

The book cover features a white background with large, light blue and teal geometric shapes, primarily triangles, arranged in a pattern. A series of five dark blue birds are depicted in flight, moving from the bottom left towards the top right. The title '大气环境化学' is printed vertically in a bold, black, sans-serif font on the right side of the cover.

大气环境化学

唐永奎 编著

中
版社

948051

X13

X123
437

X13
0030

0030

大气环境化学

唐永奎 编著

中山大学出版社

第 2 卷

大气环境化学

唐永奎 编著

*

中山大学出版社出版发行
广东省新华书店经销
广州红旗印刷厂印刷

*

850×1168毫米 32开 14.375印张 36万字
1992年4月第1版 1992年4月第1次印刷

印数1—1500册

登记证号(粤)第11号

ISBN7-306-00449-2

X·7 定价: 4.65元

内 容 简 介

大气环境化学和作者于1988年6月出版的大气环境学是姊妹篇。大气环境学阐明大气中物质活动的物理过程，大气环境化学分析物质在大气环境中发生变化的化学过程。

本书把大气环境当作为动态的、复杂的化学系统看待，介绍了研究这样一个系统的基本理论和基本方法。在这一认识指导下，分析了大气环境各层次的化学组成和物质转化；然后分章详细论述了大气环境中主要污染物的理化性质、毒性、浓度及其转化。最后介绍改善和提高大气环境质量的方针、政策及对污染防治的基本方法。

本书可作为大学环境科学、大气科学、环境工程和地理系有关专业本科生、研究生的教材和参考书，也可供从事环境科学研究和环境管理工作人员参考之用。

序

本书和大气环境学是姊妹篇。前者是阐明大气环境的化学组成，物质时、空变化的基本规律及其转化的机理；后者是揭示物质在大气环境中迁移、扩散的规律。

自19世纪以来，大气环境科学着重大气扩散的研究，企图揭示物质在大气环境中运动的规律，从源和汇间的关系来削减源，达到控制大气污染的目的。

20世纪中叶，由于硫酸烟雾的加重和光化学烟雾的出现，人们逐渐认识到防治大气污染必须同时弄清物质在大气环境转化的机理。大气环境化学随之迅速发展，并着重于二氧化硫转化和硫酸盐的形成，及氮氧化物、一氧化碳和碳氢化合物发生光化学反应的过程进行研究。

80年代以来，臭氧层破坏、全球变暖和酸雨成为世界三大环境问题。大气环境化学更引起人们的重视，研究的大气环境扩展到全球，从近地面大气层上升到平流层及其中臭氧层，还扩大到热成层和电离层。研究上空分子、离子转化过程，特别注重对臭氧形成的机理和时、空变化规律的研究。近年尤其深入开展了对冷却剂氟里昂（氯氟甲烷）在平流层中聚积及其与臭氧反应的研究。

由于近百年大气中二氧化碳的含量不断上升，可能引起全球变暖，从而可能促使南北两极冰川融化，海水上升，淹没沿海低地，对全世界产生巨大影响。为了预防这样的问题发生，矿物燃料燃烧化学以及一氧化碳在大气中转化为二氧化碳的机理也成为

CAE 15/04

人们研究的重要课题。

酸雨在地球上大面积出现，引起国际上的争端。大气中酸性物质的来源及其形成机理亦是大气环境化学中研究的“热题”。

上述这些问题在本书中均有较详细论述，不单介绍了国内外已取得的成果，也介绍研究的基本理论和方法。

本书是一本较完整、较系统的大气环境化学新书，可作为环境科学系、环境工程系，以及环境科学学院和地球与环境科学学院等有关环境专业本科生和研究生教材和参考书，亦可供从事环境科学研究和环境管理工作参考。

唐永奎

1990. 4. 19.

目 录

第一章 大气环境化学的基本特征	(1)
一、动态的复杂的化学系统	(1)
二、环境中物质的归宿	(2)
三、敏感而易变的化学系统	(3)
参考文献	(4)
第二章 大气化学的基本理论	(5)
一、系统论	(5)
二、光化学理论	(10)
三、胶体化学基本理论	(25)
参考文献	(50)
第三章 大气环境化学研究的基本方法	(51)
一、系统分析法	(51)
二、化学反应系统模式建造方法	(81)
参考文献	(160)
第四章 大气化学组成	(162)
一、大气圈的结构	(162)
二、大气的基本组成	(165)
三、平流层及更高层的大气化学	(169)
四、对流层的化学组成	(183)
参考文献	(200)
第五章 碳的化合物及其转化	(201)
一、一氧化碳	(201)

二、二氧化碳	(205)
三、碳氢化合物及其衍生物	(211)
参考文献	(265)
第六章 硫的化合物及其转化	(267)
一、二氧化硫	(267)
二、硫酸和硫酸雾	(292)
三、硫化氢和有机硫	(295)
四、酸雨	(303)
参考文献	(319)
第七章 氮的化合物及其转化	(320)
一、氮的氧化物	(320)
二、有机氮化合物	(332)
三、光化学烟雾	(347)
参考文献	(374)
第八章 气溶胶	(375)
一、物理性质	(375)
二、化学组成	(381)
三、微粒的危害	(402)
四、微粒的来源	(405)
五、悬浮颗粒物的含量	(421)
六、气溶胶与大气环境	(422)
参考文献	(424)
第九章 大气环境质量的改善和提高	(425)
一、突出的大气环境问题	(425)
二、中国环境保护的方针	(425)
三、提高大气环境质量的措施	(426)
四、防治大气环境污染的基本方法	(427)
参考文献	(451)

第一章 大气环境化学的基本特征

一、动态的复杂的化学系统

大气的化学组成比较简单，氮和氧占绝对优势，组成比例十分稳定，因此长期以来认为没有必要对其进行深入研究。自20世纪50年代以来，由于工业发达国家出现过多次严重的烟雾事件，许多国家才开始对大气化学，特别是对大气污染化学进行较全面和系统的研究，大气化学逐渐成为独立学科。这段时间的研究领域限于城市大气化学组成、分布和变化，并着重研究了硫酸烟雾和光化学烟雾。近20年来对气溶胶的组成、分布和变化及其形成机理进行了实验研究，同时对酸雨来源、组成、分布和形成机理也进行了调查研究。大气化学的研究领域不断扩大，研究内容不断深入，从孤立地静态地研究大气圈的化学组成和分布，到近年来着重把大气圈当做地球的一个重要组成部分，从大气圈和其他圈层间物质和能量交换，来研究大气圈物质的变化过程，发展为大气环境化学。

地球是一个十分复杂的化学系统 (chemical system)，大气圈是这个系统中的一个组成部分。它主要由 N_2 和 O_2 组成，看来十分简单，却左右着地球这个复杂化学系统中的无机和有机系统，特别是生物系统中的物质转化。 N_2 在大气圈中很“老实”，但它却是极重要的生命元素，是蛋白质的组成元素。 N_2 经过豆科植物及其共生的固氮菌，将大气中 N_2 转入生物圈中。反硝化作用又会从生物圈将 N_2 归入大气中。 O_2 是活跃成分，参与岩石风化与陆上

和海中有有机物质分解、降解以及生物体内的新陈代谢，结果形成 CO_2 排至大气中。绿色植物进行光合作用，利用 CO_2 作为原料，合成有机物质，并将 O_2 排放至大气中。可见地球是复杂的反馈系统 (feedback system)。上述大气圈与地球各圈层间进行的物质循环，是这个动态反馈系统重要的具体表现。

二、环境中物质的归宿

大气和海洋相似，是环境中各种物质转化后的归宿。陆上和海洋中的不少物质，常以气态、气溶胶和颗粒物形态散发至大气中，如水汽、氧气、甲烷、二氧化碳、氨、盐沫和尘埃等。这些物质在地球各圈层逸散而来，其中主要来自生物圈。大气圈有广大的空间，是各种气体和气溶胶汇集的场所，当然也是地球各圈层需要的物质的来源。在反馈系统中，源和汇是一种辩证关系，特别它在陆地和海洋之间的物质迁移中起着“桥梁”作用。例如大陆尘埃经过大气输送降落在海中；海水中水汽和盐沫经过大气输送降至大陆。

由于海洋和大气在地球化学系统中主要起着“汇”的作用，进入其中物质绝大部分的残留时间远比地球年龄短，在漫长地质时间内，进入海洋和大气中的物质有充分时间混合，因此它们的化学组成相当均一。不过，太阳光穿过大气层时，光波组成在不同层次发生了本质变化，光能等级自然有很大差异。又由于重力作用，各层密度也不同。在100km以下的大气层中，几乎集中了大气的全部质量，化学组成也相当均匀。在100km以上，空气异常稀薄，除分子态外，还有原子态、离子态和自由基。大气圈上层发生的化学反应，在整个大气中起着重要作用。例如形成的臭氧层，能强烈吸收紫外线，对地表生物起着保护作用。生物产物

排至大气虽是少量,但它是大气组成发生变异的重要因素。此外,大气上层具有使氢和氦免于逸出地球的临界条件。

三、敏感而易变的化学系统

除了某些低等生物外,生物和人类不能脱离大气而生存(宇宙航行者、潜水员和潜水艇中的工作人员靠氧气瓶释放出的氧气而生活)。因此,大气化学组成发生某些变化,甚至微量变化,在生物的生态、生理和生化以及人群健康上,会引起这样那样的反应。

由于人类生活和生产活动,产生各种气体(如 CO 、 NO_x 、 SO_2 、 CH_4 等)和含有各种重金属和有机化合物的颗粒物,排至大气中,引起其化学组成发生微量、甚至痕量的变化。这一变化不仅使城市,而且使广大农村;不仅使大气圈下层,而且使大气圈上层,即整个大气圈均受到影响,并发生系列连锁化学反应。例如在大气圈下层, SO_2 转化可形成硫酸气溶胶; NO_x 、 CO 、碳氢化合物在阳光作用下,可转化为如臭氧等强氧化剂。在大气圈上层,由于 NO_x 、甲烷和含氯有机化合物[如 Freon-II 氟里昂(CFCl_3)、四氯化碳(CCl_4)和氯甲烷(CH_3Cl)]与臭氧发生作用,可引起平流臭氧层的破坏。

在大气圈下层由于硫酸气溶胶和强氧化剂的形成,曾在工业发达国家的某些大城市,出现过严重烟雾事件,如英国伦敦1952年出现的硫酸烟雾,美国洛杉矶1948年出现的光化学烟雾,50年代日本东京出现的硫酸和光化学混合烟雾,对人群健康有很大影响,并使林木和蔬菜等作物受到损害,也因硫酸气溶胶形成,在世界较大范围内出现了酸雨,危害甚大。

平流层中的臭氧层如果一旦被破坏,大气层会丧失遮蔽阳光

中紫外线的能力，这样全人类和整个生物界有可能受到“毁灭性”的打击。

参 考 文 献

- [1] Seinfeld J H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. A Wiley-Interscience Publication, 1986
- [2] Stern A C. Air Pollution. Vol. 1~5, Third Edition. Academic Press, 1976
- [3] Holland H D. The chemistry of the atmosphere and oceans. A Wiley-Interscience Publication, 1978
- [4] Heicklen J. 著，大气化学。吴景学等译。长沙：湖南科学技术出版社，1981
- [5] 唐永奎、刘育民编著。环境学导论。北京：高等教育出版社，1988
- [6] 唐永奎、曾星舟编著。大气环境学。广州：中山大学出版社，1988

第二章 大气化学的基本理论

一、系统论

地球是一个复杂的化学系统，大气圈是其中一个子系统，与地球各圈层间不断进行物质交换，所以应将大气圈看作开放的、动态的、不稳定的、反馈的化学系统进行研究。

(一) 系统

把地球作为一个大系统来看，则大气圈为其中一个子系统。如果把大气圈看作完整的系统看待，则地球其他圈层为该系统的外在环境。

由于本书研究大气圈的化学过程及其与地球其他圈层（以下简称环境）物质交换，把大气圈当做开放的“反应器”看待，故研究的思路与通常不同，不能采用“黑箱”模式（black box model），而是从两条线路进行分析研究。

1. 封闭系统

在这里暂不考虑周围环境对大气圈化学过程的作用，只研究大气圈内部化学组成、各种化学组分的时空变化。即把大气圈看作一封闭系统——自我调节系统（autonomous system）。如果该系统中状态随时间来变化，例如大气层各种化合物浓度空间分布随时间而变化，以 $c(t)$ 表示化合物的浓度，上标“ \cdot ”表示 d/dt ，则可表示为

$$\dot{c}(t) = f[c(t), t] \quad (2-1)$$

式中： f 描述该系统的向量场 (vector field)，由观测资料可推导出 f 。

积分(2-1)式可知该系统状态如何随时间而变化，即各种化合物浓度分布如何随时间而变化。

如果在流场稳定的条件下，考虑流速(u)对化合物浓度分布的影响，则(2-1)式变为

$$\dot{c}(t) = f[c(t), u, t] \quad (2-2)$$

此常认为系统处于稳定状态。事实上，大气层湍流活动频繁，流场常处于不均匀状态，即流场随时间而变化。(2-2)式应表示为

$$\dot{c}(t) = f[c(t), u(t), t] \quad (2-3)$$

此常视为动态系统 (dynamical system)。湍流影响的扰动系统 (distributed system) 中状态变化常用偏微分方程表示。此在大气扩散有关著作中有详细分析。

2. 开放系统

从大气圈与环境之间物质交换研究大气圈中物质的来源、组成和化学反应及其浓度的时空变化。如果从环境输入物质以 $s(t)$ 表示，从大气圈输至环境中物质以 $c(t)$ 表示，在稳态平衡下，则可以下式表示该系统变化：

$$\dot{s}(t) = f[s(t), u(t), t] \quad (2-4)$$

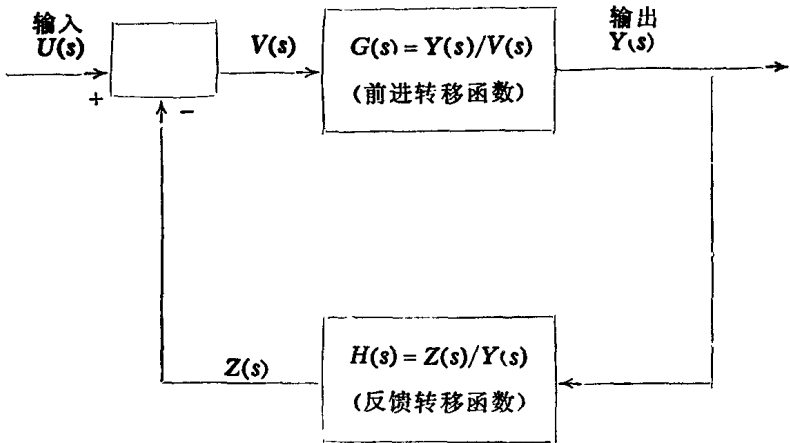
$$\dot{c}(t) = g[s(t), u(t), t] \quad (2-5)$$

式中 g 有给定函数，此表示系统与环境之间有反馈作用，通称为反馈系统。

(二) 反馈系统

在系统论中，反馈系统可以图2-1表示。

由图2-1可见，反馈系统中系统的输入和输出之间，或者系



[$G(s)$, $H(s)$]视为开放螺旋转移函数]

图 2-1 反馈系统示意

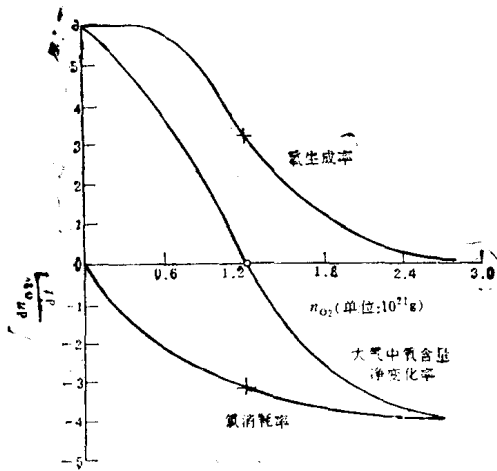


图2-2 大气中氧的含量、成氧速率、耗氧速率和大气中氧净变化速率之间的关系图解
(引自 H.D. Holland, 1978)

统和环境之间存在螺旋式循环。例如大气层中氧的变化，反馈过程在其中起决定性作用。岩石风化和有机物质分解及生物呼吸作用消耗大气中的氧，绿色植物光合作用把氧释放归还给大气，它们决定着大气中氧的含量及其变化。

图2-2的上方为成氧速率曲线，下方为耗氧速率曲线，其间为大气中氧含量净变化曲线。氧的分压（ p_{O_2} ）低时，成氧速率与耗氧速率之间差值为正， p_{O_2} 高时，差值为负。大气中氧净变化曲线与横坐标的交点，反映成氧和耗氧速率相近，大气中氧的含量处于动态平衡中，即大气中氧含量为正常值。

成氧速率和耗氧速率的增减决定于生物和环境参数的变化。在大气中氧含量净变化曲线与横坐标的交点附近，该曲线可近似地以直线表示。大气中氧含量（ n_{O_2} ）的变化，以下式表示：

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} \approx a - bn_{O_2} \quad (2-6)$$

$a \rightarrow 0$ ，积分得，

$$n_{O_2} = e^{-bt} \quad (2-7)$$

式中： a ， b 为成氧和耗氧速率有关的参数， e 为自然对数的底。

从式(2-7)可看出，由于 a 值增减引起交点上 n_{O_2} 的变动值决定于 e^{-bt} ，氧化反应曲线（即大气中氧净变化速率曲线）的斜率愈陡，即 b 值愈大， e^{-bt} 愈小，用参数 a 的变动来调控大气中氧含量接近正常值愈快。

上述大气圈和环境间 O_2 循环情况，以图2-3来表示更为明确。

利用反馈系统研究大气圈的化学，须注意两条原理：

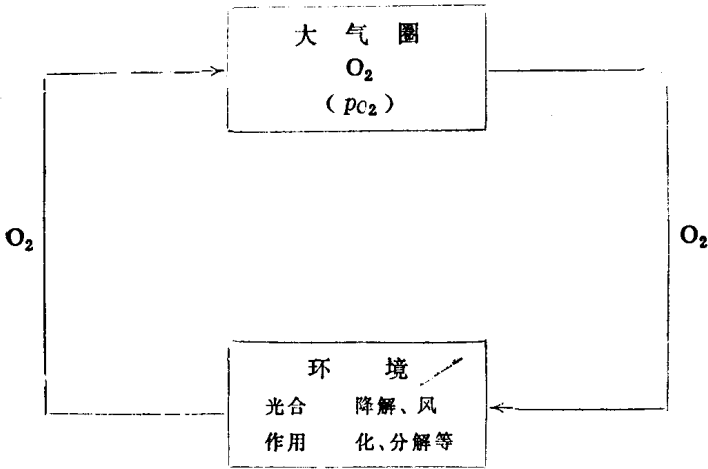


图 2-3 大气圈与环境间反馈系统示意

1. 两稳定点理论 (two fixed-point theorems)

如果一个系统在反馈过程中有一个以上交会点，不是每个交会点都表示系统稳定控制点，一般只有两点。例如图 2-4 所示，交会点 1 和 3 是稳定控制点，而点 2 却不是。系统的扰动，促使

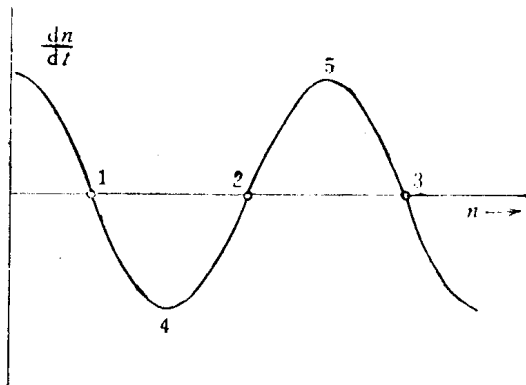


图 2-4 有 3 个交会点的反馈系统

(点 1 和点 3 表示稳定控制点，点 2 不是稳定控制点)