

综合复习资料

绪论

- 1、水质系：水及其中溶存的物质构成的体系。
- 2、天然水：①把天然水理解为自然界没有经受人污染的水；
②指海洋、江河、湖泊（水库）、沼泽、冰雪等地表水与地下水，也就是指自然水体中的水。
- 3、天然水质系=天然溶存物质（悬浮物质+胶态物质+溶解物质）+人工源污染物质+水 水质指标：
水质标准：国家标准+行业标准+地方标准+企业标准。

第一章 天然水的主要理化性质

1、含盐量

①含盐量的参数：离子总量（各种离子含量之和，mg/L 等表示）、矿化度、海水的氯度、海水的盐度。

②含盐量对水产养殖的影响：

a 水生生物对水的含盐量有一定的适应范围，不同种类生物的适应范围不同。 b 水中一定的含盐量是保持生物体液一定渗透压的需要，超过了生物渗透压调节的能力，生物就会“渴死”或“胀死”。

c 淡水鱼类只能生活在含适量盐分的水中，不同鱼类或同一种鱼类的不同生长阶段所能适应的含盐量的范围是不同的，即耐盐限度不同。值得注意的是鱼类的耐盐限度与盐分的组成有关。

d 海水鱼在盐度过低的水中会死亡，但依然存在一些广盐性鱼类，能够在较大盐度范围内生存。

2、密度

①纯水的密度：纯水的密度是温度和压力的函数，纯水在 4℃（严格为 3.98℃）时密度最大。天然水的密度是温度、含盐量、盐分组成、压力的函数。对于淡水可以近似比照纯水的参数看待，以 4℃密度最大。

②海水的密度：海水的密度是温度、压力和盐度的函数。盐度变化 1 个单位引起的密度变化比温度变化 1 个单位引起的密度变化大很多，也就是说盐度对于密度的影响较温度大。海洋学常用表中将 17.5℃时的海水密度与盐度的关系计算列成表格，便于互相查算。

3、化学分类

①按盐度：淡水<1g/L、咸水 1~35g/L、盐水>35g/L。

②按主要离子：

a 最多的阴离子：碳酸盐类（C）、硫酸盐类（S）、氯化物类（Cl）

b 最多的阳离子：钙组 (Ca)、镁组 (Mg)、钠组 (Na)

c 阴阳离子比例：

I 型： $\text{CHCO}_3 + \text{C}_1/2\text{CO}_3 > \text{C}_1/2\text{Ca} + \text{C}_1/2\text{Mg}$

II 型： $\text{CHCO}_3 + \text{C}_1/2\text{CO}_3 < \text{C}_1/2\text{Ca} + \text{C}_1/2\text{Mg} < \text{C}_1/2\text{SO}_4 + \text{CHCO}_3 + \text{C}_1/2\text{CO}_3$
 III 型： $\text{C}_1/2\text{Ca} + \text{C}_1/2\text{Mg} > \text{C}_1/2\text{SO}_4 + \text{CHCO}_3 + \text{C}_1/2\text{CO}_3$ ，或
 $\text{CCl} > \text{CNa}^{2+} + 2^{-} \text{---} \text{---} 2^{-} 2^{-} 2^{-} 2^{-} 2^{-} 2^{-} \text{---} 2^{-} 2^{-} \text{---} + (\text{K})$

IV 型： $\text{CHCO}_3 + \text{C}_1/2\text{CO}_3 = 0$

在每一组内一般只能有其中 3 个型的水存在。

I 型水是弱矿化水，主要在含大量 Na^+ 与 K^+ 的火成岩地区形成；

II 型水为混合起源水，大多数低矿化和中矿化的河水、湖水和地下水属于这一类型；（淡水）

III 型水也是混合起源的水，海水、受海水影响的地区的天然水和许多具高矿化度的地下水属此类型；（海水）

IV 型水的特点是不含 HCO_3^- ，酸型沼泽水、硫化矿床水和火山水属此型。

分类符号的排列，先写“类”，“组”写在“类”的右上方，“型”则用罗马数字标在“类”符号的右下方。如 CCa II 表示碳酸类、钙组、第 II 型水； SNa III 表示硫酸类水、钠组、第 III 型水。有时还要标上矿化度或含盐量（精确至 0.1g/L，写在型的右面）和总硬度（精确至 0.1mmol/L，写在组的右面），如 $\text{CCa} 5.0 \text{ II } 0.4$ ，表示总硬度为 5.0 mmol/L，含盐量为 0.4 g/L。（二者单位不一致，且含义不同，“上硬下盐”）。

有时水中的阴离子或阳离子并不是一种离子独占优势，而是两种离子相差不多时，如 CSCa II 表示碳酸盐硫酸盐类、钙组、第 II 型水，该水中 SO_4^{2-} 含量仅次于 HCO_3^- ，且含量相差不大。

1、依数性（略）

2、透光性

① 太阳辐射入水：a 吸收升温；b 散射—辐射；c 穿透—散射

② 各层吸收：a 红外线绝大部分被表层 100cm 水层吸收

b 太阳辐射总能量的 27% 可被 1cm 水层吸收

c 64% 被 1m 水层吸收

d 100m 深处的辐射能只及表层的 1.4% 左右

③ 致水体分层：

透明度：测定时将圆盘沉入水中，在不受阳光直射的条件下，刚刚看不见圆盘的深度，即为透明度；

真光层（营养生成层）：光照充足，光合作用速率大于呼吸作用速率的水层； 营养分解层：光照不足，光合作用速率小于呼吸作用速率的水层；

补偿深度：有机物分解速率等于合成速率的水层深度，大约位于透明度的 2~2.5 倍深处。

1、水的流转混合作用

对于一般的湖泊池塘，引起水体流转混合作用的主要因素有两个方面，一是风力引起的涡动混合，一是密度差引起的对流混合。

①风力的涡动混合——风力环流

水面受到风力的吹拂后，表面水会顺着风向移动，使水在下风岸处产生“堆积”现象，即造成下风岸处水位有所增高，此增高的水位就形成了使水向下运动的原动力，因而就造成了“风力环流”。

影响因素：风力、水面宽广度、水体深度（浅有利）、水温（温度影响密度，低温更有利均匀混合）

②水的密度环流

当表层水密度增大，或底层水密度减少时，都会出现“上重下轻”的状态，密度大的水要下沉，密度小的水则上升，形成了上下水团的对流混合。

影响因素：水温、密度、阳光、注排水的物理性质等

2、水体的温度分布

①湖泊水库四季的典型温度分布

a 冬季的逆分层期：水温随深度增加而升高，到底层水温可以达到或小于密度最大—2—

时的温度；

我国海南岛及广东、广西一些地区，冬季水温可保持在 4℃ 以上，就不存在水温的逆分布现象；

b 春季全同温期：上下水层水体相互混合，把上层得到的热量带到下层，水体仍可已处在上下温度基本一致的状态，这时称为春季的全同温期；

春季的对流混合作用可把上层丰富的溶氧带到下层，把下层富含营养盐的水带到上层，对湖泊的初级生产及鱼类的生长都很有利。

c 夏季正分层期（停滞期）：造成上层有一水温垂直变化不大的较高温水层，下层也有一水温垂直变化不大的较低温水层，两层中间夹有一温度随深度增加而迅速降低的水层，称温跃层，又称间温层。

温跃层一旦出现，就像一个屏障把上下水层隔开，使风力混合作用和密度对流作用都不能进行到底，时间太长的话，就会使富营养化水体下层可能出现缺氧，上层缺乏营养盐，对鱼类及饵料生物的生长均不利。

d 秋季的全同温期：进入秋季，气温转凉，气温低于水温，表层水温要下降，密度增大，表层以下水温较高，密度较小，此时即发生密度环流。

第二章 天然水的主要离子

1、水硬度的概念及表示单位

①硬度：指水中二价及多价金属离子含量的总和；这些离子包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等；构成天然水硬度的主要离子是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，其他离子在一般天然水中含量很少，在构成水硬度上可以忽略。

②表示单位：

毫摩/升 (mmol/L) 这个单位以 1L 水中含有的形成硬度离子的物质的量之和来表示。

毫克/升 (CaCO_3) 以 1L 水中所含有的与形成硬度离子的量所相当的 CaCO_3 的质量表示，符号 mg/L (CaCO_3)。

o 德国度 (HG) 此单位是将水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量换算为相当的 CaO 量后，以 1L 水中含 10mg CaO 为 1 德国度 (oHG)。

2、天然水的硬度与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

问答：钙、镁离子在水产养殖中的意义？

①钙、镁是生物生命过程必需的营养元素，它们不仅是生物体液及骨骼的组成成分，还参与体内新陈代谢的调节；

②钙离子可降低重金属离子和一价金属离子的毒性；

③钙、镁离子可增加水的缓冲性，故一定的硬度，可以使水具有较好的缓冲性，即具有较好保持 pH 的能力；

④水中钙、镁离子比例，对海水鱼、虾、贝的存活有重要影响。

1、碱度的组成及表示单位

①碱度的组成：碱度是反映水结合质子的能力，也就是水与强酸中和能力的一个量。水中能结合质子的各种物质共同形成碱度。

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_4\text{BO}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$\approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_4\text{BO}_4^-]$$

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

②碱度的表示单位：

毫摩/升 (mmol/L) 用 1L 水能结合质子的物质的量来表示，一般用 mmol/L 作单位。

毫克/升 (mg/L) 用 1L 水中能结合 H^+ 的物质所相当的 CaCO_3 的质量 (以 mg 作单位) 来表示。1mmol/L=50.05mg/L (CaCO_3)

德国度 (oHG) 也是从硬度移过来的单位, , 以 1L 水中含 10mg/L 氧化钙 (CaO) 为 1 德国度 (HG)。1mmol/L=2.804HG

2、碱度的变化及意义

问答：碱度与水产养殖的关系？

①降低重金属毒性：重金属离子能与水中的碳酸盐形成络离子，甚至生成沉淀，降低游离金属离子的浓度；

②调节 CO₂ 的产耗关系、稳定水的 pH：水体中存在很多化学平衡，能够及时改变水体很多离子的浓度，因此碱度较大可以使水的 pH 相对稳定；

③碱度过高对养殖生物的毒害作用；

④足量碱度促进有机物絮凝、防止缺氧、中和多余有机酸、促进微生物分解、增强水质肥力。

问答：硫在水中的转化？

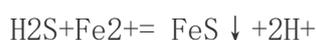
硫在水中的存在的价态主要有+6 价及-2 价，以 SO₄²⁻、HS⁻、H₂S、含硫蛋白质等形式存在。各种形态能够相互转化，这种转化一般有微生物的参与。

①H₂S 存在形式与水体的 pH 有关；

②水体中 O₂>0.16mg/L 无 H₂S 生成；

③O₂ 是水中最强的氧化剂，O₂ 可以与 H₂S 反应；

④H₂S 和 Fe 反应



第三章 溶解气体

1、溶解度

①影响气体在水中溶解度的因素

a 气体本身的性质；

b 温度：升高温度气体溶解度降低；

c 含盐量：当温度、压力一定时，水含盐量增加，会使气体在水中的溶解度降低； d 气体分压力：在温度与含盐量一定时，气体在水中的溶解度随气体的分压增加而增加。

2、气体在水中的溶解和逸出速率

①影响气体溶解速率的因素

a 气体的不饱和程度：水中气体含量与饱和含量相差越远，气体由气相溶于液相的速度就越快；

b 水的单位体积表面积：在同样的不饱和程度下，显然单位体积表面积大的，浓度增加快；

c 扰动情况：增加液相内部扰动作用，把已溶有较多气体靠近界面的水移向深部，把深处含溶解气体较少的水移向界面，也可提高溶解速率。

②气体溶解速率中的双膜理论

气相主体内的分子溶入液相主体中的过程

a 靠湍流从气相主体内部到达气膜

b 靠扩散穿过气膜到达气—液界面，并溶于液相

c 靠扩散穿过液膜

d 靠湍流离开液膜进入液相内部

1、水中氧气的来源

①、空气的溶解；

②光合作用：水生植物光合作用释放氧气是池塘中氧气的主要来源，适量数量的浮游植物，可增加水体产氧速率，浮游生物量过高，使透明度降低，植物的自遮作用增强，光照不足，反而使整个水体产氧速率下降；

③补水：鱼池在补水的同时，可增加缺氧水体氧气的含量；在工厂化流水养鱼中补水补氧是氧气的主要来源；

④在一般的鱼池中，以浮游植物光合作用产氧作为氧气的主要来源。

2、水中氧气的消耗

①鱼虾等养殖生物呼吸；

②水中微型生物耗氧：水中的微型生物耗氧主要包括：浮游动物、浮游植物、细菌呼吸耗氧以及有机物在细菌参与下的分解耗氧；

③底质耗氧：耗氧情况比较复杂，主要包括：底栖生物呼吸耗氧，有机物分解耗氧，呈还原态的无机物化学氧化耗氧；

④逸出：当表层水中溶氧过饱和时，就会发生氧气逸出。

（水呼吸：指浮游动物、浮游植物、细菌等呼吸耗氧量，有机物分解耗氧量，还包括水中其他化学物质氧化对氧气的消耗量的总和；其中细菌呼吸耗氧是水呼吸耗氧的主要组成部分）

1、溶氧的变化

①溶氧的日变化：由于大多数水体的氧气的主要来源是光合作用，而光合作用受光照的日周期性的影响，白天有光合作用，晚上光合作用停止，所以溶氧的日变化量较大。

日较差：溶氧日变化中，最高值与最低值之差为昼夜变化幅度，简称为“日较差”。日较差的大小可反映水体产氧与耗氧的相对强度。

a 贫营养水体：营养不足，浮游植物不足，氧气来源主要是来自于空气中氧气的溶解；因此大体变化不大。

b 富营养水体：富营养或受污染水体的营养丰富，浮游植物较多，氧气来源主要是来自于浮游植物的光合作用；因此浓度很不稳定，变化很大。

2、溶氧的垂直分布和水平分布

①垂直分布：湖泊、水库、池塘溶氧的垂直分布情况比较复杂；与水温、水生生物状况、水体形态等因素密切相关。

a 贫营养水体：溶氧主要来自空气的溶解作用，含量主要与溶解度有关；夏季湖中形成了温跃层，上层水温较高，氧气溶解度低，含量也相应较低；下层水温低，氧气溶解度高，含量也较高。

b 富营养水体：营养盐丰富，有机质较多，水中生物量较大，水的透明度低，上层水光合作用产氧使溶氧丰富，下层得不到光照，光合作用产氧较少，水中原有溶氧很快被消耗，处于低氧水平；温暖季节时，并不是一天中的任何时候都是表层水的溶氧含量最高，有时表层会形成光抑制，次表层溶氧含量最高。

②溶氧的水平分布：（风把浮游植物吹到了下风口为主要原因）

由于溶氧的垂直分布不均一性，在风的作用下使溶氧的水平分布也表现为不均匀；一般认为水较深、浮游植物较多的鱼池，上风处水中溶氧较低，下风处水中溶氧较高，相差可能达到每升数毫克。

在水中溶氧底层高于表层的情况下，则会出现与上述情况相反的结果——溶氧上风处高于下风处。

第四章 天然水的 pH 和酸碱平衡

1、天然水中常见的弱碱、弱酸

①酸碱质子理论：能给出质子的物质是酸，能结合质子的物质是碱。

在水环境化学中，是以水为介质， H_3O^+ 为酸， OH^- 为碱， H_2O 为两性物质。

②天然水中常见的酸碱物质：水中酸碱物质的浓度比决定了水的 pH；

一般天然水中所含酸碱物质主要是碳酸盐的几种存在形式，即 $HC_3O_3^-$ 、 CO_2 、 CO_3^{2-} 。 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 也是天然水中对 pH 有重要影响的物质。

③天然水的酸度与碱度

酸度：指水中能与强碱反应（表现为给出质子）的物质的总量，用 1L 水中能与 OH^- 结合的物质的量来表示。组成酸度的物质：强酸、弱酸、强酸弱碱盐。

实用上，根据测定时使用的指示剂不同，分为总酸度（用酚酞作指示剂，pH8.3）和无机酸度（又称强酸酸度，用甲基橙作指示剂，pH3.7）。

2、天然水的 pH 及缓冲性

①天然水的 pH: 天然水由于溶解了 CO_2 、 HCO_3^- 等酸碱物质, 使水具有不同的 pH。水中生物的光合作用和呼吸作用可引起水的 pH 的变化; 地下水由于溶有较多的 CO_2 , pH 一般较低, 呈弱酸性。

②天然水的缓冲性: 天然水都有一定的维持本身 pH 的能力, 即具有一定的缓冲性, 其原因是水中存在以下 3 个可以调节 pH 的平衡系统。

a 碳酸的一级及二级电离平衡: 二平衡一般都同时存在, $\text{pH} \ll 8.3$ 时, 可以仅考虑第一个平衡; $\text{pH} \gg 8.3$ 时, 则可仅考虑第二个平衡。

b CaCO_3 的溶解和沉淀平衡: 水中的 Ca^{2+} 含量足够大时, 可以限制 CO_3^{2-} 含量的增加, 因而限制了 pH 的升高;

c 离子交换缓冲系统: 水中的黏土胶粒表面一般都有带电荷的阴离子或阳离子, 多数为阴离子 (黏土胶粒多数带负电), 这些表面带负电的基团可以吸附水中的阳离子, 建立离子交换吸附平衡。

第二节 二氧化碳平衡系统

1、溶解二氧化碳的电离平衡

一般把溶解态 CO_2 与未电离的 H_2CO_3 合称为游离二氧化碳, 也仍然简称碳酸, 在方程式中记为 H_2CO_3^* 。

第三节 水中硫化氢和硼酸的电离平衡

1、硫化氢的电离平衡

①硫化氢电离平衡常数及分布常数:

硫化氢在水中有较高的溶解度, 20°C 时每升水可溶解 H_2S 约 3.8g, 0°C 时可溶解 7.1g。硫化物在水中的存在形态主要是 H_2S 与 HS^- , $\text{pH} 7.2$ 时 H_2S 与 HS^- 含量相等。②硫化物的毒性:

a 我们测定的水中硫化氢或称硫化物, 都是指 3 种形态的总和, 但是常以 H_2S 的形式表示, 因此, pH 降低, 硫化物毒性增大;

b 硫化氢能与许多金属离子生成硫化物沉淀, 因而使水中两者的浓度都降低; c H_2S 有臭鸡蛋气味, 人的嗅觉对此很敏感;

d 水中硫化物的毒性随的 pH、水温和溶氧含量而变;

e 一般认为, 水中 H_2S 含量在 $2.0\mu\text{g/L}$ 以下, 对大多数鱼类和其他生物都是无毒的。综合:

问答 1: 影响水体 pH 的因素?

a 水源及底泥的酸碱性是影响水体 pH 值的主要因素;

b 水生生物的活动: 养殖水生动物的代谢和呼吸作用会改变水体中 CO_2 的含量, 间接改变水体的 pH; 白天浮游植物的光合作用, 一整天浮游生物的呼吸作用会使水体中的 CO_2 含量发生变化, 致使白天 pH 升高, 晚上 pH 会降低;

c 水温：水体表面的温度升高，会造成 CO₂ 的溶解度降低，pH 升高；深层水体的温度升高，会加速底质中有机质的腐败，产生更多的 CO₂，使 pH 降低；

d 离子总量：水中离子总量增大，CO₂ 的溶解度降低；

e 大气中 CO₂ 的分压：分压越大，溶解的 CO₂ 就多，pH 就会有一定的降低。 问答 2：pH 与水产养殖的关系？

①pH 对水质及养殖生产的影响：

a 对水质的影响：影响水体中物质的存在形式；在有 H⁺参与的氧化还原反应中，影响其反应速率；影响水体中胶体粒子、悬浮粒子、蛋白质及有机粒子的浓度；

b 对水生生物的影响：pH 改变，使水生动物血液 pH 发生改变，影响血液的输氧功能；pH 过高，腐蚀水生动物的器官组织；对幼体的影响很敏感，影响其成活率；

c 对水生生物所需的营养元素的吸收有一定影响。

②养殖水体 pH 的调控：

a 养殖水体 pH 值的变化与许多因素有关，因此 pH 的调控也有很多方法；

b 新开池塘，应尽量选择优良的土质，酸性土壤对养殖不利，需要加石灰进行中和；旧池塘由于淤泥过多，pH 会比较低，应该适时的用石灰中和；

c 通常每亩水体施放 2kg 石灰可提高 0.1 个 pH 值；但每亩每天施加的石灰应在 10kg 以下；

d 当水体呈碱性时，可以用醋酸或盐酸调节，也可每亩施加 1kg 明矾；当水体呈酸性时，可以用泼洒生石灰的办法来调节 pH。

第五章 天然水中的生物营养元素

1、必需元素和非必需元素

按照元素在生物生理方面的功能和需要，可将组成生物体的元素划分为必需元素和非必需元素。必需元素（常量必需+微量必需）

2、藻类对营养盐的吸收

天然水中氮、磷、硅元素的可溶性无机化合物在水生植物的生长繁殖过程中被吸收利用，成为生物体的重要组成元素；因此，通常把天然水中可溶性氮、磷、硅的无机化合物称为水生植物营养盐，把组成这些营养盐的主要元素氮、磷、硅称为营养元素或生原要素。

营养元素的不足就会限制藻类吸收营养元素的速率，从而限制生长、繁殖速率及浮游植物的总产量。

然而天然水体（特别是养殖水体），往往无法同时长时间的满足要求，尤其是藻类需要量大、而其来源和迁移性受限的那些元素，往往成为限制初级生产的主要因子，因而在养殖生产实践中必须密切注意营养元素的动态，合理施肥。

1、天然水中氮元素的存在形态

天然水域中，氮的存在形态可粗略分为 5 种：溶解游离态氮气、氨（铵）态氮、硝酸态氮、亚硝酸态氮及有机氮化物；其中最丰富的形态是溶解游离态氮气，它主要是来自空气的溶解。

2、天然水中氮的来源和转化

①天然水中氮的来源

天然水中化合态氮的来源很广，包括大气降水下落过程中从大气中的淋溶、地下径流从岩石土壤的溶解、水体中水生生物的代谢、水中生物的固氮作用，以及沉积物中氮

的释放等，此外，各方面对环境的污染日益严重，污染也成了天然水化合态氮的重要来源；对于水产养殖水体，施肥投饵及养殖生物的代谢是水中氮的主要来源。

固氮作用：天然水和沉积物中的一些藻类及细菌，它们具有特殊的酶系统，能够把一般生物不能利用的单质 N_2 ，转化为生物能够利用的化合物形态的这么一个过程。

固氮作用可以为水体不断地输送丰富的有机态氮，为水生生物提供饵料基础，但也不断促使水体富营养化。

②天然水中氮的转化

a 氨化作用：含氮有机物在微生物作用下分解释放氨态氮的过程；

b 同化作用：水生植物通过吸收利用天然水中的 NH_4^+ (NH_3)、 NO_2^- 、 NO_3^- 等合成自身物质的过程；

c 硝化作用：在通气良好的天然水中，经硝化细菌的作用，氨可进一步被氧化为 NO_3^- 的过程；

d 脱氨作用：在微生物作用下，硝酸盐或亚硝酸盐被还原成一氧化氮 (NO) 或氮气 (N_2) 的过程。

3、天然水中无机态氮与养殖生物的关系

主要关系表现为两个方面：一方面， NH_4^+ (NH_3)、 NO_2^- 、 NO_3^- 是藻类能直接吸收利用的氮的形态，在适宜的浓度范围内，增加其含量，可提高浮游植物的生物量，提高天然饵料基础，促进养殖生产；

另一个方面，当水体中无机态氮含量过高时，易导致水体富营养化，对养殖生物产生有害的影响。

因此，为了保持养殖业的可持续发展，必须严格控制水体中营养盐的含量，提高水质管理措施及调控技术，科学合理地施肥。

磷也是一切藻类生长所必需的营养元素，需要量比氮少，但天然水中缺磷现象往往比缺氮现象更为普遍，因为自然界存在的含磷化合物溶解性和迁移能力比含氮化合物低得多，补给量和补给速率也比较小，因此磷对水体初级生产力的限制作用往往比氮更强。

1、天然水中磷的存在形态

①溶解态无机磷：（无机正磷酸盐+无机缩聚磷酸盐）、（磷酸盐+多磷酸盐+胶态无机磷） ②溶解态有机磷（胶态有机磷）

③颗粒磷（生物体中磷+悬浮无机质粒+腐屑+油脂中磷）

溶解磷：能通过指定滤器的磷，滤器的孔隙为 $0.45\sim 0.5\mu\text{m}$ ；

活性磷：能在钼酸盐方法下被测定的磷（无机正磷酸盐+无机缩聚磷酸盐+不稳定有机磷化物）；

有效磷：能被水生植物直接吸收利用的磷。

2、天然水中活性磷酸盐的分布变化及影响因素

①参与天然水中磷循环的各种因素

a 生物有机残体的分解矿化：在天然水中，水生生物的残体以及衰老或受损的细胞，由于自溶作用而释放出磷酸盐；

b 沉积物的释放：在大多数地表水水质系，其沉积物为上覆水有效磷的一个巨大的潜在源；

c 水生生物的分泌与排泄：天然水中浮游植物在分泌出有机磷脂等有机态磷并使之重新参与磷循环方面起着重要作用；浮游动物排泄磷酸盐常常是有效磷的重要的再生途径；

d 水生植物的吸收利用：大量的有效磷在水生植物生长繁殖过程中被吸收利用；

e 天然水体中含磷物质的外部来源主要为降雨、冲刷土壤地表径流以及生活污水。 ②使用磷肥的注意事项

a 改良底质：有机物多，酸性时，碱性肥，钙镁肥（促进水体垂直流转）

b 改善水质：水应接近中性，过高，磷肥应充分溶解，不应与生石灰合用；水过分浑浊、黏土离子过多，不宜使用；使用石灰后，在 $10\sim 15$ 天才可施磷肥；磷肥最好与有机肥一起沤制后使用，此时可形成可溶性络合物，沉淀减少；尽可能在表层水停留较长时间；适当氮磷比，合理的次数，适量多次（ $N:P=7.2:1$ ）；控制水体的水色（水体透明度）。

1、水体富营养化：指氮磷等无机营养物的大量进入湖泊、海湾等相对封闭，水流缓慢的水体，引起藻类和（或）其他水生植物大量繁殖，水中溶解氧降低，水质恶化，其它水生生物大量死亡的现象，是湖泊衰亡的一种标志。

贫营养→营养不良→中营养→富营养→超营养→沼泽→旱地

2、表现：

水华：江河、湖泊中，因浮游生物大量繁殖，而使水体呈现不正常的颜色的现象。

赤潮：水体富营养化发生在近海，藻类大量繁殖，其厚度可达几十厘米至一米左右，藻层呈红色的现象

3、发生条件：营养条件（根本因素）+气象条件（诱发因素）+水力流态（产生富营养化的载体）

- 4、来源：天然源+人为源
- 5、危害：水生生态系统平衡被破坏+水的使用功能受到影响
- 6、控制：控制污染源+控制藻类的发展（灭藻剂）

第六章 水环境中的氧化还原反应

水中也有一些元素主要以还原态存在，但水环境中的大多数无机物是以氧化态形态存在；有机物质以还原态存在。

天然水域中处于氧化态的无机物在适当的条件下可以被还原，同样，处于还原态的无机物或有机物在适当的条件下也可以被氧化。

水中严重缺氧时，有机物分解的最终还原产物： NH_3 、 H_2S 、 CH_4 等。

海水中氧化还原电位的理论计算值是 0.77V。

若天然水或养殖用水中的氧化还原电位为 0.4V 左右，可以认为该水体处于良好的氧化状态。此外，还可利用氧化还原反应了解水体中可能存在的氧化还原物质及存在量。

1、水环境中的胶体

①水环境中胶体的种类（无机胶体+有机胶体+无机—有机复合体胶体）

无机胶体：主要指黏土矿物胶体和水合氧化物胶体；

有机胶体：主要指各种可溶性和不溶性的腐殖质。

天然水中的胶体粒子的特点是非生物的，含量低，数目多，以有机物质为主。

生成过程：a 化学或生物化学产物 清除过程：a 沉积和聚集

b 生物尸体 b 无机物质的再溶解

c 沉积物再分解 c 有机大分子的水解

d 土壤的化学和物理风化 d 生物的摄食

黏土矿物胶体+水合氧化物胶体+腐殖质胶体+悬浮胶体物质

2、吸附机理

①表面吸附：表面吸附是吸附剂和吸附质之间通过分子间力所产生的吸附，又称物理吸附；

②离子交换吸附：离子交换是一种物理化学吸附，指胶体对介质中各种离子的吸附，这种现象的发生与胶体微粒带有电荷有关，又称极性吸附；

③化学吸附：吸附剂和吸附质之间发生了化学作用，由于化学键力引起的吸附；

④专属吸附：指吸附过程中，除化学键的作用外，尚有加强的憎水键和范德华力在起作用。

3、吸附作用对污染物环境行为的影响

①吸附作用对重金属迁移转化的影响

- a 吸附作用是使许多微量金属从不饱和的天然溶液中转入固相的最重要的途径；
- b 胶体的吸附作用很大程度上控制了微量金属在水环境中的分布和富集状况。

②胶体对有机物的吸附作用

对于弱极性或者疏水性的胶体而言，有机物的吸附量随着碳氢链增加而增加。有机物在浮游植物的生长过程中有着不容忽视的作用，有机氮、有机磷化合物同样可以被浮游植物、微生物等直接或间接地吸收利用。

③气—液界面的吸附与气浮分离作用

- a “气—液”界面正吸附：在天然水中存在着许多溶质，它们具有自动富集于液体表面层的性质，从而降低水溶液的表面能，这种现象称“气—液”界面正吸附。
- b 泡沫：由难溶性气体以气泡形式分散在液体中所形成的分散体系；
- c 气提作用或泡沫浮选作用：水体中具有表面活性的物质连同可与其结合的其他各种形态物质一起被选择性地富集于液相表面膜中，这种现象称为气提作用或泡沫浮选作用。

4、凝聚作用

①凝结（絮凝作用、混凝作用）：胶体粒子相互碰撞，终于相互聚集成沉淀析出的过程称为“凝结”。由于所得到的沉淀常为絮状物，因此又称为“絮凝作用”。在胶粒及黏土微粒絮凝沉淀时，总是把水中共存的一些可沉降或非沉降性物质结合一起沉出，故又称“混凝作用”。

②聚沉（凝聚）：降低或消除胶体稳定剂的作用，分散微粒则可通过碰撞结合成聚集体而沉淀。

③混凝剂（凝聚剂）：分为无机混凝剂和有机混凝剂

第八章 污染物的毒性与毒性试验

1、毒性作用的一些基本概念

①毒物与毒性：a 毒物：指在一定条件下，较小浓度或剂量就能引起机体功能性或器质性损伤的化学物质，或剂量虽微，但积累到一定的量，就能干扰或破坏生物机体正常生理功能，引起暂时或永久性的病理变化，甚至危及生命的化学物质。

b 中毒：生物体受到毒物作用引起功能或器质性改变后会出现的疾病状态。

②毒物浓度（剂量）与毒性效应：

a 效应：毒物作用于生物体引起生物个体发生的生物学变化；

b 反应：毒物作用于生物群体后产生某种效应的生物个体数量在生物群体中所占的比率；

效应、反应都与毒物对生物的作用方式、接触时间及浓度（剂量）有关。

③有效浓度（剂量）与致死浓度（剂量）

a 致死浓度 (LC) 一指在一定时间内以生物机体死亡为标准而确定的水中外来化合物的浓度;

绝对致死浓度 (LC100) 一指能在一定时间内引起所观察生物个体全部死亡的水中化合物的最低浓度;

半(数)致死浓度 (LC50) 一只在一定时间内能引起试验生物群体中 50%生物个体死亡的水中化合物的浓度。

致死浓度需要明确的时限,一般在 LC 前面标明,例如 24hLC50 就是指在 24 小时内引起试验生物群体中 50%生物个体死亡的水中毒物的浓度。

b 耐受限度 (TL) 一耐受限度与致死浓度相似,但它以存活比率为观察指标,既可以用于毒物的作用,也可以用于非毒物的作用,比如温度、射线等物理因素的作用,适用范围更广。

中间耐受限度 (TLm) 一指受试生物群体中 50%生物个体存活, 50%生物个体死亡的毒物的浓度或剂量。用于毒物时, TLm 就相当于 LC50。但要注意 96hTL10 相当于 96hLC90。

c 有效浓度 (EC) 一当毒性试验不以试验生物的死亡作为反应指标,而是以通过测定或观察生物对毒物的某种特定的效应,如动物失去平衡能力,产生畸形、酶活力的变化等,或者生长抑制程度等,这是就采用“有效浓度”来反映毒物对试验生物的毒性。④最大允许毒物浓度 (MATC) 与安全浓度 (SC)

最大允许毒物浓度应该是对受试生物没有明显影响的毒物浓度。

安全浓度是对试验动物全生命周期都无有害影响的毒物浓度,可以通过慢性实验得到,但是需要进行全生命周期试验或持续多个世代的慢性毒性试验。

⑤生物富集与生物放大

生物富集(生物浓缩)一生物从周围环境中吸收积累化学物质的现象;

生物放大一生物通过食物链积累化学物质,毒物随着营养级的提高而增大的现象。

2、毒性试验

①分类: a 急性+亚急性+慢性; b 静水+半流水(需 24h 换水一次)+流水; c 鱼类+溞类

②事先考虑的因素: 试验方法能被科学团体广泛接受; 试验方法比较经济且易做到; 试验数据的报告需包括实际暴露期间在毒物浓度范围内所产生的效应; 试验结果可以用于对野外类似生物影响的预测; 试验生物及试验条件要有代表性,使所得数据可以用于环境风险评价; 观测所选择的生物效应应是比较敏感的,具有代表性。

③试验的一般程序

a 试验设计: 选择受试生物; 设置毒物浓度; 试验持续时间; 受试生物的数量及分配; 确定观测指标及其测定方法。

b 试验溶液的配制：一是根据试验毒物浓度和试验溶液体积按所需量直接将测试化合物加入水中；二是将被测试化合物先配制成浓度较高的贮备液，然后按设置的试验毒物浓度和溶液体积稀释而成（多采用第二种方法）。

④预备试验

预备试验的目的是为正式进行毒性试验确定浓度范围，预备试验通常选择 3~5 个间隔较大的浓度范围和少量（3~5 尾）的受试生物。观察 24~96h，求得 100% 死亡浓度（LC100）和 0% 死亡浓度（LC0）。然后在 LC0 和 LC100 之间选择 5~7 个试验浓度进行正式试验（浓度的设置可按照等差、等比的数量关系设置）。

⑤受试生物选择的一般原则：

a 全面评价化学物质对水生生物的影响时，一般至少选择 3 个不同营养级上的生物进行试验，即：水中的初级生产者，如大型或微型藻类；初级消费者，如溞类；次级消费者，如鱼类。

b 受试生物选择的一般条件：对试验毒物或因子具有较高的敏感性；具有广泛地理分布和足够的数量，并在全年中容易获得；是生态系统的重要组成部分，具有重大的生态学价值；在实验室内易于培养和繁殖；具有丰富的生物学背景资料，人们已经比较清楚地了解了该受试生物的生活史、生长、发育、生理代谢等；对试验毒物或因子的反应能够被测定，并有一套标准的测定方法和技术；具有重要的经济价值或观赏价值，应考虑与人类食物链的关系。

⑥鱼类的毒性试验

a 个体选择，受试鱼类的驯养至少两周

b 试验方法 试验容器（鱼的大小而定）盛水量以每条鱼 2~3 L；试验溶液配制试验物质储备液所用试剂至少为分析纯；试验条件——冷水鱼类 12~18℃ 温水鱼类 20~28℃；试验动物的移取——30min 内全部移取

c 冷水鱼类 12~18℃；温水鱼类 20~28℃。且试验期间的试验温度变化范围不超过 ±1℃；试验水的 pH 为 6.5~8.5；水中溶解氧不低于 4mg/L。

急性毒性试验是指在短时间内（通常为 24~96h）生物接触高浓度有毒物质时，被测试化学物质引起试验生物群体产生一特定百分数有害影响的试验。

死亡率经常被用作急性毒性试验的观测指标，如 LC50。

第九章 水中有机物

第一节 概述

1、天然水中有机物的种类和含量

①按分散状态分类：

a 颗粒有机物（POM）：在水质分析中，一般将平均颗粒直径大于 0.45μm 的悬浮物称为颗粒物；以颗粒状存在的有机物称为颗粒有机物，以符号 POM 表示；

b 溶解性有机物（DOM）：而小于 0.45μm 的部分称为溶解有机物，以符号 DOM 表示；包括胶体和真溶液两种状态存在，其中大部分呈胶体状态。

②按对水质影响和危害方式分类

a 耗氧有机物：有机物在微生物作用下氧化分解需要大量消耗水中的溶解氧，使水质恶化，因此统称为耗氧有机物；耗氧有机物本身多数无毒或低毒，在水中氧供给充分的条件下，容易被氧化降解，最终产物是 CO_2 、 H_2O 等简单无机化合物，对水体水质不会产生危害。

b 有毒有机污染物：有毒有机污染物指本身具有生物毒性的各种有机化合物。

2、反映有机物含量的水质参数

①生化需氧量（BOD）：指在好氧条件下，单位体积水中需氧物质生化分解过程中所消耗的溶解氧的量；

②化学需氧量（COD）：指在一定条件下，用强氧化剂氧化水中有机物时所消耗的氧化剂的量，以氧的 mg/L 为单位表示；

③总需氧量（TOD）：指水中有机物和无机物燃烧变成稳定的氧化物所需要的氧量，包括难以分解的有机物的含量，同时也包括一些无机硫、磷等元素全部氧化所需的氧量；

④总有机碳（TOC）：以碳的含量表示水中有机物含量的综合指标。

1、耗氧有机物的种类和来源

①耗氧有机物的种类：主要包括碳水化合物、脂肪类物质、蛋白质类物质等可生物降解的有机物。

②耗氧有机物的来源：

a 内源：指水体中水生植物和藻类光合作用所产生的有有机物；

b 外源：人为污染（工业废水+生活用水+农业退水+水产养殖废水）+天然水的循环。

2、耗氧有机物的变化

天然水体中溶解氧正常情况下一般为 $5\sim 10\text{mg/L}$ 。

水中 1mg/L 的氨态氮氧化为硝态氮的理论耗氧量为 $3.78\text{mgO}_2/\text{L}$ 。

当水体有机物污染负荷较高，耗氧速度超过水体复氧速度时，有机物的好氧降解过程将被厌氧微生物作用下的厌气分解过程所取代，即发生腐败现象。

累积的氨、硫化氢等对水生生物如鱼类等产生毒害作用。

复氧作用：当水中有机物分解耗氧使溶解氧下降到饱和浓度以下时，大气中的氧便向水体中补充，这种作用叫做复氧作用。

水中饱和溶解氧浓度与实际溶解氧浓度之差，称为氧亏值或亏氧量。

3、氧下垂曲线在水产养殖中的应用

①当水域中的溶解氧降低到 $3\sim 4\text{mg/L}$ 时，鱼类一般会出现缺氧浮头， 2mg/L 以下时其存活受到严重威胁；我国渔业水质标准规定，连续 24h 中， 16h 以上溶解氧必须大于 5mg/L ，其余任何时候不能低于 3mg/L 。

②鱼类生长需要供给充足的营养物质，因此，人为投饵和施肥成为必要。

③指导建立合理的施有机肥原则：a 施有机肥后，氧下垂曲线的临界点溶氧含量应在所养鱼种容许的溶氧低限以上；b 最好在第一次氧下垂曲线拐点之后，再第二次施有机肥；c 为降低有机物的耗氧量，可对有机肥实施预处理，使第一阶段分解过程在池外完成；d 合理投喂，尽量减少残饵；e 通过动力增氧（如曝气等）和生物增氧（控制浮游植物的种类和数量、移植一定数量和种类的水草等），配养一定量的滤食性鱼类，施用化学絮凝剂等措施，可增加水中的溶解氧含量，加速有机物的分解，提高水体的自净能力。

第十章 水中的重金属

1、来源：地质风化作用；各种工业过程；燃烧引起大气散落；生活废水和城市地表径流；农业退水。

2、特征：

①分布广泛：普遍存在于自然界的岩石、土壤等地，还存在于一些生物体内，等等；②可以在水环境中迁移转化：虽然大多数重金属的溶解度都比较小，但是多数重金属都能与环境中的许多物质生成配合物或螯合物，大大增加了其溶解性；

③毒性强：在环境中只要微量重金属即可产生毒性效应，一般重金属产生毒性范围，在天然水中为 $1\sim 10\text{mg/L}$ ；

④生物积累作用：水生生物可以从水环境中浓缩一些重金属，还可以经过食物链的生物放大作用积累，逐级在较高的营养级的生物体内成千成万倍地富集，然后通过食物进入人体，在人体中积蓄，产生危害。

3、影响水中金属形态的因素

①水中金属离子的水解作用

②水中溶解态无机阴离子

③水中的溶解有机物

④水中的悬浮颗粒物

4、影响金属毒性的因素

①物理化学因素：温度、溶解氧、pH、碱度、硬度、毒物间相互作用

②生物学因素：生物大小、重量、生长期、耐受性、竞争和演替能力等。

第十四章 水质标准与谁水质评价

第一节 水质标准

1、基本概念

水质指标：水质状态需要用一系列的参数加以表征，反映水体质量特征的参数；这些反映水质物理状态、化学状态和生物学状态的特征参数分别称为水质物理指标、化学指标和生物学指标。

水环境基准：对水体中的污染物或危害因素对水生生物的生长、发育、繁殖，对人体健康、生态平衡以及社会财富等危害进行综合的研究基础上，所获得的污染物浓度（剂量）与效应的相关性的系统资料；水环境基准是制定水质标准的科学依据，基准值决定了水质标准的基本水平。

2、水质标准的作用

- a 指定水环境规划和计划定量化依据；
- b 进行水质评价的准绳
- c 进行水质管理的技术基础
- d 提高水环境质量的重要手段

第二节 水质评价

1、水质评价的目的

为了了解和掌握污染物在运动过程中对水质影响的程度及变化发展的趋势，准确地反映水体污染状况和程度，定量描述水质对特定使用目的或特定环境功能的适应性，为水资源利用、保护和环境规划管理提供科学依据。

2、水质评价种类

水质评价按评价时间、环境要素、评价区域、用水目的、评价参数等的不同，可划分为不同的类型；

以评价时间为标准可分为回顾性评价、现状评价和影响评价。