

城市大气颗粒物 组分及污染

黄丽坤 王广智 著

CHENGSHI DAQI KELIWU
ZUFEN JI WURAN

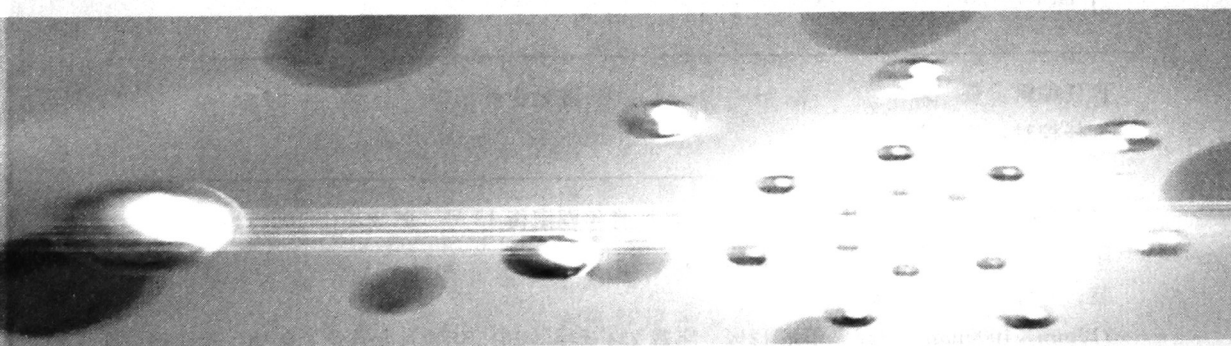


化学工业出版社

城市大气颗粒物 组分及污染

CHENGSHI DAQI KELIWU
ZUFEN JI WURAN

黄丽坤 王广智 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要针对典型寒地城市——哈尔滨市的城市大气质量状况,以 TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 三种大气颗粒物作为采集对象,从颗粒物的浓度特征和理化特性分析入手,重点利用扫描电镜、主成分、富集因子及化学质量平衡受体模式对大气颗粒物污染来源进行解析。在此基础上研究特殊天气及特征污染期颗粒物的污染特性和贡献来源,并以源解析研究结果为依据,针对目前存在的环境问题,提出对空气污染分级管理与分类控制措施,对有效控制大气颗粒物污染,改善空气质量具有重要的意义。本书可为从事大气颗粒物污染防治研究工作的相关人员提供技术参考,也可供高等学校环境工程及相关专业师生学习参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

城市大气颗粒物组分及污染/黄丽坤,王广智著. —北京: 化学工业出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-122-24083-5

I. ①城… II. ①黄…②王… III. ①城市空气污染-粒状污染物-研究 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 111267 号

责任编辑: 董琳

装帧设计: 韩飞

责任校对: 蒋宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 234 千字 2015 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究



近年来,随着我国经济的飞速发展和城市化进程加快,我国城市大气环境状况发生了显著变化,传统大气污染物主要控制指标 SO_2 和 TSP 得到了有效的控制, NO_x 由于城市汽车保有量增加仍呈现上升趋势。国内几十座城市大气污染特性的研究结果显示,我国城市大气污染呈现出大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和大气 O_3 复合污染的特征,大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 已成为了我国城市大气环境的首要污染物,成为了影响人们生产生活的重要污染问题。目前以城市大气细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 为主要研究对象,针对 $\text{PM}_{2.5}$ 的颗粒物污染状况、颗粒物组成特征、颗粒物污染源解析、颗粒物形成机制、颗粒物毒理学特征等的研究,已成为国内外研究的重点和热点科学问题。

我国大气污染中存在的颗粒物主要包括:固态颗粒物(主要包括燃烧产生的烟尘、工业生产过程中产生的粉尘和扬尘。扬尘又可以分为一次扬尘和二次扬尘,强风吹起的沙尘等);液态颗粒物(主要是酸雨和酸雾);生物颗粒物(主要是微生物、植物种子和花粉)。大气颗粒物从粒子直径上划分为总悬浮微粒和可吸入颗粒物,其中空气动力学直径小于 $100\mu\text{m}$ 的粒子称为总悬浮微粒(TSP);空气动力学直径小于 $10\mu\text{m}$ 的粒子称为可吸入颗粒物(又称为飘尘, PM_{10});可吸入颗粒物又可分为细颗粒 $\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学直径小于或等于 $2.5\mu\text{m}$) 和粗颗粒 $\text{PM}_{2.5\sim 10}$ (空气动力学直径介于 $2.5\sim 10\mu\text{m}$)。

大气颗粒物只是大气环境中的微量成分,但其影响区域和范围较广,可在不同方面影响我们的生存环境。特别是大气颗粒物中的细颗粒物可在大气环境中停留数天至数周,可形成跨区域、跨国界、跨洲的传输,使其影响区域巨大。从大气环境污染到全球气候变化等多方面,人们通过大量的外部观测和数值模拟研究发现,大气颗粒物对全球环境具有重要影响,大气颗粒物可从人体健康、酸雨、气候变化、降水和大气能见度等多方面,影响着人们生活的大气环境。因此,深入、全面、系统研究大气气溶胶尤为重要。

本书主要针对典型寒地城市——哈尔滨市的城市大气质量状况,以 TSP、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 三种大气颗粒物作为采集对象,从颗粒物的浓度特

征和理化特性分析入手，重点利用扫描电镜、主成分、富集因子及化学质量平衡受体模式对大气颗粒物污染来源进行解析。在此基础上研究特殊天气及特征污染期颗粒物的污染特性和贡献来源，并以源解析研究结果为依据，针对目前存在的环境问题，提出对空气污染分级管理与分类控制措施，对有效控制大气颗粒物污染，改善空气质量具有重要的意义。本书是作者从事10年大气颗粒物污染研究与实践的初步技术总结，希望对从事大气颗粒物污染防治研究工作的相关人员提供技术参考。

本书的出版由哈尔滨商业大学黄丽坤主持的国家自然科学基金项目(51408168)资助。黄丽坤负责撰写第一～五章，并负责全书的统稿，哈尔滨工业大学王广智负责撰写第六章、第七章。在写书过程中得到了哈尔滨工业大学环境工程系王琨教授、赵庆良教授和哈尔滨商业大学环境工程系徐忠教授的大力支持，并提出了宝贵的意见。特别感谢台湾国立中山大学环境工程系袁中新教授和宗璋研究生给予的相关数据支持。本书借鉴和参考了国内外大量的文献资料，特别是参考了EPA公开的CMB8.0模型资料、国家环保总局及黑龙江省环境监测站的公开数据，同时结合了《国家环境保护“十二五”规划》的具体内容，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中不足之处，敬请读者不吝指正。

作者

2015年3月



第 1 章 绪论

1

1.1 大气颗粒物与大气污染	1
1.2 大气颗粒物来源及形成机制	2
1.2.1 大气颗粒物的组成	2
1.2.2 大气颗粒物的来源	3
1.2.3 大气颗粒物的形成机理	4
1.3 大气颗粒物的危害及影响	7
1.3.1 对人体健康的影响	7
1.3.2 对环境气候的影响	8
1.4 国内外大气颗粒物污染现状	10
1.4.1 大气颗粒物环境标准进展	10
1.4.2 国内城市污染现状	12
1.4.3 北方寒冷城市污染现状	14
1.5 国内外研究现状	15
1.5.1 大气颗粒物化学特性研究概况	15
1.5.2 大气颗粒物源解析技术研究进展	19

第 2 章 大气颗粒物的采集与分析

30

2.1 概述	30
2.2 典型城市气象与环境特征	30
2.2.1 城市概况	30
2.2.2 气象条件	30
2.2.3 能源结构与工业布局	33
2.2.4 城市发展与环境污染	35
2.3 样品采集条件	39
2.3.1 采样点布置	39
2.3.2 样品采集时间	41
2.3.3 采样仪器及方法	42

2.4	样品分析方法	43
2.4.1	质量浓度分析	44
2.4.2	水溶性离子成分分析	44
2.4.3	无机元素成分分析	45
2.4.4	碳成分分析	46
2.5	样品采集与分析质量控制	47
2.5.1	采样方法质量控制	47
2.5.2	质量浓度分析质量控制	49
2.5.3	化学成分分析质量控制	49
2.6	数据解析方法	50
2.6.1	扫描电镜分析	50
2.6.2	主成分分析	51
2.6.3	化学质量平衡受体模式	52
2.6.4	富集因子分析	53
2.6.5	正定矩阵因子分析	54
2.7	大气颗粒物传输途径分析	54

第3章 大气颗粒物物理和化学特性分析

56

3.1	概述	56
3.2	大气颗粒物质量浓度的变化特征	56
3.2.1	质量浓度随时间变化特征	56
3.2.2	不同粒径大气颗粒物质量浓度相关性分析	61
3.3	大气颗粒物中水溶性离子成分变化特征	63
3.3.1	水溶性离子逐月变化特征	63
3.3.2	水溶性离子成分季节分布特征	64
3.3.3	不同粒径大气颗粒物水溶性离子成分相关性分析	67
3.4	大气颗粒物中无机元素成分变化特征	68
3.4.1	无机元素逐月变化特征	68
3.4.2	无机元素季节分布特征	70
3.4.3	不同粒径颗粒物无机元素含量对比分析	72
3.5	大气颗粒物中碳成分变化特征	73
3.5.1	碳成分逐月变化特征	73
3.5.2	碳成分季节性分布特征	75
3.5.3	不同粒径大气颗粒物碳成分含量对比分析	76
3.6	本章小结	77

4.1 概述	78
4.2 扫描电镜法鉴别颗粒物成分及其来源	78
4.2.1 源及受体样品颗粒物形态分析	78
4.2.2 不同污染时期大气颗粒物形态鉴别	81
4.3 主成分分析法解析大气颗粒物污染源	85
4.3.1 样品采集与分析因子的选择	85
4.3.2 主成分提取与分析	85
4.4 化学质量平衡法解析大气颗粒物污染源	91
4.4.1 污染源各因子贡献值分析	91
4.4.2 污染源贡献率对比分析	94
4.4.3 化学质量平衡法与主成分分析结果对比	95
4.5 本章小结	96

5.1 概述	98
5.2 采暖时期大气颗粒物污染特征分析	98
5.2.1 采暖期大气颗粒物质量浓度与化学成分变化特征	98
5.2.2 富集因子法解析采暖期颗粒物污染来源	102
5.2.3 CMB法解析采暖期大气颗粒物污染来源	104
5.3 灰霾天气时期大气颗粒物污染特征分析	107
5.3.1 灰霾天气的鉴别	107
5.3.2 灰霾事件（一）	107
5.3.3 灰霾事件（二）	113
5.4 沙尘天气时期大气颗粒物污染特征及传输途径分析	125
5.4.1 沙尘天气的鉴别	125
5.4.2 沙尘天气事件（一）	125
5.4.3 沙尘天气事件（二）	131
5.5 春节期间大气颗粒物理化性质	134
5.5.1 大气颗粒物质量浓度变化特征	134
5.5.2 大气颗粒物中水溶性离子分析	136
5.5.3 大气颗粒物中无机元素分析	138
5.5.4 春节期间颗粒物污染来源分析	139
5.6 本章小结	140

6.1 南北方总体环境质量对比	141
6.1.1 统计对象	141
6.1.2 API 的时空变化	141
6.1.3 首要污染物对比	142
6.1.4 空气污染级别对比	143
6.2 典型城市概况及气象条件对比	144
6.2.1 城市概况对比	144
6.2.2 气象条件特征对比	145
6.3 典型城市季节性污染特征对比分析	147
6.3.1 质量浓度变化特征对比	148
6.3.2 化学组成及浓度对比	149
6.4 典型城市污染源对比分析	154
6.5 本章小结	157

7.1 概述	159
7.2 大气颗粒物排放控制现状	160
7.2.1 电力行业烟尘治理水平仍有待提升	160
7.2.2 工业锅炉烟尘控制水平相对滞后	160
7.2.3 城市扬尘污染缺乏有效管理机制	161
7.2.4 移动源颗粒物污染控制亟待加强	161
7.3 加强环境管理体制和污染控制研究	161
7.3.1 建立以颗粒物污染控制为突破口的环境空气质量 管理体系	161
7.3.2 开展多污染源、多污染物协同控制	162
7.3.3 建立全国大气颗粒物排放清单	162
7.3.4 加强污染防治基础研究与成果转化	162
7.4 城市机动车尾气排放控制措施	163
7.4.1 机动车限行与鼓励小排量车使用	163
7.4.2 燃料改造及清洁能源开发	164
7.4.3 机动车尾气综合防治	164
7.5 扬尘污染管理与控制措施	165
7.5.1 道路尘与开放源扬尘的控制	165

7.5.2	强化货运机动车的封闭管理	166
7.5.3	严格建筑工程及提倡环保型施工	166
7.6	工业排放源监管与控制措施	167
7.6.1	高污染企业搬迁建设的监控	167
7.6.2	淘汰高污染与低产能行业及加快产业技术升级	168
7.7	燃煤污染排放管理与控制措施	168
7.7.1	SO ₂ 和烟尘源头综合治理	168
7.7.2	拆除小型燃煤锅炉及普及集中供热	170
7.7.3	推进煤改清洁能源	170
7.8	结合最新国家政策、分类实施	171

附录 173

附录一	环境空气细颗粒物污染综合防治技术政策	173
附录二	细颗粒物污染防治技术简要说明	177

参考文献 179

第 1 章 绪 论

1.1 大气颗粒物与大气污染

大气中污染物可分为气态污染物和颗粒态污染物。大气中颗粒态污染物又称气溶胶，是指液体或固体微粒均匀地分散在气体中形成的相对稳定的悬浮体系。目前我国大气污染中存在的颗粒物主要包括：固态颗粒物（主要包括燃烧产生的烟尘、工业生产过程中产生的粉尘和扬尘。扬尘又可以分为一次扬尘和二次扬尘，强风吹起的沙尘等）；液态颗粒物（主要是酸雨和酸雾）；生物颗粒物（主要是微生物、植物种子和花粉）。大气颗粒物从粒子直径上划分为总悬浮微粒和可吸入颗粒物，其中空气动力学直径小于 $100\mu\text{m}$ 的粒子称为总悬浮微粒（Total Suspended Particles, TSP）；空气动力学直径小于 $10\mu\text{m}$ 的粒子称为可吸入颗粒物（Inhalable Particles, 也称飘尘, PM_{10} ），对人体健康影响较大；可吸入颗粒物又可分为细颗粒（Fine Particles, $\text{PM}_{2.5}$ ，即空气动力学直径小于或等于 $2.5\mu\text{m}$ 颗粒）和粗颗粒（Coarse Particles, $\text{PM}_{2.5\sim 10}$ ，即空气动力学直径介于 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ 颗粒）。最近几年，污染事件频发， $\text{PM}_{2.5}$ 引起了人们广泛的关注，因为这些细小微粒可以进入人体的肺泡中永久沉积，对人体健康影响最大，它们是大 气颗粒物中对环境和人体健康危害最大的一类。

近年来，随着我国经济的飞速发展和城市化进程加快，我国城市大气环境状况发生了显著变化，传统大气污染物主要控制指标 SO_2 和 TSP 得到了有效的控制， NO_x 由于城市汽车保有量增加仍呈现上升趋势。国内几十座城市大气污染特性的研究结果显示，我国城市大气污染呈现出大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和大气 O_3 复合污染的特征，大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 已成为了我国城市大气环境的首要污染物，成为了影响人们生产生活的重要污染问题。目前以城市大气细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 为主要研究对象，针对 $\text{PM}_{2.5}$ 的颗粒物污染状况、颗粒物组成特征、颗粒物污染源解析、颗粒物形成机制、颗粒物毒理学特征等的研究，已成为国内外研究的重点和热点科学问题。

大气颗粒物对人体健康的影响的研究从 20 世纪 80 年代开始进行了大量的毒理学和流行病学的研究。毒理学研究显示：大气颗粒物可通过呼吸进入人体呼吸



道,不同粒径大小的颗粒物沉积于人呼吸系统的不同部位,且颗粒物粒径越小,毒性和危害性越大。流行病学研究显示:暴露于大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中,能导致心脏疾病和呼吸疾病,呼吸系统的发病率和死亡率增加。

大气颗粒物只是大气环境中的微量成分,但其影响区域和范围较广,可在不同方面影响我们的生存环境。特别是大气颗粒物中的细颗粒物可在大气环境中停留数天至数周,可形成跨区域、跨国界、跨洲的传输,使其影响区域巨大。从大气环境污染到全球气候变化等多方面,人们通过大量的外部观测和数值模拟研究发现,大气颗粒物对全球环境具有重要影响,大气颗粒物可从人体健康、酸雨、气候变化、降水和大气能见度等多方面,影响着人们生活的大气环境。因此,深入、全面、系统研究大气气溶胶尤为重要。

1.2 大气颗粒物来源及形成机制

1.2.1 大气颗粒物的组成

大气颗粒物的化学成分包括:无机物、有机物和有生命物质。

(1) 无机物

利用 X 射线荧光光谱仪对大气颗粒物样品进行了元素分析,目前已发现的化学元素主要有铝 (Al)、硅 (Si)、钙 (Ca)、磷 (P)、钾 (K)、钒 (V)、钛 (Ti)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、钡 (Ba)、砷 (As)、镉 (Cd)、钪 (Sc)、铜 (Cu)、氟 (F)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、锌 (Zn)、锆 (Zr)、硫 (S)、氯 (Cl)、溴 (Br)、硒 (Se)、镓 (Ga)、锗 (Ge)、铷 (Rb)、锶 (Sr)、钇 (Y)、钼 (Mo)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、银 (Ag)、锡 (Sn)、锑 (Sb)、碲 (Te)、碘 (I)、铯 (Cs)、镧 (La)、钨 (W)、金 (Au)、汞 (Hg)、铬 (Cr)、铀 (U)、铪 (Hf)、铽 (Yb)、钍 (Th)、钽 (Ta)、铽 (Tb) 等。细颗粒物中还有各种化合物及离子、硫酸盐、硝酸盐等。

颗粒物的元素成分与其粒径有关,对于 Cl、Br、I 等卤族元素,来自海盐的 Cl 主要在粗粒子中,而城市颗粒物的 Br 主要存在于在细粒子中。来自地壳的 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti 和 Sc 等元素主要在粗粒子中,而 Zn、Cd、Ni、Cu、Pb 和 S 等元素大部分在细粒子中。

颗粒物成分与其来源有关,可以根据污染物组分与颗粒物组分对比,来判断颗粒的来源。例如土壤主要含 Si、Ca、Fe、Mg 等;海盐中含 Na、Cl、K;水泥、石灰等建材含 Ca 和 Si;冶金企业排放 Fe、Mn 和相应的金属元素以及 S;汽车尾气中有 Pb、Br 和 Ba;燃料油排放 Ni、V、Pb 和 Na;煤和焦炭的灰粉中有地壳元素、As、Se 等;焚烧垃圾可排放 Zn、Sb 和 Cd 等。大气颗粒物中的可溶性无机盐类可来自不同的排放源,海洋大气气溶胶颗粒在低层以 Na^+ 、 Cl^- 为主,存在于粗粒子中;而高空则以 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 为主,存在于细粒子中。粗粒



子主要由海水飞沫蒸发而悬浮在大气中，其中也有少量的 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 。而细粒子中的 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} ，则是由海洋释放的二甲基硫（DMS）经大气氧化成 SO_2 最后生成硫酸和硫酸盐，经气体粒子转化而生成的。

（2）有机物和有生命物质

除一般的无机元素外，大气颗粒物中还有元素碳（EC）、有机碳（OC）、有机化合物 [尤其是挥发性有机物（VOCs）]、多环芳烃（PAHs）和有毒物、生物物质（细菌、病毒、霉菌等）。

含有机物的大气颗粒物粒径一般都比较小，多数在 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 范围内，多数有机颗粒是在燃烧过程中产生的。颗粒物中的有机物种类很多，其中烃类是主要成分，如烷烃、烯烃、芳香烃和多环芳烃，此外还有亚硝胺、氮杂环、环酮、醌类、酚类和酸类等。大气中的多环芳烃主要集中在细粒子段，高环的多环芳烃主要在飘尘范围内。

1.2.2 大气颗粒物的来源

（1）按颗粒物的来源性质分类

① 一次颗粒物。从污染源直接排放的颗粒，如烟囱排放的烟尘、风刮起的灰尘及海水溅起的浪花等。

② 二次颗粒物。从污染源排放的气体，在大气中经物理、化学作用转化生成的颗粒，如锅炉排放的 H_2S 、 SO_2 等经过大气氧化过程生成的硫酸盐颗粒。

（2）按颗粒物的性质分类

① 无机颗粒。如金属尘粒、矿物尘粒和建材尘粒等。

② 有机颗粒。如植物纤维、动物毛发、角质、皮屑、化学染料和塑料等。

③ 有生命颗粒。如单细胞藻类、菌类、原生动物、细菌和病毒等。

（3）按颗粒物的大小分类

按照空气动力学直径大小，可将大气颗粒物分为以下几种。

① 总悬浮颗粒物（TSP）。粒径 $D_p \leq 100\mu\text{m}$ 。

② 可吸入颗粒物（ PM_{10} ）。粒径 $D_p \leq 10\mu\text{m}$ 。

③ 细颗粒物（ $\text{PM}_{2.5}$ ）。粒径 $D_p \leq 2.5\mu\text{m}$ 。

从颗粒物大小来看， $\text{PM}_{2.5}$ 直径不超过 $2.5\mu\text{m}$ ，是人类头发直径的 $1/30$ ， PM_{10} 则较粗大，其对人体健康危害程度也不同。Pooley 与 Gibbs 认为 $\text{PM}_{2.5}$ 为能够进入人体肺泡的颗粒，又称 $\text{PM}_{2.5}$ 为可入肺颗粒物（Respirable Particles）。世界卫生组织（WHO）又称 PM_{10} 为可进入胸部的颗粒物（Thoracic Particle）。

（4）从污染控制的角度进行分类

从大气污染控制的角度，按照颗粒物的物理性质，通常采用如“粉尘”、“降尘”、“飘尘”、“飞灰”、“黑烟”、“液滴”、“雾”等进行分类。

对颗粒物尚无统一的分类方法，按尘在重力作用下的沉降特性可分为飘尘和



降尘。习惯上分为以下几种。

- ① 尘粒。较粗的颗粒，粒径大于 $75\mu\text{m}$ 。
- ② 粉尘。粒径为 $1\sim 75\mu\text{m}$ 的颗粒，一般是由工业生产上的破碎和运转作业所产生。
- ③ 亚微粉尘。粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粉尘。
- ④ 炱。燃烧、升华、冷凝等过程形成的固体颗粒，粒径一般小于 $1\mu\text{m}$ 。
- ⑤ 雾尘。工业生产中的过饱和蒸汽凝结和凝聚、化学反应和液体喷雾所形成的液滴。粒径一般小于 $10\mu\text{m}$ 。由过饱和蒸汽凝结和凝聚而成的液雾也称霾。
- ⑥ 烟。由固体微粒和液滴所组成的非均匀系，包括雾尘和炱，粒径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。
- ⑦ 化学烟雾。分为硫酸烟雾和光化学烟雾两种。硫酸烟雾是二氧化硫或其他硫化物、未燃烧的煤尘和高浓度的雾尘混合后起化学作用所产生，也称伦敦型烟雾。光化学烟雾是汽车废气中的烃类化合物和氮氧化物通过光化学反应所形成，光化学烟雾也称洛杉矶型烟雾。
- ⑧ 煤烟。煤不完全燃烧产生的炭粒或燃烧过程中产生的飞灰，粒径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。
- ⑨ 煤尘。烟道气所带出的未燃烧煤粒。

粉尘由于粒径不同，在重力作用下，沉降特性也不同，如粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒可以长期飘浮在空中，称为飘尘，其中 $10\sim 0.25\mu\text{m}$ 的又称为云尘，小于 $0.1\mu\text{m}$ 的称为浮尘。而粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒，则能较快地沉降，因此称为降尘。

1.2.3 大气颗粒物的形成机理

从粒径分布上看，典型的大气颗粒物大致上呈现三峰分布 (Tri-mode Distribution) 的特性 (如图 1-1 所示)，其中粗颗粒范围的波峰称为粗粒峰 (Coarse Mode)，细颗粒范围的波峰包括累积峰 (Accumulation Mode) 与凝核峰 (Nucleation Mode)，其波峰特性如表 1-1 所示。

累积峰颗粒粒径介于 $0.08\sim 2\mu\text{m}$ ，是经多个凝核型颗粒相互凝结、挥发性物种凝聚或气固间转化作用而形成，也可能来自地表扬尘，此粒径范围的颗粒最难处理。另外，累积峰又可分为两个次级峰，分别是粒径位于 $0.2\mu\text{m}$ 左右的凝结峰 (Condensation Mode) 和粒径位于 $0.7\mu\text{m}$ 左右的液滴峰 (Droplet Mode)，前者是气相物种凝结的产物，后者是细颗粒经由成核及液滴成长而形成。凝核峰的颗粒粒径小于 $0.08\mu\text{m}$ ，主要由凝结作用产生，此范围的颗粒会迅速与较大的颗粒产生胶凝或成为云、雾的凝结核，其生命周期通常小于 1h，主要来源于燃烧直接排放和燃烧后急速冷却的气体凝结转化而成，或来源于地表扬尘逸散。大气颗粒物粒径分布亦随监测位置和气象条件而改变，海洋地区多呈单峰分布，而

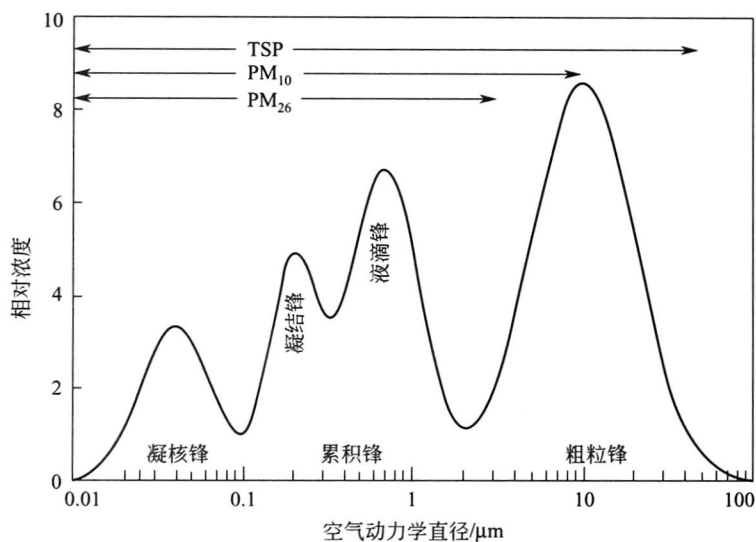


图 1-1 大气颗粒物粒径分布

陆地地区则多呈双峰分布，且常表现为细颗粒浓度高于粗颗粒浓度特性，这主要是由于燃料燃烧和机动车排放的大量挥发性有机物及氮氧化物经光化学反应生成二次气溶胶颗粒所致。

表 1-1 大气颗粒物波峰特性

项目	凝核峰	累积峰	粗粒峰
粒径范围	$d_p \leq 0.1 \mu\text{m}$	$0.1 \mu\text{m} < d_p \leq 2 \sim 3 \mu\text{m}$	$2 \sim 3 \mu\text{m} \leq d_p$
主要来源	燃料燃烧直接排放、冷却气体凝结	挥发性气体凝结、气固相间转换、地表细微尘土	机械力磨碎、冲击、风蚀、水花所形成的颗粒
主要成分	H_2SO_4 、硫酸(氢)铵、有机碳、元素碳	H_2SO_4 、硫酸(氢)铵、有机碳、元素碳	地壳物质
颗粒分类	细颗粒	细颗粒	粗颗粒

Morawska 等对大气颗粒物粒径分布特性进行了多年研究，在 1999 年分别针对典型的六个环境利用 SMPS 和 APS 分别量测亚微米 ($0.016 \sim 0.625 \mu\text{m}$) 和超微米 ($0.7 \sim 30 \mu\text{m}$) 粒径范围颗粒物，所得到结果如表 1-2 所示。

表 1-2 Morawska 等对大气悬浮颗粒粒径分布量测结果

环境形势	优势平均数目浓度位置/nm			优势平均体积浓度位置/nm		
	凝核型	累积型	粗粒型	凝核型	累积型	粗粒型
交通	20	100			300	3000



续表

环境形势	优势平均数目浓度位置/nm			优势平均体积浓度位置/nm		
	凝核型	累积型	粗粒型	凝核型	累积型	粗粒型
城市	30	1000	2000~3000		200	4000
植物燃烧	60	1500			500	4000
海洋(修正)	40	200~1000			300	4000
背景(修正)	30~50	200			300	9000
郊区背景	30	200~1000			200	4000

陆地城市的大气颗粒物来源较复杂，总体上可分为自然源与人为源，自然源主要来自地面扬尘、风蚀扬尘、森林火灾等，人为源主要来自煤燃烧、机动车排放和一些工业生产过程。也可根据其生成机制分为原生性污染物及衍生性二次污染物。原生性污染物主要由污染源产生后直接排放至大气中，如地表扬尘、海水飞沫、火山喷发释出的火山灰、工厂及交通工具排放的烟尘等。此类污染物粒径分布较广，其中海水飞沫及扬尘多分布在粒径大于 $2.5\mu\text{m}$ 的粗颗粒中，而燃烧所产生的烟尘多为小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细颗粒。衍生性二次污染物主要为原生性污染物在大气中经由气固相平衡反应所生成，或者与其他污染物经化学反应所生成，其产生机制相当复杂，且易受到气象条件或化学反应的影响，此类污染物粒径多分布在粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 细颗粒中。

各种颗粒污染物的形成途径较多，但总体可分为以下三类。

(1) 由机械力产生的颗粒，如风力卷扫所产生的颗粒，污染源直接排放、海盐飞沫、火山喷发及火灾等所产生的颗粒，此类颗粒粒径一般大于 $2.5\mu\text{m}$ ，也称为粗颗粒，多半属于原生性颗粒，由于其沉降速度较快，在大气中的去除方式以自然沉降为主；

(2) 由凝聚累积产生的颗粒，此类颗粒主要由大气中的气体经化学反应而转变成低挥发性蒸气，再经均匀核化及核凝结生长而形成液滴，或直接形成液滴，最后凝聚而产生颗粒，此类颗粒粒径多半介于 $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ 之间，沉降速度较慢，所以主要以雨洗方式从大气中去除；

(3) 由热蒸气经冷凝生成原发性颗粒、再经凝聚及键结聚合生成的颗粒，此类颗粒称为转变性核子或艾特坎核子，粒径多半小于 $0.1\mu\text{m}$ ，在很短的时间内，可与其他颗粒相互凝聚而形成较大颗粒。后两种途径形成的颗粒粒径均在 $2.5\mu\text{m}$ 以下，也称为细颗粒，其中有 $60\%\sim 80\%$ 是由衍生性反应而生成。

除此之外，一些颗粒物也可通过其他途径形成，如废弃物中所含的金属以微量矿物质或元素状态存在于化合物结构中，在焚烧过程中金属元素会随燃烧废气排放至大气中，然后与空气中氧分子作用，经凝结生成新颗粒，并附着于其他尘粒上，新生成的尘粒粒径约为 $0.02\mu\text{m}$ ，然后逐渐形成粒径约 $0.02\sim 1\mu\text{m}$ 的颗



粒, 这些颗粒表面具有庞大的表面积, 当凝结物附着在颗粒的表面上, 即会造成颗粒化学成分的变化。

1.3 大气颗粒物的危害及影响

1.3.1 对人体健康的影响

大气颗粒物由于其粒径大小不同, 被人体吸入后沉积在呼吸系统的部位也不同, 因而对机体产生的危害也有明显差异。有研究表明, 粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物, 基本上可以被人的鼻腔滞留; 粒径位于 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒物, 则可通过呼吸进入咽喉, 其中 90% 可进一步进入呼吸系统并沉积在呼吸道的各个部位, 更有 10% 可以到达肺部深处, 并沉积于肺中; 而小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒, 则 100% 会被吸入肺泡中, 其中 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 的粒子几乎全部沉积于肺部而不能排出, 进而进入人体血液循环, 严重影响血液系统, 引起身体机能败坏。另外, 滞留在鼻咽部、气管和肺部的颗粒物, 也可与进入人体的二氧化硫等有害气体产生刺激和腐蚀黏膜的联合作用, 损伤黏膜、纤毛, 引起炎症和增加气道阻力, 持续不断的刺激作用会导致慢性鼻咽炎、慢性气管炎; 沉积在细支气管和肺泡中的颗粒物也会与二氧化氮等产生联合作用, 损伤肺泡和黏膜, 引起支气管和肺部产生炎症, 而长期的持续作用还会诱发慢性阻塞性肺部疾患并出现继发感染, 最终导致肺心病死亡率增高。1994 年我国国家环保总局与美国国家环保局合作开展了一项名为“大气污染对人体呼吸健康影响研究”的课题, 课题以兰州、重庆、广州、武汉 4 个城市为研究对象, 对大气颗粒物浓度与人体呼吸器官疾病的相关性进行了研究。通过几年的实际跟踪调查, 结果证实大气颗粒物尤其是细颗粒物浓度与儿童肺功能异常率有明显的相关性。除此之外, 大气颗粒物还能直接接触皮肤和眼睛, 阻塞皮肤的毛囊和汗腺, 引起皮肤炎和眼结膜炎或造成角膜损伤。

大气颗粒物危害的重点还在于它可以作为很多有毒物质的载体进入人体引起病变反应。原因是颗粒物粒径小、比表面积大、吸附性强, 特别是 $\text{PM}_{2.5}$ 等细颗粒, 很容易成为空气中各种有毒有害物质的载体, 如吸附对人体危害较大的多环芳烃、多环苯类、重金属及微量元素等, 而其中很多都是致癌、致畸、致突变(三致)物质, 近几年发病率明显升高。研究显示, 目前已经发现致癌性多环芳烃及其衍生物已超过 400 种, 其中苯并芘是公认的“三致”有机化合物, 而含氧多环芳烃和含氮多环芳烃也是潜在的诱变物。这些有毒物质在不同粒径颗粒物上的富集程度也有所不同, 如 95%~98% 的多环芳烃富集在粒径小于 $7.0\mu\text{m}$ 的细颗粒物上, 而其中又有 50%~70% 富集在粒径为 $1.1\mu\text{m}$ 以下的细颗粒上。另外, 生物性颗粒物也成为大气颗粒物研究中的一个迅速发展的领域。生物气溶胶是指含有微生物和生物性物质的气溶胶, 它们包括病毒、立克次体、衣原体、细菌和放线菌、真菌和苔藓等, 这些粒子几乎都和某些人体疾病有关。研究生物气