

Physicochemical Characterization and
Source Apportionment of Airborne PM_{2.5},
Dust Aerosol and Drywet Deposit

PM_{2.5}

沙尘气溶胶和干湿沉降物的 理化特征及源解析研究

张 宁◎编著



气象出版社
China Meteorological Press

PM_{2.5}、沙尘气溶胶和干湿沉降物的 理化特征及源解析研究

张 宁 编著

内容简介

本书以我国西部城市和环境空气背景点的大气悬浮颗粒物(TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶)、干沉降(自然降尘、沙尘暴降尘)和湿沉降(降雨、降雪)为对象开展了相关研究。全书共分18章,内容多与日常环境监测和环境科研工作相关,主要涉及我国气溶胶污染研究,兰州20世纪80年代以来气溶胶污染研究,气溶胶中水溶物、金属元素、多环芳烃和高氯酸分析研究,自然降尘和沙尘暴降尘理化特征,大气降水,城市和背景点大气环境,环境空气手工与自动监测,大气微生物,大气干湿沉降物对地表洁净水体的污染研究,大气污染能见度,金属材料大气腐蚀速率,建立大气颗粒水溶性离子标准分析方法,离子色谱在环境分析中的应用等。

本书可作为环境科学、环境化学、环境监测、环境工程、大气科学、气象等相关专业大学生和研究生的学习参考资料,也可供环境监测和环境科研院所研究人员及环境管理工作人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

PM_{2.5}、沙尘气溶胶和干湿沉降物的理化特征及源解析研究 / 张宁编著. --北京:气象出版社,2016.8

ISBN 978-7-5029-6412-2

I. ①P… II. ①张… III. ①可吸入颗粒物-污染防治-研究 IV. ①X513

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第201742号

出版发行:气象出版社

地址:北京市海淀区中关村南大街46号

邮政编码:100081

电话:010-68407112(总编室) 010-68406961(发行部)

网址: <http://www.qxcbs.com>

E-mail: qxcbs@cma.gov.cn

责任编辑:刘畅 蔺学东

终审:邵俊年

责任校对:王丽梅

责任技编:赵相宁

封面设计:八度

印刷:北京中新伟业印刷有限公司

开本:787 mm×1092 mm 1/16

印张:25.75

字数:672千字

彩插:4

版次:2016年9月第1版

印次:2016年9月第1次印刷

定价:90.00元

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等,请与本社发行部联系调换。

前言

如今大气气溶胶的“足迹”已遍布地球的各个角落,在大气和海洋变暖、水循环变化、冰冻圈退缩、海平面上升和极端天气气候事件的变化中,都能检测到它们的影响信息。近年来,国内外对大气气溶胶的研究已从总悬浮颗粒物(TSP),逐步过渡到 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 这类可吸入颗粒物,甚至超细粒子($PM_{1.0}$)。裸露的地表和道路扬尘、燃煤烟尘、工业污染物、机动车尾气、生活油烟、建筑或装修中使用的化学化工试剂及外来的沙尘成为我国气溶胶的主要来源,并构成了我国主要城市和城市群的大气污染特征。在复合型污染的背景下,大气氧化性在不断增强,二次颗粒物污染日益严重,粒径趋于更细颗粒。颗粒物的粒径越小,其化学成分越复杂、毒性也越大。当可吸入颗粒物(细粒子)进入人体后,大部分都会沉积在人体支气管和肺泡中,对健康造成危害。尽管在气溶胶污染研究中,人们较多地关注了气溶胶的化学组成、物理特性、存在状态、时空分布规律、来源识别等,但无论如何最终都要回答气溶胶体系中各种粒子对人体健康的影响和危害这个问题。

我国目前有 338 个地级以上城市的 1436 个环境空气自动监测站点,先后开展了 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 SO_2 、 NO_2 、CO 和 O_3 污染状况的连续自动监测。环境监测中原有的“现场手工采样+样品接送+实验室分析”的传统模式,正向在线监测的方向转变。实现分析的快速化和数据的及时性将是今后的发展趋势。国内一些重点城市和区域,已开始筹建或建成了环境空气质量超级监测站,在其他自动监测站的护航下,它可以精准地梳理大气污染的过程,对这一区域的大气环境污染研究有着重要的作用,同时也为源解析提供了大量的环境数据。这标志着环境空气质量监测又向更高水平迈进了一步。此外,作者认为以环境卫星遥感、中低空(无人机)和地面(环境空气自动站或人工采样)相结合的“天空地三位一体”大气环境立体监测模式,将是未来大气环境监测未来的发展方向。它能帮助我们更多、更快、更全面地了解 and 掌握大气环境信息,并使我国的环境监测工作提升到一个崭新的高度。

兰州位于中国版图几何位置的中心,是青藏高原、黄土高原和内蒙古高原的交汇处,也是我国东部地区、蒙新地区和青藏高原三大自然地理区的过渡地带。由于特殊的地理位置,每年春季都会接纳大量来自西部或西北部沙源地的沙尘气溶胶。加上它的特殊地形和气象条件,兰州因此也成为了我国内陆干旱半干旱区研究气溶胶污染、污染物扩散、大气干湿沉降、沙尘污染的理想地区或城市。每当西部或西北部发生强或特强沙尘暴天气时,往往会在短短几天内影响或波及我国一半以上的区域,甚至远至香港和台湾。沙尘暴不光是一种极端的灾害性天气现象,同时也是一种大气环境污染现象。沙尘暴带来的沙尘气溶胶污染,对下游区域的环境空气、人体健康、生产和生活的影响是不可忽视的。沙尘气溶胶的污染已成为了跨省区或跨国界的大气环境污染物。强沙尘暴虽然有它危害环境的一面,但它带来的强烈大风和后期的降雨或降雪天气过程,又会将长期盘踞在城市上空的污染空气驱离出境或沉降,给我们带来一个比之前还好的短暂和优质的环境空气。这一过程也是对城市污染空气的一次大置换和“清

零”的过程,这是靠人为力量不可能完成的。我们可以利用这一“天赐良机”,开展本区域大气环境容量的研究工作。这些真实准确的数据将会为城市发展、大气环境污染治理提供重要的科学依据。

本书以高原内陆城市和环境空气背景点的大气悬浮态颗粒物(TSP、PM₁₀、PM_{2.5}、沙尘气溶胶)、干沉降(自然降尘、沙尘暴降尘)和湿沉降(降雨、降雪)等环境样品为研究对象,分别使用了离子色谱(IC)、高压液相色谱(HPLC)、原子吸收光谱(AAS)、中子活化(INAA)、电感耦合等离子体—质谱(ICP-MS)、激光式粒度分布仪、光学显微镜、场发射扫描电子显微镜等先进设备,对以上样品进行了分析。先后开展了:大气颗粒物和沙尘气溶胶中水溶性离子、金属元素、多环芳烃和高氯酸盐等多元素的分析研究;气溶胶粒径分布特征;气溶胶和干沉降颗粒物与湿沉降中无机离子的相关性研究;不同时期气溶胶微观形貌和矿物组成特征; β 射线法自动监测系统采集在滤带上气溶胶样品 41 种有机物的分析;可吸入颗粒物对人体健康影响;沙尘暴降尘在甘肃境内沉降量的分布状况;沙尘暴后期降雪对沙尘气溶胶的去除率;气体/气溶胶在线装置对沙尘暴全过程的连续观测分析;城市与背景点气溶胶污染特征;大气降水(雨、雪)中有机和无机离子组成特征及不溶颗粒粒径分布;自然降尘和沙尘暴降尘的理化特征;春节燃放烟花爆竹的气溶胶污染;我国的大气微生物污染研究;环境空气的手工与自动监测;IC 法在环境样品分析中的应用;我国西部干旱区域金属材料的大气腐蚀速率等一些热点问题的研究和讨论。此外,作者还结合国内外大气环境方面的最新研究成果,对当前大众关注的雾(灰)霾污染和颗粒物的源解析问题,建立大气颗粒物(滤膜)样品库,开展大气污染水平能见度监测的必要性,城市热岛效应,城市风道对大气污染的自净作用,沙尘暴与黄土堆积等跨学科的相关问题进行了讨论。

书中还向读者介绍了一种被动式监测大气干湿沉降物污染的新方法。该方法可以帮助我们定性、定量和直观地了解大气干湿沉降物在不同时期(如冬季降雪、春季沙尘暴和夏季降水),对地表水、内陆湖泊及土壤的污染或影响问题。作者通过连续一年的现场观测试验证明,在一个模拟的微型水生态环境中,由于受到了大气干湿沉降物的影响,水体中的无机物、金属元素、溴酸盐等从无(未检出)到有出现了明显的富集现象。夏季时来自大气的微生物会使水体外观发生明显的变化,干湿沉降物对水体的污染程度远超出了我们的想象。通过这一全新的研究视角,也使我们首次对地气系统物质沉降(交换)的机制有了一个初步的认识。这种方法所需的采集设备简单、操作方便,可用于对大气沉降污染物的日常监测中。最后作者以“环境空气颗粒物中水溶性阴离子或阳离子的测定离子色谱法”国家标准为样本,向读者介绍了如何撰写国家标准文本和标准编制说明。

本书在编写过程中,分别得到了以下各位硕士和博士朋友的帮助:卢亚玲参与了第 1~6 章中部分内容的修改;张国祯在第 10 章中,提供了 β 射线法自动监测仪滤带上气溶胶样品中 41 种有机化合物的分析数据;肖正辉在第 11 章中,提供了兰州近年大气气溶胶微观形貌和矿物组成特征的相关资料,并对作者留存的兰州 20 世纪 80 年代滤膜中气溶胶样品进行了微观形貌特征的再分析;陈锬提供了第 12 章中,大气微生物污染的图片资料;李利平参与了第 13 章中,大气干湿沉降物对水体污染的研究和第 16 章中建立大气颗粒物国家标准分析方法研究,以及春节燃放爆竹气溶胶中高氯酸盐的污染研究,并参加了部分样品的分析工作;袁悦参与了第 16 章中,有关建立大气颗粒物分析国家标准方法的实验研究,以及部分样品的分析工作;瑞士万通中国有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司和青岛盛瀚色谱技术有限公司,

分别为第 17 章提供了离子色谱法在环境样品分析中的最新相关资料。在此一并致谢。

作者是 20 世纪 80 年代初开始从事环境监测和环境科学研究工作的。在此期间更多地关注了气溶胶元素富集特征、气溶胶水溶物、河西走廊沙尘暴、大气自然降尘、大气降水、陇南酸雨、西部大气金属腐蚀速率、干湿沉降物对地表水体的污染和影响、大气颗粒物粒径分布特征、春节燃放烟花爆竹烟尘的污染等问题。并收集和留存了研究初期非常宝贵的大气颗粒物滤膜实样,相信这会为今后开展更多的大气污染的回顾性研究、经济发展和能源结构改变对区域环境质量的影响等研究有所帮助。书中涉及的有关内容,多与日常环境监测和环境科研工作密切相关,许多研究项目都是作者承担或亲自参与的。有些内容已公开发表,相关研究课题曾获省、市级科技奖励,有些内容则是首次公开。作者在书中所探讨的 $PM_{2.5}$ 、沙尘气溶胶和干湿沉降物的理化特征及源解析问题,只是环境化学中的很少一部分,还有许多工作需要环境科技工作者去继续深入研究。

由于作者水平有限,书中难免会有一些欠妥之处,恳请读者不吝指正。另外,书中有些观点或提法属作者个人观点,未必准确,仅供读者参考。

作 者
2016 年 8 月

目 录

前 言

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 主要内容和章节安排	(2)
第 2 章 我国的大气气溶胶研究	(4)
2.1 大气环境质量标准	(4)
2.2 我国大气气溶胶研究进展	(7)
2.3 气溶胶的种态	(10)
2.4 霾	(12)
2.5 气溶胶的源解析	(18)
2.6 环境与健康	(21)
2.7 气溶胶环境背景值观测与研究	(26)
2.8 今后气溶胶污染研究重点	(28)
2.9 建立我国的大气颗粒物(滤膜)样品库	(29)
第 3 章 兰州大气气溶胶污染研究	(33)
3.1 兰州地理特征	(33)
3.2 20 世纪 80 年代气溶胶污染研究	(36)
3.3 光化学烟雾污染	(41)
3.4 SF_6 示踪剂释放试验	(44)
3.5 城市燃煤污染问题	(46)
3.6 城市热岛效应	(47)
3.7 人口膨胀带来的问题	(49)
3.8 交通和尾气污染问题	(49)
3.9 城市风道对大气污染的扩散作用	(51)
3.10 兰州大气污染治理措施	(53)
第 4 章 大气气溶胶水溶物	(54)
4.1 气溶胶水溶物污染	(54)
4.2 城区与背景点气溶胶水溶物	(60)
4.3 1990 年与 2007 年气溶胶水溶物比较	(64)
4.4 春节燃放爆竹对气溶胶水溶物的影响研究	(66)
4.5 TSP 与 PM_{10} 水溶性离子相关性	(73)

第 5 章 气溶胶中金属元素、多环芳烃和高氯酸盐	(78)
5.1 大气气溶胶金属元素	(78)
5.2 燃放爆竹时的金属元素污染	(82)
5.3 燃放爆竹时的多环芳烃污染	(85)
5.4 燃放爆竹时的高氯酸盐污染	(87)
第 6 章 大气自然降尘	(91)
6.1 国内外对大气自然降尘的研究	(91)
6.2 大气自然降尘样品采集	(93)
6.3 我国降尘量的区域分布	(99)
6.4 降尘污染物	(100)
6.5 应组建全国陆域环境降尘监测网	(102)
6.6 大气干沉降的研究应结合湿沉降	(102)
6.7 大气降尘的研究与展望	(102)
6.8 兰州大气降尘多元素分析	(103)
6.9 大气降尘背景值研究	(109)
6.10 大气降尘粒度分布	(114)
第 7 章 沙尘气溶胶和沙尘暴降尘化学组成特征	(117)
7.1 沙尘气溶胶——一种跨省区的大气污染物	(117)
7.2 沙尘暴降尘对环境背景值的影响研究	(130)
7.3 沙尘气溶胶和沙尘暴降尘的物理化学特征	(132)
7.4 沙尘暴降尘在甘肃境内的沉降和分布	(139)
7.5 金昌 19930505 特大沙尘暴的沉降量	(142)
7.6 由沙尘暴降尘主沉降区看黄土堆积	(147)
7.7 用大气/气溶胶在线装置监测沙尘暴全过程	(154)
7.8 沙尘暴后期降雨(雪)对气溶胶的去除率	(164)
第 8 章 大气降水化学	(171)
8.1 我国的酸雨研究	(171)
8.2 甘肃不同区域降水化学特征	(172)
8.3 兰州大气降水化学特征	(177)
8.4 降水中有機酸	(185)
8.5 大气降水中金属元素	(191)
8.6 降水中不溶物的粒径分布	(193)
8.7 降水与同期大气气溶胶水溶物比较	(198)
8.8 雾水化学组成	(199)
第 9 章 城市和背景点大气环境质量监测	(204)
9.1 大气环境监测现状与展望	(204)
9.2 大气环境背景值监测	(208)

9.3	大气环境的“天空地一体化”立体监测	(211)
9.4	非常规环境监测	(214)
第 10 章	环境空气质量的手工与自动监测	(215)
10.1	从手工方法到连续自动监测	(215)
10.2	几款空气颗粒物自动监测系统	(218)
10.3	β 射线吸收法自动监测仪特点	(221)
10.4	用滤带上采集的样品做多元素分析(应用实例)	(221)
第 11 章	气溶胶微观形貌和矿物组成特征研究	(229)
11.1	20 世纪 80 年代兰州气溶胶形貌特征	(229)
11.2	兰州 PM_{10} 微观形貌特征	(235)
11.3	沙尘气溶胶微观形貌特征	(240)
第 12 章	大气微生物污染研究	(241)
12.1	大气微生物污染研究进展	(241)
12.2	大气微生物与环境污染	(244)
12.3	微生物气溶胶粒度分布	(245)
12.4	大气微生物与人体健康	(246)
12.5	干湿沉降物中微生物污染	(247)
12.6	大气微生物监测	(247)
12.7	大气微生物现场监测实例	(250)
第 13 章	大气干湿沉降物对洁净水体的污染研究	(253)
13.1	国内外对干湿沉降的研究	(253)
13.2	一种监测干湿沉降污染的新方法	(255)
13.3	水体外观的物理变化	(258)
13.4	水体中金属元素浓度	(263)
13.5	水体中无机离子浓度	(266)
13.6	沙尘暴降尘对水体的污染	(268)
13.7	连续湿沉降对水体的污染	(270)
13.8	干湿沉降物中的高氯酸盐	(271)
13.9	燃放爆竹对洁净水体的污染	(273)
13.10	大气气溶胶与水体中污染物的相关性	(276)
13.11	干湿沉降监测新方法还需不断完善	(278)
第 14 章	大气污染能见度	(280)
14.1	大气污染能见度与气象能见度	(280)
14.2	大气悬浮颗粒物与能见度	(281)
14.3	霾与能见度	(282)
14.4	国内外对能见度的观测	(282)
14.5	大气污染能见度的环境监测	(283)

14.6	应建立大气污染能见度相关标准	(284)
第15章	金属材料大气腐蚀速率研究	(286)
15.1	金属材料的大气腐蚀	(286)
15.2	大气腐蚀速率研究进展	(287)
15.3	大气腐蚀速率现场试验	(288)
15.4	大气污染对试样的影响	(292)
15.5	西部区域的金属材料腐蚀速率	(293)
15.6	大气腐蚀速率测定应与环境监测相结合	(294)
第16章	大气颗粒水溶物标准分析方法研究	(295)
16.1	大气颗粒物水溶性离子测定方法	(295)
16.2	建立大气颗粒水溶物标准分析方法的研究	(296)
第17章	离子色谱在环境分析中的应用	(301)
17.1	离子色谱在环境分析中的研究进展	(301)
17.2	对大气颗粒水溶物分析	(303)
17.3	对气态污染物分析	(304)
17.4	对大气降水分析	(304)
17.5	在其他样品中应用	(304)
17.6	几款常见的离子色谱仪	(307)
17.7	大气干湿沉降物在线自动监测仪	(315)
17.8	大气沉降物对地表水污染的在线自动监测装置	(318)
第18章	结论与展望	(319)
参考文献		(325)
附录一	国内外分析环境样品的离子色谱法标准	(348)
附录二	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F ⁻ 、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻)的测定 离子色谱法(HJ 799—2016)	(374)
附录三	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li ⁺ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺)的测定 离子色谱法(HJ 800—2016)	(389)

第1章 绪论

1.1 引言

大气污染物按物理状态可分为气态和固态两种,它们主要来自自然源(也称天然源)、人为源和混合源。大气颗粒物的自然来源主要有沙尘暴、火山喷发、森林大火、煤田煤层自燃以及海洋、土壤和生物圈等产生的颗粒物;人为源主要是工业化以来,人类生产生活中向大气排放的大量燃烧粒子、机械粉碎、气粒转化、凝并和碰并的粒子,以及战争对采油、炼化、工业设施的人为破坏产生的大量燃烧烟尘;混合源是指既受到自然力作用又受到人力作用而排放的颗粒物,主要是扬尘。大气污染物按照其组分分为:无机成分,包括矿物粉尘(土壤尘、沙尘、火山灰)、海盐、黑碳、硫酸盐、硝酸盐等;有机成分,包括有机碳氢化合物、其他有机物,如优控苯并芘(PAHs)、持久性有机污染物(POPs)等;生物气溶胶,如花粉、孢子、病毒、细菌和动植物蛋白碎屑等;有辐射特性的粒子,如辐射吸收性粒子和散射性粒子等。

全球气候暖化已成为科学界和国际社会广泛关注的热点议题。政府间气候变化专门委员会(IPCC)第四次评估报告显示,20世纪全球地表温度平均增加了 $(0.47 \pm 0.18)^\circ\text{C}$,气候模式预测21世纪全球地表温度将增加 $1.1 \sim 6.4^\circ\text{C}$ (IPCC,2007)。而气候的变化,必然会释放干旱区域的沙尘并向下游输送,使空气中的悬浮颗粒物浓度增加,直接影响下游区域或更远区域的大气环境质量状况。人们已在雪山冰芯中观测到了颗粒物微粒含量和粒径变化状况,这些变化记载了千万年来地球上发生的每一次沙尘暴、浮尘事件,当然也包括了近千年来的人为影响(秦大河,2014;董志文等,2013)。芦亚玲等(2014)曾通过对北极地区大气气溶胶颗粒物理化学特性的研究,并利用时间密度因子法,估算出了北极地区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度范围为 $0.55 \sim 0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

大气颗粒物对气候变化、云的形成、能见度改变、大气微量成分的循环以及人类健康都有着重要影响。由于大气气溶胶的来源多,地区特性强,因而成了大气中化学组成最复杂、危害最大的污染物之一。它的物理性质和化学组成均与多种健康效应终点(死亡和发病)密切相关。气溶胶已被公认为是对人体健康危害最大且代表性最强的大气污染物。大气颗粒物污染,造成的公共健康风险一直都受到各国政府和公众的关注。世界卫生组织(WHO)、美国环保局(USEPA)、欧盟(EU)等机构在评价大气污染健康危害时,均选择了颗粒物作为代表性的大气污染物。WHO(2006)报告指出,不论是发达国家还是发展中国家,大气颗粒物及其对公众健康影响的评判标准都是一致的,即城市人群所暴露的颗粒物浓度水平,都会对健康产生有害效应。因此,大气颗粒物污染与人体健康的关系,也成了国际环境卫生学研究的热点。可吸入颗粒物通常是指空气动力学粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的这部分颗粒物(如 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$),它的粒径决定了它在人体呼吸道的不同部位沉积; $10 \mu\text{m}$ 以下的颗粒物可进

入人体的鼻腔部位,7 μm 以下的颗粒物可进入咽喉部位,其中粒径在 0.5~5 μm 的颗粒物对人体危害最大,它能够直接沉积于肺泡,并可能进入血液而输送至全身,从而引发疾病(王平利等,2005)。由于细小颗粒物组成的复杂结构集合体,比大颗粒组成的简单结构集合体的比表面积大,它更易吸收一些对人体健康有害的重金属和有机物,因而毒性也会更大(Erome, 1998)。颗粒物越细,在空气中停留时间会越长,被吸入人体的机会也越多;同时,比表面积大的细颗粒物在人体内的活性往往很强,对肺的纤维化作用也越强(贺小春,2003)。超细颗粒物已被认为是引起人体不良健康效应的主要因素。

2012 年以来,我国的华东、华北和华南区域,连续出现了长时间、大面积的霾污染。2013 年 1 月 12 日全国 74 个环境监测城市中,有 33 个城市部分监测站点的监测数据显示,环境空气质量指数(AQI)数值超过了 300,达到严重污染程度。北京和河北相继发布了霾的橙色预警信号。雾霾天气连续 3 天盘踞京城,使当地空气污染达到了六级。中国气象局发布的《2014 中国气候公报》显示,雾霾天气主要出现在 1—3 月和 10—12 月两个时间段。2014 年全国共出现 13 次大范围的持续性霾天气过程,全国平均霾日 17.9 天,其中京津冀霾日 61 天,较 2013 年多出 25 天。

由于霾污染的反复出现,霾已成为街头巷尾市民谈论最多的话题之一。关注人群也从环境科技工作者和政府管理者扩展到小学生和老年人等普通市民。霾污染同沙尘暴一样,它们都是一种跨区域的大气环境污染物,其污染治理,光靠一个地区、一个部门、一个企业或一个简单的行政命令是很难解决的,而要靠国家层面政府部门的协调和大量治理资金的投入,以及社会舆论的共同监督,经过一个较长的过程才会有所改善。环境污染问题就是这样,污染容易治理难。

1.2 主要内容和章节安排

本书是作者结合近年来主持或参与的大气环境研究课题,分别对大气气溶胶、大气降水、大气微生物、金属材料大气腐蚀速率等一些环境污染热点问题做了研究和展望。这些章节的内容包括:

第 1 章至第 3 章,分别对我国的大气气溶胶研究进展、人体健康效应、气溶胶测定的相关国家标准和规范、源解析等,以及今后大气气溶胶污染研究方向、霾的污染监测、气溶胶对人体健康影响、城市气溶胶与青藏高原背景值的比较研究、气溶胶的种态等问题,进行了讨论。并对 20 世纪 80 年代兰州总悬浮颗粒物(TSP)中元素富集特征及污染来源研究、光化学烟雾污染、大气中 SF₆ 示踪剂的本底调查结果,做了介绍和讨论。

作者还提出了建立我国的大气颗粒物(滤膜)样品库的建议。建议利用这些大气颗粒物样品,开展本地区的大气环境污染的回顾性研究。

第 4 章和第 5 章,这部分内容包括对城区和背景点气溶胶(TSP 与 PM₁₀)样品中水溶性离子、金属元素、高氯酸和多环芳烃等污染物,以及除夕夜燃放爆竹时气溶胶质量和水溶性离子浓度的分析,并对大气中 SO₂ 和 NO₂ 与气溶胶 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的相关性进行了讨论。对兰州市(1990—2007 年)能源结构变化前后,同一季节同一采样点的气溶胶水溶物污染浓度变化,做了回顾性比较研究。

第 6 章,这部分内容包括了对大气自然降尘的化学组成特征,以及多种金属元素的富集特

征、水溶物的月变化、粒径(MMD和D)分布状况、与可吸入颗粒物粒径的比较研究等,提醒人们应该更多地关注和了解这类沉降态大气污染物的污染问题。

第7章,介绍了我国在沙尘暴环境监测与研究方面的一些最新成果。内容涉及沙尘暴对大气环境质量的影响、沙尘暴降生在甘肃境内的沉降和分布状况、对环境背景值的影响、沙尘暴降尘的元素组成和粒径分布特征、沙尘气溶胶传输过程中的去除率问题等。并举例介绍了作者使用的气态和沙尘气溶胶在线分析装置,对影响我国十多个省的20100319特大沙尘暴的污染全过程,做了分析研究。

此外,还从大气环境污染的角度,对沙尘暴降尘的沉降区域分布与黄土堆积的问题,进行了初步的探索和讨论。

第8章,这部分内容包括了对甘肃全省、兰州市区、陇南市和金昌市几个不同类型区域大气降水化学组成特征的研究。并对降水的月季变化、降雨与降雪中多元素浓度比较、连续降雨中离子浓度变化状况、降水中有有机酸与无机离子间相关性、甘肃与青藏高原和全球内陆背景点(丽江)大气降水化学组成特征的比较等。

降水中气溶胶粒子(不溶性微粒),为我们研究气溶胶在气候变化中的作用提供了良好的介质。在本章中作者使用BT-9300 H型激光式粒度分布仪,对兰州市全年降雨和降雪中的不溶颗粒物做了粒径分析,这也是首次对西部城市降水中不溶颗粒物的研究分析。

第9章和第10章,分别对我国大气环境监测的现状与展望、环境监测网建设和大气环境质量超级监测站建设,以及大气湿沉降监测和沙尘暴等特殊污染物的监测问题进行了讨论。并提出了开展大气环境地面监测、无人机中低空监测与环境遥感监测相结合的,空一地一体化监测的建议和设想。还介绍了使用ICP-MS法对环境空气质量自动监测装置(β 射线法),对采集在滤带上($PM_{2.5}$ 和 PM_{10})样品的再分析应用实例。该项研究成果曾获2014年度甘肃省科技进步二等奖。

第11章,这部分内容包括了使用光学显微镜人工观测方法和高分辨率场发射扫描电镜(FESEM)及图像分析技术,对大气气溶胶微观形貌和矿物组成特征的研究内容。

第12章,介绍了国内外在大气微生物污染、对人体呼吸系统疾病的影响、粒度分布、大气微生物的环境监测等问题,并做了综述。

第13章,介绍了作者独创的一种被动式大气干湿沉降采样方法。通过连续一年的室外观测、取样和样品分析,使我们了解到了地表洁净水体在受到大气干、湿沉降污染物影响时,水体中金属元素、高氯酸盐、无机离子浓度的变化状况。尤其是在发生沙尘暴降尘、连续降水、春节燃放爆竹污染时,洁净水体所发生的元素浓度突变现象。研究证明,来自大气污染物对地表水体的污染和影响已十分严重,远远超出我们的想象。

第14章和第15章,介绍了作者对开展大气污染水平能见度的监测与预报的建议,讨论了气溶胶污染对大气能见度的影响、污染能见度的观测方法、人工和自动观测方法与能见度等问题。此外,还介绍了作者在我国西部区域开展的金属材料大气腐蚀速率的研究成果。

第16章和第17章,分别介绍了如何撰写国家标准分析方法文本和编写说明,以及离子色谱(IC)法在环境样品分析中的应用研究的进展。

第18章,展望了环境化学和环境监测这两门新兴的学科在今后的发展方向和主要研究任务。

第2章 我国的大气气溶胶研究

2.1 大气环境质量标准

2.1.1 国外大气环境质量标准

环境标准与环境法密不可分,环境标准在国家环境管理中有着重要的作用:①是制订国家环境计划和规划的主要依据。②是环境法制定与实施的重要基础与依据。③是国家环境管理的技术基础。我国环境标准体系由二级6类组成。所谓二级,是指我国环境标准分为国家级和地方级二级;所谓6类,是指环境质量标准、污染物排放标准、环境基础标准、环境方法标准、环境标准物质标准和环保仪器及设备标准等。环境基础标准、环境方法标准、环境标准物质标准只有国家级标准,并且尽量与国际接轨。国家标准和地方标准的关系是:国家标准适应全国范围,而地方标准参照国家标准制定,以起到对国家标准的补充、完善和具体化的作用,地方标准应严于国家标准。

1971年美国环境保护局(USEPA),首次颁布了国家环境空气质量标准(National Ambient Air Quality Standards, NAAQS),标准中包括了颗粒物(PM)国家环境空气质量标准,即TSP(总悬浮微粒,简称TSP)的标准。1987年7月对标准进行了修订,主要目的是考虑到环境中粒径 $<10\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒物对人类健康的影响,因为这些颗粒物会沉积在胸腔下呼吸道(气管、支气管和肺泡)中。此后EPA又根据相关研究结果,于1982年和1996年陆续进行了修改完善。1997年7月颁布的《颗粒物国家环境空气质量标准》保留了1987年确定的PM₁₀国家环境空气质量标准(24 h 限值 $150\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$;年均限值 $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)。对于粒径小于 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物,颁布了PM_{2.5}国家环境空气质量新标准(24 h 限值 $65\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$;年均限值 $15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)。EPA又于2004年颁布了新的大气颗粒物环境基准文件。

近年来,各国的环境空气质量标准都在不断更新。2000年后美国、欧盟、日本、英国、加拿大、印度、泰国等国家和地区,均对本国的环境空气质量标准做了新一轮修订。修订重点是进一步提高保护人体健康和生态环境的要求,普遍增加了PM_{2.5}浓度和O₃浓度限值项目。此外,欧盟、英国、印度等还增加了镉(Cd)等重金属污染物限值。表2-1是国内外环境空气质量标准中,开展污染物监测项目的统计表。

表 2-1 国内外环境空气质量标准中污染物监测项目

国家/地区	污染物名称
中国	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀ , TSP, NO _x , Pb, BaP
美国	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀ , Pb
欧盟	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀ , Pb, BaP, 苯, As, Cd, Ni
日本	SO ₂ , CO, NO ₂ , PM ₁₀ , 苯, 光化学氧化剂, 三氯乙烯, 四氯乙烯, 二氯甲烷, 二噁英
英国	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀ , Pb, 苯, 1,3-丁二烯
加拿大	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀ , Pb, As, Cd, Ni, V, Hg, 氟化物(气态), 总氟化物, 硫化氢, 硫酸盐, 氧化物, 悬浮颗粒物, 降尘
澳大利亚	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀ , Pb
中国台湾	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, PM ₁₀ , Pb
墨西哥	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM _{2.5} , PM ₁₀
中国香港	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, PM ₁₀ , Pb
印度	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, PM ₁₀ , Pb
印度尼西亚	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, PM ₁₀ , Pb
尼泊尔	SO ₂ , CO, NO ₂ , TSP, PM ₁₀ , Pb
菲律宾	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, PM ₁₀ , Pb
新加坡	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , PM ₁₀
斯里兰卡	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, Pb
泰国	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, PM ₁₀ , Pb
越南	SO ₂ , CO, NO ₂ , O ₃ , TSP, Pb

注:资料主要来源:王宗爽等(2010)。

2.1.2 我国大气环境质量标准

我国自 1982 年首次颁布《环境空气质量标准》(GB 3095—82)后,在 30 年中先后三次对原标准中的项目、数量、质量标准值做了修订(改)(表 2-2)。1996 年国家环保部对原标准进行了第一次修订,增加了 3 项指标。2000 年国家环境保护总局又发布了“《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)修改单的通知”(简称环发[2000]1 号文),这也是第二次修订(改)。修改单要求:①取消氮氧化物(NO_x)指标;②将二氧化氮(NO₂)的二级标准的年平均浓度限值由 0.04 mg/m³ 改为 0.08 mg/m³;日平均浓度限值由 0.08 mg/m³ 改为 0.12 mg/m³;小时平均浓度限值由 0.12 mg/m³ 改为 0.24 mg/m³;③将臭氧(O₃)一级标准的小时平均浓度限值由 0.12 mg/m³ 改为 0.16 mg/m³;二级标准的小时平均浓度限值由 0.16 mg/m³ 改为 0.20 mg/m³。2012 年国家环保部对《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)又进行了第三次修订。新增了广大市民关注的 PM_{2.5} 污染物质量指标。意在弥补我国大气环境质量标准与国际水平的差距。对 PM_{2.5} 的关注和监测,也标志着我国的大气污染防治进入一个新的历史时期。由于考虑到 PM_{2.5} 监测中的许多技术方面的问题,因此也将新国家标准的实施时间放宽到了 2016 年 1 月 1 日。

我国参照国际上的经验结合国内环境空气质量需求,将《环境空气质量标准》修订的污染

物项目分为基本项目和其他特殊项目。基本项目是指在全国范围内实施的污染物项目,特殊项目是指具有区域或地区性污染特征,应当在特定区域实施的污染物项目。在基本项目中SO₂、NO₂、CO、O₃、PM₁₀、PM_{2.5}被认为与工业污染和汽车尾气排放有关,这也是国际上普遍控制的污染物项目。其中PM_{2.5}为发达国家和地区普遍控制的污染物项目,因此也成为我国环境空气质量管理的重点内容之一。

表 2-2 我国《环境空气质量标准》发布 30 年来修订(改)情况

修订(改)时间	标准编号	标准或文件名称	标准中包括的项目	发布时间	实施时间
1982 年首次颁布	GB 3095—82	环境空气质量标准 Ambient air quality standards	TSP、飘尘*、SO ₂ 、NO _x 、CO、O ₃	1982-04-06	1982-08-01
1996 年第一次修订	GB 3095—1996 代替 GB 3095—82	环境空气质量标准 Ambient air quality standards	SO ₂ 、TSP、PM ₁₀ 、NO _x 、NO ₂ 、CO、O ₃ 、Pb、B[a]P	1996-01-18	1996-10-01
2000 年第二次修订(改)	GB 3095—1996	《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)修改单的通知(环发[2000]1 号)	取消了 NO _x 指标,调整了 NO ₂ 和 O ₃ 的标准值	2000-01-06	2000-01-06
2012 年第三次修订	GB 3095—2012 代替 GB 3095—1996	环境空气质量标准 Ambient air quality standards	基本项目: SO ₂ 、NO ₂ 、CO、O ₃ 、PM ₁₀ 、PM _{2.5} 其他项目: TSP、NO _x 、Pb、BaP	2012-02-29	2016-01-01

注: * 国家环保局([86]环规字第 304 号文)“关于批准《水质词汇》等四项方法标准和修改《大气环境质量标准》中飘尘定义的通知”中,对飘尘的定义做了如下修改:飘尘是指空气动力学粒径为 10 μm 以下的微粒。

2.1.3 已颁布的大气环境相关标准

截至 2016 年 3 月 1 日,我国已颁布和实施的大气环境质量标准有:《环境空气质量标准》等 4 项;大气污染物排放标准有:《大气污染物综合排放标准》等固定源废气污染物排放标准 67 项;大气颗粒物相关分析方法标准和规范等 163 项,标准方法涉及滴定法、比色法、非分散红外法、离子色谱法、重量法、气相色谱法、高效液相色谱法、火焰原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法等;其他大气标准和规范等 21 项;已被替代的大气标准,例如《环境空气质量自动监测技术规范》等 81 项。另外,在离子色谱法分析环境样品方面,国内已颁布的标准和规范有 35 项(见本书附录一,附表 1-1),国外的标准和规范有 44 项(见本书附录一,附表 1-2)。

2.1.4 气溶胶测定的相关国家标准和规范

关于对大气气溶胶不同粒径样品的采集和分析。20 世纪 80 年代时我国国家标准将“大气飘尘”定义为:空气动力学粒径为 10 μm 以下的微粒(GB 6921—86《大气飘尘浓度测定方法》)。随着人们对大气颗粒物的深入研究和了解,2011 年颁布的国家标准 GB 618—2011《环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定重量法》中,明确将GB 6921—86中所描述的“飘尘”改为了“可吸入颗粒物”(简称 PM₁₀,有些资料还称为“可入肺颗粒物”)。我国在 1995 年就颁布了《环境空气总悬浮颗粒物的测定重量法》(GB/T 15432—1995),标准规定了测定总悬浮颗粒物的具体

重量法。标准适合于用大流量或中流量总悬浮颗粒物采样器进行测定。

为方便开展可吸入颗粒物(PM_{10})的监测工作,2003年我国颁布了《 PM_{10} 采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 93—2003)。2011年又颁布了新的《环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定重量法》(HJ 618—2011),代替 GB 6921—86。

根据近年来国内许多城市相继开展的大气自动监测工作,2012年国家环保部组织有关部门,制定和编写了《环境空气颗粒物(PM_{10} 和 $PM_{2.5}$)连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653—2013)、《环境空气颗粒物(PM_{10} 和 $PM_{2.5}$)采样器技术要求及检测方法》(HJ 93—2013 代替 HJ/T 93—2003)和《环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)。

2.2 我国大气气溶胶研究进展

大气气溶胶(aerosol)来源广泛,且在时空分布上具有较大的变率,在人口集中的城市群和边远区域浓度差别很大。不同来源的大气气溶胶由于形成条件不同,其粒径分布、化学组成也会有所不同。大气气溶胶作为污染物的载体或反应床在大气中停留时,由核模态粒子通过凝结、聚合、黏附等过程而形成,它会吸附空气中各种气态和固态污染物而变成对人体有害的污染物。

气溶胶颗粒粒径大小一般为 $0.001\sim 100\ \mu\text{m}$ 。目前,国内外对大气颗粒物中关注和研究最多的,还是以下几个粒径段的颗粒物:总悬浮颗粒物(total suspended particulates, TSP),指在一定体积的空气中,被空气悬浮的全部颗粒物,它的空气动力学当量直径(d) $\leq 100\ \mu\text{m}$ 。常用单位体积的空气中颗粒物总质量或颗粒物总数表示;可吸入颗粒物(particulate matter, PM_{10}):指总悬浮颗粒物中能通过鼻和嘴吸入的那部分颗粒物, d 介于 $2.5\sim 10\ \mu\text{m}$;目前市民比较关注的 $PM_{2.5}$ 属于可吸入颗粒物, $d\leq 2.5\ \mu\text{m}$ 。对于可吸入颗粒物,往往又按其空气动力学直径分为三类:粗颗粒物(course particle, $d\leq 10\ \mu\text{m}$, PM_{10})、细颗粒物(fine particle, $d\leq 2.5\ \mu\text{m}$, $PM_{2.5}$)和超细颗粒物(ultrafine particles, UFPs, $d\leq 0.1\ \mu\text{m}$, $PM_{0.1}$) (陈威等, 2005; 王育梅等, 2008)。随着大气环境科学研究的深入,我国目前对气溶胶样品的分析和研究,已从 TSP 逐步深入到对 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$, 甚至 $PM_{0.1}$ 的研究领域。

2.2.1 粒径分布

气溶胶粒径分布是指某一粒子群中不同粒径粒子占总量的比例。事实上气溶胶颗粒中所有理化性质都与其粒径分布有关。其中对可吸入颗粒物粒径分布的研究,一直是本领域中最重要内容之一。由于小颗粒具有比大颗粒更大的比表面积,因而它所富集的大气污染物也更多。同时也更容易成为空气中各种毒害物质的载体,特别是它所富集和携带的重金属元素、多环芳烃、多环苯类等污染物,会使长期在其环境中生活人群癌症的发病率明显升高。

作者曾使用低流量大气采样器,采集了兰州市区的 PM_{10} 样品,它的质量中值直径(MMD)平均为 $1.2\ \mu\text{m}$,几何标准差(Sg)为 2.7。在 PM_{10} 样品中粒径小于 $2\ \mu\text{m}$ (细粒子)约占被测颗粒总数的 68.79%;粒径大于 $2\ \mu\text{m}$ (粗粒子)约占 31.21%,其中 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 的粒子占 20.79%, $4\sim 7\ \mu\text{m}$ 占 9.63%,大于 $7\ \mu\text{m}$ 的粒子占 0.79%。

随着先进分析手段的出现,透射电子显微镜(TEM)和带能谱的扫描电子显微镜(SEM-EDX)