

空气 污 染

——物理和化学基础

[美] J. H. 塞恩菲尔德 著

科学出版社



空 气 污 染

——物理和化学基础

〔美〕 J. H. 塞恩菲尔德 著

北京大学 地球物理系 译
技术物理系

学 出 版 社

1986

内 容 简 介

空气污染问题的研究是一个新的研究领域,涉及多门学科知识。本书综合物理和化学两方面的基础知识,较详细地论述了污染气象学、微气象学、大气扩散以及空气污染的物理化学问题,最后简述了控制空气污染的主要方法。该书内容比较广泛、系统,是目前国内外所出版的关于空气污染基础理论方面的比较好的一部著作。

本书可供从事环境保护、气象等有关专业的科研、生产和教学等人员参考。

J. H. Seinfeld

AIR POLLUTION

Physical and Chemical Fundamentals

McGraw-Hill Book Company, 1975

空 气 污 染

——物理和化学基础

〔美〕J. H. 塞恩菲尔德 著

北京大学 地球物理系 译
技术物理系

责任编辑 赵徐懿 缪琴仙

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年12月第一版 开本:787×1092 1/16

1986年12月第一次印刷 印张:22 1/4

印数:0001—3,000 字数:511,000

统一书号:13031·3362

本社书号:4098·13—15

定价: 5.20 元

译 者 的 话

环境科学是一门综合性很强的学科,仅就大气环境污染问题的研究而论,就涉及大气科学中的大气物理、大气化学等应用基础学科。目前我国环境科学是一门新兴的学科,教学和科学研究工作所需参考书籍还很少。我们将美国 J. H. 塞恩菲尔德的《空气污染——物理和化学基础》(1975 年)一书译出,供环境科学或有关专业大学生、研究生和科技工作者参考。

本书的特点是,既阐述了空气污染的物理和化学基础两个方面,如大气扩散理论、光化学反应;又兼顾大气污染中的理论基础和应用两个方面,如烟云抬升理论计算和实用方法,污染物控制的有关工程技术问题等。因此本书对研究涉及多学科的空气污染问题的工作者扩大知识面将有裨益。

本书由北京大学地球物理系大气物理教研室和技术物理系环境化学教研室教师集体译出。参加翻译工作的有孙国英(第一章)、哈鸿飞(第二章)、殷宗昭(第三章)、袁荣尧(第四章)、王淑芳(第五章)、刘式达(第六章)、何寿椿(第七章)、戚生初(第八章)、陈家宜(附录)。一、三、五、六章及附录由桑建国同志初校,肖佐同志复校。二、四、七、八章由唐孝炎同志校阅。因原书中有些单位为非法定计量单位,故在下面列出了这些单位与法定计量单位换算表,供读者查阅。限于译者水平,不妥和错误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

本书所出现的非法定计量单位换算表

非法定计量单位名称	物理量名称	换算关系
毫米汞柱	压力,压强;应力	1 毫米汞柱 = 133.322 帕
英寸	长度	1 英寸 = 0.0254 米
英里	长度	1 英里 = 1609.344 米
英尺	长度	1 英尺 = 0.3048 米
卡/(厘米 ² ·分)	辐射通量密度	1 卡/(厘米 ² ·分) = 697.8 瓦/米 ²
达因	力	1 达因 = 10 ⁻⁷ 牛顿
毫巴	压力	1 毫巴 = 1 百帕[斯卡]
华氏度 (°F)	温度	1 开(K) = 5/9(°F + 459.67)
磅	质量	1 磅 = 0.453592 公斤
(美)加仑	体积,容积	1 (美)加仑 = 3.78543 升

译 者

前 言

本书系我在加州理工学院给高年级及研究生讲授空气污染基本原理这门课程时写成,在为这门课程逐渐积累资料的早期阶段,显然没有一本教科书适用于这样一门课程,为尽力提供有关空气污染研究中的发展情况,我准备了一套演讲稿,此书即由此润色而成。

本书基本目的是以严谨而定量的方式,介绍分析空气污染问题所需的许多必要的基础知识。现有这方面的书基本上是描述性的,虽然这种写法对初学者或非科技人员有用,但却往往不能圆满解答诸如下述问题:

空气污染物在源处是如何形成的?

如何用常规控制方法减少污染物之形成和排放?

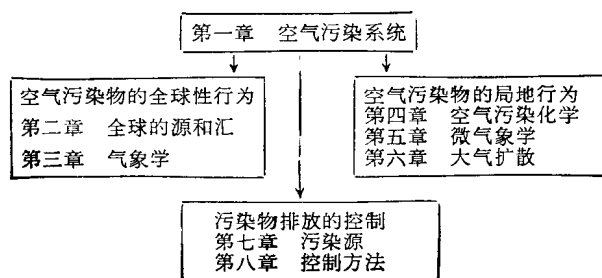
如何预报气载污染物的浓度?

大气中污染物转化时有关化学的过程如何?

由于空气污染问题涉及各学科的范围(如气象学、大气化学、燃烧化学及医学),因此在一部中等篇幅的课本中,不可能将所有问题的各方面予以详述。一位著者常在广泛课题中选择他所感兴趣的领域,因此,关于空气污染我着重选择了两个主要课题,即:在大气中空气污染物的物理和化学行为,以及污染物的源和控制方法。结果侧重点就移到了大气化学、流体力学、质量输送和燃烧上。我决定对包括空气污染物的影响(对于人类、动物、植物和材料)、检测空气污染的分析方法、正式颁布的法定及常规的测量方法不加详述。因此,概言之本书为一严谨而深入论述空气污染的物理和化学基本原理的著作。

本书适合工程学、物理学、化学各科的中高年级学生和研究生之用,但读者应学过关于输送现象(动量、热和质量输送)的大学基本课程。由于上述前提,尽管本书仅第五章和第六章深入涉及输送现象,但对于那些主要兴趣在于空气污染化学的读者来说,本书也许有点不合适。同样,那些对空气污染化学无兴趣的读者在初读时或许想把第四章中某几节略过去。

本书的框架见下图,第一章综述整个空气污染问题,包括污染源、大气行为及其影响。此外在第一章中还论及大气质量标准与排放标准的关系及从经济上估价不同的控制方案。在第二章中从全球的源和汇方面讨论污染物的类别。第三章至第六章专论在大气中空气污染物的物理和化学行为。最后在第七章和第八章中主要讨论污染物的形成机制及相应的控制方法。附录对书中某些方面提供了详尽阐述。



本书可作为期 1—2 季度(或一学期)的教程之用,如时间不够,可删去 1.7, 4.6, 4.7, 5.5, 6.4 及 6.5 等各节。属于详细推导或进一步讨论的材料则以小号字体排印,如果读者希望进一步了解本书所论述的主体部分,请阅读这些材料。

许多人对本书作出了贡献,应特别感谢 S. K. Friedlander, 是他最早激起了我对空气污染问题的志趣,而且我和他分担了上述的一些讲授课程。同样我非常感激 Robert G. Lamb, 他提供了许多关于湍流扩散问题的卓见。感谢 Thomas A. Hecht 对第四章的贡献及 Grant E. Robertson 对附录 B 的编写。Philip M. Roth 和 James Wei 审阅初稿并提出了宝贵的意见。作者深致谢意。对 Lenore Kerner 出色的打字工作致谢。最后,深切感谢我妻子 Connie 对我的鼓励和体谅。

J. H. 塞恩菲尔德

目 录

前言	vii
第一章 空气污染问题的基础	1
1.1 空气污染系统	1
1.2 空气污染物	3
1.3 空气污染的大气研究方面	6
1.4 空气污染的影响	8
1.4.1 空气污染对大气性质的影响	8
1.4.2 空气污染对原材料的影响	11
1.4.3 空气污染对植物的影响	11
1.4.4 空气污染对人类健康的影响	12
1.5 空气质量标准与排放标准的比较	18
1.6 排放水平与空气质量模式	21
1.6.1 模式的类型	22
1.6.2 模式的时间分辨率	24
1.6.3 模式的空间分辨率	25
1.6.4 与环境空气质量标准有关的模式要求	25
1.7 减轻空气污染的系统分析	26
1.8 总结	32
第二章 空气污染物的起源与变化结果	33
2.1 含硫化合物	34
2.1.1 含硫化合物的起源和变化结果	34
2.1.2 城市硫化合物的浓度	39
2.2 一氧化碳	43
2.2.1 一氧化碳的起源和变化结果	43
2.2.2 城市一氧化碳的浓度	47
2.3 含氮化合物	47
2.3.1 含氮化合物的起源和变化结果	47
2.3.2 城市氮氧化化合物的浓度	49
2.4 碳氢化合物	49
2.4.1 碳氢化合物的起源和变化结果	49
2.4.2 城市碳氢化合物浓度	53
2.5 颗粒物	53
2.5.1 颗粒物质的起源	54
2.5.2 城市和本底颗粒物	58
2.6 总结	62
第三章 空气污染气象学	63

3.1 大气能量平衡	63
3.1.1 辐射	63
3.1.2 地球和大气的能量平衡	68
3.2 低层大气的温度	71
3.2.1 低层大气的温度和压力关系	71
3.2.2 上升(或下降)气块的温度变化	74
3.2.3 大气稳定度	75
3.3 风	79
3.4 空气污染和全球气候变迁	85
第四章 空气污染化学	89
4.1 大气的光化学反应	89
4.2 城区大气中氮氧化物的反应	93
4.2.1 NO_2 , NO , O_3 的基本光化学链	93
4.2.2 在 NO_x , H_2O , CO 和空气体系中的附加反应	98
4.3 城区大气中碳氢化合物的反应	100
4.3.1 污染空气中烃的氧化机制	101
4.3.2 大气中含氧碳氢化合物的氧化机制	106
4.3.3 自由基反应	107
4.4 光化学烟雾	109
4.4.1 关于光化学烟雾的定性动力学机制	112
4.4.2 光化学烟雾的消除	118
4.5 城市大气中硫氧化物的反应	120
4.5.1 SO_2 的催化氧化	120
4.5.2 SO_2 的光化学氧化	122
4.6 城市大气中的气溶胶过程	125
4.6.1 气溶胶源总览	125
4.6.2 影响气溶胶的动力学过程	128
4.7 气态空气污染物的测定方法	133
4.7.1 准确度和一级标准	133
4.7.2 精密度	134
4.7.3 采样程序	134
4.7.4 适于测定空气污染物的分析技术	135
第五章 微气象学	138
5.1 大气流体力学的基本方程	138
5.2 湍流	143
5.3 平均量的方程	144
5.4 湍流输送的混合长度模式	146
5.5 大气中风随高度的变化	149
5.5.1 绝热条件下近地面层中的平均风速	149
5.5.2 温度对近地面层的影响	151
5.5.3 在非绝热近地面层中风的廓线	157

5.5.4	行星边界层中的风速变化	160
5.6	空气污染研究中重要的气象观测	162
第六章	大气扩散	163
6.1	湍流扩散的一般描述	163
6.1.1	欧拉方法	163
6.1.2	拉格朗日方法	165
6.1.3	欧拉方法和拉格朗日方法的比较	167
6.2	湍流中各种成分的平均浓度的方程	168
6.2.1	欧拉方法	168
6.2.2	(6.14) 式成立的条件 (Lamb, 1973)	169
6.2.3	拉格朗日方法	171
6.2.4	从基本的拉格朗日方程 (6.10) 推导 $\langle c(\mathbf{x}, t) \rangle$ 微分方程	177
6.2.5	平均浓度微分方程欧拉观点和拉格朗日观点的比较	182
6.3	大气扩散方程的解	188
6.4	湍流扩散的统计理论	193
6.4.1	大气扩散的定性特点	193
6.4.2	相对于固定轴的单一质点的运动	196
6.4.3	两个质点的相对扩散	201
6.5	大气近地面层中扩散的相似理论	204
6.5.1	中性近地面层 (Cermak, 1963; Batchelor, 1964)	206
6.5.2	非绝热近地面层 (Gifford, 1962)	206
6.6	大气扩散理论小结	207
6.7	排放标准-空气质量模式	216
6.7.1	惰性和线性反应污染物	217
6.7.2	活性污染物	220
6.7.3	模式的证实	221
第七章	燃烧过程和气体、颗粒污染物的形成	223
7.1	内燃机	223
7.1.1	内燃机的运行	223
7.1.2	曲轴箱排放	225
7.1.3	蒸发排放	225
7.1.4	废烃类的排放	226
7.1.5	尾气颗粒排放	234
7.2	燃烧过程中氮的氧化物的形成	235
7.2.1	由 N_2-O_2 混合物生成 NO	236
7.2.2	内燃机中一氧化氮的生成	237
7.2.3	固定燃烧源中一氧化氮的生成	244
7.3	来自固定源的颗粒排放	246
7.4	硫的氧化物的固定源	248
第八章	空气污染控制原理	250
8.1	内燃机	251

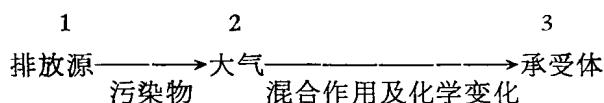
8.1.1 美国的汽车排放标准	251
8.1.2 曲轴箱排放控制	253
8.1.3 蒸发排放控制	254
8.1.4 尾气的排放控制	254
8.1.5 能够符合 1976 年排放标准的一些系统	264
8.2 从废气流中除去气体污染物	265
8.2.1 用液体吸收气体	266
8.2.2 气体在固体上的吸附	274
8.2.3 从气体中去除 SO_2	279
8.2.4 从气体中去除 NO_x	280
8.3 来自固定源的气体污染物的附加控制技术	282
8.3.1 二氧化硫排放	282
8.3.2 氮的氧化物的排放	283
8.4 颗粒排放控制技术的原理	285
8.4.1 一个球体在通过一流体作稳定运动时所受的阻力	286
8.4.2 旋转流体中的颗粒运动	287
8.4.3 空气动力作用俘获颗粒	290
8.4.4 静电除尘	293
8.5 控制颗粒排放的设备	297
8.5.1 沉降室	297
8.5.2 旋风分离器	298
8.5.3 湿式除尘器	299
8.5.4 织物过滤器	302
8.5.5 静电除尘器	304
8.5.6 颗粒控制装置总效率的计算	304
8.5.7 颗粒排放控制技术概述	305
附录 A 湍流的统计描述	306
A.1 定义	306
A.2 傅里叶变换	308
A.3 能谱	311
附录 B 烟流抬升	314
B.1 静稳大气中的浮升烟流	315
B.1.1 因次分析 (Batchelor, 1954)	315
B.1.2 Morton, Taylor 和 Turner 的方案 (1956)	318
B.2 静稳大气中的受迫烟流	322
B.3 有风大气中的烟流抬升	322
B.4 烟流抬升公式和观测结果的比较	325
参考文献	329

第一章 空气污染问题的基础

1.1 空气污染系统

空气污染可定义为那样一种大气状况,即在这种大气状况下,大气中存在的某种污染物质的浓度超过正常值并对人类、动物、植物及原材料产生可测量出的影响。所谓“物质”,我们意指可以被空气携带的任何自然的或人为的化学元素或化合物。这些物质将以气体、液滴或颗粒的形式存在于大气中。如上所述,我们定义中所指的物质,可以是有害物质也可以是有益的物质;但当使用“可测量出的影响”这一术语时,通常我们只是指那些引起不良影响的物质。

空气污染问题可简单地表示为由三个基本部分组成的系统:



研究这一系统的最终目的是为了回答下面的问题:减少空气污染的最佳途径是什么?很清楚,在世界上繁华的大城市中减少空气污染,不仅需要大量的经济上的投资,也许还要改变生活方式和能量使用方式。说空气一点也没有污染,这是不现实的;事实上不可能全部消除由于人为排放而进入大气中的所有气体和颗粒物。比较明智的目标是使污染物排放减少到某一程度,从而消除由于空气中存在污染物而产生的严重的有害影响。因为需要花费大量的金钱,为达到这个目标,社会和政治的因素将起主要的作用。

为制订控制空气污染的完整的对策所作的努力已受到挫折,很大程度上是由于那些研究空气污染的人力所不及,尽管这些人研究了空气污染的许多方面,从而能说明排放水平与气载污染物浓度之间的关系,以及气载污染物浓度和空气污染的有害影响(主要是对人体健康)之间的关系。简单地说,只有改变空气污染情况的必要性非常明显时,社会政治部门才会设法采取适当行动,而这种行动的必要性,只有通过对污染问题的所有方面的全面科学的分析才能建立起来。

研究排放源,诸如内燃机和工业中燃烧煤或石油的锅炉和熔炉等,需要有关燃烧化学以及设计这种设备的工程方面的知识。要了解在大气中污染物的物理及化学性质,就需要气象学、流体力学和大气化学以及气溶胶物理学的知识。最后,估计污染物对人体、动物和植物的影响,则需要以生理学、医药学和植物病理学为基础。显然,对一个想要很好精通全部空气污染学说的人来说,所要涉及的学科太广了,因此只用一卷的篇幅来描述空气污染基本原理时,我们必须有所选择,对某些研究的阐述比其他方面更深入些。即使我们力争涉及上述每一个部分,但还是要特别着重于排放源和它们的控制,以及涉及空气污染物的大气过程。当然,如果能对第三个环节,即空气污染物的影响,也给予同样篇幅的描述就更好了,但是关于这一环节的知识比其他两部分显然要少得多。事实上,还没有能力把空气污染剂量与对健康的影响明确地联系起来,这一直是增加公众支持空气污染控制活动的主要障碍之一。

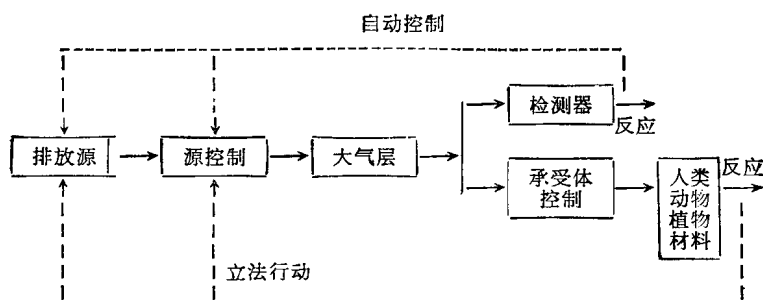


图 1.1 空气污染系统。每一方框代表从源处生成污染物到气载污染物被检测器检出这一系列事件中的某一指定过程。虚线表示作为排放源管理及其控制基础的那些反应方式

从广义上来说,空气污染是全球性的问题,因为污染物最终将散布到整个大气层。习惯上认为空气污染只是大的中心城市和工业区特有的现象,那里的污染物浓度常常可以达到比附近的本底值高出几个数量级。为此我们将首先考虑所谓的气箱 (airsheds) 区*,即几百到几万平方公里的一个区域,这里由于气象条件和地形条件而具有共同的空气污染问题。

图 1.1 用方框图形式总结了空气污染系统的各个组成部分。现在我们想较详细地叙述在某一特定气箱内空气污染问题的各要素。

空气污染的来源是**排放源**,主要的排放源是(1) 运输;(2) 发电;(3) 燃烧废物;(4) 工业和家庭燃用煤;(5) 工业加工过程。与排放源有关的所谓**源控制**,是指防止排放源产生的某些污染物进入大气层的一些设备或操作程序。典型的源控制包括使用气体净化装置,用排放物较少的燃料来代替有较多排放物的燃料和改进操作过程。污染物被排放到大气中,大气起着一种输送、稀释并进行物理及化学变化的介质的作用。接着污染物将会被仪器检测出,或被人类、动物、植物以及原材料感知。这些不同的“感受器”的有感,是由某些反应来表现,如象发炎或痛,最后,由于这些反应的结果,排放源及其控制将被改进,既可以通过气载污染物浓度的自动遥感来控制,亦可以通过公众的压力和随后的立法来限制排放。

图 1.1 中,我们已指明了在排放源和承受体两方面的控制。在空气污染系统中,有三方面至少在原则上可以进行控制。首先,我们已提到控制能够施加到排放源上,使进入大气的污染物的排放量降低或呈不同的分布,或改变排放的空间和时间分布。其次,控制可直接针对着大气进行,例如改变风向或者放出巨大的热量以改变大气的温度层结。最后,可在承受体方面采取控制措施,例如广泛使用带过滤器的空调系统,或在危急情况时使用防毒面具。在这三方面中,控制排放源不仅是最可能做的,并且也是最有实效的。总之,控制空气污染的最好方法,应首先是阻止污染物进入大气层。因此当考虑空气污染控制测量时,我们将把注意力限于污染源的控制上。

空气污染研究的各个组成部分见图 1.1,主要类目如下:

* airshed 是 H. Reiquam (1970, Atmos. Envir. 4(3) p. 233—247) 中提出的关于大气空间的一个不准确的概念,它与 Watershed (水域,分水岭)有些相似,用来定义某个特殊的空气的(或水的)边界层区域。在大气中由于地形不同(如盆地)或城市各种高耸建筑群的集合体,使其上空的空气流动与平原地区的大气流动情况有很大的差别,在这种不同于平原地区的空气边界层区域内,Reiquam 把它分隔为许多底为长方形、高为混合层厚度的小箱体,用箱模式来计算每一个小箱体内的污染物浓度,因而这里译作“气箱区”。

——译者注

空气污染物的源；

控制方法；

空气污染物在大气中的行为；

空气污染物的影响；

法定的及常规的测量。

第一章中将扼要地讨论这五部分中的各部分，以便使读者对空气污染问题有一个总的概貌，并在这一章中要多化点时间来论述以后较少涉及的空气污染物的影响、法定及常规的测量方面。

1.2 空气污染物

气载物质的种类是如此之多，以致于很难作出严整的分类。然而，我们先把空气污染物分成通常的两类：

1. 原始污染物：直接从污染源里排放出来的物质。

2. 次生污染物：在大气中原始的污染物之间或与大气的正常成分之间化学作用的生成物。

从各种排放源中取样后，通常可依据化学性质和物理状态（气体、液滴、固体颗粒）来了解源中排放出的原始污染物的类型及数量。而大气的测量则用来识别次生污染物。

表 1.1 是海平面上干空气的成分，以体积的百万分之一（ppm）为单位。当然还有其他几种本底值很低的成分，包括那些一般归为空气污染物的成分，其中一些成分表现出明显的空间或时间的变化，例如水汽和臭氧的本底值为

水汽 H_2O 为体积的 0—3%（0—30,000ppm）

臭氧 O_3 地面为 0—0.07 ppm

根据水汽浓度的大小来看，表 1.1 中的其他成分虽以同样的体积比来表示，但其所占的比份要比水汽低一些。

一般有二种方法表示空气污染物的浓度。第一种方法如表 1.1 中所用，对气体污染物用体积的百万分之几（体积比 $\times 10^6$ ）来表示，缩写为 ppm。例如从表 1.1 中可看出， N_2 占体积的 78.084%，是 780840 ppm。与此相对比的气态空气污染物的一般浓度是体积的 0.0001%，或 1 ppm。为避免在使用这样低的百分数中会出现不精确，因而采用 ppm 作测量单位。浓度有时也可以表示为亿分之一（pphm），或十亿分之一（ppb）。

第二种常用的浓度测量单位，是根据单位体积内空气污染物的重量，用每立方米体积中有几微克表示的，缩写为微克/米³。这种测量单位一般用于颗粒状物质，有时也用于气体。ppm 和微克/米³之间的换算，依赖于分子量及一个摩尔物质所占的体积。在标准温度（25℃）和压力（一个大气压）时，换算关系为

$$1 \text{ 微克/米}^3 = \frac{\text{ppm} \times 24,500}{\text{分子量}} \times 10^{-6}$$

一般认为空气污染物可以分成以下几类：

1. 含硫化合物；

2. 含氮化合物；

3. 含碳化合物(一氧化碳和二氧化碳除外);
4. 一氧化碳和二氧化碳;
5. 卤素化合物;
6. 颗粒状物质;
7. 放射性化合物.

表 1.1 海平面上干空气成分

气 体	浓度 (ppm)
氮 N_2	780,840
氧 O_2	209,460
氩 Ar	9,340
二氧化碳 CO_2	315
氖 Ne	18
氦 He	5.2
甲烷 CH_4	1.0—1.5
氙 Kr	1.1
一氧化二氮 N_2O	0.5
氢 H_2	0.5
氪 Xe	0.08

关于上述分类要注意的第一点是,这样的分类是以化学和物理状态为根据的,由于颗粒状物质是指物理状态,而其他类别则是指化学状态.这与实际应用于这一课题全部出版物中的标准空气污染物分类法一致.颗粒状物质实际上可以包括硫、碳和氮等的化合物,所以我们假定上面的 1—5 类是指气体化合物.

表 1.2 汇总了气体空气污染物的分类,我们将在第二章中研究这些化合物的全球的源(来源)和汇(减少),而在第七章中研究它们在源内生成的机理.我们将看到,有时某种特殊污染物的全球自然排放(而不是城市区的局地排放)将远远超过人为的(人类的)排放,其例子是氨(NH_3)、氮的氧化物(NO 和 NO_2)和甲烷(CH_4).常用符号 NO_x 来表示氮的氧化物 NO 和 NO_2 . (有时硫化物 SO_2 和 SO_3 也用相似的符号 SO_x 来表示.)

表 1.2 气体空气污染物的分类

类 别	原始污染物	次生污染物	人 为 源
含硫化合物	SO_2, H_2S	$SO_3, H_2SO_4, MSO_4^{1)}$	燃烧含硫的燃料
含氮化合物	NO, NH_3	$NO_2, MNO_3^{1)}$	在高温燃烧时 N_2 和 O_2 的化合
含碳化合物	C_1-C_n 化合物	醛类, 酮类, 酸类	燃料燃烧; 精炼石油; 使用溶剂
碳的氧化物	CO, CO_2	无	燃烧
卤素化合物	HF, HCl	无	冶金作业

1) MSO_4 和 MNO_3 分别表示一般的硫酸盐和硝酸盐.

CO 和 CO_2 两者都是碳氢化合物燃料燃烧的产物,分别由不完全和完全燃烧产生,实际上 CO_2 (和水一起,是碳氢化合物燃料完全燃烧的产物)一般不认为是污染物.然而全球的 CO_2 的本底浓度一直在稳定地增长着,所以引起了人们对于它对全球气象可能产生的影响的注意.

某些卤素化合物,象氟化氢 (HF) 和氯化氢 (HCl) 是在冶金和其他作业中产生的,即使氟化氢浓度很低,它对人类、动物和植物也是有害的并有刺激性的,但是因为卤素化合物通常在城市空气污染物中只占很小的比例,因此我们不准备作进一步研究。

用“颗粒状物质”一词,我们是指除了纯水之外的任何一种在正常状态下以液态或固态形式存在于大气中的物质,具有微观或亚微观大小,但比分子的尺度(约 $2 \text{ \AA}$) 要大。有几种名词与气载的颗粒状物质有关 (Hidy 和 Brock, 1970):

1. **尘**: 由于材料的机械破碎而散布到气体中的固体微粒,例如在粉碎和研磨石块时形成的尘,或是正在试验的粉末被一阵强风吹到空中形成尘。

2. **烟**: 由较高浓度的低蒸气压物质过饱和的蒸气凝结形成的小颗粒组成。最突出的例子是从燃烧过程中产生的悬浮粒子。与烟相似的另一个字是**尘雾**,由凝结、升华或化学反应造成的粒子,其重量的主要部分是由直径小于 1 微米(10^{-6} 米)的微粒组成。烟叶的烟和金属氧化物的冷凝是尘雾的例证。

3. **轻雾**: 由水的蒸汽凝结生成的悬浮的液体小滴,但有时是由雾化引起。轻雾由相当大的颗粒物组成,在浓度比较低时其直径可超过 10 微米。粒子的大小是识别轻雾和烟的主要特征。如果浓度很高使能见度变坏,则称为**雾**。

4. **气溶胶**: 在空气中微观或亚微观的颗粒云,如烟,熏烟,轻雾或雾。

我们不研究放射性污染物,原因是它们的性质特殊,有兴趣的读者可参阅 Eisenbud (1968) 的著作。

次生污染物是由大气中的化学反应生成的。在大气中可能发生的几种反应是(1)热气相反应;(2)光化学气相反应;(3)在小液滴内的热液相反应。热气相反应是由于两个具有合适能量的分子“碰撞”的结果;热气相反应是化学反应的通常形式。另一方面,光化作用是由于分子吸收辐射能引起分子的离解或激发。液相反应大部分具有离子的性质,可能是由液体中存在物质的催化作用而发生的。液滴和固体颗粒的表面将提供反应的场所,否则就不可能发生这种反应。

除了上面已提到的次生的含硫、含碳和含氮的化合物之外,另一种很重要的次生污染物是臭氧(O_3),实际上臭氧是无源的;然而在某些污染了的大气中,臭氧的浓度有时可达到 0.5 ppm。

虽然无论何时在一个特定的城市大气中,无疑至少会含有某些上面举出的各种原始的和次生的污染物,但城市空气污染仍表现出有两种较明显的类型。为了说明原始污染物和次生污染物两者可能起的作用,在这里我们举出这些例子。

最初和最老的空气污染型是以低温、高浓度的硫化物(SO_2 和硫)、水和颗粒物为其特征。二氧化硫和颗粒物是由燃烧煤和含硫量高的石油燃料产生的。具有这种空气污染特点的城市,例如象伦敦、纽约和芝加哥,常常处于寒冷气候,那里发电和家庭取暖是主要的排放源。硫酸的液滴刺激肺,而从煤燃烧而来的煤烟颗粒在裸露的地面上形成一层尘埃。在这种大气中主要包含原始污染物二氧化硫及固体颗粒物,以及直接由二氧化硫(SO_2)生成的次生污染物硫酸(H_2SO_4)。

第二种“典型”的空气污染的发生,似乎只与广泛应用汽油作汽车燃料有关。虽然早在 1915 年曾认为汽车尾气是一个潜在的空气污染因素,但一直到 1945 年左右在洛杉矶

* 如地面水平能见度大于 1 公里小于 10 公里的称为轻雾,小于 1 公里的则称为雾。——译者注

才出现第一次明确归因于汽车排放的空气污染问题。这类空气污染一度视为洛杉矶的特有的性质,现在发展到全世界的范围,大量使用汽车的主要都市区象东京,丹佛和罗马就是三个例子。虽然第二类空气污染历史上曾称为“烟雾”(或“光化学烟雾”),大概是借用英语的烟和雾两字的缩合,事实上它既不是烟也不是雾,而是一系列复杂的化学反应过程的反应物及其生成物,当太阳光辐照在充满有机气体和氮的氧化物的大气层时,这种过程就发生了。光化学烟雾是以高温、强光,低湿度以及灼眼的霾*为特征。虽然在光化学烟雾中主要的原始污染物是氮氧化物和碳氢化合物,但它们迅速地变成次生污染物臭氧、有机氮、被氧化的烃类和所谓光化学气溶胶。这种次生污染物是造成诸如眼睛痛或发炎以及毁坏庄稼的原因。

表 1.3 表明在清洁的和污染的空气之间,主要空气污染物典型的浓度差别。

表 1.3 清洁的和污染的空气之间浓度水平的比较

成 分	清洁空气	污染空气
SO ₂	0.001—0.01 ppm	0.02—2 ppm
CO ₂	310—330 ppm	350—700 ppm
CO	<1 ppm	5—200 ppm
NO ₂	0.001—0.01 ppm	0.01—0.5 ppm
碳氢化合物	1 ppm	1—20 ppm
颗粒状物质	10—20 微克/米 ³	70—700 微克/米 ³

1.3 空气污染的大气研究方面

一旦污染物变成由空气携带,它们就受到大气层的不断散布作用。与风的输送和湍流混合同时发生的是化学反应,它使原始污染物转化为次生污染物。空气污染的大气方面研究可以分成:

1. 大气化学;
2. 气象学;
3. 污染物的输送和散布。

大气化学是围绕着影响气载污染物的变化过程进行研究的,这种过程发生在时间尺度从几秒到几周之内。使原始污染物转化或减少的化学反应将在第二章和第四章中讨论。

气象学是研究大气动力学的,特别着重于动量和能量的研究。气象学的运动尺度可以分成以下几种:

1. **大尺度:** 在几千公里范围内发生的现象,如停留在海洋和陆地上的半永久性高压和低压区。(天气尺度这个词通常用来表示大尺度的现象。)
2. **中尺度:** 在几百公里范围内发生的现象,如海-陆风、山-谷风以及移动性高压和低压锋面。
3. **微尺度:** 在小于十公里范围内发生的现象,如一个烟囱烟流的弯曲和散布,以及在

* 大气中有肉眼看不到但数量足以使天空呈现乳白光的极小而干燥的颗粒悬浮时的一种现象。其他常见的还有尘霾、沙霾、盐霾等。——译者注

一个高大建筑物尾流区内复杂的流动体系。

这些尺度中的每一种运动都对空气污染起作用，虽然影响的时间长短不一。例如微尺度运动的影响发生在时间尺度量级为几分钟到几小时，而中尺度的气象现象影响污染物的输送和散布在几小时到几天内，最后，气象学的大尺度运动具有的特征时间是几天到几周。大尺度和中尺度气象学对空气污染的重要性将在第三章中讨论。

预告污染物的输送和散布，需要了解风和湍流对排放入大气中的颗粒物（或气体分子）运动的影响。第五章和第六章将专门从流体力学角度讨论大气中污染物的状态，经典地考虑微气象学的那些内容也包含在这两章内。

就城市空气污染而论，控制着输送和散布的大气区是所谓的行星边界层，大致是在最低层的一公里范围内。行星边界层代表地球表面对大气中的风的结构有影响的范围。在行星边界层内，风受到盛行的高层气流以及地面摩擦阻力的影响。对于空气污染来说，关键的问题是预告行星边界层内风速、风向随高度的变化，而它又与地面粗糙度和温度廓线有关。

大气的**温度廓线**（温度随高度的变化）对最低层一公里以内风的结构与湍流有重要的影响。在对流层内（接近地面的十到二十公里的大气层）一般来说温度是随高度增加而减小的，因为气压随高度而减低。当一个干空气块在静力稳定的大气层中向上移动，并缓慢地膨胀到较低气压时，如果它既不获得也不损失热量，则这时观测到气块的温度廓线，可用作所有别的温度廓线的判据。如果大气中存在这样一种廓线，则在任何高度上的空气块都处于中性平衡；那就是说它既没有向上抬升也没有下降的趋势。但是大气层极少处于这样微妙的平衡中，地面加热以及大尺度气象现象时常形成与这种参考廓线不同的廓线。如果温度随高度的降低比参考廓线快，则在任意高度上的气块是不稳定的，就是说如果它们向上或向下移动时，它们将沿已取的方向继续移动，这样的情况称为**不稳定**。另一方面，如果温度随高度降低得比参考廓线更缓慢（或甚至是随高度增加），空气块的向上或向下的运动都受到抑制，这种情况就称为**稳定**。大气中稳定度的情况，在确定污染物的散布速率时起着重要的作用。

预告空气污染物的散布时，直接研究的现象是**湍流扩散**。实际上湍流扩散有点误称，这个词是指在湍流流体中，观测到由标记质点组成的一团烟云的扩展，其速率要比只有分子扩散的速率大许多数量级。烟云的不断扩展实际上并不是由于象分子碰撞造成的那种扩散现象，而是在湍流流体中宏观的流体团（称为**湍涡**）迅速不规则运动造成的结果。这样，在湍流扩散中的长度尺度要比分子扩散大得多，而后者在湍流中对污染物散布的贡献实际上可以忽略不计。在行星边界层中湍流的强弱随风速、表面粗糙度和不稳定度的增加而增加。因此湍流可以由机械力（剪切力、表面摩擦力）或热力（浮力）而引起。

空气污染气象学的主要目标是预告污染物的散布。这种散布依赖于以下几方面：

污染物（气体、颗粒物）的物理性质；

风速和风向；

大气稳定度；

湍流强弱；

排放条件（出口速度、温度等等）；

源的配置（烟囱、公路等等）。