

图书在版编目(CIP)数据

城市 PM₁₀ 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 PM₁₀ 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

••● 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。

··· 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

••• 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 亦可称吸入颗粒物,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} 污染控制的任務还很艰巨。

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 PM_{10} 对人体健康和环境的影响

1.1 PM_{10} 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 PM_{10} 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 PM_{10} 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 PM_{10} 的监测。为此,许多流行病研究采用 PM_{10} 作为人群暴露的指示性颗粒物。 PM_{10} 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 $2.5\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间)和细颗粒物(粒径小于 $2.5\ \mu\text{m}$,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 PM_{10} 的年均浓度增加 $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 所造成的健康影响的研究结果。Dockery 等人对美国 6 个城市 8 000 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 PM_{10} 浓度每增加 $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,相对危险(RR)为 1.1,即死亡率分别增加 10%。表 1-1 还显示, PM_{10} 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 FEV_1 (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-Lieblich 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_{2.0} 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 μm 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 0~3 μm 处的峰值为 20%,在 0.03 μm 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 2~3 μm 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 μm ~1.0 μm 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(0~0.7 μm)比不可溶性颗粒物和处于“凝结模态”的可溶性颗粒物(0~0.2 μm)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。

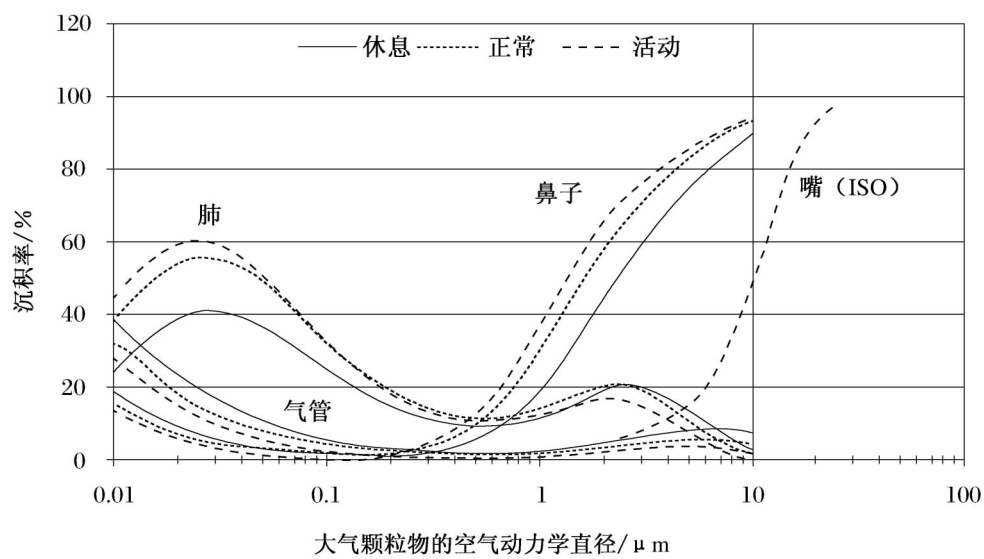


图 1-1 大气颗粒物的吸入特性

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_t (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 PM_{10} 浓度达 $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,到达地面的紫外线减少 42.7%;当 PM_{10} 浓度达 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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。王玮等人研究发现,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 SO_2 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 PM_{10} 对生态的影响

颗粒物物质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,颗粒物物质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。同时颗粒物物质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和测量方法

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巨大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“限制值”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。

表 2-2 欧盟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(μg/m ³)	年日平均(μg/m ³)
1980	TSP	150(建议值)	60(建议值)
		250(限制值)	80(限制值)
1987	PM ₁₀	250*	80
2005	PM ₁₀	50	40

* :要求每年不少于 98%的日均浓度不超过该限值。

日本目前正在使用的空气质量标准中的浮游状粒子状物质(即 SPM,相当于 PM₁₀)的日均值浓度限值为 100 μg/m³,1973 年颁布后一直沿用至今。

我国于 1982 年实施 TSP 大气环境质量标准(GB3095-82),该标准同时也列出了“飘尘”(即 PM₁₀)的推荐值,但仅作参考。1996 年我国正式颁布了 PM₁₀的标准(GB3095-1996)。

表 2-3 我国有关颗粒物空气质量标准变化历程

年代	颗粒物种类	标准级别	日平均(μg/m ³)	任何一次(μg/m ³)	年日平均(μg/m ³)
1982	TSP	一级	150	300	
		二级	300	1000	
		三级	500	1500	
1996	PM ₁₀	一级			
		二级	150		100
		三级			

目前世界上大多数国家都规定了环境空气中 PM₁₀的质量浓度标准,各国制定的国家标准之间有一定差异。因为标准是根据所采用的权衡健康风险的方法、技术可行性、经济方面的考虑以及其他各种政治和社会因素等来制定的,而这些因素反过来又取决于国家的发展水平和空气质量管理能力。由于目前还不能够确定颗粒物的阈值,而且个体的暴露水平和在特定暴露水平下产生的健康效应存在差异,因此任何标准或准则值都不可能完全保护每个个体的健康不受颗粒物危害。制定标准的过程除了考虑所在国家当地条件的限制、能力和公共卫生的优先重点问题以外,还应以实现最低的颗粒物浓度为目标。定量危险度评价可以比较不同的颗粒物控制措施,并预测与特定准则值相关的残余危险度。近年来,美国环境保护署和欧盟委员会都采用这种方法修订了各自的颗粒物空气质量标准。

表 2-3 列出了我国与其他一些国家和国际组织关于 PM₁₀、PM_{2.5}以及铅(Pb)的空气质量标准或行动值。我国二级空气质量标准规定的 PM₁₀日均标准与美国、墨西哥和巴西的相同,但年均标准显著偏松,如比美国和巴西同一标准宽松 1 倍,高于欧洲国家同一标准 1.5~4 倍,甚至高于欧洲国家的日均标准 1 倍。

表 2-3 不同国家对可吸入颗粒物的空气质量标准或行动值(μg/m³)

		PM ₁₀	PM _{2.5}	Pb	备注
美国	日均	150	65	1.5	一级与二级标准
	年均	50	15		一级与二级标准

续表

		PM ₁₀	PM _{2.5}	Pb	备注
英国	日均	50			
	年均	40		0.25	
瑞典	日均	100			
	年均	20			
欧盟	日均	50	40*		自 2005 年
	年均	30	20		自 2005 年
墨西哥	日均	150			
	年均				
巴西	日均	150			自 2005 年
	年均	50			自 2005 年
日本	日均	100			1973 年制定
	年均				
WHO	日均	70			
	年均			0.5	
中国	日均	150		1.5	二级标准
	年均	100		1.0	二级标准

* : 每年不超过 14 次。

2.2 颗粒物空气质量标准发展趋势

基于越来越多的科学证据,世界卫生组织(WHO)和其他国际团体也纷纷修改了空气质量指南与有关污染物的浓度限值,并集中关注较小的颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5}。2006 年 10 月 WHO 发布的《WHO 空气质量全球指导标准 2005 更新版——风险评估总结》认为:空气中的悬浮颗粒物是对人类健康最主要的空气污染危险因素。短期和长期暴露于颗粒污染物对健康影响不存在安全阈值,无论它在大气中的浓度有多低,都会对人类健康有负面影响。颗粒物对健康的影响是多方面的,但主要影响呼吸系统和心血管系统。

表 2-4 WHO 推荐颗粒物指导标准和中、长期标准 单位:μg/m³

中期标准或指导标准(AQG)	年均水平		24 h 平均水平*	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
IT-1	35	70	75	150
IT-2	25	50	50	100
IT-3	15	30	37.5	75
AQG	10	20	25	50

* : 每年不应超过 3 次。

WHO 关于颗粒物的空气质量准则(AQG)所依据的是以 PM_{2.5} 作为指示性颗粒物的研究结果。根据 PM₁₀ 的准则值及 PM_{2.5}/PM₁₀ 的比值为 0.5,修订了 PM_{2.5} 的准则值。WHO 认为对于发展中国家的城市而言,PM_{2.5}/PM₁₀ 的比值为 0.5 是有代表性的,同时这也是发达国家城市中比值变化范围(0.5~0.8)的最小值。但在制定各国当地标准时,应尽可能采用反映当地具体情况的比值。

基于已知的健康效应,WHO 制定了 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的长期暴露(年平均)准则值和短期暴露(24 h)准则值。将年平均暴露浓度 10 μg/m³ 作为 PM_{2.5} 长期暴露的准则值。这一浓度是美国癌症协会(ACS)开展的研究中所观察的对生存率产生显著影响的浓度范围的下限值。除了准则值外,WHO 还提出了 PM_{2.5} 的 3 个过渡时期目标值(Interim Targets,简称 IT)。通过采取连续、持久的污染控制措施,这些目标值是可以实现的。这些过渡时期的目标值有助于各国评价在逐步减少人群颗粒物暴露的艰难过程中所取得的进展。IT-1 浓度值对应于长期健康效应研究中最高的浓度均值,反映了可能造成已经观察到的健康危害效应。在发达国家中这一浓度与死亡率有显著的相关性。IT-2 浓度值制定的依据是针对长期暴露和死亡率之间关系的研究。该浓度明显高于在这些研究中能观察到健康效应的平均浓度,并且很可能与 PM_{2.5} 的长期暴露和日暴露产生的健康效应有显著的相关性。要达到 IT-2 规定的过渡时期目标值,相对于 IT-1 浓度而言,将使长期暴露产生的健康风险降低约 6%(95%置信区间)。IT-3 过渡时期目标值是根据颗粒物长期暴露的显著健康效应研究的。这个浓度接近于长期暴露研究中报道的平均浓度,相对于 IT-2 浓度,可以减低大约 6%的死亡率风险。单一的 PM_{2.5} 准则值不能保护粗颗粒物(粒径在 2.5 μm~10 μm 之间)导致的健康危害,因此 WHO 同时推荐了相应的 PM₁₀ 空气质量准则和过渡时期目标浓度。

表 2-5 WHO 空气颗粒物质量准则值和过渡时期目标年平均浓度 单位:μg/m³

	PM ₁₀	PM _{2.5}	选择浓度的依据
IT-1	70	35	相对于 AQG 水平而言,在这些水平的长期暴露会增加大约 15%的死亡风险
IT-2	50	25	除了其他健康利益外,与过渡时期目标 IT-1 相比,在这个水平的暴露会降低大约 6%的死亡风险
IT-3	30	15	除了其他健康利益外,与过渡时期目标 IT-2 相比,在这个水平的暴露会降低大约 6%的死亡风险
AQG	20	10	对于 PM _{2.5} 的长期暴露,这是一个最低水平,在这个水平上,总死亡率、心肺疾病死亡率和肺癌的死亡率会增加(95%置信度)

空气质量准则无论是 24 h 均值还是年均值都趋于更为严格,评价 WHO 的空气质量准则值和过渡目标值时,与 24 h 平均浓度相比,通常优先推荐年平均浓度。因为在低浓度的暴露时,很少有人关注短期暴露产生的健康效应。然而在达到 24 h 平均浓度准则值时,则可以避免短期的污染高峰产生的超额发病和死亡。有未达到 24 h 准则值地区的国家,应迅速采取措施,在尽可能短的时间内达到准则值要求。根据在欧洲、美国和亚洲数十个城市所进行的研究显示出健康风险与 PM₁₀ 的短期暴露有关,并且这种相关性在发达国家和发展中国家是相似的,即日平均浓度每升高 10 μg/m³ 就会使死亡率增加约 0.5%。因此,当 PM₁₀ 浓度达到 150 μg/m³ 时预期日死亡率会增加 5%,应立即采取控制措施。100 μg/m³ 的 IT-2 浓度将会导致日死亡率增加约 2.5%;而 IT-3 浓度会导致日死亡率增加约 1.2%。PM₁₀ 空气质量准则的 24

h 均值为 $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,反映了 24 h 平均浓度(与第 99 百分位数)和年平均浓度分布的关系。

表 2-6 WHO 空气颗粒物质量准则值和过渡时期目标 24 h 浓度^a($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM ₁₀	PM _{2.5}	选择浓度的依据
IT-1	150	75	以已发表的多中心研究和 Meta 分析中得出的危险度系数为基础(超过 AQG 值的短期暴露会增加 5%的死亡率)
IT-2	100	50	以已发表的多中心研究和 Meta 分析中得出的危险度系数为基础(超过 AQG 值的短期暴露会增加 2.5%的死亡率)
IT-3 ^b	75	37.5	以已发表的多中心研究和 Meta 分析中得出的危险度系数为基础(超过 AQG 值的短期暴露会增加 1.2%的死亡率)
AQG	50	25	建立在 24 h 和年均暴露的基础上

a:第 99 百分位数(每年不超过 3 天)。
b:以卫生管理为目的,以年平均浓度准则值为基础;准确数的选择取决于当地日平均浓度频率分布,PM_{2.5}和 PM₁₀日平均浓度的分布频率通常接近对数正态分布。

2.3 环境 PM₁₀ 测量方法

2.3.1 重量法

重量法测量 PM₁₀ 浓度的原理为采样泵抽取一定体积的空气进入切割器,将空气动力学直径小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物切割分离,PM₁₀ 颗粒随着气流经切割器的出口被阻留在已称重的滤膜上。根据采样前后滤膜的质量差及采样体积,计算出 PM₁₀ 的浓度。计算公式为:

$$C=\frac{W_2-W_1}{Ft}\times 100\tag{2.1}$$

式中:C——PM₁₀的质量浓度, mg/m^3 ;
W₂——采样后滤膜质量,mg;
W₁——采样前滤膜质量,mg;
F——换算成标准状况下的采样流量,L/min;
t——采样时间,min。

测量所采用的分析天平感量为 0.1 mg 或 0.01 mg,采样滤膜为玻璃纤维滤膜、各类合成纤维滤膜,直径由所用的采样器决定。滤膜在干燥器中平衡 48 h,称量至恒量(W₁)。

采样时,将已恒量的滤料,毛面向上,平置于采样夹中,按采样器说明书操作。在采样器规定的流量下,采样 8~24 h。记录采样时的温度和大气压力。

采样后,小心取下采样滤料,尘面向里对折,放于清洁纸袋中,再放于样品盒内保存待用。将采过样的滤料,置于干燥器中平衡 24 h,质量恒定时称量(W₂)。采样前和后滤料称量结果之差,即为 PM₁₀ 质量。称量后,将样品滤料低温保存,作颗粒物成分分析用。

2.3.1.1 小流量(冲击式)采样称重法

利用二段冲击式采样器,在规定流量下采样,空气中的悬浮颗粒经惯性冲击分离,将空气动力学当量直径小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ (D₅₀=10 μm 、几何标准差 $\delta_g=1.5$)的颗粒过滤收集在已恒重的滤

料上。取下,再称量。两次质量之差为 PM_{10} 的质量。以采样标准体积除以增加 PM_{10} 的量,即得出空气中 PM_{10} 质量浓度,用 mg/m^3 表示。

PM_{10} 采样器由分级采样器、采样时间控制器、恒流抽气泵和采样支架等部件配套组成。分级采样器对悬浮颗粒的捕集效率 50% 的截止粒径 $D_{50} = (10 \pm 1) \mu m$, 几何标准差 $\delta_g = 1.5 \pm 0.1$, 以及上截止点 $30 \mu m$ 。采样器在规定流量下,流量稳定。使用时,用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量,流量误差应小于 5%。

2.3.1.2 大流量(冲击式)采样称重法

使一定体积的空气,通过带有入口分级切割器的大流量采样器,将上截止点 $30 \mu m$, $D_{50} = (10 \pm 1) \mu m$ 的颗粒收集在已达质量恒定的滤料上。根据采样前、后滤料质量之差及采样体积,计算出空气中可吸入颗粒物 PM_{10} 的质量浓度。

在大流量采样器进气口,安装一个入口分级切割器。切割器上截止点 $30 \mu m$, $D_{50} = (10 \pm 1) \mu m$ 。采样流量 $1.13 m^3/min$,恒流量误差小于 5%。

2.3.1.3 旋风式采样称重法

应用旋风切割器在规定流量下,对空气中悬浮颗粒物的捕集效率 50% 的截止粒径 $D_{50} = (10 \pm 1) \mu m$, 几何标准差 $\delta_g = 1.5 \pm 0.10$, 上截止点为 $30 \mu m$ 的旋风式分级个体采样器,按规定流量采样,空气中悬浮颗粒物依照空气动力学特性分级, PM_{10} 被收集在预先称量的滤料上。根据采样前后滤料质量之差和采样体积,计算 PM_{10} 的质量浓度。

采样器平行测定结果的相对标准差为 5%;准确度依采气流量误差和滤料称量误差而定,一般情况下小于 10%。

2.3.2 β 射线吸收法

β 射线吸收法原理为仪器的抽气泵对大气进行恒流采样,经 PM_{10} 切割器切割后,大气中的 PM_{10} 颗粒物吸附在 β 源和盖革计数管之间的滤纸表面,采样前后盖革计数管计数值的变化反映了滤纸上吸附灰尘的质量变化,由此可以得到采样空气中 PM_{10} 的浓度。 β 射线源采用放射源 ^{14}C ,放射能量在 $100 \mu Ci$ 以下,半衰期为 5730 年, β 射线为原子核在发生 β 衰变时放出的 β 粒子,这是一种快速带电粒子,它的穿透能力较强,当它穿过一定厚度的吸收物质时,其强度随吸收层厚度增加而逐渐减弱的现象叫做 β 吸收。当吸收物质的厚度比 β 粒子的射程小很多时, β 射线在物质中的吸收,近似为:

$$I = I_0 e^{-\mu_m \cdot t_m} \quad (2.2)$$

式中:

I_0 ——滤纸没有吸附吸收物质时的 β 粒子记数值;

I ——是 β 射线穿过吸收物质厚度为 t_m 的滤纸的 β 粒子记数值;

μ_m ——称为质量吸收系数或质量衰减系数,单位为 cm^2/mg ,对于同一吸收物质, μ_m 与放射能量有关;

t_m ——称为质量厚度,单位为 mg/cm^2 。

测量过程中盖革计数管电路记录下 β 射线通过空白滤纸时的强度 I_1 ,由公式 2.2 得:

$$I_1 = I_0 e^{-\mu_m \cdot t_m} \quad (2.3)$$

随后恒流抽气系统通过 PM₁₀ 切割器抽入一定体积的样气, PM₁₀ 颗粒被阻留在仪器滤纸表面上; 探测器记录下此时 β 射线的强度, 设为 I_2 , 由公式 2.2 得:

$$I_2 = I_0 e^{-\mu_m(t_m + \Delta m)} \quad (2.4)$$

式中: Δm ——PM₁₀ 的质量厚度, 单位为 mg/cm²。

假设 I_0 在整个测量过程中保持不变, 综合公式 2.3 和 2.4, 得:

$$\Delta m = \frac{1}{\mu_m} \ln \frac{I_1}{I_2} \quad (2.5)$$

根据滤纸被探测面积、采样流量和采样时间, 计算出 PM₁₀ 的质量浓度:

$$C = \frac{\Delta m S}{F t} \times 1000 \quad (2.6)$$

式中: C ——PM₁₀ 的质量浓度, mg/m³;

S ——探测面积, cm²;

F ——换算成标准状况下的采样流量, L/min;

t ——采样时间, min。

2.3.3 微量振荡天平(TeOM)法

微量振荡天平法(亦称压电晶体差频法)的原理为用静电采样器将颗粒物采集在石英谐振器的电极表面上, 因电极上端加了颗粒物质量, 使其振荡频率发生变化。根据频率变化, 可求出空气中的颗粒物浓度。

石英谐振器实际上相当于一个超微量天平。若采样流量为 F (L/min), 采样时间为 t (min), 则空气中颗粒物浓度 C (mg/m³) 用下式计算:

$$C = A \frac{\Delta f}{F \cdot t} \quad (2.7)$$

式中 A ——与石英谐振器的称量灵敏度有关的常数, 即单位频率变化相当于颗粒物质量数 $\left(\frac{\Delta M}{\Delta f}\right)$, mg/Hz。

由于测量时 F 、 t 均已固定, 颗粒物浓度 C 与石英谐振器的频率变化 Δf 成正比。每次测定的结果用数字显示, 在记录器上读了在任一个间隔时间内的平均颗粒物浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 或 mg/m^3)。如果将记录纸上的浓度和时间曲线进行积分计算(或与电子计算联用), 可得颗粒物的小时平均和日平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 或 mg/m^3)。

《环境空气质量自动监测技术规范, HJ/T193-2005》推荐了我国目前空气质量 PM₁₀ 自动监测方法为微量振荡天平法或 β 射线吸收法。并规定 PM₁₀ 有不少于 12 个有效小时平均值的算术平均值为有效日均值, 日均值的统计时间段为北京时间前日 12:00 至当日 12:00。每月应有不少于 21 个有效天数平均值的算术平均值为有效月均值。规范要求 PM₁₀ 采样头至少每 2 个月清洗一次; PM₁₀ 项目的监测分析仪器至少每 6 个月应进行一次流量校准。每次更换滤膜后, 应检查仪器的采样流量, 在有条件时可同时用标准膜进行标定。

表 2-7 PM₁₀ 自动监测仪技术性能指标*

测量范围		0~1 mg/m ³ 或 0~10 mg/m ³ (可选)
50%切割粒径		10±1 μm 空气动力学直径
最小显示单位		0.001 mg/m ³
采样流量偏差		≤±5% 设定流量/24 h
仪器平行性		≤±7% 或 5 μg/m ³
标准膜重现性		≤±2% 标准值
与参比 方法比较	斜率	1±0.1
	截距	0±5 μg/m ³
	相关系数	≥0.95
输出信号	模拟信号或数字信号	
工作电压	AC220 V±10% 50 Hz	
工作环境温度	0℃~40℃	

* :数据来源于《环境空气质量自动监测技术规范,HJ/T 193-2005》。

滤膜称重法测量 PM₁₀ 的优点是成本较低,适用于近郊或经济条件相对落后的小城市,也可用于 PM₁₀ 污染变化较小的城市。此外,滤膜称重法在 PM₁₀ 成分研究和环境质量评估中应用也比较广泛;其缺点是采样过程工作量大,不仅采样前后需实验室内衡重称量,而且采样过程还需要人工取换滤膜和人工计算 PM₁₀ 的浓度。要得到日均值需连续采样 12 h 以上,反映不出 PM₁₀ 浓度的小时变化情况。β 射线吸收法或微量振荡天平法测量 PM₁₀ 的优点是要求样品量很少,因此在 24 h 空气质量连续自动监测中应用广泛。β 射线吸收法或微量振荡天平法仪器可有效反映出空气中 PM₁₀ 污染浓度的变化情况,不仅可每小时自动得出一个监测数据,实时反映空气中 PM₁₀ 浓度的变化情况,并且可进行数据传输,有利于远程监测和自动控制,减少了人工工作量,提高了监测工作的效率,能为环保部门进行空气质量评估和政府决策提供及时、准确的依据,其缺点是相对成本较高。

第三章 城市 PM₁₀ 污染浓度特征

3.1 重庆市主城区概况

重庆主城区由 9 个行政区组成,总面积约为 5 473 km²,主城规划区的面积约为 2 737 km²,其中规划核心区面积约为 713 km²。

主城区规划区地处铜锣山和中梁山之间的槽谷丘陵地带,被长江和嘉陵江分隔成三片,西高东低,海拔在 168~400 m 之间。目前已形成 12 个组团,中心区在两江汇合处,呈半岛状,建筑物依山而建,城郭依山傍水,形成少有的“三江”山城风貌。主城区内主要河流有长江和嘉陵江,两江在区内的朝天门相汇。主城区主导风向为偏北风,次主导风向为偏南风,近地风速很小,一般很少超过 2 m/s(频率≤2 m/s 的占 80%以上),年平均风速 1.3 m/s。年静风频率各处不同,如观音桥日均 36%,朝天门因受河谷风影响,全年静风频率仅 3%,大多数地区在 30%~40%。规划核心区局部风向变化比较明显。随着黑夜与白天的交替,谷风与河风也交替变化。2004 年日平均气温在 18.4℃。通常 1 月为平均气温最低的月份,极端最低气温一般在-4.0℃左右,而沿江河谷地带通常在-2.5℃以上。7 月和 8 月为平均气温最高的月份,平均气温一般在 27.0℃~28.0℃,极端最高气温在 40.0℃以上,其中沿江河谷地带可达 42.0℃。逆温频率在 60%~80%,强度为 0.6℃/100 m,混合层厚度为 500~600 m,其中接地逆温频率在 35%~40%,冬季逆温持续时间平均为 10 h,甚至全天不散。逆温层下极易成雾,致使近地面污染物难以扩散,同时城市热岛效应也比较显著。年均降水量在 1 000~1 200 mm 之间,降水量年际变化较大,最多年与最少年相差一倍以上。降水各季分配不均,多集中在夏季,降水日数一般为 150 天~165 天。其中夜雨总量约占年总降水量的 60%~70%。年均日照为 980 h 左右,但分布不均。从季节上来看,夏季日照最多,占全年的 35%~40%,其次是春季占 22%~30%,秋季占 20%~27%,冬季最少,仅占 5%~16%。年平均相对湿度为 78%左右,是全国高值区之一,秋冬较大,春夏较小。

重庆主城九区只有 6 个行政区的全部和 3 个行政区的部分进入批准划定的主城规划区(以下简称主城区),包括 83 个街道、镇。其基本情况见表 3-1。

表 3-1 主城规划区土地面积和人口分布情况*

行政区	土地面积(km ²)	常住人口(万人)	人口密度(人/km ²)
渝中区	21.90	68.63	31 338
大渡口	94.39	25.70	2 723
江北区	213.52	63.51	2 974

续表

行政区	土地面积(km ²)	常住人口(万人)	人口密度(人/km ²)
沙坪坝	383.45	84.09	2 193
九龙坡	443.03	92.22	2 082
南岸区	278.78	65.13	2 336
北碚区	323.32	66.20	2 048
渝北区	374.62	81.88	2 185
巴南区	567.39	79.80	1 406
合计	2 700.4	627.16	2 322

* :数据来源于《重庆市统计年鉴 2005》。

2004 年主城九区国内生产总值 1 041.98 亿元,按常住人口计算,人均国内生产总值 16 703 元。其中第一产业完成 56.42 亿元,占 GDP 的 5.4%;第二产业完成 532.93 亿元,占 GDP 的 51.1%;第三产业完成 452.63 亿元,占 GDP 的 43.4%。各区经济现状及人均 GDP 情况如表 3-2。

表 3-2 主城各行政区经济现状及人均 GDP 情况*

行政区域	GDP(亿元)	第一产业(亿元)	第二产业(亿元)	第三产业(亿元)	人均 GDP(元)
渝中区	176.17	—	34.23	141.94	25 764
大渡口	57.16	1.44	45.45	10.27	22 358
江北区	94.93	1.55	63.21	30.17	15 066
沙坪坝	138.71	4.97	78.02	55.72	16 608
九龙坡	185.53	6.68	113.01	65.84	20 272
南岸区	94.80	3.35	62.77	28.68	14 666
北碚区	80.97	5.65	42.88	32.44	12 307
渝北区	95.10	11.53	57.19	26.37	11 815
巴南区	82.37	18.47	41.00	22.90	10 349

* :数据来源于《重庆市统计年鉴 2005》。

3.2 重庆市主城空气质量(PM₁₀)自动监测概况

3.2.1 主城区环境空气功能区划分与执行标准

根据 1997 年 3 月 18 日重庆市人民政府文件重府发[1997]40 号公布的“重庆市环境空气质量功能区划分规定”,主城九区中南岸区的南山—南泉风景名胜区、北碚区的缙云山—钓鱼城国家级风景名胜区为一类区;大渡口区所辖重钢厂区以及沙坪坝区所辖石井坡街道(含詹家溪街道一、二、三段,井口镇长春沟社、姜家社)所辖范围为三类区;主城九区其余地区全部为二类区。

3.2.2 主城空气质量(PM_{10})自动监测概况

重庆主城的空气质量自动监测可以追溯到 20 世纪的 80 年代初。1983 年重庆作为我国第一批 16 个试点城市,开始建设空气质量自动监测系统,当时称为“大气环境自动监测地面站”,简称“地面站”,最初只有 5 个监测子站和 1 个中心站。 PM_{10} 的监测最初采用的是由北京地质仪器厂生产的 β 射线吸收法仪,二氧化硫、氮氧化物的监测采用的是天津分析仪器厂仿制日本的库仑仪(湿法),一氧化碳监测采用的是北京分析仪器厂引进德国的非散射红外吸收仪,气象仪采用的是中美合资宁加气象仪器厂的自动气象仪。由于政府的日益重视和加大投入,经过多年的不断努力,主城区的空气质量自动监测系统已经多次更新换代,重庆市主城区环境空气质量自动监测系统是由 1 个中心站、11 个固定监测子站、质量保证实验部分和系统支持实验部分等组成。目前采用的是与国际水平接轨的先进仪器设备,在用仪器系统为法国 ESA 公司生产的监测设备。其中国控监测点位于解放碑、观音桥、天星桥、南坪、杨家坪、高家花园、人和以及清洁对照点北碚缙云山 8 个测点;市控监测点为观音桥、新山村、鱼新街、天星路 4 个测点。国家发布的我市主城区空气质量监测结果是除对照点外的 6 个国控监测点监测结果的平均。在系统中,中心站通过有线设备对子站监测结果进行收集,按国家环境保护总局标准《环境空气自动监测技术规范》的要求对采集的监测结果进行统计处理;每个固定监测子站代表了一定的空间监测范围,负责对选定的监测项目进行采样和分析,分析结果按要求的格式储存在子站计算机中供中心站调用。

为保证系统获得准确可靠的监测结果,按照自动监测仪器校准通则和根据仪器设备的配置情况,目前采用对仪器每天进行零点校准、10 天左右一次的跨度校准的方式对系统进行质量控制。

3.3 PM_{10} 浓度的时间变化

空气 PM_{10} 会因不同城市的能源结构、地理环境以及污染源管理水平的不同而不同。在污染源一定的条件下, PM_{10} 浓度的大小取决于气象条件,即 PM_{10} 年内浓度变化与季节的变化密切相关。一般而言,一年之中冬季早晚气温较低,大气层结构较稳定,空气对流弱、湍流小,易出现逆温,地面风速较小或静风较多, PM_{10} 容易在近地层大气中累积,使其浓度增大。另外,冬季取暖期对 PM_{10} 浓度的增加也有相当贡献;春季 PM_{10} 污染北方和南方有明显区别;我国北方城市,由于春季降水偏少天气干燥,植被干枯,风力强劲,易出现大风扬尘或沙尘暴天气,使得 PM_{10} 浓度增高;南方城市春、秋季早晨气温偏低,大气层结构较稳定,逆温出现次数较多, PM_{10} 浓度比较高;夏季气温偏高,大气处于不稳定状态,空气对流强,有利于 PM_{10} 扩散迁移,并且夏季降雨量偏多,对洗脱净化作用明显,使得 PM_{10} 浓度较低。沿海城市由于受海洋的影响,其季节性变化不太明显。

一般而言,一天之中 PM_{10} 总体变化为夜间浓度高、白天浓度低,日变化趋势一般均呈现“双峰双谷型”,但峰值和低谷出现的时间段各城市有所不同。这种基本的变化特征与大气稳定性和气象条件的日变化有很大的关系。白天太阳辐射较强,地面气温较高,大气处于不稳定

状态,对流交换和垂直扩散能力较强,混合层厚度增加,有利于 PM₁₀ 扩散迁移,导致 PM₁₀ 浓度降低;夜间大气多处于稳定状态,且易出现逆温,不利于污染物扩散。此外由于国内城市大都规定柴油卡车在夜间进出城区运输,来源于尾气排放的微粒较多,使得夜间 PM₁₀ 浓度上升。

3.3.1 PM₁₀年日均浓度的年变化

2001~2006 年,主城区空气 PM₁₀ 浓度整体呈下降趋势,仅 2002 年比 2001 年略有上升,日均值超标率从 2001 年的 39.3%下降到 2006 年的 19.59%,年均浓度从 2001 年的 0.149 mg/m³ 下降到 2006 年的 0.111 mg/m³,降幅达 25.5%。

2006 年,主城区空气 PM₁₀ 年均浓度为 0.111 mg/m³,超标 0.11 倍。空气质量日报统计表明首要污染物为可吸入颗粒物的比例为 83.3%。

表 3-3 2001~2006 年主城区空气 PM₁₀ 监测统计

年度	样本数	日均值(mg/m ³)					平均值
		最小值	最大值	超标个数	超标率(%)	最大超标倍数	
2001	2 151	0.023	0.54	846	39.33	2.6	0.149
2002	2 190	0.025	0.561	935	42.69	2.74	0.152
2003	2 190	0.003	0.613	855	39.04	3.09	0.147
2004	2 196	0.011	0.532	706	32.15	2.55	0.142
2005	2 068	0.007	0.41	495	23.94	1.73	0.118
2006	2 920	0.004	0.435	572	19.59	1.9	0.111

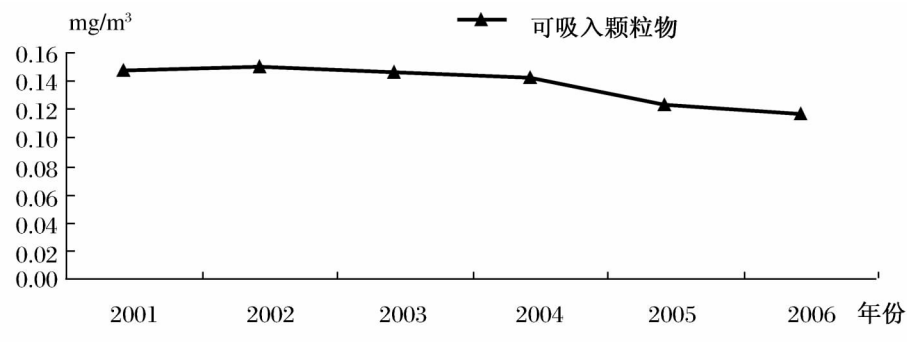


图 3-1 2001~2006 年主城区空气 PM₁₀ 浓度年际变化

3.3.2 PM₁₀浓度的月变化

主城区空气中 PM₁₀ 浓度月变化见图 3-2,超标率月变化见图 3-3。从图 3-2 看出:2001~2006 年 PM₁₀ 浓度月变化基本相同,年初(1~4 月)浓度较高,从 5 月开始逐渐下降,一般在 8~10 月达到最低,从 11 月开始逐渐上升;多数年份最大月均值出现在 3 月份。PM₁₀ 浓度超标率月变化与浓度变化一致,除个别月份外,超标率每年均是 1~4 月和 11~12 月较高,6~9 月较低。

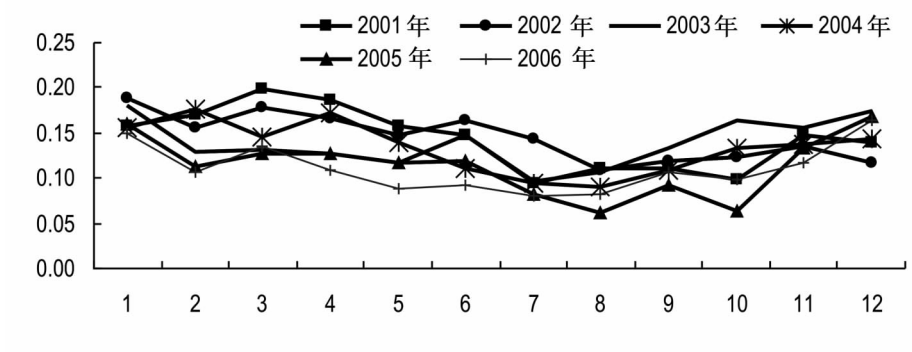


图 3-2 2001~2006 年主城区空气中 PM₁₀ 浓度月变化

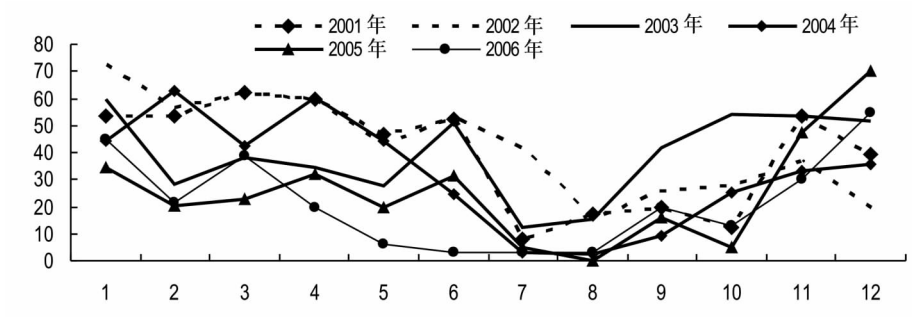


图 3-3 2001~2006 年主城区空气中 PM₁₀ 超标率月变化

图 3-4 为 6 年中污染物浓度月变化，图 3-5 为 6 年中污染物超标率月变化。由图 3-4 看出：PM₁₀ 1~4 月较高，从 5 月起开始下降，7 月达到最低值，从 9 月起开始逐月上升。污染物超标率月变化与浓度变化一致。PM₁₀ 超标率 1 月最高，之后逐渐下降，至 8 月达到最低，期间有反复，7~8 月为低值区，9 月开始逐月上升，12 月比 11 月略有下降。

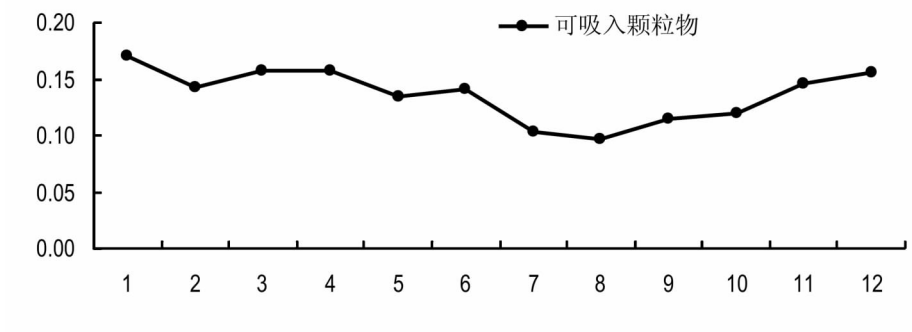


图 3-4 2001~2006 年主城区空气 PM₁₀ 浓度月变化

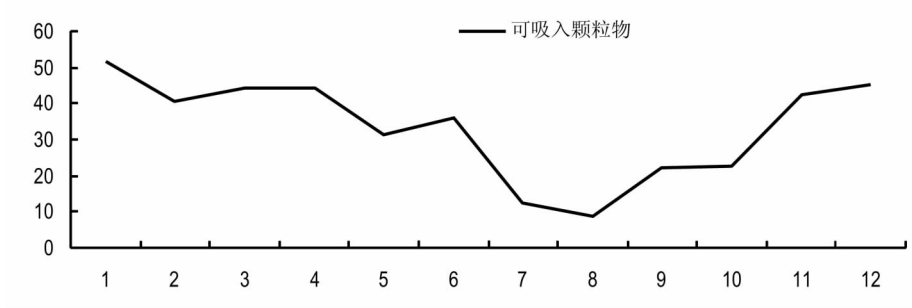


图 3-5 2001~2006 年主城区空气 PM_{10} 日均值超标率月变化

3.3.3 PM_{10} 浓度的季变化

2001~2006 年主城区空气中 PM_{10} 浓度季变化见图 3-6。由图 3-6 看出：可吸入颗粒物浓度季变化的变化趋势不尽一致，大部分年份以 1 季度较高，3 季度较低。

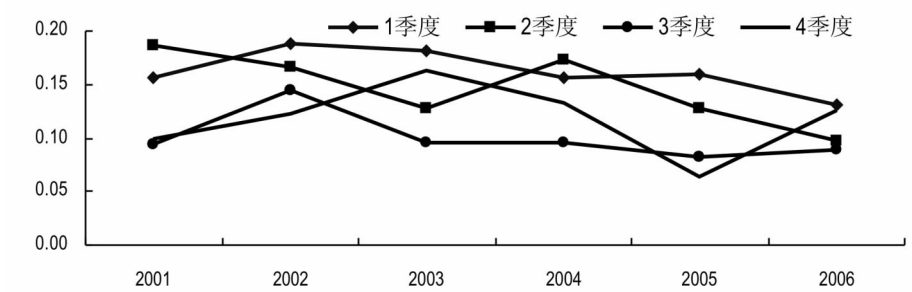


图 3-6 2001~2006 年主城区空气 PM_{10} 浓度季变化

3.3.4 PM_{10} 浓度的小时值变化

对 2003~2005 年的 1~3 月和 10~12 月 PM_{10} 浓度小时值变化进行统计，见图 3-7 和图 3-8。2003~2005 年的 1~3 月和 10~12 月，主城空气中 PM_{10} 浓度小时值变化曲线呈明显的“双峰双谷”趋势，3 年变化情况一致。双峰分别出现在 24~1 时和 11~12 时。1 时浓度较高，之后逐渐下降，在 6~7 时达到全天的第一个低值区，之后逐渐上升；在 11~12 时达到第一个峰值，随后逐渐下降；在 17~18 时达到全天的第二个低值区，之后逐时上升；在 22~23 时达到全天的第二峰值区，之后浓度略有下降。

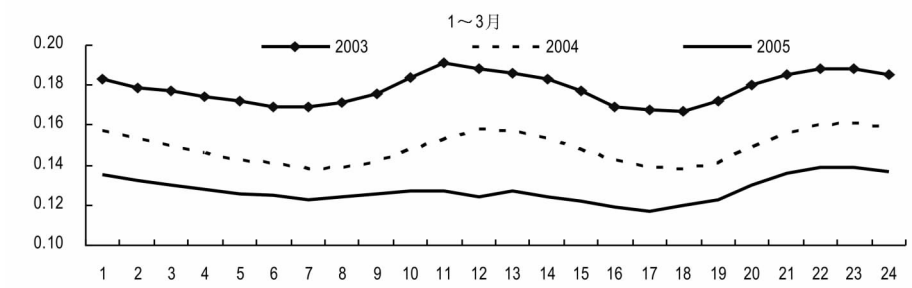


图 3-7 2003~2005 年主城区空气 PM_{10} 浓度小时值变化(1~3 月)

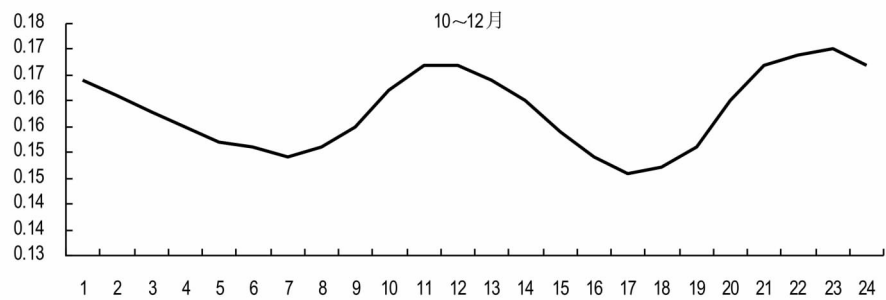


图 3-8 2003~2005 年主城区空气 PM₁₀ 浓度小时值变化 (3 年平均) (10~12 月)

3.4 PM₁₀ 浓度的空间分布特征

2006 年,主城九区空气 PM₁₀ 监测结果统计见表 3-4 和图 3-9。九区 PM₁₀ 浓度均超过二级标准,其中大渡口和沙坪坝区较高,巴南区和渝北区较低。

表 3-4 2006 年主城九区空气 PM₁₀ 监测结果统计

区域	日均值范围	日均值超标率 %	最大日均值超标倍数	年平均值
渝中区	0.008~0.373	22.74	1.49	0.115
大渡口区	0.003~0.409	31.51	1.73	0.135
江北区	0.001~0.356	22.74	1.37	0.112
沙坪坝区	0.012~0.423	28.77	1.82	0.113
九龙坡区	0.012~0.435	24.93	1.9	0.123
南岸区	0.014~0.295	19.18	0.97	0.108
北碚区	0.007~0.299	13.42	0.99	0.093
渝北区	0.006~0.384	14.52	1.56	0.105
巴南区	0.004~0.345	16.44	1.30	0.100

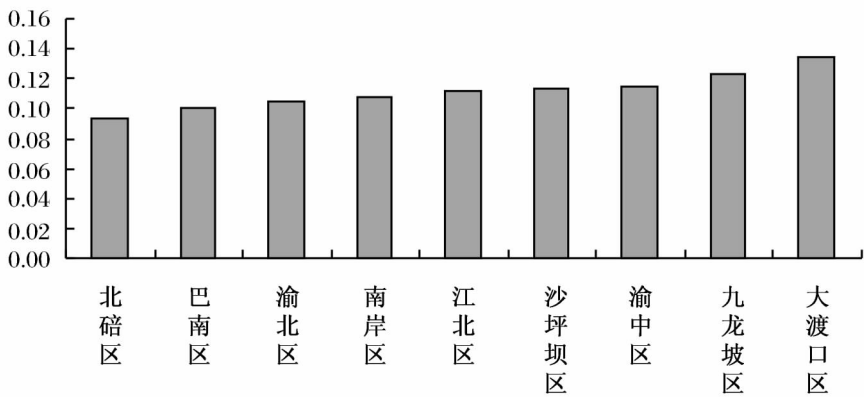


图 3-9 2006 年主城九区空气 PM₁₀ 监测结果比较

2001~2006 年主城九区 PM₁₀ 浓度北碚区最低,巴南区次之,大渡口最高,见图 3-9。

2001~2006 年各测点 PM₁₀ 年平均浓度变化见图 3-10。各测点 PM₁₀ 年均浓度的差距逐渐缩小。2001~2002 年沙坪坝区浓度较高,2003~2006 年则是江北区浓度相对较高。从年变化看:各测点变化特征不太一致,除渝北区测点浓度变化不大外,其余测点浓度均有不同的变化,2006 年除了大渡口区测点浓度略微上升以外,其他各测点浓度值均达到历年最低点。

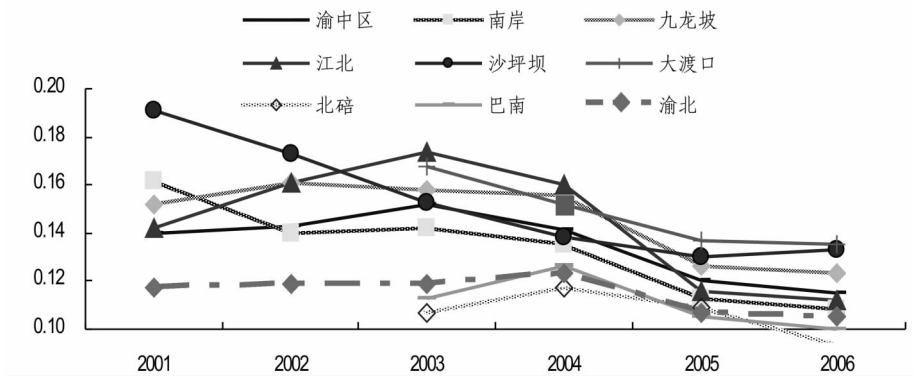


图 3-10 2001~2006 年各测点 PM₁₀ 浓度年际变化

3.5 PM₁₀ 质量浓度影响因素分析

影响 PM₁₀ 质量浓度的因素主要有两大类:污染源颗粒物排放量和气象因子对 PM₁₀ 的稀释和去除效应。以 2001~2002 年的数据讨论气象因子对 PM₁₀ 浓度的影响。

3.5.1 污染源排放量

对 PM₁₀ 质量浓度变化影响较大的污染源主要为无组织排放源。在监测期间内,如果监测点附近出现了新的无组织排放源,PM₁₀ 的质量浓度就会发生比较大的波动。

3.5.2 气象因素的影响

表 3-5 气象因子与 PM₁₀ 的相关系数矩阵

气压	PM ₁₀	风速	气温	阴雨天数	晴天日数	
气压	1					
PM ₁₀	0.568	1				
风速	0.704	0.915	1			
气温	−0.909	−0.188	−0.431	1		
阴雨天数	0.154	−0.705	−0.419	−0.552	1	
晴天日数	−0.240	0.640	0.345	0.623	−0.996	1

3.5.2.1 风速和风向的影响

重庆市主城四周群山环抱,风速小且静风频率高。全年平均风速为 1.3 m/s,且沿江地区的风速大于其他地区。各地的静风频率在 20%~80%。从观测期前五年的风频和风速图(见

图 3-11)可以看出:除了 WNW、NW 和 NNW 分别为 7%、12%和 13%外,其他风向频率在 2%~5%之间。其间的静风频率为 24%。5 年中,各种风向的风速差别不大,变化范围为 1.6~2.2 m/s,处于准静止风型,在这种风频类型下,污染物不易扩散。

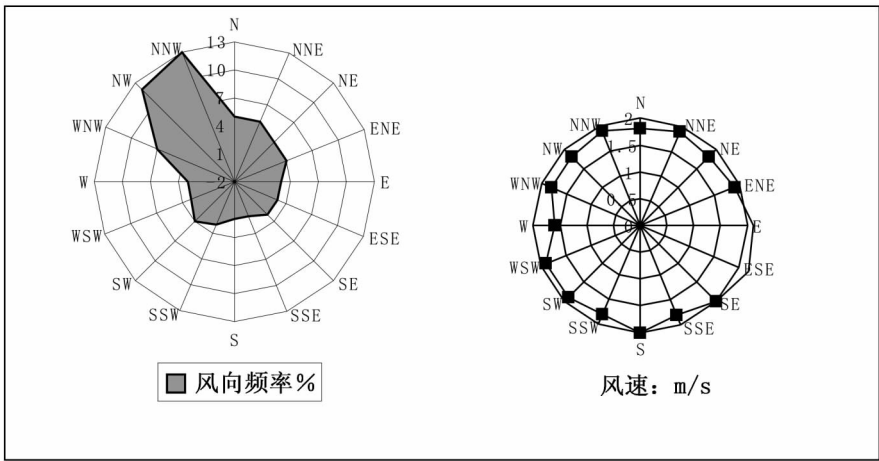


图 3-11 主城区“九五”期间风向风速玫瑰图

3.5.2.2 降雨对 PM₁₀ 洗脱效率

图 3-12 为降雨对缙云山和江北区 PM₁₀ 浓度的影响关系。由图 B、C 和 D 均可看出,当天气由晴转阴直到降雨,PM₁₀ 的浓度呈明显下降趋势,降雨停止后,PM₁₀ 浓度很快回升。其中江北区的 PM₁₀ 浓度比对照点回升快。

为了进一步说明降雨对 PM₁₀ 的洗脱效果,在此引进洗脱效率的概念,即因降雨洗脱而减少的 PM₁₀ 浓度占降雨前 PM₁₀ 浓度的百分比。通过对江北区和缙云山的 PM₁₀ 浓度进行计算,采用的数据为临近降雨前的 PM₁₀ 浓度和降雨期间的平均值,分析结果见表 3-6。

由表 3-6 可以看出,除 2001 年 7 月外,在其他三个采样期,降雨对 PM₁₀ 的洗脱效果非常明显。在对照点,降雨对 PM₁₀ 的洗脱效率在 76.81%~77.90%之间。在江北区,降雨对 PM₁₀ 的洗脱效率在 51.42%~74.56%之间。降雨对 PM₁₀ 洗脱效果比较明显,降雨后 PM₁₀ 浓度很快回升,一方面说明我市 PM₁₀ 源排放强度大,另一方面也说明人类活动比较强烈。

表 3-6 降雨对空气 PM₁₀ 的洗脱效率 (%)

日期	地点	洗脱率
2001 年 10 月	缙云山	76.81
	江北区	51.42
2002 年 1 月	缙云山	77.40
	江北区	64.15
2002 年 4 月	缙云山	77.90
	江北区	74.56
平均	缙云山	77.37
	江北区	63.37

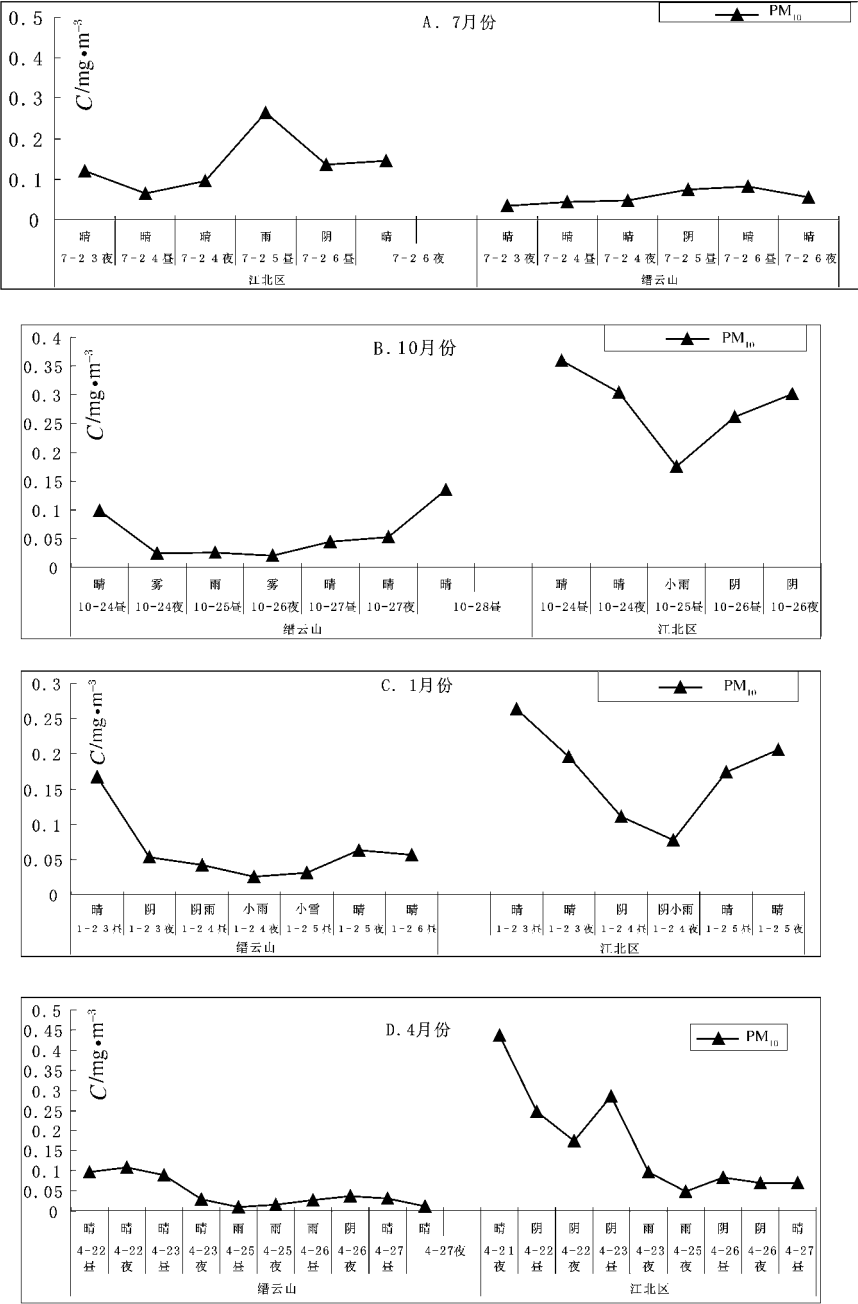


图 3-12 降雨对 PM₁₀ 浓度的影响 (A、B、C、D)

3.6 主城区交通干道 PM₁₀ 浓度特征

交通环境由于受到机动车和道路扬尘的直接影响,PM₁₀ 的污染比城市的平均水平更加严重。道路扬尘通常认为是 PM₁₀ 粗粒子部分的主要来源,机动车尾气排放通常是 PM₁₀ 中细粒子的重要来源。

3.6.1 交通干道 PM₁₀ 浓度特征

主城区 7 条主干道 PM₁₀ 的平均浓度为 319.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 变化范围为 203.53~418.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM₁₀ 的季变化最高浓度均出现在秋季 (418.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 冬季次之, 最低值出现在夏季 (203.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。在 4 个季节中, PM₁₀ 都超过国家二级标准, 最大超标倍数分别为 1.8 倍和 3.4 倍。分析其原因主要因为秋季采样时, 正是重庆道路改造期, 导致空气中扬尘偏高, 而冬季我们采样时, 采样点的道路改造已经结束, 但是重庆的冬季阴天很多, 逆温层很厚, 导致冬季空气扩散条件差, 颗粒物浓度较高。春季雨水充沛, 洗脱了大量的空气污染物, 而重庆的夏季是空气质量最好的时期, 雨水多和大气扩散条件好, 加之自从 2004 年 7 月 1 日起, 重庆市加强了对市区内载货卡车的管理, 要求全部进行加盖运输, 防止撒漏, 因此空气 PM₁₀ 水平显著降低。

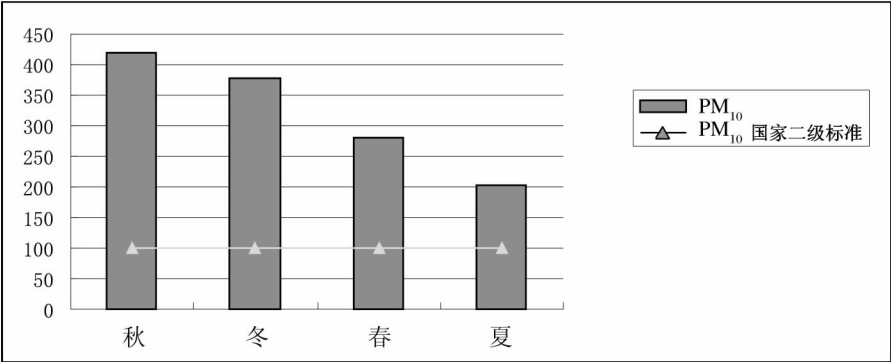


图 3-13 PM₁₀ 的浓度随季节的变化规律

交通环境 PM₁₀ 与环境中 PM₁₀ 相比 (2002 年~2003 年数据), 季节变化趋势是相同的, 但质量浓度增加了 1.25 倍, 这主要是由于交通主干道颗粒物受机动车行驶和人为活动的影响更为剧烈。机动车在使用过程中产生两类颗粒物排放: 一类是由于燃料燃烧所产生的一次颗粒物和二次颗粒物排放; 另一类是由于机动车在行驶过程中所产生的非燃料燃烧颗粒物, 它包括刹车片的磨粒、轮胎橡胶与路面材料的磨粒、粉粒料等运输过程中产生飞撒、机动车车身与底盘部位的污垢和尘土等在行驶时洒落地面, 以及机动车行驶时的气流扰动将路面积尘吸出而引起尘土等二次扬尘。

3.6.2 典型交通干道 PM₁₀ 浓度的季节变化

图 3-14 为重庆市主城区典型干道 PM₁₀ 的季节变化特征。从中可以看出, 观音桥和红锦大道加州段两条主干道季节变化较大且趋势相同, 即最高浓度出现在秋季, 冬季次之, 夏季最低, 并且观音桥秋季和冬季是 7 条干道浓度最大的, 质量浓度分别为 686.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 504.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 超标倍数分别为 3.6 和 2.4。主要原因是此测点属于商住区, 且在转盘处, 车流量和人流量大, 周围是高大建筑物, 导致产生了大量颗粒物, 且不易扩散。到春季采样时, 转盘处由于进行道路改造, 车流量有所减少。夏季的采样点移至改造好的分流道上, 路况大大改善, 导致 PM₁₀ 的浓度下降最明显。中山路文化宫段、石小路和长江南桥头的季节变化趋势相同, 即最

高浓度出现在冬季,秋季和春季次之,夏季最低,并且前三个季节变化幅度不大。主要是因为这两个监测点在 4 次采样期间基本上没有下雨,周围环境变化不大,冬季稍高主要是冬季逆温层厚,影响了大气的扩散条件不好导致产生了更高的浓度。菜袁路新东福段采样点的季节变化不明显,春季稍低,主要是由于采样前一天下雨,可能雨水清洗了空气。但值得注意的是,在夏季,此监测点是 7 条主干道中浓度最高的,为 $310.88\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季的平均值为 $203.53\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,高出平均值 $107.35\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。内环高速杨公桥段的季节变化除了秋季最高,质量浓度为 $446.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,其他 3 个季节变化不大,且浓度较低。

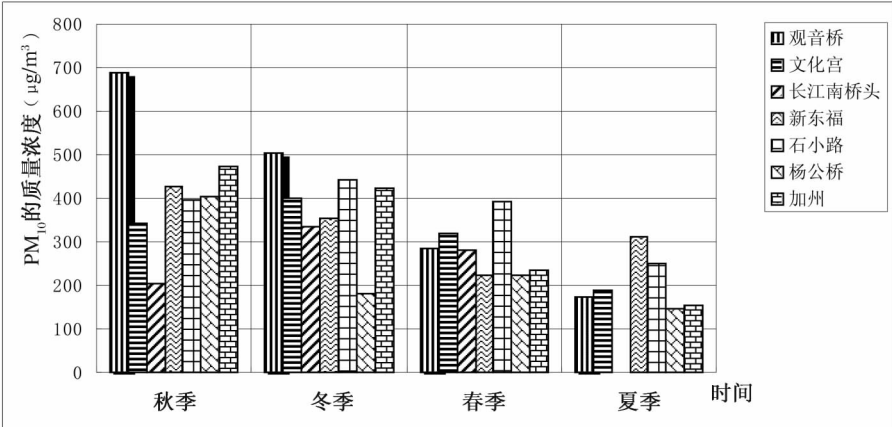


图 3-14 典型交通干道 PM_{10} 的季节变化

3.6.3 典型主干道 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比率

PM_{10} 包括 $2.5\sim10\ \mu\text{m}$ 的粗颗粒和小于 2.5 的细颗粒两部分。人体健康的损害与暴露于较小颗粒物的相关程度比较大颗粒物高。典型主干道四个季节 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 的质量比率如表 3-7。结果表明 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比值范围在 $0.52\sim0.85$ 之间,平均值为 0.66 。1995~1996 年魏复盛等人对广州、武汉、兰州和重庆四城市的采样结果表明,市区环境 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比值范围在 $0.52\sim0.66$,郊区则为 $0.59\sim0.75$ 。本次典型干道的平均监测结果与其相比大致相同,但变化幅度很大,从表 3-7 中的数据可以看出, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 比值最大出现在内环高速杨公桥收费站,现场调查表明此段高速公路上路面比较干净,粗颗粒物较少,细颗粒物主要来源于往返流量很大的机动车、特别是大量的柴油货车。 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 比值最低出现在红锦大道加州路段,这一条主干道属于快速路,车流量很大,车速较快。

表 3-7 重庆主城典型干道 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 比率

	观音桥	文化宫	长江南桥头	新东福	石小路	杨公桥	加州花园
2003 年 10 月	0.57	0.75	0.71	0.60	0.69	0.79	0.52
2004 年 2 月	0.62	0.55	0.67	0.77	0.58	0.85	0.55
2004 年 5 月	0.70	0.65	0.66	0.73	0.60	0.70	0.59
2004 年 8 月	0.65	0.73	/	0.59	0.69	0.73	0.75
平均	0.64	0.67	0.68	0.67	0.63	0.78	0.57

3.6.4 典型主干道 PM₁₀ 浓度的空间分布特征

交通环境颗粒物浓度的空间分布特征一直是研究道路微尺度颗粒物传输、迁移和扩散规律的基本内容。近年来,交通环境颗粒物空间分布特征的研究开始更多地与交通环境人体暴露研究相结合,以评价交通环境高浓度的颗粒物污染对人体健康的影响。用于研究道路边大气污染物浓度空间分布的监测方法主要包括单点监测法、垂直分布监测法和水平分布监测法三种。

3.6.4.1 主干道 PM₁₀ 浓度的垂直分布

PM₁₀ 浓度垂直分布用来评估道路污染源在垂直方向上对 PM₁₀ 浓度的影响程度,分别于 2003 年 11 月 20 日和 11 月 24 日在重庆市第六人民医院转盘附近中富大厦的不同楼层布设 5 个监测点,距地面分别是 1 m、36 m、55 m、70 m、100 m,测量了 PM₁₀ 质量浓度的垂直分布情况。由图 3-15 可知,PM₁₀ 的质量浓度在 1 m 到 36 m 高度之间没有多大变化,PM₁₀ 的浓度在 36 m 以上有下降趋势,到了 55 m 下降为地面浓度的 90%,到了 100 m 下降为地面浓度的 64% 左右。

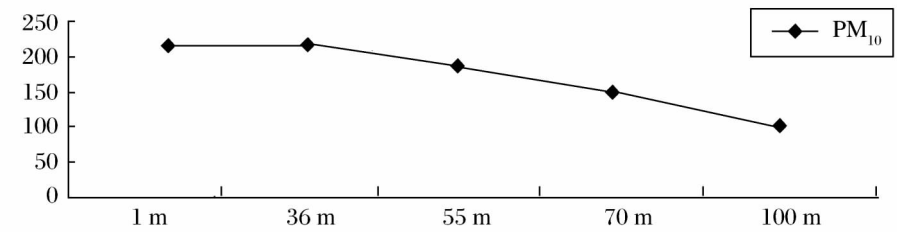


图 3-15 PM₁₀ 的质量浓度的垂直分布特征

显然 PM₁₀ 的浓度受到了地面交通源的强烈影响,导致了 PM₁₀ 质量浓度随着离地面距离增加而明显下降。这是由于粗颗粒物的沉降速度比细颗粒物快得多。由于监测点位于两条宽度不超过 15 m 的狭窄道路,两边有 40 多米的高大建筑物包围,形成了典型的街区峡谷效应,在街区峡谷的底部,气流比上部更稳定,使空气污染物积累在下部。

3.6.4.2 主干道 PM₁₀ 浓度的水平分布

PM₁₀ 浓度的水平分布用来评估道路污染源在水平方向上浓度的扩散情况。图 3-16 展示了红锦大道快速路上 PM₁₀ 质量浓度的水平分布情况。PM₁₀ 的质量浓度随着离公路距离的增加有明显的下降趋势。在距离公路边 40 m 处,PM₁₀ 的质量浓度与 1 m 处相比,下降了 76%;距离公路边 60 m 处,PM₁₀ 的质量浓度下降为 1 m 处的 48.78%,减少了一半多,但在 1 m 和 20 m 之间变化不明显。

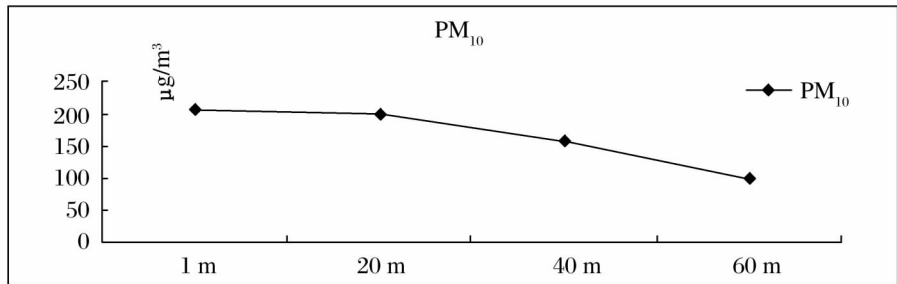


图 3-16 快速路 PM₁₀ 质量浓度的水平分布特征

图 3-17 展示了大石路歇台子路段主干道 PM_{10} 的水平分布,其质量浓度随着与道路距离的增加有下降的趋势,但是下降趋势不明显,到了 60 m 处, PM_{10} 的质量浓度下降为 1 m 处的 80%。

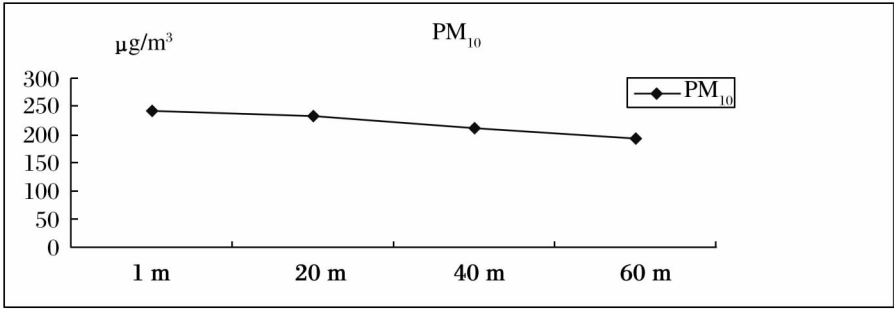


图 3-17 主干道的 PM_{10} 质量浓度的水平分布

从快速路和主干道的测量来看, PM_{10} 的水平浓度梯度下降是明显的,但是一定距离后,距离与 PM_{10} 浓度之间就没有明显的关系。快速路两侧 PM_{10} 浓度比街区主干道下降更快,这显然与采样点道路两侧的扩散条件有关。

第四章 源与受体样品的采集及处理

长期以来人们趋向把大气污染源按建材、冶金、化工等行业分类,这种分类方法虽然便于经济统计和行政管理,但会导致人们认为空气颗粒物来源于这些生产行业。事实上空气颗粒物来源相当复杂,例如,建材、冶金、化工等企业在生产过程中需要煤炭作为燃料甚至原料,排放煤烟尘,一些用煤大户裸露的原煤堆会有少部分煤尘经过扬尘途径进入环境空气中。原煤尘成分不同于煤烟尘,将影响到空气颗粒物的碳含量,从而影响源解析结果中煤烟尘的分担率。显然,煤烟尘不能简单地归结到某一个行业。再如,城市里面每年都有相当数量的在用钢铁材料被环境腐蚀,这些因腐蚀而剥离的钢铁成分会以各种途径进入环境中,所以钢铁尘不能简单地归结到一个钢铁行业。

显然源解析的源分类对煤烟尘来说既包括工业点源、面源,又包括民用燃煤及无组织排放的储灰场等;对风沙尘来说既包括外来风沙尘,又包括各类裸地在外力作用下所产生的尘,以及动土工程中所产生的尘等;建筑尘既包括建材工业生产过程中的粉尘,又包括建筑施工过程中所产生的粉尘等;钢铁尘既包括了炼铁、炼钢等生产过程,又包括机械加工、腐蚀等使用过程;扬尘是一种混合源,它包含有各类源的成分等。

4.1 颗粒物排放源类的识别与分类研究

CMB 模型的输入是某一种源类和受体颗粒物的成分谱,CMB 的输出参数是某一种源类对受体颗粒的贡献值,而不是某一个源对受体颗粒物的贡献值。因此,为了获得 CMB 模型的必要参数,首要的工作是对所在城市的大气颗粒物的排放源类进行识别,为建立城市各类颗粒物源的成分谱奠定基础。

4.1.1 土壤风沙尘

由于自然风力或人力作用把裸露在地面、农田、干枯的河道、湖底的土壤扬起并扩散到空气中的尘称为土壤风沙尘。也包括由于地震震动、山体滑坡以及火山爆发等产生的灰尘。对部分南方城市,由于空气湿度大,城区周围植被覆盖也比较好,全年静风频率偏低,则风沙尘贡献影响较小,主要是土壤尘的贡献。

4.1.2 燃煤烟尘

城市中的燃煤飞灰一般包括工业燃煤飞灰和民用燃煤飞灰。工业燃煤飞灰是指城区内的电厂锅炉、一般工业锅炉、工业窑炉及其他工业燃煤源从烟囱中排放的飞灰。民用燃煤飞灰是指城区内的茶炉、经营性的火灶、居民小灶等民用燃煤源从烟道中排放的飞灰及各类烧烤摊点所排放的燃煤飞灰。



对于某些城市或城区而言,由于实施了清洁能源工程,城区内的茶炉和经营性的大灶已基本改成了使用天然气,但部分居民小灶还存在,所以城区内燃煤飞灰主要是由工业燃煤源、城中村和低收入棚户区排放。

4.1.3 机动车尾气尘

机动车尾气尘是指燃烧汽油和柴油的机动车排放尾气中含有的油烟飞灰。

4.1.4 燃油尘

燃油尘包括工业燃油飞灰和民用燃油飞灰。工业燃油飞灰主要包括城区内的燃油工业锅炉、燃油工业窑炉、燃油电厂锅炉、燃油建筑施工机械、燃油发电机、柴油船舶和其他工业燃油源(如垃圾焚烧炉、焚尸炉等)从烟囱中排放的油灰。而民用燃油飞灰则包括城区内燃油茶炉、经营性的大灶、餐馆和居民灶等排放的油烟及各类烧烤摊点所排放的油烟。

4.1.5 建筑水泥尘

建筑尘排放源主要指以下几种:水泥尘指水泥生产厂有组织和无组织排放的水泥飞灰。建筑施工尘是指建筑施工工地所排放的以水泥成分为主的建筑施工材料飞灰。白灰尘是指石灰窑有组织和无组织排放的建筑用白灰。建筑材料堆放场的扬尘是指堆放沙子、水泥、白灰等引起的建筑材料扬尘。

4.1.6 冶金尘

钢铁行业尘排放源类主要有以下几种:炼钢厂平炉有组织和无组织排放的钢铁飞灰,炼钢厂转炉有组织和无组织排放的钢铁飞灰,炼钢厂电炉有组织和无组织排放的钢铁飞灰,炼铁厂化铁炉有组织和无组织排放的钢铁飞灰,烧结厂烧结炉有组织和无组织排放的飞灰和有色金属冶炼炉有组织和无组织排放的飞灰。

4.1.7 扬尘

由于风力或人群活动作用把落到城区内地面的各源类所排放的尘再次或多次扬起扩散到空气中的尘叫扬尘。在城市内部除上述各种源类排放的尘易形成扬尘外,还有许多开放源也容易形成扬尘。如原煤堆放场、电厂储灰场和城市的裸露地面。

4.2 大气颗粒物排放源样品的采集

4.2.1 源样品采集原则

有些源类的构成物质在向受体排放时,主要经历物理变化过程,如海盐粒子、火山灰、风沙土壤、植物花粉等。采集这类源样品时,可以直接采集构成源的物质,以源物质成分谱作为源成分谱。有些源类,其构成物质不直接向受体排放,中间主要经历物理化学变化过程,如煤炭、石油及

石油制品要经过燃烧过程,建筑水泥尘是矿石经过焙烧过程,钢铁尘经过冶炼过程等等。因此采集这类源样品时,不能直接采集源构成物质,而应该采集它们的排放物。也就是说不能以源构成物质的成分谱作为源成分谱,而应该以源的排放物(飞灰)的成分谱作为源成分谱。

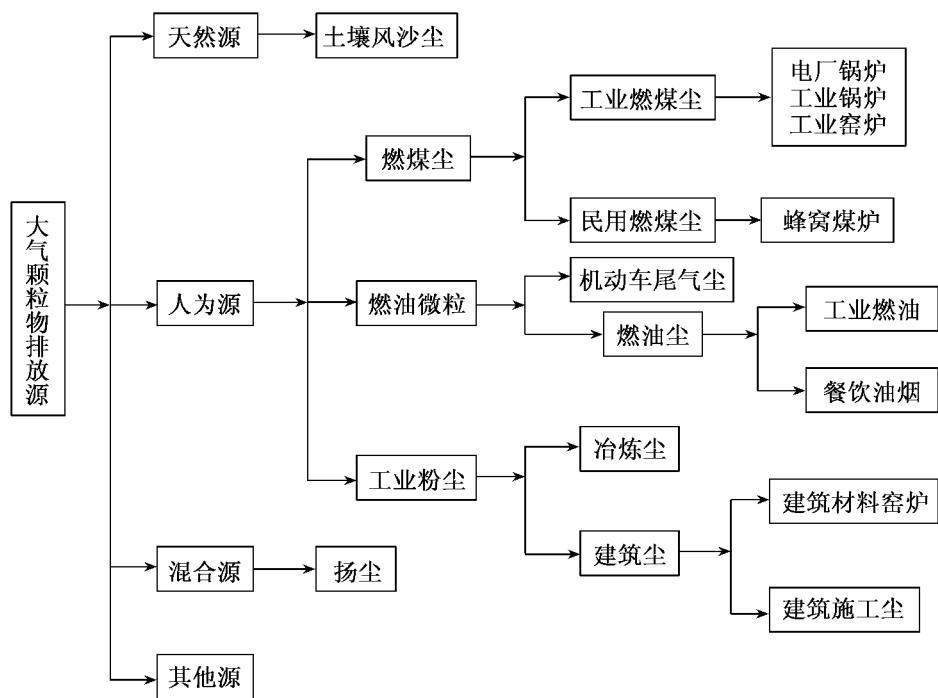


图 4-1 城市大气颗粒物排放源的分类

我们把城市大气颗粒物的排放源类分为土壤风沙尘、煤烟尘、机动车尾气尘、燃油尘、建筑尘、钢铁尘、扬尘等,每一种源类中又包括众多不同的排放源,而这些不同的排放源所排放的颗粒物的化学成分又存在着不同程度的差别。对于土壤风沙尘来说,我们认为它主要来源于本地;而对于研究区域来讲,其土壤的结构和分布是固定的,因此土壤化学成分基本不变。对于远距离输送如沙尘暴等特殊天气影响,CMB 模型已经无法合理解释,一般作为例外考虑;煤烟尘由于煤质、燃烧方式和除尘方式等因素的不同会造成排放的煤烟尘在化学组成上存在一定的差别;建筑尘中不同标号的水泥其组成不同,生产过程中的建筑尘与运输、使用过程中所产生的建筑尘在组成上也有所不同;因为炼钢、炼铁和机械加工等过程会产生不同组成的钢铁尘;扬尘作为开放源类和混合尘源类,其化学组成在空间和时间上也存在着一定差异。因此在建立各类源成分谱时应当考虑这些问题,对每一种源类中不同的排放源类型样本数应尽可能多地采集,每一子源类应不少于 3 个样品,并依据产量或使用消耗量进行比例混合,以得到比较符合实际的混合样品。操作过程中应注意避免其他源类的污染。

4.2.2 源样品的采集和处理

4.2.2.1 土壤风沙尘的采集和处理

土壤风沙尘主要来源于城市周边的裸地、农田、河滩,城市内部的裸地和各类动土工程所造成的土壤风沙尘。考虑到其他污染源的污染影响和样品采集的难易,土壤风沙尘源样品一般都在城市周边或郊区布点采集。

在重庆市主城区四郊东、南、西、北各方向和城市主导风向的上、下风向上,在裸露的地面上分别布设 3~5 个采样点。在每个采样点上,按梅花法采样,首先用干净的扫帚或大的毛刷扫地表土,并用木铲将其收集到采样纸袋中。再用木铲挖开地表土,收集 20 cm 下的土壤,将其收集到采样纸袋中,每一样品 1 kg 以上。记录采样时间、地点、土壤类型。采集的土壤运回实验室后自然晾干,保持样品的自然状态,土样不要混合。再悬浮前用木槌敲碎,用 200 目尼龙筛筛分后待用。根据主城区土壤类型分布面积紫色土面积:黄壤面积=3:1,对紫色土和黄壤样品按 3:1 重量比进行混合。采集土样点位如表 4-1。

表 4-1 土壤尘采样点位

序号	地名	公路网格坐标	土壤类型
1	江北区寸滩	0654363 3279448	紫色土
2	渝北区回兴	0655713 3283849	紫色土
3	北部经开区尖山	0651739 3282233	黄壤
4	北部高新区大竹林	0643133 3279155	紫色土
5	北部高新区大竹林	0643295 3278715	黄壤
6	沙坪坝区董家桥	0639645 3273911	黄壤
7	内环高速梨树湾段	0639514 3269468	黄壤
8	大渡口区建桥工业园	0643395 3259883	紫色土
9	巴南区渝南大道段	0648926 3255242	紫色土
10	南岸区弹子石	0654701 3277687	紫色土
11	南岸区六公里	0652282 3264274	紫色土
12	九龙坡区华岩	0640078 3262747	紫色土

4.2.2.2 道路尘样品的采集和处理

一般城市道路分为主干道、次干道、支路、快车道 4 类。在重庆市主城 9 区每个区选取典型水泥路面、沥青路面各 2~4 条,每条路任选两处车流量较大的地段,两处车流量较小的地段分别进行采样,先在路面用卷尺度量,然后用毛刷蘸上自来水在道路靠边缘画出 3 m(长)×2 m(宽)的采集路面,最后用电吸尘器进行采集,反复来回吸 3 遍即可。对于主干道、次干道、快车道等长的道路两处距离在 1 000 m 以上。由于主城区基本没有划定机动车和非机动车道,所以采样均在行车道边缘进行。标记清楚采样点位、路面材料、采样时间、各点吸尘面积,样品装入专用袋内。样品运回实验室后,进行粗筛,去掉烟头、树叶等杂物,自然晾干并称重以备再悬浮之用。道路尘采样点位如表 4-2。

表 4-2 道路尘采样点位

序号	地点	公路网格坐标	路面类型
1	江北区北滨路	647479 3272068	沥青路面
2	江北区红石大道	644766 3273964	沥青路面
3	北部新区红锦大道	647048 3276547	沥青路面
4	北部新区新溉路 1	647322 3277006	沥青路面

续表

序号	地点	公路网格坐标	路面类型
5	北部新区新溉路 2	649823 3276976	沥青路面
6	南岸区南滨路	651833 3270578	沥青路面
7	南岸区南弹路	652576 3270165	沥青路面
8	南岸区南城大道	650912 3268641	沥青路面
9	南岸区渝南大道	652233 3265400	沥青路面
10	巴南区龙海大道	648881 3254993	沥青路面
11	江北区五黄路	648058 3275549	水泥路面
12	巴南区白鹤路	650472 3268102	水泥路面
13	巴南区江州路	647900 3252513	水泥路面
14	巴县大道	647017 3253114	水泥路面
15	巴县中学后滨江大道	645876 3254271	水泥路面
16	北碚区双元大道 1	634859 3299707	水泥路面
17	北碚区双元大道 2	634487 3299004	水泥路面
18	北碚区龙凤路	638303 3300575	水泥路面
19	北碚区云泉路转盘	638663 3301361	水泥路面
20	大渡口区钢花路	643738 3262033	水泥路面
21	钢花支路(重钢边上)	644865 3264390	水泥路面
22	大渡口区春晖路	642935 3263035	水泥路面
23	大渡口区陈虞路	643206 3265346	水泥路面
24	大渡口区金桥路	642972 3260921	沥青路面
25	渝北区松石大道	644359 3274869	沥青路面
26	渝北区金开大道	650701 3284305	沥青路面
27	沙坪坝区烈士墓	639670 3273804	沥青路面
28	沙坪坝区火车北站转盘	641003 3272033	沥青路面
29	沙坪坝区西南医院	639937 3269906	沥青路面
30	九龙坡区杨家坪正街	646670 3266737	沥青路面
31	九龙坡区杨渡路	646046 3265679	沥青路面
32	渝中区嘉滨路	652283 3272928	沥青路面
33	渝北区新南路	644701 3277125	水泥路面
34	渝北区宝圣大道	654277 3284937	水泥路面
35	沙坪坝区凤中路	639705 3268573	水泥路面
36	沙坪坝区凤天路	640317 3270131	水泥路面

续表

序号	地点	公路网格坐标	路面类型
37	沙坪坝区石小路	641616 3270225	水泥路面
38	九龙坡区石杨路	644041 3267946	水泥路面
39	渝中区菜袁路	646947 3269650	水泥路面
40	渝中区长滨路	652927 3271710	水泥路面
41	渝中区嘉陵路李子坝	647917 3271585	水泥路面

4.2.2.3 扬尘样品的采集

扬尘由其他各源类混合而成,其化学组成会由于其他各源类在时空上的差异不同而发生变化。相比于其他各源类在化学组成上的相对稳定性,扬尘则不同。在干旱季节或晴天,土壤风沙尘中的丰度元素在扬尘中的含量会升高;而在雨季或雨天,其含量会下降。扬尘样品的采集应突出其时空分布的特点,布设采样点应尽量均匀,照顾到不同的行政功能区。也可以在受体采样点周围的不同距离上布设采样点,同时尽量避免人为污染源的干扰,一般城市可以在受体采样期间同步采集扬尘样品。

在主城区自动站周围布设扬尘采样点,每个采样点周围布设 3~5 个采样点,采样高度 5~15 m,采集楼房等建筑物的窗台、露台、顶楼等较长期积累的灰,用干净毛刷刷入纸袋内。在采样过程中注意避免其他物质的污染。记录采样时间、地点。样品运回实验室后保持样品的自然状态,备用。

表 4-3 扬尘采样点位

序号	点位名称	具体地点	类型
1	缙云山	缙云山电力宾馆楼顶	扬尘
2	渝中区解放碑	渝中区临江门 74 号重医附二院楼顶	扬尘
3	沙坪坝区第七中学	沙坪坝区响水村 14 号第七中学教学楼顶	扬尘
4	南岸区工商大学	南岸区青龙路 126 号办公大楼顶	扬尘
5	九龙坡区工学院	九龙坡区重庆工学院教学楼顶	扬尘
6	江北区观音桥	江北区嘉陵一村 37 号市环境科学研究院楼顶	扬尘
7	渝北区两路	渝北区行政大厅楼顶	扬尘
8	大渡口新山村	大渡口区行政大楼楼顶	扬尘
9	巴南区鱼新路	巴南区巴县中学楼顶	扬尘
10	北碚区天生路	西南大学教学楼顶	扬尘

4.2.2.4 工业燃煤烟尘的采集和处理

选择典型的燃烧正常的不同吨位、不同燃烧方式和不同除尘方式的烧煤工业炉窑(包括火电厂锅炉、一般工业锅炉和窑炉)若干台。采集除尘器除下来的灰约 1 kg 左右运回实验室后自然晾干,备用。记录厂名、锅炉吨位、锅炉类型、除尘器类型、烟囱高度和采样时间等,以备再悬浮之用。民用燃煤烟尘采集蜂窝煤燃尽后的灰烬。在悬浮前按统计耗煤量质量比工业燃煤:民用燃煤=20:1 进行混合。工业燃煤烟尘采集企业及点位如表 4-4。

表 4-4 工业燃煤烟尘采样点位

序号	厂名	采样点位	尘类型
1	重庆发电厂	与除尘器直接连通的灰库	原灰
2	九龙电厂	与除尘器直接连通的灰库	原灰
3	珞璜电厂	与除尘器直接连通的灰库	原灰
4	重庆啤酒二厂	静电除尘器	除尘器灰
5	民丰农化	锅炉炉门	炉前飞灰
6	重庆啤酒厂	布袋除尘器	除尘器灰
7	重庆钛白粉	静电除尘器	除尘器灰
8	西南合成制药	静电除尘器	除尘器灰

4.2.2.5 建筑水泥尘的采集和处理

城市建筑尘是一种综合的源类,除水泥以外,还有石灰、沙石等。水泥不仅来自建筑工地、房屋拆迁和道路改建等,也来自水泥厂的生产过程排放。虽然施工工地会产生除水泥以外的建筑材料尘和动土以外的尘,但这部分建筑尘在组成上类似于土壤风沙尘。若把这些尘的成分谱与水泥尘的成分谱进行平均来代表建筑尘的话,将会缩小建筑尘与土壤风沙间的差别,增大其共线性。由于水泥是生产和使用较多的建筑材料,所以应采用纯水泥的成分谱来代表建筑尘的源成分谱。

水泥尘选择各主要水泥厂的不同规格的旋窑或立窑,采集静电除尘器除下的灰,约 1~2 kg;从水泥磨、车间、成品库的窗台、柜台等处采集无组织排放的水泥扬尘约 1~2 kg,分别用木铲铲入样品袋内。记清楚厂名、水泥标号、采样时间等。再悬浮前先按各水泥厂的产量比例进行同标号水泥质量混合;再按 42.5 水泥:32.5 水泥=7:3 将预混好的水泥进行质量混合。建筑材料尘采集企业及点位如表 4-5。

表 4-5 建筑水泥尘采样点位

序号	厂名	采样点位	水泥类型
1	神盾水泥	静电除尘器下	325 #
2	神盾水泥	成品库	325 #
3	神盾水泥	袋式除尘器下	325 #
4	拉法基水泥	散装库	425 #
5	拉法基水泥	包装车间吸尘器	425 #
6	拉法基水泥	窑尾增湿塔下	325 #
7	富皇水泥	成品库	325 #
8	富皇水泥	熟料布袋除尘器下	水泥熟料
9	南方水泥	水泥磨	325 #
10	小南海	成品水泥	425 #
11	小南海	布袋除尘器下	425 #

续表

序号	厂名	采样点位	水泥类型
12	小南海新厂	电除尘	425 #
13	腾辉水泥二桥分厂	布袋除尘器下	425 #
14	腾辉白水泥	静电除尘器下	白水泥

4.2.2.6 钢铁冶金尘的采集和处理

钢铁尘除来源于生产过程外,还来源于机械加工、使用钢铁材料的过程和钢铁的腐蚀。由于加工过程、使用过程及腐蚀的钢铁尘源样品不易采集,所以,钢铁尘源样品主要是采集钢铁生产过程排放的颗粒物,分别在不同生产环节采集生产过程中所产生的钢铁尘源样品,采集主城区冶金企业有组织排放和无组织排放的冶金尘。有组织排放尘在除尘设备出灰口收集原尘样 1~2 kg;无组织排放尘则在冶金企业产尘车间的平台、窗台、原料堆放地收集散排的灰 1~2 kg。用采样木铲铲入样品袋内。在炼焦炉的加煤口和出焦口、烧结炉的各个产尘部位、化铁炉上方的出铁口以及热轧钢厂采集除尘器灰,约 1~2 kg/袋左右,记录厂名及车间名、采样点位、采样时间等。就主城区的重庆钢铁厂而言,目前主要有转炉排放的钢铁烟尘、电炉排放的钢铁烟尘、化铁炉排放的钢铁烟尘、烧结炉排放的烟尘,焦化厂排放的粉尘。近年来,重钢在治理尘污染方面上了很多装置。根据现场实地情况,我们在化铁炉的除尘部位、烧结炉的除尘部位、炼焦炉的出焦口采集除尘器后或散排的灰,用木铲铲入样品袋内,1 kg/袋左右,再悬浮前按重钢冶炼尘:东华特殊钢尘=8:1 进行质量混合。采集企业及点位如下表 4-6。

表 4-6 钢铁尘采样点位

序号	厂名	采样点位	尘类型
1	重庆钢铁厂	3 号高炉出铁场布袋除尘	除尘器灰
2	重庆钢铁厂	1 号烧结机尾电除尘	除尘器灰
3	重庆钢铁厂	3 号烧结机尾电除尘	除尘器灰
4	重钢焦化厂	散排粉焦	除尘器灰
5	重钢东华特殊钢公司	1 号电炉布袋除尘	除尘器灰
6	重钢东华特殊钢公司	2 号电炉布袋除尘	除尘器灰

4.2.2.7 机动车尾气尘的采集和处理

由于机动车尾气排放浓度与行驶速率和负荷状态的“行驶工况”密切相关,所以比较理想的尾气尘采样方法是:各种类型机动车在工况法试验装置上,按所在城市的“行驶工况”进行模拟行驶的同时采用稀释通道技术采集机动车尾气尘样品。优点是比较有代表性,准确性高,缺点是有一定条件限制,费时且费用高。

将装有滤膜的简易采样筒固定在各类机动车(包括柴油大客、汽油大客、柴油小客、柴油小货、汽油小客、汽油小货、轿车、摩托车等)的排气管上,在道路上运行 2 h 左右,用有机滤膜和无机滤膜上所采集到的尘来代表机动车各种运行工况下的机动车尾气尘,缺点是部分尾气逸失,样膜中 EC 比例可能偏高。

也可采用隧道法对机动车尾气尘进行间接采样。隧道试验可模拟真实环境中不同类型机动车排放的复合作用。选择长度在 500 m 以上的隧道,分别在隧道进口和出口以及中部用大

气颗粒物采样器采集所需粒径的受体样品,用以代表机动车尾气尘样品,缺点是易受到道路扬尘的干扰,此外隧道内车速较快也导致与实际道路行驶排放的偏差。

在主城区选择典型技术类型、行驶里程高、中、低的轻型、中型、汽油车和柴油车各 3~5 辆为对象,按汽油车:柴油车=2:1 的数量比进行怠速工况薄膜气室密闭式叠加采样。该薄膜气室为塑料薄膜制成的小型密封室(8 m³),各机动车排放的尾气通过 1 m 左右的柔性金属烟道全部排到薄膜气室内,薄膜气室内所用的 PM₁₀ 采样仪器、采样滤膜与环境受体一样。每种车型采样 10 min 即可,中途不取膜,叠加采样。采样结束后将滤膜含尘面折在内面,装入纸袋和 PP 塑料自封袋,放入冰箱内 4℃ 保存待测。机动车尾气尘采集情况见下表 4-7。

表 4-7 机动车尾气尘采集情况

序号	车名	技术类型	采样点位	尘类型
1	桑塔纳 2000	电喷+三元净化	尾气管	汽油车尘
2	赛弗越野吉普	电喷	尾气管	汽油车尘
3	金杯商务车	化油器	尾气管	汽油车尘
4	庆铃商务车	压燃式	尾气管	柴油车尘

4.2.2.8 工业燃油尘的采集和处理

选择燃用不同油品的污染源,用烟道稀释混合湍流分级采样器(10,2.5 μm),分别用有机滤膜和无机滤膜采集工业燃油飞灰样品。

4.2.2.9 餐饮油烟微粒的采集和处理

由于城市市民的饮食习惯,餐饮油烟已成为我国很多城市空气污染的投诉热点,餐饮油烟对 PM₁₀ 浓度也有一定贡献。餐饮油烟微粒的采集对象可选择较大规模餐饮企业(100 个餐桌以上),在其正常运营的情况下,用受体采样器采集烟囱排放口处的餐饮油烟,一般在午餐和晚餐高峰时采样,采样频次和时段为每天两次,连续 3 天采样,每次同步采集一个环境空白样。采样结束后将滤膜含尘面折在内面,装入纸袋和 PP 塑料自封袋,放入冰箱内 4℃ 保存待测。

4.2.2.10 生物质燃烧微粒的采集和处理

生物质燃烧主要是指农作物秸秆燃烧,它已成为我国很多城市 PM₁₀ 的季节性污染源,样品采集现有实验室模拟和田间现场采样两种方式。实验室模拟是在专门实验室利用稀释通道采样技术对秸秆进行模拟闷烧,并用受体采样器把烟尘样品采集到滤膜上,该方法易受实验条件的限制。田间现场采样是在田间地头农作物秸秆燃烧过程中利用受体采样器采集燃烧烟尘样品,简单易行,采样过程中应同步在上风向采集环境空白样。采样结束后将滤膜含尘面折在内面,装入纸袋和 PP 塑料自封袋,放入冰箱内 4℃ 保存待测。

4.3 源样品的处理及质量控制

4.3.1 源样品的处理

源样品的处理分为粉末源样品和滤膜源样品。从采集点采集的粉末样品,运回实验室后自然晾干。有机滤膜样品在室温条件下,在干燥器中保存;无机滤膜样品在低温条件(4℃)下,在冰箱中保存,注意冰箱不能断电。

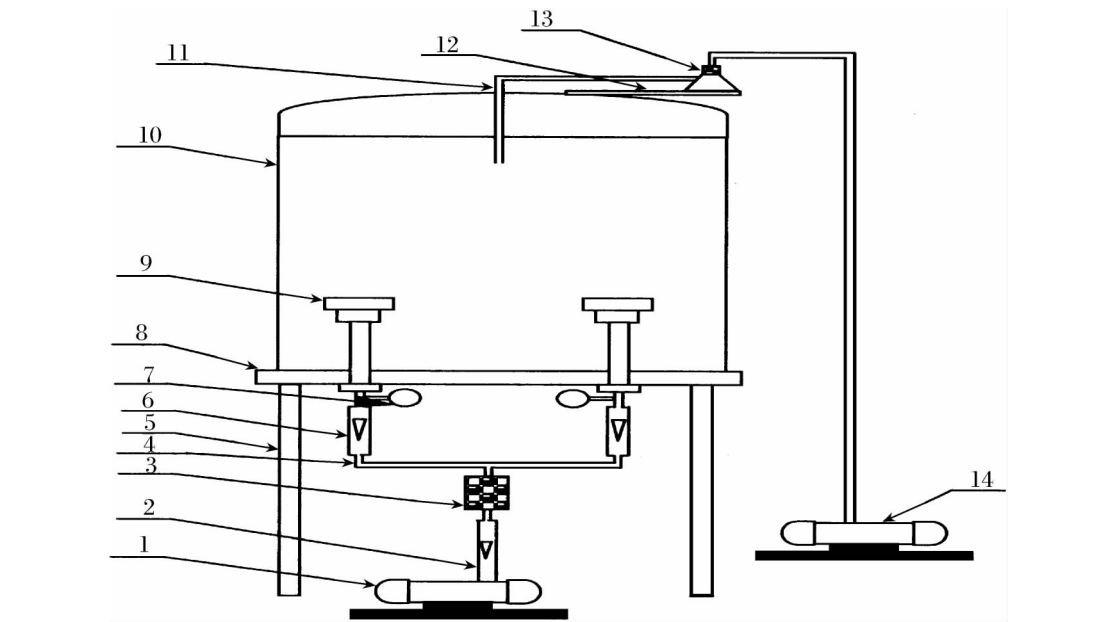
4.3.2 源样品的再悬浮采样

对于源样品,国内在源解析初级阶段采用巴可粒度分级器进行粒度分割,但巴可粒度分级器的切割粒径是按几何尺寸设计,而不是按空气动力学粒径设计的,因此粒度分割存在着一定的误差。加上巴可粒度分级器的切割效率低,时间花费长,按一定粒径范围切割各类源粉末状样品工作成了源解析工作的主要障碍。国外源解析采用的自制的“颗粒物再悬浮及采样系统”,相对价格昂贵。国内有关单位进行了自主开发,2003 年试制出第一台颗粒物再悬浮采样器,由于价格因素,没有得到广泛应用。不少从事颗粒物来源解析的研究单位项目组根据经费条件开展了自制“再悬浮采样系统”,均能达到源样品粒度分级的基本要求,现简单介绍三种“再悬浮采样系统”。

(1)南开大学自制的“颗粒物再悬浮采样器”

该再悬浮采样器由送样装置、再悬浮箱、切割器以及抽气装置等部件组成。送样装置是将干燥且已经筛分到 $100\ \mu\text{m}$ 以下的粉末样品送至再悬浮箱和洁净空气混合,在此过程中箱内颗粒物样品处于悬浮状态,抽气泵将再悬浮箱中的悬浮颗粒物通过粒径切割器将不同粒径的样品采集到滤膜上。

再悬浮箱是颗粒物悬浮的容器,再悬浮箱的顶部开口与空气连通并用带有一定孔径的过滤布盖住,保证进入箱体中的是洁净空气。当抽气泵工作时,通过再悬浮箱顶部与空气连通的开口,向采样器提供一定流量的洁净空气。切割器是按一定粒径要求来分割颗粒物的器件,切割头可以完成对 $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $10\ \mu\text{m}$ 以下和 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒物的切割。抽气装置是采样器的动力源,只有当抽气泵工作时,在再悬浮箱中已经悬浮的颗粒物才能被收集到采样滤膜上。设备结构如图 4-2。



1. 采样泵;2. 总流量计;3. 过滤器;4. 采样气路;5. 支架;6. 分支流量计;7. 真空表;8. 采样平台;9. 切割器(8 个);10. 再悬浮箱;11. 送样气路;12. 平板;13. 送样瓶;14. 送样泵

图 4-2 颗粒物再悬浮采样器结构示意图

送样装置由送样泵、过滤器、管路、抽滤瓶组成。将大约 2 g 的筛分样品放入带塞子的抽滤瓶中,泵吸入的空气经过过滤器过滤,确保气体洁净,防止引入干扰物,通过管路使洁净空气进入抽滤瓶入口端,将颗粒物吹起,送至抽滤瓶出口,再经过管路送至喷嘴喷出。在洁净空气的入口下面置一铜盘,带有一定角度的喷嘴将颗粒物喷到铜盘的底部再弹射开来,这样设计的目的是使颗粒物在再悬浮箱中尽可能地分散开来,与洁净空气均匀混合,防止沉降的颗粒物集中在中间的采样膜上。

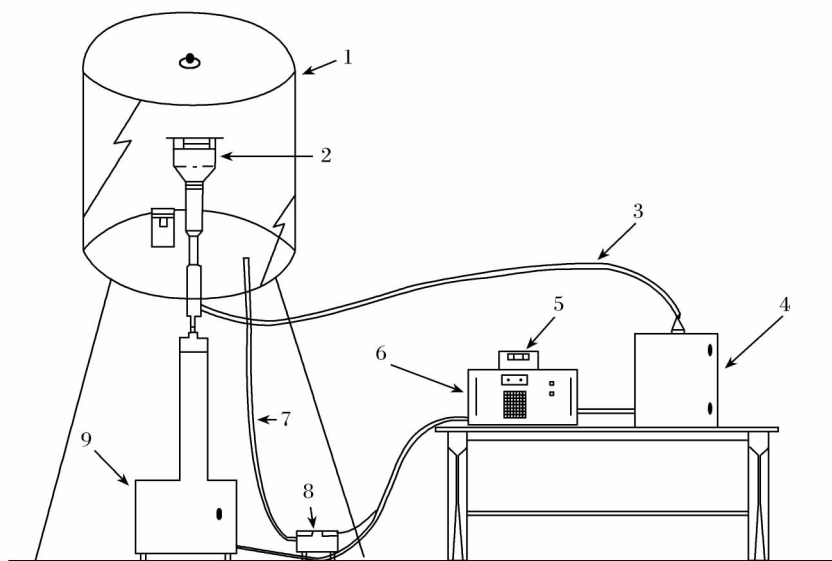
送样系统、再悬浮箱以及抽气系统共同形成颗粒物悬浮状态,尽可能保证颗粒物在箱内有足够长的滞留时间,保证喷嘴喷出的颗粒物能够和洁净空气充分混合,在箱体内散布均匀。只有如此才能保证 8 个切割器收集的样品量有较小的误差。

8 个颗粒物粒径切割器置于圆盘状采样平台上,分别安装于两个同心圆的圆周上,其中每个同心圆圆周上均布 4 个切割器,每两个切割器的夹角为 45° 。这种结构的设计目的是为了满足不同 PM_{10} 及 $\text{PM}_{2.5}$ 同时采样并保证满足元素、碳组分以及有机物等多种分析的需要。本装置的采样平台设计为圆盘状,目的是使每个切割器的相对位置一样,采样负荷均匀,减少采样误差。

抽气气路由抽气泵、流量计、压力表、过滤器以及管路组成。再悬浮采样器可以同步采集 8 个 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,对 8 个采样器同时提供相同的抽气气流。每个切割器设计的气流流量为 20 L/min,8 个切割器共计 160 L/min。抽气泵所提供的气流必须是均匀的、无脉动的恒稳气流。抽气泵所提供的气流越稳定,采样效果就越好。考虑到气路中的阻力损失,抽气泵的抽气量在 230 L/min 以上。每个切割器都与一个转子流量计连接,用以监测和调节气体流量。每个切割器还与一个压力表连接,用以监测气体压力。抽气开始再悬浮箱内略显负压,压力表的指示略有变化,但是正常抽气后由于再悬浮箱内不处于真空态,所以压力表的指示应该不发生变化。流量计的标定是在标准状况下进行的,但是在实际采样过程中,往往不是标准状况,因而需要对流量计的指示流量进行校正。为了保护抽气泵,在其前端安装有一个装有硅胶和活性炭的过滤器,收集切割器未能截留的微细粒子和水汽。切割器和抽气气路构成撞击采样器,空气动力学直径大于切割头切分直径的颗粒将和撞击盘发生碰撞并被撞击盘上的油脂所吸附,而空气动力学直径小于其切分直径的颗粒将随气流流过撞击盘进入下一级,最终被滤膜收集。

(2)浙江省环境科学研究院和浙江大学自制的“颗粒物再悬浮及采样装置”

该“颗粒物再悬浮及采样装置”由颗粒物监测仪 RP1400a 的控制单元、传感器单元、ACCU 单元以及自制同步采样控制器、颗粒物再悬浮筒组成,该装置示意图如图 4-3。悬浮筒采用不锈钢板材制作,RP1400a 的 PM₁₀ 切割头移至其中,仪器的管路如图连接。该装置气路设计成密闭循环系统,可防止空气中颗粒物对样品的干扰。在源膜样品制备时先将准备好的颗粒物样品放入再悬浮筒内,利用 RP1400a 颗粒物分析仪采样泵的排气动力(也可在筒内加装轴流风机)造成筒内空气扰动,使得颗粒物样品在筒内随气流浮沉,此时安装于筒内的 PM₁₀ 切割头可将浮动于筒内的颗粒物中的 PM₁₀ 分离出来,并通过 RP1400a 的旁路采集到置放在 ACCU 单元内的 47 mm 滤膜上,完成 PM₁₀ 的分离以及源膜样品的制备工作。



1. 密闭再悬浮桶;2. PM_{10} 采样头;3. 旁路管道;4. ACCU 系统;5. 同步采集控制器;6. TEOM 控制单元;
7. 采样泵排气管;8. 采样泵;9. TEOM 传感单元

图 4-3 颗粒物再悬浮及采样装置示意图

(3)其他类型的“颗粒物再悬浮及采样装置”

再悬浮采样系统的主要功能就是将粉末样品再悬浮起来,然后通过分级取样头将样品集到滤膜上。分析测试后可以得到不同粒径的源成分谱。根据需要可以自行设计一套尺寸较大的再悬浮系统(由沉降室、吹风机和颗粒物采样器三部分构成),具体做法是用塑料薄膜制成小型密封室(8 m^3),用带遥控自然风的摇头电扇将处理好的源样品吹起进行“再悬浮”,关掉电扇,直到密封室内空气动力学条件比较稳定后, PM_{10} 采样器自动启动开始采集源样品中的 PM_{10} 部分。为了防止不同源样品之间的污染,每再悬浮完一个源样品后,需要用水将再悬浮系统冲洗干净、晾干或更换后,才能进行第二次再悬浮。

4.3.3 再悬浮源样品的处理和保存

采样后滤膜双向对折,样品在里面,装入硫酸纸袋内,置于专用干燥器内保存待用;玻璃纤维膜样品装入硫酸纸袋内,放入冰箱内 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

4.4 受体样品采样点位设置及采样方法

应用 CMB 受体模型对大气颗粒物进行来源解析时,解析结果的时空差异主要依赖于受体样品化学组成的时空差异,受体样品化学组成的时空差异基本上受采样时间和采样站位分布的制约。

表 4-8 环境受体采样点位置

点位名称	点位具体地址	经度(E)	纬度(N)	海拔(m)
缙云山	缙云山自然保护区	106°22.717′	29°49.697′	902
渝中区解放碑	渝中区临江门 74 号	106°34.253′	29°33.848′	266
沙坪坝区第七中学	沙坪坝区响水村 14 号	106°27.675′	29°34.569′	250
南岸区工商大学	南岸区青龙路 126 号	106°32.413′	29°31.117′	242
九龙坡区工学院	九龙坡区西郊支路 19 号	106°30.087′	29°30.512′	270
江北区观音桥	江北区嘉陵一村 37 号	106°31.800′	29°34.390′	296
渝北区两路	渝北区双凤路 15 号	106°37.576′	29°43.366′	455
大渡口区新山村	大渡口区文体路 126 号	106°28.679′	29°29.247′	319
巴南区鱼新路	巴南区鱼新街 31 号	106°31.155′	29°22.942′	229
北碚区天生路	北碚区天生路 2 号	106°25.197′	29°49.634′	238

4.4.1 采样仪器的选择

为了同步用两种滤膜(有机和无机滤膜)采集 PM₁₀, 每一个采样点应同时安放两台配有 PM₁₀ 切割头的中流量环境空气采样器, 流量为 100 L/min。为了使采集的样品具有可比性, 各个点位所使用的仪器均为同一型号。PM₁₀ 颗粒物采样仪器基本情况见表 4-9。

表 4-9 环境颗粒物采样仪器基本情况

样品	PM ₁₀
仪器名称	智能中流量大气采样仪
仪器型号	PM ₁₀ —100
切割粒径	≤10 μm
采样流量(L/min)	100
生产厂家	武汉天虹智能仪表

4.4.2 滤膜选择、前处理和称量

(1)滤膜选择

用于无机元素分析的样品, 应选择有机材质膜采样, 如聚丙烯、过氯乙烯、聚四氟乙烯、特氟隆、过氯乙烯等, 通常可采用聚丙烯膜。进行碳(元素碳、有机碳)分析的样品, 选择石英膜或玻璃纤维膜。进行离子分析的样品, 可选择石英膜、K₂CO₃ 纤维素膜、柠檬酸纤维素膜、尼龙膜或玻璃纤维膜等, 推荐使用石英膜。进行有机组分分析的样品, 可选择石英膜、K₂CO₃ 纤维素膜、柠檬酸纤维素膜或尼龙膜等, 实际工作中多使用石英膜。滤膜孔径一般在 0.25~0.45 μm。

(2)滤膜的前处理

根据采样切割器口径裁剪滤膜, 裁剪有机滤膜和石英滤膜的空白膜时, 应注意把参差不齐的边缘清理干净, 防止影响称重。滤膜在采样前均要用去离子水在超声波振荡器中洗涤 15 min, 再用去离子水洗涤 3 次, 以除去可能吸附的杂质。将有机滤膜放入烘箱进行烘干, 以

除去水分。一般有机滤膜的烘干温度定为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 烘干时间为 1 h 即可; 将石英滤膜放入马弗炉内灼烧, 以将膜内可能吸附的有机物组分除掉。石英膜烘烤温度定在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 烘烤时间为 2 h 为宜, 所用马弗炉应事先清洁并在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时空烧 1 h 左右。

(3) 滤膜的称量

有机和无机滤膜经前处理后应放入恒温恒湿称量间(或干燥器), 在恒温($20\pm 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)、恒湿($50\pm 5\%$)条件下再进行充分的干燥平衡, 要求至少平衡 48 h 。采样后样膜应在相同条件下再进行充分的干燥平衡, 去除水分对称重的影响。对每张膜编号, 用电子天平快速称量。第一次快速称重值, 记作 M_1 。将该滤膜放入干燥间(器)内再次干燥, 时间不得小于 6 h 。然后, 再次快速称重, 记作 M_2 。两次称重至恒重(报告结果准确至 0.1 mg , 即所谓“恒重”)。

即: $M_1 - M_2 \leq 0.1\text{ mg}$

或相对偏差 = $\frac{M_1 - (M_1 + M_2)/2}{(M_1 + M_2)/2} \leq 1\%$

空白膜的质量为: $M_3 = (M_1 + M_2)/2$

在相同的条件下, 用同样的方法对采样后的滤膜及样品空白膜进行干燥、称重。前后两次称重结果分别记作 M_4 、 M_5 。则样品和滤膜总重为 $M_6 = (M_4 + M_5)/2$ 。

过氯乙烯滤膜称重时要避免或减少滤膜静电干扰称重的精度, 对过氯乙烯有机滤膜称重时, 应将其平铺于圆形玻璃皿中, 以均匀分布电荷, 减小误差。或在称量前将其放在一端接地的洁净铜板上, 以消除静电影响。

称量后的滤膜用硫酸纸分别放妥, 再用牛皮纸信封和塑料自封袋密封, 置于专用干燥器内保存待用。

4.4.3 采样时间的确定

采样时间一般取决于采样量最低能否满足测量化学组分的检出限要求, 不同的分析方法和化学组分的检出限不一样, 因此采样时间应该根据所用的化学组分分析方法的检出限和采样仪器的采样效率来确定。一般城市累积采样时间 $18\sim 24\text{ h}$, 污染较重的城市累积采样时间 $15\sim 18\text{ h}$, 即可满足成分分析的要求。根据以往的试验, 在重庆对 PM_{10} 而言, 每张膜累积采样时间 12 h , 即可满足化学成分分析的要求; 也可将每张膜累积采样时间定在 24 h 左右, 以得到一天较完整的样品。

4.4.4 采样布点和采样高度

受体样品采集点位设置原则上按已经优化的国控监测点或市控监测点或区控监测点布点。每个行政区划都应布设点位, 清洁对照点也应布点。有特殊要求的城区或区域, 可以适当加密采样点; 采样高度以人群活动区间考虑, 一般距离地面高度 $3\sim 25\text{ m}$, 符合国家采样规范。应记录采样点位名称、点位高度、采样点位地理位置等。

重庆市主城区道路交通环境 PM_{10} 污染研究按典型主干道进行采样布点, 研究区域内选定的典型道路和点位是江北区观音桥转盘路段、渝中区中山三路文化宫门前路段、南岸区长江大桥南桥头路段、渝中区菜袁路新东福门前路段、沙坪坝区石小路重师分院门前路段、内环高速公路杨公桥路段、渝北区红锦大道加州乐园门前路段。

道路 PM_{10} 垂直布点选择南岸区中富大厦, 该大厦位于干道转盘路旁 10 m , 楼高 30 层, 周围属于居住区。测点设在道路边缘、 8 楼、 15 楼、 21 楼、 30 楼, 测点距地面分别是 0.5 m 、 36 m 、 55 m 、 70 m 、 100 m 。

道路 PM₁₀ 水平分布采样布点选择渝北区加州乐园,位于红锦大道,周围地势开阔,没有其他污染源。测点沿着加州乐园大门向内布设,分别距道路边缘 1 m、20 m、40 m 和 60 m,其中 20 m、40 m、60 m 三个点位于加州乐园大门内。

表 4-10 主城区典型干道交通环境 PM₁₀ 采样布点情况*

	观音桥	中山三路	长江桥南	菜袁路	石小路	内环高速	红锦大道
车流量	4733	3135	4219	5170	4136	2556	4236
路宽	6 车道	4 车道	4 车道	4 车道	6 车道	6 车道	10 车道
路面	水泥	改性沥青	水泥	水泥	水泥	水泥	水泥

*:观测时间为 2003 年 10 月~2004 年 8 月。

4.4.5 采样周期的确定

按 GB3095-1996 的大气环境监测规范,即每年至少有分布均匀的 60 个日均值,每月至少有分布均匀的 5 个日均值;颗粒物来源解析技术对采样周期没有严格的规定,考虑样品分析费用高的现状,研究认为采样周期按一年内污染源变化(如采暖期和非采暖期)的规律和气象条件变化(大风季节、多雨季节等)的规律安排采样周期,一般按春、夏、秋、冬或采暖季、非采暖季或风沙季节进行受体样品的采集。根据管理需求,也可以按春、秋两季或夏、冬两季安排采样。考虑到仪器设备、人力保障,一个采样期一般连续采样 5~7 天或隔日采样 10~30 天。

4.4.6 受体采样过程中的质量控制

(1)采样仪器的准备与对比

采样前将仪器切割头拆卸后先在超声波清洗器用自来水洗涤 1 h,用去离子水冲洗 3 遍,可放入电热鼓风干燥箱在 40℃~50℃低温烘干,也可置于干净的操作台上自然晾干,然后重新安装。安装需保证每套仪器之间的部件没有混用。

采样前对所有仪器进行流量校准。如果采用不同厂家的仪器,最好采样前在同一地方,同样的采样高度对各台仪器进行对比采样实验,使用同一种有机滤膜,采样 12 h,每 4 h 称量一次,采样后无需干燥,直接称量。

(2)采样过程

在采样器采样期间,采样仪器的流量变化应在仪器规定范围内,中流量 PM₁₀ 采样器应在 100±2 L/min 的范围。

采样过程中如遇流量变化超过以上范围、停电、降雨等,需及时将时间和现象记录下来,并与相关技术负责人取得联系,按要求采取相应的措施。

(3)空白实验

两台备用采样器,放置在同一采样点,分别用有机和石英滤膜做 2~3 个空白实验。除了不启动采样器外,其余操作全部同样品的采集操作过程,其各项指标均记录在《大气颗粒物称样称重记录表》中。

(4)其他要求

按国家标准 GB/T15432-1995 执行。

4.4.7 受体样品的处理和保存

采样后滤膜双向对折,样品在里面,有机滤膜样品装入纸袋于干燥器中在室温下保存待称量;石英膜样品装入硫酸纸袋和 PP 塑料自封袋内,放入冰箱在 4℃下保存待称量。

4.5 等速稀释通道采样技术简介

中国环境科学研究院的全流稀释通道采样技术既可以用于机动车排气可见颗粒物的取样,也可以用于对秸秆模拟闷烧颗粒物的取样。其方法是定容取样法原理,分别设计安装了受体 PM_{10} 采样器和安德森冲击式颗粒物分级采样装置,采样器把样品采集到滤膜上。该系统主要针对轻型车,兼顾中型车,同时还可以通过加装分流装置进行二次稀释测量重型车辆,系统具有控制流量范围广、变更灵活的特点,可以适应小到摩托车,大到重型柴油车等不同类型车辆检测的需要。为了满足检测标准和样品采集的要求,全流稀释风道机动车排放颗粒物采集系统选取的性能参数见表 4-11。该采样系统主要由风道单元、除尘单元、流量控制单元和自动控制单元组成,见图 4-4。

表 4-11 采集系统的主要参数

风道直径	主风道长度	混合度	紊流环	实验温度	流量调工比	稀释比	空气滤清	除尘器
300 mm	3 000 mm	>1 000Re	安装	<52℃	3~27	>10	安装	<2 μm

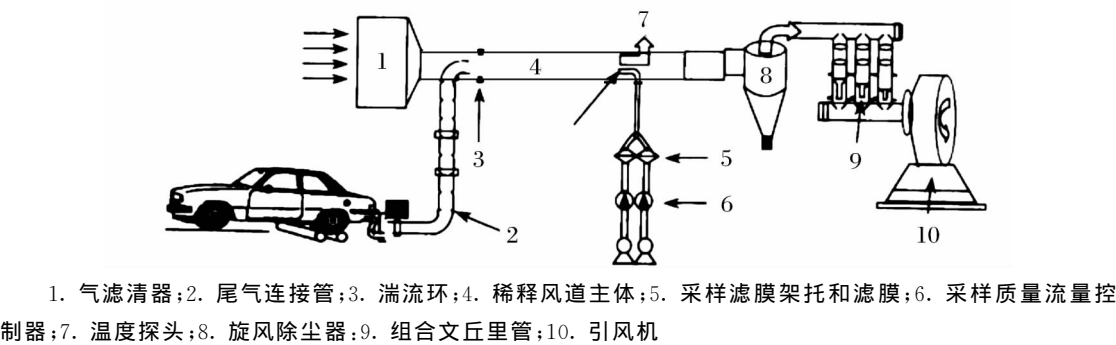


图 4-4 全流稀释风道取样系统示意图

第五章 城市 PM₁₀ 化学元素污染特征

5.1 空气颗粒物无机元素的分析测试

空气颗粒物中无机元素的测定方法,可分为无损分析和消解分析两大类。目前已有多种较成熟的分析方法。无损分析主要有仪器中子活化法(INAA)、质子荧光法(PIXE)、能量色散和波长色散 X 射线荧光法(XRF)等;消解分析主要有微波消解的等离子发射光谱法(ICP-AES)、等离子发射光谱-质谱法(ICP-MS)、原子吸收法(AAS)等。

表 5-1 空气颗粒物无机元素分析测试方法

序号	测试方法	分析适用范围	元素含量范围
1	INAA	12 [#] (Na)~92 [#] (U),不测 Si、Ni、Ti、Pb	1×10 ⁻⁸ ~100%
2	PIXE	12 [#] (Na)~92 [#] (U)	—
3	XRF	9 [#] (F)~92 [#] (U)	1×10 ⁻⁶ ~100%
4	ICP-AES	12 [#] (Na)~92 [#] (U)	—
5	AAS	除卤素、P、S、C 外	1×10 ⁻⁸ ~100%

无损分析中 INAA 法测定过程必须使用原子能加速器,根据测定的元素不同需要原子能加速器冷却的时间长短不一,分析成本比较高,此外滤膜种类的选择对测定误差有一定影响。PIXE 法测定过程必须使用质子加速器,分析成本也比较高。XRF 法与 INAA 法、PIXE 法相比,灵敏度稍低,但仪器相对廉价,操作方便,元素的相互干扰少。由于样品不需消解,多组分一次同时测定,分析费相对较低,适宜样品数量较大的分析需要,所以源解析中元素分析大部分采用 XRF 分析方法。

微波消解的 ICP-AES 分析方法已比较成熟,包括样品的消解方法的选择、仪器操作条件及采样滤膜的选择。但使用该方法存在一个缺陷:采用 ICP-AES 需要用氢氟酸等强酸对样品进行湿法消解,其过程会导致颗粒物样品里面的 Si 形成 SiF₄ 挥发逸失,需另外单独取样品用碱熔法消解后测定 Si 含量。微波消解 AAS 只能逐次进行单元素分析,分析周期长,且不能测定卤素、P、S 和 C 等元素。

5.2 XRF 分析方法概述

5.2.1 XRF 分析原理

由近代物理学理论可知,高能粒子如 X 射线、 γ 射线、电子或质子与原子发生碰撞,从中驱出一个内层电子。当入射粒子的能量高于内层电子的结合能时,多余的能量便成为该电子的

动能。随后,原子内层电子重新配位,原子中的内层电子空位由较外层电子补充,同时放出特征 X 射线,该射线的能量等于两个能级间的能量差,即:

$$E_X = RHC(Z - a_n)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{5.1}$$

式中: E_X ——特征 X 射线的能量;
 n_1 和 n_2 ——分别为壳层电子跃迁前后的主量子数;
 R —— $109\,677.6\text{ cm}^{-1}$,里德伯常数;
 H —— $6.62 \times 10^{-34}(\text{J} \cdot \text{S})$,普朗克常数;
 C —— $3.0 \times 10^{10}(\text{cm/s})$,光速;
 a_n ——正数,与内壳层的电子数目有关;
 Z ——原子序数。

上式表明特征 X 射线的能量与 Z^2 成正比关系。上述规律称为莫塞莱定律。因此,当用 γ 射线或 X 射线去激发样品中某元素所产生的特征 X 射线时,由于不同原子序数的元素的特征 X 射线的能量不同,因而可以识别是什么元素;如果样品中某个元素很多,则该元素特征 X 射线的荧光强度很高,从而得知某元素的含量很高;反之,荧光强度弱,则含量低。

对空气颗粒物滤膜样品采用专用圆刀在滤膜上截取面对面的两个样品,待测。XRF 仪为每种元素设置了最佳分析条件,包括 X 光管激发电压、激发电流,一次滤光片,衰减器,狭缝,分光晶体,探测器,光路,谱线种类。测试样品时,原则上采用上述仪器内置最佳条件,个别元素略有调整。数据应扣除空白值以及 Pb 对 As 的干扰。

表 5-2 XRF 法氧化物和元素的检出限(10^{-6})

氧化物	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Na ₂ O	150	P	—	Zn	2.1
MgO	—	Ti	20	Ba	20
Al ₂ O ₃	80	Mn	7.0	Pb	4.5
SiO ₂	80	Co	2.5	Br	1.0
K ₂ O	30	N	2.5	V	5.0
CaO	30	Cu	2.5	S	10
Fe ₂ O ₃	50	Cr	3.0	As	2.5

5.2.2 分析质量控制

XRF 分析方法测定空气颗粒物无机元素一般使用的标准样品有两种,一种是真空标样膜,通常有 9 种元素(Ni、Cu、Fe、Mn、Ti、Cr、Zn、As、Pb),该标准膜的制备是将活性炭细微粉末以薄层均匀分散于滤膜上,再加入所需定量分析元素的标准溶液,经干燥后作为真空标样膜,该膜定值准确,可以长期保存使用。每种元素只有一个标准浓度值,故标准曲线为通过原点的直线。其他元素(Na、Mg、Al、P、S、Cl、K、Ca、Br)则使用液态标准样品。用移液管定量移取 10 μL 、30 μL 、50 μL 、100 μL 元素标准溶液至专用滤纸上,自然干燥,制成标准浓度系列,绘制标准曲线,浓度单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。

5.3 ICP-AES 分析方法概述

5.3.1 ICP-AES 分析原理

ICP-AES 是采用电感耦合等离子体(ICP)为激发光源,完成对分析物的蒸发、原子化及激发过程。ICP 装置是在高频线圈内安装一个 i 层同心石英炬管,Ar 气从切线方向通入炬管的外管与中间管的环状空隙作为冷却气、通入中间管与中心管的环状空隙作为辅助气。高频电源通过线圈将能量耦合到等离子炬,用 Tesla 线圈火花放电使 Ar 气局部电离,并进而产生感应电流,感应电流加热 Ar 气形成火炬状的等离子炬焰。由于高频电流的趋肤效应使等离子炬形成中心通道,样品溶液通过雾化器雾化之后由 Ar 气驱动引入中心管,并很容易地进入该中心通道,继而进行蒸发、原子化并输送到适当高度的标准分析区,进行原子或离子的激发。

等离子炬具有的环形结构是 ICP 具有良好光谱分析性能的关键之一。其高温区的温度一般可达 10 000 K 以上,中心通道的激发温度为 4 000~6 500 K,样品导入中心通道后受环形外压加热,如同一个密封的管式电炉一样。使用 ICP 分析基体效应和元素间效应很小。ICP 分析具有灵敏度高、准确度精密度好、多元素同时分析的优点,是环境样品中元素分析的重要方法。

5.3.2 样品前处理

将采来的有机膜样品剪碎,放入锥形瓶中,加去离子水润湿,加入分析的纯 HNO₃ 15 mL 和 HClO₄ 5 mL,在电热板上加热,温度控制在 100 °C 以下。试样与混合酸不断反应,约 1 h 后,有白烟冒出,此时 HClO₄ 开始分解,再提高温度,当酸剩余约 3 mL 时,将锥形瓶取下,冷却后,加入少许去离子水,过滤残渣,定容至 50 mL 容量瓶,可测定 Ti、Al、Mn、Ca、Mg、Na、K、Cu、Zn、As、Pb、Cr、Ni、Co、Cd、Hg、Fe、V 等元素含量。

过滤后的残渣放回原锥形瓶中,用 2% KOH 溶液 30 mL 煮沸半小时,再过滤后用 50 mL 的容量瓶定容,用于 Si 元素含量的测定。

称取固体粉末样品 0.100 0 g,一式两份,一份用酸进行样品的处理,最后要滴加 HF 酸,所以应使用聚四氟烧杯,定容至 50 mL 容量瓶,测定 Ti、Al、Mn、Ca、Mg、Na、K、Cu、Zn、As、Pb、Cr、Ni、Co、Cd、Hg、Fe、V 等元素的含量。另一份用镍或铁坩埚,在电热板上用 KOH 熔融,并用 50 mL 容量瓶定容,测 Si 的含量。

膜样品和固体粉末也可以采用消化炉溶解。将试样放入 25 mL 消化管中,加入 7 mL HNO₃ 和 3 mL HClO₄,将消化炉温度调至 100 °C。24 h 之后,将炉温调到 260 °C,直到 HClO₄ 分解冒白烟。最后溶液体积剩 3 mL 左右。这一过程也大约需 24 h。定容 50 mL 容量瓶可测除 Si 以外的元素,但测 S 仍需单独碱溶。

5.3.3 分析质量控制

标准溶液分别用光谱纯标准试剂,配成浓度为 1 mg/mL 的储备液。做实验时,再分别稀释为浓度 10~100 mg/L 不等的含有待测元素的混合标准溶液。每测 10 个样品要测 GSD-6 控制样,以检验仪器是否正常,误差是否在控制范围内。如果分析时系统误差都在控制范围之外,这时要重新标准化,以保证分析数据的可靠与准确。

5.4 PM₁₀元素污染特征

目前经分析发现存在于 PM₁₀ 中的元素有 70 余种。比较发现各城市元素浓度分布范围各异,并且元素的存在形态和质量在不同粒径上也存在差异。Si、Fe、Al、Na、Ca、Mg 和 Ti 等地壳元素一般以氧化物的形式存在于粗粒中;Zn、Cd、Ni、Cu、Pb 和 S 等元素则大部分存在于细粒子中。这些富集在细颗粒上的有害金属元素,可长时间存在于空气中,危害人类的健康。对空气颗粒物上元素浓度时空分布特征进行研究,有助于掌握污染源排放特点和环境污染状况。

重庆主城区 PM₁₀ 来源解析采用 XRF 方法对 PM₁₀ 样品进行元素分析。一般分析 24 种元素,分别是 Na、Mg、Al、Si、S、K、Ca、Sc、Ti、Cr、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr、Cd、Ba、Pb。先根据元素分析结果求出其质量浓度,选取环境中浓度较大的元素,再删去不能准确定量或样本量不足的元素,然后对余下的 16 种污染元素的污染特征进行分析。这 16 种元素可分成两类:一类是与人类活动有关的污染元素:As、Cu、Pb、Se、Zn、Br 和 S,另一类是典型的地壳元素:Si、Ti、Al、Na、K、Ca、Mg、Mn 和 Fe。

同一城市的不同区域的 PM₁₀ 污染程度也存在差别。通常可将所在城市功能区划分出工业区、商贸区、居住区、文教区和风景旅游区至少 5 种类型。国内很多城市不同功能区 PM₁₀ 浓度的监测结果通常显示出:工业区>商贸区>文教区>居住区>风景区。我们选取重庆主城 9 个行政区相对具备城市功能分区条件的 5 个行政区为代表,具体是风景区——缙云山、工业区——大渡口区、商贸区——渝中区、居住区——渝北区、文教区——北碚区,来具体描述其各自 PM₁₀ 的元素污染特征以及后面章节的水溶性离子污染特征和有机碳/元素碳污染特征。在描述中有时将主城 9 个行政区称为主城区,而此时风景区作为对照点。

5.4.1 PM₁₀地壳元素的污染水平

表 5-3 显示了重庆主城典型功能区 2006 年秋季 PM₁₀ 地壳元素的浓度水平。风景区各种元素的浓度值均明显少于其他功能区,说明重庆市主城 PM₁₀ 污染受人为活动影响比较明显。

表 5-3 典型功能区 PM₁₀ 地壳元素的浓度(单位:ng/m³)

区域	地壳元素								
	Si	Ca	Fe	K	Al	Mg	Ti	Na	Mn
工业区	7 210.0	18 692.6	9 126.6	9 400.9	2 590.5	1 059.5	587.9	1 356.6	493.2
商贸区	6 783.1	6 028.5	4 967.3	5 777.2	2 728.4	453.5	422.2	596.6	304.7
文教区	4 782.8	5 033.4	3 109.3	8 097.3	1 930.6	276.0	272.9	352.4	245.7
居住区	4 583.7	4 667.5	2 883.8	5 533.6	1 922.7	273.4	315.3	257.1	258.4
风景区	2 584.9	1 349.2	1 305.7	3 192.0	1 149.0	169.6	148.9	191.9	185.9

5.4.2 PM₁₀污染元素的污染水平

表 5-4 列出了重庆主城典型功能区 2006 年秋季 PM₁₀ 污染元素的浓度。可以看出,S 是最大的污染元素,显示重庆主城各区域煤烟型硫化物污染的特点。在工业区 Zn、Cu、As、Br、Se 和 Pb 元素的浓度较高,与钢铁冶金尘、焦化尘的排放有密切关系。其他区域的 Zn 可能来自垃圾

焚烧和汽车轮胎的磨损;Pb 和 Br 可能来自机动车的排放;As、Se 则主要与燃煤尘的排放有关。从表 5-4 可以看出,其他功能区污染元素的浓度水平明显大于风景区,说明重庆主城区 PM₁₀ 污染元素受局地排放影响比较明显。

表 5-4 主城典型功能区 PM₁₀ 污染元素的浓度(单位:ng/m³)

区域	污染元素						
	S	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
工业区	18 249.3	115.9	1 687.9	82.8	41.1	171.6	694.3
商贸区	12 528.4	71.5	1 092.3	52.3	28.5	99.8	372.6
文教区	13 954.1	27.3	985.6	131.8	33.2	74.0	396.5
居住区	11 363.9	54.3	752.3	51.7	23.7	74.1	411.1
风景区	10 545.4	26.3	487.7	28.0	21.3	48.3	258.5

5.4.3 PM₁₀ 污染元素的富集因子

通常应用富集因子研究空气颗粒物中元素的富集程度,进行大气污染状况的分析,判断自然与人为污染源对大气污染的贡献。

元素的富集因子可用来衡量大气环境中元素的富集程度。富集因子法已成为判断污染物是自然源或人为源的一个重要的方法。其计算公式为:

富集因子(EF)=(X_i/X_n)_{环境样品}/(X_i/X_n)_{地壳来源} (5.2)

式中:X_i—待测元素的质量分数。

X_n—参比元素的质量分数。

富集因子法是一种双重归一化的方法。

通常当某种元素的富集因子 EF>10 时,就认为该元素被富集了,主要来源于人为污染;当 EF≤10 时,则认为该元素相对于地壳(或表土)来源,没有富集,主要来源于土壤地壳等自然源。参比元素一般选取受人为干扰较小,在地壳中含量丰富并且在自然环境中质量分数较为稳定的地壳元素,经常采用的有 Al、Fe、Ti 等。也可以选择土壤中比较稳定,且人为污染比较小的惰性元素如 Zr。这里选 Ti 为参比元素(Ti3800,单位:μg/kg);其他污染元素的背景值取自中国土壤元素背景值,地壳元素则以地壳丰度值作为背景。重庆主城区典型功能区 2006 年 PM₁₀ 污染元素的富集特征如表 5-5。

表 5-5 所列元素的富集因子 EF 值都超过了 10,其中以 Se、S、Br、Pb 和 Zn 的富集现象最为明显,反映出各功能区不同程度受到煤烟型和燃油型复合污染的影响,因为 Se、S 元素的富集因子偏大主要反映出燃煤污染的特征;Br、Pb 和 Zn 元素的富集因子较大主要反映出燃油型污染的特征。

表 5-5 主城典型功能区 PM₁₀ 污染元素的富集特征

元素	工业区	商贸区	文教区	居住区	风景区
S	454	434	747	527	935
Cu	33	29	17	29	29
Zn	147	133	185	122	167

续表

元素	工业区	商贸区	文教区	居住区	风景区
As	48	42	164	56	63
Se	916	885	994	985	1 074
Br	444	359	412	357	493
Pb	173	129	212	191	253

从空间分布来看,风景区污染元素的富集因子几乎都高于主城区,这是由于其附近没有污染源存在,说明其污染元素与上风向污染源的输送有着密切的联系。

5.4.4 各城市 PM₁₀ 污染元素浓度比较

表 5-6 给出了重庆主城区与其他城市 PM₁₀ 污染元素浓度值的比较。除 Pb 和 Cu 外,其他污染元素的浓度都相对较高,说明重庆市受人类活动引起的燃煤和燃油污染较其他城市严重,应当引起足够的重视。将这两类污染源继续列为重庆主城各区大气污染减控的重点。

表 5-6 各城市 PM₁₀ 污染元素浓度值比较(单位:ng/m³)

城市	污染元素						
	As	Cu	Pb	Se	Zn	Br	S
上海	23.9	81.6	319.0	5.1	376.0	76.6	4 908.0
武汉	31.7	71.0	330.4	15.9	416.4	29.1	6 595.8
兰州	50.2	51.7	791.0	4.7	865.9	30.8	7 297.4
广州	48.4	98.8	579.9	13.1	892.1	119.1	1 0603.6
重庆	59.2	76.1	404.6	28.4	1 093.0	113.3	1 1390.8

5.5 交通环境 PM₁₀ 元素特征

交通环境 PM₁₀ 选取重庆主城区 7 条典型主干道作为研究对象。

5.5.1 交通环境 PM₁₀ 元素质量浓度特征

表 5-7 列出了重庆市 4 个季节中 7 条主干道的 PM₁₀ 样品中 24 种元素的日平均质量浓度。结果表明,在 4 个季节所采的样品中,PM₁₀ 中的化学元素质量浓度年平均为 69.22 μg/m³,占 PM₁₀ 的 21.66%;PM₁₀ 中的元素的日平均质量浓度的变化趋势是秋季高于冬季,春季、夏季最低。

从表 5-7 中还可以看出,在 PM₁₀ 中的元素,秋季是夏季的 2 倍多。但值得注意的是在冬季和春季,PM₁₀ 中的元素几乎相等,春季 PM₁₀ 中的元素是夏季的 1.3 倍。

表 5-7 主干道 PM₁₀ 元素的平均质量浓度 (μg/m³)

元素	2003 年 10 月	2004 年 2 月	2004 年 5 月	2004 年 8 月
Na	0.56	1.35	1.38	0.25
Cl	4.69	3.88	0.81	0.61
Mg	2.98	1.36	1.16	1.11
Al	16.87	7.56	6.86	4.98
S	10.23	8.78	9.73	7.76
K	7.56	7.34	4.97	5.66
Ca	32.48	19.90	23.20	14.76
Sc	0.49	0.05	0.07	0.04
Ti	1.28	0.90	0.82	0.83
V	0.07	0.08	0.20	0.08
Cr	0.65	0.83	1.02	0.64
Mn	0.83	0.46	0.36	0.38
Fe	15.73	10.47	10.57	8.39
Co	0.05	0.07	0.14	0.07
Ni	0.05	0.06	0.13	0.05
Cu	0.14	0.12	0.16	0.11
Zn	2.37	1.05	0.59	0.78
As	0.25	0.08	0.17	0.05
Se	0.10	0.08	0.09	0.07
Br	0.21	0.13	0.11	0.07
Sr	0.25	0.19	0.26	0.16
Cd	0.06	0.10	0.32	0.21
Ba	0.32	0.30	0.57	0.32
Pb	0.98	0.57	0.45	0.44
总和	99.19	65.72	64.15	47.82

5.5.2 交通环境 PM₁₀ 不同尺度颗粒物元素的分布特征

表 5-8 列出了 24 种元素总质量浓度在 PM₁₀ 不同尺度区间的分配比例。统计结果表明：PM₁₀ 中 Ca、Al、Fe、Mg 和 Ti 五种元素主要明显包含在 PM_{2.5~10} 的粗颗粒物中，这几种通常被认为是地壳元素，说明粗颗粒物主要来源于道路扬尘和建筑尘；S、Br、V、Cr、Ni、Cu、Se、Cd、Pb 等 9 种元素主要含在 PM_{2.5} 中，这些元素主要是人为活动产生的，Na、Cl、K、Zn、As、Co、Mn 等元素在粗细粒子中的含量差不多，通常认为来源于人为和自然源。

表 5-8 各种元素在不同尺度区间颗粒物中的分配比率(%)

元素	2003 年 10 月		2004 年 2 月		2004 年 5 月		2004 年 8 月	
	粗颗粒*	细颗粒	粗颗粒	细颗粒	粗颗粒	细颗粒	粗颗粒	细颗粒
Na	0.27	0.73	0.65	0.35	0.35	0.65	0.36	0.64
Cl	0.39	0.61	0.56	0.44	0.80	0.20	0.91	0.09
Mg	0.78	0.22	0.76	0.24	0.87	0.13	0.84	0.16
Al	0.87	0.13	0.79	0.21	0.88	0.12	0.90	0.10
S	0.17	0.83	0.27	0.73	0.38	0.62	0.32	0.68
K	0.52	0.48	0.45	0.55	0.69	0.31	0.56	0.44
Ca	0.90	0.10	0.84	0.16	0.90	0.10	0.93	0.07
Sc	0.93	0.07	0.67	0.33	0.46	0.54	0.64	0.36
Ti	0.59	0.41	0.76	0.24	0.77	0.23	0.79	0.21
V	0.11	0.89	0.09	0.91	0.16	0.84	0.11	0.89
Cr	0.35	0.65	0.26	0.74	0.21	0.79	0.19	0.81
Mn	0.53	0.47	0.39	0.61	0.42	0.58	0.25	0.75
Fe	0.76	0.24	0.72	0.28	0.82	0.18	0.80	0.20
Co	0.42	0.58	0.44	0.56	0.06	0.94	0.30	0.70
Ni	0.36	0.64	0.39	0.61	0.23	0.77	0.06	0.94
Cu	0.23	0.77	0.39	0.61	0.24	0.76	0.36	0.64
Zn	0.62	0.38	0.26	0.74	0.49	0.51	0.47	0.53
As	0.51	0.49	0.02	0.98	0.25	0.75	—0.51	1.51
Se	0.22	0.78	0.16	0.84	0.14	0.86	0.17	0.83
Br	0.09	0.91	0.17	0.83	0.07	0.93	0.16	0.84
Sr	0.44	0.56	0.69	0.31	0.55	0.45	0.56	0.44
Cd	0.25	0.75	0.14	0.86	0.63	0.37	0.41	0.59
Ba	0.60	0.40	0.55	0.45	0.34	0.66	0.48	0.52
Pb	0.66	0.34	0.17	0.83	0.30	0.70	0.48	0.52
平均	0.71	0.29	0.64	0.36	0.77	0.23	0.71	0.29

* :粗颗粒指 $PM_{2.5\sim10}$;细颗粒指 $PM_{2.5}$ 。

图 5-1 至 5-8 为主城区典型干道交通环境 4 个季度 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 元素污染特征。 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的质量浓度主要由 S、Ca、Fe、Al、Cl、K、Mg 等 7 种元素贡献的,这 7 种元素分别在 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 占元素总质量的 90%和 81%。而 Ca、Fe、Al 主要在 PM_{10} 中,占了 PM_{10} 的 59%;S、Cl、K 主要在 $PM_{2.5}$ 中,占了 $PM_{2.5}$ 的 49%。

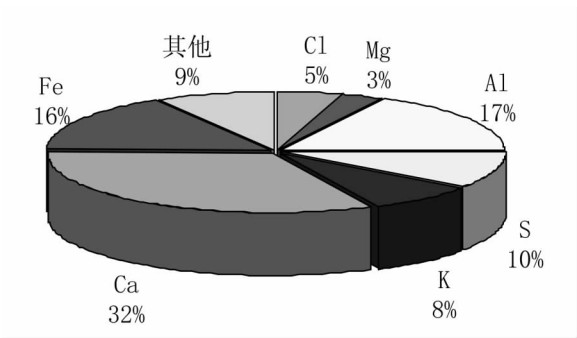


图 5-1 2003 年 10 月 PM₁₀ 的元素组成

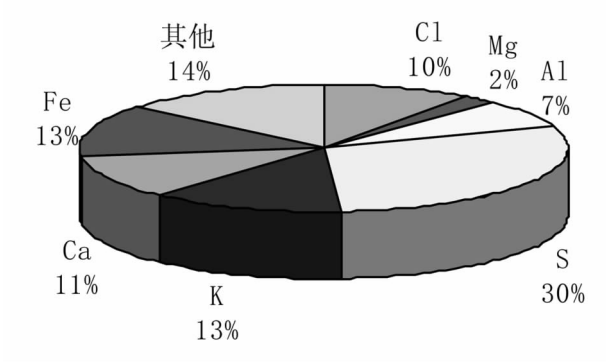


图 5-2 2003 年 10 月 PM_{2.5} 的元素组成

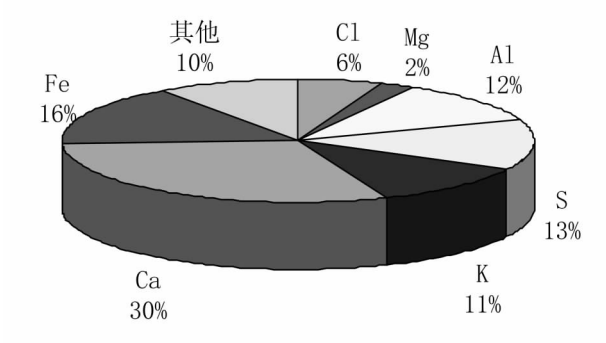


图 5-3 2004 年 2 月 PM₁₀ 的元素组成

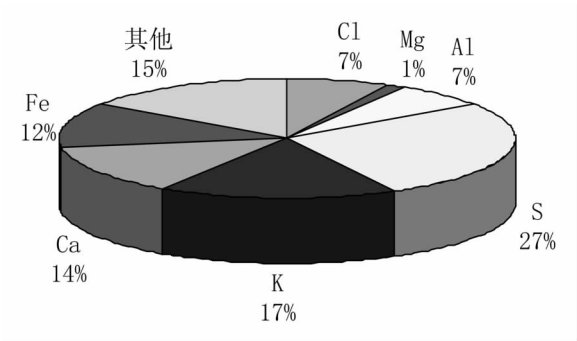


图 5-4 2004 年 2 月 PM_{2.5} 的元素组成

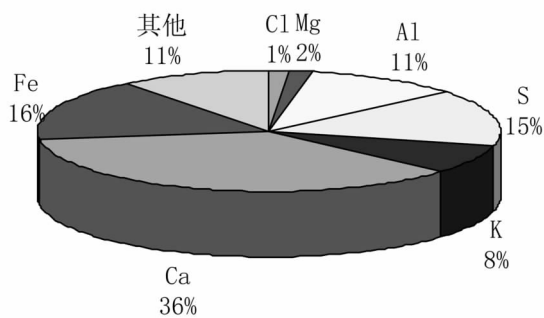


图 5-5 2004 年 5 月 PM_{10} 的元素组成

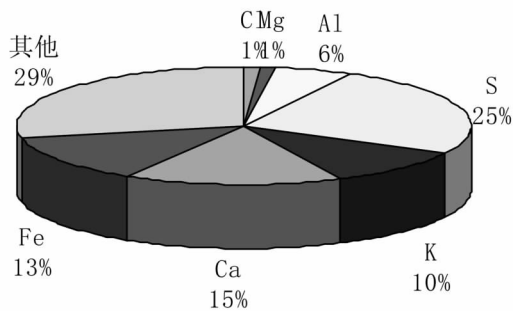


图 5-6 2004 年 5 月 $PM_{2.5}$ 的元素组成

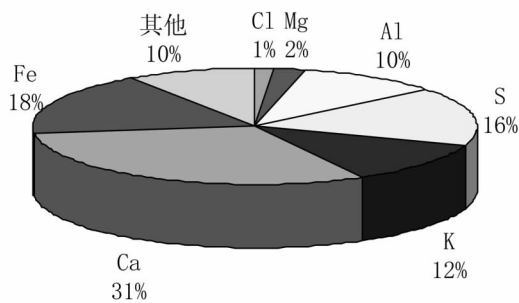


图 5-7 2004 年 8 月 PM_{10} 的元素组成

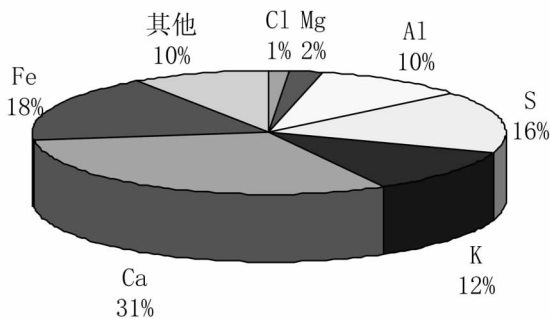


图 5-8 2004 年 8 月 $PM_{2.5}$ 的元素组成

5.5.3 交通环境 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中元素的富集状况

从表 5-9 可以看出, Cl、K、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、As、Se、Br、Cd、Ba、Pb 等 14 种元素在 4 个采样季节粗细粒子中的富集因子(除个别 Cu、As)都大于 10, 表明这些元素均明显富集在颗粒物中, 即颗粒物中这 14 种元素主要是由人为源贡献的, 而受土壤扬尘的影响较小, 是典型的污染元素。这些污染元素在细粒子中的富集因子一般大于粗粒子中的富集因子, 说明污染元素更容易富集在细粒子中。Cl、Cu、As、Se 的富集可能来源于燃煤和汽车尾气的贡献。值得注意的是 Pb 的富集因子也很高。由于重庆从 1999 年已禁止使用有铅汽油, 空气颗粒物中的铅来源有待于进一步研究确定。

四季采样粗细粒子中的 Al、Fe 的富集因子在 2~10 之间, 说明它们除了来自地壳外, 还有一部分来源于人为污染。这一结果与前面的质量浓度分布情况结合起来看, 表明这几种元素的主要产生源可能是土壤尘和道路扬尘。

另外, 在四季采样中粗粒子 Ca 元素的富集因子都大于 10, 表明在重庆粗粒子和秋季的细粒子中 Ca 有很高的富集, Ca 的直接来源是石灰和水泥, 即建筑工地的扬尘。由于研究期间主城区建筑施工和道路改造工地很多, 使得粗粒子富集了相当多的 Ca。

表 5-9 主城区典型干道 PM₁₀、PM_{2.5} 元素的富集因子

元素	2003 年 10 月		2004 年 2 月		2004 年 5 月		2004 年 8 月	
	粗粒子	细粒子	粗粒子	细粒子	粗粒子	细粒子	粗粒子	细粒子
Na	0.10	0.19	0.45	0.78	0.27	1.71	0.05	0.33
Cl	5 911.1	1 181.6	9 821.84	726.1	572.23	27.92	1 842.57	22.10
Mg	2.99	1.59	2.64	0.29	2.61	0.1	4.16	0.19
Al	6.1	0.98	5.99	1.02	7.2	0.73	8.66	0.33
S	22.09	32.77	24.49	32.65	10.2	27.92	25.45	45.97
K	53.43	36.48	30.98	30.05	117.4	13.62	42.79	14.49
Ca	23.05	34.91	94.71	4.23	98.15	3.23	68.99	3.24
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	0.36	0.83	2.49	0.27	2.2	0.62	1.8	0.41
V	14.57	37.98	310.73	57.52	50.75	84.63	20.34	57.77
Cr	1 456.57	213.41	1 244.69	713.25	1 230.76	760.08	805.23	684.31
Mn	214.98	18.21	73.48	23.27	178.38	17.88	79.71	45.21
Fe	8.24	2.06	4.34	3.66	4.58	1.25	5.74	1.82
Co	418.94	190.96	908.07	182.2	16.7	404.04	99.39	157.46
Ni	13.06	35.16	22.49	42.13	23.23	38.85	12.72	43.44
Cu	6.16	39.99	59.38	18.09	33.35	45.14	22.56	37.16
Zn	1.14	1.74	0.36	1.8	0.32	1.11	0.6	1.65
As	125.76	83.18	1.02	188.33	34.92	359.82	21.86	251.14
Se	30 587.8	14 100	25 103.8	11 932	4 898.7	5 960	16 319	9 678
Br	64.82	1 272.3	155.54	261.9	53.83	196.88	129.41	162.1
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd	80.64	759.5	84.66	1 416.2	1 118.56	2 983	614.13	3 574
Ba	78.31	37.89	45.18	29.44	191.66	26.29	60.56	28.05
Pb	3 636.54	1 036.2	365.93	1183	433.19	306.15	7 196.7	460.72

第六章 城市 PM₁₀ 水溶性组分研究

水溶性离子是 PM₁₀ 的重要组分,其含量甚至可达 PM₁₀ 质量的 60%~70%。PM₁₀ 中水溶性阴离子主要包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 大部分是由各污染源排入大气中的一次气体污染物 SO_2 和 NO_x 经过一系列化学反应而形成的二次污染物; Cl^- 则主要来源于海盐粒子、盐化工和垃圾焚烧;PM₁₀ 中水溶性阳离子主要包括 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 。其中 NH_4^+ 主要来自畜牧业、化肥以及部分来自冶金行业; K^+ 主要来自土壤和生物质的燃烧; Na^+ 主要来自海水和盐化工。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 来自建筑、道路以及部分来自冶金行业。水溶性离子的存在是云形成的前提之一, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等水溶性离子极易形成云凝结核,使云滴数量增加。云的增加不仅会使地表降温,还可能引起降水增加,进而影响地表湿度和植被,从而改变地表反照率,进一步影响气候。此外水溶性组分也是影响大气酸沉降 pH 值的主要因素。

6.1 水溶性组分的离子色谱分析技术

对于水溶性组分,特别是阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和阳离子 NH_4^+ 的分析测定方法目前首推高效离子色谱(HPIC)。离子色谱(简称 IC)是 1975 年由 Hamish Small 等人开发的一项新型的液相色谱技术。离子色谱的分离机理是离子交换,它是离子色谱的主要分离方式,用于亲水性阴离子、阳离子的测定。阴离子分离柱使用的填料为附聚薄壳型阴离子交换树脂。树脂核为惰性而疏水的苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物,核的表面是磺化层,最外层为粒度均匀的单层季铵化阴离子胶乳微粒。阳离子分离柱使用的填料为薄壳型树脂。树脂核也是苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物,核的表面是磺化层,磺酸功能基以共价键与树脂核共聚物相连。

当流动相(淋洗液)将样品带到分离柱时,由于各种离子对离子交换树脂的相对亲和力不同,样品在分离柱上分离成不连续的谱带,并依次被淋洗脱离。将分离柱流出的携带待测离子的洗脱液,进入一个填充电荷与分离柱相反的离子交换树脂的抑制柱。在抑制柱上发生两个简单而重要的化学反应:一个反应是将淋洗液转变成低电导主分,以降低来自淋洗液背景电导;另一个反应是将样品离子转变成为相应的酸和碱,以增加其电导性。对阴离子的分离,抑制柱填充常规强酸性阳离子交换树脂;对阳离子的分离,填充常规强碱性阴离子交换树脂。最后采用电导检测器测定。离子色谱法可对 PM₁₀ 样品中水溶性 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 组分进行定量分析。

Dixon-500 型离子色谱仪由流动相输运系统、分离系统、检测系统及数据处理系统等 4 大部分组成,其组件构造的流程图如图 6-1 所示(图中样品阀和浓缩柱或定量环为备选部件)。当样品阀处于进样位置时,一定体积的样品溶液被注入样品定量环或浓缩柱;当样品阀切换到进样位置时,淋洗液将样品定量环中的样品溶液(或富集在浓缩柱上的被测阴离子洗脱下来)带入分析柱。不同阴离子(或阳离子)的保留时间不相同,从而彼此达到分离。淋洗液通过抑制器时,所有阳离子被交换为氢离子,氢氧根型淋洗液转化为水。碳酸根型淋洗液转化为碳酸,背景电导率降低;与此同时,被测离子被转化为相应的酸或碱,电导率升高。由电导检测器

检测出响应信号,数据处理系统记录并显示离子色谱图。以保留时间对被测离子定性,以峰高或峰面积对被测离子定量。

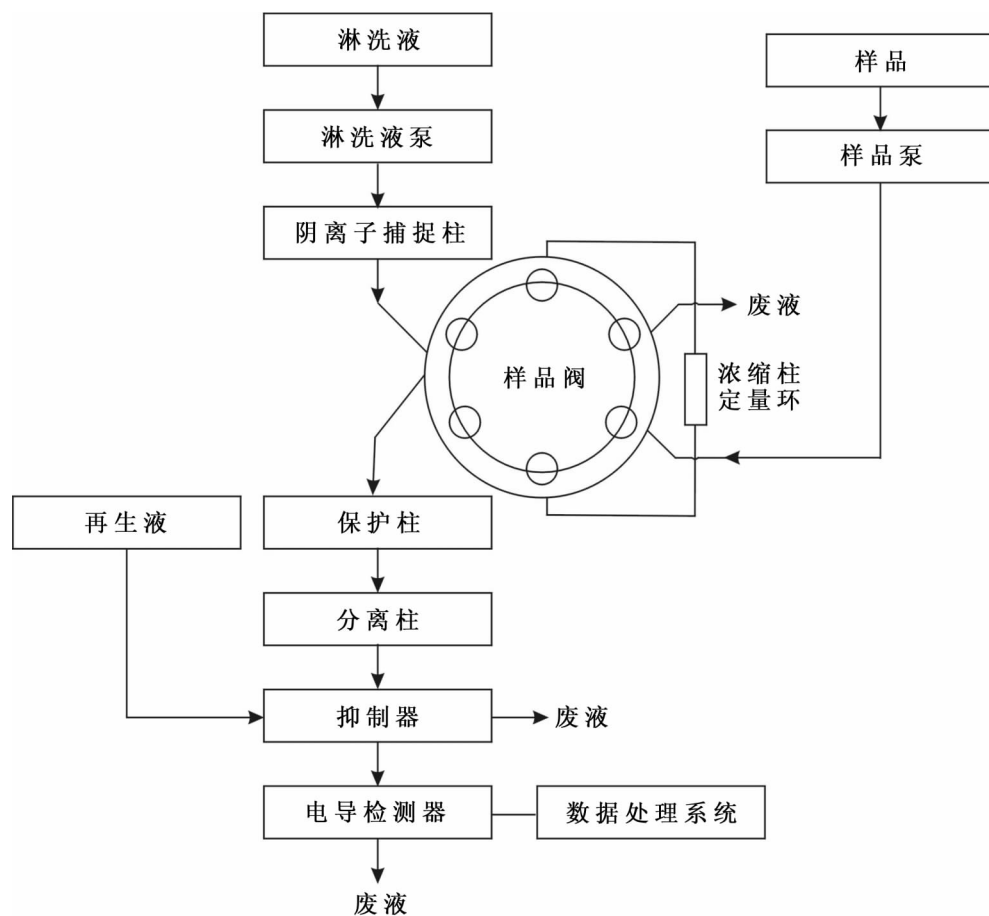


图 6-1 离子色谱仪分析流程图

6.1.1 样品的前处理

从样品滤膜上截取 $1/4$ 样品膜,剪碎后放入 50 mL 试管中,加入 25 mL 的去离子水,使滤膜被完全浸没。将试管置于超声波浸提器中振荡 45 min。再用 $0.47\ \mu\text{m}$ 或 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,洗涤 3 次,将所有滤液在 50 mL 容量瓶中定容,待测。空白膜采用同样方法处理,得空白水样,待测。

6.1.2 分析的质量控制

标准样品使用中国环境分析中心提供的 9 种离子组分,分别为 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 N_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,制成标准浓度系列,绘制标准曲线,使得仪器达到测试要求,然后开始进样分析。为了保证测试的准确性,每 10 个样品做完后,进行一次外控样,保证仪器良好的工作条件。

6.2 PM₁₀ 水溶性组分的空间分布

表 6-1 为 2006 年秋季重庆主城各功能区 PM₁₀ 水溶性组分的浓度均值。主城各区 PM₁₀ 阳离子浓度较高的是 NH₄⁺ 和 Ca²⁺, 阴离子浓度较高的是 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻。风景区各种离子的浓度明显小于主城各区。工业区各种离子浓度较高的原因可能与其区域内存在发电厂和钢铁厂的排放有关;文教区在采样期间各种离子浓度都比较高,这可能与周围少数污染源燃煤的排放以及采样点周围存在的众多施工工地有关;商贸区离子浓度偏高的主要原因是这些地区有密集的交通以及部分施工工地,同时也可能受到周边工业区部分污染源的影响。

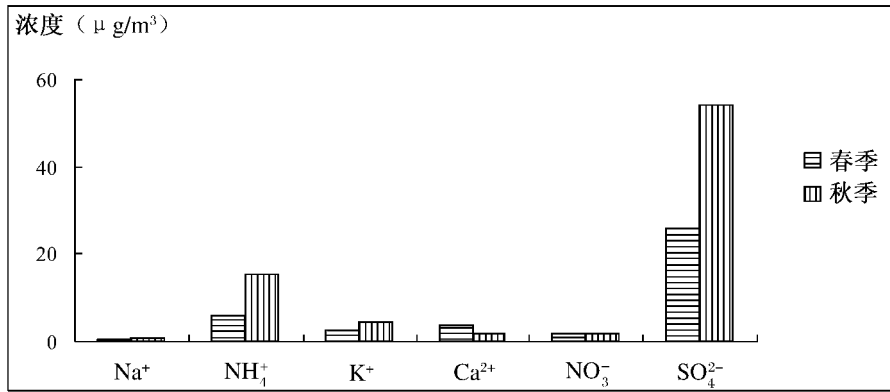
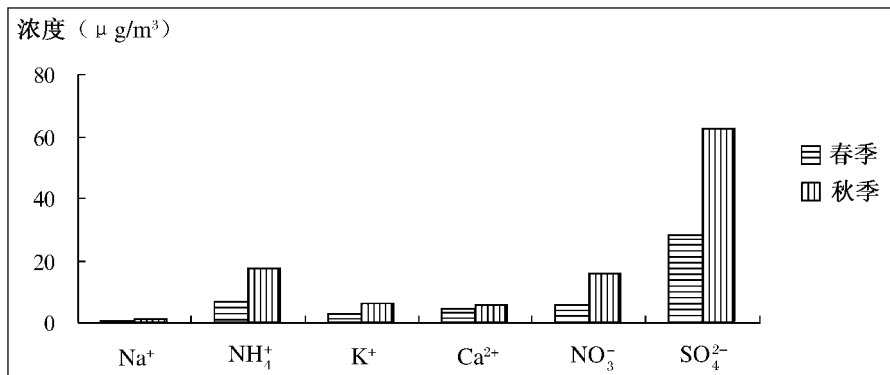
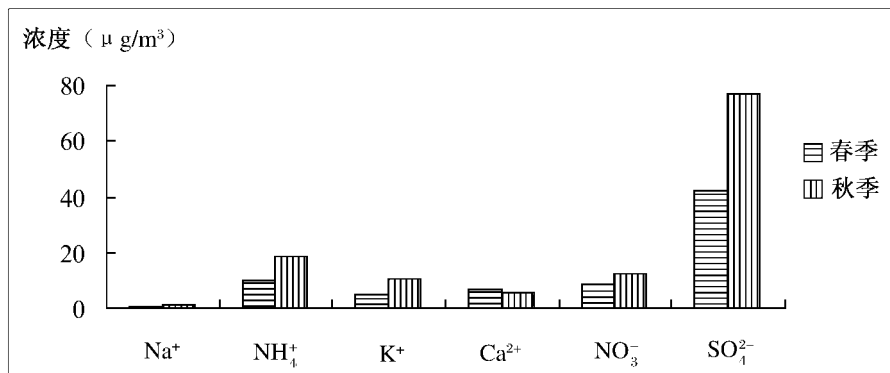
此外,在比较采样期间所测两种形态 S 时发现 SO₄²⁻ 中 S 的量高于元素态 S 的量,说明重庆市大气中有一部分 SO₄²⁻ 是来自外来源的贡献。

表 6-1 秋季主城典型功能区 PM₁₀ 水溶性离子浓度(单位:μg/m³)

地点	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
风景区	0.88	15.53	4.38	0.18	1.91	0.10	0.02	1.91	54.27
居住区	0.91	17.54	6.09	0.38	5.88	0.14	0.60	15.71	62.73
商贸区	1.88	17.84	6.15	0.61	8.38	0.44	3.94	21.19	74.26
文教区	1.34	18.47	10.23	0.34	5.87	0.12	0.74	12.17	77.20
工业区	5.15	11.63	10.43	4.65	25.11	1.34	7.06	21.04	90.26

6.3 PM₁₀ 水溶性组分的季节特征

图 6-2 至图 6-6 为典型功能区 PM₁₀ 主要水溶性离子浓度的春秋两季比较。总体上各种离子浓度的变化规律保持一致,都表现出秋季浓度值高于春季的特征。浓度值增幅较为明显的是 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺,尤其以 SO₄²⁻ 浓度值的增加最为突出,分析有两方面原因:一是春季采样期间遇到阴雨天气,各种离子的浓度受到雨水的洗刷作用而降低;二是秋季采样期间已接近冬季,工业用煤和民用燃煤量都有所增加,致使 SO₄²⁻ 等在大气中浓度增加;三是秋冬季大气逆温现象出现频率较多,且长期处于静风状态,大气扩散条件与春季比相对较差,促使大气中各种污染物质浓度增加。NO₃⁻ 浓度的增加除了来自燃煤外,还与机动车的排放有较大关系。由于水溶性离子多富集在粒径较小的颗粒物中,易受大气扩散作用的影响,这也是各功能区水溶性离子浓度变化规律基本一致的主要原因。

图 6-2 风景区 PM_{10} 水溶性离子浓度的季节比较图 6-3 居住区 PM_{10} 水溶性离子浓度的季节比较图 6-4 文教区 PM_{10} 水溶性离子浓度的季节比较

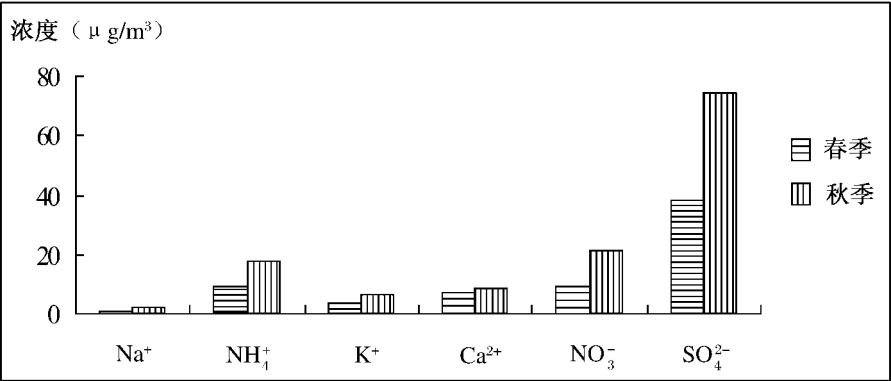


图 6-5 商贸区 PM₁₀ 水溶性离子浓度的季节比较

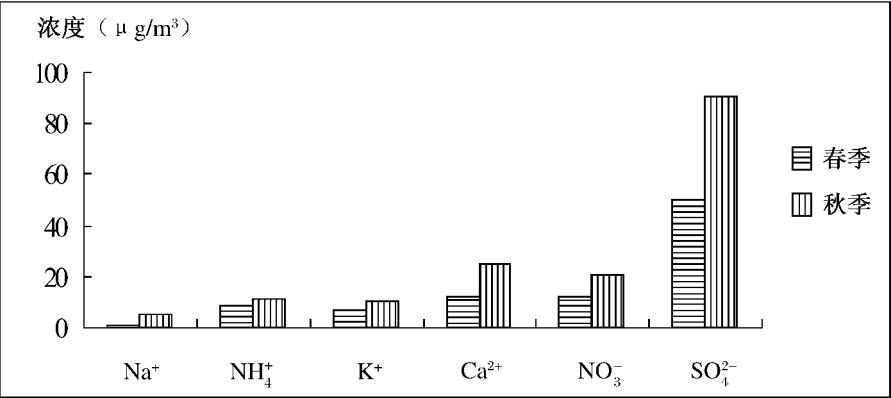


图 6-6 工业区 PM₁₀ 水溶性离子浓度的季节比较

6.4 水溶性离子的摩尔当量分析

各种离子的摩尔当量值一方面可以显示各种离子的污染水平,另一方面也可以验证阴阳离子是否守恒,体现出整个采样和实验过程中的质量控制水平。从表 6-2 中可以看出,阴离子的摩尔当量值略高,估计是部分金属离子没有被检测出的缘故,同时样品的平均 pH=4.3,表明空气中颗粒物呈现出酸性的特征。

表 6-2 重庆主城各功能区 PM₁₀ 水溶性离子的摩尔当量值(单位:neq/m³)

区域	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σani	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Σcat	ani/cat
风景区	38.2	862.8	112.2	15.3	95.3	1123.9	7.4	0.6	30.8	1130.7	1169.5	1.0
居住区	39.4	974.5	156.1	32.0	294.0	1496.0	10.2	16.3	253.4	1306.8	1586.8	0.9
文教区	58.3	1026.0	262.4	28.0	293.7	1668.3	8.6	20.4	196.3	1608.3	1833.7	0.9
商贸区	81.8	991.2	157.6	51.2	418.8	1700.7	31.2	97.9	341.8	1547.2	2018.1	0.8
工业区	223	646.1	267.4	387.1	1255.6	2779.9	95.5	193	339.3	1880.5	2508.8	1.1

离子平衡检验结果表明,在秋季采样和分析过程中所测阴阳离子的浓度基本上保持平衡,R 值小于±8,误差在参考标准规定的范围之内。

$$R = (\text{阴离子当量} - \text{阳离子当量}) / (\text{阴离子当量} + \text{阳离子当量}) \tag{6.1}$$

表 6-3 R 值的参考标准

阴离子当量+阳离子当量($\mu\text{eq/L}$)	R(%)
<50	± 30
50~100	± 15
>100	± 8

6.5 水溶性离子组分比较

分析秋季 PM₁₀ 中主要离子的当量比可以发现, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是阳离子的主要成分, 两者和占到阳离子摩尔当量的 80% 左右; SO_4^{2-} 是阴离子的主要部分, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之和占了阴离子摩尔当量的 95% 以上。在风景区, SO_4^{2-} 在阴离子中的比重超过了 90%, NH_4^+ 在阳离子中的比例也更为突出。

表 6-4 水溶性离子当量比及百分比例

类别	主城区	风景区
$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$	0.18	0.03
$[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$	0.60	0.80
$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$	0.33	0.08
$[\text{NO}_3^-]/[\text{N}_t^+]$	0.30	0.04
$([\text{Ca}^{2+}]+[\text{NH}_4^+])/([\text{SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-])$	0.78	0.82
$[\text{NH}_4^+]/\Sigma\text{ani}$	0.51	0.77
$[\text{Ca}^{2+}]/\Sigma\text{ani}$	0.28	0.08
$[\text{SO}_4^{2-}]/\Sigma\text{cat}$	0.80	0.95
$[\text{NO}_3^-]/\Sigma\text{cat}$	0.14	0.03

通过比较各种离子间摩尔当量, 可以发现重庆主城 PM₁₀ 水溶性阴离子主要以 SO_4^{2-} 为主; 阳离子以 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 为主, 并且以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在。

大气环境中 SO_2 和 NO_x 都来自化石燃料的燃烧排放, 前者主要来自燃煤的燃烧; 后者除了燃煤外, 还与流动源废气的排放有关。 SO_2 在空气中会发生氧化反应生成二次污染物 SO_4^{2-} , NO_x 在空气中会发生化学反应生成 NO_3^- 。因此, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值也被用来判别离子来源是固定源还是流动源。若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值比较高, 说明流动源是主要污染源; 若比值较低, 说明固定源是主要污染源。在主城区采样期间所测得 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的平均值为 0.18, 相对较低, 说明 PM₁₀ 水溶性离子主要来自于固定源, 即来自燃煤的排放。风景区 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的均值为 0.05, 说明风景区的 PM₁₀ 水溶性离子也主要来自于燃煤的排放, 显然与远距离固定源的输送有关。

6.6 水溶性离子的相关性分析

主城区和风景区各种离子之间的相关性见表 6-5 和表 6-6。总体上讲,主城区各种离子的相关性不如风景区好。主城区由于采样点位比较多,且点位周边及上风向污染源排放特征各不相同,导致各种离子的来源相对复杂,致使各种组分之间的相关性不太理想;风景区周围没有明显的污染源排放,空气相对清洁,与主城区相比各种组分具有更好的相关性。由表 6-5 中还可以看到,主城区中 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 的相关性较好, NH_4^{+} 、 Cl^{-} 、 F^{-} 的相关性较差。

表 6-5 春季主城区 PM_{10} 水溶性离子的相关性

参数	Na^{+}	NH_4^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^{-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}
Na^{+}	1.00	0.04	0.51	0.85	0.77	0.67	0.64	0.44	0.47
NH_4^{+}		1.00	0.60	0.06	0.14	0.06	-0.02	0.73	0.88
K^{+}			1.00	0.54	0.64	0.65	0.37	0.67	0.84
Mg^{2+}				1.00	0.88	0.65	0.60	0.47	0.51
Ca^{2+}					1.00	0.75	0.63	0.62	0.59
F^{-}						1.00	0.64	0.47	0.45
Cl^{-}							1.00	0.43	0.35
NO_3^{-}								1.00	0.83
SO_4^{2-}									1.00

表 6-6 春季风景区 PM_{10} 水溶性离子的相关性

参数	Na^{+}	NH_4^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^{-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}
Na^{+}	1.00	0.55	0.82	0.62	0.83	0.95	0.24	0.86	0.73
N_4^{+}		1.00	0.91	0.68	0.52	0.40	-0.21	0.60	0.96
K^{+}			1.00	0.75	0.74	0.70	-0.01	0.74	0.98
Mg^{2+}				1.00	0.89	0.57	0.50	0.77	0.79
Ca^{2+}					1.00	0.86	0.59	0.95	0.70
F^{-}						1.00	0.36	0.92	0.60
Cl^{-}							1.00	0.43	-0.02
NO_3^{-}								1.00	0.69
SO_4^{2-}									1.00

主城区和风景区的 SO_4^{2-} 和 NH_4^{+} 都显示出了良好的相关性,说明硫酸根主要以硫酸铵盐的形式存在。由于风景区采样点周围并没有明显污染源的存在,所以该地区的 SO_4^{2-} 来自长距离传输,这也是风景区 SO_4^{2-} 和 NH_4^{+} 的相关性与主城较为一致的原因。同时,主城区中 NO_3^{-} 与 NH_4^{+} 的相关性也较高,但比前者比值略低一些,说明比起 NO_3^{-} , SO_4^{2-} 更易与 NH_4^{+} 反应。采样期间 K^{+} 和 SO_4^{2-} 的相关性也较好,说明 K^{+} 在空气中主要以硫酸盐的形式存在。土壤是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的共同来源,此外 Ca^{2+} 还可能来自建筑业的生产和排放。采样期间 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的相关性

也较高,说明 PM_{10} 中来自土壤扬尘的贡献要高于来自建筑尘的贡献。主城区和风景区 Na^+ 和 Cl^- 的相关性并不十分理想,这是由于重庆远在内陆地区,受海盐离子的影响较小。

6.7 城市间 PM_{10} 水溶性离子浓度比较

表 6-7 国内外部分城市 PM_{10} 中水溶性离子浓度比较(单位: $\mu g/m^3$)

城市	时间	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
南京	02	3.90	14.57	7.28	—	6.27	—	—	12.58	23.51
北京	03.1~03.12	1.74	5.49	2.31	0.93	12.00	0.48	2.49	8.33	20.75
广州	93.12~94.1	3.64	8.64	5.76	2.22	13.02	1.46	2.28	7.92	65.48
重庆	06.4	1.42	13.65	6.65	0.93	9.47	0.54	1.54	13.93	60.84
首尔	94.6	1.04	3.56	0.22	—	1.80	—	0.50	1.32	10.75
东京	91.7—92.4	—	3.20	—	—	—	—	1.95	3.78	6.16
维也纳	99.6—00.5	—	2.90	—	—	—	—	0.26	4.71	5.27

与国内外各城市相比,重庆主城 PM_{10} 中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度相对偏高,同时 NH_4^+ 的浓度也比较高, Na^+ 和 Cl^- 的浓度较低,说明重庆市的二次粒子污染较为严重,这与燃煤尘和移动源的排放有着密切的联系;而海盐离子 Na^+ 和 Cl^- 的浓度较低,这可能与重庆地处内陆地区,离海岸较远有关。与国内外城市比较,重庆主城 PM_{10} 中水溶性离子的污染水平较高。

6.8 PM_{10} 的酸化缓冲能力

重庆是我国酸雨较严重的地区之一。“七五”到“八五”期间的大量研究证明:重庆降水酸度主要来源于对云下酸性气溶胶的洗脱,降水洗脱 SO_2 对酸度的贡献可达到 97%。降水过程中大量的颗粒物作为凝结核或被降水冲刷和洗脱进入降水,二者的相互作用对降水的酸度影响较大。20 世纪 80 年代重庆市降水缓冲容量 ΔC_b 为负值,说明颗粒物缓冲能力已经消失,甚至促进降水酸化,这成为重庆地区酸雨污染严重的一个重要因素。也有研究发现重庆市的颗粒物酸碱性差异较大,尽管小颗粒物有明显的酸性,但与降水酸度水平相比,大气颗粒物仍起缓冲作用。近年来,重庆市主城区的能源结构发生很大的变化,大气污染类型也由原来的“煤烟型”转变为以扬尘、建筑尘煤烟和汽车尾气为主的“复合型”污染,污染状况与以前也有所不同,因此对主城区空气 PM_{10} 的酸度及酸化缓冲能力进行研究尤有必要。

6.8.1 PM_{10} 酸化缓冲能力和 pH 值的测定方法

将样品膜和空白膜剪碎,放在石英烧杯中,加入 30 mL 的去离子水,使滤膜被完全浸没。将烧杯置于超声波浸提器中浸取 15~30 min,所用浸提仪器为 CQ-320 型超声波浸提器。用 0.47 μm 的微孔滤膜过滤样品清液于 100 mL 容量瓶中。过滤后的烧杯中再加入 30 mL 去离子水,重复过滤操作。将第 1、2 次过滤的清液合并后定容至 100 mL,摇匀待测。滤液的定容量,可根据采样时间长短和 PM_{10} 浓度高低适度增减。

取待测液 50 mL 于小烧杯中,测定其初始 pH 值和电导值。测毕 pH 值和电导率的颗粒物溶液中加入 0.1 mol/L 的 KCl,使其溶液的离子强度 I 为 0.01 mol/L。对初始 pH 值大于 5.6 的样品,利用微型注射器定量加入已知准确浓度的 0.01 mol/L 左右的 HCl,并用 pH 计观察样品 pH 值的变化,测定的终点为 pH 值小于 5.60;反之,则定量加入已知准确浓度的 0.01 mol/L 左右的 NaOH 溶液,并用 pH 计观察样品 pH 值的变化,测定的终点为 pH 值大于 5.60。通过活度和浓度的关系式可求出向样品滴加 H^+ 和 OH^- 的绝对量及样品 H^+ 的变化量。

对于初始酸度小于本底样品的大气颗粒物样品,其酸度可由公式 6.1 计算;

对于初始 pH 值大于本底样品的大气颗粒物样品,酸度则由公式 6.3 计算。

$[H^+]=K_1\times K_2\times V_L\times 10\log(C-14)/V_G$ (6.1)

$C=10-pH_0-10-pH_i+10pH_i-14$ (6.2)

$[H^+]=K_1\times K_2\times V_L\times (10-pH_i-10-pH_0)/V_G$ (6.3)

式中: K_1 为滤膜面积换算系数(使用滤膜面积和滤膜总面积的比值);

K_2 为单位换算系数(10^9 neq/eq);

pH_0 为本底样品的 pH 值;

pH_i 为测定样品的 pH 值;

V_L 为滤膜溶解用去离子水的体积(L);

V_G 为样品采集体积(m^3);

C 为公式 6.2 所定义的数值(eq/L)。

按上述方法进行空白膜的本底实验,并将样品测定结果扣除本底值。用上述方法可得出颗粒物样品的 H^+ 含量,还可得到样品 pH 值变为酸性降水临界值 5.6 时的加酸(碱)量,定义此量为气溶胶的临界缓冲容量 ΔC_b (向样品加酸时为正)。依次可定量求出颗粒物的酸度和酸化缓冲能力。

6.8.2 PM₁₀的酸度特征

PM₁₀酸度用其初始 $[H^+]$ 表示。其代表的意义为:扣除空白值的影响后,每立方米空气中PM₁₀的水溶性体系酸度。主城各区计算结果见表 6-8。

表 6-8 PM₁₀初始 $[H^+]$ (单位: nmol/m^3)

地点	2001 年 7 月	2001 年 10 月	2002 年 1 月	2002 年 4 月	年均值
缙云山	0.46	2.80	0.32	2.14	1.43
渝中区	0.31	1.02	0.09	0.85	0.57
沙坪坝区	0.15	2.33	1.26	1.01	1.19
渝北区	0.32	3.56	2.72	1.16	1.94
江北区	0.21	3.13	0.56	3.01	1.73
南岸	0.06	3.53	0.03	0.97	1.15
九龙坡	0.19	1.36	0.07	1.42	0.76
主城区	0.21	2.47	0.79	1.40	1.22

由表 6-8 可以看出,就季节变化而言,主城区 PM_{10} 初始 $[H^+]$ 最高值出现在秋季的渝北区,最低值出现在夏季的南岸区。除九龙坡区初始 $[H^+]$ 最高值出现在春季,其他各区域最高值均出现在秋季。渝中区、南岸区和九龙坡区的最低值出现在冬季,沙坪坝区、渝北区和江北区的最低值出现在夏季。

与对照区相比,主城区 PM_{10} 的初始 $[H^+]$ 相对较低,为对照区的 0.85 倍。各区域除渝北区和江北区外,其他区域的颗粒物酸度低于对照区。 PM_{10} 初始 $[H^+]$ 较高的区域为渝北区、江北区、沙坪坝区和南岸区,较低的为九龙坡区和渝中区。

6.8.3 PM_{10} 的酸化缓冲能力特征

6.8.3.1 PM_{10} 游离态酸或碱的变化量 (ΔH^+)

表 6-9 中 ΔH^+ 为水溶性样品由初始 pH 值变为 pH 值 5.60 时体系中游离 H^+ 的变化量。当初始 pH 值高于 5.60 时,加入定量 0.01 mol/L 的 HCl,体系中 $[H^+]$ 增加, ΔH^+ 为正值;反之,定量加入 0.01 mol/L 的 NaOH,体系中 $[H^+]$ 降低, ΔH^+ 为负值。游离态酸或碱的变化量反映了颗粒物的酸碱性质, ΔH^+ 的值越高,其初始 $[H^+]$ 越低;反之,初始 $[H^+]$ 越高。游离态酸或碱是颗粒物酸缓冲容量的一部分。

表 6-9 PM_{10} 游离态酸或碱的变化量 (ΔH^+)

地点	2001 年 7 月	2001 年 10 月	2002 年 1 月	2002 年 4 月	年均值
缙云山	1.56	0.46	2.47	2.09	1.64
渝中区	2.41	2.40	2.62	1.87	2.33
沙坪坝区	3.01	2.66	1.14	1.61	2.10
渝北区	2.50	0.12	-0.30	1.33	0.91
江北区	2.76	0.15	1.99	-0.68	1.05
南岸	3.60	-0.11	2.77	1.87	2.03
九龙坡	2.88	1.89	3.56	0.80	2.28
主城区	2.86	1.18	1.96	1.13	1.79

从表 6-9 可知,对于主城区 PM_{10} 年平均 ΔH^+ 为 1.79 nmol/m³,最低值出现在春季,最高值出现在夏季。年均值是对照区的 1.09 倍。主城区各个区域中,渝中区 ΔH^+ 最高,其次为九龙坡区、沙坪坝区、南岸区、对照区、江北区,渝北区最低。

6.8.3.2 PM_{10} 非游离态酸或碱的变化量

水溶性样品由初始 pH 值变为 pH 值 5.60 时,体系中不仅存在游离 H^+ 的变化,同时也存在一部分非游离氢或非游离碱的变化。非游离氢或非游离碱是颗粒物水溶性样品体系中弱电解质释放的 H^+ 或 OH^- ,释放量的大小决定了 PM_{10} 的酸度和酸缓冲能力,它是 PM_{10} 酸缓冲容量的重要部分。实践中侧重于对其变化量的研究,常用 $\blacktriangle H^+$ 表示。当初始 pH 值高于 5.60 时,加入定量 0.01 mol/L 的 HCl,促进体系中 OH^- 的释放, $\blacktriangle H^+$ 为正值;反之,定量加入 0.01 mol/L 的 NaOH,促进体系中 H^+ 的释放, $\blacktriangle H^+$ 为负值。主城区空气 PM_{10} 的非游离态酸或碱的变化量见表 6-10。

表 6-10 PM_{10} 非游离态酸或碱的变化量 ΔH^+

地点	2001 年 7 月	2001 年 10 月	2002 年 1 月	2002 年 4 月	年均值
缙云山	50.74	-7.06	66.36	-2.26	26.94
渝中区	34.29	53.60	4.38	196.51	72.19
沙坪坝区	227.11	109.34	1.56	34.27	93.07
渝北区	218.52	22.88	-7.82	17.79	62.84
江北区	186.56	-1.83	15.47	21.00	55.30
南岸	292.71	86.11	35.81	81.46	124.02
九龙坡	112.48	154.11	38.68	7.53	78.20
主城区	178.61	70.70	14.68	59.76	80.94

从表 6-10 中可以看出,就 PM_{10} 季节变化而言,主城区 PM_{10} 的 ΔH^+ 的最高值出现在夏季,最低值出现在冬季。主城区 PM_{10} 的 ΔH^+ 年均值是对照点的 3 倍。在主城各区中,南岸区 PM_{10} 的 ΔH^+ 最高,其次为沙坪坝区、九龙坡区、渝中区、渝北区和江北区,分别是对照区的 4.60、3.45、2.90、2.68、2.33 和 2.05 倍。由以上分析可以看出, PM_{10} 的非游离态碱浓度在夏秋季节较高,冬春季节较低。主城各区 PM_{10} 的 ΔH^+ 年均值比对照点高。

6.8.3.3 $\Delta H^+ / \Delta H^+$

颗粒物游离态 H^+ 的变化量与非游离态 H^+ 的变化量的比值($\Delta H^+ / \Delta H^+$)可在一定程度上描述颗粒物体系的酸碱性质。由表 6-11 可知,对于 PM_{10} 而言,主城各区域 $\Delta H^+ / \Delta H^+$ 的比值也明显低于对照点区的比值,主城区年平均比值只有对照点的 36%,反映出主城区 PM_{10} 中非游离态酸或碱的含量远高于游离态的量。主城各区域中,渝中区、九龙坡区和沙坪坝区相对较高,其他各区域相对较低。就季节分布来讲,主城区较高的比值出现在冬季,对照区的较高值出现在春秋季节。负值的出现说明这些样品的酸度较弱,缓冲能力较强。

表 6-11 PM_{10} 游离态 H^+ 的变化量/非游离态 H^+ 的变化量($\Delta H^+ / \Delta H^+$)

地点	2001 年 7 月	2001 年 10 月	2002 年 1 月	2002 年 4 月	年均值
缙云山	0.031	-0.065	0.037	-0.923	0.061
渝中区	0.070	0.045	0.597	0.010	0.032
沙坪坝区	0.013	0.024	0.727	0.047	0.023
渝北区	0.011	0.005	0.038	0.075	0.015
江北区	0.015	-0.081	0.129	-0.033	0.019
南岸区	0.012	-0.001	0.077	0.023	0.016
九龙坡	0.026	0.012	0.092	0.106	0.029
主城区	0.016	0.017	0.134	0.019	0.022

6.8.3.4 PM_{10} 的临界缓冲容量

ΔC_b 被定义为颗粒物的临界缓冲容量,即颗粒物溶液由初始 pH 值变为酸性降水临界值 5.60 时的加酸或加碱的量,向体系加酸时定义 ΔC_b 为正。颗粒物的缓冲体系由游离态和非游离

态的酸或碱构成,因此颗粒物游离态与非游离态的酸或碱的变化量之和($\Delta H^+ + \blacktriangle H^+$)就是颗粒物的临界缓冲容量 ΔC_b 。表 6-12 为重庆市主城区空气 PM₁₀ 临界缓冲容量的分析结果。

表 6-12 PM₁₀ 临界缓冲容量 ΔC_b

地点	2001 年 7 月	2001 年 10 月	2002 年 1 月	2002 年 4 月	年均值
缙云山	52.30	-6.60	68.83	-0.17	28.59
渝中区	36.70	56.00	7.00	198.38	74.52
沙坪坝	230.12	112.00	2.70	35.88	95.18
渝北区	221.02	23.00	-8.12	19.12	63.75
江北区	189.32	-1.68	17.46	20.32	56.35
南岸区	296.31	86.00	38.59	83.33	126.06
九龙坡	115.36	156.00	42.24	8.33	80.48
主城区	181.47	71.89	16.64	60.89	82.72

从表 6-12 中可以看出,就季节变化而言,主城区 ΔC_b 的最高值出现在夏季,最低值出现在冬季。在主城各区中,南岸区 PM₁₀ 的 ΔC_b 最高,其次为沙坪坝区、九龙坡区、渝北区、渝中区和江北区,分别是对照点的 4.41、3.33、2.82、2.61、2.33 和 1.97 倍。主城区 PM₁₀ 的 ΔC_b 年均值是对照点的 2.89 倍。

由以上分析可以看出,主城区 PM₁₀ 酸性较弱,对酸化有一定的缓冲能力;对照区 PM₁₀ 则具有一定的酸性,对酸化缓冲能力较小。当发生降水时,主城各个区域的 PM₁₀ 对降水的酸化有一定的缓冲作用;但在对照点,秋季 PM₁₀ 的 ΔC_b 为负值,可能会促进降水酸化。

在空气 PM₁₀ 酸度和酸化缓冲能力的分析中,可发现绝大多数水溶性颗粒物样品初始 pH 值大于 5.60,扣除空白值后体系中的初始 $[H^+]$ 的含量很低,需加入 HCl 后 pH 值才低于 5.60;但也有少数样品的初始 pH 值小于 5.60,需加入 NaOH 后才达到 5.60。通过对 PM₁₀ 初始 $[H^+]$ 、 ΔH^+ 、 $\blacktriangle H^+$ 、 $\Delta H^+ / \blacktriangle H^+$ 和 ΔC_b 的比较和分析,可发现上述两类样品在酸碱性质上有很大差别。初始 pH 值小于 5.60 的样品加入 NaOH 后大部分 OH^- 被用来中和体系中的 H^+ ;在滴定至 pH 值等于 5.60 之前,只有很少部分的 OH^- 被体系中的非游离氢所消耗;初始 pH 值大于 5.60 的样品加入 HCl 后在 pH 值大于 5.60 的区间内, H^+ 被体系中的非游离碱所消耗,只有很少部分的 OH^- 用于中和 H^+ ,在 pH 值接近 5.60 时出现转折,加入的 H^+ 大部分用于降低体系的 pH 值。分析结果表明,颗粒物初始 $[H^+]$ 越小, ΔC_b 越大, $\Delta H^+ / \blacktriangle H^+$ 的值越小,说明体系中的非游离碱的含量越高,其作用越不可忽视。

6.8.4 不同城市或地区的 PM₁₀ 酸度和酸缓冲能力比较

表 6-13 不同地区颗粒物酸度和酸缓冲能力比较* (单位:neq/m³)

地点	时间	种类	初始 H^+	ΔC_b
重庆主城区	2001 年 7 月~2002 年 4 月	PM ₁₀	1.22	114.86
重庆缙云山	2001 年 7 月~2002 年 4 月	PM ₁₀	1.43	28.59
武汉	1988 年 11 月	PM ₁₀	14	

续表

地点	时间	种类	初始 H^+	ΔC_b
广州	1986 年 2 月	PM_{15}	2.77	8.21
广州	1988 年 3 月	PM_{15}	0.51	40.92
广西柳州	1988 年 3 月	PM_{15}	0.73	21.88
广西柳州	1988 年 11 月	PM_{15}	0.87	24.95
福建厦门	1993 年 3 月~4 月	PM_{15}	4.79	-6.44
湖南衡山	1993 年 3 月	PM_{10}	22	
浙江四礁岛	2000 年 1 月	PM_{10}		-25.32
	1995 年春	PM_{10}	0.6	
	1995 年夏	PM_{10}	6.4	
北京中关村	1995 年秋	PM_{10}	0.6	
	1995 年冬	PM_{10}	1.5	
		PM_{10} (沙尘暴)	0.06	226.93
北京	2000 年 4 月	PM_{10} (非沙尘暴)	0.12	156.29
辽宁凤凰山	2000 年 1 月	PM_{10}		-28.22
山东青岛平度	1993 年 7 月	PM_{10}	2.4	
日本浦和市	1991 年 11 月	PM_{10}	58.28	-58.60
日本熊谷市	1991 年 11 月	PM_{10}	26.24	-27.43
			春:3.2	
			夏:38.8	
			秋:14.6	
			冬:12.8	
美国 Warren Michigan	1981 年 1 月~1982 年 1 月	PM_{10}		
美国 PennsylvaniaState	1984 年 1 月~3 月	PM_{10}	4.3~8.7	
加拿大 Dunnville, Ont	1988	PM_{10}	33.8	

从表 6-13 中可见,与清洁对照点相比,主城区 PM_{10} 酸度较低,酸缓冲能力较强。这主要是城区测点受地面扬尘和建筑尘等碱性较强的粒子影响较大,而清洁对照点受此影响较小。与国内其他地区相比,重庆市主城 PM_{10} 的酸度较高,而北方地区 PM_{10} 的酸度非常低,对酸化有相当大的缓冲能力;与南方城市相比,重庆市主城 PM_{10} 的酸度相差不大,但酸化缓冲能力明显较高;与国外部分城市相比,重庆市主城 PM_{10} 的酸度较低,酸缓冲能力较强。

6.9 交通环境 PM_{10} 的水溶性组分特征

对重庆主城区 7 条典型主干道的春、夏季样品的水溶性组分进行分析研究。

6.9.1 交通环境 PM₁₀ 水溶性组分季节特征

图 6-7 是交通环境 PM₁₀ 的 9 种水溶性离子的春、夏两季的变化情况。阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})与 Cl^- 、 NO_3^- 的变化趋势相同,即春季比夏季高;而 F^- 、 SO_4^{2-} 的变化趋势相反,夏季比春季高。

在春季水溶性离子总浓度为 $100.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$,离子成分占 PM₁₀ 质量的 35.8%。

$\sum_{\text{阳}} = \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} = 50.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM₁₀ 的 18%,其中 NH_4^+ 占总阳离子的 37.8%, Ca^{2+} 占总阳离子的 40.48%,分别占 PM₁₀ 的 6.8%和 7.3%。

$\sum_{\text{阴}} = \text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} = 49.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM₁₀ 的 17.7%,其中 NO_3^- 占总阴离子的 26.6%, SO_4^{2-} 占总阴离子的 60.7%,分别占 PM₁₀ 的 4.7%和 10.8%。可以看出,春季上述阴离子的总和与阳离子的总和基本保持平衡。

在夏季,水溶性离子总浓度为 $80.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$,离子成分占 PM₁₀ 质量的 39.4%。

$\sum_{\text{阳}} = \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} = 34.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM₁₀ 的 16.9%,其中 NH_4^+ 占总阳离子的 37.0%, Ca^{2+} 占总阳离子的 45.3%,分别占 PM₁₀ 的 6.3%和 7.7%。

$\sum_{\text{阴}} = \text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} = 45.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM₁₀ 的 22.5%,其中 NO_3^- 占总阴离子的 19.8%, SO_4^{2-} 占总阴离子的 71.5%,分别占 PM₁₀ 的 4.5%和 13.9%。

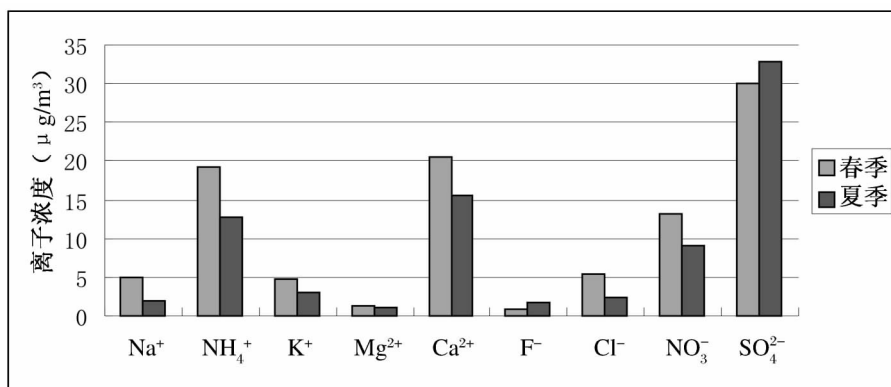


图 6-7 交通环境 PM₁₀ 离子的季节对比

在夏季,上述阴离子的总和高出阳离子的总和,其主要原因是 SO_4^{2-} 浓度很高。 SO_4^{2-} 通常来源于以下二次污染过程: SO_2 在气相中氧化成 H_2SO_4 后以气溶胶或气体形式进入液相,或者 SO_2 被吸收进入液体后,在液相中被氧化成 SO_4^{2-} ,此即 SO_2 被转化为 SO_4^{2-} 的气相和液相途径。此外, SO_2 还可以在气液界面发生化学反应,转化为 SO_4^{2-} ,这就是多相反应。即夏季温度和湿度有利于 SO_2 转化为 SO_3 ,再转化为 H_2SO_4 ,促使 SO_4^{2-} 离子浓度高,并导致上述阴离子和阳离子的质量浓度难以平衡。

6.9.2 交通环境 PM₁₀ 水溶性组分区域特征

图 6-7、图 6-8 是 7 条主干道春季和夏季 PM₁₀ 水溶性阳离子的空间分布特征。其中春季和夏季 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 含量最高,其中 Ca^{2+} 是 PM₁₀ 的主要成分。在春季, Ca^{2+} 浓度范围为 $12.21 \sim 29.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca^{2+} 浓度在加州花园测点最高,其次是新东福、石小路、观音桥,而长江南桥头和杨公桥两个测点 Ca^{2+} 浓度相差不大,文化宫最低; NH_4^+ 浓度范围为 $16.52 \sim$

22.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ 浓度在文化宫测点最高,其次是新东福、石小路、观音桥、加州花园,而长江南桥头和杨公桥两个测点相差不大。

在夏季, Ca^{2+} 浓度范围为 8.25~21.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中 Ca^{2+} 浓度在新东福测点最高,其次是石小路、加州花园、杨公桥,观音桥最低,其主要原因是道路改造在夏季监测前已经结束。 NH_4^+ 浓度范围是 6.58~20.70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ 浓度在石小路测点最高,其次是文化宫、加州花园、新东福、观音桥,杨公桥最低。 Mg^{2+} 浓度在整个监测过程中都很低。 Na^+ 和 K^+ 浓度不仅比 Mg^{2+} 浓度高,而且在两次监测中石小路测点都是最高的,推测与该测点不远处的火葬场燃烧排放有关。

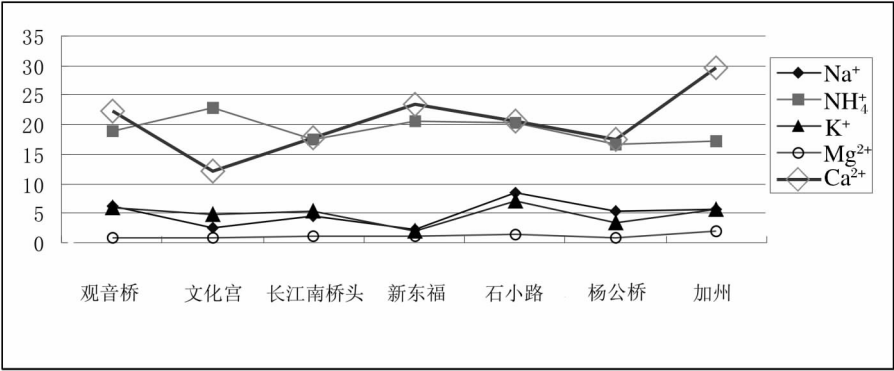


图 6-8 春季 7 条主干道 PM₁₀ 水溶性阳离子区域特征

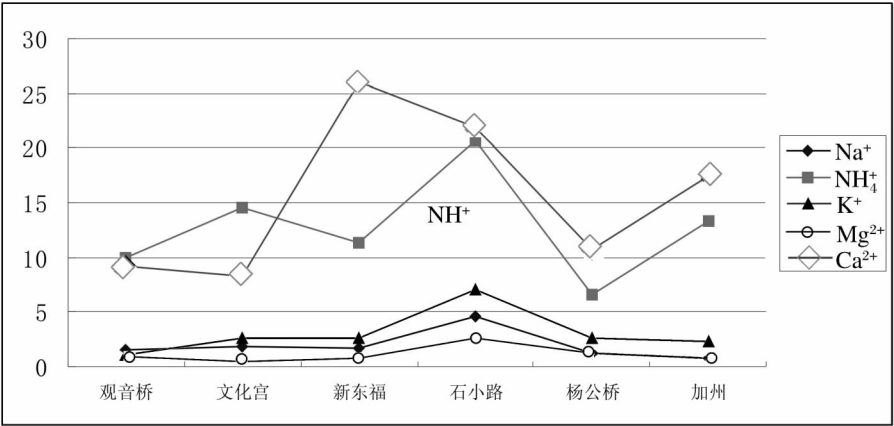
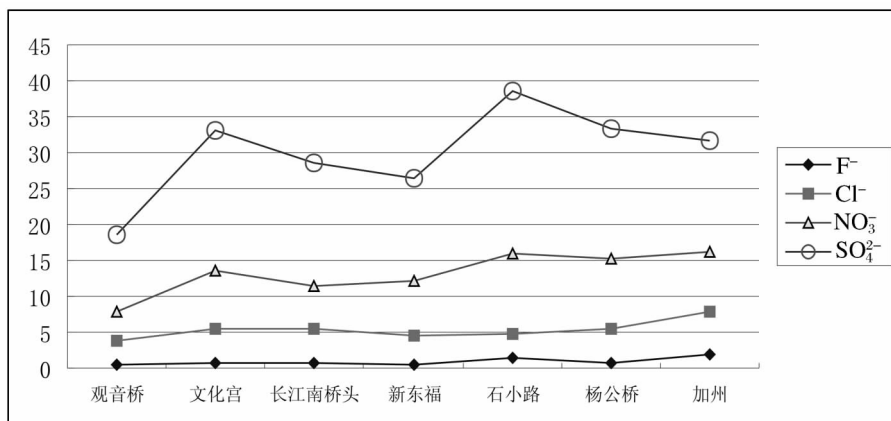
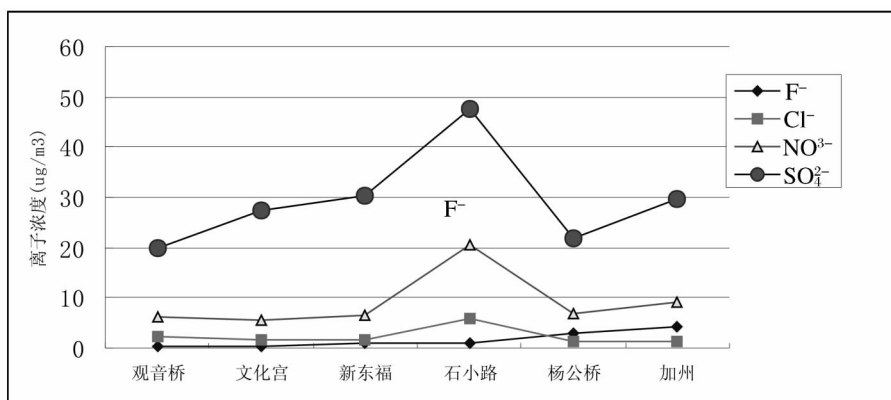


图 6-9 夏季 7 条主干道 PM₁₀ 水溶性阳离子区域特征

从图 6-10 到图 6-11 是 7 条主干道 PM₁₀ 在春季和夏季的水溶性阴离子的空间分布特征。其中春季和夏季 SO_4^{2-} 含量最高,其次是 NO_3^- , Cl^- 、 F^- 很低。在春季, SO_4^{2-} 浓度范围是 18.57~38.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中 SO_4^{2-} 浓度在石小路测点最高,其次是文化宫、杨公桥、长江南桥头、加州花园,观音桥最低。在春季, NO_3^- 浓度范围是 7.97~15.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 浓度在石小路测点最高,其次是新东福、加州花园、文化宫、杨公桥,观音桥最低。

在夏季, SO_4^{2-} 的浓度范围是 19.99~47.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} 浓度在石小路测点最高,其次是加州花园、新东福、文化宫、杨公桥,观音桥最低; NO_3^- 浓度范围是 5.40~20.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 浓度在石小路测点最高,加州花园、杨公桥、文化宫、新东福、长江南桥头相差不大,观音桥最低。

图 6-10 春季主干道 PM_{10} 水溶性阴离子区域特征图 6-11 夏季主干道 PM_{10} 水溶性阴离子区域特征

6.9.3 交通环境 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 水溶性组分比较

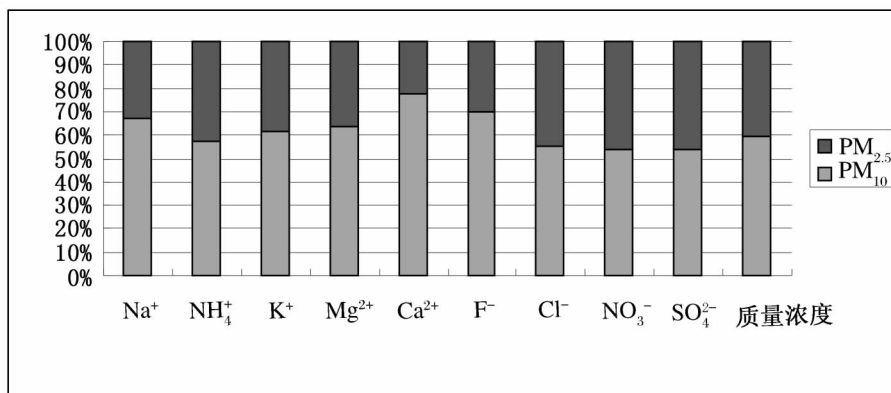
图 6-12 春季主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的百分比

图 6-12 和图 6-13 给出了 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的水溶性离子质量浓度的百分比,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 在 PM_{10} 中的质量浓度百分比高于在 $PM_{2.5}$ 中的百分比; SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 在 $PM_{2.5}$ 中的质量浓度百分比高于在 PM_{10} 中的百分比。

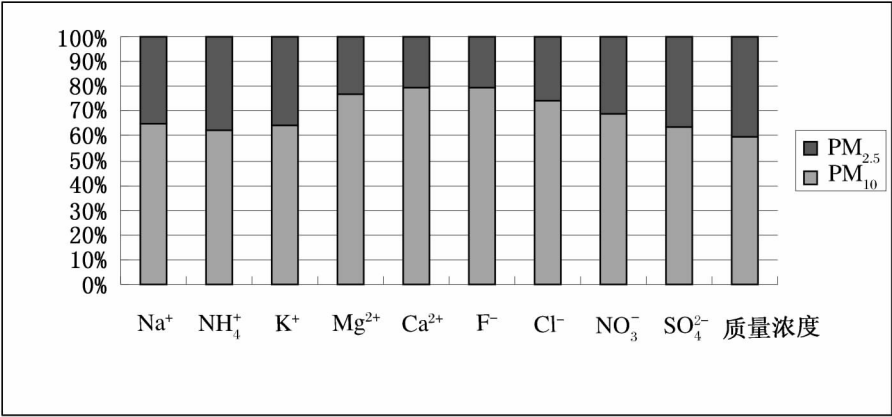


图 6-13 夏季主干道 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的水溶性离子的百分比

6.9.4 交通环境 PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 的组分比较

水溶性组分[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的质量浓度比值常用来表征其离子主要来源于固定污染源还是移动污染源。若[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的比值较高(通常为 2.0~5.0),说明移动污染源占主要贡献。若[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的比值较低,说明固定污染源(含硫煤燃烧)占主要贡献。Huebert 等人(1998 年)在中国进行的调查中发现较低的比值(0.3~0.5)是因为广泛应用含硫煤的原因。煤烟尘多为固定污染源,因此较低的比值归因为固定源占优势。在中国汽油和柴油的含硫率分别为 0.12%和 0.2%(kato,N,1996),二者燃烧排放出 SO_x 和 NO_x 的比率分别为 1:12 和 1:8。重庆市消费的原煤 90%以上为高硫煤(平均含硫量 3.5%),每年约有 1/10 的原煤入洗,洗精煤的含硫量约为 2.7%。估计重庆燃煤排放的 SO₂ 和 NO_x 的比率约为 3:1(Kato, N,1996;重庆市环境质量报告书,2001)。

从表 6-14 可以看出,交通干道的颗粒物[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的比值均比较低,在春季 PM₁₀ 中的比值变化范围是 0.40~0.52,PM_{2.5} 的比值变化范围是 0.34~0.59,在夏季 PM₁₀ 中比值变化范围是 0.20~0.31,PM_{2.5} 的比值变化范围是 0.13~0.26。说明重庆市主城交通环境空气污染主要来自于固定污染源,这与主城区环境空气 NO₂ 浓度不高的现实情况是吻合的。所观测的 7 条主干道以石小路[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的比值最高,加州次之,再次是杨公桥、新东福、观音桥、文化宫。

2001~2002 年主城区环境空气 PM₁₀ 的[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]比值范围为 0.12~0.15,而本次交通环境 PM₁₀ 的[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]比值范围为 0.40~0.52,说明机动车排放对交通环境 PM₁₀ 中 NO₃⁻ 有显著贡献,这与 2002 年以后机动车快速增长相关。

表 6-14 交通环境 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]

季节	粒径	观音桥	文化宫	南桥头	新东福	石小路	杨公桥	加州
春季	PM ₁₀	0.43	0.41	0.40	0.46	0.41	0.45	0.52
	PM _{2.5}	0.34	0.36	0.42	0.41	0.59	0.45	0.47
夏季	PM ₁₀	0.31	0.20	—	0.22	0.31	0.31	0.31
	PM _{2.5}	0.23	0.21	—	0.13	0.25	0.26	0.24

第七章 城市 PM_{10} 元素碳和有机碳污染特征

含碳颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分,主要成分为有机碳(OC)和元素碳(EC)。含碳颗粒物在 PM_{10} 中占 25%~35% 的重量,在 $\text{PM}_{2.5}$ 细颗粒中甚至占 40%~60% 的重量。若缺少含碳颗粒物的分析数据,空气颗粒物的分析表征是不彻底的,来源解析也是不完整的。

有机碳(OC),包括一次有机碳(Primary Organic Carbon,简称 POC)和二次有机碳(Secondary Organic Carbon,简称 SOC)。一次有机碳来源于排放源直接排放,二次有机碳来源于气态有机污染物通过光化学反应等途径形成的二次反应产物。元素碳(EC)也被称为黑炭,主要来源于化石燃料不完全燃烧的排放以及自然界的排放。

OC 所包含的物质成分复杂,其中极性物质占近 1/2,如 PAHs, PCBs, PCDDs 和 PCDFs 等有机物质都是潜在的致癌物或致突变物质,严重危害着人类的健康。EC 质量中位直径为亚微米级意味着它能渗透并沉积到肺部,降低肺的清除机制并为有毒污染物提供吸收床。EC 对可见光有强烈吸收作用,通过吸收太阳辐射而加热空气,改变当地的大气稳定性和垂直运动,并且通过影响大尺度范围的大气湍流和水汽循环改变局部地区的气候条件乃至影响地球辐射平衡和全球气候,是目前仅次于 CO_2 对全球升温产生直接贡献的物质。EC 通过对光的吸收和反射导致城市大气能见度的下降。EC 性质比较稳定,是许多气态污染物的富集中心和反应床,并促进多种污染物的转化。因此研究有机碳和元素碳对保护人类健康和改善大气质量有着重要的意义。

7.1 PM_{10} 元素碳和有机碳的分析方法

颗粒物样品中碳分为 3 种形态存在:碳酸盐(CO_3^{2-})、元素态碳(EC)和有机碳(OC)。除了在石灰岩地质区域采集的大气颗粒物中含碳酸盐较高外,一般试样中含量通常较低。所以在研究大气颗粒物时常以 EC 和 OC 为主要对象。元素态碳(EC)和有机碳(OC)之和称为总碳(TC)。一般情况下城市 EC 在 TC 中所占比例较低,但由于 EC 吸附致癌性物质的能力较强,并且又是吸收太阳能量的大气微粒,因此对其定量分析尤有必要。

目前大气颗粒物中元素碳和有机碳的测定方法很多,但国际上尚无公认的标准测定方法。常使用的方法有热分解法、热分解光学分析法、滴定法和元素分析法等。

热分解方法使用较多,但最佳分离温度设定十分重要。据报道,这种方法一般可将温度控制在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下加热 30 min 就能有效地分离和测定出有机碳。但是一些研究也表明此方法也有其局限性。由于大气颗粒物来源复杂,式样特性差异较大,将 EC 和 OC 完全分离目前还不能准确做到。即在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右仍有部分有机化合物不能完全分解,因此此方法不能完全分离有机碳和元素碳,因而准确度受到质疑。本世纪 70 年代,科研人员提出通过程序升温测定不同温度段下,样品挥发和分解出 CO_2 和 CH_4 的浓度来推算大气颗粒物中有机碳的方法,也就是热分解程序升温法。这是对热分解法的进一步改进。日本学者研究发现用热重量法-示



差扫描热量测定时,在 430 °C 保持 60 min 可使 EC 和 OC 达到良好的分离效果。

热分解光学分析法是一种比较先进的方法。这种方法是利用元素碳的光学性质,通过测定滤膜样品对光的反射率,结合 CO₂ 和 CH₄ 的浓度变化测定出有机碳和元素碳浓度,并通过改变气体媒介的配比,把元素碳从有机碳中分离出来并准确测定。近年来一些科学家又对此种方法做出改进,但这种方法仍有待进行全面的精密度和准确度的评估。

滴定法是化学分析中的一种传统方法,最早澳大利亚的科学家将滴定测定法运用到大气颗粒物中碳的分析,这种方法优点是样品用量少,缺点是误差较大。该方法目前已很少使用。

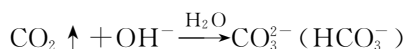
元素分析法最初应用于对有机化合物纯品的元素组分。这一技术最近被逐步应用于大气颗粒物中 EC 和 OC 的分析测定。分析方法采用在低温一步测出有机碳,在高温检测有机碳和元素碳的总量,差减法得出元素碳含量。

碳分析的基本方法是将一定量的样品在密闭的高温环境中通氧充分燃烧,产生的气体通过催化氧化装置,将含碳化合物全部转化为二氧化碳。测量产生的二氧化碳,反推得到样品中的碳含量。二氧化碳的测量方法有化学、电化学、远红外光学等直接测量,将二氧化碳通过甲烷转化器转化为甲烷,用火焰光度检测器(FID)测量甲烷,通过 FID 的响应信号,可得出二氧化碳的瞬时浓度和总量也是常用的方法。

7.1.1 热分解法

热解电化学法测总碳(TC)和去除碳酸盐(CO₃²⁻)后的碳的方法如下:将样品(粉末样品或滤膜样品)置于热解炉的反应器内,在氧气流中不断升温。将含碳化合物在达到一定温度条件下发生挥发、氧化、热解过程并生成二氧化碳,通过电导率计的液体(碱液)发生化学反应,使电导率计的电导率发生变化达到测定样品中含碳组分的目的。

样品在 1 000~1 100 °C 下燃烧热解:



样品分析的具体步骤为:

(1)前处理:在常温条件下(100 °C 以下),一些易挥发的含碳物质将挥发掉,如乙醇、汽油等。将样品放在烘箱内,在 105 °C 条件下烘 2 h,主要是去除样品中的水分。

(2)粉末样品,称量 2~5 mg;滤膜样品,剪下相当于 2~5 mg 样品重量的滤膜样品各两份。

(3)测定总碳:将经过前处理的样品置于托盘上的石英舟内,推入热解炉内的石英管中,加热升温至 1 000~1 100 °C。为了缩短总碳的测定时间,实现快速测定,采用通氧助燃的办法。氧气为一般的工业用氧即可,氧气流量为每一分钟 150~100 mL。灰化时间在 8~30 min 不等。根据电导率的变化曲线(标准曲线)计算样的碳百分含量,此为总碳含量。

(4)元素碳和有机碳:将经过前处理的样品加 1~2 mL 稀盐酸(HCl),在 80~150 °C 条件下烘 4(粉末样品)~6(滤膜样品) h,去除碳酸盐中的 CO₃²⁻。而后将样品推入热解炉内的石英管中,加热升温至 1 000~1 100 °C,通氧助燃,灰化时间在 8~30 min 不等。根据电导率的变化曲线(标准曲线)计算样品的元素碳+有机碳的百分含量。

对于高含量的样品采用高纯 CaCO₃ 做监控样品,中低含量的样品采用地质的水系沉积物(GSD)做监控样品,控制分析的准确度(仪器的稳定性)。分析的相对误差如下表 7-1 所示。

表 7-1 监控样品含碳量的相对误差

序号	样品含碳量	相对误差
1	$<2\%$	$\pm 0.5\%$
2	$2\% \sim 10\%$	$\pm 10\%$
3	$>10\%$ 其中:粉末样品、滤膜样品	$>\pm 10\%$ $>\pm 10\%(\text{TC}), >\pm 15\%(\text{OC})$

7.1.2 热分解光学分析法

热分解光学反射测碳仪测量样品中元素碳和有机碳 OC 的步骤如下:

(1) 颗粒物样品一般用 Pallfex 石英滤膜采集。这些石英滤膜在采样前至少在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下被灼烧 2 h;

(2) 将切好的 0.5 cm 圆形滤膜样品放到一个陶制的架子上,并用一个可控制的推竿将架子推到加热器(位置精确到 $\pm 0.25\text{ mm}$)的石英玻璃管内(1 cm 内径,18 cm 长)。通过热电偶检测并控制样品温度。样品温度通过计算机监测,计算机可以通过控制电流来控制温度。从氦氖激光器发射的光通过光纤和石英杆到达滤膜的样品侧,反射光通过同样的路线被检测。一个石英杆和一个光纤在滤膜的另一侧用光电管测量透射光。实验表明透射光比反射光的噪音大。这是因为每次温度改变时电炉丝开始通大电流加热发出光,从而产生了噪音。当温度达到设定值时这个光很快减弱,不会影响用光透射校正热解;

(3) 在每个温度/气氛范围内释放碳化合物;

(4) 通过在 $912 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下二氧化锰作催化剂进行氧化,这些化合物全部转化为二氧化碳;

(5) 样品气流经过一个 $420 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 富氢镍催化剂,使 CO_2 转化为甲烷(CH_4),通过火焰离子化检测器(FID)检测和定量 CH_4 ,通过已知量的 CO_2 和 CH_4 气体和定量向滤膜上放置蔗糖和邻苯二甲酸氢钾(KHP)溶液对 FID 的响应进行校正。完成每次分析后开始例行进纯甲烷样品检查信号响应的变化。

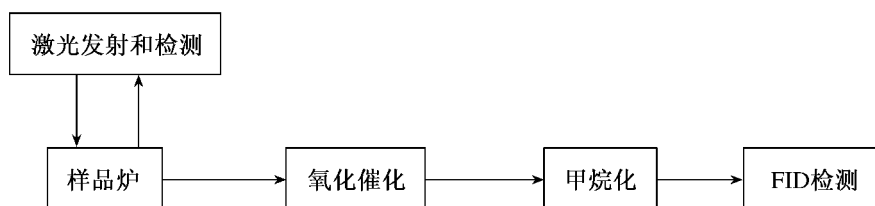


图 7-1 热分解光学分析流程

载气超高纯净氮(99.999%)通过高效气体净化器以除去残余的氧气并且以 $35\text{ cm}^3/\text{sec}$ 的速度通过样品炉。在 EC 分析期间,混合 2% 氧的超高纯净氮通过加热炉。一个溶液注入口允许把 $20\text{ }\mu\text{L}$ 0.4 mol/L 的盐酸溶液加在滤膜上以除去碳酸盐。释放的 CO_2 可以测量并评估碳酸盐的量。整个分析时间为 12 min 到 30 min。但日常分析时不测量碳酸盐。

7.1.3 元素分析仪测定法

C、H、N 元素自动分析仪采用示差热导检测法测定物质 C、H、N 元素含量。

该分析仪的基本原理是:有机样品进入燃烧管后,在较高温度下于氮和氧的混合气氛中燃

烧分解,分解产物在氧化炉中通过催化剂被定量转化为 CO₂ 和水,干扰性产物如卤素、硫或磷的氧化物被氧化炉中特定的吸收剂吸收。还原管在一个相对较低的温度下,还原铜将氮氧化物还原为氮并吸收过量的氧。待测组分由氮载气带入泵中均匀混合后又被送入三组热导池,经示差热导检测器获得相应组分浓度。

元素分析仪的准确度可以通过有机化合物纯品的分析结果来评估。在样品正式测定之前,首先测定三种标准有机化合物(安替比林、乙酰苯胺和咖啡碱)和一种无机化合物(碳酸钙),将所测值和理论值进行比较,元素分析仪的准确度通常达到±0.3%的仪器要求。元素分析仪测量方法的精度取决于仪器测量过程中的精度、天平精度以及样品的不均匀性。样品的不均匀性是指大气颗粒物样品在大块滤膜上分布不均匀。由于每次测量的样品是用打孔器在大块滤膜上冲下来的直径为 0.5 cm 的圆形小样,同样大小的圆形小样上样品量不完全相同,所以不一定代表整张滤膜上的样品。对于这个问题,采用对每张膜取多个样测定。测试方法的检测下限可以通过实验测定的标准误差数值的 3 倍来表达。

有机化合物纯品的分析结果和理论值相比较,可以评估仪器的工作状态、方法的精确度和数据的准确度。实验室采用自制混合标样也是一种比较好的评估分析方法准确度的技术方法。但是标样和空气颗粒物样品不相同。这种测试方法用于大气颗粒物样品有机碳和元素碳的测定,其准确度如何,还有待解决。由于目前国际上没有标准的测定方法,所以也可以采用国际比对方式。从前期的比对结果表明,这种技术方法测量空气颗粒物中有机碳是可行的,结果是比较准确的。

7.2 典型功能区 OC、EC 浓度的空间分布

从表 7-2 可以看出重庆市主城工业区、商贸区在春秋两个季节 PM₁₀ 中 OC、EC 浓度值都比较高。工业区拥有焦化、钢铁等污染排放量较大的工业企业,商贸区汽车流量大交通比较密集,又处于工业区河谷风下游,是造成 OC、EC 浓度值较高的主要原因。文教区和居民区 OC、EC 浓度较低主要是由于工业污染源和流动污染源排放相对较少。风景区 OC、EC 浓度最低,与周围居民使用清洁能源和车流少有关。

表 7-2 主城典型功能区 PM₁₀ 中 OC、EC 浓度(单位:μg/m³)

区域	春季			秋季			两季平均		
	TC	OC	EC	TC	OC	EC	TC	OC	EC
工业区	68.06	57.43	10.62	78.58	70.48	8.10	73.32	63.96	9.36
商贸区	50.56	42.30	8.26	74.29	64.94	9.35	62.43	53.62	8.81
文教区	44.42	38.93	5.49	67.24	60.74	6.49	55.83	49.84	5.99
居住区	41.25	36.41	4.84	66.72	59.06	7.66	53.99	47.74	6.25
风景区	18.35	15.52	2.83	31.14	27.78	3.36	24.75	21.65	3.10

7.3 典型功能区 OC、EC 浓度的季节特征

图 7-1 至图 7-5 显示了主城各功能区春秋两季 OC、EC 以及 TC(OC+EC)的浓度比较。各功能区的 OC 浓度值变化规律较为一致,都是秋季的值偏高一些,出现此现象的原因与春季

气温较高、风速较大,秋季气温较低、逆温较多有关。变化幅度最小的是工业区,变化幅度较大的是居住区、文教区、商贸区,风景区变化幅度居中,说明逆温造成的累积影响使得各功能区 OC、EC 浓度总体上升。风景区的 OC 浓度不仅与 POC 的长距离输送有关,而且可能与林区植物先驱性气体物质和氮氧化物在光照下反应形成的 SOC 有关。

主城各功能区春秋两季 EC 浓度值没有规律性。和 OC 一样,商贸区、文教区和居住区 EC 浓度值升高与春季气温较高、风速较大,秋季气温较低、逆温较多有关。工业区 EC 浓度值的减少可能与工业污染源排放量的减少有关。综观主城各功能区可以看出 EC 浓度值变化幅度较小,说明各种污染源对 EC 的贡献比较稳定。温度、天气状况等气象因素对 EC 浓度影响的程度较小。

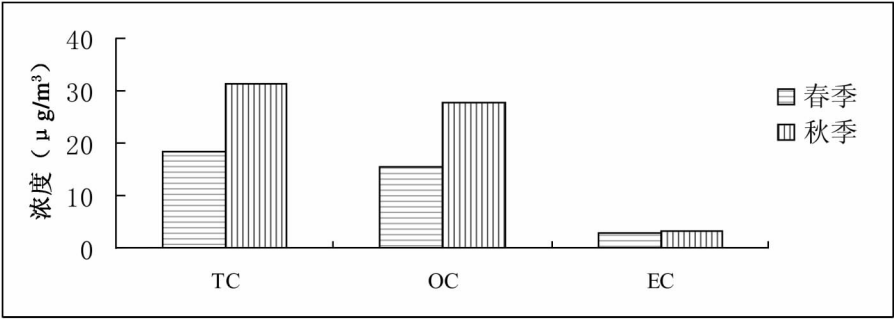


图 7-2 风景区 PM_{10} 中 OC、EC 浓度的季节比较

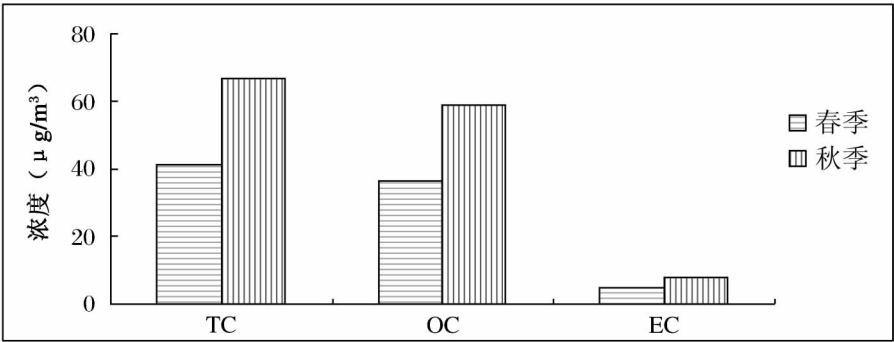


图 7-3 居住区 PM_{10} 中 OC、EC 浓度的季节比较

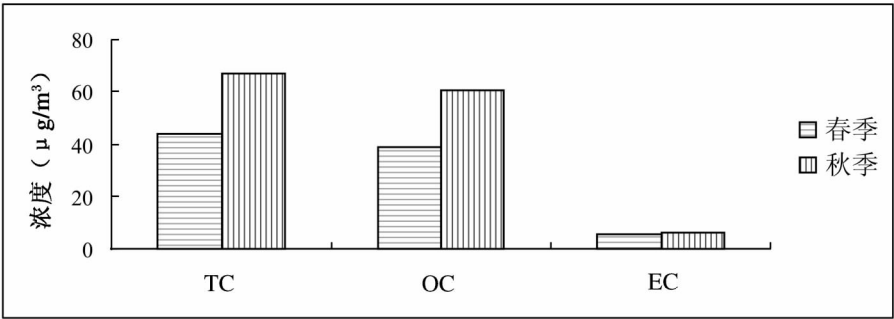


图 7-4 文教区 PM_{10} 中 OC、EC 浓度的季节比较

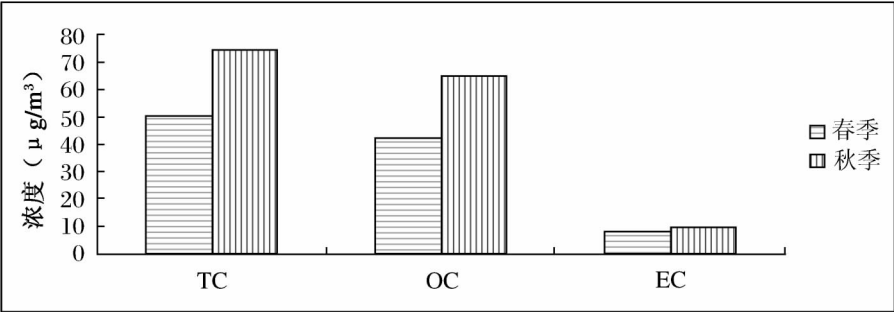


图 7-5 商贸区 PM₁₀ 中 OC、EC 浓度的季节比较

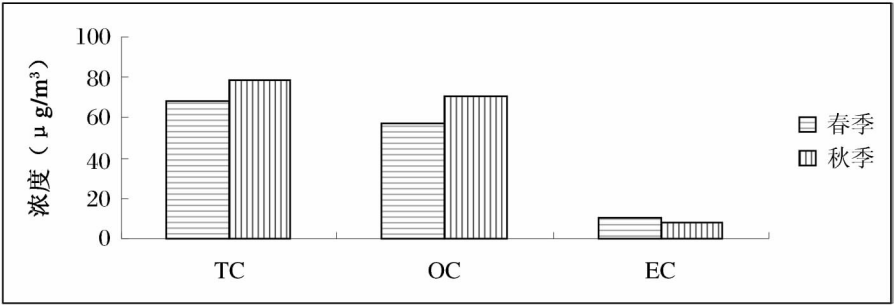


图 7-6 工业区 PM₁₀ 中 OC、EC 浓度的季节比较

7.4 主城区 PM₁₀ OC、EC 污染特征

主城区春季 EC 浓度均值为 7.69 μg/m³, EC/TC 均值为 0.14; 秋季 EC 均值为 7.58 μg/m³, EC/TC 值降到了 0.12。目前国内外还没有关于 EC 的空气质量标准, 一般认为当 EC 值浓度高于 8 μg/m³ 时, 说明当地 EC 污染较为严重。采样期间重庆主城区 EC 平均浓度略低于该限值。EC 的来源主要是化石燃料的不完全燃烧, 以及生物质的燃烧排放。分析 EC 和 TC 的比值可以推断出 EC 的主要来源。在欧美有研究报道当 EC/TC 值在 0.6~0.7 之间时, EC 的主要来源为柴油车尾气的排放以及石油、燃煤的不完全燃烧, 当 EC/TC 值在 0.1~0.2 之间时, EC 的主要来源是生物质的燃烧。在亚洲一些地区研究表明, 当 EC/TC 值在 0.6 左右时, EC 主要来自木材的燃烧, 这一点与欧美情形相反。重庆市主城春秋两个季节 EC/TC 的均值基本维持在 0.13 左右, 与国内大多数城市的比值较为接近。由于燃煤在重庆市能源结构中仍占有约 60% 的比重, 加上移动源数量持续增长, 所以重庆主城 EC 主要来源于燃煤和汽车尾气排放, 生物质燃烧排放相对较少。

表 7-3 主城典型功能区 OC、EC 的污染特征(单位: μg/m³)

区域	春季			秋季			两季平均		
	OC/TC	EC/TC	OC/EC	OC/TC	EC/TC	OC/EC	OC/TC	EC/TC	OC/EC
风景区	0.85	0.15	5.48	0.89	0.11	8.27	0.87	0.13	6.88
居住区	0.88	0.12	7.53	0.89	0.11	7.71	0.89	0.12	7.62
文教区	0.88	0.12	7.09	0.90	0.10	9.30	0.89	0.11	8.20
商贸区	0.84	0.16	5.12	0.81	0.19	5.27	0.83	0.18	5.20
工业区	0.84	0.16	5.41	0.90	0.10	8.70	0.87	0.13	7.06

主城区春季 OC 的浓度均值为 $46.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$, OC/TC 的均值为 0.86; 秋季 OC 的均值为 $63.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, OC/TC 的均值为 0.88, 可见 OC 是 TC 质量的主要贡献者。相对于 EC, OC 的来源更加复杂, 除了化石燃料的不完全燃烧, 生物质的燃烧排放外, 还包括餐饮业油烟的排放和次生有机碳(SOC)等。OC 浓度较高的原因一方面与来自以上多种污染源的排放有关, 另一方面, 也因为 OC 在大气环境中不稳定。当大气化学反应活跃时, OC 可能会与大气中的其他物质通过物理/化学吸附、化学/光化学反应形成次生有机碳(SOC), 导致 PM_{10} 中 OC 的浓度增加。由于 PM_{10} EC 的浓度比较稳定, 通常不参与大气化学反应, 所以常作为污染源的示踪物。一般认为当 $OC/EC > 2$ 时, 即表明有 SOC 的存在。春秋两季主城区 OC/EC 的平均值达到了 6.78, 而秋季 OC/EC 值为 7.46, 说明重庆主城次生有机碳的污染较为严重, 并且秋季比春季严重。研究还发现, 风景区 OC/EC 值也达到了 6.88, 这不仅与 POC 的长距离传输有关, 也与林区植物前驱性气体物质和氮氧化物在光照下反应形成 SOC 有关。

对 EC 和 OC 相关性的研究可以推测碳气溶胶的来源。如果两者的相关性较好, 则表明 EC、OC 可能来自于相同的污染源; 反之, 则两者的来源相差较大。春季采样期间, EC 和 OC 的相关系数较高, $R=0.83$, 在秋季相关系数也达到了 0.74, 说明 OC 和 EC 来源较为一致, 主要来源可能是移动源和燃煤的排放。秋季 EC 与 OC 相关性不如春季也说明了秋季光化学反应较为活跃, 二次污染较严重的事实。

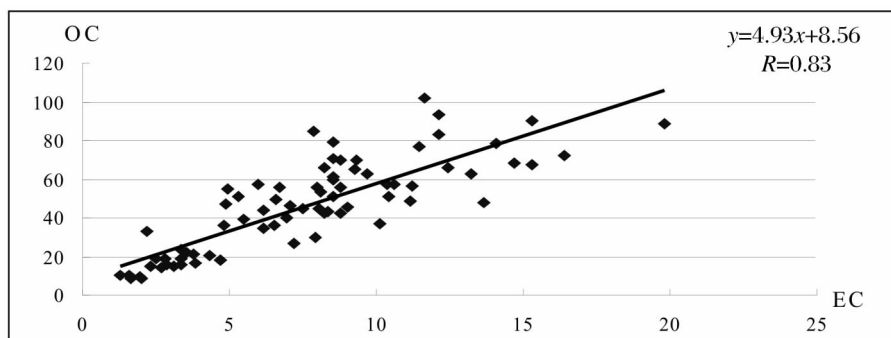


图 7-7 2006 年春季重庆主城 OC 与 EC 的相关性分析

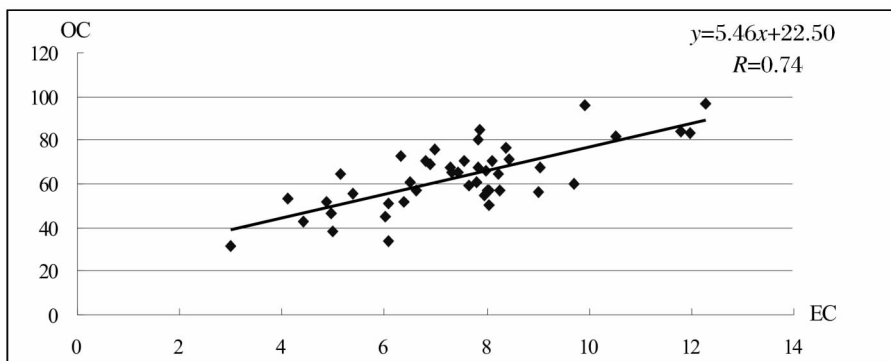


图 7-8 2006 年秋季重庆主城 OC 与 EC 的相关性分析

7.5 交通环境 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 元素碳和有机碳污染特征

7.5.1 交通环境 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 元素碳和有机碳浓度特征

图 7-9 为主城区 7 条典型主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分年均质量浓度特征,其中 PM_{10} 碳成分平均为 $89.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 的 27.98%,其中 OC 的平均值为 $68.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 的 21.58%,EC 的平均值为 $21.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 的 6.65%;七条主干道 OC 和 EC 的变化趋势大致相同;而 $PM_{2.5}$ 的碳成分平均为 $67.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 $PM_{2.5}$ 的 32.31%,其中 OC 的平均值为 $52.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 $PM_{2.5}$ 的 24.75%,EC 的平均值为 $15.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 $PM_{2.5}$ 的 7.56%,7 条主干道的 $PM_{2.5}$ 中的 OC 和 EC 变化趋势也大致相同。

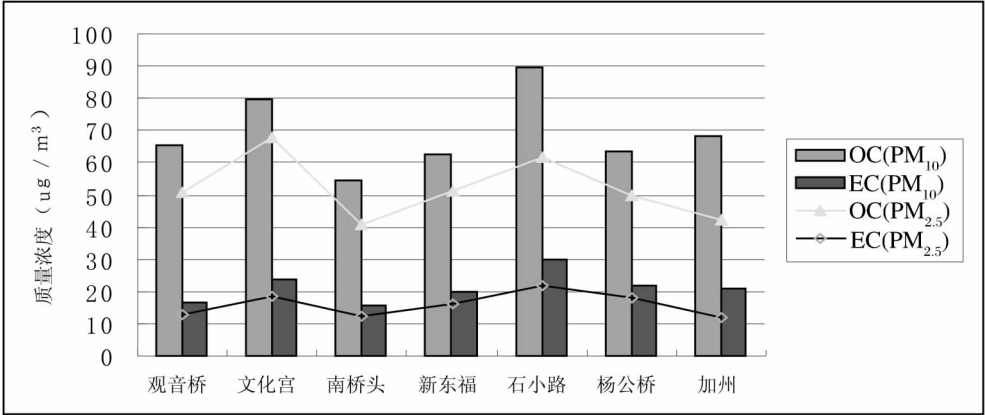


图 7-9 典型主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分季节变化特征

7.5.2 交通环境 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分季节特征

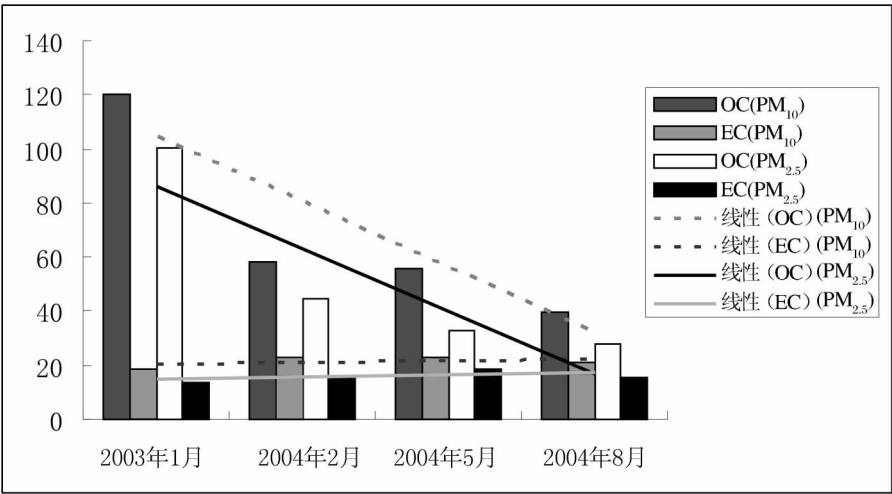


图 7-10 典型主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分年变化及趋势

图 7-10 是 7 条典型主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分年变化特征及趋势。从年变化趋势可以看出 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中 OC 的变化趋势是相同的, 年变化趋势是秋季最高, 其次是冬季、春季, 夏季最低, 可能是由于春夏两季的气温较高, 使得小分子的有机物挥发, 而秋冬两季气温较低, 低沸点的有机分子不易从颗粒物中挥发出来的缘故。特别是在秋季有机碳是最高的, 可能是由于在秋季阳光充足, 雨水较少, 低分子量易挥发的化合物经过氧化、聚合等一系列的复杂反应形成高沸点的二次污染物。从线性关系的趋势预测也是同样的结果。但是 EC 的情况有所不同, 从线性关系的趋势预测几乎是直线, 也就是说, EC 源在采样期间有稳定的排放来源。

7.5.3 交通环境 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 元素碳和有机碳的区域特征

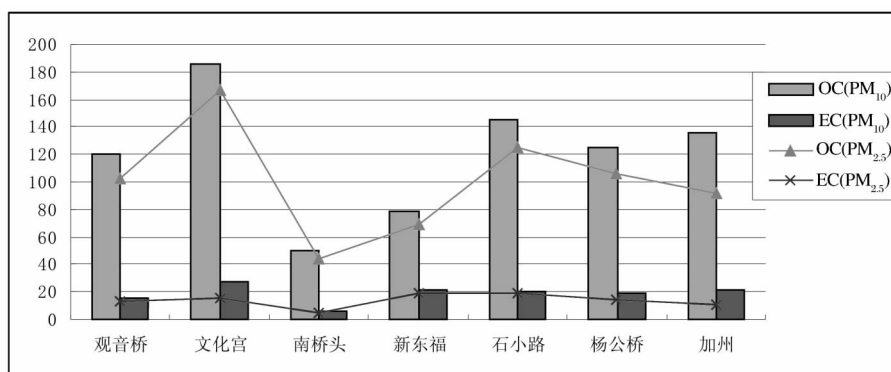


图 7-11 秋季七条主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分变化特征

图 7-11 至 7-14 的柱状图表示 4 个采样季节 PM_{10} 的 OC、EC 的质量浓度特征, 折线图表示 $PM_{2.5}$ 的 OC、EC 的质量浓度特征。从图 7-11 可看出, 秋季主干道的 OC 和 EC 在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的变化趋势是相同的, 即文化宫浓度最高, 为 185.6 mg/m^3 , 其次是石小路、加州花园、杨公桥、观音桥、新东福, 长江南桥头最低, 浓度为 50.13 mg/m^3 。文化宫 OC 的质量浓度在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中都最高, 可能与文化宫处于商住区, 道路狭窄, 两边高大建筑物耸立, 使机动车产生的有机碳更不易扩散; 石小路和加州主要是由于车流量大, 机动车在行驶中产生有机碳成分高; 杨公桥由于采样点临近收费站, 机动车在刹车和启动的过程中产生大量的无机碳; 南桥头浓度最低, 主要原因是采样点临江, 扩散条件好。

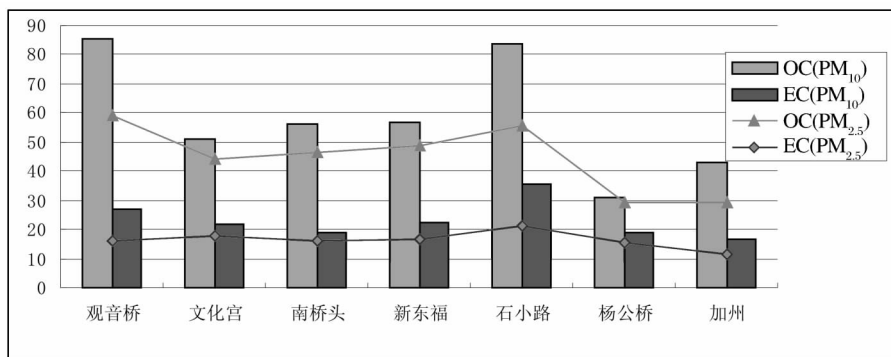


图 7-12 冬季七条主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分变化特征

从图 7-12 中可看出, 冬季主干道的 OC 和 EC 在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的变化趋势是相同的, 但不同于秋季的变化趋势, 表现为观音桥和石小路浓度最高, 其次是南桥头、新东福、文化宫和加

州,尽管杨公桥测点 OC 浓度最低,但其 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中 EC 却不是最低。究其原因,与采样点临近杨公桥收费站,机动车在刹车和启动过程中产生大量的无机碳有关。

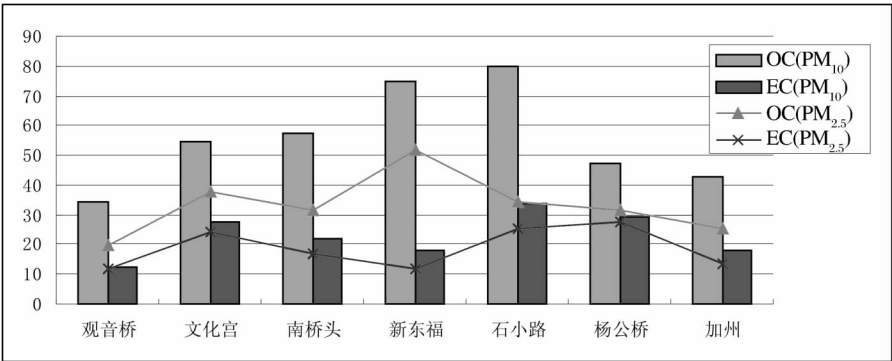


图 7-13 春季 7 条主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分变化特征

从图 7-13 可看出,春季主干道的 OC 和 EC 在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的变化趋势有所不同,也与秋季和冬季的变化趋势不同。除了污染源有所变化外,采样期间的天气也有差异。 PM_{10} OC 的变化趋势是石小路最高,其次是新东福、南桥头、文化宫、杨公桥、加州,观音桥最低。主要原因是春季采样期间,观音桥转盘正在修地下通道,车流量明显减少。可以看出机动车对 PM_{10} OC 成分的贡献。 PM_{10} EC 的变化趋势是石小路浓度最高,其次是杨公桥、文化宫、南桥头、新东福、加州,观音桥最低。 $PM_{2.5}$ OC 的变化趋势是新东福浓度最高,其次是文化宫、石小路、杨公桥、加州,观音桥最低。 $PM_{2.5}$ EC 的变化趋势是杨公桥浓度最高,其次是文化宫、石小路、南桥头、加州,新东福和观音桥较低。杨公桥 $PM_{2.5}$ EC 污染最高,揭示了机动车排放的 EC 大部分为 PM_{10} 中的细粒子。

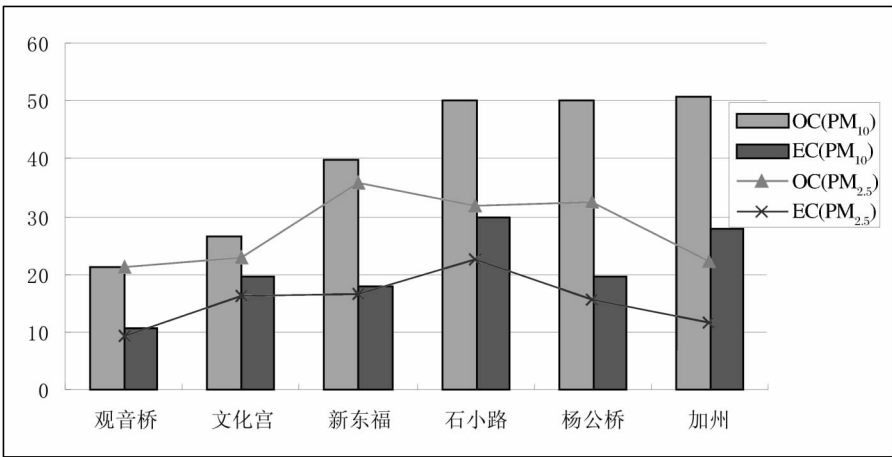


图 7-14 夏季 7 条主干道 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的碳成分变化特征

从图 7-14 可看出,夏季主干道的 OC 和 EC 在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的变化趋势有所不同,也不同于秋季和冬季的变化趋势,与春季更相似。夏季采样期间,正是重庆的酷暑天气,气温高达 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,属于空气扩散最好的季节。夏季主干道中, PM_{10} OC 的变化趋势是石小路、杨公桥、加州浓度最高,其次是新东福,文化宫和观音桥最低。出现这种现象的原因在于夏季采样时,由于观音桥转盘处正在修路,采样点移到了观音桥的华新分流道上,这是新改造好的道路,路况好,路面干净。 PM_{10} EC 的变化趋势是石小路浓度最高,其次是加州、杨公桥,文化宫和新东福

相当,观音桥最低。PM_{2.5}OC的变化趋势是新东福浓度最高,其次是石小路、杨公桥、文化宫、加州,观音桥最低。PM_{2.5}EC的变化趋势是石小路浓度最高,其次是文化宫、杨公桥和新东福,观音桥最低。尽管夏季高温条件下容易发生光化学反应产生二次有机碳,但是夏季温度高,许多行业作业时间缩短,排放减少,加上大气扩散有利,导致 OC 和 EC 浓度较低。

7.5.4 交通环境 PM₁₀、PM_{2.5} 中 OC/EC 的季节特征

一般可根据 OC/EC 是否大于 2 作为存在二次污染的判据,即 OC/EC>2 认为存在二次污染,若 OC/EC<2 则认为二次污染可忽略。从表 7-4 可看出采样期间重庆主城区交通环境 PM₁₀和 PM_{2.5}中的 OC/EC 比值均大于 2,说明二次污染四季都在发生,不过以秋季污染程度最高,这与秋季光照充足,有利于空气中低分子和易挥发的碳氢化合物通过光化学反应形成的高沸点难挥发的大分子有机物有关。

表 7-4 交通环境 PM₁₀、PM_{2.5}OC/EC

季节	粒径	观音桥	文化宫	南桥头	新东福	石小路	杨公桥	加州
春季	PM ₁₀	2.8	2.98	2.58	4.13	2.37	2.61	2.36
	PM _{2.5}	2.66	2.58	2.90	4.36	2.35	2.14	1.84
夏季	PM ₁₀	2.99	2.37	—	2.22	2.56	2.57	2.81
	PM _{2.5}	2.43	2.40	—	2.17	2.41	2.11	2.91
秋季	PM ₁₀	7.52	6.87	8.54	3.67	7.02	6.51	6.44
	PM _{2.5}	7.73	10.89	9.88	3.65	6.74	7.76	8.41
冬季	PM ₁₀	3.16	2.37	2.94	2.54	2.38	2.61	2.53
	PM _{2.5}	3.68	2.46	2.93	2.88	2.61	2.93	2.59

7.6 交通环境 PM₁₀和 PM_{2.5}的化学质量平衡

图 7-15 和图 7-16 显示了交通环境 PM₁₀和 PM_{2.5}的化学质量平衡。在 PM₁₀中,水溶性离子占 37.6%,碳成分占 27.98%,化学元素占 21.66%,其他还没有分析的化学成分占 PM₁₀质量浓度的 12.76%,但还有一部分化学成分仍然未知;在 PM_{2.5}中,水溶性离子占 31.8%,碳成分占 32.31%,主要为机动车尘,化学元素占 9.76%,其他还没有分析的化学成分占 PM_{2.5}质量浓度的 26.13%,但还有更大一部分化学成分仍然未知。

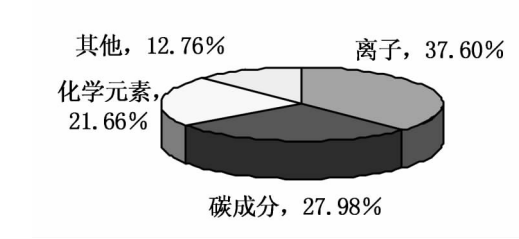


图 7-15 交通环境 PM₁₀的化学质量平衡

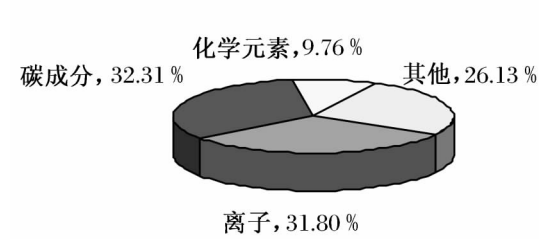


图 7-16 交通环境 PM_{2.5}的化学质量平衡

7.7 与国内外城市 PM_{10} OC、EC 污染水平比较

由表 7-5 可见:与国内城市相比,重庆市主城属于 PM_{10} 中 OC 浓度偏高而 EC 浓度偏低的城市。与国外城市相比,重庆市主城只比巴基斯坦拉合尔的 PM_{10} 中 OC、EC 浓度低,比印度孟买的 EC 浓度低。 PM_{10} OC、EC 浓度大大高于美、日韩和欧洲等发达国家城市的污染水平。值得关注的是重庆主城 OC/EC 值远高于国内外其他城市,SOC 污染较为严重。

表 7-5 国内外部分城市 PM_{10} 中 OC、EC 浓度比较(单位: $\mu g/m^3$)

国家	城市	时间	OC	EC	OC/EC
中国	西安	2003 年 9 月~2004 年 2 月	76.3	20.2	3.7
中国	广州	2001 年 1 月~2001 年 2 月	29.8	10.4	2.7
中国	深圳	2001 年 1 月~2001 年 2 月	16.4	7.3	2.2
中国	香港	2001 年 1 月~2001 年 2 月	10.5	5.1	2.3
中国	北京	1997 年 11 月~1998 年 2 月	43.8	7.9	5.5
中国	重庆	2006 年 4 月~2006 年 11 月	55.1	7.7	6.8
印度	孟买	1999 年 3 月	25.3	12.6	2.0
奥地利	维也纳	1999 年 6 月~2000 年 5 月	5.7	3.5	1.6
韩国	首尔	1994 年 6 月	11.1	8.4	1.3
日本	东京	1991 年 7 月~1992 年 4 月	7.8	5.6	1.4
美国	洛杉矶	2000 年 9 月~2001 年 1 月	3.2	1.8	1.8
巴基斯坦	拉合尔	1992 年 9 月~1993 年 9 月	76.9	17.6	4.3

第八章 城市 PM₁₀ 多环芳烃组分的分析

多环芳烃类化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是环境中有机物热解和不完全燃烧的产物。广义的 PAHs 是指分子中含有两个及以上苯环的化合物,包括联苯类、多苯代脂肪烃和稠环芳香烃;狭义的 PAHs 是指稠环芳香烃,通常是由若干个苯环稠合在一起或由若干个苯环和环戊二烯稠合在一起。由于 PAHs 分子含有许多共轭双键,整个分子比较稳定,使 PAHs 能够长时间广泛地存在于各种环境介质中。PAHs 的主要来源包括自然源和人为源。自然源包括森林大火、草原自燃、火山喷发、沉积物成岩过程、多种植物和细菌的生物转化过程和焦油矿坑内气体,构成了环境 PAHs 的天然背景本底。人为源包括流动源和固定源,其中流动源包括交通和香烟燃烧,交通源包括尾气排放、轮胎磨损、沥青路面磨损产生的颗粒以及道路扬尘。固定源既有家庭燃煤、燃油、燃柴、烹调,也有各种露天焚烧如垃圾焚烧、秸秆焚烧、熏制肉食品和烧烤;更主要的是工业金属冶炼、铸造、煤化工、石油化工生产和产品使用、木柴加工处理厂等。我国与国外发达国家空气中 PAHs 的来源情况有较大差异。我国是一个以煤炭为主要能源的国家,燃煤是空气中 PAHs 的主要贡献者。由于饮食习惯的不同,烹调源也成为我国的特色污染源。人类活动是造成 PAHs 环境污染的主要因素,在我国城市区域,PAHs 主要来源于人为源,自然源的影响一般可忽略。

PAHs 是半挥发性有机污染物,在室温下一部分就能挥发进入大气层。它们能从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境或吸附在大气颗粒物上,在大气环境中远距离迁移。它既能够在一定条件下沉降下来,又能够在某些条件下挥发,从而造成区域乃至全球性污染。PAHs 在环境中虽然微量,但其不断生成、迁移、转化并通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体各器官,其对中枢神经、血液的危害极强。研究表明,同时暴露于 PAHs 和紫外线照射下会加快损伤细胞的自由基的形成,通过破坏细胞膜而损伤 DNA,从而造成人体遗传细胞发生突变。在好氧条件下,PAHs 会形成内过氧化物,通过一系列反应,也会导致人体遗传细胞发生突变,并引起人体红细胞溶血及大肠菌群的死亡。饮用水中存在的 PAHs 也被证明具有导致人体遗传细胞发生突变的作用。

PAHs 是最早被确定对人体有致癌作用的环境污染物。大气颗粒物会吸附化石燃料燃烧排放的 PAHs,直接被人体吸入或通过食物链影响人体健康,已引起了人们的广泛关注。目前发现的致癌性 PAHs 及其衍生物已经超过 400 种。20 世纪 70 年代,US EPA 公布了 16 种优先控制的 PAHs,其中有的确认具有强致癌性,有的具有致癌性,有的怀疑致癌,其性质如表 8-1 所示。

表 8-1 US EPA16 种优先控制多环芳烃的基本性质

英文名称	缩写	中文名称	分子量	致癌性*
Napthalene	NA	萘	128	±
Acenaphthene	AC	二氢萘	154	±
Acenaphthylene	ACY	萘	152	±

续表

英文名称	缩写	中文名称	分子量	致癌性*
Fluorene	FLUE	芴	166	±
Phenanthrene	PHE	菲	178	±
Anthracene	ANT	蒽	178	+
Fluoranthrene	FA	荧蒽	202	±
Pyrene	PY	芘	202	±
Benzo[a]anthracene	BaA	苯并[a]蒽	228	+
Chrysene	CHR	屈	228	+
Benzo[k]fluoranthene	BkF	苯并[k]荧蒽	252	±
Benzo[b]fluoranthene	BbF	苯并[b]荧蒽	252	±
Benzo[a]pyrene	Bap	苯并[a]芘	252	++
Didenz[a,h]anthracene	DBahA	二苯并[a,h]蒽	276	+
Benzo[ghi]perylene	Bghip	苯并[ghi]芘	276	±
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP	茚并[1,2,3-cd]芘	276	±

* : ++表示强致癌性；+表示致癌性；±表示怀疑致癌

世界各国也相继将 PAHs 列为优先控制的环境污染物。尽管颗粒物来源解析模型方法本身并不要求输入颗粒物污染源和受体的 PAHs 浓度数据,但从目前的情况来看,多环芳烃 (PAHs) 的来源解析研究正成为 CMB 受体模型发展的一个重要领域。多环芳烃类化合物是一些污染源很好的标志物。如 OCR(晕苯)和 Bghip 是机动车源的标志物,(BbF + BkF)/Bghip 的比值可用于区别民用燃煤和机动车源。开展多环芳烃源解析不仅可得到环境空气多环芳烃的主要来源,而且也可以与颗粒物源解析结果相互佐证。因此有条件的城市在颗粒物来源解析研究中应开展多环芳烃组分的分析。

US EPA 在 1988 年推出了关于 PAHs 的标准监测方法,即 TO-13 方法。该方法采用气相色谱(GC)法或高效液相色谱(HPLC)法测定空气中的 PAHs,这些方法被世界许多国家采用。空气中 PAHs 的分析,需要经历采样、提取、分离和测定 4 个主要步骤。

8.1 多环芳烃样品的采集

在采集颗粒物并分析其中的 PAHs 时常用的采样滤膜为聚四氟乙烯滤膜、石英滤膜或玻璃纤维滤膜。采样仪器既可以采用大流量采样器,也可以使用中、小流量采样器。考虑到研究成本和采样条件,目前以中流量采样器和玻璃纤维滤膜使用居多。滤膜的前处理和称量参见 4.4.2 章节。

8.2 多环芳烃分析样品前处理方法

由于空气颗粒物样品所含多环芳烃的物质浓度属于痕量乃至超痕量级,难以直接测定,因此样品需要经过前处理。前处理包括提取和浓缩两个过程,当样品成分比较复杂时还需要净

化浓缩后才适宜进行仪器分析。样品的前处理是 PAHs 分析的重要步骤,通过前处理既可以实现对被测组分的浓缩富集,又可以消除基体干扰,提高分析方法的灵敏度。目前,颗粒物样品提取技术有索氏提取法、微波萃取法、超声提取法和超临界萃取法等多种方法。常用的提取剂有二氯甲烷、苯、甲苯、环己烷、丙酮等及其混合物。

索氏提取法(Soexhlet Extraction, SE)是一种经典的样品前处理技术,提取效率好,是 EPA 的标准提取方法之一。在样品没有标准值的情况下经索氏提取的样品测定结果甚至可以作为标准参考值。索氏提取的缺点是操作时间长,有机溶剂用量大,后续浓缩时间较长。

超声波提取法(Ultrasonic Wave Extraction, UWE)的原理是利用超声波在提取溶剂和样品之间产生声波空化作用,导致溶液内气泡形成、增长和爆破压缩,增大样品与提取溶剂之间的接触面积,从而使得固体样品分散并提高被提取物从固相转移到液相的速率。另外,超声波的次效应如机械振动、扩散、击碎等,也使欲提取成分扩散释放并充分与溶剂混合,有利于提取。由于超声提取具备提取效率高,节省试剂并降低分析人员接触有毒试剂危害的优点,所以该法目前在国内实验室应用最为广泛。

微波提取法(Microwave-Assisted Extraction, MAE)的原理是利用微波穿透性强的特征,对物料进行立体加热。由于各种物质吸收微波能力的差异使得固体样品的某些区域或提取体系中的某些组分被选择性加热,从而使得物质内部产生能量差,被提取物得到足够的动力从基体或体系中分离。微波提取适用范围广、提取效率高、重现性好、节省时间、有机溶剂用量少、污染小,同时处理多个样品,应用领域也比较广泛。

超临界流体提取法(Supercritical Fluid Extraction, SFE)是近年来发展很快的一种样品处理新技术。超临界流体的性质介于气体与液体之间,既有液体的高密度又有气体的高扩散性,能够渗透到固体内部溶解被测组分。CO₂ 是常用的超临界流体,在超临界状态下 CO₂ 对有机物有很高的溶解性。由于 CO₂ 无毒、无废液污染、有化学惰性、价廉,并且临界点较低,故其在超临界流体中应用最多。SFE 法具有处理样品方便、快速、易于控制和实现与色谱/质谱仪器联用的特点。它更适用于提取弱极性的脂溶性有机污染物。

一些研究者对多环芳烃的提取方法进行了大量的研究,如 Stephens 等人研究了超声波提取法和索氏提取法对多环芳烃回收率的影响,结果表明对于煤烟尘来说索氏提取法的提取效率比较高。对于大气颗粒物样品而言,用丙酮作为提取剂的超声波提取法有更好的回收率,日本学者对超声波提取条件进行了仔细研究,并与索氏提取法效果进行了比较,认为采用正己烷:丙酮(1:1)作为提取剂,超声波提取功率设为 400 W,抽取时间 20 min 最为合适。

8.2.1 PAHs 的超声波提取法

将样品滤膜剪成碎条放入 15 mL 具塞玻璃离心管中,加入 10 mL 1:1(体积比)的正己烷(色谱纯)与丙酮(色谱纯)的混合液,放置于超声波提取器中提取 10 min。在此期间,为防止 PAHs 的热解及挥发,可加入适量小冰块。提取完成后放入离心机中离心分离 10 min,取上层清液,用 0.45 μm 注射器过滤头过滤置于样品瓶中。按照上述步骤重复提取样品两次,合并上层清液。

8.2.2 PAHs 的浓缩提纯

将提取液置于旋转蒸发器上进行减压蒸馏浓缩,体系内压强为 0.02~0.03 MPa,蒸馏时

温度恒定于 40℃。当提取液体积浓缩至 1 mL 左右时,转移至 K-D 浓缩管中,用 N₂ 钢瓶气流浓缩定容至 0.3~0.4 mL 时,转移至安瓿瓶中密封,在 4℃ 下低温避光保存待测。

8.3 待测多环芳烃组分的选择

由于 PAHs 组分相当复杂,数量较多(多达 400 种),通常在选择要测定颗粒物中 PAHs 组分时,一般要考虑其毒性、在气固两相的分布情况以及在标志污染源方面的作用。从多环芳烃在气固两相的分布情况来看,BaA、CHR、BkF、BeP、BaP、DBahA、BghiP、COR 多吸附于颗粒物表面;FA、PY、PHE 有部分存在于气相中;NA、AC、ACY 属于二环的 PAHs,容易挥发,多以气相形式存在。目前国内颗粒物 PAHs 分析通常将 PHE、ANT、FA、PY、BaA、CHR、BkF、BeP、BaP、PER、DBahA、BghiP、COR 等 10 余种物质作为分析对象。大部分为 US EPA 的优控污染物。FA、PY、BghiP、COR 不仅是颗粒物中常见的 PAHs 种类,而且 BghiP、COR 具有标志污染源种类的功能。一些国外研究提出的特征比值中包括 BeP,所以一般也将这种组分作为待测物质。

8.4 多环芳烃组分的标样

用外标法对 PAHs 进行色谱定量分析时,标准溶液是确定分析结果重要的环节。通常采用稀释标准样品贮备液来配制标准溶液,配制的标准溶液保存于色谱用样品瓶中。标准样品贮备液一般采用美国 Supelco 公司制备的 PAHs1ml 混合标准溶液。该公司能提供 US EPA 优先控制的 16 种 PAHs 的标准样品,标样中典型组分的浓度见表 8-2,其介质为 1:1 的二氯甲烷和苯混合溶剂。

表 8-2 EPA 610 标准混合溶液

物质名称	分子量	纯度/%	浓度/(μg/mL)
ANT	178	99.0	99.9
BaA	228	99.0	100.0
BaP	252	99.5	100.0
BghiP	276	99.0	200.0
BkF	252	99.0	100.0
CHR	228	99.0	100.0
DBahA	278	96.7	200.0
FLU	202	98.5	200.0
PHE	178	97.2	100.0

BeP、COR 等非 16 种优控 PAHs 组分标准贮备液的制备采用其高纯晶体(99.0%)溶解于优级纯苯中配制。

目前,中国国家标样中心也能提供 PAHs 部分组分的混合标样。

8.5 多环芳烃分析技术

用于 PAHs 的分析方法归纳起来有气相色谱(GC)法、荧光分光光度法、气相色谱-质谱联机(GC-MS)法、高效液相色谱法(HPLC)等。我国已将乙酰化滤纸层析荧光分光光度法(GB8971-1988)和 HPLC 法(GB/T15439-1995)作为分析空气飘尘(即 PM_{10})中苯并(a)芘的标准方法。但对于多组分 PAHs 的分析目前首推 GC-MS 分析法或 HPLC 分析法。

8.5.1 多环芳烃的 GC-MS 分析概述

GC-MS 是利用色谱的分离功能和质谱的定性功能对样品进行分析的仪器。

GC 是以惰性气体作为流动相,利用样品组分在流动相和固定相两相间分配上的差异将样品混合物各组分分开,并利用组分的保留时间作定性分析。若样品组分完全未知或没有组分的标准样品时,对组分的定性分析就比较困难。通过采用在线联用技术,将气相色谱的高分辨率与质谱高灵敏度定性分析手段结合起来解决色谱定性的问题,就促成了 GC-MS 联用仪的出现,并被广泛应用于复杂组分的分离与鉴定等诸多领域。

GC-MS 联用仪中 MS 系统由真空系统、进样系统、离子源、质量分析器、检测器和计算机控制与数据工作站等组成。为减少本底的干扰,离子源、滤质器、检测器三部分被设计安放在仪器真空总管道内。进样系统包括 GC 和接口,接口的作用是保障 GC 分离出的样品组分依次进入 MS 的离子源。接口的设计制造应达到以下要求:一是不影响离子源的高真空和 GC 分离的柱效,MS 离子源的真空度在 10^{-3}Pa ,而 GC 柱出口压力高达 10^5Pa ,接口的作用就是要使两者压力匹配;二是能够使 GC 分离的组分尽量进入离子源,而流动相尽量少进入离子源,从 GC 柱流出的气体中有大量载气,接口的作用是尽量排除载气,使被测物浓缩后进入离子源;三是保持 GC 分离后各组分的组成和结构不变。常见接口技术有分子扩散型分离器连接(用于填充柱)、直接连接(用于毛细管柱)和开口分流连接。

离子源的作用是将样品分子电离成带电的离子,并汇聚成具有一定形状和能量的离子束,进入质量分析器进行分离。离子源的选择主要考虑样品组分的热稳定性和电离的难易程度,它要求被测样品能气化且气化时不分解。分子的离子化方式有电子轰击离子化(EI)、化学离子化(CI)、场致离子化(FI)和场解吸离子化(FD),其中 EI 是 GC-MS 联用仪中常见的电离源,其原理为:待测有机分子被一束电子流(能量一般为 70eV)轰击,失去一个外层电子,形成带正电荷的分子离子(M^+), M^+ 进一步碎裂成各种碎片离子、中性离子或游离基,在电场作用下,正离子被加速、聚焦、进入质量分析器分析。

质量分析器是 MS 的核心部件,其作用是将电离室中生成的离子按质荷比(m/z)大小分开,进行质谱检测,得到按离子质荷比大小顺序排列的质谱图。质量分析器有四极质量分析器、磁式扇形质量分析器、离子阱质量分析器等。其中四极质量分析器最为常见,其原理为:四根平行圆柱形电极分为两组,分别加上直流电压和一定频率的交流电压。样品离子沿电极间轴向进入电场后,在极性相反的电极间振荡,只有质荷比在某个范围的离子才能通过四极杆,到达检测器,其余离子因振幅过大与电极碰撞,放电中和后被抽走。因此,改变电压或频率,可使不同质荷比的离子依次到达检测器,被分离检测。

检测器的作用是将质量分析器的离子束转变成电信号,并将信号放大进行检测,电子倍增检测器是 GC-MS 联用仪中最常用的检测器。其原理是:当离子撞击到检测器时引起倍增器

电极表面喷射出一些电子,被喷射出的电子由于电位差被加速射向第二个倍增器电极,喷射出更多的电子,由此连续作用,每个电子碰撞下一个电极时能喷射出 2~3 个电子,通常电子倍增器有 14 级倍增器电极,可大大提高检测灵敏度。

计算机控制与数据工作站不但能够快速、准确地采集和处理分析数据,监控 GC-MS 各单元的状态,而且可对样品进行自动定性定量分析并生成分析报告。GC-MS 的常用测定方法有总离子流色谱法(TIC),类似于 GC 图谱,用于定量;反复扫描法(RSM)按一定间隔时间反复扫描,自动测量、运算,制得各个组分的质谱图,可进行定性;质量色谱法(MC)是记录具有某质荷比的离子强度随时间变化的图谱。在选定的质量范围内,任何一个质量数都有与总离子流色谱图相似的质量色谱图;选择性离子监测法(SIM)是对选定的某个或数个特征质量峰进行单离子或多离子检测,获得这些离子流强度随时间的变化曲线,其检测灵敏度较总离子流检测高 2~3 个数量级。

质谱图为带正电荷的离子碎片质荷比与其相对强度之间关系的棒图。质谱图中最强峰称为基峰,其强度规定为 100%,其他峰以此峰为准,确定其相对强度。标准质谱图是在标准电离条件——70 eV 电子束轰击已知纯有机化合物得到的质谱图。在 GC-MS 联用仪中,进行组分定性的常用方法是标准谱库检索。即利用计算机将被测组分的质谱图与数据工作站保存的已知化合物的标准质谱图按一定程序进行比较,将匹配度最高的若干个化合物的名称、分子量、分子结构、识别代号及匹配率等数据列出以供相关人员参考。经验表明:匹配率最高并不一定代表是最终分析结果。目前常用的通用质谱谱库包括美国 NIST 库、NIST/EPA 库、NIH 库和 Wiley 库,这些谱库收录的标准质谱图均在 10 万张以上。

为得到较理想的 MS 分析数据,在样品分析前应对 MS 仪参数进行优化,称为 MS 仪的调谐。调谐包括自动调谐和手动调谐两类方式,自动调谐中包括自动调谐、标准谱图调谐、快速调谐等方式。如果分析结果将进行谱库检索,一般先进行自动调谐,然后进行标准谱图调谐以保证谱库检索的可靠性。国内南开大学等单位利用 GC-MS 技术分析前述 13 种 PAHs 种物质,典型的测试条件如下:扫描范围为 45~350amu,GC/MS 分析条件为:DB-5MS 弹性石英毛细柱(J&W,0.25mm30m;0.25 μm)。载气(He)浓度 99.999%,流速 1.3 mL/min;色谱柱采用程序升温:初始温度 50℃保持 2 min,以 10℃/min 升温至 280℃,保持 10 min;再以 5℃/min 升温至 300℃,保持 2 min。质谱离子源为电子轰击源(EI),电离电压 70 eV,离子源温度为 220℃,接口温度 270℃。样品进样方式为不分流进样,进样量为 3 μL。13 种化合物按沸点从低到高依次流出,以标准物质色谱峰保留时间和化合物的标准质谱谱图对化合物进行定性;利用外标法对待测物质进行定量。

表 8-3 SIM 扫描方式特征核质比和保留时间范围

序号	保留时间范围/min	特征核质比	待测物
1	13.500~14.500	176,178	PHE,ANT
2	18.500~20.100	100,101,200,202,203	FLU,PYR
3	27.100~27.800	113,114,226,228,229	BaA,CHR
4	34.200~37.100	125,126,250,252,253	BkF,BeP,BaP,PE
5	42.500~45.100	137,138,274,276,277,278	DBahA,BghiP
6	45.000~46.700	147,149,298,300,301	COR

8.5.2 多环芳烃的 HPLC 分析法概述

高效液相色谱仪(HPLC)由高压输液系统、进样系统、分离系统、检测系统、数据处理系统 5 个部分组成。其中高压输液系统由贮液装置、过滤器、脱气装置和高压输液泵等组成。

进样系统一般要求密封性好,死体积小,重复性好,保证中心进样,进样时对色谱系统的压力和流量波动小,并便于实现自动化。高压进样阀是目前广泛采用的一种方式,以六通进样阀最为常用。

色谱分析柱包括色谱柱、固定相和流动相。色谱柱是其核心部分,通常采用优质不锈钢管制成。色谱柱按内径不同可分为常规柱、快速柱和微量柱三类。常规分析柱柱长一般为 10~25 cm,内径 4~5 mm,固定相颗粒直径为 5~10 mm。微量分析柱内径小于 1 mm,凝胶色谱柱内径 3~12 mm,制备柱内径较大,可达 25 mm 以上。为了保护分析柱不受污染,一般在分析柱前加一短柱,约数厘米长,称为保护柱。

检测系统的作用是将柱流出物中样品组成和含量的变化转化为可供检测的信号,常用检测器有紫外吸收、荧光、示差折光、化学发光等。紫外可见吸收检测器(UVD)是 HPLC 中应用最广泛的检测器之一,其特点是灵敏度较高,线性范围宽,噪声低,适用于梯度洗脱,对强吸收物质检测限可达 1 ng,检测后不破坏样品,可用于制备,并能与任何检测器串联使用。紫外吸收检测器常用氙灯作光源,发射出紫外-可见区范围的连续波长,并安装一个光栅型单色器,其波长选择范围宽(190 nm~800 nm)。它有两个流通池,一个作参比,一个作测量用,光源发出的紫外光照射到流通池上,若两流通池都通过纯的均匀溶剂,则它们在紫外波长下几乎无吸收,光电管上接受到的辐射强度相等,无信号输出。当组分进入测量池时,吸收一定的紫外光,使两光电管接受到的辐射强度不等,这时有信号输出,输出信号大小与组分浓度有关。

梯度洗脱是利用两种或两种以上的溶剂,按照一定时间程序连续或阶段地改变配比浓度,以达到改变流动相极性、离子强度或 pH 值,从而提高洗脱能力,改善分离的一种有效方法。当一个样品混合物的容量因子是范围很宽,用等度洗脱时间太长,且后出的峰形扁平不便检测时,用梯度洗脱可以改善峰形,并缩短分离时间,提高分离效果,使所有的峰都处于最佳分离状态,而且峰形尖而窄。

流动相的选择有一定限制,即具有一定紫外吸收的溶剂不能做流动相,每种溶剂都有截止波长,当小于该截止波长的紫外光通过溶剂时,溶剂的透光率降至 10% 以下。因此,紫外吸收检测器的工作波长不能小于溶剂的截止波长。

荧光检测器(FD)是一种高灵敏度、有选择性的检测器,可检测能产生荧光的化合物。某些不发荧光的物质可通过化学衍生化生成荧光衍生物,再进行荧光检测。其最小检测浓度可达 0.1 ng/mL,适用于痕量分析;一般情况下荧光检测器的灵敏度比紫外检测器约高 2 个数量级,但其线性范围不如紫外检测器宽。

通常采用高效液相色谱(HPLC)荧光检测器反相原理方法对 PAHs 进行分析。具体过程是高压输液泵将液体流动相和被测物质压入色谱分析柱,利用被测物质在流动相(即溶剂)与固定相(色谱分析柱)相互作用的差异实现分离,并按保留时间的快慢依次进入荧光检测器,用紫外光对被测物质进行照射,被测物质受激而发出荧光能量被荧光检测器定量检测进而得出各组分分析结果。

数据处理系统一般包括色谱数据的采集和存储,并作“实时”处理;对采集和存储的数据进

行后处理,给出一套完整的色谱分析数据和图谱。同时也可把一些常用色谱参数、操作程序,及各种定量计算方法存入存储器中,需用时调出直接使用。

HPLC 的分析方法如下:活化氨基正相柱;取 8 mL 离心后的上清液,用高纯氮气吹自 0.5 mL 左右,加入活化后的氨基柱顶端;用洗脱液(二氯甲烷:正己烷=1:1)淋洗氨基柱 3~5 次;收集从氨基柱流出的洗脱液并用高纯氮气吹自 0.5 mL 左右,用乙腈将该浓缩液转移至 2 mL 容量瓶中定容。反相色谱分析柱为 250×4.6Vydac201TPC₁₈,5 μm(HP part number 79918 PAH584);柱箱温度为 28℃;洗脱方式建议采用三元梯度洗脱(乙腈-重蒸水-四氢呋喃),既缩短了保留时间又改善了多环芳烃的峰;流速为 1.5 mL/min;进样量为 20 μL;荧光检测器采用波长随保留时间转换程序;外标法定量。

8.6 典型城市 PM₁₀ 中多环芳烃污染状况

8.6.1 城市空气颗粒物中苯并(a)芘的污染水平

城市空气多环芳烃之一的苯并(a)芘由于具有强致癌性,世界许多国家都对其浓度进行了限定。我国已颁布苯并[a]芘的环境浓度限值标准(GB3095-1996),规定苯并[a]芘的日平均质量浓度不大于 10 ng/m³;欧美等国规定苯并[a]芘的日平均质量浓度不大于 0.25 ng/m³,要求更为严格。较长时期以来,对苯并[a]芘环境浓度的测定一直是大气颗粒物污染研究的热点之一,由于所使用的采样技术和分析方法的不同、研究时段的差异,不同文献所报道的结果更适宜作为一般定性比较。表 8-4 为我国和国外部分城市大气中苯并[a]芘的浓度。总体说来,国外城市比国内城市苯并[a]芘的污染程度轻。

表 8-4 国内外部分城市大气中苯并[a]芘浓度比较

城市	采样时间(年)	苯并[a]芘浓度(ng/m ³)		文献
		范围	平均	
北京	1997	0.09~73.8	—	曾凡刚(2002)
天津	1996	—	14.26	孙韧(1997)
石家庄	2000	2.81~34.3	—	朱坦(2001)
青岛	1997~1998	—	4.90	于彦彬(1998)
太原	1998	32.0~119.3	74.7	彭林(2000)
兰州	1996	22.6~113.9	59.9	彭林(2000)
西安	2004	—	11.32	刘颐亭(2005)
拉萨	2002	—	3.95	祁士华(2003)
重庆	1991	—	2.30	卢镇龙(1992)
广州	1994	0.08~25.03	5.26	盛国英(1999)
杭州	1999	—	9.44	Liu, Y. J(2001)
澳门	1998	—	4.49	祁士华(2000)

续表

城市	采样时间(年)	苯并[a]芘浓度(ng/m ³)		文献
		范围	平均	
首尔	1993	0.55~4.15	1.17	Panther(1999)
曼谷	1993~1994	0.18~2.44	0.98	
雅加达	1992~1993	0.83~10.2	4.37	
默尔本	1993	0.02~0.83	0.17	
波士顿	1991	—	0.4	Lewis, R. G(1991)
芝加哥	1995	—	1.6	Odabasi(1999)
伦敦	1995~1996	0.01~2.88	0.41	Kendall(2001)
伯明翰	1992	—	0.48	Roy, D. T. J(1996)
慕尼黑	1996~1998	—	0.45	Jurgen, S. K(2001)

8.6.2 城市 PM₁₀ 中多环芳烃污染状况

戴朝霞等人对我国 4 个典型城市(北京、青岛、成都和广州)空气 PM₁₀ 中 PAHs 的含量和分布特征进行了对比分析,见表 8-5。

表 8-5 我国典型城市空气 PM₁₀ 中多环芳烃平均浓度对比(ng/m³)

城市	北京	青岛	成都	广州
浓度水平	172.494	2.293	55.277	68.785

由表 8-5 看出,北京市 PM₁₀ 中 PAHs 污染比较严重,是广州的 2.5 倍,是成都的 3 倍,远高于沿海城市青岛。北京是典型的燃煤型北方城市,交通发达,同时受到沙尘暴气候影响,因此不难理解北京 PM₁₀ 中 PAHs 含量为什么会在 4 个城市中居于首位。青岛是气候怡人的三面环海旅游城市,大气环境质量好,空气对流强烈,同时在这 4 个城市中工业发展稍落后,所以大气 PM₁₀ 中多环芳烃平均含量仅为 2.293 ng/m³。

8.6.3 城市 PM₁₀ 中多环芳烃的时间性变化

城市空气中 PAHs 浓度有着非常明显的季节性变化,通常是冬季比夏季污染严重。在北方城市表现为采暖期比非采暖期污染严重。在采暖期由于用煤量的增加,使得排入空气中的 PAHs 大量增加,加上不利的气象因素使得 PAHs 污染比较严重。在没有采暖期的南方城市,冬季静风频率较高、近地逆温时间较长等因素,是导致冬季 PAHs 污染浓度较高的主要原因。

国内部分城市的研究表明:城市 PAHs 的浓度变化除了季节性变化外,还表现出一天之内的变化规律,具体表现为昼夜之间会出现两个峰值,并且夜晚空气的 PAHs 浓度高于白天,这与空气 PM₁₀ 浓度的变化规律是相似的。究其原因,是因为 PAHs 大部分吸附在 PM₁₀ 上,PM₁₀ 浓度的变化必然带来 PAHs 浓度的变化。

4 个典型城市 PM₁₀ 中 PAHs 浓度的季节变化不仅与能源消耗以及工业烟尘排放的季节性变化密切相关,而且与季节的气象因素和大气光化学反应也有一定的关系。最明显的特征



就是各地区冬季 PAHs 的含量远远高于其他春、夏、秋季,差异甚至达到数十倍。

北京市冬季取暖时所用化石燃料燃烧排放出大量的 PAHs,因此 PAHs 含量呈现全年最高值。夏季没有因取暖存在的大气 PAHs 排放源,加之夏季光照充足,气温高,降水充沛,多环芳烃发生干湿沉降,并进行光降解反应,因而大气 PAHs 在夏季出现全年最低值。春季和秋季不用取暖,人为排出的 PAHs 要比冬季小,但 PAHs 的干湿沉降量比夏季少,因此春季和秋季大气 PAHs 浓度介于冬季和夏季之间。

广州市在分析年气温变化较小,不存在冬季取暖期,故秋、冬季与春、夏季燃料用量相差不大。冬、秋季与春、夏季 PAHs 浓度相差较大的原因,主要是气象因素所造成。广州市春、夏季风力较大,特别是夏季常有台风影响,污染扩散迅速,因此污染物浓度较低。秋、冬季静风期频率高,常常成逆温层出现,污染物很难扩散,造成近地面 PM_{10} 以及 PAHs 浓度骤增。

成都由于汽车保有量的迅速增加,以及市政建设规模的加大,使季节差异逐渐减少,但仍符合我国北方城市和南方城市 PAHs 浓度秋、冬季节比春、夏季节偏高的整体趋势。

8.6.4 城市功能区多环芳烃的浓度差异

城市空气中 PAHs 浓度的空间分布一般是城区高于郊区。建有石油化工、火电厂、钢铁厂和焦化厂的工业区空气 PAHs 浓度较高;民用燃煤量较多的小区空气中 PAHs 浓度也比较高;城市郊区生物质燃烧也会导致空气 PAHs 浓度较高。

4 个典型城市各功能区 PM_{10} 中 PAHs 浓度在不同城市整体的不同功能区变化趋势基本一致:工业区>商业区>交通区>市内清洁区。浓度差异较大的原因主要是各功能区 PAHs 污染源排放强度大小和采样位置的不同。工业区内有热电厂等各类工厂,其中热电厂用煤量很大,是 PAHs 的排污大户;商业区污染源比较复杂,但机动车尾气、星罗棋布的饮食业炉灶及区内民用炉灶排污等总量可观;交通区污染源排放较单一,主要是交通尾气排放和道路扬尘贡献。

综上所述,PAHs 在我国城市大气中浓度分布颇有规律:自城区中心向外而减少,北方城市高于南方城市,沿海低于内地。PAHs 的浓度变化规律是秋冬季节高于春夏季节。不同功能区的 PAHs 变化趋势:工业区>商业区>交通区>市内清洁区。我国燃煤造成的 PAHs 污染相当严重。机动车使用量的迅速增加,也构成了不容忽视的 PAHs 污染源,在燃煤很少的夏季,交通对 PAHs 污染也起到相当重要的作用。因此,治理大气 PAHs 污染的重点是既要改进燃料结构,也要减少汽车尾气的污染排放。

第九章 源解析和 CMB 模型理论

9.1 颗粒物源解析理论概述

源解析技术是指对大气颗粒物的来源进行定性或定量研究的技术。源解析技术的发展始于以排放量为基础的扩散模型,扩散模型是一种预测性模型。城市颗粒物的来源非常复杂,既有自然来源的风沙尘、海盐粒子,也有人为来源的燃煤烟尘、工业粉尘、建筑扬尘和机动车尾气尘等。对于研究区域内的有组织人为排放源,可以通过污染源调查得出源强分布,采用扩散模型确定某个源对研究区域具体控制点的浓度贡献值,也就是说能够建立起源与环境质量这两个环境管理目标的响应关系。但对于风沙尘、海盐粒子、建筑扬尘、料堆等此类无组织开放源(无论是自然源还是人为源)目前还无法定量确定源强分布,难以利用扩散模型在这类源和环境质量之间建立输入响应关系。为解决这一问题,人们先把着眼点从排放源转移到了受体(即受污染源影响的某一局部大气环境),提出了通过分析采集的受体颗粒物样品来推断颗粒物的来源,通过对大气颗粒物环境和源样品的化学或者显微分析确定各类污染源对受体贡献值的源解析技术,即受体模型源解析技术。由于受体模型不需要知道源强,无需考虑传输、扩散、干/湿沉降以及边界条件等气象资料和复杂的气→粒转化的化学过程,通过对源排放和受体点污染物化学成分谱的分析来推断各种源的浓度贡献率,解决了扩散模型难以解决的问题。受体模型属于诊断性模型。受体模型自 20 世纪 70 年代问世以来,得到了迅速的发展,经过各国学者不断应用,前后推出了 10 余种受体模型。但只有 CMB 和 PCA 两种受体模型受到过 US EPA 的认可和推荐。我国国家环保局在 1993 年下发的《城市环境综合整治规划编制技术大纲》中也明确规定使用受体模型进行城市颗粒物污染源解析工作,所用受体模型为 CMB。CMB 受体模型最早是由美国学者 Winchester 和 Nifong(1971 年)和 Hidy 和 Friedlander(1972 年)首先应用于研究,最初称为化学元素平衡法,简称 CEB。1978 年 Cooper 和 Waston 将最小二乘法应用于模型运算,并将化学元素平衡法重新命名为化学质量平衡法,简称 CMB。1982 年 Henry R. C. 发表了《使用最小二乘法拟和受体模型的精度分析》的论文,推动了 CMB 模型算法的发展。1984 年, Waston J. G. 等人提出了有效方差加权最小二乘法用于 CMB 模型的求解方法,被 EPA 纳入 EPA 的源解析技术系列。1987 年,美国南加州大学环境工程系、沙漠研究所研究利用 FORTRANⅣ 开发了 CMB 法的计算机软件程序,EPA 将该程序进一步规范,在美国推荐使用。

受体模型一般可分为两大类:化学-统计学方法和显微分析法。化学-统计学方法是指在分析源和受体颗粒物化学组成的基础上,利用颗粒物特征守恒和特性平衡来判别颗粒物的来源及其贡献,主要的方法包括化学质量平衡法(CMB)、因子分析法(FA)、正定矩阵分解法(PMF)、多元线性回归分析法(mLR)、目标转换因子分析(TTFA)法、富集因子法等;以 CMB

和两种多元分析技术即 PMF 与 UNMIX 最受关注。CMB 模型是 US EPA 唯一推荐的用于 PM₁₀、PM_{2.5} 和 VOC 等污染物的源解析方法,其系统软件模型目前已经发展到了 CMB8.0 版本。南开大学朱坦等人认识到 CMB 模型不能将同一类源排放的颗粒物中直接和间接进入环境空气的部分加以有效区分,提出了二重源解析技术。PMF 模型和 UNMIX 模型均属于带约束条件的因子分析法,目前正由 US EPA 进行评估。CMB 模型需要有源排放的成分谱支持,可以对每一个环境 PM₁₀ 样品进行源解析;PMF 模型和 UNMIX 模型则不需要事先了解源成分谱,但需要基于大量的样本数据获得平均的源解析结果,如 UNMIX 模型的发明者 Henry 认为将该模型应用于 200~300 个样品可解析出 5 个源,要获得 9~10 个源则需要 2 000~3 000 个样品。

显微分析法适用于形态特征比较明显的气溶胶,一般进行定性或半定量分析。显微法的缺陷是需要基于庞大的源数据库(即显微清单)以及方法受条件和操作熟练程度的影响较大。近年来一些研究者采用光学显微镜或偏振光显微镜(PLM)、扫描电镜(SEM)、计算机控制扫描电镜(CCSEM)、透射电镜(TEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、图像分析(IA)等手段对颗粒物进行形态分析、表面分析和透镜分析,直观地观测单个颗粒物的大小、几何形状、颜色和光学性质等,从而定性地鉴别其来源。例如利用 PLM 可从土壤/铺砌路面、生物质、原煤、焦炭与不完全热解煤等物质中分辨出飞灰;SEM 可用于观测亚微米粒子,当与减振 X 射线荧光联合使用时,除能确定单个颗粒物的尺寸和形状外,还可确定其元素组成。

表 9-1 受体模型的分类体系

受体模型	
显微镜法	SEM;CCSEM 光学法:OM、LMMA
化学法	富集因子 CMB:示踪物解析 CMB、多元素 CMB、TTFA 多元分析:特征向量分析、回归分析、TTFA 时间序列分析 空间模式:BP 网络、遗传算法
物理法	XRD、轨线分析、放射性同位元素分析

9.2 大气颗粒物源解析的技术路线

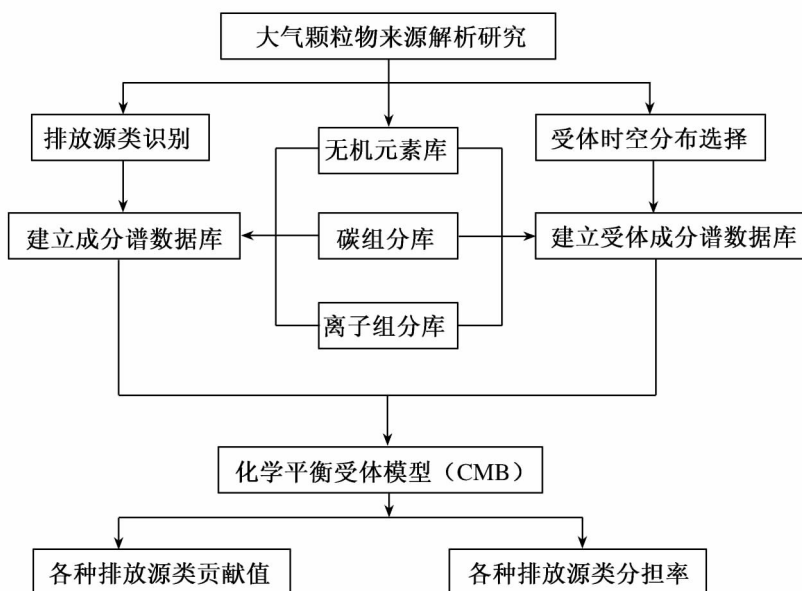


图 9-1 大气颗粒物源解析技术路线

9.3 CMB 模型的基本理论及其算法

受体模型根据源和受体大气颗粒物样品的物理化学特性来确定对受体有贡献的源及其贡献值。化学质量平衡受体模型(以下简称 CMB 模型)是由一组线性方程构成的,表示每种化学组分的受体浓度等于源成分谱的化学组分含量值和源贡献值乘积的线性和。由于该模型的物理意义明确,算法成熟而成为最主要的受体模型。

9.3.1 CMB 模型的基本理论

CMB 受体模型是基于以下假设,根据质量平衡原理建立起来的。

假设(1):可以识别出对环境受体中的大气颗粒物有明显贡献的所有污染源类,并且各源类所排放的颗粒物的化学组成有明显的差别;

假设(2):各源类所排放的颗粒物的化学组成相对稳定,化学组分之间无相互影响;

假设(3):各源类所排放的颗粒物之间没有相互作用,在传输过程中的变化可以被忽略;

假设(4):所有污染源成分谱是线性无关的;

假设(5):污染源种类低于或等于化学组分种类;

假设(6):测量的不确定度是随机的,符合正态分布。那么,在受体上测量的总物质浓度 C 就是每一源类贡献浓度值的线性加和。

$$C = \sum_{j=1}^J S_j \quad (9.1)$$

式中: C —受体大气颗粒物的总质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

S_j —每种源类贡献的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

j —源类的数目, $j=1, 2, \dots, J$

如果受体颗粒物上的元素 i 的浓度为 C_i , 那么公式(9.1)可以写成:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j \quad (9.2)$$

式中: C_i —受体大气颗粒物中元素 i 的浓度测量值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

F_{ij} —第 j 类源的颗粒物中元素 i 的含量测量值, $\mu\text{g}/\mu\text{g}$;

S_j —第 j 类源贡献的浓度计算值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

i —元素的数目, $i=1, 2, \dots, I$;

j —源类的数目, $j=1, 2, \dots, J$ 。

把受体大气颗粒物中元素 i 的浓度监测值 C_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和颗粒物源中元素的测量指 F_{ij} (%) 代入公式 9.2, 就得到一个方程组, 当 $i \geq j$, 方程组有唯一解, 理论上就能解出各类源对受体的贡献浓度 S_j , 进而得到源类 j 的贡献率为:

$$\eta = S_j / C \times 100\% \quad (9.3)$$

9.3.2 CMB 模型的基本算法

在 CMB 受体模型发展过程中, 对方程组 9.3 的求解提出过很多种算法, 主要有示踪元素法、线性规划法、普通加权最小二乘法、岭回归加权最小二乘法、有效方差最小二乘法等。示踪元素解法比较简单, 但准确度不高, 可用于粗略估计源的贡献值。线性规划法在提出后没有得到充分发展。普通加权最小二乘法考虑了环境受体颗粒物组分实测浓度的误差, 为解析结果提供了置信区间。岭回归解法在解析共线性源方面体现了普通加权最小二乘法不具备的优点。有效方差最小二乘法不仅考虑了环境受体颗粒物组分实测浓度的误差, 而且考虑了在确定源成分谱时的分析误差 σ_{S_j} 。目前 CMB 模型最常采用的算法是有效方差最小二乘法。有效方差最小二乘法实际上是对普通加权最小二乘法的改进, 即使加权化学组分测量值与计算值之差的平方和最小, 其中 $V_{eff,i}$ 为有效方差权重值。

$$m^2 = \sum_{i=1}^I \frac{(C_i - \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j)^2}{V_{eff,i}} \quad (9.4)$$

$$V_{eff,i} = \sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^J \sigma_{F_{ij}}^2 \cdot S_j^2 \quad (9.5)$$

式中: σ_{C_i} —环境受体颗粒物化学组分测量值 C_i 的标准偏差, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$\sigma_{F_{ij}}$ —排放源的化学组分测量值 F_{ij} 的标准偏差, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

σ_{S_j} —源的化学组分贡献计算值的标准偏差, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

由于有效方差 $V_{eff,i}$ 是未知数源贡献值 S_j 的函数, 所以有效方差最小二乘法在实际运算中采用迭代法, 即在前一步迭代计算的 S_j 的基础上再来计算一组新的 S_j 值。具体算法如下:

CMB 方程组的矩阵形式:

$$C = F \cdot S \quad (9.6)$$

$i \times 1 \quad i \times j \quad j \times 1$

(1) 设源贡献初始值为零:

$$S_j^{k=0} = 0 \quad (9.7)$$

$j = 1, 2, \dots, J$

设上标 K 表示第 K 步迭代的变量值。

(2) 计算有效方差矩阵 $V_{eff,i}$ 对角线上的分量,所有的对角线上的分量都等于零。

$$V_{eff,i}^k = \sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^J (S_j^k)^2 \cdot \sigma_{F_{ij}}^2 \quad (9.8)$$

(3) 计算 S_j 的第 $K+1$ 步迭代的值:

$$S_j^{k+1} = [F^T (V_e^k)^{-1} F]^{-1} F^T (V_e^k)^{-1} C \quad (9.9)$$

(4) 如果公式 9.10 中的结果大于 1%,那么执行上一步迭代;如果小于 1%,终止该算法。

若 $|S_j^{k+1} - S_j^k| / S_j^{k+1} > 0.01$ 返回第二步

若 $|S_j^{k+1} - S_j^k| / S_j^{k+1} \leq 0.01$ 到第五步 (9.10)

(5) 计算 σ_{S_j} 的第 $K+1$ 步迭代的值:

$$\sigma_{S_j} = \{[F^T (V_e^k)^{-1} F]_{jj}^{-1}\}^{-\frac{1}{2}} \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (9.11)$$

式中: $C = (C_1 \cdots C_i)^T$ 第 i 个元素的 C_i 的列矢量;

$S = (S_1 \cdots S_j)^T$ 第 j 种排放源类的贡献值 S_j 的列矢量;

$F = F_{ij}$ $i \times j$ 阶的源成分谱 F_{ij} 矩阵;

$V = V_{eff,i}$ 有效方差的对角矩阵。

以上算法表明:应用有效方差最小二乘法求解 CMB 模型时,模型的输入参数为:受体化学组分浓度谱的测量值 C_i 和 C_i 的标准偏差 σ_{C_i} ;源成分谱的含量测量值 F_{ij} 和 F_{ij} 的标准偏差 $\sigma_{F_{ij}}$ 。模型的输出参数是:源贡献计算值 S_j 和 S_j 的标准偏差 σ_{S_j} ;源化学组分贡献计算值 S_{ij} 和 S_{ij} 的标准偏差 $\sigma_{S_{ij}}$ 。该算法提供了求解源贡献计算值 S_j 和 S_j 的标准偏差 σ_{S_j} 的实用方法,而 σ_{S_j} 反映了所有输入模型的源成分谱与受体化学成分谱测量值按权重大小的误差,对精度高的化学组分比精度低的化学组分给出的权重大。

9.3.3 CMB 模型模拟优度的诊断技术

CMB 模型是线性回归模型。在线性回归模型的实际应用中一般需要考虑回归推断的估算值与实测值的偏离程度,偏离程度一般用“残差”来检验;另外需考虑对回归推断有较大影响的参数及影响程度如何衡量。解决上述问题的数学方法一般称之为回归诊断技术。在颗粒物源解析过程中为了验证源贡献估算的有效性和 CMB 模型拟合的优良程度,通常选用下列回归诊断技术对回归结果进行检验。

9.3.3.1 源贡献值拟合优度的诊断技术

贡献计算值是 CMB 模型的主要输出项。源贡献计算值应该具有以下三种基本特征:

(1) 各源类贡献计算值之和应该近似等于受体上总质量浓度的测量值。

(2) 源贡献计算值不应该是负值,因为负的源贡献值没有物理意义。但是在线性回归计算中,如果有两类和两类以上的源的成分谱相近或成比例(称为共线性),源贡献值就有可能出现负值。

(3) 源贡献计算值的标准偏差不能太大,标准偏差反映了受体浓度值和源成分谱测量值的精度。源贡献计算值若小于该贡献值的标准偏差的话,那么说明这个源不稳定或其贡献值不能被 CMB 模型检出。根据上述考虑源贡献值拟合优度用下列回归诊断技术来检验。

(1) T-统计(TSTAT)

$$TSTAT = S_j / \sigma_{s_j} \quad (9.12)$$

TSTAT 是源贡献计算值 S_j 和 S_j 的标准偏差的比值。根据统计学原理,源贡献值的真值在大于一倍标准偏差内的分布概率大约为 66%,在大于两倍标准偏差内的分布概率大约为 95%。因此把源贡献计算值大于两倍或三倍的标准偏差作为源贡献值的检出限;因此,若 $TSTAT < 2.0$,表示源贡献值低于它的检出限;反之,若 $TSTAT > 2.0$,说明拟合效果好。

(2) 残差平方和(chi 或 X^2)

$$chi = X^2 = \frac{1}{I-J} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(C_i - \sum_{j=1}^J F_{ij} S_j)^2}{V_{eij}} \right] \quad (9.13)$$

$$V_{eij}^k = \sigma_{C_i}^2 + \sum (S_j^k + \sigma_{C_{ij}})^2 \quad (9.14)$$

X^2 是拟合化学组分的测量值与计算值之差的平方加权和,权重值为每个化学组分的受体浓度的标准偏差和源中含量值的标准偏差的平方和。理想的情况是化学组分的浓度测量值和计算值之间没有差别,那么 X^2 应该等于零,但是实际情况并非如此。CMB 模型中给出的诊断标准为 $X^2 < 1$,表示数据拟合得好; $X^2 < 2$,表示拟合的数据可以接受;如果 $X^2 > 4$,表示数据拟合差,有可能是一个或几个元素的浓度不能够很好地参与拟合。

(3) 自由度(n)

$$n = I - J \quad (9.15)$$

自由度等于参与拟合的元素数目减去参与拟合的源的数目的值。只有当 $n \geq 0$ 即 $I \geq J$ 时,CMB 方程组的解才为正值。

(4) 回归系数(R^2)

$$R^2 = 1 - [(I-J)\chi^2] / [\sum_{i=1}^I C_i^2 / V_{eij}] \quad (9.16)$$

R^2 等于化学组分浓度计算值的方差与测量值的方差之比值。 R^2 取值在 0~1 之间,该值越接近于 1,说明源贡献值的计算值与测量值拟合得越好。当 $R^2 < 0.8$ 时,定义为拟合不好。

(5) 百分质量比(percent mass)

$$PM = 100 \sum_{j=1}^J S_j / C_t \quad (9.17)$$

百分质量比表示各源类贡献计算值之和与受体总质量浓度测量值 C_t 的百分比。理论上该值应为 100%,但是实际上在 80%~120%也是可以接受的。总质量浓度测量值的灵敏度对该值影响很大,所以总质量浓度应该测量准确。如果该值小于 80%的话,那么很有可能是丢失了某个源类的贡献。

9.3.3.2 共线性源类的不定性/相似性诊断技术

用 CMB 模型求解源贡献值时,有时源贡献值可能是负值。导致这种不合理的结果的原因有两条:(1)当某种源类的贡献值小于它的检出限时,该源类贡献值的标准偏差很大,这种源称为不定性源类;(2)当两种或多种源类的成分谱相近或成比例时,这几种源类被称为相似性源类。不定性和相似性源类统称为共线性源类。为避免用 CMB 模拟时出现负值这种不合理的结果,在颗粒物源解析过程中通常选用下列源共线性诊断技术,并把诊断出来的共线性源类归入不定性/相似性源组。

(1) T-统计 (TSTAT)

对任一源类来说,若 $TSTAT < 2.0$,表示源贡献值小于它的检出限,也表示该源类贡献值的标准偏差很大,这类源即可视为不定性源类而归入不定性/相似性源组。

(2) 奇异值分解

对于加权的源成分谱矩阵 F ,根据奇异值分解原理可以分解成以下等式:

$$V_e^{1/2} F = U D V^T \quad (9.18)$$

式中: $U = I \times I$ 阶正交矩阵;

$V = J \times J$ 阶正交矩阵;

D 是有 J 个非零正值的 $I \times J$ 阶对角矩阵,其元素被称为分解的奇异值。

V 的列向量就是分解得到的特征向量。

当两个或两个以上的源成分谱的特征向量超过 0.25 时,就可以认定为共线性源类,而将它们归入到不定性/相似性源组中去。在不确定性/相似性源组中,组浓度之和的标准偏差越大,说明该组中源类之间的共线性越严重。

9.3.3.3 元素浓度拟合优度的诊断

CMB 模型不仅给出了源贡献计算值,而且还给出了每种化学组分贡献浓度计算值,元素浓度拟合优劣用 C/M 和 R/U 表示。

(1) $RATIO_1$ 为化学组分浓度计算值(C)与化学组分浓度测量值(M)之比值,即

$$RATIO_1 C/M = C_i/M_i \quad (9.19)$$

$$\sigma_{C/M} = (\sqrt{M^2 \cdot \sigma_{C_i}^2} + \sqrt{C_i^2 \cdot \sigma_{M_i}^2}) / \sqrt{(M_i \cdot C_i)^2} \quad (9.20)$$

式中: C_i — i 化学组分浓度计算值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

σ_{C_i} — i 化学组分浓度计算值的标准偏差, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

M_i — i 化学组分浓度测量值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

σ_{M_i} — i 化学组分浓度测量值的标准偏差, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

如果某化学组分的 $RATIO_1$ 越接近于 1,说明该化学组分的计算值与测量值越接近,拟合得越好。因此,在进行化学质量平衡拟合时要尽可能把 $C/M=1$ 的化学组分纳入到模型中去进行计算。

(2) $RATIO_2$ 为化学组分计算值和测量值之差(R)与二者标准偏差平方和的方根(U)之比值,即

$$RATIO_2 R/U = (C_i - M_i) / \sqrt{\sigma_{C_i}^2 + \sigma_{M_i}^2} \quad (9.21)$$

当某化学组分的 $|R/U| > 2.0$ 时,该化学组分就需要引起重视,如果该比值为正,那么可能有一个或多个源对这个化学组分的贡献值拟合得过大;如果该比值为负,那么可能有一个或多个源成分谱对这个化学组分的贡献值拟合得过小,甚至有源成分谱被丢失。

9.3.3.4 对总质量浓度有贡献的源类和元素的诊断

对总质量浓度有贡献的源类和元素以及贡献的大小,用某类源的某种元素的计算值占有源类的某元素测量值之和的比值大小来诊断。用下列公式表示:

$$RATIO_3 = C_{ij} / \sum_{j=1}^J M_{ij} \quad (9.22)$$

式中: C_{ij} —— J 源类贡献的 i 化学组分的浓度计算值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

M_{ij} —— J 源类贡献的 i 化学组分的浓度测量值, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

J —— J 源类数目, $j=1, 2, 3, \dots, J$ 。

9.3.3.5 灵敏元素的灵敏度矩阵(MPIN)诊断技术

MPIN 矩阵是一个正交化的伪逆矩阵,该矩阵反映了每个化学组分对源贡献值和源贡献值标准偏差的灵敏程度。MPIN 矩阵的表示方法如下:

$$MPIN = [F^T (V_e)^{-1} F]^{-1} F^T (V_e)^{-1/2} \quad (9.23)$$

该矩阵已经进行了规范化处理,其取值范围为 ± 1 之间。当某个化学组分 MPIN 的绝对值在 $1 \sim 0.5$,则被认为是灵敏化学组分;如果某个化学组分的 MPIN 绝对值小于 0.3 ,则被认为是非灵敏化学组分;当某个化学组分的 MPIN 的绝对值在 $0.3 \sim 0.5$,则该化学组分的灵敏程度被认为是模糊的,即影响不显著或者也可以被认为是没有影响的元素。

第十章 源成分谱的特征分析

10.1 源成分谱的建立方法

CMB 受体模型需要建立源成分谱。目前国内外的研究者已积累了很多城市的源成分谱资料。颗粒物源解析工作强调的是颗粒物排放源类,而不是某个源。为了使源成分谱具有较好的代表性,理想的情况是在源样品采集和成分谱建立时充分考虑同一类源中各级子源类排放源、特别是对化学组成变化较大的子源类排放源,应逐级分别建立它们的成分谱,并在此基础上建立某排放源类的成分谱。不过在考虑代表性问题的同时,也要考虑工作量和费用问题。按照相同或相似采样地点或部位等量混合的原则把部分样品进行混合,对水泥源样品可以按典型标号水泥的产量比例进行混合,是减少分析费用和工作量的有效方法。

10.2 源成分谱的特征分析

颗粒物各类排放源成分谱之间的差异主要体现在谱的组成、含量范围和特征元素方面。源成分谱之间存在着“量”的差异,是 CMB 受体模型建立的数学基础。因此,应充分分析各源类中化学组成的特点,深入认识各颗粒物排放源成分谱特征,这有利于选择合适的标志元素进行 CMB 拟合计算。

一般应建立土壤尘、道路尘、水泥尘、燃煤尘、钢铁尘、尾气尘和扬尘等 7 种源类的 PM_{10} 源成分谱。成分谱由无机元素、总碳(TC)和有机碳(OC)及三种水溶性离子(NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})组成。重庆市主城 PM_{10} 七大类的源成分谱见表 10-1。

表 10-1 重庆市主城 PM_{10} 的源成分谱* (单位:%)

组分	土壤尘	道路尘	水泥尘	燃煤尘	钢铁尘	尾气尘	扬尘*
Na	0.12	0.09	0.03	0.10	0.14	0.00	0.10
Mg	0.38	0.39	0.27	0.12	0.67	0.00	0.38
Al	3.18	1.98	1.02	4.94	1.26	0.00	2.40
Si	8.02	4.97	2.87	6.07	2.17	0.00	6.04
S	0.01	0.23	1.19	0.27	2.21	0.36	0.15
K	2.38	1.62	1.84	0.95	1.36	0.00	1.89
Ca	0.50	8.37	23.26	0.92	10.07	0.00	5.62
Sc	0.00	0.02	0.04	0.01	0.02	0.00	0.01
Ti	0.49	0.37	0.23	1.48	0.20	0.00	0.41

续表

组分	土壤尘	道路尘	水泥尘	燃煤尘	钢铁尘	尾气尘	扬尘*
V	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01
Cr	0.01	0.01	0.02	0.02	0.12	0.00	0.01
Mn	0.08	0.07	0.02	0.01	0.15	0.02	0.08
Fe	5.35	4.48	2.05	6.18	26.24	0.00	4.78
Co	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.00	0.01
Ni	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Cu	0.00	0.01	0.01	0.02	0.44	0.01	0.01
Zn	0.01	0.06	0.00	0.03	0.44	0.00	0.04
As	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Br	0.00	0.00	0.02	0.00	0.11	0.00	0.00
Sr	0.01	0.08	0.21	0.15	0.06	0.00	0.06
Ba	0.08	0.07	0.04	0.05	0.11	0.00	0.07
Pb	0.01	0.02	0.01	0.01	0.19	0.00	0.02
EC	0.41	5.26	4.65	12.02	2.48	13.56	3.57
OC	1.26	4.96	1.71	2.22	17.35	78.84	3.66
NH ₄ ⁺	0.03	0.02	0.03	0.02	1.11	0.17	0.02
NO ₃ ⁻	0.01	0.07	0.05	0.01	0.90	0.10	0.05
SO ₄ ²⁻	0.13	1.11	5.40	1.46	4.57	0.56	0.77

*：扬尘为道路尘和土壤尘按 6.5：3.5 混合后测得。

根据表 10-1 可对各类源所含主要化学组分按百分含量大小排列比对：

Si：土壤尘>燃煤尘>扬尘>道路尘>水泥尘>钢铁尘>尾气尘

Ca：水泥尘>钢铁尘>道路尘>扬尘>燃煤尘>土壤尘>尾气尘

Al：燃煤尘>土壤尘>扬尘>道路尘>钢铁尘>水泥尘>尾气尘

Fe：钢铁尘>燃煤尘>土壤尘>扬尘>道路尘>水泥尘>尾气尘

OC：尾气尘>钢铁尘>道路尘>扬尘>燃煤尘>水泥尘>土壤尘

SO₄²⁻：水泥尘>钢铁尘>燃煤尘>道路尘>扬尘>尾气尘>土壤尘

10.3 源成分谱的特征元素分析

源成分谱的特征元素也称标志元素,是某源类区别于其他源类的重要标志。特征元素是指某一类源中对源贡献值影响较大的元素。特征元素通常也称灵敏度高的元素。

在 CMB 模型的算法中,MPIN 矩阵是反映元素对 CMB 模型模拟灵敏程度的矩阵,该矩阵提供了判断源特征元素的方法。主要源类的 MPIN 矩阵见表 10-2,其中 MPIN 值为 1 的元素即为灵敏元素,也就是相应源类的特征元素。某类源的特征元素,在该类源中的含量比在其

他源类中的含量要高出几倍到几十倍；其化学性质稳定，在迁移扩散过程中不易发生化学变化；各类源的特征元素均参加 CMB 计算。

表 10-2 灵敏度矩阵

组分	扬尘	水泥尘	燃煤尘	钢铁尘	尾气尘	硝酸铵	硫酸铵
Al	-0.83	0.18	1.00	0.14	-0.03	0.00	-0.03
Ca	0.34	1.00	0.08	0.08	-0.08	0.01	-0.06
EC	0.30	0.03	-0.24	-0.23	0.50	0.00	0.00
Fe	0.02	-0.19	-0.07	1.00	-0.10	-0.01	-0.02
NH ₄ ⁺	0.03	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.12	1.00
NO ₃ ⁻	-0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	1.00	-0.32
OC	-0.15	-0.02	0.12	0.12	1.00	0.00	-0.01
Si	1.00	-0.25	-0.53	-0.66	-0.02	0.00	0.03
SO ₄ ²⁻	-0.04	0.04	0.02	0.02	0.00	-0.16	0.86
Ti	0.79	-0.15	-0.39	-0.51	-0.03	0.00	0.02

扬尘是一种混合源类，由土壤尘和道路尘混合而成，扬尘中含量较多的是 Si、Ca、Fe、OC、EC、Al、K 等元素。Si、Ca、Fe、Al、K 都是地壳类元素，OC、EC 可能来自汽车尾气排放后沉积在道路上。Si 元素的含量明显高于其他元素，其 MPIN 值为 1，所以将 Si 确定为扬尘的标志元素。

水泥尘当中，Ca 的含量占了较大比重，此外 K、Si、Fe 等元素的含量也较多。这些元素都是水泥原材料，尤其是 Ca 元素，其含量明显超过其他元素，其 MPIN 值为 1，所以将 Ca 确定为水泥尘的标志元素。

由于采集燃煤烟气的难度较大，所以本次所采集的燃煤尘多为除尘器除下的灰，可能使燃煤尘的元素含量有所改变。由表 10-1 可见 EC、Si、Fe、Al、OC 在燃煤尘中的含量较多，这与重庆地区煤炭硫铁矿杂质和灰分含量较高有关，其一部分来自于煤炭燃烧后的残留物质，另外一部分来自不同生产工艺的材料物质。各种元素中 Al 的百分比与其他源相比最多，一般在环境中的含量较为稳定，也是典型的燃煤后物质，其 MPIN 值为 1，所以将 Al 确定为水泥尘的标志元素。

钢铁尘中含量较多的是 Fe、Ca、OC、EC 和 Si。Fe 为钢铁冶炼的主原料，其他源中 Fe 的含量与钢铁尘相比相差很多，其 MPIN 值为 1，所以将 Fe 确定为钢铁尘的标志元素。

汽车尾气尘主要由 EC 和 OC 两种成分组成，OC 来源于汽油、柴油、餐饮油烟等燃料遗留产物。EC 则是不完全燃烧的产物，其来源相对较多，且含量与 OC 相差较大，并且 OCMPIN 值为 1，所以通常将 OC 确定为汽车尾气尘的标志元素。但需要注意的是，模型初始计算结果只是油类燃烧或高温挥发进入大气的总 OC 的浓度总贡献，需要利用机动车排放、非道路燃油施工机械和餐饮油烟的排放清单进行分摊，以使得机动车尾气尘的分担率更符合实际。

PM₁₀ 中有很大一部分粒子为气态污染物在大气环境中通过物理或化学作用形成的二次粒子，虽然 CMB 模型并不引入二次粒子形成的条件为参数，但是考虑到质量平衡这一基本要求，需要将二次粒子作为 PM₁₀ 的主要来源之一。根据国内外实践经验，一般将硫酸铵和硝酸

铵作为二次粒子的主要成分, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 则分别为其标志元素。

10.4 二次粒子的形成和源成分谱

一次颗粒物为从各个源类直接排放的粒子,二次颗粒物是指受体中由气态污染物转化的颗粒物。经典的 CMB 模型进行源解析时,只对受体中的一次颗粒物进行解析,不计算二次颗粒物,其原因是二次颗粒物的来源复杂。但由于我国的城市能源结构目前仍以燃煤为主,受体的水溶性离子组分分析表明 PM₁₀ 各类离子含量相当高,说明不能忽略其影响。为提高源解析的精度,需要改变经典的源解析方法,把二次粒子考虑进 CMB 模型进行解析,因此需要建立二次颗粒物源成分谱。

10.4.1 二次颗粒物的形成机理

受体中的二次粒子主要是由大气中气态硫氧化物(SO_2)、氮氧化物(NO_x)和氨(NH_3)经过一系列复杂的大气化学反应所生成的,主要的反应归纳如下:

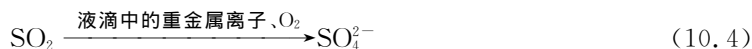
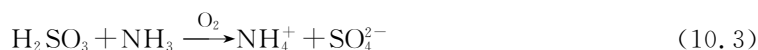
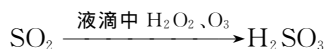
(1) SO_2 转化为 SO_4^{2-} 的反应

SO_2 转化为 SO_4^{2-} 的反应主要有均相反应、不均相反应和粒子表面的接触反应。

均相反应包括直接的光化学反应和间接的光化学反应,反应公式分别如 10.1 和 10.2 所示:



不均相反应包括液滴中的氧化反应和液滴中的接触氧化反应。反应公式分别如 10.3 和 10.4 所示:



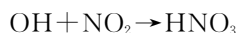
大气中的某些粒子如碳粒子表面上的 O_2 、 H_2O 等与 SO_2 反应,表现为粒子表面的接触反应,如 10.5 所示:



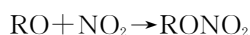
(2) NO_x 转化为 NO_3^- 的反应

NO_x 转化为 NO_3^- 的反应有均相反应、不均相反应和粒子表面的接触反应。

均相反应包括无机盐的生成和有机盐的生成,其中无机盐的生成可用方程式 10.6 表示:



有机盐的生成可用方程式 10.7 表示:



不均相反应主要为液滴中的氧化反应,可用方程式 10.8 表示:



粒子表面的接触反应主要是由大气中的某些固态粒子如碳粒子表面的 O_2 、 H_2O 等与 NO_2 反应,可用方程式 10.9 表示:



10.4.2 二次颗粒物源成分谱

根据大气中二次粒子的形成机理,大气中的硫酸铵和硝酸铵是气态的二氧化硫、氮氧化物和氨的主要生成物。为评价硫酸根、硝酸根和铵离子的平衡关系,需要对 PM_{10} 中铵离子估算值与实测值分别进行比较。一般利用公式 10.10 根据 NH_4NO_3 和 NH_4HSO_4 估算铵离子含量;利用公式 10.11 根据 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 估算铵离子含量。

$$[\text{NH}_4^+](\mu\text{g}/\text{m}^3) = 0.29[\text{NO}_3^-] + 0.38[\text{HSO}_4^-] \tag{10.10}$$

$$[\text{NH}_4^+](\mu\text{g}/\text{m}^3) = 0.29[\text{NO}_3^-] + 0.19[\text{SO}_4^{2-}] \tag{10.11}$$

通常可以根据公式 10.10 和 10.11 采用受体 PM_{10} 的实测硫酸根和硝酸根浓度估算出铵离子浓度,与实测值进行比较,得出二者的相关关系。重庆主城大气二次粒子生成物主要是以硫酸铵和硝酸铵形态存在,所以将二者作为二次粒子的代表物质,其他形态的二次粒子不予研究。

通常我们将土壤风沙尘、建筑水泥尘、煤烟尘、机动车尾气尘、钢铁尘和二次粒子称为单一尘源类。将各单一尘源类的各化学组分的含量平均值及其标准偏差和受体中各化学组分的浓度平均值及其标准偏差纳入 CMB 模型进行计算,得到各单一尘源类对环境空气 PM_{10} 的贡献值和分担率。这种拟合称为“一重源解析”。然后用城市扬尘成分谱代替与之“共线性”严重的建筑水泥尘成分谱,而土壤风沙尘、煤烟尘、机动车尾气尘、钢铁尘和二次粒子的成分谱不变,纳入 CMB 模型进行拟合,对所得的结果再进行一次源分摊即得最终源解析的结果。这就是为解决不同排放源类共线性问题的“二重源解析”技术,它首次由我国南开大学学者提出并完善。

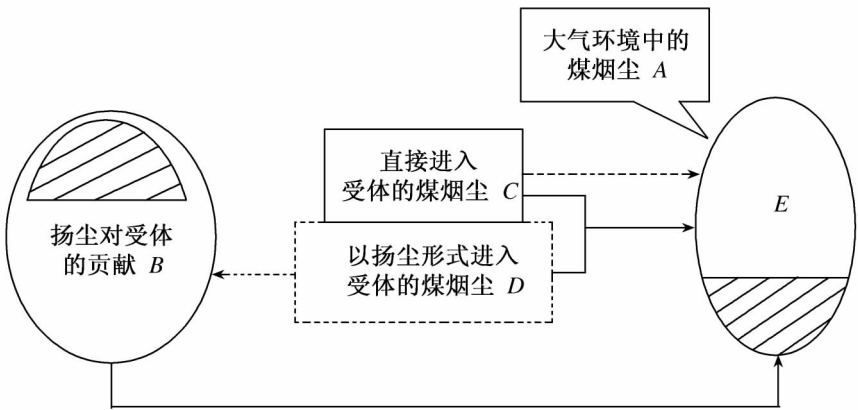


图 10-1 二重源解析技术原理示意图(以煤烟尘为例)



二重源解析的具体步骤为:不考虑混合尘源类扬尘,仅用各单一尘源类进行解析(一次源解析)得到一次解析结果 A ;以环境受体中颗粒物来源的实际情况划分颗粒物排放源类,把地区扬尘也纳入 CMB 模型进行解析,得到结果 B ;把扬尘作为受体,用各单一尘源类对其进行解析,得到各单一尘源类在扬尘中的分担率 C ;用扬尘作为受体时的解析结果 B 和扬尘对环境受体的分担率 E 对一次解析结果进行修正,得到各单一尘源类除去进入扬尘的部分后直接对受体的贡献率。

对 B 进行对照分析,并检验和印证源解析结果,综合得到二重源解析结果。求出的结果 E 与扬尘的分担率 B 共同组成颗粒物二重源解析结果。这种技术方法建立在 j 次不同的 CMB 模型计算结果基础之上,充分考虑到了颗粒物排放源的特征,巧妙地利用扬尘这一特殊污染源的特点,将 CMB 模型计算的不同结果定量地联系在一起,融合了 CMB 模型的技术,解决了 CMB 模型目前没有解决的技术难题。鉴于这种技术方法中包含了在不同层次上对颗粒物的多次源解析,使用了多个不同的源解析结果,解决了扬尘这一特殊源类的“二重性”问题,所以这种技术被称为大气颗粒物的“二重源解析”技术。

第十一章 源贡献值和分担率特征研究

CMB8.0 模型是美国 EPA 推荐使用的最新 CMB 软件版本。该软件系统的主要功能是完成源贡献值和源贡献值标准偏差的计算,完成 CMB 模型模拟优度诊断的各种计算并进行模拟优度控制,形成输出文件并能打印报告。该软件包括 5 种类型的数据库,各数据库名称和结构如下:

源成分谱数据库(SO*.SEL)——源选择文件,该文件描述参加拟合源类。

化学成分谱数据库(PO*.SEL)——化学组分选择文件,该文件描述参加拟合的化学组分。

受体样品采样点特征数据库(DS*.SEL)——受体样品数据组的选择文件,该文件确定参加拟合的受体样品数据。

受体样品化学成分数据库(AD*.TXT)——该文件包含受体样品化学组分的质量浓度和标准偏差。

源化学成分数据库(PR*.TXT)——该文件包含源样品化学组分的质量百分比浓度和标准偏差。

11.1 源贡献值的计算方法

11.1.1 CMB 模型的输入和输出文件

11.1.1.1 文件名及命名规则

输入文件命名的规则:输入文件一般命名为 PPXXXXYY.SSS。

PP 表示文件的类型,通常定义为:

IN——确定其他输入文件名的文件;

SO——源成分谱选择文件,确定默认符号所代表的源类,并对不同源的采样地点进行说明;

PO——元素选择文件,确定默认符号所代表的元素,并对该元素的分析方法加以说明;

DS——数据选择文件,确定所要选择的受体样品;

AD——受体样品数据文件,包括所测的各元素的浓度和偏差;

PR——源成分谱文件,包括各元素的百分含量和偏差。

输出文件命名的规则,输出文件一般命名为 OU-XXXX。通常为自定义内容,用以区分不同的研究项目;

YY:自定义内容,用以区分同一采样站点、不同采样季节所采的样品。

SSS:文件扩展名,CMB 软件可以输入和输出以下扩展名的文件:IN(7)8、SEL、CSV、DBF、TXT、DAT、WKS 等。其中扩展名为 SEL 的文件只适用于 SO、PO 和 DS 类型的文件。

CSV、DBF、TXT、DAT、WKS 均为受体和源的数据文件。CMB 软件实际使用的是 TXT 文件进行计算,但 CMB 可以将 CSV、DBF、WKS 格式的数据文件自动转换为 TXT 数据文件。

11.1.1.2 输入文件

(1)INXXXX.IN(7)8 文件。这是一个固定格式的文件,它包含了其他 5 个输入文件的文件名,并确定数据输入文件的格式。例如 INCQ.IN8 的结构和内容是:

SOCQ.SEL

POCQ.SEL

DSCQ.SEL

ADCQ.TXT

PRCQ.TXT

(2)源(SO*.SEL)、化学组分(PO*.SEL)和样品选择(DS*.SEL)输入文件。这三类输入文件的格式分别如下:

源样品选择输入文件,以 SOCQ.SEL 为例。

CQ001SOIL01(对源样品采集点的描述,下同)

CQ002 SOIL02

CQ002 SOIL03

CQ004 SOIL04

CQ005 SOIL05

CQ007 CQRM01

CQ008 CQRM02

CQ009 CQRM03

CQ010 CQJZ01

CQ011 CQJZ02

CQ012 CQYC01

CQ013 CQYC02

CQ014 CQGT01

CQ015 CQGT02

CQ016 CQJD01

CQ017 CQJD02

化学组分选择输入文件,以 POCQ.SEL 为例。

TMAC TOT Mass by gravimetry($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

N3IC NO3 Nitrate by IC

S4IC SO4 Sulfate by IC

N4TC NH4 Ammonium by IC

ECEA EC Elemental Carbon by EA

OCEA OC Organic carbon by EA

ALXC AL Aluminum by XRF

SIXC SI Silicon by XRF

KPXC K Potassium by XRF

CAXC CA Calcium by XRF

TIXC TI Titanium by XRF
 VAXC V Vanadium by XRF
 CRXC CR Chromium by XRF
 MNXC MN Manganese by XRF
 FEXC FE Iron by XRF
 NIXC NI Nickel by XRF
 CUXC CU Copper by XRF
 ZNXC ZN Zinc by XRF
 BRXC BR Bromine by XRF
 PBXC PB Lead by XRF

样品选择输入文件,以 DSCQ. SEL 为例。

CQ104/12/06 22 0 FINE* 119.016 35.358
 CQ204/12/06 22 0 FINE* 121.130 37.375
 CQ304/12/06 22 0 FINE* 119.439 35.137

以上三类选择性输入文件规定了源于受体成分谱中源与受体样品的名称及化学组分的符号,同时可以通过加星号的办法对参加拟合的源类、化学组分及要拟合的受体样品进行缺省选择。

(3)受体样品输入文件。这类文件可以是 AD*.CSV,AD*.DBF,AD*.TXT 或 AD*.WKS 文件。这类文件的格式如下:

第 1 字段区:采样站位名称(最大允许 12 个字符)

第 2 字段区:采样时间(最大允许 8 个字符)

第 3 字段区:采样时间长度(最大允许 2 个字符)

第 4 字段区:采样开始的时间(最大允许 2 个字符)

第 5 字段区:颗粒物粒径名称(最大允许 5 个字符)

第 6 字段区:颗粒物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (没有字符长度限制,也没有小数点位置或指数格式数字的限制)

第 7 字段区:颗粒物浓度的标准偏差(数据格式同 6)

第 $8+2n$ 字段区:化学组分的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (数据格式同 6), $n=0,1,2\cdots$

第 $9+2n$ 字段区:化学组分浓度的标准偏差(数据格式同 6), $n=0,1,2\cdots$

该文件的每一字段区用一个空格分开,第一行为各字段区的名称,并且必须与选择文件中的命名一致。

(4)源成分谱输入文件。该文件可以是 PR*.CSV,PR*.DBF,PR*.TXT 或 PR*.WKS 文件。这类文件的格式如下:

第 1 字段区:源的标号(最大允许 6 个字符)

第 2 字段区:源名称(最大允许 8 个字符)

第 3 字段区:颗粒物粒径名称(最大允许 5 个字符)

第 $4+2n$ 字段区:化学组分的质量分数(没有字符长度限制,也没有小数点位置或指数格式数字的限制)

第 $5+2n$ 字段区:化学组分的质量分数的标准偏差(没有字符长度限制,也没有小数点位置或指数格式数字的限制)

以上几类文件均可用文本文件编辑器或 excel 来创建或修改。

11.2 源贡献值的计算

将各类的成分谱(各化学组分的百分含量平均值及其标准偏差)PR*.TXT 文件和受体成分谱(各化学组分的浓度平均值及其标准偏差)AD*.TXT 文件以及(SO*.SEL)、(PO*.SEL)和(DS*.SEL)选择性文件拷贝到 CMB 模型软件所在的目录下,运行 CMB 模型软件,选择要拟合的受体样品、参与拟合的源类及化学组分,进行计算,用第九章介绍的各项诊断技术指标对拟合结果进行诊断,选择满意的拟和结果。

11.3 主城各功能区源解析及初步分析

大气颗粒物源解析研究,除了对全市年均受体成分谱进行拟合外,还要对每一个采样站位、每一个采样时期的受体成分谱进行拟合计算,并可以通过比较每一时期的源解析结果来分析一个城市或区域的颗粒物污染的时间变化规律,通过比较每一采样点的源解析结果分析一个区域的颗粒物污染的空间变化规律。下面是根据春秋季节 PM₁₀ 平均浓度进行 CMB 模型计算得出的典型功能区和主城区(九区)PM₁₀ 的源贡献值和分担率源解析结果。

11.3.1 工业区源解析贡献值和分担率

表 11-1 工业区 PM₁₀ 解析结果

颗粒物	源 类									合计
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他	
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	54.90	29.57	15.77	13.05	26.72	26.78	16.41	48.75	8.07	240.02
分担率 (%)	23.78	12.81	5.68	5.76	12.84	10.87	6.67	18.91	2.71	100

由表 11-1 可以看出,把道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子八者相加,贡献值为 231.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 97.30%。

工业区 PM₁₀ 浓度主要来源于道路扬尘、二次粒子和钢铁尘贡献。现场调查显示:道路扬尘浓度贡献值大,与该区受体采样点附近主干道尘负荷较高有关。二次粒子浓度主要来自于重钢公司焦化厂和珞璜电厂的贡献。重钢炼钢工业粉尘污染使得该区受体采样点钢铁尘贡献值高达 26.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 12.84%。

11.3.2 商贸区源解析贡献值和分担率

表 11-2 商贸区 PM₁₀ 解析结果

颗粒物	源 类								
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	31.62	17.02	14.25	6.30	3.88	27.68	16.97	40.98	24.35
分担率 (%)	17.56	9.46	8.10	3.65	2.15	14.99	9.19	21.64	13.27

由表 11-2 可以看出,把道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子八者相加,贡献值为 $158.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 86.73%。

商贸区 PM₁₀ 浓度主要来源于二次粒子、道路扬尘和机动车尾气尘等贡献。二次粒子与该区受体采样点处于重庆发电厂和重钢公司长江河谷风污染的下风向密切相关;道路扬尘与该区受体采样点上风向黄花园大桥以及对岸江北城等建筑工地施工影响有关;机动车尾气尘与该区受体采样点周边环境绕主干道车流量较大密切相关。

11.3.3 文教区源解析贡献值和分担率

表 11-3 文教区 PM₁₀ 解析结果

颗粒物	源 类								
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	25.89	13.95	7.07	5.87	4.24	24.44	14.98	47.85	18.02
分担率 (%)	16.02	8.63	4.40	3.73	2.66	14.96	9.17	29.40	11.05

由表 11-3 可以看出,把道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子八者相加,贡献值为 $144.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 88.95%。

文教区 PM₁₀ 主要来源于二次粒子、道路扬尘和机动车尾气尘等贡献。该区受体采样点二次粒子浓度贡献值比风景区站点高出 74%,表明文教区盆地内自身燃煤源二次粒子污染仍然较大,现场调查发现,东阳镇的燃煤污染比较严重。该区受体采样点周边道路尘污染负荷较高是导致道路扬尘贡献较大的主要原因。同时由于该区受体采样点前临碚青干道、背靠渝合高速,公路车流量较大,导致机动车尾气尘贡献较大。

11.3.4 居民区源解析贡献值和分担率

表 11-4 居民区 PM₁₀解析结果

颗粒物	源 类								
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	27.41	14.75	5.42	7.45	2.79	21.71	13.30	38.44	18.68
分担率 (%)	18.59	10.01	3.71	5.38	1.87	14.33	8.78	25.10	12.24

由表 11-4 可以看出,把道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子八者相加,贡献值为 $131.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 87.76% 。

居民区 PM₁₀浓度主要来源于二次粒子、道路扬尘和机动车尾气尘等贡献。该区受体采样点二次粒子分担率比较高,与来自次主导上风向的燃煤企业如江合焦化集团、双槐电厂等的远距离污染输送有关。道路扬尘和汽车尾气尘与该区受体采样点紧邻空港经济开发区,与建筑工地开挖、渣土运输量大和紧临机场高速路的影响是分不开的。

11.3.5 风景区源解析贡献值和分担率

表 11-5 风景区 PM₁₀解析结果

颗粒物	源 类								
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14.48	7.80	2.34	8.16	1.21	10.85	6.65	27.55	6.29
分担率 (%)	17.05	9.18	2.76	9.63	1.43	12.64	7.74	32.16	7.43

由表 11-5 可以看出,把道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子八者相加,贡献值为 $79.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 92.57% 。

二次粒子、道路扬尘、机动车尾气尘和煤烟尘是构成风景区 PM₁₀污染的主要来源。该区受体采样点二次粒子位居首位表明风景区已经受到远距离污染传输的影响;道路扬尘、机动车尾气尘位居前二、三位主要是受风景区下特别是北碚城区道路扬尘、机动车尾气尘的影响;风景区上风向的盐井水泥厂及缙云后山燃煤研砖厂是烟尘的重要污染源。

11.3.6 主城区源解析贡献值和分担率

表 11-6 重庆主城区 PM₁₀解析结果

颗粒物	源 类								
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	37.72	20.31	15.64	6.67	6.90	25.78	15.81	43.28	17.12
分担率 (%)	20.48	11.03	8.58	3.73	3.74	13.41	8.22	22.20	8.62

由表 11-6 可以看出,把道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子八者相加,贡献值为 172.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,分担率达到 91.38%。CBM 模型解析直接得出二次粒子、道路扬尘、机动车尾气是主城区 PM_{10} 的前三位污染贡献源,施工扬尘位居第四。

根据环境污染行业管理的需要,应将二次粒子和燃油尘按污染来源进行分摊,具体分摊方法是将施工扬尘和水泥尘合并作为建筑尘;并将二次粒子 $[\text{NH}_4\text{NO}_3$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之和]分摊到燃煤和机动车里面。其中 NO_3^- 质量按 60%比例进入燃煤、40%进入机动车尾气; SO_4^{2-} 全部归入到燃煤; NH_4^+ 全部归入到其它类;燃油尘中 93%属于施工机械燃油尘,归入建筑尘,另外 7%属于餐饮油烟尘,归入其他尘,结果如表 11-7 所示。

表 11-7 主城区 PM_{10} 解析分摊结果

颗粒物	源 类									合计
	道路扬尘	施工扬尘	水泥尘	煤烟尘	钢铁尘	机动车尾气尘	燃油尘	二次粒子	其他	
贡献值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	38.75	51.50	34.72	7.08	28.59	28.59	189.22			
分担率 (%)	20.48	27.22	18.35	3.74	15.11	15.11	100			

通过以上分析,可以得出以下结论:

- (1)重庆主城区 PM_{10} 主要来源于道路扬尘、施工扬尘、水泥尘、煤烟尘、钢铁尘、机动车尾气尘、燃油尘和二次粒子的贡献;
- (2)建筑尘、扬尘、煤烟尘位居 PM_{10} 污染分担率的前三位,机动车位居第四。

第十二章 城市 PM_{10} 污染防治措施

改革开放以来,我国工业、能源、交通、建筑得到飞速发展。由于能源结构不合理以及经济发展模式粗放等原因,许多城市存在着煤烟尘、扬尘、工业粉尘、机动车尾气等复合污染且污染状况比较严重的问题。城市的可持续发展面临着严峻的挑战。通过城市环境空气 PM_{10} 来源解析结果分析,我们也看到 PM_{10} 来源的复杂性和控制的艰巨性。尽管目前各城市 PM_{10} 源解析的源分类和结果有所不同,但有一个显著的共同点就是城市扬尘,包括道路扬尘、建筑扬尘在 PM_{10} 中占有较大比例,在 PM_{10} 污染中起主导作用。过去相当一段时期城市污染物排放总量控制过程中扬尘只充当颗粒物背景值的角色,使得点源控制出现了高投入、低效果的局面。 PM_{10} 污染来源不同,其治理的措施和投入的经济代价也各不相同。从当前和今后一段时期来看,很多城市应当抓住扬尘污染这个主要问题,通过制定有针对性的控制策略,就能控制城市 PM_{10} 污染,实现 PM_{10} 浓度达标的任务。

由于 PM_{10} 来源的复杂性,客观要求 PM_{10} 污染控制应多管齐下、多部门参与。通过环保部门牵头监督,建筑、市政环卫、园林、规划、交通、公安、质检、燃气等诸多部门配合,协同推进,才可能对面源和移动源的 PM_{10} 污染进行有效减控。北京市针对城市 PM_{10} 的控制措施归纳起来包括清洁能源替代、工业停产或搬迁、扬尘控制、机动车尾气治理四个方面。其中扬尘控制包括:料堆扬尘、交通扬尘、裸露地面扬尘、建筑工地扬尘。研究发现要促进北京空气 PM_{10} 浓度下降,若各源削减同等的排放量,以机动车治理和扬尘控制带来的效果最为明显。减排措施效果优劣次序为:机动车治理>扬尘控制>清洁能源替代>工业停产或搬迁。相关研究发现,电厂高架源对局地范围的一次污染物浓度贡献尽管较小,但其对区域空气质量,尤其是细粒子等二次污染物的贡献较大,因此强化电厂烟尘和废气治理仍然是 PM_{10} 污染控制必不可少的重要措施。为了有效降低 PM_{10} 浓度,北京不仅继续加大了对城市中心区域 PM_{10} 污染的控制,而且逐步提高了近郊区和远郊区 PM_{10} 污染的控制力度;还通过加强与周边省、市、自治区的大气污染控制合作,采取系统措施,以求得整体降低 PM_{10} 浓度和提升北京及周边地区环境空气质量。

城市 PM_{10} 防治措施应当与城市的规划和大气污染综合防治方案进行结合。由于 PM_{10} 既来源于一次颗粒物,也来源于气态污染物二次转化形成的颗粒物,所以对其防治最终也将涉及二氧化硫、氮氧化物和碳氢化合物等污染物。 PM_{10} 防治措施还应当与所在城市 PM_{10} 污染源类别结合,从重点污染源和重点污染物出发,使其具有可操作性。以下主要针对能源、扬尘、机动车和工业等污染源介绍 PM_{10} 污染防治的技术措施以及部分管理和规划措施。

12.1 采用清洁能源替代煤炭的措施

近年来,我国天然气开发取得重大进展,一些大型、特大型的气田陆续开发出来,具备了向许多城市供气的条件。天然气替代煤炭,最能有效改善城市空气面源污染,因此采用天然气替代煤炭,成为我国城市改善环境空气质量,减少 PM_{10} 和二氧化硫污染的首要选择。由于我国城市规模不断扩大,天然气大量应用必须考虑调峰问题。从国内外的经验看,最经济合理的方

式是建设地下储气库来解决。从近年来部分城市的经验来看,需要通过颁布地方能源管理条例来规范城市工业企业、居民、商业用天然气的资源分配。从保证城市可持续发展的长远需要来看应禁止引资新建以天然气为原料的生产企业,防止这类企业对城市清洁能源使用安全的长远威胁。

在天然气管网难以到达的地区以及需要大量拆迁的城市片区,应当鼓励使用以电代煤和液化石油气代煤。

12.2 道路扬尘的污染控制措施

道路扬尘是道路上的积土在一定的动力条件(风力、机动车碾压或人群活动)的作用下,一次或多次扬起并混合,进入环境空气中形成不同粒度分布的颗粒物。其来源包括降尘、坡地雨蚀冲刷泥土、植物栽种泥土、车辆遗撒、车轮车身带泥、道路施工和道路清扫等。

道路尘成为 PM_{10} 的重要污染源,首先是因为城市道路面积率比较高,道路拥有巨大的面积,成为重要的潜在尘源载体;其次是目前我国城市道路有较大的积尘负荷,使道路成为重要的尘源;其三是国内城市机动车快速增长,使道路车流量大为增加,加剧了路面的机械扰动强度,为道路起尘提供了持续性动力。道路扬尘的控制,应当针对这三个基本原因采取控制措施。应一方面采取减控措施,减少路面本身的积尘,另一方面采取预防措施,尽量切断道路尘的来源。

12.2.1 控制道路扬尘的技术措施

包括坡地雨蚀冲刷泥土控制、植物栽种泥土控制、车辆遗撒及车轮车身带泥控制、改善道路质量、改善道路冲洗及方式清扫等措施,分别介绍如下:

坡地雨蚀冲刷泥土控制:在道路两侧进行草、灌木、乔木相结合的立体绿化模式,或者实施硬化措施,或者绿化和硬化相结合,消灭裸露地面,以减少雨水冲刷带来的泥土污染。

植物栽种泥土控制:车行道中间和道路两侧栽种植物的花台内泥土不能高于花台边沿,应采用 1.5~3 cm 直径碎石覆盖 5~10 cm 厚,以防止泥土因风力和雨水淋溅进入道路,引起道路尘污染。植物栽种弃土应及时清运,路面要及时冲洗。树池要绿化、硬化或碎石覆盖。

车辆遗撒及车轮车身带泥控制:运送易产生扬尘物质的车辆应实行密闭运输,避免在运输过程中发生遗撒或泄漏。车轮车身带泥的车辆应在洗车场及时清洗。出入施工工地的车辆,驶离工地前应冲洗车轮及车身。

改善道路质量:水泥路面比碎石子路面可降低路面尘土量 85%;沥青路面比水泥路面可削减路面尘土量 50%;因此未铺装道路应进行硬化,有条件的城市应当将城市水泥路面改为沥青路面,即进行所谓的“白改黑”工程。

改善道路冲洗及清扫方式:传统的洒水、清扫等手段是治标不治本。水蒸发后积尘仍然会留在路面上,当路面有水时,道路与车轮作为胶体磨是湿磨,细颗粒尘的产量可能更高;传统清扫反而会增加扬尘量。因此应使用真空吸尘式道路清扫车对道路进行日常清扫,在此基础上结合水冲刷路面或喷雾压尘的抑尘方式。应根据季节和气象变化调节道路洒水及冲洗作业频率。



12.2.2 控制道路扬尘的管理、规划性措施

道路扬尘的排放量取决于路面尘负荷、车流量、车辆行驶速度和车辆载重量。应通过制定城市道路积尘量限值标准,开展城市道路达标管理。新闻媒体应定期报道各主要道路尘污染负荷排名。

保护道路两侧植被、土地等生态环境不受危害,采取相应环境补偿和环境减缓措施,降低环境危害程度。

禁止随意开挖道路,道路开挖要获得主管部门的开挖许可,施工单位应有详细的防尘计划,在保证工程质量的情况下,尽量缩短施工期限。道路两侧的施工行为,亦须减少填挖土方,缩短工期,同时承担施工点附近路段保洁和清洗责任。

城市快速路或环线高速公路应适当限制车速;严格查处车辆超载行为,防止路面破损。

路面清洁除了由环卫部门负责外,建成区道路两侧人行道卫生应实行“门前三包”,各单位、居民也应承担门前保洁责任。要提倡企业对其工厂周边道路进行清洁保养,促进企业与周围居民的和谐。

12.3 施工工地扬尘的污染控制措施

施工扬尘主要来源于以下方面:挖掘扬尘,建筑材料(水泥、白灰、沙子、石子、砖等)的现场搬运及堆放扬尘,施工垃圾的清理及堆放扬尘,运输车辆行驶在施工工地内的道路扬尘。施工扬尘产生量的大小与施工现场条件、管理水平、作业机械化程度、季节天气及土质等诸多因素有关,是一个较难定量的开放源问题。

12.3.1 控制施工工地扬尘的技术措施

包括围挡措施、道路硬化措施、覆盖措施、冲洗措施等,分别介绍如下:

围挡措施:在施工工地周围进行围挡,将施工区与市民活动区域严格分开,使挖掘出的泥土不进入行车道等区域,以免扰动产生道路扬尘。监测结果表明,围挡可以减少 10% 左右的扬尘。应在工地边界设置 1.8 m 以上的围挡,对于有坡度的施工工地,应考虑降雨对易生尘物料的冲淋和流失的影响,围挡应适当增加,围挡底端设置防溢座。

道路硬化措施:在施工工地内行车路径上,采取铺设钢板、混凝土、沥青混凝土、焦砟、细石或其他功能相当的材料进行道路硬化,不仅可控制车辆行驶、风力较大时的汽车扬尘及风蚀扬尘,还可减少车轮带泥。监测结果表明,减尘效果可达 10%~20%,应在施工工地中普遍采用。发达国家城市施工工地通常采用粗细搭配的碎石对道路进行覆盖,其不仅具有吸尘和透水的双重功效,还能减小工地卸货时产生的噪声。在工地完工后,这些石子可收集起来运往下一个工地,也可留在原地,用于铺设生态地面。

覆盖措施:覆盖是指在裸土或料堆表面采用苫盖织物、喷洒化学覆盖剂、洒水等方式或在存留时间较长的裸土上进行简易绿化以抑制风的吹扬。施工工地使用和堆放易生尘材料如砂石、土方等,在过往车辆带来较大风力时,极易扬尘。应对其采取覆盖措施,防止风蚀起尘。监测结果表明,覆盖减尘效果可达 10%~20%。

冲洗措施:在工地物料、渣土运输车辆的出入口内侧设置洗车平台,平台四周应设置防溢

座、洗车水泥浆沉淀和排水设施,防止洗车废水溢出工地。经过冲洗的运输车辆车厢表面、车轮和底盘不应附着泥土。

12.3.2 控制施工工地扬尘的管理、规划性措施

包括明确标示、使用商品混凝土、密闭建造和运输、合理规划施工、拆迁作业管理、加强交通管制、专人管理、无组织排放申报等措施。分别介绍如下:

明确标示措施:建设工程业主应在施工工地设置施工标志牌、现场平面布置图和安全生产、消防保卫、环境保护、文明施工制度板等。提倡文明施工,也便于监督管理。

使用商品混凝土措施:使用商品混凝土替代现场搅拌混凝土,减少现场搅拌水泥等细颗粒的飞扬,从而抑制作业及风蚀扬尘。此项措施还能保证混凝土质量。

密闭建造和运输措施:工程建设期间,应对工地建筑结构施工外侧设置有效抑尘的防尘网或防尘布。工地内建筑上层具有粉尘逸散性的工程材料、沙石、土方或废弃物输送至地面或地下楼层时,应从电梯孔道、建筑内部管道或密闭输送管道输送,或者进行人工搬运。施工结束后必须及时清理和平整现场、清运残土和垃圾,并进行软硬覆盖。建筑材料和渣土的运输应采用密闭式运输,物料、渣土运输车辆,装载的物料、渣土高度不得超过车辆槽帮上沿,车斗用苫布遮盖或者采用密闭车斗,并将车身和车轮冲洗干净。

合理规划施工时间和程序:对于新建路段应尽量减少临时占地面积,缩短使用时间,尽量减少材料的堆存时间和堆存量。及时恢复土地原有功能,建设单位要有植被及生态恢复计划。应尽量避免在大风天气进行土方作业;在市政及道路施工中应采取施工一段,围挡一段,结束一段再开始一段的施工程序,避免大规模同时施工导致的道路扬尘。

拆迁作业管理措施:建筑物进行拆迁作业时,除了在工地边界设置围挡以及在建筑结构外侧设置防尘布外,还应配合喷水、洒水,以抑制扬尘飞散。拆除楼房的,其渣土必须通过专用通道或者采用容器吊运,严禁凌空抛撒。建筑拆迁垃圾渣土运出建筑拆迁现场时,应当按照批准的路线和时间到指定的消纳处理场所倾倒,严禁乱倒、乱卸。拆迁作业已经完成后不能立即施工建设的,应用防尘网对裸露地面进行覆盖,定期进行洒水处理。若建设单位未取得建筑工程施工许可证超过一年的,应对建筑拆迁施工现场的裸露地面进行绿化。

加强交通管制:对道路及市政施工现场周围的主要路段应实行必要的交通管制,限制车流量,从源头控制道路扬尘的产生。

专人管理措施:工程建设期间,工程业主应负责工地周边道路的保洁与清洗。所有控制措施应安排专人负责,随工地同时运转,尽量减少扬尘污染。

无组织排放申报:施工单位需要向环保等部门提交施工扬尘污染控制措施,凡不符合环保要求的施工单位不予批准开工。若工程业主未能按规定采取扬尘污染控制措施,环保等部门将依施工污染情况实施处罚。

12.4 堆料扬尘的污染控制措施

堆料扬尘是指各种工业料堆(如煤堆、矿石堆等)、建筑料堆(如沙石、水泥、石灰等)、工业固体废弃物(如冶炼渣、化工渣、燃煤灰渣、废矿石、尾矿和其他工业固体废物)、建筑渣土和生活垃圾料堆等由于装卸操作以及风蚀作用形成的扬尘。堆料扬尘的控制应当针对装卸作业和堆积风蚀两个基本原因采取措施。



12.4.1 控制堆料扬尘污染的技术措施

包括露天装卸作业措施和覆盖措施。

露天装卸作业措施:堆场堆料若进行露天装卸作业,应采取洒水等抑尘措施。

覆盖措施:堆场堆料露天存放应采用防尘网和防尘布覆盖物料堆,必要时进行喷淋。临时性废弃物堆,应设置高于废弃物堆的围挡。相关研究表明,土壤凝结剂性能优于传统的防尘覆盖剂,因为土壤凝结剂能够增强颗粒之间的凝聚力,减少颗粒飞扬的可能性,作用时间可达半年以上。对长期存放的废弃物堆,应当构筑围墙或挖坑填平,采取定期洒水、喷洒稳定剂或者进行植被绿化。

12.4.2 控制堆料扬尘污染的管理、规划性措施

对于工业原料堆最好采取密闭存储措施,利用仓库、封闭堆场、储藏罐等形式,避免风蚀作用。对于一些装卸作业频繁的原料堆,应尽量在密闭空间中进行。

开展废物综合利用,积极开发新工艺,将工业粉尘、炉渣、矿渣等用于建筑材料制造、筑路等用途,减少露天堆放量。

相关研究表明:城市若增加 30 亿 m^3 天然气供应,可以替代减少煤及煤渣运输量 600~900 万 t。按载重量为 8 t 的汽车计算,每年可减少运输 75~113 万次,同时减少装卸、堆煤场产生的风蚀尘 3 492 t/a(TSP)。

12.5 裸露地面的污染控制措施

城市裸露地面包括河岸河滩、山体坡地、建设用地、城市未建成区的农田、学校操场和运动场等。

12.5.1 控制裸露地面的技术措施

包括绿化、土面硬化与铺装等措施。

绿化措施:树木及绿地在减少扬尘方面有突出的作用。相关研究表明,北方地区每公顷绿地滞尘量约 1.5 t,减尘量为 50%,即使在天气晴好的夏季,绿地与非绿地比较,空气中颗粒物浓度可分别降低 8%~40%。在各类树木中,属常绿类的滞尘效果最好,常绿乔木平均每株滞尘量为 3.23 kg/y,灌木平均每株滞尘量为 0.25 kg/y,落叶乔木平均每株滞尘量为 3.16 kg/y。各类草坪滞尘的效果差异并不大。在采用草、树植物代替土面硬化和进行绿化滞尘的北方城市,为了解决干旱季节缺水,保证植物生长持续、均衡的水肥的问题,需要在草、树植物入土时同步采用特种土壤保水材料进行陪栽。应根据所在城市的气候、土壤、植物种类和种植方式,设计特定的土壤保水材料配方、施用方法及种植方案,从而在基本不需要人工浇灌的条件下,保持对植物的水肥供应,实现草树的长年正常生长。

土面硬化与铺装措施:对土面进行水泥硬化是城市建成区消除裸露地面最常用和最简单的措施,大范围、大面积采用这种措施会带来城市的生态环境问题。应尽量采用碎石子、海沙等通透性材料以及本土植物绿化取代水泥硬化。学校操场、运动场土面可采用通透性的塑胶材料进行铺装覆盖。

12.5.2 控制裸露地面污染的管理、规划性措施

加强生态环境建设,推行植树造林,实现山体绿化、农田林网化、河岸植被覆盖,营造良好的城市生态环境。

改进农业耕作方式,减少土地翻耕。农作物收割时留高茬,延长农田植被覆盖时间。对城乡结合部短期内不能城市化建成的裸露土面,应从规划的角度要求将裸露农业用地改为温室型的设施农业用地或高植被覆盖率的生态用地。

对短期裸露建设用地,应实施平整压实并定期喷淋;对长期未能开发建设的,应进行绿化覆盖。

对学校操场、运动场实施铺装、硬化和绿化相结合。

12.6 机动车排放的污染控制措施

机动车污染控制的策略是多方面的。解决城市机动车污染排放一般应将新车排放控制、在用车排放控制、交通规划管理、能源与土地利用规划等几方面放在一起通盘考虑。首先是对新车实施更严格的排放标准,并同步实施燃油质量控制。在用车污染排放控制从短期看应当从强化 I/M 制度入手,实施瞬态简易工况法(V+MAS)。从长远来看,城市应当大力建立全方位的、立体化的交通网络,重点发展具有高运载力、低污染排放的轨道(轻轨、地铁和城铁)交通系统,并通过价格机制鼓励市民乘坐。西方发达国家在解决城市中心区人口密度大、建筑密集的交通出行上,轨道交通具有举足轻重的作用,我国城市应当借鉴。

12.6.1 控制机动车污染排放的技术措施

对城市化油器类运营车和轻型车可实施电控补气加三元催化净化器或 CNG 改造。未加三元催化净化器的电喷车应强制加装,已有三元催化净化器但超过使用年限或排放超标的应强制更换。在用汽油车可添加能有效清除积碳的清净剂。

对排放不达标的在用柴油车宜采用微粒过滤催化净化器降低黑烟和 NO_x 的污染排放。柴油燃料添加剂对降低柴油车尾气黑烟也有一定效果,缺点是使 NO_x 排放有所增加。

12.6.2 控制机动车污染排放的管理和规划性措施

城市应当严格新车登记污染控制制度。除了新车国标排放标准外,对新增的出租车、公交车应要求使用 CNG 或 LPG 燃料,否则不予登记入籍。

(1) 严格机动车维护、改造、报废制度

对本城以及外地常驻本城行驶的在用机动车,应执行国家相关排放标准,通过采用瞬态简易工况法,强化 I/M 制度。对未达标准的应强制维修、改造乃至报废,并接受监督管理部门的检查。在用出租车、公交车必须限期进行 CNG 或 LPG 等清洁能源改造,否则禁止在城区行驶。推广使用单燃料 CNG 或 LPG 汽车,推进加气站的建设,保障车用 CNG 或 LPG 供应。

达到报废年限或超过行驶里程的车辆必须强制报废;未达到报废年限但污染物排放超标的车辆必须治理,治理后仍不达标的,强制提前报废。对运营车运营年限的许可应在进行线路年均行驶里程调查的基础上,结合机动车报废国家标准综合确定。

(2) 实行机动车环保标志管理

城市应根据机动车污染物排放达标情况,实行环保标志管理。对达标排放的新车和在用车发放环保标志,未达标排放的不发环保标志;达标排放的机动车根据不同排放水平,发给不同颜色的环保标志;有环保标志但污染物高排放的车辆限制行驶时段和路段,未取得环保标志的车辆不能通过年审和上路行驶。

(3) 控制车用燃油、燃气质量。对车用汽油、柴油、CNG 或 LPG 供应单位的油(气)品质量要定期或不定期抽检,禁止销售不合格燃油(气)。

(4) 优化城市公交客运站点布局,加快实施交通畅通工程,改善道路路面状况。

(5) 加强机动车污染监控,制定所在城市机动车排气污染防治条例。加强在用车的路检,在重点路段对机动车开展车载式红外遥感自动检测;对排放超标或冒黑烟的机动车,加强执法力度。

12.7 火电行业的污染控制措施

我国的发电厂绝大部分为火力发电厂。由于种种原因,一部分位于城市近郊、市区内以及城市上风向,对所在城市空气质量的影响较大。火电厂的主要大气污染物包括烟尘、 SO_2 及 NO_x ,这三者都对大气中 PM_{10} 浓度有贡献。

12.7.1 控制火电行业污染的技术措施

火电厂烟尘污染控制措施是采用静电除尘技术。为实现烟尘的达标排放,一般采用 4 电场或 5 电场静电除尘器技术,其除尘效率可达 99.7%,烟尘排放浓度可降至 100 mg/m^3 。若配以湿式脱硫烟尘,平均排放浓度可降为 $45 \sim 60 \text{ mg/m}^3$;若在静电除尘器后配合使用袋式除尘器,则烟尘平均排放浓度可降为 50 mg/m^3 。

火电厂的 SO_2 污染控制措施主要采用石灰石-石膏法烟气脱硫法,必要时结合燃用低硫煤。目前国内已建系统的脱硫设施运行保证率和脱硫率均可达 95%, SO_2 排放的平均浓度可达 $300 \sim 800 \text{ mg/m}^3$ 。为了对火电厂 SO_2 的排放实行总量控制,国家规定了火电厂 SO_2 排放的绩效指标限值:即每千瓦时发电量 SO_2 的排放量不得超过的克数。2006 年 7 月国家环保总局下发的《二氧化硫排放总量分配技术指南(征求意见稿)》对火电机组 SO_2 排放绩效指标如下:西南地区($2.2 \text{ g/kW} \cdot \text{h}$)、西北地区($1.5 \text{ g/kW} \cdot \text{h}$)、东部地区($0.7 \text{ g/kW} \cdot \text{h}$)和中部地区($1.0 \text{ g/kW} \cdot \text{h}$)。

火电行业 NO_x 主要来自两个方面:一是煤中有机物中的氮,二是空气中的氮气在高温下氧化,其初始排放浓度范围为 $600 \sim 1\,000 \text{ mg/m}^3$ 。目前我国火电厂还没有强制安装氮氧化物的治理设施。由于许多城市空气污染类型已经由典型的烟煤型污染转变为复合型污染,因此火电厂氮氧化物的治理日益变得迫切。从发达国家对火电厂 NO_x 防治技术的发展历程来看,控制 NO_x 排放的措施分为两大类:一类是通过燃烧技术的改进(包括采用先进的低氮燃烧器)降低 NO_x 排放量;另一类是尾部加装烟气脱硝装置,其优点是可将其排放量降至 200 mg/Nm^3 以下,但其初投资及运行费用高,目前在德国、日本、奥地利等工业国得到了应用。

12.7.2 控制火电行业污染的管理、规划性措施

应对火电厂实施严格的排污总量控制,二氧化硫和烟尘排放必须达到国家或地方排放标准。所有火电厂都应当安装在线监测系统并运行良好,使监测质量得到保证。火电厂应保证全部烟气实现脱硫治理,还应加强对脱硫设施的管理,确保设备的运行时间和效率。现有火电厂脱硫设施与发电机组同步运转率不得少于 95%,除尘设施与发电机组同步运行率不得少于 99%。城市市区内的火力发电企业应规划进行搬迁,在未搬迁前,可将其作为调峰电厂使用。

12.8 一般工业及民用燃煤的污染控制措施

12.8.1 控制一般工业及民用燃煤污染的管理、规划性措施

(1) 严格企业准入标准,有效控制新污染源

城市要严格企业准入标准,通过建设特色工业园区,实现对污染物的减量化和污染集中控制。城市空气敏感区内禁止新建燃煤设施以及建材、冶金、化工、医药等高能耗重污染企业;非敏感区内禁止新建 10 蒸吨/小时及以下燃煤锅炉,严格控制建设大于 10 蒸吨/小时锅炉。如要建设,其能耗指标必须达到国内同行业中上水平,同时必须配套脱硫、高效除尘和低氮燃烧设施,污染物达标排放;对重污染工业,执行更加严格的环境标准。技术改造项目,坚持“以新代老,总量减少”原则,有效削减污染物排放总量。技术落后又难以治理的应予以关停。

(2) 调整产业结构,大力推行清洁生产,加强现有污染源治理

将现有重污染企业进行搬迁调整,必须搬至城市远郊下风向的工业园区。搬迁异地建设必须实现技术升级。应大力推行清洁生产,现有的重污染企业逐步限制规模和产量,推行清洁生产。

对城市内或近郊的燃煤企业应实行严格的排污总量控制制度,通过实施限产、技术改造、转型和搬迁等措施,实现污染物总量的削减。

对城市内或近郊内大于 10 蒸吨/小时的燃煤锅炉、以煤为原料的工业燃煤设施,二氧化硫和烟尘必须达到国家或地方排放标准。有天然气管网的街道(镇),10 蒸吨/小时及以下的锅炉和以煤为燃料的工业炉窑、大灶等燃煤设施一律改用天然气、液化气、油或电等清洁能源;没有天然气管网的街道(镇),上述燃煤设施产生的废气必须达标排放。推行燃煤和燃气设施的脱氮技术,工业煤粉炉安装低氮燃烧器。

(3) 巩固和扩大“基本无煤区”,开展“无煤区(街道)”建设

加强天然气管网的建设,提高城镇民用气化率,保障天然气等清洁能源的供应。市区内有天然气管网的街道(镇),餐饮业、机关事业单位、部队、学校、医院、建筑工地食堂炉灶、茶水炉等应使用天然气等清洁能源;没有天然气管网的街道(镇),燃煤设施必须使用低硫煤或固硫型煤。

城市敏感区内禁止新建、扩建烧结砖厂,现有除隧道窑外的所有土窑、梭窑等烧结砖厂应当关闭。非敏感区内严格限制新建扩建烧结砖厂,现有的烧结砖厂应逐步关闭。

(4) 强化污染源的监控和管理

制定城市工业污染物的地方排放标准。对 10 蒸吨/小时以上的燃煤锅炉安装在线监测系

统,实时监控污染治理设施运行及污染物排放情况,并向社会公布其排放情况。

(5)加强能源质量监控。加强燃煤和天然气质量监测,禁止不符合国家标准的煤炭和天然气的供应和使用。

12.8.2 控制一般工业及民用燃煤污染的技术措施

控制燃煤污染物的技术又称为洁净煤技术。燃煤的主要污染物为二氧化硫和烟尘,通常根据除硫阶段将洁净煤技术分为燃烧前净化、燃烧中净化、燃烧后净化三方面,再加上煤炭转换技术,这四方面技术构成了控制燃煤污染的主体技术。

(1)燃烧前净化技术

燃烧前净化是指对原煤进行脱硫、固硫处理,以削减污染源头的硫含量。采用洗煤技术,通过物理法(如重力分离或泡沫浮选等)、化学法或微生物法等方法,除去原煤所含的灰分和黄铁矿硫,以控制煤燃烧产生的污染物。洗选脱硫的费用要远远低于燃烧脱硫和烟气脱硫,其投资仅为烟气脱硫的 $1/10$,所以通过洗煤提高煤炭品质来控制燃煤污染是很有必要的。固硫处理是指采用固硫型煤,一般可使燃煤二氧化硫削减 $40\% \sim 50\%$,烟尘削减 $50\% \sim 80\%$,节煤 $15\% \sim 20\%$ 。此外,发展动力配煤也是很有前途的技术,相对于燃烧单一煤种,实施动力配煤后,通过选煤、配煤、加入固硫添加剂,既可避免煤种变化给锅炉燃烧的不利影响,还可达到减污排放目的。此外也应考虑开发混烧技术。我国有丰富的可再生性生物能源(如秸秆等),将这些材料与原煤和固硫添加剂混合制成生物质型煤,其燃烧热值高、污染量也少。燃烧前净化技术的特点是容易实施且效果明显,比较适合我国国情。

(2)燃烧中净化技术

燃烧中净化是指在煤燃烧过程中向炉内喷入石灰石,石灰石在锅炉内首先被煅烧成具有多孔、高表面活性的氧化钙,其与二氧化硫反应后生成硫酸钙固体,从而将硫除去。对于燃用中低硫煤,通过炉内喷射石灰石、炉后喷水增湿活化两阶段,生成稳定的脱硫产物,脱硫率可达 $60\% \sim 85\%$ 。对于燃用高硫煤可以采用循环流化床锅炉,其特点是燃烧适应性好,能够烧劣质煤,燃烧效率比较高,使用石灰石做固硫剂其脱硫率可达 80% 左右。由于该锅炉是在 $759 \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较低温度区间燃烧,所以也可有效降低氮氧化物的排放浓度。

(3)燃烧后净化技术

燃烧后净化技术也称为烟气净化技术,通常采用碱性吸收剂与烟气中的二氧化硫反应,从而脱除硫。根据碱性吸收剂的物质形态又分为干法脱硫和湿法脱硫,干法脱硫是将如石灰石等直接喷入烟气中,适用较小燃烧设备;湿法脱硫是通过调整气/液比,以提高二氧化硫的吸收量,但用水量比较多。

(4)煤炭转换技术

煤炭转换是指将低品质原煤转化为燃气、燃油等具有低污染、高品质的能源,以显著降低燃烧过程中有害物质的排放。除了煤气化、液化以外,水煤浆技术也日益受到人们的关注。水煤浆是以煤代油的一种新技术。它是把灰分很低而挥发分很高的煤研磨成细微煤粉,按煤水比例,添加分散剂和稳定剂后制成的流体燃料。水煤浆具有灰分少、硫分少、燃烧效率高、燃烧温度低的特点,可明显降低二氧化硫和氮氧化物排放。目前煤气化、液化技术正逐步成熟,对改善我国的能源结构具有重要的意义。

12.9 钢铁冶金工业的污染控制措施

我国是世界第一钢铁生产和消费大国。作为国民经济发展的基础材料产业,钢铁工业是指以黑色金属(铁、铬、锰 3 种金属元素)作为主要开采、冶炼及压延加工对象的工业产业,主要包括以金属矿石为原料,采用高炉和转炉法的长流程钢铁联合企业和以废钢铁为原料采用电炉炼钢的短流程企业。前者的生产环节包括烧结、炼焦、炼铁、炼钢、轧钢、锻压、金属制品与铁合金等生产过程。由于历史的原因,目前我国 80% 以上钢铁企业位于对生态环境敏感的首都、直辖市、省会、100 万人口以上的大中城市,很多城市都曾将钢铁企业作为城市工业的支柱产业。随着社会的发展,人们对生存环境要求的日益提高,许多城市向高能耗、高物耗、高污染的钢铁工业亮起了红灯。

12.9.1 控制钢铁冶金工业污染的管理、规划性措施

对钢铁企业安装在线监测系统,实时监控污染治理设施运行及污染物排放情况,并定期向社会公布。逐步压缩钢铁企业的生产规模,将重污染的生产工艺如炼焦和烧结工艺搬迁远离市区,最终将整个生产部门全部搬迁到远离城市的工业园区里面,实现异地生产。通过土地置换,从事非钢非污染产业,提高钢铁企业非钢产业的比重。为了给所在城市创造更好的环境质量,首钢、重钢等企业目前已经决定搬迁出城。将钢铁冶金企业搬迁出城是解决钢铁冶金企业对 PM_{10} 污染贡献的较有效的措施。通过异地搬迁,这些钢铁企业的生产流程将进一步得到优化,各种清洁生产新技术将得到广泛应用,进而减轻资源负荷和环境负荷要求,促进自身更大的可持续发展。

12.9.2 控制钢铁冶金工业污染的技术措施

对于尚未搬迁的或异地新建的钢铁冶金企业仍需要采用各种技术措施来减少 PM_{10} 排放。钢铁产品的制造主要包括炉外处理、冶炼、凝固和加工四个工序。钢铁工业尘污染主要来源于原料、燃料的运输、装卸及加工过程产生的含尘废气以及钢铁生产过程中产生的含尘废气。钢铁冶炼尘多为氧化铁烟尘,其粒度小、吸附力强。高炉出铁、出渣以及炼钢的一些工序,含尘烟气的产生排放具有阵发性,且以无组织排放居多。对钢铁工业含尘废气的防治首先应从降低能耗和原料消耗入手,其次是采用先进的工艺及设备,以减少含尘废气的排放,最后是采用先进方法和设备对含尘废气进行治理。并开展污染物回收利用。其污染治理的技术措施有:对各种产尘部位或系统采用湿法喷水雾法、干法静电除尘设备或高效大风量袋式除尘器进行防治。对烟气中二氧化硫、氯气等污染气体应采用低硫原料、湿法脱硫或洗涤塔结合湿式电除尘器进行防治。

12.10 水泥工业的污染控制措施

在水泥的生产和使用过程中,从原料采掘、粉碎、粉磨、烘干、煅烧、储存、包装、成品出厂等各个环节中都会产生粉尘。因此水泥工业污染控制应对其全过程进行,包括矿山开采——破碎机、装卸、输送设备;水泥制造——烘干机、烘干磨、煤磨、冷却机、破碎机、磨机、包装机及其他通风生产设备;水泥制品生产——水泥仓及其他通用生产设备,如料斗、搅拌机、传送带等。



烟尘也是水泥工业的主要污染物,水泥生产不仅燃料煤中含有硫,而且原料中也含有硫。当煅烧水泥熟料时,便生成二氧化硫。水泥原料中的氧化钙具有固硫作用,一般认为其固硫率在 60.0% 以上,一部分二氧化硫与氧化钙化合生成硫酸钙,存在于熟料中,剩余的二氧化硫便随废气排出。

12.10.1 控制水泥工业污染的管理、规划性措施

机械立窑、中空回旋窑和立波尔窑等落后工艺企业的水泥窑颗粒物排放浓度要达到较为严格的排放标准(如 30 mg/m^3)在技术上是难以实现的,应对其逐步淘汰,代之以新型干法窑外分解水泥生产线。

通常城市在进行 PM_{10} 防治时会关停直径较小的机立窑生产线,减少立窑的污染排放,保持旋窑生产线,并逐步上马大规模的新型干法旋窑生产线,以保持水泥总产量基本不变。在发展的过程中让立窑、立波尔窑和干法中空窑水泥生产线通过市场法则逐步关闭。但由于水泥生产高物耗、高能耗、物流量大、粉尘污染严重,与城市功能相悖,加上目前水泥生产市场供大于求,所以应当鼓励城市近郊的水泥企业进行土地置换搬迁到远郊区去生产。同时市区内应当禁止建立水泥粉磨厂,防止物料储运等带来的尘污染。对近郊关停的水泥生产企业短期内可以购入成品水泥从事加气混凝土砖的生产或商品混凝土拌浆生产。利用水泥窑焚烧危险废物,其水泥窑或窑磨一体机的烟气处理应采用高效布袋除尘器。水泥窑不得用于焚烧重金属类危险废物;水泥窑焚烧医疗废物应遵守《医疗废物集中处置技术规范》的要求。

12.10.2 控制水泥工业污染的技术措施

(1) 控制生产过程中粉尘的技术

水泥生产过程可分为生料制备、熟料煅烧和水泥粉磨三个主要过程。生产工艺中应采用密闭设备和密闭储库、降低物料转运的落差。筒仓和料斗一般采用袋式除尘器来进行除尘;破碎机粉尘一般采用二级除尘,先用旋风收集器收集粒度较大的粉尘颗粒,再用袋式或静电除尘器二次除尘;生料磨除尘一般选用常温袋式除尘器;从烘干机出来的黏土、磨出的粉料和制成水泥的含水量很低,且微细粉末很多,因此在输送过程中不但要设防尘挡板,也要使用袋式除尘器;产品水泥磨粉尘应采用气箱脉冲袋式除尘器。

熟料煅烧是水泥生产的主要工艺环节,所排粉尘量可占全厂粉尘总量的 70% 左右。其窑头、窑尾的收尘通常采用卧式电除尘器或玻纤袋除尘器两种方式。电除尘器由于运行费用低、操作方便,在国内现有水泥企业中大量采用。但电除尘器对电阻的敏感性及其除尘机理决定了其排放浓度较高,一般在 100 mg/m^3 以上。另一方面,使用电除尘器也容易产生粉尘的事故排放。而袋式除尘器采用过滤方式阻挡粉尘,其出口气体的含尘浓度可控制在 50 mg/m^3 以下,能够满足清洁生产的需求,正逐渐成为水泥工业除尘的主流设备。由于新排放标准的实施,我国正出现“电改袋”的动向。为确保袋收尘器设施稳定地运行,水泥企业或水泥协会应培养一支专业化的除尘器维修和管理队伍,保证除尘系统长期稳定地运行。

(2) 运输和使用过程中的粉尘控制

发展散装水泥,推广使用预拌商品混凝土,减少因装卸、运输和使用过程中产生的水泥粉尘排放,促进建筑施工现代化。

12.11 餐饮油烟的污染控制措施

12.11.1 控制餐饮油烟污染的管理、规划性措施

新建、改建、扩建经营性餐饮项目必须通过环评审查,其污染治理设施经过验收合格后方可投入使用。现有经营面积 100 m^2 以上和污染扰民的餐饮业、机关企、事业单位食堂的油烟必须限期治理并达标排放。

在油烟净化设备安装较为普及的城市,环保监管工作及时从重安装转移到重运行上来。通过加强对设备运转的日常监督管理,提高油烟净化设备的正常运转率。应鼓励油烟净化设备生产厂家建立油烟净化设备运营公司,专业负责油烟净化设备的维护和运行。饮食业业主与运营公司或生产厂可签订服务合同,明确分工和责任,以有利于将油烟净化设备的运行管理落到实处。

城市应当限制并逐步禁止在居民区、居民楼和具有居住及办公功能的综合楼内从事产生油烟的餐饮等经营活动。

12.11.2 控制餐饮油烟污染的技术措施

(1) 静电式技术

静电式技术是指采用荷电电场与吸附电场结合形成多级梯度电场的技术。只要电源匹配合适,定期进行设备维护,及时清理极板油污,就可保证油烟净化设备正常运转和净化效率。目前该技术产品约占市场数量的 80% 左右,在大型或中高档饭店应用较多。

(2) 机械式技术

主要包括机械碰撞和吸附过滤两大类。纯机械碰撞方式效率偏低,宜作为预处理手段,多与其他技术组合使用。纯过滤式技术的市场应用面较小,在实际应用中受滤料易燃、吸附容量、易清理性、阻力等因素影响。机械式技术的特点是产品价格相对便宜,所以目前在小型饮食业点应用较多。

(3) 湿法技术

是指采用吸收液对油烟进行过滤和吸附的技术。其日常维护相对简便且无消防隐患,因兼有部分除味和去除柴油灶燃烧颗粒的功能被应用于特定的场所,该法尤其适用大颗粒油雾的去除。但在北方冬季室外运行存在设备防冻问题。

(4) 复合式技术

一般由机械处理作为预处理单元,后加上静电处理单元或湿法处理单元构成净化系统。大颗粒油雾一般在前段去除,小颗粒在后段(如静电场)去除。因油烟负荷在不同净化段得到合理分配,会取得更好的净化效果,同时延长了后段设备的清理周期。对敏感排放区域要求除味,可在静电或湿法处理单元后再加一活性炭吸附单元作为后处理单元。复合式设备通常配置显示电压、电流、液位、阻力、温度等设备运行状态的工作仪表,便于日常维护和环保部门监管。该技术最具发展潜力。

油烟净化设备的应用是一个工程化应用问题。要根据用户现场确定合理的管道设计、设备选型、风机匹配选型、风机的减振、隔声措施等,应当为用户提供油烟净化的一条龙服务,否则将影响设备的正常运转和净化效果。



12.12 焚烧类烟尘的控制措施

城市市区及近郊区应当禁止露天焚烧秸秆、垃圾、电线、沥青、油毡、皮革、橡胶、塑料、树叶、假冒伪劣产品及其他产生有毒有害烟尘和气体的废弃物。通过开发秸秆的新用途,将秸秆综合利用与生态城市建设、生态示范区建设、开展循环经济紧密结合起来,提高秸秆用于畜牧业、农村能源等方面的比例。要通过加快推广城乡居民垃圾分类回收和建立设施完善、工艺先进的垃圾焚烧工厂来杜绝露天焚烧对环境空气的污染。

参考文献

1. 世界卫生组织. 关于颗粒物、臭氧、二氧化氮和二氧化硫的空气质量准则. 2006.
2. WHO, UNECE. Healthy risk of particulate matter from long range transboundary air pollution (preliminary assessment). EUR/ICP/EHBI 04-01-02 UNEDITED, World Health Organization, 1999.
3. Koch M. Airborne fine particulates in the environment; a review of health effect studies, monitoring data and emission inventories. IR-00-004, Laxengurg, Austria; IIASA, 2000.
4. Panyacosit L. A review of particulate matter and health; focus on developing countries. IR-00-005, Laxengurg, Austria; IIASA, 2000.
5. Lazarridis M, Semb A, ystein H. Long-range transport of aerosol particles——A literature review. EMEP/CCC-Report 8/99. November, 1999.
6. Patterson E, Eatough D. J. Indoor/outdoor relationships for ambient $PM_{2.5}$ and associated pollutants; epidemiological implications in Lindon, Utah. Journal of Air & Waste Management Association, 2000, 50: 103~110.
7. US EPA Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards. Fact Sheet-EPA's Recommended Final Ozone and Particulate Matters Standards, 1997.
8. Sloss L. L, Smith I. M. PM_{10} and $PM_{2.5}$; an international perspective. Fuel Processing Technology 2000, 65-66: 127-141.
9. 何兴舟, 兰青, 杨儒道等. 宣威肺癌危险因素研究概述(1979~1993). 卫生研究, 1996, 24(4).
10. 赵伦. 大气颗粒物对人体健康影响的研究进展. 山东环境, 1997, 75(1): 40~41.
11. 国家环境保护局, 国家技术监督局. 中华人民共和国国家标准-环境空气质量标准(GB3095-1996).
12. 魏复盛, 胡伟. 空气细粒子污染的某些特性及环境效应. 香山科学会议主题——可吸入颗粒物的形成机理和防治对策. 1~9. 北京, 2002 年 5 月.
13. 吴国平, 胡伟, 滕恩江等. 我国四城市空气中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的污染水平. 中国环境科学, 1999, 19(2): 133~137.
14. 滕恩江, 吴国平, 胡伟等. 环境空气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 监测分析质量保证及其评价. 中国环境监测, 1999, 15(2): 36~38.
15. 唐孝炎. 北京市蓝天工程——能见度及其影响因素和改善途径研究. 中美空气质量管理国际研讨会, 北京, 2000 年 4 月.
16. 刘强, 王明星, 李晶等. 大气气溶胶研究现状和发展趋势. 中国粉体技术. 1999, 5(13): 17~23.
17. Chow J. C, Waston J. G. Air Quality Characterization. International Workshop on Air Quality Management, Beijing, April, 2000.
18. 车凤翔. 中国城市气溶胶危害评价. 中国粉体技术 1999. Vol. 5(12): 4~9.
19. US EPA, Research Triangle Park, NC, Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42), 5th ed, 1995.
20. Chow J. C. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for sus-

- pended partiCles. Journal of Air & Waste Management Association 1995, 45: 320~382.
21. US EPA, Particulate matter ($PM_{2.5}$) speciation guidance document (Third draft). Monitoring and Quality Assurance Group, Research Triangle Park, NC 27711. January 21, 1999.
22. 戴树桂, 朱坦, 白志鹏. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展. 中国环境科学, 1995, 15(4): 252~257.
23. 朱坦. 大气颗粒物源解析技术研究的发展. 香山科学会议主题——可吸入颗粒物的形成机理和防治对策. 19~27. 北京, 2002 年 5 月.
24. Dockery D. W, Pope C. A, Xu X. An association between air pollution and mortality in six US cities. New England Journal of Medicine 1993, 329: 1753~1759.
25. Pope C. A, Thun M. U, Nambodim M. M. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 1995, 151: 669~674.
26. Mechler R. A methodology to estimate changes in statistical life expectancy due to the control of particulate matter air pollution. IR-02-035, Laxengurg, Austria: IIASA, 2002.
27. Swift D. L. The oronasal airways: the definer and ignored respiratory ozone of the PM_{10} regulatory convention. Inhalation Toxicology 1995, 7(1): 125~150.
28. Horvath H. Size segregated light absorption coefficient of the atmospheric aerosol. Atmospheric Environment 1993, 27A: 317~384.
29. Sloane C. S, Watson J. G, et al. Size-segregated fine partiCle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver. Atmospheric Environment 1991, 25A: 1013~1024.
30. Pratsinis S. E, Ellis C, et al. The carbon containing component of the Los Angles aerosol: source apportionment and contributions to the visibility budget. Journal of Air Pollution Control Association 1984, 34: 643~650.
31. Countess R. J, Wolff G. T, Steven H. C. The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization. Journal of Air & Waste Management Association 1980, 30(11): 1194~1200.
32. 邵龙义, 时宗波, 黄勤. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究. 环境保护, 2000, 1: 24-29.
33. 南开大学环境科学与工程学院. 空气颗粒物源解析受体模型技术原理与应用. 2002.
34. 唐孝炎. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990. 1.
35. George D. Thurston, Kazuhiko Ito. The Workshop on the Source Apportionment of PM Health Effects. National Institute of Environment Health Sciences, 2005, 9.
36. 张大年. 城市大气可吸入颗粒物的研究. 上海环境科学, 1999, 18(4): 154~157.
37. Office of Air Quality Planning and Standards. US EPA Office of Air and Radiation, 1997.
38. 欧盟降低空气质量标准. <http://news.sina.com.cn>, 2005.
39. 重庆市环境质量报告书(2001~2005). 重庆市环境保护局, 2006.
40. 王明星, 张仁健. 大气气溶胶研究的前沿问题. 气候与环境研究, 2001, 6(1): 119~124.
41. Mike Lepage and J. Wayne Boulton. Source Apportionment of Particulate Matter in Canada.
42. Y. C. Chan, R. W. Simpson. Source apportionment of $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane by receptor modeling. Atmospheric Environment 33 (1999): 3251~3268.
43. 于建华, 虞统, 魏强. 北京地区 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度的变化特征. 环境科学研究, 2004, 7(1): 45~47.
44. Ambient air pollution by particulate matter position paper, EPA, 1997. 8.
45. US EPA Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards, 1997. Fact Sheet-EPA's Recommended Final Ozone and Particulate Matters Standards.

46. GEORGE D. THURSTON, Source Apportionment of Fine Particles in New York City, Environmental Monitoring, Evaluation, and Protection Program.
47. 徐旭常. 我国城市空气燃烧源可吸入颗粒物的污染与防治. 中国科协 2003 年学术年会.
48. Sverre Vedal. Ambient particles and health: lines that divide [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1997, 47(5): 551~581.
49. Particulate Matter (TSP and PM₁₀) in Minnesota. Minnesota Pollution Control Agency. www.epa.gov.
50. 赵伦. 大气颗粒物对人体健康影响的研究进展. 山东环境, 1997, 75(1): 40~41.
51. PM₁₀ ATTAINMENT DEMONSTRATION PLAN PROGRESS REPORT, San Joaquin Valley Unified Air Pollution Control District, 1999.
52. Chan VC, Simpson RW, McTainsh GH, et al. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane using the multiple linear regression techniques. Atmos. Environ, 1999, 33(19): 3237~3250.
53. 朱岗麓. 大气污染物理学基础. 北京: 高等教育出版社. 1990.
54. Sisler J F, Pryor S. C, Simpson S. Visibility and Aerosol Composition in the Fraser Valley During REVEAL[J]. Air & Waste Manage Assoc, 1997, 47: 147.
55. Arnott W P, Rogers C F, Methods for Real-Time, In Situ Measurement of Aerosol Light Absorption [J]. Air & Waste Manage Assoc, 1997, 47: 157.
56. Appel BR, Health Serv. Berkeley Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. Atmos. Environ, 1985, 19(9): 1525~1534
57. Chan VC, Simpson RW, McTainsh GH, et al. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane. Atmos. Environ, 1997, (31): 3773~3785.
58. 张新玲, 张利民. PM₁₀ 污染特征与天气条件关系浅析. 上海环境科学, 2003.
59. 樊邦常. 环境化学. 浙江大学出版社. 1991.
60. 蒋红梅, 王定勇. 大气可吸入颗粒物的研究进展. 环境科学动态, 2001(1): 11-15.
61. Prendes, P, Andrade. Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruna City (N. W. of Spain) using positive matrix factorization. Talanta, 1999, 49, 165-178.
62. EPA-CMB8.2 Users Manual, 2004.
63. Harrison R M, Smith D J. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham UK. Environ. Sci & Technol, 1996, 30: 825-832.
64. Blifford I H, Meeker G O. Receptor model [J]. Atmos, Environ, 1967, 1(1): 147-157.
65. PM Data Analysis Workbook, EPA, 2001.
66. 李云生, 谷清, 冯银厂. 城市区域大气环境容量总量控制技术指南. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
67. 何昌华, 金文刚. 环境空气中大气颗粒物源解析的研究进展. 重庆环境科学, 2002, 24(3): 55~59.
68. 冯银厂, 白志鹏. 大气颗粒物二重源解析技术原理与应用. 环境科学, 2002, 23(12): 106~108.
69. 宋宇, 唐孝炎. 北京市大气细粒子的来源分析. 环境科学, 2002, 23(6): 11~16.
70. 重庆市统计局. 重庆统计年鉴. 2006.
71. 彭林, 常丽萍. 空气颗粒物中多环芳烃来源解析技术与应用. 北京: 煤炭工业出版社, 2006.
72. 吴淑岱, 丁枚. 大气固定源的采样分析. 北京: 中国环境科学出版社, 1993, 56~80.
73. 王心芳等. 空气和废气检测分析方法(第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, 2003, 193~197.
74. Keeler G. J, Samson P. J. Spatial representativeness of trace element ratios. Envir Sci Technol, 1988, 23: 1358~1364.
75. 刘咸德等. 应用 ICP-AES 和 ICP-MS 进行大气气溶胶的化学分析表征. 质谱学报, 1996, 17(1): 1~8.
76. 滕恩江, 胡伟. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征. 中国环境科学, 1999, 19(3): 238~242.

77. Taylor S. R, McLennan S. M. The continental crust: its composition and evolution. New York: Oxford, 1985.
78. 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
79. 张元勋, 王荫淞. 上海冬季大气可吸入颗粒物的 PIXE 研究. 中国环境科学, 2005, 25 (Suppl.): 1~5.
80. 赖森潮, 叶计朋. 广州夏季大气中碳气溶胶浓度水平及污染特征. 中山大学学报(自然科学版), 2004, 9(43): 61~65.
81. 迟旭光, 段凤魁. 北京大气颗粒物中有机碳和元素碳的浓度水平和季节变化. 中国环境监测, 2000, 3, 241~245.
82. Menon, S, Hansen, J, Nazarenko, L, Luo, Y. F, 2002 Climate effects of black carbon aerosols in China and India. Science, 297, 2250~2253.
83. 王玮, 陈宗良. 大气气溶胶中无机碳和有机碳. 环境科学丛刊, 12(2): 27~33.
84. Chan Y. C. et al. Atmospheric Environment, 1996, 30(6), 843~1011.
85. Cass, G. R, Boone, P. M, Macias, E. S, 1982. Emissions and air quality elationships for atmospheric carbon particles in Los Angles. In Wolff, G. T, Klimisch, R. L. (Eds.), Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle. Plenum Press, New York.
86. Cachier, H, Lioussé, C, Baut-Menard, P, Gaudichet, A, 1995. Particulate content of savanna fire emissions. Journal of Atmospheric Chemistry 22, 123~148.
87. Reddy, M. S, Venkataraman, C, 2002. Inventory of aerosol and sulfur dioxide emissions from India. Part II-biomass combustion. Atmospheric Environment 36, 699~712.
88. 刘新民, 邵敏, 曾立民等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究. 环境科学, 2002, 12(23)增刊: 54~59.
89. 曹军骥, 李顺诚, 李杨. 2003 年秋冬季西安大气中有机碳和元素碳的理化特征及其来源解析. 自然科学进展, 2005, 12(15): 1460~1466.
90. TUPIN B J, CARY R A. An in-situ, time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carbol. Aerosol Science Technology, 1990, 12: 161~171.
91. Offenberg J H, backer J E. Aerosol Size Distribution of Elemental and Organic carbon in urban and Over Water Atmospheres. Atmospheric Environment, 2000, 34: 1509~1517.
92. J. J. Cao, S. C. Lee, K. F. Ho. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period. Atmospheric Environment 37 (2003) 1451~1460.
93. Malm, W. C, Sisler, J. F, Huffman, D. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. Journal of Geophysical research 1994(99): 1347~1370.
94. Abdus Salama, Heidi Bauera, Karin Kassan. Aerosol chemical characteristics of a mega-city in South-east Asia (Dhaka-Bangladesh). Atmospheric Environment 2003, (37): 2517~2528.
95. Haobo Wang, David Shooter. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources. Atmospheric Environment, 2001, (35): 6031~6040.
96. 王玮, 汤大钢, 刘红杰, 等. 中国 $PM_{2.5}$ 污染状况和污染特征的研究. 环境科学研究, 2000, 13(1): 1-5.
97. 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005.
98. Ravi Kant Pathak, Xiaohong Yao. Acidity and concentrations of ionic species of $PM_{2.5}$ in Hong Kong. Atmospheric Environment, 2003, (37): 1113~1124.
99. Gehui Wang, Hui Wang, Yajuan Yu. Chemical characterization of water-soluble components of PM_{10} and $PM_{2.5}$ atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China. Atmospheric Environment, 2003 (37): 2893~2902.

100. 陈永桥, 张逸, 张晓山等. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化. 生态学报, 2005, 25(12):3231~3236.
101. 曾凡刚, 王玮, 杨忠芳, 等. 大气气溶胶酸度及酸化缓冲能力研究. 中国环境监测, 2001, 17(4): 13~16.
102. 中国科学院环境生态环境研究中心. 酸雨文集. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
103. 中国科学院环境生态环境研究中心. 西南地区酸雨文集. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
104. 王玮, 汤大纲, 张孟衡. 大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力的分析. 中国环境监测, 1993, 9(3): 7~8.
105. 王玮, 王英, 苏志梅, 等. 北京沙尘暴天气大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力. 环境科学, 2001, 22(5): 25~28.
106. 吴兑, 黄浩辉, 邓雪娇. 广州黄埔工业区近地层气溶胶分级水溶性成分的物理化学特征. 气象学报, 2001, 59(4):213~219.
107. Luo Qingquan, Xian Xuefu, Chen Gangcai, Water soluble components of PM₁₀ in Chongqing, China, Chinese Journal of geochemistry, 2005, 24(2):155~157.
108. Copper, J. A. and Watson, J. G, "Receptor-Oriented Methods of Air Particulate Source Apportionment," J. Air Pollut. Control Assoc, 30, 1116~1125, 1980.
109. 杭维琦, 黄世鸿. 南京市城区环境空气中总悬浮颗粒物的源解析. 环境监测管理与技术, 2000, 12(4):18~21.
110. 邵龙义, 杨书申等. 城市大气可吸入颗粒物物理化学特征及生物活性研究. 北京: 气象出版社, 2006.
111. 卢镇龙, 陈军等. 重庆大气可吸入颗粒物中多环芳烃的分析测定. 重庆环境科学, 1992, 3(14): 29~32.
112. 祁士华, 傅家谟, 盛国英. 澳门大气气溶胶中多环芳烃的研究. 环境科学研究, 2000, 13(4):6~14.
113. 孙韧, 朱坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态. 环境科学研究, 2000, 13(4):14~17.
114. 曾凡刚, 王关玉, 田健. 北京市部分地区大气气溶胶中多环芳烃污染特征及污染源探讨. 环境科学学报, 2002, 22(3):284~288.
115. 于彦彬, 谭培功, 刘赞. 青岛市大气中多环芳烃污染状况及变化规律的研究. 中国环境监测, 1999, 10(特刊):55~59.
116. 彭林, 梁明丽, 张春梅. 太原市大气颗粒物中多环芳烃的分布及污染源识别的研究. 环境导报, 2000, 3: 15~17.
117. 南开大学. 城市扬尘污染防治技术规范. 2006. 3.
118. 柴发合, 薛志钢, 杜尚悌, 等. 北京市大气污染控制措施效果分析. 环境保护, 2006, 13(7):49~52.
119. 孙丽文, 陈泽智. 如何有效的控制燃煤污染. 能源研究与利用, 2003(5):7~9.
120. 罗建中, 张新霞, 凌定勋. 钢铁厂废气污染控制措施. 环境技术, 2002(2):45~47.
121. 谢武明, 谢新民. 我国钢铁工业中的清洁生产技术. 冶金能源, 2003, 22(3):49~53.
122. 董润莲. 浅谈水泥行业粉尘治理与环境管理. 环境保护科学, 2002, 28(12):49~51.
123. 周仲景. 水泥清洁生产中的粉尘污染控制. 散装水泥, 2007(1):71~72.
124. 燕中凯, 易斌. 饮食业油烟治理技术的发展及应用. 中国环保产业, 2003(5):42~43.

附录 1

重庆市主城“蓝天行动”实施方案 (2005~2010 年)

为改善主城空气环境质量,市政府自 2000 年以来先后实施了“清洁能源”工程、“五管齐下”净空工程和进一步控制尘污染等一系列大气污染控制措施,每年减少使用燃煤 200 万吨,减排可吸入颗粒物 5.7 万吨,二氧化硫 11 万吨,氮氧化物 0.9 万吨,空气中污染物浓度总体呈下降趋势,满足 II 级天数的比例从 2000 年的 51.2% 上升到 2004 年的 66.4%,主城空气质量得到有效改善。但是,随着我市经济社会的快速发展和城市规模不断扩大,主城区能源和原材料消耗量快速增长,加之一些环境监管措施不到位,导致空气中扬尘、燃煤二氧化硫及粉(烟)尘和机动车排气污染水平依然居高不下。空气中可吸入颗粒物(PM_{10})和二氧化硫(SO_2)浓度仍然超过国家 II 级标准。主城区空气质量的改善程度离广大人民群众的要求还有较大差距,大气污染成为影响我市人居环境和直辖市形象,制约经济社会协调发展的一个重要因素。

目前,“清洁能源”工程、“五管齐下”净空工程等大气污染控制措施已经基本完成,制定和实施新的大气污染控制措施势在必行。为此,特提出主城“蓝天行动”实施方案(以下简称“蓝天行动”)。

“蓝天行动”包括控制扬尘污染、控制燃煤及粉(烟)尘污染、控制机动车排气污染、保护及恢复区域生态环境、完善环境监控手段及建立和完善保障机制等六大方面的内容,旨在不断改善主城空气质量,营造更加良好的人居和发展环境,促进经济社会全面协调可持续发展。“蓝天行动”计划用 6 年时间,通过实施一系列的环境保护工程和监管措施,进一步改善主城空气质量,使主城空气质量满足 II 级天数比例逐步提高并稳定在 80%,让市民呼吸到更清新的空气,看到更多的蓝天白云。

一、“蓝天行动”实施范围

根据《重庆市人民政府关于重庆特大城市、都市发达经济圈、城市规划区、主城区等名称及相关范围界定的通知》(渝府发〔2002〕44 号)及 2005 年《重庆市城市总体规划》修编范围的规定,主城规划区(简称主城,下同)面积约 2737 平方公里,由渝中区、大渡口区、江北区、沙坪坝区、九龙坡区、南岸区、北碚区、渝北区和巴南区组成,是全市人口密度最大的区域和经济发展的核心区域。“蓝天行动”实施范围为主城 2737 平方公里区域,包括 119 个街道(镇),总体分为 A 类和 B 类两大控制区域。

(一) A 类控制区为重点控制区域,包括主城九区的 80 个街道(镇)。具体范围包括:

渝中区:七星岗街道、较场口街道、解放碑街道、朝天门街道、望龙门街道、南纪门街道、菜园坝街道、两路口街道、王家坡街道、上清寺街道、大溪沟街道、大坪街道、化龙桥街道。

大渡口区:新山村街道、跃进村街道、九宫庙街道、茄子溪街道、春晖路街道、八桥镇。

江北区:观音桥街道、华新街街道、大石坝街道、五里店街道、石马河街道、江北城街道、寸滩街道、唐家沱街道、郭家沱街道。

南岸区:南坪街道、花园路街道、龙门浩街道、海棠溪街道、铜元局街道、弹子石街道、南坪镇、涂山镇、黄桷垭镇、南山镇、鸡冠石镇。

沙坪坝区:沙坪坝街道、小龙坎街道、渝碚路街道、磁器口街道、童家桥街道、石井坡街道、詹家溪街道、歌乐山街道、山洞街道、新桥街道、天星桥街道、土湾街道、覃家岗镇、井口镇、歌乐山镇。

九龙坡区:杨家坪街道、谢家湾街道、石坪桥街道、黄桷坪街道、中梁山街道、石桥铺街道、石桥镇、九龙镇、华岩镇。

北碚区:天生街道、朝阳街道、龙凤桥镇、北温泉镇、东阳镇。

渝北区:人和街道、龙溪街道、回兴街道、双凤桥街道、双龙湖街道、鸳鸯街道、大竹林镇、礼嘉镇。

巴南区:鱼洞街道、李家沱街道、花溪镇、南泉镇。

(二)B类控制区是除A类控制区之外的主城范围,包括大渡口区、江北区、南岸区、沙坪坝区、九龙坡区、渝北区、巴南区、北碚区的39个镇。具体范围包括:大渡口区:建胜镇、跳蹬镇。

江北区:鱼嘴镇、复盛镇、五宝镇。

南岸区:峡口镇、长生镇、迎龙镇、广阳镇。

沙坪坝区:陈家桥镇、曾家镇、虎溪镇、西永镇、土主镇、青木关镇、凤凰镇、回龙坝镇、中梁镇。

九龙坡区:西彭镇、铜罐驿镇、陶家镇、巴福镇、石板镇、走马镇、白市驿镇、金凤镇、含谷镇。

北碚区:童家溪镇、歇马镇、施家梁镇、蔡家岗镇。

渝北区:石坪镇、悦来镇、木耳镇、王家镇。

巴南区:一品镇、界石镇、惠民镇、南彭镇。

二、“蓝天行动”目标

(一)主城空气质量目标

根据主城空气质量现状、经济发展水平及对未来污染物排放的预测,“蓝天行动”年度目标确定为:主城区空气质量满足Ⅱ级天数的比例2005年达到70%,2006年达到72%,2007年达到75%,2008年达到77%,2009年达到79%,2010年达到80%。

(二)主城各区空气质量目标分解

为确保主城空气质量目标的实现,根据近三年主城各区空气质量状况,结合各区今后城市建设发展规划,分别制定了主城九区和经开区、高新区2005—2010年的空气质量目标(见附件1)。

(三)污染物排放总量控制目标

2005—2010年主城满足空气质量目标前提下各类污染物排放总量控制目标:可吸入颗粒物最高允许排放量2005年为6.9万吨,2006年为6.3万吨,2007年为5.9万吨,2008~2010年为5.5万吨/年。二氧化硫最高允许排放量2005年为17.5万吨,2006年为16.8万吨,2007年为16.3万吨,2008~2010年为15.9万吨/年。二氧化氮最高允许排放量2005年为13.7万吨,2006年为12.7万吨,2007年为12.2万吨,2008~2010年为11.8万吨/年。根据总量控制目标和污染物的预测排放量,确定各年度污染物削减量的目标。



三、“蓝天行动”时段划分

“蓝天行动”实施分为4个时段:2005年完成亚太城市市长峰会环境污染专项整治暨第一阶段目标任务;2006年完成第二阶段目标任务;2007年完成第三阶段目标任务;2008~2010年完成第四阶段目标任务。

四、“蓝天行动”内容

(一)控制扬尘污染

采取相应措施大幅降低扬尘排放量和空气中可吸入颗粒物浓度,预计年均减少可吸入颗粒物排放约0.7万吨,6年累计减少4.2万吨。要求房屋建筑施工、房屋拆迁、平基土石方工地和道路运输等降尘量逐年降低,平均每月每平方公里控制降尘量2005年为20吨,2006年为19吨,2007年为18吨,2008~2010年为16吨/年。

1. 控制机动车运输带泥和撒漏污染

A类控制区所有道路和B类控制区的主次干道上禁止带泥车辆行驶。严禁所有运输易撒漏物质车辆冒装和沿路撒漏,确保密闭运输效果。

2. 加强道路冲洗和清扫保洁

A类控制区内主次干道、窗口地区、繁华地区要定期洒水冲洗,洒水冲洗率逐年提高。冲洗面积占道路总面积的比例2005年达到40%,2007年达到70%,2010年达到90%。2005年起,A类控制区内主干道每天冲洗一次,次干道每周冲洗一次。

提高机械化清扫作业比例。A类控制区内主次干道、窗口地区、繁华地区路段实行机械化清扫作业面积占道路总面积的比例2005年达到50%,2007年达到70%,2010年达到90%。B类控制区内的高速公路、国道、省道以及建成区主次干道在人工清扫保洁的基础上,逐年提高道路冲洗和机械化清扫作业的比例。

3. 控制植物栽种泥土污染

A、B类控制区内,行道树树池要绿化、硬化或防尘覆盖;花台内的泥土不能高于花台边沿。植物栽种弃土要及时清运,路面要及时冲洗。

4. 推广使用改性沥青路面

A类控制区全部道路和B类控制区建成区主次干道新建、扩建、翻修必须使用改性沥青。2005年改性沥青道路面积占道路总面积的比例达到40%,2007年达到60%,2010年达到85%。城乡结合区域道路必须硬化。

5. 严格施工扬尘管理

A、B类控制区内,要求在房屋建筑和市政工程、平基土石方工程、土地整治工程、房屋拆迁工程、拆违工程、市政设施维护工程、道路开挖工程、交通工程、水利工程等项目招投标中增加控制扬尘污染标的内容和责任承诺,将所需资金列入工程造价。各类工地在施工前,必须按照文明施工要求,制订控制扬尘污染方案,经主管部门审批后方可办理施工许可证。有关部门要严格监督,把施工工地作为执法重点。对扬尘控制不力的施工企业,责令其停工整顿,情节严重的取消其施工资格。

6. 规范建筑渣场管理

做好建筑渣场的规范化、标准化管理,严格执行建筑渣土准运证制度。

7. 制定标准和规范,加强扬尘监督和管理

由市政府法制办会同市环保局制定“重庆市主城扬尘控制管理办法”,市环保局会同市质监局制定“重庆市主城扬尘控制标准及测量方法”,市政府有关部门分别制定主城各类扬尘污染控制实施意见。对道路、施工、拆迁等扬尘产生场所进行标准化管理。

对施工工地和道路的扬尘污染进行监测,定期公布主要施工工地和道路扬尘污染状况。扬尘超标的路段和施工工地由主管部门责令有关单位限期整改达标。

建立健全控制扬尘污染的长效机制,设立固定执法岗亭,组织执法队伍定期或不定期巡查,特别是通过加强重点时段、重点地区的检查,严管重罚,强化建筑工地和道路扬尘的监督管理,务求实效。

(二)控制燃煤及粉(烟)尘污染

有关责任单位应制定具体的控制燃煤及粉(烟)尘污染实施方案,确保各项措施得到落实。通过相应措施预计每年削减二氧化硫、氮氧化物、可吸入颗粒物的排放约 1.2 万吨、0.2 万吨和 0.3 万吨。

1. 严格企业准入标准,有效控制新污染源

主城的工业园区应重点发展技术密集型、资金密集型产业和都市楼宇型工业,适当发展劳动密集型产业,根据区域环境容量,确定企业排放标准和排放当量。新建项目必须充分考虑区域环境容量,剩余环境容量不足的地区新上项目,必须通过关停治理污染源来置换排污指标,推进实施环境容量置换项目。

合理布局,严格标准。A 类控制区内禁止新建工业燃煤设施和高能耗重污染企业;B 类控制区内禁止新建 10 蒸吨/小时及以下燃煤锅炉,从严控制新建 10 蒸吨/小时以上燃煤锅炉,确需新建的,其能耗指标必须达到国内同行业中上水平,必须同时配套烟气脱硫、高效除尘和低氮燃烧技术,确保污染物达标排放;对重污染工业,执行更加严格的环境标准。

2. 加快推进污染企业搬迁工作,大力推行清洁生产,加强现有污染源治理

对现有重污染企业必须实行搬迁调整,并实现技术升级。2005~2007 年完成 18 户污染严重和安全隐患的重点企业搬迁,2010 年前完成 38 户大气污染重点企业的治理、搬迁或关闭工作(见附件 2)。

大力推行清洁生产。到 2007 年,单位产品能耗达到国内先进水平,万元 GDP 能耗降至 1.19 吨标准煤,万元工业增加值能耗降至 2.98 吨标准煤,规模以上企业万元工业产值综合能耗降至 1.72 吨标准煤;万元工业增加值污染物减排水平与 2002 年相比,二氧化硫排放量下降 53%,工业粉尘排放量下降 50%,烟尘排放量下降 40%。创建国家级清洁生产示范企业,2005 年创建 2~3 家,2006 年创建 5 家,2010 年达到 10~15 家。

火电、冶金、建材等企业实行严格的排污总量控制制度,通过实施技改、转型和搬迁等措施,实现削减污染物总量。火力发电企业要逐步采用高效发电装置,提高发电效率,推广清洁煤技术,减少环境污染。华能珞璜电厂、重庆发电厂、重庆九龙电力股份有限公司等要加强电煤调度和调配,在冬春季使用含硫率低于 3.5%的煤炭。重钢集团公司等冶金企业要加大技术改造力度,使能耗和污染物排放低于全国平均水平,对重钢公司的炼焦生产能力要进行有效控制。



A、B 类控制区内大于 10 蒸吨/小时的燃煤锅炉和以煤为原料的工业燃煤设施,二氧化硫和烟尘必须达到国家或地方排放标准。A、B 类控制区内有天然气管网的街道(镇),必须将 10 蒸吨/小时及以下的锅炉和以煤为燃料的工业炉窑、大灶等燃煤设施改用天然气、液化气、油或电等清洁能源;B 类控制区内没有天然气管网的街道(镇),上述燃煤设施产生的废气必须达标排放。推行燃煤和燃气设施采用脱氮技术,工业煤粉炉安装低氮燃烧器等措施,有效削减工业二氧化氮排放量。

石油炼制、合成氨和煤气生产以及燃煤焦化、有色金属冶炼等工艺过程中排放含硫废气的,应当配备脱硫装置或采取其他措施脱硫。

3. 巩固和扩大“基本无煤区”,开展建设“无煤区域”

A 类控制区 2005 年建成“基本无煤区”,2007 年 40% 的街道(镇)建成“无煤区域”;B 类控制区建成区内 30% 的街道(镇)在 2007 年建成“基本无煤区”,2010 年全面建成“基本无煤区”。

A、B 类控制区内有天然气管网的街道(镇),餐饮业、机关事业单位、部队、学校、医院、建筑工地食堂炉灶、茶水炉等一律使用天然气等清洁能源;B 类控制区内没有天然气管网的街道(镇),燃煤设施必须使用低硫煤或固硫型煤。在 A、B 类控制区内,加强天然气管网建设,提高城镇民用气化率,保障天然气等清洁能源的供应。禁止在“无煤区”内销售和使用燃煤。

4. 加强餐饮及其他废气(尘)整治

A、B 类控制区内,严格执行重庆市人民政府令第 152 号,禁止在居民区、居民楼和有居住、办公功能的综合楼内从事产生油烟等污染扰民的活动。新建、改建、扩建餐饮项目必须通过环评审查后,方可办理营业执照;污染治理设施经环保部门验收后方可投入使用。经营面积在 100 平方米以上和污染扰民的餐饮业、机关企事业单位食堂所产生油烟必须在环保部门规定期限内治理达标排放。

A 类控制区内禁止新建、扩建烧结砖厂,现有除隧道窑外的烧结砖厂在 2007 年前关闭。B 类控制区内严格限制新建扩建烧结砖厂,现有除隧道窑外的烧结砖厂在 2010 年前关闭。

A、B 类控制区的建成区内禁止露天焚烧秸秆、垃圾、电线、沥青、油毡、皮革、橡胶、塑料、树叶、假冒伪劣产品及其他产生有毒有害烟尘和气体的废弃物。

在 A、B 类控制区内特别是人口集中的地方,如煤场、矿场、煤矸石场、料堆、灰堆、渣场等易扬尘场所必须采取规范化的防尘措施,有效控制扬尘污染。

5. 强化污染源的监控和管理

制定主城工业污染物排放标准,修订重庆市控制燃煤二氧化硫污染管理办法,制定建材、冶金、工业锅炉、炉窑等大气污染物排放地方标准等。

全面实施排污申报、排污许可及总量控制制度,污染排放单位未取得排污许可证前不得生产和经营。

A、B 类控制区内 10 蒸吨/小时以上的燃煤锅炉、建材、冶金、垃圾焚烧处理等重点污染源应安装在线监测监控系统,实时监控污染治理设施运行及污染物排放状况,定期向社会公布其排污情况。

(三)控制机动车排气污染

制定控制机动车排气污染的实施意见,确保各项措施得到落实。通过相应措施每年削减氮氧化物排放约 0.5 万吨,使主城机动车排气污染逐步减轻,基本消除城区机动车黑烟污染现象。

1. 严格新车入户污染控制制度

A、B 类控制区内机动车登记入户,从 2005 年起执行欧 II 排放标准,2007 年执行欧 III 排放标准;新增的出租车,公交车必须使用清洁能源,否则不予登记入户。

2. 严格机动车维护、改造和报废制度

A、B 类控制区内行驶的机动车必须执行国家相关排放标准。未达到国家或地方污染物排放标准的机动车,应强制维修、改造和报废,并接受监督管理部门的检查。

A 类控制区内的出租车、公交车必须限期改造使用 CNG 等清洁能源,否则禁止在 A 类控制区行驶。B 类控制区内,逐步进行客运公交车改用清洁燃料。化油器轻型车改造为电控补气加三元催化转化器或 CNG。未加三元催化转化器的电喷车应强制加装,已有三元催化转化器但超过使用年限或排放超标的应强制更换。

严格执行车辆报废制度。达到报废年限或超过行驶里程的车辆必须强制报废;未达到报废年限但污染物排放超标的车辆必须治理,经治理仍不达标的,强制提前报废。20~25 座公交客运柴油车不能在 A 类控制区运营。

3. 实行机动车环保标志管理

根据机动车污染物排放达标情况,实行环保标志管理。达标排放的新车和在用车发放环保标志,未达标排放的不发环保标志,未取得环保标志的车辆不允许年审和上路行驶。

4. 控制车用燃油、燃气质量

对车用汽油、柴油、天然气供应单位的油(气)质量要定期或不定期抽检,禁止销售不合格油(气)。按照国家要求,在车用汽油中添加能有效清除积碳的清净剂。

5. 加强机动车污染监管

制定机动车污染控制法规,将《重庆市机动车排气污染防治管理办法》上升为《重庆市机动车排气污染防治条例》。

加强在用车路检、年检工作,使排气达标率逐年提高。按国家要求逐步实施简易工况法检测在用车排气状况,在重点路段实行红外遥感检测机动车排气,对排放超标或冒黑烟的机动车,加大检查频次,加强执法力度。

(四)保护和建设城市生态环境

制定具体的绿化及区域生态环境恢复实施方案,确保各项措施得到落实,使可吸入颗粒物、二氧化硫、氮氧化物得到削减。

1. 加强城市绿化

启动两江四岸绿化工程。A、B 类控制区内实施裸地绿化和植树种草,包括裸地绿化、拆违绿化、荒山荒坡绿化、组团间隔带绿化等,25 度以上的坡地退耕还林还草。加快实施环都市区生态林、城市组团隔离生态林、滨河生态林、城市干道绿化带生态林、城市生态公园、都市区中央山脊城市生态公园、社区生态花园、城市立交桥生态林等城市绿化建设工程。

2005 年主城新增绿化面积 300 万平方米,以后主城每年新建绿化面积不少于 150 万平方米。2005 年主城人均公园绿地面积达到 4.6 平方米,绿地率达到 20%,绿化覆盖率达到 22%;2010 年主城人均公园绿地面积达到 6 平方米,绿地率达到 25%,绿化覆盖率达到 28%。

2. 清理整治采(碎)石场

重新划定主城采(碎)石场禁止开采区和限制开采区,原则上 A 类控制区为禁止开采区,B 类控制区为限制开采区。限制开采区内不再审批新建采石场,2005 年完成禁止开采区内的非法采石场的清理关闭工作。对已关闭的采石场进行危岩治理、土地复垦及植被恢复等整治工



作。加快建设规模化、工厂化和符合环保要求的采(碎)石场。

3. 加强湿地保护和建设

编制湿地保护规划,对现有自然湿地实行保护,对造成环境污染和生态破坏的湿地实施生态恢复。在 A、B 类控制区内特别是长江、嘉陵江流域,加强水面保护,禁止随意填占湖、库、塘。在滩涂和河道周边建设人工湿地,恢复生态功能。

(五)完善环境监控手段,加强环境科学研究

1. 完善主城环境空气质量监测网络

根据主建成区的发展情况,逐步增加主城空气自动监测站和降水监测点位,提高网络覆盖范围。

2. 建立大气环境预测预警系统,实行空气质量预警制度

建成主城大气环境动态监控系统,实行空气质量预警制度。分期建设污染气象观测系统,开展中、短期空气污染水平预测预报,制定大气污染防治应急预案。

3. 加强大气污染控制关键技术及示范研究

为配合实施“蓝天行动”,组织开展主城空气质量达标战略研究。继续开展主城尘源解析、 $PM_{2.5}$ 与大气能见度关系、 NO_x 与有机污染物反应对 $PM_{2.5}$ 的形成机理、 $PM_{2.5}$ 控制技术、锅炉烟气脱氮技术、扬尘监测分析方法、机动车污染控制技术、燃煤二氧化硫污染防治、环境背景值与动态环境允许排放量、“蓝天行动”绩效评估、不利气象条件对空气质量影响等科研工作,完善主城空气质量功能区划,开展污染重点地区区域环境状况评价等。

(六)建立和完善保障机制

1. 组织保障

一是加强领导。市政府成立“蓝天行动”工作领导小组,由市政府分管领导任组长,主城各区政府、市经委、市监察局、市公安局、市财政局、市国土房管局、市建委、市科委、市水利局、市规划局、市市政委、市交委、市农业局、市文化局、市广电局、市环保局、市工商局、市林业局、市质监局、市园林局、市气象局、市政府法制办、经开区管委会、高新区管委会、市公安交通管理局、市政府督查室的主要领导为成员。“蓝天行动”工作领导小组办公室设在市环保局,负责“蓝天行动”实施的日常协调工作。市政府每年以签订责任书的形式将目标任务分解落实到主城各区政府和市政府有关部门、有关单位。

二是明确责任。市环保局牵头实施主城“蓝天行动”,统一监督管理,组织检查“蓝天行动”年度目标任务实施情况。建立“蓝天行动”调度会和部门联席会议制度及空气污染预警预报制度,收集情况,掌握动态,发布信息并通报工作进度。组织对技术路线、方案、措施进行科学决策和论证,组织动态评估“蓝天行动”绩效。负责工业污染源限期治理和达标考核工作,牵头建设“基本无煤区”和“无煤区域”,制定主城扬尘污染控制和工业污染物排放地方标准。配合有关单位实施限期整改项目,配合财政部门合理安排和使用专项资金,指导主城各区政府实施“蓝天行动”。

主城各区政府,经开区、高新区管委会对辖区空气质量负责,编制和实施辖区“蓝天行动”具体方案,负责落实相应财政补助资金,确保完成各项年度目标任务并实现辖区年度空气质量目标。

市经委牵头实施主城大气污染企业搬迁和关闭工作,推进企业清洁生产和节能降耗。负责主建成区天然气管网和 CNG 加气站建设,协调工业燃气锅炉、炉窑及车用燃气供应,逐年提高民用气化率,保障“无煤区域”和“基本无煤区”居民、食堂大灶和餐饮业供气。督促 A、

B 类控制区内市属及以上工业企业污染治理工作。

市监察局负责“蓝天行动”实施方案的行政效能监察,督促年度目标任务的按期完成。

市财政局负责落实并监督使用“蓝天行动”市级补助资金。

市国土房管局负责制定房屋拆迁和土地平整项目扬尘污染防治的实施意见,监督拆迁单位落实房屋拆迁和土地整治项目中的防尘措施,负责主城区内非法采石场关闭工作。

市建委负责制定房屋建筑和市政工程施工工地扬尘污染控制的实施意见。牵头督促施工单位文明施工,强化工地的执法监管,督促施工单位落实工地设置密闭施工围挡、实行硬地坪施工、施工场地周边道路硬化并设置沉沙井、进出工地车辆冲洗、建筑材料简易覆盖、督促运渣车密闭运输等防尘措施,重点管理平基工程、土石方工程项目扬尘控制。负责组织规模化采石场的建设工作。

市科委负责组织开展大气污染控制关键技术及示范研究,为“蓝天行动”提供技术支撑。

市规划局负责在城市规划中加强城市功能分区规划及功能区之间绿化隔离带的规划,做好城市组团间的绿化规划,与城市生态环境相协调。监督落实拆违过程中的防尘措施。

市市政委负责制定道路扬尘污染控制实施意见,牵头实施道路扬尘污染控制工作。负责主城区易撒漏物质密闭运输执法工作。监督落实市政设施维护施工扬尘控制措施。组织环卫部门切实加强道路清扫保洁工作,落实市容环境卫生长效管理考评工作。牵头开展主城禁止露天焚烧垃圾的工作,组织市、区市政部门查处占道经营、明锅明灶、餐饮业燃煤和露天焚烧垃圾,负责建筑渣场的规范化、标准化管理。

市交委负责监督落实交通工程的施工扬尘控制。负责牵头实施 20~25 座客运柴油车退出主城 A 类控制区运营,落实 A 类控制区新增出租车和公交车一律使用 CNG 车的规定,建设和营运城市快速公交线路。负责对主城高速公路两侧裸地及土坡的绿化、硬化工作。

市水利局负责加强湿地和水面保护及水利工程的施工扬尘控制。

市农业局负责主城农村地区清洁能源推广使用工作。

市文化局、市广电局负责对“蓝天行动”的宣传报道。

市工商局配合环保部门加强对主城餐饮废气污染治理情况的执法检查,做好污染搬迁企业的工商变更登记。

市林业局牵头负责主城建成区之外裸露土地的植树种草和退耕还林工作,配合主城各区政府对关闭采石场开展整治和植被恢复,进一步提高主城森林覆盖率。

市质监局负责制定主城扬尘排放和工业污染物排放地方标准。负责车用燃油、车用燃气质量和 CNG 汽车、易撒漏物质密闭运输车改装质量的监督管理和跟踪检验工作。开展燃煤质量的检测和执法工作。

市园林局负责组织和指导主城各区实施裸露地绿化,改进道路绿地、绿带、花台、护坡的绿化方式,避免种植扬尘污染。组织开展拆违后裸露地块的绿化工作,实施“裸土覆盖”工程,提高城市建成区绿化覆盖率和绿地率。

市气象局负责提供大气污染气象分析、空气质量预测和预警所需要的气象数据,协助环保部门开展主城空气质量预报预警工作,分析大气污染的气象原因。

市政府法制办负责制定“重庆市主城扬尘污染控制管理办法”。组织开展“蓝天行动”有关行政规章和法规的立法工作。

市公安交通管理局负责新车入籍控制排气污染和年审机动车控制排气污染的把关工作。组织交通民警查处主城排放黑烟车辆,开展机动车尾气路检工作,实施交通“畅通工程”,协助



推行简易工况法检测在用车排气状况,推行主城行驶车辆环保标志管理制度,配合市政部门开展主城易撒漏物质密闭运输执法工作。

市政府督查室负责将“蓝天行动”目标和工作任务纳入市政府环保目标任务考核内容,组织开展任务落实情况的政务督查工作。

2. 资金保障

2005~2007 年实施“蓝天行动”总投资估算约 36 亿元。其中:控制扬尘污染约 9.1 亿元;控制燃煤及粉(烟)尘污染约 22.4 亿元;控制机动车污染约 1.5 亿元;保护和建设区域生态环境约 2.5 亿元;完善监管手段及有关科学研究约 0.5 亿元。

在实施“蓝天行动”过程中,要充分运用市场机制、制定税收减免等激励政策以及对不法排污企业收取高额排污费等政策,确保“蓝天行动”资金需求。按照“谁污染谁付费”原则,资金投入以企业为主,市、区财政每年安排资金重点用于大气污染特别严重的、影响面广的示范性、控制性工程 and 环境保护监管能力建设项目,确保主城“蓝天行动”的实施。

3. 制度保障

建立工作调度会和环境质量形势分析会制度。定期检查各项措施落实情况,分析环境质量状况和工作中存在的难点和问题,研究解决办法。

完善督查督办和联合执法制度。市政府成立主城“蓝天行动”督查组,由市政府督查室、市监察局、市环保局、市建委、市市政委、市交委、市公安交管局抽调专人开展日常督查工作,督查主城各区政府和市级有关部门实施“蓝天行动”的情况,对现场检查、媒体曝光和市民投诉的问题提出督查意见并跟踪整改落实情况。市监察局、市政府督查室将“蓝天行动”作为监察、督查的重点工作予以督查督办。

建立奖惩制度。将“蓝天行动”目标任务完成情况纳入市政府环保目标考核内容。实施“蓝天行动”成绩显著的单位和个人,市政府给予表彰和奖励。对工作不力或未能完成目标任务的单位和个人,将追究责任。

完善公众参与和舆论监督制度。定期向社会公布空气质量状况和污染物排放超标单位名单;聘请人大代表、政协委员、专家和市民作为空气污染特约监督员;设立环保专项奖励基金,开展有奖举报活动。市主要新闻媒体加大对“蓝天行动”的宣传报道力度,公布空气质量状况及“蓝天行动”实施进展情况,追踪报道环境难点、热点问题。

附录 2

重庆市主城尘污染防治办法 (2005 年 10 月 1 日起施行)

第一章 总 则

第一条 为了防治主城尘污染,改善大气环境质量,保障人体健康,根据《中华人民共和国大气污染防治法》、《重庆市环境保护条例》等法律、法规,制定本办法。

第二条 本办法所称尘污染,是指在工程建设、建(构)筑物拆除、土地整治、园林绿化、物料堆放、道路保洁、工业生产、采(碎)石生产、餐饮经营等活动中产生的扬尘、粉尘、烟尘、油烟对大气环境造成的污染。

第三条 本办法适用于本市主城范围内的尘污染防治及相关管理活动。前款所称主城是指主城九区的 119 个街道、镇,具体名单见附表。

第四条 市人民政府对尘污染防治工作实行年度目标责任制和问责制。主城各区人民政府应当加强对所辖区域尘污染防治工作的领导,按照市人民政府的统一部署制定尘污染防治规划,采取有效措施,确保实现尘污染防治目标。

第五条 环境保护行政主管部门对尘污染防治工作实施统一监督管理。市政、建设、规划、交通、水利、国土房管、园林绿化等行政管理部门,应当按照本办法规定的职责做好尘污染防治工作。

第六条 一切单位和个人应当遵守国家和本市尘污染防治规定,淘汰尘污染严重的设备和技术,切实采取措施防治尘污染。

第七条 市和主城各区人民政府或环境保护行政主管部门,对在尘污染防治中取得显著成绩的企事业单位和个人,予以表彰奖励。

第二章 污染控制

第八条 市环境保护行政主管部门负责监督实施国家尘污染物排放标准;根据大气环境质量标准和本市经济、技术条件,制定本市尘污染物排放标准,推进无煤区和基本无煤区的建设。

第九条 工程建设、建(构)筑物拆除和土地整治的业主,应当将尘污染防治费用列入工程概算,并在施工承包合同中明确施工单位的尘污染防治责任。

第十条 工程施工应当遵守下列规定:

(一)工地周围设置不低于 1.8 米的硬质密闭围挡;

(二)工地进出口道路应当硬化处理;

(三)设置车辆清洗设施及配套的沉沙井,车辆冲洗干净后方可驶出工地;

(四)露天堆放水泥、灰浆、灰膏等易扬撒的物料或 48 小时内不能清运的建筑垃圾,应当设置不低于堆放物高度的密闭围栏并予以覆盖;

(五)产生大量泥浆的施工,应当配备相应的泥浆池、泥浆沟,做到泥浆不外流,废浆应当用密闭罐车外运;

(六)建筑面积 1 000 平方米或者混凝土用量 500 m³ 以上的工程,使用预拌混凝土;

(七)禁止从 3 米以上高处抛撒建筑垃圾或易扬撒的物料。

第十一条 房屋建设施工除遵守本办法第十条规定外,还应当对可能闲置 3 个月以上的工地进行覆盖、简易铺装或绿化;工程完工后,在申请项目竣工验收之日起 10 日内清除建筑垃圾。

第十二条 道路、桥梁、管线、水利等工程的建设或维护,除遵守本办法第十条的有关规定外,在挖掘地面或者清理施工现场时,应当采取洒水或喷淋等降尘措施。

新建、扩建、改建或大修城市道路,应当铺设改性沥青路面。

第十三条 建(构)筑物拆除和土地整治工程施工,除遵守本办法第十条的有关规定外,还应当遵守以下规定:

(一)采取洒水或者喷淋等降尘措施;

(二)完工后 5 日内清除建筑垃圾;

(三)对完工后 3 个月内不能投入使用的裸露泥地进行覆盖、简易铺装或绿化。

第十四条 园林绿化施工,除遵守本办法第十条的有关规定外,还应当遵守以下规定:

(一)待用泥土或种植后当天不能清运的余土以及 48 小时内未种植树穴,应当予以覆盖;

(二)对行道树池进行绿化或覆盖;

(三)绿化带、花台的种植泥土不得高于绿化带、花台边沿。

第十五条 市政、建设、规划、交通、水利、国土房管、园林绿化等行政管理部门应当根据本办法第十条、第十一条、第十二条、第十三条、第十四条的规定,制定并监督实施本行业尘污染防治技术规范。

施工单位应当根据尘污染防治技术规范,结合具体工程的实际情况,制定尘污染防治方案,在工程开工 3 个工作日前分别报市政行政管理部门和对本工程尘污染负有监督管理职责的行政管理部门备案。

第十六条 适宜绿化的裸露泥地,责任人应当在园林绿化行政管理部门规定的期限内绿化;不适宜绿化的,应当硬化处理。

责任人按以下方式确定:

(一)单位范围内的裸露泥地,由所在单位负责;

(二)居民小区内的裸露泥地,由物业管理企业负责;

(三)道路两侧、河道两岸及公共区域的裸露泥地,由管理单位负责。

第十七条 堆放易产生尘污染物质的露天堆场、露天仓库,应当遵守以下规定:

(一)对地面进行硬化处理;

(二)设置不低于堆放高度的密闭围栏并予以覆盖;

(三)在货物装卸处配备吸尘、喷淋等防尘设施,并保证防尘设施的正常使用;

(四)进出口处设置车辆清洗设施,车辆冲洗干净后方可驶出;

(五)及时清除散落物质,保持道路清洁。现有露天堆场和露天仓库不符合前款规定的,应当在环境保护行政主管部门规定的期限内按前款规定整改。

第十八条 道路清扫保洁作业,应当遵守有关法律法规和城市环境卫生作业规范。

第十九条 禁止新建、扩建使用煤、重油、渣油等高污染燃料的 10 蒸吨/小时以下锅炉(含 10 蒸吨/小时,下同)。现有的 10 蒸吨/小时以下锅炉,应当按照市、区人民政府规定,限期改用天然气、液化气、煤制气、电等清洁能源,或配套建设污染治理设施,确保达标排放。

10 蒸吨/小时以上的锅炉不得使用重油、渣油等高污染燃料;使用煤的,应当配套建设污染治理设施,确保达标排放。

第二十条 禁止新建、扩建燃煤火电厂和机立窑、湿法窑、立波尔窑、干法中空窑等水泥生产线以及其他严重污染大气环境的工业设施。

现有的机立窑、湿法窑、立波尔窑、干法中空窑等水泥生产线,应当在市、区人民政府规定的期限内治理达标或关闭。

现有的燃煤火电厂以及其他严重污染大气环境的工业设施,应当在规定期限内配套建设污染治理设施,确保达标排放。

第二十一条 市人民政府划定的禁止采(碎)石区域内,不得从事采(碎)石生产。

市人民政府划定的限制采(碎)石区域内,不得扩大采(碎)石场生产规模;现有的采(碎)石生产应当配套建设、使用尘污染治理设施,达标排放。

第二十二条 居民楼、写字楼和无公共烟道的综合商住楼,不得新建、扩建产生烟尘、油烟污染的餐饮项目。

机关、企事业单位和个体工商户,应当使用清洁能源,并按环境保护行政主管部门的规定对油烟污染进行治理,确保达标排放。

第二十三条 机动车排放废气、车辆运输易撒漏物质以及焚烧有毒有害物质等尘污染行为,依照国家和本市有关法律、法规和规章的规定管理。

第三章 监督检查

第二十四条 市环境保护行政主管部门应当加强对尘污染的监测监控,每日公布尘污染状况的环境信息。

第二十五条 环境保护行政主管部门和有关行政管理部门应当设立尘污染举报电话和电子信箱,及时受理、查处尘污染违法行为,并在受理举报、投诉之日起 5 日内将查处情况告知举报人或者投诉人。

第二十六条 环境保护行政主管部门和有关行政管理部门,应当按照各自职责,加强尘污染日常执法检查;环境保护行政主管部门可以根据尘污染的具体情况,会同有关行政管理部门实施联合执法检查。被检查单位或者个人应当如实反映情况,提供有关资料,不得拒绝或者阻挠检查。

建设、规划、交通、水利、国土房管、园林绿化等行政管理部门在监督管理过程中发现尘污染违法行为,应当及时移送市政行政管理部门依法查处。



第四章 法律责任

第二十七条 各区人民政府以及负有尘污染防治监督检查职责的行政管理部门及其工作人员,有下列情形之一的,依法给予行政处分;涉嫌犯罪的,依法移送司法机关处理:

(一)不认真履行尘污染防治监督管理职责,或对应当受理查处的违法行为不予受理、查处的;

(二)徇私舞弊、滥用职权、违法批准禁止建设的项目的。

各区人民政府以及负有尘污染防治监督检查职责的市级行政管理部门的首长,有前款规定情形之一,造成严重后果的,依照《重庆市政府部门行政首长问责暂行办法》的有关规定问责。

第二十八条 违反本办法第十条、第十一条、第十二条、第十三条、第十四条规定之一的,由市政行政管理部门责令限期改正,可处以 2 000 元以上 20 000 元以下罚款;逾期未改正的,可责令停工整顿。

第二十九条 违反本办法第十五条第二款规定的,由市政管理部门责令改正,可处以 1 000 元以上 10 000 元以下罚款。

第三十条 违反本办法第十六条第一款规定的,由园林绿化行政管理部门责令限期改正;逾期未改正的,园林绿化行政管理部门可以委托有关单位代履行,费用由负有绿化或硬化责任的单位承担。

第三十一条 违反本办法第十七条规定的,由环境保护行政主管部门责令限期改正;逾期未改正的,处以 1 000 元以上 10 000 元以下罚款;造成严重尘污染的,处以 10 000 元以上 50 000 元以下罚款。

第三十二条 违反本办法第十九条规定的,由环境保护行政主管部门按以下规定处罚:

(一)新建、扩建使用高污染燃料的 10 蒸吨/小时以下锅炉,并投入使用的,责令拆除,处以 10 000 元以上 100 000 元以下罚款;

(二)现有的 10 蒸吨/小时以下的锅炉,在限期内未改用清洁能源,或未配套建设污染治理设施导致超标排放的,处以 10 000 元以上 100 000 元以下罚款;

(三)10 蒸吨/小时以上的锅炉使用煤以外的高污染燃料的,处以 30 000 元罚款;

(四)现有的使用煤的 10 蒸吨/小时以上的锅炉,未配套建设污染治理设施导致超标排放的,责令停止使用,处以 30 000 元以上 100 000 元以下罚款。

第三十三条 违反本办法第二十条规定的,由环境保护行政主管部门按以下规定处罚:

(一)新建、扩建燃煤火电厂和机立窑、湿法窑、立波尔窑、干法中空窑等水泥生产线以及其他严重污染大气环境的工业设施的,依法责令限期关闭或拆除,可并处 10 000 元以上 100 000 元以下罚款;

(二)现有机立窑、湿法窑、立波尔窑、干法中空窑等水泥生产线在规定期限内未完成治理,排放污染物超标的,处 10 000 元以上 100 000 元以下罚款;在规定期限内未关闭的,依法申请人民法院强制关闭;

(三)现有燃煤火电厂或其他严重污染环境的工业设施,在规定期限内未配套建设污染治理设施导致超标排放的,处以 10 000 元以上 100 000 元以下罚款。

第三十四条 违反本办法第二十一条第一款规定的,由环境保护行政主管部门责令关闭,限期恢复植被,并处 10 000 元以上 30 000 元以下罚款。

违反本办法第二十一条第二款规定的,由环境保护行政主管部门责令限期改正,处以 10 000 元以上 30 000 元以下罚款。

第三十五条 违反本办法第二十二条规定的,由环境保护行政主管部门按以下规定处罚:

(一)违反第一款规定,责令停止违法行为,可处以 2 000 元以上 20 000 元以下罚款;

(二)违反第二款规定,在规定期限内未改用清洁能源或未按规定治理的,责令停止违法行为,可处以 2 000 元以上 20 000 元以下罚款。

第三十六条 违反本办法第二十六条第二款规定,拒绝或阻挠检查的,由实施检查的行政主管部门处以 1 000 元以上 30 000 元以下罚款。

第五章 附则

第三十七条 本办法自 2005 年 10 月 1 日起施行。2003 年 3 月 26 日发布的《重庆市人民政府关于进一步控制主城区尘污染的通告》(重庆市人民政府令第 152 号)同时废止。

附表:主城九区 119 个街道(镇)名单

渝中区(13 个):七星岗街道、较场口街道、解放碑街道、朝天门街道、望龙门街道、南纪门街道、菜园坝街道、两路口街道、王家坡街道、上清寺街道、大溪沟街道、大坪街道、化龙桥街道。

大渡口区(8 个):新山村街道、跃进村街道、九宫庙街道、茄子溪街道、春晖路街道、八桥镇、建胜镇、跳蹬镇。

江北区(12 个):观音桥街道、华新街街道、大石坝街道、五里店街道、石马河街道、江北城街道、寸滩街道、唐家沱街道、郭家沱街道、鱼嘴镇、复盛镇、五宝镇。

南岸区(15 个):南坪街道、花园路街道、龙门浩街道、海棠溪街道、铜元局街道、弹子石街道、南坪镇、涂山镇、黄桷垭镇、南山镇、鸡冠石镇、峡口镇、长生镇、迎龙镇、广阳镇。

沙坪坝区(24 个):沙坪坝街道、小龙坎街道、渝碚路街道、磁器口街道、童家桥街道、石井坡街道、詹家溪街道、歌乐山街道、山洞街道、新桥街道、天星桥街道、土湾街道、覃家岗镇、井口镇、歌乐山镇、陈家桥镇、曾家镇、虎溪镇、西永镇、土主镇、青木关镇、凤凰镇、回龙坝镇、中梁镇。

九龙坡区(18 个):杨家坪街道、谢家湾街道、石坪桥街道、黄桷坪街道、中梁山街道、石桥铺街道、石桥镇、九龙镇、华岩镇、西彭镇、铜罐驿镇、陶家镇、巴福镇、石板镇、走马镇、白市驿镇、金凤镇、含谷镇。

北碚区(9 个):天生街道、朝阳街道、龙凤桥镇、北温泉镇、东阳镇、童家溪镇、歇马镇、施家梁镇、蔡家岗镇。

渝北区(12 个):人和街道、龙溪街道、回兴街道、双凤桥街道、双龙湖街道、鸳鸯街道、大竹林镇、礼嘉镇、石坪镇、悦来镇、木耳镇、王家镇。