

环
境
化
学
课
后
答
案

第一章 绪论

1. 如何认识现代环境问题的的发展过程？

环境问题不止限于环境污染，人们对现代环境问题的认识有个由浅入深，逐渐完善的发展过程。

a、在 20 世纪 60 年代人们把环境问题只当成一个污染问题，认为环境污染主要指城市和工农业发展带来的对大气、水质、土壤、固体废弃物和噪声污染。对土地沙化、热带森林破坏和野生动物某些品种的濒危灭绝等并未从战略上重视，明显没有把环境污染与自然生态、社会因素联系起来。

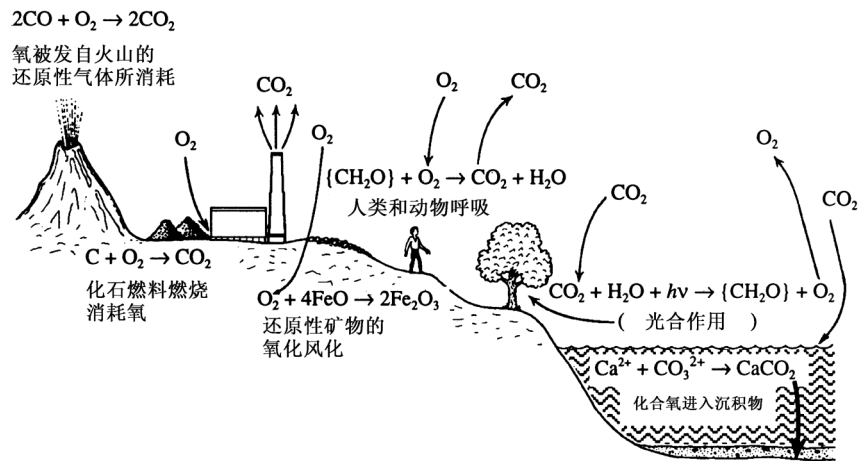
b、1972 年发表的《人类环境宣言》中明确指出环境问题不仅表现在水、气、土壤等的污染已达到危险程度，而且表现在对生态的破坏和资源的枯竭；也宣告一部分环境问题源于贫穷，提出了发展中国家要在发展中解决环境问题。这是联合国组织首次把环境问题与社会因素联系起来。然而，它并未从战略高度指明防治环境问题的根本途径，没明确解决环境问题的责任，没强调需要全球的共同行动。

c、20 世纪 80 年代人们对环境的认识有新的突破性发展，这一时期逐步形成并提出了持续发展战略，指明了解决环境问题的根本途径。

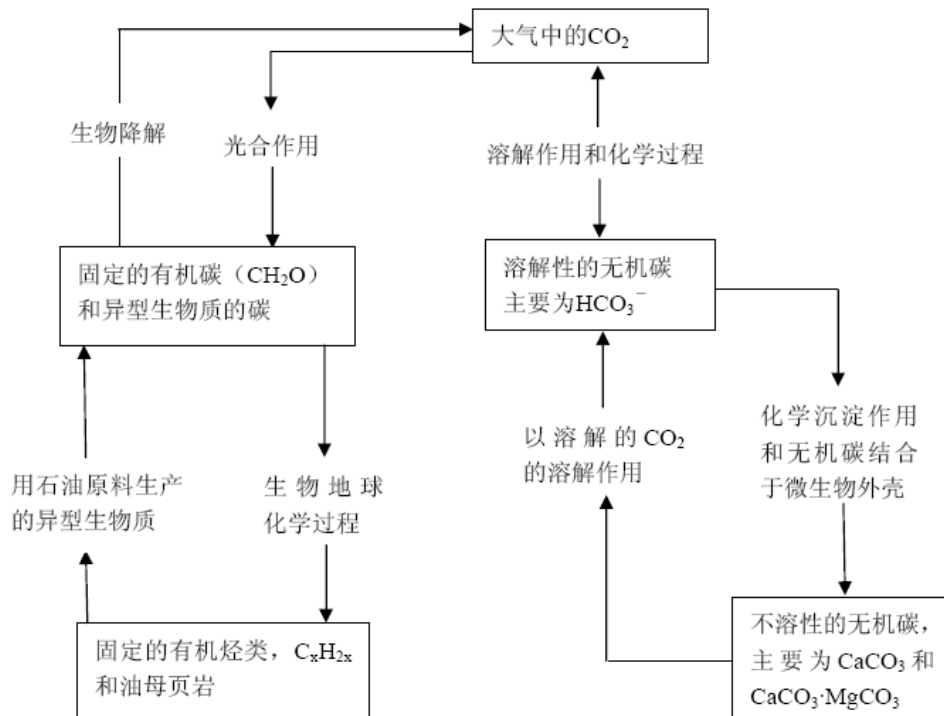
d、进入 20 世纪 90 年代，人们巩固和发展了持续发展思想，形成当代主导的环境意识。通过了《里约环境与发展宣言》、《21 世纪议程》等重要文件。它促使环境保护和经济社会协调发展，以实现人类的持续发展作为全球的行动纲领。这是本世纪人类社会的又一重大转折点，树立了人类环境与发展关系史上新的里程碑。

2. 你对于氧、碳、氮、磷、硫几种典型营养性元素循环的重要意义有何体会？

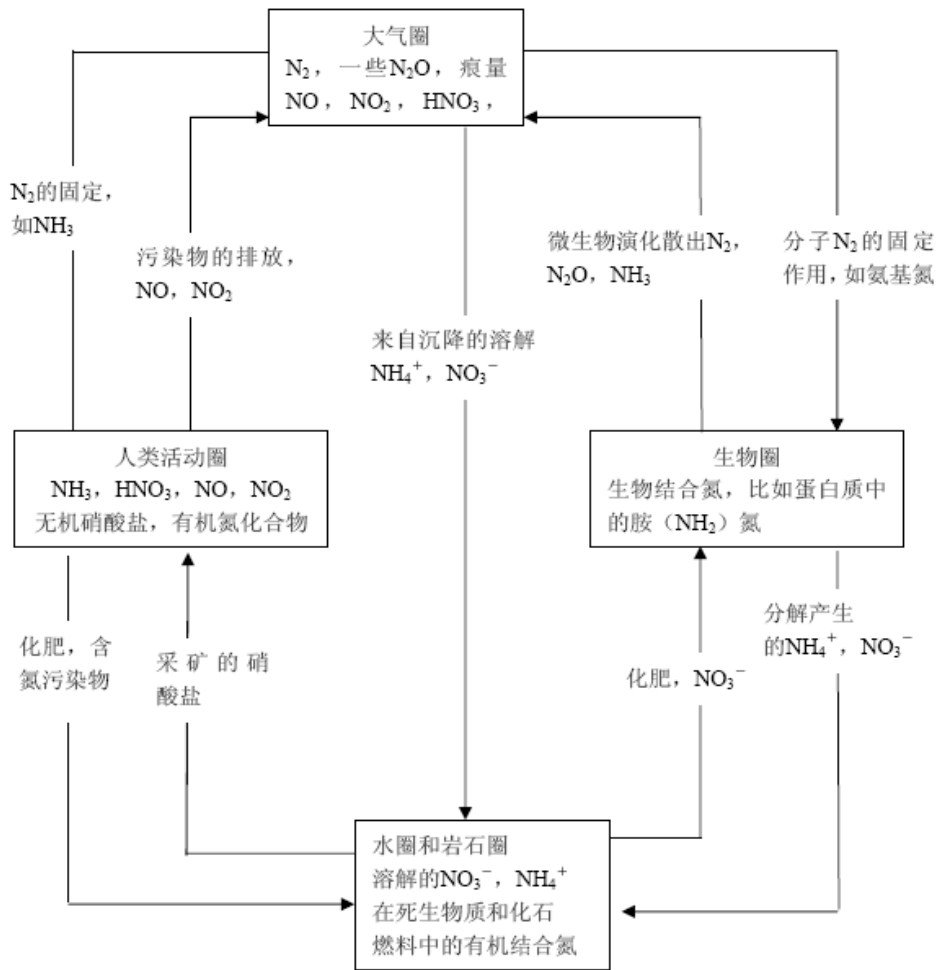
(1) 氧的循环：



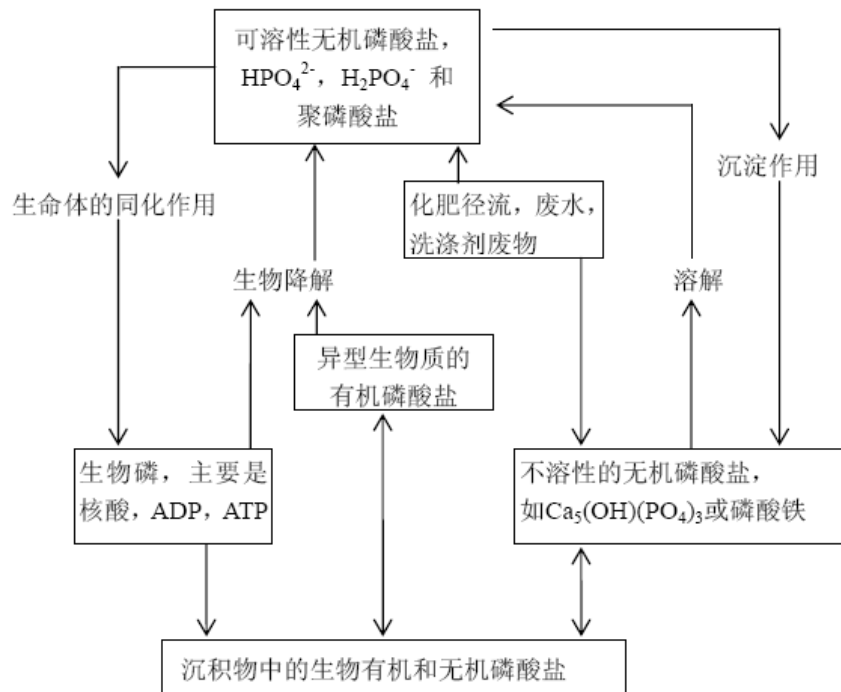
(2) 碳的循环：



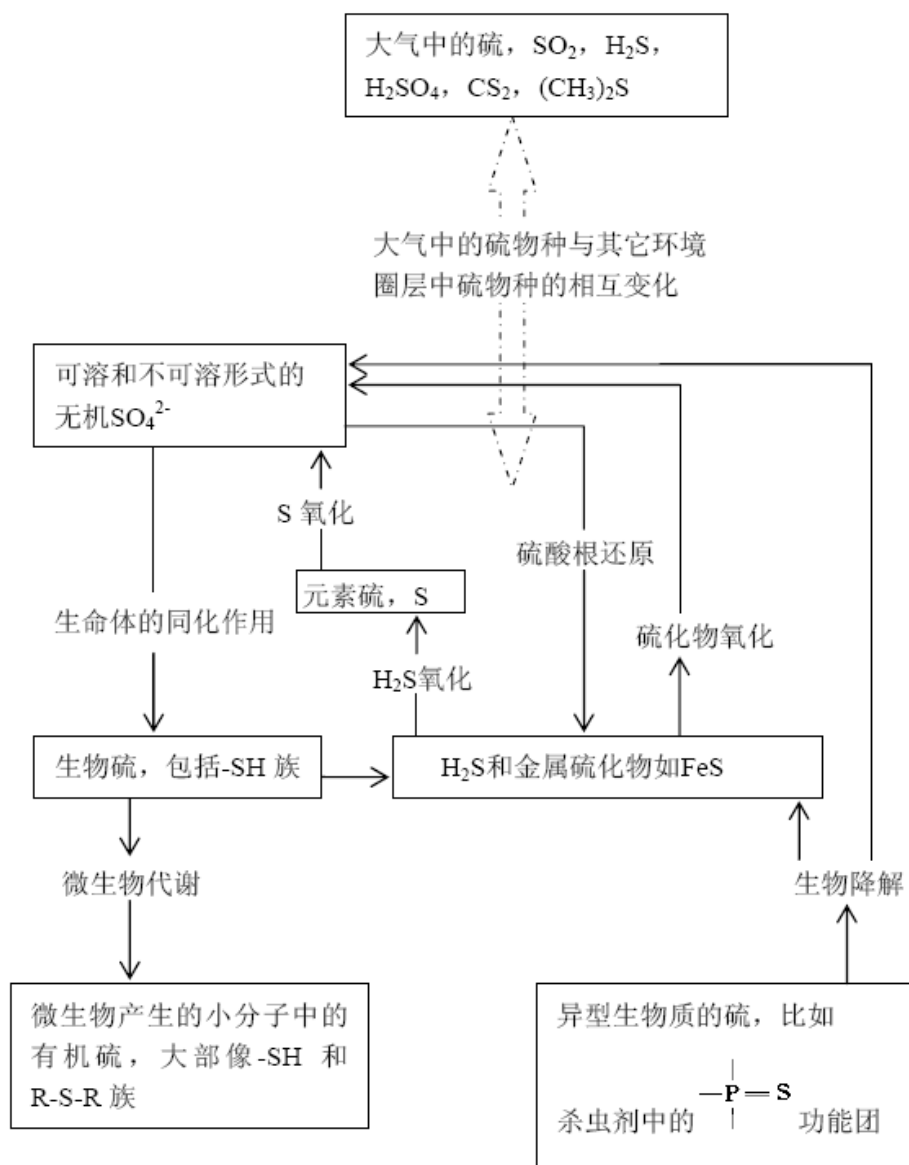
(3) 氮的循环



(4) 磷的循环



(5) 硫的循环



(6) 体会：氧、碳、氮、磷和硫等营养元素的生物地球化学循环是地球系统的主要构成部分，它涉及地层环境中物质的交换、迁移和转化过程，是地球运动和生命过程的主要营力。

3. 根据环境化学的任务、内容和特点以及其发展动向，你认为怎样才能学好环境化学这门课程？

(1) 环境化学的任务、内容、特点：环境化学是在化学科学的传统理论和方法基础上发展起来的，以化学物质在环境中出现而引起的环境问题为研究对象，以

解决环境问题为目标的一门新兴学科。环境化学是一门研究有害化学物质在环境介质中的存在、化学特性、行为和效应及其控制的化学原理和方法的科学。它既是环境科学的核心组成部分，也是化学科学的一个新的重要分支。

(2) 环境化学的发展动向：国际上较为重视元素（尤其是碳、氮、硫、磷）的生物地球化学循环及其相互耦合的研究；重视化学品安全评价；重视臭氧层破坏、气候变暖等全球变化问题。我国优先考虑的环境问题中与环境化学密切相关的是：以有机物污染为主的水质污染；以大气颗粒物和二氧化硫为主的城市空气污染；工业有毒有害废弃物和城市垃圾对大气、水和土地的污染等。

(3) 我对学好这门课的观点：环境化学包含大气、水体和土壤环境化学多个分支学科，研究有害化学物质在大气、水体和土壤环境中的来源、存在、化学特性、行为和效应及其控制的化学原理和方法。这就决定了环境化学研究中需要运用现场研究、实验室研究、实验模拟系统研究和计算机模拟研究相结合的系统研究方法，主要以化学方法为主，还要配以物理、生物、地学、气象学等其他学科的方法。因此，要求研究人员具有较广泛的各相关学科的理论知识和实验动手能力。我们在日常学习中应当以开阔的视野，除了环境化学之外，广泛涉猎各相关学科，并注重培养自己的实验操作，如此才可能学好这门课。

4. 举例简述污染物在环境各圈的迁移转化过程。

以汞为例，说明其在环境各圈层的迁移转化过程，见下图。

汞在环境中的存在形态有金属汞、无机汞化合物和有机汞化合物三种。在好氧或厌氧条件下，水体底质中某些微生物能使二价无机汞盐转变为甲基汞和二甲基汞。甲基汞脂溶性大，化学性质稳定，容易被鱼类等生物吸收，难以代谢消除，能在食物链中逐级放大。甲基汞可进一步转化为二甲基汞。二甲基汞难溶于水，有挥发性，易散逸到大气中，容易被光解为甲烷、乙烷和汞，故大气中二甲基汞存在量很少。在弱酸性水体（ $\text{pH}4\sim5$ ）中，二甲基汞也可转化为一甲基汞。

第二章 大气环境化学

1. 大气中有哪些重要污染物？说明其主要来源和消除途径。

环境中的大气污染物种类很多，若按物理状态可分为气态污染物和颗粒物两大类；若按形成过程则可分为一次污染物和二次污染物。按照化学组成还可以分为含硫化合物、含氮化合物、含碳化合物和含卤素化合物。主要按照化学组成讨论大气中的气态污染物主要来源和消除途径如下：

(1) 含硫化合物

大气中的含硫化合物主要包括：氧硫化碳（COS）、二硫化碳（CS₂）、二甲基硫（CH₃）₂S、硫化氢（H₂S）、二氧化硫（SO₂）、三氧化硫（SO₃）、硫酸（H₂SO₄）、亚硫酸盐（MSO₃）和硫酸盐（MSO₄）等。大气中的 SO₂（就大城市及其周围地区来说）主要来源于含硫燃料的燃烧。大气中的 SO₂ 约有 50% 会转化形成 H₂SO₄ 或 SO₄²⁻，另外 50% 可以通过干、湿沉降从大气中消除。H₂S 主要来自植物机体的腐烂，即主要由植物机体中的硫酸盐经微生物的厌氧活动还原产生。大气中 H₂S 主要的去除反应为： $\text{HO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SH}$ 。

(2) 含氮化合物

大气中存在的含量比较高的氮的氧化物主要包括氧化亚氮（N₂O）、一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO₂）。主要讨论一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO₂），用通式 NO_x 表示。NO 和 NO₂ 是大气中主要的含氮污染物，它们的人为来源主要是燃料的燃烧。大气中的 NO_x 最终将转化为硝酸和硝酸盐微粒经湿沉降和干沉降从大气中去除。其中湿沉降是最主要的消除方式。

(3) 含碳化合物

大气中含碳化合物主要包括：一氧化碳（CO）、二氧化碳（CO₂）以及有机的碳氢化合物（HC）和含氧烃类，如醛、酮、酸等。

CO 的天然来源主要包括甲烷的转化、海水中 CO 的挥发、植物的排放以及森林火灾和农业废弃物焚烧，其中以甲烷的转化最为重要。CO 的人为来源主要是在燃料不完全燃烧时产生的。大气中的 CO 可由以下两种途径去除：土壤吸收（土壤中生活的细菌能将 CO 代谢为 CO₂ 和 CH₄）；与 HO 自由基反应被氧化

为 CO_2 。

CO_2 的人为来源主要是来自于矿物燃料的燃烧过程。天然来源主要包括海洋脱气、甲烷转化、动植物呼吸和腐败作用以及燃烧作用等。

甲烷既可以由天然源产生，也可以由人为源产生。除了燃烧过程和原油以及天然气的泄漏之外，产生甲烷的机制都是厌氧细菌的发酵过程。反刍动物以及蚂蚁等的呼吸过程也可产生甲烷。甲烷在大气中主要是通过通过与 HO 自由基反应被消除： $\text{CH}_4 + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

(4) 含卤素化合物

大气中的含卤素化合物主要是指有机的卤代烃和无机的氯化物和氟化物。

大气中常见的卤代烃以甲烷的衍生物，如甲基氯 (CH_3Cl)、甲基溴 (CH_3Br) 和甲基碘 (CH_3I)。它们主要由天然过程产生，主要来自于海洋。 CH_3Cl 和 CH_3Br 在对流层大气中，可以和 HO 自由基反应。而 CH_3I 在对流层大气中，主要是在太阳光作用下发生光解，产生原子碘 (I)。许多卤代烃是重要的化学溶剂，也是有机合成工业的重要原料和中间体，如三氯甲烷 (CHCl_3)、三氯乙烷 (CH_2Cl_2)、四氯化碳 (CCl_4) 和氯乙烯 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) 等均可通过生产和使用过程挥发进入大气，成为大气中常见的污染物。它们主要是来自于人为源。在对流层中，三氯甲烷和氯乙烯等可通过与 HO 自由基反应，转化为 HCl，然后经降水而被去除。

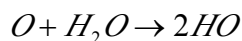
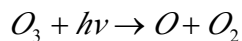
氟氯烃类中较受关注的是一氟三氯甲烷 (CFC-11 或 F-11) 和二氟二氯甲烷 (CFC-12 或 F-12)。它们可以用做致冷剂、气溶胶喷雾剂、电子工业的溶剂、制造塑料的泡沫发生剂和消防灭火剂等。大气中的氟氯烃类主要是通过它们的生产和使用过程进入大气的。由人类活动排放到对流层大气中的氟氯烃类化合物，不易在对流层被去除，它们在对流层的停留时间较长，最可能的消除途径就是扩散进入平流层。

2. 大气中有哪些重要的自由基？其来源如何？

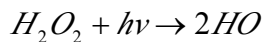
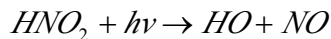
大气中存在的重要自由基有 HO、 HO_2 、R (烷基)、RO (烷氧基) 和 RO_2 (过氧烷基) 等。它们的来源如下：

(1) HO 来源

对于清洁大气而言， O_3 的光离解是大气中 HO 的重要来源：



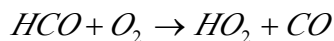
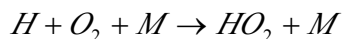
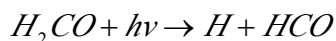
对于污染大气，如有 HNO_2 和 H_2O_2 存在，它们的光离解也可产生 HO：



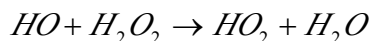
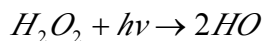
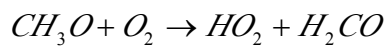
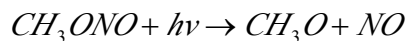
其中 HNO_2 的光离解是大气中 HO 的重要来源。

(2) HO_2 的来源

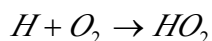
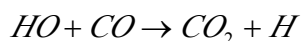
大气中 HO_2 主要来源于醛的光解，尤其是甲醛的光解：



任何光解过程只要有 H 或 HCO 自由基生成，它们都可与空气中的 O_2 结合而导致生成 HO_2 。亚硝酸酯和 H_2O_2 的光解也可导致生成 HO_2 ：

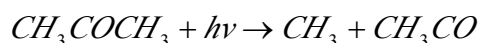
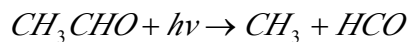


如体系中有 CO 存在：



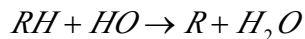
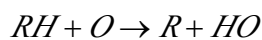
(3) R 的来源

大气中存在量最多的烷基是甲基，它的主要来源是乙醛和丙酮的光解：



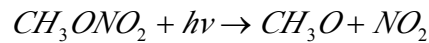
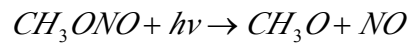
这两个反应除生成 CH_3 外，还生成两个羰基自由基 HCO 和 CH_3CO 。

O 和 HO 与烃类发生 H 摘除反应时也可生成烷基自由基：



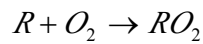
(4) RO 的来源

大气中甲氧基主要来源于甲基亚硝酸酯和甲基硝酸酯的光解：



(5) RO₂ 的来源

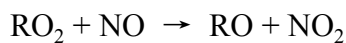
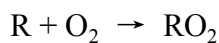
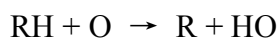
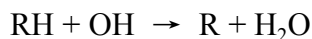
大气中的过氧烷基都是由烷基与空气中的 O₂ 结合而形成的：



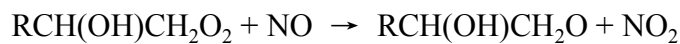
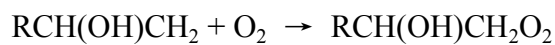
3. 大气中有哪些重要的碳氢化合物？它们可发生哪些重要的光化学反应？

甲烷、石油烃、萜类和芳香烃等都是大气中重要的碳氢化合物。它们可参与许多光化学反应过程。

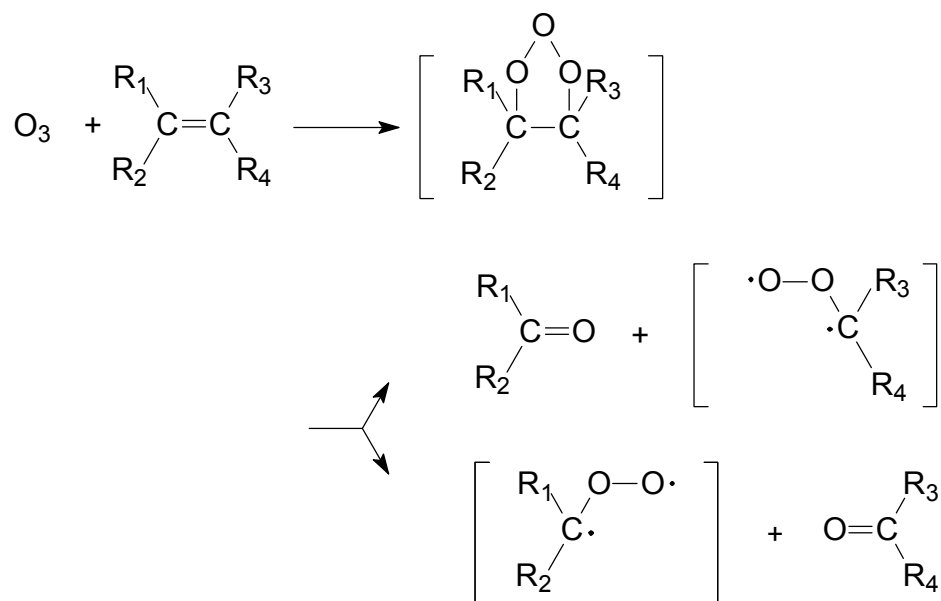
(1) 烷烃的反应：与 HO、O 发生 H 摘除反应，生成 R 氧化成 RO₂ 与 NO 反应



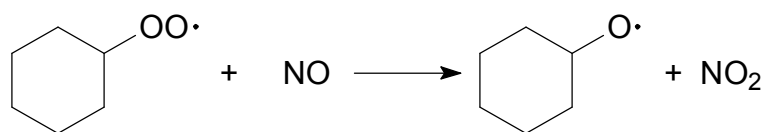
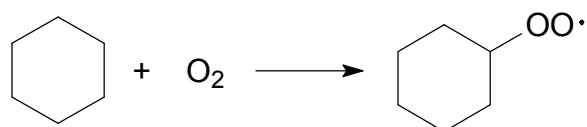
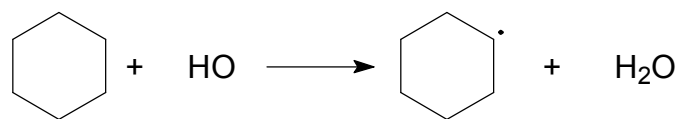
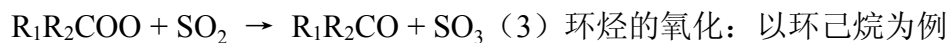
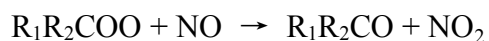
(2) 烯烃的反应：与 OH 主要发生加成、脱氢或形成二元自由基



生成二元自由基：

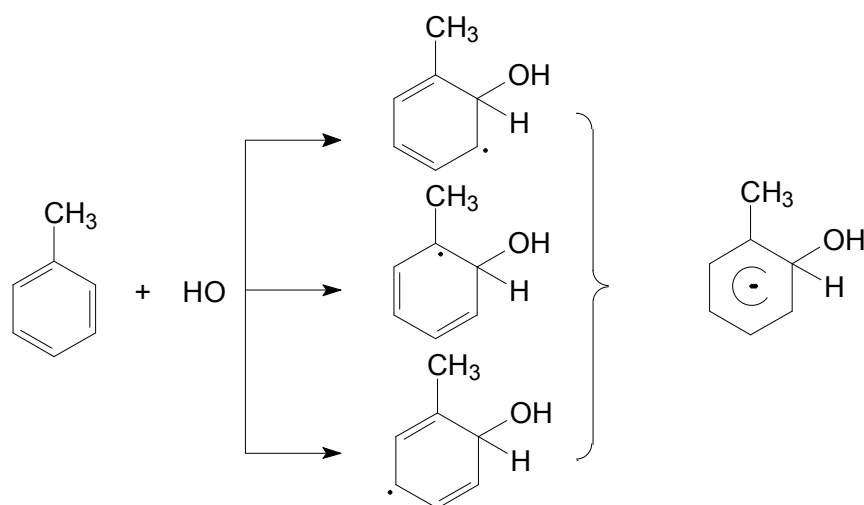


二元自由基能量很高，可进一步分解为两个自由基以及一些稳定产物。另外，它可氧化 NO 和 SO₂ 等：

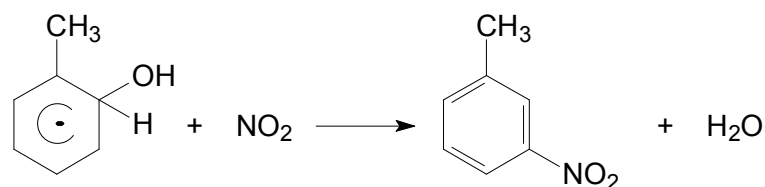


(4) 芳香烃的氧化

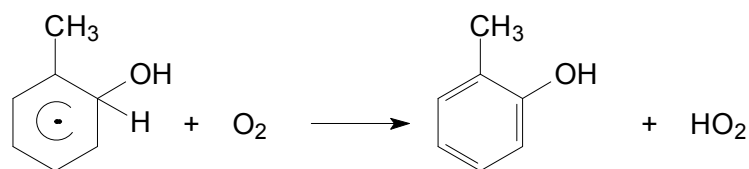
(a) 单环芳烃：主要是与 HO 发生加成反应和氢原子摘除反应。



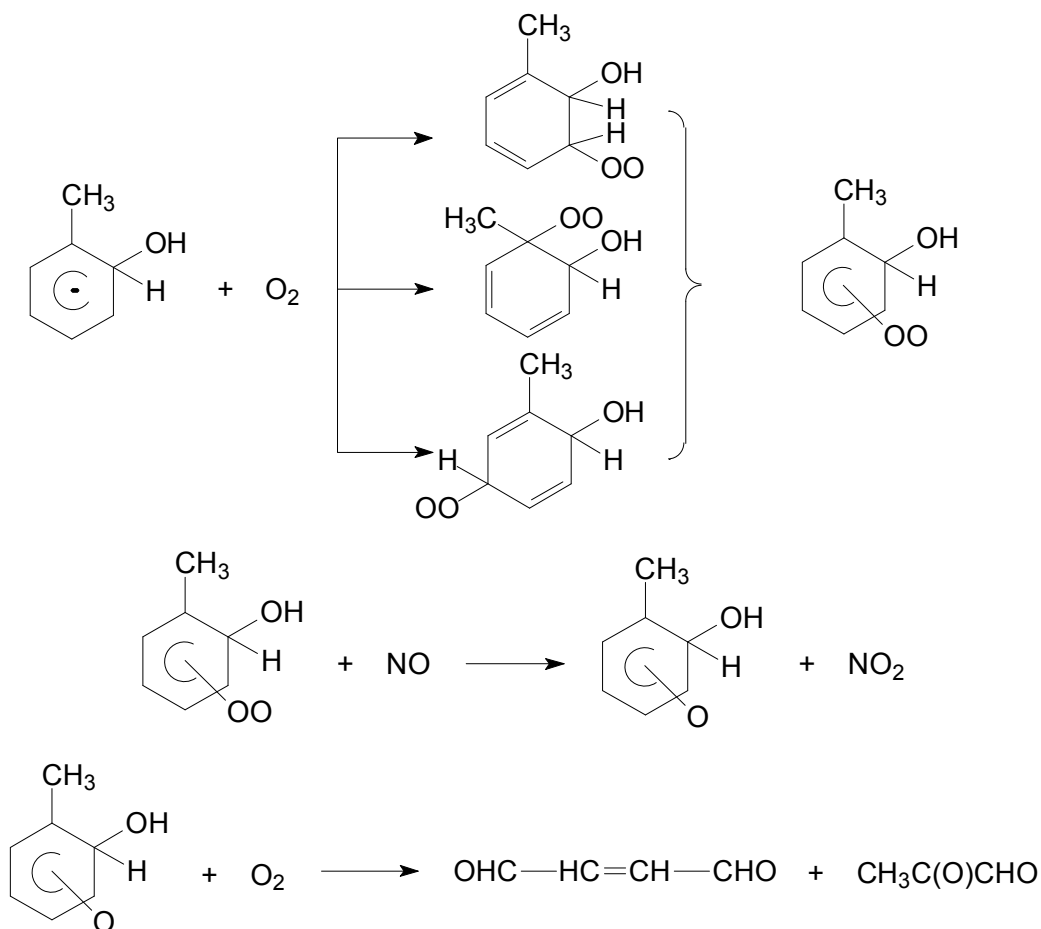
生成的自由基可与 NO₂ 反应，生成硝基甲苯：



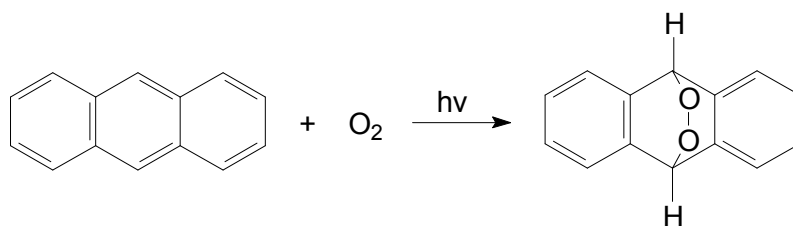
加成反应生成的自由基也可与 O₂ 作用，经氢原子摘除反应，生成 HO₂ 和甲酚：



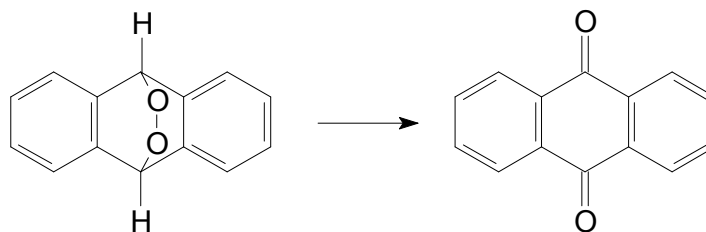
生成过氧自由基：



(b) 多环芳烃：蒽的氧化可转变为相应的醌

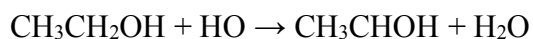
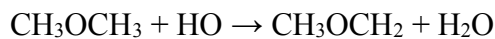


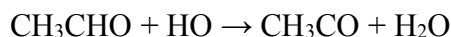
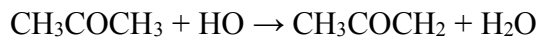
它可转变为相应的醌：



(5) 醚、醇、酮、醛的反应

它们在大气中的反应主要是与 HO 发生氢原子摘除反应：

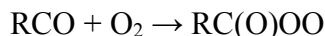
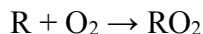
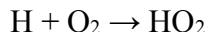
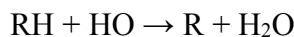
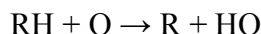




上述四种反应所生成的自由基在有 O_2 存在下均可生成过氧自由基，与 RO_2 有相类似的氧化作用。

4. 说明烃类在光化学烟雾形成过程中的重要作用。

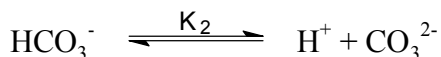
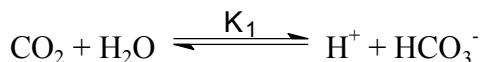
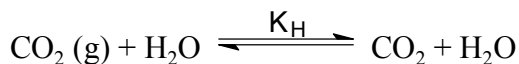
光化学烟雾形成过程是由多种自由基参与的一系列反应， NO_2 和醛的光解可引发 O、H 自由基的产生，而烃类 RH 的存在又是自由基转化和增殖为数量大，种类多的根本原因。烃类在光化学烟雾形成过程中占有很重要的地位。



其中 R 为烷基、 RO_2 为过氧烷基，RCO 为酰基、 $\text{RC(O)OO[RC(O)O}_2]$ 为过氧酰基。通过如上途径生成的 HO_2 、 RO_2 和 RC(O)O_2 均可将 NO 氧化成 NO_2 。

5. 确定酸雨 pH 界限的依据是什么？

pH 为 5.6 作为判断酸雨的界限。依据以下过程得出：在未污染大气中，可溶于水且含量比较大的酸性气体是 CO_2 ，所以只把 CO_2 作为影响天然降水 pH 的因素，根据 CO_2 的全球大气浓度 330ml/m^3 与纯水的平衡：



根据电中性原理： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ ，将用 K_H 、 K_1 、 K_2 、 $[\text{H}^+]$ 表达的式子代入，得：

$$[\text{H}^+]^3 - (K_W + K_H K_1 p_{\text{CO}_2}) [\text{H}^+] - 2K_H K_1 K_2 p_{\text{CO}_2} = 0$$

在一定温度下， K_W 、 K_H 、 K_1 、 K_2 、 p_{CO_2} 都有固定值，将这些已知数值带入

上式，计算结果是 $\text{pH}=5.6$ 。

6. 什么是大气颗粒物的三模态？如何识别各种粒子模？

Whitby 等人依据大气颗粒物表面积与粒径分布的关系得到了三种不同类型的粒度模。按这个模型，可把大气颗粒物表示成三种模结构，即爱根（Aitken）核模（ $D_p < 0.05\mu\text{m}$ ）、积聚模（ $0.05\mu\text{m} < D_p < 2\mu\text{m}$ ）和粗粒子模（ $D_p > 2\mu\text{m}$ ）。

（1）爱根核模主要源于燃烧产生的一次颗粒物以及气体分子通过化学反应均相成核而生成的二次颗粒物。由于它们的粒径小、数量多、表面积大而很不稳定，易于相互碰撞结成大粒子而转入积聚模。也可在大气湍流扩散过程中很快被其他物质或地面吸收而去除。

（2）积聚模主要由核模凝聚或通过热蒸汽冷凝再凝聚长大。这些粒子多为二次污染物，其中硫酸盐占 80% 以上。它们在大气中不易由扩散或碰撞而去除。积聚模与爱根核模的颗粒物合称细粒子。

（3）粗粒子模的粒子称为粗粒子，多由机械过程所产生的扬尘、液滴蒸发、海盐溅沫、火山爆发和风沙等一次颗粒物所构成，因此它的组成与地面土壤十分相近，主要靠干沉降和湿沉降过程而去除。

第三章 水环境化学

1、请推导出封闭和开放体系碳酸平衡中 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的表达式，并讨论这两个体系之间的区别。

解

:

解：碳酸化合态各种形体占各种碳酸化合态总量的比值称为分布系数，用 α 表示。
各种碳酸化合态总量用 C_T 表示。

(1) 封闭体系

在封闭体系中不考虑溶解性 CO_2 与大气交换过程， C_T 保持不变。

$$\alpha_0 = \alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$\alpha_1 = \alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

在封闭体系中，各形体的分布系数只是氢离子浓度的函数，与总浓度无关。

(2) 开放体系

此时考虑 CO_2 在气相和液相之间的平衡： $[CO_{2(aq)}] = K_H \cdot P_{CO_2}$

$$C_T = \frac{[CO_2]}{\alpha_0} = \frac{1}{\alpha_0} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$[CO_{2(aq)}] = K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} K_H \cdot P_{CO_2} = \frac{K_1}{[H^+]} K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\alpha_2}{\alpha_0} K_H \cdot P_{CO_2} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} K_H \cdot P_{CO_2}$$

对于封闭体系， C_T 保持不变，而 $[CO_2]$ 、 $[HCO_3^{2-}]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 均随pH而变化。对于开放体系而言， $[CO_2]$ 总与大气保持相平衡的数据， C_T 、 $[HCO_3^{2-}]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 均随pH而变化。

- 2、请导出总酸度、 CO_2 酸度、无机酸度、总碱度、酚酞碱度和苛性碱度的表达式作为总碳酸量和分布系数（ α ）的函数。

解：

$$\text{总酸度} = [H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] - [OH^-] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_0) + [H^+] - Kw/[H^+]$$

$$CO_2 \text{酸度} = [H^+] + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] = C_T(\alpha_0 - \alpha_2) + [H^+] - Kw/[H^+]$$

$$\text{无机酸度} = [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [OH^-] = -C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [H^+] - Kw/[H^+]$$

$$\text{总碱度} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + Kw/[H^+] - [H^+]$$

$$\text{酚酞碱度} = [OH^-] + [CO_3^{2-}] - [H_2CO_3] - [H^+] = C_T(\alpha_2 - \alpha_0) + Kw/[H^+] - [H^+]$$

$$\text{苛性碱度} = [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[H_2CO_3] - [H^+] = -C_T(\alpha_1 - 2\alpha_0) + Kw/[H^+] - [H^+]$$

- 3、向一含有碳酸的水体加入重碳酸盐，问：①总酸度、②总碱度、③无机酸度、④酚酞碱度和⑤ CO_2 酸度，是增加、减少还是不变。

解：增加重碳酸盐即增加 $[\text{HCO}_3^-]$ ，因此：

总酸度 = $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{OH}^-]$ ，而 $[\text{HCO}_3^-]$ 增加，显然总酸度增加。
总碱度 = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ ，而 $[\text{HCO}_3^-]$ 增加，显然总碱度增加。
无机酸度 = $[\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$ ，而 $[\text{HCO}_3^-]$ 增加，显然无机酸度减少。
酚酞碱度 = $[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{H}^+]$
酚酞碱度与 $[\text{HCO}_3^-]$ 无关， $[\text{HCO}_3^-]$ 增加，显然酚酞碱度不变。
 CO_2 酸度 = $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$
 CO_2 酸度即酚酞酸度与 $[\text{HCO}_3^-]$ 无关， $[\text{HCO}_3^-]$ 增加，显然 CO_2 酸度不变。

- 4、在一个pH为6.5,碱度为1.6mmol/L的水体中,若加入碳酸钠使其碱化,问需加多少mmol/L的碳酸钠才能使水体pH上升至8.0.若用NaOH强碱进行碱化,又需加入多少碱

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

$\text{CT} = \{[\text{总碱度}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}$

令 $\alpha =$

当pH在5~9范围内,[碱度] $\geq 10^{-3}$ mol/L时,[H^+],[OH^-]项可以忽略不计,得到简化式: $\text{CT} = \alpha[\text{碱度}]$

当pH=6.5时,查教材P110表得 $\alpha_1 = 0.5845, \alpha_2 = 8.669 \times 10^{-5}$,则 $\alpha = 1.71, \text{CT} = \alpha[\text{碱度}] = 1.71 \times 1.6 = 2.736 \text{mmol/L}$

若加入碳酸钠将水的pH升至8.0,查表得 $\alpha' = 1.018$,此时CT值与碱度值均有变化.设加入的碳酸钠量为 $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$,则有

$\text{CT} + \Delta[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha' \{[\text{碱度}] + 2\Delta[\text{CO}_3^{2-}]\}$

即 $2.736 + \Delta[\text{CO}_3^{2-}] = 1.018 \{1.6 + 2\Delta[\text{CO}_3^{2-}]\}$

解得, $\Delta[\text{CO}_3^{2-}] = 1.069 \text{mmol/L}$

若加入氢氧化钠将水的pH升至8.0,其CT值并不变化,可得:

$[\text{碱度}] = \text{CT} / \alpha' = 2.736 / 1.018 = 2.688 \text{mmol/L}$

碱度增加值就是应加入的氢氧化钠强碱量:

$\Delta[\text{OH}^-] = 2.688 - 1.6 = 1.088 \text{mmol/L}$ 具有 $2.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 碱度的水, pH为7.00, 请计算 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的浓度各是多少?

- 5、若有水A, pH为7.5, 其碱度为6.38mmol/L, 水B的pH为9.0, 碱度为0.80mmol/L, 若以等体积混合, 问混合后的值是多少?

解：pH 为 7.5，查表 3-3：

$$\alpha = 1.069 \quad \alpha_0 = 0.06626 \quad \alpha_1 = 0.9324 \quad \alpha_2 = 1.38 \times 10^{-3} ;$$

$$C_A = \alpha [\text{碱度}] = 1.069 \times 6.38 = 6.82 \quad (\text{mmol/L})$$

pH 为 9.0：

$$\alpha = 0.9592 \quad \alpha_0 = 0.002142 \quad \alpha_1 = 0.9532 \quad \alpha_2 = 4.47 \times 10^{-2} ;$$

$$C_B = \alpha [\text{碱度}] = 0.9592 \times 0.8 = 0.7674 \quad (\text{mmol/L})$$

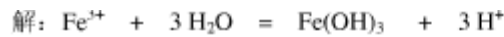
等体积混合后：

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.5 \times [0.06626 \times 6.82 + 0.002142 \times 0.7674] = 0.225 (\text{mmol/L})$$

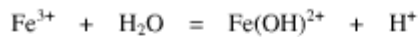
$$[\text{HCO}_3^-] = 0.5 \times [0.9324 \times 6.82 + 0.9532 \times 0.7674] = 3.545 (\text{mmol/L})$$

$$pH = pk_1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6.35 + \lg \frac{3.545}{0.225} = 7.55$$

- 6、溶解 $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 于 1L 具有防止发生固体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀作用所需最小 $[\text{H}^+]$ 浓度的水中，假定溶液中仅形成 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 而没有形成 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 。请计算平衡时该溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$ 、 $[\text{H}^+]$ 和 pH。



$$K_{Fe(OH)_3} = \frac{[H^+]^3}{[Fe^{3+}]} = 9.1 \times 10^{-3}$$



$$K_{Fe(OH)^{2+}} = \frac{[Fe(OH)^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} = 8.9 \times 10^{-4}$$



$$K_{Fe(OH)_2^+} = \frac{[Fe(OH)_2^+][H^+]^2}{[Fe^{3+}]} = 4.9 \times 10^{-7}$$

$$C = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+]$$

$$= 9.1 \times 10^{-3} \{ [H^+]^3 + 8.9 \times 10^{-4} [H^+]^2 + 4.9 \times 10^{-7} [H^+] \} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$[H^+]^3 + 8.9 \times 10^{-4} [H^+]^2 + 4.9 \times 10^{-7} [H^+] = 1.1 \times 10^{-8}$$

按牛顿法求解：

$$f(x) = [H^+]^3 + 8.9 \times 10^{-4} [H^+]^2 + 4.9 \times 10^{-7} [H^+] - 1.1 \times 10^{-8}$$

$$f'(x) = 3 [H^+]^2 + 1.78 \times 10^{-3} [H^+] + 4.9 \times 10^{-7}$$

$[H^+]^3$ 、 $8.9 \times 10^{-4} [H^+]^2$ 、 $4.9 \times 10^{-7} [H^+]$ 分别等于 1.1×10^{-8} 求出近似值：

$$[H^+]^3 = 1.1 \times 10^{-8} \text{ 可求得: } [H^+] = 2.2 \times 10^{-3}$$

$$8.9 \times 10^{-4} [H^+]^2 = 1.1 \times 10^{-8} \text{ 求得: } [H^+] = 3.5 \times 10^{-3}$$

$$4.9 \times 10^{-7} [H^+] = 1.1 \times 10^{-8} \text{ 求得: } [H^+] = 2.24 \times 10^{-2}$$

方程的根必小于任何一个，所以取最小值 $[H^+] = 2.2 \times 10^{-3}$ 为近似值：

$$f(x_0) = [H^+]^3 + 8.9 \times 10^{-4} [H^+]^2 + 4.9 \times 10^{-7} [H^+] - 1.1 \times 10^{-8}$$

$$= 1.06 \times 10^{-8} + 4 \times 10^{-9} + 1.08 \times 10^{-9} - 1.1 \times 10^{-8}$$

$$= (1.57 - 1.1) \times 10^{-8}$$

$$= 4.7 \times 10^{-9}$$

$$f'(x) = 3 [H^+]^2 + 1.78 \times 10^{-3} [H^+] + 4.9 \times 10^{-7}$$

$$= 1.45 \times 10^{-5} + 3.92 \times 10^{-6} + 4.9 \times 10^{-7}$$

$$= 1.9 \times 10^{-5}$$

$$x_1 = x_0 - f(x_0) / f'(x_0) = 2.2 \times 10^{-3} - 4.7 \times 10^{-9} / 1.9 \times 10^{-5}$$

$$= 2.2 \times 10^{-3} - 2.47 \times 10^{-4}$$

$$= 1.95 \times 10^{-3}$$

$$\text{所以: } [H^+] = 1.95 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(1.95 \times 10^{-3}) = 2.71$$

7、请叙述水中主要有机和无机污染物的分布和存在形态。

8、什么叫优先污染物？我国优先控制污染物包括哪几类？

答：从众多污染物中筛选出潜在危害大的作为优先研究和控制对象，称为优先污染物。

我国优先控制污染物包括挥发性卤代烃类、苯系物、氯代苯类、多氯联苯、酚类、硝基苯类、苯胺类、多环芳烃类、酞酸脂类、农药、丙烯腈、亚硝胺类、氰化物、重金属及其化合物 14 类共 68 种优先污染物。

9、请叙述天然水体中存在哪几类颗粒物？

10、什么是表面吸附作用，离子交换吸附作用和专属吸附作用 并说明水合氧化物对金属离子的专属吸附和非专属吸附的区别。

(1)表面吸附:由于胶体表面具有巨大的比表面和表面能,因此固液界面存在表面吸附作用.胶体表面积越大,吸附作用越强.

(2)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.

(3)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点荷改变符号,还可以使离子化合物吸附在同号电荷的表面上.

(4)水合氧化物对金属离子的专属吸附与非金属吸附的区别如下表所示.

项目	
专属吸附	
非专属吸附	
发生吸附的表面净电荷的符号	
- , 0 , +	-
金属离子所起的作用	
配位离子	
反离子	
吸附时所发生的反应	
配位体交换	
阳离子交换	
发生吸附时要求体系的 pH 值	
任意值	>零电位点
>零电位点	
吸附发生的位置	
内层	
扩散层	
对表面电荷的影响	
负电荷减少,正电荷增加	
无	
动力学可逆性	
不可逆慢过程	

快速可逆请叙述氧化物表面吸附配合模型的基本原理以及与溶液中配合反应的区别。

- 11、用 Langmuir 方程描述悬浮物对溶质的吸附作用,假定溶液平衡浓度为 $3.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 溶液中每克悬浮固体吸附溶质为 $0.50 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 当平衡浓度降至 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时, 每颗吸附剂吸附溶质为 $0.25 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 问每克吸附剂可以吸附溶质的限量是多少?

解：根据 Langmuir 吸附等温式： $\frac{1}{G} = \frac{1}{G^0} + \frac{A}{G^0} \cdot \frac{1}{c}$

$$\frac{1}{G_1} = \frac{1}{G^0} + \frac{A}{G^0} \cdot \frac{1}{c_1}$$

$$\frac{1}{G_2} = \frac{1}{G^0} + \frac{A}{G^0} \cdot \frac{1}{c_2}$$

两式相减得：

$$\frac{A}{G^0} \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} \right) = \frac{1}{G_2} - \frac{1}{G_1} = \frac{1}{0.25 \times 10^{-3}} - \frac{1}{0.5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^3$$

$$\frac{A}{G^0} \left(\frac{1}{1.0 \times 10^{-3}} - \frac{1}{3.0 \times 10^{-3}} \right) = 2 \times 10^3$$

$$\frac{A}{G^0} = 3$$

代入 $\frac{1}{G_1} = \frac{1}{G^0} + \frac{A}{G^0} \cdot \frac{1}{c_1}$ 得：

$$\frac{1}{0.5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{G^0} + 3 \times \frac{1}{3 \times 10^{-3}}$$

$$\frac{1}{G^0} = 2 \times 10^3 - 1 \times 10^3 = 1 \times 10^3$$

所以： $G^0 = 1 \times 10^{-3}$ (mol / L · g)

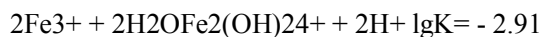
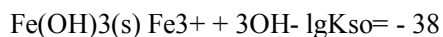
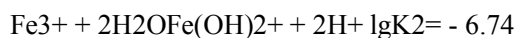
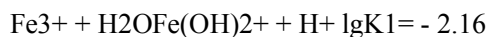
- 12、 请说明胶体的凝聚和絮凝之间的区别。
- 13、 请叙述水中颗粒物可以哪些方式进行聚集？
- 14、 请叙述水环境中促成颗粒物絮凝的机理。
- 15、 含镉废水通入 H₂S 达到饱和并调 pH 值为 8.0，请计算水中剩余镉离子浓度（已知 CdS 的溶度积为 7.9 × 10⁻²⁷）。

解：饱和时 [H₂S] ≈ 0.1 mol/L, K_{12S} = [H⁺]²[S²⁻] = 1.16 × 10⁻²³，且 pH = 8.0.

$$[S^{2-}] = 1.16 \times 10^{-23} / [H^+]^2 = 1.16 \times 10^{-23} / 1.0 \times 10^{-16} = 1.16 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

$$[Cd^{2+}] = K_{sp} / [S^{2-}] = 7.9 \times 10^{-27} / 1.16 \times 10^{-7} = 6.8 \times 10^{-20} \text{ (mol/L)}$$

- 16、 已知 Fe³⁺与水反应生成的主要配合物及平衡常数如下：



请用 pc-pH 图表示 Fe(OH)₃(s) 在纯水中的溶解度与 pH 的关系。

解：

$$(1) K_1 = [Fe(OH)^{2+}][H^+] / [Fe^{3+}] = [Fe(OH)^{2+}]KW_3 / K_{so}[H^+]^2$$

$$p[Fe(OH)^{2+}] = 3 \lg KW - \lg K_{so} + 2 \text{ pH} - \lg K_1 = 2 \text{ pH} - 1.84$$

$$(2) K_2 = [Fe(OH)_2^+][H^+]^2 / [Fe^{3+}] = [Fe(OH)_2^+]KW_3 / K_{so}[H^+]^3$$

$$p[Fe(OH)_2^+] = 3 \lg KW - \lg K_{so} + \text{pH} - \lg K_2 = \text{pH} + 2.74$$

$$(3) K_{so} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = [Fe^{3+}]KW_3 / [H^+]^3$$

$$p[Fe^{3+}] = 3 \lg KW - \lg K_{so} + 3 \text{ pH} = 3 \text{ pH} - 4$$

$$(4) K_4 = [Fe(OH)_4^-][H^+]^4 / [Fe^{3+}] = [Fe(OH)_4^-][H^+]KW_3 / K_{so}$$

$$p[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = 3 \lg K_W - \lg K_4 - \lg K_{\text{so}} - \text{pH} = 19 - \text{pH}$$

$$(5) K = [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}^+]^2 / [\text{Fe}^{3+}]^2 = [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] K_W^6 / K_{\text{so}}^2 [\text{H}^+]^4$$

$$p[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 6 \lg K_W - \lg K - 2 \lg K_{\text{so}} + 4 \text{pH} = 4 \text{pH} - 5.09$$

用 pc-pH 图表示 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 在纯水中的溶解度与 pH 的关系如下

- 17、 已知 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Hg}(\text{OH})_2^0$, $\lg K = -6.3$ 。溶液中存在 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{Hg}^{2+}]$ 、 $[\text{Hg}(\text{OH})_2^0]$ 和 $[\text{ClO}_4^-]$ 等形态,且忽略了 $[\text{Hg}(\text{OH})^+]$ 和离子强度效应,求 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液在 25°C 时的 pH 值。

解: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$ (设解离出的 $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ 浓度为 $x \text{mol/L}$)

平衡时: $c-x$ x $2x$

$$k = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2^0][\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{c-x} = 10^{-6.3}$$

$$4x^3 + 10^{-6.3}x - c \cdot 10^{-6.3} = 0$$

$$4x^3 + 5 \times 10^{-7}x - 5 \times 10^{-12} = 0$$

按牛顿法求解:

$$f(x) = 4x^3 + 5 \times 10^{-7}x - 5 \times 10^{-12}$$

$$f'(x) = 12x^2 + 5 \times 10^{-7}$$

$4x^3$ 和 $5 \times 10^{-7}x$ 分别等于 5×10^{-12} 求出近似值:

$$4x^3 = 5 \times 10^{-12} \quad \text{则 } x = 1.08 \times 10^{-4}$$

$$5 \times 10^{-7}x = 5 \times 10^{-12} \quad \text{则 } x = 1 \times 10^{-5}$$

显然 $x = 1.08 \times 10^{-4}$ 不能为其解,取 $x_0 = 1 \times 10^{-5}$

$$f(x_0) = 4x_0^3 + 5 \times 10^{-7}x_0 - 5 \times 10^{-12} = 4 \times 10^{-15} + 5 \times 10^{-12} - 5 \times 10^{-12} = 4 \times 10^{-15}$$

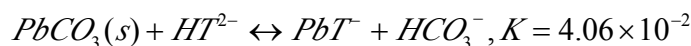
$$f'(x_0) = 12x_0^2 + 5 \times 10^{-7} = 12 \times 10^{-10} + 5 \times 10^{-7} = 5 \times 10^{-7}$$

$$x_1 = x_0 - f(x_0) / f'(x_0) = 1 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-15} / 5 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-5}$$

所以: $[\text{H}^+] = 2x_1 = 2 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 4.7$$

- 18、 请叙述腐殖质的分类及其在环境中的作用。
19、 在 $\text{pH}=7.00$ 和 $[\text{HCO}_3^-]=1.25 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的介质中, HT^{2-} 与固体 $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 平衡,其反应如下:



问作为 HT^{2-} 形态占 NTA 的分数。

解: 在 $\text{pH}=7.0$ 介质中, NTA 以 HT^{2-} 形式存在。



$$k = \frac{[\text{PbT}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{HT}^{2-}]} = 4.06 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[\text{HT}^{2-}]}{[\text{PbT}^-]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{4.06 \times 10^{-2}} = 3.079 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[\text{HT}^{2-}]}{[\text{NTA}]} = \frac{[\text{HT}^{2-}]}{[\text{PbT}^-] + [\text{HT}^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{PbT}^-]}{[\text{HT}^{2-}]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{3.079 \times 10^{-2}}} = 2.99\%$$

- 20、 请叙述有机配体对重金属迁移的影响。

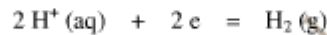
21、 什么是电子活度 pE，以及它和 pH 的区别。

电子活度与氢离子活度定义上相类似：

$pH = -\lg(a_{H^+})$ a_{H^+} 表示 H^+ 在水溶液中的活度，它衡量溶液接受或迁移质子的相对趋势；

$pE = -\lg(a_{e^-})$ a_{e^-} 表示平衡状态下(假想)的电子活度，它衡量溶液接受或迁移电子的相对趋势；pE 愈小，电子浓度愈高，体系提供电子的倾向就愈强，反之亦然。

pE 的热力学定义基于下列反应：



当这个反应的全部组分都以 1 个活度单位存在时，该反应的自由能变化 ΔG 可定义为零。

在 $[H^+]_{aq} = 1$ 单位活度， H_2 为 1.013×10^5 Pa 平衡时的介质中： $a_{e^-} = 1$ ， $pE = 0$

pE 与 pH 的对比。

$$pH = -\lg(a_{H^+})$$

高 pH = 低 H^+ 浓度

低 pH = 高 H^+ 浓度

$$pH = pK_a + \log\left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right]$$

当 $[A^-] = [HA]$ 时， $pH = pK_a$

a_{H^+} 表示 H^+ 在水溶液中的活度， a_{e^-} 表示平衡状态下(假想)的电子活

它衡量溶液接受或迁移质子的度，它衡量溶液接受或迁移电子的相对趋势；

$$pE = -\lg(a_{e^-})$$

高 pE = 低电子浓度

低 pE = 高电子浓度

$$pE = pE^0 + (1/n) \log\left[\frac{\text{氧化态}}{\text{还原态}}\right]$$

当[氧化态]/[还原态]时， $pE = pE^0$

它衡量溶液接受或迁移电子的相对趋势；

m.

22、 有一个垂直湖水，pE 随湖的深度增加将起什么变化？

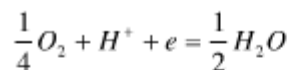
23、 从湖水中取出深层水，其 pH=7.0，含溶解氧浓度为 0.32mg/L，请计算 pE 和 E_h 。

解。水中溶解氧的摩尔浓度为：

$$[O_2]_{aq} = 0.32 / 32 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$[O_2]_{aq} = K_H P_{O_2} = 1.26 \times 10^{-8} \times P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-5} / 1.26 \times 10^{-8} = 7.9 \times 10^2$$



$$pE^0 = 20.75$$

$$pE = pE^0 + \lg\left\{P_{O_2}^{\frac{1}{4}}[H^+]\right\}$$

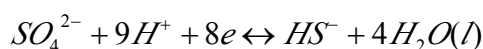
$$pE = 20.75 + \frac{1}{4} \lg \frac{7.9 \times 10^2}{1.013 \times 10^5} - pH$$

$$pE = 20.75 - 0.53 - 7.0 = 13.22$$

$$E = 0.059pE = 0.059 \times 13.22 = 0.78 \text{ (v)}$$

24、 在厌氧消化池中和 pH=7.0 的水接触的气体含 65%的 CH_4 和 35%的 CO_2 ，请计算 pE 和 E_h 。

25、 在一个 pH 为 10.0 的 SO_4^{2-} - HS^- 体系中 ($25^\circ C$)，其反应为：



已知其标准自由能 G_r^0 值 (kJ/mol) SO_4^{2-} : -742.0, HS^- : 12.6, $H_2O(l)$: -237.2, 水溶液中质子和电子的 G_r^0 值为零。

(1)请给出该体系的 pE^0 。

(2)如果体系化合物的总浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ，那么请给出下图中①、②、③和④的 \lg - pE 关系式。

解：(1) $\Delta G^0 = 12.6 - 237.2 \times 4 + 742 = -194.2$
 $\Delta G^0 = -nFE^0$
 $E^0 = -\Delta G^0 / nF = 194.2 / (8 \times 96.5) = 0.25$
 $pE^0 = 0.25 / 0.059 = 4.24$

(2) $\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8e = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}(\text{L})$
 $pE = pE^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$
 $pE = pE^0 + \frac{1}{8} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^9}{[\text{HS}^-]} = pE^0 + \frac{1}{8} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]} - \frac{9}{8} pH$
 $\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 8pE - 8pE^0 + 9pH = 8pE + 90 - 8 \times 4.24 = 8pE + 56$
 $\text{SO}_4^{2-} \sim \text{HS}^-$ 两线的交点即： $\lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 0$
 此时： $pE = -56 \times 1/8 = -7.0$
 ① 当 $pE \ll -7.0$ 时， $[\text{HS}^-] \gg [\text{SO}_4^{2-}]$ ，即 $[\text{HS}^-] \approx 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 所以： $\log [\text{HS}^-] = -4$
 ② 同理：当 $pE \ll -7.0$ 时，
 所以： $\log [\text{SO}_4^{2-}] = 8pE + 56 + \log [\text{HS}^-] = 8pE + 52$
 ③ 当 $pE \gg -7.0$ 时， $[\text{HS}^-] \ll [\text{SO}_4^{2-}]$ ，即 $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 所以： $\log [\text{SO}_4^{2-}] = -4$
 ④ 同理：当 $pE \gg -7.0$ 时，
 $\log [\text{HS}^-] = \log [\text{SO}_4^{2-}] - 8pE - 56 = -8pE - 60$

26、解释下列名词：分配系数；标化分配系数；辛醇-水分配系数；生物浓缩因子；亨利定律常数；水解速率；直接光解；光量子产率；生长物质代谢和共代谢。

(1)分配系数：在土壤-水体系中，土壤对非离子性有机化合物的吸着主要是溶质的分配过程(溶解)，即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分配平衡，此时有机化合物在土壤有机质和水中含量的比值称为分配系数。

(2)标化分配系数：有机化合物在颗粒物-水中的分配系数与颗粒物中有机碳呈正相关，以固相有机碳为基础的分配系数即标化分配系数。

(3)辛醇-水分配系数：有机化合物的正辛醇-水分配系数(KOW)是指平衡状态下化合物在正辛醇和水相中浓度的比值。它反映了化合物在水相和有机相之间的迁移能力，是描述有机化合物在环境中行为的重要物理化学参数。KOW 与化合物的水溶性，土壤吸附常数和生物浓缩因子等密切相关。

(4)生物浓缩因子：有机毒物在生物体内浓度与水中该有机物浓度之比。

(5)亨利定律常数：通常可理解为非电解质稀溶液的气-水分配系数。

(6)水解速率：反映某一物质在水中发生水解快慢程度的一个参数。

(7)直接光解：化合物本身直接吸收太阳能而进行分解反应。

(8)光量子产率：分子被活化后，它可能进行光反应，也可能通过光辐射的形式进行"去活化"再回到基态，进行光化学反应的光子数占吸收光子数之比称为光量子产率。

(9)生长物质代谢和共代谢：生物降解过程中，一些有机污染物作为食物源提供能量和提供酶催化反应分解有机物，这称为生长物质代谢。某些有机污染物不能作为微生物的唯一碳源与能源，必须有另外的化合物存在提供微生物碳源或能源时，该有机物才能被降解，这种

现象称为共代谢。

- 27、 某水体中含有 300 mg/L 的悬浮颗粒物，其中 70%为细颗粒 ($d < 50 \mu\text{m}$)，有机碳含量为 10%，其余的粗颗粒有机碳含量为 5%。已知苯并[α] 芘的 K_{ow} 为 10^6 ，请计算该有机物的分配系数。

解： $K_{oc} = 0.63 K_{ow} = 6.3 \times 10^5$
 细颗粒 (粒径 $< 50 \mu\text{m}$) 质量分数: $f = 0.70$
 粗沉积物组分的有机碳含量: $X_{oc}^s = 0.05$
 细沉积物组分的有机碳含量: $X_{oc}^f = 0.10$
 所以, 颗粒物与水之间的分配系数:
 $K_p = K_{oc} [0.2(1-f) X_{oc}^s + f X_{oc}^f]$
 $= 6.3 \times 10^5 [0.2(1-0.7) 0.05 + 0.70 \times 0.10]$
 $= 4.6 \times 10^4$

- 28、 一个有毒化合物排入至 $\text{pH}=8.4$, $T=25^\circ\text{C}$ 水体中, 90%的有毒物质被悬浮物所吸着, 已知酸性水解速率常数 $K_a=0$, 碱性催化水解速率常数 $K_b=4.9 \times 10^{-7} \text{L}/(\text{d}\cdot\text{mol})$, 中性水解速率常数 $K_h=1.6 \text{d}^{-1}$, 请计算化合物的水解速率常数。

解: 如果考虑到颗粒物的吸附作用, 则水解速率常数可写为:

$$K_t = k_h + a_w [K_a [H^+] + K_b [OH^-]] \quad (a_w: \text{有机化合物溶解态的分数})$$

$$= 1.6 + 0.1 \times [4.9 \times 10^{-7} \times 10^{-5.6}]$$

$$= 1.6 (\text{d}^{-1})$$

- 29、 某有机污染物排入 $\text{pH}=8.0$, $T=20^\circ\text{C}$ 的江水体中, 该江水中含悬浮颗粒物 500mg/L, 其有机碳含量为 10%。

(1)若该污染物分子量为 129, 溶解度为 611 mg/L, 饱和蒸汽压为 1.21Pa(20°C), 请计算该化合物的亨利定律常数 ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), 并判断挥发速率是受液膜控制或气膜控制。

(2)假定 $K_g=3000 \text{cm}/\text{h}$, 求该污染物在水深 1.5m 处挥发速率常数 (K_v)。

解: (1) 根据亨利定律: $p = K_H C_w$

该化合物的亨利定律常数:

$$K_H = p_s \cdot M_w / S_w = 1.21 \times 129 / 611 = 0.26 \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol})$$

当 $K_H < 1.013 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$, 挥发作用主要受气膜控制。

$$(2) K_H = C_a / C_w = (p/RT)/C_w = K_H / (RT) = K_H / (8.31T) = 4.1 \times 10^{-4} K_H \quad (20^\circ\text{C})$$

$$\text{所以: } K_H = 4.1 \times 10^{-4} K_H = 1.066 \times 10^{-4} \quad (20^\circ\text{C})$$

当挥发作用主要受气膜控制, 此时:

$$K_v = K_H \cdot K_g = 1.066 \times 10^{-4} \times 3000 = 0.32 \quad (\text{cm}/\text{h})$$

在水深 1.5 米处:

$$K_v = 0.32 \times 24 / (1.5 \times 100) = 0.05 \quad (\text{d}^{-1})$$

- 30、 某有机污染物溶解在一个含有 200 mg/L 悬浮物、 $\text{pH}=8.0$ 和 $T=20^\circ\text{C}$ 水体中, 悬浮颗粒物中细粒为 70%, 有机碳含量为 5%, 粗颗粒有机碳含量为 2%, 已知此时该污染物的中性水解速率常数 $K_h=0.05 \text{d}^{-1}$, 酸性水解速率常数 $K_a=1.7 \text{L}/(\text{d}\cdot\text{mol})$, 碱性催化水解速率常数 $K_b=2.6 \times 10^6 \text{L}/(\text{d}\cdot\text{mol})$, 光解速率常数 $K_p=0.02 \text{h}^{-1}$, 污染物的辛醇-水分配系数 $K_{ow}=3.0 \times 10^5$, 并从表中查到生物降解速率常数 $K_B=0.20 \text{d}^{-1}$, 忽略颗粒物存在对挥发速率和生物降解速率的影响, 求该有机污染物在水体中的总转化速率常数。

解：光解速率常数 $K_p = 0.02 \text{ h}^{-1} = 0.48 \text{ d}^{-1}$ ；
 生物降解速率常数 $K_B = 0.20 \text{ d}^{-1}$ ；
 已知污染物的辛醇-水分配系数 $K_{ow} = 3.0 \times 10^5$ ，因此根据：
 $K_{oc} = 0.63 K_{ow} = 0.63 \times 3.0 \times 10^5 = 1.89 \times 10^5$
 而污染物在颗粒物与水之间的分配系数：

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

$$= 1.89 \times 10^5 [0.2(1-0.7)0.02 + 0.70 \times 0.05]$$

$$= 6.84 \times 10^3$$

有机物溶解态的分数

$$a_w = C_w / C_T = 1 / (K_p c_p + 1) = 1 / (6.84 \times 10^3 \times 2.0 \times 10^{-4} + 1) = 0.422$$

水解速率常数可写为：

$$K_h = k_h + a_w [K_a [H^+] + K_b [OH^-]] \quad (a_w : \text{有机化合物溶解态的分数})$$

$$= 0.05 + 0.422 \times [1.7 \times 10^{-8} + 2.6 \times 10^6 \times 10^{-6}]$$

$$= 0.05 + 1.1 = 1.15 \text{ (d}^{-1}\text{)}$$

$$\text{所以：} K_T = K_h + K_B + K_P = 1.15 + 0.48 + 0.20 = 1.83$$

- 31、某河段流量 $Q=2160000 \text{ m}^3/\text{d}$ ，流速为 $46 \text{ km}/\text{d}$ ， $T=13.6^\circ\text{C}$ ，耗氧系数 $K_1=0.05 \text{ d}^{-1}$ ，复氧系数 $K_2=1.82 \text{ d}^{-1}$ ，BOD 沉浮系数 $K_3=0.17 \text{ d}^{-1}$ ，起始断面排污口排放的废水约为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，废水中含 $\text{BOD}_5 500 \text{ mg}/\text{L}$ ，溶解氧为 $0 \text{ mg}/\text{L}$ ，上游河水中 BOD_5 为 $0 \text{ mg}/\text{L}$ ，溶解氧为 $8.95 \text{ mg}/\text{L}$ ，求排污口下游 6 km 处河水中的 BOD_5 和氧亏值。

解：当废水与河水混合后：

$$Q_{\text{mix}} = 2160000 + 100000 = 2260000 \text{ m}^3 / \text{d}$$

$$\text{BOD}_5 (\text{mix}) = 500 \times 100000 / 2260000 = 22 \text{ (mg/L)}$$

$$\text{DO}_{\text{mix}} = 8.95 \times 2160000 / 2260000 = 8.55 \text{ (mg/L)}$$

(1) 排污口下游 6 公里处的 BOD_5 ：

$$L = L_0 \exp[-(k_1 + k_3) x / u]$$

$$= 22 \exp[-(0.94 + 0.17) \times 6 / 46]$$

$$= 22 \exp[-0.145]$$

$$= 19$$

(2) 排污口下游 6 公里处的氧亏值 D ：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{k_2 x}{u}\right) - \frac{k_1 L_0}{k_1 + k_3 - k_2} \left[\exp\left(-\frac{k_1 + k_3}{u} x\right) - \exp\left(-\frac{k_2 x}{u}\right)\right]$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{1.82 \times 6}{46}\right) - \frac{0.94 \times 19}{0.94 + 0.17 - 1.82} \left[\exp\left(-\frac{0.94 + 0.17}{46} \times 6\right) - \exp\left(-\frac{1.82 \times 6}{46}\right)\right]$$

$T = 13.6^\circ\text{C}$ 河水的饱和溶解氧 $C_s = 10.5 \text{ (mg/L)}$ ，则 $D_0 = 10.5 - 8.55 = 1.95$

$$\text{所以：} D = 1.95 \times 0.789 - (-25.155) \times [0.865 - 0.789]$$

$$= 1.54 + 1.91 = 3.45$$

附表：氧在水中的溶解度(mg/L)

t/°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
DO	14.6	14.2	13.8	13.5	13.1	12.8	12.5	12.2	11.9	11.6
t/°C	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
DO	11.3	11.1	10.8	10.6	10.4	10.2	10.0	9.7	9.5	9.4
t/°C	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
DO	9.2	9.0	8.8	8.7	8.5	8.4	8.2	8.1	7.9	7.8

- 32、 请说明湖泊富营养化预测模型的基本原理。
- 33、 请叙述有机物在水环境中的迁移、转化存在哪些重要过程。
- (1)负载过程:污水排放速率,大气沉降以及地表径流引入有机毒物至天然水体均将直接影响污染物在水中的浓度.
- (2)形态过程:
- ①酸碱平衡:天然水中 pH 决定着有机酸或碱以中性态存在的分数,因而影响挥发及其他作用.
- ②吸着作用:疏水有机化合物吸着至悬浮物上,由于悬浮物质的迁移而影响它们以后的归趋.
- (3)迁移过程:
- ①沉淀-溶解作用:污染物的溶解度范围可限制污染物在迁移、转化过程中的可利用性或者实质上改变其迁移速率.
- ②对流作用:水力流动可迁移溶解的或者被悬浮物吸附的污染物进入或排出特定的水生生态系统.
- ③挥发作用:有机污染物可能从水体进入大气,因而减少其在水中的浓度.
- ④沉积作用:污染物被吸附沉积于水体底部或从底部沉积物中解吸,均可改变污染物的浓度.
- (4)转化过程:
- ①生物降解作用:微生物代谢污染物并在代谢过程中改变它们的毒性.
- ②光解作用:污染物对光的吸收有可能导致影响它们毒性的化学反应的发生.
- ③水解作用:一个化合物与水作用通常产生较小的,简单的有机产物.
- ④氧化还原作用:涉及减少或增加电子在内的有机污染物以及金属的反应都强烈地影响环境参数.
- (5)生物累积过程:
- ①生物浓缩作用:通过可能的手段如通过鱼鳃的吸附作用,将有机污染物摄取至生物体.
- ②生物放大作用:高营养级生物以消耗摄取有机毒物进入生物体低营养级生物为食物,使生物体中有机毒物的浓度随营养级的提高而增大.请叙述有机物水环境归趋模式的基本原理。

第四章 土壤环境化学

1. 什么是土壤的活性酸度与潜性酸度？试用它们二者的关系讨论我国南方土壤酸度偏高的原因。

根据土壤中 H^+ 的存在方式，土壤酸度可分为活性酸度与潜性酸度两大类。

(1) 活性酸度：土壤的活性酸度是土壤溶液中氢离子浓度的直接反映，又称有效酸度，通常用 pH 表示。

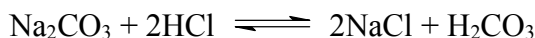
(2) 潜性酸度：土壤潜性酸度的来源是土壤胶体吸附的可代换性 H^+ 和 Al^{3+} 。当这些离子处于吸附状态时，是不显酸性的，但当它们经离子交换作用进入土壤溶液后，即可增加土壤溶液的 H^+ 浓度，使土壤 pH 值降低。

南方土壤中岩石或成土母质的晶格被不同程度破坏，导致晶格中 Al^{3+} 释放出来，变成代换性 Al^{3+} ，增加了土壤的潜性酸度，在一定条件下转化为土壤活性酸度，表现为 pH 值减小，酸度偏高。

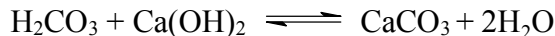
2. 土壤的缓冲作用有哪几种？举例说明其作用原理。

土壤缓冲性能包括土壤溶液的缓冲性能和土壤胶体的缓冲性能：

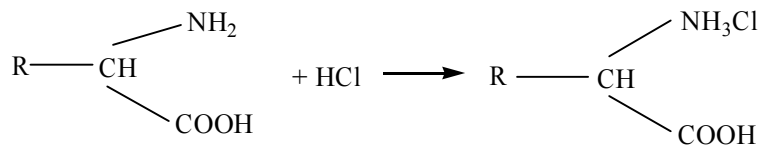
(1) 土壤溶液的缓冲性能：土壤溶液中 H_2CO_3 、 H_3PO_4 、 H_4SiO_4 、腐殖酸和其他有机酸等弱酸及其盐类具有缓冲作用。以碳酸及其钠盐为例说明。向土壤加入盐酸，碳酸钠与它生成中性盐和碳酸，大大抑制了土壤酸度的提高。

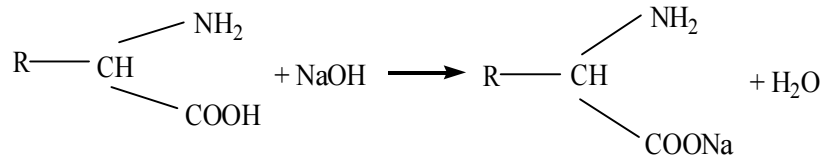


当加入 $Ca(OH)_2$ 时，碳酸与它作用生成难溶碳酸钙，也限制了土壤碱度的变化范围。



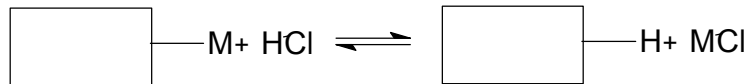
土壤中的某些有机酸（如氨基酸、胡敏酸等）是两性物质，具有缓冲作用，如氨基酸既有氨基，又有羧基，对酸碱均有缓冲作用。





(2) 土壤胶体的缓冲作用：土壤胶体吸附有各种阳离子，其中盐基离子和氢离子能分别对酸和碱起缓冲作用。

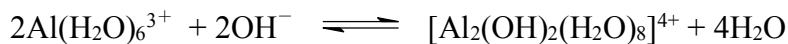
对酸缓冲（M—盐基离子）：



对碱缓冲：



Al^{3+} 对碱的缓冲作用：在 pH 小于 5 的酸性土壤中，土壤溶液中 Al^{3+} 有 6 个水分子围绕，当 OH^- 增多时， Al^{3+} 周围的 6 个水分子中有一、二个水分子离解出 H^+ ，中和 OH^- ：



3. 植物对重金属污染产生耐性作用的主要机制是什么？

不同种类的植物对重金属的耐性不同，同种植物由于其分布和生长的环境各异可能表现出对某种重金属有明显的耐性。

(1) 植物根系通过改变根系化学性状、原生质泌溢等作用限制重金属离子的跨膜吸收。

(2) 重金属与植物的细胞壁结合，而不能进入细胞质影响细胞代谢活动，使植物对重金属表现出耐性。

(3) 酶系统的作用。耐性植物中酶活性在重金属含量增加时仍能维持正常水平，此外在耐性植物中还发现另一些酶可被激活，从而使耐性植物在受重金属污染时保持正常代谢过程。

(4) 形成重金属硫蛋白或植物络合素，使重金属以不具生物活性的无毒螯合物形式存在，降低了重金属离子活性，从而减轻或解除其毒害作用。

4. 举例说明影响农药在土壤中进行扩散和质体流动的因素有哪些？

(1) 影响农药在土壤中扩散的因素主要是土壤水分含量、吸附、孔隙度、温度

及农药本身的性质等：

①土壤水分含量：研究表明林丹的汽态和非汽态扩散情况随土壤水分含量增加而变化。

②吸附：土壤对农药的吸附改变了其扩散的情况，如土壤对 2,4-D 的化学吸附，使其有效扩散系数降低了，两者呈负相关关系。

③土壤紧实度：土壤紧实度对农药的扩散的情况有影响是因为对于以蒸汽形式进行扩散的化合物来说，增加紧实度就降低了土壤孔隙率，扩散系数就自然降低了。如二溴乙烷、林丹等农药在土壤中的扩散系数随紧实度增加而降低。

④温度：温度增高的总效应是使扩散系数增大。

⑤气流速度：气流速度可直接或间接地影响农药的挥发。如果空气的相对湿度不是 100%，那么增加气流就促进土壤表面水分含量降低，可以使农药蒸汽更快地离开土壤表面，同时使农药蒸汽向土壤表面运动的速度加快。

⑥农药种类：不同农药的扩散行为不同。如有机磷农药乐果和乙拌磷在 Broadbalk 粉砂壤土中的扩散行为就是不同的。

(2) 影响农药在土壤中质体流动的因素有农药与土壤的吸附、土壤种类和农药种类等。

①农药与土壤吸附：非草隆、灭草隆、敌草隆、草不隆四种农药吸附最强者移动最困难，反之亦然。

②土壤种类：土壤有机质含量增加，农药在土壤中渗透深度减小；增加土壤中粘土矿物的含量，农药的渗透深度也减小。

③农药种类：不同农药在土壤中通过质体流动转移的深度不同。如林丹和 DDT。

5. 比较 DDT 和林丹在环境中的迁移、转化与归趋的主要途径与特点。

DDT 和林丹迁移转化、归趋主要途径与特点比较如下表所示：

	迁移转化、归趋途径	特点
DDT	1) 在土壤中移动不明显，易被吸附 2) 通过根系渗入植物体 3) 在土壤中按还原、氧化和脱氯化氢等机理被微生物降解 4) 光解	1) 不溶于水，高亲脂性，易通过食物链放大，积累性强 2) 挥发性小，持久性高 3) 在缺氧和高温时降解速度快 4) 南方水田里 DDT 降解快于北方
林丹	1) 从土壤和空气转入水体 2) 挥发而进入大气	1) 易溶于水 2) 挥发性强，持久性低

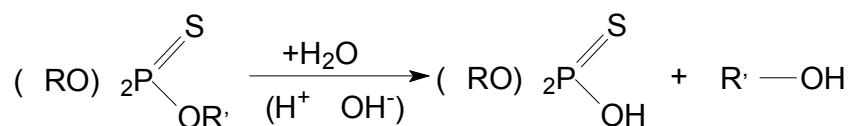
3) 在土壤生物体内积累	3) 在生物体内积累性较 DDT 低
4) 植物积累	

6. 试述有机磷农药在环境中的主要转化途径，并举例说明其原理。

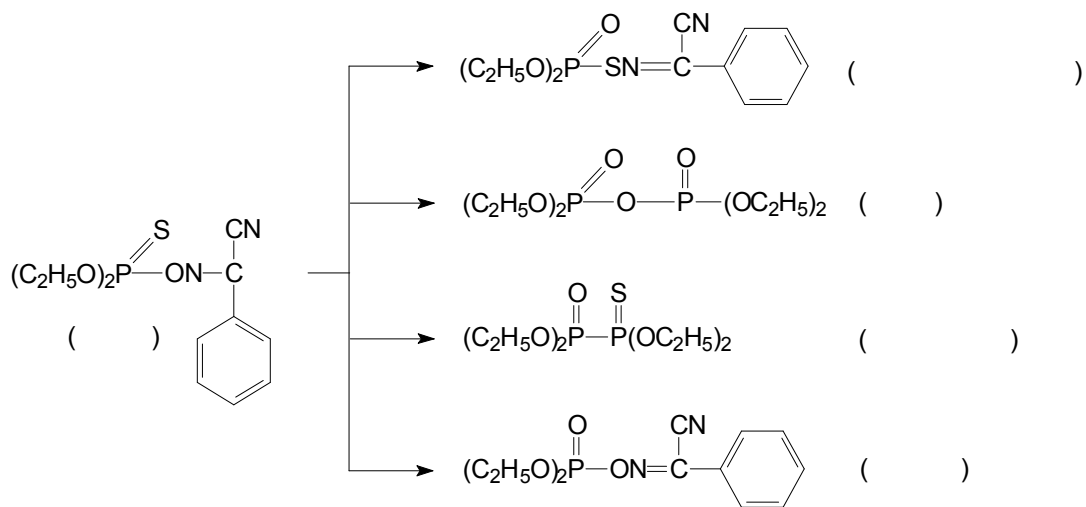
有机磷农药在环境中转化途径有非生物降解和生物降解。

(1) 有机磷农药的非生物降解

①吸附催化水解：吸附催化水解是有机磷农药在土壤中降解的主要途径。如地亚农等硫代硫酸酯的水解反应如下

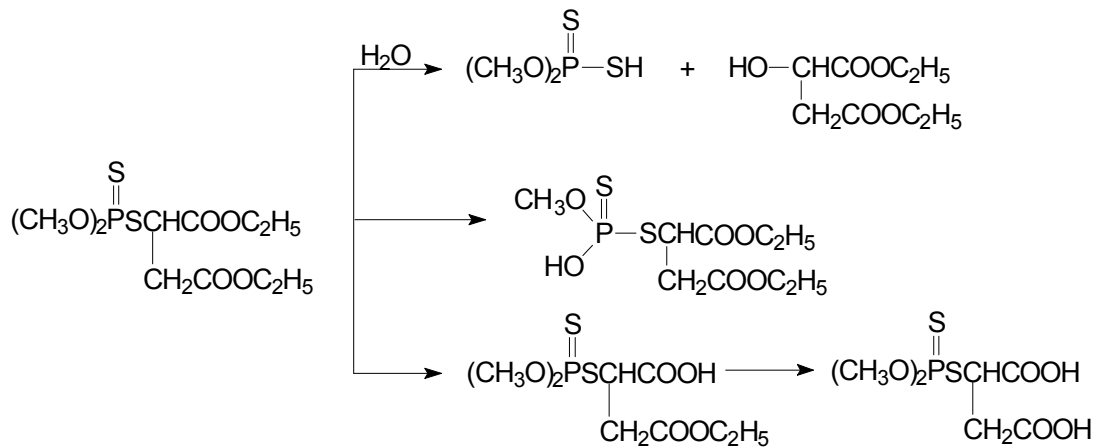


②光降解：有机磷农药可发生光降解反应，如辛硫磷在 253.7nm 的紫外光下照射 30 小时，其光解产物如下



(2) 有机磷农药的生物降解

有机磷农药在土壤中被微生物降解是它们转化的另一条重要途径。化学农药对土壤微生物有抑制作用。同时，土壤微生物也会利用有机农药为能源，在体内酶或分泌酶的作用下，使农药发生降解作用，彻底分解为 CO_2 和 H_2O 。如马拉硫磷被绿色木霉和假单胞菌两种土壤微生物以不同方式降解，其反应如下：



第五章 生物体内污染物质的运动过程及毒性

- 1、在试验水中某鱼体从水中吸收有机污染质 A 的速率常数为 18.76 h^{-1} ，鱼体消除 A 的速率常数为 $2.38 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ；设 A 在鱼体内起始浓度为零，在水中的浓度可视作不变。计算 A 在该鱼体内的浓缩系数及其浓度达到稳定浓度 95% 时所需的时间。

解：∵ A 在鱼体内的起始浓度为零，且在水中的浓度可视作不变，相当于 $t \rightarrow \infty$ 时，

$$\text{BCF} = C_f / C_w = k_a / k_e$$

$$\therefore \text{BCF} = k_a / k_e = 18.76 / 2.38 \times 10^{-2} = 788.2;$$

$$\therefore C_f = \frac{k_a C_w}{k_e} [1 - \exp(-k_e t)]$$

富集速率为零时，稳态浓度为 $\frac{k_a C_w}{k_e}$

$$\therefore 0.95 \frac{k_a C_w}{k_e} = [1 - \exp(-k_e t)] \frac{k_a C_w}{k_e}$$

$$\text{得： } 0.95 = 1 - \exp(-2.38 \times 10^{-2} t)$$

$$0.05 = \exp(-2.38 \times 10^{-2} t)$$

两边取 ln 得： $-2.996 = -2.38 \times 10^{-2} t$ ，解

$$\text{得： } t = 125.88(\text{h}) = 5.25(\text{d})。$$

- 2、已知氨氮硝化数学模式适用于某一河段，试从下表中该河段的有关数据，写出这一模式的具体形式。

河段设置的断面	流经时间 (h)	氨氮浓度 (mg/L)	被硝化的氨氮浓度 (mg/L)
---------	----------	-------------	-----------------

I	0	2.86	0
II	2.37	2.04	0.63
III	8.77	0.15	2.65

3、用查到的新资料，说明毒物的联合作用。

4、试说明化学物质致突变、致癌和抑制酶活性的生物化学作用机理。

答：(1)致突变作用机理:致突变性是指生物体中细胞的遗传性质在受到外源性化学毒物低剂量的影响和损伤时,以不连续的跳跃形式发生了突然的变异.致突变作用发生在一般体细胞时,则不具有遗传性质,而是使细胞发生不正常的分裂和增生,其结果表现为癌的形成.致突变作用如影响生殖细胞而使之产生突变时,就有可能产生遗传特性的改变而影响下一代,即将这种变化传递给子细胞,使之具有新的遗传特性.

(2)致癌机理:致癌是体细胞不受控制的生长.其机理一般分两个阶段:第一是引发阶段,即致癌物与DNA反应,引起基因突变,导致遗传密码改变.第二是促长阶段,主要是突变细胞改变了遗传信息的表达,增殖成为肿瘤,其中恶性肿瘤还会向机体其他部位扩展.

(3)抑制酶活性作用机理:有些有机化合物与酶的共价结合,这种结合往往是通过酶活性内羟基来进行的;有些重金属离子与含巯基的酶强烈结合;某些金属取代金属酶中的不同金属.

5、解释下列名词概念:

①被动扩散; ②主动转运; ③肠肝循环; ④血脑屏障; ⑤半数有效剂量(浓度); ⑥阈剂量(浓度); ⑦助致癌物; ⑧促癌物; ⑨酶的可逆和不可逆抑制剂.

答:答:(1)被动扩散:脂溶性物质从高浓度侧向低浓度侧,即顺浓度梯度扩散通过有类脂层屏障的生物膜.

(2)主动转运:在需要消耗一定代谢能量下,一些物质可在低浓度侧与膜上高浓度特异性蛋白载体结合,通过生物膜,至高浓度侧解离出原物质.

(3)肠肝循环:有些物质由胆汁排泄,在肠道运行中又重新被吸收,该现象叫肠肝循环.

(4)血脑屏障:脑毛细血管阻止某些物质(多半是有害的)进入脑循环血的结构.

(5)半数有效剂量(浓度):毒物引起受试生物的半数产生同一毒作用所需的毒物剂量(浓度).

(6)阈剂量(浓度):在长期暴露毒物下,会引起机体受损害的最低剂量(浓度).

(7)助致癌物:可加速细胞癌变和已癌变细胞增殖成瘤块的物质.

(8)促癌物:可使已经癌变细胞不断增殖而形成瘤块.

(9)酶的可逆和不可逆抑制剂:抑制剂就是能减小或消除酶活性,而使酶的反应速率变慢或停止的物质.其中,以比较牢固的共价键同酶结合,不能用渗析,超滤等物理方法来恢复酶活性的抑制剂,称为不可逆抑制剂;另一部分抑制剂是同酶的结合处于可逆平衡状态,可用渗析法除去而恢复酶活性的物质,称为可逆抑制剂.

6、试简要说明氯乙烯致癌的生化机制,和在一定程度上防御致癌的解毒转化途径。

第六章 典型污染物在环境各圈层中的转归与效应

1、为什么 Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+ 在人体内能长期滞留? 举例说明它们可形成哪些化合物。

答:这是由于汞可以与生物体内的高分子结合,形成稳定的有机汞络合物,就很难排出体外.此外,烷基汞具有高脂溶性,且它在生物体内分解速度缓慢(其分解半衰期约为 70d),因而会在人体内长期滞留.

Hg²⁺和 CH₃Hg⁺ 可以与羟基,组氨酸,半胱氨酸,白蛋白形成络合物.甲基汞能与许多有机配位体基团结合,如—COOH,—NH₂,—SH,以及—OH 等.

2、 砷在环境中存在的主要化学形态有哪些? 其主要转化途径有哪些?

答: 砷在环境中存在的主要化学形态有五价无机砷化合物,三价无机砷化合物,一甲基砷酸及其盐,二甲基砷酸及其盐,三甲基砷氧化物,三甲基砷,砷胆碱,砷甜菜碱,砷糖等.

砷的生物甲基化反应和生物还原反应是砷在环境中转化的重要过程.主要转化途径如下:

3、 试述 PCDD 是一类具有什么化学结构的化合物? 并说明其主要污染来源。

答:

1)PCDD 这类化合物的母核为二苯并一对二恶英,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,总称多氯联苯并一对二恶英.其结构式如右:

(2)来源:①在焚烧炉内焚烧城市固体废物或野外焚烧垃圾是 PCDD 的主要大气污染源.例如存在于垃圾中某些含氯有机物,如聚氯乙烯类塑料废物在焚烧过程中可能产生酚类化合物和强反应性的氯,氯化氢等,从而进一步生产 PCDD 类化合物的前驱物.除生活垃圾外,燃料(煤,石油),枯草败叶(含除草剂),氯苯类化合物等燃烧过程及森林火灾也会产生 PCDD 类化合物.②在苯氧酸除草剂,氯酚,多氯联苯产品和化学废弃物的生产,冶炼,燃烧及使用和处理过程中进入环境.③另外,还可能来源于一些意外事故和战争.

4、 简述多氯联苯 PCBs 在环境中的主要分布、迁移与转化规律。

答: (1)分布:由于多氯联苯挥发性和水中溶解度较小,故其在大气和水中的含量较少.近期报导的数据表明,在地下水中发现 PCBs 的几率与地表水中相当.此外,由于 PCBs 易被颗粒物所吸附,故在废水流入河口附近的沉积物中,PCBs 含量较高.

水生植物通常可从水中快速吸收 PCBs,其富集系数为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$.通过食物链的传递,鱼体中 PCBs 的含量约在 $1 \sim 7 \text{mg/kg}$ 范围内(湿重).在某些国家的人乳中也检出一定量的 PCBs.

(2)迁移:PCBs 主要在使用和处理过程中,通过挥发进入大气,然后经干,湿沉降转入湖泊和海洋.转入水体的 PCBs 极易被颗粒物所吸附,沉入沉积物,使 PCBs 大量存在于沉积物中.虽然近年来 PCBs 的使用量大大减少,但沉积物中的 PCBs 仍然是今后若干年内食物链污染的主要来源.

(3)转化:PCBs 由于化学惰性而成为环境中持久性污染物,它在环境中主要转化途径是光化学分解和生物转化.PCBs 在紫外光的激发下碳氯键断裂,而产生芳基自由基和氯自由基,自由基从介质中取得质子,或者发生二聚反应.PCBs 生物降解时,含氯原子数目越少,越容易降解.

5、 根据多环芳烃形成的基本原理，分析讨论多环芳烃产生与污染的来源有哪些？

表面活性剂有哪些类型？对环境和人体健康的危害是什么？

第七章 受污染环境的修复

1. 微生物修复所需的环境条件是什么？

微生物修复技术是指通过微生物的作用清除土壤和水体中的污染物，或是使污染物无害化的过程。它包括自然和人为控制条件下的污染物降解或无害化过程。在自然修复过程（natural attenuation）中，利用土著微生物（indigenous microorganism）的降解能力，但需要有以下环境条件：①有充分和稳定的地下水流；②有微生物可利用的营养物；③有缓冲 pH 的能力；④有使代谢能够进行的电子受体。如果缺少一项条件，将会影响生物修复的速率和程度。特别是对于外来化合物，如果污染新近发生，很少会有土著微生物能降解它们，所以需要加入有降解能力的外源微生物（exogenous microorganism）。

2. 请列举几种强化微生物原位修复技术。

原位强化修复技术包括生物强化法、生物通气法、生物注射法、生物冲淋法及生物翻耕法等。

（1）生物强化法是指在生物处理体系中投加具有特定功能的微生物来改善

原有处理体系的处理效果，如对难降解有机物的去除等。投加的微生物可以来源于原来的处理体系，经过驯化、富集、筛选、培养达到一定数量后投加，也可以是原来不存在的外源微生物。

(2) 生物通气法 (bioventing) 用于修复受挥发性有机物污染的地下水水层上部通气层 (Vadose Zone) 土壤。这种处理系统要求污染土壤具有多孔结构以利于微生物的快速生长。另外，污染物应具有一定的挥发性，亨利常数大于 $1.01325\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 时才适于通过真空抽提加以去除。生物通气法的主要制约因素是影响氧和营养物迁移的土壤结构，不适的土壤结构会使氧和营养物在到达污染区之前被消耗。

(3) 生物注射法 (biosparging) 又称空气注射法，这种方法适用于处理受挥发性有机物污染的地下水及上部土壤。处理设施采用类似生物通气法的系统，但这里的空气是经过加压后注射到污染地下水的下部，气流加速地下水和土壤有机物的挥发和降解。也有人把生物注射法归入生物通气法。

(4) 生物冲淋法 (bioflooding) 将含氧和营养物的水补充到亚表层，促进土壤和地下水中的污染物的生物降解。生物冲淋法大多在各种石油烃类污染的治理中使用，改进后也能用于处理氯代脂肪烃溶剂，如加入甲烷和氧促进甲烷营养菌降解三氯乙烯和少量的氯乙烯。

(5) 土地耕作法 (land farming) 就是对污染土壤进行耕犁处理。在处理过程中施加肥料，进行灌溉，施加石灰，从而尽可能为微生物代谢污染物提供一个良好环境，使其有充足的营养、水分和适宜的 pH 值，保证生物降解在土壤的各个层面上都能发生。

3. 请列举几种强化微生物异位修复技术。

异位生物修复主要包括堆肥法、生物反应器处理、厌氧处理。

(1) 堆肥法 (composting) 是处理固体废弃物的传统技术，被用于受石油、洗涤剂、多氯烃、农药等污染土壤的修复处理，取得了很好的处理效果。堆肥过程中，将受污染土壤与水 (达到至少 35% 含水量)、营养物、泥炭、稻草和动物肥料混合后，使用机械或压气系统充氧，同时加石灰以调节 pH。经过一段时间的发酵处理，大部分污染物被降解，标志着堆肥完成。经处理消除污染的土壤可返回原地或用于农业生产。堆肥法包括风道式堆肥处理、好气静态堆肥处理和机械堆肥处理。

(2) 生物反应器处理 (bioreactor) 是把污染物移到反应器中完成微生物的代谢过程。这是一种很有价值和潜力的处理技术，适用于处理地表土及水体的污染。生物反应器包括土壤泥浆生物反应器 (soil slurry bioreactor) 和预制床反应

器 (prepared bed reactor)。

(3) 厌氧处理对某些具有高氧化状态的污染物的降解，如三硝基甲苯、多氯取代化合物 (PCBs 等) 等，比耗氧处理更为有效。但总的来说，在生物修复中好氧方法的使用要比厌氧方法广泛得多。主要原因是，严格的厌氧条件难于达到，厌氧过程中会产生一些毒性更大、更难降解的中间代谢产物。此外，厌氧发酵的终产物 H_2S 和 CH_4 也存在毒性和风险。

4. 植物修复重金属的主要过程是什么？

根据其作用过程和机理，重金属污染土壤的植物修复技术可分为 3 种类型。

(1) 植物提取：利用重金属超积累植物从土壤中吸取一种或几种重金属，并将其转移、储存到地上部分，随后收割地上部分并集中处理，连续种植这种植物，即可使土壤中重金属含量降低到可接受的水平。

所谓超积累植物 (hyperaccumulator)，是指对重金属的吸收量超过一般植物 100 倍以上的植物，超积累植物积累的 Cr、Co、Ni、Cu、Pb 含量一般在 $110mg/kg$ (干重) 以上，积累的 Mn、Zn 含量一般在 $10mg/kg$ (干重) 以上。

超积累植物从根际吸收重金属，并将其转移和积累到地上部，这个过程中包括许多环节和调控位点：①跨根细胞质膜运输；②根皮层细胞中横向运输；③从根系的中柱薄壁细胞装载到木质部导管；④木质部中长途运输；⑤从木质部卸载到叶细胞 (跨叶细胞膜运输)；⑥跨叶细胞的液泡膜运输。在组织水平上，重金属主要分布在表皮细胞、亚表皮细胞和表皮毛中；在细胞水平，重金属主要分布在质外体和液泡。

(2) 植物稳定：利用耐重金属植物的根际的一些分泌物，增加土壤中有毒金属的稳定性，从而减少金属向作物的迁移，以及被淋滤到地下水或通过空气扩散进一步污染环境的可能性。其中包括沉淀、螯合、氧化还原等多种过程。

(3) 植物挥发：利用植物的吸收、积累和挥发而减少土壤中一些挥发性污染物，即植物将污染物吸收到体内后将其转化为气态物质，释放到大气中，目前这方面研究最多的是类金属元素汞和非金属元素硒。

5. 请说明臭氧与有机污染物反应的主要机理。

(1) 臭氧分子的直接氧化反应

臭氧的分子结构呈三角形，中心氧原子与其它两个氧原子间的距离相等，在分子中有一个离域 π 键，臭氧分子的特殊结构使得它可以作为偶极试剂、亲电试剂和亲核试剂。与有机物的直接反应机理可以分为三类：

① 打开双键发生加成反应。

由于臭氧具有一种偶极结构，因此可以同有机物的不饱和键发生 1, 3 偶极环加成反应，形成臭氧化的中间产物，并进一步分解形成醛、酮等羰基化合物和水。例如：



式中的 G 代表 OH, OCH₃, OC(O)CH₃ 基

② 亲电反应

亲电反应发生在分子中电子云密度高的点。对于芳香族化合物，当取代基为给电子基团（—OH, —NH₂ 等）时，它与邻位或对位碳具有高的电子云密度，臭氧化反应发生在这些位置上；当取代基是吸电子基团（如—COOH, —NO₂ 等）时，臭氧化反应比较弱，反应发生在这类取代基的间位碳原子上，进一步与臭氧反应则形成醌打开芳环，形成带有羰基的脂肪族化合物。

③ 亲核反应

亲核反应只发生在带有吸电子基团的碳原子上。分子臭氧的反应具有极强的选择性，仅限于同不饱和芳香族或脂肪族化合物或某些特殊基团发生反应。

(2) 自由基的反应

臭氧在碱性环境等因素作用下，产生活泼的自由基，主要是羟基自由基（•OH），与污染物反应。臭氧在催化条件下易于分解形成•OH，土壤中天然存在的金属氧化物(α-Fe₂O₃), MnO₂ 和 Al₂O₃ 通常可以作为这种催化反应的活性位点。因此，臭氧气体能直接或通过在土壤中形成•OH 迅速氧化土壤中的许多有害污染物，使它们变得易于生物降解或者变成亲水性的无害化合物。进一步的研究发现，臭氧的氧化作用可以增大土壤中的小分子酸的比例和有机质的亲水性，并通过改变土壤颗粒的结构，促进有机污染物从土壤的脱附，从而提高有机物被生物降解的可能性。然而，臭氧的作用也会由于以下因素而受到限制，例如土壤有机质的竞争反应、土壤湿度、渗透性和 pH 值等。要提高臭氧的氧化速率和效率，必须采取其它措施促进臭氧的分解而产生活泼的羟基自由基。

6. 写出 Fe-PRB 去除重金属的主要机理。

以零价铁为反应活性填料的 PRB 占整个技术的 70%，它可以用于可还原有机污染物、可还原无机阴离子，如硫酸根及硝酸根，及重金属的去除。它的反应机理非常复杂，包括还原降解；还原沉淀（沉积）；吸附；共沉淀；表面络合等化学过程。很多场合，即使是对一种污染物，也是多种过程同时起作用。零价铁 PRB 技术用于重金属去除最成熟的是对 Cr、U 和 Tc 的去除，有较多实际应用的工程实例，去除原理为还原沉淀。以 Cr 为例，生成的三价铬，形成氢氧化铬沉淀以及与铁离子形成氢氧化物共沉淀。



零价铁作用于重金属其它主要的机理为吸附和共沉淀，零价铁在水中放置过程中，逐渐发生腐蚀反应，生成多种形式的铁的（氢）氧化物沉淀，这些新生的沉淀具有高度反应活性，并具有巨大表面积，可以吸附截留水中的重金属离子。

从热力学角度出发，零价铁对重金属的去除还应包括还原沉积途径，如铜离子可与零价铁发生如下反应： $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$ 。