

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第四节 大气颗粒物

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

一、大气颗粒物的来源与消除

1. 颗粒物及作用

颗粒物：指大气中的各种微粒（固体微粒、液体微粒、固体-液体混合微粒）。

气溶胶：大气中的各种固体或液体微粒均匀地分散在空气中形成一个庞大的气溶胶(aerosol)体系。

颗粒物的作用：

- ★ 形成大气降水；

作为降水的凝结核，形成降水。

- ★ 降低大气能见度；

由于颗粒物的散光效应及某些组分对光的强烈吸收，能使大气能见度降低。

★影响地表温度；

据 R a s o o l 等人估计,全球本底不透明度增加四倍时,将使全球温度降低 3.5° 之多。

★能够吸附多环芳烃多种有毒物质。

2. 颗粒物的分类

❖ 按来源分类：

天然来源；

人为来源；

表2 气溶胶全球排放量及来源分配 (Dp<20μm)

| | 来 源 | 排放量/10 ⁸ t·a ⁻¹ |
|------------------|---|---------------------------------------|
| 天 然 来 源 | 风沙 | 0.5~2.5 |
| | 森林火灾 | 0.01~0.5 |
| | 海盐粒子 | 3.0 |
| | 火山灰 | 0.25~1.5 |
| | H ₂ S、NH ₃ 、NO _x 、HC转化 | 3.45~11.0 |
| | 小计 | 7.21~18.5 |
| 人 为 来 源 | 沙石(农业活动) | 0.5~2.5 |
| | 露天燃烧 | 0.02~1.0 |
| | 直接排放 | 0.1~0.9 |
| | SO ₂ 、NO _x 、HC转化 | 1.75~3.35 |
| | 小计 | 2.37~7.55 |
| 总 计 | | 9.58~26.05 |

❖ 按形成过程分类：

一次颗粒物：

直接由污染源排放出来的污染物。

如土壤粒子、海盐粒子、燃烧烟尘等。

二次颗粒物：

大气中某些污染组分之间，或这些组分与大气成分之间发生反应而形成的颗粒物。

如硫酸盐颗粒物、硝酸盐颗粒物等。

3. 大气颗粒物的清除

大气颗粒物的清除与颗粒物的粒度、化学组成与性质密切相关。

(1) 干沉降：Stokes定律

重力作用；

碰撞作用；

(2) 湿沉降

雨除：主要去除半径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒物。

冲刷：主要去除半径大于 $4\ \mu\text{m}$ 的颗粒物。

对半径为2微米左右的颗粒物没有明显去除作用。

二、大气颗粒物的粒径分布

1. 大气颗粒物的粒径

空气动力学直径 (D_p):

$$D_p = D_g K \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_o}}$$

- D_p 是指在通常温度、压力和相对湿度下，在静止的空气中，与实际颗粒物具有相同重力末速度的密度为 1g/cm^3 的球体直径。
- D_p 是一种假想的球体颗粒直径，与实际颗粒物粒径不同。实际颗粒物粒径与颗粒物的组成、相对密度和颗粒物形状有关。

①总悬浮颗粒物

(TSP, Total Suspended Particulates)

TSP 粒径：小于 $100\mu\text{m}$ 。

② 飘尘（可吸入颗粒物）

(Inhalable Particulates, IP)

Dp粒径：小于 $10\mu\text{m}$ ，用 PM_{10} 表示

③ 降尘

粒径大于 $10\mu\text{m}$ ，可由于重力作用而自然沉降。

2. 大气颗粒物的三模态

Whitby等依据大气颗粒物的表面积与粒径分布的关系得到了三种模结构：

☞ 爱根核模（ $D_p < 0.05\mu\text{m}$ ）：

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

☞ 粗粒子模（ $D_p > 2\mu\text{m}$ ）

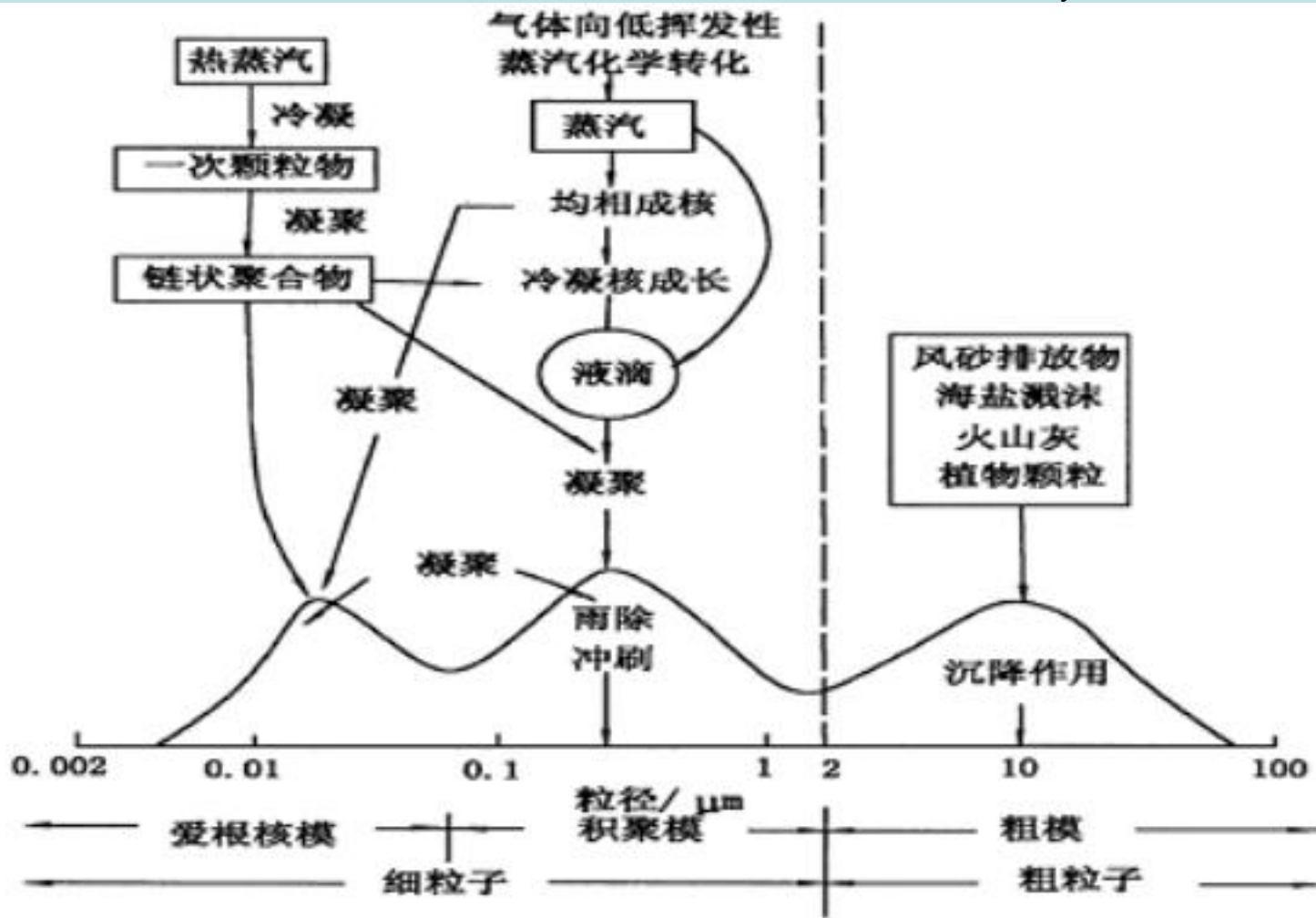


图1 气溶胶的粒径分布及来源和汇
(引自Whitby and Cantrel I, 1976)

三、大气颗粒物的化学组成

- 无机颗粒物

其成分与颗粒物的形成过程、粒径大小有关。

粗粒子：金属元素。

细粒子：硫酸盐、硝酸盐、铵盐、痕量金属、炭黑等。

- 有机颗粒物

来源于矿物燃料燃烧、废弃物焚化等高温燃烧过程。

已经检测到的有机颗粒物主要有烷烃、烯烃、芳烃和**多环芳烃**等烃类,还有少量的**亚硝酸胺**、酚类和有机酸等。

四、颗粒物的来源识别

气溶胶粒子污染来源的常用推断方法有：

- ❖ 相对浓度法、
- ❖ 富集因子（**EF**）法、
- ❖ 相关分析法、
- ❖ 化学质量平衡法（**CMB**）
- ❖ 因子分析法

富集因子法的原理如下：

首先选定一个比较稳定（受人类活动影响小）的元素 r （如Si、Al、Fe、Sc等）为参比元素（基准），若颗粒物中待考查元素为 i ，将 i 与 r 在颗粒物中的浓度比值 $(X_i/X_r)_{\text{气溶胶}}$ 和它们在地壳中的浓度（丰度）比值 $(X_i/X_r)_{\text{地壳}}$ 进行比较，求得富集因子 $(EF)_{\text{地壳}}$ ：

$$(EF)_{\text{地壳}} = (X_i/X_r)_{\text{气溶胶}} / (X_i/X_r)_{\text{地壳}}$$

- 若计算出的 $(EF)_{\text{地壳}} = 1$ ，说明这个元素来源于地壳；
- 但考虑到自然界有许多因素会影响大气中元素的浓度，故提出当 $(EF)_{\text{地壳}} > 10$ 时，可认为该元素被富集了，即可能与某些人为活动有关。
- 可进一步相对于某人为污染源如汽车尾气、煤燃烧等求出 $(EF)_{\text{汽车}}$ 或 $(EF)_{\text{煤}}$ 等。若求得的某项值接近于 1，则可证明某元素的富集与该污染源有关。

五、大气颗粒物中的PM_{2.5}

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(PM₁₀, $D_p \leq 10 \mu\text{m}$)。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PM_{2.5}($D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$)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。

1. PM_{2.5}的来源

各类排放源对细粒子(TSP、PM₂₋₁₀、PM₂)的贡献百分率。

| 排放源 | TSP | PM ₂₋₁₀ | PM ₂ |
|-------|--------|--------------------|-----------------|
| 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_{2.5}。

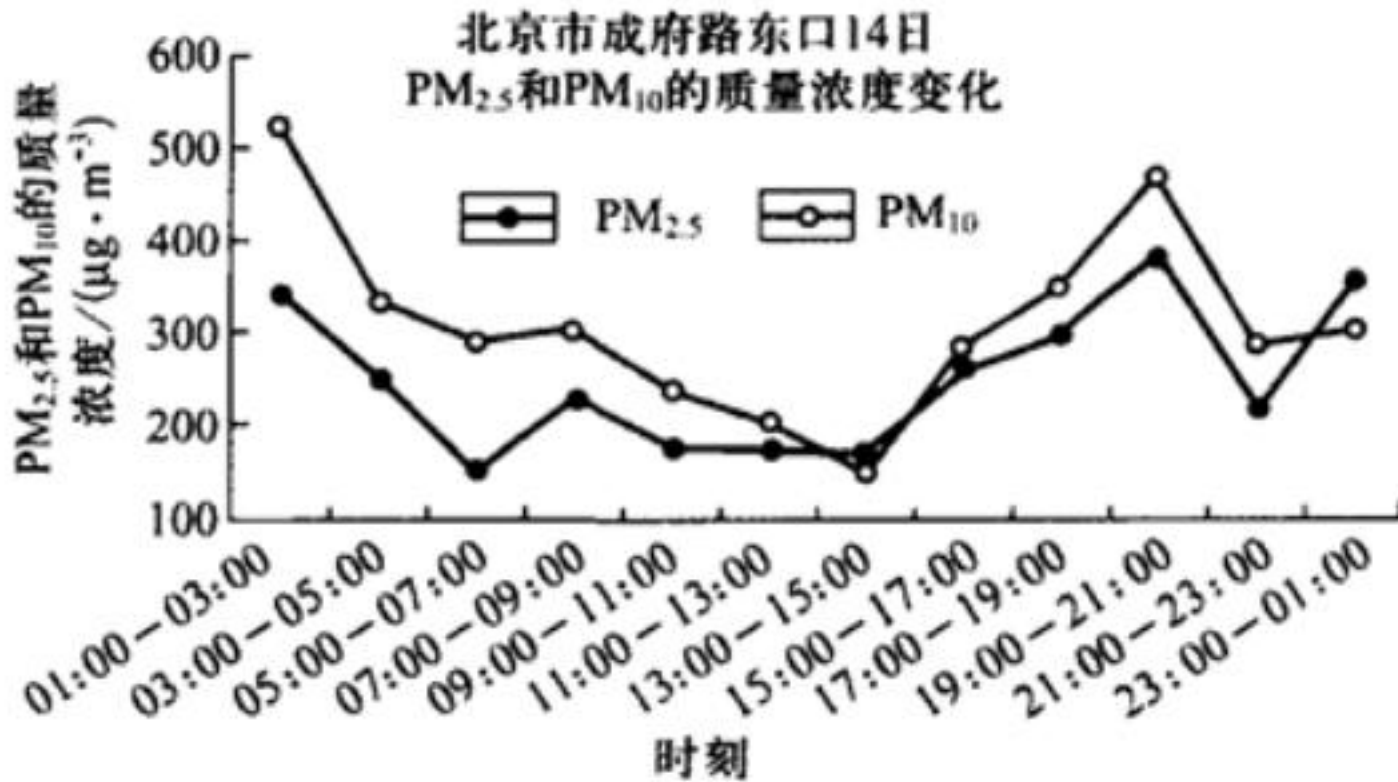
美国的资料表明，按PM_{2.5}的排放源划分，上路车辆占总排放量的10%，非上路活动排放源占18%，固定源占72%。可以看出，机动车辆是城市PM_{2.5}污染的一个重要来源。

2002年上海市PM2.5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PM2.5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PM2.5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_{2.5}含量的因素

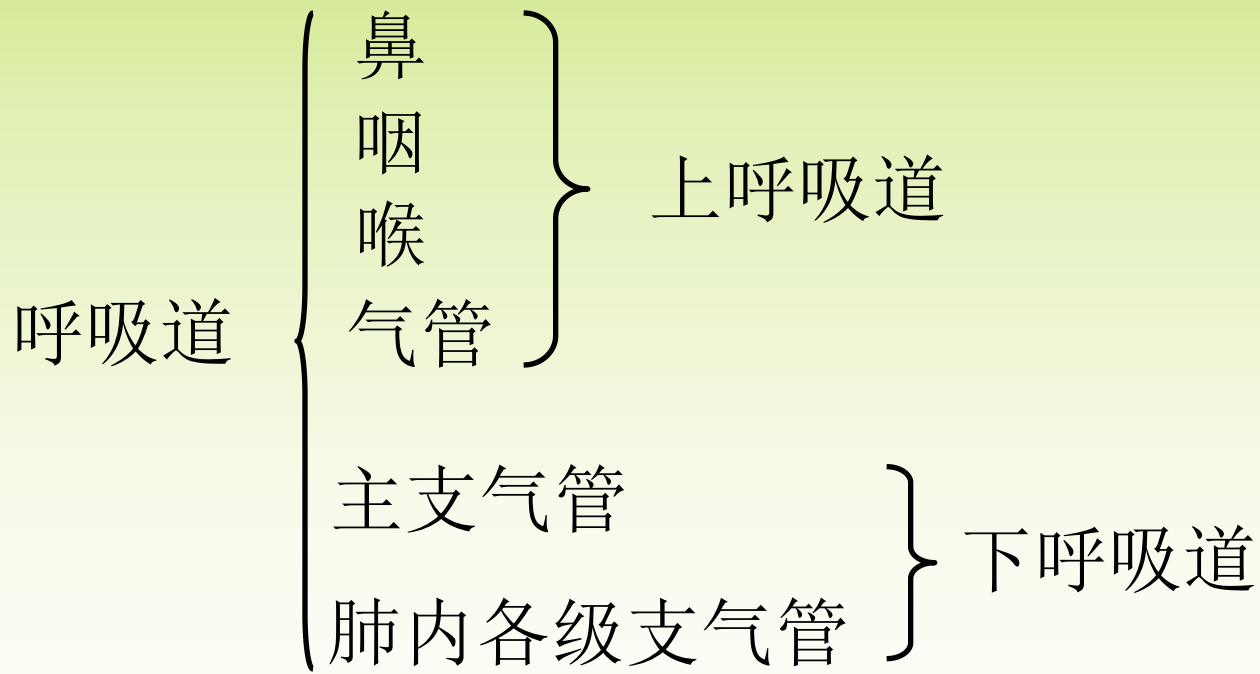
受污染排放和气象条件等多种因素的影响。

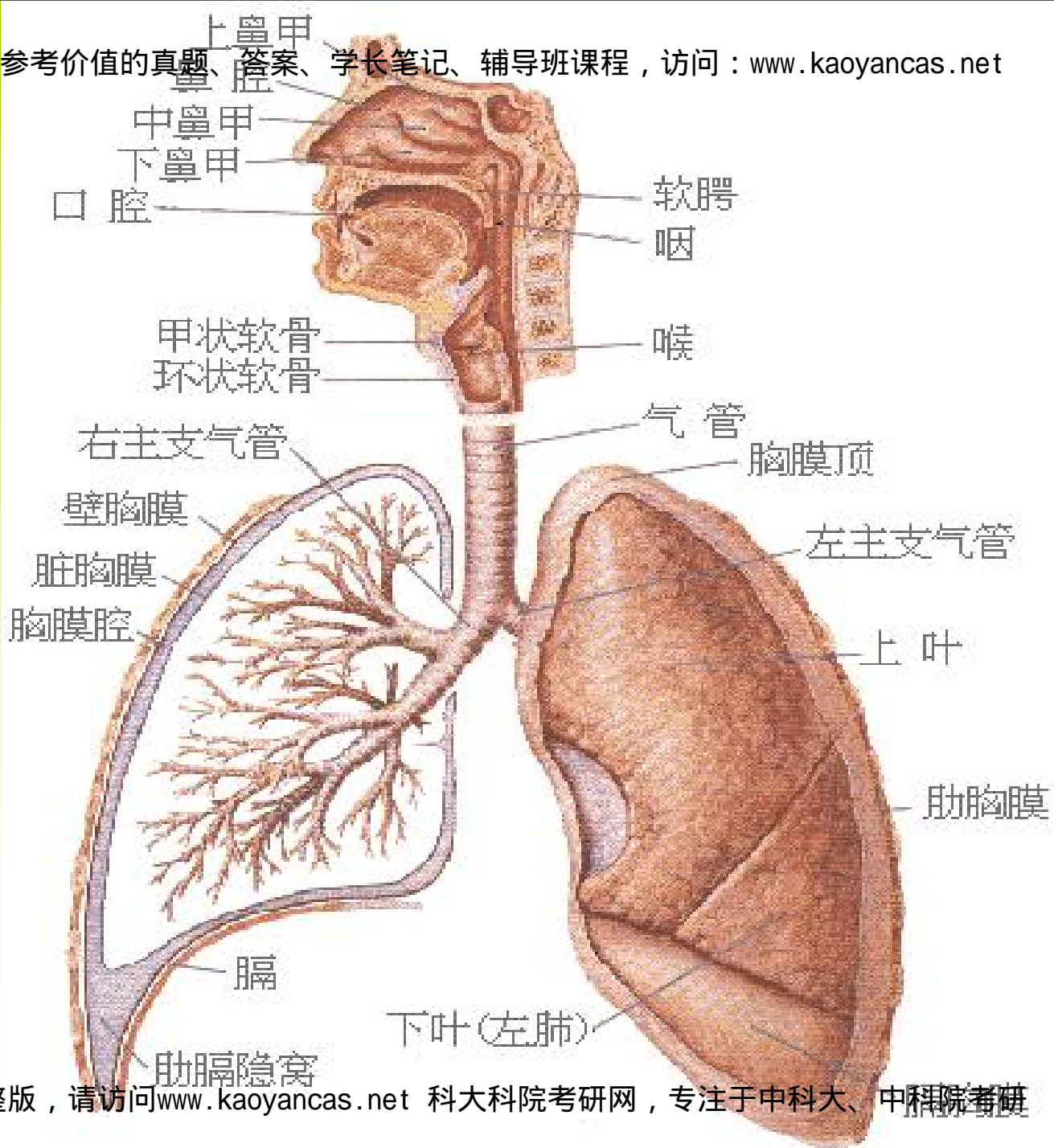


3. $PM_{2.5}$ 的危害

- ★ 降低大气可见度。
- ★ 形成光化学烟雾、酸雨等。
- ★ 对人体健康的影响。

大气污染物主要通过呼吸道进入人体





- 颗粒物的危害程度与其粒径分布有关。

研究表明, $10\mu\text{m}$ 以下的颗粒物可以进入鼻腔, $7\mu\text{m}$ 以下的颗粒物可以进入咽喉, 小于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物则可以深达肺泡并沉积, 进而进入血液循环中。

第二章 大气环境化学

复习

- 考试大纲

- ★大气温度层结；逆温现象；

- ★大气垂直递减率和干绝热垂直递减率；

- ★判断大气稳定度的依据；

- ★影响大气污染物迁移的主要因素；

- ★大气中重要的吸光物质及其光离解；

- ★大气中的重要自由基及其来源；
- ★大气中含氮化合物的天然及人工来源及其环境影响，氮氧化物的气相及液相转化；
- ★大气中重要的碳氢化合物及其重要光化学反应，
- ★光化学烟雾及形成条件，光化学烟雾的日变化曲线及烟雾箱模拟曲线，光化学烟雾产物的性质和特征，光化学烟雾的控制对策。

★二氧化硫的气相及液相氧化，硫酸型烟雾的形成过程。

★酸雨形成的原因及确定酸雨pH界限的依据，酸雨的化学组成，酸雨形成的因素。

★大气颗粒物的分类，大气颗粒物的三模态及其判定依据，大气颗粒物的化学组成，大气颗粒物的去除过程。

★温室效应和温室气体，臭氧层破坏的原因和机理。