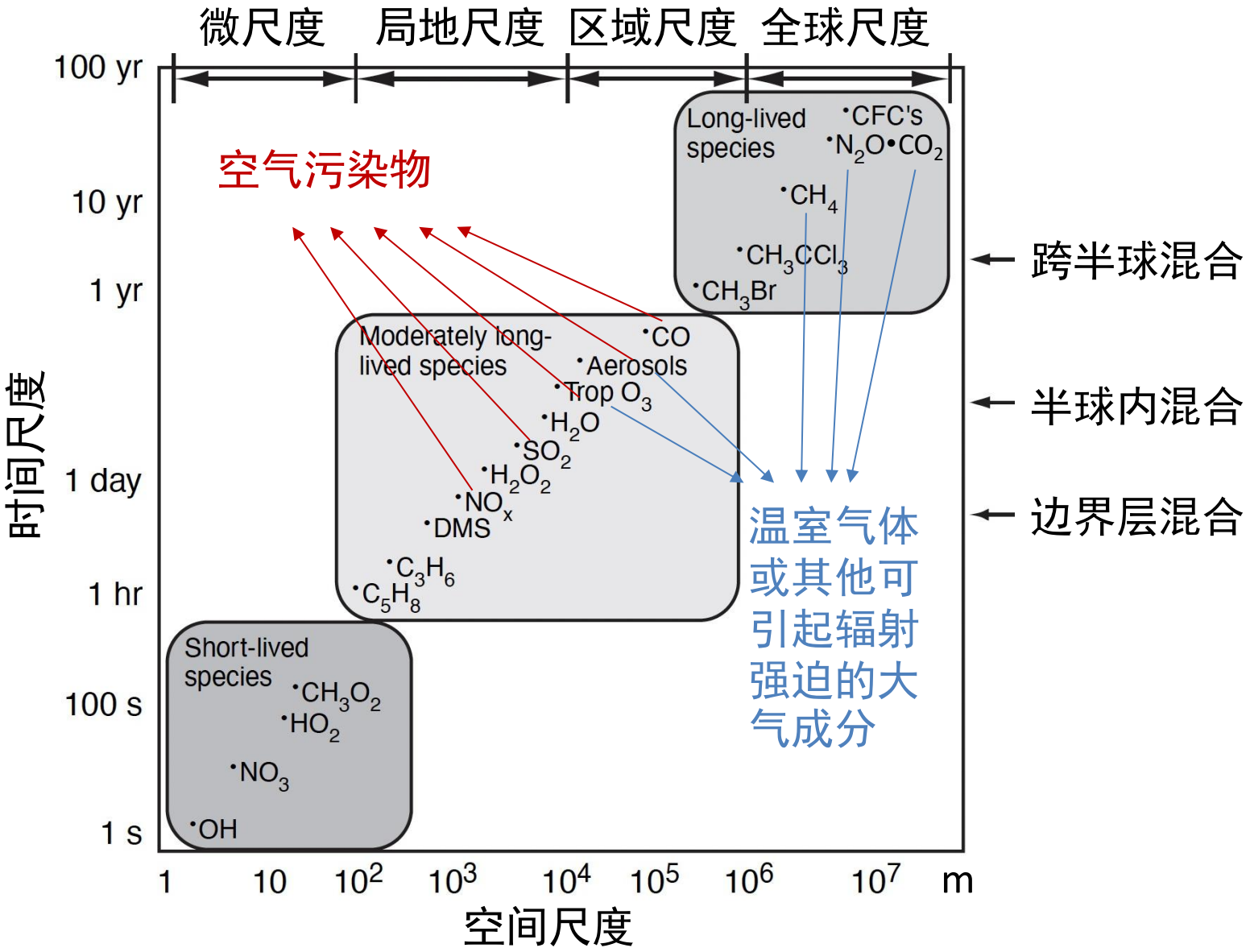
第五章：大气化学：从大气成分到空气质量

Jintai Lin 林金泰
Dept. of Atmospheric & Oceanic Sciences, School of Physics

linjt@pku.edu.cn
https://www.pku-atmos-acm.org/

课件改编自俞妍老师课件

大气中的痕量成分



- **来源定量解析**
- **物理化学过程**
- **地球系统反馈**
- **环境健康效应**

主要大气污染物

大气中的主要污染物：

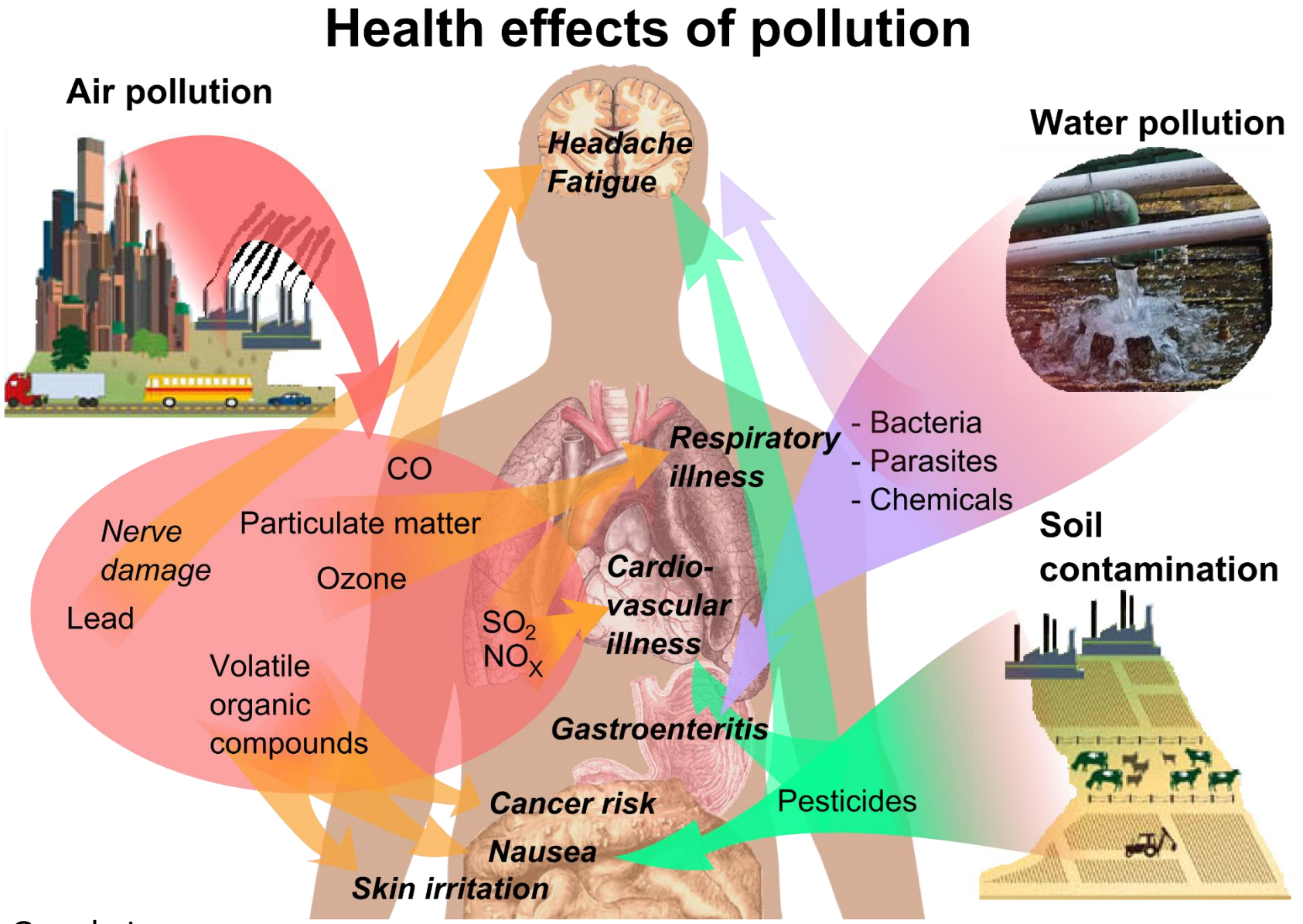
1. 含硫化合物（H_2S，SO_2，DMS，COS等）
2. 含氮化合物（NO，NO_2，NH_3，HNO_3等）
3. 一氧化碳（CO）
4. 碳氢化合物，碳氢氧化合物（烃、醛、酮等）
5. 光化学氧化剂（O_3，H_2O_2等）
6. 卤素化合物（HF，HCl，氯氟化碳等）
7. 大气气溶胶（颗粒物），尤其是$PM_{2.5}$和PM_{10}
8. 放射性物质
9. 新污染物（PFAS、生物气溶胶、微塑料等）

标红的污染物已得到生态环境部常规观测

Q: 目前最严重的大气污染物是什么？

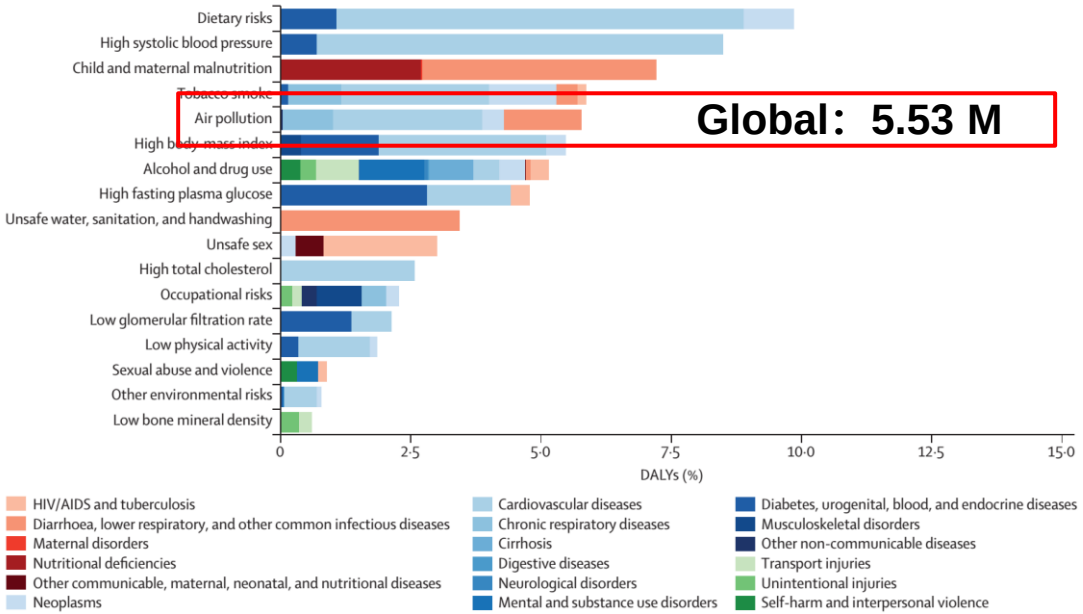
颗粒物和臭氧

大气污染的健康影响

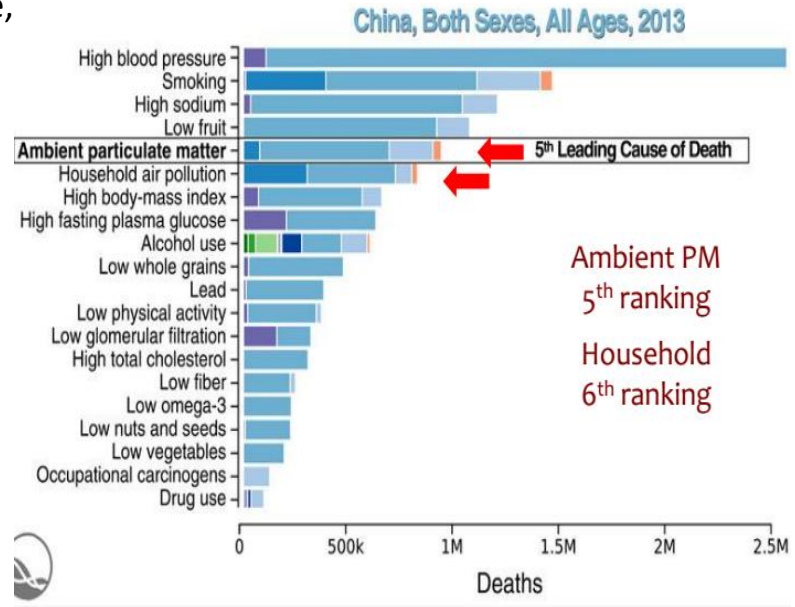


Google Image

空气污染是导致过早死亡的头号环境风险因子！



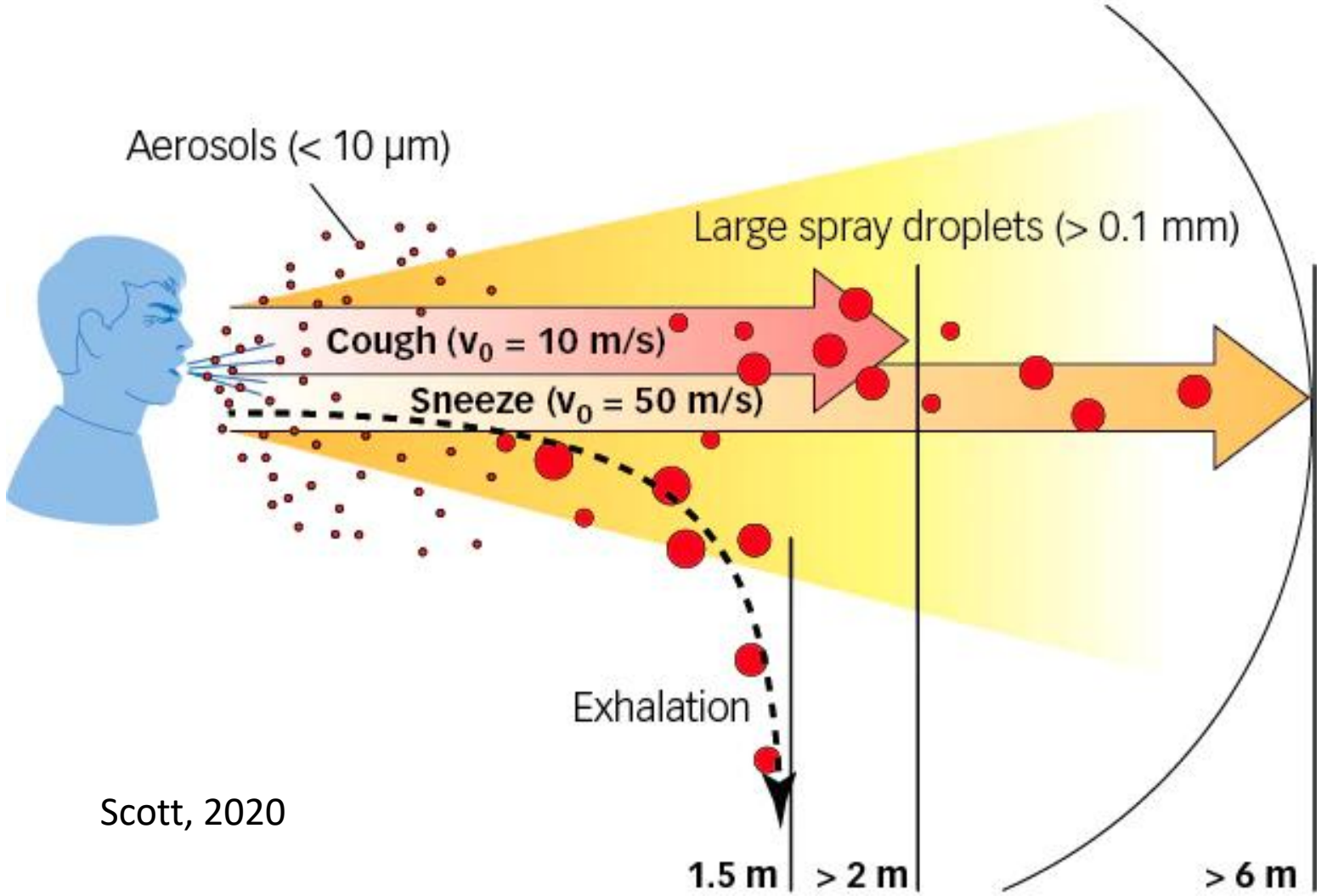
Four main PM-related diseases: Ischemic heart disease (IHD), Stroke, Lung cancer, Chronic obstructive pulmonary disease (COPD)



Forouzanfa et al., 2016, Lancet (GBD 2013)

颗粒物可能会携带病毒，加剧病毒传播！

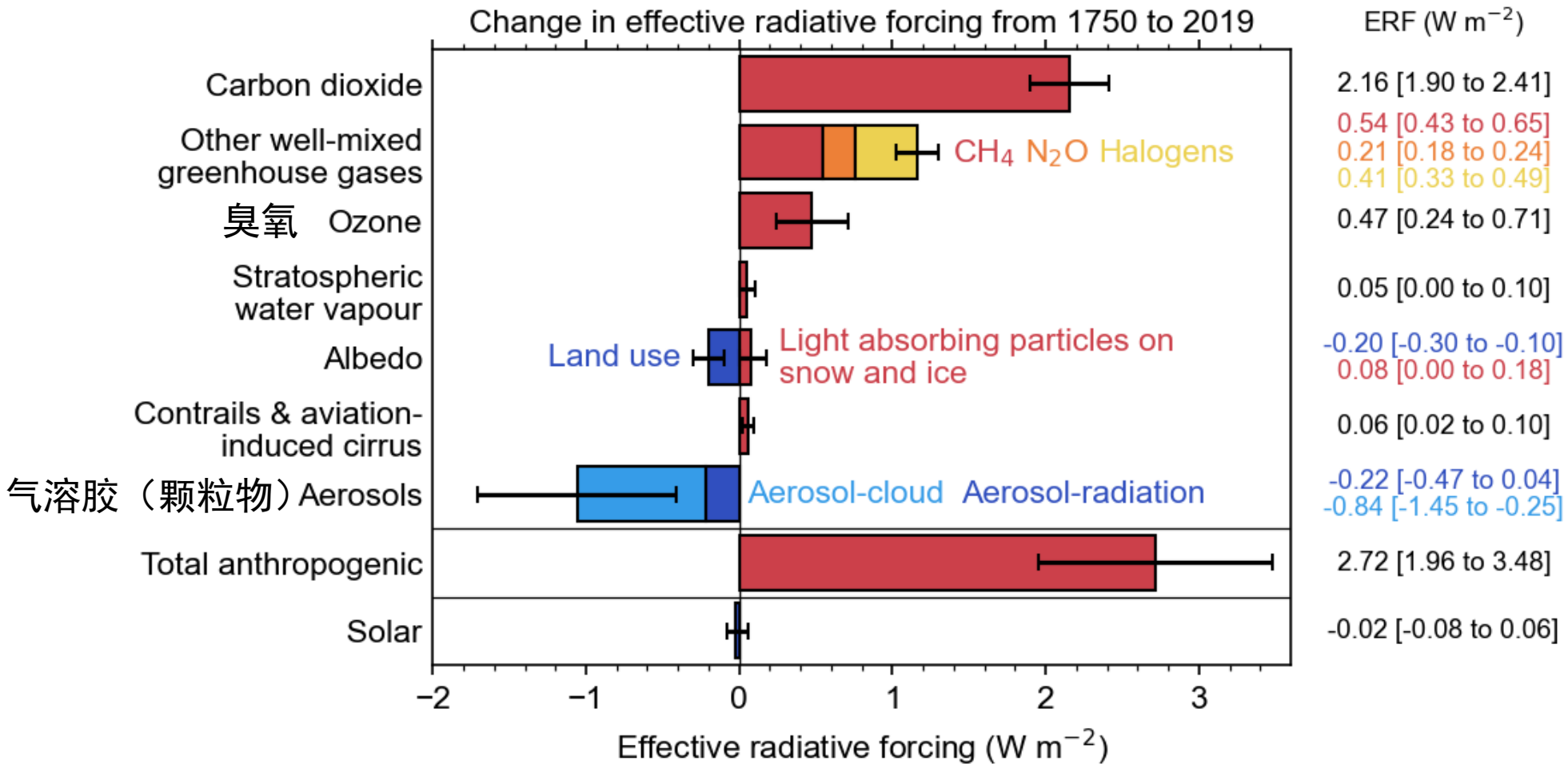
Figure 3: How COVID-19 is transmitted through aerosol particles



Scott, 2020

空气污染对气候的影响

[Concentration based ERF]

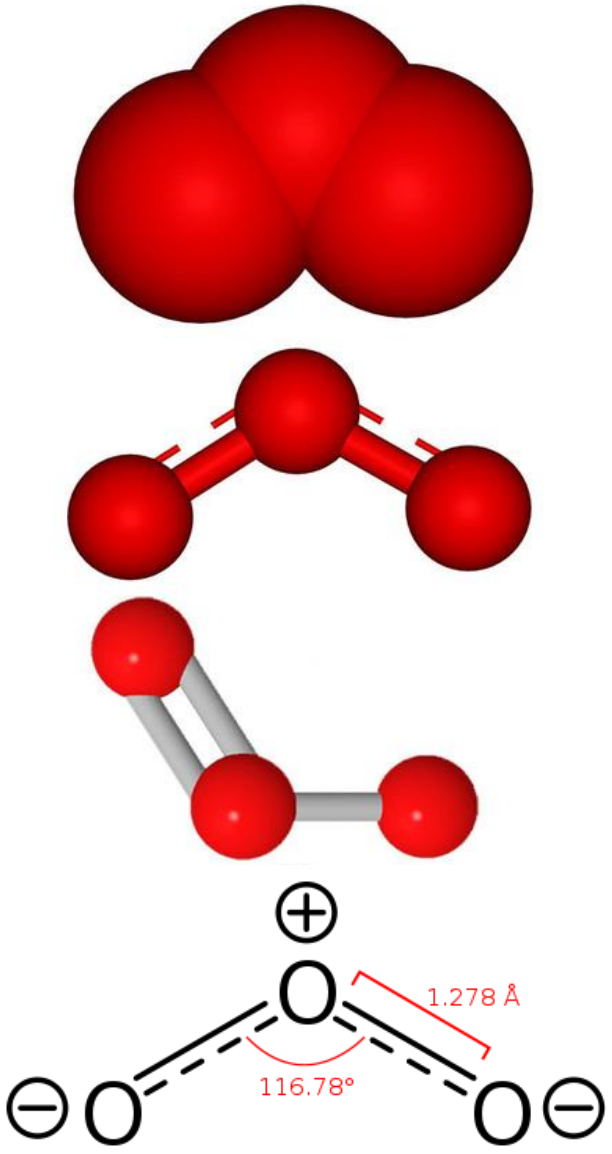


IPCC, 2021

本章主要内容

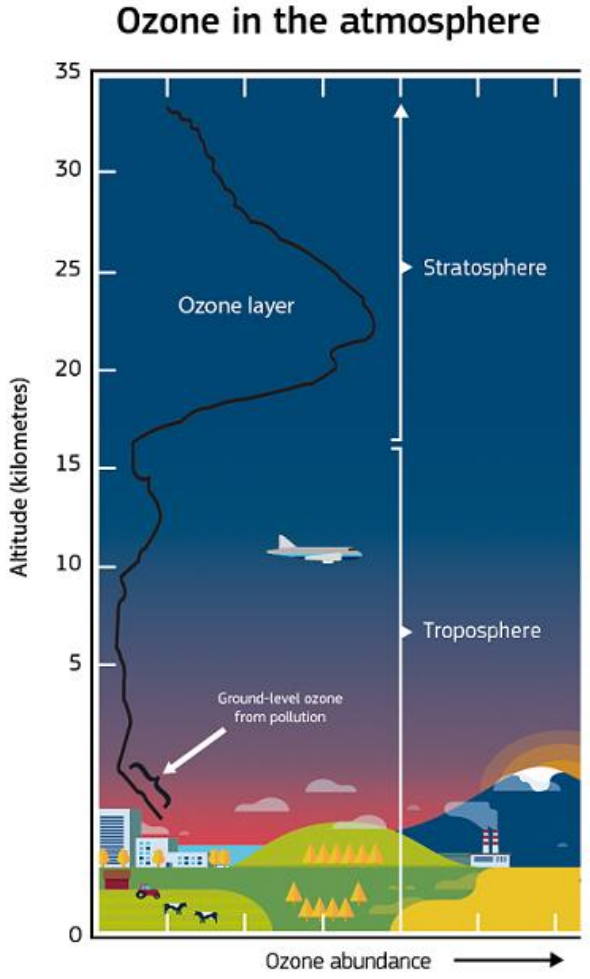
1. 平流层臭氧损耗
   - 南极臭氧空洞和平流层臭氧损耗
   - Chapman臭氧层理论
   - 非均相催化作用
2. 对流层化学与空气污染
   - 对流层臭氧
   - 颗粒物
   - 酸沉降
   - 污染输送

臭氧 O_3 简史



- 臭氧是氧气的同素异形体，淡蓝色气体，液态为深蓝色，固态为紫黑色。气味类似鱼腥味，浓度过高时类似于氯气的气味。
- 1839年，由Schonbein发现。由于它的令人讨厌的气味，Schonbein 将其命名为Ozein, the Greek word for ‘to smell’，英语是Ozone。
- 1881年，Hartley第一个推测地面太阳光谱在300 nm处截断的原因是大气中臭氧吸收造成的。
- 1917年，Fowler和Strutt以及1921年Fabry和Buisson用光谱分析方法验证了这一点。
- 1925年，Cabannes和Dufay指出了臭氧层大约在地表以上几十公里的高度而不是在大气低层。
- 这些发现为上世纪30年代Sidney Chapman的理论工作和Dobson的观测工作奠定了基础。

平流层臭氧

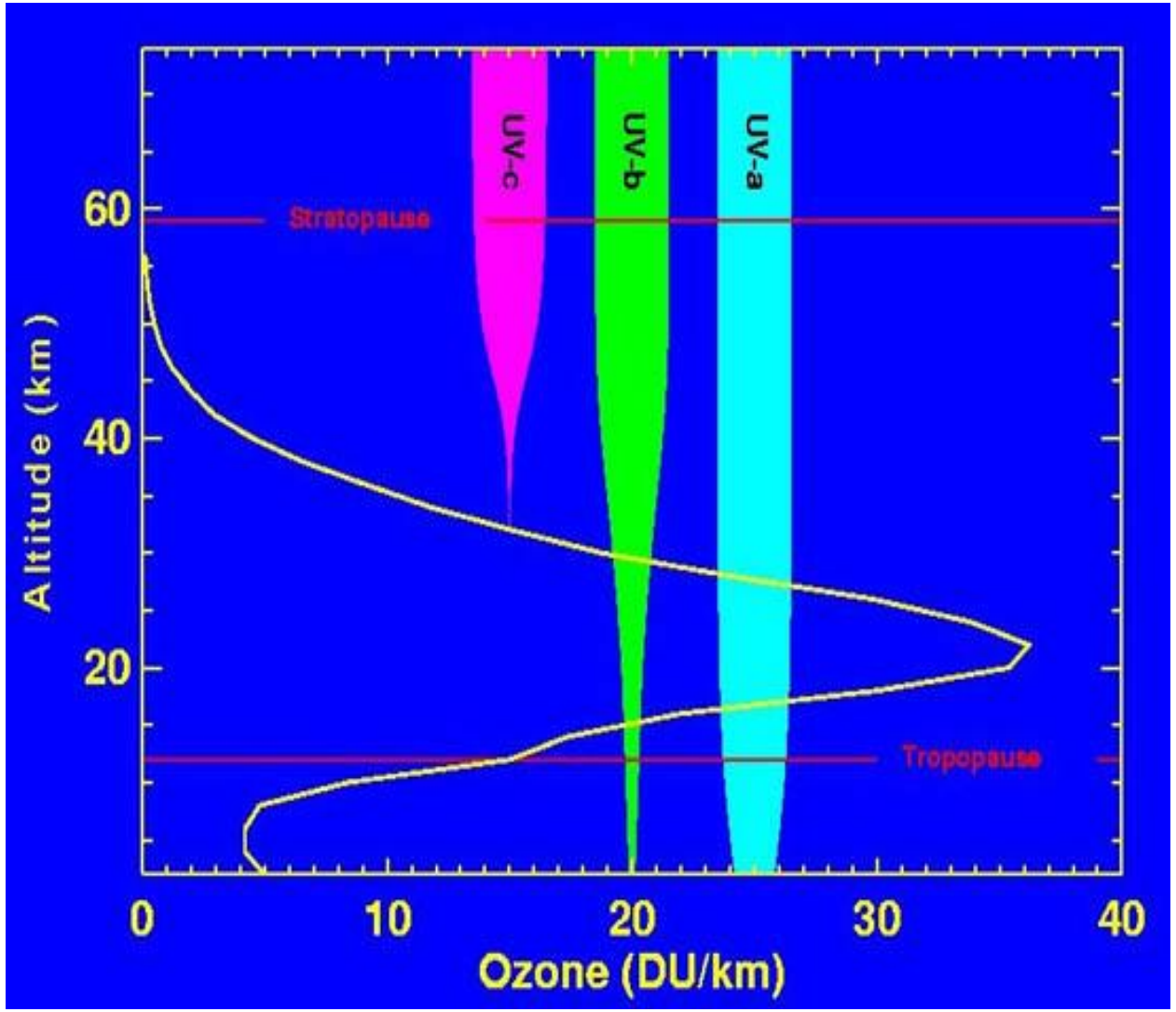


- 大气中90%的臭氧在平流层（10-50km）
- 平流层臭氧集中在15-35km，这一层被称为“臭氧层”，其臭氧体积混合比可超过 10 ppm
- 平流层臭氧含量通常以Dobson Unit（DU）表示。

  1个DU单位表示在0℃和一个标准大气压条件下，每平方厘米截面积、0.01 mm厚度的垂直气柱中臭氧的分子数。

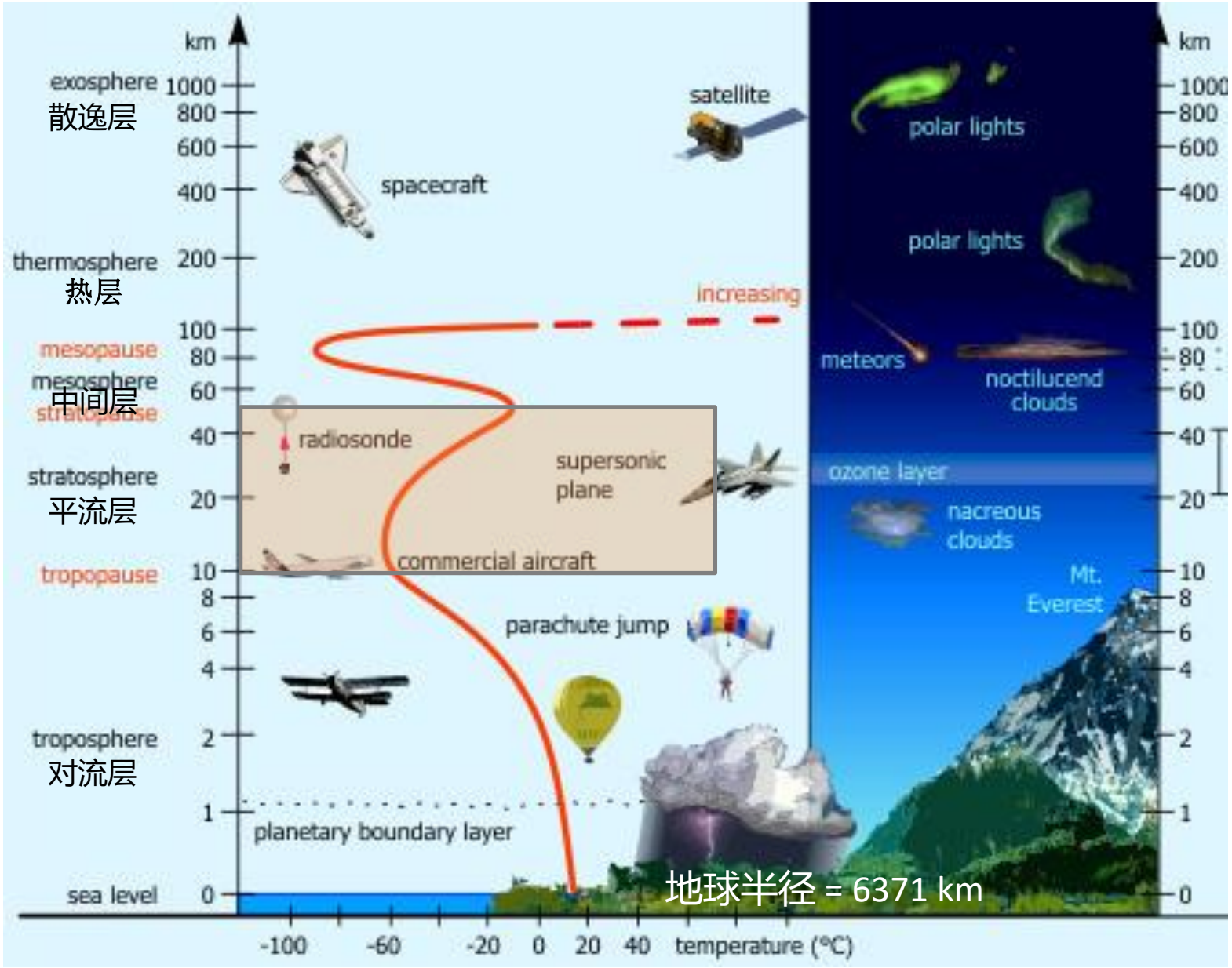
  1 DU = 2.69 x 10^{16} molec./cm^2
- 全球平均的臭氧含量约为300 DU，也就是说，把大气层中的臭氧压缩到0℃的地面，它只有3 mm厚

平流层臭氧吸收紫外（UV）辐射，保护生物

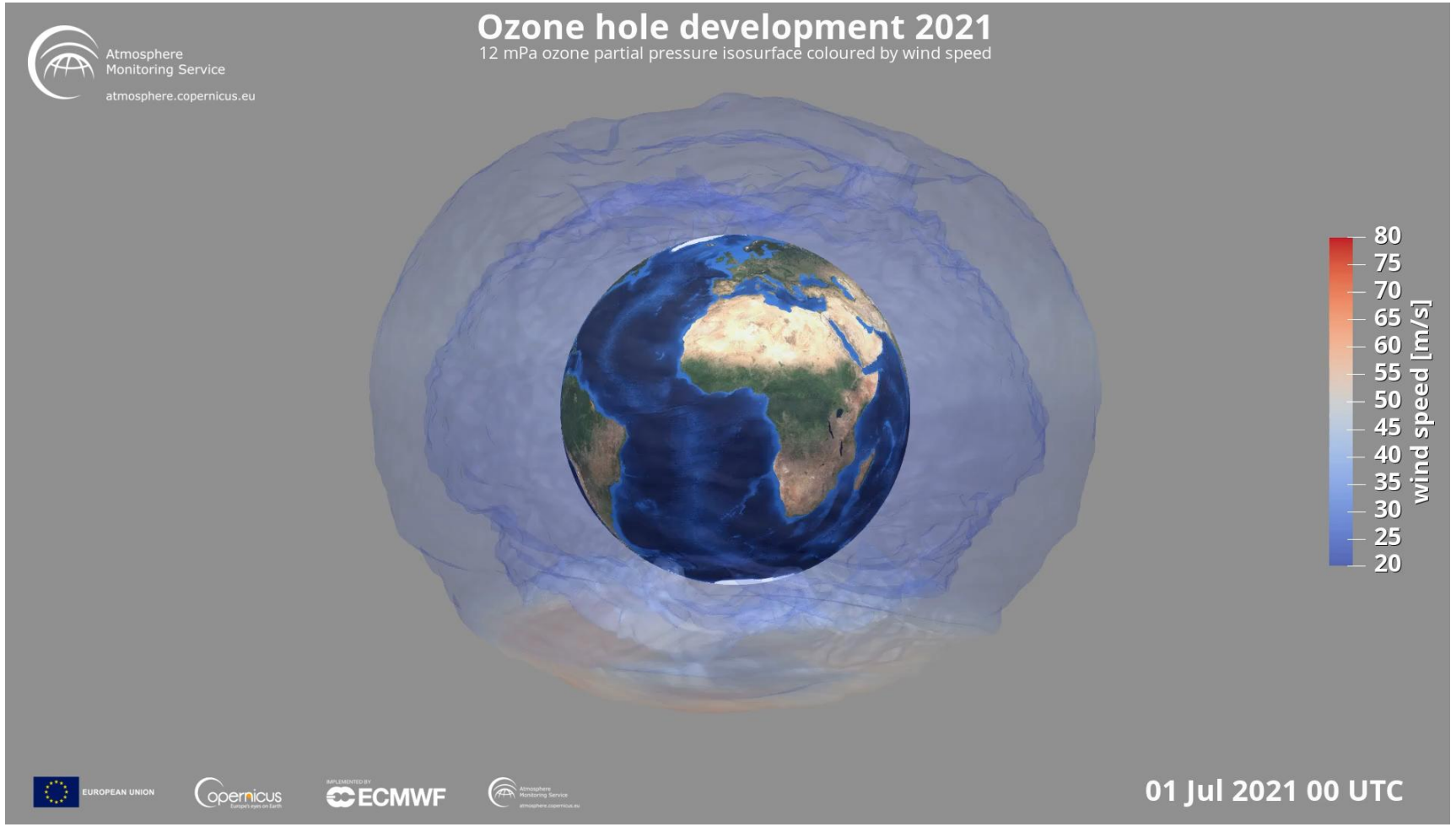


- UV-A: 320-400 nm;
  对健康危害较小
  辐射可达到地面
  古铜色皮肤
- UV-B: 280-320 nm;
  大多数对健康有害
  不像UV-C那样被臭氧完全吸收
  可导致皮肤癌和眼病（白内障）
- UV-C: 200-280nm;
  能量更高，更有害
  但被臭氧吸收，不会达到地面

平流层臭氧的加热作用


km
exosphere
散逸层
thermosphere
热层
mesopause
mesosphere
中间层
stratopause
stratosphere
平流层
tropopause
troposphere
对流层
sea level
1000
800
600
400
200
100
80
60
40
20
10
8
6
4
2
1
0
satellite
spacecraft
increasing
radiosonde
supersonic plane
commercial aircraft
parachute jump
planetary boundary layer
polar lights
polar lights
meteors
noctilucend clouds
ozone layer
nacreous clouds
Mt. Everest
地球半径 = 6371 km
-100
-60
-20
0
20
40
temperature (°C)

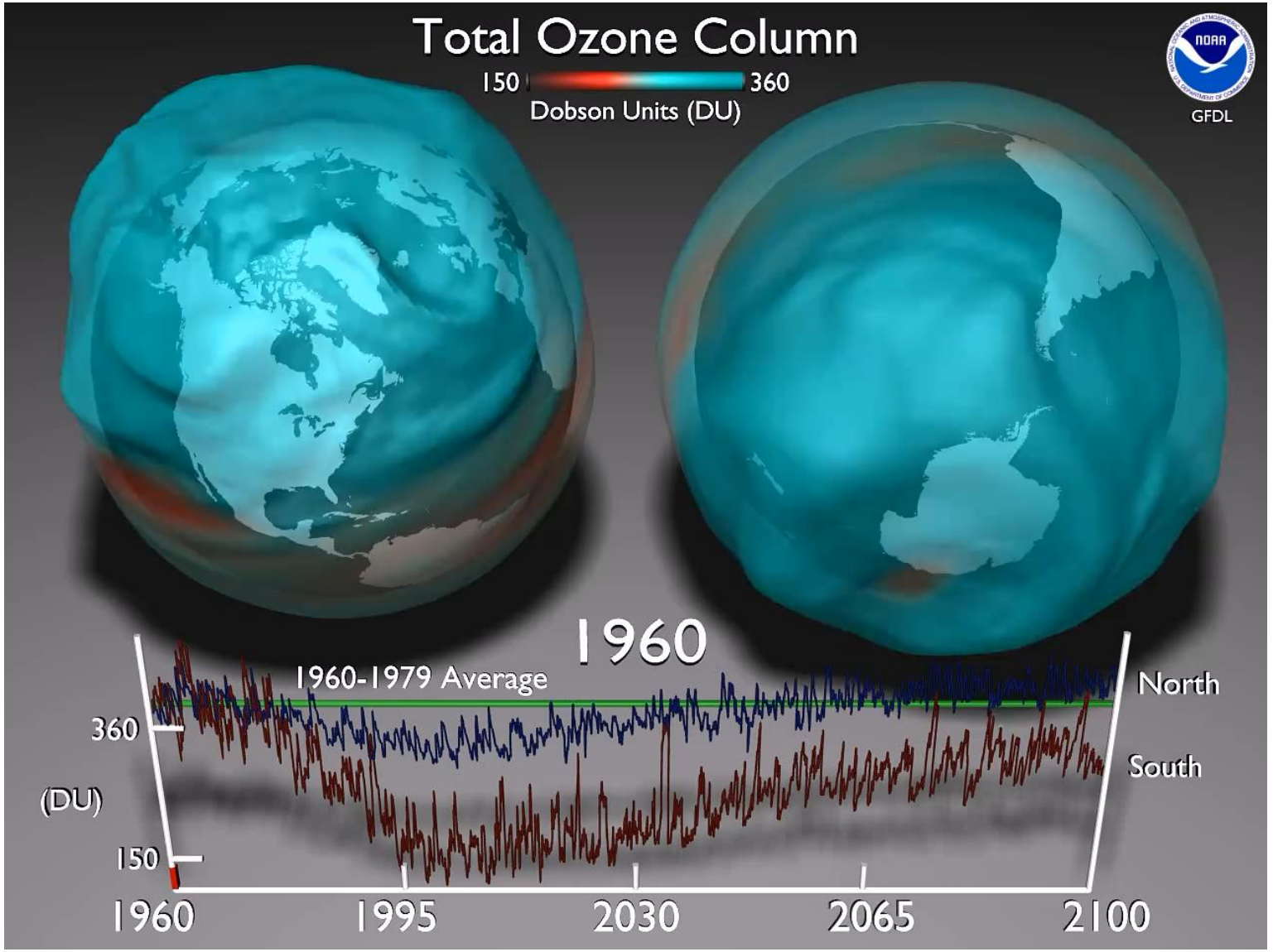
南极臭氧层“空洞” Ozone Hole



12 mPa ≈ 1200 ppb at 100hPa

- 自20世纪70年代末，每年的9-10月份，南极平流层臭氧浓度在几个星期的时间内迅速地降低50%以上，臭氧层像是出现了一个洞，这种现象称之为南极臭氧洞。
- 10月中下旬以后，臭氧洞逐渐消失，到12月臭氧浓度恢复正常。

臭氧层空洞



- 自上个世纪70年代末至本世纪初，臭氧洞的强度在增大、面积也在变大。

- 问题：
  - 为什么臭氧洞出现在南极，而较少出现在北极、没有出现在其它地方？
  - 为什么臭氧洞出现在初春（南半球9-10月）？
  - 为什么南极臭氧损耗这么迅速？

平流层臭氧化学大事记



1930s Sydney Chapman
发现臭氧层形成机制



1973 Starloski, Cicerone, McElroy, Wofsy
Cl比NOx更有效消耗臭氧
但将Cl来源放到航天飞机排放的HCl
Br臭氧清除机制

1950s Bates和Nicolet提出氢自由基（OH和HO_2）的催化作用



1974 S. Rowland & M. Molina
CFCs are huge sources of Cl



1970 P. Crutzen
提出NOx催化理论



1985 Farman, Gardiner & Shanklin
观测发现平流层臭氧减少



1971 James Lovelock
观测发现大气CFCs长期存在



1980s S. Solomon, M. McElroy
极地平流云非均相化学

D. J. Wuebbles (coauthor)

臭氧生成：Chapman机制

$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ $\quad \lambda \leq 240$ nm

$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ $\quad M = O_2$ or N_2

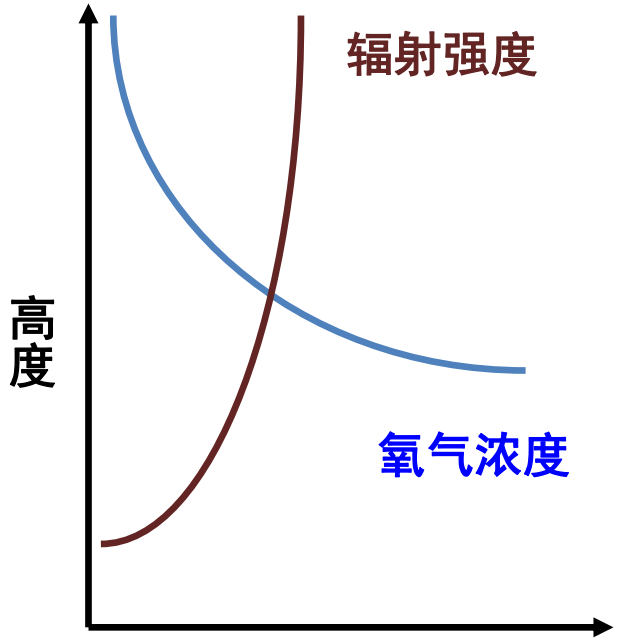
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ $\quad \lambda \sim 240$-320 nm

结果：

$3O_2 \rightarrow 2O_3$

终止反应：

$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$



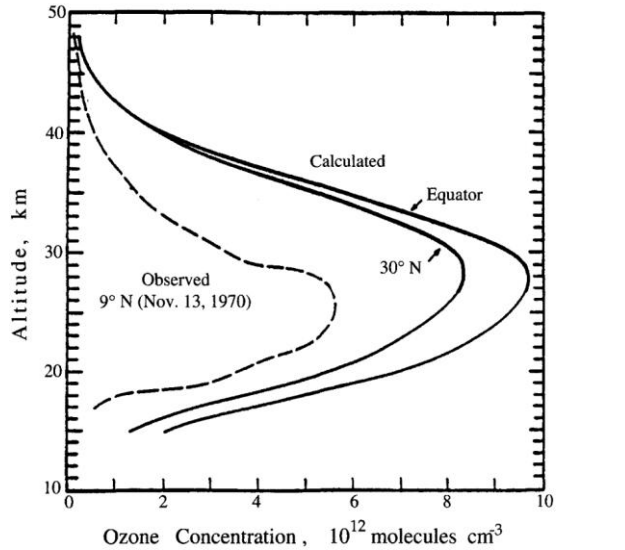


FIGURE 5.5 Comparison of stratospheric ozone concentrations as a function of altitude as predicted by the Chapman mechanism and as observed over Panama (9°N) on November 13, 1970.

Seinfeld and Pandis

- **1930年，Chapman考虑的是O_2在紫外线的照射下分解为氧原子，氧分子和氧原子合成臭氧。**
- **该机制正确地估计了大气臭氧层存在于平流层，在氧气浓度和太阳辐射强度的共同影响下，最大浓度在大约25公里高的层次。**
- **该机制得到的平流层臭氧浓度显著高于观测值。**

臭氧消耗：氢自由基HOx催化作用（Bates & Nicolet）

- **HOx = OH + HO_2 催化机制**

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$$
$$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$$

平流层中高层

结果：

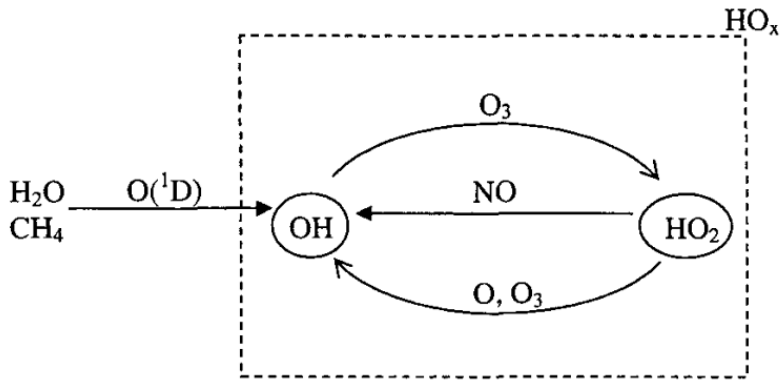
$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$$
$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$$

平流层低层

结果：

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$



Seinfeld and Pandis

- **OH来自H_2O和CH_4的反应或H_2O的光解**

$$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$$
$$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH$$
$$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH \qquad \lambda < 240\ nm$$

- **该机制的终止反应**

$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$$
$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$$

在这里，HNO_3 通过沉降离开平流层

- **O 和 $O(^1D)$ 来自氧气和臭氧的光解**

臭氧消耗：氮氧化物NOx催化作用（Paul Crutzen）

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

结果： $O_3 + O \rightarrow 2O_2$

在平流层中高层最有效

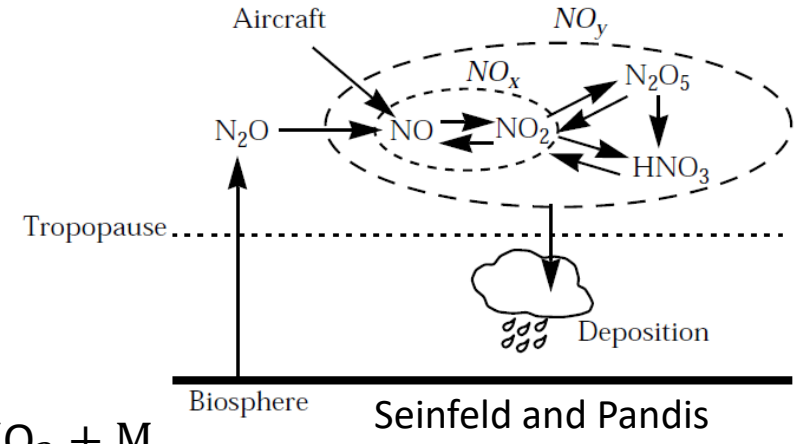
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$

$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$

结果： $2O_3 \rightarrow 3O_2$

在平流层低层更重要



Seinfeld and Pandis

终止反应：

$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$

$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$

$N_2O_5 + H_2O(s) \rightarrow 2HNO_3(s)$

- **NO和NO_2的来源是飞行器和N_2O**

N_2O是稳定的化合物，它在大气中的生命周期约为120年；

N_2O主要来源于土壤和水体里的微生物过程，已受到人类活动的显著影响；

N_2O在平流层被光解，并与激发态的 $O(^1D)$ 反应生成NO。

90% $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$ λ ~ 185-230 nm

10% $N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$ $O(^1D)$ 主要来自臭氧光解

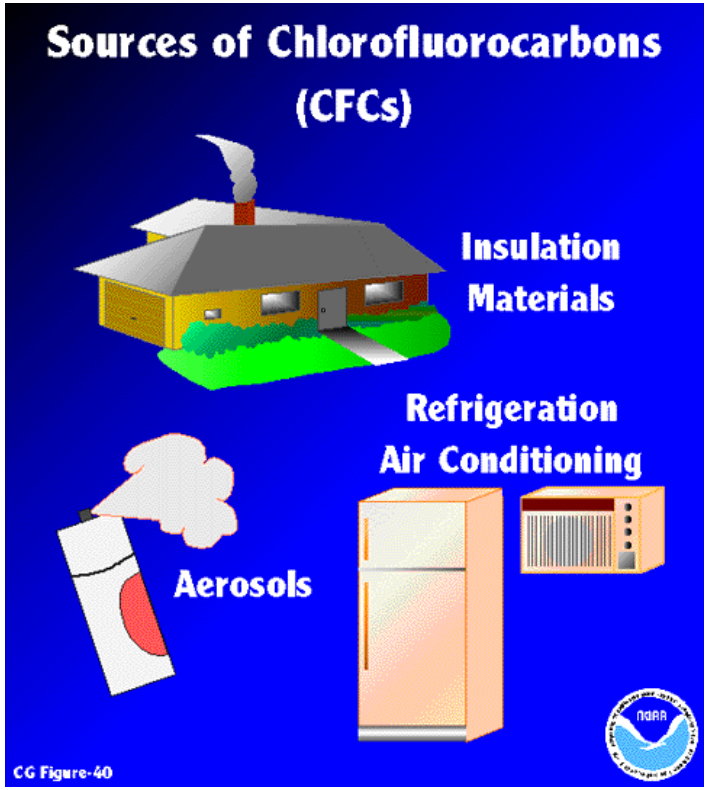
臭氧消耗：氯氟烃CFCs催化作用（Molina & Rowland）

- **CFCs光解生成Cl，催化损耗臭氧**

$CFCl_3$ (CFC-11)光解： $CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$ λ ~ 185-210 nm

CF_2Cl_2 (CFC-12)光解： $CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl$ λ ~ 185-210 nm

- **CFCs (chlorofluorocarbons)，中文名字是氯氟烃，由碳、氯及氟构成，被广泛应用为制冷剂等。**
- **CFCs在对流层非常稳定，只有到了平流层才能够光解，寿命为数十年或更长。**
- **它们也吸收长波辐射，是一种温室气体。**
- **HCFCs、Halon也是重要的臭氧层损耗物质（ODS）。**

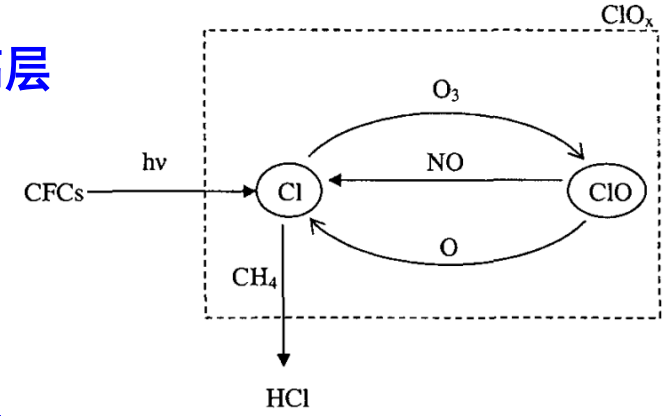


Molina和Rowland：CFCs催化作用消耗臭氧

- **CFCs光解生成Cl，催化损耗臭氧**

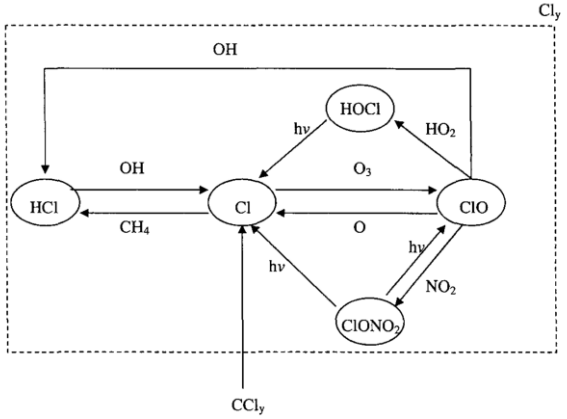
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$
$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$
结果：$O_3 + O \rightarrow 2O_2$

平流层中高层

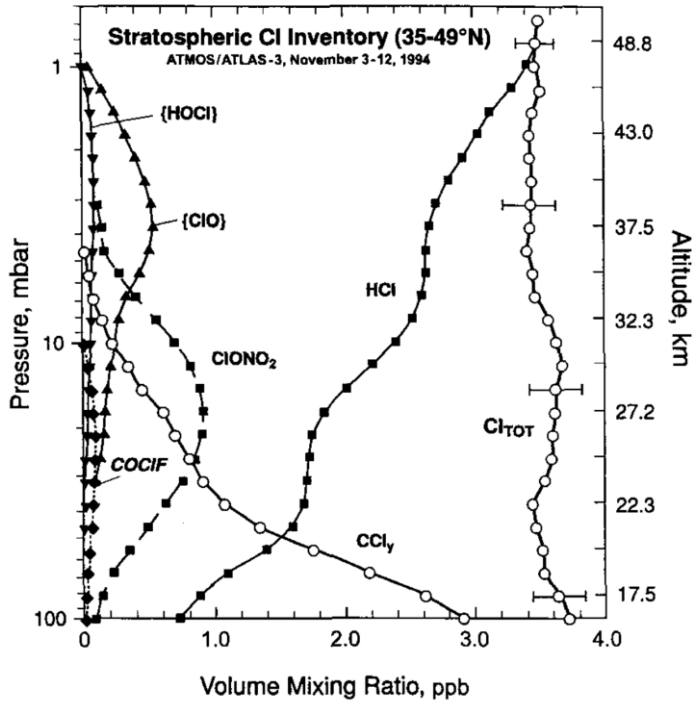


$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$
$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$
$HOCl + h\nu \rightarrow OH + Cl$
结果：$2O_3 \rightarrow 3O_2$

平流层低层

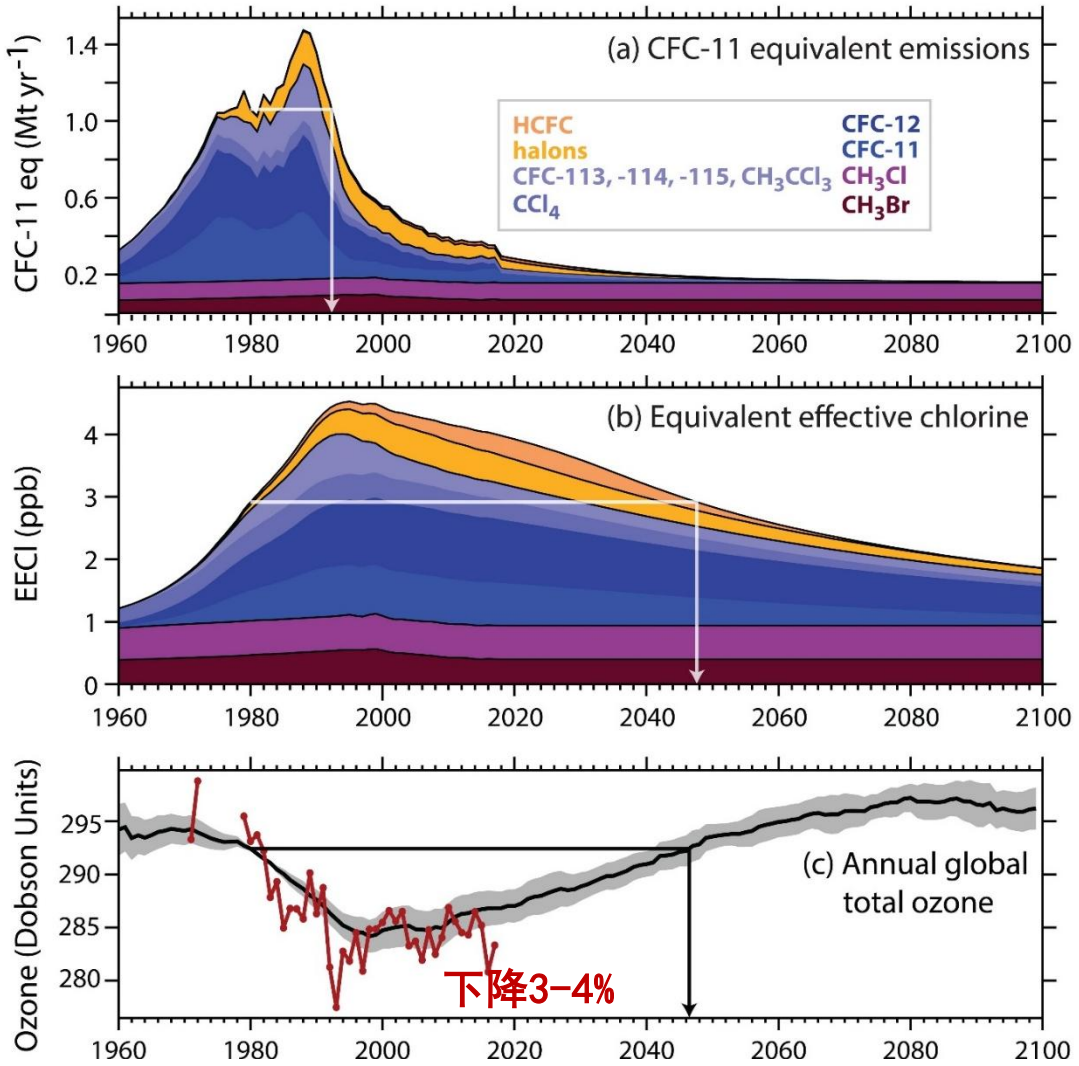


终止反应：
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$
$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$



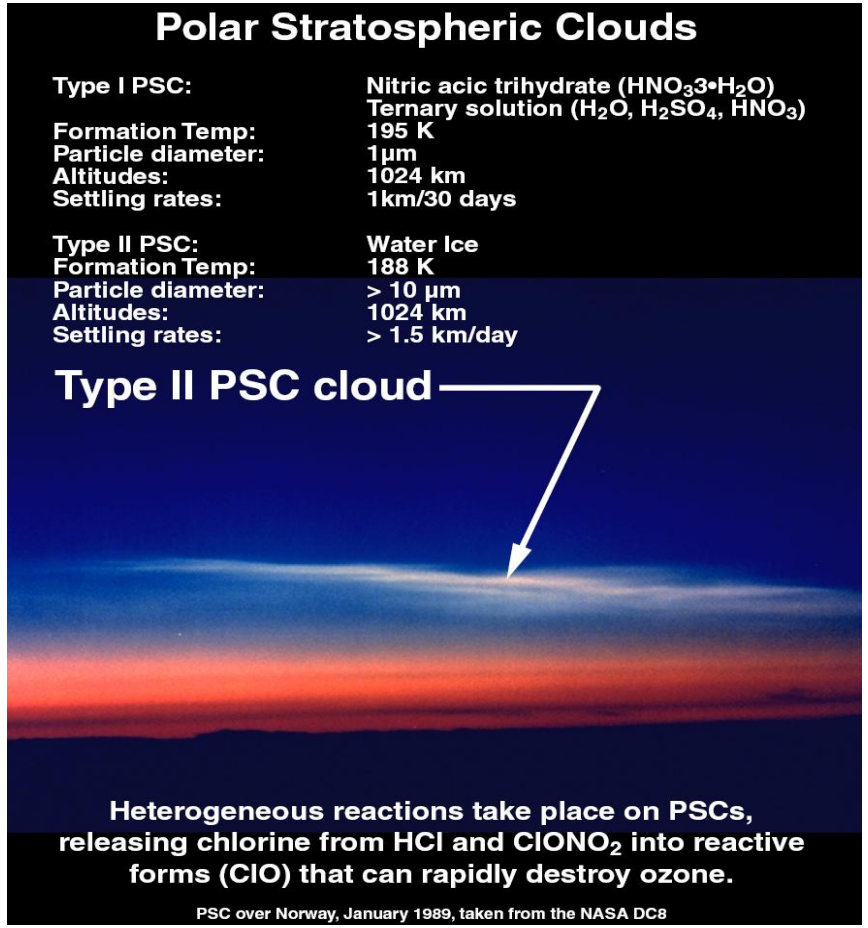
Seinfeld and Pandis

大气中的CFCs变化趋势和全球平流层臭氧损耗



- 截至20世纪90年代末，大气中的CFCs一直在增加，之后有所减少。
- CFCs是人类制造的化合物，在对流层非常稳定，它主要通过热带地区进入平流层，大气寿命达数十年或更长。
- 即使人类不再向大气中排放新的CFCs，平流层臭氧损耗仍将持续许多年。
- 自从20世纪70年代末，全球平流层臭氧在显著减少，2000s之后有所增加（恢复），但是何时恢复到1980年水平尚不清楚。

（南极）臭氧洞形成：非均相化学反应



- 在（南极）初春，平流层臭氧可减少一半或更多，形成臭氧层“空洞”
- 气相化学反应无法导致极地臭氧的迅速损耗
- 这里的关键是在极地平流云（PSC，Polar stratospheric clouds）表面发生非均相反应，生成气态的Cl_2:

$$ClONO_2(g) + HCl(s) \rightarrow Cl_2(g) + HNO_3(s)$$
$$ClONO_2(g) + H_2O(s) \rightarrow HOCl(g) + HNO_3(s)$$
$$HOCl(g) + HCl(s) \rightarrow Cl_2(g) + H_2O(s)$$

- 来自多个反应过程的HNO_3形成冰晶云，随后的沉降引起氮清除（Denitrification）

（南极）臭氧洞形成：非均相化学反应

每年9月，阳光回到南极地区，由于极夜刚过，那里的温度还很低，存在PSC，于是气态Cl_2光解生成Cl，迅速损耗臭氧：

$$Cl_2(g) + h\nu \rightarrow 2Cl$$

$$2\,(\,Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2\,)$$

$$ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M$$

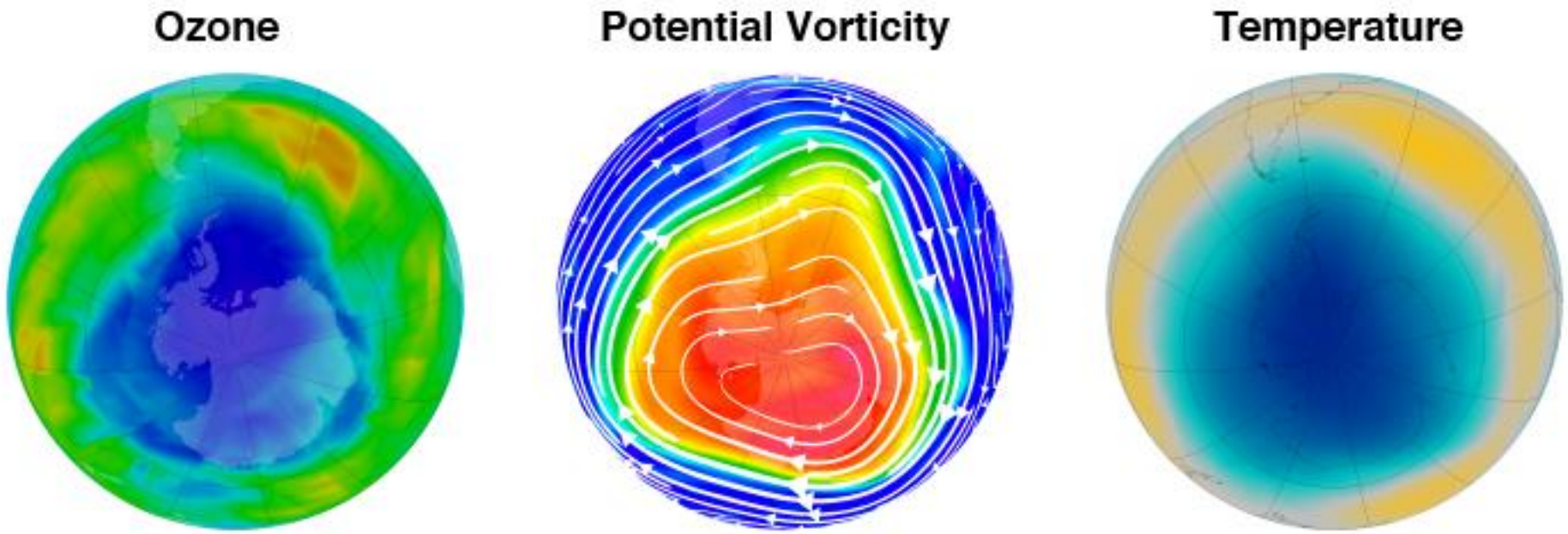
较慢的反应，也是决定性反应

$$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow ClOO + Cl$$

$$ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M$$

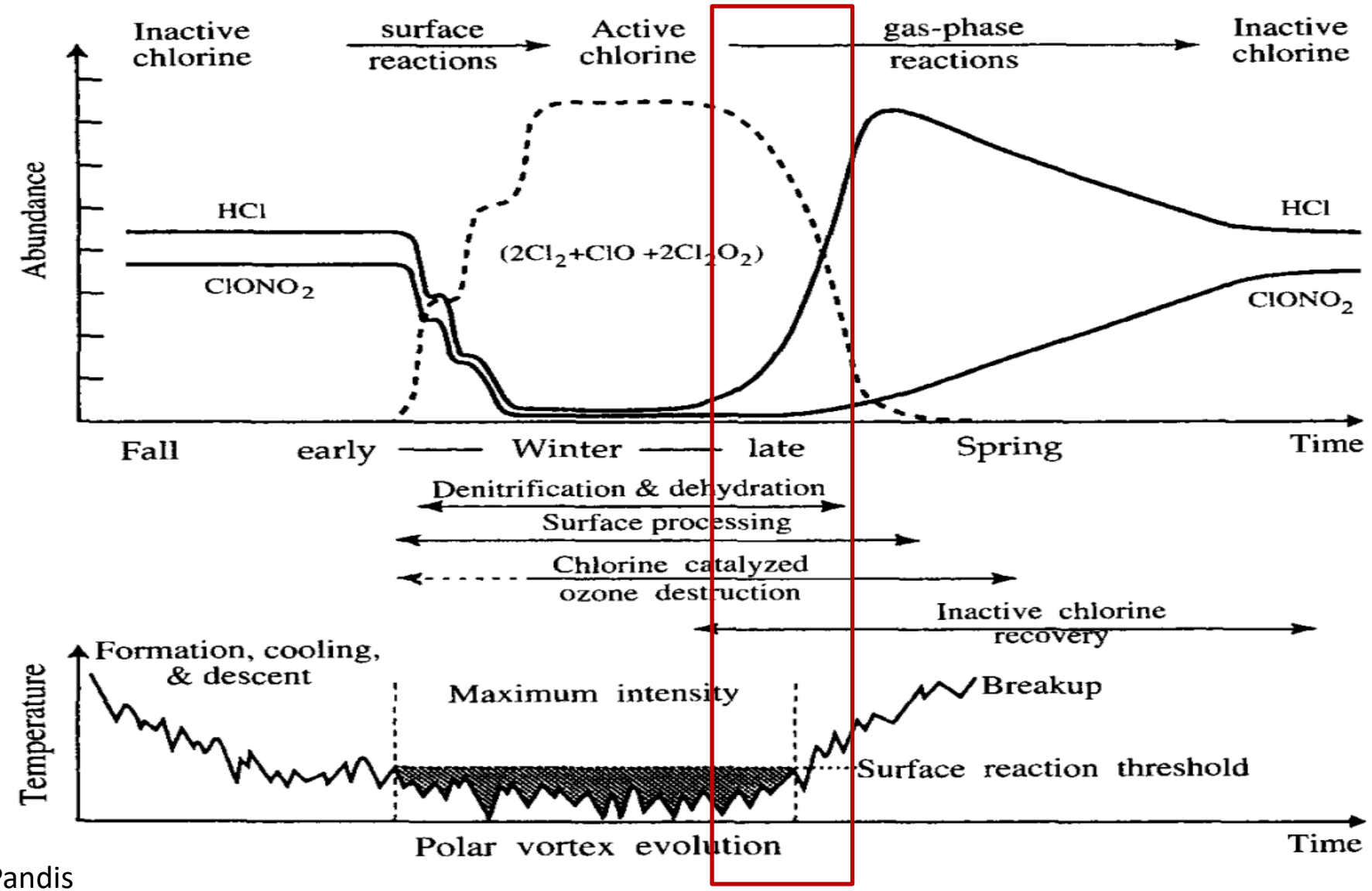
结果：$2O_3 \rightarrow 3O_2$

（南极）臭氧洞形成：动力作用



- 强的（南极）极地涡旋是臭氧洞形成的重要条件：
  - ✓ 风速极大的绕南极急流阻挡了极地和中低纬度之间的物质交换，含高浓度臭氧的空气无法进入极圈内，十分有利于极地臭氧浓度被减少。
  - ✓ 南极涡旋同时阻碍了能量的经向交换，保障了南极低温和PSCs的形成。
- 到10月中下旬，太阳辐射使极圈内变暖，急流减速，极涡崩溃，经向能量交换加速，中低纬度高臭氧浓度空气进入极圈内，臭氧洞消失。

臭氧洞形成和消失过程



Seinfeld and Pandis

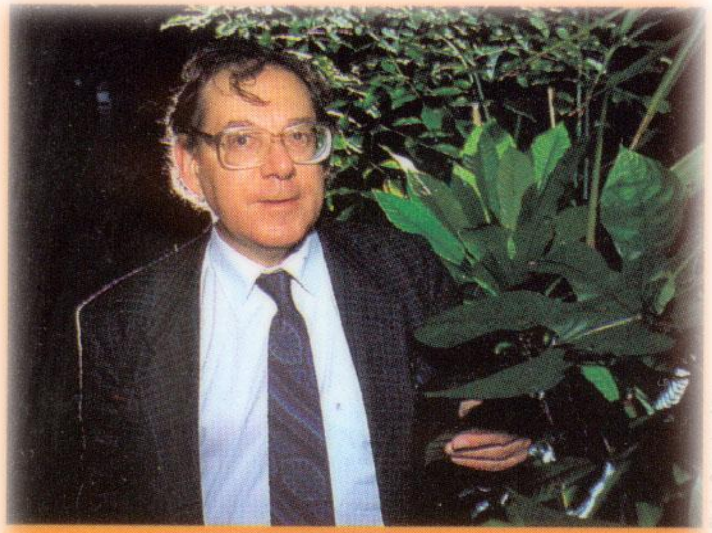
小结：臭氧洞形成的条件

- 太阳紫外辐射使得Cl（和Br）从CFCs等ODS中分离出来。
- 温度低于195 K时，PSC形成为非均相化学反应提供反应场所。
- 强的极地涡旋（绕南极的西风急流）阻碍了经向能量输送，也阻止了含有高浓度臭氧的空气进入极圈内。在没有臭氧补充的情况下，化学反应导致极圈内臭氧含量急剧减少，形成臭氧洞。
- 以上条件决定了南极臭氧洞只能出现在9-10月份。

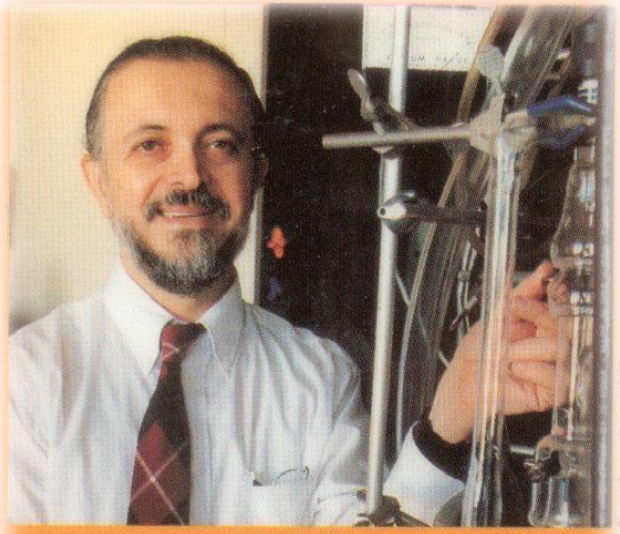
Q：北极为什么不易发生臭氧洞？气候变化可如何影响臭氧洞的恢复？

Ozone 101: What Is the Ozone Hole?
https://www.youtube.com/watch?v=Q15t5NQ1Aik
最新报告，臭氧层里究竟发生了什么【地球知识局】
https://www.bilibili.com/video/BV1xT411z79C/?spm_id_from=444.41.list.card_archive.click&vd_source=6eaf73540ce40cc6cc52ac94fc4e2088

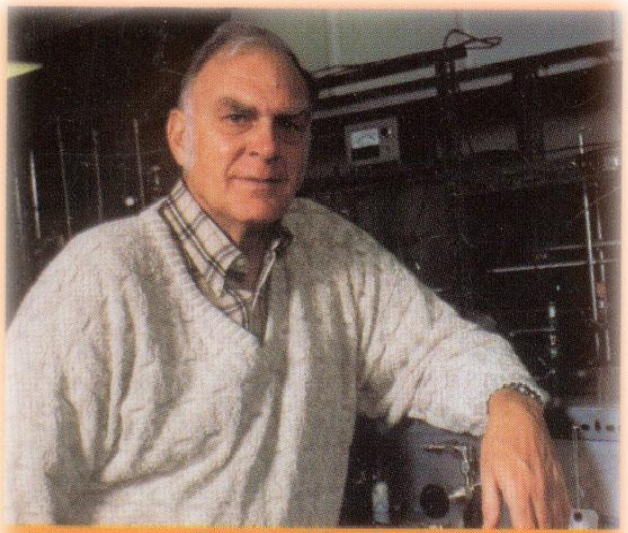
平流层臭氧化学获得诺贝尔奖！



Paul Crutzen
Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany



Mario Molina
Department of Earth, Atmospheric and Planetary Sciences and Department of Chemistry, MIT, Cambridge, MA, USA



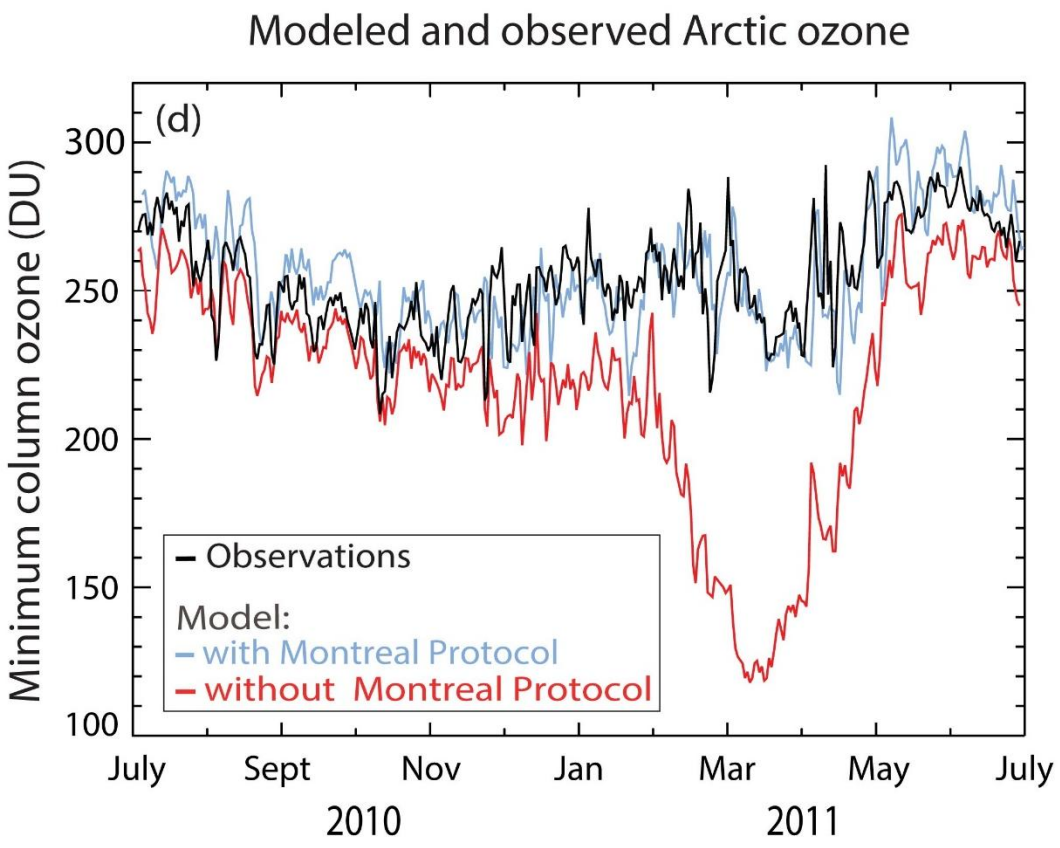
Sherwood Rowland
Department of Chemistry, University of California Irvine, CA, USA



The 1995 Nobel Prize in Chemistry for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone.

https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1995/9060-the-nobel-prize-in-chemistry-1995-1995-2/

臭氧层行动计划

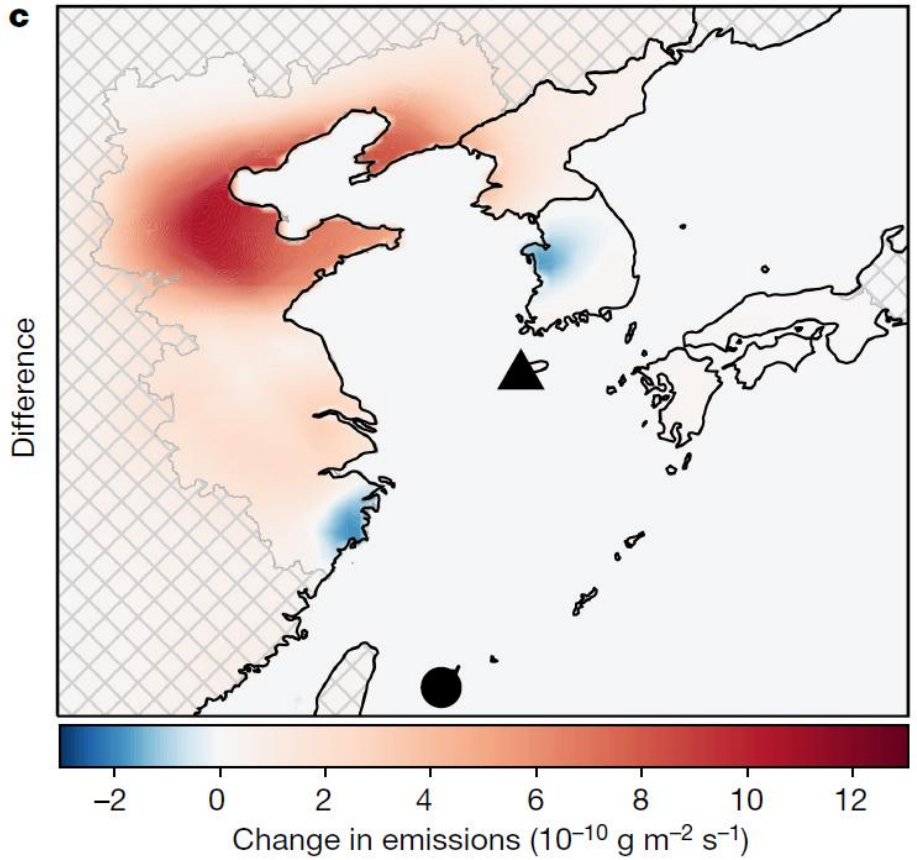


- 1975年，WMO第一部臭氧层危险警告声明
- 1977年，WMO“臭氧层研究现状调查”
- 1985年3月，维也纳公约
- 1987年9月，蒙特利尔议定书
- 1990年，伦敦修正案
- 1992年，哥本哈根修正案
- 1997，蒙特利尔修正案
- 1999，北京修正案
- 2016，基加利修正案

Q：蒙特利尔公约对于空气污染防治和“碳中和”国际合作有什么启示作用？

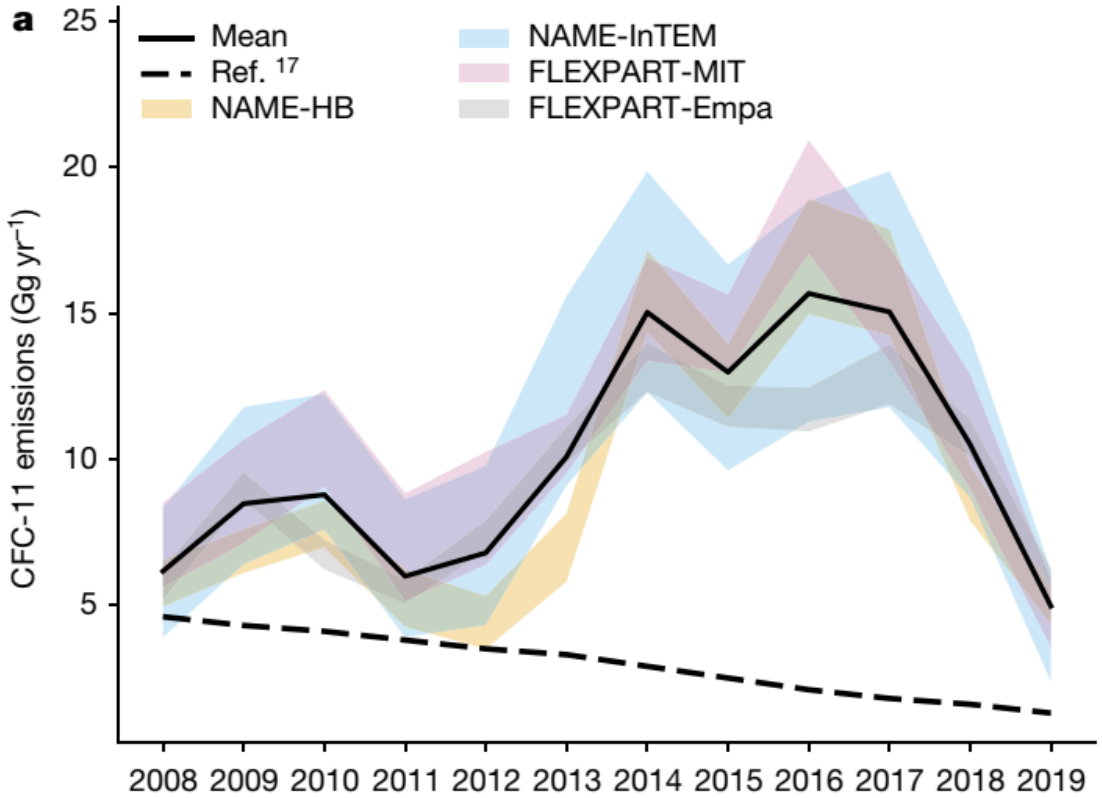
平流层臭氧消耗物质仍在排放？

中国东部 CFC-11 仍在排放？



Rigby et al., 2019, Nature

中国东部 CFC-11 排放下降？



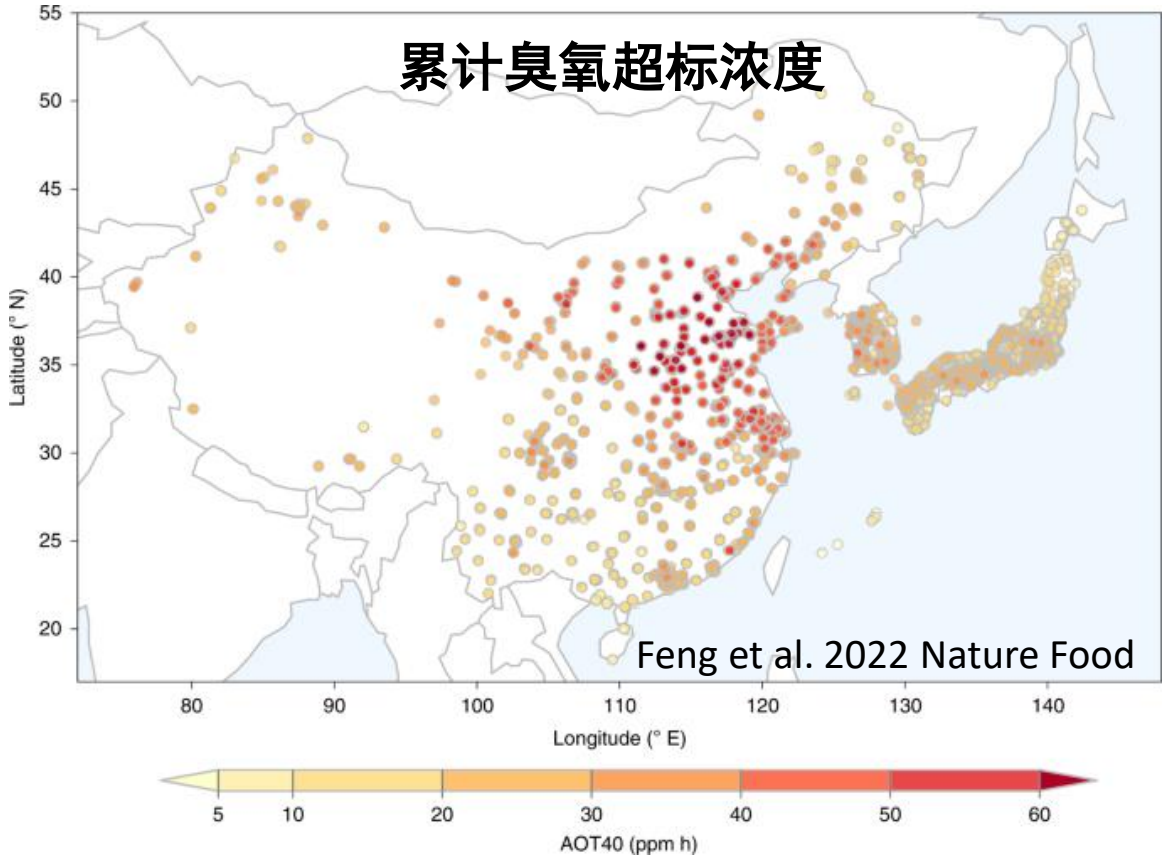
Park et al., 2023, Nature

本章主要内容

1. 平流层臭氧损耗
   南极臭氧空洞和平流层臭氧损耗
   Chapman臭氧层理论
   非均相催化作用
2. 对流层化学与空气污染
   对流层臭氧
   颗粒物
   酸沉降
   污染输送

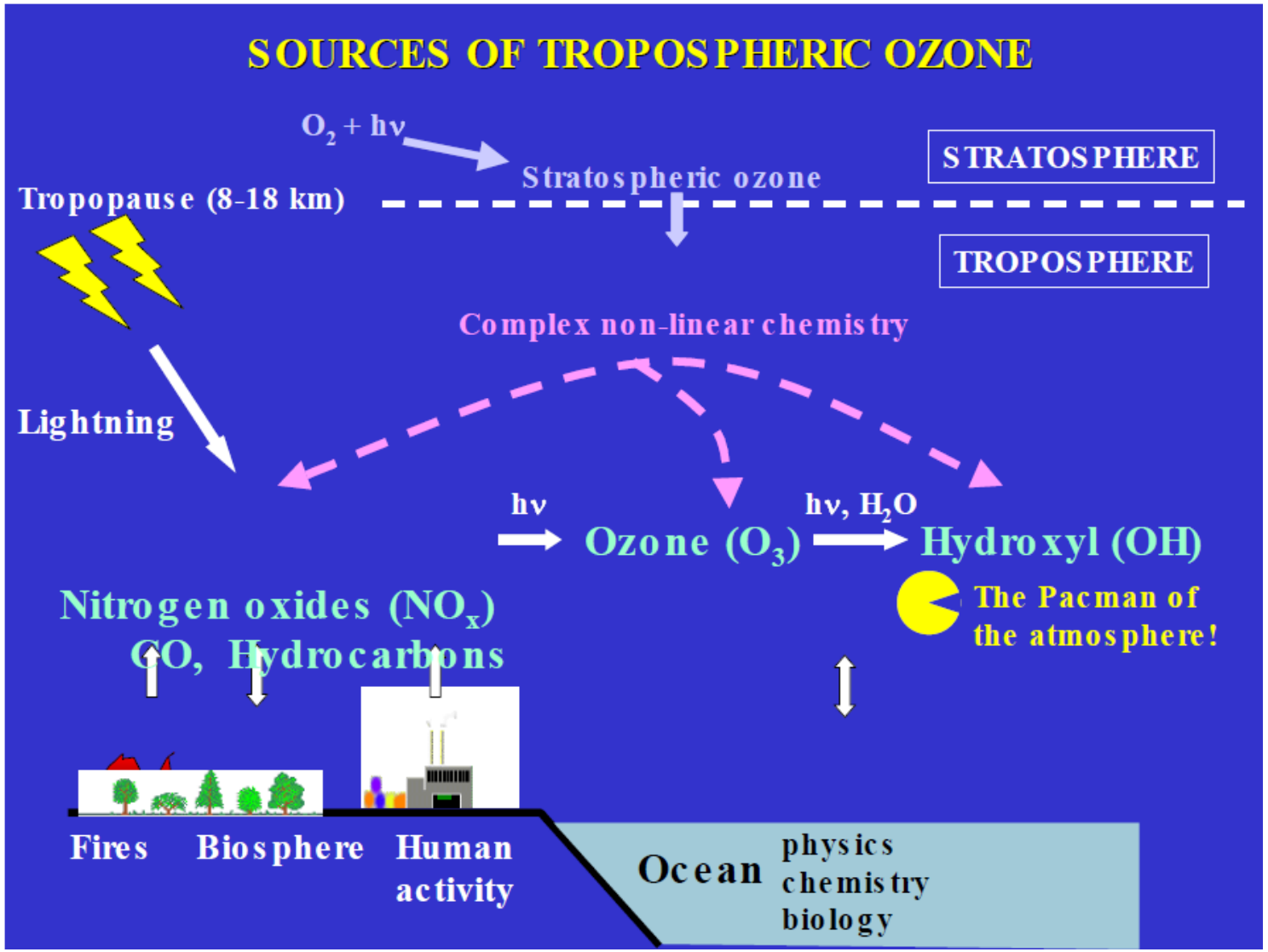
对流层臭氧





- 平流层臭氧吸收太阳紫外辐射，对生命有保护作用，它是好的臭氧。
- 对流层臭氧对生命非常有害，是坏的臭氧。

对流层臭氧的来源



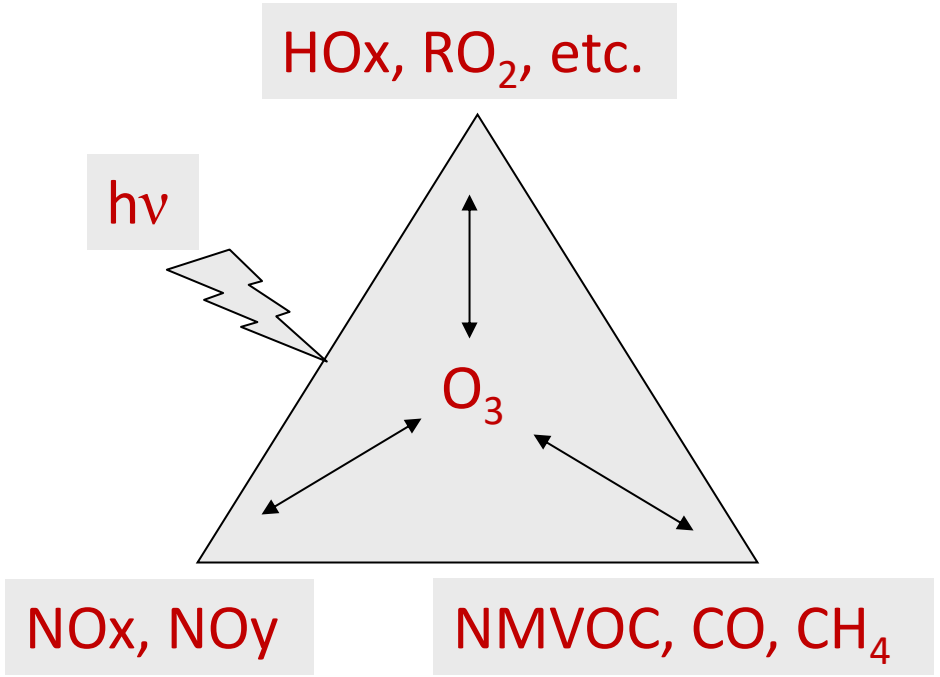
Global model estimate of tropospheric ozone budget

Tropospheric budget of ozone[a]	
Chemical loss of O_x (Tg)	4491
Chemical production of O_x (Tg)	4885
Dry deposition of O_x (Tg)	909
STE of O_x (Tg)[b]	515
Dry deposition of O_3 (Tg)	882
STE of O_3 (Tg)[b]	488
O_3 burden (Tg)	384
Mean TCO (DU)	34.5
O_3 lifetime (days)	26.1
Tropospheric burdens and lifetimes of other species	
NO_x burden (TgN)	0.169
NMVOCs burden (TgC)[c]	10.1
CO burden (Tg)	359
OH number concentration (10^6 cm^{-3})	1.18
OH-related MCF lifetime (yr)[d]	5.58
OH-related methane lifetime (yr)[d]	9.63

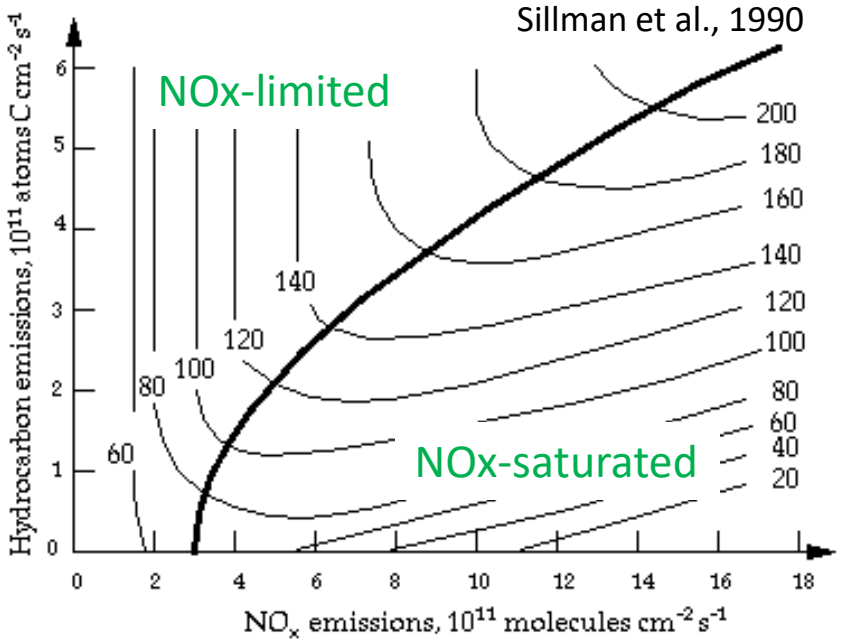
Yan et al., 2016

对流层臭氧化学具有高度非线性

- 臭氧化学生成：在光照和较高温度条件下，由人为活动或者自然因素所排放出来的NOx和含碳化合物（CO、CH_4、NMVOC）通过一系列与HOx和ROx等自由基有关的链式反应而产生
- 臭氧生成效率与NOx以及VOC的关系存在高度非线性。在VOC不变情况下，随着NOx的增加，臭氧生成可以增加也可以减少
- 臭氧化学清除：也与NOx密切相关，过多NOx会反而会降低臭氧浓度；夜间和冬季等弱光情况也会发生



Ozone mixing ratio as a function of NOx and NMVOC emissions



Photochemistry for Tropospheric Ozone

Production

Initiation

$CO + OH (+ O_2) \rightarrow CO_2 + HO_2$

$RH + OH (+ O_2) \rightarrow RO_2 + H_2O$

VOC

Propagation

$NO + RO_2 (+ O_2) \rightarrow Carbonyl + NO_2 + HO_2$

$NO + HO_2 \rightarrow OH + NO_2$

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3p) \quad (\lambda < 420\ nm)$

$O(^3p) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Termination

$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

$HO_2 + RO_2 \rightarrow ROOH + O_2$

$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$

Destruction

$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \quad (\lambda < 330\ nm)$

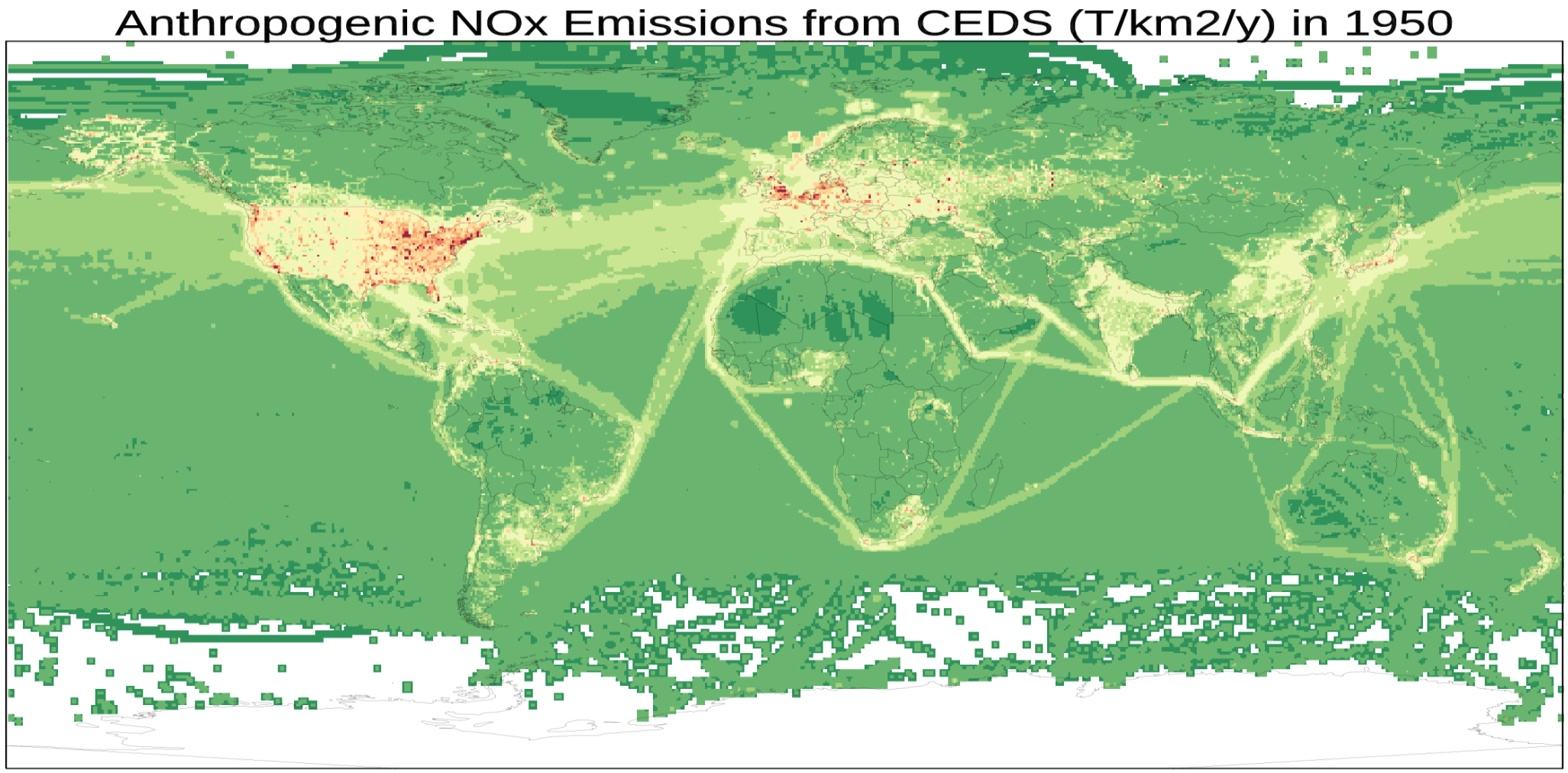
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$

$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$

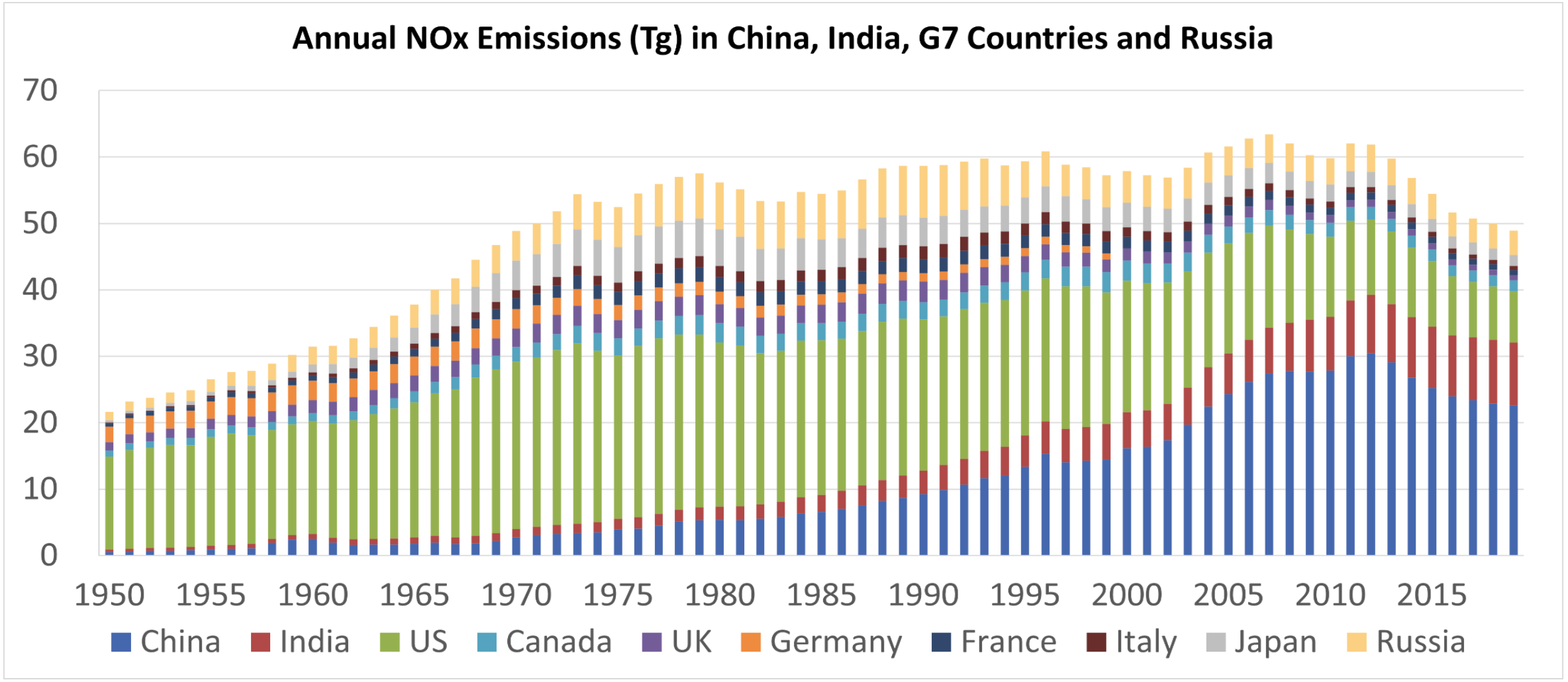
$HO_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH$

$NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2$

人为源NOx排放: 1950-2014

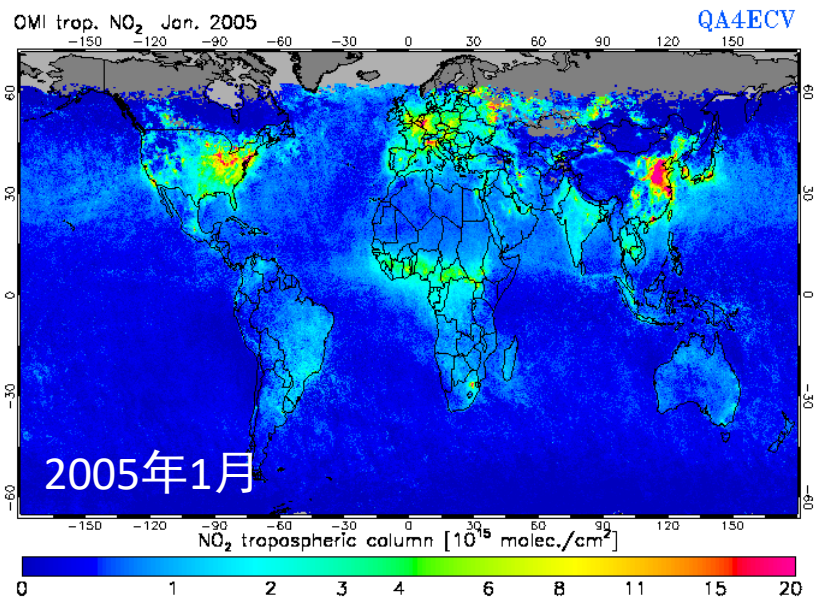


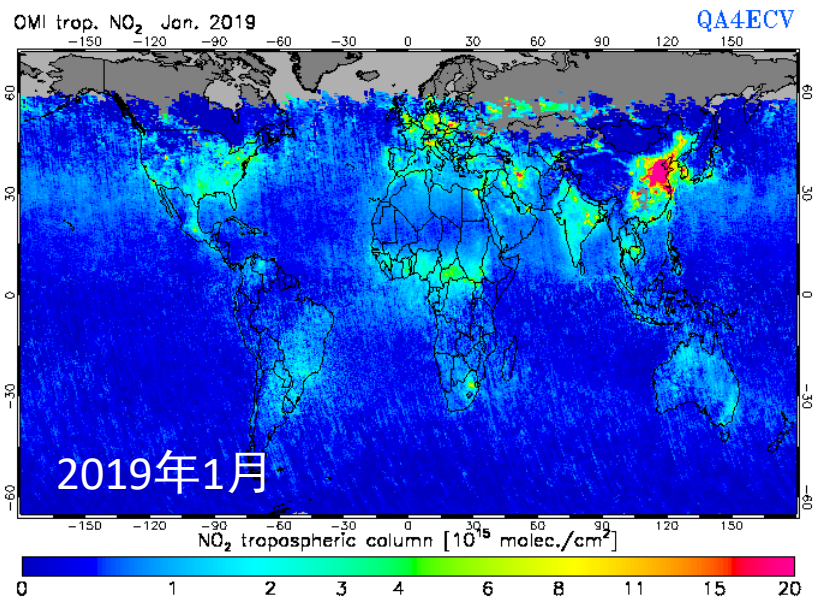
人为源NOx排放: 1950-2019

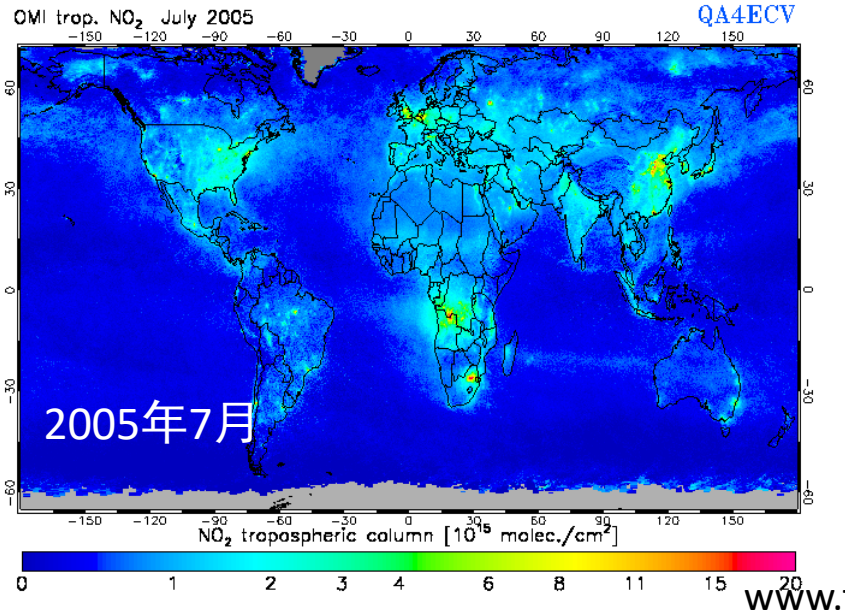


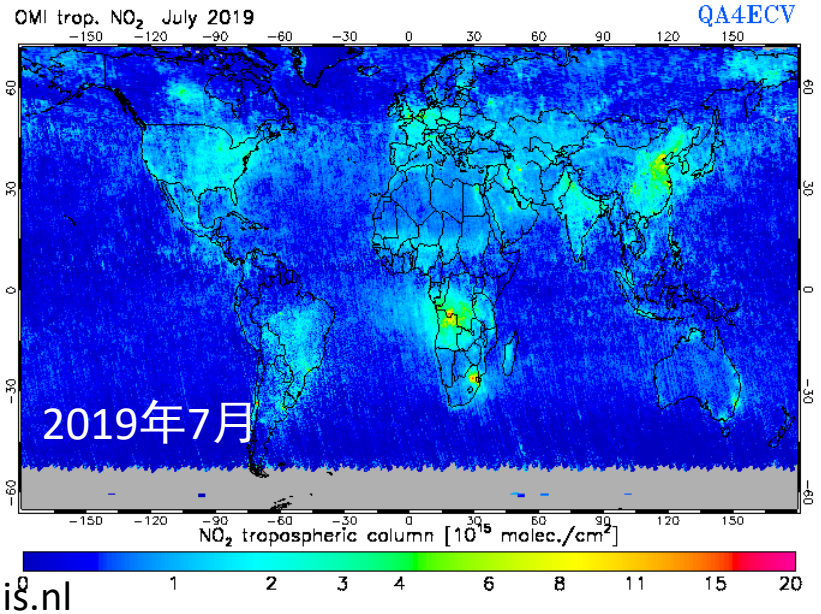
CEDS v2 inventory

卫星遥感反演得到的对流层NO_2垂直柱浓度：2005-2019









www.temis.nl

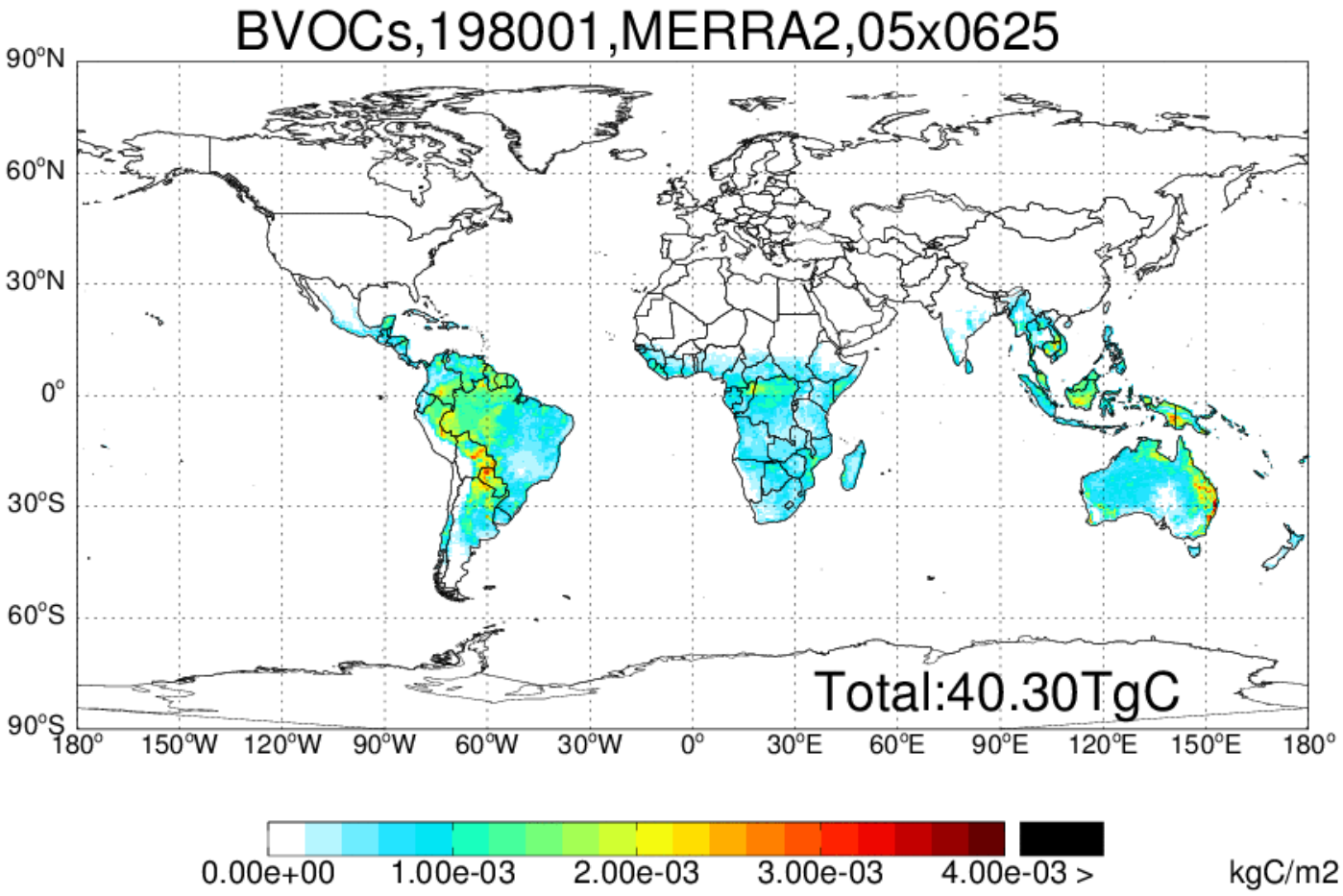
Sources of Non-Methane Volatile Organic Compounds

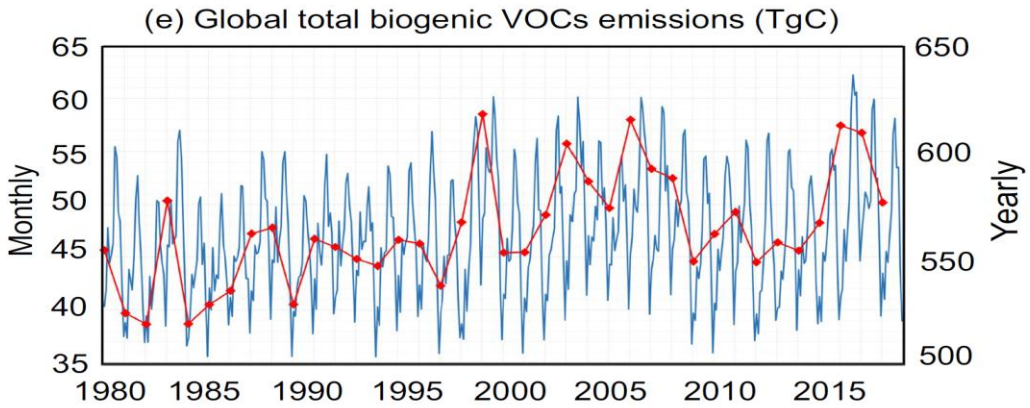
Source	Emission (TgC/yr)
Total anthropogenic sources	~100
Energy use and transfer	43
Biomass burning	45
Organic solvents	15
Total natural sources	~1000
Terrestrial vegetation	
Isoprene (C5H8) 异戊二烯	200-600
Monoterpenes (C10H16) 单萜烯	125
Other VOCs	520
Oceanic	6-36

Note: These values are very rough estimates. Uncertainty may exceed 100%.

Brasseur et al., 1998; Weng HJ et al., SD, 2020

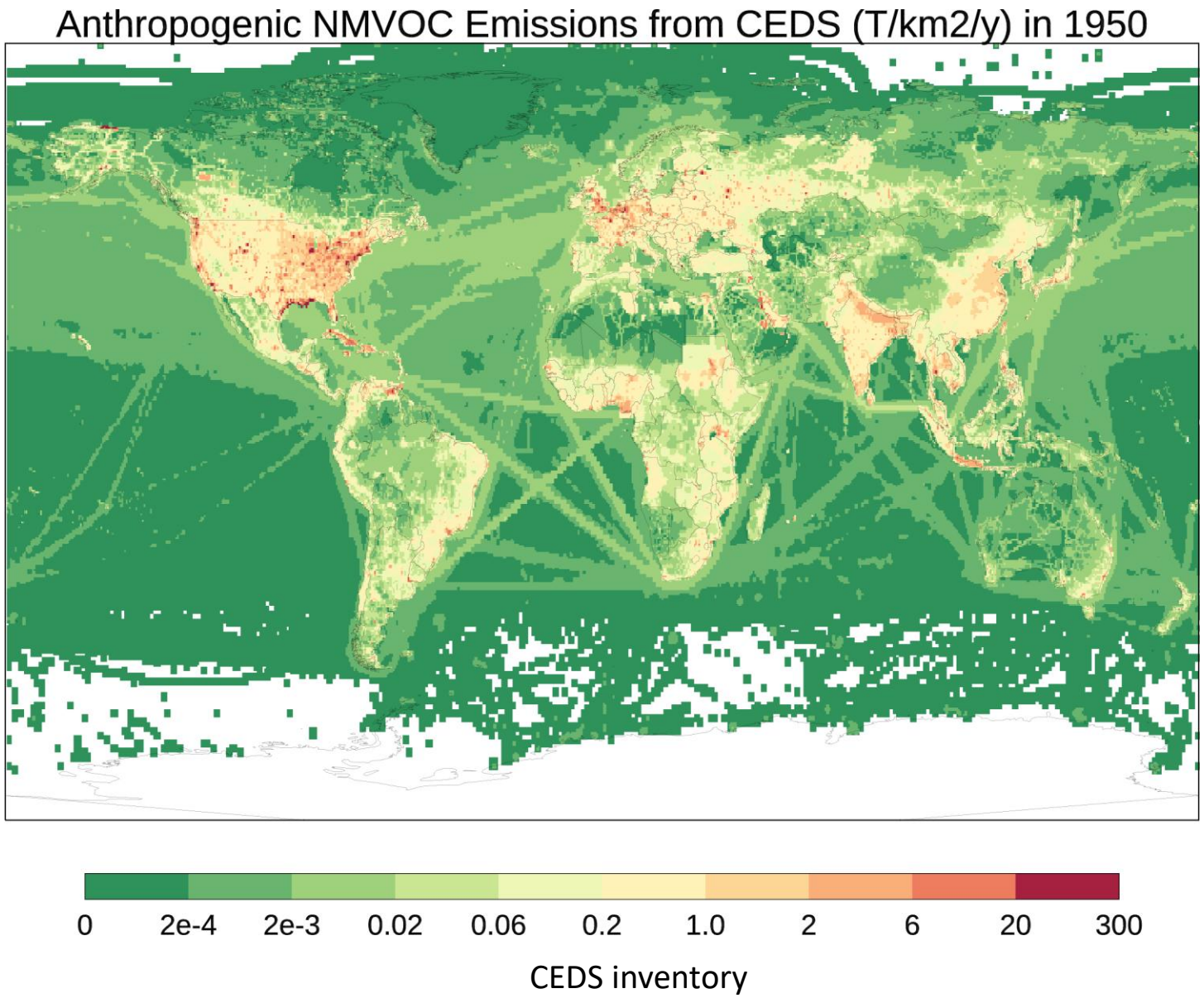
生物源非甲烷有机化合物（NMVOC）排放: 1980-2017



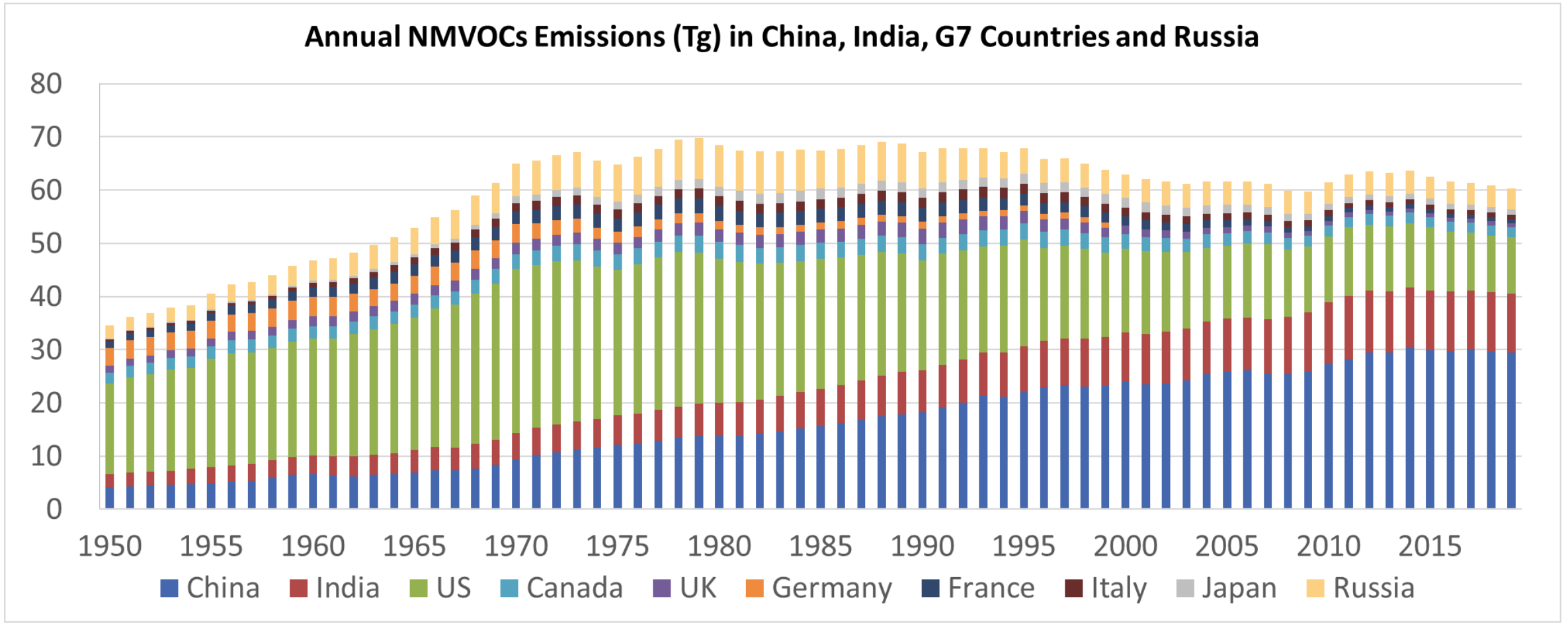


Weng HJ et al., SD, 2020

人为源NMVOC排放: 1950-2014

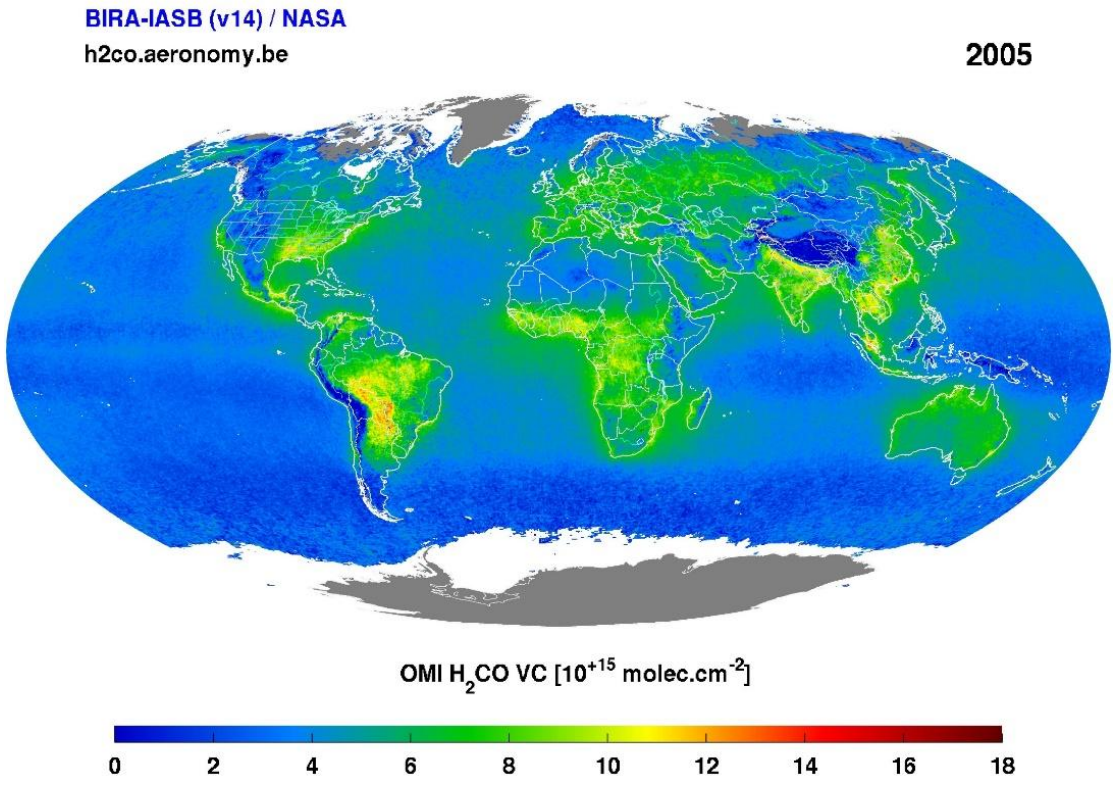


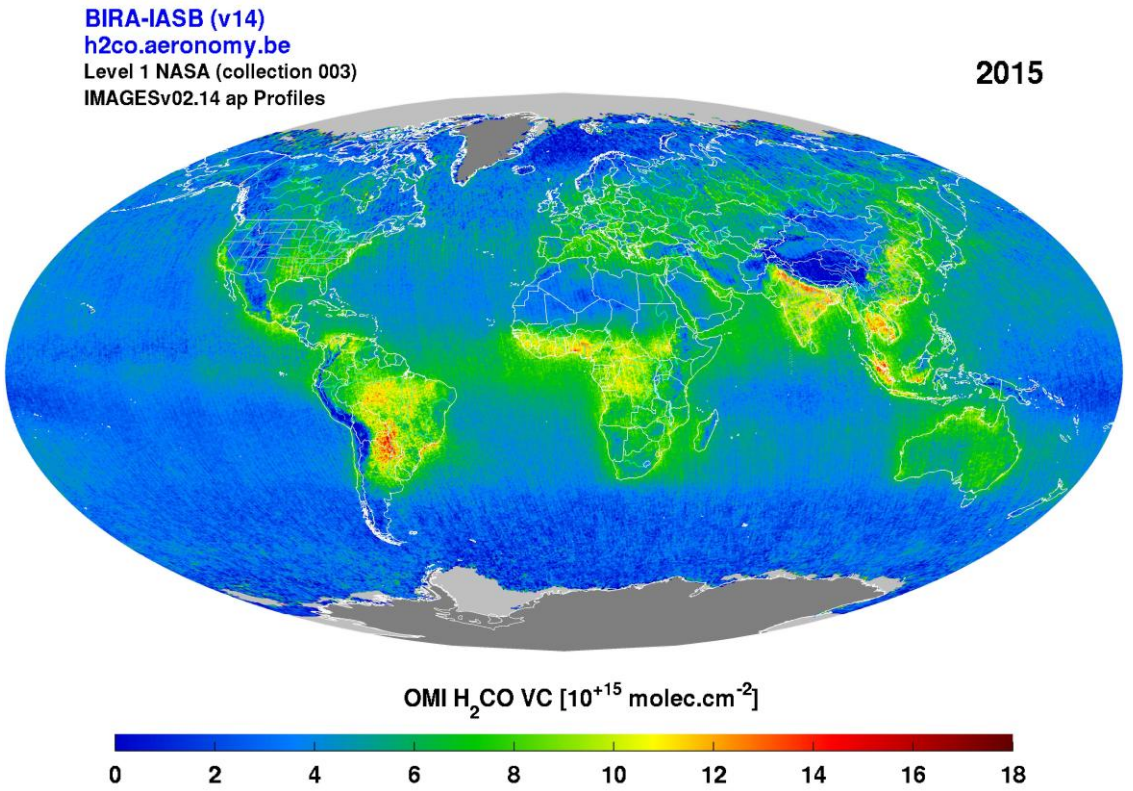
人为源NMVOC排放: 1950-2019



CEDS v2 inventory

卫星遥感反演得到的对流层甲醛（HCHO）垂直柱浓度：2005-2015

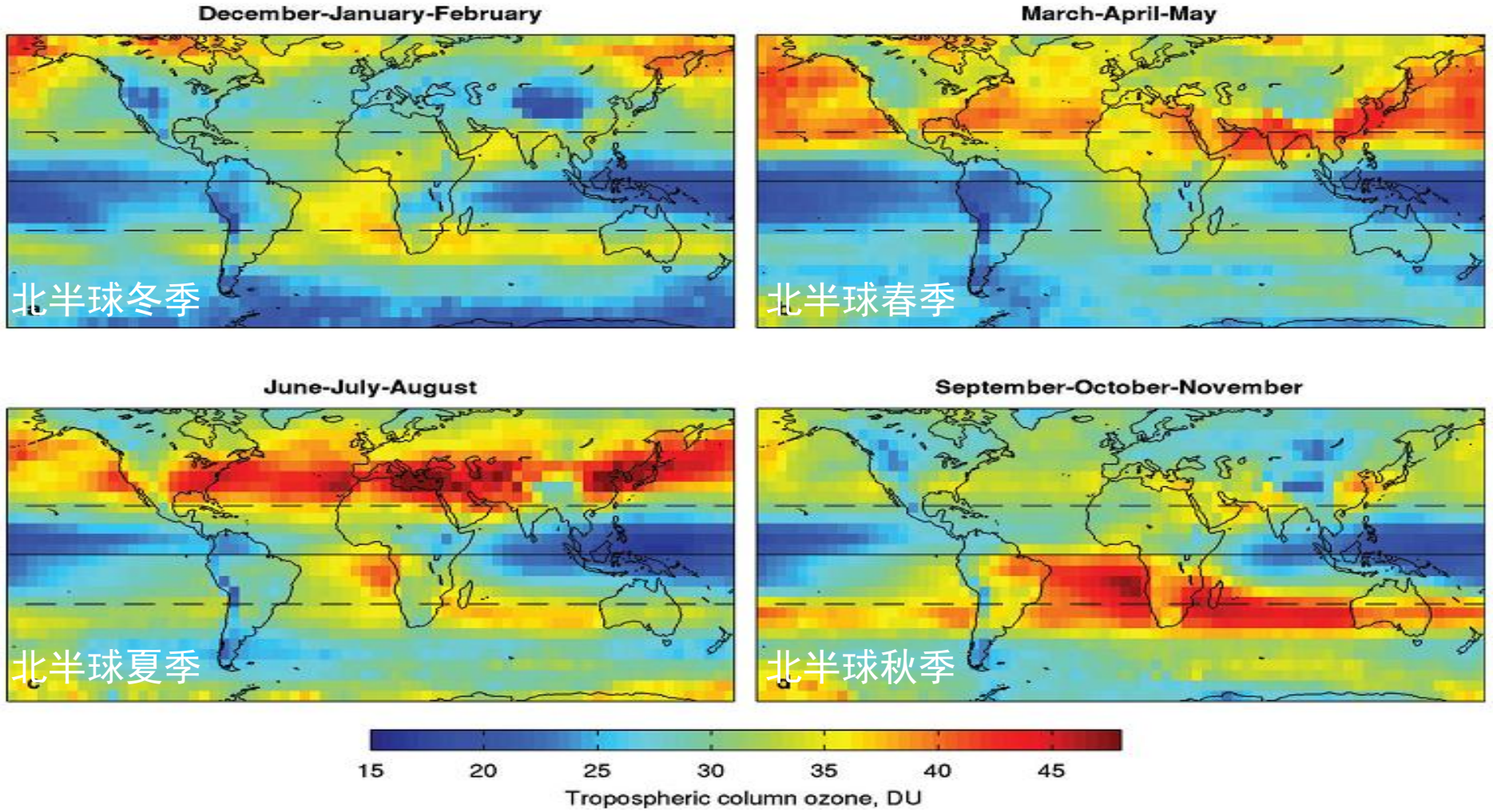




www.temis.nl

卫星遥感反演得到的对流层臭氧柱浓度

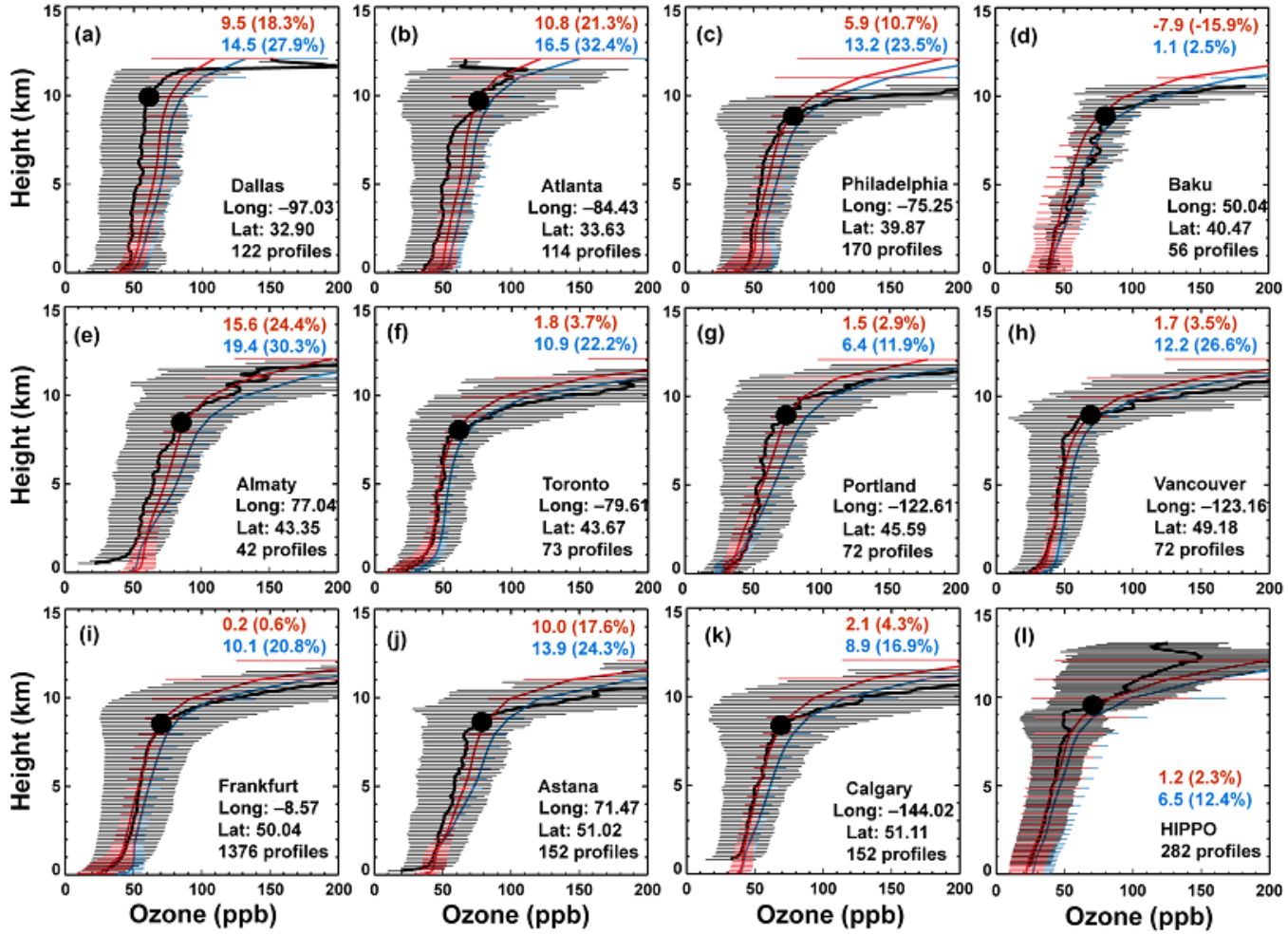
2004/10–2010/12 平均值：约31 DU



Cooper et al., 2014, Elementa; OMI/MLS data from Ziemke et al.

对流层臭氧垂直分布

对流层臭氧垂直分布的飞机观测和模式模拟

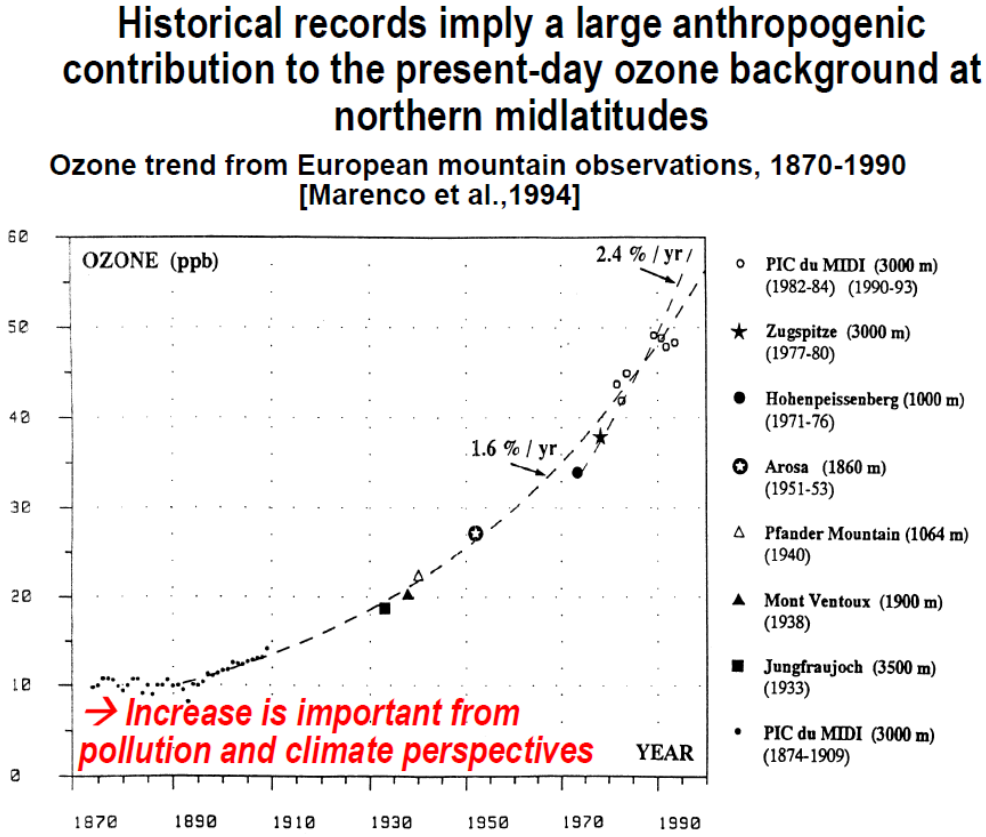


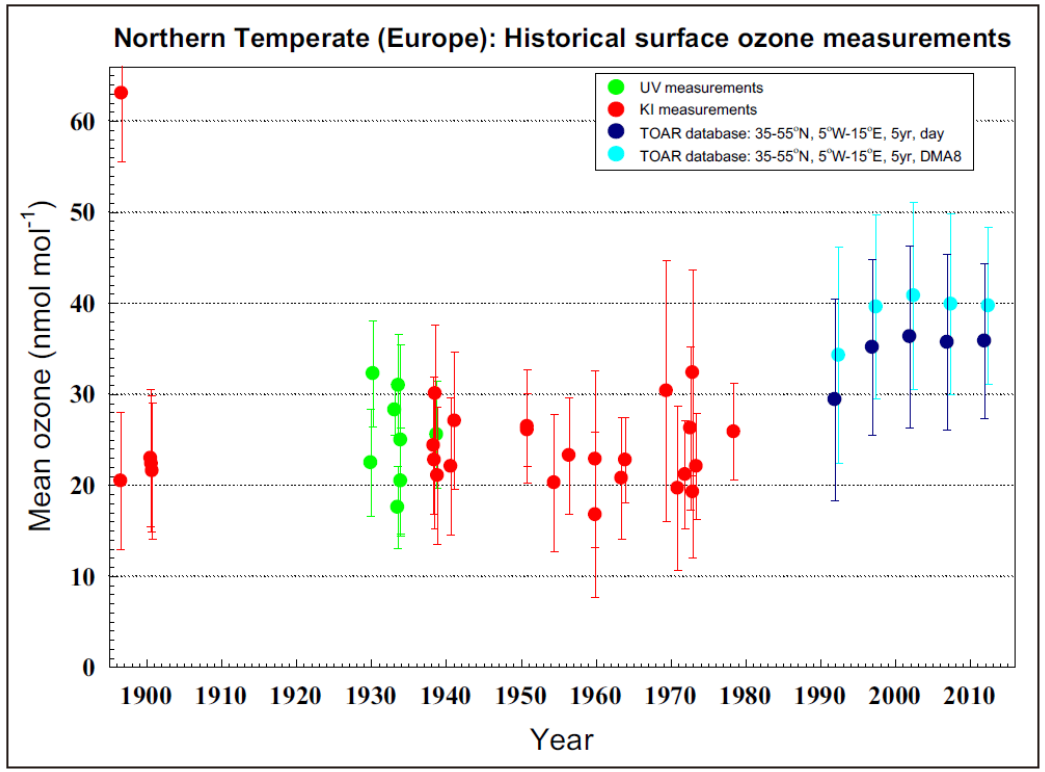
黑色为观测值
红色为双向耦合模拟
蓝色为低分辨率模拟

- 在对流层，臭氧混合比整体上随着高度的增加而增加
- 在对流层顶（图中黑点）以上，臭氧混合比快速增加
- 现有模式基本能够模拟臭氧垂直分布

Yan Y.-Y. et al., ACP, 2014, 2016

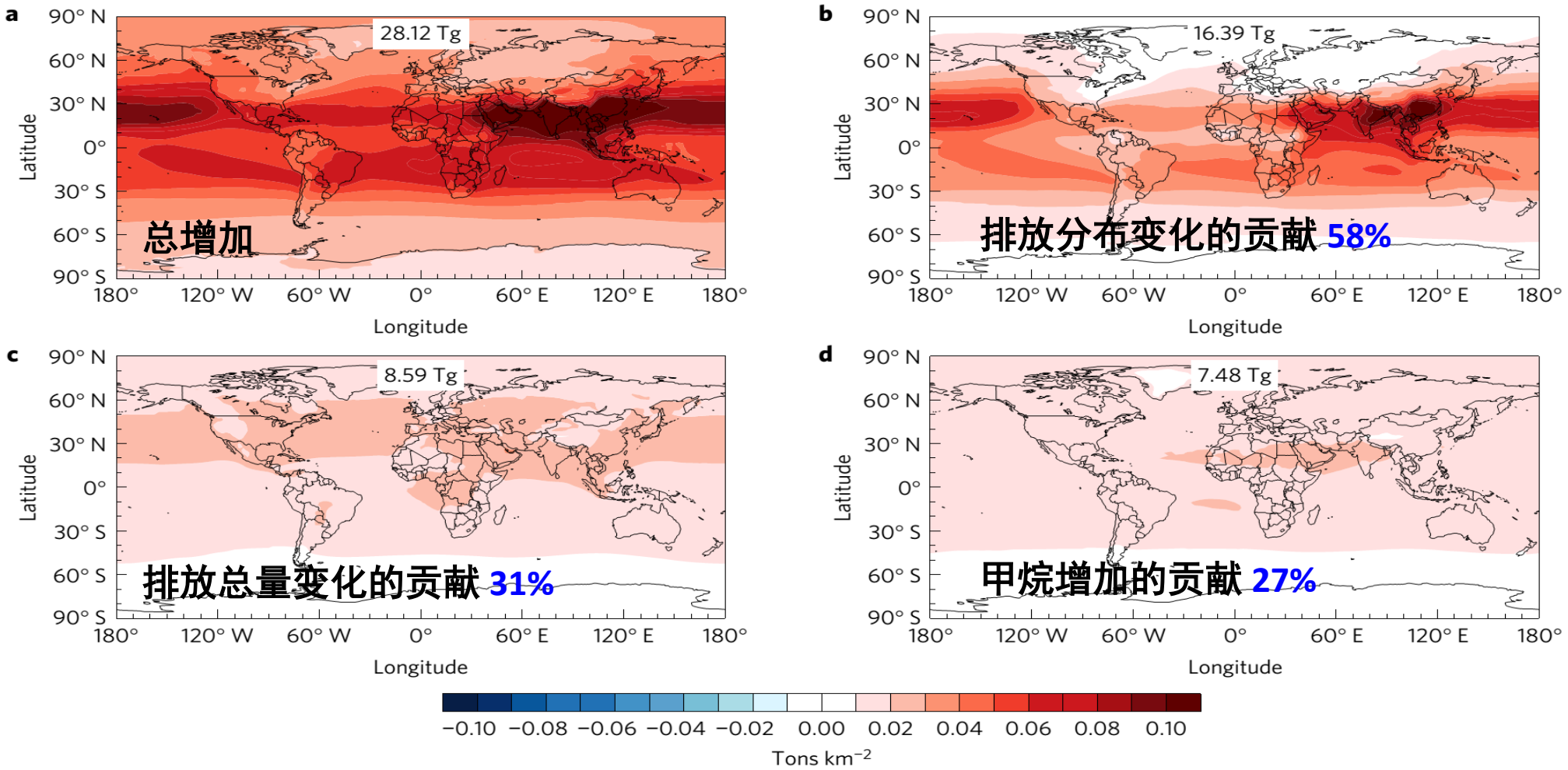
对流层臭氧长期变化趋势及其争议





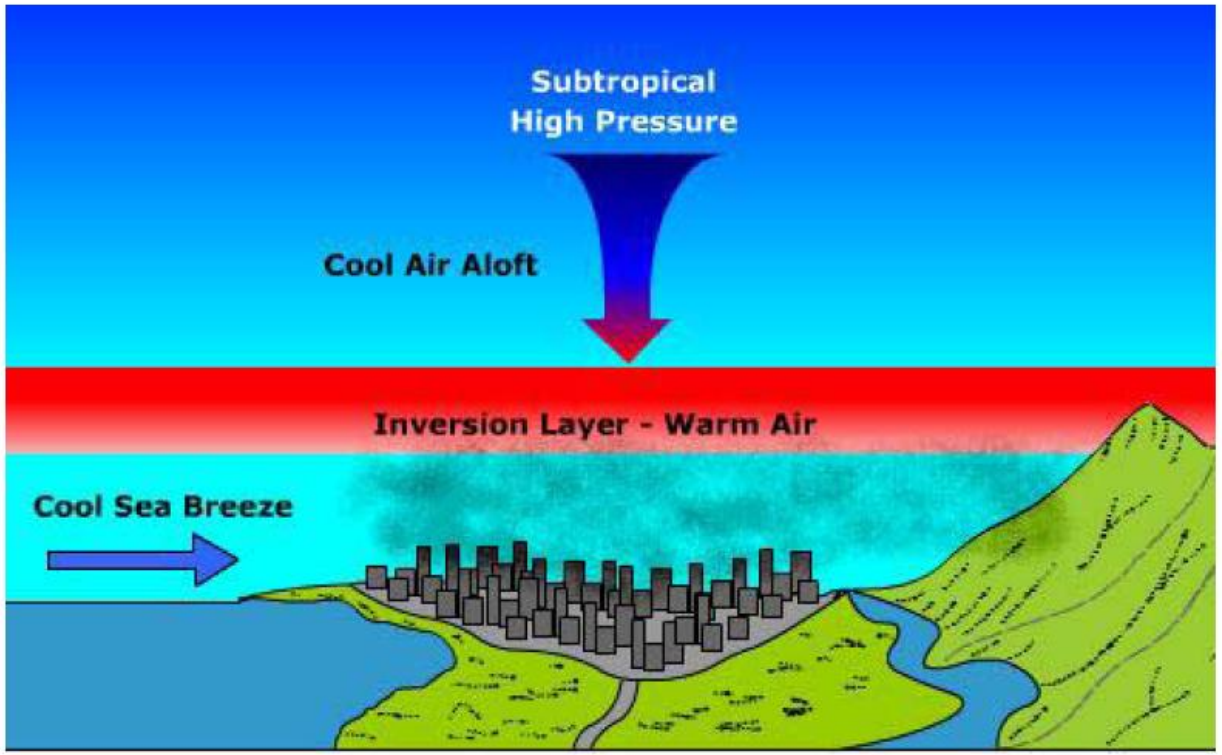
Tarasick et al., 2019 Elementa

对流层臭氧变化的驱动机制：从1980年至2010年

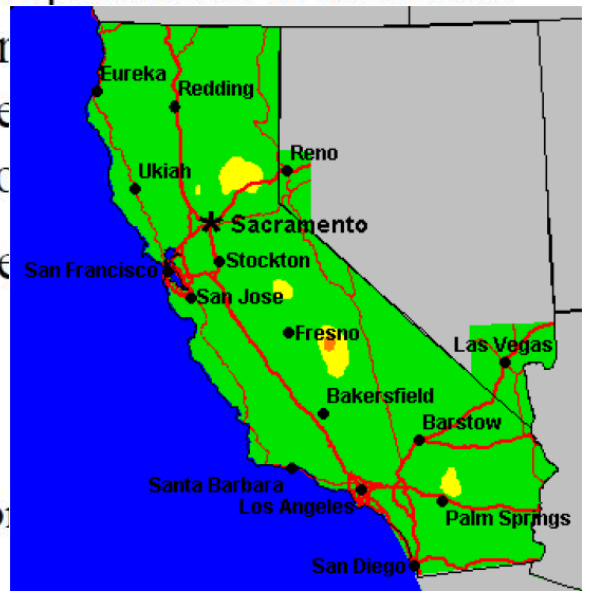


Zhang et al., 2016, Nature Geoscience

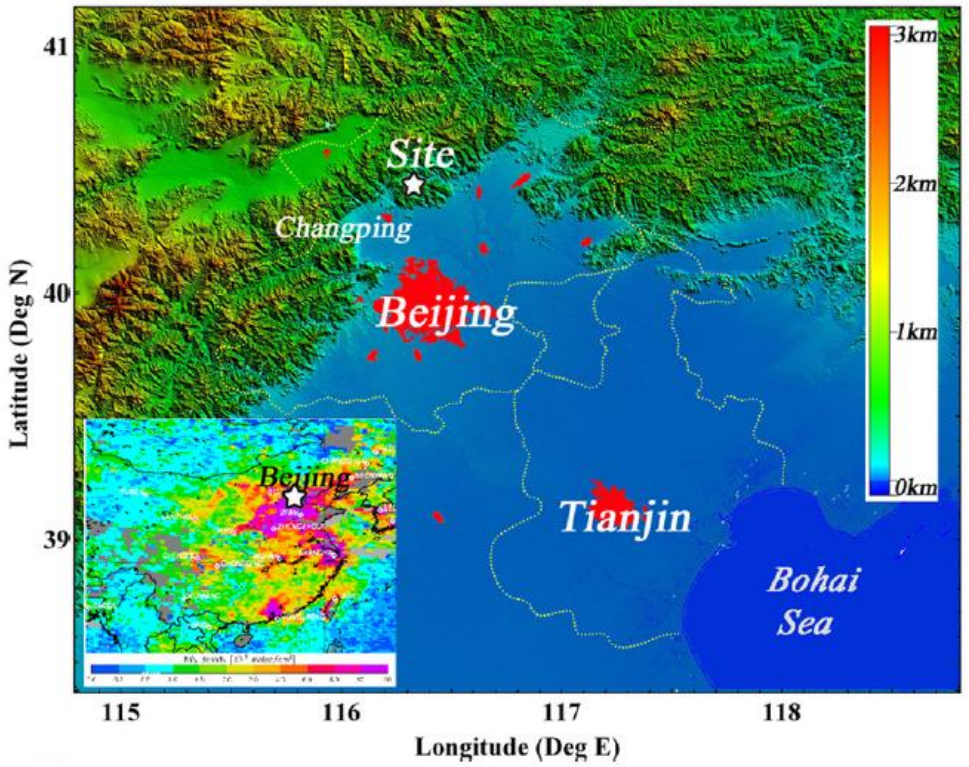
近地面臭氧污染：洛杉矶光化学烟雾 Photochemical Smog



- LA sits on a basin with St. Gabriel Mountains to the east of the city
- Subtropical high pressure migrate
- subsiding air of the subtropical high compresses as it descends thr
cre
alc
- adiabatic heating that occurs lowers the relative humidity pre of clouds
- Cool sea breeze – causes inversion – limits the mixing
- much insolation to penetrate to the surface – photochemical reactio



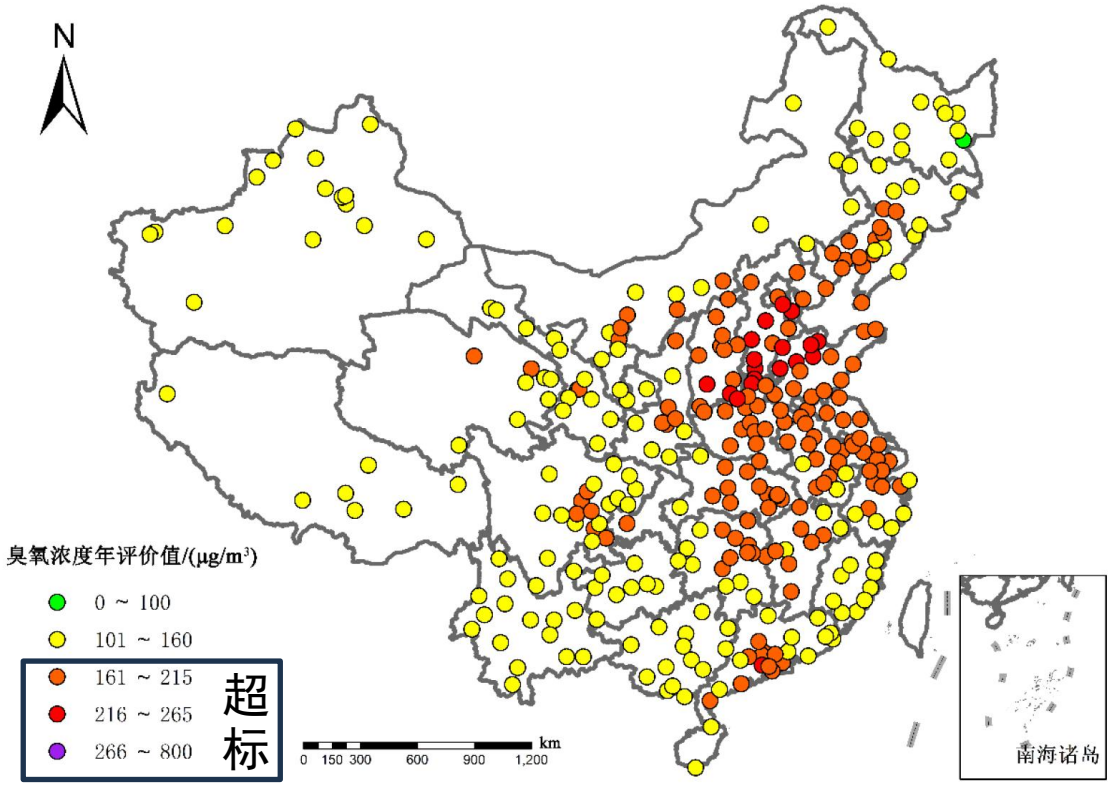
近年来中国臭氧污染严重！



华北地区：

- 大量前体物排放
- 暖季高温、少云、光照强
- 大气稳定，常刮微南风（夏季风）

2019年，337个城市，臭氧MDA8h年均值

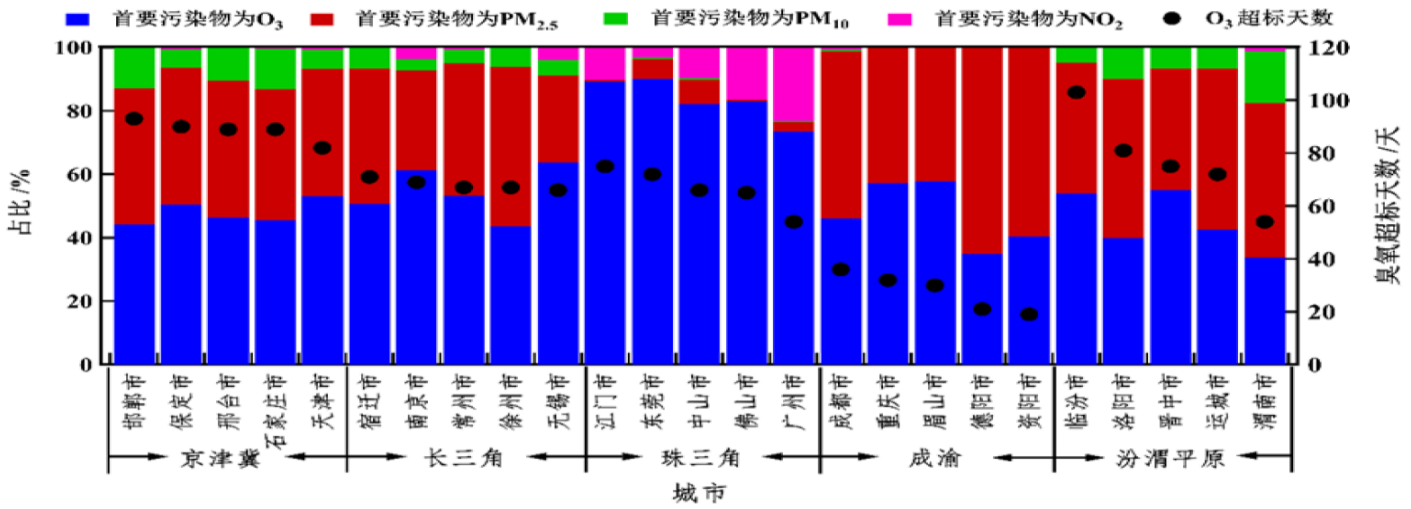


中国大气臭氧污染防治蓝皮书（2020）

臭氧已成为我国暖季的首要大气污染物！

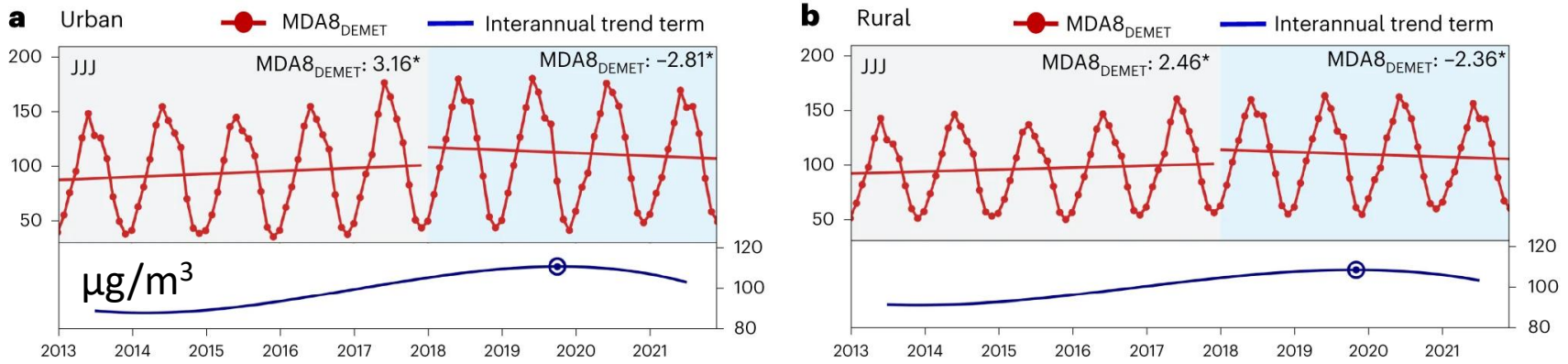
2019年，337个城市，首要污染物

中国大气臭氧污染防治蓝皮书（2020）



- 与$PM_{2.5}$不同，近年来我国臭氧浓度呈现先上升后波动变化
- 其原因多样，争议很大：
  - ✓ NOx-VOC排放的相对变化
  - ✓ $PM_{2.5}$减少引起辐射增强
  - ✓ $PM_{2.5}$减少引起HO_2非均相摄取减弱
  - ✓ 土壤NOx排放的调节作用

Wang et al., Nature Geoscience, 2023



近地面颗粒物污染





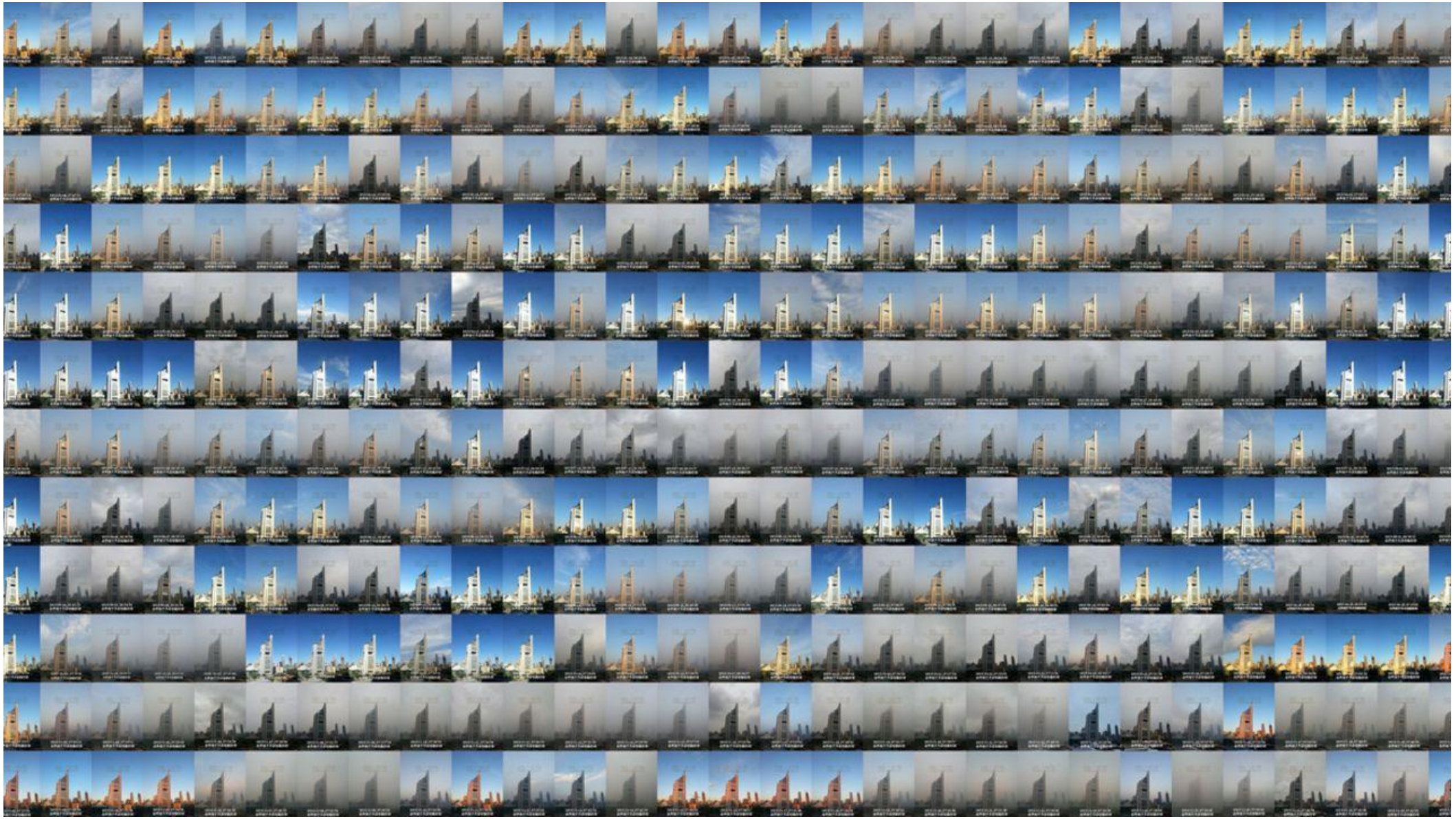


污染的快速形成/输送？



https://v.qq.com/x/page/f03620mzezq.html

北京2015年的每一天：空气质量和能见度的变化



https://edition.cnn.com/2016/03/16/asia/china-pollution-smog-photos/index.html

北京“雾霾”

中青在线：2023年10月30日，北京遭遇雾霾天气 游客戴口罩游览天安门广场



气溶胶 versus 颗粒物

- 气溶胶：悬浮在大气中的液体或固体微粒。
  - ✓ 大气的特性，尤其是运动学和动力学特性，影响着粒子的运动行为。
- 又称大气颗粒物（particulate matter, PM）。
- 颗粒物：污染角度 ⟺ 气溶胶：辐射（气候）角度。
- 空气质量对应的是近地面的颗粒物污染和其他污染。
- 整层大气气溶胶含量多不等于近地面颗粒物浓度高，因为垂直分布也很重要。

颗粒物的来源：排放和生成

可以分为自然源和人为源：

自然源（natural）：

- 火山喷发
- 风吹起的沙尘
- 海水飞沫（海盐）
- 生物排放的气体生成二次气溶胶
- 生物碎屑、自燃引起的生物质燃烧

人为源（anthropogenic）：

- 化石燃料的燃烧
- 工业和农业过程
- 生物燃料、秸秆等生物质燃烧

也可分为一次气溶胶和二次气溶胶:

一次气溶胶（primary）：

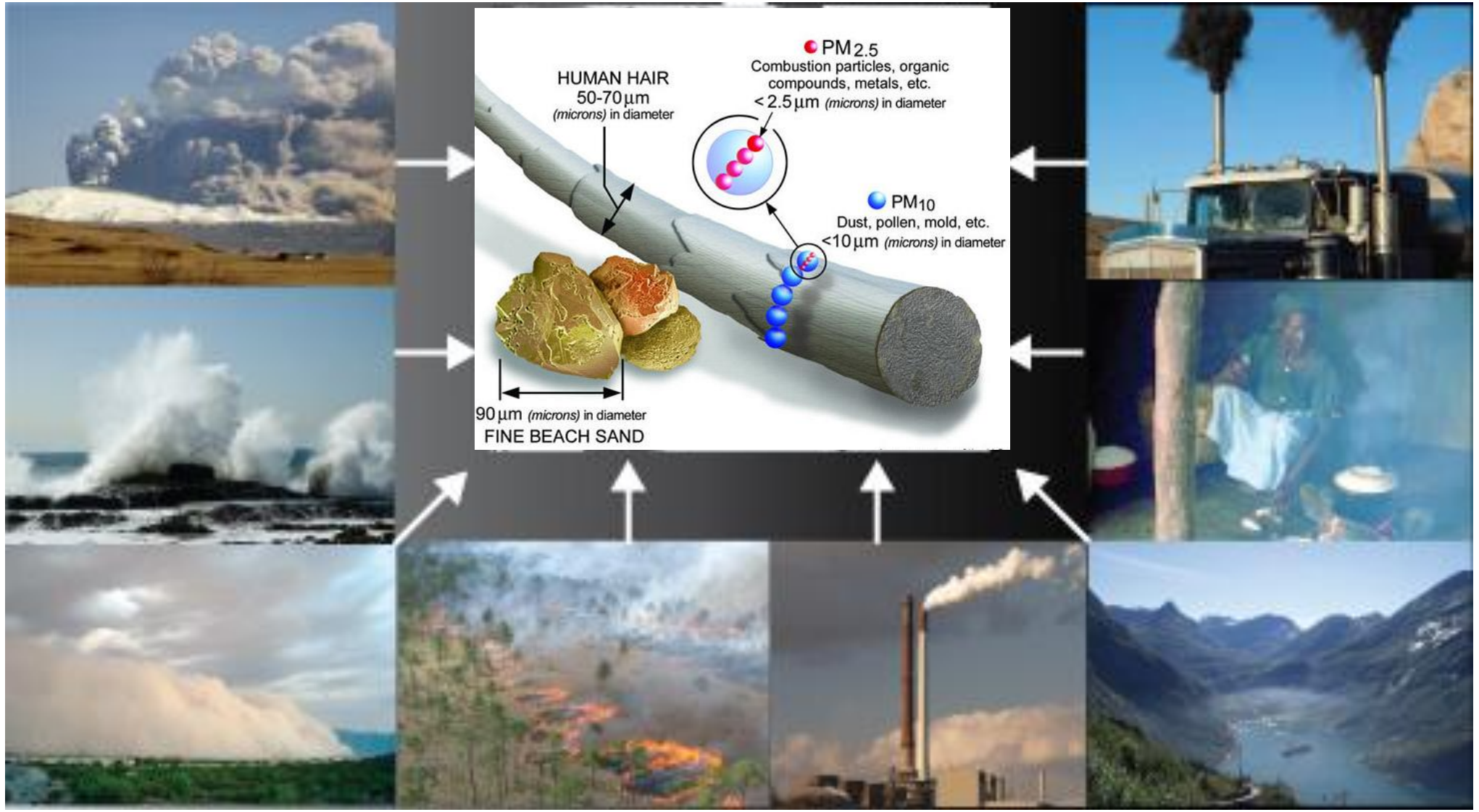
- 直接以粒子的形式排放到空气中

二次气溶胶（secondary）：

- 在大气中通过气体到粒子的“气-粒转化”过程形成（gas-to-particle conversion）

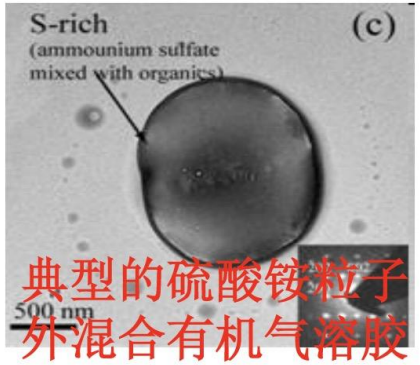
气溶胶（颗粒物）

天然源气溶胶

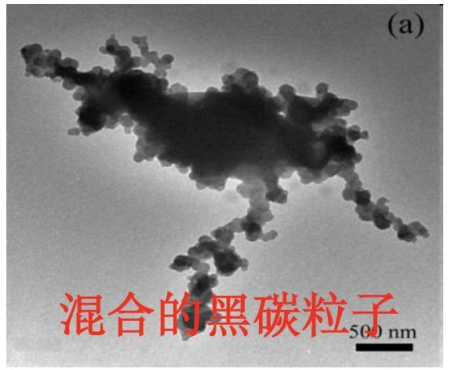


人为源气溶胶

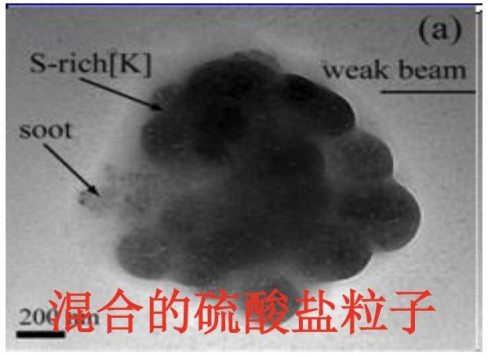
形形色色的颗粒物



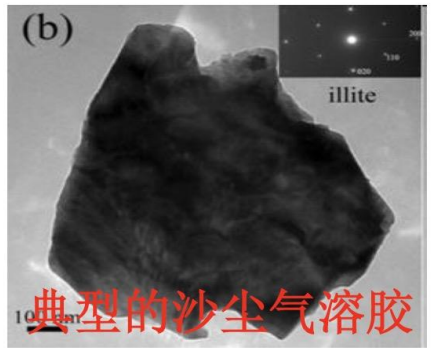
典型的硫酸铵粒子
外混合有机气溶胶



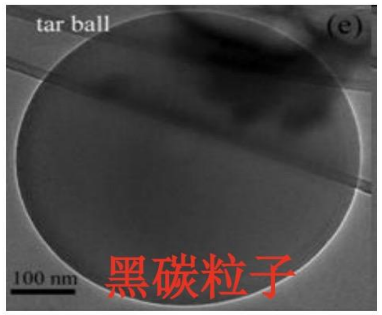
混合的黑碳粒子



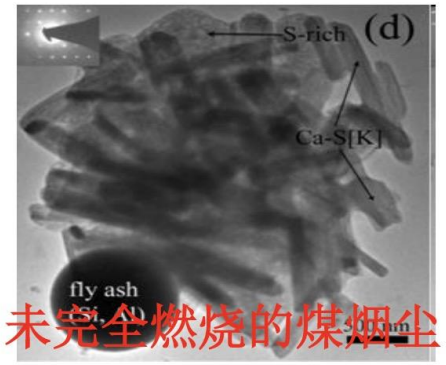
混合的硫酸盐粒子



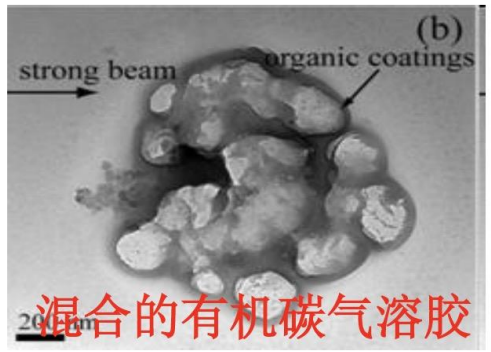
典型的沙尘气溶胶



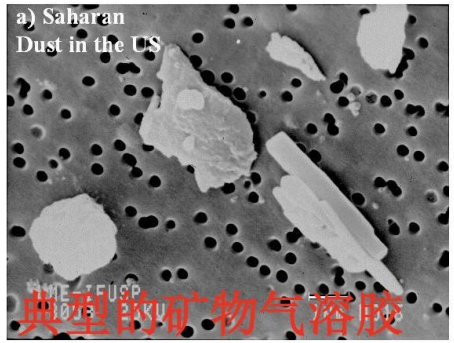
黑碳粒子



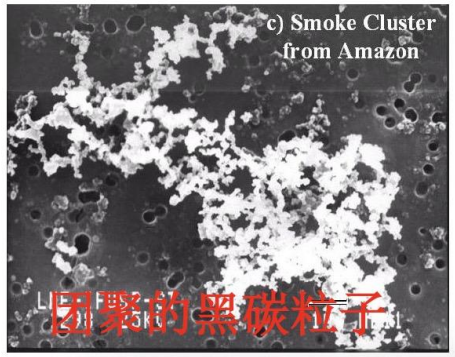
未完全燃烧的煤烟尘



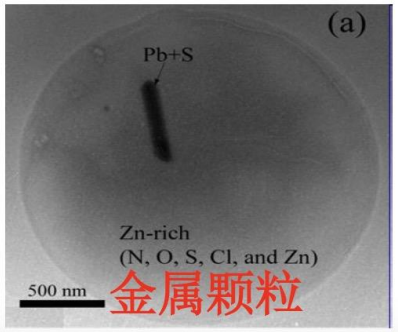
混合的有机碳气溶胶



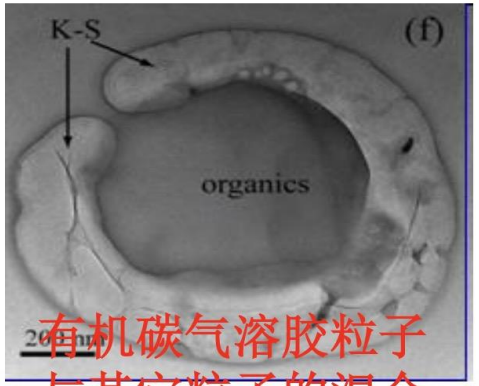
典型的矿物气溶胶



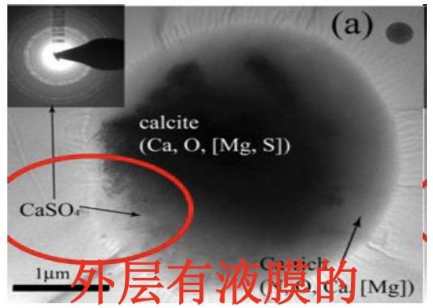
团聚的黑碳粒子



金属颗粒

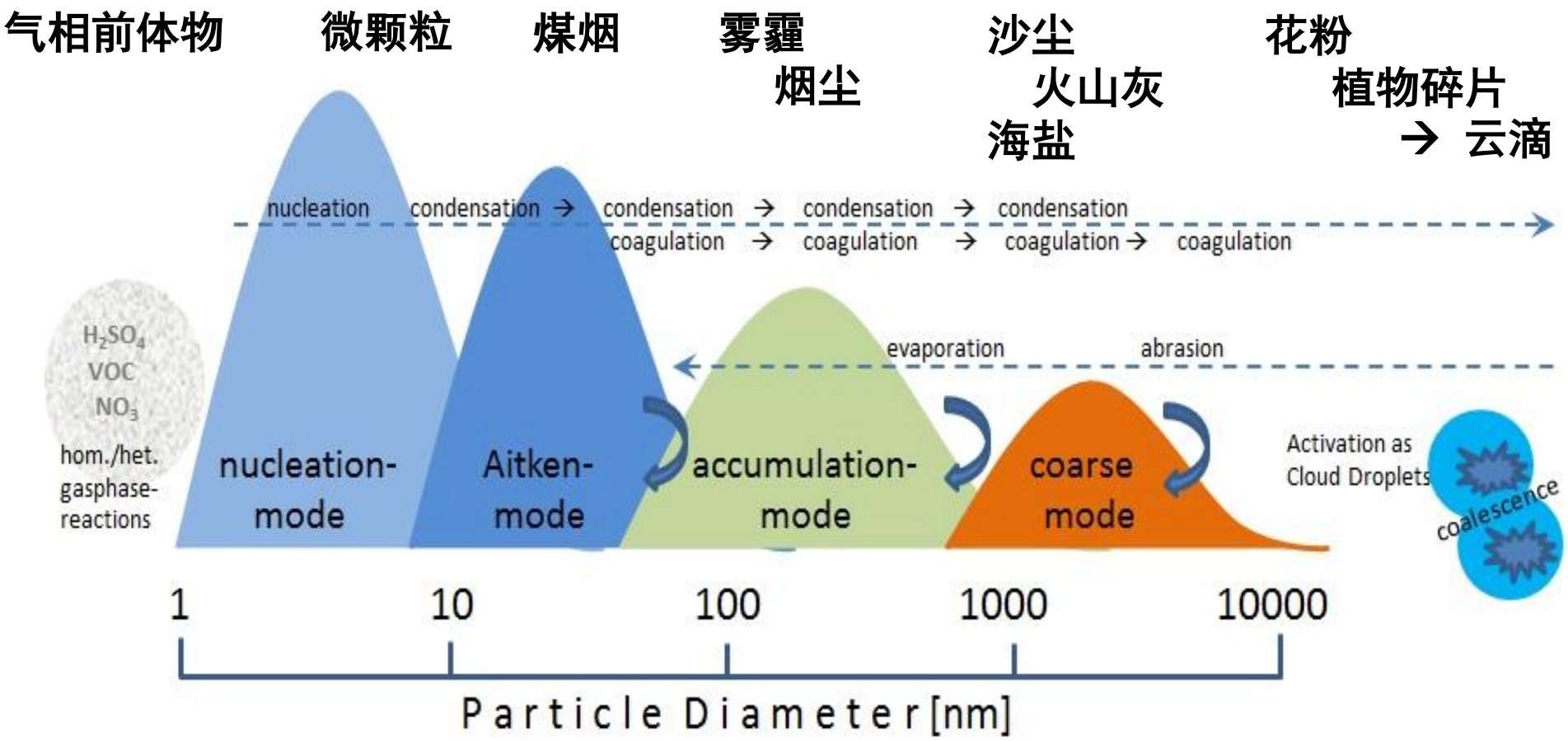


有机碳气溶胶粒子
与其它粒子的混合



外层有液膜的
矿物气溶胶

颗粒物的尺寸



- 直径1μm以上主要是机械来源的一次颗粒物
- 直径1μm以下的主要是二次和人为气溶胶颗粒物

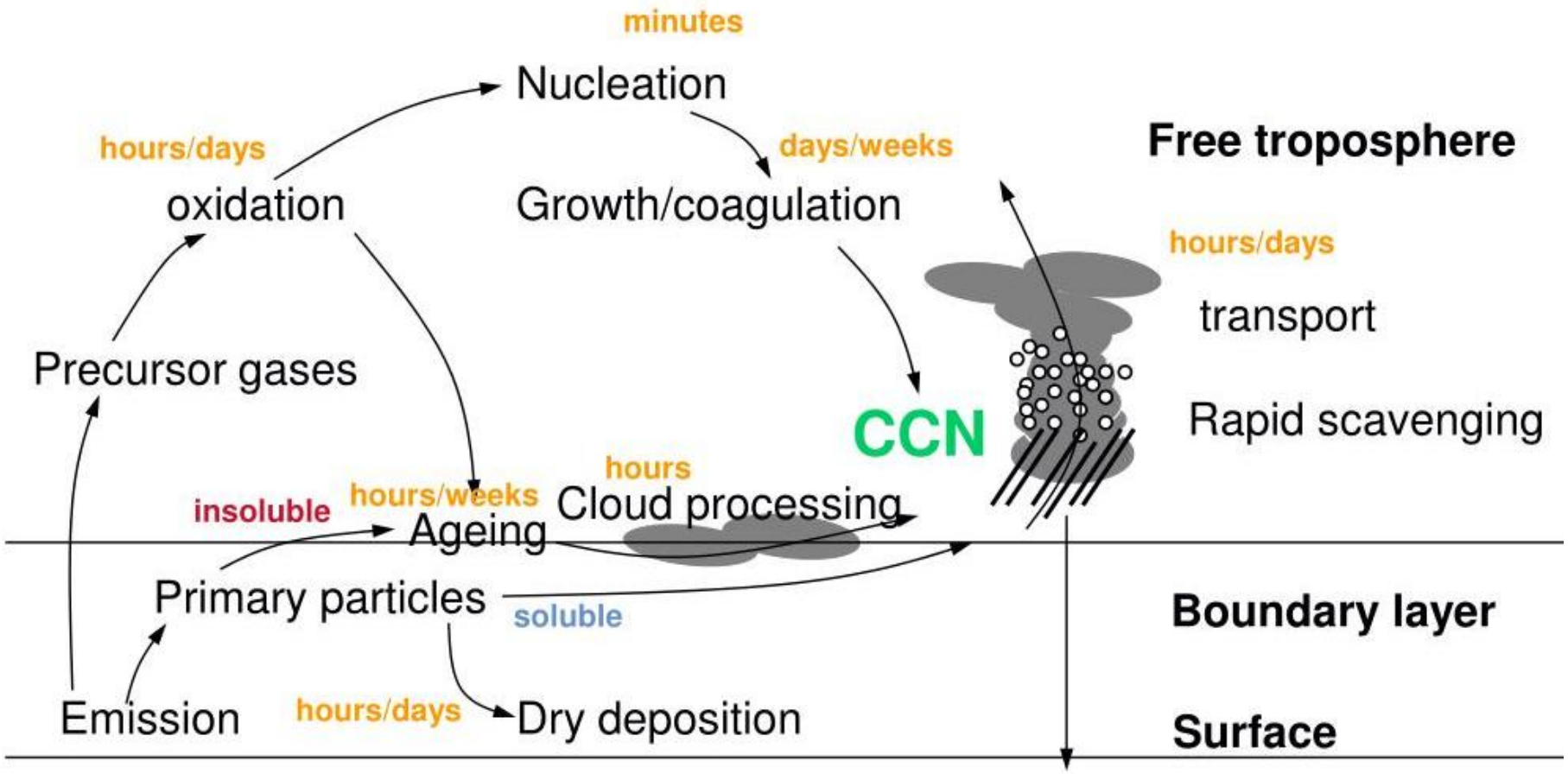
霾（haze）



- 霾是悬浮在大气中的大量微小尘粒、烟粒或盐粒的集合体，使空气浑浊，水平能见度降低到10公里以下的一种天气现象。
- 霾一般呈乳白色，它使物体的颜色减弱，使远处光亮物体微带黄红色，而黑暗物体微带蓝色。
- 雾霾主要成分有水溶性无机离子(硝酸盐、硫酸盐和铵盐离子等)、金属和类金属(铅、镉、砷等)、碳类物质(有机碳和无机碳)等。
- 大气中的水汽进一步凝结可能使霾演变成轻雾、雾和云。

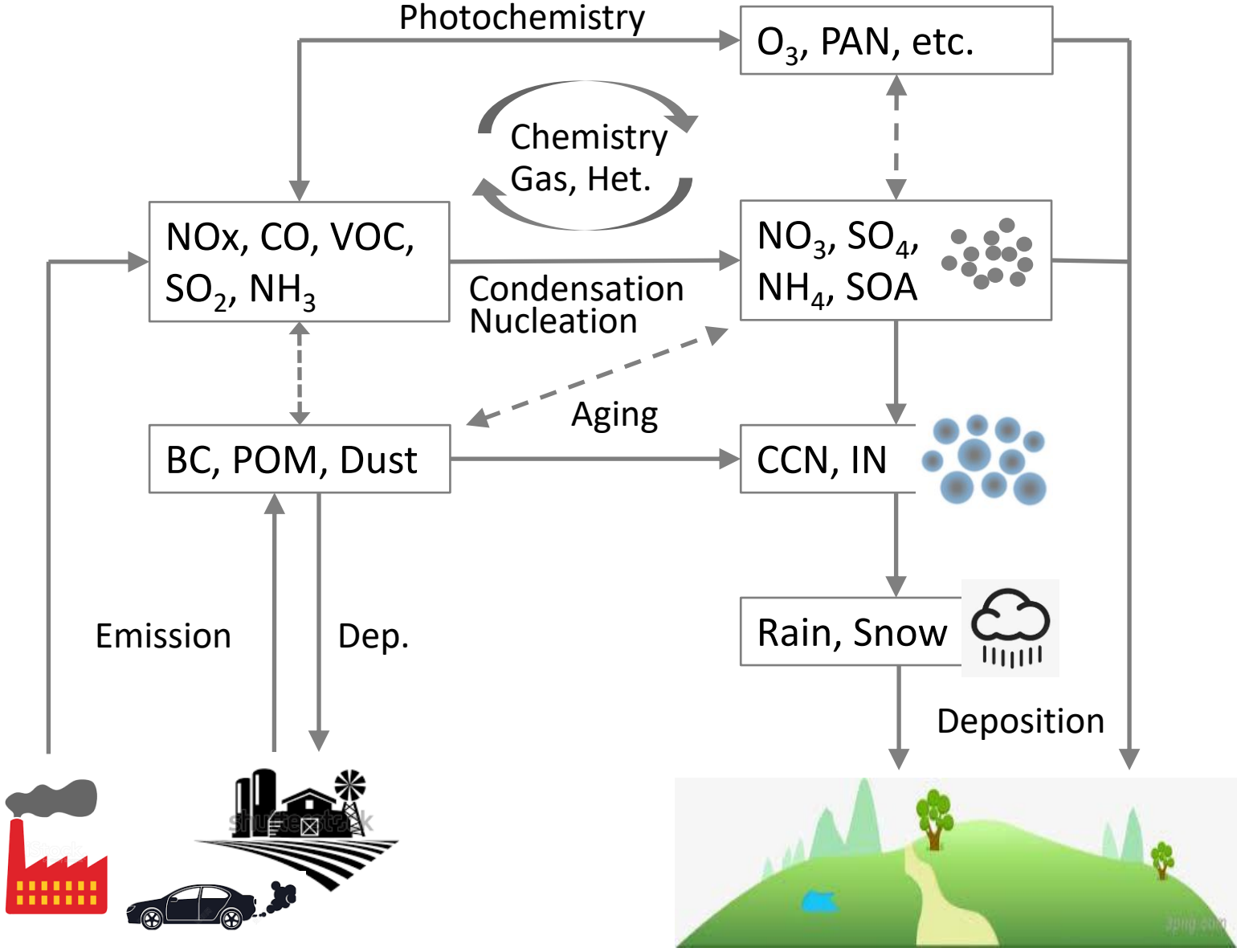
《雾霾防护常识十三问》

气溶胶（颗粒物）的全生命周期演化

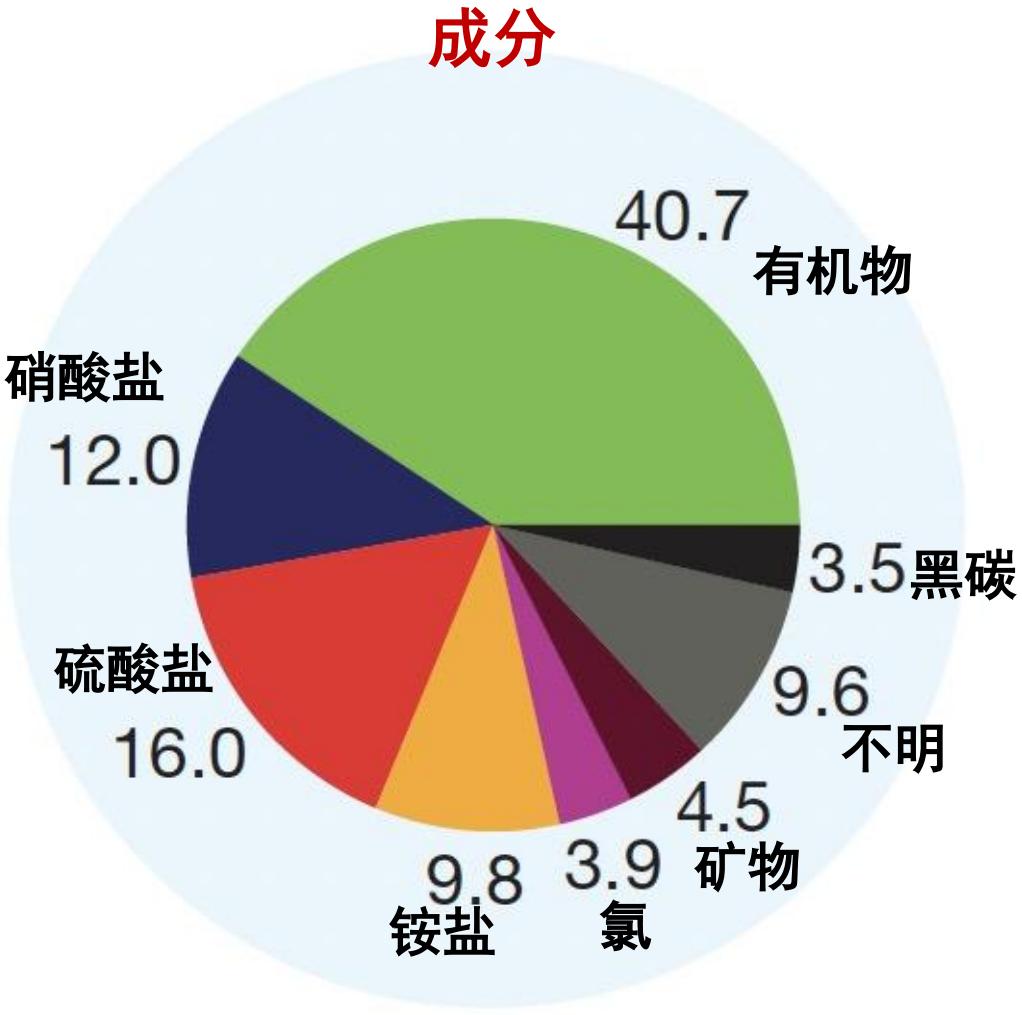


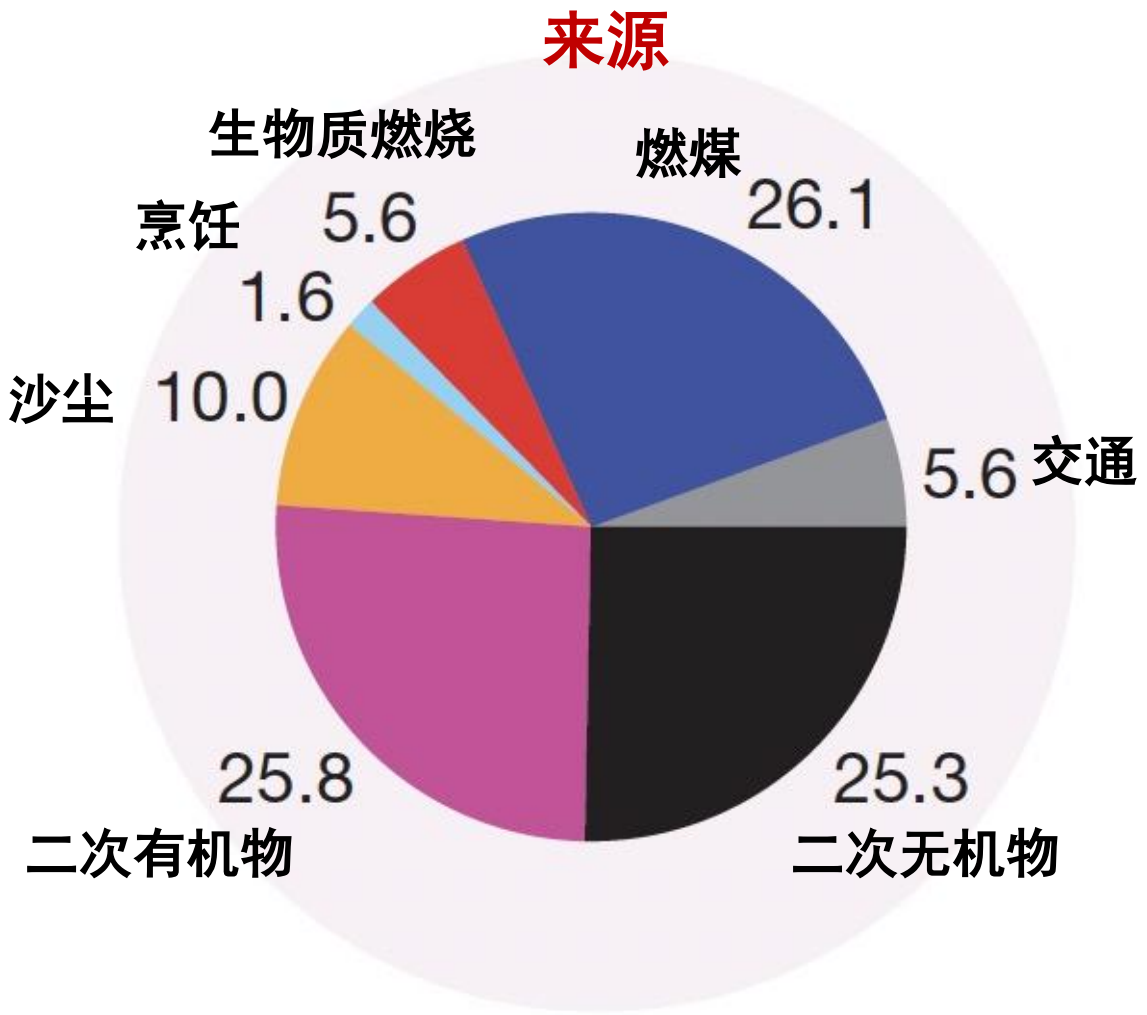
- 排放（生成）
- 传输（老化）
- 沉降（核化）

颗粒物的排放、化学、输送与沉降



重污染期间北京的$PM_{2.5}$成分和来源





Huang et al. 2014 Nature

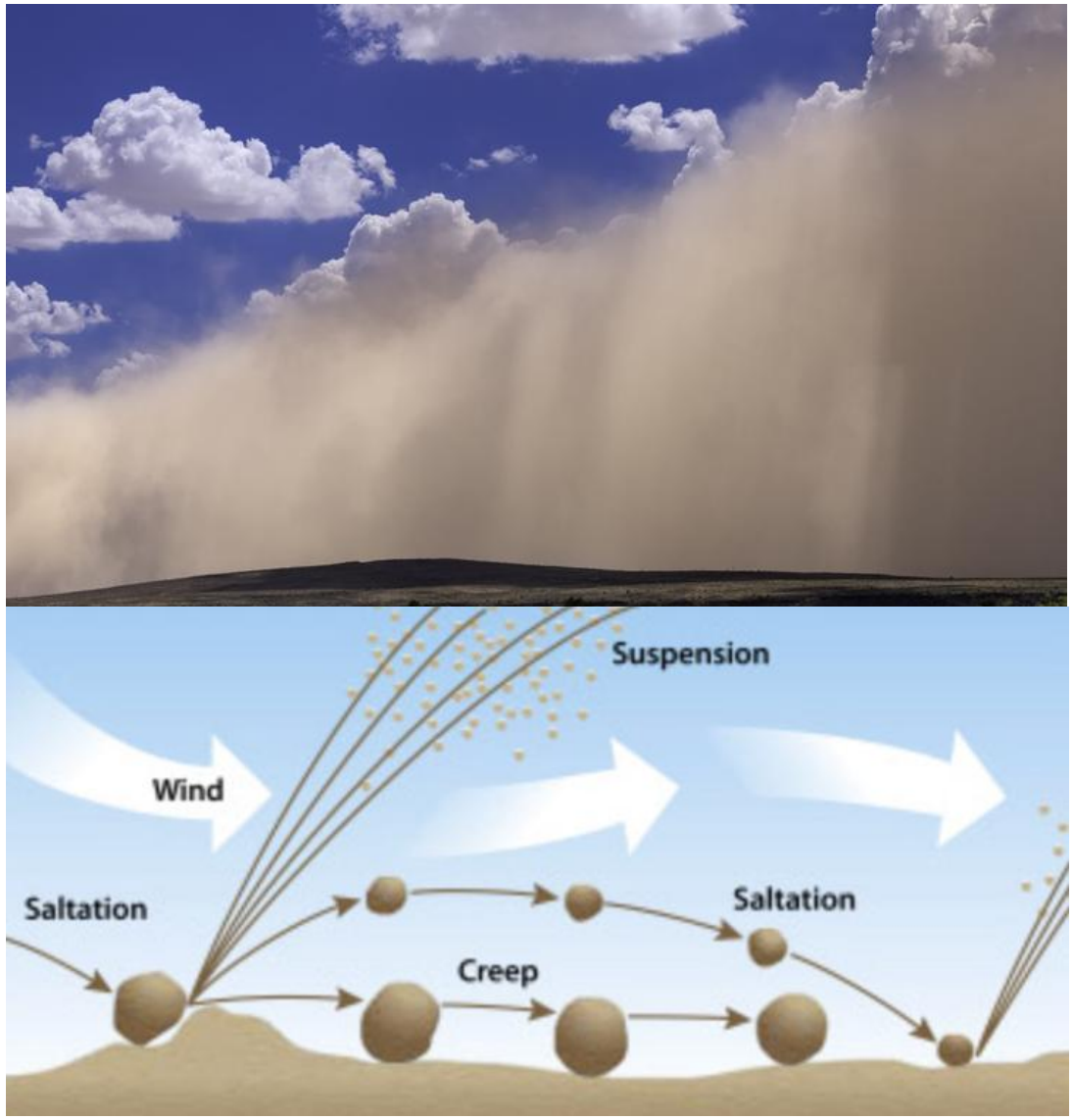
颗粒物来源：火山喷发



The 4 December 2015 paroxysm plume from Mount Etna's Voragine crater, as seen from Cesarò, Messina.

- 火山气溶胶可传输到对流层上部和平流层。滞留时间长，它可被输送到世界各地。
- 火山喷发时通常排放不可溶火山灰（SiO_2，Al_2O_3，Fe_2O_3等）和大量的反应气体（SO_2，H_2S，HCl等）。
- 主要是粗态粒子。
- 火山喷发所释放的反应气体经气粒转化主要形成小滴，比如硫酸盐。

颗粒物来源：沙尘



- 在风吹的条件下，地面上的沙尘粒子经过三个过程而进入大气:

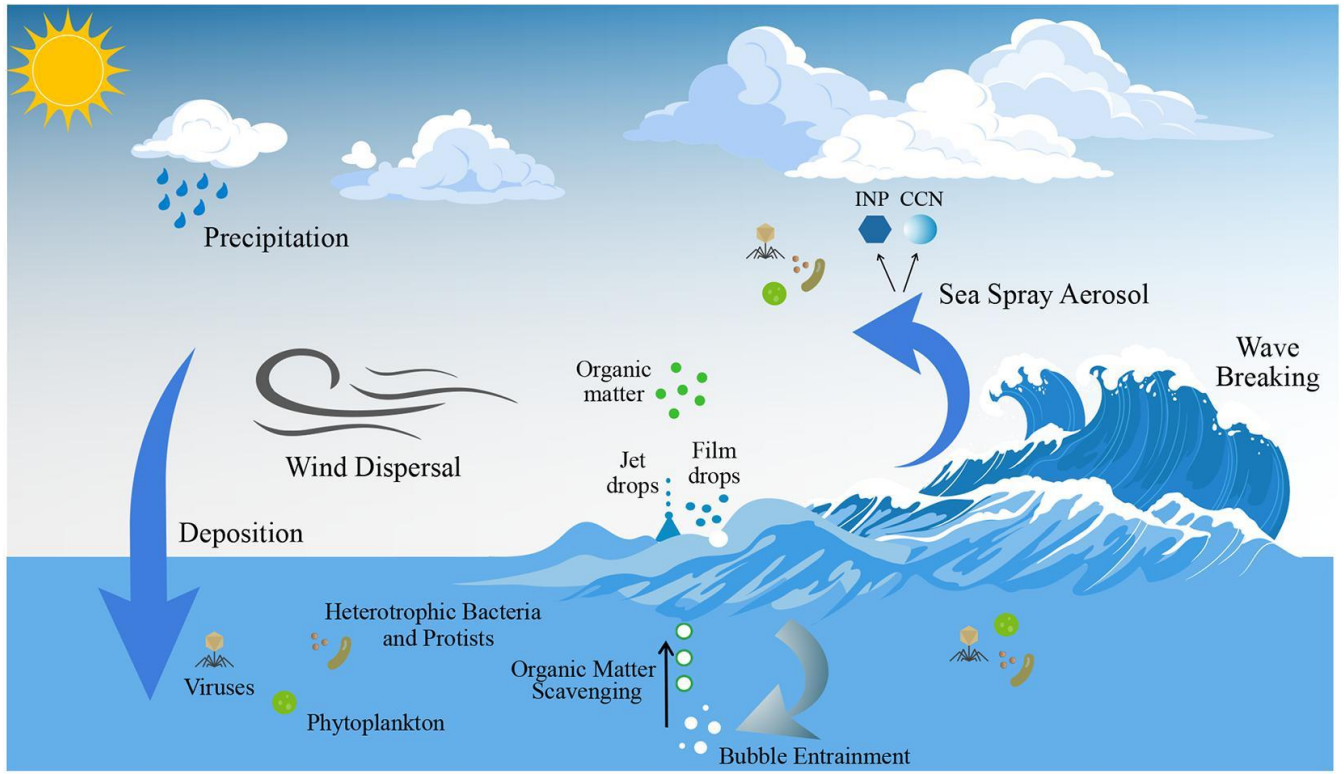
  （1）滚动：一旦空气动力学力矩超过粒子的摩擦力矩，粒子便开始滚动。

  （2）弹跳：滚动的粒子遇障碍物发生碰撞，弹跳到空气中，实现与地面的分离。

  （3）悬浮：只有那些弹跳得足够高的粒子才可以通过湍流的垂直输送较长时间地悬浮于空气中。

- 沙尘气溶胶的浓度与风速有很大关系；主要是粗粒子。

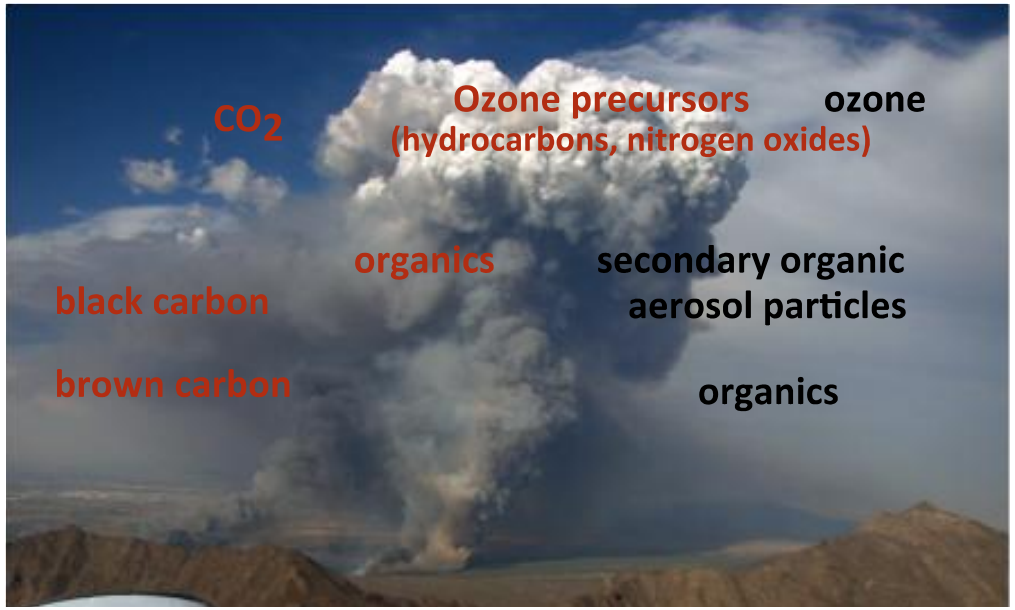
颗粒物来源：海水飞沫



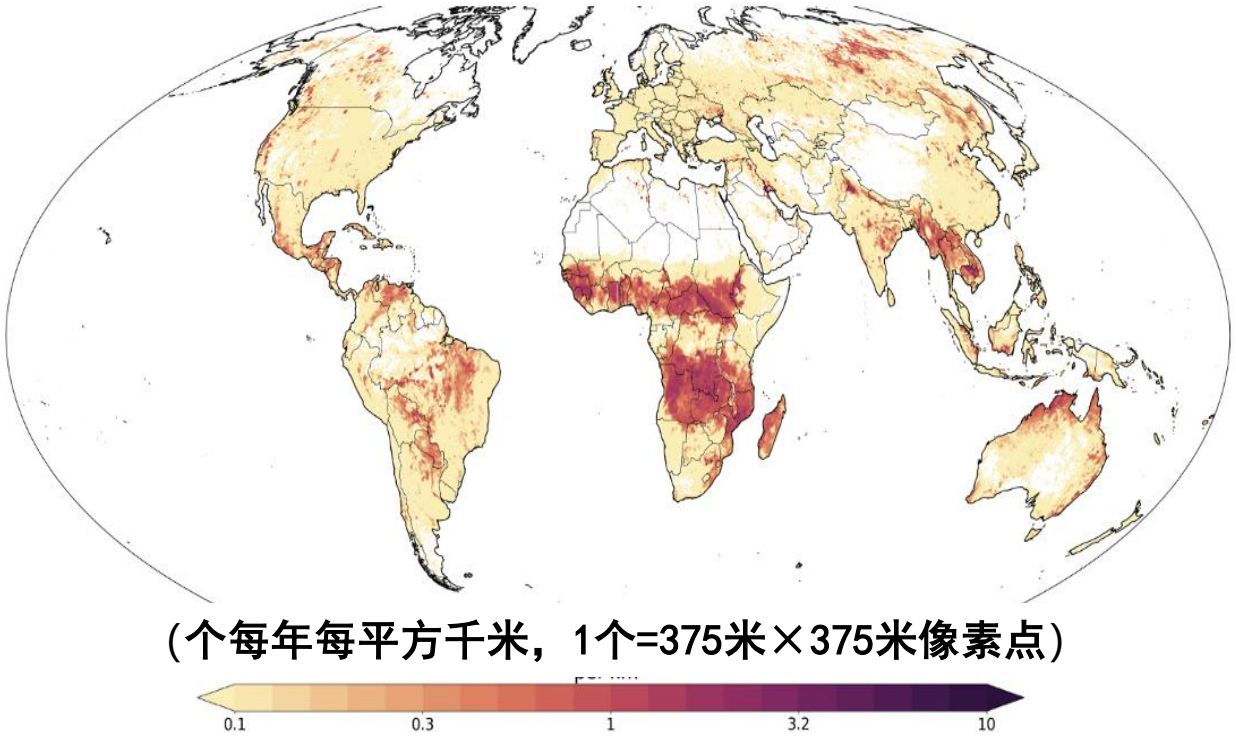
估计全球海洋每一瞬间约有3.4%的面积为破碎的气泡所覆盖。

- 产生海盐气溶胶的机制: 海水气泡的破裂。
- 海水中的气泡浮升至水面后破裂产生的碎片和小滴因蒸发而变成（过）饱和溶液，再经相变、结晶而形成海盐气溶胶（NaCl, 以及 SO_4^{-2}, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}等）。
- 其生成率和浓度与风速有关。
- 主要是粗粒子。
- 地球表面大部分面积都为海洋，所以，海洋对大气气溶胶的贡献不可忽略。

颗粒物来源：生物质燃烧



卫星探测到的火点数



（个每年每平方千米，1个=375米×375米像素点）

来源：苏洪萱整理卫星资料

- 生物质燃烧可能来自野火或者人为的工、农业火（例如秸秆燃烧）。
- 主要排放含碳颗粒物和气相前体物。

颗粒物来源：人类活动直接排放



人类排放气体污染物转化为PM2.5



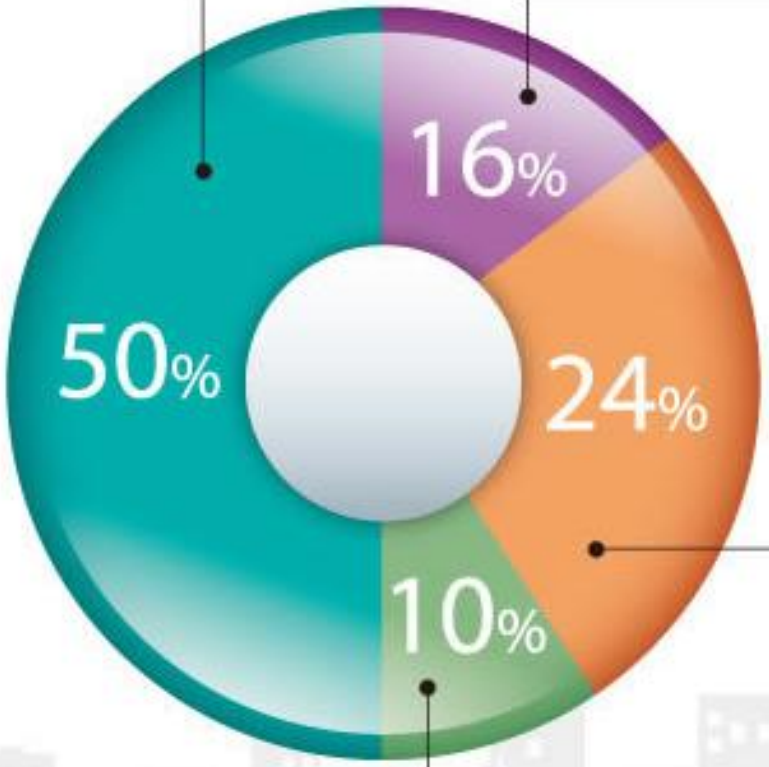
其他人为来源
道路、建筑尘土、工业粉尘



自然因素
火山灰、森林火灾、花粉细菌

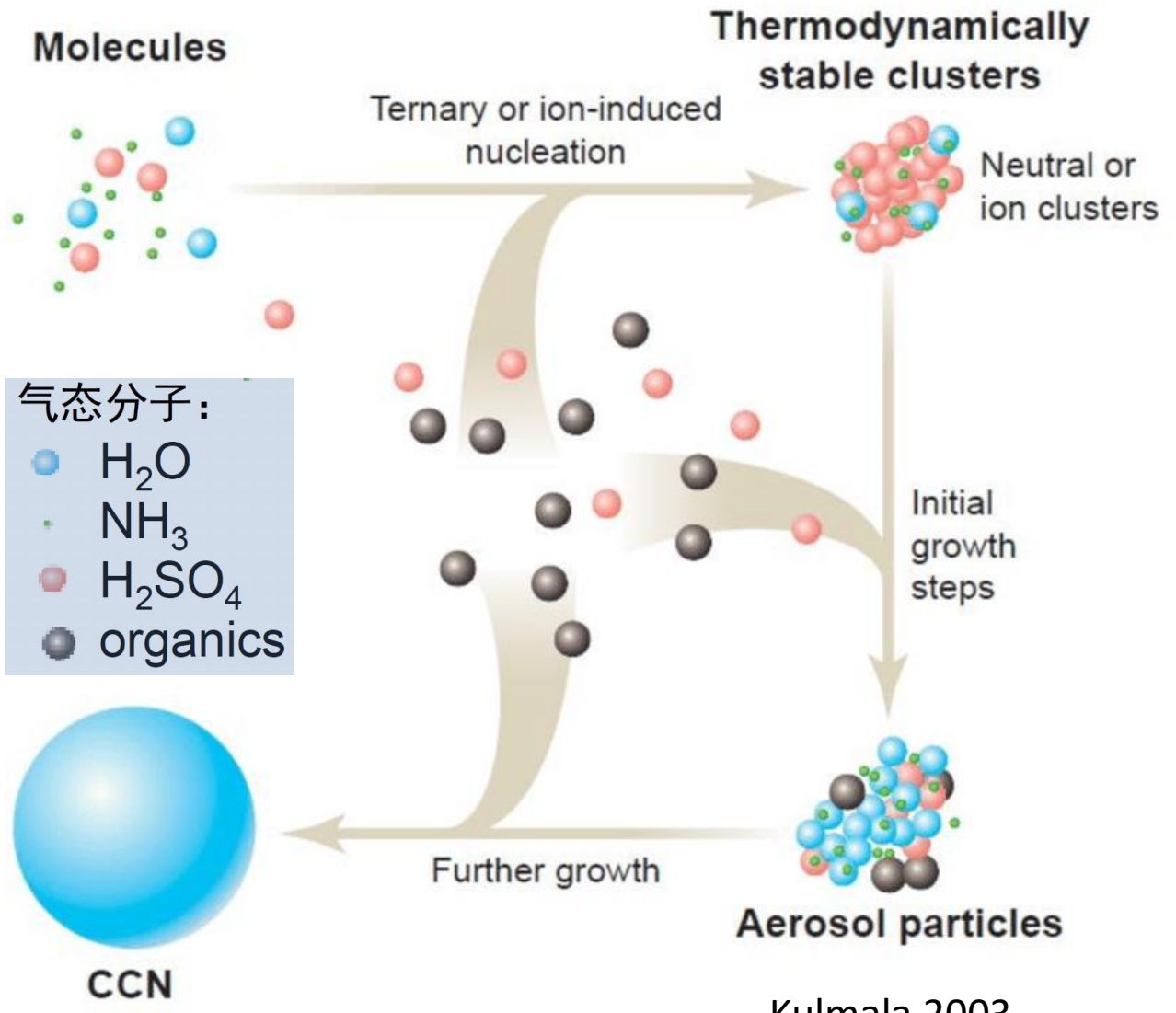


人类燃烧煤、石油、垃圾



90%的污染都来自我们人类自己

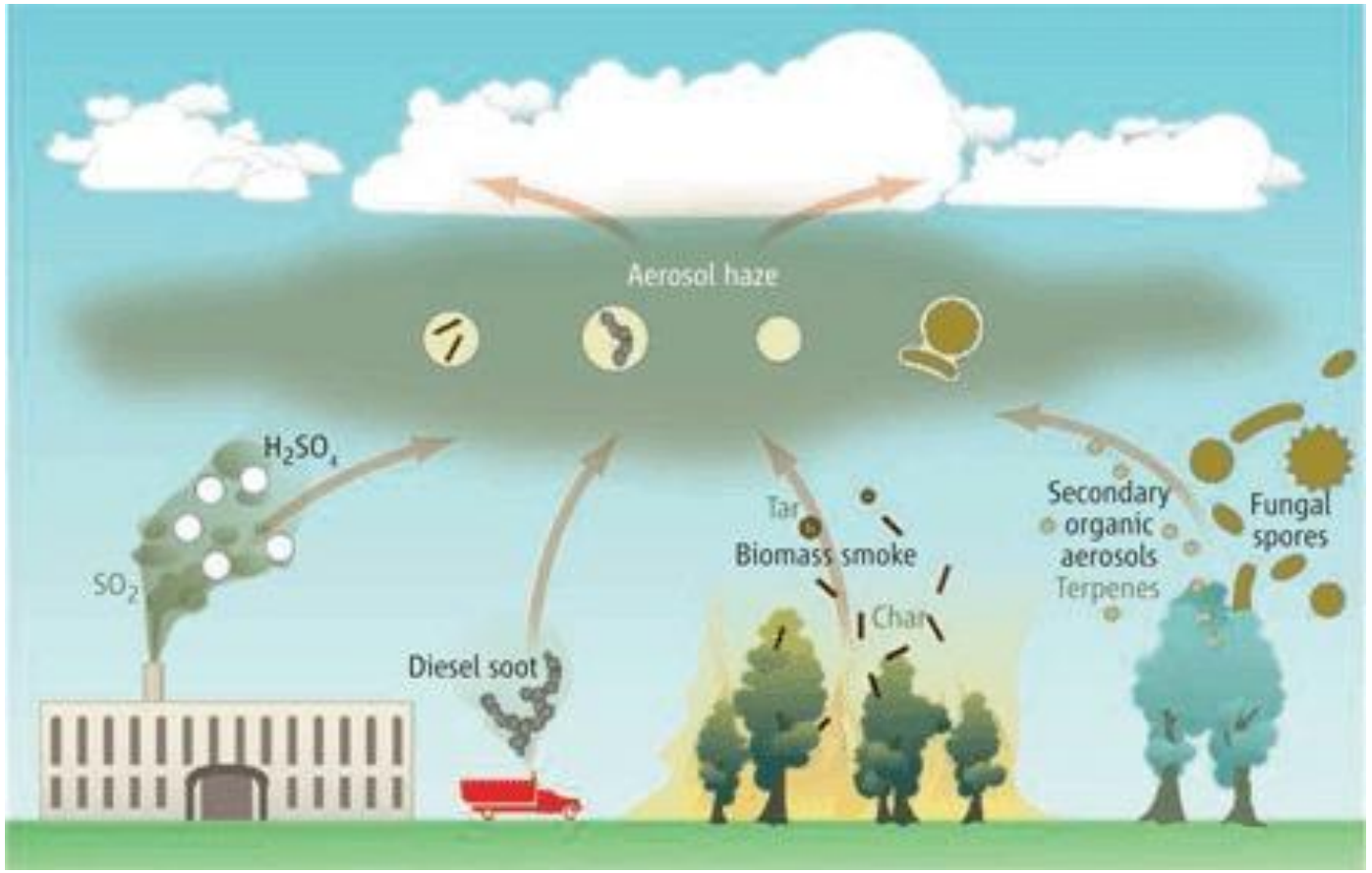
颗粒物来源：二次气溶胶形成（气粒转化）



Kulmala 2003

- 第一步：由气相分子核化形成新相的分子团
- 第二步：分子团通过凝结增长，形成气溶胶（这是有机气溶胶生成的主要途径）。相对第一步，速度快多了。
- 在已有的粒子上的凝结可能是最重要的气粒转化过程

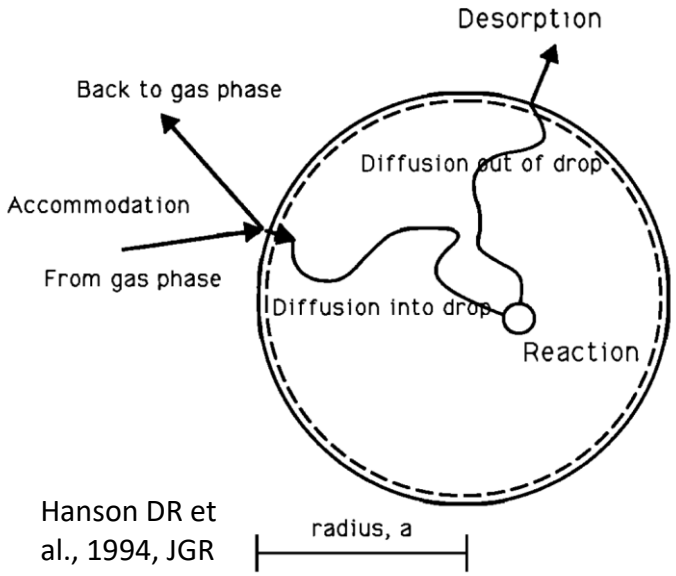
颗粒物的老化：理化特性改变



- 颗粒物的老化（aging）包括化学反应和物理混合。
- 不同粒径的颗粒物在大气中可以碰并形成新的复合粒子。
- 大气中某些气体成分会在颗粒物表面凝结。
- 一些反应气体还会在颗粒物表面参与非均相反应。
- 老化过程会使颗粒物的物理和化学性质趋于复杂。

Andreae 2009 Science

颗粒物来源：非均相化学过程



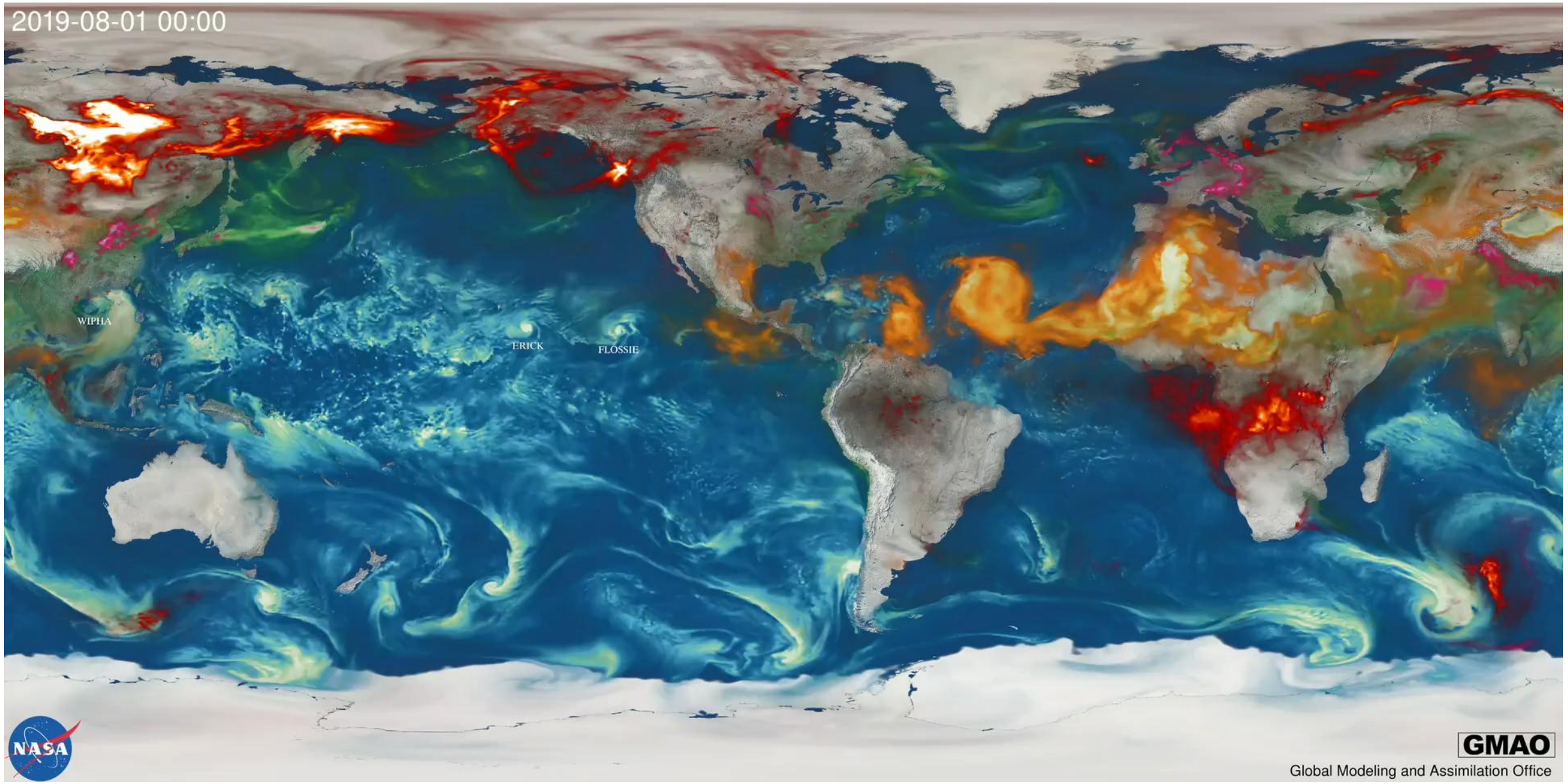
Hanson DR et al., 1994, JGR

气体 ⟷ 颗粒物表面 ⟷ 颗粒物内部

（有效）摄取系数, γ

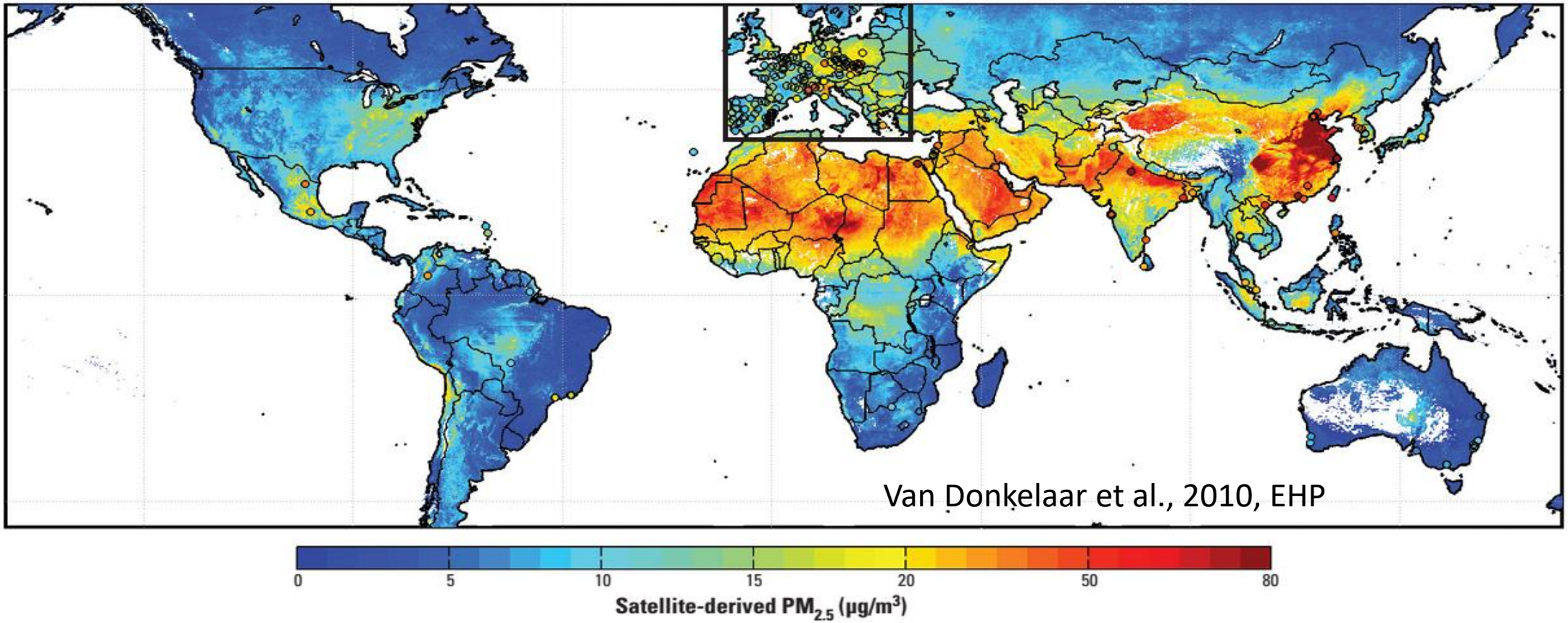
- 关键过程:
  - HO_2 自由基摄取
  - 硫酸盐形成机制
  - NO_2, N_2O_5, HNO_3, HONO
  - 含碳气溶胶老化
  - 卤素化学
  - 气溶胶表面化学
- 关键问题:
  - 气溶胶 pH 值（酸性）
  - 过渡金属元素的催化
  - 有机成分的作用
  - 现有理论和模式在气溶胶高浓度情况下的适用性

不同颗粒物的产生、输送和混合



全球陆地近地面$PM_{2.5}$浓度分布估计

基于卫星遥感的近地面$PM_{2.5}$年均浓度反演结果（2000-2006年）



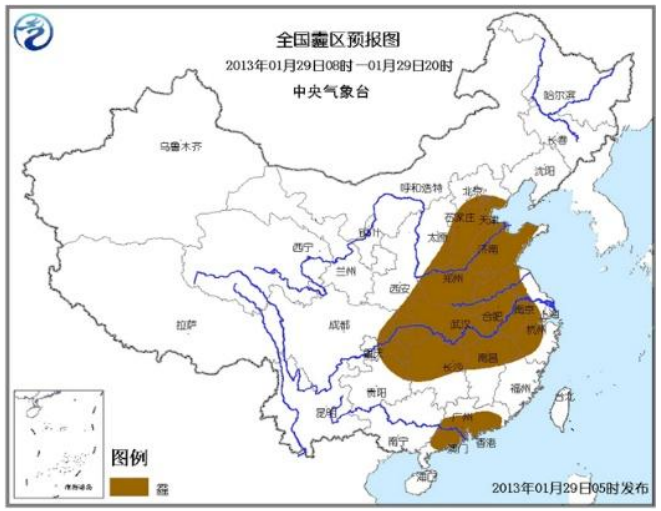
* 现行世界卫生组织指导值：年均 5 µg/m^3

中国$PM_{2.5}$污染的“标志性”事件：2013年1月严重污染

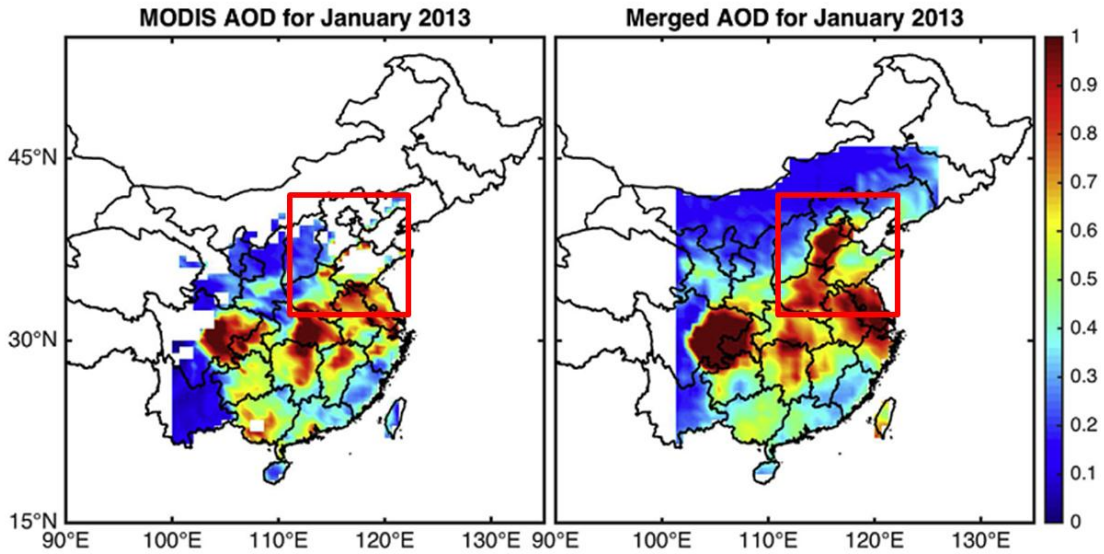
Jan 14-15, 2013



Jan 29, 2013



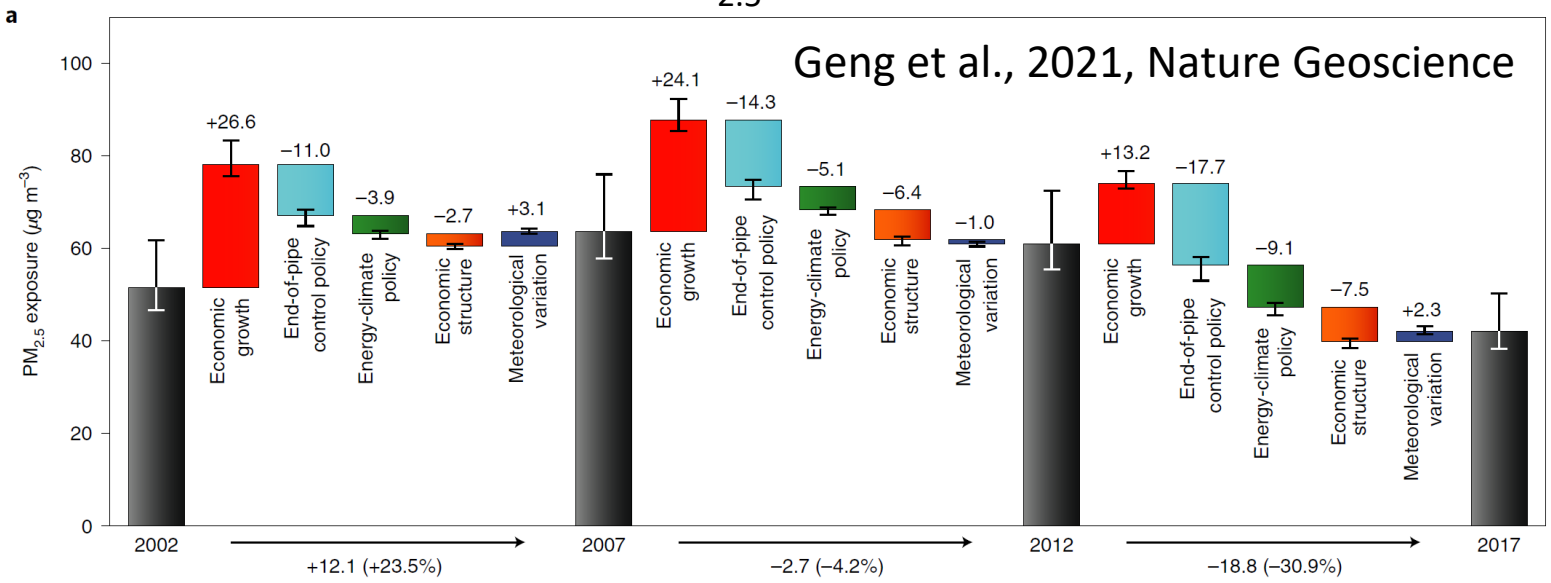
贺克斌，2014



Lin and Li, AE, 2016

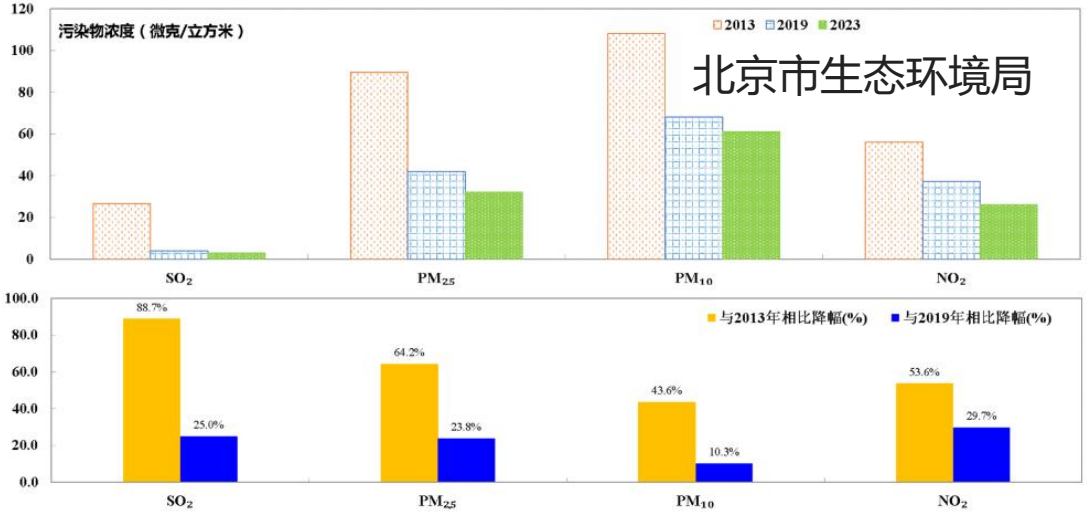
中国$PM_{2.5}$污染的长期变化：2002-2017

人口加权平均$PM_{2.5}$浓度变化: 2002–2017



- 我国$PM_{2.5}$污染状况已得到显著改善！
- 但距离WHO指导值（5 μg/m³）仍任重道远！

北京2023年均值：32 μg/m³



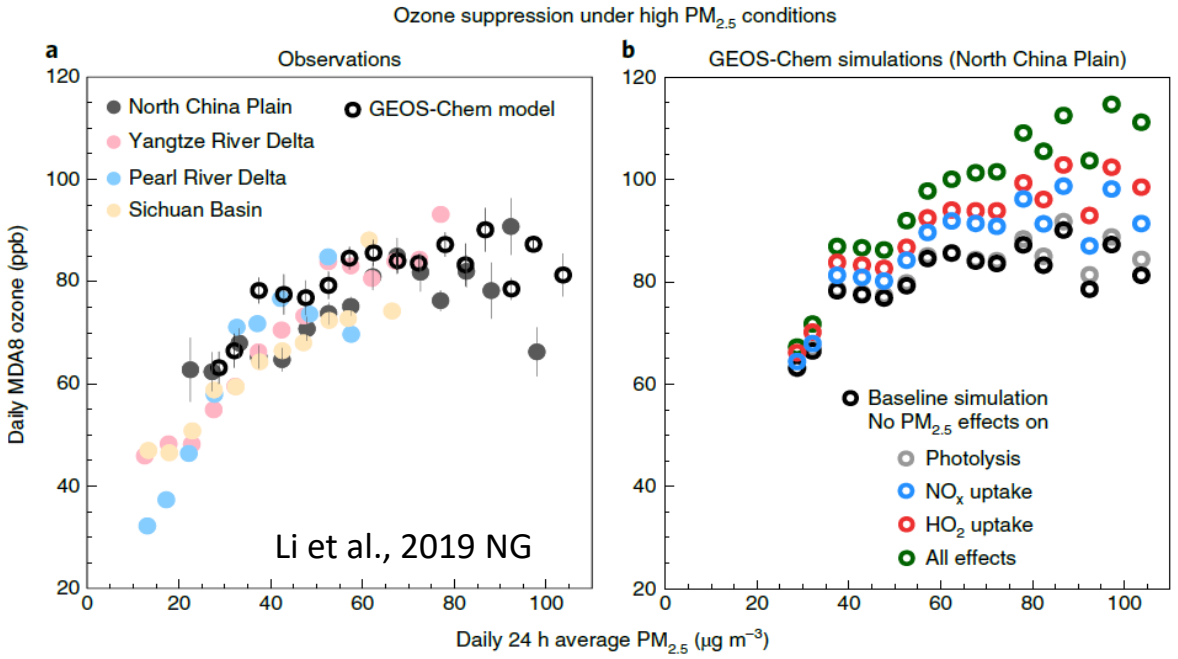
臭氧与$PM_{2.5}$的相互作用

臭氧对颗粒物的影响

- ✓ 通过氧化作用（O_3, OH, H_2O_2）而产生二次颗粒物
- ✓ 通过影响气象条件而间接影响颗粒物（较小）
- ✓ 通过影响生物源排放而影响颗粒物前体物

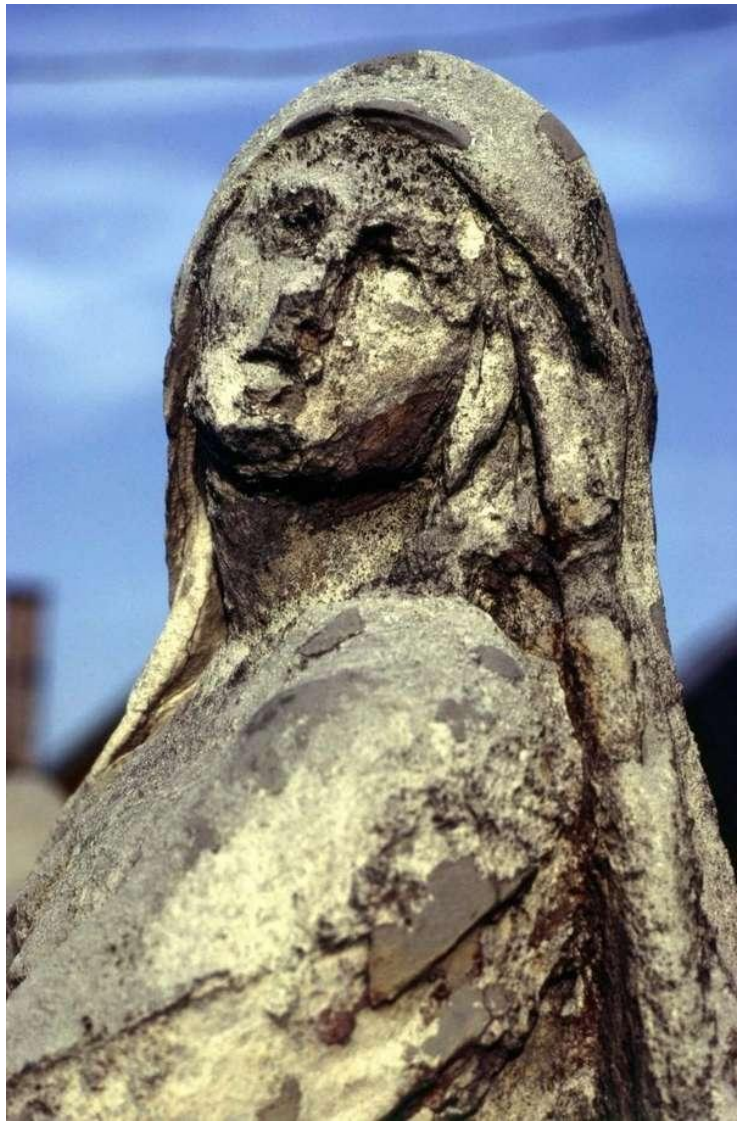
颗粒物对臭氧的影响

- ✓ 非均相过程（e.g., HO_2）
- ✓ 影响辐射和光化通量
- ✓ 影响气象条件
- ✓ 影响生物源排放



γ_HO_2 = 0.2; γ_NO_2 = 1e-5; γ_NO_3 = 1e-3

酸沉降

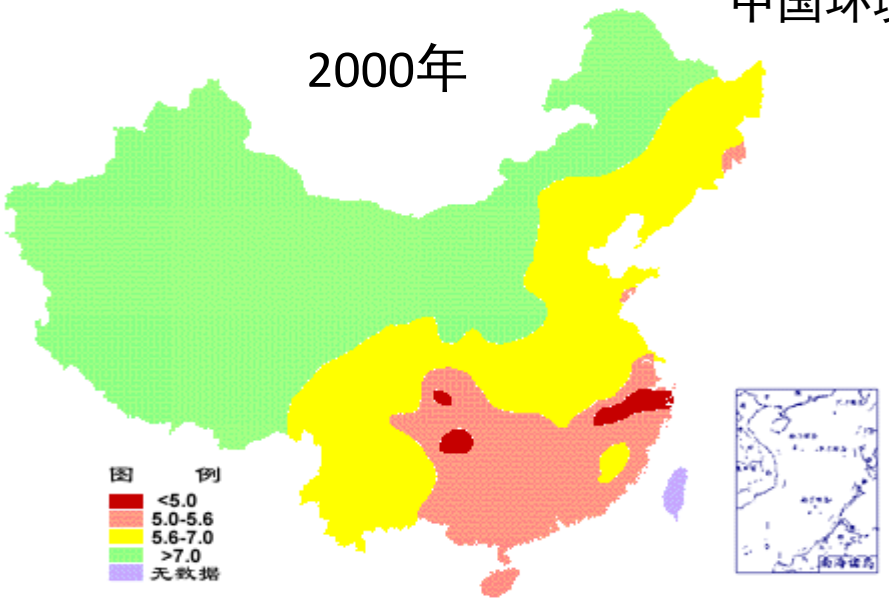


- 酸沉降指的是硫化合物（SO_2）和氮氧化物（气态或固态颗粒）自大气中降落到地面的过程，它包括干沉降和湿沉降两种。
- 酸雨主要指的是硫和氮的氧化物以降水的方式回到地面，是一种湿沉降。
- SO_2和氮的氧化物和水结合分别生成H_2SO_4和HNO_3。
- 中国燃煤较多，酸雨以往主要以硫酸雨为主，近年来逐步转变成硫酸-硝酸混合型酸雨。
- 酸性雨的积累效应导致土壤水体酸化，影响植物生态环境、建筑和金属结构。

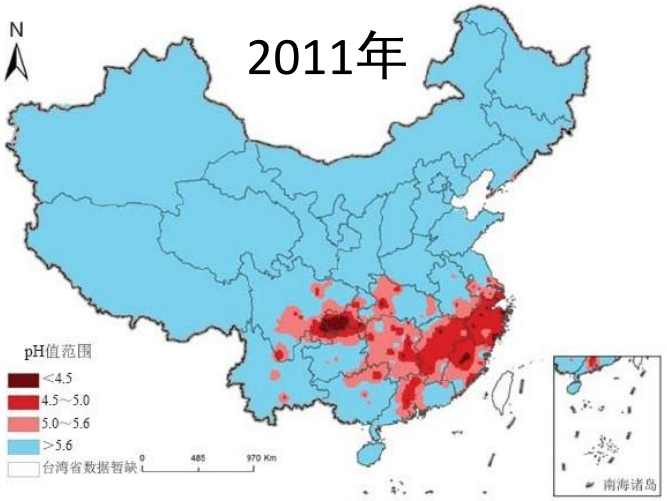
中国降水pH值分布

中国环境状况公报

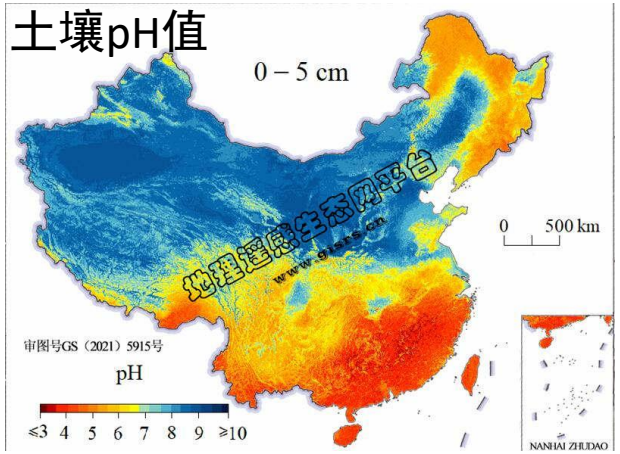
2000年



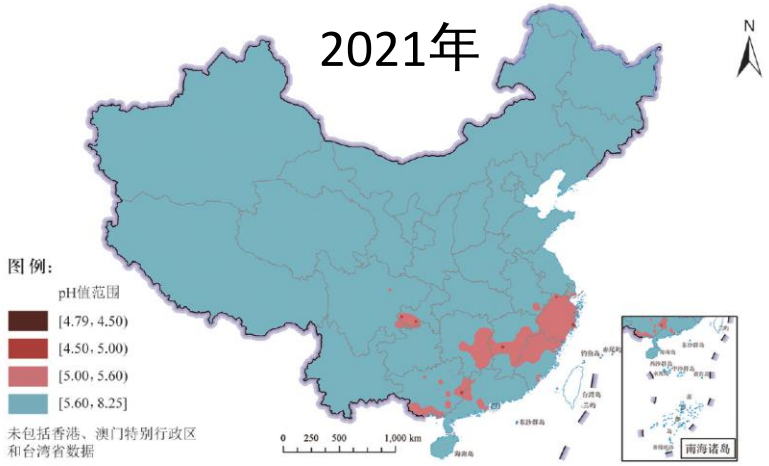
2011年



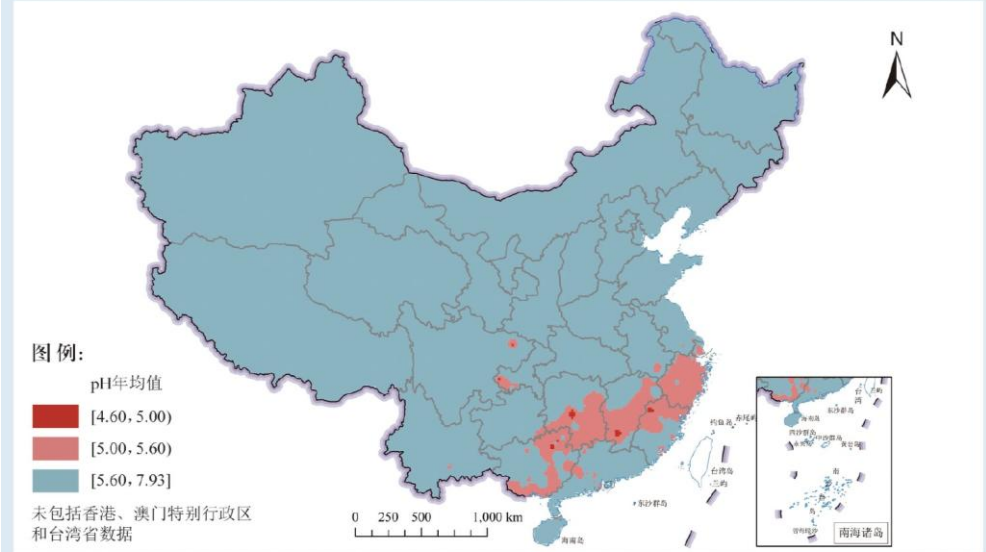
土壤pH值



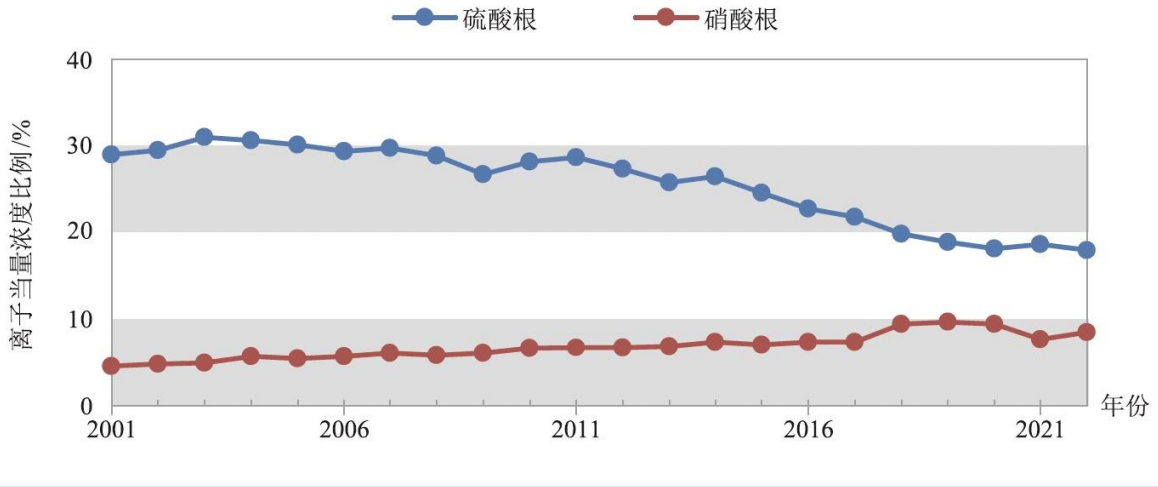
2021年



中国降水pH值分布



2022年全国降水pH年均值等值线分布示意图

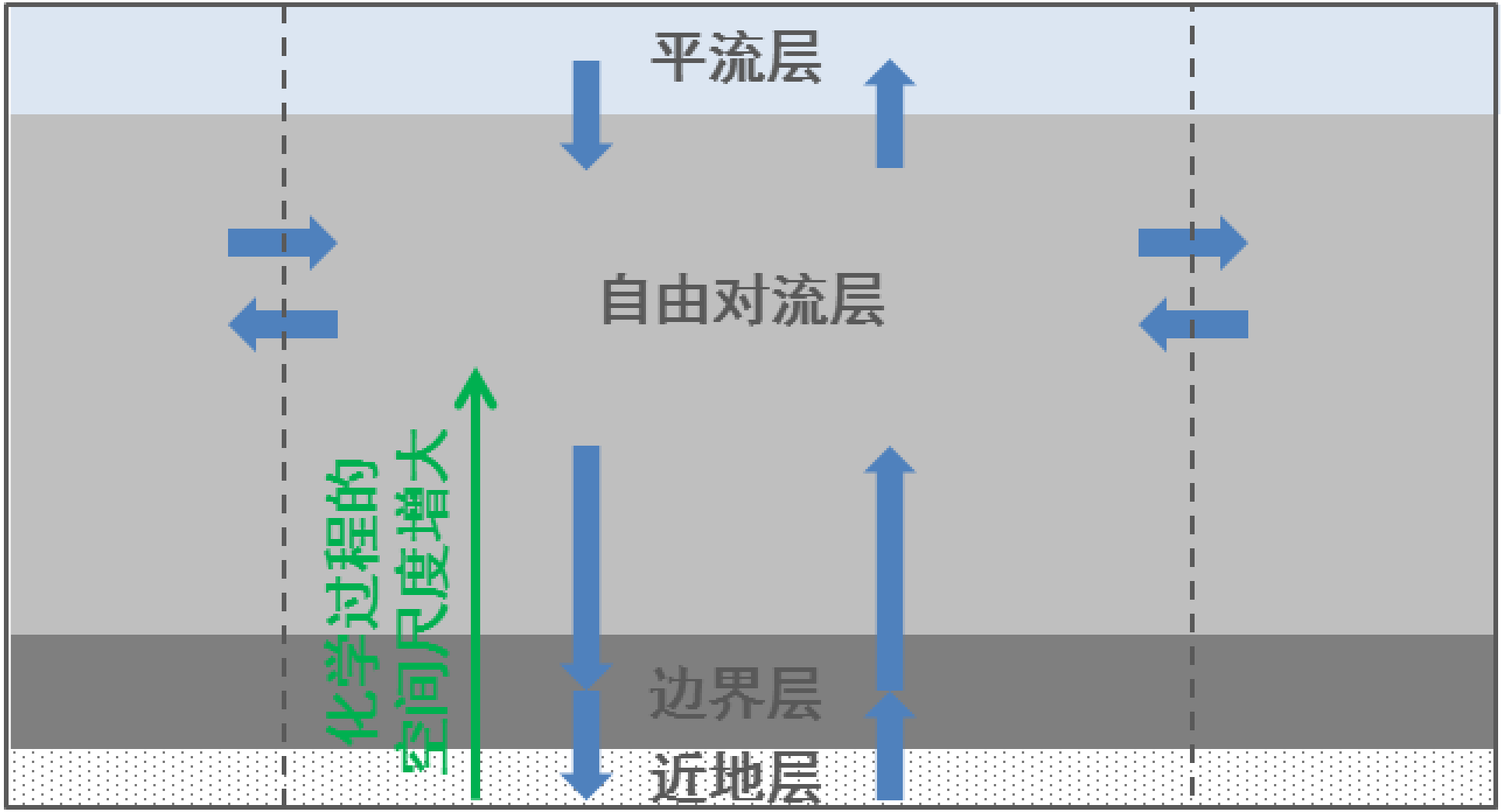


2001—2022 年降水中硝酸根和硫酸根离子当量浓度比例年际变化

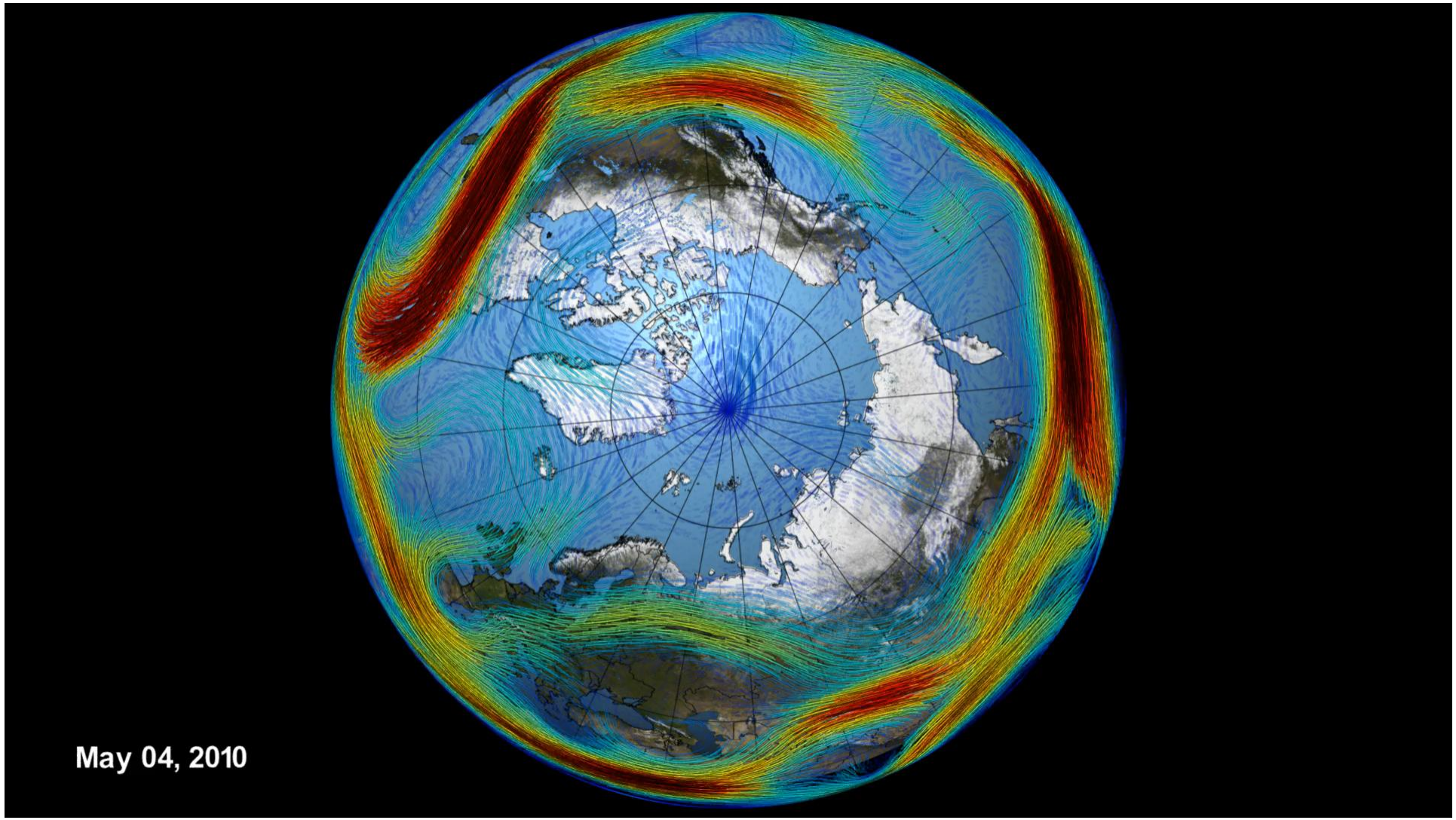
中国生态环境状况公报，2022

Q：降水的pH值下降是否等同于酸沉降量在减少？

局地-区域-全球大气污染相互作用：跨界输送



大气环流



Source: https://svs.gsfc.nasa.gov/4148

区域污染输送严重影响北京$PM_{2.5}$浓度

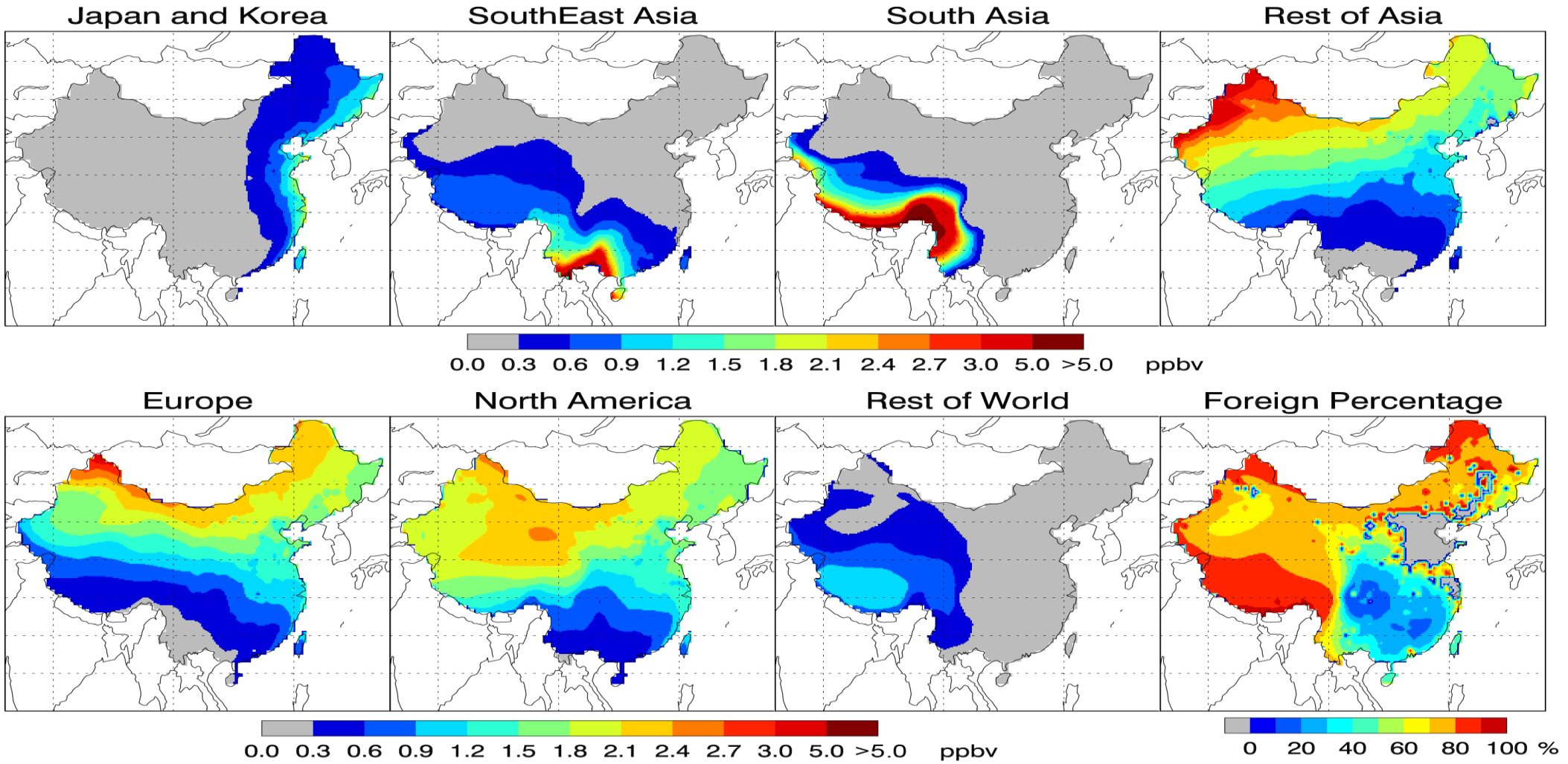
2014/10/10 北京$PM_{2.5}$污染后向轨迹分析





外来输送对我国臭氧污染的影响显著！

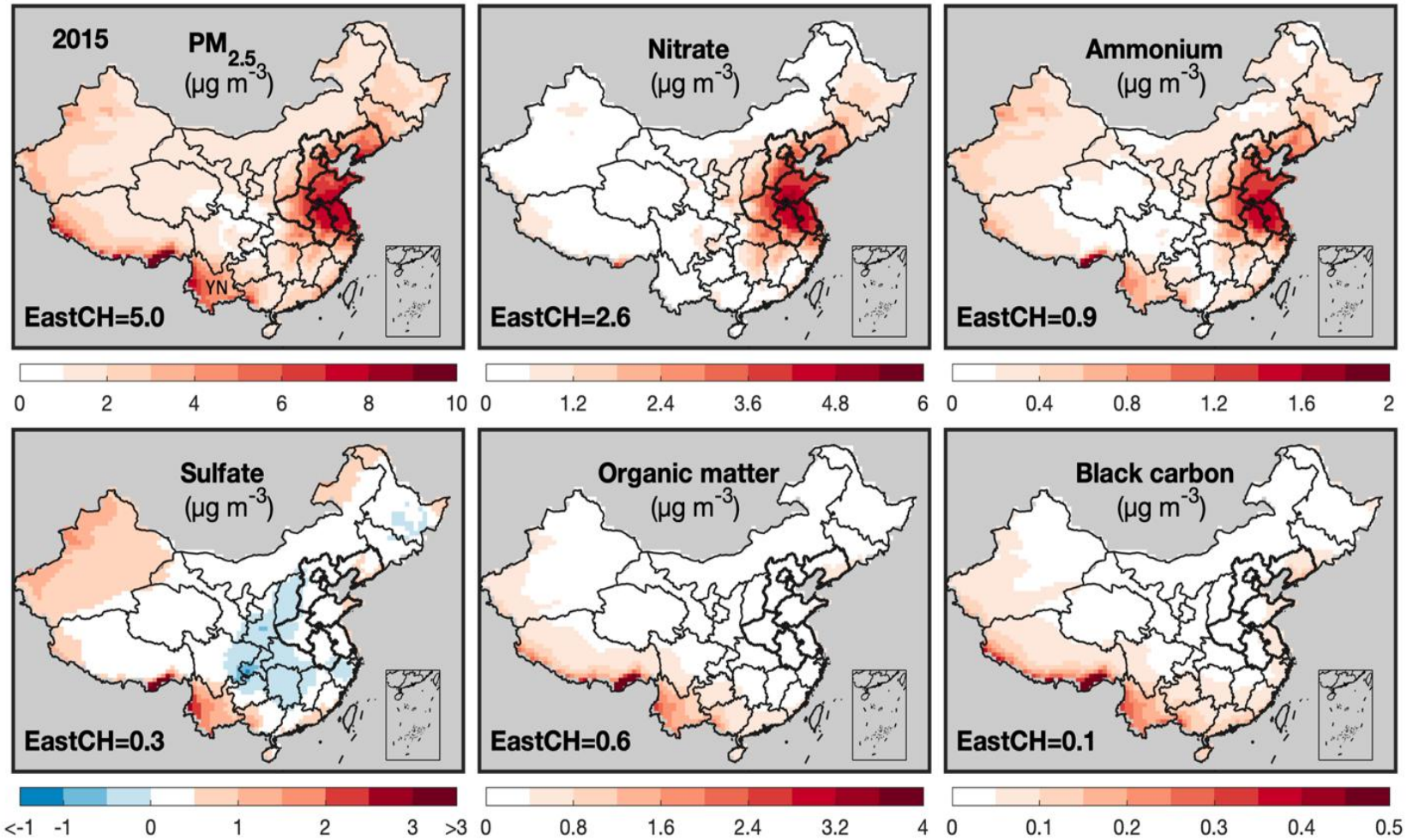
2008年春季中国近地面臭氧来源



Ni, R.-J. et al., 2018, ACP

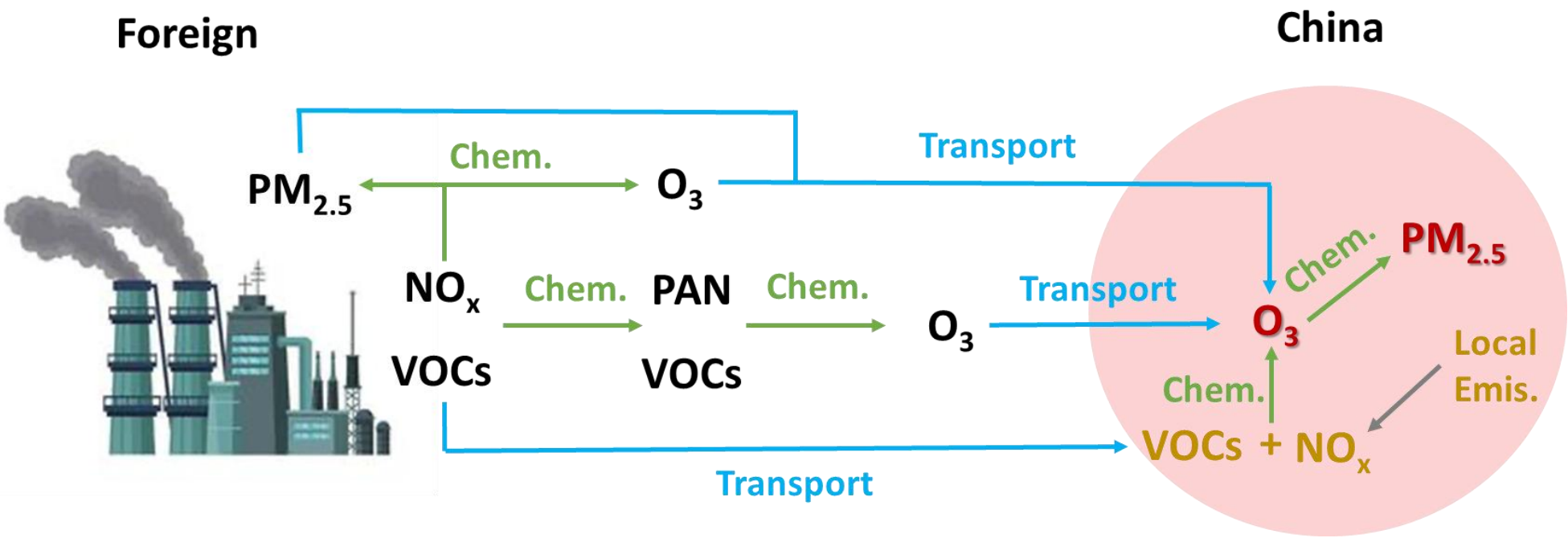
外来输送对我国$PM_{2.5}$污染的影响显著！

外国人为源排放对我国华北的影响 = 直接输送影响（30%）+ 化学相互作用影响（70%）



Xu et al., ACP, 2023, Highlight Paper

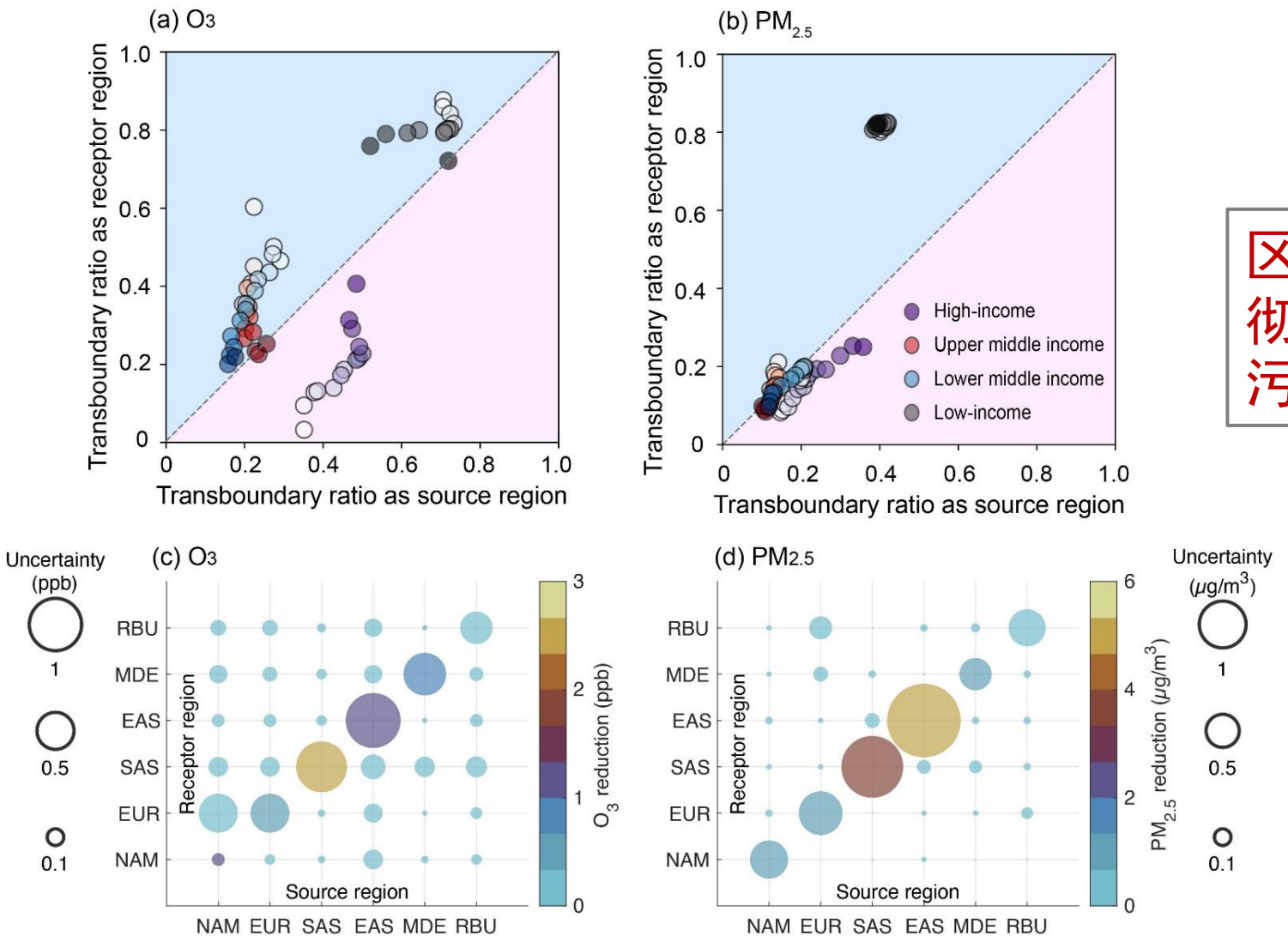
污染物跨界转移过程中的化学-输送机制



跨界输送机制

1. 源区排放或化学生成，然后再输送
2. 输送过程中的化学生成
3. 输送到受影响地区，与本地污染发生化学相互作用

污染物的跨界输送长久以来一致存在，并且十分显著



区域间合作共赢是彻底解决全球大气污染问题的关键！

Lin et al., under review

空气污染小结

- 长期以来，空气污染是影响全球健康的最严重环境风险因子
- 对于全球和我国，主要大气污染物是$PM_{2.5}$和臭氧
- 大气污染的来源、化学、输送、沉降过程复杂，非线性显著
- 我国$PM_{2.5}$污染状况快速改善，但仍远没有彻底解决
- 我国臭氧污染状况不容乐观，亟需解决
- 臭氧和$PM_{2.5}$协同控制、减污降碳协同控制是关键
- 区域间环境合作对于消除污染输送影响具有重要意义
- 深化认识污染机制是科学治污、精准治污的重要支撑

本章作业 ddl = 2026年5月12日 13:00

1. 什么是南极臭氧洞？形成南极臭氧洞的化学和动力条件是什么？
2. 从来源、化学、输送、沉降等方面来说，影响近地面$PM_{2.5}$污染的自然因素和人为因素有哪些？气候变化可能会对这些因素产生什么影响？
3. 对流层臭氧和$PM_{2.5}$之间存在什么样的相互作用（影响）？