



# 城市大气生活方式源排放与二次转化及其健康效应

胡敏 张子睿 尚冬杰 郭松 朱雯霏 宋凯 吴志军 满睿琪

环境模拟与污染控制国家联合重点实验室

北京大学环境科学与工程学院

Email: [minhu@pku.edu.cn](mailto:minhu@pku.edu.cn)

20230831 上海



# 汇报内容

## 一. 研究背景与存在不足

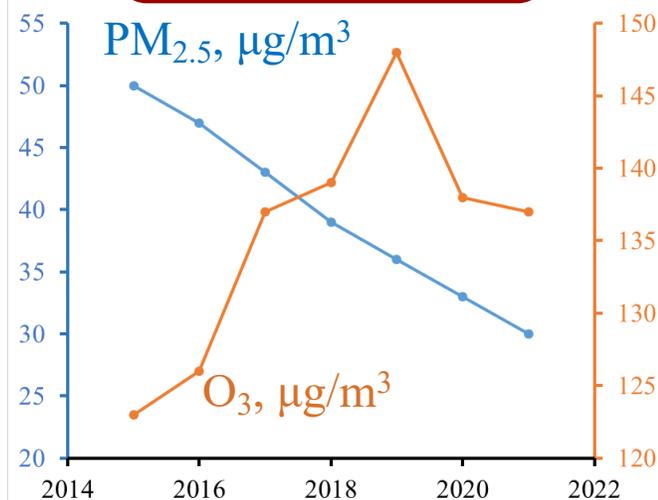
## 二. 科学问题与研究方案

## 三. 研究结果与未来展望

- 机动车源排放及光化学生成SOA与其影响因素
- 餐饮源排放及光化学生成SOA与其影响因素
- 城市生活方式源排放对SOA贡献及其健康效应

# 研究背景：PM<sub>2.5</sub>持续改善仍是国家重大需求

颗粒物浓度下降  
大气氧化性增强



“十三五”期间，  
我国城市大气PM<sub>2.5</sub>浓度持续下降，  
臭氧浓度上升

PM<sub>2.5</sub>污染尚未  
得到根本性控制

- 2020年和2021年，全国PM<sub>2.5</sub>年均浓度33 µg/m<sup>3</sup>，30 µg/m<sup>3</sup> 高于最新WHO空气质量指导值 5 µg/m<sup>3</sup>
- 仍有125/121个城市PM<sub>2.5</sub>年均浓度超标(>1/3城市)
- 在不利气象条件下，重污染天气时有发生

“十四五”  
污染防治目标

国务院《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》（2021）

- 至2025年，空气质量优良天数比率达到87.5%
- 全国重度及以上污染天数比率控制在1%以内
- PM<sub>2.5</sub>浓度下降10%
- O<sub>3</sub>浓度增长趋势得到有效遏制，实现PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>协同控制

中国生态环境状况公报（2020年，2021年）



# 过去二十年来全球城市空气污染的发展趋势

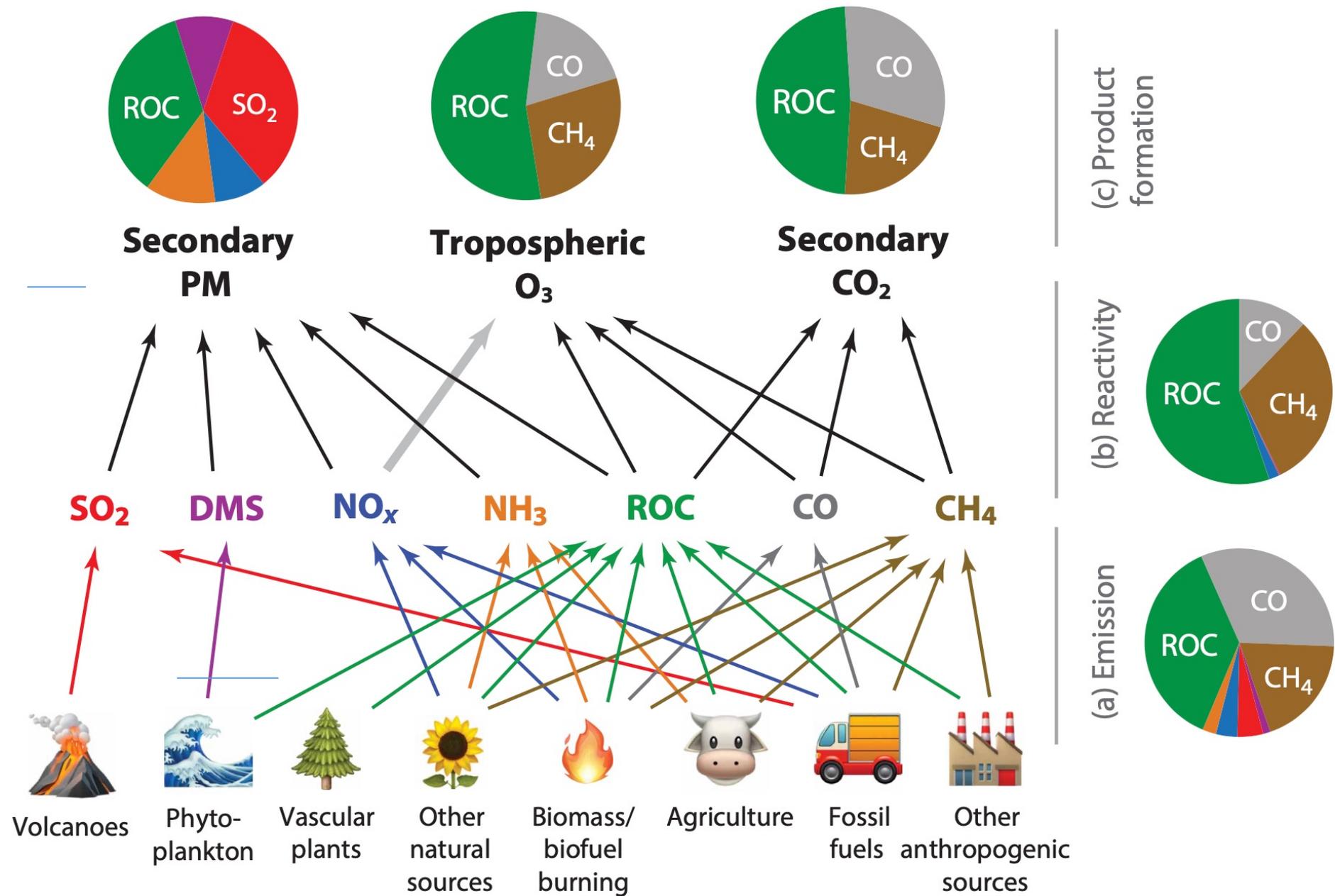
- **PM<sub>2.5</sub>暴露**略有下降（平均 $-0.2\% \text{年}^{-1}$ ），65%的城市水平有所上升。美国东部、欧洲、中国东南部和日本有所改善，而中东、撒哈拉以南非洲和南亚则有所增加。
- **NO<sub>2</sub>年平均浓度**增加，全球71%城市（平均 $+0.4\% \text{年}^{-1}$ ），随着北美和欧洲的改善，撒哈拉以南非洲、中东和南亚地区的暴露增加，与社会经济发展一致。
- **臭氧**：由于NO滴定O<sub>3</sub>降低，全球城市人口对O<sub>3</sub>暴露（89%的观测点，平均 $+0.8\% \text{年}^{-1}$ ）。夏季O<sub>3</sub> MDA8在全球74%的城市上升（平均 $+0.6\% \text{年}^{-1}$ ），而北美、北欧和中国东南部由于前体排放的减少而下降。O<sub>3</sub>MDA8增幅最高（ $>3\% \text{年}^{-1}$ ）发生在赤道非洲、韩国和印度。

ATMOSPHERIC SCIENCE

# The fuel of atmospheric chemistry: Toward a complete description of reactive organic carbon

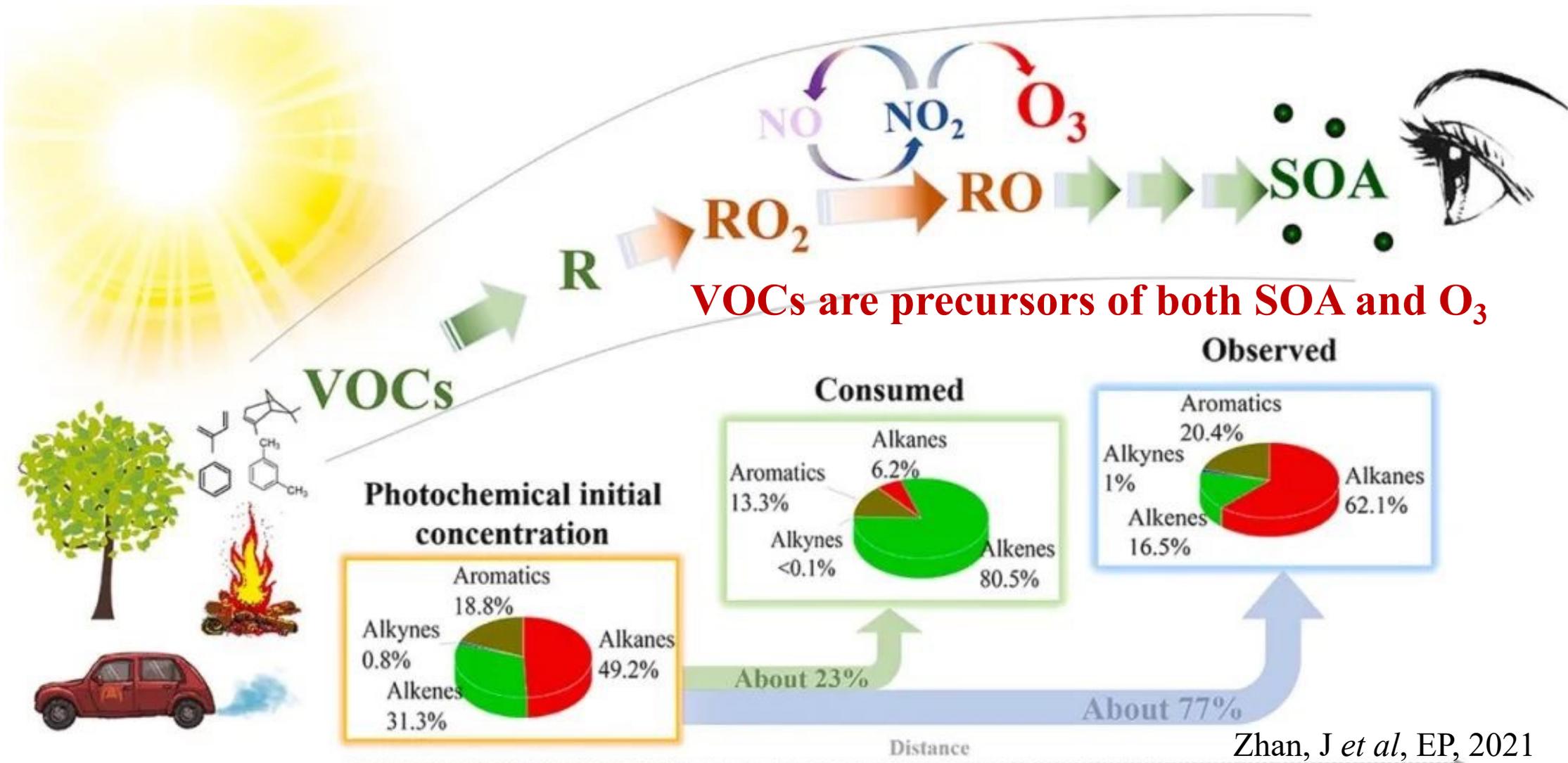
C. L. Heald<sup>1,2\*</sup> and J. H. Kroll<sup>1,3\*†</sup>

The Earth's atmosphere contains a multitude of emitted (primary) and chemically formed (secondary) gases and particles that degrade air quality and modulate the climate. Reactive organic carbon (ROC) species are the fuel of the chemistry of the atmosphere, dominating short-lived emissions, reactivity, and the secondary production of key species such as ozone, particulate matter, and carbon dioxide. Despite the central importance of ROC, the diversity and complexity of this class of species has been a longstanding obstacle to developing a comprehensive understanding of how the composition of our atmosphere, and the associated environmental implications, will evolve. Here, we characterize the role of ROC in atmospheric chemistry and the challenges inherent in measuring and modeling ROC, and highlight recent progress toward achieving mass closure for the complete description of atmospheric ROC.

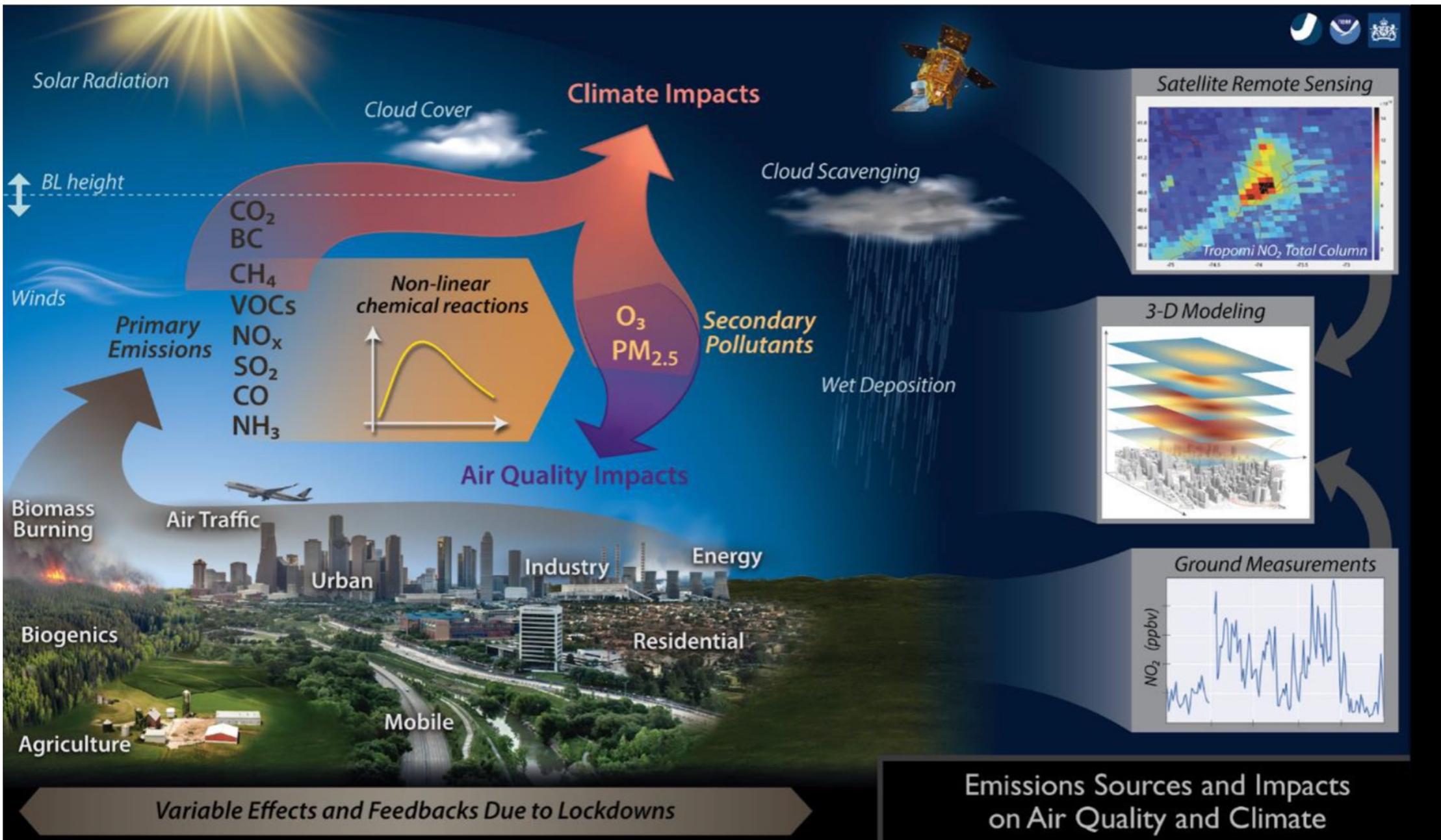


**Fig. 1. The sources of key reactive emissions into the atmosphere that lead to secondary products of interest for air quality and climate.** Bottom: Emission sectors





As an important contributor to PM, SOAs are formed through the photochemical oxidation of VOCs and condensation of subsequent organic compounds of low volatility (Han et al., 2017). Tropospheric O<sub>3</sub> is produced via complex photochemistry between VOCs and NO<sub>x</sub>, during which RO<sub>2</sub> and HO radicals efficiently convert NO to NO<sub>2</sub>, subsequently leading to the net accumulation of O<sub>3</sub> (Chameides et al., 1992).



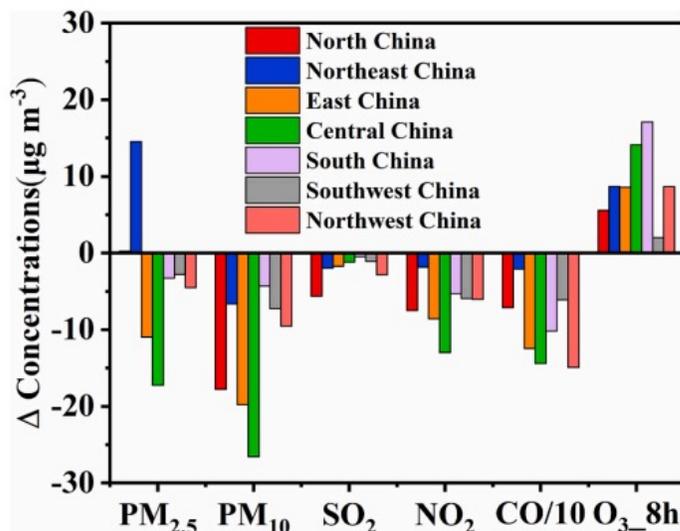
Schematic of major emission sectors and primary emissions, meteorological and chemical processes, impacts to air quality and climate, and measurement and analysis tools used to analyze the effects of emissions changes. DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.2021.00176.f1>

# 空气质量改变对人体健康影响

2019年非疫情与2020年疫情期间的空气污染造成的过早死亡人数

| Air pollutants    | 2019                      |                  | 2020                      |                  |
|-------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
|                   | Premature deaths (person) | Contribution (%) | Premature deaths (person) | Contribution (%) |
| PM <sub>2.5</sub> | 10,290 (8419–12,151)      | 11.3             | 9267 (7581–10,943)        | 11.4             |
| PM <sub>10</sub>  | 13,162 (9390–17,308)      | 14.5             | 10,910 (7777–14,359)      | 13.5             |
| SO <sub>2</sub>   | 5151 (3443–6284)          | 5.7              | 4375 (2923–5340)          | 5.4              |
| NO <sub>2</sub>   | 29,609 (23437–33,672)     | 32.7             | 24,439 (19325–27,811)     | 30.1             |
| CO                | 17,113 (13380–20,767)     | 18.9             | 15,452 (12077–18,759)     | 19.0             |
| O <sub>3_8h</sub> | 15,274 (11510–19,003)     | 16.9             | 16,746 (12623–20,829)     | 20.6             |
| Total             | 90,599 (69579–109,185)    | 100              | 81,189 (62306–98,041)     | 100              |

疫情期间的低排放情景下，PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>造成的过早死亡人数显著降低



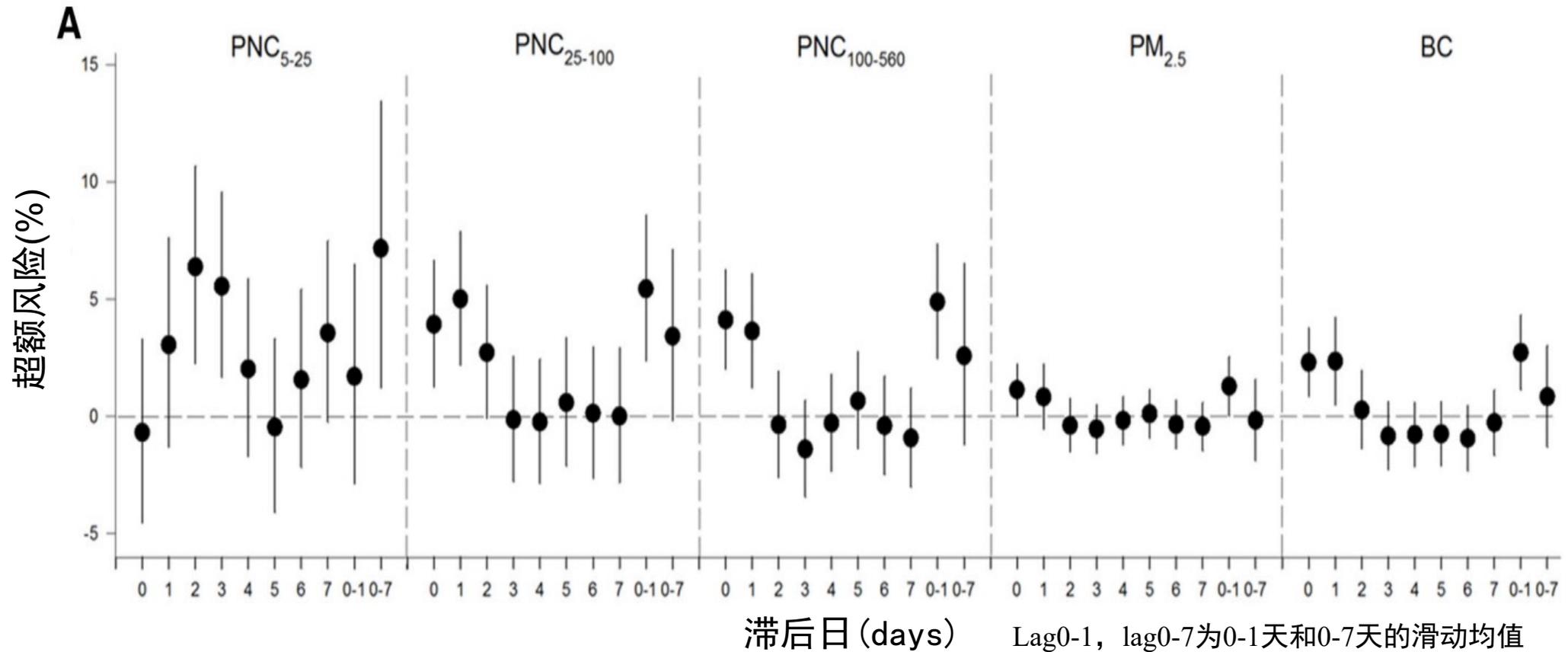
AQI六参数在疫情与非疫情期间的浓度变化

| Air pollutants    | 2019–2020               |                  |
|-------------------|-------------------------|------------------|
|                   | Avoided deaths (person) | Contribution (%) |
| PM <sub>2.5</sub> | 1023 (838–1208)         | 10.9             |
| PM <sub>10</sub>  | 2252 (1613–2949)        | 23.9             |
| SO <sub>2</sub>   | 776 (520–944)           | 8.2              |
| NO <sub>2</sub>   | 5170 (4112–5861)        | 54.9             |
| CO                | 1661 (1303–2008)        | 17.7             |
| O <sub>3_8h</sub> | -1472(-1113–1826)       | -15.6            |
| Total             | 9410 (7273–11,144)      | 100              |

(Nie et al. *Atmospheric Research*, 2021)

# 新粒子生成造成颗粒物数浓度的爆发增长及健康效应

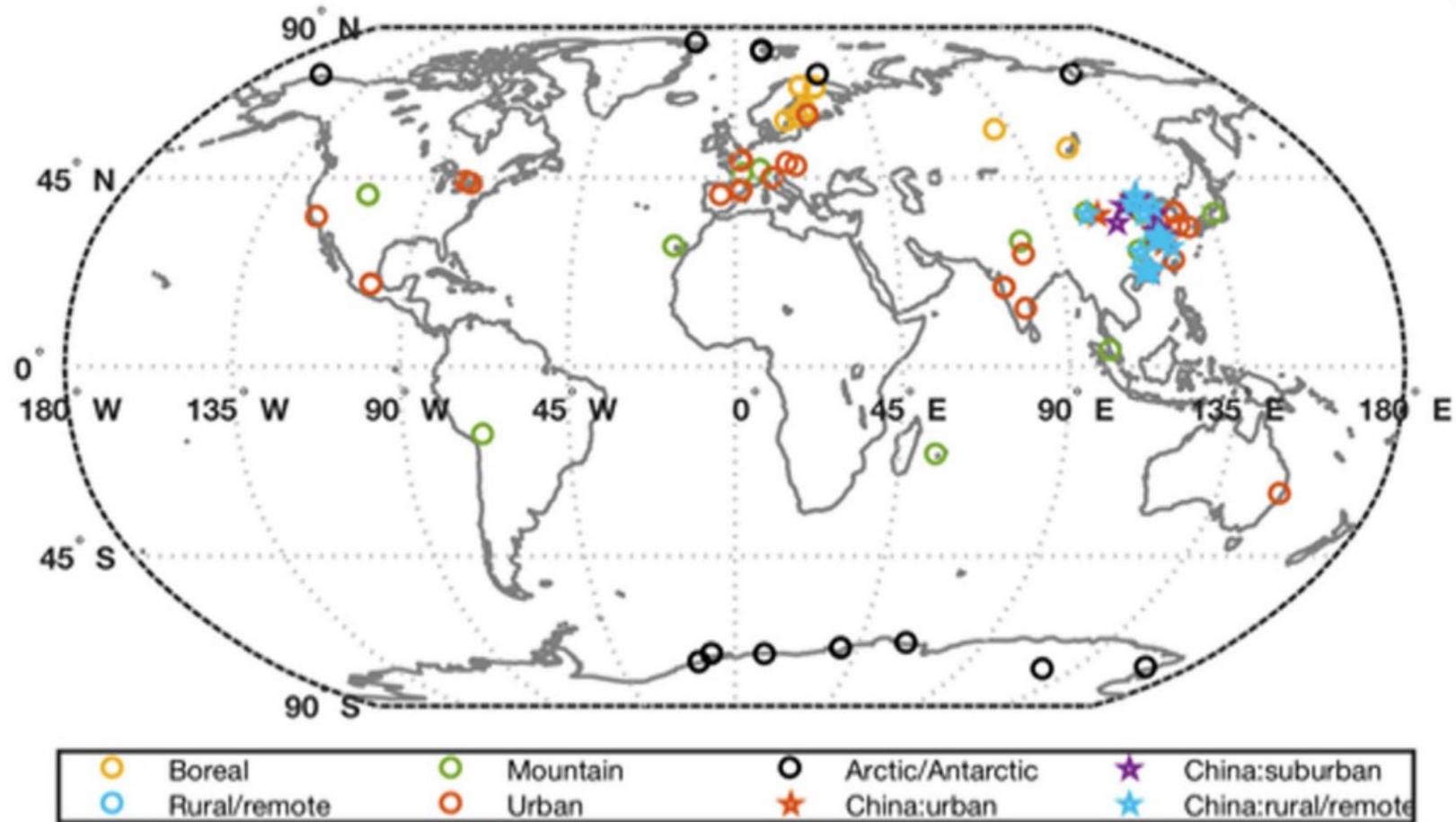
除质量浓度外，**颗粒物数浓度**及其粒径分布对敏感人群（儿童等）**健康**有显著影响



超额风险：污染物的日均浓度95%显著增加时，儿童每日呼吸就诊的变化

# 新粒子生成 (New Particle Formation, NPF) 普遍性

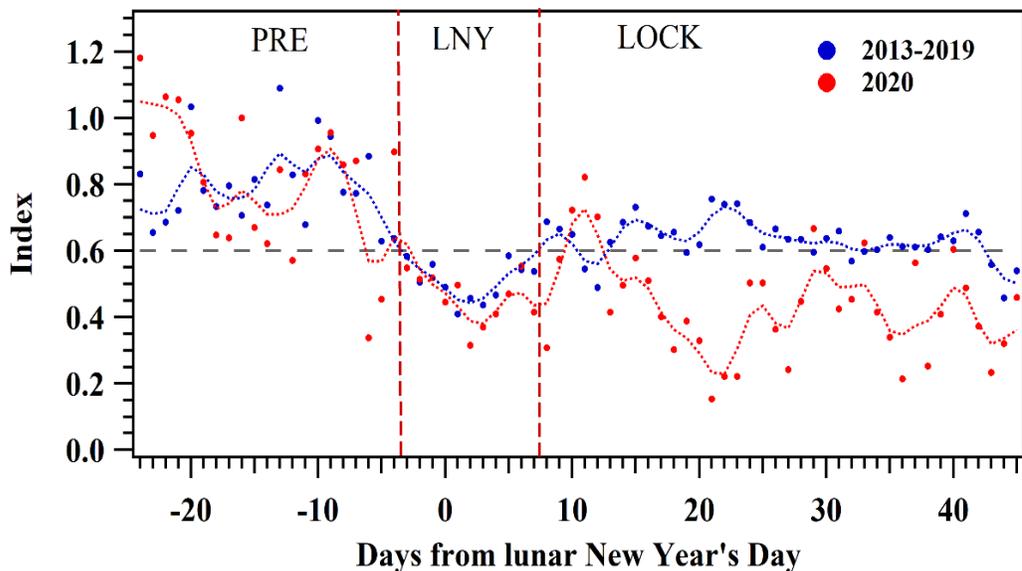
NPF在全球不同环境下（城市、郊区、高山、极地和海洋）普遍发生



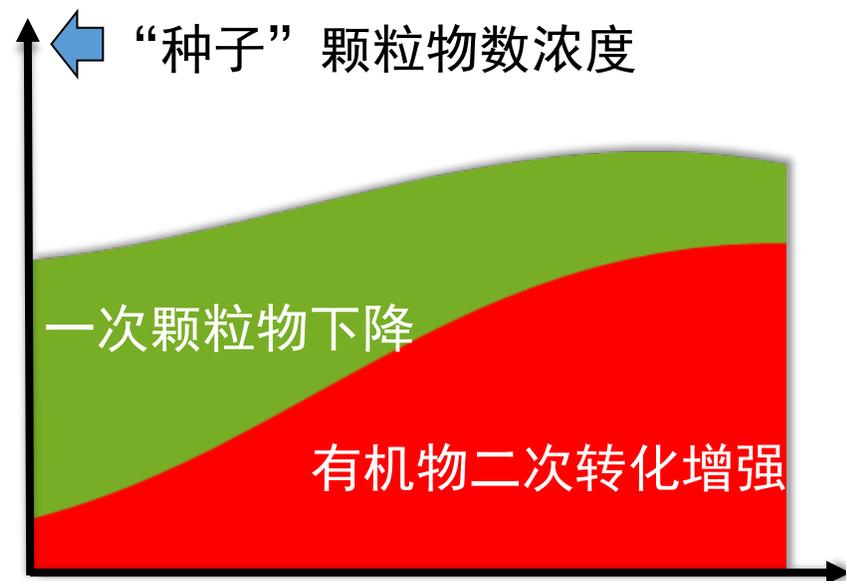
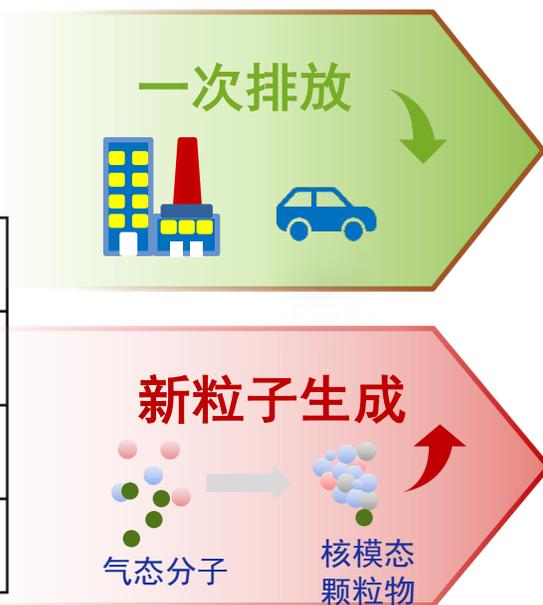
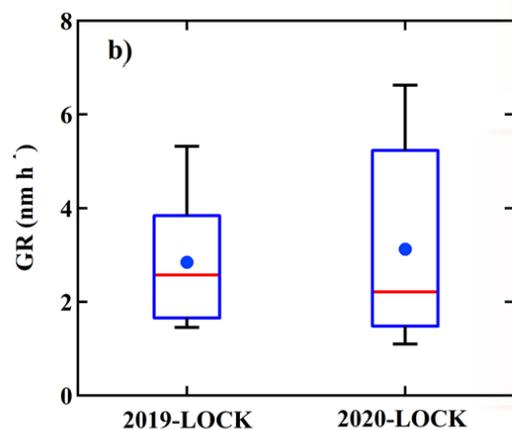
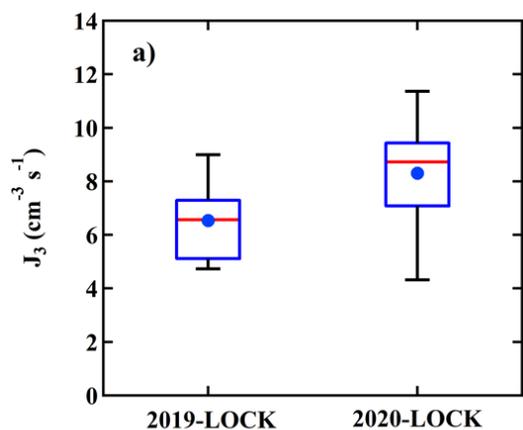
数据来源：已发表文献，183个站点，其中中国24个站点

(Kerminen et al., *ERL*, 2018)

# 疫情期间，一次排放减少，新粒子生成致霾贡献增加

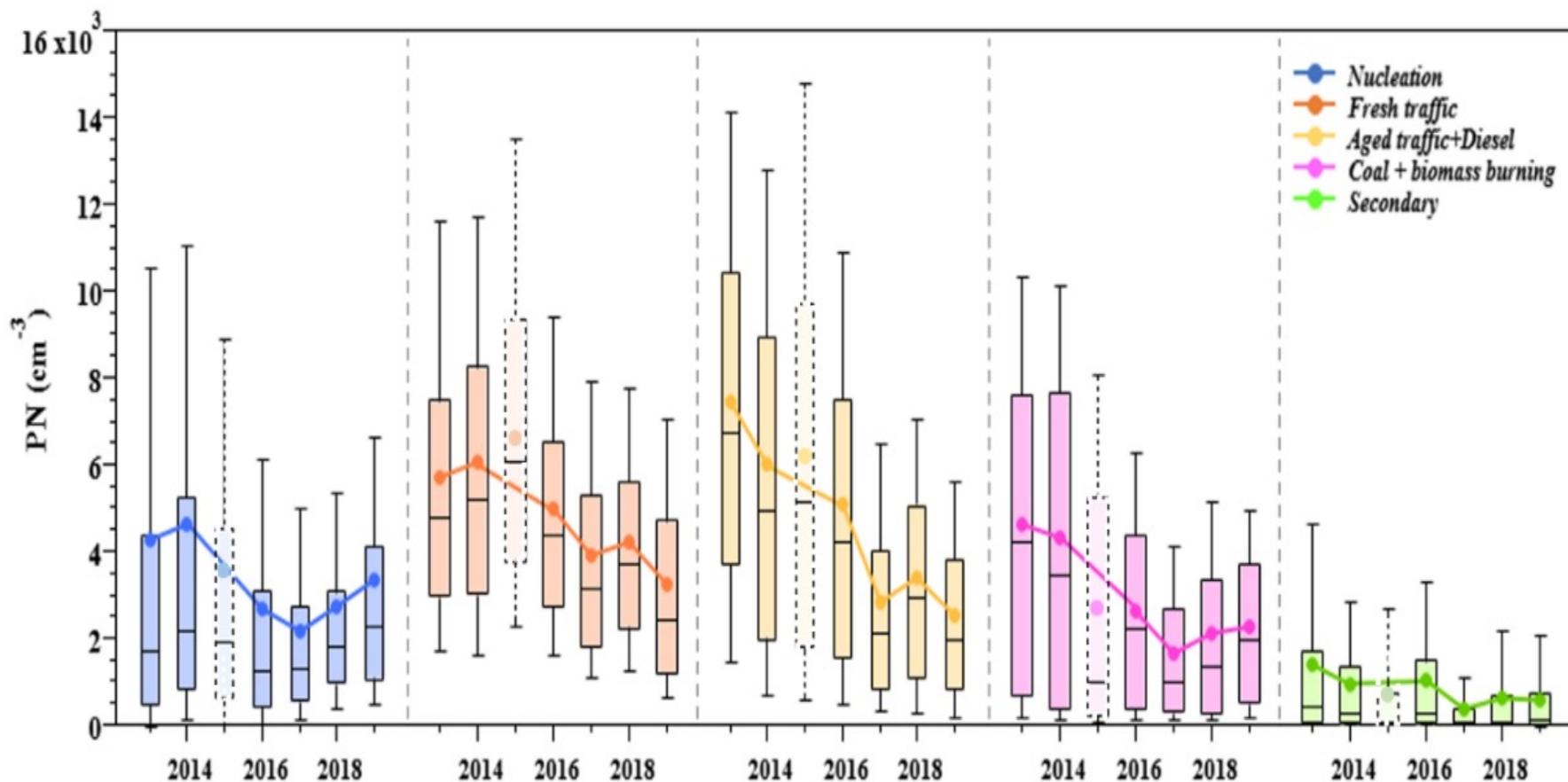


- 2020年疫情影响下**一次排放颗粒物**较历史同期明显**减少**
- 新粒子生成**速率上升**，**增长速率稳定**
- 相较减弱的一次排放，**新粒子致霾重要性上升**



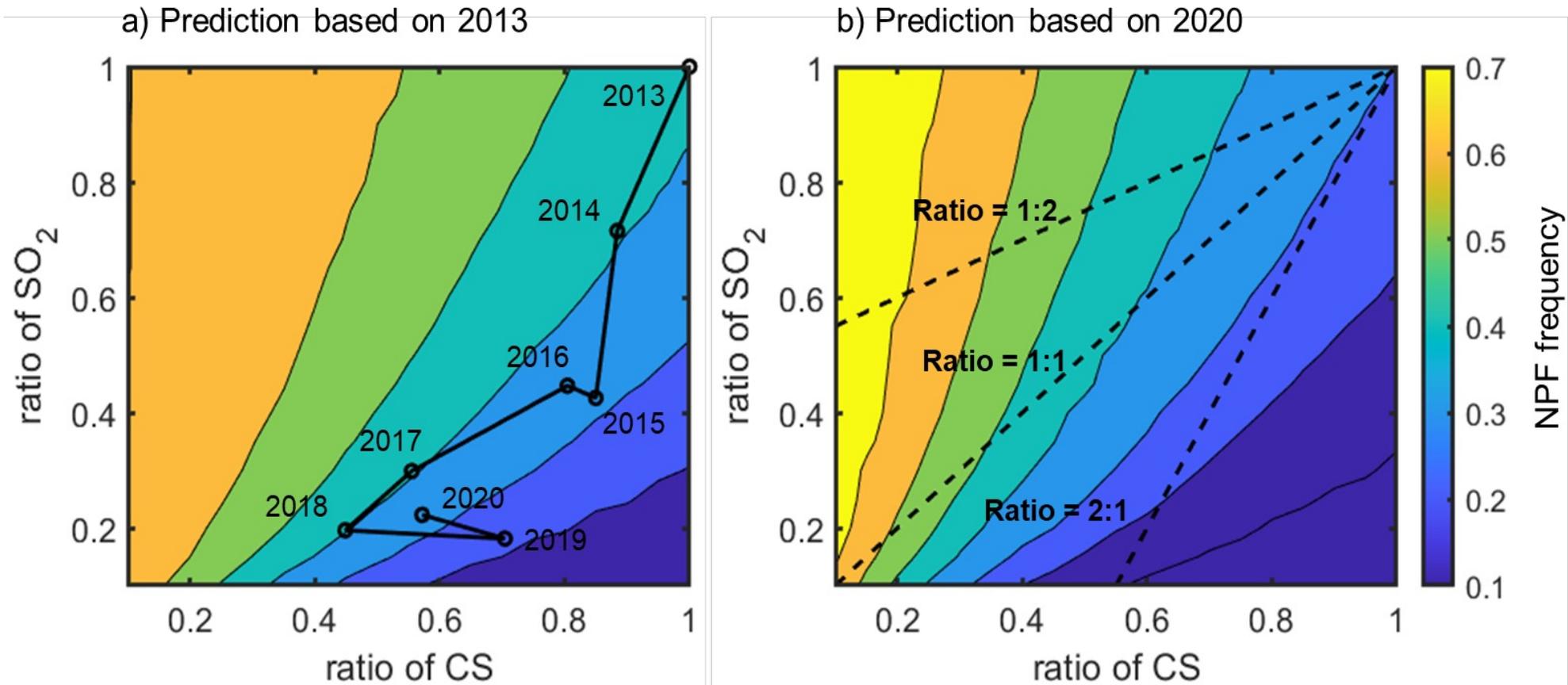
# 一次排放持续下降，空气质量持续改善，NPF的贡献增加

- 2013-2019年，一次排放下降趋势（新鲜交通排放、老化交通排放+柴油车排放、煤燃烧+生物质燃烧）
- 2017-2019年，成核和二次生成显著增加

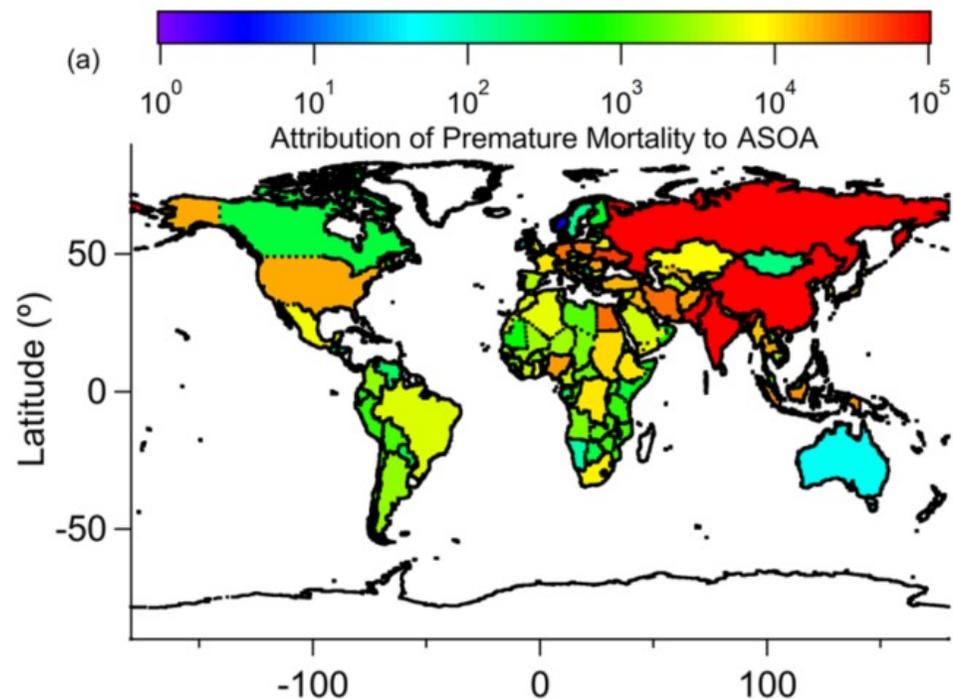
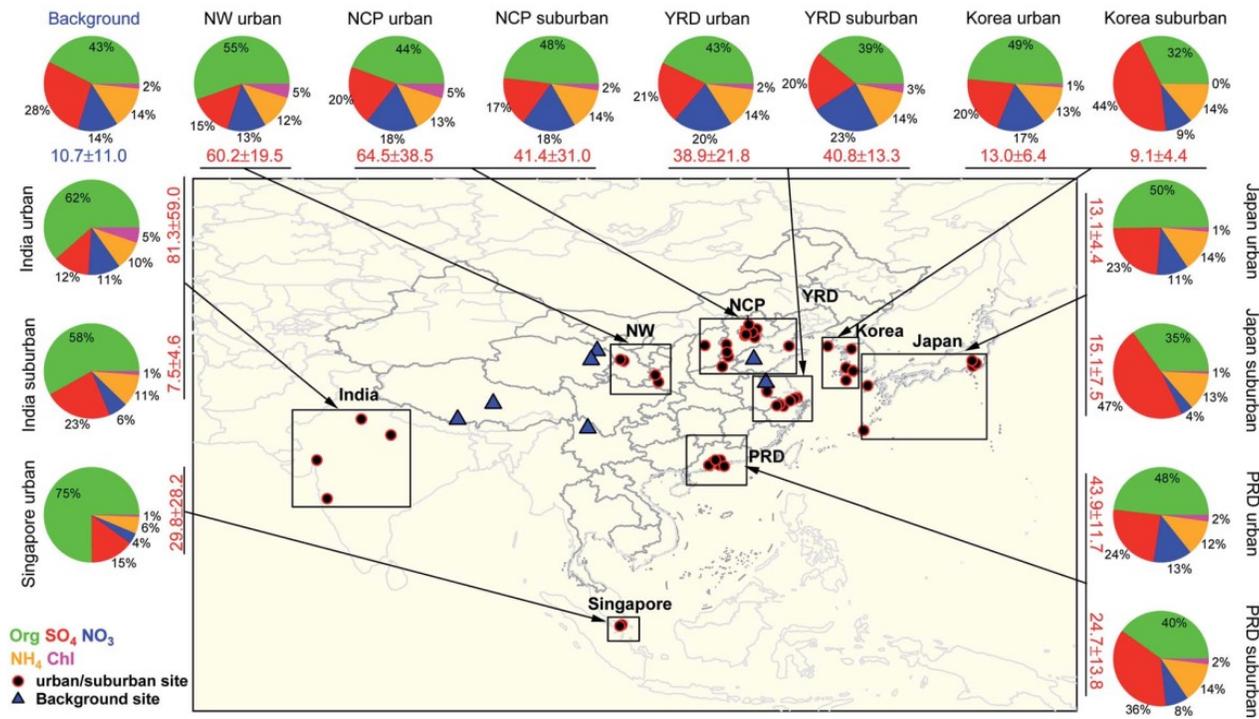


# 新粒子生成发生频率的长期分析与未来预测

- 2013-2020年期间， $\text{SO}_2$ 及CS减少沿着新粒子生成频率“等高线”进行
- 推测未来 $\text{SO}_2$ 与CS减少比例相等情景，或CS减少更快的情景下，NPF发生频率会增高



# 城市地区较高的有机气溶胶含量造成显著的健康效应



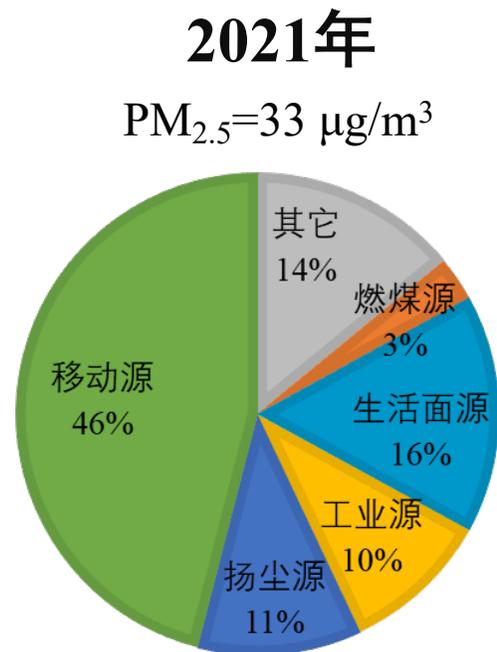
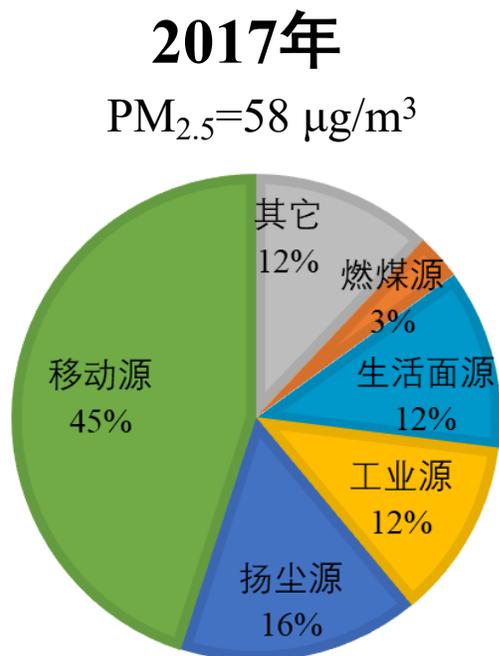
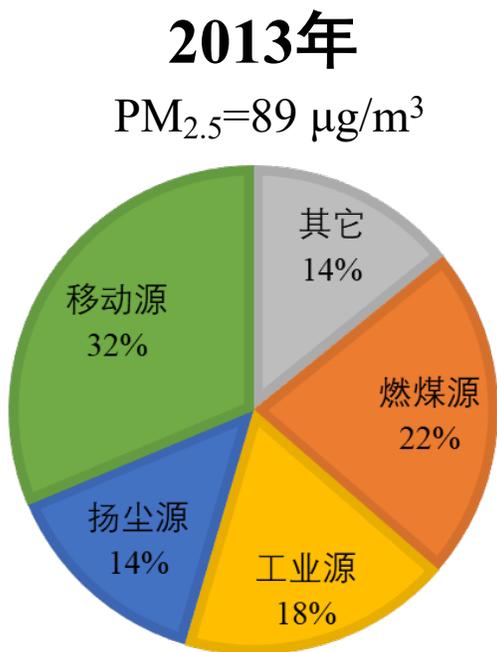
2001-2019年亚洲地区颗粒物化学组成

人为源有机气溶胶造成的过早死亡人数

- 有机气溶胶（OA）是颗粒物的重要化学组成，在城市地区占比为 43-75%
- 人为源有机气溶胶在全球产生负面的健康效应

(Zhou et al. ENVIRON SCI-PROC IMP, 2020; Nault, et al., ACP, 2021; IPCC, Climate Change 2021, 2022)

# 机动车与餐饮源对颗粒物贡献愈发重要

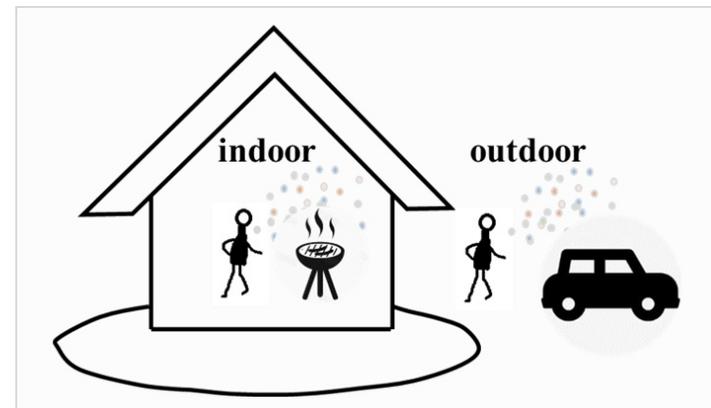
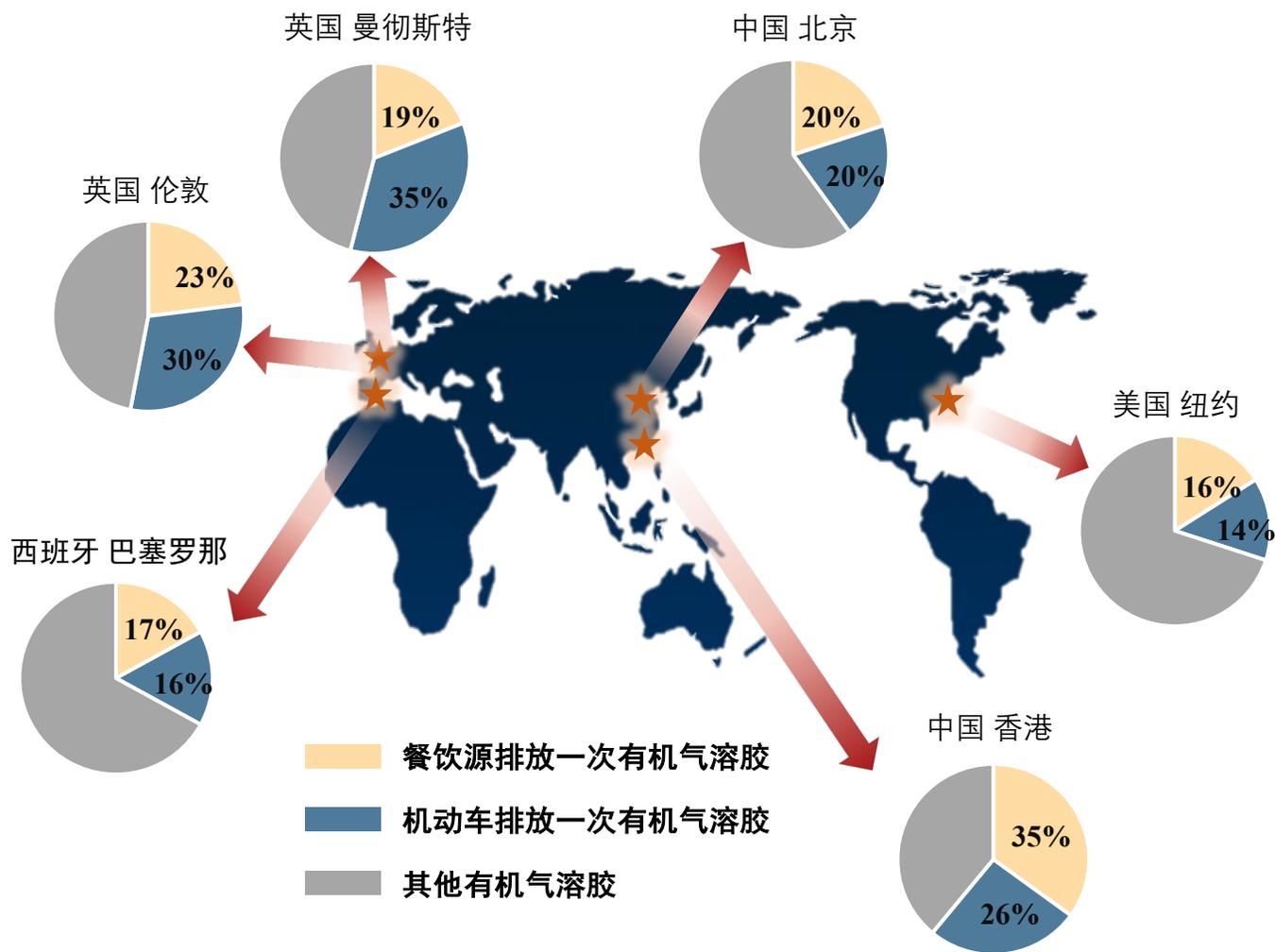


| 年份   | 移动源<br>μg/m <sup>3</sup> | 生活面<br>源μg/m <sup>3</sup> | PM <sub>2.5</sub><br>μg/m <sup>3</sup> |
|------|--------------------------|---------------------------|--|
| 2013 | 28                       | /                         | 89                                     |
| 2017 | 26                       | 7                         | 58                                     |
| 2021 | 15                       | 5                         | 33                                     |

2013-2021北京市源解析结果

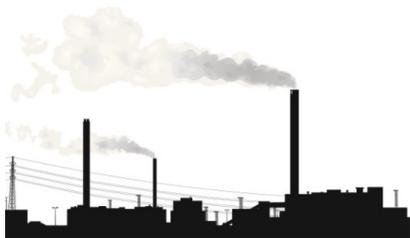
- 机动车与餐饮源对PM<sub>2.5</sub>的贡献占比增加，燃煤和工业源贡献相对下降
- 注：机动车分配到移动源，餐饮源分配到生活面源

# 生活方式源成为超大城市主要大气污染物来源



- 生活方式源（机动车与餐饮源）成为城市大气污染的主要来源
- 机动车和餐饮源排放POA占总有机气溶胶的30%-60%，但是SOA占比仍不清楚

# 生活方式源是城市有机气溶胶的重要贡献者



燃煤源

重工业迁移出城市，燃煤的管控

硫酸盐浓度逐年下降



生物质燃烧源

露天秸秆燃烧的管控，氨盐、BBOA

(Biomass Burning OA) 浓度逐年下降



机动车源

机动车保有量逐年上升，燃油车仍占绝对优势

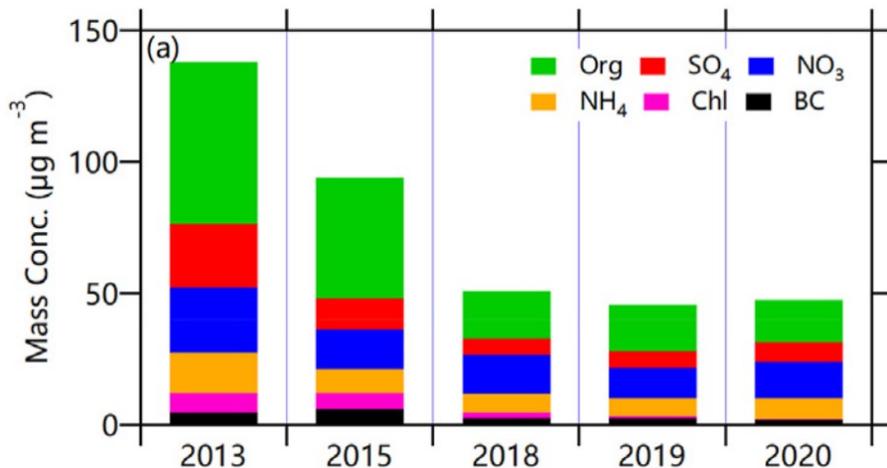
硝酸盐浓度稳定且占比逐年上升



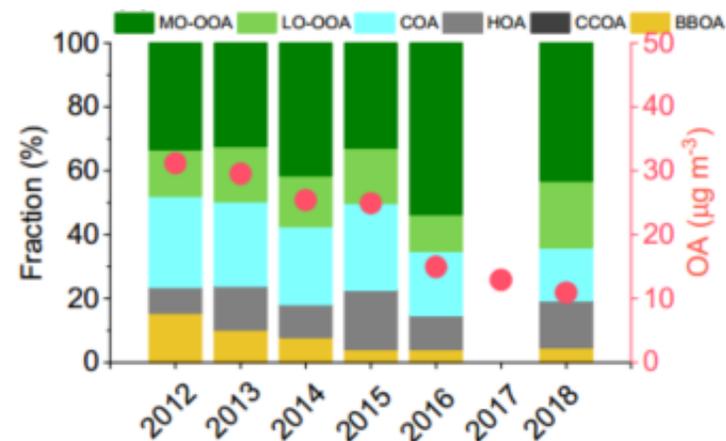
餐饮源

餐饮营业额逐年上升，管控滞后

餐饮一次COA (Cooking POA) 在POA占比较大 北京2012-2018年秋季有机气溶胶组成演变



北京2013-2020年秋冬季颗粒物化学组成演变



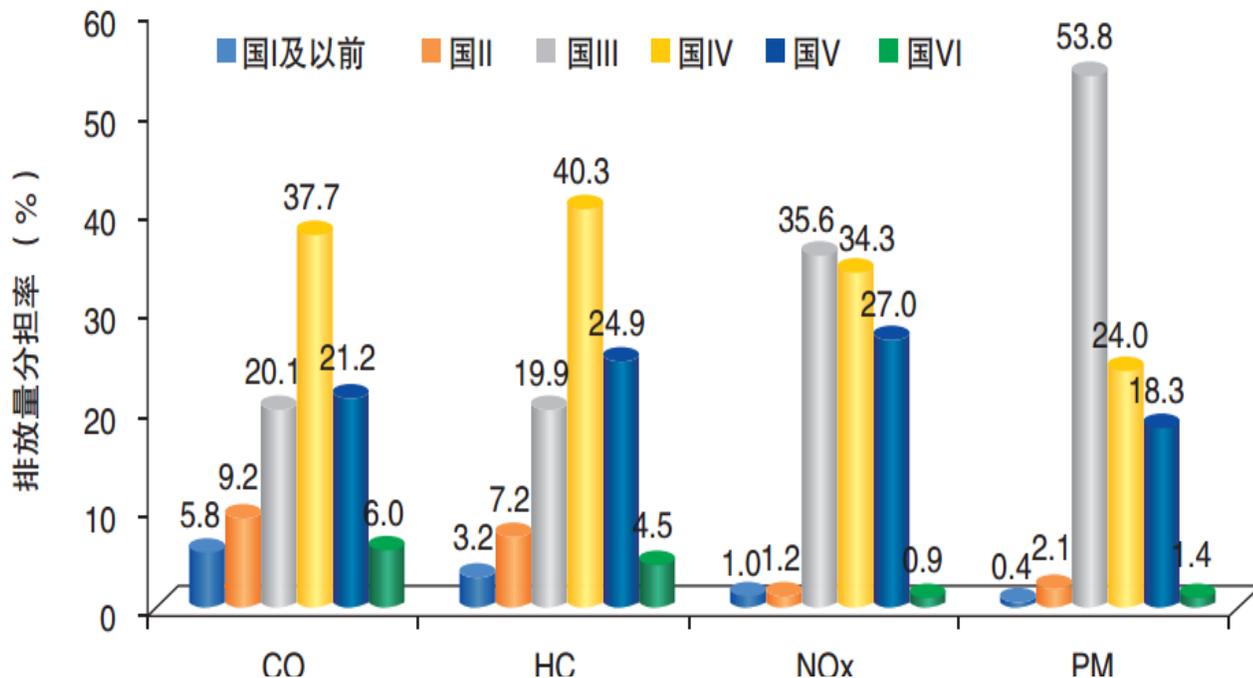
北京2012-2018年秋季有机气溶胶组成演变

(Lei et al., EP, 2021; Li et al., EP, 2021)

# 机动车源对颗粒物污染的贡献高，但未来将持续被削弱



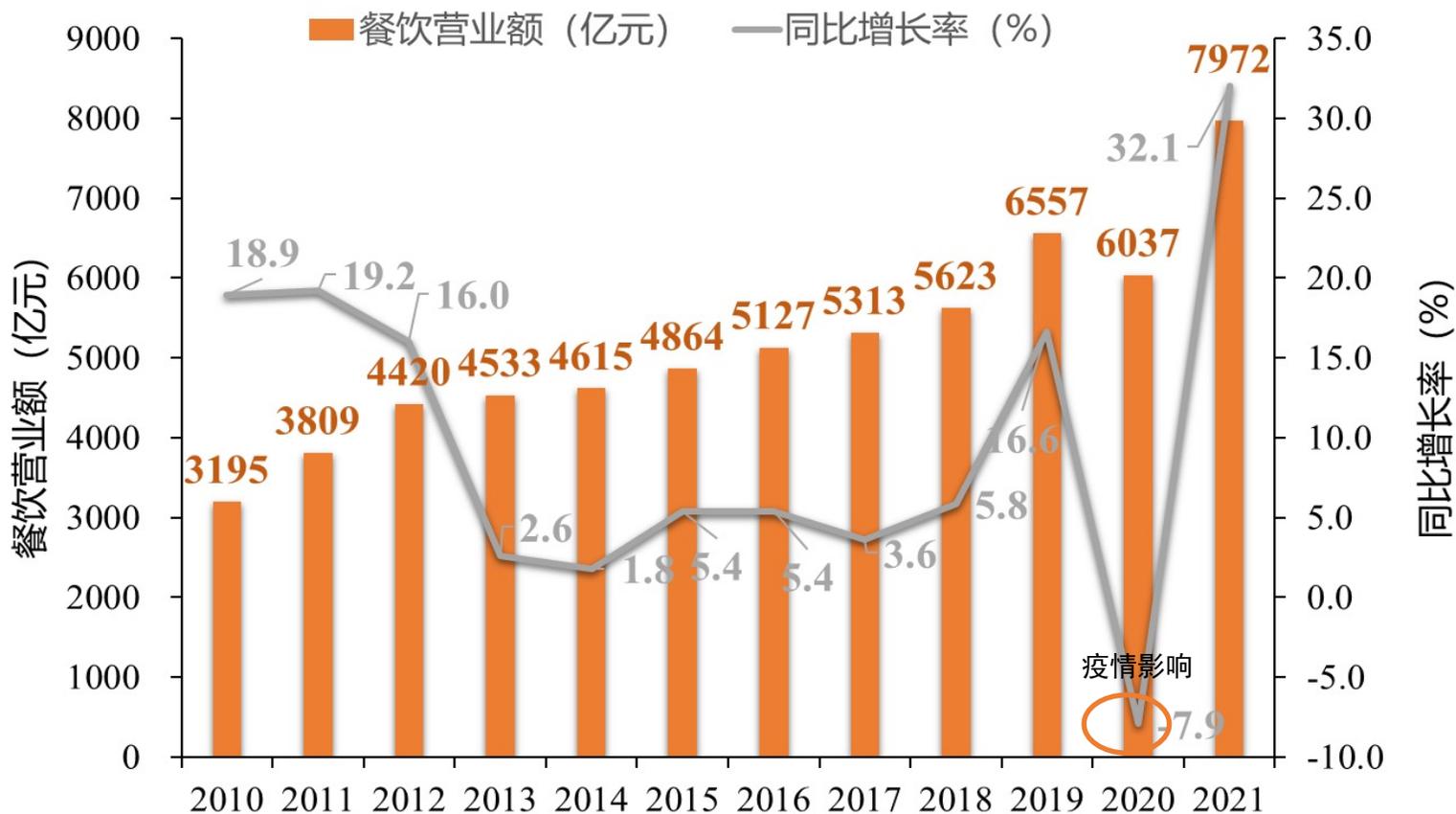
2016-2021年我国汽车保有量变化



不同油品的污染物排放分担率

汽车总量增长，燃油车占比较高 (96%)，但随着尾气排放标准加严、油品改进和新能源车替代而有效缓解

# 餐饮源对颗粒物污染的贡献认识比较模糊，亟待细化



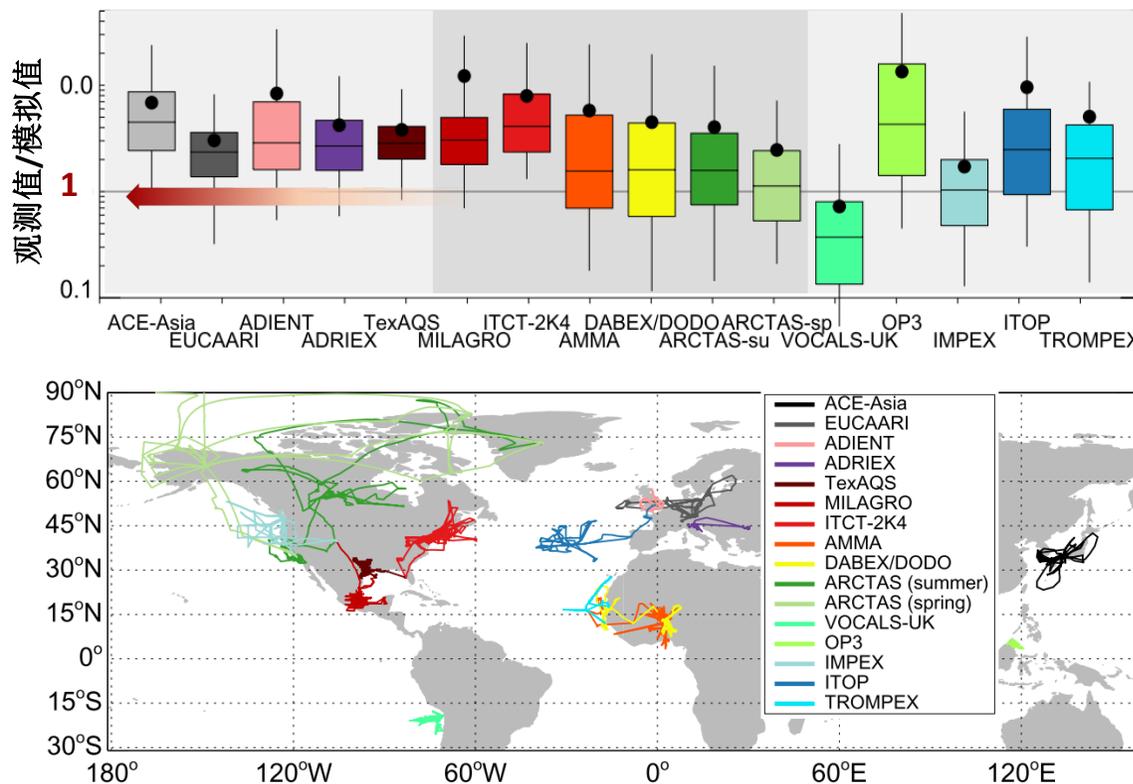
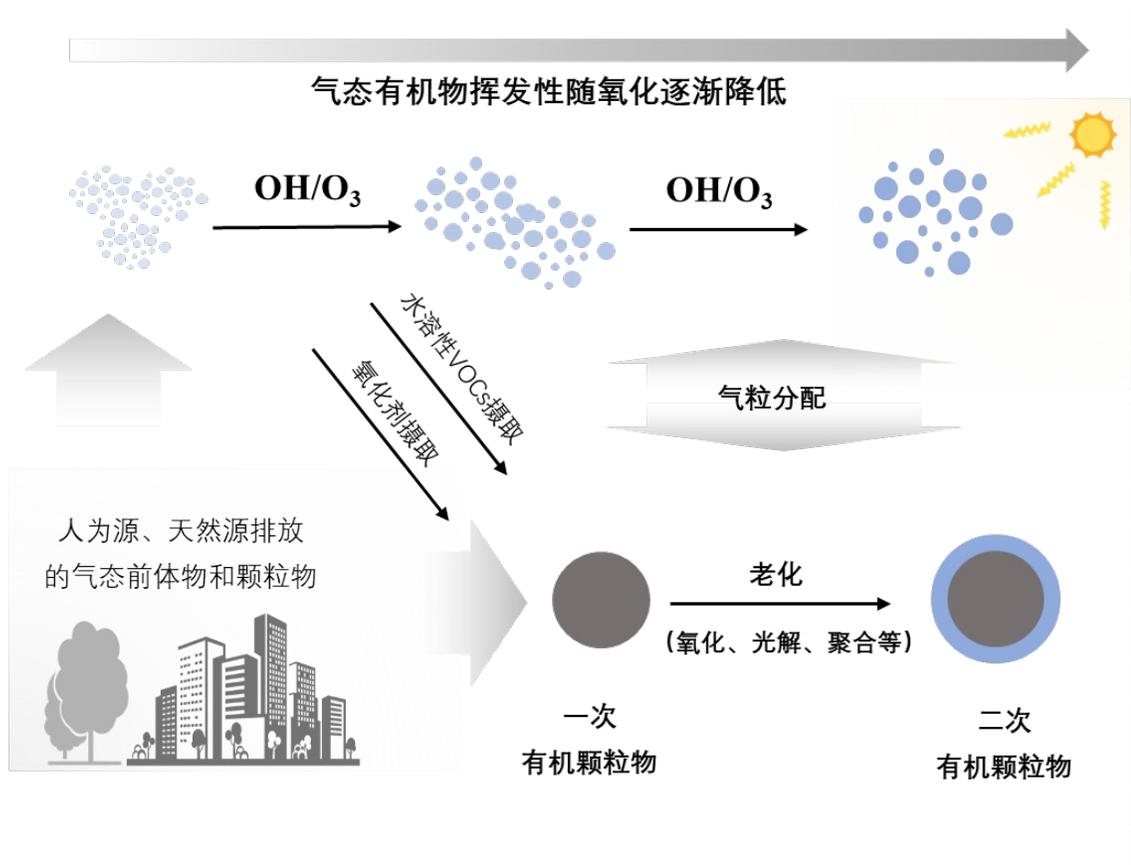
- 国标仅有油烟排放浓度限值；少量地方标准考虑非甲烷总烃的限值；在编白皮书增加室内外细颗粒物及VOCs限值
- 机动车源影响大，研究多，未来被削弱，而餐饮源影响小，研究少，未来更凸显

(数据来源：中国饭店协会、新华网)

# SOA生成机制不清，模式模拟结果与观测值无法闭合

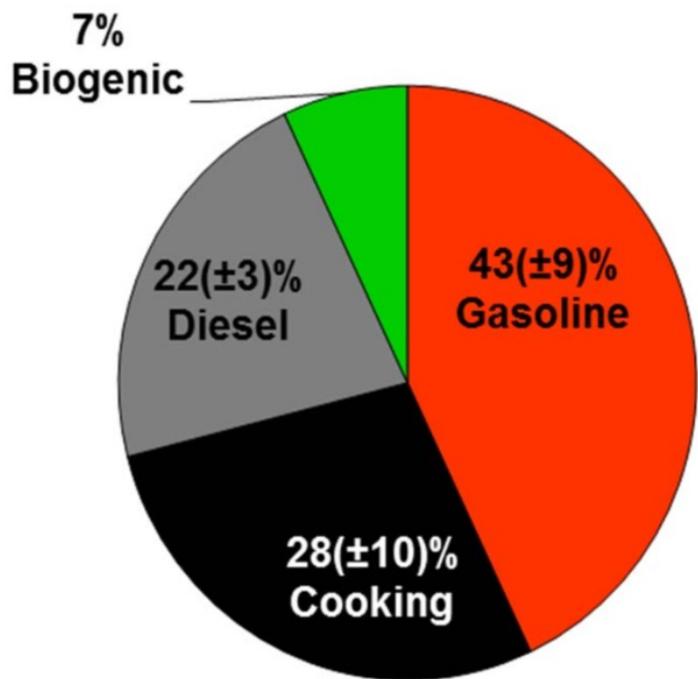
SOA生成机制复杂，气态前体物的气相氧化-气粒分配、非均相氧化和POA的老化

SOA模拟值与实测值无法闭合，常常被低估（观测值/模拟值 $>1$ ）



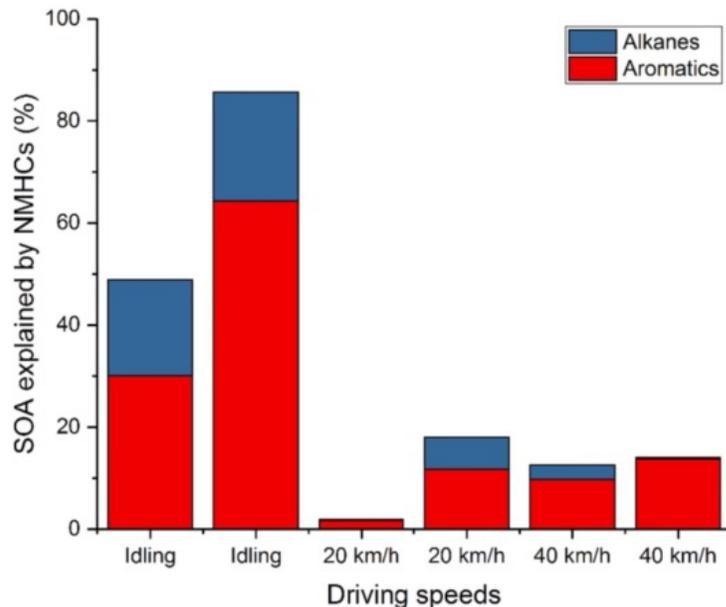
(Heald et al., GRL, 2011)

# 城市机动车与餐饮源SOA识别存在较大不确定性



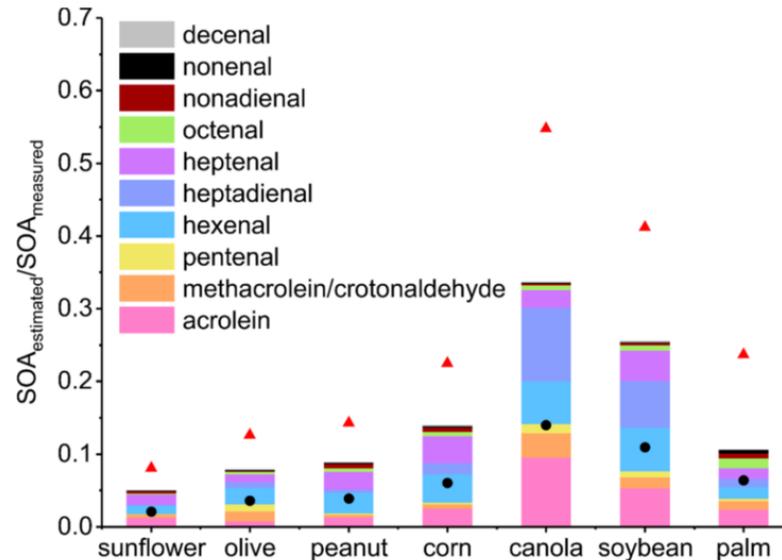
CMAQ模拟得到的

洛杉矶城市地区的SOA来源



多碳数烷烃/环烷烃、芳香烃类

对机动车SOA贡献显著



链状烷醛/烯醛类

对餐饮源SOA贡献显著

**不足：** 两类源SOA的生成机制不明，明确两类源SOA化学特征、气态前体物的类型，并建立基于直接测量的源SOA外场识别方法---实验室模拟

# 汇报内容

一. 研究背景与存在不足

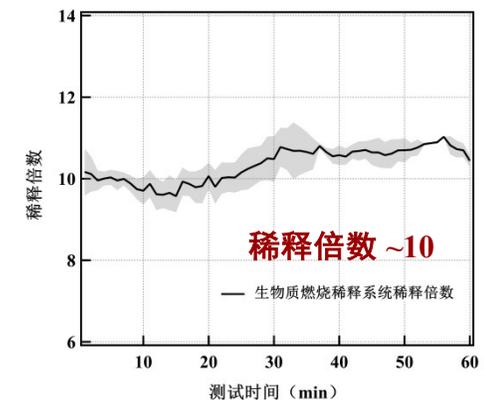
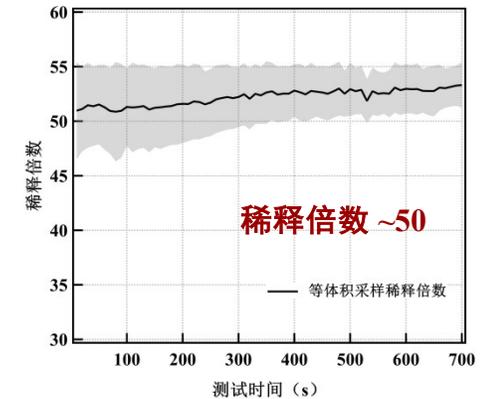
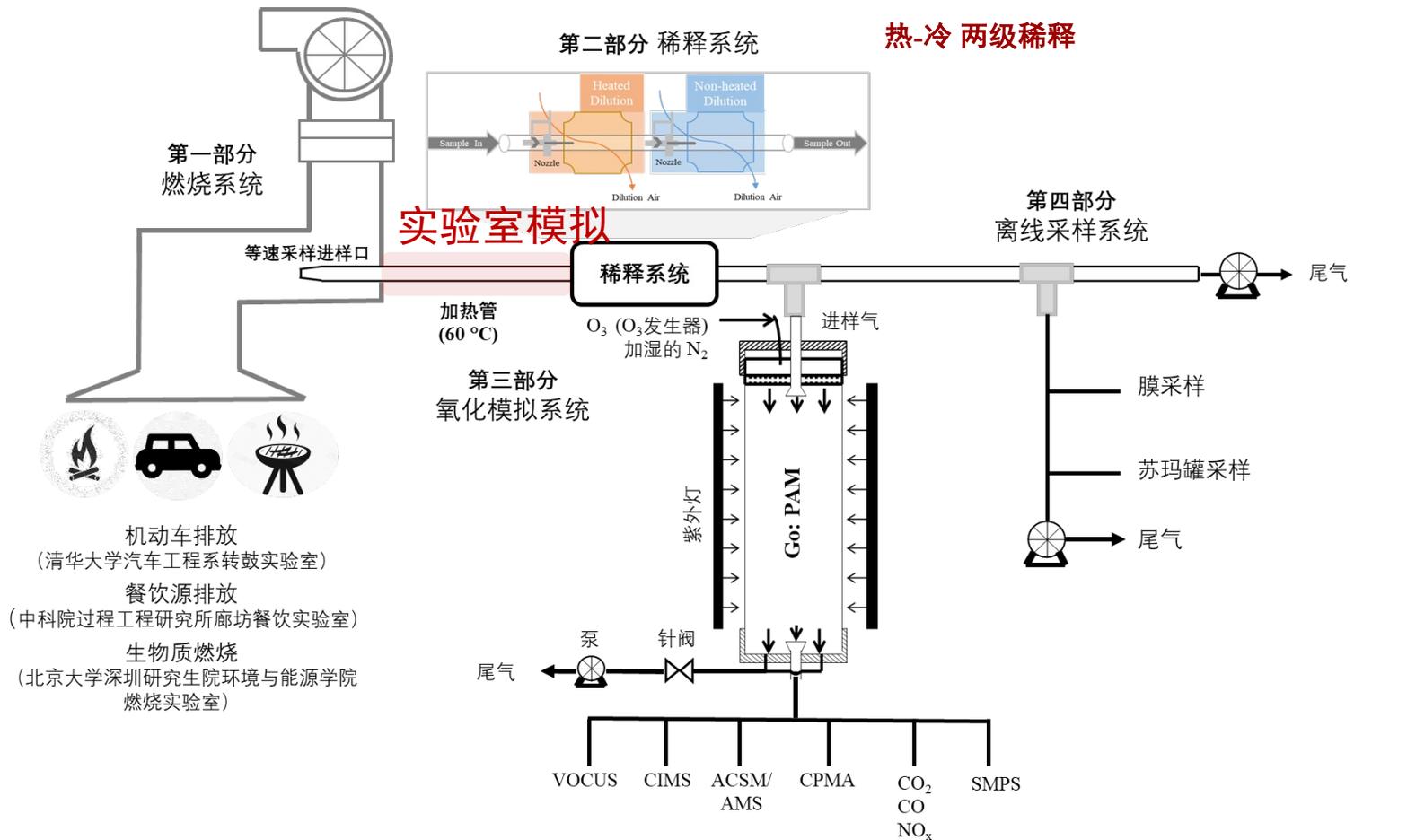
二. 科学问题与研究方案

三. 研究结果与未来展望

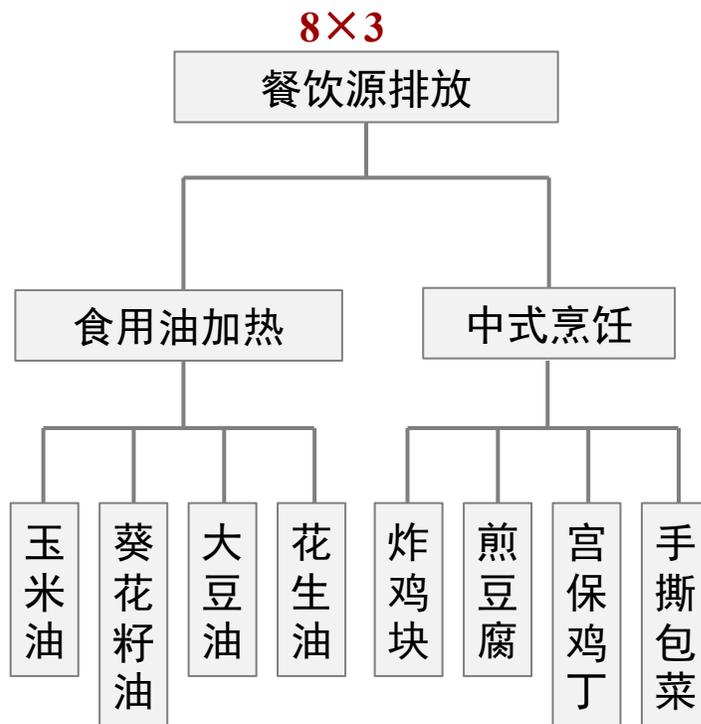
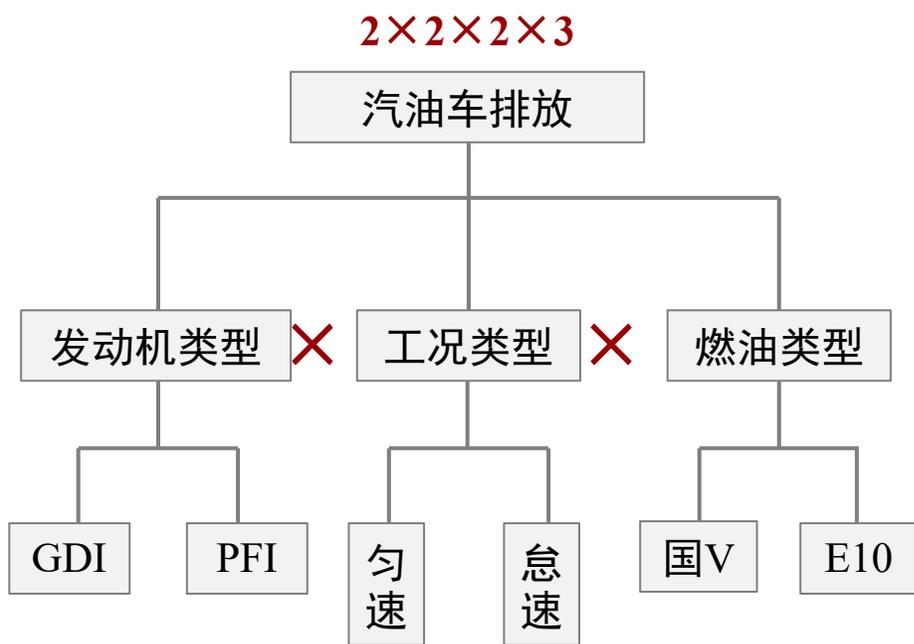
- 机动车源排放及光化学生成SOA与其影响因素
- 餐饮源排放及光化学生成SOA与其影响因素
- 城市生活方式源排放对SOA贡献及其健康效应

# 实验室模拟：源排放与氧化流动管二次生成模拟平台

- 由燃烧系统、稀释系统、氧化模拟系统和离线采样系统组成
- 保证系统的稳定性，扣除背景确保对源特征的认识，合理设计管路减少一次组分损失，平行实验（至少3次）



# 实验室模拟：我国汽油车和餐饮源排放和二次生成



# KITCHEN

Quartz Filter

Temp. Controller

Filter Tenax TA

Cooking Emission Source

LAB

Filter-Dilution System

GAS

CIMS

PAM

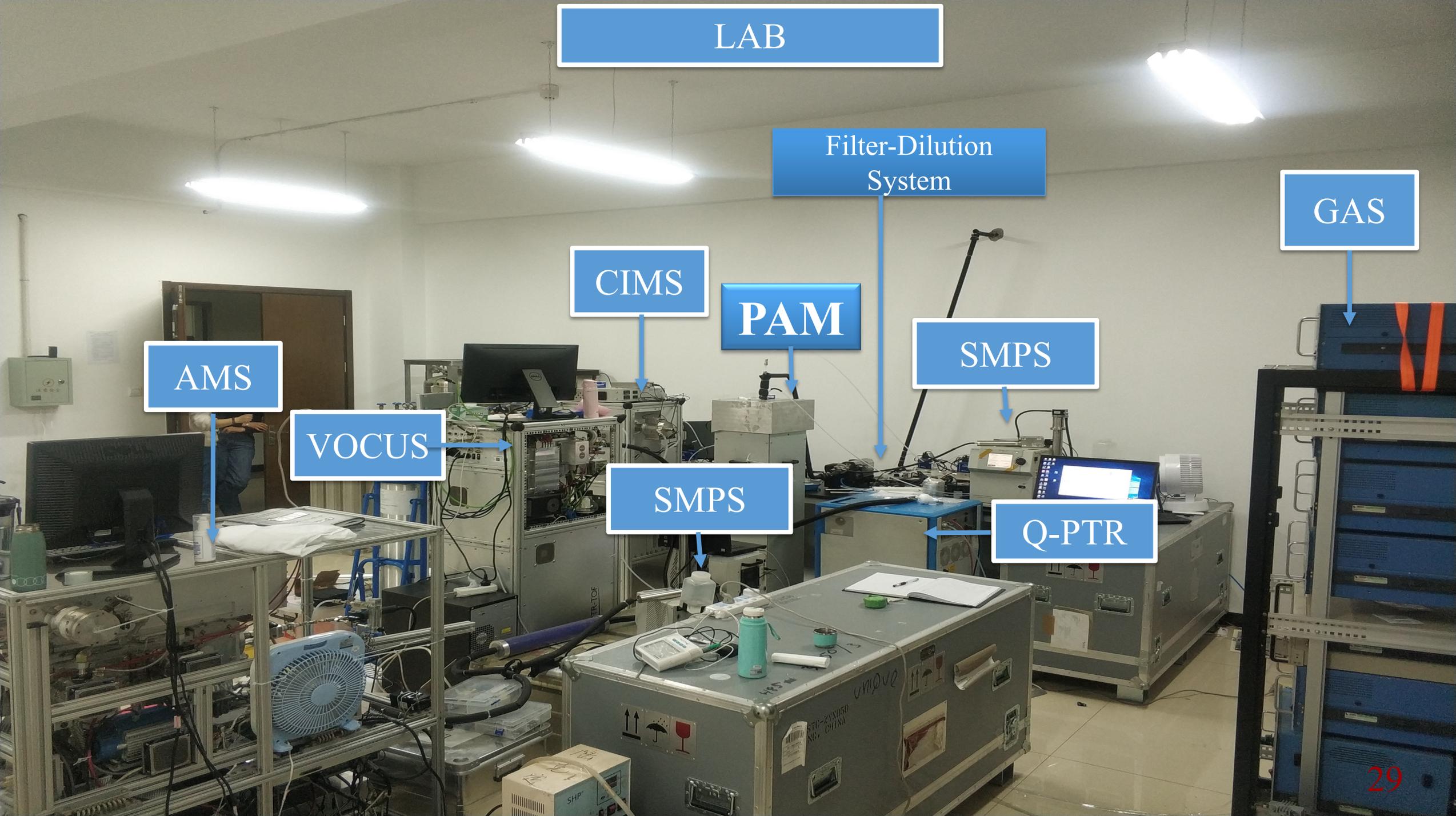
SMPS

AMS

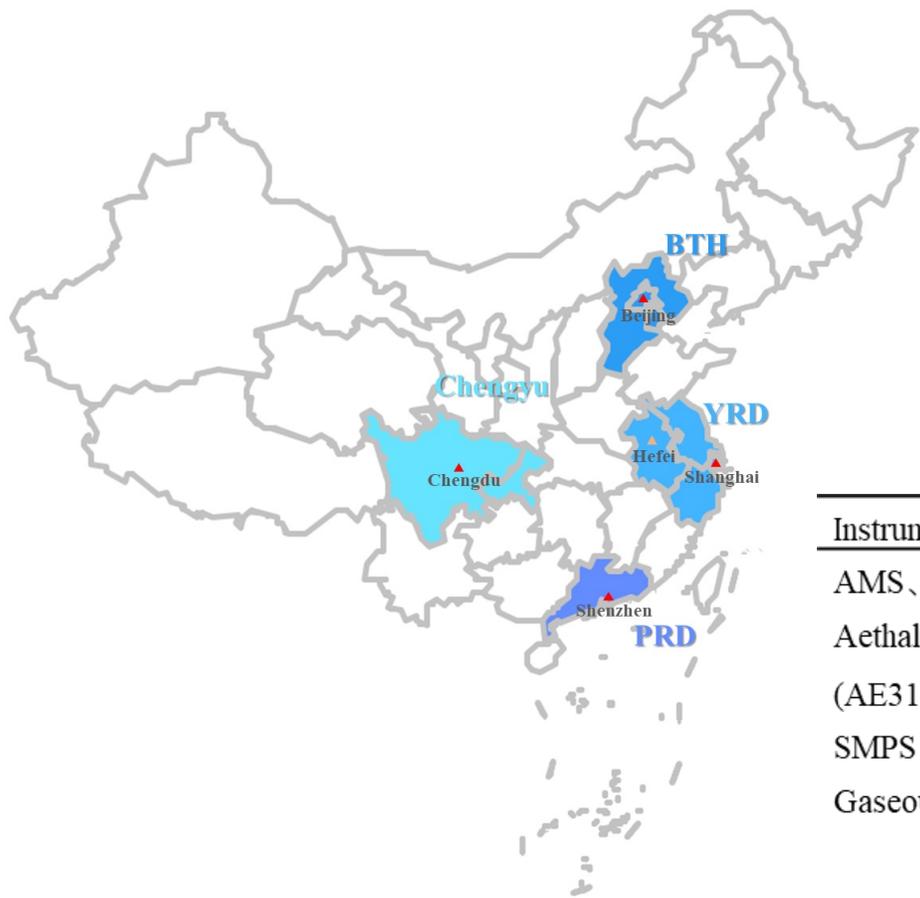
VOCUS

SMPS

Q-PTR



# 综合外场加强观测：获得典型性和代表性的结果



### 城市群人口和GDP

| 城市群 | 人口占比 (%) | GDP占比 (%) |
|-----|----------|-----------|
| 京津冀 | 7.7      | 10.1      |
| 长三角 | 17       | 24.1      |
| 珠三角 | 5.5      | 8.6       |
| 成渝  | 6.2      | 6.5       |
| 合计  | 36.4     | 49.3      |

### 观测仪器

| Instrument          | Parameters   | Time resolution | Manufacturer                       |
|---------------------|--|-----------------|------------------------------------|
| AMS、Q-ACSM          | NR-PM <sub>1</sub> composition   | 2 min           | Aerodyne Research Inc., USA        |
| Aethalometer (AE31) | BC   | 5 min           | Thermo/Magee Scientific Co., USA   |
| SMPS                | Aerosol number size  | 5 min           | TSI Inc., USA                      |
| Gaseous pollutants  | SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NO <sub>y</sub> , CO, O <sub>3</sub>       | 1 min           | Thermo Fisher Scientific Inc., USA |
| Meteorology         | Temperature, relative humidity, atmospheric pressure, wind speed and direction | 1 min           | Met One Instruments Inc., USA      |

注：除上海点的数据为2016年冬季、夏季外，其它站点均为2021、2022年的秋冬季数据

北京、上海、深圳、成都、合肥5个城市点，涵盖京津冀、长三角、珠三角、成渝四大城市群

# 汇报内容

一. 研究背景与存在不足

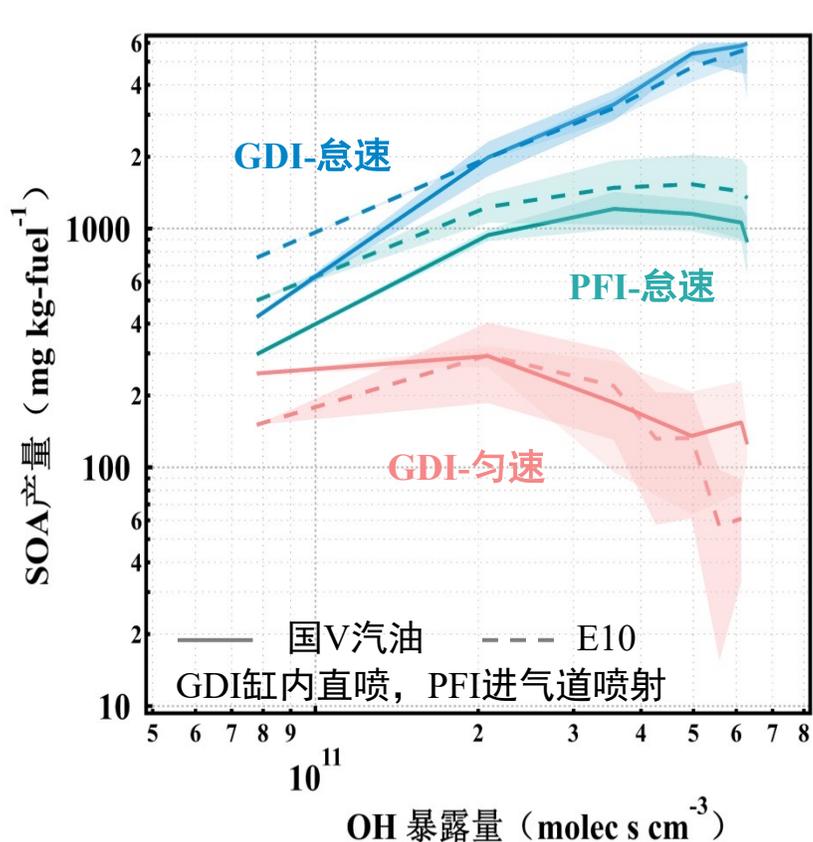
二. 科学问题与研究方案

三. 研究结果与未来展望

- 机动车源排放及光化学生成SOA与其影响因素
- 餐饮源排放及光化学生成SOA与其影响因素
- 城市生活方式源排放对SOA贡献及其健康效应

# 发动机类型和乙醇汽油对汽油车排放生成SOA影响

SOA产量受到发动机类型和工况的影响；10%的乙醇加入对SOA的生成并没有显著的改善



## 单调递增

光氧化龄 ~ 5d SOA达到峰值

峰值:  $5991 \pm 1427$  mg kg-fuel<sup>-1</sup> SOA/POA =  $\sim 245 \pm 123$

## 先增后减

光氧化龄 2-3d SOA达到峰值

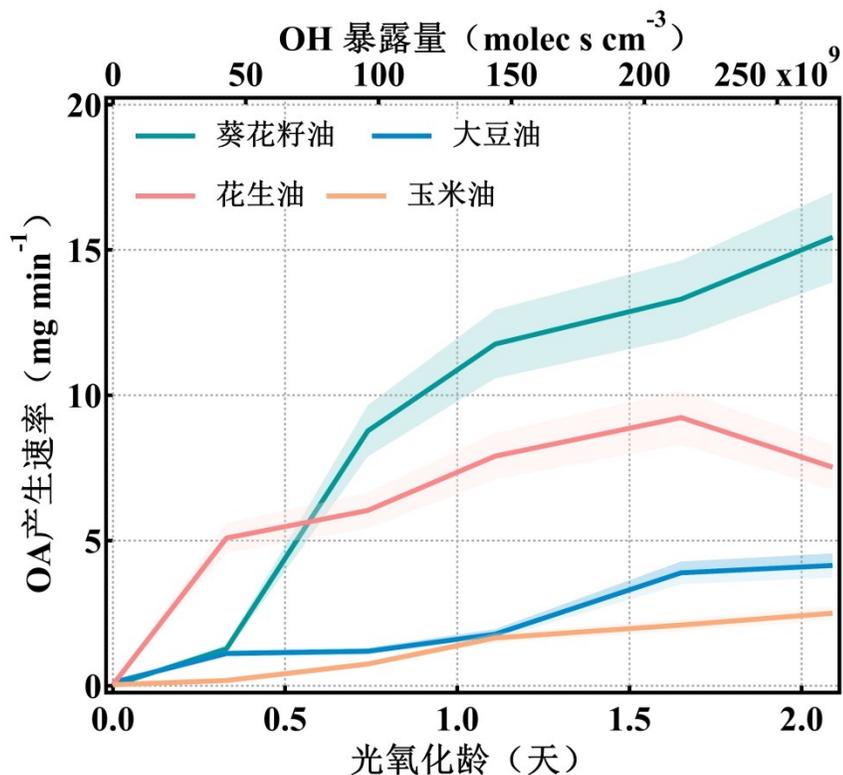
峰值:  $1542 \pm 525$  mg kg-fuel<sup>-1</sup> SOA/POA =  $\sim 150 \pm 81$

## 先增后减

光氧化龄 1-2d SOA达到峰值

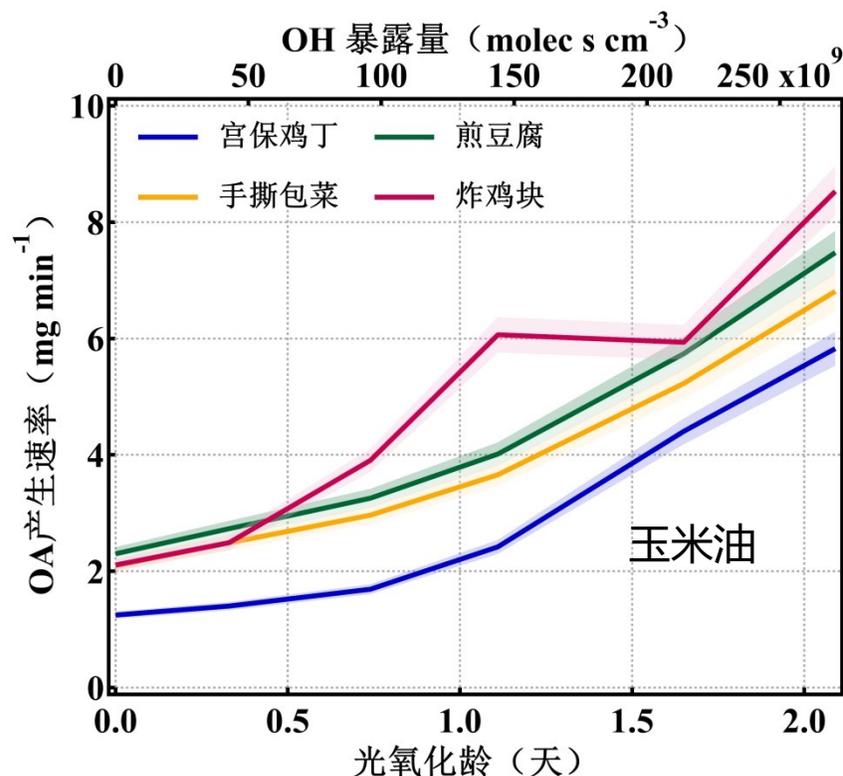
峰值:  $442 \pm 89$  mg kg-fuel<sup>-1</sup> ; SOA/POA =  $\sim 3.3 \pm 1.3$

# 餐饮源排放生成SOA及影响因素



葵花籽油是  
玉米油的~6倍

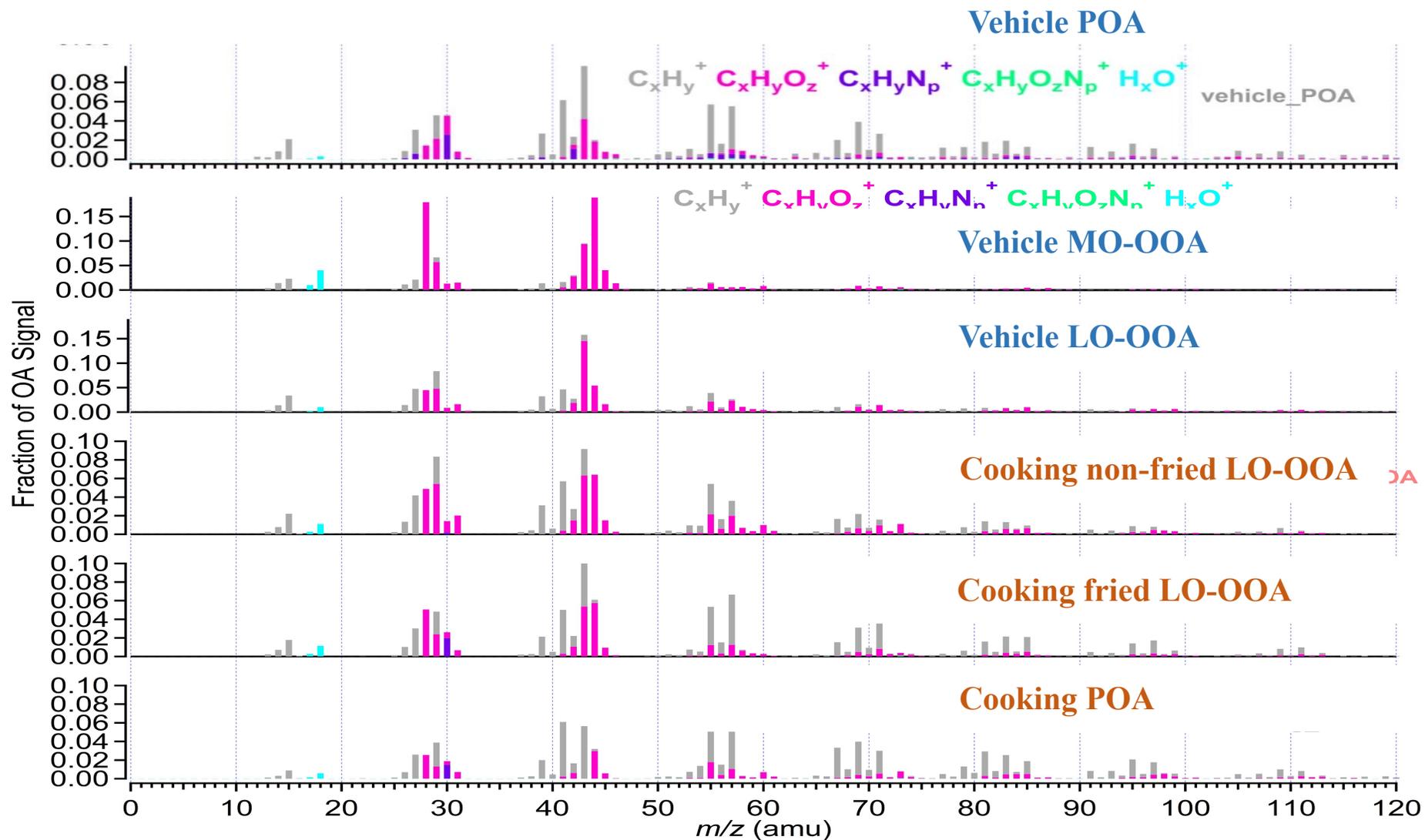
花生油是  
玉米油的~4倍



**SOA的生成速率：实际烹饪 > 加热食用油；加热食用油间的差异 > 烹饪方式间的差异**

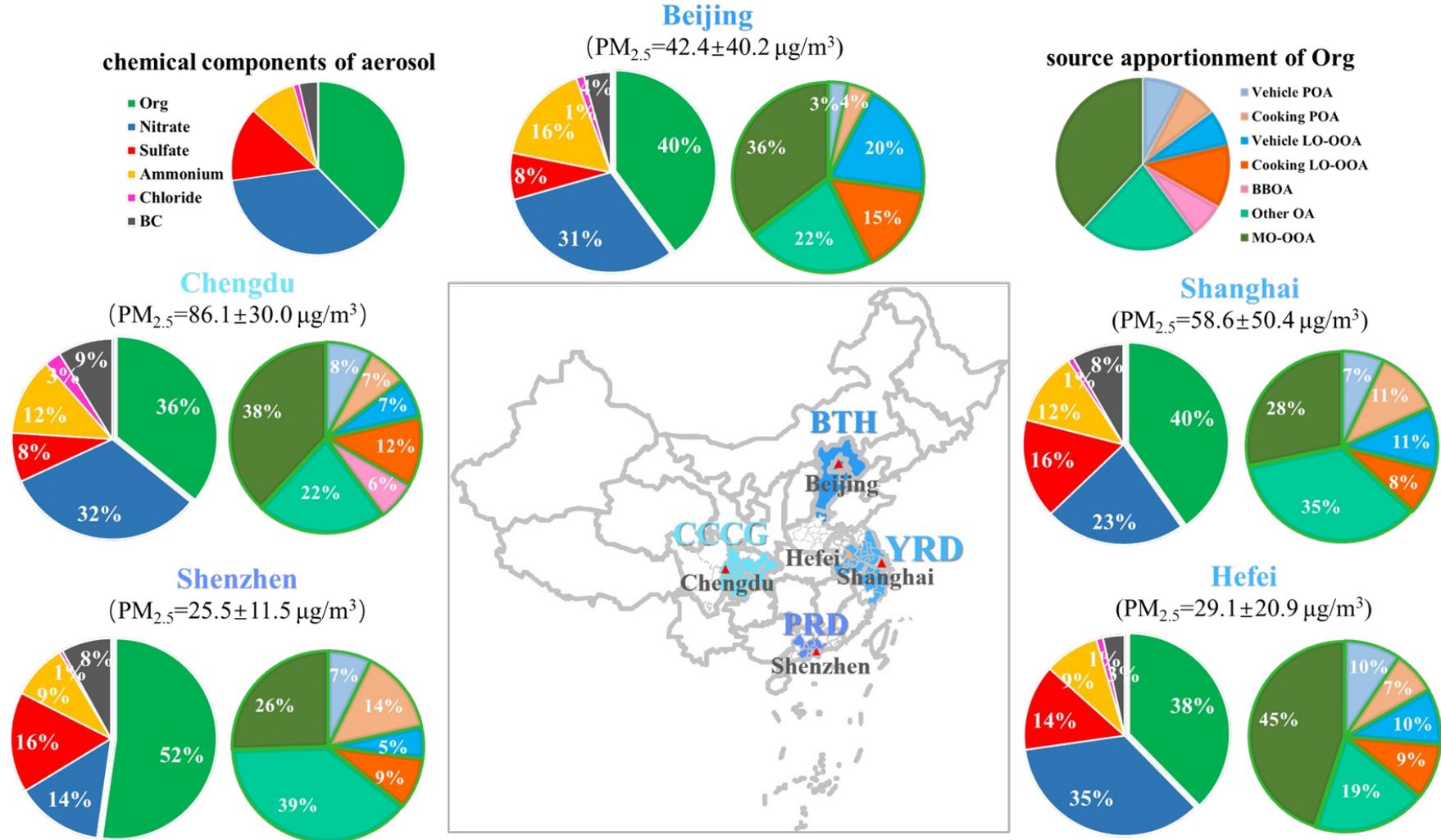
- 炸和煎相比其他菜品具有更高SOA生成速率；葵花籽油SOA生成速率显著高于其他食用油加热
- 相同油做不同菜，差异不大；温度相同加热不同油，差异较大
- 玉米油做菜SOA生成速率  $7.2 \text{ mg min}^{-1}$  > 只加热玉米油SOA生成速率  $2.5 \text{ mg min}^{-1}$

# 基于气溶胶质谱AMS建立SOA精细化解析方法



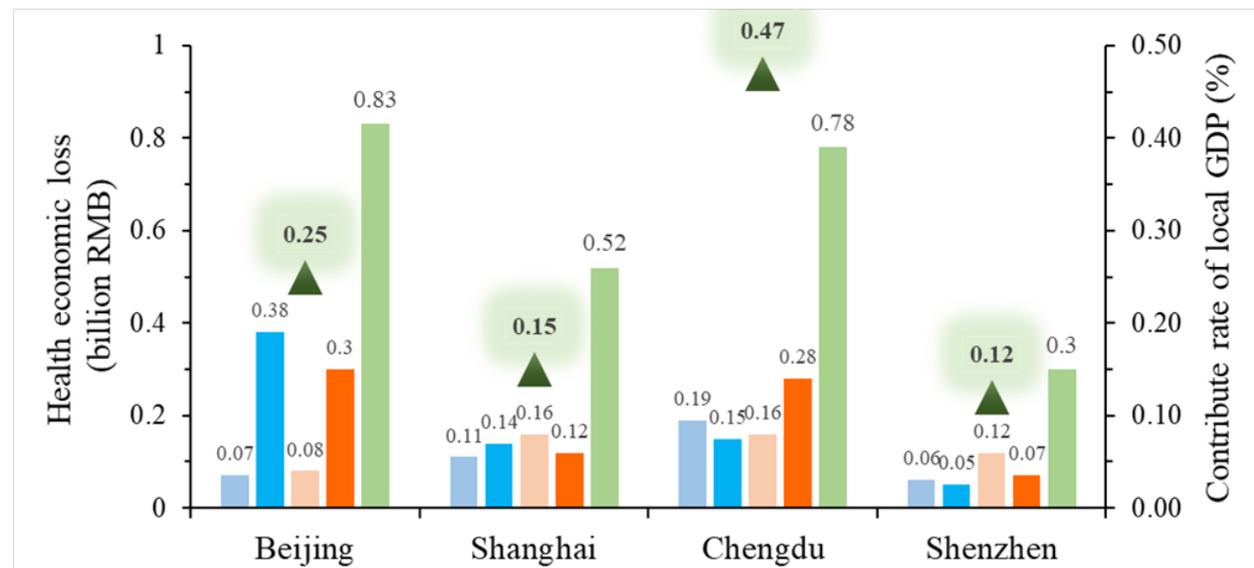
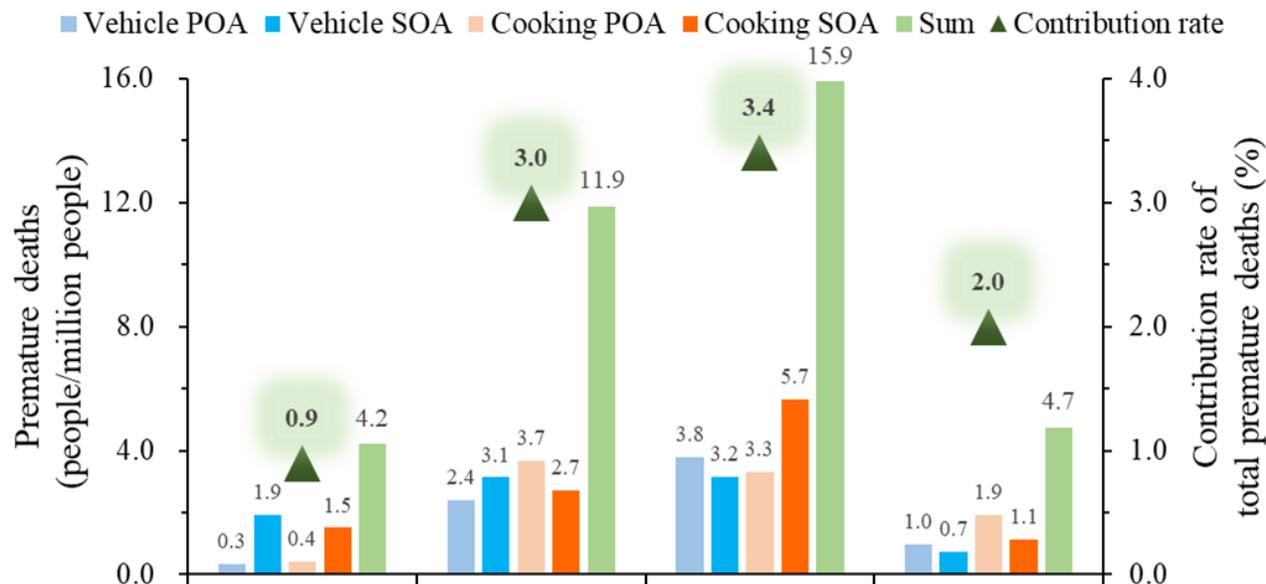
(Zhang Zirui, Hu Min\* et al. ACP, 2022; Zhu Wenfei, Guo Song\* et al., ACP, 2022)

# 我国重点城市群中5个城市OA来源解析



- 仅两类源POA对OA贡献为7-21%，但加上LO-OOA 占比为34-42%，如考虑到MO-OOA占比可高达75%

# 我国重点城市地区机动车与餐饮源OA的健康效应



- 各城市机动车源与餐饮源OA总贡献的月均死亡人数4.2-15.9人/百万人，占地方总死亡率的0.9-3.4%（高于北京2021年车祸月均死亡人数4.2人/百万人）
- 造成月均经济损失为3.0-7.1亿元，占地方GDP的0.12-0.47%（相当于月均生成3500辆TESLA Model 3 电动车）

# 小结

- 机动车和餐饮排放气态有机物（VOCs+IVOCs）是城市臭氧和SOA重要前体物，IVOCs对SOA贡献超过VOCs，对IVOCs研究仍处于起步阶段
- 机动车排放生成SOA受运行工况和发动机类型影响更大，怠速条件生成SOA是匀速的10倍，乙醇汽油对SOA生成影响不显著
- 实际餐饮与加热油无论从一次排放还是二次生成都存在较大差异，食用油的选择对排放后生成SOA影响更大，实际烹饪中不同烹饪方式主要影响排放因子，对排放组成影响较小
- 相同排放条件下，人为源排放生成SOA潜力，机动车>餐饮。在紧急防控污染时，对汽油车排放的控制可能会有更加显著的效果，餐饮排放管控对长期SOA控制更重要
- 我国重点城市群，两类源排放生成的POA、SOA可贡献总OA的34-42%（在污染过程中占比可高达75%），拓展了过去仅考虑两种源排放POA时的认知（贡献总OA的7-21%）。造成负面的健康效应（贡献过早死亡人数占总死亡率的0.9-3.4%，地方GDP损失0.12-0.47%）

# Publications

## Chemical Analysis Method:

- Non-target scanning of organics from cooking emissions using comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometer (GC×GC-MS), *Applied Geochemistry*, 2023.
- Investigation of partition coefficients and fingerprints of atmospheric gas- and particle-phase intermediate volatility and semi-volatile organic compounds using pixel-based approaches, *Journal of Chromatography A*, 2022.

## Emissions:

- Measurement report: Distinct emissions and volatility distribution of intermediate-volatility organic compounds from on-road Chinese gasoline vehicles: Implication of high secondary organic aerosol formation potential, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021.
- Impact of cooking style and oil on semi-volatile and intermediate volatility organic compound emissions from Chinese domestic cooking, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022.

## SOA Formation:

- Importance of Semivolatile/Intermediate-Volatility Organic Compounds to Secondary Organic Aerosol Formation from Chinese Domestic Cooking Emissions, *Environ Sci Tech Let*, 2022.
- Secondary aerosol formation from a Chinese gasoline vehicle: Impacts of fuel (E10, gasoline) and driving conditions (idling, cruising), *Science of the Total Environment*, 2021.

# Publications

## Ambient Source Apportionment & Health Effect:

- Mass spectral characterization of secondary organic aerosol from urban cooking and vehicular sources, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021.
- Seasonal variation of aerosol compositions in Shanghai, China: Insights from particle aerosol mass spectrometer observations, *Science of the Total Environment*, 2021.
- Secondary Organic Aerosol from Typical Chinese Domestic Cooking Emissions, *Environ Sci Tech Let*, 2021.
- Formation and Evolution of Secondary Organic Aerosol Derived from Urban Lifestyle Sources Vehicle Exhaust and Cooking Emission, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021.
- Secondary Organic Aerosol Formation in China from Urban-Lifestyle Sources: Vehicle Exhaust and Cooking Emission, *Science of the Total Environment*, 2023.
- Impact of water uptake and mixing state on submicron particle deposition in the human respiratory tract (HRT) based on explicit hygroscopicity measurements at HRT-like conditions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022.

