

汽车 排气污染与控制

李兴虎 编著



汽车排气污染与控制

李兴虎 编著



机械工业出版社

本书在总结国内外最新研究成果的基础上,系统讲述了汽车排气污染物的种类、对大气环境的危害、生成机理、污染物的影响因素和污染物的控制措施、测试方法等实用技术,并对我国的最新汽车排放法规作了介绍。全书共由7章组成,分别讲述了汽车排放与空气污染,燃烧过程中污染物的生成机理,汽油机的排放特性及控制措施,柴油机的排放与控制方法,代用燃料汽车发动机的排放特性以及应用前景,汽车排放标准及试验规范和汽车排气污染物的测试方法等。

近年来开始生产的缸内直喷汽油机系统及其排气净化措施:稀薄混合气系统中用于检出理论空燃比以外空燃比的广域空燃比传感器;各种尾气催化净化装置的原理及组成;车载诊断系统的组成;可以有效控制柴油机排放的共轨喷油系统以及逆向再生方式的颗粒过滤装置等新技术在本书中作了较为详细的介绍。

本书可作为从事汽车、拖拉机、内燃机设计与制造和环境保护等部门的工程技术人员参考书。也可作为高等学校汽车与内燃机专业或相近专业的本科和专科学生的《汽车排气污染与控制》课程的教材或参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

汽车排气污染与控制/李兴虎编著. —北京:机械工业出版社,1999.9
ISBN 7-111-07457-2

I. 汽… II. 李… III. 汽车排气-污染控制 IV. X511

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第38397号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

责任编辑:齐福江 版式设计:冉晓华 责任校对:韩晶

封面设计:姚毅 责任印制:路琳

北京市密云县印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

1999年10月第1版第1次印刷

787mm×1092mm¹/₁₆·12.25印张·289千字

0 001—3 000册

定价:20.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
本社购书热线电话(010) 68993821、68326677-2527

序

由于我国能源利用的比例极不合理以及长期以来对大气质量的保护不重视，以致在全世界大气污染最严重的 20 个大城市中，中国竟占有 10 个之多，对城市居民的身体健康和国民经济的可持续发展都带来很多消极的影响。这一事实从反面教育了我们，在发展经济的同时，必须注意环境的改善。

北京市一马当先，针对北京市的大气状况，提出了三个治理措施，一是在三环路以内全部停止烧煤而用由陕西输入的天然气；二是逐步严格汽车尾气排放法规；三是提倡文明施工，限制扬尘数量，这显然是非常正确的措施。紧接着北京市又颁布了从 1999 年 1 月 1 日起对汽车尾气排放实行欧洲 I 法规，在全国起了带头示范的作用。

在国外，从 60 年代开始就逐步推行越来越严格的汽车尾气排放法规。排放法规的实施不仅保护了大气质量，同时也促进了内燃机技术的进步和许多新技术的发展，真是一举两得。国外在治理汽车尾气排放污染方面比我国早开始将近 40 年，积累了极为丰富的经验，有许多方面是值得我们借鉴、学习的。

李兴虎同志近年来利用业余时间编著了《汽车排气污染与控制》一书，总结了国内外在汽车尾气排放与防治方面的最新材料和自己的研究心得，并在写作时又特别注意从基本原理出发，说清道理，使读者易读、易懂、易用。此外，还要特别提到，本书对最近我国颁布的汽车排放标准和使用方法，作了极详细的介绍和说明，这是其他同类著作所没有的。因此，本书很适合于汽车、拖拉机、内燃机等专业的技术人员和大专院校师生参考。

中国内燃机学会副理事长 蒋德明

1999 年 5 月 8 日

于西安交通大学

前言

汽车发明已有 100 多年，它对人类社会的发展产生着巨大的推动作用，但是随着汽车数量急剧增加，汽车对人类社会也产生了一些负面的影响。这些负面影响大多数我们可以直接感受到，在机动车道和人行道没有分开的道路上，汽车行驶扬起的数米高的尘土、排气的刺鼻臭味、柴油车排出的黑烟等严重地危害人们的身体健康；在拥挤道路上，行人的安全甚至生命也受到汽车的严重威胁；汽车行驶中所产生的电波、噪声等对环境也有不小影响；新近出现的汽车驻车用防盗器的误鸣不断地引起扰民事件；在汽车保有量很大的发达国家，大量废弃汽车的堆放给垃圾处理也带来很多麻烦；汽车空调所排放的氟氯烃是一种不容忽视的温室气体，它对地球的温室效应产生的不良影响越来越大。这些影响中最为突出的问题是汽车的排气污染，在许多大城市中，汽车在道路行驶时排出的气体（态）污染物（一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等）、微粒污染物、蒸发排放物等的浓度很高，已到了无法忍受的程度，社会各界对治理汽车排气污染的呼声越来越高。

汽车对环境空气污染的大小与汽车的总数量及汽车排出的有害物的浓度有关。自 1960 年以来，中国、美国、日本、德国的汽车保有量的变化情况如表 1 所示。由于美国、日本等

表 1 中国、美国、日本、德国的汽车保有量 （万辆）

时 间 国 家	1960 年	1970 年	1980 年	1995 年	1996 年	1997 年
中国	2.3	48	90	701	1145	1243.7
美国	7385.8	10841.8	15588.9	19344.0	19829.6	21022
日本	135.3	1758.2	3785.6	6685.3	6880.1	7000.3
德国	563.2	1560.4	2485.2	4342.4	4408.2	4450

国的汽车数量在 60、70 年代就已很大，故在 60、70 年代就已出现了严重的空气污染事故。我国到现在为止汽车的保有量虽然还不及美国 60 年代，日本、德国 70 年代的数量，但是，汽车的分布很不平衡，大城市中汽车保有量很大。以北京市为例，现在汽车的总数虽然与发达国家同等城市相比不多（汽车保有量北京约 140 万辆，东京约 430 万辆，洛杉矶约 800 万辆），但由于汽车排出的有害物的浓度高，因而空气中有害物的浓度却大大超过发达国家同等城市，汽车排出的一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等污染物分别占到空气中这些污染物含量的 63%、74%、37%，在北京市内部分监测点上汽车排出的污染物已成为了左右空气污染指数的首要污染物。由于我国对汽车排放实施控制较晚，力度又不够，致使我国汽车排放控制技术落后，汽车有害物排放浓度过高（约为发达国家的 10 多倍）。因此，我国城市大气污染的降低应放在减少汽车有害排放物的浓度上，而不是限制汽车数量的增加。

汽车这种便捷的交通工具的数量猛增（以北京市为例，近年的年增长率达 10%~15%）是现代化城市发展的必然趋势。随着我国经济速度的迅速发展，汽车排气污染的控制变得非常紧迫。为此，北京市技术监督局于 1998 年 8 月 25 日发布了《轻型汽车排气污染物排放标

准》，要求汽车尾气排放减少 85% 左右，达到欧洲 90 年代初汽车排放水平，并于 1999 年 1 月 1 日起执行了这个标准。要求在北京地区销售的轻型汽车和在京申领牌照的轻型汽车必须符合这个地方标准，这就使得现在的大部分国产汽车的高排放和越来越严格的排放法规的矛盾十分尖锐。另外，国家技术监督局于 1999 年 3 月又颁布了从 2000 年 1 月 1 日起执行的比现行国家汽车排放标准加严了 80% 的四项新国家标准，即 GB14761—1999《汽车污染物排放限值及测试方法》、GB17691—1999《压燃式发动机和装用压燃式发动机的车辆排气污染物排放限值及测试方法》、GB3847—1999《压燃式发动机和装用压燃式发动机的车辆排气可见污染物排放限值及测试方法》、GB/T17692—1999《汽车用发动机净功率测试方法》。这些法规的出台，使人们看到了空气质量改善的希望，同时又使汽车及内燃机行业面临的形势更为严峻，它将为我国的汽车技术进步起到巨大的推动作用。目前社会各界对治理汽车尾气的呼声也越来越高，汽车、拖拉机、内燃机等行业的技术人员和大专院校师生急需了解和掌握有关汽车排放的最新技术。鉴于此种情况，作者参考了近年来治理汽车尾气的大量文献以及作者的研究成果编写了本书，旨在为读者提供一本系统而实用的参考书，以促进我国大气环境的改善、汽车排气污染的减少，还蓝天白云于民。

本书主要由下列 7 章组成：第一章为空气污染概论；第二章为燃烧过程中污染物的生成机理；第三章为汽油机的有害排放物与控制方法；第四章为柴油机的排放特性及其污染控制；第五章为代用燃料汽车；第六章为汽车排放标准及试验规范；第七章为排气中有害物的测量技术。本书在写作过程中力求内容新颖，叙述深入浅出，使读者读了本书后能够系统了解控制汽车排放的基本原理及实用技术。

本书在编写过程中得到了北京工业大学汽车与内燃机教研室许多老师的帮助；中国内燃机学会副理事长西安交通大学蒋德明教授仔细审阅了此书，提出了大量的、宝贵的修改意见，在此谨表谢意。

本书中错误和不妥之处在所难免，敬请各位读者批评和指正。

作 者

1999 年 5 月 30 日

于北京工业大学

目 录

序

前言

第一章 空气污染概论 1

第一节 大气的组成及其质量评价方法 1

一、大气的组成 1

二、大气质量的评价 2

第二节 大气污染源及污染物的分类 5

一、大气污染源的分类 5

二、大气污染物的分类 6

第三节 大气污染物的危害、起源及

其变化结果 7

一、一氧化碳 7

二、氮氧化物 8

三、碳氢化合物 9

四、硫化物 9

五、微粒 10

六、光化学烟雾 11

第二章 燃烧过程中污染物的生成机理 13

第一节 氮氧化物的生成 13

一、NO 的生成机理 13

二、NO₂ 的生成 17

第二节 CO 的生成 18

第三节 未燃 HC 的生成机理 19

一、烃的氧化反应 20

二、火焰淬熄 (Wall Quenching) 20

三、润滑油的吸附及释放 21

四、狭缝效应 22

五、气缸中 HC 的排放 22

第四节 颗粒物的生成机理 23

一、颗粒组成 23

二、碳粒的形成 24

第三章 汽油机的有害排放物

与控制方法 28

第一节 发动机排出气体的成分及其含量

的表示方法 28

一、排出气体的组成 28

二、排气成分的表示方法 29

第二节 汽油机有害排放的影响因素分析 29

一、空燃比及点火时间的影响 29

二、运转条件 30

三、发动机结构参数的影响 33

四、燃料的品质对排放的影响 35

五、润滑油的品质对排放的影响 37

六、大气条件的影响 37

七、缸内气体流动的影响 37

第三节 多缸汽油机有害排放物

的缸间差异 39

一、混合气分配 39

二、各缸间进气量差异 40

三、多缸发动机缸间排放差异实例 40

第四节 汽油机排气污染物的控制

措施概述 44

一、排气净化系统的基本构成 44

二、净化系统的种类 45

三、燃料供给装置净化措施 45

四、漏气净化装置 46

五、燃料蒸发净化装置 48

第五节 车用汽油机的排气再循

环系统 (EGR) 48

一、EGR 的原理及系统的基本构成 48

二、EGR 率对发动机性能的影响 50

三、EGR 系统的种类及主要装置 50

第六节 排出气体的催化净化措施 53

一、排气后处理装置的种类 53

二、催化剂及催化器的评价参数 53

三、热反应器 58

四、三效催化净化器 59

第七节 典型低排放系统简介 63

一、带 OBD-Ⅱ 的发动机管

理系统简介 63

二、缸内直喷系统简介 65

三、缸内直喷汽油机排气净化技术 67

第八节 我国在用汽车排气污染的

控制措施 68

第四章 柴油机的排放特性及其

污染控制 71

第一节 柴油机燃油喷注的燃烧

及排放物 71

一、柴油机中的主要污染物 71

二、HC化合物的生成 72

三、柴油机中 NO 的生成 73

第二节 柴油机排放污染物的

主要影响因素 75

一、混合气质量 75

二、供油系统的参数及结构因素 77

三、柴油机运转参数的影响 79

四、直喷式柴油机燃烧室缩口直径及涡

流室容面对排放的影响 80

五、柴油品质对排放的影响 81

第三节 降低柴油机排放污染物

的主要措施 82

一、燃烧过程的优化措施 82

二、优化增压和增压中冷 87

三、降低机油消耗量 87

四、优化发动机冷却 88

五、低含硫燃油和氧化催化器 88

六、减少喷嘴压力室容积 88

七、预喷射燃油 89

第四节 柴油机排气中颗粒物的

净化技术 89

一、颗粒收集器的类型、结构及对收集

器的要求 89

二、颗粒过滤器的再生技术 91

三、逆向再生方式的颗粒过滤装置 92

第五节 低排放柴油机电控系统简介 96

一、喷油始点对排放的影响 96

二、喷油率控制的必要性 98

三、共轨 (Common Rail) 喷油系统 98

四、喷射压力的控制 99

五、燃油量的控制 100

六、控制喷射定时 102

七、喷射率的控制 102

第五章 代用燃料汽车 105

第一节 汽车的代用燃料 105

一、代用燃料汽车出现的原因 105

二、代用燃料的种类 105

第二节 天然气及天然气水合物汽车 108

一、概述 108

二、天然气的性质 108

三、天然气汽车的种类 110

四、天然气汽车的性能 112

五、天然气汽车的排放指标 113

六、天然气水合物汽车 113

第三节 醇类燃料发动机 114

一、概述 114

二、醇类燃料的应用 115

第四节 氢燃料汽车发动机 117

一、氢燃料发动机的技术难点 117

二、内部混合气形成的氢喷射方式 118

三、氢的贮存 118

四、氢混合气点火方式 119

五、氢的安全性 119

第五节 乳化植物油燃料简介 120

一、乳化植物油燃料的特点 120

二、乳化植物油柴油机的排放

特性分析 120

第六节 煤及油页岩等代用燃料简介 121

一、煤 121

二、油页岩 122

三、液化石油气 122

第七节 二甲醚燃料发动机 123

一、二甲醚的主要性质 123

二、柴油机燃用二甲醚 (DME) 的

研究现状 123

第六章 汽车排放标准及试验规范 126

第一节 我国的汽车排放标准 126

一、过去及现行的国家标准 126

二、2000 年起的国家标准 129

三、地方排放标准 133

第二节 我国的汽车排气污染物

试验规范 134

一、怠速法 134

二、工况法 136

三、烟度法 141

四、汽车曲轴箱污染物测量方法 142

五、装点燃式发动机车辆蒸发污染物的

试验规范 145

第三节 美、日、欧的轻型汽车

排放法规 146

一、美国汽车排放法规及试验规范	146	三、比例取样法	166
二、日本轿车、小客车排放法规	153	四、定容取样法	166
三、欧洲经济委员会 (ECE) 和欧洲 经济共同体 (EEC) 成员国轿车、小 客车排放限值及试验规范	155	第三节 排气中气体成分分析方法	170
第四节 限制排放率的汽车排放法规	157	一、不分光红外 (NDIR) 分析法	170
一、美国汽车排放法规	158	二、氢火焰离子化 (FID) 分析法	172
二、日本的排放法规	159	三、化学发光 (CLD) 分析法	173
三、欧洲经济委员会 (ECE) 和欧洲经 济共同体 (EEC) 的排放法规	159	四、盐酸萘乙二胺比色法	174
第五节 汽车排放法规的变化趋势	160	五、二氢吡啶紫外分光光度法	175
一、美、日、欧排放限值的变化 趋势	160	六、SO ₂ 的测定方法	175
二、近年各国与汽车排放有关的法规 及政策简介	161	第四节 微粒物的测量	176
第七章 排气中有害物的测量技术	164	一、微粒物测量系统	176
第一节 概述	164	二、微粒物的收集和称量	178
第二节 排气分析的取样方法	164	第五节 可见污染物与烟度的测量	179
一、直接取样法	164	一、可见污染物的测量	179
二、全量取样法	165	二、波许 (Bosch) 式烟度计	179
		三、哈特立奇式 (Hartridge) 烟度计	180
		四、冯布兰德 (Von Brand) 式烟度计	180
		五、林格曼 (Ringelmann) 比色法	180
		六、PHS 式烟度计	181
		参考文献	182

第一章 空气污染概论

汽车排出的气体污染物一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等以及微粒污染物（或称颗粒污染物）在大城市的许多空气质量监测点已成为左右空气污染指数的首要污染物。为了深入了解汽车排出的有害物对人类和动、植物的危害以及对大气的影响等，了解空气污染的有关知识就显得非常必要。故此处对空气中各种污染物的危害、迁移、变化以及空气污染的形成、影响因素、评价方法等予以扼要说明。

第一节 大气的组成及其质量评价方法

一、大气的组成

大气和空气两个词从自然科学角度来看，并没有实质性的差别，常常作为同义词。但有时为了便于说明问题，把两个词分别使用。一般对于室内和特定某个地方（如车间、厂区等）供动、植物生存的气体，习惯上称为空气，对这类场所的空气污染就用空气污染一词，并规定相应的质量标准和评价方法。在大气物理、大气气象和自然地理的研究中，研究对象是大区域或全球性的气体，常用大气一词，对这种范围内的空气污染，也就称之为大气污染，对它也规定相应的质量标准和评价方法。上述两类污染，也可通称为大气污染。

大气的总质量约 6000 万亿 t，相当于地球质量的百万分之一。大气的厚度约 1000～1400km，我们赖以生存的空气主要是距地面 10～12km 范围内的部分。大气或空气是多种气体的混合物，其组成可以分为恒定的、可变的和不定分的三种组分。空气中的恒定组分主要指占空气总体积分别为 78.09%、20.95%、0.93% 的氮、氧、氩这三种组分以及氦、氖、氙、氪等稀有气体组分，这一组分的比例在地球表面上任何地方可以看作几乎不变。空气中的可变组分主要指二氧化碳和水。在通常情况下，二氧化碳的含量（体积分数）为 0.02%～0.04%，水蒸气的含量（体积分数）为 4% 以下，并且是随季节和气象的变化以及人们的生产和生活活动的影响而变化的。含有上述恒定组分和可变组分的空气，我们称之为纯洁清新的空气，干燥空气的组成及各组分的体积分数如表 1-1 所示。

大气中不定组分有两个。其一是自然界的火山爆发、山林火灾、海啸、地震等暂时性的灾难形成的污染物（尘埃、硫化物、氮氧化物、盐类、恶臭等）进入大气所造成局部和暂时性的污染；其二是人类社会的发展及城市工业布局不合理，环境管理不善等人为因素使某些不定组分增多，如煤烟、尘、臭氧、氮氧化物等，这是空气之中不定组分的最主要来源也是造成空气污染的主要根源。

表 1-1 正常（干燥）空气的气体成分

气体	体积分数/ 10^{-6}	气体	体积分数/ 10^{-6}
氮	780, 900	氦	1.0
氧	209, 400	一氧化碳	0.5

(续)

气体	体积分数/ 10^{-6}	气体	体积分数/ 10^{-6}
氯	9.300	氢	0.5
二氧化碳	315	氙	0.08
氟	18	二氧化氮	0.02
氮	5.2	臭氧	0.01~0.04
甲烷	1.0~1.2		

二、大气质量的评价

影响大气质量状况的因素很多,目前人们最关心的是由于污染引起的大气环境质量的恶化。大气环境污染是因为污染源排放污染物所致。污染物进入大气后,在大气运动的作用下,不断发生输送和扩散。当大气污染物浓度达到一定数值时,就会构成对人群健康的威胁,这时就发生了大气污染。大气中各种污染物的浓度值是进行大气污染监测评价的最主要指标。

环境标准是进行环境保护工作的技术规则,又是进行环境监督,评价环境质量,实施环境管理的重要依据。目前世界上已有 80 多个国家颁布了大气环境质量标准,我国也于 1982 年颁布了大气环境质量标准 GB3095—82。标准中主要污染物确定为总悬浮微粒(TSP)、飘尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和光化学氧化剂。迄今为止,我国已颁布了 10 多个大气污染物的排放标准,其中与汽车的排放有关的标准达 12 项之多。

大气环境质量标准 GB3095—82 把大气环境质量标准分为三级:一级标准指为保护自然生态和人群健康,在长期接触情况下,不发生任何危害及影响的空气质量要求;二级标准指为保护人群健康和城市、乡村动植物在长期和短期接触情况下,不发生伤害的空气质量要求;三级标准是指为保护人群不发生急、慢性中毒和城市一般动植物(敏感者除外)正常生长的空气质量要求。空气污染物三级标准所容许的污染物浓度限值见表 1-2。

表 1-2 大气环境质量标准

污染物名称	浓度限值/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$			
	取值时间	一级标准	二级标准	三级标准
总悬浮微粒	日平均	0.15	0.30	0.50
	任何一次	0.30	1.00	1.50
飘尘	日平均	0.05	0.15	0.25
	任何一次	0.15	0.50	0.70
二氧化硫	年日平均	0.02	0.06	0.10
	日平均	0.05	0.15	0.25
	任何一次	0.15	0.50	0.70
氮氧化物	日平均	0.05	0.10	0.15
	任何一次	0.10	0.15	0.30
一氧化碳	日平均	4.0	4.0	6.0
	任何一次	10.0	10.0	20.0
光化学氧化剂(O_3)	1h 平均	0.12	0.16	0.20

表 1-2 中的总悬浮微粒是指 $100\mu\text{m}$ 以下的微粒,飘尘是指 $10\mu\text{m}$ 以下的微粒。关于污染物的排放标准常见的有早在 1973 年就制定的 13 类有害物质的排放标准 GBJ4—73,居住

区大气中有害物质的最高容许浓度 GJ36—79, 车间空气中有害物质的最高容许浓度 GJ36—79, 锅炉大气污染物排放标准 GB13271—91, 恶臭污染物排放标准 GB14554—93, 另外还有在第六章中将详细介绍的关于机动车的一系列排放标准。

为了评价环境污染的恶化程度, 经常使用空气污染物标准指数 (PSI) 评价空气质量, 美国在 1976 年 9 月即公布了 PSI 指数与各污染物浓度的关系及分级方法 (见表 1-3)。PSI 指数考虑了一氧化碳、二氧化氮、二氧化硫、氧化剂 (臭氧) 和微粒物质以及二氧化硫与微粒物质的乘积 6 个参数, 各污染物的分指数与浓度的关系采用分段线性函数。已知各污染物的实测浓度后, 可按分段线性函数关系参照表 1-3 的数据用内插法计算各分指数, 然后选择各分指数中的最高值预报大气质量 (见本节后面)。把污染物标准指数 PSI 为 500、400、300、200 时的大气污染浓度水平分别称之为显著危害水平、紧急水平、警报水平、警戒水平。

达到显著危害水平时, 病人和老年人提前死亡, 健康出现不良症状, 影响正常活动; 达到紧急水平时, 健康人除出现明显强、剧症状、降低运动耐受力外, 提前出现某些疾病; 达到警报水平时, 心脏病和肺病患者症状显著加剧, 运动耐受力降低, 健康人群中普遍出现症状; 达到警戒水平时, 易感染人群症状有轻度加剧, 健康人群出现刺激症状, 并要求空气污染达到警戒水平以上时应采取必要措施。达到显著危害水平时, 全体人群应停留在室内, 关闭门窗, 尽量减少体力消耗, 避免交通; 达到紧急水平时, 老年人和病人应停留在室内, 避免体力消耗, 一般人群应避免室外活动; 达到警报水平时, 老年人和心脏病、肺病患者应停留在室内, 并减少体力活动; 达到警戒水平时, 心脏病与呼吸系统疾病患者应减少体力消耗和户外活动。

污染物标准指数 PSI 等于 100 时的大气污染浓度水平为美国大气质量一级标准, 污染物标准指数 PSI 等于 50 时的大气污染浓度水平为美国大气质量一级标准的 50%。根据污染物标准指数 PSI 将大气分成五级, 0~50 为良好, 51~100 为中等, 101~200 为不健康, 201~300 为很不健康, 301~500 为有危险。

表 1-3 污染物标准指数 PSI 与各污染物浓度的关系

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

PSI \ 污染物	500	400	300	200	100	50	0
微粒物 (24h)	1000	875	625	375	260	75 ^①	0
二氧化硫 (24h)	2620	2100	1600	800	365	80 ^②	0
一氧化碳 (8h)	57.5	46	34	17	10	5	0
臭氧 (8h)	1200	1000	800	400	160	80	0
二氧化氮 (1h)	3750	3000	2260	1130	□		
二氧化硫和微粒物 (1h)	480000	393000	261000	65000	□		

① 浓度低于警戒水平时不报告此分指数。

② 一级标准年平均浓度。

目前, 在我国 20 多个大城市实施的空气质量周报制度 (在北京等城市于 1999 年开始实行空气质量日报制度), 也使用了类似的评价指数即空气污染指数 API。根据我国空气污染的特点和污染防治的重点以及目前的检测技术水平等, 国家环境保护局 1997 年 6 月印发了《全国重点城市空气质量周报技术规定》, 该规定中的 API 指数仅考虑了二氧化硫 SO_2 、氮氧

化物 NO_x 和总悬浮微粒物三种污染物。各城市可根据当地的空气污染的特点和污染防治的重点在 API 指数中考虑其它污染物,如北京市考虑的主要污染物为二氧化硫、一氧化碳、臭氧、可吸入颗粒物、二氧化氮。API 空气污染指数的范围为 0~500,其中 50、100、200 分别对应于我国空气标准中日均值的一、二、三级标准污染物的浓度极限值,500 点对应于对人体健康产生明显危害的污染水平。空气污染的浓度限值及相应的空气质量级别对人体健康的影响见表 1-4 及表 1-5。根据污染指数 API 的大小将大气分成五级,API 值在 0~50 之间的空气质量为优,级别为 I;API 值在 51~100 之间的空气质量为良,级别为 II;API 值在 101~200 之间的空气质量为轻度污染,级别为 III;API 值在 201~300 之间的空气质量为中度污染,级别为 IV;API 值大于或等于 300 的空气质量为重度污染,级别 V。第 i 种污染物的分指数 I_i 可由实测浓度 C_i 按照分段线性方程计算。第 i 种污染物的第 j 个转折点 $(C_{i,j}, I_{i,j})$ 的分指数值和相应的浓度值可由表 1-4 确定。当第 i 种污染物浓度的 $C_{i,j} \leq C_i \leq C_{i,j+1}$ 时,则其分指数 I_i 由下式确定。

$$I_i = (C_i - C_{i,j})(I_{i,j+1} - I_{i,j}) / (C_{i,j+1} - C_{i,j}) + I_{i,j}$$

污染指数的计算结果只保留整数,小数点后的数值全部进位。各污染物的污染分指数都计算出后,取最大者作为被测区域或城市的空气污染指数 API,即 $\text{API} = \text{MAX}(I_1, I_2, I_3)$,并且污染分指数最大的污染物为被测城市或地区空气中的首要污染物。

如某地区 TSP 的监测值为 $0.315\text{mg}/\text{m}^3$,则其污染指数的计算方法为:由表 1-4 可知, $0.315\text{mg}/\text{m}^3$ 介于 $0.300\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.500\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。故有 $C_{1,2} = 0.300$, $C_{1,3} = 0.500$,相应的分指数 $I_{1,2} = 100$, $I_{1,3} = 200$,于是可得 TSP 的污染物分指数 I_1 ,即

$$\begin{aligned} I_1 &= (0.325 - C_{1,2})(I_{1,3} - I_{1,2}) / (C_{1,3} - C_{1,2}) + I_{1,2} \\ &= (0.325 - 0.300) \times (200 - 100) / (0.500 - 0.300) + 100 = 113 \end{aligned}$$

对于二氧化硫 SO_2 、氮氧化物 NO_x 等的污染指数可用同样的方法计算,此处不再赘述。

空气污染指数已成为我国大城市空气质量评价的重要参数,在报纸、广播电视等新闻媒体实行空气污染指数周报或日报制度。北京市 1998 年 2 月 20 日到 1998 年 12 月 10 日间 42 周的 API 指数如图 1-1 所示。可见北京市一、四季度的空气质量状况较二、三季度差。目前北京市的空气质量还很不能令人满意,能达到二级标准的仅占 19%,大约有 46% 的时间人们处在轻度污染之中;大约有 33% 的时间人们处在中度污染之中;大约有 2% 的时间人们处在重度污染之中。

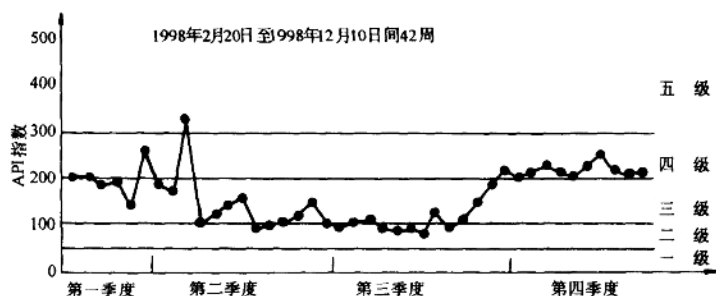


图 1-1 北京市的 API 指数 (1998.2.20—1998.12.20)

表 1-4 空气污染指数 API 分级限值

污染指数 API	污染物浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$		
	TSP	SO ₂	NO _x
500	1.000	2.620	0.940
400	0.875	2.100	0.750
300	0.625	1.600	0.565
200	0.500	0.250	0.150
100	0.300	0.150	0.100
50	0.150	0.050	0.050 ^①

① 当浓度低于此水平时，不计算该项污染物的分指数。

表 1-5 空气污染指数范围及相应的空气质量级别

空气污染指数 API	空气质量级别	空气质量描述	对健康的影响	对应空气质量的适用范围
0~50	I	优	可正常活动	自然保护区、风景名胜区和其它需要特殊保护的地区
51~100	II	良	可正常活动	为城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区
101~200	III	轻度污染	长期接触，易感染人群症状有轻度加剧，健康人群出现刺激症状	特定工业区
201~300	IV	中度污染	一定时间接触后，心脏病和肺病患者症状显著加剧，运动耐受力降低，健康人群中普遍出现症状	
>300	V	重度污染	健康人群明显强烈症状，降低运动耐受力，提前出现某些症状	

第二节 大气污染源及污染物的分类

一、大气污染源的分类

空气污染所以发展成为一个问题，首先是由于人类对能源的利用，其次是城市人口的增加。空气污染始于取暖和煮食，到了 19 世纪燃煤释放的烟气已成为问题。18 世纪产业革命和工业革命后，工业用的燃料更多，燃煤对空气的污染更加严重。不过，空气污染带来危害主要取决于空气中污染物的浓度，而不仅是它的数量。城市人口的集中使局部空气中的污染物浓度提高，而且难以稀释和扩散出去，从而使空气污染问题更为突出。根据研究问题的目的和污染源的特点，可将污染源分为下列 4 类。

按污染源存在的形式可把污染源划分为固定污染源和移动污染源。固定污染源的特点是位置固定，如工厂的排烟和排气。移动污染源的特点是位置可以移动，如汽车、轮船、火

车、飞机等在移动过程中的排气。在进行大气质量分析评价、绘制污染源分析图时常使用这种方法。

根据污染物的排放方式,可将污染源划分为高架源、面源和线源。高架源主要指通过高的烟囱排放的污染物,一般情况下,这是排放量比较大的污染源。面源主要指许多低矮烟囱集合起来而构成的一个区域性的污染源。线源指在一定街道上的移动污染源的排放所造成的污染源。在进行大气扩散计算时,这种方法被广泛使用。

根据污染物的排放时间可将污染源分为连续源、间断源、瞬间源。连续源连续不断地排放污染物,如化工厂的排气筒等;间断源时断时续地排放污染物,如取暖的烟囱;瞬间源指时间短暂的污染物排放源,如某些工厂的事故的排放。这种分类方法适用于分析污染物的时间排放规律。

按污染物产生的类型污染源可分为工业污染源、农业污染源、交通污染源、生活污染源。工业污染源主要指工业用燃料的燃烧排放的污染物,生产过程中的排气以及生产过程中排放的各种矿物和金属粉尘;农业污染源主要指农业用燃料的燃烧排放的污染物、施用农药及化肥、燃烧农作物的秸秆等排放的污染物;生活污染源来自生活用家庭炉灶排放的污染物、生活垃圾反应排放的二次污染物等;交通污染源主要指汽车、轮船、火车、飞机等交通工具在移动过程中的排放污染物。

二、大气污染物的分类

1. 按形成过程分类

比较重要的空气污染物有碳氢化合物、一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物和微粒物质等5种。这些污染物进入大气后,与正常的空气成分混合后,在一定的条件下会发生各种物理和化学变化,并有可能生产一些新的污染物,故一般将大气中的污染物分为一次污染物和二次污染物。

一次污染物是指从各种污染源排出的污染物,上述5种污染物就是其中较为重要的几种,一次污染物可分为反应性污染物和非反应性污染物。

反应性污染物的性质不稳定,在大气中常与某些物质发生化学反应或作为催化剂促使其它污染物产生化学反应。一次污染物之间的化学反应常见的有3种:第一种指气体污染物之间的化学反应,即常说的在太阳光的作用下发生的光化学反应;第二种指在有催化剂和无催化剂的作用下发生的气体污染物之间的化学反应,在常温条件下硫化氢和二氧化硫气体污染物之间在催化剂的作用发生的化学反应就是其中一例,其化学反应方程式为:



第三种为微粒状污染物表面上的化学物质与气体污染物之间的化学反应,如微粒状物中的金属氧化物 MgO 和 SO_2 生成硫酸盐的化学反应。其化学反应方程式为:



非反应性污染物的性质较为稳定,它不与其它物质发生化学反应或反应速度非常缓慢。一次污染物在大气中的作用有空气中微粒状污染物对气体污染物的吸附作用和气体污染物在气溶胶中的溶解作用。

由上述的一系列化学反应生成的污染物称为二次污染物。常见的二次污染物有臭氧、过氧化乙酰硝酸脂(PAN)、硫酸及硫酸盐气溶胶、硝酸及硝酸盐气溶胶以及过氧化氢基、过氧化氮基和氧原子等。

2. 按存在状态分类

按存在状态可分为微粒物和气态物质两类。微粒状指除水以外的任何一种正常状态下以液态或固态形式存在于大气中的物质。气态物主要指以 SO_3 为主的含硫化物、以 NO 、 NO_2 为主的含氮化合物、碳的化合物、碳氢化合物、卤素化合物等。

第三节 大气污染物的危害、起源及其变化结果

由于人类活动而排入大气中的或使大气产生的、常见的有害物有数十种之多。此处仅就其中主要的几种大气污染物的性质、危害、起源及其变化结果作一简单介绍。

一、一氧化碳

一氧化碳是无色、无味、无臭的易燃有毒气体。一般城市中的 CO 水平对植物及有关的微生物均无害，但对人类则有害，因为它能与血红素作用生成羧基血红素 (Carboxyhemoglobin, 简称为 COHb)。实验证明，血红素与一氧化碳的结合能力较与氧的结合能力大 200~300 倍，因此，使血液携带氧的能力降低而引起缺氧。一氧化碳被人体大量吸入之后会使人发生恶心、头晕、疲劳症状，严重时会使入窒息死亡。

一氧化碳对人体的毒害程度大小，由许多因素决定。空气中 CO 的浓度大小、同 CO 接触时间的长短，呼吸的速度、以及有无吸烟习惯 (吸烟者羧基血红素的本底含量 (体积分数) 约为 5%，不吸烟者约为 0.5%) 等对人们的受害程度有很大影响。人体中 COHb 的含量随接触 CO 的时间增长而增多，经过大约 7~9h 后 COHb 的含量稳定不再增加，但其稳定值随着空气中 CO 含量的增加而增加，其变化曲线如图 1-2 所示。可见，人在一氧化碳含量 (体积分数) φ_{CO} 为 15×10^{-6} 的空气中呆大约 8h 后，便发生有害影响。

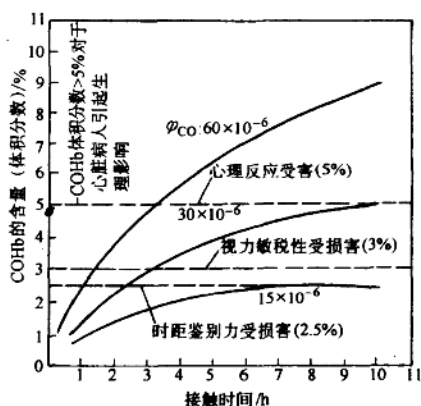


图 1-2 人体中 COHb 的含量随接触 CO 的含量和时间的变化

一氧化碳是大城市中数量最多、分布最广的污染物 (约占大气中污染物总量的 1/3)， CO 的天然本底含量 (体积分数) 大约为 $(1 \sim 140) \times 10^{-6}$ ；边远地区的天然本底含量 (体积分数) 只有 $(0.01 \sim 1) \times 10^{-6}$ 。现代发达城市中 CO 的约 80% 是汽车排放的。 CO 是由各种碳氢化合物的不完全燃烧所产生的。

城市中一氧化碳含量每小时的变化情况，随城市交通量和车辆的技术状况而异，如图 1-3 所示，早晚上下班，含量达高峰值；假日不上班，则不出高峰。又如车速越高， CO 排出越少。因此，大城市的交叉道口和交通繁忙的道路上，常常出现高含量的一氧化碳污染。所以良好的交通管理，有助于降低城市空气中 CO 的含量。

一氧化碳是空气中最主要的污染物。人为排放的一氧化碳在数量上已经超过了所有其它空气污染物的总和。显然， CO 几乎可以被认为是最为重要的人为污染物。但有研究表明，还存在着某些天然源，它们所排放出一氧化碳远远超过人类污染源排放的总和。 CO 的人为污染源是化石燃料的不完全燃烧，其重要的天然源还没有被明确确定。然而事实是无论怎

样增加一氧化碳的含量,也并不引起全球大气中一氧化碳浓度的增加,这个事实表明,或许还存在着未被发现的巨大的CO的天然源。因此,大气中CO的循环,特别是关于确定主要的天然污染源就成为一项主要工作。

一氧化碳的可能天然源,在低层大气中甲烷的含量(体积分数)大约是 1.5×10^{-6} ,沼泽地和稻田里天然气和生物的腐烂是甲烷的主要来源。甲烷的含量在全球是均匀的并且不随时间变化,

因而可以认为甲烷的去除速度与产生速度是相等的。CO的天然源主要是由于 CH_4 被OH氧化,进而引起一系列复杂的化学反应,最后导致了一氧化碳的生成,由此途径产生的一氧化碳被估计为由人类所排放的一氧化碳的10倍。另外,海水也释放一氧化碳,其释放量大约为燃烧产生的一氧化碳的10%。这就可以解释燃烧源产生的CO一直在增加而观测到一氧化碳的浓度却没有明显增加的事实。

一氧化碳的去除机理有对流层中CO与OH自由基反应,即 $\text{CO} + \text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$;还有向平流层输送和与OH反应以及被土壤吸收等。

二、氮氧化物

大气中所含的氮氧化物有 N_2O 、NO、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 NO_3 、 N_2O_5 等。 N_2O 是无色气体,它几乎全部来自天然源,主要来自土壤中的细菌作用以及高空中 N_2 和 O 、 O_3 之间的化学反应,在常温下, N_2O 在化学性质上是惰性的并不被当作一种空气污染物。 N_2O_3 、 N_2O_4 、 NO_3 、 N_2O_5 在大气中的含量非常低,因此也不被认为是空气污染物。造成空气污染的氮氧化物主要是一氧化氮和二氧化氮,它们大部分来源于矿物燃料的燃烧过程以及生产和使用硫酸的工厂排出的废气;还有氮肥厂、有机中间体厂、黑色及有色金属冶炼厂等。在空气中NO可转换为 NO_2 ,NO转换为 NO_2 的速率很低。如空气中NO的含量(体积分数)为 200×10^{-6} , NO_2 的生成速率为 $11 \times 10^{-6}/\text{min}$;空气中NO的含量(体积分数)为 25×10^{-6} 时 NO_2 的生成速率为 $0.18 \times 10^{-6}/\text{min}$,因此空气中的 NO_2 主要来自于燃烧过程。 NO_2 是一种无色无味的气体,稍溶于水,一般空气中的NO对人体无害。 NO_2 具有腐蚀性和生理刺激作用,能降低远方物体的亮度和反差,又是形成光化学烟雾的主要物质。二氧化氮的危害是毁坏棉花、尼龙等织物;破坏染料,使其褪色,并腐蚀镍青铜材料;损害植物,在体积分数为 0.5×10^{-6} 的 NO_2 下持续35天,能使柑橘落叶和发生萎黄病,在体积分数为 0.25×10^{-6} 的 NO_2 下8个月,柑橘减产;试验证明,一般城市中的 NO_2 含量能引起急性呼吸道病变;在 $(0.063 \sim 0.083) \times 10^{-6}$ 的含量(体积分数)下,持续6个月,儿童的支气管炎发病率增加。

在低层大气中,最丰富的氮氧化物是 N_2O ,主要是因为它是来自生物源。在对流层上层和平流层中由于 NO_2 被由臭氧的光解产生的原子氧氧化为NO, NO_2 成为了NO的主要天然源。 NO_2 和NO能够和由臭氧的光解产生的原子氧反应相互转化或生成 N_2O_4 、 NO_3

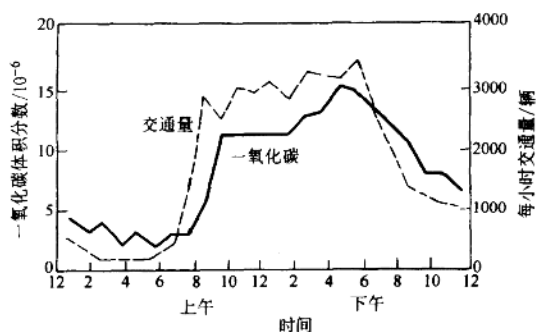


图 1-3 城市中 CO 含量和交通量的关系