

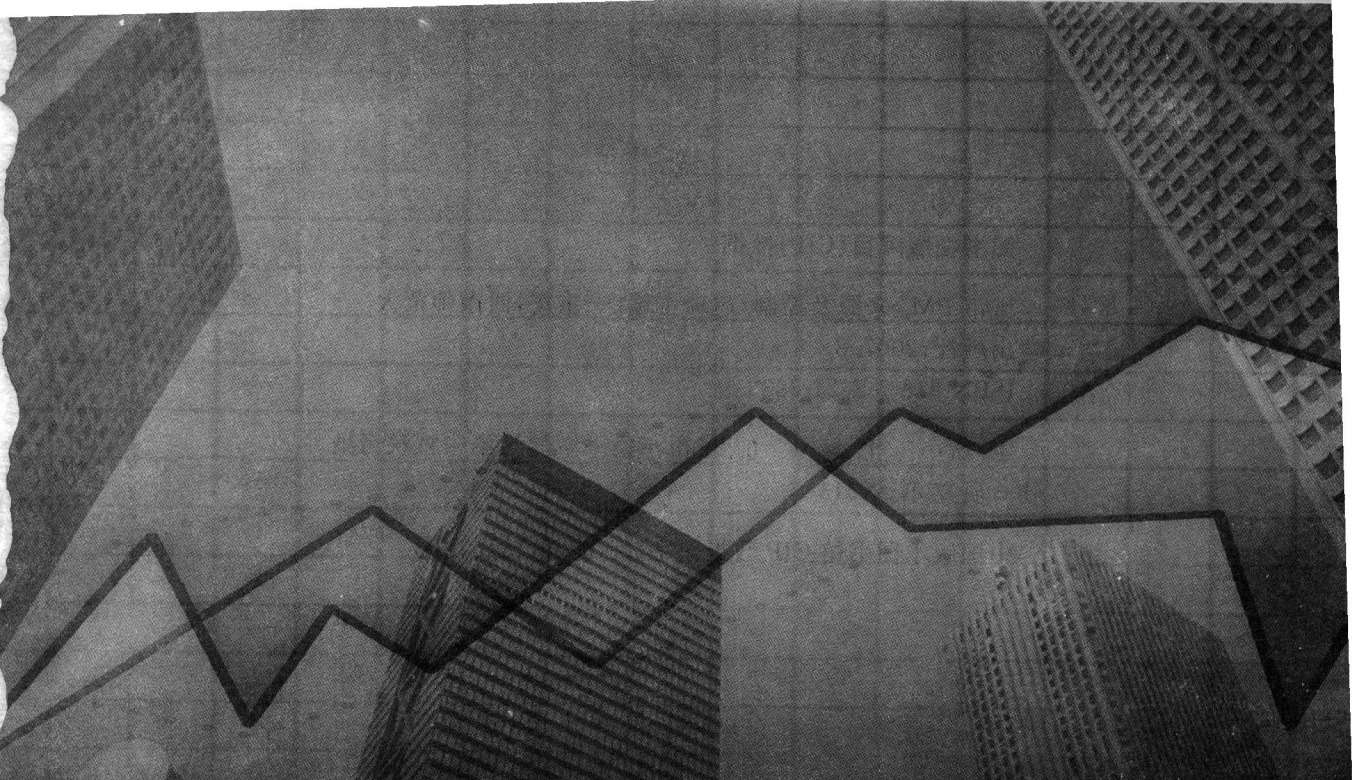


CHENGSHI PM_{10} LAIYUAN JI KONGZHI

城市 PM_{10} 来源及控制

赵琦 主编

西南师范大学出版社



CHENGSHI PM_{10} LAIYUAN JI KONGZHI

城市 PM_{10} 来源及控制

赵琦 主编

西南师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

城市 PM_{10} 来源及控制/赵琦主编. —重庆:西南师范大学出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-5621-3933-1

I. 城… II. 赵… III. 城市污染—空气污染—粒状污染物—研究 IV. X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 131338 号

城市 PM_{10} 来源及控制

赵 琦 主编

责任编辑:伯古娟

封面设计:戴永曦

版式设计:戴永曦

出版、发行:西南师范大学出版社

重庆·北碚 邮编:400715

网址:www.xscbs.com

印 刷:西南政法大学印刷厂

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:10

字 数:256 千字

版 次:2007 年 8 月第 1 版

印 次:2007 年 8 月第 1 次

书 号:ISBN 978-7-5621-3933-1

定 价:32.00 元

●●● 编委会 ●●●

顾问:徐 渝 陈刚才

主编:赵 琦

编者:赵 琦 陶 俊 陈克军 潘纯珍

叶 堤 张 丹 王同桂 鲁 磊

••• 内容简介 •••

PM₁₀(也称可吸入颗粒物)是我国城市空气的首要污染物,PM₁₀对人类健康、气候、生态环境的危害很大。本书以重庆市主城以及其他城市为例,介绍了 PM₁₀ 的浓度特征、化学特征以及来源解析的研究方法,利用 X 荧光分析仪揭示了 PM₁₀ 中元素的类型和含量,利用离子色谱技术分析了 PM₁₀ 中水溶性阴阳离子的污染浓度,利用元素分析仪技术分析了 PM₁₀ 中元素碳和有机碳的含量组成,归纳了 PM₁₀ 中多环芳烃的分析方法和典型城市的污染状况,提出了 PM₁₀ 源解析的表达方式,最后总结了 PM₁₀ 控制的技术措施。全书数据翔实,内容丰富,具有较强的科学性、资料性和实用性。

本书可供环境科学、大气科学领域的科技人员、高等院校有关专业的师生以及从事城市环境管理的有关人员参考。

••• 目录 •••

前 言	1
第一章 PM_{10} 对人体健康和环境的影响	3
1.1 PM_{10} 对人体健康的影响	3
1.2 PM_{10} 对能见度的影响	6
1.3 PM_{10} 对气候的影响	7
1.4 PM_{10} 对生态的影响	8
第二章 空气颗粒物质量标准和测量方法	9
2.1 国内外颗粒物空气质量标准演变	9
2.2 颗粒物空气质量标准发展趋势	11
2.3 环境 PM_{10} 测量方法	13
第三章 城市 PM_{10} 污染浓度特征	17
3.1 重庆市主城区概况	17
3.2 重庆市主城空气质量(PM_{10})自动监测概况	18
3.3 PM_{10} 浓度的时间变化	19
3.4 PM_{10} 浓度的空间分布特征	23
3.5 PM_{10} 质量浓度影响因素分析	24
3.6 主城区交通干道 PM_{10} 浓度特征	26
第四章 源与受体样品的采集及处理	31
4.1 颗粒物排放源类的识别与分类研究	31
4.2 大气颗粒物排放源样品的采集	32
4.3 源样品的处理及质量控制	39
4.4 受体样品采样点位设置及采样方法	42
4.5 等速稀释通道采样技术简介	46

第五章 城市 PM ₁₀ 化学元素污染特征	47
5.1 空气颗粒物无机元素的分析测试	47
5.2 XRF 分析方法概述	47
5.3 ICP-AES 分析方法概述	49
5.4 PM ₁₀ 元素污染特征	50
5.5 交通环境 PM ₁₀ 元素特征	52
第六章 城市 PM ₁₀ 水溶性组分研究	58
6.1 水溶性组分的离子色谱分析技术	58
6.2 PM ₁₀ 水溶性组分的空间分布	60
6.3 PM ₁₀ 水溶性组分的季节特征	60
6.4 水溶性离子的摩尔当量分析	62
6.5 水溶性离子组分比较	63
6.6 水溶性离子的相关性分析	64
6.7 城市间 PM ₁₀ 水溶性离子浓度比较	65
6.8 PM ₁₀ 的酸化缓冲能力	65
6.9 交通环境 PM ₁₀ 的水溶性组分特征	70
第七章 城市 PM ₁₀ 元素碳和有机碳污染特征	75
7.1 PM ₁₀ 元素碳和有机碳的分析方法	75
7.2 典型功能区 OC、EC 浓度的空间分布	78
7.3 典型功能区 OC、EC 浓度的季节特征	78
7.4 主城区 PM ₁₀ OC、EC 污染特征	80
7.5 交通环境 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 元素碳和有机碳污染特征	82
7.6 交通环境 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 的化学质量平衡	85
7.7 与国内外城市 PM ₁₀ OC、EC 污染水平比较	86
第八章 城市 PM ₁₀ 多环芳烃组分的分析	87
8.1 多环芳烃样品的采集	88
8.2 多环芳烃分析样品前处理方法	88
8.3 待测多环芳烃组分的选择	90
8.4 多环芳烃组分的标样	90
8.5 多环芳烃分析技术	91
8.6 典型城市 PM ₁₀ 中多环芳烃污染状况	94

第九章 源解析和 CMB 模型理论	97
9.1 颗粒物源解析理论概述	97
9.2 大气颗粒物源解析的技术路线	99
9.3 CMB 模型的基本理论及其算法	99
第十章 源成分谱的特征分析	105
10.1 源成分谱的建立方法	105
10.2 源成分谱的特征分析	105
10.3 源成分谱的特征元素分析	106
10.4 二次粒子的形成和源成分谱	108
第十一章 源贡献值和分担率特征研究	111
11.1 源贡献值的计算方法	111
11.2 源贡献值的计算	114
11.3 主城各功能区源解析及初步分析	114
第十二章 城市 PM ₁₀ 污染防治措施	118
12.1 采用清洁能源替代煤炭的措施	118
12.2 道路扬尘的污染控制措施	119
12.3 施工工地扬尘的污染控制措施	120
12.4 堆料扬尘的污染控制措施	121
12.5 裸露地面的污染控制措施	122
12.6 机动车排放的污染控制措施	123
12.7 火电行业的污染控制措施	124
12.8 一般工业及民用燃煤的污染控制措施	125
12.9 钢铁冶金工业的污染控制措施	127
12.10 水泥工业的污染控制措施	127
12.11 餐饮油烟的污染控制措施	129
12.12 焚烧类烟尘的控制措施	130
参考文献	131
附录 1	136
附录 2	145

前言

清洁的空气是人类拥有健康和幸福生活的前提。然而,在全球范围内,空气污染仍然对健康构成了严重威胁。根据世界卫生组织的估计,空气污染每年大约造成全球 200 万人早死,其中一半以上发生在发展中国家。根据亚洲银行等组织的估计,亚洲每年约有 60 万人死于空气污染所导致的各种疾病。在亚洲很多城市中,PM₁₀ 是环境空气的首要污染物,其年平均值超过 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。PM₁₀ 不仅与居民的疾病发病率、癌症及其死亡率有很强的相关性,而且也与全球气候变化、大气光化学烟雾、酸沉降和臭氧层破坏等重大环境问题密切相关。PM₁₀ 还对城市大气能见度产生很大影响,表现在 PM₁₀ 所含细颗粒物质的散光效应以及含碳黑粒对光的吸收作用等方面。PM₁₀ 亦称可吸入颗粒物,是指悬浮在空气中、空气动力学直径 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物,过去曾称为飘尘(以 IP 表示)。PM₁₀ 可分为细颗粒物(粒径 $< 2.5\ \mu\text{m}$,即 PM_{2.5})和粗颗粒物($2.5\ \mu\text{m} \leq \text{粒径} < 10\ \mu\text{m}$)两部分。粗细粒子在 PM₁₀ 中的含量比例,因地而异。在我国北方,由于天气干燥以及受沙尘的影响,粗颗粒物相对较多,PM_{2.5}/PM₁₀ 一般在 50% 左右,而南方城市 PM_{2.5}/PM₁₀ 在 50%~75% 之间。

PM₁₀ 排放源可分为人为排放源和自然排放源。人为排放源包括有组织排放的固定源(燃料燃烧、工业生产过程等)和无组织排放的开放源(交通运输等);自然排放源又可分为生物源和非生物源,前者主要包括花粉传播、自然发酵过程等,后者包括海盐飞溅、土壤的侵蚀等。PM₁₀ 的产生方式有三种,即直接以固态形式排出的一次颗粒物,在高温状态下以气态形式排出、在烟羽的稀释和冷却过程中凝结成固态的一次可凝结颗粒物,由气态的 SO₂、NO_x 等前驱物通过大气的化学反应而生成的二次颗粒物。

2006 年世界卫生组织(WHO)发布了新的空气质量全球指导标准(AQG),“要求全世界各国政府改进其城市的空气质量以便保护人民的健康”。为了实施 AQG,WHO 提出了适用于污染较重地区的配套中期标准。以颗粒物标准为例,WHO 推荐的 PM₁₀ 年均浓度三个中期标准分别为 70、50、30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而我国目前 PM₁₀ 年均浓度二级标准为 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,比 WHO 最低的第一中期标准要高得多。

目前,PM₁₀ 是影响我国城市空气质量的首要污染物。根据国家环保总局的统计资料显示,2004 年在进行空气质量监测的 342 个城市中,有 53.2% 的城市存在 PM₁₀ 超标问题。北方城市的 PM₁₀ 污染总体上重于南方城市,污染较重的城市主要分布在山西、内蒙古、辽宁、河南、河北、湖南、四川和西北各省(自治区)。在我国,大城市空气污染明显重于中小城市,尤以人口规模在 100 万~200 万的大城市空气污染最重。PM₁₀ 和 SO₂ 浓度超标的大城市比例明显高于中小城市。从暴露人群看,空气质量达标城市的人口比例仅占统计城市人口总数的 33.1%;暴露于质量未达标空气中的城市人口占统计城市人口的 66.9%。

城市空气 PM₁₀ 污染比较突出的原因既与常规消烟除尘设备不能有效减少细颗粒物排放有关,也与城市建筑和道路扬尘、机动车排放的细颗粒物和 SO₂、NO_x 等气态前驱物大幅度增

加有关。全国各大城市从 2000 年开始实施一系列尘污染控制措施。通过开展 PM_{10} 污染综合防治工作,各城市 PM_{10} 年均浓度比前几年有所下降,但由于历史欠账太多,发展压力太大,我国城市 PM_{10} 污染控制的任务还很艰巨。

与 SO_2 和 NO_x 相比, PM_{10} 来源广,成分复杂,需要利用科学方法来指导尘污染控制工作。国内外的经验表明,采用 PM_{10} 源解析的定量化结果来指导 PM_{10} 污染控制,才能取得较好的效果。目前已有北京、天津、上海、重庆、沈阳、济南、石家庄、太原、郑州、乌鲁木齐、成都等城市开展了 PM_{10} 源解析研究工作,为 PM_{10} 污染防治提供了科学依据和技术支持。但目前专门介绍 PM_{10} 污染特征和源解析技术的书籍还很少见。本书是编者参加 1995 年、2002 年和 2006 年 3 次源解析实践的初步总结,同时也是对各地科研经验的小结,希望能对今后从事 PM_{10} 源解析的人员有所帮助。

本书的编写得到了重庆市环境科学研究院钟成华、杨三明、张卫东等领导的积极支持。除了本书的编者参加了相关项目的研究和编写工作以外,陈军、孟小星、郑建军、徐思源等同事分别参加了部分采样和分析。相关研究工作得到了国家环境分析测试中心、重庆市环境空气自动监测站和主城九区各环境监测站的大力协助。本书的编写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、国家环保总局及南开大学的培训资料,同时结合了重庆市“蓝天行动计划”和《“十一五”环境保护规划》的具体内容,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中不足之处,敬请读者不吝指正。

编者

2007 年 5 月

第一章 PM₁₀对人体健康和环境的影响

1.1 PM₁₀对人体健康的影响

不论是发达国家还是发展中国家,空气颗粒物对公众健康影响的证据都是一致的。即目前城市人群所暴露的颗粒物浓度水平,会对健康产生重要影响。在可吸入颗粒物病理学方面,美国和西欧的研究进行得较早,对颗粒物的产生、运动、对人体的危害都有了较系统的认识。20世纪80年代末就已经有研究表明城市可吸入颗粒物的数量与市民各种慢性病发病率、癌症及其死亡率有很强的相关性。研究表明PM₁₀对四类人群的危害最大:老年人、儿童、患有先天性心脏病和肺病的人、患有呼吸道疾病的成年人和儿童。在美国每千位老年人中就有10个人是因为长期暴露在颗粒物浓度较高的环境中而死亡的。由于呼吸系统还在发育过程中,因此儿童比成人更易受到颗粒物污染的侵害。在美国,每天有大约14人的死亡是由呼吸道疾病所引起的,这个数字是20年前的3倍,同时占总人口25%的儿童在患有呼吸道疾病的病人中的比例却达到了40%。

研究揭示了长期或短期暴露于颗粒物(通常以环境空气中的PM₁₀或PM_{2.5}的质量浓度来表征)与多种健康指数如就诊次数、呼吸系统发病率、肺活量降低和死亡率等之间的联系。世界卫生组织的风险评估报告估计PM_{2.5}颗粒污染使得每个欧洲人丧失了8.6个月的预期寿命。目前,全球大多数常规空气质量监测系统的数据均基于对PM₁₀的监测。为此,许多流行病学研究采用PM₁₀作为人群暴露的指示性颗粒物。PM₁₀代表了可进入人体呼吸道的颗粒物,包括两种粒径,即粗颗粒物(粒径在2.5 μm~10 μm之间)和细颗粒物(粒径小于2.5 μm,即PM_{2.5}),这些颗粒物被认为与城市中观察到的人群健康效应有关。前者主要产生于机械过程,如建筑活动、道路扬尘和风;后者主要来源于燃料燃烧。在大多数的城市环境中,粗颗粒物和细颗粒物同时存在,但这两种颗粒物的构成比例在不同城市因当地的地理条件、气象因素以及存在的特殊颗粒物污染源而有明显差异。在一些地区,木材和其他生物质燃料的燃烧可能是颗粒物的主要来源,其产生的颗粒物主要是细颗粒物。尽管对矿物燃料和生物质燃料燃烧产物的相对毒性几乎没有开展流行病比较研究,但在发展中国家和发达国家的许多城市发现其健康效应是大致相同的。

颗粒物对健康造成的影响包括从呼吸道发病率增加、病症加剧到未成年人死亡的危险性增加(寿命预期大为缩短)等。表1-1概括了一些研究对于PM₁₀的年均浓度增加10 μg/m³所造成的健康影响的研究结果。Dockery等人对美国6个城市8000名25~74岁的成年人进行了为期14~16年的流行病学研究,发现PM₁₀浓度每增加10 μg/m³,相对危险(RR)为1.1,即死亡率分别增加10%。表1-1还显示,PM₁₀浓度的增加导致支气管炎患病率显著上升,成年人与儿童的肺功能FEV₁(指Forced Expiratory Volume over One Second,即1秒钟强力呼气容积)显著降低。

表 1-1 PM₁₀ 的年均浓度增加 10 μg/m³ 所造成的健康影响估计

健康指示	相对危险(RR)
死亡率(Dockery 等,1993)	1.1(1.03,1.18)
死亡率(Pope 等,1995)	—
支气管炎(Dockery 等,1996)	1.29(0.96,1.83)

健康指示	肺功能(FEV ₁)变化
儿童肺功能(Raizenne 等,1996)	-1.2%(-2.7%,-0.1%)
成年人肺功能(Ackermann-Liebrich 等,1997)	-1.0%

尽管流行病学发现颗粒物尤其是细颗粒物浓度的增加与诸多健康影响之间密切相关,但迄今尚未能揭示这些健康影响是由颗粒物的何种成分或特性(粒径、化学组成、质量、数量或表面积)或何种病理生理学机理所致,即颗粒物的毒理学机理迄今尚未确立。一种观点认为 PM₁₀ 中的超细颗粒物、表面附着过渡金属(如 Fe)的 PM₁₀ 以及酸性 PM₁₀ 使呼吸系统受损而导致炎症。这一假设认为颗粒物的粒数浓度可能比质量浓度对决定其毒性更为重要。采用超细模态的 TiO₂ 颗粒物对动物进行的实验已证实了这一点。

在我国,已有一些学者从病理学等方面对一些地区和典型城市进行了研究。云南省宣威地区是我国农村肺癌的高发区,1973~1975 年间该县高发区的肺癌死亡率高达 151.78 人/10 万人。研究发现该县肺癌高发区室内空气中的 TSP、BaP、SO₂ 的浓度均高于低发区几倍到几十倍。颗粒物粒径大小是决定其毒性的主要因素,因为被吸附在细颗粒上的有害物质可以被人体有效吸收而进入血液中。研究结果表明,该地区的颗粒物随粒径减小其致突变活性和致癌性均逐渐增强;60%~70% 的多环芳烃富集在 PM_{2.5} 上;粒径愈小的颗粒物致突变活性愈高,这与多环芳烃富集在细颗粒物上有关。长达 20 余年的跟踪研究显示:宣威地区农村居民室内煤烟中含有多环芳烃的 PM₁₀ 以及挥发性气体是导致肺癌高发的主要诱因。魏复盛等人 20 世纪 90 年代在广州、武汉、重庆和兰州四大城市进行的研究也显示 PM_{2.5} 与儿童肺功能 FEV₁/FVC(指 Forced Vital Capacity,即最大肺活量)调整均值呈显著的负相关。

PM₁₀ 还能降低大气透明度,减少紫外线照射强度,会间接影响儿童骨骼发育。特别是当大气处于逆温状态时,对于老人、儿童和已患心肺病者等敏感人群,风险是较大的。

表 1-2 PM₁₀ 对人体的毒性作用

影响方面	毒性作用
肺功能	有损于肺部呼吸氧气的能力;使肺泡中的巨噬细胞的吞噬功能和生存能力下降,导致肺部排除污染物的能力降低
呼吸系统	使鼻炎、慢性咽炎、慢性支气管炎、支气管哮喘等呼吸系统疾病恶化,甚至引起哮喘等过敏性疾病和矽肺、石棉肺、肺气肿等肺病
免疫系统	刺激肺部,导致肺部出现急性炎症,表现为中性粒细胞大量局部渗出引起巨噬细胞的数量和活性的改变,降低免疫功能,增加对细菌、病毒等感染的敏感性,使机体对传染病的抵抗力下降;病原微生物随 PM ₁₀ 进入体内后,可使机体抵抗力下降,诱发感染性疾病
癌症的发生	PM ₁₀ 所吸附的多环芳烃化合物(PAHs)是对机体健康危害最大的致癌、致突变、致残物质,其中苯并(a)芘能诱发皮肤癌、肺癌和胃癌

续表

影响方面	毒性作用
神经系统	带有铅的小颗粒物(粒径 1 μm)在肺内沉着后极易进入血液系统,大部分与红细胞结合,小部分形成铅的磷酸盐和甘油磷酸盐,然后进入肝、肾、肺和脑,几周后进入骨内,导致高级神经系统紊乱和器官调解失能,表现为头疼、头晕、嗜睡和狂躁的严重中毒性脑病
胎儿的生长发育	胎儿增重缓慢
儿童的生长发育	影响儿童的生长发育和免疫功能
死亡	导致患有心血管疾病、呼吸系统疾病和其他疾病的敏感体质患者早亡

表 1-2 列出了毒理学研究最近对 PM₁₀ 可能危害健康的一些基本假设。这些假设认为对人体健康有重要影响的酸性颗粒物、含硫酸盐颗粒物、超细颗粒物($<0.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物)和含过渡金属的颗粒物可能来自于燃烧源。很多研究证明颗粒物对健康最严重的危害与粒径有关,这可能是由于随着粒径减小颗粒物的酸性增强或者是可以更深入气管下部。研究人员在对 TiO₂ 和碳的超细颗粒物进行毒理学实验时均发现二者产生相似的结果,并因此认为超细颗粒物的毒性主要来自于其粒径而不是化学成分。

颗粒物的大小和形状决定其进入人体呼吸系统的部位,并与其在呼吸道内的沉积、滞留和清除有关。在各种呼吸条件(休息、正常状态、运动)下颗粒物在呼吸系统各部位的沉积量与粒径之间的关系如图 1-1 所示。一般而言,大于 $10 \mu\text{m}$ 的颗粒物大部分被阻留在鼻腔或口腔内;穿过气管的 PM₁₀ 中约有 10%~60% 可沉积在肺部而造成危害。肺部沉积曲线呈双模态,在 $0 \sim 3 \mu\text{m}$ 处的峰值为 20%,在 $0.03 \mu\text{m}$ 处的峰值为 60%。比较用口和用鼻子呼吸的曲线可见,用口呼吸时吸入的大于 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 的颗粒物要比用鼻子呼吸时多得多。值得注意的是,图 1-1 中的 ISO 曲线与美国 PM₁₀ 采样器性能标准规定的“理想入口”采样效率曲线相似;此外,各沉积曲线未考虑可溶性颗粒物吸水后的粒径变化。事实上,当可溶性的干颗粒物进入相对湿度超过 99% 的人体后其粒径将大幅度增加。因此,原本处在 $0.5 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 区域的可溶性颗粒物在肺部的沉积将增多。处于“液滴模态”的可溶性颗粒物($0 \sim 0.7 \mu\text{m}$)比不可溶性颗粒物和处于“凝结模态”的可溶性颗粒物($0 \sim 0.2 \mu\text{m}$)可对肺部造成更大的危害。研究人员认为鼻腔内的高沉积率可能与上呼吸道疾病如鼻窦炎、过敏症等有关,而沉积在肺部的颗粒物能存留数周至数年。

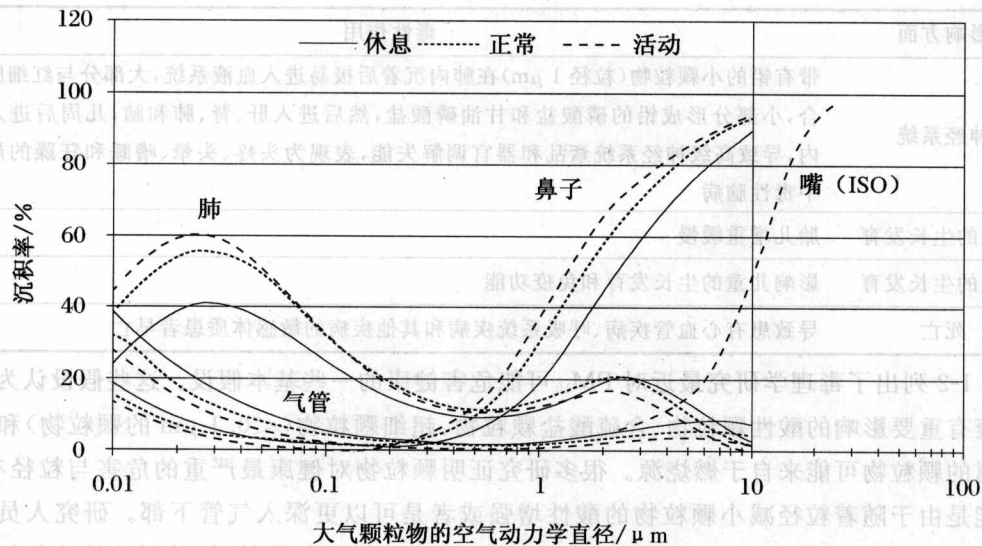


图 1-1 大气颗粒物的吸入特性

1.2 PM₁₀ 对能见度的影响

20 世纪 70 年代以来,全球工业化国家都感受到大气能见度降低对城市地面、空中交通以及人们生活带来的不便,大气能见度降低甚至危害到人类的生命。从那时起,大气颗粒物对能见度的影响就成为人们极为关注的环境问题之一。

大气能见度的好坏是受大气对太阳光的散射和吸收效应(统称为消光效应)决定的。能见度降低一是由于物体和背景两者之间的对比度减少,二是由于细粒子和气态污染物对光的吸收和散射,使来自物体的光信号减弱。根据光强减弱的机理,如果只考虑颗粒物消光效应,消光系数 b_{ext} 通常可由下式表示:

$$b_{ext} = b_{sp} + b_{ap} \tag{1.1}$$

公式 1.1 中: b_{sp} 是颗粒物的散射系数; b_{ap} 是颗粒物的吸收系数。

空气分子对光的散射作用很小,但决定了最大的视距为 100~300 km(与光的波长有关)。在极干净的大气中能见度可达 30 km 以上,而在城市污染大气中能见度可在 5 km 左右甚至更低。在大气气溶胶中,主要是粒径为 0.1 μm~2.0 μm 的颗粒物通过对光的散射而降低物体与背景之间的对比度,从而降低能见度。在这一粒径范围的颗粒物中,二次 SO_4^{2-} 的颗粒物和二次 NO_3^- 的颗粒物最易散射可见光。大多数地区能见度的降低是由 SO_4^{2-} 颗粒物引起的,但在一些城市(如美国的丹佛)的冬季, NO_3^- 颗粒物也可对能见度的降低起主要作用。

从 1976 年开始就有美国、澳大利亚、加拿大等国的科学工作者研究颗粒物(严格讲应称为气溶胶)的化学成分、粒径分布、时空变化、光学特性等影响能见度的物理化学机制。根据 Chan 等人的研究,在澳大利亚布里斯班细颗粒物的吸光系数达到总消光系数的 27.8%。表 1-4 列出了美国加州地区一些颗粒物化学成分的消光效率,可见颗粒物中的硫酸盐、有机物与炭黑的消光效率较高,而粗、细土壤颗粒物的消光效率比之低一个数量级。Chan 等人在澳大利亚布里斯班的

研究表明,由颗粒物导致的光散射效应与细颗粒物的质量浓度,尤其是其中的煤烟、硫酸盐和非土壤钾的浓度具有很强的相关关系,其平均消光系数占总消光系数的 49%。

表 1-4 美国加州地区某些颗粒物组分的消光效率*

成分	平均质量消光效率 α_i (m^2/g)	每增加 $2 \mu g/m^3$, 可视距离下降率(%)
土壤尘(粗、细颗粒物)	0.29	1.4
硫酸盐	3.2	13
有机物	2.5	11
炭黑(EC)	1	33

*: 假定当时的可视距离为 95 km。

颗粒物的散射能造成 60%~95% 的能见度减弱。通常认为散射效应主要同 $PM_{2.5}$ 有关。有不少学者认为 $PM_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-} 是最重要的散射物质,其次为有机碳和 NO_3^- 。Sisler J F 等人的研究认为,细颗粒的硫酸盐、有机物对 b_{ext} 的贡献率相当,范围在 20%~30%,粗粒子贡献率为 10%~20%。颗粒物对光的吸收效应在高纬度地区表现特别明显,且与其成分和大小有关。大气颗粒物对光的吸收效应几乎全部是由炭黑(也称元素碳)和含有炭黑的颗粒物造成的。尽管全世界每年排放的炭黑仅占人为颗粒物排放量的 1.1%~2.5% 和全部颗粒物排放量的 0.2%~1.0%,但其引起的消光效应却要高得多,在某些地方甚至可以使能见度降低一半以上。

元素碳减弱能见度的效率,大约是硫酸盐、硝酸盐或其他有机物质的 3 倍。澳大利亚的 Gras 和 Chan Y C 等学者通过研究发现导致能见度降低有 5 个重要的因素:煤灰的数量,硫酸盐,非土壤钾(假定由生物质燃烧产生),瑞利散射和空气湿度。通过监测分析得出各类因素对能见度降低的百分率贡献分别是:煤灰(53.2%)、硫酸盐(21.3%)、瑞利散射(20%)、非土壤钾(2%)、空气湿度(3%)。Chan Y C 等人还发现,导致能见度降低的主要成分的来源是:机动车尾气排放,生物质燃烧(国内供暖燃柴、动力燃柴、林火),工业和乡村灰尘。导致能见度降低的气溶胶排放源的平均贡献是(不含 b_{ag}):机动车尾气是 29%(直接贡献),煤灰是 18%,二次硫酸盐是 17%,生物质燃烧是 10%,自然源、海盐、土壤/公路边灰尘各贡献 2%。也有资料介绍由于受到颗粒物质浓度升高的影响,在美国的许多地区,能见度范围已比自然条件下减少了 70%。

在国内已有报道说部分城市能见度的变化与 PM_{10} 数浓度变化呈相反的趋势。北大唐孝炎等人在北京进行的研究显示 $PM_{2.0}$ 和 PM_{10} 的质量浓度与能见度的线性相关系数分别为 0.96 和 0.75,表明北京市近年来能见度的降低可能与细颗粒物密切相关。张新玲等人研究发现能见度高,则 PM_{10} 浓度低;能见度低,则 PM_{10} 浓度较高。在对深圳市进行调查时也发现由于颗粒物的逐年增加,大气能见度下降比较明显,经常会形成灰霾天气。霾日数在 60~70 年代还较为罕见,但自建立深圳特区以来,深圳市出现灰霾的天数急剧增加,80 年代平均约 6 天,90 年代猛增至 80 多天。进入 2001 年以来,年均为 122 天,至 2004 年增至 177 天,这与颗粒物浓度的升高存在着密切联系。

1.3 PM_{10} 对气候的影响

颗粒物可以阻挡太阳光抵达地球表面,使得可见光的光学厚度增大,抵达地面的太阳能通量剧烈下降,导致地面温度降低,高空的温度增高。有文献报道,当 PM_{10} 浓度达 $100 \mu g/m^3$

时,到达地面的紫外线减少 7.5%;当 PM₁₀ 浓度达 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,到达地面的紫外线减少 42.7%;当 PM₁₀ 浓度达 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,到达地面的紫外线减少 60%。

颗粒物也可以以云凝结核(CCN)的形式改变云的光学特征和分布,对降水产生一定的影响,进而间接影响气候。同时,颗粒物中凝结核的成云作用和降水对颗粒物的冲刷作用均可以使颗粒物进入降水或云水中。云水在空中迁移流动的过程中也会吸收空中的颗粒物,其中的各种化学成分进入云水或降水体系后,会发生一系列的复杂变化,并影响或决定云水和降水的污染性质。颗粒物影响和决定降水的化学性质的一个重要方面是它的酸碱性质和对酸的缓冲能力。王伟等人研究发现,来源于风沙扬尘和土壤尘的粒径较大的粒子,多存在于近地面大气气溶胶中。上述粒子通常含有较多的碱性物质,具有一定的碱性,可在一定程度上缓冲降水中的酸性物质。而大气气溶胶中粒径较小的细粒子主要来源于燃料燃烧等人为活动,其中含有经过酸性污染物 SO₂ 和 NO_x 转化形成的硫酸盐和硝酸盐,这部分粒子通常具有较强的酸性,极有可能促进降水的酸化。

1.4 PM₁₀ 对生态的影响

颗粒物可以直接或者间接破坏农作物。当蔬菜作物长期暴露于颗粒物中时,它可能遭受更多的损害,叶细胞会被细小颗粒物破坏,产量和生产率都会下降,有些蔬菜甚至会死亡。农作物和植物叶子上的灰尘会抑制光合作用和植物的生长,颗粒物还可能会将有毒的重金属元素带入土壤,同时还能够散射阳光,减少阳光照射强度,同样影响到农作物的产量。同时颗粒物特别是含酸的颗粒物还会侵蚀建筑材料的表面使其风沙化,影响到建筑物的美观和安全。

第二章 空气颗粒物质量标准 and 测量方法

2.1 国内外颗粒物空气质量标准演变

20 世纪 50 年代前后在世界上不同地区的城市中发生了几起著名的空气污染事件,如 1944 年的洛杉矶烟雾事件、1952 年的伦敦烟雾事件和 1961 年的四日市哮喘病事件。这些事件显示出空气污染物在短时间内的增加会导致人群死亡率显著上升。大量的流行病学研究观察到短期内大气颗粒物的小幅度增加也与因呼吸系统和心血管疾病导致的死亡率增加有关。在 20 世纪 80 年代末以前,由大气颗粒物引起的空气污染通常以总悬浮颗粒物(TSP,指空气动力学当量直径为 $0\sim 100\ \mu\text{m}$ 的大气颗粒物,在美国则是指粒径为 $0\sim 30\ \mu\text{m}$ 的大气颗粒物)的质量浓度来表征。由于 TSP 的质量主要由在大气中滞留时间短暂的较大颗粒物组成,因而这种空气污染以及有关的健康损害被视为局地范围问题。随着研究工作的深入,人们逐渐认识到人体健康损害与暴露在较小的颗粒物中的相关性显著高于较大的颗粒物,认识到导致城市人群呼吸系统患病率和死亡率增加的主要原因是可吸入颗粒物(PM_{10})而不是 TSP,因此美国国家环保局(US EPA)于 1987 年将环境空气质量标准(NAAQS)中关于 TSP 的标准修改为关于 PM_{10} 的标准。20 世纪 90 年代后,人们进一步认识到 PM_{10} 中的细粒子部分易于富集空气中的有毒重金属、酸性氧化物、有机污染物、细菌和病毒等对人体有害的物质。US EPA 于 1997 年首次提出了关于 $\text{PM}_{2.5}$ 的标准限值。表 2-1 列出了美国有关颗粒物空气质量标准的历史变化。

表 2-1 US EPA 有关颗粒物空气质量标准变化历程

年代	颗粒物种类	日平均($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	年日平均($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1971	TSP($0\sim 30\ \mu\text{m}$)	260	75
1987	PM_{10}	150	50
1997	$\text{PM}_{2.5}$	65 ^a	15
	PM_{10}	150 ^b	50

a: 要求连续三年不少于 98% 的日均浓度不超过该限值; b: 二级标准与一级标准相同。

与 TSP 和 PM_{10} 的标准一样,主要由于技术上的限制,美国 $\text{PM}_{2.5}$ 的标准也是基于质量浓度而制订的, $\text{PM}_{2.5}$ 的日均浓度和年均浓度的限值分别为 $65\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该标准提出后曾引起广泛的争论,美国的工业界认为该标准过于严格而加以反对;而一些研究人员则认为与实施该标准相关的一些关键问题还未解决,如 $\text{PM}_{2.5}$ 中某些组分的采样方法和采样仪器还有待完善,不同类型的采样仪器之间的不一致性也有待解决。

欧共体(欧盟的前身)从 1980 年起逐步颁布了一些污染物浓度的“限值”和“建议值”指标。表 2-2 列出了欧盟有关颗粒物的环境空气质量标准的历史变化。