

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

# 环境化学

(修订版)

 **eBOOK**  
网络资源 免费下载

## 原序

在我的书桌上，放着一叠厚厚的书稿，是由华东化工学院何燧源和金云云两位老师编写的《环境化学》。这是近年来我所看到的一本内容丰富、结构严谨，具有特色的环境科学方面的好课本。

化学是重要的基础学科，环境科学则是一门多学科交汇的综合性边缘科学。环境化学作为环境科学的一个重要分支，兼具化学学科的通性，而且比其他任何一门化学分支学科具有内容更为丰富的特点。环境化学研究的是化学物质，特别是化学污染物在环境中的迁移、转化规律、污染物的各种状态特性及其对生态环境和人类的影响。它是环境科学的基础之一。从某种意义上讲，环境科学的众多学科都离不开环境化学这一基础，因而编写一本好的环境化学教材，无论对学校教学或干部培训，都是极有意义和极富紧迫感的工作。

《环境化学》共分十章，计 40 余万字。作者在本书中充分运用了化学学科的有关理论，从总体上阐述了污染物质在环境中的来源、迁移、转化等基本内容。既体现了《环境化学》的框架，又综合地运用了有关的化学专门学科（如地球化学、生物化学、有机化学、无机化学、物理化学等）中的许多理论，加以概括和论述。另一方面，又以不同环境介质为主体，将影响环境质量的几种污染物在这些介质中的环境化学行为进行专题性的阐述，以使全书主题突出。其中水体污染物化学、大气污染物化学和土壤污染物化学三大部分，内容翔实，重点突出，符合我国当前环境科学教学和研究实际，使本书具有较明确的现实指导意义。

在《环境化学》编写指导思想，作者既注意了教科书的特点和需要，尽可能从理论上对有关基本内容进行简明的阐述，又考虑到理论与实践相结合的原则，以较大篇幅列举了一些典型污染物的治理原理和方法。作者在这方面的探索是很有意义的。我们期望有更多的教授、学者和环境保护实际工作者，结合我国环境保护工作十多年来的丰富实践，编写出更多适合我国国情的高水平的有关教科书和论著，为培养我国宏大的环境科学技术人才和管理干部，提供更多更好的精神食粮。

我们在此祝贺《环境化学》的出版，同时相信，经过进一步教学实践，本书在内容和形式等方面更臻完美，终将成为众所周知的一份好教材。

陆福宽

## 再版前言

自本书第一版（1989年）问世以来，环境化学学科又在很多方面取得了新的进展，且在环境科学理论研究和环境保护实际应用方面愈发显示其独特的作用。鉴于这种情况，我们对第一版作了较大幅度修改。在新版书中拓宽了大气环境化学等方面内容，精简了某些污染治理技术的过于详细的叙述，删去了土壤化学性质、放射性监测等章节。考虑到本书已为一些兄弟院校采纳作为有关专业教材，所以在内容深度方面基本维持原来水平，以适应本科学生学习之需。此外，通过教学我们深感加强学生独立思考能力和培养其基本计算能力的重要性，故在每章之后列出相当数量的思考题和计算题，并在附录中提供了为计算所需的基本数据表和计算题全部答案。读者还可从我们最近编写出版的“环境化学计算”一书（中国环境科学出版社1996年）中查获大多数计算题的详解过程。

与第一版相比，除增删部分内容外，全书基本框架不变，大体上仍按环境的三个主要圈层（水体、大气、土壤）依次进行阐述并在第10章中编入了有关环境放射性的内容。

本版编写时参考和引用了许多近期文献资料，因本书体例所限，不能在书中一一注明，仅在书后列出部分参考书目，以供读者查阅。本书习题由何方负责编写。陆福宽先生曾为本书初稿作序，在此番修订成书过程中又蒙赵庆祥、姚重华先生热情鼓励和支持，徐惠娟先生为本书出版作了大量工作，李宏秀等绘制了插图，在本书出版过程中还得到王吉风、张健、金锡标、童步清、董献芹、徐知音等同志的帮助，在此表示衷心感谢。

本书虽经修订，但限于编者水平，错误和不足仍在所不免，敬请读者批评指正。

编者

1996年12月于华东理工大学

## 内容简介

本书在第一版基础上作了较大幅度修改，并增加了习题分量。全书的基本框架依旧，大体上仍按环境的三个主要圈层（水体、大气、土壤）依次进行阐述。着重介绍环境化学的基本知识和原理，各主要化学污染物的环境特性及其治理和分析的技术。在最后一章还编入了有关环境放射性的最基本内容。

本书可作工科类大专院校有关专业的教材，也可供从事环境科学研究的人员和环境保护技术人员参考。

## 1 绪论

### 1.1 地球的形成及其演化

“四方上下曰宇，往古来今曰宙”，这是我国古代学者尸佼（公元前四世纪）为宇宙所下的定义，与 20 世纪爱因斯坦提出的宇宙是时间和空间统一体的观点不谋而合。可以认为，是我国学者在世界上首先提出了科学的宇宙观。

作为宇宙中极小一分子的地球，有其空间和时间上的形成和演化过程。人们对这方面的认识也有一个漫长的和递进的过程。到 18 世纪，欧洲处在剧烈的社会变革时期，工业革命高潮正在形成，生产技术的发展刺激着自然科学的进步，大量观测和实验材料的积累给自然观的革命奠定了坚实的基础。恰在其时，由德国哲学家康德和法国数学家拉普拉斯先后独立提出关于地球起源的第一个科学的天体演化理论“星云假说”。康德星云说的重要意义在于给当时占统治地位的形而上学思维观念打开了第一个缺口。这种假说认为：地球的形成是由星云状物质凝聚的结果。这种星云由尘埃和气体质点组成。原始的星云体积很大，当初曾散布在整个太阳系所占据的空间：星云中质点分布是不均匀的，有的空间较密，有的空间较疏，在引力收缩过程中，星云范围内的大部分物质向中心集结，逐渐形成了具有一定形体而且开始发光的原始太阳。与此同时，环绕在原始太阳周围的稀疏质点由于互相碰撞，向原始太阳的某一轨道面集中，而后凝聚为环绕太阳旋转的、包括地球在内的各个行星。

星云假说虽然有其科学和合理的方面，但因这种假说单纯地建立在牛顿力学基础上，不可避免地含有形而上学因素。随着科学技术的进步，人们的思想认识在不断发展，迄今提出过的太阳系演化学说已有 40 多种，有代表性的为俘获说、灾变说，星子说等。这些学说也各有其合理部分，但其中大部分是以现有的事实为基础，又提出一些任意的假说，这样的思想方法不免带有很大的片面性。

无疑，探索太阳系及地球起源的问题确实是有许多困难，因为这是遥远年代前的事，没有人目睹其事。在前人思想和学识的基础上，目前人们确实地认为，在约 46 亿年前，距太阳约 1.5 亿千米处就已存在着具有固态外壳的地球实体。地球形成初期，由于引力收缩产生能量，使这个初生天体变得非常炽热，当然谈不上有大气、海洋、花草鸟兽以至于人类存在。

在地球形成之后的漫长的地质年代，位于宇宙空间的地球逐渐冷却，内中物质同时发生分异作用，使地球逐步分出了不同的圈层，即在地球内部形成了三个同心排列的圈层：地核、地幔和地壳（图 1 - 1）。打个比方说，地球就像一个煮熟的鸡蛋，其中的蛋黄、蛋白和蛋壳就分别相当于地球内部三个不同的圈层。

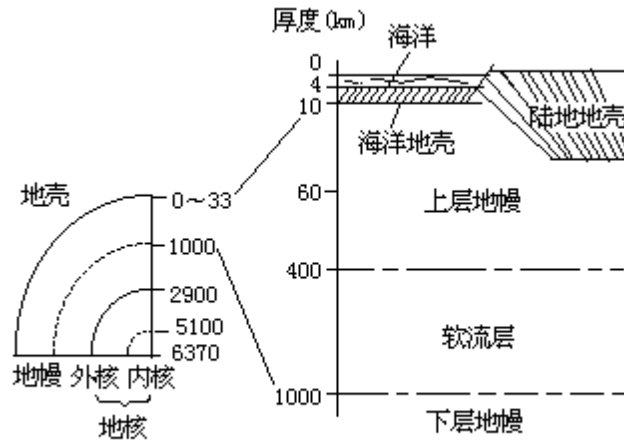


图1-1 地球的结构

地球内部的三个圈层位于不同深度，具有不同物理性质。地球内部的密度、压力和温度都随着深度的增大而增加（表 1 - 1）。

表 1—1 地球内部各圈层物理状态

圈层	深度(km)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	压力(MPa)	温度( )
地壳	33	2.7 ~ 2.9	900	15 ~ 1000
地幔	2900	3.32 ~ 5.66	136800	1500 ~ 2000
地核	6371	9.71 ~ 16(?)	约 360000	大于 2000

地核处于地球中心部(即深度超过 2900km 的地层),压力达 30 多万 MPa,温度可达 2000 以上。它的主要成分中可能有铁和镍,所以有非常大的密度。地幔是紧紧包在地核外面的一圈,因为它夹于地壳和地核之间,也称中间层。地幔厚度大约有 2900km,其密度和整个地球的平均密度比较接近。在上下地幔层之间有一个软流层,在这里集中着大量放射性物质,所产生的蜕变热使地层呈局部熔融状态,被认为是岩浆的发源地。地壳是地球最外面的一层,其厚度各处不一,最薄的只有 5~6km,最厚的地方有 70~80km,平均是 33km。由地壳和地幔顶部坚硬岩石组成了厚度约 70~100km 的岩石圈。此外,在地球上还分异出了水圈和大气圈。水圈包括地球上的海洋、江河、湖泊、冰川等,按其体积大约占整个地球的千分之一。包围在地球最外面的一层气体就是大气圈,厚度从地面到高空 1000~3000km。大气圈越离开地面越稀薄,100km 高空的大气密度约是地面的百万分之一。地球上有了水和空气,给生物的发生和发展提供了条件,于是在地球上又形成了生物圈。整个人类的社会活动几乎都是在地球表面的生物圈内进行的。

地球各圈层形成之后,也并不是彼此孤立、静止不变的,而是相互制约、相互渗透、相互影响,不断发展和变化的。原始大气中主要成分可能是 H 和 He,通过聚变反应部分转化为重元素 C、N、O,再通过化学反应生成 CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等。此后发生的各种演化过程(特别是长时期的光合作用),使大气圈成分发生了进一步变化,逐渐形成了今天地球大气圈所具有的成分。最初海洋中也没有这么多盐分,由于河流的搬运作用,把地面上的可溶性盐类带入了海洋,通过年长日久的贮积,使海水中含盐量越来越多,达到了目前的水平。地壳也是一直不断地运动着。近代的地质观测表明,地壳是由“漂浮”

在地幔之上的一些板块组成的。这些板块的互相推碰或互相靠拢以至于剧烈碰撞，是一切地壳运动现象的根源。例如，古大陆的分裂，迄今所发生的大陆漂移以及当前发生的火山爆发和地震活动等，全都由这些板块的运动所引起。地壳上连绵不断的山脉和纵横交错的河流也都是地壳运动的产物，它们都各有其发生和发展的历史。

生物圈也是在长时期内渐次演变的，而且与地球表面上的环境变化息息相关。通常人们将整个地质历史划分为五个代和十余个纪，如表 1-2 所示，最原始的生物发生在太古代晚期，在此后的漫长时期中，生物不断地由低级向高级发展。在距今约 7000 万年的新生代，哺乳动物、鸟类和被子植物开始繁衍昌盛，只是在新生代最晚一个阶段，即第四纪出现了人类，因此人类不过有大约 100 万年的历史。

表 1—2 地质年代表

代	纪	距今年龄 (百万年)	生物发展阶段		大气演化
			动物界	植物界	
新生代 Kz	第四纪 Q	1	人类时代	被子植物时代	富  氧
	新第三纪 N	25	哺乳动物时代		
	老第三纪 E	70			
中生代 Mz	白垩纪 K	135	爬行动物时代	裸子植物时代	
	侏罗纪 J	180			
	三迭纪 T	225			
古生代 Pz	二迭纪 P	270	两栖动物时代	陆生孢子植物时代	
	石炭纪 C	350			
	泥盆纪 D	400	鱼类时代	海生藻类时代	
	志留纪 S	440	海生无脊椎动物时代		
	奥陶纪 O	500			
	寒武纪	600			
元古代 Pt	震旦纪 Z	1000 ?	动物孕育、萌芽、发展的初级阶段	时代	含氧，开始出现臭氧
		1800			
太古代 Ar		4600	最低等原始生物产生		少氧
地球的初期发展阶段		6000 ?			无氧

以上所述的地球的产生和演化过程告诉我们，整个地球有一部漫长的历史，生物的出现和进化只是其中的一小段，而人类的历史更是短暂的“一瞬”。

地球各圈层的质量和各圈层的化学元素组成分别如表 1-3 和表 1-4 所示。从表列数据可见，元素氧是各圈层中最普遍存在的元素。

表 1—3 地球各圈层的质量

圈名	估计质量( $10^{20}$ g)	圈名	估计质量( $10^{20}$ g)
1.大气圈		两极冰帽、冰山、冰河	278
对流层的质量(至 11km 处)	40	海洋	13480
总质量	52	4.岩石圈	
2.土壤圈	16	沉积物	3000
3.水圈		沉积岩	29000
河流和湖泊	2	变成岩	76200
地下水	81	火成岩	189300

注：地下水也可归入岩石圈

表 1—4 地球及各圈层中元素的质量百分组成

(按元素丰度次序排列)

地球		地壳		海洋		大气(不含水汽)		生物圈	
Fe	35	O	46.6	O	85.8	N	75.5	O	53
O	29	Si	27.7	H	11	O	23.2	C	39
Si	14	Al	8.1	Cl	1.94	Ar	1.3	H	6.6
Mg	14	Fe	5.0	Na	1.05	C	$9.3 \times 10^{-3}$	N	0.5
S	2.9	Ca	3.6	Mg	0.13	Ne	$1.3 \times 10^{-3}$	Ca	0.4
Ni	2.4	Na	2.8	S	0.09	Kr	$0.45 \times 10^{-3}$	K	0.2
Ca	2.1	K	2.6	Ca	0.041	He	$72 \times 10^{-6}$	Si	0.1
Al	1.8	Mg	2.1	K	0.039	Xe	$40 \times 10^{-6}$	P	0.1
Na	0.3	Ti	0.57	Br	0.007	H	$23 \times 10^{-6}$	Mg	0.1
P	0.2	H	0.22	C	0.003	S	$70 \times 10^{-9}$	S	0.07



## 1.2 有关环境的一些基本概念

### 1) 环境和人类生存环境

对某一生物主体而言，环境原是与遗传相对的名称，指的是那些影响该主体生存、发展和演化的外来原因和后天性的因素。在此，我们将围绕着某一有生命主体的外部世界称之为环境。例如相对于人这一主体而言的外部世界，就是人类的生存环境。广而言之，人类生存环境指的是围绕着人群的，充满各种有生命和无生命物质的空间，是人类赖以生存，直接或间接影响人类生产、生活和发展的各种外界事物和力量的总和。也可以说，人类的生存环境包容了人类以外的自然界中的一切事物。由此看来，它是一个有序的、广度可及至宇宙的无比巨大的系统。对于如此巨大的系统，人们是无从下手研究的。目前环境科学所研究的环境范围主要包括自然环境，特别是其中的生物圈部分（人类的社会环境不在其内）。因为这是人类活动的最基本范围，人和环境间的交互作用也主要发生在这一范围之内。

### 2) 自然环境

指的是人类生存环境中的自然条件部分。概括地讲，它指的是客观物质世界中和人类、人类社会发生相互影响的各种自然因素的总和。其中主要因素（环境要素）有水、大气、阳光、岩石、土壤、生物等。

### 3) 生物圈

可定义为地球上所有生物体的总和，也可定义为由生活在大气圈、水圈、岩石圈和土壤层（岩石圈的附属层）界面上的生物所构成的一个有生命的圈层。应用后一定义便于显现出生物体与其周围非生物环境之间的相互作用。自从生命在地球上诞生之后，生物就在这个圈层上生存、发展和演化。生物圈也正是生物活动的最大环境。根据生物分布幅度，生物圈上界可达海平面以上 10km，下界达海平面以下 12km。也就是说，在地球表面包裹了 22km 厚的一层生物圈。在这个广阔的自然界里，最活跃的是生物。

生活在生物圈某区域范围内某生物物种的所有个体总和被称为种群。在此范围内所有种群之和被称为群落。对某一确定种群来说，只能生活在变动幅度不大的环境条件下，但不同种群的生物可能在相差悬殊的环境条件下各自生活。例如极地动物和嗜热细菌间虽然有着共通的遗传密码和相似的蛋白质结构，但前者生活在 0 以下的陆地，而后者却能在 80 的热泉水中生长、繁殖。表 1-5 列举了对全体生物而言的生存环境的条件限度。一般说来，只有微生物类才能在极端环境条件下生存。

表 1—5 地球生物的生存条件

条件	下限	上限
温度	— 18 (细菌类)	104 (反硫化细菌, 10km 深水下)
电极电位 Eh	— 450mV(pH9.5)(反硫化细菌)	+850mV(pH3)(铁细菌)
pH	0(硫细菌等)	13 ? (织线藻属, 念珠藻属)
水压	~ 0	140MPa(深海细菌)
盐度	重蒸馏水(异养细菌)	饱和食盐水(好盐细菌等)

在考虑一个实际的环境系统时，自然环境和生物圈还是一个过于巨大的

系统。比这更小的环境系统依次是区域环境、生境、小环境、微环境和内环境。

#### 4) 区域环境

指的是某生物群落所处的生存环境。组成生物圈的各圈层是不均匀的，在物质的组成和分布方面有着很大差异，形成了彼此可相区别的各种各样区域，即为区域环境。例如：湖、河、江海、沙漠、山地、平原以及热带、亚热带、温带和寒带等，都有各自突出的自然环境景观。不同区域环境中生存着与环境相适应的动物、植物和微生物。

#### 5) 生境

指的是生物群落中某一种群所处的生存环境。种群能有效地利用周围能源而得以良好生长和发育的环境就是生境。如盐沼是网茅的生境，干旱的石灰岩山坡是毛枝栎的生境，北方森林和苔原是驯鹿的生境等。

#### 6) 小环境和微环境

指的是生物个体所占据生境的一个特定范围。例如：居室是人们生活的小环境；根系表面的土壤环境，即为根系环境；叶片表面附近的大气环境及随温度、湿度变化所形成的小气候或微气候，就是植物的小环境。微生物形体微小，其所处生境被称为微环境。

#### 7) 内环境

指的是生物体内的环境，例如植物的细胞空腔、气孔、气室都是植物的内环境。生物体内光能的转化、光合作用的发生、呼吸作用的过程等生理功能活动，无一不在内环境中进行。维持内环境的正常平衡就能促进生命的发展；相反，内环境的平衡失调，将导致生物死亡。

#### 8) 人工环境

与上述具有多个层次的自然环境相对应的是人工环境。包括人工栽培的植物，引种驯化的动物，农作物、人工经营管理的森林、草地、绿化园林甚至自然保护区内的一些控制和防治等措施都是人工环境。此外，如人为形成的污染环境、资源被开发后所形成的环境等，也都是在人为影响下所形成的人工环境。

#### 9) 生态学

如前所述，以人作为主体的自然环境可分出多个环境层次。在各个层次中又生活着各种各样的生物群落和种群，它们也“生老病死”于环境之中，与环境间发生各式各样的关系。1868年德国人赫克尔首先把“研究有机生物体与环境相互关系的一门科学”命名为生态学。也有人提出，生态学可与环境生物学同义。如是，生态学的蕴义就显得浅近和容易理解了。生态学和环境学虽是两门不同学科，但两者有着非常密切的联系。

为了便于研究，常将环境作为“系统”考虑。在此我们将系统定义为：由相互间存在着依赖和作用关系的许多组分所组成的完整实体。以一个水池为例，试静态地观察其中以一定时间和空间相组合的各种生态组分（生命的和非生命的），则我们所能见到的就是一个生态环境。如果要研究这个生态环境中各组分在结构和功能间的关系，那么我们所面临的就是一个动态的生态系统。生态系统具有一般系统的下列通性：它由物质组成，且具有一定的结构；是实际环境在一定程度上一般化、抽象化和理想化了的形式；它是活动的。所谓活动，指的是其中所包含的物质是流动的或不断迁移的；

正因为系统是活动的，在其各组分间会发生功能性的或结构性的相互影

响； 需要外界向系统注入能量，这样才有可能推动其中物质流动或迁移。

当前，在对自然环境有了较深刻认识并经过痛苦反省后的人们逐渐认识到，作为自然一部分的人不应作为与自然对立的事物而存在，从而应该改变历来以自体为中心来审视客观事物的习惯。现在已有很多人认为：从终极意义上说，“人定胜天”是不可能的，人与自然间只能和谐相处，即只能做到“天人合一”。而要达到这种“合一”，人类一方面要发现自身的智慧和能力，另一方面又必须对自身的能动力和创造力有所抑制，在“自行其事”和“自我约束”之间行一条中庸之道。

### 1.3 环境化学的定义、内容和研究方法

环境化学能独树一帜，成为环境科学领域中的一门重要分支学科大约始于本世纪 70 年代初。在此之前，大气化学、土壤化学、海洋化学、生物化学等早已有了长足的发展，它们也都是以环境中的化学现象为其主要研究内容的。这些学科似乎都可归入环境化学范畴之内，但实际上这些学科的研究对象主要在于资源利用而不在于环境。而环境化学则主要着重于研究在资源利用过程中产生危及环境质量的诸多化学污染物的化学行为。由此看来，两方面所涉及的学科范围是不同的，但在它们之间无疑是有着密切联系的。

有关环境化学的初期研究工作大多由非化学专业人员作出，他们是对生物化学、生态学、湖泊学等进行研究的专业人员。是生物学家首先发现和研究了施用农药后产生的种种不良的生态效果；是卫生工程技术人員发现和研究了污水处理工厂曝气池壁覆盖的厚层泡沫；也正是湖泊研究专家最早发现正常湖水突然萌生大量蓝绿藻并发生恶臭的现象，如此等等。由此看来，环境化学和环境生态、工程技术等方面也有着密切的联系。

目前，对环境化学下一确切定义并明确划定其研究范围还是很困难的。一般似可将其定义为研究环境中危及环境质量的化学物质，特别是化学污染物的来源、迁移、分布、反应、转化、效应、归宿以及人类活动对这些过程可能发生的作用和影响。从实用观点来看，环境化学的主要任务是要研究环境质量、其变化规律和改善环境质量的技术等方面的有关化学问题。由此，我们可将环境化学的内容归纳为三个方面：环境污染物的分析监测；从分子级水平研究环境污染的化学机理；应用化学方法、物理化学方法和生物化学方法等防治污染的有关技术中所涉及的化学原理。在其研究领域中有时还旁及化学污染物对生物体产生毒性的化学机理。以上几方面内容是互相联系而又互相沟通的，并可借以阐明环境质量的变化规律、控制污染的发生和发展，保持生态环境的良性循环。简而言之，环境化学是研究化学物质，特别是危及环境质量的化学污染物在环境中所发生各种化学现象的科学。图 1-2 显示了包括环境化学在内的环境科学的学科组成及其在自然科学中的地位。由此图可看出，环境化学是一门综合性很强的学科，它与众多的其他学科相邻、相关、相沟通。实际上，环境系统是一个有机整体，不是哪一门学科能够包容环境全体和单独地解决问题的，包括环境化学在内的有关环境的研究课题都需要各门基础自然科学（还包括社会科学）的合作和密切配合才能完成。

环境化学与许多理论性和实用性的化学学科及环境学科的其他分支学科有着最密切的联系。大多数环境化学的研究工作还是袭用那些老学科的研究方法。但应指出，环境化学还有如下与其研究对象特性相关联的独特的研究方法：由于被研究对象（主要是化学污染物）在环境中微量、低浓、形态多歧，又随时随地发生迁移和形态间的转化，所以需要以非常准确而又灵敏的环境分析监测手段作为研究工作的先导。例如对许多结构不明的有机污染物，经常需要用强有力的结构分析仪（如红外光谱仪、色质联用仪）予以分析鉴定；对污染物在环境介质中的相间平衡或反应动力学机理研究常需用高灵敏度的同位素示踪技术等。实际的环境体系是自然体系，它所发生的一切过程都是自发进行的，不可逆的，体系中污染物与其所处介质间也往往处于不平衡状态，所以单用化学热力学来处理这类体系的有关问题就有可能远离实际情况。目前正在兴起的环境化学动态学针对热力学的不足，以研究化

学物质在环境流体中迁移、转化历程为目标，取得了许多有意义的成果，已有很多专著发表。但还应指出，目前仍不能舍弃化学热力学方法，因为它是我们研究动态问题的出发点。再则，在前人工作基础上，化学热力学具备着充分的现成数据可资利用。由于体系组成的复杂性，所发生的多种过程又交互重叠，所以在研究问题时经常需要用简化手段，以单体系、单组分、单过程作为研究问题的起点，尽可能地把影响环境质量的主要因素和次要因素分开，以便找出最本质的东西。在此基础上，再进一步考虑环境的整体性和相关性，使所得最后结果能与实际情况一致。环境体系是宏大、多元的，对化学物质造成环境污染的现象作综合的宏观研究，还需借助于物理和数学的手段。一般是在掌握了体系的有关结构、功能和性能数据之后运用物理图像作为模型，运用数学关系式作为模式，将化学污染物在环境中的种种宏观行为分别作出定性和定量的表述。在此基础上，再以模拟实验（实验室模拟、现场模拟、计算机模拟）来验证前所提出的模型和模式。综上所述，在环境化学研究方法中需运用多方结合的手段，即多种学科结合、宏观和微观结合、静动结合、简繁结合，“软硬”结合等。

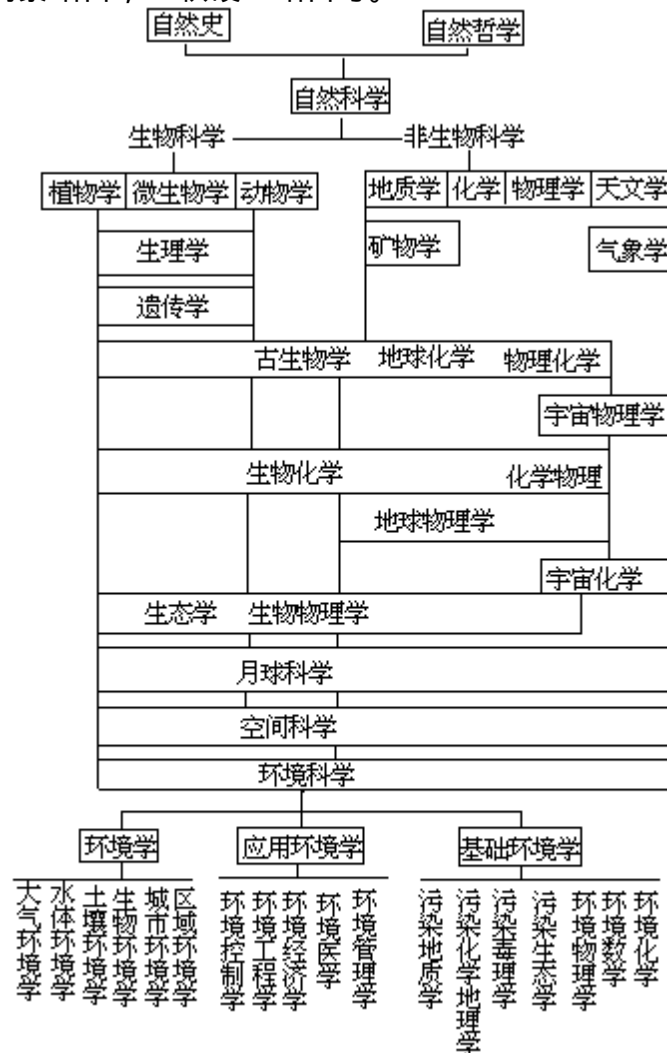


图1-2 环境科学的学科组成及其在自然科学中的地位

## 1.4 环境污染和环境污染物

### 1.4.1 环境污染

对环境产生各种危害的问题可归结为两类。第一类是自然界各因素间相互作用或自然界自身不断运动产生的那些危及人类生存的问题。如各种自然灾害：火山爆发、地震、滑坡、洪水、风暴等。第二类是人类生产和生活活动所引起的问题，对此又可归纳为四个方面：在资源开发过程中过度地向自然索取物质和能量（特别是化石燃料、矿物和木材等）；在物质生产和日常生活过程中向环境释放出废物和废能（特别是化学污染物和辐射能）；

经济建设（如农村城市化、围湖造田、兴建水坝等）引起对环境干扰；人口增殖引起单位时间和空间中人类活动频度增多。以上这些人类活动也都将导致环境污染和自然生态的破坏。

近代，随着人类社会进步、生产发展和人们生活的不断提高，同时也造成了严重的环境污染现象，如大气污染、水体污染、土壤污染、生物污染、噪声污染、农药污染和核污染等。特别在本世纪的50~60年代，污染已成为世界范围的严重社会公害，许多人因患公害病而受苦难或死亡，许多人的健康受到环境污染的损害，环境污染已对人们生活和经济发展造成了严重危害。在这种情况下，人们逐渐对环境污染问题有了深刻的认识，在人们的思想上也就形成了环境污染的新概念。就目前人们的认识水平来看，所谓环境污染，指的是“由于自然的或人为的（生产、生活）原因，往原先处于正常状况的环境中附加了物质、能量或生物体，其数量或强度超过了环境的自净能力（自动调节能力），使环境质量变差，并对人们的健康或环境中某些有价值物质产生有害影响者。”对于环境污染的概念可以用图1-3示意，也可用类似数学的公式表示如下：

$(\text{自然因素或人类活动的冲击破坏}) - (\text{包括自净机能在内的自然界动态平衡恢复能力}) = (\text{环境污染造成的危害})$

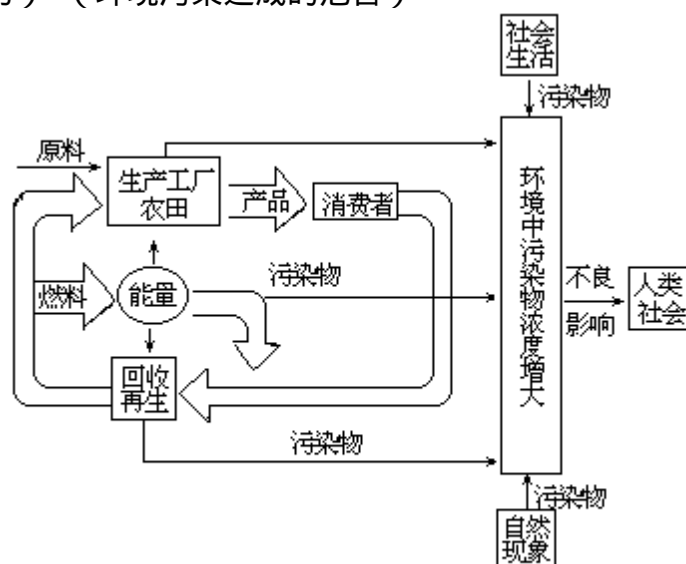


图1-3 环境污染概念图

这里所说的自然原因即是指火山爆发、森林火灾、地震，有机物的腐烂等。以火山爆发为例，活动性火山喷发出的气体中含有大量硫化氢、二氧化硫、三氧化硫、硫酸盐等，严重污染了当地的区域环境；从一次大规模的火山爆发中喷出的气溶胶（火山灰）有可能将其影响波及全球。首先，大量火

山灰将遮蔽日光，使太阳光（能）反射，转回到宇宙空间，从而影响了那些必需要阳光的地球生物类的生长。另一方面，火山灰在地球表层形成一层薄膜，使地面上的各种形式能量无法散发，这如同二氧化碳造成的温室效应所起的作用一样。再则，大气中到处散满了火山灰，成为水滴的凝结核心，使雨云易于集结，造成某些地区降雨量“前所未有”地增多；由于地球表层进行循环的水量是大体恒定的，局部地区大雨经久，则必然造成另一些地区发生严重的干旱；有的地方大雨，有的地方大旱，这又扰乱了地球表层热能分布平衡状态，造成局部地区热流，另一些地区则产生寒潮。以上这些现象结合起来，就会严重影响人们正常生活，破坏农业生产，导致严重歉收。许多环境污染问题如同上述火山爆发情况一样，对于环境的质量能起“牵一发而动全身”的作用。

环境污染概念中所说的人为原因主要是指人类的生产活动，包括矿石开采和冶炼，化石燃料燃烧、人工合成新物质（如农药、化学药品）等；有关这方面的问题，将在后面的有关章节中陆续予以阐述。

#### 1.4.2 环境污染

由于环境发生污染，当然就要影响环境的质量。自然环境的质量包括物理的、化学的和生物的三个方面。这三方面质量相应地受到三种环境污染因素的影响，即化学污染物，物理污染因素和生物污染体。化学污染物是环境化学主要研究对象。物理污染因素主要是一些能量性因素，如放射性、噪声、振动、热能、电磁波等。生物污染体包括细菌、病毒、水体中反常生长的藻类等。下面我们将对化学污染物及其危害作一提要性介绍。

水体中的主要化学污染物质有如下几类：有害金属，如 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 等；有害阴离子，如  $\text{CN}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等；

营养物质，如  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等；有机物，如酚、醛、农药、表面活性剂、多氯联苯、脂肪酸、有机卤化物等。1978 年美国环境保护局（EPA）曾提出水体中 129 种应予优先考虑的污染物，其中有机污染物占 114 种；放射性物质，如  $^3\text{H}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  等核素。

大气中的主要化学污染物来自于化石燃料的燃烧。燃烧的直接产物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  是无害的。污染物产生于这样一些过程：燃料中含硫，燃烧后产生污染气体  $\text{SO}_2$ ；燃烧过程中，大气中  $\text{N}_2$  参与反应生成  $\text{NO}$ ，再经过复杂过程产生各种氮氧化物（以  $\text{NO}_x$  表示）：燃料粉末或石油细粒未及燃烧而散逸；

燃烧不完全，产生  $\text{CO}$  等中间产物；燃料使用过程中加入添加剂，如汽油中加入铅有机物，作为内燃机汽缸的抗震剂，经燃烧后，铅化合物进入大气。

土壤中的主要化学污染物是农药，肥料、重金属等。

化学工业在最近数十年来有了长足的发展，为人类文明和社会经济繁荣作出了贡献。目前已知化学物质总数近 1000 万种，且这个数字还在不断增大，其中 6~7 万种是人们日常使用的，而约 7000 种是工业上大量生产的。到目前为止，在环境中已发现近 10 万不同种类的化合物。其中有很多对于各种生物具有一定的危害性，或是立即发生作用，或是通过长期作用而在植物、动物和人的生活中引起这样或那样不良的影响。进入环境的化学污染物数量也是惊人的，例如仅由于烧煤，世界范围内每年约有 3000 吨汞进入大气。

上述环境污染概念中所说的附加物质一般都是指有害的化学物质，所以

称为污染物。但另有一些天然或人为产生的附加物质是无害于环境或生物体的。这些物质称为沾染物，例如燃烧或呼吸过程产生的  $\text{CO}_2$ ，从蓄电池中漏出的少量  $\text{H}_2$  等。在污染物和沾染物之间并没有严格的界限，例如所谓  $\text{CO}_2$ “无毒无害”，是有一定前提的，目前大气中  $\text{CO}_2$  平均浓度约  $360 \times 10^{-6} (\text{V/V})$ ，预计到下个世纪浓度水平会翻倍。由于它的温室效应，会使地球温度升高  $1.5 \sim 4.5$ ，由此会引起一系列的全球性环境问题（详见 7.7）。另一方面，如果潜艇或宇宙飞船座舱空气中  $\text{CO}_2$  浓度提高到 20%，那么其中工作人员也会因此“中毒”死亡。

#### 1.4.3 污染物的环境行为及其危害

化学污染物的环境行为十分多端，但可归结为以下两个方面：进入环境的化学物质通过溶解、挥发、迁移、扩散、吸附、沉降等物理过程或物理化学过程，分配散布在各环境圈层（水体、大气、土壤）之中。与此同时，又与各种环境因子（主要是水、空气、光辐照，微生物和别的化学物质等）交互作用，并发生各种化学的、生物的变化过程。经历了这些过程的化学物质，就发生了形态和行为的变化。这些化学物质在环境中形迹所到之处，也留下了它们的印记，使环境质量发生一定程度的变化，同时引起非常错综复杂的环境生态效应。对以上叙述可用如下图式表示。

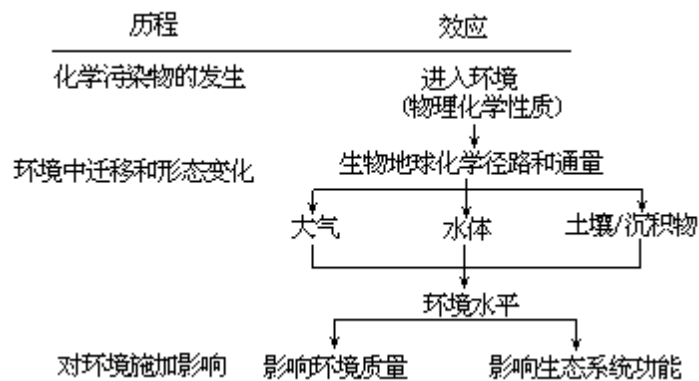


表 1-6 列举了化学污染物环境行为的几个方面，显示了它们的物理化学性质与其环境行为之间的关系。需要作说明的是表中的分配系数的概念。化学污染物的分配系数一般在正辛醇-水体系中予以测定，因为正辛醇分子中含有一个亲水基团  $\text{OH}$  和一个含有 8 个碳原子的直链烷烃疏水基团，结构规则，性质稳定，不易挥发，因此用正辛醇-水系统能较好地模拟生物系统。



表 1—6 化学污染物的性质与其环境行为之间的关系

物理化学性质	环境中显示的行为								毒性
	迁移性			分解性			累积性		
	大气 水	水 土壤	大气 土壤	光分解	土壤中	水中细菌	非生物	生物	
分子量									+
波谱 (分子结构)					+	+	+	+	+
熔点									+
沸点									+
蒸汽压				+		+	+		+
水溶性				+	+		+	+	+
吸附/脱附				+					
分配系数 (辛醇/水)		+							+
挥发性				+	+	+			
生成络合物能力	+		+			+	+		
密度						+	+	+	
粒度和形状	+			+		+	+		
水解	+						+	+	+
离解常数		+					+	+	
存在稳定性					+	+	+		+
粘度		+							
表面张力		+		+	+			+	
脂溶性									+
膜透过性									

现以进入环境水体的化学污染物为例，简要叙说其各种环境行为，其中属于化学性的行为也就是它们的环境化学行为。与这些行为相关的物理、化学和生物过程，有的是可逆的，有的是不可逆的，有的是快速进行的，有的是存在着动力学方面阻碍的。这些过程又都与污染物在环境中的最终归宿相关。

#### 1.4.3.1 扩散迁移

进入水体的污染物，在水体中随着平流和对流而发生扩散迁移。天然水道中，各个水质点运动的方向和速度不断变化着，平流的流速就很不均匀，但可以用平均流速来表示。污染物在水体的上层和下层之间的扩散主要与平流的平均流速有关。对流扩散与湍流、浪涌、内生波流等现象相关，情况非常复杂而且是统计性的，建立污染物对流扩散模型要牵涉到很多水力学参数，但最基本的考虑问题出发点是将它们看成分子扩散，以费克扩散定律为基础，舍去大多数较次要的水力学参数，从而建立对流的扩散方程和模型。

#### 1.4.3.2 颗粒物吸附和迁移

天然水体中存在着大量颗粒悬浮物，它们对疏水性的有机污染物分子具有一定的吸附捕集能力，对于离子性的物质（金属离子、有机酸和有机碱的

离解离子) 则具有离子交换捕集的能力。吸附了污染物的大小颗粒在水体中的迁移情况, 很大程度地决定了这些污染物的归宿。例如某些重金属在水底沉积物中高度富集就是这种吸附和迁移过程的结果。

#### 1.4.3.3 挥发迁移

挥发迁移是在水和空气界面间进行的物质的物理迁移过程。一般情况下, 相应于宏大环境体系的污染物浓度是很低的, 而且发生在界面间的挥发过程所遇到的动力学阻碍还是较大的, 所以在发生水体污染时, 水体上方空气中污染物浓度一般小到可忽视程度。水体中污染物通过挥发而发生迁移时, 其阻力来自界面两侧的水相和空气相, 而迁移速率取决于水体和空气的湍流程度、该污染物溶解于水中的亨利常数及在接近界面区域的分子运动速度等。

#### 1.4.3.4 电离

很多无机或有机的污染物分子能在水中发生电离, 且电离过程发生很快, 常常使体系处于可逆而又平衡的状态。例如某酸类污染物 HA 在达到电离平衡时, 其中未电离部分 HA 所占的数量比例为

$$\alpha_0 = 1 / (1 + K_a / [H^+]) = [H^+] / ([H^+] + K_a) \quad (1-1)$$

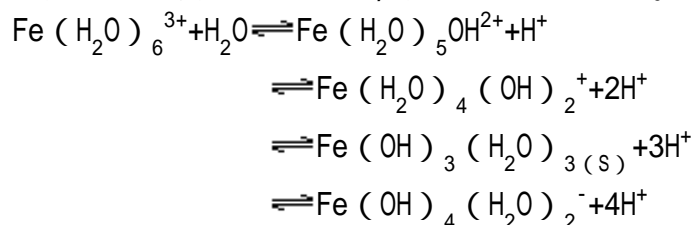
已电离部分所占的比例为

$$(1 - \alpha_0) = K_a / ([H^+] + K_a) \quad (1-2)$$

以上两表达式中,  $K_a$  是电离常数。除  $K_a$  外, 电离程度主要由水体的 PH 值决定。

#### 1.4.3.5 水解

盐类电离之后产生酸根离子和金属离子, 它们都可能进一步水解。例如  $FeCl_3$  溶入水中后, 经电离、水合生成  $Fe^{3+}$  水合离子, 后者可在水中进一步水解, 引起一系列质子迁移反应, 从而使水显示酸性。反应如下:



#### 1.4.3.6 化学氧化和光化学氧化

在水体中的有机污染物分子可能受到自由基、臭氧或激发态氧分子的氧化; 也可能在太阳辐照作用下, 接收电磁波光子, 使其分子从基态转化到激发态, 从而发生光化氧化。此时, 激发态分子或是与水中氧化剂直接反应, 或是发生分子开裂, 形成了自由基, 再发生进一步反应。光化氧化的速率取决于太阳辐射的通量、污染物分子对特定波长谱线的吸收截面和过程的量子效率。

#### 1.4.3.7 生物浓集

与周围环境交换物质和摄取营养, 是所有生物体的本质性机能。但在此过程中, 同时也就将污染物引入体内, 并可能富集积贮在某些脏器之中。经过较长一段时间的连续摄取, 生物体内污染物浓度大于环境媒体中的浓度, 并达到平衡的过程就称为生物浓集。生物浓集因子 BF 为进入环境的污染物在生物体中累积浓度  $c_b$  与在环境媒体中的浓度  $c_e$  在平衡状态下的比值, 即

$$BF = \frac{C_b}{C_e} \quad (1-3)$$

经生物浓集的污染物还可能通过食物链进一步发生生物放大作用，对居于食物链末端生物的正常机体功能构成威胁。例如 DDT 是一种人工合成的有机氯杀虫剂，几乎不溶于水，但有极强的脂溶性。它可以通过食物链高度浓集于生物的体内，使居于食物链末端人体的累积浓度比最初环境浓度高出数百万倍，对机体构成很大危害，如图 1-4 所示。

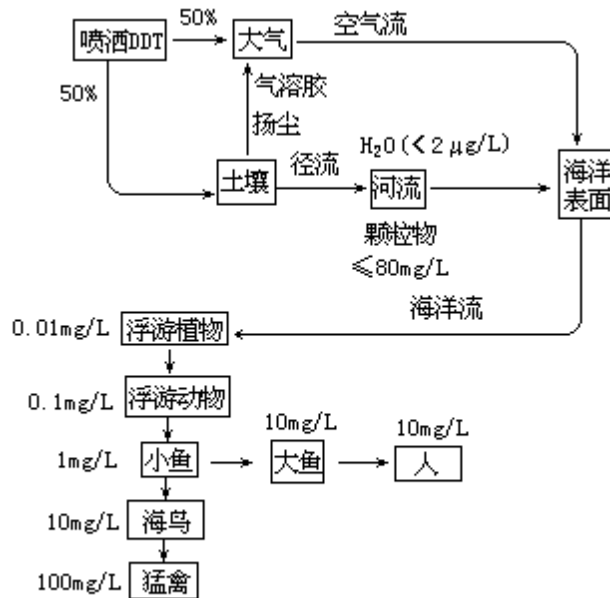


图1-4 DDT农药在环境中的迁移和生物放大作用

#### 1.4.3.8 微生物降解

各种自然水体中所含的有机物在由微生物参与的分解过程中，逐步降解而又转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，这是一种生物化学的过程。因为细菌等微生物生长繁殖需要碳、氢、氧、氮各种成分和能量，所以通过分解作为营养来源的各种有机物，可从中取得构成本身细胞的材料和活动所需的能量；另一方面，受有机物污染的水体也通过这一过程而获得净化（这称为水体的自净作用）。

在有氧条件下，微生物分解水体中有机物时需要消耗水中溶解氧。在缺氧条件下，有机物又会发生腐败发酵而恶化水质；同时水中有机物数量增多还会引起细菌繁生，容易引起病菌传播等危险性的卫生问题。所以，就水体来说，有机物是一类严重的污染物质。

#### 1.4.3.9 危害性

化学污染物的危害指的是它们对人、生物或其他有价值物质所产生的现实的或潜在的危险。其主要方面可列举如下：

- 可燃性，如低闪点液态烃类等；
- 腐蚀性，如强酸，强碱等；
- 氧化反应性，如硝酸盐，铬酸盐等；
- 耗氧性，如水体中有机物等；
- 富营养化，如水体中含氮、磷的化合物；
- 破坏生态平衡，如农药等；
- 致癌、致畸、致突变性，如有机卤化物，多环芳烃等；
- 毒性，如氰化物、砷化物等。

对人体健康来说，环境污染物所引起的直接的而又至关重要的危害是它们的毒性。某些化学污染物质对人体或生物有明显的急性毒害作用，如三氧化二砷、氰化钾等被称为毒物；还有一些化学污染物在一定条件下才显示毒性者被称为毒剂。这些条件包括剂量、形态、进入生物体的途径和个体抗毒能力等。如一般铁的化合物是无毒的，但作为多种维生素添加剂的  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ，对小儿的死亡剂量为 4~10g。 $\text{Cr}(\text{VI})$  是人体必须元素，但高价的  $\text{Cr}(\text{VI})$  有很强毒性；与此情况相反，高价的  $\text{As}(\text{V})$  毒性小于低价的  $\text{As}(\text{III})$ ；同是三价砷，其氧化物  $\text{As}_2\text{O}_3$ （砒霜）是剧毒的，其硫化物  $\text{As}_2\text{S}_3$ （古代术士炼丹的主要原料）却是低毒的；至于元素砷，现代瑞士山区居民还把它作为强身剂服用。以蒸气形态进入人体呼吸道的汞是剧毒的，按我国车间空气标准，汞浓度不超过  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。与此相反，进入人体消化道的液态汞可通过粪便很快地全部排出体外，因而是低毒或无毒的。

## 习题

### 一、思考题

1. 怎样理解我们对环境化学学科所下的定义？从实用观点看，它的主要任务和内容有哪些？其研究方法有何特点？
2. 用你自己的语言来定义：生物圈、生态学、自然环境、区域环境、生境、小环境、微环境、内环境、环境污染等概念，并与书中所作的定义相比较。
3. 地球从太古代到元古代经历了约 30 亿年之久，从元古代至今仅约 6 亿年，为什么生物在前一漫长时期内进化反而缓慢？
4. 以一个天然水池为生态系统实例，通过观察列举其中生物和非生物的各种组分，描述这些组分间是如何互相依赖、互相作用的。
5. 考虑到当前环境污染问题日益严重，是否应该在今后实施极端严厉的环境控制政策？为什么？
6. 什么是污染物，什么是沾染物，两者间有何区别？
7. 什么是毒物，什么是毒剂，两者间有何区别？
8. 查阅有关资料，了解致癌性、致畸性、致突变性的含义各是什么，为什么人们特别重视具有这些性质的化学污染物？
9. 消化道中大肠杆菌对人是无害的，但进入水体后，为何说水被污染了？
10. 空气中乙烯浓度为 1ppb 时，对兰花的干萼有损害作用，但对极大多数其他生物无害，也不触发人的嗅觉，当浓度达到 0.1% 时，对水果有催熟作用；含 2.7% 乙烯的混合空气有爆炸性。此外，处于天然成熟过程的水果能释出乙烯；内燃机排气中也含乙烯。综合以上情况，是否可以断言乙烯是一种空气污染物？根据是什么？
11. 二氧化碳在人体中是一种正常的代谢产物。如果因控制失当使潜艇座舱空气中  $\text{CO}_2$  浓度达到 20%，则会引起工作人员中毒身亡的后果。试问这种“毒性”缘何而起？另外，对植物来说，是否可认为超常高浓度的氧气是一种污染物乃至是一种毒剂？
12. 在测量病孩体温时不慎将口腔温度表咬碎，此时应采取什么紧急措施？
13. 引起水体、大气、土壤污染的主要化学物质各有哪些？
14. 化学物质进入环境后，与之相遇并发生作用的最主要环境因素有哪些？所发生的主要作用又有哪些？
15. 研究化学污染物的生物可降解性有何重要意义？人工合成有机物通常不易生物降解，为什么？某化学污染物在大气中难以发生生物降解，那么在土壤或水环境介质中是否较易发生生物降解，为什么？

### 二、计算题

1. 将表 1-4 中生物圈内各元素的质量组成百分数换算成原子组成百分数。
2. Freon-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) 正常沸点  $T_b=243.4\text{K}$ ，摩尔蒸发热  $H_v=19.97\text{kJ/mol}$ ，求其在大气臭氧层（假定其温度为 233.0K）内的蒸气压。

已知蒸气压随温度变化的关系式为  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{H_v}{RT^2}$ ，并假定  $H_v$  值不随温度变

化。

3. 甲硫醇 ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) 在  $t_1 = -34.8$  时的蒸气压  $p_1 = 13.33\text{kPa}$ ,  $t_2 = -7.9$  时的  $p_2 = 53.32\text{kPa}$ 。求它的正常沸点  $T_b$  值。

4. 求温度为 25 时氯仿的饱和蒸气压。已知蒸气压计算公式  $p = 133.3 \times 10^{(A-B/T)}$  (Pa), 式中 A、B 是由化合物本身性质决定的常数, 包括氯仿在内的各种化合物的 A、B 值可从参考资料 2 中查获。

5. 已知气体粘度计算公式  $\mu_g = \frac{T^{1.5}}{mT + b} \times 10^{-6}$  (g/cm.s), 其中 T 为绝对温度, m 和 b 为常数。又已知  $\text{CO}_2$  的 m 和 b 值分别为 0.065 和 14.7, 求其在 0 时的粘度。

6. 已知 25 时 KCl 在水中的扩散系数为  $1.994 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ , 求其在 4 时的扩散系数。按扩散系数与介质的绝对温度成正比, 又与介质的粘度成反比。解题所需水的粘度数据可从有关化学手册查获。

7. 25, pH=8.4 的水溶液中, 总氰浓度  $c_T = 10^{-3}\text{mol/L}$ , 求其中  $[\text{HCN}]$  和  $[\text{CN}^-]$  浓度各为多少?

8. 氯仿的水解反应速率常数  $K_h = 7.13 \times 10^{-10}\text{min}^{-1}$ , 求其以年为单位的半减期。已知氯仿水解属于一级反应。

9. 已知 4, 4'-二氯联苯的正辛醇/水分配系数  $P_{\text{oct}} = 380000$ , 求其在鱼体中的生物浓集因子 BF。给出两参数之间的关联式为  $\lg BF = 0.76 \lg P_{\text{oct}} - 0.23$ 。

10. 将生物半致死浓度  $\text{LC}_{50}$  的概念移用到细菌, 则表示处于污染物浓度为  $\text{LC}_{50}$  的水介质中的细菌, 其生化反应速率将降低至正常情况下的 50%。现已知异养好氧细菌的  $P_{\text{oct}}$  参数与  $\text{LC}_{50}$  (mg/L) 之间的关联式为  $\lg \text{LC}_{50} = 5.12 - 0.76 \lg P_{\text{oct}}$ , 计算以下两种化合物的  $\text{LC}_{50}$  值并比较它们对细菌的毒性: 二氯甲烷 氯苯。已知它们的  $\lg P_{\text{oct}}$  数值分别为 1.26 和 2.84。

## 2 自然环境中的能量流动和物质循环

### 2.1 自然环境中的能流和物流

#### 2.1.1 生态系统及其中的能流和物流

按照现代生态学的观点，生态系统就是生命系统和环境系统在特定空间的组合。在生态系统中，各种生物彼此间以及生物与非生物的环境因素之间相互作用，且不断发生物质和能量的流动。目前人类所生活的生物圈内有无数大小不同的生态系统。在一个复杂的大生态系统中又包含着无数小的生态系统。各种各样的生态系统组成了统一的整体，这就是目前人类生活的自然环境。大而言之，整个生物圈是一个生态系统；小而言之，一滴天然水珠也是一个生态系统。

世界是物质的，物质又是恒久运动的，图 2-1 所示的正是这样的一幅图景。自然环境中的物质迁移或循环，又是以能量流动为推动力的（在地球范围内，极大多数形式的能量来自太阳）。正由于能量的不停流动，物质在自然环境中的不息循环，才构成了循环不已的自然史和生生不息的生物史。能量流动和物质循环过程又分别遵循着两条最重要的自然法则，即能量守恒定律和物质不灭定律。

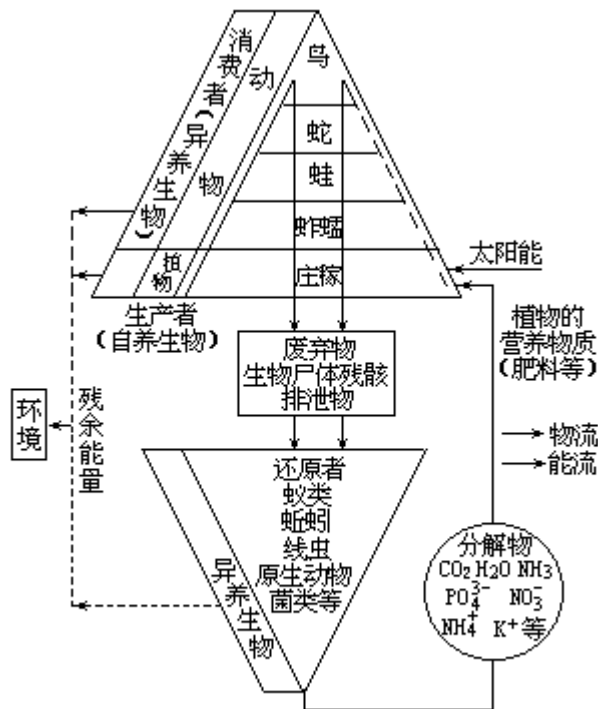


图2-1 生态系统中的物质循环和能量流动（示例）

图 2-1 所示的是生物和环境（非生物界）之间一种宏观的循环体系，也就是自然界中由无机物合成有机物，而后再降解转化为无机物的基本过程。在图中，被称为生产者或自养生物的绿色植物，吸收太阳的光能，通过光合作用将二氧化碳和水等无机物合成为有机物，并将太阳能转化为化学能贮存于该有机物中。被称为消费者或异养生物的草食动物，以植物为食，取得养分而得以生活和生长；还有所谓的二次消费者即肉食动物，以草食动物为食，借以维持生命。动物的排泄物和尸体、植物的枯枝落叶和残骸等，在被称为还原者的低等动物和细菌微生物等作用下，腐败分解而又重新转化为无机

物。这样就构成了一个循环体系，也可将它看作是一个有代表性的生态系统。在这里，推动循环的动力是太阳能。

### 2.1.2 太阳能在地球上的流动

人类利用能量的形式经历了由低级到高级的历史过程：风力、水力、木材、煤、石油、天然气、原子裂变能、原子聚变能。其中风力和水力是太阳能的变形；木材、煤、石油、天然气可看作是太阳能的历史“遗产”；至于裂变物质和聚变物质，前者是在地球诞生日起与地球共存的矿物质，后者则是人工生产物质（如 $^3\text{H}$ ）。当前，可以说太阳能是地球上大多数形式能量的源泉。

太阳到地球的距离为  $1.5 \times 10^8 \text{ km}$ ，从地球看太阳犹如盘子般大，而从太阳看地球，则像运动场上百米跑道一端看另一端地面上的一枚分币那么大。相距如此之遥，能达到地球的太阳能仅是太阳总能量的 25 亿分之一，但这仍相当于太阳每年向地球提供  $90 \times 10^{12}$  吨优质煤。

按热力学第二定律，若无外界能量输入，则作为封闭体系的地球上的一切事物将随时间的推延而增大其无序性，地球上的一切将变得毫无生气。幸亏由于太阳辐射不断向地球注入能量，才不致于发生这种情况。

如图 2-2 所示，到达近地面的太阳能总量的约 19% 被大气层中臭氧、水汽、二氧化碳所吸收；约 34% 被地面反射折回空间而被云层吸收；仅有约 47% 辐射能到达地球表面后为地表吸收，而其中约半数又消耗在使地球表面水蒸发；能用于发生光合作用的太阳辐射能约仅占总能量的 0.1%。

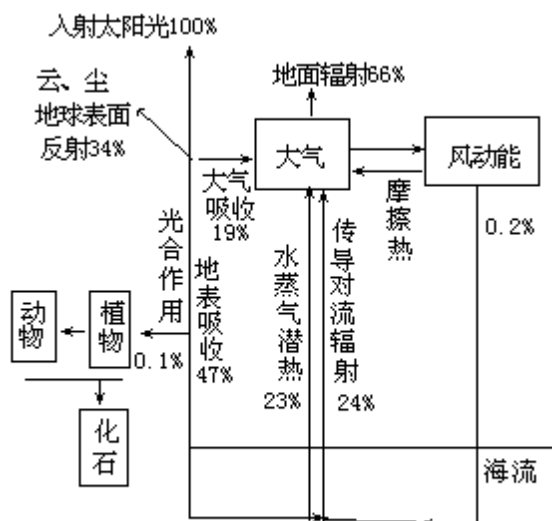


图2-2 太阳能的流动

用于蒸发水分的太阳能又以动能和势能的形态重现。地面水经蒸发化为雨雪、再流入河海是太阳能转化为动能的表现；冰川的形成则是太阳能转为势能的表现。

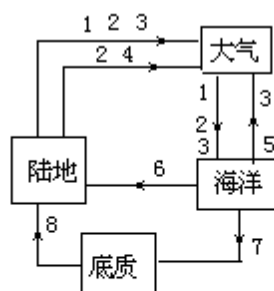
由于纬度不同的地面受太阳光直射或斜射的情况不同，致使各地区吸收辐射的程度有所差异。这种地区间的不平衡又可通过风流和水流来抵消，以使太阳能的吸收在全球范围内达到平衡，从而使地球平均温度大致保持恒定。

### 2.1.3 物质的地球化学循环

地球上物质的大多数循环过程是在生物和人类出现之前就发生了的。例如河流将悬浮物和溶解物从陆地搬运入海；地球板块运动引起海洋沉积物拔



升并形成新的陆地过程；大气组分的循环和渐次演化过程等。这些过程都可归入地球化学循环。在地球化学循环中，虽然多种元素和它们的各类化合物往往同时参与同一循环，但为研究方便，常将某一元素或某一特定化合物在地球表面的迁移用一个特定的地球化学循环来描述。此外，由于迁移是连续的，物质又是守恒的（很少与地幔或外层空间交换物质），所以物质在地球圈层之间的迁移是循环往复、不见始终的。物质的地球化学循环模型如图 2-3 所示。



1. 湿降（雨，雪）；2. 扬尘或降尘；3. 海水喷沫；  
4. 脱气；5. 蒸发；6. 河流中溶解物和悬浮物迁移；  
7. 沉积；8. 拔升

图2-3 地球化学循环最简模型

图中方框代表储层，箭头所向代表物质迁移径路。物质从某储层流出时，该储层被称为源；物质自外流入储层时，该储层又被称为汇。为了定量描述一个循环，还需要在方框内标出储层中物质总量（即贮存量），并在箭头处标出两储层间的通量。通量表示为在一定时期内（一般为一年）沿特定径路传质的数量。若某储层中物质浓度保持恒定，这表示在流入量和输出量之间保持平衡，达到了恒定状态。以此我们可定义恒定状态时该物质在该储层中的滞留时间为

$$t_i = \frac{M_i}{R_i} \quad (2-1)$$

式中  $M_i$ ——储层中物质  $i$  的总质量；

$R_i$ ——储层中物质  $i$  的流入速率（或输出速率，写作  $P_i$ ）

$$R_i = \frac{dM_i}{d}$$

$$\left( \text{或 } P_i = -\frac{dM_i}{d} \right)$$

当体系处于恒定状态时，

$$P_i + R_i = 0 \quad (2-2)$$

即物质  $i$  在储层中的流入速率恒定地等于输出速率。

现以铜为例，说明其地球化学循环过程的详情。铜在各环境储层中的数量分布如下：

储层	质量 ( g )
大气 ( 1 )	$2.9 \times 10^8$
海洋 ( 2 )	$3.5 \times 10^{14}$
岩石 ( 3 )	$1.3 \times 10^{21}$
沉积物 ( 4 )	$6.9 \times 10^{19}$
土壤和植物 ( 5 )	$6.0 \times 10^{15}$

铜可能在其中任何两个储层间发生质量迁移，这样的径路有 20 种，但只有如下九种是主要的：

源	汇	径路	流入速率 ( $10^9\text{g/a}$ )
大气	海洋	1 2	13
大气	土壤和植物	1 5	6
海洋	大气	2 1	3.3
海洋	沉积物	2 4	833
岩石	大气	3 1	9.3
岩石	土壤和植物	3 5	824
沉积物	岩石	4 3	833
土壤和植物	大气	5 1	10
土壤和植物	海洋	5 2	820

按照质量守恒有：

$$R_{12} + R_{15} = R_{21} + R_{31} + R_{51}$$

$$R_{21} + R_{24} = R_{12} + R_{52}$$

$$R_{51} + R_{52} = R_{15} + R_{35}$$

基于以上数据和守恒式，可以计算铜在各储层中的滞留时间：大气中为 6 天，海水中为 420 年，土壤和植物中为 7000 年，海底沉积物中为  $10^7$  年，岩石中为  $10^9$  年。

#### 2.1.4 物质的生物地球化学循环

将物质的地球化学循环和物质在生态系统中的循环加以综合考虑，就是物质在生物圈范围内的循环。这种循环中除地质系统、化学系统外，还包含着生物系统，所以称为生物地球化学循环。稳定有序的生物地球化学循环是生态系统存在和发展的必要条件之一。在自然条件下，这一状态是通过漫长的、互相协同的生物进化和环境演化得以达成的。由于人类各种不适当活动结果的长期累积，目前这种循环已偏离了原有的稳定性和有序性，从而导致了各种不良的环境后果。

生命体的最小结构单位是细胞，组成细胞的成分都是原生质，可以说原生质是生命活动的物质基础。原生质的主要组成元素如下：

含量最多元素：碳、氢、氧、氮等约占总质量的 98%；

含量少的元素：磷、硫、氯、钠、钾、镁、钙、铁等；

含微量的元素：铜、锰、锌、硼、钼、碘等。

运用现代分析技术获知这样一个事实，即包括上述元素在内的自然存在的所有元素（共 90 余种）都或多或少地存在于有机生物体之中，这是生物界和非生物界统一性的表现，也恰恰说明了物质是在生物界和非生物界之间流动和循环的。

从化学元素组成和分子化学的观点来看有机生物体，人们可以发现，所有有生命的系统都由相对简单的无机分子（在生物体体液中常呈电离状态）和含碳的有机化合物所组成；非生物系统所遵循的所有物理的和化学的定律同样也适用于生物系统。

组成原生质的上述各化学元素在生物圈中的循环过程，对于人类和各种生物体的生存、生长、繁衍来说是至关重要的。以下将分节阐述水和元素碳、氧、氮、硫和磷的生物地球化学循环。

## 2.2 水的循环

地球上的天然水约  $1.4 \times 10^{21}$  kg，并具有与地球几乎相同的年龄（约 46 亿年）。这么多的水又这样长久存在而不消散，这与水的性质、大气的化学组成，地球的质量及地球在太阳系中的位置（与太阳间距离适中）等因素有关。

在地球表面，海水约占 97%、冰川水约 2%，淡水略小于 1%，而大气中水分远小于 1%。地球表面水在各储层中的滞留时间如表 2 - 1 所示。

表 2—1 水在环境中的平均滞留时间

区域	平均滞留时间	区域	平均滞留时间
大气	9 ~ 10 天	大陆	
海洋		河川	2 ~ 3 周
浅层	100 ~ 150 年	湖泊	10 ~ 100 年
最深层	30000 ~ 40000 年	冰冠和冰川	10000 ~ 15000 年
世界范围平均	3000 年	深地下水	几千年
		浅地下水	几百年

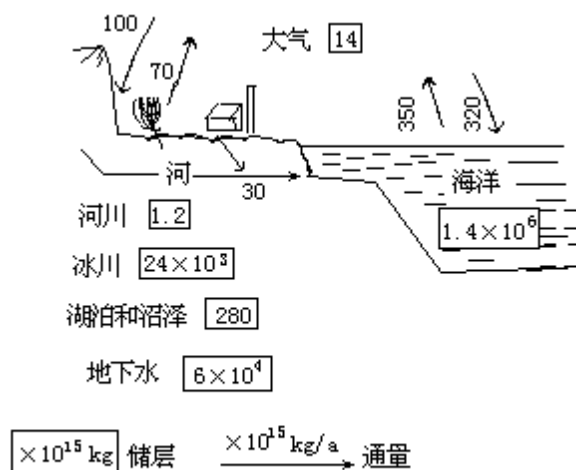


图2-4 水在地球表层的循环

图 2-4 所示为水在地球表层的循环，其驱动力是太阳能。构成循环的主要过程有蒸发、蒸腾、降雨和径流，多数属于相变过程。地球表面水经吸收太阳辐射热而蒸发，进入大气的水中有 83% 来自海洋，但通过雨雪而返回海洋的水量仅为 70% 左右；陆地水的情况正好与海水相反，也就是说，有一部分海水是通过河川归流入海而得到补足的。在河川水归海的过程中还有一部分渗入土壤或岩层，为植物吸收或转入地下水，缓慢流动后才归流海洋。生物圈含水总量少得几乎不能与其他圈层相比，但组成生物体的主要成分还是水。例如活细胞中含水分约 60% ~ 90%，其他生物体含水量大约是：脊椎动物为 66%、哺乳动物平均为 85%、木材为 60%、干的种子为 10%。氧、碳、氢依次是生物圈中丰度最大的三元素，且氧和氢的比例接近于水中该两元素之比。如此看来，生物体中含有如此多量的水是可以理解的了。

水在生物圈内的循环，在许多方面具有重大意义。首先，一切有机体内

含有大量水分，没有水就不可能有生命。还可以认为，地球表层是由太阳和大海造就的一个超级规模的蒸馏水制造装置，由此制得了淡水，供大多数生物需用。生命有机体中水的主要功能是作为输送和流通体内物质（如食物、氧气、排泄物）的溶剂。此外，水有很大热容值，能帮助高等动物身体维持平均体温。水还是参与光合作用和呼吸作用的重要物质。

流动于大气中的水分有调节气温的巨大能力。大气中一般含 1% ~ 3%（体积）水蒸气，这部分水分子能强烈吸收红外线，由此影响地球热平衡；大气中水分形成云层后还有反射太阳光而降温的作用；到了晚间，覆盖在地球表层的水蒸气又起了“被褥”的作用，使地面在白天所吸收到的热量不致于大量散发到空间中去。

由于水具有溶解许多物质及具有流动的特性，因此通过其本身循环能载带和推动其他物质循环。岩石中的很多组分受水体侵蚀后随水流归入大海是最显而易见的例子；再如，海水中所溶解的盐分能以喷沫形式转入大气，从而使近海地区降雨中含有相当数量盐分也是一例。

## 2.3 碳的循环

### 2.3.1 碳在自然环境中的循环

碳在各圈层中的浓度如下（括号内数字为元素的丰度次序）：

地球整体：350mg/kg（14）

地壳：200mg/kg（17）

海洋：无机碳 28mg/kg（10）；有机碳 2mg/kg（15）

大气： $\text{CO}_2$   $360 \times 10^{-6}$ （V/V）（4）； $\text{CH}_4$   $1.7 \times 10^{-6}$ （V/V）（7）

环境中碳（特别是含碳有机物）的存在形态非常多歧，这与碳元素的如下性质相关：碳元素具有四个共价性较强的价键，可通过各种各样的结合方式联结大量基团；C—C键具有很大强度，可形成非常长的长链结构；碳原子有形成双键和多重键的能力，更加增大了生成多种有机分子的可能性。

地球上的碳主要集中在岩石之中，石灰岩中的碳（约占岩石层中总碳的3/4）主要以石灰石（ $\text{CaCO}_3$ ）和白云石（ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ）形态存在；沉积性页岩中的碳（约占岩石层中总碳的1/4）主要以分散性有机物形态存在。散布在其他圈层（水体、大气、陆生生物、土壤腐植质、化石燃料、海生生物等）中的碳大约只占地球上总碳的0.1%。

大气中碳的主要存在形态有二氧化碳、一氧化碳、甲烷等。在地球形成初期，作为大气组分之一甲烷，随同氢、氨和水蒸气，通过发生在大气中的辐射或放电作用，导致了氨基酸等生命原始物质的形成。二氧化碳则逐渐被海水吸收，并以碳酸钙形式沉积海底，达成了目前二氧化碳在大气-海水-沉积物之间的平衡状态。

天然水系中碳的主要存在形态有组成平衡碳酸系统的各种组分： $\text{CO}_2$ （aq）、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 。在水质测定中，这些形态的浓度之和构成了水样的总无机碳（TIC）参数。存在于水体中的有机碳组分可划分为溶解性有机碳（DOC）和颗粒有机碳（POC）两类。一般以含碳组分能否通过0.45 μm滤膜作为区分此二者的判据。水体中DOC来源主要是浮游生物排泄物中可溶成分和生物尸体细胞经胞溶作用产生的溶出物。水中DOC可进一步作为异养微生物的营养物料，在海水中还有部分可转化为高分子腐植质。严格说来，在作水样中总有机碳（TOC）项目测定前，应先过滤除去POC组分，随之测得的结果实际上就是DOC。组成水样POC的有难分解和易分解的两部分。前者为生物尸体的骨骼碎屑，后者如生物粪便物等为是。

自然环境中碳循环景象如图2-5所示。

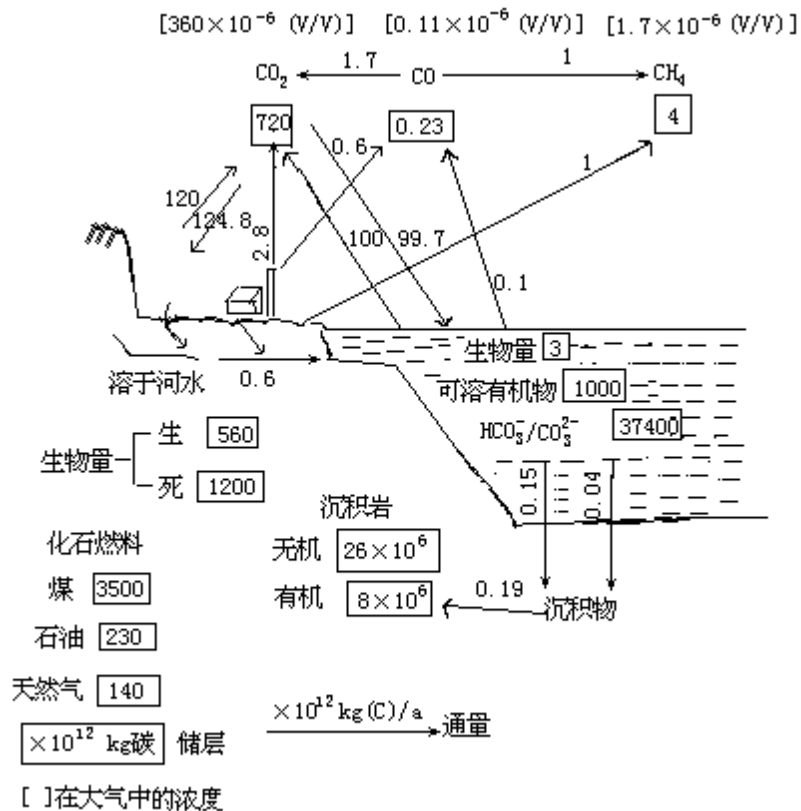
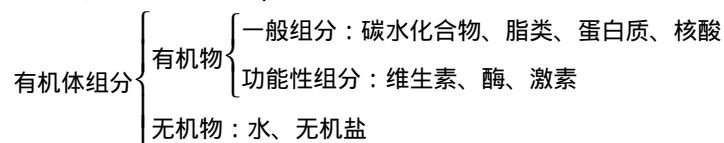


图2-5 碳的循环

碳是构成生物体的主要元素，所以碳循环，特别是二氧化碳的循环对生物体有极大意义。环境中二氧化碳的行为至少与下列一些环境过程密切相关：大气和海洋的起源和演化；地球表层岩石的形成和变异；生命诞生；地球表层热量的收支状况；水体中碳酸平衡；绿色植物等自养者的光合作用和生产力；有机物氧化，包括呼吸作用，燃料燃烧、机体腐烂分解等。对这些过程中于当今环境有现实意义者，将在以后有关章节详加阐述。

### 2.3.2 生物体中的含碳有机化合物

前已述及，原生质是所有细胞的组成成分，也列举了原生质的化学元素组成。从化学物质组成来看，生命有机体的原生质由下列化合物组成：



以上所列举的各种化合物在细胞中的含量不同。一般情况下，这些化合物占细胞鲜重的比例是：水大约占 60%~90%，无机盐约 1%~1.5%、蛋白质 7%~10%、脂类 1%~2%，碳水化合物和其他有机物 1%~1.5%。这些化合物在细胞中存在的形式和所具有的功能也各不相同。

如图 2-6 所示，组成生物体的有机分子实际上是通过小分子缩合反应交联而成的。在大量小分子存在下，就有可能合成诸如淀粉、纤维素、蛋白质、核酸等大分子物质。与此相反的过程是水解，即在水和催化剂存在条件下，这些大分子裂解成为各种小分子的过程。

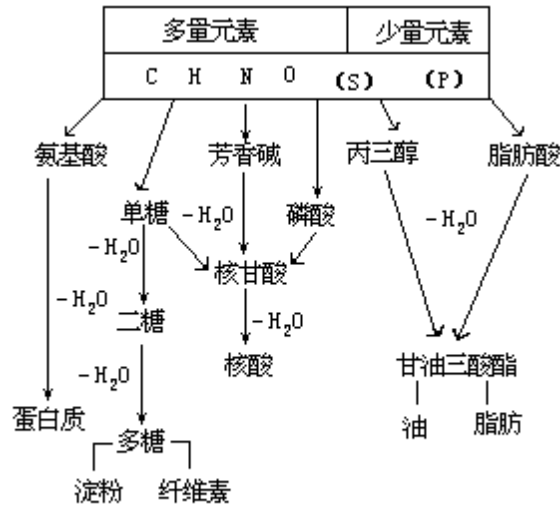


图2-6 生物体中某些有机物分子间的转化关系

现将生物体中几种主要的含碳有机化合物分述如下。

### 2.3.2.1 碳水化合物

这里所说的碳水化合物即糖类，可用  $C_x(H_2O)_y$  表示这类化合物的分子通式。糖类可分为单糖、二糖和多糖三大类。从化学结构看，碳水化合物是多羟基醛或多羟基酮；或者是通过水解能生成多羟基醛（或酮）的化合物。多羟基醛又称醛糖，多羟基酮又称酮糖，糖类广泛地分布在动植物的体内。

**单糖** 一般是能溶于水的无色结晶，是一类不能进一步水解成更简单的多羟基醛（或酮）的碳水化合物。按照其分子中含碳原子的数目又可分为三碳糖、四碳糖、五碳糖、六碳糖和七碳糖。在动植物的细胞中，最重要的单糖是五碳糖和六碳糖。核糖和脱氧核糖是五碳糖，它们都是组成核酸的必要物质。葡萄糖和果糖是六碳糖，它们的分子式是  $C_6H_{12}O_6$ 。葡萄糖是植物光合作用的产物，也是机体内的重要能量物质。

**二糖** 一般也是易溶于水的晶体。在植物细胞中最重要的二糖是蔗糖和麦芽糖；在动物细胞中最重要的二糖是乳糖。

**多糖** 在植物细胞里，最重要的多糖是淀粉、纤维素和半纤维素，动物细胞中最重要的多糖是糖元。淀粉的分子量范围在 20000 ~ 1000000，是植物细胞中储藏能量的物质，在各类粮食中富含淀粉。纤维素是地球上最丰富的一种有机化合物，分子量范围在 300000 ~ 500000。植物的细胞壁几乎全部由纤维素组成，借以支撑植物本体。由于它具有复杂的分子结构和不可溶解的性质，所以不能直接作为生物的食物。半纤维素的基本构成单元有五碳糖和六碳糖，大多数天然木材中除含纤维素外，还含相当多半纤维素。糖元的分子量更大于淀粉，有更多支链，它在肝脏和肌肉中含量较多，是动物细胞中储能物质。

二糖和多糖的最重要的相关性质是它们能通过生物酶作用水解为单糖。如图 2 - 7 所示，所有二糖和多糖都能水解产生葡萄糖。



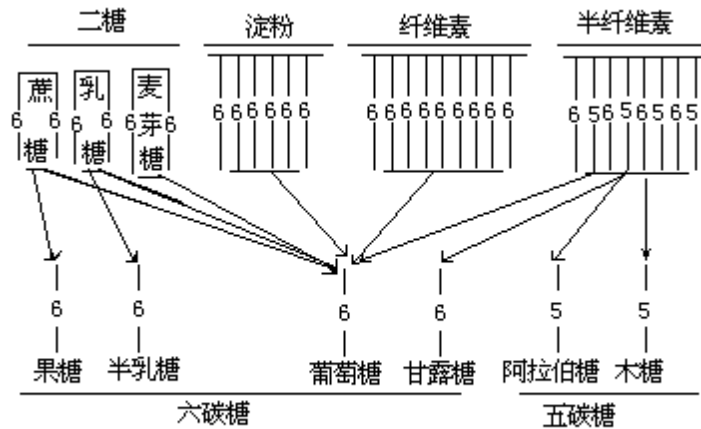


图2-7 二糖和多糖的水解产物

### 2.3.2.2 脂类

对脂类难以下一个确切的定义，简单说来，它们是动植物组织中能溶解于低极性溶剂（氯仿、四氯化碳、乙醚、苯等）的组分。在很多脂类物质中，除碳、氢、氧三种元素外，还含氮、磷等元素。脂类主要包括脂肪、类脂和固醇。

**脂肪** 是生物体内储能物质。动物和人体内脂肪还有减少身体热量散失、维持体温的作用。脂肪在室温下呈固态，纯脂肪是无色、无嗅、无味的物质，大多是丙三醇和脂肪酸相结合的酯类物质。

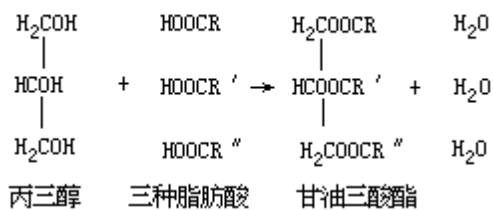
**类脂** 包括磷脂和糖脂。磷脂由甘油、脂肪酸、磷酸和一种含氮化合物总合衍生而成，是构成生物膜（细胞膜、内质网膜、线粒体膜等）的主要成分。糖脂的组成与磷脂相似，它是动物细胞膜重要成分。

**固醇** 主要包括胆固醇、性激素、肾上腺皮质激素和维生素D等，这些物质对于生物体维持正常的新陈代谢起着积极的作用。

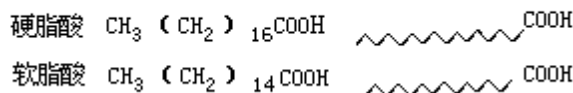
脂类的重要化学性质有水解作用和加成作用。由于这类化合物分子中多含有不饱和双键，所以在水溶液中可能发生卤素加成作用。但因脂类大多难溶于水，所以在一般化学反应条件下，加成反应的速度很慢。

某些脂类的形成过程和它们的结构如下：

#### (a) 脂类的形成过程



#### (b) 饱和脂肪酸

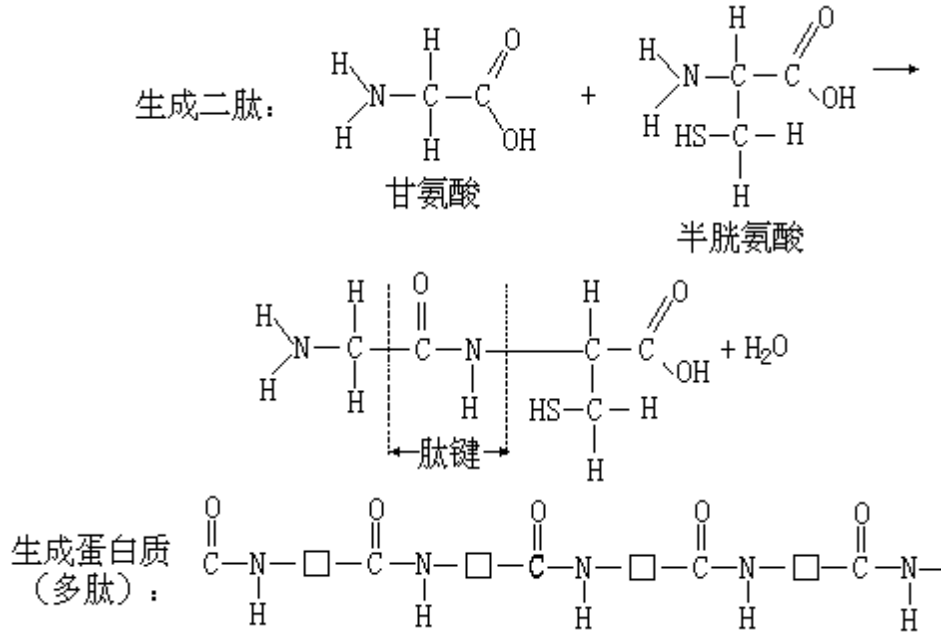


### 2.3.2.3 蛋白质

蛋白质存在于所有机体之中，在细胞中的含量仅次于水，约占细胞干重的50%以上。蛋白质的种类多、结构复杂，但每种蛋白质都含有碳、氢、氧、氮四种元素，许多蛋白质还常常含有少量的硫，有的还含有磷、铁等元素。蛋白质的元素百分组成如下：C (51~55)，H (6.5~7.3)，O (20~24)，

N (15~18) , S (0.0~2.5) , P (0.0~1.0)。

蛋白质由几千甚至几十万原子组成，分子量从几万一直到几百万以上。氨基酸是蛋白质的基本组成单位，约有 20 多种。实际上，每个蛋白质分子就是由不同种类的、上百成千的氨基酸按照一定的排列次序连接而成的长链高分子化合物。每种氨基酸分子至少都含有一个氨基和一个羧基，当形成蛋白质分子时，一个氨基酸分子的羧基和另一个氨基酸分子的氨基相连接，发生缩合作用而脱去一个水分子。从而形成了联结两个小分子的肽键。由甘氨酸和半胱氨酸通过肽键联结生成高分子蛋白质的过程如下所示。

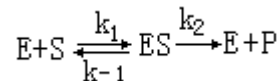


蛋白质分子结构的多样性，决定了蛋白质分子具有多种重要功能。作为结构材料，由蛋白质分子组成许多非骨骼性的机体物质（肌肉、皮肤、毛发等）；作为催化剂，蛋白质分子可起生物酶的作用；作为激素，能在生物体内起调节代谢过程的作用；作为抗生物物质，又能抵御外来有毒物质和病菌的侵入。

#### 2.3.2.4 酶和辅酶

酶是存在于活细胞中的，分子中含有金属原子（锌、镁、锰、铁、钼、铜之类）且分子量可达 10000~50000 的蛋白质或其衍生物。酶在活细胞中通过与基质形成不稳定中间化合物来降低系统活化能，所以是一类能加速代谢反应的生物催化剂。这种催化作用具有效率高、速度快、专一性强等特点，往往在一个细胞中可能同时发生由不同酶控制的数千种催化反应。

酶 (E) 与基质 (S) 的反应过程如下式所示：



首先，酶在其活性部位与基质相结合，生成 ES 复合物。复合物可进一步分解，得到新产物 P 和复原的 E。ES 也可能反向分解，回复为 E 和 S。在以上各过程中酶的化学结构始终不变，显示出它的催化剂本性。

控制酶反应速度的因素有基质浓度、温度、pH 值和离子强度等。在有作为抑制剂的毒物存在的条件下，可能使酶失去活性。

在低基质浓度条件下，酶促反应的速率 V 正比于浓度 [S] (一级反应)；在高基质浓度范围内，V 保持恒值 (零级反应)。V 和 [S] 间关系符合米凯利斯-门顿 (Michaelis-Menten) 方程。

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (2-3)$$

式中  $K_m$  称米氏常数或半饱和常数，相当于  $V=V_{\max}/2$  时的基质浓度。方程 (2-3) 可直观地以图 (2-8a) 表示，也可转为下式并改用图 (2-8b) 表示。

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (2-3')$$

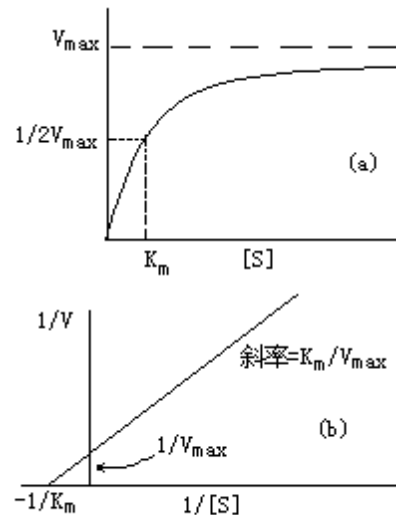


图2-8 米凯利斯—门顿方程的图示

温度也是影响生物化学反应的重要因素。一般说来，在限定的温度范围内，温度每升高  $10^{\circ}\text{C}$ ，反应速率约增加 2~4 倍。即两者关系遵循范特霍夫经验规则。影响速率另一重要因素是 pH 值。有些酶在低 pH 值能发挥最大效能，而另一些酶则需要高 pH 值，但大多数酶在中性溶液中最有效。此外，某一种酶能起有效作用的 pH 范围是非常狭窄的。

酶的分子一般是由单独存在时不具有活性的两部分所组成：不耐热的蛋白质部分，称为载体或酶蛋白；称为辅酶的非蛋白质部分。辅酶具有较小分子量，热稳定性和膜透过性。酶和辅酶只有同时存在、同时作用时，才能显示催化活性。

酶的种类非常繁多，但按作用部位可将酶分为外酶和内酶两类，它们分别在细胞外和细胞内起作用。按作用特性，又可粗分为能催化水解反应的水解酶和非水解性的碳链裂解酶（或呼吸酶）两大类，如表 2-2 所列。一般说来前者属于外酶而后者属于内酶。

表 2 - 2 酶的类别

水解酶		碳链裂解酶或呼吸酶
1. 糖酶类	2. 酯酶类	1. 氧化还原酶类
a. 糖苷酶： 蔗糖酶 麦芽糖酶 乳糖酶	a. 脂肪酶 b. 磷酸酯酶	a. 脱氢酶 b. 氧化酶
b. 淀粉酶	3. 蛋白酶类	2. 基团转移酶类
c. 纤维素酶	a. 蛋白酶 b. 肽酶	3. 裂解酶类
	4. 酰胺酶类	4. 异构酶类
	5. 脱氨基酶类	5. 连接酶类

已知的辅酶约有 12 种，其中最主要的是以下几种：

(1) NAD 烟酰胺腺嘌呤二核甙酸的略名，以前称二磷酸吡啶核甙酸 (DPN)，也称辅酶。它是一种载氢体，常与脱氢酶、还原酶、过氧化物酶配合反应。NADH 是它的还原形态，二者间通过氢传递过程而发生转化的反应如下：

(2) NADP 烟酰胺腺嘌呤二核甙酸磷酸的略名，以前称三磷酸吡啶核甙酸 (TPN)，也称辅酶。它的结构和功能与 NAD 相似，只是在分子上含有三个磷原子而不是两个。还原形态是 NADPH。

(3) 辅酶 A 这是一种泛酸 (B 族维生素的一种) 的衍生物，简称为 CoA 或 CoASH。在脂肪酸的代谢和合成中，它能作为乙酰基载体参与三羧酸循环过程。

(4) 黄素蛋白 包括黄素单核甙酸 (FMN) 和黄素腺嘌呤二核甙酸 (FAD)，它们在将代谢物中的氢 (或电子) 传递给氧的过程中起着重要作用。

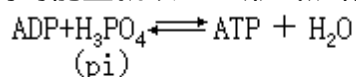
(5) 辅酶 M 和辅酶 F<sub>420</sub> 属甲烷菌专有。在甲烷发酵过程中，两者分别起甲基载体和电子载体的作用。

### 2.3.2.5 核酸

核酸最初是从细胞核中提取出来的，呈酸性，由此而得名。核酸由 C、H、O、N、P 等元素组成，是细胞中的另一类高分子化合物，分子量可达十万至几百万。核酸的基本组成单位是核苷酸。一个核苷酸分子由一分子含氮的芳香族碱基，一分子五碳糖和几分子磷酸所组成。每个核酸分子是由几百个到几千个核苷酸互相连接而成的长链分子。

三磷酸腺苷 (ATP) 和二磷酸腺苷 (ADP) 组成了细胞中主要的能量转移系统，它们都是核苷酸单体，结构如图 2 - 9 所示。通过水解，ATP 脱去一个磷酸分子就形成 ADP，同时放出能量。

相反的过程是 ADP 获得能量发生磷酸化反应，即与磷酸基结合成 ATP。所得到的能量就以 ATP 形式贮存起来。ADP - ATP 之间相互转换的反应如下：



(逆向反应:  $\Delta G^\ominus = -30.5 \text{ kJ/mol}$ )

核酸可分为两大类：一类是含脱氧核糖的称为脱氧核糖核酸，简称 DNA；另一类是含核糖的，称为核糖核酸，简称 RNA。DNA 主要存在于细胞核内，是细胞中的遗传物质。此外，在线粒体和叶绿体中，也含少量 DNA。RNA 主要存在于细胞质中。核酸对生物体的遗传性、变异性及蛋白质的生物合成具有极其重要的作用。

对于细胞作分子级的结构研究，按其深刻程度，可有三个层次。以上所述的基本上还只是第一层次，即弄清单体（单糖、氨基酸、核苷酸）是如何形成聚合链的。第二个认识层次是深入了解聚合链是如何进一步通过卷合或叠合成为更加复杂结构分子的（例如蛋白质中某些氨基酸组分中 S—S 原子间的键合情况）。第三个认识层次应能描述某些聚合物是如何再度集聚成三度空间结构分子的，这种集聚后的分子应具有螺旋式的结构。

### 2.3.3 光合作用

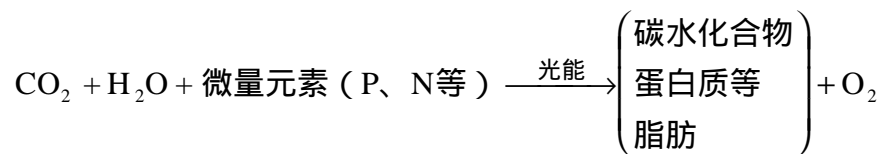
#### 2.3.3.1 进行光合作用的生产者

光合作用是生物圈内所发生的碳循环中的一个重要过程，对于生物体有着特别重要的意义。

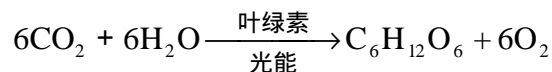
生物体需要不断地从环境中获取碳源和能源。光合作用能使植物等自养生物在接受太阳光能的同时，将取自环境中的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和营养物质合成为有机的含碳物质，从而也就将太阳能以该有机物所含的化学能形式贮存起来，以备自身活动、生长之需。此外，在推动碳、氢、氧、硫、氮、磷等元素的自然循环和生物循环中，光合作用也具有相当重要的意义。

地球上的绿色植物制造有机物和释放氧的规模是很大的。据估计，地球上的绿色植物每年能结合来自  $\text{CO}_2$  中的碳 1500 亿吨和来自水中的氢 250 亿吨，并释放出 4000 亿吨氧气。这个巨大的作业，只有 10% 是陆地上田野森林中的植物完成的，其余的 90% 应该归功于海洋里的单细胞植物和藻类。

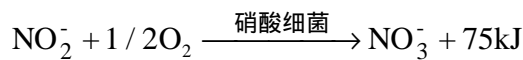
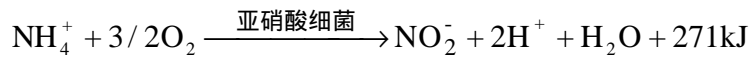
人们对光合作用的机制尚有许多不清楚之处，但一般可用以下简化的方程式表示：



其中最简单的是葡萄糖的生成反应



在标准条件下（25 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ），生产 1mol 的葡萄糖需要输入 2880kJ 的能量。按生态学术语说，那些能进行光合作用的绿色植物、藻类等都是生产者或称为自养者。光合细菌是另一类自养者，如绿硫细菌、紫硫细菌类能利用光能和  $\text{CO}_2$  维持自养生活。光合细菌不直接利用水，而是利用某些无机物（如  $\text{H}_2\text{S}$ ）或有机物（如醇、脂肪酸），按与光合作用相似的反应过程参与  $\text{CO}_2$  还原，且在反应产物中不含氧气。再有一类所谓化能自养生物，如生活在水或土壤中的硝化细菌、硫氧化细菌、氢细菌、铁细菌等，体内没有光合色素，所以不能利用光能，而是依靠生活环境介质中发生的化学反应所释出的化学能来促成碳水化合物的合成反应。如：



以上两反应中释出能量可供合成碳水化合物之需：



以上三反应可在暗处进行。为了与光合作用相区别，可将这种过程称为化能合成作用。

### 2.3.3.2 光合作用的参与物

如前列方程式所示，参与光合作用的有自养生物外界环境中的光能、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和某些无机营养物质。此外，还有自养生物细胞内部的光合色素、ATP-ADP、NADP-NADPH 等。

对于植物来说，参与光合作用的光合色素是植物体内的叶绿素和类胡萝卜素。在植物体细胞里有一些被称为叶绿体的物质，叶绿体内部有许多伸长在壁和壁之间的称为“板层”的薄膜，板层的厚实之处称为“基粒”，而基粒中的每一个板层就像澡塘地面上铺得整整齐齐的瓷砖，它们都是可以进行光合作用的单元，里面含有 250 ~ 300 个叶绿素分子，光合作用主要是通过这些叶绿素分子进行的。叶绿体中还含有另一类光合色素，称类胡萝卜素，包括胡萝卜素和叶黄素。

叶绿素，包括叶绿素 a 和叶绿素 b，在高等植物中，它们大多浓集在绿组织细胞中。如图 2 - 10 所示，叶绿素是一类含镁的卟啉衍生物，具有卟啉的环状结构（这种环状结构存在于许多重要的生物物质之中，如血红蛋白、维生素  $\text{B}_{12}$  等），这种环又是由四个含 N 的吡咯小环组成。各个吡咯小环的侧链上带有不同基团，而 Mg 离子则居于大环的中心。叶绿素 a 和叶绿素 b 在分子结构上的差异仅在于图中 X 位置上具有不同的基团。在叶绿素分子结构中，有着共轭双键系统，这对分子接受外来能量，从而引起键上电子激发是一个有利的因素。叶绿素 a 能吸收光能进行光反应。叶绿素 b 则将其吸收的光能传递给叶绿素 a。类胡萝卜素除具有叶绿素 b 相似功能外，还能保护叶绿素 a 免被光氧化。现在一般认为，参与光合作用初始反应的只是位于反应中心的一小部分叶绿素 a 分子，其余的叶绿素 a 分子和其他的光合色素主要是吸收光能，并将之传递到反应中心的叶绿素 a 分子上。

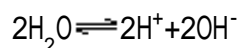
### 2.3.3.3 光合作用的机制

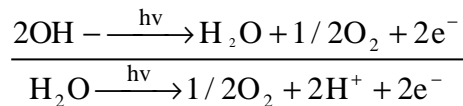
光合作用的机制非常复杂，其中包含着 100 多个反应步骤。按已经了解的情况来看，基本上可将光合作用过程分为光反应和暗反应两个阶段。光反应需要光合色素作媒介，将光能转化为化学能，其中包括水的光氧化分解反应和光合磷酸化作用。暗反应则主要是一些酶促反应，包括二氧化碳的固定和还原反应。

#### 1) 光反应

在光合作用过程中，叶绿素吸收太阳光谱中可见光部分，并进一步引起各种光化学反应的情况如图 2 - 11 所示。由图可见，太阳光能的作用包括如下三个方面：

(1) 在光合系统中按下列反应式将水分解为氧气、质子和电子：





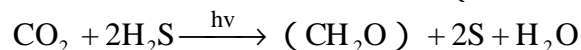
光合作用所产生的氧气就是来源于水的光化学分解；所产生的质子经由 NADP-NADPH 系统载带后去参与下一阶段暗反应中的化学反应；而电子将进入叶绿素分子之中，参与电子迁移反应；

(2) 在光合系统中，叶绿素 a 分子吸收小于 680nm 波长的光量子；在光合系统中，则是吸收 700nm 的光量子。由此，叶绿素 a 分子中某些基态电子受到激发，并进一步发生电离，其本身转为分子离子。从系统内叶绿素分子中逸出的电子由通过水分子原先分解产生的电子予以补充，此时叶绿素分子离子又复原成为分子；

(3) 引起光合磷酸化作用。由于光照引起的电子传递作用与磷酸化作用相偶联而生成 ATP 的过程就是光合磷酸化作用。即从光合系统中的叶绿素分子激发出来的高能电子在其迁移过程中将能量传递给 ADP-ATP 系统，从而将由光能转化过来的化学能贮存在 ATP 分子之中。释能之后的电子进入光合系统中的叶绿素分子离子，以补给该分子受 700nm 阳光激发后逸出的电子；后者又通过电子迁移归入 NADP-NADPH 系统，去参与下一阶段暗反应中的化学反应。由光合细菌发生的光合作用情况与上述略有不同，如图 2 - 11 左侧所

示，光合磷酸化作用是环式的，即细菌光合色素分子受光激发后，逸出的电子沿铁氧化还原蛋白所构成的光能链传递，中途释放能量以供磷酸化反应 (ADP → ATP) 之用，最后又返回到光合色素分子的基态位置。

还应指出，在光合细菌中只有光合系统 II，没有光合系统 I；植物进行光合作用时，以水作还原剂，并放出氧，而细菌则用其他无机物 (H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、S、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等) 或简单有机物 (如琥珀酸) 作还原剂，不产生氧。以 H<sub>2</sub>S 作还原剂的细菌光合作用可用如下简略的反应式表示 (包括暗反应)：

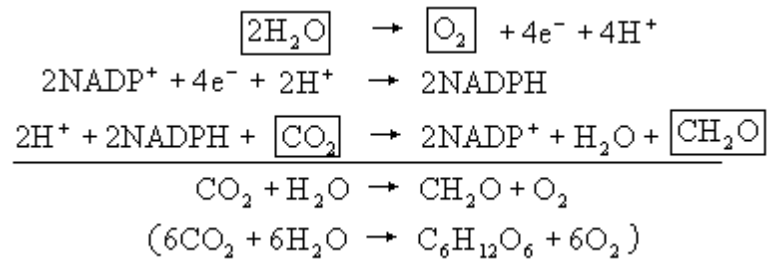


## 2) 暗反应

暗反应可以在黑暗中进行，但需要多种酶参加催化才能正常进行。

绿叶从外界吸收到的二氧化碳，不能直接转化为有机物。如图 2—11 右侧所示，在暗反应阶段，二氧化碳首先与植物体内的一种五碳化合物二磷酸核酮糖相结合，形成一种六碳化合物，这个过程就叫做二氧化碳的固定。所生成的六碳化合物很快水解裂成两半，形成三碳化合物磷酸甘油酸。在接受了由 ATP 和 NADPH 转来的能量和质子 H<sup>+</sup>、电子 e<sup>-</sup> 后，磷酸甘油酸又转化为磷酸甘油醛，并释出作为暗反应另一产物的 H<sub>2</sub>O。一分子磷酸甘油醛经酶异构化而生成二羟丙酮磷酸酯后，和另一个分子磷酸甘油醛两相结合，就产生六碳化合物 1,6-二磷酸己糖。多余的磷酸甘油醛又转化为暗反应的起始物 (五碳化合物)，由此形成了一个暗反应循环。

综合上述光合作用的全过程，可归纳出光合作用中所发生的最简反应系列如下：





## 2.4 氧的循环

### 2.4.1 氧在自然环境中的循环

氧在各圈层中的浓度如下（括号内数字为元素的丰度次序）：

地球整体：28.5%（2）

地壳：46.6%（1）

海洋：总量 85.8%（1）

溶解氧量，15 时为 6mg/kg（13）

大气：23.2%（2）

所有元素中，唯有氧是同时在地壳、大气、水圈和生物圈中都有着极大丰度的元素。因此，在生物界和非生物界，元素氧都有着极端重要的地位。

按照化合物形态，氧的各种化合物在地球表面的丰度排列次序如表 2 - 3 所示。列于首位的无机氧主要是指岩石硅酸盐中所含氧。表中还列举了氧在各储层中含有量的估计值。

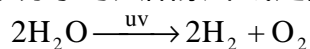
表 2—3 在不同储层中氧的质量（ $\times 10^{12}$  kg）

化学形态	岩石圈	水圈	大气圈	生物圈	总计
无机氧	$1.08 \times 10^{10}$	7000	0.0007	0.4	$1.08 \times 10^{10}$
$H^2O+OH^-$	$3.0 \times 10^8$	$1.26 \times 10^9$	11000	4900	$1.56 \times 10^9$
$CO_3^{2-}$	$2.3 \times 10^8$	$1.59 \times 10^5$			$2.3 \times 10^8$
$PO_4^{3-}$	$3.6 \times 10^7$	170		9	$3.6 \times 10^7$
$SO_4^{2-}$	$1.9 \times 10^7$	$2.5 \times 10^6$	0.1		$2.1 \times 10^7$
$O_2$		$40 \times 10^3$	$1.22 \times 10^6$		$1.22 \times 10^6$
有机氧	$9 \times 10^4$	740		740	$9 \times 10^4$
$CO_2$		890	1760		2650
$NO_3^-$	0.87	1900	?		1900
$N_2O$		0.25	0.73		1.1
CO		0.02-0.08	0.3		0.35
$O_3$			0.12		0.12
$SO_2$			0.05		0.05

这一行数值不甚确切。

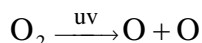
在地壳中，形成岩石的矿物质中约 95% 是硅酸盐，其主要结构单元是四面体的  $[SiO_4^{4-}]$ 。其余 5% 的组分也大多含有氧元素，如石灰岩中碳酸盐（ $CO_3^{2-}$ ）、蒸发岩中硫酸盐（ $SO_4^{2-}$ ）、磷酸盐岩石中的磷酸盐（ $PO_4^{3-}$ ）等。氧的离子半径是 140pm（ $1pm=10^{-12}m$ ），除钙（100pm）、钠（102pm）、钾（138pm）外，地壳岩石中其他主要元素的离子半径都小于 80pm。正因为氧具有特别大的离子半径，所以以体积计的地壳元素组成中，氧占了极大的比例。当  $SiO_4^{4-}$  这类含氧基团在岩石发生风化碎裂时，通常仍能以不变的原形进入地球化学循环，即随水流迁移到海洋，进入海底沉积物，甚至重新返回陆地。因此，地壳中存在的氧可看成是化学惰性的。

大气中的氧主要以双原子分子  $O_2$  形态存在，并且表现出很强的化学活性。这种化学活性足以影响能与氧生成各种化合物的其他元素（如碳、氢、氮、硫、铁等）的地球化学循环。大气中的氧气多数来源于光合作用，还有少量系产生于高层大气中水分子与太阳紫外线之间的光致离解作用。

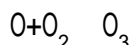


在此反应中同时产生  $H_2$  逸散到大气空间。

在紫外光作用下，大气中氧能转变为三原子分子臭氧。第一步是氧分子通过光解反应生成氧原子：



随后，氧原子和氧分子结合生成臭氧分子



通过以上反应，在距地面约 10 ~ 40km 的大气层上空形成了臭氧层，正常情况下，臭氧分子的形成过程和随后的分解过程在臭氧层中达到平衡（详见 7.8.1），所以，臭氧层中的臭氧具有大体恒定的浓度；又由于臭氧的生成和分解都需要吸收紫外光，所以臭氧层成为地球上各种生物抵御来自太阳过强紫外光辐射的天然屏障。臭氧层对于地球生物，有着生死攸关的作用。

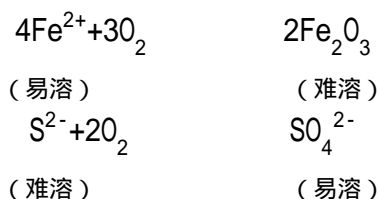
在组成水圈的大量水中，氧是主要组成元素；在水体中还有各种形式的大量含氧阴离子以及相当数量的溶解氧，它们无不对水圈或整个生物圈中的生物有着极为重要的意义。

各种含氧化合物在氧循环中发生迁移和转化的情况如图 2 - 12 所示。在图中所示的各种过程中，许多别的元素也随同氧元素一起进行着循环。

在生物光合作用和呼吸作用的过程中，参与氧循环的物质有  $CO_2$ 、 $H_2O$  等。化石燃料的燃烧和有机物腐烂分解过程则是与呼吸作用具有类似情况的一类氧化反应。对于呼吸作用和燃烧过程将分别在下一节和以后的有关章节中予以详述。

由于火山爆发或有机体腐烂产生  $H_2S$ ，能在大气中进一步被氧化为含氧化合物  $SO_2$ ，化石燃料燃烧及从含硫矿石中提取金属的过程中也都能产生  $SO_2$ ，这些  $SO_2$  在大气中被氧化为  $SO_4^{2-}$ ，然后通过酸雨形式返转地面。相似地，由微生物或人类活动产生的各种氮氧化合物最终也被氧化为  $NO_3^-$ ，然后通过酸雨形式返回地面。

在陆地（也少量地发生在海洋中），有许多金属通过氧化过程转化为不溶性氧化物；也有一些还原性的非金属可能被氧化为溶解性更大的化合物。如：



大气中的氧和水体中的溶解氧之间存在着溶解平衡关系。当由于某种外来原因引起平衡破坏时，该水-气体系还具有一定的自动调节、恢复平衡的功

能。例如当水体受有机物污染后，水体中的细菌当即降解有机物并耗用水中溶解氧，被消耗的溶解氧就由大气中的氧通过气-水界面予以补给。反之，当大气中氧的平衡浓度由于某种原因（例如岩石风化加剧）低于正常浓度时，则水体中溶解氧浓度也相应低落。由此，水体中有机物耗氧降解作用缓慢下来，相反地促进了水生生物的光合作用（增氧过程），这样就会进一步引起表面水中溶解氧浓度逐渐提高到呈过饱和状态而逸散到大气中去。

## 2.4.2 呼吸作用

### 2.4.2.1 意义

生命的一个重要特征是它与环境的物理过程正好相反，环境趋向于从有序状态逐渐变为无序状态，而生命以高度有序状态为其特征。它在产生、生长、壮大、死亡的过程中力图维持这种高度的有序性。因此，生命的连续存在取决于能量不断供应，以修复环境所引起的破坏。尽管能量的最根本来源是太阳的辐射能，但对于生物，能量要在呼吸过程中才能成为可供利用的形式。

呼吸作用是生物体参与氧循环的一个重要过程，与光合作用把简单的无机物合成为复杂的有机物并且储藏能量的过程相反，呼吸作用是分解复杂的有机物，并且释放出能量。但是，不能把呼吸作用看成是光合作用的简单逆转。事实上，这两种作用都是生物体内生命活动中的复杂过程。

呼吸作用在生物的生命活动中有三方面意义：为生物的生命活动提供能量；在呼吸作用中产生各种中间产物，可作为合成核酸、蛋白质、酶、色素和生物激素等必须物质的原料，因此呼吸作用可以说是生物体内各种有机物相互转换的枢纽；能增强生物抗病能力。当有毒物质进入生物体时，生物通过强烈的呼吸作用，可以氧化分解这些有毒物质。呼吸作用对于环境的重要意义在于：各类呼吸过程是碳、氧、氮、硫等元素参与生物地球化学循环的重要环节；细菌呼吸关系到水体自净，污水治理等过程。

生物的呼吸有两种类型：好氧呼吸和厌氧呼吸，这两种类型的呼吸各有不同的过程。陆栖动物靠空气中的氧气进行呼吸；水栖动物则通常摄取水中的溶解氧，它们都是好氧呼吸的生物。还有少数厌氧生物须要在没有氧的地方才能生存，如昆虫的幼虫、软体动物，贫毛动物、原生动动物及厌氧性细菌皆在此列。此外，兼气性细菌在有氧或无氧条件下都可生活。也还有这样的情况，即好氧呼吸的生物，在特定条件下能够进行厌氧或欠氧呼吸，这是生物体适应环境的表现。在此我们将先着重介绍好氧呼吸过程。

有关好氧呼吸作用的最一般概念是：生物体从环境摄取氧气，然后由体液将氧气输送给组织并为细胞所利用，最终再由组织除去二氧化碳的物理和化学的过程。植物、动物、微生物体内所进行呼吸作用的过程各有其异同之处，现就其类同的几个方面叙说如下。

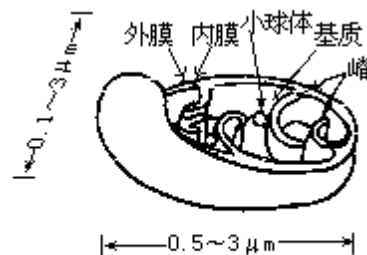


图2-13 线粒体结构示意图

#### 2.4.2.2 线粒体及其中的催化物质

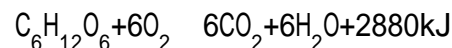
普通的线粒体像个橄榄球（图 2 - 13），是细胞在有氧条件下进行呼吸的主要场所。一个普通细胞可能含有几百到一千个线粒体，很大的细胞可含有几十万个，而厌氧菌里一个也没有。线粒体内含有多种酶、辅酶和细胞色素，这些物质能催化在线粒体内进行着呼吸作用的三个主要过程，即三羧酸循环、电子传递和氧化磷酸化作用。线粒体具有很精致的结构，它由一层内膜和一层外膜组成，内膜表面充分扩展，折成很多皱褶或嵴，以扩增它的面积。这些嵴陷入整个线粒体的内部，嵴与嵴之间，内膜与外膜之间是结构不定的物质，称为基质。嵴的表面上有很多小球体，可能就是能催化生物电子传递和磷酸化作用的酶分子复合体。在外膜上松散地连接着三羧酸循环过程所需的酶和很多能催化辅助反应的酶。

呼吸酶是内酶，主要包括对氧化还原反应有催化能力的氧化酶、脱氢酶、过氧化氢酶以及能在基团迁移反应中起催化作用的氨基转移酶、磷酸基转移酶等。此外，在线粒体内膜上还附有各种细胞色素，它们是以铁卟啉复合体为辅基的血色素蛋白。细胞色素具有电子载体的功能，这种功能是借助于其中铁离子能经受可逆的价态变化来实现的。细胞色素主要有四种，定名为 a、b、c 和 d。在生物氧化链索中占最重要地位的是细胞色素 c，它的结构如图 2 - 14 所示，其辅基与蛋白部分肽链中两个半胱氨酸分子相连。细胞色素 c 是一种可溶物，氧化型为黄色，还原型为红色；耐热而不易变形，含铁约 0.43%，分子量约 13000。

生物氧化过程之所以需要多种催化剂交替作用来完成，主要是为了构成某种氧化还原电位梯度，反应逐级进行，可使过程顺利完成，放出大量能量。

#### 2.4.2.3 好氧呼吸作用进行的过程

好氧呼吸作用就是在氧气参与下，将生物体内的能量物质氧化分解为最简单产物（二氧化碳和水）的过程。在这一过程中，同时放出一定能量。呼吸过程总的反应如下：



由上式可见，从外界环境吸入的氧参加了这个氧化分解过程，而放出的二氧化碳是过程的产物。在呼吸过程中，氧和二氧化碳的交换，是最明显和最易被研究的外部特征。但实际上整个呼吸作用是一个非常复杂的过程。

好氧呼吸作用（包括三羧酸循环、电子转移、氧化磷酸化作用）及其前期能量物质的消化作用，是维持好氧生物的生命所必须的两种功能。消化能量物质的功能很像一个代谢的“磨石”，能把大分子氧化成小分子并进一步发生代谢；如果生物不能对其有所利用，就将它们排泄掉。呼吸作用的功能恰如一个“发动机”，维持着细胞的活动，并保证细胞进行各种活动时能提供足够量的可利用的化学能。

能量物质指的就是淀粉、脂肪和蛋白质。以哺乳动物为例，在消化道内各种消化酶作用下，将能量物质消化分解为可以吸收的小分子有机物。淀粉分解为葡萄糖，脂肪分解为甘油和脂肪酸，蛋白质分解为氨基酸。在分解大分子化合物的同时，将它们所含的大量化学能释放出来，供生命活动利用。对细菌来说，则是通过向介质（如水）分泌外酶，将存在于介质中的能量物质水解为小分子有机物，然后摄入体内，再进行内呼吸作用。

糖类是上述三类有机物中的主要能量物质。下面就以葡萄糖为例，叙述

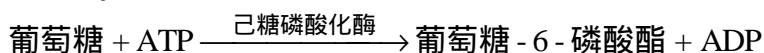
该能量物质如何在呼吸过程中最后转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  这两种产物的。

### 1) 葡萄糖酵解生成丙酮酸的过程

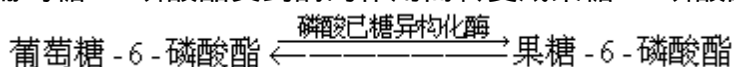
所谓酵解指的是在无氧条件下进行分解的过程，这还只能算是有氧呼吸之前的一个先行过程。图 2 - 15 所示的葡萄糖酵解过程包括很多步骤，最后的产物是丙酮酸。丙酮酸再经氧化，并进一步与辅酶 A 结合，生成作为呼吸作用第一个过程（三羧酸循环）的引发物乙酰辅酶 A。

葡萄糖酵解过程计有 11 个步骤，结合图 2 - 15 择要叙述如下：

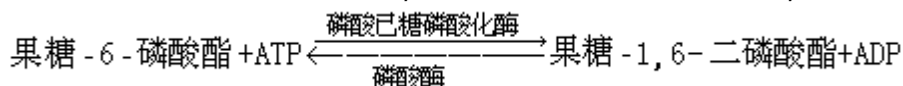
(1) 酵解的第一步是葡萄糖的酯化，即葡萄糖在酶和 ATP 存在下转变为葡萄糖-6-磷酸酯。



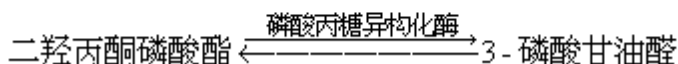
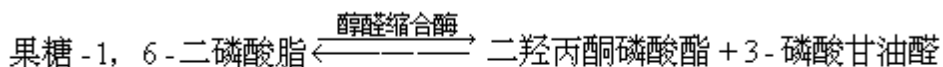
(2) 葡萄糖-6-磷酸酯受到酶的作用而转变成果糖-6-磷酸酯



果糖-6-磷酸酯在 ATP 存在时，受酶的作用而形成果糖-1, 6-二磷酸酯。

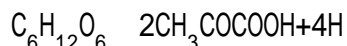


(3) 果糖-1, 6-二磷酸酯经酶的催化作用而分裂成 2 个丙糖，即二羟丙酮磷酸酯及 3-磷酸甘油醛。后二者互为异构体，且能相互转化。所以，为后续反应所需而逐渐消耗的 3-磷酸甘油醛，可通过异构体转换反应不断得到补充。



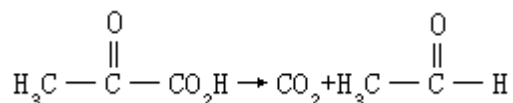
(4) 3-磷酸甘油醛又通过一系列的酶促反应最终生成丙酮酸。

葡萄糖酵解反应全过程可用下列方程概括：

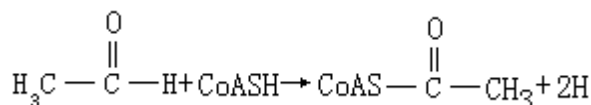


过程中所放出的净能量用于氧化磷酸化反应以合成 ATP。

细胞中氧气充足条件下，丙酮酸可进一步氧化脱去羧基生成乙醛和  $\text{CO}_2$



乙醛和辅酶 A 反应生成乙酰辅酶 A，是以下三羧酸循环的引发物



### 2) 三羧酸循环

又名柠檬酸循环。因为首先由德国学者 KrebsH·A 阐明，所以也可称为克雷布斯循环。现结合图 2 - 16，对三羧酸循环简述如下：

由葡萄糖酵解产生的丙酮酸，一方面可生成乙酰辅酶 A，另一方面也可能和  $\text{CO}_2$  作用产生草酰乙酸。乙酰辅酶 A 极为活泼，可与草酰乙酸缩合为柠檬酸，同时再生出辅酶 A。图 2 - 16 中，从柠檬酸出发，经历许多种中间产

物，完成循环后的最终产物又是草酰乙酸。

根据图示过程，我们可以了解：丙酮酸、柠檬酸和草酰乙酸可在代谢程序上互相衔接，成为一种循环机构，这种循环即为三羧酸循环；从丙酮酸开始，以草酰乙酸为终结，整个循环中放出 3 个分子  $\text{CO}_2$ ，作为有氧呼吸的废弃物；在整个过程中脱出的氢原子被 NAD 和 FAD 所接收，由此形成 NADH、 $\text{FADH}_2$  和  $\text{H}^+$ ；转入呼吸链去参加还原  $\text{O}_2$  的反应；在整个循环中所释放的能量，用于将 ADP 分子磷酸化为 ATP 分子。

### 3) 呼吸作用中的氧化还原反应

如图 2 - 17 所示，氧化还原反应包括质子和电子迁移以及氧化磷酸化反应，由此构成了一个呼吸链。

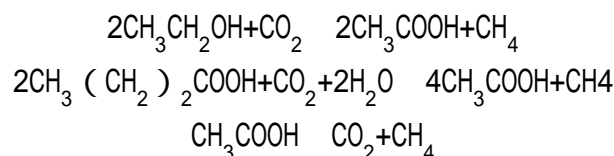
有氧化时，有机物往往不直接将氢原子交给分子氧，而是通过一系列载氢体来传递。这些载氢体先后是 NAD、FAD、CoQ (辅酶 Q)。由  $\text{CoQH}_2$  释出  $\text{H}^+$ ，同时又将电子传递给细胞色素，使电子再沿细胞色素循环往下传递。最后，质子、电子和氧分子汇合生成水分子，从而完成氧化反应。

### 2.4.2.4 厌氧呼吸

大多数动植物和微生物在有氧条件下进行好氧呼吸。但在缺氧或无氧条件下，这些生物也能适应环境条件，相应地进行厌氧呼吸，例如人在激烈运动时的呼吸，根部入水的水稻兼氧微生物所进行的呼吸即是。此外，厌氧性微生物本来就需要在无氧条件下才能生活。

有机物厌氧分解过程有一定的限度，即不能最终达到无机化程度，这样的过程称为酵。糖类在厌氧条件下受细菌发酵的过程包含了如下所示的多种可能反应途径：对以上历程在虚线处作了很多的省略，但从中仍可看出，糖类发酵的产物可能有酒精、乳酸和其他低碳一元羧酸。这类过程被称为酒精发酵和酸性发酵。过程实质是以葡萄糖酵解产物丙酮酸代替氧气作受氢体。过程中所产生的酸可使介质 pH 值降低，进一步引起细菌生命活动中断而停止降解过程。但如果条件适宜就可能发生另一类发酵过程，使有机醇、酸继续实行无氧氧化，最终产生  $\text{CH}_4$  气体，这称为甲烷发酵。

甲烷发酵是由专门的甲烷细菌促成的，这类细菌是绝对厌氧菌，在污水和污泥中广泛存在，可以分解低级的醇、酸以及醋酸。这些反应的实质是以  $\text{CO}_2$  或有机物分子本身作为受氢体的无氧氧化过程，可表示为：



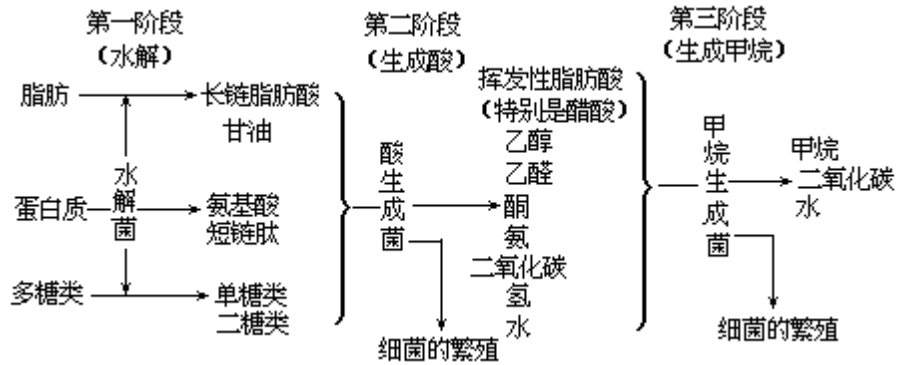
甲烷发酵是在无氧条件下有机物降解的最终阶段，但它只能在适宜的条件下发生。无氧、有一定的菌种、一定的 pH 值和温度范围等都是必要的条件。甲烷细菌要求的最优 pH 值为 6.4 ~ 7.2，低于 6 或高于 8 则会停止生长繁殖。最优温度则在 32 ~ 70 。

---

三羧酸循环的辞义是指循环中的柠檬酸等是三元羧酸。

以上各种发酵过程也是在各种酶和辅酶作用下完成的，过程具有相当的复杂性。由于发酵产物仍是小分子有机物，所以过程中释放出来的能量是不高的。如上述乙醇发酵和乳酸发酵时产生的能量分别是 112.5kJ/mol 和 97.5kJ/mol（作为对比，葡萄糖彻底氧化释出能量为 2880kJ/mol）。

总的说来，有机物厌氧性降解大多发生在富营养湖及污染河流底部，这种过程在不同种类的细菌作用下，按如下所示的三个阶段进行，前两阶段合称液化阶段，后一阶段称气化阶段。



## 2.5 氮的循环

### 2.5.1 氮在自然环境中的循环

氮在各圈层中的浓度如下（括号内数字为元素的丰度次序）：

地壳：20mg/kg (31)

海洋：溶解  $N_2$ ，15.5mg/kg (11)

可溶性氮化合物，0.7mg/kg (17)

大气：75.53% (1)

图2-18显示了陆地、大气和水系中氮的存在形态分布，由图可见，存在于陆地上的氮主要是分布在生物体内的有机氮，水系和大气中则都以分子氮为其主要存在形态。

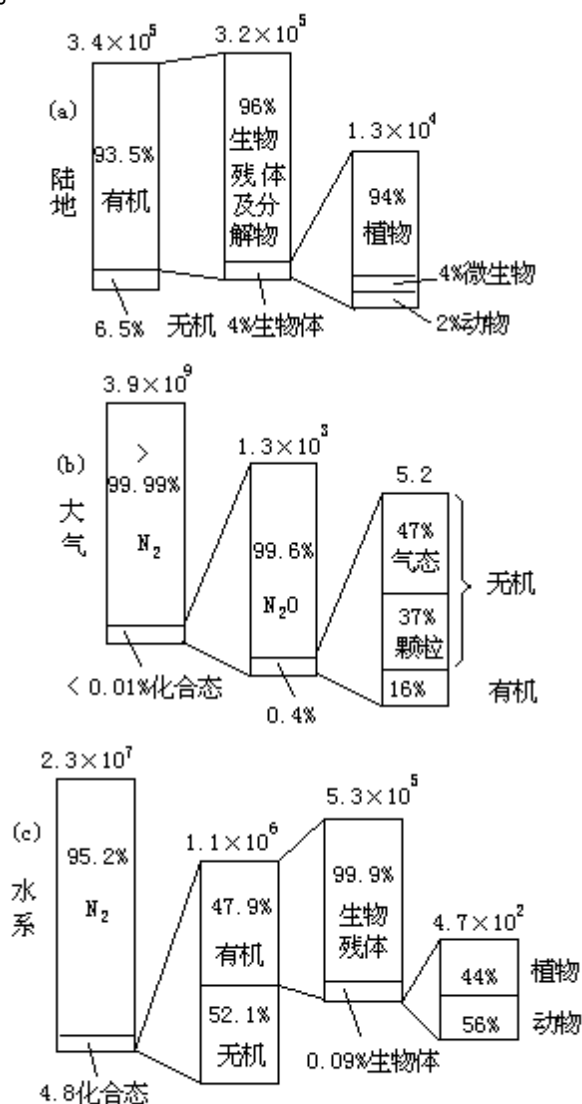


图2-18 陆地、大气和水系中氮的存在形态

（图中数字的单位为 $10^{12}g$ ）

大气中分子态氮不像氧气那样具有高度的化学反应性，因此就不可能直接参与生物体内的元素循环。对于大多数需氮而又欠氮的作物，需要得到外来的含氮肥料才有可能正常生长。

氮分子之所以有化学惰性，是因为组成它的两个氮原子以三个共价键维



系在一起：N—N。要形成新的氮化物则需要外加 905kJ/mol 的能量，以使这三个键都发生断裂。对很多微生物说，它们却有能力越过这样高的能垒，使形成氮化物的过程得以进行。所以在大多数情况下，只要具备其他必须条件（如充足的水分），则自然环境中发生的氮循环就能以足够大的速率来推动植物生长。氮及其化合物在环境中的循环及各不同价态化合物在循环中的转化等情况分别如图 2-19 和图 2-20 所示。

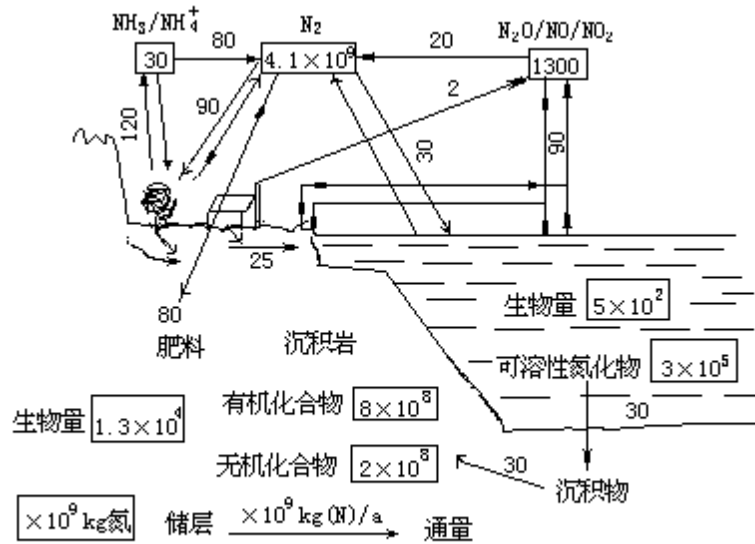
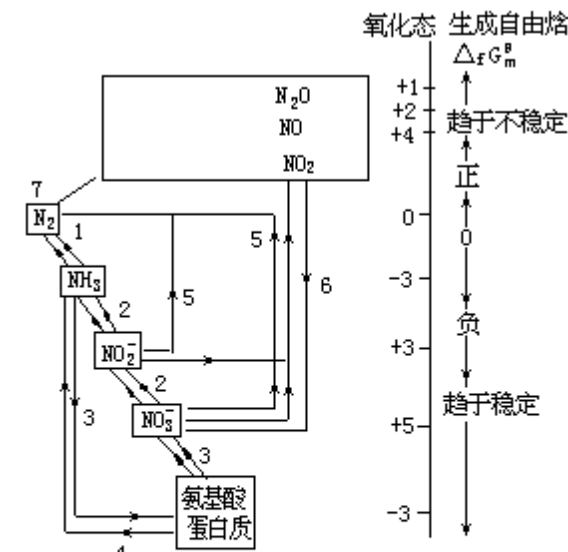


图2-19 氮的循环

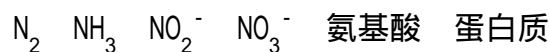


反应  
 1-固氮；2-硝化；3-被植物同化；  
 4-氨化；5-反硝化；6-形成酸雨；7-氧化

在1、2、4、5反应中有微生物参与作用

图2-20 各种氮化合物在氮循环中的转化

如图 2-20 所示，各种氮化物的相对热力学稳定性可用生成自由焓值来度量。在氮循环中，由生物物质引起的反应起了主导作用，这些反应发生的次序为：



相逆的过程，即返转到  $N_2$  的反应，也可以在微生物存在下顺利地发生。

一般环境条件下，即便是无机氮化合物也不可能通过大气中氮经自发反应而生成。只是在高温条件下（例如天空打雷闪电，高温燃烧炉或汽车发动机内）才能生成各种氮氧化合物，它们在大气中又逐渐转变为硝酸盐，作为微生物生产硝酸盐的补充。

1914 年，德国人哈柏发明了合成氨的方法，从此开创了大规模氮肥工业。据估计，世界范围内通过微生物作用全年固氮量约是  $90 \times 10^6$  吨，而世界氮肥产量可能已达  $80 \times 10^6$  吨。由此可见，氮肥生产对世界粮食的逐年增产有着决定性意义。由于氮肥的使用，使这类化合物逐年散失在环境中，参与氮元素的生物地球化学循环。

以下对图 2-20 所示氮循环中的几个重要过程分别予以阐述。

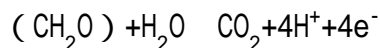
### 2.5.2 生物固氮作用

许多微生物和藻类都能将空气中的氮气还原成氨，这就是生物固氮作用。生物固氮对维持自然界的氮循环和供应植物生长所需要的氮源都起着重要作用。

生物在固氮过程中起作用的是其体内的固氮酶。这种酶是两种蛋白质（铁蛋白和铁钼蛋白）的复合体。

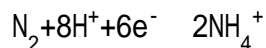
能固氮的生物大体上可分为共生固氮生物和自生固氮生物两大类。共生固氮生物（如根瘤菌）的特点是它们独立生活时，没有固氮作用，当它们侵入宿主植物后形成根瘤，从宿主植物汲取碳源和能源进行固氮作用，并供给宿主以氮源。自生固氮生物是指能独立固定氮气的生物。它们能利用土壤中的有机物或通过光合作用来合成各种有机成分，然后耗用这些碳水化合物并将分子氮转变成氨态氮。自生固氮生物又包括好氧和厌氧的细菌、光能自养细菌、炔氧化细菌、蓝藻等。

生物体氧化碳水化合物时生成二氧化碳，同时释出电子



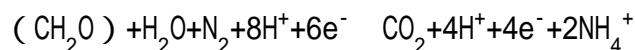
$$G = -47kJ/mole^-$$

固氮反应正好需要让氮气获得电子，使  $N(0)$  还原到  $N(-3)$

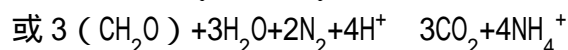


$$G = +27kJ/mol e^-$$

在后一个半反应中， $N_2$  每得到一摩尔电子需要 27kJ 能量，从能量角度看这个半反应难以发生，但如果以上两个半反应相结合，则可得到总自由焓变发生负变化的结果



$$G = (-47+27) kJ/mol e^-$$

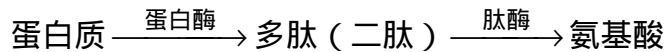


$$G = -120kJ/mol N_2$$

总的反应中释出能量，所以从热力学角度看，反应是容易进行的，微生物也就能由此获取能量。就这样，将氮循环和碳循环联系起来，在一个半循环中释出能量，生成较稳定的化合物；在另一个半循环中获取相当的能量，而生成不太稳定的化合物，整个循环能量得以平衡，而循环得以正常进行。

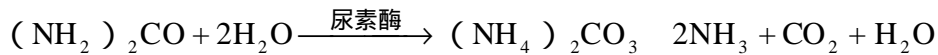


蛋白质的降解过程如下：



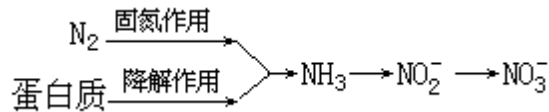
以上属水解反应，大多发生在微生物体外。氨基酸产物被微生物摄取后，在体内以脱氨、脱羧两种基本方式继续被降解，由此得到作为降解产物的氨。

高等动物尿中含有尿素，排入环境后在以尿素酶为媒体的反应中迅速水解生成  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。在偏碱性的介质中，此产物因稳定性不足而进一步分解，生成产物氨。降解反应可写作：

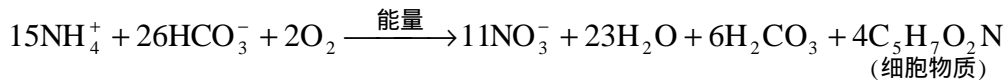


### 2.5.5 硝化作用

由固氮作用生成的氨或由蛋白质等高分子含氮化合物经降解作用后产生的氨，都可能在有氧条件下，经细菌作用而硝化



硝化作用对土壤中的植物有特殊意义，因为一般植物容易吸收  $\text{NO}_3^-$  形态的氮，不易吸收  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  形态的氮。但从另一方面看，硝酸盐有极大可溶性，不易为土壤所阻留，这又是对植物不利的。能引起硝化反应的细菌主要是亚硝酸菌类和硝酸菌类，合称硝化细菌。它们是无机营养型细菌，即化能自养菌，可利用硝化反应中释出的能量来合成自身所需的营养物质（见 2.3.3.1 中反应式），或组建自身的细胞物质，反应式如下：

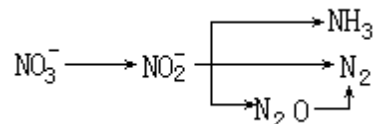


在硝化过程中，后一步反应的速度比前一步反应快得多，所以不会发生  $\text{NO}_2^-$  在环境中大量累积的情况。此外，反应专一性很强，即两步反应必须由两类细菌分别承担，彼此不可替代。

硝化过程还具有很复杂的反应机理，氨氧化为  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的过程中还有很多中间产物，如  $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NOH}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等。

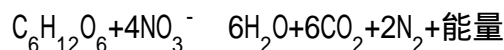
### 2.5.6 反硝化作用

又称脱氮作用。在土壤中以及在水体的底泥或中间水层环境介质中都可能发生这种作用。兼气性反硝化细菌在缺氧条件下进行呼吸时，将其所汲取的能量物质施行脱氢氧化，这时因为周围环境中缺乏氧气，所以就以硝酸盐代替氧气作为受氢体，致使硝酸盐被逐步还原，这就是反硝化作用。反硝化过程可简单地表示如下：



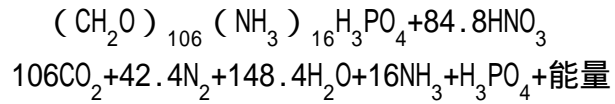
其中  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  是反硝化作用的主要产物，但一般情况下，在生成过量  $\text{N}_2\text{O}$  条件下才能产生  $\text{N}_2$ 。

葡萄糖在反硝化过程中被氧化的反应方程如下：

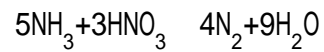


在这一反应中， $\text{NO}_3^-$  作为呼吸过程中的最终电子受体。当每摩尔葡萄糖完全氧化时，可产生能量约  $2.51 \times 10^3 \text{kJ}$ ，达到有氧氧化时的 90% 左右，因而是容易发生的。

海水中有机物在反硝化过程中被氧化的反应方程式如下：



反应式左侧的那个复杂结构化合物代表海中藻类、浮草等的化学组成。在反应式中还没有将反应中间产物  $\text{NO}_2^-$  表示出来。此外，作为反应产物之一的  $\text{NH}_3$ ，还可能继续被氧化：



## 2.6 硫的循环

硫在各圈层中的浓度如下（括号内数字为元素的丰度次序）：

地球整体：1.8% ~ 2.9% (5 或 7)

地壳：260mg/kg (16)

海洋：905mg/kg (6)

大气： $0.6 \times 10^{-9}$  (V/V) (15)

地球上的硫可能大部分贮存在地幔和地核中，但人们对此详情知之甚少。近代，由于工业革命的推动，使燃料的用量大为增多，冶金工业和肥料工业迅速发展，由此促进了硫及其化合物在地球表面的生物地球化学循环。硫及其化合物在环境中的循环及各化合物在循环过程中的转化等情况分别如图 2 - 21 和图 2 - 22 所示。

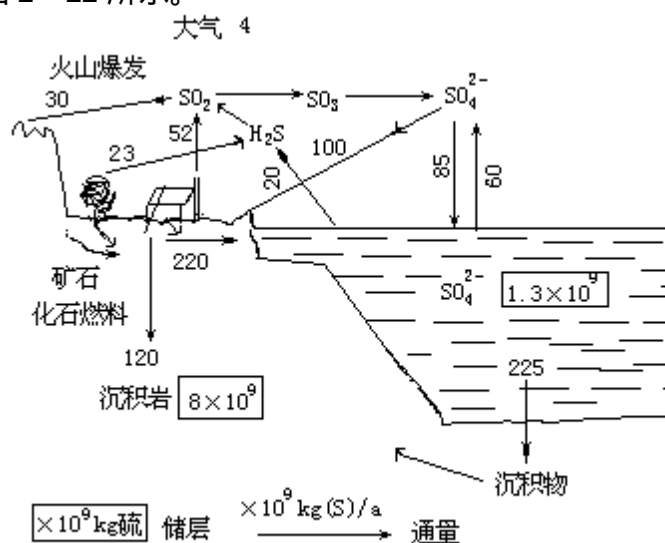


图2-21 硫的循环

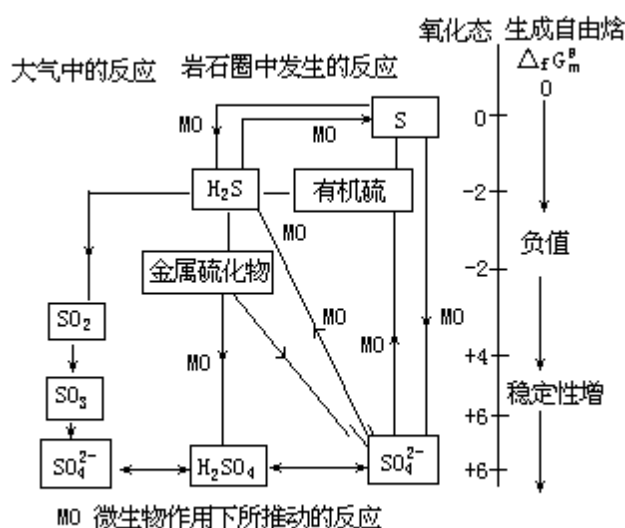
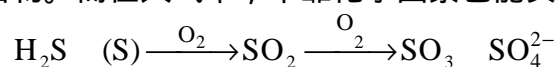


图2-22 各种硫化物在硫循环中的转化

将硫循环和氮循环作比较，两者间有很多相似之处，这表现在：在自然循环中，参与循环的生物介质中的硫和氮大多数是还原态化合物；微生物的作用很大程度上影响着这两种元素的生物地球化学循环进程；通过循环进入大气中的少量硫化物和氮化合物，在某些情况下会引起很大的环境污染问

题。这两个循环的主要相异处则在于：硫的主要储层是地壳，而氮的主要储层是大气。

在好氧条件下，存在于水体、土壤中的还原态硫化物可借助微生物作用氧化为高价态化合物。而在大气中，单靠化学因素也能实现同样过程：

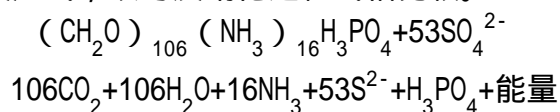


在某些情况下，单质硫也可能不会生成，所以用括号括起，以示与其他生成物有所区别。

在无氧条件下， $\text{H}_2\text{S}$  可通过硫细菌进行光合作用而被氧化，这时的  $\text{H}_2\text{S}$  相当于绿色植物光合作用中的  $\text{H}_2\text{O}$ 。

生物还具有将无机状态的硫（主要是水中溶解的硫酸盐）加工成为自身体内有机硫化物的能力。此时，需将  $\text{SO}_4^{2-}$  中的 S (+6) 转化为 RS—H 中的 S (-2)，这是一个得到 8 个电子的生物还原过程，情况非常复杂，包含许多中间步骤。许多细菌、藻类和植物都可以完成这一过程。

在欠氧条件下，各种硫酸盐还原菌可以进行反硫化作用，将  $\text{SO}_4^{2-}$  作为受体并还原为  $\text{H}_2\text{S}$ 。因此， $\text{H}_2\text{S}$  成为污染的明显标志之一，它可以发生臭味，使水呈黑色。在同一环境介质中，一般需俟前述反硝化作用（见 2.5.6）完成，即硝酸盐耗尽后，才开始发生反硫化作用。在此写出海水中可能发生的一种反硫化过程反应式，以与反硝化过程式相比较。



以上反应在水中溶解氧浓度 [DO] = 0.11mg/L 和细菌参与下发生。

作为污染物的  $\text{SO}_x$  在影响硫的正常循环和影响大气质量方面有着十分重要的意义，有关内容将在 8.6 中予以详细介绍。

## 2.7 磷的循环

磷在各圈层中的浓度如下（括号内数字为元素的丰度次序）：

地球整体：0.2% (10)

地壳：1050mg/kg (11)

海洋：88 μg/kg (19)

自然存在的磷化合物都具有很低的溶解度和挥发性，所以磷元素的生物地球化学循环的通量很小，且取决于河川中含磷悬浮颗粒物往海洋迁移的速率和含磷尘粒在大气中的迁移能力。图 2-23 所示的循环过程反映出了这种缓慢迁移的情况。从图中还可看出，磷的循环主要在地球表面的陆地（包括土壤）和水圈中进行。

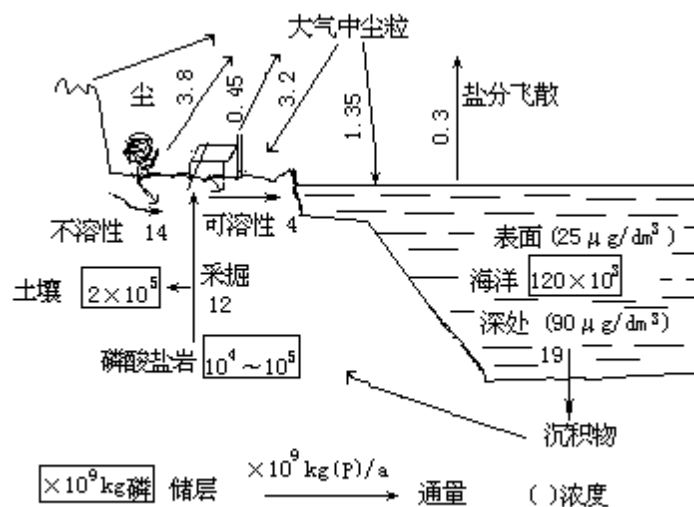


图2-23 磷的循环

磷在自然界或生物体中几乎完全以无机磷酸盐或含  $\text{PO}_4^{3-}$  有机物形态存在，也就是磷的完全氧化态，价态为(+5)。最常见的矿石有羟基磷灰石[  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  ]、磷酸钙[  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ]、磷酸铝[  $\text{AlPO}_4$  ]、磷酸铁[  $\text{FePO}_4$  ]。磷酸盐矿的实际组成远比以上分子式所示的复杂，因为在矿石中的阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等) 间普遍地发生同晶或类晶置换，而且矿石中还含有种类和数量不一的各种微量元素。

天然水中的磷是通过矿石风化侵蚀、淋溶、细菌的同化和异化作用等自然因素引入的。作为人为来源，主要是含于城市污水中的合成洗涤剂含磷组分排入水体。与含氮肥料易从土壤流失进入水体的情况不同，土壤中磷肥的溶解度很小，经水流作用而迁移的能力也很小。图 2-24 所示为水体中磷的各种存在形态和各形态间相互转化的途径。其中悬浮粒子态磷（包括无机的和有机的）大多存在于细菌或动植物残骸的碎屑之中。溶解态磷中的正磷酸盐部分 ( $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 可作为营养物质被水中藻类多量摄取，所以这种形态的磷具有很大环境意义，且在正常水体中浓度很低（如前所述，这类盐的溶解度也是很小的）。聚合磷酸盐是合成洗涤剂组分之一，其作用是络合水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子，使之不以碳酸盐形态沉积下来。水体中聚合磷酸盐的形态主要有  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 、 $\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$ 等。可溶性有机磷酸物主要有葡萄糖-6-磷酸、2-磷酸甘油酸、磷肌酸等形态。



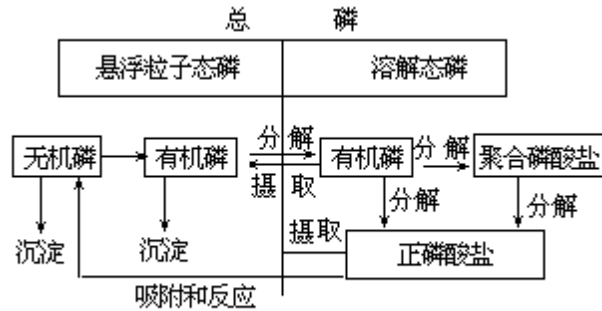


图2-24 水体中磷的主要存在形态及转化途径

在生物的体内，磷是构成能量转移分子 ATP、ADP、AMP 以及具有遗传等功能分子 RNA、DNA 的基本组分。这表明，磷是生命体的必须元素，也是土壤和水系内生态系统中的营养要素。

磷在环境中的整体循环可被划分为三个子循环，即一个无机循环和两个生物循环。无机循环的速度很慢，其周期以  $10^9$  年计。火成岩受风化作用后，其中磷化合物迁移的主要途径是由岩石经土壤、河流转入海洋。由于海水偏碱性且含多量  $Ca^{2+}$  离子，所以多数磷又以磷酸钙形式沉积于海底。在深海沉积物中，这些磷酸盐几乎被永久封闭而不易复出。只有通过人类采掘活动或海底鱼类的食用（再经食物链）才有可能少量地重返陆地。但沉积在内陆海或大陆架中的磷酸盐则可通过地面隆起等地质过程再次成为新陆地的组成部分。水体中磷的生物循环起始于藻类对水中可溶性正磷酸盐的汲取；陆地上磷的生物循环起始于植物根部从土壤水中摄取磷酸盐。这两种生物循环速度很快（分别以天计或以年计）。有关这方面研究工作的内容非常广泛，目前还处于较浅薄的认识阶段。

## 2.8 污染物在环境中迁移和分布

### 2.8.1 污染源排污特点

为了建立起一个能描述污染物环境归宿的模型，需要具备有关污染物在环境中随空间和时间分布的各种数据和资料。在此我们先从污染源出发，阐述它们在空间和时间方面的排污特点。按空间特点可将污染源分为点源、线源、面源和区域源。工厂烟囱是典型的点污染源，其特性可用地理位置、烟囱高度和排烟量等予以确定；工厂废水排污口也可看成点源。公路汽车排气和工厂区排气可分别视为线源和面源。区域源的例子较少，典型的是布满某一地区空间的汽车排气，可将它看成是二次污染物光化学烟雾的区域源。

如图 2-25 所示，按时间分布特点可将污染源分为连续的、间歇的、周期的、事故性的和无规则的几类。发电站烟囱排烟在时间方面有一定程度连续性和规则性；如敞开的炼焦炉、化工厂车间排气等则通常是间歇性的，但具有可预测的规则性。连续而又具有周期性的例子如汽车在一天中的排气；含污降水则往往是无规则的。

排污率一般用千克/秒 (kg/s) (点源)、千克/秒·米 (kg/s·m) (线源)、千克/秒·米<sup>2</sup> (kg/s·m<sup>2</sup>) (面源) 表示。对由事故引发的一次性污染源的排污率通常要用千克/ (一次事故) 表示。

### 2.8.2 化学污染物在环境中的迁移

凡排放到环境中去的化学物质都将进入大气、土壤、水系或生物体内。离开排污源的化学物质可以发生化学形态转化或保持原有状态，它的转化产物或其本身可停留在排污源附近或迁移到别的相邻的圈层中去。只要化学物质对环境因素的作用有足够的对抗能力，它就可在整个生态系统的各环节间连续循环或相对牢固地滞留在某个环节上。

图 2-26 简略地显示了进入环境后的化学物质在各圈层间迁移的情况。关于影响化学物质迁移过程的主要因素，有该化学物质的各种物理性质、化学性质以及环境介质的各种性质。这两方面的因素比较起来，一般前一类因素着重影响该物质在各个圈层间所发生的迁移，后一类因素则对其在某一圈层内的迁移具有相对重要意义。这两类因素对化学污染物环境迁移影响的情况分别列举在表 1-6 和表 2-4 之中。

表 2—4 污染物在环境中的迁移过程和环境因素

过程	主要决定因素	过程	主要决定因素
大气中扩散迁移	风速	径流	降雨速率
生物摄取	生物累积因子	淋溶	吸附系数
吸附	吸附质中有机物含量	干沉降	颗粒大小、浓度、风速
挥发	蒸气压，界面扩散系数		

表中也列出了少数具决定意义的非环境因素，如对象污染物的蒸气压。

### 2.8.3 化学污染物在环境中的分布

对包括迁移和分布在内的化学污染物的各种环境行为很难作出可靠的预测，而现场实测工作又难以控制条件且耗资巨大，所以一般是先提出一种迁

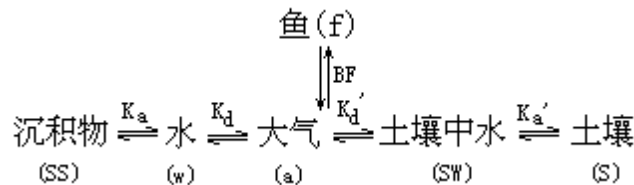
移模型，然后通过实验室工作，对每个单一过程进行研究，并获得必要的参数，然后再反过来验证原先模型的准确性。

目前已提出过许多种可用于阐明化学污染物环境分布的模型。现以某非极性有机污染物为例，介绍一种处理问题的最简模型。建立这种模型仅需具备污染物在各圈层间的相间分配系数数据，而这些系数可通过实验测定或从污染物的基本物理化学性质参数予以估算。虽然这种模型过于简化，但却可作为进行动力学模型研究的先导性工作。

图 2-27 所示的是一个简化的自然生态系统。V 代表限定空间的总体积，M 代表污染物总量，以 %V 和 %M 分别表示某一圈层相对于总体系的体积百分数和进入该圈层污染物的质量百分数。

在解决污染物于各圈层分布问题时先提出如下几个假设：每一圈层中的介质是均匀的，污染物在其中分布也是均匀的；污染物一旦进入环境，即迅速迁移，随后达到分配平衡；污染物在迁移过程中来不及发生降解，只是在达到分配平衡之后方始发生降解。

释入环境的污染物在各圈层中的分配情况表示如下：



以上各分配平衡常数都可通过实测或计算得到。

(1)  $K_a$  和  $K_a'$  为吸附平衡常数，在本质上都关系到水中污染物在固相物质表面的吸附-解吸平衡过程。对这两个分配平衡常数可作类同的处理。常见的吸附等温线方程有多种，在此比较适用的是经验性的弗里德里胥方程：

$$\frac{x}{m} = K_a c_w^{\frac{1}{n}} \quad (2-4)$$

式中  $x$ ——处于吸附平衡时的污染物的被吸附量；

$m$ ——吸附剂的量；

$c_w$ ——水相中污染物的平衡浓度；

$\frac{1}{n}$ ——非线性系数；

$K_a$ ——吸附平衡常数。

污染物在环境体系中浓度很低，可取  $\frac{1}{n} = 1$ ，所以

$$\frac{x}{m} = K_a c_w$$

这里的  $K_a$  是可以通过实验测定的（参见 4.6.2）。

(2)  $K_d$  和  $K_d'$  为溶解平衡常数，都关系到污染物在液-气两相间的溶解-挥发平衡过程，对这两个分配平衡常数可作类同的处理。在平衡条件下，

$$K_d = c_w / c_a \quad (2-5)$$

式中  $c_w$  和  $c_a$  分别表示水相和大气中污染物的平衡浓度， $c_w$  实际上也就

是污染物在水中的溶解度。

利用理想气体方程，很容易将上式转换为可供实际计算的下列表达式：

$$K_d = \frac{Tc_w}{120pM} \quad (2-6)$$

式中 T——绝对温度

p——污染物的蒸气压 (Pa)

M——污染物的分子量。

根据上式，在已知污染物性能参数的情况下，就可通过计算求得  $K_d$  或  $K_d'$ 。

(3) BFBF 为生物浓集因子，关系到污染物在环境介质和生物体内摄取—排泄平衡过程，BF 值通常用鱼作试验求得。在此定义

$$BF = \frac{c_b}{c_w} \quad (2-7)$$

式中  $C_b$  和  $c_w$  分别为污染物在生物体内和在水中的平衡浓度，一般情况下， $BF > 1$ 。对很多有机疏水性污染物，生物浓集因子 BF 与其在正辛醇-水相间的分配系数  $P_{oct}$  之间有很好的相关性。这是因为这类污染物在生物体脂类中的溶解能力与在正辛醇中相接近的缘故。图 2-28 所示是四氯乙烯等七种化学物质对于鲟鱼的 BF- $P_{oct}$  相关曲线，并可用以下公式表达：

$$\lg BF = 0.542 \lg P_{oct} + 0.124$$

污染物的  $P_{oct}$  很容易通过实验求得（一些有机物的  $P_{oct}$  值列举在附录四），再由以上相关公式求得 BF 值。

在达到分配平衡时，上述各平衡常数可分别用以下公式表达（ $\rho$  表示密度）：

$$K_a = \frac{\% M_{ss} / (\% V_{ss}) \rho_{ss}}{\% M_w / (\% V_w) \rho_w} \left( \frac{\mu\text{g对象物} / \text{g沉积物}}{\mu\text{g对象物} / \text{g水}} \right)$$

$$BF = \frac{\% M_f (\% V_f) \rho_f}{\% M_w (\% V_w) \rho_w} \left( \frac{\mu\text{g对象物} / \text{g鱼}}{\mu\text{g对象物} / \text{g水}} \right)$$

$$K_d = \frac{\% M_w / (\% V_w)}{\% M_a / (\% V_a)} \left( \frac{\mu\text{g对象物} / \text{L水}}{\mu\text{g对象物} / \text{L大气}} \right)$$

$$K_d' = \frac{\% M_{sw} / (\% V_{sw})}{\% M_a / (\% V_a)} \left( \frac{\mu\text{g对象物} / \text{L土壤水}}{\mu\text{g对象物} / \text{L大气}} \right)$$

$$K_a' = \frac{\% M_s / (\% V_s) \rho_s}{\% M_{sw} / (\% V_{sw}) \rho_{sw}} \left( \frac{\mu\text{g对象物} / \text{g土壤}}{\mu\text{g对象物} / \text{g土壤水}} \right)$$

联立以上五方程，并假定  $\rho_s = \rho_{ss} = 2.5$ ，

$\rho_{sw} = \rho_w = \rho_f = 1$ ，可以求得在达到分配平衡后污染物在各圈层中的质量分布表达式，如污染物在水系中分配的质量百分数为

$$\% M_w = 100 \times \left\{ K_a \left( \frac{\% V_{SS}}{\% V_w} \right)^{2.5} + BF \left( \frac{\% V_f}{\% V_w} \right) + \frac{1}{K_d} \left[ \left( \frac{\% V_a}{\% V_w} \right) + K_d \left( \frac{\% V_{SW}}{\% V_w} \right) + K_a \cdot K_d \left( \frac{\% V_s}{\% V_w} \right)^{2.5} \right] + 1 \right\}^{-1}$$

相似地可导出用于计算 $\%M_a$ 、 $\%M_s$ 、 $\%M_f$ 、 $\%M_{SS}$ 、 $\%M_{SW}$ 的表达式。此外，如已知散入环境中污染物的总量，则还可以计算出污染物在各圈层中的浓度大小。

## 习题

### 一、思考题

1. 观察自己所在的生活地区，举例说明人们活动对该地区能量和物质的迁移所产生的影响。由此又会产生什么后果？
2. 地球化学循环对生物圈维持其功能有何意义？生物群体对循环又产生什么影响？
3. 试举例说明大气环境系统中某物质的输入量大于输出量所引起的环境后果。
4. 地球表面接受到的太阳能如何在地表和生物圈内进一步流动？
5. 地球平均温度上升或下降，将对水的循环发生什么影响？
6. 水本身化学性质稳定，构成自然循环的过程又大多是物理相变过程，为什么说水循环有特殊的环境意义？
7. 在自然环境和社会环境中反复循环的水为什么特别容易受到污染？
8. 分布在地壳、大气、水体和生物体内的碳分别有哪些主要化学形态？其中哪些又是具有较强环境活性的？
9. 酶在活的生物体中起什么作用？对种类繁多的酶可作怎样的分类？
10. 控制酶催化反应速度的因素有哪些？Michaelis-Menten 方程的表达式和含义为何？
11. 辅酶具有什么特性？在光合作用和呼吸作用过程中分别有哪些辅酶参与作用？
12. 为什么说  $\text{CO}_2$  循环对于生态环境具有重大意义？ $\text{CO}_2$  行为可能影响哪些相关的环境过程？
13. 呼吸作用和光合作用在碳循环和氧循环中起什么作用？
14. 自然环境中生产者（或自养者）有哪几类？它们各自通过何种方式进行生产？
15. 太阳光中最短波长光量子的能量小于  $\text{H}_2\text{O}$  分子中  $\text{O—H}$  键的键能，为什么太阳光照下的植物体内可发生水的光分解反应？
16. 在光合作用中，光反应和暗反应的基本过程和途径如何？
17. 研究微生物的呼吸作用有何环境方面实际意义？试全面比较微生物的好氧呼吸过程和厌氧呼吸过程。
18. 试叙说三羧酸循环的意义。
19. 天然水体在什么情况下会产生  $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{NH}_3$  气体？为什么  $\text{H}_2\text{S}$  多发生于海洋沉积物？ $\text{NH}_3$  又多发生于土壤溶液？
20. 分布在陆地、大气、水体中的氮分别有哪些主要化学形态？其中哪些又是具有较强环境活性的？
21. 组成氮循环的主要环节（过程）有哪些？各有何重要的环境意义？
22. 世界范围氮肥年产量为数千万吨，从大气转移到土壤的这些氮对环境将发生什么样的影响？
23. 列举大气中的氮气经化学形态转化后进入土壤的各种实际过程以及由土壤返转大气的各逆向过程。
24. 说出水体中  $\text{NH}_4^+$  可能通过怎样的系列过程转化为  $\text{N}_2$ 。

25. 分布在水体中的磷有哪些主要化学形态？它们之间是如何转化的？

26. 影响化学污染物在环境介质中迁移和分布的主要因素有哪些？举例说明之。

## 二、计算题

1. 正常情况下，大气层中含有水量  $1.4 \times 10^{16}$  kg。又已知地球表面积为  $5.1 \times 10^{18}$  cm<sup>2</sup>，平均年降雨量为 90cm，求水在大气层中的滞留时间。

2. 通过光合作用每年由大气二氧化碳迁移到全球生长植物的碳量约  $7.3 \times 10^{16}$  g，随碳进入植物的氧几乎全部消耗于植物呼吸和有机物腐烂过程，求大气中氧通过生物圈的滞留时间。已知大气含氧量为  $1.2 \times 10^{21}$  g，解题时不考虑大气中发生的其他增氧过程和减氧过程。

3. 经多方面研究，现已知：(1) 大气中 <sup>40</sup>Ar 是地球内部 <sup>40</sup>K 蜕变后产物；(2) 自地球形成日起至今约 46 亿年期间所产生的 <sup>40</sup>Ar 基本上全部存留在大气中，其总量为  $6.8 \times 10^{19}$  g。求 <sup>40</sup>Ar 从地内逸入大气层的输送速率（以“原子数/年”作单位）。

4. 有一名受镉中毒的“骨疼痛”病人，得病时体内含镉 5000mg/kg，经 2.6 年死亡时含镉 4350mg/kg，若镉在人体内代谢以一级反应方式进行，求镉在人体中的生物半减期。

5. 已知对流层大气中含甲烷浓度为  $780 \times 10^{-9}$ （质量比），其滞留时间 = 4a。又通常气温下，甲烷在水气二相的分配常数  $K_d = 0.039$ 。试通过计算判断降雨是不是甲烷从空气中消除的主要机理？

6. 在有机污染物浓度相当高时，1g 细菌酶通过细菌作用分解污染物的速率极大值  $V_{max} = 20$  g/d。当污染物浓度为 15mg/L，同样细菌酶为 1g 的条件下，分解速率为  $1/2 V_{max}$ 。求当污染物浓度为 5mg/L，细菌酶量为 2g 时，污染物被细菌分解的速率。

7. 求算单位质量的酶催化生物反应的反应速率为  $0.8 V_{max}$  和  $0.2 V_{max}$  时所需基质浓度比。

8. 对含一定浓度淀粉和 1g 淀粉酶的生活污水水样通过实验得到如下数据。由此并用图解方法求淀粉的氧化分解速率表达式。

淀粉浓度[s], ( mg/mL )	12.56	6.33	3.56	2.34	1.00
反应速率 V, ( mg/d )	101	82.7	65.0	51.7	28.8

9. 在植物叶子中由光合作用生成 1g 葡萄糖，试计算为此需多少升空气来供出其中所含的全部 CO<sub>2</sub> [以 25 和标准气压条件下计，且设定空气中 CO<sub>2</sub> 浓度为  $360 \times 10^{-6}$  (V/V)]。

10. 写出乙酸盐在好氧和厌氧条件下受生物降解的反应式，并分别计算其标准生成自由焓变  $G_m$  值。已知  $\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-$  的标准生成自由焓  $G_m^{\text{em}} = -369.4$  kJ/mol 其他所需数据可在附录中查得。

11. 细胞色素 C 中含 0.43% 铁，由此求其分子量为多少？

12. 试求 25 和正常气压条件下葡萄糖厌氧发酵生成 1mol 乙醇时放出多少热量。已知葡萄糖和甲醇的标准燃烧焓变  $G_m^c$  分别为 (-2803.03) 和

(-1366.83) kJ/mol。

13. 据实验测定结果，1mg 氨氮氧化为  $\text{NO}_2^-$ ，耗氧 3.22mg，进一步氧化为  $\text{NO}_3^-$  时，又耗用 1.11mg  $\text{O}_2$ ，试将此结果与理论值相比较。

14. 氨的硝化反应： $\text{NH}_3 \xrightarrow[\text{细菌}]{\text{O}_2} \text{NO}_2^- \xrightarrow[\text{细菌}]{\text{O}_2} \text{NO}_3^-$  在动力学上属连串反应，若已知（1）反应起始  $t=0$  时， $\text{NH}_3$  的浓度计作 1， $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度为零；（2）前后两反应的速率常数  $k_1=1.47/\text{d}$ ， $k_2=4.90/\text{d}$ ；（3）两反应都是一级反应，求经过一天和两天后，三者的浓度分别为多少？



### 3 天然水系的组成和性质

#### 3.1 水的特性和水分子结构

水是最常见的物质，但它有许多异常特性。也正是由于这些特性，才使水在自然界和人类生活中普遍发生巨大作用，成为支配自然和人类环境中各种现象的主要因素。要研究水及其中杂质共同表现的水质特性，需先深入了解水本身的特性。表 3-1 归纳了这些特性。

表 3—1 水的某些异常性质及其意义

性质	特点	意义
状态	一般为液态	提供生命介质、流动性
热容	非常大	良好的传热介质，调节环境和有机体的温度
熔解热	非常大	使水处于稳定的液态，调节水温
蒸发热	非常大	对水蒸气的大气物理性质有意义，调节水温
密度	4 时极大	水体冰冻始于表面，控制水体中温度分布，保护水生生物
表面张力	非常大	生理学控制因素，控制液滴等表面现象
介电常数	非常大	高度溶解离子性物质并使其电离
水合	非常广泛	对污染物是良好溶剂和载带体，改变溶质生物化学性质
离解	非常少	提供中性介质
透明度	大	透过可见光和长波段紫外线，在水体深处可发生光合作用

在地球表面的环境条件下，水可能呈三种物理状态，即液态、气态和固态。由于沸点和冰点间温度范围相当宽，且相变热很大，所以地球表面大量的水还是呈液态，于是构成了各种类型的天然水系。通常条件下呈液态这一点也正是水的最重要特点之一。

水的特性与水的分子结构相关。水分子中的氧原子受到四个电子对包围，其中两电子对与两个氢原子共享，形成两个共价键；另外两对是氧原子本身所持有的孤对电子。四个电子对间由于带负电而互相排斥，使它们有呈四面体结构的倾向，但因孤对电子占据的空间较小，与共享电子对相比具有更大的斥力，因此使 H—O—H 键角由 109.5°（几何正四面体）缩减到 104.5°。图 3-1（a）展示了单个水分子中四个电子对所形成的电子云形状。

氧原子具有比氢原子大得多的电负性，所以水分子中的两共享电子对趋向于氧而偏离氢，于是就在两个孤对电子上集中了更多负电荷，使水分子成为具有很大偶极矩的极性分子。这样的—个水分子就有可能通过正、负电间静电引力与近旁的四个水分子以氢键相联系。分子间氢键力大小为 18.81kJ/mol，约为 O—H 共价键的 1/20，冰溶化成水或水挥发成水汽，都首先需要外界供能破坏这些氢键。图 3-1（b）显示了水分子中氢键的一些结构参数。

冰和液态水的结构模型如图 3-2 所示。当冰开始熔化成水时，冰的疏松的三维氢键结构中约有 15% 氢键断裂，晶体结构崩溃，体积缩小而密度增大。如果有更多热能输入体系，将引起：更多氢键断裂，结构进一步分崩离析，密度进一步增大；体系温度升高，分子动能增加，由于分子振动加

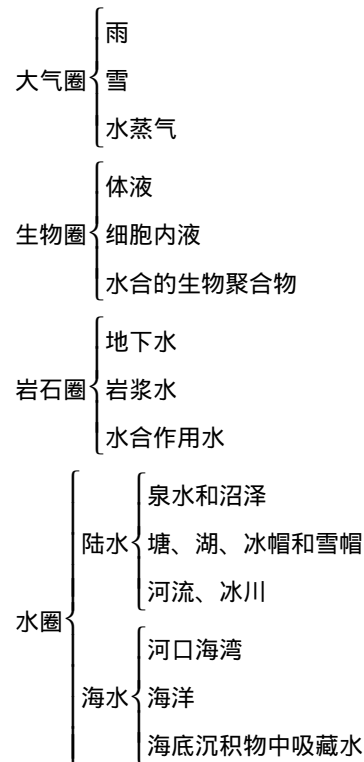
剧，而每一分子占据更大体积空间，所以这一因素又使密度趋于减小。上述两因素随温度升高而相互消长的结果，使淡水在 3.98℃ 时有最大密度。这种情况对水生生物越冬生活具有特别重要意义。

在气相中的水绝大多数以单分子形态存在，在一般温度和压力条件下，只有少量以二聚体或三聚体的形态存在。

从水的分子结构和水分子有形成较强氢键能力等基本性质出发，还可以解释表 3 - 1 中所列举的液态水的其他特性，如“热惰性”、大的表面张力等。

## 3.2 天然水系的类别

各种类别的天然水系列举如下：



天然水在自然循环过程中受到污染，混入各种杂质，因此使各种水系具有不同水质。对某一天然水系，可以从地理、地质、物理、化学、生物等方面来描述它的性质状态，但从环境化学角度看问题，应突出这些方面与污染物性质之间的关系。以下我们将就几种重要的天然水系，着重描述它们与环境化学有关的一些性质。

### 3.2.1 海洋

海洋覆盖着 70.8% 的地球表面，总面积约  $361 \times 10^{12} \text{m}^2$  (图 3-3)，平均深度 3800m，所以总体积为  $1370 \times 10^{15} \text{m}^3$ 。

海水有很大含盐量，离子强度  $1 \sim 0.7$ ，表现出强电解质溶液性质。表 3-2 列举和比较了海水和纯水的各种物理性质。相比之下，海水具有冰点下降特性，且有很大的密度、电导率、折光率、渗透压等。

温度和盐度是决定海水各种性质的决定性因数。海洋中的温度和盐度随深度而变化的情况如图 3-4 所示，同图还显示了溶解氧浓度及浅水区光透过度与深度之间的关系。海洋表层盐度因海域、降水、蒸发、结冰和融冰等因素而异；表层温度在太阳辐照的日变化和年变化影响下也会发生显著变化。但因水体热容量大，所以温度变化幅度比陆地小得多。就总体来说，海水中盐度可能达到 35‰、平均温度不超过 4℃、光透过性大约是数十米。海洋表层是富氧的，这起因于大气氧的补充和海中浮游生物的光合作用。在深水地区直到海底氧含量很低又很均一。

表 3—2 水和海水物理性质比较

性质	单位	水	海水(盐分, 35‰)
密度(20 )	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.9823	1.02478
(0 )	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.9987	1.02812
容积压缩率 (0 , $10^7 \text{Pa}$ )	%	0.487	0.458
(0 , $10^8 \text{Pa}$ )	%		4.007
音速(20 )	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1482.7	1522.1
折光率(20 )	—	1.33300	1.33940
电导率(20 )	$\text{m}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$4.5 \times 10^{-5}$	47.88
比热(20 )	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	4.182	3.993
表面张力(20 )	$10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	72.76	73.53
粘度(20 )	$10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$	1.005	1.092
渗透压(20 )	105Pa	—	24.8
冰点		0.00	-1.91
吸光度 (波长520nm)	—	0.002	0.007 (人工海水)
(光程10cm)			0.008 (外洋水)

海水 pH 值在表层为 8.1~8.3, 在深层可下降到 7.8。海水中溶解着大量盐类和气体, 化学组成非常复杂, 几乎包含了周期表中所有的元素。有关海水化学组成问题在此只能作一简述。溶解于海水中的物质按它们存在的数量可分为三类, 即主要离子、少量物质和微量元素。占溶质总量 99% 的主要成分(表 3-3)依次为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和 ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ )。由于各大洋水流相通, 而且混合充分, 因此这些主要离子中除 ( $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 浓度变动较大外, 其他离子的相对比例基本上是恒定的(但并不排除海水组成在水平和垂直方向上有规律的一定变化)。因此可通过含氯量来推算其他主要组分在海水中的浓度。

成分	平均化学组成 ( mol/kg )		成分	平均化学组成 ( mol/kg )	
	海水	河川水		海水	河川水
Na <sup>+</sup>	0.46847	2.83 × 10 <sup>-4</sup>	Cu		10 <sup>-8</sup>
K <sup>+</sup>	0.01020	5.9 × 10 <sup>-5</sup>	Zn		10 <sup>-8</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0.05307	1.69 × 10 <sup>-4</sup>	Cd		10 <sup>-8</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0.01028	3.74 × 10 <sup>-4</sup>	Mn		10 <sup>-8</sup>
Cl <sup>-</sup>	0.54590	2.20 × 10 <sup>-4</sup>	Hg		10 <sup>-9</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.02823	1.17 × 10 <sup>-4</sup>	Ni		10 <sup>-8</sup>
Alk	0.0024	9.54 × 10 <sup>-4</sup>	Co		10 <sup>-9</sup>
Cr	0.0022	1.02 × 10 <sup>-3</sup>	腐植质		10 <sup>-6</sup>
pH	7.5	8.2			

Alk (碳酸盐碱度和重碳酸盐碱度) = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>].

Cr (总无机碳) = [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]

含氯量包括水样中氯化物、溴化物和碘化物总和 (后两者被折算为氯化物)。盐度和含氯量之间的经验关系式为

$$\text{盐度}\% = 0.03 + 1.805 (\text{含氯量}\%) \quad (3-1)$$

盐度在此被定义为在水样中所有碳酸盐转化为氧化物,所有溴化物和碘化物被转换为氯化物以及所有有机物被氧化后计得的水中总固体物浓度。

海水中主要组分的最基本化学参数 (离子对离解常数和活度系数) 如表 3-4 所示。由这些数据出发, 可通过组建化学模型以计算法求得这些组分在海水中相互结合的形态分数。计算结果如表 3-5 所示。由此可见, 表列的四种阳离子和 Cl<sup>-</sup> 阴离子在海水中很大程度甚至全部呈自由离子状态存在; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 则可与阳离子形成离子对, 且各自的离子对形成能力依次递减。

表 3-4 25、常压下海水中主要组分和离子对的离解常数 (pK) 和活度系数

	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0.68)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (0.28)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0.2)
K <sup>+</sup> (0.64)	—	—	0.97 (0.68)
Na <sup>+</sup> (0.76)	-0.25 (1.13)	1.27 (0.68)	0.72 (0.68)
Ca <sup>2+</sup> (0.28)	1.26 (0.68)	3.2 (1.13)	2.31 (1.13)
Mg <sup>2+</sup> (0.36)	1.16 (0.68)	3.4 (1.13)	2.36 (1.13)

括号外数字为 pK 值, 括号内数字为活度系数值; 设定含氯量为 19%。

表 3—5 海水中主要元素存在形态的百分比

主要组分子	重量摩尔浓度	自由离子 (%)	离子对 (%)			
K <sup>+</sup>	0.010	99				
Na <sup>+</sup>	0.48	99				
Mg <sup>2+</sup>	0.054	87	1.2 } SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0 } HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0 } CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Ca <sup>2+</sup>	0.010	91	11 } SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 } HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.3 } CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Cl <sup>-</sup>	0.56	100				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.028	54	0 } Ca <sup>2+</sup>	21.5 } Mg <sup>2+</sup>	0 } Na <sup>+</sup>	0 } K <sup>+</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0024	69	3 } Ca <sup>2+</sup>	19 } Mg <sup>2+</sup>	8 } Na <sup>+</sup>	0.5 } K <sup>+</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.00027	9	4 } Ca <sup>2+</sup>	67 } Mg <sup>2+</sup>	17 } Na <sup>+</sup>	0 } K <sup>+</sup>
			7 } Ca <sup>2+</sup>			

关于海水中的微量金属离子的存在形态问题，由于这些离子大多会发生水解或与 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等配位体形成各种络合离子，且其存在形态还受水域深度、氧化还原电位、生物浓集等因素影响，所以情况要比常量离子复杂得多。虽然在具备必要的数据库上也能类似常量离子那样作计算处理，但需要再经分析手段予以验证。可以想见，有关这方面的分析技术也有着相当的难度和复杂性。

对海水中溶解性有机碳 (DOC) 的确切组成尚不了解，其浓度一般为 1~5mg/L，近海岸处可能达到 20mg/L，而在 300 米以下深处可降低至 0.5mg/L。表 3-6 列举了各种海水中 DOC 的典型数据。为了比较，将河水的数字也一并列入。

表 3-6 海水和河水中 DOC 浓度 (mg/L)

系统	正常值	最高值	系统	正常值	最高值
海湾	1 ~ 5	20	深层海水	0.5 ~ 0.8	—
海滨	1 ~ 5	20	河水	10 ~ 20	50
表面海水	1 ~ 1.5				

显然，海洋是一个开放系统，它时刻与外系统间发生物质和能量的交换。例如，每年有  $3.3 \times 10^{13} \sim 3.8 \times 10^{13} \text{m}^3$  的水由河流流入海洋，其中带入溶解盐类有 38.5 亿吨，悬浮物有 32.5 亿吨。此外在海洋-大气、海洋-海底间也都发生着物质和能量往返传输和交换的过程。在大气和海洋交界的海面能生成微粒气溶胶，湿度较高时，颗粒较大；湿度低时，可呈干的海盐微粒。这些颗粒物可经大气对流或风力运送达到数千米高空或内陆地区，在大气降水形成过程中起凝结核作用。这些颗粒物的化学组成与海水有很大差异，这是因为：海面上水泡破裂形成水滴时，因各种气象因素作用，其成分已与海水相异；海水滴蒸发干涸时，其中容易结晶的组分率先析出分去，结果成为两颗或两颗以上化学组成和性质相异的粒子。

有关海洋污染问题约有以下几个主要方面：

(1) 由汇入海洋的河水夹带的工农业废水以及投弃海洋的各种工业废

物；

(2) 在由河水夹带入海的生活污水中含有很丰富的营养物质，可在河口、海湾地区引起赤潮；

(3) 依傍海岸建立的核电站、热电站排水中的放射性污染物和热污染；

(4) 由运输船只机房排出的机油，由海难事件中油轮倾翻的大量原油；

(5) 各种塑料制品（破碎鱼网、船上丢弃入海的废塑料制品）；

(6) 由旅游事业引起的海滨地区污染等。

### 3.2.2 河流

大气降水及来自地下的水向低洼处汇集、并在重力作用下沿泄水的长条形凹槽流动、且终年有水者称为河流。常年性流水和槽床（即河床）是形成河流的基本条件。有关河流水体的基本综合性质有受纳水量、水位、流速、流量、含固量、矿化度（即以 g/kg 表示的离子总浓度）等。

与地下水相比，河流是敞开流动水体；与海洋相比，河流只有很小的水量（占地球总水量的百万分之一）。所以河流水质变动幅度很大，因地区、气候等条件而异，且受生物和人类社会活动的影响最大。

一般说来，河水（还有海水）都是含碳酸型的水质系统，以平衡碳酸组分（见 4.2.3）作为水质的基本调节因素，因此其化学成分也有一定的稳定性（表 3-3）。在主要离子中，一般  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  占大多数，阴离子含量一般递减顺序是  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。河流的主要污染物是各种有毒金属和各类有机物。

世界上大多数工业城市都是依傍着大的河流建造发展起来的。生产用水和生活用水以及随后产生的废水、污水都以河流作为吞吐对象。也就是说，河流是人们汲取用水的源泉，也是藏垢纳污之处。虽然许多工厂，特别是造纸厂、食品加工厂、化工厂、钢铁厂、石油炼制厂等都设有废水处理系统，但这种系统的处理效率不可能是百分之百的，最终排水中仍还含有一定数量的有毒有害物质。

释入河流的重金属污染物（Hg、Cd、Pb 等）很容易被水中悬浮颗粒物吸附，随即沉入水底。所以中上层水体受金属污染的程度较轻微，危害性也较小。当富含有机物的城市污水经排污管释入河流水体后，随水逐流的污染物会引起上下游水段内溶解氧渐次降低的效应，造成种种不良环境后果。有关污水中耗氧性有机物降解过程及与之有关的水体自净过程将在

### 3.2.3 湖泊

由地面上大小形状不同的洼地积水而成湖泊。形成湖泊必须条件是要具有一个周围高、中间低的能蓄水的湖盆以及长期有水蓄积。图 3-5 所示是一个典型湖岸的剖面图。湖岸线形态自湖盆形成起就与时俱变，主要因为湖面受风力发生波浪而侵蚀湖岸，由此产生砂土，并沿湖岸流动，再通过湖岸流及下层湖水的返流被搬运到湖深处，从而形成湖棚和湖棚崖。经长时期地质年代演变，湖盆还有可能被各种来源的砂土或湖内产物所埋没。

湖水水流缓慢，蒸发量大，蒸发掉的水靠河流及地下水补偿。湖水中含钙、镁、钠、钾、硅、氮、磷、锰、铁等元素，其中氮、磷等元素引起的富营养化问题（参见 5.3）是湖泊的主要污染问题。呈低营养度的水体适宜于水体流动和水生生物游动，而中等营养度的水体最适宜藻类和鱼类等水生

物正常生活，但具有高营养度的水体反而造成藻类大量萌生，水中溶解氧浓度大为降低，因此进一步引起水道阻塞、鱼类生存空间缩小、有害有毒的还原性气体  $H_2S$  的产生等一系列不良后果。还可以认为，富营养化是湖泊等水体的衰老表现，极端富营养化会使湖泊演化为沼泽或干地。近代，由酸雨引起湖水酸化是湖泊的另一严重污染问题。例如由火成岩基质构成湖盆的湖泊因缺少碱性物质而不能抵御酸雨侵袭，当湖水 pH 值降到 5.5 以下时，会发生鱼类大量死亡的后果。

#### 3.2.4 降水

大气降水有多种形态，主要的是雨和雪。当云中水蒸气迅速发生凝结的时候，就发生降水。一般说来，雨水是含杂质少的较洁净的水体。但大气污染及当地地理和气象条件对水质有很大影响。如近海地区雨水中多氯、钠、钙、镁、锶等盐类，而人为污染物含量较少；城市上空的降水可能混入煤烟、工业粉尘等。

未经污染的雨水组成（示例）如图 3-6 所示。降水污染问题一般归入大气环境化学内容，在 8.7 中将对因大气污染而引起的酸雨作专题论述。

#### 3.2.5 地下水

地球表面的淡水大部分是贮存在地面之下的地下水，所以地下水是极宝贵的淡水资源。地下水的主要水源是大气降水。降水中一部分通过土壤和岩石的间隙而渗入地下形成地下水。严格地说，存在于地表之下饱和层的水体才是地下水（图 3-7）。

降水抵达地面之后，在与土壤、岩石物质及细菌等长久反复接触的天然过程中，发生了过滤、吸附、离子交换、淋溶和生物化学等作用，使原降水水质发生很大变化。归纳起来，地下水水质有如下特点：悬浮颗粒物含量很少，水体清沏透明；无菌、盐分高、硬度大、含较多量的有机物；不与空气接触，水体呈还原态，铁、锰等元素以  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  低价形态存在；水温不受气温影响；因有岩石等阻隔，流动速度很小，各部位水层的水质也可有很大差异。

地下水中污染物质主要来源于人们的生产或生活活动，具体说来有这样一些方面：

（1）耗氧污染物。当某些生活污水、工业废水或固体废物的沥取液流过土壤表层时，其中一些耗氧物质被土壤过滤或者发生生物氧化而被除去，但其残留部分仍可能进入地下水水体；

（2）病原体，如细菌、病毒、原生物动等。污水流过土壤层后，细菌和较大个体的微生物被滤除；病毒虽能穿透土层，但进入地下水水体后，经过长时间迁移会失去活性。但在一些选址不当的浅井井水中仍然有可能检出这些病菌；

（3）植物营养物质。当降水流经富含肥料的土壤时，土壤中所含的氮、磷化合物可能被淋溶而穿透土层，随后归入地下水水体；

（4）有机化学物品。例如在低浓度下就呈现较大毒性的杀虫剂、农药随农田灌溉水渗滤而进入地下水水体；

（5）放射性物质。随着原子能工业的发展，世界范围内积累了大量的放射性废弃物，其处置法之一就是深井投弃。经投弃的放射性废物经年长日久



之后，难保不会渗入地下水水体，尤其是长寿命的放射性核素对地下水的危害性更大。

总的说来，地下水不如地面水那样容易受到污染，但因为地下水基本上属于封闭水系（深层地下水的滞留时间可达几千年），在地层之下不易挥发、不被稀释和不易发生降解，因此水系一旦受到污染，就非常难以通过自然过程或人为手段予以消除。除污染问题外，过量汲取和利用地下水将会引起海水倒灌入井和陆地沉降等问题。

### 3.3 天然水体中化学物质的存在形态

化学物质在环境中有一定的赋存形态。广而言之，“形态”一词含义包括物理结合状态、化学态（有机的或无机的）、价态、化合态和化学异构态等多方面。表 3-7 列举了各化学元素在天然水体中存在的基本化学形态（元素的有机化合物形态没有包含在内）。

表 3—7 好氧条件下天然水体中可溶性无机物的基本存在形态

元素	基本形态	元素	基本形态	元素	基本形态
Li	$\text{Li}^+$	K	$\text{K}^+$	Mo	$\text{MoO}_4^{2-}$
Be	$\text{BeOH}^+$	Ca	$\text{Ca}^{2+}$	Ag	$\text{Ag}^+$
B	$\text{H}_3\text{BO}_3, \text{B}(\text{OH})_4^-$	Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{CrO}_4^{2-}$	Cd	$\text{Cd}^{2+}, \text{CdOH}^+, \text{CdCl}^+$
C	$\text{HCO}_3^-$	Mn	$\text{Mn}^{2+}$	Sn	$\text{SnO}(\text{OH})_3^-$
N	$\text{N}_2, \text{NO}_3^-$	Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	I	$\text{IO}_3^-, \text{I}^-$
F	$\text{F}^-$	Co	$\text{Co}^{2+}$	Ba	$\text{Ba}^{2+}$
Na	$\text{Na}^+$	Ni	$\text{Ni}^{2+}$	Hg	$\text{Hg}(\text{OH})_2^0, \text{HgOHCl}, \text{HgCl}_2^0$
Mg	$\text{Mg}^{2+}$	Cu	$\text{CuCO}_3, \text{CuOH}^+$	Tl	$\text{Tl}^+$
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Zn	$\text{ZnOH}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{ZnCO}_3$	Pb	$\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_3^-$
Si	$\text{Si}(\text{OH})_4$	As	$\text{HAsO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	Bi	$\text{BiO}^+, \text{Bi}(\text{OH})_2^+$
P	$\text{HPO}_4^{2-}$	Se	$\text{SeO}_3^{2-}$		
S	$\text{SO}_4^{2-}$	Br	$\text{Br}^-$		
Cl	$\text{Cl}^-$	Sr	$\text{Sr}^{2+}$		

具有一定形态的化学污染物在环境中有其发生和演变的过程。认为污染物具有确定的分子结构和环境特性，只是相对的，而其变化则是绝对的。例如进入环境的甲基汞在不同环境介质间迁移或与各种环境因子相互作用的过程中，甲基汞的“母体形态”（ $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ）具有相对稳定性，但在不同的环境介质中，甲基汞所呈现的形态随其所依附基体的不同而有各异的“基体形态”。如在水中甲基汞的基体形态为  $[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})]$ ，当其迁移转入大气、土壤或生物组织之后，它的形态就相应地转化为  $[\text{CH}_3\text{HgCH}_3]$ 、 $[\text{CH}_3\text{Hg-腐植质}]$  或  $[\text{CH}_3\text{Hg-S-质}]$ 。此外，在作甲基汞浓度分析时，还需要将它样品中的基体形态转化为某一稳定的、可为仪器响应的“分析形态”  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ，而后送入仪器进行测定。

认定环境污染物在一定时限内的存在形态，并掌握它在环境因素影响下所发生形态变化，有关这方面的研究有很大环境化学意义。对此，列举三个例子略加说明。一是对于水体中浮游生物和鱼类来说，游离的金属离子形态可能是最富毒性的，稳定络合物或与胶粒相结合的形态则是低毒或无毒的。例如由酸雨引起湖水酸化，使原先存在于水体中的聚合氢氧化铝胶体转化为

可与鱼鳃粘膜反应的  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  形态，从而破坏了生物膜的正常功能，可导致鱼类大量死亡；二是存在于海水中铜的可能形态有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{CuCO}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_x$ 、 $\text{CuCl}_x$ 、 $\text{CuOHCl}$ 、 $\text{CuSO}_4$  等，总浓度约  $2 \times 10^{-3} \text{mg/L}$ ，用原子吸收分光光度法测定铜的总浓度和用离子选择性电极法测定离子态  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度，两方面的结果显然是不可比拟的。通过这个例子可使我们认识到，在对水体中某些元素制订其监测方案和选定分析方法时，必须事先掌握有关研究对象存在形态方面的知识。三是用离子交换或螯合萃取等方法对含金属工业废水处理的效率，完全取决于废水中金属呈离子形态的含量分数。

### 3.4 天然水体中的异相物质

#### 3.4.1 水体中的各种污染物

化学意义上的纯水只能在实验室中才能制得，而任何一种天然水体都不是纯水体系。即使是非污染水体，也含有许多种类和数量不一的杂质（污染物）。

天然水体中的杂质按其密度差异，可分别分散在上、中、下三个层次之中。在与空气交界的界面层富含脂肪酸、酯类等化合物，这些物质的分子大多是疏水性的，是造成这一层水表面张力增大的原因。因此，一些微小水生动物（如水蜘蛛）能在这类似绷床的表层水面上活动和生活。这一层之下还有一个含多糖、蛋白质等营养物质的薄层。在这里，溶解性有机物质浓度可达  $2 \sim 9\text{g/L}$ ，所以是水中微生物的一个重要活动场所，每毫升水中可含  $10^8$  个细菌个体。在上层水面，还可能飘浮着各种生活垃圾（木片、纸屑等）和多种藻类。作为水体的另一个重要组成部分，在底层的沉积物中含有各种颗粒度不等的砾、砂、粘土、淤泥、生物的排泄物和尸体以及各种天然和人造的化学物质（金属、颗粒状有机物等）。

在占极大体积比率的中间层中所含的杂质主要是溶解性的分子和离子、胶体微粒和悬浮颗粒物。这些杂质的来源和颗粒度大小分别如表 3-8 和图 3-8 所示。溶解性分子和离子的粒度一般不大于  $10^{-3} \mu\text{m}$ ，这类组分不可能通过过滤或沉降的方法从水中分去。胶体粒子可通过丁达尔效应观察其在水体中的存在，这类粒子能穿过大多数过滤介质的孔目，且沉降速度甚慢。直径大于 1 微米的悬浮颗粒能被一般过滤介质滞留，也能在水中迅速沉降。这些颗粒能阻碍日光透过，是造成水体外观混浊的原因。水体中大多数微生物也属此类。

表 3—8 天然水中杂质及其来源

来源	悬浮物	胶体	溶解性物质		
			分子	正离子	负离子
大气	尘		CO <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
			SO <sub>2</sub>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
土壤和矿物	砂 粘土粒		O <sub>2</sub>		
			N <sub>2</sub>		
			CO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> 等
生物体及其分解产物	藻类		CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
	硅藻类		N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	细菌		CH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	土壤有机质		各种有机污染物		
	鱼和其他生物体	病毒 有机发色物			

天然水体中的生物种类和数量多得不可胜数，但可简单地划分为底栖生物、浮游生物、水生植物和鱼类四大类。生活在水体中的微生物是关系到水质的最重要的生物体，对此又可分为植物性的和动物性的两类。植物性微生物按其体内是否含叶绿素又可分为藻类和菌类微生物。一般的细菌（单细胞和多细胞）和真菌（霉菌、酵母菌等）都属于体内不含叶绿素的菌类。生活在水体中的单细胞原生动物以及轮虫、线虫之类的微小动物都是动物性的微生物。生活在天然水体中的较高级生物（如鱼）在数量上只占相对很小的比例，所以它们对水体化学性质的影响较小。相反，水质对它们生活的影响却很大。

以下对水体中悬浮颗粒、细菌和藻类这几种异相物质的有关方面作进一步阐述。

#### 3.4.2 水体中的颗粒物

取一份水样，按图 3-9 所示的程序操作，可测得水样中有关悬浮固体物和溶解固体物的各种参数。总残渣包括过滤性残渣（又称总溶解性固体物 TDS）和非过滤性残渣（又称悬浮物或悬浮固体物 SS），后者是表征多种地表水和废水水质的重要物性参数，成为水质监测中的必测项目。总残渣又可分为挥发性残渣和固定残渣两部分，它们分别与水样中有机物和无机矿物质含量相关。

天然水体中粒子物质的来源和相应的性质主要有如下五个方面：

(1) 陆生的岩石碎屑，包括性质稳定的石英 ( $\text{SiO}_2$ )、刚玉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 或赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等颗粒物。它们是由陆地岩石经各种风化作用碎裂以后，再经水流、风或海滩波浪作用进入水体。它们密度较大、容易沉降；颗粒的粒级范围较宽，但在某一窄小的沉积区域中有较整齐的粒度。

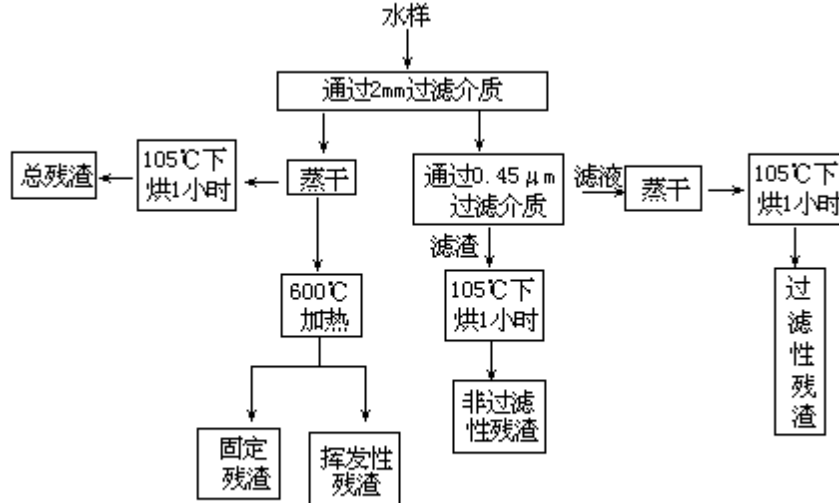


图3-9 有关水样中固体物含量的诸参数

(2) 粘土矿物，原是土壤的主要成分铝硅酸盐经风化作用生成，再经风或水流载带进入各水体。其中所含水合金属氧化物是水解产物，可能通过凝聚作用而沉降。

(3) 碳酸盐和硅石，是由生物体残骸中“硬性”部分经分散而形成，在营养物供给充分的水体中含量较丰富。通过各种复杂的自然过程，这些颗粒物又常以珊瑚礁等形态聚集在水体浅底部位。

(4) 颗粒状有机物，是生物体残骸中“软性”部分，其中包含生物体碎屑和相当多数量细菌，由它们组成了水体中大多数的悬浮颗粒物。这一类物质中只有很小部分能构成水底沉积物，但在别的沉积物迁移和变化过程中起很大作用。

(5) 天然和人造的化学物质，这类物质种类众多，含量变化也较大。天然化合物多数是一些大分子的碳水化合物、类脂物和蛋白质；人造的包括有机农药、糖脂、重金属水解产物、放射性核素及颗粒状有机物（如纸浆厂排水中的含有物）等。

天然水体中各种颗粒物有不同的浓度和不同的滞留时间，它们在生成过程和迁移过程中受到重力、水力（水平和垂直方向）以及相互之间的吸引力，最后以沉积物形态汇集于水底。

### 3.4.3 藻类

藻类是在缓慢流动水体中最常见的浮游类植物。按生态观点看，藻类是水体中的生产者，它们能在阳光辐照条件下，以水、二氧化碳和溶解性氮、磷等营养物为原料，不断生产出有机物，并放出氧。合成有机物一部分供其呼吸消耗之用，另一部分供合成藻类自身细胞物质之需。在无光条件下，藻类消耗自身体内有机物以营生，同时也消耗着水中的溶解氧，因此在暗处有大量藻类繁殖的水体是缺氧的。

按藻类结构，它们可能是以单细胞、多细胞或菌落形态生存。一般河流中可见到的有绿藻、硅藻、甲藻、金藻、蓝藻、裸藻、黄藻等大类，它们的

外观大多数有鲜明的色泽，这是因为在它们的体内除含叶绿素外，还含有各种附加色素，如藻青蛋白（青色）、藻红蛋白（红色）、胡萝卜素（橙色）、叶黄素（黄色）等。水体中藻类种类和数量可依季节和水体环境条件（底质状况、含固量、水速、水污染状况等）而有很大变化。藻类中某些种类的形体如图 3-10 所示。

藻类等浮游植物体内所含碳、氮、磷等主要营养元素间一般存在着一个比较确定的比例。按质量计 C N P=41 7.2 1 按原子数计 C N P=106 16 1。大致的化学结构式为  $(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4$ 。藻类大量繁殖是水体富营养化的标志，由此可从多方面影响水体的水质。

#### 3.4.4 细菌

##### 3.4.4.1 水体中细菌类别

细菌是关系到天然水体环境化学性质的最重要生物体。它们结构简单、形体微小，在环境条件下繁殖快分布广。就生态观点看，它们中多数是还原者。由于比表面甚大，从水体摄取化学物质的能力极强，还由于细胞内含有各种酶催化剂，由此引起生物化学反应速度也非常快。

按外型可将细菌分为球菌、杆菌和螺旋菌等类。它们可能是单细胞或多至几百万个细胞的群体。图 3-11 所示为单细胞细菌形体的示意图。细胞体表面荚膜层由多糖或多肽类化合物组成，具有保护自身免受其他微生物进攻的作用。在荚膜层上还联结着很多基团（羧基、氨基、羟基等），所以在水体 pH 发生变化时，可能通过这些基团的电离或质子化作用等使细胞体表面带电：

低 pH 条件下  $^+\text{H}_3\text{N} (+\text{Cell}) \text{CO}_2\text{H}$  （带正电）

中 pH 条件下  $^+\text{H}_3\text{N} (\text{Cell}) \text{COO}^-$  （不带电）

高 pH 条件下  $\text{H}_2\text{N} (-\text{Cell}) \text{COO}^-$  （带负电）

按营养方式，可将细菌分为自养菌和异养菌两类。自养菌具有将无机碳化合物转化为有机物的能力，光合细菌（绿硫细菌、紫硫细菌等）和化能合成细菌（硝化菌、铁细菌、氢细菌、硫氧化细菌等）属于此类。大多数细菌属于化能异养型，它们合成有机物的能力弱，需要现成有机物作为自身机体的营养物。异养菌又分为腐生菌和寄生菌。前者包括腐烂菌、放线菌等，它们从死亡的生物机体中摄取营养物；寄生菌则生活在活的机体中，一些病原性细菌属于此类，它们以进入水体的生物排泄物为媒介，传播各类疾病。

按照有机营养物质在氧化过程（即呼吸作用）中所利用的受氢体种类，还可将细菌分为：好氧细菌，如醋酸菌、亚硝酸菌等。这类菌体生活在有氧环境中，以氧分子（大气中氧或水体中溶解氧）作为呼吸过程中受氢体；

厌氧细菌，如油酸菌、甲烷菌等。这类菌体只能在无氧环境中（土壤深处、生物体内）呼吸、生长和繁殖，呼吸过程中以有机物分子本身或  $\text{CO}_2$  等作为受氢体；兼氧细菌，如乳酸菌等。这类细菌兼能在有氧或无氧条件下进行两种不同的呼吸过程。

菌体的主要组成物质是水（约占 80%），其余部分为有机物质和少量无机物质（约分别占 18%和 2%），前者的化学组成可用近似经验式  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$

表示，所含无机物质包括磷、铁、硫等化合物。

#### 3.4.4.2 水体中细菌的生境和分布

水体中细菌的各种生境列于表 3-9 之中。如前已述及，表面飘浮层是水体细菌麇集的地方，实际上在水体中的各种相界面大多是营养物质富集之处，这些界面都可作为微生物很好生长繁殖的生境。

表 3—9 微生物在水体中的生境

生境	区域	种群	生境	区域	种群
漂浮层区	气液界面中水膜一侧	漂浮类	深水区	水底沉积物表面或间隙	底栖类
悬浮区	水层	浮游类	异养区	动物消化道，粪便	大肠杆菌
浅水区	活体生物或非生物体表面	周丛生物类			

细菌种群在水体中的层间分布图形可通过计数细菌或测定 ATP 等方法得到，示例性的实测结果如图 3-12 所示。所有生物体进行能量代谢的结果都会产生 ATP，ATP 测定就能提供群体中活的生物有机体的量。测定时，先将水样微生物细胞中 ATP 提取出来，然后测定其含量（具体测定方法和步骤可参见美国公共卫生协会：“水和废水标准检验法”第 15 版中译本 906 页）。



### 3.5 天然水的水质

#### 3.5.1 水质指标

各种天然水系是工农业和生活用水的水源，还能借以发电和行舟等。作为一种资源来说，水质、水量和水能是度量水资源可利用价值的三个重要指标，而与水环境污染密切相关的则是水质指标。由于一般水体兼作汲取用水的水源和接纳废水的对象，且用水水源经常受到污染，废水排放前一般都要先经处理，所以用水和排水两者在水质方面有愈相接近的趋势，也存在着许多共通的水质指标。所谓水质指标，指的是水样中除水分子外所含杂质的种类和数量（或浓度）。显然，天然水在环境中迁移或加工、使用过程中都会发生水质变化。从应用角度看问题，水质只具有相对意义。例如经二重蒸馏处理后所得纯水只是在精密化学实验室中才称得上是优质水。相反，对饮用水则要求其中含有一定数量的杂质（含相当数量溶解态二氧化碳，适量钙、镁和微量铁、锰及某些有机物质等）。

天然水（也兼及各种用水、废水）的水质指标，可分为物理、化学、生物、放射性四类。有些指标可直接用某一种杂质的浓度来表示其含量；有些指标则是利用某一类杂质的共同特性来间接反映其含量，如有机物杂质可用需氧量（化学需氧量、生物化学需氧量、总需氧量）作为综合指标（也被称之为非专一性指标）。常用的水质指标有数十项，现将有关这些指标的意义列举如下：

#### 物理指标

温度	影响水的其他物理性质和生物、化学过程
臭和味	感官性指标，可借以判断某些杂质或有害成分存在与否
颜色	感官性指标，水中悬浮物、胶体或溶解类物质均可生色
浊度	由水中悬浮物或胶体状颗粒物质引起
透明度	与浊度意义相反，但二者同是反映水中杂质对透过光的阻碍程度
悬浮物	见 3.4.2

#### 化学指标

##### (A) 非专一性指标

电导率	表示水样中可溶性电解质总量
pH	水样酸碱性
硬度	由可溶性钙盐和镁盐组成，引起用水管路中发生沉积和结垢
碱度	一般来源于水样中 $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 离子。关系到水中许多化学反应过程
无机酸度	源于工业酸性废水或矿井排水，有腐蚀作用

##### (B) 无机物指标：

铁	在不同条件下可呈 $\text{Fe}^{2+}$ 或胶粒 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 状态，造成水有铁锈味和混浊，形成水垢、繁生铁细菌
锰	常以 $\text{Mn}^{2+}$ 形态存在，其很多化学行为与铁相似
铜	影响水的可饮用性，对金属管道有侵蚀作用
锌	很多化学行为与铜相似

钠	天然水中主要的易溶组分，对水质不发生重要影响
硅	多以 $H_4SiO_4$ 形态普遍存在于天然水中，含量变化幅度大
有毒金属	常见的有镉、汞、铅、铬等，一般来源于工业废水
有毒准金属	常见的有砷、硒等，砷化物有剧毒，硒引起嗅感和味觉
氯化物	影响可饮用性，腐蚀金属表面
氟化物	饮水浓度控制在 1mg/L 可防止龋齿，高浓度时有腐蚀性
硫酸盐	水体缺氧条件下经微生物反硫化作用转化为有毒的 $H_2S$
硝酸盐氮	通过饮用水过量摄入婴幼儿体内时，可引起变性血红蛋白症
亚硝酸盐氮	是亚铁血红蛋白症的病原体，与仲胺类作用生成致癌的亚硝胺类化合物
氨氮	呈 $NH_4^+$ 和 $NH_3$ 形态存在， $NH_3$ 形态对鱼有危害，用 $Cl_2$ 处理水时可产生有毒的氯胺
磷酸盐	基本上有三种形态：正磷酸盐、聚磷酸盐和有机键合的磷酸盐，是生命必须物质，可引起水体富营养化问题
氰化物	剧毒，进入生物体后破坏高铁细胞色素氧化酶的正常作用，致使组织缺氧窒息

(C) 非专一性有机物指标

生物化学需氧量(BOD)	水体通过微生物作用发生自然净化的能力标度。 废水生物处理效果标度
化学需氧量(COD)	有机污染物浓度指标
高锰酸盐指数	易氧化有机污染物及还原性无机物的浓度指标
总需氧量(TOD)	近于理论耗氧量值
总有机碳(TOC)	近于理论有机碳量值
酚类	多数酚化合物对人体毒性不大，但有臭味（特别是氯化过的水），影响可饮用性
洗涤剂类	仅有轻微毒性，有发泡性
石油类	影响空气-水界面间氧的交换，被微生物降解时耗氧，使水质恶化

(D) 溶解性气体

氧气	为大多数高等水生生物呼吸所需，腐蚀金属，水体中缺氧时又会产生有害的 $CH_4$ 、 $H_2S$ 等
二氧化碳	大多数天然水系中碳酸体系的组成物 生物指标
细菌总数	对饮用水进行卫生学评价时的依据
大肠菌群	水体被粪便污染程度的指标
藻类	水体营养状态指标 放射性指标
总α、总β、铀、镭、钍	等生物体受过量辐照时（特别是内照射）可引起各种放射病或烧伤等

3.5.2 水质标准和水质分析

本节内容涉及我国疆域内所有江、河、湖泊、水库等具有使用功能的地

面水。国家环境保护局于 1988 年发布了《地面水环境质量标准》(GB3838-88 (有关海水水质标准另列于 GB3097-82) )，在该标准中，依据使用目的和保护目标将地面水划分为以下五类：

- Ⅰ类 主要适用于源头水、国家自然保护区；
- Ⅱ类 主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等；
- Ⅲ类 主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区；
- Ⅳ类 主要适用于一般工业用水区以及人体非直接接触的娱乐用水区；
- Ⅴ类 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

相应以上五类水域的水质要求，提出 30 项水质指标并规定了它们的标准值以及相应的选配分析方法。有关内容参见表 3-10 (限于篇幅，未列出标准值)。综合归纳金属类、非金属类和有机化合物类的分析方法大体有以下几种：

表 3—10 地面水水质指标及选配分析方法

序号	参数	测定方法	检测范围 mg/L	序号	参数
1	水温	水温计法	(-6) ~ 41	8	总锌
2	pH 值	玻璃电极法	1 ~ 14		
3	硫酸盐	硫酸钡重量法	10 以上	9	硝酸盐
		铬酸钠比色法	5 ~ 200	10	亚硝酸盐
		硫酸钡比浊法	1 ~ 40	11	非离子氨 (NH <sub>3</sub> )
4	氯化物	硝酸银容量法	10 以上		
		硝酸汞容量法	可测至 10 以下		
5	总铁	二氮杂菲比色法	检出下限 0.05	13	总磷
		原子吸收分光光度法	检出下限 0.3	14	高锰酸盐指数

7	总铜	原子吸收分光光度法	直接法	0.05 ~ 5	16	化学需氧量 (COD)
			整合萃取法	0.001 ~ 0.05		
		二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂) 分光光度法		检出下限 0.003(3cm 比色皿) 0.02 ~ 0.70(1cm 比色皿)	17	生化需氧量 (COD)
		2,9-二甲基-1,10-二氮杂菲 (新铜试剂) 分光光度法		0.006 ~ 3	18	氟化物
19	硒 (四价)	二氨基联苯胺比色法		检出下限 0.01		
		荧光分光光度法		检出下限 0.001		
20	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法		0.007 ~ 0.5	24	总铅
21	总汞	冷原子吸收分光光度法	高锰酸钾-过硫酸钾消解法	检出下限 0.0001 (最佳条件 0.00005)		
			溴酸钾-溴化钾消解法			
		高锰酸钾-过硫酸钾消解-双硫脲比色法		0.002 ~ 0.04		
23	铬 (六价)	二苯碳酰二肼分光光度法		0.004 ~ 1.0	27	石油类
					28	阴离子表面活性剂
					29	总大肠菌群
					30	苯并(a)芘

注：数值单位为 ，  
无数值单位。

金属类化合物——比色法 (或称分光光度法，下同)、原子吸收分光光度法；  
非金属类化合物——比色法、离子选择电极法、容量法；  
有机化合物——比色法、容量法。

### 3.5.3 水质类别和水质指数

各类天然水的化学组成是有差异的，即使同一类型天然水，其化学组成也是可变的。但这些差异和变化仍具有一定的规律性。在实际应用和科学研究中都要求对天然水按水质状况加以分类。然而现有各种分类法都不尽完

善，未能在世界范围内得到普遍采纳和统一使用。例如已有按总溶解性固体物量 (TDS) 或总硬度 (TH) 大小进行分类的方法，但这类方法显得过于简单。在上一小节中述及的地面水分类法属于国家标准法定内容，有很高权威性，但其中涉及水质参数多达 30 项，致使监测部门面临相当繁重的分析工作任务。多年来，各国都在研究采用一种综合各单个水质参数的简单数字体系，用以表示水域的污染程度及相应的水质类别。如有人提出选用悬浮固体物量 (SS)、溶解氧量 (DO)、生物化学需氧量 (BOD) 和氨氮量 (Amm · N) 四个参数来统计得到水质指数 (WQI)。根据四参数间相对重要性赋予它们不同加权值，并根据各参数的实测浓度值大小分别给予它们一个确定的分级值。于是水质指数被表示为

$$WQI = \frac{\text{各参数分级值总和}}{\text{各参数加权值总和}} \quad (3-2)$$

由此计得的 WQI 值范围在 0 ~ 10 之间，也就是将水质分为 10 级。当 WQI=10 时表示最优级，WQI=0 时表示水体被严重污染。

## 习 题

### 一、思考题

1. 为什么水的分子结构特别牢固，以致在地球环境条件下长久存在而不分解？
2. 为什么在水分子间能产生氢键缔合？在数值上，水的氢键键能比起共价键键能不足  $\frac{1}{20}$  倍，为什么氢键的存在会成为水的诸多特异性质的决定因素？
3. 氢键的存在对液态水的哪些特性有决定意义？为什么？
4. 水的哪些特性对生态系统具有特殊意义？试予以具体说明。
5. 结合水的有关特性，解释为什么鱼类能安然渡过大冷的河流冰封期？
6. 一名旅游者在野外用餐，随后将午餐肉空罐丢弃于近旁池塘水中，由此可能引起什么不良的生态效应？
7. 为何海洋表层水的 pH 值较中层水为高？写出有关反应方程。
8. 查阅有关资料，概要地叙述海水水样中盐度和含氯量的测定方法。
9. 雨水和河水的化学组成哪一个更接近海水？为什么？
10. 什么是地下水？试述地下水水质特点及形成这些特点的相应环境条件。
11. 为什么说地下水是一种十分宝贵的水资源？一般地下水不易发生污染，但一旦发生，又不如地面水那样易净化，为什么？
12. 久旱不雨，随后连续几天降雨不止，由此可对地下水水质产生什么影响？
13. 试述海洋、河流、地下水中主要污染物的种类和来源。
14. 划分过滤性残渣和非过滤性残渣的界限是什么？划分挥发性残渣和固定残渣的界限是什么？
15.  $\text{Cl}_2$  溶于水后产生  $\text{HClO}$  和  $\text{ClO}^-$  两种形态化学物质，在通氯消毒用水时，两形态物中哪一种会对细菌产生有效触灭作用？
16. 为什么说水质仅具有相对意义？以绝对纯水充作饮水，是否对人体健康有益无害？
17. 基层环境监测站的实验室分析人员应掌握哪些最基本的水环境污染物分析方法？
18. 什么情况下要考虑测定有关水质的非专一性参数？什么情况下要考虑进行有关水质的形态分析？
19. 为测定某一水质参数，一般应择先采用国家标准分析法。据你看来，标准法有何长处和局限性？
20. 查阅有关资料，了解以下物理性水质指标的测定方法：臭、色、浊度，同时了解它们各自的数值表示单位。

### 二、计算题

1. 用化学试剂配制一份合成海水，在 1kg 溶液中含 26.9gNaCl，3.7gMgCl<sub>2</sub>，2.1gMgSO<sub>4</sub>，1.3gCaSO<sub>4</sub>，0.7gKCl，0.2gCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 0.1gKBr。计算其中 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup> 离子的浓度，并与表 3-3 所载的平均浓度值相比较。
2. 据测定，某海水水样具有如下离子组成，计算该水样的离子强度。

组分子子	浓度 ( mol/L )	组分子子	浓度 ( mol/L )
K <sup>+</sup>	0.010	Cl <sup>-</sup>	0.56
Na <sup>+</sup>	0.480	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.028
Mg <sup>2+</sup>	0.054	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0024
Ca <sup>2+</sup>	0.010	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.00027

3. 如何从离解常数和活度系数数据 (表 3-4), 通过组建化学模型以计算方法求得海水中主要元素存在形态百分比 (表 3-5)? (可结合专业外文文献阅读解题, 参见 Amer. J. Sci, Vol 260, No1, p57, 1962)

4. 用氯气消毒某饮用水源, 处理后水的 pH=7.0, 并已知 HClO 的酸离解常数  $K_a=10^{-7.5}$ , 试通过计算来确定消毒杀菌的效果是否良好。

5. 题意同上题。若在 pH=7.0 时的用氯剂量 (以 Cl<sub>2</sub> 计) 为 1mg/L。为达到同样消毒杀菌效果且处理水的 pH=8.5 时, 问需用多大剂量的氯? 假定 HClO 的杀菌效力为 ClO<sup>-</sup> 的 100 倍。

6. 对温度为 25 的地面水水样作分析的结果是: 总氨浓度  $C_T=10^{-4.05}$  mol/L, pH=7.5, 并已知 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的酸离解常数  $K_a=10^{-9.25}$ , 试通过计算确定水中对鱼类有毒性的 NH<sub>3</sub> 浓度是否超出 0.02mg/L (三级地面水水质标准)?

7. 含 100mg/L CaCl<sub>2</sub> 和 75mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的水溶液在 25 时的比电导值为多少 (读者自行查找解题所需数据)?

8. 某水样经分析测定含 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的浓度分别为 29.0 和 16.4mg/L, 求该水样的硬度 (以 mg [CaCO<sub>3</sub>] /L 为单位)。

9. 对某水源作水样分析结果如下:

项目	浓度 ( mg/L )	项目	浓度 ( mg/L )
Ca <sup>2+</sup>	70	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	187
Mg <sup>2+</sup>	22	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	118
Na <sup>+</sup>	14	Cl <sup>-</sup>	17
K <sup>+</sup>	2	pH	( 7.5 )

分别计算水样的碳酸氢钙、碳酸氢镁、硫酸钙、硫酸镁诸硬度值 (以 mol [CaCO<sub>3</sub>] /L 为单位)。

10. 对河水水样作分析的结果如下: SS27mg/L, BOD6.8mg/L, DO8.9mg/L 或 78% 饱和度, Amm-N1.3mg/L。求该河水的水质指数 WQI 值 (有关各参数的加权值和分级值可从以下资料查获: Water Poll. Contr. Vol76, No1, p113, 1977)。

## 4 天然水系中的化学平衡

### 4.1 气态物质和液态物质在水中的溶解平衡

#### 4.1.1 气体在水中的溶解

在水体中的溶解性气体对水生生物类有很大的意义。例如鱼类在水体中生活时，要从周围水中摄取溶解氧（溶解氧小于 4mg/L 时就不能生存），经体内呼吸作用后，又向水中放出  $\text{CO}_2$ 。对于水中藻类来说，则是通过其体内进行的光合作用，有着与呼吸作用相反的过程。又如水体中溶解氮量因某些原因增大时，会引起水中大量鱼类和其他水生生物死亡。当然，许多工业排气，如  $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等一旦进入水体并进一步溶解之后，也会对水体产生各种不良的影响。

溶解平衡是相对的，而偏离平衡状态的水中溶解气体（处于不饱和或过饱和状态）有在气-水两相间发生传质的趋向，由此关系到气体物质在两环境圈层间发生迁移的过程。

能溶于水并形成电解质或非电解质溶液的气体，它们的溶解度都可以用亨利定律来表述。亨利定律的内容是：“在定温和平衡状态下，一种气体在液体里的溶解度和该气体的平衡压力成正比”。用公式表示为：

$$[A_{(aq)}] = K_{HA} p_A \quad (4-1)$$

式中 A——代表某种气体；

$p_A$ ——分压；

$K_{HA}$ ——亨利系数，在一定温度下  $K_{HA}$  是常数。

天然水体中一些重要无机物气体的亨利常数列于表 4-1。一些具环境意义的有机物的亨利常数列举在附录四。

表 4-1 无机物气体在 25 水中的亨利常数

气体	$K_H$ ( mol/L · Pa )	气体	$K_H$ ( mol/L · Pa )
$\text{O}_2$	$1.28 \times 10^{-8}$	HO	$2.47 \times 10^{-4}$
NO	$1.88 \times 10^{-8}$	$\text{HNO}_2$	$4.84 \times 10^{-4}$
$\text{O}_3$	$9.28 \times 10^{-8}$	$\text{NH}_3$	$6.12 \times 10^{-4}$
$\text{NO}_2$	$9.87 \times 10^{-8}$	$\text{HO}_2$	$1.97 \times 10^{-2}$
$\text{N}_2\text{O}$	$2.47 \times 10^{-7}$	HCl	$2.47 \times 10^{-2}$
$\text{CO}_2$	$3.36 \times 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	0.70
$\text{H}_2\text{S}$	$1.00 \times 10^{-6}$	$\text{HNO}_3$	2.07
$\text{SO}_2$	$1.22 \times 10^{-5}$		

在应用亨利定律时须注意下列几点：

(1) 溶质在气相和在溶剂中的分子状态必须相同，否则便不能使用亨利定律。例如  $\text{CO}_2$  溶解在水中时，经水合、电离作用后，在水中有多种存在形态： $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ，亨利定律表达式中  $[A_{(aq)}]$  只包含  $(\text{CO}_2)$



$a_{aq}$  这一形态。

(2) 对于混合气体，在压力不大时，亨利定律对每一种气体都能分别适用，与另一种气体的压力无关。

(3) 对于亨利常数大于  $10^{-2}$  的气体，可认为它基本上是能完全被水吸收的。

(4) 亨利常数作为温度的函数，有如下关系式：

$$\frac{d \ln K_H}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4-2)$$

式中， $H$  为气体溶于水过程的焓变。一般  $H$  为负值，所以随温度降低，亨利系数增大，即低温下气体在水中有较大溶解度。对于溶解度非常大的气体，亨利系数还可能与浓度有关。

(5) 亨利常数的数值可以在定温下由实验测定，也可以使用热力学方法予以推算。

(6) 亨利定律有几种不同表达式，应用时要注意辨别。

#### 4.1.1.2 氧在水中的溶解

氧在水中的溶解度和溶解氧值是两个既相区别而又相联系的概念。氧在水中的溶解度指的是水体和大气处于平衡时氧的最大溶解浓度，它的数值与温度、压力、水中溶质量等因素有关。水中溶解氧值则一般是指非平衡状态下的水中溶解氧的浓度。它的数值与水体曝气作用、光合作用、呼吸作用及水中有机污染物的氧化作用等因素有关。这两个概念之间的差异是由于大气和水体界面间氧气传质动力过程较慢而引起的。

##### 氧在水中的溶解度

若已知当 25℃ 下水蒸气在空气中含量为 0.0313 摩尔分数以及干空气中含 20.95%  $O_2$  时，则可应用道尔顿分压定律和亨利定律算出标准条件下氧在水中溶解度  $[O_{2(aq)}]$ ：

$$\begin{aligned} [O_{2(aq)}] &= K_{O_2} \cdot p_{O_2} = 1.28 \times 10^{-8} \times (1.0000 - 0.0313) \times 1.013 \times 10^5 \times 0.2095 \\ &= 2.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L (相当于 8.4 mg/L)} \end{aligned}$$

由 (4-2) 式可导出在定压条件下温度对氧气在水中溶解度影响的关系式：

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

式中  $C_1$  和  $C_2$ ——分别为绝对温度  $T_1$  和  $T_2$  下气体在水中溶解度 (mg/L)；

$H$ ——溶解热 (J/mol)；

$R$ ——气体常数 (8.314 J/K · mol)。

压力对氧气在水中溶解度的影响可用下列公式表述：

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{P_2 - p}{1.013 \times 10^5 - p} \quad (4-3)$$

式中  $C_1$  和  $C_2$ ——分别为标准气压和  $P_2$  气压下氧气在水中的溶解度 (mg/L)；

$p$ ——确定温度下饱和水蒸气的压力 ( $p$  和  $P_2$  的单位为帕)。

水中盐分含量对氧气在水中溶解度的影响可用下列经验公式表述：

$$1000C = 10.291 - 0.2809t + 0.006009t^2 + 0.0000632t^3 - [Cl] (0.1161 - 0.003922t + 0.0000631t^2) \quad (4-4)$$

式中  $C$ ——水中  $O_2$  的溶解度 (mL/mL) ;

$t$ ——温度 ( ) , 上式适用范围为  $0 \sim 28$  ;

$[Cl]$ ——水中含氯浓度 (g/L) , 上式适用范围为  $0 \sim 20$ g/L。

氧气在水中溶解度 (mg/L) 的数据列于表 4-2 之中。制作该表的条件是水面上总压力为标准大气压, 又平衡气相为水蒸气所饱和。

表 4—2 水中氧的溶解度

温度	水中氯化物浓度 ( mg/L )				
	0	5000	10000	15000	20000
0	14.60	13.72	12.90	12.13	11.41
5	12.75	12.02	11.32	10.67	10.05
10	11.27	10.65	10.05	9.49	8.96
15	10.07	9.53	9.01	8.53	8.07
20	9.07	8.60	8.16	7.73	7.33
25	8.24	7.83	7.44	7.06	6.71
30	7.54	7.17	6.83	6.49	6.18
35	6.93	6.61	6.30	6.01	5.72
40	6.41	6.12	5.84	5.58	5.33

#### 水中溶解氧 (DO) 值

水中溶解氧值是水质的重要参数之一, 也是鱼类等水生动物生存的必要条件。由于各种环境因素的影响, 水中 DO 值变化很大, 即在一天之中也不相同。主要的影响因素有: 再曝气作用、光合作用、呼吸作用和有机污染物的氧化作用。再曝气作用与水中 DO 值有关, 当 DO 值与水中氧的溶解度差值越大时, 氧从空气进入水中的量也越多。澎湃奔流的河水由于与空气交界面积较大, 再曝气作用的过程进行得较快。水中植物体的光合作用在白昼进行, 由于过程中产生氧气, 也使水中 DO 值增大。水中各类生物体的呼吸作用是全天不分昼夜地进行, 并不断从水中耗用氧而使 DO 降低。图 4-1 表明一天内水体中 DO 值随上述三种作用而变化的情况。由图中曲线可知, 早晨日出后, 由于光合作用和再曝气作用同时发生, 水中 DO 值不断上升; 但过了午后, 因 DO 值超过了溶解度, 以致再曝气过程发生逆转, 氧反而从水中释出, 因而曲线开始下降。傍晚日落后光合作用停止, 因此曲线继续下降。

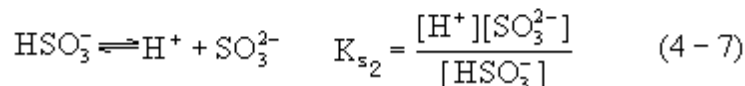
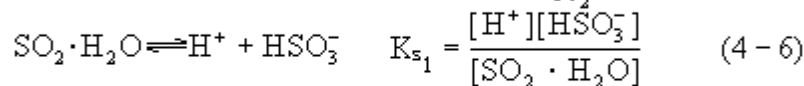
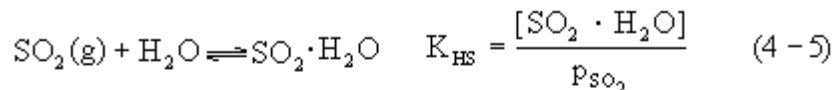
图 4-2 表明有机污染物的氧化作用和水体中 DO 值的关系。当水体污染程度较低时, 好氧性细菌使有机污染物发生氧化分解而逐渐消失, 因此 DO 值降低到一定程度后不再下降。但如污染比较严重, 超出水体自净化能力时, 则水中溶解氧耗尽, 从而发生厌氧性细菌的分解作用, 同时水面常会出现粘稠的絮状物使与空气隔开, 妨碍再曝气作用的进行。

#### 4.1.1.3 二氧化硫在水中的溶解

二氧化硫和二氧化碳在水中溶解情况有很多相似之处, 对于后者将在下一节酸碱平衡中再作详述, 在此仅讨论  $SO_2$  在水中的溶解 (所讨论的内容和所得结果大体适用于  $CO_2$ )。

SO<sub>2</sub>是一种重要的大气污染物，它的气-液溶解平衡在形成酸雨的问题上有很重大意义。

SO<sub>2</sub>被水吸收过程中，除物理性溶解外，还发生如下系列反应：



以上  $K_{\text{HS}}$  是 SO<sub>2</sub> 的亨利常数， $K_{\text{S}_1}$  和  $K_{\text{S}_2}$  分别为酸的一级和二级电离平衡常数。 $K_{\text{HS}}$ 、 $K_{\text{S}_1}$ 、 $K_{\text{S}_2}$  数值与温度有关，可按下列各经验式求值：

$$\lg K_{\text{HS}} = \frac{1376.1}{T} - 4.521$$

$$\lg K_{\text{S}_1} = \frac{853}{T} - 4.74$$

$$\lg K_{\text{S}_2} = \frac{621.9}{T} - 9.278$$

SO<sub>2</sub> 在水中存在的各种形态的平衡浓度可表示为

$$[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = K_{\text{HS}} \cdot p_{\text{SO}_2}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{\text{S}_1}[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{HS}} \cdot K_{\text{S}_1} \cdot p_{\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{S}_2}[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{HS}} \cdot K_{\text{S}_1} \cdot K_{\text{S}_2} \cdot p_{\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

根据电中性原理：

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}]$$

将此式与上列  $[\text{HSO}_3^-]$ 、 $[\text{SO}_3^{2-}]$  等表达式相联，可得：

$$[\text{H}^+]^3 - (K_w + K_{\text{HS}} \cdot K_{\text{S}_1} \cdot p_{\text{SO}_2}) [\text{H}^+] - 2K_{\text{HS}} \cdot K_{\text{S}_1} \cdot K_{\text{S}_2} \cdot p_{\text{SO}_2} = 0 \quad (4-8)$$

式中  $K_w$  为水的离子积。纯净去离子水与假想只含 SO<sub>2</sub> 的空气达到平衡时，该含酸水溶液的 pH 值可通过解以上的三次方程求得。将解得的  $[\text{H}^+]$  浓度值代入上列有关方程，还可求得  $[\text{HSO}_3^-]$  和  $[\text{SO}_3^{2-}]$  的平衡浓度。

氧化态为+4 的各有关含硫物质在水中的总浓度  $[\text{S}(\text{IV})]$  的表达式为

$$[\text{S}(\text{IV})] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$= K_{\text{HS}} p_{\text{SO}_2} \left[ 1 + \frac{K_{\text{S}_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{S}_1} \cdot K_{\text{S}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right]$$

$$= K_{\text{HS}}^* \cdot p_{\text{SO}_2} \quad (4-9)$$

后一个等式系将  $[\text{S}(\text{IV})]$  浓度表达为类似亨利定律的形式。由于  $K_{\text{HS}}^*$

总是大于  $K_{HS}$ ，所以水中可溶解  $SO_2$  的实际量总是大于通过亨利定律计算所得到的数值。此外，由  $[S( )]$  表达式还可看出，其值取决于溶液的 pH 值、温度和  $p_{SO_2}$ 。通过计算得到的图 4-3 显示出这些变量对  $[S( )]$  值的影响程度。在给定温度下， $[SO_2 \cdot H_2O]$  浓度与 pH 值无关。但对  $[S( )]$  来说，随着 pH 值增大， $[S( )]$  值会有很大的提高。

$S( )$  三种形态各自的摩尔分数分别为：

$$\alpha_{SO_2 \cdot H_2O} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{[S( )]} = \left[ 1 + \frac{K_{S_1}}{[H^+]} + \frac{K_{S_1} \cdot K_{S_2}}{[H^+]^2} \right]^{-1} \quad (4-10)$$

$$\alpha_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{[S( )]} = \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S_1}} + \frac{K_{S_2}}{[H^+]} \right]^{-1} \quad (4-11)$$

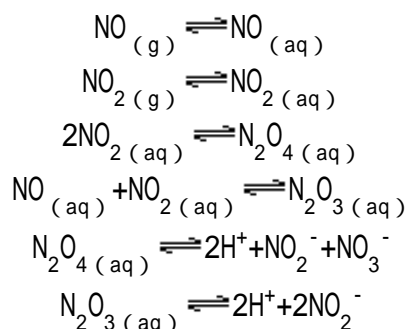
$$\alpha_{SO_3^{2-}} = \frac{[SO_3^{2-}]}{[S( )]} = \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_{S_2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{S_1} \cdot K_{S_2}} \right]^{-1} \quad (4-12)$$

由上述三式可计算溶液中  $S(IV)$  三种形态摩尔分数随 pH 值变化而相应消长的情况。计算结果如图 4-4 所示。

上述  $S( )$  的三种形态有各自不同的反应性，如果  $HSO_3^-$  或  $SO_3^{2-}$  在溶液中发生了某种化学反应，很容易理解该反应的反应速率将取决于溶液的 pH 值。

#### 4.1.1.4 一氧化氮和二氧化氮在水中的溶解

一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 ( $NO_2$ ) 在水中溶解的系列反应为



对以上系列方程进一步合并可得：

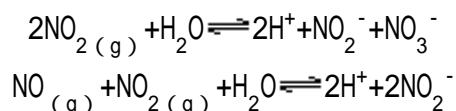


表 4-3 列举了各反应在 298K 温度下的平衡常数。在本系统中，硝酸根离子和亚硝酸根离子间平衡浓度之比的表达式可从两反应式推得：

$$\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} = \frac{p_{NO_2}}{p_{NO}} \cdot \frac{K_1}{K_2} \quad (4-13)$$

在 298K,  $K_1/K_2 = 0.74 \times 10^7$ 。由此可见，只要  $P_{NO_2}/p_{NO}$  大于  $10^{-5}$  时，就有  $[NO_3^-] \gg$

[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. 由此看来, 即使 NO<sub>2</sub> 在气相中存在比率很小(如由燃烧过程中所产生的氮氧化物中 NO<sub>2</sub> 只占很小比率), 与之平衡的溶液中含氮离子的主要形态还是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

表 4—3 氮氧化物液相反应的平衡常数

反应	平衡常数 (298K)
(1) NO <sub>(g)</sub> ⇌ NO <sub>(aq)</sub>	K <sub>H(NO)}</sub> = 1.88 × 10 <sup>-5</sup> M kPa <sup>-1</sup>
(2) NO <sub>2(g)</sub> ⇌ NO <sub>2(aq)</sub>	K <sub>H(NO<sub>2</sub>)}</sub> = 1.88 × 10 <sup>-4</sup> M kPa <sup>-1</sup>
(3) 2NO <sub>2(aq)</sub> ⇌ N <sub>2</sub> O <sub>4(aq)</sub>	K <sub>n1</sub> = 7 × 10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup>
(4) NO <sub>(aq)</sub> + NO <sub>2(aq)</sub> ⇌ N <sub>2</sub> O <sub>3(aq)</sub>	K <sub>n2</sub> = 3 × 10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup>
(5) HNO <sub>3(aq)</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sub>n3</sub> = 15.4 M
(6) HNO <sub>2(aq)</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	K <sub>n4</sub> = 5.1 × 10 <sup>-4</sup> M
(7) 2NO <sub>2(g)</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ 2H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 2.44 × 10 <sup>-2</sup> M <sup>4</sup> kPa <sup>-2</sup>
(8) NO <sub>(g)</sub> + NO <sub>2(g)</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ 2H <sup>+</sup> + 2NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> = 3.28 × 10 <sup>-9</sup> M <sup>4</sup> kPa <sup>-2</sup>

HNO<sub>3</sub> 是强酸, 在水溶液中基本上只以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形态存在; HNO<sub>2</sub> 是弱酸, 它的电离程度由 pH 值所左右, 在水溶液中通常有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 HNO<sub>2(aq)</sub> 两种存在形态。以下, 我们来考虑在气-液平衡条件下, 水相中硝酸、亚硝酸以及它们离子形态浓度与 p<sub>NO<sub>2</sub></sub>、p<sub>NO</sub> 之间的函数关系。

根据电中性原理有:

$$[H^+] = [OH^-] + [NO_2^-] + [NO_3^-]$$

在酸性溶液中, 近似地有 [H<sup>+</sup>] = [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], 并由此可得

$$[NO_3^-] = \left[ \frac{K_1^2 p_{NO_2}^3}{K_2 p_{NO}} \right]^{1/4} \quad (4-14)$$

由表 4-1 中平衡反应式 (7) 产生的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 很少, 若考虑水溶液中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 形态全部来自于平衡反应式 (8), 则有

$$[NO_2^-] = \frac{(K_2 \cdot p_{NO} \cdot p_{NO_2})^{1/2}}{[NO_3^-]}$$

将以上两式归并后可得

$$[NO_2^-] = \left[ \frac{K_2^3 p_{NO}^3}{K_1^2 p_{NO_2}} \right]^{1/4} \quad (4-15)$$

HNO<sub>2</sub> 未离解部分的浓度为

$$[HNO_{2(aq)}] = \frac{[H^+][NO_2^-]}{K_{n4}}$$

联合以上 $[\text{NO}_2^-]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 表达式及 $[\text{H}^+]$   $[\text{NO}_3^-]$ 式并代入上式可得

$$[\text{HNO}_{2(\text{aq})}] = \left( \frac{K_2 \cdot p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}_2}}{K_{n4}^2} \right)^{1/2} \quad (4-16)$$

图 4-5 显示了作为  $p_{\text{NO}}$  和  $p_{\text{NO}_2}$  函数的 $[\text{HNO}_{3(\text{aq})}]$ 、 $[\text{HNO}_{2(\text{aq})}]$ 平衡浓度的变化情况。由图可见，在平衡条件下， $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 形态在本系统中占有极大的优势。

#### 4.1.2 液态物质在水中的溶解

关于液态物质在水中溶解平衡的规则大多是定性的和经验性的。一般地说，低极性分子构成的物质或分子中不带有能形成氢键的基团的物质在水中溶解度很小。例如，与醇类具有高度水溶性的性质相反，烃类或卤代烃在水中溶解度是很小的。结构相近而分子较小的物质一般有较大的水溶性，例如苯、甲苯、邻二甲苯三者在水中溶解度递降，分别为 1.8、0.51、0.17g/L。至于苯酚、苯、环己烷，虽然它们的分子大小相近，但由于极性有较大差异，所以在水中溶解度分别为 70、1.8 和 0.05g/L。

很多呈液态的有机物质在水中依靠分子间作用力发生物理性溶解。这种分子间作用力有两类，一类是范德华引力，这种力较小，存在于任何分子间；另一类是氢键力，可表示为  $\text{AH}\cdots\text{B}$ ，这种力较大，对溶解度有决定性意义。在氢键的表达式中，A 和 B 为电负性大，半径小的原子，如氧、硫、氟、氯、氮等；从电子授受能力来说，AH 为受电子基，如—OH、=NH、—SH 等；B 为给电子基，如—O—、=N—、—F—、—S—、—Cl 等。基于上述，我们可以将溶剂分为以下五种类型：

**N 型** 是惰性溶剂，它们没有生成氢键的能力。如苯、甲苯、煤油、硅油、石蜡油、四氯化碳、二硫化碳、环己烷、戊烷、己烷、庚烷等。

**A 型** 是受电子型溶剂，分子中含 AH 基，能与给电子溶剂 B 的分子生成氢键。如氯代甲烷、氯代乙烷等。

**B 型** 是给电子型溶剂，分子中含 B 原子，能与另一种溶剂 AH 的分子生成氢键。如各类醚、酮、醛、腈、酯、季胺、吡啶等。

**AB 型** 是给受电子型溶剂，分子中同时含有 AH 基和 B 原子，因此，自身就可缔合成多聚分子。诸如水、多酚、多元醇、多元羧酸类化合物，它们自身缔合成多聚分子是通过交链氢键键合完成的，可定名为  $\text{AB}_1$  型溶剂。另有一类  $\text{AB}_2$  型溶剂，诸如醇、酚、伯胺、羧酸类化合物，它们自身缔合成多聚分子是通过直链氢键键合完成的：

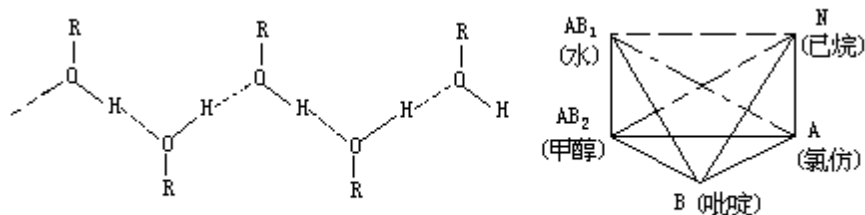


图4-6 各类溶剂的互溶性

以上几类溶剂相互溶解的能力如图 4-6 所示。图中以实线相连的两类物

质是互溶的，以锁线相联者是部分互溶的，以虚线相联者是不相溶的。当然，属于同一类的物质也是相互可溶的。从图中还可看出，作为  $AB_1$  型溶剂的水，可溶解  $AB_1$ 、 $AB_2$  和 B 型物质，部分溶解 A 型物质，而不能溶解 N 型物质。

## 4.2 酸碱平衡

酸碱反应不存在动力学阻碍，多数反应能在瞬间完成，所以仅涉及平衡问题。pH 值是体系中最为重要的特性参数，由 pH 值大体决定体系内各组分的相对浓度。在天然水环境中重要的一元酸碱体系有  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 、 $\text{HCN} - \text{CN}^-$  等，二元酸碱体系有  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^- - \text{S}^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{HSO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$  等，三元酸碱体系有  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$  等。强酸或强碱在天然水体中出现的可能很小。

### 4.2.1 天然水的酸碱性

大多数含有矿物质的天然水，其 pH 值一般都在 6~9 这个狭窄的范围内，并且对于任一水体，其 pH 值几乎保持恒定。在与沉积物的生成、转化及溶解等过程有关的化学反应中，天然水的 pH 值具有很大意义，它往往能决定转化过程的方向。

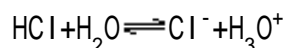
生物活动，如光合作用和呼吸作用，以及物理现象，如自然的或外界引起的扰动伴随着曝气作用，都会或增或减地使水中溶解性二氧化碳浓度发生变化，从而影响水体 pH 值。此外，其他一些借助于生物进行的反应也会影响天然水的 pH 值，如黄铁矿被氧化的反应会导致 pH 降低；反硝化或反硫化等过程则趋向于使 pH 值升高。

在大多数天然水中都有  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  作为碱存在。有时还可存在别的低浓度碱，如  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  等。火山和温泉向水中加入 HCl 和  $\text{SO}_2$  之类气体，可强烈地产生酸性水。工业废水中含有的游离酸或多价金属离子经排放而进入天然水系，也可使水具酸性。另外一些酸性成分是硼酸、硅酸和铵离子。总的说来，天然水体中最重要的酸性成分还是  $\text{CO}_2$ ，它与水形成相对平衡的碳酸体系。

### 4.2.2 酸-碱体系的特性

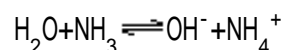
#### 4.2.2.1 酸碱质子理论

在各种酸碱理论中，由布朗斯特德和劳莱于 1923 年提出的酸碱质子论是最适用于水体化学的一种理论。按这种理论对酸和碱所下的定义是：酸是一种质子给体，碱是一种质子受体。例如，在下列反应中：



当反应自左向右进行时，HCl 起酸的作用（质子给体）， $\text{H}_2\text{O}$  起碱的作用（质子受体）。由于质子十分微小又不能独立存在，所以在水体中往往由溶剂水分子作质子受体而生成水合氢离子  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。虽然上述反应朝右侧进行的趋势十分强烈，但仍可将反应视为可逆的。如果反应逆向进行，则应将  $\text{H}_3\text{O}^+$  视为酸， $\text{Cl}^-$  则为碱。 $\text{HCl} - \text{Cl}^-$  和  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$  实质上是两对共轭酸碱体。

另举一酸碱反应例：

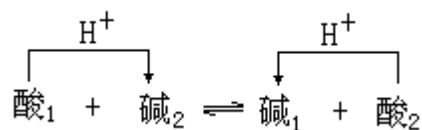


对这个反应来说， $\text{H}_2\text{O}$  起了酸的作用。比较上述两个例子，可以说，水具有两重性，即它在反应中既能作酸又能作碱，全视它与什么物质作用而定。也



可以说，一种物质到底是酸还是碱，脱离了具体的反应是无法确定的。

对以上两反应写成一般式就是



从酸碱质子理论看来，任何酸碱反应，如电离、中和、水解等都是两个共轭酸碱对之间的质子传递反应。水体中的水分子在这些过程中经常充当质子转移的中间介质。

#### 4.2.2.2 酸和碱的种类

表 4-4 列举了按质子论定义的常见酸和碱。由表可见，不但一般分子可以成为酸或碱，各种正离子和负离子也可以成为酸或碱。

表 4—4 在水溶液中常见的酸和碱

酸	分子	HI, HBr, HCl, HF, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O, HCN, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	正离子	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
	负离子	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup>
碱	负离子	I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	正离子	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cu(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>
	分子	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> OH

有机酸碱大多是分子态化合物。作为质子给体（酸）的有酸、酚、醇、腈、酰胺等类化合物，作为质子受体（碱）的有醚、酯、酮、叔胺等类化合物。

#### 4.2.2.3 酸和碱的强度

酸和碱的强度分别用酸电离常数  $K_a$  和碱电离常数  $K_b$  表示。相应地有

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4-17)$$

$$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (4-18)$$

以上  $K_a$ 、 $K_b$  表达式中已将  $[\text{H}_2\text{O}]$  浓度项分别并入  $K_a$  和  $K_b$ ，这是因为水在体系中过量存在，它的浓度没有发生显著变化。还应指出，准确的  $K_a$  或  $K_b$  应由活度来计算，但在非常稀的溶液中基本上可用浓度来代替。由 (4-17) 和 (4-18) 式可见，酸和碱的强度都是相对于水的共轭体系 ( $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ) 和 ( $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ ) 来衡量的。

为了使用方便，一般将  $K_a$ 、 $K_b$  分别转写为  $\text{p}K_a$ 、 $\text{p}K_b$ ：

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

$K_a$  数值越大或  $\text{p}K_a$  数值越小，则形态为 HA 的酸越强。HIO<sub>3</sub> 的  $\text{p}K_a=0.8$ ，一般

定  $pK_a < 0.8$  者为强酸。  $K_b$  数值越大或  $pK_b$  数值越小，则形态为  $A^-$  的碱越强。  
 $H_2SiO_4^{2-}$  的  $pK_b=1.4$ ，一般定  $pK_b < 1.4$  者为强碱。

对于共轭酸碱 HA 和  $A^-$  来说，将 (4-17)、(4-18) 两反应方程相联，得

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] \quad (4-19)$$

两者之积称为水的离子积  $K_w$ ，在 25 时

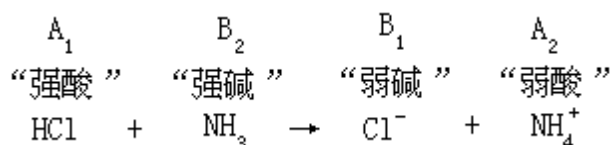
$$K_w = K_a \cdot K_b = 10^{-14.00}$$

$$\text{或 } pK_a + pK_b = 14.00$$

上式表明，共轭体系中的酸越强，则其共轭碱越弱，否则反然。以下列举一些共轭酸碱对及它们的强度次序（另见附录五、六）

$K_a$	强酸 $\rightleftharpoons$ 弱碱	$K_b$
55.4	$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$	$1.8 \times 10^{-16}$
$1.2 \times 10^{-2}$	$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$	$8.7 \times 10^{-13}$
$1.3 \times 10^{-5}$	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$7.6 \times 10^{-10}$
$4.0 \times 10^{-7}$	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	$2.5 \times 10^{-8}$
$5.7 \times 10^{-10}$	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	$1.7 \times 10^{-5}$
$1.2 \times 10^{-13}$	$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$	$8.0 \times 10^{-2}$
$1.8 \times 10^{-16}$	$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	55.4
	弱酸 $\rightleftharpoons$ 强碱	

共轭酸碱的相对强度确定后，那么反应按什么规律进行呢？对于下列反应， $A_1$  和  $B_1$  以及  $A_2$  和  $B_2$  为共轭酸碱，若它们的强度是  $A_1 > A_2$ ， $B_2 > B_1$ ，则反应从左向右进行：



#### 4.2.2.4 酸碱缓冲容量

向共轭酸碱体系外加别的酸  $[H^+]$  或碱  $[OH^-]$ ，并经过酸碱反应被体系消耗后，仅能引起 pH 值微小变化的事实引出缓冲作用的概念。酸碱体系的缓冲容量（ $\beta$ ）被定义为：若使该水溶液体系的 pH 值升高一个单位所需加入强碱 NaOH 的摩尔数（ $c_B$ , mol/L）。总是取正值，所以若向溶液中加入强酸（ $c_A$ , mol/L），则相当于取出了同样数量的强碱。由此，缓冲容量表达式为：

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = -\frac{dc_A}{dpH} \quad (4-20)$$

$$\text{或 } \beta = \frac{\Delta c_B}{\Delta pH} = -\frac{\Delta c_A}{\Delta pH} \quad (4-21)$$

对地面水来说，一般只有很小缓冲容量，不能随意多量接纳酸碱废水，否则将引起 pH 值很大变化，对水质和水生生物会产生很大影响。

### 4.2.3 碳酸平衡

在大气中含有一定分压的  $\text{CO}_2$ ，因此在所有的天然水体中都有相当高浓度的  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ 、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 。此外，考虑到  $\text{CO}_2$  在光合作用和呼吸作用中具有重大的意义，则可以想见，碳酸系统的平衡性质在调节天然水体的 pH 中起着非常重要的作用。除了源于空气中的  $\text{CO}_2$  外，水中碳酸化合物的来源还有岩石、土壤中碳酸盐和重碳酸盐矿物的溶解、水生动植物的新陈代谢、水中有机物的生物氧化等。此外，水质处理过程中有时也需加入或产生出各种碳酸化合物。

对于  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  系统作与  $\text{SO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  系统类同的处理，可得到如表 4-5 所列的结果。在不同温度下  $\text{CO}_2$  的亨利常数  $K_{\text{HC}}$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的一级、二级电离平衡常数  $K_{\text{c1}}$  和  $K_{\text{c2}}$  的数值则列举在表 4-6 之中。

以下对表 4-5 中所列的内容作若干必要的说明：

(1) 在水溶液中分子状态  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  之间存在着如下平衡：

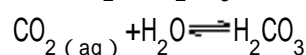


表 4—5 碳酸平衡系统

存在形态	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$
各级平衡综合式	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{K_{\text{HC}}} \text{H}_2\text{CO}_3^* \xrightleftharpoons{K_{\text{c1}}} \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_{\text{c2}}} 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
电中性关系式	$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$ (1)
平衡常数	$K_{\text{HC}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{p_{\text{CO}_2}}$ (2)
	$K_{\text{c1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}$ (3)
	$K_{\text{c2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ (4)
总无机碳	$C_T = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ (5)
(总) 碱度*	$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ (6)
(总) 酸度*	$[\text{Acy}] = 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ (7)

\* 两者的数值单位分别是  $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{L}$  和  $\text{mol} [\text{OH}^-]/\text{L}$ ，此外的常用单位还有  $\text{mol} [\text{CaCO}_3]/\text{L}$ 、 $\text{mg} [\text{CaCO}_3]/\text{L}$  等。

表 4—6 碳酸系统的平衡常数

温度	$-\log K_{HC}$	$-\log K_{c_1}$	$-\log K_{c_2}$
0	6.11	6.58	10.63
5	6.19	6.52	10.56
10	6.27	6.46	10.49
15	6.33	6.42	10.43
20	6.41	6.38	10.38
25	6.47	6.35	10.33
30	6.53	6.33	10.29
40	6.64	6.30	10.22
50	6.72	6.29	10.17

达到平衡时以  $CO_{2(aq)}$  存在形态为主，而  $H_2CO_3$  形态只占游离碳酸总量中很小比例。如在 25 温度下， $[H_2CO_3]/[CO_{2(aq)}]=10^{-2.8}$ 。因此将水中游离碳酸总量用  $[H_2CO_3^*]$  表示时有

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] \quad (4-22)$$

在亨利定律表达式中也就可用  $[H_2CO_3^*]$  来替代  $[CO_{2(aq)}]$ ，这样处理能为平衡计算带来方便。

(2) 一级电离常数  $K_{c_1}$  表达式中分母项用  $[H_2CO_3^*]$  代替  $[H_2CO_3]$ ， $K_{c_1}$  被称为实用一级电离常数。

(3) 体系中能接受质子的各种组分相加合组成水样的碱度；能给出质子的各种组分相加合组成水样的酸度。按此定义，酸度和 pH 值间、碱度和 pOH 值之间，在概念上显然是存在区别的。

以下拟将体系分为封闭的碳酸体系和开放的碳酸体系来作进一步的介绍。

#### 4.2.3.1 封闭碳酸体系

假定将水中溶解  $[H_2CO_3^*]$  看作为不挥发酸，由此组成的是封闭碳酸体系。我们可在海底深处、地下水、锅炉水及实验室水样中遇到这样的体系。

在平衡体系中， $[H_2CO_3^*]$ 、 $[HCO_3^-]$ 、 $[CO_3^{2-}]$  三种形态的浓度比率表达如下：

$$\alpha_{H_2CO_3^*} = \frac{[H_2CO_3^*]}{C_T} = \left[ 1 + \frac{K_{c_1}}{[H^+]} + \frac{K_{c_1} \cdot K_{c_2}}{[H^+]^2} \right]^{-1}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_{c_1}} + \frac{K_{c_2}}{[H^+]} \right]^{-1}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_{c_2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{c_1} K_{c_2}} \right]^{-1}$$

由此三式并通过计算可了解  $H_2CO_3^*$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$  随 pH 值变化而消长的

情况。其计算结果作成图 4-7。

由图可见,在低 pH 区内,溶液中只有  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ,在高 pH 区则只有  $\text{CO}_3^{2-}$ ,而  $\text{HCO}_3^-$  在中等 pH 区内占绝对优势。三种碳酸形态在平衡时的浓度比例与溶液 pH 值有完全相应的关系。每种碳酸形态浓度受外界影响而变化时,将会引起其他各种碳酸形态的浓度以及溶液 pH 值的变化,而溶液 pH 值的变化也会同时引起各碳酸形态浓度比例的变化。由此可见,水中的碳酸平衡同 pH 值是密切相关的。

在图 4-7 中, a、b、c、d、e、f 等特征点所对应的 pH 值已同时标在曲线上。这些 pH 值也可通过计算得出。如配制浓度同为  $2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  的  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{NaHCO}_3]$ 、 $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  溶液,则三种溶液的 pH 计算值分别相当于 a、c、e 三点所显示的 pH 值,具体计算如下:

$$\text{a点: } [\text{H}^+] = \sqrt{C_T \cdot K_{c1}} = 2.98 \times 10^{-5}, \text{ 相应于 } \text{pH} = 4.5$$

$$\text{c点: } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{c1} \cdot K_{c2}} = 4.57 \times 10^{-9}, \text{ 相应于 } \text{pH} = 8.3$$

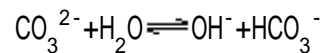
$$\text{e点: } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{c2} \cdot K_w}{C_T}} = 1.53 \times 10^{-11}, \text{ 相应于 } \text{pH} = 10.8$$

b 和 d 点的 pH 值则分别相当于:

$$\text{b点: } \text{pH} = \text{p}K_{c1} = 6.3$$

$$\text{d点: } \text{pH} = \text{p}K_{c2} = 10.3$$

f 点的位置可根据曲线对称性予以推算为  $\text{pH} = 12.1$ 。在相应于 f 点的 pH 值下,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  形态约占 99%,但因  $\text{CO}_3^{2-}$  还会发生水解,即中和的逆反应:



所以  $2 \times 10^{-3} \text{mol/L} [\text{Na}_2\text{CO}_3]$  纯溶液的 pH 值实际上移到了 e 点位置。

综上所述,对封闭碳酸平衡体系的特性归纳如下:

系统 pH 值范围约为 4.5 ~ 10.8。当水样中另外含有强酸时, pH 值将小于 4.5; 或当另外含有强碱时, pH 值当可大于 10.8。

在图 4-7 中,  $\text{pH} = 8.3$  的特征点 c 可看作是一个分界点。当体系 pH 小于 8.3 时,可以认为  $\text{CO}_3^{2-}$  含量甚微,水中只有  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3)$  和  $\text{HCO}_3^-$ ,可只考虑一级碳酸平衡即:

$$[\text{H}^+] = K_{c1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{c1} - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \lg[\text{HCO}_3^-]$$

当溶液的  $\text{pH} > 8.3$  时,  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  的浓度就可忽略不计,认为水中只存在  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ,应考虑二级碳酸平衡即:

$$[\text{H}^+] = K_{c2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{c2} - \lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{CO}_3^{2-}]$$

#### 4.2.3.2 开放碳酸体系

这里所指的是与大气相通的碳酸水溶液体系。按亨利定律，水溶液中碳酸浓度随大气中  $p_{CO_2}$  分压而变：

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] = K_{HC} p_{CO_2}$$

$$\text{且有} \quad K_s = \frac{[H_2CO_3^*]}{[CO_{2(aq)}]} = 10^{-2.8}$$

将此两式与表 4-5 所列  $K_{C_1}$ 、 $K_{C_2}$  表达式相结合，可导出体系内各组分随 pH 值变化而消长的关系式如下（为使关系式数值化，同时代入了 25℃ 下各平衡常数值和大气中  $CO_2$  实际分压值  $p_{CO_2}=36Pa$ ）：

$$\begin{aligned} \lg[H_2CO_3^*] - \lg[CO_{2(aq)}] \\ = \lg K_{HC} + \lg p_{CO_2} = -4.9 \end{aligned} \quad (\text{斜率为 } 0 \text{ 的直线})$$

$$\lg[H_2CO_3^*] = \lg[CO_{2(aq)}] + \lg K_s = -7.7 \quad (\text{斜率为 } 0 \text{ 的直线})$$

$$\begin{aligned} \lg[HCO_3^-] = \lg K_{C_1} + \lg[H_2CO_3^*] + pH \\ = -11.3 + pH \end{aligned} \quad (\text{斜率为 } +1 \text{ 的直线})$$

$$\begin{aligned} \lg[CO_3^{2-}] = \lg K_{C_1} + \lg K_{C_2} + \lg[H_2CO_3^*] + 2pH \\ = -21.6 + 2pH \end{aligned} \quad (\text{斜率为 } +2 \text{ 的直线})$$

$$\begin{aligned} \text{另有} \quad \lg[H^+] = -pH \\ \lg[OH^-] = pH - 14 \end{aligned}$$

将以上六方程作成如图 4-8 所示的开放碳酸体系各组分浓度与 pH 的关系图。在图中外加了总无机碳量  $C_T$  与 pH 的关系曲线，此曲线是 1-4 四曲线的叠加结果。从图中可以看出，在开放体系中，当  $pH < 6$  时碳酸形态以  $[H_2CO_3^*]$  为主， $pH=6 \sim 10$  时以  $[HCO_3^-]$  为主， $pH > 10.25$  时则以  $[CO_3^{2-}]$  为主。

按与  $SO_2 - H_2O$  体系（参见 4.1.1.3）类似处理，可得到计算开放体系碳酸溶液 pH 值的三次方程：

$$[H^+]^3 - (K_w + K_{HC} \cdot K_{C_1} \cdot p_{CO_2}) [H^+] - 2 K_{HC} \cdot K_{C_1} \cdot K_{C_2} \cdot p_{CO_2} = 0$$

假定气相中  $CO_2$  浓度为  $330 \times 10^{-6}$  (V/V)（约 1972 年全球大气平均水平），在温度为 283K 条件下，可通过解上列三次方程得到  $pH \approx 5.6$ 。这个 pH 值被用来判定雨水是否“纯净”，通常也将 pH 小于 5.6 的降水称为酸雨。

#### 4.2.4 酸度和碱度

天然水体中存在着多量弱酸（如碳酸、硅酸、硼酸、乙酸等），强酸弱碱盐（如硫酸铝、氯化铁等），有时还可能出现某些强酸（如盐酸、硫酸、硝酸等），它们都对水系统提供酸度，其酸度值决定于这些组分的数量和它们的离解程度。可以将总酸度分为离子酸度和后备酸度两部分，前者由  $H^+$  质子提供并与水样的 pH 值相应，后者与水系统的缓冲能力相关。

天然水体中还存在着多量弱碱（如  $NH_3$ 、 $C_6H_5NH_2$  等），强碱弱酸盐（如碳酸盐、碳酸氢盐及硼酸、硅酸、磷酸、乙酸、腐植酸等的盐类），有时还

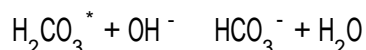
可能出现某些强碱（如氢氧化钠、氢氧化钙等），它们都对水系统提供碱度，其碱度值决定于这些组分的数量和它们的离解程度。

碱度被定义为：凡在水中离解或水解后生成可与强酸（ $H^+$ ）反应的物质总量称为水的碱度。相应地定义酸度为水中能与强碱（ $OH^-$ ）反应的物质总量。考虑到水中很多物质（如  $HCO_3^-$  是其一）兼能与强酸和强碱发生反应，碱度和酸度在定义上有交互重叠部分，所以除了  $pH < 4.5$  的水样外，一般使用了碱度就不再用酸度表示水样的酸碱性。

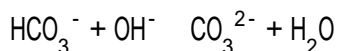
碱度和酸度是水体缓冲能力的测度，天然水体可容纳酸碱废水的容量受这类参数的制约。此外，各类工业用水、农田灌溉水或饮用水等都有一个适宜的碱度（或酸度）数值范围。

以下将天然水体近似看作纯碳酸体系，对它的酸度和碱度作进一步论述。向含碳酸的清水中加入强酸或强碱，一方面可引起溶液  $pH$  值改变，另一方面也促使碳酸平衡综合式（见表 4-5）向左或向右移动，这样就引起碳酸存在形态的转化，这种变化就是图 4-7 中反映的三种碳酸比例变化曲线。一般清水中含碳酸的总量约在  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  左右，以此浓度绘制中和曲线如图 4-9 所示。

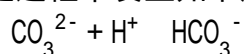
如图，假定有一个  $pH$  小于 4.5 的水样，当以甲基橙作指示剂并用标准碱溶液进行中和滴定到  $pH=4.5$ （指示剂由红色转为黄色）时，所耗用标准碱液的体积数即相当于“无机酸度”。这时水样中的强酸成分全部被碱液中和。向水样加入酚酞指示剂后，继续中和滴定到  $pH=8.3$ （指示剂由无色转为红色）时，第二次滴定耗用的标准碱液的体积数相当于“游离  $CO_2$  酸度”。在这个过程中，由原水样中  $H_2CO_3^*$  所提供的酸度按以下反应被碱液中和：



无机酸度和游离  $CO_2$  酸度之和合称酚酞酸度。对原水样继续作第三次滴定，达到  $pH=10.8$  时所耗用的标准碱液体积数与前两次滴定所耗体积数之和相当于水样的“总酸度”。在这个  $pH$  值下，水样中可与滴定碱液相作用的酸性物质全部被中和，但由于中和曲线在此点没有明显突跃，也没有适宜的酸碱指示剂可用于确定终点，所以这项“总酸度”只能是理论性的，一般并不进行这种测定。在第三次滴定中发生的反应为：



另假定有一个  $pH > 10.8$  的水样，当用标准酸溶液进行中和滴定到  $pH=10.8$  时，所耗用的标准酸体积数相当于“苛性碱度”，这时水样中的强碱性成分全部被酸液中和。但由于同上述总酸度不可实测的同样原因，苛性碱度也是无法测定的。向水样加入酚酞指示剂后，继续中和滴定到  $pH=8.3$ （指示剂由红色转为无色）时，两次滴定耗用标准酸的体积数之和相当于水样的“酚酞碱度”。在第二次滴定过程中发生如下反应：



向水样加入甲基橙指示剂后，继续中和滴定到  $pH=4.5$ （指示剂由黄色转为红色）时，则三次滴定耗用标准酸体积数的总和就相当于“总碱度”或称为“甲基橙碱度”。在第三次滴定过程中发生如下反应：

到此为止，水样中可与滴定酸液相作用的碱性物质全部被中和。各国惯用的酸度和碱度单位不尽一致（参见表 4-5 注），应用时要注意区分，并掌握各单位间的转换关系。

按上述，酚酞碱度、甲基橙碱度（即总碱度）是经采得水样后可实际测定的水质指标。但将对碱度有贡献的苛性碱度（ $\text{OH}^-$ ）、碳酸盐碱度（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）和重碳酸盐碱度（ $\text{HCO}_3^-$ ）三者从总碱度中区分开来会具有更大实用意义。为此，已提出多种可供使用的方法。这里介绍的是通过实测 pH 和总碱度 Alk 值而后求得这三种碱度的平衡算法。现限定温度为 25℃，且以  $\text{mol}[\text{CaCO}_3]/\text{L}$  作碱度单位。由实测 pH 值首先可求得

$$\text{苛性碱度 } [\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_w)} = 10^{(\text{pH} - 14.00)}$$

以  $\text{mol}[\text{CaCO}_3]/\text{L}$  为单位的总碱度定义式为：

$$[\text{Alk}] = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{HCO}_3^-] + \frac{1}{2}[\text{OH}^-] - \frac{1}{2}[\text{H}^+] \quad (4-23)$$

此外，由  $K_{c2}$  定义式可得

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{c2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

将以上两式归并整理后可得如下两计算式：

$$\text{重碳酸盐碱度 } [\text{HCO}_3^-] = \frac{2[\text{Alk}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{\frac{2K_{c2}}{[\text{H}^+]} + 1} \quad (4-24)$$

$$\text{碳酸盐碱度 } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{2[\text{Alk}] - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{2 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{c2}}} \quad (4-25)$$

在以上计算式中，如要同时考虑温度、离子强度等校正因素，则计算会变得非常复杂。为解决这个问题，在参考资料 2 中提供了使用便利的列线图。



### 4.3 固体物质在水中的溶解沉淀平衡

掌握有关固态物质在水中溶解沉淀平衡的知识将有助于深入了解天然的风化过程和沉积过程，了解天然水体中矿物质含量变化规律，还能帮助环境工作者考虑如何更好地选择水处理方法和设计水处理设备。

#### 4.3.1 盐类的溶解

##### 4.3.1.1 溶度积及其图示法

难溶盐的固液平衡状态可定量地以溶度积 ( $K_{sp}$ ) 表征。在天然水体中常见难溶盐的  $K_{sp}$  值列于附录七。

以各种二价金属碳酸盐为例，其溶度积关系式为

$$[M^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} \quad (4-26)$$

写成对数形式为

$$\log[M^{2+}] = pCO_3^{2-} + \log K_{sp}$$

这是一个直线方程，以  $pCO_3^{2-}$  对  $\log[M^{2+}]$  标绘，即可得到如图 4-10 所示的各关系曲线。各金属碳酸盐的对数浓度直线的斜率为+1，而  $\log[CO_3^{2-}]$  和  $pCO_3^{2-}$  间的关系在图中表现为斜率是-1的直线。两种不同斜率直线的交点，代表该盐在  $pH=7$  的纯水中的溶解度，即考虑在  $[H^+] = [OH^-]$  的条件下，溶解度可以由电中性条件得出：

$$[M^{2+}] = [CO_3^{2-}] = \text{溶解度}$$

比较图中各曲线可见： $Pb^{2+}$ 碳酸盐是最难溶的， $Mg^{2+}$ 碳酸盐是最易溶的。碳酸盐沉淀法对从水中去除重金属很有效，因为沉淀在很小  $[CO_3^{2-}]$  下就能发生。

如果正离子和负离子的荷电数不同，那么因正离子和负离子的摩尔浓度不再相等，曲线交点也会有所偏移。对于碳酸盐沉淀来说，一价或三价阳离子溶解度直线的斜率分别为+1/2 和+3/2。

对于天然水体来说，内中所含组分非常众多，各化学平衡之间也相互牵动，因此按上述那样单独根据溶度积来计算固体溶解度往往不能符合实情。实际上，通过溶解平衡来计算盐类溶解度时，应同时考虑介质温度、 $pH$ 、同离子效应、盐效应等。除此之外，还应将酸碱平衡、络合平衡、氧化还原平衡及液面上方气相中有关物质的分压（如  $pCO_2$ ）大小等因素对溶解度的影响也考虑在内。例如  $FeS_{(s)}$  在含硫化物的水溶液中的溶解度，除依赖其溶度积外，还取决于阳离子的酸碱平衡（如  $Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ ）和阴离子的酸碱平衡（如  $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$  和  $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ ）以及络合平衡（如  $Fe^{2+} + HS^- \rightleftharpoons FeHS^+$  或  $Fe^{2+} + 2S^{2-} \rightleftharpoons FeS_2^{2-}$ ）等。

对盐类溶解度的各影响因素将在以下和以后有关章节予以阐明。

##### 4.3.1.2 $pH$ 和同离子效应的影响

仍以二价金属的碳酸盐溶解度为例，当  $pH$  变动时，牵动水体中碳酸体系的平衡，由此也影响了碳酸盐的溶解平衡。例如对于水体中方解石（ $CaCO_3$ ），

Ca<sup>2+</sup>的平衡溶解度为

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}}{C_T \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

由于  $\text{CO}_3^{2-}$  对于任何 pH 值都有相应的确定值，根据上式即可得出随 pH 和  $C_T$  变化的 Ca<sup>2+</sup> 的饱和平衡浓度值。对任何与  $\text{MeCO}_3(\text{s})$  平衡的  $[\text{Me}^{2+}]$  都可以写出类似的方程式，而且还可以将该方程转换为图 4-11 所示  $\log[\text{Me}^{2+}]$  对 pH 的曲线图。

图 4-11 基本上由溶度积方程式和碳酸系统平衡关系叠加而构成的。由于  $[\text{Me}^{2+}]$  和  $[\text{CO}_3^{2-}]$  的乘积必须是常数  $K_{\text{sp}}$ ，所以平衡时  $[\text{Me}^{2+}]$  和  $[\text{CO}_3^{2-}]$  两曲线有相反的变化趋势，并在图中呈对称形态，也就是  $[\text{Me}^{2+}]$  随 pH 值增大而降低。

图 4-12 则表示在不同  $C_T$  条件下， $[\text{Ca}^{2+}]$  平衡浓度与 pH 值之间的关系。

即同离子效应使  $[\text{Ca}^{2+}]$  平衡溶解度降低。

图 4-11 和图 4-12 中所示的一类曲线图很适合于比较不同金属碳酸盐的溶解度以及它们对 pH、 $C_T$  值的依赖关系。

### 4.3.2 岩石风化和矿物溶解

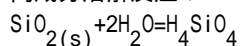
#### 4.3.2.1 风化过程

暴露于水、大气或有机物质中的岩石发生机械性、生物性或化学性消蚀的过程就是风化过程。这里所说的三类性质不同的消蚀作用往往是同时发生的。风化过程对于矿物和土壤的形成有着决定性的意义；天然水体中溶质种类、数量也和风化作用及随后的溶解过程密切相关。

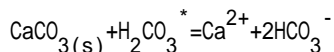
单纯的化学风化包括溶解、水合、水解、络合、氧化等作用，这些作用往往是交叉重叠发生的。引起风化的主要环境因素有水、二氧化碳和氧气等。因为水无所不在，又有很强作用能力，所以成为风化作用中最主要的因素。表 4-7 所示为化学性因素引起的典型风化反应。在表中应用了高度简化和理想化的化学式来代表自然界存在的复杂矿物相，所列的某些反应还可经过中间过程，但未在化学计量方程式中表示出来。

表 4—7 典型风化反应举例

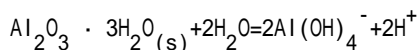
同成分溶解反应：



石英

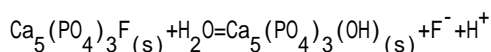


方解石



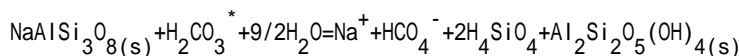
三水铝矿

异成分溶解反应：



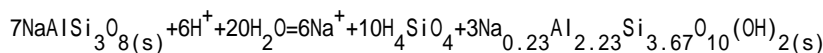
氟磷灰石

羟磷灰石



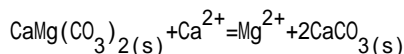
钠长石

高岭石



钠长石

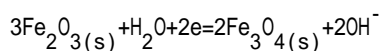
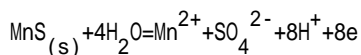
钠蒙脱石



白云石

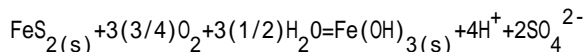
方解石

氧化还原反应：

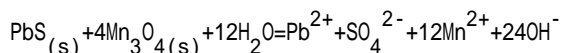


赤铁矿

磁铁矿

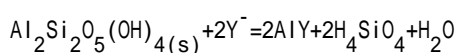


黄铁矿



方铅矿

络合反应：



高岭石

(络合剂)

异成分溶解（部分溶解）反应首先并主要地由晶格配位体或阳离子被交换引起。如氟磷灰石中的  $\text{F}^-$  可被水体中的  $\text{OH}^-$  所交换；甚至磷灰石中的一些  $\text{PO}_4^{3-}$  基团在适当条件下也会被水中  $\text{CO}_3^{2-}$  所代换。阳离子交换方式与此相类似，例如，存在于粘土矿物层间和表面的阳离子可与溶液中的阳离子进行交换，这种过程对改变天然水溶液组成有很大作用。

表 4-7 中列举的第 类反应显示了由外界环境因素引起的氧化还原反应过程对 pH 值有显著的控制作用。例如，黄铁矿的氧化可生成氧化高铁和酸。随之，酸就会与岩石反应。另外金属氧化物，如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  等的还原会产生大量的  $\text{OH}^-$  离子，这些离子作为配位体可以优先地“淋溶”出某些晶格组

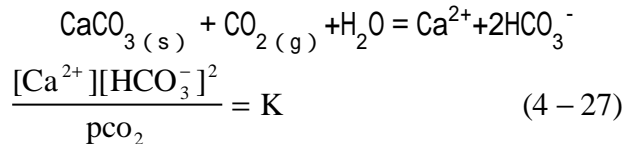
分，从而加速了岩石的剥蚀。微生物和植物的生命活动对风化作用也会产生影响，可以认为是由于细胞分泌出有机络合剂的结果（如表 4-8 中第 类反应）。

低分子量的水溶性有机酸阴离子，如草酸、苹果酸、丙二酸、醋酸、琥珀酸、酒石酸、香草酸和对-羟基苯甲酸等，可以认为是重要的络合剂。在上层土壤中这些络合剂的存在浓度可高达  $10^{-5}$  到  $10^{-4}$  mol/L，其中草酸盐则是含量最多的。

风化作用在左右河水组成方面有很大意义。例如，河水中所含约 35% 的  $\text{Na}^+$  和大部分的  $\text{Ca}^{2+}$  分别来源于硅酸盐和碳酸盐的风化、溶解；所含  $\text{SO}_4^{2-}$  的约 60% 来自于硫化物矿石的风化和硫酸盐矿物（石膏）的溶解；有约 1/3 数量的  $\text{HCO}_3^-$  也来自于碳酸盐矿石的风化。

#### 4.3.2.2 矿物溶解

矿物种类繁多，溶解过程各不相同。以下仅举一个简单例子加以说明。在天然水系，特别是地下水体系中，方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）的分解反应是经常发生的，其反应式为：



根据电中性条件， $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$ ，以上 K 表达式可以改写为

$$[\text{Ca}^{2+}] \cong 0.63K^{1/3} \cdot p_{\text{CO}_2}^{1/3}$$

上式表明，方解石的溶解度随大气中  $\text{CO}_2$  分压的立方根而增大。这类反应在土壤内的水-气体系中更容易发生，这是由于土壤中众多生物呼吸作用会使  $p_{\text{CO}_2}$  比大气中的数值更大些的缘故。上式中平衡常数 K 可根据  $\text{CaCO}_3$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  的一级和二级酸电离常数  $K_{\text{c}_1}$  和  $K_{\text{c}_2}$  及  $\text{CO}_2$  的亨利常数  $K_{\text{HC}}$ ，应用下式予以计算：

$$K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{c}_1} \cdot K_{\text{HC}} \cdot K_{\text{c}_2}^{-1} \quad (4-28)$$

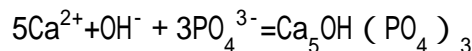
#### 4.3.3 天然水体中物质的沉积过程

天然水体中的物质沉积过程大致有这么几类：溶解性组分发生化学沉淀；胶体颗粒凝聚沉降；颗粒状物质发生物理性重力沉降；水体等温蒸发致使其中溶解性盐类过饱和析出。第四种情况比较复杂，不拟予以讨论。

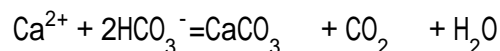
##### 4.3.3.1 化学沉淀

化学沉淀是形成水底沉积物的原因之一，以下是天然水体中发生化学沉淀的一些实例：

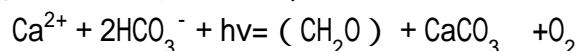
(1) 富磷的废水进入硬性水体中，将生成羟基磷灰石沉积物，



(2) 在富  $\text{CO}_2$  的水体中，如果排进大量  $\text{Ca}^{2+}$ ，将生成碳酸钙沉积物，同时放出  $\text{CO}_2$ ，

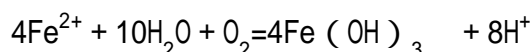


在光合作用过程中也有类似现象发生，

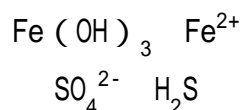


夏季藻类生长茂盛，能加速反应进程，所以更容易在水底形成白色的  $\text{CaCO}_3$  沉积层。

(3) 微生物的作用也是生成沉积物的原因之一，有时这种作用还和化学沉淀协同发生。如当水体氧化还原电位因外来因素而发生变化时，水中溶解性  $\text{Fe}^{2+}$  可被氧化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀物：



在水底沉积区的厌氧条件下，又由不同种的厌氧微生物参与而引发如下两种反应：



结果生成黑色的  $\text{FeS}$  沉积物：



冬天水温较低， $\text{H}_2\text{S}$  不易从水中挥发，所以更容易在水底形成黑色的  $\text{FeS}$  沉积层。结合上例中  $\text{CaCO}_3$  的沉积作用，可以解释为何在水底会出现黑白相间的沉积物分层现象。

#### 4.3.3.2 胶体颗粒的凝聚沉降

水中胶粒大小约为  $1 \sim 100\text{nm}$ ，所以一般不能用沉降或过滤的方法从水中除去这些颗粒物质。胶体颗粒基本有两类，即亲水胶粒和疏水胶粒。亲水胶粒的受溶剂化程度高，颗粒被水壳层所包围，所以在水体中很难凝聚沉降。这一类胶粒多数是生物性的物质，例如可溶性淀粉、蛋白质和它们的降解产物以及血清、琼脂、树胶、果胶等。水体中的疏水胶粒成分一般由粘土、腐植质、微生物等经分散后产生，这些胶粒的表面带电（一般带负电），较容易通过某些天然或人为因素的作用而凝聚沉降下来。

从化学热力学角度看，胶体系统是高度分散的，因而也是一种不稳定体系。这种体系有降低表面能，趋于稳定的自发倾向，而降低表面能又是靠胶粒（尤其是疏水胶粒）发生凝聚和吸附这两种基本过程来达成的。

胶体的凝聚有两种基本形式，即凝结和絮凝。胶体粒子表面带有电荷，由于静电斥力而难以相互靠拢，凝结过程就是在外来因素（如化学物质）作用下降低静电斥力，从而使胶粒合在一起。絮凝则是借助于某种架桥物质，通过化学键联结胶体粒子，使凝结的粒子变得更大。在用化学试剂处理废水的一种被称为化学混凝单元操作中，能同时发生凝结和絮凝作用，所产生的絮状颗粒又进一步吸附水溶性物质和粘附水中悬浮粒子，由此构成了一个相当复杂的物理化学过程。这种过程是去除废水中胶粒和细小悬浮物的一种有效方法，所加入的化学试剂称为化学混凝剂。以下我们来阐述胶体颗粒凝聚沉降的微观机理。

疏水胶粒表面带正电或负电主要取决于胶粒的本性。但水体的 pH 值则是具有决定意义的外因，高 pH 值可使胶粒趋向于带更多负电。例如作为粘土组分的水合  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的等电点 分别在  $\text{pH}=2$  和  $\text{pH}=4.8 \sim 5.2$ ，大多数

细菌细胞胶体的等电点在 pH=2~3 之间，由于天然水体 pH 值大致在 6~9 范围内，所以水中这类胶粒表面多带过剩的负电。现在让我们来审视一个带着过剩负电荷的胶粒。如图 4-13 所示，这个胶粒与它周围的水体间构成了一个双电层。形成双电层的过程是：由于胶粒表面带负电引起带正电的反离子被吸附在粒子表面。部分反离子因热运动而向外扩散。如图 4-13 所示，双电内层附着在固体颗粒表面上，而外层则位于液相之中，内外两层的界面在 AB。这个界面也就是胶体粒子在溶液中移动时的剪切面。在颗粒表面和 AB 面之间所形成的电位（动电位）可用电泳法或电渗法予以测定，并可用下式表示其大小：

$$= \frac{4\pi\delta q}{D} \quad (4-29)$$

式中  $q$ ——粒子表面电荷量；  
 $\delta$ ——双电内层厚度；  
 $D$ ——水的介电常数。

另如图 4-14(a)所示，在两个相邻的胶体粒子间一方面受到与电位大小相应的静电斥力，另一方面也受到一个相互吸引的范德华力。后一种力存在于任何两邻近胶粒之间而不拘于它们所带电荷的种类（正或负），且力的大小主要取决于胶粒在水体中的密度，而与水相组成无关。此外，随着粒子间距离增大，范德华引力迅速衰减。当以上两种相异的力中斥力大于引力时，所产生的净斥力就构成了阻碍粒子间互相凝结的能垒。在向胶体溶液加入某种电解质（如铁盐、铝盐等）后，可将反离子更多地驱入双电内层，并由内层压缩而使电位降低，从而也就降低了粒子间的斥力，因此粒子能互相靠拢，范德华引力也就进一步得到增强，导致能垒消失（图 4-14(b)），并达到粒子间发生凝结的结果。上述胶体粒子凝结的机理可用于解释一些自然现象，如带有大量胶体粒子的河水流至河海交汇处（河口）时，由于海水中含盐较高，从而破坏河水胶体的相对稳定性，使大量胶粒经凝聚而形成河口沉积物。

当水体容纳了一些高分子聚合电解质后，也可能通过架桥絮凝作用而破坏胶体系统的稳定性。这种高分子化合物可能是天然的，例如淀粉、丹宁（多糖）、动物胶（蛋白质）等；也可能是人造的，如聚丙烯酰胺及其衍生物等。水体中发生胶粒凝结和絮凝的实际过程如图 4-15 所示。

#### 4.3.3.3 重力沉降

对于球形颗粒体在静止水体中的沉降速率可用斯托克斯定律描述，

$$= \frac{(\rho_1 - \rho_2)gd^2}{18\mu} \quad (4-30)$$

式中  $v$ ——沉降速率（cm/s）；  
 $\rho_1$ ——颗粒的密度（g/cm<sup>3</sup>）；  
 $\rho_2$ ——水体的密度（g/cm<sup>3</sup>）；  
 $g$ ——重力加速度（980cm/s<sup>2</sup>）；  
 $d$ ——颗粒的直径（cm）；

$\mu$  ——水体的粘度 (Pa · s)。

应用斯托克斯定律时有很多条件限制。对于水体中粒径小于  $2\mu\text{m}$  的小粒子，由于布朗运动的影响，它的沉降速率将小于上述公式计算值；反之，对于水体中的砂粒，由于在沉降时会产生湍流，它的沉降速率将大于上述公式计算值。

水体的密度和粘度随温度和盐分含量而变化，有关数据可从一些专业手册查得。对沉降速率大小有决定意义的是颗粒本身的密度、大小和形状。呈单一颗粒状的一般矿物密度近于  $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，也有很多重矿石的密度可达  $5\sim 7\text{g}/\text{cm}^3$ 。有机物颗粒比较轻，密度可在  $0.1\sim 0.001\text{g}/\text{cm}^3$  范围之内。由于天然水体中存在的颗粒物种类甚多，它们的密度大小又有很大差异，所以要用单一的斯托克斯定律来描述整体沉降情况也是有困难的。粒子的形状也是影响沉降速率的重要因素。在水体中经受长期磨洗的粗粒，其沉降速率与相同体积的球形颗粒相近。越是小的颗粒，其非球形状的因素越是显著，例如云母粘片的沉降速率比等体积球形颗粒小两个数量级。

## 4.4 络合平衡

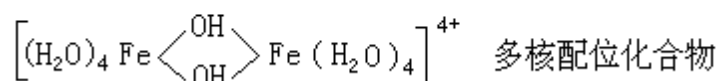
大多数金属能与许多配位体形成各种各样的络合物，这些络合物可能是电中性的，也可能是带正电或负电的。某一金属的各种络合物，由于它们间大小、形状、荷电状态等方面的差别，引起化学行为很大的差异。例如有些络合物对生物有很大毒性，有些络合物可以通过化学絮凝、活性炭吸附或离子交换等方法容易地从水中去除。有关这方面的知识将有助于我们了解天然水体系统中金属的行为和归宿，有助于从废水中除去金属离子的工程设计。

### 4.4.1 水体中常见的配位体和络合物类型

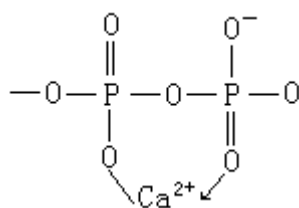
天然水体中常见的配位体可分为无机和有机两类。其中最重要无机配位体是  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$ ，它们是环境中金属迁移的重要因素；比较重要的无机配位体是  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等；在某些特定水体中还含有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等配位体。

对有机配位体又可分为两类，一类是水体中动物、植物、微生物的新陈代谢产物或它们的残骸的分解物，其中最重要的是腐植质，此外还有泥炭、厩肥、植物残体、微生物代谢产物、动植物生活中分泌物等；另一类属于人为污染物，包括洗涤剂、农药、表面活性剂等。

天然水体中常见络合物可分为两类。一类是配位化合物，如



单核配位化合物具有一个金属离子为核心外加配位体的结构形态；双核或多核配位化合物中，是将各单核络合物的金属离子结合了起来，成为具有桥联结构的化合物。络合物的另一大类是螯合物，是由多基配位体和金属离子同时生成两处或更多的配位键，构成了环状螯合结构的产物。大多数螯合剂都是用作试剂的有机化合物；无机螯合剂以聚合磷酸盐为例，其环状结构是由各相邻的  $\text{PO}_4^{3-}$  基团中的氧原子同金属离子形成的，其最基本结构形式为



### 4.4.2 络合物的稳定性

络合物在水溶液中是否进行离解或进行分步离解为它的组成部分（水合的中心离子和配位体），也就是络合物在水溶液中的稳定性，是在此要讨论的主要内容。络合物在加热后是否容易分解，这关系到它的热稳定性；络合物在水溶液中是否容易发生质子传递反应，这关系到它的酸碱稳定性；络合物在水溶液中是否容易被氧化或者被还原，也就是它的中心离子的氧化态是否稳定，这关系到它的氧化-还原稳定性。以上是络合物表现在各个方面的稳定性。当有必要全面了解络合物的稳定性时，必须对以上各方面作综合考察。

#### 4.4.2.1 络合物的稳定常数

关于络合物的各种稳定常数的定义如表 4-8 所示。表中的  $K$  是它们的逐

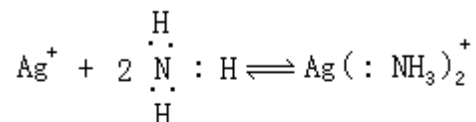


级稳定常数； $\beta_n$  是累积稳定常数。水体中常见络合物的  $\beta_n$  值列于附录八中。

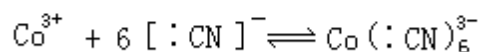
#### 4.4.2.2 硬软酸碱 (HSAB) 原理

按路易斯的酸碱电子理论，凡是能接受电子对的分子、离子或原子团都是酸（也就是说，酸是电子对受体）；凡能给出电子对的分子、离子或原子团都是碱（也就是说，碱是电子对给体）。

根据路易斯理论，金属络合物就是酸碱反应的产物。在这种反应里，配位基是路易斯碱，中心原子是路易斯酸。例如：



酸                      碱                      络离子



酸                      碱                      络离子

如果反应在水中进行，那么实际发生的是路易斯碱与溶剂水（也是碱）竞相和路易斯酸（金属正离子）结合的反应。这样  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{CN}^-$  在水中的反应应该写成

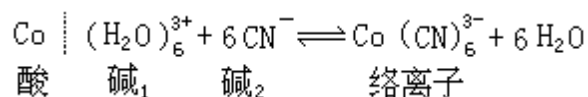
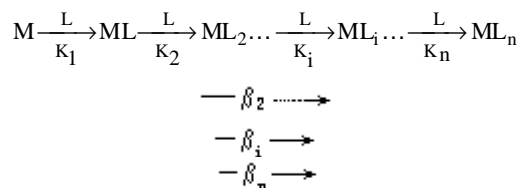


表 4—8 络合物稳定常数表达式

单核络合物

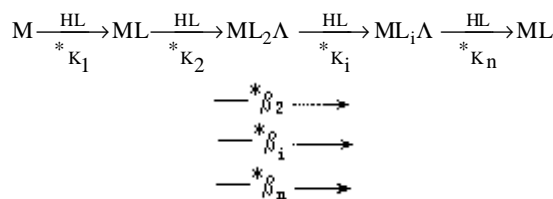
配位体递增



$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{(i-1)}][L]} \quad (1)$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad (2)$$

质子化配位体递增



$$*K_i = \frac{[ML_i][H^+]}{[ML_{(i-1)}][HL]} \quad (3)$$

$$*\beta_i = \frac{[ML_i][H^+]^i}{[M][HL]^i} \quad (4)$$

多核络合物

在  $M_m L_n$  和  $M_m^* L_n^*$  中，下标符号 n 及 m 指生成的络合物  $M_m L_n$  的组成（如 m=1, 则 1 可省略）。

$$\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (5)$$

$$*\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n][H^+]^n}{[M]^m [HL]^n} \quad (6)$$

1963 年皮尔逊根据实验观察，陈述了如下的硬软酸碱原理：硬碱优先与硬酸配位，软碱则优先与软酸配位。

应当指出，硬和软并不等同于强和弱。酸碱的硬软分类也不是绝对的，就像键的类型一样有一个连续的过渡（从共价键经极性键到离子键），我们在这里也有一个与之相当的连续过渡，即从很软的酸碱到很硬的酸碱。一般地说，硬酸的受体原子体积小，有较高正电荷，并且没有容易被扭变或可被除去的价电子。软酸的受体体积大，具有较小的正电荷，或者含有几个容易被扭变或可被除去的价电子。硬碱具有较小极化率、较大电负性和电子亲和能，以及不易受氧化的性能，也就是说，它能较紧密地保持它的价电子。软碱则具有正好相反的性质。

表 4—9 水体中常见的软硬酸碱

硬酸	软酸
$H^+$ , 碱金属离子、碱土金属离子 $Mn^{2+}, Al^{3+}, La^{3+}, Co^{3+}$ $Fe^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}$	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+$ $Cd^{2+}, Hg^{2+}$
<b>中间酸</b> $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}$	
硬碱	软碱
$F^-, O^{2-}, OH^-, H_2O, Cl^-$ , $CH_3COO^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}$ $CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$ , $ROH, R_2O$	$R_2S, RSH, SCN^-, S_2O_3^{2-}, S^{2-}$ $R_3P, (RO)_3P$ $I^-, CN^-$ ,
<b>中间碱</b> $Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}$ , 吡啶	

可用如下表达式中的  $a$ 、 $b$  参数分别表征酸和碱的软硬度

$$\sigma_a = \frac{\sum I_p - (-\Delta H_h^\theta)}{n} \quad (4-31)$$

$$\sigma_b = \frac{-E_A + \Delta H_h^\theta}{n} \quad (4-32)$$

上两式中  $I_p$ ——电离能；  
 $n$ ——电荷数；  
 $E_A$ ——电子亲和能；  
 $\Delta H_h^\theta$ ——溶剂化能。

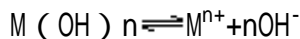
$a$  和  $b$  越大表示该酸或碱越软，否则反然。

表 4-9 列举了经分类后的各种硬软酸碱，这种分类是很粗略的，因为迄今还不具备足够的实验数据可供细致地进行酸碱软硬分类之用。

#### 4.4.3 单核羟基络合物

金属离子，特别是重金属和高价金属离子，很容易在水中生成各种氢氧化物，其中包括氢氧化物沉淀，也包括各种羟基络合物。显然，它们的存在条件和存在状态与溶液 pH 值有直接关系。

如果金属离子以  $M^{n+}$  表之，则其氢氧化物的溶解平衡为



溶度积为  $[M^{n+}][OH^-]^n = K_{sp}$

故与氢氧化物沉淀共存的饱和溶液中的金属离子浓度为

$$[M^{n+}] = K_{sp} / [OH^-]^n$$

上式还可改写成

$pM = npH + pK_{sp} - npK_w$  式中  $K_w$  为水的离子积常数，25 下为  $10^{-14}$ 。

应用这些计算式可以解决金属氢氧化物溶解和沉淀的一般问题。例如， $Zn(OH)_2$  的溶度积为  $K_{sp}=7.1 \times 10^{-18}$ ， $pK_{sp}=17.15$ ，在  $pH=7.0$  的溶液中， $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$ ，可溶解的锌离子浓度为

$$[Zn^{2+}] = 7.1 \times 10^{-18} / (10^{-7})^2 = 7.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

再加换算，

$$[Zn^{2+}] = 65.4 \times (7.1 \times 10^{-4}) \times 10^3 = 46.4 \text{ mg/L}$$

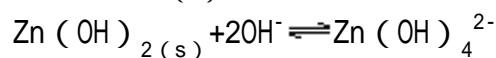
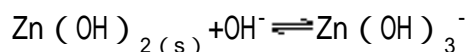
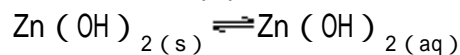
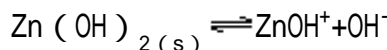
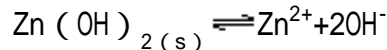
实际上，上述有关氢氧化物溶解平衡状态的描述是不完整的，因为金属氢氧化物还有各种络合形态存在，水体中可溶性金属锌应该用下式来表示其总浓度：

$$c_0 = [Zn^{2+}] + [ZnOH^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

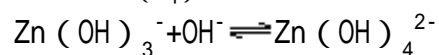
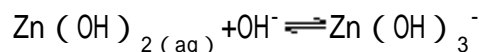
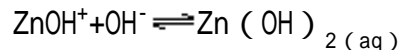
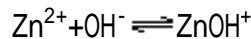
例如在处理食品工业中的酸性镀锌废水时，常用加碱提高  $pH$  值的方法使形成不溶性  $Zn(OH)_2$ ，但若加入的碱过量，则因形成  $Zn$  的各级可溶性羟基络合物而达不到预期目的。

锌在水体中的各种反应可归纳如下：

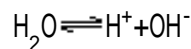
溶解平衡为



络合平衡：



水电离平衡：



上述反应的平衡关系为：

$$K_{sp} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-18}$$

$$\log K_{sp} = -17.15$$

$$K_{s1} = [ZnOH^+] [OH^-] = 3.55 \times 10^{-12}$$

$$\log K_{s1} = -11.45$$

$$K_{s2} = [Zn(OH)_{2(aq)}] = 9.8 \times 10^{-8}$$

$$\log K_{s2} = -7.02$$

$$K_{s3} = [Zn(OH)_3^-] / [OH^-] = 1.2 \times 10^{-3}$$

$$\log K_{s3} = -2.92$$

$$K_{s4} = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{OH}^-]^2 = 2.19 \times 10^{-2}$$

$$\log K_{s4} = -1.66$$

$$K_1 = [\text{ZnOH}^+] / [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] = 5 \times 10^5$$

$$\log K_1 = 5.70$$

$$K_2 = [\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] / [\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-] = 2.7 \times 10^4$$

$$\log K_2 = 4.43$$

$$K_3 = [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] / [\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}][\text{OH}^-] = 1.26 \times 10^4$$

$$\log K_3 = 4.10$$

$$K_4 = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{Zn}(\text{OH})_3^-][\text{OH}^-] = 1.82 \times 10$$

$$\log K_4 = 1.26$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$\log K_w = -14.00$$

实际上， $K_{s1}$ 、 $K_{s2}$ 、 $K_{s3}$ 、 $K_{s4}$  的数值分别由以下公式算得： $K_{s1} = K_{sp} K_1$ ， $K_{s2} = K_{s1} K_2$ ， $K_{s3} = K_{s2} K_3$ ， $K_{s4} = K_{s3} K_4$ 。

显然，锌的各种羟基络合物在溶液中存在的数量和比例都直接与溶液 pH 值有关。根据以上各平衡关系可以进行综合计算如下：

$$-\log[\text{Zn}^{2+}] = 2\text{pH} + \text{p}K_{sp} - 2\text{p}K_w = 2\text{pH} - 10.85$$

$$-\log[\text{ZnOH}^+] = \text{pH} + \text{p}K_{s1} - \text{p}K_w = \text{pH} - 2.55$$

$$-\log[\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] = \text{p}K_{s2} = 7.02$$

$$-\log[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] = -\text{pH} + \text{p}K_{s3} + \text{p}K_w = -\text{pH} + 16.92$$

$$-\log[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = -2\text{pH} + \text{p}K_{s4} + 2\text{p}K_w - 2\text{pH} + 29.66$$

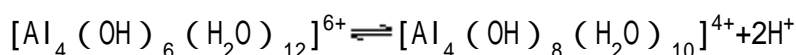
根据以上五式，可以标绘出如图 4-16 所示的五条直线。这些直线分别表示出饱和溶液中各种溶解性化合态的浓度，超过这些浓度时就会发生沉淀，因此，它们也就是各种溶解化合态转入沉淀状态的分界线。综合这些直线可以得到如图包围着阴影区域的一条折线，它近似地代表饱和溶液中各种溶解化合态浓度的总和，也就是金属溶解物的饱和浓度  $c_0$ ，因此这条综合线也就是金属溶解和沉淀两种状态的分界线，它所包围的阴影区域就是发生固体沉淀物的区域。这种图可称为溶解区域图，纵坐标同时也表示溶解物总量。在某一 pH 值，总量超过分界线时就会发生氢氧化物沉淀。

根据上述，可知金属氢氧化物并不具有固定的溶解度，也不总是随 pH 值升高而降低其溶解度。

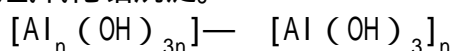
锌的氢氧化物称为两性物质，许多金属离子如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等都可显著地呈现两性氢氧化物性质。

在水质处理过程中，可提高水的 pH 值，利用化学沉淀法降低水中金属离子含量。此时必须控制 pH 值，使其保持在最优沉淀区段内。最好是根据溶解区域图，并以实际水样试验确定。此外，溶液中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等多种配位





络离子的电荷降低，并且羟基数目增多，都有利于进一步羟基桥联，生成更高级的多核络合物。这里的水解和羟基桥联两种反应交替进行，其最终结果则是生成难溶的氢氧化铝沉淀。



除  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  外，许多金属离子如  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$  等，也都具有生成多核络合物的特性。人们利用这种特性将一些金属盐类用作混凝剂进行废水处理，取得了很好效果。常用的无机金属盐类混凝剂列举于表 4-10 之中。

表 4—10 各种无机混凝剂

类别	名称	分子式	略记号	使用 PH 值	
铝盐	低分子	硫酸铝	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	AS	6.0 ~ 8.5
		氯化铝	$AlCl_3$	AC	6.0 ~ 8.5
		含铁硫酸铝	$Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$	MIC	6.0 ~ 8.5
		硫酸铝钾	$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	KA	6.0 ~ 8.5
	高分子	聚硫酸铝	$[Al_2(OH)_n(SO_4)_{3-\frac{n}{2}}]_m$	PAS	6.0 ~ 8.5
		聚氯化铝	$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$	PAC	6.0 ~ 8.5
铁盐	低分子	硫酸亚铁	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	FSS	8.0 ~ 11
		硫酸铁	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	FS	4.0 ~ 11
		三氯化铁	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	FC	4.0 ~ 11
	高分子	聚合硫酸铁	$[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-\frac{n}{2}}]_m$	PFS	4.0 ~ 11
		聚氯化铁	$[Fe_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$	PFC	4.0 ~ 11
其他	低分子	消石灰	$Ca(OH)_2$	CHO	9.5 ~ 14
		氧化镁	$MgO$	MO	
		碳酸镁	$MgCO_3$	MC	9.5 ~ 14

#### 4.4.5 腐植质形成的螯合物

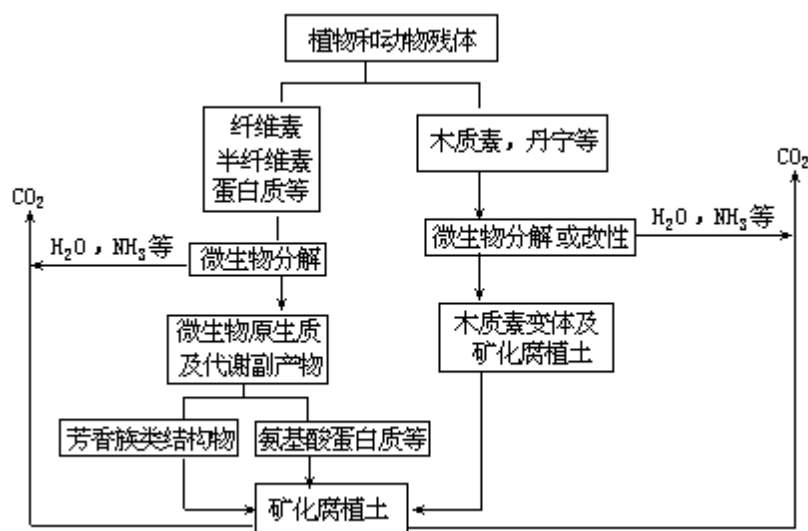
##### 4.4.5.1 腐植质的生成及其主要成分

约在 1800 年前后，人们方始在土壤和水体中发现有腐植质存在。由于组成和结构非常复杂，所以对它的化学性质等方面迄今还不十分了解。但长期以来，人们对它的研究兴趣却一直有增无减，目前，腐植质化学已经成为化学上的一个分支学科。

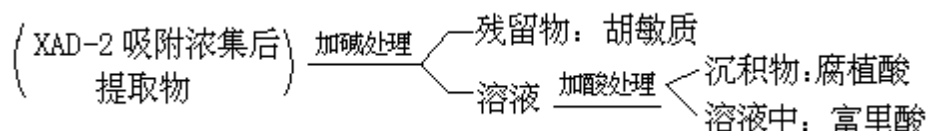
腐植质的环境化学意义在于：存在于天然水体（或土壤）中的腐植质对金属离子有螯合作用，对有机物有吸附作用，成为水（或土壤）的天然净

化剂； 在加工生产饮用水的氯化过程，原水中腐植质与药剂  $\text{Cl}_2$ （及其中所含  $\text{Br}_2$ ）反应，可生成三卤甲烷类化合物（THMs），具有强致癌性，成为公众健康的一大隐患； 水体中的腐植质可能作为光敏物质参与光化学氧化还原反应。

一般地说，腐植质首先在土壤中生成。土壤中生物体，特别是植物死亡后，在各种环境条件下分解后残留物就是腐植质。腐植质在土壤中广泛存在，由于土壤和水体相通，不难理解，在水体和沉积物中也必然存在着相当数量的腐植质。但也有研究者指出，海水中所含腐植质，有部分是在该水体系统中直接生成的。土壤中腐植质形成的过程如下所示。作为起始物的植物和动物残体大致通过化学分解和微生物分解最终转为腐植质。



海水中腐植质含量约占有机物总量的 6% ~ 30% ,一般在 100 ~ 300  $\mu\text{g/L}$  范围之内。海水中腐植质经用高分子多孔聚合物 XAD-2 吸附浓集后，所得提取物再用酸碱按下列程序处理，即可获得腐植质的三种重要组分：



其中： 腐植酸，是能溶于碱而沉积于酸的组分； 富里酸，是兼能溶于酸和碱的组分； 胡敏质，是酸、碱皆不溶的组分。

#### 4.4.5.2 腐植质的化学结构

腐植质具有非常复杂的化学结构，而且结构还随其来源（如土壤、淡水、海水、褐煤、沉积物）而异。其中最简单的富里酸的结构如图 4-17（a）所示。同图（b）中给出腐植酸结构模型。据信，腐植酸分子核心是一个含大量有机杂原子基团的高分子化合物，核心外围联结很多功能基团。

腐植质三种组分间的区别在于分子量和官能团含量的不同。如腐植酸和胡敏质比富里酸有更高的分子量和较少的亲水官能团。总的来说，腐植质的结构中含有羧基、酚基、醇基、羰基等官能团，其结构特点是：

- (1) 以碳链为骨架，以—O—，—N—为交联基团；
- (2) 含氢键，带有很多含氧功能基；



- (3) 分子量大，如胡敏质、腐植酸分子量可达几万；
- (4) 分子内多处带有电荷，高度极性；
- (5) 分子内含蛋白质类和碳水化合物类的部分很容易发生水解；芳香核部分不易发生化学降解和生物降解。

#### 4.4.5.3 由腐植质形成螯合物

腐植质对环境几乎所有金属离子都有螯合作用，对于过渡金属尤为如此。对金属螯合能力强弱一般符合欧文-威廉 (Irving-William) 次序即：



表 4-11 列举了各种来源的腐植质与金属阳离子形成螯合物的稳定常数。

由表列 K 值大小可见，多数金属与腐植质形成螯合物不够稳定。在某些环境条件下，螯合物发生离解而使金属转为自由离子，即转为易被水生生物摄取的化学形态。

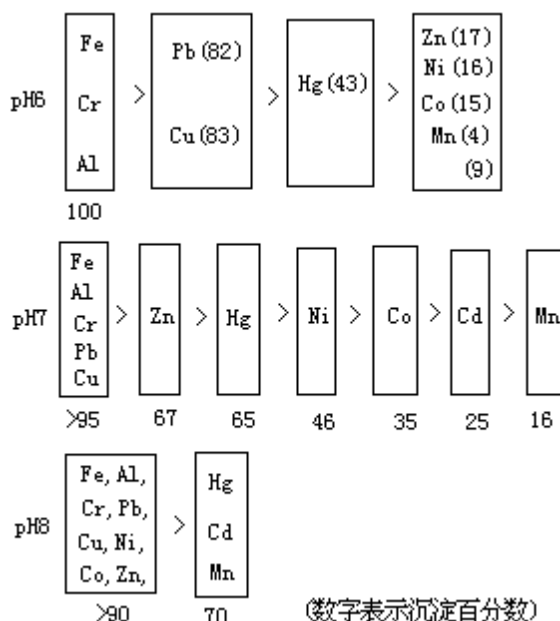
表 4—11 腐植质与金属离子螯合物的稳定常数

腐植质 试样来源	logK								
	Ca	Mg	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
湖水	3.95	4.00	4.85	4.83	5.14	9.83	5.14	4.57	19.4
河川水	—	—	—	—	—	9.59	5.41	—	21.1
海水	3.60	3.50	4.45	4.83	5.41	8.89	5.27	—	18.1

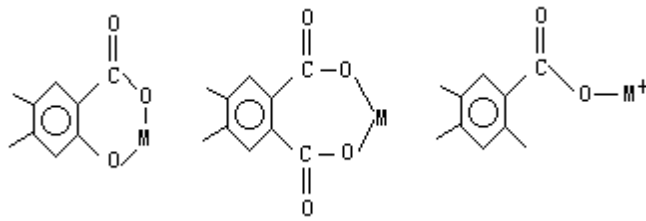
从海洋沉积物中分离出的腐植质，其对金属的总螯合容量约 97 ~ 150mg/g；对于不同金属，Cu、Zn、Ni、Co、Mn，螯合容量分别为 67.4、26.1、17.4、9.6、5.6mg/g。

腐植质与金属生成的螯合物一般都不溶于水。富里酸与金属生成的螯合物相对易溶些，当  $[\text{FA}]/[\text{Me}] > 2$  时，倾向于易溶。

在 pH=6 ~ 8 范围内。天然水中各金属离子与富里酸生成螯合物的可溶程度如下所示。一般地说  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的螯合物更为难溶，所以这些螯合物容易在土壤或沉积物中富集累积。



腐植质与金属间的螯合方式有以下几种：



左边一种形式是以一个羧基和一个酚羟基螯合金属离子，中间一种形式是以两个羧基螯合金属离子，右边一种形式是以一个羧基与其配位络合。

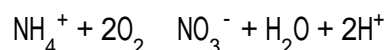
## 4.5 氧化还原平衡

地球各圈层都是富氧的，地球表面众多物质，如矿石、木材、有机物、金属及水体中各种溶解物都有通过风化、燃烧、酶促反应等过程而被氧化的倾向。同时有一个极为重要的与之相反的物质还原过程，这就是光合作用。由于这两方面作用过程，组成了自然界的基本氧化还原循环。本节中列举的许多例证也都表明，在天然水体中也无时不刻地发生着氧化还原反应。

### 4.5.1 氧化还原反应和平衡

从本质意义说，氧化还原反应涉及均一水相中电子迁移过程。其反应物中变价元素的价态发生了变化。经此变化后，物质的环境化学行为有异于原反应物，常表现为溶解度、络合物形成能力、酸碱反应性等方面差异。由此打破体系原有化学平衡，并进一步引起通常发生在变价产物与水(或 $H^+$ 、 $OH^-$ )之间的反应，从而形成更新的产物。

氧化还原反应关系到氧化剂和还原剂两方。在发生电子迁移的过程中，总是还原剂失去电子，氧化剂获取电子。要完成这个反应过程，两方缺一不可。例如下列反应中



$NH_4^+$ 中的N(价态为-3)因失去电子而被氧化转为 $NO_3^-$ -N(价态为+5)， $O_2$ 因获得电子而被还原至(-2)价态，并进一步与 $H^+$ 结合成水分子。由于水溶液中不存在自由电子，所以在反应表达式中没有出现 $e^-$ 。

体系的氧化还原平衡有两方面的含义：其一，表示体系中电子给体和受体间处于相对平衡状态，电子势位发生无限小变化时，随即发生可逆性的电子迁移；其二，包含在系统中的所有氧化还原电对的电极电位都相等。应该指出，发生在天然水体中的氧化还原反应是存在着动力学阻碍的，其反应速度比酸碱反应慢得多，只是在有适当催化剂(包括生物催化剂)存在下，才能促使反应加快。尽管多数氧化还原体系都偏离平衡状态，但对水体中各氧化还原体系平衡的研究仍是我们研究这类过程的出发点，有助于我们更好理解水体中各种化学物质分布和迁移的进程。

有机污染物进入水体后即可被生物作用而发生降解，同时引起水体中溶解氧的降低，从而威胁水生生物体的生存，这种生物降解过程实际上就是一种有机物氧化过程。

进入水体的有机氮化合物在有氧条件下进行生物氧化，逐步降解、转化为无机的 $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 等形态，经过实际测定的这几种形态的含量都可以作为水质指标，它们分别代表有机氮转化为无机物的各个不同阶段。

对于有多种氧化态的变价金属，它们在水体中发生氧化还原反应关系到这些金属化合物的溶解和沉积。例如铬和钒，在高度氧化条件下，高价铬酸盐和钒酸盐易溶于水；但在还原性水体中，却倾向于生成难溶的低价金属盐。对于铁和锰的不同价态化合物，正好有与铬和钒相反的情况。

氧化还原平衡还关系到水层上下断面中某些化学物质的化学形态的差异。例如在湖的表面，碳、氮、硫、铁等常在富氧条件下分别呈 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Fe(OH)_3$ (悬浮颗粒)等形态；在湖底的水中它们又往往在缺氧条件

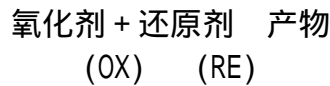
下呈  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等形式。这种情况对水生生物的栖息、生存有很大意义。

#### 4.5.2 水体中氧化还原反应的类型

水体中氧化还原反应约可分为：化学氧化还原反应；光化学氧化还原反应；生物氧化还原反应。

##### 4.5.2.1 化学氧化还原反应

这类反应的最简单表示式如下：



反应速率表达式为

$$R_{\text{ox}} = K_{\text{ox}} [\text{RE}] [\text{OX}] \quad (4-33)$$

天然水体中常见的氧化剂有： $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$

(氧化能力依次递减)

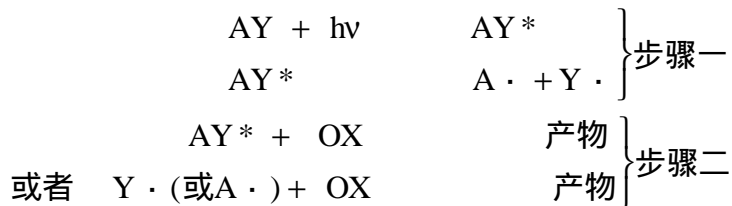
此外还有浓度甚低的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  及自由基  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  等，它们大多是水中光化学反应的产物。

天然水体中常见的还原剂有：

有机物、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2^-$  (还原能力依次递减)

##### 4.5.2.2 光化学氧化还原反应

光化学氧化还原反应的最简单表示式如下(以 AY 表示反应物分子)；



以上反应包含两个步骤，第一步是光分解反应，第二步是氧化还原反应。决定第一步骤反应速率的因素有分子对光量子的吸收截面  $\sigma$ 、过程的量子产额  $\phi$  和光通量  $I$ 。其反应速率表达式为：

$$R = \sigma \phi I_{\lambda} [\text{AY}] \quad (4-34)$$

实际计算很不简单，例如自然环境中的光通量就是时刻变化又难以定量把握的一个参数。引起 AY 分子受激发的光量子可直接来自照射水面的阳光；另一种可能情况是激发分子所需能量间接来自光敏物质。天然水中所含腐植质、核黄素等都可能作为光敏物质，它们受光照后首先接受光量子，随即达到激发态，然后将能量传送给邻近的 AY 分子，或其自身先发生光分解反应，同时将反应释出能量交付给 AY 分子，由此发生间接光分解反应(有的光敏物质能在反应过程中再生，它就成了光催化剂)。迄今所作有关光化学氧化作用的研究工作大多集中在水系中有机物(特别是卤代化合物)受光照分解并进而与自由基作用后被氧化的机理和动力学方面内容。对于含高价态元素的无机物或诸如  $\text{Fe}(\quad)$ -腐植质之类络合物在水系中被光化学还原的工作也多在研究之中。

##### 4.5.2.3 生物氧化还原反应

就化学本质来说，光合作用、化能合成作用和呼吸作用都是生物氧化还原反应过程。化能自养细菌使无机物质氧化而获得能量，再利用所得能量将

二氧化碳还原而得到能用于组建本身细胞组织的有机物。异养细菌则靠摄取水体中有机物并通过氧化有机物即呼吸作用而达到同样目的。由于水体中有机污染物在呼吸作用过程中被降解，所以这种过程对水质能产生很大的影响。

细菌的呼吸过程由细菌细胞内部的各种氧化还原酶和一系列辅酶加以催化完成，被细菌所摄取的有机物质经降解的后期产物是生成各种有机酸。在有氧条件下进一步直达到无机化，其最终产物是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等。在缺氧条件下则进行反硝化、反硫化、甲烷发酵、酸性发酵等各种过程，其最终产物除  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  外，还有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4$ 、有机酸、醇等。

在水体溶解氧充分的条件下，总是优先进行以  $\text{O}_2$  为电子受体的有氧呼吸，这时无机的或有机的电子给体被氧化。只是在  $\text{O}_2$  不足的情况下，才依次利用较弱的电子受体，它们是  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Fe}(\quad)$ 、 $\text{Mn}(\quad)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_2$  等。以糖类为例，在不同条件下，发生不同反应的情况如表 4—12 所示。

表 4—12 有机物生物氧化的电化学次序

反应	- G (kJ/mol e <sup>-</sup> )	E (mV)
好气呼吸 $[\text{CH}_2\text{O}] + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	117.5	810
反硝化 $[\text{CH}_2\text{O}] + 4/5\text{NO}_3^- + 4/5\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2/5\text{N}_2 + 7/5\text{H}_2\text{O}$	112.0	750
锰还原 $[\text{CH}_2\text{O}] + 2\text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	94.5	500
硝酸盐氨化 $[\text{CH}_2\text{O}] + 1/2\text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{NH}_4^+ + 1/2\text{H}_2\text{O}$	74.0	360
铁还原 $[\text{CH}_2\text{O}] + 4\text{FeOOH}_{(\text{s})} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{FeCO}_3 + 3\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	24.3	-100
酒精发酵 $[\text{CH}_2\text{O}] \rightarrow 1/3\text{CO}_2 + 1/3[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$	23.4	-180
硫酸盐还原 $[\text{CH}_2\text{O}] + 1/2\text{SO}_4^{2-} + 1/2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$	18.0	-220
甲烷发酵 $[\text{CH}_2\text{O}] + 1/2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{CH}_4$	16.3	-250
质子还原 $[\text{CH}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-3.8	-420

表中的反应自由焓变按照每摩尔物质在反应中转移单位摩尔电子数来计算。它也反映了进行生物氧化时所释放的能量值，反应自由焓变值越小（绝对值越大），放出的能量就越多，反应就易于进行。因此，生物氧化进行的顺序是，在有  $\text{O}_2$  时总是进行有氧氧化，在无  $\text{O}_2$  时，就依表中从上而下的顺序发生别的反应。但应指出，表列次序只是从热力学看来是如此，实际上，由

有机物供出电子的速度一般地比电子受体接受的速度快得多，所以前后相邻反应同时发生的情况也是常见的。

在表 4-12 所列的这些反应中，大多数反应的产物中都有  $\text{CO}_2$ ，而各反应中对氧的需求程度却大有差异。例如，反硝化反应只是在环境中氧的分压降到 0.5kPa 之后才能发生， $\text{MnO}_2$  的还原反应需在缺氧条件下才能进行。在微生物作用下， $\text{MnO}_2$  的还原和  $\text{FeOOH}$  的还原反应通常是在还原性环境条件下同时发生的，这两个反应对在土壤中和水底铁锰结核中所发生的 Fe 和 Mn 的溶解-沉淀平衡起着很大的作用。发酵过程中有机物兼是电子给体和受体，因此，被发酵的化合物具有同时产生可氧化和可还原中间介质的能力。发酵反应随氧分压降低而很快发生，并能与其他所有厌氧降解反应同时发生，由厌氧降解反应提供所需给养基。

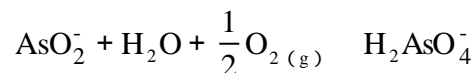
在天然生境中，硫酸盐还原趋势是在硝酸盐还原的次序之后。关于表 7-12 中所列的甲烷发酵作用，已在 2.4.2.4 中作过详述，不再在此重复。质子还原反应在标准条件下是吸热反应，但若生成的  $\text{H}_2$  能即刻地被移去，则反应可转化为放热反应。

在天然水体环境条件下，通过微生物（细菌、真菌、酵母菌）催化作用，引起各种无机化合物的生物氧化还原反应也是经常地大量发生的。许多含变价元素（Hg、As、Fe、Mn、Sb、Te、N、S 等）的化合物由此发生价态、毒性、环境迁移能力等方面相应变化。例如河水中酵母菌有将  $\text{HgCl}_2$  转为元素汞的能力。在此起作用的是辅酶（或辅酶）的还原形：



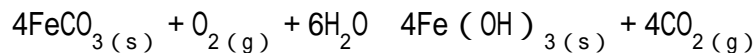
生成元素态汞以其高挥发性逸出系统，并使反应平衡向右移动。在沉积物或土壤溶液中，上述反应的逆向过程也是可能发生的。

在水中微生物参与下，可能发生 As（ ）和 As（ ）两种价态间的转换反应。例如发生在土壤溶液中的反应为：



反应在好氧条件下发生，且由毒性较大的亚砷酸盐转为低毒的砷酸盐产物。相反的还原反应过程可在厌氧条件下发生。

Fe（ ）在细菌作用下被催化氧化为 Fe（ ）的反应如下：

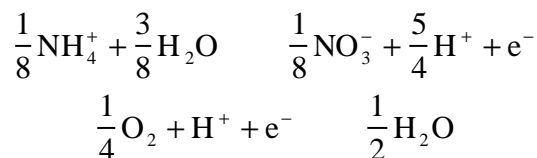


反应中释出能量可被细菌用于新陈代谢之需。

此外，在欠氧条件发生的生物反硫化作用可在淤泥、沼泽、排水池中进行。由此引起硫酸盐转化为  $\text{H}_2\text{S}$  气体的反应，从而产生 Cu、Pb、Zn、Ag 等金属的硫化物沉淀，以至减弱了这些金属在所在环境介质中的迁移能力。

#### 4.5.3 能斯特方程及其电子活度表达式

$\text{NH}_4^+$  的氧化反应  $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$  可被假想地看作为以下两半反应之和：



作为半反应平衡状态表征参数的电极电位 E，可用能斯特方程表示：

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{还原形}]} \quad (4-35)$$

式中 E——平衡电极电位；

E<sup>°</sup> ——电极体系的标准电位；

R——气体常数 (8.314J/K·mol)；

T——热力学温度；

n——电极反应中参加反应的电子数；

F——法拉第常数 (96487C)；

$\frac{[\text{氧化形}]}{[\text{还原形}]}$  ——表示参予电极反应所有氧化形物质浓度的乘积与还原形

物质浓度乘积之比，而且浓度的方次等于它们在电极反应方程中的系数。

在 25℃ 下，能斯特方程可写成：

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{还原形}]}$$

取  $pE^{\circ} = \frac{E^{\circ}}{0.0591}$  和  $pE = \frac{E}{0.0591}$ ，则上式可改写为

$$pE = pE^{\circ} + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{还原形}]} \quad (4-36)$$

从数值上看 pE 是 E 值的  $\frac{1}{0.0591}$  倍，从电化学含义来说，pE 表示电子活度的负对数（见下文），即

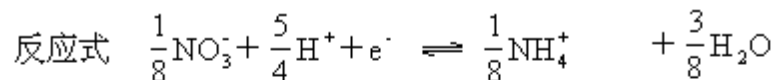
$$pE = -\lg[e^-] \quad (4-37)$$

以上式 (4-36) 即是能斯特方程的电子活度表达式。用 pE 代替 E 并以此表示水体中氧化还原系统的平衡状态有其优越之处：引用电子活度概念可使氧化还原平衡具有更明确的电化学含义；一个天然水体系统其电子活度可在 20 多个数量级范围内变化，使用 pE 参数可简化数字计算。

E 与反应平衡常数 K 及反应自由焓变 G 之间存在如下关系

$$G = -n E F \quad \text{和} \quad G = -RT \ln K$$

根据此二式，已知 E、G 和 K 三者之一，就可计得其余二者的数值。现以  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$  半反应为例，作计算如下。



$$\text{标准生成自由焓} \quad \frac{1}{8} (-110.39) \quad 0 \quad 0 \quad \frac{1}{8} (-79.42) \quad \frac{3}{8} (-236.96)$$

$$\Delta_f G_m^{\circ} \text{ (kJ)}$$

反应物和生成物的标准生成自由焓都可从热力学手册或附录三中查获。H<sup>+</sup> 和 e<sup>-</sup> 的  $\Delta_f G_m^{\circ}$  都被确定为零。

反应的自由焓变为

$$\Delta G^\theta = \frac{1}{8} (-79.42) + \frac{3}{8} (-236.96) - \frac{1}{8} (-110.39) = -84.98 \text{ kJ}$$

根据  $G = -nE$  式可计得  $E = 0.88 \text{ V}$ 。又根据上列  $G$  两表达式，可推出

$$\lg K = npE \quad (4-38)$$

代入已知值，可计得  $K = 7.75 \times 10^{14}$ 。至此，该半反应中各组分平衡浓度间关系式可写作

$$\lg \frac{[\text{NH}_4^+]^{1/8}}{[\text{NO}_3^-]^{1/8} [\text{H}^+]^{5/4} [\text{e}^-]} = npE^\theta = pE^\theta$$

取  $pE = -\lg[\text{e}^-]$ ，代入上式可得

$$pE = pE^\theta + \lg \frac{[\text{NO}_3^-]^{1/8} [\text{H}^+]^{5/4}}{[\text{NH}_4^+]^{1/8}}$$

此式与能斯特方程的电子活度表达式 (4-36) 相符，惟在此体系中电子迁移数  $n=1$ 。

在此还应该说明： $pE$  与  $pH$  概念不同， $pE$  和  $E$  间的数值的关系不是负对数的关系，而是  $pE = E / \frac{2.3RT}{F}$  (25 时， $pE = E / 0.0591$ )；与  $pH$  值能表示体系得失质子倾向这一点相似， $pE$  值能表示电对得失电子的倾向，即  $pE$  值越大，电子活度越低，氧化形相对浓度较大，有较强氧化性，容易从外界获取电子。若  $pE$  值越小，则情况正好相反；按热力学定义，标准氢电极处于平衡时，介质中的电子活度为 1.0，则  $pE=0.0$ 。在标准态 (25，且电对各组分的活度皆等于 1) 下，各电对氧化还原能力的相对强弱可用  $E$  或  $pE$  值的大小表征。以下列举环境水体中常见电对的氧化还原能力顺序 (另见附录九)。

强还原剂	弱氧化剂	$E$	$pE$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CO}_2$	0.075	1.27
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}$	0.303	5.12
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	0.771	13.03
$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	0.882	14.91
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g})$	1.229	20.77
$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	1.391	23.51
弱还原剂	弱氧化剂		

以  $E$  和  $pE$  确定各电对氧化还原能力相对强弱后，同一体系中两电对间的反应按如下箭头所示方向进行：

强氧化剂 + 强还原剂 → 弱氧化剂 + 弱还原剂

实例如下： $2\text{O}_2 + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ 。

#### 4.5.4 复合的氧化还原体系

自然环境是一个由水、土壤、大气、生物等环境要素构成的统一整体，也是一个由许多无机的和有机的氧化还原单一体系所复合的复杂体系。因此，在自然环境中氧化还原反应进行的方向和强度在很大程度上决定于整个



复合体系的氧化还原电位。计算表明，复合体系的电位介于各个单体系的电位之间，而接近于含量较大的单体系的电位。如果某一单体系的数量较其他单体系大得多，则复合体系的电位将几乎等于存在量多的单体系的电位值，这一含量较多的体系被称为“决定电位体系”。对于自然环境这个复杂的体系而言，在一般情况下，氧体系是决定电位体系。在含有大量有机质的环境中，有机质体系可作为决定电位体系。

除氧体系与有机质体系外，铁、锰、硫等是自然环境中广泛分布的变价元素，在某些情况下，它们也可能成为决定电位的体系。至于微量的变价元素，如重金属铜、汞、钒、铬等，由于其含量甚微，对环境体系的氧化还原电位不起多大作用，相反地，正是整个环境的电位制约着它们在环境中的行为。

根据环境中游离氧、硫化氢及其他氧化剂和还原剂的存在情况，有人将自然环境划分为氧化环境、不含硫化氢的还原环境、含硫化氢的还原环境三种基本类型。

氧化环境，指游离氧含量丰富的环境，有时也含有其他强氧化剂。这类环境体系在碱性条件下，E 略高于零，通常大于 0.15V，最高达 0.6~0.7V；在酸性条件下，E 大于 0.4~0.5V。这类环境体系具有强氧化能力。在其中，钒、铬等处于高氧化态，形成可溶性盐，具有高迁移能力。铁、锰等则形成高价难溶化合物，迁移能力很弱。

不含硫化氢的还原环境，指缺乏游离氧和具有丰富有机质的弱矿化水环境。这种环境体系的 E 值在酸性条件下小于 0.5V，在碱性条件下小于 0.15V，在这种环境体系中，当氧化还原电位很低时，可使钒和铜还原至低价态 ( $V^{5+}$   $V^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$   $Cu^{+}$   $Cu^0$ )。

含硫化氢的还原环境，指不含游离氧和其他强氧化剂而含大量硫化氢的环境。这种环境体系的 E 值低于零，甚至达 -0.5~-0.6V。在这里硫化氢的浓度有时可达 2g/L 甚至更高，从而导致形成各种难溶的金属硫化物沉淀（如硫化铅、硫化铜、硫化汞、硫化镉、硫化镍、硫化钴等），阻止这些元素的迁移，使其富集于底泥之中。

在自然界，存在着一些氧化环境和还原环境的交界线，这种交界线具有重要的环境化学意义。由于这里氧化还原电位发生突变，使重金属在环境中的行为也发生剧变。例如，氧化性强的电镀废水中含有六价铬，当该废水排入还原性强的富含有机污染物的水体时， $Cr_2O_7^{2-}$  便迅速地还原为  $Cr^{3+}$  而被吸附或生成沉淀。又如氧化性很强的酸性含汞废水，当其排入富含硫化氢的还原环境水体时，即生成 HgS 沉淀而富集起来。

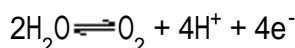
#### 4.5.5 氧化还原平衡图示法

常用的氧化还原平衡图示法有两种类型：一是 E-pH 图或 pE-pH 图，在图中能显示出某元素各种化学形态间的平衡关系，即表明在各种条件下质子和电子怎样同时使平衡移动的，并且能够指出，在任何给定 E（或 pE）和 pH 条件下，何种化学形态会占优势。另一类型是 logc-pE 图，能表现出在 pE 及溶液组成发生变化时，各种化学形态间的平衡关系。

##### 4.5.5.1 E-pH 图

以纯水体系为例，考虑 E-pH 图的作图方法。

暴露于大气的水能按如下反应被氧化：



按能斯特方程：

$$E = E^\theta + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \right)$$

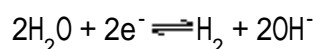
对于纯水： $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ ，在 25℃ 下， $E^\theta = 1.23\text{V}$ ，于是

$$\begin{aligned} E &= 1.23 + \frac{0.0591}{4} \log(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) \\ &= 1.23 + 0.0148 \log p_{\text{O}_2} + 0.0591 \log [\text{H}^+] \end{aligned}$$

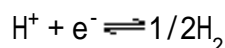
由于地球表面氧浓度为 0.21 摩尔分数，代入上式得

$$\begin{aligned} E &= 1.23 + 0.0148 \log(0.21) - 0.0591 \text{pH} \\ &= 1.220 - 0.0591 \text{pH} \end{aligned} \quad (1)$$

对水体底质中所含的水来说，可能在强烈的还原氛围中按如下反应被还原：



这个方程相当于在氢电极中发生的还原反应：



$$E = E^\theta + 0.0591 \log \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

其中  $E^\theta = 0.00$ ，极限的边界条件是  $p_{\text{H}_2} = 1$ （即  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ），由此可得：

$$E = 0.0591 \log [\text{H}^+] = -0.0591 \text{pH} \quad (2)$$

由以上(1)、(2)两式，可作出纯水体系的 E - pH 图，如图 4 - 18 所示。

正常天然水体的 pH 值范围受控制于  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  系统，大多在 4~9 之间。某些水体由于其中所含硫化物被氧化（硫化物接触了大气或受微生物作用），其 pH 值可能低于 4；在某些沙漠地区的水体中，由于含多量碳酸钠，其 pH 值可能高于 9。

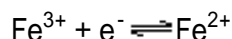
正常天然水体的 E 值范围可能介于 -0.6 ~ +0.6V 之间，表面水层约在 +0.2 ~ +0.5V 之间。图 4 - 18 也显示了各种不同类型水体在 E - pH 图中所占据的区域。

#### 4.5.5.2 pE-pH 图

以  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  体系为例，考虑 pE - pH 图的作图方法。

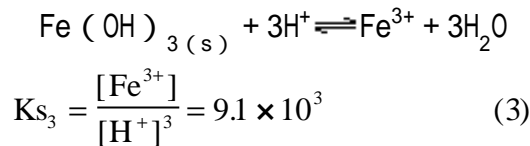
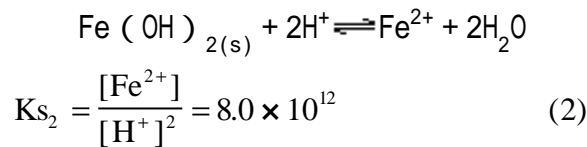
在需要建立某元素在水体中各化学形态间平衡关系的 pE - pH 图时，应将该元素的所有氧化还原形态和水体中所有配位体都考虑在内，由此得到的图形是非常复杂的。现在我们对问题作最大程度的简化，假定：在水体所含的配位体（ $\text{OH}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等）中只考虑  $\text{OH}^-$  配位体的作用；体系中的铁只有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  四种存在形态；铁的总浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。在这些假定的基础上，先写出各种形态间相互转化的反应如下：

氧化还原反应：



$$pE = 13.0 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

沉淀溶解反应：



以下对照已作成的图 4-19，来说明 pE-pH 图中各组成线的方程被列出的过程。

(1) H<sub>2</sub>O 氧化的边界条件：pE=20.64-pH （直线 1 的方程）

(2) H<sub>2</sub>O 还原的边界条件：pE=pH （直线 2 的方程）

(3) 根据式 (1) 在 [Fe<sup>3+</sup>]=[Fe<sup>2+</sup>] 处有 pE=13.0 （直线 3 的方程）

(4) 考虑 Fe<sup>2+</sup> 在多大 pH 值条件下开始发生 Fe(OH)<sub>2</sub> 沉淀。根据式 (2)

可计算：

$$[H^+]^2 = \frac{[Fe^{2+}]}{K_{s2}}$$

假定溶液中全部铁呈 [Fe<sup>2+</sup>] 状态、即 [Fe<sup>2+</sup>]=1.00 × 10<sup>-5</sup> mol/L，代入上式即可计算得

$$pH=8.95 \quad (\text{直线 4 的方程})$$

(5) 考虑 Fe<sup>3+</sup> 在多大 pH 值条件下开始发生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀，与上述 (4) 的情况相似，计算得

$$pH=2.99 \quad (\text{直线 5 的方程})$$

(6) 考虑 Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> Fe(OH)<sub>3</sub> 的过程。由式 (1) 和式 (3) 可得

$$pE = 13.0 + \log \frac{K_{s3}[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

代入已知数值可得 pE=22.0-3pH （直线 6 的方程）

(7) 考虑 Fe(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 之间的平衡

由式 (1)、(2) 和 (3) 可得

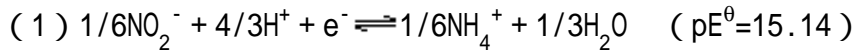
$$pE = 13.0 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 13.0 + \log \frac{K_{s3}[H^+]^3}{K_{s2}[H^+]^2} = 4.1 - pH \quad (\text{直线 7 的方程})$$

从图 4-19 可看出，在区域 ，即高 [H<sup>+</sup>] 和高电子活度区，是酸性还原态介质，Fe<sup>2+</sup> 是主要存在形式。如有些地下水就含较多 Fe<sup>2+</sup>。在区域 ，即高 [H<sup>+</sup>] 和低电子活度区，是酸性氧化态介质，Fe<sup>3+</sup> 是大量的。在区域 ，即低酸性氧化态介质中，Fe(OH)<sub>3</sub> 含量比较多。在区域 ，即碱性还原态介质中，Fe(OH)<sub>2</sub> 是很稳定的。

在天然水体中，pH 值一般在 4~9 之间。铁主要以  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  形式存在。在厌氧水体中，pE 较低，会有相当量的  $\text{Fe}^{2+}$  存在。当这种水一旦接触空气，pE 值升高，就会有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  悬浮颗粒物生成。

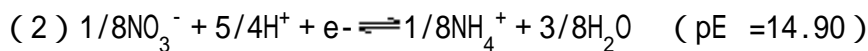
#### 4.5.5.3 pE - logc 图

以水体中氮体系为例，考虑 pE - logc 图的作图方法。先假定 pH=7.00，总无机氮  $\text{TN}=1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ （包括  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$ ，不考虑  $\text{N}_2$ ）。各形态间相互转化的反应式为：



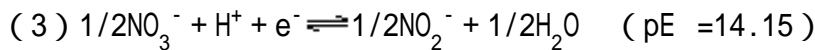
$$\text{pE} = \text{pE}^\theta + \log \frac{[\text{NO}_2^-]^{1/6} [\text{H}^+]^{4/3}}{[\text{NH}_4^+]^{1/6}} = 5.81 + \log \frac{[\text{NO}_2^-]^{1/6}}{[\text{NH}_4^+]^{1/6}} \quad (1)$$

在 pE=5.81 时， $[\text{NO}_2^-]=[\text{NH}_4^+]$



$$\text{pE} = \text{pE}^\theta + \log \frac{[\text{NO}_3^-]^{1/8} [\text{H}^+]^{5/4}}{[\text{NH}_4^+]^{1/8}} = 6.15 + \log \frac{[\text{NO}_3^-]^{1/8}}{[\text{NH}_4^+]^{1/8}} \quad (2)$$

在 pE=6.15 时， $[\text{NO}_3^-]=[\text{NH}_4^+]$



$$\text{pE} = \text{pE}^\theta + \log \frac{[\text{NO}_3^-]^{1/2} [\text{H}^+]}{[\text{NO}_2^-]^{1/2}} = 7.15 + \log \frac{[\text{NO}_3^-]^{1/2}}{[\text{NO}_2^-]^{1/2}} \quad (3)$$

在 pE=7.15 时， $[\text{NO}_3^-]=[\text{NO}_2^-]$

以下对照已作成的图 4-20 来说明 pE - logc 图中各组成线的方程被列出的过程：

(1) 已知 pE < 5 时， $[\text{NH}_4^+]$  形态占绝对优势，可假定  $[\text{NH}_4^+]=1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ， $\log [\text{NH}_4^+]=4.00$

将此代入 pE 表达式 (1) 和式 (2) 分别可得：

$$\log [\text{NO}_2^-] = 38.86 + 6\text{pE} \quad (\text{直线 1 的方程})$$

$$\log [\text{NO}_3^-] = 53.20 + 8\text{pE} \quad (\text{直线 2 的方程})$$

(2) 已知在 pE=6.5 左右时  $[\text{NO}_2^-]$  形态占绝对优势，可假定

$$[\text{NO}_2^-]=1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}, \log [\text{NO}_2^-]=-4.00$$

将此代入 pE 表达式 (1) 和式 (3) 分别可得：

$$\log [\text{NH}_4^+] = 30.86 - 6\text{pE} \quad (\text{直线 3 的方程})$$

$$\log [\text{NO}_3^-] = -18.30 + 2\text{pE} \quad (\text{直线 4 的方程})$$

(3) 已知 pE > 7 时  $[\text{NO}_3^-]$  形态占绝对优势，可假定

$$[\text{NO}_3^-]=1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}, \log [\text{NO}_3^-]=-4.00$$

将此代入 pE 表达式 (2) 和式 (3) 分别可得：

$$\log [\text{NH}_4^+] = 45.20 - 8\text{pE} \quad (\text{直线 5 的方程})$$

$$\log[\text{NO}_2^-] = 10.30 - 2\text{pE} \quad (\text{直线 6 的方程})$$

从图 4-20 中可以看出,  $\text{NO}_2^-$  在很窄的 pE 值范围 (6~7) 内是稳定的, 在这个范围内, 溶解氧存在的量可按 4.5.5.1 中有关公式计算出来: (设定  $\text{pE}=6.50$ )

$$\text{pE} = \text{pE}^\theta + \log\{\text{pO}_2^{\frac{1}{4}}[\text{H}^+]\}$$

$$6.50 = 20.81 + \log\{\text{pO}_2^{\frac{1}{4}} \times 10^{-7}\}$$

$$\text{pO}_2 = 1 \times 10^{-24} \text{ Pa}$$

可见含氧量相当低, 是一个厌氧条件。因此说在水中产生  $\text{NO}_2^-$  是需要有厌氧条件。通常在土壤的水淹地中可出现  $\text{NO}_2^-$ 。

氮系统的 pE-logc 图对了解受氮化合物污染的水体情况有一定的指导意义。例如在有机氮化合物排入水体之后即可能发生由微生物作用引起的降解反应和硝化反应:  $\text{OrgN} \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ , 根据水样的实测电极电位 E 值即可对照 pE-logc 图求得各种无机形态氮的浓度分布比例 (也可用化学分析方法予以各个测定), 以此作为判断水质优劣的依据。

## 4.6 吸附平衡

天然水体是一个巨大的分散系统。其中的分散物质包括各种溶解状态的离子和分子，胶体粒子、悬浮粒子以及较大的粗粒子等。颗粒物质按组成可分为三类，即无机粒子、有机粒子以及无机与有机粒子的聚集体。这些粒子可以吸附水中的各种污染物质，明显地影响着污染物质在水体中的存在状态和迁移转化规律。

### 4.6.1 吸附现象及其类别

呈离子或分子状态的吸附质在吸附剂边界层浓集的过程就是吸附。一般吸附剂是固体，所以按吸附质所在介质是气体或液体，可将吸附分为气-固吸附和液-固吸附。在天然水系统中，悬浮粒子和沉积物都可成为吸附剂，吸附着作为吸附质的各种污染物质。

从热力学观点考虑，由于吸附过程是自发发生的，自由焓变化  $G$  为负值；又因为吸附质的分子或离子在过程中增大了有序度，所以熵变  $S$  也为负值，因此按  $G = H - T S$  式，焓变  $H$  必须小于零，也就是吸附过程都是放热的过程。

一般可将吸附分为三种类型，即物理吸附、化学吸附和交换吸附。物理吸附中的吸附质一般是中性分子，吸附力是范德华引力，吸附热一般小于  $40\text{kJ/mol}$ 。被吸附分子不是紧贴在吸附剂表面上的某一特定位置，而是悬在靠近吸附质表面的空间中，所以这种吸附作用是非选择性的，且能形成多层重叠的分子吸附层。物理吸附又是可逆的，在温度上升或介质中吸附质浓度下降时会发生解吸。

在过程中能形成化学键的为化学吸附。吸附热一般在  $120 \sim 200\text{kJ/mol}$ ，有时可达  $400\text{kJ/mol}$  以上。温度升高往往能使吸附速度加快。通常在化学吸附中只形成单分子吸附层，且吸附质分子被吸附在固体表面的固定位置上，不能再作左右前后方向的迁移。这种吸附一般是不可逆的，但在超过一定温度时也可能被解吸。

交换吸附由呈离子状态的吸附质与带异种电荷的吸附剂表面间发生静电吸引力而引起。离子交换作用也可归入交换吸附这一类。显然，吸附质离子带电量愈大或其水合离子半径愈小，则这种静电引力愈大。

上述三种吸附在机理上各不相同，但对某一实际的吸附过程来说，我们很难判定它究竟属于哪一种类型吸附。

在液-固吸附中，其速度和程度一般由吸附剂性质（特别是它的比表面积大小）以及吸附质和溶剂的性质决定，因溶剂是大量存在，一般可将这方面的因素视为不变。

### 4.6.2 吸附等温线

用于阐明吸附平衡的吸附等温线方程有三种基本类型，即弗里德里胥方程、朗格缪尔方程和 BET（布朗诺尔-埃麦特-特勒）方程。

基于许多实验结果归纳得出的弗里德里胥方程如下：

$$y = \frac{x}{m} = K_a \cdot c_w^{\frac{1}{n}}$$

式中各参数的含义已在 2.8.3 节中作过阐明，不再重复。

上列方程可以对数形式的直线方程表示

$$\log y = \log K_a + \frac{1}{n} \log c_w$$

如图 4-21 所示，以  $\log y$  对  $\log c_w$  作图可得到一条直线，它可通过实验数据而标绘，并可由直线的斜率和截距确定常数  $K_a$  和  $n$ 。

常用于描述单分子层吸附的朗格缪尔方程为

$$\frac{c_w}{y} = \frac{a}{y_m} + \frac{c_w}{y_m} \quad (4-39)$$

式中  $c_w/y$ ——吸附质在两相中的平衡浓度比；

$y_m$ ——单位质量吸附剂的最大吸附量；

$a$ ——常数。

当  $y$  接近于  $y_m$  时表示吸附剂表面覆盖率已近 100%。以  $c_w/y$  对  $c_w$  标绘时可得到一直线(图 4-22)，由直线的斜率和截距可估算常数  $y_m$  和  $a$  的大小。

BET 方程常用于多分子层吸附。其表达式也比上两种等温线方程复杂。由于环境污染物通常呈低浓状态，不大可能达到多分子层的吸附，所以在环境化学中应用不广。

## 习 题

### 一、思考题

1. 天然水体原本是非平衡体系，这表现在哪些方面？在研究天然水体的有关化学性质时，为什么要将它简化为平衡体系？为此，需要预作哪些假设？
2. 在天然水体中，哪些溶解气体具有重要的环境意义？具体说明其意义所在。
3. “氧气在水中溶解度”和“水中溶解氧量”这两者在概念上有何区别和联系？影响此两者数值大小的因素分别有哪些？
4. 为什么  $\text{SO}_2$  在水中溶解度比  $\text{N}_2$  或  $\text{O}_2$  大许多倍？如何理解能形成电解质溶液的气体溶解物也符合亨利定律？
5. 在实际运用亨利定律时，需注意哪些方面？
6. 决定液态物质在水中溶解度大小的主要因素是什么？其中有哪些规律可循？
7. 分析水样中总氨浓度时，需先调高水样的 pH 值至 9.5，然后用蒸馏法使氨释出并吸收于硼酸溶液之中。试问这样的预处理过程有何意义？其中的原理是什么？
8. 对于含硫酸工业废水，拟使用块状石灰石中和处理，问由此是否能达到处理水 pH=6 的排放标准？为什么？
9. 封闭的和开放的碳酸体系有何异同？有何必要将同一体系分作两类进行讨论和研究？
10. 酸度与 pH、碱度与 pOH 的概念间有何区别和联系？在碳酸体系水溶液中，总酸度、总碱度和总无机碳量三参数间有何数值关系？
11. 含多量可溶性铁的地下水水样，在暴露于空气中或隔绝空气的条件下测定碱度，所得结果是否一致，为什么？
12. 体积为  $V_s$  毫升的水样在用滴定法测定酚酞碱度时，耗用了摩尔浓度为 M 的标准盐酸  $V_p$  毫升，求以  $\text{CaCO}_3$  浓度 (mg/L) 为单位的酚酞碱度值表达式。
13. 在天然水水样（视作封闭体系）中，加入少量下列物质时：(a) HCl，(b) NaOH，(c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，(d)  $\text{NaHCO}_3$ ，(e)  $\text{CO}_2$ ，(f)  $\text{AlCl}_3$ ，(g)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，其碱度如何变化？
14. 河流底泥中有哪些常见的化学沉积物？它们是如何形成的？
15. 天然水体中有哪些物质通常呈胶体形态？亲水胶粒和疏水胶粒有何特征性区别？决定疏水胶粒表面电荷性质（正电或负电）的主要因素有哪些？
16. 外加电解质对胶体系统的稳定性产生什么影响？其中的机理是什么？
17. 试解释加入过量凝结剂或絮凝剂后，反而达不到预期凝聚目的的原因。
18. 如何利用有关络合平衡的知识来研究金属在天然水体中的存在形态问题？试举例说明之。
19. 试述多核羟基络合物形成过程。以铝盐或铁盐为净水剂，混凝沉降河水中重金属离子时，是否会使水中 pH 值显著降低？为什么？
20. 天然水体中所含腐植质来源何方？它的主要组分有哪些？在化学结



构方面它有哪些特点？

21. 说明天然水体中腐植质的环境意义。阐明水中腐植质对重金属离子的螯合作用机理及对有机物分子的吸附作用机理。

22. 氧化还原平衡的化学含义是什么？试举一实例说明之。

23. 试述水体中光化学氧化还原反应的机理。

24. 有机物的生物氧化反应次序由哪些因素决定？其中哪一个是主要因素？

25. 表征氧化还原平衡的能斯特方程改用电子活度参数表述后，有何应用上的便利？

26. 以表格方式列举 pE 和 pH 两概念类同和相异之点。

27. 天然水体中发生的吸附作用有哪几种类型？各自的吸附机理为何？表征吸附平衡的常用等温线方程有哪两种类型？如何设计实验程序以求得等温线方程的常数值？

## 二、计算题

1. 求每升雨水中  $\text{CO}_2$  的溶解量。设定空气中  $p_{\text{CO}_2}=33.4\text{Pa}$ 。

2. 已知标准条件（298K、 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ ）下氧气在纯水中的溶解度为 8.24mg/L，求 15 时的溶解度为多少？已知氧气在水中溶解热  $H=12\text{kJ/mol}$ 。

3. 温度为 25 近中性水中含硫总浓度  $C_T=2\mu\text{g/L}$ （以  $\text{H}_2\text{S}$  形态计），求水面上方空气中  $\text{H}_2\text{S}$  的分压。

4. 在容积为  $50\text{m}^3$ 、25 的密闭房间内，有一个盛有 1L 且浓度为 1mg/L DDT 的敞口容器，求达到平衡时房间内 DDT 浓度为多少？已知 25 时 DDT 在水-气两相间的分配系数  $K_D=6.2 \times 10^2$ 。

5. 在多大 pH 值下，在 25 的 HCN 水溶液中（1）HCN 形态占总氰浓度的 90%；（2） $\text{CN}^-$  形态占总氰浓度的 90%？

6. 有一份刚配制好的 25、 $10^{-3}\text{mol/L}$  的 NaClO 的水溶液，其 pH 值是多少？HClO 和  $\text{ClO}^-$  形态的浓度各是多少？

7. 计算 25、pH=8.0 的  $\text{H}_2\text{SO}_3$  水溶液中， $\text{SO}_3^{2-}$  在  $[\text{S}(\quad)]$  总浓度中所占的浓度分数为多少？

8. 用  $0.02\text{mol/L}$  HCl 滴定 100mL 水样以测定其碱度。酚酞指示剂变色时，耗用了 3.00mL HCl，再滴定至甲基橙指示剂变色时，又用去 12.00mL HCl，求酚酞碱度、总碱度、碳酸盐碱度和重碳酸盐碱度的值（以  $\text{mg}[\text{CaCO}_3]/\text{L}$  计值）。

9. 对某天然水样分析结果为 pH=7.4， $t=15$ ， $[\text{HCO}_3^-]=213\text{mg/L}$ ，求该水样的总酸度和总碱度（以  $\text{mol}[\text{CaCO}_3]/\text{L}$  作单位）。

10. 总碱度  $[\text{Alk}]=2.00 \times 10^{-3}\text{mol}[\text{H}^+]/\text{L}$  的 25 水样，其 pH=7.00，试计算水样中  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$  和  $[\text{CO}_3^{2-}]$  浓度值。

11. 某温度为 25 的天然水，总碱度  $[\text{Alk}]=1.00 \times 10^{-3}\text{mol}[\text{H}^+]/\text{L}$ ，pH=7.0，其表层经光合反应（ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{OH}^- + \text{O}_2$ ）后，pH 值增至 10.00，求此过程前后水中总无机碳浓度的变化及产生生物量为多少？

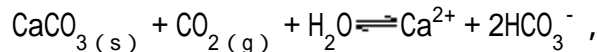
12. 在 25 的纯水中加入纯  $\text{CaCO}_3$  试剂, 直至溶液饱和, 过滤得溶液再蒸发去除 1.0L 水, 析出 6.9mg $\text{CaCO}_3$ 。由此结果求  $\text{CaCO}_3$  的溶度积  $K_{sp}$  值。

13. 硬水中加入过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 至沉淀出  $\text{CaCO}_3$ , 达到平衡后溶液中  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.01\text{mol/L}$ , 求  $\text{CaCO}_3$  在此溶液中的溶解度为多少?

14. 海水中含 1300mg/L $\text{Mg}^{2+}$ 。1L 海水与 1L 浓度为 0.020mol/L 的 NaOH 溶液混和会出现  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀吗?

15. 计算为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  所饱和的水溶液的 pH 值。

16. 假定天然水和大气、沉积物三相间有关组分按下式达到平衡:



求  $t=25$  和  $I=0$  的水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和 pH 值(大气中  $\text{CO}_2$  浓度假定为  $316 \times 10^{-6}(\text{V/V})$ )。

17. 球形粒子直径 0.06mm, 密度 2.5, 20 时水的粘度为  $1.005 \times 10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ , 计算该粒子在水中的沉降速度。

18. 在河水水样中  $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}\text{mol/L}$ ,  $[\text{HgCl}_{2(aq)}] = 10^{-8}\text{mol/L}$ , 求水中  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{HgCl}^+$ 、 $\text{HgCl}_2$  和  $\text{HgCl}_3^-$  的浓度各是多少? 已知  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  各级络合物的稳定常数为  $K_1 = 5.6 \times 10^6$ 、 $K_2 = 3 \times 10^6$ 、 $K_3 = 7.1$ 、 $K_4 = 10$ 。

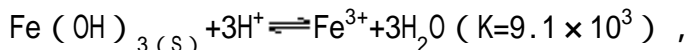
19. 在含  $\text{CaF}_{2(s)}$  的中性水溶液中, 计算  $\text{CaF}^+$  和  $\text{CaOH}^+$  离子对的浓度。已知

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 5 \times 10^{-11}$$

$$K_1 = \frac{[\text{CaF}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]} = 10$$

$$K_2 = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]} = 25$$

20. 在地表水中, 由  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  通过以下反应生成  $\text{Fe}^{3+}$ :



$\text{Fe}^{3+}$  的水合产物进一步水解产生  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  和  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ , 各分步反应的平衡常数分别为  $8.9 \times 10^{-4}$ 、 $5.5 \times 10^{-4}$  和  $1.6 \times 10^3$ , 试写出各水解反应方程并计算  $\text{pH}=7.00$  的天然水体中这些含铁组分的浓度。

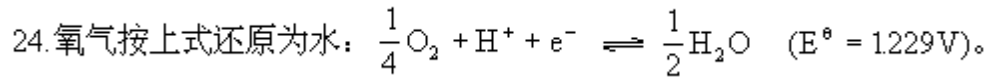
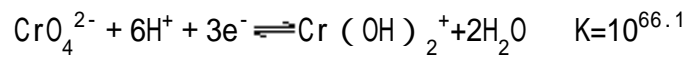
21. 氧化还原反应中若发生一个电子迁移, 问两个半反应间的标准电极电位值差应有多大才能使全反应在标准状态下趋于完全(设定全反应的反应平衡常数  $K > 10^4$  时即可认为反应趋于完全)?

22. 有半反应  $\frac{1}{8}\text{NO}_3^- + \frac{5}{4}\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}\text{NH}_4^+ + \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O}$ , 求其标准电极电位

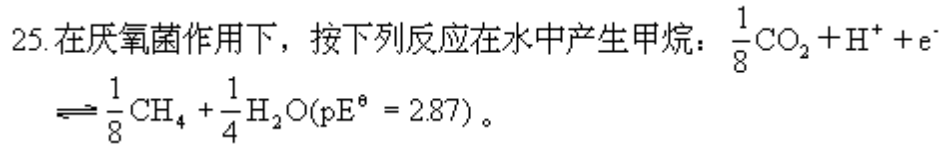
$E^\circ$  值及  $\text{p}E^\circ$  值。

23. 从  $\text{pH}=7.4$  的水样中测得  $[\text{Cr}(\quad)] = 0.5\text{nmol/L}$ ,  $[\text{Cr}(\quad)] = 0.3\text{nmol/L}$ , 求处于平衡状态时的  $\text{p}E$  值和  $\text{p}E$  值。已知铬的两种形

态间转换反应为：



求 pE、pH 和  $p\text{O}_2$  三者间的关系式。



若水的 pH=7.00，又假定  $p\text{CO}_2 = p\text{CH}_4$ ，求水面上氧气分压是多少？

26. 缺氧条件下硝酸根离子可代替氧作为有机物生物降解中的一种电子受体，其半反应为  $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。问在水中必须有多大浓度的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  才能与水中平衡溶解氧 ( $2.6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ) 具有同等的接收电子的能力？

27. 对于含有机物的某天然水样作活性炭吸附试验，每次试验的水样量为 1L，结果如下。试按弗里德里胥方程处理数据并求出方程中的常数值。

活性炭用量(g)	水相平衡浓度(mg/L)	活性炭用量(g)	水相平衡浓度(mg/L)
0.0	3.37	0.100	1.86
0.001	3.27	0.500	1.33
0.010	2.77		

## 5 水体污染物化学（一）

### 5.1 概述

#### 5.1.1 水体污染物的类别和来源

##### 5.1.1.1 水体污染物类别

按污染物性质和形态，可将水体污染物分为化学性、物理性和生物性三大类，这种分类如表 5-1 所示。

表 5—1 水污染物分类

类别	例
化学物质	
有机	油、染料、合成洗涤剂、卤代烃、酚、羧酸、糖类
无机	酸、碱、氯、重金属盐、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、氰化物、硫化物、放射性物质
物理性污染物	
漂浮物	泡沫、浮垢、木片、树叶
悬浮物	粉砂、砂粒、金属细粒、火山灰、橡胶粒、纸浆屑、固体污泥物、细菌尸体
热污染	温排水
生物性污染物	
微生物类	细菌、原生动动物、真菌、藻类、病毒

从环境毒理学的观点出发，又可将化学性的污染物进一步分为三类，即对生物体有害的物质，如氰、酚是急性有毒物质。重金属类都是累积性的慢性有毒物质或致癌物； 污染物本身对生物无毒性，但因其数量或浓度很大，引起各种危害作用。如大量耗氧性碳水化合物进入水体后发生生物降解，同时可将水中氧气耗尽，从而产生厌氧腐败作用。原先是对水体生态系统有益的物质，因数量或浓度太大而变为有害物质。如氮、磷、碳、钾、维生素等营养物质在水体中过于富足，加上水温、日照等条件适宜时，就会造成水体富营养化，从而对水中生态系统产生不良影响。

水体污染物大体来源于三个方面：

- （1）由自然过程（例如大气降落物、岩石风化、有机物自然降解等）产生；
- （2）由工农业生产等经济活动产生的废水；
- （3）生活污水和城市污水。

##### 5.1.1.2 工业废水污染源

于 1988 年 4 月完成的全国首次工业污染源调查结果指出，由国内 40 多个工业行业中 16.8 万家工矿企业所产生的工业废水年排放总量为 291.8 亿吨，其中仅有 28.8% 是经过处理后排放的；工业废水中所含污染物的年排放总量为 2125.9 万吨。这表明我国由工业废水造成的水体污染问题还是相当严重。加之近几年来由于人口和经济快速增长，引起生活用水和工业用水量剧增，且灾难性气候变化时有发生，使水资源匮乏成为不容等闲视之的现实。废水治理已成为各行业不可避免的重要课题。

各种工业企业在生产过程中排出的生产废水、生产污水、生产废液等统

称为工业废水。其特点是数量大、组成复杂多变。其中所含污染物包括生产废料、残渣以及部分原料、产品、半成品、副产品等。由于行业众多，废水组成复杂，所以对工业废水污染源作明确分类是很困难的。表 5 - 2 系按废水中所含污染物种类列举了与其相应的各种污染源。

表 5 — 2 工业废水污染源

污染物	污染源	污染物	污染源
游离氯	造纸、织物漂洗业	镉	电镀、电池生产
氨	化工厂、煤气和焦炭生产	锌	电镀、人造丝生产、橡胶生产
氟化物	烟道气洗涤水、玻璃刻蚀业、原子能工业	铜	冶金、电镀、人造丝生产
硫化物	织物染色、制革、煤气厂、人造丝生产	砷	矿石处理、制革、涂料、染料、药品、玻璃等生产
氰化物	煤气厂、电镀业、贵金属冶炼、金属清洗业	糖类	甜菜加工、酿酒、食品加工制罐厂
亚硫酸盐	纸浆厂、人造丝生产	淀粉	淀粉生产、食品加工、织造厂
酸类	化工厂、矿山排水、金属清洗、酒类酿造、织物生产、电池生产	油脂	毛条厂、织造厂、石油加工、机械厂
碱类	造纸厂、化学纤维、制碱、制革、炼油等工业	酚	煤气和焦炭生产、焦油蒸馏、制革、织造厂、合成树脂生产、色素生产
铬	电镀、制革业	甲醛	合成树脂生产、制药
铅	铅矿矿区排水、电池生产、颜料业	放射性物质	原子能工业、同位素生产和应用单位
镍	电镀、电池生产		

### 5.1.1.3 城市污水污染源

城市污水是指排入城市污水管网的各种污水的总合，有生活污水，也有一定的各种工业废水、还有地面降水并夹杂各种垃圾、废物、污泥等，是一种成分极为复杂的混合液体。一般城市污水中含杂量约 0.05%。城市污水的受污染程度通常用固体含量和 BOD 参数表征。

由城市污水的发生、汇集、处理、排出等环节所组成的系统如图 5-1 所示。

生活污水是城市污水的重要组成部分，是人们日常生活中产生的各种污水的混合液，其中包括厨房、洗涤室、浴室等排出的炊事、洗涤污水和厕所排出的粪便污水等。生活污水中杂质组分主要是有机物，包括蛋白质、糖、油脂、尿素、酚、表面活性剂等，且多数呈颗粒物状态存在。生活污水水质参数的大体数值范围列举在表 5-3 之中。

表 5 - 3 生活污水的水质参数

参数	数值范围 ( mg/L )	参数	数值范围 ( mg/L )
BOD <sub>5</sub>	110 ~ 400	总氮 ( TN )	20 ~ 85
COD	250 ~ 1000	总磷 ( TP )	4 ~ 15
有机氮 ( Org-N )	8 ~ 35	总残渣	350 ~ 1200
氨氮 ( Amm-N )	12 ~ 50	SS	100 ~ 350

### 5.1.2 水处理方法

水处理问题有两个方面，一是从天然水体中（河川水、湖沼水、地下水等）获得生活用水、工业用水等而须进行的用水处理，二是为防止工业废水、生活污水等引起环境水体污染而须进行的废水处理。实际上多数天然水体兼作为用水源和废水受纳对象，所以很多基本水处理技术在用水处理和废水处理中是相同的。

根据处理方法的原理，可将水处理技术分为物理法、化学法和生物法。根据被处理对象物质又可分为：悬浮物除去技术，溶解性无机物除去技术，溶解性有机物除去技术和杀菌、杀藻技术等。

按照以上分类法，将具代表性的水处理单元操作归纳在表 5-4 之中。

表 5—4 水处理方法类别和单元操作

方法类别	处理目的			
	去除悬浊物	去除溶解性无机物	去除溶解性有机物	消毒杀菌等
物理法	筛分 自然沉降	电解 电渗析	活性炭吸附 气提	超过滤 紫外线照射
	自然浮上	反渗透		
	过滤	气提		
	超过滤			
化学法	凝聚沉降 凝聚浮上	酸碱中和 离子交换	臭氧氧化 氯气氧化	加氯 加臭氧
		螯合吸附	焚烧	
		氧化还原		
生物法	活性污泥 生物滤池	生物硝化/脱氮	活性污泥 生物滤池	
	接触氧化		接触氧化	
	生物转盘		生物转盘	
	厌氧消化		厌氧消化	

表 5-4 列出的各种方法中比较常用的有：

**重力沉降和自然浮上法** 不施用药剂条件下，悬浮液中粒子依靠自重而沉降或依靠自身较小密度而浮上的方法。

**凝聚沉降和凝聚浮上法** 通过施用药剂（絮凝剂、浮选剂）使悬浮粒子发生沉降或浮上的方法，应用这种方法主要能除去废水中细微颗粒物和胶体物质。

**过滤法** 以砂、无烟煤、石榴石、塑料之类粒状物组成填充层，使水流通过，过滤除去悬浮杂质。

**超过滤法和反渗透法** 超过滤法是使水流在加压下流过膜材料，过滤除

去分子量大于 500 的有机物、胶体颗粒或细菌等。对于被截留污染物的分子量不大于水分子量 10 倍时所用的方法，称为反渗透法。

**活性污泥法** 用曝气法使水中好氧微生物类繁殖，形成絮状群体（活性污泥）并吸附、摄取和分解污染物，经增殖后的微生物群用沉淀法分去。

**生物过滤法** 利用碎石或塑料之类作滤料，使其表面形成一层生物膜，以发挥其净化废水的作用。

**厌氧消化法** 又称甲烷发酵法，是利用厌氧菌使废水中有机污染物在厌氧条件下分解的处理方法。

**生物硝化-脱氮法** 以与活性污泥法相同的方法将有机氮化合物氧化到  $\text{NO}_3^-$  形态，随后通过反硝化作用将其还原成氮气。

**电渗析法** 使用离子交换膜，并以电能作驱动力分离水中离子态物质。

**气提法** 用惰性气体或水蒸气吹脱废水中挥发性污染物的方法。

**中和法** 以酸性药剂处理碱性废水，或以碱性药剂处理酸性废水的方法。

**氧化还原法** 施用药剂，通过氧化还原反应使污染物价态发生变化并转化成无害或低害的化学形态，或转化成易从水中分出的物理形态（固态或气体状态）。

**螯合吸附法** 使用螯合型树脂以高度选择性吸附重金属离子的方法。

**活性炭吸附法** 使用活性炭吸附有机物或重金属等的方法。

一般废水或污水的组分复杂多变，只用某一种单元操作往往达不到预期的净化指标。因此在实际水处理中常将几种方法组合起来，典型的组合方式如图 5-2 所示。

在预处理阶段以筛分法分去大粒固体物质，必要时还需作 pH 调节和油水分离等操作，此后的一级处理意在除去悬浮物，二级处理主要对象是可生化性有机物，此后若水中还有残存悬浊物或溶解杂质等可应用各种深度处理方法。

用水处理方法中最常用的组合方案是：重力沉降— 凝聚沉降— 粒状物过滤— 消毒。处理要求较高时，还可加用活性炭吸附法。城市污水处理则多用：筛分— 重力沉降— 活性污泥— 消毒。至于工业类废水处理，应视实际情况而确定各方法的组合方案。



## 5.2 水体中无机酸、碱和盐类污染物

### 5.2.1 来源、危害和治理方法

污染水体中的酸主要来自酸雨、矿山排水和各类工厂特别是化工厂的生产废水。碱主要来源于碱法造纸、化学纤维、制碱、制革以及炼油等工业废水。酸性废水或碱性废水中和处理后可产生盐，而且这两类废水与地表物质相互反应也能生成一般无机盐类，所以酸和碱的污染必然伴随着无机盐类的污染。

酸、碱污染水体后使 pH 值发生变化，由此破坏水体的自然缓冲作用，消灭或抑制细菌和微生物的生长，妨碍水体自净，还可腐蚀金属船体。若水体长期受到污染，将对水体的整个生态系统产生不良影响，并使水的硬度逐渐提高，危及工业用水的水质。

一般说来，对含酸、碱工业废水的治理常用中和法。对酸性废水常用的碱性药剂有：苛性钠、生石灰、纯碱、石灰石、氨、碳酸氢钠和含钙动物贝壳等，在比较这些药剂中和酸的能力时常用碱度因数作指标，所谓碱度因数是以 CaO 为基准而计得给定药剂的中和容量。除碱度因数外，药剂的溶解度也是决定中和能力的一个重要因素。一些碱性药剂的碱度因数列举如下：

药剂	碱度因数 (gCaO/g 药剂)
高钙生石灰 CaO	0.941
熟石灰 Ca(OH) <sub>2</sub>	0.710
苛性钠 NaOH	0.687
纯碱 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.507
高钙石灰石 CaCO <sub>3</sub>	0.489
碳酸氢钠 NaHCO <sub>3</sub>	0.325

以中和法治理碱性工业废水时常用药剂有硫酸、盐酸、二氧化碳等，其中硫酸较便宜，但如废水中含钙时会产生沉淀。

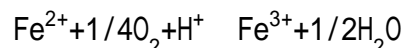
治理酸碱废水的其他方法还有蒸发、浓缩、冷却、结晶等。

### 5.2.2 矿山含酸排水

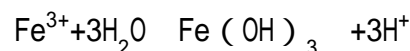
在现用或废弃矿层（特别是煤矿）的排水中含有相当多量的酸、氧化铁和锰、锌、铜、镍、钴等金属离子。这种排水使河流污染、鱼群死灭、饮水供应发生困难，氧化铁的存在又使水体生色，有碍旅游地区景观。矿山排水中的酸由硫化物矿（黄铁矿）受氧化作用而产生，其中发生的反应如下：



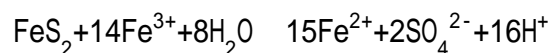
在富氧条件下，溶解性 Fe<sup>2+</sup> 进一步被氧化。



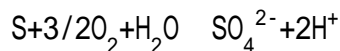
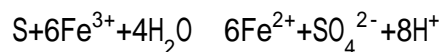
Fe<sup>3+</sup> 可经水解后发生沉淀：



或与 FeS<sub>2</sub> 反应产生更多 Fe<sup>2+</sup>：



硫铁矿中硫的组分也可与  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{O}_2$  进一步反应产生更大的酸度：



由以上反应所示，矿井排水的酸度由  $\text{Fe}^{2+}$  的化学氧化过程控制。但另一方面也还存在着生物因素的控制作用，即  $\text{pH} > 4.5$  时，氧化反应是纯粹化学性的，而  $\text{pH} < 4.5$  时，由铁-氧化类细菌所引起的氧化作用及细菌生态演替起着决定作用。如图 5-3 所示，当中性水流过矿层时，先是由化学氧化产生  $\text{Fe}^{3+}$ ，并引起水酸化；当  $\text{pH}$  值降到 4.5 时生金菌属发生作用，可使水的  $\text{pH}$  值降到 3.5，达到这个  $\text{pH}$  值时，生金菌开始受毒害死亡，代之氧化亚铁硫杆菌，由这类细菌引起的催化氧化反应使水的  $\text{pH}$  值最终能达到 2 左右。

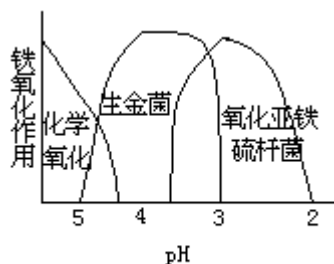


图5-3 铁氧化的生态学演替

为对矿井水的酸化进行控制，可采用包括生态管理在内的以下一些措施：

- (1) 封闭废矿井，或向其中充入惰性的氮气；
- (2) 将流过矿井的地面水旁引到别处；
- (3) 用化学杀菌剂杀灭铁细菌；
- (4) 引进能与铁细菌发生拮抗的其他微生物种群；
- (5) 向水中加入过量的三价铁盐，可抑制生金菌的生长。

### 5.2.3 水体中污染氰化物

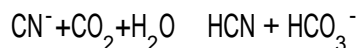
#### 5.2.3.1 水体中氰化物来源和主要性质

氰化物在工业上有广泛用途，水体中氰化物主要来源于工厂排放的含氰废水，例如电镀废水、焦炉和高炉的煤气洗涤冷却水、选矿和矿石冶炼废水、合成纤维工业和某些化工行业废水等。

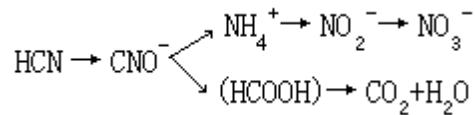
氢氰酸 ( $\text{HCN}$ ) 是一种弱酸，其离解常数为  $7.2 \times 10^{-10}$ 。除了  $\text{HCN}$  外，在水中有最大溶解度的  $\text{NaCN}$  和  $\text{KCN}$  是水中氰污染物的常见形态。水中  $\text{CN}^-$  离子能与许多重金属离子形成络合物，这些络合物的稳定性有很大差别，锌、镉、铅与氰生成络合物最不稳定，铜氰络合物较稳定，银、金、镍、钴与氰生成非常稳定的络合物，由铁和亚铁与氰生成的络合物最为稳定，只在阳光照射下才发生少量分解。

水体对所容纳氰化物有较强自净作用，自净途径可能为：

- (1) 氰化物的挥发 氰化物与酸性物质例如溶于水的  $\text{CO}_2$  作用产生气态  $\text{HCN}$  排向大气。



- (2) 化学氧化和微生物分解水中氰化物可在细菌参与下，首先被溶解于水中的氧气氧化，然后通过细菌的作用继续分解到产生  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{CO}_2$  为止：



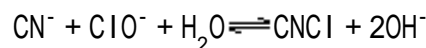
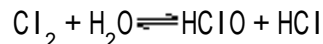
氰化物是剧毒物质，一般人只要一次误服 0.1 克左右氰化钠就会死亡，敏感的人甚至口服 0.06 克就可致死。氰化物在体内抑制细胞色素氧化酶的正常功能，造成组织内部窒息。急性中毒者口中有苦杏仁味、恶心呕吐、头昏耳鸣、全身乏力、呼吸困难并出现痉挛等症状。氰化物对鱼类及水生生物等也具有极大毒性。利用  $\text{CN}^-$  与重金属离子可生成低毒络合物的性能，制成口服解毒剂。如碱性氢氧化亚铁制剂适用于实验室工作人员氰化物中毒之急救。

#### 5.2.3.2 含氰工业废水治理方法

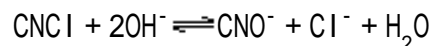
高浓度工业废水中的氰都以络合形态存在，故考虑含氰废水治理时一般应设法（如电解法）先使络合物分解，然后将金属用沉淀法等除去，余下氰化物再用各种方法使之转化为无害的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等形态。对于含氰浓度较低的废水，其中必定含有部分自由态氰（ $\text{CN}^-$ ）且与络合态氰共处平衡状态，在用除  $\text{CN}^-$  法处理过程中，由平衡移动使络合物不断离解，处理过程得以继续进行。

##### 1) 碱性氯化法

碱性氯化法是化学氧化法之一种（另有电解氧化法、臭氧或过氧化氢氧化法以及活性炭催化氧化法等），也是处理含氰工业废水中最常用的方法。该法使用氯气作为处理药剂（也可用次氯酸钠溶液，因使用简便而被一些小厂采用），第一阶段的反应为：

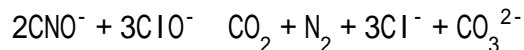


产生高毒性的中间产物  $\text{CNCI}$  在碱性介质中进一步反应：



这一阶段反应生成物  $\text{CNO}^-$  毒性很小且要求不高时，水处理到此即可终止，否则需作第二阶段处理。

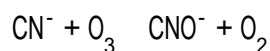
在第二阶段反应过程中， $\text{CNO}^-$  与过量  $\text{ClO}^-$  在具备足够反应时间的条件下，最终转化为  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。反应式为：



第一阶段的反应在高 pH 值下进行较为有利，所以废水在处理前先要用苛性钠将 pH 值调至 10.5~11，反应时间约 30 分钟至 2 小时。第二阶段的反应，则在略低的 pH 值下更有利，所以在反应进行前先用硫酸调 pH 值至 8.0~9.0，反应时间约为 1 小时。应用本方法可使处理残液中含氰浓度降至 0.5mg/L。

##### 2) 臭氧氧化法

臭氧氧化时发生如下反应：



臭氧氧化在碱性介质中进行较快，但碱性越强，臭氧消耗越多，因而采用弱碱性介质并连续调节 pH 值可使臭氧耗量降低。

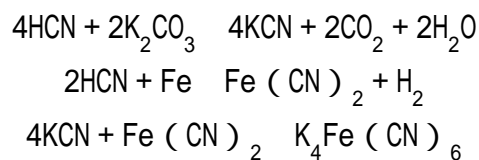
臭氧氧化不产生污泥，无二次污染，能增加水中溶解氧和杀死病毒或细菌，从多方面达到改善水质的目的，但该方法操作费用较高。

### 3) 综合回收法

综合回收法适合于高浓度含氰废水处理。

利用含氰废水在酸性条件下容易挥发出氢氰酸的特点，可对废水直接用水蒸气蒸馏，回收得到稀氢氰酸。

利用氢氰酸与铁屑和  $K_2CO_3$  溶液反应生成黄血盐的原理，可以处理和回收废水中所含的氰。反应式为：



除上述三类方法外，近来还采用了生化处理法，该法的常用构筑物形式有塔式生物滤池、生物转盘、表面加速曝气池等，中间规模试验的结果表明，应用本法氰去除率可达 95%。

#### 5.2.3.3 水样中氰化物的分析方法

氰化物在水体中存在的形态是多样的。有简单的盐类，如钠、钾、铵的氰化物等，溶解度很大，毒性很强；也有复盐或铜、锌、铁、钴等络合物，它们的物理化学性质和毒性也各不相同。一般称前者为“游离氰”，而所谓“总氰化物”是指除前者外还包括在测定条件下可产生  $CN^-$  的复盐和络合物的总和。

测定浓度在 1mg/L 以上时，用容量法为适宜，浓度低于 1mg/L 时，可采用比色法。

不管是容量法还是比色法，在测定前还需要将水样预先蒸馏，使氰化物以 HCN 形态蒸出，再经碱液吸收后，以待测定。水样中不同形态氰被蒸出的能力各异，所以不同蒸馏条件也将产生不同的最终分析结果。

水样中大多数形态的氰化物还是易被破坏的，所以采样后应尽早分析，否则应向水样加 NaOH 溶液，使 pH 值提高到 11 以上并保存于阴凉处。

#### 1) 硝酸银容量法

在碱性溶液中，以试银灵(对二甲胺基亚苄基绕单宁)作指示剂，用  $AgNO_3$  滴定，形成  $Ag(CN)_2^-$  络合物，到达终点时，多余的银即与指示剂生成橙红色络合物，终点比较鲜明。

#### 2) 异烟酸-吡唑啉酮比色法

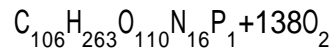
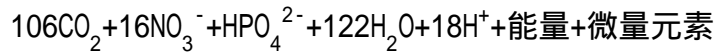
在中性条件下，水样中的氰离子先与氰胺 T 反应生成氯化氰，再与异烟酸作用，并经水解生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮进行缩合反应而生成蓝色染料。可应用 638nm 波长光进行比色测定。

## 5.3 水体中富营养污染物

### 5.3.1 水体富营养化问题

在湖泊、水库、河口、港湾等水流较缓的区域，最容易发生富营养化问题。这是一种由磷和氮的化合物过多排入水体后引起的二次污染现象。主要表现为水体中藻类大量繁殖，严重影响了水质。

在适宜的光照、温度、pH值和具备充分营养物质的条件下，天然水体中藻类进行光合作用，合成本身的原生质，其总反应式可写为



(藻类原生质)

从反应式可以看出，在藻类繁殖所需要的各种成分中，成为控制性因素的是磷和氮，所以藻类繁殖的程度主要决定于水体中这两种成分的含量，并且已经知道能为藻类吸收的是无机形态的含磷、氮的营养物。

藻类本身使水道阻塞，鱼类生存空间缩小，使水体生色，透明度降低，其分泌物又能引起水臭、水味，在给水处理中造成各种困难。更重要的是富营养化还可能破坏水体中生态系统原有的平衡。藻类繁生将使有机物生产速度远远超过有机物消耗速度，从而使水体中有机物积蓄，其后果是：促进细菌类微生物繁殖，一系列异养生物的食物链都会有所发展，使水体耗氧量大大增加；生长在光照所不及的水层深处的藻类因呼吸作用也大量耗氧；

沉于水底的死亡藻类在厌氧分解过程中促使大量厌氧菌繁殖；富氮的水体开始使硝化细菌繁殖，在缺氧状态下又会转向反硝化过程。综合上述作用，富营养发生后，将先引起水底有机物消耗速度超过其生长速度，处于腐化污染状态，并逐渐向上层扩展，在严重时可使一部分水体区域完全变为腐化区。这样，由富营养而引起有机体大量生长的结果，倒过来又走向其反面，藻类、植物及水生物、鱼类趋于衰亡以至绝迹。这些现象可能周期性地交替出现，一些湖泊、水库的沉积就是由此造成的。

### 5.3.2 水体中的藻类

藻类作为富营养化污染的主体，可分为四种类别，它们是：蓝绿藻类、绿藻类、硅藻类、有色鞭毛虫类。

蓝绿藻类呈蓝绿颜色，故得其名。一般在早秋季节，容易大量萌生，并以水体中有机物富集、硅藻类繁生等现象作为其产生的先兆。蓝绿藻体内含有气体乃至油珠，所以能飘浮在水面，并在水和大气界面间形成“毯子”状隔绝体。这种藻类体上不附有鞭毛，所以游动能力较差。当水体处于富营养化状态时，水面上原先占优势的硅藻逐渐消失而转为以蓝绿藻为主体的情势。蓝绿藻类含胶质外膜，不适于作鱼类食料，甚至还可能含有一定毒性。

绿藻类一般在盛夏季节容易大量萌生，这些藻类细胞中含有叶绿素，所以外观呈现绿色。由于同样原因，它们同蓝绿藻一样，常飘浮在水面上；这种藻类体上附有鞭毛，所以有一定的游动能力。

硅藻类是单细胞藻类，体上不长有鞭毛。一般在较冷季节容易繁生，也能在水下越冬生长。它们一般生长在水面处，但在水体的任何深度，甚至在水底都能发现它们的存在。硅藻还能依附在水生植物的茎叶表面，使这些植物外观呈现浅棕色。在另外一些情况下，还能与别的藻类混杂一起。在水底

岩石或岩屑表面常有一层又粘又滑的附着层，这也是附生在其上的硅藻。

有色鞭毛虫类是因具有发达的鞭毛而得名，它除了具有通过光合作用合成原生质的藻类的固有其本领外，还具有原生动物的游动本领。这种藻类的繁生季节一般在春天（可因水域而异），可在任何深度的水体内活动，但多数生长在水面之下。

### 5.3.3 水体中的营养物质

对水体中藻类来说，营养物质指的是那些促进其生长或修复其组织的能源性物质，按原生质的合成反应式可见，关键性的营养物质是磷和氮的无机化合物。此外，微量的营养物质是指那些镁、锌、钼、钒、硼、氯、钴等元素的化合物。人们只是对水体中的氮、磷营养物质作了较长期的集中的深入研究，除了它们在富营养化问题方面起着关键作用这一原因外，还因为在农业生产中长期使用肥料，在近代生活中大量应用合成洗涤剂，其主要成分都是氮和磷的化合物。此外，以微量营养物质为研究对象时，其分析、测定、研究等方面还存在着许多困难，这也是原因之一。

水体中氮、磷营养物质的最主要来源有：雨水。众多统计资料表明，雨水中的硝酸盐氮含量在 0.16 ~ 1.06mg/L 间；氨氮含量在 0.04 ~ 1.70mg/L 间；磷含量在 0.10mg/L 至不可检测的范围间。由此可见，大面积湖体或水库中，从雨水接纳氮营养物质的数量还是相当大的。农业排水。首先是由于天然固氮作用和农用氮、磷肥的使用，使在土壤中累积了相当数量营养物质，它们可随农田排水流入邻近的水体。当庄稼生长期很短而没有充分吸取农田中的肥料或农田有很大坡度时，这种流失就更为严重。含氮肥料进入土壤后，部分转化为硝酸形态，随后又可可将土壤中所含有的一些微量营养元素溶出而进入水体。此外，饲养家畜过程所产生的废物中也含有相当高浓度和相当数量的营养物质，有可能通过排水进入邻近水体。城市污水。其中所含磷的主要来源是粪便、食品污物和合成洗涤剂。尤其是合成洗涤剂，在一些高度消费的城市里，污水中 50% ~ 70% 的总磷来自于此。在污水处理厂，污水中很大部分的磷通过金属磷酸盐（如磷酸钙）沉淀而被除去。城市污水中所含氮的主要来源是粪便和食品污物，在污水处理厂，通过厌氧处理污泥的方法，可除去污水中 20% ~ 50% 的氮。在水处理厂中未能除去的污水中的氮和磷就随排水流入近旁的接纳水体。此外，在污水处理过程中就已用到了许多种的含氮、磷的化学药剂，例如氯胺、有机聚电解质、无机絮凝助剂、磷酸三钠、多聚磷酸钠等，它们也可能进入接纳水体。其他来源。包括城镇和乡村的径流、工业废水、地下水等。

### 5.3.4 湖水的营养化程度

在湖泊水体中，凡生产者、还原者、消费者达到生态平衡者是属调和型的湖泊，这种类型的湖泊又可依据湖水营养化程度大小分为贫营养化湖、低营养化湖、中营养化湖和富营养化湖。在另一种所谓非调和型的湖泊中，不存在能生产有机物质的生产者。非调和型湖泊又可分为腐植质营养湖和酸性湖两类，前者湖水呈弱酸性，水质褐色透明，含大量难分解腐植质；后者是由于火山活动及酸雨等影响，使湖水呈较强酸性，因而导致水中大部分生物死亡或外逃。

调和型湖泊的营养化程度可用总磷含量、总氮含量、叶绿素 a 含量和透明度等指标来度量。具体数值见表 5-5。

表 5-5 湖水的营养化程度

程度	总磷 (mg/m <sup>3</sup> )	总氮 (mg/m <sup>3</sup> )	叶绿素 a (mg/m <sup>3</sup> )	透明度 (m)
贫	< 15	< 400	< 3	> 4.0
低	15 ~ 25	400 ~ 600	3 ~ 7	2.5 ~ 4.0
中	25 ~ 100	600 ~ 1500	7 ~ 40	1.0 ~ 2.5
富	> 100	> 1500	> 40	< 1.0

总磷含量指的是水体中正磷酸盐、聚合磷酸盐、可水解磷酸盐及有机磷的总浓度。其数值可用标准分析法予以测定，即用氧化剂加热消解水样后，再用钼蓝比色法测其含量。总氮含量指的是水体中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮及有机氮的总和。它们的数值可用各自的标准分析法予以测定，然后相加即为其总和。叶绿素的含量实际上就是水体中绿色物质含量，可将经过滤后的水样残留物，用丙酮萃取其中绿色色素，然后在 665nm 波长处测定吸光度的方法定量之。表 5-4 中所列透明度指标是用白瓷盘法测得的，即将一定大小白色瓷盘 (d=30cm) 沉入水下至水面上人目恰不能看到时的深度。

### 5.3.5 对氨氮废水和含磷酸盐废水的治理

对水体富营养化防治的各种方法可归纳如表 5-6。含氨氮或磷酸盐的废水都是造成水体富营养化的主要污染物，其治理方法简要介绍如下。

#### 5.3.5.1 氨氮废水的治理方法

这类废水主要来自煤气制造、焦炭生产、有机化学合成工业、洗毛工业、纺织工业等。在一般水域中则主要来自生活污水，其中大部分含氮有机污染物在微生物作用下，均可分解生成氨氮。在水中所含多种含氮化合物中，氨氮是藻类择先摄取的含氮营养物，由此引起水体富营养问题。NH<sub>3</sub> 又会阻碍氧在鱼鳃中传递，对鱼类是一种毒性物质。此外，在用氯气消毒含氨的原水时会生成氯胺产物，白白消耗自由氯，减弱消毒效力。

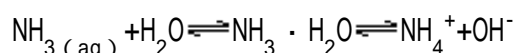
表 5-6 防治水体富营养化的各种方法

防止方法	治理方法
对废水作深度处理除去 N、P	使用化学药剂或引入病毒杀藻
排水改道引流 (如引作灌溉水)	打捞藻类
改变水体的水文参数 (流速、含水量、温度等)	人工曝气
不用含磷洗涤剂	疏浚底泥
	引水 (不含营养物) 稀释

常用的废水治理法有如下几种，即气提法、生物脱氮法、土壤渗滤法、转效点氯化法和离子交换法等。

#### 1) 气提法

氨在水中存在着如下溶解平衡关系

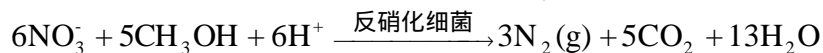


在提高废水 pH 至 10.0 的条件下，氨氮主要以 NH<sub>3</sub> 形态存在并可用空气将其从水中吹出。该过程一般在塔内进行，工艺简单，操作方便，氨氮去除率最高可达 80% ~ 98%，缺点是为调节 pH 加入的消石灰可能与通入空气中所含 CO<sub>2</sub> 反应而结垢。此外，在寒冷地区操作时吹脱效率很低。再者，逸出的氨气有臭味会引起空气污染。

#### 2) 生物脱氮法

该法由生物硝化和生物脱氮过程组成。硝化过程中，游离的氨在亚硝酸

菌和硝酸菌作用下被氧化为  $\text{NO}_3^-$  形态；脱氮过程中，脱氮菌在缺氧条件下进行反硝化作用使  $\text{NO}_3^-$  形态转为气态  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ ，从水中逸散到大气。在实际操作中一般需加入甲醇作为细菌生长所需的碳源，反应如下：



用这种方法，水中氨氮去除率可达 80% ~ 90%，主要优点是水处理后不产生二次污染物，且可同时除去有机氮和无机氮。缺点是反应时间长，对温度敏感，且产生污泥。

### 3) 其他方法

土壤渗滤法是将废水自上而下流经土层，使其中氨氮通过物理吸附和生物作用得以除去的方法。转效点氯化法是利用具有强氧化性的氯气将水中氨氧化成氮逸出的方法。离子交换法常用经改性后的天然沸石装柱，通过交换吸附以除去废水中的氨氮。这些方法都各有其优缺点，大多因缺点较多目前还未推广使用。

#### 5.3.5.2 磷酸盐废水的治理方法

在磷矿石（磷酸钙）熔融，磷矿石与硫酸反应，红磷用浓硝酸氧化，五氧化二磷与水作用等过程中都产生含磷酸盐废水。

##### 1) 混凝法

可使用的混凝剂有消石灰、明矾、铁盐或聚电解质等，当用消石灰调节废水 pH 值达到 10 ~ 11 以上时，对磷去除率可达 90% 以上。增加消石灰投量，可提高去除率。沉淀物为碱式磷灰石  $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$  形式。

##### 2) 其他处理法

尚有活性污泥法、活性氧化铝吸附法和反渗透法等。这些方法在工艺上还不够成熟。少见有工业生产的规模。



## 5.4 水体中重金属污染物——汞

对什么是重金属，目前尚没有严格的统一定义，在环境污染方面所说的重金属主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重元素。至于对具有一定毒性且环境中广为分布的如锌、铜、钴、镍、锡、铝等金属及它们化合物的环境行为研究，也应归入环境化学内容，但因限于篇幅，下面仅对汞、镉、铅三种重金属元素的环境化学分别予以阐述。

### 5.4.1 汞及其化合物的基本性质

汞的元素丰度在地壳中占第 63 位 ( $80 \mu\text{g}/\text{kg}$ )，在海洋中居第 40 位 ( $0.15 \mu\text{g}/\text{L}$ )，所以汞在各圈层中的储量及在各圈层间迁移通量都较小。汞在周期表中与锌、镉两元素同处 B 族。汞的化学性质、地球化学性质与镉比较相近，但与锌比却有较大差异。在与同族元素比较中，汞的特异性表现在：氧化还原电位较高，易呈金属状态；汞及其化合物具有较大挥发性。汞蒸气压随温度变化的数据如表 5-7 所示；各种无机汞化合物挥发性强弱次序为： $\text{Hg} > \text{Hg}_2\text{Cl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{HgS} > \text{HgO}$ ；烷基汞化合物的饱和蒸气浓度为： $\text{CH}_3\text{HgCl}$  ( $94\text{mg}/\text{m}^3$ )、 $\text{CH}_3\text{HgBr}$  ( $94\text{mg}/\text{m}^3$ )、 $\text{CH}_3\text{HgI}$  ( $90\text{mg}/\text{m}^3$ )、 $\text{CH}_3\text{HgOH}$  ( $10\text{mg}/\text{m}^3$ )、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$  ( $8\text{mg}/\text{m}^3$ )、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgI}$  ( $9\text{mg}/\text{m}^3$ )。单质汞是金属元素中唯一在常温下呈液态的金属 ( $m_p = -38.9$ )，具有很大流动性和溶解多种金属而形成汞齐的能力（如钠、钾、金、银、锌、镉、锡、铅等都易与汞生成汞齐）；能以  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  一价形态存在；与相应的锌化物相比，汞化合物具有较强共价性，且由于上述较强挥发性和流动性等因素，使它们在自然环境或生物体间有较大的迁移和分配能力。

表 5-7 汞的蒸气压

温度 ( )	蒸气压 (Pa)	温度 ( )	蒸气压 (Pa)
0	0.025	30	0.371
10	0.065	40	0.810
20	0.160	50	1.689

在 25 温度下，元素汞在纯水中溶解度为  $60 \mu\text{g}/\text{L}$ ，在缺氧水体中约为  $25 \mu\text{g}/\text{L}$ 。水溶性的汞盐有氯化汞、硫酸汞、硝酸汞和氯酸汞等；一些汞化合物的溶解度数据如表 5-8 所示：

表 5-8 一些汞化合物的溶解度

化合物	溶解度 ( $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ )	温度 ( )	溶度积 ( $K_{sp}$ )	温度 ( )
$\text{HgBr}_2$	0.5	20	$8 \times 10^{-20}$	25
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$3.8 \times 10^{-5}$	25	$2.0 \times 10^{-16}$	25

化合物	溶解度 ( $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ )	温度 ( )	溶度积 ( $K_{sp}$ )	温度 ( )
$\text{HgCl}_2$	6.1 ( $\text{g}/100\text{g}$ 溶液)	20	$2.6 \times 10^{-15}$	25
$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$			$7.8 \times 10^{-24}$	18
$\text{Hg}(\text{OH})_2$			$1 \times 10^{-26}$	18
$\text{Hg}_2\text{S}$			$5 \times 10^{-45}$	25
$\text{HgS}$	$1.5 \times 10^{-25}$	18	$4 \times 10^{-53}$	18

Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		4.8 × 10 <sup>-7</sup>	25
---------------------------------	--	------------------------	----

有机汞化合物中,乙基汞 Hg(Et)<sub>2</sub> 和 EtHgCl 不溶于水,乙酸苯基汞 PhHgAc 微溶于水,乙酸汞 HgAc<sub>2</sub> 具有最大溶解度 (0.97mol/L)。

Hg<sup>2+</sup> 易在水体中形成络合物,配位数一般为 2 和 4; Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 形成络合物的倾向比 Hg<sup>2+</sup> 小得多。在一般天然水体中, Hg<sup>2+</sup> 可能与 Cl<sup>-</sup> 形成相当稳定的络合物,在图 5-4 中显示了水体中 Hg 可能呈现的各种化学形态。在含 [Cl<sup>-</sup>] < 10<sup>-5</sup>mol/L 的水溶液中,当 pH = 4 时, Hg<sup>2+</sup> 以水解产物 Hg(OH)<sub>2</sub> 为其主要存在形态;在 [Cl<sup>-</sup>] = 0.01mol/L 的水溶液中,则 Hg(OH)<sub>2</sub> 为主要形态时的 pH > 6。

汞与水体中各种常见无机配位体的络合物稳定常数数据见表 5-9。

表 5-9 Hg<sup>2+</sup> 与无机配位体生成络合物的稳定常数

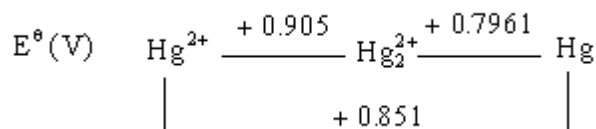
配位体	稳定常数对数值			
	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>
Cl <sup>-</sup>	6.72	6.51	1.00	0.97
NH <sub>3</sub>	8.8	8.7	1.0	0.8
OH <sup>-</sup>	10.3	11.4		

汞还能与各种有机配位体形成稳定的络合物。例如与含硫配位体的半胱氨酸形成极强的共价络合物;与其他氨基酸及含—OH 或—COOH 基的配位体也都能形成相当稳定的络合物。汞离子和甲基汞离子形成各种有机络合物的稳定常数如表 5-10 所示。此外,汞还能与微生物生长介质强烈结合,这表明 Hg<sup>2+</sup> 能进入细菌细胞并生成各种有机络合物。

表 5-10 Hg<sup>2+</sup> 和甲基汞与有机配位体生成络合物的稳定常数

配位体	K 的对数值		配位体	K 的对数值	
	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>		CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
-OH	9.5	10.3	半胱氨酸	15.7	14
组氨酸	8.8	10	白朮	22.0	13

在酸性溶液中汞的电位图如下:



用金属汞或其他还原剂(其 E 值在 0.905V 与 0.851V 之间),可将 Hg ( ) 还原为 Hg ( ), 反应平衡常数较大 (K = 70), 平衡强烈偏向于生成 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 一方;若要反方向的歧化反应得以进行,则必须使 Hg<sup>2+</sup> 变为难溶物或难离解的络合物(如 HgO、HgS、Hg(NH<sub>2</sub>)Cl、Hg(CN)<sub>2</sub> 等),从而减低溶液中 Hg<sup>2+</sup> 的浓度。

汞的 E-pH 图如图 5-5 所示。从中可以看出,在变动的环境条件下,各种无机汞化合物的相对稳定状态。

#### 5.4.2 水体中汞污染物的来源

汞在天然水中的浓度为 0.03 ~ 2.8  $\mu\text{g/L}$ 。水中汞污染物的来源可追溯到含汞矿物的开采、冶炼、各种汞化合物的生产和应用领域(图 5-6)。因此在冶金、化工、化学制药、仪表制造、电气、木材加工、造纸、油漆颜料、纺织、鞣革、炸药等工业的含汞生产废水都可能是环境水体中汞的污染源。表 5-11 列举了一些工业排水中的含汞量,值得注意的是氯碱工业中由水银电极电解工段中排出的水中含有较高浓度的汞。

表 5-11 某些工业排水中含汞水平

排水	溶解性汞 (mg/L)	悬浮颗粒汞 (mg/kg) <sup>1</sup>
造纸厂沉降池	0.00008	10
造纸厂排水	0.002 ~ 0.0034	5.6
肥料制造厂	0.00026 ~ 0.004	32.0
冶炼厂	0.002 ~ 0.004	—
氯碱生产厂	0.080 ~ 2.0	14.0

<sup>1</sup> 每千克残渣中含汞毫克数。

#### 5.4.3 汞在水体中的形态

以化学形态而言,汞的各种形态化合物在包括水体在内的各环境要素中的迁移、转化如图 5-7 所示。进入天然水体汞的主要形态有  $\text{Hg}^0$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})$  (作为杀菌剂使用后散入水中),经过一段时间后,相当部分的汞被富集于底泥和水生生物体上。一般汞在悬浮颗粒物和水体间的分配系数为  $1.34 \times 10^5 \sim 1.88 \times 10^5$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  的生物浓集因子约为 5000,而甲基汞为 4000 ~ 85000。

不论是淡水或是海水,一旦含汞污染物排入水体,汞就与水中大量存在的悬浮颗粒物牢固地结合,结合程度由 pH、盐度、氧化还原电位及颗粒物上有机配位体性质和数量等因素确定。汞与悬浮颗粒物间的相互作用力的大小介于弱的范德华引力和强共价键力之间。二者结合后,生成比重更大的颗粒物而下沉。

进入水体底部的汞,可能进一步被原先淤积在该处的底泥所吸附。其吸附速率主要取决于底泥的物理化学特性,具体的影响因素(依其重要性顺序)是:表面积、有机物含量、阳离子交换容量、粒度大小;影响吸附结合常数的因素是:有机物含量、粒子大小、阳离子交换容量、表面积。对于砂床底质,吸取汞的有效深度不到 1 毫米,且在好氧或厌氧条件下,对汞的吸取速率无大差异。

在河水底泥中的汞常处于含硫化合物的—S—键位上,但它们的结合是不足化学计量的,这可能是由于:键合位置的不均衡分配;汞量不足,不能饱和所有的键位;在键合位置上的汞通过化学或生物过程解吸。

被底泥所吸附的汞,其解吸速率非常缓慢,甚至在切断污染源之后,也还要经过非常长的一段时期,才能使底泥中的汞重返水中。但在某些过程中,如微生物甲基化以及加入无机或有机的络合剂,可能加速汞的解吸。当向水

体中加入氯化钠、氯化钙、氮三乙酸（NTA 是常用洗涤剂组分中的一种表面活性剂，也是一种强的氨羧络合剂）就能起到解吸的作用。HgCl<sub>2</sub> 和 Hg-NTA 的络合物稳定常数很接近（分别为 10<sup>13.23</sup> 和 10<sup>14.60</sup>），所以它们对汞的解吸效果也几乎相等。

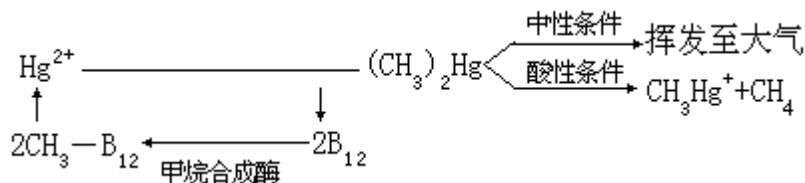
在水体的水层中，相当比例的汞呈有机汞形态。这是因为大多数元素状态汞一入水体即沉入水底，并进一步与底泥中的有机颗粒物结合或在富硫的厌氧条件下反应生成稳定的不溶性 HgS（已如上述）。再则，在天然水体中不乏蛋白质类物质，汞能与这类物质分子上的—SH 基强烈结合而生成相应的汞有机化合物。再一个原因就是水体中的汞很容易发生烷基化反应，从而生成各种烷基汞化合物。水层中汞大体有如下两种有机形态：具有 R—Hg - X 结构的有机汞。在分子中，Hg 的一端通过共价键与有机基团 R（烷基、苯基）相联结，另一端通过电价键与一无机离子 X<sup>-</sup>（卤素、OH<sup>-</sup> 等）相联结。这类化合物的特性是兼具水溶性和脂溶性，所以在水系统中能长期滞留，例如 CH<sub>3</sub>HgCl；分子中的汞是亲脂性的，即具有 R—Hg—R 结构的有机汞。在分子中，Hg 两端通过共价键与两有机基团相联结，例如 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Hg (CH<sub>3</sub>COO)。这一类有机汞化合物是非极性的，几乎不溶于水，但有极大脂溶性和挥发性，在进入水体后，很容易通过气化过程转移到大气中去。

在水体的水层中，占较少比例的无机汞化合物的形态有 Hg<sup>2+</sup>、Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Hg<sup>0</sup> 和 HgOH<sup>+</sup>、HgCl<sup>+</sup>、HgCl<sub>2</sub><sup>0</sup>、HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup>、HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等。形态分布取决于 pH 值、氧化还原电位、作为配位体阴离子的种类和浓度等。

生活在污染水中的鱼，其体内所含的汞几乎都是甲基汞。甲基汞有可能通过各种生物或非生物过程产生，但两种过程的必要条件都是需要有 Hg<sup>2+</sup> 和甲基供体。在水体中存在着腐植质和许多生物过程产物，它们是潜在的甲基化剂。

在酶催化过程（即生物甲基化过程）中，除甲基供给体外，还需要具备一个活性代谢基体及以下三个酶系统之一：甲硫氨酸合成酶；乙酸盐合成酶；甲烷合成酶。非酶催化过程只需要水中存在有甲基供给体。

生物甲基化可在地面水、沉积物、土壤、鱼体肠管粘液等介质中由好氧或厌氧细菌参与下进行，其效率取决于基体的代谢状态及有效汞离子浓度。转化的过程可表示如下：



以上反应过程中所需的 CH<sub>3</sub>—B<sub>12</sub>（甲基钴氨素）在生物体中普遍存在，主要聚集在肝脏等器官之中。由无机汞离子转化为二甲基汞的反应在此是由甲烷发酵菌参与下的酶促反应，但已证明，只要有 CH<sub>3</sub>—B<sub>12</sub> 存在，单纯的非酶化学反应也能按此过程进行。其他有机汞化合物（如苯基汞）也可在水体细菌作用下，先转化为无机汞离子，然后再通过以上过程由无机汞离子转为甲基汞和二甲基汞。

总之，在水系中汞的生物和化学循环是包含许多途径和竞争反应的复杂

过程，起决定作用的因素有水系的物理化学组成、水系中汞的化学形态和性质、各种类型生物群的代谢作用等。

#### 5.4.4 汞及其化合物的毒性

汞的毒性因其化学形态而有很大差别。经口摄入体内的元素汞基本上是无毒的，但通过呼吸道摄入的气态汞是高毒的；单价汞的盐类溶解度很小，基本上也是无毒的，但人体组织和血红细胞能将单价汞氧化为具有高度毒性的二价汞；有机汞化合物是高毒性的，例如 50 年代和 60 年代在日本的水俣市和新瀉市分别出现的水俣病即是由甲基汞中毒引起的神经性疾病。这种疾病是由于工厂（如乙醛生产工厂）废液中甲基汞排入水系，又通过食物链浓集于鱼体内，最后为人经口摄取所致。水俣病在日本曾引起千余人死亡。因甲基汞致人死命的事件还曾在伊拉克、巴基斯坦等国发生过。

汞及其化合物的毒性主要出自于它们对含硫化合物的高度亲和能力，因此在进入生物体后，就会破坏酶和其他蛋白质的功能并影响其重新合成，由此引起各种有害后果（表 5-12）。甲基汞的毒性表现还有其特异之处，进入人体渡过急性期后，可有几周至数月的潜伏期，然后显示脑和神经系统的中毒症状，而且难以痊愈。此外，甲基汞还能通过母体影响胎儿的神经系统，使出生婴儿有智能发育障碍、运动机能受损、流涎等脑性小儿麻痹样症状。

表 5—12 汞化合物中毒症状

无机汞			低级烷基汞
	金属汞	无机离子型汞	
急性中毒	糜烂性支气管炎 肺炎	消化道溃疡 循环性休克 局部肾炎	知觉异常 视野狭窄 运动失调 重听
慢性中毒	食欲不振，体重减少 乏力症 记忆力减退，丧失自信，不眠症 战颤 过敏症 精神障碍		语言障碍 步行障碍 战颤 痉挛 腱反射异常 流涎 发汗 轻度精神障碍

#### 5.4.5 含汞废水治理方法

对含汞废水可能有很多种可供选择的处理方法。这些方法的有效性和经济性取决于汞在废水中的化学形态、初浓度、其他存在组分的性质和含量、处理深度等因素。常用的处理方法有沉淀法、离子交换法、吸附法、混凝法以及将离子态汞还原为元素态后再过滤的方法。其中离子交换法、铁盐或铝盐混凝法和活性炭吸附法都可使废水中含汞量降到小于 0.01mg/L 水平，硫化法沉淀配以混凝法可使废水含汞量达到 0.01 ~ 0.02mg/L 水平，还原法一般只用于少量废水处理，最终流出液中含汞量可达到相当低的水平。

##### 5.4.5.1 沉淀法

沉淀法中以加入硫化物生成 HgS 沉淀为最常用的方法，这种方法还常与

重力沉降、过滤或空气浮上等分离法联用。后续操作只能加速相分离，不能提高除汞效率。在碱性 pH 条件下，对原始含汞浓度相当高的废水，用硫化物沉淀法可获得大于 99.9% 的去除率。但流出液中最低含汞量不能降到 10 ~ 20  $\mu\text{g/L}$  以下。为减少药剂用量，可在接近中性条件下进行沉淀，仍具有较好的效果；也有人提出最佳 pH 值为 8.5。

本方法的缺点是：硫化物用量较难控制，过量的  $\text{S}^{2-}$  能与  $\text{Hg}^{2+}$  生成可溶性络合物；硫化物残渣仍有很大毒性，较难处置。

#### 5.4.5.2 离子交换法

本方法通常是在废水中通入氯气，使元素态 Hg 氧化为离子态。此后加入氯化物，使汞进一步转化为络合阴离子状态，再用阴离子交换树脂除去之。由于氯碱制造工业废水中含相当高浓度的  $\text{Cl}^-$ ，就很适宜用这种方法去除汞污染物。如果废水中含  $\text{Cl}^-$  量不高则应用阳离子交换树脂也是可行的。还有一些带有 -SH 基团的聚巯基苯乙烯类树脂对从废水中除去汞离子有特别强的专一性。

不论采用阳离子交换树脂还是阴离子交换树脂，交换后流出液中无机汞的含量不大可能再低于 1 ~ 5  $\mu\text{g/L}$ 。一般在中性或微酸性介质条件下，采取二级交换可望得到最佳结果。

至于对废水中有机汞污染物的处理，只有乙酸甲基汞的离子交换研究工作进行得较多。所使用的树脂有 Dowex A-1 螯合型树脂、国产大孔巯基树脂等。

#### 5.4.5.3 混凝法

本方法可适用于从废水中除去无机汞，有时还能去除有机汞。常用的混凝剂有明矾、铁盐和石灰等。某些中间试验工厂的研究结果表明，铁盐对去除废水中所含的无机汞有较好效果；对于甲基汞来说，铝盐和铁盐都不显效。混凝剂最大剂量为 100 ~ 150  $\text{mg/L}$ ，继续提高剂量时，无助于除汞效率的提高。

#### 5.4.5.4 吸附法

最常用吸附剂是活性炭。其有效性取决于废水中汞的初始形态和浓度、吸附剂用量、处理时间等。增大用量和增长时间有利于提高对有机汞和无机汞的去除效率。一般有机汞的去除率优于无机汞。某些浓度颇高的含汞废水经活性炭吸附处理后，去除率可达 85% ~ 99%，但对含汞浓度较低的废水，虽则处理后流出液中含汞水平已相当低，但去除百分数却很小。

除了以活性炭作吸附剂外，近来还常用一些具有强螯合能力的天然高分子化合物来吸附处理含汞废水，如用腐植酸含量高的风化烟煤和造纸废液制成的吸附剂；又如用甲壳素（是甲壳类动物外壳中提取加工得到的聚氨基葡萄糖），经再加工制得的名为 Chitosan 的高分子化合物，也可作为含汞废水处理的吸附剂。

#### 5.4.5.5 还原法

呈离子状态的无机汞化合物可通过还原的方法，将其转为金属汞形态，然后再用过滤或其他固液分离的方法予以分去。可采用的还原剂有 Al、Zn、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$  等。本方法的主要优点是最终可将汞予以回收，但当废水含汞初浓度小于 100  $\mu\text{g/L}$  时，就不能有效地使用本法。

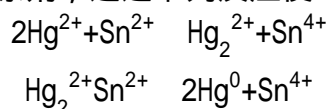
#### 5.4.6 水样中汞的分析方法

在一般正常的天然水样中，含汞浓度都很低，经常涉及到痕量分析所必要的一些特殊要求。例如对采样容器的要求、对样品保存及样品前处理的要求等。

对水样中汞的常用分析法有冷原子吸收分光光度法、双硫脲光度法等。有条件的实验室还可采用非分散原子荧光法、活化分析法等。此外，对有机汞进行分析的有气相色谱法等。

#### 5.4.6.1 冷原子吸收分光光度法

本方法灵敏度高，是目前最常用的汞分析方法。采用还原气化法使汞原子化，即以氯化亚锡作还原剂，通过下列反应使  $\text{Hg}^{2+}$  转化为  $\text{Hg}^0$ ：



反应完成后，用氮气通入反应器，将原子状态汞从中引出并导至测汞仪中，在 253.7nm 波长处进行测定。方法的检测限为  $1 \times 10^{-4} \text{mg/L}$ 。

#### 5.4.6.2 双硫脲光度法

双硫脲与  $\text{Hg}^{2+}$  能形成橙色螯合物，经萃取进入有机相后，再作分光光度测定。即水样用双硫脲-氯仿萃取后以碱溶液反复多次洗涤有机相，除去其中未反应而过剩的二硫脲。经洗涤后的有机相以  $\text{CHCl}_3$  为空白，于 485nm 处测定吸光度。这种方法的灵敏度比冷原子吸收分光光度法差。

#### 5.4.6.3 烷基汞化合物的分析测定（气相色谱法）

水样用 HCl 调到 2mol/L 酸度后，以苯作溶剂进行萃取，然后用 1% 半胱氨酸反萃取，再用苯萃取一次。在气相色谱仪中，用丁二酸二甘醇浸渍已经硅烷化处理过的 ChromosorbW 担体，并用它装填色谱柱；以氮气或氦气为载气、电子俘获检测器进行定量测定。根据所得谱图上的峰的面积或峰高，对照以氯化甲基汞或氯化乙基汞水溶液制作的标准曲线，求得水样中有机汞的含量。类似的方法对有机汞中毒者头发样品的定量测定也很有效。本方法检测限为  $0.5 \mu\text{g/L}$ 。

## 5.5 水体中重金属污染物——镉

### 5.5.1 镉及其化合物的基本性质

镉的元素丰度在地壳中占第 64 位(0.2mg/kg)，在海洋中居第 22 位(11 μg/L)。地球上的镉属于分散元素，其在各圈层中的储量及在各圈层间迁移通量都较小。

镉是银白色有光泽的金属，质地柔软，抗腐蚀、耐磨，稍经加热即易挥发，其蒸气可与空气中氧结合，生成氧化镉。一旦形成氧化镉保护层，其内层就不再被氧化。

镉在周期表中与锌、汞共处第 Ⅱ 副族，具有  $4d^{10}5s^2$  电子层结构，氧化数为+2 和+1，通常以  $Cd^{2+}$  为稳定。 $Cd^+$  有  $CdCl$ 、 $CdOH$  等少数几种化合物。

金属镉易溶于稀硝酸，在热盐酸中渐渐溶解，在稀或冷的硫酸中不溶解，但溶于浓热硫酸。镉不如锌那样因显二性而能溶于碱水溶液，但可溶于  $NH_4NO_3$  溶液。

难溶镉化合物的溶解度数据如表 5-13 所示。挥发性化合物有  $Cd(CH_3)_2$  等。

表 5-13 难溶镉化合物的溶解度

化合物	溶解度(g/100gH <sub>2</sub> O)	温度( )	溶度积( $K_{sp}$ )	温度( )
$CdCO_3$			$3.5 \times 10^{-12}$	25
$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	$2.0 \times 10^{-3}$	18	$1.53 \times 10^{-8}$	18
$Cd(IO_3)_2$			$2.3 \times 10^{-8}$	25
$Cd(OH)_2$	$2.6 \times 10^{-4}$	25	$6.5 \times 10^{-14}$	25
$CdS$	$8.6 \times 10^{-14}$	18	$3.6 \times 10^{-29}$	18

在没有任何阴离子配位体(如  $PO_4^{3-}$ 、 $S^{2-}$ )存在下，当 pH=8 时，水体中 Cd 仍全部呈 (+2) 价离子态，在 pH=9 时开始水解，形成  $Cd(OH)^+$ ，在一般环境水体的 pH 范围内，不存在多羟基配位的镉水解产物。

镉及其化合物的化学性质近于锌而异于汞，与邻近的过渡金属元素相比， $Cd^{2+}$  属于较软的酸，在水溶液中与  $NH_4^+$ 、 $CN^-$ 、 $Cl^-$  等能生成络合离子。在 pH=8.5 及不同  $[Cl^-]$  浓度下，镉在水溶液中所呈的化学形态如图 5-8 所示。镉还易与许多含软配位原子(S、Se、N)的有机化合物组成中等稳定的络合物，特别能与含—SH 基的氨基酸类配位体强烈螯合。因此镉类化合物具有较大脂溶性、生物富集性和毒性，并能在动植物和水生生物体内蓄积。

### 5.5.2 水体中镉污染物来源

在自然环境与人为系统中镉的分布、浓度及循环模式如图 5-9 所示。

未污染河水和污染河水的镉浓度分别小于 0.001mg/L 和在 0.002 ~ 0.2mg/L 范围，海水中镉浓度平均约 0.11 μg/L，海洋沉积物中一般为 0.12 ~ 0.98mg/kg，而锰结核中为 5.1 ~ 8.4mg/kg。



水体中镉污染物来源可追溯到含镉矿物开采冶炼、各种镉化合物的生产和应用领域。

镉及其各种化合物应用广泛，归纳起来大致有以下几个方面：电镀工业；颜料工业；作塑料稳定剂；电池和电子器件；合金。如图 5-10 所示各应用领域都可能存在着镉污染源。

早先在日本发生的骨痛病源于矿山含镉废水对水体的污染。20 年代起，在日本北部富山县镉锌矿采掘过程中，产生浮选废渣，内含 1.5% 锌，其中约 1/200 是微粒状镉，通过河川水从山区运载到下流平地，流动缓慢、发生沉积而污染水田。早期污染使田中水稻不能结实，游入水田中的幼鲤鱼入泥而死；后来水体中的镉通过稻米进入人体，引起历年累计死亡 100 多人的重大公害事件。

锌、镉金属冶炼中的排出废水是另一重大水体污染源，废水中主要含有  $\text{CdSO}_4$ 。镉冶炼及废物产生过程如图 5-11 所示。在该过程中以干法炼锌工程的中间产物烟灰作原料，经硫酸溶解后除去料液中铁、铅、锌、铜等，随后用锌板或锌粉将镉置换析出，析出的海绵状镉再溶解并进一步净化后，作电解精炼。从水洗工段排出废水中的镉来源于沾在电解极板上的电解液以及管路、法兰、泵中泄漏出来的料液等。

### 5.5.3 镉在水体中的形态

海水中镉以  $\text{CdCl}^+$  和  $\text{CdCl}_2$  为其主要形态（合计占总量的 92%），河水中的主要形态为  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{CdCO}_3$  及稳定性很小的络合态镉。在 pH 值较高的水体中，镉能以被颗粒物吸附的形态存在。例如水体中所含土壤微粒、氧化物和氢氧化物胶体颗粒物以及腐植酸等都对水体中的镉化合物有强烈吸附作用。图 5-12 显示出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  微粒对镉的吸附情况，由图可以看出，当水体 pH 值降到一定范围时，呈负吸附状态，即此时原先含于氧化物中的镉被解吸而重新溶解。

水体中有机腐植质对镉的吸附作用随 pH 增大而加强（图 5-13）。腐植酸对镉的吸附能力与含羧基的合成吸附剂的吸附能力相近。

镉在水体中状态分布也受水环境氧化还原电位影响，随水体氧化性增强，吸附在沉积物表面的镉化物会逐渐解吸而释放到水体中；相反，水体还原性提高，将有利于沉积物对镉的吸附。

与汞的情况相异，在水体（包括底泥）、水生生物中未发现镉的烷基化作用，也就不存在烷基镉的化合物。

### 5.5.4 镉及其化合物的毒性

镉对生物机体的毒性像大多数其他重金属那样通常与抑制酶系功能有关。人体的镉中毒主要是通过消化道与呼吸道摄取被镉污染的水、食物和空气而引起的。如偏酸性或溶解氧值偏高的供水易腐蚀镀锌管路而溶出镉，通过饮水进入人体。又如长期吸烟者的肺、肾、肝等器官中含镉量超出正常值 1 倍，烟草中的镉来源于含镉的磷肥。镉在人体内的半减期长达 10~30 年，对人体组织和器官的毒害是多方面的，能引起肺气肿、高血压、神经痛、骨质松软、骨折、肾炎和内分泌失调等病症。在日本曾发生过骇人听闻的“痛

痛病”，镉中毒的受害者开始是腰、手、脚关节疼痛，延续几年后，全身神经痛和骨痛，最后骨骼软化萎缩，自然骨折，直至在虚弱疼痛中死亡。有关报道指出，男性前列腺癌疾患也与人体摄入过量镉有关。

#### 5.5.5 含镉废水治理方法

含镉废水治理方法很多，但迄今为止，国内外对此还没有较完善的方法，除沿用老方法外，大多处于研究和探索阶段。最常用的治理方法是沉淀法（硫化物、氢氧化物）和吸附法。应用电解和蒸发等方法处理含镉浓度较大废水，能使镉得以回收。

##### 5.5.5.1 化学沉淀法

在碱性条件下，能形成高度稳定的不溶性氢氧化镉。有效的沉淀 pH 范围为 9.5~12.5。当 pH=8 时，刚经沉淀的新鲜残留液中  $[Cd^{2+}]$  约 1mg/L；但在 pH=10 时，可降至 0.1mg/L 左右，pH>11 时可达 0.00075mg/L。残液经砂滤后，出水中镉浓度还可进一步降低。如废水中含  $Fe^{2+}$  或  $Al^{3+}$ ，则在 pH=8.5 时，使镉与  $Fe(OH)_2$  或  $Al(OH)_3$  发生共沉淀，除镉效果更好。

用石灰处理含镉废水效果较差，且需要很高的 pH 条件。为此可采用石灰和  $Na_2S$  分步二级沉淀的方法，例如对原 pH=2.6 的酸性废水，可用石灰中和到 pH=5.0~6.5，再用  $Na_2S$  将 Cd 和其他金属以硫化物形态沉淀下来。经过这样过程的处理，水中含镉量可从 (440~1000) mg/L 降至 0.008mg/L。

##### 5.5.5.2 吸附法

活性炭吸附具有吸附力强、比表面积大、去除效率高的特点，但价格昂贵，所以一般选用草灰、风化煤、磺化煤等代用品，据国内某些单位使用结果表明，有很高的处理效率。据资料报道，对于含铅、镉、锌等离子的浓度各为 20mg/L、且 pH=5.3~5.4 的废水，当草灰投加量为 5g/L 时，其去除效率为：铅离子 99%、镉离子 98%、锌离子 96%。当草灰投加量为 1g/L、pH 为 7.2 时，镉离子去除率为 93%。

#### 5.5.6 水样中镉的分析方法

含镉水样的各种分析方法及它们的检测限列于表 5-14 之中。其中最常用的是原子吸收分光光度法和萃取—分光光度法。后者对技术要求较高，且分析时间长。为了提高原子吸收分光光度法的灵敏度，一般也需先用萃取法将试样预作浓集处理。

表 5-14 水样中镉的分析方法

方法	检测限 (mg/L)	方法	检测限 (mg/L)
双硫腙分光光度法	0.001	光谱法	0.005
原子吸收分光光度法	0.001	络合物形成色层法	0.0002
阳极溶出伏安法	0.003	荧光法	0.02
络合物剩余量滴定法	0.01		

##### 5.5.6.1 原子吸收分光光度法

水样中被测  $Cd^{2+}$  与吡咯烷基二硫代氨基甲酸氨 (APDC) 螯合后，萃取转入甲基异丁基酮 (MIBK)，然后吸入空气-乙炔火焰中，在 228.8nm 波长处测定吸光度定量镉。方法适用于分析地下水和清洁地面水。对于工业废水等含镉浓度较大的水样，可用直接吸入法。

##### 5.5.6.2 双硫腙分光光度法

$Cd^{2+}$  与双硫腙在碱性溶液中生成红色螯合物，用氯仿萃取后，在 518nm

波长处测定吸光度定量镉。

## 5.6 水体中重金属污染物——铅

### 5.6.1 铅及其化合物的基本性质

铅在地球上属分散元素，它的元素丰度在地壳中占第 35 位 (13mg/kg)，在海洋中居第 46 位 (0.03 μg/L)。

铅是淡黄带灰的柔软金属，切削面有金属光泽，但在空气中很快生成黯灰色氧化膜。铅是除金和汞之外常见金属中最重的金属，它容易机械加工、熔点低、密度高、又能抗腐蚀，这些优良性质使它获得了广泛的应用。

铅在活泼性顺序中位于氢之上，能缓慢溶解在非氧化性稀酸中，也易溶于稀 HNO<sub>3</sub> 中，加热时溶于 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>；有氧存在的条件下，还能溶于醋酸，所以常用醋酸浸取处理含铅矿石。

易溶于水的铅盐有硝酸铅、醋酸铅等。但大多数铅化合物难溶于水，如硫化物、氢氧化物、磷酸盐、硫酸盐等皆为难溶铅盐，它们的溶解度数据如表 5-15 所示。作为汽车排气的一种重要成分，Pb<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> 在水中有较大溶解度，而且溶解度数据是一个十分重要的环境参数，它关系到空气中含铅化合物的湿降、土壤中含铅化合物的溶解迁移等环境过程，也关系到沉积在人体肺内铅化合物的生理特性等。Pb<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> 在水中溶解度数据如表 5-16 所示。这些卤化物的溶解度数据也可根据热力学关系式进行计算求得。

表 5-15 能溶铅化合物的溶解度

化合物	溶解度 (g/100gH <sub>2</sub> O)	温度 ( )	溶度积 (K <sub>sp</sub> )	温度 ( )
PbCO <sub>3</sub>	4.8 × 10 <sup>-6</sup>	18	3.3 × 10 <sup>-14</sup>	18
PbCrO <sub>4</sub>	4.3 × 10 <sup>-6</sup>	18	1.8 × 10 <sup>-14</sup>	18
Pb(OH) <sub>2</sub>			2.8 × 10 <sup>-16</sup>	25
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>-5</sup>	20	1.5 × 10 <sup>-32</sup>	18
PbS	4.9 × 10 <sup>-12</sup>	18	3.4 × 10 <sup>-26</sup>	18
PbSO <sub>4</sub>	4.5 × 10 <sup>-3</sup>	18	1.1 × 10 <sup>-8</sup>	18

表 5-16 Pb<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>Br<sub>z</sub> 在水中的溶解度

温度 ( )	化合物	溶解度 (g/L)	溶解度 (mol/L)
40	PbCl <sub>2</sub>	14.5	5.21 × 10 <sup>-2</sup>
	PbBr <sub>2</sub>	15.3	4.17 × 10 <sup>-2</sup>
	PbBrCl	9.55	2.96 × 10 <sup>-2</sup>
20	PbCl <sub>2</sub>	9.9	3.56 × 10 <sup>-2</sup>
	PbBr <sub>2</sub>	8.5	2.31 × 10 <sup>-2</sup>
	PbBrCl	6.64	2.06 × 10 <sup>-2</sup>
0	PbCl <sub>2</sub>	6.73	2.42 × 10 <sup>-3</sup>
	PbBr <sub>2</sub>	4.55	1.24 × 10 <sup>-3</sup>
	PbBrCl	4.38	1.36 × 10 <sup>-3</sup>

铅在周期表中位于第 Ⅳ 族。原子外层轨道有四个价电子，其中两个是 s 电子，另两个是 p 电子。所有四个价电子很难从原子中完全失去，而常与电负性较大元素的原子共用电子，形成共价键。在许多铅的化合物中，两个 s

价电子不参加成键，而是作为稳定的电子对与原子实相结合着，此时，铅表现出+2 氧化态。由于四价铅具有高氧化性，所以也可以说+2 氧化态是它的特征氧化态，二价化合物比四价更稳定。此外铅还可能有+1 和+3 氧化数。在简单化合物中，只有少数几种+4 价化合物（如  $\text{PbO}_2$ ）是稳定的。

含铅的盐类多能水解。铅的氢氧化物有二性，既能形成含有  $\text{PbO}_3^{2-}$  和  $\text{PbO}_2^{2-}$  的盐，又能形成含有  $\text{M}^{4+}$  和  $\text{M}^{2+}$  的盐。这两种形式的盐都能水解。由于  $\text{H}_2\text{PbO}_3$  和  $\text{H}_2\text{PbO}_2$  都是弱酸，碱金属铅酸盐在水溶液中呈强碱性，而亚铅酸盐在水溶液中更能发生强烈水解作用。 $\text{PbCl}_4$  之类的四价铅盐在水溶液中也强烈水解而产生  $\text{PbO}_2$ 。

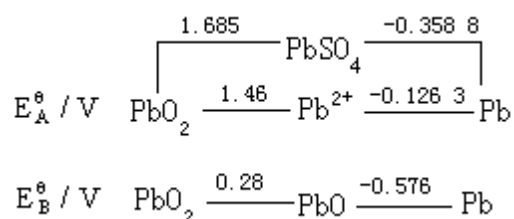
水溶液中，铅与配位体反应时，显示出介于硬酸和软酸之间的性质。铅与一些无机配位体生成络合物的稳定常数如表 5 - 17 所示。由表列数据可见， $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  配位体生成  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  的能力比与  $\text{Cl}^-$  配位体络合的能力大得多，甚至在  $\text{pH}=8.1 \sim 8.2$ ， $[\text{Cl}^-]=20000\text{mg/L}$  的海水中， $\text{Pb}(\text{OH})^+$  的形态还能占据优势；在  $\text{pH} > 6$  时， $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{PbSO}_4$  等难溶盐也会发生水解生成可溶性  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ；在  $\text{pH} < 10.0$  的条件下，不会形成  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀。

表 5 - 17 铅无机络合物的稳定常数

配位体	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
$\text{Cl}^-$	1.6	1.78	1.68	1.38
$\text{SO}_4^{2-}$	2.7	3.47	—	—
$\text{OH}^-$	6.2	10.9	13.9	16.3
$\text{HCO}_3^-$	2.9	—	—	—
$\text{CO}_3^{2-}$	7.5	—	—	—

铅还能与含硫、氮、氧原子的有机配位体生成中等强度螯合物。

铅的氧化还原电位图如下：



$\text{Pb}(\quad)$  有较强氧化性，如  $\text{PbO}_2$  在酸性介质中可以把  $\text{Cl}^-$  氧化为单质氯，还可以将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成紫红色的  $\text{MnO}_4^-$ 。

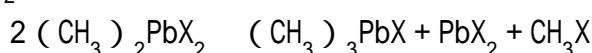
与同族元素碳、硅相比，铅的金属性强，共价性显著降低，在许多碳、硅化合物中，相同原子能联结成键，铅则不能。所以含铅有机化合物的数量不多，且有机铅化合物的稳定性也较差，如烷基铅加热时就能分解，这就证明了 C—Pb 间的键力很弱。各种铅有机化合物的稳定程度由分子中有机基团性质和数目决定，一般芳基铅化合物比烷基铅化合物稳定，且随有机基团数增多，稳定性提高。

烷基铅是一类重要的有机铅化合物。四甲基铅在常温下是密度为 1.9952

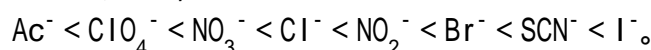
(20) 的无色、带芳香的油状液体，沸点 110，可溶于苯、醇、醚而不溶于水。四乙基铅  $(C_2H_5)_4Pb$  在常温下是密度为 1.6600 (18) 的无色、带特殊臭气的油状液体，沸点 199，可溶于苯、醚、微溶于乙醇而不溶于水。这两种化合物还能以任何比例与汽油互溶。在含铅汽油中，这类烷基铅被用作抗震剂。

某些  $Pb^{2+}$  化合物 (如乙酸铅) 在厌氧条件下能生物甲基化而生成  $(CH_3)_4Pb$ ，反应条件为： $Pb^{2+}$  浓度控制在  $1 \sim 10 \mu g/mL$ ；含  $S^{2-}$  浓度不能太高以免生成  $PbS$ ；培养液使用期不超过 6~7 周。在上述条件下，反应速率约  $2.5 \mu g/d$ ，且实验室内进行的生物甲基化试验有很好的重现性。将含铅的水底沉积物在恒温箱中保存一段时间之后，也会产生  $(CH_3)_4Pb$ 。

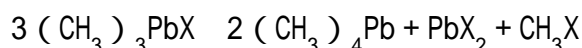
$(CH_3)_2PbX_2$  能在环境条件下发生不可逆歧化反应，



X 的种类和反应物浓度不影响反应的化学计量性；反应是一级的，随反应物浓度增大，反应速率加快；X 的种类对反应速率的影响按下列次序递增：



$(CH_3)_3PbX$  也能发生歧化反应，



歧化反应进行很慢，X 的种类对反应速率的影响也较小。

### 5.6.2 水体中铅污染物的来源

未污染海水中的铅浓度约  $0.03 \mu g/L$ 。海滨地区或表层海水中的浓度可能是此值的 10 倍，被认为是大气中所含较多量的铅降落海面所致。图 5 - 14 所示为不同深度海水中含铅浓度的分布图 (示例)。

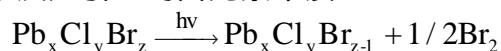
未污染淡水中含铅量比海水中高得多，有人提出河水中含铅浓度的代表值为  $3 \mu g/L$ 。甚至在北极地区的冰层中也发现了铅的踪迹，并且其浓度在近代有急剧增长的趋势 (图 5 - 15)。这些情况表明：随着近代世界范围工业的发展，进入大气中的粒子状态的铅量迅速增多，由于滞留时间长，这些粒子状态的铅能参与全球性分配，并导致水体中铅浓度的逐年增长。

铅在包括水系在内的环境整体中的循环如图 5 - 16 所示，图中只是很粗略地将引起水体铅污染的人为因素包容在内。

水体中铅污染物的主要来源有两个方面：大气向水面降落的铅污染物；向水体排放的工业废水。

大气降尘或降水 (含铅可达  $40 \mu g/L$ ) 通常是海洋和淡水水系中最重要铅污染源。据统计，全世界每年由空气转入海洋的铅量为  $40 \times 10^6 kg$ 。本世纪以来，各产业部门向大气排放含铅污染物量急剧增多。在大气中铅的各类人为污染源中，油和汽油燃烧释出的铅占半数以上。汽油中添加烷基铅作抗震剂，常用的化合物有： $Pb(CH_3)_4$ 、 $Pb(C_2H_5)_4$ 、 $Pb(CH_3)_3(C_2H_5)$ 、 $Pb(CH_3)_2(C_2H_5)_2$  和  $Pb(CH_3)(C_2H_5)_3$ 。此外还掺入一些有机卤化物，如二氯乙烯、二溴乙烯作为清除剂，用以避免铅化合物在汽油燃烧后沉积在

汽缸之中。在汽车排气中所含有的铅,大多数是颗粒非常小的微粒(0.2~1.0 μm),还有一些是未发生反应的残余有机铅烟气。在微粒中的80%~90%是 $Pb_xCl_yBr_z$ 化合物,其余为 $NH_4Cl$ 及其与 $Pb_xCl_yBr_z$ 的加合物。此外,还可能产生一些由光化学反应引生的卤元素单质:



排气中的挥发性 $Pb_xCl_yBr_z$ 又能在大气中进一步生成 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 和氧化铅的细粒气溶胶物质。大气中所含微粒铅的平均滞留时间为7~30天。较大颗粒可降落于距污染源不远的地面或水体,但细粒的或水合离子态的铅可能在大气中飘浮相当长的时间。降落在公路路基近旁的铅污染物,很容易疏散,经阴沟而流到淡水源中。这种污染在经过一段干旱期后会特别严重,这种情况下,铅积累在路基及其近傍,当干旱季节过后,就被降水带到河面。

铅及其化合物以其优异的性能,在国民经济各领域获得了非常广泛的应用,因而也使得多种工业废水成了水体中铅的污染源。其中能造成环境铅污染的最主要工业部门有:矿石的采掘和冶炼;铅蓄电池制造、汽油添加剂生产;铅管、铅线、铅板生产;含铅颜料、涂料、农药、合成树脂生产;其他各种铅化合物生产。

饮用水中所含有的铅很可能来自以铅作管材的管道系统。在供应pH值较低的软水的地方,采用铅管系统是一个特别严重的问题。这种水是铅溶剂,能从管线中溶下大量铅。而pH值高且含有溶解的钙盐和镁盐的硬水,在系统中形成一层“水垢”,能阻止铅的溶解。在现代城市,已很少使用铅管和铅罐,它们已被其他材料的制件取代。以聚氯乙烯等塑料制造的管件中也含有作为稳定剂的铅盐,但它溶入流水中的数量很少。

### 5.6.3 铅在水体中的形态

铅在水体中存在的化学、物理形态也是十分多歧的。对世界范围内众多河流的有关资料进行归纳后可知,河水中约有15%~83%的铅是呈与悬浮颗粒物结合的形态而存在,其中又有相当数量是与大分子有机物质相结合的以及被无机的水合氧化物(氧化铁等)所吸附的形态。在pH>6.0,而水体中又不存在相当数量的能与 $Pb^{2+}$ 形成可溶性络合物的配位体时,则水体中可溶状态的铅可能就所存无几了。

在酸性水体中,腐植酸能与 $Pb^{2+}$ 生成较稳定的螯合物;在pH>6.5的水体中,粘土粒子强烈吸附 $Pb^{2+}$ (发生与腐植酸竞争的情况),吸附生成物趋向于沉入水底。一般情况下,铅在腐植酸成分中的浓集系数(即铅在腐植酸和沉积物中浓度比)为1.4~3.0。在向河水中加入 $Cl^-$ 或NTA时,水底沉积物中铅即发生解吸,且两种情况下解析率之比为1:10,这与 $Pb-Cl^-$ 和 $Pb-NTA$ 的稳定常数分别是 $10^{1.6}$ 和 $10^{11.47}$ 是相应的。

在天然水体中还存在一些无机颗粒状态的铅化合物,如 $PbO$ 、 $PbCO_3$ 、和 $PbSO_4$ 等。此外还有各种水解产物形态: $PbOH^+$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_3^-$ 、 $Pb_2(OH)^{3+}$ 、 $Pb_4(OH)_4^{4+}$ 等。据测定,在pH=8.5的海水中,各种无机形态铅络合物的分配为:88% $PbOH^+$ 、10% $PbCO_3$ 、2%( $PbCl^+ + Pb^{2+} + PbSO_4$ )。

有机铅化合物在水体介质中溶解度小、稳定性差,尤其在光照下容易分

解。但在鱼体中已发现含有占总铅量 10%左右的有机铅化合物，包括烷基铅和芳基铅。

#### 5.6.4 铅及其化合物的毒性

铅是人类最早发现并予以应用的金属之一，在应用过程中，人们对其毒性也逐渐地有所了解。古罗马贵族、富豪用铅管导水，用铅制器皿作盛器，结果大量铅进入人体，引起中毒，导致了罗马帝国的中途衰亡。

四甲基铅和四乙基铅本身不具有毒性。在肝脏中通过去烷基化生成三烷基化合物才是毒性的根源。表观上四甲基铅的毒性明显低于四乙基铅，这是因为前者去烷基化速率较慢的缘故。一般可溶性无机铅盐都有毒，其毒性发端于  $Pb^{2+}$  易与蛋白质分子中半胱氨酸内的巯基 (-SH) 发生反应，生成难溶化合物，中断了有关的代谢径路。

铅在体内代谢情况与钙相似，易蓄积在骨骼之中。另一个特点是儿童对铅的吸收率要比成人高出 4 倍以上。当人体中摄入多量铅后，主要效应与四个组织系统相关：血液、神经、肠胃和肾。急性铅中毒通常表现为肠胃效应。在剧烈的爆发性腹痛后，出现厌食、消化不良和便秘。有异食癖的儿童可能经口摄入多量铅化合物，（如舔食乳母脸上胭脂或食品罐头上的油漆剥落碎片）而引起慢性脑病综合症，具有呕吐、嗜睡、昏迷、运动失调、活动过度等神经病学症状。铅中毒后对中枢神经系统和周围神经系统产生不良影响也是常见的。职业上接触铅的工人容易患贫血症，这是由于铅进入人体后截断了血红素生物合成途径的缘故。在农村由于长期饮用从含铅油漆房顶收集来的天落水，可能引起慢性肾炎，这种情况也是很多见的。

#### 5.6.5 含铅废水治理方法

大多数工业废水中的铅以无机的颗粒态或离子态存在。但从烷基铅生产工厂排出的废水中含有很高浓度有机铅化合物，对这种废水的处理，在技术上是有一定难度的。某些工业废水的含铅水平如表 5 - 18 所示。

含铅废水的有效处理方法有沉淀法、混凝法、离子交换法等。应用沉淀法和离子交换法，处理效果都可达到 99% 以上。

##### 5.6.5.1 沉淀法

从废水中沉淀  $Pb(OH)_2$  的适宜 pH 值视废水种类而异，可在 6.0 ~ 10.0 范围之内。已经工厂试验证实的理论最佳 pH 值为 9.2 ~ 9.5。经沉淀处理后流出液中铅浓度为 0.01 ~ 0.03mg/L，还可能从沉淀泥渣中回收铅。



表 5 — 18 各生产企业废水中的铅含量

生产企业	铅浓度 ( mg/L )	生产企业	铅浓度 ( mg/L )
铅-锌厂	5.0 ~ 7.0	铅联合企业：	
铜厂	5.0 ~ 7.0	矿井水	0.8
锡加工厂	0.4 ~ 1.0	选矿厂的一般尾矿废水	1.1
各种选矿厂（精选浓缩机溢流）	0.58 ~ 3.7	多种金属冶金联合企业：	
钼-钨厂：		选矿厂	
澄清水	0.0 ~ 16.0	尾矿池澄清后废水	0.16 ~ 0.78
过滤水	0.00 ~ 0.25	铅厂废水	0.06 ~ 9.7
铜厂尾矿池流出水	0.01	铅-锌选矿厂尾矿废水	5.5
有色轧件厂，试剂车间	0.14	选矿厂尾矿废水	0.12
铅-锌选矿厂：		铜-钨选矿厂尾矿废水	16.0
处理前废水	11.0	机床厂：	
氧化矿浮选排放水	0.0	废酸洗液	4.0
硫化物浮选排放水	0.16	洗涤水	0.5 ~ 1.0
尾矿池流出水	0.28	锻压厂	0.07 ~ 5.25
		石油化工企业一般废水中铅的平均浓度	8204.0

除了用碱调节 pH，使废水中  $Pb^{2+}$  呈  $Pb(OH)_2$  沉淀外，其他的沉淀剂还有  $Na_2CO_3$ 、白云石 ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ )、 $Na_3PO_4$  等。在产生沉淀后，往往还能将颗粒状的铅也夹带沉下；如果在沉淀、沉降之外，再加上过滤操作单元，将会使除铅效果更好。例如将含铅废水流经事先焙烧处理过的白云石充填床层，就可同时产生沉淀和过滤的作用。用磷酸盐作沉淀剂时，常需要在  $pH > 7.0$  和 3 倍剂量沉淀剂条件下进行操作，这样会引起处理后出水中含有相当多量的  $PO_4^{3-}$ 。

#### 5.6.5.2 混凝法

在四烷基铅生产废水处理中，常用沉淀剂先除去其中无机铅，再用  $FeSO_4$  或  $Fe_2(SO_4)_3$  作混凝剂将其中含有的有机铅除去。由此得到的含铅泥渣，可送至冶炼厂精炼回收铅。这种方法也适用于城市供水的处理。

#### 5.6.5.3 离子交换法

这种方法已成功地用于从废水中除去无机铅和有机铅。例如对弹药生产厂废水，先用沉淀法，使废水中含铅量从 6.5mg/L 降到 0.1mg/L。再用磷酸型树脂吸附处理后，含铅浓度降到 0.01mg/L。

#### 5.6.6 水样中铅的分析方法

含铅水样的各种分析方法及它们的检测限列于表 5 - 19 之中，其中最常用的是原子吸收分光光度法和萃取-分光光度法。后者对技术要求较高，且分析时间长，灵敏度尚高；为了提高原子吸收分光光度法灵敏度，一般也需先用萃取法将试样预作浓集处理。

方法	检测限 ( mg/L )	方法	检测限 ( mg/L )
----	--------------	----	--------------

萃取-分光光度法	0.01	阳极溶出伏安法	$5 \times 10^{-4}$
原子吸收分光光度法	0.01		

#### 5.6.6.1 原子吸收分光光度法

分析方法、步骤与镉相同，唯分析线波长取 283.3nm。

#### 5.6.6.2 双硫腙光度法

在 pH 为 8.5 ~ 9.5 的氨性柠檬酸盐-氰化物的还原性介质中， $P_b^{2+}$  与双硫腙形成淡红色螯合物，用氯仿萃取后，在 510nm 波长处测定吸光度定量铅。

## 习 题

### 一、思考题

1. 通过社会调查了解你所在生活地区 供水水源和排水去处； 河道污染的历史。

2. 参观当地水厂，了解用水处理过程及水厂向用户的供水过程，随后判断你家中用水的水质是否存在问题。

3. 家用罐装活性炭净水器使用不当会产生哪些负面效应？市民应如何正确使用净水器？

4. 参观城市污水处理厂，了解该厂应用什么方法除去污水中悬浮固体粒子、BOD 以及含氮、磷的化学物质，了解出厂水水质情况并与有关的水质标准作比较。

5. 城市污水和生活污水有什么区别？城市污水的水量受哪些因素影响？

6. 各级处理废水或污水的方法分别适用于去除水中哪一类污染物？

7. 假定有一份水样包含表 5-1 所列举的所有杂质，依次运用以下方法纯化： 滤纸过滤； 煮沸； 蒸馏，问每一种方法可除去其中的哪些污染物？

8. 对于以下左侧所列举的每种水污染物应选用哪一种右侧所列举的处理方法为宜？

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| (a) $Mn^{2+}$             | (1) 活性炭吸附                 |
| (b) $Ca^{2+}$ 和 $HCO_3^-$ | (2) 投加 $Na_2CO_3$ 提高 pH 值 |
| (c) 三卤代甲烷                 | (3) 投加石灰                  |
| (d) $Mg^{2+}$             | (4) 投加氧化剂                 |

9. 判断下列四种含盐工业废水的酸碱性： $NH_4I$       $Zn(NO_3)_2$       $KClO_4$

$Na_3PO_4$

10. 矿山酸性排水如何形成？引起什么环境问题？对一个废矿井，考虑用什么方法可以避免其继续产生酸性排水？

11. 水体中氰化物来源何方？氰化物在水体中有哪些自净过程？

12. 以碱性氯化法处理含氰废水为何要分步调节 pH 值？

13. 对于电镀废水水样作含氰浓度分析时，需要加入  $H_3PO_4$ 、EDTA 后，将氰用蒸馏的方法蒸出、吸收（用 NaOH 溶液），而后测定之。为什么要作这样的预处理，其原理是什么？

14. 水体营养化程度太低或太高会对水生态系统产生什么不良影响？

15. 在引起水体富营养化的各种无机营养物质中，为何磷是最主要的指标？在含氮营养物中，为什么氨氮形态又是需要着重考虑的？

16. 提出对水体富营养化问题施行防治的各种对策。

17. 通过查阅有关资料，试对湖泊富营养问题提出不少于 10 个具体的研究课题？

18. 全面考虑地面水中氨的危害性有哪些？

19. 起初在日本水俣市检测出水中汞的浓度并不高，为何会发生水俣病公害事件？

20. 解释：为什么在厌氧条件下的水体中不易产生甲基汞？为什么具有低 pH 值的水体中容易产生甲基汞？

21. 从原子结构观点解释镉及其化合物的化学性质大体近于锌而异于

汞。具体说来，镉与汞的水环境化学行为有何异同？

22. 为分析水底沉积物中的汞含量，可先用王水将试样中的 HgS 溶出，试问王水在溶解过程中发生了哪些化学作用？

23. 阐述水体中铅的主要污染源。

24. 有关重金属在水体中的存在形态方面有何共性？

25. 列举影响重金属在水体中迁移的主要因素。

26. 含重金属废水的治理方法一般有哪些？它们的各自特点是什么？

27. 含重金属废水的分析方法一般有哪些？它们的各自特点是什么？

## 二、计算题

1. 有一股含 0.4%NaOH 的工厂废水，现考虑加水调至 pH=9.0 后稀释排放，求稀释倍数为多少？试问这种水处理方法是否可取？

2. 某工业废液含 0.1mol/LNaOH，在排放前用 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中和到 pH=9.0，问每升这样的废液需耗用多少升 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>？

3. 计算 1L0.5mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 1L1.0mol/LNaOH 混合后，混合液的温度将上升几度？已知混合液比热为 4.18J/g·°C；有关物质的标准生成焓变(Δ<sub>f</sub>H<sub>m</sub><sup>0</sup>) 值为：H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub> (-907.5)，NaOH<sub>(aq)</sub> (-469.6)、H<sub>2</sub>O<sub>(lg)</sub> (-285.8)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub> (-1386.9) kJ/mol。

4. 从一家石灰窑厂排出的废水中含一定量 Ca(OH)<sub>2</sub>，且 pH=11.0，现通入酸性 CO<sub>2</sub> 气体，使废水中 Ca(OH)<sub>2</sub> 全部转为 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，问对每吨废水需通入多少千克 CO<sub>2</sub>？

5. 用氯气处理某工业含氰废水。已知水量为 10m<sup>3</sup>/d，含 [CN<sup>-</sup>] 浓度为 500mg/L，为将水中全部氰转为氮气，需用多少氯气？

6. 使用 NaClO 药剂处理含氰电镀废水，假定氧化反应按如下过程达到低毒性 CNO<sup>-</sup> 生成即予终止：CN<sup>-</sup> + ClO<sup>-</sup> → CNO<sup>-</sup> + Cl<sup>-</sup>，求为使废水中 [CN<sup>-</sup>] 浓度由 100mg/L 降至 0.1mg/L 所需药剂剂量。假定反应在 25°C 和 pH=8.0 条件下进行，并已知反应平衡常数 K=2.5 × 10<sup>16</sup>。

7. 通过有关计算确定，在氮、磷质量比为 14 : 1 的某水域中，磷的含量是否成为藻类得以良好繁殖的单一制约因素？

8. 藻类死亡后，在水中被彻底氧化产生无机磷酸盐，求每克生物态有机磷被氧化时需氧多少克？

9. 以反硝化脱氮法处理某含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的废水，已知水量为 200m<sup>3</sup>/d，含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度为 50mg/L，为将水中全部硝酸盐氮转为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>，需用多少甲醇？

10. 以下是由某二级水处理厂提供的有关含氮废水处理的数据(其中基氏氮是有机氮和氨氮的总和)。试确定水处理过程中总氮和有机氮的去除百分数各为多少？

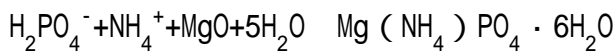
	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)		进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)
基氏氮	40	8.2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	4
NH <sub>3</sub>	30	9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	20

11. 应用转效点氯化法以  $\text{Cl}_2$  氯化水中  $\text{NH}_4^+$ ，反应方程为： $2\text{NH}_4^+ + 3\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+$ 。已知废水中含  $[\text{NH}_4^+ - \text{N}] = 5\text{mg/L}$ ，碱度  $[\text{Alk}] = 100\text{mg}[\text{CaCO}_3]/\text{L}$ ，求 所需药剂  $\text{Cl}_2$  的剂量； 回答水的缓冲能力是否足够，也就是处理后水的 pH 值是否有较大变化？ 处理后水中可溶解固体物增加多少？

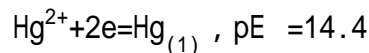
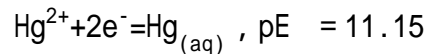
12. 计算斜发沸石对废水中  $\text{NH}_4^+$  的交换容量。已知待处理废水中， $[\text{Na}^+] = 130\text{mg/L}$ ， $[\text{K}^+] = 15\text{mg/L}$ ， $[\text{NH}_4^+] = 20\text{mg/L}$ ， $[\text{Ca}^{2+}] = 60\text{mg/L}$ ， $[\text{Mg}^{2+}] = 25\text{mg/L}$ ，又假定斜发沸石的总交换容量  $Q = 0.9\text{mol/g}$ （以  $\text{CaCO}_3$  计），在交换平衡时废水中单价和二价离子的活度系数分别为  $f_m = 0.72$ ， $f_d = 0.56$ ，及各离子的选择系数  $K_K^{\text{NH}_4^+} = 0.33$ ， $K_{\text{Na}}^{\text{NH}_4^+} = 11$ ， $K_{\text{Ca}}^{\text{NH}_4^+} = 760$ ， $K_{\text{Mg}}^{\text{NH}_4^+} = 2400$ 。

13. 用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  处理含磷酸盐废水，按每升废水加入  $13\text{mgAl}^{3+}$  的剂量处理后，废水中含磷浓度由  $6.3\text{mg/L}$  降到  $0.9\text{mg/L}$ 。问每处理 1L 废水产生多少数量污泥？

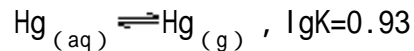
14. 一个城市小型水处理厂以  $\text{MgO}$  为药剂处理水量为  $1.56 \times 10^7\text{L/d}$  的生活污水，使污水中所含磷、氮化合物通过化学沉淀反应一并除去，若按污水中含  $30\text{mg/L H}_2\text{PO}_4^-$  作化学计量计算，则每天产渣量多少？沉淀反应方程为：



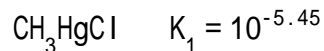
15. 给出以下已知条件，计算元素汞在 25 水中的溶解度。



16. 给出以下已知条件，求元素汞在 25 水中的亨利常数。



17. 已知以下两种甲基汞化合物的离解常数 K 值：



计算这两种化合物在水中共存且有相同浓度时的 pH 值。设定水中  $[\text{Cl}^-]$  的平衡浓度为  $1\text{mg/L}$ 。

18. 人体一次性摄入某重金属  $100\text{mg}$ ，假定生物半减期为 10 天，求 100 天后机体内重金属残留量。

19. 为进行某重金属毒理试验，每天喂食小鼠  $D = 1.0\text{mg}$ ，连续喂给  $n = 100\text{d}$ ，若吸收率  $f = 5\%$ ，生物消除常数  $k = 6.93 \times 10^{-2}\text{d}^{-1}$ ，求 100 天后该金属在小鼠体内的累积量  $A_n$ （计算公式： $A_n = fD \frac{1 - e^{-nk}}{1 - e^{-k}}$ ）。

20. 对某一含镉酸性废水，当用碱性药剂将其调节到  $\text{pH} = 11.0$  时，即产生  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀，求此时残留  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为多少？假如含镉废水的排放标准为  $0.1\text{mg/L}$ ，求水处理时相应 pH 控制值为多少？

21. 某  $\text{H}^+$  型树脂的交换容量为  $5\text{mmol}/(\text{L} \cdot \text{g})$ ，将  $1\text{g}$  树脂与  $40\text{ml}$  的  $0.005\text{mol/L CdCl}_2$  中性溶液混和振荡到平衡，此时溶液  $\text{pH} = 2.0$  且已知交换平

平衡常数  $K=1.36$ ，求  $\text{Cd}^{2+}$  在溶液中的残留百分数。

22. 在  $\text{CdCl}_2$  溶液中通入 30min 电流，电流强度为 1.50amp，求由此可沉积出多少克镉？

23. 考虑用加碱沉淀法处理酸性含铅废水。试计算为使处理液中铅残余浓度达到最低水平时所需控制的理论 pH 值。已知  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  的溶度积值  $K_{sp}=1.0 \times 10^{-16}$ ，此外该化合物沉淀还可按以下反应方程溶解： $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}^+$ ， $K=10^{-15}$ 。

## 6 水体污染物化学(二)

### 6.1 水体中需氧性有机污染物和水体自净

#### 6.1.1 降解和需氧污染物

含碳有机物在自然界中大量存在,它们都是在生命活动中通过负熵过程产生的,因而也都是还原性的和热力学不稳定的,通过各种环境因素作用,可能由大分子转化为小分子或由结构复杂的分子转化为简单分子,乃至彻底地转为无机物分子,这就是所谓的降解过程。一般所说的降解可依环境因素的不同而划分为三大类: 生物降解——靠生物机体的作用; 光化学降解——需要有光能介入的非代谢性降解; 化学降解——靠化学试剂化学作用而发生降解。三类降解机理的相对重要性固然与有机物本性有关,但与其所在介质的性质也有密切关系。如光化学过程在大气中最为重要,但在土壤中发生的可能性最小;对存在于水体和土壤中的有机化合物来说,生物降解往往是决定该化合物最终归宿的最重要过程。各种有生命机体都有降解化学物质的能力,但由于微生物有着繁多的种类和很快的代谢速率,所以由这些还原原者引起的生物降解作用具有特别重要的意义。

对化学物质降解行为进行研究,可以确定其在环境中是否有相当长的滞留时间,以使迁移过程得以发生;如果停滞在某一圈层之中,又是否可能因降解而产生毒性更大的中间产物等。总的说来,降解作用是关系到化学物质环境归宿的一个重要因素。

存在于水体中的有机物在发生生物降解过程中需要耗用水体中的溶解氧(需将氧分子作为有机物脱氢氧化过程中的受氢体),故又将这类有机物称为需氧污染物。

#### 6.1.2 有机污染物来源及有关水质指标

在天然水体中本来就存在着相当数量的天然有机残体。如表6-1所列的就是有关生命物质降解产物的一份调查资料,虽然内容已经大大压缩和简化,但也包括了天然水中已被发现和鉴定过的许多特殊有机化合物。表6-2则给出了海水中有机化合物平均浓度一览表。

水体中需氧污染物的人为来源主要有生活污水、牲畜污水及食品、造纸、制革、印染、焦化、石油化工等工业废水。从排水的量上看,生活污水是需氧污染物质的最主要来源。目前国外不少城市的生活污水人均已达600L/d,也正是生活污水中的需氧有机物使流经世界上各大城市的河流遭受严重污染。

由于水体中有机污染物种类繁多,不可能逐一测定每一种有机物质的含量和耗氧量,又因为有机污染物的主要危害是消耗水中溶解氧的含量,所以在实际工作中一般采用下列“非专一性参数”来作为水中耗氧有机物的指标:

生物化学需氧量(BOD); 化学需氧量(COD); 总需氧量(TOD); 总有机碳量(TOC)。对于单一化合物,则可以通过化学反应方程进行计算,以求得其理论需氧量(ThOD)或理论有机碳量(ThOC),在这些参数中,BOD和COD是天然水、用水、废水的经常性必测水质指标。

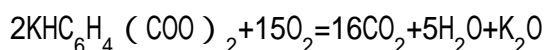
表 6—1 天然存在的有机物质

生命物质	分解中间产物	未污染天然 水中一般见到的中间物和产物
蛋白质	多肽 $RCH(NH_2)COOH$ 氨基酸	$NH_4^+$ 、 $CO_2$ 、 $HS^-$ 、 $CH_4$ 、 $HPO_4^{2-}$ 肽、氨基酸、尿素、酚、吲哚、脂肪酸、 硫醇
多核苷酸	核苷酸 嘌呤和嘧啶碱	$CO_2$ 、 $CH_4$ 、脂族酸、醋酸、乳酸、柠檬 酸、乙醇酸、苹果酸、棕榈酸、硬脂酸、 油酸、碳水化合物、烃类
脂类	$RCH_2CH_2COOH + CH_2OHCHOHCH_2OH$ 脂肪酸 甘油	
脂肪	$\left\{ \begin{array}{l} RCH_2OH \\ RCOOH \\ \text{短链酸} \\ RCH_3 \\ RH \end{array} \right.$	$HPO_4^{2-}$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、葡萄糖、果糖、 半乳糖、阿拉伯糖、核糖、木糖
蜡		
油		
烃类		
碳水化合物	$C_x(H_2O)_y$	
纤维素	$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{单糖} \\ \text{低聚糖} \\ \text{甲壳质} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{己糖} \\ \text{戊糖} \\ \text{葡糖胺} \end{array} \right\} \\ (C_2H_2O)_x \text{ 不饱和芳香醇 多羟基羧酸} \end{array} \right.$	植烷 降植烷、类胡萝卜素、 类异戊二烯、醇、酮、酸、卟啉 黑素、类黑精、黄素 腐植酸、富里酸、丹宁物质
淀粉		
米纤维素		
木质素		
卟啉和植物色素	二氢卟吩 脱镁叶绿素 烃类	
叶绿素		
氯化血红素		
胡萝卜素和叶黄素		
中间物分解生成的复杂 物质，例如：	酚+醌+氨基化合物 氨基化合物+碳水化合物分解产物	

表 6 - 2 海水中有机物平均浓度

化合物	海水中浓度 ( $\mu gCL^{-1}$ )	化合物	海水中浓度 ( $\mu gCL^{-1}$ )
游离氨基酸	20	维生素	0.006
结合氨基酸	50 (到 100 ?)	酮类	10
游离糖	20	醛类	5
脂肪酸	10	烃类	5
酚	2	尿素	20
甾醇	0.2	糖醛酸	18
		大约总量	$340 \mu CL^{-1}$

现考虑浓度为 1mg/L 的邻苯二甲酸氢钾纯水溶液，从理论上计算该有机物被彻底氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$  时需要消耗多少氧气。首先写出氧化反应方程：



由此可以算出水中所含该有机物全部被氧化后，水中溶解氧将降低



1.175mg/L 这样一个浓度数值，也就是该水溶液的理论耗氧量 ThOD 为 1.175mg/L。由上列方程还可以计算出水中邻苯二甲酸氢钾内全部的含碳量，即理论有机碳 ThOC 值相当于 0.47mg/L。我们还可以说，对浓度为 1mg/L 的邻苯二甲酸氢钾的纯水溶液，有  $ThOD/ThOC=1.175/0.47=2.5$  的比值。

上述计算以邻苯二甲酸氢钾为例，是因为该化合物在 COD、TOD、TOC 测定中作为标准试剂使用，具有一定代表性的缘故。

在对各种有机物作 ThOD 或 ThOC 计算时，应考虑该化合物中各变价元素都被氧化为最高氧化数，即 C  $CO_2$ 、H  $H_2O$ 、N  $NO_3^-$ 、S  $SO_4^{2-}$ 、P  $PO_4^{3-}$ 。

对于有机化合物在水中发生的氧化反应，如果是借助生物作用进行的，则经实验测定的需氧量为 BOD（经 5 天试验时间所得测定值计作  $BOD_5$ ）；如果是借助强化学氧化剂通过化学反应进行的，则经实验测定的需氧量为 COD（一般以  $K_2Cr_2O_7$  为氧化剂，也写作  $COD_{Cr}$ ）；如果是借助于干法燃烧而进行的，则根据燃烧过程中消耗氧气量的测定值即可计得 TOD 值，根据燃烧过程中释出  $CO_2$  量的测定值即可计得 TOC 值。

各种天然水和废水的各耗氧参数在数值上的关系有：

$$ThOD > TOD > COD_{Cr} > BOD_5$$

一些工业废水和城市污水的 COD 和 BOD 量值（示例）见表 6 - 3。实测 COD 与  $BOD_5$  的差值可以粗略表示废水、污水中不可生化降解部分有机物的需氧量，而  $BOD_5/COD$  的比值可大致表示水中有机物的可生化降解特性。一般认为比值大于 0.2 ~ 0.3 时，水中有机物是可生化降解的，而大于 0.5 时为易生化降解的。

表 6-3 一些工业废水和城市污水中的 BOD 和 COD 量值

	$BOD_5$ (mg/L)	$COD_{Cr}$ (mg/L)		$BOD_5$ (mg/L)	$COD_{Cr}$ (mg/L)
石油加工厂	200 ~ 250	75 ~ 200	(2) 解析塔	815	2660
油页岩石油厂	—	700 ~ 7000	印染厂	350	1100
焦化厂	1420 ~ 2070	5245 ~ 7778	化纤厂		
皮革厂	220 ~ 2250	—	(1) 酸性废水	50	108
造纸厂	—	2077 ~ 2767	(2) 碱性废水	180	211
腈纶生产			城市污水	83 ~ 65	111 ~ 162
(1) 饱和塔	680	1856			

水体中微生物靠水中的有机营养物质营生，而营养物质在被微生物降解的同时，水体本身也获得了净化。BOD 值的测定就是模仿水体中这种自净现象发生的条件，在实验室中来测定水样的污染程度。对生化需氧量 BOD 发生过程进行研究，不但能反映出有机污染物的浓度水平，还能了解生物降解的动力学过程和该过程所能达到的程度。

需氧污染物在水体中发生生物降解的问题可以从两方面来考虑：从微观看，就是考虑微生物的生活行为和污染物在微生物的作用下发生逐步降解的反应机理；从宏观看，也就是考虑水体本身如何通过生物因素而达到自净结果的。对这两方面的内容将在下文分别予以阐述。

### 6.1.3 水体中的细菌

#### 6.1.3.1 细菌的生活特性

在降解有机物过程中，微生物中的细菌所起的作用最大（在水体中数量多，氧化能力强），其次是原生动物。在对水样作 BOD 测定时，因藻类有发生光合作用的能力而干扰测定，因此测定试验要在避光条件下进行。

细菌的生活特性表现在一定环境条件下（如适宜的温度 20~40 和 pH 值 6~8），摄取水体中有机食物以进行体内呼吸作用和同化作用。所谓呼吸作用，就是在内酶催化下进行生物氧化反应从而产生能量的过程，所得能量可供细菌活动和生长繁殖之需。所谓同化作用，就是细菌吸收化学能并将其转为自用形式的过程。后一种过程又包括：将外界食物通过细胞壁摄取进入体内的过程。对于不能直接摄取的固体物质或大分子物质，则先分泌出外酶，把细胞周围这些物质转化为可溶性物质，或水解为小分子产物后，再使之渗入到细胞体内；在细胞中将在呼吸过程中所产生的部分降解产物作为建造自身材料（蛋白质、糖类、脂肪）的过程。进入细菌体内的能量流及其分配情况如图 6-1 所示。

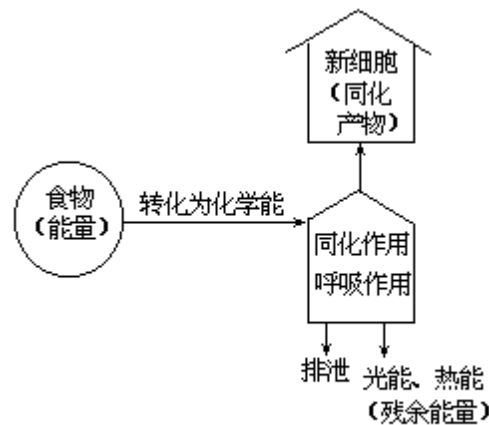
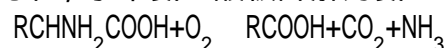


图6-1 细菌体内能量流的分配

如前述，根据不同菌类对氧的需求情况，可将细菌分为好氧细菌（需空气中氧或水中溶解氧）、厌氧细菌（无氧条件下对有机物等进行发酵或其他厌氧分解）、兼氧细菌（在有氧、无氧条件下皆可生长）三类。这三类细菌都能对水体中有机物产生降解作用。显然，厌氧细菌的降解行为是不涉及耗氧问题的。

水体中含碳有机物（如糖类）是细菌的最好食料。经好氧细菌分解，最终产物是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ；经厌氧细菌分解最终产物有有机酸、乙醇、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  等。水体中含硫、氮有机物经好氧分解产物有  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等；

经厌氧分解产物有  $\text{H}_2\text{S}$ 、硫醇、吲哚  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH} : \text{CH})$  等。在 20 水体中，一般经过 5 天后，含碳有机物中约 70% 数量被细菌分解，且数据稳定；经过 10 天后，可分解有机碳化合物约 90%。此后，水体中细菌以水中含氮有机化合物作为主要食料，在残留溶解氧参与作用下将这些化合物作生物分解。例如有氨化细菌的情况下，水中氨基酸被降解为氨：



在有亚硝酸菌和硝酸细菌存在的条件下，再能发生硝化反应（见 2.3.3.1 中反应式）。

对于天然水水样的 BOD 值测定，可直接利用水体内原有细菌；对氯化过的或经过高温处理过的工厂排水，则要作微生物接种后再测定 BOD 值；对某些含有微生物难降解有机物的工业废水，则需对微生物预先驯化。

### 6.1.3.2 细菌生长繁殖曲线和 BOD 曲线

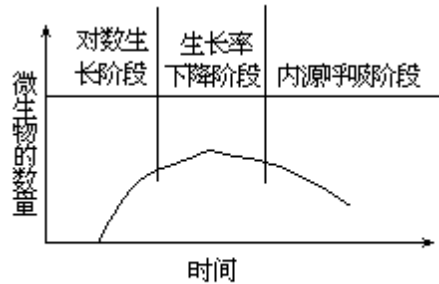


图6-2 细菌生长率随时间变化曲线

细菌通过不断呼吸而生长，又通过不断分裂的方式而繁殖（在适宜的环境下每 20 ~ 30 分钟分裂一次）。将少量细菌接种于一定量的培养基内，在适宜温度下培养，定时测定其数量，则可得到细菌的生长和繁殖曲线如图 6 - 2 所示。细菌的生长和繁殖可粗分为三个阶段：第一阶段是对数生长阶段，即生长率上升阶段。其初期（也称诱导期），细菌有一个适应新环境的过程，一般只生长不繁殖。此后细菌迅速繁殖，这时为繁殖所需的食料供应是充分的，而细菌的生长却受自身生理机能的限制。对数生长阶段临近结束时，细菌生长率最大，它们对培养基中有机物的分解速率也最快。在对数生长阶段中细菌数的对数与时间呈直线关系，

$$\text{即 } \frac{dN}{dt} = k_0 N_0 \quad \text{或} \quad N_t = N_0 e^{k_0 t} \quad \text{或} \quad \ln N_t = \ln N_0 + k_0 t \quad (6-1)$$

式中  $N_0$ ——在时间  $t=0$  时，每单位体积内细菌个数；

$N_t$ ——在时间  $t$  时，每单位体积内细菌个数；

$k_0$ ——对数生长速率常数。

如果每一个细菌都具有相同大小的质量，则单位体积内活性微生物总质量  $M$  符合下列关系式：

$$\frac{dM}{dt} = k_0 M$$

细菌繁殖的第二阶段是生长率下降阶段，由于培养基中食料逐渐减少，细菌排泄物积累，从而影响了细菌的生长率。第三阶段是内源呼吸阶段，培养基中所含食料已所剩无几，菌体内贮存物甚至体内酶都被当作营养物质以维持菌体生命。最后细菌进入衰老死亡时期，但在体内还可保留一定的残留细胞。

取实际水样，测定其随时间变化的 BOD 值，可得到如图 6 - 3 所示的 BOD 曲线。图中， $BOD_5$  和  $BOD_u$ （最终生化需氧量，一般写作  $BOD_{20}$  表示 20 天期间的耗氧量）代表细菌降解水样中有机碳化合物所需氧量，特用碳化需氧量 CBOD 表示。硝化需氧量 NOD 则表示有机氮化合物被氨化细菌无机化为  $NH_4^+$  及随后又由硝化细菌将  $NH_4^+$  氧化为  $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$  的需氧总量。当存在诱导期时，BOD 曲线起始处会出现一个少量耗氧区段（图中未显示），在这个生化反应

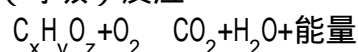
预备阶段，因细菌生长所需而消耗少量溶解氧。此外，水样中含有一些无机还原性物质（如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  等），对这一阶段的 BOD 值也有一些贡献。这两方面因素引起的耗氧被称为瞬时需氧量（IDOD）。为了在 BOD 试验中将 CBOD 和 NOD 区分开来，可取另一培养瓶，外加 10mg/L2-氯-6-（三氯甲基）吡啶试剂作同样的 BOD 测定，该试剂是 NOD 测定的抑制剂，而对 CBOD 测定无影响，所以测得结果是单纯的 CBOD 值。

### 6.1.3.3 生化需氧过程中的生物系统和生化反应

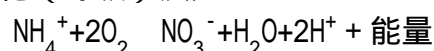
生化需氧过程中的生物系统可用图 6 - 4 表示。从这个图中我们可以看到，在生化需氧过程中，细菌和原生动物（原生动物以吞食细菌为生）所起的主导作用，以及其他各组分之间的相互转换关系。一般，如水样中除细菌外没有别的微生物，则在 24 ~ 48 小时处细菌增殖达到极大，再维持数天后，老龄细菌逐渐死灭。在水样中有细菌和原生动物共存条件下，一般是细菌先增殖，到一定程度后，细菌数开始减少，因为它们被原生动物作为有机物之外的食料吞食了，这时原生动物才开始增殖。

在生物需氧过程中发生的反应有氧化反应、合成反应和内源呼吸反应（氧化反应在好氧、厌氧条件下皆能发生，而且细菌生长和能量利用情况也很相似，但反应产物是十分相异的）。典型反应归纳列举如下：

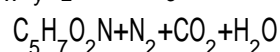
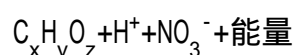
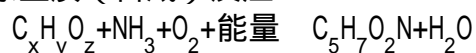
（1）有机物质氧化（呼吸）反应



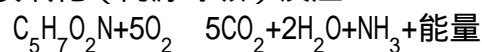
（2）无机物质氧化（呼吸）反应



（3）合成细胞原生质（合成）反应



（4）细菌原生质氧化（内源呼吸）反应



细菌的呼吸是在活的原生质中进行的一种生物化学过程，由此产生的能量可供细菌的各种生命活动之用；另一方面，细菌的内源呼吸导致细菌物质的自身破坏和内耗。实际上，细菌发挥正常活动功能（如在水体中运动、体内酶的激活）只需要很少能量，这一份额的能量单靠内源呼吸也已足够提供。按专业研究人员提出的假说，微生物的生长是以下两种相反过程竞争的结果：同化外来营养物质和内耗体内细胞物质。即使环境中所含营养物质并不缺乏，细菌体内破坏原生质的过程也还是发生着的。对外来营养物质发生同化过程的速率正比于细胞中原生质的质量和细胞的外表面积，内源呼吸的速率则首先取决于外界环境的条件。

研究表明，各种有机物的理论需氧量  $\text{ThOD}$  均由两部分组成，其中一部分是生物可降解的（以  $\text{ThOD}_b$  表示），另一部分是生物不可降解的（以  $\text{ThOD}_{NB}$  表示）。在微生物的代谢过程中，前者的一部分（以  $a \cdot \text{ThOD}_b$  表示）按上列

反应(1)，经呼吸作用而分解为最终产物(CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、无机盐等)，同时释出能量；另一部分(以 b · ThOD<sub>B</sub> 表示)则按上列反应(3)，通过能量吸收而合成新的细胞物质。

合成的新细胞物质在内源呼吸过程中，一部分(以 b · c · ThOD<sub>B</sub> 表示)按上列反应(4)被缓慢分解，并释出能量，另一部分(以 b · d · ThOD<sub>B</sub> 表示)则作为残留细胞被保留下来。所谓最终生化需氧量(BOD<sub>u</sub>)即指分解代谢与内源呼吸两部分需氧量之和。

对上述理论需氧量和生化需氧量之间关系可归结如下：

$$\text{ThOD} \begin{cases} \text{ThOD}_{NB} \\ \text{ThOD}_B \begin{cases} a \cdot \text{ThOD}_B \\ b \cdot \text{ThOD}_B \begin{cases} b \cdot c \cdot \text{ThOD}_B \\ b \cdot d \cdot \text{ThOD}_B \end{cases} \end{cases} \end{cases} \text{BOD}_u$$

$$\text{BOD}_u = \frac{\text{BOD}_5}{1 - e^{-5k_1}} \quad (6-2)$$

在以上图式中，a 为分解代谢系数，b 为合成细胞系数，c 为内源呼吸系数，d 为残留细胞系数，k<sub>1</sub> 为生化反应速度常数。对一般生活污水来说 k<sub>1</sub>=0.23d<sup>-1</sup> (20)；对一般生活污水或接近于此的工业废水，它们的 a、b、c、d 近似值分别为 1/3、2/3、0.8 和 0.2。

可用实验方法求得 k<sub>1</sub> 值。影响 k<sub>1</sub> 数值的因素有水质类型和温度等。k<sub>1</sub> 随温度 t 变化的关系式为

$$k_{1(t)} = k_{1(20)}^{(t-20)} \quad (6-3)$$

式中，为温度系数。当 t=4~20 时，取值 1.135；当 t=20~30 时，取值 1.024。

#### 6.1.4 有机物生物降解反应及其机理

##### 6.1.4.1 对生物可降解性的影响因素

影响水体中有机物生物降解反应速度和限度的最根本因素当然是水中有机物组成、含量及这些组分的生物可降解性。其次，细菌的种类和性质也是一个相当重要的因素。天然水体中蕴藏着无数的细菌个体，它们降解有机物的能力随种群的不同而有很大差异，有的细菌能降解几十种有机物并能利用其中任何一种作为碳源和能源进行代谢；有的细菌，如甲烷细菌只能利用甲烷和甲醇这两种有机物；而某些纤维分解菌只能利用纤维素作唯一的碳源和能源。除了有机物种类、细菌种类之外，影响降解作用的重要因素尚有有机物和细菌所处的环境条件如温度、pH 值、盐度、溶解氧浓度、细菌活体浓度、营养物料的种类和浓度以及时间等。

对有机物的分子结构、物理性质、化学性质等与其生物可降解性之间的关系已作了很多研究，也发现了一些经验性的规律。对于分子结构与生物可降解性之间的关系可归纳如表 6-4 所示。

表 6—4 化学结构和生物降解的相互关系

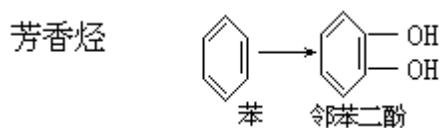
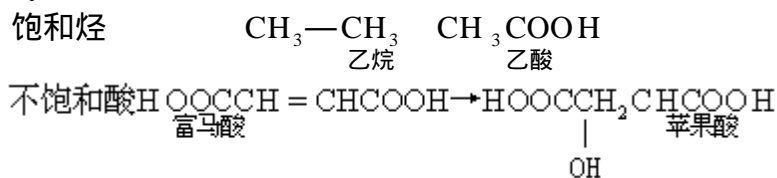
生物降解容易 (持久性低)	→	生物降解难 (持久性高)
$R-CH_2-R$	$\begin{array}{c} R \\   \\ R-CH-R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\   \\ R-R-R \\   \\ R \end{array}$
$R-CH_2-OH$	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R \end{array}$	
$R-CHO$	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-OR \end{array}$	$R-O-R$
$R-COOH$ $R-NH_2$	芳香取代物 —SO <sub>2</sub> H	
—OH	—NH <sub>2</sub>	—Cl
—COOH	—OCH <sub>3</sub>	—NO <sub>2</sub>

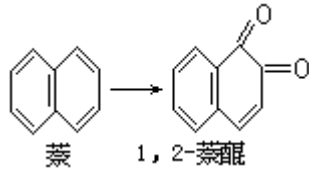
在对上表所列出的内容作若干补充后，我们可以得到这样一些规律：  
对烃类化合物，一般是链烃比环烃容易分解，直链烃比支链烃易分解，不饱和和烃比饱和烃易分解；分子主链上的碳原子被其他元素原子取代后，生物氧化的阻抗一般会有所增强，其中氧原子取代的影响最显著（例如醚很难生物降解），其次是硫和氮；碳原子上的氢被烷基或芳基取代的个数越多，取代物的生物阻抗越强；官能团性质和数量多少对有机物可生化性影响很大；某些结构坚实的高分子化合物，由于微生物及其酶不能扩散到化合物内部，袭击其中最敏感的反应键，因此使生物可降解性降低。

#### 6.1.4.2 生物降解反应的类别

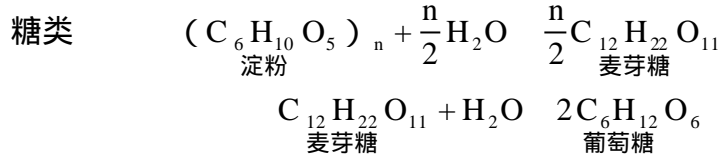
众多的研究工作者曾对由微生物参与的生物化学反应作过很多分类工作，属于生物降解反应的主要有这样一些基本反应：氧化、水解、脱水、脱氢、脱氨基、脱羧基等，实际上这些反应在很多场合下是叠加发生的，现对这几类基本反应列举如下（参与反应的微生物种名略）。

##### 1) 氧化

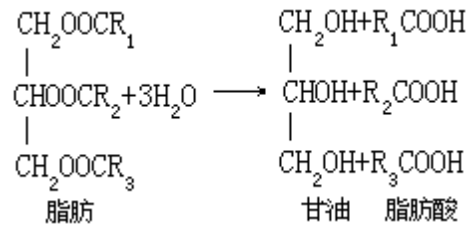




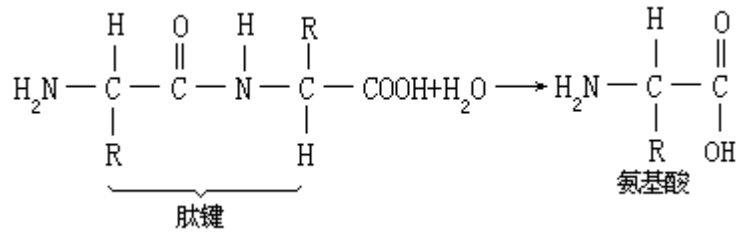
## 2) 水解



## 脂类

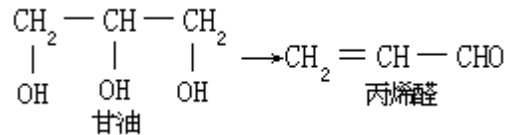


## 蛋白质

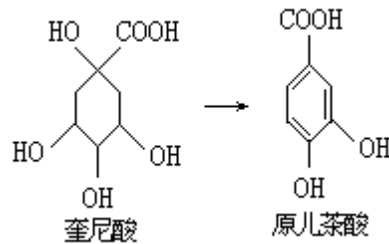


## 3) 脱水

### 醇

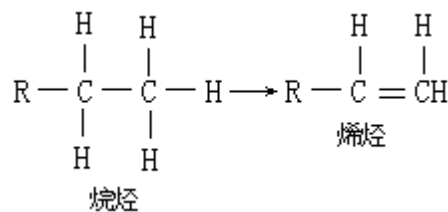


### 酸

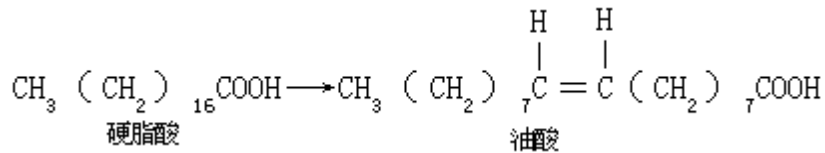


## 4) 脱氢

### 饱和烃

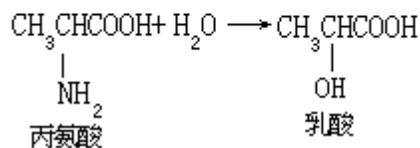
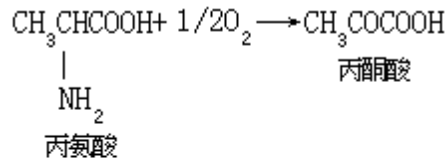


### 羧酸

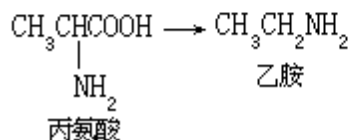
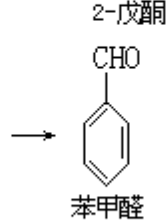
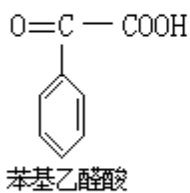
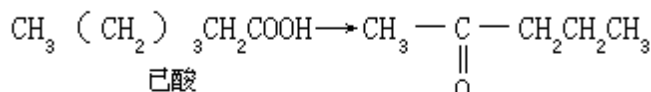
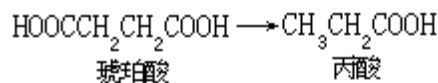


### 5) 脱氨基

#### 氨基酸



### 6) 脱羧基 羧酸



#### 6.1.4.3 降解反应的机理

有机化合物降解过程中所发生的一系列反应经常按一定程式演变，可以称之为径路；有一些径路是周而复始、循环进行的，进入循环的有机物在演变中完成降解，这种形式可称为循环，如具有普遍意义的三羧酸循环即是。

##### 1) 能量物质的生物降解机理

包括糖类、脂肪、蛋白质在内的这几类有机物主要来自于人的排泄物和动植物废料，是城市污水中的主要成分。

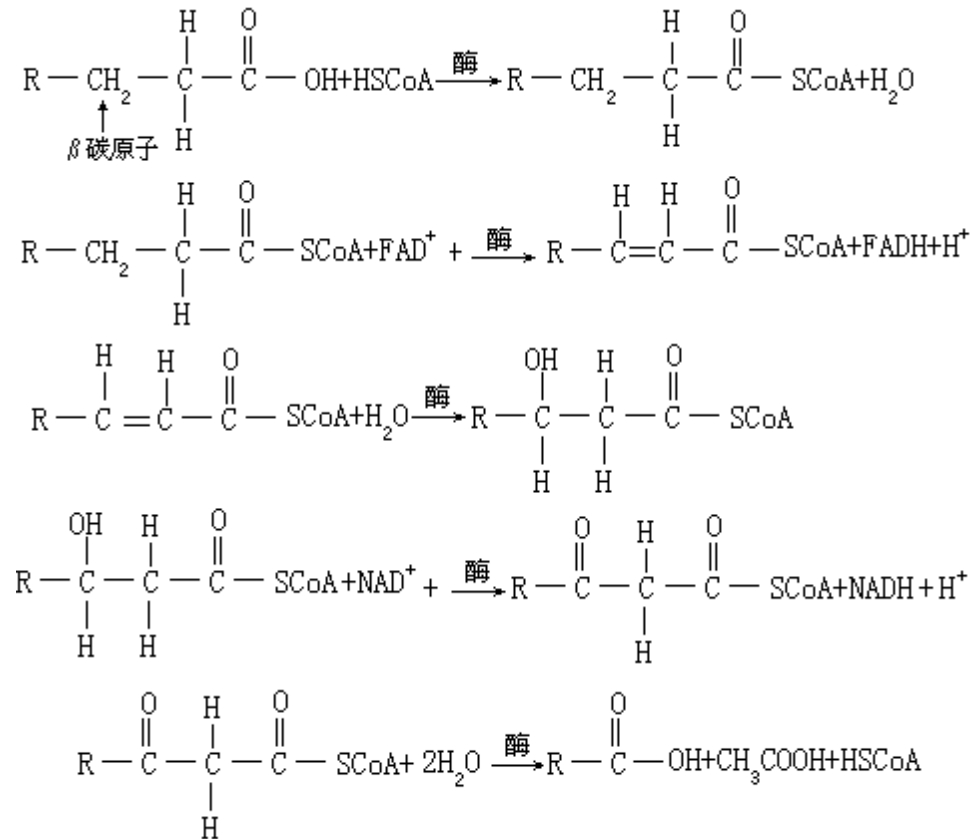
多糖类从水解开始，经二糖而转为单糖（如葡萄糖），单糖在无氧条件下酵解生成丙酮酸，丙酮酸再在有氧条件下进入三羧酸循环而达到彻底氧化的结果。

脂类水解后生成甘油和相应的各种长链脂肪酸、甘油经过一个复杂的磷酸化径路转化为丙酮酸，而长链脂肪酸则发生数次氧化，由每一次氧化脱去一个醋酸分子，所以原先的脂肪酸逐渐缩短其链长。在有氧条件下，所生成的丙酮酸和醋酸分子都进入三羧酸循环，最后达到完全氧化。



蛋白质在外酶作用下，水解产生氨基酸，氨基酸经脱氨基、氧化反应后生成小分子脂肪酸，其最后结果也相似于碳水化合物，即在有氧条件下可完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

上述脂肪酸氧化历程在生物降解中有一定的普遍性，具体地说，长链脂肪酸的氧化通常发生在分子中的  $\beta$  碳原子上，且该过程是在多种酶和辅酶作用下完成的。发生的反应如下：



脱去两个碳原子后碳链缩短的有机酸可以重复进行氧化步骤，使碳链不断缩短。

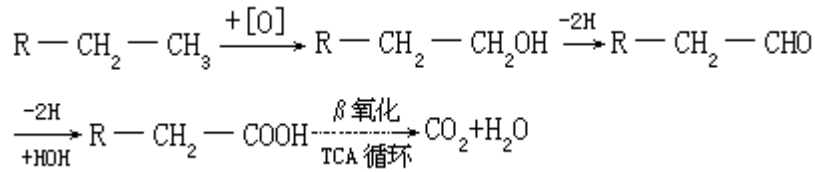
总结起来说，糖类、脂肪、蛋白质这三类物质在有氧条件下生物降解的概貌可用图 6-5 表示。需要指出，在图 6-5 中还没有将能量转移关系显示出来。

## 2) 烃类化合物的生物降解机理

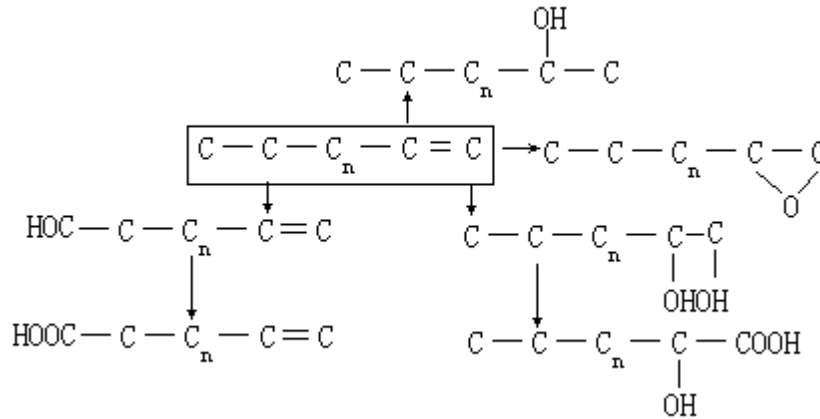
这里主要介绍碳氢化合物的生物降解。这类化合物一般具有疏水性和呈高度还原状态这两方面特性，从而对分子渗入细胞过程及微生物生理特性、增殖动力学和氧化机构等产生很大影响。如由于分子呈还原状态，所以降解反应都属氧化反应一类，且在反应中必须有氧存在并有氧化酶作催化引发。

(1) 烷烃类化合物 烷烃是石油化工废水中存在的主要成分，据研究，已知有 28 属细菌、30 属丝状真菌和 12 属酵母菌共计 70 属 200 多个种群能生活在石油中，并能通过生物氧化降解石油。

一般在酶作用下，正烷烃分子末端碳原子受到攻击而发生氧化，最初生成物是醇，以后经醛而生成酸，酸再经氧化径路和三羧酸循环最后转成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。整个降解过程可表示如下：

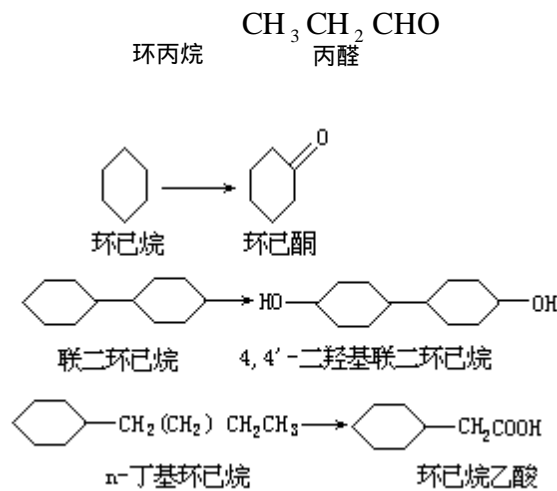


(2) 烯烃类化合物 一般说来,微生物对烯烃类化合物的氧化能力要比芳烃和烷烃强,这种氧化过程所包含的基本反应可能有三种: 烯烃分子上双键端或饱和端碳原子被氧化; 双键发生环氧化; 生成二元醇。对很多研究工作进行归纳后,可得到烯烃类化合物生物降解的如下图式:



图中所示各种代谢产物中以饱和与不饱和脂肪酸为主,它们可再经 氧化径路和三羧酸循环而被完全分解。

(3) 环烷烃类化合物 有关这方面的研究还很不彻底,在此仅举几个典型例子如下:

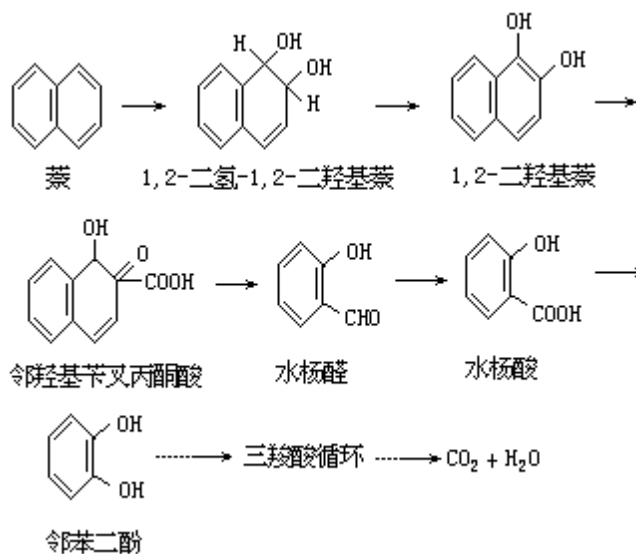


(4) 芳香烃类化合物 有些微生物种群以芳烃类化合物为唯一碳源和能源进行代谢。近来,作为重要水体污染物的酚和具有芳烃类分子结构的农药、合成洗涤剂等的生物降解行为已越来越受到人们的重视。从具有最简单结构的苯、甲苯出发来介绍这一类化合物的生物降解机理如图 6 - 6 所示。

这两种化合物可从芳香环羟基化或甲基羟基化开始反应而生成苯二酚, 以下就进入典型的芳烃化合物的氧化分解径路, 即由苯二酚通过邻位开环或间位开环分别生成粘康酸(己二烯二酸)或粘康酸半醛, 这两种产物再经过

一连串反应路径分别得到最终可参与三羧酸循环的琥珀酸或丙酮酸。

萘是焦化废水中的重要成分，它的生物降解按与单环芳烃类似的径路进行，即羟基化 开环 生成苯二酚的途径：



三环式芳香烃（蒽、菲）的降解途径与萘相似，不再赘述。

#### 6.1.5 水体的生物自净作用

对有机污染物释入水体（以河流为例）后，所引起的效应可归纳为两个方面。一是生态学效应，它是指生物在种类和数量上的变化；另一是溶解氧效应，它是指有机物经生物降解后使水体中溶解氧浓度降低。天然水体多是流动的，“流水不腐”的意义在于水体一旦受到污染，其本身有一定的自净能力，即通过其内部进行的一系列物理、化学和生物过程，使它部分地或逐渐地恢复到原来状态。物理自净过程包括稀释、混合、吸附、沉降等作用；化学自净过程包括污染物的分解与化合、氧化与还原、水解与聚合等作用。以下主要介绍与 BOD 参数相关的生物自净过程。

水体的生态学状况可用光合作用速率  $P$ （即水体中自养生物通过光合作用合成有机物的速度）和呼吸作用速率  $R$ （即生物通过呼吸作用消耗有机物的速度）的比值来表征。对于水质良好的正常水体， $P$  和  $R$  保持平衡即  $P = R$ ，水体发生富营养化或受到有机物污染后，这种平衡状态就被打破，分别引起  $P \gg R$  或  $R \gg P$ 。如释入水体的是含营养物质类的有机物，则将为异养性微生物提供能促进其生长和繁殖的食料，于是就会导致  $R$  增大。与此同时，水中有机物因受微生物降解，在随河水顺流而下的过程中逐渐达到无机化，从而在河流下游地区为藻类等提供了丰富的无机营养物质，结果就使下游地区  $P$  和  $R$  值又一次趋于平衡。这种变化过程可用图 6 - 7 表示。

在图中，上下两条曲线分别代表  $P$  和  $R$  所发生的变化，虚线则表示有机物对  $P - R$  平衡发生影响的总效应，这总效应的大小可从虚线偏离横轴的程度来表示。

由耗氧性有机污染物引起水体溶解氧浓度低落，会对水中多数好氧呼吸的生物产生危害作用。如鱼类在  $DO$  小于  $4\text{mg/L}$  的水中就会窒息而死。此外，当水体处于缺氧的还原状态时，水中各种高价态硫的化合物被还原为对大多

数水生生物有害的  $H_2S$  状态、同时  $NO_3^-$  还原为  $N_2$  或  $NH_4^+$  形态,  $CO_2$  还原为  $CH_4$  形态。高度厌氧的水体还会因有机物发酵而严重污染水体, 这时 P/R 值接近于零, 藻类和绿色植物绝迹, 动物中只有少数低级虫类存在。

对一条河流受有机耗氧物污染引起溶解氧降低的情况可以用一种数学模式来定量地予以阐明, 使用这种模式处理的结果如图 6 - 8 所示。

图中包括随时间 (即河水顺流而下的距离) 变化的耗氧作用曲线、再充气作用曲线以及作为这两者加合结果的氧垂曲线。耗氧作用曲线随时间下降的速率直接正比于即时的有机物浓度 (BOD 值), 再充气作用曲线随时间上升的速率则正比于溶解氧浓度偏离平衡溶解度程度 (下称氧不足值) 的大小。在建立氧垂曲线数学模式之前还假定: 在初始时间  $t=0$  时, 溶解在水中的氧气是饱和的; 河流断面上每一点的流速都相等。由此, 氧垂曲线可用下列微分方程表述:

$$dD/dt=k_1L-k_2D$$

式中  $D$ ——即时的氧不足值;  
 $L$ ——即时的 BOD 值, 相当于当时的有机物浓度;  
 $k_1$ 、 $k_2$ ——耗氧反应速率常数和再充气速率常数;  
 $t$ ——河水从  $t=0$  开始流动所经过的时间。

对作为时间变量的 BOD 值来说, 有

$$\frac{dL}{dt} = -k_1L$$

由以上两微分方程, 可得数学解如下:

$$L = L_0e^{-k_1t} \quad (6-4)$$

$$D = \frac{k_1L_0}{k_2 - k_1}[e^{-k_1t} - e^{-k_2t}] + D_0e^{-k_2t} \quad (6-5)$$

式中  $L_0$ ——初始 BOD 值, 相当于有机物初浓度;  
 $D_0$ ——初始的氧不足值。

在图 6 - 8 中耗氧曲线上每一点的纵坐标表示氧化有机物负荷所需氧的浓度, 在  $t=0$  时有最大值, 到达曲线右侧底端时降低到零, 因此曲线整体也就表示了水体中有机污染物浓度水平随时间的变化情况。同时, 该曲线每一点上的斜率也就代表着该处水样的耗氧速率。

再充气曲线升降趋向正好与耗氧曲线相反, 随时间推移由零而趋向饱和。当耗氧作用减弱时, 再充气作用却有了上升的势头, 在某一时间点 (临界点) 上两者速率相等 (两曲线的斜率相等), 且都与氧不足值成比例。此后再充气速率将超过耗氧速率, 因此在临界点上具有最大的氧不足量。

如上图所示, 可将一条受有机耗氧物污染的河流按其流向分成三个区域: 分解区、腐化区、恢复区。对在腐化区以下的恢复区又可顺次分为 - 中腐区, - 中腐区和低腐区。在分解区, 溶解氧降低, 大气中氧又不能及时补足, 氧垂曲线开始下垂, 在开始区段还进行着好氧分解, 但在水体底层逐渐转入厌氧分解状态, 产生  $NH_3$ 、 $H_2S$ 、 $CH_4$  等还原性气体。这种情况进一步向中层和表层发展, 遂使整个水体水质恶化。同时由于 P 值低下 (水藻类的光

合作用因生长条件恶化而减弱) R 值增大(细菌大量繁殖),使 R 远大于 P,由此又使水体中生物的种类和数量发生相应变化。为避免冗长的阐述,对分解区以下的区段的环境特性以表格形式予以阐明,对此可参见表 6 - 5。与 DO 变化相应的[CO<sub>2(aq)</sub>]及生物体数量变化的曲线见图 6 - 9。

综上所述,由有机物引起水体污染的两种效应即生态学效应和溶解氧降低效应是互相关联的。河流水体的自净能力表现为在两种效应的交互作用下,河水经过一段流程之后能恢复到受污染之前的状况。

表 6 - 5 水体中腐化区和恢复区的环境特性

区域 环境特性	腐化区	恢复区		
		-中腐区	-中腐区	低腐区
化学过程	由还原分解作用引起全水体腐败现象	水中和底泥中发生氧化过程	氧化过程进一步进行	完成氧化、达机化
DO 值	近于零	小	略大	大
BOD 值	非常大	大	略小	小
生成 H <sub>2</sub> S	大多有 H <sub>2</sub> S 臭	略带臭味	无	无
水中有机物	含高分子碳、氮有机化合物及其初始降解产物	丰富的氨基酸	含氨基酸	有机物分解完
底泥	含有黑色 FeS	FeS 氧化产生氢氧化铁	多数氢氧化铁	近于氧化状态
细菌数	大于 100 万个/毫升	近 10 万个/毫升	小于 10 万个/毫升	小于 100 个/毫升
栖息生物的状态特征	都是细菌摄食者 厌氧并能耐受 pH 悬殊变化 对 H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> 有耐受能力	对 pH 和 DO 变化有大的适应性。对 NH <sub>3</sub> 有耐受力,但对 H <sub>2</sub> S 耐受力弱	不能耐受 pH 和 DO 变动 不能长时间耐受 H <sub>2</sub> S、NH <sub>3</sub>	不能耐受 pH 变动 不能长时间耐受 H <sub>2</sub> S、NH <sub>3</sub>
藻类	不出现硅藻、绿藻及高等植物	藻类大量发生、出现蓝藻、绿藻、硅藻	出现多种类的硅藻、绿藻	少藻,个别种量增多
动物	微型动物为主,原生动物占优势	微型动物占优势	种类多样	种类多样,有优势

### 6.1.6 需氧污染物参数测定

如前所述,表征污染水体中需氧有机物浓度的实用参数有两组,一组是氧参数,包括 BOD、COD、TOD 等;另一组是碳参数,主要是 TOC。

BOD 被正式定为水质有机污染物指标始于 1913 年,当时英国皇家污水处理委员会确定了在 65 °F ( 18.3 ) 和培养 5 天的条件下测定 BOD 值的方法。1936 年美国公众健康协会将 20 、五日生化、稀释水样的方法列为水和废水中 BOD 值测定的标准检验法,此后这种方法在所用试剂和具体测定步骤方面经过多次改进,目前已为包括我国在内的许多国家所采用。最近 10 多年来,研究者们还陆续提出一些新的测定方法,包括自动测定法、快速测定法及最近几年出现的利用生物膜传感技术的 BOD 测定法。

以 BOD 值作为污染程度的水质指标还有许多不足之处。首先,测定时间需 5 天,所得数据对于了解水污染情况并进一步采取措施以控制污染已经失去意义;其次,单一的 BOD 数据往往不足以确定水体受污染的严重程度,例如受某些难降解有机污染物严重污染的水体样品,反倒测不到有很高的 BOD

值；此外，BOD 测定实验技术要求较高，其准确度和重复性都很差，相对标准偏差通常大于  $\pm 15\%$ ；最后，5 天生化需氧量的测定只能表征水体受碳水化合物污染的程度。尽管如此，目前仍然被采用的 BOD 参数对于估量天然水体自净能力和待处理废水可生化程度等方面还是具有很大的意义。

目前已有的 COD 试验标准分析方法是以  $K_2Cr_2O_7$  为氧化剂，以  $Ag_2SO_4$  为催化剂，在  $(1+1) H_2SO_4$  介质和加热回流条件下进行试验测定。对有关 COD 值测定方法的研究，迄今未有间断，主要研究内容有：影响现有方法测定值的诸多因素，方法的改进，快速自动测定方法和仪器的研制等。

TOC 和 TOD 的测定多采用仪器法，具有快速、准确等特点。

## 6.2 水体中的芳烃类和酚类污染物

### 6.2.1 水体中的芳烃类污染物

#### 6.2.1.1 来源和基本性质

芳烃是芳香族化合物的母体，大多数芳烃含有苯的六碳环结构。对含苯环的芳烃根据所含苯环数目和联结方式不同，又可分为：单环芳烃，其分子中只含一个苯环，如苯及苯的氯、硝基、甲基、乙基等取代衍生物；多环芳烃（简称为 PAH），其分子中含有两个或两个以上苯环，如联苯、萘、蒽等。

存在于环境中的单环芳烃基本上只有人为来源，且主要来源于含多量单环芳烃的化石燃料。煤干馏、石油裂解或芳构化等加工过程中可产得多种单环芳烃，它们在生产、运输、销售、应用等过程中又会转入大气（单环芳烃多具有挥发性）或水体环境。所以水体中单环芳烃主要来源于工业废水、城市污水及倾翻入水体的原油。

存在于环境中的多环芳烃有天然和人为的两种来源。前者包括：某些细菌、藻类和植物的生物合成产物；森林、草原燃起的野火及火山喷发物；

从化石燃料、木质素、底泥等散发出多环芳烃，是长期地质年代间由生物降解物再合成的产物。人为来源主要有：废物焚烧和化石燃料不完全燃烧产生的烟气（包括汽车排气）；工厂（特别是炼焦、炼油、煤气厂）排出物。特别值得提及的是从吸烟者喷出的烟气中迄今已检测到 150 种以上多环芳烃，且其含量比饮水高得多。因此水体中多环芳烃主要来源于各类工业废水、大气降落物、表面敷沥青道路的径流及污染土壤的沥滤液等。与地下水、湖水相比，河水更易受污染，其中多环芳烃的浓度水平可能高于  $0.05 \mu\text{g/L}$ ，且多量被吸附在悬浮粒子上，仅少量呈溶解态。

芳烃类化合物的物理性质及化学稳定性主要由其分子结构中共轭电子体系决定。水体中常见芳烃类化合物的一些特性参数列举在表 6 - 6 之中。

一些单环芳烃化合物仅微溶于水，在天然水体中滞留时间很短。随着苯环上取代氯原子数增多，化合物在水中溶解度降低，而在正辛醇/水体系中分配系数  $P_{\text{oct}}$  增大。一般在苯环上引入氯原子还可引起熔点降低，沸点升高，所以邻位和间位的二氯取代物呈液态的温度范围变宽。但对位的取代物呈相反的趋向。被氯取代后的苯环有较大化学反应性，但所有氯苯化合物都是热稳定性的。

表 6 - 6 芳烃类化合物的物理常数

化合物	分子式	分子量	熔 点 ( )	沸点 ( )	相对密度 ( $d_4^{20}$ )	蒸气压* (Torr**)	水溶
苯	$C_6H_6$	78	5.5	80.1	0.88	74.3	1780
氯苯	$C_6H_5Cl$	113	-45.6	131.7	1.11	8.8	472
1, 2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	147	-17.0	180.5	1.31	1	100
1, 3-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	147	-24.8	173.0	1.29	3	123
1, 4-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	147	53.1	174.1	1.25	0.5	87.2
甲苯	$C_7H_8$	92	-95	110.6	0.87	22.4	515
邻二甲苯	$C_8H_{10}$	106	-25.1	144.4	0.88	5.2	175
乙基苯	$C_8H_{10}$	106	-95	136.2	0.86	7.1	152
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	123	5.7	210.9	1.20	0.27	205.7
萘	$C_{10}H_8$	128	80.2	211	1.14	0.05	31.7
蒽	$C_{14}H_{10}$	178	216.2	340	1.25	$1.7 \times 10^{-5}$ ( 25 )	0.045 ( 25 )
菲	$C_{14}H_{10}$	178	100	340	1.025	$9.6 \times 10^{-4}$ ( 25 )	1.00 ( 25 )
	$C_{18}H_{12}$	228	254	488	1.274	$6.3 \times 10^{-9}$ ( 25 )	1.8 ( 25 )
苯并[a]芘	$C_{20}H_{12}$	252	179	310-312 (1.3kPa)	-	$5.6 \times 10^{-9}$ ( 25 )	3.8 ( 25 )

\* 20

\*\* 1Torr=133.3Pa

多环芳烃类化合物具有大的分子量和低的极性，所以大多是水溶性很小的物质，但若水中存在有阴离子型洗涤剂（如月桂酸钾）时，其溶解度可提高到  $10^4$  倍。含 2 至 3 个环且较低分子量的 PAH（萘、苊、菲、蒽）有较大挥发性以及对水生生物有较大毒性；含 4 至 7 个环的高分子量 PAH 化合物（— 晕苯）虽然不显示出急性毒害，但大多具致癌性。

芳烃化合物在化学性质上表现惰性。一旦发生反应趋向于保留共轭环体系，即较容易发生与  $-Cl$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CH_3$  等基团间的亲电子取代反应，而难以发生加成或氧化反应。此外，PAH 可与水中存在的胶体形成复合物，并以此形式在整个天然水系中迁移。因此曾在远离密集人群活动的海洋生物体组织中检测到了 PAH。

#### 6.2.1.2 环境化学性质

##### 1) 吸附

单环芳烃特别是氯代苯有较大  $P_{oct}$  值（正辛醇-水分配系数），这表明它们能被沉积物中的有机组分强烈吸附。例如实验室研究表明，六氯苯在沉积物相和水相中的平衡浓度分别为  $332 \mu g/kg$  和  $8.3 \mu g/L$ ，浓集因子约 40。由于单环芳烃及其衍生物具有易被吸附的性能，致使其在水层中的浓度维持在较低的水平，并可使单环芳烃在水体中所发生的其他迁移或转化过程（如挥发）也有所减慢。

多环芳烃水溶性和蒸气压都很小，也容易被水中悬浮粒子或沉积物所吸



附。在水生生物中的浓度虽然比水中浓度要高几个数量级，但与沉积物中浓度相比还是较低的。低分子量 PAH 化合物通过沉积、挥发、微生物降解等过程而从水相中迁走；高分子量 PAH 化合物主要通过沉积和光化学氧化过程发生迁移和转化。人们受芳烃化合物具有易被吸附性能的启发，在废水处理中采用了混凝、沉降、过滤或活性炭吸附等方法，经试验也的确证实了这些方法的有效性。

## 2) 挥发

对大多数单环芳烃化合物来说，决定其环境归宿的另一途径是朝大气方向的挥发。在挥发过程仅由气相动力因素控制的前提下，苯的挥发速率仅取决于水的温度。表 6 - 7 列举了一些典型单环芳烃化合物因挥发而迁移的半减期数据。但实际水体中对象物的半减期数据还与天然水体中水的深度及水的流速等因素有关。

表 6 - 7 典型单环芳烃因挥发而迁移的半减期

化合物	半减期 (h)	化合物	半减期 (h)
苯	4.81	乙苯	5 ~ 6
氯苯	9.0	硝基苯	~ 200
1, 2-二氯苯	9.0	甲苯	5.18
1, 3-二氯苯	~ 10	2, 4-二硝基甲苯	~ 数百天
1, 4-二氯苯	9.0	2, 6-二硝基甲苯	~ 数百天

对于具有两个环的 PAH 化合物来说，有较大挥发性。例如飘浮海面的原油中所含的萘很容易在一定水温、水流、风速条件下挥发逸散到大气中去，但存在于水体中具有 4 或 4 个以上苯环的 PAH 化合物在任何环境条件下都是不易挥发的。

包括很多芳烃（苯、甲苯、二甲苯、乙苯等）在内的许多有机物都具有易挥发特性。由此组成了一个有机化合物大类，被称为挥发性有机化合物类（VOC<sub>s</sub>）。按世界卫生组织定义，凡有机物（不包括金属有机化合物和有机酸类）其在标准状态（293K 和 101.3kPa）下的蒸气压大于 0.13kPa 者即属 VOC<sub>s</sub> 类化合物。所以除芳烃外还包括诸如四氯化碳、三氯乙烯等挥发性非芳烃类化合物。VOC<sub>s</sub> 类化合物因其低极性和高疏水性而易穿透土壤，进入地下水。且因地下水所具有的特殊环境条件，有可能使其进一步积聚到很高浓度水平，成为一组高危险性的污染物类。目前对 VOC<sub>s</sub> 类化合物的研究已经成为环境化学学科的一个专题。

## 3) 水解、化学分解和光化学分解

在天然水体条件下，大多数单环芳烃不容易发生水解、化学分解或光化学分解。已知 2, 4-二硝基甲苯是一个例外，在高度曝气的水中，它分子上的甲基能被水中溶解氧所氧化。在为处理废水而作的实验室研究中，应用 Fenton 试剂（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe<sup>2+</sup> 催化剂）能有力地使单环芳烃类化合物化学降解。若再外加紫外光照，则更能提高降解速率和降解程度。一般认为只是波长小于 280nm 的入射紫外光才有可能引起分子光分解。

存在于大气中的 PAH 化合物较容易发生化学氧化或光化学氧化，但在溶液中就较难发生。表层水中的苯并[a]芘受光化学降解的能力主要取决于水中溶解氧浓度、温度和太阳光在水面上的辐射强度。在水下层光化学降解能力

显著减弱，因为一则光强减弱，再则温度和溶解氧浓度下降。至于被吸附在沉积物中的 PAH 化合物，其光化学降解就完全可以不计了。

#### 4) 生物降解

一些土壤和水生微生物能利用某些单环芳烃化合物作为碳源，所以苯、氯苯、1,2-二氯苯、六氯苯等都可能在为生物所降解。存在于土壤、污泥、海水中的微生物能对 PAH 化合物起降解作用，降解反应按一般芳烃化合物的降解机理进行，即先引入两个羟基，使 PAH 化合物转为二酚类化合物后再开环。此后，对低分子量 PAH 化合物可彻底降解转化为  $CO_2$  和  $H_2O$ ；对高分子 PAH 化合物则能产生各种代谢物酚和酸。

在哺乳动物的肝、脊椎动物或非脊椎动物的其他器官中存在一种“多功能氧化酶 (MFO)”，PAH 化合物能在这种酶的作用下降解，但由此产生的中间产物是具有致癌和致畸性的芳烃氧化物，由进一步降解才可转化为低毒的产物。

#### 6.2.1.3 毒性

芳烃类化合物是高度脂溶性的，容易在人体富脂肪器官和乳液中累积。许多单环芳烃包括含 1 至 5 个氯原子的氯代苯、甲苯、乙苯、硝基苯都无致癌性。致癌或可能致癌的化合物有苯、2,6-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯、偶氮苯、十二烷基苯等。显鼠口摄六氯苯的试验表明，该化合物能引起肝肿、甲状腺腺瘤等症。此外，六氯苯还有致突变和对胎儿产生毒性等生理行为。

多环芳烃及其衍生物中很多具有致癌和致突变性，且致癌性与致突变性间有很好的相关关系。表 6-8 列举了某些致癌和不致癌的多环芳烃。除致癌性外，多环芳烃还可能损伤造血系统和淋巴系统。

表 6-8 多环芳烃的致癌性

致癌或可能致癌的化合物	苯并[a]芘, 苯并[e]芘, 苯并[a]蒽, 苯并[a]荧蒽, 苯并[b]荧蒽, 苯并[j]荧蒽, 苯并[k]荧蒽, 苯并[g,h,i]花, 苯并[a]芴, 芴, 芘, 蒽	不致癌化合物	萘、蒽、荧蒽、菲
-------------	---	--------	----------

#### 6.2.1.4 含芳烃废水治理方法

含芳烃化合物的废水，例如石油化工废水都具有组分复杂（往往同时含有非芳烃类有机化合物，有时组分可多达上百种）、总有机碳量值高、水质变动大等特点。采用何种处理方法为合适不能一概而论，常因对象而异。一般情况下都需要进行三级处理方能达到最终净水目的，即达到地面水水质标准予以排放，或转为循环冷却水予以回收再用。

一级处理所用方法有沉淀、隔油、浮选、中和、均质、混凝沉降和气提等。隔油、浮选、混凝的主要目的是除油（内含多量不溶于水的芳烃），气提能除挥发性芳烃。二级生物处理可去除废水中可溶性芳烃。好氧生化处理法对大多数芳烃基本有效，它们能被活性污泥吸附并进一步分解。当芳烃上有取代基存在时会加快生化降解速度，例如甲苯要比苯更容易生化降解。某石油裂解工业废水中含致癌多环芳烃  $1200 \mu g/L$ ，经生化处理后，其去除率约在 30% 以上。三级处理方法主要有活性炭吸附、臭氧或过氧化氢氧化、萃取、离子交换等。

#### 6.2.1.5 分析和检测

水样中芳烃类化合物的分析和检测一般都具有很大复杂性和技术难度，

在此只能作示例性或归纳性的阐述。

### 1) 单环芳烃的分析检测 (示例)

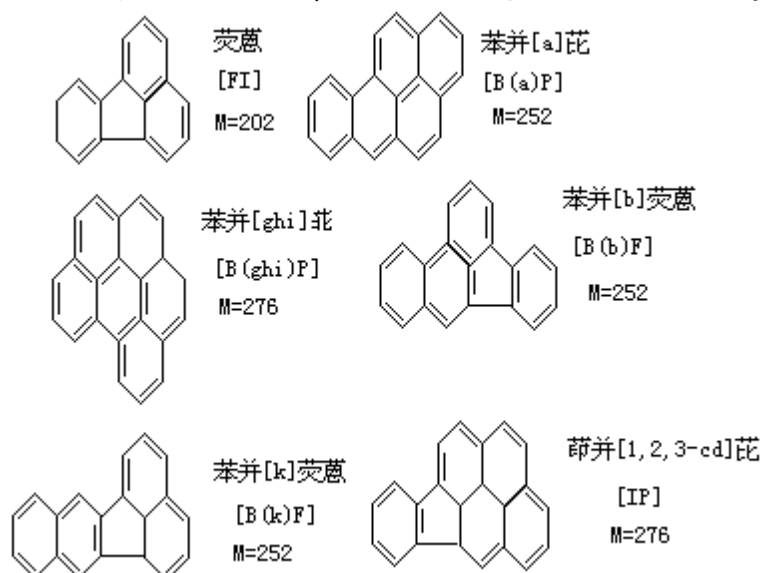
对含 12 种单环芳烃化合物的水样用盐酸酸化后用苯萃取,再经过色层柱净化浓集,最后用气相色谱法(电子俘获检测器)分别定量。必要时还需要用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对单环芳烃组分作鉴定。12 种化合物的名称、它们的分析程序和分析结果分别见表 6-9 和图 6-10、图 6-11。

表 6-9 水样中待测组分

编号	名称	分子式	分子量	标准液浓度 (mg/L)
1	硝基苯	$C_6H_5NO_2$	123.11	0.2
2	邻硝基甲苯	$C_7H_7NO_2$	137.14	0.1
3	间硝基甲苯	$C_7H_7NO_2$	137.14	0.25
4	对硝基甲苯	$C_7H_7NO_2$	137.14	0.2
5	间硝基苯甲醚	$C_7H_7NO_3$	153.14	0.05
6	邻硝基苯甲醚	$C_7H_7NO_3$	153.14	0.2
7	对硝基苯甲醚	$C_7H_7NO_3$	153.14	0.4
8	2,6-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	182.14	0.05
9	间二硝基苯	$C_6H_4N_2O_4$	168.11	0.5
10	2,4-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	182.14	0.2
11	邻二硝基苯	$C_6H_4N_2O_4$	168.11	0.1
12	3,4-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	182.14	0.15

### 2) 多环芳烃的分析检测

水体或废水中多环芳烃浓度低、种类多、分析技术复杂。以下 6 种常见化合物相对比较容易检测和分析,被定作为水中多环芳烃指示物。



测定多环芳烃的主要方法有薄层层析法、气相色谱法和高效液相色谱法。近年来高效液相色谱法在国内外取得了最广泛的应用。对于水样先用环己烷萃取其中的 PAH,将萃取液以层析法通过硅胶柱作预分离。在以十八烷基硅烷(ODS)为固定相的液相色谱柱中,以甲醇/水为流动相,把经预处理

过的 PAH 分离成单个化合物，再用荧光分光（或紫外分光）检测器测定各化合物的峰高或峰面积，最后以外标法进行定量。应用此法测定 6 种多环芳烃指示物，它们的检测下限都可达到 ng/L 的数量级。

### 6.2.2 水体中酚类污染物

酚类是指苯环或稠环上带有羟基的化合物。酚及其衍生物组成了有机化合物中的一个大大类，包括在这个大大类中的酚类化合物总数有几百种之多。最简单的是苯酚  $C_6H_5OH$ ，俗称石炭酸，它的浓溶液对细菌有高度毒性，广泛用作杀菌剂、消毒剂。甲酚有 3 种异构体，比苯酚有更强杀菌能力，可用作木材防腐剂和家用消毒剂等。在用氯气氧化处理用水时，水中含酚容易被次氯酸氯化生成氯酚，这种化合物具有强烈的刺激性嗅觉和味觉，对饮用水的水质影响很大。天然水中的腐植酸组分是一种多元酚，其分子能吸收一定波长的光量子，使水呈黄色，并降低水中生物的生产力。丹宁和木质素都是植物组织中的成分，也都是多酚化合物，分别在制革工业和造纸工业中经废水载带进入天然水系。以上述及的这些都是天然水系中常见的酚类化合物。

酚可从煤焦油中提取回收，但现在大量的酚是用合成方法制造的，它们又大量地普遍地用于木材加工和各类有机合成工业，所以天然水体中若含有多量的酚，就可能来自于石油、炼焦、木材加工及化学合成（包括酚类本身、塑料、颜料、药物等合成）等工业的排放废水。一些工业废水中含酚浓度范围如表 6 - 10 所示。除工业废水外，粪便和含氮有机物在分解过程中也产生酚类化合物，所以城市污水中所含粪便物也是水体中酚污染物的主要来源，如人尿和人粪中含酚量可分别达  $(0.2 \sim 6.6) \text{ mg}/(\text{kg 体重} \cdot \text{d})$  和  $0.3 \text{ mg}/(\text{kg 体重} \cdot \text{d})$ 。

表 6 - 10 一些工业废水的含酚浓度

废水种类	含酚浓度 (mg/L)	废水种类	含酚浓度 (mg/L)
炼焦		(a) 低温炭化	1000 ~ 8000
(a) 回收酚后的废液	900 ~ 1000	(b) 高温炭比	800 ~ 1000
(b) 焦炉流出液	35 ~ 250	石油精炼	2000
煤的炭化		酚醛树脂生产	800 ~ 2000

#### 6.2.2.2 环境化学行为

苯酚在水和非极性溶剂中都有一定的溶解度，其碱金属盐也易溶于水，苯酚的氯代衍生物随环上氯原子数增多，熔点和沸点升高，挥发性下降，但其水溶性也是下降的。而在非极性溶剂（苯、石油醚）中的溶解度却随之增大。氯酚是比苯酚强的酸，且随取代氯原子增多而酸性增强，对含硝基的酚来说，也有与氯代苯酚相似的行为。

##### 1) 吸附

水体中的悬浮颗粒或水底沉积物能吸附酚类化合物。因为吸附剂中所含有机组分与吸附质间有一定的亲和力，所以酚类化合物被吸附的能力与其在正辛醇/水体系中的分配系数  $P_{\text{oct}}$  值相关。如苯酚的  $P_{\text{oct}} = 10^{1.46}$ ，这是一个较小的数值，表明它被水体中悬浮颗粒或沉积物所吸附的能力较弱。一氯苯酚三种异构体的  $P_{\text{oct}}$  值都大于  $10^2$ ，表明氯酚有较大的被吸附能力。一般可以认为吸附作用对水体中酚类的迁移和归宿只产生很小的影响。

##### 2) 挥发

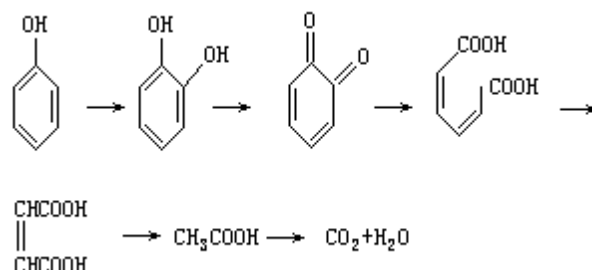
苯酚的蒸气压低、水溶性大，在大气压下气液两相分配比是 1.8，这些

都表明它在水中只有很小的挥发能力。2-氯苯酚在 20℃ 下蒸气压为 293.3Pa，表明它有较强挥发能力，但它同时具有很大水溶性和被溶剂化能力，使其又不易从水中逸出。一般地说，除非伴有强烈的曝气作用，酚类从水环境向大气挥发并不是一个影响其迁移的重要因素。

苯酚在水溶液中可受分子氧氧化，但速度很慢。在高度曝气的水中，可加速这种氧化作用的进程。如果有紫外线或过氧化物参与，也能加速天然水体中酚的氧化。化学氧化有两个主要方向，或者循序形成一系列的氧化物，最终分解为碳酸、水和脂肪酸；或者由于缩合和聚合反应的结果，形成腐植质或其他更复杂的稳定的有机化合物。在一般的天然水体中酚的化学氧化速度不能与生化降解速度相比拟。

#### 4) 生物降解

酚类化合物的微生物降解是处理工业废水中研究得最早的课题。利用活性污泥法易于分解一元酚和二元酚，三元酚难于分解。氯代或硝基代一元酚大多是易生物降解的，五氯苯酚需较长时间才能降解完全，而 4,6-二硝基-邻甲苯酚是在实验条件下唯一难降解的化合物。一般说来，当导入甲基时，分解性能变得良好。甲基在对位比在邻位和间位者分解更迅速。具有分解酚能力的微生物种类很多，有细菌中的多个属及酵母、放线菌等。通常经过富集和选择培养方法，进行分离，可望获得能用于水处理工艺的具有高分解能力的菌株。苯酚在好氧条件下按以下过程降解：



在厌氧条件下，苯酚先还原为环己酮，然后水解成正己酸，最终的降解产物是甲烷，因此其厌氧降解和好氧降解的途径、产物是全然不同的。

#### 6.2.2.3 毒性

水体遭受酚污染后严重影响水产品的产量和质量，水体中低浓度酚就能影响鱼类的回游繁殖，浓度为 0.1~0.2mg/L 时鱼肉有酚味，浓度更高时可引起鱼类大量死亡，酚及其衍生物对鱼类和藻类引起急性毒害的浓度见表 6-11。

表 6-11 苯酚类化合物对水生藻类和鱼类的毒性 (  $\text{mgL}^{-1}$ ,  $96\text{hLC}_{50}$  )

化合物	淡水绿藻类	多种鱼类	化合物	淡水绿藻类	多种
苯酚	10 ~ 30	4.2 ~ 44.5	间甲苯酚	-	12.6
2-氯苯酚	500	8.1 ~ 58.0	对甲苯酚	-	12
4-氯苯酚	4.8	3.8 ~ 14.0	4-氯-6-甲基苯酚	92.6	-
2, 4-二氯苯酚	-	2.0 ~ 13.7	2, 4-二氯-6-甲基苯酚	-	-
2, 4, 5-三氯苯酚	1.2	0.4 ~ 0.9	2, 4-二甲苯酚	500	5 ~
2, 4, 6-三氯苯酚	5.9	0.3 ~ 9.0	4-硝基苯酚	4.2	7.8
2, 3, 5, 6-四氯苯酚	2.7	-	2, 4-二硝基苯酚	9.2	0.3
2, 3, 4, 6-四氯苯酚	0.6	0.1 ~ 0.5	2, 4, 6-三硝基苯酚	41.7	-
五氯苯酚	1.0 ~ 2.7	0.06 ~ 1.7	2, 4-二硝基-6-甲基苯酚	50	-

96 小时试验半致死浓度。

对人体来说，酚类属高毒物质。长期饮用含酚水可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统疾患。体内过量摄入时会出现急性中毒症状，如引起腹泻和口疮等。

苯酚或大多数氯代酚可能对人体并没有致癌或致畸作用，但对各种细菌和酵母菌有显著的致突变作用。甲基衍生物是致癌和致突变的，而多数硝基酚无致癌性而有致突变性。

#### 6.2.2.4 含酚废水的治理

治理方法可分为两类，即回收法和无害化法。通常将两类方法结合使用且回收法用之在先。无害化的方法，一般是用化学氧化剂如  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{ClO}_2$  或  $\text{O}_3$  使酚氧化，或用生物降解法使酚降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。回收法多用于原始含污浓度高的废水，常用的方法有气提、溶剂萃取和吸附/离子交换法。

##### 1) 气提法

可用水蒸气在 100 左右通入废水将酚吹出，然后用 15%NaOH 作化学吸收。此方法适用于高浓度废水（含酚大于 100mg/L）。估计每 1000m<sup>3</sup> 废水需用 200 吨蒸汽和 2 吨 NaOH，处理后残余酚浓度接近 50mg/L，回收率可达 95%。本方法设备投资费用较高。进一步可用生物法或吸附/离子交换法作后续处理。此外，也可用热空气代替水蒸气进行操作。

##### 2) 萃取法

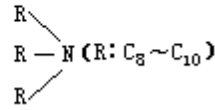
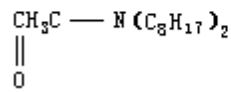
本法多用于高浓度（含酚 1000mg/L 以上）含酚废水的回收。具有处理水量大、占地面积小、运转费用低等优点。

应用溶剂萃取时，可选用芳香或脂肪烃类，酯类，醚类，酮类，醇类等溶剂作为萃取剂。可根据分配系数、价廉易得、不溶于水、不乳化、蒸气压小、毒性小及稳定性强等条件选用。此外，还可能选用工厂生产排出的废油等，作到以废治废。

应用以溶剂稀释过的萃取剂处理废水时，常用萃取剂有酰胺类萃取剂  $\text{N}_{503}$  和叔胺类萃取剂  $\text{N}_{235}$  等，它们都是国产的高效萃取剂，化学结构如下：

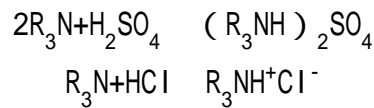
N<sub>503</sub> (N, N-二甲庚基乙酰胺)

N<sub>235</sub>



酰胺类萃取剂可单独使用，亦可与其他溶剂混合使用。此类萃取剂广泛地用于染料化工厂、焦化厂、农药厂、制药厂等含酚废水的萃取处理，其处理特点是，进水浓度越高越好，能处理带微量油状物或悬浮物的废水。与煤油相混合的萃取剂，一次脱酚率达 95% 左右，可采用混合澄清槽或萃取塔进行间歇式或连续式操作，操作费用不高。其缺点是少量萃取剂可能溶入废水，造成二次污染。

叔胺类萃取剂相当于一种液体交换树脂，具有一定碱性，与酸生成叔胺盐，反应为：



成盐后对酚类物质有很高分配系数，即可达到高效率萃取的目的。

N<sub>235</sub>-煤油溶液与水的比重差大，常温下溶解度小，沸点高，受热不分解，反萃取条件平易，且可多次重复使用，所以是一种较为理想的处理含酚废水的萃取剂。

### 3) 吸附/离子交换法

吸附法适用于处理含酚浓度较低（低于 300mg/L）的废水。所用吸附剂主要有磺化煤、吸附树脂以及活性炭。

磺化煤装塔并采用半连续式操作时，一次脱酚率可达 95% 左右。处理时进料酚浓度不宜太高，过高则吸附剂再生频繁，耗用酸碱过多；也不宜处理带油状物或悬浮物的废水，以防堵塞。

应用大孔吸附树脂法的特点：对废水中有机物具有选择吸附性，吸附不受无机盐的影响；解吸再生容易，回收产物质量高；树脂稳定，经久耐用。

大孔吸附树脂的孔径与吸附质分子比以 6 : 1 最好（对苯酚而言）。其吸附脱酚过程包括吸附、溶胀反冲、解吸及水洗。

活性炭吸附法对酚类物质有很高吸附效率，几乎可完全除去酚和 TOC，但存在对料液洁净度要求高，解吸手续繁杂，活性炭再生困难等问题。

#### 6.2.2.5 水样中酚的分析和检测

近几十年来发展了各种分析酚的方法，如光度法、纸上层析法、薄板层析法、气相色谱、液相色谱和气相色谱-质谱联用法等。最常用并被列为标准分析法的是 4-氨基安替比林直接光度法，该法具有灵敏、选择性高和结果稳定等优点。

在碱性条件和氧化剂铁氰化钾存在下，酚类和 4-氨基安替比林反应生成桔红色吡啶酚安替比林染料，在 510nm 处有最大吸收。酚的检测限为 0.1mg/L。为进一步提高分析灵敏度，可将水样作蒸馏预处理，再将馏出液用氯仿提取浓集，则方法最低检测浓度达 0.002mg/L（实测波长改取 460nm）。

应用本方法测得的是水样中沸点较低的“挥发性酚”。由于对位取代基酚不能发生上列显色反应，所以实测的只是苯酚和邻、间位取代酚。此外，方法选用苯酚为标准以作出标准曲线，而邻位和间位取代酚发色后的吸光度

都低于等量苯酚的吸光度，因此所测结果偏低于水中挥发酚的实际浓度。



### 6.3 水体中合成洗涤剂污染物

由于合成洗涤剂的普遍使用，所以经常引起部分水质污染，同时可能影响到饮用水和环境生物。

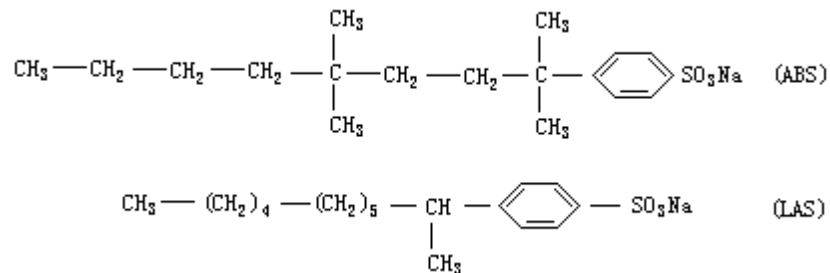
家庭用洗涤剂的常用配方如表 6 - 12 所示。按用途的不同，可分为“轻洗涤剂”与“重洗涤剂”，其配合成分有所不同。轻洗涤剂用于厨房及各种合成纤维的洗涤。重洗涤剂常配以多量的缩聚磷酸盐，以提高其洗涤能力。

表 6 - 12 家用粉状合成洗涤剂配方

组分	轻洗涤剂 (%)	重洗涤剂 (%)	组分	轻洗涤剂 (%)	重洗涤剂 (%)
表面活性剂	20~30	17~35	荧光增白剂	0~0.5	0.5~1.0
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0~10	0~30	羧甲基纤维素		1.0~4.0
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0~10	25~50	芒硝	余量	余量
泡沫稳定剂	1~5	0~3			

从上述配方可见，合成洗涤剂引起水体污染的化学物质主要是表面活性剂和缩聚磷酸盐。后者在水体中经藻类等微生物催化后，很容易水解而转化为正磷酸盐，成为能引起水体富营养化的污染物。

用于配制合成洗涤剂的表面活性剂主要是阴离子型烷基苯磺酸钠，按分子中烷基是带支链的或是直链的，这类表面活性剂又可分为 ABS（烷基苯磺酸钠）和 LAS（直链烷基苯磺酸钠）两类。它们分别有多种异构体和链长有差别的多种化合物，下列结构式只是其中之一。



这类表面活性剂的生产始于 1940 年，由其组成的洗涤剂具有很强发泡和洗涤的能力（即使浓度低至 1mg/L 的合成洗涤剂溶液也能发泡）。过多发泡而且所产生的大量泡沫长久积蓄在下水道、河流、湖泊等处是这类合成洗涤剂引起环境水体污染的一个方面，由此会滋生有害细菌及阻碍氧气由大气向水体传输。合成洗涤剂配方中含有较多磷酸盐组分，具有很强的络合钙、镁离子的能力，所以免除了使用过程中会产生大量的盐泥之弊，但磷酸盐组分排入水体后会引发富营养化的问题，这是这类合成洗涤剂引起环境水体污染的另一个方面。

早先，合成洗涤剂中配用的是生物不易降解的 ABS，使发泡问题十分严重，后来将容易发生生物降解的直链烷基缩合在苯环上，改良成为直链烷基苯磺酸钠（LAS）。这种组分进入水体后，在有氧状态下，可经生物降解使支链碳数降到 5~6，发泡性即告消失，于是人们认为发泡污染问题已经解决。对于合成洗涤剂中助剂三聚磷酸盐引起的污染问题的解决，则采用代用品氮三乙酸、丁二酸、硅酸盐等以减少或完全不用磷酸盐，或在水处理厂进行充分脱磷后再排放到水体。不过最近人们发现，随着世界上许多地区人口向城市急剧集中和工业化程度的提高，生活污水、人畜的排泄物、工厂排放

的废水及土壤肥料等所引起的磷污染远比合成洗涤剂中磷的作用大。

关于 LAS 的生物降解，其分子首先受 氧化，然后 氧化，断裂，脱硫。不过因直链的长短，苯基位置等不同，其降解速度也不同。至于苯基和磺酸钠基之间键的断裂机理，首先是生成邻苯二酚，在两个 OH 基的中间开环，生成二羧酸，然后变成  $\beta$ -酮己二酸，又进一步分解成醋酸盐和丁二酸盐。LAS 的生物降解速度虽不能与肥皂相比，但与同类物质 ABS 相比，还是相当快的。在 LAS 的生物降解过程中，既不产生有毒中间产物，也无蓄积的倾向。当分子通过降解变小（相应于水的表面张力系数复升到 0.05N/m 以上），就很难与鱼体中的鳃蛋白形成复合体，对鱼类的不良作用也就逐渐减弱。

经常与合成洗涤剂接触的皮肤会引起皮肤炎，后不久会诱发湿疹并发生继发性霉菌感染等。使用合成洗涤剂后的手感与肥皂的情况略有不同，而是产生一种涩感，这是由于  $\text{RSO}_3\text{Na}$  系合成洗涤剂与手的皮肤蛋白形成了复合物所致。一般认为，家用合成洗涤剂在日常生活中，只要正确使用，是不会对人体有毒害作用的。

作为水样中阴离子洗涤剂的标准分析法使用的是次甲基蓝比色法。水中阴离子洗涤剂（主要是烷基苯磺酸钠，还有烷基磺酸钠和脂肪醇硫酸钠）能与次甲基蓝反应，生成蓝色的盐或离子对化合物，这类能与次甲基蓝络合的物质称为次甲基蓝活性物质（MBAS）。所生成的络合物易溶于氯仿，用氯仿萃取后其色度与浓度成正比，可用分光光度计在波长 652nm 处测定氯仿层的吸光度，以定量水样中的洗涤剂含量。本法测得的次甲基蓝活性物质以 LAS 的浓度值（mg/L）来表示。方法的最低检测浓度为 0.05mg/L。

## 6.4 海洋水体中油类和其他化学污染物

海洋是地球表面最大水体。通过水的自然循环，其他各类水体中含有的污染物都可能汇集到海洋中去。但由于世界上各大洋是彼此沟通的，海洋整体具有巨大无比的容量，任何多量物质进入水体都会以几乎是无限大的比例被稀释，所以海洋污染问题长期未能受到人们的关注。近代，这种情况已有所变化。引起情况变化的原因首先是人们将大量污染物投弃或遗落在局部的海域，引起海洋水体严重污染，并可能导致全球性的不良影响。

最常见的海洋污染物是油类。近代，满载原油的油轮因风浪或触礁而沉没，致使几十万吨原油流入大海的事故已是屡见不鲜。例如 1978 年 3 月在法国西北部海滨旅游地的海岸线外一艘巨型油轮沉没，22 万吨原油入海，造成了不可估计的经济损失。旅游地区被迫封闭弃之不用，数百万头海鸟被毒死，海水养殖场被破坏，其中浮游生物、鱼类等海生动物死亡殆尽等等。除此之外，其他污染源向海洋水体传输的油类每年达 500~1000 万吨（包括油轮漏油和清洗，钻井、油管 and 贮器泄漏，工业废水等）。

原油是含有几百种组分的复杂混合物，其中所含主要组分有直链烃类（ $C_7$  以上烷烃和烯烃）、环烷烃（环己烷、甲基环己烷等）、芳香烃（苯、甲苯、二甲苯等）、重金属（Fe、Ni、V、Cu 等）及带—SH 基团的多种含硫化合物等。此外原油中还含多种多环芳烃，已知其中有七八种具致癌作用，特别是苯并[a]芘有强致癌性。

烃类化合物的密度一般小于水，所以原油的大多数组分飘浮在海面之上。也有一些组分（例如含重金属者）可能因重力沉降到海底，对栖息在海底的生物发生影响。

浮在水面上的油分能否铺展为单分子层（2nm）？关于这个问题可从两方面来考虑，从分子结构看，带有极性基团的分子易在水面铺展；另一方面也可从表面张力看，即液体的铺展系数为

$$S_{BA} = r_A - r_B - r_{AB} \quad (6-6)$$

式中  $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_{AB}$  分别为水的表面张力、油组分的表面张力和水油间的界面张力。如  $S_{BA}$  大于 0 则该组分能铺展，否则，油分 B 在水体 A 中呈滴状。能铺展的化合物有正庚醛、正辛醇、油酸（ $S_{BA}$  分别为 32.2，35.7 和 24.6）等；呈滴状分散的化合物有正庚烷（-0.4）、正十六烷就典型的原油而言，如将它加热至 100 则体积可能减少 12%，若加热到 200 则可能减少 25%，这间接地表明，飘浮在水面的油分在几天之内可能因挥发减量 1/4。残留的油分会以更慢速度挥发或被微生物慢慢降解或被水生动物所吞食。约经过三个月，最终残留物约只有原有数量的 15% 左右，是原油中沥青组分的残留物，以油状小团块形态飘浮在世界范围的海水之中。

进入海水水体的油类，其在水体中迁移、分布的过程和途径如图 6-12 所示。由图可见油在水体中存在形态主要有：飘浮在水表面的油、溶于水中的油、乳化细滴状态的油及吸附于悬浮粒子或底泥中的油。

一般说来，飘浮在水面上的油类容易发生微生物作用下的生物降解。一些海洋细菌、丝状真菌能在自身体内合成并向外界分泌一种乳化剂，使油分

在水中能以微小胶体粒子状态分散，然后渗入细胞体内发生消解。油分的生物降解还有以下几个特点：耗氧特别大。如1升原油降解过程中可将320000升海水中的全部溶解氧消耗殆尽；降解速度缓慢。在低温、低溶解氧或重金属存在等条件下，不易发生降解；降解速度还常受水体中硝酸盐、磷酸盐含量的制约；对毒性强的组分不能降解。

油类污染物对海洋水体（还有其他水体）所发生直接的不良影响约有两个方面。其一，降低水体中的溶解氧值。浮在水表面的石油，形成光滑的油膜，并进一步因水流而扩展成薄膜，每升石油的扩展面积可达1000至10000平方米。这种大面积的浮油在矿物质、阳光及微生物的催化作用下能发生氧化耗氧，而且由于油膜的阻隔作用，会使大气通过界面向水体补给耗氧也难以进行。其二，油类对水生生物有毒杀作用。油容易堵塞鱼的鳃部，使之呼吸困难，引起窒息死亡。石油的油臭成分侵入鱼、贝体内，通过其血液或体液扩散到全身，将使鱼、贝失去食用价值。油膜和油滴能粘住大量鱼卵和幼鱼，造成鱼卵大批死亡、孵化出来的幼鱼也会带有畸形，成长不良。石油污染使水鸟受到祸害也是灾难性的。鸟的羽毛直接污染而产生缠结时，它们变得游不动也飞不起，结果衰竭而死。石油通过消化道进入鸟类机体以后，引起肠胃、肾、肝等器官病变。并使水鸟繁殖率下降。石油中各种组分对水生生物的直接毒性如图6-13所示。

要处理散入海洋的油类污染物不是一件轻而易举的工作，只有海面浮油或分散在海涂上的油相对比较容易处理。常用处理方法有：吸附法。使用的吸附剂有稻草、米壳、软质泡沫聚氨酯塑料等，也可用颗粒状石堊为吸附剂，吸油后沉入水底；吸入法。利用浮动吸油装置，通过其浮于水面的吸口将水面浮油吸入分油器，然后在装置中分去空气和水，回收得油；凝固法。在油面上喷洒固化剂或胶凝剂，使浮油凝成油块回收；磁性分离法。在污染处洒布含铁的油溶性药剂，然后用电磁铁吸除含油磁性物；生物法。利用假单胞细菌属（*Pseudomonas*）能有效降解油中烃类化合物。试验表明，用这种方法在两昼夜间可分解50%~75%的水中含油，且产物无毒性。

除油类外，进入海洋水体的另一类危险污染物就是各种化学废物。对于一些难于处理而毒性又很高的化工生产副产品、农药下脚、失效的化学性战备物资等，人们想出了一种便宜而又简单可行的“处置方法”，就是将它们装桶之后，往海洋一丢了事。投弃海洋的废物对生态平衡的危害程度尚有待进一步研究；但经过一段时期后，有害物将进入水体并进一步影响水生生物这一点是毋庸置疑的，很可能在若干年代后，后人要为今人的如此作为付出昂贵的代价。

## 习 题

### 一、思考题

1. 有机污染物对天然水体的危害有哪些方面？是否可以认为有机污染物对一条河流的危害更甚于重金属污染物？

2. 水中有机污染物在浓度分析及污染治理方面有何特点？试查阅一定数量有关资料，就此写一份读书报告。

3. 在水生生态系统中细菌是怎样生活的？细菌与其他有生命物体及无生命物质间存在怎样的关系？

4. 在利用水体环境中食物进行好氧呼吸的过程中，细菌体内发生哪些生化反应？这些反应间的能量供需关系是怎样的？

5. 阐述以下各概念之间的区别和联系  $BOD_5$ 、 $BOD_u$ 、 $BOD_{20}$ 、CBOD、NOD、IDOD。

6. 试通过推导求得如下关系式： $BOD_u = \frac{BOD_5}{1 - e^{-5k_1}}$ 。

7. 影响耗氧生化反应速率常数  $k_1$  的主要因素有哪些？这些因素的变化如何影响  $k_1$  值的大小？

8. BOD 测定数据在实际应用方面有何意义和局限性？后来发展起来的 COD 测定参数是否能完全替代 BOD 参数？

9. 通过查阅有关国家标准了解工业废水排放标准的分级情况及各级的 COD 执行标准值。

10. 某工业废水经过光化学氧化处理后，测得 COD 值反而比原废水高，试分析其中原因。

11. 在含有机物的水样中分别地存在着如下各无机物： $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $Cl^-$ ，它们的存在是否会干扰 COD、BOD、TOD、TOC 的测定？

12. 什么是降解作用？它有哪些类别？为什么说微生物降解对有机污染物在水环境中的归宿有重要意义？

13. 有机物分子结构与生物可降解性之间有哪些规律性的相关关系？除此之外，影响生物降解的因素还有哪些？

14. 下列物质中哪些是可降解的：镀铬废水、元素态汞、食品厂排出废水、多氯联苯？

15. 判断以下化合物中哪一个最易生物降解： $CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$ 、 $(CH_3)_3C(CH_2)_2CO_2H$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$  和  $-(CH_2)_{10}CH_3$ （表示苯环）？

16. 从衣物洗涤效果及洗涤污水中污染成分的降解难易程度等方面比较肥皂、含 ABS 或 LAS 洗涤剂的优劣。

17. 有机物好氧降解和厌氧降解的产物各有哪些？由不同过程形成不同产物，这对水体环境来说意味着什么？

18. 生物降解反应大致有哪几类？各举一个书中未载入的例子阐明之。

19. 写出正辛烷逐步达到彻底降解全过程中的各反应方程式。正辛烷在过程中脱去几个 H 原子？又产生几个乙酸分子？

20. 对一个含碳原子总数为奇数的脂肪酸分子来说，多次氧化后的最终产物是什么？

21. 天然水体具有自净能力的含义是什么？

22. 为什么说溶解氧是河流自净中最有力的生态因素之一？在接纳有机物的河水中，其溶解氧的变化规律如何？氧垂曲线的形状由哪两个主要因素决定？阐述曲线形状变化的内含意义。

23. 试由书中(6-5)式出发，推导求得如下计算式：

$$t_c = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left[ 1 - \frac{D_0(k_2 - k_1)}{k_1 L_0} \right] \right\}$$

式中  $t_c$  表示一条河流从有机物接纳点至氧不足极限点间河水流经的时间。

24. 存在于天然水体中的单环芳烃和多环芳烃类化合物主要有哪些？它们来源于何方？在水体中显示什么环境特性？

25. 你认为去除污染水中多环芳烃的最简单有效的方法是什么？为什么？

26. 何谓水中多环芳烃指示物，提出这些指示物有何意义？

27. 按照  $VOS_s$  类化合物定义，以下哪几个化合物可归入此类：1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、邻二甲苯、硝基苯、萘？

28. 什么是酚类化合物？水体中酚的天然和人为的来源有哪些？在水体中酚类化合物显示什么环境特性？

29. 从方法适用对象看，4-氨基安替比林比色法分析测定水样中的酚有什么局限性？要避免这种局限性，最好换用什么分析方法？

30. 水体中油类污染物产生什么不良环境效应？

## 二、计算题

1. 求氧化 1 克  $C_nH_{2m}$  烃的理论需氧量 ThOD 值。

2. 计算葡萄糖的  $\frac{\text{ThOD}}{\text{ThOC}}$  比值。

3. 某工业废水中含 150mg/L 乙二醇，100mg/L 酚，40mg/L 硫化物 ( $S^{2-}$ ) 和 125mg/L 乙二胺合一水，试计算该废水的 ThOD 值和 ThOC 值。

4. 假定水中有机物  $\{CH_2O\}$  厌氧发酵产生 15.0L  $CH_4$  (以 25 和正常气压条件下计)，求进行需氧呼吸时，同样数量  $\{CH_2O\}$  被氧化时所需氧量。

5. 在一条被空气中氧饱和的水温为 25 的小河中，不慎掉入一个包装 10kg 葡萄糖的布袋，此后发生生物降解作用，引起河水中溶解氧降低。问这些葡萄糖彻底降解引起耗氧量相当于几升水中的全部饱和溶解氧量？

6. 以某培养基培养  $4 \times 10^5$  个细菌，假定不存在诱导期，且在对数生长期的 6 小时末计数增加到  $3.68 \times 10^7$  个，求细菌的平均增代时间。

7. 在葡萄糖铵培养基中培养  $5 \times 10^5$  个大肠杆菌 300min 对数增殖期即告终结，此时菌数为  $3.5 \times 10^7$  个。已知平均增代时间为 40min，求诱导期为多少分钟？

8. 大肠菌最大增殖速率  $k_0$  与温度的关系如下，试利用阿仑尼乌斯关系式  $k_0 = Ae^{-E/RT}$ ，通过作图来确定该系统中的生化反应活化能 E。

温度 t ( )	22	27	32	37	42
$k_0$ ( $h^{-1}$ )	0.34	0.56	0.73	1.05	0.81

9. 废水水样在 20 条件下测得  $BOD_5=200\text{mg/L}$ ，求  $BOD_u$  和  $BOD_1$ 。已知耗氧速率常数  $k_1=0.23\text{d}^{-1}$ 。

10. 有一股 20 的生活污水，其耗氧反应速率常数  $k_1=0.23\text{d}^{-1}$  求经过 3，5，20 天后水中有机物量的剩余百分数各为多少？11. BOD 试验中得到如下数据，求  $BOD_u$ （用  $L_0$  表示）及生化反应速度常数  $k_{10}$ （其值与 6-2 式中  $k_1$  值相关，有  $k_{10}=k_1/2.3$ ）。

时间 t (d)	Yt (BOD, mg/L)	时间 t (d)	Yt (BOD, mg/L)
2	10	6	20
4	16		

解题时可用 Thomas 斜率法，有关系式：

$$(t / Yt)^{1/3} = (2.3k_{10}L_0)^{-1/3} + \frac{k_{10}^{2/3}}{3.43L_0^{1/3}} t$$

12. 用重铬酸钾标准法测定水样的 COD 值，若水样中含  $\text{Cl}^-$  离子，将会干扰测定。试写出  $\text{Cl}^-$  在回流装置中参与反应的方程式；如水样中含  $1000\text{mg/LCl}^-$ ，计算水样 COD 将增值多少？

13. 某水样的 COD 值为  $252\text{mg/L}$ ，如果测定中取水样量为  $25\text{mL}$ ，则需消耗多少毫克  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ？

14. 有一条大河，流速为  $5\text{km/h}$ ，再充气速率常数  $k_2=0.4\text{d}^{-1}$ 。在有机污染物接纳处，河水中溶解氧  $\text{DO}=10\text{mg/L}$ （饱和），又，混合水的初始 BOD 值为  $20\text{mg/L}$ ，耗氧速率常数  $k_1=0.2\text{d}^{-1}$ ，求在  $30\text{km}$  下游处 DO 值为多少？

15. 某城市污水排水量为  $1.33\text{m}^3/\text{s}$ ，接纳河流的流量为  $8.5\text{m}^3/\text{s}$ ，流速  $3.2\text{km/h}$ 。污水和河水的温度分别为 20 和 15， $BOD_5$  分别为 200 和  $1.0\text{mg/L}$ ，溶解氧的饱和度分别为 0 和 90%。又已知耗氧反应速率常数  $k_1=0.3\text{d}^{-1}$ ，再充气速率常数  $k_2=0.7\text{d}^{-1}$ （皆以 20 条件下计，它们的温度系数又分别为 1.135 和 1.024）。求极限氧不足点的所在位置及此处的溶解氧量。

16. 有一流量为  $20\text{m}^3/\text{s}$  的河流，河水的  $BOD=0.5\text{mg/L}$ 。在河旁有相邻的 A 厂和 B 厂，A 排放  $BOD=40\text{mg/L}$  的污水  $10000\text{m}^3/\text{d}$ ，B 排放  $BOD=25\text{mg/L}$  的污水  $5000\text{m}^3/\text{d}$ ，现假定 A 厂 BOD 排放浓度减半，则两厂污水与河水完全混合后的 BOD 值将降低多少？

17. 某淀粉生产厂废水水量为  $200\text{m}^3/\text{d}$ ，初始 BOD 值  $L_0=2000\text{mg/L}$ ，废水中原先不含无机氮和磷化合物，为维持活性污泥法处理废水所需营养成分，按  $BOD : N : P=100 : 5 : 1$  比例投加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，计算每天必须投加的剂量为多少？

18. 将  $3.0\text{g}$  活性炭放入含苯酚浓度  $c_0=0.05\text{mol/L}$  的  $500\text{ml}$  水溶液中，使用吸附等温线  $\frac{X}{m} = 5.2c^{0.21}$  ( $\text{mmol/g}$ ) 计算达到平衡时苯酚浓度可降为多少？

19. 以吸附法用粉末活性炭对某印染厂废水作脱色处理，当用炭量相当于

废水量的 3% 时，可得 75% 脱色率；当用炭比率为 5% 时，脱色率为 90%，求为达到 95% 脱色率时使用炭的比率为多少（假定吸附平衡符合弗里德里胥等温式）？

20. 有 16L 含 1g 油的废水，若用 9L  $\text{CCl}_4$  进行一次萃取或  $(3 \times 3)$  L  $\text{CCl}_4$  进行三次萃取，问萃取百分率分别为多少？已知分配系数  $D=85$ 。

21. 酚在异丙醚中溶解度约是在水中溶解度的 12 倍。某含酚废水用异丙醚萃取法予以处理，已知废水含酚 2000mg/L，萃取相比  $V_0/V_A=0.2$ ，则为使水中酚降至 100mg/L，需萃取几次？

22. 查找有关数据，计算苯在 20℃ 水面上的铺展系数并由此判定苯在水中是否呈液滴状态。

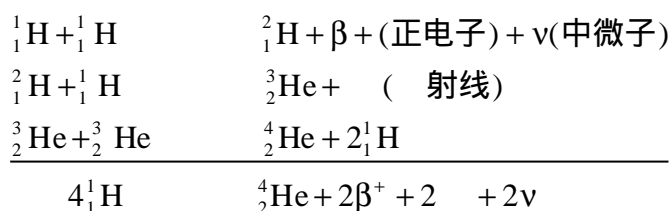


## 7 大气和大气化学

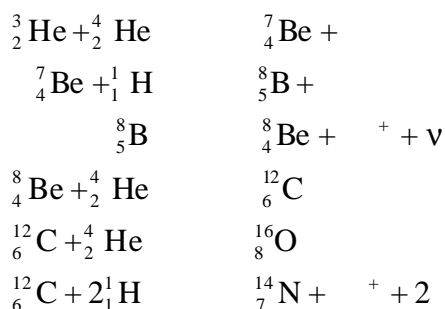
### 7.1 大气组成的演化

按地球形成的星云假说，地球星云由尘埃和气体质点凝聚而成。在原始的气体尘云中，氢、氦、氩是最普通的气体，氢和氦的化学惰性大，不形成化合物，因此它们很快逃离地球而去，目前地球上氢和氦的浓度比起它们在宇宙空间中的平均浓度来是非常小的。另一方面，氩虽然比氢和氦都轻，但它为地球阻留的比例比较大，这是因为氩容易与其他元素化合的缘故（特别在后来与氧化合成水）。

原始存在的氢和氦可通过核聚变反应而合成重元素，其间发生的反应如下：

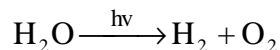


上列反应进程释放出巨大能量，可引起进一步核聚变反应：

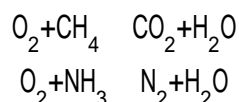


在大气中生成了碳、氧、氮等元素后，就有可能与氢结合，生成  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等化合物，所以在这一地质时期，原始大气中氢和甲烷占据很大比例，它们的比重很大，容易被地球引力保持住，多余的氢和氦继续向宇宙空间逃逸，而生成的水则形成海洋。

晚近阶段，在地球上形成的大量的水可在太阳光辐照下发生光分解反应，从而生成了氧气：



由于氧气的生成，地球上才可能产生生物，形成生物圈。另一方面，氧气又与大气中原有的多量甲烷、氨反应生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  等化合物：



因此当前大气中的主要成分是  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。

通常所说的空气，常作为大气的同义词，二者没有实质性差别。一般习惯是将供人和动植物活动的某个场所的气体环境称为空气，或将对流层和平流层的下层部分合称为空气层。而大气物理学、大气气象学、自然地理学以及环境科学的研究中，常常以大区域或全球性的气流为研究对象，则常用大

气一词。此外，目前各国制订局部地区空气污染与区域性大气污染的标准和评价方法等方面仍然存在区别，因而对前者常用“空气污染”，而对后者常用“大气污染”之名。

## 7.2 大气层的层间划分和区域划分

### 7.2.1 大气的垂直分层

大气层受重力吸引，最大密度紧靠地球表面，随高度增加，逐渐变得稀薄，最后与行星际气体没有什么区别。因此大气层没有明确的上限（顶）。如果从地球表面向上推移，可以划分出性质不同，物理现象和化学现象有很大差异的几个区域。我们要想了解大气，首先需要引用一种分区法，以有助于我们分别研究这些不同区域中发生的种种现象。

如图 7-1 所示，图中有一条温度随高度变化的典型曲线（高度坐标用的是对数标尺，所以上部各区域实际上比图的下部各区域要厚得多），按这条曲线的转折情况，可以将大气层由下而上地分为以下各层次：对流层、平流层、中间层、热层和外逸层即外大气层。温度曲线止于热层而不再向上伸展，这是因为高层空气非常稀薄，热力学温度的含义在此已显得非常不确切的缘故。

从地面到达约 80km 的高度（即中间层顶）处的这一层又称作为均质层，由此向上到外逸层这一段又称作非均质层。非均质层的特点是：外来物质在这一层中不易分散均一；在此常发生强的光化学反应，从而产生许多带电粒子；密度低，氮气和氧气之比例不等于 4 : 1。

在中间层和热层之间还存在着一个电离层，是在 1901 年由马可尼作无线电通讯时发现的。电离层又被分为几个小层，其中电子浓度自下往上递增。

对流层是主要天气现象发生及污染物活动的区域，在地面以上 10m 处为近地层，在此，大气与地表面间因地球自转而产生较大的摩擦力；自地面往上 1km 间称为边界层，在此，表现出有较大的大气内摩擦力；在距地面 1km 至 10km（对流层顶）间，被称为自由大气层，这一范围内的大气可视作为理想气体。

#### 7.2.1.2 层间大气的物理性质变化

##### 1) 温度

层间温度变化的情况已如图 7-1 所示。在对流层中，温度随高度通常以每千米 5~7℃ 比率降低，它又是随季节和纬度而变化的。在对流层顶，温度发生突变。对流层顶的高度也随时间和地点而有所不同，在赤道和在两极，其高度分别为 16km 和 8km，而同一地点日变化可能有 1km 上下。在中纬度，对流层顶的温度为 -50℃ 左右。

往上一个区域是平流层，温度随高度递升，在 50km 高度，温度最高值达零度左右。过了平流层顶，温度重又下降，这个区域即为中间层。到中间层顶时，温度降到最低值 -100℃ 左右。转折至热层以后，整个热层区域的温度稳定上升，在 500km 高度上，温度在 400~2000℃ 之间，且随昼夜交替、太阳活动情况及纬度而变。日变化达到 500~800℃。

大气层中温度的这种独特分布，从物理学的角度看，是与辐射吸收有关的，产生在高层大气中的电离和分解反应，造成了像热层这样的高温。平流层顶出现的温度最高值，与该处臭氧的存在有关。地面上所出现的较高温度值（平均 288K），主要是由于地面大量吸收到达这里的剩余太阳辐射所致。

##### 2) 气压和质量

在图 7-1 的右边是气压标尺，某一高度上每单位面积的气压由在它上面

的空气柱所受重力决定。即

$$p = \int_h^{\infty} g\rho dh \quad (7-1)$$

式中  $\rho$ ——密度；

$g$ ——重力加速度；

$h$ ——高度。

$g$ 值只随高度缓慢地变化，因此可以把气压粗略地看成正比于  $\int_h^{\infty} \rho dh$ ，也就是正比于  $h$  高度以上气体的全部质量。

全球大气和对流层大气的质量分别为  $5.2 \times 10^{15}$  和  $4.0 \times 10^{15}$  吨，所以对对流层大气质量是总质量的 77% 左右。通过计算可以知道：大气质量的 90% 是包含在距地面约 20km 高度之内，质量的 99.9% 是在约 50km 之内，在 100km 高度以上，大气质量只有地面的百万分之一。

3) 气体分子运动速度和自由程

气体分子运动速度符合统计规律，但其平均速度可用下式计算：

$$\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (7-2)$$

式中  $R$ ——气体常数；

$T$ ——绝对温度；

$M$ ——分子量。

以上公式系根据麦克斯韦-玻尔茨曼定律导出。

经计算，氧在室温下的平均速度是每秒 0.5km。氢分子的质量仅为氧分子的十六分之一，所以它的平均速度是氧气的 4 倍。实际上，活动在大气层中的氧和氢分子，运动速度超过平均速度而能达到每秒 11.2km（称逃逸速度，具有此速度的分子能克服地球引力，离地球而去）的，只占一个极小的百分比。

在低层大气中，那些速度极高的分子实际上也是不可能逃逸的，因为它们在同速度较慢的邻近分子碰撞以后，运动就会慢下来。但在高层大气中，逃逸的机会就会大得多。首先，那里的太阳辐射没有受屏蔽，会把很大一部分分子激发到极高的能量和很大的速度；其次，在稀薄的空气中，碰撞几率也大大减少了。

分子平均自由程的意义是气体分子在发生两次碰撞间所通过的平均距离。图 7-1 中右边的标尺指明了分子平均自由程  $d$  的近似值。其计算式可从气体分子运动论导出：

$$d = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (7-3)$$

式中  $\sigma$ ——分子碰撞截面（约为  $0.4\text{nm}^2$ ）；

$n$ ——分子个数浓度；

$k$ ——玻尔兹曼常数（ $1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$ ）；

$T$ ——绝对温度；

$p$ ——气压。

在近地面和 600km 高空，分子的平均自由程约分别为  $10^{-5}$  和  $10^6\text{cm}$ 。

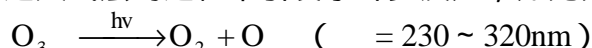
根据  $d$  的含义，外逸层底部实际上是这样的一个高度，即在这个高度以上，对向上移动的分子来说， $d$  值迅速增大（主要是由于  $p$  的降低），因而

碰撞可能性已不大了。处于外逸层的气体分子很容易向上飞去而不返回，从这个意义看，可以说地球是“漏气”的。

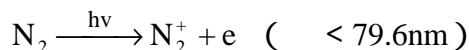
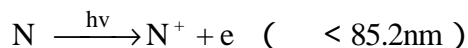
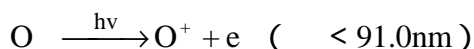
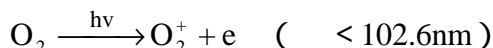
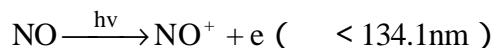
#### 4) 对太阳辐射的吸收

在太阳中进行的核聚变反应，使每秒钟 6 亿吨 H 转化为 He，由此产生的累积辐射度为  $7.22 \times 10^7 \text{W/m}^2$ ，太阳中心温度大于  $10 \times 10^6$ ，而表面温度大约为 6000。太阳的发射光谱中约 99% 能量包含在  $0.17 \sim 4 \mu\text{m}$  的波长范围，在穿透宇宙空间和大气的过程中，被各种气体分子吸收后到达地球大气层和地球表面的谱图分别如图 7-2 中两曲线所示，近地面处波长范围约为  $0.29 \sim 4 \mu\text{m}$ 。

太阳光在穿透大气层的过程中引发了许多反应，如光分解：



光电离：



根据上述，我们可以知道太阳辐射中的短波部分是高能的，能够分解或电离大气层中所有分子和原子成分，在上层大气中即被吸收殆尽，只有长波辐射和短波中某些被称为“辐射窗”的特殊波长区段（ $100 \sim 150\text{nm}$ ）的辐射可透射到低层或达到地面。

#### 7.2.2 按地理条件划分区域

大气对流层是大气化学和大气污染物化学的主要研究区域。根据这一范围中各地区地理条件的差异，又可划分为 7 个区，以便我们就各个区的大气化学行为逐一进行研究（详见 7.6）。表 7-1 列举了这 7 个区的名称及它们在地面上所占据的面积。

表 7-1 在地球表面的对流层分区

区域	面积 ( $\text{cm}^2$ )	占地球表面积百分数	区域	面积 ( $\text{cm}^2$ )	占地球表面积百分数
沙漠	$2.4 \times 10^{17}$	4.8	沼泽地	$4.0 \times 10^{16}$	0.8
干草原、山脉	$2.6 \times 10^{17}$	5.2	海洋	$3.3 \times 10^{18}$	66.3
草地	$3.8 \times 10^{17}$	7.6	都市	$1.9 \times 10^{17}$	3.8
森林	$5.7 \times 10^{17}$	11.4			

### 7.3 大气组分浓度表示法

与水环境相比，大气组分浓度的表示方法比较复杂。原因是：各组分物理形态各异（有气体、蒸气、颗粒物、气溶胶等）且浓度相差悬殊，故有多种不同浓度单位；气体组分浓度随温度、压力变化，所以在表示浓度值同时，要附带注明温度和压力条件。又为了使计算出的浓度有可比性，通常要用理想气体方程式换算成标准状态下的浓度；不同国家制定的标准状态并不统一，如标准温度有取 0、18、20 或 25 的；至于 atm、mmHg 等压力单位，按我国现行法定计量制度，已被取消使用。

用于大气组分的浓度单位有： $\%$  (V/V)、mol/L、g/L、mg/L、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、个数/ $\text{cm}^3$ 。此外还有  $10^{-6}$  (V/V)、 $10^{-9}$  (V/V) 和  $10^{-12}$  (V/V)，分别相应于原先常用现已废止的 ppm、ppb 和 ppt 单位。对微量组分（如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等大气污染物），常用单位为  $10^{-6}$  (V/V) 或  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，对超微量组分（如  $\text{HO}\cdot$  自由基）常用  $10^{-12}$  (V/V) 或个数/ $\text{cm}^3$  作单位。

最后，对大气中颗粒物成分来说，应用  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  计量单位较为方便。对于飘尘，还可用单位质量飘尘中所含某成分的质量来表示，即使用  $\mu\text{g}/\text{g}$  或  $\text{ng}/\text{g}$  单位。

## 7.4 对流层大气的组成

对流层大气有三个重要的组成部分：干空气的气体混合物；水（大气中可能呈液、固和蒸汽三种状态）；悬浮的固体粒子和液体粒子（组成大气气溶胶）。

### 7.4.1 干空气的气体混合物

虽然干空气中有许多组分，但能将它们分为大量存在的主要成分和只有痕量存在的次要成分。表 7-2 列出了干空气的成分，其中 4 种主要成分占了整体的 99.996%：

$$\left. \begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{Ar} \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\} \text{占干空气的99\%} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{Ar} \\ \text{CO}_2 \end{array}} \right\} \text{占干空气的99.96\%} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{Ar} \\ \text{CO}_2 \end{array}} \right\} \text{占干空气的99.996\%}$$

在表中还没有列出一些极为微量的组分，它们是一些游离基，如  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{RO}_2\cdot$  等，是大气组分光化学反应的产物，而且在进一步的光化学反应中起着非常重要的作用。

表 7—2 干空气的成分

成分		浓度 $[10^{-6}(\text{V/V})]$	大气中滞留时间(估计值)	性质
不可变主要成分	$\text{N}_2$	780 840	$10^6 \sim 2 \times 10^7 \text{ a}$	永久性气体
	$\text{O}_2$	209 460	$5 \times 10^3 \sim 10^4 \text{ a}$	
	Ar	9 300		
	$\text{CO}_2$	3 600	5 ~ 10a	
不可变次要成分	Ne	18	$10^7 \text{ a}$	永久性气体
	He	5		
	Kr	1		
	Xe	0.09		
	$\text{CH}_4$	1.7	4 ~ 7a	半永久性气体
	CO	0.1	0.2 ~ 0.5a	
	$\text{H}_2$	0.5	4 ~ 8a	
	$\text{N}_2\text{O}$	0.31	2.5 ~ 4a	
$\text{O}_3$	0.005 ~ 0.05	0.3 ~ 2a		
可变次要成分	$\text{H}_2\text{S}$	0.0002	0.5 ~ 4d	可变气体
	$\text{SO}_2$	0.0002	2 ~ 4d	
	$\text{NH}_3$	0.006	5 ~ 6d	
	$\text{NO}_2$	0.001	8 ~ 11d	

可变次要成分的表列浓度值是大致的典型数据。 随时间累积

次要成分的总量在大气中的比例小于 0.004%，然而它们在大气环境化学概念中，甚至在一些具有实际意义的问题中却是很重要的。在表 7-2 中将次要成分分为两组：可变成分和不可变成分。可变性是大气组分的主要特性，

所指的是组分浓度变化倾向。大气中某组分的储量、反应性和滞留时间与其可变性有关。例如  $\text{CO}_2$  虽然有地方性发生源，但由于它在大气中储量大，地方性发生源不会使它的浓度发生很大变化，因此，将  $\text{CO}_2$  归入大气中不可变成分。但应指出，这样的说法不是绝对的，从时间标尺看，大气中  $\text{CO}_2$  浓度实际上还是因一些人为因素而逐年缓慢增长的。某些反应性很强的次要成分，如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ ，虽然大气中浓度很低，但由于它们在大气中反应快，因而属可变成成分。与此相关的是它们在大气中的滞留时间也相对较短。如表 7-2 所示，滞留时间很长的组分是永久气体（例如氦的滞留时间约是 1000 万年）；滞留时间从几月到几年的组分是半永久气体；而从几天到几星期的是可变气体。可变气体都是化学性质活泼的，而且它们的自然循环常与水的循环有关。

#### 7.4.2 大气中的水物质

大气中的水物质可能以液态（水滴）、气态（水汽）和固态（冰晶）存在。水汽的浓度是易变的，尽管它的总质量很大（约  $1.4 \times 10^{16} \text{kg}$ ），但它的滞留时间很短，只有 10 天左右。

水物质在大气中的循环与以下一些重要过程相关联：

(1) 水的凝结和蒸发对大气过程的热力学和大气的垂直稳定度有重要的影响。

(2) 降水和云形成过程实际上是水的相变过程。

(3) 水在大气中的以下两种迁移过程对大气的净化至关重要：

雨洗 (Rainout) —— 这种过程发生在云层之中，是雨滴将云中小颗粒物（云的凝结核）去除的一种作用。

洗脱 (Washout) —— 这种过程发生在云层之下。是雨滴溶解气体或俘获气溶胶粒子，对雨滴所到之处大气进行净化的过程。

(4) 与大气中所含其他物质直接发生化学反应，或者在形成水溶液之后，在溶液中进一步发生化学反应。

(5) 太阳辐射贯穿大气层的过程中，水汽和云对辐射射线的大量吸收起着重要作用。

大气中所含水汽的含量可用饱和蒸汽压表征，这相应于水汽的凝结上限。根据热力学，可导出用于表述饱和蒸汽压与温度间关系的克劳修斯-克拉珀龙方程：

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (7-4)$$

其中  $P_s$  —— 水的饱和蒸汽压；

$T$  —— 绝对温度；

$H_v$  —— 水的摩尔蒸发热；

$R$  —— 气体常数。

$H_v$  随  $T$  变化，但变化很小，在一级近似中，可将它看成是常数，对上式积分可得：

$$P_s = \text{常数} \times e^{-\Delta H_v / RT}$$

上式表明， $P_s$  是随温度升高而迅速增大的。



### 7.4.3 大气气溶胶

大气中含有大量固体或液体的悬浮粒子，与承载它们的空气介质（气体组分）一起组成大气气溶胶体系。在该体系中可能包含数百种有碍环境和生物健康的污染物，其危害性可有以下几个方面：引起地面或物体表面积尘；降落在金属器件上的尘粒成为强蚀点，加速器件腐蚀；与大气中  $\text{SO}_2$  等形成酸雾或酸性沉降物；引发感冒、支气管炎等人体疾病；成为影响气候的重要因素之一，例如作为凝结核促成雨、雾生成，增强云层对阳光反射能力等。大气气溶胶对人体危害程度的决定因素有颗粒物粒度、浓度和化学组成。由粒度决定颗粒物进入和滞留于呼吸道的能力，由浓度和化学组成决定颗粒物对人体生理的危害程度。

在具有清新空气的乡间，大气中颗粒物浓度大致为  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在已发生过的一些严重污染事件中（例如 1952 年伦敦烟雾事件），浓度可超过以上数值的 100 倍。

大气颗粒物的化学组成变化不定，化学性质、物理性质等方面都非常复杂，难予言状。粗浅地说，在采得样品后需对以下几个方面作具体测定和研究：化学组成；物理形态和化学形态；表面电性及表面对化学反应、吸附等方面的活性；毒性。

大气中颗粒物可分为细粒（ $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ）和粗粒（ $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ）两部分。气溶胶系统有一个粒径分布的特征曲线如图 7-3 所示。由图可见  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  大小的颗粒占据了相当大的比例数。一般，细的粒子由如下两种化学性凝结过程产生：通过大气中化学反应生成过饱和蒸气，随后又在温度不太高的空气中凝结为颗粒物。如硫酸盐气溶胶、光化学烟雾的生成；在高温燃烧中产生。如高沸点油类蒸气在转入相对较低温度空气中时，可凝结成颗粒物。粗的粒子一般由如下两种机械性分散过程产生：如岩石风化产生的细粒、海洋喷沫产生的雾滴及火山灰尘埃可由自然界风力、水力、火山喷发力等因素形成；煤粉、水泥粉、石棉细粒等可在工业生产过程中由碾碎操作产生。通常，细粒子表现为酸性，其中含较大比例的阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ ；粗粒子含多量带碱性的金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等。

从环境监测角度看，大气中颗粒物又可分为降尘、可吸入颗粒物（或飘尘）和总悬浮颗粒物。它们都是涉及大气质量的有关颗粒物测定参数。降尘直径大于  $30 \mu\text{m}$ ，在大气中有很大沉降速度。可吸入颗粒物直径（严格地说是动力学直径）小于  $10 \mu\text{m}$ ，据认为，直径小于  $3 \mu\text{m}$  的颗粒能通过呼吸过程深入人体肺部， $3 \sim 10 \mu\text{m}$  的颗粒又易沉积在上呼吸道，所以可吸入颗粒物对人体特别有害。不仅于此，这段粒度的颗粒还能导致大气能见度减弱及引发大气化学反应和光化学反应。至于总悬浮颗粒物，包括直径为  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  范围内的颗粒物。

大气中常见的一些颗粒状物质的粒度及沉降速度如图 7-4 所示。各类大气气溶胶的含义和示例则列举在表 7-3 之中。

表 7-3 各类大气气溶胶

名称	含义	例
----	----	---

气溶胶 (Aerosol)	泛指一般的悬浮颗粒物	—
轻雾 (Mist)	含液滴气溶胶	硫酸轻雾
粉尘 (Dust)	含固体颗粒的气溶胶	谷物碾粉
烟 (Smoke)	由化学反应 (如燃烧) 产生的固体颗粒或固液颗粒混合气溶胶	香烟烟雾、垃圾焚烧
烟气 (Fume)	一般意义同 Smoke, 特指热蒸气凝结而成的气溶胶	锌烟气、铅烟气
烟缕 (Plume)	从烟囱冒出的 Smoke, 有一定几何形状或形态	烟道气
浓雾 (Fog)	含水滴气溶胶	晨雾
轻雾 (Haze)	能降低大气可见度的 (程度不及 Fog) 任何气溶胶	夏天松树林冒出物
烟雾 (Smog)	是 Smoke 和 Fog 的一种混合衍生概念	“伦敦烟雾”

大气中粒子被消除的过程与其本身大小有关。最大的粒子有相当大的沉降速度 (见图 7-4), 且可用斯托克斯定律予以定量表述。

$$u = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\eta} \text{ (cm / s)} \quad (7-5)$$

式中 ———空气粘度;  
 $\rho_1$ ——粒子密度;  
 $\rho_2$ ——空气密度;  
 $g$ —重力加速度;  
 $r$ —粒子半径。

对于大粒子来说, 除沉降是一种重要的消除过程外, 碰撞 (例如与树叶碰撞) 和作为云的凝结核也是很重要的, 当作为凝结核时, 这些粒子就会以夹带在雨滴或水粒的形式被带至地面 (雨洗过程)。大的粒子也能在降雨过程中通过云下洗脱作用被去除。相反, 对小于  $0.1 \mu\text{m}$  的粒子不能通过上述这些作用被消除, 但它们能依布朗运动或其他效应 (扩散飘移或热飘移) 依附在水滴上, 因而也包括在被雨洗之列。凝聚作用也能使小粒子汇集成大粒子。图 7-5 简要地描述了这些消除过程。由图还可看出, 中等程度大小颗粒的消除是较难发生的。

## 7.5 平流层大气的组成

早先人们认为平流层里可能存在多量的氢和氦，它们漂浮在较重的下层气体之上。20 世纪 30 年代中期，俄国气球驾驶员从平流层上部采得空气样品表明，同对流层一样，那里的空气也是由氧和氮按 1 : 4 的比例组成的。

平流层中另一重要组分是臭氧，在距地面 10 ~ 40km 处存在着一个臭氧层。图 7-6 所示为低纬度区（北纬 10 度）和高纬度区（北纬 60 度）臭氧的浓度分布。横坐标为臭氧浓度，其单位是  $\text{cm}^3/\text{km}^3$ ，也就是将臭氧层内温度、压力转成标准状态（即 273K 和标准气压）后，以厘米厚度为测度单位，计得每千米高度内的纯臭氧质量。应注意到这样一个实际情况，即在标准条件下，平流层中臭氧总量仅在 0.15 ~ 0.4 $\text{cm}^3/\text{km}^3$  范围内。臭氧的环境化学行为、外来因素对臭氧层稳定性的影响等问题将在 7.8 中作详细介绍。

在平流层中所含的其他少量组分有  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和卤代烃等。它们在平流层中长期内的浓度变化趋势一方面反映了日益强化的人类活动对环境影响的加剧，另一方面也可能对大气整体和全球气候产生直接或间接影响。

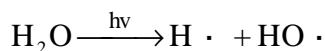
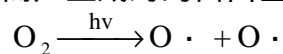
## 7.6 各地理区域近地面大气的化学

虽然对流层中大气化学组成的非均一性比平流层显著得多，但永久性气体和半永久性气体的浓度趋于全球性一致。另一方面，每一个地理区域都会因其地理特点和环境特点而发生某些“土生土长”的气体，显示出该区域大气化学的特异性。在这一节中将介绍各地理区域近地面大气（对流层）中各个有“特色”气体组分的化学行为，特别是它们与自由基之间发生的化学反应，而后者又是大气光化学反应的产物。

### 7.6.1 活性氧自由基

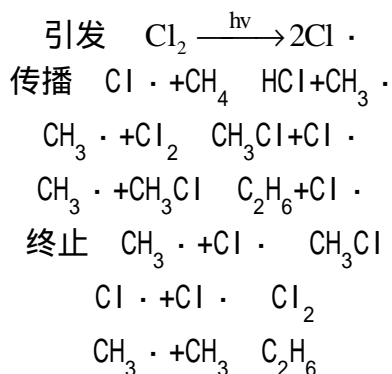
#### 7.6.1.1 自由基及其性质

自由基被定义为在电子外层有未成对电子的分子、原子或基团。如氧分子具有两个未成对电子，可被看成双自由基。又例如氧分子或水分子在光照下可发生共价键均裂，从而产生成对的自由基：



处于自由基外层中的未成对电子对于外来电子有很强亲和力，故能起强氧化剂作用。在自然环境中，进入大气的微量气体多是还原态的，如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  等，在滞留大气期间，它们受自由基氧化，待到返回地表时，就转化为高氧化态物质，如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  等。自由基的另一特点是它们有进行链式反应的倾向。因为自由基有未成对电子，它们与电子成对的分子发生反应后必然产生另一种自由基。因此自由基与分子间反应都是自行维持，不断进行的，即由此引起链式反应。一般地说，自由基链式反应历程包括：

引发，在此过程中自由基由某种起因（在大气中通常是阳光辐射）而产生；  
传播，发生自由基-分子反应，并延续一段过程；  
终止，通常因自由基间复合、消失从而终止反应。以甲烷的光氯化反应为例，三阶段中发生的反应为：



对于对流层大气化学有重要意义的一类自由基是活性氧自由基，包括氢氧自由基  $\text{HO} \cdot$ 、烷氧自由基  $\text{RO} \cdot$ 、过氧自由基  $\text{HO}_2 \cdot$ 、 $\text{RO}_2 \cdot$  和过氧阴离子自由基  $\text{O}_2^- \cdot$  等，它们都是大气光化学反应产物。一般，在未污染对流层，活性氧自由基中以  $\text{HO} \cdot$  自由基浓度相对较高，且与其他组分发生氧化反应的能力较强。

在对流层空气中  $\text{HO} \cdot$  浓度约为  $8.2 \times 10^{-14}$  (V/V)，在低纬度地区浓度较高。

HO·的基本性质如下：

电子构型  $1s^2, 2s^2, 3s^2, 1s^3$ ，不成对电子进入 2p 轨道

平均核间距 0.09706nm

键能 4.621eV (446kJ/mol)

偶极矩 1.66D

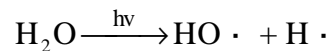
$\nu_{O-H} 3735cm^{-1}$

氧化还原电位 2.85V ( $HO \cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ )

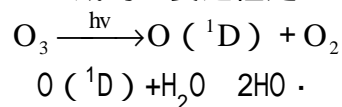
活性氧自由基在调节大气中微量组分浓度的过程中起着很大的作用。但因为这些自由基的浓度非常低，与各种大气组分发生各种反应的机理又非常复杂，所以我们的认识一般还只局限在它们之间所发生的均相反应。在实验室进行有关的研究工作也存在着许多难点，例如反应器壁效应的影响、反应产物和中间生成物的定性、定量测定等方面都是实验室工作难点所在。

### 7.6.1.2 HO·自由基在大气中的生成和清除反应

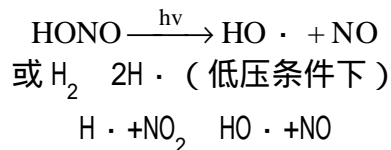
在高层大气中 HO· 生成反应为：



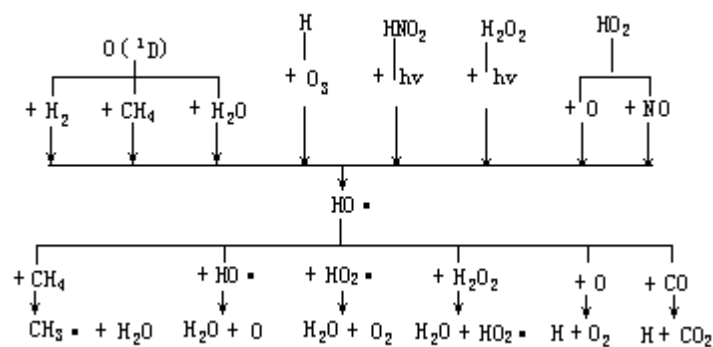
在未污染对流层中 HO· 生成的主要途径是



在实验室中通常以如下两种反应途径获取 HO· 自由基：



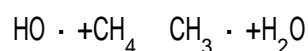
HO· 在对流层中自然发生的各种生成反应和消除反应归纳如下：



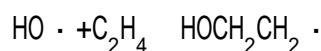
### 7.6.1.3 HO·自由基与大气中有机物反应

大多数活性氧自由基对脂肪族结构化合物显示出相似的化学行为。但对芳香族和杂环化合物来说，不同的自由基所显示的化学行为也不一样。以 HO· 为例，活性氧自由基氧化有机物的基本过程约有三类：

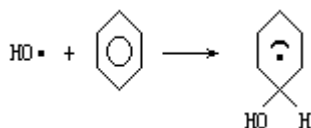
(1) H 原子转移



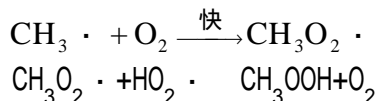
(2) 在双键上加成



(3) 在芳香环上加成：



在反应式(1)中生成碳自由基能进一步发生下列反应



HO·自由基对大气中有机物的氧化反应速率可用下式表示：

$$R_{\text{ox}} = k_{\text{HO}}[\text{C}][\text{HO}\cdot] \quad (7-6)$$

式中  $k_{\text{HO}}$ ——氧化反应速率常数；

[C]——大气中被氧化有机物的浓度。

由于HO·在对流层中有相对浓度较高和氧化能力最强等特点，所以在此未考虑其他氧化自由基的作用。由HO·引发的各种有机化合物氧化反应的 $k_{\text{HO}}$ 列于表7-4中。

表 7-4 大气中HO·氧化有机物的速率常数(25 )

化合物	$10^{-9}k_{\text{HO}}$ ( $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ ( d )
正烷烃 ( C3 ~ C8 )	1.3 ~ 5.0	1.3 ~ 4.3
异烷烃 ( C6 ~ C10 )	0.6 ~ 2.9	1.9 ~ 9.4
环烷烃 ( C4 ~ C6 )	0.7 ~ 4.1	1.4 ~ 8
卤代甲烷 ( 1 ~ 3 氟或氯 )	1.2 ( -4 ) ~ 0.065	87 ~ 47000
卤代乙烷 ( 1 ~ 3 氯或 3 ~ 4 氟 )	6 ( -3 ) ~ 0.23	24 ~ 950
丁酮	1.9	2.9
醚 ( C2 ~ C6 )	2.5 ~ 1.0	0.6 ~ 2.2
烯烃 ( 双键在端处 ) ( C2 ~ C7 )	4.6 ~ 34	0.2 ~ 1.2
内烯烃 ( C2 ~ C5 )	29 ~ 98	0.06 ~ 0.2
苯	0.82	6.8
甲苯	3.5	1.6
二甲苯	5.9 ~ 12	0.47 ~ 1.0

速率常数栏中括号内数字为幂指数

当需要深入研究某有机物在大气中被氧化的反应速率问题时，应着重考虑下列三个方面：大气中各种氧自由基或其他氧化剂的种类和浓度；对象有机分子上某一特定基团被每一种氧化剂氧化的反应速率常数；氧化过程中每一步的动力学机理。

#### 7.6.1.4 HO·自由基的检测方法

确定大气中HO·自由基浓度的方法有三类，即计算法、化学法、物理法。现分述如下。

##### 1) 计算法和化学法

已知大气中下列组分浓度： $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCHO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NO}$ 等，并已知温度和太阳辐射强度等参数的条件下，运用大气的光化学模型，可以通过电子计算机计算大气中HO·的浓度。由于上述这些微量组分的准确浓度难以测得，所以人们对通过这样计算而得到结果的准确性也是怀疑的。但将由

这种方法所得到的结果作为实验测定方法的佐证，还是具有一定意义的。

化学测定法是在烟雾反应器中充入空气及  $10^{-6}$  (V/V) 浓度级的烃类化合物和  $\text{NO}_x$ ，在紫外光照下，测定反应器中各种组分浓度随时间而变化的情况，由此来推算  $\text{HO}\cdot$  的浓度及浓度的变化。这种方法在研究光化学烟雾生成机理方面有实用意义。

## 2) 物理法

在这里我们简单介绍能直接测定大气中  $\text{HO}\cdot$  浓度的激光荧光法和长光程吸收法。

激光荧光法的测定装置如图 7-7 所示。这种方法以激光为光源，激发  $\text{HO}\cdot$  自由基发射荧光，由荧光强度而求得  $\text{HO}\cdot$  自由基的浓度。如图 7-7 所示，使用可调染料激光器，光束经过晶体倍频，获得波长为 282.5nm 的激光束。被  $\text{HO}\cdot$  自由基共振吸收后再发射出波长为 309nm 的荧光信号，该信号的强度 (s) 与大气样品中  $\text{HO}\cdot$  浓度成正比：

$$s = A n_a F \quad (7-7)$$

式中 A——测量效率；

n—— $\text{HO}\cdot$  浓度；

$a$ —— $\text{HO}\cdot$  对外来光子的吸收截面；

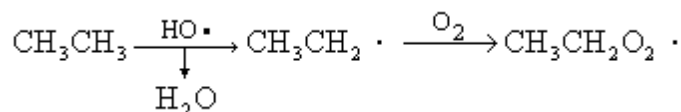
F——发射荧光的效率。

应用这种方法，首次实测了大气中  $\text{HO}\cdot$  的浓度，方法检测限为  $5 \times 10^6$  个  $\text{HO}\cdot / \text{cm}^3$ 。

长光程吸收法是将波长为 307.9951nm，光束宽度小于 0.002nm 的激光束，由实验室射入空气，经过近 10km 射程并被  $\text{HO}\cdot$  自由基吸收衰减后，通过反射器返回实验室接收，由射出和返回的激光束强度变化，可以推算出大气中  $\text{HO}\cdot$  自由基的浓度。

## 7.6.2 森林大气化学

森林中的很多植物经常向大气散发大量的各种烃类。其中多数是不饱和烃，也包括各种各样的饱和烃和含氧的烃衍生物。这些化合物都能与  $\text{HO}\cdot$  自由基反应。例如烷烃经脱氢、加成氧分子后，能生成过氧自由基：

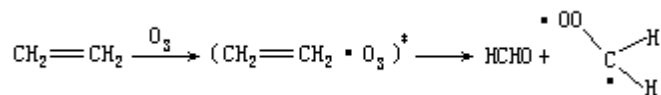


不饱和烃的双键上能加成  $\text{HO}\cdot$  自由基，接着再加成  $\text{O}_2$  分子。例如，森林中多见的天然形成的乙烯能发生如下反应：



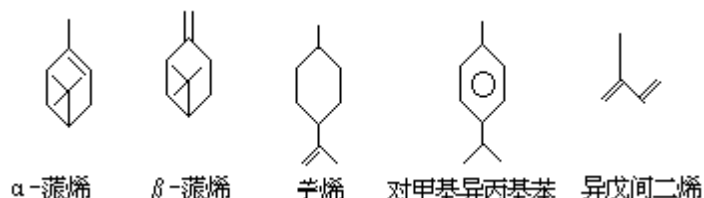
所形成的过氧自由基在大气中可能有三种归宿：与其他自由基复合；参与大气气溶胶组成；被  $\text{NO}$  还原。

森林大气中所含臭氧与烷烃反应的速度非常缓慢，但臭氧分子对消除大气中的烯烃等不饱和化合物却是功效显著的。其中反应机理虽不太明确，但能生成羰基化合物这一点却是无疑的，以乙烯为例的反应如下：



以上反应产生的双自由基被称为克里奇中间体，它可能进一步发生裂解而转成小分子产物或通过异构化转为羧酸，也可能以其特别强的氧化性能而参与大气中别的光化学循环，例如在酸雨形成过程中发生作用。

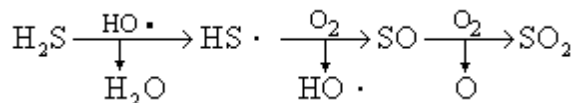
森林中针叶树大量散发萜烯类化合物 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )，落叶松之类主要散发半萜类化合物。这些化合物的名称和结构如下：



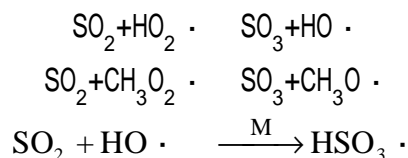
在湿热气候条件下，这类化合物及其衍生物的分子容易由气相转移到气溶胶粒子上去，由此在松树林的上空形成轻飘的蓝色雾状物。

### 7.6.3 沼泽地大气化学

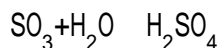
沼泽地是厌氧细菌活动的适宜场所。在此产生很多还原性气体  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$  及诸如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  等硫化物。所有气态硫化物都容易与  $\text{HO}\cdot$  自由基反应，生成  $\text{SO}_2$ 。例如  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{HO}\cdot$  的反应：



$\text{SO}_2$  能进一步发生反应：



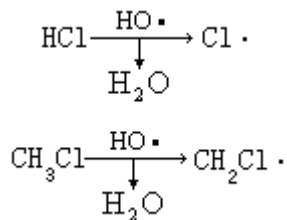
$\text{SO}_3$  又立即与水蒸气反应，生成对酸雨有贡献的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ：



$\text{HSO}_3\cdot$  自由基的最终归宿大抵也是介入酸性的气溶胶。沼泽地大气中发生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和草地大气产生的  $\text{HNO}_3$  是降水中的天然酸性组分。

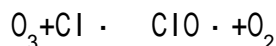
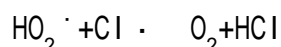
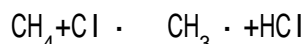
### 7.6.4 海面大气化学

海洋表面水是生物活性的。沼泽地面大气中所含大多数化学组分也可在海面大气中出现。此外，除还含有  $\text{CO}$ （在一定季节产生）和少量烃类外，海面大气组成的最大特点是含多量的卤化物： $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{HCl}$ 。这些化合物的大气化学循环始于与  $\text{HO}\cdot$  的反应

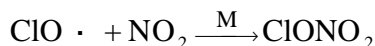




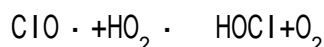
所生成氯原子能与大气中存在的很多化合物反应，并大多生成 HCl：



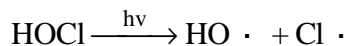
在最后一个清除  $\text{O}_3$  的反应中所产生的  $\text{ClO} \cdot$  虽然有可能与氮氧化物进一步反应：



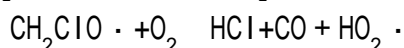
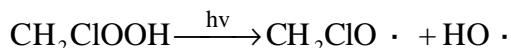
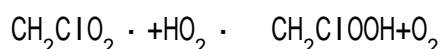
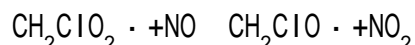
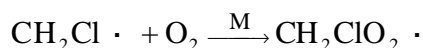
但天然海面大气中  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  浓度很低，所以  $\text{ClO} \cdot$  多半发生如下的自由基复合反应：



$\text{HOCl}$  可进一步发生光分解



氯代甲烷在与  $\text{HO} \cdot$  发生初始反应生成  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot$  后，按以下顺序依次发生反应：



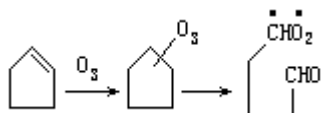
在这个反应链中，由起始物  $\text{CH}_3\text{Cl}$  最终生成了  $\text{HCl}$ 。

由海面产生的  $\text{CH}_3\text{Cl}$  有相当一部分经扩散进入大气平流层，为平流层提供了一个天然氯原子来源，从而对平流层中的臭氧分子产生有害的破坏作用。

### 7.6.5 都市大气化学

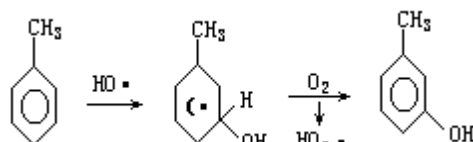
这里介绍的是无明显污染的都市上空大气。其中数量较多又具有突出环境化学特性的组分有： $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、非甲烷烃（小的环链烃和芳香烃）。

在各种燃烧过程中可能产生小的环链烃。环烯类化合物可能在生成后，立即又转化为气溶胶组分。以环戊烯为例，起始反应是在其双键上加成臭氧分子，随即又发生开环反应：



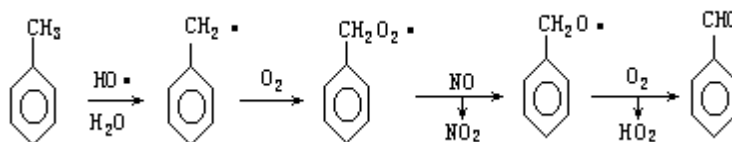
所得到的双自由基产物很容易再参与气溶胶的生成，并在气溶胶内部通过液相反应，最终转化为二元羧酸。

大气中的取代芳香化合物与  $\text{HO} \cdot$  自由基反应后，可能有两种转化反应的途径。第一种反应途径是  $\text{HO} \cdot$  自由基加成到芳香环的位置上，最后产生酚。



例如：

另一种反应途径是，如果自由基  $\text{HO}\cdot$  攻击苯环上的取代基，则最终能生成带羰基的化合物：



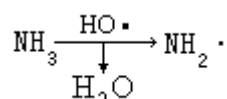
上述酚和醛等最终产物都已通过检测而证实其存在于都市大气之中，但对机理的描述仍还是十分粗略的，而且缺乏定量意义。

大气污染严重的都市中，常由于有机烃类、光化学氧化剂，气溶胶等污染物的交互作用，产生光化学烟雾，关于这个问题将在下一章中予以详述。

#### 7.6.6 其他区域的大气化学

沙漠地区上空的大气是一种最简单的大气光化学体系，因为沙漠中缺少生物，又没有工厂和农田，所以需予以考虑的就只有那些全球分布均匀的气体 ( $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  等) 及由平流层扩散、渗透而下的  $\text{O}_3$ 。至于  $\text{N}_2\text{O}$  以及  $\text{CO}_2$  是化学惰性的，可不必考虑它们的化学变化。即便是这样简单的体系，也已归结出 20 多个气相反应，参与反应的有近 20 种化合物和自由基。物质循环的主要结果是甲烷和一氧化碳转化成二氧化碳和氢气。这种过程在自然界  $\text{CO}$  的产生和消亡循环中有相当重大意义，来自于  $\text{CH}_4$  天然源的  $\text{CO}$  和来自于人类燃烧化石燃料而产生的  $\text{CO}$  (后者的数量大大少于前者)，最终都将转化为无毒的  $\text{CO}_2$ 。

草原和山脉地区中可能潜藏着许多高等哺乳动物，大气中含有较多作为动植物排泄物或代谢物的含氮化合物，如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_x$  等。其中氨能与  $\text{HO}\cdot$  自由基进一步反应：



$\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_2\cdot$  最终还将进入大气气溶胶组分或转入地面。 $\text{NO}_x$  则将转为酸雨降落地面。

综合以上介绍，我们已经初步认识到大气光化学反应是决定大气中各种组分环境化学行为的最重要因素。光化学反应之所以在大气化学和大气污染物化学中有极大的重要性，是因为反应中能产生自由基，又能引发大量别的反应，使初级产物 (或初级污染物) 转化为次级产物 (或次级污染物)，甚至造成一些能首尾相联的环式反应系列。

## 7.7 温室效应和地球暖化

最早言及温室效应的是法国数学家兼传热学专家傅立叶（1827）。借此并在后人对  $H_2O$ 、 $CO_2$  吸收光谱研究结果基础上，由阿仑尼乌斯（1896）建立有关温室效应基本理论。日本学者真锅（1967）首先利用电子计算机模型推算大气中  $CO_2$  浓度增大与气温升高间所存在的定量关系。

### 7.7.1 太阳和地球辐射间的能量平衡

地球表面在白天受日照后温度升高，地面就成为一个长波辐射体。太阳、地球和大气低层的云层在各自的温度范围内都可近似看作为黑体。即能全部吸收外来电磁辐射而毫无反射和透射的理想物体。黑体的辐射度（即每单位面积和单位时间内发射的辐射能）可用普朗克定律表达式表示：

$$E_{\lambda b} = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (7-8)$$

式中  $E_b$  ——一定波长的辐射度（脚标 b 表示黑体）；

$c$  ——光速；

$h$  ——普朗克常数（ $6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ）；

$k$  ——波尔兹曼常数（ $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ）；

$T$  ——绝对温度。

将（7-11）式按辐射度对波长的全波谱积分，可得到累积辐射度  $E_b$  的表达式。 $E_b$  应该是温度的单一函数，经实验确定为

$$E_b = \sigma T^4 \quad (7-9)$$

式中  $\sigma$  ——为斯蒂芬-波尔兹曼常数， $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ 。

$E_b$  表达式称为斯蒂芬-波尔茨曼辐射定律，并可用图 7-8 所示曲线来表示，在图中的每一条曲线下面的面积等于绝对黑体在一定温度下单位时间内单位面积上所发生的累积辐射度。每条曲线中辐射度最大值所在位置的波长可按下式确定：

$$\lambda_m \cdot T = \text{常数} = 0.288 \text{ (cm} \cdot \text{K)} \quad (7-10)$$

根据此式或图 7-8 所示的各曲线相对位置，可引出维恩位移定律。该定律指出：当绝对黑体温度升高时，最大发射本领向短波方向移动。

根据以上理论，我们可以说，由极高温度的太阳（有效温度约 6000K）所发的是短波辐射；由甚低温度的地球表面（平均温度约 288K）所发的是长波辐射。由于两者温度差别甚大，因而这两种辐射波谱实际上不会互相重叠。如图 7-9 所示，整个太阳辐射波谱是在小于  $4 \mu\text{m}$  范围，而整个地球辐射波谱在  $4 \sim 30 \mu\text{m}$  范围，因此  $4 \mu\text{m}$  是为区分这两种辐射的界限。就总辐射度言，地球当然不能与太阳比拟，其比率近似等于  $(6000/288)^4 \approx 2 \times 10^5$ 。但太阳辐射仅以很小的立体角投射到地球上，并且在射向地面的途中很大一部分被大气层吸收、反射，所以从年平均情况来说，为地球所吸收的能量和发射的能量正好抵销。因此图 7-9 中太阳和地球辐射的两波谱曲线下的面积也应是相等的。

现考虑地球-大气系统与太阳辐射间的能量平衡，有

$$\text{系统接收到的太阳能 } E_1 = (1 - \alpha) r^2 s$$

系统向外发射的能量  $E_2 = 4 r^2 T_0^4 (1 - \alpha)$  式中  $\alpha$  ——系统对太阳能的反射率；

$r$  ——系统半径；即地球至大气层边缘的距离；

$s$  ——太阳常数，平均值为  $1395 \text{w/m}^2$ 。定义为每单位面积地面在单位时间内从准直方向接受的太阳能量；

$\sigma$  ——斯蒂芬-波尔兹曼常数；

$T_0$  ——系统温度；

$\beta$  ——系统辐射被自身大气部分吸收的份额。

由  $E_1 = E_2$ ，可得地球-大气系统温度  $T_0$  的表达式：

$$T_0 = \left[ \frac{(1 - \alpha)s}{4\sigma(1 - \beta)} \right]^{1/4}$$

由确定的  $s$ 、 $\alpha$  值并取  $\alpha = 0.34$ ， $\beta = 0.50$ ，则可计算得系统温度  $T_0 = 300\text{K}$ ，即  $27^\circ\text{C}$ 。

### 7.7.2 温室效应

大气中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、水蒸气、悬浮水滴和云层中冰晶以及卤代烃等微量气体能有效吸收地面辐射中的各波段谱线（见图 7-9），即有相当一部分能量被大气中的这些组分吸收。随后，吸收的辐射又被这些气体以相同波长发射，其中一部分返回地面。这样，大气就像一个“玻璃屋顶”（“屋顶”高度约在距地面 15km 处，地面长波辐射到此已大部分被吸收），“屋顶”与地面之间形成一个“温室”，可以对地面起保温作用。

我们已经知道，地球是一个辐射体，且可以粗略地视之为黑体。如图 7-10 (a) 所示，受太阳辐射输入能量后，地面温度不断升高，直到发射能量与注入的太阳能平衡为止。达到辐射平衡时的简化关系式为：

$$E = \sigma T_0^4$$

式中  $E$  ——输入而又被地面吸收的太阳能；

$T_0$  ——达到平衡时的地面温度。

现在我们假设在地面之上 15km 处安装一个玻璃屋顶，其温度  $T_g = -30^\circ\text{C}$ ，如图 7-10 (b) 所示。假定该屋顶是一个不完全理想的黑体，即除了吸收太阳辐射能外，还允许部分太阳辐射透过而进入地面。考虑新的能量平衡状态下，对玻璃屋顶来说有

$$2\sigma T_g^4 = \sigma T_0^4$$

其中  $T_0$  为地面最终温度。所以

$$T_0 = 2^{1/4} T_g = 1.19 T_g$$

由此可计算得  $T_0 = 289\text{K}$ ，即  $16^\circ\text{C}$ 。这一计算过程与以上地球-大气系统温度的计算过程都很粗略。到目前为止，所有关于温室效应的深层研究都依赖于数学模型，且基于大气中各种温室气体的有关数据而建立。

### 7.7.3 温室气体

能吸收地表辐射并产生温室效应的大气气体组分称为温室气体。地表热以红外线形式散入大气，多数被大气中所含水气吸收。只是在  $7 \sim 13 \mu\text{m}$  波段部分，水的吸收能力弱，而其他温室气体在此有强烈吸收带，从而引起温室效应。表 7-5 列举了大气中各种温室气体及它们效应的相对强弱。

表 7-5 温室气体及其效应

气体	平均浓度 [ $10^{-6}$ (V/V)]			效应 (大气温升, K)	
	工业革命前	1987 年	2050 年 (预计)	1987 年 *	2050 年 (预 计)**
CO <sub>2</sub>	270	340	440	0.54	0.67
CH <sub>4</sub>	1.0	1.7	4.0	0.21	0.38
N <sub>2</sub> O	0.28	0.30	0.35	0.03	0.11
CO	0.10	0.13	0.40	0.01	0.09
SO <sub>2</sub>	0.0	$2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	0.02	0.05
NH <sub>3</sub>	0.0	$6 \times 10^{-3}$	$14.5 \times 10^{-3}$	0.06	0.17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	$2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	0.01	0.02
CFC <sub>s</sub>	0.0	$1.5 \times 10^{-4}$	$10 \times 10^{-4}$	0.07	0.48

\* 与工业革命前比 \*\* 与 1987 年比

由表 7-5 所列数据可见, CO<sub>2</sub> 是各种气体中温室效应最强的气体。如果目前空气中的 CO<sub>2</sub> 浓度增加 1 倍, 那么这个变化就足以使地球总温度上升 3 度, 从而使大陆冰川全部融化。同时也已发现, 在一亿年来的地质年代间, 大气中 CO<sub>2</sub> 含量与气温间有着大体同步变化的规律。以下就近期大气中 CO<sub>2</sub> 浓度变化趋势作一番叙述。

18 世纪工业革命前, CO<sub>2</sub> 循环大体处于平衡状态。呼吸作用产生 CO<sub>2</sub> 与光合作用需要 CO<sub>2</sub>, 这是达成平衡的一个重要因素; 由海水上下层之间流动, 引起海水中溶解 CO<sub>2</sub> 的吞吐不息, 这是达成 CO<sub>2</sub> 平衡的另一个重要因素。所以认为, 近几千年来, 地球大气中 CO<sub>2</sub> 浓度还是大致恒定的。

由于工业发展和森林覆盖面积减少, 引起大气中 CO<sub>2</sub> 增加, 估计目前世界范围每年释入大气中 CO<sub>2</sub> 的量 (以碳计) 为  $7.8 \times 10^{15}\text{g}$ 。对夏威夷的冒纳罗亚 (海拔高度 3400m) 地区大气中 CO<sub>2</sub> 浓度逐年检测的结果如图 7-11 所示。图中随季节而周期变化的曲线表明, 夏天 (曲线底部) 森林地区光合作用增强而在冬天 (曲线顶部) 燃料耗用量增多, 曲线整体逐年上升的趋势表明, 化石燃料用量越来越多, 而森林作用在逐渐消失。

全球范围看, 近代大气中 CO<sub>2</sub> 浓度以每年约  $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 的平均速度递增。1958 年至 1968 年, 浓度由 315 提高到  $322 \times 10^{-6}$  (V/V), 至 1974 年为 331, 而 1980 年为  $338 \times 10^{-6}$  (V/V)。预计到 2000 年可能达到  $380 \times 10^{-6}$  (V/V)。

#### 7.7.4 地球温暖化及防治对策

近几十年来全球气温总体呈上升趋势，1995 年成为自 1860 年开展全球气温记录工作以来气温最高的一年。同年 12 月联合国宣布人类活动导致全球变暖已是不争的事实。据估计，本世纪全球气温已上升了 0.3~0.6 。由温室效应导致地球气温逐渐上升及未来全球性气候改变，进一步引起农业、渔业减产，促使南北两极冰雪融化，从而淹没许多沿海城市和广大陆地，这是环境科学者近来一再发出的警告。

实际上，除温室效应外，引起全球气温逐年升高的原因还有很多，其中主要的有： 近期太阳黑子活动周期缩短，太阳输出能量增多； 近 10 年来海水对流减弱，影响地球热量和  $\text{CO}_2$  向海底传送； 11 年前发生的厄尔尼诺

(El-Niño) 现象至今还在延续，这种现象即由于东太平洋海面温度异常提升而引起赤道洋流和东南信风发生变化，会导致全球气候反常，局部地区气温升高。为了抑制全球气温继续上升势头，又由于上列因素都是非人力所能控制，人们就只能将目光转向温室气体，历年来频频召开国际会议，提出通过国际协力控制温室气体特别是  $\text{CO}_2$  人为排放量的具体数字和日程。此外，由于  $\text{CO}_2$  的主要人为来源是化石燃料的燃烧，所以也已研究和提出了如何从火力发电站烟气中脱除  $\text{CO}_2$  的很多方法。这些方法包括 物理法，有膜分离法、用甲醇胺的湿式吸收法、用分子筛的干式吸附法等； 化学法，系用  $\text{NaOH}$  吸收  $\text{CO}_2$  后生成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，再将其电解产生  $\text{NaOH}$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ，后两者可经催化合成得到  $\text{CH}_3\text{OH}$  产品； 物理化学法，是利用电子束照射使  $\text{CO}_2$  得以分解的方法。以上方法大多处于研究阶段，要在工业上得到实施还有许多技术难点和经济问题犹待解决。

抑制温室效应的其他方法还有植树造林、节能和转变能源种类（改用原子能、自然能）等。

## 7.8 臭氧层消失

从太阳方向射来地球的紫外线可分为三个波段：UV-A (320 ~ 400nm)，UV-B (290 ~ 320nm)，UV-C (<290nm)。这些紫外线，特别是其中能量高的短波部分可被臭氧吸收。如果臭氧层遭受破坏而消失，强烈的紫外辐射将无阻挡地到达地面，杀伤地球上大多数现存生物。大气中臭氧层的另一直接效应是由于强烈吸收了紫外线使平流层中温度上升。平流层温度范围在 210 ~ 275K 之间。

### 7.8.1 臭氧层中的臭氧消除反应

臭氧在平流层中产生和消除都是通过光化学过程进行的，其中发生的主要反应如图 7-12 所示。

初级光化学反应式：	反应速度常数	$O_x$ 个数变化
(1) $O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O$	$k_1$	+2
(2) $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O$	$k_2$	0
次级光化学反应式：		
(3) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_3$	0
(4) $O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$k_4$	-2

在以上各式中，M 是一个不起反应的分子，它作为第三体带走剩余能量； $O_x$  代表具有单数个氧原子的同素异形体（即 O 和  $O_3$ ）， $O_x$  的生成和消失由反应 (1) 和反应 (4) 决定，氧 (O) 与臭氧 ( $O_3$ ) 的存在比例则由反应 (2) 和反应 (3) 决定。比较四个反应的速度常数，有  $k_2 \gg k_1$ ， $k_3 \gg k_4$ 。如假设体系处于光化学平衡的稳定状态，那么能够导出一个臭氧浓度随高度而变化的理论表达式：

$$[O_3][O_2] \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}} [M] \quad (7-11)$$

式中， $k_1$ 、 $k_2$  和  $[O_2]$  都是高度的函数， $k_1$  和  $k_2$  的值还取决于入射光的波长和强度。 $k_3$  和  $k_4$  有比较确定的数值：

$$k_3 = 6 \times 10^{-34} \text{cm}^6 / \text{molec}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{molec—分子数})$$

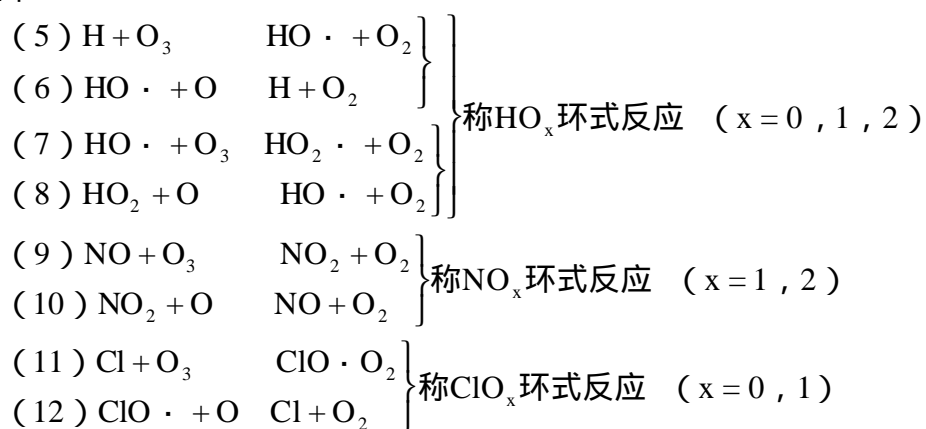
$$k_4 = 1.9 \times 10^{-11} \exp(-2300/T) \text{cm}^3 / (\text{molec} \cdot \text{s})$$

如果取臭氧层平均温度  $T=253\text{K}$ ，则  $k_4 = 2.14 \times 10^{-15} \text{cm}^3 / (\text{molec} \cdot \text{s})$ 。

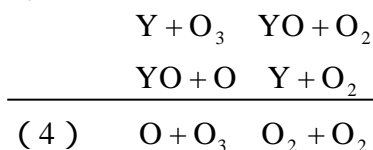
由理论算出的浓度随高度而变化的曲线如前图 7-6 中的虚线所示。将图中代表理论计算值的虚线与代表实测值的实线相比，可见二者是比较接近的。但在低纬度的热带区，理论曲线有一较大的极大值，而且浓度测量值比理论值小。在高纬度区则相反，即理论曲线有一较小的极大值，而且浓度测量值比理论值大。这些差异意味着，在低纬区因强烈的辐射而更容易生成臭氧，并沿着径向朝高纬区输送，在那里穿过急流的断裂处到达对流层，对此

可参见图 7 - 13。

臭氧在平流层中的滞留时间约 1 ~ 2 年。严格来说，光化学平衡的假设和臭氧浓度表达式只是对 30km 以上的区域正确，在此两个初级光化学反应发生很快。在平流层中，一些天然的或人为污染的微量组分，如 NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、H、HO·、HOO·、ClO·、Cl、Br、BrO· 等都能对反应 (4) 起分解催化作用。分解反应还可能在固体粒子（如火箭排气中所含金属氧化物和盐类等）的表面发生。有关平流层中能引起臭氧分子破坏的这类催化反应，择其主要者列举如下：



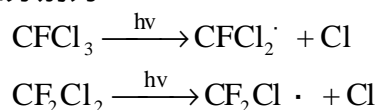
以上四组反应有相似之处，对此可用下列通式表示之：



在这里，O 由反应 (1) 和反应 (2) 供出。Y (自由基、原子或分子) 对平流层中臭氧分子的破坏起着特别重要的触媒作用，因为由 Y 引发的环式反应系列首尾相联，原先消耗的反应物 Y 到后来又产生了出来，且反应的最终结果与反应 (4) 一致。

以上各组环式反应中控制反应速度的分别是反应 (5)、(8)、(10) 和 (12)，图 7-14 所示为这些反应的速度随高度而变化并与反应 (4) 的速度作比较的情况。

由图示曲线可见，在平流层下部，NO<sub>x</sub> 环式反应对 O<sub>3</sub> 分子破坏起最主要作用，随着高度上升，ClO<sub>x</sub> 和 HO<sub>x</sub> 环式反应逐渐显示出它们的作用。在近 30km 处，ClO<sub>x</sub> 环式反应消除 O<sub>3</sub> 的速度与反应 (4) 相当，这表示臭氧在这个高度受破坏是与氟里昂类人造化学物质的作用有关。如氟里昂 11 (CFCl<sub>3</sub>) 和氟里昂 12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 是平流层高空中 ClO<sub>x</sub> 的人为来源，它们受光 (200nm 左右) 分解产生原子 Cl 的反应分别为：



上层大气中 NO<sub>x</sub> 主要来源是土壤中发生的 N<sub>2</sub>O 升至上空后与 O 反应的产物 (其次还有高空超音速飞机排气)，HO<sub>x</sub> 则主要通过 H<sub>2</sub>O + O → 2HO· 反应和



$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$  反应生成。

### 7.8.2 臭氧空洞及其危害

由于上述各类臭氧消除反应，使平流层中臭氧浓度降低，甚至在某些区域产生“空洞”。早在 1983 年前后，科学家通过气球和气象卫星的监测，首先发现南极上空的臭氧空洞，1986 年又在北极上空发现臭氧薄层区和空洞。近年来又有更多报道显示薄层区还在扩展，日益迫近人类密集的中纬度区，包括美、欧、亚洲各国上空。

经研究人员对臭氧层的破坏进程所作长期观测和分析，发现了很多规律性现象：如臭氧层上部（距地面 30km 以上）的损耗比下部严重；地球中、高纬度区上空的损耗比其他地区严重，尤其以两极地为甚。此外，与南极相比，北极上空臭氧的耗损程度略小些。

当前臭氧层的逐渐衰竭或消失会引起太阳紫外线直贯地面，从而对人、对动植物乃至自然生态系统产生极大危害。强烈的紫外线照射会使人患上白内障眼疾甚至失明，人体的免疫功能也会衰退，因而滋生包括皮肤癌在内的各种疾病；对植物来说，光合作用将受到抑制，抵抗环境污染物的能力变差，粮食作物的产量和质量由此下降；生活在海洋浅层的浮游生物和鱼苗也会因受强烈辐射而退出水生王国，扰乱和破坏水生生态系统。

### 7.8.3 氯氟烃及其破坏臭氧作用的防治

在前节述及的许多反应中，以  $\text{ClO}_x$  环式反应对臭氧层破坏的能力最强。如进入平流层的一个氯原子能通过环式反应破坏 10 万个  $\text{O}_3$  分子。此外，对于作为  $\text{ClO}_x$  主要来源的氯氟烃类（CFCs）化合物，也已有了比较成熟的控制措施、技术和方法。CFCs 或商品名为氟里昂的化合物是 1931 年问世的一类人工合成产物，长期以来，人们片面地利用这类化学物质无毒、化学稳定和容易液化等优点，大量生产并在日常生活中将它们用作空调、冰箱致冷剂，化妆品和医药品中掺加的喷雾剂，衣料、器件的洗涤剂以及建筑隔热材料；在工业上又多用来清洗电气、机械、金属制品及生产泡沫塑料等。在生产和使用过程中，因其较强挥发性而易逸散到大气，并飘浮到臭氧层上空，成为破坏臭氧分子的一大污染物。不仅于此，CFCs 类化合物还从属于含卤素的挥发性有机化合物类（VOCs），可在其他方面显示其环境危害性。CFCs 化合物还是一类主要的温室气体，在推进地球暖化的过程中也起着重要的不良作用。虽然当前 CFCs 化合物在全球大气中的平均浓度只处于  $10^{-10}$  (V/V) 数量级，但上述破坏正常环境的多种作用却是不容小觑的。

表 7-6 列举了 CFC-11( $\text{CCl}_3\text{F}$ )、CFC-112( $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ )和 CFC-113( $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ )的各种物性参数。包括 CFC-11、CFC-113 在内的 7 种卤代烃的臭氧损耗潜势值 (ODP) 列举在表 7-7 之中。ODP 值被用来定量比较各种化合物破坏臭氧分子的能力，其定义为：

$$\text{ODP} = \frac{\text{单位质量物种引起的 } \text{O}_3 \text{ 损耗}}{\text{单位质量 CFC-11 引起的 } \text{O}_3 \text{ 损耗}} \quad (7-12)$$

表 7-6 CFCs 化合物的物理性质

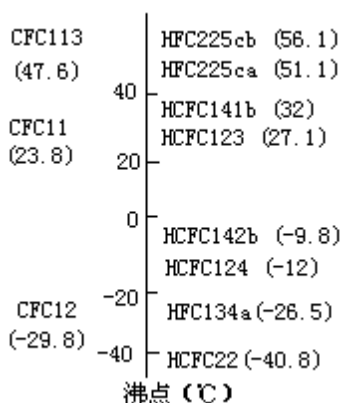
化合物	分子式(量)	融 点 ( )	沸 点 ( )	液 体 相 对 密 度 (25 )	粘 度 (C.P.25 )	蒸 气 压 (kPa,20 )	蒸 汽 相 对 密 度 比 重 (空气=1)
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F (137.37)	-111	23.8	1.476	0.42	88.8	4.77
CFC-112	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>2</sub> (203.83)	26	92.8	1.634(3 0 )	1.21	-	7.08
CFC-113	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (187.38)	-35	47.6	1.565	0.70(20 )	36.18	6.51

比较表 7-7 中所列举各化合物的 ODP 值之后可以发现，不含氯卤代烃的 ODP 值为零；含氢氯氟烃的 ODP 值也较小。此外，含 C 多的化合物比含 C 少的化合物有更小的 ODP 值基于这样的认识，已研制得到如下所示的多种 CFCs 替代物（括号内数字代表沸点值）。HFC-225cb、HFC-225ca、HCFC-142b 和 HCFC-124 分子式分别为 C<sub>3</sub>HCl<sub>3</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClF<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>HClF<sub>4</sub>。其他化合物的分子式见表 7-7。

表 7—7 卤代化合物的 ODP 值

表 7—7 卤代烃化合物的 ODP 值

化合物	CFC-11 (CCl <sub>3</sub> F)	CFC-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	CFC-113 (C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> )	HCFC-22 (CHClF <sub>2</sub> )	HCFC-123 (C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )	HCFC-141b (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F)	HFC- (C <sub>2</sub> H
ODP 值	1.0	0.9	0.8 ~ 0.9	0.4 ~ 0.05	0.013 ~ 0.016	0.07 ~ 0.08	



当前，有识之士都已认识到臭氧层问题的严重性。1987 年在加拿大蒙特利尔由数十国政府首脑、官员和科学家聚会，签订了有重要意义的蒙特利尔备忘录，呼吁各国在本世纪末之前将氟里昂减产 50%。此后由于臭氧层消失速度加快，各国代表再次聚会伦敦，一致同意到 1999 年全面停止氟里昂生产。另一方面，科学家也在加紧探究氟里昂的不良环境效应和相应对策。如对废弃的氟里昂可采用冷凝、吸收或吸附等回收方法，或采用燃烧、加水分解的破坏方法予以处置。目前，还在努力寻求节用氟里昂的措施或研制可尽

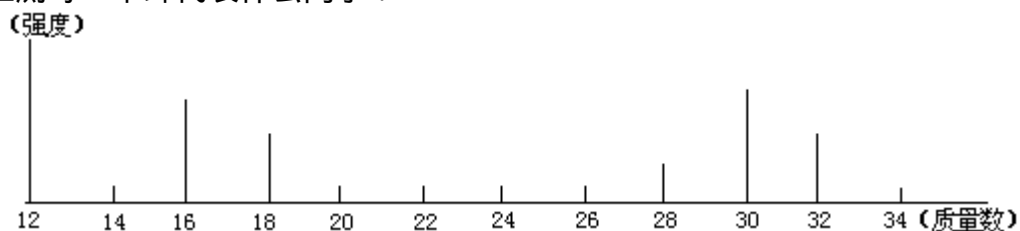
氟里昂之利而避其害的替代物（已如上述）。

臭氧层破坏问题受到了各国政府部门和社会公众的普遍关注，有关研究工作日益深入。但学术界对这个问题还有不同看法。如有人认为，高层大气中的臭氧只是薄薄一层，在阻挡太阳紫外辐射方面起不了那么大的作用。再者，目前臭氧层中 CFCs 的浓度大约是千万分之几的体积分数，它在破坏臭氧层方面也起不了那么大的作用。这样的看法虽属少数，但从另一方面显示，这里涉及的是一个大环境问题，对此还有许多方面尚处于感性认识阶段，有待人们进一步深入研究。

## 习 题

### 一、思考题

1. 定性解释从地面到外逸层底部气温随高度变化的规律。
2. 地面温度比对流层气温高，举出与此相关的三个原因。
3. 大气组分浓度表示法的复杂性表现在哪些方面？大气微量组分的常用浓度单位有哪些？
4. 大气气体组分都有均匀分布的趋向，阐明下列因素是怎样影响这种均匀程度的：气体源强度、储量、通量、反应性、滞留时间？
5. 大气中水分循环过程对哪些大气组分的环境迁移和归宿产生影响？试分别予以具体说明。
6.  $\text{NH}_3$  在云层中的溶解能力与共存的  $\text{CO}_2$  含量间有何关系？为什么？
7. 试述大气中颗粒物的来源和归宿。大气颗粒物对环境产生什么不良影响？
8. 利用图 7-4 的有关内容检验斯托克斯定律表达式的正确性。
9. 为什么大气中  $0.1 \mu\text{m}$  左右的气溶胶粒子比更小或更大颗粒物更难以消除？
10. 一个遥测装置在距地面 88km 高空测得的正离子质谱图如下所示，试推测每一个峰代表什么离子？



11. 什么是自由基？它们有何特性？举例说明大气中  $\text{HO}\cdot$  自由基的产生和消除过程。为何在对流层中不能产生自由氧原子？
12. 森林、沼泽地、海面或都市大气中分别富有哪些特征性气体组分？又发生哪些主要的大气化学反应？
13. 什么是温室效应？为什么说温室效应是一个全球性环境问题？详述温室效应对环境的影响。
14. 为什么地面辐射红外线一般不能引起大气化学反应？
15. 什么是温室气体？除  $\text{CO}_2$  外，还有哪些温室气体？水蒸气不在表 7-5 之列，是否可以认为它不是一种温室气体？为什么？
16. 为什么说臭氧层消失是一个全球性环境问题？详述臭氧层消失对环境的影响。
17. 分别叙述臭氧层消失的天然原因和人为原因。
18. 臭氧层中  $\text{N}_2\text{O}$  受光分解的产物具有破坏  $\text{O}_3$  分子的作用。写出  $\text{N}_2\text{O}$  光分解的两种反应式，并指出哪一反应的产物具有这种作用。
19. 喷气式飞机的尾气中含有哪两种可能破坏  $\text{O}_3$  分子的化学物质？写出与破坏  $\text{O}_3$  分子有关的各反应方程。
20. 作为一名身负环境保护职责的高层行政官员，此人应如何从自身工作立场出发来认识臭氧层消失问

题？应聘用哪些方面专业人才组成专家小组？在制订防治规划时又应考虑哪些方面问题？

## 二、计算题

1. 假定空气中含有  $N_2$  79%，含  $O_2$  21%。而不计其他组分，求空气的平均分子量。

2. 0、 $1.013 \times 10^5 Pa$  下的空气密度为多少？

3. 汽车排气中含 1.5% (V/V) 一氧化碳，这相当于以“ $mg/m^3$ ”为单位的浓度值是多少（以 25 和  $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下计）？

4. 按法规，对大气中  $SO_2$  的控制浓度为  $365 \mu g/m^3$ ，这相当于以  $[10^{-6} (V/V)]$  为单位的浓度值是多少（以 0 和  $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下计）？

5. 用激光-荧光法测定大气中  $HO \cdot$  自由基浓度，方法的检测限为  $5 \times 10^6$  [个自由基/ $cm^3$ ]，这相当于多少  $[10^{-12} (V/V)]$  浓度单位（以 25 和  $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下计）？

6. 在平流层顶（50km）高空处，大气压力为 80Pa，温度为 0，求此处的空气浓度为多少（用 [分子数/ $cm^3$ ] 表示）？

7. 已知地球半径为  $6.4 \times 10^3 km$ ，在距地面 20~40km 的空间层内压力为 1317Pa，温度为 -20（平均值），存在  $O_3$  的总质量为  $2 \times 10^{15} g$ ，试计算  $O_3$  的以  $[10^{-6} (V/V)]$  为计量单位的平均浓度为多少？

8. 烟草燃烟中 CO 浓度可高达  $400 \times 10^{-6} (V/V)$ （25 和  $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下），这相当于以“% (V/V)”和“ $mg/m^3$ ”为单位的浓度值各是多少？

9. 25 和  $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下收集 12.0L 空气样品并干燥之，此后精确测得其体积为 11.50L，问原空气样品中水的重量百分含量是多少？

10. 全球大气质量约  $5.2 \times 10^{15} t$ ，大气中  $SO_2$ -S 的质量约  $5.2 \times 10^5 t$ ，求以  $[10^{-9} (V/V)]$  为单位的大气中  $SO_2$  的约略浓度。

11. 25、 $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下，有分子量为 M、相对密度为  $[g/cm^3]$ 、体积为 b [ $\mu L$ ] 的某低沸点试剂，将其放在容积为 V [ $cm^3$ ] 的真空瓶中气化后再充入空气，求由此制得标准试样的以  $[10^{-6} (V/V)]$  为单位的浓度表达式。

12. 大流量空气颗粒物采样器中过滤膜重量为 10.00g，经过 24h 采样后，增重至 10.10g，在采样开始和结束时的空气流速分别为 1.8 和  $1.0 m^3/min$ ，求采样点空气中的颗粒物浓度。

13. 为测定某地区降尘量，一名学生取一面积为  $40 cm^2$  的敞口烧杯，放入半杯水并在烧杯口罩上滤片，放在空地上一个月后蒸去水，称量得残渣量为 20mg，计算以  $g/m^2 \cdot a$  为单位的降尘量。

14. 计算辛烷在空气中完全燃烧后产生烟气中所含  $CO_2$  的浓度分数。

15. 在一个容积为  $45 m^3$  的车库中，由于拖拉机启动操作不当，按如下燃烧反应生成 CO： $C_8H_{18} + \frac{17}{2} O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2O$ 。当 28.6g 燃料燃尽后当即熄火，求此时车库内 CO 的以  $[10^{-6} (V/V)]$  为单位的浓度是多少（以 25 和  $1.013 \times 10^5 Pa$  条件下计）？

16. 已知 20 时水的饱和蒸气压为 2337Pa，水的摩尔蒸发热  $H_v = 4.5 \times 10^4 J/mol$ ，求 0 时水的饱和蒸气压。

17. 已知温度为 273K 时空气的粘度和密度分别为  $170 \mu\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$  和  $0.0013\text{g}/\text{cm}^3$ , 求粒径  $d=1 \mu\text{m}$  的细菌类颗粒物在空气中的沉降速度 (颗粒物密度为  $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ )。

18. 某种颗粒物在大气中的产生量为  $200 \times 10^6\text{t}/\text{a}$ , 滞留时间为 2d, 求它在大气中的浓度 (已知大气总质量为  $5.2 \times 10^{15}\text{t}$ )。

19. 居室空气中含有颗粒物 7000 个/L, 若某人在室内呼吸 18 次/min, 每次吸入 0.3L 空气, 则 24h 内进入肺部的粒子数为多少? 若粒子的平均质量为  $10^{-5}\text{g}/\text{个}$ , 则一年内进出肺部的粒子为多少千克 (假定此人所有活动皆在室内进行)?

20. 大气中  $\text{HO} \cdot$  自由基的主要发生反应  $\text{O}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{HO} \cdot_{(g)}$  是一个二级反应, 在 27 时的反应速率常数  $k=2.8 \times 10^{-3}\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}$ , 反应活化能  $E=77\text{kJ}/\text{mol}$ , 应用阿仑尼乌斯公式计算温度为 -4、高空 3km 处的速率常数。

21. 空气中  $\text{HO} \cdot$  自由基与甲烷间反应  $\text{HO} \cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{H}_2\text{O}$  是一个二级反应, 常温下速率常数  $k=8.4 \times 10^{-15}\text{cm}^3/(\text{个数} \cdot \text{s})$ , 自由基初始浓度  $[\text{HO} \cdot]=5 \times 10^5 \text{个}/\text{cm}^3$ , 求  $\text{CH}_4$  的生存期 (生存期被定义为浓度减少到  $1/e$  倍所需的时间)。

22. 太阳辐射光谱中相应于辐射度具有最大值的波长为 500nm, 求地球辐射光谱中与之相对应的波长。

23. 如果地球-大气系统与太阳辐射间达到能量平衡, 但 (1) 假如系统中不存在温室效应, 即温室效应系数  $\epsilon=0$  (2) 假如  $\epsilon$  值由 0.500 增大到 0.549, 则两种情况下系统的温度  $T_0$  各为多少?

24. 1980 年大气中  $\text{CO}_2$ -C 量为 7300 亿吨, 年增长量为 27 亿吨, 求  $\text{CO}_2$  在大气中的以  $[10^{-6} (V/V)]$  为单位的浓度及浓度年增长量。

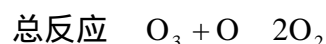
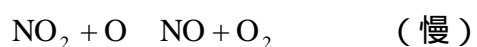
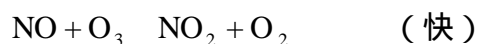
25. 为了减轻温室效应, 有关专家提出可用人工方法多量繁殖海洋藻类, 以通过其光合作用来摄取大气中  $\text{CO}_2$ 。如果在光照条件下生物固碳的速率是  $10\text{g}[\text{C}]/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 那么要将 1985 年全年释入大气的  $\text{CO}_2$  ( $4979 \times 10^6\text{t}/\text{a}$ ) 从大气中全部除去, 需要培育多少以受光面积计的高效能藻类?

26. 已知反应  $\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{(g)}$  在 25 时  $G^0=460\text{kJ}$ , 计算反应平衡常数  $K_p$ 。

27.  $\text{O}_3$  分解的一级反应为  $\text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + \text{O}_{(g)}$ , 25 时的反应速率常数为  $k=3 \times 10^{-26}\text{s}^{-1}$ , 计算  $\text{O}_3$  的半减期及浓度减少 10% 所需时间。

28. 在大气臭氧层中,  $\text{NO}$  和  $\text{O}$  的浓度分别是  $3 \times 10^{-12}\text{mol}/\text{L}$  和  $2 \times 10^{-12}\text{mol}/\text{L}$ , 并已知  $\text{NO}$  与  $\text{O}_3$  及  $\text{O}$  与  $\text{O}_3$  气相反应的速率常数分别为  $1 \times 10^7\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  和  $5 \times 10^6\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ , 求两反应的反应速率之比。

29. 在大气臭氧层中, 在有  $\text{NO}$  作催化剂的条件下,  $\text{O}_3$  的气相消除反应为:



以上总反应速率取决于两反应中慢的一步, 其速率常数为  $5.4 \times 10^9\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。无催化剂时总反应的

速率常数为  $5.0 \times 10^6 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{s})$ 。如果这两种过程中  $\text{O}_3$  被消除速率之比为 4 : 1，那么臭氧层中  $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{O}_3]}$  的浓度比是多少？

## 8 大气污染物化学

### 8.1 概述

#### 8.1.1 大气污染物的分类

大气污染是由存在于大气中的一种或多种气体、气溶胶或颗粒状态的污染物引起的，这些污染物以其一定浓度和滞留时间存在于大气，从而影响自然环境，对人和其他生物及社会的物质性财富造成伤害或反常的作用。

按照来源、状态、化学组成或影响范围等，可对大气污染物作不同的分类。

按照来源，可将大气污染物分为初生污染物和次生污染物两类。初生污染物是直接来自污染源的污染物，且在进入大气后，能长时间保持它们原有的化学形态。次生污染物是大气中发生化学反应的产物，这类化学反应可能在两种或多种污染物之间发生，也可能是在污染物与大气天然组分之间发生；可能是光化学反应，也可能是非光化学反应（如水解、催化氧化等）；可能是均相反应，也可能是多相反应。图 8-1 显示了这两类污染物的产生和相互关系。

按照状态，可将大气污染物分为气态污染物和颗粒态污染物两类。气态污染物的性状与大气总体十分相似，在大气扩散过程中污染物不发生沉降。颗粒污染物是大气中高度分散的固态或液态污染物。大颗粒迅速沉降，并对污染源近邻空气质量发生影响。中等大小颗粒物在距离污染源相当远处才沉降到地面，最小的颗粒物与气态组分相似，它们能长时间悬浮于空中，随风飘荡。

按照化学组成，可将大气污染物分为有机污染物和无机污染物两类。有机污染物是碳氢化合物（有的还含有其他元素）。无机污染物是大气中最常见的污染物，包括最简单的碳化合物（CO 和 CO<sub>2</sub>）和很多非碳化合物 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> 等。

按照影响波及范围，可将大气污染物分为地区性污染物（影响范围距源 100km）内，如颗粒物、一氧化碳、光化学烟雾等；区域性污染物（影响范围距源 1000km 内），如酸雨等；全球性污染物，如二氧化碳、氯氟烃类化合物等。

在表 8-1 中将大气污染物分成三大类和九小类，这是一种简单且较有代表性的分类方法。



表 8-1 大气污染物分类

大类	小类	典型污染物
有机气体	烃类	庚烷、苯、乙烯、甲烷、丁烷、丁二烯
	醛、酮类	甲醛、丙酮
	其他	卤代烃、醇、酸、过氧乙酰硝酸酯
无机气体	氮氧化物	NO、NO <sub>2</sub>
	硫氧化物	SO <sub>2</sub> 、SO <sub>3</sub>
	碳氧化物	CO、CO <sub>2</sub>
	其他	H <sub>2</sub> S、HF、NH <sub>3</sub> 、HCl、O <sub>3</sub>
颗粒物	固体颗粒物	粉尘、烟雾、烟气
	液体颗粒物	轻雾、喷雾

全球范围普遍发生的大气污染物（按优先考虑顺序）有：非沉降性尘、SO<sub>x</sub>和硫酸盐、O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、Pb、CO<sub>x</sub>、石棉、反应性烃。我国大气污染主要特征是煤烟型污染，应予特别重视的污染物是燃煤排放的尘和二氧化硫。尘污染是全国性和全年性的。SO<sub>2</sub>污染多发生在我国西南地区、燃烧高硫煤地区和北方城市冬季采暖期。

### 8.1.2 大气污染源的分类

大气污染源可以简单地分为天然污染源和人为污染源两类。前者如我国北方大风所刮起的地面沙尘；由火山喷发所喷出的灰、二氧化硫等；森林起火所产生的大量二氧化碳、二氧化氮、二氧化硫及一些碳氢化合物等。人为污染源来自于人类的生产和生活活动，如工业和交通运输等排出的废气以及家庭取暖和炊事中发生的废气等。当前引起大气污染广泛而又严重的乃是后一类污染。

对于大气污染源的一种较详细的分类法是将污染源分为五大类，即 固定的燃料燃烧源； 流动的燃料燃烧源； 工农业生产发生源； 固体废物处置中的发生源； 其他（如森林火灾、火山爆发）。

如 2.8.1 中已所叙述，还可按排污特点对大气污染源进行分类。即分为点源、线源、面源和区域源。

### 8.1.3 大气污染的危害

大气污染物可直接或间接地对人和其他生物、各种器物、气候等方面产生危害作用。

大气污染对人体或其他脊椎动物健康的危害主要表现为呼吸道疾病。突发性的低浓度污染物可造成急性中毒，甚至短时间内死亡。长期、低浓度接触会引起支气管炎、支气管哮喘、肺气肿和肺癌等病症。此外，还会引起对病菌、疾病的抵抗力下降，生殖能力降低等。可能致癌的大气污染物中常见的有砷、镉、铬、镍的挥发性化合物、多环芳烃类化合物及石棉、苯、氯乙烯等。

大气污染对植物的危害主要表现为损伤叶组织和果实、抑制生长速率、对虫害及反常气候等因素反应敏感，从而造成产量下降，品质变劣。对植物危害较大的大气污染物有 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 和氟化物。

大气污染对金属制品、油漆涂料、皮革制品、纺织品、橡胶制品、建筑

物、文物古迹等的损害也非常严重，造成很大经济损失。这种损害包括玷污性损害和化学损害两个方面。经化学损害的器物不能修复至原样，不同程度地失去使用价值。

由于大气污染，会使大气变得混浊，能见度降低，太阳光直接辐射减少，由此引起全球或局部地区温度、湿度、雨量等发生变化。其中全球暖化问题尤为突出，最引人关注的是温室气体  $\text{CO}_2$  的作用。

#### 8.1.4 大气污染物防治方法概要

自然界中局部的质能转换和人类所从事的各种生产活动都不断地向大气排放各种污染物，造成各种大气污染现象。大多数由人为因素引起的污染还是有可能用人力来控制 and 消除的。从大的方面看，人们可能采取的措施有：

对排气施用某种工艺性方法手段，使污染物以有用物质形态得以回收或将其转为无害状态；改变生产过程中所用的原材料以避免或减少污染物生成；改变生产工艺条件以减少排气或排污；稀释排放。一般说来，经济核算是考虑方法抉择的首要因素，别的因素有对象污染物危及环境质量的紧迫性和决策管理部门对各方面利弊的权衡等。表 8-2 列举工厂治理生产废气的一些常用方法。

表 8-2 大气污染物的治理方法

含颗粒物废气的治理方法	含气体污染物废气的治理方法
1. 减少或消除固体颗粒物生成	1. 减少或消除气体污染物的产生
(1) 革除生产过程中可产生固体颗粒物的单元操作	(1) 革除生产过程中可产生气体污染物的单元操作
(2) 将固体物转化为液态	(2) 将气态污染物转化为固态或无害化学形态
(3) 将干的固态物转为湿态	
(4) 固态粒子粗大化	
2. 分离：	2. 将污染物通过燃烧生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$
(1) 重力除尘、离心力除尘或电除尘	(1) 焚烧炉
(2) 过滤	(2) 催化燃烧
(3) 洗涤	
	3. 吸附、吸收或冷凝等方法除去污染物

#### 8.1.5 环境空气质量

##### 8.1.5.1 环境空气质量标准

国家环境保护局于 1996 年发布了《环境空气质量标准》。在该标准中，将环境空气质量分为三级：

一级标准适用于一类质量功能区，包括自然保护区、风景名胜区和其需要特殊保护的地区。

二级标准适用于二类质量功能区，包括城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区。

三级标准适用于三类质量功能区，包括各特定工业区。

在标准中所涉及污染物及对它们的分析方法见表 8-3 (各级标准的规定浓度限值从略)。

表 8—3 环境空气污染物的分析方法

污染物名称	分析方法	污染物名称	分析方法
二氧化硫	(1) 甲醛吸收副玫瑰苯胺分光光度法 (2) 四氯汞盐副玫瑰苯胺分光光度法 (3) 紫外荧光法	臭氧	(1) 靛蓝二磷酸钠分光光度法 (2) 紫外光度法 (3) 化学发光法
总悬浮颗粒物	重量法	一氧化碳	非分散红外法
可吸入颗粒物	重量法	苯并[a]芘	(1) 乙酰化滤纸层析—荧光分光光度法 (2) 高效液相色谱法
氮氧化物 (以 NO <sub>2</sub> 计)	(1) Saltzman 法 (2) 化学发光法	铅	火焰原子吸收分光光度法
二氧化氮	(1) Saltzman 法 (2) 化学发光法	氟化物 (以 F 计)	(1) 滤膜氟离子选择电极法 (2) 石灰滤纸氟离子选择电极法

### 8.1.5.2 污染物标准指数

为评价空气质量提出一种定量尺度，按时通过新闻传媒向社会公众报告，这就是污染物标准指数 (PSI)。用通俗数字表达的 PSI 是美国国家环保局于 1976 年提出的。

该指数考虑 TSP、SO<sub>2</sub>、CO、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 五种污染物，各污染物分指数以分段线性函数与其浓度相关联。即可由此通过实测浓度值来求得分指数；也可根据表 8-4 列出的数据绘成分段直线图，由各实测浓度在图上直接查获相应分指数。然后选出分指数中最高值向公众报告。据认为，用最高分指数报告每日的空气质量乃是一种合理的方式，因为空气污染的危害通常由当天浓度高的某种污染物引起，而不是取决于各污染物平均浓度。

表 8—4 污染物标准指数及其分级

指数值 (PSI)	空气质量 水平	污染物浓度 (μg/m <sup>3</sup> )					影响健康程度
		TSP (24h)	SO <sub>2</sub> (24h)	CO(8h) (mg/m <sup>3</sup> )	O <sub>3</sub> (1h)	NO <sub>2</sub> (1h)	
500	显著危险	1000	2620	57.5	1200	3750	↑ 危险 ↓ 很不健康 ↓ 不健康 ↓ 中等 ↑ 良好 ↓
400	紧急	875	2100	46.0	1000	3000	
300	警报	625	1600	34.0	800	2260	
200	警戒	375	800	17.0	400	1130	
100	NAAQS	260	365	10.0	240		
50	50%NAAQS	75	80	5.0	120		
0		0	0	0	0		

浓度低于警戒水平时，不报告此分指数；  
年平均浓度；  
(美国) 固定环境空气质量标准。

## 8.2 天然污染源

### 8.2.1 森林火灾

火灾是森林的大敌，星星之火可毁林万亩。森林火灾主要是由人为活动造成的。据全国不完全统计，1950~1978年发生森林火灾46万起，受灾面积4.6亿多亩，成灾面积1.5亿亩。1987年5月发生在大兴安岭的特大森林火灾，是建国以来最大的一次森林火灾，给国家和人民生命财产造成了巨大损失，也给受灾地区的自然生态环境带来了严重的危害。

森林火灾是许多微量气体的主要来源，严重影响受灾地区及其邻近地区的大气化学。表8-5列举了由世界范围森林火灾产生污染气体的数量，当然这类统计数字是很粗略的。在表列污染物中惟有有机烃类化合物的发生量大到足以影响世界大气环境组成的程度。

表8-5 世界范围森林火灾和火山爆发中释出的污染物

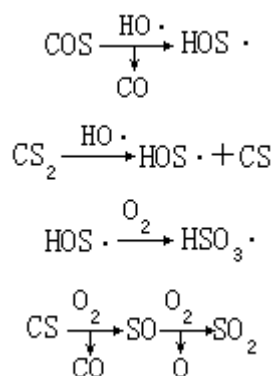
	污染物	释出量 ( $10^{12}$ g/a)		污染物	释出量 ( $10^{12}$ g/a)
森林火灾	NO <sub>x</sub>	7.2	森林火灾	总颗粒物	62.0
	CO	290		火山爆发	SO <sub>2</sub>
	CO <sub>2</sub>	7222	HCl		0.8
	烃类	72.4	HF		0.04
	颗粒状有机碳	1.6			

### 8.2.2 火山爆发

地壳或上层地幔一定部位的岩石物质，受到地内高温而熔融成岩浆，岩浆顺着地壳裂隙或薄弱地带向上活动，当这种被禁锢在地下充满大量气体的岩浆的能量蓄积到足够强大时，就会打开地壳缺口，连同崩碎物质一起喷向高空，随后流出熔岩，这就是火山喷发现象。我国有火山约650个以上，处于经常活动状态的活火山主要分布在新疆、台湾、滇西、黑龙江等省区。世界火山分布较集中地带四个，它们是环太平洋火山带、地中海火山带、东北裂谷火山带及西太平洋海岭。

火山喷发时，向大气喷洒出大量气体和颗粒物，数量最多的气体是SO<sub>2</sub>、COS和HCl。其中硫化物来源于熔岩中存在的硫酸盐；由于很多火山与海近傍，海水经常流经火山周围地面，其中所含多量氯化物被地面吸收、蒸发，所以在火山喷发的气体中还含有相当数量HCl气体。

COS和随其一起释出的CS<sub>2</sub>能在大气中和HO·自由基缓慢反应，最终生成硫的氧化物：



所生成的  $\text{SO}_2$  和  $\text{HSO}_3\cdot$  再加上  $\text{HCl}$  都是降水中酸性组分的来源，使火山喷发地区频繁地降落酸雨。

由世界范围火山喷发产生的污染气体和数量同时列举在表 8-4 之中。这些气体污染物的量从喷发地区乃至全球范围来看，都是相当大的。

### 8.2.3 地热流

地热是蕴藏在地球内部的热能，是由岩石中所含放射性元素在衰变过程中所释出的能量。整个地表一年的释热总量可达到约  $9.6 \times 10^{26} \text{J}$ ，相当于 300 多亿吨燃煤放出的热量。在一定地质过程中，地下热水或蒸汽沿断层或裂隙上升到地表，以温泉、热泉、沸泉或喷气孔等形式在地面上冒汽，或者汇集成热水湖后，即形成地热资源。陆地上地热资源往往分布在火山、地震多发地区。由地热流释出的气体中富有硫化物，还含有甲烷和氨气，但释出的数量不多，所以只对当地空气的质量发生影响。

### 8.2.4 油田和天然气田

近地面的或正在开采的油田和天然气田也可能是微量气体的大气污染源。很多油井都释出硫化氢和有机硫化物，天然气田中则释出甲烷等烃类化合物和各种硫化物。

### 8.2.5 其他

在自然界还有许多天然的大气污染源，例如种类繁多的植物可能产生几百种烃类化合物、杂原子有机化合物和高分子蜡状化合物等；牲畜和大动物胃肠秽气每年向大气输送约 6500 万吨甲烷，陆地和水中大量生物体腐烂分解可产生  $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{HCHO}$  等；近海面大气气溶胶中常含有高碳烷和脂肪酸；还有大风刮起的沙尘等等。

## 8.3 人为污染源

### 8.3.1 燃料燃烧

这里说的燃料指的是非再生性的化石燃料，包括煤、原油和天然气等。这些是人类赖以生存和提高生活水平所必不可少的物资。20 世纪初，这几种能源在世界范围的供能比例大致是：煤 95%、石油大于 4%、水力等不到 1%；至 1977 年该比例变为：煤 25%、石油和天然气约 67%、水力和原子能约 8%。

发电厂和各种类型的工厂企业中通常以煤、石油、天然气作燃料；汽车、飞机、轮船等交通工具以汽油、柴油等作燃料；家用燃料则多数是木材、煤炭等。

#### 8.3.1.1 化石燃料的化学组成

##### 1) 气体燃料

气体燃料包括煤气和天然气，一般由一氧化碳、氢、硫化氢、各种碳氢化合物以及二氧化碳、氧、氮组成，其成分用容积百分比表示。各种气体燃料和组成如表 8-6 所示。

##### 2) 液体燃料

液体燃料包括原油及其各种馏分。原油是含几百种烃（主要是烷烃和环烷烃，也含有芳香烃）的混合物，平均含碳 86%（重量），近似的简式是  $\text{CH}_2$ 。

原油经分馏后的主要产物有：

30 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 石油气	20~60 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 石油醚	60~100 $\text{C}_6 \sim \text{C}_7$ 粗汽油	38~204 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 天然汽油	175~320 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{15}$ 煤油	180~350 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ 柴油
---	--	---	---	---	---

表 8—6 气体燃料组成

气体燃料		应用基组成（容积%）								$\text{H}_2\text{S}$ $\text{mg}/\text{m}^3$
		$\text{CO}_2$	CO	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	
低 热 值	高炉煤气	11	27	2	60					
	发生炉煤气	5.3	26.3	10.0	57.3	0.2	0.9			
	水煤气	10.5	30.5	52.5	5.5		1.0			
高 热 值	纳溪天然气	0.5	0.1	1.0			95.0		2.4	400
	泸州天然气		0.2	0.5	0.2		97.8	1.1	0.2	

350 以上的有长链烃、多环芳烃、润滑油、石蜡、沥青、石油焦等。原油中含有的水分和灰分是不能燃烧的惰性物质。除此以外的其他组分为燃质，燃质主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素构成。液体燃料含灰分量较少，灰中所含钒、钠等元素可导致设备的腐蚀和堵灰。

##### 3) 固体燃料

重要的固体燃料可按其物理、化学特性分为无烟煤、烟煤、褐煤、页岩四大类。煤是在自然界经过长期地质过程形成的组成极其复杂的混合物。它的基本结构单元是由数十个五角环和六角环组成的稠环化合物，化学式可写

成  $C_{125}H_{97}O_9NS$ ，其中含碳 84.3%、氢 5.1%、氧 7.5%、氮 1.5%、硫 1.6%。除固定的碳物质之外，还含有水分、挥发物和灰分。煤粒的核心部分则是“沥青类”或“树脂类”高分子化合物。

### 8.3.1.2 化石燃料产生的污染物

#### 1) 烟气中所含的主要污染物

化石燃料燃烧后的主要产物是烟气。烟气是由固体、液体、气体物质组成的多相气溶胶系统，组成非常复杂，主要的组分有：在燃烧过程中未及发生反应的空气中的氧和氮；燃烧的最终产物二氧化碳、水和硫的氧化物等；不完全燃烧产物一氧化碳、一氧化氮和残余燃料等；由燃煤或燃油中的灰分、残分经燃烧后生成的烟尘；燃质分子在燃烧时因发生裂解、环化、缩合、聚合等反应而最终形成的烟黑和其他有机碳氢化合物。

各种燃料在不同燃烧过程中所排放烟气的主要污染物组成如表 8-7 所示。但表列数据不是十分确定的，因其还取决于燃料来源、燃烧温度等因素。

表 8—7 由燃烧产生的污染物

污染物	发电厂烟气 (g/kg 燃料)			垃圾燃烧烟气 (g/kg 垃圾)		未作处理的汽车排气 (g/kg 燃料)	
	煤	油	气	露天燃烧	多室焚烧炉	汽油	柴油
CO	可略	可略	可略	50.0	可略	165.0	可略
SO <sub>2</sub>	(20)x	(20)x	(16)x	1.5	1.0	0.8	7.5
NO <sub>2</sub>	0.43	0.68	0.16	2.0	1.0	16.5	16.5
醛酮	可略	0.003	0.001	3.0	0.5	0.8	1.6
总烃	0.43	0.05	0.005	7.5	0.5	33.0	30.0
总颗粒物	(7.5)y	(2.8)y	可略	11	11	0.05	18.0

x=燃料中含硫百分数，

y=燃料中灰分百分数。

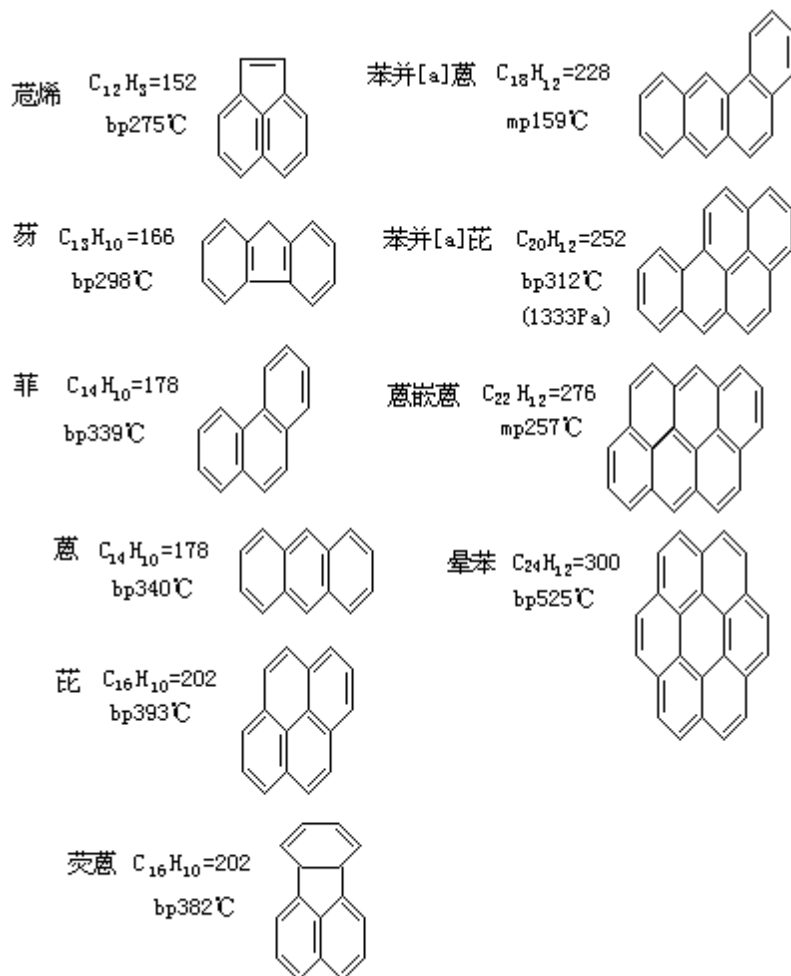
烟气排放量视燃料种类、燃烧炉类型和大小、燃烧方法及操作方式的不同而异。但可通过理论计算粗略估计。

燃烧后生成的烟气不但腐蚀燃烧设施的金属部分，影响热量的传递，更主要的是形成了数量大、危害严重的大气污染物。在表 8-3 中列举的对环境质量影响较大的多种污染物，它们在大气中的相当大的数量比例正是由烟气提供的。在此仅介绍烟气中呈颗粒物状态的烟黑的生成机理和它的组成。

#### 2) 烟黑的结构和生成机理

仅从外观看来，燃烧不完全所产生的烟黑形似小炭粒，其实它并非是纯粹碳元素，而是由碳、氢、氧、硫等组成的复杂有机化合物。烟黑的柔软物部分含碳约 80%，含氢约 20%；硬块部分含碳约 92.4%，含氢约 1.6%，其余为氧和硫。烟黑中有很多如卵苯那样的稠合多环碳氢化合物(图 8-2(a))，其中含氢 3.2%。这样的卵苯化合物分子多个平行相叠构成分子团，再进一步通过碳链将许多分子团维系在一起，就构成了含碳原子数可达 5 万的烟黑颗粒(图 8-2(b))。烟黑颗粒的空隙率大，表观密度较小。粒度因燃料、燃烧条件、粒度测定方法等而异，一般在 0.01 μm~0.5 μm 范围，在某些情况下也可能形成少数大颗粒，其粒径可达几十 μm。

煤在高温而又燃烧不良的条件下，容易冒黑烟。据测定，在黑烟中含有芘、蒽、菲、晕苯、苯并芘等，这些多环芳烃是烟黑的前驱物，它们的结构如下。

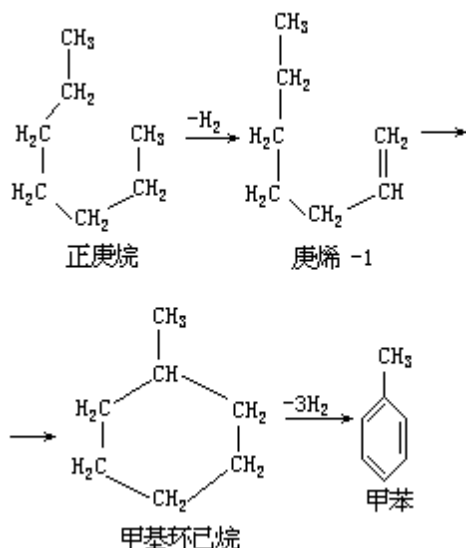


有人提出烟黑生成的机理有如图 8-3 所示。按照这种机理，烟黑生成中包含了燃质分子裂解脱氢、加成、环化、聚合或缩合等过程。些后就生成各种芳香族多核自由基，在燃烧条件下，这些自由基又能非常迅速（约 0.01 秒）地结合成为含约 5 万个碳原子的大聚集体，这就是烟黑。

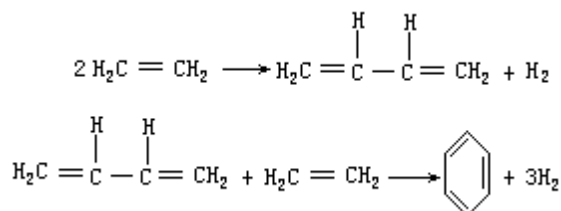
一般说来石油较煤容易燃烧，但如燃烧不良，同样会产生烟黑，冒黑烟。不过产生烟黑的过程和燃煤有些不同。

天然石油经加工后形成各种油品，它们在燃烧过程中，除氧化过程外，还出现一系列其他复杂过程，从而使部分组成物由液体变成固体，形成多环芳烃类烟黑物质。具体地说，在燃烧过程中，石油中的各种烃类，不断发生脱氢过程，首先由烷烃转变为烯烃，烯烃可转为环烷烃，再成为芳香烃。芳香烃缩合后形成多环芳烃。在缩合反应中不断从分子中释出氢，缩合物的分子量逐渐增大，其中氢含量相应减少，碳含量相对增加，形成高分子烟黑物质。例如：

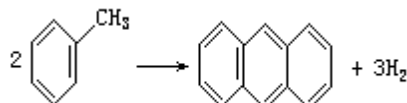




烯烃在 600 以上时，脱氢缩聚也成芳香烃：



芳香烃在 400 ~ 500 以上可以脱氢缩合成多环芳烃。如



石油在提炼加工过程中已发生上述过程，形成组成各不相同的各种油品。轻油主要成分为苯、苯酚、甲苯和二甲苯等。中油主要成分为苯酚和萘。重油主要成分是萘、苯酚和甲酚等。绿油主要成分是蒽和菲等。从它们组成的差异容易理解在相同燃烧条件下，可能产生烟黑程度的顺序如下：

绿油 > 重油 > 中油 > 轻油

气体燃料在燃烧时同样可产生烟黑物质。其形成过程与上述相似，经过脱氢、叠合、环化和芳香化等过程，形成芳香类化合物，再缩合为烟黑类物质，它的形成过程可能更加曲折。

从图 8-4 可以看出，一辆烧汽油的汽车有几个地方排出化学污染物。其中最主要的是尾部排出的废气。废气中主要含有一氧化碳、氮氧化物和碳氢化合物。一氧化碳是汽油燃烧产物，氮氧化物是汽油爆裂时，进入的空气中氮和氧化合而成；碳氢化合物中含有烷烃、烯烃、芳香烃和油烟、醛等，有的是汽油原有组成成分，有的是不完全燃烧产物，有的是氧化产物。据统计，一千辆汽车（对排出污染物不作控制的）每天排出一氧化碳 3000kg，碳氢化合物 200 ~ 400kg，氮氧化物 50 ~ 150kg。一辆汽车排出废气多少与负载大小、行驶速度等因素有关。至于随尾气排出的铅化合物已在 5.6.2 中作过详述。

以柴油、重油、燃料油等为燃料的柴油机，以其较高的热效率，广泛应用于拖拉机、船舶、内燃机车、载重汽车、小型发电机和农田排灌机械。在柴油机排气中，除一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物等组分外，还含有多种

有浓重臭气的化合物（表 8-8），成为大气中恶臭污染物来源之一。

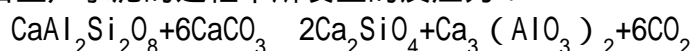
表 8-8 柴油机排气中的恶臭化合物（部分）

类别	含碳数	类别	含碳数
呋喃类	C <sub>6</sub> ~C <sub>10</sub>	苯醛	C <sub>7</sub> ~C <sub>10</sub>
二烯类	C <sub>9</sub> ~C <sub>12</sub>	苯并呋喃	C <sub>8</sub> ~C <sub>9</sub>
糠醛类	C <sub>6</sub> ~C <sub>7</sub>	茚满酮	C <sub>6</sub> ~C <sub>10</sub>
甲氧基苯	C <sub>8</sub> ~C <sub>9</sub>	萘酚	C <sub>10</sub> ~C <sup>14</sup>
酚	C <sub>7</sub> ~C <sub>12</sub>	萘醛	C <sub>11</sub>

### 8.3.3 工农业生产发生源

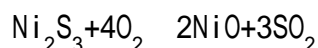
这一大类的大气污染源种类极其繁多，不胜枚举。有需要时读者可参见有关的参考书。在此仅将工农业生产发生源简单地分为高温发生源和常温发生源两类，并对此作示例性叙述。

所有产业部门的生产过程中都需要有能量和动力供应，如果这种供应直接来自于化石燃料的燃烧，那么就会在该生产部门内发生因燃烧而产生的种种大气污染物，如钢铁厂的炼铁高炉、发电厂的蒸汽锅炉就是这一类的污染源。此外很多高温化学反应也会产生大量污染气体和颗粒状污染物，例如由粘土和石灰石生产水泥的过程中所发生的反应为：



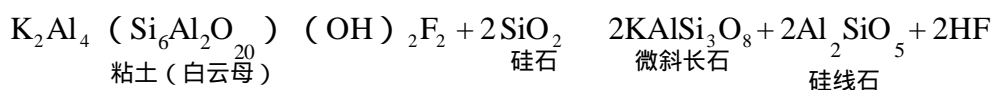
估计全球范围每年由此释出的 CO<sub>2</sub> 量可高达 10<sup>9</sup> 吨，成为大气中 CO<sub>2</sub> 历年提升的原因之一。

用干法从硫化物矿提取金属的过程中，矿石经氧化焙烧可产生大量 SO<sub>2</sub>，例如：



不仅 SO<sub>2</sub> 产物严重污染了工厂所在区域空气，而且原先存在于矿物中的一些有毒挥发物也会随高温氧化过程释入大气。在镍冶炼厂邻近地区频发的地区性疾病，就是由进入大气的高浓度砷化物引起的。

以 AlF<sub>3</sub>·3NaF 为原料的铝冶炼厂，可能是大气中氟的重要污染源。以粘土为原料的制砖厂在烘焙砖坯脱水的过程中也会产生相当数量的 HF，其中发生的反应如下：



各类工厂在对溶剂和其他化学试剂进行加工、贮存、销售、应用过程中，会因挥发作用产生大气中的有机污染物。这类化学物质中主要的有氯仿、四氯化碳、氟里昂类化合物和汽油等。

在农业生产方面也会产生种类各异、数量可观的大气污染物。主要包括由使用农药、化肥、农用塑料薄膜等产生的化学污染物，贫瘠农田沙漠化而生成的尘粒，燃烧农业废弃物（麦秆、稻草等）产生的烟气等。

### 8.3.4 城市垃圾焚烧

销毁城市垃圾的主要方法有焚烧、填埋和堆肥。而在工业发达国家，最常用的方法是焚烧。从大城市的多室焚化炉到人口稀少地区的露天焚烧，都

能起到减少污染物体积、将有机物状态的垃圾转化为固态无机残留物的目的。焚烧烟气中通常含有二氧化碳、氧和氮。此外，还有一些其他污染物组分，其种类和数量取决于被处理垃圾类型和焚烧操作条件等。表 8 - 9 所示为示例性排气的污染物组成。其中二氧化硫和氮氧化物是属微量组分。前者是垃圾中原有的含硫物质经焚烧后的产物；后者是空气中氮参与燃烧的产物，其产生量取决于引入的空气量和温度。

焚烧后产生的颗粒物大部分在设施内部被处理除去，也有部分逸入大气。颗粒物粒径大小悬殊，可在 5 ~ 350 μm 范围内变动。示例性的化学组成如表 8-10 所示。

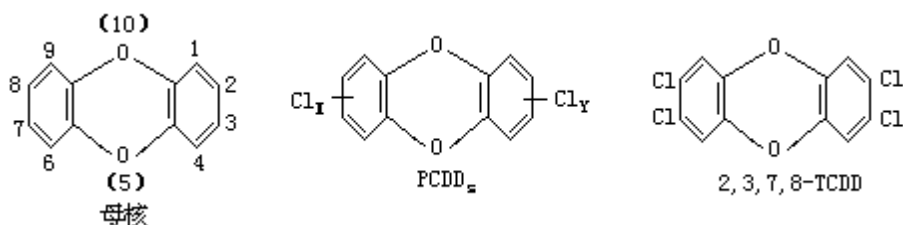
表 8—9 焚烧炉排气中污染物及其浓度（示例）

组分	大致浓度	组分	大致浓度
有机酸		甲醛	0.5kg/1000kg 垃圾
甲酸	$(25 \sim 133) \times 10^{-6} (V/V)$	烃类	4 μg/g 颗粒状垃圾
十六烷酸	0.27kg/1000kg 垃圾	卤代烃	$(6 \sim 120) \text{mg}/\text{m}^3$
乙酸	$(40 \sim 600) \text{mg}/\text{m}^3$	氨	$(0.15 \sim 1.5) \times 10^{-6} (V/V)$
酯		NO <sub>2</sub>	$(0.15 \sim 5) \text{mg}/\text{m}^3$
乙酸甲酯	$(5 \sim 137) \times 10^{-6} (V/V)$	NO <sub>3</sub>	$(4 \sim 100) \text{mg}/\text{m}^3$
乙酸乙酯	?	HCl <sup>-</sup>	$(30 \sim 350) \text{mg}/\text{m}^3$
醛		SO <sub>2</sub>	$(0.25 \sim 1.2) \times 10^{-6} (V/V)$
乙醛	$1.3 \times 10^{-4} \text{kg}/1000\text{kg 垃圾}$		

表 8 - 10 焚烧炉颗粒物（渣和灰）分析（示例）

SiO <sub>2</sub>	46%	TiO <sub>2</sub>	3%	Na <sub>2</sub> O	3%	BaO	0.6%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21%	CaO	10%	K <sub>2</sub> O	1%	SO <sub>3</sub>	0.3%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8%	MgO	3%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2%	ZnO	0.5%

最近，人们对垃圾焚烧烟气中所含微量的多氯代二噁类化合物施予很大关注。这类化合物对土拨鼠口摄毒性指标 LD<sub>50</sub> 为 0.6 μg/kg 体重，比 NaCN 剧毒 10000 倍，且具有生物浓集，慢性中毒，在环境介质中稳定等特性，是一类高度危险性的化学物质，多氯代二噁类化合物的结构如下：



其母核为二苯并-对二噁，具有经两个氧原子联结的二苯环结构。在两个苯环上的 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 位置上可有 1~8 个取代氯原子，由氯原子数和所在位置的不同，可能组合成 75 种异构体，总称多氯二苯并-对-二噁 (PCDD<sub>s</sub>)，各种异构体在毒性、致癌性、致畸性的强度方面可有几个数量级差别，毒性最强的可能是 2,3,7,8-四氯二苯并-对二噁(2,3,7,8-TCDD)。

存在于垃圾中的某些含氯有机物，如聚氯乙烯类塑料废物在燃烧过程中

可能产生酚类化合物和强反应性的氯、氯化氢等，从而成为进一步生成多氯代二噁类化合物的前驱物。据报道，大型焚烧炉烟气中的颗粒物含 PCDD<sub>s</sub> 浓度为 45 ~ 200 μg/kg，含 PCDD<sub>s</sub> 的颗粒物随废气一起在大气中扩散。估计由 50 万人在生活过程中产生的垃圾经燃烧后每天可产生 350 ~ 1600mgPCDD<sub>s</sub>。

除生活垃圾外，燃料（煤、石油）、枯草残叶（含除草剂）、氯苯类化合物等燃烧过程中也会产生多氯代二噁类化合物。

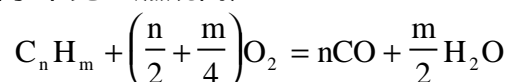
## 8.4 大气中一氧化碳(CO)污染物

### 8.4.1 大气中一氧化碳的源和汇

大气中现有一氧化碳量约 530 百万吨,由人为污染源或天然污染源释至大气的一氧化碳量约为 270 百万吨/年和 3500 百万吨/年(后一数量的一氧化碳仅由地球北半球供出)。将这些数字进行比较,不免引起人们很大忧虑。但实际上,在各种源和汇之间作自然循环的一氧化碳,其在大气中的浓度基本上还是恒定的。图 8-5 显示了大气上层及各地理区域空气中 CO 的大致浓度范围。CO 大致浓度在对流层中为  $(0.1 \sim 0.15) \times 10^{-6}$  (V/V);工业城市上空为  $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$  (V/V);交通繁忙地区空气中可高达  $120 \times 10^{-6}$  (V/V) 以上。

人为污染源中最主要的是各种类型燃料在各种燃烧装置中发生不完全燃烧所产生的一氧化碳,其中尤以交通工具为甚。燃着的烟草释出相当高浓度的一氧化碳。此外,在炼焦过程、煤气和水煤气生产过程中也可能有较多量的一氧化碳释入大气。

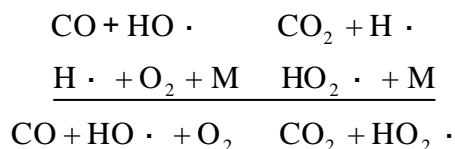
在汽车行驶过程中,当辅助汽油( $C_n H_m$ )燃烧的空气量不足,即空燃比小于 14.8 时,则由于不完全燃烧而产生 CO:



即使在燃烧完全情况下,由于燃烧温度很高,已生成的  $CO_2$  也会有一小部分被分解为 CO 和  $O_2$ 。此外,高温条件下, $H_2O$  也会部分被分解为  $H_2$  和  $O_2$ ,生成的  $H_2$  又有将  $CO_2$  还原为 CO 的能力,所以汽车排气中总是或多或少地含有 CO 成分,而其量的多少主要由空燃比决定。其他因素还有:道路上运行车辆的数量;车油种类和动力大小;行驶速度(在突然变速瞬间,CO 排放量陡增)。此外,城市气候条件(风速、风向、气温等)以及建筑物外形、高度和街道宽度等都会对城市空气中 CO 浓度水平产生影响。

天然污染源包括火山爆发、森林火灾、闪电过程、植物生长过程和各种天然有机化合物的光化学分解。例如甲烷是沼泽、稻田、热带地区水体中有机的分解产物,世界范围内年发生量估计约  $1.6 \times 10^9$  吨,在低层大气中,通过甲烷分子与自由基  $HO \cdot$  或亚稳态氧原子间的氧化反应,上述数量甲烷最终全部氧化为一氧化碳。最近,根据某些地区海洋(如西太平洋)表面的水为一氧化碳所饱和的事实,有人认为,大气中一氧化碳主要是靠洋面上的微生物产生的。

一氧化碳有一定水溶性,所以水体和降水成为大气中一氧化碳的汇。但更主要的汇可能与土壤中微生物的作用相关。据估计,每平方米的土壤每年可将 81 克一氧化碳转化成二氧化碳。一氧化碳还可能向上扩散而到达平流层。另外一个汇则是通过与平流层中含氧自由基等的化学反应引起的消除作用。例如:



总反应的速度常数为  $2.2 \times 10^{-13} \text{cm}^3/\text{molec} \cdot \text{s}$ 。

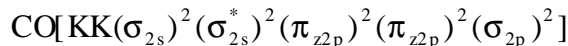
### 8.4.2 性质

一氧化碳的一般性质如表 8-11 所示。

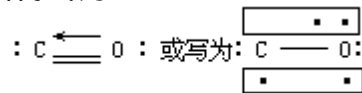
表 8-11 一氧化碳的性质

外观	无色无臭气体	溶解度 (20 , ml/100ml 水)	2.3
密度 (g/L)	1.250	与酸碱的作用	不与酸或碱作用
临界温度 ( )	-140	可燃性	可燃
临界压力 (MPa)	3.5	还原性	有
凝固点 ( )	-205.1	毒性	有毒
沸点 ( )	-191.5		

以异核原子组成的 CO 分子轨道为



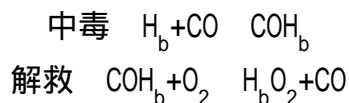
所以 CO 分子中含有三重键，即一个  $\sigma$  键，二个  $\pi$  键。其中一个  $\pi$  键为配键，电子对来自氧原子。其结构式为：



实测键长 113pm，键能为 1071.1kJ/mol，偶极矩近于零。

一氧化碳是一种化学性质比较稳定的气体（在大气中的滞留时间为 0.2~0.5 年），但在城市中，因受当地源和汇的影响，它却成为非常易变的气体。如上所述，一氧化碳容易被含氧自由基氧化，转化为二氧化碳。此外，一氧化碳在空气或氧气中可燃，生成二氧化碳并放出大量热；一氧化碳在工业上还常被用作还原剂，例如高炉中用焦炭作还原剂，实际上起作用的是一氧化碳。

一氧化碳对人体有毒，因为它能与血液中携带氧的血红蛋白 ( $\text{H}_b$ ) 形成稳定络合物  $\text{COH}_b$ 。一氧化碳与血红蛋白的亲合力约为氧的 230~270 倍。 $\text{COH}_b$  络合物一旦形成，就使血红蛋白丧失了输送氧气的能力，所以一氧化碳中毒将导致组织低氧症。如果血液中 50% 血红蛋白与一氧化碳结合，即可引起心肌坏死。对由一氧化碳中毒者，可采用纯氧呼吸方法予以急救。中毒和解救中发生的反应如下：



正常人体中  $\text{COH}_b$  水平约 0.5%，大致安全的阈值约 10%，达到 25%~30% 时，显示症状（脉慢、头痛、呕吐、呼吸困难），几小时后昏迷。血液中  $\text{COH}_b$  浓度达到 70% 时即刻死亡。

当空气中一氧化碳浓度小于  $100 \times 10^{-6}$  (V/V) 时，血液中相应的  $\text{COH}_b$  浓度可通过下式计算： $\text{COH}_b \% = 0.16 \times [\text{CO}] + 0.5$  (8-1) 当空气中一氧化碳浓度大于  $100 \times 10^{-6}$  (V/V) 时，二者间的浓度关系可用图 8-6 来表示。由图可见，人体吸入一氧化碳对健康的影响程度由空气中一氧化碳浓度和吸入时间等因素决定。

由汽车发动机中排放出的废气中一氧化碳引起中毒的危险是特别大的。

一个小发动机所产生的一氧化碳足以使逗留在密闭汽车间的人在 5 分钟内死亡。一氧化碳中毒的多发案例常见诸于炉灶通风不良和煤气供应管道漏气。也已发现一氧化碳对植物体几乎没有危害作用。

#### 8.4.3 大气 CO 污染的防治

内燃机是量大面广的 CO 主要污染源，所以控制 CO 排放的措施集中在汽车方面。可能采取的方法有：

(1) 行车时采用高空燃比（大于 14.8）可使油料燃烧趋于完全。为达此目的，可采用先进的电脑控制汽油喷射等技术。

(2) 装备尾气催化反应器。在此，排气中 CO 被氧化为  $\text{CO}_2$ ，同时烃类化合物被氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，NO 被还原为  $\text{N}_2$ 。为使催化器正常运行，即避免催化剂铅中毒，又要求以价贵的无铅汽油替代原用车油。此外，对汽油无铅化还有着另一制约因素，如美国车行业规定汽油必须有一定含铅量，借以抑制排气门和气门导管磨损。排气门磨损不仅影响发动机功率，而且是气门粘着的原因，从而会引起碳氢化合物排放量增多。综上所述，要减少汽车尾气中 CO 量的排放，涉及诸多因素。这些因素又是相互制约，难以兼顾的。

(3) 对耗油量、排放严重及已超过法定行程的旧车实行淘汰制度。

#### 8.4.4 分析方法

1986 年中国国家环境保护局颁布的《环境监测技术规范》中，规定了将监测点按工作方式分为实验室分析系统和自动监测系统两类。在这两类系统中，大气中 CO 被分别列为选测项目和必测项目。测定大气中 CO 污染物浓度的方法有非分散红外法（国家标准法），还有气相色谱法和汞置换原子吸收法等。

非分散红外法在该方法中，由光源产生的红外辐射被分成两光束，分别导经一个用作对照的参比池和一个样品池，在样品池中含有一定量的 CO 时，即能吸收以  $4.67 \mu\text{m}$  为中心的特征波长红外辐射，从而导致检测器产生与样品中 CO 浓度成比例的输出信号。目前已有连续操作自动控制型式的非分散红外分析仪上市，优质的仪器的检测下限可达  $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。 $\text{CO}_2$  和水蒸气可产生干扰，但采取某些技术措施可将干扰减至最低程度。

## 8.5 大气中氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 污染物

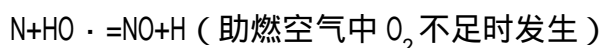
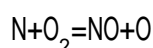
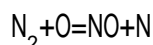
### 8.5.1 大气中氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 的源和汇

以同一化学式 NO<sub>x</sub> 表示的氮氧化物，一般包括大气中两种主要的氧化物：一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)。其他氧化物如 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的量很少，但在大气中发生的一些重要的复杂的化学反应中，它们起着反应中间体的作用，通过这些反应生成 HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 以及这些酸的盐，这些酸又能促进大气气溶胶的形成。至于 N<sub>2</sub>O 大多是土壤和水体中微生物对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行脱氮作用的产物，在低层大气中基本上是惰性的，所以在对流层中没有它的汇，当它扩散进入平流层后，能与彼处多量存在的 O(<sup>1</sup>D) 反应，生成 NO 并进一步参与破坏臭氧层中 O<sub>3</sub> 分子的反应。在这里，我们重点讨论的对象还是 NO 和 NO<sub>2</sub>。

NO<sub>x</sub> 的源和汇以及各种含氮化合物在大气中的循环和反应如图 2-19 和图 8-7 所示。

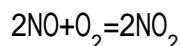
NO<sub>x</sub> 的主要天然来源是土壤和海洋中细菌对硝酸盐的分解，其次天空闪电过程和大气中 NH<sub>3</sub> 的氧化，也都产生相当数量的 NO<sub>x</sub>。人为来源主要是各类燃料的燃烧，而通过生产和消费硝酸及其盐的过程释至大气的 NO<sub>x</sub> 只占很小比例。

在燃烧过程中，当燃料中存在着含氮物质（一般，煤中含 N 约 1%，燃油、燃气中约 0.2%~0.3%），或者有相当高的燃烧温度，以至能引起空气中的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 发生反应时，都能生成 NO<sub>x</sub>。这两种情况下的产物被分别称为燃料型的和热力型的 NO<sub>x</sub>。后一种情况中产生 NO<sub>x</sub> 的链式反应机理如下：



NO 在燃烧炉中的生成速度较慢，不足以在火焰中达到平衡。所以，反应的进行系由动力学因素控制，而不取决于平衡常数。

在燃烧过程中，通过以下反应还能生成 NO<sub>2</sub>：



这是一种三分子气相反应，反应物浓度对反应速率有决定性意义，当空气中 NO 浓度低至  $(1\sim 5)\times 10^{-6}$  (V/V) 时，这种反应即可予以忽略。但在一般燃烧条件下，首先可产生大量 NO，随后即按此反应生成 NO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> 的含量约占 NO<sub>x</sub> 的 5%~10%)。另一方面，NO 还可以非常迅速地被空气中的 O<sub>3</sub>、RO<sub>2</sub>· 等氧化成 NO<sub>2</sub>。NO<sub>2</sub> 又可进一步与 HO· 自由基（或 O<sub>3</sub> 等）反应生成 HNO<sub>3</sub>，HNO<sub>3</sub> 再以其高度水溶性溶入雨滴降落地面，也可能粘结在气溶胶或悬浮颗粒上，最后干降于地表。所以 NO<sub>x</sub> 最终的汇是地面或地面水系。



NO<sub>x</sub> 的各类人为发生源及它们之间排污的大体比例如图 8 - 8 所示。在世界范围每年约 2000 万吨的排出量中，由固定源排出者大于 50%，而其中的 93%左右又是化石燃料燃烧的产物，各种工业生产过程释出量仅占 5%左右；在燃烧类污染源中，为数众多的燃煤锅炉又是主要的污染源。

大气上层及各地理区域空气中 NO 浓度范围(测量结果)如图 8 - 9 所示。都市中 NO 浓度可高达  $1 \times 10^{-6}$  (V/V)。草原地区也有很高浓度，表明土壤是 NO 的重要发生源。一般说来，大气中 NO 本底浓度约  $(0.01 \sim 0.05) \times 10^{-9}$  (V/V)，NO<sub>2</sub>的本底浓度约  $(0.1 \sim 0.5) \times 10^{-9}$  (V/V)。

### 8.5.2 性质

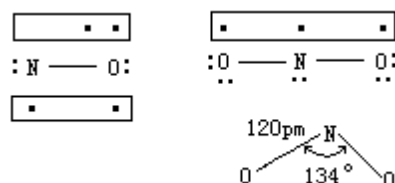
一氧化氮和二氧化氮的一般性质如表 8 - 12 所示

表 8—12 氮氧化物 NO 和 NO<sub>2</sub> 的性质

表 8—12 氮氧化物 NO 和 NO<sub>2</sub> 的性质

性质	NO	NO <sub>2</sub>	性质	NO	NO <sub>2</sub>
外观	无色无臭气体	褐色、有刺鼻臭气	沸点( )	-151.7	21.2
密度(g/L)	1.340	2.057	溶解度 (20 ,ml/100ml 水)	4.7	易溶
临界温度( )	-93	157.8	氧化还原性	易氧化为 NO <sub>2</sub>	较强氧化剂，弱还原
临界压力(MPa)	6.4	10	毒性	小	眼、呼吸道损伤
凝固点( )	-163.6	-11.2			

在 NO 分子中，N 以不等性 sp 杂化轨道成键，具有 键、 键和 3 电子 键各一个，N - O 键长为 115pm。在 NO<sub>2</sub> 分子中，N 以不等性 sp<sup>2</sup> 杂化轨道成键，具有两个 键和一个 <sup>3</sup> 离域 键，N—O 键长为 120pm，键角 134°。两种分子的结构式如下：



NO<sub>x</sub> 连同 SO<sub>2</sub> 的大气化学性质如表 8 - 13 所示。由此可见，NO<sub>x</sub> 在形成光化学烟雾和酸雨以及破坏臭氧层这几个极为重大的环境问题中有着主导性的意义。

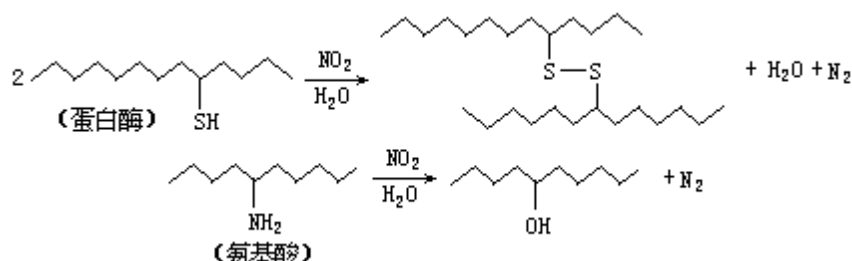
NO 在大气中浓度较低，生物化学活性小，所以对生物危害较小。NO<sub>2</sub> 对人体的大致安全浓度为  $5 \times 10^{-6}$  (V/V)，在  $0.1 \times 10^{-6}$  (V/V) 左右时已能为嗅觉所感知， $(1 \sim 4) \times 10^{-6}$  (V/V) 时有恶臭感，在此以上的浓度会强烈刺激眼睛和肺部，引起头晕、头疼、咳嗽、心悸等症状；低浓度长时间吸入能诱发儿童支气管炎疾患。对植物而言，空气中低浓度 NO<sub>2</sub> 即能引起叶子产生斑点、组织受到破坏，如低浓度长时间曝露，能使柑桔等落叶、萎黄和减产。

NO<sub>2</sub>对织物棉花、尼龙等有损坏作用，能使染料褪色，使很多金属材料腐蚀。

表 8—13 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的大气化学性质

性质	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>
光化学行为	NO <sub>2</sub> 光分解反应是形成光化学烟	光照不产生化学效应
与 O <sub>3</sub> 反应	NO 反应快，NO <sub>2</sub> 反应慢	无反应
与自由基作用	NO+HO <sub>2</sub> · → NO <sub>2</sub> (强) NO <sub>2</sub> +HO · → HNO <sub>3</sub> (强)	SO <sub>2</sub> +HO · → HSO <sub>3</sub> · (弱，SO <sub>2</sub> 是被动反应者)
溶于大气中液滴转成酸雨	重要(见 4.1.1.4 和 8.7.3)	重要(见 4.1.1.3 和 8.7.3)
干沉降	不太重要	重要
化学反应半减期	6 ~ 48h (NO <sub>2</sub> )	~ 3d
大气反应终产物	HNO <sub>3</sub> (g), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (雨水、气溶胶中)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (雨水、气溶胶中)

NO<sub>2</sub> 作用于人体的机理主要表现为蛋白酶和氨基酸分子按如下反应被氧化，从而破坏了它们的正常生理机能。



### 8.5.3 大气 NO<sub>x</sub> 污染的防治

本节主要内容涉及由固定式燃烧装置产生烟道气的去污治理方法。如前述，化石燃料燃烧是大气中 NO<sub>x</sub> 的主要污染源。由燃烧产生 NO<sub>x</sub> (主要是 NO) 的原因有两方面：在燃烧过程中，燃料中原先含有氮化物被氧化为 NO<sub>x</sub> 释出；空气中 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 在高温条件下发生化合作用，其中反应可简单地写作 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> → 2NO，是吸热反应，高温燃烧条件下有利于反应进行。

针对以上两方面原因，可采用的消除污染对策有：燃料使用前预先脱氮，但这种方法在技术上还有一定难度；改变燃烧条件，如降低燃烧温度、减小空气-燃料比、缩短烟气在炉膛中的滞留时间等，但由此也会引起燃烧不完全、热效率下降等问题。

一般说来，精制燃料或改变燃烧条件仍被认为是两种有效去污措施，但由于对 NO<sub>x</sub> 排气标准要求很高，所以还是需要生产部门配用排烟脱氮的技术和装置。

适用于固定燃烧源的各种排烟脱氮技术要点列举在表 8-14 之中。由于 NO<sub>x</sub> 在液相中溶解度相对较低，且采用湿法的投资和操作费用较高，所以目前工厂以采用干法，特别是催化还原法为多。

按照国情，目前我国排烟脱氮技术尚处于试验研究阶段。在  $\text{NO}_x$  废气控制方面，仅在化工生产、金属表面处理等少数工业部门安装了净化回收装置。

表 8—14 固定发生源用排烟脱氮技术

	方法	技术要点
干法	催化还原法	在触媒条件下 $\text{NO}_x$ 与还原剂反应生成 $\text{N}_2$
	非催化还原法	在燃烧室出口高温区通入 $\text{NH}_3$ ，使 $\text{NO}_x$ 还原为 $\text{N}_2$
	吸附法	$\text{NO}_x$ 被活性炭化学吸附后进一步被还原为 $\text{N}_2$
	电子束照射法	向排气中加入 $\text{NH}_3$ ，在电子束照射下，同时脱氮、脱硫
湿法	氧化吸收法	以 $\text{O}_3$ 氧化剂使 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ，再用吸收液吸收之
	直接吸收法	以有机金属络合物为吸收液吸收 $\text{NO}$

#### 8.5.4 分析方法

对  $\text{NO}_x$  的主要测定对象是大气中具  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  形态的氧化物。作为标准分析法而被采用的有盐酸萘乙二胺比色法（又名 Saltzman 法），这种方法兼可用手工操作和自动连续操作。可用作自动连续监测方法的还有化学发光法等。

##### 8.5.4.1 盐酸萘乙二胺比色法

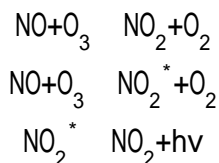
在测定  $\text{NO}_x$  浓度时，先用三氧化铬氧化管将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$ 。这样，最后测得的  $\text{NO}_x$  浓度是以  $\text{NO}_2$  的形态计量的。

二氧化氮吸收液由对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺和乙酸等配制而成。 $\text{NO}_2$  进入吸收液后即生成亚硝酸，与对氨基苯磺酸起重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，用分光光度计在 540nm 处作吸光度测定。

本方法检测限为  $0.05 \mu\text{g}/5\text{ml}$ （按吸光度 0.01 相应的  $\text{NO}_2^-$  含量计），当采样体积为 6 升时， $\text{NO}_2$  最低检出浓度为  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

##### 8.5.4.2 化学发光法

化学发光法测定空气试样中  $\text{NO}_x$  是利用  $\text{NO}$  和仪器中臭氧发生器产生的  $\text{O}_3$  之间的化学发光反应的原理。在低压（100 ~ 400Pa）和  $[\text{O}_3] / [\text{NO}]$  之比略大于 1 的条件下，发生如下反应：



所产生光子的波长谱图如图 8 - 10 所示。如果需要测定气样中的  $\text{NO}_2$  浓度，则要预先将其通过如下反应转化为  $\text{NO}$ （在不锈钢管中约 350 °C 条件下进行）：

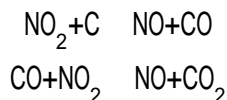


图 8 - 11 所示的装置可以分别测定气体样品中的  $\text{NO}$  和  $(\text{NO} + \text{NO}_2)$  浓度，也就是可分别定量气样中  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的浓度。

本方法对 NO 的检测限为  $(2 \sim 5) \times 10^{-9}$  (V/V)，若使光电倍增管在零下 25 温度条件下工作，则其检测限可达  $1 \times 10^{-9}$  (V/V)。

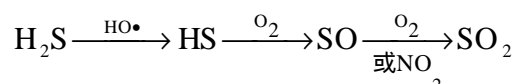
## 8.6 大气中硫氧化物 (SO<sub>2</sub>) 污染物

### 8.6.1 大气中 SO<sub>2</sub> 的源和汇

存在于大气中的含硫化合物可分为还原性化合物和氧化性化合物两类。还原性化合物有硫化氢、二硫化碳、二甲基硫、二甲基二硫、硫醇等，其中的硫都是最低价态的（化合价为-2）。还原性化合物的自然来源，主要是平坦沿海地区和沼泽地等的有机物质的细菌分解。例如在厌氧条件之下，某些种类的细菌为了获取氧而将周围环境中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原为 H<sub>2</sub>S；也有些细菌能降解有机生物体中含硫的氨基酸，而产生还原性含硫化合物，海洋中某些原生动物也在体内形成有臭味的还原性硫化物，以抵御捕食者的掠食。以上这些过程都向大气提供还原性硫化物。氧化性硫化物在大气中的主要形态有 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MSO<sub>4</sub>。还原性硫化物在大气中被氧化的过程以及人为活动都产生大量 SO<sub>2</sub>，此后又通过 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MSO<sub>4</sub> 的转化，使大气中硫化物通过酸雨或气溶胶复归地面。在这里，我们可以提出大气中硫的三种主要形态即：H<sub>2</sub>S、SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>) 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。很显然，大气中发生的化学变换，使它们彼此相联，因而它们都是同一个循环的组成部分。讨论 SO<sub>2</sub> 的源与汇时，就不可避免地要与另外这几种大气含硫化合物相联系。大气中主要硫化合物的源和汇如图 2-21 所示。据估计，每年出入大气进行循环的硫量达 10<sup>8</sup> 吨，其中约 6.5 × 10<sup>7</sup> 吨是由人为因素而进入大气的，其主要形态是 SO<sub>2</sub>，所以我们在以下叙述中将以 SO<sub>2</sub> 为中心展开讨论。

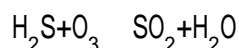
各种硫化物在大气中相互反应和转化的情况如图 8-12 所示。

就大气总体来说，SO<sub>2</sub> 背景浓度约 0.2 × 10<sup>-9</sup> (V/V)，上层大气及各地理区域空气中 SO<sub>2</sub> 浓度范围如图 8-13 所示。SO<sub>2</sub> 的最大天然源是 H<sub>2</sub>S。H<sub>2</sub>S 又来源于火山爆发、硫酸盐生物还原、有机物腐烂等天然过程和各種工业废气(燃料加工、人造丝、橡胶、硫化染料等行业)。H<sub>2</sub>S 在大气中很快被氧化为 SO<sub>2</sub>：



以上，HO· 自由基从 H<sub>2</sub>S 中取得一个 H 原子的反应是全反应中控制速度的一步，速度常数为 6.4 × 10<sup>4</sup>/s，由此计得 H<sub>2</sub>S 在对流层中平均滞留时间为 16

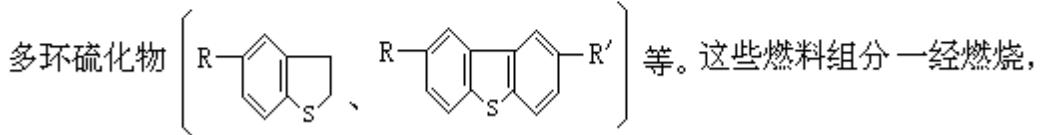
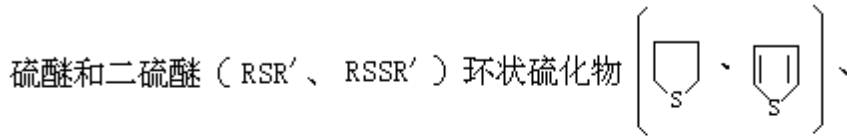
小时。在溶液中（云中水滴）H<sub>2</sub>S 可被臭氧所氧化：



化石燃料燃烧后产生烟气，这是大气中 SO<sub>2</sub> 的最大污染源。煤中一般含硫 0.1% ~ 6%；重油 2% ~ 5%，燃料油 0.75% ~ 3%，原油 ~ 0.04%，柴油 ~ 0.22%。天然气和柴薪等含硫量少，SO<sub>2</sub> 污染问题也可能较轻微。

煤中硫主要以有机物和黄铁矿形态存在，也还有少量硫酸盐形态。不燃

性硫酸盐最终以灰分形式排出。煤中含硫组分的约 95% 最终也以  $\text{SO}_2$  形态排出，还有少量  $\text{SO}_3$ 。各种液体燃料中可能含有的硫化物有：硫醇（ $\text{RSH}$ ）、



大部分转化为  $\text{SO}_2$  向大气排出。也有少量在火焰中被进一步氧化为  $\text{SO}_3$  排出，或更进一步与水结合成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，粘附在烟黑中形成所谓酸炭黑。

工业过程中  $\text{SO}_2$  发生源主要有非铁金属冶炼、石油精炼、硫酸工业、炼铁、造纸等。

地面是大气中  $\text{SO}_2$  的汇， $\text{SO}_2$  在大气中转化为  $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MSO}_4$  后以干或湿的沉积物形态降落地面，这种转化主要通过以下两种途径发生：（1）气相中，主要氧化剂是  $\text{HO}\cdot$  自由基，氧化反应以较快速度进行，反应产物  $\text{SO}_3$  溶于水生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。（2）液相中（即水滴）， $\text{SO}_2$  可被溶于水中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  等直接氧化，也可能在一些金属离子  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等存在条件下，很容易地被催化氧化后转为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，生成的硫酸进而在  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等离子存在下，再转化为硫酸盐。当大气湿度较低时，水滴在空中蒸发后就剩下硫酸盐固体微粒。

### 8.6.2 性质

广而言之，以  $\text{SO}_x$  表示的硫氧化物是多种多样的，其中包括  $\text{SO}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等。但与大气污染问题相关的主要是  $\text{SO}_2$ 。 $\text{SO}_2$  的一般性质如表 8-15 所示。 $\text{SO}_2$  分子是角形的  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ ，键角为  $119.5^\circ$ ， $\text{S}-\text{O}$  键长为 143pm。其中硫原子采用不等性  $\text{sp}^2$  杂化轨道与两个氧原子各形成一个  $\sigma$  键，还有一个 p 轨道与两个氧原子相互平行的 p 轨道形成一个  $\pi$  键，

所以两个  $\text{S}-\text{O}$  键具有双键的特征。 $\text{SO}_2$  分子的结构可表示如下：

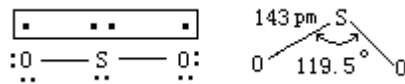


表 8—15 二氧化硫的性质

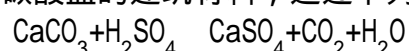
外观	无色，窒息性臭气	沸点( )	-10.02
密度(g/L)	2.927	溶解度(20 ,g/100ml 水)	22.8
临界温度( )	157.5	氧化还原性	弱氧化性，稍强还原性
临界压力(MPa)	7.87	毒性	强烈刺激呼吸器官
凝固点( )	-75.48		

$\text{SO}_2$  的大气化学性质已列举在表 8-13 之中。它的最突出的环境特性是它

在大气中的氧化，最终生成硫酸或硫酸盐，是酸雨或化学烟雾的成因之一。 $\text{SO}_2$  对环境的最大危害也正表现在这些方面。 $\text{SO}_2$  对于人体的直接危害表现在，对眼、鼻、咽喉、肺等器官有强刺激性；能引起粘膜炎、嗅觉和味觉障碍，倦怠无力等慢性疾患。空气中  $\text{SO}_2$  浓度达到  $(0.03 \sim 2.7) \times 10^{-6} (\text{V/V})$  时，多数人可感觉到，对人体的大致安全浓度约  $5 \times 10^{-6} (\text{V/V})$ 。

对  $\text{SO}_2$  危害敏感的植物有菠菜、黄瓜、燕麦等。 $\text{SO}_2$  能使这些植物叶脉间缺绿、变白、呈褐色；且幼嫩而完全展开的叶片更易受害，供水紧缺状态下受害程度较小。对  $\text{SO}_2$  危害有较强抵抗能力的有玉米、芹菜、柑桔等。

大气中的  $\text{SO}_2$  对金属、涂料、纤维、皮革、纸张、建筑材料等都有不同程度损害作用，主要是通过空气中水分作媒体，经生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后引起的。例如含大理石、石灰岩等碳酸盐的建筑材料，通过下列反应受到损害：



### 8.6.3 大气中 $\text{SO}_2$ 污染的防治

为消除或减少烟气中排至大气的  $\text{SO}_2$  量，目前采用的方法主要有三类：



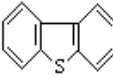
利用低硫的燃料。因低硫燃料数量有限，只能用于污染严重的地区和季节，这是一个消极措施，燃料脱硫。消费量最大的燃料是煤和重油。煤中脱硫，目前尚无很好办法，利用细菌脱硫正在试验研究之中。重油脱硫已取得了较大进展。烟气脱硫。这方面研究已有 50 多年历史，脱硫方法在 50 种以上。由于烟气量大，含硫低，烟温高，脱硫的技术还存在许多问题，不少方法处在中间试验阶段。以下拟对重油脱硫和烟气脱硫作进一步阐述。

#### 8.6.3.1 重油脱硫

重油一般含硫比原油高，其中硫分大多是有机环状硫化物。要使重油中硫分降低，可采用的方法有催化加氢、溶剂萃取、吸收等方法。属于化学类方法的原理是将硫化物中 C—S 键切断，使硫变成简单的固体或气体化合物从重油中分离出来。例如催化加氢脱硫法是在催化剂参与下，使  $\text{H}_2$  切断 C—S 键，并与碳发生置换反应，形成  $\text{H}_2\text{S}$ 。目前，加氢脱硫法是在技术上和经济上唯一可行并被广泛采用的方法。

在加氢脱硫过程中，有机硫化物发生的有关反应如表 8-16 所示。这些反应都是放热反应，并需要耗费大量氢气。由于有催化剂参与，所以反应又是在气、液、固三相之间进行的。常用的催化剂有镍-钼、钴-钼、镍-钴-钼等系列，并以  $\gamma$ -氧化铝为担体。

表 8—16 加氢脱硫反应

化合物类型	反应	需氢量
		mol
硫醇	$RSH+H_2 \rightarrow RH+H_2S$	1
硫醚	$RSR'+2H_2 \rightarrow RH+R'H+H_2S$	2
二硫醚	$RSSR'+3H_2 \rightarrow RH+R'H+2H_2S$	3
噻吩	 + 4H <sub>2</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	4
苯并噻吩	 + $\begin{cases} 3H_2 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + H_2S \\ 4H_2 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_6 + H_2S \\ 7H_2 \rightarrow C_6H_{12} + C_2H_6 + H_2S \end{cases}$	3
		4
		7
二苯并噻吩	 + 5H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> + H <sub>2</sub> S	

### 8.6.3.2 烟气脱硫

烟气脱硫是将烟气中 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 转化为液态或固态化合物,从而把它们从排出的烟气中分离出来。一般按操作方式可将烟气脱硫分为干法和湿法两类,按投加试剂能否回收返用,又可分为再生法和非再生法两类。具体方法繁多,但对效果和经济等方面作综合考虑之下,可付诸实用的方法仅有四五种,现将这些方法要点归纳在表 8-17 之中。

表 8—17 常用的烟气脱硫法

方法	原理	SO <sub>2</sub> 去除效果 (%)
石灰石/石灰-石膏法 (湿法、非再生法)	用石灰石或石灰浆液吸收 SO <sub>2</sub>	80 ~ 95
亚硫酸钠循环法 (湿法、再生法)	用 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 吸收 SO <sub>2</sub> , 用加热法再生循环吸收液	85 ~ 95
双碱法 (湿法、再生法)	用 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 吸收 SO <sub>2</sub> , 用石灰石再生循环吸收液	85 ~ 95
氧化镁法 (湿法、再生法)	用 MgO 浆液吸收 SO <sub>2</sub> , 用加热法再生循环吸收浆液	85 ~ 95

70 年代以来,我国一些单位进行了烟气脱硫方法的试验研究,其中有些方法已有工业装置进行运转,有些方法正在进行中间试验。有关大烟气量低浓度 SO<sub>2</sub> 的净化和利用问题,尚待进一步试验研究。

### 8.6.4 分析方法

测定二氧化硫最常用的化学方法是作为标准分析法的盐酸副玫瑰苯胺比色法,吸收液是四氯汞钾溶液,与 SO<sub>2</sub> 形成稳定的络合物。为避免使用有污染性的汞盐,也可考虑用三乙醇胺代替汞盐作吸收剂,但是其样品稳定性和采样效率的问题还有待进一步研究。



二氧化硫自动监测仪器类型很多。可用火焰光度法测定总硫量，如再配上色谱柱，可对二氧化硫、硫化氢、硫醇和硫醚等分别测定。这种仪器最大优点是选择性好，检测下限量可达  $5 \times 10^{-9}$  (V/V)。另外根据电导原理和库仑滴定的原理而制成的二氧化硫测定仪现被广泛使用，这两类仪器，结构简单，使用方便，但在抗干扰方面不及火焰光度法。

盐酸副玫瑰苯胺比色法按本法，试样中  $\text{SO}_2$  被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，由此保护了二氧化硫不被氧化，然后再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺（即对品红）作用，生成紫红色络合物，以分光光度计在 575nm 处作吸光度测定。本方法检测限为  $0.30 \mu\text{g}/10\text{ml}$ 。

## 8.7 酸雨

### 8.7.1 概述

大约在 1950 年前后,西欧和北欧的研究工作者就已提出要对酸雨现象就其分布和程度方面拟订监测的规划。但“酸雨”一词最早见之于 1872 年英国人斯密士(R·A·Smith)的著书之中。当前酸雨现象已经遍及全球范围,成为举世瞩目的环境问题。

空气中所含的某些微量气体和微粒物质通过云中雨洗和云下洗脱作用,随降水降落到地表的过程称为湿沉积。污染物通过重力沉降或被地面建筑物、树木等阻留的过程称为干沉积。这两种沉积对环境的影响往往是很难予以区分的。广义地说,酸雨(酸沉积)的概念应包括酸性的湿沉积和干沉积。

造成酸雨现象的原因有天然的和人为的,酸雨的形成与以下大气污染物有关:

(1) 含硫的化合物和基团  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、硫酸盐( $\text{MSO}_4$ )、二甲基硫[( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>S 即 DMS]、二甲基二硫[( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 即 DMDS]、羰基硫(COS, 它是  $\text{CS}_2$  在大气中的光化学反应产物)、甲硫醇( $\text{CH}_3\text{SH}$ )等。

(2) 含氮的化合物和基团  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、硝酸盐( $\text{MNO}_3$ )、铵盐( $\text{NH}_4^+$ )等。

(3) 含氯的化合物和基团  $\text{HCl}$ 、氯化物( $\text{MCl}$ )等。

在以上列举的污染物中,对酸雨贡献最大的是  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  及与它们的大气化学相关的化合物。此外,在大气中也包含着某些酸雨形成的抑制剂,例如  $\text{NH}_3$ 、海盐颗粒、土壤尘粒等。含于大气中的各类酸、碱组分对降水 pH 值的影响情况如图 8-14 所示。

一般说来,  $\text{pH} < 7$  的水溶液被称为酸性水。70 年代初,环境大气中存在约  $330 \times 10^{-6}$  (V/V)  $\text{CO}_2$ ; 溶解于纯水并达到平衡状态时的 pH 值约为 5.6。我们可以将由  $\text{CO}_2$  溶解平衡所造成降水的低 pH 值看作为降水的本底 pH 值。从而将酸雨定义为  $\text{pH} < 5.6$  的降水。对于这样的定义,目前学术界中存在着争议。例如,有人经测定证实,降落在某些边缘地区的未污染的降水,其本底 pH 值也低于此数值。

北美、西欧等工业发达地区是酸雨多发区。1970 年美国某地曾有  $\text{pH}=1.5$  的酸雨记录。我国酸雨大多发生在长江以南,尤以贵州、四川、湖南、广西等省频度为高;华东地区时有发生,但尚未达到危及生态系统的程度;长江以北地区大体无酸雨。对我国一些主要城市的降水成分分析结果表明,我国降水属煤烟型,  $\text{SO}_4^{2-}$  是阴离子中的主要成分。

近期,世界范围内有成千上万个湖泊变为鱼类绝迹的死湖,数以千万公顷计的森林衰败枯萎,大片土地沙漠化……将这些现象与频繁降落的酸雨相联系,人们认为,酸雨是肇事主因。但也有人提出酸雨有利的一面,例如雨中含有适量硫、氮化合物会给森林生长带来有益影响。要弄清酸雨对地面生态系统或系统中某一对象物究竟产生何等程度的影响,还是一个十分困难的课题,但至少已普遍地认为酸雨对于环境和人类活动所发生的影响是弊大于

利。事关利弊的因素同时包括 pH 值的大小和酸雨的化学组成，所以在作常规性的酸雨监测工作时，其测定项目应包括 pH 值和雨水中有关化学组分的定性、定量分析；在作酸雨研究工作时，还应着重对大气或气溶胶中某些有关化学物质作连续实时监测。对酸雨作分析监测的化学项目和方法列举在表 8-18 之中。

酸雨问题直接与 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 的排放有关，控制和减少这类污染气体源（燃煤、燃油等设施）的排放是最有效的防治手段。针对我国能源污染特点，还可提出以下几方面防治措施：调整工业布局，对污染大户企业施以“关停并转治迁”改造手段；改进生产工艺，以提高能源利用效率，杜绝能源浪费，以减少燃料单耗；加强环境监测，强化监督管理，严格执行相应的标准和规范。

### 8.7.2 酸雨 pH 值的计算法

这里所要阐述的问题是通过检测求得酸雨中所含各种无机阴、阳离子的浓度，由此再用计算的方法来求得酸雨的 pH 值。这样做的目的是：如前所提及，对酸雨作监测的工作只有一个 pH 测定项目是不够的，必须同时测定酸雨的化学组成；将实测 pH 值与经测定化学组成而后计算得到的 pH 值两相印证，实际上也是控制和检验监测质量的一种方法；某些监测站早期数据中缺漏了酸雨 pH 值的实测数据，但又具备了酸雨中主要无机离子浓度的实测数据，则可通过计算的方法，将缺漏的 pH 数据补足。

pH 值计算法是基于电中性原理（即酸雨中所有正离子总电量与所有负离子总电量相等）确定的。对于大多数降水试样，其中主要离子的浓度若以化学计量的浓度单位表示时，则有

$$\begin{aligned}
 & [H^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [NH_4^+] + [Na^+] + [K^+] \\
 & = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] + [OH^-] + [HCO_3^-] \quad (8-2)
 \end{aligned}$$

表 8—18 酸雨中所含化学物质的分析监测方法

		分析监测方法		检测限
项 目 分 析 监 测 项 目	常 规 分 析 监 测 项 目	pH	电极法	—
		电导率	电极法	—
		Na <sup>+</sup>	原子吸收法	0.008
		K <sup>+</sup>	原子吸收法	0.013
		Ca <sup>2+</sup>	原子吸收法	0.02
		Mg <sup>2+</sup>	原子吸收法	0.0025
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	纳氏试剂比色法	0.05
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	镉柱还原-偶氮染料比色法	< 0.1
			紫外分光光度法	0.2
		Cl <sup>-</sup>	离子色谱法	—
			硫氰酸汞-高铁比色法	0.15
			铬酸钡-二苯碳酰二肼比色法	0.1
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	离子色谱法	—

当 T=25、pH=8，据计算：

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{c_2}} = \frac{10^{-8}}{4.69 \times 10^{-11}} = 213$$

由此可知，与 $[\text{HCO}_3^-]$ 相比， $[\text{CO}_3^{2-}]$ 可以忽略，而且对酸性降水来说，更是如此。这也就是方程(8-2)中不包含 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 项的缘故。至于方程(8-2)中 $[\text{HCO}_3^-]$ 项，一般是通过平衡计算求得，而毋须对试样作实际测定。

在方程(8-2)中，由于牵涉的离子种数多，在测定上又有误差，所以等号两侧间有10%的偏差还属正常情况。当偏差大于10%时，表明其中一个或多个离子的测定准确度太差，或者漏检了实际试样中的某一个重要离子。例如在某些地区的酸雨水样中含有较多量 $\text{Al}^{3+}$ ，在方程中就没有将它包容在内。此外，如果已知某一对阴、阳离子来源于同一个化合物，例如水样中含有的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 都单一地源于 $\text{NaCl}$ 的离解，则我们可以将方程(8-2)中的 $[\text{Na}^+]$ 和 $[\text{Cl}^-]$ 项消去而不影响下面的计算。

为了进一步检验是否漏计了某些对水样pH值有贡献的离子（如上述的 $\text{Al}^{3+}$ 等），可先用计算法算出已经计入方程(8-2)的所有离子的电导率总值，再测定实际水样的电导率值，若计算值小于实测值，说明尚有漏计的离子有待检测；若计算值与实测值相近，则可进入以下的计算步骤。

根据表4-6所列举的碳酸系统 $K_{\text{HC}}$ 、 $K_{c_1}$ 、 $K_{c_2}$ 等平衡常数表达式可导得：

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] &= K_{\text{HC}} \cdot K_{c_1} \cdot p_{\text{CO}_2} \\ \text{即} \quad \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} &= \frac{K_{\text{HC}} \cdot K_{c_1} \cdot p_{\text{CO}_2}}{K_w} = K \end{aligned} \quad (8-3)$$

再将方程(8-2)改写为

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

经与 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 及式(8-3)相联，方程(8-2)可进一步改写作二次方程形式：

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{I}][\text{H}^+] - K_w(K+1) = 0$$

解方程得：

$$2[\text{H}^+] = [\text{I}] + \{[\text{I}]^2 + 4K_w(K+1)\}^{1/2}$$

$$\text{即} \quad \text{pH} = -\lg\left\{\frac{[\text{I}] + \{[\text{I}]^2 + 4K_{\text{HC}}K_{c_1}p_{\text{CO}_2} + 4K_w\}^{1/2}}{2}\right\} \quad (8-4)$$

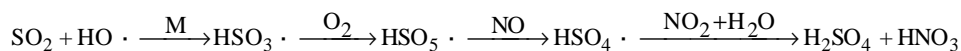
据式(8-4)，由降水中各阴阳离子实测浓度值可计算其pH值。如果水样中不存在除溶解 $\text{CO}_2$ 之外的任何其他离子，即 $[\text{I}] = 0.0$ 的情况下，则计算得pH值为5.6，此pH值就是酸雨定义下的pH限值。

由各种天然的和人为的污染源发生、进入大气的 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 等污染物，经过扩散、迁移、化学转化、干和湿的沉积等过程，最后以酸雨形态复归地面。在这里，我们将着重讨论 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 在大气中发生氧化反应的机理。鉴于大气是一个复杂的非平衡的动力学体系，氧化反应的机理研究就是一个很艰难的专门的课题了。氧化反应可能在不同的相内和相际发生，由此可将其分为三类：单一气相内发生的均相氧化反应；水溶液（云、雾或雨滴）中发生

的氧化反应； 固体微粒表面上发生的氧化反应。以下就此分别予以讨论。

### 8.7.3.1 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的均一气相氧化反应

在大气中能氧化 SO<sub>2</sub> 的化学物质的浓度和它们的生成反应汇集于表 8-19 之中，根据它们的存在浓度大小以及与 SO<sub>2</sub> 的反应速度快慢来考虑，可以认为 HO· 自由基对 SO<sub>2</sub> 的氧化具有最大的意义。其反应过程如下：



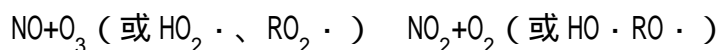
由以上主反应式的速度常数，并已知大气中 SO<sub>2</sub> 和 HO· 浓度的条件下，就可以计算 SO<sub>2</sub> 从大气中除去的速度。例如通过计算，夏季晴天时 SO<sub>2</sub> 去除速度约 3.7%h<sup>-1</sup>；冬季晴天时约 1%h<sup>-1</sup>。

表 8—19 大气中具有反应活性的物质的生成反应及其浓度

物质	生成反应	浓度(个数/cm <sup>3</sup> )
氧 O( <sup>3</sup> P)	NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{h\nu}$ NO + O( <sup>3</sup> P)	2 × 10 <sup>5</sup>
O( <sup>1</sup> D)	O <sub>3</sub> $\xrightarrow{h\nu}$ O( <sup>1</sup> D) + O <sub>2</sub>	10 <sup>8</sup>
O <sub>3</sub>	O( <sup>3</sup> P) + O <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>12</sup>
克里奇中间体	O <sub>3</sub> + 烯烃(暗反应)	
HO·	O( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O, HO <sub>2</sub> · + NO, HONO $\xrightarrow{h\nu}$	5 × 10 <sup>6</sup>
HO <sub>2</sub> ·	HO· + CO(O <sub>2</sub> ), RO· + O <sub>2</sub>	6 × 10 <sup>9</sup>
RO <sub>2</sub> ·, RCOO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , RO·,	HO· + (RH, RCHO),	
RCO <sub>2</sub> ·	NO + (RO <sub>2</sub> ·, RCOO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	
NO <sub>2</sub>	NO + O, HO <sub>2</sub> · + NO, (RO <sub>2</sub> ·, RCOO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) + NO	5 × 10 <sup>12</sup>
HNO <sub>2</sub>	NO + OH <sup>-</sup>	5 × 10 <sup>10</sup> (夜间)
NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	2.5 × 10 <sup>7</sup>
ONOO	NO + O <sub>2</sub>	1.5 × 10 <sup>11</sup>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	2.5 × 10 <sup>9</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> · + HO <sub>2</sub> ·, (HO <sub>2</sub> · + H <sub>2</sub> O) + HO <sub>2</sub> ·	10 <sup>10</sup>

O<sub>3</sub> 与 SO<sub>2</sub> 相混合，几乎不能发生氧化反应，必须另有烯烃参与反应才得以进行。实际上，O<sub>3</sub> 先与烯烃反应生成克里奇中间体，该中间体就能与 SO<sub>2</sub> 发生进一步反应（见 8.8.4.1）。但应指出克里奇中间体也很容易与 NO 反应或与水反应生成羧酸，这样看来烯烃存在下 O<sub>3</sub> 氧化 SO<sub>2</sub> 的可能性究竟有多大，就成了一个难以搞清的问题。但一般认为，在无光照、湿度低而烯烃浓度高的场所，这种氧化反应还是能以相当快的速度进行的。

至于 NO<sub>x</sub> 的氧化，由下列前后相继的两步反应来完成：





当 M 为  $\text{N}_2$  时，后一反应的反应速度常数约  $10^{-11} \text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ ，是  $\text{HO} \cdot$  与  $\text{SO}_2$  反应速度的 10 倍左右。经计算  $\text{NO}_x$  转化为  $\text{HNO}_3$  的速度在夏季晴天和冬季分别为  $34\% \text{h}^{-1}$  和  $18\% \text{h}^{-1}$ 。 $\text{NO}_x$  在后述的水溶液或固体颗粒表面上的被氧化能力都没有在气相中被氧化的能力大。

### 8.7.3.2 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 在水溶液中的氧化反应

$\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  在水滴中氧化反应可分为有触媒和无触媒反应两类。其反应速度受温度、pH、水滴中其他组分等因素影响。

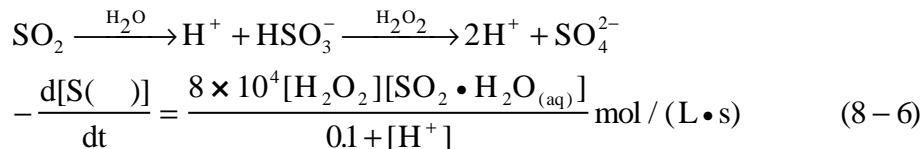
(1)  $\text{SO}_2$  [ $\text{S}(\quad)$ ] 的无触媒氧化反应  $\text{SO}_2$  溶于水后，受水解而生成  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  三种形态物质，三者比例随水滴 pH 值变化。通常、云、雾、雨滴的 pH 在 3~6 范围，这时， $\text{HSO}_3^-$  的比例可达 90% 以上。 $\text{SO}_2$  溶于水后，这三者间达成平衡的速度要比它们被氧化的反应速度快得多。总合水中  $\text{SO}_2$  诸存在形态，用  $\text{S}(\quad)$  表示。由  $\text{S}(\quad)$  氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ （或表示为  $\text{S}(\quad)$ ）是大气中硫酸盐的主要生成途径，在过程中起作用的氧化剂可能有溶解的  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HO} \cdot$ 、 $\text{HO}_2 \cdot$ 。不存在催化剂的条件下溶解氧与  $\text{S}(\quad)$  之间的氧化反应可以忽略。

$\text{O}_3$  在大气中浓度通常为  $(30 \sim 70) \times 10^{-9} (\text{V/V})$ 。在 pH 为 3~6.5 间， $\text{O}_3$  在水滴中氧化  $\text{S}(\quad)$  的反应速度符合下式：

$$-\frac{d[\text{O}_{3(\text{aq})}]}{dt} = 4.19 \times 10^5 [\text{O}_{3(\text{aq})}] [\text{S}(\quad)] + 100 [\text{S}(\quad)] [\text{O}_{3(\text{aq})}] [\text{H}^+]^{-1} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (8-5)$$

由于反应速度与  $\text{H}^+$  浓度成反比。所以在酸性强的溶液中， $\text{S}(\quad)$  不易被  $\text{O}_3$  氧化。

大气中  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度通常在  $10^{-9} (\text{V/V})$  数量级上下。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的水溶性比  $\text{O}_2$  或  $\text{O}_3$  大得多，所以在云雾雨滴中浓度可达  $10^{-8} \sim 10^{-6} (\text{V/V})$  数量级。 $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{S}(\quad)$  的反应过程及速度表达式如下：



当  $[\text{H}^+]$  远小于  $0.1 \text{mol/L}$  时，与  $\text{O}_3$  氧化  $\text{S}(\quad)$  情况不同，反应速度不随酸性增强而变慢。

$\text{HO} \cdot$  和  $\text{HO}_2 \cdot$  自由基在溶解进入水滴后，前者能与  $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，后者则能转化为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，然后再将溶解在水滴中的  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

$\text{S}(\quad)$  在水相中被  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HO} \cdot$  和  $\text{HO}_2 \cdot$  氧化的过程如图 8-15 所示。图中也显示了  $\text{S}(\quad)$  通过气相反应而被氧化的过程。据认为，在干空气中

SO<sub>2</sub> 与 HO· 间反应占主导地位，在晚间或有云、雾的气象条件下，则以液相氧化为主。

(2) SO<sub>2</sub>[S( )]的触煤氧化反应人们对有金属离子催化剂存在下水中溶解氧化 S( ) 的反应进行了很多的研究，但有关反应速度常数数值和反应表达式的研究结果都很不一致。这是因为各研究工作者的实验条件与大气环境实际情况有很大差异的缘故。在有关催化剂研究中，数 Mn<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>最受人注目，研究得也最多，这是因为 Mn<sup>2+</sup>具有高催化活性，而 Fe<sup>3+</sup>在大气水滴中浓度较高。表 8-20 汇集了实验室中各种氧化条件下，S( ) 在水滴中的氧化反应速度数据。从表列数据可见，催化剂 Mn<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的作用具有协同效应。实验结果还表明，两者总浓度是影响速度的主要因素，而各别浓度的大小对速度影响不大。

(3) NO<sub>x</sub> 在水相中的氧化反应按照以下反应和环境大气中 NO<sub>x</sub> 的浓度通过计算可知，NO<sub>x</sub> 溶于水滴并转化为硝酸的速度是非常慢的 (10<sup>-9</sup> ~ 10<sup>-8</sup> mol / (L · h))。与气相氧化反应速度相比，慢到可以忽略的程度。有关这方面的研究远不如对 SO<sub>2</sub> 氧化的研究来得多。

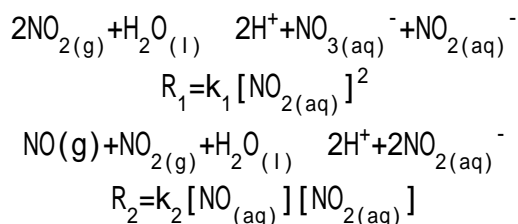


表 8—20 水滴中 S( ) 氧化反应速度比较

氧化剂	气相浓度 [10 <sup>-9</sup> (V/V)]	液相浓度 (mol · L <sup>-1</sup> )	氧化速度 (mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	除去速度 (%h <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.1	7.1 × 10 <sup>-6</sup>	pH=4 7.0 × 10 <sup>-8</sup>	pH=5 7.0 × 10 <sup>-8</sup>
O <sub>3</sub>	50	4.7 × 10 <sup>-10</sup>	1.4 × 10 <sup>-9</sup>	1.0 × 10 <sup>-7</sup>
Fe <sup>3+</sup> +DO		1.1 × 10 <sup>-6</sup>	1.9 × 10 <sup>-8</sup>	2.0 × 10 <sup>-8</sup>
Mn <sup>2+</sup> +DO		1.2 × 10 <sup>-7</sup>	2.6 × 10 <sup>-9</sup>	2.6 × 10 <sup>-8</sup>
Fe <sup>3+</sup> +Mn <sup>2+</sup> +DO		1.22 × 10 <sup>-6</sup>	9.0 × 10 <sup>-8</sup>	1.0 × 10 <sup>-7</sup>

每 m<sup>3</sup> 空气含 1mL 水，SO<sub>2</sub> 在气相中浓度为 10 × 10<sup>-9</sup> (V/V)

### 8.7.3.3 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 在固体粒子表面的氧化反应

都市空气中悬浮粒子浓度经常超过 100 μg/m<sup>3</sup>，颗粒物中含碳、各种金属氧化物和 NaCl 等。大气中的 SO<sub>2</sub> 或 NO<sub>x</sub> 分子在颗粒物表面扩散、吸附后再化学氧化生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 HNO<sub>3</sub>。吸附和氧化过程受诸多因素控制，如颗粒物的物理和化学性状，气体浓度、温度、湿度等。由于反应在异相界面上发生，研究反应机理并导出一般性的反应速度表达式并非易事。

(1) 二氧化硫在固体表面吸附和氧化二氧化硫在炭粒上被吸附和氧化的研究表明，在炭粒表面不形成水膜的条件下，随氧浓度和相对湿度的提高，

二氧化硫的氧化速度加快，但在表面生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  被覆层后，反应速度随时间急剧减慢。此外，如有  $\text{NO}_2$  共存，则也能促进二氧化硫氧化。一般说来，这种类型的氧化反应速度还是相当慢的。例如炭粒浓度约为  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、相对湿度 80%、 $[\text{SO}_2]=0.1 \times 10^{-6} (\text{V}/\text{V})$ 、 $[\text{NO}_2]=0.12 \times 10^{-6} (\text{V}/\text{V})$  条件下，经测定的  $\text{SO}_2$  除去速度不过  $9 \times 10^{-4} \% \cdot \text{h}^{-1}$ 。

化石燃料燃烧后产生的飞灰，其中含有多量铁、钙、镍等金属元素，吸附在飞灰颗粒上的  $\text{SO}_2$ ，可能在金属氧化物的催化作用下，有很高的氧化反应速度。

(2)  $\text{NO}_x$  在固体表面的吸附和氧化这种类型的氧化反应的速度是相当慢的。例如在相对湿度为 75% 以上，有炭粒、Fe、Pb、Ti、飞灰等共存条件下，初始浓度为  $1 \times 10^{-6} (\text{V}/\text{V})$  的  $\text{NO}_2$ ，其转化为  $\text{HNO}_3$  的量微小到难以计量的程度。

#### 8.7.4 酸雨中各组分的分析方法

为测定酸雨中微量组分的含量，需要采用快速、连续、精密的分析方法。在表 8-18 中已经汇集了各种组分及它们的分析方法。

以  $\text{NO}$  和  $\text{O}_3$  间发生的化学发光反应为基础，可以测定气相中  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{NH}_3$ 。检测限可小于  $10^{-9} (\text{V}/\text{V})$  数量级。液相中  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  用比色法测定，而  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NH}_3$  可用离子色谱法测定。只是离子色谱法的灵敏度还嫌不足，为此可换用离子选择性电极法测  $\text{NH}_3$ 。而对于  $\text{HNO}_3$ ，则可在溶液中将其还原为  $\text{NO}$ ，并通  $\text{N}_2$  将其吹出，然后分析之。

气相中  $\text{O}_3$  分析可用化学发光法（与乙烯反应而发光），也可用紫外吸收法；液相中  $\text{O}_3$  分析常用比色法，但灵敏度较差。

液相中  $\text{H}_2\text{O}_2$  分析可用化学发光法（与鲁米诺反应而发光）；这种方法用于气相中  $\text{H}_2\text{O}_2$  测定时， $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$  和微量金属离子会产生干扰。

气相中  $\text{SO}_2$  测定可用紫外荧光法或气相色谱法（用火焰光度检测器），灵敏度可达  $10^{-9} (\text{V}/\text{V})$  数量级。液相中  $\text{SO}_2$  测定可用  $\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{SO}_2$  反应而产生化学发光的方法，对实际雨水水样测定很是适用。



## 8.8 光化学烟雾

### 8.8.1 概述

20 世纪 30 至 60 年代，世界上发生过无数次公害事件，危害最大的所谓“八大公害事件”中有四起是化学烟雾所致。此后，这类事件在世界各地屡有发生。化学烟雾有两种基本类型，即还原型和氧化型。引起还原型烟雾的主要污染源是燃煤的各类工矿企业，初生污染物是  $\text{SO}_2$ 、CO 和粉尘，次生污染物是硫酸和硫酸盐气溶胶。氧化型烟雾形成过程中光化学反应起了主导作用，所以又称光化学烟雾。引起氧化型烟雾的主要污染源是燃油汽车、锅炉和石油化工企业排气，所以事件多发生在工厂集中区和具有众多数量汽车的大城市。对上述两种化学烟雾的特点作比较如下：

还原型烟雾	氧化型烟雾	还原型烟雾	氧化型烟雾
大多在晚间始发	只在白天发生	以大理石建筑有损伤	对谷物、莴苣、菠菜有损害，使橡胶开裂
有烟味	有 $\text{O}_3$ 臭气、刺激眼和鼻	又称伦敦型烟雾 (1952 年)	又称洛杉矶型烟雾 (1943 年)
灰至黑色	蓝或黄至棕色		

引起光化学烟雾的初生污染物有  $\text{NO}_x$ 、反应性烃、颗粒物，间或包含  $\text{SO}_x$ 。其他的起始物和生成条件包括：空气中  $\text{O}_2$ 、紫外辐照、多云或遇雾天、高气温（超过 18℃）和低风速等。表 8-21 列举了在光化学烟雾形成过程中可能存在的所有起始物、中间产物和最终产物。

表 8—21 参与光化学烟雾形成过程的物质

	初生污染物	$\text{NO}_x$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y$ 、卤素及其颗粒态化合物、( $\text{SO}_x$ )
氧化性物质	次生污染物	$\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2$ 、( $\text{O}_2$ ) $\text{RNO}_2$ ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) $\text{RONO}_2$ ( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ ) $\text{AcO}_2\text{H}$ ( $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$ ) $\text{RO}_2\text{H}$ ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$ ) $\text{AcO}_2\text{Ac}$ ( $\text{H}_3\text{CCOO}_2\text{OCCH}_3$ ) $\text{B}_z\text{O}_2\text{B}_z$ $\text{PAN}_s$ ( $\text{PAN}$ 、 $\text{PPN}$ 、 $\text{P}_n\text{BN}$ 、 $\text{PB}_z\text{N}$ )
游离基		$\dot{\text{O}}$ 、 $\dot{\text{O}}_2$ 、 $\dot{\text{H}}$ 、 $\dot{\text{HO}}$ 、 $\dot{\text{SO}}$ 、 $\dot{\text{SO}}_2$ 、 $\dot{\text{CO}}$ 、 $\dot{\text{RO}}(\text{CH}_3\dot{\text{O}})$ $\dot{\text{RO}}_2(\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2)$ 、 $\dot{\text{AcO}}(\text{CH}_3\dot{\text{CO}}_2)$ $\dot{\text{AcO}}_2(\text{CH}_3\dot{\text{CO}}_3)$

$\text{B}_z$  —— 苯基。

$\text{PAN}_s$  —— 过氧酰基硝酸酯 ( $\text{RCOO}_2\text{NO}_2$ )。当 R 为甲基、乙基、正丙基和苯基时，则分别为 PAN、PPN、 $\text{P}_n\text{BN}$ 、 $\text{PB}_z\text{N}$ 。

表 8-22 则列举了某种类型光化学烟雾中所含主要污染物的典型浓度。

表 8-22 光化学烟雾中主要污染物的典型浓度（示例）

污染物	浓度 [ $\times 10^{-4}$ (V/V)]	污染物	浓度 [ $\times 10^{-4}$ (V/V)]
CO	200 ~ 2000	总烃(不包括 CH <sub>4</sub> )	20 ~ 50
NO	1 ~ 15	烯烃	2 ~ 6
NO <sub>2</sub>	5 ~ 20	芳香烃	10 ~ 30
O <sub>3</sub>	2 ~ 20	醛	5 ~ 25
		过氧乙酰硝酸酯	1 ~ 4

### 8.8.2 大气光化学反应

存在于大气中的原子、分子、离子或自由基在吸收一个光子后可引发光化学反应，以分子 A 为例，其初级光化学反应可表达为：



激发态分子 A\* 可通过以下几种可能过程退激：

- (1)  $A^* \rightarrow B_1+B_2+\dots$  (光分解)
- (2)  $A^*+B \rightarrow C_1+C_2+\dots$  (与 B 发生反应)
- (3)  $A^* \rightarrow A+h\nu$  (产生荧光或磷光)
- (4)  $A^*+M \rightarrow A+M$  (与惰性分子 M 发生碰撞)

前两个反应导致化学变化，后两个反应导致 A\* 返回其分子基态能级。反应 (1) 因与大气污染物光化学降解有关，所以是四个过程中最重要的过程。表 8-23 列举了一些重要大气污染物光分解反应过程。

表 8-23 低层大气中一些污染物的光分解反应

污染物	反应	污染物	反应
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> +hν → NO+O	HCHO	HCHO+hν → HCO· +H CO+H <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> +hν → O( <sup>3</sup> P)+O <sub>2</sub> O( <sup>1</sup> D)+O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CHO+hν → CH <sub>3</sub> · +HCO·
HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>2</sub> +hν → NO+HO·	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C(O)+hν → CH <sub>3</sub> · +CH <sub>3</sub> CO·
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +hν → 2HO·	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> +hν → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · +CH <sub>3</sub> CO· CH <sub>3</sub> · +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO·
NO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> +hν → NO+O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> +O		

假定由初级反应产生的 A\* 随即通过上述四过程之一退激，那么 A\* 生成速率(即光子吸收速率)应等于 A\* 消去的总速率，A\* 即处于浓度不变的“稳态”。

由此，将光化学反应过程中的量子产额定义为

$$\phi = \frac{A^* \text{ 产生或消去的分子数}}{\text{吸收光子数}} \quad (8-7)$$

φ 的数值表示所吸收光子在光化学反应中的利用效率，如果在光化学反应中包含有链式反应，则 φ > 1 (某些反应中可达 10<sup>6</sup> 以上)；如果在过程中发生光聚合或光缔合，则 φ < 1。但通常情况下，由于光化学反应是一个分子吸收一个光量子的结果，所以对上述 A\* 可能发生的四种退激过程来说有：

$$\sum_{i=1}^4 \phi_i = 1$$

A\* 生成速率应等于 A 吸收光子的速率，且有

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]$$

式中[A]——A分子的浓度；

$k_1$ ——对光子的吸收速率常数。

考虑  $A^*$  的光分解反应(1)，A在  $\lambda_1$  到  $\lambda_2$  光照波长范围内的一级光化学降解速率常数为：

$$k_2 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) \phi_A(\lambda, T) dF$$

$$= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) \phi_A(\lambda, T) I(\lambda) d\lambda$$

式中  $\sigma_A(\lambda, T)$  ——在温度为 T 时，A 分子对波长为  $\lambda$  的光子的吸收截面积 ( $\text{cm}^2$ )；

$\phi_A(\lambda, T)$  ——在温度为 T 时，A 分子吸收了波长为  $\lambda$  的光子，并转化为  $A^*$  后， $A^*$  的光分解量子产额；

F ——太阳光辐照通量 (光子数 / ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ))；

I ( $\lambda$ ) ——太阳光辐照密度 (光子数 / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ))。

对于某些可光化学降解的大气微量组分已在实验室中测得了它们的  $\sigma_A$  和  $\phi_A$  的数据，图 8-16 显示了  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_2$  对不同波长光子的吸收截面，图 8-17 则显示了  $\text{NO}_2$  光分解为 NO 的量子产额。

作为分子光分解作用的外因，太阳光辐照通量 (或密度) 具有变动的数值，主要决定因素有纬度、季节、时刻、气象条件和空气污染状况 (如气溶胶浓度) 等。

### 8.8.3 空气中烃类污染物

光化学烟雾属于次生污染物，作为其发生源的  $\text{NO}_x$  在前面有关章节已经详述了它们的环境化学行为，在此介绍光化学烟雾的另一个重要发生源，即反应性烃类污染物。

作为空气中存在的污染性碳氢化合物，主要是那些包括甲烷、乙烷、乙烯、乙炔在内的气体状化合物。另外也有一些吸附在固态颗粒上的化合物，如具有致癌作用的苯并芘类化合物。此外，在森林大气中含有大量的萜烯类化合物。

城市空气中烃类的天然来源主要是各类有机物的微生物分解，而人为污染源包括 在各类工厂和企业中对溶剂和其他化学试剂进行加工、贮存、销售和应用； 汽车内燃机中汽油不完全燃烧； 各种废物燃烧等。据估计，进入大气的各种烃类总量的三分之一是反应性的，其中有约 50% 反应性烃来源于汽油燃烧。

以下阐述烃类的反应性和烃类在形成光化学烟雾中的作用这两个问题。

#### 1) 烃类的反应性

有关这方面的知识可通过以下两种途径获取： 在实验室建立一套烟雾反应器装置，向其中引入空气、 $\text{NO}_x$ 、HC，然后用紫外光辐照，测定各反应产

物浓度随时间变化的曲线； 预想各种可能发生的反应过程，基于各反应的速度常数，借助计算机算出各种反应产物的浓度。根据这类实验或计算，可以推算出光化学反应的反应机理以及不同种类烃和自由基在反应中的相对重要性，并归结出各种烃类的相对反应性强弱。以下几个方面可作为判定烃类实际反应性强弱的依据； 被判定对象烃的浓度降低速率； 将 NO 转换为 NO<sub>2</sub> 的能力； 光化学氧化剂（主要是 O<sub>3</sub>）生成速率； 所生成烟雾对眼睛的刺激强度； 所生成烟雾对植物损害能力。

目前，人们已对各种烃类光化学反应性的相对强弱得到了某些规律性的了解。其递减顺序为：带双取代基的内烯 环戊烯 带单取代基的内烯 内烯或环己烯 三或四烷基苯及双键在端处的烯烃 单烷基苯 丙烷 苯 乙烷 甲烷。

## 2) 烃类在形成光化学烟雾中的作用

以反丁烯-[2]为例，其双键被大气中 HO· 自由基攻击而引发光化学反应，随后在与氧、一氧化氮等发生反应的情况下，最终生成了一氧化碳、二氧化碳、二氧化氮、乙醛、硝酸甲酯（CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>）、过氧化乙酰硝酸酯（CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>）。其中反应机理非常复杂，可能包含 200 个以上反应。

向烟雾反应器引入空气、反丁烯-[2]、NO 作实验，反应起始物和上述产物浓度随时间变化的关系如图 8-18 所示。通过计算机模拟技术所得结果（除 CO 曲线有些偏异外）与实验结果基本一致。对于汽车排气引入反应器作试验的结果如图 8-19 所示。

### 8.8.4 光化学氧化剂

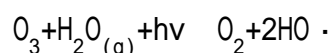
大气光化学氧化剂包括 O<sub>3</sub>、PAN<sub>s</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 等。本节内容主要涉及前二者。它们都是光化学烟雾的组成物。

#### 8.8.4.1 臭氧（O<sub>3</sub>）

臭氧是大气中普遍存在的氧化剂，它在对流层中平均浓度约 1.7 × 10<sup>-9</sup> mol/L。在汽车、燃煤电厂、石油化工厂等排气中含有 NO<sub>x</sub>，并可由其通过进一步光化学过程产生 O<sub>3</sub>，随后又容易导致光化学烟雾的发生。除此之外，对流层中臭氧还来源于以下几个方面： 从平流层扩散而下； 工程电器和民用电器设施高压放电； 自然界雷雨时节闪电等过程中，大气中部分氧气转为 O<sub>3</sub>； 森林地区空气中含有少量 NO<sub>2</sub>、HCHO、萜烯等，由光化学反应生成 O<sub>3</sub>；

化学工业中将 O<sub>3</sub> 作为强氧化剂，以代替高温氧化、催化氧化。也可作为纤维织物的漂白剂、脱臭剂，或作水处理净化剂等。在应用过程中可能有部分 O<sub>3</sub> 散逸到大气中去。

对流层大气中的臭氧又是主要地通过均相光化学反应和非均相氧化反应消除。与臭氧层中情况相似（参见 7.8.1），均相光化学反应包括 ClO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> 和 HO<sub>x</sub> 环式反应。此外，如下式所示的气相反应也是对流层中 O<sub>3</sub> 的主要汇：



非均相反应是空气中 O<sub>3</sub> 先溶于水，然后氧化 S（ ）和 NO<sub>x</sub> 的反应（参

见 8.7.3)，其氧化速率与大气中 O<sub>3</sub> 浓度成正比。估计通过非均相反应消除的量约为臭氧汇总量的 1/3。

臭氧是最强的氧化剂之一，它的某些物理性质列于表 8-24。臭氧分子 O<sub>3</sub> 呈三角形，键角为 116.8°，键长 127.8pm。O<sub>3</sub> 的分子结构型式与 SO<sub>2</sub> 分子类同（见 8.6.2）。在 O<sub>3</sub> 分子中没有单电子，所以分子是反磁性的。

表 8-24 臭氧的物理性质

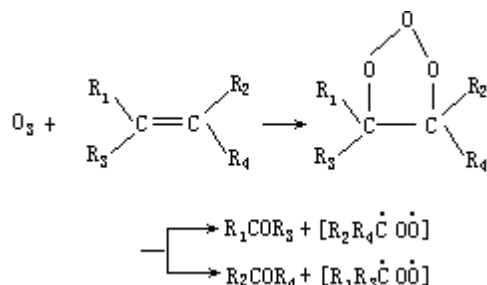
外观	无色，有鱼腥臭味	临界温度( )	-5
相对密度(以空气为 1)	1.658	凝固点( )	-192.7
蒸汽密度(25℃, 101.3kPa)(g/L)	1.96	沸点( )	-111.9
		溶解度(ml/100ml 水)	0.494

通常，臭氧在空气中浓度很低，但在光化学烟雾发生过程中，经有烯烃类参与的各种反应，使臭氧浓度很快升高。在此用“光化学臭氧生成能力(POCP)”大小来衡量烃的反应性，并取乙烯的 POCP=100 作为参照。烯烃类和富电子分子一般有较大 POCP 值，参见表 8-25。

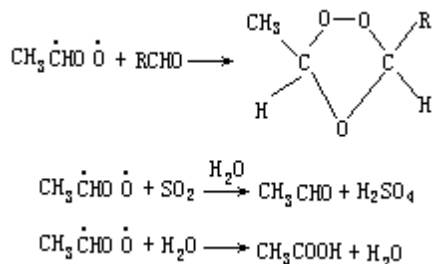
表 8-25 烃类化合物的 POCP 值

化合物	POCP	化合物	POCP	化合物	POCP
烷烃		烯烃		对二甲苯	90
甲烷	1	乙烯	100	1,2,4-三甲基苯	120
乙烷	10	丙烯	105	氧代烃	
丙烷	40	1-丁烯	95	甲醛	40
正戊烷	40	2-丁烯	100	乙醛	55
异戊烷	30	1,3-丁二烯	105	丙烯醛	120
正己烷	50	异戊二烯	100	苯甲醛	-35
2,3-二甲基丁烷	40	芳香烃		丙酮	20
环烷烃		苯	20	乙醇	25
环戊烷	50	甲苯	55	氯代烃	
甲基环戊烷	50	邻-二甲苯	65	二氯甲烷	1
环己烷	25	间-二甲苯	105	氯仿	1

O<sub>3</sub> 与烯烃作用的反应通式如下：



经产生臭氧加成物后，反应的初级生成物是羰基化合物和具双自由基的克里奇中间体，后者具有较高能量，有可能发生分解或结构重排而得到新的产物，也可能经“热化”后再与醛、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等发生如下反应：



空气中过高浓度臭氧对植物是有害的，对  $\text{O}_3$  感受灵敏的有番茄、豆类、烟草等。在臭氧作用下植物表面或树叶显现斑点。作为强氧化剂， $\text{O}_3$  能使橡胶、织物等褪色、开裂，缩短它们的使用寿命；对人的眼、鼻、咽喉等产生刺激，影响肺部正常功能，更高浓度  $\text{O}_3$  会导致动物生命缩短。

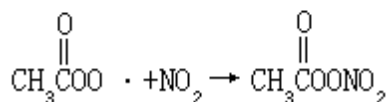
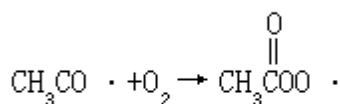
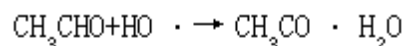
#### 8.8.4.2 过氧酰基硝酸酯 ( $\text{PAN}_s$ )

前已述及， $\text{PAN}_s$  是一类化合物，但目前还只能使用气相色谱法 (GC-ECD) 对此类化合物之一的过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 进行大气监测，也只是对这一化合物的性质 (见表 8-26) 略有所知。

表 8-26 过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 的物理性质

化学式	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COONO}_2 \end{array}$	沸点	达到沸点前分解
物理状态(25℃, 101.3kPa)	无色液体	室温时蒸气压	~ 2000Pa

PAN 没有天然源，只有人为源，即全部由初生污染物通过反应产生，因此测得大气中有 PAN 即可作为发生光化学烟雾的依据。PAN 通常由大气中乙醛和氮氧化物反应生成：



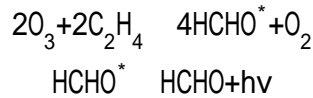
PAN 的主要的汇是热分解反应，产物为  $\text{CH}_3\text{COO}$  和  $\text{NO}_2$ 。

#### 8.8.4.3 分析方法

从分析测定目的出发，一般将光化学氧化剂分为三类：总氧化剂、臭氧和过氧乙酰硝酸酯。后两者都能分别测定，而总氧化剂通常作为一类化合物来测定。

分析测定总氧化剂时，将气体试样通过中性缓冲碘化钾溶液 (NBKI)，该吸收剂能与  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、PAN 反应后析出  $\text{I}_2$ ，然后在 352nm 下比色定量；或者用淀粉溶液显示蓝色，在波长 575nm 下比色定量。

分析测定臭氧可用化学发光法，这是由世界卫生组织和很多国家组成全球监测系统所制订的标准方法。其工作原理是基于臭氧和乙烯在气相反应中能发生光子的事实。反应式如下：



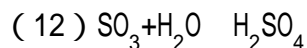
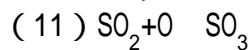
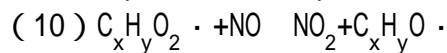
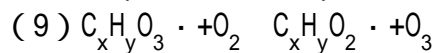
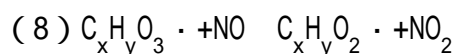
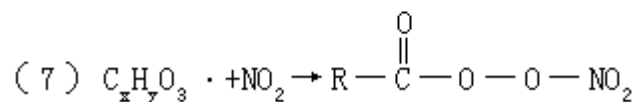
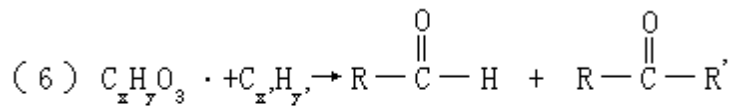
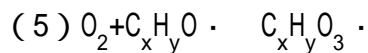
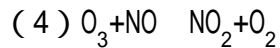
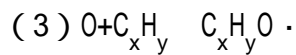
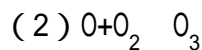
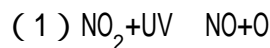
光子被光电倍增管接受，转为电流，再经放大后被测量。电流大小与臭氧浓度成正比。

测定过氧乙酰硝酸酯通常用带有电子俘获检测器的气相色谱仪，检测限可达  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### 8.8.5 光化学烟雾形成机理

图 8-20 所示是光化学烟雾形成机理的概略图。这是一个大大简化了的图像，12 个反应只是代表了其中最重要的反应，而相当多数量的次要反应或不十分确定的反应都略去了。此外，有一些反应产物在图中也没有表现出来（如  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等）。尽管如此，通过对此图的分析，我们还是能够大体了解光化学烟雾的生成机理，而且还能启发我们寻求防治和监测光化学烟雾的方法。例如设法减轻  $\text{NO}_x$  和烃类对大气污染，能避免光化学烟雾的发生；又如对大气中  $\text{O}_3$ 、PAN 浓度进行连续、实时监测，就能判断大气受光化学烟雾污染的程度。

对于图中标出的 12 个反应列举如下：



#### 8.8.6 光化学烟雾的危害及防治

光化学烟雾的特征是外观通常呈蓝色，具有强氧化性，能使橡胶开裂，刺激人们眼睛，伤害植物叶子，并使大气能见度降低。在 1943 年美国洛杉矶发生的首宗事件曾引起 400 多人死亡。市民患病或死亡实际上是多种组分综合作用的结果。以  $\text{O}_3$  组分浓度计的烟雾效应如表 8-27 所示。

表 8-27 光化学烟雾效应

烟雾中 O <sub>3</sub> 浓度 [10 <sup>-6</sup> (V/V)]	效应	烟雾中 O <sub>3</sub> 浓度 [10 <sup>-6</sup> (V/V)]	效应
0.02	5 分钟内多数人能感觉, 1 小时内胶片脆化	1 ~ 2	2 小时内头痛, 胸痛, 肺活量减少, 人慢性中毒
0.2	人肺机能减弱, 胸部紧缩感, 眼睛红疼	5 ~ 10	全身疼痛, 麻痹, 肺气肿
0.2 ~ 0.5	3 ~ 6 小时内人视力减弱	15 ~ 20	小动物 2 小时内死亡
0.1 ~ 1.0	1 小时内呼吸紧张, 气喘	50 以上	人在 1 小时内死亡

为防止光化学烟雾发生, 首要的措施是控制污染源。如改善汽车发动机工作状态和在排气系统安装催化反应器等。同时, 也可以根据光化学烟雾形成机理, 使用化学抑制剂, 即诸如二乙基羟胺、苯胺、二苯胺、酚等各种自由基可产生不同程度的抑制作用, 从而终止链反应, 达到控制烟雾的目的。但在使用前要慎重考虑抑制剂的二次污染问题, 并避免其对人体和动植物的毒害作用。



## 8.9 居室空气污染

多数人多数时间生活在室内。居室空气中污染物组成和浓度取决于以下三方面因素：污染源在室内还是室外；污染源强度随时间（昼夜）变化情况；室内外空气流通或交换程度。图 8-21 所示的是室外臭氧污染物经通风系统进入室内，其室内浓度随时间变化的一个实测例子。在图中两方框所在时间之内，活性炭过滤器处于运行状态。

室内和室外的光照情况有显著差异。室外是天然的太阳光照（其光谱图见 7.2.1.2）；室内采光基本上有三种光源：太阳光，透过玻璃窗进入室内的阳光受玻璃吸收反射后，除去了具有光化学活性的紫外光部分；白炽灯，主要是黄光部分，只含有很弱的紫外线；荧光灯，含线光谱和连续光谱，有较强的紫外辐射。

室内和室外情况的另一差异是，室内陈设物件多，单位空间所占表面积大，所以室内空气中所含气体、颗粒物有相对较大的干沉积量。这有利于空气净化，但对室内油漆件、金属器件乃至人肺的侵蚀作用也较大。

居室空气污染是多方面的，常见的有以下几个方面：

（1）吸烟易引发肺癌已是不争的事实。由于烟草种植过程中施用含放射性铀的磷肥；经植物摄取的铀可富集在烟叶中。进入人肺中的铀产生生长年累月的内照射，从而损伤组织。烟叶中还含有一种名为烟碱（尼古丁）的剧毒生物碱，可对中枢神经和植物神经系统产生先兴奋后抑制的作用，对人体极为有害。烟叶燃烧后又能产生多量 CO 和多种多环芳烃等化合物，它们都是有毒的或是致癌的居室污染物。除此之外，长期吸烟者抗病能力弱，易患心脏疾病及诸如哮喘、支气管炎、肺气肿等慢性疾病。被动吸烟者（特别是儿童）尤能引起心和肺的疾患。此外，由室内烹饪产生高浓度油烟中含大量脂肪酸热解产物（醛、丁二烯等）是非吸烟人群肺癌发生的重要因素。

（2）居室空气含氡也是引起肺癌和白血病的危险因素之一。氡是铀的衰变子体，在水中有一定溶解度，所以凡屋基（土层或岩石，特别是花岗岩中含较多量铀）、房屋建筑材料及井水都可能是氡污染源。近期还发现靠高压线而建的住宅内氡含量较高，这是因为高压输电线产生强大电场可使氡分子带上静电，更容易附着在窗帘、衣服和家具上，使人体暴露于过量放射性氡气的氛围中。

（3）粘附在尘粒上的螨是常年性哮喘发作的过敏原。尘螨是一种微小的蜘蛛类生物，以人体脱落的皮屑为食，温湿度适宜时大量繁衍。它的分泌物、排泄物、蜕皮等代谢产物是极强变应原，在室内积累到一定浓度时，患者短时接触就会发作哮喘。

（4）家用电器噪声。按国际标准，居室电器噪声应控制在 42 分贝，但目前我国家电产品噪声污染大多超标。如电视机为 60~83 分贝，洗衣机为 50~80 分贝。

（5）其他。如建筑绝缘材料中含石棉纤维，其缓慢释出会引生肺癌；木制家具中含甲醛会发生耳、鼻、咽喉疾病；煤气炉、热水器排气中含 CO、NO<sub>x</sub>，由此引起中毒死亡案例屡见不鲜；各类居室装璜材料（油漆、涂料、粘合剂、塑料墙纸）乃至服装、鞋料、化妆品等无不含有各种各样的化学类物质，释入空气后可通过呼吸、皮肤接触等途径进入人体，引起乏力、头昏、恶心、

呕吐、鼻塞、精神恍惚等症状。

## 习 题

### 一、思考题

1. 初生污染物和次生污染物间有何区别和联系？举例说明之。
2. 大气点污染源和非点污染源在排污特点方面有何相异之处？它们中哪一类较易控制？举例说明之。
3. 为消除某化工厂对邻近空气环境污染而作出是否迁厂决定前，应全面考虑哪些方面的问题？
4. 以下各情况中是否都会形成大气污染源：(1)工地上筛分建筑用黄沙；(2)桶装有机化工原料在工厂露天堆放；(3)利用天然瀑布推动叶轮机发电；(4)加热至 1000 的封闭炼焦炉？
5. 污染物释入大气后，它在大气中的浓度受哪些因素影响？
6. 空气污染物量一般只占大气总物量很小比例，为什么往往会引起很严重污染问题？
7. 一般说来，大气污染物对环境会产生什么不良影响？
8. 一般说来，对大气污染物的防治方法有哪些？举例说明这些方法所依据的原理。
9. 制订全国空气质量标准为什么是一件很艰难的任务？通过资料查阅，列举主要污染物的空气环境质量标准限值。
10. 固体燃料或液体燃料中所含的硫有哪些主要的化学形态？使用浮选、磁选方法可能除去煤中哪些化学形态的硫？其原理是什么？
11. 作为大气污染源，燃煤可产生哪些污染物？它们是通过什么化学过程产生的？
12. 列举烟黑中主要有害化学成分，阐述烟黑的生成机理。
13. 作为大气污染源，机车可产生哪些污染物？它们是通过什么过程产生的？
14. 汽车用油中为何要掺加含铅化合物？列举并分析使用无铅汽油的利和不利之处。
15. 为处理汽车排气，要使用两种功能各异的催化剂，它们分别用于处理排气中什么有害组分？
16. 氯代二噁英类化合物具有怎样的化学结构和环境特性？其大气污染源在于何方？
17. 烟叶中含有哪些有害人体健康的物质？烟叶燃烧过程中又可产生哪些有害物质？
18. 城市、农村大气中各有哪些主要的 CO 发生源？写出污染物发生的化学方程式。
19. 为什么说 CO 是一种危险的大气污染物？大气中 CO 通过怎样的自然过程得以消除？
20. 分别阐述  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  在大气中的主要来源和迁移转化途径，写出各有关化学反应方程式。
21. 在涉及大气环境的化学行为方面， $\text{NO}_x$  比  $\text{SO}_2$  有更大意义，这表现在哪些方面？
22. 燃烧中生成  $\text{NO}_x$  的实际量与根据化学平衡计算得到结果之间有很大

差异，为什么？

23. 对  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  污染物的治理方法有哪些？为什么含  $\text{NO}_x$  废气的治理多用干法而  $\text{SO}_2$  废气的治理多用湿法？为什么对这两类污染物的治理迄今还缺少十分完满的方法？

24. 测定气样中  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  浓度的主要方法有哪些？简述这些方法的原理。

25. 全面比较由大气中  $\text{NO}_x$  或由  $\text{SO}_x$  转成酸雨的机理。

26. 对沈阳和贵阳两城市降水成分的分析结果表明，沈阳市降水中含  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的浓度都大于贵阳市，为什么前者的 pH 值反而比后者的高？

27. 分子吸收光子后处于激发态，此后会有哪几种可能的退激过程？结果如何？

28. 化学烟雾有哪两种基本类型？它们的起因和特征分别是什么？

29. 光化学烟雾的主要起始物和生成物有哪些？主要的反应有哪些？

30.  $\text{NO}_2$  与自由基  $\text{R}\cdot$  反应能导致反应链终止，为什么？

31. 汽车密集的某城市中心发生光化学烟雾的程度反而比近郊地区为轻，为什么？

32. 居室环境的污染问题表现在哪些方面？随着人们居住条件和生活水平的提高，这类污染问题会愈发严重吗？

## 二、计算题

1. 已知燃煤的重量百分组成为 77.2% C, 5.2% H, 1.2% N, 2.6% S, 5.9% O, 7.9% 灰分，求经燃烧后产生烟气的组成。假定  $\text{N}_2$  是烟气中唯一含氮物。

2. 汽车每千米行程耗用密度为 0.57 kg/L 的汽油 2.35 L，该汽油中含铅 0.5 g/L，又行驶时有 9.0% 的燃料按以下不完全燃烧反应生成  $\text{CO}$   $2\text{C}_8\text{H}_{18} + 17\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO} + 18\text{H}_2\text{O}$ ，求全年行车 19000 km，由尾气洩出铅和一氧化碳各为多少？

3. 对一种催化焚烧炉的燃烧性能作了研究性试验。将含 88% C 和 12% H 的液体燃料经燃烧后产生了组成如下的烟气(干基)： $[\text{CO}_2]=13.4\%$ ， $[\text{O}_2]=3.6\%$ ， $[\text{N}_2]=83.0\%$ 。试计算：(1) 100 kg 燃料燃烧后产生多少量的烟气(以干基计)；(2) 使用空气量为理论数量的多少倍？

4. 按化学计量，气态的  $\text{C}_x\text{H}_y$  烃与空气(含  $\text{N}_2/\text{O}_2$  的摩尔比设定为 3.76) 混合燃烧，且假定  $\text{N}_2$  不参与反应，问 1 mol 燃料完全燃烧需空气多少摩尔(用 F 表示)？生成的烟气又是多少摩尔(用 M 表示)？假定 f [用  $10^{-6}$  (V/V) 为单位] 是 1 mol 燃料经过不完全燃烧后燃料的残余摩尔数，则烟气中残余燃料浓度 [用  $10^{-6}$  (V/V) 为单位] 是 F、M、f 的函数，试写出 的表达式。

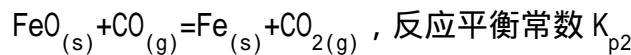
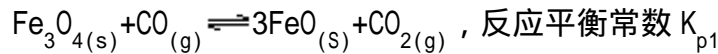
5. 某厂锅炉每小时耗用 100 kg 含 18% (w/w) 不可燃灰分的煤，产出煤渣 16 kg/h，其中含燃料成分 6% (W/W)。另有从烟道中逸出的烟气，内中烟尘部分含燃料成分 2.5% (W/W)，求每小时排入大气的烟尘量为多少？

6. 在一个模拟燃烧的研究性反应器中，含有 1.00 mol CO, 0.55 mol  $\text{O}_2$ ，和 2.05 mol  $\text{N}_2$ 。求在  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  反应达到平衡时反应器中各组分的摩

尔数。已知上述反应在 2000K 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  条件下进行，反应平衡常数  $K_p=766$ 。

7. 在一定温度和  $10^6 \text{Pa}$  压力条件下，汽车排气管内发生如下反应：  
 $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(g)}$  ( $K_p=10^8$ )。经测定，排气中含有（按分压百分比）；  
 0.2%CO，12%CO<sub>2</sub>，3%O<sub>2</sub>，通过计算回答此反应是否已达到平衡？

8. 焦炭炼铁过程中产生 CO 和 CO<sub>2</sub> 气体，其中反应方程为：



已知  $K_{p1}$  和  $K_{p2}$  与温度间关系式为：

$$\ln K_{p1} = 4.411 - \frac{3731.4}{T}$$

$$\ln K_{p2} = -2.5857 + \frac{2137}{T}$$

求在多高温下两反应平衡常数相等，此时烟气中  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  之比为多少？

9. 在游泳池畔抽烟的管理人员会同时吸入有害的 CO 和 Cl<sub>2</sub> 气体，并在肺中引发下列反应而发生光气中毒： $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ （在 37 体温下，反应的标准自由焓变  $G = -5.82 \times 10^4 \text{J/mol}$ ）。假定两种气体在肺内的分压  $p_{\text{CO}}=0.1 \text{Pa}$ ， $p_{\text{Cl}_2}=10^{-4} \text{Pa}$ ，试通过计算并从热力学角度来探讨中毒的危险程度。已知肺内含  $1 \times 10^{-6}$  (V/V) 光气即开始产生中毒症候。

10. 已知大气中引生 NO 的反应  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ ，试用热力学方法计算此反应产生 NO 在大气中的本底浓度。设定反应温度为 25 。

11. 按上题中给出的反应，计算在  $p_{\text{N}_2}=0.9 \times 10^5 \text{Pa}$ ， $p_{\text{O}_2}=0.1 \times 10^5 \text{Pa}$  和 2000 燃烧条件下，生成 NO 的平衡浓度。已知作为温度函数的反应平衡常数  $K_p = 21.9 \exp\left(\frac{-181542}{RT}\right)$ 。

12. 锅炉燃煤产生 NO 的排放率为 11.95kg/min（假定无 NO<sub>2</sub> 排放），若用煤的热值为 26MJ/kg，又某排放标准规定 NO<sub>2</sub> 的排放率不得超过 260g[NO<sub>2</sub>]/10<sup>6</sup>kJ，问为使锅炉不超标排放，应将其氮氧化物的排放量削减多少？

13. 燃烧过程中发生反应  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}$ ，已知反应速度由下式给定：  
 $d[\text{NO}]/dt = 7.07 \times 10^{13} \exp(-642000/T) [\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}$ 。在反应温度 T、压力 p 和反应时间 t<sub>e</sub> 一定的条件下，求生成最大浓度 NO 时，与之相应的  $\frac{[\text{N}_2]}{[\text{O}_2]}$  浓度比。

14. 大气中 NO<sub>2</sub> 生成速率可用速率方程  $d[\text{NO}_2]/dt = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  估算。已知  $k=10^4 \text{L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ ，如果在某空间区域  $[\text{NO}]=0.05 \times 10^{-6}$  (V/V)， $[\text{O}_2]=21.0$

% (V/V)，计算  $\text{NO}_2$  生成速率且 (1) 用 “ $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ” 作单位；(2) 用 “分子数/ $(\text{L} \cdot \text{s})$ ” 作单位 (按 0 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  条件下计)。

15. 由实验测得反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  的反应速度常数  $k$  与温度  $T$  之间的关系如下表所列

T(K)	k	T(K)	k	T(K)	k
143	$1.48 \times 10^5$	273	$1.04 \times 10^4$	514	$3.0 \times 10^3$
195	$2.58 \times 10^4$	333	$5.50 \times 10^3$	613	$2.8 \times 10^3$
254	$1.30 \times 10^4$	414	$4.00 \times 10^3$	663	$2.5 \times 10^3$

求反应活化能  $E_a$ 。

16. 某工厂排出烟气量为  $3 \times 10^5 \text{m}^3/\text{h}$ ，其中含  $500 \times 10^{-6}$  (V/V)  $\text{NO}$ ，现用基于如下反应原理的氨接触还原法脱氮： $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ，脱氮率为 88%，求氨的消费量为多少 (按 0 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  条件下计)？

17. 城市垃圾焚烧过程中会产生  $\text{NO}$ 、 $\text{HCl}$  和多氯代二噁英 ( $\text{PCDD}_s$ ) 等多种有害有毒气体。有关研究人员指出，在  $560 \sim 620\text{K}$  温度条件下，向烟气注入  $\text{NH}_3$  就可消除  $\text{NO}$  和  $\text{HCl}$  并抑制  $\text{PCDD}_s$  的生成。现有烟气  $50400 \text{m}^3/\text{h}$ ，并已知其中含  $\text{NO} 800 \times 10^{-6}$  (V/V)，含  $\text{HCl} 1520 \text{mg}/\text{m}^3$ ，求为除去 98%  $\text{NO}$  和全部  $\text{HCl}$  所需氨量 (按 25 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  条件下计)。

18. 一家发电量为 1000MW 的燃煤电厂，煤中含 3% S，热值为  $25080 \text{kJ}/\text{kg}$ ，热效率为 35%，如排出烟气量为  $64000 \text{m}^3/\text{min}$ ，求烟气中  $\text{SO}_2$  的以  $10^{-6}$  (V/V) 作单位的浓度为多少？假定  $\text{SO}_2$  密度为  $1920 \text{g}/\text{m}^3$ 。

19. 有含硫 2.0% 的 100kg 煤，在燃烧时鼓入  $1000 \text{m}^3$  空气，计算生成的  $\text{SO}_2$  在烟气中以  $10^{-6}$  (V/V) 为单位的浓度是多少 (以  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  和  $298\text{K}$  条件下计，并假定鼓入空气体积在燃烧后不发生变化，且略计生成  $\text{SO}_2$  的体积)？

20. 有天然气  $3 \times 10^5 \text{m}^3$ ，其中含  $\text{H}_2\text{S} 5.2 \times 10^{-3}\%$  (V/V)，求这些天然气燃烧产生多少吨  $\text{SO}_2$ ？假定  $\text{SO}_2$  的密度为  $1.92 \text{kg}/\text{m}^3$ 。

21. 某种燃煤含硫 2%，现将 4t 煤燃烧后产生的烟气用湿式石灰石-石膏法处理以脱除 90% 的硫。处理过程中实耗  $1 \text{tCaCO}_3$ ，计算石灰石转为硫酸钙的百分率。

22. 1975 年美国燃煤总量为  $550 \times 10^6 \text{t}$ ，如煤中平均含硫 2%，且燃烧后全部转为  $\text{SO}_2$ ，又用催化氧化法将这些  $\text{SO}_2$  全部转为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，则全年可产浓度为 98% 的硫酸多少吨？美国化工行业当年产出硫酸总量为 25 百万吨，试将此值与计算结果比较，并对比较结果提出你的见解。

23. 曾有研究人员提出，大气中  $\text{NO}_x$  转化为酸雨的过程可看作为准一级化学反应，其速率常数  $k=0.18 \text{h}^{-1}$ ，求  $\text{NO}_x$  在大气中的半减期。

24. 25 大气中  $\text{SO}_2$  的浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$  (V/V)，求与之达到平衡的雨水的 pH 值为多少？假定平衡前未溶入气体的雨水可视为纯水。

25. 某城市空气中  $\text{SO}_2$  的浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$  (V/V), 如果其中 50% 转化为酸雨, 计算每  $1000\text{m}^3$  空气中的  $\text{SO}_2$  能转化为多少千克  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? 已知空气温度为  $300\text{K}$ , 压力为  $10^5\text{Pa}$ 。

26. 某城市空气中  $\text{SO}_2$  的浓度为  $0.1 \times 10^{-6}$  (V/V), 含水浓度为  $0.2\text{g}/\text{m}^3$ , 其中半数水滴含有能氧化  $\text{SO}_2$  从而转为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的催化剂  $\text{MnSO}_4$ , 该催化剂在水中的浓度为  $500\text{mg}/\text{L}$ 。试计算  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的速率。已知空气温度为  $300\text{K}$ , 压力为  $10^5\text{Pa}$ , 适用于解题的速率方程为  $R_{\text{SO}_2} = 0.0067[\text{SO}_2]$ ,  $R_{\text{SO}_2}$  的单位是  $\mu\text{g}(\text{SO}_2) / (\text{min} \cdot \text{mgMnSO}_4)$ 。

27. 溶解于雨滴中的  $\text{SO}_2$  在大气环境中氧化成  $\text{S}(\quad)$  的反应速率表达式一般可写作:

$$\frac{d[\text{S}(\quad)]}{dt} = k[\text{x}][\text{S}(\quad)]V(\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

式中  $k$  是速率常数 [ $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ],  $[\text{x}]$  和  $[\text{S}(\quad)]$  分别为氧化剂  $\text{x}$  和  $\text{S}(\quad)$  在水相中浓度 ( $\text{mol}/\text{L}$ ),  $V$  是每  $\text{m}^3$  空气中所含雨水的体积 ( $\text{L}$ )。试将此速率表达式转为以每小时去除百分数 ( $\%/h$ ) 为单位的表达式。

28. 到达地球表面的太阳辐射最短波长为  $290\text{nm}$ , 问大气中  $\text{NO}_2$  分子或  $\text{SO}_2$  分子在吸收该波长光量子后, 能否引起分子中  $\text{N}-\text{O}$  键或  $\text{S}-\text{O}$  键断裂? 已知此两键的键能分别为  $3.01 \times 10^5$  和  $5.64 \times 10^5 \text{J}/\text{mol}$ 。

29. 由  $\text{NO}_2$  受光分解产生的原子氧可即刻与空气中  $\text{O}_2$  进一步反应生成  $\text{O}_3$ , 求在  $300\text{K}$  和  $1.013 \times 10^5\text{Pa}$  条件下原子氧的生存期。已知生存期的计算

式为  $r = \frac{1}{k[\text{O}_2]}$ , 其中  $k$  为反应速率常数,  $k = 1.5 \times 10^{-14} \text{cm}^3 / \text{molec} \cdot \text{s}$ 。

## 9 土壤及土壤污染物化学

### 9.1 土壤的形成及其环境意义

在地球表面约 1.5 亿 km<sup>2</sup> 的陆地中，农耕田、草地和林田分别占 9%、21% 和 27%。这些陆地是土壤圈的主要组成部分。

地层内部的岩石经受高温、高压作用，但化学上是相对稳定的。一旦暴露在地表面，压力降低，温度有很大变动，且与丰富的水和空气接触，发生风化作用，从而在新的条件下，达成了新的稳定状态。相似地，生物体排泄物和死后残骸中的各种有机组分也受到了类似作用。这两种过程的组合以及各种无机、有机产物长期的相互作用结果，造就了土壤系统，如图 9 - 1 所示意。

土壤是独立的历史自然体，有着自身的生成发展过程。但在其发展过程中，又受到人类劳动深刻的影响，所以土壤是生物、气候、母岩、地形、时间和人类生产活动等成土因素综合作用的产物。由于成土因素综合作用的不同，产生出多种类型的土壤。各种土壤形成过程的实质是地球表面物质的地质大循环与生物小循环的对立统一。

土壤的基本环境机能有以下几个方面：

(1) 培育植物一方面土壤是能使植物挺立生长的支持体，另一方面，土壤具有一定的肥力，能为植物生长提供水、空气和养分。因此土壤是植物生长基体，也是庄稼和粮食的生产基地，从而成为动物、人类以及绝大多数微生物赖以栖息、生活、繁衍的场所。

(2) 推动物质循环土壤是地球表层中元素循环的一个重要圈层，由岩石风化产生的所有物质都有可能进入大气和水系，又可能通过地球化学循环归入土壤。碳、氮元素在大气、海洋、土壤间以相当快的速度循环（硫的循环速度略慢些）。一般地说，这些元素及其化合物在土壤中的滞留时间相对较长，因为它们在土壤中受到诸如吸附、沉降、酸碱缓冲和植物摄取等多种作用。

(3) 保存水资源土壤是大气和地下水的缓冲地区。土壤粒隙中储存的大量降水不会过快蒸发，它们或通过径流徐徐流向河流、湖泊，或渗入地下水体保存。水流中的杂质经土壤过滤、吸附及微生物降解等作用，可得到较纯净的水。

(4) 防止灾害由于土壤蓄水量大，可防止洪水发生。土壤植物又可防止风雨侵蚀、水土流失或土壤沙漠化趋向，并兼有防风、消音等作用。

(5) 自净能力土壤对外来污染物有一定的自净能力，因为土壤具有极大比表面和催化活性，兼以土壤中所含水、空气、微生物等都能使污染物降解脱活，从而将这些污染物的降解产物纳入天然循环轨道。

处于自然环境之中又受种种环境因素作用的土壤还有其退化的过程，其中主要的过程如下：由于风和水的侵蚀作用，引起土壤流失；由于接纳酸雨或过多使用氮磷肥料，引起土壤酸化；由于灌溉水中含过多盐分或深度风化作用，引起土壤盐碱化；由于干旱，引起土壤板结、龟裂、结构单元破坏甚至沙漠化；由于水涝，引起营养物浸出和流失；由于污染，引起土壤中有毒物质累积，继而通过食物链辗转进入生物或人体。土壤污染问题是环境化学



的一个重要组成内容，也正是本章要详加阐述的内容。

## 9.2 土壤的结构和组成

### 9.2.1 土体构型

土壤本体是由一系列不同性质和质地的层次构成的。故各类土壤都有一定的剖面构型。土体构型也是土壤分类的重要依据。土体内物质的迁移和转化过程，固然发生于土壤各组成成分之间，但宏观地看来，也发生于各土层之间。

图 9 - 2 所示为土体构型基本模式。土壤表层是有机质层。根据有机质的“熟化程度”，又可从中分出凋落物层(O)、泥炭层(H)和腐植质层(A)。表层之下是淋溶层(E)，是指由于淋溶作用使物质下移所经过的土层，这一层也可称过渡层。淀积层(B)是指物质累积的层次。B层的性质依土壤不同而有很大差别，由此又可区分为腐植质淀积层( $B_h$ )、铁铝淀积层( $B_s$ )、粘粒淀积层( $B_t$ )等。再以下的母质层(C)和母岩层(R)均不属于土壤发生层，一般仅作为土壤剖面的重要成分列出。

有机质层(包括O、H、A层)的特点是含有机物量最多，具有最大生物活性，金属离子或粘土粒子容易随土壤中水分往下渗透。淀积层(B)的特点是含有机物和空气量少，含无机物和水分量多。

### 9.2.2 土壤的化学组成

土壤是由固、液、气三相物质组成的疏松多孔体。固相物质包括矿物质、有机质和土壤生物。在固相物质之间，为形状和大小不同的孔隙，孔隙中存在水分和空气。

自然界里的土壤不论其为农地、草土甚至荒地，其基本物质组成如下：

土壤的组成	}	固体部分	{	无机体 - 矿物质
				有机体 - 有机质、土壤生物
		孔隙部分	}	液体 - 水分(溶液)
				气体 - 空气

土壤三相物质的比率因土壤种类而异，并且经常变化着。图 9-3 所示为粉砂壤土的土壤组分的大致比例。

土壤中所含多量化学元素的丰度顺序如下： $O > Si > Al > Fe = C = Ca > K > Na > Mg > Ti > N > S$  这个次序与地壳组成大体一致(参见表 1-4)，所不同的是由于土壤中集结了大量生物体，因此 C、N、S 的含量相对较高。

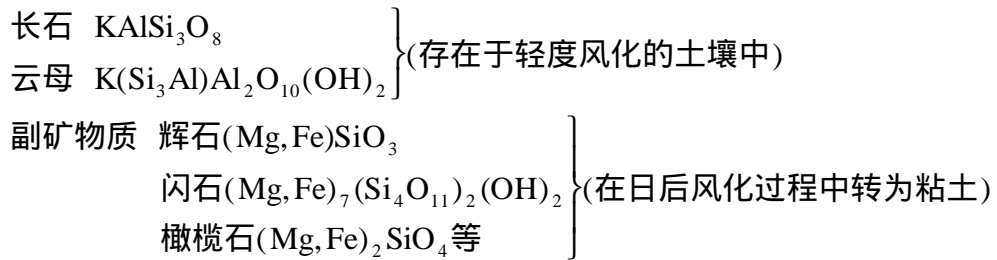
从环境污染角度来看，土壤还是藏垢纳污之处，内中含有各种生物的残体、排泄物、腐烂物；还含有来自大气、水体及固体废物中的各种污染物以及农药、肥料残留物等。

#### 9.2.2.1 无机矿物质

土壤中无机矿物质，按其成因可分为原生矿物和次生矿物。凡在地壳中最先存在的、经风化作用后仍无变化地遗留在土壤中的一类矿物，称为原生矿物；而在土壤形成过程中，由原生矿物转化形成的新矿物，统称次生矿物。

原生矿物的主要种类有：

石英  $SiO_2$  (是砂和细砂的主要成分)

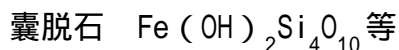
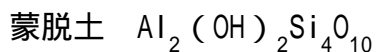
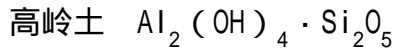


数量最多的石英和长石构成土壤的砂粒骨架，而云母、副矿物质则为植物提供许多无机营养物质。

次生矿物包括各种简单盐类（碳酸盐、重碳酸盐、硫酸盐、卤化物），游离硅酸、水合氧化物（ $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，如三水铝石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、水铝石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、针铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、褐铁矿  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  等），次生铝硅酸盐（如伊利石、蒙脱土、高岭土等）。

次生矿物中简单盐类属水溶性盐，易被淋失，一般土壤中含量较少。而水合氧化物和次生铝硅酸盐，是土壤矿物质中最细小的部分，一般将它们（或单将后者）称之为次生粘土矿物。土壤很多重要的物理、化学过程和性质，都和土壤所含的粘土矿物，特别是次生铝硅酸盐的种类和数量有关。

粘土矿物有多种类型，每一种又有几种变体，其中主要的有：



以高岭土和蒙脱土为例的这类矿物的化学结构见图 9 - 4。在这类矿物中含有两种基本结构单元，即四面体形的硅石单元和八面体形的水合氧化铝单元。高岭土类由一层硅石片和一层水铝片组成一单位晶层，称为 1 1 型晶格。这类粘土矿物的晶层间距离小，内部空隙不大。蒙脱土类是由两层硅氧片夹一层水铝片结合而成一单位晶层，称为 2 1 型晶格。这类粘土矿物的晶层间结合不紧，内部空隙较大，可能有外来离子或水分子渗入其间。

一般土壤中铝硅酸盐矿物的粒径小于  $5\mu\text{m}$ ，由 1000 多个层组所构成。

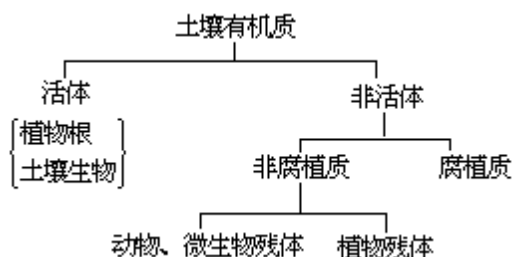
当粘土矿物形成时，晶格内的组成离子常被另一种大小相近而且电性符号相同的离子所替代，即发生同晶置换。例如硅石单元中的  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  置换，水铝石单元中的  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  置换。

发生同晶置换后，如果互换离子是同价的，晶体内部仍保持电中性；否则，在晶体内部会发生电荷不平衡现象，从而使晶体带电。常见的同晶置换是低价金属离子代替高价离子，所以产生的电荷以负为主，这样的土壤粘粒也就带有负电，因而具有吸附阳离子的性能。如果两对同晶置换分别产生一正一负的电荷，而产生的位置恰巧在同一晶格的贴邻位置，则它们所产生的正负电荷可以互相抵消，整个晶格的电荷维持中性；如果两对同晶置换分别产生一正一负的电荷而又位置相隔较远，则在同一个晶体上就会兼具两种电性。上述由同晶置换产生的电荷被称为永久性电荷。

#### 9.2.2.2 有机质

根据土壤中有有机质的来源和存在状态，广义的土壤有机质可分为两大类：一类是活的有机体，包括植物根系和土壤生物；另一类是各种有机化合

物，这就是狭义的土壤有机质，它又分为两类，一类是组成生物残体的各种有机化合物，称为非腐植物质，约占土壤有机质总量的 30%~40%，另一类是称为腐植质的特殊有机化合物，包括腐植酸、富里酸和胡敏质等，它们普遍存在于土壤、腐熟的有机肥料、各种地面水体的底泥和煤炭之中。土壤腐植质占土壤有机质总量的 60%~70%。综合上述，土壤有机质的构成如下：



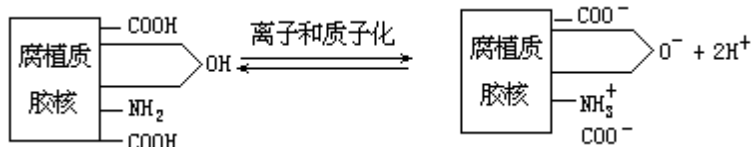
土壤中各种有机物质按其碳、氢、氧原子数之比进行分类如图 9 - 5 所示。其中腐植质的元素组成和官能团组成如表 9 - 1 所示。

由表列数据可知，在腐植酸和富里酸的元素组成中，除碳元素占据极大比例外，内中还含有氧、氢、氮、硫等元素。这些元素的组成比也是不固定的。二者比较起来，富里酸的羧基、醇羟基和总酸度量都要大得多。变动的环境因素对腐植物质的结构有很大影响，由此就不难理解，不同地区和土层中所含腐植质的化学组成何以会有较大差异。

表 9 - 1 土壤中腐植质的组成

组成		腐植酸	富里酸	组成		腐植酸	富里酸
元素组成 (%)	C	56.2 ± 2.6	45.7 ± 5.0	官能团组成 (mmol/g)	CO <sub>2</sub> H	3.6 ± 2.1	8.2 ± 3.0
	H	4.7 ± 1.5	5.4 ± 1.6		(酚)OH	3.9 ± 1.8	3.0 ± 2.7
	N	3.2 ± 2.4	2.1 ± 1.2		(醇)OH	2.6 ± 2.4	6.1 ± 3.4
	S	0.8 ± 0.7	1.9 ± 1.8		(醌和酮)C=O	2.9 ± 2.8	2.7 ± 1.5
	O	35.5 ± 2.8	44.8 ± 5.1		OCH <sub>3</sub>	0.6 ± 0.3	0.8 ± 0.5

土壤中腐植质胶体是凝胶质的，呈球形并且具有三维空间的网状结构，胶粒直径约  $2 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-8} \text{m}$  之间，比表面积高达  $800 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 。腐植质属两性胶体，但通常以带负电为主。电荷来源主要是分子表面的羧基和酚基的离解以及胺基的质子化。例如：



由于上述离解或质子化程度是随介质 pH 值而变化的，故腐植质所带电荷属于受 pH 值制约的可变电荷。

土壤中腐植质组分有很重要环境意义。这些大分子化合物能通过毛细管作用和渗透作用保持土壤水分，且对土壤有断热保温作用。此外，它能螯合金属或吸附其他有机分子，如果这些物质是植物的营养物，则是有利的；如果是污染物，那便是有害的。

### 9.2.2.3 土壤水分和土壤溶液

地球表面全部土壤中含水量约  $2.4 \times 10^{13} \text{m}^3$ ，不及水圈含水总量的 0.01%，这些水充当了土壤中所发生各种化学反应的介质，对于岩石风化、土壤形成、植物生长有着决定性意义。

由土壤水分和其中所含溶质组成了土壤溶液。土壤溶液的形成是土壤三相成分间进行物质和能量交换的结果。因此其组成非常复杂，常见的溶质有：

无机胶体：铁和铝的氧化物等；

无机盐类：碳酸盐、重碳酸盐、硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸盐等；

有机化合物类：腐植酸、有机酸、可溶性糖类、蛋白质及其衍生物等；

络合物类：如铁和铝的有机络合物等；

溶解性气体类：如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等，它们的溶解度是：

土壤溶液浓度和成分随土壤种类、使用情况和环境条件的不同而有很大变异。除盐碱土和刚施过化肥的土壤外，土壤溶液浓度一般约在 0.1% ~ 0.4% 之间。

### 9.2.2.4 土壤空气

土壤空气也是土壤的重要组成部分之一。它对土壤微生物活动，营养物质的转化以及植物的生长发育都有重大的作用。因此，土壤空气的状况是决定土壤肥力的重要因素之一。

土壤是多孔体系，土壤空气存在于未被水分占据的土壤空隙中。这些气体主要来源于大气，其次是产生于土壤内发生的化学和生物化学过程。

土壤空气的数量，通常以单位土体容积中空气所占容积百分数来表示，称为土壤含气量。凡影响土壤孔性和含水量的因素，也都影响土壤的空气含量。

总体来看，土壤空气组成和大气的组成大同小异。土壤空气有异于大气之处是；土壤空气是不连续的。存在于土粒空隙之间；有更高的湿度；

由于有机物腐烂，使土壤空气中  $\text{O}_2$  含量较少，而  $\text{CO}_2$  浓度显著增加（比大气中  $\text{CO}_2$  浓度大 8 ~ 300 倍），但二者之和约为总量的 21%（体积），与大气情况相近；土壤空气中还含有少量还原性气体，如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2$  等，在某些情况下还可能产生  $\text{PH}_3$ 、 $\text{CS}_2$  等气体，这些都是厌氧性微生物活动的产物，对植物生长有害。

### 9.2.3 土壤中的生物

土壤中生活着一个生物群体，它们不但积极参与岩石的风化作用，并且是成土作用的主要因素。此外，土壤生物还能促进土壤中物质和能量转化，具有净化土壤有机污染物和保持土壤肥力的作用。生物群体与其生活的土壤环境间构成了生态系统，在系统中各种生物间有着复杂的食物链和食物网的关系，但生物群体的组成都处在相对稳定的平衡状态。

按营养关系可将土壤中生物分为生产者、消费者和分解者，其中微生物和动物可按表 9-2 所示方式进行分类。

表 9-2 土壤生物的种类和数量

生物种类		表土层(15cm)中数量(个数/m <sup>2</sup> )	生物种类		表土层(15cm)中数量(个数/m <sup>2</sup> )
微生物	细菌	10 <sup>13</sup> ~ 10 <sup>14</sup>	动物	原生动物	10 <sup>9</sup> ~ 10 <sup>10</sup>
	放线菌	10 <sup>12</sup> ~ 10 <sup>13</sup>		线虫类	10 <sup>6</sup> ~ 10 <sup>7</sup>
	真菌	10 <sup>10</sup> ~ 10 <sup>11</sup>		蚯蚓	30 ~ 300
	藻类	10 <sup>9</sup> ~ 10 <sup>10</sup>		其他动物	10 <sup>3</sup> ~ 10 <sup>5</sup>

土壤中细菌可分为好氧、厌氧、自养、异养、光合等大类，最常见的有糖类分解细菌、氨化细菌、硝化和反硝化细菌、硫细菌和硫酸盐还原菌、铁细菌、固氮细菌、动植物病原菌等。细菌个体大小一般为 1~5 μm，且有多种形状，有的细菌体上还附有纤毛或鞭毛。很多细菌能分泌多糖类胶质，可将小的粘土或氧化铁粒子粘结一起，对土粒的聚集有很大意义。还有许多细菌对氮、硫等元素的循环起着很大作用。

表 9-2 中列出的蚯蚓是腐生性动物，以植物残体和动物粪便为主食，故积极参与土壤中有机的转化过程。蚯蚓的活动不仅能改变土壤的化学组成，而且改良了土壤的物理性质——结构性，孔隙性和透气性等。

除上述者外，土壤中还生活着各类节肢动物（小虱、蜈蚣、蚁类、螨类等）、腹足动物（蛞蝓、蜗牛等）、脊椎动物（两栖类、爬行类和哺乳动物）和掘土动物（食草的啮齿类、兔类等）。

#### 9.2.4 土壤胶体的生物化学结构

土壤整体是由许多颗粒粘合而成的松散结构物。这些由矿物质为主体而形成的颗粒，其形状和大小多种多样，且可以呈单粒，也可能结合成复粒存在。根据单个土粒的当量直径（假定土粒为圆球形时的直径）大小，可将土粒分为若干组，称为粒级（或粒组）。粒级划分的标准如表 9-3 所示。

表 9-3 我国土粒分级标准

颗粒名称		粒径(mm)	颗粒名称		粒径(mm)
石块		> 10	粉粒	粗粉粒	0.05 ~ 0.01
石砾	粗砾	10 ~ 3		细粉粒	0.01 ~ 0.005
	细砾	3 ~ 1	粘粒	粗粘粒	0.005 ~ 0.001
砂粒	粗砂粒	1 ~ 0.25		细粘粒	< 0.001
	细砂粒	0.25 ~ 0.05			

土壤胶粒一般指粒径在 1~100nm 范围的固体颗粒。这些胶体微粒分散在土壤溶液中，成为胶体系统，组成土壤胶体颗粒的主要成分有：层状铝硅酸盐、组分不定的凝胶类硅酸盐和氧化物以及与铁、铝结合或不结合的腐植物质。层状铝硅酸盐是土壤粘粒的主要物质，而凝胶硅酸盐、氧化物和腐植质通过物理的或化学的方式与层状铝硅酸盐相联结，并将它团聚起来。这就是土壤胶体的“有机无机复合体”的概念。再进一步说，土壤中很多生物体也参与了土壤胶体的团聚作用。如真菌类微生物的菌丝、轮虫类所分泌的粘液都有维系无机矿物粒子的作用。由此提出的土壤胶体的生物化学结构如图 9-6 所示。只有将无机胶体、有机胶体和生物体三者联系起来，才能透彻理

解土壤胶体的本质。

## 9.3 土壤污染

### 9.3.1 土壤污染源和污染物

土壤污染的发生特征主要是与土壤的特殊地位和功能相联系的。其主要污染源有如下四个方面：为了提高农产品的数量和质量，大量施用化肥和农药，它们的残留物在土壤中累积起来；土壤历来就作为废物（废渣、污水和垃圾等）的处理场所，而使大量有机和无机污染物质随之进入土壤；土壤是环境要素之一，因大气或水体中的污染物质的迁移、转化，从而进入土壤，使土壤随之亦遭受污染；在自然界中某些元素的富集中心或矿床周围，往往形成自然扩散晕，使附近土壤中这些元素的含量超出一般土壤的含量范围。

土壤中的污染物质与大气和水体中的污染物质很多是相同的，其污染物主要种类有：有机物质，其中数量较大而又比较重要的是化学农药。化学农药的种类繁多，主要分为有机氯和有机磷两大类；氮素和磷素化学肥料；

重金属，如砷、镉、汞、铬、铜、锌、铅等；放射性元素如铯、锶等。

有害微生物类如肠细菌、炭疽杆菌、破伤风杆菌、肠寄生虫（蠕虫）、霍乱弧菌、结核杆菌等。此外，土壤中有机物分解产生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2$  等气体（其中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  是主要的），在某些条件下，这些气态物质也可能成为土壤的污染物。

对土壤的化学污染物作归纳，主要有有机物、无机盐类、重金属类和农药。其中一般有机物容易在土壤中发生生物降解，无机盐类易被植物吸收或淋溶流失，两者在土壤中滞留时间较短。因此重金属类和农药类化合物成为土壤的主要化学性污染物。重金属中的汞、镉、砷、铅、铬等进入土壤后可以被作物吸收积累，间接危害人畜健康，同时也可使土壤中野生动物受害或转入水体危及鱼类。至于不合理地施用化学农药，在目前已引起人们的高度重视。如归属于多氯联苯（PCB）、多环芳烃（PAN）类的有机氯农药，由于化学性质稳定，不易为土壤微生物所降解，所以在土壤中残留时间很长，被作物吸收后，再经过各种生物之间转移、浓缩和积累，可使农药的残毒直接危害人体的健康。

### 9.3.2 土壤的自净作用和污染防治方法

自然界各种物质组成之间都存在着物质和能量的交换与循环，经常处于一种相对的平衡状态。如果污染物质进入土壤中，就会使其物质组成发生变化，并破坏物质原有的平衡，造成土壤污染。但另一方面，当各种物质进入土壤之后，土壤随即显示出自净能力，也就是通过在土壤环境中发生物理、物理化学、化学和生物化学等一系列反应过程，促使污染物质逐渐分解或消失。具体地说，土壤的自净能力主要来自于土壤颗粒物层对污染物有过滤、吸附等作用，土壤微生物有强大生物降解的能力，土壤本身对酸碱度改变具有相当缓冲能力以及大量的土壤胶体表面能降低反应的活化能，成为很多污染物转化反应的良好催化剂。此外，土壤空气中的氧可作为氧化剂，土壤水分可作为溶剂，这些也都是土壤的自净因素。

在通常的情况下，土壤的净化能力决定于土壤的物质组成和土壤环境其他特性，也和污染物的种类和性质有关。不同土壤的净化能力不同，同一土壤对不同污染物质的净化能力也是不同的，同时土壤的净化速度是比较缓慢



的。

在对土壤污染问题有了较深刻的认识之后，人们对土壤本身污染的治理也作出了很多努力，除制订相应政策法规以降低土壤遭受污染的可能和程度外，还提出了以下一些常用的方法：

（1）沉降法 将取自于天然水体（如河水）的灌溉用水，先引入一沉降池，以除去水中吸附了有害物质的颗粒物。

（2）稀释法 将污染灌溉水以清净的水稀释到无害程度的方法。对酸性强的灌溉用河水同时使用稀释法和加药剂的方法可收到更好的效果。

（3）铺垫客土的方法 是对受污染的本土在其上层铺垫一层非污染客土的方法。

（4）排土法 将污染土层移去，用作敷设道路路基、建筑物地基等的方法。

（5）混层法和倒转层法，将表层污染土与下层清洁土经翻耕后两相混合的方法。使用这种方法实际上是对污染土起了掺稀的作用。在表土污染程度较高的情况下，甚至可采用倒转层法，即将上下土层易位的方法。

（6）土壤改良法，主要是用化学类方法。例如向土壤投加石灰、磷酸盐、硅酸盐等化学物质，能达到改性土壤的目的。

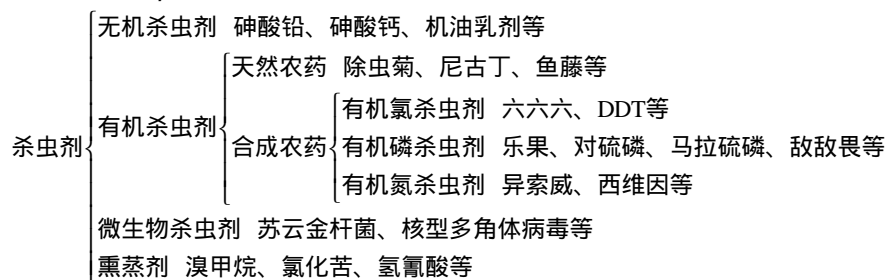
## 9.4 土壤中的农药污染物

人们在 30 年代先后发现 2,4-D (2,4-二氯苯氧乙酸) 具有清除杂草的能力、DDT (双对氯苯基三氯乙烷) 具有杀虫的功效, 从此开始了农药使用的时代。有关专家指出, 世界粮食产量之半被各类病虫害糟蹋在农田或粮库里。人们生产各种农药就是为了将其用于控制土壤有害生物种群, 以保护庄稼作物。目前, 世界范围年产农药约 200 多万吨, 种类数达 500 之多 (大量生产又广泛应用的约有 50 种)。自 40 年代广泛应用以来, 累计已有数千万吨农药散入环境, 大部分进入土壤。

广义地说, 农药包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂以及其他如杀螨剂、杀鼠剂、引诱剂、忌避剂、植物生长调节剂和配制农药的助剂等。施用农药确实能对农作物的增产增收起重要作用。但也应看到世界范围内连年大量使用农药, 会引起许多不良后果, 如药效随害虫抗药性不断增强而相对降低; 施用农药对抑制害虫的天敌也有毒杀作用, 从而破坏了农业生态平衡。更为重要的是由施用农药而引起环境污染, 并通过食物链使农作物或食品中的残毒引入人体, 危及人体健康。

### 9.4.1 农药的分类

我国目前生产的农药品种有百种以上, 新的品种每年都在增加, 根据农药的成分及用途, 可分成以下几类:



杀螨剂 二硝甲酚、三硫磷、三氯杀螨砒等

杀菌剂 稻瘟净、多菌灵等

杀线虫剂 二溴乙烷、二溴氯丙烷等

除草剂 2,4-D、除草醚、敌稗、西玛津等

在我国农药生产中杀虫剂的种类和数量占绝大多数, 也是使用范围最广的一类。

### 9.4.2 农药在土壤中的环境行为

控制农药环境行为的主要因素有三, 即吸附、迁移和降解。通过吸附过程, 将使农药滞留在土壤中, 减轻了因挥发引起大气污染和因淋溶引起地下水污染的程度; 通过挥发、淋溶、径流及作物吸收等迁移过程, 会促使农药转移到其他环境要素中去; 通过降解过程, 农药在土壤中逐渐转为小分子或简单分子化合物, 乃至彻底无机化, 转成为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等。农药的残留性又是上述这些过程的集中体现。从保持药效, 药尽其用的角度看, 农药应有相当的残留能力, 但从无害化角度看问题, 其在土壤中的滞留时间又不能太长。一些残留能力特别强的农药如汞、砷制剂已被淘汰使用, 原因即在于此。

#### 9.4.2.1 吸附

土壤对农药的吸附是影响农药在土壤中动态行为的最重要因素之一。农药被吸附的能力主要与其分子本身性质相关, 其他有关因素还有土壤的性

质、类型以及介质条件。

农药的分子结构、电荷特性和水溶能力是影响吸附的主要因素。一般，几何尺寸大、伸展平直又有柔性的分子可与土壤胶粒表面以较大面积接触，吸附力也大；凡具有—NHR、—OCOR、—NH<sub>2</sub>、—NHCOR、—OH、—CONH<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>—官能团的分子都有较强的被吸附能力，且该能力按以上次序递增。其次，能离解为离子的农药被吸附力强；相对说来，极性分子电性较弱，被吸附能力也相应见弱；非离子型或中性分子可在电场作用下暂时极化，就此被吸附在带电荷的土壤胶粒上，但这种吸附力较弱。此外，正辛醇/水分配系数是分子疏水性指标，此值越大的农药其被吸附能力越强。

就土壤性质而言，影响吸附的主要因素是粘土矿物和有机质的含量、组成特征以及铝、硅氧化物和它们水合物的含量。这些物质或者经由电荷特性，或者借助含 O、N、S 的官能团，或者凭借其巨大比表面积对农药分子进行吸附。土壤有机质和各种粘土矿物对非离子型农药吸附能力的顺序是：有机质 > 蛭石 > 蒙脱土 > 伊里石 > 绿泥石 > 高岭土。

言及介质条件，土壤溶液的 pH 值是影响吸附的最重要因素。土壤胶粒表面通常带有电荷，且按电荷发生缘由可分为两类。一类是永久性电荷，发生在铝硅酸盐表面，由同晶离子置换引起（见 9.2.2.1）。另一类是 pH 制约性电荷，发生在腐植质或细菌体表面，即当介质 pH 值小于其等电点时，它们的表面带正电，否则带负电（见 9.2.2.2 和 3.4.4.1）。又如粘土胶粒、铁和铝水合氧化物表面都带有 OH<sup>-</sup> 基团，根据介质 pH 值的大小也会如腐植质那样带上正电或负电，同属 pH 制约性电荷。由于上述土壤组分的等电点大多较低，在土壤溶液相对较高的 pH 值条件下，它们的胶粒表面大多带负电。因此在土壤溶液中易离解为阳离子的农药，具有较强的被吸附能力。

土壤对农药的吸附平衡大抵符合弗里德里胥方程（见 2.8.3）：

$$\frac{x}{m} = K_a \cdot c_w$$

表 9-4 列举了一些常见农药的 K<sub>a</sub> 值。经比较可知，2,4-D 在土壤中只有很弱的被吸附能力，DDT 等则是强吸附的（表列数值并不非常确定，实际 K<sub>a</sub> 值还随土壤性质而异）。土壤含有机碳量（OC）是一个与吸附能力密切相关的土壤特性参数，考虑及此，以上方程可写作

$$\frac{x}{m} = K_{OC} \cdot c_w \quad (9-1)$$

式中 x——处于吸附平衡时农药在每千克土壤中的被吸附量（mg）

m——每千克土壤中所含有机碳量（kg）

C<sub>w</sub>——土壤溶液中农药的平衡浓度（mg/L）

K<sub>OC</sub>——吸附平衡常数（L/kg），其值大小与 OC 值有关

表 9-4 常见农药的吸附平衡常数 K<sub>a</sub> 值

农药	K <sub>a</sub>	农药	K <sub>a</sub>
DDT	(1~10) × 10 <sup>4</sup>	阿特拉津	26
林丹	7~50	西玛津	1~7
2,4-D	2	百草枯	200~5000

至于土壤吸附农药的机理，简略地说有如下四种：

(1) 异性电荷相吸指带负电土壤组分与呈正离子状态的农药通过静电引力相吸引。

(2) 非专一的物理性键合这是范德华引力起作用，这种作用力发生在被吸附的非离子型分子之间，而不是发生在分子和土壤组分之间。所以在这种情况下，范德华引力以与其他键力加合的形式发生作用。

(3) 氢键力例如含—NH 基的农药分子可通过生成氢键与粘土表面的氧原子及土壤有机物分子内的羰基氧原子结成一体。

(4) 配位键指农药分子与土壤组分分子通过未共享电子对所发生的结合。

#### 9.4.2.2 迁移

一些农药的蒸气压（与挥发能力有关）、溶解度（与滞留在土壤溶液中的能力有关）及分配系数（与在气液两相间的扩散能力有关）数据列举在表 9-5 之中。由此可见，不同农药的性质相差悬殊。表中分配系数  $D$  被定义为平衡时农药在土壤溶液和土壤空气间的浓度比。一般物质在气相中的扩散能力约是在液相中的  $10^4$  倍，所以当  $D > 10^4$  时以液相扩散为主，当  $D < 10^4$  时以气相扩散为主。西玛津和二溴乙烯分别是这两种情况的实例。

表 9-5 与迁移能力有关的农药物性参数

农药	蒸气压(Pa)		溶解度( $\mu\text{g/mL}$ )		分配系数 $D$
二溴乙烯	1466	(25 )	$4.3 \times 10^3$	(30 )	40
氟乐灵	0.013	(25 )	0.58	(25 )	$3.2 \times 10^2$
乙拌磷	0.024	(20 )	15	(20 )	$5.5 \times 10^3$
乐果	$1.13 \times 10^{-3}$	(20 )	$3 \times 10^4$	(20 )	$2.5 \times 10^8$
西玛津	$8.13 \times 10^{-7}$	(20 )	5	(20 )	$7.4 \times 10^7$

#### 9.4.2.3 降解

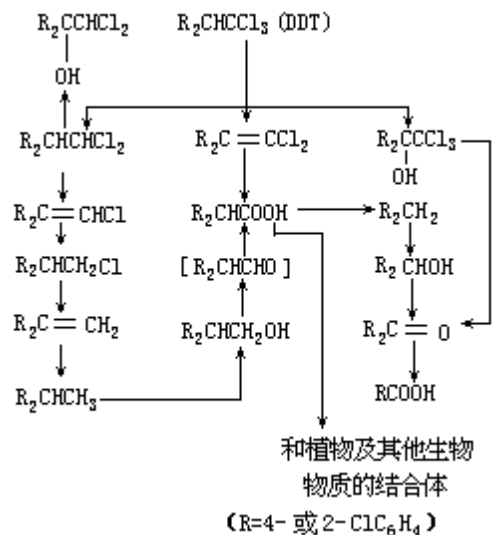
土壤中微生物的生命活动是农药降解的最主要因素。此外，包括蚯蚓在内的非脊椎动物对农药的代谢作用也是很重要的。还有些农药能在摄入植物体内后被代谢降解。农药生物降解的最终产物是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，如分子中含 S、N、P，还能生成硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐。

试验表明，经灭菌处理过的土壤中也也会发生农药降解。这表明除生物降解外，还存在着诸如水解、氧化还原等化学降解作用。此外，在光照条件下，分布在土壤表面的很多农药都有可测得其降解速率的光分解作用。总之，土壤介质对于农药的纳污容量和自净能力都是很大的。

以下以 DDT 为例叙述农药降解的具体情况。DDT 农药具有一定挥发、降解和分解的能力，但在一般的环境条件下，过程进行得很慢，很不显著。例如一般环境条件下，残留在土壤中的 DDT 95% 分解需时约 10 年；经试验，在 90~95 水相介质中，紫外光照条件下，使 DDT 彻底降解（即最终生成  $\text{CO}_2$ ）其总量的 75% 需 120 小时。

土壤中某些微生物能较快分解 DDT。在缺氧条件下（例如土壤灌溉后），而且温度较高时，这种分解进行得特别快。土壤中的二价铁盐和氯化铬还能加速 DDT 的还原分解。例如，当土壤中 DDT 含量为 200mg/kg，有二价铁离子存在和温度为 35 时，在 28 天之内 DDT 几乎全部分解。

DDT 的生物代谢是按还原、氧化和脱氯化氢的机理进行的。如下所示的是经多方简化的过程：



#### 9.4.2.4 残留性和危害性

农药污染土壤的程度可用残留性表示。各类农药在土壤中的半减期如表 9-6 所示。由此可见，汞、砷制剂等农药几乎将永远残留环境之中，DDT 等有机氯农药的残留期也是十分长久的。这些农药虽然早已被禁止使用，但在环境中的残留量还是十分可观。表中所列半减期有很大的宽度范围，这表示，决定农药在土中的残留能力除与其本身性质有关外，还取决于多种环境因素，如药剂用量、植被情况、土壤类型、酸度、土壤中水和有机质等的含量及微生物种类和数量等。

表 9-6 各类农药在土壤中的半减期

农药种类	半减期 (年)	农药种类	半减期 (年)
含铅、铜、汞或砷等农药	10 ~ 30	有机磷农药	0.02 ~ 0.2
有机氯农药	2 ~ 4	氨基甲酸酯类农药	0.02 ~ 0.1

土壤中农药可通过如下途径进入各类生物体内

土壤 陆生植物 食草动物

土壤 土壤中无脊椎动物 脊椎动物 食肉动物

土壤 水中浮游生物 鱼和水生生物 食鱼动物比较起来，随雨水径流、灌溉水排入水体的农药能对生物产生最直接的危害。

多数农药有很强脂溶性和很弱水溶性，可通过食物链在生物体中高度浓集。如 DDT 农药可使居于食物链末端的生物体内的蓄积浓度比最初环境所含农药浓度高出数百万倍，对机体构成危害。曾在图 1-4 中显示了 DDT 在某水生食物链中的浓集情况，人处在食物链末端，危险性也最大。在 DDT 农药所到之处，食物链上的鱼虾、禽、鸟也是非常危险的，常发生大批死亡的案例，因为这些小动物群体数量大，个体的致死剂量限值又很低的缘故。

DDT 由苯环和三氯乙烷基团构成，苯环是其致毒部分；后者则是脂溶性部分，对昆虫表皮中的几丁层有高度亲和力，能使 DDT 透过昆虫体壁而进入虫体，从而起到杀灭作用。

DDT 不易为哺乳动物的富蛋白质的皮肤所吸收，对哺乳动物也无急性的毒杀作用，但能在动物体内积存。DDT 进入人体后易贮积于副肾、睾丸、甲状腺等富有脂肪的器官，进而转入肝脏、肾脏，破坏它们的正常机能。人体内 DDT 的累积量达到 20mg/kg 时，神经系统发生障碍；达到 500mg/kg 时，能致人致命。

喷洒在蔬菜或水果表皮上的 DDT，很容易渗入其蜡质层中，使食品中残留量有所提高。此外，DDT 的毒杀范围确实十分广泛，因此对害虫的天敌如瓢虫、寄生蜂也能大量杀灭。扰乱了自然界中生物间的相互制约作用，破坏了生态平衡，导致了种种不良的后果。

## 9.5 土壤中的重金属类污染物

土壤无机污染物中以重金属比较突出。主要是由于重金属不能为土壤微生物所分解，而易于在土壤中积累，甚至在土壤中可能转化为毒性更大的甲基化合物。有的通过食物链以有害浓度在人体内蓄积，严重危害人体健康。

### 9.5.1 土壤中重金属的源和汇

1988年的一份资料指出，世界范围每年进入土壤的重金属量(万吨)为：Hg0.83、Cd2.2、Cr89.6、Pb79.6、Ni32.5、Cu95.4、Zn137.2，还有准金属As8.2、Se4.1。

重金属的土壤污染源多数出自于人们的生产和生活活动。如冶金、农药生产等工业废物、汽车排气及城市污水都可使土壤中污染物浓度提高到有毒水平，对生活在该土壤地区的草食动物首先产生危害。

如表 9-7 所示，各重金属元素在土壤中的浓度具有显著差别，在不超出表列浓度范围情况下，这些重金属元素大概还不致于造成环境危害。

表 9-7 重金属元素在土壤和植物中的浓度范围

元素	土壤总体		土壤溶液	植物
	典型值(mg/kg)	范围(mg/kg)	(mg/L)	范围(mg/kg)
镉	0.06	0.01 ~ 7	0.001	0.2 ~ 0.8
钴	8	1 ~ 40	0.01	0.05 ~ 0.5
铜	20	2 ~ 100	0.03 ~ 0.3	4 ~ 15
铅	10	2 ~ 200	0.001	0.1 ~ 10
锰	850	100 ~ 4000	0.1 ~ 10	15 ~ 100
锌	50	10 ~ 300	<0.005	8 ~ 15
镍	40	10 ~ 1000	0.05	~ 1
铬	20	5 ~ 1000	0.001	—
汞	0.05	0.02 ~ 0.2	0.001	—
砷	5	1 ~ 50	0.1	—

进入土壤的重金属在日后的走向有多个方面：吸附在土壤中，且可分为溶解和不溶两种状态；被植物或其他生物吸收；进入排水，随之离开土体；因挥发进入大气。对重金属污染物在土壤中所发生的迁移及其在土壤固液两相间分配的主要控制过程是吸附，其主要控制因素是重金属本身的性质和土壤环境的性质。

### 9.5.2 土壤对金属的吸附作用

土壤中无机或有机组分都可能选择性地或非选择性地吸附阳离子。非选择性阳离子吸附的主要机理是静电力的作用。例如，土壤中层状铝硅酸盐组分就能非选择性地吸附碱金属和碱土金属的阳离子。这些离子被吸附的能力与很多因素有关。如果将被吸附阳离子的电荷看成点电荷，则价数越大者，受吸附力越大。如果各阳离子价态相同，则受吸附力与离子的结晶半径和水合半径有关。按库仑定律，离子结晶半径越大，相应水合半径越小，则受吸附力越大。土壤溶液中一些阳离子受吸附力按如下次序递减： $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{H}^{+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^{+}$ 、 $\text{Rb}^{+}$ 、 $\text{NH}_4^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Li}^{+}$ 。半径小、水化能力弱、运动速度大的  $\text{H}^{+}$  在土壤中受到很大吸附力。

有些阳离子能在土壤中发生结合力强得多的选择性(同晶或类晶)吸附, 这种情况下, 对象阳离子能穿透土壤构成物质原子的配位壳层, 并进一步通过与 O 基团、OH 基团间形成的共价键, 与土壤构成物质的原子相键合。例如铝、铁、锰的水合氧化物和氢氧化物能选择性地吸附碱土金属离子(钡、钙、锶、镁)和重金属离子(铅、铜、锌、铬、镍、钒、镉、钴)。

如上所述, 土壤胶粒的键合位置原先就被各种吸附着的阳离子所占据, 当作为污染物的重金属离子进入土壤后, 就只能通过取代性的离子交换作用而被土壤胶粒所吸附。可将原先被吸附于胶粒的阳离子分为两类。一类是被牢固吸附的不可交换性阳离子, 如处于 1:1 型粘土晶层之间的某些被吸附阳离子; 另一类是被宽松吸附的可交换性阳离子, 如处于胶粒表面或碎裂晶体边缘处的被吸附阳离子及被吸附于 2:1 型粘土晶层间的阳离子。一般用阳离子交换容量(CEC)来表征土壤胶体交换外来阳离子的能力。土壤中主要反应性组分的近似 CEC 值及与之相关的表面特性列举在表 9-8 之中。作为解说的一个例子, 蒙脱土属于 2:1 型粘土类, 其电荷密度较小, 硅层间接合不牢固, 因而层间距大, 外来离子容易扩散进入而发生交换吸附, 所以有较大的 CEC 值。

表 9-8 土壤中反应性组分的表面特性 (pH=7)

组分	近似表面积 (m <sup>2</sup> /kg)	近似表面电荷密度 [μmol(c)/m <sup>2</sup> ]	电荷性质	近似 CEC 值 [mol(c)/kg]*
高岭土	(1~2) × 10 <sup>4</sup>	1~6	pH 制约性	0.02~0.06
伊里石	1 × 10 <sup>5</sup>	3	永久性	0.3
蒙脱土	8 × 10 <sup>5</sup>	永久性	1.0	
蛭石	8 × 10 <sup>5</sup>	2	永久性	1.4
铁或铝的氧化物	3 × 10 <sup>4</sup>	0.2	pH 制约性	0.005
水铝英石	(5~7) × 10 <sup>5</sup>	1.5	pH 制约性	0.8
腐植酸	9 × 10 <sup>5</sup>	3	pH 制约性	3.0

\* mol(c)代表 6.02 × 10<sup>23</sup> 静电单位

进入土壤溶液的金属阴离子 Cr( )、As( ) 等可能取代土壤胶粒表面作为配位体的 OH<sup>-</sup> 或 H<sub>2</sub>O, 从而发生选择性的交换作用, 但这种作用较弱。

土壤吸附重金属的平衡关系颇符合弗里德里胥方程, 由实验测得多种金属的 K<sub>a</sub> 和 1/n 值列举在表 9-9 之中。

表 9-9 各种金属的 K<sub>a</sub> 和 1/n 值

土壤组分	Hg		Cd		Pb		Cr( )		Cr( )	
	K <sub>a</sub>	1/n	K <sub>a</sub>	1/n	K <sub>a</sub>	1/n	K <sub>a</sub>	1/n	K <sub>a</sub>	1/n
水铝英石	2.2	0.61	0.21	0.64	0.98	0.49	0.25	-	1.8	-
水铝英石 (含 13%腐植质)	0.60	0.43	0.15	0.44	3.6	0.40	0.07	-	1.9	-
蛭石	0.69	0.45	0.30	0.60	0.66	0.53	0.01	-	1.3	-
蒙脱土			0.63	0.46	1.32	0.44	0.01	-	1.3	-
高岭土			0.11	0.52			0.03	0.43		



土壤对重金属阳离子的吸附能力按以下次序递降： $Pb > Cu > Zn > Cd > Ni$ ，Hg 在序列中的位置依实验条件而异。对于呈阴离子状态的金属而言，Pb、Cu 被吸附能力较强而 Cr、As 较弱。

### 9.5.3 Hg、Cd、Cr 在土壤中的环境行为

Hg ( $Hg^{2+}$ ) 和 Cd ( $Cd^{2+}$ ) 在土壤颗粒中滞留能力很弱，很容易在土壤中发生迁移并为植物所汲取，所以具有很大的潜在危险性。Cd<sup>2+</sup>的主要污染源是工业排放废水。从排放标准来看，进入土壤的 Cd 量是不多的，但从高度溶解性和强毒性来看，它又是非常危险的。汞在土壤中主要以 Hg ( $Hg^{2+}$ ) 形态存在，与 Cd ( $Cd^{2+}$ ) 比较，它在土壤中滞留能力略大，这是因为 Hg(OH)<sub>2</sub> 具有很小溶解度的缘故。但 Hg ( $Hg^{2+}$ ) 在土壤中也有可能被还原为 Hg ( $Hg^{0}$ ) 和 Hg ( $Hg^{+}$ )。Hg ( $Hg^{0}$ ) 是挥发性的，可在土壤颗粒空隙扩散，从这个意义上说，汞在土壤中具有较大的迁移能力。一般说来，在土壤条件下生成甲基汞的情况是罕见的。

Cr ( $Cr^{6+}$ ) 在土壤中一般呈阴离子形态存在， $CrO_4^{2-}$  是强氧化剂，高浓度下易被还原，但在较高 pH 值和较低浓度 ( $10^{-7} mol/L$ ) 条件下，这种形态在土壤中还是相当稳定的。而且在好氧和中等偏高 pH 值的土壤条件下有一定迁移能力。

Cd、Hg、Cr 等重金属在土壤环境中的归宿决定了它们具有很大的残留和危害性。但进入土壤毕竟比进入大气和水体的情况要好一些，因为在土壤介质中它们一般呈毒性较小的化学形态，也较容易被土壤颗粒滞留和从食物链中除去。例如这类金属在土壤中浓度增大 1 倍，则经植物吸收后，在植物中浓度仅增大  $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{2}$  倍。

## 习 题

### 一、思考题

1. 在自然环境中，土壤是如何形成的？土壤具有哪些基本环境机能？
2. 土壤的主要组分有哪些，这些组分是如何形成或产生的？试对土壤胶体的生物化学结构作一描述。
3. 土壤中的原生矿物和次生矿物间有何区别，在决定土壤性质方面哪一类矿物更为重要？为什么？
4. 土壤中粘土类矿物（次生铝硅酸盐）具有怎样的化学结构？具有 1 1 型和 2 1 型结构的粘土矿物间有何不同特性？
5. 土壤中的腐植质是怎样产生的？它们具有什么特性和环境意义？
6. 为什么含氮肥料多作成铵盐形态使用？多量施用  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  肥料，对于翻耕情况良好且富有好氧细菌的土壤的酸度会发生什么影响？
7. 以下过程对土壤酸碱性分别产生什么影响？（1）植物根部摄取金属阳离子；（2）以饱和  $\text{CO}_2$  的水溶液沥取土壤样品；（3）土中黄铁矿氧化。
8. 土壤保留水分和消除污染物的能力由何而生？
9. 什么是同晶置换现象？土壤中粘土在什么条件下可发生同晶置换？其中有什么规律？
10. 土壤胶粒表面永久性电荷和 pH 制约性电荷是如何形成的？什么是等电点？土壤胶体系统中哪些组分的荷电性质与其等电点有关？
11. 土壤污染物有哪几类？比较起来，在污染程度和后果方面孰轻孰重？
12. 土壤中的粘土矿物通过什么力的作用吸附外来的金属离子或非极性的有机分子？
13. 影响农药在土壤中被吸附的主要因素有哪些？弗里德里胥吸附等温线方程用于土壤吸附农药的场合有何特异之处？
14. 影响农药在土壤中残留性的主要因素有哪些？既然农药污染环境的问题非常突出，为何农民不愿舍弃农药？在权衡利弊之下，你认为有哪些途径可能解决这方面矛盾？
15. 阐述 DDT 农药在环境中的降解行为及其对生物的毒性。在施用 DDT 农药近傍的水池中未测得可检测量的 DDT，是否可以认为水生生态系统未受污染？
16. 从胶体粒子的表面结构考虑，阐明金属离子在土壤中选择性和非选择性吸附机理。
17. 土壤胶体阳离子交换容量（CEC）的含义是什么？其值大小与哪些因素有关？
18. 试对汞污染物在土壤和水体中的迁移行为作一比较。
19. 土壤吸附金属阴离子的机理是什么？哪些有害金属的阴离子可通过这种机理被滞留于土壤之中？
20. 不在重金属之列的铝有很重要的土壤环境行为，查找和阅读有关资料，并就此论题写一份读书报告。

### 二、计算题

1. 某土壤样品中有机质的元素百分组成为碳 58%、氢 5%、氧 36%，求有机质的最简化学式。

2. 土壤中 200kgNaNO<sub>3</sub> 经反硝化作用脱氮后，消耗多少摩尔 H<sup>+</sup>离子？
3. 土壤上方大气中二氧化碳分压 p<sub>CO<sub>2</sub></sub>=33.4Pa，土壤溶液的 pH=8.5，t=25，求土壤溶液的总碱度。
4. 土壤空气中二氧化碳分压 p<sub>CO<sub>2</sub></sub>=3 × 10<sup>3</sup>Pa，求土壤溶液的 pH 值。假定不考虑土壤溶液中其他组分对 pH 值的影响。
5. 根据表 9 - 5 中农药乐果 (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NPS<sub>2</sub>=299.26) 的蒸气压数据和水中溶解度数据，计算其在液、气两相间的分配系数 D 值，并与表中列出值 D=2.5 × 10<sup>8</sup> 比较。
6. 某杀虫剂在农田中一年一度使用的剂量为 5.0kg/ha，已知该农药的半减期为一年，且施药后 100% 进入农田，求经过 5 年后田中农药的累积残留量。
7. 下表给出有关农药 2, 4, 5-T (2, 4, 5-三氯苯氧乙酸) 在土壤样品中的吸附试验数据。以此作出拟合曲线，确定是朗格缪尔吸附方程还是弗里德里胥吸附方程适用于吸附试验数据，并求出方程参数。

初始浓度 μg/mL	平衡浓度 μg/mL	溶液体积 mL	土样质量 g
5	3	10	5
10	6	10	5
25	15	10	5
50	30	10	5
115	70	10	5

8. 考虑土壤组分针铁矿 FeOOH 吸附外来 Cu<sup>2+</sup> 离子的能力。已知针铁矿表面总铁浓度和土壤溶液中总铜浓度皆为 10<sup>-6</sup>mol/L，pH=7.0，又假定不存在 Cu-OH 形态物，且各有关平衡常数为：

$$K_{A1} = \frac{[\equiv \text{FeOH}][\text{H}^+]}{[\equiv \text{FeOH}_2^+]} \quad \text{p}K_{A1} = 6.0$$

$$K_{A2} = \frac{[\equiv \text{FeO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv \text{FeOH}]} \quad \text{p}K_{A2} = 8.8$$

$$K_{\text{SCu}} = \frac{[\equiv \text{FeOCu}^+][\text{H}^+]}{[\equiv \text{FeOH}][\text{Cu}^{2+}]} \quad \text{p}K_{\text{SCu}} = -8.0$$

求被吸附在 FeOOH 之上铜的浓度百分数。

9. 在 1g 以蒙脱土为主要组分的土壤中，(1) 当水相中镉平衡浓度为 10<sup>-6</sup>mol/L 时，镉的吸附量是多少？

(2) 如果水相体积为 1L，其中镉初浓度为 10<sup>-5</sup>mol/L，则达到平衡时的浓度为多少？已知这类土壤的吸附等温线符合弗里德里胥方程： $\frac{x}{m} = K_a C$ ，且吸附分配系数 K<sub>a</sub>=210ml/g。

10. 应用朗格缪尔方程计算森林土壤中镉的平衡吸附量。已知土壤溶液中镉的平衡浓度 c = 10<sup>-6</sup> mol/L，方程  $\frac{x}{m} = \frac{abc}{1+ac}$  中 a = 47.19L/mg, b = 0.0024mg/g (土壤)。

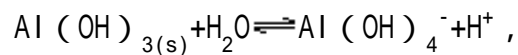
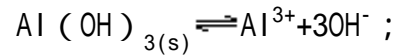
11. 一份土壤试样在含 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 溶液中达成平衡，再用 Na<sup>+</sup> 将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 置换出来后

作分析。结果表明，结合在样品上的  $\text{NH}_4^+$  总量为  $33.8\text{mmol}$ ，经  $\text{Na}^+$  置换并干燥后的试样重  $87.2\text{g}$ ，求该土壤对一价阳离子的交换容量 CEC 值（用  $\text{mmol}/100\text{g}$  干试样作单位）。

12. 应用表 9 - 8 中有关数据计算含 10% 伊里石和 3% 腐植酸的中性土壤的阳离子交换容量 CEC 值。

13. 土壤阳离子交换容量 CEC 值与土深有关。已知  $0 \sim 6\text{cm}$  表土中可交换  $\text{Ca}^{2+}$  量为  $1.13 \times 10^{-2}\text{mol}/\text{kg}$ ，求  $1\text{ha}$  ( $10^8\text{cm}^2$ ) 表土的  $\text{Ca}^{2+}$  交换容量 ( $\text{kg}/\text{ha}$ )。设定土壤密度为  $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

14. 已知土壤溶液中有如下两平衡反应：



试用热力学计算方法求 pH 分别为 5 和 8 时土壤溶液中  $\frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$  的比值。已知

$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的  $\Delta_f G_m^\ominus$  值分别为  $-1144.3$ 、 $-481.8$  和  $-1302.5\text{kJ}/\text{mol}$ 。

## 10 环境中的放射性

### 10.1 有关放射性的基本知识

#### 10.1.1 放射性和电离辐射

##### 10.1.1.1 核蜕变和放射性

不稳定的原子核有自发改变其核结构的倾向。在这种情况下，从原子核内部放出电磁波或带一定动能的粒子，降低了核体系能级水平，从而转化为结构稳定的核，这种现象称为核蜕变。例如核素  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{60}\text{Co}$  的蜕变可用图 10-1 表示。

图中数字分别标明了分枝蜕变的强度百分数和以百万电子伏特 (MeV) 为单位的发射粒子能量。

如图所示，在核蜕变过程中，不稳定原子核能自发放出  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射线，这种现象称为放射性。就本质而言， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射线分别是氦核、负电子和短波长的电磁波。

天然存在的放射性核素能自发放出射线的特性称为“天然放射性”；人为地通过核反应制造出来的核素的放射性称为“人工放射性”。

除了放射性类型（基本上有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三种蜕变类型），放射性核素的最基本性质还有其放射性活度和半衰期。

放射性活度即核素的蜕变率，也就是单位时间内核蜕变数，可表示为：

$$A = \frac{-dN}{dt} \quad (10-1)$$

式中  $N$ ——某一时刻的核素数；

$t$ ——时间。

活度的 SI 单位为每秒，用符号  $\text{s}^{-1}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) 表示。单位的专门名称为贝可，用符号 Bq 表示，1 贝可 = 1  $\text{s}^{-1}$  (1 Bq = 1  $\text{s}^{-1}$ )。

放射性活度  $A$  的大小与  $N$  成正比，可写成

$$A = \frac{-dN}{dt} = \lambda N \quad (10-1')$$

式中  $\lambda$ ——蜕变常数，表示放射性核素在单位时间内的蜕变几率。

解微分式 (10-1') 可得

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (10-2)$$

或 
$$\log \frac{N_0}{N} = \frac{\lambda t}{2.303} \quad (10-2')$$

当放射性核素由于蜕变使其原有质量（或原有核数）减少一半所需的时间称为半衰期，用  $T_{1/2}$  表示。由式 (10-2') 可得

$$T_{1/2} \cdot \lambda = 0.693 \quad (10-3)$$

##### 10.1.1.2 核素的自发蜕变和生长

如果放射性核素 2 是核素 1 的蜕变产物，则 2 的蜕变率应该用变换的 (10-1) 来表示，即

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (10-4)$$

式中， $\lambda_1 N_1$  表示单位时间内由 1 生成 2 的速率， $\lambda_2 N_2$  表示 2 本身的蜕变率。将  $N_1 = (N_1)_0 e^{-\lambda_1 t}$  代入上式，并加入  $(N_2)_0 = 0$  的边界条件，则 (10-4) 式可经积分转成下式：

$$(N_2)_t = \frac{\lambda_1 (N_1)_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (10-5)$$

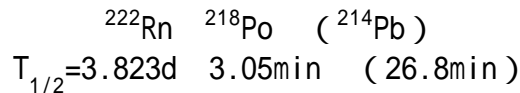
上式表示子体 2 的即时原子数  $(N_2)_t$  与  $\lambda_2$  和  $\lambda_1$  的数值相关。以下按两蜕变常数的相对大小，分三种情况予以讨论。在讨论中假定  $(N_2)_0 = 0$ ，即在  $t=0$  时只有单纯的母体 1。

#### A 长期平衡

当母体半衰期十分长，子体半衰期相当短时，即  $(N_1)_t \approx (N_1)_0$ ， $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$  和  $e^{-\lambda_1 t} \approx 1$ ；又当  $t > 6 (T_{1/2})_2$  时，认为两核素间已达到放射性平衡，且  $e^{-\lambda_2 t} \approx 0$ 。将这些近似式引入 (10-5) 式即可推导出：

$$\lambda_2 (N_2)_t \approx \lambda_1 (N_1)_0 \approx \lambda_1 (N_1)_t \quad (10-6)$$

此式表示，达到平衡后有：子体放射性活度达到饱和值，即与母体活度接近相等；子体与母体的原子个数比为定值： $\lambda_1 / \lambda_2$ 。具有这类蜕变-生长关系的典型例子是



${}^{222}\text{Rn}$  和  ${}^{218}\text{Po}$  的放射性活度随时间变化的关系曲线如图 10-2 所示。同图中也给出了  ${}^{218}\text{Po}$  子体  ${}^{214}\text{Pb}$  的曲线，留作稍后讨论之用。

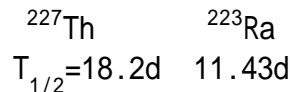
#### B 暂时平衡

当母体半衰期不太长，但仍比子体半衰期为长时（即  $e^{-\lambda_1 t} > e^{-\lambda_2 t}$ ），经过相当长时间后，式 (10-5) 中  $e^{-\lambda_2 t}$  项可略去，从而得

$$(N_2)_t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (N_1)_0 e^{-\lambda_1 t} \text{ 或 } (N_2)_t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (N_1)_t \quad (10-7)$$

此式表示，达到暂时平衡后，子体与母体的原子个数比为定值： $\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$ 。

具有这类蜕变-生长关系的典型例子是



它们的放射性活度随时间消长的关系曲线如图 10-3 所示。图中，子体  ${}^{223}\text{Ra}$  的曲线有一极值。将其放射性活度  $A_2 = (\lambda_2 N_2)_t$  式与式 (10-5) 合并，

并令  $\frac{dA_2}{dt} = 0$ ，用微分方法可求得达到极值时所需时间为

$$t = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

#### C 子体半衰期比母体半衰期长

在这种情况下，母体在相对较短时间内蜕变殆尽，在子体原子数达到极大值后，总放射性活度按子体的半衰期减弱。按此情况并当  $t$  相当大时，式

(10-5) 中  $e^{-\lambda_1 t}$  项可略去, 从而得

$$(N_2)_t = \frac{\lambda_1(N_1)_0}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t} \quad (10-8)$$

总活度为  $A \approx A_2 = \lambda_2(N_2)_t = \frac{\lambda_1 \lambda_2 (N_1)_0}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t} \quad (10-9)$

在前述的长期平衡实例  $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$  系列中, 若从平衡三核素混合物中单离出  $^{218}\text{Po}$ , 则可随时间推移得到此类蜕变-生长关系的典型例子:

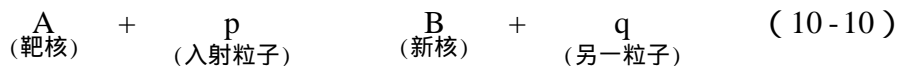
$$\begin{array}{c} ^{218}\text{Po} \quad ^{214}\text{Pb} \\ T_{1/2} = 3.05\text{min} \quad 26.8\text{min} \end{array}$$

它们的放射性活度随时间消长的关系曲线如图 10-4 所示。图中子体  $^{214}\text{Pb}$  的曲线有一极值, 用微分方法可求得达到极值时所需的时间为

$$t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

### 10.1.1.3 核反应

核反应是用快速粒子打击靶核而给出新核(核产物)和另一粒子的过程。一般可用下式表示:



或简写成  $A(p, q)B$ 。很多天然存在或人工生产的核素都是核反应产物, 它们作为商品被用于工业、农业、医疗等各方面, 种类达数千之多。

重要的核反应有  $(n, \quad)$ 、 $(d, p)$ 、 $(\quad, n)$ , 而最重要的是重核裂变反应, 写成  $(n, f)$ 。如  $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  等可被作为裂变材料装载在反应堆或原子弹中, 经中子轰击后释放出大量原子能, 其本身同时裂成各种碎片 ( $^{131}\text{I}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  等)。

### 10.1.1.4 电离辐射

放射性对物质的主要作用是电离。广而言之, 凡与物质直接或间接作用时能引起物质电离的一切辐射都称电离辐射。某些带电粒子如快速电子、射线、质子、 $\alpha$  粒子及一些被加速的轻元素核, 它们的动能足够大, 能引起被照射物质电离者称直接电离粒子; 某些非带电粒子如光子、中子、X 射线和  $\gamma$  射线等, 它们能与被照射物质作用, 引起核反应, 从而产生电离粒子者称间接电离粒子: 有些射线如红外线、微波等, 它们的能量低, 不足以引起被照射物质电离者称非电离辐射。

### 10.1.2 照射量和剂量

#### 10.1.2.1 照射量

照射量被定义为

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad (10-11)$$

式中,  $dQ$  是 X 或  $\gamma$  射线的粒子在空气中完全被阻止时, 引起质量为  $dm$  空气电离, 并产生带电粒子的(正的和负的)总电量值。照射量 X 的 SI 单位为库仑每千克, 用符号 C/kg 表示。

### 10.1.2.2 剂量

在定量考虑电离辐射的能量为被照射物质吸收时，需要引用剂量的单位。剂量可以通过理论计算或实际测量求得。现将有关剂量的一些基本概念叙述如下。

#### 1) 吸收剂量

自从发现放射性以来，剂量的概念有其发生、发展和修正的历史。目前，所谓“剂量”，实际上就是指吸收剂量。

吸收剂量是当电离辐射与物质相互作用时，用来表示单位质量的物质吸收电离辐射能量大小的物理量。它的定义可用下式表示

$$D = \frac{d\bar{E}_D}{dm} \quad (10-12)$$

式中， $d\bar{E}_D$ 是电离辐射给予质量为 $dm$ 的物质的平均能量。吸收剂量的SI单位为焦耳/千克（J/kg），单位的专门名称为戈瑞，简称戈，用符号Gy表示

$$1\text{Gy}=1\text{J/kg}$$

吸收剂量单位可适用于内照射和外照射。现已广泛用于放射生物学、辐射化学、辐射防护等学科，在诸如射线治疗疾病、防御射线有害作用等方面有其实用意义。

#### 2) 吸收剂量率

吸收剂量率被定义为单位时间内的吸收剂量

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (10-13)$$

相应于吸收剂量，吸收剂量率的单位为戈瑞/秒（Gy/s）。

吸收剂量率概念在剂量监测、放射性屏蔽设计等方面有其实用意义。

#### 3) 剂量当量

剂量当量概念在辐射防护等方面有其实用意义。它的意义在于将吸收剂量作修正，使其与生物体受害效应更好地联系起来（因为吸收剂量不是决定受害效应大小的唯一因素）。

剂量当量定义为在生物体组织内被考虑的一点上D、Q和N的乘积，用下式表示：

$$H=DQN \quad (10-14)$$

式中D——吸收剂量（戈瑞）；

Q——品质因数。其值取决于致电离粒子的初始动能、种类及照射类型等（表10-1）；

N——所有其他修正因素的乘积。



表 10—1 品质因数与照射类型、射线种类的关系

照射类型	射线种类	品质因数
外照射	X、 $\gamma$ 、电子	1
	热中子及能量小于 0.005MeV 的中能中子	3
	中能中子(0.02MeV)	5
	中能中子(0.1MeV)	8
	快中子(0.5 ~ 10MeV)	10
	重反冲核	20
内照射	$\alpha^-$ 、 $\alpha^+$ 、 $\beta^-$ 、 $\beta^+$ 、 $e^-$ 、X	1
		10
	裂变碎片、 $\alpha$ 发射中的反冲核	20

剂量当量 H 的 SI 单位为焦耳每千克 (J/kg)，单位的专门名称为希，用符号 Sv 表示，

$$1\text{Sv}=1\text{J/kg}$$

用剂量当量来描述人体所受各种电离辐射的危害程度，可以表达不同种类和不同能量的射线，在不同照射条件下，所引起生物效应的差异。在计算剂量当量时，也就必须预先指定这些条件。

#### 4) 剂量当量率

剂量当量率定义为单位时间内的剂量当量

$$\dot{H} = \frac{dH}{dt} \quad (10-15)$$

相应于剂量当量，剂量当量率的单位为希/秒 (Sv/s)。

#### 5) 其他有关剂量的概念

尚有累积剂量、最大容许剂量、致死剂量等，限于篇幅而从略。

### 10.1.3 放射性监测

放射性监测的任务是对某环境地区 (或个人) 中放射性污染物质、照射量或电离辐射剂量作周期或连续的测定。

放射性监测的类别按被监测的对象可分为：现场监测，即对放射性生产或应用单位内部工作区域所作的监测；个人剂量监测，即对专业工作人员或公众作内照射和外照射的剂量监测；环境监测，即对从事放射性生产或应用单位外部环境包括空气、水、土壤、生物等所作的监测。

若以核素为考虑对象，则环境放射性监测的主要对象有：

放射性核素： $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{224}\text{Ra}$ 、 $^{222}\text{Rn}$ 、 $^{210}\text{Po}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ ；

放射性核素： $^3\text{H}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{131}\text{I}$  和  $^{60}\text{Co}$ 。

之所以列举这些核素，是考虑到它们在环境中出现可能性较大而且毒性也较大。

环境放射性监测的主要内容有三个方面：监测放射性核素时所使用的方 法、技术和仪器；监测工作的组织安排，如设定监测网络和监测点、确定监测项目及周期等；对监测结果进行环境评价。就被监测的某对象核素而言，放射性监测的内容又应包括：测量放射源活度；判定射线类型；

测定放射源半衰期；测定射线能量；测量放射源周围环境空间的照射量及人体所受到的剂量。这些内容分别属于定量测量、定性测定 (鉴别放射

性核素)和剂量监测。

环境放射性监测最终目的在于保护专业人员和公众的健康。具体说来可列举如下： 确定民众日常所受辐照剂量(实测值或推算值)是否在容许剂量之下； 对放射性生产或应用单位的不合法排放从外部进行监督； 把握环境放射性物质累积的倾向。

放射性监测的方法有物理法和放射化学法两类。这两种方法经常需要结合使用。环境放射性非连续监测的一般步骤是取样、样品前处理、样品的弱放射性测定。连续监测则是通过现场、在线、自动化等手段将这些步骤合而为一。

## 10.2 环境中的放射性

### 10.2.1 环境中放射性的来源

环境中到处分布着天然的或人为的放射性核素，生活在环境中的生物体也就时时刻刻地受到电离辐射的作用。

环境中放射性和电离辐射的来源有以下几个方面。

#### 10.2.1.1 宇宙射线及由其引生的核素

宇宙射线是在探测天然放射性本底时发现的。宇宙射线可分为初级和次级两类，在地球大气层外者为初级宇宙射线，其来源至今还不十分清楚，主要成分为质子（83%~89%）、 $\alpha$ 粒子（10%~15%）以及电荷数 $z \leq 3$ 的轻核和高能电子（1%~2%），射线能量很高，可达 $10^{20}$ 电子伏特以上。初级宇宙射线进入大气层以后与空气中原子核发生碰撞，引起核反应并产生一系列其他粒子，通过这些粒子自身转变或进一步与周围物质发生作用，就形成次级宇宙射线。次级宇宙射线的主要成分（在海平面上）为介子（约70%）、核子和电子（约30%），其特点是强度低、能量高，它的“硬性”部分可穿透15厘米铅层。

由宇宙射线与大气、土壤、水中存在的核素发生反应所引生的放射性核素约有20余种，其中具有代表性的有 $^{14}\text{N}(n, T)^{12}\text{C}$ 反应产生的氚(T)、 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ 反应产生的 $^{14}\text{C}$ 。

宇宙射线对生物体的辐照是不可避免的，其剂量率随地球纬度和地面高度等因素而变化。

#### 10.2.1.2 天然系列放射性核素

有些天然放射性核素是在地球起源时就存在于地壳之中的，经过天长日久的地质年代，母子体间已达到放射性平衡，从而建立了放射性核素系列。

天然存在的放射性系列有三个（图10-5，图中略去了少数次要核素）即：铀系，母体是 $^{238}\text{U}$ （ $T_{1/2}$ 为 $4.51 \times 10^9$ 年），系列中有19种核素；

锕系，母体是 $^{235}\text{U}$ （ $T_{1/2}$ 为 $7.1 \times 10^8$ 年），系列中有17种核素；

钍系，母体是 $^{232}\text{Th}$ （ $T_{1/2}$ 为 $1.41 \times 10^{10}$ 年），系列中有13种核素。

这些天然放射性系列具有如下共同特点：母体具有极长半衰期，其值可与地球年龄（46亿年）相当；各代母子体间都达成了放射性平衡，有 ${}_1N_1 = {}_2N_2 = \dots = {}_mN_m$ ，即系列中各组成核素的蜕变率全都相等；每一系列中都含有放射性气体Rn核素，且系列的末端都是稳定的Pb核素。

#### 10.2.1.3 自然界中来历不明的单独存在的核素

这类核素约有20种，如存在于人体中的 $^{40}\text{K}$ （ $T_{1/2}$ 为 $1.26 \times 10^9$ 年）即是其一。它们的特点是具有极长的半衰期，其中最长者 $^{209}\text{Bi}$ ， $T_{1/2}$ 大于 $2 \times 10^{18}$ 年，而 $^{40}\text{K}$ 是其中半衰期最短者。它们的另一个特点是强度极弱，只有凭借极端灵敏的检测技术才能发现它们。

#### 10.2.1.4 人为放射性核素

引起环境放射性污染的主要来源是生产和应用放射性物质的单位所排放出的放射性废物以及由核武器爆炸、核事故等产生的放射性物质。现对人为放射性核素的来源作归纳如表10-2。

表 10-2 环境中人为放射性核素的来源

来源	核素
· 含核燃料矿物的开采、冶炼及各类核燃料加工厂	含铀、钍、镭的废水。氡、钍射气及其子体 (进入大气)
· 反应堆、原子能电站、核动力舰艇	含各种核裂变产物 ( $^{131}\text{I}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 等) 的三废排放物
· 工农业、医学、科研各部门使用放射性核素	含所使用放射性核素如 $^{131}\text{I}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{198}\text{Au}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 等的废物
· 大气层核试验、地下核爆炸冒顶、外层空间核动力航具事故	含裂变产物 ( $^{131}\text{I}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 等) 的放射性气溶胶和放射性沉降物

由大气核试验所产生的裂片是环境中最主要的放射性来源。自 1945 年美国初次核爆炸试验到 1962 年美、苏两国签订大气层部分禁止核试验条约为止，世界范围内共进行过大约 400 次大气核试验，释放能量相当于 400 百万吨 TNT 炸药爆炸，进入大气层的主要放射性核素有： $^{131}\text{I}$ 、 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  和  $^{137}\text{Cs}$ 。除  $^{131}\text{I}$  半衰期相对较短 ( $T_{1/2}$  为 8.05 天)，通过自然蜕变很快消亡外，这些核素的迄今尚未蜕变，部分由大气降落到地面或水域，并在地球北纬  $30^\circ \sim 60^\circ$  间有最大累积量。

### 10.2.2 放射性核素在环境和人体中的分布

(1) 岩石和土壤 主要是含于铀系和钍系天然放射性系列中的核素及  $^{40}\text{K}$ 、 $^{87}\text{Rb}$  等。一般火成岩含放射性量多于水成岩且随岩石种类而异，例如花岗岩是放射性含量较多的一种。

表 10-3 所示为岩石和土壤中天然放射性核素平均含量的估计值。

表 10-3 岩石和土壤中天然放射性核素平均含量的估计值

(皮居里/克)					
核素	岩石	土壤	核素	岩石	土壤
U	1	0.33	$^{40}\text{K}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
Th	0.87	0.65	$^{87}\text{Rb}$	2.15	0.425
Ra	$1 \times 10^{-9}$	0.8			

1 皮居里 =  $3.7 \times 10^{-2}$  贝可

土壤中天然放射性核素的浓度随很多因素变化，如地理区域、土壤形成的地质条件、气候因素、水利条件及土地的农用情况等。其中施用肥料是一个很重要因素，如施用钾肥会使土壤中  $^{40}\text{K}$  含量大为增多；在某些肥料中还含有高浓度镭；肥料还影响土壤中放射性核素的存在形态，从而影响它们的环境迁移、生物摄取等方面的性质。

(2) 水体 陆水或海水中天然放射性核素含量随水样不同，可能会有很大差异。例如，花岗岩地带的地下水域中含铀浓度较高，特别是温泉、矿泉为甚。

表 10-4 所示为海水和沉积物表面物质中天然放射性核素平均含量的估计值。

表 10-4 海水和沉积物表面物质中天然放射性核素平均含量的估计值

核素 (初生的)	浓度		核素 (次生的)	浓度	
	海水(g/L)	沉积物(g/g)		海水(g/L)	沉积物(g/g)
$^{238}\text{U}$	$3.0 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$^{35}\text{S}$	$< 1.8 \times 10^{-18}$	—
$^{235}\text{U}$	$2.1 \times 10^{-8}$	$7.1 \times 10^{-9}$	$^{32}\text{P}$	$< 1.5 \times 10^{-18}$	—
$^{234}\text{U}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$8.1 \times 10^{-11}$	$^{33}\text{P}$	$< 3.1 \times 10^{-18}$	—
$^{232}\text{Th}$	$< 2 \times 10^{-8}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$^{32}\text{Si}$	$5 \times 10^{-19}$	$0 \sim 2 \times 10^{-16}$
$^{226}\text{Ra}$	$1.0 \times 10^{-13}$	$4.0 \times 10^{-12}$	$^{14}\text{C}$	$2 \sim 3 \times 10^{-14}$	$0.1 \sim 1 \times 10^{-13}$
$^{222}\text{Rn}$	$6.3 \times 10^{-19}$	$2.5 \times 10^{-17}$	$^{10}\text{Be}$	$0.7 \sim 8 \times 10^{-17}$	$1 \sim 3 \times 10^{-13}$
$^{210}\text{Po}$	$2.2 \times 10^{-17}$	$8.8 \times 10^{-16}$	$^7\text{Be}$	$< 4.9 \times 10^{-17}$	—
$^{204}\text{Pb}$	$4.4 \times 10^{-8}$	—	$^3\text{H}$	$0.7 \sim 5 \times 10^{-16}$	—
$^{142}\text{Ce}$	$4.4 \times 10^{-4}$	—			
$^{40}\text{K}$	$4.2 \times 10^{-5}$	$0.8\text{--}4.5 \times 10^{-5}$			

影响海水和沉积物中放射性核素浓度的因素也很多，主要有地理区域、海水流动状态、淡水和淤泥入海情况等。

在由天然水净化成饮用水的过程中，不可避免地发生放射性核素转移，同时放射性核素的化学、物理形态也可能发生各种变化，最终所得饮用水中核素的含量可能有所减少，也可能有所富集。

(3) 大气大多数放射性核素都可能出现在大气之中，但氡的同位素(特别是  $^{222}\text{Rn}$ ) 及它们的子体是最重要的。作为母体镭的蜕变产物氡，能从含镭岩石、土壤、水体和建筑材料中逸散到大气。此外，在天然气或其他化石燃料中也有氡的踪迹。大气中氡的浓度可随时随地发生变化，主要与气象条件有关；在昼夜之间，日出前浓度最高，日中为低，两种情况间可能有 10 倍以上的变动幅度。一般说来，大洋表面和地球表面的氡浓度分别在 ( $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ ) 和 ( $10^{-3} \sim 10^{-2}$ ) 贝可/升的范围。

(4) 人体天然放射性核素可通过呼吸或食物等途径为人体所摄取并积累在体内，其中最多的是  $^{40}\text{K}$ ，体重为 60kg 的成人中约含 4 千贝可的  $^{40}\text{K}$ ，还可能含约 3 千贝可的  $^{14}\text{C}$ 。此外， $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{210}\text{Po}$  等能积累在骨骼之中。由上述核素产生的内照射剂量，外加宇宙射线、地表射线所引起的外照射剂量等组成了总剂量当量，其值约为 1 毫希/年。

人体经受环境放射性电离辐射的概略情况如图 10-6 所示。所谓辐射损伤是由人体组织吸收电离辐射能量所引起的。

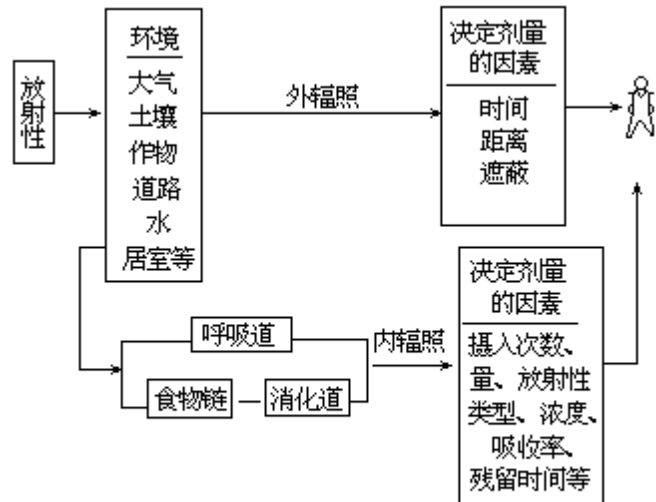


图10-6 人体所经受的外照射和内照射

### 10.2.3 放射性核素的环境化学行为

环境的本底放射性是无所不在的，所以几乎所有环境组分中都或多或少地含有天然或人为的放射性。外加的放射性核素进入环境后，可能在水体表面、大气、土壤或生物圈内迁移、分散或稀释，某些情况下也会在有生命或无生命的环境组分中累积和浓集。它们最终的环境归宿由许多物理的、化学的或生物的因子综合决定。这些因子一部分属于对象核素本身的物理化学性质方面（最重要的是自发蜕变规律），另一些应归入环境各圈层的性质和功能。在研究放射性核素的环境化学行为时，应着重考虑这样一些问题：对象核素在某圈层内或各圈层间发生迁移的速率和机理以及达到相对平衡状态后在各圈层中（特别是生物体内）的浓度分布。

一般说来，放射性核素与其稳定同位素之间不存在很大的物理化学性质差异，而且周期表中同族元素行为间也有许多相似之处。所以，如 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{140}\text{Ba}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ 与钙稳定同位素的行为相近；又如 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{86}\text{Rb}$ 、 $^{40}\text{K}$ 与钾稳定同位素， $^{131}\text{I}$ 、 $^{133}\text{I}$ 与碘稳定同位素， $^3\text{H}$ 与氢稳定同位素之间也分别有它们相似之处。由此可知，研究稳定同位素环境化学行为所得结果一般可适用于相应的放射性核素。另一方面，也经常运用放射性示踪的方法来研究其相应稳定同位素的环境化学行为。但另有一些核素如 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{85}\text{Kr}$ 等因与其相应稳定同位素间存在着显著的同位素效应，所以性能间有较大差别。

许多放射性核素容易在大气和水体表面间迁移，而在土壤或沉积物中较易被粘土矿物和有机碎屑所吸附。例如粘土组分含量高的土壤对 $^{137}\text{Cs}$ 有很大亲和力， $^{137}\text{Cs}$ 一旦被土壤颗粒吸附就不易因降水、淋溶或生物摄取而迁移。经过长时期，土壤中就会累积高浓度 $^{137}\text{Cs}$ ，而生长在这类土壤中的植物体内放射性浓度很低，甚至达到不可检测水平。但在潮湿、多沙、少粘土、带酸性的土壤中， $^{137}\text{Cs}$ 易被植物的根所摄取，从而发生生物循环。作为惰性气体的 $^{85}\text{Kr}$ 的行为和 $^{137}\text{Cs}$ 不同，基本上只在大气圈内流动，并同时发生自发蜕变。 $^3\text{H}$ 也不易被固体表面牢固吸附，而大多以HTO形态参与 $\text{H}_2\text{O}$ 的生物地球化学循环。

土壤或沉积物中的颗粒组分粒度越小，比表面积越大，则吸附浓集放射

性核素的能力也越大。相似地，与细枝状的或表面粗糙的植物体相比，表面光滑的植物体不太容易滞留放射性核素。放射性核素在固体表面的累积量随时间变化，并取决于许多别的因素。这些因素包括环境介质的化学组成和对对象核素在介质中的浓度及核素的半衰期、降雨、淋溶、光照、温度等。

放射性核素一般通过呼吸、饮水、摄食等途径进入生物体内；另又通过排泄、分泌、死亡、分解、溶出等过程从生物体内排出而复归自然环境。此外，进入生物体的放射性核素又将通过食物链在生物体间发生迁移和浓集。一般具有易溶化学形态的核素较容易广泛而又迅速迁移。如进入水体中的 $^{137}\text{Cs}$ ，可很快地转入自养生物体内（如固着型植物或浮游植物），水中浮游动物或大型非脊椎动物摄食了这些自养生物，也就将 $^{137}\text{Cs}$ 引入了自身体内，此后通过一系列食物链网可能归入人体。实际上，对 $^{137}\text{Cs}$ 之类放射性核素在天然水中的行迹及其在食物链中迁移的研究是一类难度很大的课题。

放射性核素在某一生物体中累积和浓集的程度与对象核素、生物机体及其生活环境三者特性有关。其中自发蜕变的半衰期是最重要的因素，如果 $T_{1/2}$ 特别短（小于1小时），那么生物浓集速度就会赶不上蜕变速度，如果 $T_{1/2}$ 特别长（大于 $10^5$ 年），那么放射性比度极小，机体由此受到损害的问题也可予以忽略。此外，放射性核素的一些物理化学性质，如溶解度、与营养物质性质的相似程度及其与机体内有关物质分子键合的能力等也都是决定机体摄取、保留、累积各对象核素能力的重要因素。

放射性核素在机体生物膜中的穿透能力、在机体内各部位间的传递速率以及某些部位或特定器官滞留放射性核素的特殊亲和力（如锶在骨骼中、碘在甲状腺中）等都对对象核素在机体中的最终归宿产生影响。此外机体或其组织的寿命也是很重要的因素，如长寿命的地衣和苔藓能长时期地累积放射性。与之相比，落叶松和灌木之类植物的本体虽也有相当长的寿命，但在落叶季节，累积在叶上放射性物质就大量地转移到土层表面，为微生物所获取。

生态环境的某些特定自然条件可促使放射性核素分散，另一些自然条件则可能起相反作用。例如经常刮风的山顶、山脊、兼受风和水流作用的海滨地区、具有无限稀释能力的广大海域都不可能滞留或累积大量放射性核素；自然条件相对静止的山谷、水池、海湾则相反地容易聚集放射性沉积物，形成较高放射性水平的污染区。在污染区活动和生活的各种生物的体内显然更容易受放射性物质侵入。此外，不同生物因有不同食物种类和进食习惯，所以具有同一生境的各种生物体所接受的剂量也是不同的。

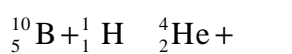
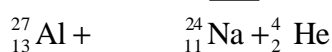
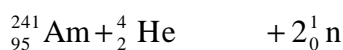
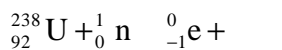
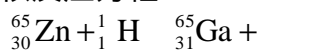
## 习 题

### 一、思考题

1. 放射性核素及其稳定同位素间在化学、物理性质方面有何异同？
2. 放射性母子体间达到长期平衡或暂时平衡的条件和含义是什么？写出两种平衡情况下母子体总放射活度表达式。
3. 通过检测被油污染水样中的  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2}=A$ ) 含量，可区别引起污染的是动植物油脂还是原油，其中的原理是什么？
4. 放射性活度、照射量和剂量三者概念上有何区别和联系？
5. 试述放射性监测的目的和内容。哪些核素是环境放射性监测的主要对象？
6. 环境中放射性来源于哪些方面？分别举例说明之。
7. 降低人体内辐照剂量和外辐照剂量的途径有哪些？
8. 多数放射性核素的  $\alpha$  射线能量在  $2\sim 8\text{MeV}$  范围间，而  $\gamma$  射线能量大多小于  $1\text{MeV}$ 。相比之下，为什么  $\alpha$  射线穿透机体的能力反而小？一般  $\alpha$  射线可被皮肤阻挡，是否由此可以认为  $\alpha$  射线没有危险性，为什么？
9.  $^{131}\text{I}$  的半衰期较短 ( $T_{1/2}=8.05\text{d}$ )，为何将它归属于中等毒物类？既然有毒，又为什么可以将  $^{131}\text{I}$  制剂用于治疗甲状腺肿瘤？
10. 向所在地的市级大医院作社会调查，了解该院有关医用同位素的以下情况：来源、管理、应用（及与之相关的原理）、防护措施、监测方法、剂量控制、废弃物处理等。

### 二、计算题

1. 填空以平衡下列各核反应方程



2. 由  ${}_{92}^{238}\text{U}$  转化为  ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ ，依次经历  $\beta^-$ 、 $\beta^-$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$  五次蜕变，写出  ${}_{92}^{238}\text{U}$  以下五种子体的符号。根据各母子体在周期表中相对位置，推究有何规律可言。
3. 由  ${}_{93}^{237}\text{Np}$  转化为  ${}_{83}^{209}\text{Bi}$ ，经过多少次  $\alpha$  蜕变和  $\beta^-$  蜕变？
4.  $1\text{g}$  纯镭  ${}^{226}\text{Ra}$  的放射性活度为多少贝可？
5. 约经过几个半衰期的时间，放射性核素的活度与原活度相比可以忽略？
6. 通过计算求  $1\ \mu\text{mol}$   ${}^{32}\text{P}$  从反应堆生产出来后，经 10 个半衰期所产生非放射性子体  ${}^{32}\text{S}$  的原子个数。
7. 作为裂变产物的  ${}^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2}=30.0\text{a}$ ) 经 120 年后残留量为  $6.00\text{mg}$ ，求原始的质量为多少？
8. 作为  $\beta^-$  发射体的  ${}^{42}\text{K}$  可用于治疗脑瘤，它的蜕变常数  $\lambda=0.0561/\text{h}$ 。求



它的半衰期及经过 62h 后残留百分率为多少？

9. 设定地球年龄为  $4.5 \times 10^9$  y，问目前地壳中  $^{235}\text{U}$  的残存量是原始量的百分之几？

10. 在近  $^{210}\text{Po}$  源处，由计数管测得计数率为 256/s，经过 276 天后再测值为 64/s，求  $^{210}\text{Po}$  的半衰期。再过 276 天后计数率又为多少？

11. 一定质量的  $^{90}\text{Sr}$  ( $T_{1/2}=29\text{a}$ ) 蜕变掉 99.9% 需时多少？

12. 求与 1g 纯镭  $^{226}\text{Ra}$  达到长期平衡的子体  $^{222}\text{Rn}$  的放射性活度为多少？

13. 天然铀矿中铀 ( $^{238}\text{U}$ ) 和镭 ( $^{226}\text{Ra}$ ) 间达成长期平衡，求此两核素的质量比。

14. 由  $^{140}\text{Ba}$  ( $T_{1/2}=12.8\text{d}$ ) 和  $^{140}\text{La}$  ( $T_{1/2}=40.2\text{h}$ ) 两者间的母子体蜕变关系，求子体放射性活度达到极大值所需时间。假定  $t=0$  时只有纯母体存在。

## 计算题答案

### 第一章

1. 25.03,  $3.4 \times 10^{-2}$   
24.58,  $2.7 \times 10^{-2}$   
49.91,  $2.4 \times 10^{-2}$   
0.27,  $3.2 \times 10^{-2}$   
 $7.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.7 \times 10^{-2}$
2. 65.2kPa
3. 6.7
4. 22kPa (A=7.70, B=1633)
5.  $1.39 \times 10^{-4} \text{g/cm} \cdot \text{s}$
6.  $1.05 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$   
( $\mu_{25}=0.8904 \times 10^{-2}$ ,  $\mu_4=1.567 \times 10^{-2}$ )
7.  $0.847 \times 10^{-3}$ ,  $0.153 \times 10^{-3} \text{mol/L}$
8.  $1.85 \times 10^3 \text{a}$
9. 10233
10.  $1.45 \times 10^4$ ,  $9.15 \times 10^2 \text{mg/L}$

### 第二章

1. 11.0d
2. 6300a
3.  $2.3 \times 10^{32}$  原子/a
4. 13a
5. 不是
6. 10g/d
7. 16
8.  $V = \frac{128[\text{s}]}{3.45 + [\text{s}]} \text{mg/d}$
9. 2258L
10.  $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{O}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $G = -849.3 \text{kJ/mol}$  ;  
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$   
 $G = -31.3 \text{kJ/mol}$
11. 12988
13. 3.43, 1.14mg/L
14. 22.99%, 9.53%, 67.47% ;  
5.28%, 2.26%, 92.45%

### 第三章

1. 0.45983, 0.54704mol/L
2. 0.71mol/L
3. ——
4.  $\alpha_{\text{HClO}} = 0.76$ , 良
5. 7.7mg/L

- 6 . 0.03mg/L , 超标
- 7 . 384  $\mu$  mhos/cm
- 8 . 140mg/L
- 9 .  $1.53 \times 10^{-3}$  , 0 ,  $0.22 \times 10^{-3}$  ,  
 $0.91 \times 10^{-3}$ mol/L
- 10 . 6

#### 第四章

- 1 .  $1.35 \times 10^{-5}$ mol/L
- 2 . 9.8mg/L
- 3 .  $2.8 \times 10^{-2}$ Pa
- 4 .  $1.97 \times 10^{-5}$ mg/L
- 5 . 8.4 , 10.25
- 6 . 9.25 ,  $1.75 \times 10^{-5}$  ,  $9.82 \times 10^{-4}$ mol/L
- 7 . 94%
- 8 . 30 , 150 , 60 , 90mg/L
- 9 .  $2.15 \times 10^{-3}$  ,  $1.75 \times 10^{-3}$ mol/L
- 10 .  $4.0 \times 10^{-4}$  ,  $2.00 \times 10^{-3}$  ,  $1.0 \times 10^{-6}$ mol/L
- 11 .  $-5.2 \times 10^{-4}$ mol/L , 15.6mg/L
- 12 .  $4.8 \times 10^{-9}$
- 13 .  $4.8 \times 10^{-7}$ mol/L
- 14 . 沉淀
- 15 . 10.06
- 16 .  $5.03 \times 10^{-4}$ mol/L , 8.32
- 17 . 0.029m/s
- 18 .  $5.9 \times 10^{-16}$  ,  $3.3 \times 10^{-12}$  ,  $7.1 \times 10^{-11}$  ,  $7.1 \times 10^{-13}$ mol/L
- 19 .  $1.08 \times 10^{-6}$  ,  $5.8 \times 10^{-10}$ mol/L
- 20 .  $8.1 \times 10^{-14}$  ,  $4.5 \times 10^{-10}$  ,  $1.04 \times 10^{-23}$ mol/L
- 21 . 0.24V
- 22 . 0.88V14.90
- 23 . 7.16 , 22.03
- 24 .  $pE + pH = 20.8 + \frac{1}{4} \lg[po_2]$
- 25 .  $1.9 \times 10^{-67}$ Pa
- 26 . 2.91mg/L
- 27 . 0.0015 , 3.56

#### 第五章

- 1 .  $10^4$  倍
- 2 . 0.05L
- 3 . 6.69
- 4 . 0.044kg
- 5 . 34.13kg/d
- 6 . 283mg/L
- 7 . 是

- 8 . 142.5g
- 9 . 19040g/d
- 10 . 65% , 95%
- 11 . 38mg/L , 碱度足够 , 33mg/L
- 12 . 0.261mol /g
- 13 . 45.3mg/L
- 14 .  $1.18 \times 10^3$ kg/d
- 15 .  $10^{-6.5}$ mol /L
- 16 .  $1.16 \times 10^{-4}$ mol /L · Pa
- 17 . 5.4
- 18 . 0.097mg
- 19 . 0.7466mg
- 20 .  $2.24 \times 10^{-3}$ mg/L , 10.2
- 21 . 0.014%
- 22 . 1.57g

## 第六章

1.  $\frac{8(2n + m)}{6n + m}$  g
- 2 . 2.67
- 3 . 640 , 174mg/L
- 4 . 39.4g
- 5 .  $1.29 \times 10^6$ L
- 6 . 55.3min
- 7 . 55min
- 8 . 55.7kJ/mol
- 9 . 293 , 60mg/L
- 10 . 50% , 31.6% , 1.0%
- 11 . 26.8mg/L ,  $0.10d^{-1}$
- 12 . 225.2mg/L
- 13 . 38.5mg
- 14 . 9.0mg/L
- 15 . 188.9km , 3.6mg/L
- 16 . 1.97mg/L
- 17 . 94.4 , 12.64kg/d
- 18 .  $3.46 \times 10^{-2}$ mol /L
- 19 . 6.8%
- 20 . 98.7% , 99.99%
- 21 . 3 次
- 22 . 9.0 (  $A=72.88$  ,  $B=28.88$  ,  $AB=35.0$  ) , 否

## 第七章

- 1 . 29
- 2 . 0.0012g/cm<sup>3</sup>
- 3 .  $17.2 \times 10^3$ mg/m<sup>3</sup>

- 4 .  $0.128 \times 10^{-6}$  (V/V)
- 5 .  $0.2 \times 10^{-12}$  (V/V)
- 6 .  $2.1 \times 10^{16}$  molec./cm<sup>3</sup>
- 7 .  $6.4 \times 10^{-6}$  (V/V)
- 8 . 0.04% (V/V) , 457mg/m<sup>3</sup>
- 9 . 2.60%
- 10 .  $0.088 \times 10^{-9}$  (V/V)
- 11 .  $\frac{2.44 \times 10^7 \text{ pb}}{\text{MV}}$
- 12 . 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- 13 . 60.0g/ (m<sup>2</sup> · a)
- 14 . 12.6%
- 15 .  $1088 \times 10^{-6}$  (V/V)
- 16 . 608Pa
- 17 .  $6.4 \times 10^{-3}$ cm/s
- 18 .  $0.2 \times 10^{-9}$  (W/W)
- 19 .  $5.4 \times 10^7$  个/d , 200kg/a
- 20 .  $8.0 \times 10^{-5}$ L/ (mol · s)
- 21 . 7.6a
- 22 . 10.4  $\mu\text{m}$
- 23 . 252 , 308K
- 24 .  $339 \times 10^{-6}$  (V/V) ,  $1.25 \times 10^{-6}$  (V/V)
- 25 .  $3.7 \times 10^5$ km<sup>2</sup>
- 26 .  $1 \times 10^{-81}$
- 27 .  $7.3 \times 10^{17}$ a ,  $1.1 \times 10^{17}$ a
- 28 . 3 1
- 29 . 1 270

## 第八章

- 1 . 17.1% (CO<sub>2</sub>) , 6.9% (H<sub>2</sub>O) 0.22% (SO<sub>2</sub>) , 75.8% (N<sub>2</sub>)
- 2 .  $2.23 \times 10^4$  ,  $4.5 \times 10^6$ g
- 3 .  $5.47 \times 10^4$ mol , 1.195 倍
- 4 .  $F = 4.76x + 1.19y$  ,  $M = 2x + \frac{3}{4}y$  ,  $\lambda = \frac{10^6 f}{M + f(1 + F - M)}$
- 5 . 3.04kg/h
- 6 . 0.0549mol (O<sub>2</sub>) , 0.9903mol (CO<sub>2</sub>) 2.05mol (N<sub>2</sub>) , 0.0097mol (CO)
- 7 .  $Q_p < K_p$  没达平衡
- 8 . 838.7K , 0.963
- 9 .  $6.2 \times 10^{-6}$  (V/V) , 有中毒危险
- 10 .  $2.6 \times 10^{-16}$  (V/V)
- 11 .  $1.15 \times 10^{-2}$  (V/V)
- 12 . 63%
- 13 . 2 1

- 14 .  $4.67 \times 10^{-16} \text{mol} / (\text{L} \cdot \text{s})$  ,  $2.8 \times 10^8 \text{molec} / (\text{L} \cdot \text{s})$
- 15 .  $-5.8 \text{kJ/mol}$
- 16 .  $100 \text{kg/h}$
- 17 .  $63.2 \text{kg/h}$
- 18 .  $3338 \times 10^{-6} (\text{V/V})$
- 19 .  $1525 \times 10^{-6} (\text{V/V})$
- 20 .  $0.03 \text{t}$
- 21 .  $22.5\%$
- 22 .  $3.44 \times 10^7 \text{t}$
- 23 .  $3.85 \text{h}$
- 24 .  $4.4$
- 25 .  $197 \text{kg/km}^3$
- 26 .  $0.086 \mu\text{g} (\text{SO}_2) / (\text{min} \cdot \text{m}^3)$
- 27 .  $\% / \text{h} = \frac{3.6 \times 10^5 k[\text{x}][\text{S}(\quad)]\text{VRT}}{P_{\text{SO}_2} + K_{\text{H}}^* P_{\text{SO}_2} \cdot \text{VRT}}$
- 28 . 能 , 不能 ( 光量子  $E=4.12 \times 10^5 \text{J/mol}$  )
- 29 .  $13 \mu\text{s}$

## 第九章

- 1 .  $\text{C}_{2.2}\text{H}_{2.2}\text{O}$
- 2 .  $2350 \text{mol}$
- 3 .  $1.6 \times 10^{-3} \text{mol/L}$
- 4 .  $4.65$
- 5 .  $2.2 \times 10^8$  ,  $-12\%$  ( 相对偏差 )
- 6 .  $4.84 \text{kg/ha}$
- 7 .  $K_a=0.0013 \text{L/g}$  ,  $n=1$
- 8 .  $\sim 100\%$
- 9 .  $23.6 \mu\text{g}$  ,  $8.26 \times 10^{-6} \text{mol/L}$
- 10 .  $2 \mu\text{g/g}$
- 11 .  $38.8 \text{mmol/100g}$
- 12 .  $0.12 \text{mol} (\text{C}) / \text{kg}$
- 13 .  $352 \text{kg/ha}$
- 14 .  $10^{2.4}$  ,  $10^{-9.6}$

## 第十章

- 1 .  ${}_0^1\text{n}$  ,  ${}_{93}^{239}\text{Np}$  ,  ${}_{97}^{243}\text{Bk}$  ,  ${}_0^1\text{n}$  ,  ${}_2^4\text{He}$  ,  ${}_4^7\text{Be}$
- 2 .  ${}_{90}^{234}\text{Th}$  ,  ${}_{91}^{234}\text{Pa}$  ,  ${}_{92}^{234}\text{U}$  ,  ${}_{90}^{234}\text{Th}$  ,  ${}_{88}^{226}\text{Ra}$
- 3 . 7 次 , 4 次
- 4 .  $3.61 \times 10^{10} \text{Bq}$
- 5 .  $7T_{1/2}$  (  $A=0.008A_0$  )
- 6 .  $6.01 \times 10^{17}$
- 7 .  $96.0 \text{mg}$
- 8 .  $12.4 \text{h}$  ,  $3.1\%$

- 9 . 1.3%
- 10 . 138d , 16/s
- 11 . 289a
- 12 .  $3.61 \times 10^{10}$ Bq
- 13 .  $(3 \times 10^6)$  1
- 14 . 135.5h

