

# 第二章：大气环境化学

## Chapter 2 Atmospheric Environmental Chemistry

# 第十一节 气溶胶化学

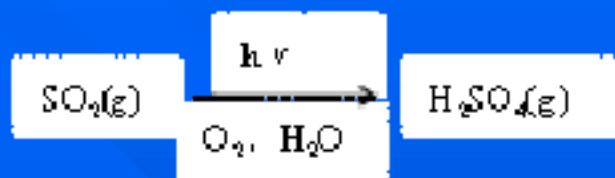
本节要点：气溶胶的定义、分类、源、汇、粒径分布、气溶胶粒子的化学组成、气溶胶的危害、气溶胶污染源的推断等。

# 1) 气溶胶的定义和分类

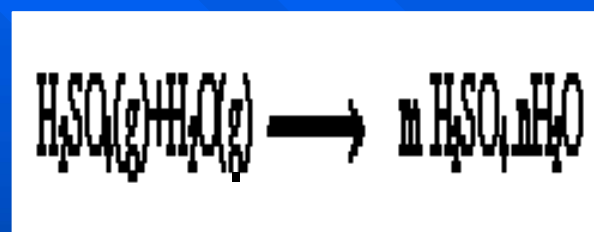
- 气溶胶 (aerosol)：是指液体或固体微粒均匀地分散在气体中形成的相对稳定的悬浮体系。
- 分散性气溶胶：是固态或液态物质经粉碎、喷射，形成微小粒子，分散在大气中形成的气溶胶。
- 凝聚性气溶胶：则是由气体或蒸汽（其中包括固态物升华而成的蒸汽）遇冷凝聚成液态或固态微粒，而形成的气溶胶。

# 1) 气溶胶的定义和分类

## 二氧化硫气体的氧化过程

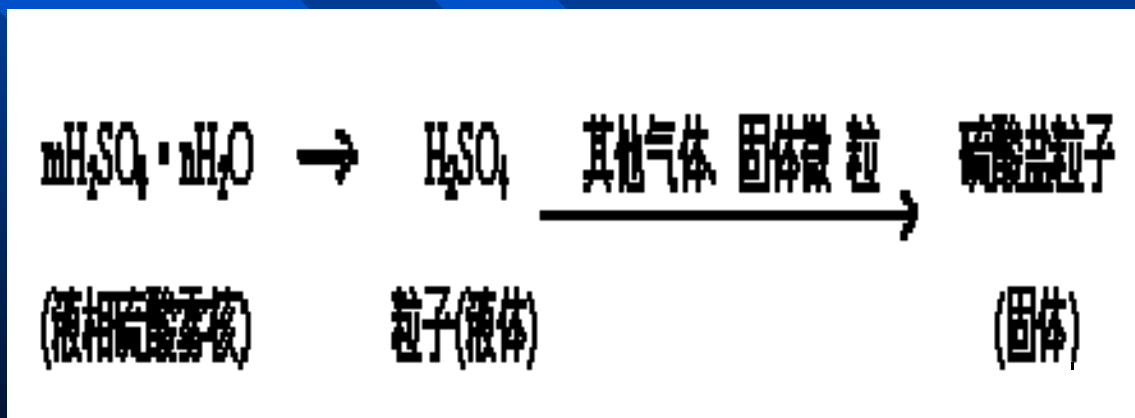


### ■ 气相中的成核过程



(液相硫酸雾核)

### 粒子成长过程



# 1) 气溶胶的定义和分类

■ 可将气溶胶分为以下三类

■ (1) 固态气溶胶——烟和尘；

(2) 液态气溶胶——雾；

(3) 固液混合态气溶胶——烟雾 (smog)。

表2-13 气溶胶形态及其主要形成特征

形态	分散质	粒径/ $\mu\text{m}$	形成特征	主要效应
轻雾 (mist)	水滴	$>40$	雾化、冷凝过程	净化空气
浓雾 (fog)	液滴	$<10$	雾化、蒸发、凝结和凝聚过程	降低能见度, 有时影响人体健康
粉尘 (dust)	固体粒子	$>1$	机械粉碎, 扬尘, 煤燃烧	能形成水核
烟尘 (fume) (气)	固、液微粒	$0.01\sim 1$	蒸发、凝聚、升华等过程, 一旦形成很难再分散	影响能见度
烟 (smoke)	固体微粒	$<1$	升华、冷凝、燃烧过程	降低能见度, 影响人体健康
烟雾 (smog)	液滴、固粒	$<1$	冷凝过程, 化学反应	降低能见度, 影响人体健康
烟炱 (soot)	固体微粒	$\sim 0.5$	燃烧过程、升华过程、冷凝过程	影响人体健康
霾 (haze)	液滴、固粒	$<1$	凝聚过程、化学反应	湿度小时有吸水性, 其他同烟

# 1) 气溶胶的定义和分类

气溶胶按粒径大小又可分为：

- (1) 总悬浮颗粒物
- (2) 飘尘
- (3) 降尘
- (4) 可吸入粒子

## 2) 气溶胶的源与汇

气溶胶粒子可分为一次气溶胶粒子和二次气溶胶粒子。

- 一次气溶胶：

- 二次气溶胶粒子：

## 2) 气溶胶的源与汇

- 气溶胶的排放量很大(见表2-14)。

表2-14 气溶胶全球排放量及来源分配 ( $D_p < 20 \mu m$ )

	来源	排放量/ $10^8 t \cdot a^{-1}$
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
	$H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $NO_x$ 、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



### 3) 气溶胶的粒径分布

**气溶胶粒径分布：**

是指所含颗粒物的浓度按粒子大小的分布情况。

**颗粒物的浓度：**

数浓度 $N$ 、表面积浓度 $S$ 、粒子的总体积 $(V)$ 、总质量 $(M)$

### 3) 气溶胶的粒径分布

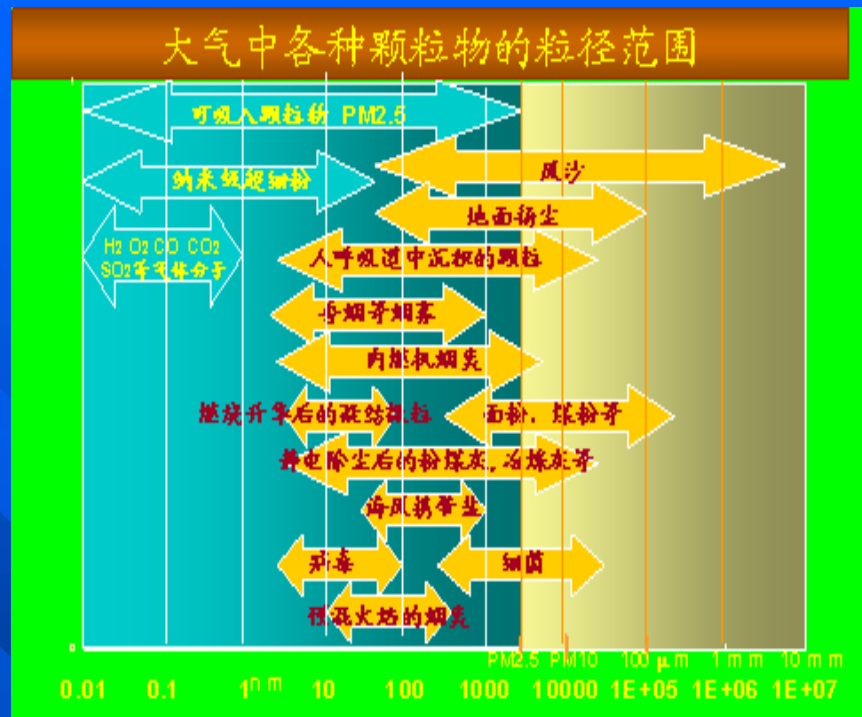
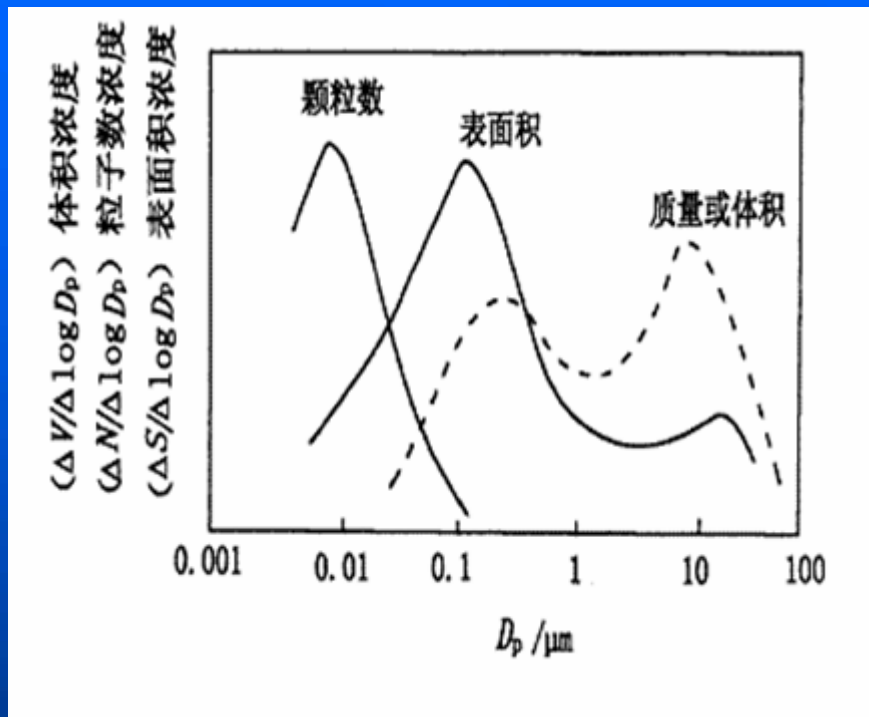


图2-18 气溶胶的粒径分布

- 图2-18是某城市大气颗粒物的数浓度、表面积浓度和体积浓度分布曲线。

### 3) 气溶胶的粒径分布

- 气溶胶粒子可以表示为三种模结构：粒径小于 $0.05 \mu\text{m}$ 的粒子称为爱根 (aitken) 核模， $0.05 \mu\text{m} \leq D_p \leq 2 \mu\text{m}$ 的粒子称为积聚模 (accumulation mode)，粒径大于 $2 \mu\text{m}$ 的粒子称为粗粒子模 (coarse particle mode)，
- 见图2-19。图中还表示出三种大气气溶胶的表面积按粒径的分布及各个模态粒子的主要来源和去除机制。

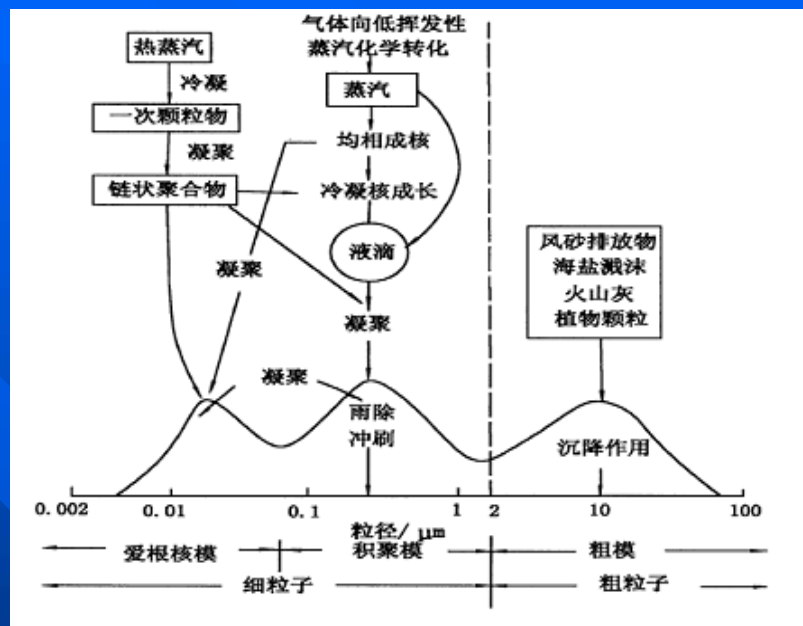


图2-19 气溶胶的粒径分布及来源和汇

### 3) 气溶胶的粒径分布

■ 气溶胶粒子的成核是通过物理和化学过程形成的。气体经过**化学反应**，**向粒子转化的过程**从**动力学角度**上可以分为以下**四个阶段**：

(1) 均相成核或非均相成核，形成细粒子分散在空气中。

(2) 在细粒子表面，经过多相气体反应，使粒子长大。

(3) 由布朗凝聚和湍流凝聚，粒子继续长大。

(4) 通过干沉降（重力沉降或与地面碰撞后沉降）和湿沉降（雨除和冲刷）清除。

#### 4) 气溶胶粒子的化学组成—气溶胶粒子中的离子成分

##### (1) 硫酸及硫酸盐气溶胶粒子

由于在煤、石油等矿物燃料的燃烧过程中排放大量的 $\text{SO}_2$ ，其中一部分可通过多种途径氧化成硫酸或硫酸盐，以致造成气溶胶粒子中也含有硫酸或硫酸盐。

##### ■ (2) 硝酸及硝酸盐气溶胶粒子

大气中的 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 被氧化形成 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}_5$ 等，进而和水蒸气形成 $\text{HNO}_2$ 和 $\text{HNO}_3$ ，由于它们比硫酸容易挥发，因而很难形成凝聚状的硝酸（迅速挥发成分子态）。

## 4) 气溶胶粒子的化学组成—气溶胶粒子中的有机物

### ■ 气溶胶粒子中的有机物

(particulates organic matter, POM) : 其粒径一般在 $0-10 \mu\text{m}$ 之间, 其中大部分是 $2 \mu\text{m}$ 以下的细粒子。

## 4) 气溶胶粒子的化学组成 — 气溶胶粒子中的微量元素

- 大气：
- 粗模：
- 细粒子：

## 5) 气溶胶的危害

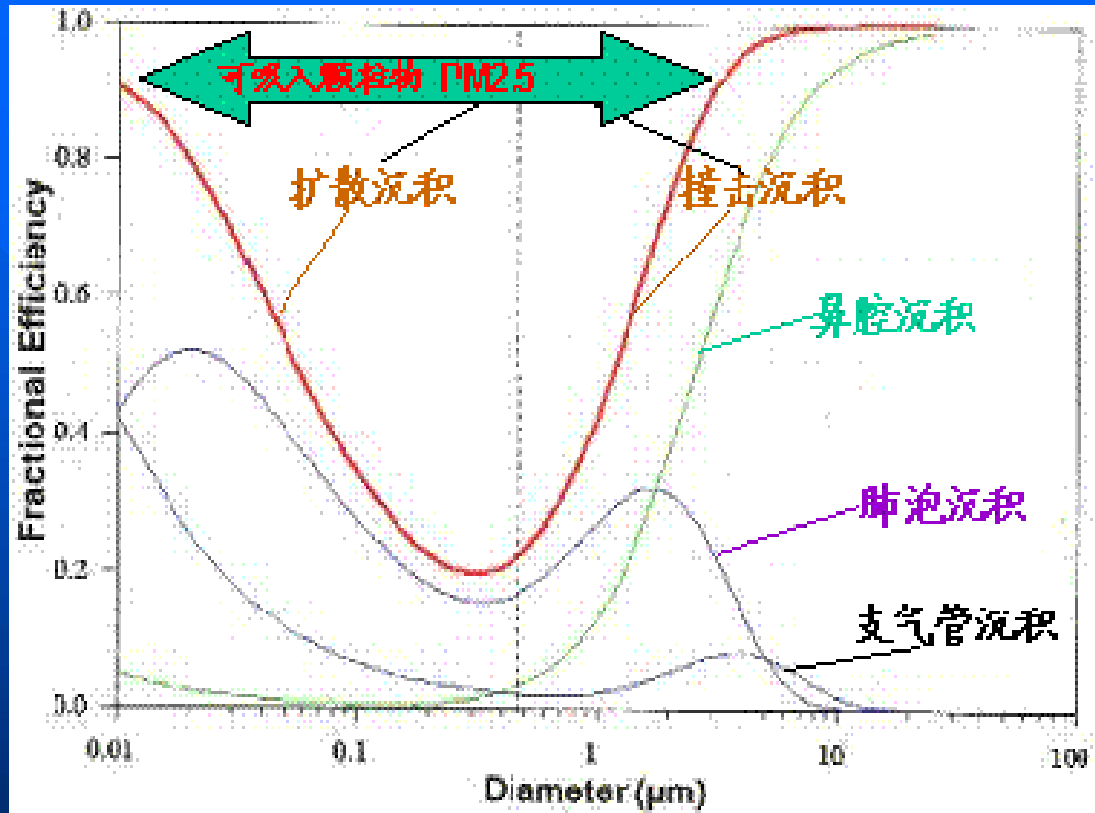


图2-20 人体呼吸道吸入颗粒物的粒径及份额



# 5) 气溶胶的危害

- 根据大气中颗粒物的化学组成进行污染来源的判别及其贡献率的研究，已成为近10年来大气颗粒物表征的重要内容。
- 人们希望能从大量观测到的数据中经过处理和分析得到有关各种有害成分的来源及其贡献的有用信息，以便为制定控制人为污染源的策略提供科学依据。
- 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) 和因子分析法 (又可分主因子分析PFA和目标转移因子分析法TTFA)。
- 富集因子法。

## 6) 大气气溶胶研究动向

- ● 大气气溶胶的表征研究
  - 气溶胶的大气化学过程研究
  - 气溶胶与气候变化的研究
  - 气溶胶与健康效应的研究