

环境化学

绪论

环境:

人类目前生存、繁衍所必需的、相适应的环境或物质的综合体;

人工环境/自然环境

环境问题:

起因: 狭义——人类经济社会发展与环境的关系不协调而引起的问题;

广义——由自然力人力引起的生态平衡破坏,最后直接或间接影响人类的生存和发展的一切客观存在问题;

分类: 原生环境问题——由自然力引起;(地震、洪涝、干旱、台风等)

次生环境问题——由人类活动引起;(环境污染、生态环境破坏)

环境化学:

定义——研究有害化学物质在环境介质中的存在、特性、行为、效应及其控制的化学原理和方法;

发展新趋势:

- 1) 全面开展主要元素的生物化学循环和主要循环之间的作用;
- 2) 化学品安全评价;
- 3) 全球变化研究(臭氧层耗损、全球变暖、海平面上升);
- 4) 污染控制化学的研究,逐步转向“污染预防”研究;

特点:

- 1) 研究的环境本身是一个多因素的开放体系;
- 2) 化学污染物在环境中的含量很低, mg/kg 或 $\mu\text{g/kg}$ 级水平;
- 3) 环境样品组成复杂, 在环境介质中会发生存在形态的变化;
- 4) 分布广泛, 迁移转化速度较快, 存在明显的动态变化;
- 5) 环境中发生的一切过程都是自发的、不可逆的, 污染物与所处介质之间往往处于不平衡状态;

研究方法:

现场研究、实验室研究、实验模拟系统研究、计算机模拟研究

环境污染物：（环境化学研究的对象）

定义——指进入环境后使环境的正常组成和性质发生直接或简介有害于人类的变化的物质；

种类：

受污染物影响的环境要素：大气/水体/土壤污染物；

污染物的形态：气体/液体/固体污染物；

污染物的性质：化学/物理/生物污染物；

人类社会不同功能产生：工业/农业/交通运输/生活污染物；

无机污染物：

1) 重金属污染物：（Hg、Pb、As）

1. 有背景值；

2. 有广泛的污染源；

3. 都属过渡金属，价态变化广泛，易水解；

4. 从毒性上看，是双阈值元素；

5. 微生物不能降解重金属；某些重金属元素可在微生物作用下转化为金属有机化合物，产生更大的毒性；

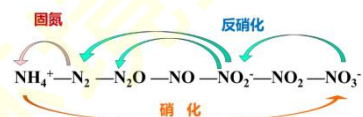
6. 生物体对重金属有富集作用；

2) 营养元素：（N、P、C、O、Fe、Mn、Zn）——水体富营养化

1. 固氮：将气态氮转化为铵根离子；

2. 硝化：将铵根离子转化为硝酸盐；

3. 反硝化：将硝酸盐经亚硝酸盐转化为氮气；



3) 其他无机污染物：

氰化物、CO、NO_x、SO₂、卤化物、Si、P、S；

有机污染物：

1) 碳氢化合物；

2) 有机卤化物；

1. 氟氯烃；在对流层具有高挥发性和强持久性；

2. 有机氯溶剂；

3. 有机氯农药；DDT、狄氏剂、艾氏剂；

4. 多氯联苯(PCBs)；

5. 消毒副产物； CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 ；

6. 二噁英；工业过程及垃圾焚烧副产物，焚烧温度 $<800^\circ\text{C}$ 时产生；

3) 含氧官能团；

1. 醇、酚、醚； $-\text{OH}$

可形成氢键；

$\text{R}-\text{OH}$ 在水溶液中可能发生解离，呈弱酸性；

一些酚类化合物容易氧化，形成稳定的自由基；

2. 羧酸酯；(疑似致癌物/内分泌干扰物)

4) 含氮官能团

1. 氨基；

参与氢键的形成；

弱碱性，可获得一个质子形成铵根离子；

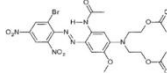
可以作为 π 电子供体；

可用作抗氧化剂；



2. 硝基；

具有很强的吸电子性质；

具有强氧化性；

3. 偶氮染料；

4. 含氮除草剂；

三嗪类  双吡啶类 

5. 季铵盐；(阳离子表面活性剂)

6. 含氮配合剂；

5) 含硫官能团；

6) 含磷官能团；

7) 高分子材料单体；(聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚苯乙烯)

8) 金属有机化合物；

环境优先污染物

——筛选毒性强、难降解、残留时间长、在环境中分布广泛的污染物进行优先控制；

持久性有机污染物(POPs)

——持久性；生物积累性；远距离环境迁移的潜在能力；毒性；

2,3,7,8 四氯二苯并-对-二噁英

新污染物(Emerging Chemicals)；

- 1) 内分泌干扰物；激素、双酚 A、邻苯二甲酸酯等；
- 2) 药品与个人护理用品；抗生物、麝香化合物；
- 3) 全氟化合物；
- 4) 溴代阻燃剂；
- 5) 饮用水消毒副产物；
- 6) 纳米材料；

环境效应：

定义——自然过程或人类生产生活活动会对环境造成污染和破坏，从而导致环境系统的结构和功能发生变化，谓之环境效应；

分类：

- 1) 环境物理效应；噪声、地面沉降、热岛效应、温室效应；
- 2) 环境化学效应；湖泊酸化、土壤盐碱化、酸雨、光化学烟雾；
- 3) 环境生物效应；水华、畸变；

污染物迁移&转化：

机械迁移、物理-化学迁移(主要形式)、生物迁移；

物理转化；蒸发、渗透、聚凝、吸附、放射元素蜕变等；

化学转化；光化学氧化、氧化-还原、配合、水解；

生物转化；生物吸收、新陈代谢；

大气环境化学

大气的主要成分

N_2 (78.08%) O_2 (20.95%) Ar (0.934%) CO_2 (0.0314%) He Ne Kr Xe

大气层的结构

1) 对流层; 平均厚度 12km;

1. 气温随高度升高而降低;
2. 空气密度大;
3. 对流层下部湍流;
4. 天气复杂多变;

2) 平流层; 对流层顶至约 50km;

1. 气温随高度升高而升高;
2. 空气基本无对流, 平流运动占显著优势;
3. 空气比下层稀薄, 水汽尘埃含量很少, 少有天气现象, 透明度极高;
4. 平流层上层存在厚度约 20km 的臭氧层;

3) 中间层; 平流层顶至约 80km;

1. 气温随高度升高而降低;
2. 空气更稀薄, 无水分;
3. 中间层中上部, 气体分子开始电离;

4) 热成层/电离层; 中间层顶至约 500km;

1. 气温随高度升高而迅速升高, 顶部可达 1000K 以上;
2. 大气更为稀薄, 仅占大气质量的 0.5%;
3. 大部分空气分子被电离成离子和自由电子, 可以反射无线电波;

5) 逸散层; 500km 以上高空;

1. 气温随高度升高而略有升高;
2. 空气极为稀薄, 密度几乎与太空密度相同;

3. 空气分子受地球引力极小，所以气体及其微粒可以不断从该层逃逸；
4. 可以看做是地球大气与外太空的交界区；

小结

大气层次	海拔高度/km	温度/℃	主要成分
对流层	0~(10-16)	15~-56	N ₂ /O ₂ /CO ₂ /H ₂ O
平流层	(10-16)~50	-56~-2	O ₃
中间层	50~80	-2~-92	NO ⁺ /O ₂ ⁺
热成层/电离层	80~500	-92~1000	NO ⁺ /O ₂ ⁺ /O ⁺

大气主要污染物

分类：物理状态：气态/颗粒物；

形成过程：一次污染物/二次污染物；

化学组成：含硫化合物/含氮化合物/含碳化合物/含卤化合物；

含硫化合物(COS/CS₂/(CH₃)₂S/H₂S/SO₂/SO₃/H₂SO₄/MSO₃/MSO₄)

1) SO₂

1. 危害：无色、有刺激性气味，易被氧化为 SO₃，通过成核作用形成硫酸气溶胶；
2. 来源与消除：含硫燃料的燃烧；
50%转化形成 SO₄²⁻/H₂SO₄，50%通过干/湿沉降；
3. 浓度特征：风速和风向、大气稳定性和低层逆温、湍流；

2) H₂S

1. 来源：人为源(3×10⁶t/a)、自然源(100×10⁶t/a，有机体腐败)
2. 消除： $HO\cdot + H_2S \rightarrow H_2O + \cdot SH$ ；

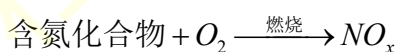
含氮化合物 ($N_2O/NO/NO_2/NH_3/HNO_2/HNO_3$ /铵盐/(亚)硝酸盐/(亚)硝酸酯)

1) N_2O

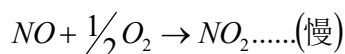
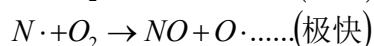
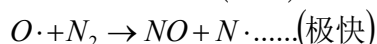
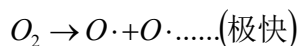
1. 无色，停留时间最长，一般认为无明显污染效应；
2. 低层大气中含量最高；

2) NO_x

1. 来源与消除：燃料燃烧； NO 占 90% 以上， NO_2 占 0.5%-10%；
转化为硝酸/硝酸盐经湿沉降(最主要)/干沉降；
2. 形成机理：①含氮化合物在燃烧过程中氧化生成 NO_x ；



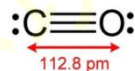
②空气中的 N_2 在燃烧过程中被氧化生成 NO_x ；



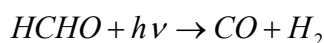
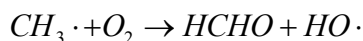
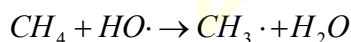
3. 影响因素：燃烧温度&空燃比； NO_x 是高温富氧产物；
4. 危害：① NO_x 导致大气光化学污染的重要污染物；
② NO 能与血红蛋白结合，减弱血液的输氧能力；
③ NO_2 浓度较高会引起肺炎/支气管炎，破坏植物组织；

含碳化合物 (CO/CO_2 /有机碳氢化合物/含氧烃类)

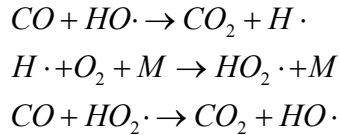
1) CO



1. 来源：人为源——燃料不完全燃烧 ($600-1250 \times 10^6 \text{ t/a}$)；
自然源——甲烷转化、海水挥发、植物排放、森林火灾；



2. 消除：①土壤吸收； $450 \times 10^6 \text{ t/a}$ ；
②与羟基自由基反应；



3. 危害：①与血红蛋白结合，减弱血液的输氧能力；
②参与光化学烟雾的形成；
③导致温室效应；

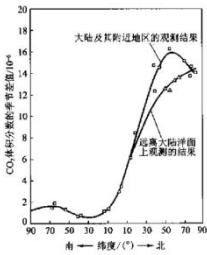


图 2-16 CO₂ 体积分数的季节差值与纬度的关系(方精云等, 2002)

2) CO₂

- 来源：人为源——矿物燃料燃烧；
自然源——海洋脱气、甲烷转化、动植物呼吸、腐败作用；
- 环境浓度：陆地植被/海洋-大气交换；
- 危害：引起温室效应；

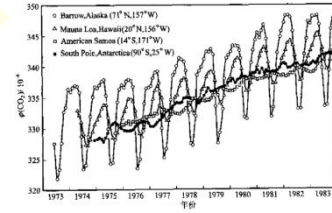


图 2-14 不断增长的 CO₂ 浓度的年变化和季节变化 (Reichard et al., 1986)

3) 碳氢化合物

- 甲烷：来源——有机物厌氧发酵、天然气泄漏、反刍动物呼吸；
消除—— $CH_4 + HO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + H_2O$ (主要)；
 $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl$ (次要, 15%)；
- 非甲烷烃：来源——植被/微生物/森林火灾/动物排泄物/火山；
消除——化学反应或转化生成有机气溶胶而去除；

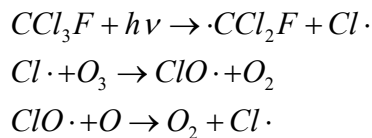
含卤素化合物

1) 简单卤代烃

- 来源：甲烷衍生物；主要由天然过程产生(海洋)；
- 消除：与羟基自由基反应转化为 HCl，经降水去除；

2) 氟氯烃类

- 来源：制冷剂、气溶胶喷雾剂、消防灭火剂等；
- 消除：在对流层不发生光解；
不溶于水； → 扩散进入平流层；
很难被羟基自由基氧化；
- 危害：破坏臭氧层(一个氯原子反应 10^5 臭氧分子)；



具有温室效应；

大气中污染物的迁移

辐射逆温层

1) 大气垂直递减率

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz}; \quad T \text{ 绝对温度 (K); } z \text{ 高度;}$$

对流层中大部分情况, $\Gamma > 0$;

等温气层, $\Gamma = 0$;

逆温气层, $\Gamma < 0$;

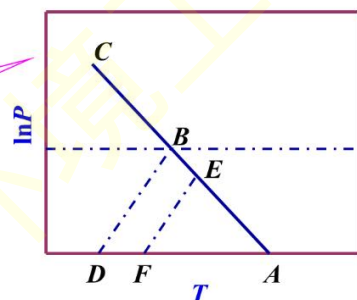
2) 逆温种类

近地面层逆温: 辐射逆温、平流逆温、融雪逆温、地形逆温;

自由大气逆温: 乱流逆温、下沉逆温、锋面逆温;

3) 有利条件

平静而晴朗的夜晚有益于辐射逆温发展;



大气稳定度

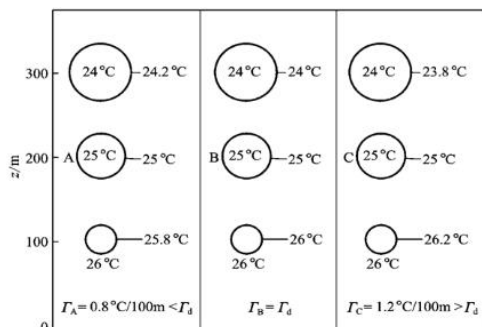
大气温度垂直递减率越大, 气块越不稳定;

Γ_d —干绝热垂直递减率;

稳定大气— $\Gamma_d > \Gamma_a$;

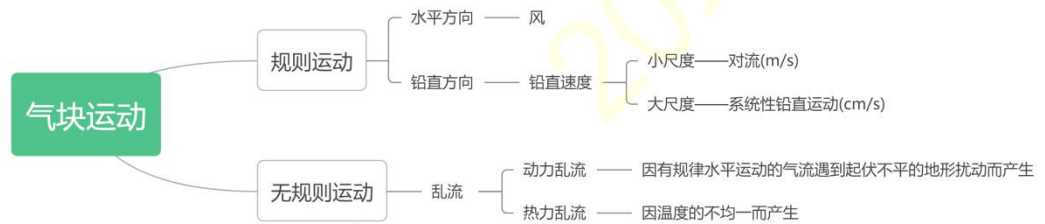
中性大气— $\Gamma_d = \Gamma_a$;

不稳定大气— $\Gamma_d < \Gamma_a$;



影响大气中污染物迁移的因素

1) 空气的机械运动(风和湍流)



$$\frac{dv}{dt} = \left(\frac{T' - T}{T} \right) g;$$

受热气块不断上升，直到 $T' = T$ ，此高度为对流混合层上限 (MMD)；

2) 逆温(天气形势/地理地势)

1. 海陆风：日间海风，夜间陆风；
2. 城郊风
3. 山谷风：日间谷风，夜间山风；

3) 污染源本身特性

大气中污染物的转化

自由基化学基础

1) 定义

指由于共价键均裂而生成的带有未成对电子的碎片；

2) 分类

原子自由基、基团自由基、离子自由基；

3) 特点

- ① 具有较高的活性/强氧化性/电子不饱和性/较高的能量；
- ② 存在时间很短，一般只有几分之一秒；

4) 自由基的稳定性

取代基的电子效应和空间效应； P58

- ①R-H 键的解离能越大, R· 越不稳定;
- ②碳原子取代烷基越多越稳定;
- ③共轭效应能增加自由基的稳定性;
- ④不饱和碳自由基稳定性<饱和碳自由基稳定性;

5) 自由基的活性: 夺氢/夺卤;

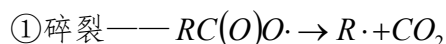
- ①卤原子夺氢活性 $F\cdot > Cl\cdot > Br\cdot$;
- ②烷烃中伯<仲<叔位上, 被 Cl 进攻的活性增加;
- ③共轭效应能增加自由基的活性;

6) 自由基反应特点

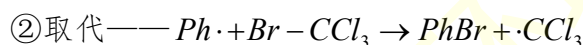
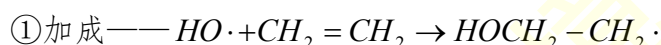
- ①反应机理包括链引发、链增长、链终止三个阶段;
- ②反应必须在光、热或自由基引发剂的作用下发生;
- ③溶剂的极性、酸/碱催化剂对反应无影响;
- ④氧气是自由基反应的抑制剂;

7) 自由基反应分类

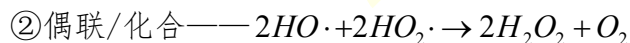
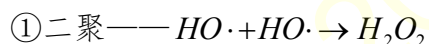
1. 单分子自由基反应—自由基不稳定, 发生碎裂或重排;



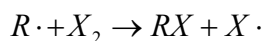
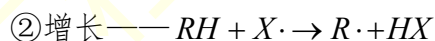
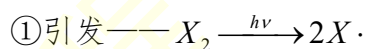
2. 自由基-分子相互作用;

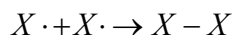
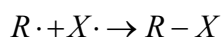
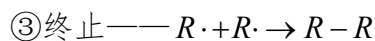


3. 自由基-自由基相互作用;



4. 自由基链式反应;



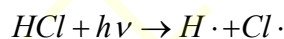


光化学反应基础

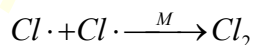
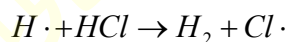
1) 光化学反应过程

定义：物质由于吸收光子所引发的化学反应；

初级过程：吸收光量子后直接发生的光物理和光化学过程；



次级过程：初级过程中的反应物、生成物之间进一步的反应；



光化学第一定律：

①只有被体系吸收的光对于产生光化学反应才是有效的；

②只有当光子的能量大于化学键能时才能引起光解离反应；

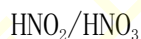
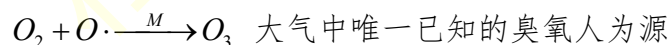
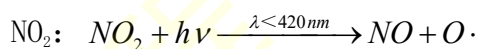
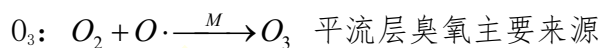
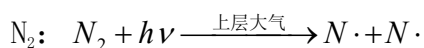
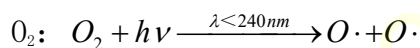
光化学第二定律：

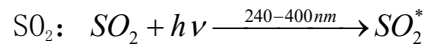
分子吸收光的过程是单光子过程；

2) 量子产率

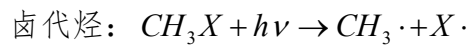
$$\phi_i = \frac{i\text{过程产生的激发态分子数目}}{\text{吸收光子数目}}; \quad \sum \phi_i = 1;$$

3) 大气中重要吸光物质的解离





甲醛：醛类光解是大气中 $HO_2 \cdot$ 自由基的重要来源之一



最弱的 C-X 键先断裂；高能量光照射可能发生两个键断裂；

4) 大气中重要自由基的来源

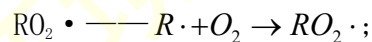
重要自由基： $HO \cdot / HO_2 \cdot / R \cdot / RO \cdot / RO_2 \cdot$

$HO \cdot$ ——清洁大气- O_3 光解；污染大气- HNO_2 和 H_2O_2 光解；

$HO_2 \cdot$ ——醛类光解；亚硝酸酯和 H_2O_2 光解；

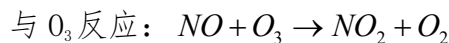
$R \cdot$ ——乙醛和丙酮光解； $O \cdot / HO \cdot$ 与烃类发生 H · 摘除反应；

$RO \cdot$ ——甲基亚硝酸酯(CH_3ONO)和甲基硝酸酯(CH_3ONO_2)光解；

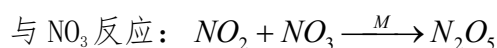
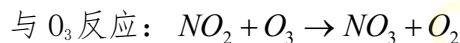


氮氧化物的转化

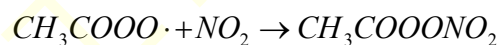
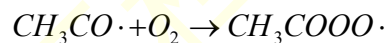
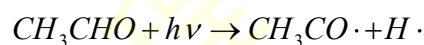
1) NO 的转化



2) NO_2 的转化



3) 过氧乙酰基硝酸酯(PAN)



碳氢化合物的转化

反应类型	饱和烃	不饱和烃	单环芳烃	多环芳烃
$HO\cdot$ 加成反应	×	√	√	√
$HO\cdot$ 氢原子摘除反应	√	√	√	√
与 O_3 反应	×	√	不了解	不了解
与 NO_3 反应	√ (氢摘除)	√ (加成)	不了解	√
与 $O\cdot$ 反应	√ (氢摘除)	√ (加成)	不了解	不了解

光化学烟雾

1) 定义&特点

定义：含有氮氧化物和碳氢化合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形成的烟雾污染现象称为光化学烟雾；

特点：蓝色烟雾、强氧化性、低能见度；

2) 形成条件

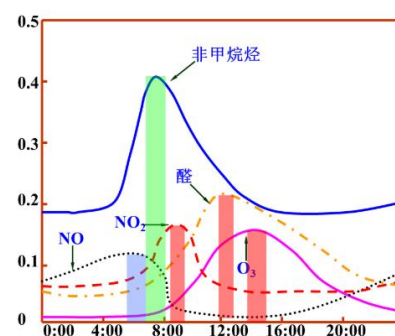
- ①存在氮氧化物与碳氢化合物；
- ②大气温度较低；
- ③强太阳辐射；

3) 主要污染

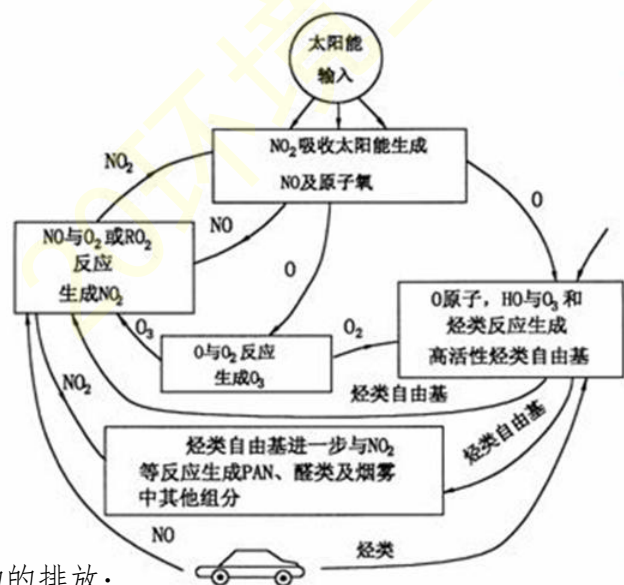
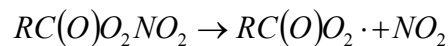
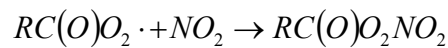
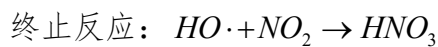
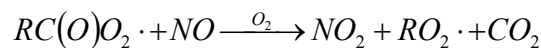
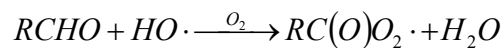
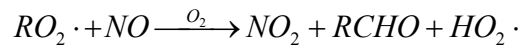
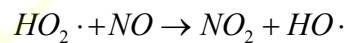
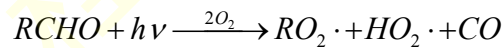
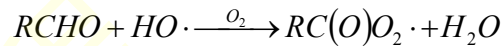
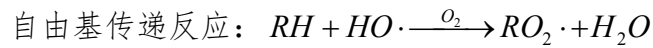
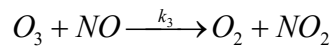
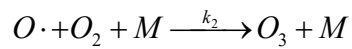
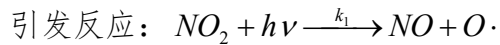
二次污染物： O_3 、醛、过氧乙酰基硝酸酯、 H_2O_2 ；

4) 变化规律

白天生成，傍晚消失，高峰在中午或稍后；



5) 简化机理



6) 控制对策

①控制高反应活性有机物的排放;

②控制臭氧的浓度;

硫氧化物的转化及硫酸烟雾型污染

1)SO₂的气相氧化

- ①直接光氧化： $SO_2 + O_2 + h\nu \rightarrow SO_3 + O$ ；
- ②被自由基氧化；
- ③被O·氧化： $SO_2 + O\cdot \rightarrow SO_3$ ；

2)SO₂的液相氧化

3)硫酸烟雾型污染

- ①定义：主要是由于燃煤而排放出来的SO₂、颗粒物以及由SO₂氧化所形成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象；
- ②天气特征：冷高压控制；相对湿度高；逆温现象；

表2-15 伦敦型烟雾与洛杉矶烟雾的比较

项 目	伦敦型（硫酸烟雾）	洛杉矶型（光化学烟雾）
概 况	发生较早（1873年），至今已多次出现	发生较晚（1946年），发生光化学反应
污 染 物	颗粒物、SO ₂ 、硫酸雾等	碳氢化合物、NO _x 、O ₃ 、PAN、醛类等
燃 料	煤	汽油、煤气、石油
气象条件		
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，严重时可导致死亡。	对眼睛和呼吸道有强刺激作用。O ₃ 等有强氧化破坏作用，严重时可导致死亡。

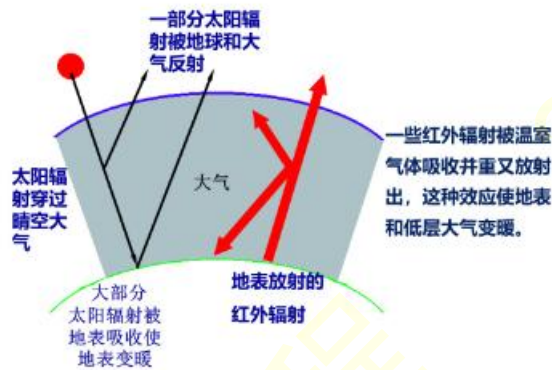
注：本表摘自王晓蓉，1993。

温室气体与温室效应

1)太阳辐射

- ①波长小于290nm的太阳辐射被N₂、O₂、O₃分子吸收，800-2000nm的长波辐射被H₂O和CO₂吸收；
- ② $J = \epsilon \sigma T^4$

2) 温室效应



全球变暖在全球不同地域存在差别，全球平均升温 2°C ，赤道上升 1.5°C ，高纬度和极地区域上升 6°C ；

《京都议定书》1997；

《巴黎协议》2015

3) 碳中和阶段任务

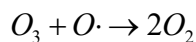
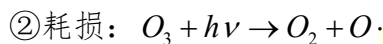
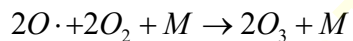
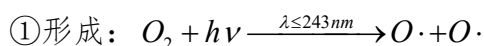
①阶段一(2020-2030)：主要目标为碳排放达峰；

②阶段二(2030-2045)：主要目标为快速降低碳排放；

③阶段三(2045-2060)：主要目标为深度脱碳；

臭氧层的形成与损耗

1) 臭氧的形成与损耗



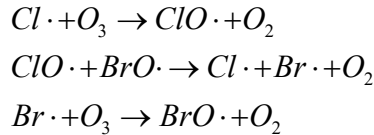
③ NO_x 对臭氧层的破坏； NO 和 NO_2 造成的 O_3 损耗约占总量的70%；

④ HO_x 对臭氧层的破坏；

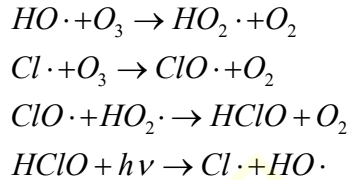
⑤ ClO_x 对臭氧层的破坏；

2) 南极臭氧空洞及成因

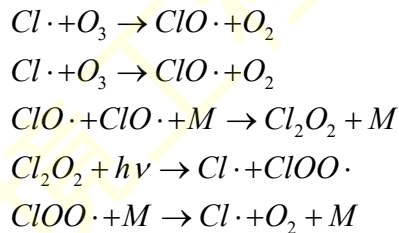
①McElroy提出的氯溴协同作用原理；



②Solomon 提出的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 的氯链反应;



③Molina 和 Rodriquez 提出的 $\text{ClO}\cdot$ 二聚体链反应机理;



酸性降水

1) 降水的 pH

- ①pH=5.6, 仅考虑 CO_2 溶解平衡;
- ②pH=5.0, 大气中除 CO_2 外, 还存在各种酸/碱性气态/气溶胶物质;

2) 降水的化学组成

- ①大气中固定气体成分: $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2$ /稀有气体;
- ②无机物: 土壤衍生矿物离子和硅酸盐、海洋盐类离子、气体转化产物、人为排放源;
- ③有机物: 有机酸、醛类、烷烃、烯烃、芳烃;
- ④光化学反应产物: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{PAN}$ 等;
- ⑤不溶物: 土壤粒子、燃料燃烧排放尘粒;
- ⑥阴离子: $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$

我国(3-10 倍)城市降水中 SO_4^{2-} 含量显著高于国外(2:1);

- ⑦阳离子: $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$

我国城市降水中 Ca^{2+} 含量显著高于国外;

- ⑧有机酸: 甲酸/乙酸

⑨金属元素

3) 影响因素

- ①酸性污染物的排放及其转化条件
- ②大气中的氨及其它碱性气体；
- ③颗粒物酸度及缓冲能力；金属催化 SO_2 氧化/中和作用；
- ④天气形势影响；气象条件/地形条件；

大气颗粒物

1) 大气颗粒物的分类、来源与消除

- ①来源：天然源——地面扬尘、海浪飞溅、火山灰、森林火灾、花粉、孢子、宇宙陨星尘埃；
人为源——燃料燃烧煤烟、飞灰、气态污染物；
- ②分类：一次颗粒物——直接由污染源排放的颗粒物；
二次颗粒物——大气中的某些污染组分之间或这些组分与大气成分之间发生反应而产生的颗粒物；
- ③消除：干沉降——指颗粒物在重力作用下的沉降，或与其他物体碰撞后发生的沉降；
湿沉降——指通过降雨、降雪等使颗粒物从大气中去除的过程；雨除/冲刷；

2) 颗粒物的粒度和表面性质

- ①空气动力学直径——与所研究粒子有相同终端落速度的、密度为

$$1\text{g/cm}^3 \text{ 的球体直径； } D_p = D_g K \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}} ; \text{ 教材 P131}$$

- ②按粒径分类——总悬浮颗粒物 TSP ($<100 \mu\text{m}$)、飘尘 ($<10 \mu\text{m}$)、降尘 ($>10 \mu\text{m}$)、可吸入粒子 ($<10 \mu\text{m}$)、细颗粒物 ($<2.5 \mu\text{m}$)

- ③三模态：爱根核模 ($D_p < 0.05 \mu\text{m}$)

——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生成的二次颗粒物；

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

——主要由核模凝聚或通过热蒸汽冷凝再凝聚而长大，
多为二次污染物，其中硫酸盐占 80%以上；

粗粒子模 ($D_p > 2 \mu m$)

——多由机械过程所产生的扬尘、液滴蒸发、海盐溅沫、
火山灰、风沙等一次颗粒物所构成；

④表面性质：成核作用——指过饱和蒸汽在微粒上凝结形成液滴
的现象；

黏合——粒子间彼此互相紧密黏合或在固体表面上
黏合，是小颗粒形成较大的凝聚体并最终达到很快沉
降粒径的过程；

吸附——指气体分子被颗粒物吸附的现象；

3) 大气颗粒物的化学组成

①无机颗粒物——成分由颗粒物形成过程决定；

粗粒子：土壤及污染源排放的尘粒，多是一次颗粒物；

细粒子：硫酸盐、硝酸盐、铵盐、痕量金属与炭黑；

硫酸盐粒子：污染源排放的 SO_2 氧化后溶于水生成硫
酸，硫酸再与大气中的 NH_3 或其他金属
离子化合生成 $(NH_4)_2SO_4$ 等颗粒物；

硝酸盐粒子：粒径属于积聚模，细粒子；

②有机颗粒物——大气中的有机物质凝聚而形成的颗粒物或者有
机物质吸附在其他颗粒物上面而形成的颗粒物；

——主要是由矿物燃料燃烧、废弃物焚化等各种高温
燃烧过程形成的；

——多数是由气态一次污染物通过凝聚过程转化而
来的，粒径较小，属于爱根核模或积聚模；

4) 大气颗粒物来源的识别

①富集因子法——用于研究大气颗粒物中元素的富集程度，判断和
评价颗粒物中元素的自然和人为来源；

——参比元素应选择普遍大量存在的、人为污染源很

小，化学稳定性好、挥发性低、易于分析的元素；
——消除采样过程中风速、风向、样品量、污染源距离等因素的影响；适用于数据不系统、数量较少、质量不达标的情况；

②化学元素平衡法——不考虑颗粒物从排放源到受体传输过程中的化学变化和化学反应动力学过程，而是靠测定直接从受体处采集样品的化学组成来推测其来源类型，并计算不同来源类型所占比例；

——标识元素应占污染源排放总量的主要部分，且在其它污染源中不存在或存在很少；
——可定量计算各种污染源对不同元素的贡献以及探索不同元素的未知污染源的位置；
——必须有比较完善的、具有代表性污染源及环境的元素浓度数据；随时间、地点、粗糙面、燃料种类而变化；

5) 大气颗粒物中的 $PM_{2.5}$

①定义：空气动力学直径在 $2.5\mu m$ 或以下的细悬浮颗粒；

②危害：过敏、气喘、肺气肿、肺癌、心血管疾病、肝癌等；

③治理：实现颗粒物的阶段治理目标；

夯实碳中和与清洁空气协同治理路径；

协同控制细颗粒物与臭氧污染；

20环境工程

20环境工程

20

20环境工程

工程

20环境工程

20环境工程

20环境工程

20

20环境工程

20环境工程