

第一篇 大气污染与汽车排放控制

第一章 大气污染与控制概述

环境和发展是当今世界普遍关注的重大课题，这是因为环境是人类赖以生存和发展的基础，如果人类的生存环境遭到破坏，将严重阻碍社会经济的发展和威胁人群的健康与生存。人类在进入 21 世纪以后，生产力得到了高度发展，创造了高度的物质文明，但也带来了一系列社会和环境问题。特别是人类从环境中获取物质和能量，创造了人类需要的物质文明和财富的同时，也将污染物带给了环境，造成对环境的污染和生态系统的破坏，这就是环境问题。

在诸多的环境问题中，大气污染是一个十分严重的问题。大气是人类生存不可缺少的最基本条件，但由于人类活动和自然过程引起的某些物质介入到大气中，使大气中固有的正常成分中增加了新的有害成分，一旦积累到足够的浓度，达到足够的时间，就会对人类活动、动植物以及环境造成危害。

第一节 大气污染的起源与发展

一、大气污染的起源

呼吸清洁空气是每个人与生俱来的权利。但是，在近 100 多年的世界历史中，空气污染对人类健康和地球生态环境已造成了很大的威胁。19 世纪开始的工业革命，既创造了人类历史上前所未有的物质财富，同时也带来了严重的环境污染灾害。世界上许多城市都曾出现过很严重的空气污染事件。

例如，1930 年 12 月，比利时的梅兹（Mense）市出现由 SO_2 污染为主因引起的 3 天大雾；1948 年美国宾夕法尼亚州出现以 SO_2 为主的大雾；1952 年 12 月，英国伦敦出现煤烟型大雾，污染物主要是 SO_2 和 TSP（总悬浮颗粒物）持续时间长达 5 天，致死 4000 多人。这些污染事件都是由于煤的燃烧过程引起的空气污染，常称为煤烟型污染。1943 年，美国洛杉矶又出现了另一种形式的空气污染，主要是由于汽车排放污染物中的 NO_x 和 HC，在夏天强烈的阳光照射下经过一系列大气化学反应而形成的二次污染，造成大批树木枯黄死亡，成千上万人得

红眼病和呼吸系统疾病。据统计，仅 65 岁以上的老人，就死亡 400 多人，后来人们把它称为“光化学烟雾事件”。这一类型的污染后来相继出现在世界上许多其他大型城市。

化石燃料（主要是煤和石油）的大量使用和工业生产过程，是造成大气污染的主要原因。例如煤在燃烧过程中排放的 SO_2 和 NO_x 是形成酸雨的两种最主要的气体污染物；垃圾焚烧产生的二噁英（dioxins）等一些有毒有害污染物，在很低浓度时就会危及人类健康和生态环境。

二、目前大气污染的特点及发展

目前大气污染主要表现为三种类型：

1) 局地污染出现在一个城市或更小区域范围的空气污染，如兰州、北京、广州、沈阳等城市的空气污染，其距离一般小于 100km；

2) 区域性污染范围在 500km 以上的地区出现的空气污染，以及这些污染物的跨国输送。最典型的是酸雨问题，如北美、欧洲、中国西南三大酸雨区；

3) 全球性污染污染范围为数千公里以上的大气环境问题，如温室气体排放引起的全球气候变化（主要成分是 CO_2 、 CH_4 等），以及空调制冷剂 and 有机溶剂在使用中排放的氯氟烃（ CFC_s ）类物质对地球平流层臭氧的破坏等。

由于大气污染事件的相继出现，导致了公众和各国政府对空气污染的认识和重视。例如，1956 年英国通过了《清洁空气法》，其主要内容是针对煤烟型污染的控制。经过 20 多年的努力，绝大多数发达国家都已在 20 世纪 80 年代基本解决了城市煤烟型空气污染问题。

但与此同时，另一类型的污染——机动车排放造成的空气污染却在许多城市逐渐加剧。很多国家一开始并没有清醒地认识到这一问题，如英国就在 1979 年解散了清洁空气委员会，当时政府对治理煤烟型污染取得的成绩沾沾自喜，交通部门甚至公开申明没有证据足以说明机动车排放的空气污染对公众健康有任何不利影响。不过后来的证据表明，20 世纪 80 年代在欧洲的许多大城市，交通能源的排放已经成为城市空气污染的主要来源。在美国，这一问题暴露得远比欧洲突出。由于洛杉矶很早就出现了严重的光化学烟雾事件，而且科学家经过十几年的研究，也已证明光化学烟雾主要是由机动车排放的 NO_x 和 HC 化合物，在大气中经过一系列光化学反应生成的臭氧等多种氧化性很强的物质所造成，因此，1968 年美国国会通过了《清洁空气法》修正案，主要内容是增加了汽车排放污染物的控制要求，1990 年美国大幅度修订《清洁空气法》，对汽车排放实施更加严格限制，并提出了低排放、超低排放和零排放车的目标。随后的 20 多年，日本和欧洲也逐渐加强了对汽车排放污染的控制。

1982 年，我国第一次颁布了《大气污染防治法》，内容总体上比较原则和笼统。后来在 1987 年、1995 年又分别进行了修改，主要是加强了对煤烟型污染的

控制力度。最近，大气污染防治法又在进行修订，拟增强对机动车排放污染的控制力度。虽然我国政府较早就比较重视对大气污染的防治，但由于缺乏操作性强的实施细则，以及受到经济水平和环境意识的制约，空气污染状况仍在逐年积累和恶化。近两年来，北京市的空气污染程度已经相当严重，加之新闻媒体对空气污染指数的公开报道，使得公众环境意识有了明显提高。北京市的大气污染属于煤烟与机动车混合型，这与发达国家历史上曾出现过的空气污染的特点是不同的。为此，北京市于 1998 年第一个颁布了城市机动车排放控制标准 DB11/105—1998《轻型汽车排气污染物排放标准》，来控制机动车排放对城市污染。

第二节 大气的成分与结构

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。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。上述两类污染，也可通称为大气污染。

一、大气的成分

大气不仅由多种气体混合而成，还包含有悬浮在大气中的液体物质和固体悬浮物。其基本组成可以分为恒定的、可变的和不定的三种组分。

空气中的恒定组分主要是指体积分数为 78.09%、20.95%、0.93% 的氮、氧、氩这三种气体，以及氦、氖、氙、氡等稀有气体组分，这一组分的比例在环绕地球的大气圈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，二氧化碳的体积分数为 0.02%—0.04%，水蒸气的体积分数为 4% 以下，并且是随着季节和气象的变化，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，称之为干洁空气，干洁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、地震等暂时性的自然灾害形成的污染物如尘埃、硫化物、氮氧化物、盐类等，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、粉尘、臭氧、氮氧化物等，这是空气中不定组分的最主要来源，也是造成空气污染的主要根源。

由于大气存在着垂直运动、水平运动、湍流运动和分子扩散，使不同高度、不同地区的空气得以交换和混合，因而从地面开始直到 90km 的高空，干洁空气组成的比例基本上是不变的，即在人类经常活动的范围内，在地球上任何地方的

表 1-1 干洁空气的气体成分

成分	相对分子质量	体积分数 (%)	成分	相对分子质量	体积分数 (10 ⁻⁶)
氮 (N ₂)	28.01	78.09	甲烷 (CH ₄)	16.04	1.5
氧 (O ₂)	32.00	20.94	氦 (He)	83.80	1.0
氩 (Ar)	39.94	0.93	一氧化二氮 (N ₂ O)	44.01	0.5
二氧化碳 (CO ₂)	44.01	0.032	氢 (H ₂)	2.016	0.5
氖 (Ne)	20.18	18	氙 (Xe)	131.30	0.08
氦 (He)	4.008	5.2	臭氧 (O ₃)	48.00	0.01 ~ 0.04

组成都是一样的。

干洁空气组成较为稳定的主要原因，首先是分子态氮和其他惰性气体的性质不活泼。固氮作用所耗去的氮素基本上被反硝化作用形成的氮素所补充。而自然界中由于燃烧、氧化、岩石风化、呼吸、有机物腐解所消耗的氧，基本上由植物光合作用释放的氧而得到补偿。所以干洁空气的组成维持相对稳定。

二氧化碳在大气中的含量很低，但随季节和气象条件而变化，特别是在人类活动影响下引起的含量变化，正在作为一个重要的环境问题越来越引起人们的关切。

水蒸气的含量依空间位置和季节变化而改变，在热带有时高达 4%，而在南北极则不到 0.1%（体积分数）。大气中所含的固体及液体杂质，来自土壤、岩石风化、火山爆发、宇宙物体落入大气、植物花粉及海水泡沫蒸发等，其密度约为 10~100mg/cm³。此外，大气中还存在着如云、雾滴、冰晶等水蒸气凝结物，以及由于电离作用而存在的少量带电离子。

二、大气的分层

包围地球外层的混合气体的总质量约为 3.9×10^{15} t，占地球总质量的百万分之一。大气质量在垂直方向的分布是极不平均的，在地心引力作用下，主要质量集中于下部，其 50% 集中在离地面 5km 以下，75% 集中在 10km 以下，90% 集中在 30km 以下。

根据温度、成分、电荷等物理性质的差异，同时考虑到大气的垂直运动状况，可将大气分为五层，如图 1-1 所示。

1. 对流层

对流层是大气圈最低的一层，底界是地面。由于其与地面接触，可以从地面获得热

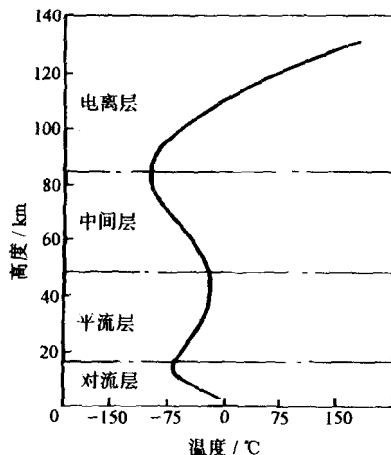


图 1-1 大气圈层状结构及温度分布

能，使得大气温度将随高度增加而降低，平均每升高 100m 气温降低 0.65℃。

对流层内具有强烈的对流作用，其强度随纬度位置而有所不同。一般在低纬度区较强，高纬度区较弱，所以对流层的厚度从赤道向两极逐渐减小，在低纬度区约为 17-18km，中纬度区为 10-12km，高纬度区为 8-9km。

对流层相对于大气圈的总厚度来说是很薄的，但质量却占整个大气质量的 75%、主要天气现象（云、雾、雨、雪等）都发生在这一层，由于温度和湿度在对流层分布不均匀，使空气发生大规模的水平运动，因此对流层对人类生产、生活的影响最大。大气污染现象（发生、迁移、扩散及转化）也主要发生在这一层中，特别是靠近地面的 1-2km 范围之内。

2. 平流层

从对流层顶到距地面 50-55km 的一层，空气垂直对流运动很弱，主要是水平运动，故称为平流层。根据温度的分布情况又把平流层分为同温层和暖层，同温层是从对流层顶到 30-35km 范围内，气温几乎不变，保持在 -50~-55℃ 左右；暖层是从 35-55km 处，气温随高度的上升而增高，到平流层顶气温升高到 -3℃，主要是由于该层中的臭氧能吸收来自太阳的紫外线，同时被分解为原子氧和分子氧，当它们重新化合生成臭氧时，释放出热能，使气温升高。

这一层空气干燥，下面对流层的云和气流不易穿入，所以没有云、雨等天气现象及尘埃，大气能见度很高，是现代超音速飞机飞行的理想场所。但是该层由于空气对流很弱，所以飞机排放在该层的废气很难扩散稀释，废气中的 NO_x 与 O_3 迅速反应，消耗 O_3 ，这样就降低了大气遮蔽波长小于 300nm 的紫外线的的能力，从而大量紫外线射向地面，使人类皮肤癌发生率增高。

3. 中间层

从平流层顶到距地面 85km 是温度再一次随着高度上升而下降的中间层。到层顶温度降至 -100℃，在这一层中又出现较强的垂直对流运动。

4. 电离层

从中间层顶到距地面 800km，空气稀薄，仅占大气总质量的 0.5%。这一层由于原子氧吸收了太阳紫外线的能量，使该层的温度随高度上升而迅速升高。由于太阳和其他星球射来的各种宇宙射线的作用，使该层大部分空气分子发生电离，而具有较高密度的带电粒子，故称为电离层。电离层能将电磁波反射回地球，是全球性的无线电通信理想场所。

5. 逸散层（外层）

高度 800km 以外的大气圈最外层称为逸散层。由于地心引力减弱，大气越来越稀薄，以致一个气体质点被撞出这一层，就很难有机会被上层的气体质点撞回来，而进入宇宙空间去了，空气分子几乎全部电离。该层气温也是随高度增加而升高的。

三、大气圈的主要气象要素

众所周知，气体污染物上升的高度和扩散情况，与当时的风向、风速、气温梯度、太阳辐射、湿度等都有十分密切的关系。另外，从空气污染的消除来说，除了有赖于生产工艺的无害化及各种防治净化措施外，气象科学对空气污染也能起到有效的作用，例如根据不同地形和气象条件下大气对污染物所具有的稀释能力，来制订合理的控制标准或确定必须增加的特别措施，以达到对人类无害，又在经济上合适的目的。

气象要素是指表示大气状态和物理现象的物理量，主要介绍下面六种：

1. 气温

气温一般是指在离地面 1.5m 高处的百叶箱中观测到的空气温度。其单位一般用摄氏度表示。理论计算时用热力学温度表示。两者换算式为：

$$T = t + 273 \quad (1-1)$$

式中 T ——热力学温度 (K)；

t ——摄氏温度 ()

2. 气压

气压是指大气的压强。气象上气压的单位为毫巴 (mbar) 或帕 (Pa)，由于以前气压通常用水银气压表来测量，因而也常用 mmHg 来作为气压单位。国际上规定：温度 0℃，纬度 45° 的平均海平面上的气压为一个标准大气压 (atm)。

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1013.25 \text{ mbar} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

而 mmHg 与 mbar 的换算关系为：

$$1 \text{ mmHg} = 1.333 \text{ mbar} = \frac{4}{3} \text{ mbar}$$

$$1 \text{ mbar} = 0.75 \text{ mmHg} = \frac{3}{4} \text{ mmHg}$$

3. 湿度

大气的湿度系指大气的潮湿程度，亦即大气中含水量的多少。常用的表示方法有：绝对湿度、水气压、饱和气压、相对湿度、比湿、露点等。

4. 风

风是空气流动形成的。但气象上所谓的风是指水平方向的空气运动，而把垂直方向的空气运动称为升降气流。风有方向和大小，风向指风的来向，风的大小用风速表示。

风向的表示方法有两种：

1) 方位表示法把周围分为 16 个方位，如图 1-2 所示。两相邻方位的夹角 22.5°。

2) 角度表示法以正北为 0，把圆周分为 360°，顺时针方向增，东为 90°，

南为 180°,西为 270°作为决定风向的标准。

风速系指单位时间内空气在水平方向移动的距离,单位一般用 m/s 表示。

5. 云

云是由飘浮在空中的大量小水滴或小冰晶或两者的混合体构成的。云的生成与否、形成特征、量的多少、分布及演变,不仅反映了当时大气的运动状态,而且预示着天气变化的趋势。

云对太阳辐射起反射作用,反射的强弱由云层厚度而定。白天,云的存在阻挡太阳向地面的辐射;夜间云层的存在,特别是低而浓厚的云层,使地面不易冷却,起保温作用。云层的存在使气温随高度的变化减小。

从研究污染物的扩散来看,云量和云高是密切相关的两个物理量。

(1) 云高指地面到云底的距离。根据这个距离,将云高分为高云,中云和低云三种。

1) 高云云底距地面达 5000m 以上,由冰晶组成,云体呈白色,有蚕丝般光泽,薄而透明。

2) 中云云底高度一般在 2500~5000m 之间,由过冷的微小水滴及冰滴构成,呈白色或灰白色,无光泽,云体稠密。

3) 低云云底高度在 2500m 以下。不稳定气层中的低云常分散为孤立大块;稳定气层中的低云云层低而黑,结构稀松。

(2) 云量指云遮蔽天空的成数。我国将天空分为十份,云遮蔽了几份,云量就是几。例如碧空无云时云量为零,阴天云量为十。国外常将天空分为八份,云遮蔽了几份云量就是几。两者间的换算关系为:

$$\text{国外云量} \times 1.25 = \text{我国云量}$$

总云量:指所有云遮蔽天空的成数,不论云的层次和高度。

低云量:指低云遮蔽天空的成数。

云量记录:将总云量和低云量以分数的形式记入观测记录,总云量作分子,低云量作分母。在任何情况下,低云量不得大于总云量。

6. 能见度

能见度是指视力正常的人在当时的天气条件下,能够从天空背景中看到或辨

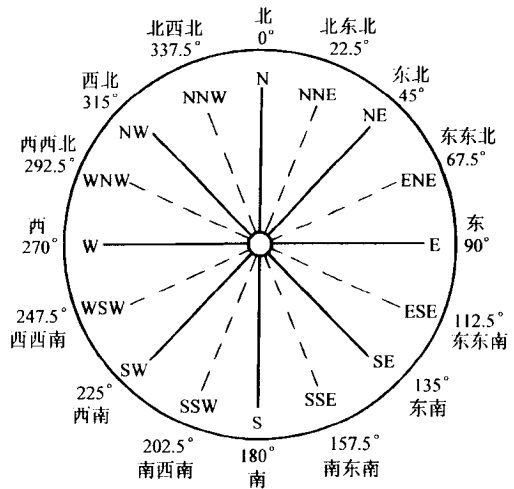


图 1-2 风向的十六个方位

认出的目标物（黑色、大小适度）的最大水平距离。单位用 m 或 km 表示。由此可见，能见度表示了大气清洁、透明的程度，而大气污染将导致能见度降低。

第三节 大气污染及污染物

我们周围的大气，既是氧的来源，又是人类活动过程中排放各种气态污染物的稀释场所。所谓大气污染，是指分散在大气中的有害气体和颗粒物远远超过正常本底含量，累积到超过空气自净化过程（稀释、沉降等作用）所能降低的程度，对人体、动物、植物及物体产生不良影响的大气状况。

一、大气污染物的来源

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污染问题。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。

污染物按其存在的形式，分为固定污染源和流动污染源。这种分法有利于分析和研究污染物在大气中的运动和扩散现象。固定污染源指的是位置固定，如发电厂、钢铁工业、石油化学工业、化肥和农药制造业等工业生产活动，人类食用和取暖等生活性活动，以及固体废弃物（矿业废物、工业废物、城市垃圾、农业废物等）的焚烧和处理排放出的污染物。流动污染源主要是指位置可以移动，如汽车、火车、飞机等交通工具在移运过程中排放出大量废气，造成对环境污染，影响面更广。

要搞清楚各种污染物的排放分担率是一个重要而又十分复杂的问题，这要通过大量细致的调查研究与分析，全面确定各种污染源所排放的各种污染物的总量及其所占的比例（分担率），从而制订出治理的要求与对策。

大气污染与能源利用、工业和交通运输业的发展密切相关。早在 1971 年美国就对大气污染物来源进行了分类统计，结果表明城市大气中 CO 的 77.3%，HC 的 55.3%，NO_x 的 50.9% 和 TSP（总悬浮颗粒）的 3.7%（均指体积分数）来自于汽车排放，说明汽车排放已成为城市的主要污染源。图 1-3 为美国环境保护署（EPA）公布的 1992 年美国排放分担率。由图可见汽车 NO_x、HC 排放分担率有所降低，在汽车排放分担率中高速公路上的车辆占主要部分。

图 1-4 为 1992 年北京市汽车污染物分担率。由图中可以看出，在非采暖期，汽车 CO、HC、NO_x 三项污染物均超过 50%，已成为大气污染的主要来源。应当指出，北京市 NO_x 还处于上升趋势。

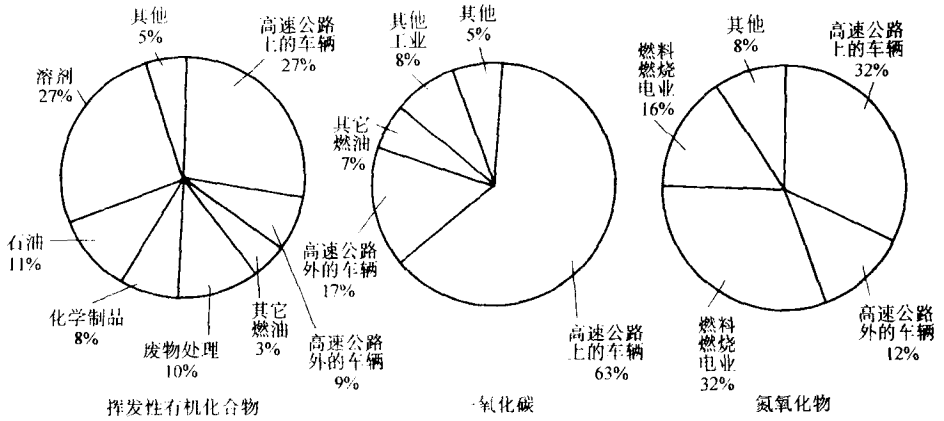


图 1-3 1992 年美国 EPA 发布的排放污染物分担率

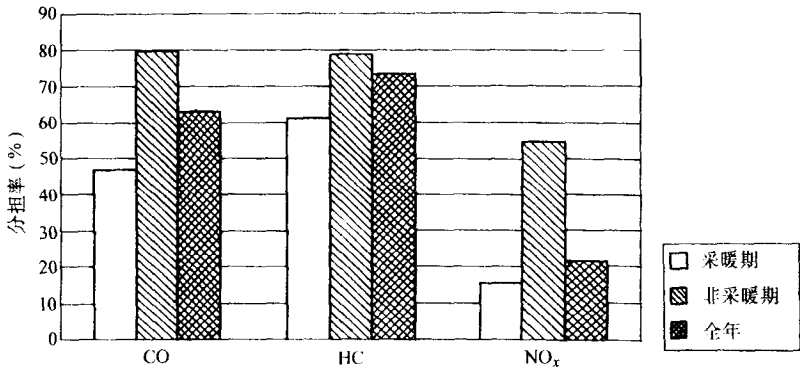


图 1-4 1992 年北京市汽车污染物分担率

表 1-2 是 1995 年对我国典型城市机动车排放分担率的调查，表 1-3 是一些发达国家机动车污染物排放分担率。

表 1-2 我国典型城市机动车污染物排放量及其分担率

城市	污染物	汽车源排放/ (10 ⁴ t)	总排放/ (10 ⁴ t)	污染分担率 (%)
北京	NO _x	11.4	27.8	41.0
	CO	97.2	131.2	74.1
广州	NO _x	3.89	9.20	42.3
	CO	40.3	47.5	84.8

表 1-3 发达国家机动车污染物排放分担率 (%)

国别	NO _x	CO	VOC _s (挥发性有机物)	PM (细颗粒物)	CO ₂
美国	43	67	33	17	33
英国	49	80	32	25	—
日本	44	95	95	50	37
加拿大	61	66	37	—	—
法国	76	71	60	—	48
意大利	52	91	87	—	—

由表可以看出，我国城市空气污染物和其他发达国家一样，主要来源于机动车排放。

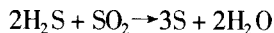
二、大气污染物的分类

1. 按形成过程分类

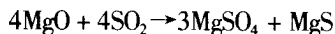
比较重要的空气污染物有碳氢化合物、一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物和总悬浮颗粒物、臭氧等。这些污染物进入大气后，与正常的空气成分混合后，在一定的条件下会发生各种物理和化学变化，并有可能生产一些新的污染物，故一般大气中的污染物分为一次污染物和二次污染物。

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他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三种：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光化学反应；第二种指在有催化剂或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下发生的化学反应是其中一例，其化学反应方程式为：



第三种为颗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，如微粒状污染物中的金属氧化物 MgO 和 SO₂ 的化学反应生成硫酸盐。其化学反应方程式为：



非反应性污染物的性质较为稳定，它不与其他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、过氧化乙酰硝酸酯 (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、过氧化氨基和氧原子等。

2. 按存在状态分类

按存在状态可分为颗粒物和气态物两类。颗粒物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_2 为主的含硫化合物、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。

三、主要大气污染物

通常，造成大气污染问题的主要污染物有：总悬浮颗粒（TSP）、二氧化硫、氮氧化物、臭氧、一氧化碳、重金属如铅、镉等，有机污染物如苯、苯并芘（B[a]P），以及氟化物等。而直接由汽车排放的污染物以及与交通源相关的主要污染物有：一氧化碳、氮氧化物（ NO 、 NO_2 ）、碳氢化合物（包括苯、苯并芘等）、铅、细微颗粒物、二氧化硫、二氧化碳、氧化亚氮（ N_2O ），以及臭氧等。

1. 悬浮颗粒物

悬浮颗粒物是来自多种排放源的有机和无机物质的复杂混合物，通常可以分为粗颗粒（颗粒直径大于 $2.5\mu\text{m}$ ）和细颗粒（颗粒直径小于 $2.5\mu\text{m}$ ）两大类。细颗粒包括硫酸盐、硝酸盐和硝酸盐粒子（由其气体氧化物转化而成），以及燃烧产生的黑烟；粗颗粒通常包含土壤碎粒和道路及工业扬尘。

由于颗粒物的组成非常复杂，其表述和测量方法也多种多样。有时根据所用测量技术的不同，分为总悬浮颗粒和黑烟；有时也根据颗粒的尺寸来分类，按其粒径大小通常分为 PM_{10} （粒径小于 $10\mu\text{m}$ ）和 $\text{PM}_{2.5}$ （粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ ）等。称重法测得的颗粒物通常叫做总悬浮颗粒（TSP），它比滤纸烟度法测得的黑烟浓度在数值上通常要大，因为称重法可以检测烟度法测不出来的一些粒子，如硫酸盐颗粒等。

煤的直接燃烧曾经被认为是颗粒物污染的主要来源。20世纪70年代末，在英国约占排放总量的70%。从20世纪60年代开始，通过鼓励清洁能源的使用，实施无烟区等措施，燃煤产生的烟尘已经削减了90%。现在，柴油车排放已经成为颗粒物的主要来源，占英国全国黑烟排放量的39%，而在一些城市区域其分担率则高达90%。

我国城市颗粒物污染普遍严重，燃煤排放是其主要来源。北方城市比南方城市相对严重，一年中又以冬、春两季污染浓度最高。1995年北京和广州市区颗粒物浓度分别为 $377\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $295\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，已经超过国家二级标准。如果以世界卫生组织（WHO） $60\sim 90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准来衡量，两城市分别超标3~5倍。1997年全国环境质量统计表明，总悬浮颗粒物是我国城市空气中污染最严重、影响范围最广的污染物。表1-4为近年我国对93个城市的颗粒物污染年平均浓度统计情况

表 1-4 我国 93 个城市总悬浮颗粒物年均浓度统计分析结果

年度	> 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的城市名称	> 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的城市比例 (%)	> 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的城市比例 (%)
1997	兰州、安阳、吉林、大同、延安、太原	41.9	72.0
1996	吉林、万县、兰州、怀化、安阳、大同、焦作、延安、西宁、太原	46.6	75.0
1995	兰州、吉林、太原、焦作、万县、乌鲁木齐、宜昌、汉中、安阳	52.6	79.5

1997 年度全国城市悬浮颗粒物的浓度年均值在 32~741 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的范围，全国平均浓度为 291 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，比前两年有所降低，其中 47 个北方城市平均浓度为 381 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，46 个南方城市平均浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。年均值低于 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （国家二级空气质量标准）的城市仅有 26 个，其中北方城市只有 3 个。

2. 氮氧化物

氮氧化物通常是 NO_2 和 NO 的统称，可概括表示为 NO_x 。它们主要是在高温燃烧过程中由空气中的氧和氮化合而成，燃烧中含氮化合物也会部分形成氮氧化物排放。汽车尾气中直接排放的氮氧化物基本上是 NO ，之后在大气中被氧化为 NO_2 ，这一过程一般需要几个小时，但当空气中有强氧化剂如臭氧等存在时，氧化过程会变得很迅速。 NO 本身是无害的，而 NO_2 是一种刺激性很强的污染物。

我国氮氧化物污染问题近年来在一些大城市相对突出，但全国总体平均浓度水平尚不高。1997 年度我国部分城市氮氧化物浓度的统计结果表明，其年均值在 4~140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，平均为 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

由于近地面的氮氧化物主要来自机动车的排放，其平均浓度水平的高低，应该能反映机动车污染的程度和范围。由此可见，我国大城市机动车排放已成为量大面广的污染源，而在大部分中小城市，机动车的排放主要集中在城市中心区和主要交通干道两侧区域。在许多城市的交通干道附近区域，以氮氧化物为特征的机动车排放，已经造成局部严重的空气污染，对附近的行人和居民健康带来了威胁。由于各城市空气质量监测点的原因（道路边监测站很少或没有），这一问题往往没有充分暴露出来。表 1-5 列出我国部分城市交通道路大气污染监测结果。

表 1-5 我国部分城市交通道路大气污染监测结果（1994 年）

城市	氮氧化物浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	一氧化碳浓度/ (mg/m^3)	铅浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
重庆	500	17.7	—
合肥	100	13.4	1.35
天津	270	19.7	0.2

(续)

城市	氮氧化物浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	一氧化碳浓度/ (mg/m^3)	铅浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
包头	170	5.9	0.94
南宁	480	—	—
西安	140	16.4	1.7
南昌	250	—	1.13
武汉	330	10.2	—
长沙	250	11.3	0.47
北京	600	31.0	1.5
郑州	240	16.6	2.58
济南	290	12.0	0.60

一些发达国家氮氧化物污染已成为主要污染源，如英国伦敦的路边监测站，近年来的监测数据年均都在 $90\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右，而离道路较远距离的监测浓度也达 $45\sim 60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右；美国洛杉矶市的 15 个监测站，年均 NO_2 浓度在 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右。高浓度的 NO_2 出现在上下班高峰期，在伦敦中心区路边， NO_2 最大小时浓度超过 $600\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；阿姆斯特丹、布鲁塞尔、慕尼黑等大城市的最大小时浓度都曾超过 $700\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

空气中二氧化氮占总氮氧化物的比例大小，受季节、与排放源的相对位置、气象条件等诸多因素影响，一般在 30%~80% 的范围，平均约为 50% 左右。冬季由于大气氧化性较弱，化学转化过程变慢， NO_2 的比例也相对较低，离排放源越近， NO_2 比例也越低；而当出现小风或静风天气时，空气团滞留时间长，就会有更多的 NO 被转化，因而 NO_2 的比例也就高一些。

3. 一氧化碳

一氧化碳是一种无色无味的气体，在燃料不完全燃烧过程中产生。随着家庭用煤的逐渐减小和机动车数量的迅速增加，城市大气中的 CO 污染主要来自汽车排放。汽车排放 CO 的分担率在北京已达到 80%，在发达国家则高达 90% 以上。据英国的统计表明，由于机动车保有量的增加， CO 排放量在 20 世纪 80 年代增长了 10%。

高浓度的 CO 一般都出现在道路两侧区域，离道路距离较远时，浓度值下降较快，其污染范围相对有限。道路边 CO 浓度水平与气象条件和交通状况显著相关，因而随时间和地点变化很大。绝大部分城市的 CO 峰值浓度出现在交通高峰时段，特别是在寒冷的冬天，汽车发动机燃烧状况相对较差，加之风速较低不利于扩散，容易出现 CO 严重超标的情况。汽车在冷启动时和怠速状态下，排放出的 CO 最多，因而交通十字路口往往浓度较高。

CO 的自然背景浓度在 $0.01 \sim 0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 的范围。在污染的大气中，其 8h 平均浓度通常在 $18\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，但小时浓度的峰值可以高达 $54\text{mg}/\text{m}^3$ 以上。

近年来发达国家城市的 CO 浓度比 20 世纪 70 年代末有了明显的下降。1987 年柏林的数据表明，CO 半小时峰值浓度在 $18\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。从世界范围看，CO 的 8h 平均浓度在 $2 \sim 40\text{mg}/\text{m}^3$ 的范围。法国巴黎的 CO 污染比较严重，1980~1984 年的数据表明，所有监测站的 CO 浓度水平都超过 WHO 规定的 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 的标准，直到 20 世纪 90 年代执行了严格的汽车排放标准，才略有改观。

从表 1-5 中给出的我国部分城市道路环境中 CO 浓度监测结果看，大部分城市都是超标的。这表明了我国城市道路环境 CO 污染已经比较严重。例如北京的监测数据表明，三环路内道路附近 CO 常年超标，最高小时浓度超过 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。近年来由于机动车增长较快，造成道路交通拥堵严重，也是 CO 污染加重的原因之一。北京市 1988 年监测结果表明：三环路内 30 条街道路中心和人行道大气中的 CO 浓度均 100% 超标，这种状况一直到 1998 年基本上没有改变。

4. 二氧化硫

空气中的 SO_2 主要来自于含硫化燃料的燃烧过程，如煤和石油中较重组分（柴油、重油等）的燃烧。 SO_2 除了自身具有毒害作用外，它还引起大气中的二次污染物（特别是硫酸盐），是形成酸雨的主要成分，也是影响城市能见度的主要原因之一。

在过去的 20 年中，发达国家通过改变燃料结构，使得 SO_2 排放量总体上明显减少。这主要是通过使用更清洁的燃料（如天然气、核能等）而实现的。一些国家为了减少 SO_2 的排放，石油加工中采用了脱硫技术，电站废气也要经过净化以后才能排放，取得了明显的效果。如日本在 1980~1985 年间， SO_2 排放量就减少了 14%；美国和德国在 1970~1985 年间， SO_2 的排放量削减了 27%；英国在同期减少 SO_2 排放达 42%（但由于其一次能源中用煤较多，仍是西欧国家中排放 SO_2 最多的）。在 1974~1984 年间，发展中国家如希腊、葡萄牙等，其 SO_2 排放是增加的。

欧洲大城市的 SO_2 年均浓度已从 20 世纪 70 年代的 $100 \sim 200\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，降至 20 世纪 80 年代后期的 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下。例如伦敦地区，从 20 世纪 60 年代初的 $300 \sim 500\mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至 20 世纪 80 年代的 $20 \sim 50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。交通道路边的 SO_2 浓度比平均值略高，这是由于柴油车排放的缘故。

1997 年我国 94 个城市空气中 SO_2 年均浓度值在 $3 \sim 248\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，全国平均值为 $66\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。94 个城市中共有 41 个城市超过国家二级空气质量标准，其中北方城市年平均值为 $72\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，高于全国平均水平。主要超标城市的 SO_2 污染浓度水平及统计见表 1-6。

表 1-6 部分城市 SO₂ 浓度年均值统计

年度	大于 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的城市名称	大于 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的城市比例 (%)	大于 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的城市比例 (%)
1997	太原、宜宾、重庆、贵阳、济南、大同、淄博	24.2	42.6
1996	贵阳、重庆、宜宾、淄博、太原、大同、济南、青岛、石嘴山、洛阳	26.1	50.0
1995	贵阳、重庆、宜昌、太原、宜宾、淄博、大同、青岛、洛阳	27.3	54.5

SO₂ 日均值超标情况见表 1-7。我国西南部高硫煤地区的 SO₂ 污染非常严重，应重点加强能源结构的调整。如重庆、宜宾二城市 SO₂ 日均值超标率大于 60%，为全国城市之最。北方地区以山西、山东为代表，SO₂ 污染较为严重，尤其冬季采暖期间更为突出。近几年部分城市已经开始调整燃料结构，限制部分污染源的排放，以及采用高烟囱稀释扩散等措施，使得 SO₂ 污染有所下降，但总体情况仍是比较严重的。

表 1-7 部分城市 SO₂ 日均值超标情况

年度	超标城市比例 (%)					严重超标的城市名称	
	超标范围					超标 40% ~ 60%	超标大于 60%
	零	小于 20%	20% ~ 40%	40% ~ 60%	大于 60%		
1997	31.9	43.6	19.1	3.2	2.1	太原、淄博、贵阳	重庆、宜宾
1996	28.4	43.2	17.0	6.8	4.6	大同、青岛、梧州、洛阳、南充、太原	贵阳、宜宾、重庆、淄博
1995	20.6	55.7	12.5	7.9	3.4	太原、大同、青岛、淄博、洛阳、宜昌、梧州	宜宾、贵阳、重庆

SO₂ 的自然背景浓度通常低于 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，由于电厂等采用高烟囱排放稀释扩散作用，虽然使城市 SO₂ 的污染有所下降，但是广大农村的空气质量严重变坏，污染面积大幅度的扩大，形成大面积的酸雨区。

5. 臭氧

城市臭氧污染也常叫做对流层臭氧问题，它不是由污染源直接排放的一次污染物，而是由一系列一次污染物在大气中经化学反应形成的二次污染物，是光化学烟雾的代表性污染物。

不能将对流层臭氧与我们要保护的平流层臭氧相混淆。平流层的臭氧层位于离地面高度 10km 以上的平流大气层内，能吸收太阳的紫外线辐射，从而保护地球上的动植物生长，对地面的生物起到非常有益的保护作用。相反，当臭氧出现在近地面动植物活动的对流层大气内时，就会对这些生态系统产生许多不利影响，是一种刺激性很强的污染物。城市臭氧主要是由挥发性有机气体 (VOC_s) 臭

氧)与 NO_x 经过一系列复杂的链式光化学反应而生成的,这一反应过程在温度高、日照强烈、湿度较低,且风速不大的天气最为剧烈,往往出现高浓度的臭氧超标峰值。

低层大气中也有一定的自然臭氧浓度,主要是由平流层臭氧扩散所致。自然背景的臭氧浓度日均值通常在 $40 \sim 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的范围,当出现严重的空气污染和光化学过程时,欧洲的乡村地区小时最大臭氧浓度会超过 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$,城市地区则超过 $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在美国,小时平均臭氧浓度经常超过 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。高浓度的臭氧通常连续出现若干天,每天持续 $8 \sim 12\text{h}$ 。

洛杉矶是最早出现光化学烟雾的城市,由于其独特的三面环山一面临海的盆地特征,一直是光化学污染最严重的地区之一。但是,光化学污染并不只是洛杉矶的特产,在世界上的许多大城市及其下风向区域,都出现过不同程度的臭氧超标和光化学烟雾。由于机动车排放大量的光化学前体物 VOC_s 与 NO_x ,因此,机动车排放是城市臭氧污染最重要的来源。

光化学烟雾中还会产生其他氧化剂,如过氧乙酰基硝酸酯(PAN)等,但臭氧是最具代表性的。光化学烟雾通常在高气压的气象条件下出现,高气压反旋流往往造成 100m 左右高度的逆温层,出现低风速和强烈的日照等天气,从而促进链式反应的进行和臭氧的生成。气象条件是光化学烟雾形成的前提条件,因此,臭氧超标具有很强的季节性,一般只在春末和夏天出现。

目前臭氧和光化学污染不仅仅是地方性问题,由于臭氧前体物和臭氧本身在大气中的输送,使得光化学烟雾往往成为区域性的问题,其覆盖范围在几十甚至数百公里以上,农村地区的臭氧浓度常常比城区更高,因为城市直接排放的大量 NO 会很快消耗臭氧而氧化成 NO_2 。

美国洛杉矶每年臭氧超标次数都在 140 次以上(大于 $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$),日本的城市超过这一浓度的平均天数约为每年 4 天。

我国在一些大城市区域近年也常出现臭氧超标现象,从北京的情况看,臭氧超标天数已从 20 世纪 80 年代末的每年 40 天,增加到近年来的 70 天左右, 1993 年夏季臭氧小时浓度超标达 530 次,最高浓度值为 $394 \mu\text{g}/\text{m}^3$,超标 1.5 倍,而且平均超标频率也已远高于 1986 年、 1987 年,其污染状况已经不能说不严重了。近年在兰州、广州、上海、成都等地都先后出现了光化学烟雾的报道,说明了臭氧和光化学污染并非离我们很遥远。

第四节 大气污染的影响

一、对人体健康的影响

大气污染物侵入人体主要有三条途径: 表面接触; 食入含污染物的食

物和水；吸入被污染的空气。由于空气是人们每天一刻不停地与之打交道的物质，因此吸入被污染的空气是最主要途径。

大气污染对人体健康的危害，主要表现为引起呼吸道疾病。在突然的高浓度污染物作用下可造成急性中毒，甚至在短时期内死亡；长期接触低浓度污染物，会引起支气管炎、支气管哮喘、肺气肿和肺癌等疾病。此外，还发现一些尚未查明的可能与大气污染有关的疑难病症。

对人体健康危害较大的污染物有： CO 、 SO_2 、 NO_x 、 HC 、悬浮颗粒物、臭氧等。

二、对植物的影响

大气污染对植物的危害也表现为三种情况：在高浓度污染物影响下产生急性危害，使植物体表面产生伤斑（或称坏死斑），或者直接使植物叶面枯萎脱落；在低浓度污染物长期影响下产生慢性危害，使植物叶片退绿；在极低浓度污染物影响下，产生所谓不可见危害，即植物外表并不出现受害症状，但生理机能受到影响，造成生产量下降，品质变坏。

大气污染除对植物外形和生长发育产生上述直接影响外，还会产生间接影响，主要表现为植物生长减弱，降低对病虫害的抵抗能力等。因此，在大气污染严重的地区，植物的病虫害比较严重。

对植物生长危害较大的污染物主要有 SO_2 、氟化物、 NO_2 和 O_3 等，特别是 SO_2 和 NO_2 污染严重的地区，空气中 SO_2 、 NO_2 与水分结合形成“酸雨”降落到地面后，不仅危害植物，还会使土壤变质

三、对器物的影响

大气污染对金属制品、油漆涂料、皮革制品、纸制品、纺织品、橡胶制品及建筑物等也是有严重损害的。其损害包括玷污性损害与化学性损害两个方面，它们都会造成很大的经济损失。

玷污性损害是指尘、烟等粒子落在器物上造成的，有的可以清扫冲洗去掉，但有的却很难除去；化学性损害是指由于污染物的化学作用，使器物腐蚀变质。如 SO_2 及其生成的酸雾、酸滴等，能使金属表面产生严重腐蚀，使纸品、纺织品、皮革制品等腐蚀破碎，使金属涂料变质，降低其保护效果。涂料与 SO_2 、 H_2S 等接触，能化合成硫化铅，可使白铁皮屋顶变成黑屋顶，使油画等艺术品失去艺术价值。光化学烟雾中的臭氧能使一般橡胶制品迅速老化脆裂。

四、对全球环境的影响

由于大气污染，使大气压中的飘尘、烟雾和各种气态污染物增多，致使大气变得浑浊，能见度降低，太阳直接辐射减少。另外，由于大量的废热排出，地面长波辐射的变化，大气中微粒形成水蒸气凝结核的作用等，使地球或局部地区大