地址：北京市朝阳区麦子店街 1 8 号楼

邮编：100026

电话：010-64194921 010-65005894

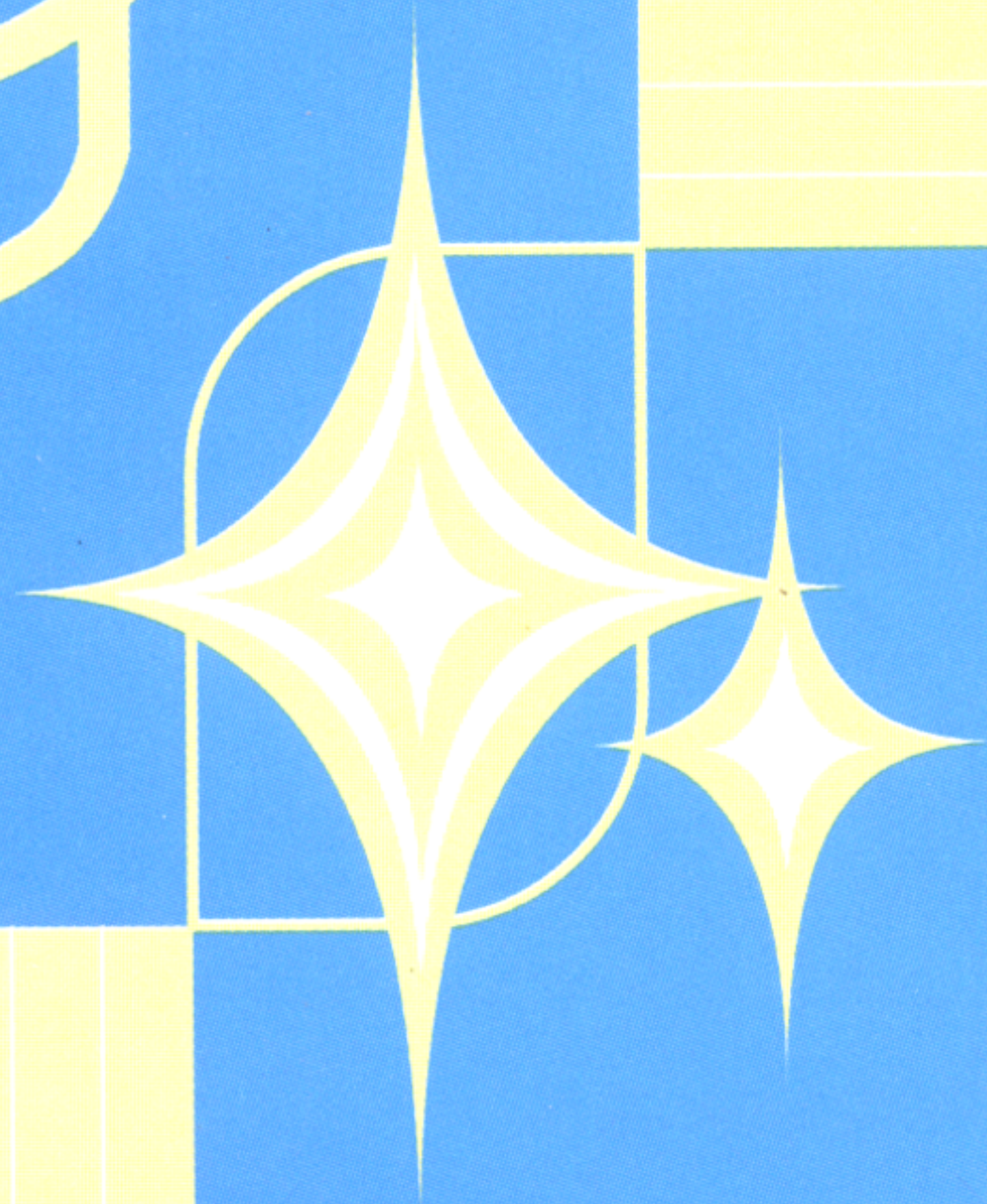
E-mail: lishanzhao@sina.com

中国农业出版社



全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教材指导委员会审定



水 化 学

● 陈佳荣 主编

● 淡水渔业、海水养殖、水生生物学专业用

中国农业出版社

内 容 简 介

本书根据高等农业院校淡水渔业、海水养殖和水生生物专业的教学基本要求,全面系统地阐述了天然水(包括江河、湖泊、水库、池塘和海洋)的化学组成、时空分布变化规律及其与环境条件(尤其是水生生物)之间的关系;阐述了各类主要污染物在水环境中的迁移转化机理;把淡水与海水化学有机地联系起来,突出其在水产生物关系中所具有的实践性和应用性特点。既注意一定的水化学理论深度,又突出了渔业水质化学调控技术的鲜明实践性。注意吸收和反映近20年来国内外学者有关水化学及水质管理学的新近研究成果。

本书可作为高等院校有关专业的教学用书,也可作为主攻渔业水质管理学方向的研究生及从事水产生物增养殖科技工作者的参考用书。

序

水化学是应用化学的基础理论和基本研究方法,探讨天然水环境(江、河、湖、海)中水体的化学组成、分布变化、各化学和生物化学的迁移转化等诸过程,及其与水文、生物、气象和地质等诸环境条件之间关系的一门交叉学科,并正在形成它自己独特的理论体系和研究方法。1971年美国哈佛大学的 Stumm 同加州工程学院的 Morgan 合著出版了“*Aquatic Chemistry*”一书,该书第Ⅱ版于1981年出版,它侧重天然水体中的各种化学平衡问题。但与水生生物资源紧密结合的,为我国高等农业院校的海水养殖、淡水渔业和水生生物学诸专业本科生迫切需要的水化学教材,尚未见问世。

陈佳荣副教授受农业部高等农业院校教材指导委员会的委托,在他20余年教学经验的基础上同其他三位编者编写了这本统编教材《水化学》,本书把海水和淡水有机地联系起来,比较全面系统地介绍了天然水的理化性质、基本化学特征、生物化学过程、环境污染及其生物效应、渔业水质管理与调控等。它兼具海水和淡水养殖水化学之长,是一本理论性和实践性较强的有特色的教科书。本书立论严谨、内容丰富、条理性逻辑性较强、文字简洁流畅,能反映新科技在养殖化学中的应用,做到了教材的科学性、系统性和先进性。每章结尾所附的习题和思考题,富有启发性,有助于引导学生深入钻研和牢固掌握本课程的基础理论知识。此外,本教材配套有《水化学实验指导》一书,将使学生在水化学研究方法和实验技术方面得到较全面的严格的教育和训练。

这本《水化学》教材的问世,将使有关专业的学生和从事这方面工作的干部和技术人员得到教益,并为我国水产界人材的培养和事业的发展做出贡献,这是值得我们高兴的。

厦门大学教授 吴瑜端

1993年11月于厦门

前 言

本教材是由全国高等农业院校教材指导委员会组织编写的，作为高等农业院校淡水渔业、海水养殖和水生生物专业（本科）“水化学”课程的教学用书。

半个世纪以来，国内外水化学领域的调查（监测）与研究工作的都十分活跃。作为一门新兴学科，水化学正在迅速地成为一门具有独特的理论体系和基本研究方法的学科。但“水化学”作为高等院校有关水产生物方面各类专业的共同专业基础课，迄今未见全国通用的基本教科书。本书编者试图将几十年来在“水化学”教学中的经验、科研成果，以及所积累的有关教学参考资料加以系统化并编成此书，以期满足上述各类专业的教学需要。

本教材在内容上着力于反映“水化学”的科学性、系统性、先进性以及在水产生物增养殖中所具有的实践性等特点。注意吸收和反映近20年来（尤其是国内学者）在水化学及渔业水质学等有关问题上新近的研究成果，把淡水与海水有机地联系起来，构成一个新的内容体系。

作为一本教材，本书以阐明有关基本原理为主。为使初学者获得较全面的、必备的基本理论知识，在第二章首先介绍了水分子的组成、结构、特性和液态水的结构与异常特性，进而系统讨论了作为电解质溶液的天然水（尤其是与水生生物活动相关）的一系列物理化学性质；第三、四章综合了与水生生物活动有密切关系的水化学基本特征，以及影响这些特征的主要化学过程。其中第四章在理论上作了适度的深化，以期使学生能够从理论上进一步理解第三章所介绍的基本水化学特征规律，同时也为后四章各类具体水域的水化学特征规律、污染化学及渔业水质调控技术的学习打下必要的理论基础；鉴于淡、海水化学虽然具有许多共同的规律和内在的必然联系，但淡水水域与海洋毕竟是两种在环境条件及水质因素方面有着显著差异的自然体系。因此，在第五、六章对它们的不同水化学特征规律分别作介绍，第七、八章从水化学的角度对在渔业上有重要实践意义的污染问题及水质调控问题作系统和深入的讨论。全书力求内容新颖，条理清晰，深入浅出，通俗易懂。

1991年冬编者接受编写任务之后，主编即分别与参编们讨论和修订编写大纲，进行分工编写。1992年秋主编着手对参编的书稿进行初审和统稿，1993年夏初完成了本书初稿，并打印成讲义，供厦门水产学院淡水渔业、海水养殖专业试用，同时寄送大连水产学院雷衍之、何志辉教授审阅。1993年8月下旬主编赴大连征求审稿意见，并就初稿中有关问题与主、参审作了深入的研讨。在审稿过程中，主、参审对初稿作了认真、仔细的审阅，提出了十分中肯的修改意见。之后，主编根据审稿意见，对初稿作了较大幅度的修改和精简，在某些内容上也作了适当的补充，使本书的质量有较大的提高。

本书编写分工如下：

陈佳荣：第一、二、三、八章；

臧维玲：第四、六章；

金送笛：第五章；

吴友义：第七章。

本书在编写过程承蒙大连水产学院养殖系雷衍之、何志辉教授的审阅，厦门大学海洋系吴瑜端教授为本书撰写了序言，并提出了许多宝贵修改意见，谨在此表示衷心的感谢。

由于水平有限、编写时间紧迫，书中缺点、错误在所难免，殷盼读者给予批评指正。

编 者

1993年12月于厦门

目 录

序

前言

第一章 绪论	1
第一节 天然水体与水化学	1
一、天然水体及水质的概念	1
二、水化学及本门课程的性质与任务	4
第二节 水化学与水生生物的关系	5
一、天然水体是复杂的自然体系	5
二、水化学与水生生物的关系	9
第三节 水质指标及其检测系统	11
一、水质主要理化指标	11
二、我国当前沿用的主要水质理化指标及测试系统	14
第二章 天然水的主要理化特性	16
第一节 水分子的组成、结构和特性	16
一、水的同位素组成	16
二、水分子的结构	17
三、水分子的缔合	17
第二节 冰和液态水的结构及其异常特性	18
一、冰的结构	18
二、液态水的结构	19
三、水的异常特性及其与结构的关系	21
第三节 天然水的主要理化性质	22
一、天然水的含盐量及海水盐度概念	23
二、天然水体的光学特性	24
三、天然水的依数性质	26
四、天然水的电导率	28
五、电解质水溶液中的离子	30
六、离子活度和离子强度	32
第三章 天然水基本水化学特征概论	38
第一节 天然水中的主要离子成分	38
一、天然水中主要离子成分的溶存形式	38
二、控制天然水体主要离子成分动态的因素	40
三、天然水主要离子成分的生态学意义	42
四、天然水按主要离子总量和成分的分类	44
第二节 天然水的 pH 值与总酸度	46

一、天然水的 pH 值及总酸度的概念	46
二、影响及控制天然水 pH 值的因素	47
三、水体 pH 变化对水质和水生生物的影响	50
第三节 天然水中的溶解氧	51
一、氧气在水中的溶解度及饱和度概念	51
二、水体—空气界面氧气的交换速率	54
三、决定天然水中溶解氧分布变化的基本因素	57
四、天然水中溶解氧的生态学意义	58
第四节 天然水中的二氧化碳平衡体系	63
一、天然水的碱度及其生态学意义	64
二、封闭体系水体的二氧化碳平衡	66
三、敞开体系水体的二氧化碳平衡	72
第五节 天然水体中有机碳及氮、磷的循环	74
一、有机碳的循环	75
二、氮的循环	76
三、磷的循环	79
第四章 天然水中与水生生物相关的主要化学过程	85
第一节 溶解与沉淀反应	85
一、天然水中的溶解与沉淀作用	85
二、碳酸盐的溶解与沉淀	88
三、磷酸盐的溶解与沉淀	92
第二节 天然水中的酸—碱反应	95
一、天然水中的酸—碱作用	95
二、在酸碱作用中若干容量因素概念	97
第三节 天然水中的氧化还原反应	98
一、电子活度、pE、 E_h 及其与平衡常数的关系	98
二、天然水中的 O_2/H_2O 电对	100
三、有机物被 SO_4^{2-} 氧化	102
四、硫化物的氧化作用	103
第四节 天然水中的配位化学反应	104
一、水环境中的无机配位体对重金属的络合作用	104
二、水环境中的有机配位体对重金属的络合作用	107
第五节 天然水中的生物化学反应	110
一、藻类吸收利用营养元素的生物化学过程	111
二、耗氧有机物的生物化学降解过程	117
第六节 天然水中界面上的物理化学过程	120
一、水环境中的胶体及其吸附作用	120
二、胶体的絮凝作用及其与水生生物的关系	124
三、气—液界面吸附	126
第五章 内陆各类天然水体与大气降水的水化学	132
第一节 河水化学	132

一、河水溶质平衡模式 132

二、河水的主要离子成分 133

三、河水的营养元素 137

四、河流的溶解气体和 pH 值 139

五、河水中的有机物 140

第二节 湖水化学 140

一、湖水溶质平衡模式及湖型划分 140

二、湖水的主要离子成分 142

三、湖水的营养元素 143

四、湖水的溶解气体和 pH 值 144

五、湖水中有机物质 146

第三节 潜水（浅层地下水）化学 147

一、概述 147

二、潜水的化学特征 148

三、溶解气体 149

四、地下水中其他微量成分 150

五、我国潜水化学基本特征 151

第四节 大气降水化学 153

一、大气降水的化学组成 153

二、大气降水化学成分分布变化 155

三、大气降水的酸度——酸雨问题 156

第五节 池塘水化学 158

一、溶解氧 159

二、CO₂ 及其他溶解气体 162

三、离子总量和无机营养盐 162

第六章 海水化学 165

第一节 海洋环境基本特征概述 165

一、海洋的水文动力特征 165

二、海水环境化学特征 166

三、海洋沉积物化学特征 167

四、海洋生物化学特征 168

第二节 海水化学组成特征 169

一、海水主要成分的恒定性规则 169

二、海水的 pH 值及其缓冲容量 170

三、海水中的溶解气体 173

四、海水中氮、磷、硅及其他微量营养元素 177

第三节 中国各海区的基本水化学特征 181

一、中国各海区的盐度 182

二、中国海的营养盐 183

三、中国海海水的 pH 值 186

四、中国海的溶解氧 186

第七章 水环境污染及其生态效应 190

第一节 水污染概述	190
一、污染源	190
二、水污染类型	192
三、水体自然净化作用	195
第二节 水环境中的有机物污染	196
一、耗氧有机物污染和富营养化	196
二、合成有机化合物污染	199
三、石油污染	200
四、酚类污染	200
第三节 水环境中的无机物污染	201
一、重金属与类金属污染	201
二、非金属污染物	205
第四节 污染物在水环境中的迁移与转化	206
一、稀释与扩散	207
二、化学降解与转化	210
三、污染物在水—固两相间的迁移	214
四、污染物在水—生物相间的迁移	215
第五节 水环境沉积物污染特征	217
一、耗氧有机物污染及沉积物的氧化还原状态	217
二、沉积物中重金属的污染特征	218
三、沉积物的合成有机物污染	219
四、沉积物中污染物质的释放	220
第八章 渔业水质化学管理与调控技术	222
第一节 概述	222
一、渔业水质管理与调控的重要性	222
二、施肥与投饵的成本效益	223
三、人工养殖水环境在结构与功能上的特征	223
第二节 施肥与水质的关系	224
一、无机肥料	224
二、有机肥料	229
第三节 溶解氧的预测	229
一、夜间水体对溶解氧的各种需求	229
二、夜间水体溶解氧含量的预测	232
三、泛池与水质	234
第四节 投饵与水质的关系	236
一、从饵料系数估算水体中氮、磷的输入量	236
二、投饵养殖水体水质的变化	236
第五节 底质的调控	237
一、底质（土壤与淤泥）与水质的关系	237
二、底泥的可交换酸性及石灰的调控作用	238
三、盐碱地池塘底质的调控	243
第六节 渔业水体中有害物质的去除	243

一、硫化氢、氨和磷酸盐的去除 243

二、铁及其他重金属的去除 246

三、正己烷萃取物的去除 250

第七节 水质的其他各种化学药剂处理 250

一、高锰酸钾 (KMnO₄) 251

二、过氧化氢 (H₂O₂) 252

三、凝聚剂 (浊度的控制) 252

四、鱼藤酮 (C₂₃H₂₂O₆) 254

五、除藻 (草) 剂 254

六、其他若干水质处理药剂 256

附录 259

附表 1 海水水质标准 (GB3097-82) 259

附表 2 渔业水质标准 (GB11607-89) 260

附表 3 天然水中主要无机离子之间离子缔合的稳定常数 261

附表 4 淡水中无机缔合物的浓度 (-logM) 261

附表 5 海水的化学模式 262

附表 6 海水中硼酸第一表观解离常数 263

附表 7 水和 (人工) 海水中 CO₂ 的溶解度 263

附表 8 海水中碳酸的第一表观离解常数 264

附表 9 海水中碳酸的第二表观离解常数 264

附表 10 淡水体系碳酸平衡系数 a 值 265

附表 11 溶度积常数 265

附表 12 有关氧化还原过程的平衡常数 266

附表 13 全国主要湖泊水化学成分表 267

附表 14 大洋环境中某些元素的平均背景值与停留时间 268

附表 15 使每公顷池塘水的总硬度和总碱度增加至 20mg · L⁻¹ 时 CaCO₃ 的需要量 269

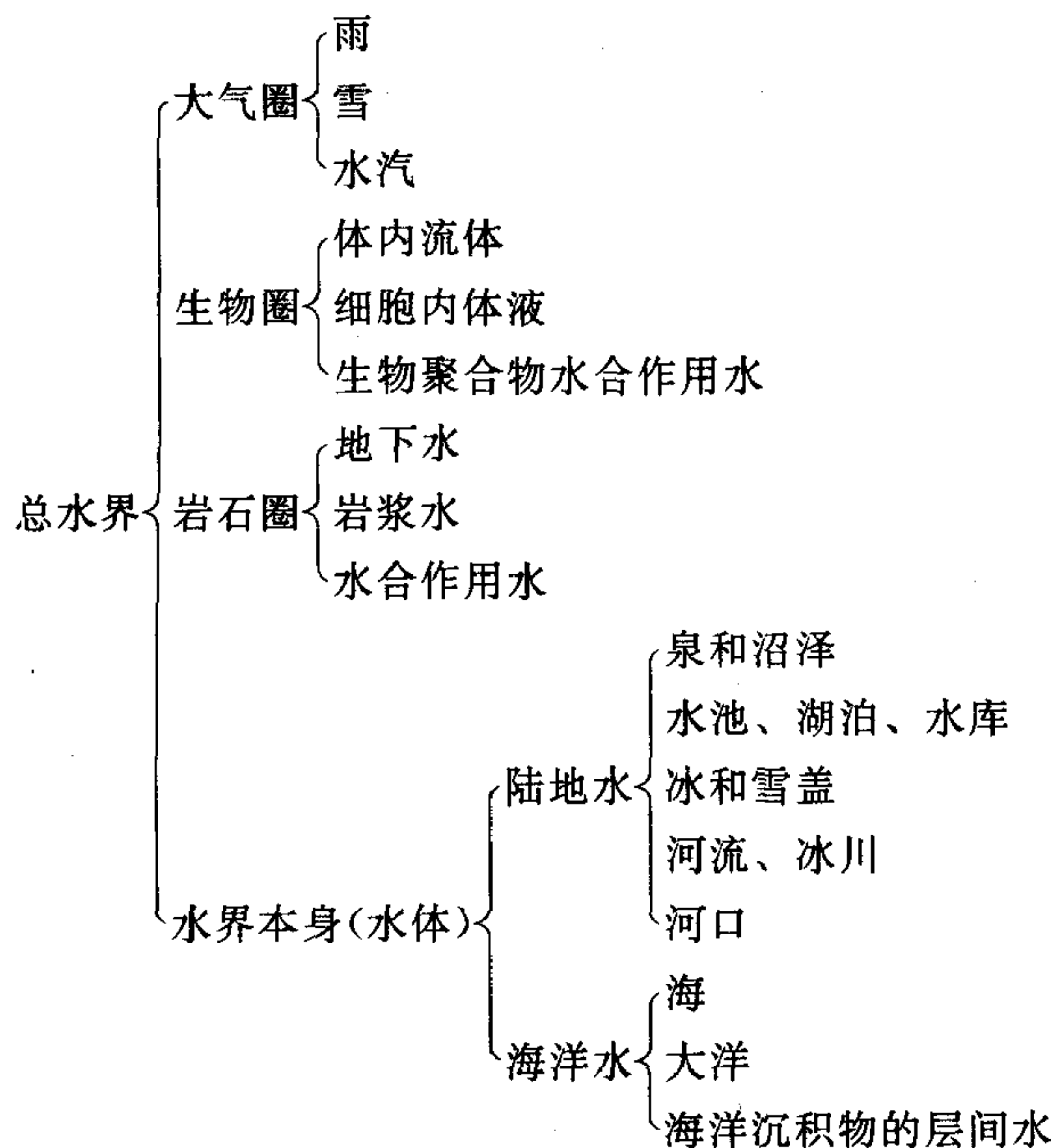
主要参考文献 270

第一章 绪 论

第一节 天然水体与水化学

一、天然水体及水质的概念

(一) 天然水体及其分类 水是地球表面上分布最广的物质，也是地球上一切生物赖以生存的重要物质。天然水体是地球上总水界的重要组成部分。总水界的主要构成如下：



水体是河流、湖泊、沼泽、水库、池塘、地下水，海洋等的总称。从水环境学的角度看，水体的含义绝非单指水而言，而是把水体作为包括水中悬浮物、溶解性物质、水生生物、底泥等在内的一个完整的自然综合体。因为水体内部各类物质的变化与它们在水、底泥及水生生物之间的分布和转化有关。例如重金属污染物易被悬浮物吸附而沉降于水底，若仅仅着眼于水，似乎其含量不高而未受污染。但从水体整体而言，则可能受到较大污染，而且该水体沉积物可能成为具有长期性的次生污染源。

水体可按类型或区域而加以划分。按类型可分为海洋水体和陆地水体，陆地水体又可分为地表水体（河流、湖泊、池塘等）和地下水体。按区域划分水体，是指某一具体的被水覆盖的地段而言，如太湖、洞庭湖、鄱阳湖是三个区域的不同水体，但按陆地水类型划分它们皆属湖泊；又如长江、黄河、珠江则分属 3 个流域的 3 条水系，但它们同属于陆地水体中的地表水体河流。

不同类型的天然水体在地球上的分布是很不均匀的。据估计，地球约 3/4 的面积被水覆盖着，其中海洋约占地球总面积的 70.8%，海洋体积约占总水体积的 97% 以上（平均深度 3800m）；陆地水（包括河流、冰川、湖泊、池水及地下水）相对要少得多，仅占水总体积的 2.8%，而其中有 3/4 以固体形态存在于冰盖和冰川中。地球上水量的分布见表 1-1。

我国陆地水资源较丰富，水体总量约 2.7 万亿 m³，其中地表径流量约 2.6 万亿 m³，约占全球陆地径流量的 5.5%。地表径流在地区上的分布很不均匀，如长江流域约占全国总径流量的 37%，黄河流域约占全国总径流量的 2%，华北地区的海河、滦河径流量仅占 1%；位于东部的 外流流域面积为全国面积的 64%，而东部的径流量占全国径流量的 96%；内陆河流流域面积占全国的 36%，而内陆河流水资源仅占全国的 4%。从表 1-2 可以看出，我国东部、南部地区水资源丰富，而西部、北部地区水资源较为缺乏。

表 1-1 地球水供应和预估计
(“Industrial Pollution”, Van Nostrand, 1974)

水 项	体积 (×10 ³ km ³)	占总水量百分比 (%)
陆地水		
淡水湖	125	0.009
盐湖和内陆湖	104	0.008
河流（平均瞬息体积）	1.25	0.0001
土壤水和渗流水	67	0.005
深达 4000m 的地下水	8350	0.61
冰帽和冰川	29000	2.14
陆地水总数（取整数）	37000	2.8
大气	13	0.001
世界海洋	1320000	97.3
以上各项总和	1357000	100
年挥发量 ^①		
海洋挥发	350	0.026
陆地挥发	70	0.005
总数	420	0.031
年降水量		
地球海洋	320	0.024
陆地面积	100	0.007
总数	420	0.031
由河流、冰帽每年流入海洋量	38	0.003
地下水补入海洋量	1.6	0.001
总数	39.6	0.004

① 挥(蒸)发量是参与每年水文循环总水量的度量。估计约等于地表径流量的 5%。

表 1-2 全国各片水资源总量分布表
(水体污染与防治编写组,《水体污染与防治》1984)

分片名称	水资源总量 (×10 ⁸ m ³)
黑龙江流域片	1389
辽河流域片	581
海、滦河流域片	406
黄河流域片	762
长江流域片	1024
淮河流域片	9600
珠江流域片	4739
浙闽台诸河片	2714
西南诸河片	4684
内陆诸河片	1207
全 国	27106

地球上各部分的水都处在不停的交换运动和往复循环的状态。在太阳光的照射下,地表广大的水面,地表植物蒸发出来的水汽,上升到空气中遇冷凝结,并以雨、雪、冰、雹等形式降落至地面和海洋。降水一部分通过土壤渗入并储存于地下形成地下水;另一部分形成地表径流从高处流向低处形成江河湖泊,最后汇入海洋。同时,地表水经水面蒸发又进入大气圈中。上述过程往复循环,永无终止,这种现象称为自然界的水循环,通过循环保持着地球上水量的平衡。

(二) 水质的概念 由于水是一种良好的溶剂,在水的自然循环过程中可溶解与其接触的一切可溶性物质。因此各类天然水都是不纯净的水,其中含有各种物理的、化学的以及生物的成分。天然水中各种成分的组成和含量是不同的,从而导致水的感官性状(色、嗅、味、浑浊等)、物理化学性质(温度、电导率、氧化—还原电位、放射性等)、化学成分(各类无机物及有机物)、微型生物组成(种类,数量和形态)的状况也各不相同。通常将这些性质的综合,称为水质。简言之,水质指水及其中所存在的各类物质所共同表现出来的综合特性。

天然水体的水质受到种种因素的制约。这些因素既有自然过程(如水文、气候、地质条件的变化),也有人为因素的影响。如果由于人类的活动或自然过程中将污染物质引入水体,导致水质的恶化,从而影响水体使用价值的现象称为水体污染。一般说来,对水质造

成恶化的原因主要是人为污染。而自然过程给水体带来的物质（也包括有害物质）的含量通常构成水质的所谓自然背景值（或本底值）。例如地表径流水体中，F 和 Cd 的自然本底值分别为 $0.141\text{—}0.150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.007\text{—}0.013\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

二、水化学及本门课程的性质与任务

（一）水化学 如上所述，由于天然水体在以降水、地表水、地下水及海水等等形态进行循环的过程中，经受着人为的和自然过程的诸多因素的作用，水质将发生各种各样的变化。天然水体水质的变化不但对于水生生物，乃至其他生物的生命过程、地质地貌演变、气候的形成等等方面都有着特殊的重要作用，而且对于人类的活动（包括生活用水、工业用水、农业灌溉及渔业活动等）也有重要的影响。为了保护和改善各类天然水体水质环境，充分利用和开发水体自然资源，人们越来越重视深入研究和探索自然界中水的运动规律，以及各类水体水质特征及其变化规律。随着化学、地球化学、水文学、土壤学、海洋学及生物学等学科的发展，特别是近半个世纪以来在湖泊、河流和海洋等种水体水质的调查研究中，不断采用新技术，新方法进行多学科的综合调查研究，国内外每年都有大量的有关水质调查研究报告和论文在各类刊物上发表，其中包括涉及水质化学方面的资料文献也颇多。近二十年来，国内外已有一大批不同版本的“水化学”、“水环境化学”、“海洋环境化学”、“河口化学”、“水文化学原理”、“海水化学”以及“化学海洋学”等专著问世。一门新兴的以水体的自然环境化学为研究对象的学科业已形成，并且还处在迅速的发展之中。

“水化学”或者“水环境化学”是研究各类天然水体化学组成、分析方法，以及水体中各类物质的来源、存在形式、迁移转化过程和分布变化规律的一门学科，是环境科学的分支学科。水化学的系统理论和技术方法是通过对海洋、河口、河流、湖泊、池塘，以及地下水与大气降水中各类物质化学行为作深入系统的调查研究（包括模拟实验研究）的基础上建立起来的。富有明显的应用性学科的特点，水化学学科主要是应用化学的基本原理和方法。但它也受到其他学科，特别是地学、水文学和生物学科的影响和渗透，从而使水化学具有非常突出的多学科相互交叉和相互渗透的综合性特点。

正是由于水化学学科本身具有以上两个特点，所以从现有的有关论著中可以看出这样一种倾向，即从不同的学科或不同应用性的角度去编写的“水化学”，在其讨论的侧重点、研究对象、范围以及所涉及的任务常常各具不同的特色。化学家在编写水化学时，常常把重点放在说明影响天然水中化学物质分布、循环变化的各种化学过程。例如 W. Stumm 和 J. Morgan 所编的“Aquatic Chemistry”（1981）一书，着重从基本化学原理方面去阐述天然水中的各种化学平衡问题；V. L. Snoeyink 和 D. Jenkins 的“Water Chemistry”（1980）一书也是从化学的角度侧重讨论了天然水和受污染水体，以及给水和废水处理过程中的主要化学现象和有关化学平衡、化学动力学问题；而地学化学家所写的水化学常常把较大的注意力放在阐述天然水化学成分的形成过程，及其与环境条件（地质、岩石、土壤、生物、气候、水文等）的联系方面。例如 O. A. Алекин 的《水文化学》（1970），以及我国陈静生主编的《水环境化学》（1987）就具有鲜明的地学特色。

本书作为水产高等院校海水养殖、淡水渔业和水生生物本科专业的专业基础课程教材，则侧重从水生生物生长繁殖与水体化学环境的适应性，或者说从水环境生态学的角度，阐