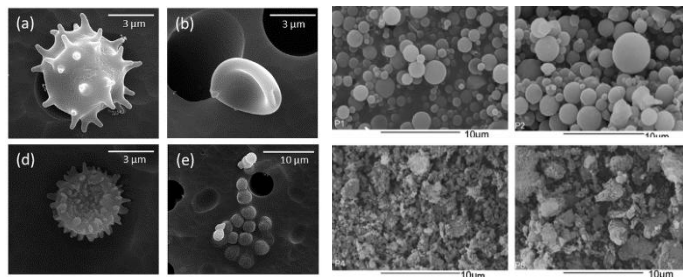


第五章 气溶胶化学



生物质气溶胶

飞灰等

5.1 气溶胶基本概念

5.1.1 气溶胶引入

气溶胶 气溶胶 **Aerosol** 是指**液体或固体微粒**分散在气体中形成的**相对稳定的悬浮体系**。其粒径覆盖非常宽泛。整个人类赖以生存的环境大气可视为一个宏大的气溶胶体系。大气中的气溶胶以**粉尘 dust**、**烟羽 fume**、**烟 smoke**、**雾 fog**、**轻雾 mist**、**灰霾 haze** 以及**烟雾 smog** 的形式存在。

颗粒物 大气中的**颗粒物 (固态) Particle** 是气溶胶的一部分，通常是指动力学直径为 $0.003 - 100 \mu\text{m}$ 的颗粒态粒子。由于人们重点关心和研究气溶胶体系中各种粒子的来源、组成、迁移转化及其沉降的影响和危害等，因此，通常将气溶胶体系中分散的各种**固态粒子称为大气颗粒物**。

作用 气溶胶参与**云的形成和湿沉降** (雨、雪和雾等，科勒曲线)，**降低能见度**。

气溶胶形态 黑炭气溶胶(**链状结构**)、硫酸铵(**液滴形状**)、沙尘海盐等(**不规则几何形**)、病毒花粉孢子(**奇特形状**)

5.1.2 基本概念和分类

5.1.2.1 气溶胶的分类

颗粒物成因 分散性气溶胶、凝聚性气溶胶

物理状态 固体气溶胶、液态气溶胶、固液混合态气溶胶

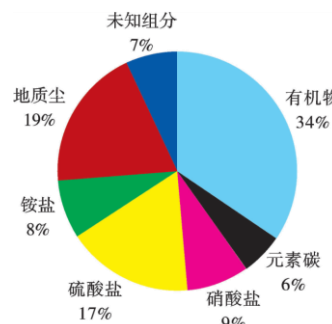
粒径大小 **总悬浮颗粒物 TSP**: 分散在大气中各种离子的总称
飘尘: 可在大气中长期漂浮的悬浮物 $< 10 \mu\text{m}$
降尘: 用降尘罐采集到的大气颗粒物 $> 30 \mu\text{m}$
可吸入颗粒物: PM_{10} 此处指的是直径
细粒子: $\text{PM}_{2.5}$ 通常以 $2.5 \mu\text{m}$ 为界分为粗细颗粒物 **可入肺颗粒物**
核膜态: $0.005 \mu\text{m} < d < 0.1 \mu\text{m}$ 生长为**积聚态**: $0.1 \mu\text{m} < d < 2.5 \mu\text{m}$ 发丝在 $70 \mu\text{m}$ 左右

化学组成 **硫酸盐、硝酸盐、铵盐、黑炭、有机碳、有机物气溶胶等**

地理位置 海洋、大陆、城市、乡村、远陆、沙漠、极地气溶胶等

大气位置 平流层(硫酸盐气溶胶层)和对流层气溶胶、中高层对流层气溶胶

其他概念 **一次气溶胶**: 直接排放 **二次气溶胶**: 二次生成
均值气溶胶: 化学成分一致的气溶胶，大气中不存在
单谱气溶胶: 粒径大小相同的气溶胶 **多谱气溶胶**: 粒径大小不同的



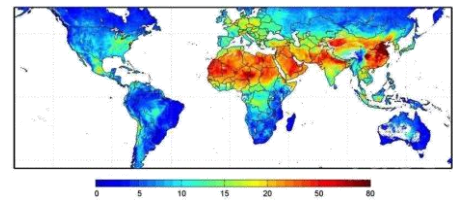
5.1.2.2 气溶胶的来源

一次气溶胶 又叫**原生气溶胶**，是直接以粒子的形式排放到空气中的气溶胶。
自然 **3100Tg/y**: **风吹起的沙尘、海盐(共2800Tg/y)**、火山喷发、星际尘(来自彗星的尘埃和陨石雨，多出现在两极地区)
人类活动 **450Tg/y**: 化石燃料的燃烧、工业、汽车、生物燃烧

二次气溶胶 又叫**次生气溶胶**，是在大气中通过**气粒转换**过程形成的气溶胶。
气溶胶的前体物包括**植物和人类活动释放的气体**。其同时有自然源和人为源。
产生的气溶胶包括：硫酸盐，硝酸盐和有机颗粒物等。

概述 ① 一次生成的气溶胶粒径较大，二次生成的粒径较小。
② **人为源的量级比自然源要少，但相比去除沙尘海盐的自然源要多。**

光学厚度 **AOD** 即消光系数在垂直方向上的积分，代表整个空气层的消光系数。
其值越大，则气溶胶浓度越多。高值：东南亚、北美、欧洲、南非、亚马逊等**森林大火**、**南半球海盐**。



5.1.2.3 气溶胶的环境影响

环境影响	能见度、交通安全、酸雨、文物保护等。
能见度影响	主要由于 消光作用 Light extinction (吸收+散射)。
雾	悬浮在空气中的 水滴或冰晶 ，多发于秋冬季， 能见度 < 1km RH 90%~100% 雾 清晨常见
霾	悬浮空气中的 固体颗粒物 ， 能见度 < 10 km RH < 80% 霾 80~90% 雾+霾 全天存在
健康影响	越小的颗粒物对人体危害更大 (重金属携带附着)，同质量颗粒物小颗粒 表面积更大 ，对人体影响更大。
气候影响	直接效应 ： 气溶胶消光 (散射吸收)，到达地表辐射减小。 间接效应 ：气溶胶 成云的作用 ，通过云影响整个辐射。 第一间接效应 ：影响地气系统反照率， 削弱 减少到达地表的辐射。 第二间接效应 ：大气气溶胶粒子增多，同样的水分分配更多的粒子，导致云滴更小，云无法生长，导致云的 寿命更长 ，更多的辐射被反射等作用。 半直接效应 ：吸光性的气溶胶(黑炭)，导致云滴温度增加， 云逐渐消散 。
我国污染	中国严重大气污染事件： 2012年12月上旬 ，雾霾波及25个省，100多个大中城市，全国平均雾霾天数为52年来之最，江苏、浙江、安徽等13地均创下历史纪录。 我国污染集中于京津冀地区、四川地区 。近年随着工业西迁，新疆等地也有污染。
污染标准	PM2.5 年均 < $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 日均 < $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 准测值年均 < $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，道阻且长)
重要性	① 污染物 ② 大气辐射影响 ③ 影响云雨 ④ 大气化学循环 ⑤ 物质在圈层中的迁徙

5.2 粒径

5.2.1 基本概念

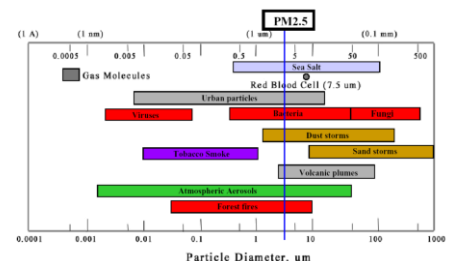
气溶胶尺寸	气溶胶最重要的几何特征参数之一；表征颗粒物尺寸的主要参数：粒径和粒径分布。 ① 生物质气溶胶粒径普遍较大 ② 海盐、沙尘、灰尘是粗粒子 ③ 城市气溶胶等 燃烧过程 产生的气溶胶为 细颗粒物 。
重要性	人体健康相关、气候相关($0.1 - 2.5\mu\text{m}$ 细颗粒物寿命长对气候影响更大、参与成云与辐射平衡)、形成和来源相关(粗颗粒物来源于机械过程，小颗粒物来源于碰并凝结、燃烧过程、云滴蒸发等)。

5.2.1.1 粗粒子与细粒子的区别

直径	细粒子： $D < 2.5\mu\text{m}$ 粗粒子： $D > 2.5\mu\text{m}$
产生方式	细粒子：化学反应、核化、凝结增长、碰并过程、云滴蒸发等（来源于 燃料燃烧、气粒转换 ） 粗粒子：机械作用、力学原因（来源于 扬尘、海水飞沫 等）
化学成分	细粒子：硫酸盐、硝酸盐、氨盐、元素碳、有机物、金属（易溶于水） 粗粒子：沙尘、烟灰、地壳元素氧化物、碳酸钙、氯化钠、花粉、孢子等（不易溶于水）
清除机制	细粒子： 湿沉降（云雨过程） 粗粒子： 干沉降
寿命与传输	细粒子： 几天~几周 (大于粗粒子) 传输几百~几千公里 粗粒子： 几分钟~几天 ，传输小于几十公里

5.2.1.2 基本概念与分类

粒径	以 单个颗粒为对象 ，表征单颗粒几何尺寸的大小
单一粒径	表示单个颗粒大小，分为 投影直径、几何当量、物理当量 。
投影直径	有定向径、面积等分径(投影面积一分为二的直径)、长径(最长的定向径)、短径等。 即用显微镜观察到的颗粒粒径 在不同方向上的投影是不同的。
几何当量	有等投影面积径、等体积径、等表面积径、 体积表面积平均径 (体积和表面积的比值)等。 与颗粒某一几何量相同的 球形颗粒的直径 。
物理当量	空气动力学直径、斯托克斯径 与颗粒某一物理量相同的球形颗粒的直径

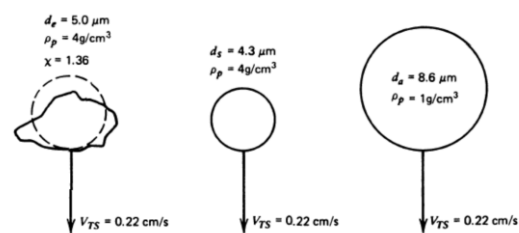


5.1.2.1 斯托克斯 Stokes 直径

定义 同一流体中**与颗粒的密度和最终沉降速度相同的球体**的直径

公式 $D_{St} = \left(\frac{18v_t\mu}{\rho_p g C_c(D_{St})} \right)^{1/2}$ C_c : 坎宁汉 Cunningham 修正系数

对于小于 $1 \mu m$ 的小颗粒物, 颗粒尺寸逐渐接近空气分子平均自由程时, 颗粒开始脱离与气体分子接触, 气体相对颗粒不再具有连续流体介质的特性。需要做 Cunningham 滑流修正。



斯托克斯 空气动力学

5.1.2.2 空气动力学(Aerodynamic) 直径

定义 在空气中与颗粒的**最终沉降速度相同的单位密度 ($1 g cm^{-3}$) 的球体**的直径

公式 $D_{Ca} = \left(\frac{18v_t\mu}{\rho_p^0 g C_c(D_{Ca})} \right)^{1/2}$



旋风式采样器

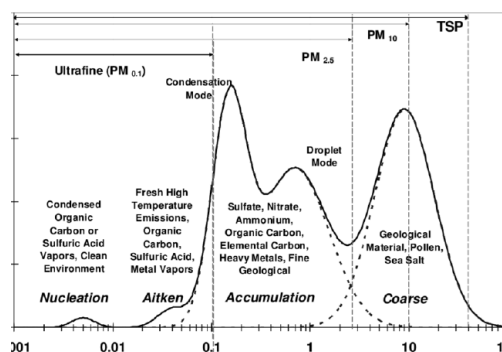
5.3 粒径分布

5.3.1 定义与表示方式

5.3.1.1 基本内容

定义 某一粒子群中**不同粒径的粒子所占的比例**。可以个数、表面积和质量等物理量的比例表示。

- 表示方式**
- ① **个数频率 f** 粒径 dp 至 $dp + \Delta dp$ 间粒子的数量比例
 - ② **筛下累积分布 F** 小于某一粒径 dp 的所有粒子的数量比例
 - ③ **筛上累积分布 R** 大于某一粒径 dp 的所有粒子的数量比例
 - ④ **个数频率密度 $p(dp)$** 单位粒径间隔时的频率, 由个数频率 f 求得



粒径分布实际情况

5.3.1.2 频度分布公式表达

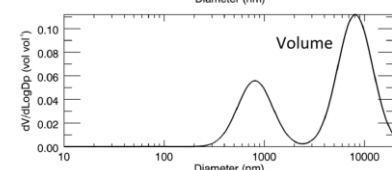
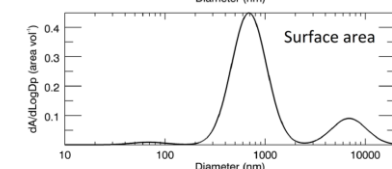
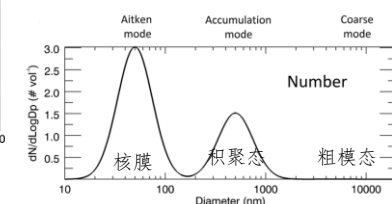
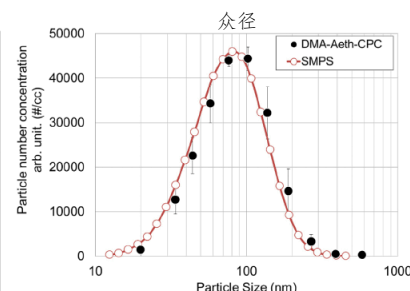
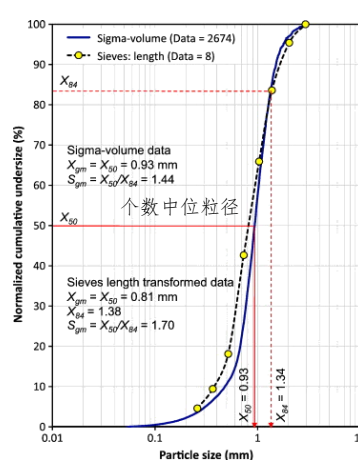
频度分布 p $p = \frac{dF}{ddp}$ $p = -\frac{dR}{ddp}$

筛上累积分布 $F = \int_0^{dp} p \cdot ddp$

筛下累积分布 $R = \int_{dp}^{\infty} p \cdot ddp$ **$F + R = 1$**

个数中位粒径 $F = 0.5$ 时, 对应的粒径 (NMD)

众径 该范围内个数最多 $\frac{dp}{ddp} = \frac{d^2F}{ddp^2} = 0$



5.3.1.3 个数, 表面积和体积分布

颗粒物个数 $N(dp) = N \cdot F = N \int_0^{dp} p \cdot ddp = \int_0^{dp} n_N(dp) ddp$

$n_N(dp) = dN/ddp$

密度分布曲线 $n_N(dp) = dN/ddp = N \times p(dp)$

颗粒物表面积 $n_s(dp) = \pi d_p^2 n_N(dp)$

颗粒物体积 $n_V(dp) = \pi d_p^3 n_N(dp) / 6$

平均粒径 表示**粒子群粒径的平均水平**

相同质量浓度气溶胶比较

包含有: 长度平均粒径、表面积平均粒径、体积平均粒径、体积-表面积平均粒径。

通过该方法计算: $N 4\pi(d_s/2)^2 = \sum n_i 4\pi(d_i/2)^2$

几何平均粒径: $dg = (d_1^{n_1} \cdot d_2^{n_2} \cdot d_3^{n_3} \cdot d_4^{n_4} \dots)^{1/N}$

取对数后进行计算较为简单。

同一组颗粒物不同指标表征

可以判断不同粒径颗粒物的重要性

5.3.1.4 粒径分布函数

正态分布 $f(x|\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ $n_N(D_p) = \frac{N}{(2\pi)^{1/2}\sigma_\mu} \exp\left(-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma_\mu^2}\right)$

$\bar{d}_p = d_{50} = dd$ $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N n_i \cdot (d_{pi} - \bar{d}_p)^2}$ $\mu \pm \sigma: 68.26\%$
 $\sigma = d_{50} - d_{15.87} = d_{84.13} - d_{50}$

对数正态分布 在横坐标为对数坐标的坐标系中，粒子的粒径分布同样符合正态分布

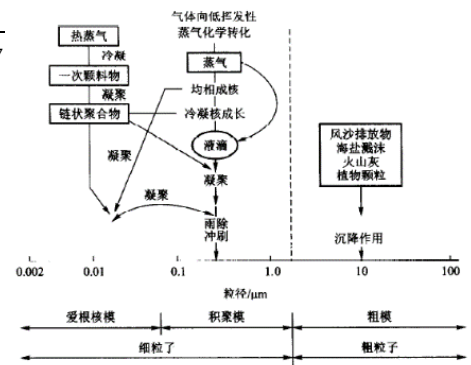
$n_N^e(\ln d_p) = \frac{dN}{d \ln d_p} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln \bar{d}_{pg})^2}{2 \ln \sigma_g^2}\right)$ d_{pg} : 几何平均直径, 和 d_{50} 相等
 σ_g : 几何标准偏差

$\sigma_g = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N n_i \cdot (\ln d_{pi} - \ln \bar{d}_{pg})^2}$ $\sigma_g = \frac{d_{84.13}}{d_{50}} = \frac{d_{50}}{d_{15.87}}$

5.3.2 大气中的粒径分布

细粒子 爱根核模 + 积聚模 粒径 < 约 2 μm
 来源/成分: 二次无机盐、有机气溶胶、重金属等

粗粒子 粗模 粒径 > 约 2 μm
 来源/成分: 地壳成分、机械粉尘、道路扬尘、海盐、花粉等



5.4 气溶胶粒子化学组成

5.4.1 基本内容

5.4.1.1 细模态与粗模态的化学成分

细模态 无机成分: 可溶性无机盐成分: 阴离子 (硫酸盐、硝酸盐、卤素离子), 阳离子 (铵离子、碱金属 Na, K, 和碱土金属离子 Ca, Mg) 不可溶性无机成分: 微量元素元素, 地壳元素
 有机成分: 含碳气溶胶 (有机化合物(OM)、元素碳 (EC)、黑碳 (BC))

粗模态 以下列成分为主要特征: 地壳元素 (Si, Ca, Mg, Al 和 Fe 的氧化物等, 因周围环境而变)、海盐 (NaCl, MgCl, 距离海洋远近, 风向)、硝酸盐 (HNO_3 与 NaCl 反应)、生物颗粒物 (花粉, 细菌, 孢子等)

5.4.2 无机离子

5.4.2.1 硫酸根离子

主要来源 人为排放的二氧化硫 (SO_2) 二次转化、反应转化

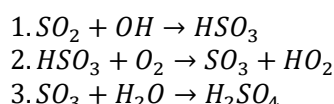
沿海区域, 考虑浮游生物排放含硫物质

气相氧化 ① SO_2 被 OH 自由基氧化为主。

非气相氧化 ② 在云、雾或气溶胶颗粒表面的非均相氧化。

③ 二氧化硫和氧化剂 H_2O_2 , O_3 等进入液相发生液相氧化反应。

气相氧化慢, 非均相和液相反应快



非海盐离子 内陆地区较少考虑, 即大气中的硫酸根离子减去海盐的部分。

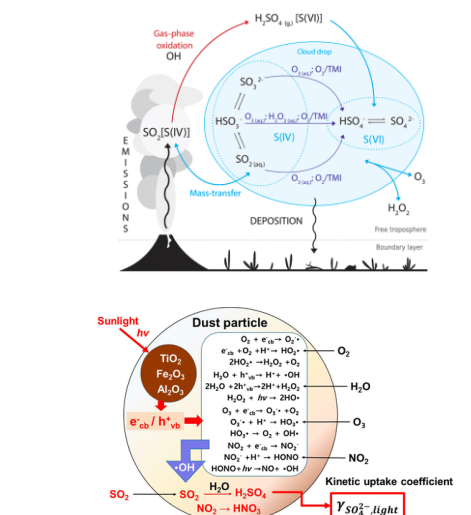
假设 1: 来自海盐的离子占比, 在海洋和大陆上数量一致。

假设 2: 假设大气中的钠离子都来自于海洋。则有 $\text{nss} - \text{SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.252 \times [\text{Na}^+]$

案例: 考虑酸雨时, 需要考虑非海盐部分的气溶胶离子。

其它非海盐离子计算: $\text{nss} - \text{Cl}^- = [\text{Cl}^-] - 1.8 \times [\text{Na}^+]$

$\text{nss} - \text{K}^+ = [\text{K}^+] - 0.036 \times [\text{Na}^+]$



5.4.2.2 硝酸根离子

主要来源 氮氧化物有关的化学反应

白天反应 $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ 气相氧化

夜间反应 $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$

$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$ (可逆)

$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$

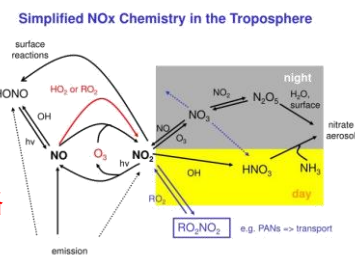
机制差异 白天以气相氧化为主，夜间以气溶胶表面的 NO_3^* 非均相反应主导

反应速率10倍于 $\text{SO}_2 + \text{OH}$ 气相反应

气态中发生慢，气溶胶表面发生快

白天正午时 NO_3 生命周期约5秒钟

NO ， NO_2 微溶于水，液相反应可忽略



5.4.2.3 铵根离子

主要来源 前体物：氨气 来源：农业排放(化肥使用)、非农业排放(工业、机动车排放等)

相关反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s})$

$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$

$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

氨充足的情况下，以硫酸铵、硝酸铵形式存在。

氨较少的情况下，以硫酸氢氨的形式存在。

5.4.2.4 其他离子组分

氯离子 Cl^- 海盐粒子是大气颗粒物中 Cl^- 的主要贡献者，海洋向大气中排放的海盐粒子主要为粗粒子模态。

另外，化石燃料(如煤)的燃烧也可以向大气中排放存在于细粒子中的氯。

钠盐 Na^+ Na^+ 是海水中含量最高的阳离子(约为 Mg^{2+} 的9倍， Ca^{2+} 和 K^+ 的450倍)。沿海地区大气颗粒物中的 Na^+ 几乎都来自于海洋排放，并以粗粒子模态存在，化学性质稳定，因此常被作为海洋源的参比元素。

钾盐 K^+ K^+ 主要以细粒子模态存在，细粒子 K^+ 被认为是生物质燃料燃烧(木材燃烧和森林大火)的示踪物。

生物质燃烧产生的钾可以通过从总的细粒子钾中减去土壤中的钾计算。

钙盐 Ca^{2+} Ca^{2+} 主要来自土壤，是土壤扬尘的标识元素，以粗粒子模态存在。

另外，道路扬尘和建筑尘中也含有较多 Ca^{2+} 。

镁盐 Mg^{2+} 既有海洋源的贡献，又有土壤源的贡献，并且都分布在粗粒子中，含量相对较低。

5.4.3 地壳元素和微量元素

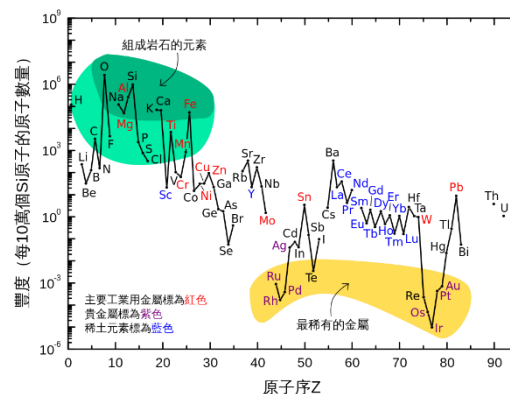
5.4.3.1 地壳元素

来源 扬尘、沙尘暴、火山喷发等

丰度排行 Si , Al , Fe , Ca , Na , K , $\text{Mg} > 1\%$

质量贡献 对气溶胶质量贡献：
 $dp < 2.5 \mu\text{m}$, 质量贡献 $\sim 10\%$
 $dp > 2.5 \mu\text{m}$, 质量贡献 $20 \sim 50\%$

注意 元素和离子的区别：离子仅代表元素的水溶形态；元素包含水溶的和非水溶形态。例如： CaCl_2 , CaCO_3



5.4.3.2 重金属(微量元素)

常见元素 Mn (锰), Pb (铅), Cu (铜), As (砷), V (钒), Cr (铬), Se (硒), Ag (银), Cd (镉), Ni (镍), Hg (汞)

质量贡献 ng 级，很低，可忽略

主要来源 化石燃料燃烧、冶金过程、垃圾焚烧、机械过程

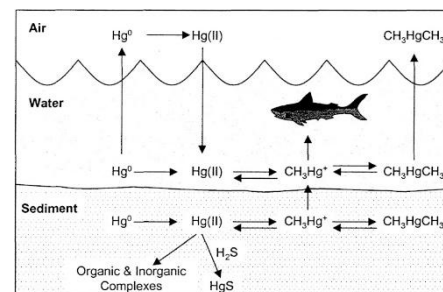
重要性 ① 参与气溶胶化学反应 ② 指示气溶胶来源(根据浓度比值判断，每个行业的排放列表)

③ 毒性很强(吸附性强)，评价健康风险、重金属暴露等

排放关系 微量元素和排放源对应关系： ① Pb , As , Se , Hg : 燃煤 ② Ni , V : 重油燃烧

③ Cr , Cd , Zn , Ag : 冶金 ④ Mn , Cu , Ba : 机动车刹车

不一定是一一对应关系，元素和污染源之间的对应关系还取决于不同时间，不同地区来源构成
例：细粒子中 Cu 和粗离子中 Cu 的来源差异



5.4.4 有机气溶胶

总述 含碳有机气溶胶包括**元素碳(EC)、黑碳 (BC 吸光)、炭黑 (Soot)**和有机碳(OC)、有机物 (OM)等 其中有机碳(OC)、有机物 (OM)全部为二次有机气溶胶 SOA，一次有机气溶胶 POA 都有

5.4.4.1 元素碳(EC)、炭黑(Soot)、黑碳 (BC)

来源 固体、液体和气体燃料**不完全燃烧(碳氧比)**的副产物 燃烧过程中生成 20-80 nm 的球体颗粒。 这些球体颗粒团聚形成不同形状的颗粒物，包括直链、支链和压缩状态。

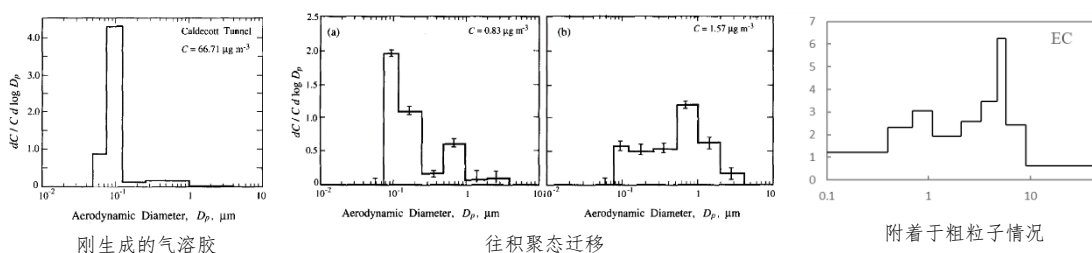
元素碳 **EC 以单质形式存在的碳，耐热的部分**

有机碳 **OC 以化合形式存在的碳**，定义依据：基于测量方法。有机物被热氧化，碳元素被转化成 CO_2 ， CO_2 被检测或还原成 CH_4 被检测。单位是碳的质量浓度： $\mu g(C) m^{-3}$

有机质 **OM 不包括有机物中的氢、氧、氮和其他元素质量**。因此从 OC 到 OM (有机物的总质量浓度) 的换算取决于有机气溶胶的化学组成。

关系：碳氢化合物：OM/OC=1.2 高度氧化的有机物：OM/OC=2.1

粒径分布 老化后，粒径分布**由核模态向积聚态迁移**：二次气溶胶积聚增长、吸湿性增长



气候效应 其寿命较短（几天），故容易削减治理。

- ① 黑炭易**加热某层大气**，造成**逆温**，恶化扩散条件，导致污染物积聚。
- ② 云内黑炭气溶胶作为云凝结核，也会吸光，加热云，造成云的**蒸散**，影响其**寿命**。
- ③ 对冰雪表面(高山，南北极)增温，积雪量减少，**融雪季节与总量改变**，影响下游农业、航运等。

排放因子 **单位质量燃料燃烧释放的某种含碳污染物的质量。一般 OC>EC (柴油例外)**

$$EF_X = F_C \times \frac{MM_X}{12} \times \frac{\Delta X}{\Delta C_{CO_2} + \Delta C_{CO} + \Delta C_{CH_4} + \Delta C_{VOC} + C_{PM}}$$

OC 情况：硬木：4.7 软木：2.8 柴油：1.0 **测量问题：** 燃烧过程难控制，排放因子差异巨大

EC 情况：硬木：0.4 软木：1.3 柴油：3.4 单次实验结果代表性较差

我国特点 二次有机离子(硫酸盐，硝酸盐)在灰霾爆发时会出现增高的情况。

5.4.4.2 一次和二次有机气溶胶

一次有机碳 **一次有机碳 (有机质) Primary Organic Aerosol** **POA：**生物质化石燃料燃烧过程

一次生物气溶胶排放、城市地区来源复杂：工业、机动车、铺路、家庭取暖、烹调、香烟

二次有机碳 **二次有机碳 (有机质) Secondary Organic Aerosol** **SOA：**挥发性有机物 VOCs 氧化生成低挥发性物质

成因：大气中高反应性 VOCs 氧化，生成低挥发性物质分配(partition)到凝聚相 (condensed phase)，以凝聚态释放出来的低挥发性有机物在大气中反应 (老化)