

环境污染治理的电化学技术

HUANJING WURAN ZHILI DE DIANHUAXUE JISHU

陈武 梅平 主编



石油工业出版社

013032216

X5
86

环境污染治理的 电化学技术

陈 武 梅 平 主 编



石 油 工 业 出 版 社



北航

C1639466

X5
86

内 容 提 要

本书系统介绍了利用电化学技术处理污染物的基本原理,以及电化学技术在环境污染治理中的研究与应用。全书共分为三篇,第一篇主要介绍了全球环境问题、我国环境污染状况及电化学技术基础知识;第二篇主要介绍了二维电极电化学处理污染物技术,包括内电解技术、电凝聚气浮技术、电渗析技术、土壤原位电动力学修复技术、电化学处理气态污染物技术;第三篇主要介绍了三维电极电化学处理污染物技术,详细介绍了在处理含锌废水、印染废水、油田废水、氨基酸废水、制药废水等方面的研究及应用情况。

本书可供环境工程及相关专业的工程技术人员、设计人员、操作人员、生产管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

环境污染治理的电化学技术 / 陈武, 梅平主编 .
北京 : 石油工业出版社, 2013.3

ISBN 978-7-5021-9451-2

I . 环…

II . ①陈…②梅…

III . 电化学 - 应用 - 污染防治 - 研究

IV . ① 0646 ② X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 011653 号

出版发行 : 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址 : <http://pip.cnpc.com.cn>

编辑部 : (010) 64523579 发行部 : (010) 64523620

经 销 : 全国新华书店

印 刷 : 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2013 年 3 月第 1 版 2013 年 3 月第 1 次印刷

787 × 1092 毫米 开本 : 1/16 印张 : 19

字数 : 458 千字

定价 : 59.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前　　言

电化学技术是一种新型环境治理技术。利用电化学技术处理污染物,可以使不能生化降解的有机物转化为可生化降解的有机物,或使有机物大分子降解成为小分子,或使有机物完全分解成CO₂和H₂O;也可直接通过电化学氧化和还原使毒物转化;还可与生物方法结合形成生物电化学方法。电化学反应以电子作为反应物质,一般不添加化学试剂,可避免产生二次污染,既可单独处理又可与其他技术相结合。电化学技术治理污染具有处理效率高、操作简便、易实现自动化、处理简单、设备集成度高、可控性强、占地少和环境友好等优点,因此被称为清洁处理法。

将电化学技术与环境科学结合起来而形成的一个新的交叉学科分支——环境电化学,它与环境化学和环境工程等相互贯通融合。利用电沉积、电化学氧化还原、光电化学氧化等电化学技术,可以处理多种无机、有机污染废液(尤其是难降解高浓度有机污染物废液),也可用于净化废气,还可在不破坏原有自然环境的条件下修复污染土壤,最大限度地保护原有的生态环境。

正是电化学技术环境兼容性高,具有多功能性,因而电化学技术在环境领域的应用与研究越来越受到了人们的重视。随着不断的研究与发展,通过广大的化学、化工和环境工作者的努力,电化学技术必将在环境保护领域中发挥出更大的作用,其应用前景将更加广阔。

本书是一本综合反映二维电极和三维电极电化学技术与环境污染物去除理论和技术研究进展的书籍,全面反映了环境电化学技术的发展动态,特别是编者在三维电极电化学技术方面的最新研究成果,充分体现了环境电化学学科的综合性、边缘性和实用性。

本书由陈武、梅平担任主编。第二篇第三章、第四章由刘华荣编写;第二篇第五章、第六章由李中宝编写;其余章节由陈武编写;全书由梅平负责统稿。

本书在编写过程中,得到了杨昌柱教授、尹先清教授的大力帮助,同时参考了现已出版的有关环境电化学方面的著作及期刊文献。本书的出版得到了中国石油天然气集团公司、中国石油化工集团公司、中国海洋石油总公司等公司各级领导和专业技术人员的大力支持,同时也得到了湖北省教育厅重点科研计划项目和石油工业出版社的支持,在此一并表示衷心的感谢!

由于编者水平、阅历及经验所限,书中错误与不足在所难免,敬请读者批评指正。

编　者
2012年10月

目 录

第一篇 环境污染治理的电化学技术概要

第1章 绪论	1
1.1 全球主要环境问题	1
1.2 我国的环境污染状况	3
1.3 环境污染物与治理技术	13
1.4 电化学研究与应用进展	15
1.5 电化学技术对环境污染的防范与治理	16
第2章 电化学技术基础	18
2.1 电化学体系的基本结构单元	18
2.2 电化学中的几个基本概念	19
2.3 电化学技术处理污染物的基本原理	22

第二篇 二维电极电化学处理污染物技术

第1章 二维电极电化学技术概述	24
1.1 二维电极电化学技术基本原理	24
1.2 二维电极电化学技术应用概况	25
1.3 二维电极电化学技术存在的问题	26
第2章 内电解法处理污染物技术	27
2.1 内电解法概况	27
2.2 内电解法处理废水的基本原理	27
2.3 内电解法处理无机污染物废水	29
2.4 内电解法处理有机污染物废水的研究与应用	31
2.5 内电解技术存在的问题	66
2.6 内电解工艺的改进措施	67
2.7 内电解技术的前景及发展方向	68
第3章 电凝聚气浮法处理污染物技术	71
3.1 电凝聚气浮法概况	71
3.2 电凝聚气浮法处理废水的基本原理	72
3.3 电凝聚气浮装置	76
3.4 电凝聚气浮技术在废水处理中的应用	80

3.5 电凝聚气浮技术存在的问题及改进方法	106
3.6 电凝聚气浮技术的前景及发展方向	107
第4章 电渗析法处理污染物技术	109
4.1 电渗析法概述	109
4.2 电渗析法基本原理	110
4.3 电渗析的装置	111
4.4 电渗析的次要过程	118
4.5 电渗析法在废水处理中的应用	119
4.6 电渗析技术存在的问题及解决措施	139
4.7 电渗析工艺的改进	141
4.8 电渗析技术的前景及发展方向	146
第5章 土壤原位电动力学修复技术	147
5.1 土壤修复技术概述	147
5.2 电动修复原理	149
5.3 影响电动力学修复的因素	151
5.4 电动力学修复技术	152
5.5 土壤有机污染物电动修复研究	154
5.6 土壤无机污染物电动修复研究	155
第6章 电化学法处理气态污染物技术	163
6.1 大气污染物种类	163
6.2 气态污染物处理方法概述	165
6.3 电化学处理气态污染物基本原理	167
6.4 电化学处理气态污染物研究与应用	173

第三篇 三维电极电化学技术及其研究应用

第1章 三维电极概述	185
1.1 研究背景	185
1.2 三维电极技术应用研究进展	186
1.3 三维电极与其他方法联用技术研究进展	192
1.4 三维电极技术应用存在的问题及发展方向	196
第2章 三维电极电化学基础	198
2.1 三维电极特点及分类	198
2.2 三维电极基本结构	198
2.3 三维电极的电流过程及反应分布	199
2.4 三维电极的电极极化及液相传质	200

2.5	三维电极处理废水的模型方程	201
2.6	三维电极处理废水的基本原理	201
2.7	三维电极技术研究进展	202
第3章 三维电极处理模拟含锌废水研究		204
3.1	引言	204
3.2	实验部分	204
3.3	金属锌离子的测定标准曲线的绘制	204
3.4	影响三维电极处理含Zn ²⁺ 废水效果的因素研究	205
3.5	正交试验确定最佳处理条件	206
3.6	本章小结	207
第4章 三维电极处理印染废水研究		208
4.1	引言	208
4.2	实验部分	208
4.3	影响三维电极处理印染废水效果的因素研究	209
4.4	正交试验确定最佳处理条件	210
4.5	本章小结	211
第5章 三维电极处理模拟油田含聚丙烯酰胺废水研究		212
5.1	含聚丙烯酰胺废水来源、性质及处理现状	212
5.2	三维电极反应器基本结构	215
5.3	主要实验器材及方法	215
5.4	PAM含量测定标准曲线	216
5.5	模拟废水处理前后PAM含量与COD及废水黏度关系	216
5.6	三维电极电化学反应器主电极研究	217
5.7	三维电极电化学反应器粒子电极的研究	219
5.8	三维电极处理PAM废水的规律研究	221
5.9	正交试验确立三维电极最佳工作参数	224
5.10	影响三维电极的其他参数	225
5.11	三维电极最佳运行条件下的处理效果	225
5.12	三维电极降解PAM模拟废水动力学研究	227
5.13	三维电极降解废水中PAM机理研究	227
5.14	本章小结	238
第6章 三维电极处理模拟氨基酸废水研究		239
6.1	氨基酸废水来源、特点及处理现状	239
6.2	三维电极处理单一组分L-亮氨酸废水研究	241
6.3	三维电极方法处理氨基酸废水机理研究	258
6.4	三维电极方法处理多组分氨基酸废水研究	259

6.5 本章小结	265
第7章 三维电极处理模拟制药废水研究	266
7.1 引言	266
7.2 实验部分	266
7.3 影响三维电极电解效率的单因素研究	267
7.4 三维电极处理制药废水最佳条件的确定	268
7.5 模拟制药废水电解前后的光谱分析	270
7.6 三维电极处理两种模拟废水动力学研究	270
7.7 三维电极处理两种模拟混合废水研究	271
7.8 本章小结	271
第8章 三维电极与Fenton试剂法联用技术研究	273
8.1 引言	273
8.2 实验原理与方法	273
8.3 实验水样	273
8.4 影响三维电极—Fenton试剂法联用效率的因素研究	274
8.5 正交试验	277
8.6 三维电极—Fenton试剂联用与三维电极法及Fenton法的对比	278
8.7 本章小结	279
第9章 三维电极处理废水可行性研究	280
9.1 三维电极处理实际废水	280
9.2 三维电极处理废水能效分析	280
9.3 三维电极实际应用	281
9.4 三维电极应用情况分析及改进措施	282
9.5 三维电极应用可行性分析	282
9.6 本章小结	282
参考文献	284

第一篇 环境污染治理的电化学技术概要

第1章 绪 论

随着人们对环境问题的重视与深入研究,环境科学与技术在近年来取得了极大的发展。这种发展一方面得益于从事环境科学的专家学者与工程技术人员在环境污染物治理方面不断的努力,另一方面也是环境科学与其他交叉学科密切联系、相互融会贯通的结果。例如,人们将化学科学、材料科学、生物技术、数学、物理、工业自动化技术和计算机与信息技术等的基础理论知识与环境污染治理理论、技术及环境污染实际问题相结合,对各类污染物的微观特征、环境毒性、迁移转送规律、降解净化等,或进行机理探索、预测,或开发出污染防治的新工艺和技术。其中环境电化学技术就是将电化学理论与技术和环境科学与工程结合而形成的一个新的交叉学科分支,它是将电池、电磁、电场、腐蚀、介电科学与技术、电沉积、电絮凝气浮、工程材料、工业电解与电化学工艺、电合成工艺、有机生物电化学、物理电化学和传感器等十多项电化学工艺技术与环境化学、环境微生物学及环境工程等相互融会贯通而形成的,而不是将这些工艺技术进行简单地组合。随着现代科技的进步和相关科学技术的不断发展,环境电化学技术在环境污染治理、环境污染检测、清洁生产、清洁能源等方面发挥着越来越大的作用。

1.1 全球主要环境问题

全球环境问题主要分为十类——全球气候变暖、臭氧层的耗损与破坏、生物多样性减少、酸雨蔓延、森林锐减、土地荒漠化、大气污染、水污染、海洋污染、危险性废物越境转移。

1.1.1 全球气候变暖

由于人口的增加和人类生产活动的规模越来越大,向大气释放的二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、一氧化二氮(N_2O)、氯氟碳化合物(CFCs)、四氯化碳(CCl_4)、一氧化碳(CO)等温室气体不断增加,导致大气的组成发生变化,大气质量受到影响,气候有逐渐变暖的趋势。由于全球气候变暖,将会对全球产生各种不同的影响。较高的温度可使极地冰川融化,海平面每10年将升高6cm,因而一些海岸地区将被淹没。全球变暖也可能影响到降雨和大气环流的变化,使气候反常,易造成旱涝灾害。这些都可能导致生态系统发生变化和破坏,全球气候变化将对人类生活产生一系列重大影响。

1.1.2 臭氧层的耗损与破坏

在离地球表面10~50km的大气平流层中集中了地球上90%的臭氧气体，在离地面25km臭氧浓度最大，形成了厚度约为3mm的臭氧集中层，称为臭氧层。臭氧层能吸收太阳的紫外线，以保护地球上的生命免遭过量紫外线的伤害，并将能量储存在上层大气，起到调节气候的作用。但臭氧层是一个很脆弱的大气层，如果进入一些破坏臭氧的气体，它们就会和臭氧发生化学作用，臭氧层就会遭到破坏。臭氧层被破坏，将使地面受到紫外线辐射的强度增加，给地球上的生命带来很大的危害。研究表明，紫外线辐射能破坏生物蛋白质和基因物质脱氧核糖核酸，造成细胞死亡；使人类皮肤癌发病率增高；伤害眼睛，导致白内障而使眼睛失明；抑制植物如大豆、瓜类、蔬菜等的生长，并穿透10m的水层，杀死浮游生物和微生物，从而危及水中生物的食物链和自由氧的来源，影响生态平衡和水体的自净能力。

1.1.3 生物多样性减少

近百年来，由于人口的急剧增加和人类对资源的不合理开发，加上环境污染等原因，地球上的各种生物及其生态系统受到了极大的冲击，生物多样性也受到了很大的损害。有关学者估计，世界上每年至少有5万种生物物种灭绝，平均每天灭绝的物种达140个。在中国，由于人口增长和经济发展的压力，对生物资源的不合理利用和破坏，生物多样性所遭受的损失也非常严重。大约已有200个物种已经灭绝；估计约有5000种植物在近年内已处于濒危状态，这些约占中国植物总数的20%；大约还有398种脊椎动物也处在濒危状态，约占中国脊椎动物总数的7.7%。因此，保护和拯救生物多样性以及这些生物赖以生存的生活条件，同样是摆在我们面前的重要任务。

1.1.4 酸雨蔓延

酸雨是指大气降水中酸碱度(pH值)低于5.6的雨、雪或其他形式的降水。这是大气污染的一种表现。酸雨对人类环境的影响是多方面的。酸雨降落到河流、湖泊中，会妨碍水中鱼、虾的成长，以至鱼虾减少或绝迹；酸雨还导致土壤酸化，破坏土壤的营养，使土壤贫瘠化，危害植物的生长，造成作物减产，危害森林的生长。此外，酸雨还腐蚀建筑材料，有关资料说明，近十几年来，酸雨地区的一些古迹特别是石刻、石雕或铜塑像的损坏超过以往百年以上，甚至千年以上。世界目前已有三大酸雨区，我国华南酸雨区是唯一尚未治理的。

1.1.5 森林锐减

在今天的地球上，我们的绿色屏障——森林正以平均每年4000km²的速度消失。森林的减少使其涵养水源的功能受到破坏，造成了物种的减少和水土流失，对二氧化碳的吸收减少进而又加剧了温室效应。

1.1.6 土地荒漠化

全球陆地面积占60%，其中沙漠和沙漠化面积29%。每年有600万公顷的土地变成沙漠。经济损失每年423亿美元。全球共有干旱、半干旱土地50亿公顷，其中33亿遭到荒漠化威胁，致使每年有600万公顷的农田、900万公顷的牧区失去生产力。人类文明的摇篮底格里斯河、

幼发拉底河流域,由沃土变成荒漠。中国的黄河流域水土流失亦十分严重。

1.1.7 大气污染

导致大气污染的主要因素为悬浮颗粒物、一氧化碳、臭氧、二氧化碳、氮氧化物、铅等。大气污染导致每年有30万~70万人因烟尘污染提前死亡,2500万名儿童患慢性喉炎。

1.1.8 水污染

水是人类日常最需要,也是接触最多的物质之一,如今人类却饱受水污染之害。水污染包括城市水资源污染、河流水资源污染等。

1.1.9 海洋污染

人类活动使近海区的氮和磷增加,过量营养物导致沿海藻类大量生长,波罗的海、北海、黑海、中国东海等出现赤潮。海洋污染导致赤潮频繁发生,破坏了红树林、珊瑚礁、海草,使近海鱼虾锐减,渔业损失惨重。

1.1.10 危险性废物越境转移

危险性废物是指除放射性废物以外,具有化学活性或毒性、爆炸性、腐蚀性和其他对人类生存环境存在有害特性的废物。危险性废物可能造成或导致人类死亡率上升,或引起严重的难以治愈的疾病或致残。

随着城市发展和人口集中,各种废弃物大量增加。在当地范围内处理废弃物已很困难,因此希望将废物转移到邻近的城市、村镇以至邻国,以及更容易处理的地方。在欧洲多个国家接壤且商业往来频繁的地方,废物的越境转移已成为日常的活动。随着发展中国家的工业化和有害废物的越境转移,有害废物的越境转移变成国际性的问题。20世纪90年代以来,发生多起有害废物的越境转移问题。例如,一家挪威企业从美国向几内亚出口 1.5×10^4 t有害废物并弃置而造成树林枯死;意大利向尼日利亚以化学品名义出口并弃置3900t有害废物;美国费城装运的 1.4×10^4 t有害焚灰,在加勒比海各国、非洲、地中海沿岸等地遭拒绝入境以后,在海上徘徊了两年之久,最后被认为投进了印度洋。近年来也发生多起发达国家向中国沿海地区转移有害废物的事件。

1.1.11 中国环境十大问题

中国环境十大问题是:大气污染问题、水环境污染问题、垃圾处理问题、土地荒漠化和沙灾问题、水土流失问题、旱灾和水灾问题、生物多样性破坏问题、WTO与环境问题、三峡库区的环境问题、持久性有机物污染问题。

1.2 我国的环境污染状况

随着世界经济的发展,我国资源受到了极大破坏,排放到环境中的污染物种类越来越多。参照国家环境保护部《2011年中国环境状况公报》,2011年我国化学需氧量排放总量为 2499.9×10^4 t,氨氮排放总量为 260.4×10^4 t,二氧化硫排放总量为 2217.9×10^4 t,氮氧化物排放

总量为 2404.3×10^4 t。它们包括无机物、有机物和微生物等,主要分布在大气、水体、土壤、固体废弃物及生物体内,带来了一系列的环境问题,如使受纳水体缺氧、导致水生物死亡、使水体发黑发臭、使水体失去使用价值,有毒物甚至会在水体、土壤等自然环境中累积、储存,通过食物链富集进入人体,对环境和人类健康危害极大。

1.2.1 水污染状况

我国是一个资源型和水质型缺水的国家。联合国规定,地区年人均水资源量小于1700m³的称为资源型缺水。我国的人均水资源量已不足世界人均水平的1/4,是一个资源型缺水的国家。同时,因为水源的水质达不到国家规定的饮用水水质标准,我国还是一个水质型缺水的国家。

我国把水体分为如下几类:I类,主要适用于源头水、国家自然保护区;II类,主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵区;III类,主要适用于集中式生活饮用水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区;IV类,主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区;V类,主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。如果水质指标中有一项达不到V类,失去一般水体功能,那么整体水质就判为劣V类。据此标准,我国的水污染问题相当严重。

1. 河流污染现状

2011年,全国地表水总体为轻度污染。湖泊(水库)富营养化问题仍突出。长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河、辽河、浙闽片河流、西南诸河和内陆诸河十大水系监测的469个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为61.0%、25.3%和13.7%,主要污染指标为化学需氧量、五日生化需氧量和总磷。总体上看,我国流域污染状况是干流水质好于支流,一般河段强于城市河段,污染从下游地区逐步向上游转移。长江水质总体良好。94个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为80.9%、13.8%和5.3%。长江支流总体为轻度污染,主要污染指标为总磷、氨氮和五日生化需氧量。黄河水系总体为轻度污染,主要污染指标为氨氮、化学需氧量和五日生化需氧量。43个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为69.8%、11.6%和18.6%。黄河支流总体为中度污染,主要污染指标为氨氮、化学需氧量和石油类。珠江水系水质总体良好。33个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为84.8%、12.2%和3.0%。珠江干流水质良好。珠江广州段为轻度污染,深圳河污染严重,主要污染指标为氨氮、总磷和五日生化需氧量。松花江水系总体为轻度污染,主要污染指标为高锰酸盐指数、总磷和五日生化需氧量。42个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为45.2%、40.5%和14.3%。松花江干流为轻度污染,松花江支流总体为中度污染。淮河水系总体为轻度污染,主要污染指标为化学需氧量、总磷和五日生化需氧量。86个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为41.9%、43.0%和15.1%。淮河干流水质为优,淮河支流总体为中度污染。辽河水系总体为轻度污染,主要指标为五日生化需氧量、石油类和氨氮。37个国控断面中,I~III类、IV~V类和劣V类水质断面比例分别为40.5%、48.7%和10.8%。辽河干流为轻度污染,大辽河及其支流总体为中度污染。浙闽片河流水质总体良好。31个国控断面中,I~III类、IV类和劣V类水质断面比例分别为80.6%、12.9%和6.5%。浙江境内河流总体为轻度污染,主要污染指标为石油类、五日生化

需氧量和化学需氧量。福建境内河流水质总体为优。18个国控断面中, I ~ III类和劣V类水质断面比例分别为94.4%和5.6%。西南诸河水质总体为优。17个国控断面中, I ~ III类和IV类水质断面比例分别为94.1%和5.9%。西藏境内、云南境内河流水质总体良好。

2. 湖泊和水库污染现状

在我国,湖泊普遍遭到污染,尤其是重金属污染和富营养化问题十分突出。多数湖泊的水体以富营养化为特征,主要污染指标为总磷、总氮、化学需氧量和高锰酸盐指数。几大湖泊中,75%以上的湖泊水体富营养化,尤以太湖、巢湖和滇池污染最为严重。太湖在20世纪80年代初期水质尚好,80年代后期开始出现轻度污染。特别是1987年以后,污染趋势更为严重,水体中有机污染指标和水体富营养化指标升高。到了90年代中期以III类水质为主,并开始出现了V类水质,意味着太湖已被严重污染。巢湖流域目前仍处于富营养状态,11个水质监测点中,7个属V类和劣V类水质。

2011年,监测的26个国控重点湖泊(水库)中, I ~ III类、IV ~ V类和劣V类水质的湖泊(水库)比例分别为42.3%、50.0%和7.7%,主要污染指标为总磷和化学需氧量(总氮不参与水质评价)。中营养状态、轻度富营养状态和中度富营养状态的湖泊(水库)比例分别为46.2%、46.1%和7.7%。与2010年相比,滇池由重度富营养状态好转为中度富营养状态,白洋淀由中度富营养状态好转为轻度富营养状态,鄱阳湖、洞庭湖和大明湖由轻度富营养状态好转为中度富营养状态;于桥水库(天津)、大伙房水库(辽宁)和松花湖(吉林)由中度富营养状态变为轻度富营养状态;其他湖泊(水库)营养状态均无明显变化。

太湖湖体水质总体为IV类,主要污染指标为总磷和化学需氧量。2011年与2010年相比,水质无明显变化。其中,西部沿岸区为V类水质,五里湖、梅梁湖、东部沿岸区和湖心区均为IV类水质。湖体总体为轻度富营养状态,环湖河流总体为轻度污染。滇池湖体水质总体为劣V类,主要污染指标为化学需氧量和总磷。其中,草海和外海均为劣V类水质。湖体总体为中度富营养状态。与2010年相比,营养状态由重度富营养好转为中度富营养。其中,草海和外海均为中度富营养状态。环湖河流总体为轻度污染。巢湖湖体水质总体为V类,主要污染指标为总磷、石油类和化学需氧量。与2010年相比,湖体水质由IV类变为V类,水质有所下降,环湖河流总体为重度污染。

在9个国家重点监控的大型淡水湖泊中,达赉湖为劣V类水质,洪泽湖、南四湖和白洋淀为V类水质,博斯腾湖、洞庭湖、镜泊湖和鄱阳湖为IV类水质,洱海为III类水质,主要污染指标为化学需氧量、总磷和氨氮。2011年与2010年相比,白洋淀水质由劣V类变为V类,鄱阳湖水质由V类变为IV类,水质有所好转;镜泊湖水质由III类变为IV类,水质有所下降;其他大型淡水湖泊水质无明显变化。达赉湖为中度富营养状态,洪泽湖、南四湖和白洋淀为轻度富营养状态,鄱阳湖、镜泊湖、洞庭湖、博斯腾湖和洱海为中度富营养状态。

城市内湖情况更是严重。监测的五个城市内湖中,东湖(武汉)、玄武湖(南京)和昆明湖(北京)为IV类水质,西湖(杭州)和大明湖(济南)为III类水质,主要污染指标为总磷和五日生化需氧量。2011年与2010年相比,昆明湖水质由III类变为IV类,水质有所下降;其他四个城市内湖水质均无明显变化。玄武湖、东湖和西湖为轻度富营养状态,大明湖和昆明湖为中度富营养状态。

监测的9座大型水库中,千岛湖(浙江)为I类水质,丹江口水库(湖北、河南)、密云水库

(北京)、门楼水库(山东)和大伙房水库(辽宁)为Ⅱ类水质,于桥水库(天津)、崂山水库(山东)和董铺水库(安徽)为Ⅲ类水质,松花湖(吉林)为Ⅳ类水质。2011年与2010年相比,大伙房水库水质由Ⅲ类变为Ⅱ类,水质有所好转;其他水库水质均无明显变化。于桥水库、大伙房水库、崂山水库和松花湖为轻度富营养状态,董铺水库、门楼水库、密云水库、千岛湖和丹江口水库为中度富营养状态。

3. 地下水污染现状

2011年,全国共200个城市开展了地下水水质监测,共计4727个监测点。优良—良好—较好水质的监测点比例为45.0%,较差—极差水质的监测点比例为55.0%。其中,4282个监测点有连续监测数据。2011年与2010年相比,17.4%的监测点水质好转,67.4%的监测点水质保持稳定,15.2%的监测点水质变差。176个城市有连续监测数据。与2010年相比,65.9%的城市地下水水质保持稳定;水质好转和变差的城市比例相当,水质好转的城市主要分布在四川、贵州、西藏、内蒙古和广东等省(自治区),水质变差的城市主要分布在甘肃、青海、浙江、福建、江西、湖北、湖南和云南等省。监测结果表明,97%的城市地下水受到不同程度的污染,在北京浅层地下水中普遍检测出了具有巨大潜在危害的DDT、六六六等有机农药残留和单环芳烃、多环芳烃等“三致”(致癌、致畸、致突变)有机物。地下水超采与污染互相影响,形成恶性循环。水污染造成的水质性缺水,加剧了对地下水的开采,使地下水漏斗面积不断扩大,地下水水位大幅度下降;地下水位的下降又改变了原有的地下水动力条件,引起地面污水向地下水的倒灌,浅层污水不断向深层流动,地下水污染向更深层发展,地下水污染程度不断加重。

4. 海洋污染现状

2011年,中国管辖海域海水水质状况总体较好,符合I类海水水质标准的海域面积约占中国管辖海域面积的95%。2011年,全国近岸海域水质总体一般。近岸海域监测点位代表面积共281012km²。其中,I类、Ⅱ类、Ⅲ类、Ⅳ类和劣Ⅳ类海水面积分别为64809km²、120739km²、39127km²、18008km²和38329km²。按监测点位计算,I、Ⅱ类海水点位比例为62.8%,比2010年提高0.3%;Ⅲ、Ⅳ类海水点位比例为20.3%,比上年提高1.6%;劣Ⅳ类海水点位比例为16.9%,比上年降低1.9%。主要污染指标为无机氮和活性磷酸盐。四大海区中,黄海近岸海域水质良好,南海近岸海域水质一般,渤海和东海近岸海域水质差;九个重要海湾中,黄河口和北部湾水质良好,胶州湾和辽东湾水质差,渤海湾、长江口、杭州湾、闽江口和珠江口水质极差。

据不完全统计,自1980年以来,我国沿海共发生赤潮300多次,其中1989年发生的一次持续时间达72天的赤潮,造成的经济损失达4亿元,仅河北黄骅一地10万亩(1亩=666.7m²)对虾就减产上万吨。1997年10月至1998年4月发生在珠江口和香港海面范围达数千平方千米的大赤潮,给海上渔业生产造成的损失也是数以亿计。

海洋重要鱼、虾、贝、藻类的产卵场、索饵场、洄游通道及自然保护区主要受到无机氮、活性磷酸盐和石油类物质的污染。无机氮污染以东海区、黄渤海区部分渔业水域和珠江口渔业水域相对较重,活性磷酸盐污染以东海区、渤海及南海近岸部分渔业水域相对较重,石油类物质的污染以东海部分渔业水域相对较重。此外,重金属和有毒有机化合物等有毒物质在海域中累积,并通过海洋生物的富集作用,对海洋动物和以此为食的其他动物造成毒害。

1.2.2 水污染来源

1. 工业污染

工业生产所排放的污水是水环境中污染物的主要来源之一。虽然其排放量要比生活污水少,但是其危害要比生活污水大得多。如果这些废水不经处理直接排到自然水体中,将对生态环境造成严重破坏。工业水污染主要来自造纸业、冶金工业、化学工业以及采矿业,等等。而在一些城市和农村水域周围的农产品加工和食品工业,如酿酒、制革、印染等,也往往是水体中化学需氧量和生物需氧量的主要来源。另外,工业生产过程中产生的其他废弃物进入水体也会造成大量的水污染,如大气污染,最后可能以酸雨的形式污染水体。

2. 生活污染

人类所产生的生活污水逐年增加,所占比例持续升高。2006年全国生活污水排放总量为 $296.6 \times 10^8\text{t}$,到2008年增加到 $330.1 \times 10^8\text{t}$ 。而我国城市污水的集中处理率仅为57.1%。全国各地生活污水对当地水体化学需氧量和生物需氧量的影响不尽相同。例如,山东省生活污水占废水总量的40%,重庆市生活污水则产生了当地水体中68%的化学需氧量和85%的生物需氧量。

3. 农业污染

畜禽养殖废弃物对农村水环境的污染严重。随着禽畜养殖业的规模化发展,禽畜的粪便排放量急剧增加,成为农村环境污染的主要来源之一。全国畜禽粪便年产生量已达到约 $35 \times 10^8\text{t}$,是工业废物的2.7倍,预计到2015年达到 $60 \times 10^8\text{t}$ 。其中各种污染成分的年产生量,氮约为 $1597 \times 10^4\text{t}$,磷约为 $363 \times 10^4\text{t}$,COD(化学需氧量)约为 $6400 \times 10^4\text{t}$ (已经接近工业废水),BOD(生化需氧量)约为 $5400 \times 10^4\text{t}$ 。而畜禽粪便的还田率仅为30%~50%。未经安全处理的畜禽粪便直接排放或任意堆放,造成氮、磷污染所致的水体富营养化,严重污染了地下水和地表水环境,导致广大农村地区饮用水出现安全问题。

化肥和农药等化学品造成的水环境污染也比较严重。我国单位耕地面积的化肥投入量是世界平均用量的2.8倍。据统计,2011年我国化肥施用量为 $6027.0 \times 10^4\text{t}$,居世界第一位。但我国的化肥利用率平均只有30%~50%,大量的化肥流失导致农田土壤污染,通过农田径流又加剧了湖泊和海洋的富营养化,成为水体污染的主要来源。其次,我国单位面积农药用量为世界平均水平的3倍,其中大多数是难降解的有机磷农药和剧毒农药,一般农药只有10%~20%附着在农作物上,绝大部分都被冲刷进入水体。

1.2.3 水污染危害

水污染的危害众多,不仅加剧了我国水资源的紧缺,严重影响经济的可持续发展,还会影响到公众的饮水安全与水产品食用安全,这直接对民众的健康与生命安全造成危害。

1. 毒素和致病微生物污染对人类健康的影响

随着我国经济快速发展,湖泊富营养化程度加剧,水体生态系统失衡,蓝藻暴发频繁。而一些蓝藻能产生毒素,其中微囊藻毒素是公认的肝脏毒素,是引起肝癌的重要原因。目前,我国部分饮用水水域的微囊藻毒素的含量升高,有些高于国际常用的100ng/L标准。微囊藻毒

素还可在鱼体内存积,长期食用被毒素污染的水和鱼类有可能引发肝脏疾病和肝癌。

2. 重金属污染对人类健康的影响

水生生物富集有毒金属和有机氯可引起慢性中毒。一些贝类对汞的富集指数为3000倍,对镉的富集达106倍。有毒重金属通过动、植物的富集作用进入食物链,沿食物链上行最终引起人类中毒。污水中的重金属和有机氯等污染物通过灌溉也可对人类健康产生威胁。污水灌溉使土壤受到重金属和有机物污染,造成盐渍化、碱化、肥力衰减,并导致严重的农作物安全问题。污水灌溉的青菜、瓜果味道较差,不易储存,薯类煮不烂,萝卜黑心有异味,稻米无光泽、黏性降低。污水长期灌溉造成农村水环境和土壤生态环境恶化,影响中国农业可持续发展。

1.2.4 大气污染状况

近年来,随着经济的发展、城市化进程的加剧及能源使用量的增加,大气污染问题日趋严重。烟煤排放的二氧化硫(SO_2)、颗粒物,汽车尾气排放的氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs)及其光化学产物臭氧(O_3)引起的光化学污染,以及由此引起的全球气候变暖、酸沉降、臭氧层破坏等严重影响着人类的生存。空气污染问题已从局部问题、区域性问题发展成为全球性的问题,大气污染问题成为世界议题的重心。我国是一个工业大国,排放到空气中的废气、有害气体就更多。2011年全国二氧化硫排放总量为 $2217.9 \times 10^4\text{t}$,比2010年下降2.21%;氮氧化物排放总量为 $2404.3 \times 10^4\text{t}$,比2010年上升5.73%。大气污染日趋严重,已严重威胁到人们的生活及生命健康安全,因此,加强对大气中的有害气体的治理以及防治,才能减少或防止大气对人们带来的灾害。

1. 空气质量状况

2011年全国城市环境空气质量总体稳定,酸雨分布区域无明显变化。2011年,325个地级以上城市(含部分地、州、盟所在地和省辖市)中,环境空气质量达标城市比例为89.0%,超标城市比例为11.0%。

2011年,地级及以上城市环境空气中可吸入颗粒物年均浓度达到或优于二级标准的城市占90.8%,劣于三级标准的城市占1.2%。可吸入颗粒物年均浓度值为 $0.025 \sim 0.352\text{mg/m}^3$,主要集中分布在 $0.060 \sim 0.100\text{mg/m}^3$ 。二氧化硫年均浓度达到或优于二级标准的城市占96.0%,无劣于三级标准的城市。二氧化硫年均浓度值为 $0.003 \sim 0.084\text{mg/m}^3$,主要集中分布在 $0.020 \sim 0.060\text{mg/m}^3$ 。二氧化氮年均浓度均达到二级标准,其中达到一级标准的城市占84.0%。二氧化氮浓度年均值为 $0.004 \sim 0.068\text{mg/m}^3$,主要集中分布在 $0.015 \sim 0.040\text{mg/m}^3$ 。

2. 酸雨状况

2011年,监测的468个市(县)中,出现酸雨的市(县)227个,占48.5%;酸雨频率在25%以上的140个,占29.9%;酸雨频率在75%以上的44个,占9.4%。2011年,降水酸度(降水pH年均值)低于5.6(酸雨)、低于5.0(较重酸雨)和低于4.5(重酸雨)的市(县)分别占31.8%、19.2%和6.4%。与2010年相比,酸雨、较重酸雨和重酸雨的市(县)比例分别降低3.8%、2.4%和2.1%。

2011年,降水中主要阳离子为钙离子和铵离子,分别占离子总当量的25.1%和12.6%;主要阴离子为硫酸根离子,占离子总当量的28.1%;硝酸根离子占离子总当量的7.4%。硫酸盐

为主要致酸物质。全国酸雨分布区域主要集中在长江沿线及以南、青藏高原以东地区，主要包括浙江、江西、福建、湖南、重庆的大部分地区，以及长江三角洲、珠江三角洲、湖北西部、四川东南部、广西北部地区。酸雨区面积约占国土面积的12.9%。

1.2.5 大气污染的危害

1. 大气污染对环境的影响

1) 臭氧层的破坏

距地面20~30km的平流层中存在一个臭氧层，它能强烈吸收阳光中的紫外线，从而保护地球生物免遭伤害。但由于工业生产中大量使用制冷剂、洗净剂等，以致释放出的氯氟烃气体强烈破坏臭氧层，使得臭氧层遮挡短波紫外线的功能减弱，大量短波紫外线穿过大气层直接照射到地面，杀伤地表的生物，对人类和生物的生存环境产生危害。

2) 全球气候变暖

大气中的二氧化碳和水等组分对地球长波辐射吸收作用使地面热量得以保持，从而导致全球气温升高的现象称为温室效应。全球气候变暖将使得雪盖面积和冰川面积减少，导致海平面上升，使全球降水格局发生变化并导致全球灾害性气候增加，加大人群的发病率和死亡率，影响农业和自然生态系统。在已知的30多种与大气变化相关的大气组分中，二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氟利昂和臭氧是对气候变暖影响最为显著的五种气体。

3) 酸雨

当空气中存在大量排出的二氧化硫酸性气体，或汽车排放出来的氮氧化物烟气上升到空中与水蒸气相遇时，就会形成酸雨，其pH值一般在4左右，严重时可低于3。我国也是一个酸雨污染灾害严重的国家，酸雨使林木枝叶枯萎，植物生长受阻，建筑物腐蚀锈损，湖泊、江河酸度提高，鱼虾类由于中毒而死亡，土壤酸化致使土壤成分受到破坏，造成土壤贫瘠，使农林作物减产甚至死亡。饮用酸化物造成的饮用水，还会对人体产生危害，影响人类健康。

4) 污染陆地和海洋生物

工业生产中释放的含有氯、铅、汞、砷的有毒物质影响生物生长发育，使生物组织中含有有毒物质，其中有些是致癌物质。

2. 大气污染对人类健康的影响

大气污染对人体健康状况产生明显影响，我国11个最大城市中，空气中的烟尘和细颗粒物每年使40万人感染上慢性支气管炎。除造成人体健康慢性损害外，还会加重病情，加速死亡。具体表现在以下几个方面：

(1) 人类寿命受大气污染影响，如能控制大气污染，居民寿命将会延长。

(2) 人群总死亡率随大气污染加重而增加，二氧化硫和总悬浮颗粒物(TSP)是影响死亡的重要因素。二氧化硫浓度每增加 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，居民总死亡率将增加126.37人/10万人。

(3) 人群恶性肿瘤死亡率随大气污染加重而增加。

(4) 大气污染造成人体慢性结膜炎、慢性鼻炎、慢性咽炎和慢性阻塞性肺病。多因素分析表明，TSP、二氧化硫、一氧化碳是影响上述疾病的主要致病因素。

(5) 大气污染已经使居民眼、鼻、咽、气管等部位临床症状和体征阳性率明显增加。我国大气污染对人体危害最大的为悬浮颗粒物、二氧化硫、一氧化氮等氮氧化物。因此，要加强对