

THE SPATIO-TEMPORAL VARIATION LAW
OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS AND THE
RESEARCH ON THE INTELLIGENT OPTIMIZATION
ALGORITHMS INVOLVED

大气污染物时空变化规律 及其智能优化算法研究

——以北京市为例

杨鹏 刘杰 著



科学出版社

大气污染物时空变化规律 及其智能优化算法研究 ——以北京市为例

杨 鹏 刘 杰 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书总结了作者近年来在大气污染物时空变化规律及其智能优化算法方面的最新研究成果。围绕北京市大气颗粒物和气态污染物,通过实时监测、统计分析、模型模拟和实验室分析等获得了一系列大气污染物的污染特征、评价方法、预测模型和时空分布特征的研究成果,并探讨了微环境下大气颗粒物的理化特性。

本书适合从事大气污染控制、智能优化研究的科研人员阅读,也可供环境工程和安全工程等相关专业的高校师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

大气污染物时空变化规律及其智能优化算法研究:以北京市为例/杨鹏,刘杰著. —北京:科学出版社,2016.3

ISBN 978-7-03-047465-0

I. ①大… II. ①杨… ②刘… III. ①大气污染物-变化-人工智能-最优化算法-研究-北京市 IV. ①X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 043712 号

责任编辑:韩 鹏 焦 健/责任校对:何艳萍

责任印制:张 伟/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京科印技术咨询服务公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张:11

字数:273 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书其他参与人员名单

吕文生	蔡嗣经	田景文	李文法	姜余祥
徐光美	张雪芬	刘俊秀	周 杰	刘阿古达木
王 昆	刘在云	张公鹏	王志凯	车赛杰
林枝祥	颜丙乾	牟宏伟		

前 言

随着全球经济社会的快速发展及城市化进程的持续加快,生态环境的安全问题成了 21 世纪人类面临的主要挑战之一。中国经济社会的发展速度处于全球领先地位,然而在城镇化的过程中中国的环境质量和生态状况却承受着巨大压力。以煤炭为主的能源消耗大幅攀升,机动车保有量急剧增加,大量的有害物质如一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、二氧化硫(SO₂)、甲烷(CH₄)、氮氧化物(NO_x)、臭氧(O₃)、大气颗粒物(PM₁₀和 PM_{2.5})等被排放到大气中,严重影响了城市空气质量,空气污染已经对人们的生活、生产活动和健康造成了严重的危害。当前环境空气质量的污染特征已经由煤烟型向复合型转变,区域性大气颗粒物污染和臭氧污染日益突出。北京是中国空气污染最为严重的城市之一,其经常出现长期、持续的雾霾污染,并造成了能见度明显降低。北京的空气质量不仅远远差于欧美发达国家的大城市,与国内大城市相比也处于较差位置。2012 年全国 31 个省会及直辖市城市空气质量排名显示,北京、兰州等城市的空气质量位居全国后五位,当前北京空气污染治理已成当务之急。

因此,推动针对北京大气污染的研究是当前的重中之重,通过研究北京大气污染特征及影响因素,分析污染物的质量浓度污染水平及时空变化规律,根据智能优化算法探索合理的环境空气质量评价和预测方法,对于揭示北京市环境空气的演变规律、控制大气污染有着重要的科学意义。

我们结合国内外研究现状以及课题积累的相关研究成果,以期将之出版成著并见教于环境、安全和系统工程等领域的同仁,并通过不断探索和改进,将先进的理念和技术手段探索性地引入至大气环境领域,为北京市大气污染的控制和决策提供科学依据。

本书由杨鹏、刘杰策划、撰写并统稿,包含了课题组研究过程中形成的系列学术和学位论文。硕士研究生刘阿古达木、刘俊秀、周杰、车赛杰、牟宏伟等参与了部分章节的工作,博士研究生王昆参与了全文编排、部分图表绘制和文献整理工作,在此一并表示感谢。特别感谢中国安全生产科学研究院院长张兴凯研究员,北京科技大学土木与环境工程学院资源工程系蔡嗣经教授、胡乃联教授、李仲学教授、吕文生副教授,安全科学与工程系金龙哲教授、蒋仲安教授、杜翠凤教授,环境工程系唐晓龙教授、宋存义教授,中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院侯运炳教授,中国环境总站大气监测室张建辉主任、夏新研究员、李钢研究员、宫正宇研究员、潘本锋高级工程师,成都市环境监测中心邹玉林书记,北京联合大学信息学院田景文教授、徐光美副教授、李文法副教授、张雪芬讲师,以及管理学院鲍新中教授等专家和同事,他们为本书出版提出了许多宝贵的意见和建议。此外,还要感谢中国环境监测总站、北京市环境保护监测中心等单位,除了本课题组实验设备采集的数据外,书中部分研究数据基于以上单位所提供的实时监测结果。本书由北京市属高等学校高层次人才引进

与培养——“长城学者”计划项目资助。还要衷心感谢科学出版社的支持以及韩鹏社长的悉心审查。

由于大气污染物的机理性研究非常复杂，且本书对大气污染物的分析和智能优化算法等技术手段也涉及了多门交叉学科领域，由于时间仓促、研究条件和作者知识水平所限，本书仅对与北京大气污染物有关的部分理论算法和实验分析作出有限探讨，研究还有诸多不足和亟待进一步探讨和完善的方面，敬请同行专家和各界读者批评指正。

作 者
2016 年 1 月

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 概述	2
1.2 大气颗粒物	2
1.2.1 大气颗粒物的物理化学性质	2
1.2.2 大气颗粒物的危害	3
1.3 气态污染物	5
1.3.1 一氧化碳 (CO) 的性质及危害	5
1.3.2 臭氧 (O ₃) 的性质及危害	6
1.3.3 二氧化氮 (NO ₂) 的性质及危害	6
1.3.4 二氧化硫 (SO ₂) 的性质及危害	6
1.4 大气污染防治标准	7
1.4.1 国外大气污染防治标准	7
1.4.2 国内大气污染防治标准	8
参考文献	9
第 2 章 大气污染物浓度变化规律及污染水平研究	11
2.1 概述	11
2.2 大气污染物实时监测点位分布及数据处理	14
2.2.1 北京市监测点位地理分布概况	14
2.2.2 季节划分及数据基础	16
2.3 大气污染物质量浓度的季节性变化	17
2.3.1 大气污染物的平均质量浓度时间序列	17
2.3.2 大气污染物质量浓度的月变化	19
2.4 大气污染物质量浓度的逐时变化	20
2.4.1 日变化特征	20
2.4.2 频数分布	23
2.5 大气污染物质量浓度相关性研究	25
2.5.1 线性回归分析与相关关系	26
2.5.2 大气污染物质量浓度的相关性分析	29
2.6 本章小结	36
参考文献	36
第 3 章 环境空气质量评价方法研究	39
3.1 概述	39
3.2 AQI 指数法的研究应用	41

3.2.1	AQI 污染级别划分及计算方法	42
3.2.2	基于 AQI 评价的北京空气质量级别	43
3.3	基于改进灰色算法的聚类评价研究	45
3.3.1	灰色聚类模型及改进	45
3.3.2	基于改进灰色聚类法的北京空气质量评价	48
3.4	基于人工神经网络的分类评价研究	54
3.4.1	人工神经网络	54
3.4.2	神经网络建模的实现	57
3.5	综合评价法分级标准讨论	62
3.5.1	综合评价法结果对比	62
3.5.2	基于 AQI 的综合评价指标探讨	63
3.6	本章小结	64
	参考文献	64
第 4 章	大气颗粒物质量浓度预测模型研究	68
4.1	概述	68
4.2	基于气象参数的多元线性回归预测模型	70
4.2.1	输入因子改进	70
4.2.2	预测模型的建立	71
4.3	基于气象参数的机器学习算法预测模型	73
4.3.1	建模算法原理	74
4.3.2	预测模型的建立	76
4.4	基于模糊时序的支持向量机回归预测模型	79
4.4.1	时间序列的模糊粒化	80
4.4.2	时序预测模型的建立	82
4.5	本章小结	87
	参考文献	87
第 5 章	大气颗粒物时空分布特征及插值模拟	90
5.1	概述	90
5.2	颗粒物质量浓度的时间和空间变化特征	92
5.2.1	颗粒物质量浓度的时间变化特征	92
5.2.2	颗粒物质量浓度的空间分布特征	95
5.3	基于空间插值法的颗粒物时空分布模拟	97
5.3.1	m 维空间的双调和格林函数插值	97
5.3.2	空间插值算法的 MATLAB 实现	99
5.4	颗粒物质量浓度的插值模拟结果分析	102
5.4.1	模拟结果验证	102
5.4.2	分析讨论	105
5.5	本章小结	106
	参考文献	107

第 6 章 微环境大气颗粒物垂直分布规律及理化特性研究..... 109

6.1 概述 109

6.2 大气颗粒物垂直分布特征及室内外变化规律研究..... 111

6.2.1 仪器材料与实验方法 112

6.2.2 大气颗粒物垂直结构特征 113

6.2.3 污染物室内外及不同高度变化规律 115

6.3 基于 SEM 的单体颗粒物形貌分析..... 118

6.3.1 仪器材料与实验方法 118

6.3.2 单颗粒物微观形貌分析 121

6.4 大气颗粒物化学组成特性研究..... 126

6.4.1 元素富集分析 126

6.4.2 基于聚类的化学元素组成特征分析 128

6.5 本章小结 131

参考文献 131

第 7 章 结论及展望 134

7.1 主要研究结论..... 134

7.2 展望 135

附录 A 国标规定的污染物项目及浓度限值..... 137

附录 B 气态污染物质量浓度变化规律及污染水平 139

附录 C AQI 评价结果、污染物平均质量浓度及白化函数..... 156

附录 D LIBSVM 回归预测最佳参数优选图 159

附录 E 大气颗粒物质量浓度区域分布插值模拟 162

第 1 章 绪 论

为了加强北京地区污染防治、减少大气污染物对人体健康及环境造成的危害、改善人们的生活环境,环境空气质量的监测、治理及改善等方面的研究和工作已成为城市环境保护的首要任务。本书的研究经费来源于北京市属高等学校高层次人才引进与培养——“长城学者”计划项目(项目编号: CIT&TCD20130320):《基于无线传感器网络的城市空气环境参数实时监测系统研究》,以北京市区域环境和微环境为研究对象,通过现场观测、实验室分析和模型模拟,并结合人工智能优化算法,获得了一系列关于北京大气污染物的污染水平、时空变化规律、评价预测模型和理化特性等方面的研究成果。全书共分为 7 章,包括以下主要内容:

(1) 污染物质量浓度变化规律及污染水平研究。利用北京市城市空气质量实时监测系统发布平台,收集、整理和分析 2013 年 3 月~2014 年 2 月四个季节城六区 6 种主要大气污染物质量浓度海量数据,对当前北京城六区大气颗粒物质量浓度的季节性变化、逐时变化和相关性进行系统研究,使用数理统计方法和相关软件对污染物的时间序列、频数分布、显著性和残差进行统计及图形化分析,最终确定当前北京主要污染物的污染水平和变化规律,对比、分析和探讨其变化趋势及可能的原因。

(2) 环境空气质量评价方法研究。以 AQI 单指标评价体系和数据挖掘理论为基础,应用灰色聚类的改进算法和神经网络分类算法,对基于 6 种主要污染物的北京城六区空气质量进行综合评价。通过灰色聚类模型的改进及解算、人工神经网络建模及参数优选,应用聚类和分类算法得出空气质量综合评价结果,对比、分析和探讨最终综合评价结果,探索并构建以人体健康为核心的综合评价等级。

(3) 污染物质量浓度预测模型研究。根据 2013 年 3 月~2014 年 2 月北京全年的大气污染物质量浓度、气象参数及时间序列,建立基于气象参数的机理性预测模型和基于模糊时序的非机理性预测模型。分别应用气象参数与多元线性回归、人工神经网络、支持向量机建模相结合的机理性预测方法,以及模糊时序与支持向量机建模相结合的非机理性预测方法,以大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 质量浓度预测为例进行深入研究,分析和对比两类预测方法,探索并建立一种合理、可靠的大气污染物预测新方法。

(4) 污染物时空分布及可视化探索。根据 2013 年 3 月~2014 年 2 月北京地区各监测站点获得的大气污染物质量浓度 1 h 均值,以大气颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 为例,分析污染物质量浓度的时间和空间变化特征。基于北京整个区域大气污染物质量浓度随时间尺度的变化规律及区域分布特征,利用 MATLAB 空间插值算法预测地理区域面上任一经纬网格对应的颗粒物平均质量浓度,绘制地理经纬度与颗粒物浓度关系的模拟图,并在此基础上探讨颗粒物可能的影响因素及污染来源。

(5) 微环境污染物垂直分布规律及理化特性研究。以校园作为微环境,不同粒径大气颗粒物为研究对象,在典型晴朗清洁日和静稳污染日对大气颗粒物质量浓度进行检测和采

样,分析微环境不同垂直高度下人群生活和工作环境颗粒物的污染水平、随高度变化规律及室内外渗透率,并利用 SEM 形貌特征观察和 EDX 能谱分析等手段,对大气颗粒物的理化特性进行分析,据此对微环境下大气颗粒物的成分进行分类,利用定量或半定量的分析方法探讨其组分及可能的来源。

1.1 概 述

大气环境是指地球生物赖以生存的空气的物理、化学和生物学特性。当地球大气中的某种物质积累到一定浓度,并持续足够的时间,以至于破坏生态系统和人类正常生存和发展的条件,对公众健康、动植物、材料、大气特性或环境美学产生不利影响,即造成大气污染(贺克斌等,2011)。城市环境空气质量的好坏反映了大气污染的程度,它主要根据大气环境中各污染物的质量浓度来判断。大气污染的过程和机理较为复杂,在特定的时间和地点,大气污染物浓度受到多种因素的影响。大气污染可能来源于自然过程,也可能来源于人为活动。人为活动产生的污染排放是影响城市空气质量的最主要因素之一,如车辆、飞机、船舶等机械尾气、工业和企业的生产排放、城市居民生活和取暖、垃圾和农作物焚烧等;此外,城市的发展规模和密度、地形地貌及气象因素等也是影响大气环境的重要因素,大气污染物随污染源排放、大气氧化性、气象条件和地形地貌(包括植被)等影响因素的改变而呈现时空变化(贺克斌等,2011)。

大气污染物包括颗粒物和气态污染物,2012 年我国颁布的新国标《环境空气质量标准》(GB3095—2012)所规定的环境空气污染物基本项目有 6 种,包括颗粒物(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$)和气态污染物(O_3 、CO、 SO_2 、 NO_2)。气态污染物是在常态、常压下以分子状态存在的污染物,包括气体和蒸汽。气态污染物可分为一次污染物和二次污染物:一次污染物是指直接从污染源排放到大气中的原始污染物;二次污染物则是指由一次污染物与大气中已有成分,或几种一次污染物经过一系列化学反应而生成的新污染物。颗粒物则由单一原子或分子组成的气态污染物不同,其通常是由众多不同的原子或分子结合在一起的聚集体所形成的混合物,其粒径范围、形态、相态和化学组分更为复杂。颗粒物可分为一次颗粒物和二次颗粒物:一次颗粒物是由污染源直接排除的颗粒物;二次颗粒物则是由气态前体污染物在大气中经过冷凝或复杂的化学反应而生成的颗粒物,其对人体健康和大气环境质量造成的影响范围更大、持续时间更长且程度更为严重。

1.2 大气颗粒物

1.2.1 大气颗粒物的物理化学性质

大气颗粒物又称气溶胶状态污染物,其来自于各种污染源,因此其形态学、化学、物理学及热力学等性质均有所差异。在大气污染中,气溶胶是指沉降速度可以忽略的小固体粒子、液体粒子,或它们在气体介质中的悬浮体系。从大气污染物控制的角度,按照气溶胶的来源和物理性质,可将大气颗粒物分为粉尘、烟、飞灰、黑烟和雾等。其中,粉尘是指悬浮于气体介质中的微小固体颗粒,受重力作用能发生沉降,但在一段时间内能保持悬浮状态;烟一

般是指由冶金过程形成的固体颗粒的气溶胶；飞灰是指随燃料燃烧产生的烟气排出的分散较细的灰分；黑烟是指由燃料燃烧产生的能见气溶胶；雾则是气体中液滴悬浮体的总称。大气颗粒物包括燃烧、光化学、海浪等产生或形成的粒子，按其来源可分为一次粒子（直接从污染源进入大气）和二次粒子（由空气中一次污染物的化学反应形成）。某个来源的粒子可能是由多种化学成分组成的混合物，而不同来源的粒子也可能凝聚成一个新的粒子，因此可以把大气颗粒物看做是一种多次混合而成的混合物。

通常所说的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ (Particulate Matter)，是指空气中空气动力学当量直径分别为 $\leq 10 \mu m$ 和 $\leq 2.5 \mu m$ 的颗粒物，二者分别称为可吸入颗粒物和细颗粒物。颗粒物的直径可以通过光电或电子显微镜方法、光散射和 Mie 理论、粒子自身的电迁移率或空气动力学行为加以测定。而由于颗粒物通常不是球状的，因此通常用当量直径来描述。当量直径即具有相同物理行为的球体直径，选用何种当量直径取决于颗粒物的哪种物理过程更为重要。对于较小的粒子来说，由于扩散更为重要，因此通常选用斯托克斯直径 D_p （根据粒子与周围流体具有不同速度时粒子所受的空气动力学阻力所界定的粒径）；对于较大粒径的粒子，由于重力沉降更为重要，因此通常选用空气动力学直径 D_a （具有相同重力沉降速度但物质密度为 $1 g/cm^3$ 的球状粒子直径）。研究表明（Friedlander and Smoke, 2000），空气动力学直径与斯托克斯直径存在着如式（1-1）所示的关系。

$$D_a = \left(\frac{\rho C_p}{C_a} \right) D_p \quad (1-1)$$

式中， ρ 为粒子密度； C_p 和 C_a 分别为评价粒径 D_p 和 D_a 的坎安宁滑动系数。滑动系数指粒子粒径与悬浮气体平均自由行程 λ 比率的函数。根据粒径与平均自由行程 λ 的关系，式（1-1）可转化为如式（1-2）和式（1-3）所示的关系。

$$D_a = (\rho)^{\frac{1}{2}} D_p (D_p > \lambda) \quad (1-2)$$

$$D_a = (\rho) D_p (D_p < \lambda) \quad (1-3)$$

1.2.2 大气颗粒物的危害

颗粒物的斯托克斯和空气动力学直径对其在大气中的沉降速度和时间有较大影响，且粒径大小也影响着粒子在人体肺部的沉降方式。此外，由于光学粒子粒径在很大程度上决定了光散射特性，颗粒物粒径大小也与单位质量颗粒物光散射的多少有关，颗粒物粒径影响着能见度、辐射平衡以及气候情况。因此，颗粒物的危害主要体现在其粒径的大小上。通常情况下，大气颗粒物的直径在 $1 nm \sim 100 \mu m$ ，跨越 5 个数量级，Whitby 等研究得出了大气颗粒物的粒径分布情况，并将粒径分布具有的 3 个典型峰值称为“模态”，成核模态和积聚模态的粒子统称为细粒子（Whitby et al., 1974; Whitby, 1978, 1998; Whitby and Sverdrup, 1980），如图 1-1 所示。从图中可以看出，在颗粒物粒径分布的 3 个模态中， $PM_{2.5}$ 处于正好大于质量或体积分布中最小值的颗粒物，即细颗粒物与粗颗粒物的分界，大于此值的颗粒物多为自然源产生，即人类排放的污染物多分布在粗模态。美国职业卫生协会根据颗粒物进入呼吸系统的不同部位而对不同粒径范围进行了界定，将颗粒物分为可吸入性、胸腔滞留性以及呼吸性

颗粒物。可吸入颗粒物首先进入呼吸道，首先是上呼吸道；胸腔滞留性颗粒物则经过喉部，到达肺部气体交换区；呼吸性颗粒物是胸腔滞留性颗粒物的集合，它们更容易到达肺部气体交换区。

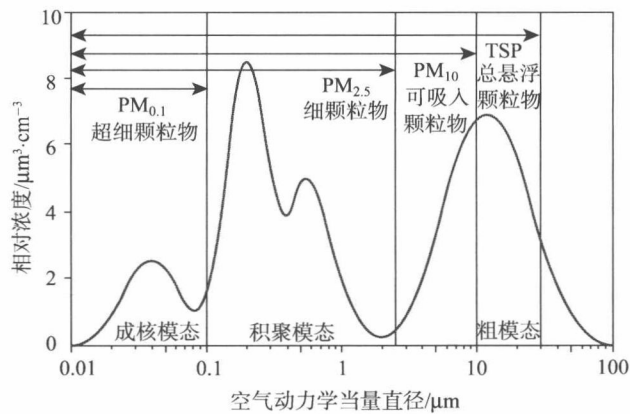


图 1-1 颗粒物粒径分布

图 1-2 为不同粒径大小颗粒物的对比图，由图中可以看出， PM_{10} 的粒径相当于正常人体一根头发丝粗细的 1/5，而 $PM_{2.5}$ 的粒径仅为头发丝粗细的 1/20，其粒径非常小。图 1-3(a)~(d) 为中国科学院大气物理研究所制作的细颗粒物显微镜成像，由图中可以看出，颗粒物的形态及成分均较为复杂，其中，图 1-3(d) 则直观显示了细颗粒物与人体头发丝的对比。与 PM_{10} 相比而言， $PM_{2.5}$ 涉及的健康效应更为强烈。当颗粒物粒径 $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 时，就可以进入人体上呼吸道；而当颗粒物粒径 $\leq 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 时，则可进入支气管并达到支气管末端，干扰肺部气体交换；颗粒物粒径 $\leq 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 时，甚至可以穿透肺泡并进入人体的血液循环，传递并影响其他器官，包括大脑。因此，细颗粒物对人体的健康危害更大。

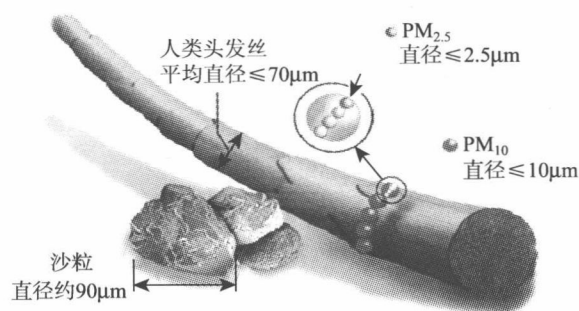


图 1-2 颗粒物粒径对比

事实上，颗粒物的危害是在 20 世纪 70 年代开始才被人们所关注的（Lave and Seskin, 1973）。根据统计（Mokdad et al., 2004），美国在截至 2000 年之前的时间里，由于颗粒物污染造成的死亡人数为 2.2 万~5.2 万人；在欧洲国家，死亡人数则高达约 20 万人。而大量的研究表明，颗粒物对肺部、呼吸系统和心血管系统造成伤害，可导致哮喘病、肺癌、心血管

疾病、出生缺陷和过早死亡。根据哈佛大学公共卫生学院的研究，细颗粒物质量浓度的增加与死亡率的上升有明显的相关性，如在美国针对大城市 50 万人进行的一项长期研究表明（Pope et al., 2002），细颗粒物浓度每升高 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，人体所有疾病的死亡率、心血管疾病死亡率、肺癌死亡率分别升高 4%、6%和 8%。尤其是二次粒子，对于老年人的心梗、心绞痛或心血管疾病会造成一定影响。颗粒物对健康的危害主要取决于其吸附的毒物种类，如其吸附的致癌物、有机污染物、重金属等均会对人体产生生殖生育的毒性作用。研究还表明（Pope et al., 2009），细颗粒物浓度每降低 $10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，人体平均寿命会增加 0.61 年。此外，大量的研究表明，颗粒物对植被与自然生态系统的完整性（Whitby, 1978）、能见度（Chestnut and Dennis, 1997）、人造材料（Baedecker et al., 1992）和气候变化（Warren et al., 2006）都有着直接或间接的影响。

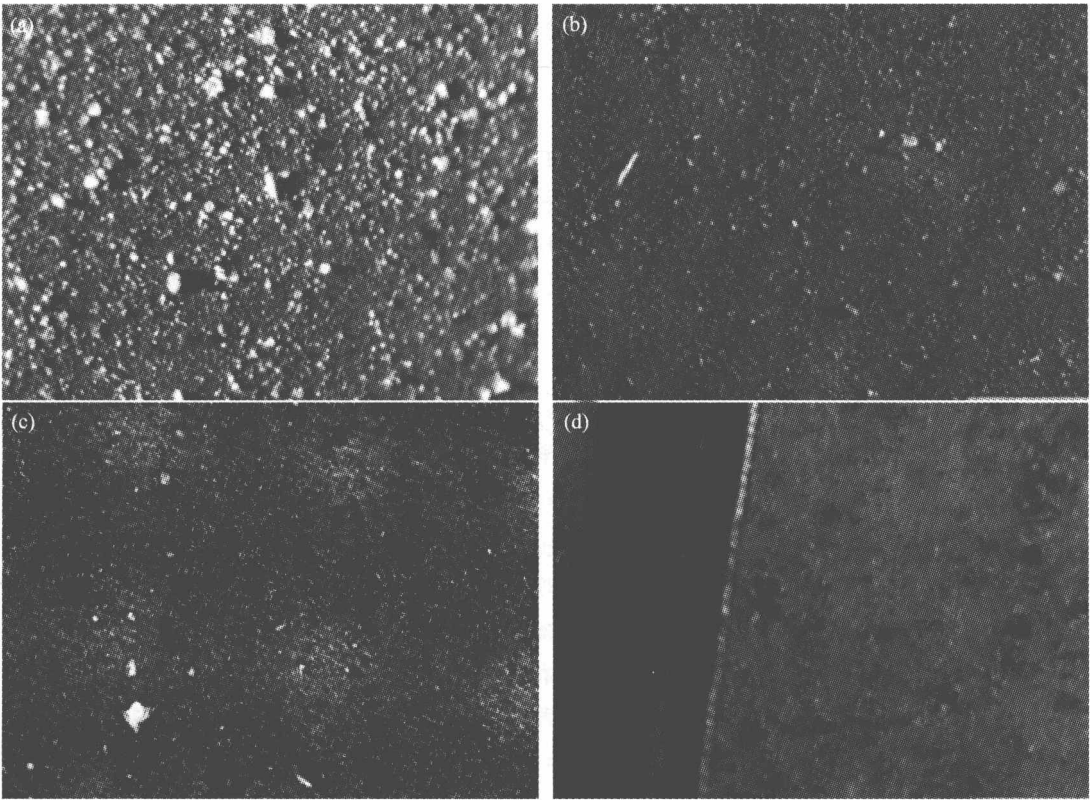


图 1-3 显微镜下的大气颗粒物成像

1.3 气态污染物

1.3.1 一氧化碳（CO）的性质及危害

CO 是一种无色、无嗅、无味、含剧毒的无机化合物气体，其吸入人体后会对健康机能造成极大伤害。在大气环境中，CO 含量较少，主要由火山活动、自然或人为活动的火灾等

产生,而化石燃料的燃烧等也会产生大量 CO。CO 与人体内血红蛋白的亲合力比 O_2 大 200~300 倍,其结合形成的碳氧血红蛋白解离速度为氧合血红蛋白的 1/3600,碳氧血红蛋白不能供氧给人体组织,造成血缺氧。当 CO 在空气中的含量达到 35 ppm^①,就会对人体产生危害(郭祖培,2000),长期暴露在 CO 环境中可能会严重损害心脏和中枢神经系统,并造成后遗症,CO 还可能对孕妇、胎儿等产生严重的不良影响。

1.3.2 臭氧(O_3)的性质及危害

O_3 在常温下是一种有特殊臭味的淡蓝色气体,其主要存在地球表面的臭氧层中。 O_3 是城市光化学烟雾污染的主要因素,其主要来源是由机动车排放、工业活动等产生的 VOCs 和 NO_x 等污染物的二次转化所产生(秦瑜和赵春生,2003)。 O_3 不仅是大气边界层中光化学反应的主要成分,而且作为一种温室气体,还会对动植物的生长造成严重危害。 O_3 浓度升高对人体健康有一系列不利影响,当大气中臭氧浓度达到 $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,会对人体的鼻、喉咙黏膜造成刺激;当臭氧浓度达到 $0.1\sim 0.2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,会导致上呼吸道疾病恶化,引发哮喘病,并刺激眼睛而使视觉敏感度和视力下降;当臭氧浓度达到 $2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,会引发头痛、胸痛,造成思维能力下降,严重时还会导致肺水肿和肺气肿(唐永奎,1992;周秀骥,1997)。在空气中,即使 O_3 浓度较低,其仍然会破坏动物肺部及橡胶、塑料等有机材料。当空气中 O_3 浓度较高时,就会对老人、幼儿等免疫力较为脆弱的人群造成极大危害。受工业、交通等废气排放的影响,大城市区域的 O_3 会形成聚集,对人体、农作物和森林等均造成有害影响。

1.3.3 二氧化氮(NO_2)的性质及危害

NO_2 在常温下是有刺激性气味、红棕色的顺磁性气体,其是工业合成硝酸的中间产物,每年约有上百万吨的 NO_2 被排放到大气中。 NO_2 对对流层化学起重要作用,其参与的光化学催化 O_3 的产生,由此导致 O_3 的增加和光化学烟雾污染。 NO_2 主要来源于化石燃料燃烧、土壤排放、生物体燃烧和闪电,人为源的贡献也占有较大比例,主要包括机动车尾气排放、电厂及其他工业来源(Beirle et al., 2003)。人体吸入 NO_2 后,对肺部组织具有强烈的刺激性和腐蚀性,当人体吸入少量、潜在致命剂量的 NO_2 后,在几个小时后呈现出肺水肿中毒症状。浓度在 4 ppm 以下的 NO_2 会使鼻子麻痹,人体若长期暴露在 NO_2 浓度为 $40\sim 100\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的环境中,则会造成不利于健康的影响。加州大学圣地亚哥分校的研究者还发现,空气中的 NO_2 浓度与婴儿猝死症也有一定的相关联系。

1.3.4 二氧化硫(SO_2)的性质及危害

SO_2 是一种常见的无色气体,具有强烈的刺激性气味。城市工业活动中经常会产生 SO_2 ,煤、石油等含有硫化化合物的能源,在燃烧后也会生成 SO_2 。当 SO_2 溶于水后,会形成亚硫酸,它是酸雨的一部分;若进一步氧化,则会形成硫酸,对环境造成危害。 SO_2 具有酸性,会与空气中的其他物质反应并生成微小的亚硫酸盐和硫酸盐颗粒,与水混合后再与皮肤接触就会造成冻伤,与眼睛接触还会造成红肿和疼痛等症状。 SO_2 被人体吸入后,会被起到黏膜

^① ppm 意为百万分之一。

作用的水分吸收并形成硫酸盐，对呼吸道产生强烈刺激（胡汉升，1984），并引起肺脏功能损坏，造成喘鸣和气短等症状（李会娟等，2007）。

1.4 大气污染防治标准

1.4.1 国外大气污染防治标准

美国在 20 世纪 70 年代起就对大气污染开展了大量研究，并在 1971 年 4 月首次颁布了国家环境空气质量标准（National Ambient Air Quality Standards, NAAQS），并在此之后经历了多次的修订和调整。美国国家环境保护局（US Environmental Protection Agency, USEPA）将标准分为两级，分别对公众健康（“敏感人群”健康状况）和社会物质财富（自然生态及公众福利）进行保护（USEPA, 2013），该标准对 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、CO、 NO_2 、 SO_2 、 O_3 和 Pb 七项污染物浓度限值进行了规定。苏联也于 1971 年就颁布了《居民区大气有害物质最高容许浓度》，该标准对 114 种污染物的浓度限值进行了规定，并在之后进行了部分的修订和调整（马骧聪，1990）。加拿大于 1980 年制定了国家环境空气质量目标，将空气质量目标分为可忍受、可接受和理想三个级别，对 SPM（悬浮颗粒物）、 SO_2 、 NO_2 、CO、HF 和氧化剂等污染物的浓度限值进行了规定（IUAPPA, 1992）。澳大利亚则在 1985 年由澳大利亚国家健康与医学研究理事会提出了空气质量目标，对 SPM（悬浮颗粒物）、 SO_2 、 NO_2 、CO、Pb 和光化学氧化剂等污染物的浓度限值进行了规定（IUAPPA, 1992）。挪威于 1977 年颁布了空气质量标准，在此后也经历了多次的修订和调整，对 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、CO、氧化剂和氟化物等污染物的浓度限值进行了规定（State Pollution Control Authority, 1993）。芬兰在 1984 年颁布了国家空气质量标准，对 TSP（总悬浮颗粒物）、 SO_2 、 NO_2 、CO 等污染物的浓度限值进行了规定（IUAPPA, 1992）。英国 2007 年的空气质量标准则对 PM_{10} 、CO、 NO_2 、 SO_2 、 O_3 等污染物的浓度限值进行了规定（UKDEFRA, 2007）。

欧洲共同体也针对人体健康和环境保护，从 1980 年起就逐步颁布了一些污染物的“限制值”和“建议值”指标，对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 和 Pb 等主要污染物的浓度限值进行了规定（Haigh, 1987）。世界卫生组织（World Health Organization, WHO）为对欧洲和其他国家和地区的空气质量保护和公共卫生健康的卫生基准提供决策和规划，在 1987 年公布了欧洲空气质量指导值，对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、CO、Pb、苯并[a]芘和气态氟化物等污染物的浓度限值进行了规定（WHO, 1987）。

亚洲的国家和地区也对空气质量标准进行了相应的规定，如日本正使用的空气质量标准将空气质量分级指数定为 6 级，并对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、CO 和光化学氧化剂等污染物的浓度限值进行了规定（Barrett et al., 1991）；中国香港地区将空气质量污染指数定为 7 级，并对 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、CO 等污染物的浓度限值进行了规定（香港特别行政区环境保护署，2006）。此外，其他国家和地区如墨西哥、中国台湾、印度、印度尼西亚、尼泊尔、菲律宾、新加坡、斯里兰卡、泰国、越南等国家和地区也制定了环境空气质量标准并对污染物项目和限值浓度进行了规定，如表 1-1 所示（王宗爽等，2010）。

表 1-1 部分国家/地区空气质量标准规定的大气污染物项目

国家/地区	规定的大气污染物项目
墨西哥	PM _{2.5} 、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃
中国台湾	TSP、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb
印度	TSP、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb
印度尼西亚	TSP、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb
尼泊尔	TSP、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、Pb
菲律宾	TSP、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb
新加坡	PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃
斯里兰卡	TSP、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb
泰国	TSP、PM ₁₀ 、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb
越南	TSP、CO、NO ₂ 、SO ₂ 、O ₃ 、Pb

总体而言，欧美发达国家和地区在环境空气质量标准的制定和修订等方面开展了系统的工作，积累了较为丰富的经验。当前国际上环境空气质量标准规定的大气污染物主要包括PM₁₀、SO₂、NO₂、O₃、CO等，欧美发达国家则多已将PM_{2.5}纳入监测和控制项目，其他国家和地区则在污染物控制项目等方面略显不足。

1.4.2 国内大气污染防治标准

为了保护和改善生活和生态环境，保障人体健康，规范环境空气质量功能区划分、标准分级、污染物项目、取值时间及浓度限值等，我国在1982年制定发布、经过1996年修订更名和2000年修改的《环境空气质量标准》(GB3095—1996)，就对污染物项目及浓度限值做出了明确规定，如附表A-1所示，共包括10种污染物。而2012年2月颁布的新国标《环境空气质量标准》(GB3095—2012)则对环境空气质量的监测、污染防治和环境管理提出了更高的要求，如附表A-2所示，修改并调整后的污染物项目为10种。其中，新国标(GB3095—2012)所规定的环境空气污染物基本项目有6种，包括颗粒物(PM₁₀、PM_{2.5})和气态污染物(O₃、CO、SO₂、NO₂)。与国标(GB3095—1996)相比，新国标(GB3095—2012)增设了PM_{2.5}年、日(24h)平均浓度限值，并收紧了PM₁₀、NO₂、Pb和苯并[a]芘(C₂₀H₁₂)等污染物的浓度限值，还提高了对监测数据有效性的规定，将有效数据要求由50%~75%提高至75%~90%，增强了空气质量监测的有效性和准确性。虽然环境保护部将全国统一实施《环境空气质量标准》(GB3095—2012)的时间定为2016年1月1日，但也在“关于实施《环境空气质量标准》(GB3095—2012)的通知”中提出，要求经济技术基础较好且复合型大气污染比较突出的地区，如京津冀、长三角、珠三角等重点区域，要做到率先实施环境空气质量新标准、率先使监测结果与人民群众感受相一致、率先争取早日和国际接轨。

此外，我国还陆续颁布了一系列相关的国家标准和治理措施，在我国加强空气污染防治、保护公众健康等方面发挥了积极作用(环境保护部环境监测司，2012)。例如，2012年2月与《环境空气质量标准》(GB3095—2012)一并颁布的《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》，该标准规范了环境空气质量指数日报和实时报工作，对环境空气质量指数的分级方案、计算方法和环境空气质量级别与类别，以及空气质量指数日报和实时报的发布内容、