



普通高等教育『十五』国家级规划教材

唐孝炎 张远航 邵敏 主编

高等教育出版社

大气环境化学

Atmospheric Environmental Chemistry

(第二版)



普通高等教育“十五”国家级规划教材

大气环境化学

(第二版)

唐孝炎 张远航 邵敏 主编

高等教育出版社

内容简介

本书共分 10 章。从地球大气的演变和基本特征开始,分别介绍了大气中主要痕量组分的来源、汇和循环过程,以大气中的氧化过程和多相过程为核心,叙述了大气中重要的化学动力学机制,对流层的气相化学、气溶胶化学和酸沉降化学,以及描述大气输送和转化的数值模式。针对普遍关注的全球环境问题,重点介绍全球气候变化和平流层臭氧损耗的化学过程,以及对流层化学、平流层化学和气候变化之间的本质联系。由于室内污染问题的日益突出,本书还全面地介绍了室内空气污染的范畴、研究方法及其健康风险评估等内容。

《大气环境化学》(第二版)以大专院校和科研院所大气环境、环境化学专业的本科生和研究生为主要对象,也可以作为环境工程、大气科学和化学等专业的教学和研究参考书,还可供环境保护和气象等部门有关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气环境化学/唐孝炎,张远航,邵敏主编. —2 版.
北京:高等教育出版社,2006.5
ISBN 7-04-019361-2

I. 大... II. ①唐...②张...③邵... III. 大气
环境-环境化学-高等学校-教材. IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 049674 号

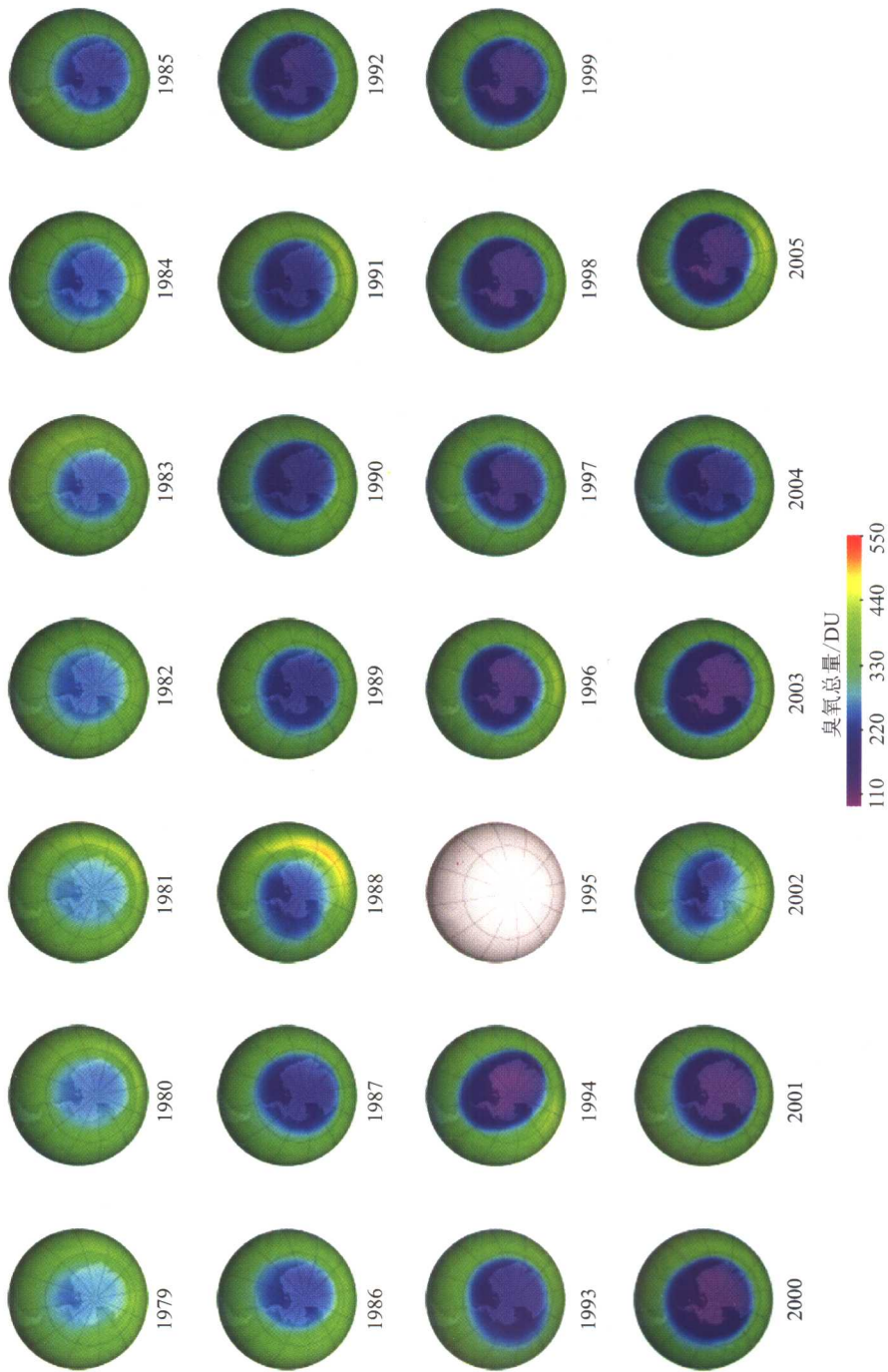
策划编辑 陈文 责任编辑 陈海柳 封面设计 张申申 责任绘图 朱静
版式设计 王艳红 责任校对 金辉 责任印制 韩刚

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京中科印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	1992 年 5 月第 1 版
印 张	47.25		2006 年 5 月第 2 版
字 数	890 000	印 次	2006 年 5 月第 1 次印刷
彩 插	1	定 价	59.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19361-00



彩图 1 1979—2005 年 9 月南极臭氧洞变化 (引自 NASA, http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/monthly/climatology_09.html)

第二版前言

《大气环境化学》自1990年出版以来,一直受到该领域和相关领域研究人员及高等学校师生的关注,并于1994年荣获第三届全国优秀教材一等奖,1995年荣获全国环境教育优秀教材一等奖,1998年荣获国家教委97年度科技进步一等奖。鉴于10年间国际国内的大气环境化学研究取得了长足的进展,特别是中国由于快速的经济的发展,大气环境状况和特征发生了深刻的变化,大气环境化学面临着新的挑战,编者深感有必要对《大气环境化学》的内容进行调整和充实,以反映当今本学科的现状和发展趋势。

《大气环境化学》(第二版)在基本保持第一版结构的基础上,增加了气候变化的大气化学原理和室内空气污染两个新的章节,对对流层气相化学和大气化学模式部分进行了比较大的内容调整,其余部分进行了资料、方法等方面的更新。

《大气环境化学》(第二版)全书共分10章。其中,绪论由唐孝炎教授和张远航教授修订,第一章由刘兆荣副教授修订,第二章由邵敏教授修订(其中第7节由中国民族大学金军副教授编写),第三章由陈忠明副教授修订,第四章由张远航教授修订,第五章由胡敏教授修订,第六章由谢绍东教授修订,第七章由王雪松博士编写,第八章由朱彤教授负责编写(第1节参考了毛节泰教授的讲义),第九章由唐孝炎教授修订,第十章由白郁华教授编写。各章分别由唐孝炎、张远航和邵敏统稿,唐孝炎进行了全书的审核。

此外,参加本教材资料收集和部分编写工作的还有北京大学深圳研究生院何凌燕博士以及北京大学环境学院的研究生解鑫、王彩霞、介崇禹、苏杭、高东峰、吴志军、林伟立、刘颖君、尚羽、李靖、李怡、宫继成、姚波、李宏军、李晓倩、王立鑫、李恬恬、霍铭群、汪冰冰和颜敏等。作者对他们的辛勤工作表示衷心的感谢。

本书在编写过程中得到了高等教育出版社陈文和陈海柳的大力支持和帮助,在此表示由衷的感谢。

由于大气环境化学发展十分迅速,这一领域涉及的问题非常复杂,而且由于参加修订和编写工作人员的水平有限,许多论述还很不成熟,在内容的选取、最新资料的调研和分析及文字方面都存在错误和不足之处,欢迎读者批评指正,我

们将根据读者的宝贵意见不断完善本教材,共同为我国的大气环境质量改善和本学科的发展服务。

作者

2006年2月

第一版前言

我们自 1975 年起开始进入了大气环境化学的研究领域,并通过资料的收集,深深体会到这是一门正在蓬勃发展、极有意义和极有前途的学科。在收集资料和从事实际工作的基础上,自 1978 年起我们为历年研究生和本科生开设了大气污染化学、大气化学等课程,也曾经为一些短期培训班和从事大气环境研究和实际工作的科学技术人员讲授过有关的大气环境化学的知识,效果较好。

本书初稿于 1984 年写成。但由于 80 年代大气环境化学发展极其迅速,内容日新月异,我们一直想在原稿基础上尽量收入最新成就,加之其他各种原因,使本书的出版一拖再拖,延至今日。

全书共有八章。其中,绪论、第一、二、三、六、七章由唐孝炎教授编写;第四章由李金龙副教授编写、第五章由栗欣副教授编写、第八章由陈旦华副教授编写。张远航同志参加了第六章编写工作,全书由唐孝炎教授审核。

本书是以大专院校大气环境、环境化学专业的研究生和本科生为主要对象来编写的。侧重于论述大气中的化学过程。使用者需具有一般的大学化学基础知识。考虑到本书对环境工程、大气物理等非化学专业的适用性,尽量避免涉及较深化学理论基础的内容,例如分子光谱、微观化学动力学等,因此在使用时,可以根据情况加以增删。本书可作高等院校环境科学系、环境工程系、化学系有关专业的教材,亦可以供环境保护和气象等部门有关科技人员参考。

本书承南开大学戴树桂教授、北京大学陈静生教授、中国环境科学研究院王文兴研究员、吉林大学岳贵春副教授审阅。高等教育出版社的张月娥副编审和陈文同志为本书的写成和出版给予了很大支持和帮助。在此表示衷心的感谢。

由于大气环境化学是一门新兴的仍在发展中的学科,许多论点尚不够成熟,有些问题尚未有定论,文献资料日新月异。因此,在内容的选取、论点的陈述方面,限于作者的水平难免有谬误及不足之处,欢迎读者批评指正。

作者

1989 年 9 月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

绪论	1
第一节 大气环境化学的发展及其研究内容和特点	1
第二节 大气环境化学的研究方法	3
一、现场实验研究	3
二、实验室研究	4
三、模式计算	6
第三节 大气环境化学的发展动向	7
第四节 本书的内容与章节安排	9
一、地球大气环境概貌	9
二、大气中对环境有影响的组分	10
三、对流层化学	10
四、气候变化的大气化学原理	10
五、平流层化学	10
六、室内空气污染	11
参考文献	11
第一章 地球的大气环境	12
第一节 大气的发展史	12
一、大气形成的初始阶段	12
二、大气由还原性气氛向氧化性气氛转化	13
三、现在的大气环境	14
第二节 大气的分层	15
一、按气温垂直分布分层——热分层	15
二、按大气化学组分垂直分布分层	17
三、按大气电离状态的垂直分布分层	18
第三节 大气的能量平衡	18
一、太阳辐射	18
二、大气组分对太阳辐射的吸收	19
三、地球的能量平衡	21
四、大气的运动	21
第四节 大气的物质组成	23
一、大气组分的源、汇和循环	23

二、大气保留时间	25
三、大气组分及其分类	28
第五节 大气组分的浓度表示方法	29
一、混合比浓度表示法	29
二、数浓度表示法	29
三、质量浓度表示法	30
第六节 大气中的自由基	30
一、HO _x 自由基在大气中的浓度和变化趋势	30
二、HO _x 自由基的源、汇及相互转化	31
三、HO _x 自由基的重要性	32
四、HO _x 自由基的测定	32
第七节 大气环境质量及标准	35
思考题	36
参考文献	37
第二章 大气化学组分的源、汇与循环	39
第一节 大气污染物的来源	40
一、人为源	40
二、天然源	43
三、污染物的来源分析技术	44
第二节 大气污染物的汇机制	47
一、干沉降	47
二、湿沉降	48
三、化学反应去除	48
四、向平流层输送	48
第三节 含硫化合物	49
一、二氧化硫(SO ₂)	49
二、低价硫化合物	51
三、硫的大气化学转化及全球循环	53
四、含硫化合物的环境浓度	53
第四节 含氮化合物	55
一、氧化亚氮(N ₂ O)	56
二、NO 和 NO ₂ (氮氧化物 NO _x)	58
三、氨(NH ₃)	61
四、氮的大气循环	62
五、含氮化合物的环境浓度	62
第五节 含碳化合物	63
一、碳的氧化物——CO 和 CO ₂	63
二、挥发性有机物(VOCs)	70

第六节 含卤素化合物	80
一、卤代烃	80
二、其他含氯化物	87
三、氟化物	88
四、含溴化合物	89
五、卤素的循环	90
第七节 持久性有机污染物	90
一、二恶英类化学物质的主要污染源	91
二、气态的 PCDD/Fs	93
三、大气中 PCDD/Fs 的气体-颗粒相平衡	96
四、PCDD/Fs 的大气行为	98
第八节 光化学氧化剂	101
一、臭氧(O_3)	102
二、过氧乙酰基硝酸酯(PAN)	110
三、大气中的自由基	113
第九节 大气气溶胶	115
一、气溶胶的来源	115
二、气溶胶的汇	116
三、气溶胶粒子的环境浓度	118
思考题	121
参考文献	122
第三章 大气化学反应动力学基础	125
第一节 化学反应动力学基本原理	125
一、化学反应速率与方程	125
二、平均寿命与分数寿期	129
三、温度对反应速率的影响	130
第二节 大气光化学反应基础	133
一、光化学定律	133
二、光化学的初级过程和量子产额	135
三、光化辐射和光化通量	140
四、光化学反应速率	143
五、 NO_2 的光解常数	146
六、温度和压力对光化学反应的影响	149
第三节 大气气相化学反应	151
一、光解反应	151
二、氧化反应	156
三、大气寿命	169
四、大气污染物的气相化学反应	172

第四节 大气颗粒物表面非均相反应	185
一、大气颗粒物反应的分类	185
二、非均相反应的速率	186
三、非均相反应的机理	194
四、表面吸附水对非均相反应的影响	199
五、亚硝酸和氯原子的非均相生成机制	200
第五节 二次有机颗粒物生成机制简介	203
一、气相反应	203
二、颗粒物表面反应	207
思考题	209
参考文献	210
第四章 对流层气相化学	214
第一节 NO、NO₂ 和 O₃ 的基本光化学循环	215
第二节 清洁大气中的气相化学过程	217
一、清洁大气中的基本化学过程	217
二、NO 在清洁大气化学过程中的作用	218
第三节 污染大气中的气相化学过程	221
一、光化学污染(烟雾)的历史	221
二、光化学污染(烟雾)的化学特征	225
三、利于产生光化学烟雾的气象特征	228
四、光化学烟雾形成的简化机制	229
第四节 臭氧生成与 NO_x 和 VOCs 的关系	232
一、VOCs/NO _x 比值对臭氧生成的影响	232
二、臭氧生成的等浓度曲线(EKMA 曲线)	233
三、基于 NO _x 和 VOCs 观测的模型 OBM	236
四、指示剂法	238
第五节 自由基收支与循环	242
一、HO _x 收支和循环的定量关系	243
二、HO _x 收支和循环的模式研究	244
第六节 NO_x 收支与循环	248
一、城市近地层大气 NO _x 收支与循环	249
二、郊区近地层大气 NO _x 收支与循环	251
第七节 大气挥发性有机物反应活性	252
一、等效丙烯浓度	252
二、OH 消耗速率	255
三、VOCs 的增量反应活性	256
第八节 光化学污染的控制策略	262
一、VOCs 和 NO _x 控制区及影响因素	262

二、基于 VOCs 和 NO_x 控制的 O_3 削减战略	263
思考题	264
参考文献	265
第五章 气溶胶化学	268
第一节 引言	268
一、形貌	268
二、粒径	269
三、分类	272
四、气溶胶颗粒对人体健康的危害	274
第二节 气溶胶的粒径谱分布	275
一、气溶胶粒径分布函数的表示方法	276
二、大气气溶胶谱分布函数的经验描述	280
三、气溶胶粒子的三模态及其特性	286
第三节 气溶胶粒子的成核作用	290
一、气溶胶粒子的均相成核——由气体分子形成新核	291
二、气溶胶粒子的非均相成核	295
三、新粒子生成	296
第四节 气溶胶粒子的化学组成	305
一、气溶胶粒子中的离子成分	306
二、气溶胶粒子中的有机物——颗粒有机物	311
三、气溶胶粒子中的微量元素	327
第五节 气溶胶粒子污染来源与贡献的研究	330
一、相对浓度法	331
二、富集因子(EF)法	332
三、相关分析法	334
四、因子分析法	334
五、化学质量平衡(CMB)模型	346
六、PMF 因子分析模型	351
思考题	357
参考文献	359
第六章 酸沉降化学	365
第一节 酸雨研究的历程	365
第二节 降水和液滴化学特征	368
一、降水的化学组成	368
二、降水 pH	374
三、降水化学组成的时空变化	377
四、降水中离子成分的相关性	382
五、雾、露、霜的化学组成	385

第三节 降水的酸化过程	389
一、质量传输动力学	390
二、云内清除过程	393
三、云下清除过程	400
四、云内和云下清除过程的比较	406
第四节 酸雨生成机理	407
一、 SO_2 和 NO_x 的气相氧化反应	409
二、气、液吸收平衡和液相化学平衡	411
三、大气中的液态水	417
四、大气水系统中的氧化剂	418
五、液相硫化学反应动力学	422
六、液相氮化学反应动力学	429
七、液相有机反应	434
八、液滴中各物种浓度的变化	436
第五节 酸沉降临界负荷	438
一、酸沉降临界负荷的概念	438
二、确定酸沉降临界负荷的方法	438
三、中国酸沉降临界负荷区划	440
四、中国硫沉降超过临界负荷的区域	442
思考题	443
参考文献	444
第七章 大气化学传输模式	447
第一节 模式及其基本方程	447
一、模式及其发展历史	447
二、模拟系统的框架结构	450
三、模式的基本方程	453
第二节 光化学氧化模式	459
一、光化学烟雾形成的化学反应机理	459
二、光化学氧化模式	466
第三节 酸沉降模式	473
第四节 气溶胶模式	480
一、气溶胶热力学平衡模式	482
二、气溶胶动力学模式	491
第五节 综合空气质量模式	495
第六节 模式的评价与应用	498
一、模式性能评价	498
二、模式应用实例:北京地区臭氧来源的模式研究	500
思考题	512

参考文献	513
第八章 气候变化的大气化学原理	518
第一节 大气辐射传输过程	518
一、大气对辐射的吸收和散射	519
二、辐射的传输	521
三、辐射在大气中的传输	522
四、地面、大气及地气系统的辐射平衡	523
第二节 温室效应及温室气体	528
一、气体分子的红外吸收和发射	528
二、大气中温室气体	531
三、温室气体的辐射强迫	532
四、全球变暖潜势	535
第三节 气溶胶的辐射强迫	537
一、气溶胶直接辐射强迫	538
二、气溶胶的间接辐射强迫作用	542
三、炭黑气溶胶(BC)的辐射强迫以及气候效应	548
第四节 气候变化的历史趋势	549
一、气候与冰川变化理论	550
二、利用冰芯重建古气候和古环境记录的主要方法	551
三、极地冰芯记录反映的气候变化	552
第五节 大气污染与气候变化	556
一、气象与大气污染的相互关系	556
二、大气污染和气候变化的相互作用	557
三、全球变暖可能的影响	559
第六节 气候变化与臭氧层耗损的耦合机制	560
一、概述	560
二、臭氧耗损对气候变化的影响	562
三、气候变化对臭氧耗损的影响	564
第七节 海洋大气边界层化学与气候变化	568
一、海洋与气候变化	568
二、大气与海洋的物质交换	568
三、CLAW 假说	570
四、海洋大气的卤素	572
五、北极 Hg 亏损	576
六、海洋大气颗粒物与云的形成	578
思考题	579
参考文献	580
第九章 平流层化学	584

第一节 引言	584
一、臭氧层	585
二、臭氧层的作用	586
三、平流层化学研究进展	589
第二节 平流层的基本化学过程	591
一、平流层臭氧的生成和清除反应	591
二、平流层中的气相化学	594
第三节 南极臭氧洞及其非均相反应	606
一、臭氧洞的发现及其变化	606
二、南极臭氧洞的形成——非均相化学机理	607
第四节 北极和中纬度地区的平流层化学	611
一、北极臭氧层变化	612
二、中纬度地区平流层化学	615
第五节 重要源气体变化对平流层臭氧的影响	619
一、直接进入平流层的源物质	619
二、对流层排放的长寿命源物质——卤代碳化物	623
第六节 臭氧层变化的预测	628
一、臭氧层损耗物质的浓度变化	628
二、平流层臭氧的变化预测	632
思考题	637
参考文献	638
第十章 室内空气污染	641
第一节 概述	641
一、历史回顾	641
二、室内空气污染特征	642
三、室内空气污染研究进展	643
第二节 室内污染物的化学行为及人体暴露	644
一、室内空气中的氧化剂	645
二、室内空气中主要的无机污染物	651
三、室内空气主要的有机污染物	656
四、室内空气中的颗粒物污染	663
五、室内空气中的放射性气体氡	665
六、室内空气中的微生物	667
七、室内空气中的重金属	668
第三节 室内空气污染的来源	670
一、室内污染源	671
二、室外污染源	677
第四节 室内空气污染的研究方法	679

一、室内空气污染研究方法	679
二、室内材料释放特征以及释放模型	681
三、室内空气污染评价	688
第五节 室内环境的健康风险评价	689
一、概述	690
二、危害认定	692
三、剂量 - 反应评价	694
四、暴露评价	698
五、风险特征	700
第六节 室内空气污染控制	703
一、室内污染源控制	703
二、室内通风技术	703
三、室内空气净化技术	704
思考题	706
参考文献	706
附录	709
附录一 电磁辐射典型波长、频率、波数和能量范围	709
附录二 各种微量气体以 mg/m^3 和 ppm 表示的相互换算因子	710
附录三 美国大气环境质量标准	710
附录四 中国大气环境质量标准	711
附录五 近似键裂解能	712
附录六 气相反应中的一些常见转换因子	717
附录七 OH 自由基与某些烷烃、烯烃和芳烃的反应速率常数及其与温度的关系	718
附录八 O_3 与烃类化合物的反应速率常数及其与温度的关系	726
附录九 NO_3 自由基与烃类化合物的反应速率常数及其与温度的关系	729
附录十 室内主要污染物的国家标准	734
附录十一 一些基本物理常数	738
附录十二 用于构成十进倍数和分数单位的词头	738