

大气污染防治与生态
文明建设系列丛书

城市大气复合污染 防治路线及应用实例

CHENGSHI DAQI FUHE WURAN
FANGZHI LUXIAN JI YINGYONG SHILI

张丽娜 周 阳 姚立英 等 / 编著

中国环境出版集团

大气污染防治与生态文明建设系列丛书

城市大气复合污染防治路线 及应用实例

张丽娜 周 阳 姚立英 等 编著

中国环境出版集团·北京

图书在版编目(CIP)数据

城市大气复合污染防治路线及应用实例/张丽娜等编著.
—北京:中国环境出版集团,2018.7

(大气污染防治与生态文明建设系列丛书)

ISBN 978-7-5111-3724-1

I. ①城… II. ①张… III. ①城市空气污染—污染防治—研究—天津 IV. ①X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 158299 号

出版人 武德凯
责任编辑 殷玉婷 沈建
责任校对 任丽
封面设计 彭杉

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2018 年 7 月第 1 版
印 次 2018 年 7 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 28.25
字 数 450 千字
定 价 76.00 元

【版权所有。未经许可,请勿翻印、转载,违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题,请寄回本社更换

《城市大气复合污染防治路线及应用实例》

编 委 会

主 编 张丽娜 周 阳 姚立英

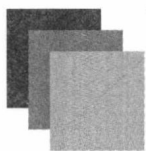
副主编 张 涛 黄浩云 陈 璐 王文秀

编 委 秦 龙 高玉平 翟鸿哲 王永敏

彭 茵 吉 晟 王 兴 赵子玮

马寅平 郭安可 张 圆 李志强

李雨蒙 王艳云 王艳丽



序

党的十八大报告把生态文明建设作为统筹推进“五位一体”总体布局和协调推进“四个全面”战略布局的重要内容，将生态文明建设提到前所未有的战略高度，推动了生态环境保护从认识到实践发生历史性、转折性、全局性变化。党的十九大在十八大的基础上提出“打赢蓝天保卫战”，再一次吹响了加快生态文明体制改革、建设美丽中国的号角，进一步昭示了党中央加强生态文明建设的意志和决心。

党的十八大以来，我国环境治理力度明显加大，环境状况得到改善。但总体上看，长期快速发展中累积的资源环境约束问题日益突出，生态环境保护仍然任重道远。当前我国大气污染正从局地、单一的城市空气污染向区域、复合型大气污染转变，京津冀、长三角、珠三角以及其他部分城市群已表现出明显的区域大气复合污染特征，严重制约区域社会经济的可持续发展，威胁人民群众的身体健康。

大气复合污染的特征表现为同时出现高浓度的 O_3 和细颗粒物 ($PM_{2.5}$)，这一特征在珠江三角洲和京津冀地区近年的观测中非常明显，京津冀、长三角等区域每年出现灰霾污染天数达 100 天以上，个别城市甚至超过 200 天。2013 年以来，我国部分地区多次出现夏季臭氧超标和重度污染日，2015 年全国 74 个重点城市颗粒物污染有所减缓，但臭氧污染问题却日益严峻。尤其在京津冀区域， O_3 浓度不降反升，作为首要污染物天数仅次于 $PM_{2.5}$ 。 O_3 是挥发性有机物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO_x) 在大气中通过一系列光化学反应生成的二次污染物，对人体健康

和生态环境均产生较大的影响。

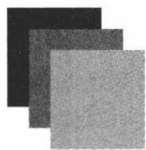
O_3 污染防治的关键在于 VOCs 和 NO_x 的控制, 但是目前 O_3 污染防治仍有很大的困难, 首先是前体物来源复杂、种类繁多, 想要精准控制的难度大; 其次, 化学生成机制复杂, O_3 与前体物的关系并非线性, 削减前体物的难度大; 最后, O_3 存在的时间长, 且能长距离传输, 增加了区域性污染源判断的困难, 这都造成 O_3 污染防治具有很大的困难。因此, 明确区域 O_3 污染控制区, 控制 NO_x 与 VOCs 污染源排放, 对于解决城市大气复合污染具有重要的意义。

针对 O_3 污染特征及其与前体物关系等问题, 本书作者及其团队构建了本地化的 VOCs 成分谱及 NO_x 排放清单, 确定了区域 O_3 污染排放特征及前体物控制区, 解析区域 O_3 污染来源, 为区域 O_3 污染控制提出了有利的控制措施及政策。

本书内容涵盖了大气复合污染特征研究的方法、VOCs 污染源排放清单及成分谱的构建、工业源 VOCs 治理技术效果评估、臭氧及前体物污染特征研究以及大气复合污染协同控制策略方案, 较为完整地介绍了城市大气复合污染的特征及防治措施, 本书是作者及其团队长期实践工作经验与成果的总结与提炼, 具有较强的实用性, 对于从事大气复合污染与控制、 O_3 污染与来源解析等研究人员具有很好的参考和借鉴意义。

南开大学教授

朱彤



内容简介

当前,随着城市化、工业化、区域经济一体化进程的加快,我国大气污染正从局地、单一的城市空气污染向区域、复合型大气污染转变,部分地区出现区域范围的空气重污染现象,严重制约区域社会经济的可持续发展,威胁人民群众的身体健康。

本书系统介绍了大气复合污染的特征、成因分析及污染防治措施,列举了天津市臭氧、 $\text{PM}_{2.5}$ 、VOCs复合污染的特征,重点研究了臭氧及其前体物VOCs、 NO_x 的关系,内容丰富,实用性强。作者在相关科研课题研究的基础上,结合近年来在大气污染防治工作方面的经验编写了此书,可作为大气污染防治科研人员的教材。

全书共分为6章:

第1章和第2章为本书的研究内容及意义,概述了城市大气复合污染的研究进程、污染特征以及本书的研究背景与目标,并介绍了VOCs、臭氧污染特征的研究方法。

第3章为以天津市为例,概述了天津市大气历史复合污染特征,分析了近五年天津空气质量等级变化、重污染天气、臭氧、 NO_2 及颗粒物等主要污染物浓度变化特征,并进行臭氧光化学敏感性分析,提出天津市空气质量特点及污染防治难点。

第4章概括了天津市工业源、道路移动源、生活源和自然源的VOCs排放特征,分析各源项的原辅材料、工艺流程及排污节点,全面评价建立天津

市工业源 VOCs 污染清单, 研究适用于城市 VOCs 污染控制的管理体系和控制技术。

第 5 章为臭氧及其前体物污染特征研究, 分析了前体物 NO_x 、VOCs、颗粒物以及气象条件对臭氧污染的影响, 判定臭氧生产控制区, 并研究传输通道对臭氧污染的影响, 研究臭氧污染来源, 评价天津市臭氧污染特征。

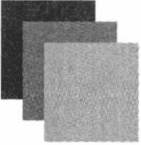
第 6 章为城市大气复合污染协同控制技术途径和对策建议。针对城市 VOCs 和臭氧污染来源广泛、成因复杂的特征, 研究区域复合污染协同控制策略, 评估大气臭氧污染及其前体物的控制技术的环境和经济性能。借鉴国内外城市复合污染相关控制法律和政策, 提出天津市大气污染控制目标、减排目标、控制技术途径、对策建议及相关保护措施。

本书编写工作是在天津市环境保护专项资金项目“天津市大气复合污染机理与评估基础分析能力及实验平台建设”、“天津市大气复合污染机理与政策措施评估研究”项目、“天津市臭氧污染防控路线图的构建及近期阶段性防治对策研究”项目、天津市科技计划项目“天津市重点企业园区大气污染排放监测治理技术研究”(14ZCDGSF00029)等相关科研研究的基础上逐步开展的。此外, 本书的编写还参考了大量国内外学者的研究成果, 在此衷心感谢各位前辈、同事和同行的大力帮助和支持。

由于作者水平有限, 在编写过程中难免有各种错误, 在此敬请各位读者原谅。我们也真诚地希望广大读者和同行能对本书提出中肯的改进意见和建议。

作 者

2018 年 5 月



目 录

1 城市大气复合污染的研究内容及意义	1
1.1 大气复合污染概述	2
1.1.1 大气复合污染定义	2
1.1.2 大气复合污染进程	3
1.2 大气复合污染特征	4
1.2.1 挥发性有机物污染现状	4
1.2.2 臭氧污染现状与特征	10
1.3 本书研究背景与目标	20
1.3.1 国家对大气污染防治工作高度重视	21
1.3.2 京津冀一体化对大气污染联防联控提出了新要求	22
1.3.3 天津市大气污染控制要求	23
1.3.4 研究目标	24
参考文献	25
2 大气复合污染特征及防治的研究方法	27
2.1 挥发性有机物污染特征研究方法	27
2.1.1 VOCs 排放特征与成分谱的建立	27
2.1.2 VOCs 来源解析	33

2.1.3	天津市 NO_x 网格化清单建立	34
2.2	臭氧污染特征研究方法	34
2.2.1	基于观测的臭氧污染研究方法	34
2.2.2	臭氧来源解析	35
	参考文献	38
3	天津市历史大气复合污染特征	40
3.1	天津市基本情况	41
3.2	天津市大气历史复合污染特征	43
3.2.1	空气质量等级变化	43
3.2.2	污染天气变化	46
3.2.3	主要污染物浓度变化特征	50
3.2.4	臭氧历史污染特征分析	53
3.2.5	臭氧与 NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 以及 CO 敏感性分析	66
3.2.6	天津市空气质量形势特点	72
	参考文献	73
4	天津市 VOCs 污染特征与防治技术途径	76
4.1	天津市重点工业 VOCs 污染来源及排放特征	77
4.1.1	天津市 VOCs 排放重点行业	77
4.1.2	重点行业 VOCs 来源及排放特征	79
4.1.3	天津市重点行业 VOCs 排放清单建立	149
4.2	道路移动源 VOCs 排放特征	162
4.2.1	道路移动源排放量核算方法	163
4.2.2	机动车排放因子	167
4.2.3	机动车排放 VOCs 成分谱	169

4.2.4	天津市机动车排放源排放量核算	173
4.2.5	交通源污染控制建议	179
4.3	生活源 VOCs 排放特征	180
4.3.1	餐饮油烟类 VOCs 污染源排放特征	180
4.3.2	干洗行业 VOCs 污染排放特征及控制要求	194
4.3.3	汽修业挥发性有机物控制管理要求研究	204
4.3.4	建筑外墙低毒低挥发性涂料使用及管理建议	233
4.4	天津市自然源 VOCs 排放特征调查	248
4.4.1	国内外研究进展	248
4.4.2	植被分布调查及 VOCs 排放量核算方法	253
4.4.3	天津市 VOCs 自然源排放特征	259
4.4.4	自然源 VOCs 对臭氧生产潜势及 SOA 的贡献	267
4.4.5	自然源 VOCs 污染排放控制措施	268
4.5	天津市 VOCs 排放管理系统建立	269
4.5.1	天津 VOCs 申报系统简介	270
4.5.2	天津市 VOCs 申报系统应用	283
4.6	天津市工业源 VOCs 治理技术效果评估	312
4.6.1	销毁技术	312
4.6.2	回收技术	321
4.6.3	VOCs 治理设施评价	328
4.6.4	小结	341
	参考文献	342
5	天津市臭氧及前体物污染特征研究	345
5.1	臭氧污染模拟研究方法	345
5.1.1	空气质量模式简介与选取	345

5.1.2	模式参数设置	349
5.2	天津市臭氧污染前体物排放特征	350
5.2.1	天津市 VOCs 排放特征	351
5.2.2	天津市 NO _x 排放特征	352
5.2.3	VOCs、NO _x 对臭氧浓度的响应	359
5.2.4	氮氧化物与 VOCs 的协调减排	372
5.3	亚微米颗粒物 (PM ₁) 对臭氧的协同响应	378
5.3.1	颗粒物的短波长大气消光效应	378
5.3.2	PM ₁ 与臭氧污染的同步增长	379
5.4	气象条件对臭氧污染的影响	380
5.4.1	臭氧对温度的“倒 V”形响应	382
5.4.2	臭氧对相对湿度的“倒 V”形响应	383
5.4.3	温度差异对臭氧具有更明显的影响	383
5.5	天津市臭氧生成控制区分布	384
5.5.1	天津市重点城区臭氧污染特征分析	384
5.5.2	天津市臭氧前体物控制区划分	398
5.6	区域传输对臭氧污染的影响	400
5.6.1	臭氧浓度在传输过程中升高	400
5.6.2	周边省市对天津市臭氧污染的贡献	401
5.6.3	天津市臭氧污染来源解析	405
	参考文献	406
6	大气复合污染协同控制策略方案及建议	408
6.1	挥发性有机物污染防控措施	408
6.1.1	明确重点治理的行业和污染物	408
6.1.2	加快实施工业源 VOCs 污染防治	409

6.1.3	深入推进交通源 VOCs 污染防治	413
6.1.4	生活源治理管控措施	413
6.1.5	积极推进农业农村源 VOCs 污染防治	414
6.1.6	建立健全 VOCs 管理体系	414
6.2	臭氧污染防治的建议与措施	416
6.2.1	加强臭氧污染基础性研究	417
6.2.2	判明各区县臭氧生成的控制区类型	418
6.2.3	加强臭氧污染区域联防联控, 加强臭氧、PM _{2.5} 协同控制	419
	参考文献	420
	附件	421

1

城市大气复合污染的研究内容及意义

随着城市化、工业化、区域经济一体化进程的加快，我国大气污染正从局地、单一的城市空气污染向区域、复合型大气污染转变，部分地区出现区域范围的空气重污染现象，京津冀、长三角、珠三角及其他部分城市群已表现出明显的区域大气污染特征，严重制约区域社会经济的可持续发展，威胁人民群众的身体健康。

生态环境部公布的材料显示，当前我国以煤为主的能源结构未发生根本性变化，煤烟型污染作为主要污染类型长期存在，城市大气环境中的二氧化硫和可吸入颗粒物污染问题没有全面解决；同时机动车保有量持续增加，尾气污染越加严重，灰霾、光化学烟雾、酸雨等复合型大气污染物问题日益突出。其中，臭氧、可吸入颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物等成为大气主要污染物。

复合型大气污染导致能见度大幅度下降，京津冀、长三角、珠三角等区域每年出现灰霾污染的天数达 100 天以上，个别城市甚至超过 200 天。在此严峻的环境逼迫和控制挑战下，如何控制污染物，遏制区域大气复合污染，提出合理的污染控制措施是当今面临的重大挑战之一。

1.1 大气复合污染概述

1.1.1 大气复合污染定义

20 世纪 70 年代初唐孝炎院士即开始了兰州地区大气光化学烟雾研究, 于 80 年代和 90 年代推动中国的酸雨研究, 基于对我国大气污染问题的深刻认识, 于 1997 年首次提出了大气复合污染的概念, 指出中国的城市大气污染正在从煤烟型污染向机动车尾气型污染过渡。而我国经济发达地区一二十年内环境污染问题将集中爆发, 出现了煤烟型与机动车尾气污染共存的特殊大气复合污染的类型, 与发达国家相比, 我国环境污染面临前所未有的紧迫性和困难。

一般来讲, 复合型大气污染是指大气中由多种来源的多种污染物在一定的大气条件下(如温度、湿度、阳光等)发生多种界面间的相互作用、彼此耦合构成的复杂大气污染体系。“复合”主要体现在污染来源上, 多种主导源排放的大气污染相互叠加, 局地、区域和全球污染相互作用; 在大气理化过程中, 均相反应与非均相反应相互耦合, 局地气象因子与区域天气形势相互影响, 其造成的结果主要是二次污染物, 尤其是二次细颗粒物大量增加。

朱彤等研究人员对大气复合污染提出如下定义: 快速的城市化导致大量的污染物集中释放到大气, 多种污染物均以高浓度同时存在, 并发生复杂的相互作用; 在污染现象上表现为大气氧化性增强、大气能见度显著下降和环境恶化趋势向整个区域蔓延; 在污染本质上体现为污染物之间源和汇的相互交错、污染转化过程的耦合作用以及对人体健康和生态系统影响的协同或阻抗效应。

大气复合污染概念的提出, 为我国大气污染的控制提出新的思路, 而对这个概念科学内涵的探讨, 则是对大气化学理论研究的一个重要推动。

1.1.2 大气复合污染进程

20 世纪 50 年代在美国洛杉矶发生过著名的“光化学烟雾事件”，臭氧就是元凶之一。在 50 年代，洛杉矶当地 400 多位 65 岁以上的居民因呼吸系统疾病死亡，70 年代以后，城市居民患有红眼病的比例高达 75% 以上。污染事件唤醒了人们对环境污染的重视。

1955 年，美国出台了第一部联邦空气污染規制立法——《空气污染防治法》，1963 年美国国会颁布了《清洁空气法》，1967 年颁布了《空气质量控制法》，1970 年《清洁空气法》修正案出台，该立法是一个具有里程碑意义的立法，依据该法案，联邦政府得以设立国家环境保护局这一独立的联邦政府部门，监管全国的空气质量、公共环境健康，并进行环境保护技术开发等方面的管理，环境保护局成为美国进行统一空气污染治理的最重要的联邦机构。

20 世纪 90 年代以来，中国城市机动车保有量急剧增长，并且中国机动车燃油品质跟国外相比还有一定差距，而这样往往会使机动车燃油燃烧产生更多的一次污染物，如一氧化碳、一氧化氮、二氧化氮等，在大气中存在较高浓度的大气颗粒物时，会加速光化学反应，经过化学反应或光化学反应，生成危害物种更多、危害更大的二次污染物质，如光化学氧化剂 NO_x 、臭氧、过氧乙酰硝酸酯。

在我国当前发展阶段，煤炭消费一直随着我国经济的快速发展而逐年增加，然而，煤炭的大量消耗也决定了我国煤烟对大气污染贡献逐年增加，煤炭利用大多数为直接燃烧，煤炭大量燃烧排放的二氧化硫和颗粒物污染已十分严重。不仅如此，我国除工业发展的能源消耗之外，机动车尾气占大气污染的比重也日益增加，这二者使得我国城市大气污染现状十分严峻，有关污染物远高于发达国家水平和世界卫生组织标准。根据《全球空气质量指南》中规定，世界卫生组织（WHO）推荐的 $\text{PM}_{2.5}$ 标准为，年均准则值为 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，24 h 日均准则值为 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而中国拟于 2016 年 1 月 1 日实施的标准中，WHO 准则值为 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，24 h 准则值

为 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，这一标准是远高于 WHO 推荐值，中国大气污染治理任重而道远。

目前城市大气污染治理过程中，面临更加严峻的大气污染形势，因为传统的煤烟型污染早已向煤烟污染和机动车尾气混合型污染方向发展，生成危害更大的二次污染物。上述传统煤烟型大气污染和新型大气复合污染叠加使得其对生态系统以及人民群众生活质量和健康危害更大，这已经成为亟待解决的环境问题，对中国建设生态文明、城市的可持续发展构成严重挑战。

1.2 大气复合污染特征

大气复合污染的特征表现为同时出现高浓度的 O_3 和细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$)，这一特征在对近年珠江三角洲和京津冀地区的观测中非常明显。

1.2.1 挥发性有机物污染现状

1.2.1.1 挥发性有机物概述

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是一类有机化合物的统称，目前在国际范围内并没有统一的定义。

美国 ASTM D 3960-98 标准将 VOC 定义为任何能参加大气化学反应的有机化合物；美国国家环保局 (United States Environmental Protection Agency, EPA) 将挥发性有机物定义为除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸以外，任何参加大气光化学反应的碳化合物；世界卫生组织 (1989) 对总挥发性有机化合物 (Total Volatile Organic Compounds, TVOCs) 的定义为，露点低于室温而沸点在 $50\sim 260^\circ\text{C}$ 的挥发性有机化合物的总称；在中国国家标准《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002) 中对总挥发性有机化合物的定义是利用 Tenax CG 和 Tenax TA 采样，非极性色谱柱 (极性指数小于 10) 进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。

VOCs 种类繁多，包括各种烷烃、烯烃、醛酮芳香烃、酯类及它们的衍生物