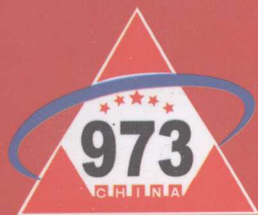


“十一五”国家重点图书出版规划项目



国家重点基础研究发展计划

燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术
基础研究学术丛书

北京大气细粒子和超细粒子 理化特征、来源及形成机制

胡 敏 何凌燕 黄晓锋 吴志军 著



科学出版社

www.sciencep.com

“十一五”国家重点图书出版规划项目
燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究学术丛书

北京大气细粒子和超细粒子 理化特征、来源及形成机制

胡 敏 何凌燕 黄晓锋 吴志军 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以超大城市北京为例,针对大气细粒子和超细粒子,总结了综合开展关于大气细粒子和超细粒子理化特征、来源和形成机制的研究结果;论述了北京大气细粒子污染季节变化、化学组成和数谱模态分布特征,利用颗粒有机示踪技术解析大气细粒子的来源,观测北京新粒子的生成,揭示了新粒子生成的条件和主要类型,并探讨了降水化学组成及其对颗粒物的去除作用。书中也详细介绍了开展大气细粒子和超细粒子研究的方法。

本书可作为高等学校环境科学、环境工程、环境流行病学等专业教学参考书,也可供从事大气环境科学和大气污染控制的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制/胡敏,何凌燕,黄晓锋等著. —北京:科学出版社,2009

(燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究学术丛书)

ISBN 978-7-03-023681-4

I. 北… II. ①胡…②何…③黄… III. 空气污染-粒状污染物-研究-北京市 IV. X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 197634 号

责任编辑:刘宝莉 / 责任校对:张怡君

责任印制:赵 博 / 封面设计:王 浩

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009年5月第一次印刷 印张:18 1/2 插页:4

印数:1—2 000 字数:358 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

《燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术 基础研究学术丛书》序

进入 21 世纪以来,我国能源结构仍以矿物能源为主,煤炭和石油的消耗在很长时期内仍位居前列,由燃煤引起的 SO_2 、 NO_x 和颗粒物仍是我国城市大气的主要污染来源。研究表明:我国大城市的主要污染物中,50%~60%是由燃煤和机动车燃油引起的,特别是细粒子部分,其比例更高。尽管近年来各地都采取了一系列改善环境的措施,城市总悬浮颗粒物和可吸入颗粒物的总体污染情况有所好转,但是, $\text{PM}_{2.5}$ 特别是亚微米颗粒物的总量却没有下降,而是有所上升,这说明我国城市大气的主要污染物正在转向更细的颗粒物。因此,针对燃烧源排放的细微颗粒物的研究势在必行。

在科技部的支持下,围绕国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目——“燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究”(2002CB211600)组建了一支高水平的学术研究团队。经过五年的项目研究,他们在颗粒物的形成与控制基础两个方面都取得了重要的阶段性成果。这支团队由清华大学、北京大学、天津大学、华中科技大学、东南大学和中国环境科学研究院组成,每年举行一次超过 100 人的项目学术会议,形成了良好的学术交流氛围。在此项目研究期间,第一课题负责人郝吉明当选为中国工程院院士,第二课题负责人徐明厚成为“长江学者奖励计划特聘教授”和国家杰出青年科学基金获得者,首席科学家姚强在“十五”计划期间担任国家 863 洁净煤主题专家组成员、“十一五”计划 863 先进能源技术领域专家组成员兼工业领域节能减排总体专家组组长。

通过项目的研究,该学术团队提出了用于燃烧源颗粒物的采样、处理与分析的方法,例如,针对不同源与多种颗粒特性的撞击分离采样与分析系统、模拟大气过程的气溶胶综合反应箱、以显微 PIV 技术为核心的颗粒物在不同场中的运动规律的研究方法;研制搭建了一批具有国际先进水平的实验台架与测试仪器,例如,以全气缸取样为核心的柴油发动机颗粒物研究实验台,一维多燃料燃烧过程颗粒物形成与控制实验台, LII 炭黑形成与控制测量系统和煤的沉降炉实验台等。

到目前为止,关于此 973 计划项目取得主要研究成果如下:

(1) 完成了不同燃料、不同燃烧方式的 20 多种典型的固定源和 10 多种移动燃烧源（柴油车和汽油车）的可吸入颗粒物的粒径分级分布特性、形貌结构特性、主量化学组成、重金属富集特性和有机污染物在不同颗粒物上的富集特性等的研究；对我国燃用两种典型煤种的电厂各项目组进行了联合测试，获得了大量有关我国主要燃烧源可吸入颗粒物的基础数据；同时还进行了大量的实验室基础研究，获得了我国主要典型燃烧源可吸入颗粒物的物理化学特性及其形成的基本规律。

(2) 通过对不同外部条件下可吸入颗粒物的多相流动、传热、传质与生长的规律的研究，以及在声场、电场、热温度场、磁场、相变环境、化学凝聚环境、自然环境等多种不同外力条件下的作用规律的实验和理论研究，首次获得了微米级颗粒在不同频率、不同声强的声场中不同位置的运动轨迹和团聚颗粒的运动轨迹，提出了一种确定粒径的新方法，并提出了相变、化学凝聚和预涂层技术等多个使颗粒团聚的技术研究方向。

(3) 通过实验与模型分析计算，建立了以通用颗粒物方程为基础的颗粒物在燃烧过程与降温排放过程中的气—液—固相互转化的物理化学机制，包括气化、成核、长大、非均相反应、团聚等的形成与转化规律。研究包括了复杂的物理化学过程，如各种物质的挥发与转化行为，半挥发性和挥发性组分，特别是有机污染物的变化行为等，发现了燃烧源颗粒的三模态特性可以用铝元素作为标志性元素进行相关的表征，很好地解释了中间模式形成的机理。

(4) 根据可吸入颗粒物在产生、运动与演化过程中发生的一系列碰撞和团聚，很好地预测了在降水过程中不同颗粒物的湿沉降，获得了炭烟（soot）形成过程的机理与主要影响因素，以及前体物在环境大气条件下转化为颗粒物的主要影响因素（包括温度、湿度等条件），并提出了在柴油机燃烧条件下控制炭烟形成的主要因素。

(5) 通过采用先进的在线观测技术研究颗粒物在大气环境中的演变规律，对细和超细粒子数浓度谱分布的连续在线观测发现了北京新粒子的形成，对北京大气中二次颗粒物的形成规律有了新的认识。

(6) 通过对不同荷电颗粒运动的研究，发现了荷电颗粒物在两相流动中两两相关的互相吸引、排斥、缠绕等规律；通过对微米级颗粒在碰撞与团聚的动力学过程的研究，发现了形成颗粒层结构与颗粒荷电、颗粒其他特性的关系，提出了微米颗粒动力学研究的新方法，为新型的电袋联合脱除技术的发展提供了基础数

据,指明了新的研究方向(此方向已获得科技攻关计划的支持)。

(7)通过对内燃机颗粒物的过滤、催化氧化、等离子氧化等基本规律的研究,形成了具有催化过滤和等离子再生两项技术途径的颗粒物脱除与再生的新方法。

作为这一项目专家组的成员,本人一直跟踪这一项目的进展情况,上述成果表明将这一问题列入国家重大基础研究计划的正确性。这次科学出版社与项目组合作,共同将上述主要成果体现在一套丛书之中,是一件非常有意义的事。这套丛书是对五年基础研究成果的一个总结,为读者提供了关于燃烧源颗粒物从形成到排放控制的系统知识。丛书介绍了该项目最具代表性的研究方法、研究手段和研究成果,同时在编写上既考虑了专业研究人员的需要,又考虑了普通读者的需求。整套丛书系统性和针对性强,对未来从事颗粒物形成、排放与控制的研究和技术开发的科技人员有着重要的参考价值。衷心希望研究工作能够继续深入,愿本丛书的出版对读者了解燃烧源颗粒物的形成规律和控制技术有所帮助,并进一步推动该领域的研究和技术发展。

徐旭常

中国工程院院士

2008年5月于清华大学

前 言

在我国快速的城市化进程中大气污染演变为区域大气复合污染,已成为当前面临的重大环境问题之一。大气复合污染表现为大气氧化性物种和细颗粒物浓度增高、大气能见度显著下降和环境恶化趋热向区域蔓延。揭示大气细粒子理化特征、来源和形成机制是弄清特大城市和区域大气复合污染形成机制的关键。大气颗粒物不同于气态污染物,其在大气中的行为、转化及其对环境和人体健康的影响,不仅取决于其质量浓度,还与其粒径大小、化学组成、光学性质和沉降等有关,因此,大气颗粒物的物理化学特性是研究大气颗粒物环境行为和效应的基础。

作者从我国大气污染的实际出发,集中研究了超大城市北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制。本书的主要内容包括:大气颗粒物的研究意义及研究内容;大气颗粒物的研究方法;北京大气颗粒物细粒子的化学组成特征;北京大气颗粒物的有机化合物的组成及来源特征;北京大气颗粒物数谱分布特征;北京降水化学组成及其对颗粒物的去除作用。书中内容充分反映了“973”项目“燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究”中“燃烧源可吸入颗粒物在环境大气中的去除机制”课题(2002CB211605)自2002年开展以来的研究成果。创新之处在于:①集中在大气细粒子和超细粒子的理论和实验研究;②观测到北京新粒子的生成,揭示了新粒子生成的条件和主要类型;③深入揭示了大气有机颗粒物的组成和来源特征;④探讨了降水化学组成及其对颗粒物的去除作用。本书结合了现场观测结果、实验室分析结果和数据统计、模拟的结果,研究内容丰富,研究手段多样,研究层次不断深入。以大气细粒子和超细粒子为中心,以其理化特征—变化规律—来源—去除为本书的结构主线,具有系统化的特点。

本书由胡敏、何凌燕、黄晓锋策划且统稿,包含了何凌燕和吴志军博士论文,黄晓锋、张玲、林鹏、张静硕士论文的部分工作,以及“973”项目研究期间,课题组20多人的研究成果,同时王志彬对本书进行了校对工作,在此一并表示感谢。作者还特别感谢科学出版社的编辑,是他们的努力和耐心促成了本书的出版。

由于我们的水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

目 录

《燃烧源可吸入颗粒物的形成与控制技术基础研究学术丛书》序

前言

第一章 大气颗粒物的研究意义及研究内容	1
1.1 大气气溶胶概述	1
1.2 我国大气细粒子污染现状与特征	3
1.2.1 我国大气细粒子污染水平	4
1.2.2 大气气溶胶的主要来源	6
1.2.3 大气细粒子的化学组成及变化	8
1.2.4 新粒子现象	10
1.2.5 我国大气细粒子污染特征	12
1.3 本书研究内容的背景与目的	13
1.3.1 北京大气污染概况	13
1.3.2 本书研究内容的背景与目的	15
参考文献	17
第二章 大气颗粒物的研究方法	20
2.1 概述	20
2.2 大气颗粒物膜样品的采集和称量	20
2.2.1 样品的采集、运输和保存	20
2.2.2 采样膜的准备和称量	22
2.3 大气颗粒物的化学组成分析方法	23
2.3.1 水溶性无机离子	23
2.3.2 有机碳和元素碳	30
2.3.3 颗粒有机物	39
2.3.4 低相对分子质量有机酸	44
2.4 颗粒物数谱分布的测量方法	47
2.4.1 采样系统进样口	48
2.4.2 TDMPs 的工作原理	48

2.4.3	APS 的工作原理	51
2.4.4	TDMPs 和 APS 的数据连接	52
2.4.5	质量保证和质量控制	53
2.5	大气环境城市定位观测站 (长期连续在线观测)	55
	参考文献	56
第三章	北京大气颗粒物细粒子的化学组成特征	59
3.1	北京大气 PM _{2.5} 中总体化学组成特征	59
3.2	北京大气颗粒物中的无机离子组分	61
3.2.1	大气颗粒物中的主要无机离子	61
3.2.2	北京大气颗粒物中主要无机离子的浓度变化	64
3.2.3	北京大气颗粒物中主要无机离子的粒径分布	68
3.3	北京大气颗粒物中的元素碳和有机碳	73
3.3.1	北京市大气颗粒物中含碳物种的平均浓度	73
3.3.2	北京市大气颗粒物中含碳物种的时间分布	75
3.3.3	北京市大气颗粒物中含碳物种的空间分布	79
3.3.4	含碳物种的污染特征及其与其他成分的关系	90
	参考文献	95
第四章	北京大气颗粒物的有机化合物的组成及来源特征	100
4.1	概述	100
4.2	北京大气颗粒物中有机物的浓度水平、季节变化和来源特征	101
4.2.1	颗粒有机物的浓度水平	101
4.2.2	主要类别化合物的化学特征	105
4.2.3	有机示踪化合物	119
4.3	水溶性有机酸的浓度水平和季节变化	122
4.3.1	总水溶性有机酸	122
4.3.2	二元羧酸	123
4.3.3	含氧羧酸	125
4.3.4	含羟基羧酸	126
4.3.5	甲磺酸	127
4.3.6	各有机酸在总有机酸中所占比例	127
4.3.7	与一次有机物季节变化的比较	129

4.3.8 与其他城市和地区浓度水平的比较	129
4.4 北京大气颗粒物中水溶性有机物的季节变化和来源特征	130
4.4.1 温度和相对湿度的影响	130
4.4.2 各有机酸之间相对比例的季节变化	131
4.4.3 各有机酸之间的相关性	134
4.4.4 水溶性有机酸与无机离子的相关分析	135
4.5 水溶性有机酸的二次生成途径探讨	136
4.6 有机示踪技术及发展现状	140
4.7 小结	143
参考文献	144
第五章 北京大气颗粒物数谱分布特征	153
5.1 城市大气颗粒物数谱分布的研究现状及研究进展	153
5.1.1 大气颗粒物数谱分布	153
5.1.2 城市大气颗粒物数谱分布的研究现状	156
5.1.3 新粒子生成事件的研究进展	157
5.1.4 国内相关领域的研究进展	161
5.2 大气颗粒物数谱分布特征及其变化规律	163
5.2.1 颗粒物数浓度的总体情况	163
5.2.2 颗粒物数谱分布的季节变化	169
5.2.3 颗粒物数谱分布的日变化	174
5.2.4 颗粒物数谱分布的参数化	177
5.2.5 颗粒物数浓度与其他污染物之间的关系	178
5.3 气象因素对颗粒物数谱分布的影响	181
5.3.1 风对颗粒物数谱分布的影响	181
5.3.2 温度和湿度对颗粒物数谱分布的影响	184
5.3.3 降雨过程对颗粒物数谱分布的影响	187
5.3.4 气团反向轨迹聚类分析及相应的颗粒物数谱分布特点	189
5.4 城市大气中新粒子生成与增长过程的研究	198
5.4.1 新粒子生成事件的判别	199
5.4.2 新粒子生成事件的分类	203
5.4.3 新粒子生成的条件	207

5.4.4 新粒子生成速率和增长速率的估算	217
5.5 北京大气颗粒物数谱分布的主要类型	223
5.5.1 几种典型的颗粒物数谱分布	224
5.5.2 北京大气颗粒物数谱分布的主要类型	225
5.6 小结	231
参考文献	233
第六章 北京降水化学组成及其对颗粒物的去除作用	241
6.1 降水的研究意义	241
6.2 降水的研究内容	244
6.3 降水样品的采集以及化学组分分析	245
6.3.1 降水样品的采集和保存	245
6.3.2 降水和颗粒物中水溶性有机酸的分析方法	247
6.3.3 降水中羰基化合物的分析方法	247
6.3.4 降水中的水溶性有机碳测量	248
6.4 北京降水的化学组成和来源特征	248
6.4.1 降水的 pH 和电导率	248
6.4.2 降水中水溶性无机离子的浓度水平和变化规律	251
6.4.3 降水过程中水溶性无机离子浓度和湿沉降通量的变化	254
6.4.4 降水中的离子平衡和降水酸性发生规律	259
6.4.5 降水中水溶性有机酸	261
6.4.6 降水中水溶性有机酸的源汇分析	264
6.4.7 降水中低相对分子质量羰基化合物	266
6.4.8 影响降水中化学组分浓度的因素分析	267
6.5 降水对大气颗粒物的去除作用	268
6.5.1 降水过程中颗粒物的体积浓度变化	269
6.5.2 降水对不同粒径颗粒物的去除比例	273
6.5.3 颗粒物的化学组成对去除作用的影响	273
6.6 小结	277
参考文献	278

第一章 大气颗粒物的研究意义及研究内容

1.1 大气气溶胶概述

随着我国国民经济的迅速增长和城市化进程的加快,我国大气污染的状况和性质正在发生显著变化:传统污染物 SO_2 和 TSP 污染得到一定控制, NO_x 浓度有上升的趋势,大气可吸入颗粒物 PM_{10} 成为我国大部分城市的首要大气污染物。一些城市和地区的研究结果表明,以大气 O_3 和大气细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 为特征的复合性大气污染正在成为影响人民生活质量和导致严重环境效应的重大污染问题。颗粒物细粒子是大气复合污染的关键污染物, $\text{PM}_{2.5}$ 污染状况、化学特征、形成机制及其来源已成为当前国内外研究的重大科学问题。

大气颗粒物(也称气溶胶)是指分散在大气中的固态或液态颗粒状物质。颗粒物是危害人体健康,影响大气环境质量的最主要污染物之一。大气颗粒物包括总悬浮颗粒物 TSP(空气动力学直径小于或等于 $100\mu\text{m}$ 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)和可吸入颗粒物 PM_{10} (即空气动力学直径小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物)。按照粒径大小划分, PM_{10} 又可分为细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学直径小于或等于 $2.5\mu\text{m}$)和粗粒子(空气动力学直径介于 $2.5\sim 10\mu\text{m}$)。我国现有的环境监测数据主要是 TSP,2000 年之后,主要城市陆续开始 PM_{10} 数据的监测和汇报,大气细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 则尚处于研究阶段。

大气颗粒物在大气环境中发挥着重要的作用^[1]。大气颗粒物可以通过呼吸进入人体,不同粒径的颗粒物在呼吸系统各个部分沉积,其有毒有害物质可以被血液和人体组织吸收,对人体健康造成影响和危害。粒子越小,比表面也越大,越容易吸附其他有害物质,也越容易被吸入支气管和肺部^[1]。流行病学研究表明,暴露在高浓度颗粒物中能够导致心脏病和呼吸疾病增加,甚至死亡率升高^[2]。大气颗粒物在辐射衰减和成云过程中起重要作用,进而影响和调节全球气候。这种效应主要依赖于气溶胶的化学组成及其中相关组分的粒径分布。人为产生的气溶胶还增加了大气中云凝结核(CCN)浓度,进而间接地增加了云反照率(间接效应)。大气颗粒物作为云凝结核而使行星反照率增加 2%,可以有效地补偿温室气体排放双倍增长而导致的全球变暖^[3]。与物理机制了解得比较清楚的直接效应相比,间接辐射强迫却认识较少,但是已有的研究表明间接辐射强迫对于地球大气辐射平衡和全球气候变化可能有着非常重要的影响,引起了人们越来越高的

重视。在城市,区域尺度大气颗粒物引起城市大气能见度下降,造成灰霾天气。大气颗粒物,尤其是粒径与可见光波长接近的细粒子,可以散射和吸收太阳光(统称消光效应)。不同地区颗粒物散射和吸收占总消光的比例存在一定差异。粒径范围为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的颗粒物对能见度影响最大^[4]。由于气溶胶粒径小(特别是直径小于 $2\mu\text{m}$ 的粒子)、表面积大,为大气中的化学反应提供了良好的反应床。同时,气溶胶中的某些化学组分(如微量金属离子)对大气中许多化学反应都有催化作用。此外,大气中许多气态污染物的最终归宿是形成气溶胶粒子。与较粗的颗粒物相比, $\text{PM}_{2.5}$ 的比表面积较大(易成为其他污染物的运载体和反应体),富含大量的有毒、有害物质,且在大气中的滞留时间长、输送距离远(如粒径在 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 范围内的颗粒物可在对流层滞留2~3周,输送到高度20km、距离8000km以外),对人体健康和大气环境质量的影响更大。因此,世界各国对大气细粒子污染和控制的相关问题越来越关注。美国依据大气细粒子的健康影响已于1997年制定了 $\text{PM}_{2.5}$ 大气环境质量标准,并于2006年执行更严格的新标准,欧洲也计划颁布 $\text{PM}_{2.5}$ 标准,我国的 $\text{PM}_{2.5}$ 标准至今尚未提出。

1995~1999年,一个由250位科学家组成的国际工作组对印度洋上空的大气进行连续监测,该监测项目即印度洋实验(the Indian Ocean Experiment, INDOEX)。实验中发现:有一个约3km厚、美国大陆面积大小的棕色污染尘霾层笼罩在印度洋、南亚、东南亚,和东亚上空,被形象地称为亚洲棕色云(asian brown clouds, ABC)。霾层是由高浓度的细粒子组成,成分主要是炭黑、硫酸盐、硝酸盐、有机颗粒、飞灰和矿物颗粒,同时霾层中还含有明显的二氧化硫、一氧化碳和各种有机气体化合物等。这一污染问题引起了众多科学家的关注。后来的研究表明棕色云现象是一个世界范围内的现象,在非洲、美洲、欧洲都有发现,所以亚洲棕色云被改称为大气棕色云(atmospheric brown clouds)。现有研究表明,大气棕色云主要是由于大量的气溶胶污染和大气污染物排放,以及特殊气象条件所导致的,其中生物质燃烧和工业排放等人为污染是主要污染源。

沙尘气溶胶是一类比较特殊的气溶胶,矿物沙尘(mineral dust)是陆地表面-海洋-大气系统中的重要组分之一。它在很多物质的生物化学循环中及全球气候变化中扮演了重要角色。沙尘气溶胶为存在于大气中很多物种提供反应场所,并且携带它们一起传输和沉降,从而对存在于大气中很多重要的痕量气体的浓度、生命周期、物理和化学行为产生决定性的影响^[5]。大气中沙尘气溶胶的数量变化会引起风力和地区湿度改变等气候变化,进一步影响了地表植被覆盖及沙尘源头的广度^[6]。因此,沙尘气溶胶是大气中非常活跃的组分之一。沙尘气溶胶是构成对流层气溶胶的主要成分。全球每年进入大气的沙尘气溶胶达10亿~20亿t,几乎占了对流层中气溶胶总量的一半^[7]。研究表明,沙尘在大气化学、生态以及地球能量平衡中起十分重要的作用,其特性、输送、影响等一直是研究者们关注

的问题。全球的沙尘气溶胶主要来自于撒哈拉沙漠、美国西南部沙漠和亚洲地区^[8]。强风导致的沙尘暴是地表沙尘进入大气的重要途径,是严重危害人类生活和生产活动的灾害性天气现象。在我国北方地区,浮尘、扬尘和沙尘暴是春季频繁出现的天气现象,它们是我国春季大气气溶胶的主要来源。自20世纪50年代以来,我国有记载的强沙尘暴发生强度和次数呈明显上升趋势^[9,10]。空气中的沙尘气溶胶的浓度变化对人体和动物的呼吸系统的影响极为显著,尤其是细颗粒物质(PM_{2.5})易富集空气中的重金属、酸性氧化物、有机污染物、细菌和病毒等,且能较长时间悬浮在空中,并输送到很远的地方^[11]。

1.2 我国大气细粒子污染现状与特征

大气颗粒物的粒径大小与其来源或形成过程有着密切关系。按照现代大气颗粒物理论模型,大气颗粒物粒子可以表示为三种模态结构。粒径小于0.05 μm 的粒子称为爱根核模,主要来源于燃烧过程所产生的一次粒子和气体分子通过化学反应生成的二次粒子。爱根核模态粒子的粒径小、数量多、表面积大,随着时间推移,易由小粒子相互碰撞而合并成大粒子,即“老化”,因此在实际大气中不易找到。粒径大于0.05 μm 且小于2.5 μm 的粒子称为积聚模,主要来源于爱根核模的凝结,燃烧过程所产生的蒸汽冷凝、凝结,以及由大气化学反应所产生的各种气体分子转化成的二次颗粒物等。积聚模态粒子不易被干、湿沉降去除,在大气中停留周期最长,是大气中最稳定的粒子,其浓度在大气中容易出现积累效应。正是因为这种粒子在大气中存在时间长,而使其输送距离最远,污染范围也最大。积聚模态粒子在大气中对可见光的消光系数最大,因而又是影响大气能见度的主要因素。此外,这种粒子能够全部被吸入肺部,并且往往含有大量有毒有害化学物质,如致癌物多环芳烃,因此还严重地影响着人体健康。粒径大于2.5 μm 的粒子称为粗粒子模,主要来源于机械过程所造成的扬尘、海盐溅沫和风砂等一次粒子。这种粒子可以通过干、湿沉降去除,在大气中停留时间短,环境效应较小。在三模态模型中,爱根核模和积聚模合称为细粒子。细粒子和粗粒子之间很少相互作用,彼此基本相互独立,它们具有不同的化学组成和来源。细粒子主要来自于人为污染源,而粗粒子主要来自于天然源和人为机械过程。

每立方厘米的大气中可以存在高达107~108个粒子,从几纳米到100 μm 左右,它们的粒径范围可以跨越4个数量级。燃烧源,如机动车、发电厂和木材燃烧排放到大气中颗粒其粒径通常小于1 μm ,并且可以小到几纳米,而由风吹起的地面扬尘、花粉、植物碎片以及海洋向大气排放的海盐颗粒,其粒径一般大于1 μm 。大气光化学反应产生的二次颗粒物(硫酸盐、硝酸盐、铵盐、二次有机物)也主要存在于小于1 μm 的粒径范围内。大气颗粒物的粒径不仅影响其在大

气中的停留时间、物理和化学性质,进而影响其环境效应,还是判断其来源的重要依据。因此,粒径分布是大气颗粒物研究中非常重要的一部分。城市大气颗粒物是工业过程、发电厂、机动车排放和自然源排放及长距离传输的一次颗粒物和气-固转化反应生成的二次颗粒物的混合物,是一个十分复杂的体系。

大气细粒子是一种新型的污染物。我国大气细粒子污染问题突出。一些城市 $PM_{2.5}$ 的研究结果表明, PM_{10} 中细粒子 $PM_{2.5}$ 占 40%~70%, 细粒子在可吸入颗粒物 PM_{10} 中已占有很大的比例。由于大部分有害元素和化合物都富集在细粒子上,而且颗粒物粒径越小,在大气中的存留时间越长,被呼吸系统吸收得越多,因此颗粒物、特别是高水平的细粒子污染对人体健康造成了严重影响。同时,细粒子造成大气能见度大幅度降低,北京、广州等大中城市不同程度出现烟霾现象,“见不到蓝天”的时间比例逐年增加,影响了城市景观和中国的国际声誉。此外,细粒子对辐射强迫和气候变化等也具有重要作用。

我国大气污染状况复杂,快速的城市化和经济增长造成短时间内一次污染(如 SO_2 和 NO_x 污染)和二次污染共存,呈现出复合大气污染特征。 SO_2 污染、机动车尾气污染的问题还没有逐一解决,大气颗粒物污染已很严重。而且大气细粒子二次污染贡献大,时空变化大,易造成区域污染,给来源解析、污染控制带来很大的难度。因此在粗粒子的问题还未解决的情况下着手于细粒子的研究,必然面临严峻的研究基础不足的困难。我国在 $PM_{2.5}$ 研究方面起步较晚,例如北京市 1999 年 10 月刚开始有 PM_{10} 报告数据,其他重点城市至 2000 年或 2001 年才有 PM_{10} 的数据。同时,目前的研究中对 $PM_{2.5}$ 的观测手段相对缺乏,数据系统性也较差。

1.2.1 我国大气细粒子污染水平

近年来,我国城市空气质量基本稳定,总体有好转趋势,但颗粒物污染指数仍居高不下。据环境保护总局污控司大气处 2004 年 2 月统计,在全国监测统计的 343 个城市中,60.0% 的城市颗粒物 PM_{10} 浓度超标;在包括北京、上海等 113 个重点城市中,64.6% 的城市超标,其中 37.7% 的城市超过三级标准;有 308 个城市总悬浮颗粒物平均浓度高于世界卫生组织的空气质量指南值 ($0.09mg/m^3$),占统计城市的 95.7%。北方城市颗粒物污染总体上重于南方城市,颗粒物污染较重的城市主要分布在西北、华北地区,其中山西、陕西、河南、河北、宁夏、甘肃、新疆、内蒙古等省份的颗粒物污染比较突出。

我国其他城市的细粒子污染状况也相当严重,1995~1996 年,广州、武汉、兰州、重庆 $PM_{2.5}$ 年平均质量浓度为 $57\sim160\mu g/m^3$ ^[12];2001 年 8 月和 11 月,南京 5 个采样点的日均值为 $47\sim500\mu g/m^3$ ^[13];在广州市城区一采样点于 2003 年 7 月至 2004 年 6 月期间测得大气中 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 日平均质量浓度分别为 $0.148mg/$

m^3 、 $0.127\text{mg}/\text{m}^3$ ， PM_{10} 超标日数占全部样本数的 44.4%， $\text{PM}_{2.5}$ 超标日数占全部样本数的 88.9%，空气中细粒子污染较严重^[14]。图 1.1 显示了一些文献中报道的我国不同城市大气中细粒子的浓度水平。

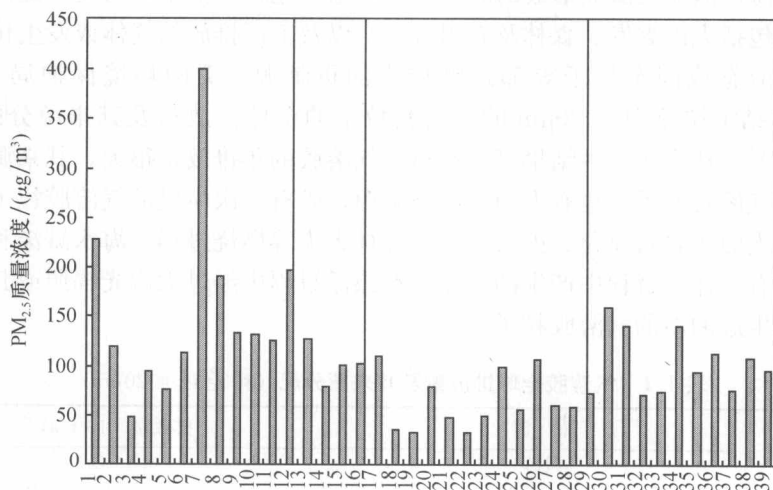


图 1.1 不同城市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度水平^[12~14,15~19]

1~13. 日平均; 14~17. 月平均; 18~29. 季平均; 30~39. 年平均。1. 南京交通干道旁, 2001.8; 2. 南京商贸饮食区, 2001.8; 3. 南京风景旅游区, 2001.8; 4. 南京居民生活区, 2001.8; 5. 南京化工区附近, 2001.8; 6. 南京, 2001.8; 7. 南京交通干道旁, 2001; 8. 南京商贸饮食区, 2001; 9. 南京风景旅游区, 2001; 10. 南京居民生活区, 2001; 11. 南京化工区附近, 2001; 12. 南京, 2001; 13. 广州, 2003.7~2004.6; 14. 北京, 2003.1; 15. 北京, 2003.2; 16. 北京, 2003.3; 17. 北京, 2003.4; 18. 深圳, 2004 夏季; 19. 香港, 2002 夏季; 20. 广州, 2002 夏季; 21. 深圳, 2002 夏季; 22. 珠海, 2002 夏季; 23. 珠三角, 2002 夏季; 24. 深圳, 2004 冬季; 25. 香港, 2001 冬季; 26. 广州, 2001 冬季; 27. 深圳, 2001 冬季; 28. 珠海, 2001 冬季; 29. 珠三角, 2001 冬季; 30. 广州城区, 1995; 31. 广州城区, 1996; 32. 武汉城区, 1995; 33. 武汉城区, 1996; 34. 兰州城区, 1995; 35. 兰州城区, 1996; 36. 重庆城区, 1995; 37. 重庆城区, 1996; 38. 北京车公庄, 1999; 39. 北京车公庄, 2000

同时, 相关研究均显示, 细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 在我国城市大气可吸入颗粒物中占有很大的比例, 已成为 PM_{10} 的主要组成部分 (例如在兰州、广州、武汉、重庆占 52%~75%), 胡敏等^[20] 对北京冬、夏季颗粒物的研究表明, 2001 年 7 月~2002 年 1 月颗粒物质量浓度谱分布呈双模态分布; 北京城区大气颗粒物中细粒子 ($\text{PM}_{1.8}$) 占 PM_{10} 的 40%~60%, 细粒子已成为 PM_{10} 的重要组成部分。南北方城市大气中细颗粒物与粗颗粒物的相对污染程度不同, 北方由于气候干燥少雨且易受沙尘影响, 因而粗颗粒物的相对污染程度高于南方城市。

1.2.2 大气气溶胶的主要来源

大气颗粒物的来源很复杂。地球表面的岩石和土壤风化，海洋表面由于风浪的作用使海水泡沫飞溅而形成的海盐粒子，植物花粉、孢子，人类燃烧活动和自然火灾（包括火山爆发、森林及农田火灾）以及工厂排放的气体或发生化学反应而产生的液态或固态粒子等都是颗粒物的贡献源。美国环境保护局（EPA）1974年总结了粒径 $D_p < 20\mu\text{m}$ 的气溶胶粒子的全球排放量及其来源分配情况，见表 1.1^[16]。从表 1.1 中结果可以看出，气溶胶的年排放量很大，其来源既有天然产生的气溶胶粒子，也有人为的污染来源，既有一次生成的气溶胶粒子，如风砂、地球表面的岩石风化、火山爆发、森林火灾等燃烧过程、海水溅沫和生物排放等，也有上述某过程中产生的气体，在漂浮过程中经过太阳光辐照或其他化学反应二次生成的新的气溶胶粒子。

表 1.1 气溶胶全球排放量及其来源分配（粒径 $D_p < 20\mu\text{m}$ ）

	来 源	排放量/(10^8t/a)
天然来源	风砂	0.5~2.5
	森林火灾	0.01~0.5
	海盐粒子	3.0
	火山灰	0.25~1.5
	H_2S 、 NH_3 、 NO_x 和 HC 等气体转化	3.45~11.0（二次气溶胶）
	总量	7.21~15.5
人为来源	砂石（农业活动）	0.5~2.5
	露天燃烧（小粒子）	0.02~1.0
	直接排放（工业过程）	0.1~0.9
	SO_2 、 NO_x 和 HC 等气体转化	1.75~3.35（二次气溶胶）
	总量	2.37~7.75

从表 1.1 中的数据也可以看出，一方面，天然来源的气溶胶粒子是大气气溶胶的主要来源；另一方面，随着工业的不断发展，人类的各种活动越来越占主导地位，以致在大气颗粒物的来源中，人为来源所占的比例将逐年增加。

从数量浓度考虑，城市颗粒物主要集中在较小粒径。随着测量技术的提高，目前颗粒物测量的粒径小至 3nm ^[17]。城市地区观测主要集中在来源和分布特征^[18,19]等。小于 100nm 的颗粒物由于其在城市地区数量很大及其特性引起了研究者的广泛关注^[20]。图 1.2 描述了环境中纳米颗粒物（粒径小于 100nm ）的来源及行为^[21]。城市大气细颗粒物来源可能有家庭取暖、烹饪、交通、工厂、电厂、生物源以及前体物的二次转化等。大气中细粒子和超细粒子来源既有交通排放，也有固定源的贡献^[6]。与其他源相比，交通排放受到广泛关注^[18,21]。调查显示，机动车是城市大气中细粒子和超细粒子最主要的直接排放源^[6]，柴油发动