

# 第二章：大气环境化学

## Chapter 2 Atmospheric Environmental Chemistry

## 第五节 大气污染物

- 本节要点：大气污染物来源、大气污染物的汇、大气污染物、影响污染物在大气中运动的一些因素、大气污染效应等。

# 大气污染物的分类

■ 大气污染物主要有以下  
八类：

■ 一次污染物：

■ 二次污染物：

# 1) 大气污染物的来源 —— 人为源

- 燃料燃烧：
- 交通污染：
- 工业排放：
- 固体废弃物焚烧：
- 农业排放：

# 1) 大气污染物的来源——天然源

## 天然源：

自然尘

森林、草原火灾

火山活动

森林排放

海浪飞沫

## 2 ) 大气污染物的汇——干沉降

**干沉降：**

**重力沉降**，与植物、建筑物或地面（土壤）相碰撞而被捕获（被表面吸附或吸收）的过程，统称为**干沉降**。

## 2) 大气污染物的汇——湿沉降

**湿沉降：**

**大气中的物质通过降水而落到地面的过程称为湿沉降。**

## 2 ) 大气污染物的汇——化学反应去除

### 化学去除：

污染物在大气中通过化学反应生成其他气体或粒子而使原污染物在大气中消失的过程，称为**化学去除**。



## 2) 大气污染物的汇—三种去除过程联系

表2-3 一些气体污染物的汇

气 体	汇
二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ )	降水清除：雨除、冲刷 气相或液相氧化成硫酸盐 土壤：微生物降解、物理和化学反应、吸收 植被：表面吸收、消化摄取
硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ )	氧化为二氧化碳
臭氧 ( $\text{O}_3$ )	在植被、土壤、雪和海洋表面上的化学反应
氮氧化物 ( $\text{NO}_2$ )	土壤：化学反应 植被：吸收、消化摄取 气相或液相化学反应
一氧化碳 ( $\text{CO}$ )	平流层：与·OH基反应 土壤：微生物活动
二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )	植被：光合作用、吸收 海洋：吸收
甲烷 ( $\text{CH}_4$ )	土壤：微生物活动 植被：化学反应、细菌活动 对流层及平流层：化学反应
碳氢化物 (HC)	向颗粒物转化 土壤：微生物活动 植被：吸收、消化摄取

### 3) 大气污染物—含硫化合物

#### ■ 大气中的含硫化合物主要有：

$\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、亚硫酸盐及硫酸盐，还有含量极低的氧硫化碳( $\text{COS}$ )、二硫化碳( $\text{CS}_2$ )等。

#### ■ 来源：矿物燃料的燃烧、有机物的分解和燃烧、海洋及火山活动

### 3) 大气污染物—含硫化合物— $\text{SO}_2$

#### ■ 来源:

■  $\text{SO}_2$ 在大气中，尤其在污染大气中易通过**光化学氧化、均相氧化、多相催化氧化**，最终转变成**硫酸或硫酸盐**，并通过**干沉降或湿沉降（酸雨）**的形式降落到地面。

■  $\text{SO}_2$ 的干沉降速率一般为0.2—1.0 cm/s。

### 3) 大气污染物—含硫化合物—H<sub>2</sub>S

■ 天然源:

■ 人为源:

■ 去除:



### 3) 大气污染物——含氮化合物

#### 种类：

大气中重要的含氮化合物有



氨盐

### 3) 大气污染物—— $\text{N}_2\text{O}$

#### 来源

##### ■ 氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ ):



##### ■ 人为源:

燃料燃烧

含氮化肥

去除:

### 3) 大气污染物——NO<sub>x</sub>

**天然源:**

大气中的NO<sub>x</sub>主要来自**天然过程**,

如**生物源**

**闪电**

### 3) 大气污染物——NO<sub>x</sub>

#### ■ 人为源：

燃料的燃烧；

化工生产过程；

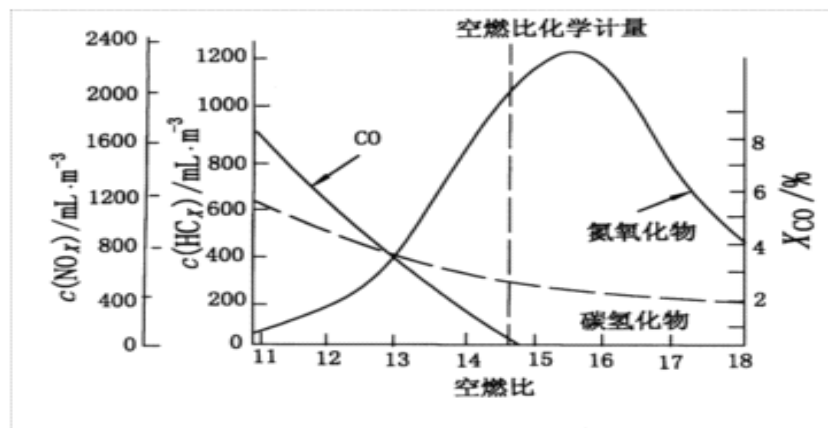
其中以工业窑炉、氮肥生产和汽车排放的NO<sub>x</sub>量最多。



### 3) 大气污染物— NO<sub>x</sub>

表2-5 NO生成量与燃烧温度的关系

温度 (K)	NO浓度 (mL/m <sup>3</sup> )
293	<0.001
700	0.3
800	2.0
1811	3700.0
2473	25000.0



- 图2-6 HC、CO及NO<sub>x</sub>的排放量与空燃比的关系(引自Seinfeld,1986)

### 3) 大气污染物——NO<sub>x</sub>

■ NO<sub>2</sub> ; 氨 (NH<sub>3</sub>)

■ 大气中的NO<sub>x</sub>最终转化为硝酸和硝酸盐颗粒，并通过湿沉降和干沉降过程从大气中去除。因此，大气中的光化学烟雾与酸雨之间存在密切的关系。

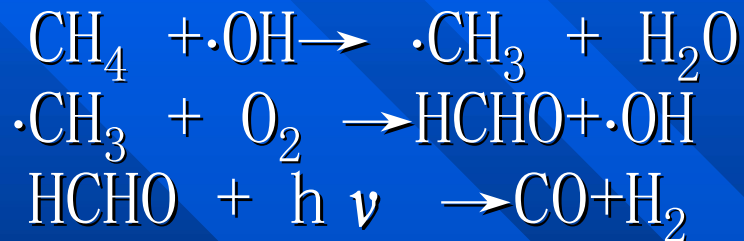
### 3) 大气污染物—碳的氧化物—CO

- 碳的氧化物有一氧化碳和二氧化碳。

天然源：

一氧化碳 (CO)：

(a) 甲烷的转化。



(b) 海水中CO的挥发；

(c) 植物排放的烃类经·OH自由基氧化产生CO；

(d) 植物叶绿素的光解；

(e) 森林火灾、农业废弃物焚烧。

### 3) 大气污染物--碳的氧化物— CO

#### 人为源

#### ■ 一氧化碳的人为源:



### 3) 大气污染物--碳的氧化物— CO

#### ■ CO的去除途径:

主要被土壤中某些**细菌吸收**，并代谢为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ ；此外，CO与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应也可转化为 $\text{CO}_2$ 。

### 3) 大气污染物—碳的氧化物—CO<sub>2</sub>

#### 二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) :

- CO<sub>2</sub>的人为源主要是矿物燃料的烧。
- 天然源主要有：
  - (a) 海洋脱气；
  - (b) 甲烷转化；
  - (c) 动植物呼吸、腐败作用以及生物物质的燃烧；
  - (d) CO<sub>2</sub>不仅来源于地表，而且也来源于地球内部。

### 3) 大气污染物—碳氢化合物(HC)

- 大气污染研究中通常把碳氢化合物分为**甲烷**和**非甲烷烃**(NMHC)两类。

### 3) 大气污染物—碳氢化合物(HC)—甲烷

#### ■ 甲烷：

甲烷的主要来源是厌氧细菌的发酵过程，如沼泽、泥塘、湿冻土带、水稻田底部、牲畜反刍、生物质燃烧等。

■ 全球排放 $\text{CH}_4$ 估计为  $5.53 \times 10^8$  t (表2-6)。

表2-6 甲烷排放量的估算

源	全球排放量 ( $\times 10^6$ t/a)
海洋	13
湿地	150
淡水湖	10
冻土带	12
稻田	95
牛群	120
生物质燃烧	25
直接人为源	40
其他	80
总计	553



### 3) 大气污染物—碳氢化合物(HC)—甲烷

- 大气中CH<sub>4</sub>的主要去除过程是与·OH自由基反应：



### 3) 大气污染物—碳氢化合物(HC)—非甲烷烃

大气中的非甲烷烃极大部  
分来自天然源：

■ 非甲烷烃的人为源主要包  
括：

■ 去除：

### 3) 大气污染物—含卤素化合物

#### 种 类

- 大气中卤代烃包括卤代脂肪烃和卤代芳烃
- 氯氟烃类 (CFCs) : 对环境影响最大, 需特别引起关注的卤代烃是氯氟烃类。

### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

#### 种类及结构：

- 含氯氟烃类(或称氟利昂类)化合物，包括CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、CFC-115等简称为CFCs。
- 分子中含溴的卤代烷烃，商业名称为Halon(哈龙)。

### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

#### 来 源

- 制冷剂
- 发泡剂
- 清洗剂

#### 特 点：

- 在对流层不会发生光解反应；
- 在对流层难以被·OH氧化；
- 不易被降水清除

### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

表2-7 一些CFCs和Halon在大气中的寿命

化合物	大气中的寿命 (a)
CFC-11	47~58
CFC-12	95~100
CFC-113	98
CFC-115	390~520
CFC-22	15~23
CFC-123	2~3
Halon 1211	101

### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

## 转 化



### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

#### 臭氧损耗潜势能ODP

- $ODP = \frac{\text{单位质量物种引起的} O_3 \text{损耗}}{\text{单位质量CFC-11引起的} O_3 \text{损耗}}$



### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

## ODP值

1988年在荷兰海牙会议上公布的CFCs的ODP值见表2-8

化合物	ODP
11	1.0
12	0.9
113	0.9
114	0.8
115	0.3~0.4
CFCs- 22	0.05~0.06
123	0.019~0.028
124	0.019~0.035
142 <sub>b</sub>	0.05~0.07
134 <sub>a</sub>	0
143 <sub>a</sub>	0
152 <sub>a</sub>	0
Halon 1211	3.0
1301	10.0
2402	6.0

### 3) 大气污染物—含卤素化合物—CFCs

## 危害

- 臭氧层受到极大的破坏
- CFCs类物质是温室气体
- CFCs的浓度增加具有破坏平流层臭氧和影响对流层气候的双重效应

### 3) 大气污染物—含卤素化合物—氟化物

- **氟化物**：氟污染物主要包括氟化氢和四氟化硅，来自铝的冶炼、磷矿石加工、磷肥生产、钢铁冶炼和煤炭燃烧等过程。
- **氟化物**主要以**气体和含氟飘尘的形式**污染大气。氟化氢气体能很快与大气中水汽结合，**形成氢氟酸气溶胶**；四氟化硅在大气中与水汽反应形成水合氟化硅和易溶于水的氟硅酸。
- **氟有高度的生物活性**，对许多生物具有明显的**毒性**；如氟化物对蚕桑、柑橘等植物的生长有较大的危害。

### 3) 大气污染物—光化学氧化剂

定义:

- 污染大气中的光化学氧化剂，如臭氧、过氧乙酰硝酸酯(PAN)、醛类、过氧化氢等都是由天然源和人为源排放的氮氧化物和碳氢化合物，在太阳光照射下发生光化学反应而生成的二次污染物。

### 3) 大气污染物—光化学氧化剂— $O_3$

#### ■ 臭氧:

臭氧是天然大气中重要的**微量组分**，平均含量为 $0.01-0.1 \text{ mL/m}^3$ ；大部分集中在 $15-35 \text{ km}$ 的**平流层**，对流层臭氧仅占10%左右。当发生光化学烟雾时，臭氧的浓度可高达 $0.2-0.5 \text{ mL/m}^3$ 。

### 3) 大气污染物—光化学氧化剂— $O_3$

天然源:

平流层输入

二是光化学反应产生 $O_3$

■ 由CO产生 $O_3$ 的光化学机制为:



### 3) 大气污染物—光化学氧化剂— $O_3$

#### ■ $O_3$ 的人为源:

交通运输

石油化学工业

燃煤电厂

### 3) 大气污染物—光化学氧化剂— $O_3$

转化:



耗损 $O_3$ 的基本反应，现已知它可以通过**三种途径来实现。**



### 3) 大气污染物—光化学氧化剂—O<sub>3</sub>

#### 转 化

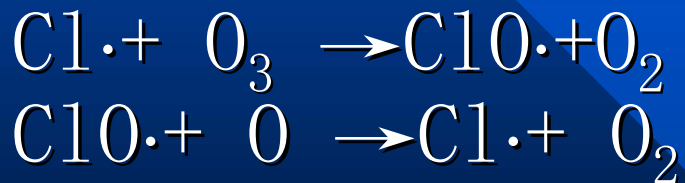
- 一是由·OH自由基构成的催化循环反应：



- 二是由NO构成的催化循环反应：



- 三是由Cl·构成的催化循环：



- 对流层中的臭氧主要是与·OH、NO等的反应；而平流层中臭氧的去除主要与ClO·、NO等的反应。

### 3) 大气污染物-----光化学氧化剂——PAN

#### ■ 过氧乙酰硝酸酯 (PAN) :

过氧乙酰基硝酸酯系列  $RCH_2C(O)OONO_2$  是光化学烟雾污染产生危害的重要二次污染物，通常包括：过氧乙酰基硝酸酯 (PAN)、过氧丙酰基硝酸酯 (PPN)、过氧丁酰基硝酸酯 (PBN)，其中 PAN 是该系列的代表。

### 3) 大气污染物----- PAN

来源:



### 3) 大气污染物—● 颗粒物

定 义：

大气颗粒物虽然不是大气的主要成分，但它是大气环境中普遍存在而无恒定化学组成的**聚集体**。

### 3) 大气污染物--● 颗粒物

#### ■ 总悬浮物或称气溶胶：

粒径在 $100\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒物，称为总悬浮物或称气溶胶，其中粒径在 $10\ \mu\text{m}$ 以下的又称飘尘。

### 3) 大气污染物--●颗粒物

**自然源：**火山爆发  
海水浪花  
大风

**人为源：**人工翻土  
开发矿山  
燃料燃烧

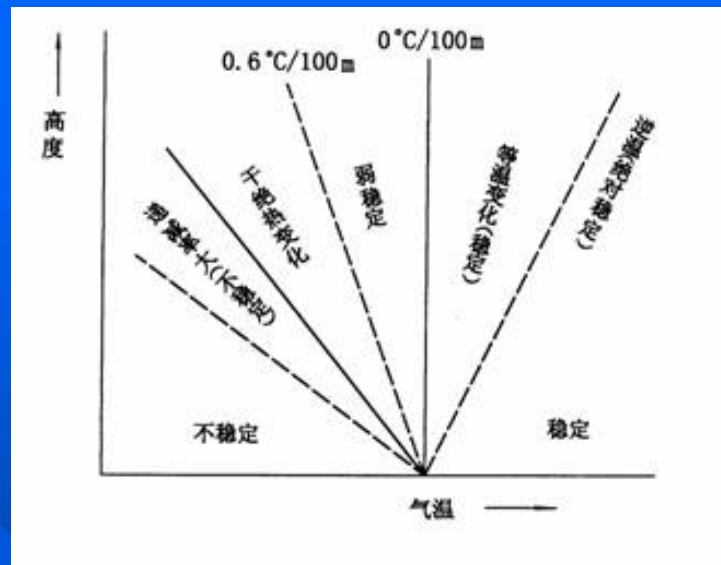
## 4) 影响大气污染物迁移的一些因素

- (1) 污染物在大气中可以发生**三种**类型的作用，即**大气化学作用**，**气象学作用**及**流体力学作用**。气象学作用一方面要了解气象学作用对污染物的**分散、迁移**的影响；另一方面要研究污染物进入大气后引起的**气象变化**。
- (2) 大气遭污染的程度，主要决定于污染源排放的**特征、排放量**和污染源的**远近**，还决定于大气对污染物的**扩散能力**。大气的**扩散能力**主要受风（**风向、风速**）和**大气稳定度**的影响。

## 4) 影响大气污染物迁移的一些因素

(3) 大气的动力学和热力学因子是影响大气污染的主要气象因子；

(4) 大气稳定度是影响大气扩散能力的另一项重要气象因子。



■ 图2-7 大气稳定度与气温垂直递减率的关系

大气污染对气象的影响是显而易见的，如大气中CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>及CFCs浓度增加，将引起温室效应，使全球气温变暖。



## 5) 大气污染效应



### (1) 对大气性质的影响

大气能见度可由下式计算：

$$r = 1207.5/C$$

式中 $r$ 为能见度(km)， $C$ 为微粒浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )；

## 5) 大气污染效应

- (2) 对材料的影响
- (3) 对植物生长的影响
- (4) 对人体健康的影响