



# 水环境化学

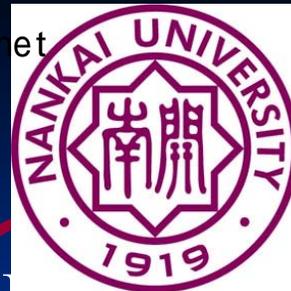
## *Aquatic Environmental Chemistry*



# 第一节

# 水的基本特征及污染物存在形态





## 一、水的特征与分布

### 1、水分子特性

(1) 高熔点(melting point)和高沸点(boiling point)



A、偶极-偶极作用  
B、氢键

氢键

比较项目	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
MP(°C)	-192	-78	0	-83
BP(°C)	-164	-33	100	20

(2) 特殊的密度

$\rho_{\text{气}} < \rho_{\text{固}} < \rho_{\text{液}}$ ，4°C时  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  最大。



## Property

Excellent solvent

Highest dielectric constant of any common liquid

Higher surface tension than any other liquid

Transparent to visible and longer-wavelength fraction of ultraviolet light

Maximum density as a liquid at 4 °C

Higher heat of evaporation than any other material

Higher latent heat of fusion than any other liquid except ammonia

Higher heat capacity than any other liquid except ammonia

## Effects and Significance

Transport of nutrients and waste products, making biological processes possible in an aqueous medium

High solubility of ionic substances and their ionization in solution

Controlling factor in physiology, governs drop and surface phenomena

Colorless, allowing light required for photosynthesis to reach considerable depths in bodies of water

Ice floats, vertical circulation restricted in stratified bodies of water

Determines transfer of heat and water molecules between the atmosphere and bodies of water

Temperature stabilized at the freezing point of water

Stabilization of temperatures of organisms and geographical region



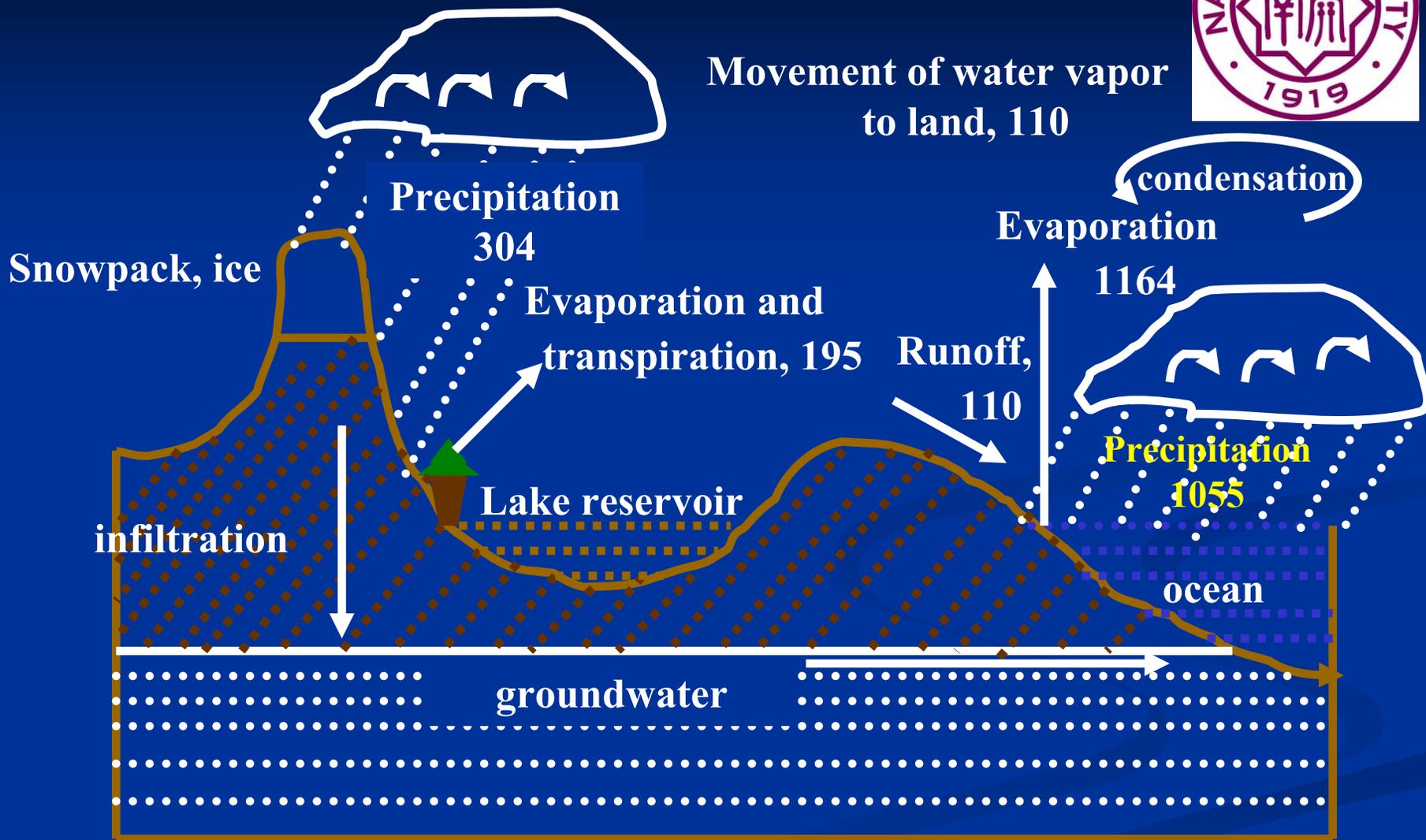
## 2、天然水的分布

储存地	存水量(kg)	水的停留时间(year)
海洋	$1.39 \times 10^{21}$	37600
冰	$2.92 \times 10^{19}$	15000
地下水	$8.30 \times 10^{18}$	
湖泊	$2.30 \times 10^{17}$	6.2
大气	$1.30 \times 10^{16}$	0.028
江河	$1.25 \times 10^{15}$	0.0337(=12天)

天然水的储量约为 $1428 \times 10^{18}$  千克，江河水约占千万分之九，储量最小，海洋水占97.3%。可供人类活动利用的水资源仅占0.64%。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



每天的水循环 (10<sup>12</sup>升)



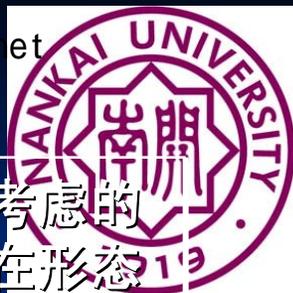
## 二、海水的特征

### 1、化学成分

- (1) **常量元素**( $>1\text{mmol/L}$ )
- (2) **营养元素**(N、P、Si、Fe、Mn、Cu)
- (3) **微量元素**( $<1\ \mu\text{mol/L}$ )
- (4) **溶存气体**: 来源于大气、火山爆发、海洋生物和化学反应，有 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{O}_2$ ( $0\sim 8.5\text{mg/L}$ )、 $\text{N}_2$ 和Ar。
- (5) **有机质**(substance): 来源于陆地输入、海洋生物分泌和尸体破裂。

# 《环境化学》 第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



常量元素	平均含量g/L	含量范围g/L	理论上考虑的主要存在形态
Na	10.7700	0.007~0.0085	Na <sup>+</sup>
K	0.3990		K <sup>+</sup>
Mg	1.2900		Mg <sup>2+</sup>
Ca	0.4120		Ca <sup>2+</sup>
Sr	0.0079		Sr <sup>2+</sup>
Cl	10.3500		Cl <sup>-</sup>
S	0.9050		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
C	0.0280		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Br	0.0673		Br <sup>-</sup>
F	0.0013		F <sup>-</sup> 、MgF <sup>+</sup>
B	0.0044		B(OH) <sub>3</sub>



## 2、常量元素的恒比关系

海水中的化学成分浓度会因时因地有一定的变化。但其中常量元素占总盐量的百分比却基本稳定，这一规律称为海水常量元素的恒比关系。

应当指出，海水常量元素的恒比关系对于开阔海洋一般适用，但在局部海区就不一定适合。如，河口滨海区受流入河水的影响颇大，硫、碳等常量元素占总盐量的百分比，通常高于一般海水。

•Cl<sup>-</sup>： 55.1~55.3%

•Na<sup>+</sup>： 30.3~30.9%



### 3、盐度和氯度

■ **盐度** (S‰) :

1kg海水海水碳酸盐全部转化成氧化物、溴碘化物全部转化成氯化物、有机质完全氧化后所含的固体物质的量 (g/kg)。

■ **氯度** (Cl‰) :

1kg海水中将溴、碘等摩尔交换成氯后，所含氯的总克数 (g/kg)。

$$S‰ = 1.806 \text{ Cl}‰$$





## 4、标准海水和人工海水

- 标准海水：  
氯度和电导已被准确测定的大洋海水。
- 人工海水：  
只含无机物，不含有机物和颗粒物，pH 是7.9~8.3，  
Cl % 是 19 ‰。



## 三、天然水的基本特征

### 1、淡水特征

优势离子		有机质	
海水	$\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ; $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$	海水	$< 2\text{mg/L}$
淡水	$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ ; $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$	淡水	$> 2\text{mg/L}$

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高价值真题、答案、学长笔记、辅导课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



## 2、天然水的组成

### (1) 化学成分

A、溶解态：盐、有机物和溶解的气体

非溶解态：颗粒物、气泡

B、主要离子（八大离子）：

$K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$ ，★

占天然水总离子的95—99%。

### 水中的主要离子组成图

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

完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



总含盐量:



## (2) 水中重金属离子的存在形态 (自学)

水溶液中金属离子的表示式常写成 $\text{M}^{n+}$ ，预示着是简单的水合金属阳离子 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$ 。它可通过化学反应达到最稳定的状态，酸-碱、沉淀、配合及氧化-还原等反应是它们在水中达到最稳定状态的过程。



### (3) 气体在水中的溶解性

■ 亨利定律： $X(g) \rightleftharpoons X(aq)$

气体在大气和水之间的分配达到平衡时，符合：

$$[G(aq)] = K_H \times p_G$$

P102 列出了一些气体的亨利定律常数

注意

1 单位

2 扣除水的分压。★

一种气体在液体中的溶解度正比于液体所接触的该种气体的分压。



- 氧在水中的溶解度与水的温度、氧在水中的分压及水中含盐量有关。在 $1.0130 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 饱和水中溶解度为 **8.32mg/L**。



水在 $25^\circ\text{C}$ 时的蒸气压为 $0.03167 \times 10^5 \text{Pa}$ 。而空气中氧的含量为20.95%，氧的分压为：

$$p_{\text{O}_2} = (1.10310 - 0.03167) \times 10^5 \times 0.2095 = 0.2065 \times 10^5$$

代入亨利定律即可求出氧在水中的摩尔浓度为：

$$[\text{O}_2(\text{aq})] = K_{\text{H}} \cdot p_{\text{O}_2} = 1.26 \times 10^{-8} \times 0.2065 \times 10^5 = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

氧的分子量为32，因此其溶解度为8.32 mg/L



■ 氧气溶解度随着温度的变化，

Clausius-Claperyron 方程

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

当温度从0 °C升到35 °C时，氧在水中的溶解度将从14.74mg/L降低到7.03mg/L。



■CO<sub>2</sub>的溶解度 (P103, 自学)

$$P_{\text{CO}_2} = (1.0130 - 0.03167) \times 10^5 \times 3.14 \times 10^{-4} = 30.8 \text{ (Pa)}$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} = 3.34 \times 10^{-7} \times 30.8 = 1.028 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

CO<sub>2</sub>在水中离解, 则:  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$

$$[\text{H}^+]^2 / [\text{CO}_2] = K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = (1.028 \times 10^{-5} \times 4.45 \times 10^{-7})^{1/2} = 2.14 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = (1.028 \times 10^{-5} \times 4.45 \times 10^{-7})^{1/2} = 2.14 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.67$$

故CO<sub>2</sub>在水中的溶解度应为  $[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



## (4) 水生生物

水生生物可直接影响许多物质的浓度,其作用有代谢、摄取、存储和释放等。

- **自养生物**: 利用太阳能量和化学能量,把无机物引入生命分子中组成生命体。
- **异养生物**: 利用自养生物产生的有机物作为能源及合成自身生命的原始物质。
- 藻类生成和分解是水体中进行光合作用 (P) 和呼吸作用 (R) 的一典型过程,可用简单化学计量关系来表征:





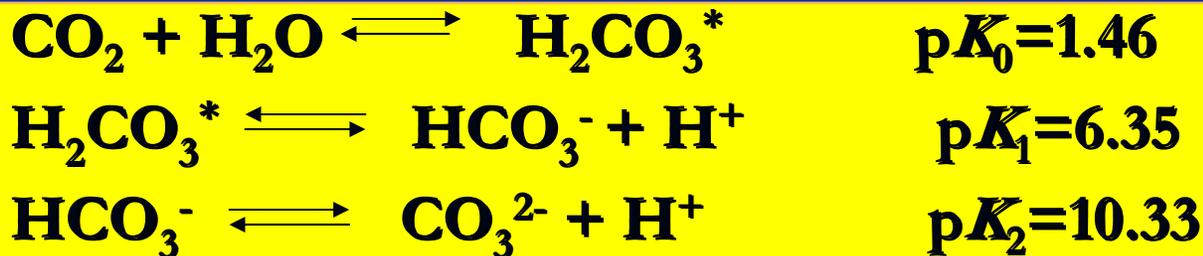
### 3、天然水的性质

碳的地球化学循环：岩石圈 ↔ 水圈 ↔ 大气圈 ↔ 生物圈

#### (1) 碳酸平衡



➤ 封闭体系(溶解性CO<sub>2</sub> 与大气没有交换)



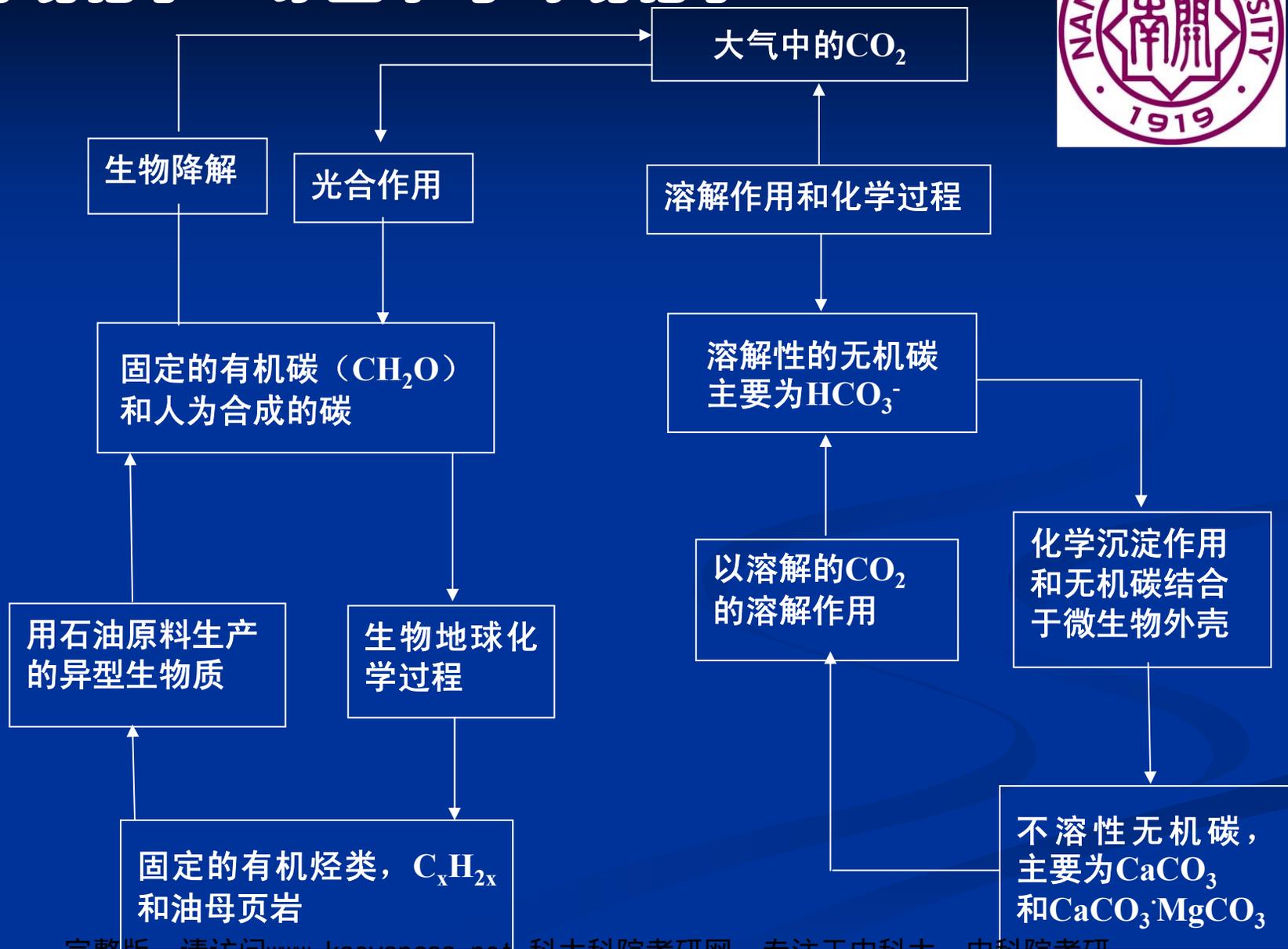
$$K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] ; K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

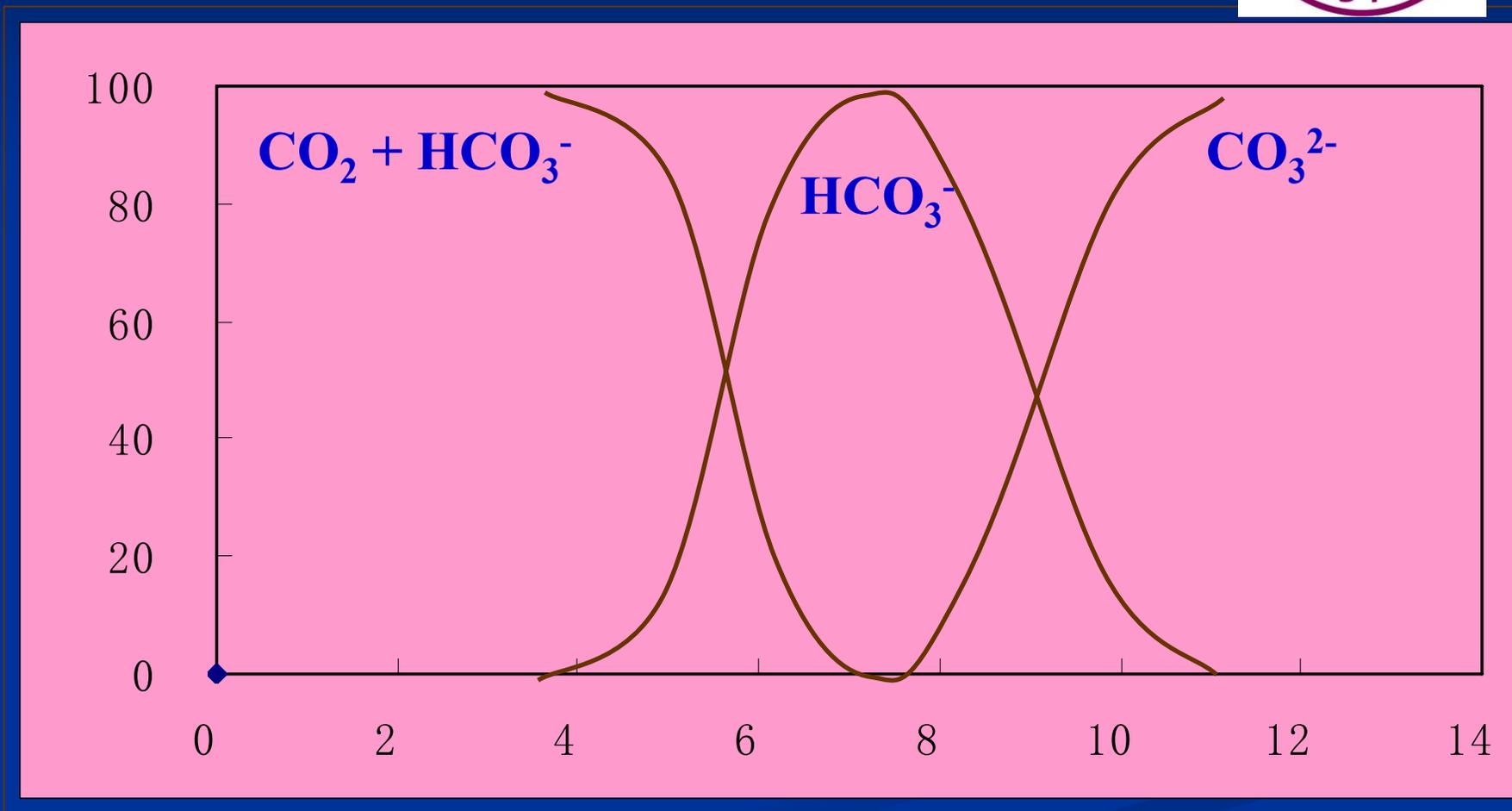
# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



碳的循环





碳酸化合态分布图



因为在 封闭体系中， $C_T$  恒定

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\}$$

$$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / \{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\}$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / \{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\}$$

即得：

$$\alpha_0 = (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2)^{-1}$$

$$\alpha_1 = (1 + [\text{H}^+] / K_1 + K_2 / [\text{H}^+])^{-1}$$

$$\alpha_2 = (1 + [\text{H}^+]^2 / K_1 K_2 + [\text{H}^+] / K_2)^{-1}$$

# 《环境化学》第三章 水环境化学



## ➤ 开放体系

CO<sub>2</sub> 在气相和液相处于平衡状态，各种碳酸盐化合物平衡浓度可表示为  $P_{\text{CO}_2}$  和 pH 的函数。

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

$$C_{\text{T}} = [\text{CO}_2] / \alpha_0 = K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} / \alpha_0$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (\alpha_1 / \alpha_0) K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} = K_1 \cdot K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (\alpha_2 / \alpha_0) K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{H}} \cdot p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2$$

$$\lg [\text{CO}_2] = \text{Log}[1.028 \times 10^{-5}] = -4.988 \quad (\text{p}_{106})$$

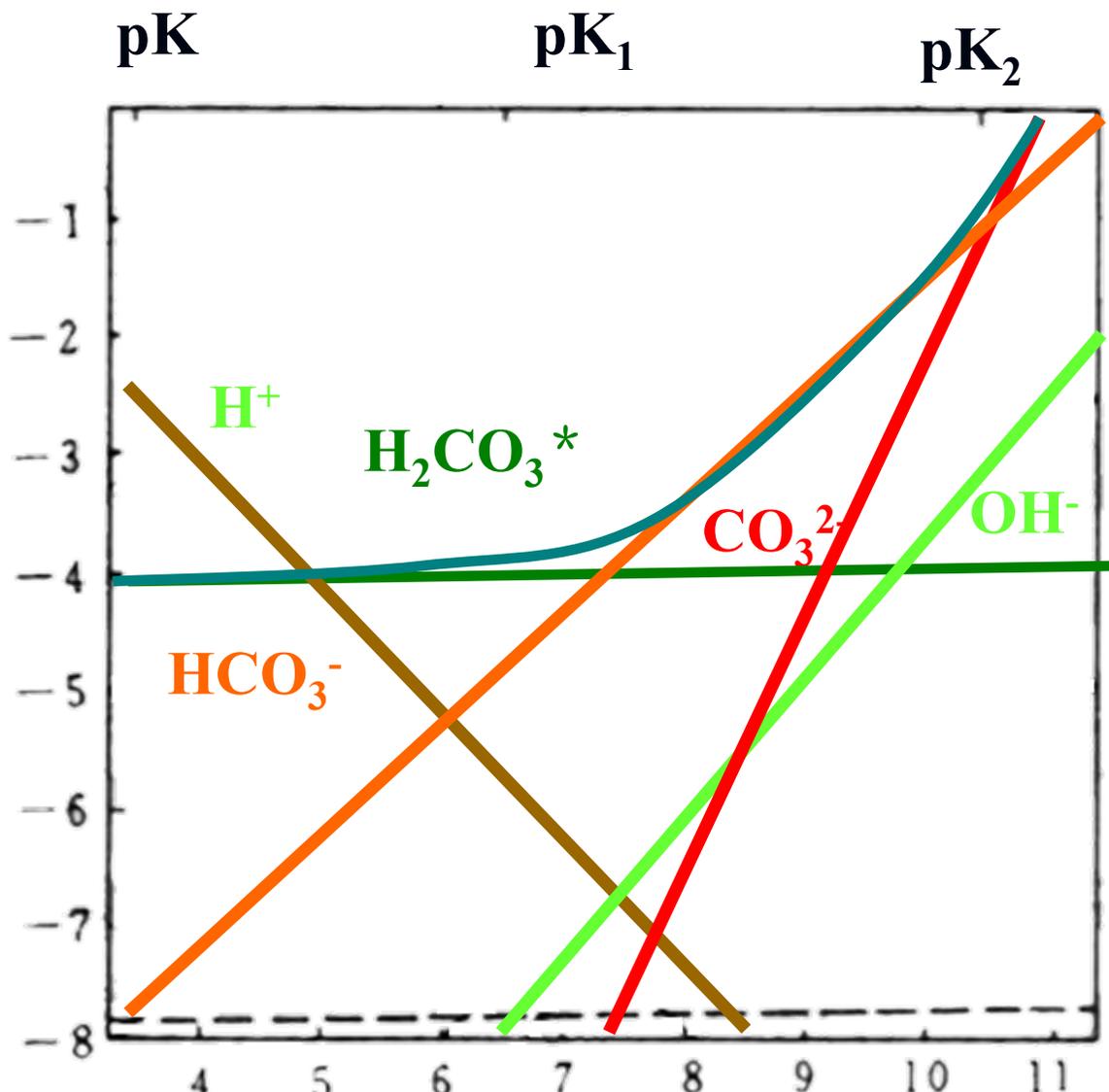
$$\lg [\text{HCO}_3^-] = -11.338 + \text{pH}$$

$$\lg [\text{CO}_3^{2-}] = -21.668 + 2 \text{pH}$$

推导过程作业

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高价值真题、答案、学长笔记、辅导课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)





比较封闭体系和开放体系可发现，在**封闭体系**中， $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 等可随 pH 值变化，但**总的碳酸量  $C_T$  始终不变**。而对于**开放体系**  $C_T$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 均随 pH 值改变而变化，但  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  总保持与大气相平衡的固定数值。

NaOH

有机胺

碳酸盐、硅酸盐、腐殖酸盐



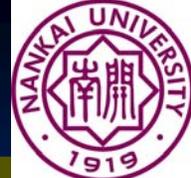
## (2) 天然水中的碱度和酸度

**A、碱度 (Alkalinity)**是指水中能与强酸发生中和作用的全部物质，亦即能接受质子的物质的总量。组成水中碱度的物质可归纳为三类：强碱、弱碱、强碱弱酸盐。

**总碱度：**用一个强酸标准溶液滴定，用甲基橙为指示剂，当溶液由黄色变成橙红色 (pH约4.3)，停止滴定，此时所得的结果，也称为甲基橙碱度。



$$\text{总碱度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$



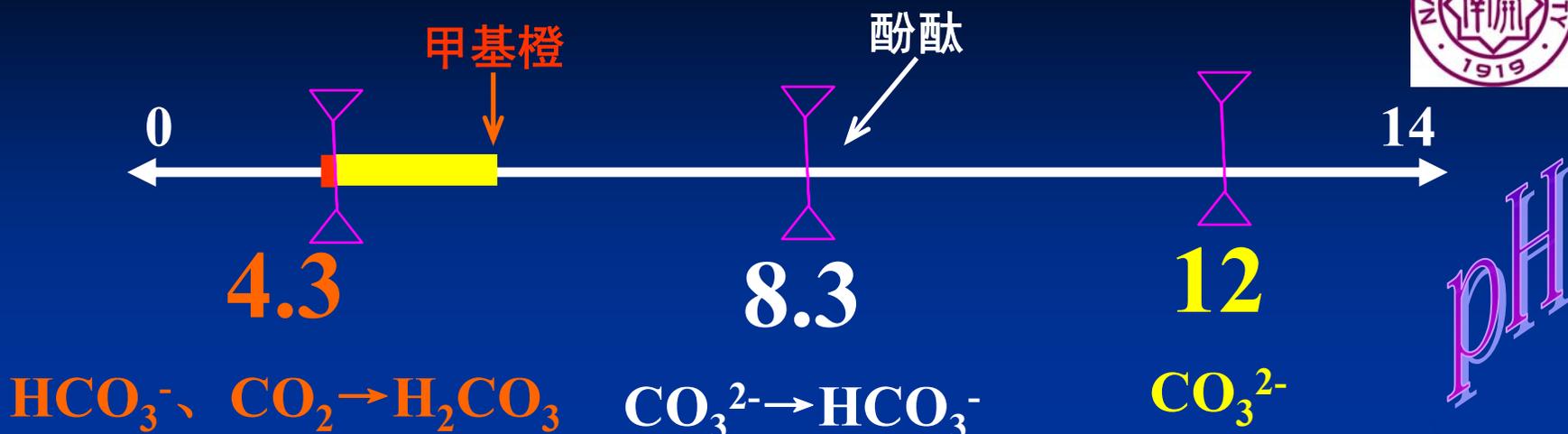
- **酚酞碱度**：滴定以**酚酞**为指示剂，当溶液 pH 值降到 8.3 时，表示  $\text{OH}^-$  被中和， $\text{CO}_3^{2-}$  全部转化为  $\text{HCO}_3^-$ ，得到酚酞碱度表达式：

$$\text{酚酞碱度} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$$

- **苛性碱度**：达到  $\text{pH}_{\text{HCO}_3^{2-}}$  所需酸量时碱度，但不易测得。

$$\begin{aligned} \text{苛性碱度} &= [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+] \\ &= 2 \text{酚酞碱度} - \text{总碱度} \end{aligned}$$





总碱度/甲基橙碱度

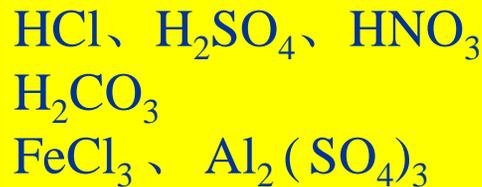
酚酞碱度

苛性碱度

$$\text{总碱度} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$\text{酚酞碱度} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$$

$$\text{苛性碱度} = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$$



**B、酸度 (Acidity):** 指水中能与强碱发生中和作用的全部物质，亦即放出 H<sup>+</sup> 或经过水解能产生 H<sup>+</sup> 的物质总量。组成水中酸度的物质可归纳为三类：强酸弱酸和强酸弱碱盐。



➤ **无机酸度:** 以甲基橙为指示剂滴定到 pH = 4.3

$$\text{无机酸度} = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$$



- **游离 CO<sub>2</sub> 酸度**：以酚酞为指示剂滴定到 pH = 8.3



$$\text{游离 CO}_2 \text{ 酸度} = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$$

- **总酸度**：在 pH=10.8 处得到，但此时滴定曲线无明显突越，难以选择合适的指示剂，故一般以游离 CO<sub>2</sub> 作为酸度主要指标。



$$\text{总酸度} = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{OH}^-]$$



应用总碳酸量 ( $c_T$ ) 和相应的分布系数 ( $\alpha$ ) 来表示:

$$\text{总碱度} = c_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w/[H^+] - [H^+]$$

$$\text{酚酞碱度} = c_T(\alpha_2 - \alpha_0) + K_w/[H^+] - [H^+]$$

$$\text{苛性碱度} = -c_T(\alpha_1 + 2\alpha_0) + K_w/[H^+] - [H^+]$$

$$\text{总酸度} = c_T(\alpha_1 + 2\alpha_0) + [H^+] - K_w/[H^+]$$

$$\text{CO}_2\text{酸度} = c_T(\alpha_0 - \alpha_2) + [H^+] - K_w/[H^+]$$

$$\text{无机酸度} = -c_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [H^+] - K_w/[H^+]$$



某水体 pH=8.00, 碱度= $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L, 计算该水体中各碱度成分的浓度。

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{碱度} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L},$$

$$[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] &= [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / K_1 & (1) \\ &= 1.00 \times 10^{-8} \times 1.00 \times 10^{-3} / 4.45 \times 10^{-7} \\ &= 2.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= K_2[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] & (2) \\ &= 4.69 \times 10^{-11} \times 1.00 \times 10^{-3} / 1.00 \times 10^{-8} \\ &= 4.69 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$



## 例 2 (p108)

若水体 pH升高到10.00, 碱度仍保持 $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L, 再计算该水体中各碱度成分的浓度。

$$\text{碱度} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$1.00 \times 10^{-3} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + 1.00 \times 10^{-4}$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-10}} = 0.469, \quad K_2$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.469 [\text{HCO}_3^-] \quad \text{带入(1)}$$

$$[\text{HCO}_3^-] + 0.469 [\text{HCO}_3^-] \times 2 = 0.0009$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 4.64 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

对总碱度的贡献仍为 $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L



- 这里需要特别注意的是，在封闭体系中加入强酸或强碱，总碳酸量 $c_T$ 不受影响，
- 而加入 $[CO_2]$ 时，总碱度值并不发生变化。这里溶液pH值和各碳酸化合态浓度虽然发生变化，但它们的代数综合值仍保持不变。
- 因此总碳酸量 $c_T$ 和总碱度在一定条件下具有守恒特性。



天然水pH=7.0,碱度为1.4 m mol/L, 为使pH=6.加入酸多少?

$$\text{总碱度} = C_T (\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w / [H^+] - [H^+]$$

$$C_T = 1 / (\alpha_1 + 2\alpha_2) \{ [\text{总碱度}] + [H^+] - [OH^-] \}$$

令  $1 / (\alpha_1 + 2\alpha_2) = \alpha$  (表3-3) 则  $C_T = \alpha [\text{碱度}]$

查表 3-3 (p110)  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha = 1.22$

$$C_T = 1.22 \times 1.4 = 1.71 \text{ m mol/L}$$

当加强酸使 pH = 6.0, 而  $C_T$  不变时

$$\alpha = 3.25$$

$$\text{碱度} = 1.71 / 3.25 = 0.526 \text{ m mol/L}$$

$$\Delta A = 1.4 - 0.526 = 0.874 \text{ m mol/L}$$



# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



## 五、水中富营养元素及水体富营养化



2007年夏，太湖藻类爆发，饮用水供应被迫中断



## 1 水中营养元素

- 水中的N、P、C、O和微量元素如Fe、Mn、Zn是湖泊等水体中生物的必需元素。营养元素丰富的水体通过光合作用，产生大量的植物生命体和少量的动物生命体。近年来的研究表明，湖泊水质恶化和富营养化的发展，与湖体内积累营养物有着非常直接的关系。
- 以太湖为例，进入太湖的主要营养物总磷(TP)、总氮(TN)、Fe、Mn和Zn是进入太湖污染物中总量较大的一类，年入湖量32751.8吨，其中TN占85.8%，TP和Fe各约占6%和2.1%，Mn 0.3%。近30年来，营养元素特别是TN、TP的含量都有明显的增加。
- 通常使用N/P比值的大小来判断湖泊的富营养化状况。当N/P比值大于100时，属贫营养湖泊状况。当N/P比值小于10时，则认为属富营养状况。如果假定N/P比值超过15，生物生长率不受氮限制的话，那么有70%的湖泊属磷限制。



## 2 水体富营养化

- 营养元素超标： $C$  ( $BOD=CO_2$ )、 $N$ 、 $P$ 、 $Fe$ ，都有可能成为制限因子；
- 藻类疯长；
- 藻类尸体分解引起水体溶氧下降；
- 水体发臭；
- 水生生物死亡；
- 绿藻和硅藻变成蓝藻、藻毒素。



## 1. 流域污染物排入

## 2. 富营养化湖泊中水化学平衡发生变化

湖水pH值上升。pH值上升有利于水华藻类的生长，而藻类大量繁殖又进一步提高湖水的pH值，进而为水华藻类如微囊藻等的疯长提供了适宜的生长环境。水体溶解氧下降有利于蓝藻的生长，而对其它藻类生长不利。CO<sub>2</sub>在水中溶解度随水温升高而降低，当湖水氮、磷对藻类生成已达到饱和情况下，碳也有可能成为限制性因子，此时水体增加碳有利于水华藻类的生长。

## 3. 湖泊生态遭到严重破坏，生物群落发生明显变化

浅水湖泊生态系统的主要初级生产者从以大型水生植物为主转变为以藻类为主。

## 4. 湖泊内源营养物质的释放

沉积物释放的磷仍可维持滇池水体目前富营养化水平达63年。



# 第二节 水中无机污染物的迁移 转化





# 重金属迁移转化都可以用形态概括 speciation

无机污染物，特别是重金属和准金属等污染物，一旦进入水环境，均不能被生物降解，主要通过沉淀-溶解、氧化-还原、配合作用、胶体形成、吸附-解吸等一系列物理化学作用进行迁移转化，参与和干扰各种环境化学过程和物质循环过程。



## 一、水-颗粒物间迁移

### 1、颗粒物

#### (1) 金属水合氧化物

- **Al 在水中的主要形态是：**  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 等无机高分子。
- **Fe 在水中的主要形态是：**  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeOOH}$ 等无机高分子。
- **Mn与铁类似，丰度较低，但是溶解度要高一些**
- **$\text{H}_4\text{SiO}_4$  聚合成无机高分子：**  $\text{Si}_n\text{O}_{2n-m}(\text{OH})_{2m}$ 。



## (2) 矿物微粒和粘土矿物

石英 ( $\text{SiO}_2$ )、长石 ( $\text{KAISi}_3\text{O}_8$ ) 等不易破碎、缺乏黏性；

云母及粘土矿物等硅酸盐粘土矿物，有胶体性质片层结构，容易破碎，具有黏性，可以生成稳定聚集体。

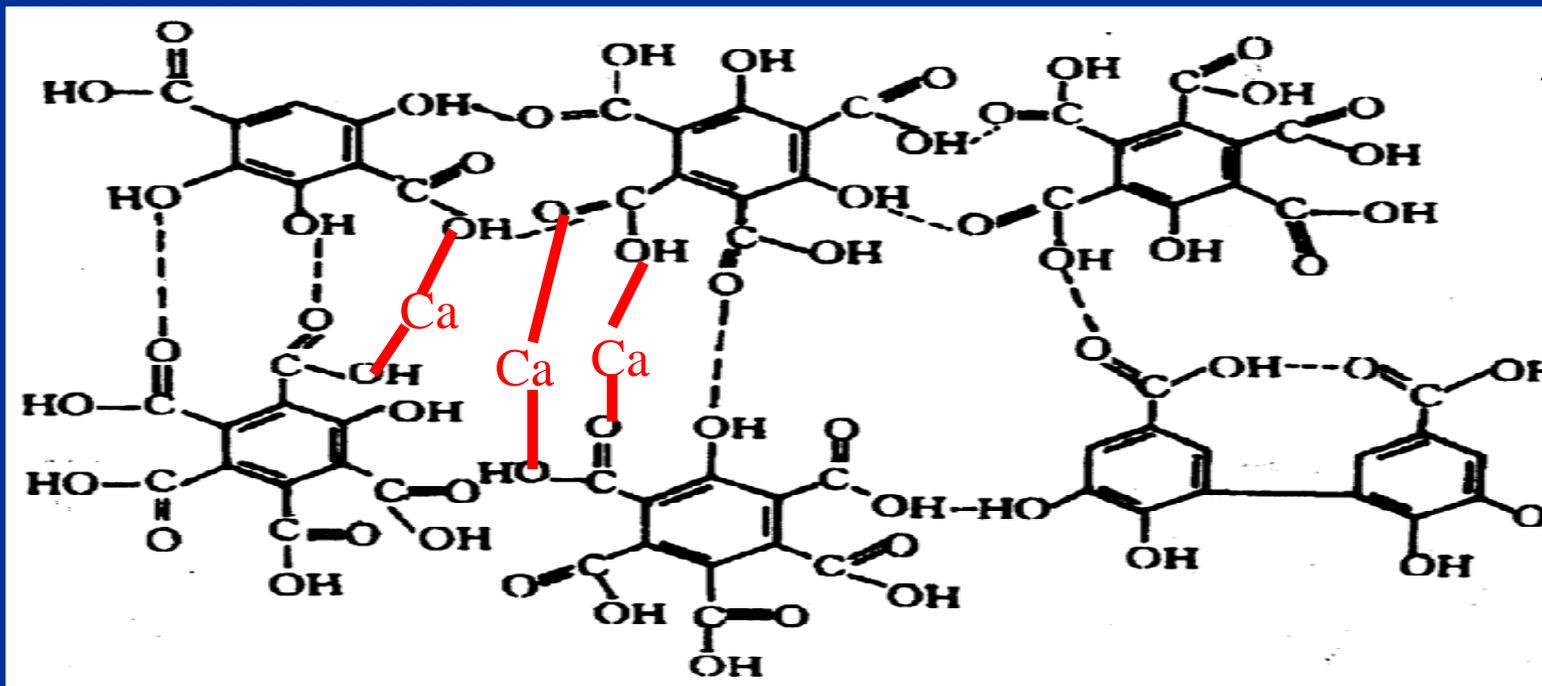
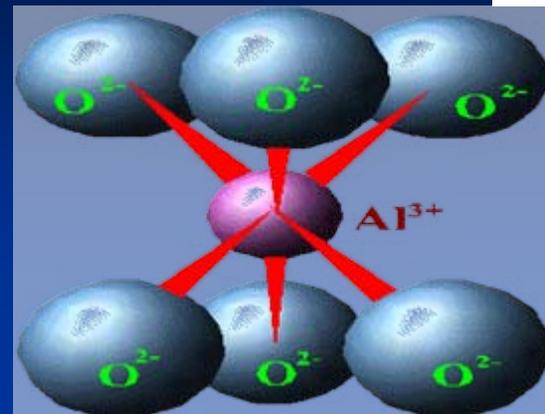
## (3) 腐殖质

带负电的高分子弱电介质，富里酸、腐殖酸和腐黑物。在不同 pH 下，展现不同立体结构。



黏土单元结构模型

片层结构，多孔结构



有机质的结构



## (4) 水体悬浮颗粒物

(SPM)：粘土为核心骨架，金属氧化物及有机质结合在表面。

(5) 其他：藻类、细菌、病毒和表面活性剂、油滴等。



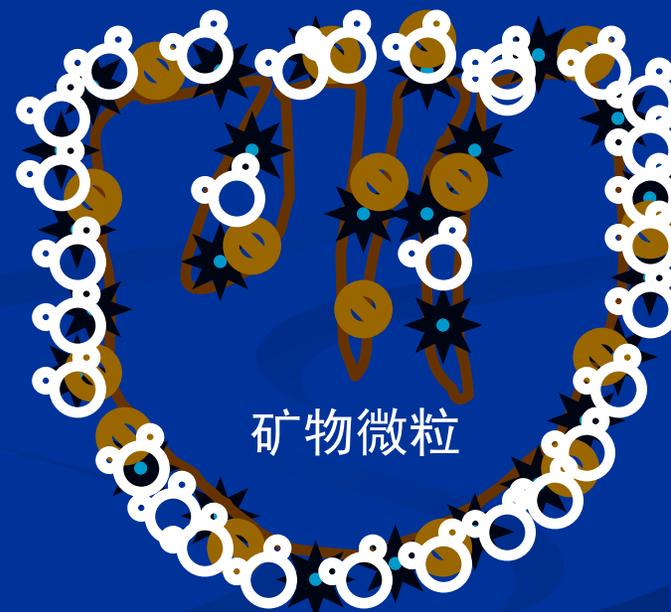
金属氧化物



水分子



腐殖质

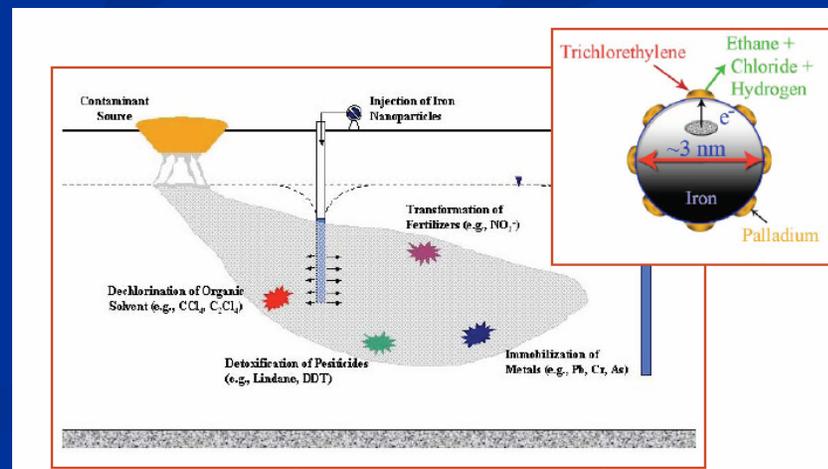
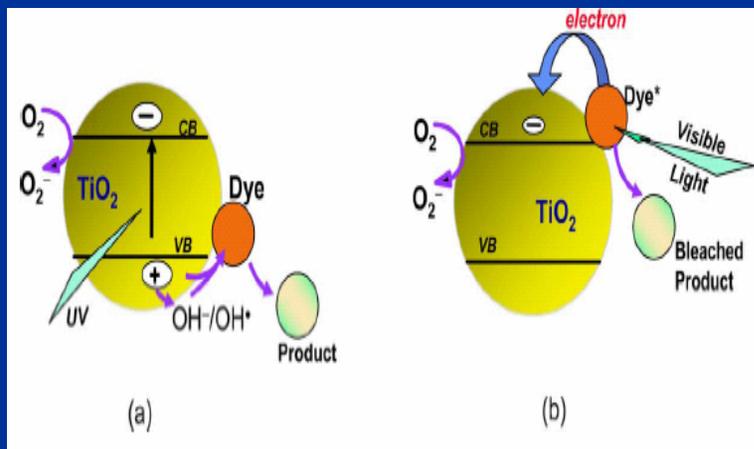
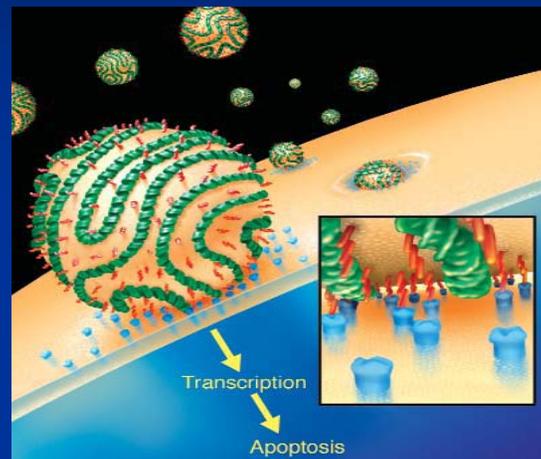
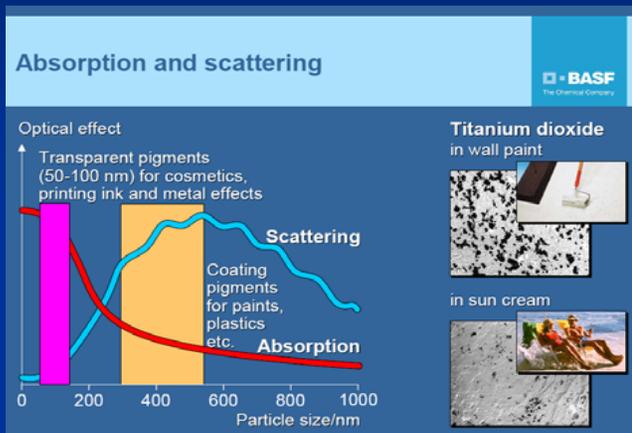


水体悬浮颗粒物模型

应用



## 新型颗粒物——纳米材料的应用举例





## 纳米材料在水环境的行为



## 2、水环境中颗粒物的吸附作用



### (1) 几种吸附作用概念

- **表面吸附**：胶体表面具有巨大的比表面和表面能，胶体表面积越大，吸附作用越强。
- **离子交换吸附**：环境中大部分胶体带负电荷，容易吸附各种阳离子。胶体每吸附一部分阳离子，同时也放出等量的其他阳离子，这种作用称为离子交换吸附作用，属于物理化学吸附。该反应是可逆反应，不受温度影响，交换能力与溶质的性质、浓度和吸附剂的性质有关。



■ **专属吸附**：指在吸附过程中，除了化学键作用外，尚有加强的憎水键和范德化力或氢键作用。该作用不但可以使表面电荷改变符号，还可以使离子化合物吸附在同号电荷的表面上。

这种吸附作用发生在胶体双电层的stern层中，被吸附的金属离子进入Stern层后，不能被通常提取交换性阳离子的提取剂提取，只能被亲和力更强的金属离子取代，或是在强酸性条件下解吸。

它在中性表面甚至在与吸附离子带相同电荷符号的表面也能进行吸附作用。



## 水合氧化物对金属离子的专属吸附与非专属吸附的区别

项目	离子交换	专属吸附
发生吸附的表面净电荷的符号	—	—、0、+
金属离子所起的作用	反离子	配位离子
吸附时所发生的反应	阳离子交换	配位体交换
发生吸附时要求体系的pH值	>零电位点	任意值
吸附发生的位置	扩散层	内层
对表面电荷的影响	无	可变
动力学	快、可逆	慢、部分不可逆



(2) 吸附等温线和等温式：在固定温度下，当吸附达到平衡时，颗粒物表面的吸附量 ( $Q$ ) 与溶液中溶质平衡浓度 ( $C$ ) 之间的关系可用吸附等温线表达。

★ Henry 型等温线为直线型

$$Q = k \cdot C$$

$k$ : 分配系数

★ Freundlich 型等温线

$$Q = k \cdot C^{1/n}$$

$$\lg Q = \lg k + 1/n \lg C$$

★ Langmuir 型等温线

$$Q = Q^0 \cdot C / (A + C)$$

$$1/Q = 1/Q^0 + (A/Q^0)(1/C)$$

$Q^0$ ——单位表面上达到饱和时间的最大吸附量；

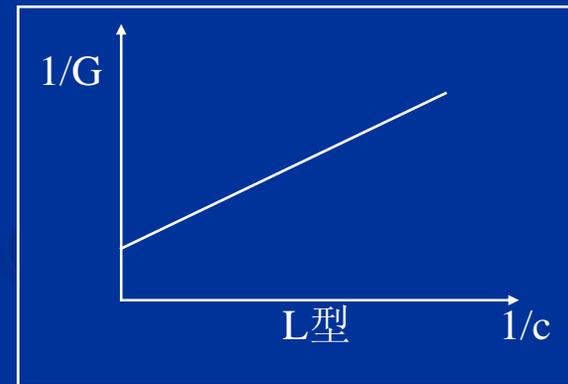
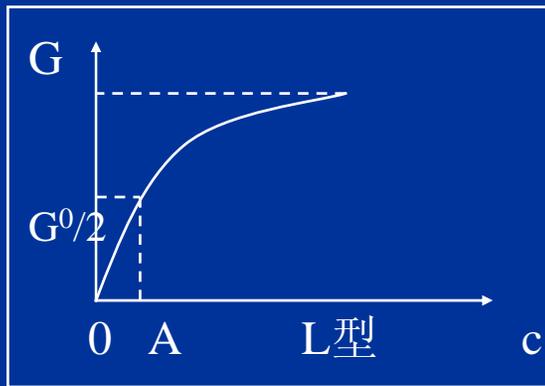
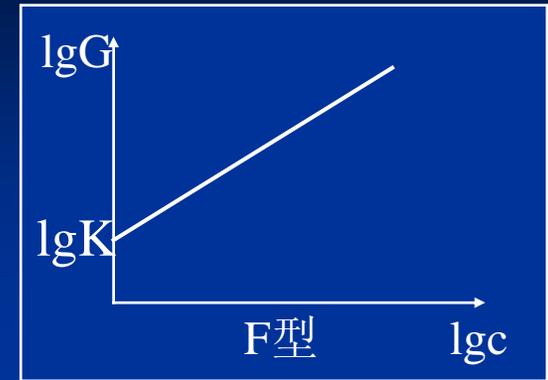
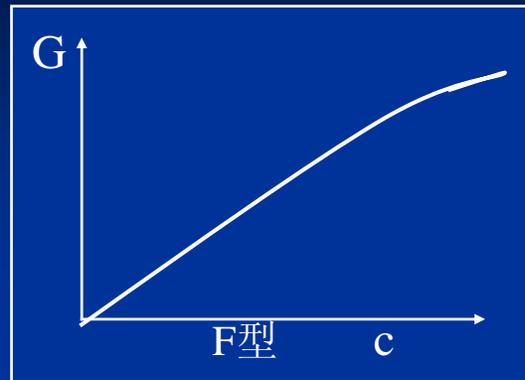
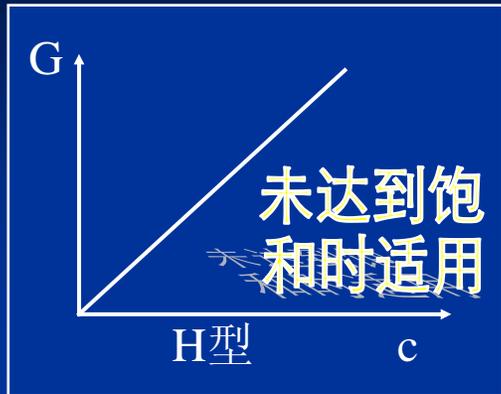
$A$ ——常数。

吸附：指溶液中的溶质在界面层浓度升高的现象。



# 《环境化学》第三章 水环境化学

高价值真题、答案、学长笔记、辅导课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



当溶质浓度甚低时，可能在初始阶段呈现 H 型，当浓度较高时，可能表现为 F 型，但统一起来仍属于 L 型的不同区段。

## 常见的吸附等温线



## 影响吸附的因素

### ❏ 溶液的pH值：

一般情况下颗粒物对重金属的吸附量随pH值升高而增大。当溶液pH超过某元素的临界pH值时，则该元素在溶液中的水解、沉淀起主要作用。(p175, 表3—9)

### ❏ 颗粒物的粒度和浓度：

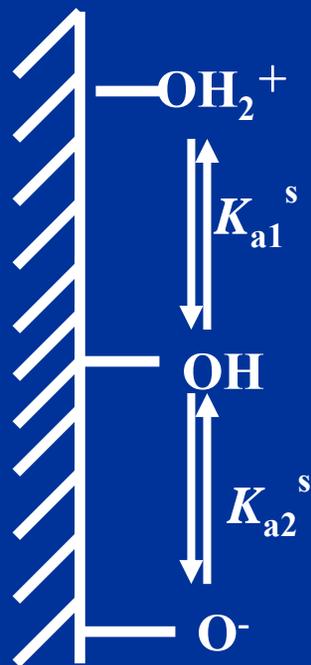
吸附量随粒度增大而减少，并且当溶质浓度范围固定时，吸附量随颗粒物浓度增大而减少。

### ❏ 温度变化、几种离子共存等。



### (3) 氧化物表面吸附的配合模式

20世纪70年代初期，由Stumm、Shindler等人提出，认为悬浮颗粒物对水体中带电粒子的吸附都可以由表面络合反应概括。像金属氧化物的表面每平方纳米含有4—10个氢氧根离子。



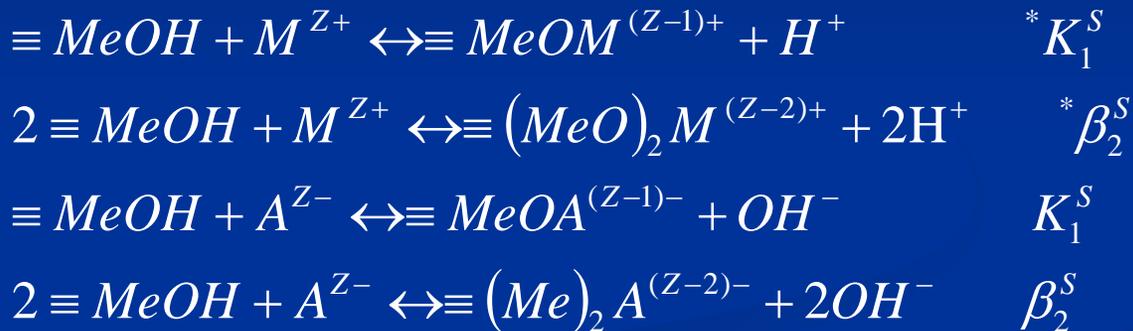
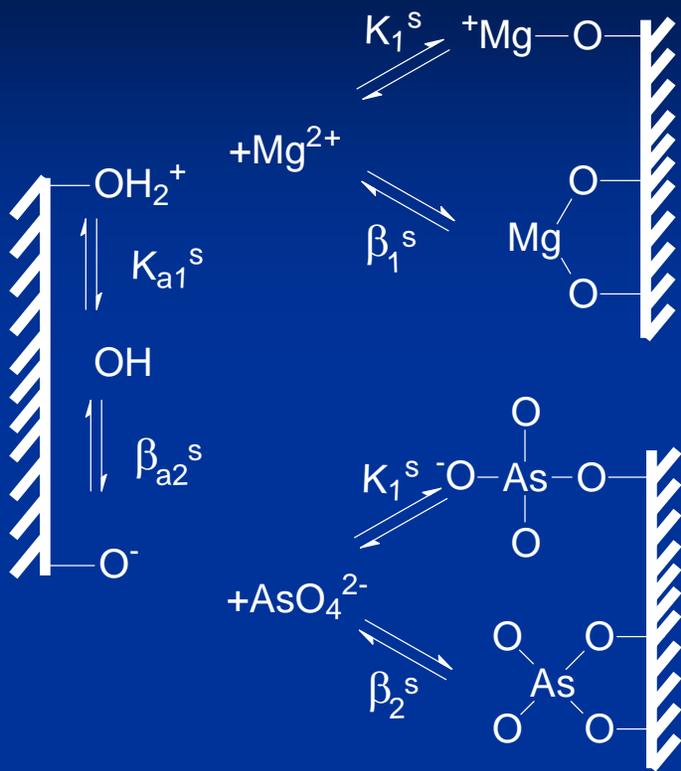
$$K_{a1}^s = \frac{\{\equiv MeOH\}[H^+]}{\{\equiv MeOH_2^+\}}$$



$$K_{a2}^s = \frac{\{\equiv MeO^-\}[H^+]}{\{\equiv MeOH\}}$$

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



如果可以求出平衡常数的数值，则由溶液pH值和离子浓度可求得表面的吸附量和相应电荷。

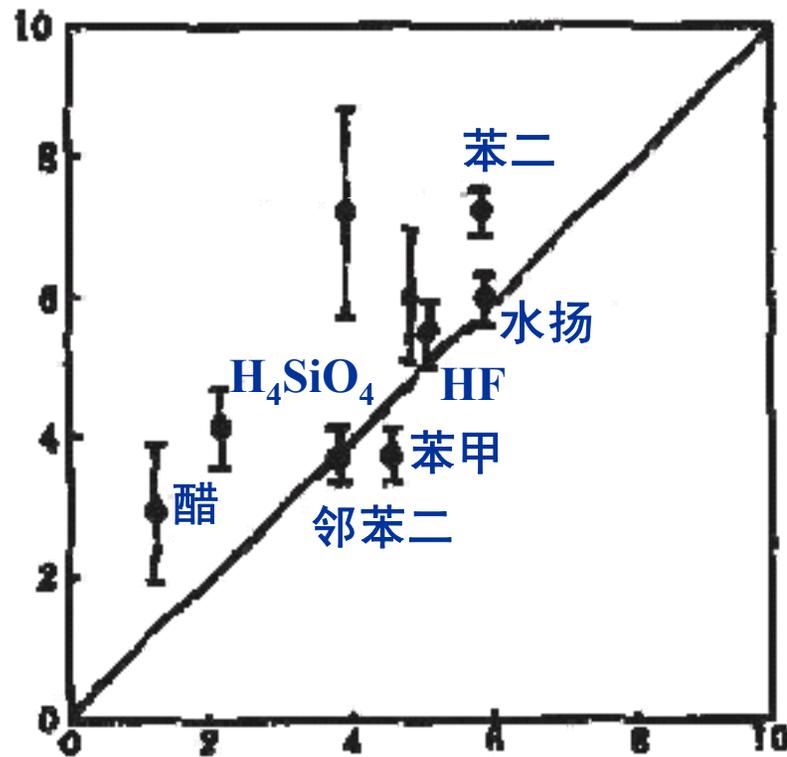
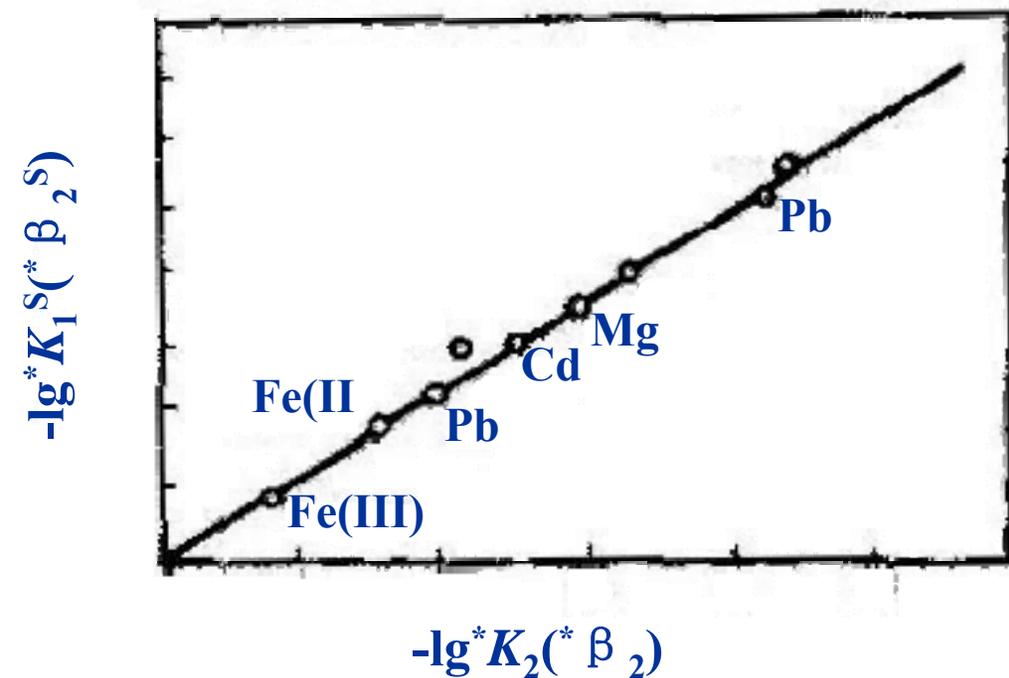
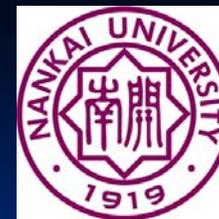


图3-5 金属离子表面配合与溶液配合的比较 (汤鸿霄, 1984)

图3-6 有机物表面配合与溶液配合的比较 (W.Stumm, J.J. Morgan, 1981)



## Adsorption of Me(II), HEDP, and Me(II)-HEDP onto Boehmite at

### Nonstoichiometric Me(II)-HEDP Concentrations

MARÍA C. ZENOBIANDELSA H. RUEDA \*

*Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 3254-3259

In aqueous environments, certain heavy metals are toxic even at very low concentrations. The main pathway of metal removal in the aquatic systems is via adsorption onto surfaces. These are desired processes that help decrease the dissolved fraction of metals in natural water. The presence of organic ligands as mono- and polyphosphonates may produce drastic changes in the mobility of the heavy metals. 1-Hydroxyethane-(1,1-diphosphonic acid) (HEDP) is a very strong chelating agent widely used in industrial applications. This study examines the effect of HEDP on the adsorption of Cu(II), Zn(II), and Cd(II) onto boehmite in nonstoichiometric conditions, with the HEDP concentration higher than the corresponding Me(II) cations.



At high surface loading and low pH, HEDP removes Zn(II) and Cd(II) from solution to an appreciable extent. The data are modeled assuming an anionic-ternary complex formation. In the same conditions, Cu(II) adsorption is significantly suppressed at intermediate values of pH, and this behavior is linked to Cu-HEDP complex formation in solution. At low surface covering, the effects of HEDP on metal adsorption are either negligible or slight. This behavior suggests that both ligand and metal are mainly adsorbed in separate form. All experimental data indicate that no changes are observed in the pH edges for phosphonate adsorption. The surface constants to fit the experimental data were calculated by applying the 2-K model constant capacitance (CCM).



## 3、沉积物中重金属的释放——属于二次污染问题

诱发释放的主要因素有：

- (1) 盐浓度升高：**碱金属和碱土金属阳离子可将被吸附在固体颗粒上的金属离子交换出来。
- (2) 氧化还原条件的变化：**有机物增多，产生厌氧环境、铁锰氧化物还原溶解，使结合在其中的金属释放出来。
- (3) pH值降低：**①H<sup>+</sup>离子的竞争吸附作用；②金属在低pH值条件下致使金属难溶盐类以及配合物的溶解。
- (4) 增加水中配合剂的含量：**天然或合成的配合剂使用量增加，能和重金属形成可溶性配合物，有时这种配合物稳定度较大，以溶解态形态存在，使重金属从固体颗粒上解吸下来。

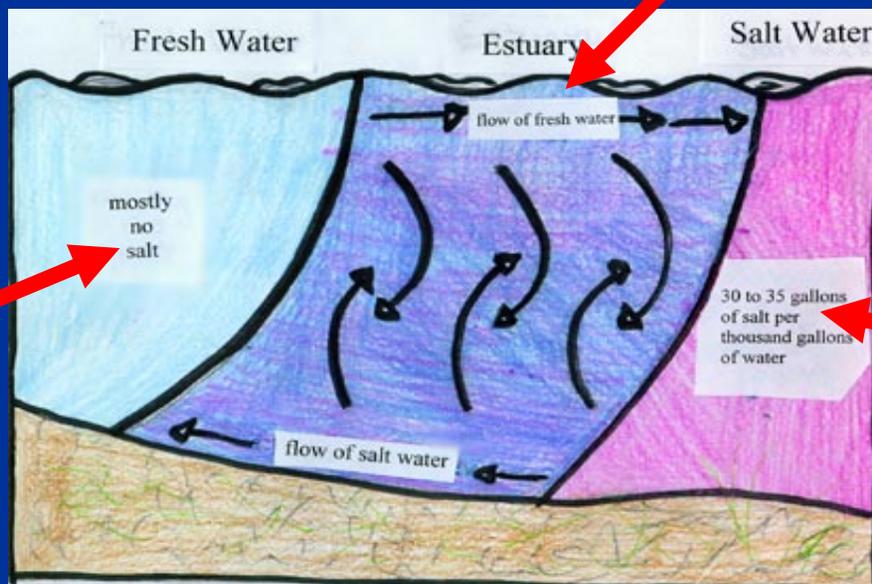
# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



由于微生物活动旺盛，以及人为阻隔作用，往往产生厌氧环境

几乎没有盐度，优势无机离子  
DOC > 2 mg/L



盐度30-35%，优势无机离子  
DOC < 2 mg/L



## 二、水中颗粒物的聚集

颗粒随水流迁移，还是凝聚决定着  
污染物的扩散迁移和沉降归宿

### 1、物理凝聚理论

凝聚 coagulation 电介质促成的聚集

絮凝 flocculation 聚合物促成的聚集

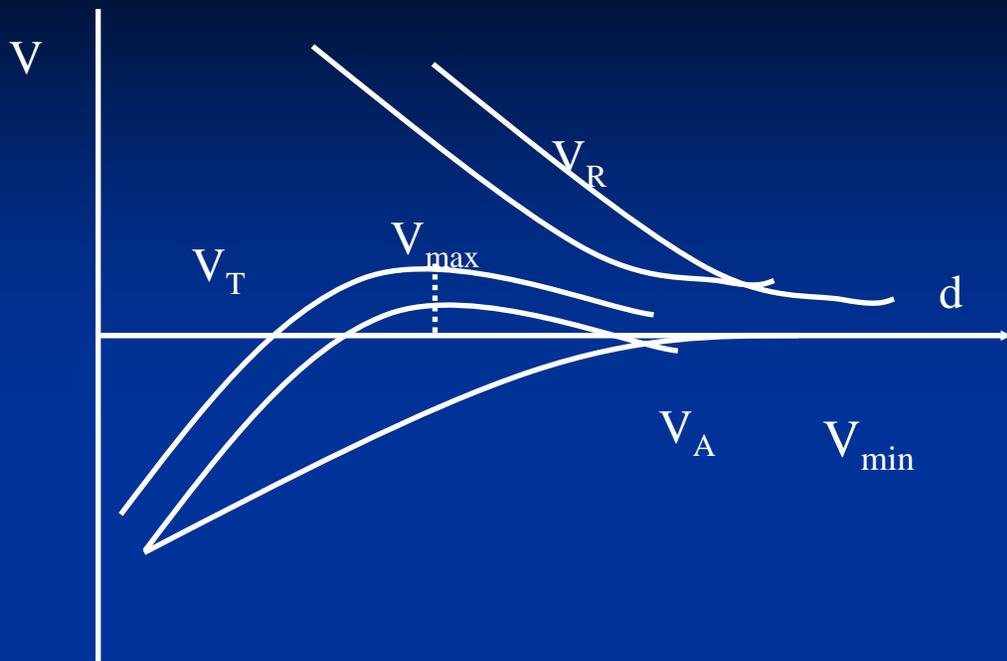
- (1) 前提：
- ①颗粒粒度均等、球体
  - ②范德化引力和静电排斥力是仅有的作用因素
  - ③没有化学专属吸附作用

颗粒在水溶液中进行热运动，其平均动能为  $3/2 KT$

(2) 理论描述 总的综合作用位能： $V_T = V_R + V_A$

$V_A$ ——由范德华力产生的位能

$V_R$ ——由静电排斥力所产生的位能



两个离子靠得很近时，要考虑水化膜阻力

- ①不同离子强度有不同 $V_R$ 曲线，随离子间距离呈指数下降；
- ② $V_A$ 与离子强度无关，只随颗粒间的距离变化；
- ③不同离子强度有不同的 $V_T$ 曲线；离子强度较小时，综合位能线上出现较大位能峰，排斥力占优势，体系保持分散稳定状态；离子强度较大时，双电层被压缩， $V_{max}$ 降低，一部分颗粒可能越该能峰。



## 2、异体凝聚理论

(1) 适用条件：适用于物质本性不同、粒径不等、电荷符号不同、电位高低不等的分散体系。

(2) 主要论点：

- A、电荷符号相异的胶体微粒接近时，吸引力总是占优势；
- B、电荷符号相同但电性强弱不等，则位能曲线上的能峰高度总是决定于荷电较弱而电位较低的一方。

因此异体凝聚时，只要有一种胶体的稳定性甚低而电位达到临界状态，就可以发生快速凝聚。



- 压缩双电层凝聚； 专属吸附凝聚；
- 胶体相互凝聚； “边对面”凝聚；
- 第二极小值絮凝； 聚合物粘结架桥凝聚；
- 无机高分子凝聚； 絮团卷扫絮凝；
- 颗粒层吸附絮凝； 生物絮凝；

自  
学

## 2 胶体颗粒絮凝动力学（不要求）



### 三、溶解和沉淀

#### 1、氧化物和氢氧化物

氧化物可以视作氢氧化物的脱水产物



溶解度大，迁移能力大；

溶解度小，迁移能力小

根据溶度积： $K_{sp} = [\text{Me}^{n+}] [\text{OH}^-]^n$

可转化为： $[\text{Me}^{n+}] = K_{sp} / [\text{OH}^-]^n = K_{sp} [\text{H}^+]^n / K_w^n$

$$-\lg [\text{Me}^{n+}] = -\lg K_{sp} - n \lg [\text{H}^+] + n \lg K_w$$

$$pC = pK_{sp} - n pH$$

$$= pK_{sp} - n pOH$$

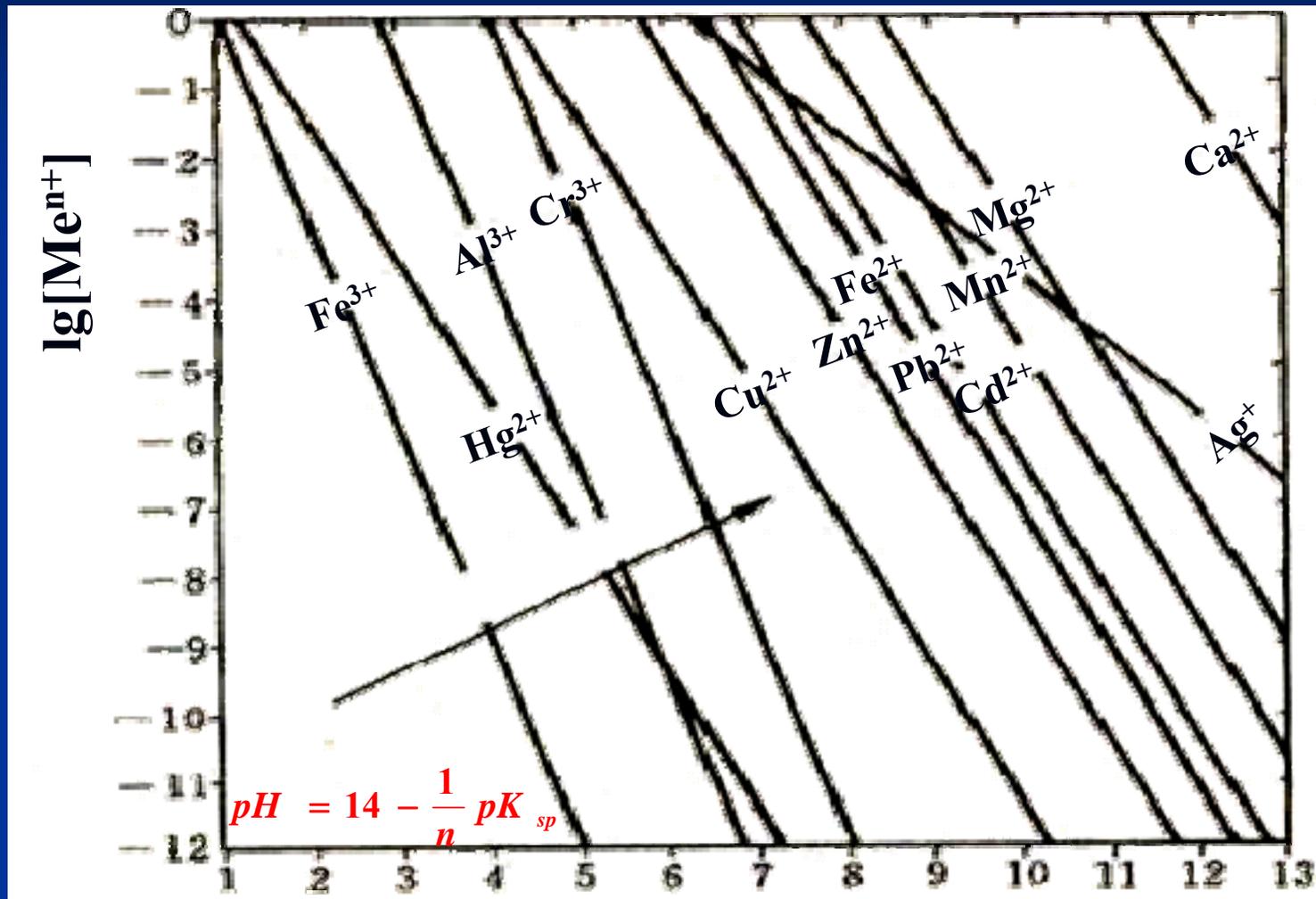
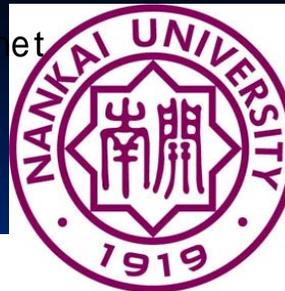
热力学和动力学  
多组分（溶解成分，沉淀成分）同时存在

可以做  $pC$ - $pH$  图，斜率等于  $n$ ，即金属离子价；

截距是  $pH = 14 - (1/n)pK_{sp}$ 。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高价值真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



## 氢氧化物溶解度



如果考虑到羟基配合作用，那么金属氧化物或氢氧化物的溶解度 ( $M_{eT}$ ) 表征为：

$$M_{eT} = [Me^{z+}] + \sum [Me(OH)_n^{z-n}]$$

固体的氧化物和氢氧化物具有两性的特征，它们和质子或羟基离子都发生反应，存在一个pH值，在该值下溶解度为最小值。在碱性或酸性更强的pH值区域内，溶解度都会变得更大。

表3—10 环境中常见元素氢氧化物的溶度积， p186



## 2、硫化物



两者相加可得：



$$K_{12} = K_1 \cdot K_2 = 1.16 \times 10^{-22}$$

溶度积更小的难溶化合物，  
表3-11, p188

因此只要水环境中存在  $\text{S}^{2-}$ ，  
重金属离子都可以去除

在饱和水溶液中， $\text{H}_2\text{S}$  浓度总是保持在  $0.1\text{mol/L}$ ，得：

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1.16 \times 10^{-22} \times 0.1 = 1.16 \times 10^{-23} = K'_{\text{sp}}$$

忽略二级电离， $\text{H}^+ = \text{HS}^-$

$$[\text{S}^{2-}] = K'_{\text{sp}} / [\text{H}^+]^2 = 1.16 \times 10^{-23} / [\text{H}^+]^2$$

$$\blacksquare [\text{Me}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}} [\text{H}^+]^2 / K'_{\text{sp}} = K_{\text{sp}} [\text{H}^+]^2 / (0.1K_1K_2)$$



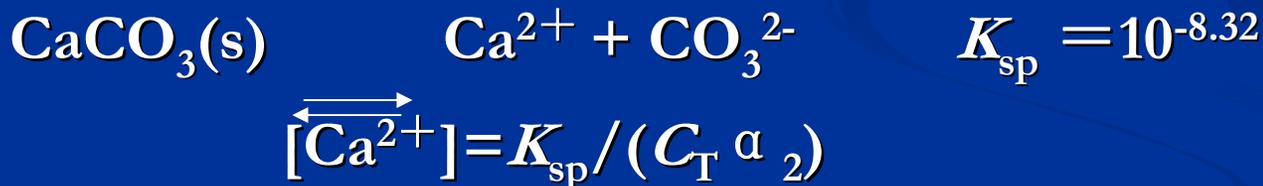
### 3、碳酸盐

多相平衡，pH通过控制碳酸根浓度影响沉淀平衡

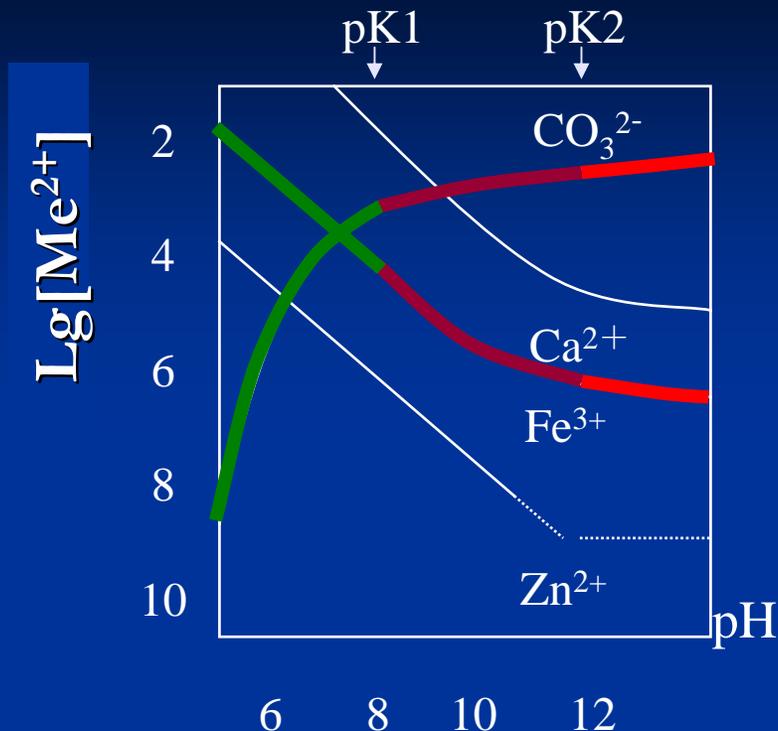
(1) 封闭体系：

只考虑固相和液相，把  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  当作不挥发酸类处理。

①  $C_T$  为常数时， $\text{CaCO}_3$  溶解度



根据上式， $\alpha_2 = (1 + [\text{H}^+]/K_2 + [\text{H}^+]^2/(K_1 K_2))^{-1}$  可以得出  $\lg[\text{Ca}^{2+}]$ —pH 值的曲线。



- A、当 $\text{pH} > \text{pK}_2$ 时， $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ 线斜率为零， $\lg[\text{Ca}^{2+}]$ 线斜率也为零。
- B、当 $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$ 时， $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ 线斜率为1， $\lg[\text{Ca}^{2+}]$ 线斜率为-1。
- C、当 $\text{pH} < \text{pK}_1$ 时， $\lg[\text{CO}_3^{2-}]$ 线斜率为2， $\lg[\text{Ca}^{2+}]$ 线斜率为-2。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



## (2) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在纯水中的溶解

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_T$$

有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$

溶液必须满足电中性条件：

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

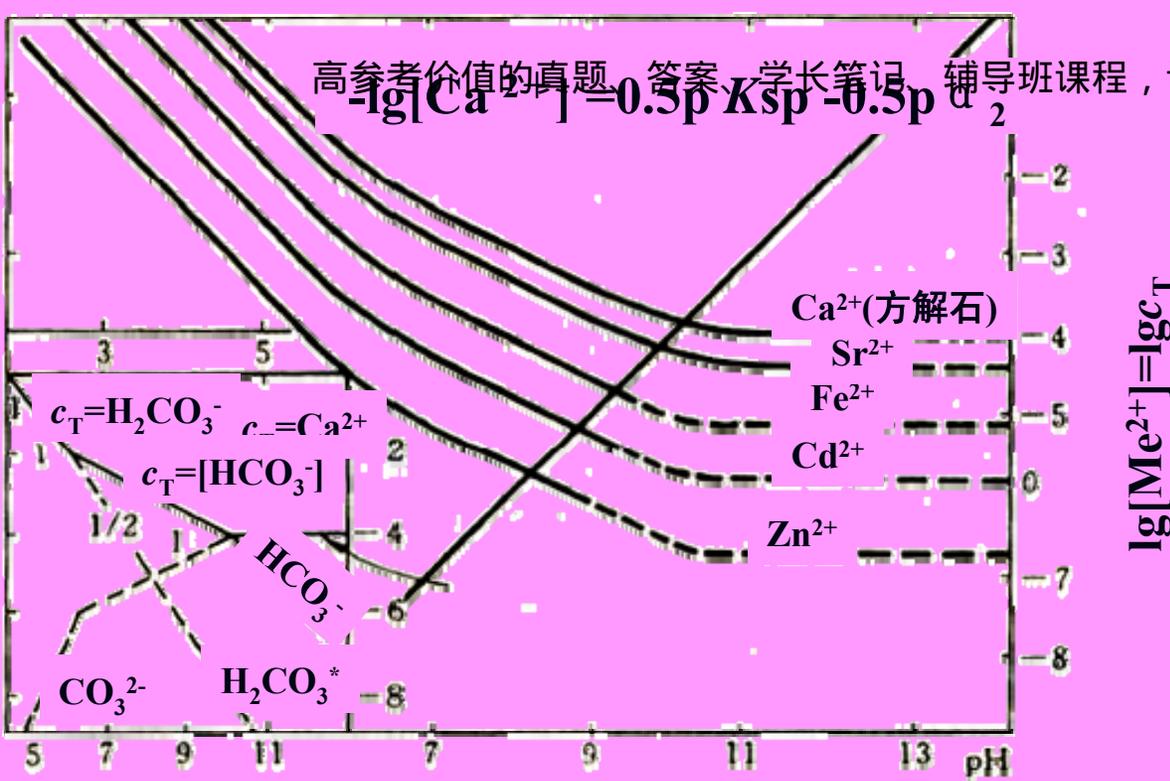
达到平衡时，

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{sp}} / C_T \alpha_2$$

把上述几式综合考虑，得：

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_T = (K_{\text{sp}} / \alpha_2)^{1/2}$$
$$-\lg[\text{Ca}^{2+}] = 0.5 \text{p} K_{\text{sp}} - 0.5 \text{p} \alpha_2$$

$$(K_{\text{sp}} / \alpha_2)^{1/2} (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) + [\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+] = 0$$



当  $pH > pK_2$  时，  
 $\alpha_2 \approx 1, CO_3^{2-}$  为主，  
 $lg[Ca^{2+}] = 0.5 lg K_{SP}$

图 某些金属碳酸盐溶解度 (W.Stumm, J.J. Morgan, 1981)

当  $pK_1 < pH < pK_2$  时， $\alpha_2 \approx K_2 / [H^+]$   
 ( $\alpha_1 \approx 1, \alpha_2 = K_2 [HCO_3^-] / [H^+]$ ),  $HCO_3^-$  为主  
 $lg[Ca^{2+}] = 0.5 lg K_{SP} - 0.5 lg K_2 - 0.5 pH$

当  $pH < pK_1$  时， $\alpha_2 \approx K_1 K_2 / [H^+]^2, H_2CO_3$  为主，  
 $lg[Ca^{2+}] = 0.5 lg K_{SP} - 0.5 lg K_1 K_2 - pH$

# 《环境化学》第三章 水环境

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)

## (2) 开放体系:

碳酸的浓度与大气中 $\text{CO}_2$ 保持平衡，浓度不变。则，

$$C_T = [\text{CO}_2] / \alpha_0 = K_H p_{\text{CO}_2} / \alpha_0$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 K_H p_{\text{CO}_2} / \alpha_0$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \alpha_0 K_{\text{sp}} / \alpha_2 K_H p_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}^+]^2 K_{\text{sp}} / K_1 K_2 K_H p_{\text{CO}_2}$$

根据上式，可以得出  $pC$ — $\text{pH}$  值的曲线。

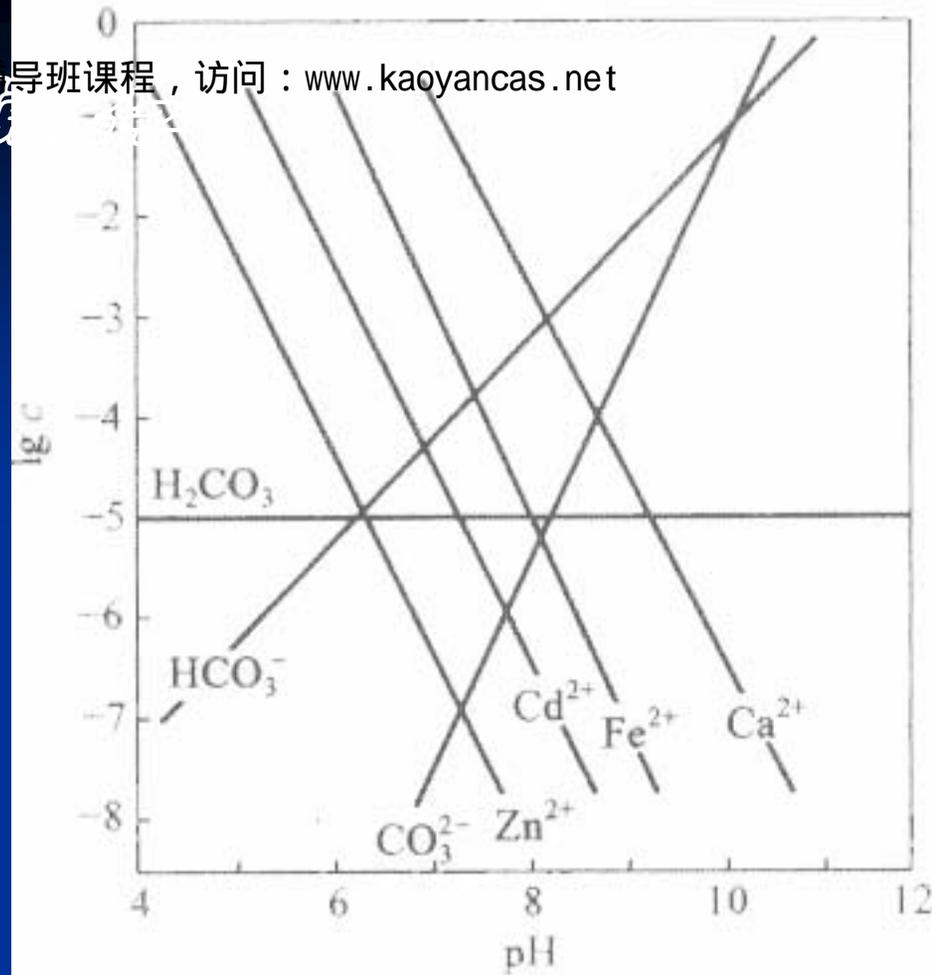


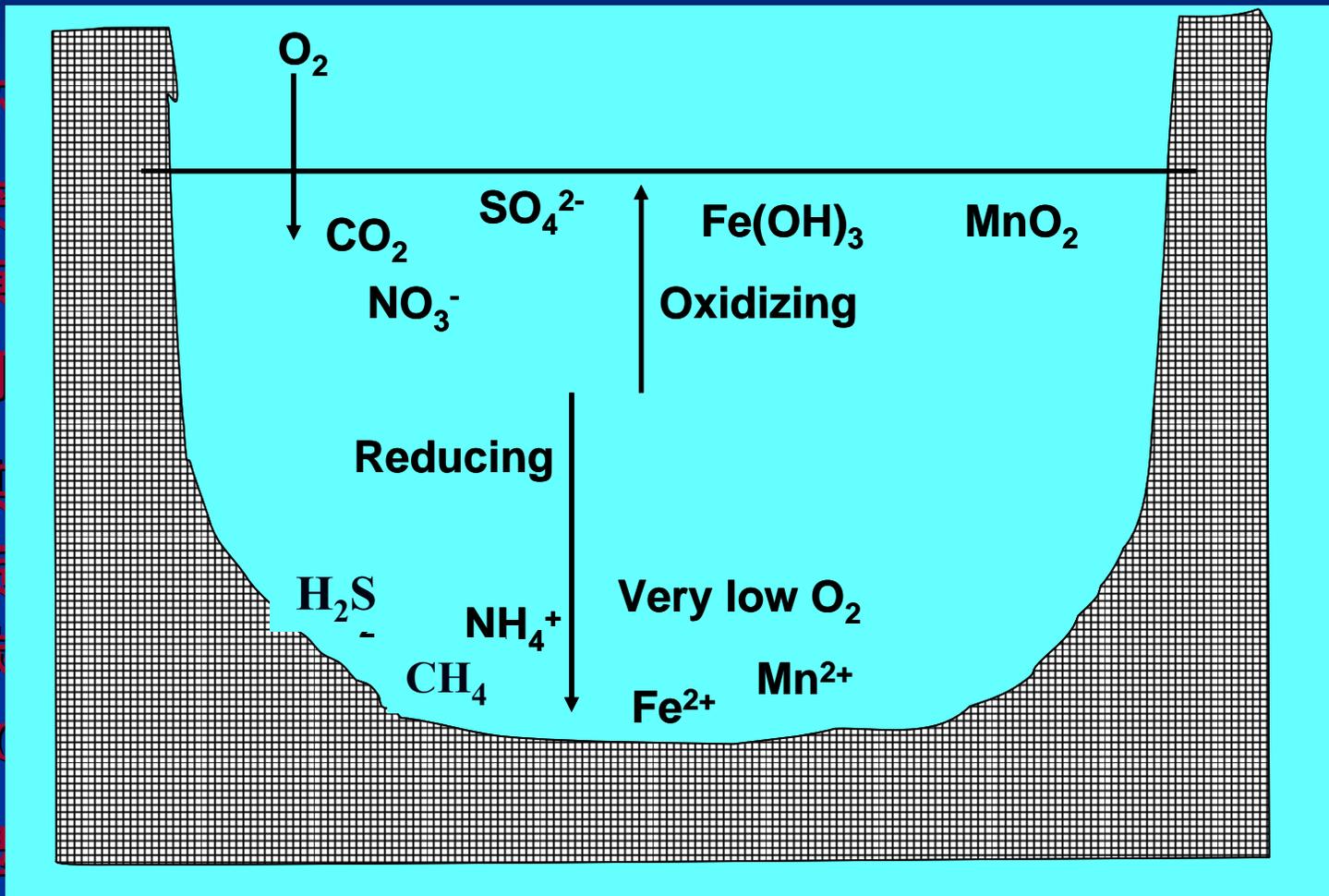
图 开放体系中的碳酸盐溶解度  
(W.Stumm, J.J. Morgan, 1981)





## 四、氧化还原

- 环
- 厌
- 原
- 可
- 其
- 质
- 碳
- SO
- 显



碳还  
形成

生介  
存在：  
为



## 1、电子活度和氧化还原电位

### (1) 电子活度：

★  $pE = -\lg(a_e)$   $a_e$ ——水溶液中电子活度  
 $pE$ 严格的热力学定义是基于下列反应的：



当这个反应的全部组分都以1个单位活度存在时，该反应的自由能变化可定义为零，即当 $H^+(aq)$ 在1单位活度与1个标准大气压 $H_2(g)$ 平衡的介质中，电子活度才为1。

**$pE$ 越小，电子浓度越高，体系提供电子的倾向就越强。反之， $pE$ 越大，电子浓度越低，体系接受电子的倾向就越强。**★

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



## (2) 氧化还原电位 $E$ 和 $pE$ 的关系



根据Nernster方程

$$E = E_0 - (2.303RT/nF) \lg[Red]/[O_x] \quad (2)$$

当反应达平衡时，定义

$$E_0 = (2.303RT/nF) \lg K \quad (3)$$

从上述化学方程式(1)，可写出

$$K = [Red]/\{[O_x][e]^n\} \quad (4)$$

根据 $pE$ 的定义

$$pE = -\lg[e] = 1/n \{ \lg K - \lg[Red]/[O_x] \}$$

$$= EF/2.303RT$$

$$pE = E/0.059$$

$$T = 298K$$

$$R = 8.31 \text{ J/K mol}$$

(5)

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



同样： $pE^0 = E^0 / 0.059$



根据 Nernst 方程， $pE$ 的一般表示形式为：

$$pE = pE^0 + \lg ([\text{反应物}] / [\text{生成物}]) \cdot 1/n$$

平衡常数 $K$ ：

$$\lg K = (nE^0 F) / (2.303 RT) = nE^0 / 0.059 = n \cdot pE^0 \quad (25^\circ\text{C})$$

自由能变化：

$$\Delta G = - nFE$$

$$\Delta G = - 2.303 nRT \cdot pE$$

## 2、天然水体的 pE-pH图

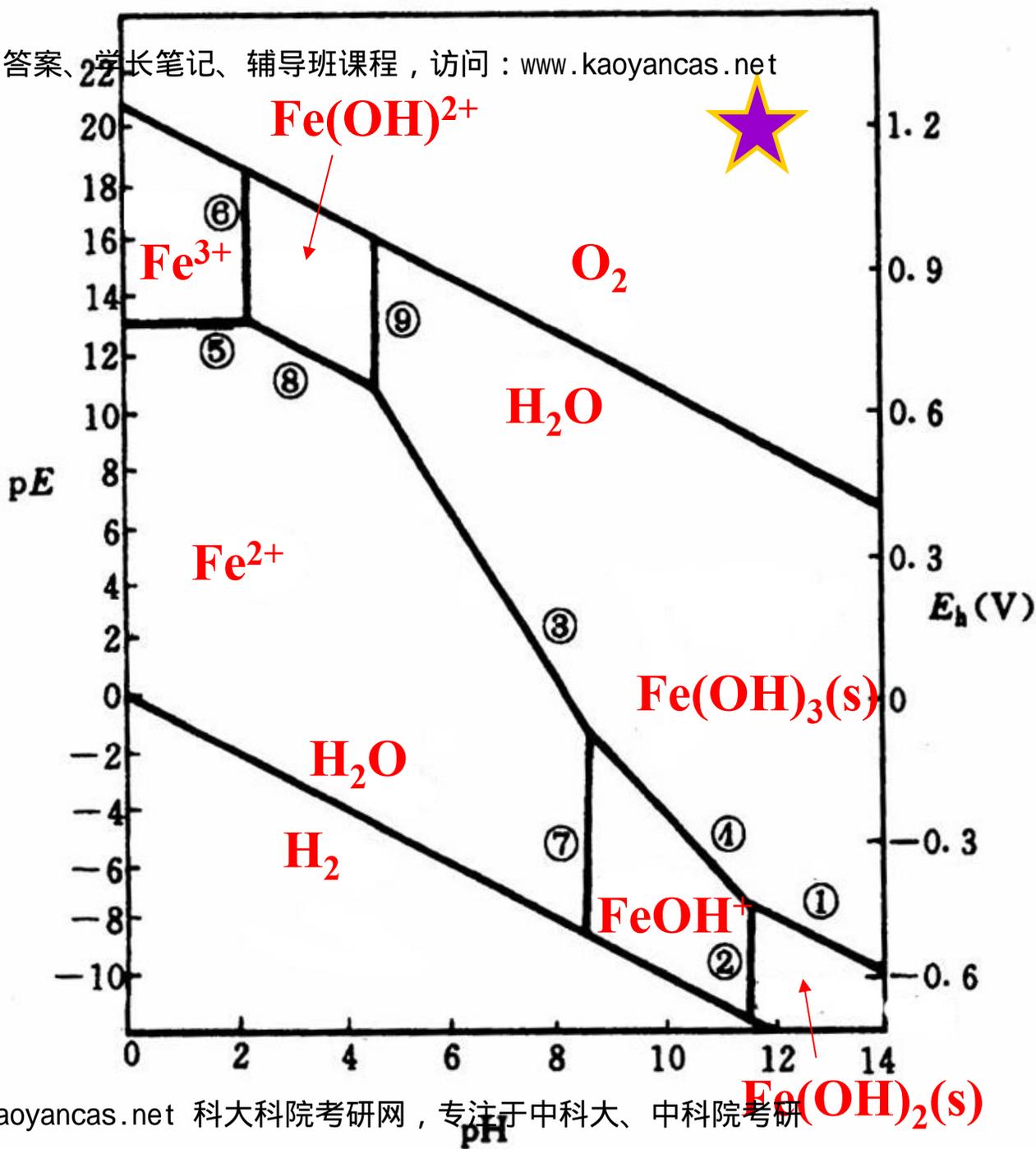
### 水中铁的pE-pH图

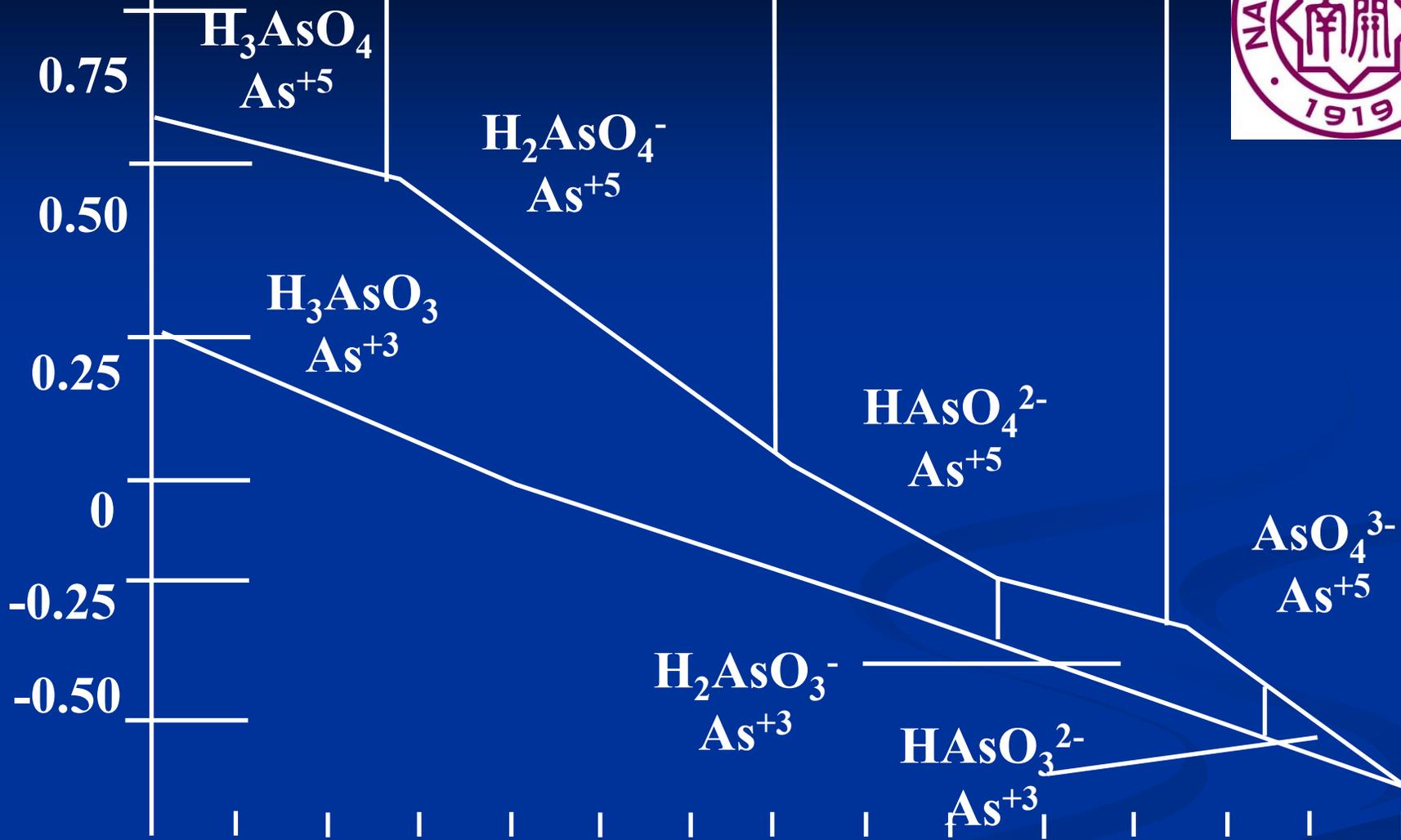
(总可溶性铁浓度为  
 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ )



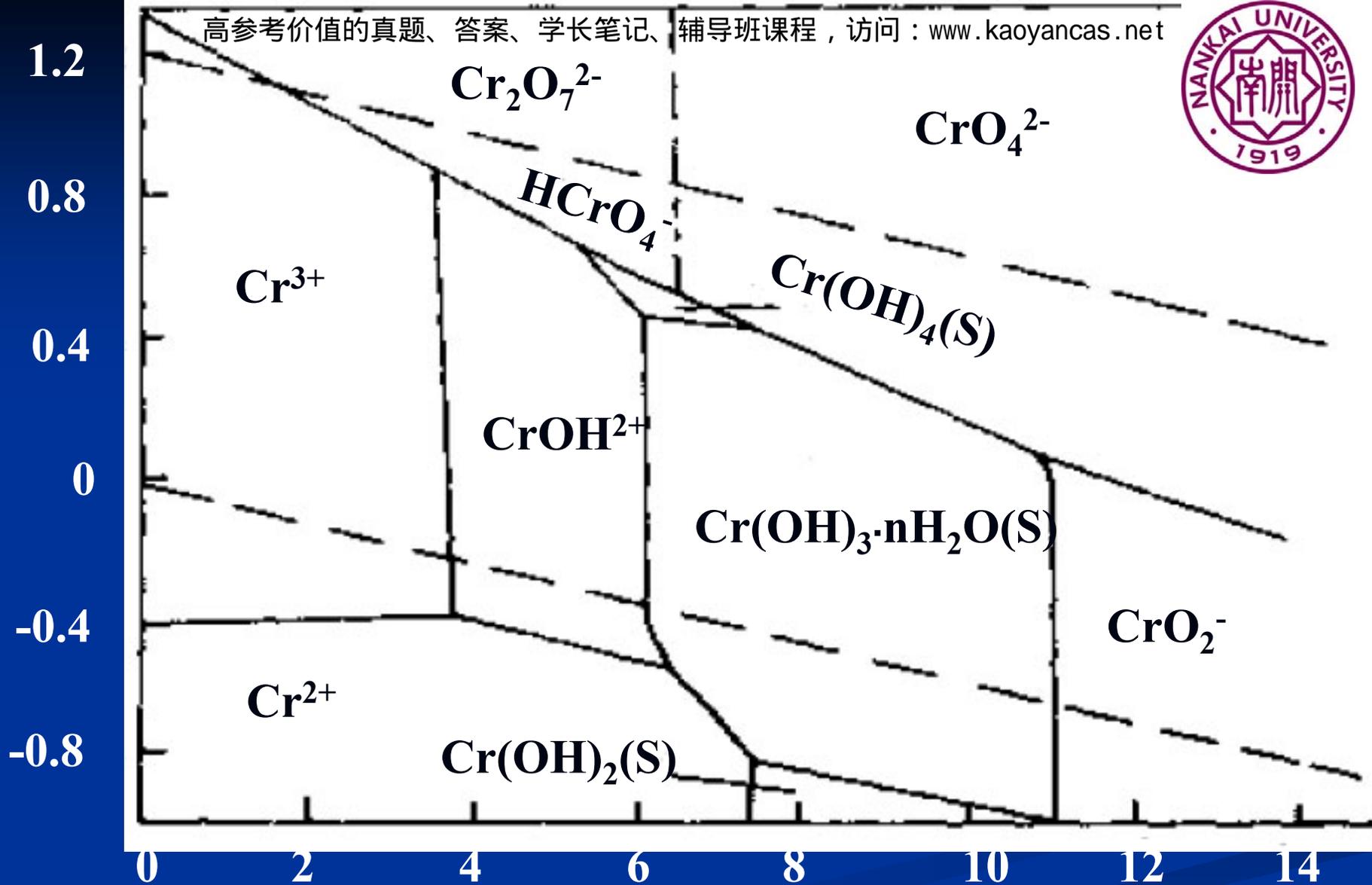
会写出线段①  
到⑨的表达式

作业，1-3线段





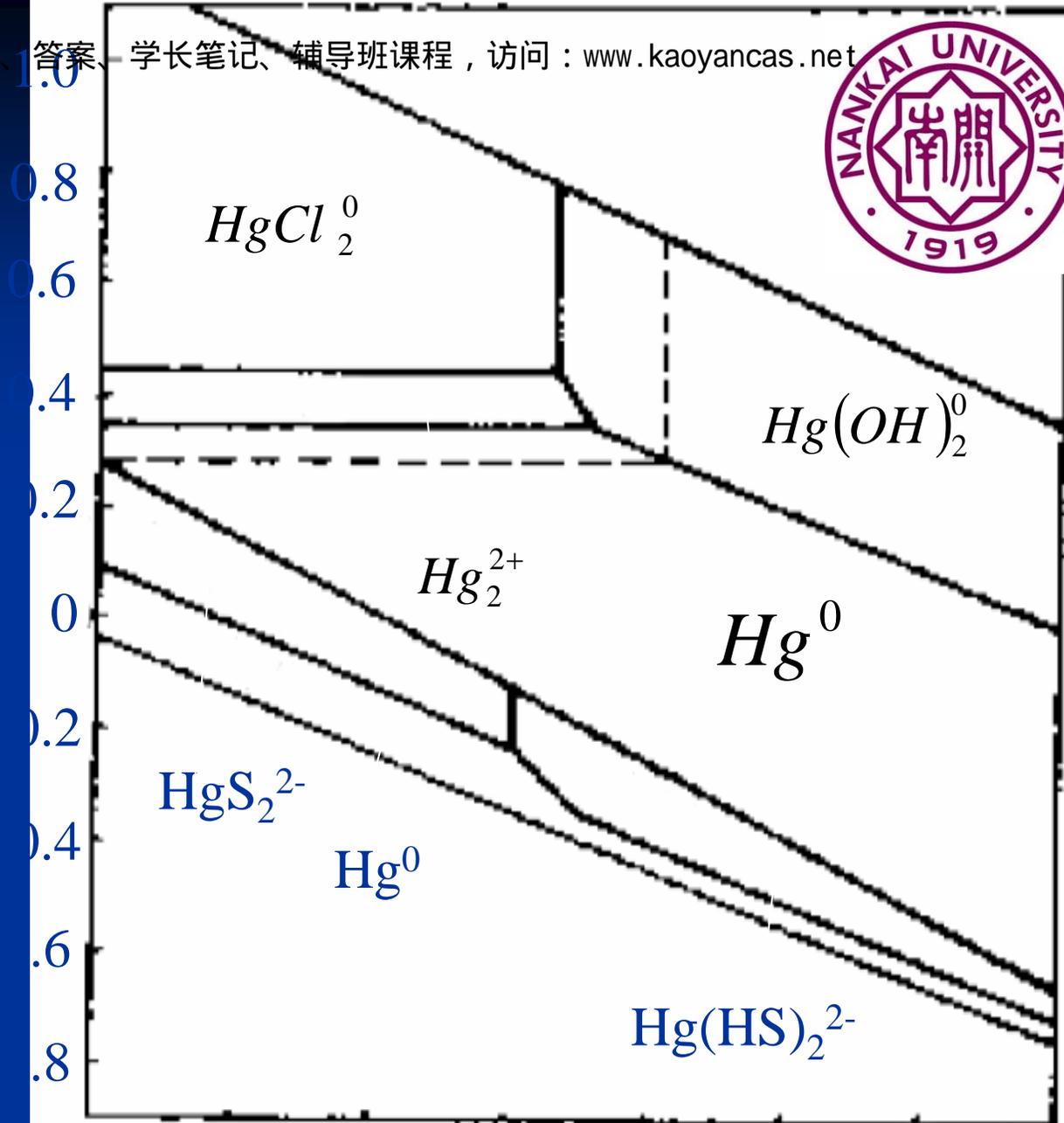
砷的pE-pH图



铬的pE-pH图



# 汞的pE-pH图

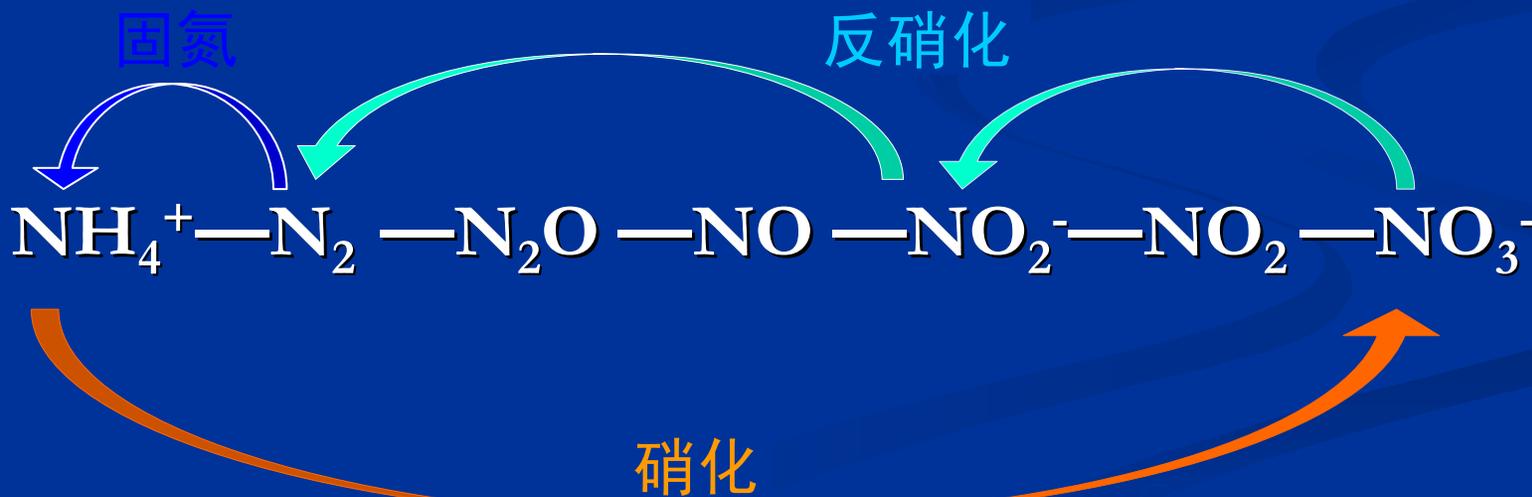




## 无机氮化物的氧化还原转化

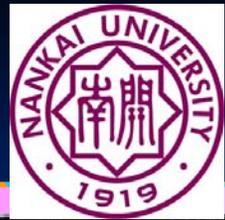
环境中的氮有以下几种存在形态

- **固氮**：是将气态氮转化为离子形式
- **硝化反应**：由氨根离子转化为硝酸盐
- **反硝化**：由硝酸盐经亚硝酸盐转化为氮气的过程



### 3、天然水的pE和决定电位

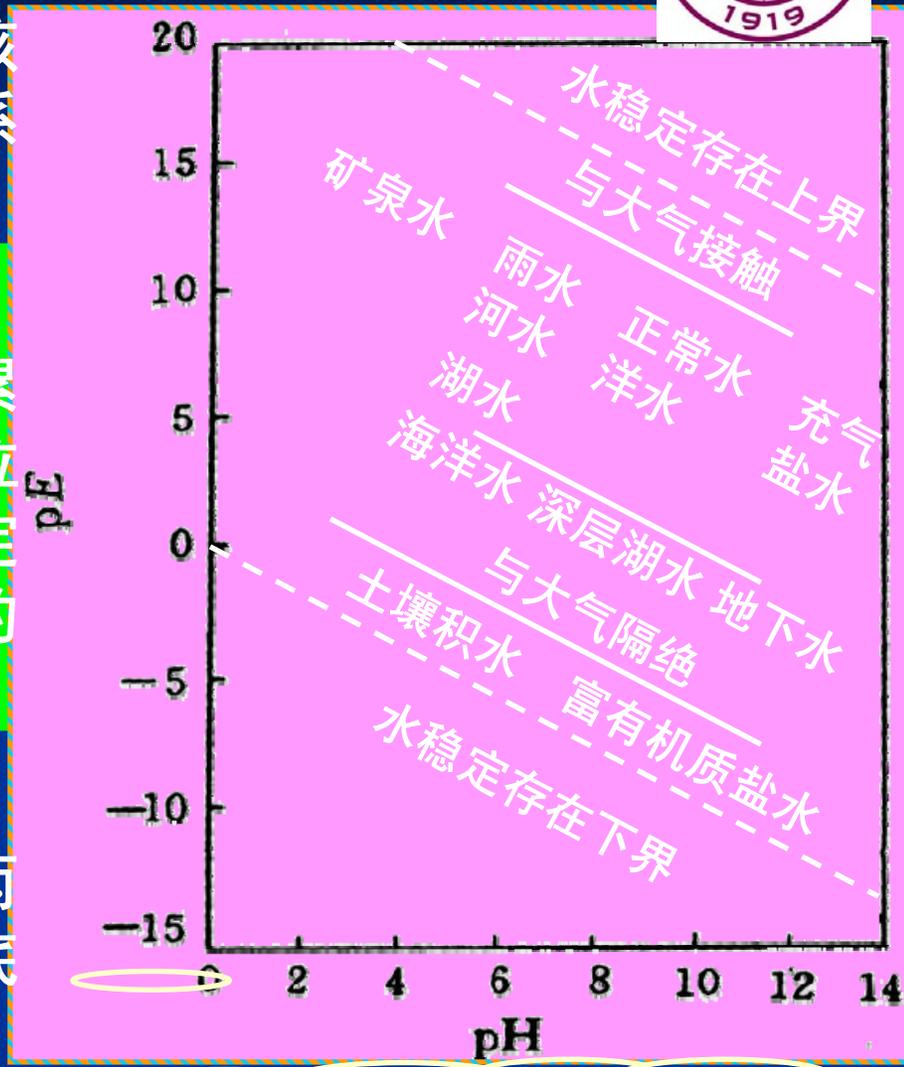
完整笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



(1) **决定电位**：若某个单体系的含量比其他体系高得多，则此时该单体系电位几乎等于混合复杂体系的pE，称之为决定电位。

★ 一般天然水环境中，**溶解氧**是决定电位物质，而在有机物积累的厌氧环境中，**有机物**是决定电位物质，介于二者之间者，则其决定电位为溶解氧体系和有机物体系的结合。

(3) **天然水的pE为13.58**，该值随水中溶解氧的减少而降低，因而表层水呈氧化性环境，深层水及底泥呈还原性环境，同时**天然水的pE随pH减少而增大**。



认真看看P145页的计算过程



$\lg[X]$ , X为 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$



1



2



3

- 在 $\text{pE} < 5$ 的范围， $\text{NH}_4^+$ 是主要的氮形态；
- $\text{pE}$ 在 $5 \sim 7$ 的范围， $\text{NO}_2^-$ 是主要形态；
- 在 $\text{pE} > 7$ 范围， $\text{NO}_3^-$ 是主要形态。

作业，请推导图中2—6线段任意两段

水中 $\text{NH}_4^+$ - $\text{NO}_2^-$ - $\text{NO}_3^-$ 体系的对数浓度图  
( $\text{pH} = 7.0$ , 总氮浓度 =  $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ )

## 中性天然水的 $\text{pE}$ 变化对无机氮形态浓度的影响



## 4、无机铁的氧化还原

天然水中铁的存在形态为  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  或  $\text{Fe}^{2+}$ ，现以  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

体系为例讨论 pE 对铁形态浓度的影响。

设总溶解铁浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ：



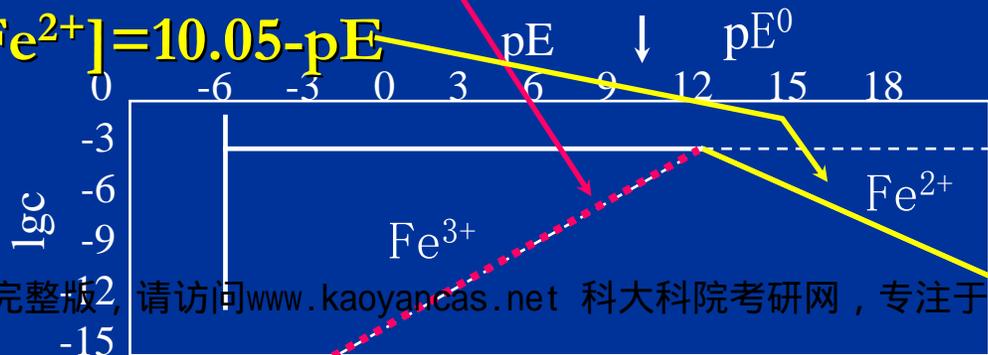
$$\text{pE} = 13.05 + 1/n \lg[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

当  $\text{pE} \ll \text{pE}^0$  时， $[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{Fe}^{2+}]$ ， $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = \text{pE} - 16.05$$

当  $\text{pE} \gg \text{pE}^0$  时， $[\text{Fe}^{3+}] \gg [\text{Fe}^{2+}]$ ， $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

$$\lg[\text{Fe}^{2+}] = 10.05 - \text{pE}$$



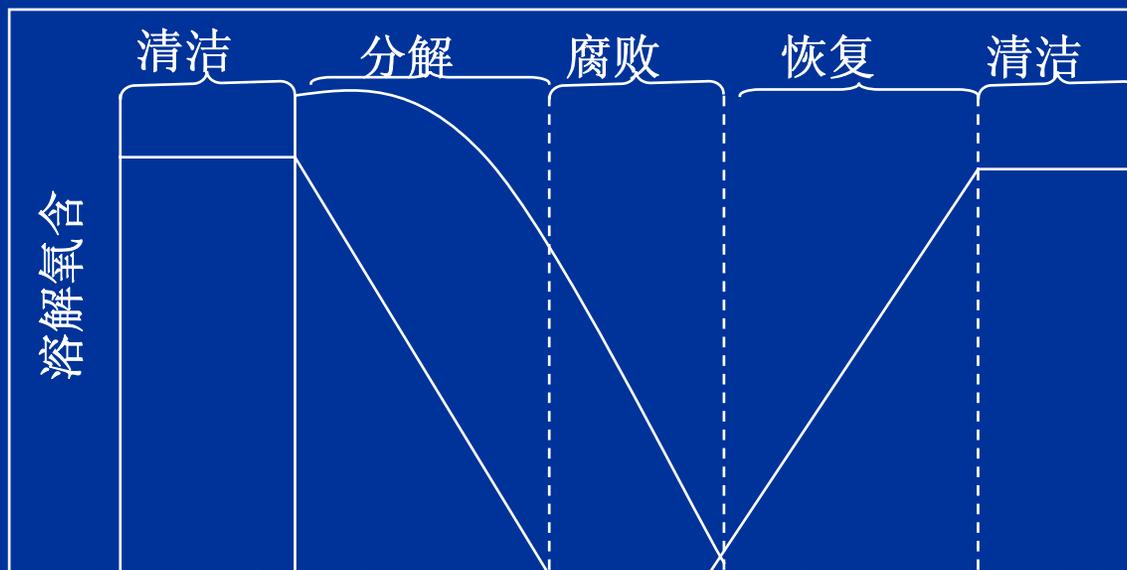


## 5、水中有机物的氧化

A、水中有机物可以通过微生物的作用，逐步降解转化为无机物



B、水中有机物有氧分解产物为 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 等，不会引起水质恶化；而缺氧分解产物为 $NH_3$ 、 $H_2S$ 、 $CH_4$ ，将会使水质恶化。



### 氧下垂曲线:

向河流中加入有机物后，水中BOD升高，发生耗氧分解，河流的含氧量沿程迅速下降。



## 五、配合作用

### 1、软硬酸碱理论



- 硬酸：电荷密度大，粒子粒径小，不易极化，外部电子云能紧密围绕在原核周围。
- 软酸：电荷密度小，粒子粒径大，容易极化，外部电子云不能紧密围绕在子核周围。
- 硬酸—硬碱，软酸—软碱形成稳定络合物。
- 路易斯硬酸： $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Be^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $As^{3+}$

大多为有毒金属

Intermediate:  $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$

路易斯软酸： $Cu^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Hg_2^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $CH_3Hg^+$

路易斯硬碱： $H_2O$ 、 $OH^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $O^{2-}$

Intermediate:  $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_3^{2-}$

路易斯软碱： $SH^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $RS^-$ 、 $CN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $CO$ 、 $R_2S$ 、 $RSH$ 、 $RS^-$ 、



## 2、配合物在溶液中的稳定性

### (1) 概念

- **稳定性**：指配合物在溶液中离解成中心离子和配位体，当离解达到平衡时离解程度的大小。

- 天然水体中重要的**无机配体**有： $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等。

**有机配体**有天然有机质，如氨基酸、糖、腐殖酸，洗涤剂、清洁剂等。

- 配合物  $\longleftrightarrow$  螯合物

查看结构图

- 存在于水中的配体形成配合物之后，水溶性和移动性增加，因而生物毒性增加；而存在于颗粒物上的配体形成配合物之后，水溶性减小，吸附性增加。



## (2) 配合物在溶液中的稳定常数

**稳定常数**: 衡量配合物稳定性大小的尺度



$$K_1 = [\text{ZnNH}_3^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3] = 3.9 \times 10^2$$



$$K_2 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / [\text{ZnNH}_3^{2+}][\text{NH}_3] = 2.1 \times 10^2$$

$K_1$ 、 $K_2$ 称为**逐级稳定常数**, 表示 $\text{NH}_3$ 加至中心 $\text{Zn}^{2+}$ 上是一个逐步的过程。

**积累稳定常数**是指几个配位体加到中心金属离子过程的加和。如:

$$\beta_2 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2 = K_1 K_2 = 8.2 \times 10^4$$



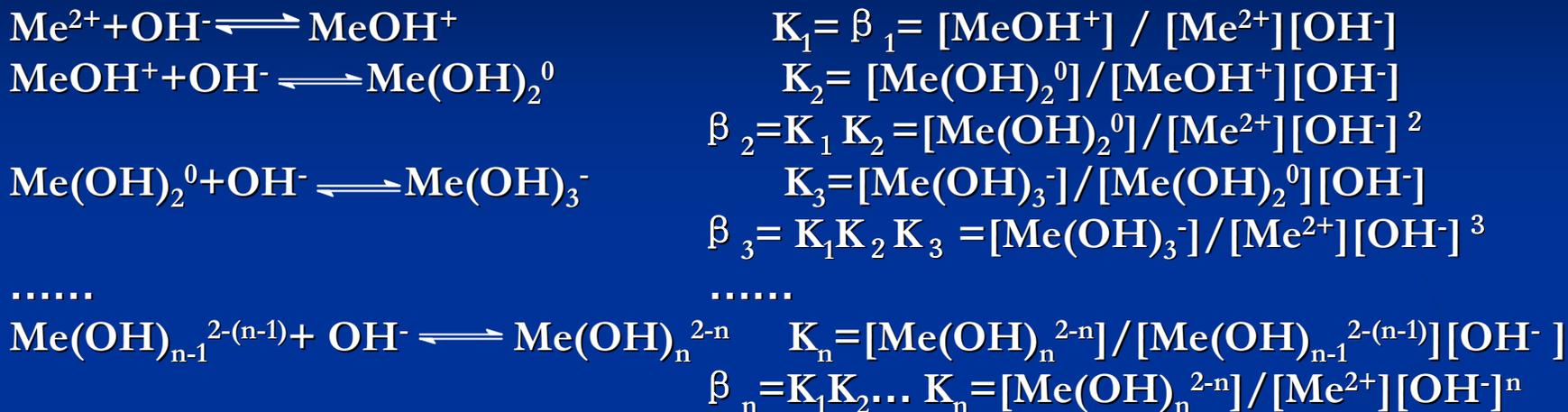
对于 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 的  $\beta_3 = K_1 K_2 K_3$ , 对于 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的  $\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$ 。

概括起来:  $K_n = [\text{ML}_n] / [\text{ML}_{n-1}][\text{L}]$        $\beta_n = [\text{ML}_n] / [\text{M}][\text{L}]^n$

➤  $K_n$  或  $\beta_n$  越大, 配合离子愈难离解, 配合物越稳定。



### 3、羟基对重金属离子的配合作用



$$\begin{aligned}
 [\text{Me}]_T &= [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeOH}^+] + [\text{Me(OH)}_2^0] + [\text{Me(OH)}_3^-] + \dots + [\text{Me(OH)}_n^{2-n}] \\
 &= [\text{Me}^{2+}] \{ 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \dots + \beta_n [\text{OH}^-]^n \} \\
 &= [\text{Me}^{2+}] \cdot \alpha
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \psi_0 &= [\text{Me}^{2+}] / [\text{Me}]_T = 1 / \alpha \\
 \psi_1 &= [\text{Me(OH)}^+] / [\text{Me}]_T = \psi_0 \beta_1 [\text{OH}^-] \\
 \psi_2 &= [\text{Me(OH)}_2^0] / [\text{Me}]_T = \psi_0 \beta_2 \cdot [\text{OH}^-]^2
 \end{aligned}$$

$$\psi_n = [\text{Me(OH)}_n^{2-n}] / [\text{Me}]_T = \psi_0 \beta_n \cdot [\text{OH}^-]^n$$

**在一定温度下， $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、...、 $\beta_n$ 为定值， $\psi$ 仅是pH的函数。**

Cd<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>的累积稳定常数 $\beta_{1-4}$ 分别为

$10^{4.3}$ ,  $10^{7.7}$ ,  $10^{10.3}$ ,  $10^{12.0}$

则 pH=10

$$\psi_0 = 1 / \{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4\}$$

$$= 1 / 3.516 = 0.284$$

$$\psi_1 = \psi_0 \beta_1[\text{OH}^-] = 0.284 \times 10^{4.3} \times 10^{-4} = 0.567$$

$$\psi_2 = \psi_0 \beta_2[\text{OH}^-]^2 = 0.284 \times 10^{7.7} \times 10^{-8} = 0.142$$

$$\psi_3 = \psi_0 \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 0.284 \times 10^{10.3} \times 10^{-12} = 0.006$$

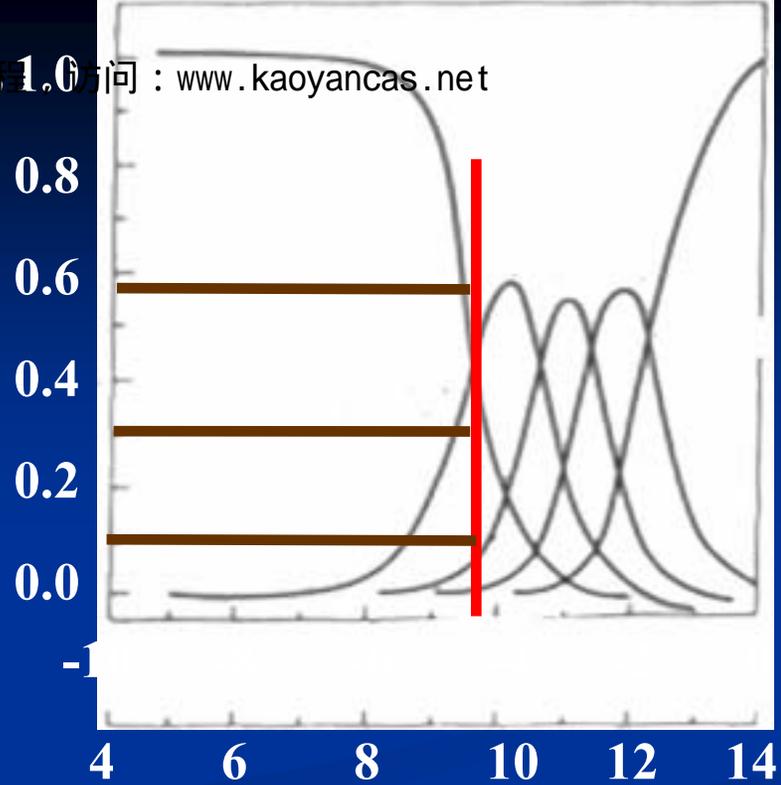
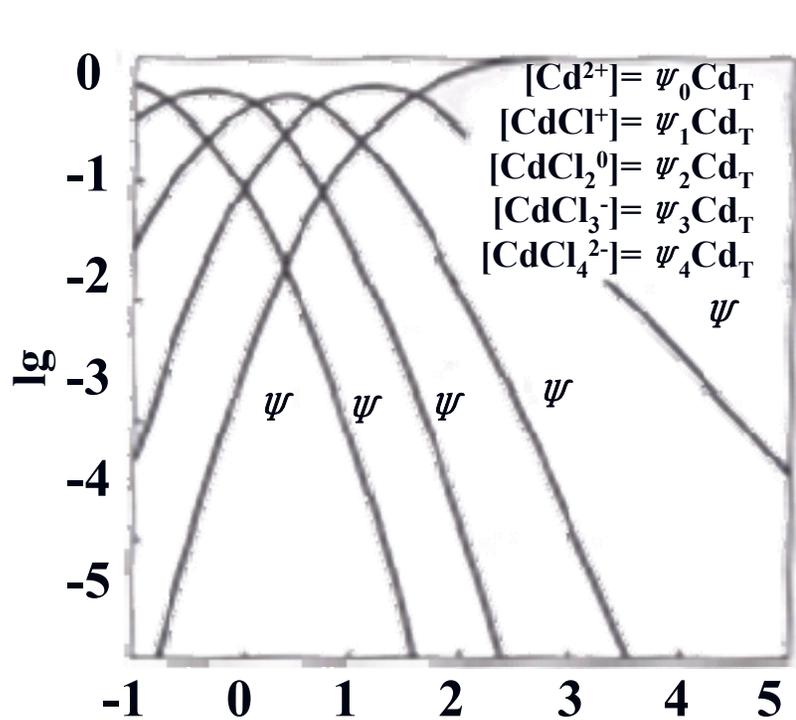


图 Cd<sup>2+</sup>-OH<sup>-</sup>配合离子在不同pH值下的分布 (陈静生主编, 1987)

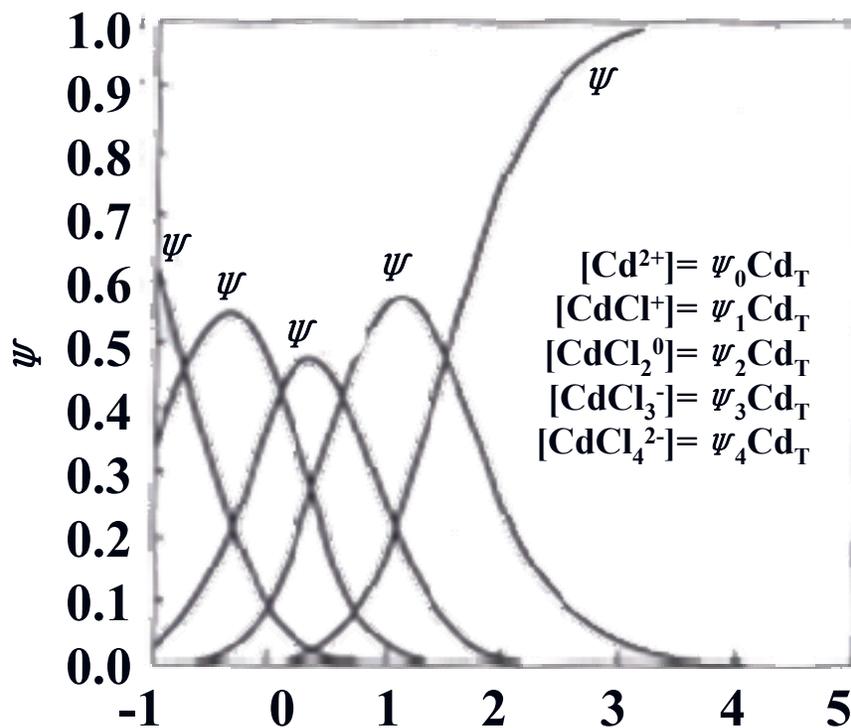


## 4、氯离子对重金属的配合作用



P[Cl]

a



P[Cl]

b

图  $Cd^{2+}$ -Cl体系的逐级配合作



## 5、腐殖质的配合作用

从结构和溶解性等方面解释腐殖质主要成分的区别

腐殖质是有机高分子物质，分子量在300到30000以上。

分为三类：

- ①富里酸 (Fulvic acid) 分子量小，配位基团多 (羟基羧基多，氧含量高)，既溶于酸又溶于碱；
- ②腐殖酸 (Humic acid) 分子量大，芳香度高 (苯环多，碳含量高)，只溶于碱；
- ③腐黑物 (Humin) 又叫胡敏素，不能被酸碱提取的部分。

腐殖酸和腐黑物中，碳含量为50%-60%，氧含量为30%-35%，氢含量为4%-6%，氮含量为2%-4%。

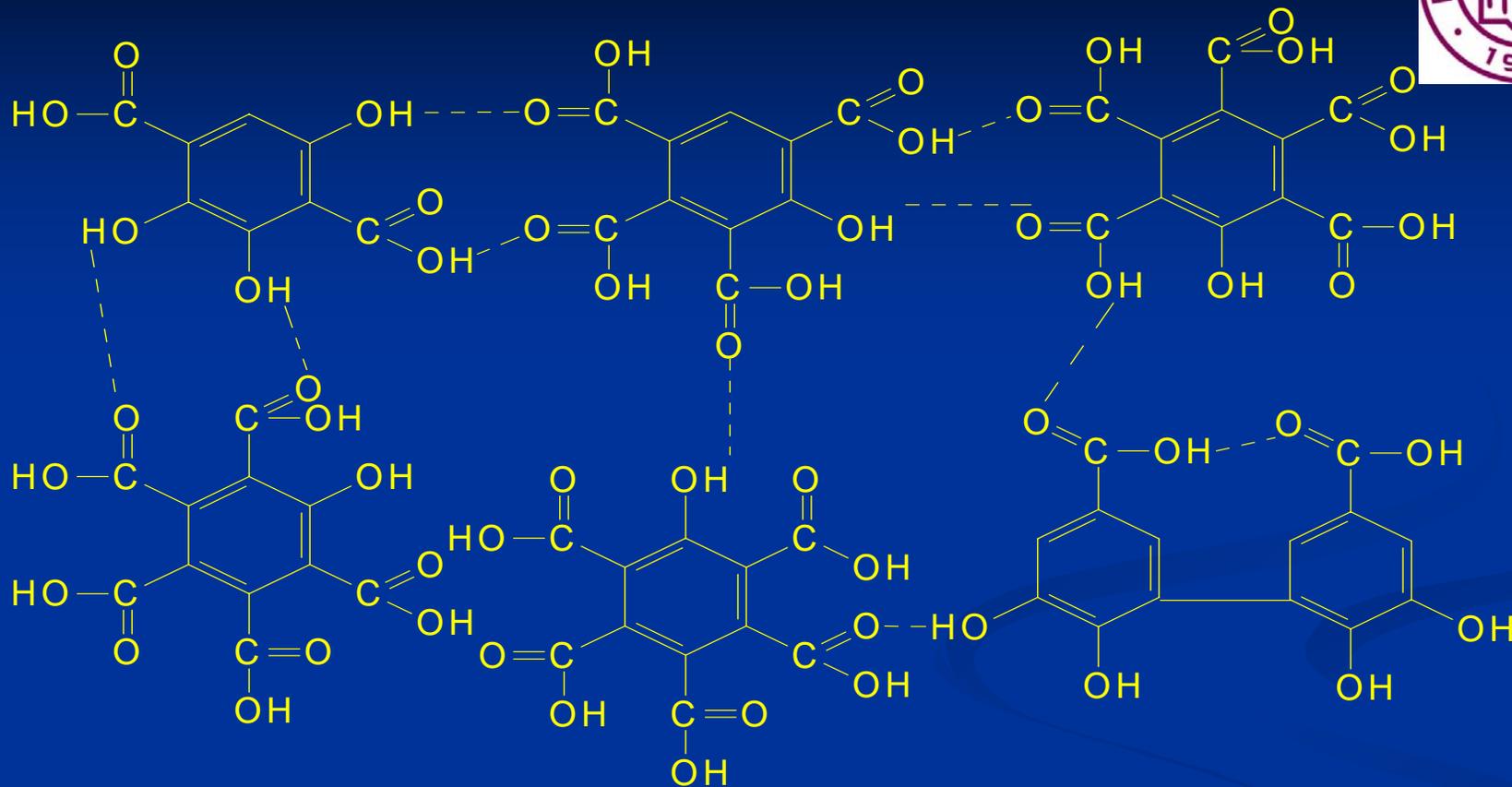
腐殖质除了含有大量苯环之外，还含有大量羧基、醇基和酚基。

有机物含量 = 2 × 有机碳含量



# 《环境化学》第三章 水环境化学

高价值的真题、答案、学长笔记、辅导课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



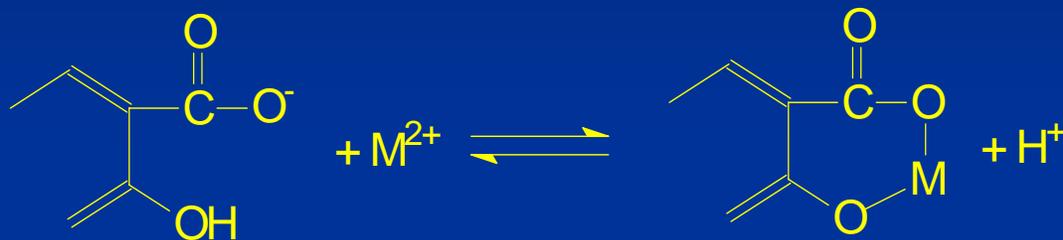
富里酸单位质量含有的含氧官能团数量较多，因而亲水性也较强。这些官能团在水中可以离解并产生化学作用，因此腐殖质具有高分子电解质的特征，并表现为**酸性**。富里酸中，碳含量为44%-50%，氧含量为44%-50%，氢含量为4%-6%，氮含量为1%-3%。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

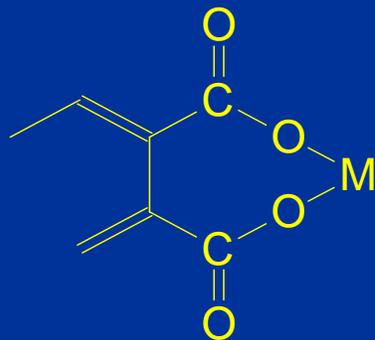
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



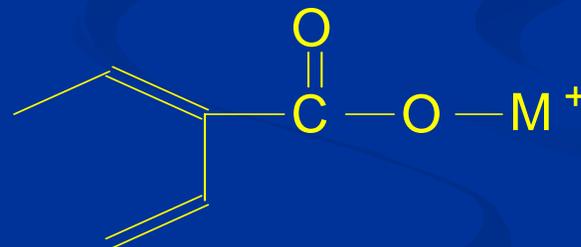
腐殖质与环境有机物之间的作用主要涉及吸附效应、溶解效应、对水解反应的催化作用、对微生物过程的影响以及光敏效应和猝灭效应等。



## 羧基及羟基间螯合成



## 两个羧基间螯合成



## 一个羧基形成配合

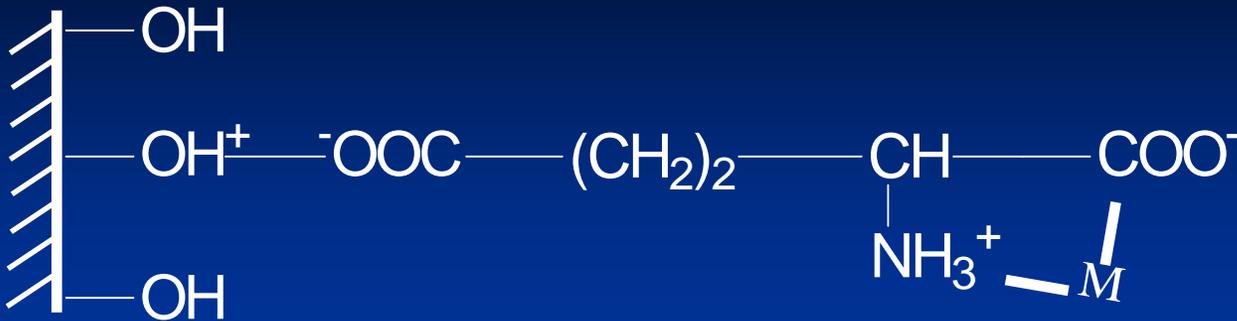
重金属在天然水体中主要以腐殖质的配合物形式存在



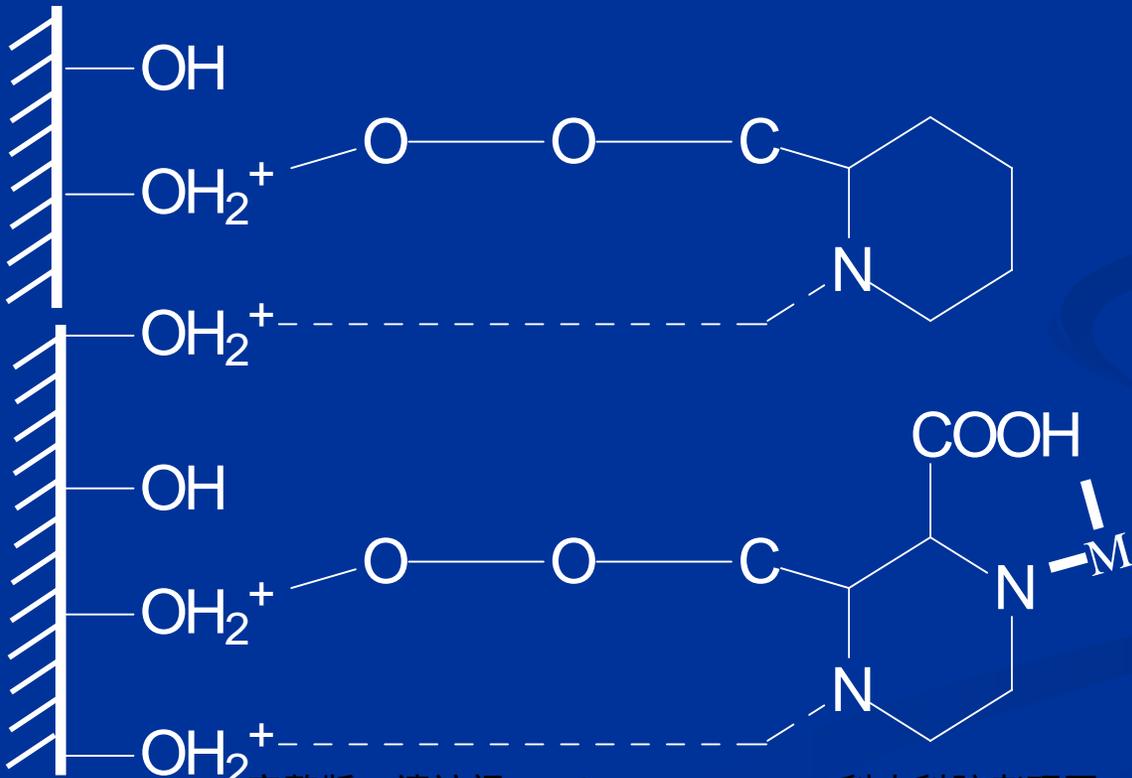
- 腐殖酸本身的吸附能力很强，这种吸附能力甚至不受其他配合作用的影响。
- 腐殖酸可以很容易吸附在天然颗粒物上，改变颗粒物表面性质。
- 配合作用可抑制金属以碳酸盐、硫化物、氢氧化物形式的沉淀产生。
- 配合作用影响重金属对水生生物的毒性。
- 腐殖质的存在可以形成可疑致癌物质——三卤甲烷（THMS）。
- 腐殖酸与阴离子的作用。
- 腐殖酸对有机污染物的作用。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



谷氨酸



皮考啉酸

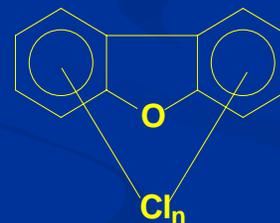
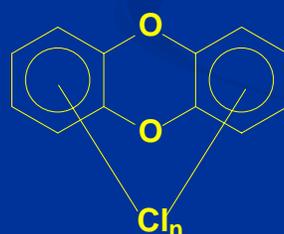
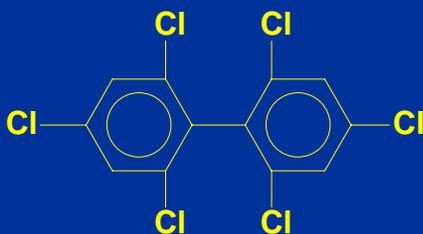
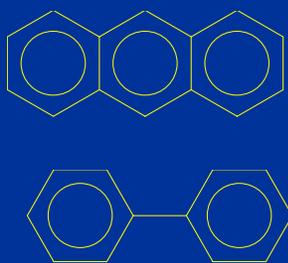
2,3-PDCA

图 吸附谷氨酸盐、皮考啉酸和2,3-PDCA离子形成的表面配合物



## 第三节

# 有机污染物在水环境中的迁移转化





吸附作用  
adsorption

生物富集  
bioaccumulation

挥发作用  
evaporation

迁移

(transfer)

水解作用  
hydrolysis

光解作用  
Photo-degradation

生物降解作用  
biodegradation

转化

(transformation)

污染物

环境



POPs的迁

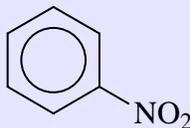
## 2005吉林石化苯爆炸

硝基苯

松花江



### 硝基苯的理化性质

硝基苯	分子量	$S_w$	$K_{ow}$
	123.11	0.19g (20°C)	74
	$K_{OC}$	$P_v$	BCF
	36	0.15(20°C)	2.1 E2

X 吸附作用

O 生物富集

O 挥发作用

迁移  
(transfer)

转化  
(transformation)

水解作用 X

光解作用 O

生物降解作用 O

还原作用 (✓)



## 一、吸附作用



### 1、分配作用

- **分配系数**：非离子性有机化合物可通过溶解作用分配到土壤有机质中，并经过一定时间达到平衡，此时有机化合物在土壤有机质和水中含量的比值；
- $K_d = C_s / C_w$
- **有机物**在土壤上的吸附等温线是**线性的**，在**非有机相**上的吸附是高度**非线性**的；
- **分配作用**：有机化合物在水相和土壤有机质间的分配，等温线是线性的，只与溶解度有关，放出的吸附热小。
- **吸附作用**：土壤矿物质对有机化合物的表面吸附作用，等温线是非线性的，存在竞争吸附，放出大量热。



## 2、标化分配系数



为了在类型各异组分复杂的沉积物或土壤之间找到表征吸着的常数，引入了**标化的分配系数**( $K_{oc}$ ):

$$K_{oc} = K_d / f_{oc}$$

式中:  $K_{oc}$ ——**标化的分配系数**，即以**有机碳为基础表示的分配系数**;

$f_{oc}$ ——**沉积物中有机碳的质量分数**。

对于每一种有机物可得到与沉积物特征无关的一个  $K_{oc}$ 。

# 《环境化学》第三章 水环境化学



- 若进一步考虑到颗粒物大小产生的影响，
- 其分配系数 $K_p$ 表示为：

$$K_p = K_{oc} [ 0.2(1-f) X_{oc}^s + f X_{oc}^f ]$$

式中： $f$ ——细颗粒的质量分数（ $d < 50 \mu m$ ）；  
 $X_{oc}^s$ ——粗沉积物组分的有机碳含量；  
 $X_{oc}^f$ ——细沉积物组分的有机碳含量。

- 由于颗粒物对憎水有机物的吸着是分配机制，当 $K_p$ 不易得到时，可通过下式预测：

$$K_{oc} = 0.63 K_{ow}$$

式中： $K_{ow}$ ——辛醇—水分配系数。

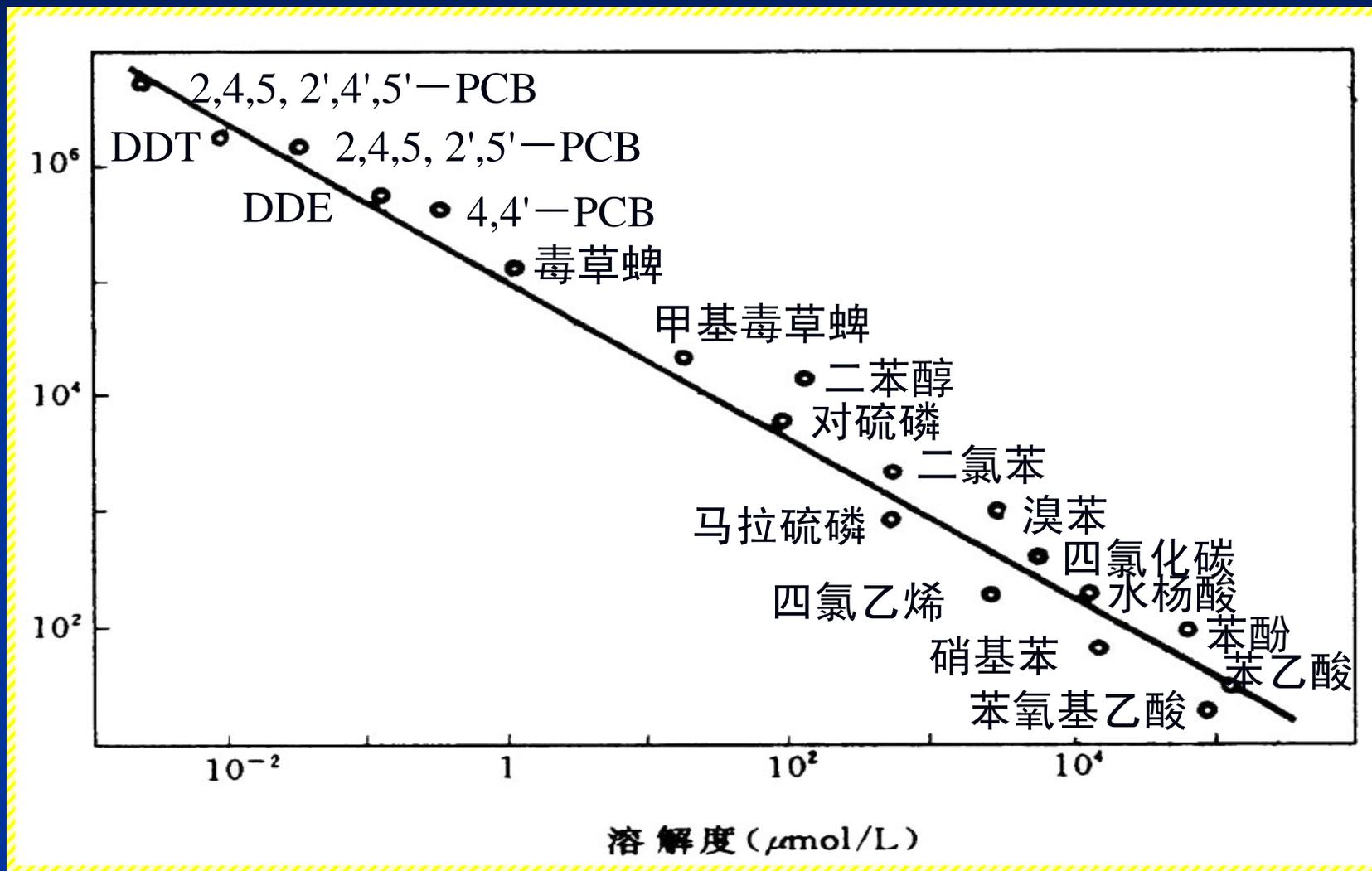
- $K_{ow}$ 与溶解度 $S_w$ 符合以下关系：

$$\lg K_{ow} = 5.00 - 0.670 \lg (S_w \times 10^3 / M)$$

式中： $S_w$ ——有机物在水中的溶解度，mg/L  
 $M$ ——有机物的分子量。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

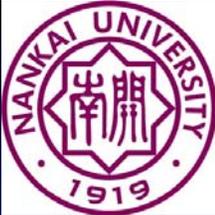
高价值真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



有机物在水中的溶解度及其与辛醇-水分配系数的关系 (Chiu et al. 1997)

2008-5-12

完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

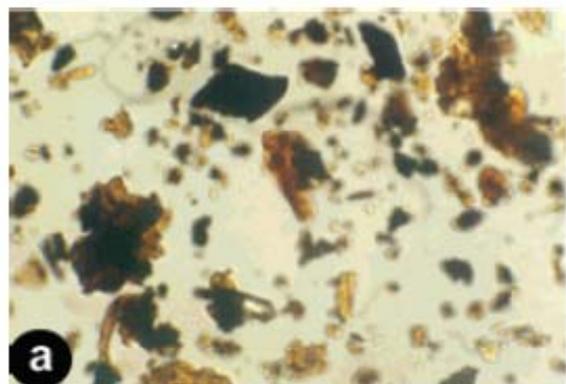


## 3 表面吸附

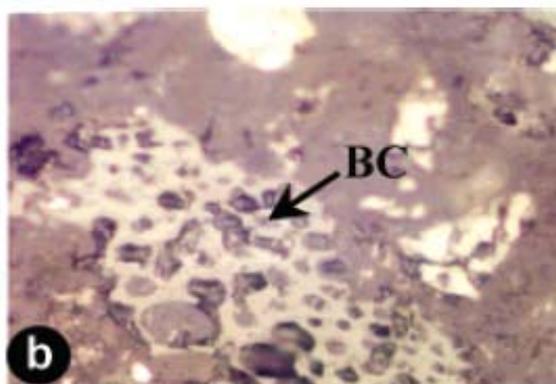
- 水体颗粒等的矿物质成分对有机化合物的表面吸附作用主要靠范德华力，以及各种化学键力如氢键、离子偶极键、配位键及  $\pi$  键作用的结果



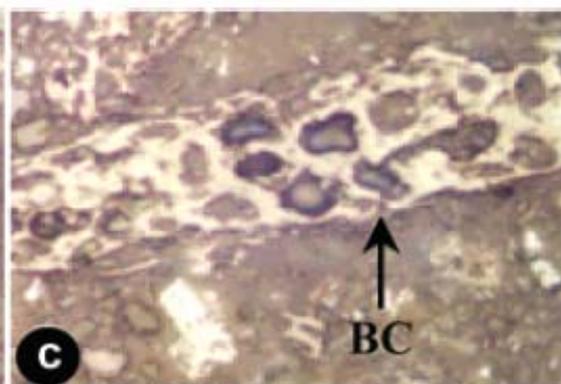




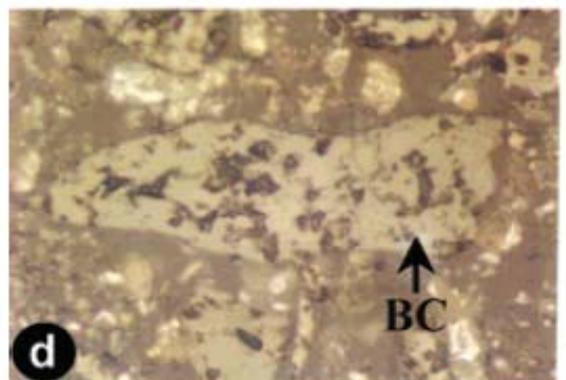
**a** HKB (PS) tran. W=56µm



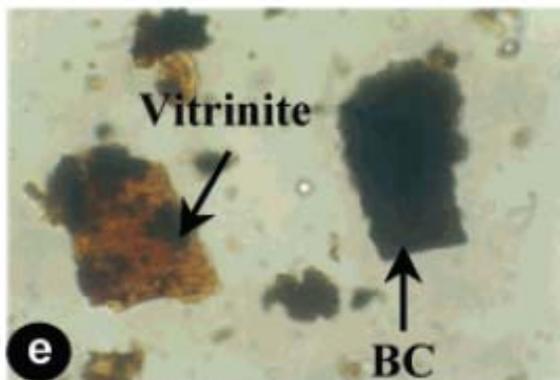
**b** KB (PS) ref. W=57µm



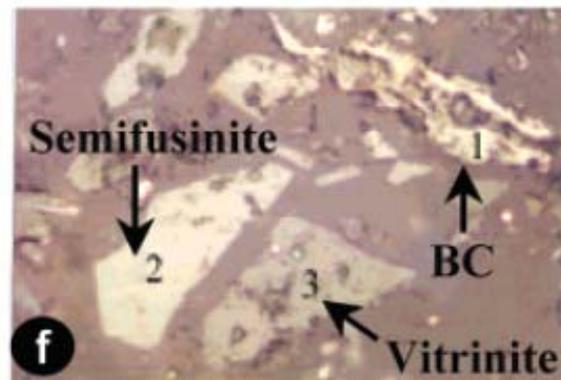
**c** BC (MS) ref. W=56µm



**d** BC (SS) ref. W 56µm



**e** KB (PS) tran. W 56µm



**f** KB (RS) ref. W 56µm

## Microphotographs of the isolated SOM particles



## 二、挥发作用

### 1、亨利定律



#### ➤ 定义：

亨利定律是表示的一个化学物质在气—液相达到平衡时，溶解于水相的浓度与气相中化学物质浓度（或分压力）有关，

亨利定律的一般表示式：
$$p = K_H c_w \quad K_H = p / c_w$$

式中： $p$  —— 污染物在水面大气中的平衡分压，Pa；

$c_w$  —— 污染物在水中平衡浓度， $\text{mol}/\text{m}^3$ ；

$K_H$  —— 亨利定律常数， $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$ 。



- 在文献报道中，常用的确定亨利常数的方法是：

$$K_H' = c_a / c_w$$



$$K_H' = K_H / (RT) = K_H / (8.31T) = 4.1 \times 10^{-4} K_H$$

- 对于微溶化合物，（摩尔分数 $<0.02$ ），亨利常数的估算公式为：

$$K_H = p_s \cdot M_w / S_w$$

$$K_H' = 0.12 p_s \cdot M_w / (S_w \cdot T)$$

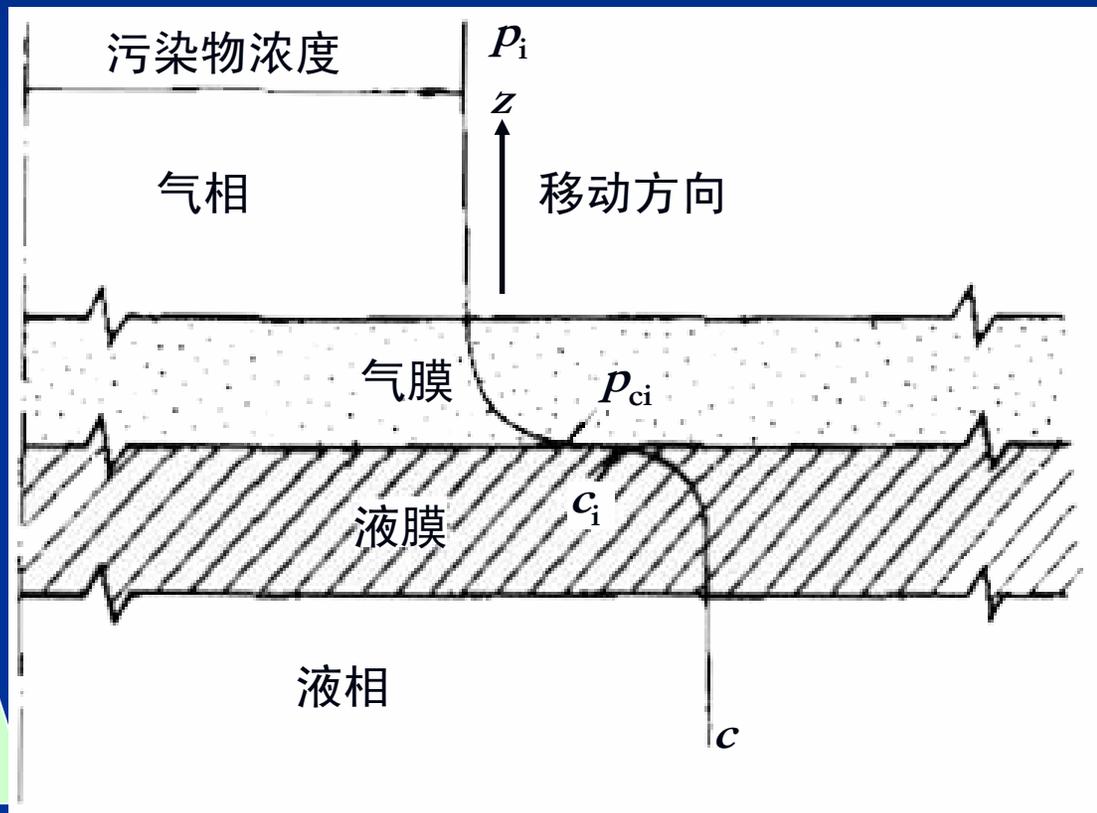




## 2、挥发作用的双膜理论（自学）

化学物质从水中挥发时必须克服来自近水表层和空气层的阻力。

气膜和液膜控制了化学物质由水向空气中迁移的速率。



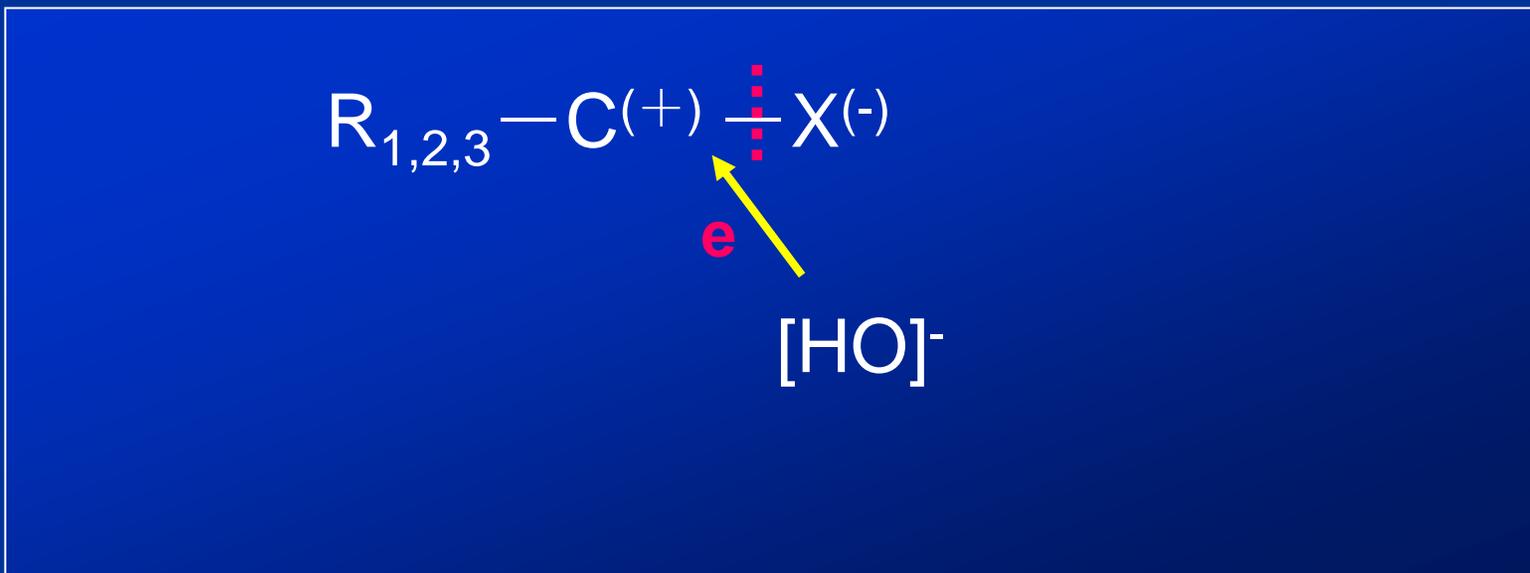


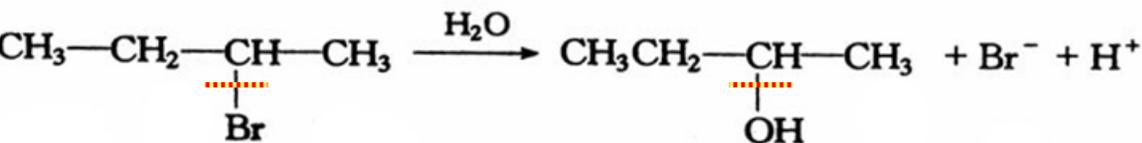
### 三、水解作用



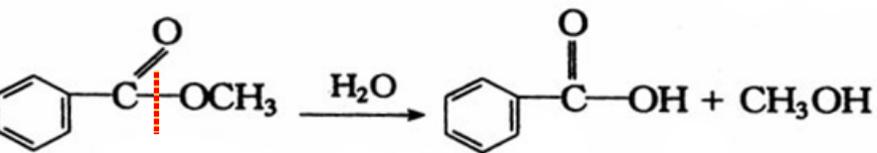


### 三、水解作用





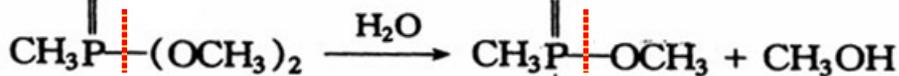
2-溴化丁烷



苯甲酸酯

苯甲酸

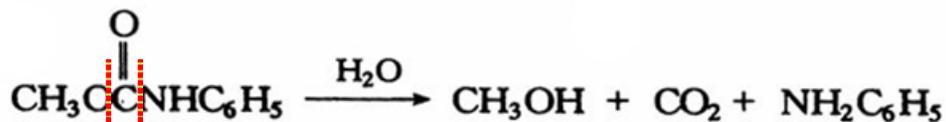
醇



磷酸双脂

磷酸单脂

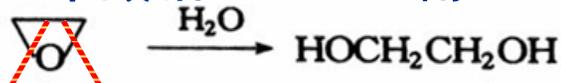
醇



氨基甲酸酯

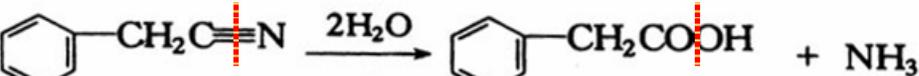
醇

苯胺



环氧乙烷

乙二醇



苯乙腈

苯乙酸

完整版, 请访问 [www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网, 专注于中科大、中科院考研

## 1、几类有机物可能的水解反应产物

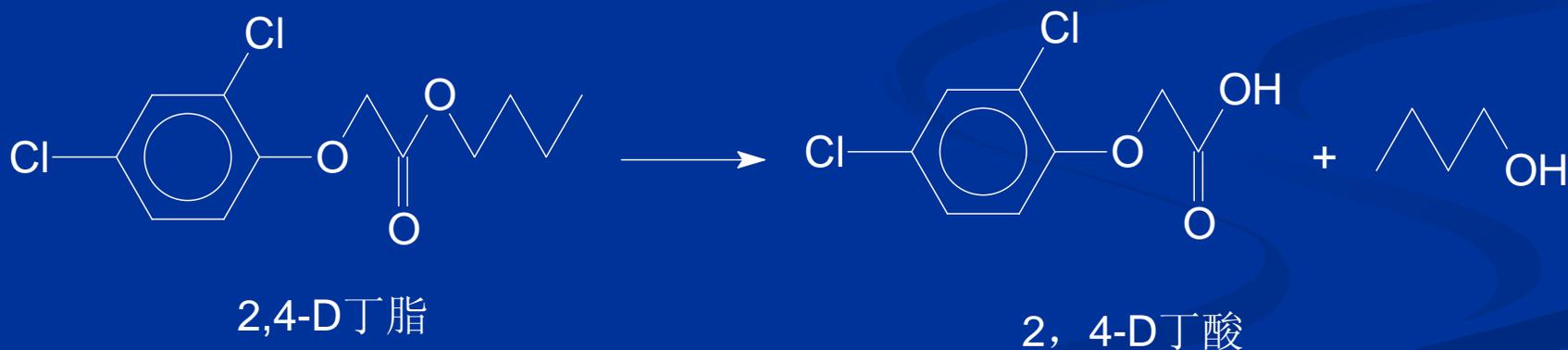


水解作用可以改变反应分子, 但并不能总是生成低毒产物。例如2, 4-D酯类的水解就生成毒性更大的2, 4-D酸。



水解作用可以改变反应分子, 但并不能总是生成低毒产物。

例如2,4-D酯类的水解就生成毒性更大的2,4-D酸。





## 2、水解反应的动力学分析

通常测定的水解反应是一级反应，即

$$-d[RX]/dt = K_h[RX]$$

$K_h$ ——水解速率常数

这意味着 RX 水解的半衰期与浓度无关，只要温度、pH值等反应条件不变，RX 的半衰期为：



$$t_{1/2} = 0.693 / K_h$$



实验表明，水解速率与pH有关，水解速率可表示为：



$$R_H = K_h [c] = \{K_A [H^+] + K_N + K_B [OH^-]\} [c]$$

$K_A$ 、 $K_N$ 、 $K_B$ ——分别为酸性催化、碱性催化和中性过程的二级反应水解速率常数

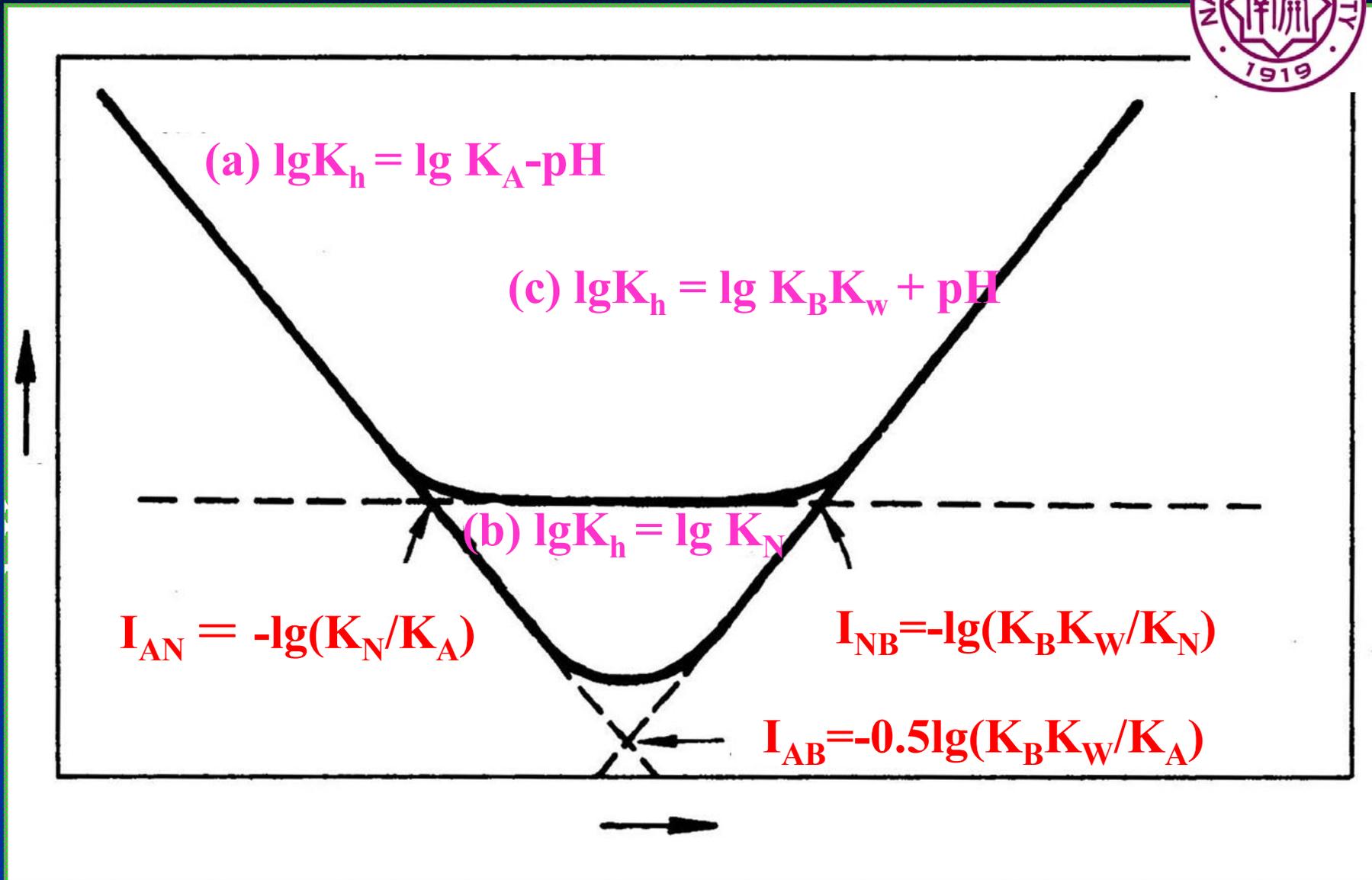
$K_h$ ——在某一pH值下准以及反映水解速率常数

如果考虑到吸附作用的影响，则水解速率常数。表达为：



$$K_h = K_N + a_w (K_A [H^+] + K_B [OH^-])$$

$a_w$ ——有机化合物溶解态的分数  
其他常数意义同上。





## 四、光解作用

- 1、**直接光解**：化合物本身直接吸收了光能而进行分解反应。
- 2、**敏化光解**：水体中存在的天然物质被阳光激发后，又将其激发态的能量转移给化合物而导致的分解反应。
- 3、**氧化反应**：天然物质被辐照而产生自由基或单态氧等中间体，这些中间体又与化合物作用而生成转化的产物。



■ 平动能级、转动能级、振动能级、电子能级

转动能级： $<0.05\text{eV}$

振动能级： $0.05\sim 1.00\text{eV}$

电子能级： $1\sim 20\text{eV}$

红外光、可见光、紫外光



760 nm

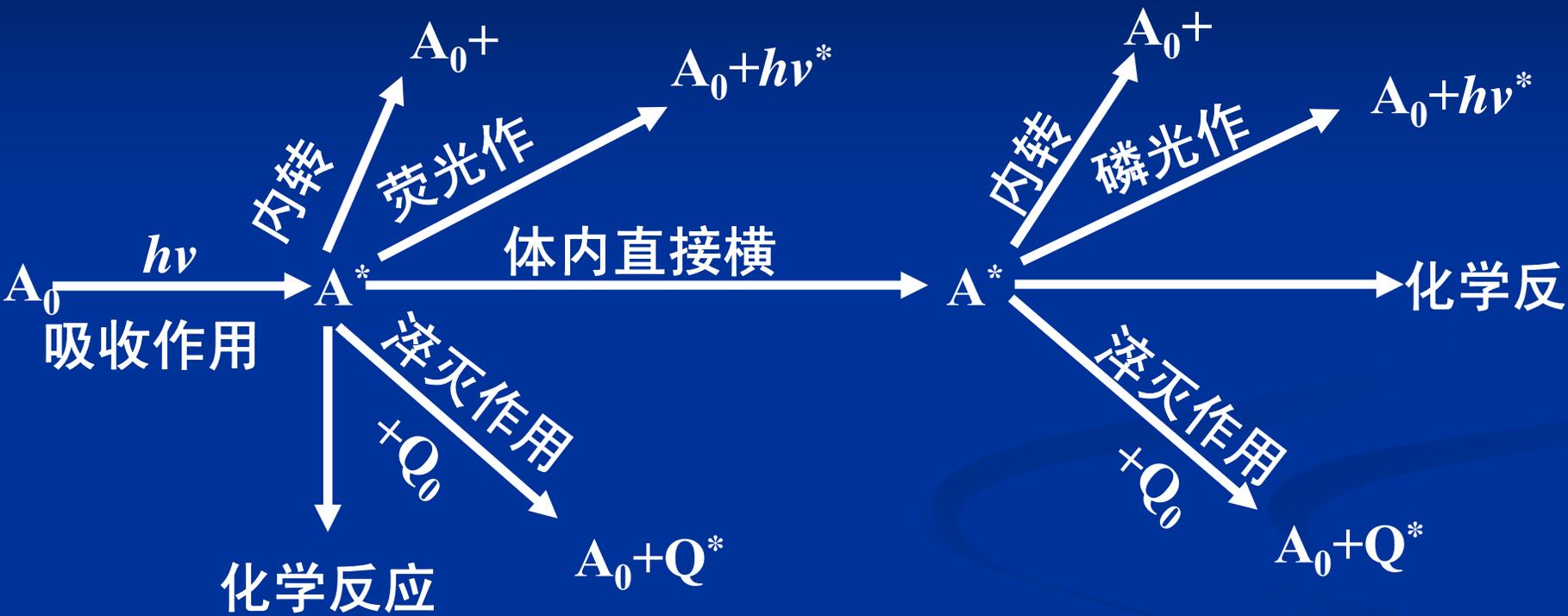
400 nm

本质是在光辐射的作用下，物质分子的能态发生改变，即分子的转动、振动或电子能级发生变化，由低能态被激发至高能态。



表 部分生色团及对应吸收波长

生色团	$\lambda_{\max}$ (nm)	生色团	$\lambda_{\max}$ (nm)
C-C	<180	葱	380
C-H	<180	C=O	280
C=C	180	N=N	350
C=C-C=C	220	N=O	660
苯	260	C=C-C=O	350
萘	310		



激发分子的光化学途径示意图

$A_0$ 为基态时的反应分子； $A^*$ 为激发态时的反应分子； $Q_0$ 为基态时的淬灭分子； $Q^*$ 为激发态时的淬灭分子。



4、**光量子产率**：进行光学反应的光子占吸收总光子数之比

$$\Phi = \frac{\text{生成或破坏的给定物种的摩尔数}}{\text{体系吸收光子的摩尔数}}$$

环境条件影响光解量子产率，分子氧在一些光化学反应中的作用像是猝灭作用，减少光量子产率，但在另外一些情况下，它不影响甚至可能参加反应。

悬浮沉积物也影响光解速率，它不仅可以增加光的衰减作用，而且还改变吸附在他们上面化合物的活性。



## 敏化光解

染料的妙

水体中腐殖质的光化学

- 近年来，人们开始关注腐殖质的光敏化导致有机污染物光解，腐殖酸和富里酸被证明对氯酚、甲基酚、菲、硝基苯、苯并咪唑，以及多种农药的光解存在不同影响；

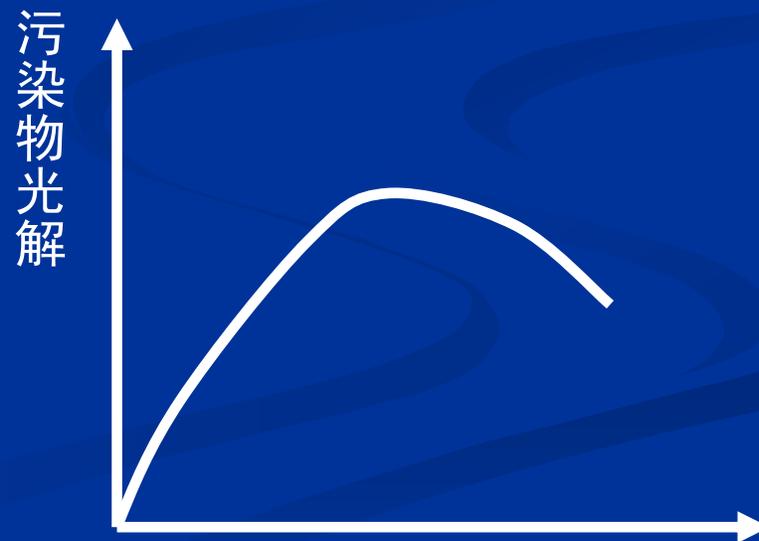
腐殖质的光敏化主要通过两种途径促进有机物转化：

- a. 激发态腐殖质 $HM^*$ 将能量传递给污染物A，产生激发态的 $A^*$ ， $A^*$ 进一步反应降解；
- b. 吸收光辐射达到激发的 $HM^*$ 通过将能量转移给 $O_2$ ，促进溶液中活性氧物质的产生；

## 《环境化学》 第三章 水环境化学



- 除了参与光敏化反应以外，结构复杂的HM也是天然水体中活性氧物质重要的“汇”；
- 因此，一些研究也报道出腐殖质对一些污染物光解的阻碍作用；





## 5、氧化反应

有机毒物在水环境中常遇见的氧化剂有：

- 羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )——氧化还原电位为2.87
- 烷氧自由基 ( $\text{RO}\cdot$ )
- 单重态氧 ( $^1\text{O}_2$ )

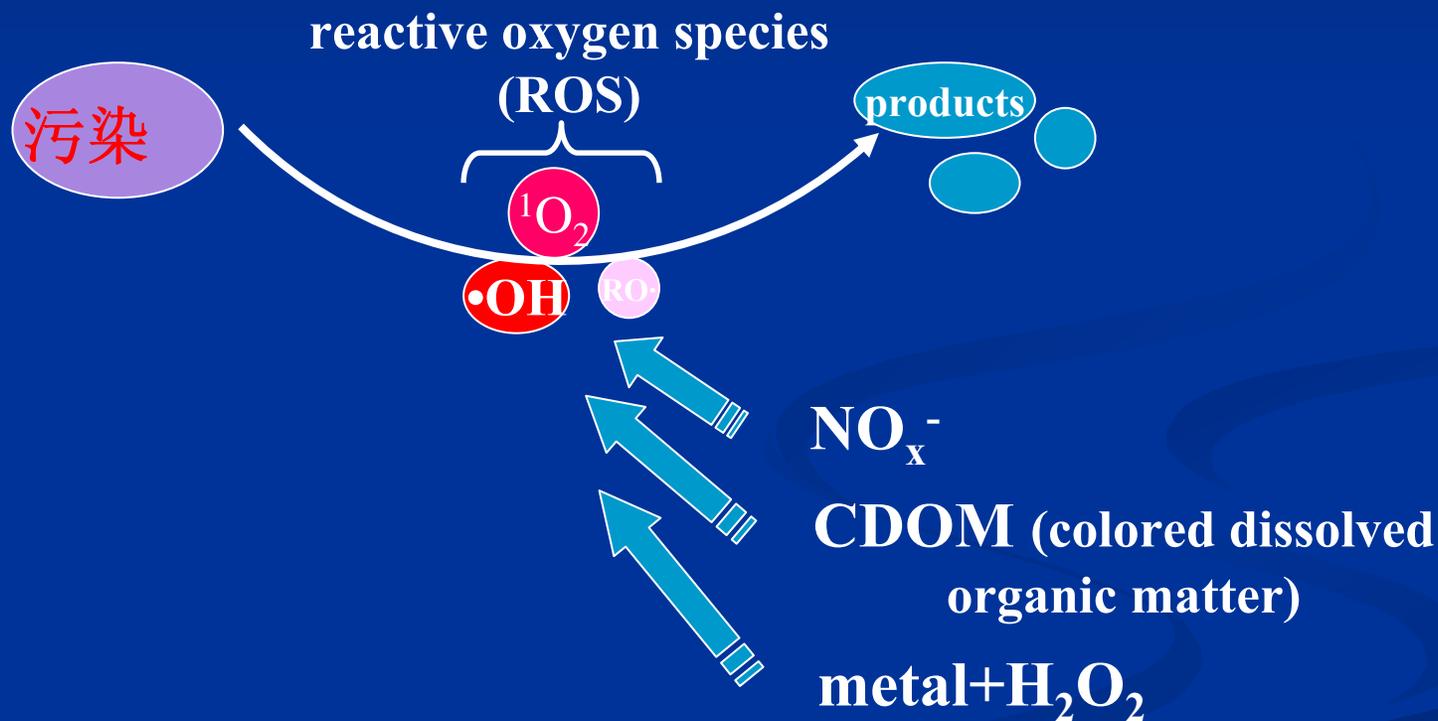
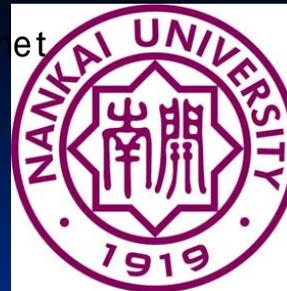
研究表明，日照的天然水体的表层水中含有

$\text{RO}_2\cdot$ 约 $1 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ ;

$^1\text{O}_2$ 的浓度约为 $1 \times 10^{-12} \text{mol/L}$ 。

# 《环境化学》第三章 水环境化学

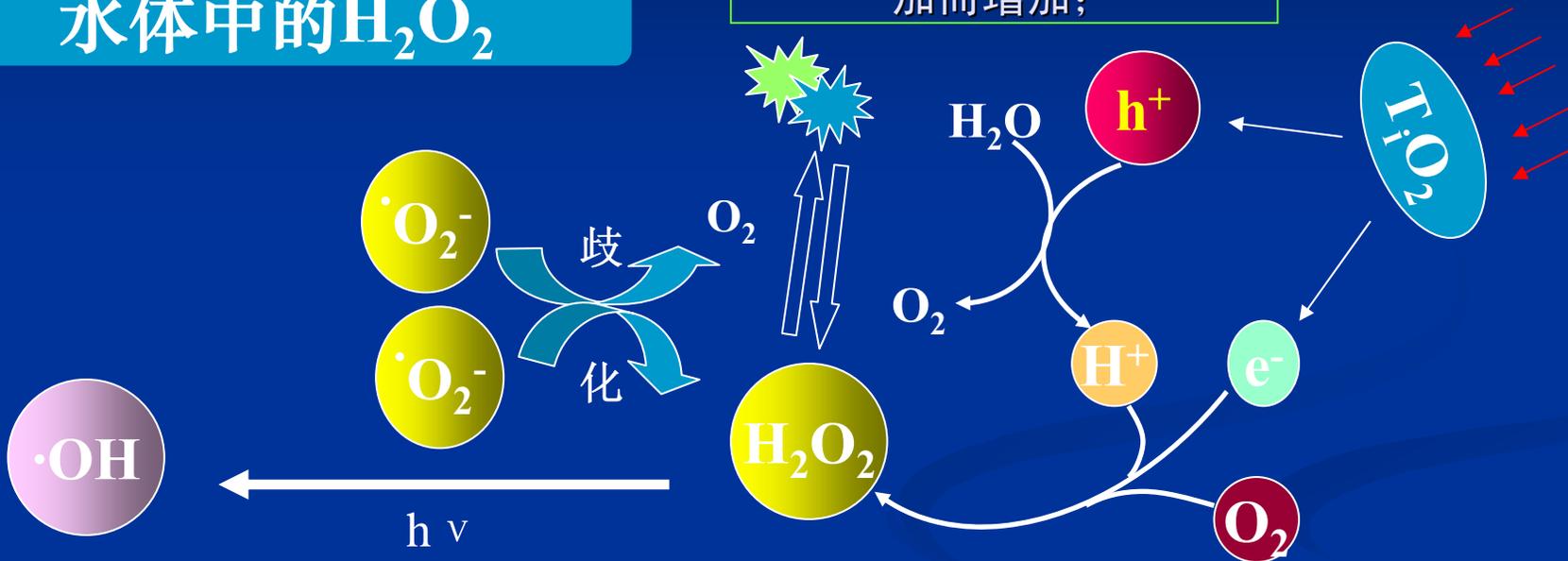
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)





# 水体中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

在有光条件下，水中过氧化氢随绿藻、蓝绿藻的增加而增加；



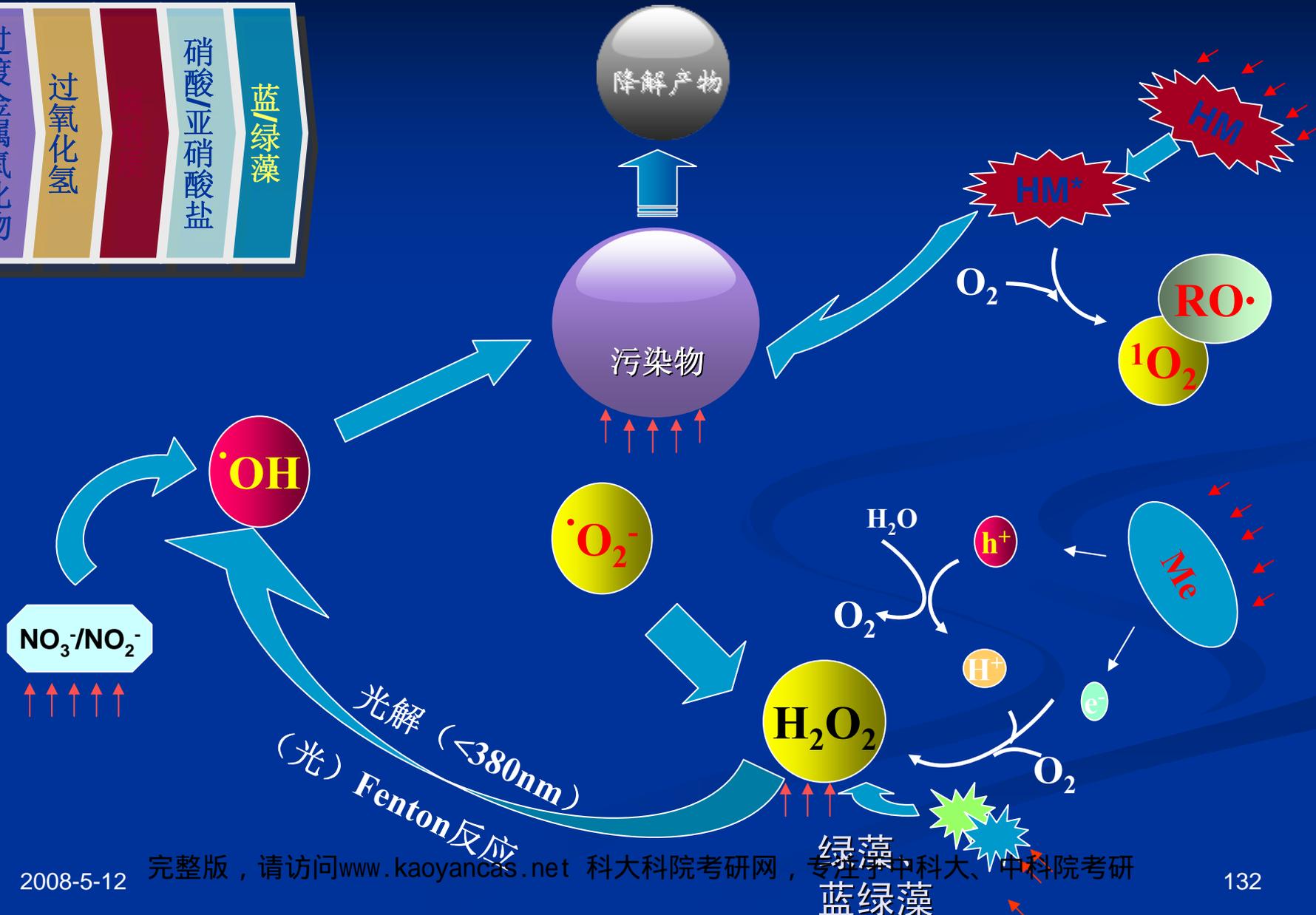
光化学生成的水合电子引发超氧负离子自由基的产生，而·O<sub>2</sub><sup>-</sup>歧化产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，因此地表水中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的含量与光解产生水合电子的溶解态有机碳含量密切相关，在富营养化水体中，浓度可高达30 μmol/L。

半导体悬浮液在经历光催化反应后，也可生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，反应机理如上图；

Fe(III)-多羧酸络合物（如柠檬酸、丙二酸、草酸络合物）在日光下的光还原也是活性氧物质的重要来源；



# 水环境中有机污染物的光解





## ★ 五、生物降解作用

### ★ 1、生长代谢

★ 只要用这些有毒物质作为微生物培养的唯一碳源便可判定是否属生长代谢。在这种代谢过程中微生物可以进行较彻底的降解或矿化，因而是解毒生长基质。

动力学表达式为：

$$-dc/dt = 1/Y \cdot dB/dt = \mu_{\max} / Y \cdot BC / (K_s + c)$$

c —— 污染物浓度； B —— 细菌浓度；

Y —— 消耗一个单位碳所产生的生物量；

$\mu_{\max}$  —— 最大的比生长素率；

$K_s$  —— 半饱和常数，即在  $\mu_{\max}$  一半时的基质浓度

# 《环境化学》第三章 水环境化学

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net)



lgc<sub>马</sub> 马拉硫

lgc<sub>细</sub>

在污染物浓度很低时，即  $K_s \gg c$ ，则上式可简化为：

$$-\frac{dc}{dt} = K_{b_2} \cdot B \cdot c$$

$K_{b_2}$  —— 二级生物降解速率常数

$$K_{b_2} = \frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot K_s$$

实际环境中，多种代谢基质  
微生物数量保持常量，则：

$$-\frac{dc}{dt} = K_{b_2} \cdot c$$

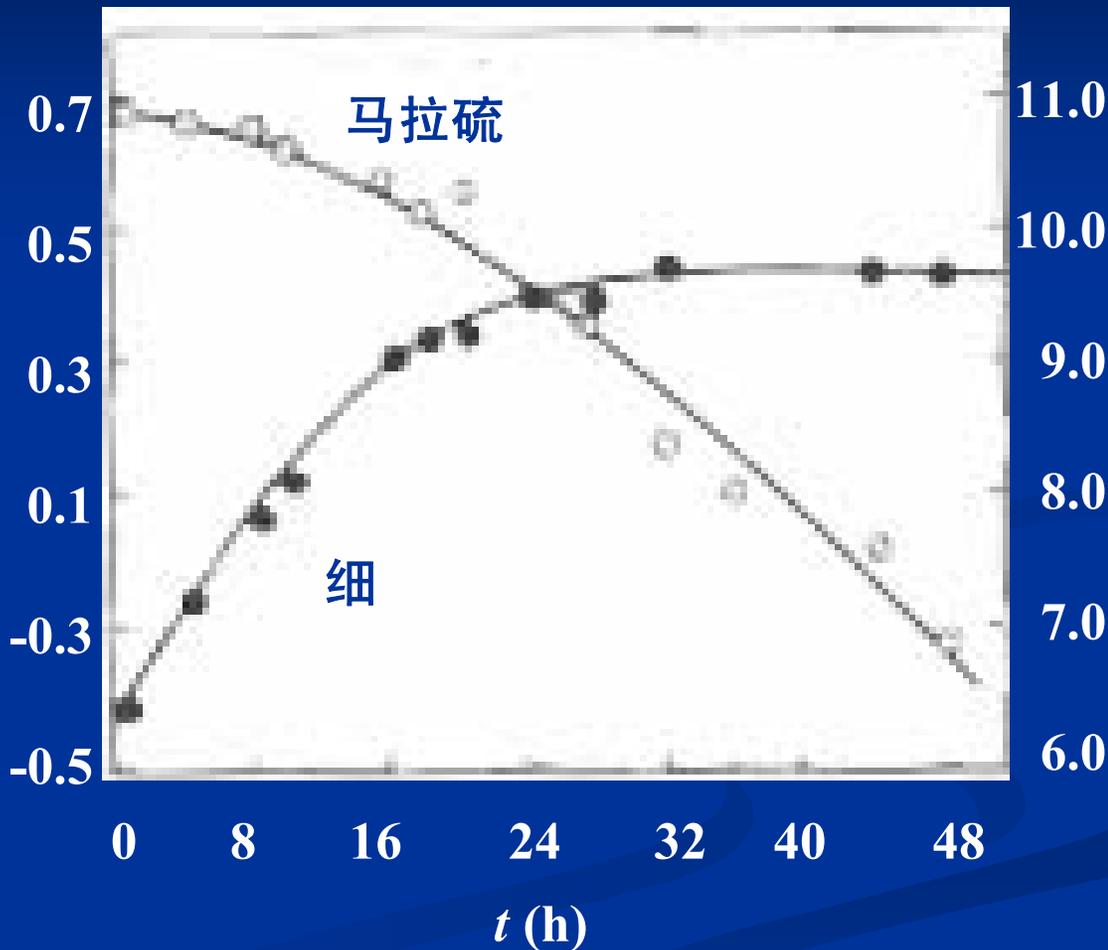


图 细菌生长与马拉硫磷浓度的降低

$c_{\text{马}}$  的单位是  $\mu\text{mol/L}$   
 $c_{\text{细菌}}$  的单位是个/mg



## ★ 2、共代谢

某些有机污染物不能作为微生物的唯一碳源与能源，必须与另外的化合物存在提供微生物碳源或能源时，有机物才能被降解，这种现象称为共代谢。

动力学表达式为：

$$-\frac{dc}{dt} = K_{b_2} \cdot B \cdot c$$