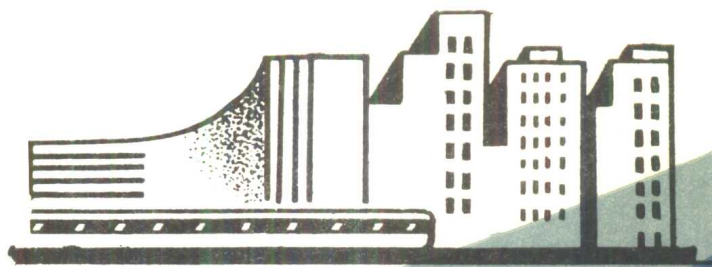
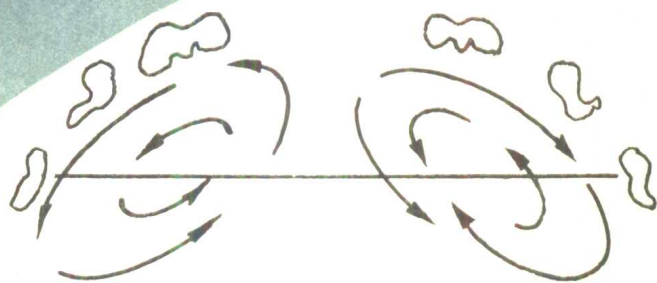


大气污染 化学

陈德钧 林肇信 编
季延安



机械工业出版社

大气污染化学

陈德钧 季延安 林肇信 编



机械工业出版社

本书第一、二章扼要叙述了大气污染化学的内容及大气污染的形成和发展。第三章着重讨论了污染物在大气中的化学行为。第四章介绍痕量气态污染物、金属元素及多环芳烃的各种现代测量技术。第五章叙述了酸雨的形成、运输模式和对生态的影响。第六章介绍大气污染的防治。最后一章对大气污染的经济损失作了简介。

读者对象：科研、工厂、管理机构的环保工作人员。也可作为大专院校有关专业的参考书。

大气污染化学

陈德钧 季延安 林肇信 编

*

责任编辑：郝育生 孙祥根

封面设计：王 伦

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092¹/₁₆·印张 11¹/₄·字数 268 千字

1988年7月北京第一版·1988年7月北京第一次印刷

印数 10,001—33,300·定价：3.60 元

*

ISBN 7-111-00573 2/X·3

前 言

一个时期以来，由于资源大量开发、工矿企业迅速发展以及城市人口高度集中等因素，排放到大气中的有害物质远远超过了大气的自净能力。致使大气污染加剧，大气质量恶化，影响了人类的生活、工作和生产活动，乃至整个生态环境。因此近20年来，大气污染已引起世界各国的普遍重视，从而促进了“大气污染化学”的迅速发展。

在我国，随着现代化生产的不断发展，有的地方也已出现大气污染，而且有些城市和地区污染程度还相当严重，急需对大气中污染物的来源、迁移转化和防治等进行探讨和研究。

目前较为系统地论述有关大气污染化学方面的参考书尚属少见。为此我们从理论研究和实际应用兼顾的角度综合了国内外有关资料和自己工作中的体会，本着以学习促学习的目的编写了这本《大气污染化学》，以期对同行业之工作或许有所裨益。

本书可供科研、厂矿企业以及管理部门的广大环保科技人员参考。也可作为大专院校有关专业的参考书。

全书共分七章，其中第一、二、三章由陈德钧副教授编写；第四、五、七章由季延安编写；第六章由林肇信副教授编写。清华大学宋心琦教授、北京大学毕木天副教授对本书进行了审阅。在编写过程中，得到北京联合大学建材轻工学院张继堂院长、壮忠副院长、张文祥、郭静、舒立，北京环保局过祖源总工程师，北京环保所张忠祥副研究员、苗凡举工程师，清华大学王运辉高级工程师、张复实等同志的热情支持与帮助。在此一并表示感谢。

由于大气污染化学还是一门发展中的学科，有些概念还存在着争议，加之作者知识和经验不足，书中谬误之处在所难免，诚请读者批评指正。

作 者
1987年于北京

目 录

前言

第一章 绪论	1
一、人类与环境的关系	1
1. 人类与环境	1
2. 生态系统	2
二、大气污染化学的基本任务和内容	11
1. 我国大气污染的状况	11
2. 大气污染化学的基本任务和内容	13
第二章 大气污染	16
一、大气的结构和组成	16
1. 大气的结构	16
2. 大气的组成	17
二、大气污染的形成与发展	19
1. 大气污染的发展变迁史	19
2. 大气污染事件	21
第一、二章参考资料	25
第三章 污染物及其在大气中的化学行为	27
一、污染物的主要来源	27
1. 颗粒物	28
2. 二氧化硫	29
3. 氮氧化物	30
4. 碳氢化合物	32
5. 一氧化碳	33
二、主要污染物在大气中的化学行为	34
1. 光化学反应	34
2. 含氮化合物在大气中的反应	35
3. 碳氢化合物在大气中的反应	38
4. 含硫化合物在大气中的反应	45
5. 光化学烟雾	49
三、大气污染与气象	60
1. 气象因素对大气污染的影响	61
2. 地形、地物对大气污染的影响	63
四、大气污染的危害	67
1. 大气污染对人体及动植物的危害	67
2. 大气污染对其它方面的影响	74
第三章参考资料	75
第四章 污染物的测定	77
一、痕量气态污染物	77

VI

1. 一氧化碳的测定	77
2. 二氧化硫的测定	78
3. 氮氧化物的测定	79
二、大气颗粒物的测定	81
1. 颗粒物分散度的测定	82
2. 城市大气颗粒物的特征	82
三、大气样品中痕量金属元素的分析	84
1. 原子吸收分光光度法 (AA)	84
2. 感耦等离子光谱 (ICP)	87
3. 质子 α 荧光分析法 (PIXE)	88
四、痕量多环芳烃 (PAH _n) 的测定	88
1. 取样的热力学考虑	88
2. PAH _n 的分析准备	97
3. 色谱分析	99
第四章参考资料	109
第五章 酸雨	111
一、酸雨现象及简史	112
二、酸雨的来源与形成	113
1. SO ₂ 与 NO _x 的自然源	113
2. SO ₂ 与 NO _x (NO+NO ₂) 的人为源	115
3. 大气中酸性物质的形成	117
三、大气输运与酸性沉降简介	120
1. 大气输运模式	120
2. 干沉降	124
四、监测	124
1. 降水样品的采集和贮存	125
2. 分析测定	125
五、酸性沉降的影响	125
1. 酸雨对水生生态的影响	126
2. 酸雨对陆生生态的影响	126
3. 酸性沉降对材料和古迹的影响	127
4. 酸雨对人体健康的影响	128
六、缓和酸雨的战略	129
第五章参考资料	130
第六章 大气污染的控制	132
一、概述	132
1. 大气污染源及主要污染物	132
2. 控制大气污染的必要性	134
3. 大气污染防治的基本途径	136
二、主要大气污染物的治理技术	136
1. 烟尘治理技术	136
2. 主要气体污染物的治理技术	149

第六章参考资料	162
第七章 大气污染经济损失简介	163
一、大气污染经济损失的研究方法	163
1. 试验、调查估算	163
2. 应用数学模型估算	163
二、大气污染经济损失的估算	167
1. 人体健康损失	167
2. 物质材料方面经济损失的估算	167
3. 农业损失	168
第七章参考资料	169
附录	170
附录一 中国的居住区大气中有害物质最高容许浓度	170
附录二 苏联的居住区大气中有害物质最高容许浓度	170
附录三 美国国家空气质量标准	172
附录四 日本国空气质量标准	172

第一章 绪 论

一、人类与环境的关系

1. 人类与环境

人类赖以生存的地球，是太阳系中的一颗绿色行星。原始地球物质，在地球内能和太阳辐射等外部能源的作用下，经历了40多亿年的漫长岁月，通过一系列复杂的物质与能量的转移和物理化学的变化过程，形成了原始的地球环境，为生物的发生、发展及繁殖提供了必要的条件。在以后的漫长发展过程中，从无机小分子化合物到生物大分子化合物，从无生命到有生命，从低等生物到高等生物，通过生物与环境之间复杂的相互作用，才演变成今天的生态环境。

人类是地球发展到一定阶段才出现的必然产物，至今仅有200多万年的历史。从人类发展的历史来看，人与环境间存在着相互联系、相互制约、相互依存和相互转化的关系。

环境是人类赖以生存的物质基础。人要生存，就要不断地呼吸、摄取食物和水，因而与外界环境有着复杂的物质和能量的交换。人类在长期的进化过程中不断地改变着自身，以适应环境和环境的变迁，求得生存。人对环境的适应性，可以从人体血液中各种元素含量同地壳中元素含量间存在的相关性中得到证明（图1-1）。同时，人类的生产活动又在不断地改变着环境面貌。因而，人类与环境是一个统一的整体，它们之间是对立统一的关系。

自然环境有其自身发展的规律，因此在自然环境的客观属性和人类的主观要求之间，在自然环境的客观发展过程和人类有目的的活动过程之间，必然存在着矛盾，人类正是在不断地解决这些矛盾的过程中，在同环境的不断斗争中发展起来的。自然环境也正是在人类有目的、有计划地利用和改造过程中，逐渐演变成如今这样适于人类活动和生存的。

人类对自然环境的改造能力，是随着生产力的不断发展，生产方式的不断变化而逐步增强的。

在人类出现以后的很长时间内，人只会采集和捕食自然界现成的食物。这时人类对自然环境的依赖性显得非常突出，主要是利用环境，很少有意识地去改造环境。后来，人类学会

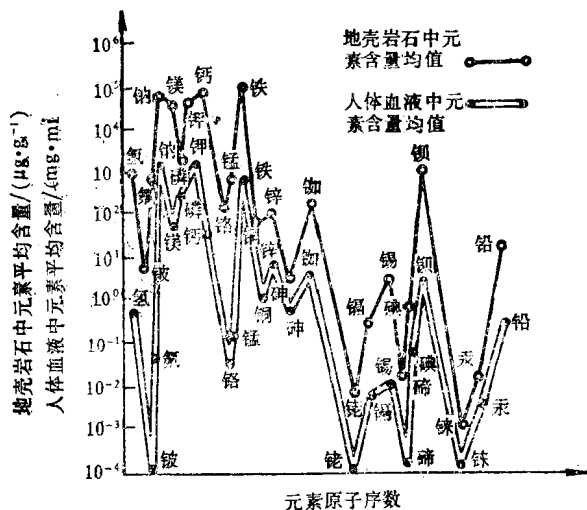


图1-1 人体血液和地壳中元素含量的相关性

了培育植物和驯化动物，开始出现了农业和畜牧业，从此在人类生产发展史上出现了一个新阶段。随着农业和畜牧业的发展，人类改造环境的能力也越来越增强，与此同时也产生了相应的环境问题。那时，人类在生产和生活中也向自然环境排放各种污染物，但因数量较少，自然环境有足够的时间和容量将其分解、稀释、净化，因而没有造成什么危害。自从工业革命以来，特别是本世纪以来的几十年中，由于科学技术的突飞猛进，工农业生产的迅速发展，人类利用和改造环境的能力空前提高，扩大了人类的活动领域，丰富了人类的物质生活条件，但同时，也带来了新的环境问题。

现在许多工业化国家，由于工业企业群的建立，使人口逐渐集中于城市。城市里人口和工业的过分集中，造成了严重的污染，使环境的污染由点源污染扩大到区域性污染，乃至全球性污染。目前世界各国每年都有数以亿吨计的各种污染物排放到环境中，日积月累，超过了自然环境的自净能力，使原来一个清洁幽美的环境变成了一个严重污染的环境。世界上相继发生过多起由于环境污染而造成的公害事件，使成千上万的人蒙难受害，更多的人则由于长时间生活在被污染的环境中而受到累积性的伤害。环境污染也使其他生物的生存受到严重威胁。根据近2000年以来的统计，大约有110多种兽类和130多种鸟类已经灭绝。估计全世界约有25000种植物和1000多种脊椎动物，目前正处于灭绝的边缘。此外，环境污染也给工农业生产造成了重大损失。例如：酸雨能使土壤肥力降低、作物减产、河湖池塘中大量鱼类死亡，腐蚀建筑物和衣物。

正如恩格斯所说：“但是我们不要过分陶醉于我们对自然界的胜利。对于每一次这样的胜利，自然界都报复了我们。每一次胜利，在第一步都确实取得了我们预期的结果，但是在第二步和第三步却有了完全不同的、出乎预料的影响，常常把第一个结果又取消了。”^①实践证明，人类在改造自然、发展生产的同时，也受到了自然界的“报复”。由于受时代及对自然科学规律认识的限制，发展工业的同时可能会造成某些环境污染，但这个问题将随着工农业生产的发展和科学技术的进步，有可能得到解决。我们深信人类有能力发挥其主观能动性，利用和改造这些污染物质。在历史上，许多东西昨天还被当作废物来处理，而今天则变成了有用之物，今天被认为无用的东西，明天就有可能成为宝贵的财富。例如：本世纪初，钢铁工业大发展，炼焦中产生的大量煤焦油曾被当作废物来处理，后来，经过研究，现已成为染料、医药等有机合成工业的重要原料。所以，我们无论从发展社会主义经济的目的来看，还是从发展社会主义经济本身的需要来看，环境保护工作都是一项非常重要的工作。我们要想迅速地发展经济，就必须扎实地抓好环境保护工作。相反，如果只抓生产，而忽视环境保护，不但会给人民带来危害，而且生产也搞不上去。工业发达国家曾经走过“先污染，后治理”的弯路，事实证明这是得不偿失的。在环境保护方面，还没有一个国家搞得很成功的，也就是说，世界上没有一个成功的模式可以借鉴。我们应该走自己的道路。我们既要有生产的观点，也要认识到环境保护的重要性，在发展生产的过程中搞好环境保护，以搞好环境保护来促进生产的发展，实现环境效益和经济效益的统一。

2. 生态系统

首先介绍几个术语。一种生物所有个体的总和叫做种群(population)；生活在一定区域内的所有种群组成了群落(community)；生物群落与其周围的无机环境构成的整体称为生态系统(ecosystem)。如果把地球上所有的生物及其周围的自然环境看成一个整体，那么这个

① 《马克思恩格斯选集》第三卷，第517页，人民出版社，1972年5月。

整体就称为生物圈 (biosphere)。

生态系统是一个广泛的概念，通常可根据环境的特征来划分。生态系统可大可小，没有统一的规定，一个海洋、一个大陆、一块沙漠、一片森林，都可以看作一个生态系统；同时也可以把一个村落、一座城市视为一个生态系统。生物圈是地球上最大的生态系统。

在任何一个生态系统中，所有组分都在不断地运动变化着。能量通过组分在不断地流动，物质处于不停的循环之中。任何时候，每一种元素都处于循环的某个阶段，它们在生态系统中的循环都有着自身的规律和特点。

一切生物的生长和繁殖都需要能量，生态系统中一切生命活动所需要的能量最终都来源于太阳。太阳的能量在生态系统中的流动是遵照热力学第一定律和第二定律进行的。

现在我们已经知道：太阳发生核聚变反应，每秒钟将 $657 \times 10^8 \text{ kg}$ 的氢转变为 $653 \times 10^8 \text{ kg}$ 的氦，静质量亏损为 $4 \times 10^9 \text{ kg}$ 。按照爱因斯坦的质量和能量联系定律 $E = mc^2$ 可以计算出太阳每秒钟辐射到宇宙空间的总能量为 $36 \times 10^{22} \text{ kJ}$ 。地球仅能获得这总能量的二十亿分之一，相当于 $1.8 \times 10^{14} \text{ kJ}$ 。而这部分太阳能也不能全部到达地球表面，其中约 30% 的能量被反射回宇宙空间，约 20% 的能量被大气层吸收，实际上只有这部分能量的 50% 左右到达地球表面。10% 左右的能量辐射到绿色植物上，其中又有大部分能量被反射回去，真正被绿色植物所利用的仅占辐射到地球上的太阳能的 1% 左右。由此可知，被生物圈所利用的能量仅仅是太阳能中微乎其微的一小部分。尽管如此，整个生物圈却正是依靠这部分能量来推动所有物质循环的。

生态系统的结构一般包括两方面，即生态系统的成分及食物链与食物网。

首先，生态系统的成分有以下四部分：

1) 生产者：主要指绿色植物，它可以利用太阳能，将无机物转化为有机物，将太阳能转化为化学能。转化的物质与能量不仅供自身生长发育之用，也供消费者利用。生产者属于自养生物。

2) 消费者：生态系统中绿色植物以外的其它生物几乎均为消费者，主要是动物，消费者属于异养生物。直接以植物为食的草食动物叫一级消费者；以草食动物为食的肉食性动物叫二级消费者；以二级消费者为食的肉食动物叫三级消费者，依此类推。

3) 分解者：也叫还原者。属于异养生物。分解者主要指各种具有分解能力的微生物，如细菌、真菌等。它们把动植物的排泄物及其尸体分解，将复杂的有机物转变为简单的无机物，归还环境，再重新提供给生产者利用，以完成物质的生物循环，维持着地表的生态。

4) 非生物（无生命）物质：主要指生态系统中的各种无生命的无机物、有机物及各种自然因素。包括水、气、矿物质等，它们组成生物赖以生存的大气、水和土壤等环境。

其次是食物链与食物网。

生态系统中，各种生物之间都不是孤立的，它们之间存在着各式各样、直接或间接的相互联系。我们把各种生物之间由于食物关系而形成的联系叫做食物链。一个生态系统中，各种食物链彼此也不是孤立的，它们相互交错，相互连结而形成复杂的营养关系，这种关系我们叫做食物网。食物链与食物网是生态系统的营养结构，生态系统的物质循环与能量流动就是依靠这种关系进行的。

(1) 生态系统中的能量流动

太阳是地球上能量的主要来源，绿色植物通过光合作用，将太阳能转变为化学能，并将

其固定在它所制造的有机物中，从而直接或间接地为消费者提供了能量。

绿色植物固定的太阳能通过食物链首先转移给草食动物，再转移给肉食动物。能量在食物链中传递的同时，生物与环境之间也存在着能量流动。动植物的尸体、残枝落叶和排泄物等落入环境，被分解者分解。在分解过程中，不仅将复杂的有机物分解为简单的无机物，而且也把有机物中贮存的能量释放到环境中去。同时，生产者、消费者和分解者的呼吸作用也要消耗一部分能量，释放到环境中去。因此，能量在食物链的逐级流动中越来越少。以上就是能量在生态系统中的流动情况。

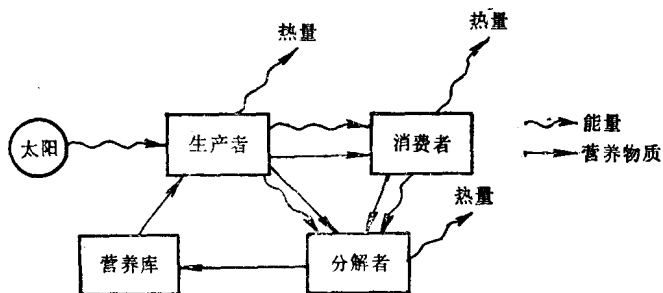


图1-2 生态系统中的物质循环与能量流动

图 1-2 是生态系统中物质循环与能量流动的示意图。这里有两点需要说明：第一，物质在生态系统中的流动是一种循环运动，它们在任何情况下都遵守质量守恒定律，都没有增多或减少，而只是反复地循环和再循环。在这一节的第二部分中，我们将要讨论几种重要物质的循环情况。第二，能量在生态系统中的流动不是一种循环运动，而是一种单向流失过程，生物利用这些能量作为运动和生长的动力，随后这些能量以热的形式损失掉。因此要保持体系的运转就必须由太阳不断地供给能量。

有人计算后指出，赤道每年直接从太阳辐射吸收的热能比南北极地区大约多五倍左右。赤道地区的暖气流上升，从高层向南北极地区流动，同时两极寒冷地带的冷气流则从低层流向热带，但大气循环实际上远比这复杂得多。正是这种大气循环推动着能量流动和物质循环。

(2) 生态系统中的物质循环

任何一种生物为了维持生命，都需要多种化学元素，其中碳、氧、氢、氮、磷这五种元素是构成有机体的基本物质，约占全部原生质的97%。它们也是自然界中的主要元素。这些物质的循环在生态系统中也是基本的物质循环。找出这些基本化学元素在生物圈中的循环情况，可以掌握它们之间存在的很多相互依赖关系。通常把包括生物、地质和化学体系在内的循环称为生物地球化学循环 (biogeo chemical cycles)。

要了解生态系统中所有元素的循环情况是比较困难的，现仅就其中与大气污染关系比较密切的几种主要物质，概括地说明其循环的一般特点。

1) 水循环

水在人类和生物圈的整个生命活动中起着重要的作用。没有水就没有人类、没有动植物，也就没有地球上的所有的生命。水由氢和氧组成，是人体和各种生物体中含量最多的一种物质，人体大约含水65%，如果人体损失10%以上的水就可能死亡。

水又是生态系统中能量流动与物质循环的介质，对调节气候和净化环境起着巨大的作用。生物体通过水把各种营养物质从外界环境中输送到有机体的各个部分，同时又通过水把代谢废物从机体中排放到环境中去。正是由于水在生物体内的循环作用，才使得生物体得以生存和发展。

人类社会的全部生活都与水有着密切的关系。工业、农业、交通运输和能源的发展都离不开水。据统计，人类为了维持生活每人每天大约需要5 L水，加上卫生方面的需要，约需水50 L左右。

在我们赖以生存的地球上，水资源极其丰富。地球表面约70%被水覆盖，地球上水的总体积约有13亿 $(\text{km})^3$ 。由表1-1所列的自然界水的分布可知：地球上水总量的97.2%为海水，冰帽和冰川约占2.16%，地下水约占0.63%，地面水（包括江、河、湖泊）约占0.02%，大气中的水蒸气仅占0.001%左右。由此可见，可被生物利用的淡水还不到1%，因此我们要强调整节约用水。

表1-1 自然界水的分布/ $(\text{km})^3$

淡水湖泊	1.3×10^5
咸水湖和内海	1.0×10^8
河流	1.3×10^3
浅层地下水	6.7×10^4
深层地下水	8.4×10^6
冰川和高山积雪	2.9×10^7
大气	1.3×10^4
海洋	1.3×10^9
生物体	6×10^2

由于水分子具有极性，使水表现出一些特殊的物理化学性质。极性的水分子通过氢键发生缔合，破坏缔合结构时，需要消耗较多的能量，所以冰的熔化热、熔点，水的比热、沸点和汽化热都较氧族的其他元素的氢化物高出很多。这些特点对于调节气温和体温起到很好的作用。水在4℃时密度最大，这对水下生物的生存也具有重要的意义。

水循环的过程如下（见图1-3）：水分子从海洋、江河、湖泊和陆地表面不断通过蒸发，形成水蒸气而进入大气；同时，植物从土壤中吸收到体内的绝大部分水分，通过叶表面的蒸腾作用，也进入大气中；动物体的部分水分也通过体表的蒸发，进入大气中。进入大气的水分遇冷时，形成雨和雪等，又重新降落地球表面。其中一部分直接落到海洋、江河、湖泊等水域中，另一部分落到陆地表面。落到陆地上的水有一部分渗入地下，被土壤吸收，这部分水除去供植物根系吸收的以外，余下的大部分则进入地下水系。落到陆地上的另一部分水在地表形成径流，与来自地下水的泉水和渗漏水一起流入江河、湖泊与海

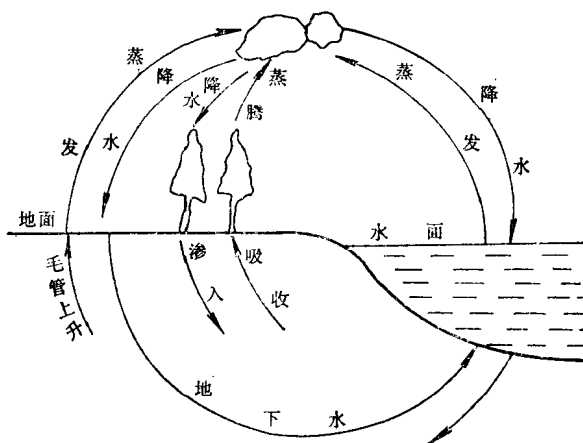


图1-3 水循环示意图

表1-2 每年水的流动和交换量/ $(\text{km})^3$

海洋降水	3.24×10^5
海洋蒸发	3.60×10^5
陆地降水	0.98×10^5
陆地蒸发	0.62×10^5

洋。水流动和交换的量参见表 1-2。

形成水循环的内因是：在通常条件下，水具有易于在气态、液态、固态之间相互转化的物理特性；外因是：太阳辐射和重力作用，外因为水循环提供了水的物理状态变化和运动的能量。

水循环是地球上太阳能所推动的各种循环中的一个中心循环。看起来很简单，而实际上相当复杂。影响水循环的因素很多，除人为因素外，自然因素主要有大气环流、风向、风速、温度、湿度和地理条件等。在此不多赘述。

由于水蒸发时，大多数杂质被留下来，因而蒸发过程也就是水的一种很好的天然净化过程。水循环对地球上的生命起着重要的作用，因为它为陆地生物和淡水生物提供了重要的淡水来源。如果没有这种淡水来源，这些生物是不可能生存的。因此，水在自然界中保持正常的循环是人类和一切生物正常生存的重要保证。如果水的自然循环发生故障（如特大洪水、干旱、水质污染等），就会影响到其它循环，造成很大的危害，所以保护水循环的正常进行是环境保护工作中一个很重要的内容。

2) 碳循环

碳是组成一切生物有机体的基本元素，也是构成地壳岩石及化石燃料的主要成分。没有碳就没有有机物，也就没有生命。图 1-4 是碳循环的示意图。

碳循环主要是通过大气中的二氧化碳来进行的。绿色植物通过光合作用将大气中的二氧化碳还原为有机碳，碳被固定到有机物中，产生的这些有机物供消费者利用。同时，还有很大一部分二氧化碳被溶解于大量的海水之中，这对于调节大气中二氧化碳的含量起着重要作用。自然界还存在着相反的过程，通过动植物的呼吸作用和化石燃料的燃烧作用，又将有机碳氧化为二氧化碳，并产生能量，而产生的二氧化碳又被释放回大气之中；动植物死后，其尸体被分解者分解，其中的碳也被氧化为二氧化碳而重新放回到大气中去。此外，风化作用、火山活动以及石灰岩的分解也把地层中的一部分碳以二氧化碳的形式归还给大气。

近时期以来，随着工业的迅速发展，人类不断地开采出大量的化石燃料，进行燃烧，使大气中二氧化碳的含量明显增多。这将会改变原有大气中的总热量平衡，可能影响到全球性气候变化，在这方面现在已越来越多地引起人们的关注。

据统计，从 1896 年到 1960 年间，二氧化碳年平均浓度从 296ppm 增大到 320ppm。据估计，到 2000 年，二氧化碳的浓度可增大到 370ppm。有人认为，二氧化碳的增多会导致众所周知的“温室效应”，从而导致全球性气温的升高。持这种观点的人认为：大气中二氧化碳的增多并不会影响太阳能通过大气层，但是，二氧化碳却能吸收从地面向大气再辐射出的红外线能量，因而引起近地面气温的升高。由于地面气温升高，大气中水汽的含量也会增多，这些现象与温室中玻璃的作用相似，所以称为“温室效应”。

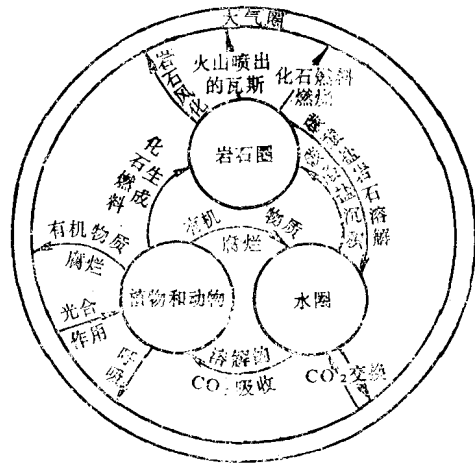


图 1-4 碳循环示意图

图 1-5 是 1880 年到 1960 年间二氧化碳浓度增加与全球温度变化之间的关系。

从图 1-5 可以看出，在 1945 年以前，温度一直在持续上升，这一点与“温室效应”的理论是一致的。但是，从 1945 年以后，温度就开始下降（根据有关资料报导，北半球在 1966 年至 1980 年期间，积雪覆盖面积增加了大约 300 万(km)²，这可能是由于某种原因，它使气温降低的作用超过了二氧化碳使气温升高的作用。一般认为气温下降的原因是由于大气浑浊度增加而引起的，而大气浑浊度的增加又与大气中微粒物浓度的增加成正比。这是因为大气中微粒物浓度的增加，可使更多的入射太阳光在到达地球表面之前，就被大气中的微粒物重新反射回宇宙空间，从而增加了地球的反射率。反射率的改变能引起大气辐射平衡的改变。因此，反射率的增加将导致气温的下降，这就是所谓微粒的“冷却效应”。

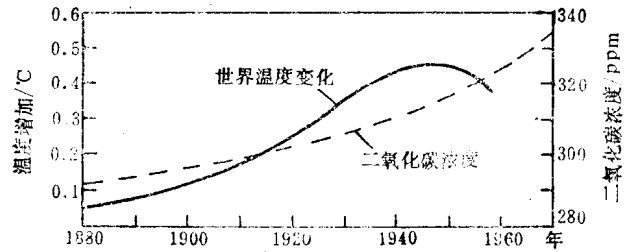


图1-5 世界年平均温度与CO₂浓度增加的关系

那么，在几十年之后，北半球的平均温度将可能降低到接近冰期的温度。

与此相对，Manabe 与 Strickler 等人指出：如果大气中二氧化碳的浓度增加 10%，将会使全世界平均地面温度升高 0.3°C。还有人估计，如果大气中二氧化碳的浓度增加一倍，全球气温将升高 3.5°C 左右，南北极地区的冰雪将融化，海面将上升，现在地球上的许多平地将沦为海底。

显然以上两种观点都只考虑了问题的一个方面，都具有一定的片面性。我们应该进行全面分析，因为二氧化碳的“温室效应”和微粒的“冷却效应”是一个事物的两个方面，在通常情况下，它们同时存在，一般处于平衡状态，虽然有时也可能产生一些波动，但总的来说是倾向于动态平衡的。况且影响全球性气候变化的因素还有许多，除以上两者外，还有太阳黑子的活动强度、地球本身的变动等其他原因。例如海洋中还贮存有大量的二氧化碳，约为大气中二氧化碳的 50 倍，海洋与大气每时每刻都在进行二氧化碳的交换，大气中二氧化碳含量的增多或减少也可以由海洋进行调节，从而影响全球性气候。所以，那种认为大气中二氧化碳的增多或微粒的增多可能会引起世界性气温升高或降低的结论，还有待于进一步的研究，现在对此结论过分地加以肯定，未免还为时过早。

还应当指出：上述关于全球性气温变化的原因，在很大程度上还只是一种纯理论的认识，尚未得到科学上的充分证明，对全球性气候影响的规律还有待于进一步的研究。但有一点是可以肯定的，大气污染能够导致某些局部气候的异常变化。

3) 氮循环

氮在大气中约占 78% (以体积计) 或 75.5% (以重量计)，是大气中含最丰富的一种气体。氮是形成蛋白质的主要元素，而所有生物体内都有蛋白质存在，所以氮元素对于地球上生命的存在和发展具有重要意义。但是在大气污染问题中，氮也起着重要的作用。因此，研究氮的生物地球化学循环具有十分重要的意义。

虽然大气中含有丰富的氮，但由于氮分子具有高度的稳定性，所以大气中的氮不能直接

为大多数生物所利用，需要先将大气中的氮固定下来以后，才能被大多数植物所吸收。

大气中的氮进入生物有机体主要通过以下几种途径：

第一，通过生物固氮。这是最主要的途径。某些固氮藻类和固氮细菌（如寄生在豆科植物根部的根瘤菌）能将大气中的氮转化成能被植物吸收的氨或硝酸盐。而大多数植物不具备这种功能，它们必须从土壤中吸取氮，而土壤中的氮是落到土壤中的落叶、分泌物和动植物尸体，被分解者将它们分解以后转变而来的相应无机物。

第二，工业固氮。近几十年以来，人们为了提高农作物的产量，利用化学工业手段，将大气中的氮合成大量的氮肥，施于土壤之中，供植物生长吸收。现在工业固定的氮每年已达 4.0×10^6 t，它将给氮循环带来什么样的后果，目前还不得而知，需要进一步研究，但应该引起我们的足够重视。

第三，通过雷雨天气的闪电作用来固氮。大气中的氮通过闪电供给能量和氧化合，并最终转变成硝酸盐，溶解于雨水中，而后进入土壤。此外，火山爆发时，喷出来的含氮化合物也提供了少量的固定氮。

图 1-6 是氮循环示意图。由图可以看出，土壤中的硝酸盐及氨被植物根部吸收后，在植物体内与复杂的有机物结合，生成各种氨基酸，再由氨基酸合成蛋白质。随后，植物被草食动物吃掉，草食动物又被肉食动物吃掉，这样，氮就沿着食物链，从一个生物体传递到另一个生物体，在每次转移过程中，蛋白质都重新被降解为氨基酸，氮也就随着氨基酸被结合到新的蛋白质中，成为该动物体内蛋白质组成的一部分。同时，动物在新陈代谢过程中，将体内一部分蛋白质分解，生成氨等进入土壤。动物和植物死亡之后，其尸体中的蛋白质被土壤中的微生物所分解，产生的氨等含氮化合物也重新进入土壤之中。在亚硝化细菌(Nitrosomonas)的作用下，氨被转化为亚硝酸盐，以后，亚硝酸盐又在硝化细菌(Nitrobacter)的作用下，转变为硝酸盐，其中一部分供给植物再次利用，而另一部分通过反硝化细菌的作用，又转变为分子氮，重新返回到大气之中，这样就完成了氮的循环。这个循环对于所有的动物和植物来说，都具有重要意义。

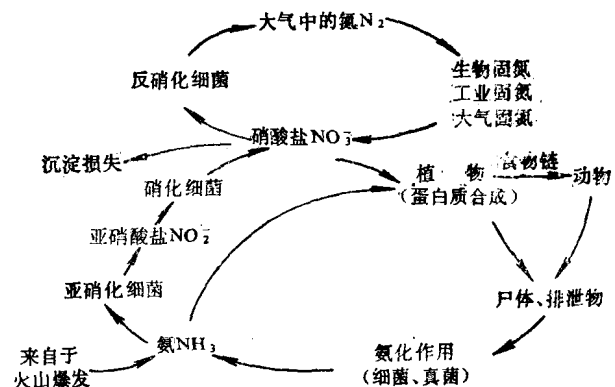


图 1-6 氮循环示意图

自然界中氮的分布和氮的流动交换情况见表 1-3 和表 1-4。

表 1-3 自然界中氮的分布 (以氮计)/ 10^6 t^①

大气中 N_2	3.9×10^9	海洋植物中氮	1.7×10^2
大气中 N_2O	1.8×10^3	海洋动物中氮	1.7×10^2
大气中 NH_3	2.8×10	海洋沉积物中氮	6.0×10^8
大气中 $NO, NO_2 (NO_x)$	6.1	土壤中有有机氮(无生命)	1.75×10^5
海洋中溶解氮	2.2×10^7	土壤中无机氮	1.6×10^5
海洋中有有机氮(无生命)	4.5×10^4	陆地植物中氮	0.8×10^4
海洋中无机氮	9.9×10^4	陆地动物中氮	2.0×10^2

① 中国大百科全书(环境科学), 第 45 页, 1982 年。

表1-4 每年氮的流动和交换 (以氮计)/10⁶t

陆地固氮	9.9×10	陆地反硝化释放	1.2×10 ²
海洋固氮	3.0×10	海洋反硝化释放	4.0×10
大气固氮	7.4	NH ₄ ⁺ 和NO ₃ ⁻ 的降落	7.9×10
工业固氮	4.0×10	径流输入海洋	3.5×10
燃烧固氮	6.8×10		

4) 硫循环

硫是构成蛋白质的重要元素之一，是生物体不可缺少的元素。硫的氧化物对大气的污染起着重要的作用，因此研究硫循环以及人类对它的干预及后果是环境科学的重要课题之一。

自然界中的硫主要存在于沉积岩（包括化石燃料）及海洋中，剩下的少部分，主要分布于腐败的有机物、动植物体内及大气中。

硫循环过程主要如下（见图 1-7）：化石燃料的燃烧使硫主要以二氧化硫的形式进入大气；陆地火山爆发，使硫以硫化氢、二氧化硫、硫酸盐的形式排入大气；海洋的火山爆发，排出的硫一部分溶解于海水中，另一部分以气态硫化物的形式进入大气；陆地与海洋中的动植物死亡，其尸体被微生物分解，有机硫以硫化氢的形式也排入大气；海洋波浪飞溅，使海水中的硫酸盐以气溶胶的形式进入大气。进入大气的硫发生一系列无机反应，表 1-5 列出了硫循环中的重要无机反应。

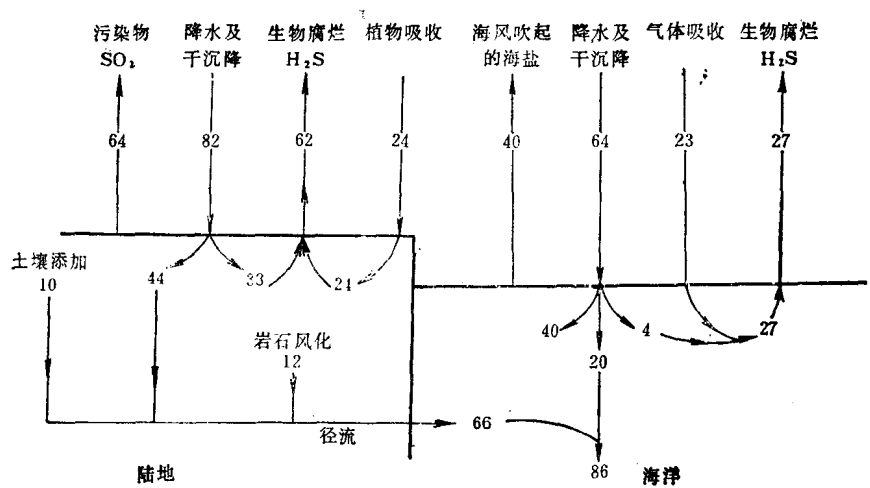


图1-7 硫循环示意图 (单位: 10⁹kg/a)

反应 (1) 为大气中的硫化氢被氧化为二氧化硫。一般条件下，反应速度缓慢，但在气溶胶和水滴存在的情况下，反应速度会变快。反应 (2) 需要 SO₂、O 和其他分子 M 同时进行碰撞，其他分子的作用是带走多余的能量。在这反应中，二氧化硫与氧原子作用，产生气态的三氧化硫，形成的三氧化硫能很快与水作用产生硫酸。反应 (3) 是在光化学烟雾条件下发生的。因为在光化学烟雾中含有强氧化剂，它们能把二氧化硫氧化为三氧化硫，这样形成的三氧化硫具有很高的活性，并立即与水作用形成硫酸。反应 (4) 发生在大气的水滴中。溶解在水滴中的二氧化硫与水作用，形成亚硫酸，然后再被溶解于水滴中的氧气氧化形成硫酸。溶解于水滴中的微量金属盐起催化剂作用，可以使该反应加速。以上反应生成的硫酸，在大气中大部分转变为硫酸盐。

表1-5 硫循环的无机反应

编号	反 应 式
(1)	$\text{H}_2\text{S} + \begin{cases} \text{O} \\ \text{O}_2 \\ \text{O}_3 \end{cases} \longrightarrow \text{SO}_2$
(2)	$\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
(3)	$\text{SO}_2 + \text{光化学烟雾} \longrightarrow \text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
(4)	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{微量金属盐}} \text{SO}_3^{2-}, \text{HSO}_3^-, \text{H}^+$ $\text{SO}_3^{2-}, \text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-$

大气中的硫酸盐与二氧化硫主要以以下三种途径消除:

- a) 陆地植物吸收。植物可吸收大气中的二氧化硫, 将其转变为自身机体的一部分。
- b) 降水与干沉降。大气中的硫酸盐大部分溶解于雨滴中, 通过降水被带回到陆地与海洋。落到陆地上的硫有一半以上汇同土壤添加与岩石风化而产生的硫, 一起流入江河, 再进入海洋。大气中的另一小部分硫酸盐, 则以干沉降的形式被带回到陆地与海洋中。
- c) 气体吸收。海洋吸收大气中的硫化物气体, 将其溶解于海水中。

此外, 土壤也可吸收一部分二氧化硫与硫酸盐。为了保持硫循环的平衡, 每年要有 8.6×10^{10} kg 的硫沉降到海底沉积岩中。

由于人类大量燃烧含硫的煤炭燃料、冶炼硫化物矿石, 使二氧化硫大量地排放到大气中。石油的广泛应用, 也使大气中的二氧化硫量增加, 造成局部地区 SO_2 浓度的上升, 这样就必然会增加硫酸盐在大气中的含量, 使雨水中溶有更多的硫酸盐, 降低雨水的 pH 值, 形成所谓“酸雨”, 同时, 也必然会使硫酸盐气溶胶的浓度增高, 降低能见度。这些对人体健康与动植物的生长均带来不良影响。

从以上介绍的几种主要物质循环中可以看出: 自然界中的各种物质都是按照一定的规律进行变化的, 其变化的结果维持了自然界中的物质平衡。生物也参与了所处环境的物质循环, 成为平衡着的自然环境整体中的一个重要组成部分。

由生物及其周围环境组成的生态系统中, 能量流动和物质循环在不断地进行着, 而且, 在一定条件下, 在一定时期内, 系统内各个组份之间保持着一种相对平衡的状态。也就是说, 系统的能量流动和物质循环在一定时期内保持相对的稳定, 即所谓“生态平衡”。例如, 一个水域中的小生态系统, 其中有水、植物、微生物、昆虫和鱼类, 它们之间在一定条件下保持着动态的、暂时的、相对的平衡关系。水中的鱼依靠浮游动植物维持生活, 鱼死之后, 微生物将其尸体分解为基本的元素和化合物, 并消耗了水中的氧气。而产生的那些基本的元素和化合物又是浮游生物的营养来源。浮游植物在光合作用下吸收这些营养物质, 将其转化为糖类储存起来, 同时放出氧气以补充微生物及鱼类的消耗。浮游动物以浮游植物为食, 鱼类又以浮游动物与浮游植物为食。这样, 在这片水域中, 在微生物—浮游动植物—鱼之间就建立起了一种食物链关系, 并且在正常情况下, 三者之间能较长时间地保持一种相对的平衡状态。物质在这个生态系统中不断进行迁移、转化与循环, 能量顺着食物链流动, 大气参与物质的