

大气非均相反应及其环境效应*

马金珠 刘永春 马庆鑫 刘 畅 贺 泓**

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 大气颗粒物是地球大气的重要组成成分之一, 对全球气候和区域环境质量具有重要影响. 由于大气颗粒物具有区域特征强、寿命较短和组成多样且不均匀等特点, 使得其气候和环境效应具有相当大的不确定性. 而颗粒物表面发生的非均相反应, 一方面可改变痕量气体的源汇平衡, 另一方面会改变颗粒物本身的表面组成、形貌和与之相关的吸湿性和光学性质, 从而进一步加剧了颗粒物气候和环境效应的不确定性. 本文从非均相反应的角度, 综述了大气环境中重要的非均相反应过程及其环境效应, 并对目前非均相大气化学领域研究中存在的问题进行了评述.

关键词 大气颗粒物, 痕量气体, 大气非均相反应, 环境效应.

大气非均相反应是指大气中发生在固体或液体 (通常指大气颗粒物) 表面的反应^[1]. 大气颗粒物是分散在空气中的空气动力学当量直径为 0.001—100 μm 的固体或液体微粒^[2]. 全球每年向大气排放大气颗粒物约 3000—5000 Tg, 其主要成分包括矿尘 (mineral dust)、海盐颗粒物 (sea salt)、硫酸盐 (sulfate)、有机气溶胶 (organic aerosol) 和碳黑 (soot)^[3-4] 等. 大气颗粒物本身在极地臭氧耗损、全球变暖、厄尔尼诺 (El Niño) 和极端气候形成过程中都扮演着重要的角色^[5]. 大气颗粒物具有较小的粒径、较大的比表面积 ($4\text{--}200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和特殊的表面结构, 使得痕量气体很容易在其表面发生包括吸附、计量反应和催化反应在内的非均相反应^[1, 6]. 大气非均相反应可改变大气气相化学组成, 影响元素的地球化学循环; 也可改变大气颗粒物本身的化学组成以及与之密切相关的吸湿性和光学性质^[7]. 因此, 非均相反应可进一步改变大气颗粒物的大气辐射特性和全球气候效应, 增加大气颗粒物在全球气候变化中的不确定性, 因而成为当前大气化学最活跃的研究领域之一.

目前, 虽然对大气非均相反应的认识程度还相当有限, 但对某些重要的大气化学过程, 如 NO_x 在含水颗粒表面经 N_2O_5 转化为 HNO_3 、有机物在雪表面光解生成 HCHO 以及 N_2O_5 、 OCS 、 O_3 和 HO_2 自由基等在矿质颗粒物表面的非均相反应已获得了较清楚的认识. 已有多篇论文分别综述了痕量气体在矿质颗粒物^[7]、冰晶^[8] 和海盐颗粒物表面^[9-10] 的非均相反应过程. Vogt 等^[11] 和丁等^[6] 对大气非均相反应的研究方法也进行了较系统的综述. 本文针对近年来大气非均相反应及其环境效应的最新研究进展进行了较详细的综述和评述.

1 非均相对大气中痕量气体的影响及其环境效应

大气中痕量气体对地球大气的热量平衡有着至关重要的作用, 并对人类生存环境具有重要影响. 在颗粒物表面的活化作用下, 痕量气体可在颗粒物表面发生非均相反应; 其不但会影响这些痕量气体的源和汇, 还可生成具有重要环境影响的新的气相物种^[1, 7]. 例如, NO_x 在碳黑表面非均相反应可生成 HONO , 而 HONO 光解是大气中 OH 自由基的重要来源^[12]; ClONO_2 可在冰晶表面与 HCl 发生非均相反应生成 Cl_2 , Cl_2 光解则可产生活性氯物种从而导致极地上空臭氧洞的形成^[13]. 一些重要的痕量气体如 H_2S 、 SO_2 、 OCS 、 CS_2 、 DMS (dimethyl sulfide)、 NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 、 O_3 、 HO_2 、 H_2O_2 、 OH 、 CO 和 VOCs 等, 在颗粒物表面的非均相过程将直接影响大气的环境质量, 如臭氧耗损、 SO_2 和 NO_x 的归趋等. 大气中颗粒物与痕量气体种类繁多, 为了便于讨论, 我们将大气中的痕量气体分为下面的四大类, 分别讨论其在颗粒物表面的非均相反应机理和动力学的研究进展.

2010 年 8 月 19 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20937004, 20877084); 中国科学院知识创新工程 (KZCX2-YW-Q02-03) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-62849123; E-mail: hongh@rcees.ac.cn

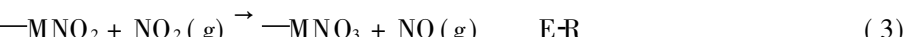
1.1 氮氧化物

氮氧化物是主要的大气污染物之一. 一般所提到的 NO_x 包括 NO 和 NO_2 , 而总反应性氮 NO_y 包括 NO_x 、 NO_3 、 N_2O_5 、 HONO 、 HNO_3 、 ClONO_2 、 PAN 和其它有机硝酸盐^[14-15]. 本文中氮氧化物泛指 NO_y . NO_x 主要来源于含氮矿物燃料的燃烧, 高温条件下 N_2 和 O_2 也可反应形成热力型 NO_x . NO 在大气环境中可被进一步氧化成 NO_2 、 NO_3 和 N_2O_5 等. 它们可溶于水形成 HONO 和 HNO_3 , 而成为酸雨的重要来源.

此外, NO_x 与碳氢化合物共存时, 在太阳光照射下可形成光化学烟雾 (photochemical smog), 造成严重的二次污染. 因此, NO_x 在大气中的转化一直是大气化学研究的重要内容^[16].

1.1.1 氮氧化物在矿质颗粒物表面的非均相反应

低浓度条件下 NO_2 可在 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等颗粒物表面反应生成亚硝酸盐; 而在高浓度条件下可通过 Langmuir-Hinshe wood (LH) 或者 Eley-R ideal (E-R) 机理形成硝酸盐和气相的 NO ^[17]. 即:



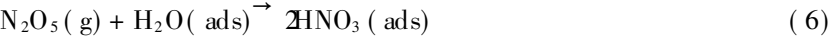
其中, $-\text{M}$ 表示金属氧化物表面.

目前, 已有大量文献利用努森池测得 NO_2 在不同矿质颗粒物表面的摄取系数, 见表 1. 一般而言, 只有摄取系数 $\geq 10^{-4}$ 时, 非均相反应才会对 NO_2 的汇产生显著的贡献^[7]. 如表 1 所示, 在大多数氧化物和真实样品上, NO_2 的初始真实摄取系数都在 $10^{-6} - 10^{-7}$ 范围内. 因此, NO_2 在矿质颗粒物表面的摄取对 NO_x 的大气浓度的影响可能是有限的. 需要指出的是, 努森池中工作压力较低 ($< 10^{-4}$ Torr), 因而努森池测定的摄取系数都只能代表干燥条件下颗粒物对 NO_2 的摄取. 而在真实大气中, 相对湿度往往在 20%—90%, 水的分压可达 5—20 Torr. 因此, 颗粒表面常常覆盖有 2—4 层水. 水的存在可能会影响摄取系数, 甚至改变整个反应过程. 例如, Goodman 等^[18] 发现在 RH 为 4% 时, SiO_2 表面通入 663 mTorr NO_2 , 红外光谱中出现了 1677 cm^{-1} 、 1399 cm^{-1} 、 1315 cm^{-1} 的归属为 HNO_3 的吸收峰. 当 RH 增加到 24%, 红外光谱中出现归属为气相 HONO 的 1703 cm^{-1} 、 1264 cm^{-1} 的吸收峰. 紫外光谱也证实, 高湿度条件下气相产物在 300—320 nm 范围也出现了 HONO 的吸收峰. 虽然红外光谱可以研究高湿度条件下痕量气体在颗粒物表面的非均相反应过程, 但由于扩散因素的限制而难以准确测定摄取系数; 而努森池又难以在高湿度条件下获得非均相反应的摄取系数. 因此, 依据目前的动力学数据还难以判断非均相反应过程对 NO_2 大气浓度的影响.

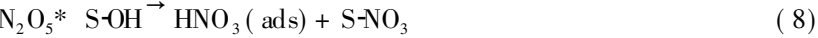
N_2O_5 在颗粒物表面的非均相反应对大气中 NO_x 和 O_3 的浓度有很重要的影响. 在大气中 N_2O_5 通过以下反应形成^[28]:



其中第一步是速控步骤. N_2O_5 浓度的降低会导致上述反应向右移动, 从而导致 NO_x 和 O_3 浓度随之降低. 水解反应是大气中 N_2O_5 的主要去除方式. 在含水颗粒物表面可发生如下非均相水解反应:



该反应是大气中夜间硝酸的重要来源^[29]. 另外, Seisei 等^[23] 发现颗粒物 (Saharan dust) 上的表面羟基也可与 N_2O_5 通过下列反应参与硝酸的生成与消耗, 其中, S 表示表面.



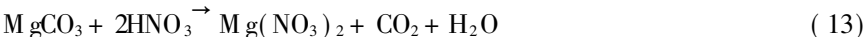
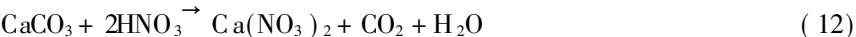
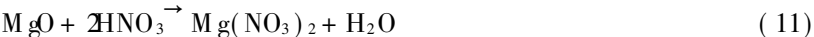
模式研究认为, 当 N_2O_5 在矿质颗粒物表面的摄取系数在 $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ 时, 大气中 N_2O_5 和 O_3 的浓度会因此大幅度降低^[30-31]. 根据表 1 中所示表观摄取系数可以推断, 非均相反应过程对大气中 N_2O_5 和 O_3 浓度可能有很重要的影响. 然而, 需要指出的是, 模式计算中所选择的摄取系数与表 1 所示的表观摄取系数相当. 因此, 该结果可能反映的是上限.

表 1 氮氧化物在矿质颗粒物表面的初始摄取系数

Table 1 Summary of initial uptake coefficients for NO_x and NO_y on mineral oxides

气体	颗粒物	摄取系数		温度 /K	文献
		几何面积	比表面积		
NO ₂	α-A l ₂ O ₃	4. 2 × 10 ⁻³	9. 3 × 10 ⁻⁶	298	[19]
NO ₂	α-A l ₂ O ₃		9. 1 × 10 ⁻⁶	298	[20]
NO ₂	γ-A l ₂ O ₃	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁸	298	[17]
NO ₂	γ-A l ₂ O ₃	2. 1 × 10 ⁻⁴	2. 0 × 10 ⁻⁸	298	[19]
NO ₂	γ-A l ₂ O ₃		2. 0 × 10 ⁻⁸	298	[20]
NO ₂	α-Fe ₂ O ₃	1. 2 × 10 ⁻³	7 × 10 ⁻⁷	298	[17]
NO ₂	α-Fe ₂ O ₃	5. 1 × 10 ⁻³	9. 7 × 10 ⁻⁶	298	[19]
NO ₂	α-Fe ₂ O ₃		7. 7 × 10 ⁻⁶	298	[20]
NO ₂	γ-Fe ₂ O ₃		4. 0 × 10 ⁻⁶	298	[20]
NO ₂	TiO ₂	4 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁷	298	[17]
NO ₂	TiO ₂		1. 3 × 10 ⁻⁷	298	[20]
NO ₂	MgO		1. 2 × 10 ⁻⁵	298	[20]
NO ₂	CaO		2. 2 × 10 ⁻⁵	298	[20]
NO ₂	China loess		2. 1 × 10 ⁻⁶	298	[20]
NO ₂	Saharan sand		1. 2 × 10 ⁻⁶	298	[20]
NO ₂	mineral dust	(1. 9 ± 0. 4) × 10 ⁻⁴	(6. 2 ± 3. 4) × 10 ⁻⁷	299	[21]
N ₂ O ₅	CaCO ₃	(3. 3 ± 1. 0) × 10 ⁻²		298	[22]
N ₂ O ₅	Saharan dust	(8. 0 ± 0. 3) × 10 ⁻²		298	[23]
N ₂ O ₅	Saharan dust	(9. 0 ± 2. 6) × 10 ⁻²		298	[22]
N ₂ O ₅	Arizona Test Dust	(6. 4 ± 1. 9) × 10 ⁻²		298	[22]
N ₂ O ₅	natural Limestone	(1. 1 ± 0. 3) × 10 ⁻²		298	[22]
HNO ₃	SiO ₂		(2. 9 ± 0. 2) × 10 ⁻⁵	295	[3, 24]
HNO ₃	α-A l ₂ O ₃		(9. 7 ± 0. 5) × 10 ⁻⁵	295	[3, 24]
HNO ₃	α-A l ₂ O ₃	(13 ± 3. 3) × 10 ⁻²		298	[25]
HNO ₃	α-Fe ₂ O ₃		(5. 3 ± 0. 3) × 10 ⁻⁵	295	[3, 24]
HNO ₃	α-Fe ₂ O ₃		(1. 5 ± 1. 0) × 10 ⁻⁵	297	[26]
HNO ₃	α-Fe ₂ O ₃		(2. 9 ± 1. 0) × 10 ⁻⁵	220	[26]
HNO ₃	CaO		(6. 1 ± 0. 3) × 10 ⁻³	295	[3, 24]
HNO ₃	MgO		(3. 7 ± 0. 2) × 10 ⁻⁴	295	[3, 24]
HNO ₃	CaCO ₃		1. 4 × 10 ⁻⁵	298	[19]
HNO ₃	CaCO ₃	(18 ± 4. 5) × 10 ⁻²		298	[25]
HNO ₃	CaCO ₃		(2 ± 1) × 10 ⁻³	296	[27]
HNO ₃	CaMg(CO ₃) ₂		(5 ± 2) × 10 ⁻⁴	296	[27]
HNO ₃	Saharan dust	(11 ± 3) × 10 ⁻²		298	[25]
HNO ₃	Saharan sand		(2. 0 ± 0. 1) × 10 ⁻⁵	295	[3, 24]
HNO ₃	Gobi dust		(5. 2 ± 0. 3) × 10 ⁻⁵	295	[3, 24]
HNO ₃	Arizona dust	(6 ± 1. 5) × 10 ⁻²		298	[25]

如上所述 NO₂和 N₂O₅的非均相反应过程都可生成 HNO₃. 由于 HNO₃ 具有较高的反应活性, 其反应性与颗粒物本身的酸碱性密切相关. 例如, 在 SiO₂ 表面 HNO₃ 只能进行可逆吸附, 而在 Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 以及沙尘 (Sahara dust)表面可发生不可逆吸附, 形成各种表面硝酸盐^[32]; 与碱性矿质颗粒物 (如 MgO、CaO、MgCO₃、CaCO₃)的反应还可生成体相硝酸盐, 从而形成二次颗粒物^[25, 32]. 例如:



利用努森池测得 298 K, HNO_3 在不同矿质颗粒表面的摄取系数见表 1. 虽然不同研究者测定的摄取系数存在一些差异, 但是基本在 10^{-3} 到 10^{-5} 之间. Underwood 等^[20] 用模型研究发现当摄取系数大于等于 10^{-5} 时, 非均相反应对大气层中 HNO_3 的消耗有重要的贡献.

1.1.2 氮氧化物与海盐颗粒物表面的非均相反应

全球范围内, 每年由于海浪飞沫进入对流层中的海盐颗粒物达 $10^{12} \text{ kg}^{[33]}$, 为大气非均相反应提供了可观的反应界面. 由于可能在对流层产生活性卤素, 大气中 NO_x 在海盐颗粒物表面的非均相反应备受关注.

F inlayson-Pitts 研究组对 NO_x 在海盐颗粒物表面的非均相反应过程开展了系统的研究, 例如, NO_2 与多晶 NaCl 的非均相反应, 提出如下反应通道^[9, 34-36]:

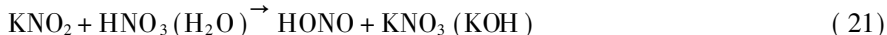


NO_2 在不同盐上的摄取系数见表 2 由表 2 可知, 室温下 NO_2 在海盐颗粒物上的反应性较低, 反应摄取系数为 10^{-8} 数量级, NO_2 在溴化物表面的反应性要强于在氯化物表面. 而 NO_2 二聚产物 N_2O_4 在盐表面的摄取系数远远高于 NO_2 的摄取系数 (10^{-4}). 由于 NaCl 是海盐颗粒物的主要成分, 因此, 可以推断在海洋边界层中 NO_2 与海盐颗粒物的非均相反应可能是不重要的.

F inlayson-Pitts 等^[55-56] 发现海盐颗粒物表面 N_2O_5 的非均相反应能改变大气层的氧化能力. 这是因为可发生如下反应过程:



其中, 第一步反应生成的中间产物 ClNO_2 是光化学活性的, 可快速光解生成活性 Cl 原子. Cl 原子能与碳氢化合物发生摘氢反应, 且与某些碳氢化合物的反应速率是 $\cdot\text{OH}$ 自由基与碳氢化合物反应速率的数倍^[55-56]. 因此, 该反应对大气层的氧化能力有重要影响. 同时, 活性氯也可参与平流层臭氧耗损的反应网络. 与之类似, N_2O_5 在 KBr 表面反应的主要产物是 BrNO_2 ^[39], 反应过程如下:



Br_2 光解可产生对 O_3 分解活性更强的 Br 原子.

N_2O_5 在海盐颗粒物表面的摄取系数见表 2 具体讨论可参考文献 [10]. 从表 2 可知, N_2O_5 在卤化物上的摄取系数差别很大, 而且表面吸附水将显著促进 N_2O_5 的非均相反应.

HNO_3 在海盐颗粒物表面的非均相反应可酸化海洋颗粒物, 并导致海盐颗粒物卤化不足而受到研究者的广泛关注. 在上世纪 60 年代, Cadle 等^[57] 发现在水蒸气存在条件下, NO_2 与 NaCl 反应非常快, 反应过程中形成的 HCl 归属为 HNO_3 与盐的反应. 反应过程如下:



HNO_3 在海盐颗粒物表面的摄取系数见表 2 由表 2 可知, 固体盐类表面吸附的水分子能够提高大气痕量气体在其表面的非均相反应速率, 其微观机制在于表面吸附水可促进 HNO_3 分子在表面的溶解, 并使反应产物易于再结晶.

1.1.3 氮氧化物与碳黑表面的非均相反应

碳质颗粒物来源于化石燃料和生物质不完全燃烧. 据估计, 全球范围内因化石燃料燃烧向大气环境排放碳质颗粒物为 $24 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$, 农业生物质燃烧排放高达 $500-1700 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[58-59]. 碳质颗粒物包括元素碳 (elemental carbon, EC) 和有机碳 (organic carbon, OC), 其中 EC 占碳质颗粒物总量的 90% 以上. 由于在全球变暖^[60]、灰霾形成^[61]、成云和降水^[62]过程中具有非常重要的作用, 有关碳黑的研究已成为大气环境领域的核心之一^[63]. 因此, 碳黑表面的非均相反应也备受关注.

表 2 氮氧化物在海盐颗粒物表面的摄取系数

Table 2 Summary of uptake coefficients forNO _x and NO _y on sea salts						
气体	颗粒物	摄取系数	符号	温度 /K	测定装置	文献
NO ₂	NaCl	< 1.0×10 ⁻⁴	Y _{ols}	300	流动管	[37]
NO ₂	synthetic sea salt	(1.0±0.5) × 10 ⁻⁸	Y _{an}	298	红外光谱	[38]
N ₂ O ₄	NaCl	(3.0±2.9) × 10 ⁻⁴	Y _{an}	298	红外光谱	[38]
N ₂ O ₄	synthetic sea salt	(0.9±0.5) × 10 ⁻⁴	Y _{an}	298	红外光谱	[38]
N ₂ O ₄	NaCl	(1.3±0.6) × 10 ⁻⁴	Y _{an}	298	红外光谱	[35-36]
N ₂ O ₄	NaCl	(4.0±1.6) × 10 ⁻⁴	Y _{an}	298	红外光谱	[35-36]
N ₂ O ₅	NaCl	(5.0±2.0) × 10 ⁻⁴	Y _{ols}	298	努森池	[39]
N ₂ O ₅	NaCl	(2.9±1.7) × 10 ⁻³	Y _{ols}	296	努森池	[40]
N ₂ O ₅	wet synthetic sea salt	(3.4±0.8) × 10 ⁻²	Y _{ols}	296	努森池	[40]
N ₂ O ₅	dry synthetic sea salt	(5.8±6.6) × 10 ⁻³	Y _{ols}	296	努森池	[40]
N ₂ O ₅	KBr	(4.0±2.0) × 10 ⁻³	Y _{ols}	298	努森池	[39]
N ₂ O ₅	NaCl	≤ 2.5×10 ⁻³	Y _{an}	300	红外光谱	[41]
N ₂ O ₅	NaCl液滴	(3.9±1.3) × 10 ⁻²	Y _{ols}	263	流动管	[42]
N ₂ O ₅	NaCl液滴	(1.4±0.8) × 10 ⁻²	Y _{ols}	278	流动管	[42]
N ₂ O ₅	NaCl颗粒 (焙烧处理)	< 1.0×10 ⁻⁴	Y _{tm}	296	流动管	[43]
N ₂ O ₅	NaCl(抽气 1h)	4.5×10 ⁻⁴	Y _{tm}	296	流动管	[43]
N ₂ O ₅	NaCl颗粒 (焙烧处理)	< 1.0×10 ⁻⁴	Y _{tm}	223	流动管	[43]
N ₂ O ₅	1mol L ⁻¹ NaCl水溶液	(1.8±0.3) × 10 ⁻²	Y _{ols}	262—278	下落液滴装置	[44]
N ₂ O ₅	NaCl	(3±1) × 10 ⁻⁴	Y _{ols}	295	流动管	[45]
N ₂ O ₅	KBr	(2.5±1) × 10 ⁻³	Y _{ols}	295	流动管	[45]
HNO ₃	NaCl	(2.8±0.3) × 10 ⁻²	Y _{ols}	300	流动管	[46]
HNO ₃	NaCl	(2.0±1.0) × 10 ⁻²	Y _{ols}	298	努森池	[39]
HNO ₃	NaCl	(1.4±0.6) × 10 ⁻²	Y _{obs ss}	298	努森池	[47]
HNO ₃	NaCl	(2.3±1.9) × 10 ⁻³	Y _{tm ini}	298	努森池	[48]
HNO ₃	NaCl	(1.3±0.4) × 10 ⁻²	Y _{tm}	296	流动管	[43]
HNO ₃	NaCl	(8±3) × 10 ⁻³	Y _{tm}	223	流动管	[43]
HNO ₃	7个 NaCl单晶	(2.4±0.6) × 10 ⁻³	Y _{tm}	296	流动管	[43]
HNO ₃	synthetic sea salt	(3.5—8.0) × 10 ⁻²	Y _{obs ini}	298	努森池	[49]
HNO ₃	synthetic sea salt	(1.5—3.5) × 10 ⁻³	Y _{obs ss}	298	努森池	[49]
HNO ₃	多晶 MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.48±0.40	Y _{obs ini}	298	努森池	[49]
HNO ₃	多晶 MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.37±0.27	Y _{obs ss}	298	努森池	[49]
HNO ₃	NaBr	(2.8±0.5) × 10 ⁻³	Y _{tru ss}	296	流动管	[50]
HNO ₃	NaCl粒子、薄膜	8×10 ⁻⁵ —1.5×10 ⁻³	Y _{obs ss}	298±3	流动管	[51]
HNO ₃	NaCl pH= 0.3, 7.2	> 0.2	Y _{ols}	300	流动管	[37]
HNO ₃	NaCl	(1.3±0.6) × 10 ⁻³	Y _{an}	300	X射线光电子能谱	[52]
HNO ₃	重结晶 NaCl	(5.9±0.8) × 10 ⁻²	Y _{an}	300	拉曼光谱	[53]
HNO ₃	NaCl(70 nm)	0.50 ± 0.20	Y _{ols}	300	流动管	[54]

注: Y_{air}: 反应摄取系数; Y_{obs}: 表观摄取系数; Y_{tru}: 真实摄取系数; Y_{obs ss}: 稳态表观摄取系数; Y_{obs ini}: 初始表观摄取系数; Y_{tru ini}: 初始真实摄取系数; Y_{tm ss}: 稳态真实摄取系数。

Ammann等^[64]模拟了真实大气条件下,新制的碳黑颗粒物表面 NO₂经非均相反应生成 HONO 的反应,见图 1。由图 1可知,反应体系无碳黑颗粒时,NO_x、HONO、化学吸附态 N 的浓度处于稳态,而仅有少量 HONO、化学吸附态 N 生成。而当体系中加入新制的碳黑颗粒时(其组成和形态接近柴油机颗粒物),HONO 的浓度急剧上升。经动力学计算表明,在 5—155 s内,在给定反应条件下 HONO 在碳黑表面的生成速率为 1.0×10¹²分子·s⁻¹,据此估算碳黑对 NO₂的摄取系数 γ 为 3.3×10⁻⁴。初始反应的速率为 1.0×10¹²分子·s⁻¹,对应的摄取系数为 1.1×10⁻²。NO₂在碳黑颗粒物表面反应生成 HONO 的速率高出其它颗粒物表面的 5—7倍。因此,NO₂在新鲜碳黑颗粒表面的非均相反应是大气中生成 HONO 的重要

反应途径,即:

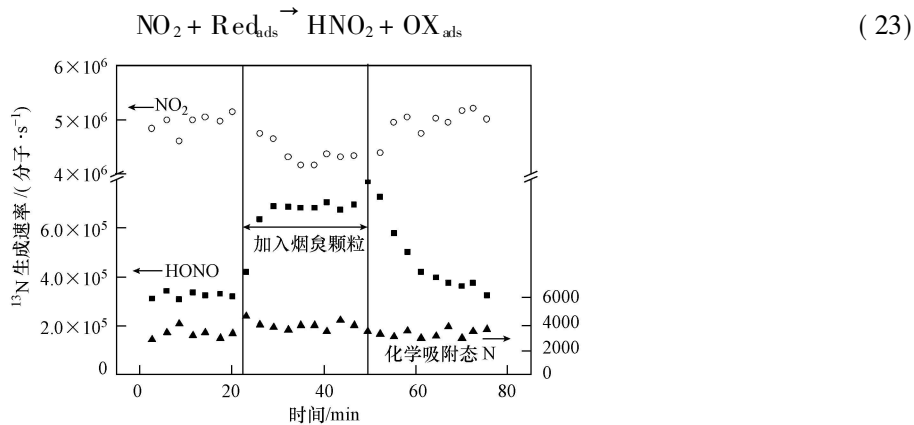
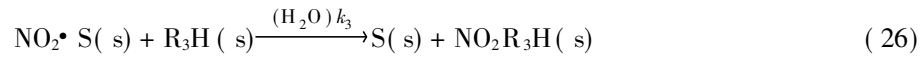


图 1 流通体系中,有碳黑颗粒和无碳黑颗粒时 NO_2 向 HNO_2 的转化过程各物种浓度随时间的变化^[64]
(22℃、1 atm、RH = 50%、 NO_2 浓度为 $3.0 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (富含 $^{13}\text{NO}_2$)、碳黑浓度为 $2 \times 10^6 \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、
碳黑粒径 70 nm、表面积 SA 为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

Fig 1 The temporal concentration profile for nitrogen containing species in the absence and presence of soot particles in a flow reactor(22℃, 1atm, RH = 50%, $[\text{NO}_2] = 3.0 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (enriched with $^{13}\text{NO}_2$), soot concentration $2 \times 10^6 \text{ particles} \cdot \text{cm}^{-3}$, diameter 70 nm, $SA = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

NO_2 在柴油机尾气颗粒物表面的反应与此类似^[65]. 在 5%—80% 范围内,相对湿度对反应速率基本没有影响. HONO 的生成速率随着颗粒物浓度的增加而增加; NO_2 的浓度增加时, HONO 的生成速率也呈现非线性的增加,表明 NO_2 在碳黑表面的非均相反应机理与覆盖度有关. Arens等^[65]根据动力学曲线推测碳黑颗粒物表面存在 3 种活性中心,其中两种不同的官能团 R_1H 和 R_2H 可以将 NO_2 转化为 HONO,而第三类官能团 R_3H 只能将物理吸附的 NO_2 转化为化学吸附态的 NO_2 ,如 RONO_2 、 RONO 等,可概括如下:



其中 $\text{S}(\text{s})$ 代表空的表面位点, $\text{NO}_2 \cdot \text{S}(\text{s})$ 代表表面吸附的 NO_2 , R 为有机官能团.

红外光谱研究发现, NO_2 在碳黑颗粒表面可生成内酯 (1779 cm^{-1}), $\text{R}-\text{O}-\text{NO}$ (1653 cm^{-1} , 1281 cm^{-1})和 $\text{R}-\text{N}-\text{NO}_2$ (1565 cm^{-1}), RNO_2 (1531 cm^{-1} , 1323 cm^{-1})和 CO_3^{2-} (1413 cm^{-1})等表面物种^[66]. 由于对碳黑颗粒物表面官能团的研究较少,而对催化反应的微观机理的了解还非常有限. 目前,只能推测上述催化转化过程可能与碳黑表面 $\text{C}=\text{O}$ 和表面 $\cdot\text{OH}$ 有关.

NO_2 在不同碳质颗粒物表面上的摄取系数见表 3 由表 3 可见,不同条件制备的碳黑与 NO_2 的反应活性存在显著差异^[67]. Stadler等^[68]发现 NO_2 在碳黑表面的摄取系数较低,而且随着反应时间的增加,碳黑表面对 NO_2 的反应会迅速失活. Prince等^[69]也发现碳质颗粒物表面的非均相反应对对流层中氮氧化物转化的影响有限. 但是最近研究发现,光照将显著促进 NO_2 在碳黑表面的非均相反应并持续生成 HONO^[12]. 虽然在 NO_2 浓度为 $3.9 \times 10^{11} - 3.0 \times 10^{12} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和光照条件下, NO_2 的摄取系数仍为 $5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-8}$ 数量级,与表 3 中非光照条件下的摄取系数相当,但光照条件下该反应在长时间内是可持续的,且 HONO 的产率为 48%—61%. 因此,在真实大气环境条件下, NO_2 在碳黑表面的非均相光反应将显著影响大气环境质量,可能是白天大气中 HONO 的主要来源^[12].

HNO_3 在碳黑颗粒表面也能被还原为 NO_2 , NO_2 进一步被还原为 HONO^[69]. 即:



HNO_3 与碳黑颗粒反应的原位红外光谱中,在 1616 cm^{-1} 处出现 HONO 的特征吸收峰,证实了上述

反应途径. 然而, 研究发现在大气湿度条件下, 当 HNO_3 浓度低于 $1.5 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ 时, HNO_3 在碳黑表面仅发生可逆吸附, 其对 HONO 、 NO_2 和 NO 的产率分别低于 0.2%、0.5% 和 1%. 因此, 在碳黑表面的非均相反应对 HNO_3 还原和 HONO 生成的贡献是可以忽略的^[76-77].

表 3 氮氧化物在不同碳质颗粒物表面的摄取系数
Table 3 Summary of uptake coefficients for NO_x on carbonaceous particles

气体	颗粒物	摄取系数	测定装置	备注	文献
NO_2	无定形碳	$(6.4 \pm 2.0) \times 10^{-2}$	努森池	室温, 几何面积初始摄取系数	[70]
NO_2	碳黑	$(3.4 \pm 1.6) \times 10^{-4}$	努森池	295 K, 比表面积初始摄取系数	[66]
NO_2	碳黑	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	烟雾箱	760 Torr RH $\leq$ 1%	[69]
NO_2	正己烷碳黑	$(2.4 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	烟雾箱	760 Torr RH $\leq$ 1%	[69]
NO_2	放电石墨碳黑	10^{-3} — 10^{-6} (快) 10^{-6} — 10^{-8} (慢)	红外光谱	初始摄取很快, 稳态摄取慢	[71]
NO_2	放电石墨碳黑	$\leq 4 \times 10^{-8}$	烟雾箱	294 K, $< 0.01 \text{ Pa H}_2\text{O}$	[72]
NO_2	燃烧碳黑	$\sim 10^{-4}$	气溶胶流动管	低表面覆盖度	[73]
NO_2	碳黑/火焰碳黑	$\sim 10^{-6}$	烟雾箱	表面覆盖度: $10^{13} \text{ molecule cm}^{-2}$	[74]
NO_2	碳黑/火焰碳黑	$< 10^{-8}$	烟雾箱	表面覆盖度: $10^{15} \text{ molecule cm}^{-2}$	[74]
NO_2	碳黑	$\times 10^{-2}$ (快) 3.3×10^{-4} (慢)	气溶胶流动管	初始摄取很快, 稳态摄取慢	[64]
NO_2	正己烷碳黑	$(3.4 \pm 1.6) \times 10^{-5}$	努森池/红外光谱	295 K, 减压	[66]
NO_2	碳氢碳黑	$\sim 10^{-7}$	努森池	表面覆盖度: $8 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-2}$	[68]
NO_2	柴油机碳黑	5×10^{-6} — 1×10^{-5}	固定床反应器 同位素示踪	760 Torr 2—40 ppb, 4%—80% RH	[65]
NO_2	煤油碳黑	$(5.0 \pm 2.0) \times 10^{-5}$	气溶胶流动管	298 K, 比表面积, 初始摄取系数	[75]
NO_2	正己烷碳黑	$(2.9 \pm 1.2) \times 10^{-5}$	气溶胶流动管	298 K, 比表面积, 初始摄取系数	[75]
NO_2	甲苯碳黑	$(4.0 \pm 1.6) \times 10^{-5}$	气溶胶流动管	240—350 K 比表面积, 初始摄取系数	[75]

上述非均相反应中, 无论是矿质颗粒物还是海盐颗粒物表面都有表面硝酸盐生成. 因此, 可以推测氮氧化物在矿质颗粒物和海盐颗粒物表面的非均相反应是外场观测中发现颗粒物表面覆盖有硝酸盐的重要原因之一. 另外, 氮氧化物与海盐颗粒物的非均相反应, 往往会释放出相对稳定但具有光解活性的气相物种, 如 NOCl 、 ClNO_2 、 BrNO_2 、 Br_2 和 HCl 等. 这些物种可最终生成活性卤素自由基, 其对环境将产生更大的影响. 氮氧化物与碳黑的反应研究较少, 已有研究认为 NO_2 与碳黑的非均相光反应可持续生成 HONO , 显著影响大气环境质量.

1.2 含硫物种

大气中硫化物主要有 SO_2 、 H_2S 、 DMS 、 CS_2 、 OCS 等. 各种含硫化合物在大气中的浓度及其主要来源见表 4. 大气颗粒物中的硫主要以 H_2SO_4 和硫酸盐存在. 由于进入大气的硫化物大部分是气态化合物, 真实大气颗粒物中 H_2SO_4 和硫酸盐的存在暗示了非均相反应对大气硫循环的重要性.

表 4 硫化物在大气中浓度及其主要来源^[78-79]
Table 4 Concentration and main source of sulfur contain species in the atmosphere

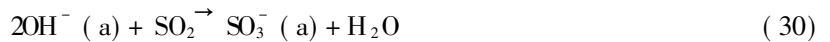
硫化物	大气浓度	排放量 (以纯硫计, g a^{-1})	主要来源
H_2S	陆地上空: 0.05 — $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 海洋上空: 0.0076 — $0.076 \mu\text{g m}^{-3}$	40×10^{12}	地表生物如硫酸盐还原菌、植物排放
OCS	$500 \pm 50 \text{ pptv}$	2×10^{12}	海洋、火山爆发、降水、生物质燃烧、湿地、对流层中 CS_2 的光氧化; 水生生态系统、盐碱土壤、矿物燃料燃烧、 CS_2 的光氧化等
CS_2	15 — 200 pptv	—	水生生态系统; 人为排放、海洋、厌氧土壤和火山喷发
DMS	海洋上空: 2 — 200 ng m^{-3} 陆地上空: 约 2 ng m^{-3}	39×10^{12}	海洋藻类
SO_2	1 — 150 ppbv	90×10^{12}	矿物燃料燃烧、 H_2S 的氧化、火山、植物排放

1.2.1 含硫物种与矿质颗粒物表面的非均相反应

SO_2 是 H_2SO_4 和硫酸盐气溶胶的重要前驱体. 由于硫酸和硫酸盐气溶胶可直接影响大气辐射平衡,

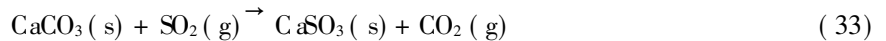
并通过凝聚核而间接影响大气辐射平衡,进而对全球气候产生重要的影响;同时也是产生酸雨的重要原因.因此,SO₂在大气中的转化过程一直以来都是大气化学的重要研究内容.外场观测发现,矿质颗粒物表面覆盖有硫酸盐^[5 80-83].这说明,大气颗粒物对SO₂的摄取和转化过程具有重要影响.模式研究也表明,大气颗粒物对SO₂的转化是SO₂的一个重要的汇^[84].在此基础上,研究者开展了SO₂在大气颗粒物表面非均相转化过程机理和动力学的大量实验室研究.

Goodman等^[85]利用红外光谱仪研究了SO₂在Al₂O₃和MgO颗粒表面的非均相过程.依据红外光谱中观察到的表面含硫物种,提出了以下反应通道.其中在α-Al₂O₃表面上按(28)–(30)式进行,MgO表面按(31)–(32)式进行.在其它矿物颗粒表面也存在类似的反应^[86-87].



在表面O的作用下SO₂可在MgO上直接转化为SO₄²⁻;而在Al₂O₃表面SO₂仅发生可逆吸附而难以直接形成硫酸盐,只有在其它氧化剂如O₃或NO₂存在时才能间接形成硫酸盐^[85, 88].陈等^[86-87]研究发现,表面O对于氧化铁催化氧化SO₂形成SO₄²⁻具有重要的作用,而不同氧化铁晶型对反应速率也会有明显的影响,其活性顺序为:α-Fe₂O₃ > γ-Fe₂O₃ > Fe₃O₄ > β-FeOOH > α-FeOOH.

Usher等^[89]发现SO₂在CaCO₃表面可发生如下反应:



当存在氧化剂,如O₃时,亚硫酸盐可进一步氧化生成硫酸盐.Preszler Prince等^[90]和Baltusaitis等^[91]进一步研究发现,在颗粒物表面存在如下水解过程:



研究发现反应程度随湿度增加而增加.由于整个反应过程较慢,H₂O对CaSO₃的生成没有明显促进作用.然而,Li等^[92]应用DRIFTS研究了O₃和H₂O对SO₂在CaCO₃表面反应过程的影响,发现H₂O的存在可以促进SO₂向SO₃²⁻的转化,O₃则可以促进表面SO₄²⁻的形成.

Ullerstam等^[21 93]应用DRIFTS和努森池研究了SO₂在撒哈拉沙尘表面的反应过程,发现SO₂难以在颗粒物表面直接转化为SO₄²⁻,而氧化剂(O₃和NO₂)可促进SO₄²⁻的形成.随后,Adams等^[94]应用流动管实验研究也得到了类似的结论.SO₂在不同矿质颗粒物表面的摄取系数见表5.由动力学数据可推测,SO₂在矿质颗粒物表面的非均相反应对硫酸盐气溶胶的形成具有重要影响.

羰基硫(Carbonyl Sulfide, OCS)是大气中丰度最高的含硫化合物^[95].研究对流层中OCS的源与汇的问题,特别是汇的问题,有助于揭示OCS本身的大气化学行为、迁移转化规律.Chen等^[96-98]和He等^[99-101]利用原位红外光谱技术(*in situ* DRIFTS和White cell)和努森池,研究发现OCS可在Al₂O₃、SD₂、Fe₂O₃、CaO、MnO₂、Fe₂O₃/NaCl以及大气颗粒物表面发生非均相反应;He等^[99-101]提出了如图2所示的非均相氧化和水解反应机理.气态或吸附态的OCS首先在表面羟基的作用下生成HSCO₂;HSCO₂在表面羟基或气态H₂O作用下进一步水解为气态H₂S和CO₂或氧化生成表面HSO₃⁻;H₂S可在氧化物表面发生解离吸附,并经S、SO₂、HSO₃⁻/SO₃²⁻等氧化为SO₄²⁻.另外,利用努森池(Knudsen cell)测定了OCS在不同矿质氧化物上的摄取系数和吸附量(表6).依据表6中估算的OCS在矿质颗粒物上的饱和吸附量(8.00×10¹⁷ molecules·g⁻¹)和对流层中矿质颗粒物的全球通量(1000–3000 Tg·a⁻¹),计算得到吸附过程并随颗粒物的沉降对OCS的汇的贡献为0.08–0.24 Tg OCS·a⁻¹;而稳态催化过程将消耗0.05 Tg OCS·a⁻¹.据此估算对流层中矿质颗粒物表面的非均相过程对OCS的汇的贡献为0.13–0.29 Tg·a⁻¹.

需要指出此值为估算的上限. 估算的非均相反应对 OCS 的消耗与平流中 OCS 与 #OH 的均相反应消耗 $(0.110 \text{ T} \# \text{ a}^{-1})^{[102]}$ 相当, 说明 OCS 在矿质颗粒物表面的非均相反应是 OCS 的一个不可忽视的汇. Chen 等^[98]还发现, 对于反应性较弱的 Fe_2O_3 , 当与 NaCl 混合后, 可在表面生成 ClO 物种而可促进 OCS 的非均相氧化.

表 5 SO_2 在不同颗粒物表面的初始摄取系数
Table 5 Summary of initial uptake coefficients for SO_2 on different particles

颗粒物	摄取系数		温度 /K	测定装置	文献
	几何面积	比表面积			
$\text{A}2\text{Al}_2\text{O}_3$		$(9.5 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	296	努森池	[85]
$\text{A}2\text{Al}_2\text{O}_3$		$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	298	努森池	[89]
MgO		$(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	296	努森池	[85]
MgO		$(5.1 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	298	努森池	[89]
TiO_2		$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	298	努森池	[89]
CaCO_3		$(1.4 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	298	努森池	[89]
$\text{A}2\text{Fe}_2\text{O}_3$		$(7.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	298	努森池	[89]
$\text{A}2\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.84×10^{-5}	5.38×10^{-10}		红外光谱	[87]
$\text{C}2\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.8×10^{-5}	3.28×10^{-10}		红外光谱	[87]
$\text{A}2\text{Fe}(\text{OH})$	0.41×10^{-5}	0.68×10^{-10}		红外光谱	[87]
Fe_3O_4	3.08×10^{-5}	2.13×10^{-10}		红外光谱	[87]
$\text{B}2\text{Fe}(\text{OOH})$	0.34×10^{-5}	1.34×10^{-10}		红外光谱	[87]
SiO_2		$< 1 \times 10^{-7}$	298	努森池	[89]
CaCO_3		2×10^{-7}	室温	红外光谱	[92]
China loess		$(3 \pm 1) \times 10^{-5}$	298	努森池	[89]
Mineral dust	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	299	努森池	[21]

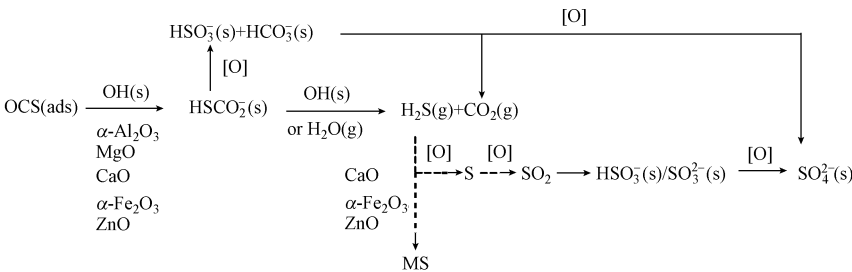


图 2 OCS在矿质氧化物上的非均相反应机理
Fig. 2 Reaction mechanism for OCS on mineral oxides

1.2.2 含硫物种与海盐颗粒物表面的非均相反应

Gebel等^[103]用努森池测定了 SO_2 在模拟海盐颗粒物、NaCl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 表面的摄取系数, 结果见表 7. 在干燥的盐类表面, SO_2 的摄取系数在 10^{-4} - 10^{-5} 范围内, 水对 SO_2 在盐类表面的摄取有很明显的促进作用.

Laskin等^[104]发现溶解态的 NaCl 可与 OH 自由基反应生成活性 Cl 和 NaOH, 从而增加了海盐颗粒物的碱度, 会促进海盐颗粒物表面 SO_2 的摄取, 并最终氧化为硫酸盐, 他们认为在真实大气环境中这一过程对大气中 SO_2 的去除具有重要贡献. Li等^[105]研究表明在 NaCl 和其它添加物种 (CaCO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO, 元素碳和碳黑) 表面, O_3 可以促进 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化, 而其中碱性和具有催化活性的颗粒物可极大地提高转化效率.

1.2.3 含硫物种与碳黑表面的非均相反应

自从上世纪 70 年代, Novakov 等^[106,110]就研究了 SO_2 与碳黑的相互作用. Novakov 发现丙烷燃烧产

生的碳黑可在有氧气或者有水条件下催化氧化 SO_2 , 而且这个过程可能对大气中硫酸盐的形成起到重要作用^[106]. SO_2 在碳黑表面的摄取研究证实了 Novakov 等的结论^[1112115]. 红外光谱研究证明 SO_2 在正己烷燃烧碳黑颗粒表面反应会生成可溶性硫酸盐和不溶性 S_2O 物种^[111], 而不溶性的 S_2O 物种正是碳黑颗粒催化 SO_2 氧化失活的原因^[1112112]. 鉴于碳黑对 SO_2 的氧化反应会失活, 也有研究者认为 SO_2 在碳黑表面的氧化在大气中可能是不重要的^[116].

表 6 300 K OCS在各种矿质氧化物上的摄取系数和吸附量

Table 6 Uptake coefficients and adsorption capacities of OCS on different oxides at 300 K

颗粒物	$S_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	真实摄取系数 (BET)		$C_{\text{ini}}/C_{\text{truss}}$	吸附量	
					($\text{molecule} \# \text{g}^{-1}$)	($\text{molecule} \# \text{m}^{-2}$)
MgO	14.59	C_{mi}	4.83×10^{-7}	2.88	4.62×10^{18}	3.17×10^{17}
		C_{ss}	1.68×10^{-7}			
Al_2O_3	12.00	C_{mi}	4.95×10^{-7}	6.97	2.93×10^{18}	2.44×10^{17}
		C_{ss}	7.10×10^{-8}			
CaO	6.08	C_{mi}	6.33×10^{-7}	8.23	1.48×10^{17}	2.43×10^{16}
		C_{ss}	7.69×10^{-7}			
Fe_2O_3	2.74	C_{mi}	3.30×10^{-6}	—	8.27×10^{17}	3.02×10^{17}
		C_{ss}	0			
ZnO	2.75	C_{mi}	7.80×10^{-7}	—	3.49×10^{17}	1.27×10^{17}
		C_{ss}	0			
SiO_2	4.80	C_{mi}	0	—	0	—
TiO_2	12.74	C_{ss}	0	—	0	—
混合氧化物	4.54	C_{mi}	2.49×10^{-7}	4.72		—
		C_{ss}	5.28×10^{-8}			
矿质颗粒物*	—	C_{mi}	3.84×10^{-7}	—	8.00×10^{17}	—
		C_{ss}	2.86×10^{-8}			

* 根据每种氧化物的真实摄取系数和其在真实颗粒物中的百分含量计算所得.

表 7 SO_2 在海盐颗粒物表面的摄取系数

Table 7 Summary of uptake coefficients for SO_2 on salt

符号	摄取系数	颗粒物	温度 /K
C_{ss}	$< 1 \times 10^{-4}$	干燥 NaCl	298
C_{ss}	$< 5 \times 10^{-4}$	干燥 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	298
C_{ss}	$< 8 \times 10^{-5}$	干燥人工海盐	298
C_0	9×10^{-2}	湿润人工海盐	298

总之, OCS在矿质颗粒物表面的反应是 OCS在大气中一个不可忽视的汇; SO_2 在矿质颗粒物, 海盐和碳黑表面都能够反应形成表面硫酸盐, 尤其是在矿质颗粒物表面的非均相反应对硫酸盐气溶胶的形成具有重要影响. 然而, 目前的研究对于 O_3 , NO_x 等大气氧化剂是否是表面硫酸盐的形成必要条件尚存在一定争议.

1.3 臭氧

1.3.1 臭氧在矿质颗粒物表面的非均相反应

地球大气中臭氧的总量大约 30亿吨. 90% 的臭氧集中在距离地表 20) 25 km 的平流层中, 10% 分布在对流层中. 平流层臭氧层能吸收 99% 以上的紫外辐射, 从而有效保护了地球生命系统不受紫外线的伤害, 而对流层中臭氧对农作物和人体健康是有害的. 对流层中 75% 的臭氧可通过直接光解被消耗, 也可与 HO_2 反应被消耗^[7].

目前已公认臭氧在金属氧化物上的催化分解机理为^[117]:



$$\text{O}_2 \xrightarrow{y} \text{*} + \text{O}_2 \tag{40}$$

其中第一步是快速反应,而后两个反应是决速步骤^[118].最近,Hanisch和Crowley^[119]证明了在大气颗粒物表面也以上述机理进行反应.不同研究者利用努森池进一步测得臭氧在各种矿质颗粒物表面的摄取系数为 10^{-4} ~ 10^{-6} 数量级,见表8.Dentener等^[120]利用模式研究发现颗粒物表面的非均相反应对对流层中臭氧浓度有重要影响.外场观测也发现对流层中臭氧浓度与大气颗粒物的浓度负相关,与模式研究结果是一致的^[121].

表 8 O₃ 在不同矿质颗粒物表面的真实摄取系数

Table 8 Summary of uptake coefficients for O₃ on mineral dust

颗粒物	初始摄取系数	稳态摄取系数	温度 /K	文献
A2Al ₂ O ₃ 25 Lm	(1.4 ? 0.3) @10 ⁻⁴	7.6@10 ⁻⁶	296	[122]
A2Al ₂ O ₃ 1 Lm	(9 ? 0.3) @10 ⁻⁴		296	[122]
A2Al ₂ O ₃	(1.2 ? 0.4) @10 ⁻⁴			[123]
A2Fe ₂ O ₃	(2.0 ? 0.3) @10 ⁻⁴	2.2@10 ⁻⁵	296	[122]
SD ₂	(6.3 ? 0.9) @10 ⁻⁵		296	[122]
SD ₂	(5 ? 1) @10 ⁻⁵			[123]
高岭土	(3 ? 1) @10 ⁻⁵		296	[122]
China loess	(2.7 ? 0.8) @10 ⁻⁵		296	[122]
Saharan sand	(6 ? 2) @10 ⁻⁵	1.1@10 ⁻⁵	296	[122]

1.3.2 臭氧与海盐颗粒物表面的非均相反应

臭氧与海盐颗粒物的非均相反应可生成 Cl₂、Br₂等活性卤素,被认为是北极溴爆发事件的重要机制^[124,126].由于卤素可光解生成活性卤原子,而引起臭氧损耗.臭氧在不同海盐颗粒物表面的摄取系数见表9.Ilein等^[127]研究了臭氧在盐表面的摄取,发现不同纯盐表面摄取系数相似,而且在223)305K温度范围内与温度无关.在223K,臭氧在极性盐类表面的摄取系数很小.Mochida等^[128]测定了臭氧在商品化盐和海盐以及模型颗粒物上的摄取,对于纯的NaBr摄取系数低于 10^{-5} ;而在商品化海盐 (commercial sea salt)和合成海盐 (synthetic sea salts)表面,摄取系数在 10^{-3} 数量级,据此认为这个过程是大气中臭氧的一个重要的汇机制.Hirokawa等^[126]发现臭氧与NaBr多晶作用会产生Br₂,而与多晶的NaBr和NaCl混合物作用也只有Br₂产生,且不会改变产率.Oum等^[124]发现只有在光照和溶液中,臭氧和氯化物才可反应生成Cl₂.Sadanaga等^[129]发现含水溶性Fe³⁺的NaCl或者人工海盐颗粒物表面(Fe/Na重量比超过0.1%时),臭氧的摄取系数可从 $<10^{-5}$ 提高到 $3.5@10^{-2}$,且在无光的情况下可释放出Cl₂;Br₂比Cl₂易于释放.

表 9 O₃ 在不同盐表面的摄取系数

Table 9 Summary of uptake coefficients for O₃ on salts

符号	摄取系数	盐	温度 /K	文献
C _{ss}	(1.3 ? 0.3) @10 ⁻⁶	NaCl	235) 299	[127]
C _{obs}	$<1@10^{-4}$	NaCl pH=7.2	300	[37]
C _{obs}	10^{-2} ~ 10^{-3}	合成海盐, 10) 100 Lm	300	[128]
C _{obs}	(9.7 ? 4.6) @10 ⁻⁷	海盐, 10) 100 Lm	300	[128]
C _{obs}	$<@10^{-5}$	NaBr, NaCl, KCl粉末, 10) 100 Lm	300	[128]
C _{obs}	$1@10^{-3}$	水合 MgBr ₂	300	[128]
C _{obs}	(6.3 ? 3.0) @10 ⁻⁴	水合 CaBr ₂	300	[128]
C _{obs}	(3.6 ? 1.0) @10 ⁻²	NaCl/FeCl ₃ (1 w%), 10) 100 Lm 粉末	298	[129]
C _{obs}	(3.3 ? 1.2) @10 ⁻²	NaCl/FeCl ₃ (0.1 w%), 10) 100 Lm 粉末	298	[129]
C _{obs}	(1.3 ? 0.8) @10 ⁻³	NaCl/Fe ₂ O ₃ (1 w%), 10) 100 Lm 粉末	298	[129]
C _{obs}	(3.2 ? 1.1) @10 ⁻²	合成海盐 FeCl ₃ (1 w%), 10) 100 Lm 粉末	298	[129]

1.3.3 臭氧与碳黑的非均相反应

飞行器排放到平流层的碳黑颗粒可能对平流层臭氧耗损造成影响,因此O₃在碳黑表面的非均相反

应引起了研究者的广泛关注. 目前, 已有较多文献报道了 O_3 在不同来源碳黑表面的摄取系数. Stephens 等^[130] 用努森池测得臭氧在碳黑表面的摄取系数 C 为 10^{-3} 、 10^{-5} ; 反应主要生成氧气, 并有少量 CO 和 CO_2 产生. Ilcin 等^[127] 在静态条件下, 用石英管内壁涂覆石蜡燃烧的碳黑与臭氧反应, 新制的碳黑对臭氧的摄取系数为 1.4×10^{-4} , 而老化后的碳黑对臭氧的摄取系数为 6.1×10^{-6} . Fendel 等^[131] 研究了火花放电过程产生的碳黑颗粒物在流动管反应器中对臭氧的摄取系数. 当臭氧浓度分别为 $3.9 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ 和 $2.2 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ 时, 摄取系数分别为 3.3×10^{-3} 和 2.1×10^{-4} . Rogashki 等^[112] 研究了几种痕量气体与商用碳黑的反应, 报道的结果与 Stephens 的结果相似, 接触反应 4 min 时臭氧的摄取系数为 $(1.0 \sim 0.7) \times 10^{-3}$. 由于碳黑类型、碳黑对臭氧的有效表面积、失活过程和实验中选用的臭氧浓度的差异, 目前获得的臭氧在碳黑上的摄取系数的差异较大, 从 10^{-3} 到 10^{-8} 不等^[132]. 当采用摄取系数为 1.0×10^{-3} 和 2.0×10^{-3} 时, 模式计算认为人为源排放的碳黑颗粒的催化分解作用对平流层臭氧耗损有重要的贡献^[133]. Lary 等^[134] 认为即使摄取系数在 10^{-5} 数量级, 碳黑表面的非均相反应仍会对平流层臭氧耗损有不可忽视的贡献. 然而, 需要指出的是, 在严重污染的边界层, 碳黑浓度可能非常高, 臭氧在碳黑表面的非均相反应可能对臭氧耗损具有不可忽略的影响. 但是, 在严重污染的大气中, 由于 NO_x 浓度也较高, 因此, NO_x 对臭氧分解的均相催化仍然是主要的. 而在平流层和对流层顶部由于温度较低, 碳黑表面的非均相反应可能仅仅局限于表面吸附阶段, 而对臭氧耗损的影响可能也是有限的^[135].

臭氧可与碳黑表面经非均相反应生成 O_2 、 CO_2 、 CO 和 H_2O ^[136,137], 并有酮、内酯、酸酐等表面含氧物种生成^[138,139]. 基于动力学研究结果, 认为臭氧在碳黑表面的非均相反应遵循 LH 机理^[135, 140,142]. 由于碳黑结构非常复杂并缺乏有效的表征方法, 使得臭氧在碳黑上反应机理的研究还相当有限. Kamn 等^[135] 在烟雾箱中研究发现, 臭氧在碳黑颗粒表面的非均相反应速率随反应时间的增加具有明显的拐点, 即具有初始反应快而稳态反应慢的特点. 一般认为, 碳黑表面上臭氧的分解反应可以分为三个阶段. 第一阶段是新鲜样品表面快速形成表面氧 (SSO) 的过程, 其活性位点密度约为 $(4 \sim 8) \times 10^{14} \text{ 个 cm}^{-2}$ ^[140], 对应的摄取系数约为 10^{-3} . Stephens^[130] 认为, 在所有活性中心被饱和之前, 臭氧分解剩下的氧原子都将被吸附在样品表面, 而达到饱和后第一阶段才结束. 臭氧在碳黑表面吸附过程见图 3. 每三个六元环吸附一个原子氧, 而生成 CO 和 CO_2 的反应发生在晶棱上. 第二阶段是碳黑表面 SSO 的慢反应, 第二阶段的摄取系数比第一阶段至少低两个数量级. 该阶段的有效摄取系数随温度升高和臭氧初始浓度增加而降低. 第三阶段为颗粒表面失活阶段, 失活阶段表面催化反应非常缓慢以致难以检测到臭氧浓度的显著变化. 上述过程可用如下方程表示 (1SS 表示表面点位):

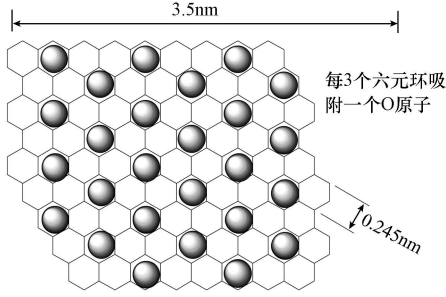
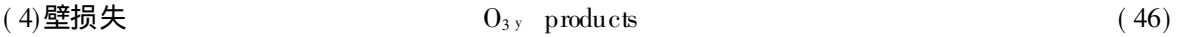


图 3 碳黑表面可能活性中心示意图^[135]

Fig 3 Schematic representation of a soot surface showing likely adsorption sites

然而, 上述反应机理仅仅是基于动力学推测的结果, 还缺乏直接的实验证据. 最近, Li 等^[143] 利用原位拉曼光谱研究发现, 碳黑与臭氧非均相反应过程中, 同一样品的不同位点表现出不同的反应活性. 其中, 无定形碳 (D3 band) 和无序石墨碳 (D4 band) 的半高峰宽 (full width at half maximum, FWHM) 和相对含量随反应时间增加而降低. 光谱半峰宽降低说明该结构的有序度随其消耗而增加. 而晶棱处石墨碳 (D1band)、表面石墨碳 (D2 band)、理想石墨碳 (G band) 结构在反应过程无明显变化. 因此, 可以推测臭氧与碳黑的快反应过程可能与无定形碳和无序石墨碳的消耗有关, 而稳态催化反应可能与其它位点相关. 反应中也观察到表面醛酮、内酯和酸酐等表面含氧物种的生成. 但对于表面物种的生成位点, 及其在臭氧分解中的作用还有待进一步确认.

综上所述, 颗粒物表面的非均相反应过程可降低大气中臭氧的浓度; 而臭氧在海盐表面的非均相反应还可释放出卤素, 卤素光解产生的活性卤原子能够进一步消耗臭氧; 臭氧与碳黑反应可改变碳黑的结构和性质, 从而引起其环境效应的改变.

1.4 VOCs

大气中有机污染物种类繁多、结构复杂、来源广泛. 就单个大气颗粒物而言, 其中也可能含有数百种有机化合物^[14]. 从结构上分, 大气中的有机化合物既有简单的烃类, 也有醇、酚、胺、醛、酮、羧酸、酯、醚、多环芳烃, 还有高分子化合物如淀粉、蛋白质、脂肪以及各种结构复杂的人工合成物质等. 按照有机化合物饱和蒸汽压可将其分为挥发性 VOCs、半挥发性、难挥发性有机化合物. 根据分配理论, 大气中半挥发性有机化合物 (饱和蒸汽压低于 1.33×10^{-3} Pa) 和难挥发性有机化合物主要存在于颗粒相中. 颗粒相中有机化合物可能以单独的有机颗粒物存在, 也可能以无机/有机复合颗粒物形式存在.

大气中的有机化合物既可发生均相反应 (如光解、均相氧化), 也可在大气颗粒物表面发生非均相反应. 由于光化学烟雾的出现, 人们对大气中有机化合物的均相反应的研究相对较深入. 虽然人们已经认识到有机颗粒物对大气环境、气候变化、人类健康的重要作用, 但是对其作用机理还知之甚少, 对于有机化合物的非均相反应的研究也远远不如无机化合物的非均相反应那么深入.

目前, 少量研究报道了与二次颗粒物形成相关的有机化合物的非均相反应. Carlos Cuellar 等^[144] 利用努森池研究了甲酸、甲醛和甲醇等挥发性有机物在矿质氧化物颗粒表面的非均相反应过程, 测得初始摄取系数见表 10. 甲酸、甲醛和甲醇在 SiO_2 颗粒表面为可逆吸附, 而在 $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面为不可逆吸附. 红外光谱数据与努森池研究的结果是一致的. 甲醛和甲醇在 SiO_2 表面的吸收峰 (1501 cm^{-1} 、 1724 cm^{-1} 、 2825 cm^{-1} ; 1390 cm^{-1} 、 1452 cm^{-1} 、 1470 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 、 3006 cm^{-1}) 与对应的液相和气相吸收峰非常接近, 而且将吸附后的体系抽真空, 甲醛和甲醇在 SiO_2 表面物种的吸收峰完全消失. 甲醛和甲醇在 $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面物种的吸收峰相对气相和液相吸收峰都发生明显位移, 并形成了 COO 、 CH_3COO 和 CH_3CO 表面物种.

表 10 乙酸、甲醇、甲醛在氧化物颗粒物表面的摄取系数
Table 10 Summary of uptake coefficients for VOCs on mineral oxides

氧化物	VOC			测定装置	文献
	乙酸	甲醇	甲醛		
$\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	努森池	[144]
$\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	$(2 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(1.0 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(7.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	努森池	[144]
SiO_2	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(4 \pm 2) \times 10^{-6}$	$(2.6 \pm 0.9) \times 10^{-7}$	努森池	[144]
$\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$			$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	红外光谱	[145]
$\text{C}_2\text{Al}_2\text{O}_3$			$(1.2 \pm 1.7) \times 10^{-8}$	红外光谱	[145]

徐冰焯^[145] 利用 DRIFTS 原位研究了甲醛在 $\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 $\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 及 $\text{Al}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2 外混合颗粒物表面的非均相反应产物和动力学. 甲醛在这些颗粒物表面反应的主要产物是甲酸盐, 根据 DRIFTS 结果计算的摄取系数见表 10. 由表 10 可见, DRIFTS 测定的摄取系数比努森池测定的结果低约 3 个数量级. 这是由于二者的测定方法和原理不同造成的. DRIFTS 反映的是反应摄取系数, 而努森池得到的是净摄取系数^[145]. 然而, 盒子模式的模拟认为, 即使使用 DRIFTS 测定的摄取系数, 在沙尘颗粒浓度较高的大气中, 甲醛在大气颗粒物上的非均相反应也是甲醛的一个重要的汇机制, 从而影响大气

光化学氧化循环, 并且是颗粒相甲酸盐的一个重要来源^[145].

Zhao等^[146]利用透射红外光谱仪发现 2-甲基丙烯醛和甲基乙基酮在 Al_2O_3 颗粒表面的非均相反应可生成乙醛、有机酸、过氧化氢甚至高分子量的产物. 估算得到 2-甲基丙烯醛和甲基乙基酮在 Al_2O_3 上的反应摄取系数分别为 $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ 和 $(3.8 \pm 0.8) \times 10^{-8}$, 并发现比在 SiO_2 表面的反应摄取系数 $((2.2 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ 和 $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-9})$ ^[147] 高一个数量级, 他们据此推测 2-甲基丙烯醛和甲基乙基酮在 Al_2O_3 颗粒表面的非均相反应可能是其在大气中的一个汇机制.

由于 VOC 的非均相反应过程的复杂性, 目前相关研究不是很多. 有限的研究表明, 颗粒物表面的非均相反应可能是 VOC 在大气中的一个汇机制.

2 非均相反应对大气颗粒物本身性质的影响及其环境效应

2.1 非均相反应对颗粒物组成和形貌的影响

如前所述, NO_x / NO_y 等在 NaCl ^[35, 148]、碳黑^[66, 149]和矿质颗粒物表面^[20, 150]的非均相反应都能直接形成表面硝酸盐物种. 而 SO_2 参与的非均相反应, 可以在颗粒物表面直接形成硫酸盐^[85], 或者在其它氧化剂存在条件下间接形成硫酸盐^[21, 93]. O_3 与有机颗粒物和碳质颗粒物的非均相反应可在其表面生成亲水性的醛酮、内酯、羧酸和酸酐等^[151, 152].

非均相反应不但可以改变颗粒物的组成, 一些反应过程对颗粒物的形貌也会产生重要影响. 例如, 崔等^[153]应用 TEM 研究 SO_2 在 Fe_2O_3 表面的非均相反应, 发现反应生成的硫酸盐导致 Fe_2O_3 颗粒由不规则的似椭球形状向边缘光滑的球形颗粒转变, 且反应后颗粒物表层颜色变浅 (图 4).

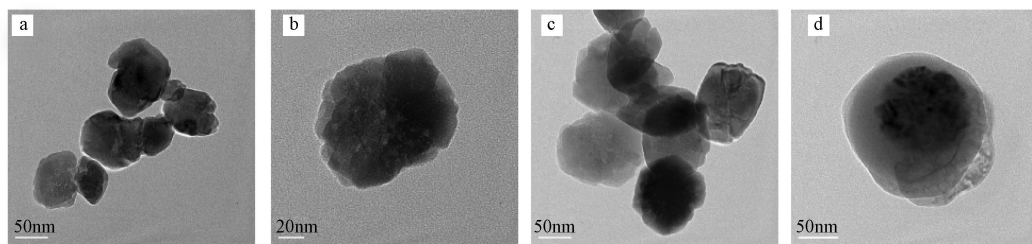


图 4 $\text{A2Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒与 SO_2 反应前 (a, b) 及反应后 (c, d) 的 TEM 图^[153]

Fig 4 TEM images of $\text{A2Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles before (a, b) and after (c, d) exposure to sulfur dioxide

Usher等^[154]应用 AFM 研究 HCOOH 在 CaCO_3 颗粒表面的反应过程, 发现反应过程对于表面台阶 (step) 等缺陷有明显的腐蚀作用, 并产生大量表面凹陷 (pit). 在一定湿度下, 反应产物还能形成斜方双锥形微晶, 说明非均相反应对颗粒表面形貌有极大的改变作用. Liu等^[155]应用共聚焦显微拉曼光谱研究发现, 在 37% RH 条件下, NO_2 在 CaCO_3 表面的非均相反应使 CaCO_3 颗粒由不规则的多边形向球形转化, 表面组成也发生明显变化.

碳黑颗粒是由石墨片层同心堆积的碳球 (类似洋葱结构) 进一步聚集形成的疏松聚集体. 在大气非均相反应过程中, 疏松的碳黑颗粒极易发生重构而形成致密的聚集体. 二次颗粒的分形维数增加是其压缩重构的标志. 例如, Lu等^[156]发现光化学反应过程中, $\cdot\text{OH}$ 自由基可引起碳黑颗粒分形维数的增加. Zhang等^[157]发现表面吸附硫酸和有机物也可导致碳黑颗粒的压缩重构. Liu等^[143]发现, 臭氧氧化将导致碳黑表面无定形和有序态碳的消耗, 引起一次颗粒粒径的显著降低, 并在表面形成醛酮、内酯和酸酐等表面含氧官能团从而导致二次颗粒的压缩重构.

因此, 颗粒物表面的非均相反应形成的表面产物可直接改变颗粒物的表面组成和结构, 进而引起颗粒物的粒径、寿命、吸湿性和光学性质的变化.

2.2 非均相反应对颗粒物吸湿性的影响

吸湿性 (Hygroscopicity) 是指颗粒物在一定相对湿度下, 从环境中吸附 (adsorption) 或吸收 (absorption) 水分子的性质. 而吸湿性对大气颗粒物的沉降速率和大气寿命、光学性质、大气辐射强迫效应、大气非均相反应活性以及颗粒物的健康效应都有重要影响. 由于大气非均相反应过程能够改变颗粒

物的组成和结构, 因此对于颗粒物的吸湿性也会有显著的影响. 目前, 关于大气非均相反应对颗粒物吸湿性的影响逐渐成为大气化学研究的热点问题.

Goodman等^[32]利用透射红外光谱仪研究了与 HNO_3 反应前后常见矿质氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CF_2O_3 、 CaO 和 MgO) 的吸湿性变化, 发现与 HNO_3 的非均相反应对水在 Al_2O_3 和 TiO_2 上的吸附等温线没有明显影响, 而可明显降低水在 CF_2O_3 、 CaO 和 MgO 上的单层吸附所需湿度, 并伴随吸附热的显著增加, 说明与 HNO_3 的反应增加了上述氧化物的亲水性. Ma等^[158]应用 DRIFTS 研究 NO_2 的非均相反应对 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CF_2O_3 和 MgO 吸湿性的影响, 发现反应后上述氧化物 (除 SiO_2 外) 的吸湿性有明显的增加, 其主要机理在于反应生成的表面硝酸盐物种的溶解降低了表面溶液的饱和蒸汽压. 对于碱性的 MgO 颗粒, A Baddeley 和 Grassian^[159]研究表明, 干燥条件下与 HNO_3 的反应只限于在颗粒物表层形成 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 其覆盖度为 $(2.3 \pm 0.1) \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{m}^{-2}$; 而在 RH 为 25% 条件下, 可以形成体相 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. 反应后颗粒物在 $(49 \pm 2)\%$ RH 发生潮解, 而其风化点则取决于颗粒物表层硝酸盐的厚度.

Grassian等^[160,162]研究了与 HNO_3 的反应对 CaCO_3 表面组成和吸湿性的影响, 结果表明干燥条件下, CaCO_3 与 HNO_3 反应生成表面硝酸盐物种和稳定的 H_2CO_3 物种, 当反应气氛中存在 H_2O 时, 表面 H_2CO_3 立即分解释放 CO_2 气体, 同时 CaCO_3 与 HNO_3 的反应扩散到颗粒体相, 形成体相 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. CaCO_3 的 104 晶面与 HNO_3 反应后潮解点为 $(9 \pm 2)\%$ RH, 而 110 晶面与 HNO_3 反应后潮解点为 $(13 \pm 5)\%$ RH^[160]. Liu等^[155]采用共聚焦显微拉曼研究 NO_2 在 37% RH 条件下与 CaCO_3 反应形成的内混 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ 颗粒物吸湿性, 结果表明其吸湿性与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 完全一致, 不溶性内核 CaCO_3 对 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的吸湿性影响可以忽略. Laskin等^[163]在外场观测中发现在真实大气颗粒中, 含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的颗粒在 9% – 11% RH 即发生潮解, 引起了极大的关注. Shi等^[164]用 ESEM 对亚洲地区矿质颗粒物进行吸湿性分析, 结果表明, 含有硫酸盐的颗粒物在 15% – 90% RH 范围粒径和形貌没有明显变化, 而含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的颗粒物在 15% RH 时即形成了溶液, 说明表面覆盖的硝酸盐明显促进了颗粒物的吸湿性.

大气非均相反应对碳质颗粒物吸湿性的影响也逐渐受到重视. Zhang等^[165]应用 TDMA 研究硫酸的老化作用对丙烷燃烧产生碳黑颗粒吸湿性的影响, 发现颗粒在亚饱和条件下粒径即有显著变化, 90% RH 时的增长因子高达 1.52. 最近, Liu等^[143]研究表明与臭氧的非均相反应对碳黑颗粒的吸湿性有一定的促进作用. Abbatt等^[166,167]研究了 SOA 颗粒与 OH 非均相反应对其吸湿性的影响, 发现反应过程能够明显改变 SOA 颗粒的吸湿性参数 (hygroscopic parameter, k) 和 CCN 活性, 主要是由于非均相反应促进了颗粒表面含氧有机物的生成^[168,169].

由此可见, 大气非均相反应过程改变颗粒物的表面组成, 从而改变颗粒物本身的吸湿性, 对颗粒物作为云凝结核和冰凝结核的性质产生影响. 不过, 由于实际大气过程非常复杂, 关于颗粒物表面非均相反应对吸湿性的影响还有待进一步深入研究.

2.3 非均相反应对颗粒物光学性质的影响

大气颗粒对光的吸收和散射特性与颗粒物的辐射效应和大气能见度密切相关^[60, 63, 170,171]. 颗粒物的光学性质又与其组成、形貌、粒径和混合状态密切相关. 如前所述, 非均相反应过程可导致颗粒物表面组成和形貌的显著变化, 因此, 非均相反应对颗粒物的光学性质也必然有重要影响. 另一方面, 由于非均相反应可改变颗粒物的吸湿性, 吸水后颗粒物的粒径和形貌将进一步发生改变, 从而引起颗粒物光学性质的进一步变化. 由于在大气传输过程中颗粒物将发生如上所述的非均相反应, 因此, 非均相反应过程增加了颗粒物环境效应的不确定性. 目前, 与之相关的研究工作还非常有限. 由于碳黑在紫外到红外光谱区都有很强的吸收, 其直接辐射强迫对全球气候变化有重要贡献^[172]. 碳黑也是大气中可见光的主要吸收物质, 从而降低大气能见度^[173,174]. 因此, 大气老化过程对碳黑光学性质的影响备受关注.

研究发现, 新鲜的疏水性碳黑与各种大气物种 (如硫酸盐) 混合, 可增加其吸湿性, 吸湿后的颗粒粒径、形貌的变化可进一步引起光学性质的变化^[175]. 例如, Xue等^[176]发现, 少量内混的二羧酸 (0.1% – 0.4%) 可显著增加碳黑对光的散射 (3.8 倍) 和吸收 (1.2 倍) 能力. Shiraiwa等^[177]也发现石墨颗粒对光的吸收截面随油酸和甘油负载厚度的增加显著增加. 大气非均相反应过程中形成的无机和有机混合颗

粒,也可导致碳黑对光的质量吸收截面 (mass absorption cross section)的增加^[165, 1782179]. 另一方面,大气老化过程还会引起碳黑压缩重构,形成更加致密的接近球形的聚集体,从而大幅度增加其光散射能力^[157, 175].

3 展望

综上所述,近 20年来国内外科学家在非均相大气化学领域进行了开创性的研究,取得了一系列初步的研究成果.尤其是在常见无机气态污染物在矿质颗粒物和海盐颗粒物上的非均相反应机理和动力学方面获得了较全面的认识;并基于现有的动力学数据,评估了非均相反应对重要痕量气体源汇的影响.然而,对于痕量气体在碳黑颗粒上和有机物在颗粒物上非均相反应的研究还相对较少,该方面的工作还有待加强.

研究发现,光照将显著影响大气非均相过程.例如吸附态硝酸盐可在矿质颗粒物上光解生成 N_2O 、 NO 和 HONO 等^[180],其反应通道显著有别于暗反应; NO_2 在碳黑表面的非均相反应,由于光照条件下表面激发态的形成使得无光照条件下易于失活的反应可持续进行,并生成具有重要环境意义的 HONO ^[12].由此可见,今后需要对非均相大气光化学反应机理、动力学及其环境效应进行深入研究.

为了简化研究体系,现有的工作中大多数选择了单一气态污染物在单一组成的模型颗粒物上的非均相反应.然而,真实大气环境中,既存在多种污染气体共存,又存在不同种类颗粒物之间的内混或外混.因此,不同气态污染物在颗粒物上的非均相反应可能存在复合效应.例如, Ma 等^[88]研究发现,在 Al_2O_3 上 NO_2 和 SO_2 共存时,反应通道明显不同于二者单独存在的情况.单独 NO_2 在 Al_2O_3 上的非均相反应是通过 NO_2^- 中间体向 NO_3^- 转化的,单独 SO_2 在 Al_2O_3 上只发生弱物理吸附,无表面 SO_4^{2-} 生成;而二者共存时,生成 NO_3^- 的中间体转变为 N_2O_4 ,并明显促进了表面 SO_4^{2-} 的生成.目前,对于这种广泛存在的复杂的大气非均相反应复合效应基本上还是未知的.另一方面,实验室选择的模型颗粒物在多大程度上能够代表真实大气颗粒物,也是目前非均相大气化学领域面临的重要挑战.事实上,我们已经发现,同一气态污染物即使在同一氧化物的不同晶型上的反应机理或动力学也存在显著差异.而真实大气颗粒物,常常是以内混或外混状态存在的,不同颗粒组分对气态污染物非均相反应也可能存在影响.例如,我们研究发现, OCS 在单一矿质氧化物上的非均相反应是较容易进行的,而在按真实颗粒物的矿质组分混合的颗粒物上,其反应性也会显著降低;采集的真实颗粒物样品可能由于已经在大气中进行了老化而对 OCS 基本无反应活性^[181].因此,实验室模拟的结果如何应用到大气化学模式研究中,是一个值得深入探讨的问题.在后续研究中,非常有必要开展共存气体和复合颗粒物的非均相反应机理和动力学研究.

已有的大气非均相反应研究工作更多的是关心非均相反应对痕量气体源汇的影响,而对颗粒物表面组成、形貌、吸湿性和光学性质影响的研究有限.如前所述,颗粒物组成和性质与其环境效应密切相关,这方面数据的缺失已经成为目前大气颗粒物的环境和气候效应评价中最不确定的因素之一.因此,今后的研究中,需要定性、定量研究大气非均相反应对颗粒物性质的影响及其环境效应,建立明确的构效关系,为大气模式研究提供准确可靠的物理化学参数.

参 考 文 献

- [1] Ravishankara A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere[J]. Science, 1997, 276(5315): 105821065
- [2] Suess D T, Prather K A. Mass Spectrometry of Aerosols[J]. Chem Rev, 1999, 99(10): 300723036
- [3] Grassian V H. Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: Implications for the chemical balance of the troposphere[J]. J Phys Chem A, 2002, 106(6): 8602877
- [4] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2006 185
- [5] Crutzen P J and Ramanathan V. The ascent of atmospheric sciences[J]. Science, 2000, 290(5490): 2992304
- [6] 丁杰,朱彤. 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究[J]. 科学通报, 2003, 48(19): 200522013
- [7] Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Reactions on Mineral Dust[J]. Chem Rev, 2003, 103(12): 488324940
- [8] Abbatt J P D. Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction[J]. Chem Rev, 2003, 103(12): 478324800
- [9] Finlayson-Pitts B J. The Tropospheric chemistry of sea salt: a molecular level view of the chemistry of NaCl and NaBr [J]. Chem Rev

- 2003 103(12): 480124822
- [10] Rossi M J. Heterogeneous reactions on salts[J]. Chem Rev, 2003 103(12): 482324882
- [11] Vogt R, Elliott C, Allen H C, et al. Some new laboratory approaches to studying tropospheric heterogeneous reactions[J]. Atmos Environ, 1996 30(10/11), 172921737
- [12] Monge M E, Anna B D, Mazzi L, et al. Light changes the atmospheric reactivity of soot[J]. Proc Natl Acad Sci, 2010 107(15): 660526609
- [13] Bianco R, Hynes J T. Heterogeneous reactions important in atmospheric ozone depletion: a theoretical perspective[J]. Acc Chem Res, 2006 39(2): 1592165
- [14] Emmens L K, Carroll M A, Hauglustaine D A, et al. Climatologies of NO_x and NO_y : A comparison of data and models[J]. Atmos Environ, 1997, 31(12): 185121904
- [15] Sun Y, Wang L, Wang Y, et al. In situ measurements of NO , NO_2 , NO_y , and O_3 in Dinghushan (112bE, 23bN) China during autumn 2008[J]. Atmos Environ, 2010, 44(17): 207922088
- [16] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 29236
- [17] Underwood G M, Miller T M, Grassian V H. Transmission FTIR and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles[J]. J Phys Chem A, 1999, 103(31): 618426190
- [18] Goodman A L, Underwood G M, Grassian V H. Heterogeneous reaction of NO_2 : Characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{HONO}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{a})$ on hydrated silica particles[J]. J Phys Chem A, 1999 103(36): 721727223
- [19] Underwood G M, Li P, Usher C R, et al. Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces with a Knudsen cell reactor[J]. J Phys Chem A, 2000, 104(4): 8192829
- [20] Underwood G M, Song C H, Phadnis M, et al. Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study[J]. J Geophys Res, 2001 106(D16): 18055218066
- [21] Ullerstrand M, Johnson M S, Vogt R, et al. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO_2 and NO_2 on mineral dust[J]. Atmos Chem Phys, 2003 3(6): 204322051
- [22] Karagulyan F, Santschi C, Rossi M J. The heterogeneous chemical kinetics of N_2O_5 on CaCO_3 and other atmospheric mineral dust surrogates[J]. Atmos Chem Phys, 2006, 6(5): 137321388
- [23] Seisel S, Bensen C, Vogt R, et al. Kinetics and mechanism of the uptake of N_2O_5 on mineral dust at 298 K[J]. Atmos Chem Phys, 2005 5(12): 342323432
- [24] Underwood G M, Li P, Albadle H, et al. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles[J]. J Phys Chem A, 2001, 105(27): 660926620
- [25] Hanisch F and Crowley J N. Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al_2O_3 , CaCO_3 , and atmospheric dust samples: a Knudsen cell study[J]. J Phys Chem A, 2001, 105(13): 309623106
- [26] Frinak E K, Wemelle S J, Mashum C D, et al. Heterogeneous reaction of gaseous nitric acid on C2phase iron() oxide[J]. J Phys Chem A, 2004 108(9): 156021566
- [27] Johnson E R, Sciegienka J, Carlos Cuellar S, et al. Heterogeneous uptake of gaseous nitric acid on dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and calcite (CaCO_3) particles: a Knudsen cell study using multiple single and fractional particle layers[J]. J Phys Chem A, 2005, 109(31): 690126911
- [28] Mentel T F, Sohn M, Wahner A. Nitrate effect in the heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide on aqueous aerosols[J]. Phys Chem Chem Phys, 1999, 1(24): 545125457
- [29] Johnson E R, Grassian V H. Environmental catalysis in earth's atmosphere: heterogeneous reactions on mineral dust aerosol // Grassian V H (Ed.), Environmental Catalysis[M]. London: Taylor & Francis Group, 2005 1292156
- [30] Bauer S E, Balkanski Y, Schulz M, et al. Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations[J]. J Geophys Res, 2004 109, D02304 doi:10.1029/2003JD003868
- [31] Bian H S and Zender C S. Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake[J]. J Geophys Res, 2003 108(D21): 467224687
- [32] Goodman A L, Bernard E T, Grassian V H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: Enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water[J]. J Phys Chem A, 2001, 105(26): 644326457
- [33] Weiss D D, Ewing G E. The reaction of nitrogen dioxide with sea salt aerosol[J]. J Phys Chem A, 1999 103(25): 486524873
- [34] Finlayson-Pitts B J. Reaction of NO_2 with NaCl and atmospheric implications of NOCl formation[J]. Nature, 1983, 306(5944): 6762677
- [35] Vogt R, Finlayson-Pitts B J. A diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopic study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO_2 and HNO_3 [J]. J Phys Chem, 1994 98(14): 374723755
- [36] Vogt R, Finlayson-Pitts B J. A diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO_2 and HNO_3 [J]. J Phys Chem, 1995 99(34): 13052213052
- [37] Abbatt J P D, Waschewsky G C G. Heterogeneous interactions of HOBr , HNO_3 , O_3 , and NO_2 with deliquescent NaCl aerosols at room

- temperature[J]. J Phys Chem A, 1998, 102(21): 371923725
- [38] Langer S, Pemberton R S, FinlaysonPitts B J. Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixtures with NO_2 : A key role for hydrates in the kinetics and mechanism[J]. J Phys Chem A, 1997, 101(7): 127721286
- [39] Fenter F E, Caboz F, Rossi M J. Heterogeneous kinetics of N_2O_5 uptake on salt with a systematic study of the role of surface presentation (for N_2O_5 and HNO_3) [J]. J Phys Chem, 1996, 100(3): 100821019
- [40] Hoffman R C, Gebel M E, Fox B S, et al. Knudsen cell studies of the reactions of N_2O_5 and CDNO_2 with NaCl : development and application of a model for estimating available surface areas and corrected uptake coefficients[J]. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5(9): 178021789
- [41] Livingston F E, FinlaysonPitts B J. The reaction of gaseous N_2O_5 with solid NaCl at 298 K: Estimated lower limit to the reaction probability and its potential role in tropospheric and stratospheric chemistry geophys[J]. Res Lett, 1991, 18(1): 17220
- [42] George C, Ponche J L, Minabel P, et al. Study of the uptake of N_2O_5 by water and NaCl solutions[J]. J Phys Chem, 1994, 98(35): 878028784
- [43] Leu M T, Timonen R S, Keyser L F, et al. Heterogeneous reactions of $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ and $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ClNO}_2(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ [J]. J Phys Chem, 1995, 99(35): 13203213212
- [44] Schweitzer F, Minabel P, George C. Multiphase chemistry of N_2O_5 , ClNO_2 , and BrNO_2 [J]. J Phys Chem A, 1998, 102(22): 394223952
- [45] Koch T G, van den Bergh H, Rossi M J. A molecular diffusion tube study of N_2O_5 and HONO_2 interacting with NaCl and KBr at ambient temperature[J]. Phys Chem Chem Phys, 1999, 1(11): 268722694
- [46] Fenter F E, Caboz F, Rossi M J. Kinetics of nitric acid uptake by salt[J]. J Phys Chem, 1994, 98(39): 980129810
- [47] Beichert P, FinlaysonPitts B J. Knudsen cell studies of the uptake of gaseous HNO_3 and other oxides of nitrogen on solid NaCl : the role of surface adsorbed water[J]. J Phys Chem, 1996, 100(37): 15218215228
- [48] Hoffman R C, Kaleuati M A, FinlaysonPitts B J. Knudsen cell studies of the reaction of gaseous HNO_3 with NaCl using less than a single layer of particles at 298 K: a modified mechanism[J]. J Phys Chem A, 2003, 107(39): 781827826
- [49] DeHaan D O, FinlaysonPitts B J. Knudsen cell studies of the reaction of gaseous nitric acid with synthetic sea salt at 298 K[J]. J Phys Chem A, 1997, 101(51): 999329999
- [50] Leu M T, Timonen R S, Keyser L F. Kinetics of the heterogeneous reaction $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaBr}(\text{s}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ [J]. J Phys Chem A, 1997, 101(3): 2782282
- [51] Davies J A, Cox R A. Kinetics of the heterogeneous reaction of HNO_3 with NaCl : Effect of water vapor[J]. J Phys Chem A, 1998, 102(39): 763127642
- [52] Ghosal S and Hemminger J C. Effect of water on the HNO_3 pressure dependence of the reaction between gas-phase HNO_3 and NaCl surfaces [J]. J Phys Chem A, 1999, 103(25): 477724781
- [53] Zangmeister C D, Pemberton J E. Raman spectroscopy of the reaction of sodium chloride with nitric acid: Sodium nitrate growth and effect of water exposure[J]. J Phys Chem A, 2001, 105(15): 378823795
- [54] Guimbaud C, Arens F, Gutzwiler L, et al. Uptake of HNO_3 to deliquescent sea salt particles: a study using the short-lived radioactive isotope tracer ^{13}N [J]. Atmos Chem Phys, 2002, 2(1): 2492257
- [55] FinlaysonPitts B J, Ezell M J, Pitts Jr J N. Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and CDNO_2 [J]. Nature, 1989, 337(6204): 2412244
- [56] Thomson J A, Kercher J P, Riedel T P, et al. A large atomic chlorine source inferred from midcontinental reactive nitrogen chemistry[J]. Nature, 2010, 464(7286): 2712274
- [57] Cadle R C, Robbins R C. Physical and chemical properties. Kinetics of atmospheric chemical reactions involving aerosols[J]. Discuss Faraday Soc, 1960, 30: 1552161
- [58] Aubin D G, Abbatt J P. Adsorption of gas-phase nitric acid to n-hexane soot: Thermodynamics and mechanism[J]. J Phys Chem A, 2003, 107(50): 11030211037
- [59] Nienow A M, Roberts J T. Heterogeneous chemistry of carbon aerosols[J]. Annu Rev Phys Chem, 2006, 57: 1052128
- [60] IPCC W. Climate Change 2007: The physical science basis[R]. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007
- [61] Alexander D T L, Crozier P A, Anderson J R. Brown carbon spheres in east asian outflow and their optical properties[J]. Science, 2008, 321(5890): 8332836
- [62] Tosca M G, Randerson J T, Zender C S, et al. Do biomass burning aerosols intensify drought in equatorial Asia during El Niño [J]. Atmos Chem Phys, 2010, 10(8): 351523528
- [63] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. Nature, 2001, 409(6821): 6952697
- [64] Ammann M, Kalberer M, Jost D T, et al. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses[J]. Nature, 1998, 395(6698): 1572160

- [65] Arens F, Gutzwiler L, Baltensperger U, et al. Heterogeneous reaction of NO_2 on diesel soot particles[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(11): 219122199
- [66] Albadakh H A, Grassian V H. Heterogeneous reaction of NO_2 on hexane soot: A Knudsen cell and FT2R study[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(51): 11926211933
- [67] Alcalá-Jomó C, van den Bergh H, Rossi M J. Reactivity of NO_2 and H_2O on soot generated in the laboratory: a diffusion tube study at ambient temperature[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(24): 558425593
- [68] Stadler D, Rossi M J. The reactivity of NO_2 and HONO on flame soot at ambient temperature: The influence of combustion conditions[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(23): 542025429
- [69] Prince A P, Wade J L, Grassian V H, et al. Heterogeneous reactions of soot aerosols with nitrogen dioxide and nitric acid: atmospheric chamber and Knudsen cell studies[J]. *Atmos Environ*, 2002, 36(36/37): 572925740
- [70] Tabor K, Gutzwiler L, Rossi M J. Heterogeneous chemical kinetics of NO_2 on amorphous carbon at ambient temperature[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(24): 617226182
- [71] Kirdner U, Scheer V, Vogt R. FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 with soot[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(39): 890828915
- [72] Saathoff H, Naumann K H, Riemer N, et al. The loss of NO_2 , HNO_3 , $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ and $\text{HO}_2/\text{HOONO}_2$ on soot aerosol: a chamber and modeling study[J]. *Geophys Res Lett*, 2001, 28(10): 195721960
- [73] Longfellow C A, Ravishankara A R, Hanson D R. Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO_2 [J]. *J Geophys Res Atmos*, 1999, 104(D11): 13833213840
- [74] Kleffmann J, Becker K H, Lackhoff M, et al. Heterogeneous conversion of NO_2 on carbonaceous surfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 17(24): 544325450
- [75] Lelièvre S, Bedjanian Y, Laverdet G, et al. Heterogeneous reaction of NO_2 with hydrocarbon flame soot[J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108(49): 10807210817
- [76] Kleffmann J, Wiesen P. Heterogeneous conversion of NO_2 and NO on HNO_3 treated soot surfaces: atmospheric implications[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5(1): 77283
- [77] Muoz M S S, Rossi M J. Heterogeneous reactions of HNO_3 with flame soot generated under different combustion conditions: Reaction mechanism and kinetics[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4(20): 511025118
- [78] 王明星. 大气化学 [M]. 北京: 气象出版社, 1999
- [79] Khalil M A K, Rasmussen R A. Global sources, lifetimes and mass balances of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS_2) in the Earth's atmosphere[J]. *Atmos Environ*, 1984, 18(9): 180521813
- [80] 于凤莲. 城市大气气溶胶细粒子的化学成分及其来源 [J]. 气象, 2002, 28(11): 326
- [81] 吴雷, 王慧. 城市颗粒物污染源与特性分析 [J]. 干旱环境监测, 2003, 17(3): 1572159
- [82] 汪安璞, 杨淑兰, 沙因. 北京大气气溶胶单个颗粒的化学表征 [J]. 环境化学, 1996, 15(6): 4882495
- [83] 臧家业, 张代洲, 石广玉, 等. 沙尘粒子在我国内陆传输过程中对硫酸盐和硝酸盐生成的影响 [J]. 海洋科学进展, 2003, 21(3): 2662271
- [84] Kerminen V M, Pirjola L, Boy M, et al. Interaction between SO_2 and submicron atmospheric particles[J]. *Atmos Res*, 2000, 54(1): 41257
- [85] Goodman A L, Li P, Usher C R, et al. Heterogeneous uptake of sulfur dioxide on aluminum and magnesium oxide particles[J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(25): 610926120
- [86] Zhang X Y, Zhuang G S, Chen J M, et al. Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(25): 12588212596
- [87] Fu H B, Wang X, Wu H B, et al. Heterogeneous uptake and oxidation of SO_2 on iron oxides[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(16): 607726085
- [88] Ma Q X, Liu Y C, He H. Synergistic effect between NO_2 and SO_2 in their adsorption and reaction on gamma-Al₂O₃[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(29): 663026635
- [89] Usher C R, Alhosney H, Carlos Cuelar S, et al. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles[J]. *J Geophys Res*, 2002, 107(D23): 471324721
- [90] Prince A P, Kleiber P, Grassian V H, et al. Heterogeneous interactions of calcite aerosol with sulfur dioxide and sulfur dioxide/nitric acid mixtures[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(26): 343223439
- [91] Baltusaitis J, Usher C R, Grassian V H. Reactions of sulfur dioxide on calcium carbonate single crystal and particle surfaces at the adsorbed water-carbonate interface[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(23): 301123024
- [92] Li L, Chen Z M, Zhang Y H, et al. Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate[J]. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6(9): 245322464
- [93] Ullersten M, Vogt R, Langer S, et al. The kinetics and mechanism of SO_2 oxidation by O_3 on mineral dust[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4(19): 469424699

- [94] Adams JW, Rodriguez D, Cox R A. The uptake of SO_2 on Saharan dust: a flow tube study[J]. *Atmos Chem Phys* 2005, 5(10): 26792-2689
- [95] Müller D. On the global natural sulphur emission[J]. *Atmos Environ* 1984, 18(1): 29239
- [96] 吴洪波, 王晓, 陈建民等. 羰基硫与气溶胶典型组分的复相反应机制[J]. *科学通报*, 2004, 49(8): 7392743
- [97] 吴洪波, 王晓, 陈建民. 紫外光与大气起溶胶典型氧化物对 COS 氧化反应性能研究[J]. *中国科学 B* 2004, 34(2): 1272-132
- [98] Chen H H, Kong L D, Chen J M, et al. Heterogeneous uptake of carbonyl sulfide on hematite and hematite NaCl mixtures[J]. *Environ Sci Technol* 2007, 41(18): 648426490
- [99] He H, Liu J F, Mu Y J, et al. Heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on atmospheric particles and alumina[J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39(24): 963729642
- [100] Liu J F, Yu Y B, Mu Y J, et al. Mechanism of heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on Al_2O_3 : an in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy investigation[J]. *J Phys Chem B* 2006, 110(7): 322523230
- [101] 刘俊锋. 羰基硫在土壤和矿质大气颗粒物上的吸收与转化[D]. 中国科学院博士学位论文, 2006
- [102] Watts S F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide[J]. *Atmos Environ* 2000, 34(5): 7612779
- [103] Gebel M E, Finkelson P, Pitts B J, Ganske J A. The uptake of SO_2 on synthetic sea salt and some of its components[J]. *Geophys Res Lett* 2000, 27(6): 8872890
- [104] Laskin A, Gaspar D, Wang W H, et al. Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea salt particles[J]. *Science* 2003, 301(5631): 3402344
- [105] Li L, Chen Z M, Zhang Y H, et al. Heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on the surface of sodium chloride and its mixtures with other components[J]. *J Geophys Res* 2007, 112, D18301, doi: 10.1029/2006JD008207
- [106] Novakov T, Chang S G, Harker A B. Sulfates as pollution particulates: Catalytic formation on carbon (soot) particles[J]. *Science* 1974, 186(4160): 2592261
- [107] Benner W H, Brodzinsky R, Novakov T. Oxidation of sulfur dioxide in droplets which contain soot particles[J]. *Atmos Environ* 1982, 16(6): 133321339
- [108] Brodzinsky R, Chang S G, Markowitz S S, et al. Kinetics and mechanism for the catalytic oxidation of sulfur dioxide on carbon in aqueous suspensions[J]. *J Phys Chem*, 1980, 84(25): 335423358
- [109] Chang S G, Toossi R, Novakov T. The importance of soot particles and nitrous acid in oxidizing sulfur dioxide in atmospheric aqueous droplets[J]. *Atmos Environ* 1981, 15(7): 128721292
- [110] Toossi R, Novakov T. The lifetime of aerosols in ambient air: consideration of the effects of surfactants and chemical reactions[J]. *Atmos Environ* 1985, 19(): 1272133
- [111] Smith D M and Chughtai A R. The surface structure and reactivity of black carbon[J]. *Colloids Surf A* 1995, 105(1): 47277
- [112] Rogaski C A, Golden D M, Williams L R. Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO_2 , SO_2 , O_3 , HNO_3 , and H_2SO_4 [J]. *Geophys Res Lett* 1997, 24(4): 3812384
- [113] Mészáros A, Mészáros E. Sulfate formation on elemental carbon particles[J]. *Aerosol Sci Technol* 1989, 10(2): 3372342
- [114] Gentiliza M and Vadjic V. The effect of various types of soot on the behavior of sulfur dioxide in the air investigated on model systems [J]. *Sci Total Environ* 1985, 41(1): 45253
- [115] Molina Sabido M, Muecas A M A, Rodríguez Reinoso F, et al. Adsorption of CO_2 and SO_2 on activated carbons with a wide range of micropore size distribution[J]. *Carbon* 1995, 33(12): 177721782
- [116] Manane Y and Gottlieb J. The study of heterogeneous reactions of carbonaceous particles with sulfur and nitrogen oxides using a single particle approach[J]. *J Aerosol Sci* 1989, 20(5): 5752584
- [117] Oyama S T. Chemical and catalytic properties of ozone[J]. *Catal Rev Sci Eng* 2000, 42(3): 2792322
- [118] Li W, Oyama S T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies[J]. *J Am Chem Soc* 1998, 120(35): 904729052
- [119] Hansch E, Crowley J N. Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation[J]. *Atmos Chem Phys* 2003, 3(1): 1192-130
- [120] Dentener F J, Camichael G R, Zhang Y, et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere[J]. *J Geophys Res* 1996, 101(D17): 22869222889
- [121] Prospero J M, Schmitt R, Cuevas E, et al. Temporal variability of summer-time ozone and aerosols in the free troposphere over the eastern North Atlantic[J]. *Geophys Res Lett* 1995, 22(21): 292522928
- [122] Michela E, Usher C R, Grassian V H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts[J]. *Atmos Environ* 2003, 37(23): 320123211
- [123] Usher C R, Michela E, Stec D, et al. Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust[J]. *Atmos Environ* 2003, 37(38): 533725347
- [124] Oum K W, Lakshminarayana D, Haan D O, et al. Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea salt particles

- [J]. *Science* 1998, 279(5347): 74277
- [125] Oum K W, Lak in M J, Finlayson Pitts B J. Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O_3 with seawater ice[J]. *Geophys Res Lett* 1998, 25(21): 392323926
- [126] Hirokawa J, Onaka K, Kajii Y, et al. Heterogeneous processes involving sodium halide particles and ozone molecular bromine release in the marine boundary layer in the absence of nitrogen oxides[J]. *Geophys Res Lett* 1998, 25(13): 244922452
- [127] Il'in S D, Selkhanovich V V, Gershenson Y M, et al. Study of heterogeneous ozone loss on materials typical of atmospheric aerosol species[J]. *Sov J Chem Phys* 1991, 68: 185821880
- [128] Mochida M, Hirokawa J, Akinoto H. Unexpected large uptake of O_3 on sea salts and the observed Br_2 formation *Geophys[J]. Res Lett* 2000, 27(17): 262922632
- [129] Sadanaga Y, Hirokawa J, Akinoto H. Formation of molecular chlorine in dark condition Heterogeneous reaction of ozone with sea salt in the presence of ferric ion[J]. *Geophys Res Lett* 2001, 28(23): 443324436
- [130] Stephens S, Rossi M J, Golden D M. The heterogeneous reaction of ozone on carbonaceous surfaces[J]. *Int J Chem Kinet* 1986, 18(10): 113321149
- [131] Fendel W, Matter D, Burscher H, et al. Interaction between carbon or iron aerosol particles and ozone[J]. *Atmos Environ* 1995, 29(9): 9672973
- [132] Lelievre S, Bedjanian Y, Pouvesle N, et al. Heterogeneous reaction of ozone with hydrocarbon flame soot[J]. *Phys Chem Chem Phys* 2004, 6(6): 118121191
- [133] Bekki S. On the possible role of aircraft generated soot in the middle latitude ozone depletion[J]. *J Geophys Res* 1997, 102(D9): 10751210758
- [134] Lary D J, Touni R, Lee A M, et al. Carbon aerosols and atmospheric photochemistry[J]. *J Geophys Res* 1997, 102(D3): 367123682
- [135] Kamm S, Mhler O, Naumann K H, et al. The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol[J]. *Atmos Environ* 1999, 33(28): 465124661
- [136] Sinth D M and Chughtai A R. Reaction kinetics of ozone at low concentrations with *n*-hexane soot[J]. *J Geophys Res* 1996, 101(D14): 19607219620
- [137] Sinth D M, Chughtai A R. Photochemical effects in the heterogeneous reaction of soot with ozone at low concentrations[J]. *J Atmos Chem* 1997, 26: 77291
- [138] Daly H M, Hom A B. Heterogeneous chemistry of toluene, kerosene and diesel soots[J]. *Phys Chem Chem Phys* 2009, 11(7): 106921076
- [139] Decesaria S, Facchini A C, Mattia E, et al. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot[J]. *Atmos Environ* 2002, 36(11): 182721832
- [140] McCabe J, Abbatt J P D. Heterogeneous loss of gas-phase ozone on *n*-hexane soot surfaces: Similar kinetics to loss on other chemically unsaturated solid surfaces[J]. *J Phys Chem C* 2009, 113(6): 212022127
- [141] Pischl U, Letzel T, Schauer C, et al. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a] pyrene. O_3 and H_2O adsorption, benzo[a] pyrene degradation, and atmospheric implications[J]. *J Phys Chem A* 2001, 105(16): 402924041
- [142] Alebi Jureti A, Cvita T, Klasinc L. Kinetics of heterogeneous ozone reactions[J]. *Chemosphere* 2000, 41(5): 6672670
- [143] Liu Y C, Liu C, Ma J Z, et al. Structural and hygroscopic changes of soot during heterogeneous reaction with O_3 [J]. *Phys chem chem phys* 2010, 12(36): 10896210903
- [144] Carls C, Cuellar S, Li P, Christensen A P, et al. Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen cell reactor: Adsorption of acetic acid, formaldehyde, and methanol on $Al_2Fe_2O_3$, $Al_2Al_2O_3$, and SiO_2 [J]. *J Phys Chem A* 2003, 107(21): 425024261
- [145] 徐冰焱. 甲醛在矿质氧化物颗粒表面的大气非均相反应 [D]. 北京大学博士学位论文, 2006
- [146] Zhao Y, Chen Z and Zhao J. Heterogeneous reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone on Al_2O_3 particles[J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(6): 203522041
- [147] Chen Z M, Jie C Y, Li S, et al. Heterogeneous reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone: Kinetics and mechanisms of uptake and ozonolysis on silicon dioxide[J]. *J Geophys Res* 2008, 113, D22303. doi: 10.1029/2007JD009754.
- [148] Knipping E M, Lak in M J, Foster K L, et al. Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols [J]. *Science* 2000, 288(5464): 3012307
- [149] Aubin D G, Abbatt J P D. Interaction of NO_2 with hydrocarbon soot: Focus on HONO yield, surface modification, and mechanism [J]. *J Phys Chem A* 2007, 111(28), 626326273
- [150] Miller T M and Grassian V H. Heterogeneous chemistry of NO_2 on mineral oxide particles: Spectroscopic evidence for oxide-coordinated and water-solvated surface nitrate[J]. *Geophys Res Lett* 1998, 25(20): 383523838
- [151] Hung H M, Katrib Y and Martin S T. Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical[J]. *J Phys Chem A* 2005, 109(20): 451724530

- [152] Eliason T L, Abisio S, Donaldson D J, et al. Processing of unsaturated organic acid films and aerosols by ozone[J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(16): 220722219
- [153] 崔虎雄, 成天涛, 陈建民, 等. SO_2 在 Fe_2O_3 颗粒表面不同温度下非均相反应的实验模拟[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12): 23312 2336
- [154] Usher C R, Baltusis J, Grassian V H. Spatially resolved product formation in the reaction of formic acid with calcium carbonate (1014): The role of step density and adsorbed water-assisted ion mobility[J]. *Langmuir*, 2007, 23(13): 703927045
- [155] Liu Y J, Zhu T, Zhao D F, et al. Investigation of the hygroscopic properties of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and internally mixed $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ particles by micro-Raman spectroscopy[J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8(23): 720527215
- [156] Lu Z F, Hao JM, Hu L H. The compaction of soot particles generated by spark discharge in the propene ozonolysis system[J]. *Aerosol Sci*, 2008, 39(10): 8972903
- [157] Pagels J, Khalizov A F, McMurry P H, et al. Processing of soot by controlled sulphuric acid and water condensation: mass and mobility relationship[J]. *Aerosol Sci Tech*, 2009, 43(7): 6292640
- [158] Ma Q X, He H, and Lin Y C. In situ DRIFTS study of hygroscopic behavior of mineral aerosol[J]. *J Environ Sci*, 2010, 22(4): 5552560
- [159] Al-Abadleh H A and Grassian V H. Phase transitions in magnesium nitrate thin films: A transmission FTIR study of the deliquescence and efflorescence of nitric acid reacted magnesium oxide interfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(39): 10829210839
- [160] Al-Abadleh H A, Krueger B J, Ross J L, et al. Phase transitions in calcium nitrate thin films[J]. *Chem Commun*, 2003, (22): 27962 2797
- [161] Krueger B J, Grassian V H, Laskin A, et al. The transformation of solid atmospheric particles into liquid droplets through heterogeneous chemistry: Laboratory insights into the processing of calcium-containing mineral dust aerosol in the troposphere[J]. *Geophys Res Lett*, 2003, 30(3): 114821151
- [162] Al-Abadleh H A, Al-Hosney H A and Grassian V H. Oxide and carbonate surfaces as environmental interfaces: the importance of water in surface composition and surface reactivity[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 228(1/2): 47254
- [163] Alexander L, Martin J J, Aviad I, et al. Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles[J]. *Faraday Discuss*, 2005, 130: 4532468
- [164] Shi Z B, Zhang D Z, Hayashi M, et al. Influences of sulfate and nitrate on the hygroscopic behaviour of coarse dust particles[J]. *Atmos Environ*, 2008, 42(4): 8222827
- [165] Zhang R Y, Khalizov A F, Pagels J, et al. Variability in morphology, hygroscopicity and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105(30): 10291210296
- [166] George I J, Chang R Y W, Vlasenko D A, et al. Modification of cloud condensation nucleus activity of organic aerosols by hydroxyl radical heterogeneous oxidation[J]. *Atmos Environ*, 2009, 43(32): 503825045
- [167] George I J, Abbatt J P D. Chemical evolution of secondary organic aerosol from OH₂ initiated heterogeneous oxidation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(12): 555125563
- [168] Chang R Y W, Shew J G, Shantz N C, et al. The hygroscopicity parameter (J) of ambient organic aerosol at a field site: subject to biogenic and anthropogenic influences: relationship to degree of aerosol oxidation[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(11): 504725064
- [169] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere[J]. *Science*, 2009, 326(5959): 152521529
- [170] Fan J, Zhang R, Tao W K, et al. Effects of aerosol optical properties on deep convective clouds and radiative forcing[J]. *J Geophys Res*, 2008, 113, D08209, DOI 10. 1029/2007JD009257
- [171] Zhang R Y, Suh I, Zhao J, et al. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids[J]. *Science*, 2004, 304(5676): 14872 1490
- [172] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon[J]. *Nat Geosci*, 2008, 1(4): 2212227
- [173] Zhang R Y, Tie X X, Bond D W. Impacts of anthropogenic and natural NO_x sources over the U. S. on tropospheric chemistry[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2003, 100(4): 150521509
- [174] Li G, Zhang R, Fan J, et al. Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone[J]. *J Geophys Res*, 2005, 110, D23206, DOI 10. 1029/2005JD005898
- [175] Khalizov A F, Zhang R, Zhang D, et al. Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulfuric acid vapor[J]. *J Geophys Res*, 2009, 114, D05208, DOI 10. 1029/2008JD010595
- [176] Xue H, Khalizov A F, Wang L, et al. Effects of dicarboxylic acid coating on the optical properties of soot[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(36): 786927875
- [177] Shiraiwa M, Kondo Y, Iwamoto T, et al. Amplification of light absorption of black carbon by organic coating[J]. *Aerosol Sci Technol*, 2010, 44(1): 46254
- [178] Mikhailov E F, Vlasenko S S, Podgorny I A, et al. Optical properties of soot-water drop aggregates: An experimental study[J]. *J Geophys Res*, 2006, 111, D07209, DOI 10. 1029/2005JD006389
- [179] Khalizov A F, Xue H X, Wang L, et al. Enhanced light absorption and scattering by carbon soot aerosol internally mixed with sulfuric

acid[J]. J Phys Chem A, 2009, 113(6): 106621074

[180] Schuttlefield J, Rubasinghege G, Elm aazav iM, et al. Photochem istry of adsorbed nitrate[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(37): 12210212211

[181] 刘永春. 羰基硫在矿质氧化物上的非均相反应[D]. 中国科学院博士学位论文, 2008

ATMOSPHERIC HETEROGENEOUS REACTIONS AND THEIR ENVIRONMENTAL EFFECTS

MA Jinzhu LIU Yongchun MA Qingxin LIU Chang HE Hong
(Research Center for Eco2Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

Atmospheric particulate matters, which play important roles in global climate and regional air quality, are one of the most important constituents of atmosphere. However, the climatic and environmental effects of atmospheric particulate matters (APM) have larger uncertainties because of their regional characteristics, short lifetime, and various compositions in atmosphere. On the other hand, heterogeneous reactions taking place on APMs further amplify these uncertainties because these reactions can affect not only the balance between the sources and sinks of trace gases, but also the surface composition, morphology and the relevant hygroscopic and optical properties of APMs. In this paper, the research progresses about the important atmospheric heterogeneous reactions and their environmental effects were reviewed, the future work related to atmospheric heterogeneous reactions was also proposed.

Keywords atmospheric particulate matters, trace gas, atmospheric heterogeneous reaction, environmental effect