



# 决策所需尚待探究的科学问题

胡 敏

环境模拟与污染控制国家重点联合实验室（北京大学）

北京大学环境科学与工程学院

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

# 引发对空气质量的质疑

- 能见度下降感知到颗粒物污染
- 灰霾已经公众和政府关注的焦点问题
- 很多城市变成了雾都
- 灰霾污染在区域范围内大面积发生
- 空气质量评价(API)不能够很好地表征空气质量
- 灰霾天气使得PM<sub>2.5</sub>污染问题成为最重要的环境污染问题

# 新的《环境空气质量标准》发布

- **2012年2月29日发布《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），2016年1月1日实施**
  - 本标准1982年首次发布，1996第一次修订，2000年第二次修订，本次是第三次修订
  - 调整了环境空气功能区分类，将三类区并入二类区
  - 增设了PM<sub>2.5</sub>浓度限值和O<sub>3</sub> 8h平均浓度限值
  - 调整了PM<sub>10</sub>,NO<sub>2</sub>, Pb, 苯并a芘浓度限值
  - 调整了数据统计的有效性规定
- **与新标准同步实施的《环境空气质量指数（AQI）技术规定（试行）》，2016年1月1日实施**
  - 增加了环境质量评价的污染物因子，可以更好地表征我国环境空气质量状况，反映当前复合型大气污染形势；
  - 调整了指数分级分类表述方式，完善了空气质量指数发布方式

# 新的《环境空气质量标准》

表 1 环境空气污染物基本项目浓度限值

污染物项目	平均时间	浓度限值		单位
		一级	二级	
二氧化硫 (SO <sub>2</sub> )	年平均	20	60	μg/m <sup>3</sup>
	24 小时平均	50	150	
	1 小时平均	150	500	
二氧化氮 (NO <sub>2</sub> )	年平均	40	40	μg/m <sup>3</sup>
	24 小时平均	80	80	
	1 小时平均	200	200	
一氧化碳 (CO)	24 小时平均	4	4	mg/m <sup>3</sup>
	1 小时平均	10	10	
臭氧 (O <sub>3</sub> )	日最大 8 小时平均	100	160	μg/m <sup>3</sup>
	1 小时平均	160	200	
颗粒物 (粒径小于等于 10 μm)	年平均	40	70	μg/m <sup>3</sup>
	24 小时平均	50	150	
颗粒物 (粒径小于等于 2.5 μm)	年平均	15	35	μg/m <sup>3</sup>
	24 小时平均	35	75	

环境空气功能区分为二类：一类区为自然保护区、风景名胜区和需要特殊保护的区域；二类区为居住区、商业交通居民混合区、文化区、工业区和农村地区。

**一类区适用一级浓度限值，二类区适用二级浓度限值**

# 新的《环境空气质量标准》

表 2 环境空气污染物其他项目浓度限值

污染物项目	平均时间	浓度限值		单位
		一级	二级	
总悬浮颗粒物 (TSP)	年平均	80	200	μg/m <sup>3</sup>
	24 小时平均	120	300	
氮氧化物 (NO <sub>x</sub> )	年平均	50	50	
	24 小时平均	100	100	
	1 小时平均	250	250	
铅 (Pb)	年平均	0.5	0.5	
	季平均	1	1	
苯并[a]芘 (BaP)	年平均	0.001	0.001	
	24 小时平均	0.002 5	0.002 5	

# PM<sub>2.5</sub>标准与PM<sub>2.5</sub>监测

## 加快实现环境管理战略转型

- PM<sub>2.5</sub>标准与世界卫生组织(WHO)过渡期第1阶段目标值相同
- PM<sub>2.5</sub>监测 “**四步走**”
  - 2012年，将在京津冀、长三角、珠三角等重点区域以及直辖市和省会城市开展PM<sub>2.5</sub>和臭氧监测；
  - 2013年在113个环境保护重点城市和环保模范城市开展监测；
  - 2015年在所有地级以上城市开展监测；
  - 2016年则是新标准在全国实施的关门期限，届时全国各地都要按照该标准监测和评价环境空气质量状况，并向社会发布监测结果。
- 我国环境管理开始由以环境污染控制为目标导向，向以环境质量改善为目标导向转变

# 内容

- 准确监测PM<sub>2.5</sub>
- PM<sub>2.5</sub>污染的来源解析
- 区域二次转化与灰霾成因
- 控制对策建议

# 一、准确监测PM<sub>2.5</sub>

1. 区域监测网络建设
2. 超级站建设
3. PM<sub>2.5</sub>监测技术



# 1.1 区域监测网络建设

- 区域大气复合污染状况和特征分析
- 监测网络设计技术
- 监测网络优化技术

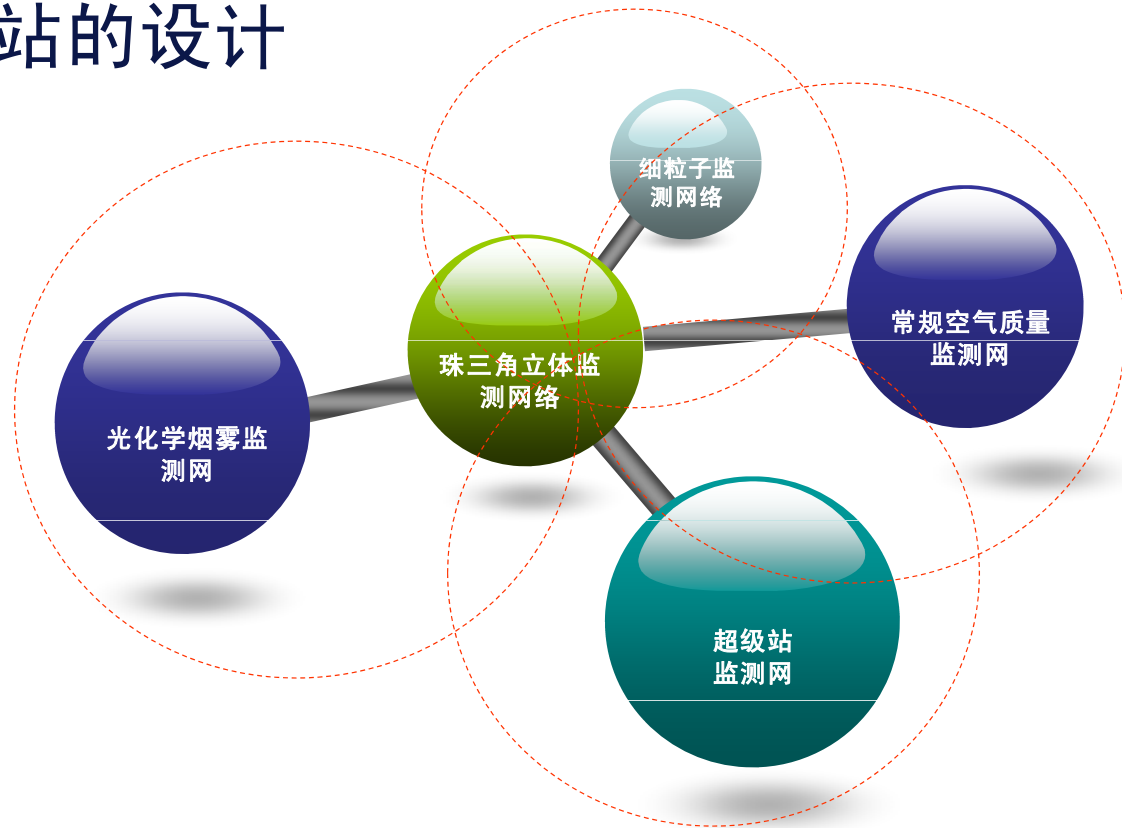
# 区域监测网络建设

- 在现有城市站基础上增设区域站
- 针对PM<sub>2.5</sub>复杂的物理化学和光学特性，增设超级站
  - 监测方法的比对
  - 综合开展PM<sub>2.5</sub>演变规律分析
  - 揭示PM<sub>2.5</sub>来源与转化
  - 阐明灰霾成因和重污染过程形成机制
  - QA/QC，研讨与交流

# 监测网络设计技术

1. 监测网络及各类监测体系的设计
2. 各类监测站的设计

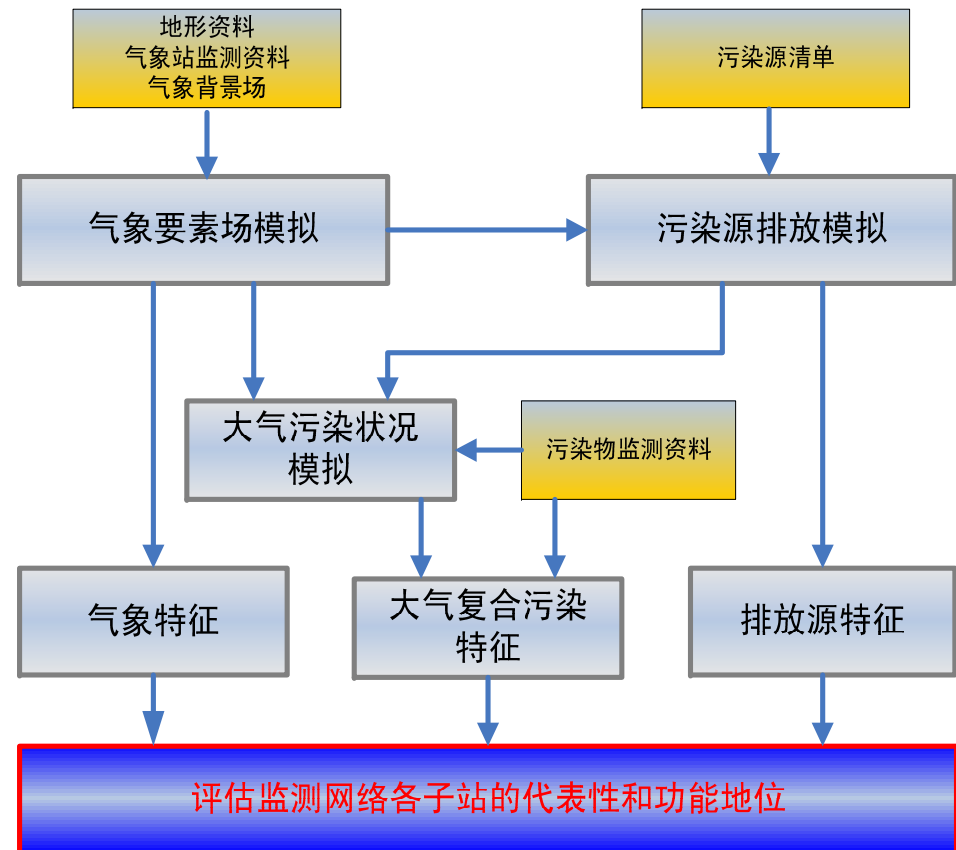
- 城市
- 区域
- 背景
- 移动
- **超级**
- 功能



各种测站功能组合，满足各种要求

# (1) 区域大气复合污染状况和特征分析

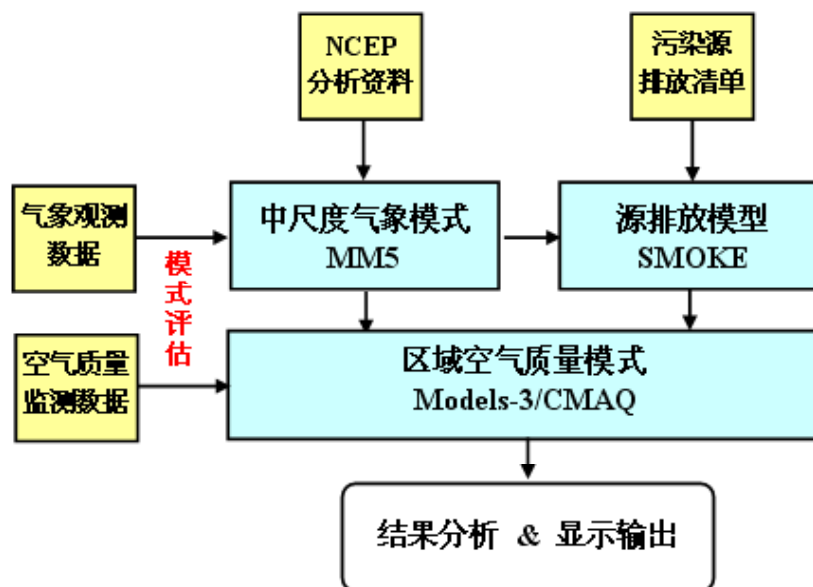
- 空气质量模型评价区域大气复合污染现状和特征
- 评估现有站点的代表性和功能地位
- 监测数据统计学分析  
区域污染特征



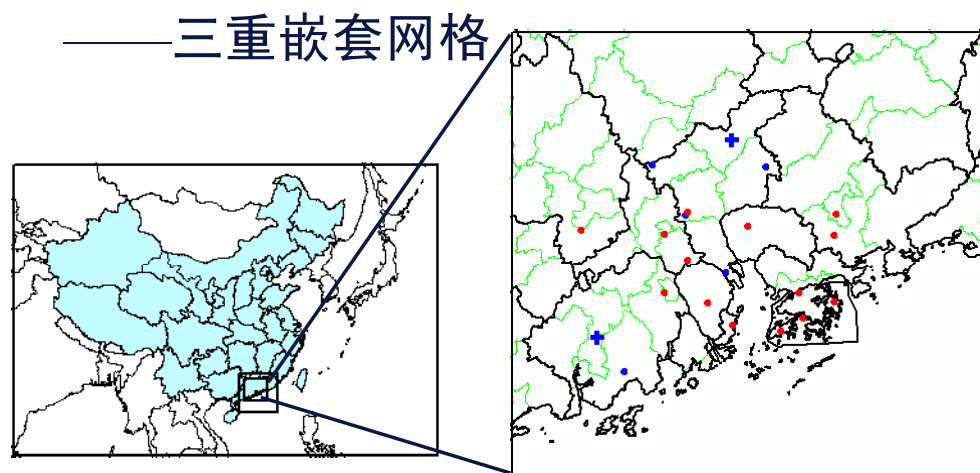
# 空气质量模型评价区域大气复合污染特征

## 空气质量模式系统的组成

- MM5 气象场模拟
- SMOKE 污染源排放处理
- Models-3/CMAQ 空气质量模拟



## 模拟区域



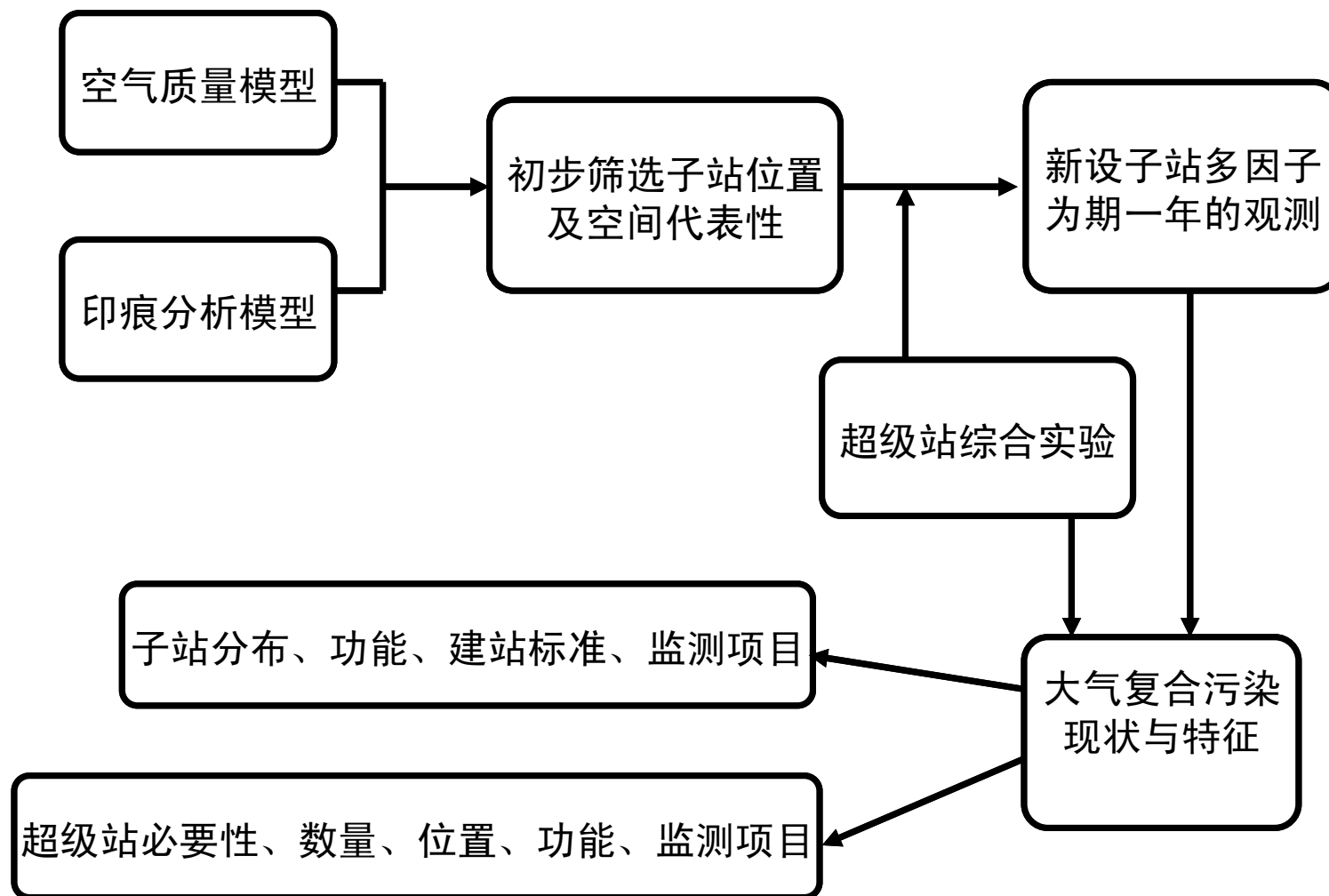
模拟区域	第一重	第二重	第三重
分辨率 (km)	36	12	4
网格数目	184*124	52*52	93*87
面积 (km <sup>2</sup> )	6624*4464	624*624	372*348

模拟时间：2006年1、4、8、10月

# 提出监测网络优化建议

- **现有站点的重复性：**顺德党校-佛山惠景城、深圳荔园-香港荃湾-香港东涌、中山紫马岭-珠海唐家这三组站点在解析过程中始终有很好的相关性，有一定的重复性。
- **区域站的区域代表性：**从化天湖、惠州金果湾、香港塔门3个区域站基本代表了珠三角北部、东部和珠江口地区的背景情况，但是广州万顷沙站点没有很好的代表性。
- **需要增设的点位：**珠三角东南部地区位于广佛秋冬季下风向，却没有代表该区域背景浓度的区域站，建议在江门市境内增设区域站。

## (2) 监测网络设计技术路线



# 监测网络设计研究方案

## 1. 监测网络增设站点试运行

基于对现有珠江三角洲区域监测网站评估结果，以及空气质量模型和印痕分析模型模拟，新设5个子站：台山、鹤山、清远、博罗、广州，对PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO开展为期一年长期测量(2008年10月-2009年10月)

## 2. 监测网络综合观测实验与技术验证

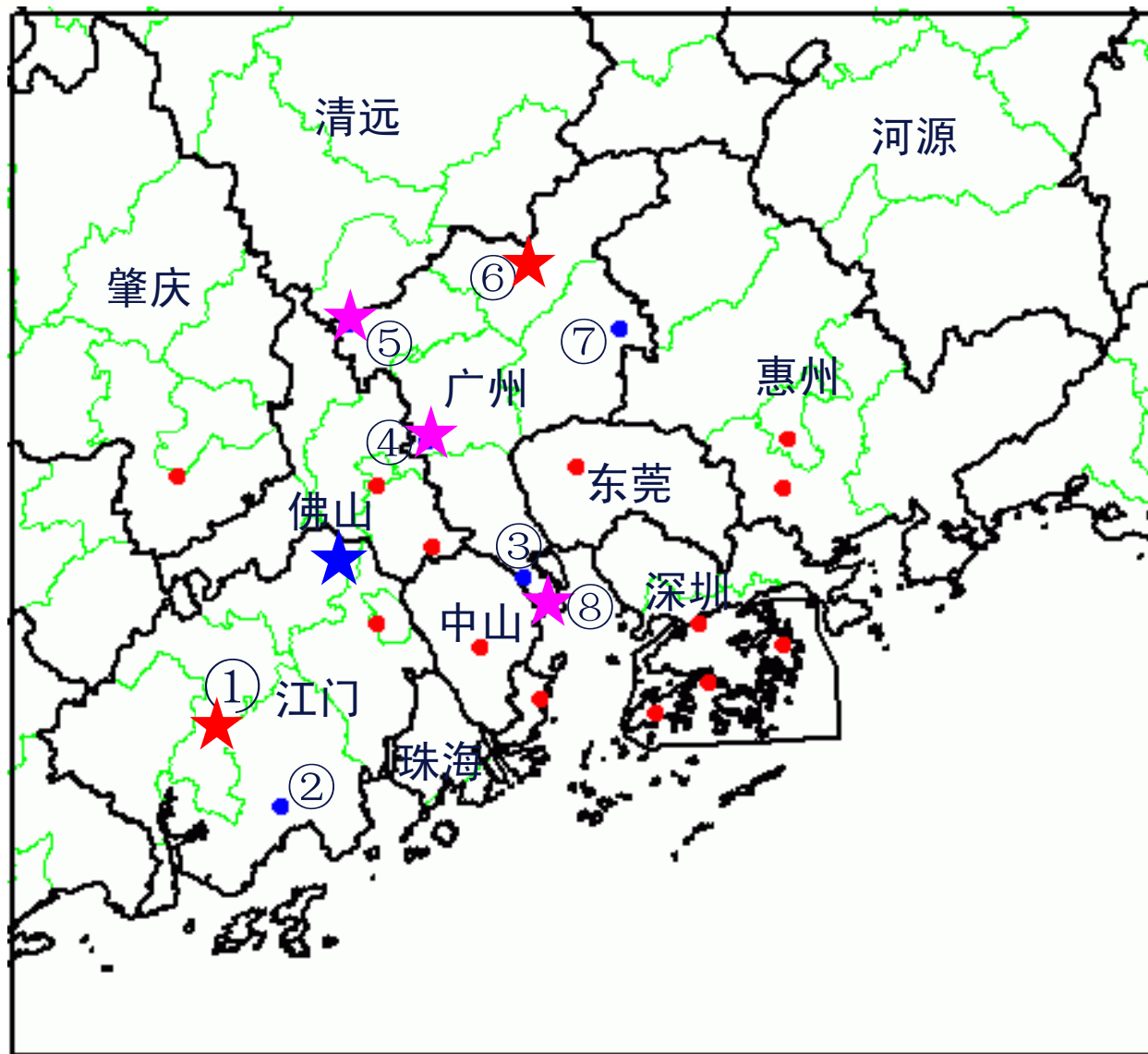
2008年秋季从化、广州、江门开平、万顷沙

2010年秋季亚运期间从化、广州、鹤山、万顷沙

典型季节设立综合观测站，配置多种监测仪器和监测技术，对大气污染中关键二次污染物及其形成、转化和传输规律进行观测，为超级站设计和技术配置提供支持



# 区域监测网络设计



## 站点分布

★ 鹤山超级站

① 开平

② 端芬

③ 万顷沙

④ 省站

⑤ 后花园

⑥ 天湖

⑦ 西角村

⑧ 新垦

新设子站 5个

加强站/超级站 4个

## (3) 监测网络优化技术

### 优化原则、程序及点位数量的确定

#### 布点原则

- 1.目的性
- 2.层次性
- 3.代表性
- 4.完整性
- 5.可行性
- 6.行政区划

#### 优化布点程序

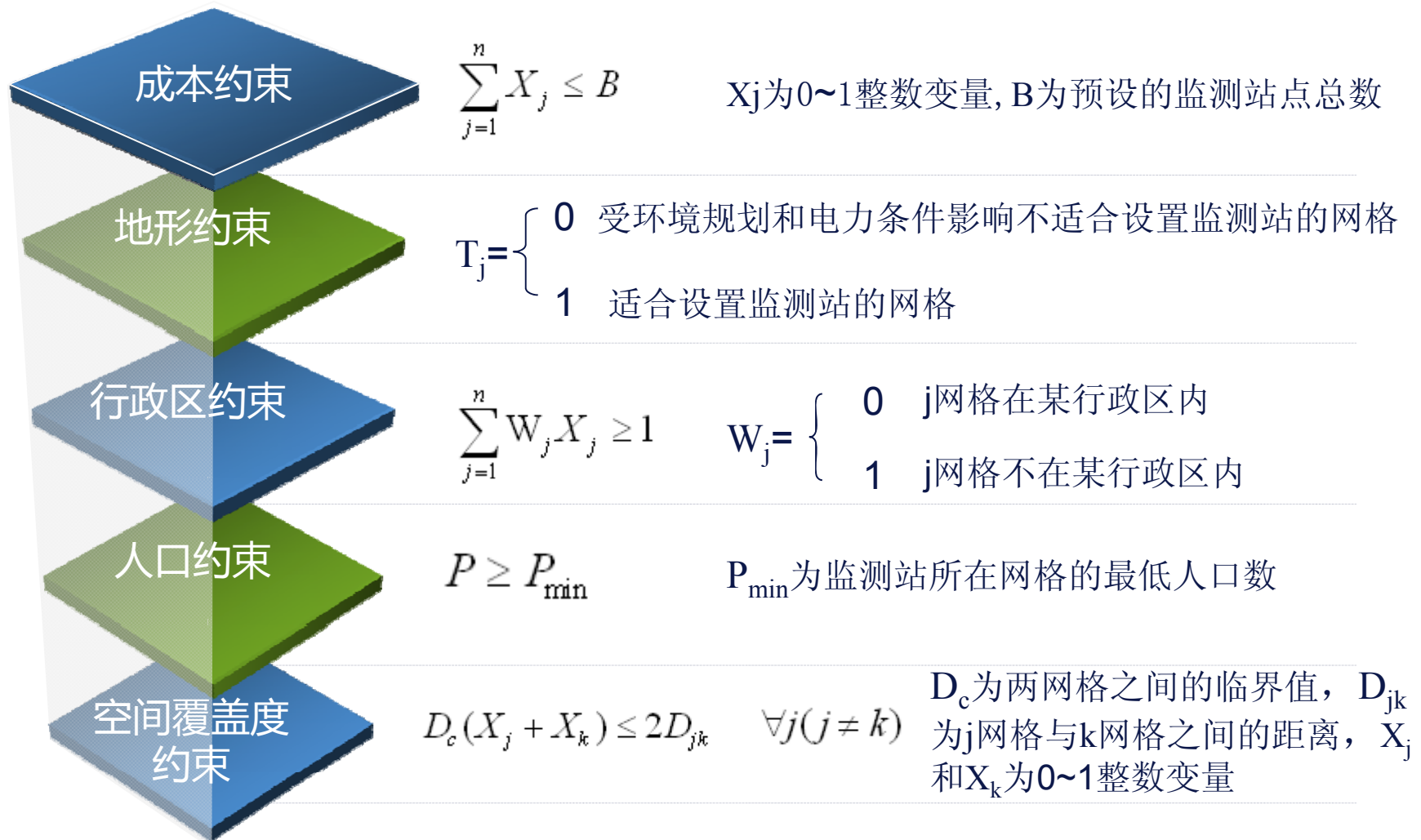
- 1.明确目的和任务
- 2.现状调查
- 3.网格实测或模拟
- 4.网络点位数优化
- 5.监测点位的确定
- 6.网络运行评估

#### 点位数量确定

- 1.人口分布法
- 2.数学统计法
- 3.区域布点法
- 4.综合经验判断法

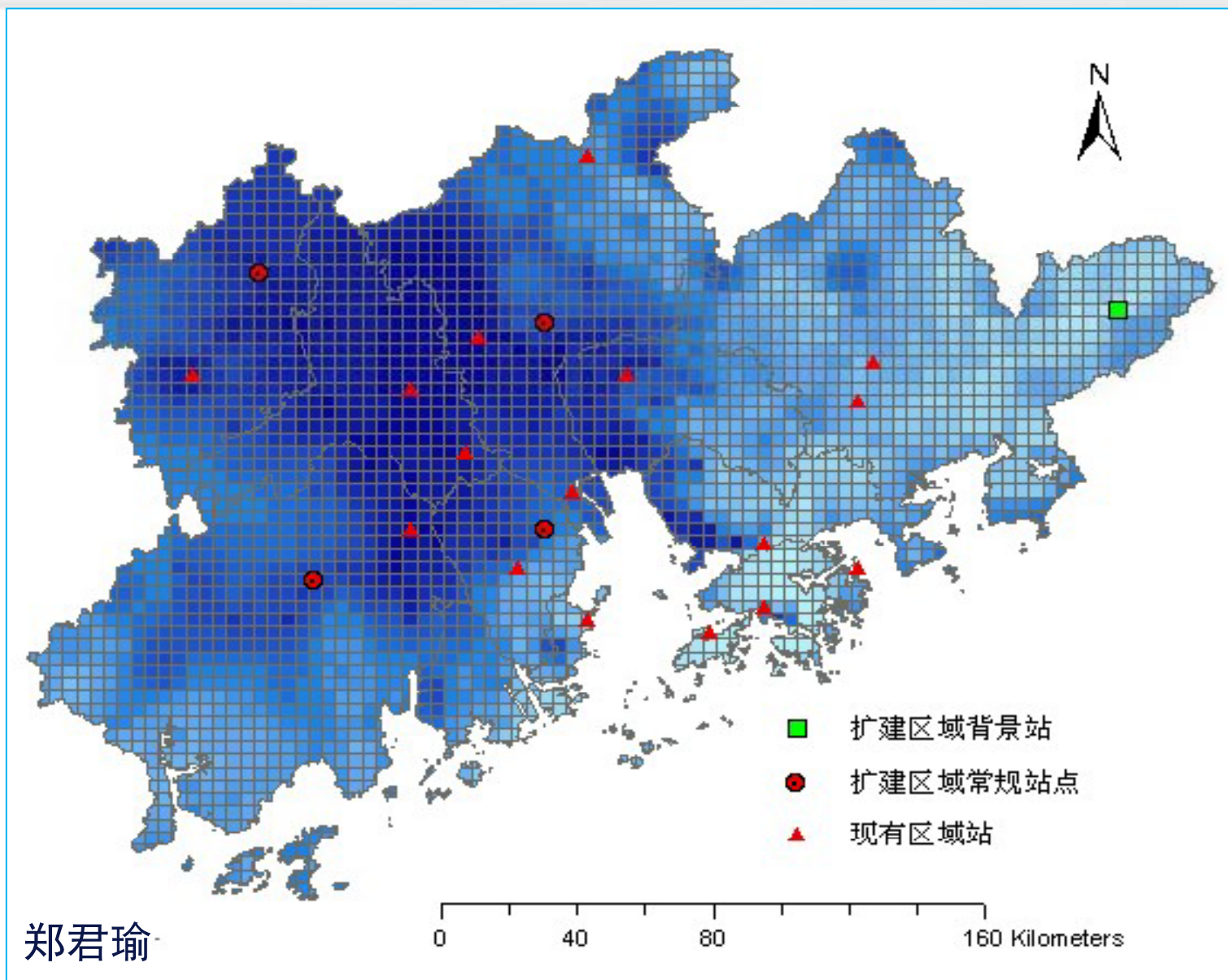
郑君瑜

# 多目标优化方法：约束条件确定



郑君瑜

# 优化结果—现有与扩建站位



## 1.2 超级站选址的主要原则

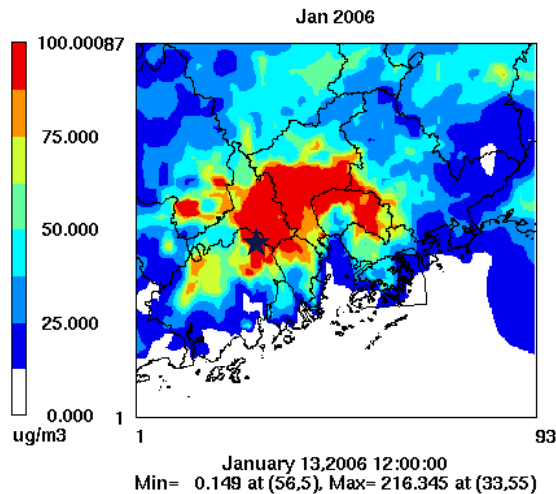
- 空间重要性和代表性：有利于监控大气污染过程、输送、反应机理（主要目标污染物： $O_3$ 和 $PM_{2.5}$ ）
- 地形地貌：地势平缓、气流畅通、视野开阔，避开大型水库河流，土地利用程度合理
- 规划相容性：不易受地区发展规划影响
- 局地污染影响：避开主要大气污染源和人为干扰
- 现实可能性：方便解决交通、水电和维护问题

# 综合观测—超级站—技术比对和示范

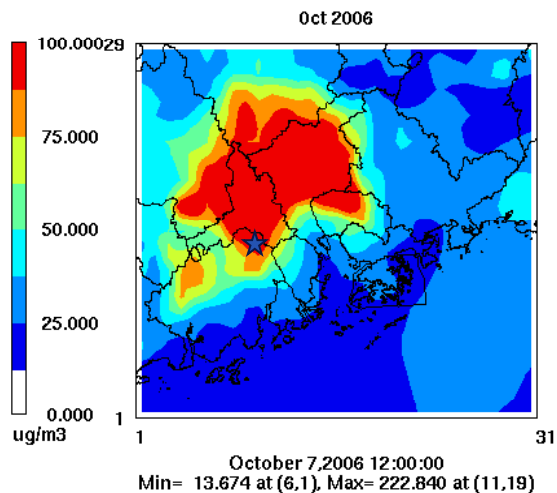
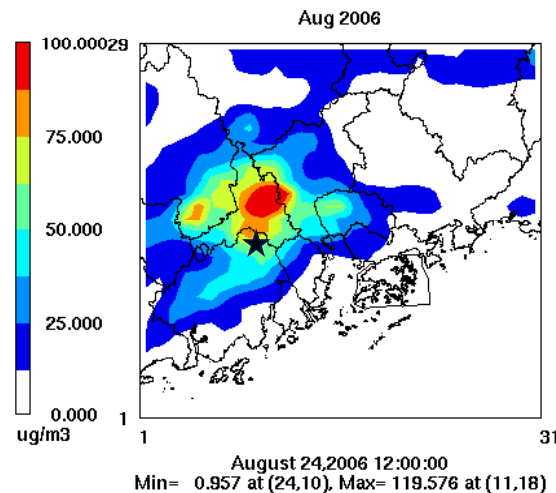
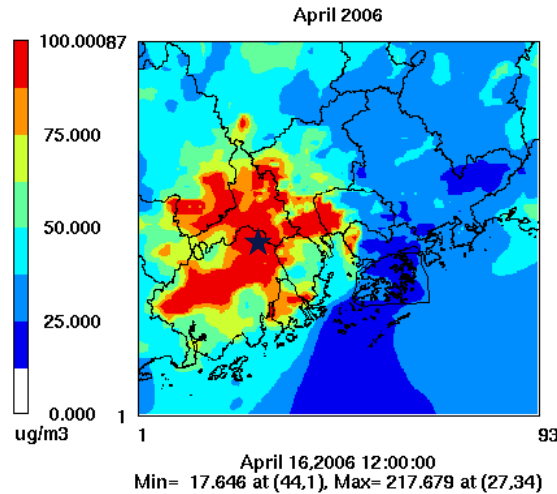
城市站	区域站/背景站	超级站
<ul style="list-style-type: none"> <li>● CO</li> <li>● NO</li> <li>● NO<sub>2</sub></li> <li>● SO<sub>2</sub></li> <li>● PM<sub>10</sub></li> <li>● PM<sub>2.5</sub></li> <li>● O<sub>3</sub></li> <li>● 气象参数(风、温、湿、压、太阳辐射、降水)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● NO<sub>y</sub></li> <li>● 非甲烷总烃、VOCs</li> <li>● PM<sub>2.5</sub>水溶性离子</li> <li>● 激光雷达</li> <li>● 能见度</li> <li>● 碳黑</li> <li>● 臭氧探空</li> </ul> <div style="border: 1px solid green; border-radius: 10px; padding: 5px; text-align: center; margin-top: 10px;"> <p>在城市站基础上增加</p> </div>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 过氧化氢H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>● 气态硝酸HNO<sub>3</sub></li> <li>● VOCs</li> <li>● 羰基化合物 (OVOC)</li> <li>● PM<sub>2.5</sub> 化学组成在线测量</li> <li>● UV辐射, J(NO<sub>2</sub>)光解常数</li> <li>● 颗粒物光学性质</li> <li>● PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 采样及化学分析</li> <li>● 颗粒物粒径分布</li> <li>● EC/OC</li> <li>● 逆温层及风廓线</li> <li>● .....</li> </ul> <div style="border: 1px solid green; border-radius: 10px; padding: 5px; text-align: center; margin-top: 10px;"> <p>在区域站基础上增加</p> </div>

# 鹤山超级站空气质量特征模拟分析

Surface PM10 in Pearl River Delta



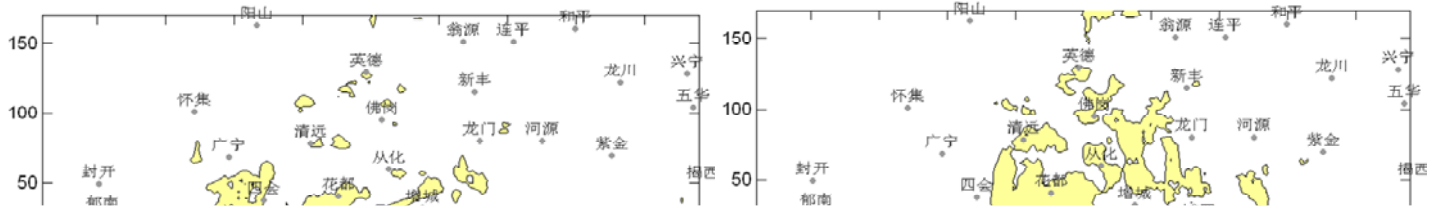
Surface PM10 in Pearl River Delta



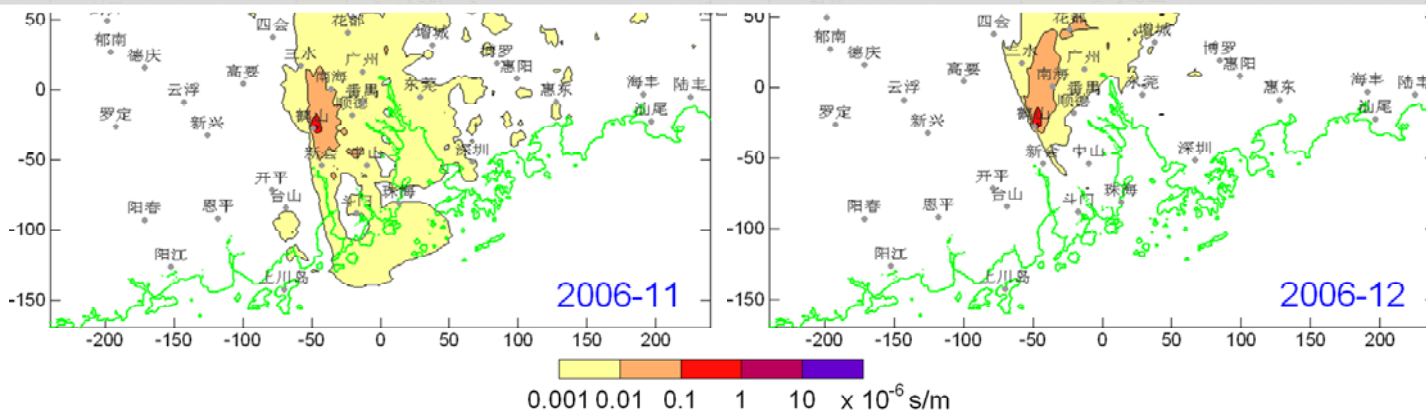
左上: 1月13日  
右上: 4月16日  
左下: 8月24日  
右下: 10月7日  
晚上20时结果

鹤山处于广佛PM<sub>10</sub>高值区的西南边缘，4月16日的结果表明鹤山也可能位于PM<sub>10</sub>污染区的中部；鹤山各月份的PM污染比较严重。

# 运用印痕模型加以验证

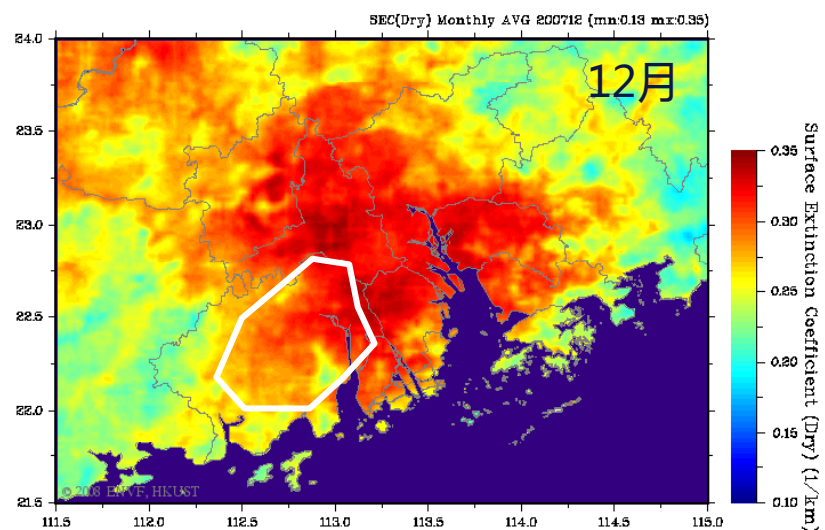
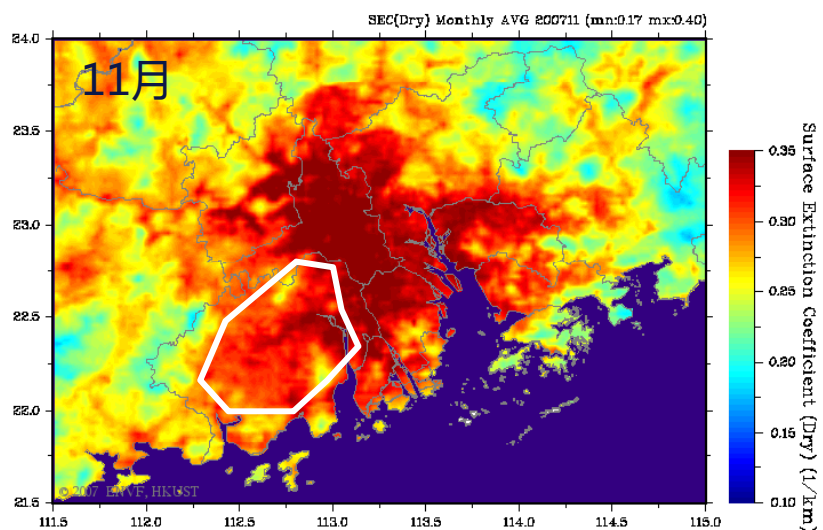
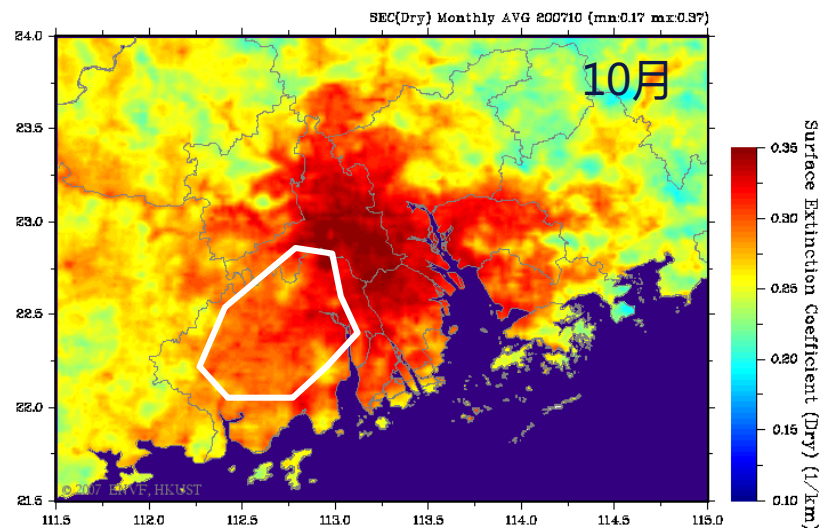
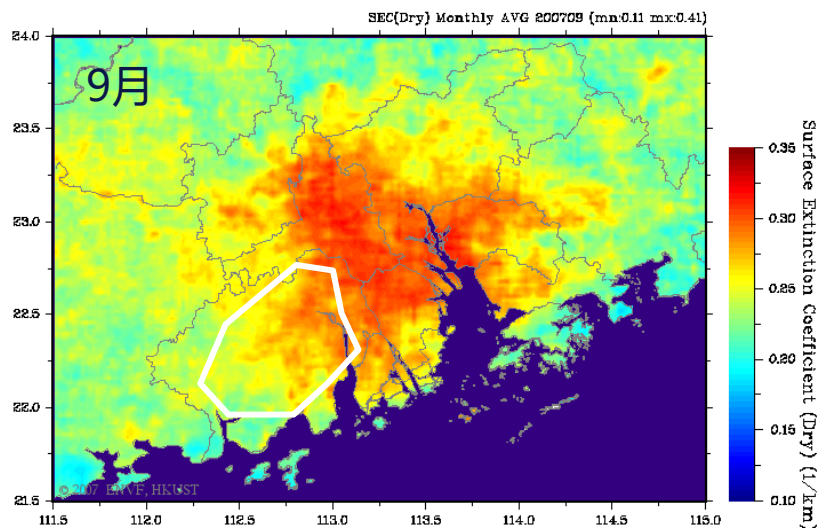


- 鹤山空气污染的局地影响尺度大约在30~50km
- 区域影响：可以接收到包括广州在内的珠三角核心区域大部分地区排放的影响，但有季节变化

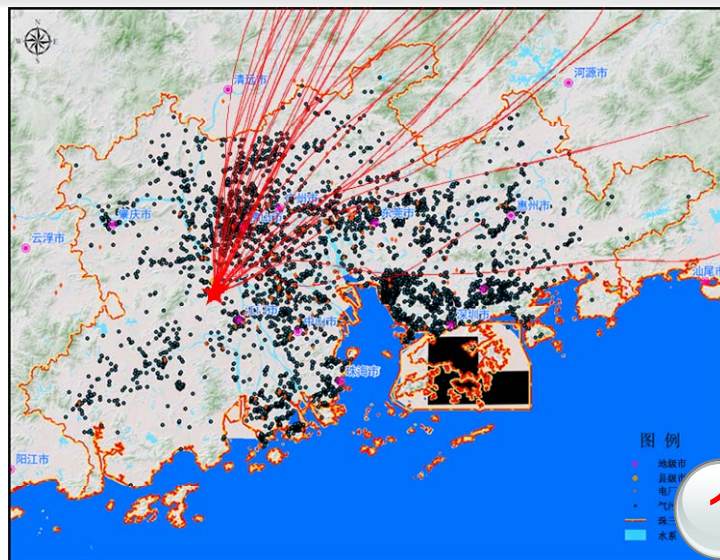




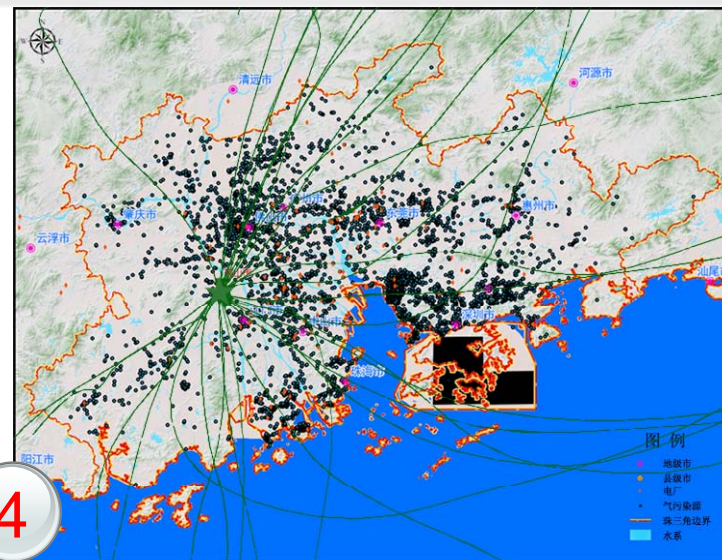
# 利用遥感反演结果进行验证



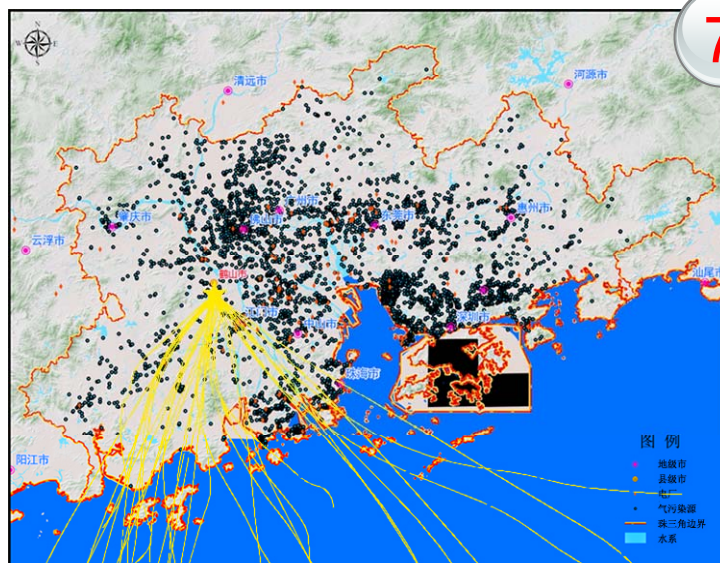
# 利用后向轨迹进行验证



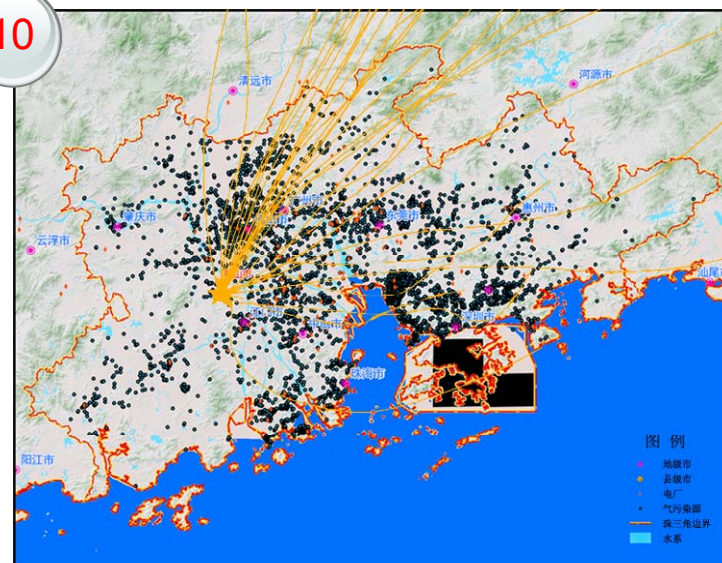
1



4



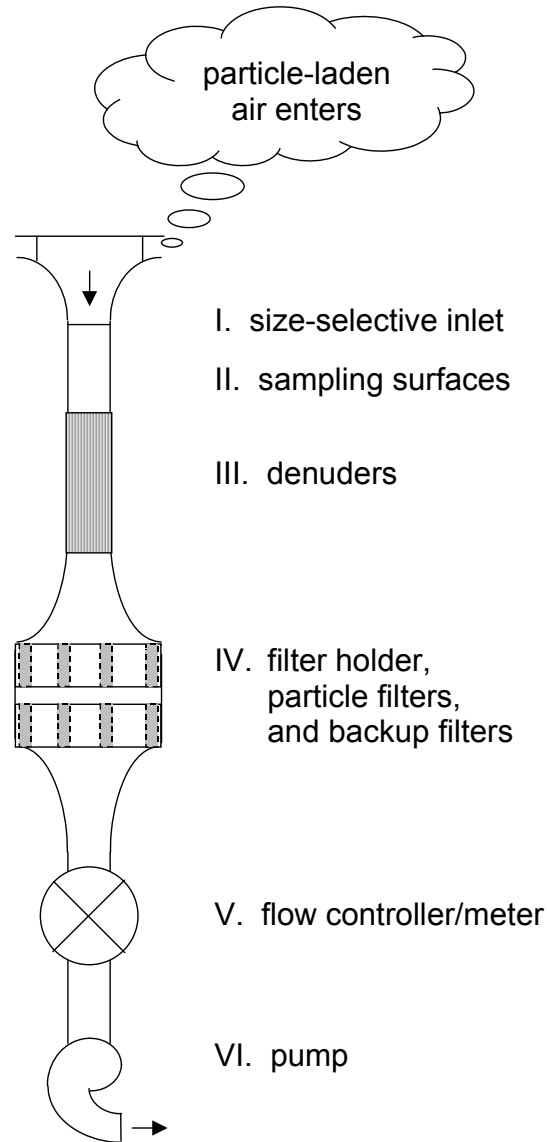
7



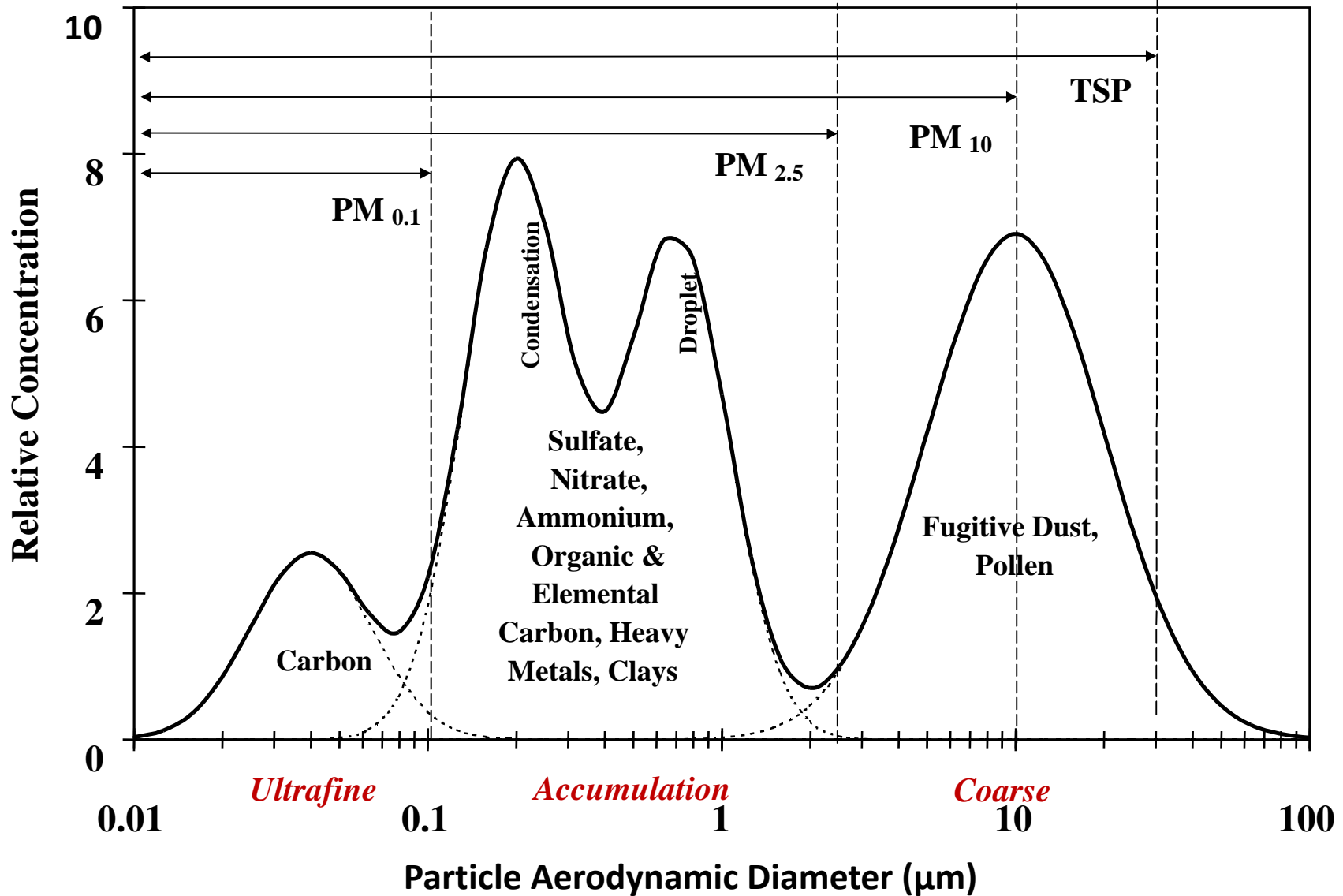
10

# 1.3 PM<sub>2.5</sub>监测技术

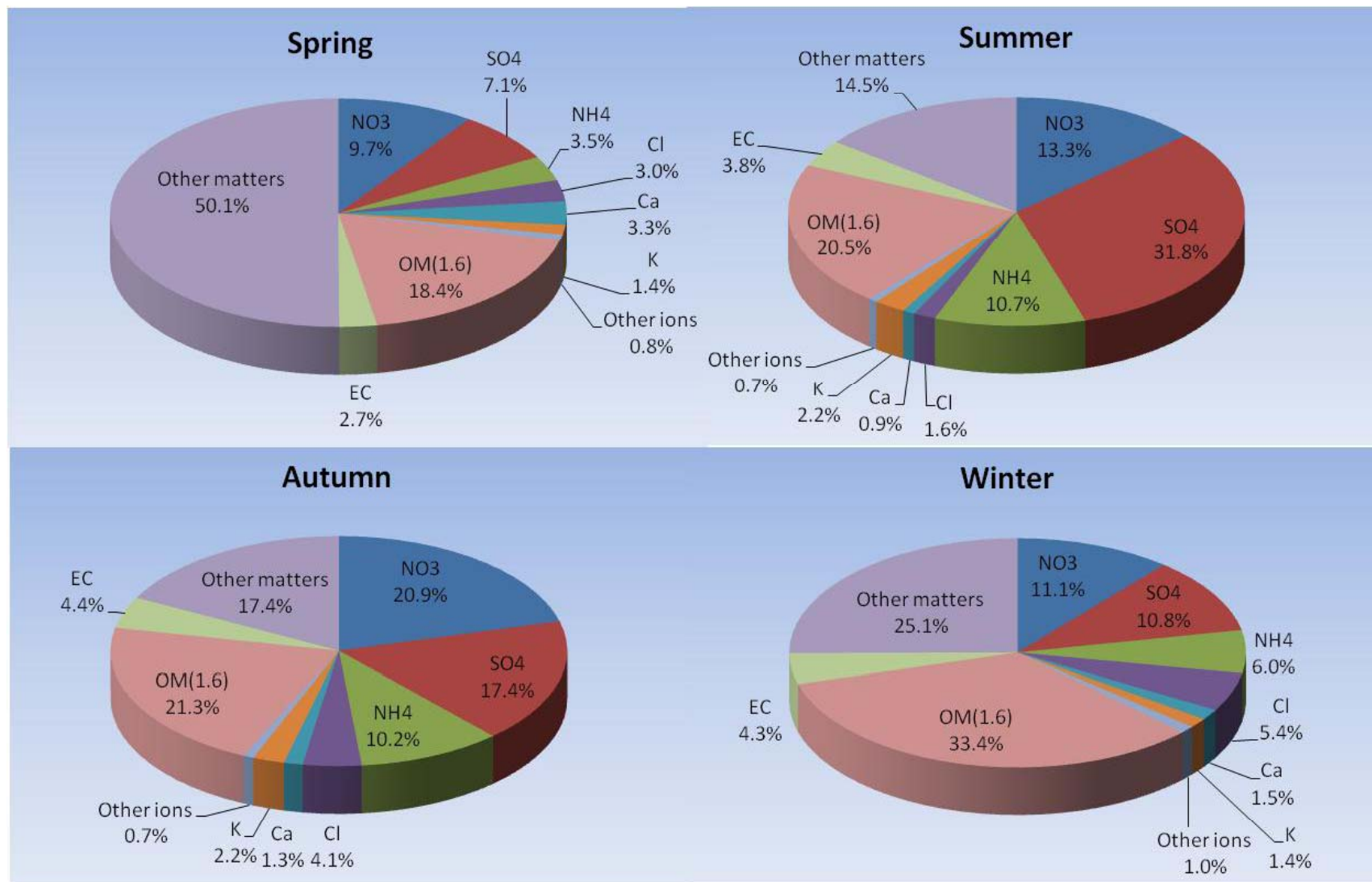
1. 切割头
2. 传输部分
3. Denuder
4. 颗粒物收集
5. 流量计
6. 采样泵



# 粒径及谱分布是大气颗粒物重要特性

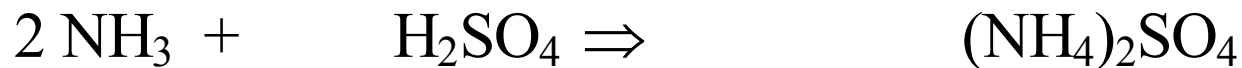


# PM<sub>2.5</sub>主要化学组成季节变化

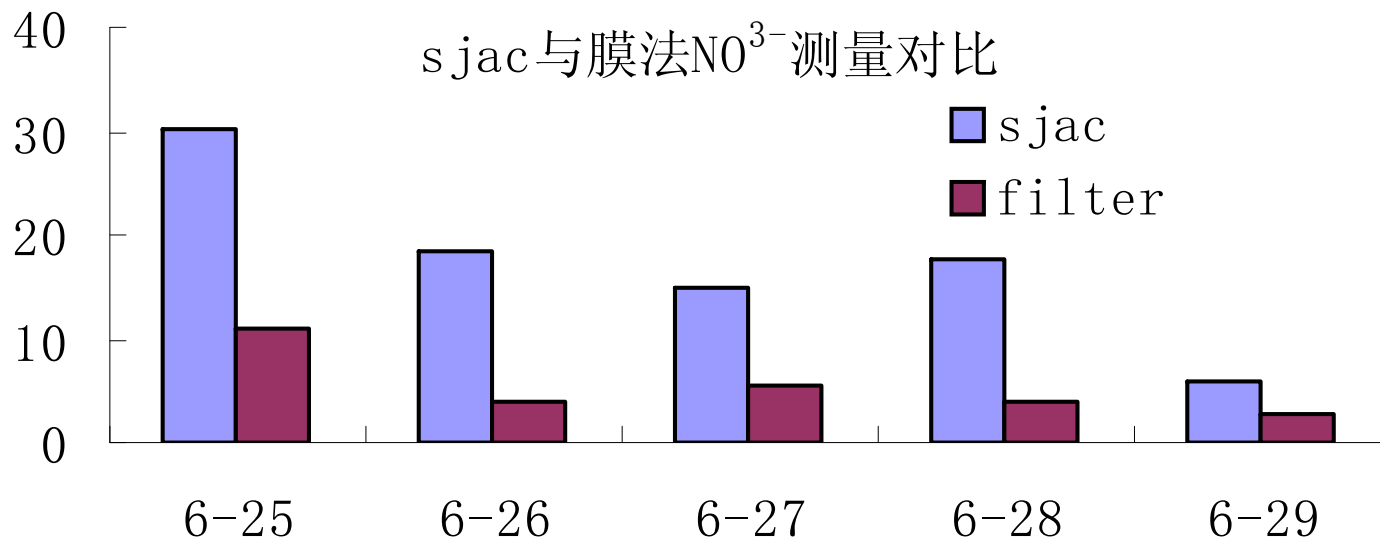


# 采样过程中的人为误差 Artifacts

Severe artifacts at long sampling periods: dissociation of ammonium nitrate & conversion of ammonia :



Solid organics  $\rightleftharpoons$  gaseous organics



# 控温、湿度条件采样

## 特点:

- 冷凝法除湿，出口相对湿度 $<40\%$
- 有效避免挥发性组分的损失
- 不影响气溶胶采集和测量
- 流量 $1-3\text{L}/\text{min}$ ，适用于震荡天平法
- 维护量低



冷凝干燥管



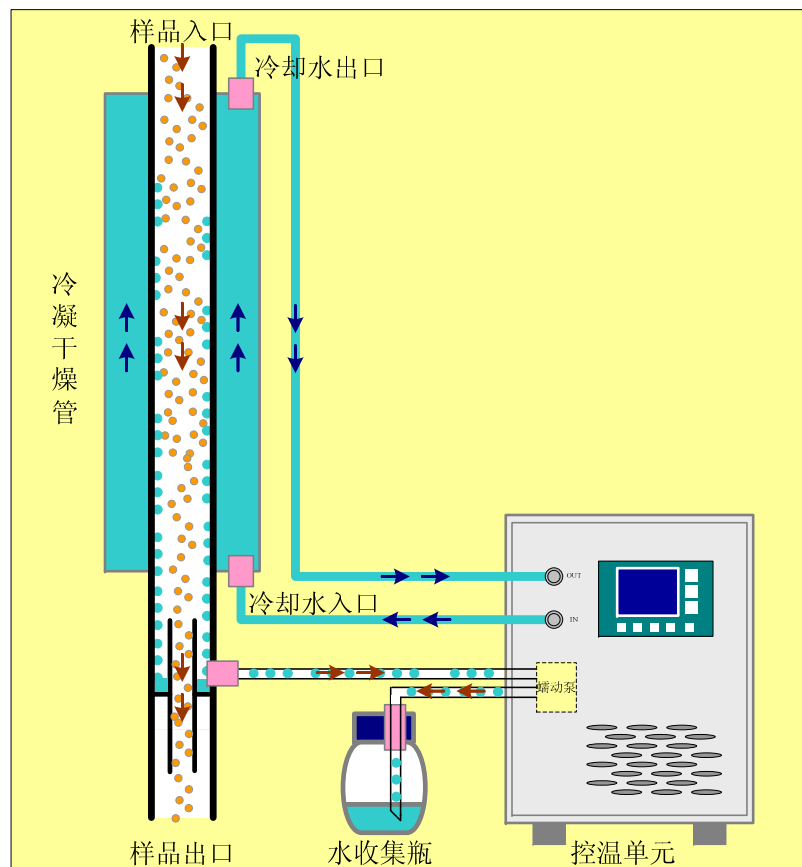
控温单元



与震荡天平联用

# 气溶胶湿度控制器原理

采用低温冷凝法控制样气湿度，避免挥发性组分的损失



专利号：200810224247.6

- 采样管外加装一个环形的冷凝干燥管，冷却水由控温单元制冷并注入冷凝管内，样品流经采样管时，水汽冷凝并沿管壁汇集在采样管下端的收集区，而颗粒物在采样泵的带动下则不受影响
- 采用蠕动泵将冷凝水抽出，进入收集瓶，此分支气路的流量非常低，仅为数毫升/每分钟，对样品采集的影响可忽略不计
- 经过以上除湿过程，样品出口处的相对湿度低于40%，温度低于10℃（可控）



# PM<sub>2.5</sub>监测技术细节

- 严格QA/QC，做好技术细节
- 控制温度和湿度的条件采样
- 因时因地克服可能造成的人为误差
- 膜采样法考虑气态和颗粒态分离的Denuder
- 膜采样法和在线测量的长期比对，分析造成系统误差的原因，建立参数化方法



## 二、PM<sub>2.5</sub>污染的来源解析

# 针对PM<sub>2.5</sub>一次源排放和二次转化的控制

- PM<sub>2.5</sub>占到PM<sub>10</sub>的50%-80%
- 二次组分占到PM<sub>2.5</sub> 50%-80%
- 重污染过程中PM<sub>2.5</sub>在PM<sub>10</sub>中的比例，以及二次组分在PM<sub>2.5</sub>中的比例明显增加

# PM<sub>2.5</sub>主要化学组成及其来源

## 一次源排放

各种尘（沙尘、风扬尘、建筑、道路） 地壳元素

各种燃烧过程和工业过程等

金属元素

碳黑/黑碳/元素碳

一次有机物

## 二次转化

VOCs 二次有机颗粒物

SO<sub>2</sub> 硫酸盐颗粒物

NO<sub>x</sub> 硝酸盐颗粒物

NH<sub>3</sub> 铵盐颗粒物

BC/EC

POA

SOA

OM  
颗粒  
有机物

碳质  
气溶胶

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sulfate

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Nitrate

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ammonium

SNA  
二次  
无机  
离子

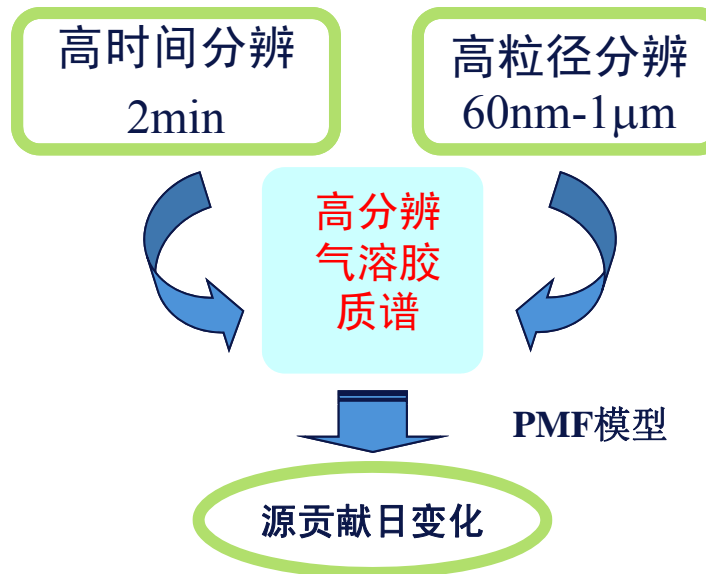
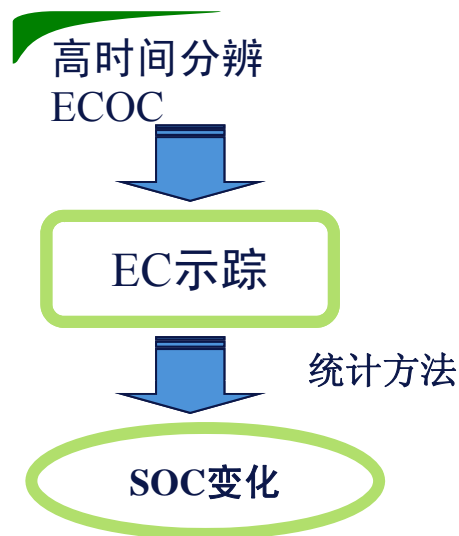
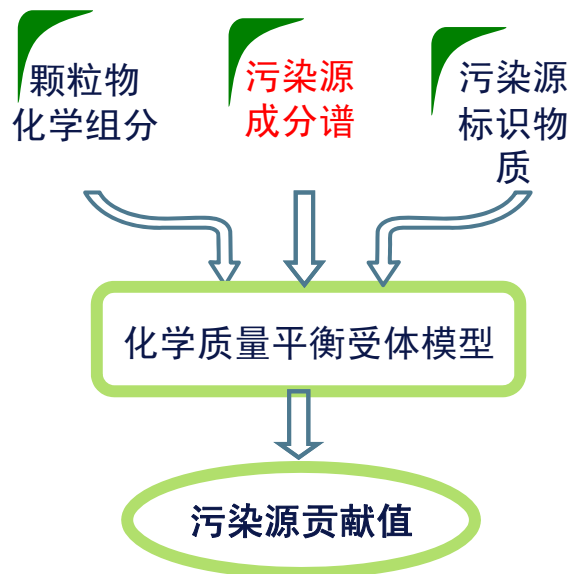
# 如何建立PM<sub>2.5</sub>一次和二次来源解析方法

受体模型解析各种污染源的贡献

(我国特征源谱)

建立示踪物比值法区分一次有机物和二次有机物

建立高时间和粒径分辨率颗粒有机物源解析方法



# 颗粒物来源解析技术

## 受体模型

化学质量平衡模型 Chemical Mass Based Models (CMB)

正定矩阵分解模型 Positive Matrix Factorization Models (PMF)

主因子分析模型 Principal Balance Analysis Models (PFA)

## 源清单

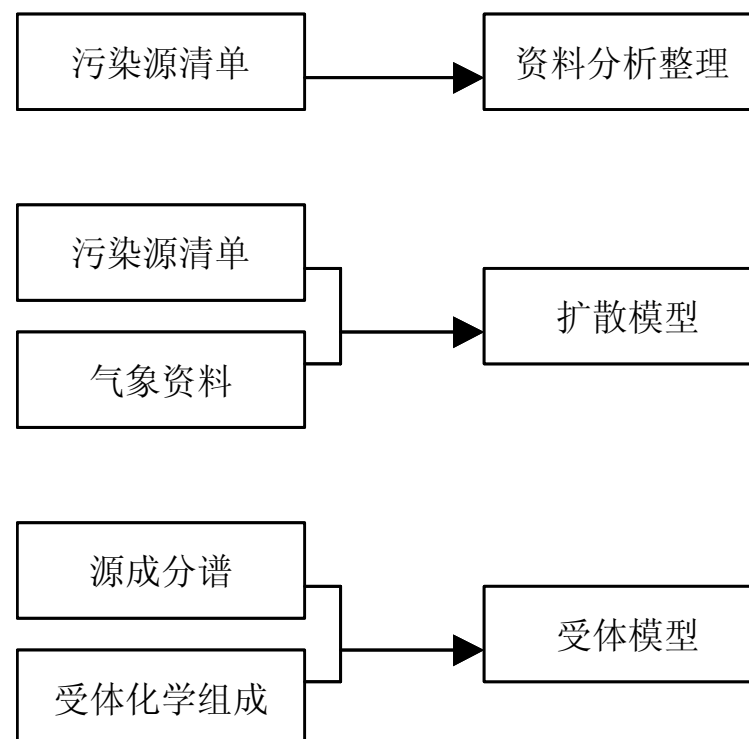
源清单调查 Top-down

观测数据反演 Bottom-up

AIR-QUIS模型 Airquis model

## 扩散模型

CALPUFF 模型 CALPUFF model



# 源清单

**源清单**是基于对各污染源的详细调查，根据各源的基本工况和排放因子模型，建立污染源清单和数据库。

**优点：**得到各类源对总排放量的贡献及对空气质量的相对影响，确定重点污染源。

**不足：**由于源清单的不完整性及排放因子的可适用性，源清单分析的结果具有较大的不确定性，误差较大。

# 扩散模式

**扩散模式**是根据源排放量模拟污染物排放、迁移、扩散、化学转化等过程估算污染源对颗粒物质量浓度的贡献。

**优点：**可具体估算到每一个排放源的贡献情况，对于污染综合治理规划具有十分重要的意义。

**不足：**扩散模式所需要的源排放清单具有很大的不确定性，特别是一些人为无组织排放源、天然源和二次细粒子源参数难以确定，因此，影响了扩散模式在源解析中的应用。



# 受体模式

通过分析大气颗粒物化学成分和物理特性来推断污染物来源，估算各类污染源的贡献率，结果可以作为战略性决策的依据。受体模式经过了三十多年的发展，逐渐形成了富集因子、CMB模式、多元统计分析（如因子分析、正矩阵因子分析等）用于识别和解析颗粒物来源的方法。但受体模型亦存在以下难点：

（1）建立不同地区排放源化学成分谱库不仅工作量大，而且技术难度高；

（2）有些污染源的化学成分谱接近，产生共线性问题，影响计算结果的准确性。

# 三种方法的比较

## ● 源清单方法

- 源清单的不确定性
- 开放源（如扬尘）和天然源排放量统计困难
- 物质的输入和输出

## ● 扩散模型

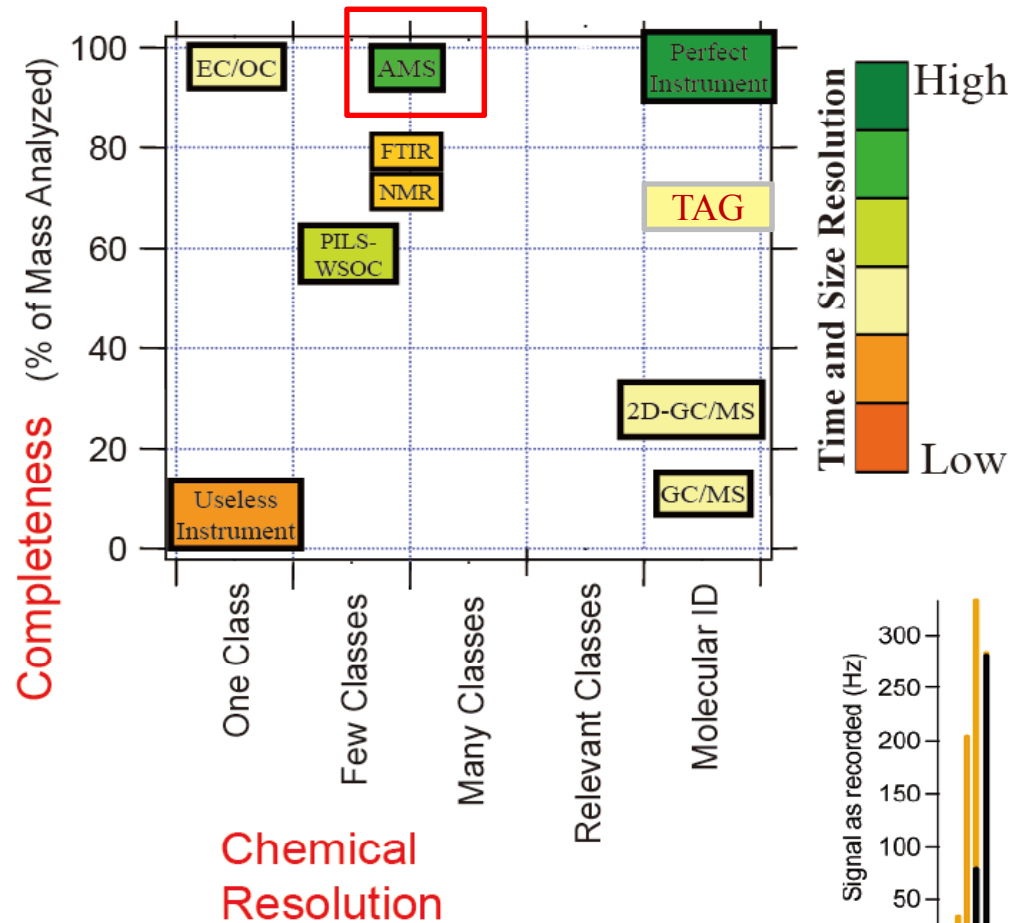
- 可以计算到某个污染源的贡献情况
- 排放量（尤其是开放源）和气象参数的不确定性

## ● 受体模型

- 不需要排放量和气象参数
- 不能计算到某个污染源的贡献情况
- 颗粒物复杂的环境行为对模型的影响

# 有机物的测量技术

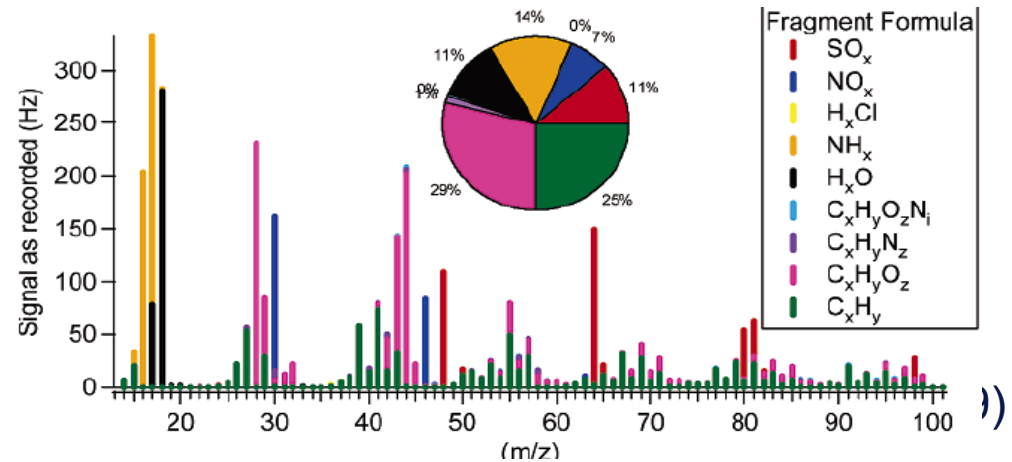
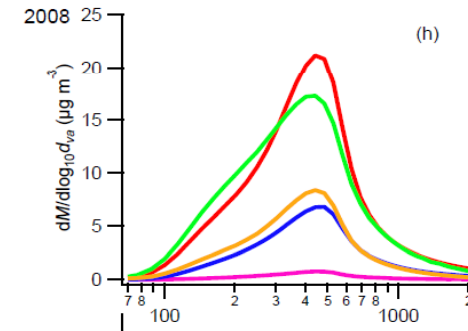
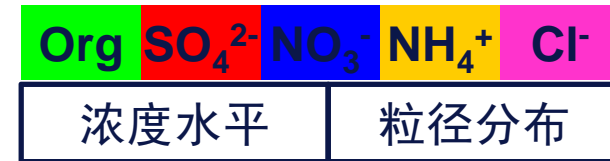
二次有机气溶胶研究测定要求：  
高时间、物种、粒径分辨率



气溶胶质谱AMS

时间分辨率：几秒-几分钟

粒径范围：PM<sub>1</sub>



# 颗粒有机物来源解析方法

颗粒有机物主要来源于各种燃烧过程和二次转化

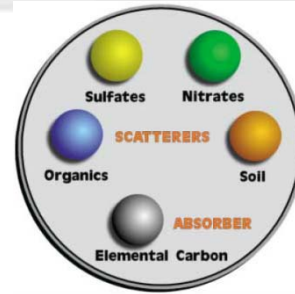
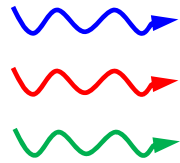
1. 碳同位素方法区分化石源和生物源
2. 元素碳EC示踪物法区分一次和二次有机物
3. 以颗粒有机物分子组成识别颗粒有机物来源  
用受体模型解析各种污染源的贡献 (CMB  
PMF)
4. 基于AMS与PMF和CMB结合的颗粒有机物一次  
来源和二次转化解析方法



### 三、区域二次转化与灰霾成因

# 大气能见度与消光作用

$$Vd \propto 1/B_{ext}$$



+

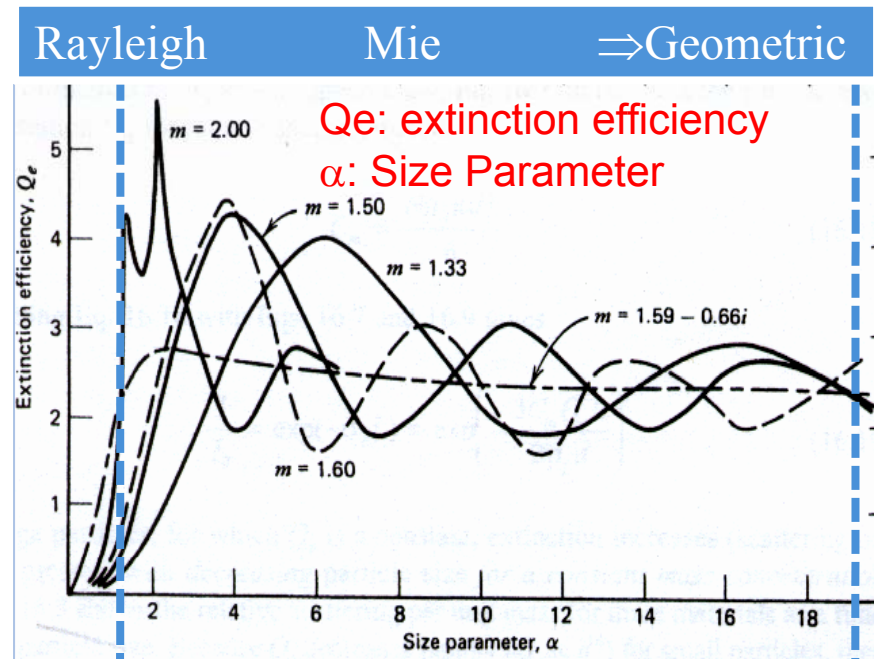
Clean air  
( Rayleigh scattering )

$$B_{ext} = B_{sp} + B_{sg} + B_{ap} + B_{ag}$$

$$B_{ext} = \pi Dp^2 N Q_e / 4$$

Interaction of aerosols with radiation  
Scattering and absorption by particles

- Size Parameter  $\alpha = \pi Dp / \lambda$
- Complex refractive index, Chemical composition
- Hygroscopic property



# 化学组成粒径分布特征—老化模态为主导

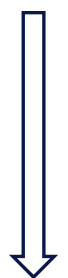
可见光谱

( $\mu\text{m}$ )



化学组分  
质量浓度

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

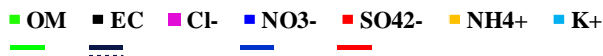
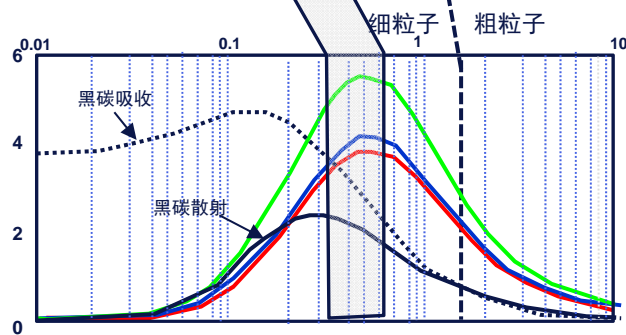
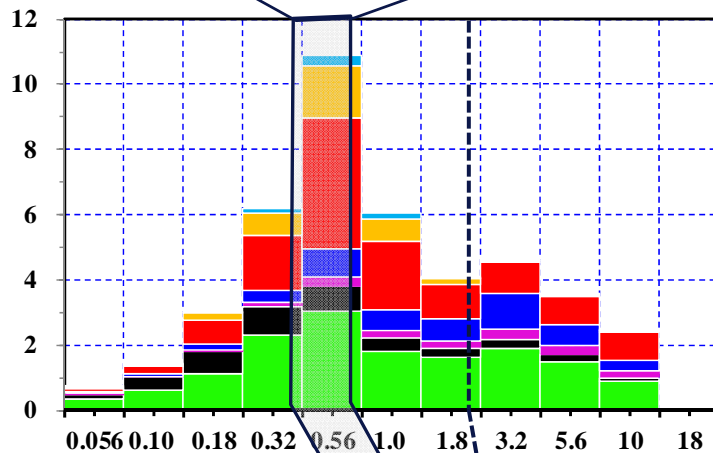
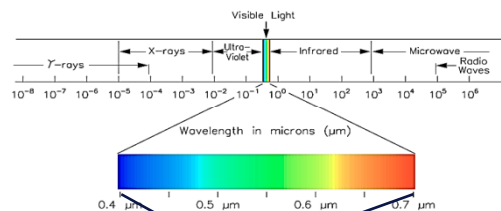


各化学组分

消光效率

( $\text{m}^2/\text{g}$ )

(Watson,  
2002)



重要化学组分也是主要

消光组分

EC+SNA+SOA+POA

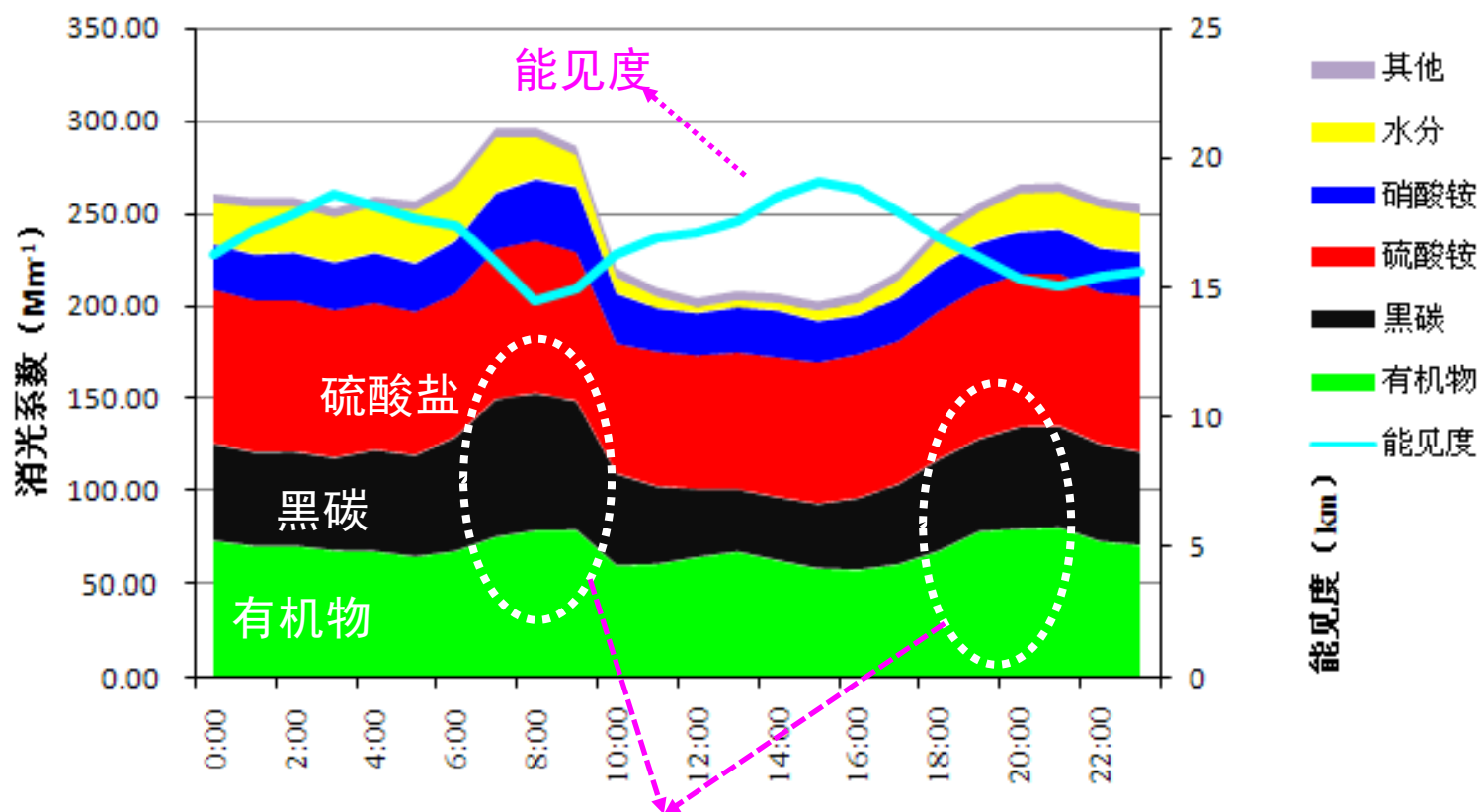
其峰值在积聚模态，与

可见光波长范围0.4~0.7

$\mu\text{m}$ 接近

有效Mie散射消光

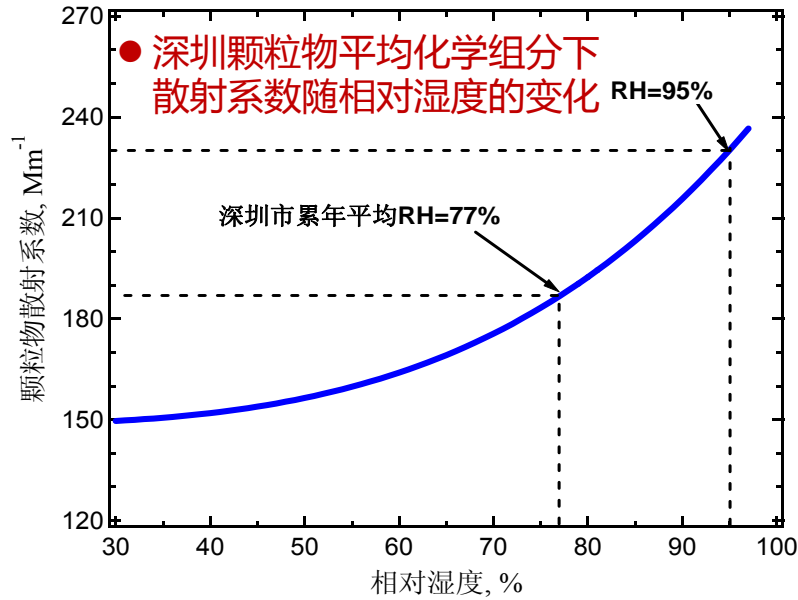
# 各化学组分消光贡献日变化特征



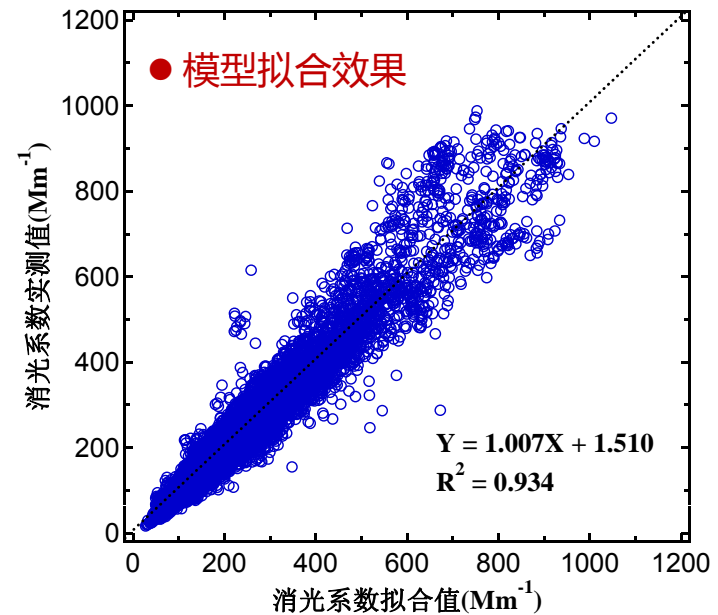
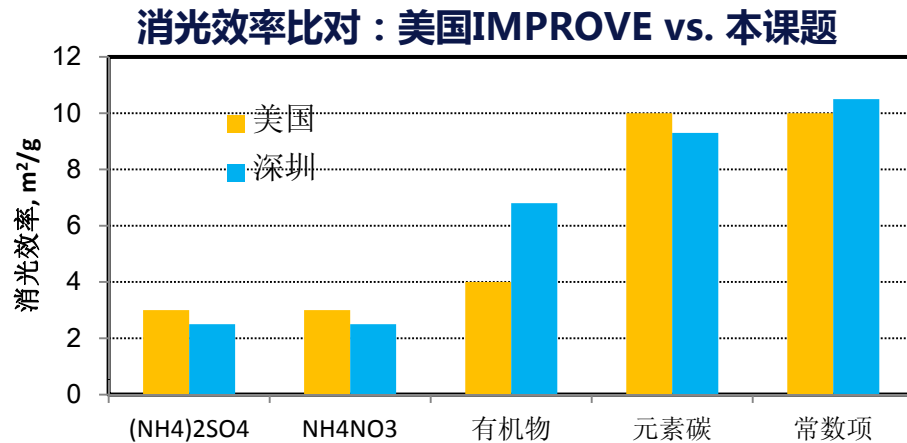
黑碳、有机物消光贡献呈双峰日变化



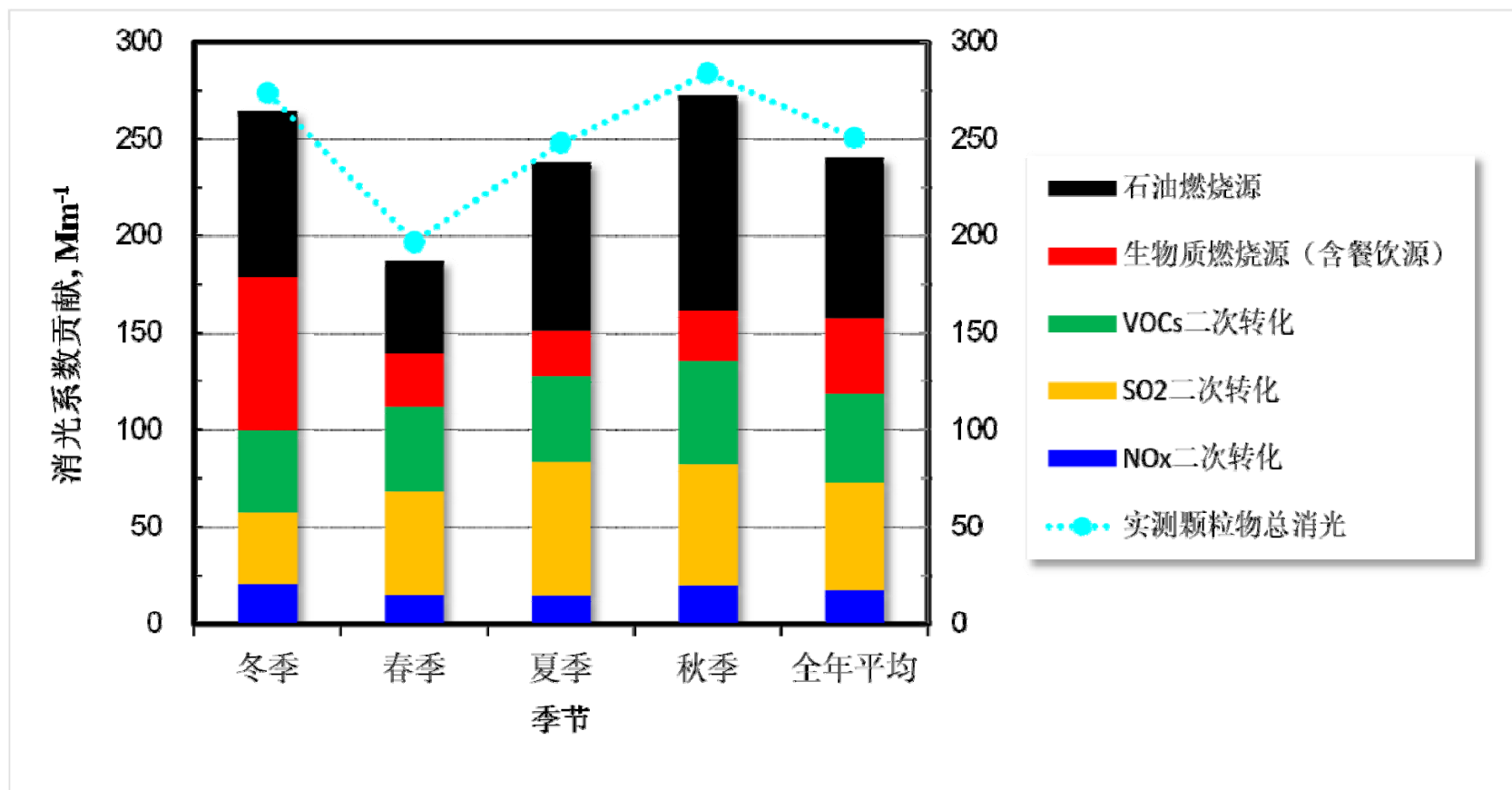
# 消光系数与PM<sub>1</sub>污染组分的多元回归模型



$$\begin{aligned}
 B_{ext} = & 2.5 \times f(RH) \times [(NH_4)_2SO_4] \\
 & + 2.5 \times f(RH) \times [NH_4NO_3] \\
 & + 6.8 \times [有机物] \\
 & + 9.3 \times [黑碳] \\
 & + 10.5
 \end{aligned}$$



# PM<sub>1</sub>污染源消光的季节差异






## 四、控制对策建议

# PM<sub>2.5</sub>污染控制是长期而艰巨的任务

- 来源复杂多样
- 区域性污染
- 在重污染过程中二次转化为主
- 多种污染物协调控制
- 从总量控制到质量控制
- 从城市到区域联防联控
- 从单一污染物控制到多种污染物协调控制

# 由来源分析给出的控制建议

- 加强PM<sub>2.5</sub>监测网络建设（城市、乡村、道路、工业区、区域），以及物理化学特性综合观测-超级站
- 建立科学的区域PM<sub>2.5</sub>监测和评估体系
- 开展PM<sub>2.5</sub>源排放监测，建立本地化源排放数据库
- 降低机动车排放，提高标准，油品质量，道路畅通
- 同时控制燃煤源点源和面源
- 控制区域/本地生物质燃烧和本地餐饮源排放
- 减少扬尘源，尤其是本地扬尘源的排放
- 系统控制SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs和NH<sub>3</sub>等二次颗粒物前体物
- 制订区域减排战略与城市空气质量达标方案，建立并完善区域空气质量监测
- 增加研究投入，开展针对性地研究



多种技术手段的结合是认识大气污染  
特征-来源-输送-转化的途径

为环境污染有效控制提供科学准确的支持

请各位领导提出宝贵意见!