



## 第二章

## 大气环境化学

# *Environmental chemistry in Atmosphere*



## 第一节

# 大气的组成及其主要污染物

一、大气的主要成分

二、大气层的结构

三、大气中的主要污染物



## 一、 大气的主要成分

### *Main Compositions in atmosphere*

大气的主要成分（体积百分比）包括：

- $\text{N}_2$  (78.08%)、 $\text{O}_2$  (20.95%)、 $\text{Ar}$  (0.943%) 和  $\text{CO}_2$  (0.0314%)。
- 几种惰性气体： $\text{He}$  ( $5.24 \times 10^{-4}$ )、 $\text{Ne}$  ( $1.81 \times 10^{-3}$ )、 $\text{Kr}$  ( $1.14 \times 10^{-4}$ ) 和  $\text{Xe}$  ( $8.7 \times 10^{-6}$ ) 的含量相对比较高。
- 水的含量是一个可变化的数值。一般在1~3%。
- 痕量组分，如 $\text{H}_2$  ( $5 \times 10^{-5}$ )、 $\text{CH}_4$  ( $2 \times 10^{-4}$ )、 $\text{CO}$  ( $1 \times 10^{-5}$ )、 $\text{SO}_2$  ( $2 \times 10^{-7}$ )、 $\text{NH}_3$  ( $6 \times 10^{-7}$ )、 $\text{N}_2\text{O}$  ( $2.5 \times 10^{-5}$ )、 $\text{NO}_2$  ( $2 \times 10^{-6}$ )、 $\text{O}_3$  ( $4 \times 10^{-6}$ ) 等。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## Atmospheric Trace Gases in Dry Air Near Ground Level

Gas or Species	Volume Percent <sup>a</sup>	Major Sources	Process for Removal from the Atmosphere
CH <sub>4</sub>	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	Biogenic <sup>b</sup>	Photochemical
CO	~1.2 × 10 <sup>-5</sup>	Photochemical, anthropogenic <sup>c</sup>	Photochemical
N <sub>2</sub> O	3 × 10 <sup>-5</sup>	Biogenic	Photochemical
NO <sub>x</sub> <sup>d</sup>	10 <sup>-10</sup> to 10 <sup>-6</sup>	Photochemical, lightning, anthropogenic	Photochemical
HNO <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup> to 10 <sup>-7</sup>	Photochemical	Washed out by precipitation
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-8</sup> to 10 <sup>-7</sup>	Biogenic	Photochemical, washed out by precipitation
H <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>-5</sup>	Biogenic, Photochemical	Photochemical
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 <sup>-8</sup> to 10 <sup>-6</sup>	Photochemical	Washed out by precipitation
HO <sup>e</sup>	10 <sup>-13</sup> to 10 <sup>-8</sup>	Photochemical	Photochemical
HO <sub>2</sub> <sup>e</sup>	10 <sup>-11</sup> to 10 <sup>-9</sup>	Photochemical	Photochemical
H <sub>2</sub> CO	10 <sup>-8</sup> to 10 <sup>-7</sup>	Photochemical	Photochemical
CS <sub>2</sub>	10 <sup>-9</sup> to 10 <sup>-8</sup>	Anthropogenic, biogenic	Photochemical
OCS	10 <sup>-8</sup>	Anthropogenic, biogenic, photochemical	Photochemical
SO <sub>2</sub>	~2 × 10 <sup>-6</sup>	Anthropogenic, photochemical, volcanic	Photochemical
I <sub>2</sub>	0 trace	-	-
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>f</sup>	2.8 × 10 <sup>-5</sup>	Anthropogenic	Photochemical
H <sub>3</sub> CCCl <sub>3</sub> <sup>g</sup>	~1 × 10 <sup>-8</sup>	Anthropogenic	Photochemical

<sup>a</sup> Level in the absence of gross pollution; <sup>b</sup> From biological sources; <sup>c</sup> Sources arising from human activities; <sup>d</sup> Sum of NO, NO<sub>2</sub>, and NO<sub>3</sub>, of which NO<sub>3</sub> is a major reactive species in the atmosphere at night; <sup>e</sup> Reactive free radical species with one unpaired electron, transient species whose concentrations become much lower at night; <sup>f</sup> A chlorofluorocarbon, Freon F-12; <sup>g</sup> Methyl chloroform.



## 第一节

# 大气的组成及其主要污染物

一、大气的主要成分

二、大气层的结构

三、大气中的主要污染物

# 《环境化学》第二章 大气环境化学



## 二、大气层的结构

### Stratification of the atmosphere

#### A、对流层 troposphere

高度、温度、对流、密度、3/4总质量

摩擦层 边界层 低层大气 (1-2km)

污染物集中;

自由层: 自然现象

对流层顶层: 水变冰, 阻止氢的损失

#### B、平流层 stratosphere

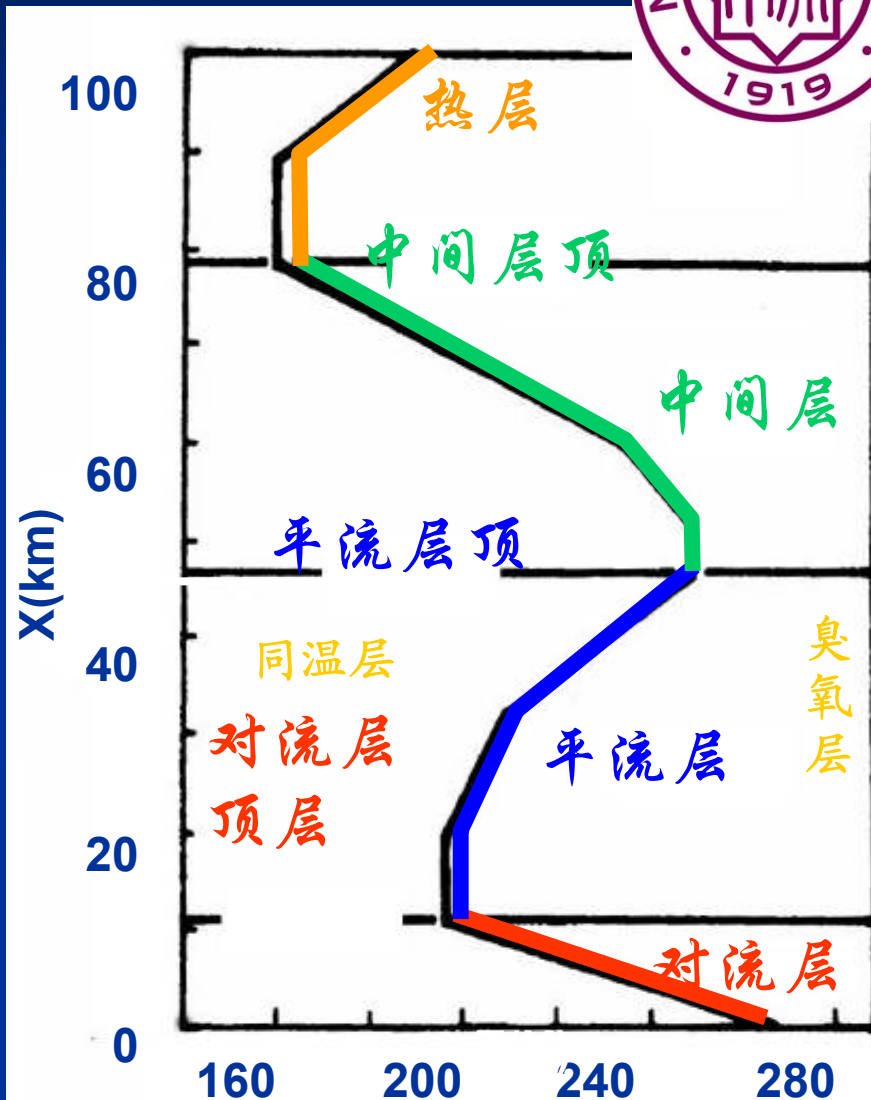


吸收紫外线

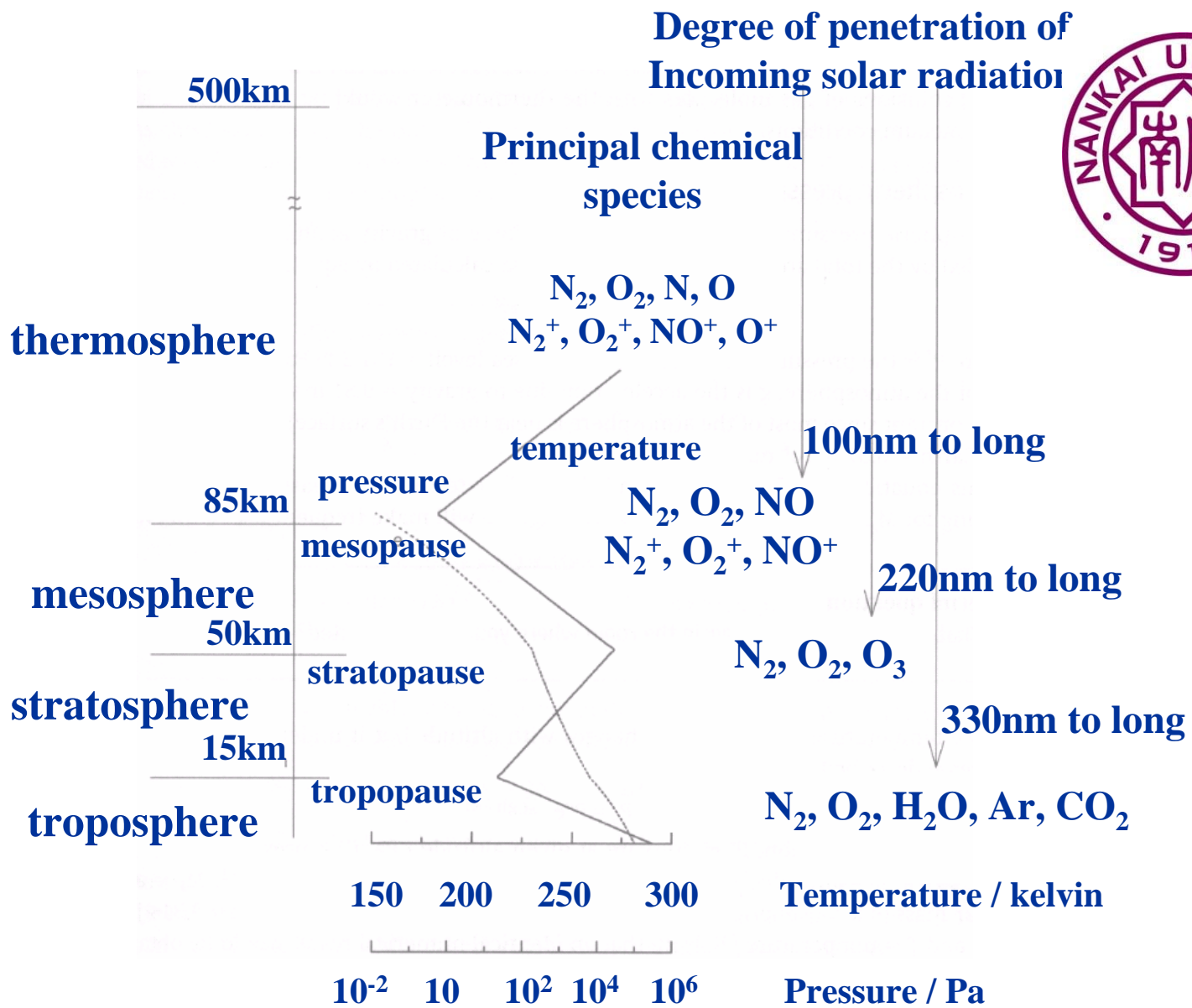
#### C、中间层 mesosphere

#### D、热层 (电离层) thermosphere

高度电离, 电离层, 稀薄



大气温度的垂直分布



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 大气的压力总是随着海拔高度的增加而减小。
- 大气的压力随海拔高度的变化可用下面的公式描述：

$$P_h = P_0 e^{-Mgh/RT}$$

- $P_h$ : 高度为h时的大气压力。
- $P_0$ : 地面大气压力。
- $M$ : 空气的平均摩尔质量 (28.97g/mol) 。
- $g$ : 重力加速度(981cm/s<sup>2</sup>)。
- $h$ : 海拔高度(cm)。
- $R$ : 气体常数(8.314×10<sup>7</sup>erg/mol•K)。
- $T$ : 海平面绝对温度(k)。
- 上述方程两边取对数：
- 取地面大气压力 $P_0=1$

$$\lg P_h = \lg P_0 - \frac{Mgh}{2.303RT}$$

$$\lg P_h = - \frac{Mgh}{2.303 RT}$$





## 第一节

# 大气的组成及其主要污染物

一、大气的主要成分

二、大气层的结构

三、大气中的主要污染物



## 三、大气中的主要污染物

### *Main Pollutants in the Atmosphere*

**一次污染物**是指直接从污染源排放的污染物质，如CO、SO<sub>2</sub>、NO等。

**二次污染物**是指由一次污染物经化学反应形成的污染物质，如臭氧（O<sub>3</sub>）、硫酸盐颗粒物等。

大气污染物按照化学组成还可以分为

- 含硫化合物 **sulfur containing compounds**
- 含氮化合物 **nitrogen containing compounds**
- 含碳化合物 **carbon containing compounds**
- 含卤素化合物 **halogen containing compounds**



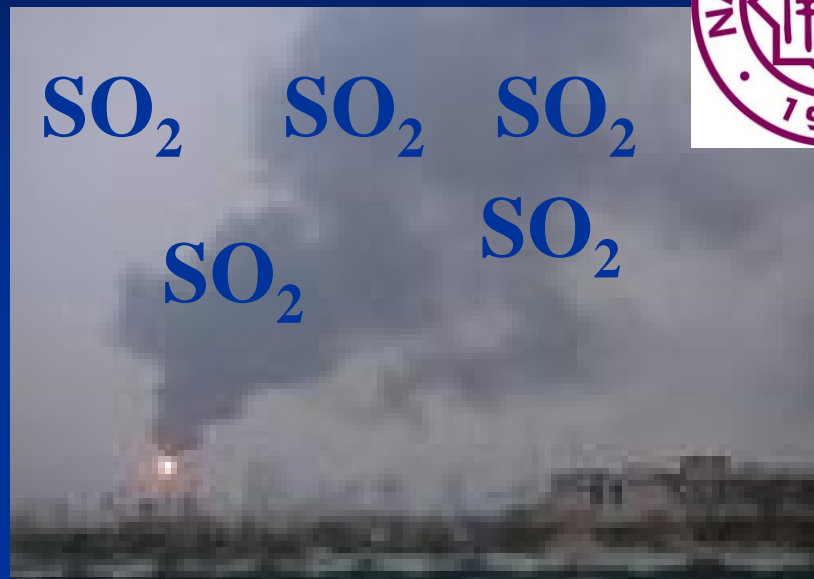
## 1. 含硫化合物

- 大气中的含硫化合物主要包括：氧硫化碳(COS)、二硫化碳( $\text{CS}_2$ )、二甲基硫( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>S、硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )、二氧化硫( $\text{SO}_2$ )、三氧化硫( $\text{SO}_3$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、亚硫酸盐( $\text{MSO}_3$ )和硫酸盐( $\text{MSO}_4$ )等。

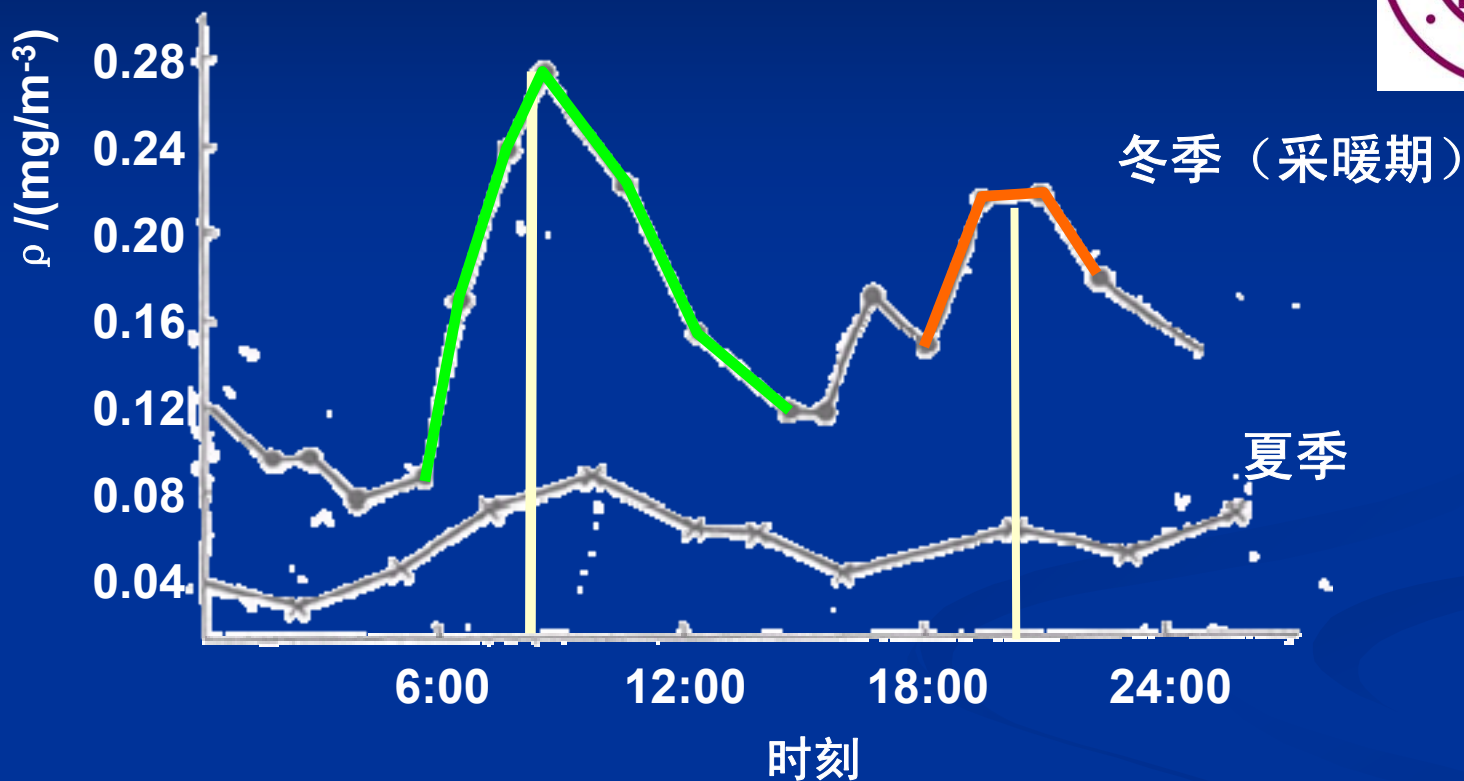
### (1) 二氧化硫 (sulfur dioxide, $\text{SO}_2$ )

- $\text{SO}_2$ 的危害：刺激性气体,呼吸道危害；植物危害；酸雨
- $\text{SO}_2$ 的来源与消除：有60%来自煤的燃烧，30%左右来自石油燃烧和炼制过程；有50%会转化形成硫酸或硫酸根，另外50%可以通过干湿沉降从大气中被消除。
- $\text{SO}_2$ 的浓度特征：本底浓度一般在 $0.2 \sim 10 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 之间，停留时间 $<3 \sim 6.5$ 天

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



北京地区SO<sub>2</sub>的质量浓度是变化曲线

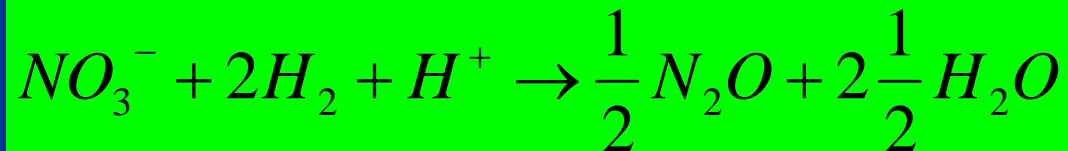
早、晚SO<sub>2</sub>排放量大，且逆温层低，空气稳定，排放的SO<sub>2</sub>不易扩散

影响因素包括：高度、污染源位置与风向、风速、大气稳定度、低层逆温、湍流



## 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 ( $N_2O$ )、一氧化氮 ( $NO$ ) 和二氧化氮 ( $NO_2$ )。其中氧化亚氮 ( $N_2O$ ) 是低层大气中含量最高的含氮化合物，其主要来自于天然源、即由土壤中硝酸盐 ( $NO_3^-$ ) 经细菌的脱氮作用而产生：



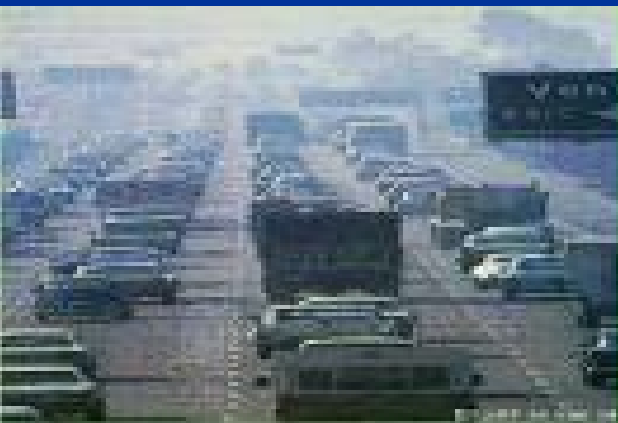
- 由于在低层大气中  $N_2O$  非常稳定，是停留时间最长的氮的氧化物，一般认为其没有明显的污染效应。
- 主要讨论一氧化氮 ( $NO$ ) 和二氧化氮 ( $NO_2$ )，用通式  $NO_x$  表示。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (1) $\text{NO}_x$ 的来源与消除

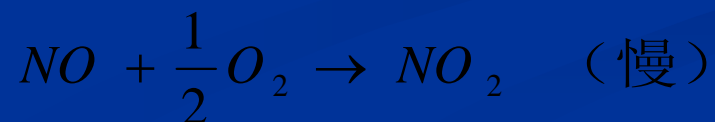
- $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 是大气中主要的含氮污染物，它们的人为来源主要是燃料的燃烧。一般有2/3来自汽车等流动源的排放，1/3来自固定源的排放。 $\text{NO}$ 占90%以上； $\text{NO}_2$ 占0.5%到10%。
- $\text{NO}_x$ 最终将转化为硝酸和硝酸盐微粒经湿沉降和干沉降从大气中去除。其中湿沉降是最主要的消除方式。





## (2) 燃料燃烧过程中NO<sub>x</sub>的形成机理

- I. 燃料中的含氮化合物在燃烧过程中氧化生成NO<sub>x</sub>，即  
含氮化合物+O<sub>2</sub>→NO<sub>x</sub>。
- II. 燃烧过程中空气中的N<sub>2</sub>在高温 (>2100℃) 条件下氧化生成NO<sub>x</sub>。其机理为链反应机制：





# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (3) 燃料燃烧过程中影响 $\text{NO}_x$ 形成的因素

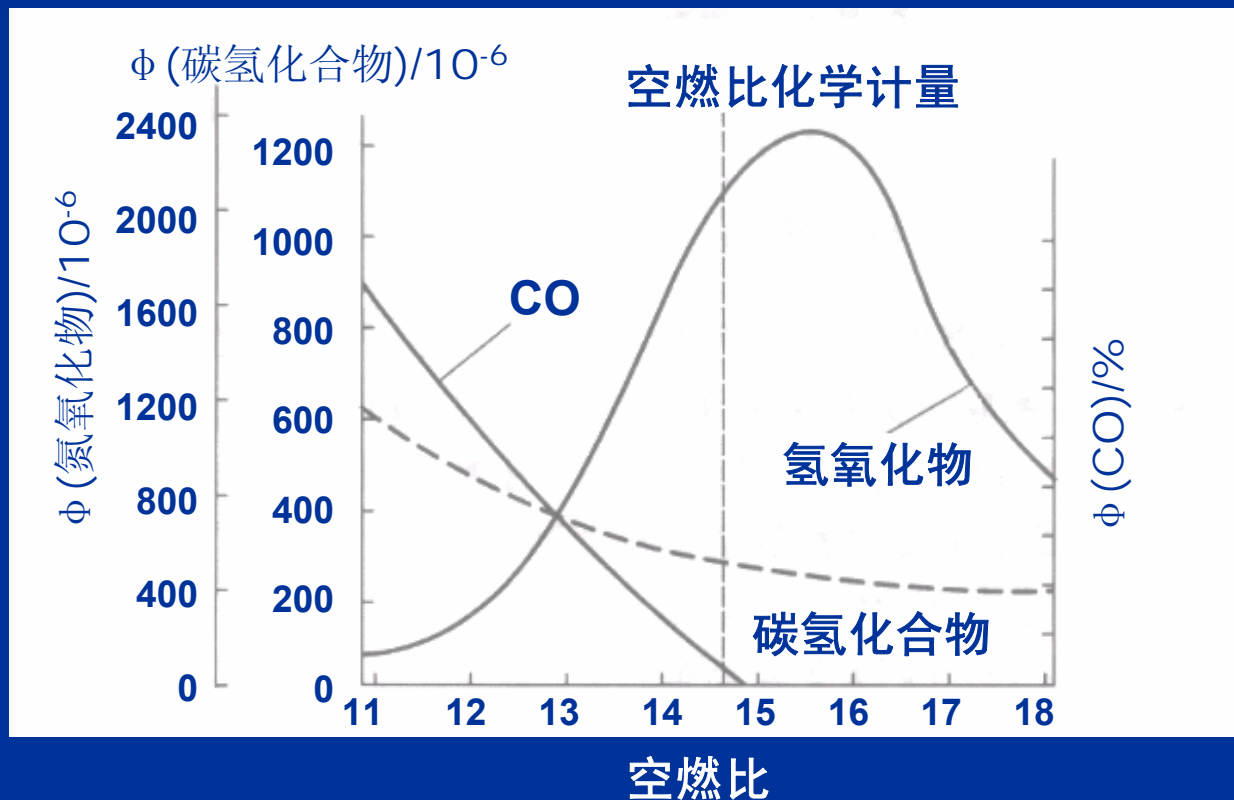
燃烧温度：燃烧温度越高，形成的NO的数量也越多

空燃比（质量比）：化学计量空燃比。

对于典型的汽油，其化学计量空燃比为14.6。

“富”燃料；

“贫”燃料



碳氢化合物，CO和氮氧化物的排放量与空燃比的关系



## (4) $\text{NO}_x$ 的环境浓度

## (5) $\text{NO}_x$ 的危害

- $\text{NO}$ 的生物化学活性和毒性都不如 $\text{NO}_2$ ，可与血红蛋白结合，并减弱血液的输氧能力
- $\text{NO}_2$ 使肺部损伤
- 植物毒性
- $\text{NO}_x$ 是导致大气光化学污染的重要污染物质



## 3. 含碳化合物

### (1) 一氧化碳 (自学)

- CO是一种毒性极强、无色、无味的气体
- I. CO的人为来源：燃料不完全燃烧，CO氧化为CO<sub>2</sub>的速率极慢，80%是由汽车排放出来的，家庭炉灶、工业燃煤锅炉、煤气加工等工业过程也排放大量的CO。
- II. 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。
- CH<sub>4</sub>经HO自由基氧化可形成CO，其反应机制为：

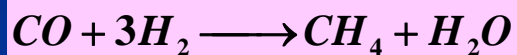
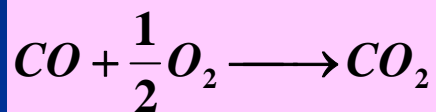


# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

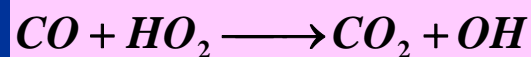
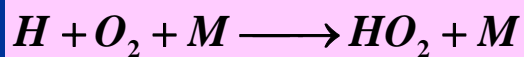


## III. CO的去除

① 土壤吸收：细菌能将CO代谢为CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>

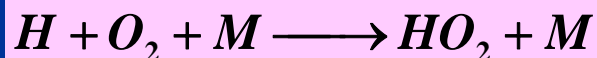


② 与HO自由基的反应，该途径可去除大气中约50%的CO



IV. CO的停留时间及浓度分布：约0.4年

V. CO的危害：使人体缺氧窒息；参与光化学烟雾，适量CO的存在可以促进NO向NO<sub>2</sub>的转化，从而促进了臭氧的积累。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 而且，空气中存在的CO也可以导致臭氧的积累：
- $\text{CO} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$
- CO本身也是一种温室气体，可以导致温室效应；大气中CO的增加，将导致大气中HO自由基减少，这使得可与HO自由基反应的物种如甲烷得以积聚。甲烷是一种温室气体，可吸收太阳光谱的红外部分。因此，一氧化碳还可以通过消耗HO自由基使甲烷积累而间接的导致温室效应的发生。



## (2) 二氧化碳 (自学)

- $\text{CO}_2$ 是一种无毒、无味的气体，对人体没有显著的危害作用。温室气体。
- I.  $\text{CO}_2$ 的来源：大气中 $\text{CO}_2$ 的来源也包括人为来源和天然来源两种。
  - $\text{CO}_2$ 的人为来源主要是来自于矿物燃料的燃烧过程。
  - $\text{CO}_2$ 的天然来源主要包括：海洋脱气、甲烷转化、动植物呼吸和腐败作用以及燃烧作用。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## II. CO<sub>2</sub>的环境浓度

- 人类的许多活动都直接将大量的CO<sub>2</sub>排放到大气中；同时，由于人类大量砍伐森林、毁灭草原，使地球表面的植被日趋减少，以致减少了整个植物界从大气中吸收CO<sub>2</sub>的数量。

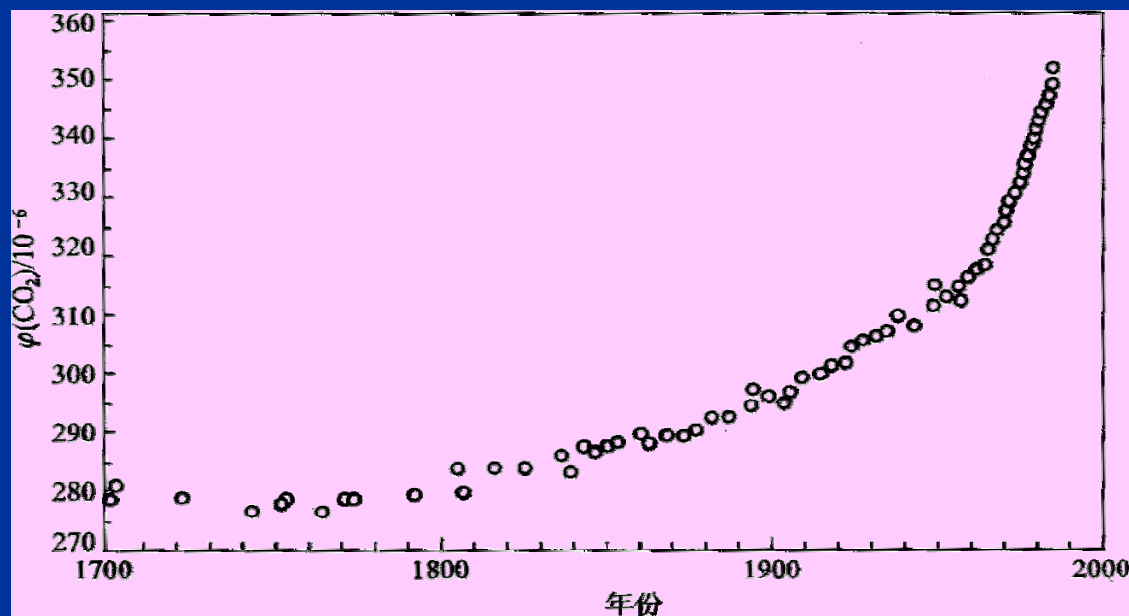


图 2-13 过去 250 多年来大气中 CO<sub>2</sub> 体积分数的变化





- 陆地植被具有吸收和释放 $\text{CO}_2$ 的双重作用，一方面表现为通过热带雨林地区土地利用方式的改变向大气释放 $\text{CO}_2$ ，从而加速全球温暖化的进程；另一方面，北半球的植被，尤其是温带林和北方森林通过 $\text{CO}_2$ 施肥效应吸收大气中的 $\text{CO}_2$ ，从而减缓全球温暖化的进程，这两方面的平衡决定着全球植被，尤其是森林对大气 $\text{CO}_2$ 浓度变化的贡献。除了植被的作用外，大气——海洋之间的 $\text{CO}_2$ 交换量的变化也能对大气 $\text{CO}_2$ 浓度的季节变化产生一定的影响。

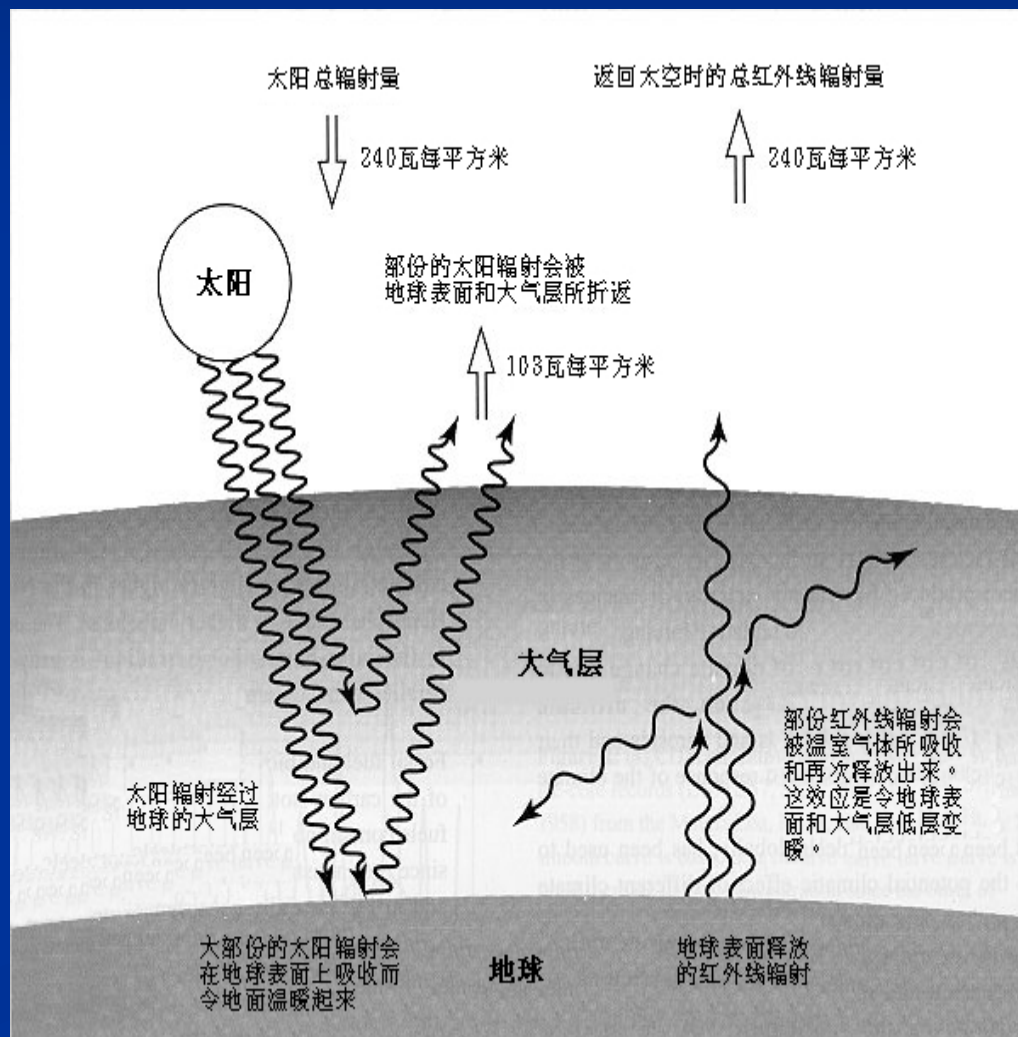


# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## III.CO<sub>2</sub>的危害

**温室效应**：CO<sub>2</sub>分子对可见光几乎完全透过，但是对红外热辐射，特别是波长在12~18 μm范围内的红外热辐射，则是一个很强的吸收体，因此低层大气中的CO<sub>2</sub>能够有效地吸收地面发射的长波辐射，造成温室效应，使近地面大气变暖。





## (3) 碳氢化合物 (hydrocarbon, HC)

- 碳氢化合物是大气中的重要污染物。
- 大气中以气态存在的碳氢化合物的碳原子数主要在1至10之间，包括可挥发性的所有烃类。它们是形成光化学烟雾的主要参与者。其他碳氢化合物大部分以气溶胶形式存在于大气中。
- 烷烃； 烯烃； 芳香烃
- 人们常常根据烃类化合物在光化学反应过程中活性的大小，把烃类化合物区分为**甲烷 (CH<sub>4</sub>)**和**非甲烷烃 (NMHC)** 两类。



## I. 甲烷 methane

- 甲烷是无色气体、性质稳定。它在大气中的浓度仅次于二氧化碳，大气中的碳氢化合物有80~85%是甲烷。甲烷是一种重要的温室气体，可以吸收波长为 $7.7\ \mu\text{m}$ 的红外辐射，将辐射转化为热量，影响地表温度。每个 $\text{CH}_4$ 分子导致温室效应的能力比 $\text{CO}_2$ 分子大20倍；而且，目前甲烷以每年1%的速率增加，增加速度之快在其他温室气体中是少见的。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (a) 大气中CH<sub>4</sub>的来源

### 甲烷的主要排放源 (IPCC, 1995)

释放源	数值和范围 (TgCH <sub>4</sub> /a)
<b>自然源</b>	
湿地	115 (5—150)
白蚁	20(10—50)
海洋	10 (5—50)
其他	15 (10—40)
小计	160(110—210)
<b>人为源</b>	
化石燃料 (煤、石油、天然汽)	100 (70—120)
反刍类家畜	85 (65—100)
水田	60 (20—100)
生物质燃烧	40 (20—80)
废弃物填埋	40 (20—70)
动物排泄物	25 (20—30)
下水道处理	25 (15—80)
小计	375 (300—450)

既可以  
由天然  
来源产  
生，也  
可以由  
人为来  
源产生。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 产生甲烷的机制都是厌氧细菌的发酵过程，这时，有机物发生了厌氧分解：该过程可发生在沼泽、泥塘、湿冻土带和水稻田底部等环境；此外，反刍动物以及蚂蚁等的呼吸过程也可产生甲烷。中国是一个农业大国，其水稻田面积约占全球水稻田面积的1/3。因而水稻田成为中国大气中甲烷的最大的排放源。

中国主要的甲烷排放源（1988）

- 研究表明，水稻田排放的甲烷的数量受多种因素所影响，如气温、土壤的性质和组成、耕作方式等。而且，在水稻的不同的生长期，其排放甲烷的能力也不同。

排放源	排放量 ( $10^{12}$ g/a)
稻田	17±2
家畜	5.5
煤矿	6.1
天然湿地	2.2
农村堆肥	3.2
城镇	0.6
合计	35±10

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (b) 大气中CH<sub>4</sub>的消除

- 甲烷在大气中主要是通过通过与HO自由基反应被消除:



- 使得CH<sub>4</sub>在大气中的寿命约为11年。
- 近200年来大气中甲烷浓度的增加，70%是由于直接排放的结果，30%则是由于大气中HO自由基浓度的下降所造成的。

## (c) 大气中CH<sub>4</sub>的浓度分布特征

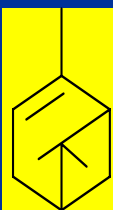


## II. 非甲烷烃 (non-methane hydrocarbons, NMHC)

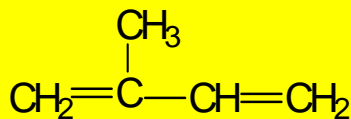
- 全球大气中非甲烷烃的来源包括煤、石油和植物等。非甲烷烃的种类很多，因来源而异。

### (a) 天然来源产生的非甲烷烃

- ① 植被最重要，其他天然来源则包括微生物、森林火灾、动物排泄物及火山喷发。
- ② 乙烯 萜烯类化合物 约占非甲烷烃总量的65%



$\alpha$ -蒎烯



异戊二烯



苜烯 (1, 8-萜二烯)



## (b) 非甲烷烃的人为来源

- ① 汽油燃烧
- ② 焚烧
- ③ 溶剂蒸发
- ④ 石油蒸发和运输损耗
- ⑤ 废物提炼

■以上五种来源产生的非甲烷烃的数量约占碳氢化合物人为来源的95.8%

## (c) 非甲烷烃的去除途径

大气中的非甲烷烃可通过化学反应或转化生成有机气溶胶而去除。非甲烷烃在大气中最主要的化学反应是与HO自由基的反应。





## 4. 含卤素化合物

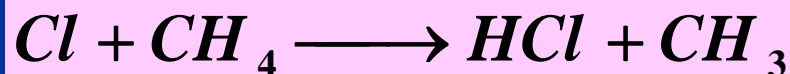
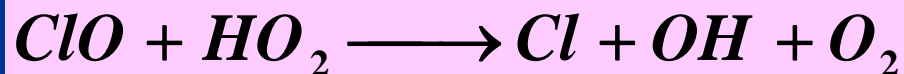
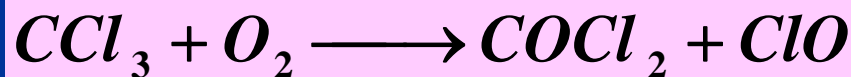
### (1) 简单的卤代烃

- 如甲基氯(CH<sub>3</sub>Cl)、甲基溴(CH<sub>3</sub>Br)和甲基碘(CH<sub>3</sub>I)。它们主要由天然过程产生，主要来自于海洋。
- CH<sub>3</sub>Cl和CH<sub>3</sub>Br寿命较长，可以扩散进入平流层。
- 而CH<sub>3</sub>I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：
$$CH_3I + h\nu \longrightarrow CH_3 + I$$
- 该反应使得CH<sub>3</sub>I在大气中的寿命仅约8天。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 许多卤代烃是重要的化学溶剂，也是有机合成工业的重要的原料和中间体，因此，三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )、三氯乙烷( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ )、四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )和氯乙烯( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ )等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来源。
- 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。如：



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (2) 氟氯烃类

- 一氟三氯甲烷( $\text{CFCl}_3$ , CFC-11或F-11)
- 二氟二氯甲烷( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , 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。





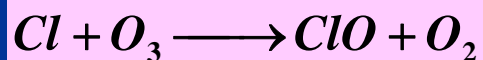
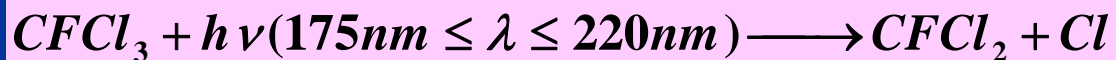
## II. 消除方式

- 氟氯烃类化合物在对流层大气中性质非常稳定。
  - ① 由于它们能透过波长大于290nm的辐射，故在对流层大气中不发生光解反应；
  - ② 由于氟氯烃类化合物与HO的反应为强吸热反应，很难被HO氧化；
  - ③ 氟氯烃类化合物不溶于水，不容易被降水所清除。
  - ④ 有证据表明，海洋也不是氟氯烃类化合物的归宿。
- 因此，它们最可能的消除途径就是扩散进入平流层。



## III. 危害

- 进入平流层的氟氯烃类化合物，在平流层强烈的紫外线作用下，会发生下面的反应：

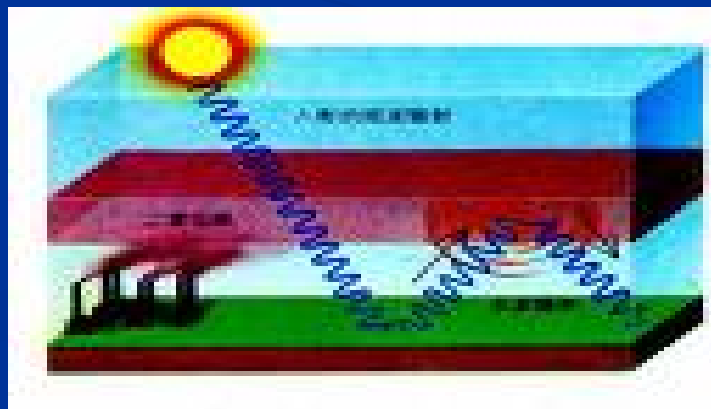


- 每放出1个氯原子就可以和 $10^5$ 个臭氧分子发生反应。
- 而在烷烃分子中尚有H未被取代的氟氯烃类化合物，寿命要短得多。这是因为含H的卤代烃在对流层大气中能与HO发生反应： $CHCl_2F + HO \longrightarrow CCl_2F + H_2O$
- 该反应导致了寿命约为22年。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 氟氯烃类化合物也是温室气体，特别是CFC-11和CFC-12，它们吸收红外线的能力比CO<sub>2</sub>要强得多。大气中每增加一个氟氯烃类化合物的分子，就相当于增加了10<sup>4</sup>个CO<sub>2</sub>分子。
- 因此，氟氯烃类化合物既可以破坏臭氧层也可以导致温室效应。





## 第二节 大气中污染物的迁移

一、辐射逆温层

二、大气稳定度

三、大气污染数学模式

四、影响大气污染物迁移的因素



## 一、辐射逆温层 *Radiation inversion*

对流层大气的重要热源是来自地面的长波辐射，故离地面越近气温越高；离地面越远气温越低。

随高度升高气温的降低率称为大气垂直递减率：

$$\Gamma = -dT/dz$$

T——绝对温度K， z——高度

- 在对流层中，  $dT/dz < 0$ ，  $\Gamma = 0.6\text{K}/100\text{m}$ ， 即每升高100m气温降低 $0.6^\circ\text{C}$ 。
- 一定条件下出现反常现象
  - 当  $\Gamma = 0$  时， 称为等温层；
  - 当  $\Gamma < 0$  时， 称为逆温层。这时气层稳定性强， 对大气的垂直运动的发展起着阻碍作用。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



根据逆温形成的过程不同，可分为两种：

近地面层的逆温

热力学条件

自由大气的逆温

动力学条件

乱流逆温

下沉逆温

锋面逆温

辐射逆温

平流逆温

融雪逆温

地形逆温



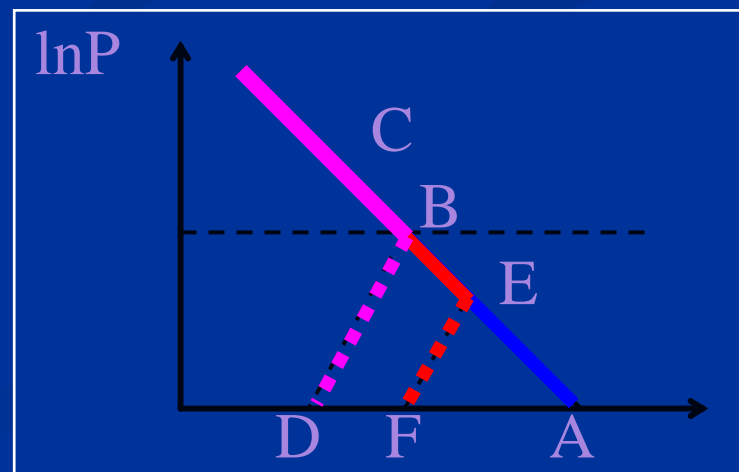
## 辐射逆温产生特点

- 是地面因强烈辐射而冷却降温所形成的。
- 这种逆温层多发生在距地面 100-150 m 高度内。
- 最有利于辐射逆温发展的条件是平静而晴朗的夜晚。
- 有云和有风都能减弱逆温。
- 风速超过 2-3 m/s，逆温就不易形成。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 下图白天的层结曲线为ABC
- 夜晚近地面空气冷却较快，层结曲线变为FEC，其中FE为逆温层。
- 以后随着地面温度降低，逆温层加厚，在清晨达到最厚，如DB段。
- 日出后地面温度上升，逆温层近地面处首先破坏，自下而上逐渐变薄，最后消失。





## 第二节 大气中污染物的迁移

一、辐射逆温层

二、大气稳定度

三、大气污染数学模式

四、影响大气污染物迁移的因素



## 二、大气稳定度 *Atmosphere stability*

### 1、概念

- 指气层的稳定度，即大气中某一高度上的气块在垂直方向上相对稳定的程度。
- 受密度层结和温度层结共同作用



## 2、按照稳定度将大气分为：

- **稳定的大气**：当大气中某一气块在垂直方向上有一个小的位移，如果层结大气使气块趋于回到原来的平衡位置，则称层结是稳定的， $\Gamma_d > \Gamma_a$
- **不稳定的大气**：如果层结大气使气块趋于继续离开原来位置，则称层结是不稳定的， $\Gamma_d < \Gamma_a$
- **中性的大气**：介于上两者之间， $\Gamma_d = \Gamma_a$

研究大气垂直递减率用于判断，气块稳定情况，气体垂直混合情况，考察污染物扩散情况。



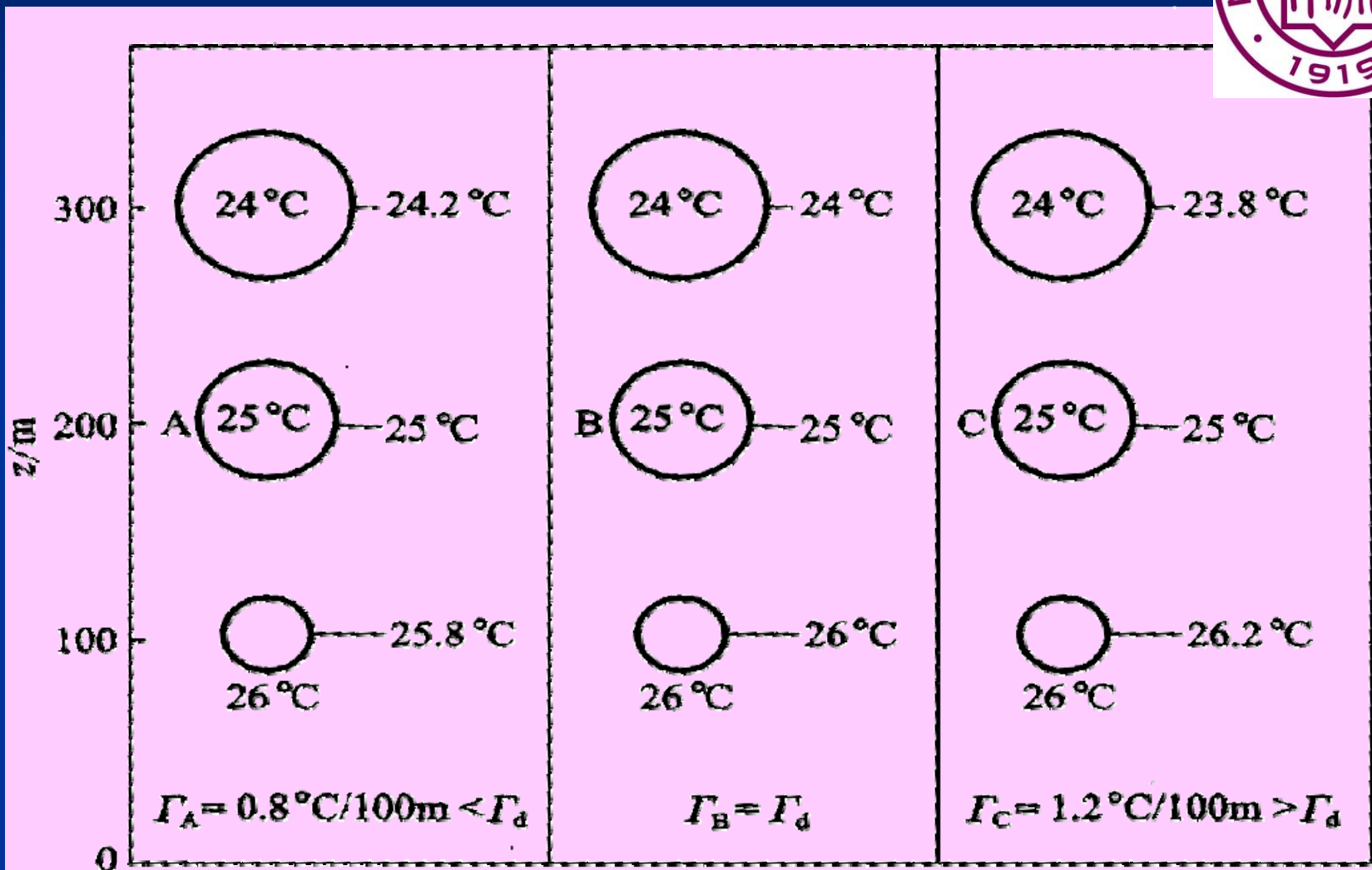


图 2-24 未饱和空气三种不同稳定度(陈世训等,1981)



## 第二节 大气中污染物的迁移

一、辐射逆温层

二、大气稳定度

三、大气污染数学模式

四、影响大气污染物迁移的因素





## 四、影响大气污染物迁移的因素

### *Factors Influencing the transfer of environmental pollutants*

#### 1、风和大气湍流的影响 wind and turbulence

##### A、影响污染物在大气中扩散的三个因素：

■ **风**：气块规则运动时水平方向速度分量，使污染物向**下风**向扩散；

垂直方向的为铅直运动

大尺度 系统性铅直运动

小尺度 对流

**湍流**：使污染物向**各个方向**扩散；

■ **浓度梯度**：使污染物发生**质量**扩散。

✦ 三种作用中**风**和**湍流**起主导作用。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## B、摩擦层

- ✿具有乱流特征的气层，也称乱流混合层。
- ✿底部与地面接触，顶以上的气层为自由大气。
- ✿厚度1000到1500米之间，污染物主要在该层扩散。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- **动力乱流**：也称为**湍流**，起因于有规律水平运动的气流遇到起伏不平的地形扰动所产生的；
- **热力乱流**：又称**对流**，起因于地表面温度与地表面附近温度不均一，近地面空气受热膨胀而上升，随之上面的冷空气下降，从而形成对流。

两种形式的乱流常并存。



C、气体污染物的扩散很大程度取决于对流与混合的程度，垂直运动程度越大，用于稀释污染物的大气容积量也就越大。

$$dv/dt=(T'-T)g/T$$

$dv/dt$ ——气块加速度  $T'$  ——受热气块温度

$T$  ——大气温度  $g$  ——重力加速度

由于受热气块温度较高，密度较小，从而促使气块上升。上升过程中气体温度下降并最终达到与外界气体温度一致，当受热气块会上升至  $T'=T$  时。气块与周围大气达到中性平衡，气块停止上升，这个高度定义为**对流混合层上限**，或称**最大混合层高度**。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

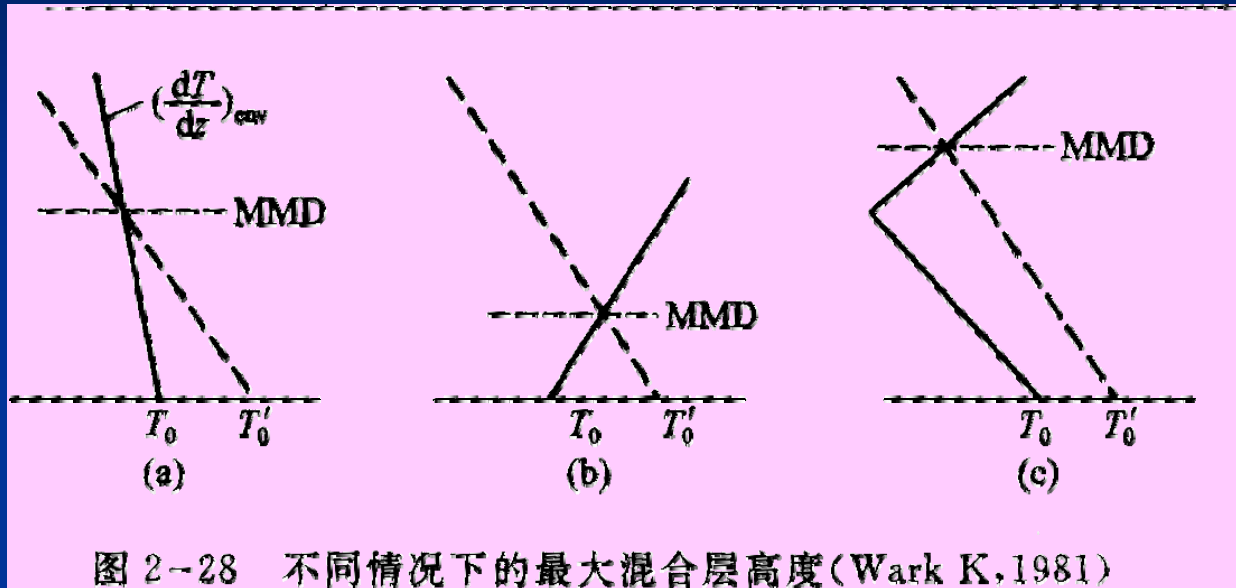


图 2-28 不同情况下的最大混合层高度(Wark K,1981)

## 日变化

夜间最大混合层高度较低，夜间逆温较重情况下，最大混合层高度甚至可以达到零；白天则升高，在白天可能达到2000—3000 m。

## 季节性变化

冬季平均最大混合层高度最小，夏初为最大。

当最大混合层高度小于1500 m时，城市会普遍出现污染现象。



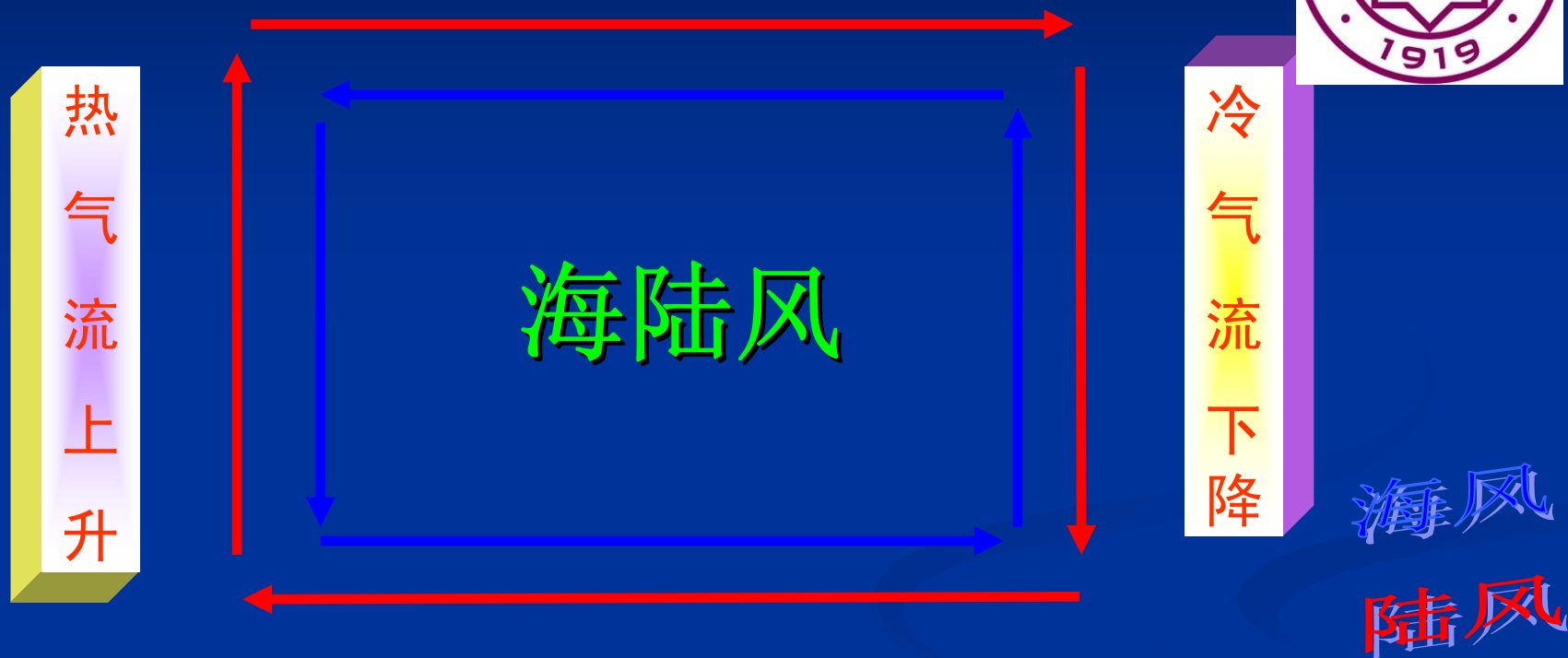
## 2、天气形势和地理形势的影响

**A、天气形势：**指大范围气压分布的状况，局部地区的气象条件总是受到天气形势的影响。不利的天气形势和地形特征结合在一起常常可使某一地区的污染程度大大加重。例如，由于大气压分布不均，在高压区里存在着下沉气流，由此使气温绝热上升，于是形成上热下冷的逆温现象。这种逆温叫做下沉逆温。它可持续时间很长，范围分布很广，厚度也较厚。这样就会使从污染源排放出来的污染物长时间的积累在逆温层中而不能扩散。世界上一些较大的污染事件大多在这种天气形势下形成的。使污染物长时间的积累在逆温层重而不能扩散。

**B、地理形势：**不同地形地面之间的物理性质差异引起热状况在水平方向上分布不均匀。这种热力差异在弱的天气系统条件下就有可能产生局地环流：海陆风、城郊风和山谷风。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



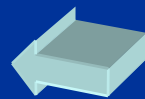
海洋

陆地

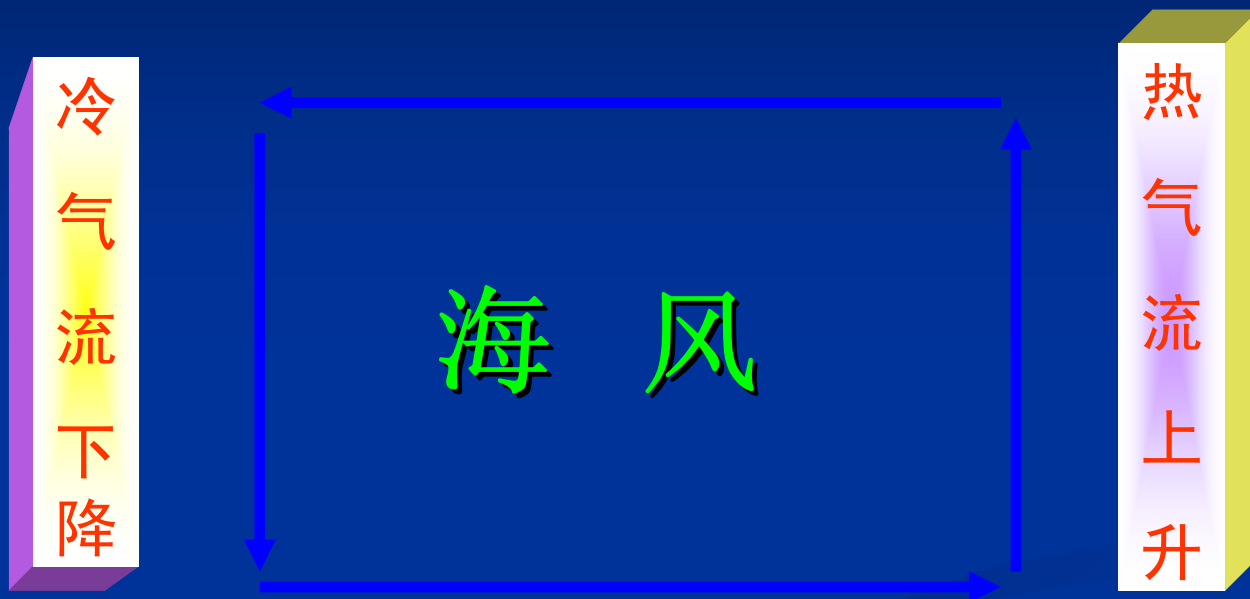
白天  
夜晚

表面温度低  
表面温度高

表面温度高  
表面温度低



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



海风

海洋

陆地

表面温度低

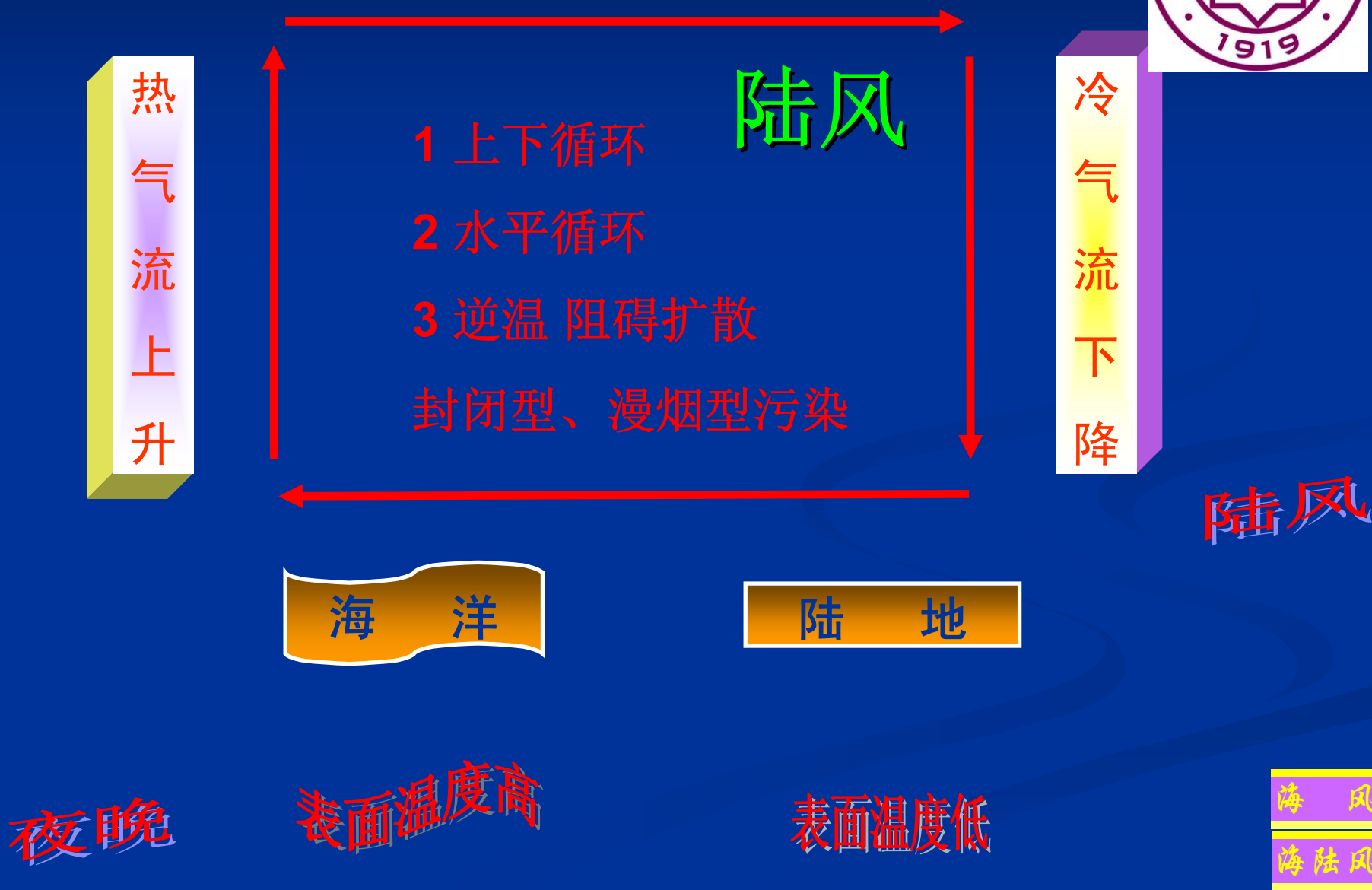
表面温度高

白天

陆风  
海陆风

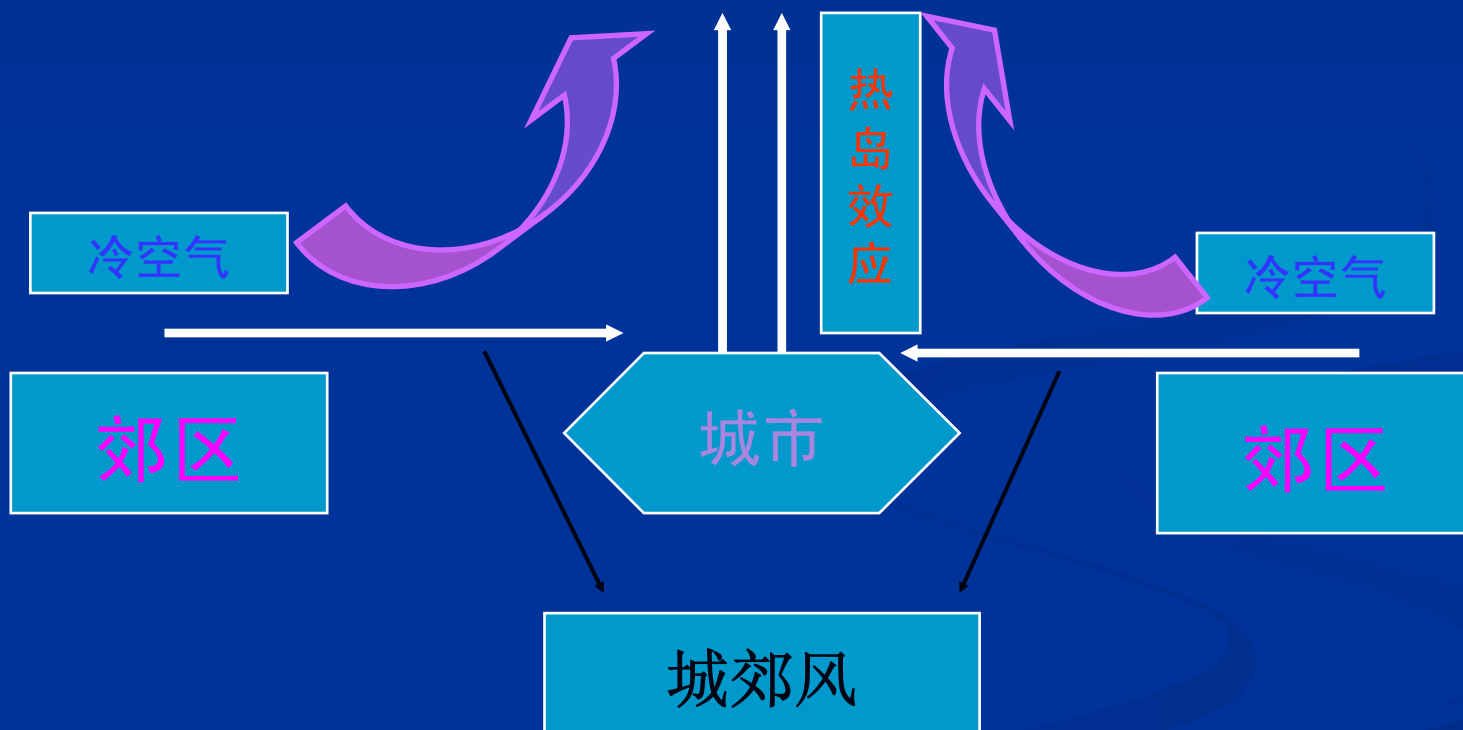


# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

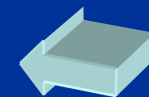




# 城郊风

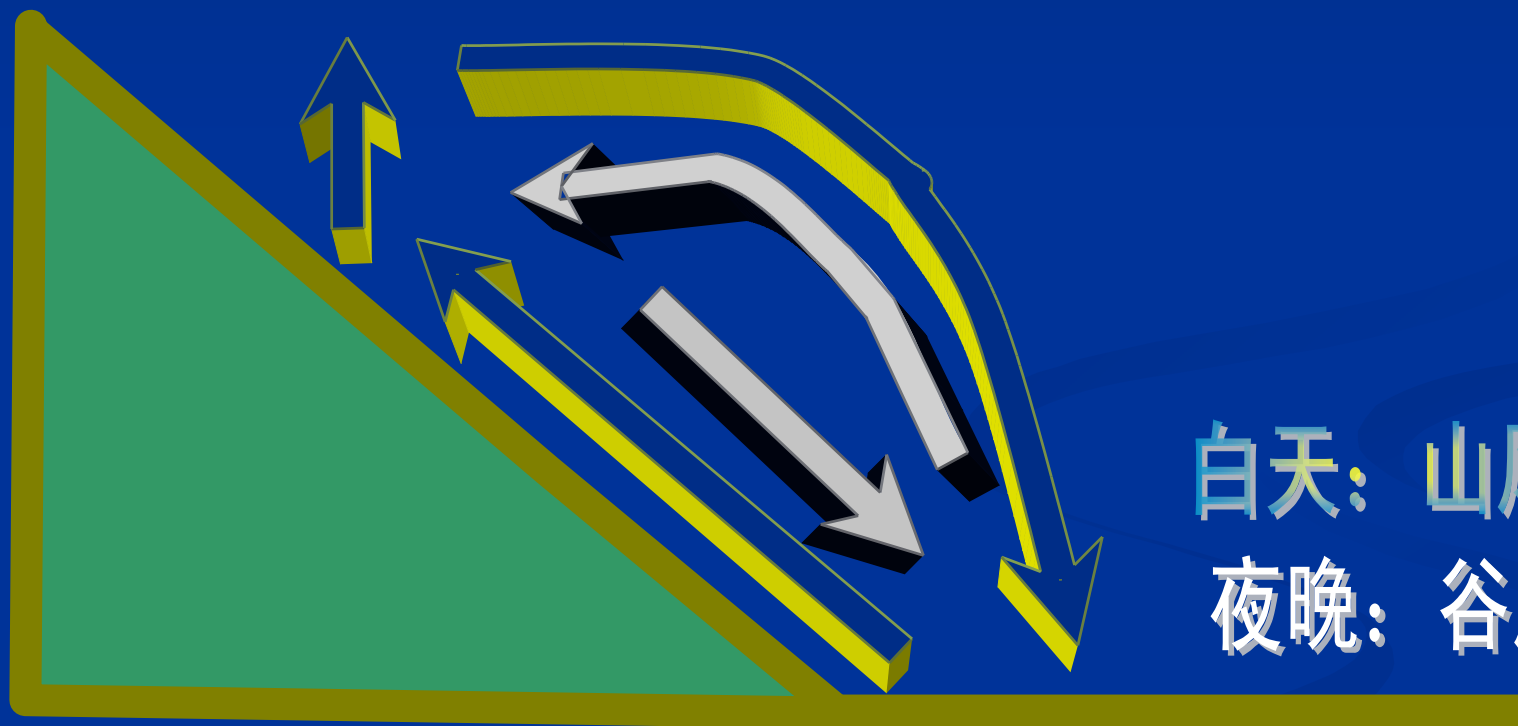


污染物聚集在城市上空





## 山谷风

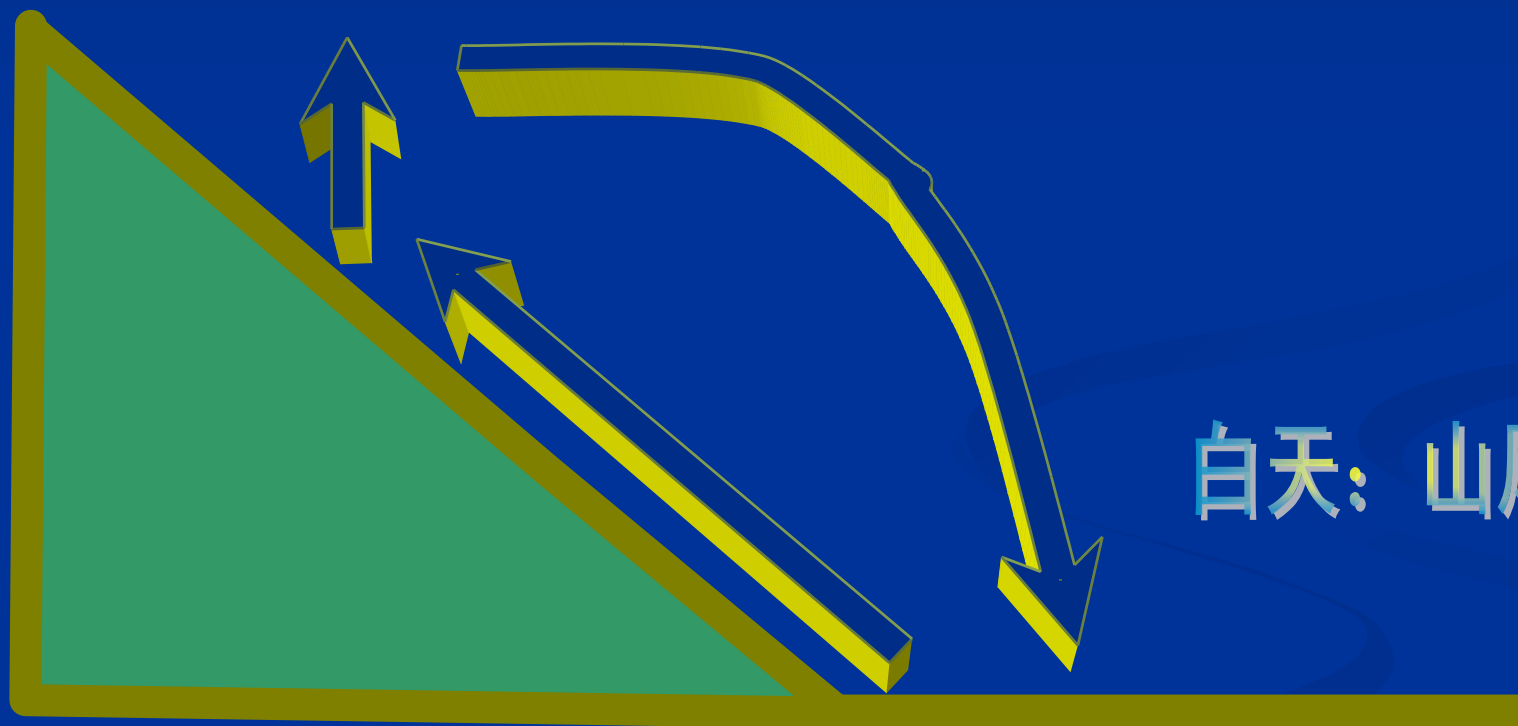


白天：山风  
夜晚：谷风





# 山谷风: 山风



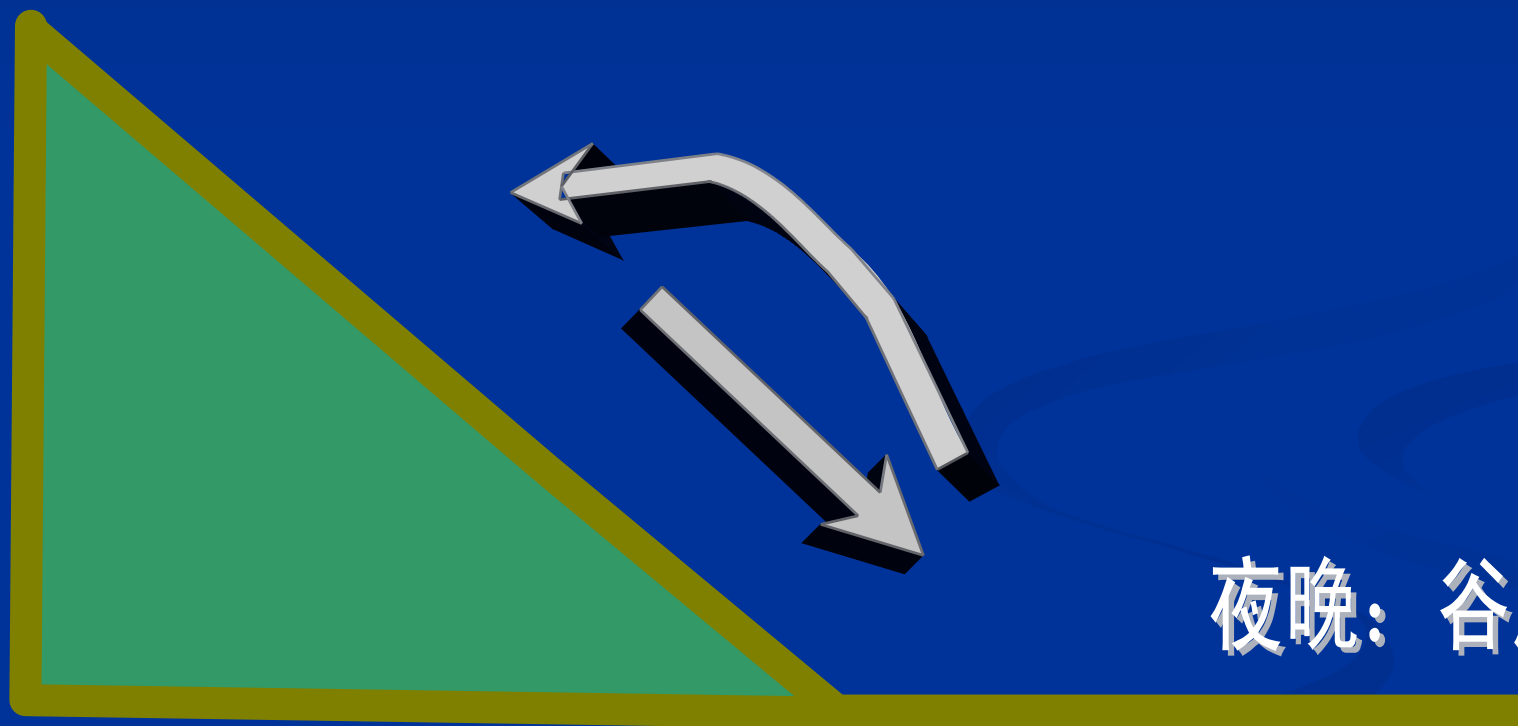
白天: 山风

谷风






# 山谷风: 谷风



夜晚: 谷风

山风 



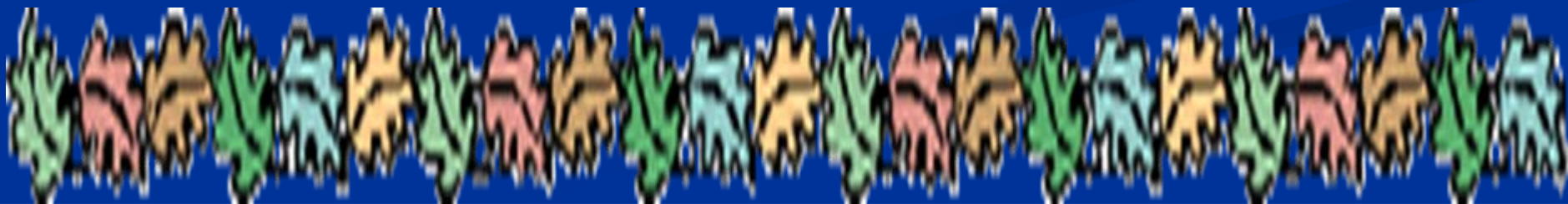
## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



大气中污染物的转化是污染物在大气中经过化学反应，如光解、氧化还原、酸碱中和以及聚合等反应，转化成无毒化合物，从而去除了污染；或者转化成为毒性更大的二次污染物，加重污染。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 一、自由基化学基础

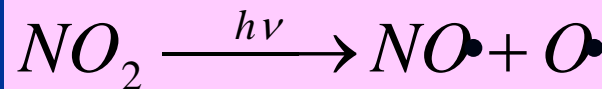
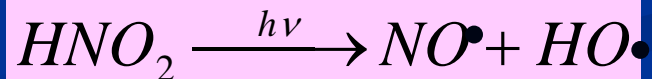
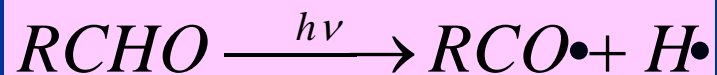
### *Chemical foundation for free radicals*

自由基也称游离基，是指由于共价键均裂而生成的带有未成对电子的碎片。大气中常见的自由基如 $HO\cdot$ 、 $HO_2\cdot$ 、 $RO\cdot$ 、 $RO_2\cdot$ 、 $RC(O)O_2\cdot$ 等都是非常活泼的，他们的存在时间很短，一般只有几分之一秒。

### 1 自由基的产生方法(途径)

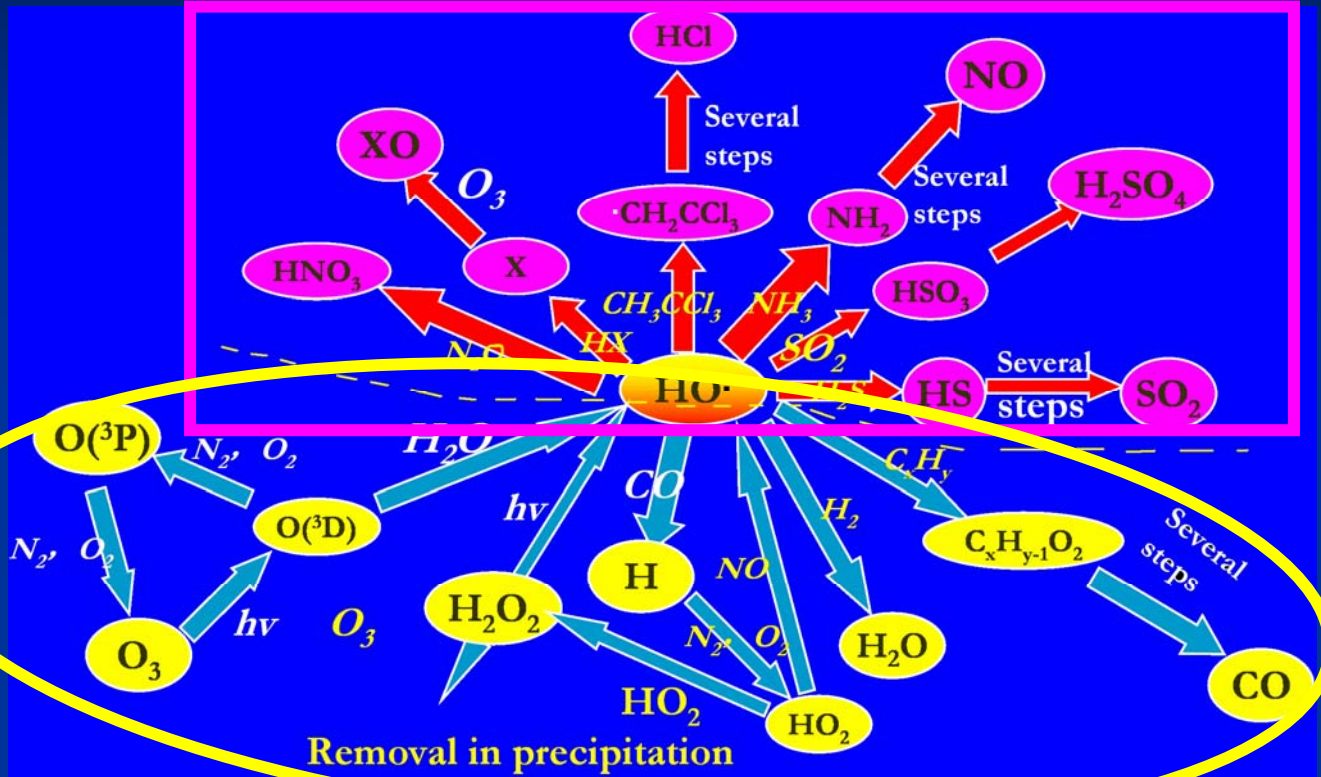
热裂解法、光解法、氧化还原法、电解法和诱导分解法等。

在大气化学中，有机化合物的光解是产生自由基的最重要的方法。许多物质在波长适当的紫外线或可见光的照射下，都可以发生键的均裂，生成自由基，如：





# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



Control of trace gas concentrations by HO·radical in the troposphere.

Processes below the dashed line are those largely involved in controlling the concentrations of HO·in the troposphere; those above the line control the concentrations of the associated reactants and products. Reservoirs of atmospheric species are shown in circles, reactions denoting conversion of one species to another are shown by arrows, and the reactants or photons needed to bring about a particular conversion are shown along the arrows.



## 2. 自由基的结构和性质的关系

- **自由基的稳定性:** 是指自由基或多或少离解成较小碎片, 或通过键断裂进行重排的倾向。
- **自由基的活性:** 是指一种自由基和其它作用物反应的容易程度。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (1) 自由基的结构和稳定性

- I. R—H键的离解能 (D值) 越大, R•越不稳定
- II. 碳原子取代烷基越多越稳定
- III. 共轭增加稳定性
- IV. 不饱和碳自由基稳定性小于饱和碳

稳定性:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\bullet > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\bullet > (\text{CH}_3)_3\text{C}\bullet > (\text{CH}_3)_2\text{CH}\bullet > \bullet\text{CCl}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\bullet$

D (kJ/mol): 355                  355                  380                  397                  401                  410

稳定性:  $\text{C}_2\text{H}_5\bullet > (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\bullet > \text{CH}_2=\text{CH}\bullet > \text{C}_6\text{H}_5\bullet$  和  $\bullet\text{CH}_3 > \bullet\text{CF}_3$

D (kJ/mol): 410                  415                  431                  435                  435                  443

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (2) 自由基的结构和活性

- 卤原子夺氢的活性是： $F\cdot > Cl\cdot > Br\cdot$
- 伯 < 仲 < 叔，取代活性增加
- 共轭增加活性

$X\cdot$ (温度/ $^{\circ}C$ )	$-\text{CH}_3$	$\text{>CH}_2$	$\text{>C}$	$\frac{D(H-X)}{KJ \cdot mol^{-1}}$
$F\cdot$ (25)	1	1.2	1.4	569
$HO\cdot$ (17.5)	1	4.7	9.8	498
$Cl\cdot$ (25)	1	4.6	8.9	431
$MeO\cdot$ (230)	1	8	27	427
$F_3C\cdot$ (182)	1	6	36	435
$t\text{-BuO}\cdot$ (40)	1	10	44	434
$Ph\cdot$ (60)	1	9.3	44	469
$Me\cdot$ (182)	1	7	50	435
$Cl_3C\cdot$ (190)	1	80	2300	377
$Br\cdot$ (98)	1	150	6300	364

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

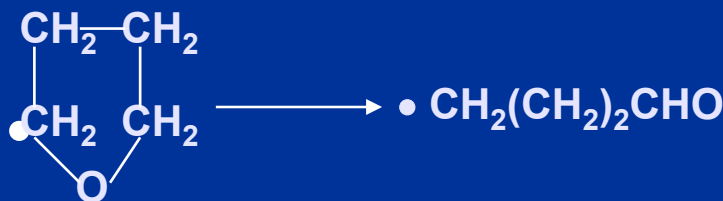
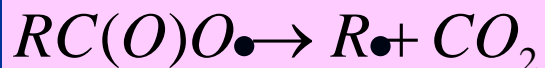


## 3. 自由基反应

### (1) 自由基反应的分类

自由基反应、自由基—分子相互作用、自由基—自由基

**A. 自由基反应:** 自由基不稳定, 发生碎裂或重排



**B. 自由基—分子相互作用:** 一是加成反应, 一是取代反应。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

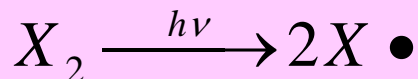


## C 自由基—自由基

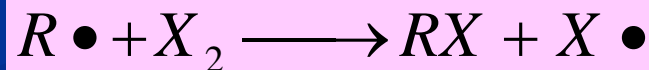
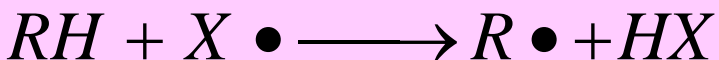


## (2) 自由基链反应

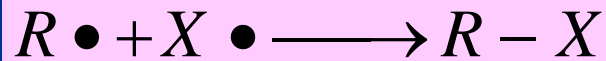
引发



增长



终止



偶联



歧化





## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 二、光化学反应基础

### *Foundation for photochemical reactions*

#### 1、光化学反应过程

- 分子、原子、自由基或离子吸收光子而发生的化学反应。
- 化学物种吸收光量子后可产生光化学反应的初级过程和次级过程。





# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



**初级过程**包括化学物质吸收光量子形成激发态物种，其基本步骤为： $A + h\nu \rightarrow A^*$

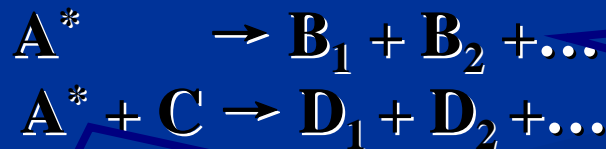
式中： $A^*$ ——物种A的激发态； $h\nu$ ——光量子  
随后，激发态 $A^*$ 可能发生如下几种反应：

**辐射跃迁**: 激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活

● 光物理过程



● 光化学过程



$A^*$ 与其它分子反应生成新的物种

无辐射跃迁，亦即碰撞失活过程。激发态物种通过与其它分子M碰撞，将能量传递给M，本身又回到基态。

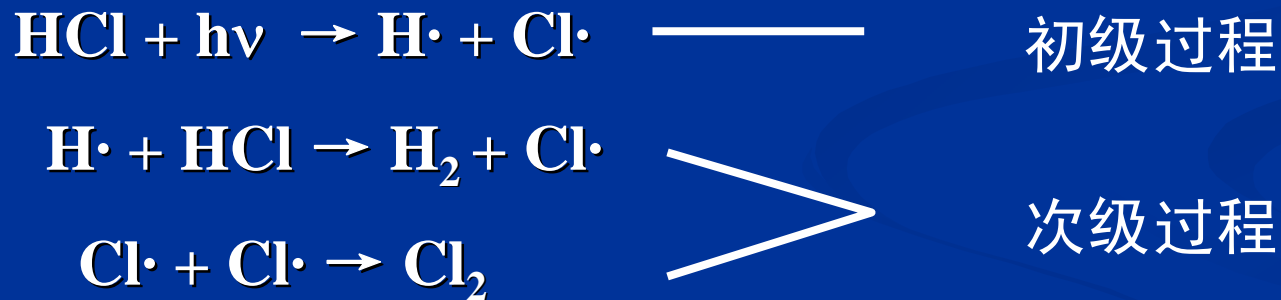
光离解，即激发态物种离解成为两个或两个以上新物种。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



**次级过程:** 指在初级过程中反应物、生成物之间进一步发生的反应。

如大气中氯化氢的光化学反应过程:



这些过程都是热反应。



## 光化学定律

### ■ 光化学第一定律:

光子的能量大于化学键能时，且分子对某特定波长的光要有特征吸收光谱才能引起光离解反应。

### ■ 光化学第二定律:

分子吸收光的过程是单光子过程，该定律的基础是电子激发态分子的寿命很短， $\leq 10^{-8}$ 秒，在这样短的时间内，辐射强度比较弱的情况下，在吸收第二个光子的几率很小。

自然条件下：符合第二定律  
激光，不符合第二定律

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



光量子能量和化学键之间的对应关系:

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

式中: E——光量子能量;

h ——普朗克常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{ j} \cdot \text{s} / \text{光量子}$

c ——光速,  $2.979 \times 10^{10} \text{ cm} / \text{s}$

1mol分子吸收的总能量为:  $E = N_0 h \nu$

式中:  $N_0$  —— 阿伏加德罗常数,  $6.022 \times 10^{23}$ 。

$\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $E = 299.1 \text{ kJ/mol}$

$\lambda = 700 \text{ nm}$ ,  $E = 170.9 \text{ kJ/mol}$

通常化学键的键能大于 $167.4 \text{ kJ/mol}$ , 所以波长大于 $700 \text{ nm}$ 的光就不能引起光化学降解。



## 2、量子产率(quantum yield)

当分子吸收光时，其第*i*个光物理或光化学过程的初级量子产率 ( $\Phi_i$ ) 可用下式表示：

$$\Phi_i = \frac{i\text{过程所产生的激发态分子数目}/(\text{单位体积}\cdot\text{单位时间})}{\text{吸收光子数目}/(\text{单位体积}\cdot\text{单位时间})}$$

如果分子在吸收光子之后，光物理过程和光化学过程均有发生，那么  $\sum \Phi_i = 1$ ，即**所有初级过程量子产率之和必定等于1**。单个初级过程的初级量子产率不会超过1，只能小于1或等于1。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



总量子产率（又称表观量子产率， $\Phi$ ）



CO 的总量子产率  $\Phi = \phi_{\text{CO}}=1$ ，即在丙酮光解的初级过程中，每吸收一个光子便可离解生成一个CO分子。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

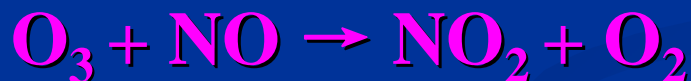


example2:  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$

$$\Phi_{\text{NO}} = \frac{d[\text{NO}]/dt}{I_a} = \frac{-d[\text{NO}_2]/dt}{I_a}$$

式中:  $I_a$ ——单位时间、单位体积 $\text{NO}_2$ 吸收光量子数

当有 $\text{O}_2$ 存在时,  $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$



可见光解生成的NO还有可能被 $\text{O}_3$ 氧化成 $\text{NO}_2$ , 从中观察到的结果是所生成的NO总量子产率要比上面计算出来的小, 即  $\Phi < \phi_{\text{NO}}$ ,

若体系中是纯 $\text{NO}_2$ , 则  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ , 此时  $\Phi = 2 \phi_{\text{NO}}$ 。

光化学反应都比较复杂, 大部分都包括一系列热反应。因此总量子产率变化很大, 小的接近于0, 大的可达到 $10^6$ (存在于一种链反应机理)。



## 3、大气中重要吸光物质的光离解

- (1) 氧分子和氮分子
- (2)  $O_3$
- (3)  $NO_2$
- (4)  $HNO_2$  和  $HNO_3$
- (5)  $SO_2$
- (6) 醛类
- (7) 卤代烃

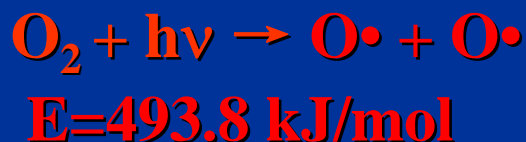


# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (1) 氧分子和氮分子的光离解

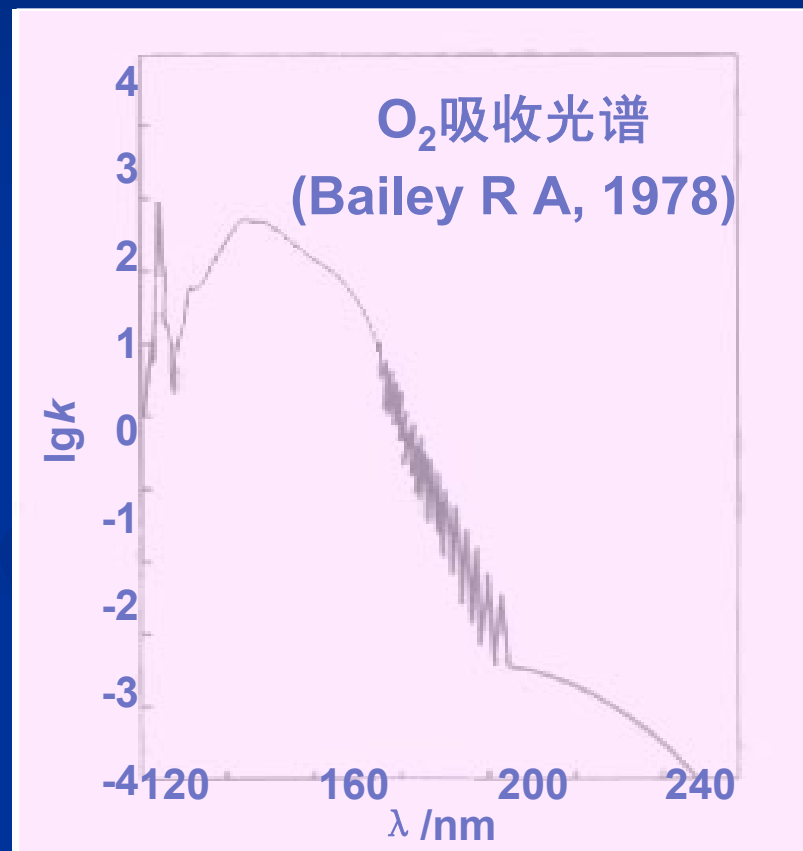
- **240nm** 以下的紫外光可引起  $O_2$  的光解,



- **120nm** 以下的紫外光在上层大气中被  $N_2$  吸收,



氮分子的光离解反应仅限于臭氧层以上。



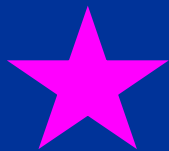


## (2) O<sub>3</sub>的光离解

O<sub>2</sub>光解产生的O·可与 O<sub>2</sub>反应:

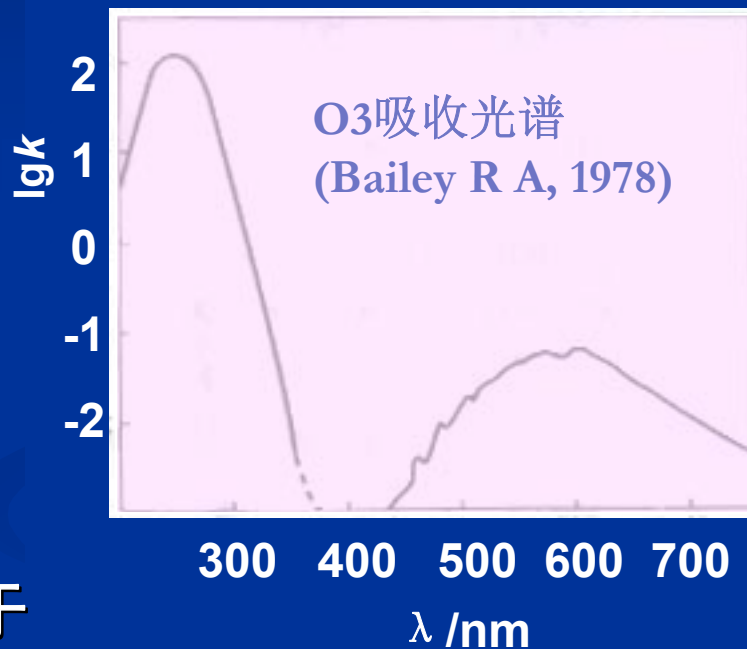


该反应是平流层中O<sub>3</sub>主要来源,  
也是O消除的主要过程。



解离能很低, O<sub>3</sub> 主要吸收波长小于

**300-360 nm** 的紫外光, 最强吸收在254nm





## (3) NO<sub>2</sub> 的光离解 290—410 nm

NO<sub>2</sub> 是城市大气中重要的吸光物质，在低层大气中可以吸收全部来自太阳的紫外光和部分可见光。

NO<sub>2</sub> 吸收  $\lambda < 420\text{nm}$  的光，反应为：



这是大气中O<sub>3</sub> 已知的唯一人为来源。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

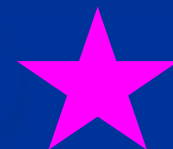


## (4) $\text{HNO}_2$ 和 $\text{HNO}_3$

### ⊙ $\text{HNO}_2$

200—400 nm

#### ⊙ 初级过程



#### ■ 次级过程



$\text{HNO}_2$ 的光解可能是大气中 $\text{HO}\cdot$ 的重要来源之一。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



120—335 nm

⊙  $\text{HNO}_3$



若有CO



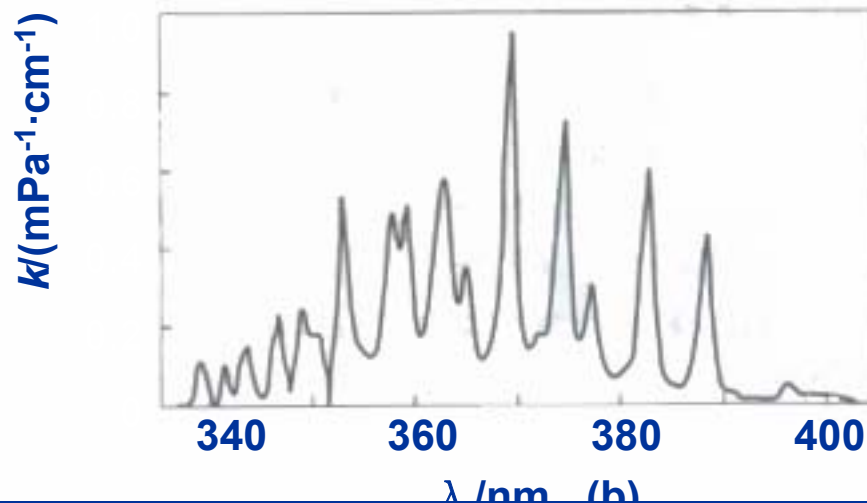
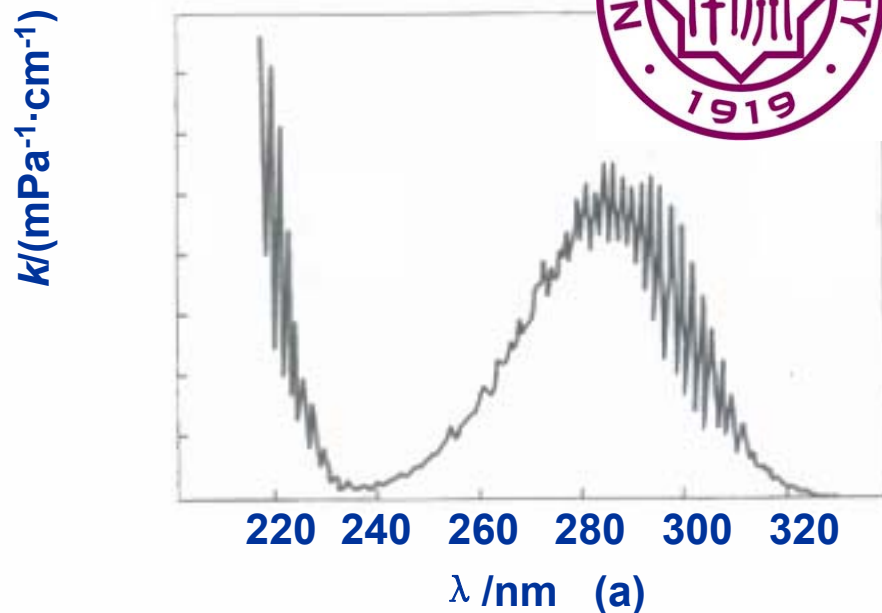
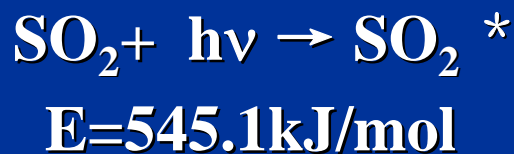
过氧羟基

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (5) SO<sub>2</sub>光解

240-400 nm的光不能解离，  
在大气中只生成激发态。



SO<sub>2</sub>吸收光谱(Heichlen J, 1976)

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (6) 甲醛

240—360 nm

### ■ 初级过程



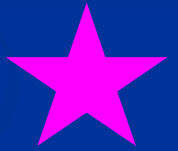
### ■ 次级过程



在对流层中，由于 $\text{O}_2$ 的存在，可发生以下反应：



醛类光解是大气中 $\text{HO}_2\cdot$ 的重要来源之一。



### ■ 其它醛类，乙醛光解



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (7) 卤代烃

①以卤代甲烷为例，初级反应如下：



②若卤代甲烷中含有一种以上的卤素，则断裂最弱键。



③高能量短波照射时，可能会发生两个键断裂，应断两个最弱的键。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \cdot\text{CF}_2 + 2\cdot\text{Cl}$

④即使最短波长的光，如147nm，三键断裂也不常见。



$\text{CFCl}_3$  光解会有三种产物：  
 $\text{CFCl}_2$ 、 $\text{CFCl}$  和  $\text{Cl}$







## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗



## 三、大气中重要自由基来源

### *Source for important free radicals in atmosphere*

自由基在其电子壳层的外层有一个不成对的电子，因而有很高的活性，具有强氧化作用。大气中存在的重要自由基有 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ （烷基）、 $\text{RO}\cdot$ （烷氧基）和 $\text{RO}_2\cdot$ （过氧烷基）等。其中以 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 更为重要。

1、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 浓度分布

2、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 来源

3、 $\text{R}\cdot$ 、 $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{RO}_2\cdot$ 来源

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

## 1、HO·和HO<sub>2</sub>·浓度分布（自学）

- A、HO·最高浓度出现在热带
- B、两个半球之间HO·分布不对称
- C、光化学生成产率白天高于夜间，  
峰值出现在阳光最强时，  
夏季高于冬季

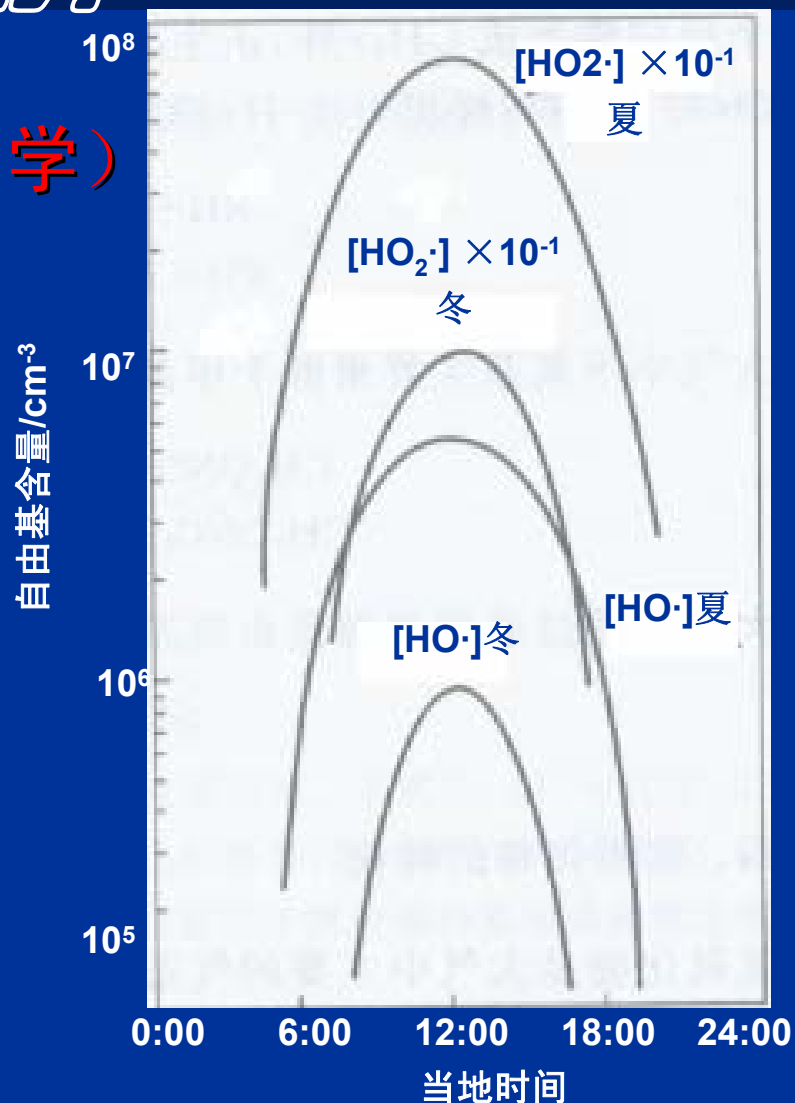


图 HO·和HO<sub>2</sub>·自由基的日变化曲线  
(Seinfeld J H, 1986)

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 2、HO•和HO<sub>2</sub>•来源

### A、HO•来源

- 清洁大气：O<sub>3</sub>的光解是清洁大气中HO•的重要来源



- 污染大气，如存在HNO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



HNO<sub>2</sub>的光离解是大气中HO•的重要来源

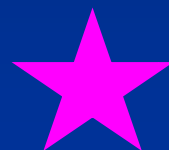


# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



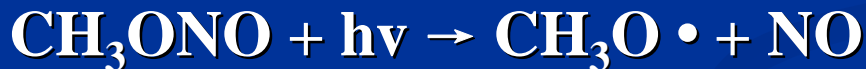
## B、HO<sub>2</sub>•来源

✦主要来自醛类的光解，尤其是甲醛的光解



✦只要有H•和HCO•存在，均可与O<sub>2</sub>反应生成HO<sub>2</sub>•

●亚硝酸酯和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>光解



■若有CO存在，则：



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 3、R•、RO•、RO<sub>2</sub>•来源

A、R•来源：大气中存在最多的烷基是甲基，它的主要来源乙醛和丙酮的光解。



O•和HO•与烃类发生H摘除反应，也可生成烷基自由基。



B、RO•来源：甲基亚硝酸酯和甲基硝酸酯光解。



C、RO<sub>2</sub>•来源：烷基与O<sub>2</sub>结合。  $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$



## 第三节 大气中污染物的转化

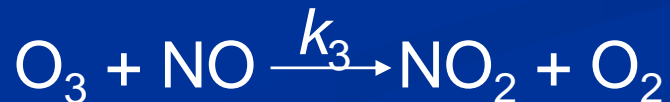
- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗



## 四、氮氧化物的转化 *Transformation of NO<sub>x</sub>*

- ✦ 主要人为来源：矿物燃料的燃烧。
- ✦ 燃烧主要物质：一氧化氮。
- ✦ 氮氧化合物与其他污染物共存时，在阳光照射下可发生光化学烟雾。

### 1、NO<sub>x</sub> 和空气混合体系中的光化学反应







## 2、氮氧化物的气相转化

### (1) NO 的氧化



反应很快, 对 O<sub>3</sub> 氧化产生竞争, 造成 O<sub>3</sub> 积累

复原

HO·和 RO·与 NO 生成亚硝酸或亚硝酸酯:



易发生光解



## (2)、NO<sub>2</sub> 的转化

- NO<sub>2</sub> 与 HO· 反应:

产物不易光解，沉降是主要过程



酸雾和酸雨形成起重要作用

该反应是大气中气态 HNO<sub>3</sub> 主要来源。

- NO<sub>2</sub> 与 O<sub>3</sub> 反应:



这是大气中 NO<sub>3</sub> 的主要来源

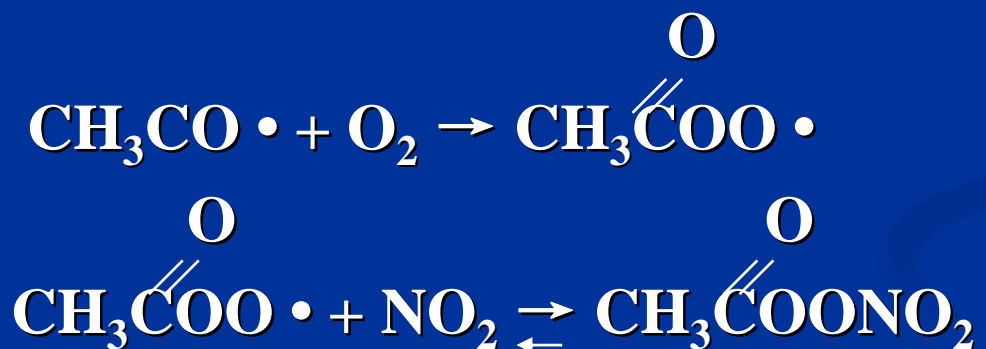
进一步反应是





## (3) 过氧乙酰硝酸酯 PAN

PAN 是由乙酰基与空气中的氧气结合形成过氧乙酰基，然后再与NO<sub>2</sub> 化合生成化合物。





乙酰基来源:



大气中乙醛来源: 乙烷的氧化





## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗

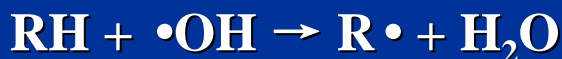


## 五、碳氢化合物的转化

### *Transformation of hydrocarbons*

#### 1、烷烃的反应

\*与 HO·、O· 发生 H 摘除反应



NO 浓度较低时，自由基之间发生反应：



\*O<sub>3</sub> 一般不与烷烃发生反应

与 NO<sub>3</sub> 的反应



城市 HNO<sub>3</sub> 的主要来源



## 2、烯烃的反应

与 $\cdot\text{OH}$ 主要发生加成、脱氢或形成二元自由基。

### ■加成:



.....

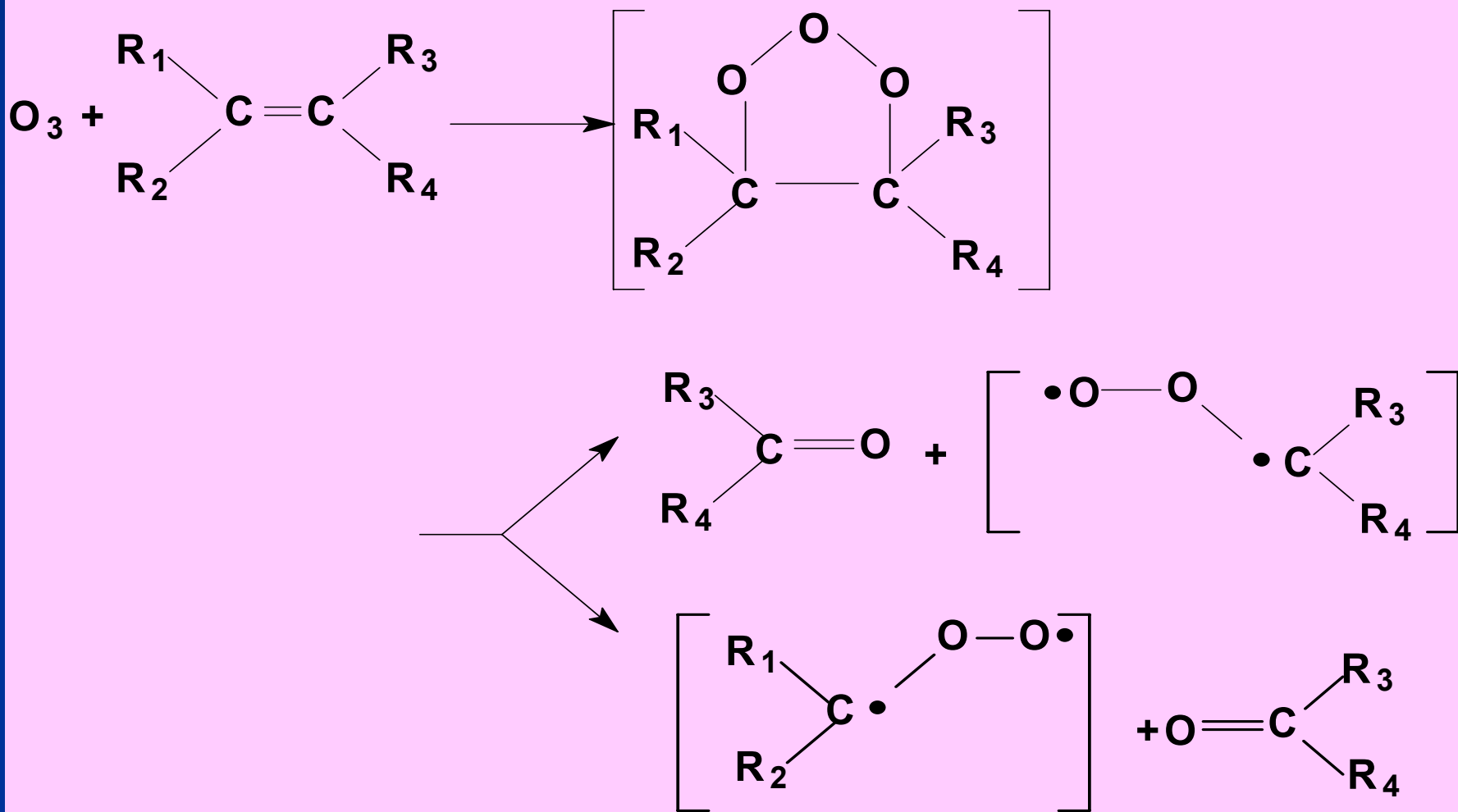
### ■脱氢



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## ■ 与O<sub>3</sub>的反应

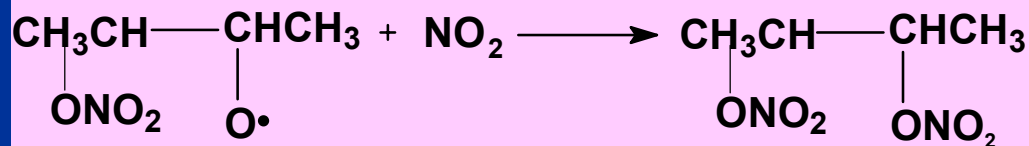
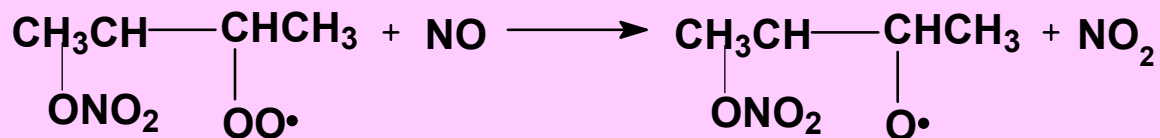
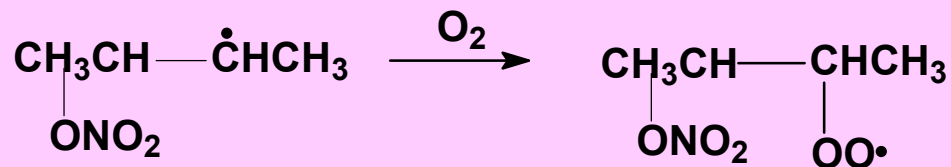
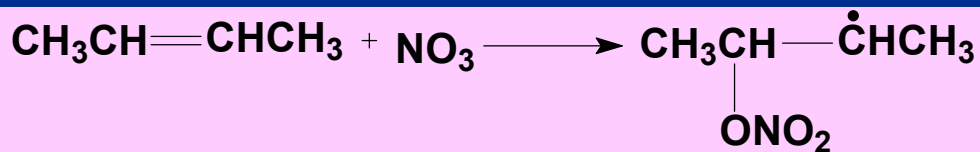




# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 烯烃与NO<sub>3</sub>的反应

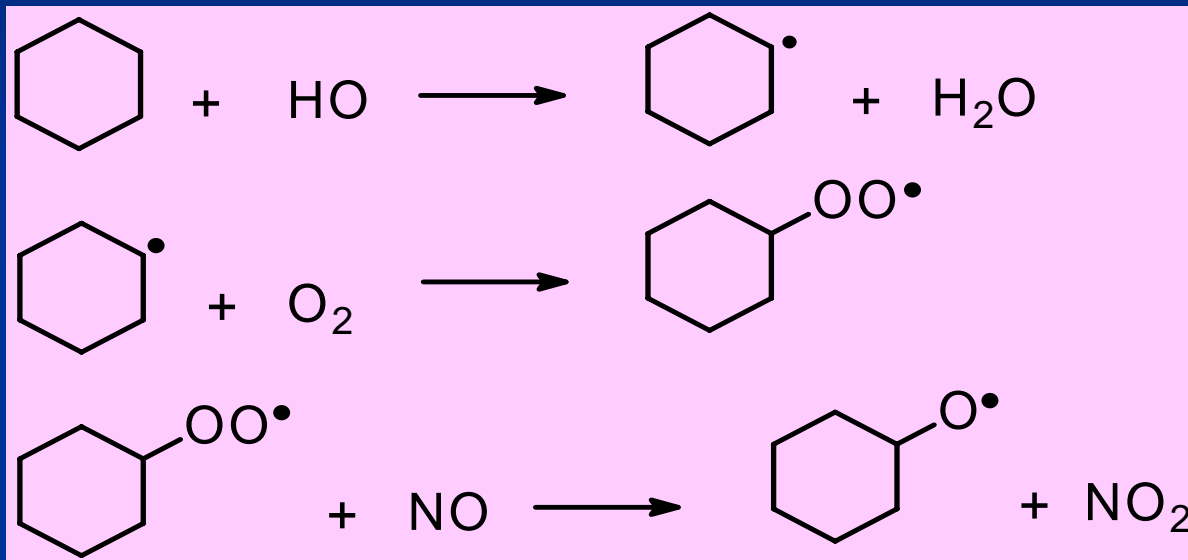




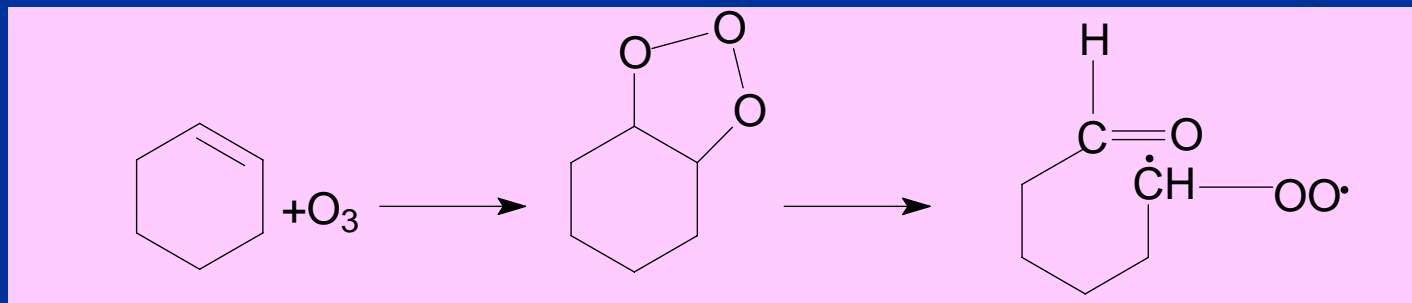
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 3 环烃的氧化



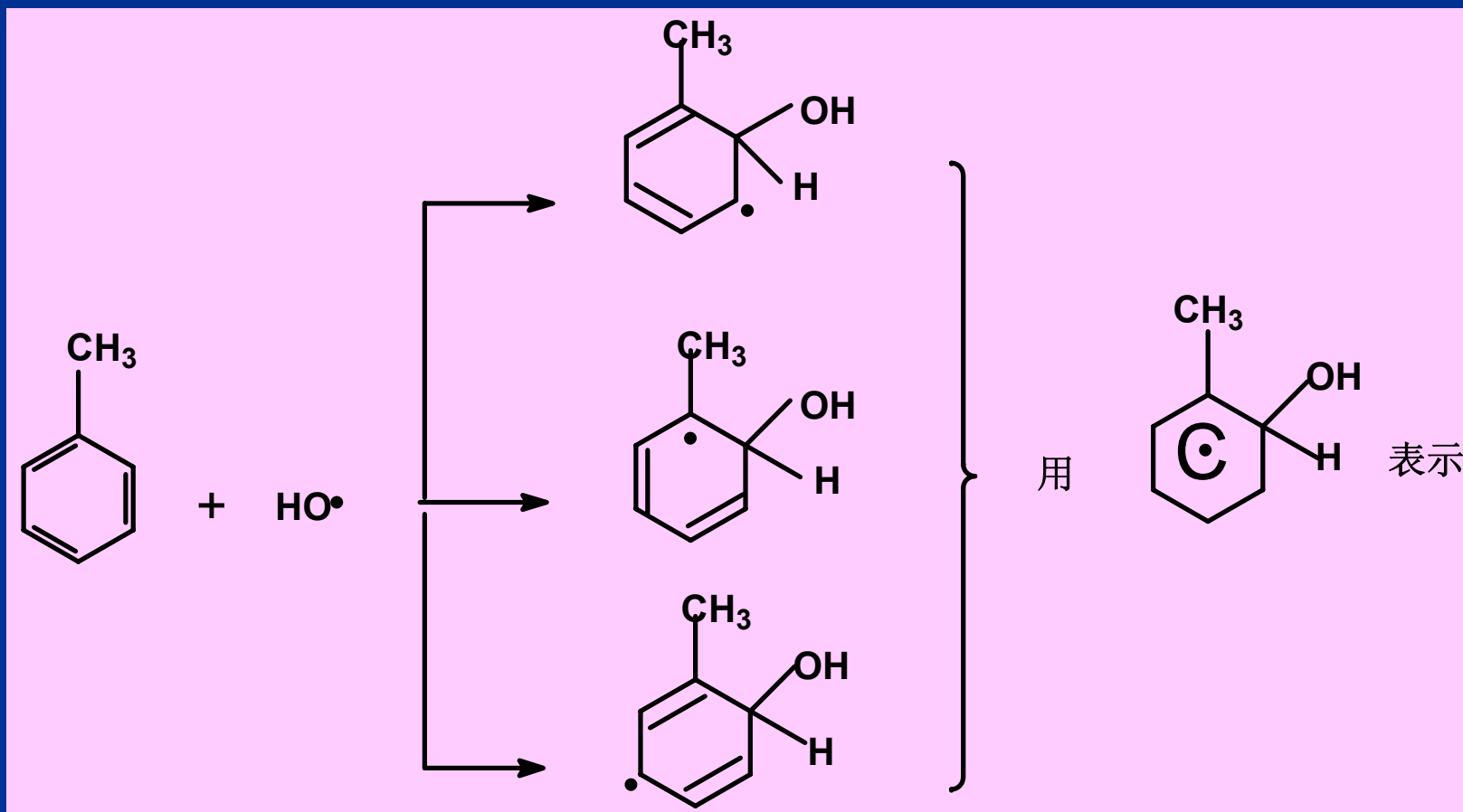
## 与O<sub>3</sub>的反应





## 4 单环芳香烃的反应

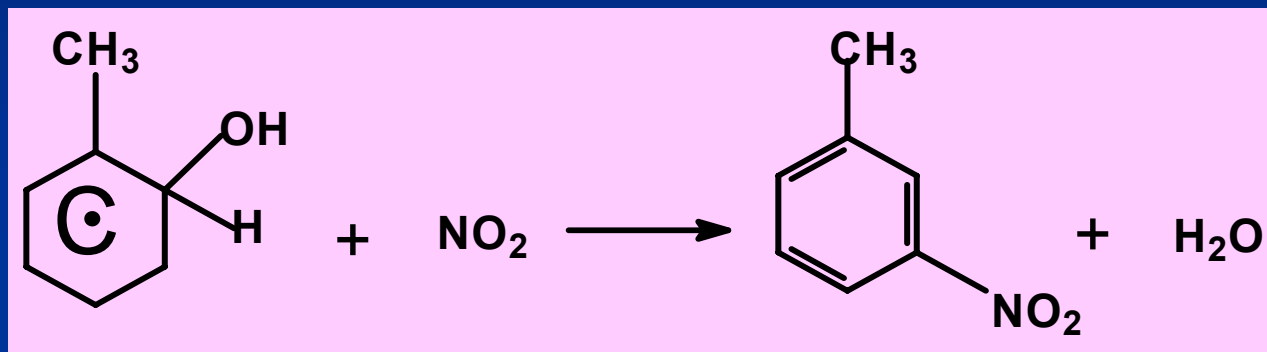
主要是与 HO 发生加成反应和氢原子摘除反应



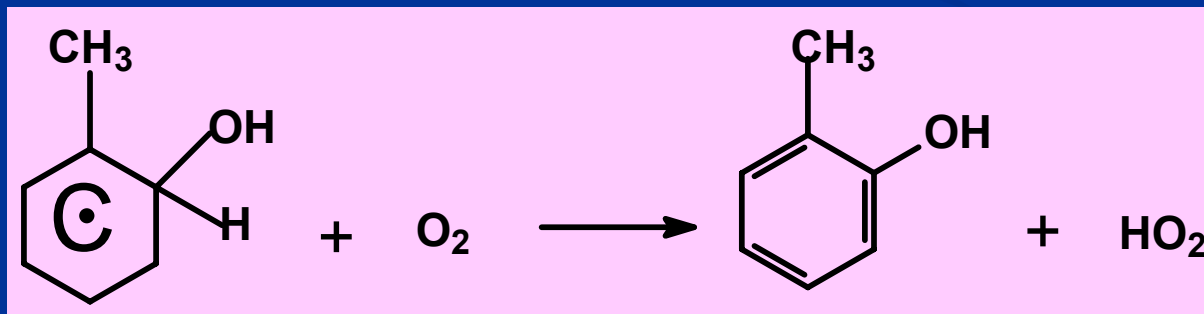
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



生成的自由基可与  $\text{NO}_2$  反应，生成硝基甲苯



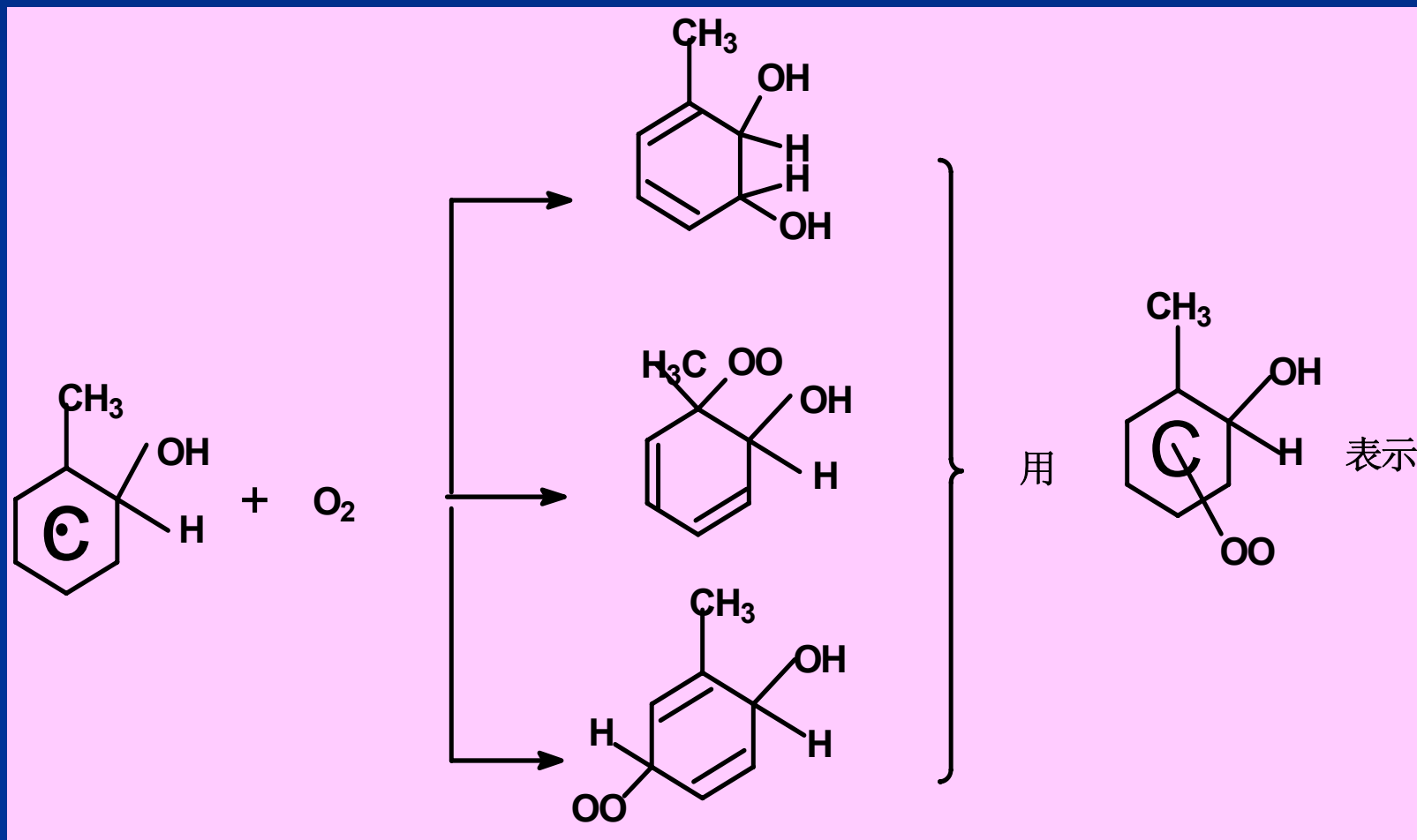
加成反应生成的自由基也可与  $\text{O}_2$  作用，经氢原子摘除反应生成  $\text{HO}_2$  和甲酚



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



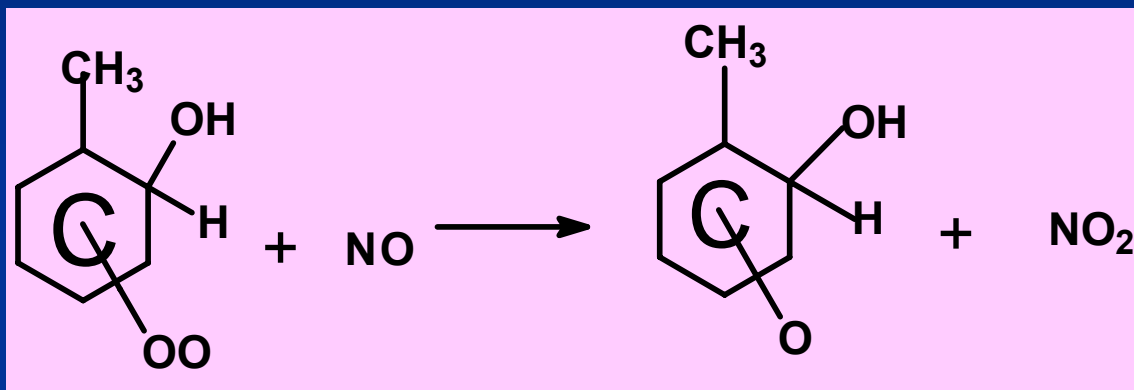
## 生成过氧自由基



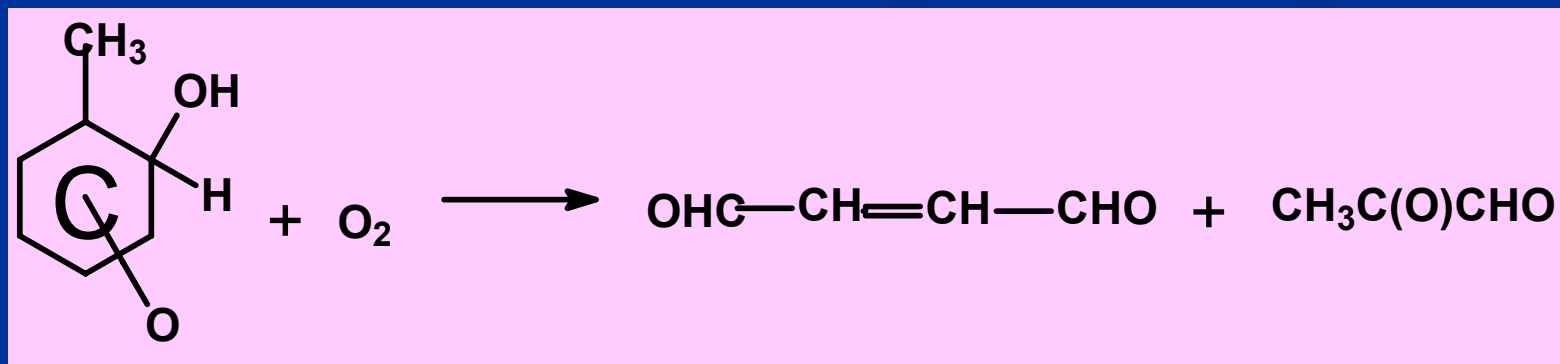
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



将 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>



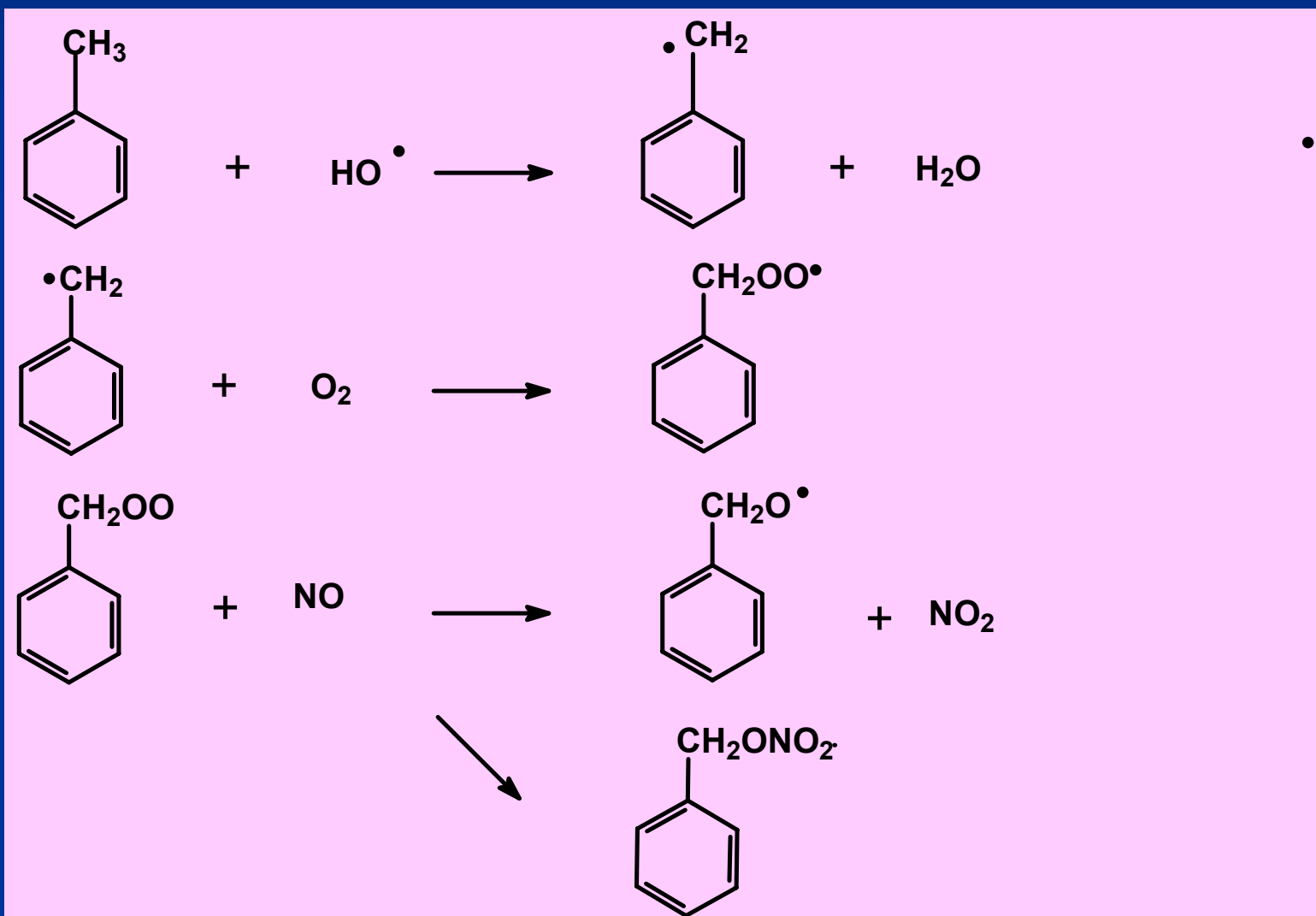
生成的自由基与 O<sub>2</sub> 反应而开环



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

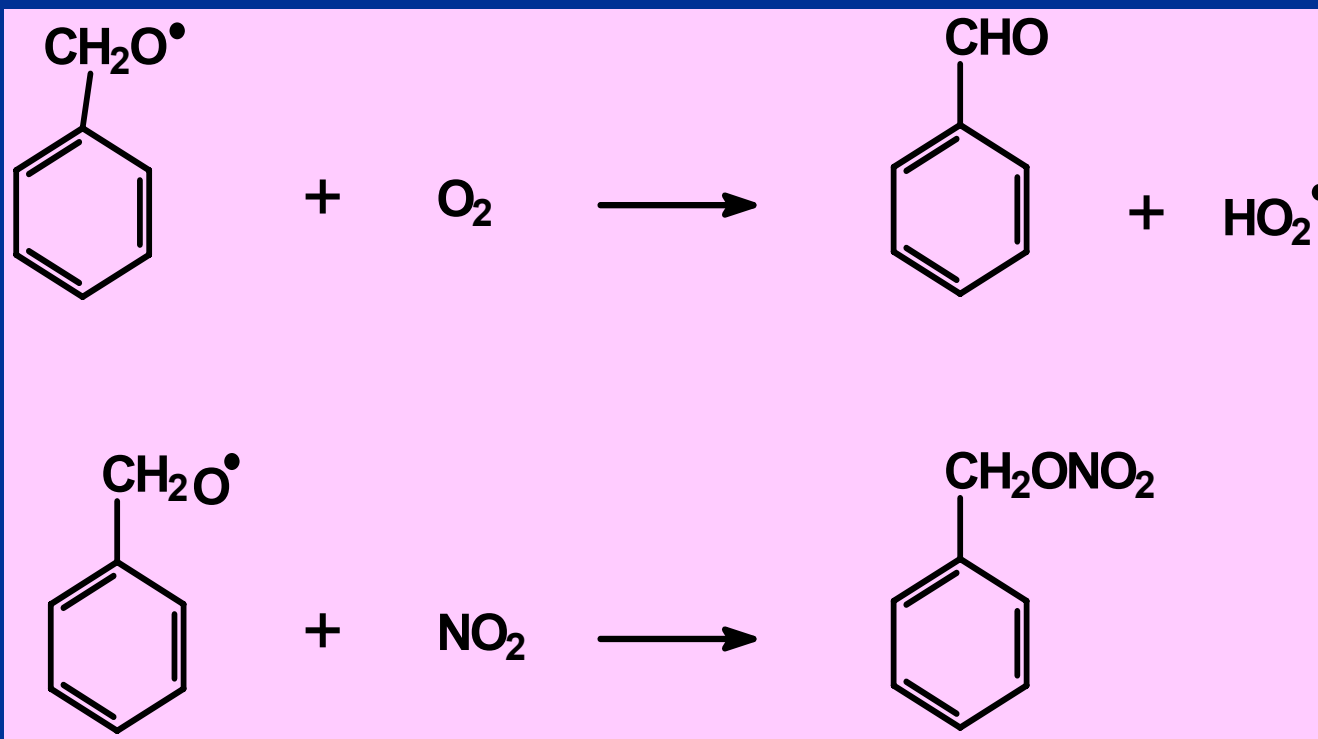


90%的反应是加成反应，10%为H摘除反应





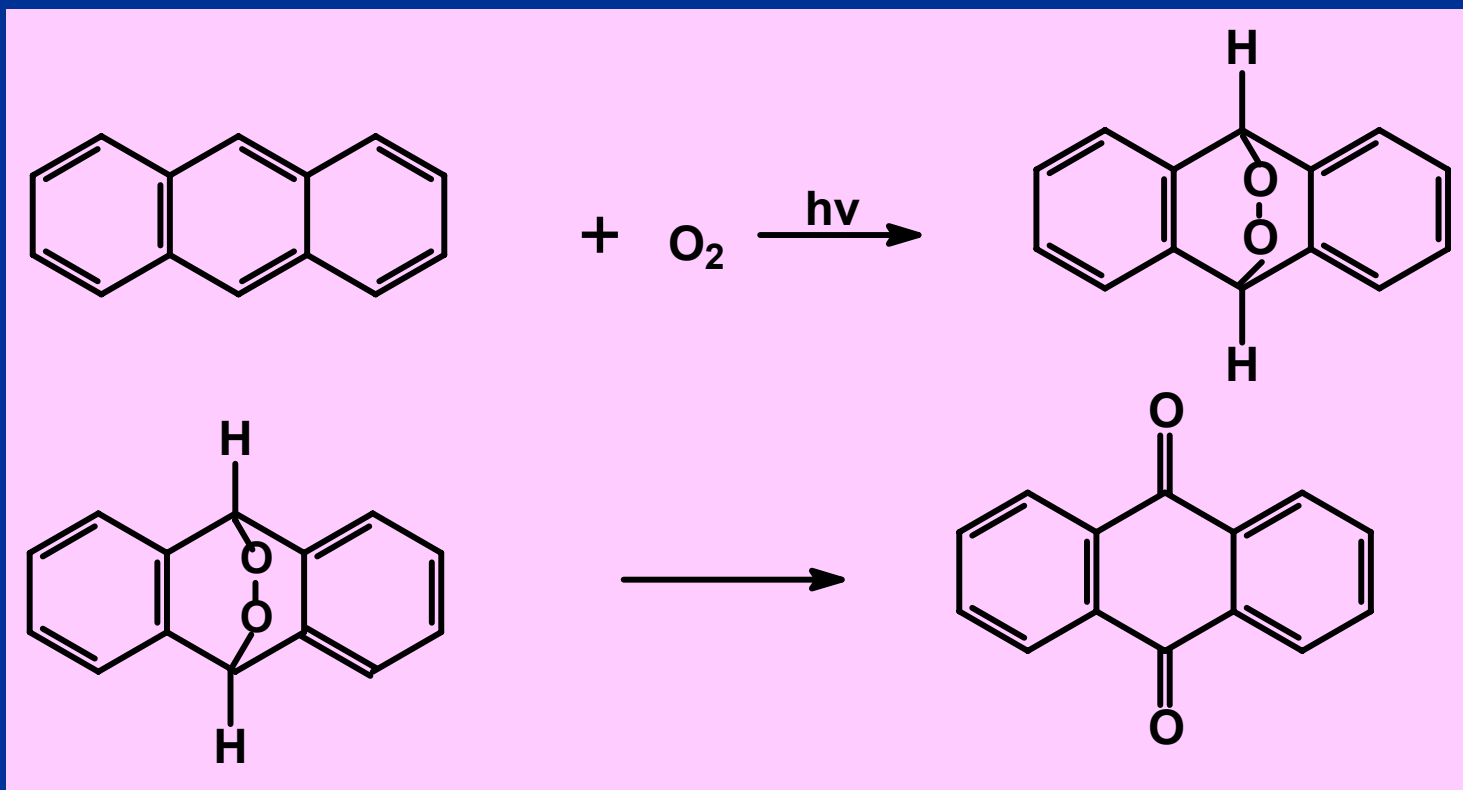
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学





## 5 多环芳烃

葱的氧化可转变为相应的醌





## 6、醇、醚、酮、醛的反应

主要发生氢摘除反应：



生成的自由基在有  $\text{O}_2$  存在下生成过氧自由基：



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 上述各含氧有机化合物在污染空气中以醛为最重要。

醛类，尤其是甲醛，既是一次污染物，又可由大气中的烃氧化而产生。几乎所有大气污染化学反应都有甲醛参与。大气中的主要反应有

- $\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HCO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2\cdot$
- 甲醛能与 $\text{HO}_2\cdot$ 迅速反应
  - $\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow (\text{HO})\text{H}_2\text{COO}\cdot$
- 所生成的 $(\text{HO})\text{H}_2\text{COO}\cdot$ 是一个过氧自由基，它比较稳定，可氧化大气中的 $\text{NO}$ ，然后与 $\text{O}_2$ 反应生成甲酸。
  - $(\text{HO})\text{H}_2\text{COO}\cdot + \text{NO} \rightarrow (\text{HO})\text{H}_2\text{CO}\cdot + \text{NO}_2$
  - $(\text{HO})\text{H}_2\text{CO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{HO}_2\cdot$
- 生成的甲酸会对酸雨有贡献



## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗



## 六、光化学烟雾 *Photochemical smog*

### 1、光化学烟雾现象

含有氮氧化物和碳氢化物等一次污染物的大气，在阳光照射下发生光化学反应而产生二次污染物，这种由一次污染物和二次污染物的混合物所形成的烟雾污染现象，称为光化学烟雾。

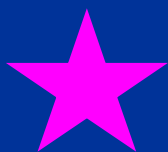
1943年首次出现在美国洛杉矶，蓝色烟雾，氧化性强、能使橡胶开裂，刺激人的眼睛，伤害植物的叶子，并使大气能见度降低。





## A、形成条件

- (1) 大气中有氮氧化物和碳氢化合物
- (2) 气温较高
- (3) 强阳光照射



- 产物:
- ①  $O_3$
  - ② PAN(过氧乙酰脂)
  - ③ 高活性自由基 ( $HO_2$ 、 $RO_2$ 、 $RCO$ )
  - ④ 醛、酮、有机酸



## B、日变化曲线

(1) 白天生成，傍晚消失，污染高峰在中午或稍后

(2) NO 和烃最大值发生在早晨交通繁忙时，NO<sub>2</sub> 浓度很低

(3) 随太阳辐射增强，NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 浓度迅速增大，中午达较高浓度，它的峰值通常比 NO 峰值晚出现 4~5 小时。

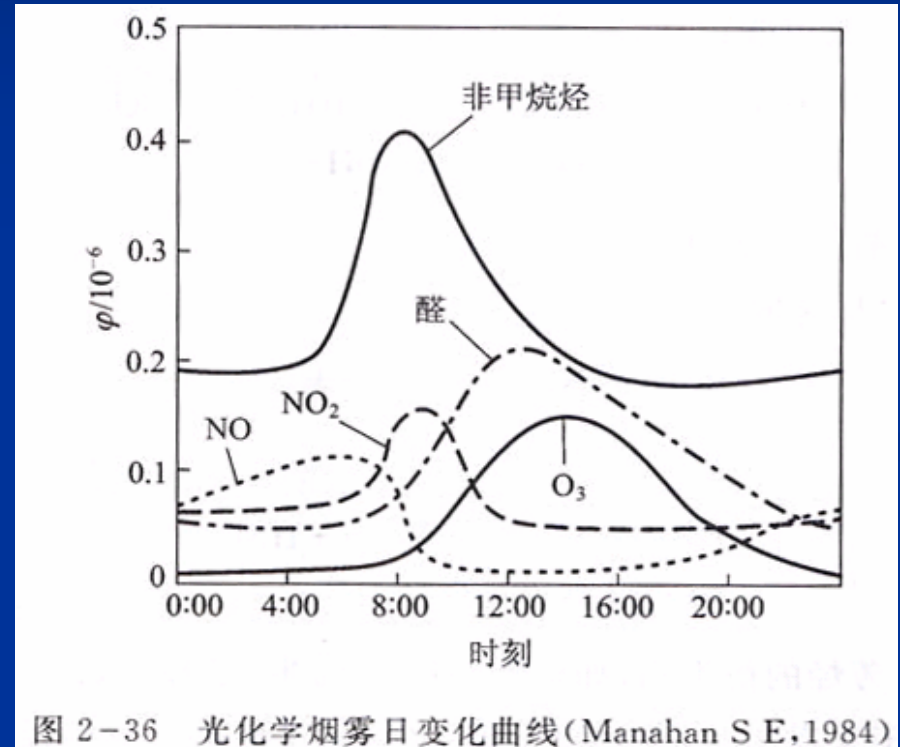


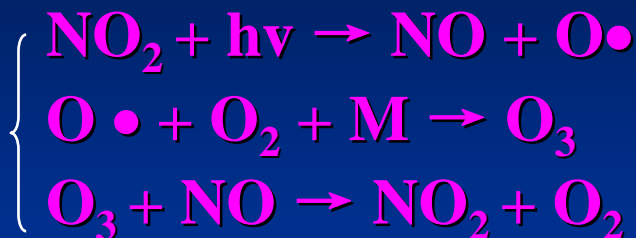
图 2-36 光化学烟雾日变化曲线 (Manahan S E, 1984)





## 2、光化学烟雾的形成机理

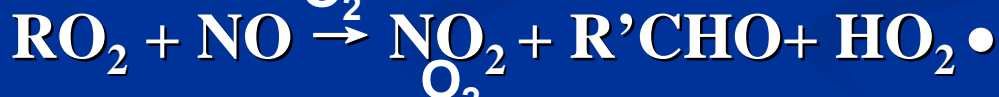
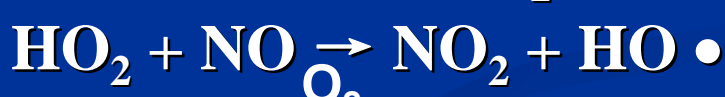
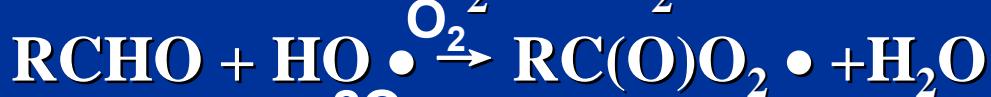
引发反应



自由基  
传递反应

生成活  
性基团

氧化NO  
→ NO2



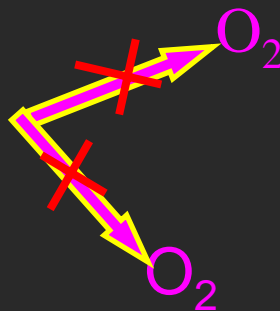
终止反应



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

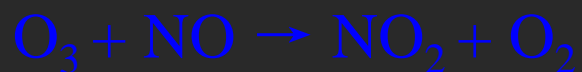
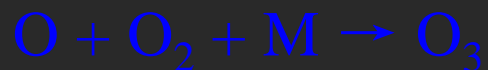
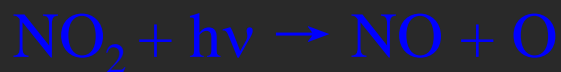
# 引发

NO<sub>2</sub>



O<sub>3</sub>  
M

O<sub>2</sub>

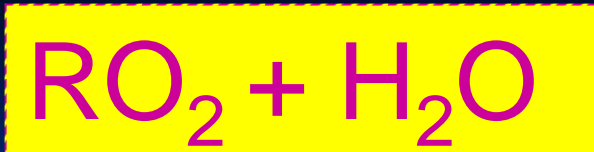


hv

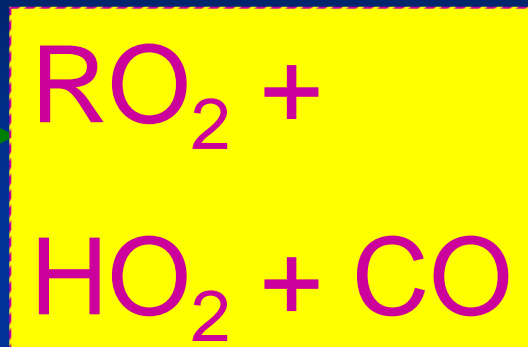
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

RH

O<sub>2</sub>

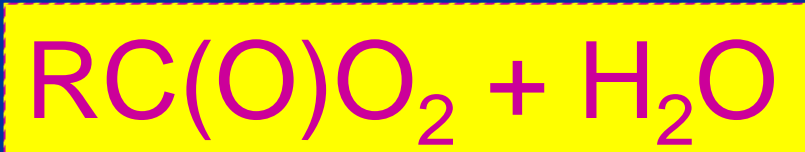


HO



HO

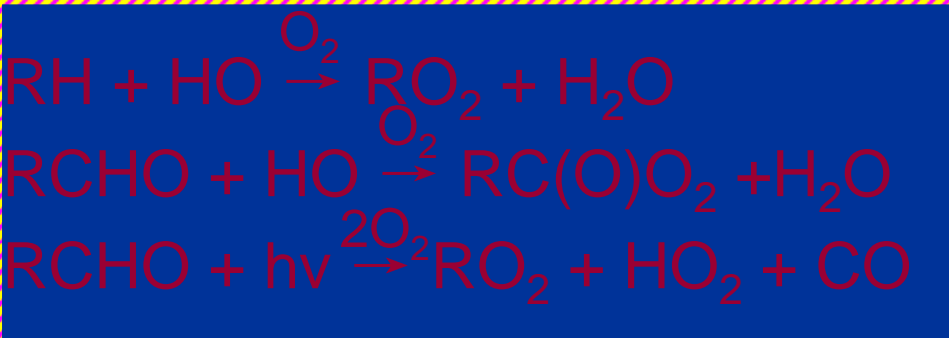
O<sub>2</sub>



活性基团

RCHO

RCHO







终止

HO

$\text{RC(O)O}_2$



$\text{HNO}_3$

$\text{RC(O)O}_2\text{NO}_2$



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 光化学烟雾形成机制的定性描述

是通过链式反应形成的

1

以  $\text{NO}_2$  光解生成原子氧作为主要的链引发反应

2

由于碳氢化合物的参与，导致  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ ，其中 R 和  $\text{RO}_2$  起主要作用

3

$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  不需要  $\text{O}_3$  参与也能发生，导致  $\text{O}_3$  积累

4

$\text{O}_3$  积累过程导致许多羟基自由基的产生

5

$\text{NO}$  和烃类化合物耗尽

6



## 3、光化学烟雾的控制对策

A、RH 的控制

B、O<sub>3</sub> 的控制

氮氧化物和碳氢化物初始浓度的大小会影响O<sub>3</sub>的生成量和生成速度。

- 将图中各等浓度线的转折点连结成一线，即 $[RH]_0/[NO_x]_0=8/1$ ，称为脊线，脊线上各点有同一 $[RH]_0/[NO_x]_0$ 值。
- 当 $8/1 < [RH]_0/[NO_x]_0 < 15/1$ 时，固定 $[NO_x]_0$ ，O<sub>3</sub>随 $[RH]_0$ 增大而增大。
- 当 $[RH]_0/[NO_x]_0 > 15/1$ 时，固定 $[NO_x]_0$ ，RH浓度改变对O<sub>3</sub>影响不大；
- 当 $[RH]_0/[NO_x]_0 < 4/1$ 时， $[NO_x]_0$ 维持不变，降低 $[RH]_0$ ，O<sub>3</sub>会明显降低。
- 当固定 $[RH]_0$ 时， $[NO_x]_0$ 的减少会导致O<sub>3</sub>的减少。
- 此外/若二者同时减少，则O<sub>3</sub>也会减少。

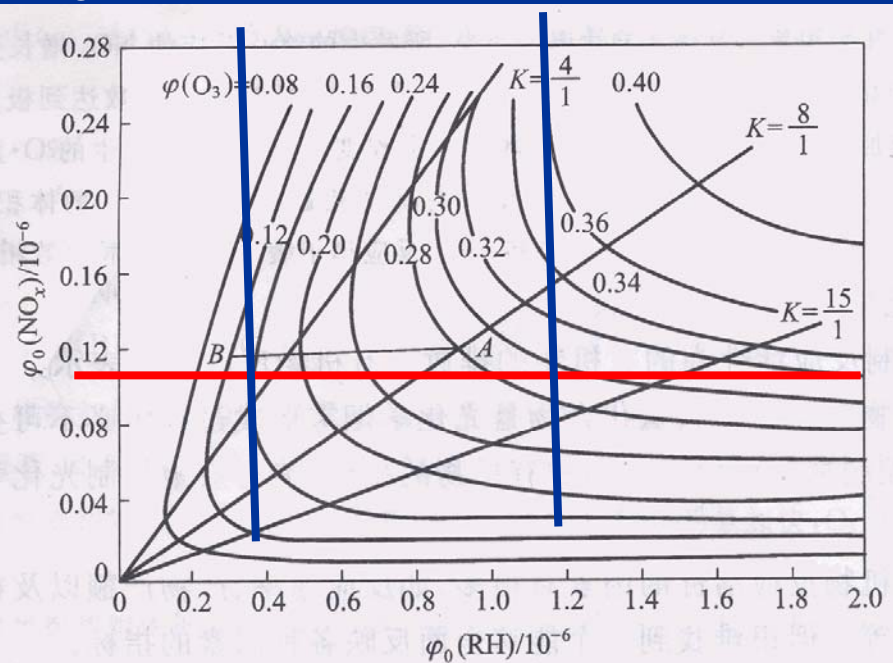
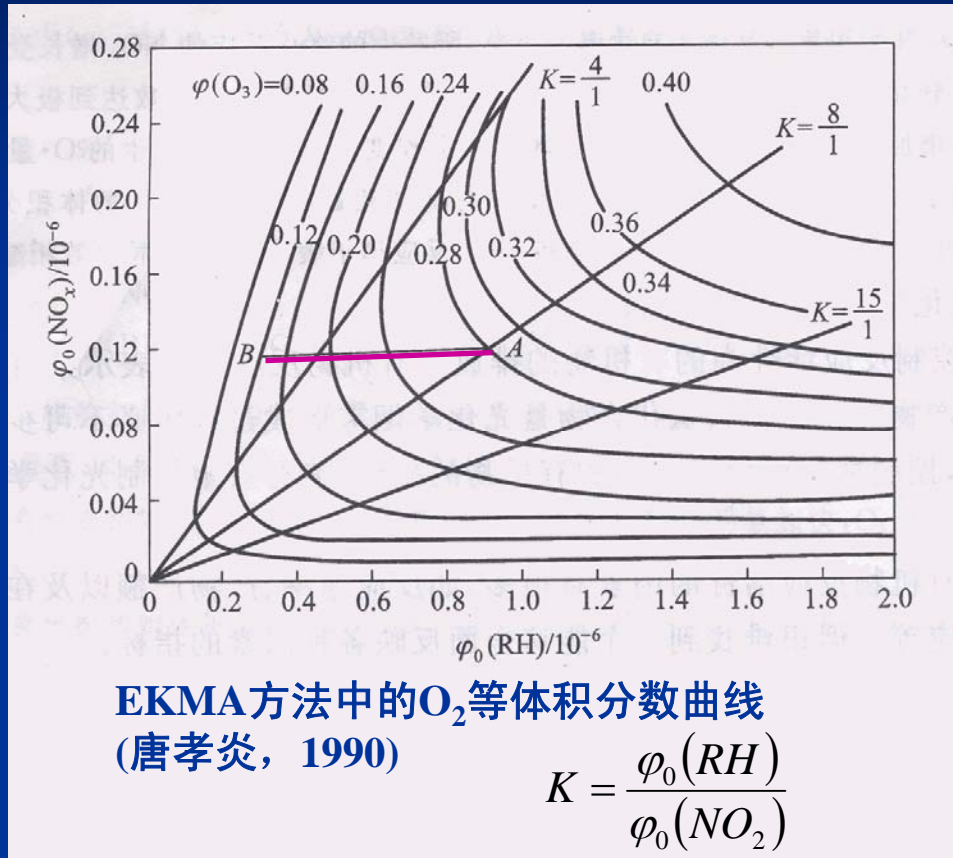


图 EKMA方法中的O<sub>2</sub>等体积分数曲线 (唐孝炎, 1990)

$$K = \frac{\varphi_0(RH)}{\varphi_0(NO_2)}$$

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



上图也可以用来预测如何改变RH和NO<sub>x</sub>的浓度达到控制O<sub>3</sub>浓度的目的。例如，假设某城市[RH]<sub>0</sub>/[NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub>=8/1，O<sub>3</sub>的设计值为0.28ml/m<sup>3</sup>，即图中的A点。要想将O<sub>3</sub>值达到国家标准0.12ml/m<sup>3</sup>，即B点，如NO<sub>x</sub>不变，那么，由图查得通过减少67%RH就可达到目的。

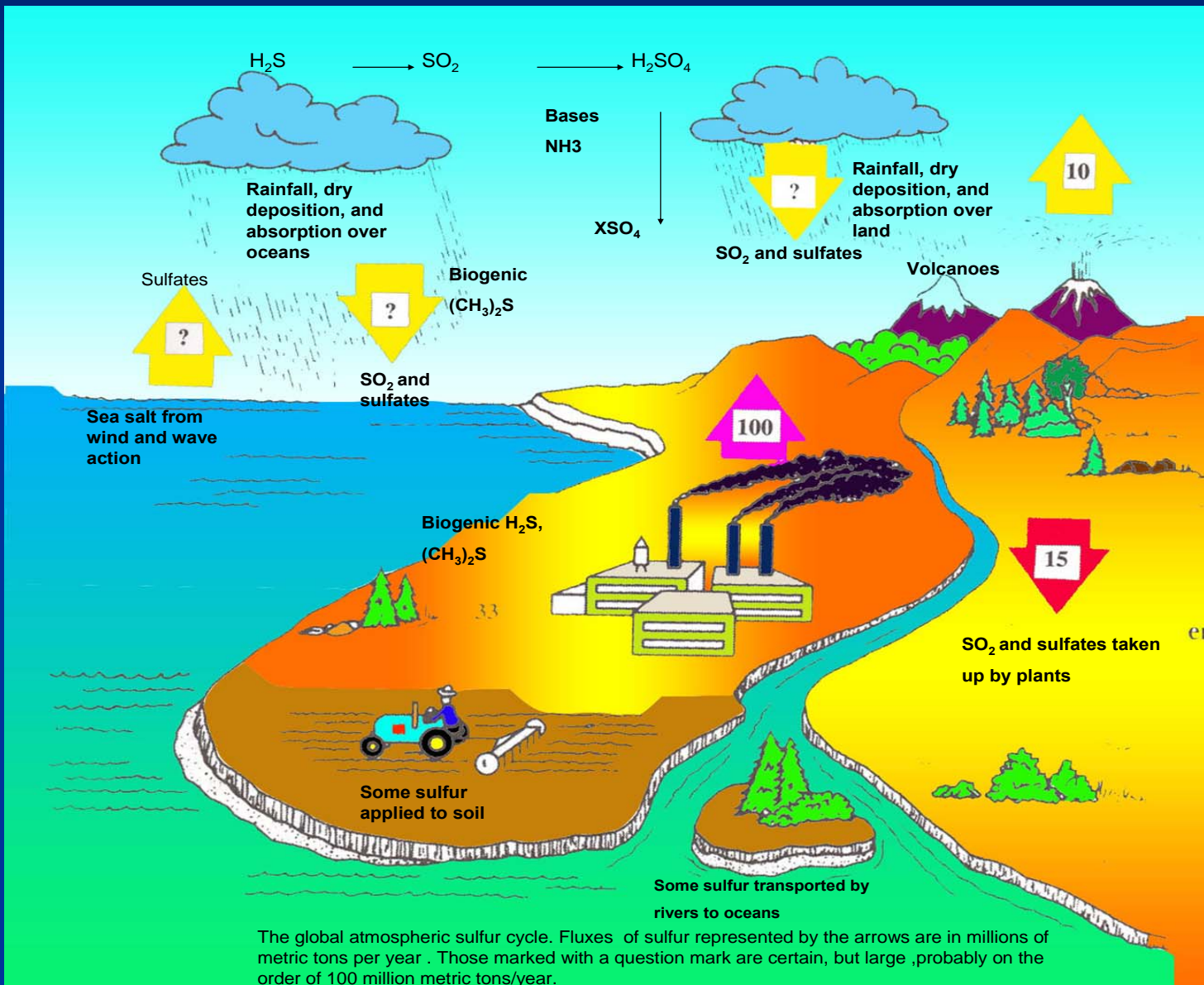




## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



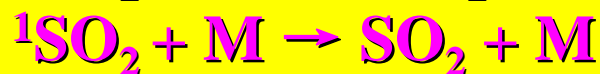
## 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染

### 1、SO<sub>2</sub>的转化

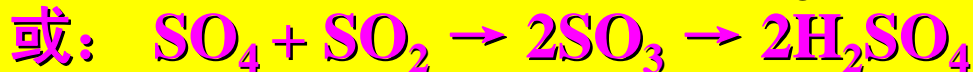
#### A、SO<sub>2</sub>的光化学氧化：直接光解



能量较高的单重态可以跃迁到三重态或基态：



在大气中激发态的SO<sub>2</sub>以三重态的形式存在。

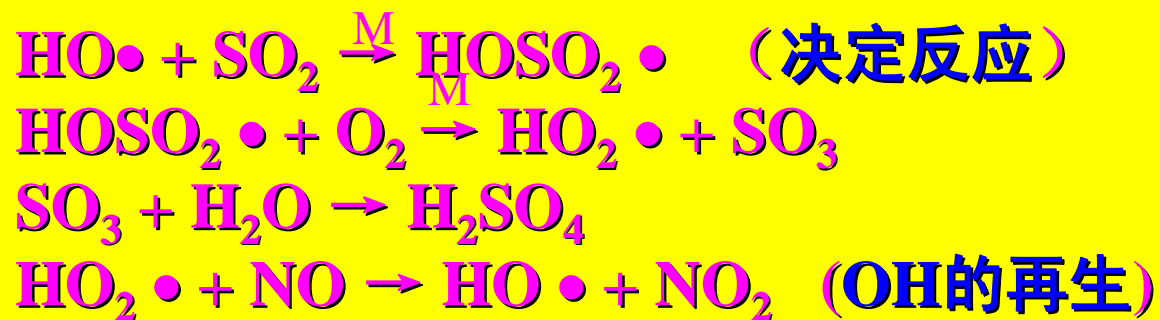


(形成硫酸烟雾、酸雨、硫酸盐气溶胶)

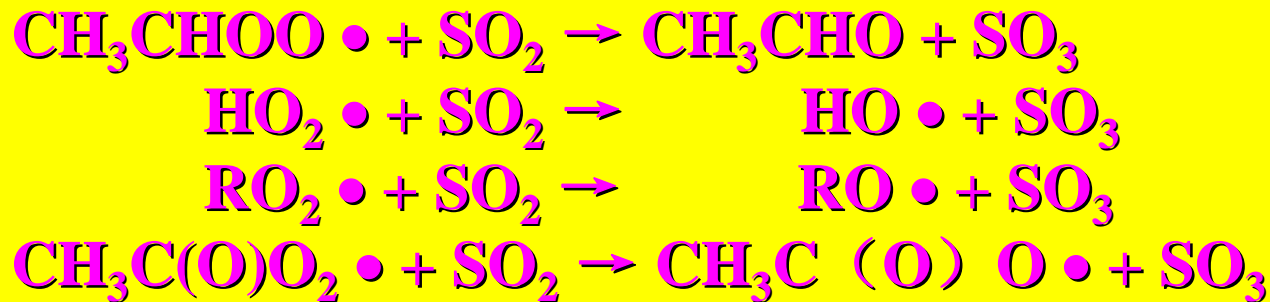


## B、SO<sub>2</sub>的光化学氧化：与自由基反应

- SO<sub>2</sub>与HO•反应：是SO<sub>2</sub>在大气中转化的重要反应



- SO<sub>2</sub>与其他自由基的反应：SO<sub>2</sub>与二元自由基反应，都生成SO<sub>3</sub>



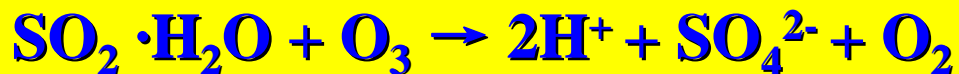


## C、SO<sub>2</sub> 的液相转化

➤ 在微水滴内的溶解性:  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}$

- 在高 pH 范围, 以  $\text{SO}_3^{2-}$  为主;
- 中间 pH 范围以  $\text{HSO}_3^-$  为主;
- 低 pH 时以  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为主。

➤ O<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化:



- 当  $[\text{O}_3] > 0.05 \text{ ml/m}^3$ ,  $\text{pH} < 5.5$  时, O<sub>3</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化作用大于 O<sub>2</sub> 的作用。

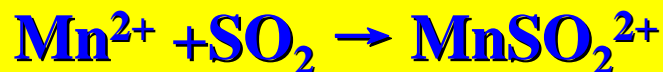
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## ➤ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的氧化



## ➤ 金属离子（催化氧化）



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 2、硫酸烟雾形污染

硫酸烟雾也称为伦敦烟雾，主要是由于燃煤而排放的 $\text{SO}_2$ 、颗粒物及由 $\text{SO}_2$ 氧化所形成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象。

发生条件：

- (1) 冬季，气温较低；
- (2) 湿度较高；
- (3) 日光较弱。

硫酸烟雾型污染物从化学上看是属于还原性混合物，故称此烟雾为还原烟雾。而光化学烟雾是高浓度氧化剂的混合物，因此也称为氧化烟雾。前者主要由燃煤引起，后者主要由汽车排气引起。



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 伦敦型烟雾和洛杉矶烟雾的比较

项目	伦敦型	洛杉矶型
概况	发生较早, 至今已多次出现	发生较晚, 发生光化学反应
污染物	颗粒物、SO <sub>2</sub> 、硫酸雾等	碳氢化合物、NO <sub>x</sub> 、O <sub>3</sub> 、PAN、醛类
燃料	煤	汽油、煤气、石油
季节	冬	夏秋
气温	低(4℃以下)	高(24℃以上)
湿度	高	低
日光	弱	强
臭氧浓度	低	高
出现时间	白天夜间连续	白天
毒性	对呼吸道有刺激作用, 严重是导致死亡	对眼和呼吸道有强刺激作用。等氧化剂有强氧化破坏作用, 严重时可导致死亡







## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗



## 八、酸性降水 *Acid precipitation*

**1、定义：**指通过降水，如雨、雪、雾、冰雹等将大气中的酸性物质迁移到地面的过程。这种降水过程称为**湿沉降**。

**干沉降：**指大气中的酸性物质在气流的作用下直接迁移到地面的过程。

### 2、降水 pH 的背景值

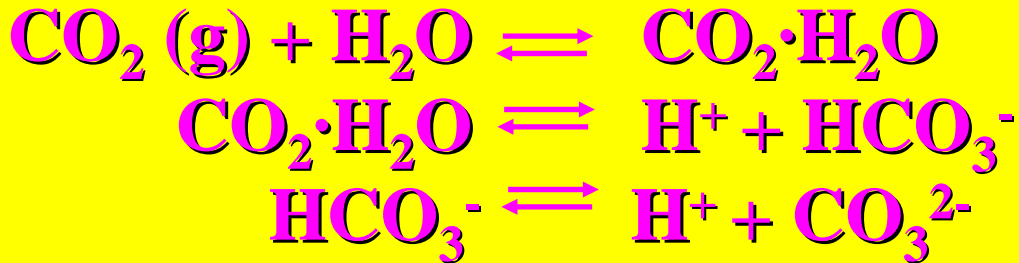
由于世界各地自然条件不同，如地质、水文和气象等的差异，会造成各地区降水pH不同。根据实际情况，认为 pH 为**5.0** 更符合实际情况。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 3、降水的pH

如果把  $\text{CO}_2$  作为影响天然降水 pH 的因素，  
根据  $\text{CO}_2$  的全球大气浓度  $330\text{ml/m}^3$  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  $K_{\text{H}}$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[\text{H}^+]$  表达的式子代入，得：

$$[\text{H}^+]^3 - (K_{\text{w}} + K_{\text{H}}K_1p\text{CO}_2)[\text{H}^+] - 2K_{\text{H}}K_1K_2p\text{CO}_2 = 0$$

在一定温度下， $K_{\text{w}}$ 、 $K_{\text{H}}$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $p\text{CO}_2$  都有固定值，将  
这些已知数值带入上式，计算结果是



pH=5.6

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 4、降水的化学组成

气体成分

$O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ 及惰性气体

有机物

有机酸、醛类、烷烃、烯烃和芳烃

无机物

土壤衍生矿物离子  $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和硅酸盐等；海洋盐类离子  $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 及少量  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $I^-$ 和 $PO_4^{3-}$ ；气体转化产物 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $Cl^-$ 和 $H^+$ ；人为排放源 As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Mo、Ni、V、Zn、Ag、Sn、Hg。

$O_3$ 、PAN等

光化学反应产物

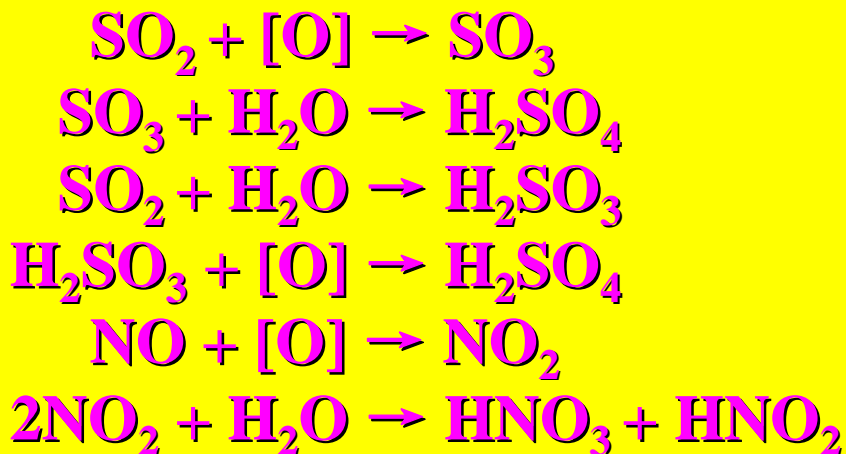
来自于土壤粒子和燃料燃烧排放尘粒

不溶物



## 5、酸雨的化学组成

A、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  是形成酸雨的主要起始物，其形成过程为：



Mn、V、Cu 等是酸性气体氧化的催化剂；大气光化学产物  $\text{O}_3$ 、 $\text{HO}_2$  是使  $\text{SO}_2$  氧化的氧化剂。碱性物质可以起到缓冲作用。



## B、影响酸雨形成的因素:

### 1 酸性污染物

的排放及其转化条件：  
高温、高湿、大量  $\text{SO}_2$   
排放

大气中的**氨**：氨是大气中唯一的常见气态碱，由于易溶于水，能与酸性气溶胶或雨水中的酸起中和作用。

### 3 颗粒物

酸度及其缓冲能力：一方面，颗粒物所含金属可催化  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ；另一方面，对酸起中和作用

### 4 天气形势

的影响：利于污染物扩散的气象条件下不易形成酸雨。



## 6. 酸雨的形成机制

核心物质:  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$

过程: 成雨和冲刷

A

排入大气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  被氧化后, 在云层内与雨滴作用而形成酸雨

B

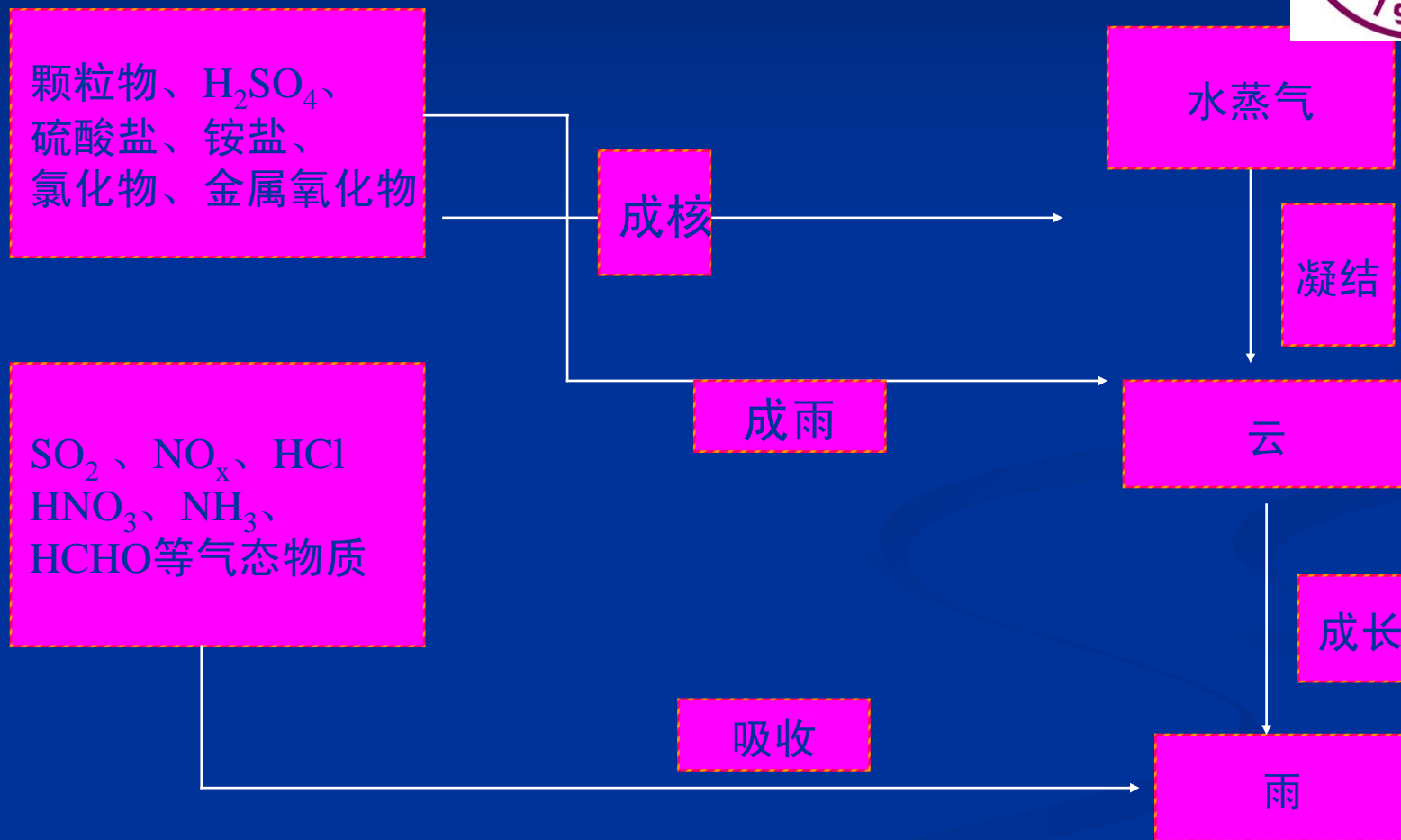
直接吸收形成酸雨

水蒸气冷凝在含有硫酸盐或硝酸盐的气溶胶的凝结核

上, 气溶胶离子与水滴在形成过程中互相碰撞合并, 形成酸雨

C

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



酸雨形成机制图





## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 九、温室气体和温室效应

### *Green house gases and green house effect*

**温室效应：**大气中的吸收了地面辐射出来的红外光，把能量截留于大气之中，从而使大气温度升高，这种现象称为温室效应。

**温室气体：**能够引起温室现象的气体称之为温室气体，如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ 。



## 第三节 大气中污染物的转化

- 一、自由基化学基础
- 二、光化学反应基础
- 三、大气中重要自由基来源
- 四、氮氧化物的转化
- 五、碳氢化合物的转化
- 六、光化学烟雾
- 七、硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染
- 八、酸性降水
- 九、温室效应
- 十、臭氧层的形成与损耗



## 十、臭氧层的形成与损耗

### *Formation and depletion of of ozone layer*



臭氧层存在于的平流层中，主要分布在距地面 20-50 km 范围内，浓度峰值在 20-25km 处由于臭氧层能够吸收 99% 以上来自太阳的紫外辐射，从而保护了地球上的生物不受其伤害。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

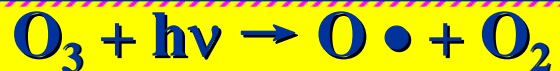


## 臭氧层的形成与损耗的化学反应

### 1、清洁大气中： $O_3$ 的形成



### 2、 $O_3$ 的消失



两种反应动态平衡，维持臭氧层一定厚度。当大气被污后，导致  $O_3$  的消除，影响  $O_3$  的厚度。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## (1) $\text{NO}_x$ 对 $\text{O}_3$ 的破坏

(i) NO 的来源:

(a)  $\text{N}_2\text{O}$  氧化  $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \cdot \rightarrow 2\text{NO} \quad (2\%)$



(b) 飞机排出 NO

(c) 宇宙射线分解



(ii)  $\text{NO}_x$  破坏  $\text{O}_3$  的反应



发生在平流层中上部, 如果是在较低的平流层, 由于  $\text{O} \cdot$  的浓度低, 形成的  $\text{NO}_2$  更容易发生光解, 然后与  $\text{O} \cdot$  作用, 进一步形成  $\text{O}_3$ :



因此, 在平流层底部 NO 并不会促使  $\text{O}_3$  减少。



## (iii) NO 的消除:

由于NO和NO<sub>2</sub>都易溶于水, 当它们被下沉的气流带到对流层时, 就可以随着对流层的降水被消除, 这是NO<sub>x</sub>在平流层大气中的主要消除方式。

在平流层层顶紫外线的作用下, NO可以发生光解:



光解产生的N可以进一步与NO<sub>x</sub>发生反应:



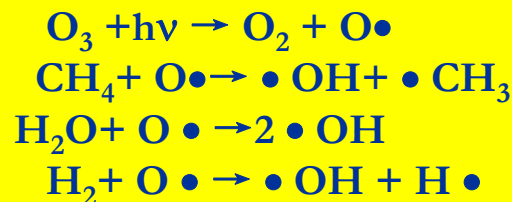
这种消除方式所起的作用较小。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学

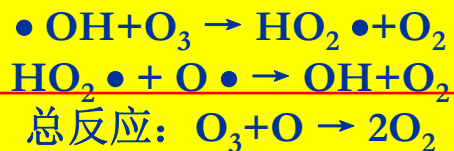
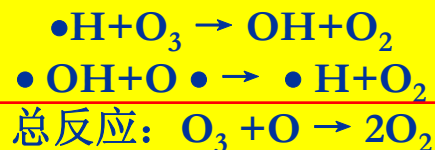


## (2) $\text{HO}_x$ 破坏 $\text{O}_3$ 的反应

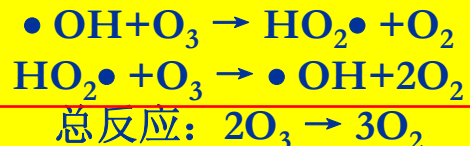
### (i) $\text{HO}_x$ 来源



### (ii) $\text{HO}_x$ 催化清除 $\text{O}_3$ 的反应



在较低的平流层，由于 $\text{O}\bullet$ 的浓度较小， $\text{O}_3$ 可通过如下反应被消除：



无论哪种途径，与氧原子的反应是决定整个消除速率的步骤。





## (iii) 平流层中HO<sub>x</sub>的消除

### (a) 自由基复合反应

- 自由基之间的复合反应是HO<sub>x</sub>•消除的一个重要途径:



### (b) 与NO<sub>x</sub>的反应

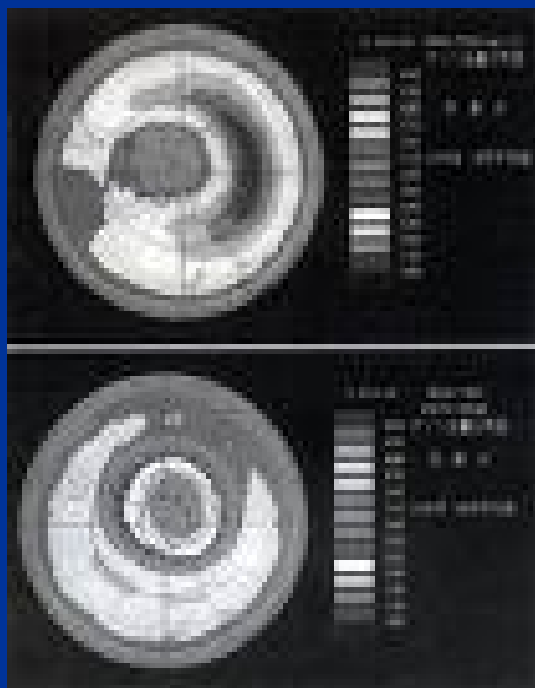
- HO<sub>x</sub>•与NO<sub>x</sub>的反应也是HO<sub>x</sub>•消除的一个途径:



- 总反应:  $\bullet\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$

- 形成的硝酸会有部分进入对流层然后随降水而被清除。

## (3) $\text{ClO}_x$ 破坏 $\text{O}_3$ 的反应



臭氧层空洞

### I. 甲基氯的光解

■ 甲基氯是由天然的海洋生物产生的，在对流层大气中可被  $\text{HO}\cdot$  分解生成可溶性的氯化物，然后被降水清除。但也有少量的甲基氯会进入平流层，在平流层紫外线的作用下光解形成  $\text{Cl}\cdot$ ： $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot$ 。这种途径产生的  $\text{Cl}\cdot$  数量很少。



## II. 氟氯甲烷的光解

- 氟氯烃类化合物在对流层中很稳定，停留时间较长，因而可以扩散进入平流层后，在平流层紫外线的作用下发生光解：



- 每个氟氯烃类化合物通过光解最终将把分子内全部的  $\text{Cl}\bullet$  都释放出来。

## III. 氟氯甲烷与 $\text{O}\bullet$ 的反应

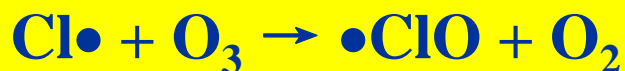


- 同样，每个氟氯烃类化合物最终可以把分子内全部的  $\text{Cl}\bullet$  都转化形成  $\text{ClO}\bullet$ 。



ClO<sub>x</sub>清除O<sub>3</sub>的催化循环反应

ClO<sub>x</sub>破坏O<sub>3</sub>层的过程可通过如下循环反应进行:



与氧原子的反应是决定整个消除速率的步骤。

ClO<sub>x</sub>的消除: 平流层中的ClO<sub>x</sub>可以形成HCl:



HCl是平流层中含氯化化合物的主要存在形式。部分HCl可以通过扩散进入对流层, 然后随降水而被清除。在30km以上的大气中, ClONO<sub>2</sub>的含量也很显著。



## 平流层中 $\text{NO}_x\bullet$ 、 $\text{HO}_x\bullet$ 与 $\text{ClO}_x\bullet$ 的重要反应

在平流层中可以相互反应，也可以与平流层中的其他组分发生反应，所形成的产物相当于将这些活性基团暂时储存起来，在一定条件下再重新释放。

### i 形成 $\text{HONO}_2$



### ii 形成 $\text{HO}_2\text{NO}_2$



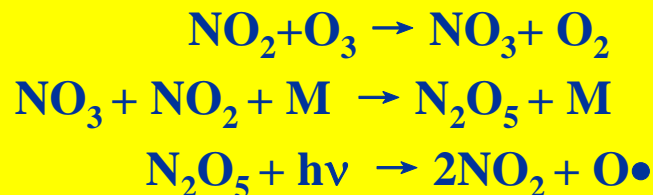
### iii 形成 $\text{ClONO}_2$



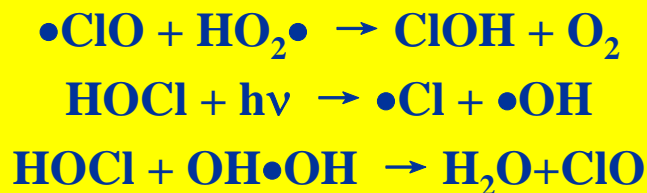
# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



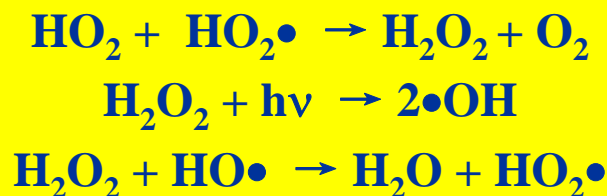
## iv 形成 $N_2O_5$



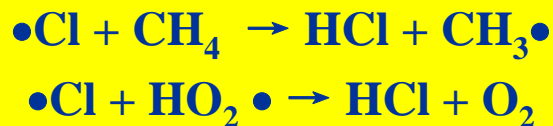
## v 形成HOCl



## vi 形成 $H_2O_2$



## vii 形成HCl



上述活性基团和一些原子(O)或分子化合物如O、HO、 $HO_2$ 、NO、 $NO_2$ 、Cl、ClO、 $ClONO_2$ 、 $N_2O_5$ 和 $HO_2NO_2$ 都已在平流层观测到, 这进一步证实了人们所提出的臭氧层的破坏机理。



## 第四节 大气颗粒物

一、大气颗粒物的来源与消除

二、颗粒物的粒度和表面性质

三、大气颗粒物的化学组成

四、大气颗粒物的来源识别

五、大气颗粒物中的PM<sub>2.5</sub>



## 一、大气颗粒物的来源与消除

### *Source and elimination of particulate matter*

#### 1 大气颗粒物来源

- **天然来源**：如地面扬尘，海浪溅出的浪沫，火山爆发所释放出来的火山灰，森林火灾的燃烧物，宇宙陨星尘以及植物的花粉、孢子等。
- **人为来源**：煤烟、飞灰等，各种工业生产过程所排放出来的原料或产品微粒，汽车排放出来的含铅化合物，以及矿物燃料燃烧所排放出来的SO在一定条件下转化为硫酸盐粒子等。
  - **一次颗粒物**：直接由污染源排放出的颗粒物
  - **二次颗粒物**：在大气中发生反应而产生的颗粒物





## 2 大气颗粒物的消除

- (1) **干沉降**: 干沉降是指颗粒物在重力作用下沉降, 或与其他物体碰撞后发生的沉降。这种沉降存在着两种机制。
- 通过重力对颗粒物的作用, 使其降落在土壤、水体的表面或植物、建筑物等物体上。沉降的速度与颗粒物的粒径、密度、空气运动粘滞系数等有关。粒子的沉降速度可应用斯托克斯定律求出:

$$v = \frac{gd^2(\rho_1 - \rho_2)}{1.8\eta}$$

$v$  - 沉降速度  $cm/s$

$g$  - 重力加速度  $cm/s^2$

$d$  - 粒径  $cm$

$\rho_1$ 、 $\rho_2$  - 分别为颗粒物和空气的密度  $g/cm^3$

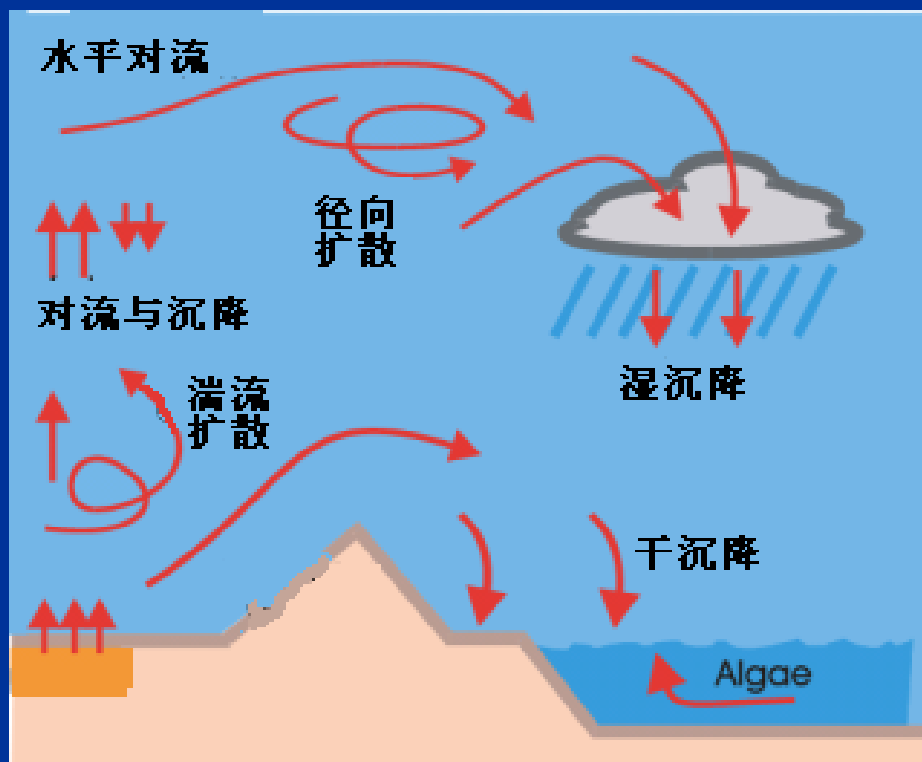
$\eta$  - 空气粘度  $Pa \cdot s$

由此可见, 粒径越大, 扩散系数和沉降速度也越大

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



另一沉降机制是粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒，即爱根粒子，它们靠布朗运动扩散，相互碰撞而凝聚成较大颗粒，通过大气湍流扩散到地面或碰撞而去除。





## (2) 湿沉降

### (i) 雨除

指一些颗粒物作为形成云的凝结核，成为云滴的中心，通过凝结过程和碰撞过程使其增大为雨滴，形成降雨，颗粒物从而被去除。对半径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒物有效；

### (ii) 冲刷

降雨时在云下面的颗粒物与降下来的雨滴发生惯性碰撞或扩散、吸附过程，从而使颗粒物去除，对于半径在 $4\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒物效率较高。

半径在 $2\ \mu\text{m}$ 左右的很难通过以上两种方式除去。



## 第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM<sub>2.5</sub>



## 二、颗粒物的粒度和表面性质

### *Particle size and surface properties*

#### 1 大气颗粒物的粒径

**粒度**：是颗粒物粒子粒径的大小。粒径通常指颗粒物的直径。目前多用空气动力学直径( $D_p$ )来表示。

**空气动力学直径( $D_p$ )**：与所研究粒子有相同降落速度的、密度为1的球体直径。

$$D_p = D_g K \sqrt{\rho_p / \rho_0}$$

$D_g$  ——几何直径，

$K$  ——形状系数，

$\rho_p$  ——忽略了浮力效应的粒密度，

$\rho_0$  ——参考密度( $1\text{g/cm}^3$ )



# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



按粒径大小将大气颗粒物分为:

TSP	$<100 \mu\text{m}$	飘尘	$<10 \mu\text{m}$
降尘	$>10 \mu\text{m}$	可吸入粒子	$D_p \leq 10 \mu\text{m}$

## 2 大气颗粒物的三模态

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。

爱根核模 ( $D_p \leq 0.05 \mu\text{m}$ )

积聚模 ( $0.05 \mu\text{m} < D_p < 2 \mu\text{m}$ )

粗粒子模 ( $D_p > 2 \mu\text{m}$ )





## ■ 爱根核模:

主要来源于燃烧过程所产生的一次颗粒物, 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。粒径小, 数量多, 表面积大而很不稳定, 易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。

## ■ 积聚模

主要由核模凝聚或通过热蒸汽冷凝在凝聚长大。多为二次污染物, 硫酸盐占80%以上。在大气中不宜由扩散或碰撞而去除。

以上两种模的颗粒物合称为**细粒子**。



## ■粗粒子

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，组成与地面土壤十分相近，这些粒子主要靠干沉降和湿沉降过程而去除。

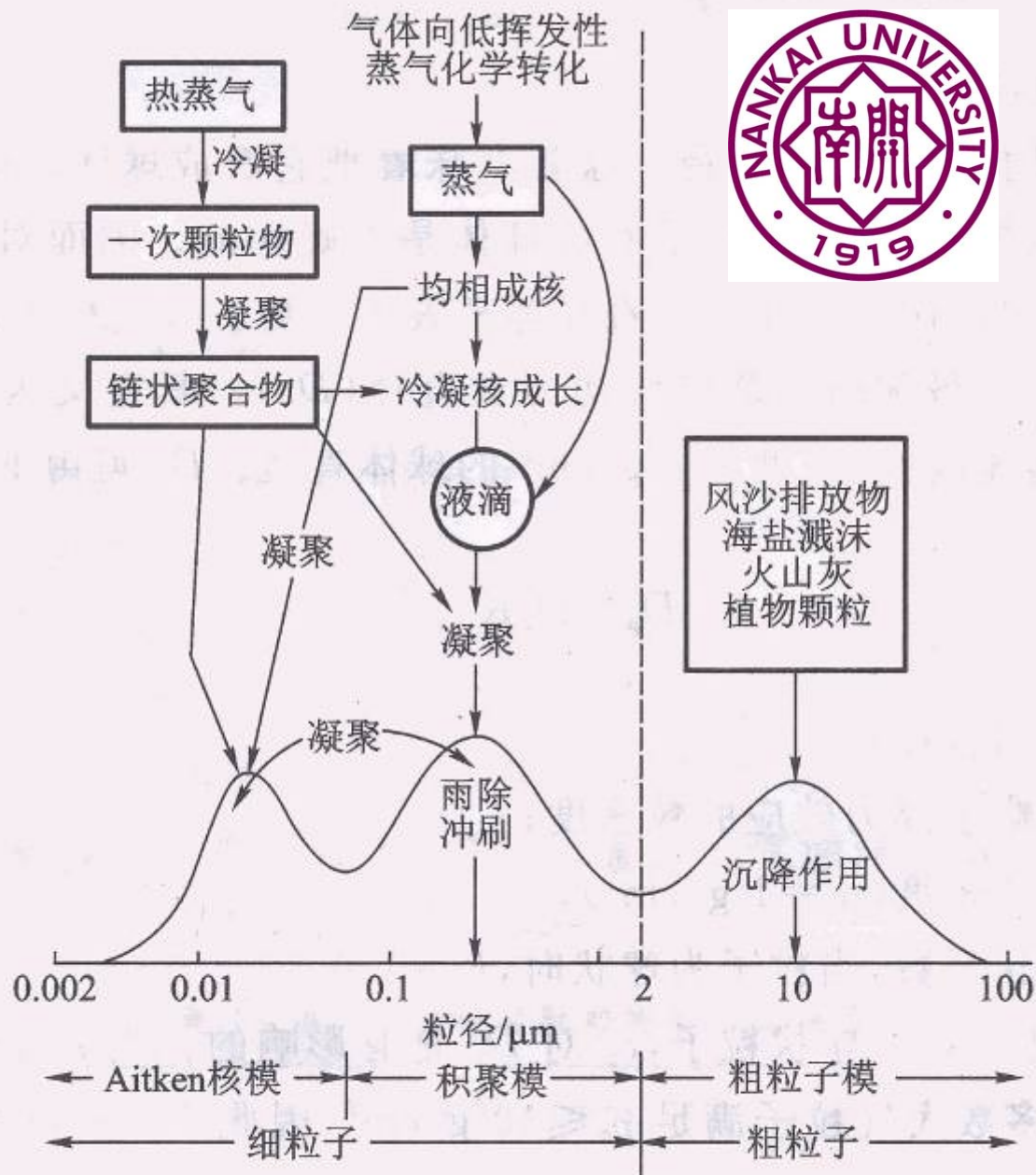


图 2-48 气溶胶的粒度分布及其来源 (Whitby, 1978)





## 3 大气颗粒物的表面性质

### 成核作用

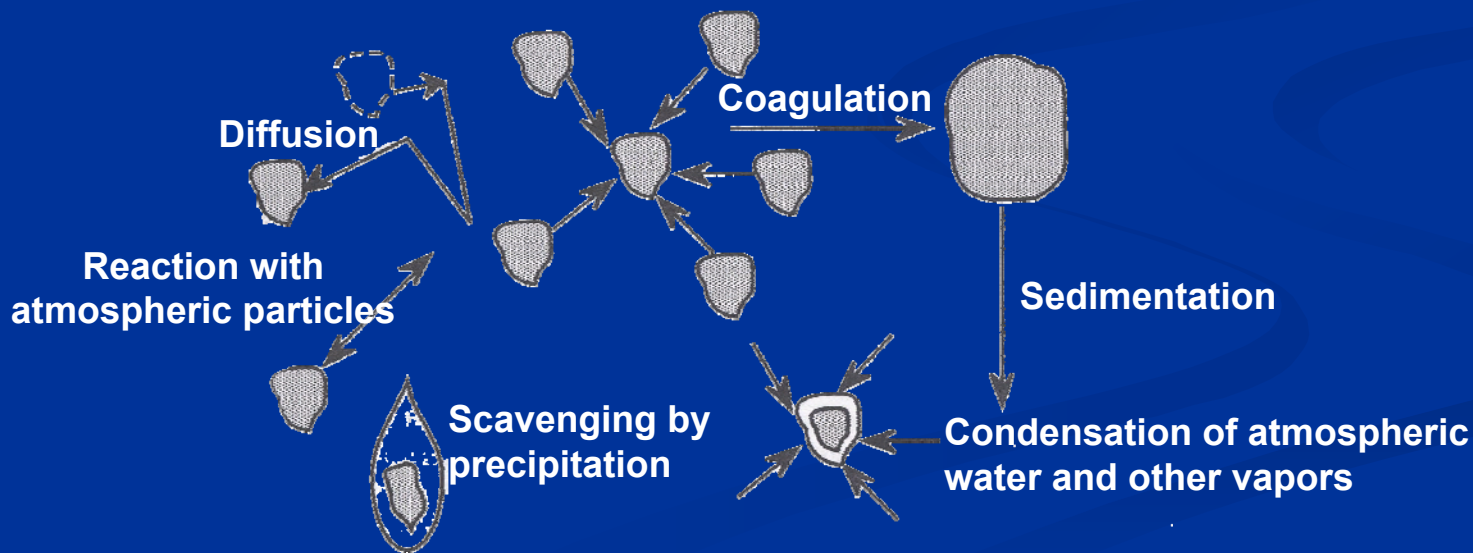
指饱和蒸汽在颗粒物表面形成液滴的现象

### 粘 合

指颗粒彼此粘合或在固体表面粘合

### 吸 着

指气体或蒸汽吸附在颗粒物表面



Processes that particles undergo in the atmosphere



## 第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM<sub>2.5</sub>



## 三、大气颗粒物的化学组成

### *Chemical compositions of particulate matters*

- 无机颗粒物的成分是由颗粒物形成过程决定的。天然来源的无机颗粒物，如扬尘的成分主要是该地区的土壤粒子。火山爆发所喷出的火山灰，除主要由硅和氧组成的岩石粉末外，还含有一些如锌、锑、硒、锰和铁等金属元素的化合物。海洋溅沫所释放出来的颗粒物，其成分主要有氯化钠粒子、硫酸盐粒子，还含一些镁化合物。
- 人为源释放出来的无机颗粒物，如动力发电厂由于燃煤及石油而排放出来的颗粒物，其成分除大量烟尘外，还含铍、镍、钒等的化合物。市政焚烧炉会排放出砷、铍、镉、铬、铜、铁、汞、镁、锰、镍、铅、锑、钛、钒和锌等化合物。汽车尾气中则含有大量的铅。
- 一般来讲，粗粒子主要是土壤及污染源排放出来的尘粒，大多是一次颗粒物。这种粗粒子主要是由硅、铁、铝、钠、钙、镁、钛等30余种元素组成。细粒子主要是硫酸盐、硝酸盐、铵盐、痕量金属和炭黑等。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



- 有机颗粒物是指大气中的有机物质凝聚而形成的颗粒物，或有机物质吸附在其他颗粒物上面而形成的颗粒物。大气颗粒污染物主要是这些有毒或有害的有机颗粒物。
- 有机颗粒污染物种类繁多，结构也极其复杂。已检测到的主要有烷烃、烯烃、芳烃和多环芳烃等各种烃类。另外还有少量的亚硝胺、杂氮环化合物、环酮、酮类、酚类和有机酸等。这些有机颗粒物主要是由矿物燃料燃烧、废弃物焚化等各种高温燃烧过程所形成的。在各类燃烧过程中已鉴定出来的化合物有300多种。按类别分为多环芳香族化合物、芳香族化合物、含氮、氧、硫、磷类化合物、羟基化合物、脂肪族化合物、碳基化合物和卤化物等。



## 第四节 大气颗粒物

- 一、大气颗粒物的来源与消除
- 二、颗粒物的粒度和表面性质
- 三、大气颗粒物的化学组成
- 四、大气颗粒物的来源识别
- 五、大气颗粒物中的PM2.5



## 五、大气颗粒物中的PM2.5

### *PM2.5 in Particulate matters*

- 从城市化过程开始后，大气颗粒物就成为城市空气污染的重要原因。但过去人们一直着重于研究直接排放的一次颗粒物，20世纪50年代后，人们逐渐从研究总悬浮颗粒物(TSP)转向可吸入颗粒物( $PM_{10}$ ,  $D_p \leq 10 \mu m$ )。而在20世纪90年代后期，则开始重视二次颗粒物的问题。目前人们对大气颗粒物的研究更侧重于  $PM_{2.5}$  ( $D_p \leq 2.5 \mu m$ ) 甚至超细颗粒(纳米)的研究，并从总体颗粒研究过渡到单个颗粒的研究。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



## 1. 大气中PM2.5来源

### 各类排放源对细粒子(TSP、PM<sub>2-10</sub>、PM<sub>2</sub>)的贡献百分率

排放源	TSP	PM <sub>2-10</sub>	PM <sub>2</sub>
土壤扬尘	63 ± 2	21 ± 2	14 ± 3
生物质燃烧		6 ± 1	8 ± 2
海洋气溶胶		18 ± 2	
矿山飞灰		13 ± 2	
二次颗粒物			25 ± 1
公路灰尘	13 ± 2	12 ± 1	13 ± 2
车辆尾气	6 ± 1	17 ± 2	17 ± 2
燃煤	11 ± 2	10 ± 3	10 ± 2
工业	4 ± 1	2 ± 2	13 ± 2
水泥	1 ± 1		

注:表中“±”为标准误差

土壤扬尘、海洋气溶胶和汽车尾气最为重要。汽车排气管排放的主要是细小的颗粒物即PM<sub>2.5</sub>。

美国的资料表明,按PM<sub>2.5</sub>的排放源划分,上路车辆占总排放量的10%,非上路活动排放源占18%,固定源占72%。可以看出,机动车辆是城市PM<sub>2.5</sub>污染的一个重要来源。

# 《环境化学》 第二章 大气环境化学



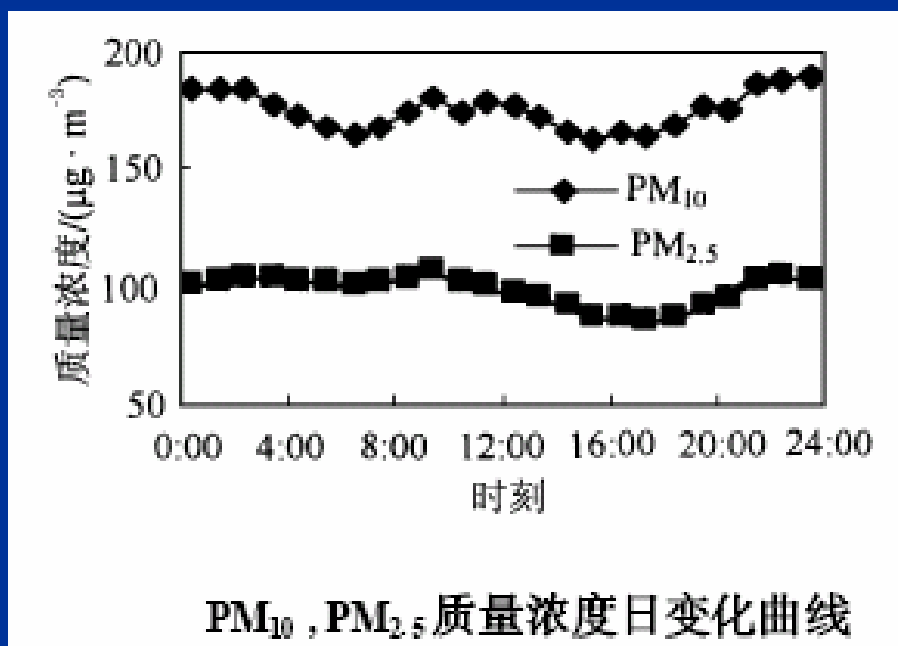
- 2002年上海市PM<sub>2.5</sub>监测点源的解析结果认为：
  - ① 电厂锅炉、燃煤中小锅炉等仍是上海市城区大气PM<sub>2.5</sub>中富集元素的主要来源之一。
  - ② 在靠近长江口或者海边的地带，海盐对PM<sub>2.5</sub>浓度及成分的影响十分明显。
  - ③ 在市中心交通繁忙地带，机动车尾气的排放成为相当重要的污染源。
  - ④ 上海市是滨海城市，又属于季风性气候，从各固定污染源排出的大气污染物对各个监测点的影响大小有时呈现出较明显的季节差异。





## 2. 影响大气中PM<sub>2.5</sub>含量的因素

- 受污染排放和气象条件等多种因素的影响





## 3. $PM_{2.5}$ 的危害

- 研究表明： $PM_{2.5}$ 是人类活动所释放污染物的主要载体，携带有大量的重金属和有机污染物。
- 空气污染对健康影响的焦点是可吸入颗粒物。 $PM_{2.5}$ 在呼吸过程中能深入到细胞而长期存留在人体中。被吸入后，约有5%的 $PM_{2.5}$ 吸附在肺壁上，并能渗透到肺部组织的深处引起气管炎、肺炎、哮喘、肺气肿和肺癌、导致心肺功能减退甚至衰竭。因此 $PM_{2.5}$ 对人类健康有着重要影响。同时，由于颗粒物与气态污染物的联合作用，还会使空气污染的危害进一步加剧，使得呼吸道疾病患者增多、心肺病死亡人数日增。
- 细粒子污染不但对人体健康造成了严重影响，同时 $PM_{2.5}$ 对大气能见度也起着最主要的作用。细粒子的增加会造成大气能见度大幅度降低。
- 由于细粒子的污染问题极为复杂，所以应运用科学合理的方法研究和解决细粒子污染问题，对细粒子污染实现有效的控制。

