

# 第二章 大气成分和排放源

## 2.1 大气污染物的主要来源

### 2.1.1 大气污染物的直接排放源（一次来源）

人为源	化石燃料燃烧：汽车尾气、电厂（煤、汽油/柴油、天然气） 生物质燃烧（烧柴火、秸秆焚烧等 全球约一半人采用仍使用该方法） 固废焚烧（垃圾焚烧）、工业（化工、电子、家具制造、医药等） 农业（施肥、农药、甲烷释放、畜牧业等）、扬尘（建筑、交通） 其他源：油锅炒饭、吸烟、餐饮、干洗、化妆品挥发性有机物等
天然源	沙尘（风吹尘、沙尘暴、土壤悬浮尘）、海浪飞沫（硫酸盐气溶胶、钠盐等）【全球最多】 野火（生物质燃烧，草原、森林大火）、火山喷发（周期长、进入平流层，25km 有硫酸盐层） 生物（动植物）排放（挥发性有机物）、海洋浮游生物排放

### 2.1.2 大气污染的生成（二次来源）

定义	排放源直接排放到大气中的，直接排放的污染物称为一次污染物 而进入大气的某些一次污染物，受环境中物理的、化学的或生物的因素作用，转化生成的大气污染物则为二次污染物。
一次举例	气溶胶（花粉、粉尘、黑炭）
二次举例	臭氧（VOCs、NOx光化学反应）、气溶胶（硫酸盐、铵盐、二次有机气溶胶）

### 2.1.3 大气污染的类型（本节未教授）

典型类型	一次污染（煤烟型）、二次污染（光化学烟雾型）
------	------------------------

#### 2.1.3.1 复合污染

定义	是指大气中由多种来源的多种污染物在一定的大气条件下（如温度、湿度、阳光等）发生多种界面间的相互作用彼此耦合构成的复杂大气污染体系。
复合含义	① 煤烟型污染与机动车尾气污染及其他污染相叠加 ② 大气中均相反应和多相反应相耦合 ③ 局地与区域污染相互影响
结果	二次污染物，尤其是颗粒物细粒子大量增加。后者是复合污染中具有综合信息的污染物，它可以来自于燃煤、机动车排放、生产和生活过程以及大气化学反应过程等。 高浓度细粒子，能见度下降；大气氧化性增强，二次污染严重；一定气象条件下，呈区域性

### 2.1.4 大气污染物来源分析技术

概念	对污染物来源的研究是大气化学研究的一项基础工作，已发展了从传统的扩散模式到现在技术已经比较成熟的受体模式等方法，反向轨迹法是近年来正在探索的新方法。城市和区域尺度的来源研究通常采用的方法包括：源清单、扩散模型、受体模型
----	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------

#### 2.1.4.1 源清单/排放清单

概念	基于污染源的排放因子和源调查的一个基本来源研究方法
方法	通过测定各种污染源的排放因子和调查统计不同污染源的排放活动数据来估算污染物的总排放量和确定不同源的贡献率

**注意** 排放因子和源调查法概念上很简单易懂，但实际应用中**有代表性的排放因子和外推的统计量都不易获得**，因此这种“自下而上”的方法存在很大的不确定性。

#### 2.1.4.2 扩散模式/受体模式

**扩散模式** 按照**模式理论**的发展途径可分为**统计理论模式**、**K 理论模式**和**相似理论模式**

按**模拟的时间尺度**可分为**短期平均**和**长期平均浓度模式**；

按**污染源的形态**又可分为**点源、线源、面源、体源、多源或复合源模式**；

从**应用角度**出发，实际工作中使用的大气扩散模式多属**高斯模式及高斯模式的变型**。

美国、英国等国家已建立了比较完善的大气扩散模式系统，考虑了建筑物动力尾流效应、污染物衰变、重力沉降和干沉降以及特殊气象条件和不平坦地形等多种复杂因素，可以应用于模拟工业区、道路和城市乃至区域等复杂环境下大气污染物的浓度分布及源排放对环境的影响。比较有代表性的扩散模式主要有美国环保局推荐的复合工业源大气扩散模型（ISC）和非稳态烟团扩散模式（CALPUFF）等。

**受体模式** 受体模式主要用于大气污染物的**来源解析研究**。

在污染物**从源到受体质量守恒且呈线性关系**的假设下，受体模式通过**分析受体点污染物的化学和物理特征**来推断污染物的主要来源并估算各类源的贡献率。

受体模式**不依赖于气象资料和污染源清单**，主要基于污染源排放特征、源排放化学成分谱和受体大气的物理化学特征，因此是一种典型的**基于环境浓度的“自上而下”来源解析方法**，能有效确定影响受体的主要污染源，避免了重要污染源的遗漏。

最具代表性的受体模式是化学质量平衡（CMB）模式和正交矩阵因子分析（PMF）

## 2.2 大气污染物的汇机制

**概述** 各种大气污染物由源排放进入大气，在源附近浓度较高，随着与越来越多的空气混合而浓度逐渐被稀释。这个稀释过程可以被一系列的“汇机制”加速，这些过程被称为**污染物的去除过程**，基本上可以分为以下几类：**干沉降、湿沉降、化学过程、向平流层输送**

**干沉降** dry deposition 重力沉降，与植物、建筑物或地面**相碰撞而被表面吸附或吸收的过程**。

大气特性、表面特性和污染物本身特性会影响干沉降速率。

**湿沉降** wet deposition **通过降水而落到地面的过程**

雨除是被去除物质参与了成云过程；冲刷是指在云层下部即降雨过程中的去除。

**化学过程** 实际上不是真正的去除，而是**污染物存在形式的转化**；

**平流层输送** 相对于对流层而言是去除过程。

## 2.3 大气痕量组分及分类

**水汽** 水汽也是大气中的痕量成分，是重要的温室气体，大气中水占地球全部水的0.001%  
**唯一能在气液固三相中均存在的成分，是含量最高的痕量组分（ppm量级）。**

**总述** 对大气化学反应和空气污染最重要的是大气中的痕量组分（trace constituents）。包括**含硫化合物（sulfur-containing）、含氮化合物（nitrogen-containing）、含碳化合物（carbon-containing）、含卤素化合物（halogen-containing）、臭氧（ozone,  $O_3$ ）、颗粒物（particulate matter, PM）**  
其中我国空气指标重点评价臭氧与 $PM_{2.5}$

**水平尺度** 水平方向污染物寿命达到**两周**，可以**跨州输送**（气溶胶）；达到**两个月**，则**半球浓度均匀**（CO）；达到**年尺度**，则**全球分布更加均匀**（ $CH_4$ ）。

**垂直尺度** 垂直方向污染物寿命达到**2 天**，则主要**在边界层混合**（ $NO_x$ ）；达到**1 星期**，则可**突破边界层**，城市间输送；达到**1 月**，则**对流层长距离输送**；达到**年尺度**，突破对流层，影响平流层。

### 2.3.1 含硫化合物

- 总述**
- ① 自然过程一般产生低价态硫，人为多产生高价态硫。自然产生的硫可以经过化学反应转化，硫化学反应活性与其价态成反比。
  - ② 全年**排放总量在120Tg/year**（不包括海盐与沙尘），**约80Tg是人为源(化石燃料SO<sub>2</sub> 70Tg)**。

#### 2.3.1.1 二氧化硫 SO<sub>2</sub>

- 概述** **最主要的人为含硫大气污染物**，易被氧化为SO<sub>3</sub>进而与水结合生成硫酸，**导致酸雨**。
- 源** **天然源 10%**：火山活动 **人为源 90%**：**化石燃料煤炭的燃烧**（占人为源的 88%）
- 停留时间** **~5 天** 可进行划区域输送
- 大气浓度** 变化（0.2~10 ppb） 污染严重地区可达几百ppb

#### 2.3.1.2 氧硫化碳 COS（羰基硫）

- 源** **天然源**：水生生态系统、海洋沿海湿地、沼泽地、火山  
**人为源**：各种燃烧过程（生物质、化石燃料）
- 停留时间** **2 年** **可以输送到平流层**，化学反应活性弱，能通过扩散、夹卷作用进入平流层。
- 大气浓度** 均匀分布 ~500 ppt

#### 2.3.1.3 二甲基硫 DMS

- 源** **天然源：海洋**（浮游植物藻类的光合作用）、湖泊、沼泽、湿地
- 特点** DMS 浓度在海洋边界层内呈现明显的**昼夜变化**特征，浓度在夜间达到最高。
- 大气浓度** 海洋边界层80 – 100ppt 海岸、上升流1ppb

#### 2.3.1.4 硫化氢 H<sub>2</sub>S

- 源** **植物腐烂**（热带雨林、湿地、稻田、海洋等）人为排放不大。

### 2.3.2 含氮化合物

**含氮化合物** N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 夜间存在，白日易光解

#### 2.3.2.1 一氧化二氮(笑气) N<sub>2</sub>O

- 特点** 是重要的温室气体，能消耗臭氧，对人体无毒无害，一般不作为污染物处理。
- 源** **天然源 60%**：热带森林与土壤排放NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>O；海洋排放  
**人为源 40%**：化工、农业活动（**氮肥使用**）、畜牧业以及燃烧
- 停留时间** 120~150 年
- 大气浓度** 310 ppb，源强大于汇强，浓度每年增加0.2 – 0.3%

#### 2.3.2.2 氮氧化物 NO<sub>x</sub>

- 定义** 氮氧化物特指**一氧化氮、二氧化氮**。
- 源** **年总排放量在52Tg**  
**天然源**：**土壤排放(7.3Tg)、闪电(5Tg)**和平流层注入、氨气氧化  
**人为源**：**各种燃烧（汽车尾气、石油、生物质等，占 33Tg）**  
电站、机动车、**飞机** 燃烧产生的氮氧化物**主要是NO (> 90%)**
- 注意** 大气中的NO<sub>x</sub>主要是以NO<sub>2</sub>形式存在，占 50~80%（城近郊区）；氧化后形成硝酸等。

#### 2.3.2.3 氨气 NH<sub>3</sub>

- 特点** **大气中唯一的天然碱性气体，对酸雨有明显的中和作用**。其排放源不是特别清晰，是目前的研究重点。  
氨气容易被水表、土壤吸收形成铵根离子，形成大气颗粒物污染。
- 源** **年总量在58Tg**  
**天然源**：海洋、动物废弃物、土壤腐殖质的氨化等（11Tg）  
**人为源**：**农业（38Tg）、氮肥施用、生物质燃烧（6.5Tg）等**
- 停留时间** 10 天左右

2.3.3 含碳化合物

**概述** 大气中的含碳化合物主要包括：**CO、CO<sub>2</sub>、挥发性有机物VOCs**（碳氢化合物、含氧烃类、其他含杂原子的烃类）、**颗粒物中的元素碳/有机碳**、碳酸盐等。  
**CO<sub>2</sub>**：主要来源于燃料的燃烧过程，是重要的温室气体。**是燃烧的最终产物**

2.3.3.1 挥发性有机物 VOCs

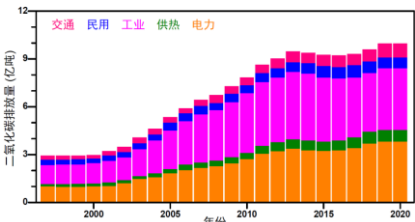
**广义定义** 环境大气中能够以气态形式存在的有机物  
**狭义定义** 常温常压下仅以气态形式存在于大气中的有机物。**绝大多数VOCs 80%都是甲烷。**  
甲烷在大多数光化学反应中呈惰性，除甲烷外其他VOCs是形成光化学烟雾的重要前体物。  
**源** **天然源 1份**：海洋排放的粒子、厌氧细菌产生、森林大火、火山喷发等  
**人为源 2份**：化石燃料燃烧、油气挥发、溶剂挥发、石油化工、生物质燃料燃烧等  
**甲烷** 大气中停留时间约 10 年，浓度在1700ppb左右  
**NMVOC** 即非甲烷挥发性有机物

2.3.3.2 一氧化碳 CO

**特性** **排放量最大的大气污染物之一。**  
**源** **天然源**：甲烷、植被排放烃类的氧化、海水挥发、植物排放、森林野火等  
**人为源**：**化石燃料的不完全燃烧 1350Tg**  
**二次反应**：**1200Tg**，通过**氧化有机物、甲烷、有机物等反应**。  
**汇** 通过土壤吸收和与OH自由基的反应而去除、干湿沉降等方式  
**停留时间** **2个月 半球混合均匀**  
**大气浓度** **40 – 200 ppb级别** **浓度相比其他污染物显著高**  
最大值一般出现在北半球中纬度地区，春季，城市地区。

2.3.3.3 二氧化碳 CO<sub>2</sub>

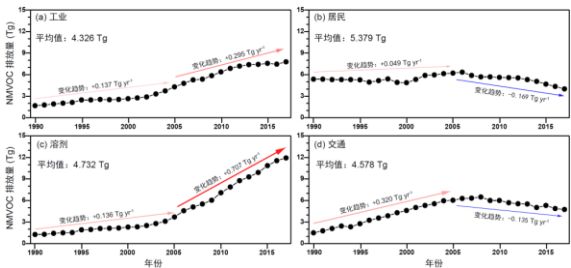
**源** 主要是燃料的燃烧过程、植被腐烂呼吸作用等  
**大气浓度** **400ppm**



1997 年至 2020 年我国主要行业二氧化碳排放量

2.3.3.4 非甲烷挥发性有机物 NMVOCs

**源** **天然源**：**树木植被排放**；森林草原火灾；动物排放等  
**人为源**：十分复杂  
**停留时间** 在大气中寿命较短  
**大气浓度** 浓度大值普遍出现在冬季



1990 到 2017 年我国各行业人为源 NMVOCs 排放变化情况

2.3.4 含卤素化合物

**卤代烃** 卤代脂肪烃和卤代芳香烃，其寿命长，浓度低  
**氟氯烃** **CFC, HCFC 如氟利昂** 释放活性强的离子，破坏臭氧（不含氢的CFC, 寿命能达到几万年）  
**含氯无机物** HCl、Cl<sub>2</sub>等  
**氟化物** HF、SiF<sub>4</sub>、F<sub>2</sub>等

2.3.5 颗粒物 PM

**概念** 气溶胶化学，如**PM<sub>2.5</sub> / PM<sub>10</sub>** 空气动力学粒径小于2.5 μm/10 μm的颗粒物；  
气溶胶(aerosol)是指**液体或固体微粒均匀地分散在气体中形成的相对稳定的悬浮体系**，狭义上就是指大气中的颗粒污染物(particular matter)  
**源汇** 气溶胶的源汇与一般大气污染物的源汇类似



边界层明显



## 2.4 温室气体及温室效应

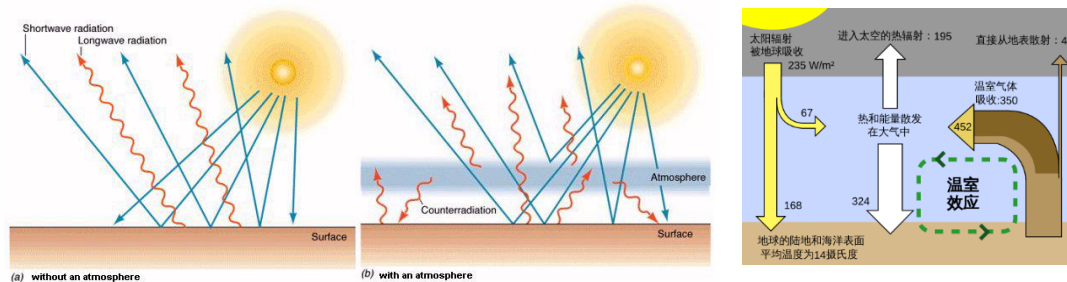
### 真实温室

在温室中，紫外线 (UV) 辐射能够轻易穿透玻璃。被表面吸收后，紫外线辐射会转化为长波红外 (IR) 辐射 (热量)。红外辐射难以穿透玻璃，被困在温室内，使其升温。

### 温室效应

地球大气如同温室玻璃，允许短波可见光透过，阻止长波红外辐射逸出

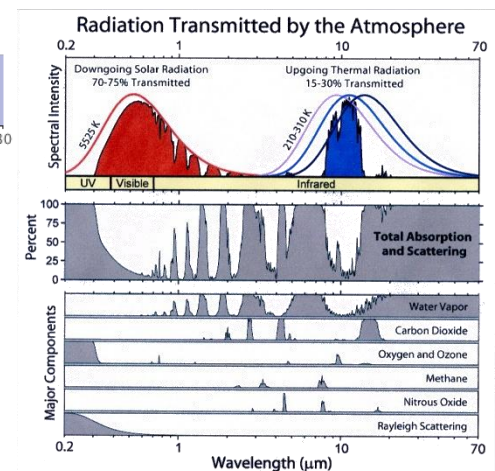
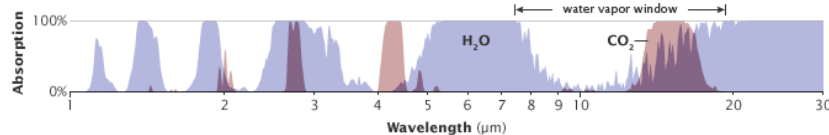
到达地球表面的太阳能被吸收→被表面吸收的能量转化为红外辐射→地球会以长波 (红外、热量) 辐射的形式重新辐射这些能量→紫外线辐射可以轻易穿透大气层→红外辐射难以穿透大气层→红外辐射被困住，从而加热地球→这使得地球表面附近维持适宜的温度 (约 15°C)



### 温室气体

主要有水汽【最重要】、二氧化碳【主要】、 $N_2O$ 、 $CH_4$ 、卤代烃、碳黑、臭氧、气溶胶阳伞效应等。

特性：红外有吸收波段、寿命较长、浓度较高



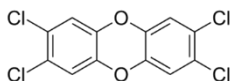
## 2.5 持久性有机污染物 POPs

### 描述

大部分来自于人为源，有半挥发性，不易降解，生物积累效应强，寿命很长，存在全球传输“蚱蜢跳效应” (温度低存在于土壤水体，温度高释放到大气，来回反复输送) (南北极、珠峰均监测到POPs的)

### 二噁英

二噁英类化学物质 (Dioxin-like chemicals, DLCs)，毒性极强 (氰化物 100 倍以上)，包括多氯代二苯并二噁英 (PCDDs)，多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 等等；PCDDs 和 PCDFs 为三环含氯化合物，可形成多种同族体 (congeners)，研究最多的是毒性最强的 2,3,7,8-TCDD (1 盎司可杀死百万人是氰化物毒性的 1000 倍，且有多重毒性)



2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英